

(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2016-190749

(P2016-190749A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 33/113 (2006.01)</b>	CO1B 33/113	A 4G072
<b>HO1M 4/36 (2006.01)</b>	HO1M 4/36	C 5H050
<b>HO1M 4/48 (2010.01)</b>	HO1M 4/48	
<b>HO1M 4/38 (2006.01)</b>	HO1M 4/36	A
	HO1M 4/36	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-70849 (P2015-70849)  
 (22) 出願日 平成27年3月31日 (2015. 3. 31)

(71) 出願人 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (72) 発明者 川田 敦雄  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内  
 (72) 発明者 上原 秀和  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

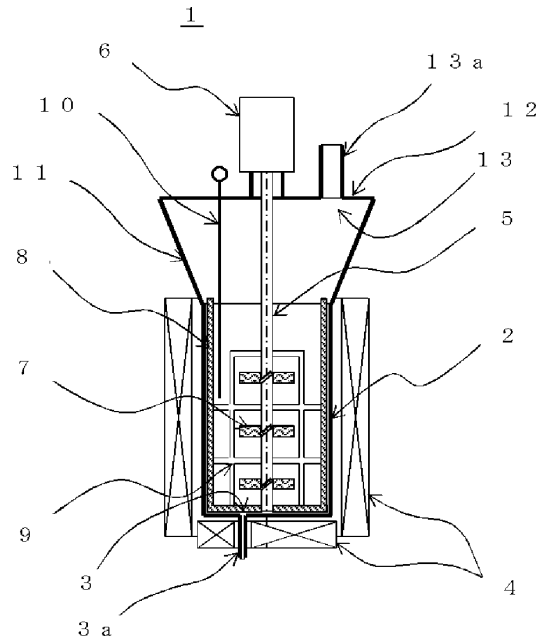
(54) 【発明の名称】 炭素被膜形成装置、炭素被膜形成方法、リチウムイオン電池用負極材、及びリチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 粒子の凝集を抑制することで、粒子の全面に均一な炭素被膜を形成することができる炭素被膜形成装置を提供する。

【解決手段】 円筒型の反応槽と、ガス導入口と、ヒーターとを具備し、ガス導入口から反応槽の内部に原料ガスを導入し、反応槽の内部の原料粉末を流動化させながら、ヒーターにより反応槽の内部を加熱することで、原料粒子の表面に炭素被膜を形成する炭素被膜形成装置であって、反応槽の内部に配設された回転軸と、回転軸により支持され、回転軸近傍に配設されたスクリューと、回転軸により支持され、反応槽の内壁面近傍に配設されたスクレーパーと、回転軸により支持され、回転軸と前記スクレーパーの間に配設された攪拌羽を具備することを特徴とする炭素被膜形成装置。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

内部に原料粉末が導入される円筒型の反応槽と、該反応槽の内部に有機物を含有する原料ガスを導入し、該原料ガスの導入により前記反応槽の内部の前記原料粉末を流動化させるガス導入口と、前記反応槽の内部を加熱するヒーターとを具備し、前記ガス導入口から前記反応槽の内部に前記原料ガスを導入し、前記反応槽の内部の前記原料粉末を流動化させながら、前記ヒーターにより前記反応槽の内部を加熱することで、前記原料粒子の表面に炭素被膜を形成する炭素被膜形成装置であって、

前記反応槽の内部に配設された回転軸と、

該回転軸により支持され、前記回転軸近傍に配設されたスクリューと、

前記回転軸により支持され、前記反応槽の内壁面近傍に配設されたスクレーパーと、

前記回転軸により支持され、前記回転軸と前記スクレーパーの間に配設された攪拌羽とを具備することを特徴とする炭素被膜形成装置。

10

## 【請求項 2】

前記円筒型の反応槽の半径が  $R$  であるとき、前記スクリューが前記回転軸から  $2R/3$  以内の距離に、前記スクレーパーが前記反応槽の内壁面から  $R/3$  以内の距離に配設されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素被膜形成装置。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の炭素被膜形成装置を用いて前記原料粉末の表面に炭素被膜を形成する方法であって、

20

前記原料ガスを前記ガス導入口から供給しながら、前記回転軸を回転させ、前記スクリュー、前記スクレーパー、及び前記攪拌羽を前記回転軸に連動させて回転させることで、前記原料粉末を流動化させつつ、前記ヒーターにより前記反応槽の内部を炭素被膜が形成される温度に保持することで、前記反応槽の内部に導入された前記原料粉末の表面に炭素被膜を形成する工程を含むことを特徴とする炭素被膜形成方法。

## 【請求項 4】

前記原料粉末を、平均粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、一般式  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0.5 \sim 1.6$ ) で表される酸化珪素、並びに、平均粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、粒子径が  $50 \text{nm}$  以下の珪素が原子オーダー及び / 又は微結晶状態で珪素酸化物に分散した構造を有する  $\text{Si}/\text{O}$  のモル比が  $1/0.5 \sim 1/1.6$  の珪素 - 珪素酸化物系複合体のいずれか一方又は両方を含む粉末とすることを特徴とする請求項 3 に記載の炭素被膜形成方法。

30

## 【請求項 5】

前記炭素被膜形成工程を行う前に、前記反応槽の内部を前記保持温度まで昇温する昇温工程を含み、該昇温工程において、前記反応槽の内部の昇温を開始した時点の温度以上前記保持温度未満の所定の温度となった時点で、前記原料ガスを前記反応槽の内部に導入し始め、かつ前記回転軸を回転させ、前記スクリュー、前記スクレーパー、及び前記攪拌羽を前記回転軸に連動させて回転させることで、前記原料粉末を流動化させながら、前記反応槽の内部を前記保持温度まで昇温することを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載の炭素被膜形成方法。

40

## 【請求項 6】

請求項 3 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の炭素被膜形成方法により炭素被膜を形成された粉末を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、原料粉末の表面に炭素被膜を形成する炭素被膜形成装置及びこの装置を用いた炭素被膜形成方法に関する。また、本発明は、この炭素被膜形成方法により炭素被膜を

