

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/016190 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069853
- (22) 国際出願日: 2014年7月28日(28.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-157184 2013年7月29日(29.07.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児玉 邦彦(KODAMA, Kunihiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木下 郁雄(KINOSHITA, Ikuo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 金澤 吉憲(KANAZAWA, Yoshinori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

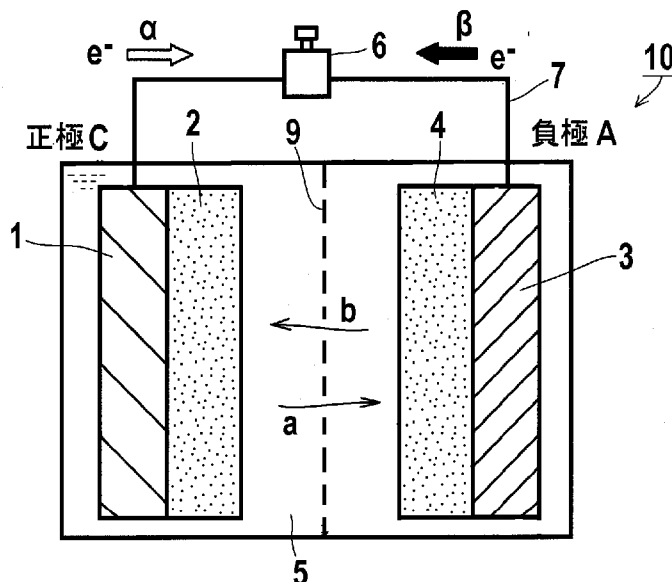
Kanagawa (JP). 八幡 稔彦(YAWATA, Toshihiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous secondary battery that has a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte solution, wherein the nonaqueous electrolyte solution contains a phosphorus-containing compound (A) and the positive electrode contains an active-material complex in which at least part of a positive-electrode active material is coated by a metal derivative that is different from an active component.

(57) 要約: 正極、負極、および非水電解液を有する非水二次電池であって、非水電解液はリン含有化合物(A)を含有し、正極は正極活物質の少なくとも一部が活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆された活物質複合体を含有する非水二次電池。

A Negative electrode
C Positive electrode

WO 2015/016190 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して、充放電において、大きなエネルギー密度を実現することができる。この特性を利用して、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器への適用が広く普及している。これに伴い、ポータブル電子機器の電源として、特に軽量で高エネルギー密度が得られる二次電池の開発が進められている。さらには、その小型・軽量化、長寿命、信頼性が強く求められている。今後大容量化が予想される電気自動車や蓄電設備等の用途においては高い信頼性が必須となり、電池性能と信頼性の両立が一層強く要求される。

[0003] リチウムイオン二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネートあるいはジエチルカーボネートなどのカーボネート系の溶媒と、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩との組み合わせが広く用いられている。これらは導電率が高く、電位的にも安定だからである。

[0004] 一方、このような低分子量の可燃性有機化合物を成分に含むため、信頼性の観点からその難燃性の付与が重要である。この改善を目的として、電解液中にホスファゼン化合物を含有させる技術が提案されている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／47342号パンフレット

特許文献2：特開平2009－161559号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上記電気自動車など二次電池の適用機器の拡大に伴い、信頼性の確保はもとより夏の屋外における高温状態での充放電、冬場の発進加速の低温／大電流放電といった、従来のモバイル機器とは異なる性能が必要となっている。このような要求に鑑みると、上記特許文献の技術では未だ十分とは言えず、高い難燃性と新たな要求項目における電池性能との両立が望まれた。そこで、本発明は、高い難燃性と、高温での耐久性と、低温での大電流放電における電池特性の維持とを同時に満足する非水二次電池用電解液および非水二次電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔１〕 正極、負極、および非水電解液を有する非水二次電池であって、非水電解液はリン含有化合物（Ａ）を含有し、正極は正極活物質の少なくとも一部が活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆された活物質複合体を含有する非水二次電池。

〔２〕 リン含有化合物がリン酸エステル、リン酸アミド、ホスファゼン化合物から選ばれる〔１〕に記載の非水二次電池。

〔３〕 正極活物質がNi、Mn、およびCoから選ばれる元素を含有してなる〔１〕または〔２〕に記載の非水二次電池。

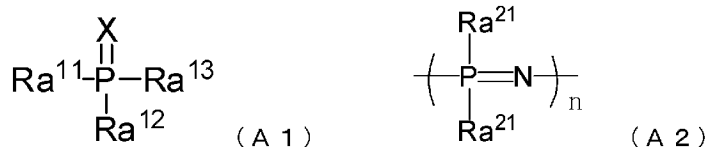
〔４〕 リン含有化合物がアミノ基を有するホスファゼン化合物である〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の非水二次電池。

〔５〕 金属誘導体がZr、Mg、Ti、Hf、V、Zn、Si、B、またはAlを有する〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の非水二次電池。

〔６〕 金属誘導体が金属酸化物またはそのリチウム塩である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の非水二次電池。

〔７〕 リン含有化合物（Ａ）が下記式（Ａ１）で表される化合物または下記式（Ａ２）で表される構造を有する化合物である〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の非水二次電池。

[化1]

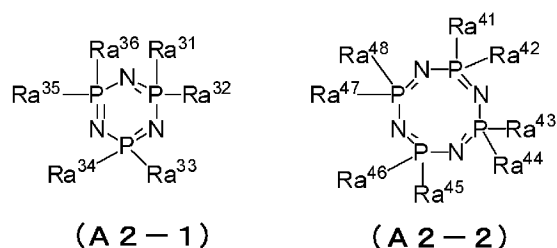


($\text{Ra}^{11} \sim \text{Ra}^{13}$ は独立に、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、または $(\text{CH}_2)_n\text{C}(=\text{O})-(\text{O})_m\text{Rb}^4$ (n は0または1、 m は0または1、 Rb^4 はアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アラルキル基である。)である。 X は酸素原子、硫黄原子、 $\text{N}(\text{Ra}^{12})$ を表す。 Ra^{12} は水素原子または1価の置換基を表す。)

(Ra^{21} はそれぞれ独立に1価の置換基を表す。近接の R^{21} は置換基同士が環を形成していても良い。 n は2以上の整数を表す。式(A 2)の構造は、その結合端同士が結合して環を形成しても良い。)

〔8〕式(A 2)で表される構造を有する化合物が下記式(A 2-1)または(A 2-2)で表される化合物である〔7〕に記載の非水二次電池。

[化2]



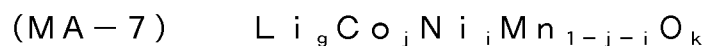
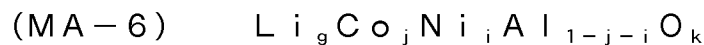
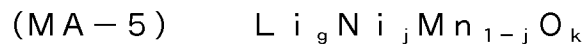
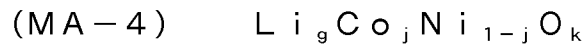
($\text{Ra}^{31} \sim \text{Ra}^{36}$ 、 $\text{Ra}^{41} \sim \text{Ra}^{48}$ はそれぞれ独立に Ra^{21} と同義である。)

〔9〕正極の活物質複合体が、正極活物質と金属誘導体またはその前駆体とを接触させる工程と、 200°C 以上に加熱する工程とを経て調製された〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の非水二次電池。

〔10〕リン含有化合物を電解液全量(電解質を含む)中、0.5質量%以上20質量%以下で含有させる〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の非水

二次電池。

〔11〕 上記正極の活物質成分が下記の各式のいずれかで表されるものである〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の非水二次電池。



gは0～1.2を表す。

jは0.1～0.9を表す。

iは0～1を表す。ただし、1-j-iは0以上になる。

kは1～3を表す。



mは0～2を表す。

nは3～5を表す。

pは0～2を表す。

[0008] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等が複数あるとき、あるいは複数の置換基等（置換基数の規定も同様）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の非水電解液は、これを備えた二次電池において、高温条件における耐久性を実現し、低温／大電流放電における容量劣化を抑制しつつ、高い

難燃性を発揮することができるといった優れた効果を発揮する。さらに、必要により、高電位まで使用可能な正極材料を用いた電池に適合し、上記の優れた性能を発揮する。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の機構を模式化して示す断面図である。

[図2]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の具体的な構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

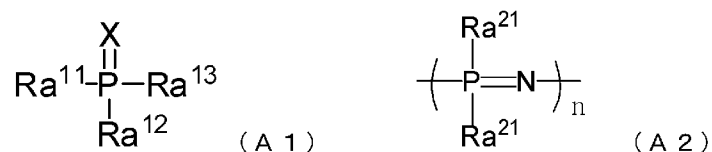
[0011] 本願の非水二次電池は正極、負極、非水電解液を有し、上記非水電解液はリン含有化合物（A）を含有し、上記正極は特定の活物質複合体を有してなる。以下に本発明について、その好ましい実施形態について詳細に説明する。

[0012] リン含有化合物（A）

リン含有化合物（A）としては、特に制限はないが、P－O結合、P＝O結合、P－N結合、P＝Nから選ばれる少なくとも1種を有している化合物が好ましい。

リン含有化合物（A）としては下記式（A1）で表される化合物または（A2）で表される構造を含む化合物が好ましい。

[化3]



（A1）において

Ra¹¹～Ra¹³は、それぞれ独立に、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基

、または $-(CH_2)_n C(=O) - (O)_m R^{b4}$ ($n=0$ または 1 、 $m=0$ または 1 、 R^{b4} はアルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアラルキル基である。) である。

X は酸素原子、硫黄原子、 $N(R^{a14})$ を表す。 R^{a14} は水素原子または 1 価の置換基を表す。

$R^{a11} \sim R^{a13}$ におけるアルキル基としては炭素数 $1 \sim 4$ が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが挙げられる。

アラルキル基としては、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基であることが好ましく、炭素数 $7 \sim 11$ のアラルキル基であることがより好ましい。具体的に、 $-Alk-Ar$ において、 Alk が炭素数 $1 \sim 6$ のアルキレン基が好ましく、 Ar が炭素数 $6 \sim 14$ のアリール基が好ましい。

アルコキシ基としては炭素数 $1 \sim 8$ が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などの無置換アルコキシ基、 $2, 2, 2$ -トリフロロエトキシ基、 $1, 1, 1, 3, 3, 3$ -ヘキサフロロイソプロポキシ基、パーフロロブチルエチル基などのフッ素置換されたアルコキシ基が挙げられ、メトキシ基、 $2, 2, 2$ -トリフロロエトキシ基、 $1, 1, 1, 3, 3, 3$ -ヘキサフロロイソプロポキシ基が好ましい。

アラルキルオキシ基としては、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキルオキシ基であることが好ましく、炭素数 $7 \sim 11$ のアラルキルオキシ基であることがより好ましい。具体的に、 $-O-Alk-Ar$ において、 Alk が炭素数 $1 \sim 6$ のアルキレン基が好ましく、 Ar が炭素数 $6 \sim 14$ のアリール基が好ましい。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、フッ素置換されたフェノキシ基が好ましい。

