

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-18667

(P2015-18667A)

(43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5HO29
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 A	5HO43
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5HO50
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2013-144688 (P2013-144688)
 (22) 出願日 平成25年7月10日 (2013.7.10)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 児玉 邦彦
 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
 (72) 発明者 木下 郁雄
 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

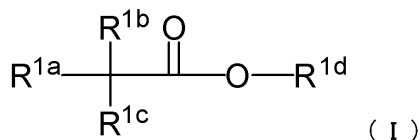
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い過充電防止性と電池性能の劣化抑制とを両立できる非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤を提供する。また、高電位の正極及び高電位の負極にも適合して良好な性能を発揮する非水二次電池及び非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤を提供する。

【解決手段】式(I)で表されるエステル化合物を添加剤として含有する非水二次電池用電解液。過充電時にガスを発生するガス発生剤を用いられることが好ましい。



(R^{1a} はアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアミノ基を表す。 R^{1b} はアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{1c} は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{1d} はアルキル基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。 R^{1b} と R^{1c} とが結合して環構造を形成してもよい。)

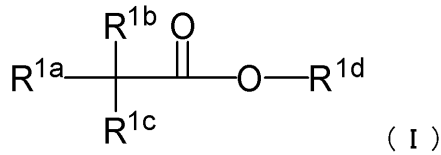
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表されるエステル化合物を含有する非水二次電池用電解液。

【化 1】

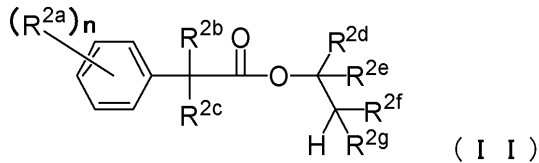


(R^{1 a} はアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはアミノ基を表す。 R^{1 b} はアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^{1 c} は水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^{1 d} はアルキル基、アラルキル基、またはアルケニル基を表す。 R^{1 b} と R^{1 c} とが結合して環構造を形成してもよい。)

【請求項 2】

前記エステル化合物が式 (I I) で表される化合物である請求項 1 に記載の非水二次電池用電解液。

【化 2】



(R^{2 a} は水素原子または 1 価の置換基である。 R^{2 b} は R^{1 b} と同義の基を表す。 R^{2 c} は R^{1 c} と同義の基を表す。 R^{2 d} ~ R^{2 g} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアルケニル基を表す。 R^{2 b} と R^{2 c} とが結合して環構造を形成してもよい。 n は 0 ~ 5 の整数である。)

【請求項 3】

前記エステル化合物を 0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下で含有する請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 4】

さらに、芳香族性化合物 (A)、ハロゲン含有化合物 (B)、重合性化合物 (C)、リン含有化合物 (D)、硫黄含有化合物 (E)、ケイ素含有化合物 (F)、ニトリル化合物 (G)、および金属錯体化合物 (H)、およびイミド化合物 (I) から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液と、正極と、負極とを具備する非水二次電池。

【請求項 6】

前記正極の活物質が、 Ni 及び / 又は Mn 原子を含有する請求項 5 に記載の非水二次電池。

【請求項 7】

前記負極が炭素負極、 Si 含有負極、およびチタン含有負極から選ばれる請求項 5 または 6 に記載の非水二次電池。

【請求項 8】

前記エステル化合物が過充電時にガスを発生するガス発生剤である請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

【請求項 9】

電池内部の圧力上昇を検知して電流を遮断する感圧機構を有している請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

10

20

30

40

50

が所定圧力以上になると充電を遮断する装置と組み合わせて過充電時の安全性を向上させる試みがなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許3113652号公報

【特許文献2】特開2009-231283号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

過充電防止剤に求められる性能としては、通常充電電位では動作を阻害せず、過充電時にのみ速やかに効果を発現することが望まれる。従来のガス発生型の過充電防止剤であるシクロヘキシルベンゼン等は、過充電時のみならず、通常充電時にも若干反応してしまい、充放電を繰り返すと抵抗が上昇し容量劣化が見られる。

【0007】

一方でエネルギー密度向上の観点からは正極電位をより高電位で用いる要求が強いが、正極電位をより高電位で用いると、先述の充放電を繰り返した際の容量劣化は顕著であり、過充電防止性とエネルギー密度向上及び電池性能劣化抑制の観点からは未だ不十分であった。また、チタン酸リチウムなどの高電位負極を用いた二次電池の電解液に関して、電池特性の改善と過充電時の安全性確保の両立を目的としてその成分組成を提案した例はまだほとんど見受けられない。こうした新規な正極および負極の材料に対しても好適に対応できる材料の開発もまた望まれる。

【0008】

そこで、本発明は、高い過充電防止性と電池性能の劣化抑制とを両立できる非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤の提供を目的とする。また、必要により、高電位の正極および高電位の負極にも適合して上記の良好な性能を発揮する非水二次電池およびこれに用いられる非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤の提供を目的とする。

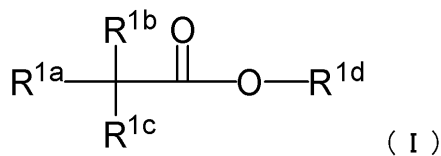
【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題は以下の手段によって解決された。

〔1〕式(I)で表されるエステル化合物を含有する非水二次電池用電解液。

【化1】



(R^{1a}はアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはアミノ基を表す。R^{1b}はアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R^{1c}は水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R^{1d}はアルキル基、アラルキル基、またはアルケニル基を表す。R^{1b}とR^{1c}とが結合して環構造を形成してもよい。)

〔2〕エステル化合物が式(II)で表される化合物である〔1〕に記載の非水二次電池用電解液。

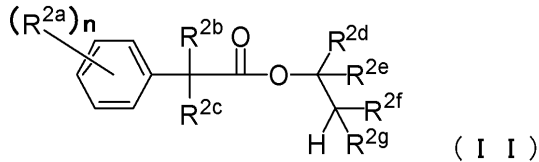
10

20

30

40

【化 2】



(R^{2 a} は水素原子または 1 価の置換基である。 R^{2 b} は R^{1 b} と同義の基を表す。 R^{2 c} は R^{1 c} と同義の基を表す。 R^{2 d} ~ R^{2 g} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、またはアルケニル基を表す。 R^{2 b} と R^{2 c} とが結合して環構造を形成してもよい。 n は 0 ~ 5 の整数である。)

〔 3 〕 エステル化合物を 0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下で含有する〔 1 〕または〔 2 〕に記載の非水二次電池用電解液。

〔 4 〕 さらに、芳香族性化合物 (A)、ハロゲン含有化合物 (B)、重合性化合物 (C)、リン含有化合物 (D)、硫黄含有化合物 (E)、ケイ素含有化合物 (F)、ニトリル化合物 (G)、および金属錯体化合物 (H)、およびイミド化合物 (I) から選ばれる少なくとも 1 種を含有する〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

〔 5 〕 〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液と、正極と、負極とを具備する非水二次電池。

〔 6 〕 正極の活物質が、 Ni 及び / 又は Mn 原子を含有する〔 5 〕に記載の非水二次電池。

〔 7 〕 負極が炭素負極、 Si 含有負極、およびチタン含有負極から選ばれる〔 5 〕または〔 6 〕に記載の非水二次電池。

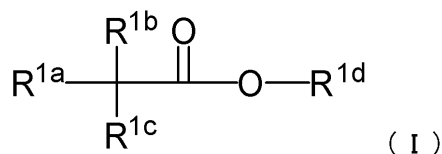
〔 8 〕 エステル化合物が過充電時にガスを発生するガス発生剤である〔 5 〕 ~ 〔 7 〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

〔 9 〕 電池内部の圧力上昇を検知して電流を遮断する感圧機構を有している〔 5 〕 ~ 〔 8 〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

〔 1 0 〕 通常充電正極電位が 4 . 2 5 V 以上である〔 5 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

