

(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2010-73366

(P2010-73366A)

(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 0 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H 0 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 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-236990 (P2008-236990)
 (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
 Fターム(参考) 5H021 CC04 EE04 EE06 EE07 EE10
 最終頁に続く

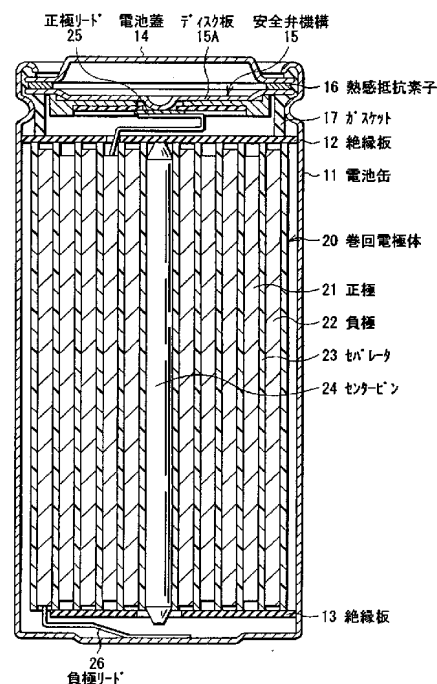
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(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】正極22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、リ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。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、シアノ基を有する脂肪族化合物を含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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み、

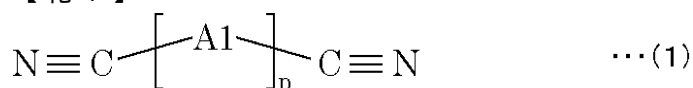
上記非水電解質は、シアノ基を有する脂肪族化合物を含む非水電解質電池。

【請求項 2】

上記シアノ基を有する脂肪族化合物は、式(1)で表される化合物、式(2)で表される化合物および式(3)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種である請求項1記載の非水電解質電池。

10

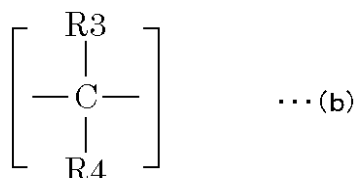
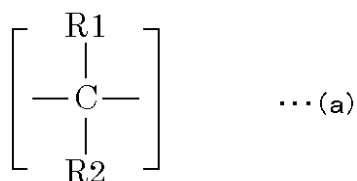
【化 1】



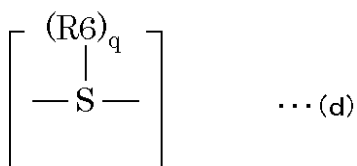
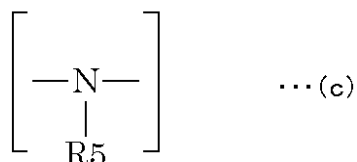
(式中、A1は、式(a)で表される官能基、式(b)で表される官能基、式(c)で表される官能基、式(d)で表される官能基、式(e)で表される官能基からなる官能基群のうちの少なくとも1つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

【化 2】

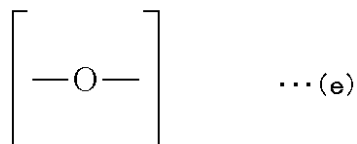
20



30



40



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

50

し得ない場合、上記連結基は、適正な官能基数を有する。

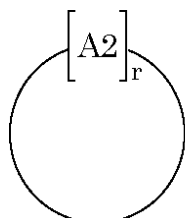
R 1 ~ R 5 は、それぞれ独立して、水素 (H)、シアノ基 (C N)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

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 3】

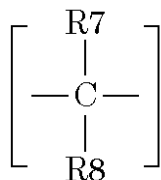


... (2)

10

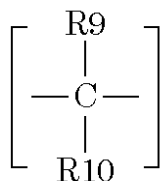
(式中、A 2 は、式 (f) で表される官能基、式 (g) で表される官能基、式 (h) で表される官能基、式 (i) で表される官能基、式 (j) で表される官能基からなる官能基群のうちの少なくとも1つを単独または組み合わせて構成される連結基を表す。R 7 ~ R 11 のうちの少なくとも何れかにシアノ基 (C N) を含む。

【化 4】



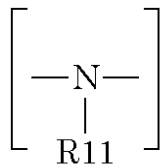
... (f)

20



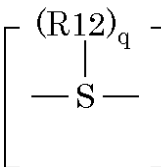
... (g)

30

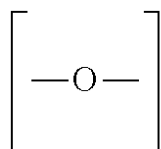


... (h)

40



... (i)



... (j)

50

ただし分子中に不飽和結合を有するなど、 $R_7 \sim R_{12}$ 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。

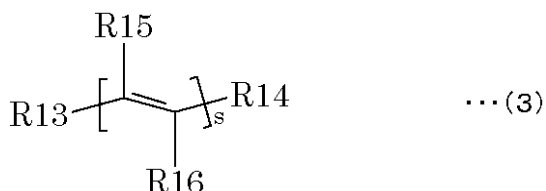
$R_7 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)、水素(H)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R_{12} 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。

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5】



(式中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)、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である。

$R_{13} \sim R_{16}$ のうちの少なくとも何れかはシアノ基(CN)を含む。

s は1～3の整数を表す。)

【請求項3】

上記シアノ基を有する脂肪族化合物は、シアノ基を1または2つ有し、直鎖構造または環状構造を有するものである請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】

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1記載の非水電解質電池。

【請求項5】

上記非水電解質は、さらにハロゲン原子を含む環状炭酸エステル誘導体を含む請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項6】

上記環状炭酸エステル誘導体は、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-ジオキソランのうちから選ばれた少なくとも何れかである請求項5記載の非水電解質電池。

