

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6713452号
(P6713452)

(45) 発行日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月5日(2020.6.5)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/0567
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 3 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-506195 (P2017-506195) (86) (22) 出願日 平成28年3月2日(2016.3.2) (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/056505 (87) 国際公開番号 W02016/147872 (87) 国際公開日 平成28年9月22日(2016.9.22) 審査請求日 平成30年12月28日(2018.12.28) (31) 優先権主張番号 特願2015-53417 (P2015-53417) (32) 優先日 平成27年3月17日(2015.3.17) (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000000387 株式会社A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 (74) 代理人 110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所 (72) 発明者 横溝 智史 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株 式会社A D E K A 内 (72) 発明者 野原 雄太 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株 式会社A D E K A 内</p> <p>審査官 鈴木 雅雄</p>
---	--

最終頁に続く

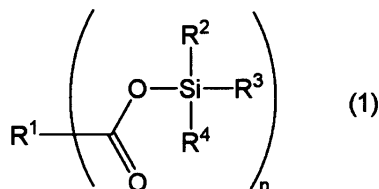
(54) 【発明の名称】 非水電解液及び非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、
 (A) 下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種と、
 (B) 下記 B - 1 ~ B - 11、B - 15 又は B - 16 で表される化合物を少なくとも1種とを、含有することを特徴とする非水電解液。

【化1】



10

(式中、R¹はn価の、炭素原子数2~6の不飽和炭化水素基又は炭素原子数6~12のアリーレン基を表し、

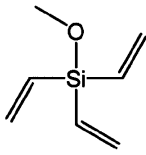
R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1~20の飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基を表し、

nは2~6の整数を表す。)

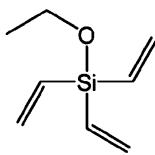
20

【化 2】

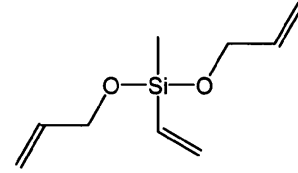
B-1



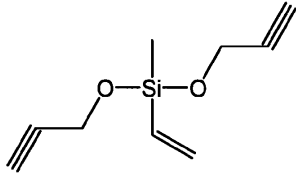
B-2



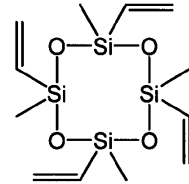
B-3



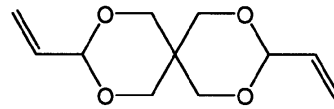
B-4



B-5

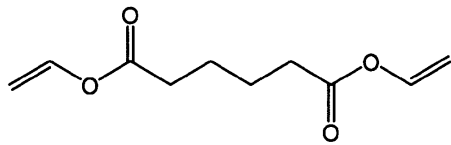


B-6

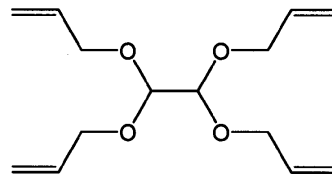


10

B-7

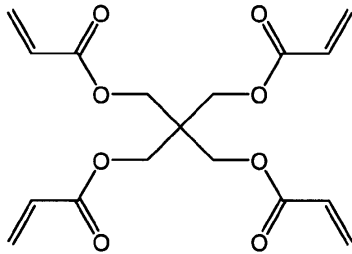


B-8

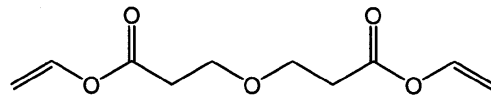


20

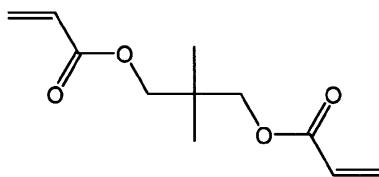
B-9



B-10



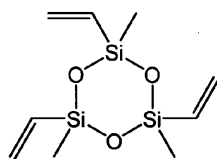
B-11



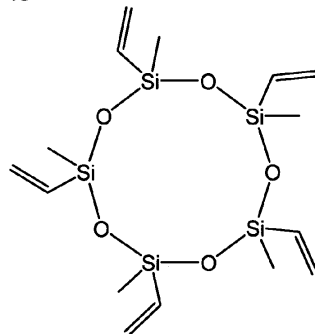
30

【化 3】

B-15



B-16



40

【請求項 2】

(B) 成分である化合物の、エチレン性及びアセチレン性の不飽和結合当量が 1.50 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

50

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液を用いてなる非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関し、詳細には、特定の化合物を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

10

【0003】

非水電解液二次電池では、非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために、非水電解液用の種々の添加剤が提案されている。このような添加剤として、1,3-プロパンスルトン（例えば、特許文献1を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献2を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献3を参照）、1,3-プロパンスルトン、ブタンスルトン（例えば、特許文献4を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献5を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献6を参照）等が提案されており、中でも、ビニレンカーボネートは効果が大きいことから広く使用されている。これらの添加剤は、アノードの表面にSEI（Solid Electrolyte Interface：固体電解質膜）と呼ばれる安定な被膜を形成し、この被膜がアノードの表面を覆うことにより、電解液の還元分解を抑制するものと考えられている。

