

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第6065379号
(P6065379)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日 (2017.1.6)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 4/133 (2010.01)

HO 1 M 10/48 (2006.01)

HO 1 M 10/44 (2006.01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/052

HO 1 M 4/133

HO 1 M 10/48

HO 1 M 10/48

P

301

請求項の数 7 (全 55 頁) 最終頁に続く

| | |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-41562 (P2012-41562) |
| (22) 出願日 | 平成24年2月28日 (2012. 2. 28) |
| (65) 公開番号 | 特開2013-178918 (P2013-178918A) |
| (43) 公開日 | 平成25年9月9日 (2013. 9. 9) |
| 審査請求日 | 平成27年1月27日 (2015. 1. 27) |

(73) 特許権者 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 110001357
特許業務法人つばき国際特許事務所

(72) 発明者 井原 将之
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
内

(72) 発明者 窪田 忠彦
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
内

審査官 小森 重樹

[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、

前記負極活物質層は炭素材料を含み、

前記負極活物質層の厚さは40 μm ~ 100 μmであり、

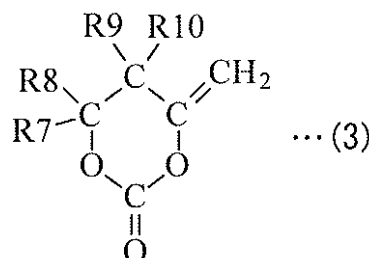
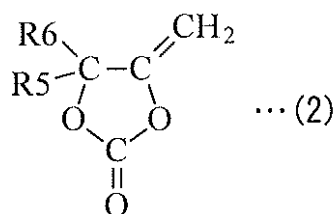
前記負極活物質層の体積密度は $1.4 \text{ g / cm}^3 \sim 1.95 \text{ g / cm}^3$ であり、

前記電解液は下記の式（２）および式（３）のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルの中の少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量%である、

リチウムイオン二次電池。

【化 2】



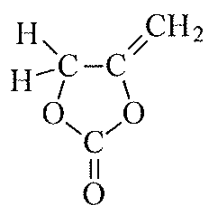
(R 5 ~ R 1 0 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 1 0 のうちの任意の2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 1 8 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 1 8 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、それらのうちの2 つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である。)

10

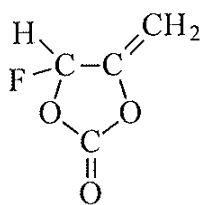
【請求項 2】

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 5 6) で表される、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

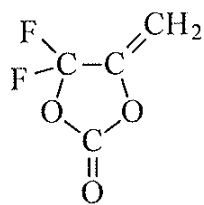
【化 3】



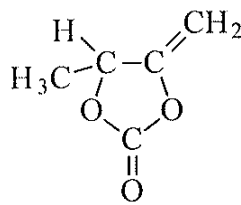
(1-1)



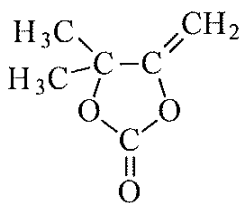
(1-2)



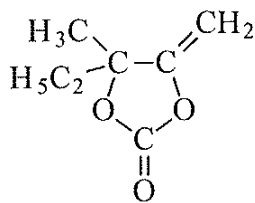
(1-3)



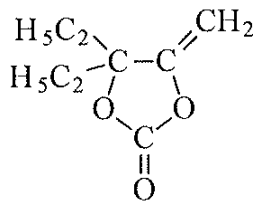
(1-4)



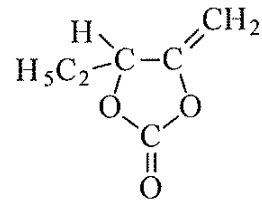
(1-5)



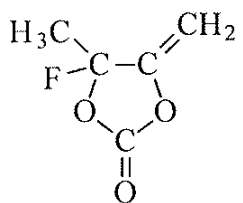
(1-6)



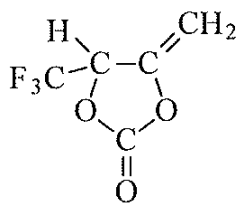
(1-7)



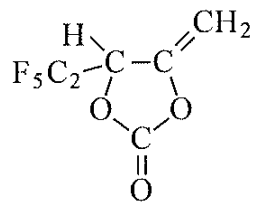
(1-8)



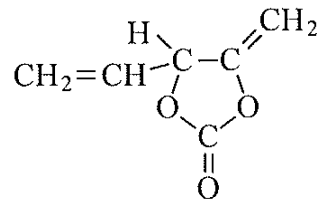
(1-9)



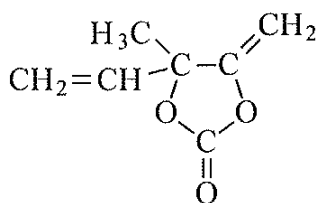
(1-10)



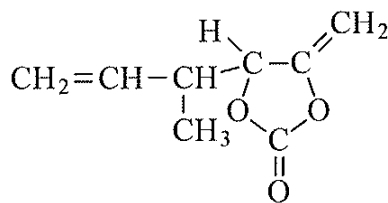
(1-11)



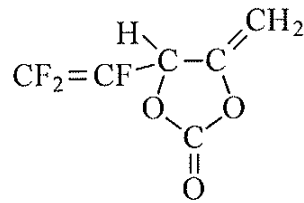
(1-12)



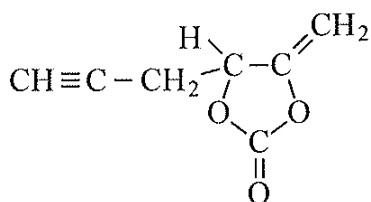
(1-13)



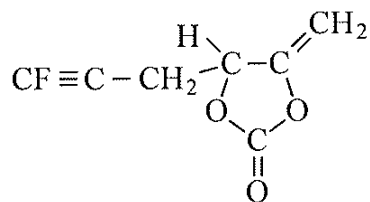
(1-14)



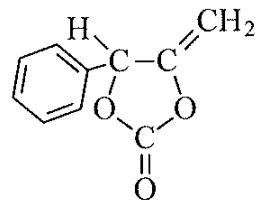
(1-15)



(1-16)



(1-17)



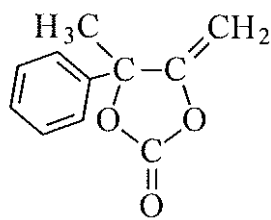
(1-18)

10

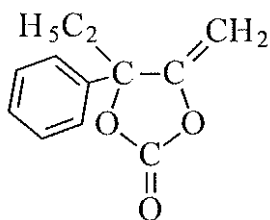
20

30

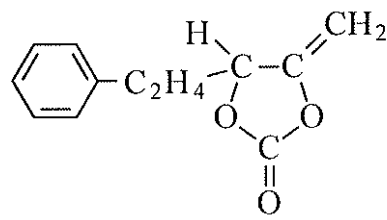
【化 4】



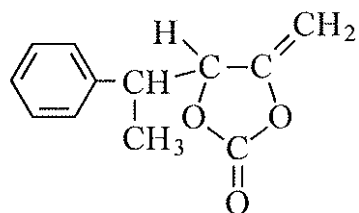
(1-19)



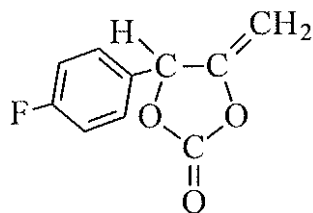
(1-20)



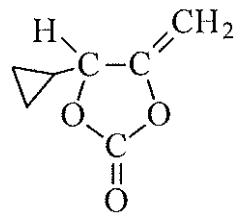
(1-21)



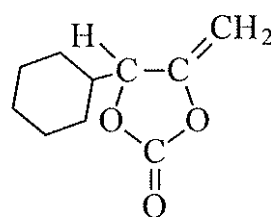
(1-22)



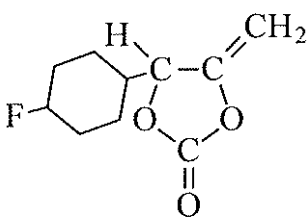
(1-23)



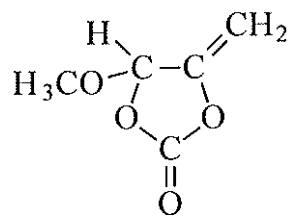
(1-24)



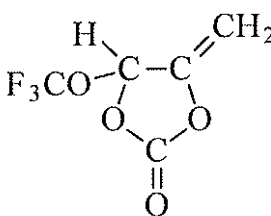
(1-25)



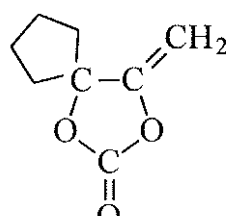
(1-26)



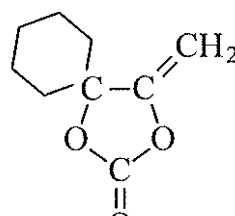
(1-27)



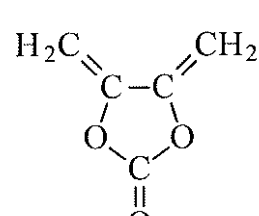
(1-28)



(1-29)



(1-30)



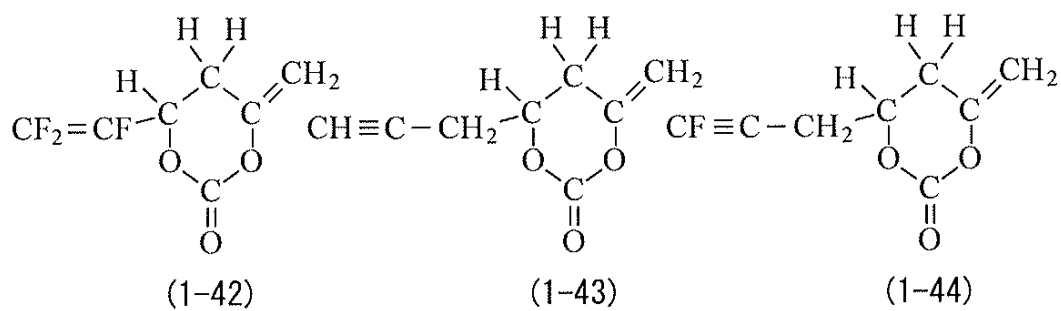
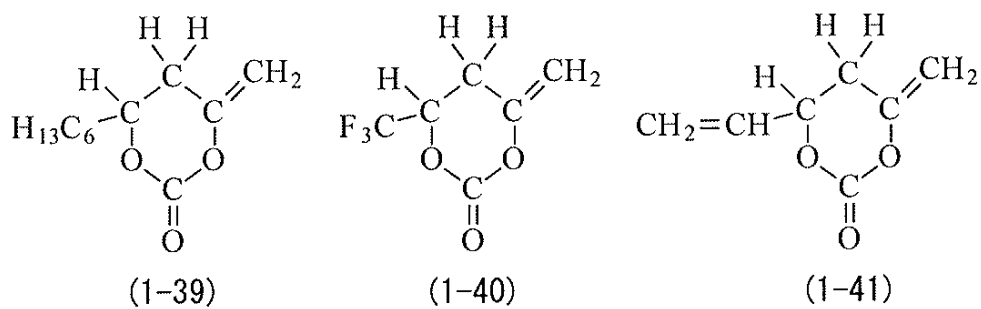
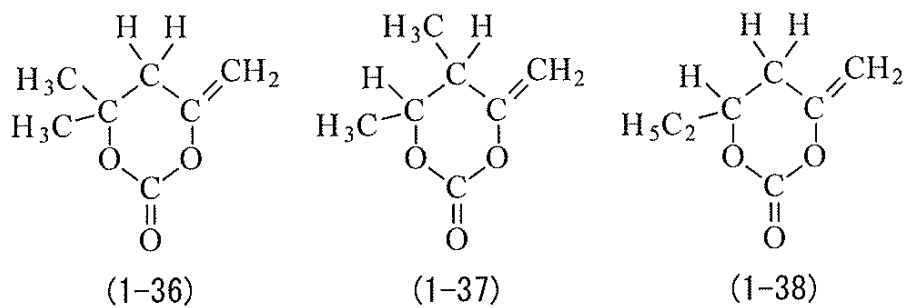
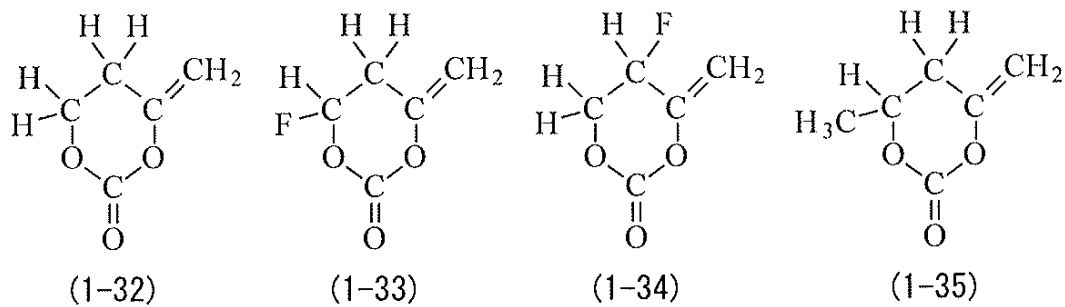
(1-31)

10

20

30

【化 5】

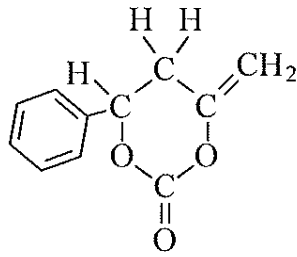


10

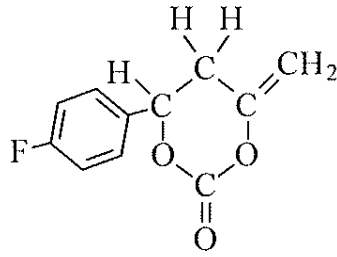
20

30

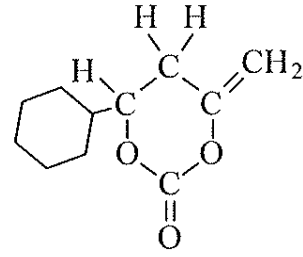
【化 6】



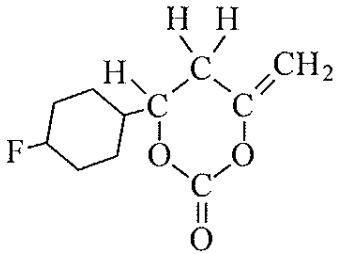
(1-45)



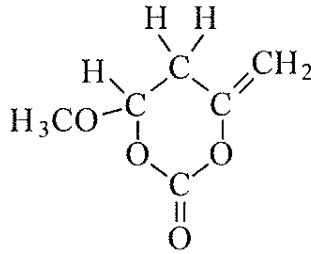
(1-46)



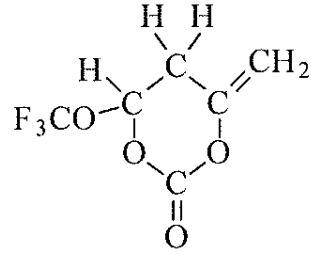
(1-47)



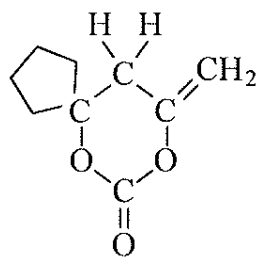
(1-48)



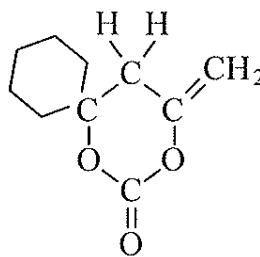
(1-49)



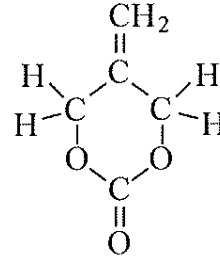
(1-50)



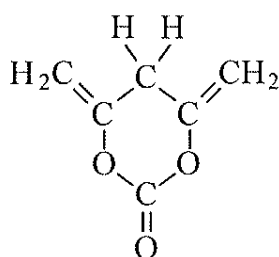
(1-51)



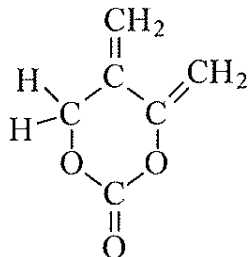
(1-52)



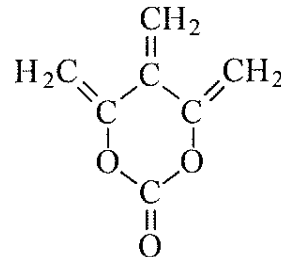
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

