

(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
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/092016 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/1399 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082816
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 6 日(06.12.2013)
- (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 2012-270789 2012 年 12 月 11 日(11.12.2012) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安井 基陽(YASUI, Motoharu); 〒1088001
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式
社内 Tokyo (JP). 岩佐 繁之(IWASA, Shigeyuki); 〒
1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電
気株式会社内 Tokyo (JP). 西 教徳(NISHI,

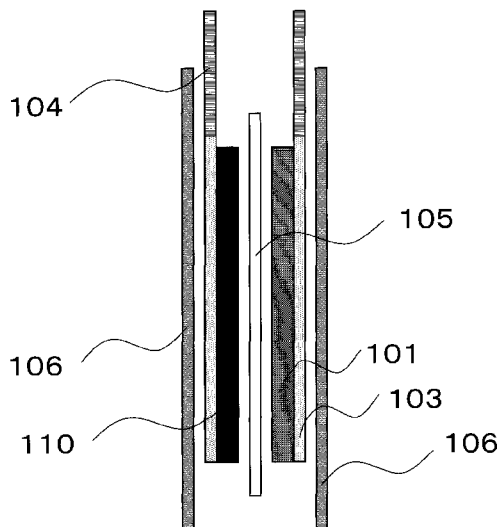
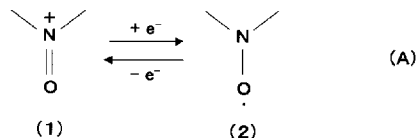
Takanori); 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1
号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒
1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 0
番 9 号 ティーエスビル 7 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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: ELECTRIC STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス



(57) Abstract: Disclosed is an electric storage device comprising an electrolyte containing electrolyte salts and an organic solvent, a negative electrode, and a positive electrode having a nitroxyl compound that has a nitroxyl cation partial structure represented by formula (1) when in an oxidized state, that has a nitroxyl radical partial structure represented by formula (2) when in a reduced state, and that carries out a reaction represented by reaction formula (A) for giving and receiving electrons between the two states, the electric storage device being characterised by comprising a coating film formed by means of the advance decomposition of at least one among 1, 3-propane sultone and vinylene carbonate prior to the assembly of the device. The electric storage device according to the present invention has a high output and excellent reliability at high temperatures.

(57) 要約: 酸化状態において下記式(1)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式(2)で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとり、二つの状態間で電子の授受を行う下記反応式(A)で示される反応を行うニトロキシル化合物を含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する蓄電デバイスであって、蓄電デバイス組立て前にあらかじめ1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも1つの分解によって形成された皮膜を有することを特徴とする蓄電デバイスが開示される。本発明に係る蓄電デバイスは、高出力でかつ高温信頼性に優れる。

WO 2014/092016 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：蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイスに関し、詳細には高温保管時における電池特性を改善した有機ラジカル電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコンや携帯電話などの携帯電子機器は、通信機能をはじめ、動画再生機能やカメラ機能など多機能化している。それに伴い、消費電力は増加し、その電源である蓄電デバイスには高い出力が求められている。また、携帯電子機器は様々な場所で使われることが想定されるため、蓄電デバイスには高温環境下における、高い信頼性も求められている。

[0003] このような要求に対するものとして、特許文献1及び2には、高出力な蓄電デバイスとして、ニトロキシル化合物を正極中に含有した蓄電デバイスが提案されている（以下、この蓄電デバイスを「有機ラジカル電池」と呼ぶ）。このニトロキシル化合物は、酸化状態においてオキソアンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態においてニトロキシルラジカル部分構造をとり、その2つの状態間で電子の授受が行われ、この反応が正極の電極反応として用いられる。この電極反応は、比較的速く反応が進むため、高出力な電池を得ることができる。

[0004] しかしながら、長期保管した有機ラジカル電池は初期の状態に比べ、内部抵抗が増加するといった課題がある。特許文献3では、サイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供する方法として、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とした非水溶媒中に1, 3-プロパンスルトン（以下、PS）または1, 4-ブタンスルトンが含有されたりリチウム二次電池用非水電解液を含有リチウム二次電池を提案している。特許文献3によれば、電解液中に含有される1, 3-プロパンスルトンや1, 4-ブタンスルトンが負極表面上

での皮膜形成に寄与し、電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられている。

[0005] また、非水電解質電池の負極表面に被膜を形成させる方法としては、特許文献4に、チタン酸リチウム等の負極活物質を有する負極を備えた非水電解質電池において、ビニレンカーボネートを含有する非水電解質を用い、初期充放電を、充電末の負極電位がリチウム電位に対して0.8Vを超える条件で行うことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-304996号公報
特許文献2：特開2009-238612号公報
特許文献3：特開2000-003724号公報
特許文献4：特開2008-091327号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、発明者による検討によれば、特許文献3および特許文献4に記載されるように、有機ラジカル電池の電解液に1,3-プロパンスルトンやビニレンカーボネートを添加しただけでは、高温保管時に内部抵抗が増加するといった課題があった。

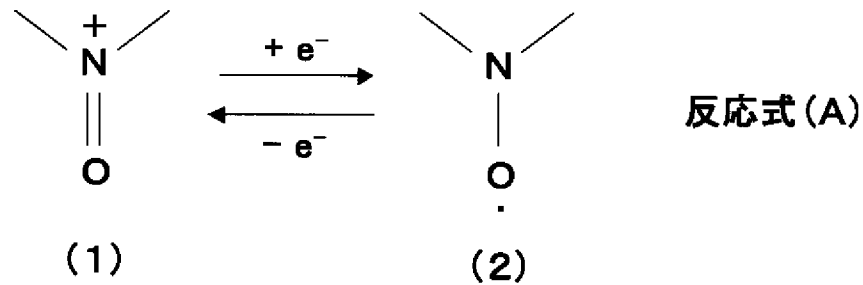
[0008] 本発明の目的は、この課題を解決し、高温保管時における内部抵抗増加を抑制した高出力の蓄電デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様は、酸化状態において下記式(1)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式(2)で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとり、二つの状態間で電子の授受を行う下記反応式(A)で示される反応を行うニトロキシル化合物を含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する蓄電デバイスであって、

