

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6288098号
(P6288098)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

A

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-538911 (P2015-538911)

(86) (22) 出願日 平成26年9月26日 (2014.9.26)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/004931

(87) 国際公開番号 W02015/045400

(87) 国際公開日 平成27年4月2日 (2015.4.2)

審査請求日 平成29年1月16日 (2017.1.16)

(31) 優先権主張番号 特願2013-203346 (P2013-203346)

(32) 優先日 平成25年9月30日 (2013.9.30)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府大東市三洋町 1 番 1 号

(74) 代理人 100104732

弁理士 徳田 佳昭

(74) 代理人 100116078

弁理士 西田 浩希

(72) 発明者 西出 太佑

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナ
ソニック株式会社内

(72) 発明者 地藤 大造

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナ
ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解液と、を備えた偏平形非水電解質二次電池であって、

前記正極合剤層中には、前記正極活物質と、前記正極活物質の二次粒子の表面に部分的に付着する Ta_2O_5 が存在しており、

前記電極体には、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に $9.81 \times 10^{-3} MPa$ 以上の構成圧が加えられている、偏平形非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記正極活物質は、Pawley法で求めた積分幅よりHalder-wagner法を用いて求めた平均結晶子サイズが450以上である、請求項1に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記正極合剤層の充填密度は、 $2.2 g/cm^3$ 以上 $3.4 g/cm^3$ 以下である、請求項1又は2のいずれか1項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 4】

複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、

20

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、

前記正極合剤層中には、前記正極活物質と、前記正極活物質の二次粒子の表面に部分的に付着する Ta_2O_5 が存在しており、

前記組電池を構成する前記複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、前記電極体には、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以上の構成圧が加えられている、組電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

20

【0003】

さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、EV、HEV、PHEV等の用途では、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

【0004】

30

非水電解質二次電池を高容量化するためには、正極に高容量な活物質を用いることが考えられるが、サイクル後の容量維持率や出力維持率を改良するといった取り組みが必要である。

【0005】

例えば、下記特許文献1には、Li元素と、Ni、CoおよびMnから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含むリチウム含有複合酸化物（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）に、ZrやTa酸化物を添加した後、低温で焼成した正極活物質を用いることにより、サイクル後の容量維持率が向上することが示唆されている。

【0006】

40

また、下記特許文献2には、自動車用電池において、負極表面にアルミナ層からなる絶縁粒子層を設け、電池の構成圧を 4 kgf/cm^2 (0.39 MPa) から 50 kgf/cm^2 (4.91 MPa) とすることにより、負極表面に絶縁粒子層を設けた際にサイクル時の電池の出力低下を抑制できることが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-138197号公報

【特許文献2】特開2010-113966号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献1及び2に開示されている技術を用いても、サイクル後の正極抵抗が小さい電池が得られないことが明らかとなった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一局面によれば、偏平形非水電解質二次電池において、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、前記正極合剤中には、周期律表の第5族に帰属される元素Mよりなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物が存在しており、前記電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられている。

10

【0010】

さらに、本発明の別の局面の組電池によれば、複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、前記正極合剤中には、周期律表の第5族に帰属される元素Mよりなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物が存在しており、前記組電池を構成する前記複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、前記偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び別の局面の組電池によれば、正極に高容量な活物質を用いても、サイクル後の正極抵抗が小さい電池を得ることができるようになる。

【図面の簡単な説明】

30

【0012】

【図1】図1は偏平形の電極体の斜視図である。

【図2】図2Aはラミネート形非水電解質二次電池の正面模式図であり、図2Bは図2AのII B - II B線に沿った断面図である。

【図3】図3Aは実験例4における正極活物質の二次粒子部分の充電前の模式図であり、図3Bは同じく充電後の模式図である。

【図4】図4はナイキストプロットを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本願発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び組電池を、各種実験例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池及び組電池の一例を説明するために例示したものであり、本発明をこれらの実験例のいずれかに限定することを意図するものではない。本発明は、これらの実験例に示したものに対して、特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく、種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

40

【0014】

〔第1実験例〕

〔実験例1〕

まず、実験例1の偏平形非水電解質二次電池の構成を説明する。

【0015】

50

〔正極板の作製〕

炭酸リチウム Li_2CO_3 と、共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}](\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを、 Li と遷移金属全体とのモル比が 1.10 : 1 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を空気雰囲気中にて 1000 で 20 時間熱処理後に粉碎することにより、平均二次粒子径が約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.28}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

【0016】

次に、上記の $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.28}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の Ta_2O_5 とを所定の割合で混合し、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に部分的に Ta_2O_5 が付着した正極活物質を作製した。尚、このようにして作製した正極活物質中における Ta_2O_5 の量は、0.3 mol % であった。