【請求項 3】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記リチウムイオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と

を備え、

前記リチウムイオン二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、

前記負極活物質層は炭素材料を含み、

前記負極活物質層の厚さは $40 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であり、

前記負極活物質層の体積密度は $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ であり、

前記電解液は下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルの中の少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は $0.01 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重}$

10

20

30

40

50

2～12のアルケニル基、炭素数＝2～12のアルキニル基、炭素数＝6～18のアリー
ル基、炭素数＝3～18のシクロアルキル基、炭素数＝1～12のアルコキシ基、それら
のうちの2つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロ
ゲン基により置換された基である。)

【請求項5】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、

前記リチウムイオン二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備え、

前記リチウムイオン二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、

前記負極活物質層は炭素材料を含み、

前記負極活物質層の厚さは40 μm～100 μmであり、

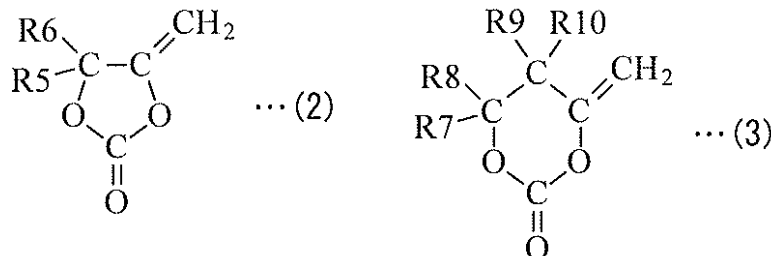
前記負極活物質層の体積密度は1.4 g/cm³～1.95 g/cm³であり、

前記電解液は下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エス
テルのうちの少なくとも一方を含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は0.01重量%～10重
量%である、

電力貯蔵システム。

【化14】



(R5～R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基
、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5お
よびR6は互いに結合されていてもよいし、R7～R10のうちの任意の2つ以上は互い
に結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素
基である。1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基
または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数＝1～12のアルキル基、炭素数＝
2～12のアルケニル基、炭素数＝2～12のアルキニル基、炭素数＝6～18のアリー
ル基、炭素数＝3～18のシクロアルキル基、炭素数＝1～12のアルコキシ基、それら
のうちの2つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロ
ゲン基により置換された基である。)

【請求項6】

リチウムイオン二次電池と、

そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

前記リチウムイオン二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、

前記負極活物質層は炭素材料を含み、

前記負極活物質層の厚さは40 μm～100 μmであり、

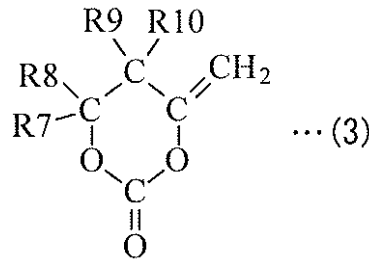
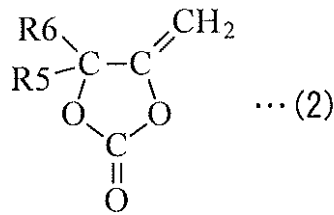
前記負極活物質層の体積密度は1.4 g/cm³～1.95 g/cm³であり、

前記電解液は下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エス
テルのうちの少なくとも一方含み、

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は0.01重量%～10重
量%である、

電動工具。

【化 1 5】



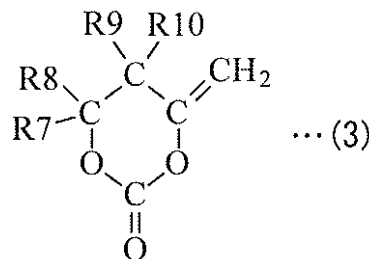
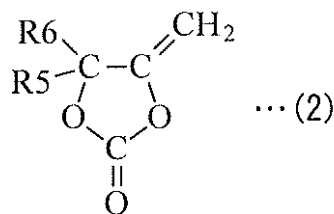
(R 5 ~ R 1 0 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 1 8 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 1 8 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である。)

【請求項 7】

リチウムイオン二次電池を電力供給源として備え、
 前記リチウムイオン二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
 前記負極活物質層は炭素材料を含み、
 前記負極活物質層の厚さは 4 0 μ m ~ 1 0 0 μ m であり、
前記負極活物質層の体積密度は 1 . 4 g / c m ³ ~ 1 . 9 5 g / c m ³ であり、
 前記電解液は下記の式 (2) および式 (3) のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルの中の少なくとも一方を含み、
前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0 . 0 1 重量 % ~ 1 0 重量 % である、

電子機器。

【化 1 6】



(R 5 ~ R 1 0 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 1 8 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 1 8 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、正極および負極と共に電解液を備えたリチウムイオン二次電池、ならびにそのリチウムイオン二次電池を用いた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話機または携帯情報端末機器（PDA）などの多様な電子機器が広く普及しており、その電気機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、多様な他の用途への適用も検討されている。この他の用途の代表例は、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パック、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システム、または電動ドリルなどの電動工具である。

10

【0003】

二次電池としては、さまざまな充放電原理を利用して電池容量を得るものが提案されているが、中でも、電極反応物質の吸蔵放出を利用するものが有望視されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

【0004】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。充放電反応の媒介として機能する電解液は、二次電池の性能に大きな影響を及ぼすため、その電解液の組成については、さまざまな検討がなされている。具体的には、高電圧充電時の電池劣化、または電池内部の圧力上昇による爆発危険性などを抑制するために、電解液の添加剤として、1または2以上の炭素間不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いている（例えば、特許文献1～6参照。）。この種の環状炭酸エステルは、電解液を用いる電池（液体電池）に限らず、電解液を用いない電池（固体電池）にも用いられている（例えば、特許文献7参照。）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

30

【特許文献1】特開2006-114388号公報

【特許文献2】特開2001-135351号公報

【特許文献3】特開平11-191319号公報

【特許文献4】特表2004-523073号公報

【特許文献5】特開2000-058122号公報

【特許文献6】特開2008-010414号公報

【特許文献7】特開2003-017121号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

近年、二次電池が適用される電子機器などは益々高性能化および多機能化しているため、電池特性についてさらなる改善が求められている。

【0007】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

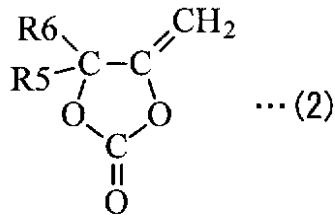
本技術のリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、その負極が負極集電体の上に負極活物質層を有するものである。負極活物質層は炭素材料を含み、そ

50

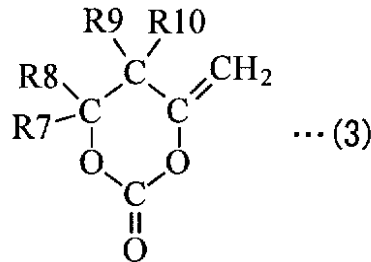
の負極活物質層の厚さは $40\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、その負極活物質層の体積密度は $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。電解液は下記の式(2)および式(3)のそれぞれで表される不飽和環状炭酸エステルの中の少なくとも一方を含み、その電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は $0.01\ \text{重量}\% \sim 10\ \text{重量}\%$ であり、

【0009】

【化27】



... (2)



... (3)

10

(R5 ~ R10は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R5およびR6は互いに結合されていてもよいし、R7 ~ R10のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。ただし、ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基である。1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12のアルコキシ基、それらのうちの2つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である。)

20

【0010】

また、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器は、リチウムイオン二次電池を備え、そのリチウムイオン二次電池が上記した本技術のリチウムイオン二次電池と同様の構成を有するものである。

【0011】

上記した「負極活物質層の厚さ」とは、1つの負極活物質層の厚さ、すなわち負極集電体の片面側における負極活物質層の厚さを意味する。このため、負極活物質層が負極集電体の片面だけに設けられている場合には、その負極活物質層の厚さである。または、負極活物質層が負極集電体の両面に設けられている場合には、各負極活物質層の厚さである。

30

【発明の効果】

【0012】

本技術のリチウムイオン二次電池によれば、負極活物質層が炭素材料を含み、その負極活物質層の厚さが $40\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、負極活物質層の体積密度が $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。また、電解液が式(2)および式(3)のそれぞれに示した不飽和環状炭酸エステルの中の少なくとも一方を含んでおり、その電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が $0.01\ \text{重量}\% \sim 10\ \text{重量}\%$ である。よって、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術のリチウムイオン二次電池を備えた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器でも同様の効果を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本技術の一実施形態の二次電池(円筒型)の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本技術の一実施形態の他の二次電池(ラミネートフィルム型)の構成を表す斜視図である。

50

【図４】図３に示した巻回電極体のⅠⅤ－ⅠⅤ線に沿った断面図である。

【図５】二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図６】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図７】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図８】二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下、本技術の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

10

- １．二次電池
 - １－１．円筒型
 - １－２．ラミネートフィルム型
- ２．二次電池の用途
 - ２－１．電池パック
 - ２－２．電動車両
 - ２－３．電力貯蔵システム
 - ２－４．電動工具

【００１５】

< １．二次電池 >

20

< １－１．円筒型 >

図１および図２は、本技術の一実施形態の二次電池の断面構成を表しており、図２では、図１に示した巻回電極体２０の一部を拡大している。

【００１６】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるＬｉ（リチウムイオン）の吸蔵放出により負極２２の容量が得られるリチウムイオン二次電池である。

【００１７】

この二次電池は、例えば、いわゆる円筒型であり、ほぼ中空円柱状の電池缶１１の内部に、巻回電極体２０と、一对の絶縁板１２，１３とが収納されている。巻回電極体２０は、例えば、セパレータ２３を介して正極２１と負極２２とが積層されてから巻回されたものである。

30

【００１８】

電池缶１１は、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、例えば、鉄、アルミニウムまたはそれらの合金などにより形成されている。なお、電池缶１１の表面にニッケルなどが鍍金されていてもよい。一对の絶縁板１２，１３は、巻回電極体２０を挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【００１９】

電池缶１１の開放端部には、電池蓋１４、安全弁機構１５および熱感抵抗素子（ＰＴＣ素子）１６がガスケット１７を介してかしめられており、その電池缶１１は密閉されている。電池蓋１４は、例えば、電池缶１１と同様の材料により形成されている。安全弁機構１５および熱感抵抗素子１６は、電池蓋１４の内側に設けられており、その安全弁機構１５は、熱感抵抗素子１６を介して電池蓋１４と電氣的に接続されている。この安全弁機構１５では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板１５Ａが反転して電池蓋１４と巻回電極体２０との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子１６は、大電流に起因する異常な発熱を防止するものであり、その熱感抵抗素子１６の抵抗は、温度の上昇に応じて増加するようになっている。ガスケット１７は、例えば、絶縁材料により形成されており、その表面にアスファルトが塗布されていてもよい。

40

【００２０】

50

巻回電極体 20 の中心には、例えば、センターピン 24 が挿入されている。ただし、センターピン 24 は、なくてもよい。正極 21 には、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード 25 が接続されていると共に、負極 22 には、例えば、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、安全弁機構 15 に溶接などされていると共に、電池蓋 14 と電氣的に接続されている。負極リード 26 は、電池缶 11 に溶接などされており、その電池缶 11 と電氣的に接続されている。

【0021】

[正極]

正極 21 は、正極集電体 21A の片面または両面に正極活物質層 21B を有している。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。

10

【0022】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、必要に応じて、正極結着剤または正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0023】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物またはリチウム遷移金属リン酸化合物などである。リチウム遷移金属複合酸化物とは、Li と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であり、リチウム遷移金属リン酸化合物は、Li と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn または Fe などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M1O_2$ または $Li_y M2PO_4$ で表される。式中、M1 および M2 は、1 種類以上の遷移金属元素である。x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

20

【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、または下記の式 (20) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $LiFePO_4$ または $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$) などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。

30

【0025】

$LiNi_{1-z}M_zO_2 \quad \dots (20)$
(M は Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb および Nb のうちの少なくとも 1 種であり、z は $0.005 < z < 0.5$ を満たす。)

【0026】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子などでもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムまたは二酸化マンガンなどである。二硫化物、例えば、二硫化チタンまたは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンまたはポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記した一連の材料に限られない。

40

【0027】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムまたは高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムまたはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどである。

【0028】

50

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか１種類または２種類以上である。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックまたはケチエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料または導電性高分子などでもよい。

【００２９】

[負極]

負極２２は、負極集電体２２Ａの片面または両面に負極活物質層２２Ｂを有している。

【００３０】

負極集電体２２Ａは、例えば、銅、ニッケルまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。この負極集電体２２Ａの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体２２Ａに対する負極活物質層２２Ｂの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層２２Ｂと対向する領域において負極集電体２２Ａの表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体２２Ａの表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

【００３１】

負極活物質層２２Ｂは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料のいずれか１種類または２種類以上を含んでおり、必要に応じて、負極結着剤または負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、正極結着剤および正極導電剤と同様である。ただし、充電途中において負極２２にリチウム金属が意図せずに析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極２１の放電容量よりも大きくなっていることが好ましい。

【００３２】

負極材料は、炭素材料である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、（００２）面の面間隔が０．３７ｎｍ以上の難黒鉛化性炭素、または（００２）面の面間隔が０．３４ｎｍ以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭またはカーボンブラック類などである。このうち、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含まれる。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂またはフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成（炭素化）されたものである。この他、炭素材料は、約１０００以下で熱処理された低結晶性炭素または非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状または鱗片状のいずれでもよい。

【００３３】

なお、負極活物質層２２Ｂは、負極活物質として炭素材料を含んでいれば、さらに他の種類の負極材料を含んでいてもよい。この他の種類の負極材料は、例えば、Ｌｉと合金を形成可能である金属元素または半金属元素のいずれか１種類または２種類を構成元素として含む材料であり、その金属元素または半金属元素は、例えば、Ｍｇ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｃｄ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｈｆ、Ｚｒ、Ｙ、ＰｄまたはＰｔなどである。中でも、ＳｉおよびＳｎのうちの少なくとも一方が好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。また、他の負極材料は、例えば、金属酸化物または高分子化合物などでもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどである。

【００３４】

負極活物質層２２Ｂは、例えば、塗布法または焼成法（焼結法）、あるいはそれらの２種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子（粉末）状の負極活物質を負極結着剤などと混合したのち、有機溶剤などの溶媒に分散させてから塗布する方法

10

20

30

40

50

である。焼成法としては、公知の手法を用いることができる。一例としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法またはホットプレス焼成法などが挙げられる。

【0035】

この二次電池では、上記したように、充電途中において負極22にリチウム金属が意図せずに析出することを防止するために、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量が正極の電気化学当量よりも大きくなっていることが好ましい。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が4.25V以上であると、4.2Vである場合と比較して、同じ正極活物質でも単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

10

【0036】

この負極活物質層22Bの厚さは、30μm以上であり、より具体的には30μm～100μmである。負極活物質層22Bの厚さが上記した範囲内である場合において、電解液が後述する不飽和環状炭酸エステルを含んでいることで、その範囲外である場合と比較して、電解液の化学的安定性が飛躍的に向上するからである。これにより、二次電池の充放電を繰り返したり、二次電池を高温保存しても、電解液の分解反応が抑制される。

【0037】

上記した「負極活物質層22Bの厚さ」とは、1つの負極活物質層22Bの厚さ、すなわち負極集電体22Aの片面側における負極活物質層22Bの厚さを意味する。このため、負極活物質層22Bが負極集電体22Aの片面だけに設けられている場合には、その負極活物質層22Bの厚さである。一方、負極活物質層22Bが負極集電体22Aの両面に設けられている場合には、各負極活物質層22Bの厚さである。

20

【0038】

負極活物質層22Bの体積密度は、特に限定されないが、中でも、 $1.4\text{ g/cm}^3 \sim 1.95\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。この場合には、 $1.6\text{ g/cm}^3 \sim 1.95\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1.6\text{ g/cm}^3 \sim 1.85\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。エネルギー密度などを確保しつつ、電解液の化学的安定性がより向上するからである。詳細には、体積密度が 1.4 g/cm^3 よりも小さいと、十分なエネルギー密度が得られない可能性がある。一方、体積密度が 1.95 g/cm^3 よりも大きいと、リチウムイオンの吸蔵放出効率が低下すると共に、負極活物質層22Bに対する電解液の含浸性が低下する可能性がある。

