

(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2016-103479

(P2016-103479A)

(43) 公開日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)		HO 1 M 4/139		5 H O 5 O
HO 1 M 4/13 (2010.01)		HO 1 M 4/13		
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-231424 (P2015-231424) (22) 出願日 平成27年11月27日 (2015.11.27) (31) 優先権主張番号 10-2014-0168388 (32) 優先日 平成26年11月28日 (2014.11.28) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(71) 出願人 308007044 エスケー イノベーション カンパニー リミテッド SK INNOVATION CO., L TD. 大韓民国 110-728 ソウル ジョ ンノク ジョン-ロ 26 26, Jong-ro, Jongno -gu, Seoul 110-728 Republic of Korea (74) 代理人 100106002 弁理士 正林 真之 (74) 代理人 100120891 弁理士 林 一好
---	--

最終頁に続く

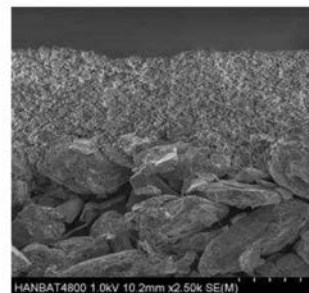
(54) 【発明の名称】 リチウム電極の製造方法およびこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、リチウム電極の製造方法、リチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【解決手段】本発明は、a) 集電体の片面または両面に活物質層を形成する段階と、b) 前記活物質層の表面にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階と、c) 前記フレーム状の導電性繊維構造層が形成された集電体を圧着する段階と、を含むリチウム電極の製造方法を提供する。本発明は、導電性繊維構造体を含むフレーム層により圧着による活物質の割れを防止することから活物質粒子間の電子伝導度を維持し、長期寿命および高率充放電の特性に優れたリチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池を提供することができる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) 集電体の片面または両面に活物質層を形成する段階と、
b) 前記活物質層の表面にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階と、
c) 前記フレーム状の導電性繊維構造層が形成された集電体を圧着する段階と、を含む、リチウム電極の製造方法。

【請求項 2】

前記 a) 段階における活物質層は、電極活物質を含むスラリーを塗布および乾燥して形成される、請求項 1 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 3】

前記 b) 段階における導電性繊維構造体層は、繊維状導電体を含むスラリーを塗布および乾燥して形成される、請求項 1 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 4】

前記繊維状導電体は、直径が $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、長さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ および表面積が $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーである、請求項 3 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 5】

前記繊維状導電体を含むスラリーは、炭素系導電体、電極活物質、遷移金属酸化物およびリン酸系遷移金属酸化物から選択される一つまたは二つ以上の粒子状導電体をさらに含む、請求項 3 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素系導電体は、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックおよびフルオロカーボンから選択される一つまたは二つ以上の混合物を含む、請求項 5 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 7】

前記 c) 段階における圧着は、ロールプレスまたはプレートプレスを用いて $10 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力で高密度化により行われる、請求項 1 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造される、リチウム電極。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウム電極を含む、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム電極の製造方法、リチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウム電池は、再充電可否に応じてリチウム一次電池とリチウム二次電池とに分けられる。リチウム一次電池の場合、負極としてリチウムを使用し、正極の種類に応じて種類が分けられる。しかし、リチウム一次電池は、リチウム電極の局所的な溶解反応による電位分布の不均一化が起こり、電極の利用率が低下する欠点がある。

【0003】

一方、リチウム二次電池は、集電体上にそれぞれ活物質が塗布されている正極と負極との間に多孔性の分離膜が介在された電極組立体に、リチウム塩を含む非水系電解質が含まれている構造となっている。正極に塗布されている正極活物質は、主に、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム複合酸化物などであり、負極に塗布されている負極活物質は、炭素系物質などがある。このようなリチ