【請求項7】

上記シアノ基を有する脂肪族化合物が、上記非水電解質中に0.1wt%以上10wt%以下含まれる請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項8】

上記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0.1wt%以上30wt%以下含まれる請求項5記載の非水電解質電池。

【請求項9】

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1記載の非水電解質電池。

【請求項10】

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1記載の非水電解質電池。

【請求項 1 1】

上記セパレータは、3層構造である請求項 1 0 記載の非水電解質電池。

【請求項 1 2】

上記シアノ基を有する脂肪族化合物は、不飽和結合を有するものである請求項 1 記載の非水電解質電池

【請求項 1 3】

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 以下である請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

この発明は、非水電解質電池に関する。さらに詳しくは、リチウム (L i) を含有する正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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。

20

【0 0 0 3】

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。

【0 0 0 4】

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。

30

【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。

40

【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

50

されている。

【0009】

【特許文献1】特許第3172388号公報

【特許文献2】特開2000-195517号公報

【0010】

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。

【0011】

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。

【0012】

【特許文献3】特開2002-270181号公報

【特許文献4】特開2003-86248号公報

【0013】

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。

【0014】

【特許文献5】特開2004-179146号公報

【特許文献6】特開2005-72003号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

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。特に充電終止後の開回路電圧が4.2Vより高い電圧である場合には、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。

【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】

10

20

30

40

50

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 . 2 5 V 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。

【 0 0 2 0 】

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 . 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することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 2 1 】

上述した課題を解決するために、この発明は、正極および負極と、非水電解質と、セバレータとを備え、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、リ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み、非水電解質は、シアノ基を有する脂肪族化合物を含む非水電解質電池である。

【 0 0 2 2 】

この発明では、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、リ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み、非水電解質は、シアノ基を有する脂肪族化合物を含むので、高温下の電池特性を改善できる。

20

【 0 0 2 3 】

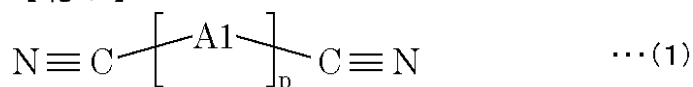
さらに一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4 . 2 5 V 以上 4 . 8 0 V 以下であるようにすると、高いエネルギー密度が得られるとともに、高温下の電池特性を改善できる。

【 0 0 2 4 】

この発明では、シアノ基を有する脂肪族化合物は、式 (1) で表される化合物、式 (2) で表される化合物および式 (3) 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。シアノ基を有する脂肪族化合物は、シアノ基を 1 または 2 つ有し、直鎖構造または環状構造を有するものであることが好ましい。

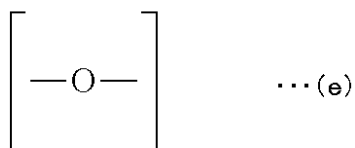
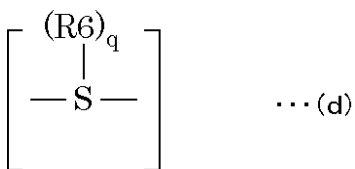
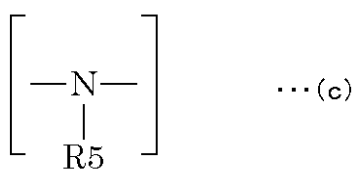
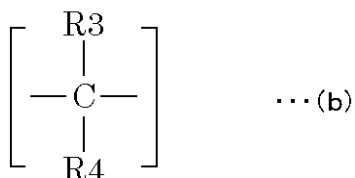
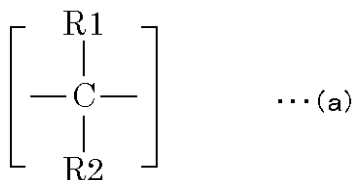
【化 6】

30



(式中、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うちの少なくとも 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 7】



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。

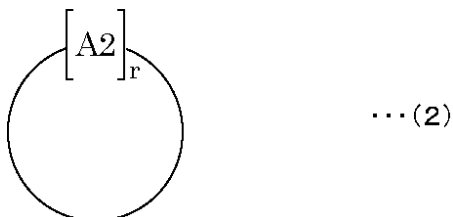
R 1 ~ R 5 は、それぞれ独立して、水素 (H)、シアノ基 (C N)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

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。)

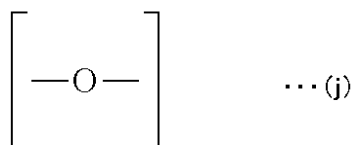
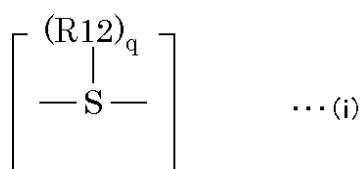
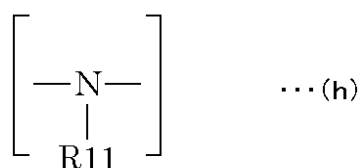
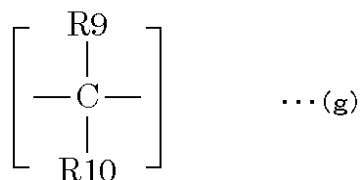
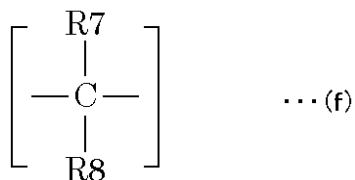
【化 8】



(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の少なくとも1つを単独または組み合わせて構成される連結基を表す。 R 7 ~ R 1

1 のうちの少なくとも何れかにシアノ基 (C N) を含む。

【化 9】



ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R 7 ~ R 1 2 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。