50

形成された粉末を含むリチウムイオン二次電池用負極材及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いことから、携帯電話やノートPC等のモバイル電子機器に広く使われている。そして、近年、環境問題への意識の高まりとともに、環境に優しい自動車である電気自動車用の電源としてこのリチウムイオン二次電池を利用しようとする動きが活発化している。

【0003】

しかし、現在のリチウムイオン二次電池の性能では、電気自動車に適用するには容量、サイクル耐久性が十分とはいえず、更に高容量でサイクル耐久性に優れた次世代型のリチウムイオン二次電池の開発が進められている。

【0004】

このような次世代型のリチウムイオン二次電池の開発における課題の一つに、負極材の性能向上が挙げられる。現在は負極材に炭素系の材料が広く使われており、この負極材の性能をより高めるための改良が進められている。

【0005】

その一例として、非特許文献1には、天然黒鉛を基材とし、その表面をCVD炭素で被覆した黒鉛/炭素複合型負極材についての解説があり、この負極材は放電容量と安全性に優れ、コスト的にも有利との記載がある。

【0006】

また、特許文献1には、黒鉛/炭素複合型負極材の製造方法として、反応器内において粉粒体とガス状の有機物とを接触させると共に有機物を炭化して粉粒体を構成する個々の粒子表面を炭素薄膜で被覆する化学蒸着処理方法が開示されている。特許文献1には、ガス状の有機物等から成るガスを反応器の下部より反応器内に導入することで粉粒体を流動化状態で化学蒸着処理することが開示されている。

【0007】

さらに、特許文献1には、ガス状の有機物又はガス状の有機物と不活性ガスとからなる混合ガスを反応器の下部より反応器内に導入すると共に反応器の内部に設けられた攪拌機によって粉粒体を攪拌すること、及び反応器の外部に設けられた振動機によって粉粒体を振動することにより粉粒体を流動化状態で化学蒸着処理することが開示されている。

【0008】

上記のように、現在は炭素系の負極材が広く使われているが、一方で負極材の性能を飛躍的に高めるために、炭素系以外の負極材の開発も進められている。その代表的なものとして珪素系材料が挙げられ、珪素系材料は炭素系材料の数倍から10倍の理論容量があることから優れた負極材となる可能性がある。

【0009】

珪素系の負極材の一例としては、特許文献2に、X線回折においてSi(111)に帰属される回折ピークが観察され、その回折線の半値幅をもとにシェラー法により求めた珪素の結晶の大きさが1nmから500nmである珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子の表面に炭素がコーティングされた導電性珪素複合体が開示されている。特に、珪素系化合物が二酸化珪素であり、かつ、その表面の少なくとも一部が炭素と融着している導電性珪素複合体が開示されている。また、特許文献2には、そのような導電性珪素複合体の製造方法として、ロータリーキルンや流動層等を用いて、900～1400の温度で有機物ガス及び/又は蒸気を供給することで、酸化珪素を不均化するとともに、酸化珪素の表面に炭素を化学蒸着処理する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第4130961号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特許第3952180号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】マテリアルインテグレーション Vol. 17 No. 1 (2004)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の特許文献2に開示された導電性珪素複合体は、従来の炭素系負極材に比べ高容量ではあるが、サイクル耐久性は劣っていた。その原因の一つに、炭素被膜が完全に珪素複合体を被覆できていないため、活性の高い珪素複合体と電解液が反応し、抵抗成分となる被膜が厚く形成されることが挙げられる。特許文献2にはロータリーキルンや流動層により炭素被膜を形成する例が記載されているが、特に直径10 $\mu$ m以下の珪素複合体粒子は高温になると凝集しやすく、凝集した二次粒子となった状態で二次粒子の表面に被膜が形成されてしまうため、一次粒子同士の接触面には被膜が形成されないという問題があった。このように、従来の炭素被膜形成装置及び炭素被膜形成方法では、未だ原料粒子の凝集を効果的に抑制することができず、均一な炭素被膜の形成が難しいという問題があった。

10

【0013】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであって、粒子の凝集を抑制することで、粒子の全面に均一な炭素被膜を形成することができる炭素被膜形成装置を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明は、内部に原料粉末が導入される円筒型の反応槽と、該反応槽の内部に有機物を含有する原料ガスを導入し、該原料ガスの導入により前記反応槽の内部の前記原料粉末を流動化させるガス導入口と、前記反応槽の内部を加熱するヒーターとを具備し、前記ガス導入口から前記反応槽の内部に前記原料ガスを導入し、前記反応槽の内部の前記原料粉末を流動化させながら、前記ヒーターにより前記反応槽の内部を加熱することで、前記原料粒子の表面に炭素被膜を形成する炭素被膜形成装置であって、前記反応槽の内部に配設された回転軸と、該回転軸により支持され、前記回転軸近傍に配設されたスクリーと、前記回転軸により支持され、前記反応槽の内壁面近傍に配設されたスクレーパーと、前記回転軸により支持され、前記回転軸と前記スクレーパーの間に配設された攪拌羽と、を具備することを特徴とする炭素被膜形成装置を提供する。

30

【0015】

本発明の炭素被膜形成装置は、スクリーと、スクレーパーと、攪拌羽とが、回転軸により支持されており、回転軸の回転に合わせてこれらの部材が反応槽の内部で回転することが可能である。ここで、スクリーは回転軸近傍に配設されているため、スクリーの回転により、回転軸近傍の原料粉末に上下方向のせん断力を加えることができる。また、スクレーパーは反応槽の内壁面近傍に配設されているため、スクレーパーの回転により、原料粉末に反応槽円周方向のせん断力を加えることができる。また、攪拌羽は回転軸とスクレーパーの間に配設されており、攪拌羽の回転によりラットホールの形成を防止することができる。本発明の炭素被膜形成装置は、以上のような構成を有することにより、原料粉末を良好な流動状態に保ち、原料粉末の凝集を効果的に抑制することができるため、原料粉末に均一な炭素被膜を形成できる。