10

20

30

40

50

ウム二次電池は、電池のエネルギー密度を高めるために活発な研究が行われている。

【 0 0 0 4 】

リチウム二次電池が高いエネルギー密度を発揮するために正極のアルミニウムと負極の銅箔上に単位グラム当たりの活物質の重量を高くしてスラリーをコーティングし、コーティングされたスラリーの乾燥工程を経た後、ロールプレス工程などの圧着工程により活物質間の電子伝導度を高めることで長期寿命特性と高率充放電特性を向上させる方法が一般的な方法として行われている。

【 0 0 0 5 】

しかし、電極をロールプレスなどで圧着すると、当接するロールと電極から活物質が割れる問題が発生し、これは、内側に圧力が伝達されて箔側にこのような活物質の粒子破壊が起こり続ける。図 1 にこれに係る S E M 写真を添付した。これについては、発明の詳細な説明で再度言及する。

10

【 0 0 0 6 】

結局、電極層の最外層から電極の劣化が発生して活物質粒子間の電子伝導度が低下し、正極、負極の抵抗上昇および副反応によるリチウム析出が現れ、具現しようとする長期寿命および高率充放電の特性が得られない。

【 0 0 0 7 】

それにもかかわらず、電極のロールプレス工程は必須の工程であり、これは、表面からの一部の活物質粒子の損傷を受けても全体的な内部活物質間の電子伝導度を維持するために不可避に適用するしかなく、そのため、ロールプレス工程後に活物質粒子の損傷を防止するための技術の必要性が増大している。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、従来技術の問題点を解決するためのものであり、ロールプレス工程による活物質の割れを防止して活物質粒子間の電子伝導度を維持し、長期寿命および高率充放電の特性に優れたリチウム電極を製造する方法、前記方法により製造されたりチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

30

本発明の目的を果たすために本発明は、

- a) 集電体の片面または両面に活物質層を形成する段階と、
- b) 前記活物質層の表面にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階と、
- c) 前記フレーム状の導電性繊維構造層が形成された集電体を圧着する段階と、

を含むリチウム電極の製造方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

前記 a) 段階における活物質層は、電極活物質を含むスラリーを塗布および乾燥して形成されることができる。

【 0 0 1 1 】

前記 b) 段階における導電性繊維構造体層は、繊維状導電体を含むスラリーを塗布および乾燥して形成されることができる。

40

【 0 0 1 2 】

繊維状導電体は、直径が $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、長さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ および表面積が $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーであることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、前記スラリーは、繊維状導電体以外にも、炭素系導電体、電極活物質、遷移金属酸化物およびリン酸系遷移金属酸化物から選択される一つまたは二つ以上の導電性混合物をさらに含むことができる。

【 0 0 1 4 】

50

前記炭素系導電体は、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックおよびフルオロカーボンから選択される一つまたは二つ以上の混合物を含む。

【0015】

前記繊維状導電体を含むスラリーは、繊維状導電体100重量部に対して導電性物質1~80重量部を含むことが好ましい。

【0016】

前記c)段階における圧着は、ロールプレスまたはプレートプレスを用いて10kg/cm²~100ton/cm²の圧力で高密度化により行われることができる。

【0017】

このように本発明に係る製造方法により製造されたりチウム電極は、本発明の範囲に含まれる。

【0018】

また、本発明に係るリチウム電極を含むリチウム二次電池も本発明の範囲に含まれる。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係るリチウム電極は、圧着工程による電極活物質の割れを防止するためのものであって、圧着工程前にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階を含むことで電極活物質の割れが発生せず、したがって、電極活物質の活物質粒子間の電子伝導度を維持し、長期寿命および高率充放電の特性に優れたリチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】圧着（プレス）工程によるリチウム電極の活物質の割れを示すSEM写真である。ここで、(a)は正極活物質層のプレス工程によって割れた正極活物質の表面写真、(b)は正極活物質層のプレス工程によって割れた正極活物質の側面写真、(c)は負極活物質層のプレス工程によって割れた負極活物質の表面写真、および(d)は負極活物質層のプレス工程によって割れた負極活物質の断面写真である。

【図2】本発明の一実施例によりフレーム状の導電性繊維構造層が活物質層上に形成された負極の断面写真である。

【図3】電極活物質と繊維状導電体が塗布された形状を示す概念図である。

【図4】電極活物質と繊維状導電体および粒子状導電体が塗布された形状を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0022】