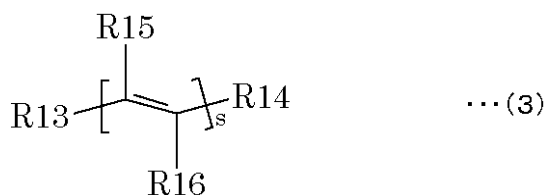
R 7 ~ R 1 1 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、水素 (H)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R 1 2 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。

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 0】



(式中、R 1 3 ~ R 1 6 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、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である

。

R 1 3 ~ R 1 6 のうちの少なくとも何れかはシアノ基 (C N) を含む。

s は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【 0 0 2 5 】

非水電解質は、さらにハロゲン原子を含む環状炭酸エステル誘導体を含むようにすると、負極での更なる電解液の分解を抑制できるので好ましい。

【 0 0 2 6 】

セパレータを、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ように構成すると、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ので、好ましい。

10

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 7 】

この発明によれば、優れた高温特性を得ることができる。また、この発明によれば、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。

20

【 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。

30

【 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。

40

【 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。

50

【 0 0 3 4 】

図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21Aの片面のみに正極活物質層21Bが設けられた領域を有するようにしてもよい。正極集電体21A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21B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、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る。この正極材料と、後述する脂肪族シアノ化合物が含まれた非水電解質とを併用することで、高い相乗効果を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

このようなリチウム複合酸化物粒子としては、例えば、化1～化3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で表されるスピネル型のリチウム複合酸化物、化5で表されるオリビン型のリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。中でも、化1で表されるリチウム複合酸化物は、エネルギー密度を高くできる点から好ましい。化1で表されるリチウム複合酸化物として、より具体的には、 $Li_aCoO_2(a=1)$ または $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2(c1=1, 0<c2\leq 0.5)$ などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

(化1)
 $Li_rCo_{(1-s)}M_{3s}O_{(2-t)}F_u$
 (式中、M3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)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、tおよびuは、 $0.8\leq r\leq 1.2$ 、 $0\leq s\leq 0.5$ 、 $-0.1\leq t\leq 0.2$ 、 $0\leq u\leq 0.1$ 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。)

【 0 0 3 9 】

(化2)
 $Li_fMn_{(1-g-h)}Ni_gM_{1h}O_{(2-j)}F_k$
 (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、 $0.8\leq f\leq 1.2$ 、 $0<g\leq 0.5$ 、 $0\leq h\leq 0.5$ 、 $g+h<1$ 、 $-0.1\leq j\leq 0.2$ 、 $0\leq k\leq 0.1$ 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。)

【 0 0 4 0 】

(化3)
 $Li_mNi_{(1-n)}M_{2n}O_{(2-p)}F_q$
 (式中、M2は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミ

10

20

30

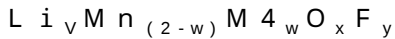
40

50

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くとも 1 種を表す。m、n、p および q は、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ 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。)

【0041】

(化4)

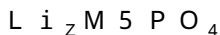


(式中、M₄ は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。v、w、x および y は、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。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。)

10

【0042】

(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)、タングステン (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おける値を表している。)

20

【0043】

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。

30

【0044】

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とを含む酸化物、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。

40

【0045】

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で、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。

【0046】

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 -

50

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。

【0047】

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などが挙げられる。

【0048】

なお、正極材料として、2種以上の被覆粒子を用いてもよいし、被覆粒子と、リチウム酸化物、リチウム複合酸化物またはリチウム硫化物などのリチウム含有化合物とを混合して用いてもよい。

10

【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。

20

【0051】

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。

【0052】

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。

30

【0053】

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。

40

【0054】

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。

【0055】

50

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あってもアモルファスのものでよい。

【0056】

中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における4B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。

10

【0057】

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 (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。

20

【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。

30

【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。

40

【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。

【0062】

50

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(C 1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au 4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eV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、C 1sのピークは、284.5 eV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C 1sの合成波のピークが284.5 eV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。

10

【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C 1s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C 1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1s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(284.8 eV)とする。

20

【0064】

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。

【0065】

セパレータ23は、正極21と負極22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23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン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。

30

【0066】

セパレータ23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有する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。

40

【0067】

セパレータ23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有するとよい。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。

【0068】

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、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。

【0069】

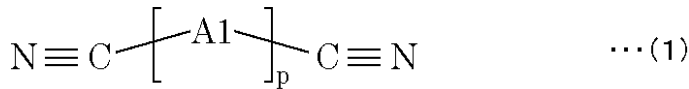
脂肪族シアノ化合物としては、例えば、式(1)~式(3)で表されるような、直鎖ま

50

たは環状構造を有する脂肪族シアノ化合物が好ましい。中でも、不飽和結合を有する脂肪族シアノ化合物は、不飽和結合をもたないシアノ化合物に比べ、より低い電位で酸化され、正極上に緻密な酸化被膜を形成するので、特に好ましい。

【 0 0 7 0 】

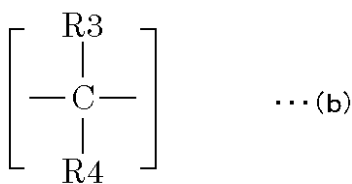
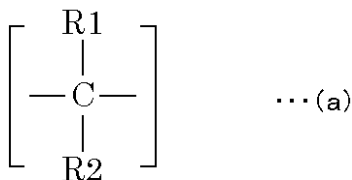
【 化 1 1 】



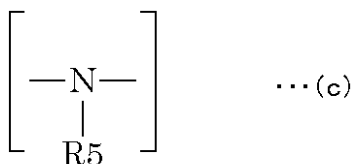
(式中、A 1 は、式 (a) で表される官能基、式 (b) で表される官能基、式 (c) で表される官能基、式 (d) で表される官能基、式 (e) で表される官能基からなる官能基群のうちの少なくとも 1 つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