30

【0039】

負極活物質層22Bが負極活物質と共に負極結着剤などの他の材料を含んでいる場合には、その負極活物質と他の材料との混合比は、特に限定されない。中でも、負極活物質と他の材料との混合比（重量比）は、負極活物質：他の材料＝99：1～85：15であることが好ましい。エネルギー密度などを確保しつつ、電解液の化学的安定性がより向上するからである。詳細には、負極活物質の割合が小さすぎると、十分なエネルギー密度が得られない可能性がある。一方、負極活物質の割合が大きすぎると、結着性などが低下する可能性がある。

【0040】

〔セパレータ〕

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながら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、合成樹脂またはセラミックなどの多孔質膜であり、2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜でもよい。合成樹脂は、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である。

40

【0041】

特に、セパレータ23は、例えば、上記した多孔質膜（基材層）と、その基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでもよい。正極21および負極22に対するセパレータ23の密着性が向上するため、巻回電極体20の歪みが抑制されるか

50

らである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

【 0 0 4 2 】

高分子化合物層は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の材料でもよい。この高分子化合物層を形成する場合には、例えば、高分子材料が溶解された溶液を準備したのち、その溶液を基材層に塗布してから乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させてから乾燥させてもよい。

【 0 0 4 3 】

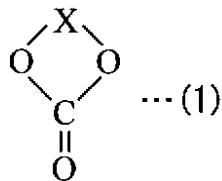
10

[電解液]

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。この電解液は、下記の式 (1) で表される不飽和環状炭酸エステルのいずれか 1 種類または 2 種類以上 (以下、単に「不飽和環状炭酸エステル」という。) を含んでいる。ただし、電解液は、溶媒および電解質塩などの他の材料を含んでいてもよい。

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】



20

(X は m 個の $>C=C R_1 R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。 $R_1 \sim R_4$ は水素基、ハロゲン基、 1 価の炭化水素基、 1 価のハロゲン化炭化水素基、 1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。 m および n は $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

【 0 0 4 5 】

不飽和環状炭酸エステルとは、 1 または 2 以上の不飽和結合 (炭素間二重結合である $>C=C<$) を有する環状の炭酸エステルである。電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいるのは、上記したように、負極活物質層 2 2 B の厚さが $30 \mu m$ 以上である場合において、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいることで、その電解液の化学的安定性が飛躍的に向上するからである。

30

【 0 0 4 6 】

詳細には、負極活物質層 2 2 B の厚さが $30 \mu m$ 未満である場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいても、その電解液の化学的安定性が向上しない。この理由は、充電時において、負極 2 2 の単位面積当たりの膨張量が小さいと共に、その負極 2 2 と電解液との反応量も少ないため、不飽和環状炭酸エステルによる電解液の分解抑制機能が実質的に発揮されないからであると考えられる。これに対して、負極活物質層 2 2 B の厚さが $30 \mu m$ 以上である場合には、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいると、その電解液の化学的安定性が向上する。この理由は、充電時において、負極 2 2 の単位面積当たりの膨張量が大きいと共に、その負極 2 2 と電解液との反応量も多いため、不飽和環状炭酸エステルによる電解液の分解抑制機能が実質的に発揮されるからであると考えられる。このように電解液の化学的安定性が向上する傾向は、特に、高温環境などの厳しい条件下において顕著になる。

40

【 0 0 4 7 】

式 (1) 中の X は、 m 個の $>C=C R_1 R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが全体として 2 価となる (両末端に 1 つずつ結合手を有する) ように結合された基である。隣り合う (互いに結合される) 基は、 $>C=C R_1 R_2$ 同士のように同じ種類の基でもよいし、 $>C=C$

50

R 1 - R 2 および $>C R 3 R 4$ のように異なる種類の基でもよい。すなわち、2 価の基を形成するために用いられる $>C = C R 1 R 2$ の数 (m) および $>C R 3 R 4$ の数 (n) は任意であり、それらの結合順も任意である。

【 0 0 4 8 】

$>C = C R 1 R 2$ は、上記した炭素間二重結合を有する 2 価の不飽和基であるのに対して、 $>C R 3 R 4$ は、炭素間二重結合を有しない 2 価の飽和基である。ここで、n = 0 であるため、飽和基である $>C R 3 R 4$ は X 中に含まれていてもいなくてもよいのに対して、m = 1 であるため、不飽和基である $>C = C R 1 R 2$ は X 中に必ず 1 つ以上含まれていなければならない。これに伴い、X は、 $>C = C R 1 R 2$ だけにより構成されていてもよいし、 $>C = C R 1 R 2$ および $>C R 3 R 4$ の双方により構成されていてもよい。不飽和環状炭酸エステルは、その化学的構造中に少なくとも 1 つの不飽和基を有していなければならないからである。

10

【 0 0 4 9 】

m および n の値は、m = 1 および n = 0 という条件を満たしていれば、特に限定されない。中でも、 $>C = C R 1 R 2$ が $>C = C H_2$ であると共に $>C R 3 R 4$ が $>C H_2$ である場合には、(m + n) = 5 という条件を満たしていることが好ましい。X の炭素数が多くなりすぎないため、不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性が確保されるからである。

【 0 0 5 0 】

なお、 $>C = C R 1 R 2$ および $>C R 3 R 4$ における R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されており、その結合された基同士により環が形成されていてもよい。一例を挙げると、R 1 と R 2 とが結合されていてもよいし、R 3 と R 4 とが結合されていてもよいし、R 2 と R 3 または R 4 とが結合されていてもよい。

20

【 0 0 5 1 】

R 1 ~ R 4 に関する詳細は、以下の通りである。ただし、R 1 ~ R 4 は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つまたは 3 つが同じ種類の基でもよい。

【 0 0 5 2 】

R 1 ~ R 4 の種類は、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であれば、特に限定されない。X が少なくとも 1 つの炭素間二重結合 ($>C = C R 1 R 2$) を有していることで、R 1 ~ R 4 の種類に依存せずに上記した利点が得られるからである。

30

【 0 0 5 3 】

ハロゲン基は、例えば、フッ素基 (- F)、塩素基 (- Cl)、臭素基 (- Br) またはヨウ素基 (- I) などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であり、中でも、フッ素基が好ましい。より高い効果が得られるからである。

【 0 0 5 4 】

「1 価の炭化水素基」とは、C および H により構成される 1 価の基の総称であり、直鎖状でもよいし、1 または 2 以上の側鎖を有する分岐状でもよい。この 1 価の炭化水素基は、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、または炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。

40

【 0 0 5 5 】

より具体的には、アルキル基は、例えば、メチル基 (- C H₃)、エチル基 (- C₂ H₅) またはプロピル基 (- C₃ H₇) などである。アルケニル基は、例えば、ビニル基 (- C H = C H₂) またはアリル基 (- C H₂ - C H = C H₂) などである。アルキニル基は、例えば、エチニル基 (- C ≡ C H) などである。アリール基は、例えば、フェニル基またはナフチル基などである。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基またはシクロオクチ

50

ル基などである。

【 0 0 5 6 】

「 1 価の酸素含有炭化水素基」とは、C および H と共に O により構成される 1 価の基の総称であり、例えば、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基などである。不飽和環状炭酸エステルの溶解性および相溶性などを確保しつつ、上記した利点が得られるからである。より具体的には、アルコキシ基は、例えば、メトキシ基 (- O C H₃) またはエトキシ基 (- O C₂ H₅) などである。

【 0 0 5 7 】

なお、上記した「 1 価の炭化水素基」は、上記したアルキル基などのうちの 2 種類以上が全体として 1 価となるように結合された基でもよい。例えば、アルキル基とアリール基とが結合された基、またはアルキル基とシクロアルキル基とが結合された基などである。より具体的には、アルキル基とアリール基とが結合された基は、例えば、ベンジル基などである。

【 0 0 5 8 】

「 1 価のハロゲン化炭化水素基」とは、上記した 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも一部の水素基 (- H) がハロゲン基により置換 (ハロゲン化) されたものである。同様に、「 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」とは、上記した 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものである。いずれの場合においても、水素基と置換されるハロゲン基の種類は、上記したハロゲン基の種類と同様である。

【 0 0 5 9 】

この 1 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記したアルキル基などがハロゲン化されたものであり、すなわちアルキル基などのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものである。より具体的には、アルキル基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメチル基 (- C F₃) またはペンタフルオロエチル基 (- C₂ F₅) などである。また、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、上記したアルコキシ基などのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換されたものである。より具体的には、アルコキシ基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメトキシ基 (- O C F₃) またはペンタフルエトキシ基 (- O C₂ F₅) などである。

【 0 0 6 0 】

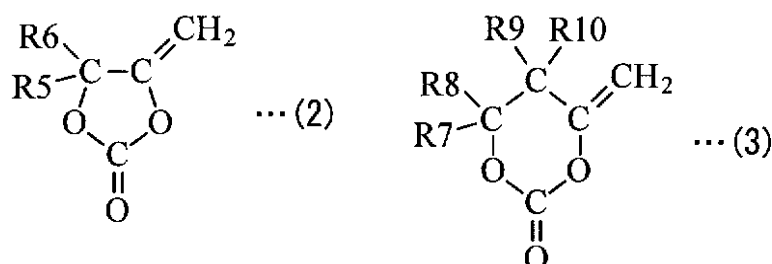
なお、R 1 ~ R 4 は、上記以外の基でもよい。具体的には、R 1 ~ R 4 は、例えば、上記した一連の基の誘導体でもよい。この誘導体とは、一連の基に 1 または 2 以上の置換基が導入されたものであり、その置換基の種類は任意でよい。

【 0 0 6 1 】

中でも、不飽和環状炭酸エステルは、下記の式 (2) または式 (3) で表されることが好ましい。上記した利点が得られる上、容易に合成できるからである。

【 0 0 6 2 】

【 化 3 】



(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

【0063】

式(1)と式(2)との関係に着目すると、式(2)に示した不飽和環状炭酸エステルは、式(1)中のXとして、 $>C=CR_1R_2$ に対応する1つの不飽和基($>C=CH_2$)と、 $>CR_3R_4$ に対応する1つの飽和基($>CR_5R_6$)とを有している。一方、式(1)と式(3)との関係に着目すると、式(3)に示した不飽和環状炭酸エステルは、Xとして、 $>C=CR_1R_2$ に対応する1つの不飽和基($>C=CH_2$)と、 $>CR_3R_4$ に対応する2つの飽和基($>CR_7R_8$ および $>CR_9R_{10}$)とを有している。ただし、1つの不飽和基および2つの飽和基は、 $>CR_7R_8$ 、 $>CR_9R_{10}$ および $>C=CH_2$ の順に結合されている。

【0064】

10

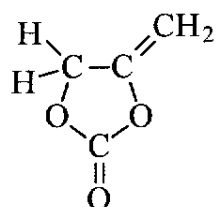
式(2)中の R_5 および R_6 、ならびに式(3)中の $R_7 \sim R_{10}$ に関する詳細は、式(1)中の $R_1 \sim R_4$ と同様であるため、その説明を省略する。

【0065】

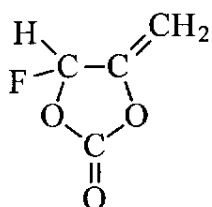
ここで、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、下記の式(1-1)～式(1-56)で表され、その不飽和環状炭酸エステルには、幾何異性体も含まれる。ただし、不飽和環状炭酸エステルの具体例は、式(1-1)～式(1-56)に列挙するものに限られない。

【0066】

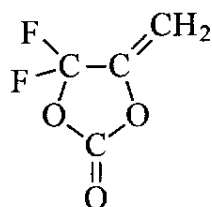
【化 4】



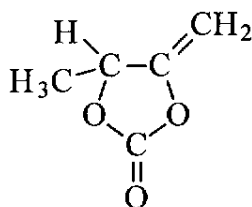
(1-1)



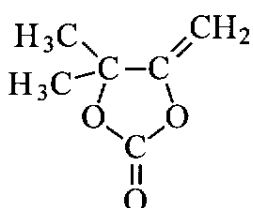
(1-2)



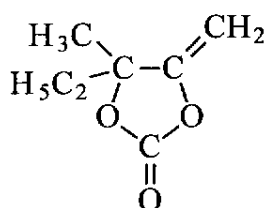
(1-3)



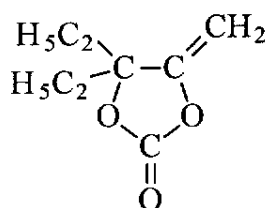
(1-4)



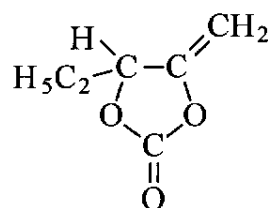
(1-5)



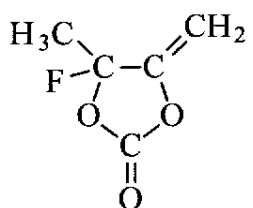
(1-6)



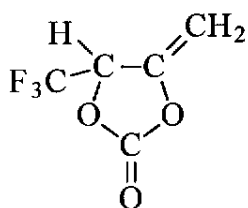
(1-7)



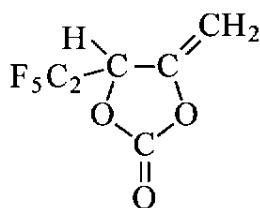
(1-8)



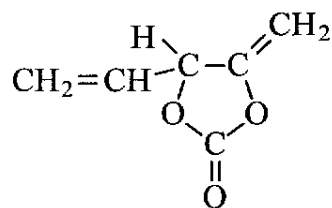
(1-9)



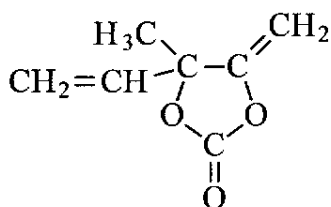
(1-10)



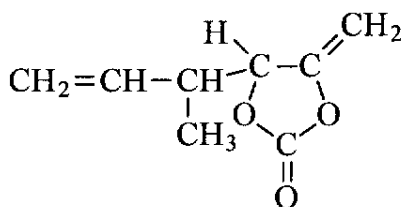
(1-11)



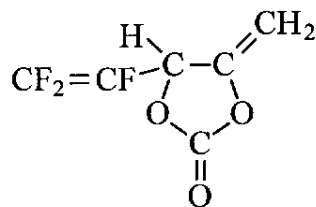
(1-12)



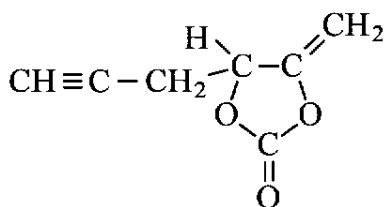
(1-13)



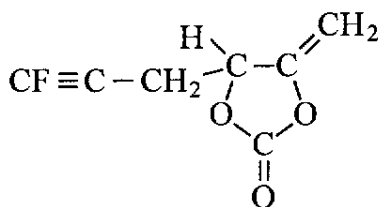
(1-14)



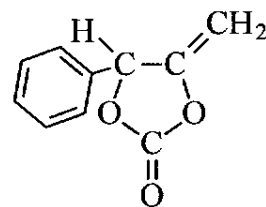
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

【 0 0 6 7 】

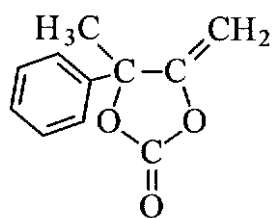
10

20

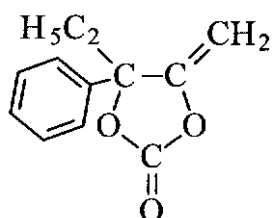
30

40

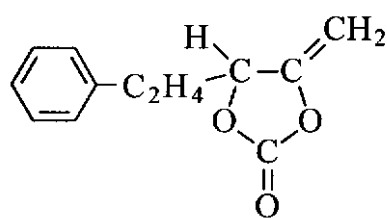
【化 5】



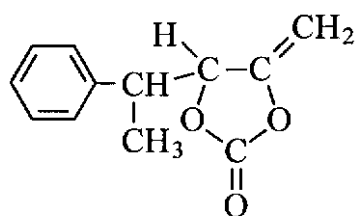
(1-19)



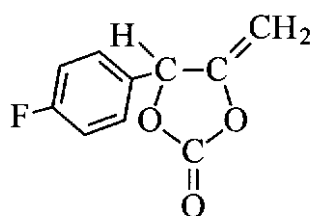
(1-20)



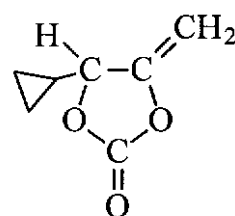
(1-21)