〔 1 1 〕 式 (I) で表されるエステル化合物からなる非水電解液用添加剤。

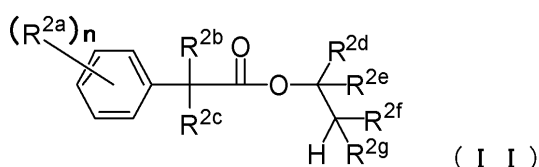
【化 3】



(R^{1 a} はアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはアミノ基を表す。 R^{1 b} はアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^{1 c} は水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^{1 d} はアルキル基、アラルキル基、またはアルケニル基を表す。 R^{1 b} と R^{1 c} とが結合して環構造を形成してもよい。)

〔 1 2 〕 エステル化合物が式 (I I) で表される化合物である〔 1 1 〕に記載の非水電解液用添加剤。

【化 4】



(R^{2 a} は水素原子または 1 価の置換基である。 R^{2 b} は R^{1 b} と同義の基を表す。 R^{2 c} は R^{1 c} と同義の基を表す。 R^{2 d} ~ R^{2 g} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル

10

20

30

40

50

基、アリアル基、ヘテロアリアル基、またはアルケニル基を表す。 R^{2b} と R^{2c} とが結合して環構造を形成してもよい。 n は0～5の整数である。)

【0010】

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】

【0011】

本発明の非水二次電池およびこれに用いられる非水二次電池用電解液、非水二次電池及び非水電解液用添加剤によれば、高い過充電防止性と電池性能の劣化抑制とを両立することができる。また、必要により、高電位の正極および高電位の負極にも適合して上記の良好な性能を発揮する。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の好ましい実施形態に係るリチウムイオン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イオン二次電池の具体的な構成を示す断面図である。

【図3】本発明の好ましい実施形態に係る感圧機構付き電池蓋体を模式的に示す一部断面側面図である。

20

【図4】CR2032形コイン電池の構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の非水二次電池用電解液は下記（I）で表される少なくとも1種の特定エステル化合物と、電解質と、非水溶剤とを含有する。

【0014】

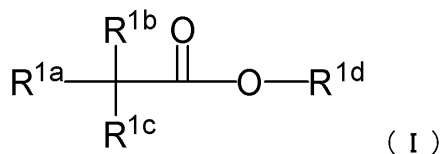
（特定エステル化合物）

前記特定エステル化合物は式（I）で表される。当該特定エステル化合物は、非水二次電池用電解液の添加剤として用いられることが好ましく、過充電時にガスを発生するガス発生剤として用いられることがより好ましい。

30

【0015】

【化5】



【0016】

R^{1a} はアリアル基（好ましくは、後記アリアル基Arの例が挙げられる）、ヘテロアリアル基（好ましくは、後記ヘテロアリアル基Ahの例が挙げられる）、アルケニル基（好ましくは、後記アルケニル基Aeの例が挙げられる）、アルコキシ基（好ましくは、後記アルコキシ基Aoの例が挙げられる）、アリアルオキシ基（好ましくは、後記アリアルオキシ基Aroの例が挙げられる）、アミノ基（好ましくは、後記アミノ基Amの例が挙げられる）を表す。

40

【0017】

R^{1b} はアルキル基（好ましくは、後記アルキル基Akの例が挙げられる）、アリアル基（好ましくは、後記アリアル基Arの例が挙げられる）、またはヘテロアリアル基（好ましくは、後記ヘテロアリアル基Ahの例が挙げられる）を表す。

【0018】

50

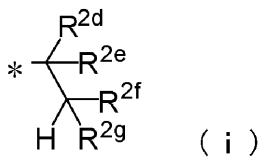
R^{1c} は水素原子、アルキル基（好ましくは、後記アルキル基 A k の例が挙げられる）、アリール基（好ましくは、後記アリール基 A r の例が挙げられる）ヘテロアリール基（好ましくは、後記ヘテロアリール基 A h の例が挙げられる）を表す。

【0019】

R^{1d} はアルキル基（好ましくは、後記アルキル基 A k の例が挙げられる）、アラルキル基（好ましくは、後記アラルキル基 A a の例が挙げられる）、アルケニル基（好ましくは、後記アルケニル基 A e の例が挙げられる）を表す。特にアルキル基としては後述の酸化後のガス発生反応の効率向上の観点から炭素数 2 以上のアルキル基が好ましく、炭素数 3 以上の分岐アルキル基がより好ましく、炭素数 3 以上の 2 級アルキル基が特に好ましい。R^{1d} は下記式 (i) で表される置換基であることが好ましい。式中、R^{2d} ~ R^{2g} は後記式 (I I) における定義と同義である。

10

【化 6】



【0020】

R^{1b} と R^{1c} が結合して環構造を形成してもよく、形成する環構造としてはヘテロ原子を含有してもよいアルキレン基が 5 または 6 員環形成していることが好ましい。

20

【0021】

アルキル基 A k としては、炭素数 1 ~ 22 が好ましく、炭素数 1 ~ 10 がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 が特に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基などの環状アルキル基が挙げられる。

【0022】

アリール基 A r としては、炭素数 6 ~ 22 が好ましく、炭素数 6 ~ 14 がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 が特に好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基アリール基などが挙げられ、フェニル基が好ましい。

30

【0023】

ヘテロアリール基 A h としては、炭素数 2 ~ 14 が好ましく、炭素数 2 ~ 12 がより好ましく、炭素数 2 ~ 10 が特に好ましい。具体的には、ピリジル基、ピラゾリル基などの 5 または 6 員環ヘテロアリール基などが挙げられる。

【0024】

アラルキル基 A a としては、炭素数 7 ~ 23 が好ましく、炭素数 7 ~ 15 がより好ましく、炭素数 7 ~ 11 が特に好ましい。具体的には、ベンジル基、1-フェネチル基、2-フェネチル基、クミル基が好ましい。

【0025】

アルケニル基 A e としては、炭素数 2 ~ 12 が好ましく、炭素数 2 ~ 6 がより好ましく、炭素数 2 ~ 4 が特に好ましい。具体的には、ビニル基、アリル基などが挙げられる。

40

【0026】

アルコキシ基 A o としては、炭素数 1 ~ 22 が好ましく、炭素数 1 ~ 10 がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 が特に好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基などの直鎖アルコキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などの分岐アルコキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基などの環状アルコキシ基が挙げられる。

【0027】

アリールオキシ基 A r o としては、炭素数 6 ~ 22 が好ましく、炭素数 6 ~ 14 がより

50

好ましく、炭素数 6 ~ 10 が特に好ましい。具体的には、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。

【0028】

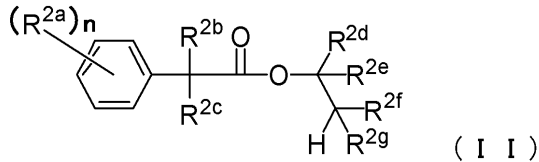
アミノ基 A m としては、炭素数 1 ~ 22 が好ましく、炭素数 1 ~ 10 がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 が特に好ましい。具体的には、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を有する、ジアルキルアミノ基、アリールアルキルアミノ基、もしくはジアリールアミノ基が挙げられる。さらに、具体的には、アミノ、N, N - ジメチルアミノ、N, N - ジエチルアミノ、N - エチルアミノ、アニリノ等が挙げられる。

【0029】

前記特定エステル化合物は好ましくは式 (I I) で表される化合物である。

10

【化 7】



【0030】

R^{2a} は、水素原子、1 価の置換基を表す。n は 0 ~ 5 の整数である。R^{2a} が複数あるとき、互いに同じであっても異なってもよい。

【0031】

1 価の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基が挙げられる。ハロゲン原子以外で、それぞれの置換基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。