10

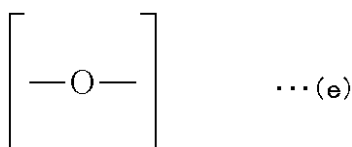
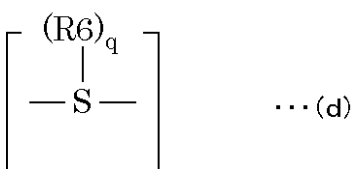
【 化 1 2 】



20



30



40

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、水素 (H)、シアノ基 (C N)、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。

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

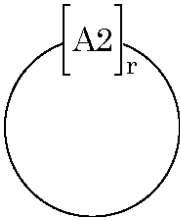
50

整数を表す。

q は、0 ~ 2 の整数を表す。)

【 0 0 7 1 】

【 化 1 3 】

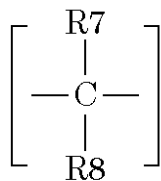


... (2)

10

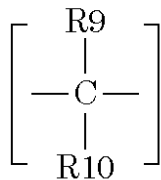
(式中、A 2 は、式 (f) で表される官能基、式 (g) で表される官能基、式 (h) で表される官能基、式 (i) から表される官能基、式 (j) で表される官能基よりなる官能基群からなる官能基群のうちの少なくとも 1 つを単独または組み合わせて構成される連結基を表す。R 7 ~ R 1 1 の少なくとも何れかにシアノ基 (C N) を含む。

【 化 1 4 】

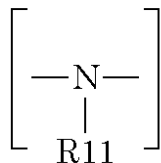


... (f)

20

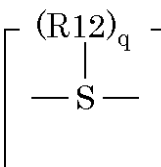


... (g)



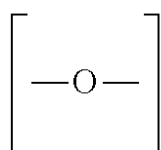
... (h)

30



... (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 7 ~ R 1 1 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、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。

R 1 2 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

50

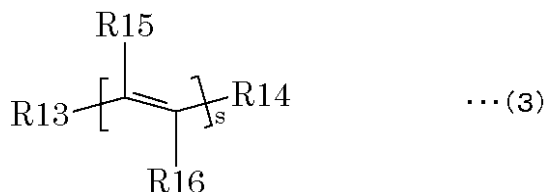
ゲンで置換した基を表す。

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。)

【0072】

【化15】



10

(式中、R13 ~ R16 は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)、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である。

R13 ~ R16 のうちの少なくとも何れかはシアノ基(CN)を含む。

s は1 ~ 3 の整数を表す。)

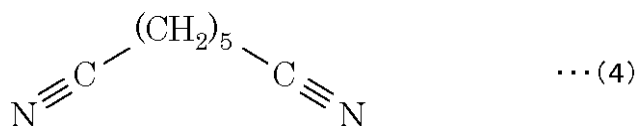
【0073】

式(1)で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば、式(4)で表されるピメロニトリル、式(5)で表されるアジポニトリル、式(6)で表される1,3,5-ペンタントリカルボニトリル、式(7)で表される3,3'-オキシジプロピオニトリル、式(8)で表される3,3'-チオジプロピオニトリル、式(9)で表される1,4-ジシアノ-2-ブテン、式(10)で表されるムコニトリルなどが挙げられる。

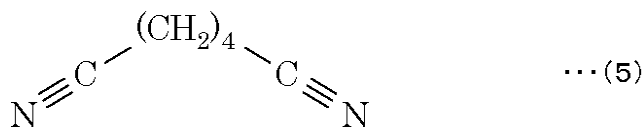
20

【0074】

【化16】

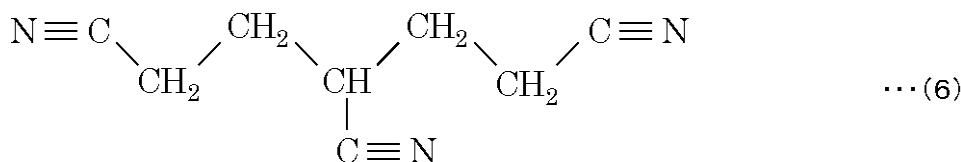


【化17】



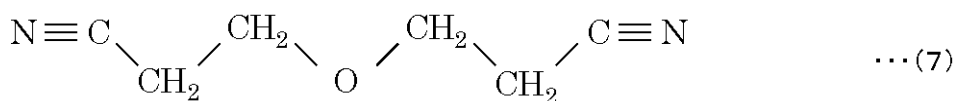
30

【化18】

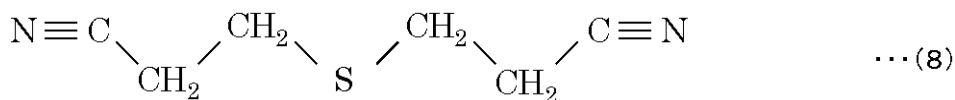


40

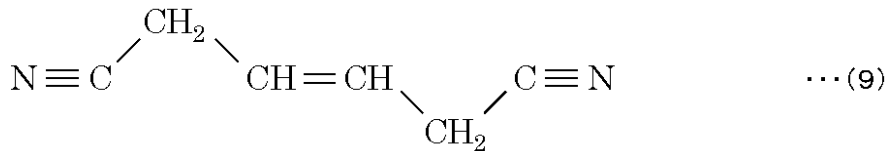
【化19】



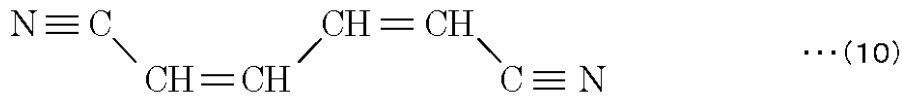
【化20】



【化 2 1】



【化 2 2】



10

【0075】

式(2)で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば、式(11)で表される4-シアノシクロヘキセンなどが挙げられる。