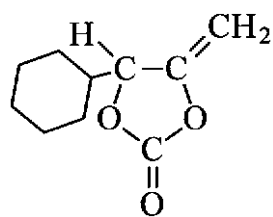
(1-22)



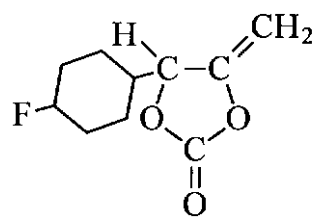
(1-23)



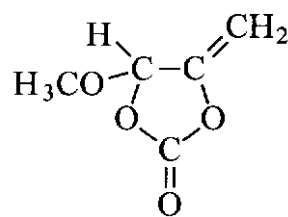
(1-24)



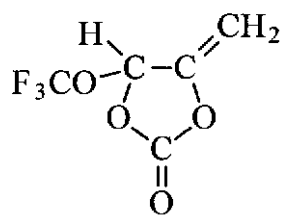
(1-25)



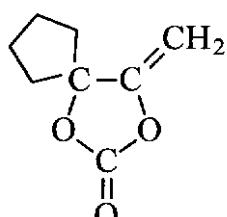
(1-26)



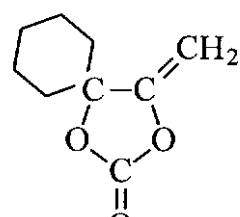
(1-27)



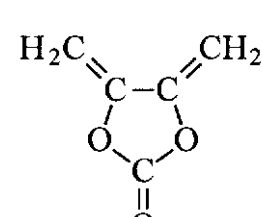
(1-28)



(1-29)



(1-30)



(1-31)

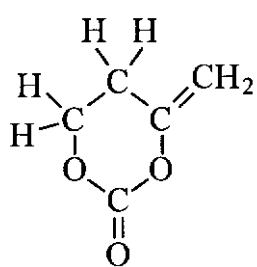
【 0 0 6 8 】

10

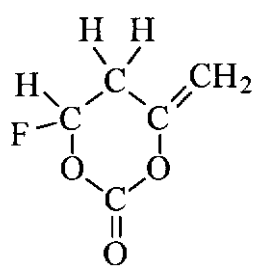
20

30

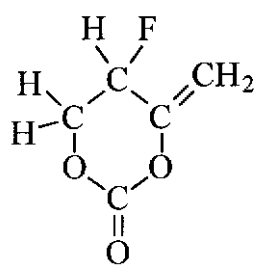
【化 6】



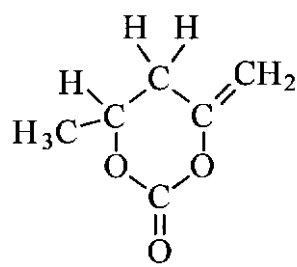
(1-32)



(1-33)

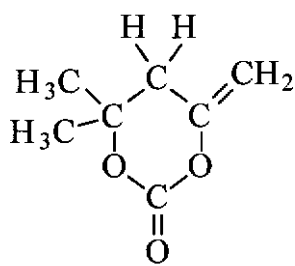


(1-34)

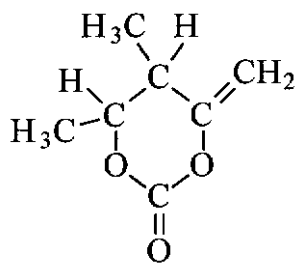


(1-35)

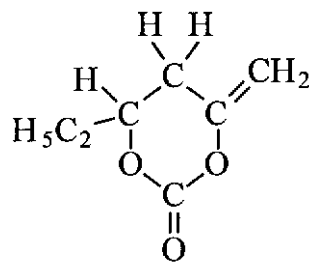
10



(1-36)

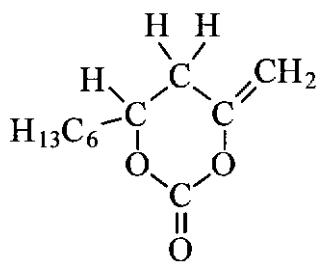


(1-37)

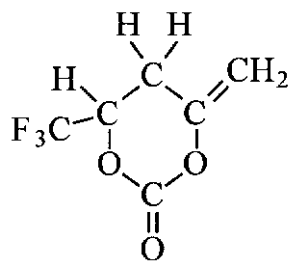


(1-38)

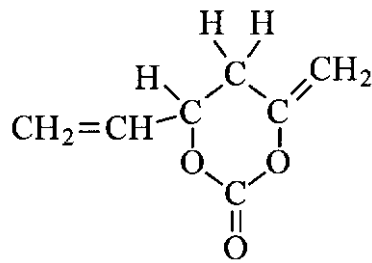
20



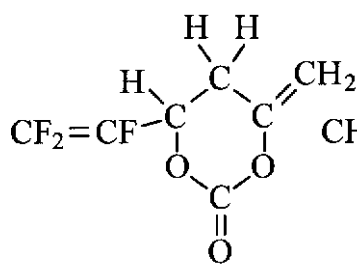
(1-39)



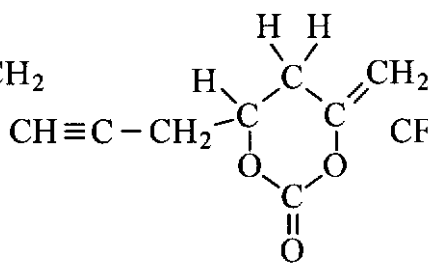
(1-40)



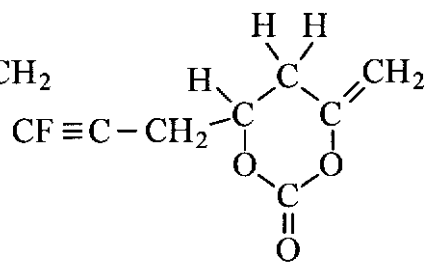
(1-41)



(1-42)



(1-43)

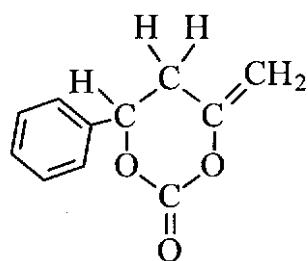


(1-44)

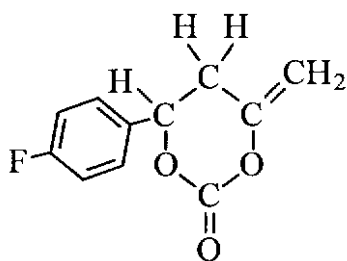
30

【 0 0 6 9 】

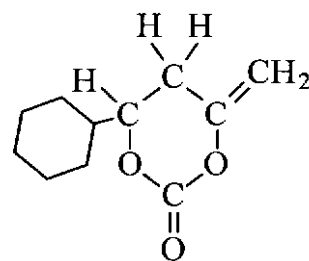
【化 7】



(1-45)

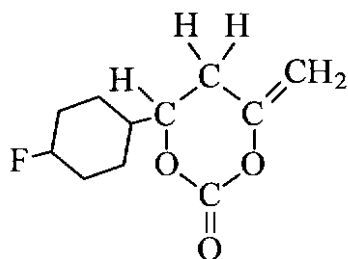


(1-46)

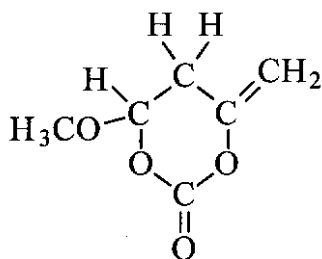


(1-47)

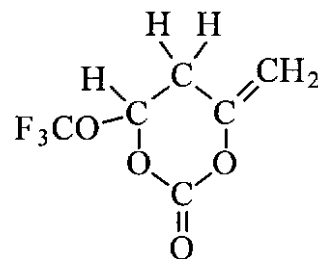
10



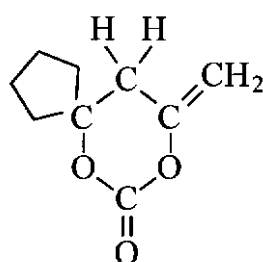
(1-48)



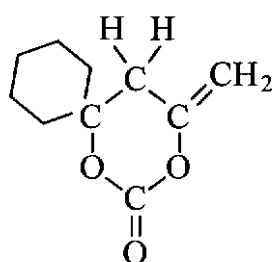
(1-49)



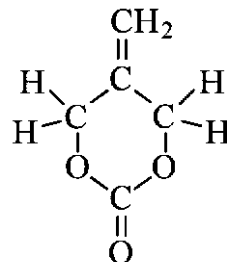
(1-50)



(1-51)

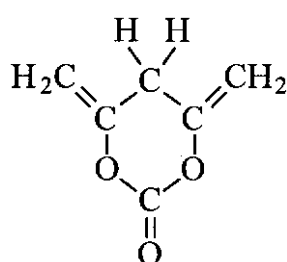


(1-52)

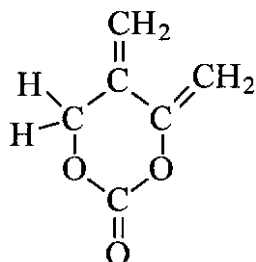


(1-53)

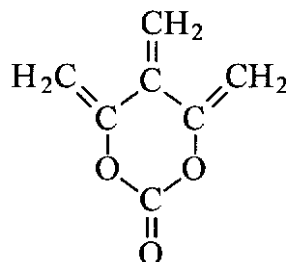
20



(1-54)



(1-55)



(1-56)

30

【 0 0 7 0 】

中でも、式(2)に該当する式(1-1)など、または式(3)に該当する式(1-3

40

2)などが好ましい。より高い効果が得られるからである。

【 0 0 7 1 】

電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、中でも、0.01重量%~10重量%であることが好ましく、0.5重量%~10重量%がより好ましい。より高い効果が得られるからである。

【 0 0 7 2 】

電解液に用いられる溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒(上記した不飽和環状炭酸エステルを除く)のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

【 0 0 7 3 】

この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カル

50

ボン酸エステルまたはニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどである。ラク톤は、例えば、 γ -ブチロラクトンまたは γ -バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルまたはトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、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または3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0074】

10

この他、非水溶媒は、例えば、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、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、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、燐酸トリメチル、またはジメチルスルホキシドなどでもよい。同様の利点が得られるからである。

【0075】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 30）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 1 mPa·s）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

20

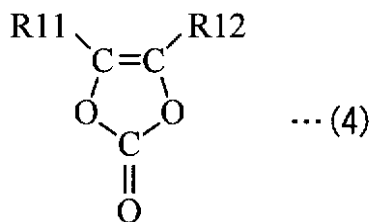
【0076】

特に、溶媒は、下記の式(4)および式(5)で表される他の不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。R11およびR12は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。また、R13~R16は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R13~R16のうちの一部が同じ種類の基でもよい。溶媒中における他の不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%~10重量%である。ただし、他の不飽和環状炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られない。

30

【0077】

【化8】

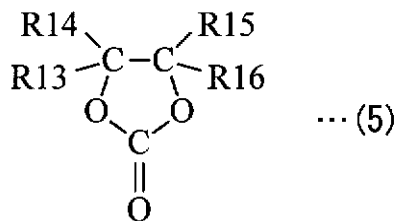


40

(R11およびR12は水素基またはアルキル基である。)

【0078】

【化 9】



(R 1 3 ~ R 1 6 は水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であり、 R 1 3 ~ R 1 6 のうちの少なくとも 1 つはビニル基またはアリル基である。)

10

【 0 0 7 9 】

式 (4) に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。 R 1 1 および R 1 2 の種類は、水素基またはアルキル基であれば、特に限定されない。アルキル基は、例えば、メチル基またはエチル基などであり、そのアルキル基の炭素数は、 1 ~ 1 2 であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性が得られるからである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン (1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸メチルビニレン (4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸エチルビニレン (4 - エチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、または 4 , 5 - ジエチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンなどである。なお、 R 1 1 および R 1 2 は、アルキル基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基でもよい。この場合における炭酸ビニレン系化合物の具体例は、 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン、または 4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オンなどである。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

20

【 0 0 8 0 】

式 (5) に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。 R 1 3 ~ R 1 6 の種類は、水素基、アルキル基、ビニル基またはアリル基であれば、特に限定されない。ただし、 R 1 3 ~ R 1 6 のうちの少なくとも 1 つがビニル基またはアリル基であることを条件とする。アルキル基の種類および炭素数は、 R 1 1 および R 1 2 と同様である。炭酸ビニルエチレン系化合物の具体例は、炭酸ビニルエチレン (4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン)、 4 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 - エチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 - n - プロピル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 5 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、 4 , 4 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、または 4 , 5 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、 R 1 3 ~ R 1 6 としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在してもよい。

30

【 0 0 8 1 】

なお、他の不飽和環状炭酸エステルは、式 (4) および式 (5) に示した化合物の他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール (カテコールカーボネート) でもよい。

40

【 0 0 8 2 】

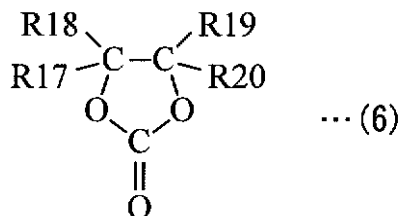
また、溶媒は、下記の式 (6) および式 (7) で表されるハロゲン化炭酸エステルのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時において主に負極 2 2 の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。式 (6) に示したハロゲン化炭酸エステルは、 1 または 2 以上のハロゲンを構成元素として含む環状の炭酸エステル (ハロゲン化環状炭酸エステル) である。式 (7) に示したハロゲン化炭酸エステルは、 1 または 2 以上のハロゲンを構成元素として含む鎖状の炭酸エステル (ハロゲン化鎖状炭酸エステル) である。なお、 R 1 7 ~ R 2 0 は、同じ種類の

50

基でもよいし、異なる種類の基でもよいし、R 1 7 ~ R 2 0 のうちの一部が同じ種類の基でもよい。このことは、R 2 1 ~ R 2 6 についても同様である。溶媒中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0 . 0 1 重量% ~ 5 0 重量%である。ただし、ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、以下で説明する化合物に限られない。

【 0 0 8 3 】

【 化 1 0 】

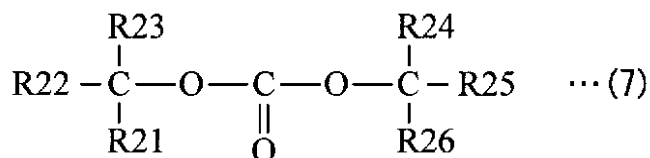


10

(R 1 7 ~ R 2 0 は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、R 1 7 ~ R 2 0 のうちの少なくとも1つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【 0 0 8 4 】

【 化 1 1 】



20

(R 2 1 ~ R 2 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、R 2 1 ~ R 2 6 のうちの少なくとも1つはハロゲン基またはハロゲン化アルキル基である。)

【 0 0 8 5 】

ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素 (F)、塩素 (C l) または臭素 (B r) が好ましく、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも高い効果が得られるからである。ただし、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。保護膜を形成する能力が高くなるため、より強固で安定な保護膜が形成されるからである。