【0017】

このようにして得られた正極活物質に、正極導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、正極活物質と正極導電剤と結着剤との質量比が 92 : 5 : 3 の割合になるように適量の分散媒としての N - メチル - 2 - ピロリドンに加えた後に混練して、正極合剤スラリーを調製した。その後、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、正極集電体の両面に形成された正極合剤層の充填密度を 2.6 g/cm^3 にした。更に、正極集電体の表面に正極集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

【0018】

〔負極板の作製〕

増粘剤である CMC (カルボキシメチルセルロースナトリウム) を水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としての SBR (スチレン - ブタジエンゴム) とを、負極活物質と結着剤と増粘剤の質量比が 98 : 1 : 1 の比率になるようにして加えた後に混練し、負極合剤スラリーを作製した。この負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、負極集電体の表面に負極集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極板を作製した。

【0019】

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とジメチルカーボネート (DMC) を、25 で 3 : 3 : 4 の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.2 モル / リットルの濃度になるように溶解した。さらにビニレンカーボネート (VC) を電解液全量に対して 1 質量 % 添加し溶解させて、非水電解液を調製した。

【0020】

〔電池の作製〕

偏平状の巻取り体の作製には、上記正極板を 1 枚、上記負極板を 1 枚、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを 2 枚用いた。まず、正極板 16 と負極板 17 とをセパレータ 18 (図 2B 参照) を介して互いに絶縁した状態で対向させ、図 1 に示したように、正極タブ 11、負極タブ 12 共に最外周側となるようにして、円柱型の巻き芯で渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて巻回電極体を作製した後、押し潰して、偏平状の巻取り体 13 を得た。この偏平状の巻取り体 13 は、正極板 16 と負極板 17 とがセパレータ 18 を介して積層された構造を有している。

【0021】

このようにして作製された偏平状の巻取り体 13 及び上述の非水電解液を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、アルミニウムラミネート製の外装体 14 内に挿入し、図

10

20

30

40

50

2 A 及び図 2 B に示される構造を有する、厚さ $d = 3.6 \text{ mm}$ 、幅 3.5 cm 、長さ 6.2 cm のラミネート形非水電解質二次電池 10 を作製した。このラミネート形非水電解質二次電池 10 は、正極板 16、正極タブ 11、負極板 17、負極タブ 12、アルミニウムラミネート材の外装体 14、アルミニウムラミネート材の端部同士をヒートシールした閉口部 15 を有しており、非水電解液及び偏平状の巻取り体 13 はアルミニウムラミネート材の外装体 14 内に封入されている。

【0022】

次いで、ラミネート形非水電解質二次電池 10 を、図示省略した加圧用治具を用いて、図 2 B に示される厚さ d の方向、すなわち正極板 16、負極板 17 及びセパレータ 18 の積層方向（図 2 B における矢印方向）に対して 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) の圧力（構成圧）が偏平状の巻取り体 13 にかかるようにし、実験例 1 の偏平形非水電解質二次電池を得た。

10

【0023】

〔実験例 2〕

正極活物質として、 Ta_2O_5 を混合させていない $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.28}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして、実験例 2 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【0024】

〔実験例 3〕

構成圧をかけないこと以外は、上記実験例 1 と同様にして、実験例 3 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

20

【0025】

〔実験例 4〕

正極活物質として、 Ta_2O_5 を混合させていない $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.28}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用い、構成圧をかけないこと以外は上記実験例 1 と同様にして、実験例 4 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【0026】

〔正極抵抗の測定〕

上述のようにして作製された実験例 1 ~ 4 の偏平形非水電解質二次電池について、それぞれ以下の条件で充放電を繰り返し、40 サイクル後の正極の抵抗を測定した。

30

・ 1 サイクル目の充電条件

700 mA の定電流で電池電圧が 4.4 V（正極電位はリチウム基準で 4.5 V）となるまで定電流充電を行い、電池電圧が 4.4 V に達した後は、4.4 V の定電圧で電流値が 35 mA となるまで定電圧充電を行った。

・ 1 サイクル目の放電条件

700 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V となるまで定電流放電を行った。

・ 休止

上記充電と放電との間の休止間隔は 10 分間とした。

40

【0027】

上記の条件での充放電を 1 サイクルとし、この充放電サイクルを 40 回行った。40 サイクル後、上記 1 サイクル目の充電条件で電池電圧が 4.4 V となるまで充電した電池を用いて、交流インピーダンス法により抵抗値を測定した。抵抗値の測定方法について、以下に説明する。まず、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバナスタット（ソーラトロン製）の装置を使用することにより、図 4 に示すナイキストプロットが得られる。ナイキストプロットは、集電抵抗、溶液抵抗、負極抵抗、及び正極抵抗の和を表しており、このうち正極抵抗は図 4 における円弧 2 で示される。