【0076】

【化 2 3】



【0077】

式(3)で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば、式(12)で表されるアクリロニトリル、式(10)で表されるムコニトリルなどが挙げられる。

20

【0078】

【化 2 4】



【0079】

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、0.1wt%以上10wt%以下が好ましい。

【0080】

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の一方、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。

30

【0081】

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。

【0082】

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-バレロラクトン、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。

40

【0083】

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1mPa・s以下の低

50

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。

【0084】

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。

10

【0085】

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。

20

【0086】

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、0.1 mol/kg以上2.0 mol/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。

【0087】

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。

30

【0088】

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。

【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、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。

40

【0090】

この発明の第1の実施の形態では、(1)正極は、活物質として少なくとも一部に被覆層が設けられたリチウム複合酸化物粒子を含み、且つ、電解液中に、脂肪族シアノ化合物を含むようにしたので、高温下の電池特性を改善できる。高温下の電池特性を改善できるのは、上記の正極と上記の電解液とを併用することで、正極表面と物理的に接触する電解質塩や溶媒の分解が抑制される一方、局所的な部位では一部分解が起き、安定被膜が形成

50

されるためと考えられる。

【0091】

(1)の効果は、電池電圧を4.25V以上4.80V以下にした場合でも、持続する。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、(1)の効果も持続するので、高温特性が改善された非水電解質電池を提供できる。

【0092】

以下の(2)~(5)も電池電圧を4.25V以上4.80V以下にした場合でも、持続するので、好ましい。(2)添加した脂肪族シアノ化合物は、より優れた特性が得られる点から、0.1wt%以上10wt%以下で含まれると特に好ましい。

10

【0093】

(3)脂肪族シアノ化合物としては、式(1)~式(3)に示すような直鎖、または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物が好ましい。また、分子中に不飽和結合を有する脂肪族シアノ化合物は特に好ましい。正極上に良好な酸化被膜を形成するからである。

【0094】

(4)電解液にハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含めばより好ましい。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することができるからである。

【0095】

(5)セパレータ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ことが好ましい。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。

20

【0096】

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。

30

【0097】

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。

【0098】

続いて、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。

40

【0099】

正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、上述した電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。以上により、図1に示した非水電解質電池を製造できる。

【0100】

(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

50

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。

【 0 1 0 1 】

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 (P V d F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリアクリロニトリル (P A N)、スチレンブタジエンゴム (S B R) およびカルボキシメチルセルロース (C M C) 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。

【 0 1 0 2 】

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。

【 0 1 0 3 】

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。

【 0 1 0 4 】

(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。

【 0 1 0 5 】

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 (A l)、銅 (C u)、ニッケル (N i) またはステンレス (S U S) 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。

【 0 1 0 6 】

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。

【 0 1 0 7 】

なお、外装部材 4 0 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。

【 0 1 0 8 】

図 5 は、図 4 に示した巻回電極体 3 0 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 3 0 は、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質層 3 6 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 3 7 により保護されている。

【 0 1 0 9 】

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の片面または両面に正極活物質層 3 3 B が設けられた構造を有している。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の片面または両面に負極活物質層 3 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 3 4 B と正極活物質層 3 3 B とが対向する

10

20

30

40

50

ように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 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 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【0 1 1 0】

電解質層 3 6 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。

【0 1 1 1】

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。

【0 1 1 2】

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 3 3 および負極 3 4 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 3 6 を形成する。そののち、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付ける。

【0 1 1 3】

次に、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 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 3 7 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 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 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 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。

【0 1 1 4】

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 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付けたのち、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して、巻回電極体 3 0 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 4 0 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 4 0 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質用組成物を用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

【0 1 1 5】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 4 0 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 3 6 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。

【0 1 1 6】

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】

【0 1 1 7】

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。

【0 1 1 8】

< 実施例 1 - 1 >

10

20

30

40

50

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。まず、正極活物質として、正極材料 (LiCoO_2 + 被覆剤 (I)) を以下の方法により作製した。

【0119】

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 $1.3 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用意した。次に、被覆剤 I 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_2 100 wt % に対して 2 wt % 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。

10

【0120】

なお、正極材料の断面を SEM / EDX (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectrometer)、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。

20

【0121】

また、この粉末について、長波長の $\text{Cu K}\alpha$ 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。

【0122】

得られた正極材料 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。

【0123】

正極合剤スラリーを厚み $20 \mu\text{m}$ 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 を取り付けた。

30

【0124】

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。その後、負極合剤スラリーを厚み $15 \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体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 を形成し負極 22 を得た。そののち、負極集電体 22A の一端にニッケル製の負極リード 26 を取り付けた。

40

【0125】

なお、上述の正極および負極を作製する工程において、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) が 4.20 V になるように設計した。

【0126】

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 $16 \mu\text{m}$ 厚さのポリエチレンセパレータを用いた。

50

【0127】

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。

【0128】

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。混合溶媒としては、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 : 60 : 5 : 10 の重量比で混合したものを用いた。電解質塩は、 LiPF_6 を用い、電解液における LiPF_6 の濃度が 1.2 mol/kg となるようにした。シアノ化合物は脂肪族シアノ化合物であるピメロニトリルを電解液に対して 2 wt % となるように溶解させた。

10

【0129】

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 の円筒型の非水電解質二次電池を作製した。

【0130】

< 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。

20

【0131】

< 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。

【0132】

< 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。

30

【0133】

< 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。

【0134】

< 実施例 1 - 6 >

セパレータとして、ポリプロピレンとポリエチレンとポリプロピレンとがこの順で積層された、ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレンの 3 層構造の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。