20

【0004】

近年では、コバルトやニッケル等の希少金属の価格の高騰と共に、マンガンや鉄等の低価格の金属材料を使用した正極剤の使用及び開発が急速に浸透してきている。このうちマンガン含有する遷移金属酸化物リチウム含有塩は、非水電解液二次電池の容量や出力の面で性能的に優れていることから注目されている正極剤の一つである。しかしながら、マンガン含有する遷移金属酸化物リチウム含有塩を正極活物質として使用した非水電解液二次電池では、正極よりマンガンが溶出しやすく、その溶出したマンガンによって副反応が起こり、電池の劣化が起り、容量や出力の低下が起こることがわかっている。

30

正極からのマンガンの溶出を抑制する方法として、非水電解液用の種々の添加剤が提案されている。このような添加剤として、ジスルホン酸エステル等が提案されている（例えば、特許文献7を参照）が、さらなる改良が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭63-102173号公報

40

【特許文献2】特開平4-87156号公報

【特許文献3】特開平5-74486号公報

【特許文献4】特開平10-50342号公報

【特許文献5】US5626981

【特許文献6】US6919145

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、遷移金属とリチウムを含有する正極を使用した非水電解液二次電池において、正極から溶出した遷移金属による非水電解液二次電池の劣化を抑制し、

50

高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量を維持出来るようにすることにある。

【課題を解決するための手段】

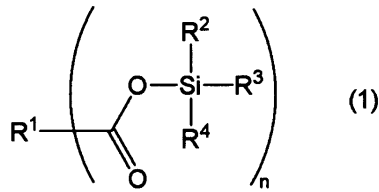
【0007】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定の構造の化合物を含有する非水電解液を使用することで上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

本発明は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、
 (A) 下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種と、
 (B) 分子内にビニル基、アリル基及びプロパルギル基から選ばれる基を2個以上有する化合物を少なくとも1種とを、
 含有することを特徴とする非水電解液を提供するものである。

【化1】



10

20

(式中、R¹はn個の、炭素原子数2～6の不飽和炭化水素又は炭素原子数6～12のアリーレン基を表し、

R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1～20の飽和脂肪族炭化水素又は炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基を表し、
 nは2～6の整数を表す。)

【0009】

本発明は、上記非水電解液を用いてなる非水電解液二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、特定の構造の化合物を含有する非水電解液を使用することで過充電防止能に優れ、充放電を経ても小さな内部抵抗と高電気容量を維持できる非水電解液二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図2】図2は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

30

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の非水電解液及び非水電解液二次電池について好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

<非水電解液>

本発明の非水電解液について説明する。本発明の非水電解液は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、(A)上記一般式(1)で表される化合物、及び(B)分子内にビニル基、アリル基及びプロパルギル基から選ばれる基を2個以上有する化合物(一般式(1)で表される化合物は除く)のそれぞれを少なくとも含有する。

50

【 0 0 1 3 】

先ず、(A) 上記一般式(1)で表される化合物(以下、(A)成分ともいう)について説明する。

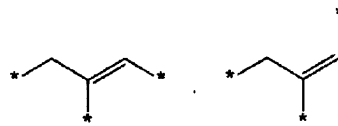
一般式(1)における R^1 が表す炭素原子数2~6の不飽和炭化水素としては不飽和結合を有する基であれば特に限定されないが、 n 個の置換を有する(n 価の)ものである。2価の不飽和炭化水素基($n=2$)である場合の、具体的な例としては、ビニレン、プロペニレン、イソプロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、1-プロペニレン-2,3-ジイル、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン、ヘキシニレン等が挙げられ、

3価の不飽和炭化水素基($n=3$)である場合の例としては、〔化2〕で示されるものが挙げられ、

4価の不飽和炭化水素基($n=4$)である場合の例としては、〔化3〕で示されるものが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

【化2】



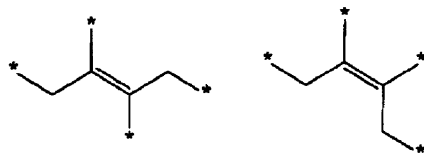
10

20

(式中の*は、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

【 0 0 1 5 】

【化3】



30

(式中の*は、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

【 0 0 1 6 】

一般式(1)における R^1 が表す炭素原子数6~12のアリーレン基としては、芳香族環を有する基であれば特に限定されないが、 n 個の置換を有する(n 価の)ものである。2価のアリーレン基($n=2$)である場合の具体的な例としては、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、2,3-ナフタレン、1,4-ナフタレン、1,5-ナフタレン、1,8-ナフタレン等が挙げられ、

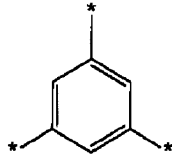
3価のアリーレン基($n=3$)である場合の具体的な例としては、〔化3〕で示されるものが挙げられ、