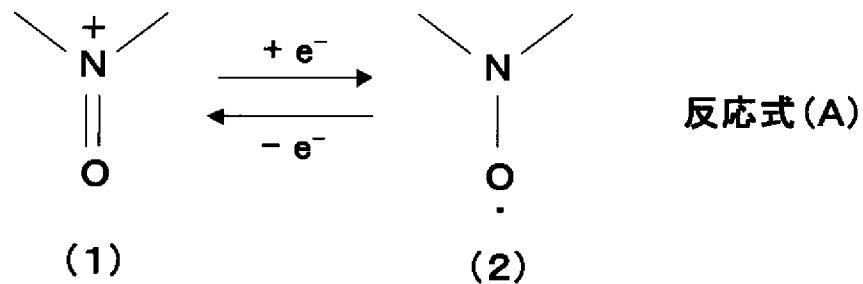
前記負極が、蓄電デバイス組立て前に、あらかじめ 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つの分解によって形成された皮膜を有することを特徴とする蓄電デバイスに関する。

[0010] [化1]



[0011] さらに本発明の一態様は、酸化状態において下記式 (1) で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式 (2) で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとり、二つの状態間で電子の授受を行う下記反応式 (A) :

[0012] [化2]



で示される反応を行うニトロキシル化合物を含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する蓄電デバイスの製造方法であって、

蓄電デバイス組立て前にあらかじめ、皮膜形成前の負極に 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つの分解による皮膜形成処理を行うことを特徴とする蓄電デバイスの製造方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明の実施形態によれば、高出力でかつ高温信頼性に優れた蓄電デバイ

スを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態によるラミネート型蓄電デバイスの斜視図である。

[図2]本発明の実施形態によるラミネート型蓄電デバイスの断面図である。

[図3]本発明の実施形態によるLiプロドープ用セルの断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 次に、本発明の好適な実施形態について説明する。尚、以下の説明において、1, 3-プロパンスルトンを「PS」、ビニレンカーボネートを「VC」と略称することがある。本発明における「負極」は、皮膜形成処理された後の、PSおよびVCの少なくとも1つの分解によって形成された皮膜を有する「皮膜形成処理済の負極」であるが、用語「負極」が「皮膜形成処理前の負極」または「皮膜形成処理をしない負極」を意味する場合もある。これらは、用語「負極」が使用される文脈から理解される。

[0016] 本発明の実施形態による蓄電デバイスは、上記ニトロキシル化合物を正極活物質として含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する。蓄電デバイス組立て前にあらかじめ負極にPSおよび／またはVCの分解による皮膜形成処理を行う。皮膜形成処理を行うにはPSおよび／またはVCを添加した電解液を用いる。負極は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な材料を負極活物質として含むことができ、電解質塩としてリチウム塩を用いることができ、有機溶媒として非プロトン性溶媒を用いることができる。

[0017] 蓄電デバイスの通常保管時の最高温度を例えば40℃と想定すると、40℃での長時間保存における内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0018] 発明者の検討によれば、従来技術ではPS等を添加した電解液を用いて蓄電デバイスを組立てた後に充放電を行ってPS等の分解による皮膜を形成しているのに対し、PSおよび／またはVCの分解による皮膜形成を蓄電デバイス組立て前にあらかじめ行うことにより、高温保管特性が向上する。これは、皮膜形成をあらかじめ行うことで、蓄電デバイス中の電解液に含まれる

未反応のPSおよび／またはVCの残存量を少なく、または無くし、高温保管時における皮膜の成長を抑える効果があるものと考えられる。

[0019] 本実施形態による蓄電デバイスは、電気化学的に蓄えられたエネルギーを電力の形で取り出すことができるものであり、一次電池、二次電池、キャパシタやコンデンサ等の電気容量デバイス等に適用できる。

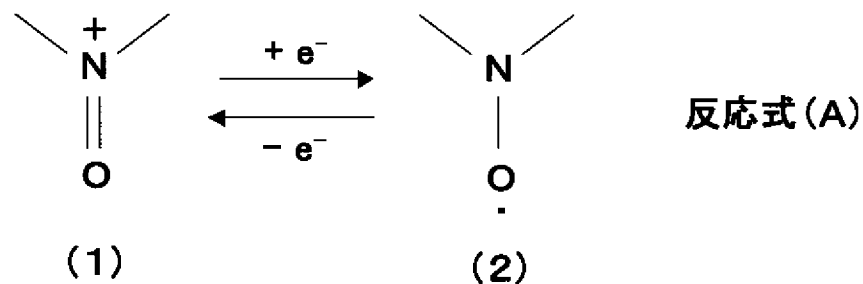
[0020] まず、電極の作製に用いる材料について説明する。

[0021] [1] 電極の材料

[1-1] 正極活物質

本発明の実施形態による蓄電デバイスにおける正極活物質としては、酸化状態において式(1)で示されるニトロキシルカチオン部分構造(N-オキソアンモニウムカチオン部分構造)をとり、還元状態において式(2)で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を用いる。このニトロキシル化合物は、これらの2つの状態間で電子の授受を行う反応式(A)で示される酸化還元反応を行うことができる。本実施形態による蓄電デバイスは、この酸化還元反応を正極の電極反応として用いる。

[0022] [化3]

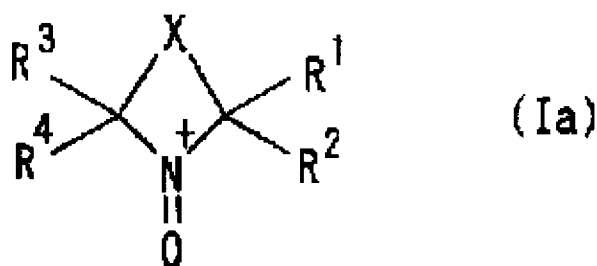


このニトロキシル化合物の構造としては特に限定されないが、電解液に対する溶解性の観点から、ニトロキシル高分子化合物であることが好ましい。

[0023] このニトロキシル高分子化合物としては、酸化状態において下記式(1a)で示される環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーであることが好ましい。

[0024]

[化4]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を表し、 X は5～7員環を形成する2価の基を表す。但し、 X がポリマーの側鎖の一部を構成することにより、式(Ia)で示される環状ニトロキシル構造がポリマーの一部となっている。)

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を表し、エチル基、メチル基が好ましく、ラジカルの安定性の点でメチル基が特に好ましい。