30

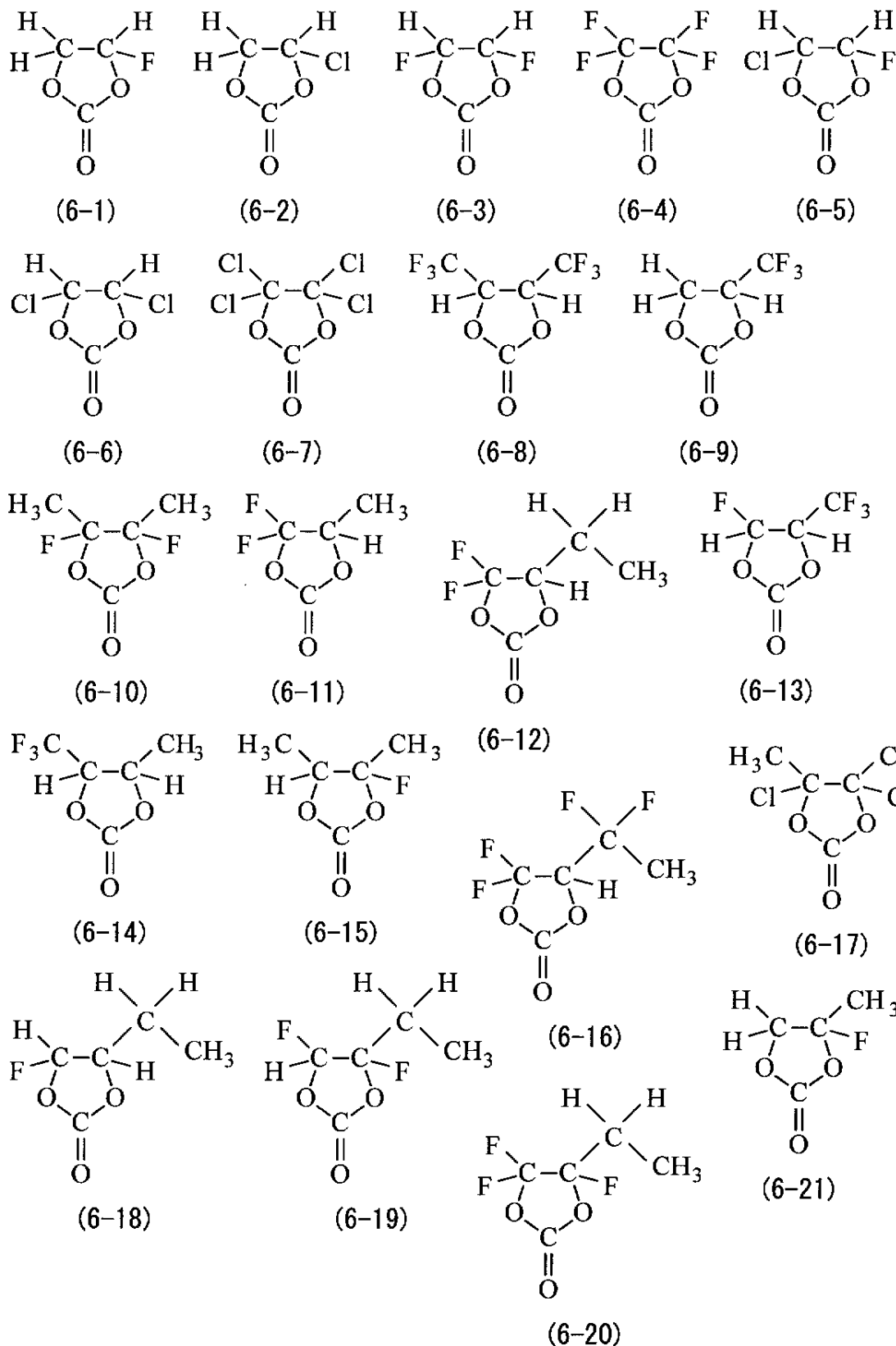
【 0 0 8 6 】

ハロゲン化環状炭酸エステルは、例えば、下記の式 (6 - 1) ~ 式 (6 - 2 1) で表される化合物などであり、その化合物には、幾何異性体も含まれる。中でも、式 (6 - 1) に示した 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、または式 (6 - 3) に示した 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンが好ましく、後者がより好ましい。また、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス (フルオロメチル) または炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。

40

【 0 0 8 7 】

【化 1 2】



【 0 0 8 8 】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。このスルトンは、例えば、プロパンスルトンまたはプロペンスルトンなどである。溶媒中におけるスルトンの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、スルトンの具体例は、上

10

20

30

40

50

記した化合物に限られない。

【0089】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、酸無水物の具体例は、上記した化合物に限ら

10

【0090】

電解液に用いられる電解質塩は、例えば、リチウム塩などの塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の他の塩（例えばリチウム塩以外の軽金属塩）を含んでいてもよい。

【0091】

このリチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化ヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、テトラフェニルホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ）、メタンスルホン酸リチウム（ LiCH_3SO_3 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、テトラクロロアルミン酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、六フッ化ケイ酸二リチウム（ Li_2SiF_6 ）、塩化リチウム（ LiCl ）、または臭化リチウム（ LiBr ）である。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。ただし、リチウム塩の具体例は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

20

【0092】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 のうちの少なくとも1種類が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

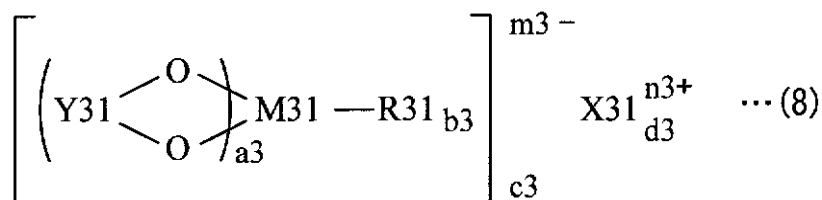
【0093】

特に、電解質塩は、下記の式（8）～式（10）で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、 R_{31} および R_{33} は、同じ種類の基でもよいし、異なる種類の基でもよい。このことは、 R_{41} ～ R_{43} 、 R_{51} および R_{52} についても同様である。ただし、式（8）～式（10）に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限られない。

30

【0094】

【化13】

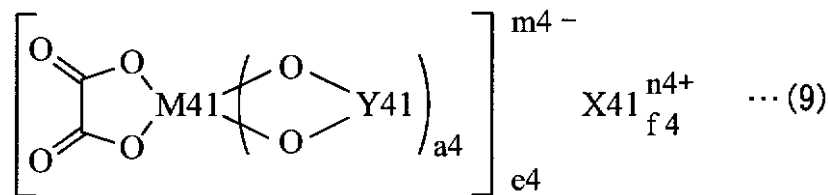


40

（ X_{31} は長周期型周期表における1族元素または2族元素、またはA1である。 M_{31} は遷移金属、または長周期型周期表における13族元素、14族元素または15族元素である。 R_{31} はハロゲン基である。 Y_{31} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{32}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{\text{R}_{33}2}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ である。ただし、 R_{32} はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基である。 R_{33} はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基である。なお、 a_3 は1～4の整数であり、 b_3 は0、2または4の整数であり、 c

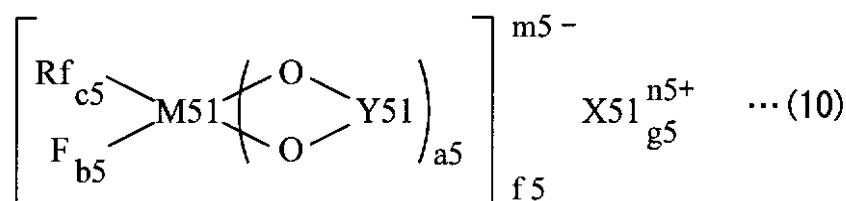
50

【化 1 4】



10

【化 1 5】



30

40

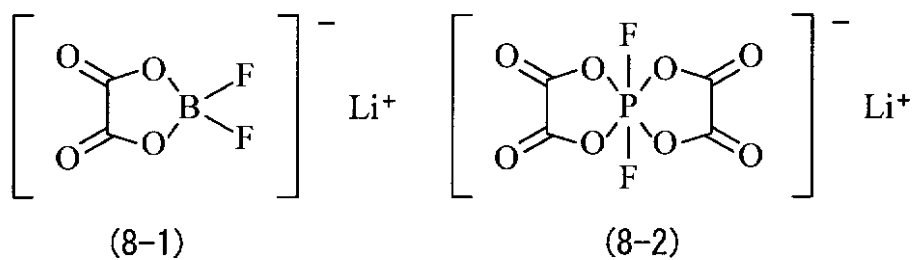
【 0 0 9 8 】

50

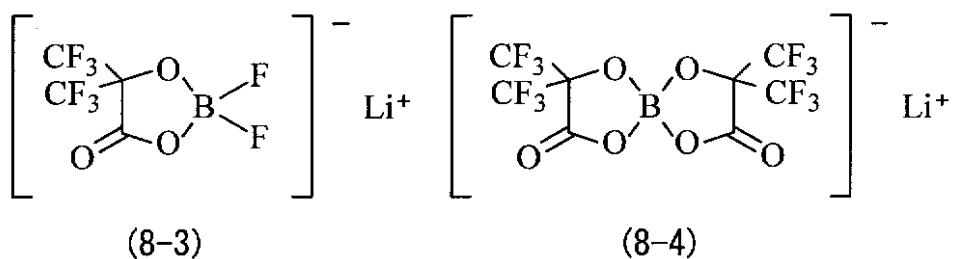
化合物などである。式(10)に示した化合物は、例えば、式(10-1)で表される化合物などである。

【0099】

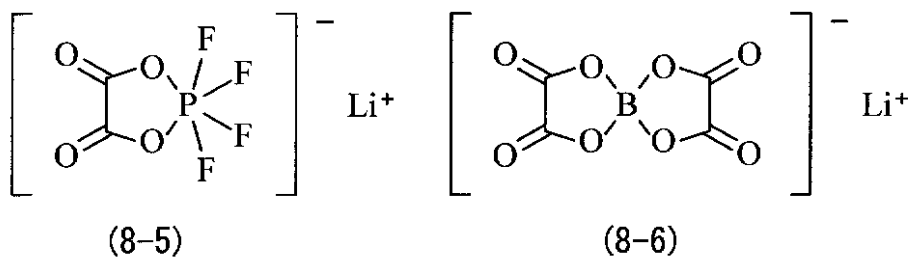
【化16】



10

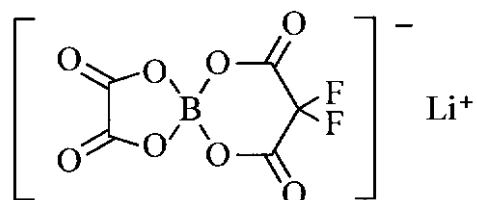


20

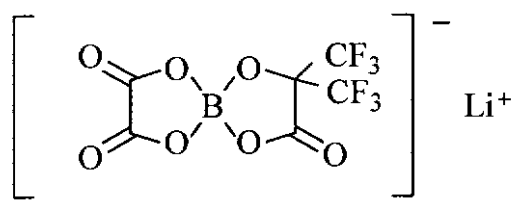


【0100】

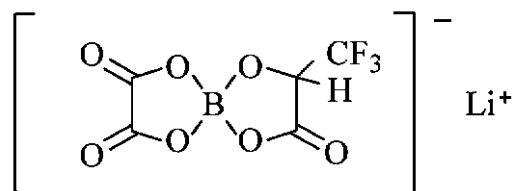
【化 17】



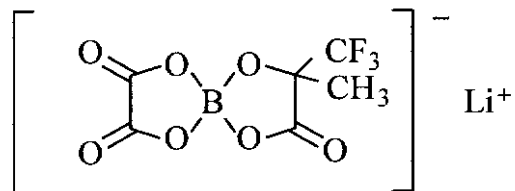
(9-1)



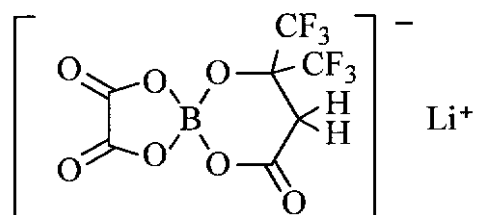
(9-2)



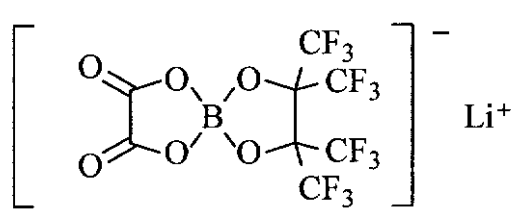
(9-3)



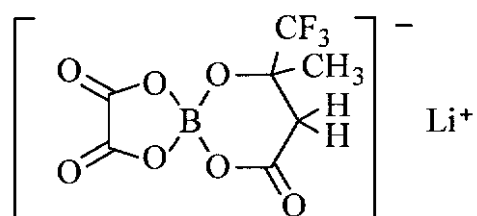
(9-4)



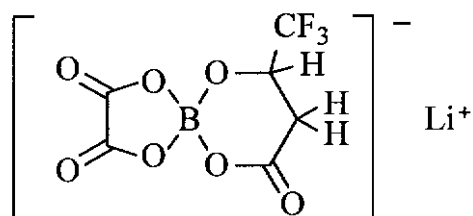
(9-5)



(9-6)



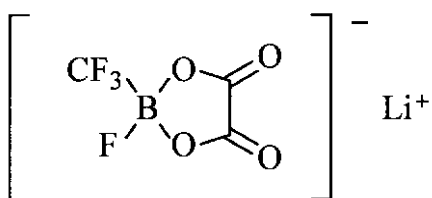
(9-7)



(9-8)

【 0 1 0 1 】

【化 18】

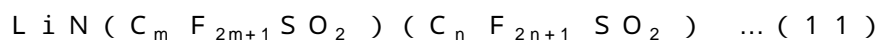


(10-1)

【 0 1 0 2 】

また、電解質塩は、下記の式(11)～式(13)で表される化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、mおよびnは、同じ値でもよいし、異なる値でもよい。このことは、p、qおよびrについても、同様である。ただし、式(11)～式(13)に示した化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限られない。

【 0 1 0 3 】



10

20

30

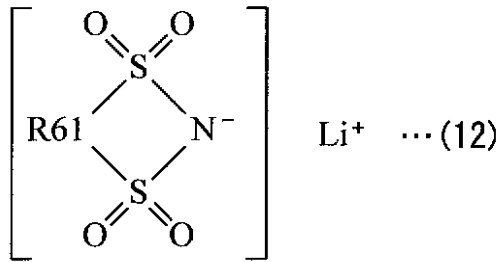
40

50

(mおよび n は 1 以上の整数である。)

【 0 1 0 4 】

【 化 1 9 】



10

(R 6 1 は炭素数 = 2 ~ 4 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【 0 1 0 5 】

$\text{Li}(\text{C}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2) \cdots (13)$
(p、 q および r は 1 以上の整数である。)

【 0 1 0 6 】

式 (1 1) に示した化合物は、鎖状のイミド化合物であり、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、または(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) などである。

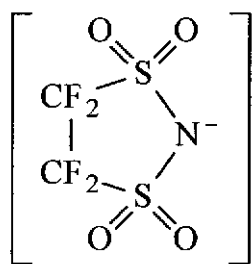
20

【 0 1 0 7 】

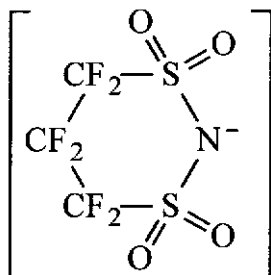
式 (1 2) に示した化合物は、環状のイミド化合物であり、例えば、式 (1 2 - 1) ~ 式 (1 2 - 4) で表される化合物などである。

【 0 1 0 8 】

【化 20】



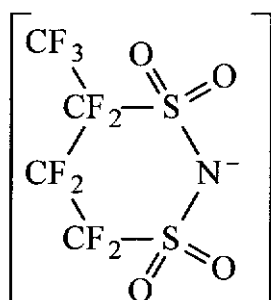
(12-1)

Li⁺

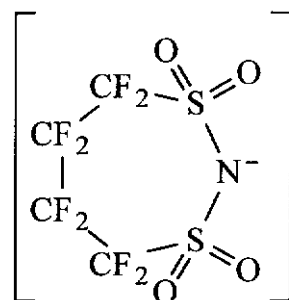
(12-2)

Li⁺

10



(12-3)

Li⁺

(12-4)

Li⁺

20

【0109】

式(13)に示した化合物は、鎖状のメチド化合物であり、例えば、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)などである。

【0110】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、溶媒に対して0.3mol/kg～3.0mol/kgであることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0111】

[二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時において、正極21から放出されたりチウムイオンが電解液を介して負極22に吸蔵されると共に、放電時において、負極22から放出されたりチウムイオンが電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0112】

[二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0113】

最初に、正極21を作製する。正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などとを混合して、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成する。この場合には、正極集電体21Aの片面だけに正極活物質層21Bを形成してもよい。続いて、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層21Bを圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

40

【0114】

また、上記した正極21と同様の手順により、負極22を作製する。負極活物質と、必要に応じて負極結着剤および負極導電剤などとを混合された負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体22Aの片面または両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層22Bを形成したのち

50

、必要に応じて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。

【 0 1 1 5 】

また、溶媒に電解質塩を分散させたのち、不飽和環状炭酸エステルを加えて電解液を調製する。

【 0 1 1 6 】

最後に、正極 2 1 および負極 2 2 を用いて二次電池を組み立てる。溶接法などを用いて、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層してから巻回させて巻回電極体 2 0 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 2 4 を挿入する。続いて、一对の絶縁板 1 2 , 1 3 で巻回電極体 2 0 を挟みながら電池缶 1 1 の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に取り付けると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に取り付け。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 2 3 に含浸させる。続いて、ガasket 1 7 を介して電池缶 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 をかしめる。