4価のアリーレン基($n=4$)である場合の具体的な例としては、〔化4〕で示されるものが挙げられる。

40

【 0 0 1 7 】

【化4】

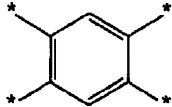


(式中の*は、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

【0018】

10

【化5】



(式中の*は、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

【0019】

一般式(1)における $R^2 \sim R^4$ が表す炭素原子数1~20の炭化水素基としては、炭素原子数1~20の飽和及び不飽和の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基が挙げられる。炭素原子数1~20の飽和及び不飽和の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、2-プロピニル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、ビニル、エチニル、アリル、プロパルギル、3-ブテニル、イソブテニル、3-ブチニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル等が挙げられる。炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、シクロヘキシルフェニル、ピフェニル、フルオレイル、2'-フェニル-プロピルフェニル、ベンジル、ナフチルメチル等が挙げられる。

20

一般式(1)中にn個存在する $R^2 \sim R^4$ の基はそれぞれ同じ基であってもよく、異なってもよいが、n個存在する $R^2 \sim R^4$ の基はそれぞれ同じ基である化合物は製造が容易であるため好ましい。

30

【0020】

一般式(1)において、nは2~6の整数であり、nがこの範囲にある場合、本発明の効果を奏するが、好ましくは2~4である。nが1の場合は、サイクル特性が低下するため好ましくなく、nが6より大きい場合、化合物の沸点が高くなり、精製が困難になるため好ましくない。

【0021】

一般式(1)で表される化合物の具体的な例としては、

nが2のときは、ビス(トリメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(エチルジメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルプロピルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルブチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルビニルシリル)アセチレンジカルボキシレート、フマル酸ビス(トリメチルシリル)、フマル酸ビス(ジメチルビニルシリル)、フマル酸ビス(トリエチルシリル)、フマル酸ビス(トリ-iso-プロピルシリル)、フマル酸ビス(ジメチルフェニルシリル)、フマル酸ビス(ベンジルジメチルシリル)、フマル酸ビス(アリルジメチルシリル)、マレイン酸ビス(トリメチルシリル)、マレイン酸ビス(ジメチルビニルシリル)、マレイン酸(n-ブチルジメチルシリル)、マレイン酸(ジメチルフェニルシリル)、フタル酸ビス(トリメチルシリル)、フタル酸ビス(ジメチルビニルシリル)、フタル酸(n-ブチルジメチルシリル)、フタル酸(ジメチルフェニルシリル)、イソフタル酸ビス(トリメチルシリル)、イソフタル酸ビス(ジメチルビニルシリル)、イソ

40

50

フタル酸 (n - ブチルジメチルシリル)、イソフタル酸 (ジメチルフェニルシリル)、テレフタル酸ビス (トリメチルシリル)、テレフタル酸ビス (ジメチルビニルシリル)、テレフタル酸 (n - ブチルジメチルシリル)、テレフタル酸 (ジメチルフェニルシリル)、イタコン酸ビス (トリメチルシリル) 等が挙げられ、

n が 3 のときは、trans - アコニット酸トリス (トリメチルシリル)、trans - アコニット酸トリス (トリエチルシリル)、cis - アコニット酸トリス (トリメチルシリル) が挙げられ、

n が 4 のときは、meso - ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 (トリメチルシリル)、meso - ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 (トリエチルシリル) が挙げられる。

10

【0022】

本発明の非水電解液において、上記一般式 (1) で表される化合物は、1 種のみを使用してもよいし、2 種以上を組合せて使用してもよい。

また、本発明の非水電解液において、上記一般式 (1) で表わされる化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、一般式 (1) で表される化合物の含有量は、非水電解液中、0.001 ~ 10 質量% が好ましく、0.01 ~ 8 質量% が更に好ましく、0.1 ~ 5 質量% が最も好ましい。

【0023】

20

次に、(B) 分子内にビニル基、アリル基及びプロパルギル基から選ばれる基を 2 個以上有する化合物 (以下、(B) 成分ともいう) について説明する。

(B) 成分は、分子内にビニル基、アリル基及びプロパルギル基から選ばれる基を 2 個以上有しており、(A) 成分に該当しなければ特に限定されるものではないが、分子内に酸素原子を有している化合物である場合、本発明の効果に優れるため好ましく用いることができる。中でも、分子内に、-C-O-C-、-Si-O-Si-、-C-O-Si-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O- の何れかで表される結合を少なくとも有しているもの、特に -C-O-C-、-Si-O-Si-、-C-O-Si- の何れかで表される結合を少なくとも有しているものがより好ましい。

また、(B) 成分の化合物の中でも、エチレン性 (ビニル基又はアリル基) 及びアセチレン性 (プロパルギル基) の不飽和結合当量が 150 以下である化合物は、本発明の効果に優れるため好ましく用いることができる。

30

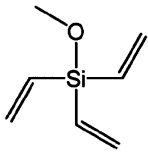
【0024】

(B) 成分の具体例としては、以下の化合物 B - 1 ~ B - 17 等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