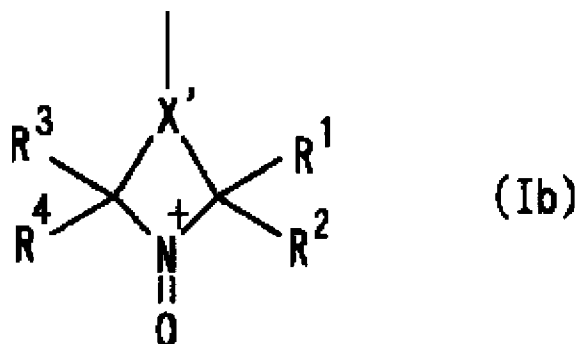
[0025] X は、具体的には、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ が挙げられ、その中で、隣接しない $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{S}-$ によって置き換えられていてもよく、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ は $-\text{N}=\text{N}-$ によって置き換えられていてもよい。また、環を構成する原子に結合した水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、 $=\text{O}$ 、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基等により置換されていてもよい。

[0026] 特に、好ましい環状ニトロキシル構造は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルラジカル (又はカチオン)、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルラジカル (又はカチオン)、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシルラジカル (カチオン) から選ばれるものであり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルラジカル (又はカチオン)、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルラジカル (又はカチオン) がより好ましい。

[0027] 式(Ia)で示される環状ニトロキシル構造は、式(Ib)に示すように

、X中の環員を構成する $-CH_2-$ 、 $-CH=$ または $-NH-$ から水素を取った残基X' によってポリマーに結合することができる。

[0028] [化5]



ニトロキシル高分子化合物の主鎖として用いられるポリマーとしては特に制限はなく、式(1a)で示される環状ニトロキシル構造が側鎖に存在できるものであればよい。

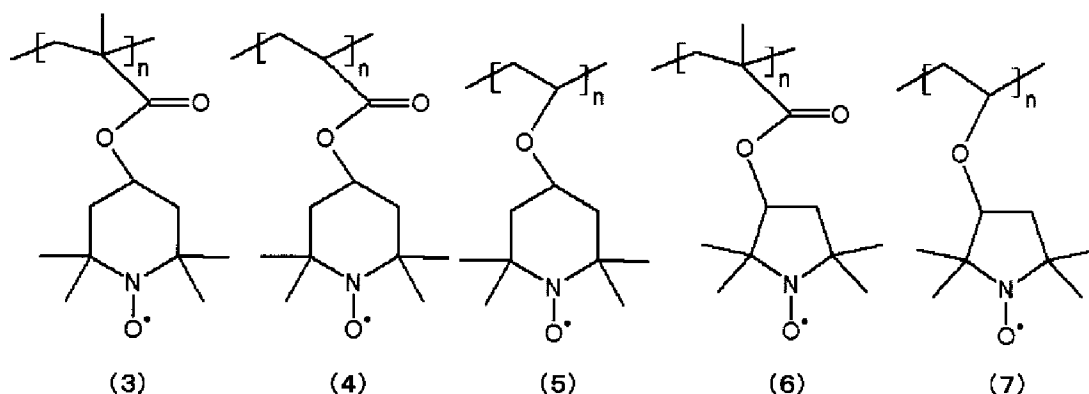
[0029] ニトロキシル高分子化合物は、通常のポリマーに、式(1b)の基が付加したもの、またはポリマーの一部の原子または基が式(1b)の基によって置換されたものを挙げることができる。式(1b)の環状構造を構成する原子が直接ではなく、適当な2価の基を中間に介してポリマー(主鎖)に結合していてもよい。例えば、X' とポリマーの主鎖の原子とが、エステル結合($-COO-$)やエーテル結合($-O-$)等の2価基を介して結合することができる。

[0030] ニトロキシル高分子化合物の主鎖として用いられるポリマーとしては、電気化学的な耐性に優れている点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリアルキレン系ポリマー；ポリ(メタ)アクリル酸；ポリ(メタ)アクリルアミド系ポリマー；ポリ(メタ)アクリレート系ポリマー；ポリスチレン系ポリマーが好ましい。

[0031] このようなニトロキシル高分子化合物のなかでも、特に安定性の高い、下記式(3)～(7)のいずれかで示されるものが好ましい。

[0032]

[化6]



(式中、 n は1以上の整数である。)

式(3)～(5)に示したニトロキシル高分子化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルラジカル(又はカチオン)を側鎖に有し、式(6)、(7)に示したニトロキシル高分子化合物は、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルラジカル(又はカチオン)を側鎖に有する高分子化合物である。これらのニトロキシル高分子化合物は、高分子の側鎖に立体障害性の安定ラジカルを持つ化合物である。

[0033] ニトロキシル高分子化合物の分子量は、電解液に対する溶解性の観点から、1000以上であることが好ましく、さらには10000以上であることがより好ましい。分子量は大きいほうが好ましいが、平均分子量が500万以下のものを用いることができる。ニトロキシル高分子化合物の骨格構造としては、鎖状、分岐状、網目状のいずれでもよく、架橋剤で架橋した構造でもよい。

[0034] また、ニトロキシル高分子化合物は、単独で用いることができるが、二種類以上を混合して用いてもよい。

[0035] また、本実施形態における正極中には、その他の正極活物質を含んでもよい。その他の正極活物質としては、例えば LiMnO_2 等のリチウムマンガン系酸化物、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト系酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル系酸化物、 LiFePO_4 等のリチウム鉄系酸化物、 Li_xV_2

O_x ($0 < x < 2$) 等のリチウムバナジウム系酸化物が挙げられる。

[0036] ニトロキシル高分子化合物の添加効果を十分に得る点から、正極活物質中のニトロキシル高分子化合物の含有量は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0037] [1-2] 負極活物質

本実施形態による蓄電デバイスにおける負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な材料（リチウムイオンを充電時に吸蔵し、放電時に放出できる材料）を用いることができる。このような負極活物質としては、金属酸化物、グラファイト等の炭素材料等を用いることができる。これらの材料の形状としては特に限定されるものではなく、例えば、薄膜状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のものが挙げられる。また、これらの負極活物質は、単独、もしくは組み合わせて使用できる。

[0038] [1-3] 導電性付与剤

正極および負極を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、導電性付与剤を添加してもよい。導電性付与剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子や活性炭等の炭素材料、カーボンナノチューブ等の炭素繊維、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフェニレン等の導電性高分子が挙げられる。