本発明者らは、従来の圧着段階で現れる活物質の割れを解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。圧着段階において電極のロールプレス工程は必須の工程であり、この際、電極活物質の割れは不可避に発生し、これは、表面からの一部の活物質粒子の損傷をもたらす。

【0023】

図1に圧着（プレス）工程による活物質の割れの写真を添付した。図1-(a)は、正極活物質層のプレス工程によって割れた正極活物質の表面写真であり、粒子表面において亀裂および割れを確認することができる。図1-(b)は、受け入れても全体的な内部活物質間の電子伝導度を維持するための犠牲として思われ、活物質の割れが活物質粒子の表面積の増加をもたらす、活物質粒子と非水電解質との反応が増大してその分解生成物で被膜が生じ、そのため、活物質と非水電解質との間に界面抵抗が増加して充放電サイクル寿命を短くする大きな原因となりうる、正極活物質層のプレス工程によって割れた正極活物質の側面写真であり、最上位から粒子の割れが下端の銅箔(Cu Foil)に転移され

ることを確認することができる。図 1 - (c) は、負極活物質層のプレス工程によって割れた負極活物質の表面写真であり、正極より強度が弱い負極の場合、よりひどい表面粒子の割れが発生することを確認することができる。図 1 - (d) は、負極活物質層のプレス工程によって割れた負極活物質の側面写真であり、最上位から下端の銅箔 (Cu Foil) に粒子の割れが転移されたことを確認することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、このような問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、電極のロールプレスなどの圧着段階前に、導電性フレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階を含むことで活物質の割れを防止し、これは、ロールプレス工程などの圧着工程により活物質間の密度を高め、且つ活物質の割れを防止して電極の効率性を高める製造方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 2 5 】

本発明は、

- a) 集電体の片面または両面に活物質層を形成する段階と、
- b) 前記活物質層の表面にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階と、
- c) 前記フレーム状の導電性繊維構造層が形成された集電体を圧着する段階と、

を含むリチウム電極の製造方法を提供する。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る製造方法の各段階についてより詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

先ず、a) 段階は、集電体の片面または両面に活物質層を形成する段階であり、既存で公知の当業界の通常の方法により行われることができる。集電体としては、正極と負極に応じてそれぞれの集電体を使用することができる。集電体は、当該電池に化学的变化を誘発しないととも、高い導電性を有するものであれば特に制限されず、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅またはアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが使用されることができる。集電体は、一般的に、3 ~ 50 μm の厚さに作製する。このような集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体および不織布体など、様々な形態が可能である。本発明において一実施例によれば、正極集電体としてはアルミニウム箔を、負極集電体としては銅箔を使用した。

20

30

【 0 0 2 8 】

a) 段階は、このような集電体の片面または両面に活物質層を形成するが、活物質層は、電極活物質を含むスラリーを塗布および乾燥して製造されることができる。

【 0 0 2 9 】

電極活物質を含むスラリーは、正極および負極に応じてそれぞれの活物質を使用し、活物質、導電材、バインダーおよび溶媒を含んで製造されることができる。ここで、溶媒以外のすべての成分はスラリー固形分と定義する。活物質は、正極と負極に応じてそれぞれ正極活物質と負極活物質とに分けられ、正極活物質の例としては、 LiMn_2O_4 などの Li - Mn 系複合酸化物、 LiCoO_2 などの Li - Co 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの Li - Ni 系複合酸化物、 LiNiCoMnO_2 などの Li - Ni - Co - Mn 系複合酸化物、 LiFeO_2 などの Li - Fe 系複合酸化物などが挙げられ、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2 - y\text{O}_4$ 、 $\alpha - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 (x は 1 ~ 4 の整数、 $0 < y < 2$) などが挙げられる。負極活物質の例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、炭素繊維、難黒鉛化性炭素、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭などの炭素および黒鉛材料；リチウムと合金が可能な Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Ti などの金属およびこのような元素を含む化合物；金属およびその化合物と炭素および黒鉛材料の複合物；リチウム含有窒化物だけでなく、結晶質炭素、非晶質炭素、シリコン系活物質、スズ系活物質、およびシリコン - 炭素系活物質からなる群から選