【0028】

上記の測定方法を用いることにより、上記実験例 1 ~ 4 の電池の 40 サイクル後の正極

50

抵抗をそれぞれ測定した。そして、実験例 4 の電池における正極抵抗の値を 100 とした場合に対する実験例 1 ～ 3 の電池の正極抵抗の相対値をそれぞれ求め、40 サイクル後の正極抵抗比とした。その結果を纏めて下記表 1 に示した。

【0029】

【表 1】

	添加化合物種	構成圧 (MPa)	40サイクル後の正極抵抗比
実験例1	Ta_2O_5	8.83×10^{-2}	60
実験例2	無し	8.83×10^{-2}	73
実験例3	Ta_2O_5	0	106
実験例4	無し	0	100

10

【0030】

上記表 1 の結果から明らかなように、正極合剤層中に Ta_2O_5 を含み、かつ $8.83 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ (0.9 kgf/cm^2) の構成圧がかかっている実験例 1 の電池は、実験例 2 ～ 4 の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が小さいことがわかる。また、正極合剤層中に Ta_2O_5 を含まないが構成圧がかかっている実験例 2 の電池についても、それらのどちらも備えていない実験例 4 の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が小さくなっており一定の改善が見られるが、正極合剤層中に Ta_2O_5 を含むが構成圧がかかっていない実験例 3 の電池は、それらのどちらも備えていない実験例 4 の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が大きくなっている。しかしながら、両者が兼ね備わった実験例 1 の電池では、構成圧のみの効果をはるかに上回る改善が見られている。

20

【0031】

このような結果が得られた理由は、以下に述べるとおりのものと考えられる。すなわち、構成圧がなく、正極合剤層中に添加化合物が存在しない実験例 4 の電池の場合では、図 3 に示したように、正極活物質の二次粒子 21 の表面で非水電解液の分解反応が生じることで、二次粒子表面近傍にある一次粒子界面からの劣化が進行し、一次粒子接合界面に割れ 24 を生じながら劣化するだけでなく、充放電サイクル中に正極活物質の膨張収縮により二次粒子 21 の内部に割れ 23 も生じて一次粒子 22 化し、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまふ。

30

【0032】

構成圧がなく、正極合剤層中に添加化合物が存在する実験例 3 の電池の場合では、正極活物質粒子表面の近傍に存在する添加化合物により、二次粒子表面での非水電解液の分解反応は抑制できるものの、構成圧がないために充放電サイクル中に正極活物質が膨張収縮することにより二次粒子の内部で割れ 23 が生じてしまい、一次粒子化するのを防ぐことができず、絶縁性の添加化合物の存在も抵抗となり、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまふ。

【0033】

構成圧があり、正極合剤層中に添加化合物が存在しない実験例 2 の電池の場合では、構成圧を加えることより正極活物質の膨張収縮による二次粒子内部の割れは抑制できるものの、添加化合物が存在しないために非水電解液の分解反応が二次粒子の表面で生じ、二次粒子の表面の劣化が生じる。この劣化は、特に正極活物質の二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面から始まり、界面からの割れ 24 を生じながら劣化するため、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまふ。

40

【0034】

これに対し、構成圧もあり、正極合剤層中に添加化合物も存在する実験例 1 の電池の場合には、二次粒子表面での電解液の分解反応と正極活物質の割れ（二次粒子内部、一次粒子接合界面）の双方を抑制できるため、絶縁性の添加化合物の存在による抵抗以上に、サイクル後の正極抵抗が大幅に小さくなったものと考えられる。

50

【 0 0 3 5 】

〔 第 2 実験例 〕

〔 実験例 5 〕

電池にかかる構成圧を、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) に代えて 0.13 MPa にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 5 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 3 6 】

〔 実験例 6 〕

電池にかかる構成圧を、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) に代えて 0.22 MPa にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 6 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 3 7 】

このようにして作製された実験例 5 ~ 6 の電池について、実験例 1 ~ 4 と同様に、充放電サイクル試験を行い、40 サイクル後の正極抵抗比を算出した。その結果を、実験例 1 及び 3 の結果とともに纏めて下記表 2 に示した。

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

	添加化合物種	構成圧 (MPa)	40サイクル後の正極抵抗比
実験例3	Ta_2O_5	0	106
実験例1	Ta_2O_5	0.0883	60
実験例5	Ta_2O_5	0.1300	63
実験例6	Ta_2O_5	0.2200	60