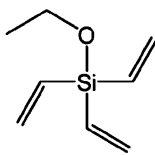
【0025】

【化 6】

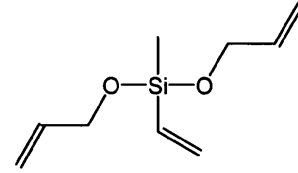
B-1



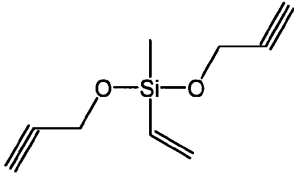
B-2



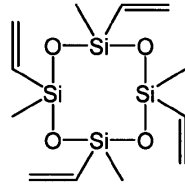
B-3



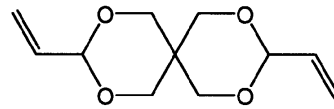
B-4



B-5

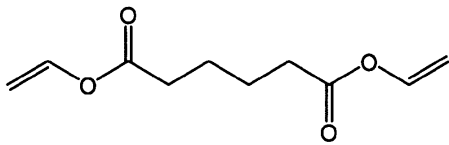


B-6

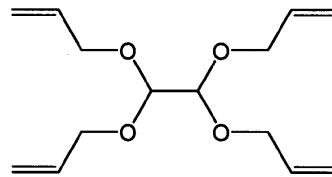


10

B-7

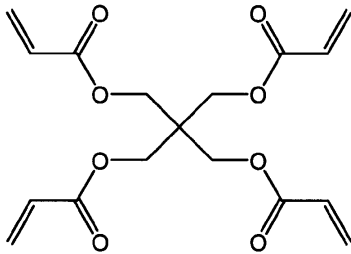


B-8

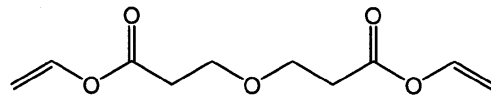


20

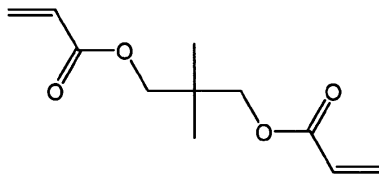
B-9



B-10



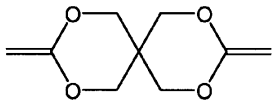
B-11



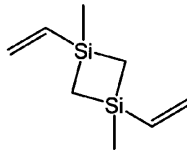
30

【化6A】

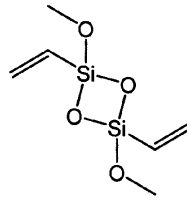
B-12



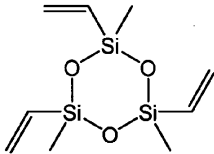
B-13



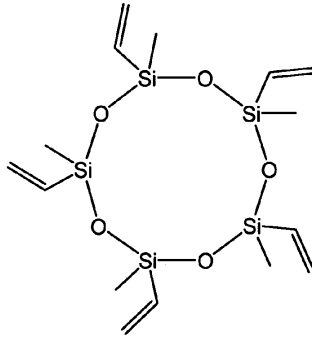
B-14



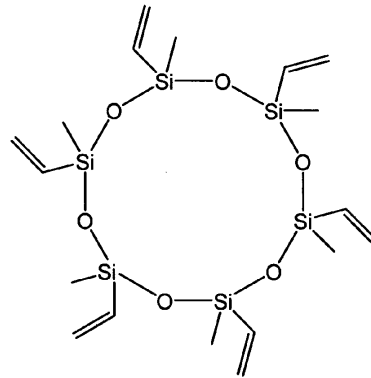
B-15



B-16



B-17



10

20

【0026】

本発明の非水電解液において、(B)成分の化合物は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。また、本発明の非水電解液において、(B)成分の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、(B)成分の含有量は、非水電解液中、0.001~10質量%が好ましく、0.01~8質量%が更に好ましく、0.1~5質量%が最も好ましい。

【0027】

次に、本発明の非水電解液における、(A)成分及び(B)成分以外の成分について説明する。

30

本発明の非水電解液は、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。具体的には、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アミド化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

【0028】

上記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解液の誘電率を上げる役割を果たし、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1-フルオロエチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、1,1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。上記飽和環状エステル化合物としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -ヘキサノラクトン、 ϵ -オクタノラクトン等が挙げられる。上記スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフェン等が挙げられる。上記スルホン化合物としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン(テトラメチレンスルホンともいう)、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチ

40

50

ルスルホラン、スルホレン、3 - メチルスルホレン、3 - エチルスルホレン、3 - ブロメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。上記アמיד化合物としては、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

上記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解液の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解液の性能を高くすることができる。中でも、飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルブチルカーボネート、メチル - t - ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、t - ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。上記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1, 2 - ビス (メトキシカルボニルオキシ) エタン、1, 2 - ビス (エトキシカルボニルオキシ) エタン、1, 2 - ビス (エトキシカルボニルオキシ) プロパン、エチレングリコールビス (トリフルオロエチル) エーテル、プロピレングリコールビス (トリフルオロエチル) エーテル、エチレングリコールビス (トリフルオロメチル) エーテル、ジエチレングリコールビス (トリフルオロエチル) エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