ハロゲン原子としては塩素原子、フッ素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

アミノ基としてはジアルキルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジ

エチルアミノ基、ジブチルアミノ基など総炭素数2～8のジアルキルアミノ基が好ましい。

—(CH₂)_nC(=O)—(O)_mR^{b4}におけるR^{b4}としてはメチル基、エチル基が好ましい。

R^{a14}における1価の置換基として好ましくはアルキル基（炭素数1～6が好ましい）、—S(=O)₂R^{a15}（R^{a15}はアルキル基（炭素数1～6が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、アラルキル基（炭素数7～15が好ましい）、アルケニル基（炭素数1～6が好ましい））、—P(=O)(R^{a16})₂（R^{a16}はアルコキシ基（炭素数1～6が好ましい））、アリールオキシ基（炭素数6～14が好ましい）、アルキル基（炭素数1～6が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ハロゲン原子）を挙げることができる。

R^{a11}～R^{a14}は本発明の効果を奏する範囲で適宜置換基Tを有していても良く、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子）が置換することが挙げられる。例えば、アルキル基などは、フルオロアルキル基になっていてもよい。

[0013] (A2) において

R^{a21}はそれぞれ独立に1価の置換基を表す。近接のR^{a21}は置換基同士が環を形成していても良い。nは2以上の整数を表し、結合端同士が結合して環を形成しても良い。

R^{a21}としては、ハロゲン原子（特にフッ素原子が好ましい）、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルコキシ基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、チオアルコキシ基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アリールオキシ基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）、アリールチオ基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい）、アミノ基（炭素数0～6が好ましく、0～3がより好ましい）が挙げられる。

Ra^{21} としてより好ましくはアルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基である。

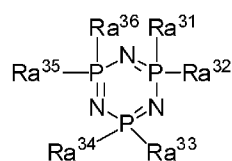
アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などの無置換アルコキシ基、2、2、2-トリフロロエトキシ基、1，1，1，3，3，3-ヘキサフロロイソプロポキシ基、パーフロロブチルエチル基などのフッ素置換されたアルコキシ基が好ましい。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、フッ素置換フェノキシ基が好ましい。

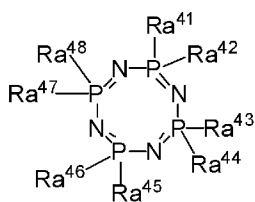
Ra^{21} がアミノ基である場合、 $N(Ra^{23})_2$ として示すと、 Ra^{23} は、一価の置換基であり、後記置換基Tの例が挙げられる。なかでも、 Ra^{23} は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が特に好ましい。 Ra^{23} は互いに結合してまたは縮合して環を形成していてもよい。このとき、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を取り込んでいてもよい。形成される環として好ましくは、5員環または6員環が好ましい。5員環としては、含窒素の5員環を含む化合物が好ましく、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリン、カルバゾール、またはこれらの誘導体など（いずれもN置換）が挙げられる。6員環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、またはこれらの誘導体など（いずれもN置換）が挙げられる。

[0014] 上記式(A2)で表される構造を有する化合物は、好ましくは下記式(A2-1)または下記式(A2-2)で表される化合物が好ましい。

[化4]



(A2-1)



(A2-2)

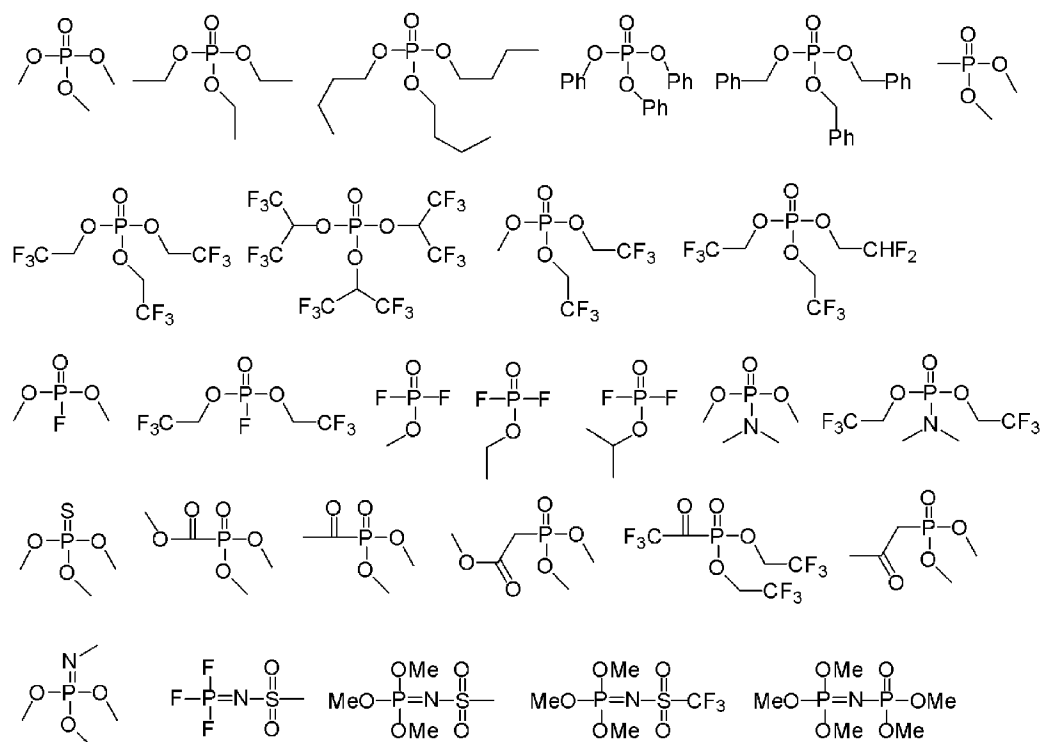
$Ra^{31} \sim Ra^{36}$ は Ra^{21} と同義であり、好ましくは $Ra^{31} \sim Ra^{36}$ のうち3～6個（好ましくは4又は5個、より好ましくは5個）がフッ素原子であり、0～3個（好ましくは1又は2個、より好ましくは1個）がアルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、またはアミノ基である。

$Ra^{41} \sim Ra^{48}$ は Ra^{21} と同義であり、好ましくは $Ra^{41} \sim Ra^{46}$ のうち5～8個（好ましくは6又は7個、より好ましくは7個）がフッ素原子であり、0～3個（好ましくは1又は2個、より好ましくは1個）がアルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、またはアミノ基である。

式(A2-1)及び式(A2-2)において、上記のアルコキシ基としては炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。アリールオキシ基としては炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい。アミノ基としては、炭素数0～6が好ましく、0～3がより好ましい。

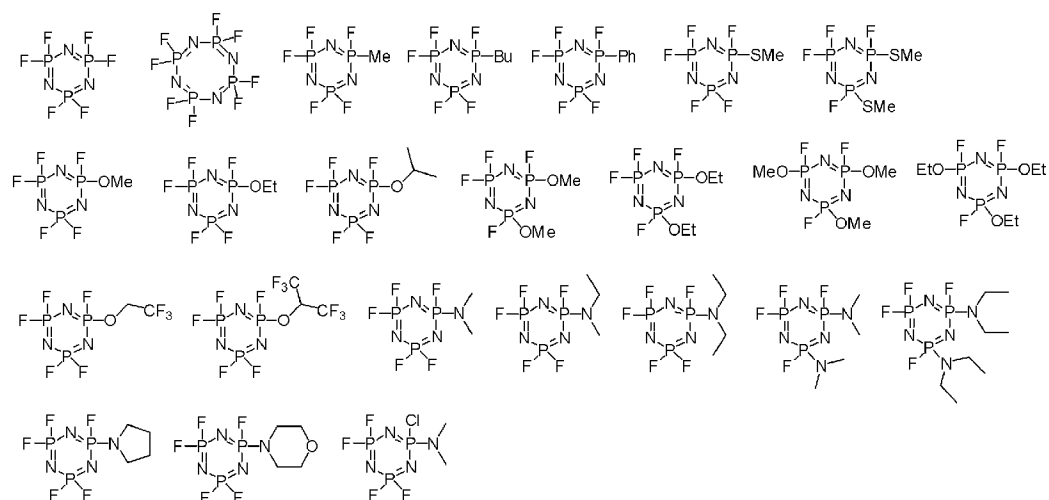
[0015] 式(A1)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示す(Meはメチル基を表す。Phはフェニル基を表す。)。ただし、本発明がこの例示によって限定して解釈されるものではない。

[化5]



[0016] 式(A2)で表される構造を有する化合物の好ましい具体例を以下に示す。ただし、本発明がこの例示によって限定して解釈されるものではない。

[化6]



[0017] 上記リン含有化合物は 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記リン含有化合物の非水二次電池用電解液中の濃度は特に限定されない

が、電解質を含む量を全量に対して、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが特に好ましい。上限側の規定としては、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。リン含有化合物をこの下限値以上で配合することにより、十分な難燃性を付与することができ、かつ電池性能においても良好な充放電性を実現することができる。

上記のホスファゼン化合物は、定法によって合成できるが例えば独国公開特許公報第2139691号明細書に記載の方法を参考にすることができる。

[0018] (電解質)

本発明の電解液に用いる電解質は周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンの塩であることが好ましい。その材料は電解液の使用目的により適宜選択される。例えば、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられ、二次電池などに使用される場合には、出力の観点からリチウム塩が好ましい。本発明の電解液をリチウム二次電池用非水系電解液として用いる場合には、金属イオンの塩としてリチウム塩を選択すればよい。リチウム塩としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質に通常用いられるリチウム塩が好ましく、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0019] (L-1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

[0020] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 Li

$[PF_4(CF_2CF_2CF_3)_2]$ 、 $Li[PF_3(CF_2CF_2CF_3)_3]$ 、 $Li[PF_5(CF_2CF_2CF_2CF_3)]$ 、 $Li[PF_4(CF_2CF_2CF_2CF_3)_2]$ 、 $Li[PF_3(CF_2CF_2CF_2CF_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0021] (L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

これらのなかで、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $Li(Rf^1SO_3)$ 、 $LiN(Rf^1SO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、及び $LiN(Rf^1SO_2)(Rf^2SO_2)$ が好ましく、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(Rf^1SO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、及び $LiN(Rf^1SO_2)(Rf^2SO_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

なお、電解液に用いる電解質は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

電解液における電解質（好ましくは周期律表第一族又は第二族に属する金属のイオンもしくはその金属塩）は、以下に電解液の調製法で述べる好ましい塩濃度となるような量で添加されることが好ましい。塩濃度は電解液の使用目的により適宜選択されるが、一般的には電解液全質量中10質量%～50質量%であり、さらに好ましくは15質量%～30質量%である。モル濃度としては0.5M～1.5Mが好ましい。なお、イオンの濃度として評価するときには、その好適に適用される金属との塩換算で算定されればよい。

[0022] (非水溶剤)