[0039] [1-4] 結着剤

正極および負極を形成する際に、結着剤を用いることもできる。結着剤を用いることにより、活物質同士、活物質と導電性付与剤との間、活物質や導電付与剤と集電体との間の結びつきを強めることができる。このような結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドー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ーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、部分カルボキシ化セルロース、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

[0040] [1-5] 集電体

正極活物質又は負極活物質を含む電極材料は、集電体上に設けることができる。集電体としては、ニッケルやアルミニウム、銅、アルミニウム合金、ステンレス、炭素等からなる箔、シート、平板等を用いることができる。

[0041] [2] 蓄電デバイスの基本構造、構成部材および蓄電デバイスの製造方法

図1に本実施形態によるラミネート型蓄電デバイスの一例の斜視図を示し、図2に断面図を示す。これらの図に示されるように、蓄電デバイス107は、正極101、この正極に対向する負極110（皮膜形成処理済の負極）、正極と負極との間に挟まれたセパレータ105を含む積層構造を有し、この積層構造は外装用フィルム106で覆われ、外装用フィルム106の外部へ、電極リード104が引き出されている。この蓄電デバイス内へは電解液が注入されている。以下に、蓄電デバイスの構成部材と製造方法についてさらに詳細に説明する。

[0042] [2-1] 正極

正極101は、正極活物質を含み、必要に応じてさらに導電性付与剤、結着剤を含み、一方の集電体103上に形成されている。

[0043] [2-2] 負極

負極は、負極活物質を含み、必要に応じてさらに導電性付与剤、結着剤を含み、他方の集電体103上に形成されている。本実施形態の負極110は、皮膜形成処理がされている。

[0044] [2-3] セパレータ

正極101と負極110の間には、これらを絶縁分離する絶縁性の多孔質セパレータ105が設けられる。セパレータ105としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質樹脂フィルム、セルロース膜、不織布等を用いることができる。

[0045] [2-4] 電解液

電解液は、正極と負極との間で荷電担体の輸送を行うものであり、正極101、負極110及びセパレータ105に含浸している。電解液としては、

20℃で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有しているものを用いることができ、電解質塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いることができる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

[0046] 電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （以下「 LiTFSI 」）、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （以下「 LiBETI 」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の通常の電解質材料を用いることができる。

[0047] 有機溶媒としては、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等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン等のアミド類が挙げられる。他の有機溶媒としては、環状カーボネート及び鎖状カーボネートの少なくとも一方を混合することが好ましい。

[0048] [2-5] 外装用フィルム

外装用フィルム106としてはアルミラミネートフィルム等を用いることができる。外装用フィルム以外の外装体としては、金属ケースや樹脂ケースが挙げられる。蓄電デバイスの外形としては、円筒型、角型、コイン型、シート型が挙げられる。

[0049] [2-6] Li プレドープ用セルの作製例

電極活物質および結着剤を含む電極材料と溶媒からなるスラリーを調製し、このスラリーを集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、負極（皮膜形成処理前）を得ることができる。

[0050] 図3に本実施形態による Li プレドープ用セルの断面図を示す。

[0051] 一对の外装用フィルムを用意し、得られた負極（皮膜形成処理前）102を一方の外装用フィルム106上に置き、セパレータ105を介してリチウム箔108と重ね合わせることで、外装用フィルム上の電極積層体を得るこ

とができる。

[0052] 得られた電極積層体を他方の外装用フィルム 106 で覆い、電極リード部を含む 3 辺を熱融着することができる。

[0053] これに 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つを添加した電解液を注入し、真空含浸させることができる。電解液を電極およびセパレータの空隙に十分に含浸させた後、残りの 4 辺目を減圧下で熱融着することができる。結果、ラミネート型の Li プレドープ用セル 109 を得ることができる。

[0054] ここで、皮膜形成処理を行う際に用いるセルに使用される電解液は、前述の [2-4] 電解液の項で説明した電解液に、1, 3-プロパンスルトン (PS) およびビニレンカーボネート (VC) の少なくとも 1 つを添加したものである。PS および VC は、どちらか 1 種を添加すればよいが、両方を添加してもよい。PS および VC の添加量が少ないと十分な厚みの皮膜を形成することができず、皮膜形成による効果を十分に得ることができない。また、添加量が多いと皮膜が厚く成長するために、皮膜自体の抵抗がセルの内部抵抗を大きくしてしまう。よって、PS および VC の添加量 (但し、1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートのどちらか 1 つのみが存在する場合は、その 1 つのみの添加量) は電解液全体の重量に対して通常 0.5 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%、より好ましくは 2 ~ 8 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 6 重量%である。

[0055] [2-7] 皮膜形成処理の例

Li プレドープ用セル 109 のセル電圧が 0 V になるまで放電することにより、負極に Li を吸蔵させると同時に、負極表面に PS および / または VC の分解による皮膜を形成させることができる。これにより、皮膜形成処理済の負極 110 (図 3 において、負極 102 が示す部位に該当する) を得ることができる。

[0056] なお、負極表面に PS および / または VC の分解による皮膜を形成させる方法としては、電気化学セル内に電流を流すことにより負極表面に皮膜を形

成する方法であれば、金属Liを対極として放電する方法に限られない。

[0057] [2-8] 蓄電デバイスの作製例

電極活物質および結着剤を含む電極材料と溶媒からなるスラリーを調製し、このスラリーを集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、正極を得ることができる。

[0058] 一对の外装用フィルムを用意し、得られた正極101を一方の外装用フィルム106上に置き、セパレータ105を介して皮膜形成処理済負極110と重ね合わせることで、外装用フィルム上の電極積層体を得ることができる。

[0059] 得られた電極積層体を他方の外装用フィルム106で覆い、電極リード部を含む3辺を熱融着することができる。

[0060] これに電解液を注入し、真空含浸させることができる。電解液を電極およびセパレータの空隙に十分に含浸させた後、残りの4辺目を減圧下で熱融着することができる。結果、ラミネート型の蓄電デバイス107を得ることができる。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] (正極の作製)

本実施例で用いたニトロキシル高分子であるポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルメタクリレート(PTMA))は、特開2009-238612号公報に記載の方法に従って合成した。