40

【0016】

このとき、本発明の炭素被膜形成装置は、前記円筒型の反応槽の半径がRであるとき、前記スクリーが前記回転軸から $2R/3$ 以内の距離に、前記スクレーパーが前記反応槽の内壁面から $R/3$ 以内の距離に配設されたものとすることができる。

【0017】

このような位置にスクリー及びスクレーパーが配設されていれば、特に回転軸近傍及び反応槽の内壁近傍において原料粉末の凝集抑制効果がより効果的に得られる。

50

## 【0018】

また、上記目的を達成するために、本発明は、上記のいずれかの炭素被膜形成装置を用いて前記原料粉末の表面に炭素被膜を形成する方法であって、前記原料ガスを前記ガス導入口から供給しながら、前記回転軸を回転させ、前記スクリー、前記スクレーパー、及び前記攪拌羽を前記回転軸に連動させて回転させることで、前記原料粉末を流動化させつつ、前記ヒーターにより前記反応槽の内部を炭素被膜が形成される温度に保持することで、前記反応槽の内部に導入された前記原料粉末の表面に炭素被膜を形成する工程を含むことを特徴とする炭素被膜形成方法を提供する。

## 【0019】

このようにすれば、原料粉末に炭素被膜を形成する際に、原料粉末を良好な流動状態に保ち、原料粉末の凝集を効果的に抑制することができるため、均一な炭素被膜を形成できる。

10

## 【0020】

このとき、前記原料粉末を、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、一般式 $\text{SiO}_x$  ( $x = 0.5 \sim 1.6$ )で表される酸化珪素、並びに、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、粒子径が $50 \text{nm}$ 以下の珪素が原子オーダー及び/又は微結晶状態で珪素酸化物に分散した構造を有する $\text{Si}/\text{O}$ のモル比が $1/0.5 \sim 1/1.6$ の珪素-珪素酸化物系複合体のいずれか一方又は両方を含む粉末とすることができる。

## 【0021】

本発明の炭素被膜形成方法は、特に上記のような種類の原料粉末に炭素被膜を形成する場合に好適な方法である。上記のような種類の原料粉末は、炭素被膜の形成の際に、特に原料粒子の凝集が起こりやすいため、均一な炭素被膜を形成することが困難であったが、本発明の炭素被膜形成方法であれば、上記のような種類の原料粉末であっても良好な流動状態に保ち、原料粉末の凝集を効果的に抑制することができるため、均一な炭素被膜を形成できる。

20

## 【0022】

またこのとき、本発明の炭素被膜形成方法は、前記炭素被膜形成工程を行う前に、前記反応槽の内部を前記保持温度まで昇温する昇温工程を含み、該昇温工程において、前記反応槽の内部の昇温を開始した時点の温度以上前記保持温度未満の所定の温度となった時点で、前記原料ガスを前記反応槽の内部に導入し始め、かつ前記回転軸を回転させ、前記スクリー、前記スクレーパー、及び前記攪拌羽を前記回転軸に連動させて回転させることで、前記原料粉末を流動化させながら、前記反応槽の内部を前記保持温度まで昇温することが好ましい。

30

## 【0023】

このようにすれば、反応槽内部の昇温中における、原料粉末の凝集をより確実に抑制することができる。

## 【0024】

また、本発明は、上記のいずれかの炭素被膜形成方法により炭素被膜を形成された粉末を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材を提供する。

## 【0025】

本発明の炭素被膜形成方法により均一に炭素被膜が形成された粉末を含むリチウムイオン二次電池用負極材は、リチウムイオン二次電池の負極材として使用した場合に、優れたサイクル耐久性を有するリチウムイオン二次電池が得られる。

40

## 【0026】

また、本発明は、上記のリチウムイオン二次電池用負極材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

## 【0027】

上記本発明のリチウムイオン二次電池用負極材を含むことで、優れたサイクル耐久性を有するリチウムイオン二次電池となる。

## 【発明の効果】

50

## 【0028】

本発明の炭素被膜形成装置は、炭素被覆処理において、原料粉末を良好な流動状態に保ち、原料粉末の凝集を抑制することで原料粉末の全面に均一な炭素被膜を形成することができる。また、この装置を用いる本発明の炭素被膜形成方法も同様に、炭素被覆処理における、原料粉末を良好な流動状態に保ち、原料粉末の凝集を抑制することで原料粉末の全面に均一な炭素被膜を形成することができる。

## 【0029】

また、本発明の炭素被膜形成方法を使用して炭素被膜を形成した粉末を含む本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は均一に炭素被膜が形成されているため、この負極材を含む本発明のリチウムイオン二次電池は、サイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0030】

【図1】本発明の炭素被膜形成装置の一例を示した概略図である。

【図2】比較例1において使用した従来炭素被膜形成装置の一例を示した概略図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0031】

上記のように、従来炭素被膜形成装置では、攪拌機などを有していても原料粉末の凝集を完全に防止することができないという問題があった。例えば、天然黒鉛粉末は潤滑性があり流動が容易なのに対し、珪素複合体を原料粉末とした場合、珪素複合体は特に高温において強い凝集が起こってしまうため、原料粉末の凝集を完全に防止することはできないという問題があった。本発明者らは、鋭意検討の結果、攪拌流動槽の攪拌機の回転軸の近傍と流動槽の内壁で凝集が発生しやすいことを見出した。そこで本発明者らは、このような問題を解決するための最良の形態について精査し、本発明を完成させた。

## 【0032】

以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0033】

図1に本発明の炭素被膜形成装置1の概略図を示す。図1に示すように、本発明の炭素被膜形成装置1は、内部に原料粉末が導入される円筒型の反応槽2と、反応槽の内部に有機物を含む原料ガスを導入し、該原料ガスの導入により反応槽2の内部の原料粉末を流動化させるガス導入口3と、反応槽2の内部を加熱するヒーター4とを具備する。原料ガスはガス導入口3aを通じてガス導入口3から反応槽2の内部に導入される。