本発明に用いられる非水溶剤としては、非プロトン性有機溶媒であることが好ましく、なかでも炭素数2～10の非プロトン性有機溶媒であることが好ましい。上記非水溶剤は、エーテル基、カルボニル基、エステル基、またはカーボネート基を有する化合物であることが好ましい。上記化合物は置換基を有していてもよく、その例として後記置換基Tが挙げられる。

[0023] 非水溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネ

ート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、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-ジオキサソ、1, 4-ジオキサソ、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、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシド燐酸などが挙げられる。これらは、一種単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、特に、エチレンカーボネートあるいはプロピレンカーボネートなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）とジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）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。

しかしながら、本発明に用いられる非水溶剤は、上記例示によって限定されるものではない。

[0024] （機能性添加剤）

本発明の電解液には、各種の機能性添加剤を含有させることが好ましい。この添加剤により発現させる機能としては、例えば、難燃性の向上、サイクル特性の良化、容量特性の改善が挙げられる。以下に、本発明の電解質に適用することが好ましい機能性添加剤の例を示す。

[0025] <芳香族性化合物>

芳香族性化合物としては、ビフェニル化合物、アルキル置換ベンゼン化合物が挙げられる。ビフェニル化合物は2つのベンゼン環が単結合で結合している部分構造を有しておりベンゼン環は置換基を有してもよく、好ましい置換基は、炭素原子数1～4のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチルなど）、炭素原子数6～10のアリール基（例えば、フェニル、ナフチルなど）である。

ビフェニル化合物としては、具体的に、ビフェニル、*o*-テルフェニル、*m*-テルフェニル、*p*-テルフェニル、4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、及び4-*t*er*t*-ブチルビフェニルを挙げることができる。

アルキル置換ベンゼン化合物は、炭素数1～10のアルキル基で置換されたベンゼン化合物が好ましく、具体的には、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、テチラヒドロナフタレンを挙げることができる。

[0026] <ハロゲン含有化合物>

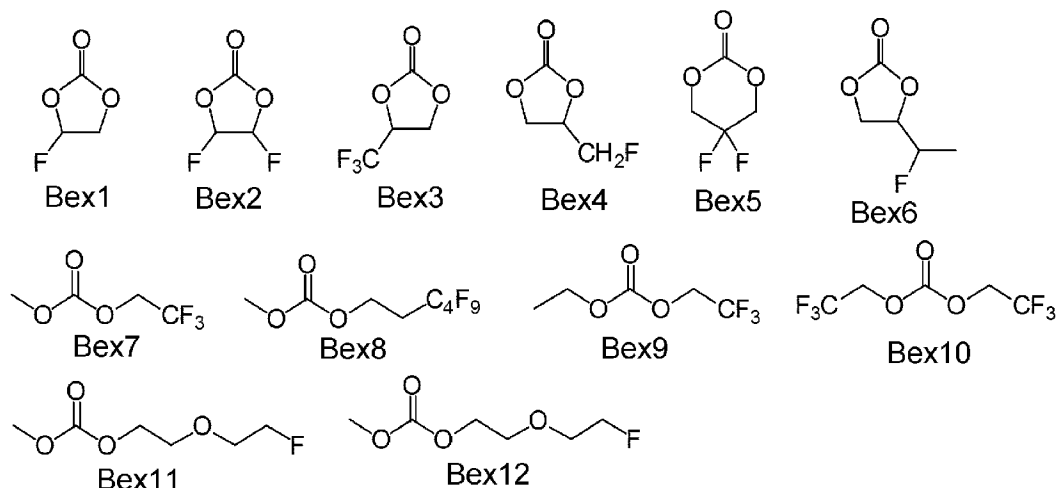
ハロゲン含有化合物が有するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、または、臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。ハロゲン原子の数としては1～6個が好ましく、1～3個が更に好ましい。ハロゲン含有化合物としてはフッ素原子で置換されたカーボネート化合物、フッ素原子を有するポリエーテル化合物、フッ素置換芳香族化合物が好ましい。

ハロゲン置換カーボネート化合物は鎖状、または、環状いずれでもよいが、イオン伝導性の観点から、電解質塩（例えばリチウムイオン）の配位性が高い環状カーボネート化合物が好ましく、5員環環状カーボネート化合物が特に好ましい。

ハロゲン置換カーボネート化合物の好ましい具体例を以下に示す。この中でもBex1～Bex4の化合物が特に好ましく、Bex1が特に好ましい。

[0027]

[化7]



[0028] <重合性化合物>

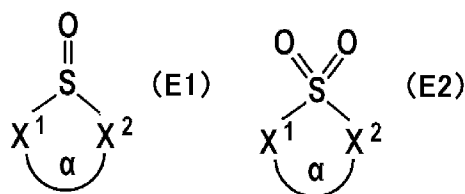
重合性化合物としては炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの二重結合を有するカーボネート化合物、アクリレート基、メタクリレート基、シアノアクリレート基、 α CF₃アクリレート基から選ばれる基を有する化合物、スチリル基を有する化合物が好ましく、二重結合を有するカーボネート化合物、あるいは重合性基を分子内に2つ以上有する化合物が更に好ましい。

[0029] <硫黄含有化合物>

含硫黄化合物としては-SO₂-、-SO₃-、-OS(=O)O-結合を有する化合物が好ましく、プロパンサルトン、プロペンサルトン、エチレンサルファイトなどの環状含硫黄化合物、スルホン酸エステル類が好ましい。

[0030] 含硫黄環状化合物としては、下記式(E1)、(E2)で表される化合物が好ましい。

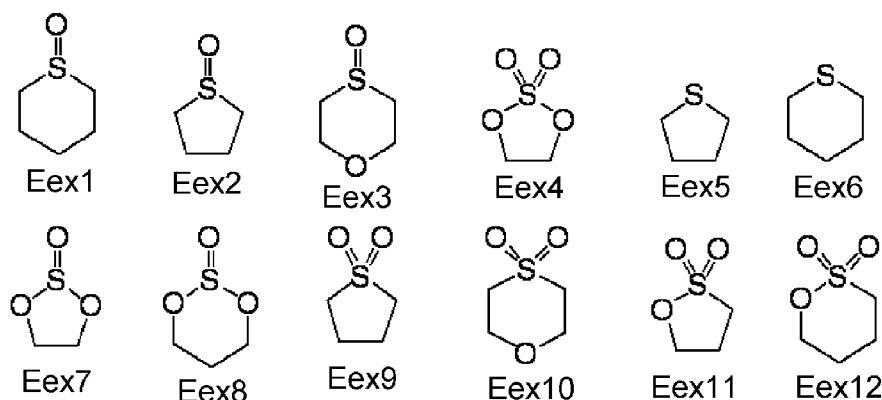
[0031] [化8]



[0032] 式中、X¹、X²はそれぞれ独立に、-O-、-C(R_a)(R_b)-を表

す。ここで、R^a、R^bは、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表す。置換基として、好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基、フッ素原子、炭素原子数の6～12のアリール基である。 α は5～6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 α の骨格は炭素原子のほか、硫黄原子、酸素原子などを含んでもよい。 α は置換されていてもよく、置換基としては置換基Tがあげられ、好ましくはアルキル基、フッ素原子、アリール基である。

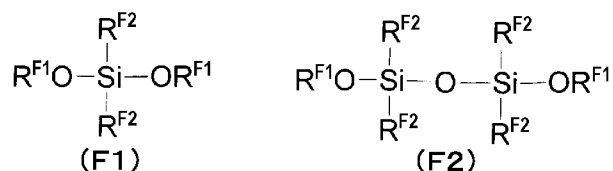
[0033] [化9]



[0034] <ケイ素含有化合物>

ケイ素含有化合物としては、下記式(F1)または(F2)で表される化合物が好ましい。

[0035] [化10]



[0036] R^{F1}はアルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、または、アルコキシカルボニル基を表す。

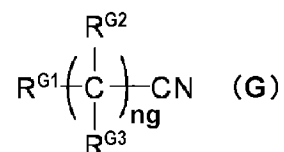
R^{F2}はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアルコキシ基を表す。

なお、1つの式に複数あるR^{F1}及びR^{F2}はそれぞれ異なっても同じであってもよい。

[0037] <ニトリル化合物>

ニトリル化合物としては、下記式（G）で表される化合物が好ましい。

[0038] [化11]



[0039] 式中、 $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}3}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルホニル基、ハロゲン原子、またはホスホニル基を表す。各置換基の好ましいものは、置換基Tの例を参照することができるが、なかでも、 $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}3}$ のいずれか一つ以上がシアノ基を含むニトリル基を複数有する化合物が好ましい。

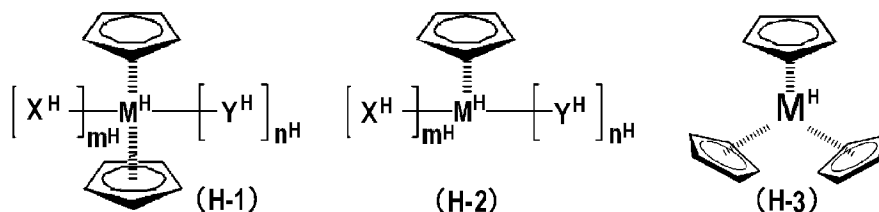
[0040] $n\text{g}$ は1～8の整数を表す。

[0041] 式（G）で表される化合物の具体例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、プロパンテトラカルボニトリル等が好ましい。特に好ましくは、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、プロパンテトラカルボニトリルである。

[0042] <金属錯体化合物>

金属錯体化合物としては、遷移金属錯体もしくは希土類錯体が好ましい。なかでも、下記式（H-1）～（H-3）のいずれかで表される錯体が好ましい。

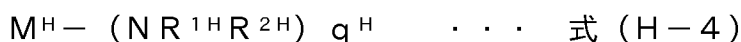
[0043] [化12]



[0044] 式中、 X^H および Y^H は、それぞれ、メチル基、 n -ブチル基、ビス（トリメチルシリル）アミノ基、チオイソシアン酸基であり、 X^H 、 Y^H が縮環して環状アルケニル基（ブタジエン配位型メタラサイクル）を形成してもよい。式中、 M^H は遷移元素または希土類元素を表す。具体的に M^H は、Fe、Ru、Cr、V、Ta、Mo、Ti、Zr、Hf、Y、La、Ce、Sm、Nd、Lu、Er、Yb、Gdであることが好ましい。 m^H 、 n^H は $0 \leq m^H + n^H \leq 3$ を満たす整数である。 $n^H + m^H$ は1以上であることが好ましい。 n^H 、 m^H が2以上であるとき、そこで規定される2以上の基はそれぞれ異なってもよい。

[0045] 上記金属錯体化合物は下記式（H-4）で表される部分構造を有する化合物も好ましい。

[0046]