40

50

択される一つまたは二つ以上の組み合わせであることができる。

【0030】

導電材は、電極活物質の導電性をより向上させるための成分であり、スラリー固形分全体の1～20重量%に添加されることができ、これに制限されるものではない。導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せず、導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されることができ、

10

【0031】

バインダーは、活物質と導電材の結合と、集電体に対する結合に役立つ成分であり、スラリー固形分を基準として1～50重量%に添加されることができ、これに制限されるものではない。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオリド(PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化-EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴムまたはこれらの様々な共重合体などが挙げられる。

20

【0032】

溶媒は、当業界において公知の通常のもので使用することができ、N-メチル-2-ピロリドン(NMP、沸点202)、ジメチルホルムアミド(DMF、沸点153)、ジメチルアセトアミド(沸点165)、水(沸点100)、メチルエチルケトン(沸点79.5)、テトラヒドロフラン(沸点66)、アセトン(沸点56.3)、エタノール(沸点78.3)、および酢酸エチル(沸点76.8)などが好ましく使用される。溶媒は、スラリーの固形分100重量部に対して所望の濃度を多様に適用可能であり、10重量部～1000重量部を使用することができ、これに制限されるものではない。

【0033】

このように製造されたスラリーは、集電体上に均一に塗布および乾燥して活物質層を形成することができる。塗布厚さは20～500 μm となるようにし、通常のコーティング方法でコーティングし、50～200の温度で乾燥することができる。この際、塗布後、減圧する段階を含むこともできる。

30

【0034】

次に、b)段階について詳述する。b)段階は、前記活物質層の表面にフレーム状の導電性繊維構造体層を形成する段階である。

【0035】

フレーム状の導電性繊維構造体層は、図3のように活物質の表面に1～15 μm 、好ましくは5～10 μm の繊維状導電体を塗布することで形成される。導電性繊維構造体層は、両面塗布された活物質層それぞれに塗布されることができ、塗布された繊維構造体にプレスを行う場合、圧延による最外層の活物質が割れる現象を最小化することができ、粒子間の導電性を補完する役割をする。

40

【0036】

このようなフレーム状の導電性繊維構造体層は、繊維状導電体を含むスラリーを塗布および乾燥して形成されることができ、

【0037】

繊維状導電体を含むスラリーは、繊維状導電体を含むことを特徴とする。

【0038】

繊維状導電体は、絡みやすい構造であることが好ましい。また、導電性物質との均一な

50

混合のために、適切な繊維直径、繊維長さおよび表面積が必要である。このような条件を満たすための繊維状導電体は、直径が $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、長さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ および表面積が $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバー（V G C F、v a p o r g r o w n c a r b o n f i b e r）から選択することができる。

【0039】

繊維状導電体は、直径が $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。 10 nm 未満の場合には電極の導電性が低く、 200 nm を超える場合にはスラリーの分散性が低くなる問題がある。

【0040】

繊維状導電体は、表面積（B E T）が $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、電極の導電性が低く、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、スラリー製作の際に高いB E Tによって多量の溶媒が必要となり、これは、乾燥効率が低下する問題がある。

【0041】

一方、導電性繊維構造体層は、図4のように活物質の表面に $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の繊維状導電体と粒子状導電体を塗布することで形成されることもできる。導電性繊維構造体層は、両面塗布された活物質層それぞれに塗布されることができる。塗布された繊維構造体にプレスを行う場合、圧延による最外層の活物質が割れる現象を最小化することができ、粒子間の導電性を補完する役割をする。

【0042】

すなわち、導電性繊維構造体層を形成するための繊維状導電体を含むスラリーは、繊維状導電体以外に、炭素系導電体、電極活物質、遷移金属酸化物およびリン酸系遷移金属酸化物から選択される一つまたは二つ以上の粒子状導電体をさらに含むこともできる。