10

【 0 1 1 7 】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型の二次電池によれば、負極活物質層 2 2 B が炭素材料を含んでおり、その負極活物質層 2 2 B の厚さが $30 \mu\text{m}$ 以上であると共に、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいる。この場合には、上記したように、不飽和環状炭酸エステルによる電解液の分解抑制機能との関係において負極活物質層 2 2 B の厚さが適正化されるため、その不飽和環状炭酸エステルの分解抑制機能が効果的に発揮される。これにより、電解液の化学的安定性が特異的に向上するため、その電解液の分解反応が抑制される。よって、二次電池が充放電または保存されても電解液が分解しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

20

【 0 1 1 8 】

特に、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量が 0.01 重量% ~ 10 重量% であれば、より高い効果を得ることができる。また、不飽和環状炭酸エステルが式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 5 6) に示した化合物であり、特に式 (2) または式 (3) に示した化合物であれば、より高い効果を得ることができる。この他、負極活物質層 2 2 B の体積密度が $1.4 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 1.95 \text{ g} / \text{cm}^3$ であれば、より高い効果を得ることができる。

30

【 0 1 1 9 】

< 1 - 2 . ラミネートフィルム型 >

図 3 は、本技術の一実施形態の他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I V - I V 線に沿った断面を拡大している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【 0 1 2 0 】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、例えば、いわゆるラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池である。この二次電池では、フィルム状の外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 が収納されており、その巻回電極体 3 0 は、セパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とが積層されてから巻回されたものである。正極 3 3 に正極リード 3 1 が取り付けられていると共に、負極 3 4 に負極リード 3 2 が取り付けられている。この巻回電極体 3 0 の最外周部は、保護テープ 3 7 により保護されている。

40

【 0 1 2 1 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、外装部材 4 0 の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード 3 1 は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成されていると共に、負極リード 3 2 は、例えば、銅、ニッケルまたはステンレスなどの導電性材料により形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状

50

または網目状になっている。

【0122】

外装部材40は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。このラミネートフィルムでは、例えば、融着層が巻回電極体30と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着されている。ただし、2枚のフィルムは、接着剤などにより貼り合わされていてもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

【0123】

中でも、外装部材40は、ポリエチレンフィルム、アルミニウム箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。ただし、外装部材40は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、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でもよい。

【0124】

外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム41が挿入されている。この密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料により形成されている。この密着性を有する材料は、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である。

【0125】

正極33は、例えば、正極集電体33Aの片面または両面に正極活物質層33Bを有していると共に、負極34は、例えば、負極集電体34Aの片面または両面に負極活物質層34Bを有している。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34Aおよび負極活物質層34Bの構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。すなわち、負極活物質層34Bは、炭素材料を含んでおり、その負極活物質層34Bの厚さは、30 μ m以上、好ましくは30 μ m～100 μ mである。また、セパレータ35の構成は、セパレータ23の構成と同様である。

【0126】

電解質層36は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、いわゆるゲル状の電解質である。高いイオン伝導率（例えば、室温で1mS/cm以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。この電解質層36は、必要に応じて、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0127】

高分子化合物は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、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いずれか1種類または2種類以上である。中でも、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が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0128】

電解液の組成は、円筒型の場合と同様であり、その電解液は、不飽和環状炭酸エステルを含んでいる。ただし、ゲル状の電解質である電解質層36において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【 0 1 2 9 】

なお、ゲル状の電解質層 3 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ 3 5 に含浸される。

【 0 1 3 0 】

[二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時において、正極 3 3 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵されると共に、放電時において、負極 3 4 から放出されたりチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 3 3 に吸蔵される。

【 0 1 3 1 】

[二次電池の製造方法]

ゲル状の電解質層 3 6 を備えた二次電池は、例えば、以下の 3 種類の手順により製造される。

【 0 1 3 2 】

第 1 手順では、正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。この場合には、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 を形成して正極 3 3 を作製すると共に、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 を形成して負極 3 4 を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 に塗布して、ゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、溶接法などを用いて、正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付け。続いて、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層してから巻回させて巻回電極体 3 0 を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の外周縁部同士を接着させて、その外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 を封入する。この場合には、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に密着フィルム 4 1 を挿入する。

【 0 1 3 3 】

第 2 手順では、正極 3 3 に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極 3 4 に負極リード 3 2 を取り付け。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 および負極 3 4 を積層してから巻回させて、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 4 0 の内部に巻回体を収納する。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調製して袋状の外装部材 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層 3 6 が形成される。

【 0 1 3 4 】

第 3 手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 3 5 を用いることを除き、上記した第 2 手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材 4 0 の内部に収納する。このセパレータ 3 5 に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体または多元共重合体）などである。具体的には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の 1 種類または 2 種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の開口部を密封する。続いて、外装部材 4 0 に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ 3 5 を正極 3 3 および負極 3 4 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸するため、その高分子化合物がゲル化して電解質層 3 6 が形成される

10

20

30

40

50

。

【 0 1 3 5 】

この第 3 手順では、第 1 手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 手順では、第 2 手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層 3 6 中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 と電解質層 3 6 との間で十分な密着性が得られる。

【 0 1 3 6 】

〔 二次電池の作用および効果 〕

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極活物質層 3 4 B が炭素材料を含んでおり、その負極活物質層 3 4 B の厚さが 3 0 μ m 以上であると共に、電解質層 3 6 の電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいる。よって、円筒型の二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、円筒型と同様である。

【 0 1 3 7 】

< 2 . 二次電池の用途 >

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

【 0 1 3 8 】

二次電池の用途は、その二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして使用可能な機械、機器、器具、装置またはシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として使用される二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。後者の場合、主電源の種類は二次電池に限られない。

【 0 1 3 9 】

二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビまたは携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源またはメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルまたは電動のこぎりなどの電動工具である。ノート型パソコンなどの電源として用いられる電池パックである。ペースメーカーまたは補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。

【 0 1 4 0 】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源も併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されており、その電力が必要に応じて消費されるため、家庭用の電気製品などが使用可能になる。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

【 0 1 4 1 】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

【 0 1 4 2 】

< 2 - 1 . 電池パック >

図 5 は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、図 5 に

10

20

30

40

50

示したように、プラスチック材料などにより形成された筐体 60 の内部に、制御部 61 と、電源 62 と、スイッチ部 63 と、電流測定部 64 と、温度検出部 65 と、電圧検出部 66 と、スイッチ制御部 67 と、メモリ 68 と、温度検出素子 69 と、電流検出抵抗 70 と、正極端子 71 および負極端子 72 とを備えている。

【0143】

制御部 61 は、電池パック全体の動作（電源 62 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源 62 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 62 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 62 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。

10

【0144】

スイッチ部 63 は、制御部 61 の指示に応じて電源 62 の使用状態（電源 62 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 63 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。

【0145】

電流測定部 64 は、電流検出抵抗 70 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するものである。温度検出部 65 は、温度検出素子 69 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時に制御部 61 が充放電制御を行う場合や、制御部 61 が残容量の算出時に補正処理を行うために用いられる。電圧検出部 66 は、電源 62 中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ/デジタル変換（A/D）変換して制御部 61 に供給するものである。

20

【0146】

スイッチ制御部 67 は、電流測定部 64 および電圧検出部 66 から入力される信号に応じて、スイッチ部 63 の動作を制御するものである。

【0147】

このスイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（充電制御スイッチ）を切断して、電源 62 の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 62 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

30

【0148】

また、スイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（放電制御スイッチ）を切断して、電源 62 の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 62 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

40

【0149】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であり、過放電検出電圧は $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

【0150】

メモリ 68 は、例えば、不揮発性メモリである EEPROM などである。このメモリ 68 には、例えば、制御部 61 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）が記憶されている。なお、メモリ 68 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 61 が残容量などの情報を把握できる。

【0151】

50

温度検出素子 6 9 は、電源 6 2 の温度を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【 0 1 5 2 】

正極端子 7 1 および負極端子 7 2 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパーソナルコンピュータなど）または電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）に接続される端子である。電源 6 2 の充放電は、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 を介して行われる。

【 0 1 5 3 】

< 2 - 2 . 電動車両 >

図 6 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、図 6 に示したように、金属製の筐体 7 3 の内部に、制御部 7 4 と、エンジン 7 5 と、電源 7 6 と、駆動用のモータ 7 7 と、差動装置 7 8 と、発電機 7 9 と、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 と、インバータ 8 2 , 8 3 と、各種センサ 8 4 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 7 8 およびトランスミッション 8 0 に接続された前輪用駆動軸 8 5 および前輪 8 6 と、後輪用駆動軸 8 7 および後輪 8 8 とを備えている。

【 0 1 5 4 】

この電動車両は、エンジン 7 5 またはモータ 7 7 のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン 7 5 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 7 5 を動力源とする場合、エンジン 7 5 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。なお、エンジン 7 5 の回転力は発電機 7 9 にも伝達され、その回転力により発電機 7 9 が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ 8 3 を介して直流電力に変換され、電源 7 6 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 7 7 を動力源とする場合、電源 7 6 から供給された電力（直流電力）がインバータ 8 2 を介して交流電力に変換され、その交流電力によりモータ 7 7 が駆動する。このモータ 7 7 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。

【 0 1 5 5 】

なお、図示しない制動機構により電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 7 7 に回転力として伝達され、その回転力によりモータ 7 7 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 8 2 を介して直流電力に変換され、その直流再生電力は電源 7 6 に蓄積されることが好ましい。

【 0 1 5 6 】

制御部 7 4 は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 7 6 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 7 6 は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ 8 4 は、例えば、エンジン 7 5 の回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 8 4 は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどを含んでいる。

【 0 1 5 7 】

なお、上記では電動車両としてハイブリッド自動車について説明したが、電動車両は、エンジン 7 5 を用いずに電源 7 6 およびモータ 7 7 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【 0 1 5 8 】

< 2 - 3 . 電力貯蔵システム >

図 7 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、図 7 に示したように、一般住宅または商業用ビルなどの家屋 8 9 の内部に、制御部 9 0 と、電源 9 1 と、スマートメータ 9 2 と、パワーハブ 9 3 とを備えている。

【 0 1 5 9 】

ここでは、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 の内部に設置された電気機器 9 4 に接続されていると共に、家屋 8 9 の外部に停車された電動車両 9 6 に接続可能になっている。また、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 に設置された自家発電機 9 5 にパワーハブ 9 3 を介して接続されていると共に、スマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して外部の集中型電力系統 9 7 に接続可能になっている。

【 0 1 6 0 】

なお、電気機器 9 4 は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビまたは給湯器などの 1 または 2 以上の家電製品を含んでいる。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機または風力発電機などの 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 9 6 は、例えば、電気自動車、電気バイクまたはハイブリッド自動車などの 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 9 7 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所または風力発電所などの 1 種類または 2 種類以上である。

【 0 1 6 1 】

制御部 9 0 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 9 1 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 9 1 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ 9 2 は、例えば、電力需要側の家屋 8 9 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ 9 2 は、例えば、必要に応じて外部と通信しながら、家屋 8 9 における需要・供給のバランスを制御し、効率的で安定したエネルギー供給を可能にするようになっている。

【 0 1 6 2 】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 9 4 または電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

【 0 1 6 3 】

電源 9 1 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用量が安い深夜に集中型電力系統 9 7 から電源 9 1 に電力を蓄積しておき、その電源 9 1 に蓄積しておいた電力を電気使用量が高い日中に用いることができる。

【 0 1 6 4 】

なお、上記した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

【 0 1 6 5 】

< 2 - 4 . 電動工具 >

図 8 は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、図 8 に示したように、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【 0 1 6 6 】

制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 1 0 0 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 9 9 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給して可動させるようになっている。

【 実施例 】

【 0 1 6 7 】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0168】

(実験例1-1~1-22)

以下の手順により、図1および図2に示した円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0169】

正極21を作製する場合には、最初に、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とをモル比で $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ となるように混合した。続いて、空気中において混合物を焼成(900 × 5時間)して、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。続いて、正極活物質(LiCoO_2)94質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン(PVDF))3質量部と、正極導電剤(黒鉛)3質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤(N-メチル-2-ピロリドン(NMP))に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体21A(10μm厚のアルミニウム箔)の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成型した。

10

【0170】

負極22を作製する場合には、最初に、負極活物質(人造黒鉛)90質量部と、負極結着剤(PVDF)10質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体22A(10μm厚の電解銅箔)の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層22Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22Bを圧縮成型した。この負極活物質層22Bを形成する場合には、表1に示したように、負極合剤スラリーの塗布量およびプレス圧に応じて、負極集電体22Aの片面側における負極活物質層22Bの厚さ(μm)および体積密度(g/cm^3)を調整した。

20

【0171】

電解液を調製する場合には、溶媒(炭酸エチレン(EC)および炭酸ジメチル(DMC))に電解質塩(LiPF_6)を溶解させたのち、表1に示したように、必要に応じて不飽和環状炭酸エステルを加えた。この場合には、溶媒の組成を重量比で $\text{EC} : \text{DMC} = 50 : 50$ 、電解質塩の含有量を溶媒に対して $1\text{mol}/\text{kg}$ とした。

30

【0172】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体21Aにアルミニウム製の正極リード25を溶接すると共に、負極集電体22Aにニッケル製の負極リード26を溶接した。続いて、セパレータ23(25μm厚の微多孔性ポリプロピレンフィルム)を介して正極21と負極22とを積層してから巻回させたのち、粘着テープで巻き終わり部分を固定して巻回電極体20を作製した。続いて、巻回電極体20の巻回中心にセンターピン24を挿入した。続いて、ニッケル鍍金された鉄製の電池缶11の内部に、巻回電極体20を一对の絶縁板12, 13で挟みながら収納した。この場合には、正極リード25の一端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の一端部を電池缶11に溶接した。続いて、減圧方式により電池缶11の内部に電解液を注入してセパレータ23に含浸させた。最後に、ガasket17を介して電池缶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をかしめた。これにより、円筒型の二次電池が完成した。なお、二次電池を作製する場合には、正極活物質層21Bの厚さを調節して、満充電時において負極22にリチウム金属が析出しないようにした。

40

【0173】

二次電池の電池特性(サイクル特性および保存特性)を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

【0174】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中(23)

50

において二次電池を1サイクル充放電させたのち、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中においてサイクル数の合計が300サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、 $\text{サイクル維持率}(\%) = (300\text{サイクル目の放電容量} / 2\text{サイクル目の放電容量}) \times 100$ を算出した。充電時には、1Cの電流で上限電圧4.2Vまで充電したのち、さらに定電圧で充電開始からの総時間が3時間に到達するまで充電した。放電時には、1Cの電流で終止電圧3Vに到達するまで放電した。この1Cとは、電池容量(理論容量)を1時間で放電しきる電流値である。

【0175】

10

保存特性を調べる場合には、サイクル特性を調べた場合と同様の手順により電池状態を安定化した二次電池を用いて、常温環境中(23)において二次電池を1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、二次電池を再び充電させた状態で恒温槽中(80)に10日間保存したのち、常温環境中(23)において二次電池を放電させて放電容量を測定した。この結果から、 $\text{保存維持率}(\%) = (\text{保存後の放電容量} / \text{保存前の放電容量}) \times 100$ を算出した。充放電条件は、サイクル特性を調べた場合と同様である。

【0176】

なお、表1以降においてサイクル維持率および保存維持率の欄内に記載した括弧書きの数値は、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無により生じた変動値を表している。この変動値は、 $\text{変動値}(\%) = (\text{電解液中に不飽和環状炭酸エステルを含む場合の値} - \text{電解液中に不飽和環状炭酸エステルを含まない場合の値})$ により算出される。