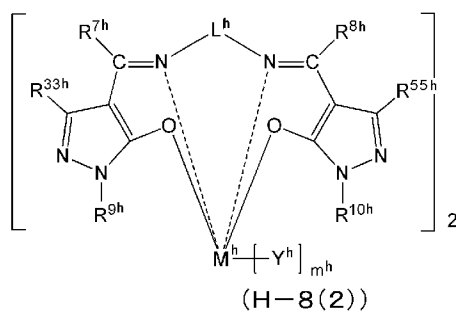
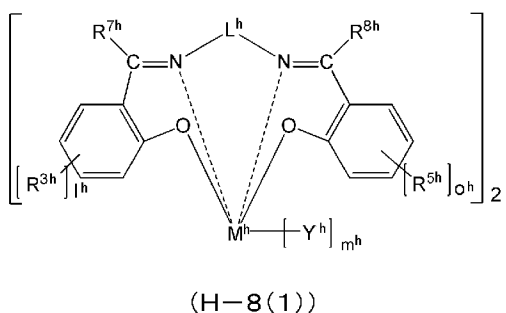
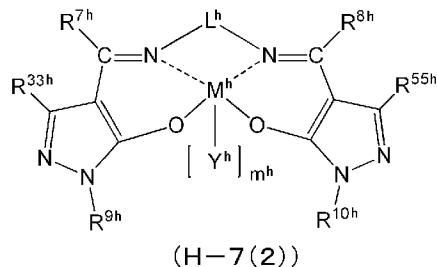
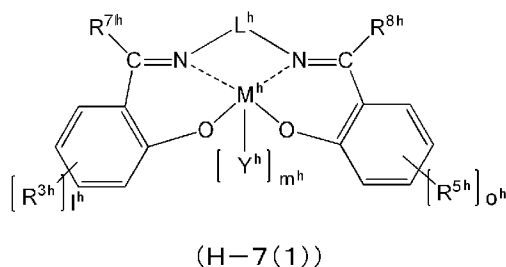
[0047] 式中、 M^H は遷移元素または希土類元素を表し、式（H-1）～（H-3）と同義である。

[0048] R^{1H} 、 R^{2H} は水素、アルキル基（好ましい炭素数は1～6）、アルケニル基（好ましい炭素数は2～6）、アルキニル基（好ましい炭素数は2～6）、アリール基（好ましい炭素数は6～14）、ヘテロアリール基（好ましい炭素数は3～6）、アルキルシリル基（好ましい炭素数は1～6）、またはハロゲンを表す。 R^{1H} 、 R^{2H} は互いに連結されていてもよい。 R^{1H} 、 R^{2H} はそれぞれあるいは連結して環を形成していてもよい。 R^{1H} 、 R^{2H} の好ましいものとしては、後記置換基Tの例が挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、トリメチルシリル基が好ましい。

q^H は1～4の整数を表し、2～4の整数が好ましい。更に好ましくは2または4である。 q^H が2以上のとき、そこで規定される複数の基は互いに同じでも異なってもよい。

[0049] 金属錯体化合物は、下記式のいずれかで表される化合物も好ましい。

[化13]

[0050] ・ M^h

中心金属 M^h は、Ti、Zr、ZrO、Hf、V、Cr、Fe、Ceが特に好ましく、Ti、Zr、Hf、V、Crが最も好ましい。

[0051] ・ R^{3h} 、 R^{5h} 、 $R^{7h} \sim R^{10h}$

これらは置換基を表す。なかでも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、パーフルオロメチル、メトキシ、フェニル、エテニルであることが好ましい。

[0052] ・ R^{33h} 、 R^{55h}

R^{33h} 、 R^{55h} は水素原子または R^{3h} の置換基を表す。

[0053] ・ Y^h

Y^h は、炭素数1～6のアルキル基またはビス（トリアルキルシリル）アミノ基が好ましく、メチル基またはビス（トリメチルシリル）アミノ基がより好ましい。

[0054] ・ l^h 、 m^h 、 o^h

l^h 、 m^h 、 o^h は0～3の整数を表し、0～2の整数が好ましい。 l^h 、 m^h 、 o^h が2以上のとき、そこで規定される複数の構造部は互いに同じであっても、異なってもよい。

[0055] ・ L^h

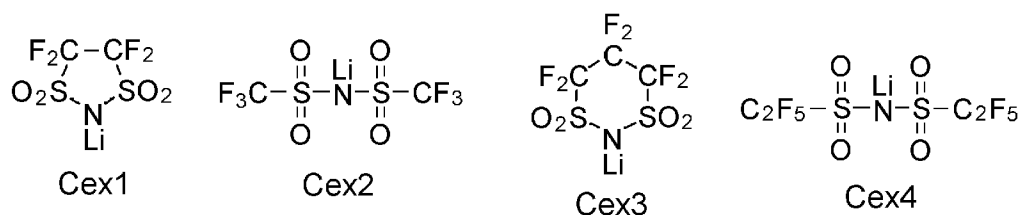
L^h はアルキレン基、アリーレン基が好ましく、炭素数3～6のシクロアルキレン基、炭素数6～14のアリーレン基がより好ましく、シクロヘキシレン、フェニレンがさらに好ましい。

[0056] <イミド化合物>

イミド化合物としては、耐酸化性の観点よりパーフルオロ基を有するスルホンイミド化合物が好ましく、具体的にはパーフルオロスルホイミドリチウム化合物が挙げられる。

イミド化合物として、具体的には下記の構造が挙げられ、より好ましくは $Cex1$ 、 $Cex2$ である。

[0057] [化14]



[0058] 本発明の電解液には、上記のものを始め、負極被膜形成剤、難燃剤、過充電防止剤等から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。非水電解液中におけるこれら機能性添加剤の含有割合は特に限定はないが、非水電解液全体（電解質を含む）に対し、それぞれ、0.001質量%～10質量%が好ましい。これらの化合物を添加することにより、過充電による異常を抑制したり、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させたりすることができる。

[0059] 上記例示化合物は任意の置換基Tを有していてもよい。

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、*N*、*N*-ジメチルアミノ、*N*、*N*-ジエチルアミノ、*N*-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ

基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシ基である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

[0060] 化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[電解液の調製方法等]

本発明の非水電解液は、金属イオンの塩としてリチウム塩を用いた例を含め、上記各成分を上記非水電解液溶媒に溶解して、常法により調製すること

ができる。

[0061] 本発明において、「非水」とは水を実質的に含まないことをいい、発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。良好な特性を得ることを考慮して言うと、水の濃度が200ppm（質量基準）以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく20ppm以下であることが更に好ましい。下限値は特にないが、不可避免的な混入を考慮すると、1ppm以上であることが实际的である。本発明の電解液の粘度は特に限定されないが、25℃において、10～0.1mPa・sであることが好ましく、5～0.5mPa・sであることがより好ましい。

[0062] <粘度の測定方法>

本明細書において粘度は以下の方法で測定した値を言うこととする。サンプル1mLをレオメーター（CLS 500）に入れ、直径4cm/2°のSteel Cone（共に、TA Instruments社製）を用いて測定する。サンプルは予め測定開始温度にて温度が一定となるまで保温しておき、測定はその後に開始する。測定温度は25℃とする。

[0063] [二次電池]

本発明においては上記非水電解液を含有する非水二次電池とすることが好ましい。好ましい実施形態として、リチウムイオン二次電池についてその機構を模式化して示した図1を参照して説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池10は、上記本発明の非水二次電池用電解液5と、リチウムイオンの挿入放出が可能な正極C（正極集電体1，正極活物質層2）と、リチウムイオンの挿入放出又は溶解析出が可能な負極A（負極集電体3，負極活物質層4）とを備える。これら部材に加え、電池が使用される目的、電位の形状などを考慮し、正極と負極の間に配設されるセパレータ9、集電端子（図示せず）、及び外装ケース等（図示せず）を含んで構成されてもよい。必要に応じて、電池の内部及び電池の外部の少なくともいずれかに保護素子を装着してもよい。このような構造とすることにより、電解液5内でリチウムイオンの授受a，bが生じ、充電 α 、放電 β を行うことができ、回路配線7お

よび動作機構6を介して運転あるいは蓄電を行うことができる。以下、本発明の好ましい実施形態であるリチウム二次電池の構成について、さらに詳細に説明する。

[0064] (電池形状)

本実施形態のリチウム二次電池が適用される電池形状には、特に制限はなく、例えば、有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、及び、ペーパー形状などが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、組み込まれるシステムや機器の形を考慮した馬蹄形や楕型形状等の異型のものであってもよい。なかもで、電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点から、比較的平らで大面積の面を少なくとも一つを有する有底角型形状や薄型形状などの角型形状が好ましい。

[0065] 有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100の例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。

[0066] 有底角型形状では、一番大きい面の面積 S （端子部を除く外形寸法の幅と高さとの積、単位 cm^2 ）の2倍と電池外形の厚さ T （単位 cm ）との比率 $2S/T$ の値が100以上であることが好ましく、200以上であることが更に好適である。最大面を大きくすることにより高出力かつ大容量の電池であってもサイクル性や高温保存等の特性を向上させるとともに、異常発熱時の放熱効率を上げ、内圧上昇を抑制できるので「弁作動」を抑制することができる。

[0067] (電池を構成する部材)

本実施形態のリチウム二次電池は、図1に基づいて言うと、電解液5、正

極及び負極の電極合剤C、A、セパレータの基本部材9を具備して構成される。以下、これらの各部材について述べる。

(電極合材)

電極合材は、集電体(電極基材)上に活物質と導電剤、結着剤、フィラーなどの分散物を塗布したものであり、リチウム電池においては、活物質が正極活物質である正極合材と活物質が負極活物質である負極合材が使用されることが好ましい。次に、電極合材を構成する分散物(電極用組成物)中の各成分等について説明する。

[0068] ・正極活物質複合体

正極活物質

本発明で正極活物質複合体は、正極活物質の少なくとも一部が活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆された構造を有する。

正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素 M^a (Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素)を有することが好ましい。なかでも、Ni、Mn、またはCo有するものが好ましい。また、混合元素 M^b (リチウム以外の金属周期律表の第1(Ⅰa)族の元素、第2(Ⅱa)族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなど)を混合してもよい。この、遷移金属酸化物として例えば、下記式(MA)～(MC)のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、あるいはその他の遷移金属酸化物として V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、上記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

[0069] 遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b (好ましくはAl)などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0～30mol%が好ましい。 Li/M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

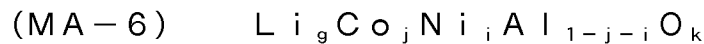
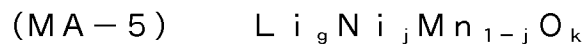
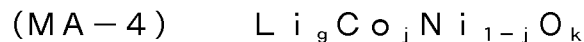
[0070] 〔式 (MA) で表される遷移金属酸化物 (層状岩塩型構造) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



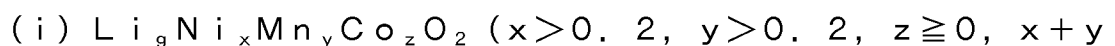
[0071] 式中、 M^1 は上記 M^a と同義である。 a は $0 \sim 1.2$ を表し、 $0.1 \sim 1.15$ であることが好ましく、さらに $0.6 \sim 1.1$ であることが好ましい。 b は $1 \sim 3$ を表し、 2 であることが好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。上記式 (MA) で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0072] 本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