40

【0135】

< 実施例 1 - 7 >

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 - 7 の非水電解質二次電池を作製した。

【0136】

まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) と、炭酸マンガニン (MnCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Ni}(\text{OH})_2 : \text{MnCO}_3 = 1.08 : 1 : 1$ 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

50

ミル装置により湿式法で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕した後、 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 $13\ \mu\text{m}$ 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。

【0137】

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、被覆剤 II として、 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、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 時間保持した後に徐冷し、コバルト酸リチウムの表面に、マンガ (Mn) やニッケル (Ni) を被覆処理した粉末を得た。

【0138】

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。

【0139】

また、SEM/EDX 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。

【0140】

< 実施例 1 - 8 >

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 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0141】

< 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 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0142】

< 実施例 1 - 10 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりに 3, 3' - オキシジプロピオニトリルを添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0143】

< 実施例 1 - 11 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりに 3, 3' - チオジプロピオニトリルを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0144】

< 実施例 1 - 12 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりにアジボニトリルを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0145】

< 実施例 1 - 13 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりに 1, 4 - ジシアノ - 2 - ブテンを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0146】

< 実施例 1 - 14 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりにアクリロニトリルを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0147】

< 実施例 1 - 15 >

10

20

30

40

50

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりにムコニトリルを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0148】

< 実施例 1 - 16 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロニトリルの代わりに 4 - シアノシクロヘキセンを電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0149】

< 実施例 1 - 17 >

脂肪族シアノ化合物として、ピメロ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電解液中に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

10

【0150】

< 比較例 1 - 1 >

正極活物質である LiCoO_2 芯粒子表面を被覆処理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。

【0151】

< 比較例 1 - 2 >

正極活物質である LiCoO_2 芯粒子表面を被覆処理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。

【0152】

< 比較例 1 - 3 >

正極活物質である LiCoO_2 芯粒子表面を被覆処理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。

【0153】

< 比較例 1 - 4 >

正極活物質である LiCoO_2 芯粒子表面を被覆処理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。

【0154】

< 比較例 1 - 5 >

正極活物質である LiCoO_2 芯粒子表面を被覆処理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。

30

【0155】

< 比較例 1 - 6 >

電解液中にピメロ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 - 6 の非水電解質二次電池を作製した。

【0156】

< 比較例 1 - 7 >

電解液中にピメロ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 - 6 の非水電解質二次電池を作製した。

【0157】

< 比較例 1 - 8 >

電解液中にピメロ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 - 8 の非水電解質二次電池を作製した。

【0158】

< 比較例 1 - 9 >

電解液中にピメロ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 - 9 の非水電解質二次電池を作製した。

【0159】

< 比較例 1 - 10 >

電解液中にピメロ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

50

較例 1 - 10 の非水電解質二次電池を作製した。

【0160】

< 比較例 1 - 11 >

電解液中にピメロニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 9 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。

【0161】

< 比較例 1 - 12 >

電解液中にピメロ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 - 12 の非水電解質二次電池を作製した。

【0162】

< 比較例 1 - 13 >

脂肪族シアノ化合物のピメロニトリルの代わりに、芳香族シアノ化合物の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。

【0163】

< 比較例 1 - 14 >

脂肪族シアノ化合物のピメロニトリルの代わりに、芳香族シアノ化合物の 1, 2 - ジシアノベンゼン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 - 14 の非水電解質二次電池を作製した。

【0164】

< 比較例 1 - 15 >

脂肪族シアノ化合物のピメロニトリルの代わりに、芳香族シアノ化合物のフェニル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 - 15 の非水電解質二次電池を作製した。

【0165】

< 比較例 1 - 16 >

脂肪族シアノ化合物のピメロニトリルの代わりに、芳香族シアノ化合物の 2 - シアノフェニル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 - 16 の非水電解質二次電池を作製した。

【0166】

< 比較例 1 - 17 >

脂肪族シアノ化合物のピメロニトリルの代わりに、芳香族シアノ化合物の 1, 2 - ナフタレンジ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 - 17 の非水電解質二次電池を作製した。

【0167】

作製した実施例および比較例の非水電解質二次電池について、高温連続充電後の容量保持率を以下のようにして測定し評価した。

【0168】

[高温連続充電試験後の容量保持率(%)の測定]

65 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。65 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。以下の式により、容量保持率を算出した。

「容量保持率」= { 「高温連続充電試験後の放電容量」 / 「高温連続充電試験前の放電容量」 } × 100 (%)

充放電は連続充電以外は同一の条件とし、充電は 1 mA / cm² 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 mA / cm² に達するまで定電圧充電を行い、放電は 1 mA / cm² 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 mA / cm² 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。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 9 】