20

【0177】

【表 1】

負極活物質: 人造黒鉛, 定格容量: 2600mAh

| 実験 例 | 負極 | | 電解液 | | | | サイクル 維持率 (%) | 保存 維持率 (%) |
|---------|-------------------------|----------------------------------------|-----------------|------------|-----------------|--------------|--------------------|------------------|
| | 厚さ (μm) | 体積 密度 (g/cm^3) | 電解質 塩 | 溶媒 | 不飽和環状 炭酸エステル | | | |
| | | | | | 種類 | 含有量 (重量%) | | |
| 1-1 | 50 | 1.85 | LiPF_6 | EC +DMC | 式(1-1) | 0.01 | 70 (+5) | 82 (+1) |
| 1-2 | | | | | | 0.1 | 72 (+7) | 83 (+2) |
| 1-3 | | | | | | 0.5 | 75 (+10) | 85 (+4) |
| 1-4 | | | | | | 1 | 80 (+15) | 86 (+5) |
| 1-5 | | | | | | 2 | 82 (+17) | 87 (+6) |
| 1-6 | | | | | | 5 | 80 (+15) | 90 (+9) |
| 1-7 | | | | | | 10 | 70 (+5) | 88 (+7) |
| 1-8 | 30 | 1.85 | LiPF_6 | EC +DMC | 式(1-1) | 2 | 93 (+8) | 90 (+5) |
| 1-9 | 40 | | | | | | 88 (+14) | 88 (+5) |
| 1-10 | 60 | | | | | | 72 (+28) | 87 (+7) |
| 1-11 | 100 | | | | | | 50 (+40) | 85 (+9) |
| 1-12 | 50 | 1.85 | LiPF_6 | EC +DMC | 式(1-4) | 2 | 78 (+13) | 83 (+2) |
| 1-13 | | | | | 式(1-16) | 2 | 80 (+15) | 85 (+4) |
| 1-14 | | | | | 式(1-18) | 2 | 77 (+12) | 83 (+2) |
| 1-15 | | | | | 式(1-32) | 2 | 78 (+13) | 84 (+3) |
| 1-16 | 20 | 1.85 | LiPF_6 | EC +DMC | — | — | 90 | 90 |
| 1-17 | | | | | 式(1-1) | 2 | 90 (+0) | 90 (+0) |
| 1-18 | 30 | | | | — | — | 85 | 85 |
| 1-19 | 40 | | | | | | 74 | 83 |
| 1-20 | 50 | | | | | | 65 | 81 |
| 1-21 | 60 | | | | | | 44 | 80 |
| 1-22 | 100 | | | | | | 10 | 76 |

【0178】

負極活物質層 22B が炭素材料（人造黒鉛）を含む場合には、その負極活物質層 22B の厚さと電解液中における不飽和環状炭酸エステルの有無との関係に応じて、電池特性が特異的な傾向を示した。

【0179】

詳細には、負極活物質層 22B の厚さが $30\mu\text{m}$ 未満である場合には、電解液中に不飽和環状炭酸エステルを含有させても、サイクル維持率および保存維持率が変化しなかった。この結果は、負極活物質層 22B の厚さが薄いと、炭素材料の反応性などに起因する電解液の分解反応が本質的に進行しにいたため、不飽和環状炭酸エステルによる電解液の分解抑制機能が実質的に発揮されないからであると考えられる。

【0180】

これに対して、負極活物質層 22B の厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より具体的には $30\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である場合には、電解液中に不飽和環状炭酸エステルを含有させると、サイクル維持率が増加した。この結果は、負極活物質層 22B の厚さが厚いと、炭素材料の反応性などに起因する電解液の分解反応が本質的に進行しやすくなるため、不飽和環状炭酸エステルによる電解液の分解抑制機能が効果的に発揮されるからであると考えられる。

【0181】

特に、負極活物質層 22B の厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると共に電解液が不飽和環状炭酸エステルを含む場合には、その不飽和環状炭酸エステルの含有量が $0.01\text{ 重量}\% \sim 10\text{ 重量}\%$ であると、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

【0182】

また、含有量が $0.5\text{ 重量}\% \sim 10\text{ 重量}\%$ であると、サイクル維持率および保存維持率がより高くなった。

【0183】

(実験例 2-1 ~ 2-9)

表 2 に示したように溶媒の組成を変更したことを除き、実験例 1-5 と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。

【0184】

ここで新たに用いた溶媒は、以下の通りである。他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン (VC) である。ハロゲン化炭酸エステルは、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン (FEC)、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン (t-DFEC)、または炭酸ビス(フルオロメチル) (DFDMC) である。スルトンは、プロペンスルトン (PRS) である。酸無水物は、無水コハク酸 (SCAH) または無水スルホプロピオン酸 (PSAH) である。

【0185】

溶媒中の含有量は、VC を $2\text{ 重量}\%$ 、FEC、t-DFEC または DFDMC を $5\text{ 重量}\%$ 、PRS、SCAH または PSAH を $1\text{ 重量}\%$ とした。

【0186】

【表 2】

負極活物質: 人造黒鉛, 定格容量: 2600mAh

| 実験 例 | 負極 | | 電解液 | | | | | サイクル 維持率 (%) | 保存 維持率 (%) |
|---------|------------------|----------------------------------|-------------------|------------|--------|-----------------|--------------|--------------------|------------------|
| | 厚さ (μ m) | 体積 密度 (g/cm ³) | 電解質 塩 | 溶媒 | | 不飽和環状 炭酸エステル | | | |
| | | | | | | 種類 | 含有量 (重量%) | | |
| 2-1 | 50 | 1.85 | LiPF ₆ | EC +DMC | VC | 式(1-1) | 2 | 90 (+25) | 90 (+9) |
| 2-2 | | | | | FEC | | | 92 (+27) | 89 (+8) |
| 2-3 | | | | | t-DFEC | | | 88 (+23) | 88 (+7) |
| 2-4 | | | | | DFDMC | | | 90 (+25) | 88 (+7) |
| 2-5 | | | | | PRS | | | 85 (+20) | 92 (+11) |
| 2-6 | | | | | SCAH | | | 90 (+25) | 90 (+9) |
| 2-7 | | | | | PSAH | | | 90 (+25) | 95 (+14) |
| 2-8 | 50 | 1.85 | LiPF ₆ | EC +DMC | VC | — | — | 70 | 83 |
| 2-9 | | | | | FEC | | | 80 | 82 |

【0187】

溶媒の組成を変更しても、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。特に、電

解液が他の不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルトンまたは酸無水物を含んでいると、サイクル維持率および保存維持率がより増加した。

【0188】

(実験例3-1~3-3)

表3に示したように電解質塩の組成を変更したことを除き、実験例1-5と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。

【0189】

ここで新たに用いた電解質塩は、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、式(8-6)に示したビス[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、またはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$: LiTFSI)である。溶媒に対する含有量は、 LiPF_6 が 0.9mol/kg 、 LiBF_4 等が 0.1mol/kg とした。

【0190】

【表3】

負極活物質: 人造黒鉛, 定格容量: 2600mAh

| 実験 例 | 負極 | | 電解液 | | | | | サイクル 維持率 (%) | 保存 維持率 (%) |
|---------|------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|------------|-----------------|--------------|--------------------|------------------|
| | 厚さ (μ m) | 体積 密度 (g/cm ³) | 電解質塩 | | 溶媒 | 不飽和環状 炭酸エステル | | | |
| | | | | | | 種類 | 含有量 (重量%) | | |
| 3-1 | 50 | 1.85 | LiPF ₆ | LiBF ₄ | EC +DMC | 式(1-1) | 2 | 83 (+18) | 90 (+9) |
| 3-2 | | | | LiBOB | | | | 84 (+19) | 90 (+9) |
| 3-3 | | | | LiTFSI | | | | 83 (+18) | 90 (+9) |

【0191】

電解質塩の組成を変更しても、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。特に、電解液が LiBF_4 などの他の電解質塩を含んでいると、サイクル維持率および保存維持率がより増加した。

【0192】

(実験例4-1~4-6)

表4に示したように負極活物質層22Bの体積密度を変更したことを除き、実験例1-5, 1-20と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。

【0193】

【表 4】

負極活物質：人造黒鉛

| 実験 例 | 負極 | | 電解液 | | | | 定格 容量 (mAh) | サイクル 維持率 (%) | 保存 維持率 (%) |
|---------|------------------|----------------------------------|-------------------|------------|-----------------|--------------|-------------------|--------------------|------------------|
| | 厚さ (μ m) | 体積 密度 (g/cm ³) | 電解質 塩 | 溶媒 | 不飽和環状 炭酸エステル | | | | |
| | | | | | 種類 | 含有量 (重量%) | | | |
| 4-1 | 50 | 1.4 | LiPF ₆ | EC +DMC | 式(1-1) | 2 | 2300 | 94 (+6) | 79 (+4) |
| 4-2 | | 1.6 | | | | | 2450 | 90 (+10) | 87 (+5) |
| 4-3 | | 1.95 | | | | | 2650 | 56 (+14) | 82 (+4) |
| 4-4 | 50 | 1.4 | LiPF ₆ | EC +DMC | — | — | 2300 | 88 | 75 |
| 4-5 | | 1.6 | | | | | 2450 | 80 | 82 |
| 4-6 | | 1.95 | | | | | 2650 | 42 | 78 |

10

【0194】

体積密度を変更しても、表1と同様の結果が得られた。特に、体積密度が $1.4\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{ g}/\text{cm}^3$ であると、高いサイクル維持率および保存維持率が得られた。

20

【0195】

表1～表4の結果から、負極活物質層が炭素材料を含み、その負極活物質層の厚さが $30\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であると共に、電解液が不飽和環状炭酸エステルを含んでいると、優れた電池特性が得られた。

【0196】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術について説明したが、本技術は実施形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、二次電池の種類としてリチウムイオン二次電池について説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵放出による容量とリチウム金属の析出溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により電池容量が表される二次電池についても、同様に適用可能である。この場合には、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料が用いられると共に、その負極材料の充電可能な容量は、正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

30

【0197】

また、電池構造が円筒型またはラミネートフィルム型であると共に、電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、角型、コイン型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても、同様に適用可能である。

【0198】

また、電極反応物質としてLiを用いる場合について説明したが、これに限られない。この電極反応物質は、例えば、NaまたはKなどの他の1族元素でもよいし、MgまたはCaなどの2族元素でもよいし、Alなどの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに行われるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

40

【0199】

また、不飽和環状炭酸エステルの含有量について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、含有量が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本技術の効果をj得る上で特に好ましい範囲であるため、本技術の効果が得られるのであれば、上記した範囲から含有量が多少外れてもよい。

50

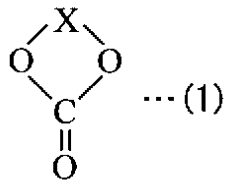
【 0 2 0 0 】

なお、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

(1)

正極および負極と共に電解液を備え、
前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
前記負極活物質層は炭素材料を含み、
前記負極活物質層の厚さは $30\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、
前記電解液は下記の式 (1) で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
二次電池。

【化 2 1】



(X は m 個の $>C=C R_1 R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。 $R_1 \sim R_4$ は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、
 $R_1 \sim R_4$ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。 m および n は $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

(2)

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、
前記 1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である、

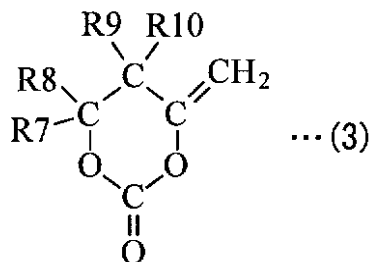
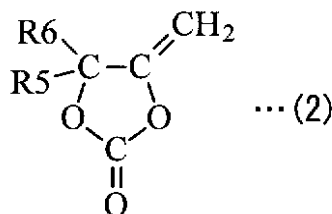
上記 (1) に記載の二次電池。

(3)

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (2) または式 (3) で表される、

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

【化 2 2】



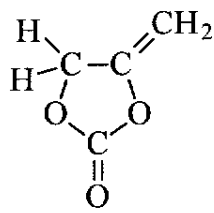
($R_5 \sim R_{10}$ は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、
 R_5 および R_6 は互いに結合されていてもよいし、 $R_7 \sim R_{10}$ のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

(4)

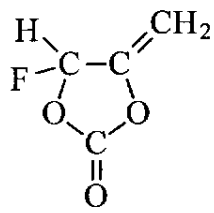
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 56) で表される、

上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の二次電池。

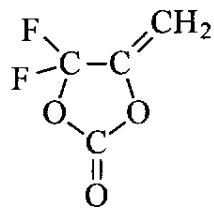
【化23】



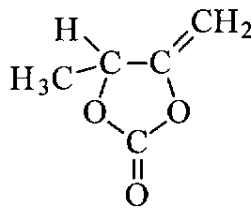
(1-1)



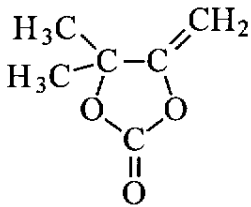
(1-2)



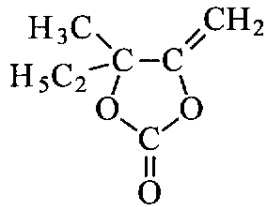
(1-3)



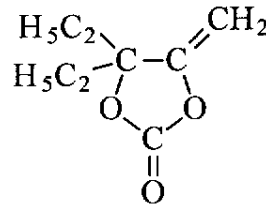
(1-4)



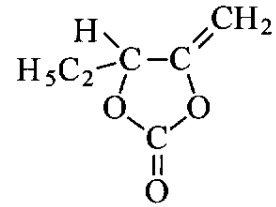
(1-5)



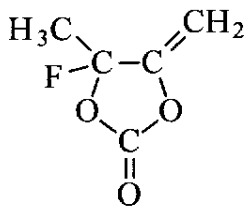
(1-6)



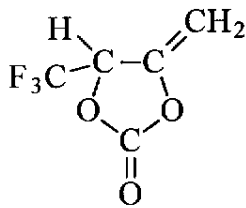
(1-7)



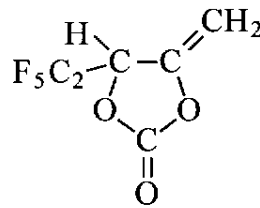
(1-8)



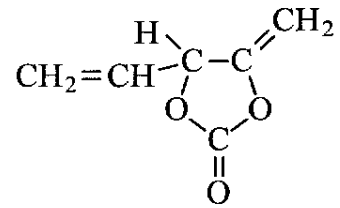
(1-9)



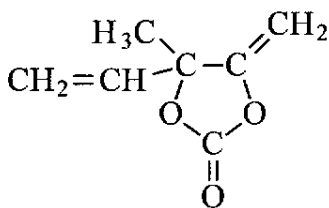
(1-10)



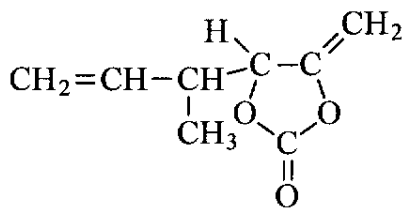
(1-11)



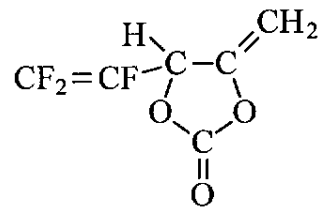
(1-12)



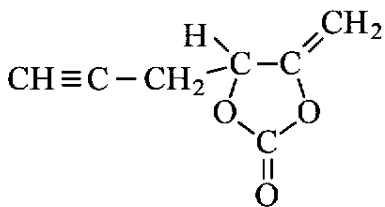
(1-13)



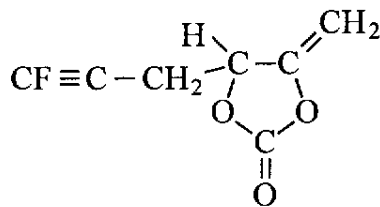
(1-14)



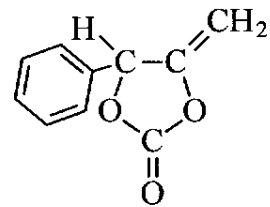
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

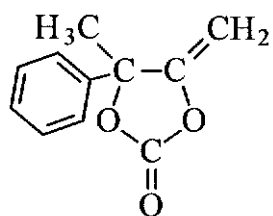
10

20

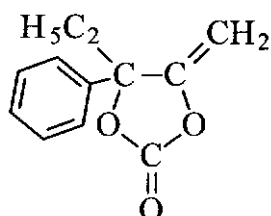
30

40

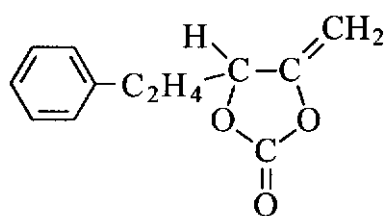
【化 2 4】



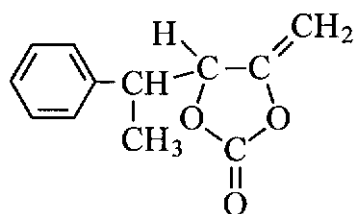
(1-19)



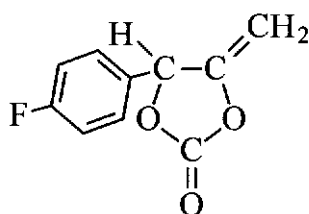
(1-20)



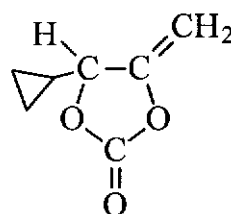
(1-21)



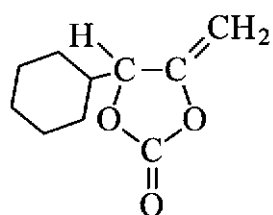
(1-22)