20

【0032】

R^{2b} は R^{1b} と同義の基を表す。

【0033】

R^{2c} は R^{1c} と同義の基を表す。

【0034】

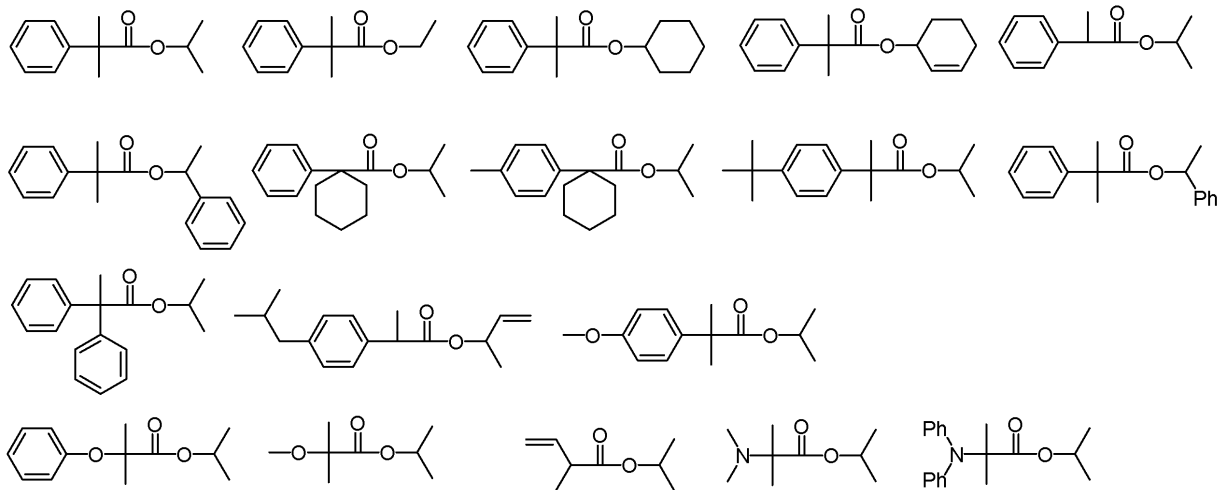
R^{2d} ~ R^{2g} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは、前記アルキル基 A k の例が挙げられる）、アリール基（好ましくは、前記アリール基 A r の例が挙げられる）、アルケニル基（好ましくは、前記アリール基 A e の例が挙げられる）である。R^{2d} ~ R^{2g} がアルキル基またはアルケニル基であるとき、互いに隣接するものどうしが連結して環を形成していてもよい。好ましい環は、R^{1b} と R^{1c} とがなす環と同義である。

30

【0035】

式 (I) で表されるエステル化合物の具体例を以下に示すが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

【化 8】



10

【0036】

本発明の特定エステル化合物を含有する電解液を用いると、過充電の際に高い効率でガスを発生し、安全装置を作動させることができる。推測ではあるが、特定エステル化合物は過充電時に酸化された後、エステル部位とその両側の基とが解離する形で分解すると解される。このとき、エステル部位に由来する CO_2 ガスと、エステル部位の酸素原子側の基に由来する水素ガスの2種を生成するものと考えられる。さらには水素ガスを放出して生成したオレフィン化合物が低分子である場合、オレフィン化合物もガスとなり、二次電池において安全弁を作用させるものと解される。一般的に用いられる過充電防止剤であるシクロヘキシルベンゼンは過充電時に酸化され1電子酸化で1つのプロトンを生成する。その2つのプロトンが負極で還元されて、1つの水素分子(ガス)のみを生成する。これに対し、本発明の特定エステルは上記の推定機構によれば1電子でより多くの分子からなるガスを生成させることができ、高効率のガス発生を実現できたと考えられる。

20

【0037】

特定エステル化合物の添加量は全電解液中0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、特に好ましくは1.5質量%以上である。上限は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、4質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。好ましい範囲は1~4質量%であり、最も好ましくは1.5~3質量%である。好適な添加量を選択することで過充電時の安全性と通常使用時の電池特性を両立できる。

30

【0038】

(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の電解質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、特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

40

【0039】

(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。

【0040】

(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シル

50

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シルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンシルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

【0041】

(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 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ 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)の含有量は、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。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。

【0042】

(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。当該非水溶剤は、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。当該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。

【0043】

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-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、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、リン酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシドリン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1mPa·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

10

20

30

40

50

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。

【0044】

(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、本発明の電解液に適用することが好ましい機能性添加剤の例を示す。

【0045】

<芳香族性化合物(A)>

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-tert-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、シクロヘキシルベンゼン、t-アミルベンゼン、t-ブチルベンゼンを挙げることができる。

【0046】

<ハロゲン含有化合物(B)>

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、環状のいずれでもよいが、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。

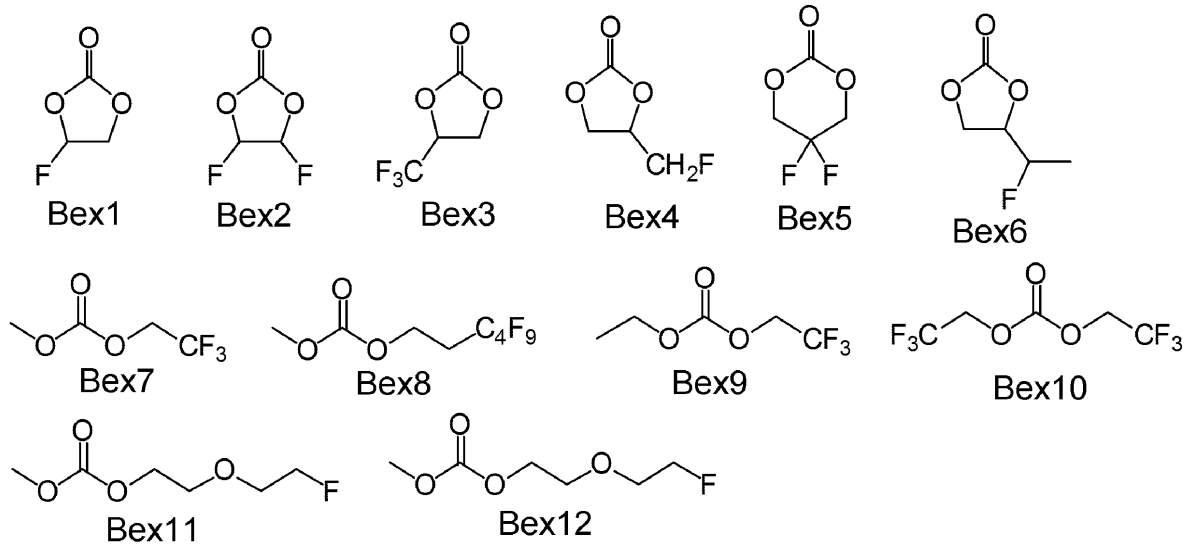
【0047】

10

20

30

【化9】



10

【0048】

< 重合性化合物 (C) >

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、 CF_3 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。

20

【0049】

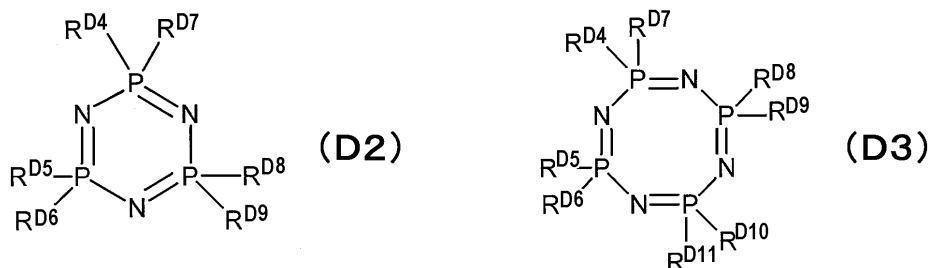
< リン含有化合物 (D) >

リン含有化合物としては、リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物が好ましい。リン酸エステル化合物の好ましい例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリス(トリフロロエチル)、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジルなどが挙げられる。リン含有化合物としては、下記式(D2)または(D3)で表される化合物も好ましい。

30

【0050】

【化10】



40

【0051】

式中、 $\text{R}^{\text{D}4} \sim \text{R}^{\text{D}11}$ は1価の置換基を表す。1価の置換基の中で好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子である。 $\text{R}^{\text{D}4} \sim \text{R}^{\text{D}11}$ の置換基の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましく、他の置換基はアルコキシ基、アミノ基およびフッ素原子から選ばれる置換基がより好ましい。