## 【0034】

また、反応槽2の内部には回転軸5が配設されている。回転軸5は、図1のように反応槽2の中心部に配設することができ、モーター6などにより回転することができる。

## 【0035】

本発明の炭素被膜形成装置1においては、回転軸5の近傍にはスクリュー7が配設されており、スクリュー7は回転軸5に支持されている。ここで、スクリュー7が、円筒型の反応槽2の半径がRであるとき、回転軸5から $2R/3$ 以内の距離に配設されたものであることが好ましい。また、スクリュー7が、回転軸5から $R/2$ 以内の距離に配設されたものであることがより好ましい。

## 【0036】

本発明の炭素被膜形成装置1においては、反応槽2の内壁面近傍にはスクレーパー8が配設されており、スクレーパー8は回転軸5に支持されている。ここで、反応槽2の半径がRであるとき、スクレーパー8が、内壁面から内側に $R/3$ 以内の距離に配設されていることが好ましい。また、スクレーパー8が、反応槽2の内壁面から内側に $R/6$ 以内の距離に配設されたものであることがより好ましい。

## 【0037】

10

20

30

40

50

本発明の炭素被膜形成装置 1 においては、回転軸 5 とスクレーパー 8 の間には攪拌羽 9 が配設されており、攪拌羽 9 は回転軸 5 に支持されている。攪拌羽 9 は、例えば、図 1 に示すように、攪拌棒を格子状に組み合わせたものとしてすることができる。攪拌棒の太さは、反応槽 2 の半径が R であるとき、 $R / 10$  以下であることが好ましい。また、攪拌棒の太さは  $R / 20$  以下であることがより好ましい。

【0038】

また、図 1 に示すように、ガス導入口 3 は、反応槽 2 内に導入される原料粉末を流動化するために、反応槽 2 の底面近傍に配設される。ここで反応槽 2 の底面近傍とは、反応槽 2 の深さを H として、底面、及び底面（内側）から上方に  $H / 5$  以内、好ましくは  $H / 10$  以内の距離を指す。また、原料ガスは、炭素被膜を形成する有機物（有機物ガス）を含むが、この有機物は常温常圧で気体のものでも良く、常温常圧で気体ではない物質を気化させたもの（蒸気）でもよい。また、原料ガスは有機物の他に不活性ガス等を含んでいてもよい。

10

【0039】

また、図 1 において反応槽 2 の外側に配設されているヒーター 4 は、有機物が熱分解し炭素被膜が原料粉末の表面に生じる温度以上に反応槽 2 の内部を加熱することができる。反応槽 2 の内部の温度は温度センサー 10 で計測することができる。反応槽 2 の上部にはガス線速を落とすための逆テーパ管 11 が接続されている。逆テーパ管 11 の上末端には天板 12 が配設されている。天板 12 にはガス排出口 13 が配設されている。未反応の有機物、反応副生成物のガス、不活性ガス等をガス排出口 13 からガス排出管 13a を通じて排出することができる。

20

【0040】

本発明では、反応槽 2 内に導入された原料粉末をガス導入口 3 から供給された原料ガスによって流動化させる。このときモーター 6 で回転軸 5 を回転させると、回転軸 5 により支持された攪拌羽 9 が回転軸 5 に連動して公転し、ラットホールの形成を防止することができ、良好な流動状態が保たれる。

【0041】

また、回転軸 5 を回転させると、回転軸 5 近傍に配設されたスクリー 7 も回転軸 5 に連動して回転し、それによって回転軸 5 近傍の原料粉末に上下方向のせん断力が生じ、回転軸 2 近傍の凝集を効果的に防止することができる。

30

【0042】

更に、回転軸 5 を回転させると、反応槽 2 の内壁面近傍に配設されたスクレーパー 8 も回転軸 5 に連動して公転し、それによって原料粉末に円周方向のせん断力が生じ、反応槽 2 内壁面近傍の凝集を効果的に防止することができる。

【0043】

このように、本発明の炭素被膜形成装置は、回転軸 5 に支持されたスクリー 7、スクレーパー 8、及び攪拌羽 9 を具備することで、原料粒子の凝集を効果的に抑制することができ、均一な炭素被膜を形成することが可能である。

【0044】

なお、本発明の炭素被膜形成装置 1 の材質としては、各部材毎に要求される特性を満たすように、一般的に用いられる材料から適宜選択すると良いが、特に反応槽 2、回転軸 5、スクリー 7、スクレーパー 8、攪拌羽 9 の材質は、反応槽 2 の内部の最高温度や浸炭雰囲気十分に耐えうる材料を選択することが好ましい。そのような材料としては、インコネル（登録商標）、インコロイ（登録商標）等の耐熱合金、SUH660、SUH661 等の耐熱鋼、SUS310S、SUS316、SUS304 等の耐熱ステンレス鋼に代表される耐熱金属や、アルミナ、ジルコニア、石英、窒化珪素、窒化硼素、黒鉛、炭化珪素等のセラミックスが例示され、これらを単独または組合せて用いることができる。なお、反応槽 2 は、外側が上記の耐熱金属、内側が石英または黒鉛からなる二重構造とすることが、内壁の摩耗による金属のコンタミネーションを低減できるので好ましい。

40

【0045】

50

次に、本発明の炭素被膜形成方法について、以下に詳細に説明するが、もちろんこの説明に限定されるものではない。また、以下では、本発明の炭素被膜形成方法により、珪素系材料の粉末の表面に炭素被膜を形成することで、リチウムイオン二次電池用の負極材を製造する場合を例示するが、本発明の炭素被膜形成方法において原料粉末はこのような珪素系材料のみに限定されることは無く、その他の材料から成る粉末も使用できる。

【0046】

本発明の炭素被膜形成方法は、原料粉末に対して、本発明の炭素被膜形成装置1を用い、原料ガスをガス導入口3から供給しながら、回転軸5を回転させ、スクリー7、スクレーパー8、及び攪拌羽9を回転軸5に連動させて回転させることで、原料粉末を流動化させつつ、ヒーター4により反応槽2の内部を炭素被膜が形成される温度に保持することで、反応槽2の内部に導入された原料粉末の表面に炭素被膜を形成する工程を含む。このように、本発明では熱CVD法により炭素被膜の形成を行う。