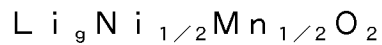
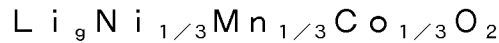
[0073] ここで g は上記 a と同義である。 j は $0.1 \sim 0.9$ を表す。 i は $0 \sim 1$ を表す。ただし、 $1-j-i$ は 0 以上になる。 k は上記 b と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) である。

[0074] 式 (MA) で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



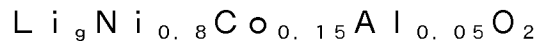
+ z = 1)

代表的なもの：



(ii) $\text{Li}_9\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$, $y > 0.1$, $0.1 > z \geq 0.05$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：



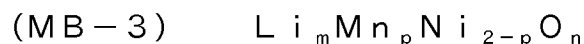
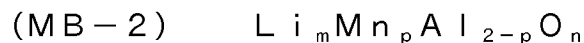
[0075] 〔式 (MB) で表される遷移金属酸化物 (スピネル型構造) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式 (MB) で表されるものも好ましい。



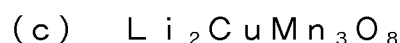
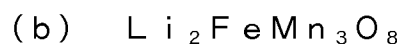
[0076] 式中、 M^2 は上記Maと同義である。cは0～2を表し、0.1～1.15であることが好ましく、さらに0.6～1.5であることが好ましい。dは3～5を表し、4であることが好ましい。

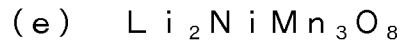
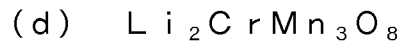
[0077] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



[0078] mはcと同義である。nはdと同義である。pは0～2を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ である。

[0079] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。





高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。

[0080] 〔式(MC)で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記式(MC)で表されるものも好ましい。



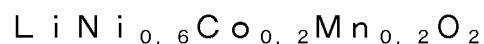
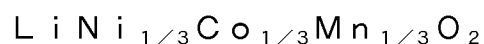
[0081] 式中、eは0～2を表し、0.1～1.15であることが好ましく、さらに0.5～1.5であることが好ましい。fは1～5を表し、0.5～2であることが好ましい。

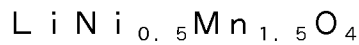
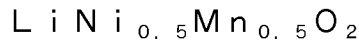
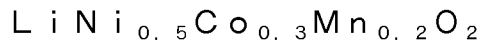
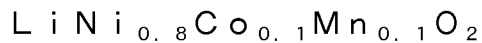
[0082] 上記M³はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される一種以上の元素を表す。上記M³は、上記の混合元素M^bのほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類、Li₃V₂(PO₄)₃(リン酸バナジウムリチウム)等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

なお、Liの組成を表す上記a, c, g, m, e値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Liを含有したときの安定な状態の値で評価される。上記式(a)～(e)では特定値としてLiの組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

本発明においては、上述の活物質の中でもNi、Mn、およびCoから選ばれる元素を含有する正極活物質を用いることが好ましく、Niおよび／またはMn原子を含有する正極活物質を用いることがより好ましく、NiおよびMn原子両方を含有する正極活物質を用いることが更に好ましい。

特に好ましい正極活物質の具体例としては下記が挙げられる。





これらは高電位で使用できるため電池容量を大きくすることができ、また高電位で使用しても容量維持率が高いため特に好ましい。

[0083] 本発明において、正極活物質には3.5V以上の正極電位（Li/Li⁺基準）で通常使用を維持できる材料を用いることが好ましく、3.8V以上であることがより好ましく、4V以上であることがさらに好ましく、4.25V以上であることがさらに好ましく、4.3V以上であることがさらに好ましい。上限は特にないが、5V以下であることが实际的である。上記範囲とすることで、サイクル特性および高レート放電特性を向上することができる。

ここで通常使用を維持できるとは、その電圧で充電を行ったときでも電極材料が劣化して使用不能になることがないことを意味し、この電位を通常使用可能電位ともいう。

充放電時の正極電位（Li/Li⁺基準）は

（正極電位）＝（負極電位）＋（電池電圧）である。負極としてチタン酸リチウムを用いた場合、負極電位は1.55Vとする。負極として黒鉛を用いた場合は負極電位は0.1Vとする。充電時に電池電圧を観測し、正極電位を算出する。

[0084] 本発明の非水電解液は、高電位まで使用可能な正極活物質と組み合わせて用いることが特に好ましい。高電位の使用条件で二次電池を用いると、通常、サイクル特性が大きく低下しがちであるが、本発明の非水電解液は、この低下を抑えた良好な性能を維持することができる。この点も本発明の好ましい実施形態に係る利点である。

[0085] 本発明の非水二次電池において、用いられる正極活物質の平均粒子径は特に限定されないが、0.1μm～50μmが好ましい。比表面積としては特

に限定されないが、BET法で $0.01\text{ m}^2/\text{g} \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、正極活物質5 gを蒸留水100 mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては、7以上12以下が好ましい。

[0086] 正極活物質を所定の粒子径にするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。上記焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0087] 金属誘導体

上記活物質複合体は、活物質の少なくとも一部が活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆されている。ここで被覆とは、活物質表面に金属誘導体が存在することを意味し、典型的には付着または結合した状態で存在することを示すが、一部活物質の内部まで金属誘導体が含まれていてもよい。活物質を被覆している金属誘導体としては活物質に含まれる金属とは異なる金属の誘導体が好ましい。本願においてはNi及び／またはMn及び／またはCoを含有する（換言すると、Ni、Mn、Coの少なくともいずれかを含有する）活物質が好ましい。この観点からは、上記活物質成分とは異なる金属誘導体としては、Ni、Mn、Coを含有しない金属誘導体が好ましい。

金属誘導体の金属種としてはZr、Mg、Ti、Hf、V、Zn、Si、B、Alが好ましい。

なお、これらの金属種の同定は、エネルギー分散型X線分析（EDS）、X線光電子分光分析法（XPS）、電子線後方散乱回折（EBSD）等での分析で検出することができる。

また金属誘導体としては、上記金属の金属酸化物またはそのリチウム塩が好ましく、MgO、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZnO、SiO₂、B₂O₃が特に好ましい。これら金属誘導体が単独で被覆していてもよいし、活物質と結合していてもよい。活物質と結合する際は酸素原子を介して、上記金属種が活物質と結合していることが好ましい。

上記活物質の少なくとも一部を活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆する方法としては、例えば、金属誘導体および／又は金属誘導体の前駆体を活物質表面に付着させる。付着させる方法としては金属誘導体の前駆体溶液を活物質と混合、必要に応じて加熱する方法、金属誘導体の前駆体またはその溶液の蒸気を活物質と接触させる方法が好ましい。金属誘導体の前駆体としては金属アルコキシド、金属アシレート、メタロセン化合物などの金属錯体が好ましい。正極活物質と金属誘導体または金属誘導体の前駆体の混合質量比率は正極活物質 100 部に対する金属誘導体または金属誘導体前駆体の質量比で 0.01 部～20 部、好ましくは 0.1 部～10 部、より好ましくは 1 部～7 部である。

[0088] 金属誘導体の層を正極活物質層に設けると、金属誘導体の前駆体組成物に溶剤が含まれる場合はこれを、常圧、又は減圧状態で必要に応じ加熱除去することが好ましい。その後、さらに高温で加熱してより強固に活物質と結合させることが好ましい。加熱温度は 100℃～1000℃が好ましく、200～800℃がより好ましく、300～700℃が更に好ましく、300～500℃が特に好ましい。この際に、水、酸、塩基などを導入してもよい。これにより反応が促進され、より強固に活物質と金属誘導体が結合する。正極活物質複合体の調製については、例えば *Journal of The Electrochemical Society*, 152 __8__ A1526-A1532 __2005 実験項記載の方法が挙げられる。

金属誘導体の被覆層の厚さは平均で 500 nm 以下が好ましく、200 nm 以下がより好ましく、100 nm 以下が更に好ましく、50 nm 以下が特に好ましい。下限は 1 nm 以上が好ましく 5 nm 以上がより好ましい。

[0089] 正極活物質複合体の配合量は特に限定されないが、正極活物質複合体の層を構成するための分散物（合剤）中、固形成分 100 質量%において、60～98 質量%であることが好ましく、70～95 質量%であることがより好ましい。

・負極活物質

負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましく、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、 S_n や S_i 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。

また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましく、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0090] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0091] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0092] 本発明の非水二次電池において用いられる負極活物質である金属酸化物及び金属複合酸化物は、これらの少なくとも1種を含むことが好ましい。金属

酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0093] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であってもよい。

[0094] 本発明の非水二次電池において、用いられる上記負極活物質の平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子径にするには、よく知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式

、湿式ともに用いることができる。

[0095] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0096] 本発明において、Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金形成することが可能な金属が好適に挙げられる。

[0097] 本発明の電解液は好ましい状態として高電位負極（好ましくはリチウム・チタン酸化物、電位1.55V対Li金属）との組合せ、及び低電位負極（好ましくは炭素材料、シリコン含有材料、電位約0.1V対Li金属）との組合せのいずれにおいても優れた特性を発現する。更に高容量化に向けて開発が進んでいるリチウムと合金形成可能な金属または金属酸化物負極（好ましくはSi、酸化Si、Si/酸化Si、Sn、酸化Sn、 $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 、Cu/Snおよびこれらのうち複数の複合体）、及びこれらの金属または金属酸化物と炭素材料の複合体を負極とする電池においても好ましく用いることができる。

本発明においては、なかでも、炭素、Si、チタン、およびスズから選ばれる少なくとも1種を含有する負極活物質を用いることが好ましい。

本発明の非水電解液は、高電位使用に適合する負極と組み合わせて用いることが特に好ましい。高電位使用の負極は上記の高電位使用の正極と組み合わせて用いられることが多く、大容量の充放電にも好適に対応することができる。

[0098] ・導電材

導電材は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料が好ましく、公知の導電材を任意に用いることができる。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニ

ッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-10148, 554号に記載）等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号に記載）などの導電性材料を1種又はこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。上記導電剤の添加量としては、11～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、2～15質量%が特に好ましい。

[0099] ・結着剤

結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンーポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂

、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

[0100] 結着剤は、一種単独又は二種以上を混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0101] ・フィラー

電極合材は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーを形成する材料は、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料が好ましい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの材料からなる繊維状のフィラーが用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、分散物中、0～30質量%が好ましい。

[0102] ・集電体

正・負極の集電体としては、本発明の非水電解質二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0103] 負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0104] 上記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、1 μm ～500 μm が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

これらの材料から適宜選択した部材によりリチウム二次電池の電極合材が形成される。

[0105] (セパレータ)