上記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が 2 ~ 8 であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、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、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

【0029】

その他、有機溶媒としてアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

【0030】

本発明の非水電解液に用いられるリチウム塩としては、従来公知のリチウム塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが、電気特性に優れるので好ましい。

【0031】

上記リチウム塩は、本発明の非水電解液中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 、特に $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ となるように、上記有機溶媒に溶解することが好ましい。該リチウム塩の濃度が 0.1 mol/L より小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、 3.0 mol/L より大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。上記リチウム塩は、2種以上のリチウム塩を組み合わせ使用してもよい。

【0032】

上記(A)成分及び(B)成分を添加する効果として、過充電防止効果が挙げられるが

10

20

30

40

50

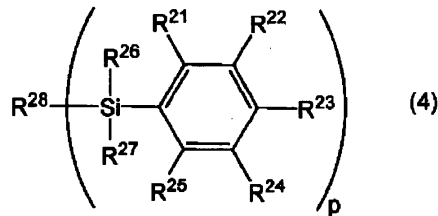
、本発明の非水電解液に更にその他の過充電防止剤を添加することもできる。過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。中でも、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。

10

また、下記一般式(4)で表される化合物も好ましく用いることができる。

【0033】

【化7】



20

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立して、置換基を有しているか若しくは無置換の炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、チオール基、ホルミル基、スルホン基、 $-SiR^{29}R^{30}R^{31}$ 又はリン酸基を表し、

炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基は、基中のアルキレン(ベンゼン環と結合する部位も含む)が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR'$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR'-CO-$ 又は $-CO-NR'-$ が隣り合わない条件で、1~3回中断していてもよく、

R' は、炭素原子数1~5の脂肪族炭化水素基を表し、

30

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の少なくとも一つはハロゲン原子により少なくとも一つ置換された炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基であり、

R^{28} は、 p 価の基を表し、

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立して、置換基を有している若しくは無置換の炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基又は置換基を有している若しくは無置換の炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基を表し、

p は、1~3の整数を表す。)

【0034】

上記一般式(4)における R^{21} ~ R^{27} 及び R^{29} ~ R^{31} が表す炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基としては、上記一般式(1)で説明しているものと同様の基が挙げられる。

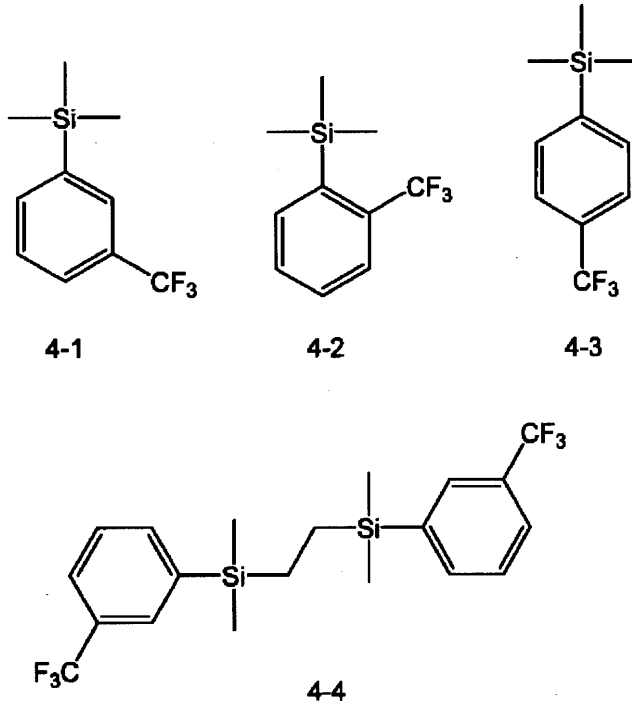
40

また、 R^{21} ~ R^{26} 及び R^{29} ~ R^{31} が表す炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基並びに R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} が表す炭素原子数6~20の芳香族炭化水素基を置換する基としては、上記一般式(1)で説明しているものと同様の基が挙げられる。

上記一般式(4)で表される化合物の具体例としては、下記4-1~4-4等が挙げられるがこれに限定されない。

【0035】

【化 8】



10

20

【 0 0 3 6 】

その他の過充電防止剤を添加する場合、その添加量は、特に制限されないが、上記(A)成分及び(B)成分の和100質量部に対して、好ましくは1~500質量部とする。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の非水電解液には、難燃性を付与するために、ハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。難燃剤の添加量が、あまりに少ない場合には十分な難燃化効果を発揮できず、またあまりに多い場合は、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、本発明の非水電解液を構成する有機溶媒に対して、1~50質量%であることが好ましく、3~10質量%であることが更に好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