10

【0047】

このとき、原料粉末を、平均粒径が1~10 $\mu$ mであり、一般式SiO<sub>x</sub> (x=0.5~1.6)で表される酸化珪素、並びに、平均粒径が1~10 $\mu$ mであり、粒子径が50nm以下の珪素が原子オーダー及び/又は微結晶状態で珪素酸化物に分散した構造を有するSi/Oのモル比が1/0.5~1/1.6の珪素-珪素酸化物系複合体のいずれか一方又は両方を含む粉末とすることができる。このように、本発明の炭素被膜形成方法を使用して炭素被膜を形成することで、リチウムイオン二次電池用の負極材を製造する場合、珪素系材料を負極材として使用することで、高い充放電容量を有するリチウムイオン二次電池とすることができる。

20

【0048】

なお、ここで言う平均粒径とは、レーザー回折法で測定された体積平均粒径D<sub>50</sub>を指す。上記酸化珪素及び珪素-珪素酸化物系複合体の平均粒径は1~10 $\mu$ mであることが望ましく、また、1~8 $\mu$ mがより望ましい。平均粒径を1 $\mu$ m以上にすることで、リチウムイオン二次電池を製造する際に、電解液との反応によりサイクル耐久性が低下することを抑制することができ、10 $\mu$ m以下にすることで、レート特性の低下を防ぐことができる。

【0049】

また、本発明における珪素酸化物に分散した珪素の粒子径とは、X線回折においてSi(111)の回折ピークの半値全幅をもとにシェラーの式(1)により求めた珪素の結晶子の大きさDで定義されるものである。

30

$$D(nm) = K / B \cos \theta \quad \dots (1)$$

(ただし、K=0.9、 $\theta$ =0.154(nm)(Cu-K $\alpha$ の場合)、B=半値全幅(rad)、 $\theta$ =ピーク位置(°)である。)

【0050】

この珪素の粒子径は、50nm以下であることが望ましく、また、珪素の粒子径は0.7~40nmであることがより望ましい。さらに、珪素の粒子径は1~30nmであることが特に望ましい。珪素の粒子径を0.7nm以上とすることで、リチウムイオン二次電池の初回効率の低下が防止でき、珪素の粒子径を50nm以下とすることで、リチウムイオン二次電池の容量やサイクル耐久性が低下することを防止できる。

40

【0051】

また、上記のように珪素-珪素酸化物系複合体のSi/Oのモル比は、Si/O=1/0.5~1/1.6とすることが望ましい。このモル比を1/0.5以下(Si原子の物質量を1としたとき、O原子の物質量が0.5以上)とすることによってリチウムイオン二次電池のサイクル耐久性の低下を防止でき、1/1.6以上(Si原子の物質量を1としたとき、O原子の物質量が1.6以下)であればリチウムイオン二次電池の容量の低下を防止できる。なお、Si量はアルカリ融解-ICP発光分析法で、O量は不活性ガス融解-赤外線吸収法で求めることができる。

【0052】

50

また、本発明の炭素被膜の形成方法における炭素被膜が形成される温度は、800 ~ 1300 以下に設定することが望ましく、また、炭素被膜が形成される温度は900 ~ 1200 に設定することがより望ましい。このように、炭素被膜が形成される温度を800 以上とすることによって、炭素被膜と酸化珪素系粉末との融合、炭素被膜中の炭素原子の整列（結晶化）を十分かつ確実に行うことができ、より高容量でサイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材が得られる。また、炭素被膜が形成される温度を1300 以下とすることによって、二酸化珪素部分の結晶構造化が進むことによるリチウムイオンの往来の阻害、及びそれによる負極材としての機能の低下のおそれもないものとする事ができる。なお、原料粉末に酸化珪素が含まれる場合は、この処理による熱の作用で、酸化珪素が珪素 - 珪素酸化物系複合体に変化する。

10

**【0053】**

本発明における原料ガスに含まれる有機物ガスとしては、特に非酸化性雰囲気下において、上記の炭素被膜が形成される温度で経済的に十分な速度で熱分解して炭素被膜を形成し得るものが好適に選択される。更に、塩素非含有有機物を使用することがより好ましい。塩素を含まない有機物であれば、有害な塩素系の副生成物を生じるおそれがないため好ましい。

**【0054】**

本発明における原料ガスに含まれる有機物ガス（炭素原料ガス類）の例としては、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素の単独もしくは混合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環～3環の芳香族炭化水素もしくはこれらの混合物が挙げられる。また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油も単独もしくは混合物として用いることができる。特に、メタン、メタンを主成分とする天然ガス、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、トルエンが好ましい。

20

**【0055】**

本発明における熱CVD処理の時間は、被覆する炭素被膜の質量との関係で適宜設定される。炭素被膜の質量の割合は、原料粉末の質量と炭素被膜の質量の合計に対して、1質量%～40質量%とすることが望ましい。また、炭素被膜の質量の割合は、原料粉末の質量と炭素被膜の質量の合計に対して、2質量%～30質量%とすることがより望ましく、3質量%～20質量%とすることが更に望ましい。この炭素被膜の質量の割合が1質量%以上であれば導電性を十分に改善でき、40質量%以下であれば炭素の割合が多くなりすぎて放電容量が減少してしまう可能性を極力避けることができる。なお、原料粉末の質量と炭素被膜の質量の合計に対する炭素被膜の質量の割合は、酸素気流中燃焼 - 赤外線吸収法で求めることができる。

30

**【0056】**

また、炭素被膜が形成された酸化珪素系粉末の電気伝導率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以上、特に $1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 以上であることが望ましい。この電気伝導率が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以上であれば、リチウムイオン二次電池用負極材として用いた場合に、電極の導電性が小さくなることによるサイクル耐久性の低下のおそれを低減できる。なお、ここでいう電気伝導率とは、4端子を持つ円筒状のセル内に被測定粉末を充填し、この被測定粉末に電流を流したときの電圧降下を測定することで求めた値である。