【0052】

< 硫黄含有化合物 (E) >

含硫黄化合物としては $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})\text{O}-$ 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

50

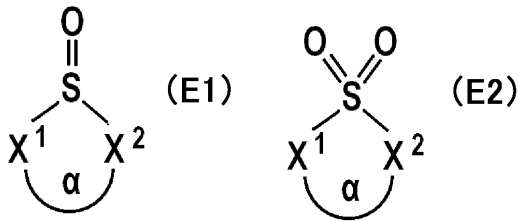
含硫黄化合物、スルホン酸エステル類が好ましい。

【0053】

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。

【0054】

【化11】



10

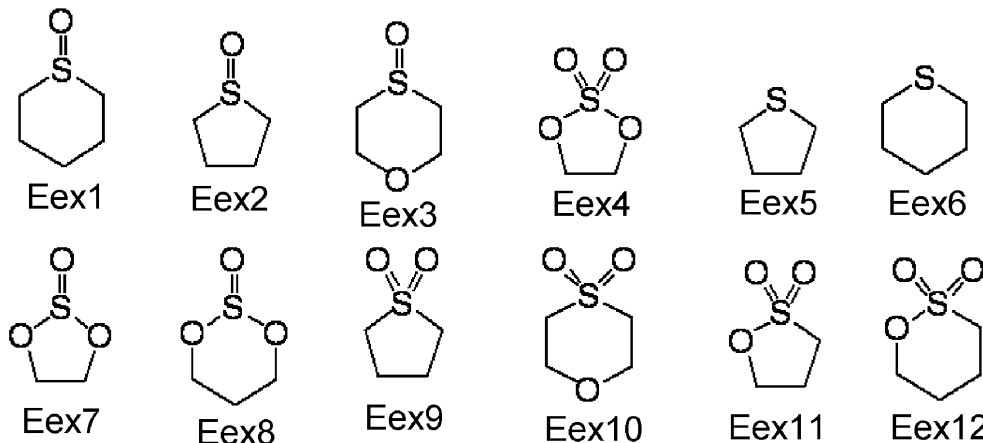
【0055】

式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(Ra)(Rb)-$ を表す。ここで、 Ra 、 Rb は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表す。この置換基として、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のアリール基が挙げられる。 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、この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。本発明に用いる含硫黄環状化合物の好ましい具体例を以下に示す。

20

【0056】

【化12】



30

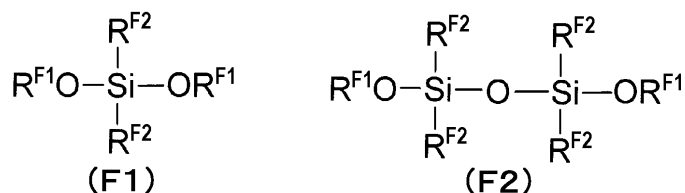
【0057】

<ケイ素含有化合物(F)>

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。

【0058】

【化13】



40

【0059】

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。

50

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。

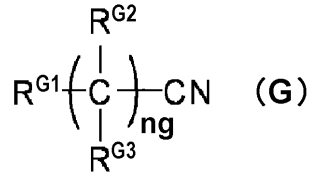
【0060】

<ニトリル化合物 (G)>

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。

【0061】

【化14】



10

【0062】

式中、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ 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、アリーロキシカルボニル基、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、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ のいずれか一つ以上がシアノ基を複数有する化合物が好ましい。

20

【0063】

・ n_g は 1 ~ 8 の整数を表す。

【0064】

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。

【0065】

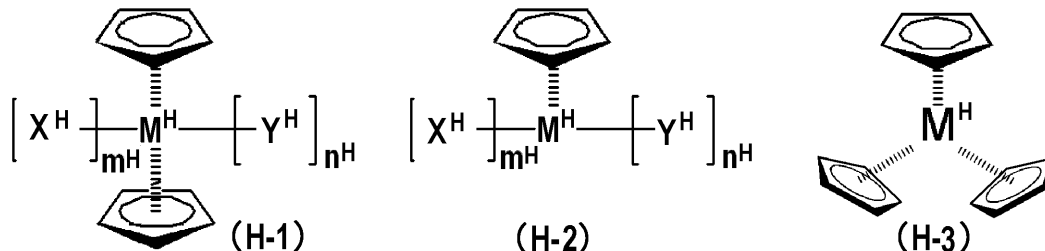
30

<金属錯体化合物 (H)>

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。

【0066】

【化15】



40

【0067】

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、チオイソシアナ酸基であり、 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、Sw、Nd、Lu、Er、Yb、Gdであることが好ましい。 m^H 、 n^H は 0 $m^H + n^H \leq 3$ 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いて

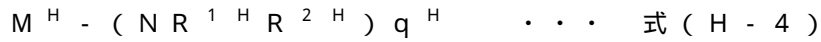
50

もよい。

【0068】

前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。

【0069】



【0070】

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。

10

【0071】

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、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。

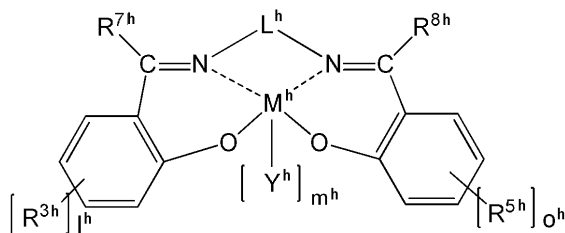
q^H は1～4の整数を表し、2～4の整数が好ましい。更に好ましくは2または4である。 q^H が2以上のとき、そこで規定される複数の基は互いに同じでも異なってもよい。

20

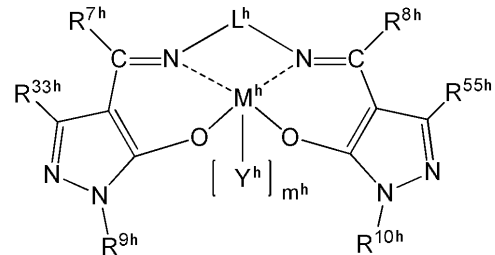
【0072】

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16】

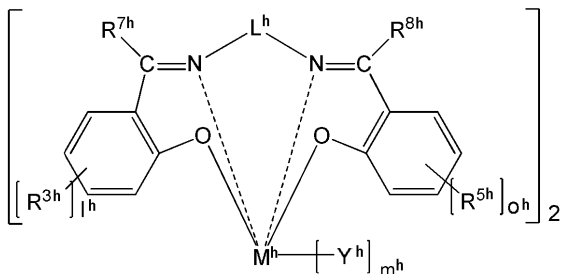


(H-7(1))

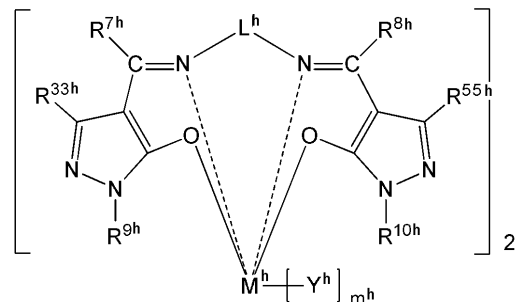


(H-7(2))

30



(H-8(1))



(H-8(2))

40

【0073】

・ 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。

【0074】

50

・ 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。

【0075】

・ R^{33h} 、 R^{55h}

R^{33h} 、 R^{55h} は水素原子または R^{3h} で示される置換基を表す。

【0076】

・ 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。

【0077】

・ 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。

【0078】

・ 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。

【0079】

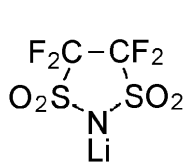
<イミド化合物(I)>

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。

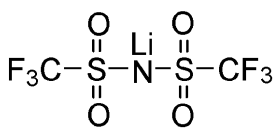
イミド化合物として、具体的には下記の構造が挙げられ、より好ましくは $Cex1$ 、 $Cex2$ である。