[0063] すなわち、下記記載に従って合成した。

[0064] 還流管を付けた100mlナスフラスコ中に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンメタクリレートモノマー20g(0.089mol)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン80mlに溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.29g(0.00187mol)(モノマー/AIBN=50/1)を加え、アルゴン雰囲気下75~80℃で攪拌した

。6時間反応後、室温まで放冷した。ヘキサン中でポリマーを析出させて濾別し、減圧乾燥してポリ（2，2，6，6-テトラメチルピペリジンメタクリレート）を得た。次に、得られたポリ（2，2，6，6-テトラメチルピペリジンメタクリレート）10gを乾燥ジクロロメタン100mlに溶解させた。ここへm-クロロ過安息香酸15.2g（0.088mol）のジクロロメタン溶液100mlを室温にて攪拌しながら1時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌後、沈殿したm-クロロ安息香酸を濾別して除き、濾液を炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後、ジクロロメタンを留去した。残った固形分を粉碎し、得られた粉末をジエチルカーボネート（DEC）で洗浄し、減圧下乾燥させて、ポリ（2，2，6，6-テトラメチルピペリジノキシルメタクリレート）（PTMA）を得た。

[0065] 次に、正極活物質としてPTMA 2.1g、導電付与剤として炭素材料0.63g、結着剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）0.24g及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）0.03g、並びに水15mlを混合し、ホモジェナイザーで攪拌し、均一なスラリーを調製した。

[0066] このスラリーを集電体であるアルミ箔上に塗布し、次いで80℃で5分間乾燥した。さらにロールプレス機により厚さを調整した。これを22×24mmの長方形に切り抜き、アルミ電極リードを超音波圧着した。得られた正極の厚さは140～150μmであった。

[0067] （負極（皮膜形成処理前）の作製）

グラファイト粉末（粒径6μm）13.5g、ポリフッ化ビニリデン1.35g、カーボンブラック0.15g、及びN-メチルピロリドン30gを混合し、ホモジェナイザーで攪拌し、均一なスラリーを調製した。

[0068] このスラリーを集電体である銅メッシュ上に塗布し、次いで120℃で5分間乾燥した。さらにロールプレス機により厚さを調整した。これを22×24mmの長方形に切り抜き、ニッケル電極リードを超音波圧着した。得られた負極（皮膜形成処理前）の厚さは50～60μmであった。

[0069] （実施例1）

一対の外装用フィルムを用意し、得られた負極を一方の外装用フィルム上に置き、セパレータを介してリチウム箔と重ね合わせることで、外装用フィルム上の電極積層体を得た。得られた電極積層体を他方の外装用フィルムで覆い、電極リード部を含む3辺を熱融着した。これにPSを2重量%添加した濃度1mol/lのLiPF₆支持塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=3/7 (v/v)の混合電解液を注入し、電極中によく含浸させた。電解液を電極およびセパレータの空隙に十分に含浸させた後、残りの4辺目を減圧下で熱融着した。結果、ラミネート型のLiプレード用セルを得た。

[0070] Liプレード用セルのセル電圧が0Vになるまで放電することにより、負極にLiを吸蔵させると同時に、負極表面にPSの分解による皮膜を形成させた。これにより、皮膜形成処理済負極を得た。

[0071] 一対のアルミラミネートフィルムを用意し、一方のアルミラミネートフィルム上に、正極、ポリプロピレン多孔質フィルムセパレータ、皮膜形成処理済負極の順で積層し、電極積層体を得た。この電極積層体を他方のアルミラミネートフィルムで覆い、電極リード部を含む3辺を熱融着した。これに電解液を注入し、電極中によく含浸させた。次に、残りの4辺目を減圧下にて熱融着した。結果、ラミネート型の蓄電デバイスを得た。蓄電デバイスに用いた電解液は、濃度1mol/lのLiPF₆支持塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=3/7 (v/v)の混合電解液である。

[0072] (実施例2)

Liプレード用セルに用いた電解液中にPSを4重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0073] (実施例3)

Liプレード用セルに用いた電解液中にPSを8重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0074] (実施例4)

Liプレード用セルに用いた電解液中にVCを2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして蓄電デバイスを作製した。

外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0075] (実施例 5)

Li プレドープ用セルに用いた電解液中に VC を 4 重量%添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0076] (実施例 6)

Li プレドープ用セルに用いた電解液中に VC を 8 重量%添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0077] (比較例 1)

Li プレドープ用セルに用いた電解液中に PS および VC のどちらも添加しないことにより、負極に PS および／または VC の分解による皮膜形成を行っていないこと以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0078] (比較例 2)

一対の外装用フィルムを用意し、得られた負極（皮膜形成処理前）を一方の外装用フィルム上に置き、セパレータを介してリチウム箔と重ね合わせることで、外装用フィルム上の電極積層体を得た。得られた電極積層体を他方の外装用フィルムで覆い、電極リード部を含む 3 辺を熱融着した。これに濃度 1 mol/l の LiPF₆ 支持塩を含むエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート = 3 / 7 (v / v) の混合電解液を注入し、電極中によく含浸させた。電解液を電極およびセパレータの空隙に十分に含浸させた後、残りの 4 辺目を減圧下で熱融着した。結果、ラミネート型の Li プレドープ用セルを得た。

[0079] Li プレドープ用セルのセル電圧が 0 V になるまで放電することにより、負極（皮膜形成処理をしていないもの）に Li を吸蔵させた。

[0080] 一対のアルミラミネートフィルムを用意し、一方のアルミラミネートフィルム上に、正極、ポリプロピレン多孔質フィルムセパレータ、負極（皮膜形成処理をしていないもの）の順で積層し、電極積層体を得た。この電極積層体を他方のアルミラミネートフィルムで覆い、電極リード部を含む 3 辺を熱融着した。これに電解液を注入し、電極中によく含浸させた。次に、残りの

4 辺目を減圧下にて熱融着した。結果、ラミネート型の蓄電デバイスを得た。蓄電デバイスに用いた電解液は、P S を 2 重量%添加した濃度 1 m o l / l の L i P F₆。支持塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = 3 / 7 (v / v) の混合電解液である。

[0081] (比較例 3)