【 0 0 3 9 】

上記表 2 の結果から明らかなように、正極合剤層中に Ta_2O_5 を含み、かつ 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) を超える構成圧がかかっている実験例 5、6 の電池は、それら構成圧がかかっていない実験例 3 の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。また、実験例 5、6 の電池は、 0.0883 MPa の構成圧がかかっている実験例 1 の電池と同様に小さい正極抵抗比を示している。このことから、構成圧を 0.13 MPa 、 0.22 MPa にした場合にも、構成圧を 0.0883 MPa にした場合と同様に効果を発現していると考えられる。さらに、実験例 1 の電池と実験例 6 の電池では構成圧が 2 倍以上になっているものの、サイクル後の正極抵抗比は同じ値を示している。これは、構成圧による二次粒子内部の割れ抑制の効果が 0.0883 MPa でほぼ飽和しているためと考えられる。従って、構成圧が 0.22 MPa を超える場合にも、実験例 5、6 の場合と同様の効果が期待できる。

【 0 0 4 0 】

なお、実験例 1、5、6 では、構成圧が 0.0883 MPa 、 0.13 MPa 、 0.22 MPa の場合について述べたが、構成圧は $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ (0.1 kgf/cm^2) 以上の圧力であれば、同様の効果を奏する。構成圧が $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 未満の場合、上述の正極活物質の二次粒子内部からの割れが生じやすくなり、サイクル特性が低下する。なお、構成圧の上限は、上述した正極活物質の二次粒子内部の割れ抑制の観点からは特にないが、電池ケースの耐圧等も考慮した場合、 10 MPa 以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

また、実験例 1、5、6 では、添加化合物として Ta を含む化合物を用いた場合について述べたが、添加化合物としては周期律表の第 5 族に帰属される元素 M よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む化合物を採用し得る。このような偏平形非水電解質二次電池であることと、上記添加化合物と、上記構成圧との組合せにより、正極活物質表面や正極活物質粒子間界面での非水電解液との反応による正極活物質の劣化が抑制されるように

なり、サイクル特性の向上に繋がる。

【 0 0 4 2 】

また、実験例 1、5、6 では、正極板 1 6 と負極板 1 7 とをセパレータ 1 8 (図 2 B 参照) を介して互いに絶縁した状態に対向させ、渦巻き状に巻回した後、押し潰して作製した偏平状の巻取り体 1 3 (図 1 及び図 2 B 参照) を用いた例を示した。しかしながら、本発明の一つの局面においては、正極板と負極板とをそれぞれセパレータを介して互いに絶縁した状態で積層することにより作製された積層形電極体 (図示省略) を用いても同様の作用効果を奏する。

【 0 0 4 3 】

さらに、実験例 1、5、6 では、偏平状の巻取り体 1 3 を収納する外装体 1 4 としてアルミニウムラミネート材を用いた例を示したが、本発明に用いる外装体としては、従来の単電池で使用されるものであれば特に限定されず、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力が外装体内の偏平状の巻取り体に伝達されるものであればよい。このような外装体として、例えば金属缶やアルミニウムラミネートを挙げることができる。本発明では、外装体の材質や肉厚が異なる場合でも、偏平形非水電解質二次電池の外部より加える圧力を適宜調整することにより、偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。組電池においては、拘束圧を適宜調整することにより、各々の偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。実施例 1、5、6 では、外装体 1 4 としてアルミニウムラミネート材を用いており、図 2 B に示されるように、外装体 1 4 の内壁と偏平状の巻取り体 1 3 とが密着配置された構成をとっている。この構成によれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体 1 4 内の偏平状の巻取り体 1 3 に伝達されると考えられる。なお、外装体として角型の金属缶を用いた場合も上記実験例 1、5、6 と同様に、外装体の内壁と巻取り体とが密着配置される状態となれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体内の巻取り体に伝達されると考えられる。

【 0 0 4 4 】

さらに、実施例 1、5、6 では、正極合剤中に存在している添加化合物が酸化物の場合について述べたが、添加化合物としては、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物、磷酸化合物及びフッ素含有化合物から選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましく、これらの化合物を用いた場合にも同様の効果を奏する。

【 0 0 4 5 】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質は、複数の一次粒子からなる正極活物質が凝集して形成された二次粒子からなる正極活物質であることが好ましい。正極活物質が一次粒子のみで形成されている場合よりも、非水電解液が内部にも侵入するため、出力性能が高くなるからである。

【 0 0 4 6 】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質は、P a w l e y 法で求めた積分幅より H a l l d e r - w a g n e r 法を用いて求めた平均結晶子サイズが 4 5 0 以上であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