本発明の非水電解液は、一次電池又は二次電池のどちらの電池の非水電解液としても使用できるが、本発明のような非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池を構成する非水電解液として用いることにより上記効果を発揮するものである。

【 0 0 3 9 】

<非水電解液二次電池>

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液を用いたものであり、好ましくは、リチウムが脱挿入可能なアノード、遷移金属とリチウムを含有するカソード、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、非水電解液として、本発明の非水電解液を用いたものである。

40

【 0 0 4 0 】

<アノード>

本発明で用いられるリチウムが脱挿入可能なアノードは、リチウムが脱挿入可能であれば特に限定されないが、好ましくは次の通りである。すなわち、本発明の非水電解液二次電池のアノードとしては、アノード活物質と結着剤とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用され、必要に応じて導電材が配合される。

【 0 0 4 1 】

50

アノード活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、リチウム、リチウム合金、スズ合金、珪素合金、酸化珪素、チタン酸化物等が使用されるが、これに限定されないが、本発明の効果（過充電防止能に優れ、充放電を経ても小さな内部抵抗と高電気容量を維持できる）が優れる点から、好ましくは炭素原子を含むもの、即ち、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素である。本発明のアノードは、前記アノード活物質を混合して用いることができ、この場合は、炭素原子を含むものをその一つとして用いることが好ましい。

アノードの結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム、ポリアクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されない。アノードの結着剤の使用量は、アノード活物質100質量部に対し、0.001～5質量部が好ましく、0.05～3質量部が更に好ましく、0.01～2質量部が最も好ましい。

アノードのスラリー化する溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これに限定されない。溶媒の使用量は、アノード活物質100質量部に対し、30～300質量部が好ましく、50～200質量部が更に好ましい。

アノードの集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

また、必要に応じて配合される導電材としては、グラフェン、グラファイトの微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。

【0042】

<カソード>

本発明で用いられる遷移金属とリチウムを含有するカソードとしては、通常の二次電池と同様に、カソード活物質、結着剤、導電材等を有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。カソード活物質は、遷移金属とリチウムを含有するものであり、1種の遷移金属とリチウムを含有する物質が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物等が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。上記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。上記リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。これらの中では、本発明の効果（過充電防止能に優れ、充放電を経ても小さな内部抵抗と高電気容量を維持できる）が優れる点から、マンガンを含有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、中で

も、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ がより好ましい。

【0043】

カソードの結着剤及びスラリー化する溶媒としては、上記アノードで用いられるものと同様である。カソードの結着剤の使用量は、カソード活物質100質量部に対し、0.001~20質量部が好ましく、0.01~10質量部が更に好ましく、0.02~8質量部が最も好ましい。カソードの溶媒の使用量は、カソード活物質100質量部に対し、30~300質量部が好ましく、50~200質量部が更に好ましい。

カソードの導電材としては、グラフェン、グラファイトの微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。カソードの導電材の使用量は、カソード活物質100質量部に対し、0.01~20質量部が好ましく、0.1~10質量部が更に好ましい。

カソードの集電体としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0044】

本発明の非水電解液二次電池では、カソードとアノードとの間にセパレータを用いることが好ましく、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。該フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。

【0045】

これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をミクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。

【0046】

本発明の非水電解液二次電池において、カソード材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

【0047】

上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状とすることができる。図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

【0048】

図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できるカソード、1aはカソード集電体、2はカソードから放出されたりチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料よりなるアノード、2aはアノード集電体、3は本発明の非水

10

20

30

40

50

電解液、4はステンレス製のカソードケース、5はステンレス製のアノードケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

【0049】

また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11はアノード、12はアノード集電体、13はカソード、14はカソード集電体、15は本発明の非水電解液、16はセパレータ、17はカソード端子、18はアノード端子、19はアノード板、20はアノードリード、21はカソード板、22はカソードリード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

【実施例】

【0050】

以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。但し、以下の実施例等により本発明は何等制限されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらないかぎり質量によるものである。

【0051】

下記実施例1～24及び比較例1～7は、本発明の非水電解液及び非水電解液二次電池の実施例並びにその比較例である。

【0052】

〔実施例及び比較例〕非水電解液二次電池の作製及び評価

実施例及び比較例において、非水電解液二次電池(リチウム二次電池)は、以下の作製手順に従って作製された。

【0053】

<作製手順>

〔正極の作製〕

活物質として LiMn_2O_4 90質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)5質量部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、この正極を所定の大きさにカットして円盤状正極を作製した。

【0054】

〔負極の作製〕

活物質として人造黒鉛97.0質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム1.5質量部、及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1.5質量部を混合し、水120質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、この負極を所定の大きさにカットし、円盤状負極を作製した。

【0055】

〔電解質溶液の調製〕

エチレンカーボネート30体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート30体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液を調製した。

【0056】

〔非水電解液の調製〕

電解液添加剤として、〔表1〕に記載の化合物及び組成を記載の通り、電解質溶液に溶解し、本発明の非水電解液及び比較に非水電解液を調整した。尚、〔表1〕中の()内の数字は、非水電解液における濃度(質量%)を表す。また〔表1〕中の(A)成分及び(B)成分は下記のものを使用した。