本発明の非水二次電池に用いられるセパレータは、正極と負極を電子的に絶縁する機械的強度、イオン透過性、及び正極と負極の接触面で酸化・還元耐性のある材料で構成されていることが好ましい。このような材料として多孔質のポリマー材料や無機材料、有機無機ハイブリッド材料、あるいはガラス繊維などが用いられる。これらセパレータは信頼性確保のためのシャットダウン機能、すなわち、80℃以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが好ましく、閉塞温度は90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

[0106] 上記セパレータの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは0.05 μm ～30 μm であり、0.1 μm ～20 μm が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、20%～90%であり、35%～80%が好ましい。

[0107] 上記ポリマー材料としては、セルロース不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが、好ましい。

[0108] 上記無機物としては、アルミナや二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミや窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01 μm ～1 μm 、厚さが5 μm ～50 μm のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を樹脂製の結着剤を用いて正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径

が1 μm 未満のアルミナ粒子をフッ素樹脂の結着剤を用いて多孔層として形成させることが挙げられる。

[0109] (非水二次電池の作製)

本発明の非水二次電池の形状としては、既述のように、シート状、角型、シリンダー状などいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

[0110] 以下、図2により、有底筒型形状リチウム二次電池100を例に挙げて、その構成及び作製方法について説明する。有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100を例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。その他、図中の20が絶縁板、22が封口板、24が正極集電体、26がガスケット、28が圧力感応弁体、30が電流遮断素子である。なお、拡大した円内の図示は視認性を考慮しハッチングを変えているが、各部材は符号により全体図と対応している。

[0111] まず、負極活物質と、所望により用いられる結着剤やフィラーなどを有機溶剤に溶解したものを混合して、スラリー状あるいはペースト状の負極合剤を調製する。得られた負極合剤を集電体としての金属芯体の両面の全面にわたって均一に塗布し、その後、有機溶剤を除去して負極合材層を形成する。さらに、集電体と負極合材層との積層体をロールプレス機等により圧延して、所定の厚みに調製して負極シート（電極シート）を得る。このとき、各剤の塗布方法や塗布物の乾燥、正・負極の電極の形成方法は定法によればよい。

[0112] 本実施形態では、円筒形の電池を例に挙げたが、本発明はこれに制限され

ず、例えば、上記方法で作製された正・負の電極シートを、セパレータを介して重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工するか、或いは、折りまげた後角形缶に挿入して、缶とシートを電氣的に接続した後、電解質を注入し、封口板を用いて開口部を封止して角形電池を形成してもよい。

[0113] いずれの実施形態においても、安全弁を開口部を封止するための封口板として用いることができる。また、封口部材には、安全弁の他、従来知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが好適に用いられる。

[0114] また、上記安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

[0115] 缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が好適に用いられる。

[0116] キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来知られている化合物や混合物を用いることができる。

[0117] [非水二次電池の用途]

[0118] リチウム電池と呼ばれる二次電池は、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（リチウムイオン二次電池）と、リチウムの析出および溶解を利用する二次電池（リチウム金属二次電池）とに大別される。本発明においてはリチウムイオン二次電池としての適用が好ましい。

本発明の非水二次電池はサイクル性良好な二次電池を作製することができるため、種々の用途に適用される。適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイル

パソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

実施例

[0119] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

[0120] <実施例1・比較例1>

<正極活物質複合体の作成>

<作成例1>

正極活物質 LiCoO_2 粉末 100 質量部に対し、ジルコニウムテトラnブトキシドを 2 質量部となるように 1-ブタノール溶液中で混合し、室温で 2 時間反応させた。加熱減圧下ブタノールを留去し、得られた固体を 400℃ で 1 時間加熱し、酸化ジルコニウムで被覆された LiCoO_2 (LCO-1) を得た。

[0121] <作成例2>

正極活物質 LiCoO_2 粉末 100 質量部に対し、チタンテトライソプロポキシドを 2 質量部となるようにイソプロパノール溶液中で混合し、室温で 2 時間反応させた。加熱減圧下イソプロパノールを留去し、得られた固体を 400℃ で 1 時間加熱し、酸化チタンで被覆された LiCoO_2 (LCO-2) を得た。

[0122] <作成例3>

正極活物質 LiCoO_2 粉末 100 質量部に対し、アルミニウムテトライソプロポキシドを 2 質量部となるようにイソプロパノール溶液中で混合し、室温で 2 時間反応させた。加熱減圧下イソプロパノールを留去し、得られた固体を 400°C で 1 時間加熱し、酸化アルミニウムで被覆された LiCoO_2 ($\text{LCO}-3$) を得た。

[0123] <作成例 4>

テトライソプロポキシチタン、アセチルアセトン、リチウムエトキシドを各 1 当量無水エタノール中で室温で 2 時間攪拌し、1 質量%チタン酸リチウムゾルエタノール溶液を作成した。

正極活物質 LiCoO_2 粉末 100 質量部に対し、チタン酸リチウムが 1 質量部となるように上記チタン酸リチウムゾルエタノール溶液を加え室温で 2 時間反応した。反応液を減圧下エタノールを留去し、得られた固体を 350°C で 30 分加熱し、チタン酸リチウムで被覆された LiCoO_2 ($\text{LCO}-4$) を得た。

[0124] <作成例 5>

正極活物質を LiMn_2O_4 と変えた以外は作成例 1 と同様の手法で酸化ジルコニウムで被覆された LiMn_2O_4 ($\text{LMO}-1$) を得た。

[0125] <作成例 6>

正極活物質を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とし、ジルコニウムテトラnブトキシドを正極活物質に対し 1 質量%と変えた以外は作成例 1 と同様の手法で酸化ジルコニウムで被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{NMC}-1$) を得た。

[0126] <作成例 7>

正極活物質を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とし、ジルコニウムテトラnブトキシドを正極活物質に対し 5 質量%と変えた以外は作成例 1 と同様の手法で酸化ジルコニウムで被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{NMC}-2$) を得た。

[0127] <作成例 8>

正極活物質を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とした以外は作成例2と同様の手法で酸化チタンで被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC-3）を得た。

[0128] ＜作成例9＞

正極活物質を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とし、ジルコニウムテトラnブトキシドをテトラエトキシシランと変えた以外は作成例1と同様の手法で酸化シリコンで被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC-4）を得た。

[0129] ＜電解液の調製＞

表1の電解液の溶剤S1、S2に化合物（A）（B）を表中に示した量となるように添加し、更にビニレンカーボネートを全電解液に対し1質量%となるように添加して各試験用の電解液を調製した。調製した電解液の25℃における粘度は全て5 mPa・s以下、カールフィッシャー法（JISK0113）により測定した水分量は20 ppm（質量基準

[0130] ＜難燃性＞

調製した電解液の難燃性を大気下25℃において以下のように評価した。

UL-94HB水平燃焼試験を参考に、以下の試験系にて評価実施した。幅13mm、長さ110mmのガラス濾紙（ADVANTEC GA-100）を切り出し、調製した電解液1.5mlをガラス濾紙上に満遍なく滴下した。十分にガラス濾紙内に電解液が染み込んだ後、余剰の電解液を拭い、水平になるように吊るした。全炎長2cmに調整したブタンガスバーナーの内炎がガラス濾紙先端に触れる位置から3秒着火し、炎を離れた後の挙動で着火の有無、着火後の消炎、着火点から他方の端まで炎が到達する時間を以下のように評価した。添加剤を添加していない電解液は着火点から他方の端まで炎が到達する時間が5秒未満であった。

5・・・着火が見られず、不燃であった。

4・・・着火したがすぐに消炎した

3・・・着火したが着火点から他方の端まで炎が到達する前に消炎した

2・・・着火点から他方の端まで炎が到達する時間が10秒以上で、燃焼抑制効果が見られるが、不燃、消炎には至らないレベル

1・・・着火点から他方の端まで炎が到達する時間が10秒未満で、燃焼抑制効果なし。

[0131] <電池(1)の作製>

正極活物質：表1記載の活物質または被覆された活物質85質量%、導電助剤：カーボンブラック7.5質量%、バインダー：PVDF 7.5質量%で作製し、負極は活物質：黒鉛85質量%、導電助剤：カーボンブラック7.5質量%、バインダー：PVDF 7.5質量%で作製した。セパレータはポリプロピレン製多孔質膜24 μ m厚である。上記の正負極、セパレータを使用し、作成した各試験用電解液を用いて、2032形コイン電池(1)を作製した。

[0132] <電池の初期化>

30℃の恒温槽中電池電圧が4.35V(正極電位4.45V)になるまで0.2C定電流充電した後、電池電圧が4.35V定電圧において電流値が0.12mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。次に30℃の恒温槽中、電池電圧が2.75Vになるまで0.2C定電流放電を行った。この操作を2回繰り返した。上記の方法で作製した2032形電池を用いて下記項目の評価を行った。結果を表1に示している。

ここで1Cとは電池の容量を1時間で放電または充電する電流値を表し、0.2Cはその0.2倍、0.5Cはその0.5倍、2Cは2倍の電流値を表す。大電流で充放電を行うほど、抵抗上昇の影響を受けやすいため、容量劣化しやすい。同様に、低温で放電すると抵抗上昇の影響を受けやすいため、容量劣化しやすく、この2つを組み合わせた低温大電流放電はより過酷な条件となる。

また、サイクル試験における温度も重要で、高温で充放電を繰り返すと、電解液成分の酸化還元分解が加速され、抵抗上昇しやすくなる。

[0133] (初回放電容量)

この電池を30℃の恒温槽中電池電圧が4.35Vになるまで0.7C定電流充電した後、電池電圧4.35Vの定電圧において電流値が0.12mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を30℃の恒温槽中電池電圧が2.75Vになるまで0.5C定電流放電を行い、初回の30℃/0.5C放電容量(1)を測定した。

(高温サイクル試験)

この電池を45℃の恒温槽中電池電圧が4.35Vになるまで0.7C定電流充電した後、電池電圧4.35Vの定電圧において電流値が0.12mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を45℃の恒温槽中電池電圧が2.75Vになるまで0.5C定電流放電を行うサイクルを200回繰り返した。

(サイクル試験後の放電容量)

高温サイクル試験後の電池を初回放電容量計測と同じ条件で充放電を行い、サイクル試験後の30℃/0.5C放電容量(11)を測定した。

(サイクル試験後の低温大電流放電容量)

高温サイクル試験後の電池を30℃の恒温槽中電池電圧が4.35Vになるまで0.7C定電流充電した後、電池電圧4.35Vの定電圧において電流値が0.12mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を10℃の恒温槽中電池電圧が2.75Vになるまで2C定電流放電を行い、サイクル試験後の10℃/2C放電容量(111)を測定した。

[0134] 得られた結果から下式によりサイクル試験後の放電容量維持率、サイクル試験後の低温大電流放電容量維持率を算出した。

$$\text{サイクル試験後の放電容量維持率} = (11) / (1)$$

$$\text{サイクル試験後の低温大電流放電容量維持率} = (111) / (1)$$

[0135] 得られた放電容量維持率を以下のように評価した。値が大きいほど厳しい試験条件においても容量が維持されており、良好な結果である。

A : 0.8以上

B : 0.7 以上 0.8 未満

C : 0.6 以上 0.7 未満

D : 0.5 以上 0.6 未満

E : 0.3 以上 0.5 未満

F : 0.3 未満

[0136] [表1]