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

【 0 1 7 0 】

【 表 1 】

	シアノ化合物	正極材料	充電電圧 [V]	セパレータ	FEC量 [wt%]	DFEC量 [wt%]	容量保持率 [%]
実施例1-1	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.20	PE	10	0	88
実施例1-2	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.25	PE	10	0	83
実施例1-3	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.35	PE	10	0	79
実施例1-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	74
実施例1-5	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.55	PE	10	0	69
実施例1-6	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PP/PE/PP	10	0	74
実施例1-7	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 II	4.45	PE	10	0	76
実施例1-8	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	0	0	71
実施例1-9	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	0	10	75
実施例1-10	3,3'-オキシジプロピオニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	73
実施例1-11	3,3'-チオジプロピオニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	71
実施例1-12	アジポニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	72
実施例1-13	1,4-ジシアノ-2-ブテン	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	76
実施例1-14	アクリロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	75
実施例1-15	ムコニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	75
実施例1-16	4-シアノシクロヘキセン	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	73
実施例1-17	1,3,5-ペンタントリカルボニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	77
比較例1-1	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	4.20	PE	10	0	80
比較例1-2	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	4.25	PE	10	0	78
比較例1-3	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	4.35	PE	10	0	68
比較例1-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	4.45	PE	10	0	61
比較例1-5	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	4.55	PE	10	0	58
比較例1-6	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.20	PE	10	0	81
比較例1-7	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.25	PE	10	0	77
比較例1-8	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.35	PE	10	0	68
比較例1-9	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	62
比較例1-10	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.55	PE	10	0	56
比較例1-11	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	0	10	62
比較例1-12	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 II	4.45	PE	10	0	60
比較例1-13	ベンゾニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	58
比較例1-14	1,2-ジシアノベンゼン	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	61
比較例1-15	フェニルアセトニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	63
比較例1-16	2-シアノフェニルアセトニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	64
比較例1-17	1,2-ナフタレンジカルボニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	57

【 0 1 7 1 】

表 1 に示すように、実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 と比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5 とを、同充電電圧のもので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、高温充電試験後の容量保持率が高かった。実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 と比較例 1 - 6 ~ 比較例 1 - 10 とを、同充電電圧のもので、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 - 6 ~ 比較例 1 - 10 より、高温連続充電試験後の容量保持率が高かった。

【 0 1 7 2 】

比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5 のように、正極活物質に被覆処理がなされていない場合には、脂肪族化合物を電解液に含むようにしても高い効果を得ることができなかった。比較例 1 - 6 ~ 比較例 1 - 10 のように、正極活物質に被覆処理したリチウム複合酸化物粒子を用いても、脂肪族シアノ化合物を電解液に含まないため、高い効果を得ることができなかった。

【 0 1 7 3 】

すなわち、電解液中に脂肪族シアノ化合物を含むようにし、正極活物質として、被覆剤 I を被覆処理したような、被覆層が設けられたリチウム複合酸化物粒子を用いることで、高温連続充電試験後の容量保持率が向上することがわかった。

【 0 1 7 4 】

実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 5 と比較例 1 - 2 ~ 比較例 1 - 5 との比較、並びに実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 5 と比較例 1 - 7 ~ 比較例 11 との比較より、充電電圧を 4 . 2 5 V ~ 4 . 5 5 V にした場合でも、高い効果を維持できることがわかった。

【 0 1 7 5 】

実施例 1 - 4 と実施例 1 - 6 とを比較すると、実施例 1 - 6 の方が実施例 1 - 4 より、高温連続充電試験後の容量保持率が高かった。すなわち、ポリエチレンセパレータの代わりに、ポリプロピレンとポリエチレンとポリプロピレンとがこの順で積層された 3 層構造を有するセパレータを用いると、より高い効果が得られることがわかった。

【 0 1 7 6 】

実施例 1 - 7 と比較例 1 - 4 とを比較すると、実施例 1 - 7 の方が比較例 1 - 4 より、高温連続充電試験後の容量保持率が高かった。実施例 1 - 7 と比較例 1 - 1 2 とを比較すると、実施例 1 - 7 の方が比較例 1 - 1 2 より、高温連続充電試験後の容量保持率が高かった。すなわち、被覆剤 I の代わりに被覆剤 II を用いても高い効果が得られ、電解液中に脂肪族シアノ化合物を含むようにし、正極活物質として、被覆層が設けられたリチウム複合酸化物粒子を用いることで、高温連続充電試験後の容量保持率が向上することがわかった。

10

【 0 1 7 7 】

実施例 1 - 8 および実施例 1 - 9 のそれぞれを、実施例 1 - 4 と比較すると、電解液に 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを添加しない場合、またその代わりとして 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンを含むようにした場合でも高い効果を維持できることがわかった。

【 0 1 7 8 】

実施例 1 - 1 0 および実施例 1 - 1 1 のそれぞれを、実施例 1 - 4 と比較すると、ピメロニトリルの主鎖メチレン基を硫黄 (S)、または酸素 (O) で置換した脂肪族シアノ化合物でも高い効果が得られることがわかった。

20

【 0 1 7 9 】

実施例 1 - 1 3 ~ 実施例 1 - 1 5 のそれぞれを、実施例 1 - 4 と比較すると、不飽和結合を含む脂肪族シアノ化合物とすると、より高い効果を得ることができるとわかった。

【 0 1 8 0 】

実施例 1 - 1 7 と実施例 1 - 4 とを比較すると、ピメロニトリルの側鎖をさらにシアノ基で置換した脂肪族シアノ化合物でも高い効果が得られることがわかった。

【 0 1 8 1 】

30

< 実施例 2 - 1 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 0 . 1 w t % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 1 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【 0 1 8 2 】

< 実施例 2 - 2 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 1 w t % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 2 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

40

< 実施例 2 - 3 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 5 w t % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 3 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

< 実施例 2 - 4 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 1 0 w t % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 4 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

< 実施例 2 - 5 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 1 5 w t % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 5 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニ

50

トリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

< 実施例 2 - 6 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 20 wt % にした点以外は、実施例 1 - 4 と同様に、実施例 2 - 6 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【0183】

< 比較例 2 - 1 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 0.1 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 1 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

10

【0184】

< 比較例 2 - 2 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 1 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 2 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【0185】

< 比較例 2 - 3 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 5 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 3 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

20

【0186】

< 比較例 2 - 4 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 10 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 4 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【0187】

< 比較例 2 - 5 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 15 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 5 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