【0080】

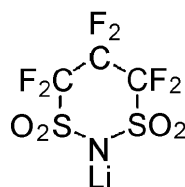
【化17】



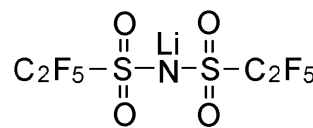
Cex1



Cex2



Cex3



Cex4

【0081】

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、過充電による異常時に電池の破裂を抑制したり、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。

【0082】

前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

10

20

30

40

50

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)、アリーロキシ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリーロキシ基、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のスルホンアミド基、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)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、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)、ヒドロキシル基、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、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル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ル基である。

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。

【0083】

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。

【0084】

[電解液の調製方法等]

本発明の非水二次電池用電解液は、金属イオンの塩としてリチウム塩を用いた例を含め、前記各成分を前記非水電解液溶媒に溶解して、常法により調製される。

【0085】

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、水の含有量が質量基準で200ppm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、不可避的な混入を考慮すると、1ppm以上であることが実際的である。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。

<粘度の測定方法>

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。

10

【0086】

[二次電池]

本発明においては前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。これら必須の部材に加え、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、放電を行うことができ、回路配線7を介して動作機構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イオン二次電池の構成について、さらに詳細に説明する。

20

【0087】

(電池形状)

本実施形態のリチウムイオン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。

30

【0088】

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イオン二次電池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イオン二次電池100となっている。

40

【0089】

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ることができ、後述する「弁作動」や「破裂」と

50

いう危険な状態になることを抑制することができる。

【0090】

(電池を構成する部材)

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、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。

【0091】

(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。

10

【0092】

・正極活物質

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。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、粒子状の正極活性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、前記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

20

【0093】

遷移金属酸化物としては、前記遷移元素 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。

【0094】

[式(MA)で表される遷移金属酸化物(層状岩塩型構造)]

30

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。



【0095】

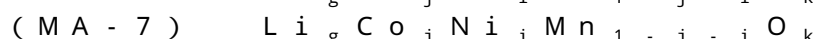
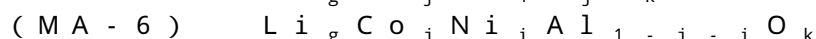
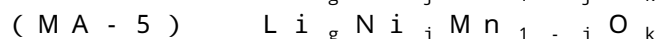
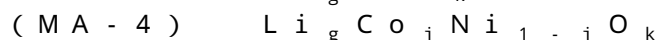
式中、 M^1 は前記 M^a と同義である。aは0~1.2(0.2~1.2が好ましい)を表し、0.6~1.1であることが好ましい。bは1~3を表し、2であることが好ましい。 M^1 の一部は前記混合元素 M^b で置換されていてもよい。当該式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

【0096】

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。



40



【0097】

ここでgは前記aと同義である。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は前記bと同義である。当該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[$LiCoO_2$])、 $LiNi_2O_2$ (ニッケル

50

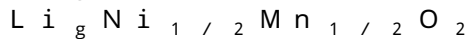
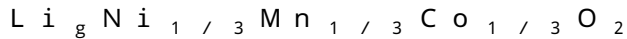
酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム)である。

【0098】

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。

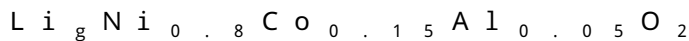
(i) $\text{Li}_g\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x > 0.2$, $y > 0.2$, $z = 0$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの:



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

代表的なもの:



【0099】

[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。

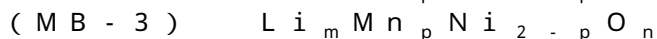
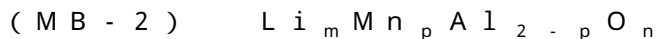
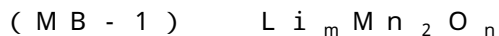


【0100】

式中、 M^2 は前記Maと同義である。cは0~2(0.2~2が好ましい)を表し、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。

【0101】

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。

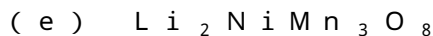
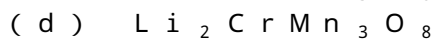
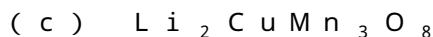
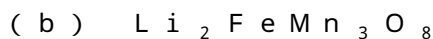
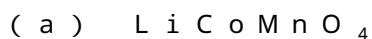


【0102】

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。当該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。

【0103】

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。

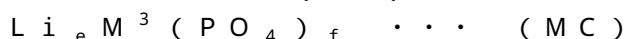


高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。

【0104】

[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。



【0105】

式中、eは0~2(0.2~2が好ましい)を表し、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。

10

20

30

40

50

【0106】

前記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。前記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の組成を表す前記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。前記式(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。

10

【0107】

本発明の前記特定エステル化合物は、通常充電時にガスを発生せず、過充電時に有効量のガスを発生することが好ましい。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以下であることが実際的である。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、この電位を通常充電正極電位ともいう。

20

過充電時に有効量ガスを発生する正極電位(ガス発生正極電位)としては、通常充電正極電位+0.1V~通常充電正極電位+1.5Vが好ましく、通常充電正極電位+0.2V~通常充電正極電位+1Vがより好ましく、通常充電正極電位+0.25V~通常充電正極電位+0.7Vが特に好ましい。具体的なガス発生正極電位としては4.5V~5.5V以下で有効量ガスを発生することが好ましく、4.5V~5Vがより好ましい。正極電位が5~5.5Vとなると、電解液の分解等による電池の破損や過加熱の恐れがある。ここで、「過充電時に有効量のガスを発生する」とは後記実施例の過充電時ガス発生量試験及び充電寿命試験で実施例相当の良好な結果になることを意味する。

【0108】

30

本発明においては、上記の各観点から、前記正極の活物質がNi及び/またはMn原子を含有するものであることが好ましい。

【0109】

ここで用語の意味について確認しておく、通常充電時とは、電池の設計電圧内で充電が行われている状態をいう。例えば一般的に用いられる定電流-定電圧充電法では、設定電圧になるまで定電流充電した後、設定電圧を維持した状態で満充電まで充電する方法が用いられている。本願でいう通常充電時の正極電位とは前記設定電圧における正極電位を表す。一方、過充電時とは、何らかの要因により電池の設計電圧を超えた電圧で充電されている状態をいう。

充放電時の正極電位(Li/Li⁺基準)は

40

(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。

【0110】

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サイズ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0.01m²/g~50m²/gであるのが好ましい。また、正極活物質5gを蒸留水100ml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。

【0111】

正極活性物質を所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられ

50

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。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。

【0112】

正極活物質の配合量は特に限定されないが、活物質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い。その材料は、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安全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い。その材料は、特に制限されないが、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。

【0113】

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

【0114】

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。

【0115】

負極活物質として適用される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、2 θ 値で20°～40°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。2 θ 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、2 θ 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。

【0116】

前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(V B)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、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 $SnSiO_3$ 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 $SnSiS_3$ 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、 Li_2SnO_2 であってもよい。

【0117】

負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よ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、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。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎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。

10

【0118】

前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。

【0119】

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、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

【0120】

本発明の電解液は好ましい様態として高電位負極 (電極電位 $1.0\ \text{V}$ 以上が好ましく、 $1.2\ \text{V}$ 以上がより好ましく、 $1.5\ \text{V}$ 以上が特に好ましい。具体的にはリチウム・チタン酸化物、電位 $1.55\ \text{V}$ 対 Li 金属が挙げられる。) 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 $0.1\ \text{V}$ 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 、 $\text{Si}/$ 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。

20

【0121】

本発明においては、上記の各観点から、前記負極が炭素負極、 Si 含有負極、 Sn 含有負極、及びチタン含有負極から選ばれるものであることが好ましい。以下、これらの材料を含めその詳細について説明する。