〔 参考実験例 〕

〔 参考実験例 1 〕

まず、参考実験例 1 で用いた三電極式試験用セルの構成を説明する。

【 0 0 4 8 】

〔 正極板の作製 〕

炭酸リチウム Li_2CO_3 と、共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.35}] (\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを、Li と遷移金属全体とのモル比が 1 . 1 0 : 1 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を空気雰囲気中にて 9 6 0 で 2 0 時間熱処理後に粉碎することにより、平均二次粒子径が約 1 5 μm の $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.32}]$

10

20

30

40

50

O₂ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

【 0 0 4 9 】

このようにして得られた正極活物質を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして正極板を作製した。

【 0 0 5 0 】

作用極として上記の正極板を用い、対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用いて三電極式試験用セルを作製した。なお、非水電解質として、エチレンカーボネート (E C) とメチルエチルカーボネート (M E C) とジメチルカーボネート (D M C) を、 3 : 3 : 4 の体積比で混合させた混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) を 1 . 0 モル / リットルの濃度になるように溶解した。さらに、ビニレンカーボネート (V C) を電解液全量に対して 1 質量 % 添加し溶解させた非水電解液を用いた。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例 1 の電池と称する。

10

【 0 0 5 1 】

[参考実験例 2]

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を 9 3 0 にしたこと以外は、上記参考実験例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例 2 の電池と称する。

【 0 0 5 2 】

[参考実験例 3]

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を 9 0 0 にしたこと以外は、上記参考実験例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例 3 の電池と称する。

20

【 0 0 5 3 】

[参考実験例 4]

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を 8 7 0 にしたこと以外は、上記参考実験例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例 4 の電池と称する。

【 0 0 5 4 】

[初回放電容量及び正極活物質の二次粒子内部の割れの評価]

まず、上述のようにして作製された参考実験例 1 ~ 4 の電池について、それぞれ以下の条件で充放電し、初回放電容量及び 5 0 サイクル後の正極活物質の二次粒子内部の割れの有無を評価した。

30

・ 1 サイクル目の充電条件

0 . 2 m A / c m ² の電流密度で正極電位が 4 . 3 V (v s . L i / L i ⁺) となるまで定電流充電を行い、正極電位が 4 . 3 V (v s . L i / L i ⁺) に達した後は、 4 . 3 V の定電圧で電流密度が 0 . 0 4 m A / c m ² になるまで定電圧充電を行った。

・ 1 サイクル目の放電条件

0 . 2 m A / c m ² の電流密度で電池電圧が 2 . 5 V (v s . L i / L i ⁺) となるまで定電流放電を行った。このときの放電容量を測定し、初回放電容量とした。

・ 休止

40

上記充電と放電との間の休止間隔は 1 0 分間とした。

【 0 0 5 5 】

・ 2 サイクル目以降の充電条件

2 . 0 m A / c m ² の電流密度で正極電位が 4 . 3 V (v s . L i / L i ⁺) となるまで定電流充電を行い、正極電位が 4 . 3 V (v s . L i / L i ⁺) に達した後は、 4 . 3 V の定電圧で電流密度が 0 . 0 4 m A / c m ² になるまで定電圧充電を行った。

・ 2 サイクル目以降の放電条件

2 . 0 m A / c m ² の電流密度で電池電圧が 2 . 5 V (v s . L i / L i ⁺) となるまで定電流放電を行った。

・ 休止

50

上記充電と放電との間の休止間隔は10分間とした。

【0056】

上記条件での1サイクル目の充放電を1サイクルとし、この充放電サイクルを1回行なった。その後、上記条件での2サイクル目以降の充放電を1サイクルとし、この充放電サイクルを49回繰り返し行なった。50サイクル後、各電池を解体し正極板を取り出した。取り出した正極板を用い、クロスセクションポリッシャーなどで、二次粒子の断面を作製し、この断面をSEMやTEMで観察し、二次粒子内部の割れの有無を確認した。

【0057】

〔正極活物質の平均結晶子サイズの評価〕

上記とは別に、参考実験例1～4で得られた正極活物質を用い、正極活物質の平均結晶子サイズを、Pawley法で求めた積分幅よりHalder-wagner法を用いて評価した。正極活物質の平均結晶子サイズは、以下の方法で求めた。

【0058】

<平均結晶子サイズLの求め方>

1) X線回折用標準資料(National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Materials (SRM) 660b (LaB6))のX線回折パターンから、ミラー指数(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(221)、(310)、(311)の10本のピークを用いてPawley法で分割型擬voigt関数を用いて、積分強度、ピーク高さから積分幅 β_1 を算出。