L i プレドープ用セルに用いた電解液中に P S および V C のどちらも添加しないことにより、負極に P S および / または V C の分解による皮膜形成を行っていないこと、かつ、蓄電デバイスに用いた電解液中に P S を 4 重量%添加することにより、蓄電デバイス作製後に P S の分解による皮膜形成を行っていること以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0082] (比較例 4)

L i プレドープ用セルに用いた電解液中に P S および V C のどちらも添加しないことにより、負極に P S および / または V C の分解による皮膜形成を行っていないこと、かつ、蓄電デバイスに用いた電解液中に P S を 8 重量%添加することにより、蓄電デバイス作製後に P S の分解による皮膜形成を行っていること以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0083] (比較例 5)

L i プレドープ用セルに用いた電解液中に P S および V C のどちらも添加しないことにより、負極に P S および / または V C の分解による皮膜形成を行っていないこと、かつ、蓄電デバイスに用いた電解液中に V C を 2 重量%添加することにより、蓄電デバイス作製後に V C の分解による皮膜形成を行っていること以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0084] (比較例 6)

L i プレドープ用セルに用いた電解液中に P S およびは V C のどちらも添加しないことにより、負極に P S および / または V C の分解による皮膜形成を行っていないこと、かつ、蓄電デバイスに用いた電解液中に V C を 4 重量%添加することにより、蓄電デバイス作製後に V C の分解による皮膜形成を行っていること以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0085] (比較例 7)

Li プレドープ用セルに用いた電解液中に PS および VC のどちらも添加しないことにより、負極に PS および／または VC の分解による皮膜形成を行っていないこと、かつ、蓄電デバイスに用いた電解液中に VC を 8 重量% 添加することにより、蓄電デバイス作製後に VC の分解による皮膜形成を行っていること以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを作製した。

[0086] (内部抵抗の測定とその結果)

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 7 の蓄電デバイスを、40℃にて、0.5 mA の定電流で電圧が 4 V になるまで充電した後、10 mA で 1 秒間放電した。再度、0.5 mA の定電流で電圧が 4 V になるまで充電した後、20 mA で 1 秒間放電した。この充電・放電の繰り返しを、放電電流を 30、40、
・・・、100 mA と変えながら行った。放電直後の電圧を測定し、電流と電圧の関係から内部抵抗を求めた。測定後、0.5 mA の定電流で電圧が 4 V になるまで充電した後、40℃の恒温槽の中で保管した。1 週間後と 6 週間後に再度、内部抵抗を測定した。

[0087] 表 1 に内部抵抗を測定した結果を示す。実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 4、比較例 5、比較例 6、比較例 7 の 6 週間後の内部抵抗はそれぞれ、2.30 Ω、2.07 Ω、2.06 Ω、2.35 Ω、2.09 Ω、2.10 Ω、2.44 Ω、2.33 Ω、2.11 Ω、2.10 Ω、2.39 Ω、2.12 Ω、2.14 Ωであった。この結果から、蓄電デバイス作製前にあらかじめ PS もしくは VC の分解による皮膜形成処理を負極に対して行うことで、高温保管時における蓄電デバイスの内部抵抗の増加を抑えることができた。また、PS もしくは VC の添加量が電解液全体の重量の 2 重量%から 4 重量%のときは、初期の内部抵抗を抑えつつ高温保管時における内部抵抗の増加を抑えることができ、より望ましいと考えられる。

[0088]

[表1]

	PSまたはVCの 添加量 (%) (*1)	内部抵抗 (初期) / Ω	内部抵抗 (1週間後) / Ω	内部抵抗 (6週間後) / Ω
実施例1	PS 2	1.69	2.07	2.30
実施例2	PS 4	1.69	1.88	2.07
実施例3	PS 8	1.75	1.89	2.06
実施例4	VC 2	1.68	2.09	2.35
実施例5	VC 4	1.70	1.89	2.09
実施例6	VC 8	1.73	1.90	2.10
比較例1	—	1.66	2.05	2.44
比較例2	PS 2	1.72	2.11	2.33
比較例3	PS 4	1.75	1.91	2.11
比較例4	PS 8	1.79	1.94	2.10
比較例5	VC 2	1.72	2.13	2.39
比較例6	VC 4	1.76	1.99	2.12
比較例7	VC 8	1.81	1.95	2.14

(*1) 実施例1～6においては、Liプレードプ用セルに用いた電解液中での添加量、比較例2～7においては、蓄電デバイスに用いた電解液中での添加量を示す。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の実施形態によれば、十分な出力と高温信頼性をもつ蓄電デバイスを提供することができる。そのため、本発明の実施形態による蓄電デバイスは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの駆動用又は補助用の蓄電源、各種携帯電子機器の電源、ソーラーエネルギーや風力発電等の各種エネルギーの蓄電装置、あるいは家庭用電気器具の蓄電源等に適用できる。

符号の説明

- [0090] 101 正極
 102 負極（皮膜形成処理前）
 103 集電体
 104 電極リード
 105 セパレータ
 106 外装用フィルム
 107 ラミネート型蓄電デバイス

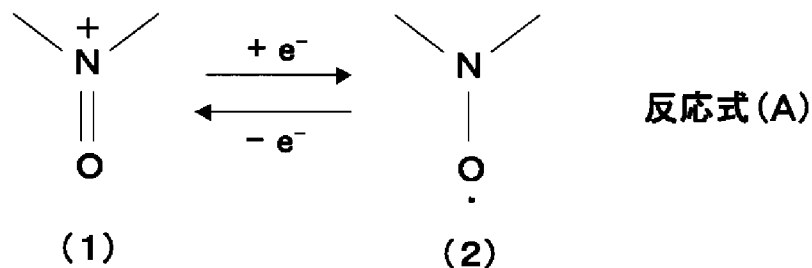
- 1 0 8 リチウム箔
- 1 0 9 L i プレドープ用セル
- 1 1 0 皮膜形成処理済負極

請求の範囲

〔請求項1〕 酸化状態において下記式（1）で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式（2）で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとり、二つの状態間で電子の授受を行う下記反応式（A）で示される反応を行うニトロキシル化合物を含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する蓄電デバイスであって、

前記負極が、蓄電デバイス組立て前に、あらかじめ1，3－プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも1つの分解によって形成された皮膜を有することを特徴とする蓄電デバイス。