30

【0122】

本発明の非水二次電池で用いられる負極活物質はチタン原子を含有することが好ましい。より具体的には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。特定の負極と更に特定の電解液を組合せることにより、様々な使用条件においても二次電池の安定性が向上する。

【0123】

・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い。その材料は、何を用いてもよく、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 63-148, 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。電極合材を構成する分散物 (電極用組成物) 中における上記導電剤の含有量としては、 $1 \sim 50$ 質量% が好ましく、 $2 \sim 30$ 質量% がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、 $2 \sim 15$ 質量% が特に好ましい。

40

【0124】

50

・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-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、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化 E P D M、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-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-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-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。

10

20

【0125】

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、電極合材を構成する分散物(電極用組成物)中における結着剤の含有量は1~30質量%が好ましく、2~10質量%がより好ましい。

【0126】

・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。その材料は、例えば、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などが用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合材を構成する分散物(電極用組成物)中、0~30質量%が好ましい。

30

【0127】

・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。

40

【0128】

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。

【0129】

前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。前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、1 μ m~500 μ m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。

50

【0130】

(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を用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安全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。

【0131】

前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。

【0132】

前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。

【0133】

前記無機物としては、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。前記の独立した薄膜形状以外に、前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。

【0134】

(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。

【0135】

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り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。

【0136】

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

10

20

30

40

50

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。

【0137】

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、前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。

【0138】

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。

10

【0139】

また、前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。

【0140】

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。

20

【0141】

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。

【0142】

（感圧機構）

本発明に係る非水二次電池は感圧機構（圧力上昇を検知して電流を遮断する機構）を有することが好ましい。感圧機構は前述のような感圧弁を利用するもの、感圧センサにより圧力変化を検知して通電を遮断するものなど、様々なものを採用することができる。図3は、感圧弁の別の例を示した一部断面側面図である。

30

なお、電流遮断封口体50は、図3に示すように、逆皿状（キャップ状）に形成されたステンレス製の正極キャップ51と、皿状に形成されたステンレス製の底板54とから構成される。正極キャップ51は、電池外部に向けて膨出する凸部52と、この凸部52の底辺部を構成する平板状のフランジ部53とからなり、凸部52の角部には複数のガス抜き孔52aを設けている。一方、底板54は、電池内部に向けて膨出する凹部55と、この凹部55の底辺部を構成する平板状のフランジ部56とからなる。凹部55の角部にはガス抜き孔55aが設けられている。

これらの正極キャップ51と底板54との内部には、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると変形する電力導出板57が収容されている。この電力導出板57は凹部57aとフランジ部57bとからなり、例えば、厚みが0.2mmで表面の凹凸が0.005mmのアルミニウム箔から構成される。凹部57aの最低部は底板54の凹部55の上表面に接触して配設されており、フランジ部57bは正極キャップ51のフランジ部53と底板54のフランジ部56との間に挟持される。なお、正極キャップ51と底板54とはポリプロピレン（PP）製の封口体用絶縁ガスケット59により液密に封口されている。

40

フランジ部57bの上部の一部には、PTC（Positive Temperature Coefficient）サーミスタ素子58が配設され、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、このPTCサーミスタ素子58の抵抗値が増大して過電流

50

を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると電力導出板 57 の凹部 57a は変形するため、電力導出板 57 と底板 54 の凹部 55 との接触が遮断されて過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

本発明に係る非水二次電池用電解液を用いることにより、上記感圧機構を有する二次電池において、その過充電時に瞬時により多くのガスを発生し、的確かつ迅速な電流の遮断が可能とする。

【0143】

[非水二次電池の用途]

【0144】

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。

10

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、ヘッドホンステレオ、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。

20

【0145】

なかでも、特にその過充電時の安全性と高レート放電特性の利点を発揮する観点から、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い安全性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の安全性が求められる（NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」（平成21年6月））。また、発進、加速時には高レートでの放電が必要であり、繰返し充放電しても高レート放電容量が劣化しないことが重要になる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

30

【実施例】

【0146】

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。

【0147】

<実施例1・比較例1>

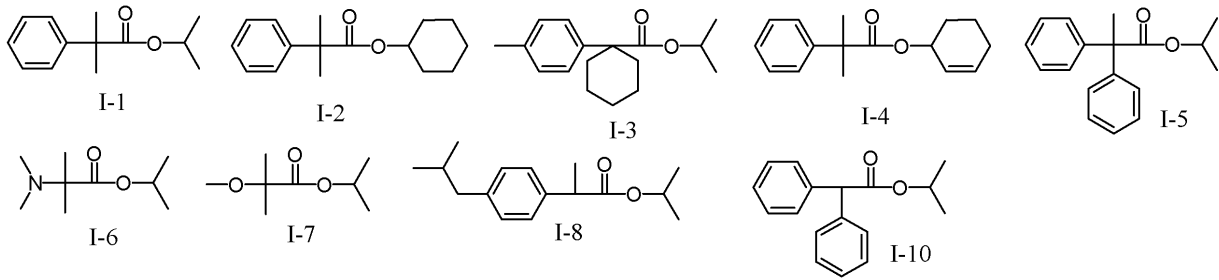
電池(1)用電解液の調製

表1に示した電解液に特定エステル化合物及び必要に応じて他の添加剤を表中に示した量で添加し、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5mPa・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20ppm以下であった。表中に示した化合物は以下のとおりである。

40

【0148】

【化 1 8】



【 0 1 4 9】

10

【表 A】

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/GB(25/5/70)

E C : エチレンカーボネート

E M C : エチルメチルカーボネート

D M C : ジメチルカーボネート

P C : プロピレンカーボネート

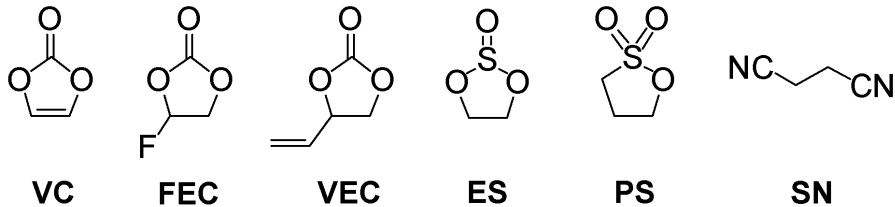
G B : ブチロラクトン

20

【 0 1 5 0】

【化 1 9】

その他添加剤



VC

FEC

VEC

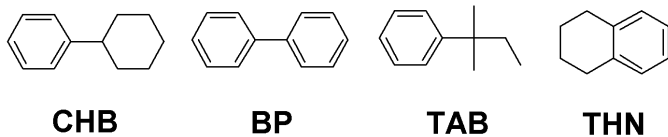
ES

PS

SN

30

比較用化合物



CHB

BP

TAB

THN

【 0 1 5 1】

< 電池 (1) の作製 >

正極は活物質：ニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 85 質量%、導電助剤：カーボンブラック 7 質量%、バインダー：P V D F 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：P V D F 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、各試験用電解液について、2032 形コイン電池 (1) を作製した。

40

【 0 1 5 2】

< 電池の初期化 >

30 の恒温槽中正極電位が 4.1 V (電池電圧 2.55 V) になるまで 0.2 C 定電流充電した後、電池電圧が正極電位が 4.1 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、

50

正極電位が 2.75 V (電池電圧 1.2 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。なお、チタン酸リチウム負極は作動電位が 1.55 V であるため、電池電圧は正極電位から 1.55 V を引いた値となる。上記の方法で作製した 2032 形電池 (直径: 20 mm、高さ: 3.2 mm、上蓋、底蓋: SUS 製 250 μm、図 4 参照) 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。

【0153】

< ガス発生 >

上記の方法で作製した 2032 形電池の厚みを測定し、初期の電池厚みとした。この電池を用いて通常充放電試験、及び過充電試験を行い、各試験後の電池厚みを測定した。厚み変化が大きいものほどガス発生量が多いことを表す。