【0059】

2) 測定サンプル(リチウム遷移金属複合酸化物)のX線回折パターンの中からミラー指数(003)、(101)、(006)、(012)、(104)、(015)、(107)、(018)、(110)、(113)の10本のピークを用いてPawley法で分割型擬voigt関数を用いて、フィッティングし、積分強度、ピーク高さから積分幅 β_2 を算出。

【0060】

3) 上記結果から下記に示す式(a)に基づき、測定サンプルに由来する積分幅 β を算出。

測定サンプルに由来する積分幅 $\beta = \beta_2 - \beta_1 \cdots (a)$

4) Halder-wagner法を用いて、 $\beta_2 / \tan 2\theta$ を $\beta / (\tan \theta \sin \theta)$ に対してプロットして近似する直線の傾きから測定サンプルに由来する平均結晶子サイズLを算出。

【0061】

X線回折パターンの測定は、リチウム遷移金属複合酸化物をサンプルホルダーに充填し、Cu-K α 線を用いたX線回折装置(株式会社RIGAKU製RINT-TTR2)を使用し、管電圧50kV、管電流300mAの条件で行った。

【0062】

平均結晶子サイズを算出するために用いたリチウム遷移金属複合酸化物のX線回折パターンの10本のピークは以下のとおりである。

【0063】

- ・ $2\theta = 18.7^\circ$ 付近にあるミラー指数(003)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 36.7^\circ$ 付近にあるミラー指数(101)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 37.9^\circ$ 付近にあるミラー指数(006)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 38.4^\circ$ 付近にあるミラー指数(012)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 44.5^\circ$ 付近にあるミラー指数(104)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 48.6^\circ$ 付近にあるミラー指数(015)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 58.6^\circ$ 付近にあるミラー指数(107)で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 64.4^\circ$ 付近にあるミラー指数(018)で指数付けされるピーク

- ・ $2\theta = 65.0^\circ$ 付近にあるミラー指数 (110) で指数付けされるピーク
- ・ $2\theta = 68.3^\circ$ 付近にあるミラー指数 (113) で指数付けされるピーク

上記した正極活物質の平均結晶子サイズ、初回放電容量、サイクル後の粒子割れの有無を表3に纏めて示す。

【0064】

【表3】

	平均結晶子サイズ (Å)	初回放電容量 (mAh/g)	50サイクル後の 二次粒子割れ有無
参考実験例1	2470	165	有り
参考実験例2	1080	164	有り
参考実験例3	470	162	有り
参考実験例4	360	152	無し

10

【0065】

上記表3の結果から明らかなように、Pawley法で求めた積分幅よりHalder-wagner法を用いて求めた正極活物質の平均結晶子サイズが470以上であることが、正極活物質を高容量化する上で好ましい。しかしながら、結晶子サイズを大きくすると、充放電時の正極活物質の膨張収縮による二次粒子内部の割れが生じやすくなり、サイクル後の正極活物質内部の割れによる接触不良が原因で正極抵抗が大きくなりやすくなることが示唆される。ところが、本発明のように、正極板合剤中に周期律表の第5族に帰属される元素Mよりなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物が存在しており、かつ偏平形非水電解質二次電池が外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられることにより、上記した高容量な正極活物質を用いてもサイクル後の正極抵抗を小さくすることができる。

20

【0066】

なお、上記参考実験例1～4においては、サイクル後の二次粒子割れの有無について、上記の条件を用いて検証したが、高温であればあるほど、また、高電圧で充電すればするほど粒子割れはおきやすい。このため、結晶子サイズが360である場合、どのような条件でも必ず粒子が割れないというわけではないが、幅広い温度領域、電圧領域において割れにくいものにはなる。しかしながら、結晶子サイズが360である場合には、容量低下は大きくなるため、結晶子サイズは450以上にすることが好ましい。

30

【0067】

本発明の一つの局面によれば、正極合剤中に存在している化合物は、部分的に前記活物質の二次粒子の表面に付着していることが好ましい。これは、二次粒子の表面を化合物で覆い過ぎると、レート特性の低下や放電容量の低下等を招くためである。また、周期律表の第5族に帰属される元素Mよりなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物を正極活物質粒子に混合した後、例えば450以下の温度で熱処理をすると、より強固に付着させることができる。これにより、二次粒子の表面や一次粒子界面での劣化が抑制されるからである。

40

【0068】

本発明の一つの局面によれば、正極合剤中に存在している化合物は、周期律表の第5族に帰属される元素Mよりなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物であることが好ましい。これは、5族に帰属される元素Mの化合物の場合、CoやNiといった遷移金属の触媒性による電解液の分解反応を効率よく抑制できるからである。中でも、電解液中でも安定性が高いタンタルが好ましい。