40

**【0057】**

更に、本発明では、炭素被膜形成工程を行う前に、反応槽2の内部を保持温度まで昇温する昇温工程を含み、該昇温工程において、反応槽2の内部の昇温を開始した時点の温度以上保持温度未満の所定の温度となった時点で、原料ガスを反応槽2の内部に導入し始め、かつ回転軸5を回転させ、スクリー7、スクレーパー8、及び攪拌羽9を回転軸5に連動させて回転させることで、原料粉末を流動化させながら、反応槽2の内部を保持温度

50

まで昇温することが好ましい。なお、ここでいう保持温度とは、反応槽2の内部に導入された原料粉末の表面に炭素被膜を形成する工程における反応槽2の内部の温度である。

【0058】

これにより、より一層凝集を防止することが可能となる。特に、珪素系材料を原料粉末とする場合には、従来、珪素複合体の表面に存在するOH基が高温において縮合し、凝集を発生させてしまっていた。これに対して、昇温工程において、本発明の炭素被膜形成装置に、原料ガスを導入しながら原料粉末を流動化させることで、部分的に分解した原料ガス中の有機物が、珪素複合体の表面に存在するOH基をキャッピングし、昇温過程でのOH基の縮合による凝集を抑制することができる。昇温中に原料ガスをガス導入口3から供給を開始する温度は、酸化珪素系粉末が凝集し始める温度より低いことが好ましい。昇温中に原料ガスをガス導入口3から供給を開始する温度は、具体的には、800 未満が好ましく、700 未満がより好ましく、600 未満が更に好ましい。

10

【0059】

昇温時、温度の保持時における回転軸5の回転速度は、スクレーパー8の線速が0.1~10m/秒になるように調整することが好ましい。この線速が0.1m/秒以上であれば酸化珪素系粉末の凝集を防ぐ効果が得られ、10m/秒以下であれば酸化珪素系粉末の飛散や部品の消耗を抑制できる。

【0060】

また、原料ガスの反応槽中の平均線速は0.1~10cm/秒が好ましい。この平均線速が0.1cm/秒以上であれば、原料粉末が流動化しやすく、10cm/秒以下であれば、原料粉末の飛散が抑制され、材料のロスや低減し、かつガス排出口13の閉塞を抑制することができる。

20

【0061】

このような本発明の炭素被膜形成方法により得られた炭素で被覆された粉末を含むリチウムイオン二次電池用負極材は、リチウムイオン二次電池の負極材として用いた場合に、高容量で、サイクル特性が優れ、かつ初回効率やレート特性が良好な優れたリチウムイオン二次電池、特に高性能なリチウムイオン二次電池を製造することに大きく貢献できるものである。

【0062】

この場合、得られたリチウムイオン二次電池は、上記負極材を用いる点に特徴を有し、その他の正極、負極、電解質、セパレータなどの材料及び電池形状などは限定されない。例えば、正極活物質としては $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ などの遷移金属の酸化物及びカルコゲン化合物などが用いられる。

30

【0063】

また電解質としては、例えば、過塩素酸リチウムなどのリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフランなどを単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

40

【0064】

なお、上記リチウムイオン二次電池用負極材を用いて負極を作製する場合、負極活物質に黒鉛等の導電剤を添加することができる。この場合においても導電剤の種類は特に限定されず、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であればよく、具体的にはAl、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn、Si等の金属粉末や金属繊維、又は天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛を用いることができる。

【0065】

また、上記導電剤の添加量は、上記本発明のリチウムイオン二次電池用負極材と導電剤

50

の混合物中の導電剤量は1～60質量%（より望ましくは5～60質量%、特には10～50質量%、とりわけ20～50質量%）が望ましい。導電剤の添加量を1質量%以上とすることによって、充放電に伴う膨張・収縮に耐えられなくなる危険を避けることができる。また、導電剤の添加量を60質量%以下とすることによって、充放電容量が小さくなる危険性を極力低くすることができる。また、導電剤に炭素系のものを用いて負極とした時に、負極活物質中の全炭素量は5～97質量%（より望ましくは25～90質量%、特には30～50質量%）であることが望ましい。負極活物質中の全炭素量を5質量%以上とすることによって、充放電に伴う膨張・収縮に十分に耐えることができるものとなる。また、負極活物質中の全炭素量を97質量%以下とすることによって、充放電容量が小さくなり過ぎることもない。

10

**【実施例】****【0066】**

以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

**【0067】****（実施例1）**

まず、図1の炭素被膜形成装置1を作製した。各部の寸法は下記の通りである。

反応槽2の半径（R）： 50mm

反応槽2の深さ（H）： 300mm

スクリー7の半径： 25mm

スクレーパー8と反応槽2のクリアランス： 1mm

スクレーパー8の幅（反応槽2の径方向におけるスクレーパー8の幅）： 3mm

攪拌棒の太さ： 2mm

また、炭素被膜形成装置1のヒーター4として、電気ヒーターを用いた。

20

**【0068】**

続いて、反応槽2に、組成が $SiO_{0.95}$ であり、平均粒径が $5\mu m$ である酸化珪素粉末を、目開き $25\mu m$ の振動篩を通した後、篩下の酸化珪素粉末を500g仕込んだ。次に、回転軸5を160回/分（スクレーパー8の線速は約 $0.82m/秒$ ）で回転させ、酸化珪素粉末を攪拌しながら、ガス導入口3から窒素ガスを1L/分（0換算）の速度で供給して流動化させ、電気ヒーター（ヒーター4）により反応槽2を室温から10

30

**【0069】**

反応槽2の内部の温度（以下、槽内温度と呼ぶことも有る）が650になった時、ガス導入口3からの供給ガスをメタンガスと窒素ガスのモル比がメタン：窒素=1：1の混合ガスに切り替え、1L/分（0換算）の速度で供給しながら、槽内温度が1,000になるまで10/分の速度で昇温を続行した。この昇温工程において、回転軸5は、上記と同様に160回/分で回転させたままの状態であり、スクリー7、スクレーパー8、及び攪拌羽9も回転軸5に連動して回転している。