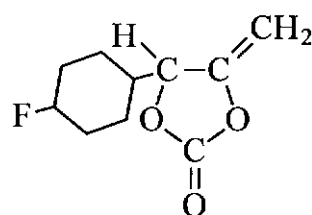
(1-23)



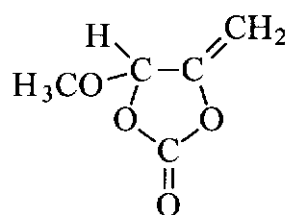
(1-24)



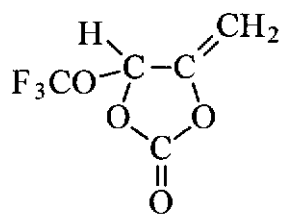
(1-25)



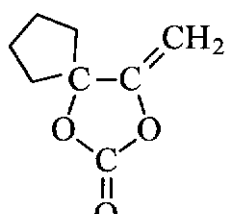
(1-26)



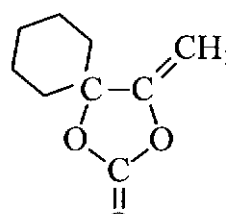
(1-27)



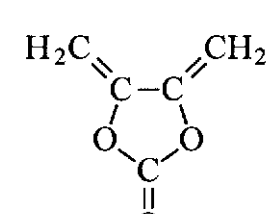
(1-28)



(1-29)



(1-30)



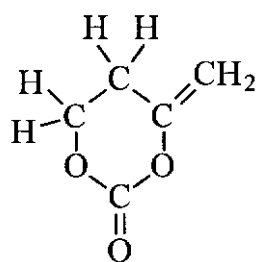
(1-31)

10

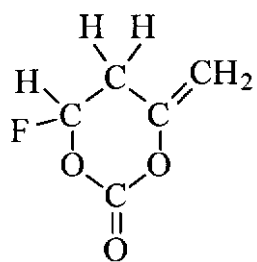
20

30

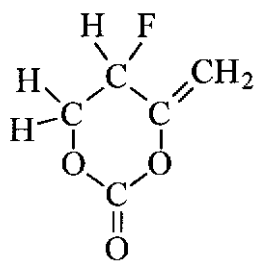
【化 2 5】



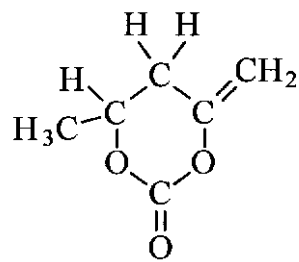
(1-32)



(1-33)

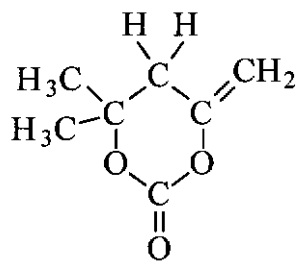


(1-34)

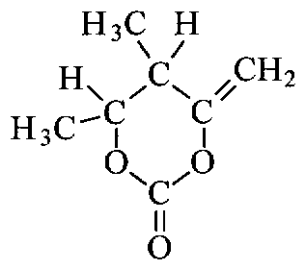


(1-35)

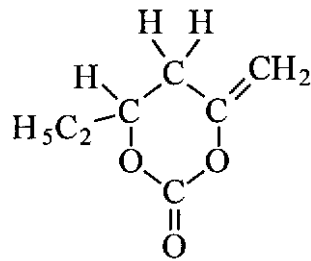
10



(1-36)

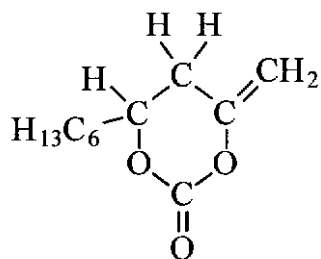


(1-37)

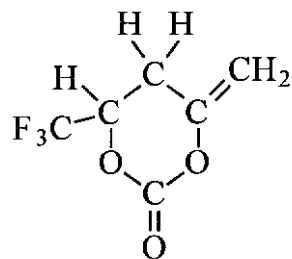


(1-38)

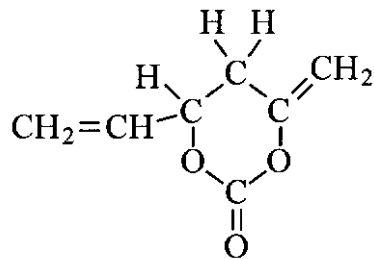
20



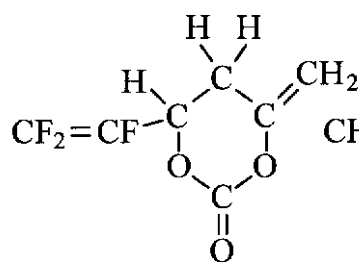
(1-39)



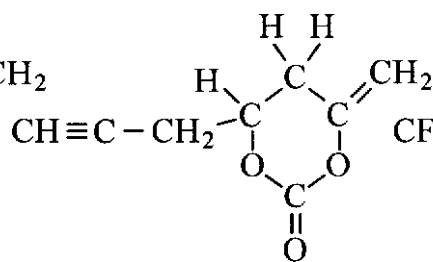
(1-40)



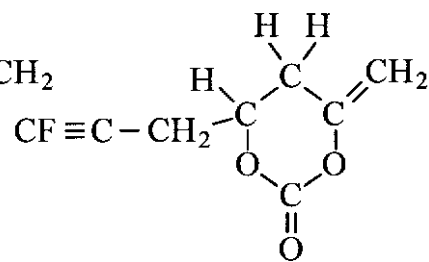
(1-41)



(1-42)



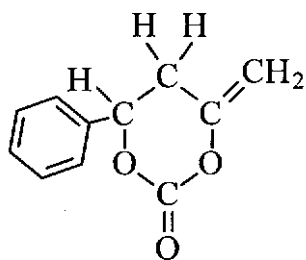
(1-43)



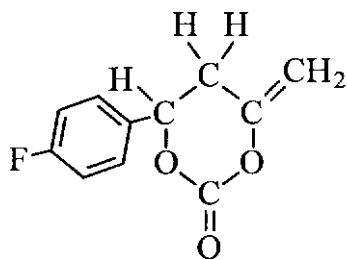
(1-44)

30

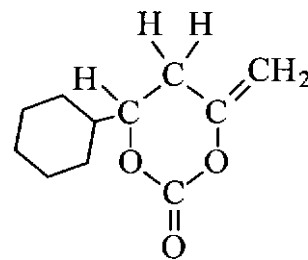
【化 26】



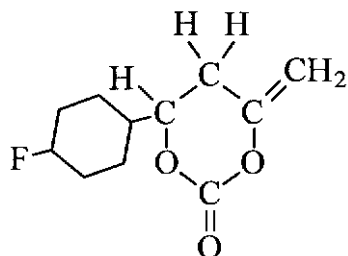
(1-45)



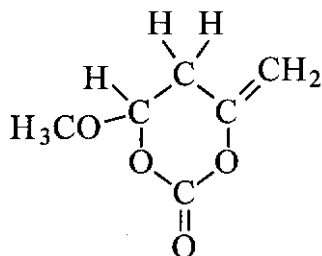
(1-46)



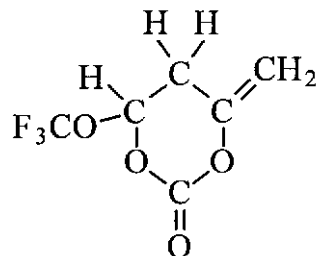
(1-47)



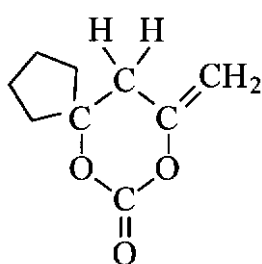
(1-48)



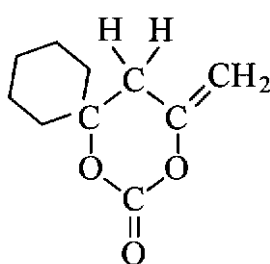
(1-49)



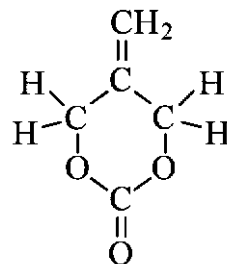
(1-50)



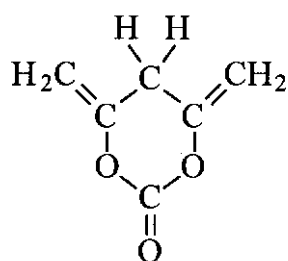
(1-51)



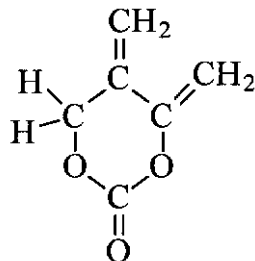
(1-52)



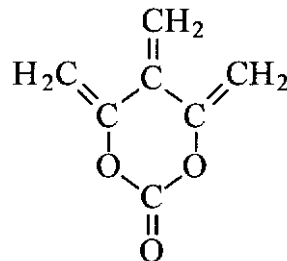
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

(5)

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量%である、

上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の二次電池。

(6)

前記負極活物質層の体積密度は 1.4 g / cm³ 以上 1.95 g / cm³ 以下である、
上記 (1) ないし (5) のいずれかに記載の二次電池。

(7)

リチウムイオン二次電池である、

上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載の二次電池。

(8)

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池と、

10

20

30

40

50

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、
その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
を備えた、電池パック。

(9)

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
を備えた、電動車両。

(1 0)

10

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備えた、電力貯蔵システム。

(1 1)

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される可動部と
を備えた、電動工具。

(1 2)

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、
電子機器。

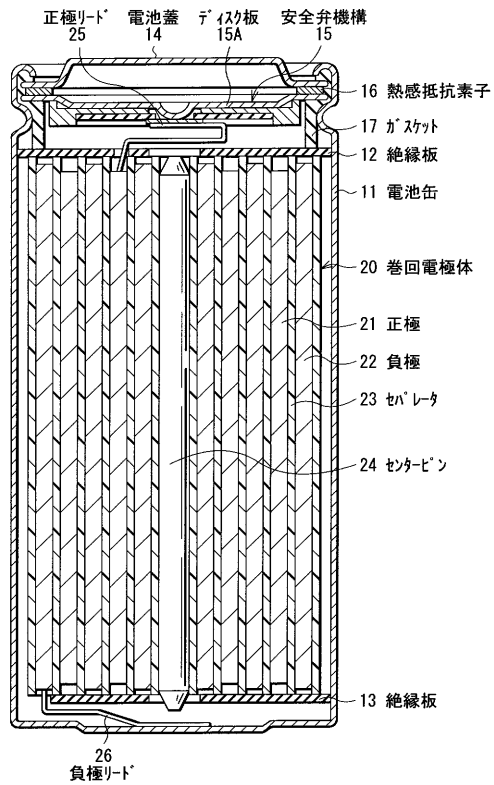
20

【符号の説明】

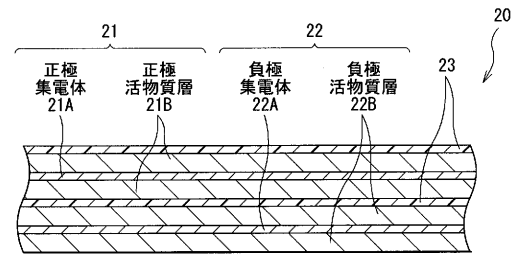
【 0 2 0 1 】

1 1 ... 電池缶、2 0 , 3 0 ... 巻回電極体、2 1 , 3 3 ... 正極、2 1 A , 3 3 A ... 正極集電体、2 1 B , 3 3 B ... 正極活物質層、2 2 , 3 4 ... 負極、2 2 A , 3 4 A ... 負極集電体、2 2 B , 3 4 B ... 負極活物質層、2 3 , 3 5 ... セパレータ、3 6 ... 電解質層、4 0 ... 外装部材。

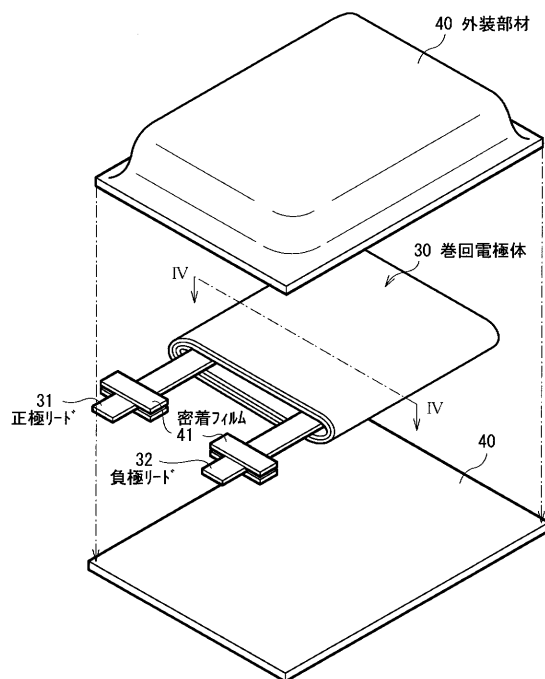
【図 1】



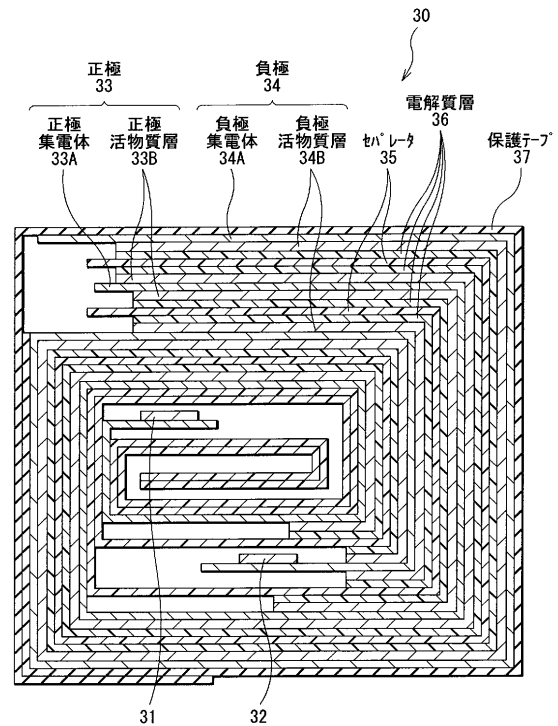
【図 2】



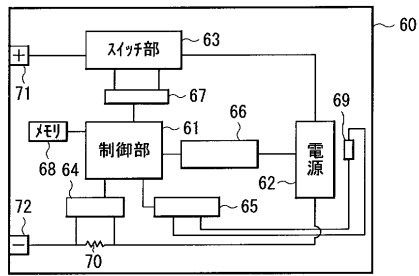
【図 3】



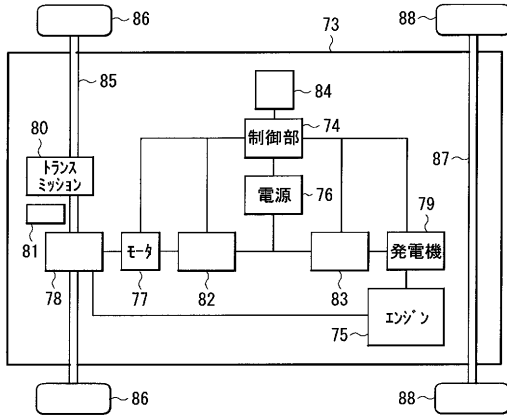
【図 4】



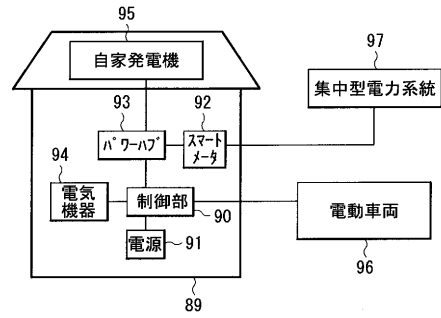
【図 5】



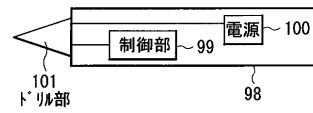
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/44 P

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 7 1 0 9 6 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 5 0 8 7 6 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 6 7 5 1 8 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 3 3 5 9 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 1 7 3 8 6 (U S , A 1)
特開 2 0 0 0 - 0 5 8 1 2 2 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 2 4 1 2 3 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 5 9 5 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M 4 / 1 3 3
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 4 4
H 0 1 M 1 0 / 4 8