【0069】

また、正極活物質粒子及び上記元素を含む化合物の合計質量中の上記の元素の合計質量は、0.01～5質量%程度であることが好ましく、0.02質量%～1質量%とするこ

50

とがより好ましい。0.01質量%未満では特性改善の効果が小さく、5質量%を超えると放電レート特性が低下する。

【0070】

なお、用いる正極活物質種によっては、劣化による割れは、二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面のみでなく、結晶子の接合界面から生じる場合もある。この場合においても、本発明の構成を用いることにより、結晶子の接合界面からの割れを同様に抑制できる。

【0071】

本発明の一つの局面によれば、正極合剤層の充填密度は 2.2 g/cm^3 以上 3.4 g/cm^3 以下であることが好ましい。正極合剤層の充填密度が 2.2 g/cm^3 未満であると充填密度が低すぎ、抵抗がむしろ上昇することがあるからである。 3.4 g/cm^3 を超えると特に一次粒子が凝集した二次粒子が粉碎されて、一次粒子化してしまい、導電剤と接していない正極活物質が孤立しやすくなり、出力が低下する恐れがあるからである。

【0072】

本発明の別の局面によれば、上記のような付着化合物を有する複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、組電池を構成するそれぞれの偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、この配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、これらの複数の偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている、組電池が提供される。この場合においても、構成圧は $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以上であることが好ましく、 $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以上 10 MPa 以下であることがより好ましい。

【0073】

正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物を用いることができる。特にNi-Co-Mn系のリチウム複合酸化物、Ni-Co-Al系のリチウム複合酸化物は、高容量で入出力性が高いことから、好ましい。その他の例としては、リチウムコバルト複合酸化物や、Ni-Mn-Al系のリチウム複合酸化物、鉄、マンガンなどを含むオリビン型の遷移金属酸化物(LiMPO_4 で表され、MはFe、Mn、Co、Niから選択される)が例示される。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物には、Al、Mg、Ti、Zr、W等の物質が固溶されていてもよい。

【0074】

また、上記Ni-Co-Mn系のリチウム複合酸化物としては、NiとCoとMnとのモル比が、1:1:1であったり、5:2:3、4:4:2である等、公知の組成のものを用いることができる。特に、正極容量を増大させることができるようにするためには、NiやCoの割合がMnより多いものを用いることが好ましく、NiとCoとMnのモルの総和に対するNiとMnのモル率の差は、0.04%以上であることが好ましい。なお、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質の粒径としては、同一のものを用いても良く、また、異なるものを用いてもよい。

【0075】

本発明の非水電解質二次電池に用いる非水電解液は、従来から使用されている、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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、2:8~5:5の範囲に規制することが好ましい。また、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物；プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合

物； 1， 2 - ジメトキシエタン、 1， 2 - ジエトキシエタン、 テトラヒドロフラン、 1， 3 - ジオキサン、 1， 4 - ジオキサン、 2 - メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物； ブチロニトリル、 バレロニトリル、 n - ヘプタンニトリル、 スクシノニトリル、 グルタロニトリル、 アジポニトリル、 ピメロニトリル、 1， 2， 3 - プロパントリカルボニトリル、 1， 3， 5 - ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物； ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもでき、 また、 これらの水素原子 H の一部がフッ素原子 F により置換されている溶媒も用いることができる。

【 0 0 7 6 】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質を用いた電池に用いるリチウム塩は、 従来から使用されているフッ素含有リチウム塩、 例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 及び LiAsF_6 などを用いることができる。 更にフッ素含有リチウム塩に、 フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、 B、 O、 S、 N、 Cl の中の一種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 等）〕を加えたものを用いても良い。 特に、 高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、 フッ素含有リチウム塩とオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

【 0 0 7 7 】

上記のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、 LiBOB 〔リチウム - ビスオキサレートボレート〕、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ が挙げられる。 中でも特に負極で安定な被膜を形成させる LiBOB を用いることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、 従来から使用されている、 ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、 ポリプロピレン - ポリエチレンの多層セパレータや、 セパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることができる。

【 0 0 7 9 】

セパレータとしては、 従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。 具体的には、 ポリエチレンからなるセパレータのみならず、 ポリエチレン層の表面にポリプロピレンからなる層が形成されたものや、 ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いてもよい。