**【0070】**

槽内温度が1,000に到達した後、槽内温度が1,000に保持されるように電気ヒーターの電力を調整しながら、5時間保持した。この炭素被膜形成工程において、回転軸5は、上記と同様に160回/分で回転させたままの状態であり、スクリー7、スクレーパー8、及び攪拌羽9も回転軸5に連動して回転している。

40

**【0071】**

その後、ガス供給口からの供給ガスを窒素ガスだけに切り替え、1L/分（0換算）の速度で供給し、10分保持した後、電気ヒーターを停止し、降温を開始した。反応槽2の内部を室温まで放冷してから、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

**【0072】****（実施例2）**

50

メタンの代わりにトルエンを気化させた蒸気を用い、混合ガスのモル比をトルエン：窒素 = 1：4、保持温度を 900、保持時間を 1 時間とした以外は実施例 1 と同じ方法で炭素被膜を形成した。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0073】

(比較例 1)

図 2 に示すような、回転軸、スクリュー、スクレーパー、攪拌羽が配設されていない炭素被膜形成装置 20 を作製した。反応槽 21 の寸法は下記の通りである。

反応槽 21 の半径： 50 mm

反応槽 21 の深さ： 300 mm

10

【0074】

この装置の加熱機構 24 には電気ヒーターを用いていて、ガス導入口 22 から導入されたガスを均等に分配するガス分散板 23 が底面から 30 mm の高さに配設されていた。また、その他に、反応槽 21 の内部の温度を測定する温度センサー 25 を具備していた。さらに、反応槽 21 の上部にはガス線速を落とすための逆テーパ管 26 が接続され、逆テーパ管 26 の上末端には天板 27 が配設されていた。天板 27 にはガス排出口 28 が配設されていた。

【0075】

炭素被膜形成装置 20 の反応槽 21 に、実施例 1 と同じ酸化珪素粉末を、目開き 25  $\mu$  m の篩を通した後、篩下の 800 g 酸化珪素粉末を充填した。

20

【0076】

次に、ガス導入口 22 から窒素ガスを 2 L / 分 (0 換算) の速度で供給して流動化させ、電気ヒーターにより反応槽 21 を室温から 10 / 分の速度で升温した。

【0077】

槽内温度が 1,000 になった時、ガス導入口 22 からの供給ガスをメタンガスと窒素ガスのモル比がメタン：窒素 = 1：3 の混合ガスに切り替え、2 L / 分 (0 換算) の速度で供給し、槽内温度が 1,000 になるように電気ヒーターの電力を調整しながら、7 時間保持した。

【0078】

その後、ガス導入口 22 からの供給ガスを窒素ガスのみに切り替え、2 L / 分 (0 換算) の速度で供給し、10 分保持した後、電気ヒーターを停止し、降温を開始した。反応槽 21 の内部を室温まで放冷してから、炭素被覆された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

30

【0079】

(比較例 2)

メタンの代わりにトルエンを気化させた蒸気を用い、混合ガスのモル比をトルエン：窒素 = 1：9、保持温度を 900、保持時間を 1.5 時間とした以外は比較例 1 と同じ方法で炭素被覆を行った。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0080】

40

(比較例 3)

図 1 の装置からスクリュー 7 を除いた以外は実施例 1 と同じ方法で炭素被覆を行った。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0081】

(比較例 4)

図 1 の装置からスクレーパー 8 を除いた以外は実施例 1 と同じ方法で炭素被覆を行った。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0082】

50

(比較例 5)

図 1 の装置から攪拌羽 9 を除いた以外は実施例 1 と同じ方法で炭素被覆を行った。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0083】

(実施例 3)

供給ガスを窒素ガスからメタンガスと窒素ガスの混合ガスへ切り替える温度を 1,000 とした以外は実施例 1 と同じ方法で炭素被覆を行った。すなわち、昇温工程にて有機物を含む原料ガスを導入しなかった。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

10

【0084】

(実施例 4)

供給ガスを窒素ガスからトルエン蒸気と窒素ガスの混合ガスへ切り替える温度を 900 とした以外は実施例 2 と同じ方法で炭素被覆を行った。すなわち、昇温工程にて有機物を含む原料ガスを導入しなかった。そして、実施例 1 と同様に、炭素被膜が形成された粉末を全量回収し、質量を測定した後、後述の評価を行った。

【0085】

[凝集評価]

炭素被膜形成によって生じた凝集程度の評価は全ての実施例及び比較例で同様に、以下の方法・手順にて行った。

20

【0086】

実施例及び比較例で得られた炭素被覆された粉末を全て、目開き 25 μm の振動篩にかけ、篩の上に残った粉末の質量を測定し、全体の質量に対する割合(篩上残存率(質量%))を下記式から求めた。

$$\text{篩上残存率(質量\%)} = \{ \text{篩の上に残った粉末の質量(g)} / \text{全体の質量(g)} \} \times 100$$

【0087】

篩上の粉末は、乳鉢を用いて炭素被膜を剥離させないように十分弱い力で凝集を崩した後、目開き 25 μm の篩を通してから、最初の篩下の粉末と混合し、以下の評価を実施した。

30

【0088】

[被覆炭素量の評価]

被覆炭素量、すなわち、原料粉末の質量と炭素被膜の質量の合計に対する炭素被膜の質量の割合は、固体炭素分析装置 E M I A - 110 (商品名、(株)堀場製作所製)を用いて、酸素気流中燃焼 - 赤外線吸収法で炭素被膜の質量を定量し、下記式により算出した。

$$\text{炭素被覆量(質量\%)} = \{ \text{炭素被覆の質量(g)} / \text{炭素被覆が形成された粉末の質量(g)} \} \times 100$$

【0089】

[飛散率の評価]

炭素被膜形成時に系外に飛散してしまった酸化珪素系粉末の割合を下記式により算出した。

40

$$\text{飛散率(質量\%)} = [ 1 - \text{回収質量(g)} \times \{ 1 - \text{炭素被覆量(質量\%)} / 100 \} ] / \text{仕込み質量(g)} \times 100$$