30

【0188】

< 比較例 2 - 6 >

電解液中のピメロニトリルの添加量を 20 wt % にした点以外は、比較例 1 - 4 と同様に、比較例 2 - 6 の非水電解質二次電池を作製した。なお、炭酸エチレンとピメロニトリルの電解液中での重量比の総和が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【0189】

以上のようにして得られた非水電解質二次電池について、実施例 1 - 4 と同様に、高温連続充電後の容量保持率 (%) を評価した。

【0190】

実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 6 および実施例 1 - 4、並びに比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 6 および比較例 1 - 4 の測定結果を表 2 に示す。

40

【0191】

【表 2】

	シアノ化合物	正極材料	添加量 [wt%]	容量保持率 [%]
実施例2-1	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	0.1	72
実施例2-2	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	1	73
実施例1-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	2	74
実施例2-3	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	5	76
実施例2-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	10	74
実施例2-5	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	15	71
実施例2-6	ピメロニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	20	69
比較例2-1	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	0.1	55
比較例2-2	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	1	57
比較例1-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	2	59
比較例2-3	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	5	61
比較例2-4	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	10	55
比較例2-5	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	15	51
比較例2-6	ピメロニトリル	LiCoO ₂ (被覆なし)	20	50

10

【0192】

20

表 2 に示すように、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 6 および実施例 1 - 4 では、電解液中の脂肪族シアノ化合物の重量比を、0.1 wt% ~ 20 wt% に変化させた場合でも、ほぼ同様の効果が得られ、高温連続充電試験後の高温特性が十分に改善された。

【0193】

一方、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 6 および比較例 1 - 4 では、電解液中の脂肪族シアノ化合物の重量比を変化させた場合、特に増大させても、十分な高温特性の改善には至らなかった。

【0194】

また、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 6 および実施例 1 - 4 の比較から、電解液中の脂肪族シアノ化合物の重量比が 0.1 wt% 以上 10 wt% 以下の範囲で含まれる場合に、特に高い効果が得られることがわかった。

30

【0195】

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。

【0196】

40

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。

【0197】

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

50

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】

【0198】

【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】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。

【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。

10

【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】

【0199】

11・・・電池缶

12、13・・・絶縁板

14・・・電池蓋

15 安全弁機構

15A・・・ディスク板

16・・・熱感抵抗素子

17・・・ガスケット

20

20・・・巻回電極体

21・・・正極

21A・・・正極集電体

21B・・・正極活物質層

21・・・電池缶

22・・・負極

22A・・・負極集電体

22B・・・負極活物質層

23・・・セパレータ

24・・・センターピン

30

25・・・正極リード

26・・・負極リード

27・・・ガスケット

29・・・多孔質絶縁層

30・・・巻回電極体

30・・・電極巻回体

31・・・正極リード

32・・・負極リード

33・・・正極

33A・・・正極集電体

40

33B・・・正極活物質層

34・・・負極

34A・・・負極集電体

34B・・・負極活物質層

35・・・セパレータ

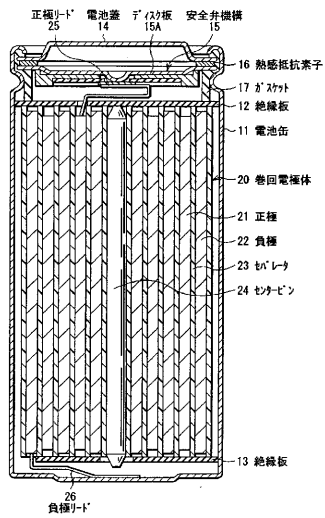
36・・・電解質層

37・・・保護テープ

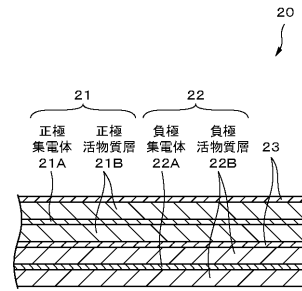
40・・・外装部材

41・・・密着フィルム

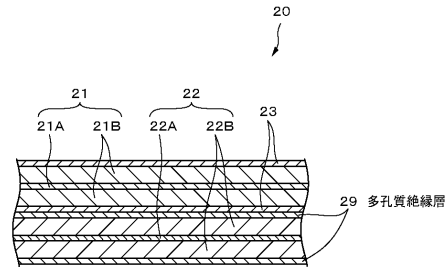
【図 1】



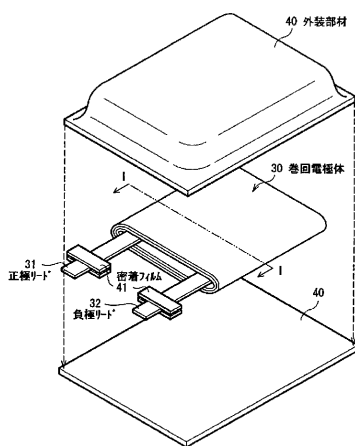
【図 2】



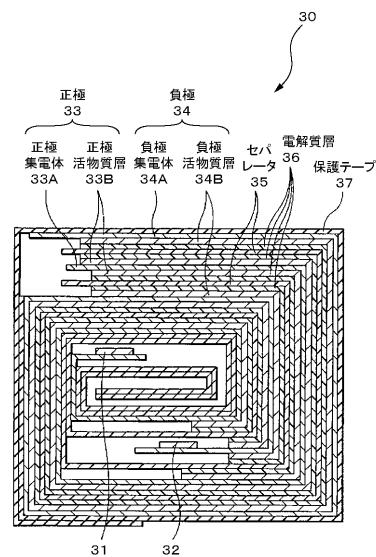
【図 3】



【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) 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ04 HJ01 HJ02 HJ18
5H050 AA02 AA05 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11
DA09 DA19 EA10 EA12 EA24 FA05 FA18 GA10 HA01 HA02
HA18