No.	(A)		(B)		電解液	活物質	難燃性	(II)/(I)	(III)/(I)
	comp	conc	comp	conc					
101	A2-2	7			S1	LCO-1	5	A	C
102	A2-2	7			S1	LCO-2	5	B	C
103	A2-2	7			S1	LCO-3	5	B	C
104	A2-2	7			S1	LCO-4	5	B	C
105	A2-2	7			S1	LMO-1	5	A	C
106	A2-2	7			S1	NMC-1	5	A	C
107	A2-2	7			S1	NMC-2	5	A	C
108	A2-2	7			S1	NMC-3	5	B	C
109	A2-2	7			S1	NMC-4	5	B	C
110	A1-1	10			S1	LCO-1	4	B	D
111	A1-2	10			S1	LCO-1	4	B	D
112	A1-3	10			S1	LCO-3	4	B	D
113	A2-1	7			S1	NMC-1	5	A	C
114	A2-3	7			S1	NMC-2	5	A	C
115	A2-4	5			S1	NMC-3	5	B	D
116	A2-5	5			S1	LCO-1	5	A	B
117	A2-6	5	FEC	1	S1	NMC-1	5	A	B
118	A2-7	5	SN	1	S1	LCO-1	5	A	B
119	A2-2	7	TAB	2	S2	LCO-1	5	A	C
120	A2-4	7	SN	1	S2	LCO-1	5	A	C
c101	なし				S1	LCO	1	C	F
c102	なし				S1	LMO	1	B	E
c103	なし				S1	NMC	1	B	E
c104	A2-2	7			S1	LCO	5	D	F
c105	A2-2	7			S1	LMO	5	C	F
c106	A2-2	7			S1	NMC	5	C	F

試験No. : cで始まるものが比較例

comp : 例示化合物番号

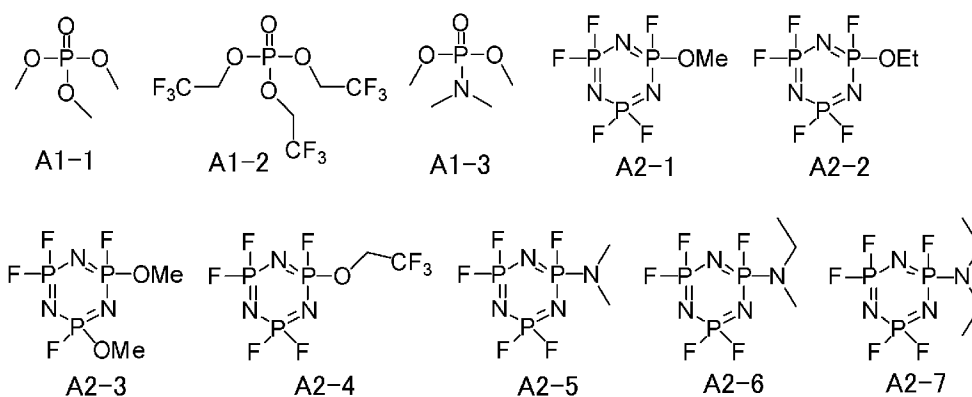
conc : 化合物の濃度 (質量%)

LCO : 被覆されていない LiCoO_2

LMO : 被覆されていない LiMn_2O_4

NMC : 被覆されていない $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

[化15]



[0137] [表A]

電解液

電解液	電解質(濃度)	溶剤(体積比)
S1	LiPF ₆ (1M)	EC/EMC(1/2)
S2	LiPF ₆ (1M)	EC/EMC/DMC(1/1/1)
S3	LiBF ₄ (1M)	EC/PC/GBL(25/5/70)

溶剤

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

DMC : ジメチルカーボネート

GBL : γブチロラクトン

PC : プロピレンカーボネート

[0138] 他の添加剤

FEC : フロロエチレンカーボネート

SN : スクシノニトリル

TAB : t-アミルベンゼン

[0139] 上記の結果から分かるとおり、本発明の非水電池によれば、高い難燃性を実現しながら、厳しい使用条件においても高い放電容量の維持率を達成できることが分かる。

[0140] <実施例2・比較例2>

電解液の調製

表2の電解液に化合物(1)(2)を表中に示した量となるように添加し、更にフロロエチレンカーボネートを全電解液に対し1質量%、スクシノニトリルを全電解液に対し1質量%、*t*-アミルベンゼンを全電解液に対し2質量%となるように添加して各試験用の電解液を調製した。調製した電解液の25℃における粘度は全て5 mPa・s以下、カールフィッシャー法(JISK0113)により測定した水分量は20 ppm(質量基準)以下であった。

<難燃性>

作成した電解液について実施例1の手法を用いて難燃性を評価した。

<電池(2)の作製>

正極活物質：表1記載の活物質または被覆された活物質85質量%、導電助剤：カーボンブラック 7質量%、バインダー：PVDF 8質量%で作製し、負極は活物質：チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 94質量%、導電助剤：カーボンブラック 3質量%、バインダー：PVDF 3質量%で作製した。セパレータはポリプロピレン製25 μm 厚である。上記の正負極、セパレータを使用し、2032形コイン電池(2)を作製した。

[0141] <電池の初期化>

30℃の恒温槽中電池電圧が2.9 V(正極電位4.45 V)になるまで0.2 C定電流充電した後、電池電圧が2.9 V定電圧において電流値が0.12 mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。次に30℃の恒温槽中、電池電圧が1.2 V(正極電位(2.75 V))になるまで0.2 C定電流放電を行った。この操作を2回繰り返した。上記の方法で作製した2032形電池を用いて下記項目の評価を行った。結果を表2に示している。

(初回放電容量)

この電池を30℃の恒温槽中電池電圧が2.9 Vになるまで1 C定電流充電した後、電池電圧2.9 Vの定電圧において電流値が0.12 mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を3

0℃の恒温槽中電池電圧が1.2 Vになるまで1 C定電流放電を行い、初回の30℃/1 C放電容量 (I V) を測定した。

(高温サイクル試験)

この電池を45℃の恒温槽中電池電圧が2.9 Vになるまで1 C定電流充電した後、電池電圧2.9 Vの定電圧において電流値が0.12 mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を45℃の恒温槽中電池電圧が2.75 Vになるまで1 C定電流放電を行うサイクルを200回繰り返した。

(サイクル試験後の放電容量)

高温サイクル試験後の電池を初回放電容量計測と同じ条件で充放電を行い、サイクル試験後の放電容量 (V) を測定した。

(サイクル試験後の低温大電流放電容量)

高温サイクル試験後の電池を30℃の恒温槽中電池電圧が2.9 Vになるまで1 C定電流充電した後、電池電圧2.9 Vの定電圧において電流値が0.12 mAになるまで充電を行った。ただし、その時間の上限を2時間とした。この電池を10℃の恒温槽中電池電圧が1.2 Vになるまで4 C定電流放電を行い、サイクル試験後の10℃/4 C放電容量 (V I) を測定した。

[0142] 得られた結果から下式によりサイクル試験後の放電容量維持率、サイクル試験後の低温大電流放電容量維持率を算出した。

$$\text{サイクル試験後の放電容量維持率} = (V) / (I V)$$

$$\text{サイクル試験後の低温大電流放電容量維持率} = (V I) / (I V)$$

[0143] 得られた放電容量維持率を以下のように評価した。値が大きいほど厳しい試験条件においても容量が維持されており、良好な結果である。

A : 0.8 以上

B : 0.7 以上 0.8 未満

C : 0.6 以上 0.7 未満

D : 0.5 以上 0.6 未満

E : 0.3 以上 0.5 未満

F : 0.3 未満

[0144] [表2]

No.	(A)		電解液	活物質	難燃性	(V)/(IV)	(VI)/(IV)
	comp	conc					
201	A2-2	7	S1	LCO-1	5	A	C
202	A2-2	7	S1	LCO-2	5	B	D
203	A2-2	7	S1	LCO-3	5	B	D
204	A2-2	7	S1	LMO-1	5	A	C
205	A2-2	7	S1	NMC-2	5	A	C
206	A2-2	7	S1	NMC-3	5	B	C
207	A2-2	7	S1	NMC-4	5	B	C
208	A1-2	10	S1	LCO-1	4	B	D
209	A2-4	5	S1	NMC-3	5	B	D
210	A2-5	5	S1	LCO-1	5	A	B
211	A2-7	5	S1	LCO-1	5	A	B
212	A2-2	7	S3	LCO-1	5	A	C
213	A2-4	7	S3	LCO-1	5	A	C
c201	なし		S1	LCO	1	C	F
c202	なし		S1	LMO	1	B	D
c203	なし		S1	NMC	1	B	C
c204	A2-2	7	S1	LCO	5	D	F
c205	A2-2	7	S1	LMO	5	C	E
c206	A2-2	7	S1	NMC	5	C	E

試験No. : cで始まるものが比較例

comp : 例示化合物番号

conc : 化合物の濃度 (質量%)

[0145] 本発明の電解液を用いることで、低温大電流放電といった過酷な条件においても容量劣化を抑制でき、更に燃焼抑制効果も両立するといった優れた効果が得られる。特に、大電流放電に適したLTOを負極活物質に適用した二次電池においても良好な性能を示すことが分かる。

[0146] 本発明を用いれば、更にニッケルマンガン酸リチウムなど4.5V以上の電位で使用される正極、あるいは炭素負極より高容量が期待されるSi含有負極、スズ含有負極を用いた電池においても、同様の優れた効果を発現するものと推測できる。

上記実施例1の試験101に対して、電極に被覆した酸化ジルコニウムを、それぞれ、酸化マグネシウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化亜

鉛に代えて被覆した活物質複合体を用いた。各試験体について、上記同様の項目（難燃性、放電容量維持率、低温大電流放電容量維持率）の評価を行ったが、いずれも試験１０１と同レベルの良好な性能が得られた。なお、いずれの酸化物の被覆も各金属のアルコキンドを原料として用いて行った。

[0147] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

本願は、２０１３年７月２９日に日本国で特許出願された特願２０１３－１５７１８４に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

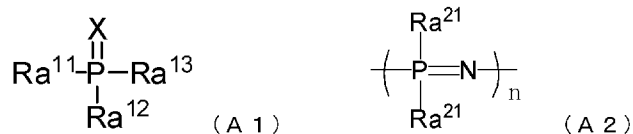
- [0148] C 正極（正極合材）
- 1 正極導電材（集電体）
 - 2 正極活物質層
- A 負極（負極合材）
- 3 負極導電材（集電体）
 - 4 負極活物質層
- 5 非水電解液
 - 6 動作手段
 - 7 配線
 - 9 セパレータ
 - 10 リチウムイオン二次電池
 - 12 セパレータ
 - 14 正極シート
 - 16 負極シート
 - 18 負極を兼ねる外装缶
 - 20 絶縁板