10

電池厚み変化 (%)

$$= \{ (\text{試験後の電池厚み} - \text{初期の電池厚み}) / \text{初期の電池厚み} \} \times 100$$

【0154】

< 通常充放電時のガス発生試験と放電容量 >

【0155】

< 4.25 V サイクル試験時 (通常充放電試験時) のガス発生試験 >

この電池を 30 の恒温槽中正極電位が 4.25 V (電池電圧 2.7 V) になるまで 1 C 定電流充電した後、正極電位 4.25 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。次に正極電位が 2.75 V (電池電圧 1.2 V) になるまで 1 C 定電流放電を行い、1 サイクルとした。また、この時の放電容量を初回の放電容量 (I) とした。これを 200 サイクルに達するまで繰り返した。その後電池の厚みを測定し、前記式から 4.25 V サイクル試験後の電池厚み変化 1 - (i) を算出した。通常充放電試験時にガス発生すると電池の劣化や安全性の低下が起こるためガス発生が起こらず電池厚み変化が小さいものが好ましい。通常充放電試験時の電池厚み変化 (%) を以下のように評価した。

20

【0156】

【表 B】

通常充放電時の電池厚み変化(%)	評価
1%未満	A
1%以上3%未満	B
3%以上5%未満	C
5%以上	D

30

【0157】

< 4.25 V サイクル試験後の 15 / 4 C 放電容量 >

サイクル試験後の電池を 30 の恒温槽中正極電位が 4.25 V (電池電圧 2.7 V) になるまで 1 C 定電流充電した後、正極電位 4.25 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。次に 15 の恒温槽中正極電位が 2.75 V (電池電圧 1.2 V) になるまで 4 C 定電流放電を行い、放電容量 (II) を測定し、4.25 V サイクル試験後の 15 / 4 C 放電容量維持率を下式から算出した。値が大きいほど低温 / 大電流放電という厳しい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。

40

$$4.25 \text{ V サイクル試験後の } 15 / 4 \text{ C 放電容量維持率} = (II) / (I)$$

4.25 V サイクル試験後の 15 / 4 C 放電容量維持率を以下のように評価した。

【0158】

【表 C】

(II)/(I) or (III)/(I)	評価
0.6以上	A
0.5以上0.6未満	B
0.4以上0.5未満	C
0.4未満	D

【0159】

< 4.3V サイクル試験後のガス発生及び 15 / 4C 放電容量 >

10

充電時の正極電位を 4.3V (電池電圧 2.75V) とした他はサイクル試験 (4.25V) 後のガス発生及び 15 / 4C 放電容量と同じ手法でサイクル試験 (4.3V) 後の電池厚み変化 1 - (ii) 及び 15 / 4C 放電容量 (III) を計測した。4.3V サイクル試験後の 15 / 4C 放電容量維持率を下式から算出し、同様に評価した。

$$4.3V \text{ サイクル試験後の } 15 / 4C \text{ 放電容量維持率} = (III) / (I)$$

【0160】

< 過充電後の電池厚み変化 >

初期化後の電池を 50 の恒温槽中正極電位が 5V (電池電圧 3.45V) になるまで 1C 定電流充電を行い過充電状態とした。この電池の厚みを測定し、前記式を用いて過充電後の電池厚み変化を算出した。過充電時には安全装置を作動させるためにガスを発生し、電池厚み変化が大きくなるものが好ましい。なお、今回の試験においては電池の厚み変化 2 を用いて内圧上昇を試験したが、実際の電池においては内圧上昇を検知して充電を遮断する過充電防止装置を組み合わせることにより長時間過充電状態となることを抑制する。

20

過充電後の電池厚み変化 (%) を以下のように評価した。

【0161】

【表 D】

過充電時の電池厚み変化(%)	評価
15%以上	AA
10%以上15%未満	A
5%以上10%未満	B
1%以上5%未満	C
1%未満	D

30

【0162】

【表 1】

	特定化合物		電解液	その他添加剤		厚み変化1		容量維持率		厚み変化2
	Comp	Conc		Comp	Conc	(i) 4.25V	(ii) 4.3V	(II)/(I)	(III)/(I)	
101	I-1	3	S1	FEC	1	A	A	A	A	AA
102	I-2	3	S1			A	A	A	A	AA
103	I-3	3	S1			A	A	A	A	AA
104	I-4	3	S1			A	A	A	A	AA
105	I-5	3	S1			A	A	A	A	AA
106	I-6	1.5	S1			A	B	A	B	AA
107	I-7	3	S1			A	B	A	B	AA
108	I-8	3	S1			A	B	A	B	AA
109	I-9	3	S1			A	B	A	B	AA
110	I-1	1.5	S1			A	A	A	A	A
111	I-3	3	S2			A	A	A	A	AA
112	I-3	3	S3			A	A	A	A	AA
113	I-2	3	S1	FEC	1	A	A	A	A	AA
114	I-2	3	S1	SN	1	A	A	A	A	AA
c11	なし		S1			A	A	A	A	D
c12	CHB	3	S1			A	B	B	C	B
c13	BP	3	S1			B	B	C	D	B
c14	TAB	3	S1			A	B	B	C	B
c15	THN	3	S1			B	B	C	D	B

10

20

30

40

50

試験 No. : c で始まるものは比較例、それ以外は本発明例

Comp : 化合物の例示番号

Conc : 電解液全量に対する質量%

厚み変化 1 : 通常充放電時の電池厚み変化

厚み変化 2 : 過充電時の電池厚み変化

【0163】

< 実施例 2 ・ 比較例 2 >

・ 電解液の調製

表 2 に示した電解液に、特定化合物及び必要に応じて他の添加剤を表中に記載の濃度で溶解させ実施例用電解液、及び比較例用電解液を調製した。調製した電解液の 25 における粘度は全て 5 mPa・s 以下であった。

【0164】

・ 電池 (2) の作製

正極は活物質：マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 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、負極については、活物質：黒鉛 86 質量%、導電助剤：カーボンブラック 6 質量%、バインダー：PVDF 8 質量%で作製した。セパレータはポリプロピレン製 25 μm である。上記の正負極、セパレータを使用し、各試験 No. の電解液について、2032 形コイン電池を作製し、下記項目の評価を行った。結果を表 2 に示している。

【0165】

< 電池の初期化 >

30 の恒温槽中正極電位が 4.1 V (電池電圧 4.0 V) になるまで 0.2 C 定電流充電した後、電池電圧が正極電位が 4.1 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、正極電位が 2.75 V (電池電圧 2.65 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。

【0166】

<ガス発生>

上記の方法で作製した2032形電池の厚みを測定し、初期の電池厚みとした。この電池を用いて通常充放電試験、及び過充電試験を行い、各試験後の電池厚みを測定した。厚み変化が大きいものほどガス発生量が多いことを表す。

電池厚み変化(%)

$$= \{ (\text{試験後の電池厚み} - \text{初期の電池厚み}) / \text{初期の電池厚み} \} \times 100$$

10

【0167】

<通常充放電時のガス発生試験と放電容量>

【0168】

<4.25Vサイクル試験時(通常充放電試験時)のガス発生試験>

この電池を30の恒温槽中正極電位が4.25V(電池電圧4.15V)になるまで0.7C定電流充電した後、正極電位4.25V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。次に正極電位が2.75V(電池電圧2.65V)になるまで0.5C定電流放電を行い、1サイクルとした。また、この時の放電容量を初回の放電容量(IV)とした。これを200サイクルに達するまで繰り返した。その後電池の厚みを測定し、前記式から4.25Vサイクル試験後の電池厚み変化1を算出した。通常充放電試験時にガス発生すると電池の劣化や安全性の低下が起るためガス発生が起らず電池厚み変化が小さいものが好ましい。通常充放電試験時の電池厚み変化(%)を以下のように評価した。

20

【0169】

【表E】

通常充放電時の電池厚み変化(%)	評価
1%未満	A
1%以上3%未満	B
3%以上5%未満	C
5%以上	D

30

【0170】

<4.25Vサイクル試験後の15 / 2C放電容量>

サイクル試験後の電池を30の恒温槽中正極電位が4.25V(電池電圧4.15V)になるまで0.7C定電流充電した後、正極電位4.25V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。次に15の恒温槽中正極電位が2.75V(電池電圧2.65V)になるまで2C定電流放電を行い、放電容量(V)を測定し、4.25Vサイクル試験後の15 / 4C放電容量維持率を下式から算出した。値が大きいほど低温/大電流放電という厳しい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。