【0057】

(A)成分

A-1: フマル酸ビス(トリメチルシリル)

A-2: イタコン酸ビス(トリメチルシリル)

10

20

30

40

50

(B) 成分

- B - 1 : 上記 B - 1 の化合物、不飽和結合当量 : 46 . 8
 B - 2 : 上記 B - 2 の化合物、不飽和結合当量 : 51 . 4
 B - 3 : 上記 B - 3 の化合物、不飽和結合当量 : 61 . 4
 B - 4 : 上記 B - 4 の化合物、不飽和結合当量 : 60 . 1
 B - 5 : 上記 B - 5 の化合物、不飽和結合当量 : 86 . 2
 B - 6 : 上記 B - 6 の化合物、不飽和結合当量 : 106 . 1
 B - 7 : 上記 B - 7 の化合物、不飽和結合当量 : 99 . 1
 B - 8 : 上記 B - 8 の化合物、不飽和結合当量 : 63 . 6
 B - 9 : 上記 B - 9 の化合物、不飽和結合当量 : 88 . 5
 B - 10 : 上記 B - 10 の化合物、不飽和結合当量 : 107 . 1
 B - 11 : 上記 B - 11 の化合物、不飽和結合当量 : 106 . 1
 B - 15 : 上記 B - 15 の化合物、不飽和結合当量 : 86 . 2
 B - 16 : 上記 B - 16 の化合物、不飽和結合当量 : 86 . 2

10

【 0058 】

〔電池の組み立て〕

得られた円盤状正極と円盤状負極を、厚さ 25 μm のポリエチレン製の微多孔フィルムをはさんでケース内に保持した。その後、上記で調製した各非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、実施例及び比較例の非水電解液二次電池 (20 mm、厚さ 3.2 mm のコイン型) を製作した。

20

【 0059 】

実施例及び比較例のリチウム二次電池について、下記試験法により評価した。これらの試験結果を下記〔表 1〕及び〔表 2〕に示す。

【 0060 】

<放電容量比試験方法 (初期特性)>

リチウム二次電池を、20 の恒温槽内に入れ、充電電流 0.3 mA / cm² (0.2 C 相当の電流値) で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.3 mA / cm² (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を 5 回行った。その後、充電電流 0.3 mA / cm² で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.3 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電した。この 6 回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、下記式に示すように、放電容量比 (%) を、(A) 成分のみを 1 部添加した場合の初期放電容量を 100 として算出した。尚、〔表 1〕は (A) 成分に A - 1 を用いた場合の結果を示し、〔表 2〕は (A) 成分に A - 2 を用いた場合の結果を示す。

30

放電容量比 (%) = [(初期放電容量) / ((A) 成分のみを 1 部添加した場合の初期放電容量)] × 100

【 0061 】

<放電容量比試験法 (サイクル特性)>

初期特性試験後のリチウム二次電池を、60 の恒温槽内に入れ、充電電流 1.5 mA / cm² (1 C 相当の電流値、1 C は電池容量を 1 時間で放電する電流値) で 4.2 V まで定電流充電し、放電電流 1.5 mA / cm² で 3.0 V まで定電流放電を行うサイクルを 150 回繰り返して行った。この 150 回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、下記式に示すように、放電容量維持率 (%) を、(A) 成分のみを 1 部添加した場合のサイクル試験後における放電容量を 100 とした場合のサイクル試験後の放電容量の割合として求めた。尚、〔表 1〕は (A) 成分に A - 1 を用いた場合の結果を示し、〔表 2〕は (A) 成分に A - 2 を用いた場合の結果を示す。

40

サイクル特性 (%) = [(サイクル試験後の放電容量) / ((A) 成分のみを 1 部添加した場合のサイクル特性試験後の放電容量)] × 100

【 0062 】

【表 1】

	(A) 成分	(B) 成分	放電容量比/%	
			初期特性	サイクル特性
実施例 1	A-1 (0.5)	B-1 (0.5)	101	111
実施例 2	A-1 (0.5)	B-1 (0.3)	101	111
実施例 3	A-1 (0.5)	B-2 (0.5)	100	110
実施例 4	A-1 (0.5)	B-2 (0.3)	102	111
実施例 5	A-1 (1.0)	B-2 (0.3)	102	111
実施例 6	A-1 (1.0)	B-3 (0.3)	100	105
実施例 7	A-1 (1.0)	B-4 (0.3)	101	105
実施例 8	A-1 (0.5)	B-5 (0.5)	101	110
実施例 9	A-1 (0.5)	B-5 (0.3)	102	111
実施例 10	A-1 (1.0)	B-5 (0.3)	102	111
実施例 11	A-1 (0.5)	B-5 (0.1)	100	106
実施例 12	A-1 (0.5)	B-6 (0.5)	100	106
実施例 13	A-1 (0.5)	B-6 (0.3)	100	105
実施例 14	A-1 (1.0)	B-6 (0.3)	102	105
実施例 15	A-1 (1.0)	B-7 (0.3)	100	106
実施例 16	A-1 (1.0)	B-8 (0.3)	100	103
実施例 17	A-1 (1.0)	B-9 (0.3)	100	105
実施例 18	A-1 (1.0)	B-10 (0.3)	100	102
実施例 19	A-1 (1.0)	B-11 (0.3)	100	102
実施例 20	A-1 (1.0)	B-15 (0.3)	101	110
実施例 21	A-1 (1.0)	B-16 (0.3)	101	108
比較例 1	A-1 (1.0)	-	100	100
比較例 2	A-1 (1.3)	-	100	100
比較例 3	-	B-1 (1.0)	101	102
比較例 4	-	B-1 (0.3)	101	102
比較例 5	-	B-10 (0.3)	99	98
比較例 6	A-1 (1.0)	B'-1 (0.3)	98	86