〔化1〕



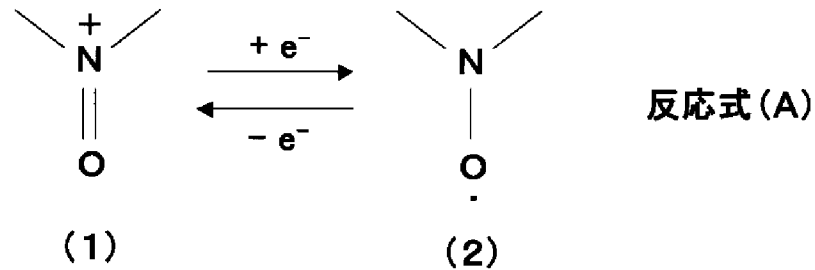
〔請求項2〕 前記皮膜は、前記負極が前記蓄電デバイスに組み込まれる前に、1，3－プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも1つを添加した電解液を有する電気化学セルに電流を流すことにより形成されたことを特徴とする、請求項1に記載の蓄電デバイス。

〔請求項3〕 前記皮膜は、前記負極が前記蓄電デバイスに組み込まれる前に、1，3－プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも1つを添加した電解液を有する電気化学セルに、金属Liを対極として用いて放電することにより形成されたことを特徴とする、請求項1に記載の蓄電デバイス。

〔請求項4〕 酸化状態において下記式（1）で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式（2）で示されるニトロキシ

ルラジカル部分構造をとり、二つの状態間で電子の授受を行う下記反応式（A）：

[化2]



で示される反応を行うニトロキシル化合物を含む正極と、負極と、電解質塩および有機溶媒を含む電解液とを有する蓄電デバイスの製造方法であって、

蓄電デバイス組立て前にあらかじめ、皮膜形成前の負極に 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つの分解による皮膜形成処理を行うことを特徴とする蓄電デバイスの製造方法。

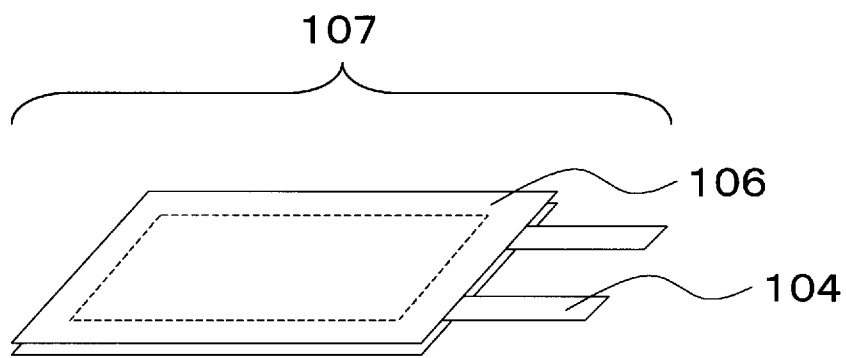
[請求項5] 前記皮膜形成前の負極と 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つを添加した電解液を有する電気化学セルに電流を流すことにより、前記皮膜形成処理を行うことを特徴とする、請求項 4 に記載の蓄電デバイスの製造方法。

[請求項6] 前記皮膜形成前の負極と 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの少なくとも 1 つを添加した電解液を有する電気化学セルに、金属 Li を対極として用いて放電することにより、前記皮膜形成前の負極に皮膜形成処理を行うこと特徴とする、請求項 4 に記載の蓄電デバイスの製造方法。

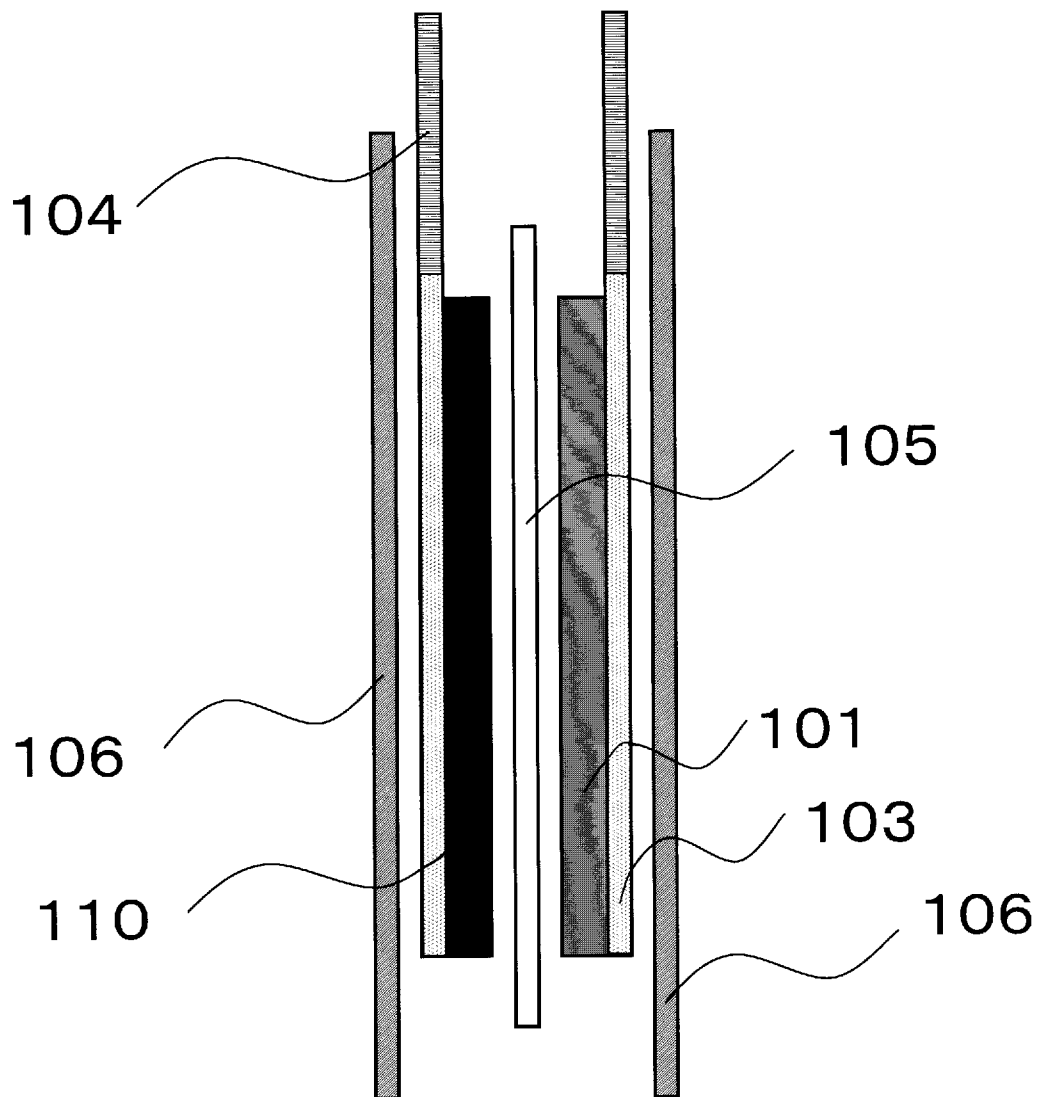
[請求項7] 前記電解液に含まれる 1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートの重量（但し、1, 3-プロパンスルトンおよびビニレンカーボネートのどちらか 1 つのみが存在する場合は、その 1 つのみの