【 0 0 8 0 】

本発明の負極に用いる負極活物質としては、 従来から用いられてきた負極活物質を用いることができ、 特に、 リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、 あるいはリチウムと合金を形成可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。 炭素材料としては、 天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、 人造黒鉛等のグラファイト類、 コークス類等を用いることができ、 合金化合物としては、 リチウムと合金可能な金属を少なくとも 1 種類含むものが挙げられる。 特に、 リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、 ケイ素やスズの合金等を用いることもできる。 これらの炭素材料や合金化合物の表面に、 他の炭素材料（非晶質の炭素や低結晶性の炭素など）を点在させたり、 被覆させることができる。 また、 上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものを用いることができる。 上記の他、 エネルギー密度は低下するものの、 負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、 炭素材料等より高いものも用いることができる。

【 0 0 8 1 】

負極活物質としては、 上記ケイ素や、 上記ケイ素合金の他に、 ケイ素酸化物（ SiO_x （ $0 < x < 2$ 、 特に $0 < x < 1$ が好ましい））を用いてもよい。 したがって、 上記ケイ素には、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）（ $\text{SiO}_x = (\text{Si})_{1 - 1/2x} + (\text{SiO}_2)_{1/2}$

10

20

30

40

50

×)で表されるケイ素酸化物中のケイ素も含まれる。負極活物質としては、炭素材料を主として用いることが好ましく、特に黒鉛を主として用いることが好ましい。これにより、本発明において正極活物質として用いるリチウム遷移金属複合酸化物との組合せにおいて、幅広い充放電深度の範囲において出力回生特性を維持できる。

【0082】

上記負極活物質を含む負極合剤層には、グラファイトなどの公知の炭素導電剤、CMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）、SBR（スチレンブタジエンゴム）などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

【0083】

正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

【0084】

本発明の一局面の偏平型非水電解質二次電池は、サイクル後の正極の抵抗が上昇しないため、例えば、長期に渡って幅広い温度、特に低温での高い出力が期待できる。特に多直多並で用いるような電池において、長期に渡って幅広い温度、特に低温での高い出力を得られることが期待できる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。さらに、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

【符号の説明】

【0086】

- 10 ラミネート形非水電解質二次電池
- 11 正極タブ
- 12 負極タブ
- 13 偏平状の巻取り体
- 14 外装体
- 15 閉口部
- 16 正極板
- 17 負極板
- 18 セパレータ
- 21 二次粒子
- 22 一次粒子
- 23 割れ
- 24 割れ

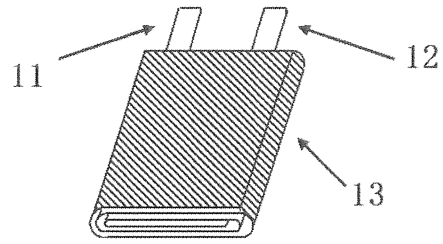
10

20

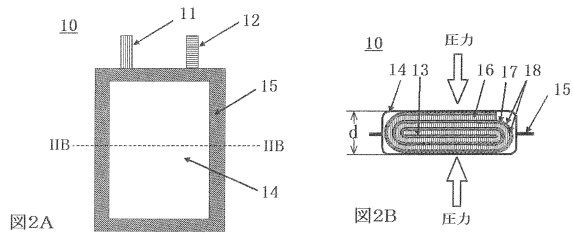
30

40

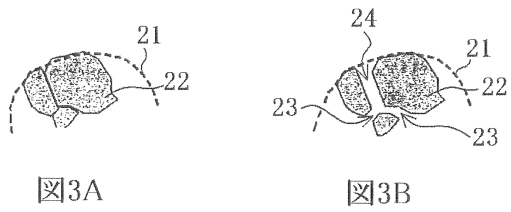
【図 1】



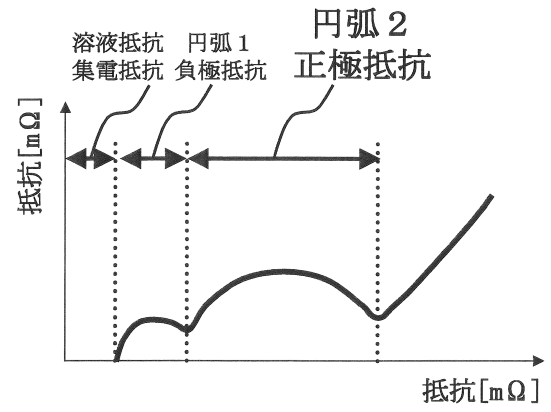
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	2/10	(2006.01)	H 0 1 M	2/10	E

- (72)発明者 小笠原 毅
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 藤本 洋行
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 7 1 6 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 9 3 5 7 7 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 0 9 0 6 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 6 8 2 9 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 0 7 8 9 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 3 8 3 5 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| H 0 1 M | 4 / 3 6 - 4 / 6 2 |
| H 0 1 M | 4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9 |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 |
| H 0 1 M | 2 / 1 0 |