- 2 2 封口板
- 2 4 正極集電
- 2 6 ガスケット
- 2 8 圧力感応弁体
- 3 0 電流遮断素子
- 1 0 0 有底筒型形状リチウム二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、および非水電解液を有する非水二次電池であって、上記非水電解液はリン含有化合物（A）を含有し、上記正極は正極活物質の少なくとも一部が活物質成分とは異なる金属誘導体で被覆された活物質複合体を含有する非水二次電池。
- [請求項2] リン含有化合物がリン酸エステル、リン酸アミド、ホスファゼン化合物から選ばれる請求項1に記載の非水二次電池。
- [請求項3] 上記正極活物質がNi、Mn、およびCoから選ばれる元素を含有してなる請求項1または2に記載の非水二次電池。
- [請求項4] 上記リン含有化合物がアミノ基を有するホスファゼン化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池。
- [請求項5] 上記金属誘導体がZr、Mg、Ti、Hf、V、Zn、Si、B、またはAlを有する請求項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池。
- [請求項6] 上記金属誘導体が金属酸化物またはそのリチウム塩である請求項1～5のいずれか1項に記載の非水二次電池。
- [請求項7] 上記リン含有化合物（A）が下記式（A1）で表される化合物または下記式（A2）で表される構造を有する化合物である請求項1～6のいずれか1項に記載の非水二次電池。

[化1]



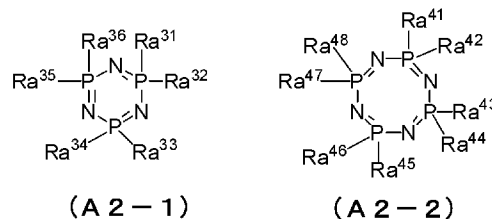
（Ra¹¹～Ra¹³は独立に、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、または－（CH₂）_nC（＝O）－（O）_mR^{b4}（nは0または1、mは0または1、R^{b4}はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基である。）である。Xは酸素原子、硫黄原子、N

($R a^{12}$)を表す。 $R a^{12}$ は水素原子または1価の置換基を表す。
)

($R a^{21}$ はそれぞれ独立に1価の置換基を表す。近接の R^{21} は置換基同士が環を形成していても良い。 n は2以上の整数を表す。式(A2)の構造は、その結合端同士が結合して環を形成しても良い。)

[請求項8] 上記式(A2)で表される構造を有する化合物が下記式(A2-1)または(A2-2)で表される化合物である請求項7に記載の非水二次電池。

[化2]

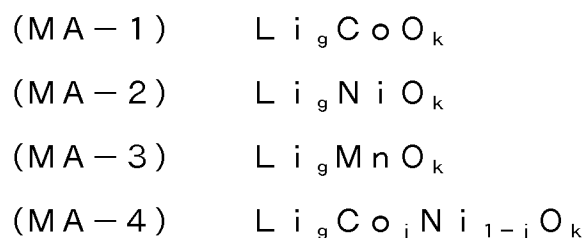


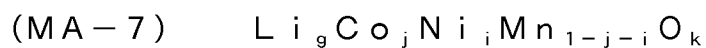
($R a^{31} \sim R a^{36}$ 、 $R a^{41} \sim R a^{48}$ はそれぞれ独立に上記 $R a^{21}$ と同義である。)

[請求項9] 上記正極の活物質複合体が、正極活物質と金属誘導体またはその前駆体とを接触させる工程と、 200°C 以上に加熱する工程とを経て調製された請求項1～8のいずれか1項に記載の非水二次電池。

[請求項10] 上記リン含有化合物を電解液全量(電解質を含む)中、0.5質量%以上20質量%以下で含有させる請求項1～9のいずれか1項に記載の非水二次電池。

[請求項11] 上記正極の活物質成分が下記の各式のいずれかで表されるものである請求項1～10のいずれか1項に記載の非水二次電池。





gは0～1.2を表す。

jは0.1～0.9を表す。

iは0～1を表す。ただし、1-j-iは0以上になる。

kは1～3を表す。

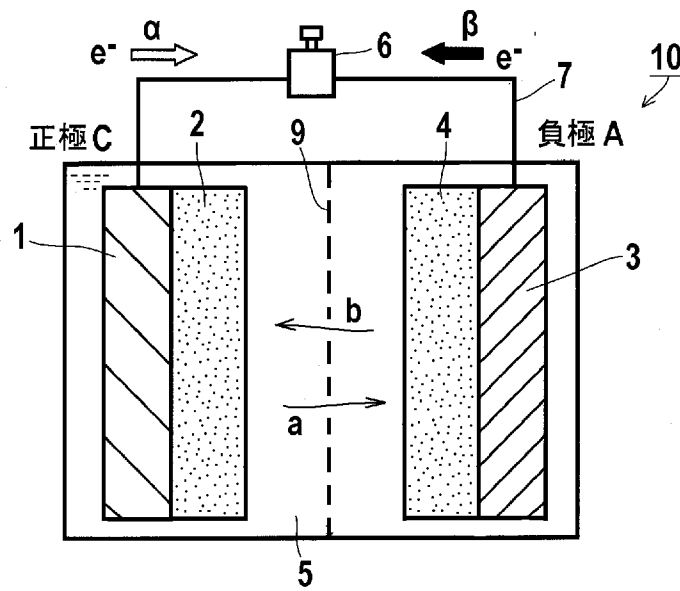


mは0～2を表す。

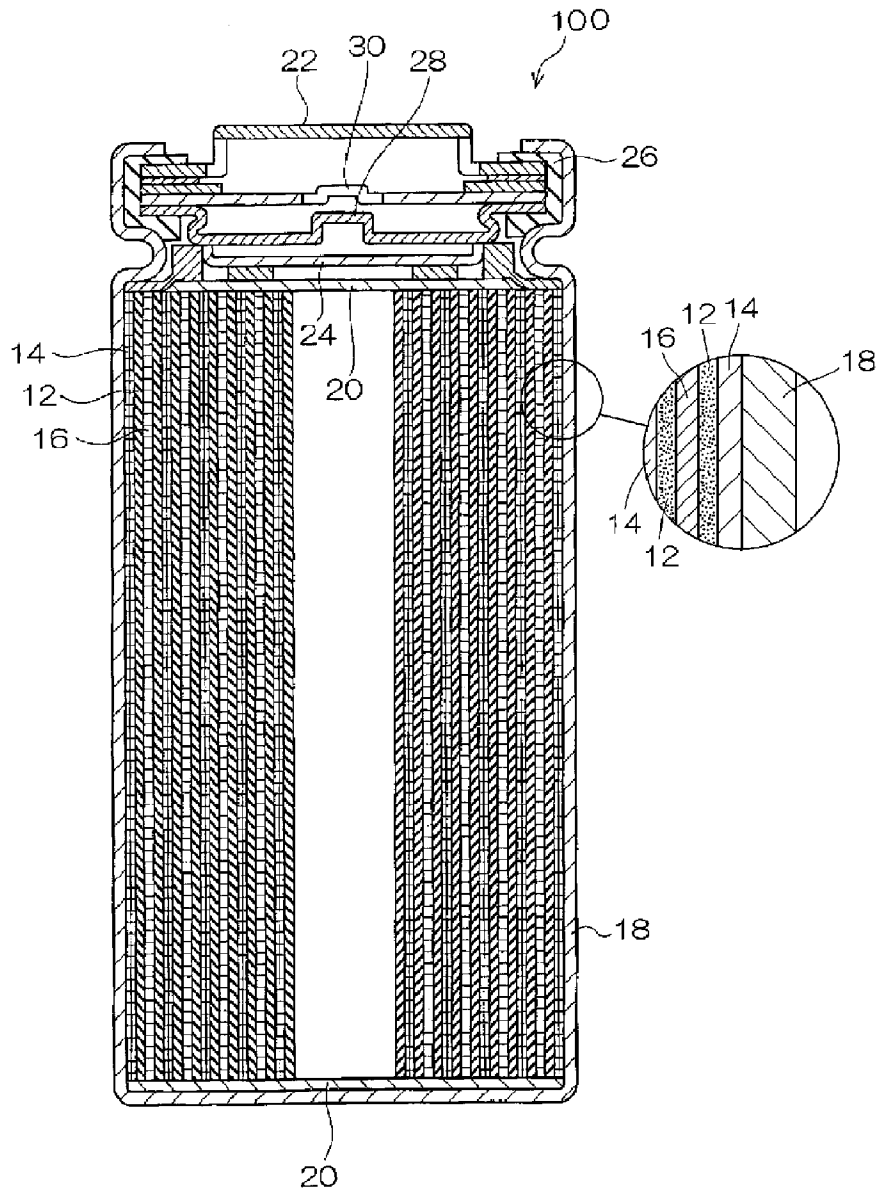
nは3～5を表す。

pは0～2を表す。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-533650 A (Uchicago Argonne, L.L.C.), 21 August 2008 (21.08.2008), paragraphs [0021] to [0022], [0025] to [0031], [0041], [0058] & US 2006/0134527 A1 & EP 1831951 A2 & WO 2006/065605 A2 & CA 2591529 A1 & KR 10-2007-0091335 A & CN 101894975 A	1-3, 5-11 4
X Y	JP 2006-351379 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0059] to [0069], [0081] to [0084] & US 2008/0044736 A1 & WO 2006/134850 A1 & KR 10-2007-0103061 A & CN 101107735 A	1-3, 5-11 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2014 (30.09.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/047342 A1 (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0022] to [0050] & CN 103765662 A & EP 2763231 A1 & JP 2014-063704 A & KR 2014-0072864 A & US 2014/199600 A1	4
Y	JP 2012-059404 A (NTT Facilities, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0014] to [0016] & US 2013/0209870 A1 & EP 2615679 A1 & WO 2012/033089 A1 & CN 103081207 A & KR 10-2013-0108299 A	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/525 (2010.01)i,
H01M10/052 (2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-533650 A（ユーシカゴ アーゴン リミテッド ライアビ リティ カンパニー） 2008.08.21, [0021]-[0022], [0025]-[0031], [0041], [0058] & US 2006/0134527 A1 & EP 1831951 A2 & WO 2006/065605 A2 & CA 2591529 A1 & KR 10-2007-0091335 A & CN 101894975 A	1-3, 5-11 4
X Y	JP 2006-351379 A（松下電器産業株式会社） 2006.12.28, [0059]-[0069], [0081]-[0084] & US 2008/0044736 A1 & WO 2006/134850 A1 & KR 10-2007-0103061 A & CN 101107735 A	1-3, 5-11 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

3 0 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 安子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/047342 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 04, [0022]-[0050] & CN 103765662 A & EP 2763231 A1 & JP 2014-063704 A & KR 2014-0072864 A & US 2014/199600 A1	4
Y	JP 2012-059404 A (株式会社N T Tファシリティーズ) 2012. 03. 22, [0014]-[0016] & US 2013/0209870 A1 & EP 2615679 A1 & WO 2012/033089 A1 & CN 103081207 A & KR 10-2013-0108299 A	4