10

20

30

【 0 0 6 3 】

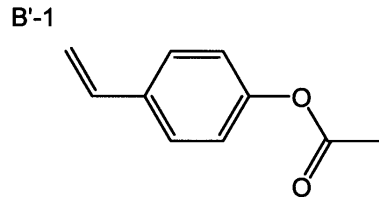
【表 2】

	(A) 成分	(B) 成分	放電容量比/%	
			初期特性	サイクル特性
実施例 22	A-2 (1.0)	B-2 (0.3)	100	108
実施例 23	A-2 (1.0)	B-5 (0.3)	99	109
実施例 24	A-2 (1.0)	B-6 (0.3)	100	105
比較例 7	A-2 (1.0)	-	100	100

40

【 0 0 6 4 】

【化9】



不飽和結合当量：162.2

10

【0065】

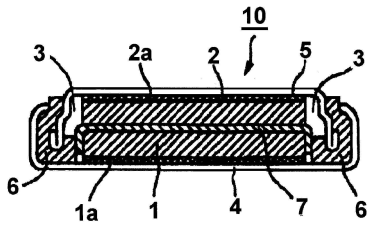
上記結果より、本発明の非水電解液に用いる(A)成分及び(B)成分で表される化合物は、電池特性(放電容量)を低下させずに、過充電時の電圧上昇が抑制できることが明白である。

【符号の説明】

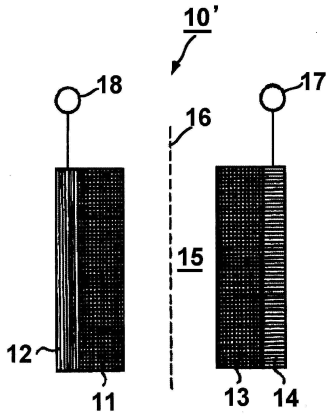
【0066】

- | | | |
|-----|----------------|----|
| 1 | カソード | |
| 1 a | カソード集電体 | |
| 2 | アノード | |
| 2 a | アノード集電体 | 20 |
| 3 | 電解液 | |
| 4 | カソードケース | |
| 5 | アノードケース | |
| 6 | ガasket | |
| 7 | セパレータ | |
| 10 | コイン型の非水電解液二次電池 | |
| 10' | 円筒型の非水電解液二次電池 | |
| 11 | アノード | |
| 12 | アノード集電体 | |
| 13 | カソード | 30 |
| 14 | カソード集電体 | |
| 15 | 電解液 | |
| 16 | セパレータ | |
| 17 | カソード端子 | |
| 18 | アノード端子 | |
| 19 | アノード板 | |
| 20 | アノードリード | |
| 21 | カソード | |
| 22 | カソードリード | |
| 23 | ケース | 40 |
| 24 | 絶縁板 | |
| 25 | ガasket | |
| 26 | 安全弁 | |
| 27 | PTC素子 | |

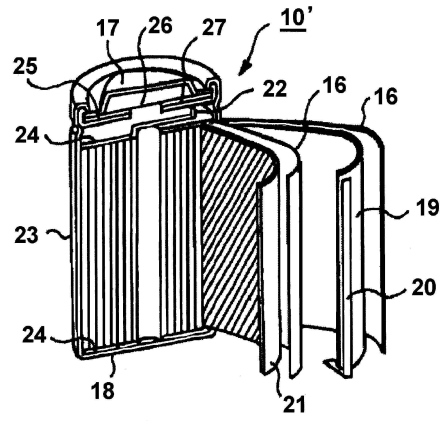
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-118168(JP,A)
国際公開第2014/017321(WO,A1)
国際公開第2014/013850(WO,A1)
特開2004-071458(JP,A)
特許第5203709(JP,B2)
特開平11-273724(JP,A)
特開2013-016347(JP,A)
特表2011-511396(JP,A)
特開2011-129420(JP,A)
特表2008-532248(JP,A)
特開2015-005328(JP,A)
特開昭62-211873(JP,A)
KOJI,Abe et al., Electrochemica acta, 2004年, 49, 4613-4622

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567
H01M 10/052
CAplus/REGISTRY(STN)