【0090】

[サイクル容量維持率の評価]

リチウムイオン二次電池負極材としてのサイクル耐久性評価は全ての実施例及び比較例で同様に、以下の方法・手順にて行った。

【0091】

まず、得られたリチウムイオン二次電池用負極材にバインダとしてポリイミド樹脂 U - ワニス A (商品名、宇部興産(株)製)を固形物換算で 15% 加え、スラリーとした。更

50

に、ここにN - メチルピロリドンを加えて粘度調整を行い、このスラリーを厚さ20 μmの銅箔に塗布し、80 で1時間乾燥した。この電極をローラプレスにより加圧成形し、更に400 で1時間真空乾燥した後、これを2 cm<sup>2</sup>に打ち抜いて負極とした。

【0092】

次に、得られた負極の充放電サイクル特性耐久性を評価するために、対極にリチウム箔を用い、電解液に六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートと1, 2 - ジメトキシエタンの1 / 1 (体積比)混合液に1モル/Lの濃度で溶解した溶液を用い、セパレータに厚さ30 μmのポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0093】

作製した評価用リチウムイオン二次電池を、一晚室温で放置した後、二次電池充放電試験装置(株)ナガノ製を用いて、25 で、テストセルの電圧が5 mVに達するまで1.5 mAの定電流で充電を行い、5 mVに達した後は、セル電圧を5 mVに保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が200 μAを下回った時点で充電を終了した。放電は0.6 mAの定電流で行い、セル電圧が2.0 Vを上回った時点で放電を終了した。以上の充放電サイクルを50回繰り返して評価用リチウムイオン二次電池の充放電サイクル試験を行い、サイクル容量維持率の評価を行った。

サイクル容量維持率(%) = サイクル50回後の負極材の放電容量(mAh) / 初回の負極材の放電容量(mAh) × 100

【0094】

上記の方法で実施例及び比較例で得られた粉末を評価した結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

	炭素被覆量 (質量%)	飛散率 (質量%)	篩上残存率 (質量%)	サイクル容量維持率 (%)
実施例1	5.0	1.2	1.4	86
実施例2	5.2	1.1	1.6	85
比較例1	4.9	2.6	7.5	76
比較例2	5.1	2.4	8.2	74
比較例3	4.9	1.1	3.6	79
比較例4	4.9	1.1	3.9	78
比較例5	4.8	1.0	4.3	79
実施例3	4.9	1.2	2.1	83
実施例4	5.1	1.1	2.5	82

【0096】

表1からわかるように、実施例は比較例よりも篩上残存率が低く、凝集を効果的に抑制できていることが分かった。また、実施例では比較例よりもサイクル耐久性が良好な負極材を得ることができており、均一に原料粒子の表面の全面に被膜を形成できていることがわかった。更に、原料粒子の飛散による、材料のロスも比較的少ないことが分かった。特に、実施例1、2では、保持温度に達する前の昇温工程の段階から原料ガスを反応槽2に導入したことにより、篩上残存率をより低くでき、サイクル容量維持率もより向上した。

【0097】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0098】

- 1 ... 炭素被膜形成装置、 2 ... 反応槽、 3 ... ガス導入口、 3 a ... ガス導入口管、  
4 ... ヒーター、 5 ... 回転軸、 6 ... モーター、  
7 ... スクリュー、 8 ... スクレーパー、 9 ... 攪拌羽、 10 ... 温度センサー、

10

20

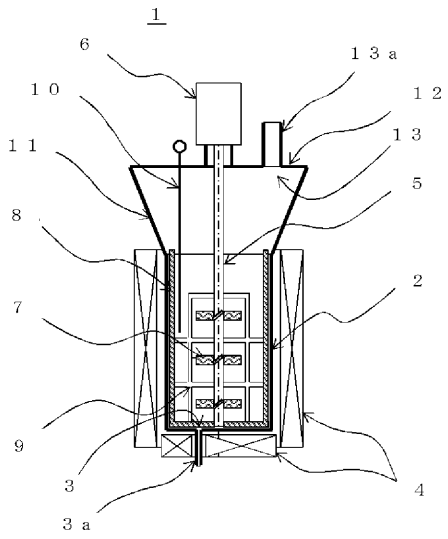
30

40

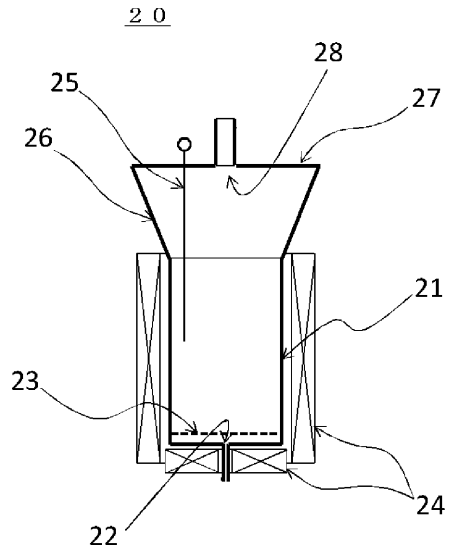
50

1 1 ... 逆テーパ管、 1 2 ... 天板、 1 3 ... ガス排出口、 1 3 a ... ガス排出管。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/38 Z

(72)発明者 福田 憲二  
山形県米沢市アルカディア1丁目808番地48 山形大学有機エレクトロニクスイノベーション  
センター

(72)発明者 吉武 秀哉  
山形県米沢市アルカディア1丁目808番地48 山形大学有機エレクトロニクスイノベーション  
センター

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA50 BB05 DD04 GG02 GG03 GG04 JJ47 LL02 QQ09  
RR01 RR11 RR17 TT01 UU30  
5H050 AA07 AA19 BA15 CA02 CA08 CA09 CA11 CB02 CB11 DA09  
EA08 EA09 FA17 FA18 FA19 GA02 GA10 GA24 GA27 GA29  
HA02 HA05 HA14