40

$$4.25V \text{ サイクル試験後の } 15 / 4C \text{ 放電容量維持率} = (V) / (IV)$$

4.25Vサイクル試験後の15 / 4C放電容量維持率を以下のように評価した。

【0171】

【表 F】

(V)/(IV)	評価
0.6以上	A
0.5以上0.6未満	B
0.4以上0.5未満	C
0.4未満	D

【 0 1 7 2 】

< 過充電後の電池厚み変化 >

10

初期化後の電池を 50 の恒温槽中正極電位が 5 V (電池電圧 4.9 V) になるまで 1 C 定電流充電を行い過充電状態とした。この電池の厚みを測定し、前記式を用いて過充電後の電池厚み変化を算出した。過充電時には安全装置を作動させるためにガスを発生し、電池厚み変化が大きくなるものが好ましい。なお、今回の試験においては電池の厚み変化 2 を用いて内圧上昇を試験したが、実際の電池においては内圧上昇を検知して充電を遮断する過充電防止装置を組み合わせることにより長時間過充電状態となることを抑制する。

過充電後の電池厚み変化 (%) を以下のように評価した。

【 0 1 7 3 】

【表 G】

過充電時の電池厚み変化(%)	評価
15%以上	AA
10%以上15%未満	A
5%以上10%未満	B
1%以上5%未満	C
1%未満	D

20

【 0 1 7 4 】

【表 2】

	特定化合物		電解液	その他添加剤		厚み変化1	容量維持率 (V)/(IV)	厚み変化2
	Comp	Conc		Comp	Conc			
201	I-1	2	S1	VC	1	A	A	AA
202	I-2	2	S1	VC	1	A	A	AA
203	I-3	2	S1	VC	1	A	A	AA
204	I-4	2	S1	VC	1	A	A	AA
205	I-5	2	S1	VC	1	A	A	AA
206	I-6	1.5	S1	VC	1	A	A	AA
207	I-7	1	S1	VC	1	A	A	A
208	I-8	2	S1	VC		A	A	AA
209	I-9	2	S1	VC		A	A	AA
210	I-1	1.5	S1	VC PS	1 1	A	A	A
211	I-3	3	S2	VEC	1	A	A	AA
212	I-2	3	S1	FEC ES	1 1	A	A	AA
213	I-2	3	S1	SN VC	1 1	A	A	AA
c21	なし		S1	VC	1	A	A	D
c22	CHB	3	S1	VC	1	A	B	B
c23	BP	3	S1	VC	1	B	C	B
c24	TAB	3	S1	VC	1	A	B	B
c25	THN	3	S1	VC	1	B	C	B

10

20

【0175】

<実施例3>

正極活物質をコバルト酸リチウムとし、サイクル試験時充電時の上限正極電位を4.2Vとした以外は、実施例2と同じ操作を行ったところ、本願の電解液は通常充放電時にはガスの発生が抑制され、また、低温/大電流放電における容量維持率が高く、過充電時のガス発生量が多い優れた結果が得られた。

30

【0176】

<実施例4>

正極活物質をニッケルマンガンコバルト酸リチウムとし、サイクル試験時充電時の上限正極電位を4.3Vとした以外は、実施例2と同じ操作を行ったところ、本願の電解液は通常充放電時にはガスの発生が抑制され、また、低温/大電流放電における容量維持率が高く、過充電時のガス発生量が多い優れた結果が得られた。

【0177】

本発明の電池は通常充放電時にはガスの発生が抑制され、また、低温/大電流放電における容量維持率が高い。更に過充電時にはガス発生量が多く所望の特性を有している。これに対し添加剤を含有しない比較例の電池は通常充放電時のガス発生抑制及び低温/大電流放電における容量維持率は比較的良好的なものの、過充電時にガスを発生しない。一般的な過充電防止剤を添加した比較例においては通常充放電時においてもガス発生し、またサイクル試験後の低温大電流放電における容量維持率が小さい。これは通常充放電時においても微量反応し、ガス発生あるいは内部抵抗を上昇させているものと推測できる。

40

【0178】

上記実施例において本発明の電解液を負極としてリチウム・チタン酸化物負極、炭素負極、正極としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムと組み合わせて用いた電池において優れた特性を発現することを示した。本発明

50

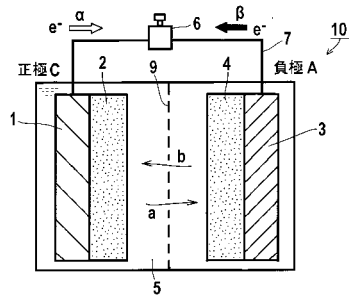
を用いれば、更にニッケルマンガン酸リチウムなど4.5V以上の電位で使用される正極、あるいは炭素負極より高容量が期待されるSi含有負極、スズ含有負極を用いた電池においても、同様の優れた効果を発現するものと推測できる。

【符号の説明】

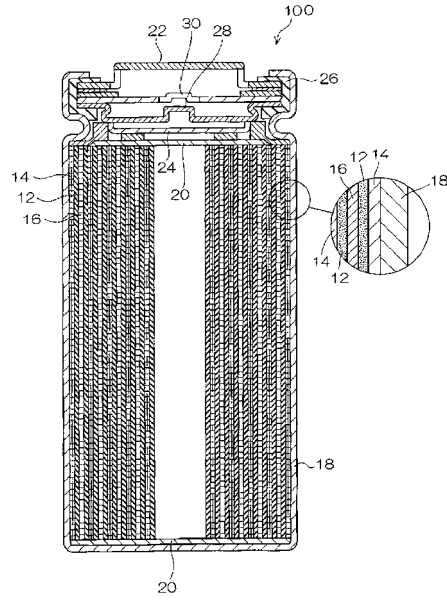
【0179】

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（正極合材）	
3	負極導電材（集電体）	10
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
20	絶縁板	
22	封口板	
24	正極集電	
26	ガスケット	
28	圧力感応弁体	
30	電流遮断素子	
100	有底筒型形状リチウム二次電池	
50	電流遮断封口体	
51	正極キャップ	
52	凸部	30
52a	ガス抜き孔	
53	フランジ部	
54	底板	
55	凹部	
56	フランジ部	
57	電力導出板	
57a	凹部57	
57b	フランジ部	
58	PTCサーミスタ素子	
59	封口体用絶縁ガスケット	40
61	負極端子（上蓋）	
62	負極	
63	セパレータ（電解液を含む）	
64	ガスケット（シール材）	
65	正極	
66	正極管（底蓋）	

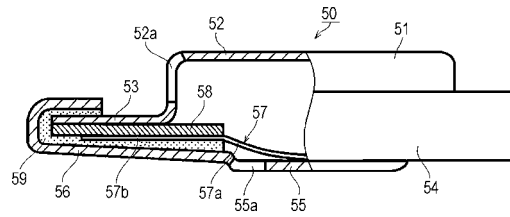
【 図 1 】



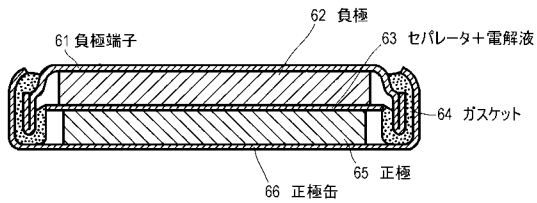
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 石地 洋平

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

(72)発明者 石野 智則

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

(72)発明者 八幡 稔彦

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

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ05 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07
AL11 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14
BJ27 HJ01 HJ02 HJ18
5H043 AA04 BA17 BA18 BA19 GA12
5H050 AA07 AA15 BA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03
CB05 CB07 CB08 CB11 CB12 EA10 EA24