重量)が電解液全体の重量に対して1～10重量%であることを特徴とする、請求項4～6のいずれか1項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

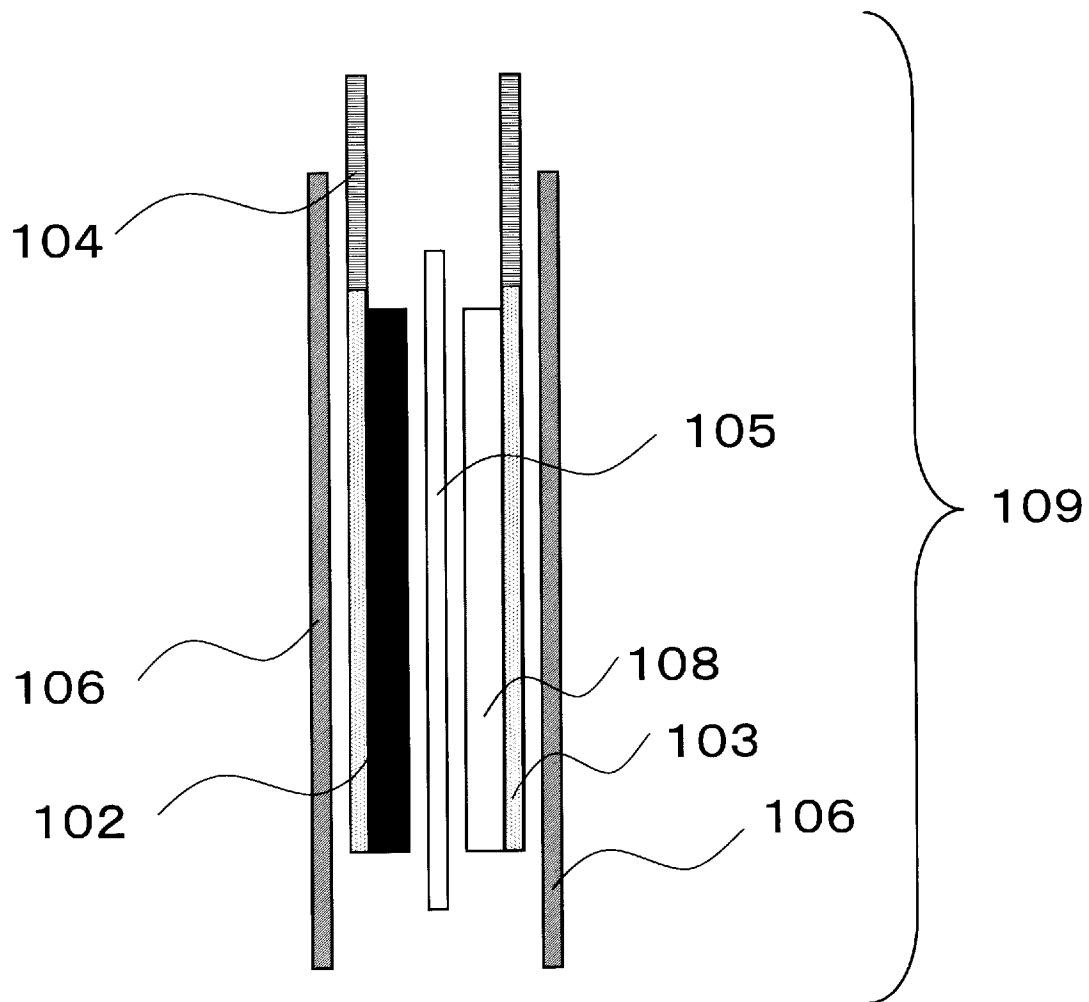
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/05(2010.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(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)

H01M10/05, H01M4/137, H01M4/1399, H01M4/60, H01M10/0566, H01M10/0567, H01M10/058

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.
Y	JP 2006-24417 A (Sony Corp.), 26 January 2006 (26.01.2006), claims 1, 2; paragraphs [0003], [0043], [0045] (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-304996 A (NEC Corp.), 18 October 2002 (18.10.2002), claim 1; paragraph [0006] & US 2004/0115529 A1 & EP 1381100 A1 & WO 2002/082570 A1	1-7
Y	JP 2000-3724 A (Ube Industries, Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), claim 1; paragraph [0017] & JP 2000-3725 A & JP 2006-114511 A & JP 2006-120651 A	1-7

☐ 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
19 February, 2014 (19.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/05(2010.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(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. H01M10/05, H01M4/137, H01M4/1399, H01M4/60, H01M10/0566, H01M10/0567, H01M10/058

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
Y	JP 2006-24417 A（ソニー株式会社）2006.01.26, 【請求項1】、 【請求項2】、【0003】、【0043】、【0045】 （ファミリーなし）	1 - 7
Y	JP 2002-304996 A（日本電気株式会社）2002.10.18, 【請求項1】、【0006】 & US 2004/0115529 A1 & EP 1381100 A1 & WO 2002/082570 A1	1 - 7

☒ 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

1 9 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 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100-8915
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）

石井 徹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4 4 2 8

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	JP 2000-3724 A (宇部興産株式会社) 2000.01.07, 【請求項1】、【0017】 & JP 2000-3725 A & JP 2006-114511 A & JP 2006-120651 A	1 - 7