【0043】

粒子状導電体として炭素系導電体は、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックおよびフルオロカーボンから選択される一つまたは二つ以上の混合物であることができる。導電性の面では、ファーンズブラック、アセチレンブラックが最も好ましいが、これに制限されるものではない。

【0044】

炭素系導電体は、繊維状導電体 100 重量部に対して $0.01 \sim 50$ 重量部、より好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部含むことができる。炭素系導電体は、繊維状導電体の導電性を補助する役割をする。炭素系導電体は、図3のように活物質層の表面に $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の炭素系導電体を塗布することで形成される。炭素系導電体は、両面塗布された活物質層それぞれに塗布されることができる。塗布された炭素系導電体にプレスを行う場合、圧延による最外層の活物質が割れる現象を最小化することができ、粒子間の導電性を補完する役割をする。

【0045】

粒子状導電体として電極活物質は、リチウムを含有する金属活物質またはリチウムを含むリン酸系などを含むことができる。より詳細には、リチウムを含有する金属活物質としては LiMO_2 （Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Zr、Nb、MoまたはBa）、リチウムを含むリン酸系としては LiJO_4 （Jは、Ce、Co、Fe、Al、Ni、Mn、Cr、TiまたはSiなどの遷移金属）が例として挙げられる。

【0046】

電極活物質は、繊維状導電体 100 重量部に対して $0.01 \sim 20$ 重量部、より好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部を含むことができる。

【0047】

粒子状導電体として遷移金属酸化物は、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、C

10

20

30

40

50

o、Ni、Zn、Zr、Nb、MoおよびBaなどの遷移金属を含む酸化物であれば特に制限されない。

【0048】

遷移金属酸化物は、繊維状導電体100重量部に対して0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部を含むことができる。このような含有量の範囲内で導電性繊維構造体を含むスラリーを製造して活物質層の表面にコーティングされたフレーム状の導電性繊維構造体層は、複合体状にドーブされた遷移金属酸化物を含むことになり、数ナノから数ミクロンの厚さに正極または負極の最外側に塗布される。このように塗布された遷移金属酸化物は、導電性繊維構造体層の最外側に位置して伝導度を向上させる。

【0049】

粒子状導電体としてリン酸系遷移金属酸化物は、具体的に、 LPO_4 (Lは、Ce、Co、Fe、Al、Ni、Mn、Cr、TiまたはSiなどの遷移金属)が例として挙げられる。

【0050】

リン酸系遷移金属酸化物は、繊維状導電体100重量部に対して0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部を含むことができる。

【0051】

繊維状導電体を含むスラリーは、混合および分散のために溶媒を使用する。使用可能な溶媒としては、当業界において公知の通常のものを使用することができ、N-メチル-2-ピロリドン(NMP、沸点202)、ジメチルホルムアミド(DMF、沸点153)、ジメチルアセトアミド(沸点165)、水(沸点100)、メチルエチルケトン(沸点79.5)、テトラヒドロフラン(沸点66)、アセトン(沸点56.3)、エタノール(沸点78.3)、および酢酸エチル(沸点76.8)などが好ましく使用される。溶媒はスラリーの固形分100重量部に対して所望の濃度を多様に適用可能であり、10重量部~1000重量部を使用することができ、これに制限されるものではない。

【0052】

その他にも必要に応じて分散剤を使用することもできる。分散剤は、アニオン性、非イオン性またはカチオン性界面活性剤；または高分子分散剤；を使用することができる。本発明に係る繊維状導電体の構造的特性による親和性が良好な点を考慮すると、芳香族環および/または脂肪族環を含む官能基を有する高分子分散剤であることが好ましい。

【0053】

高分子分散剤としては、各種の化合物を使用することができるが、分子内に複数のカルボキシル基を有するポリカルボン酸系高分子分散剤、分子内に複数のアミノ基を有するポリアミン系高分子分散剤、分子内に複数のアミド基を有する高分子分散剤や分子内に複数の多環式芳香族化合物を含有する高分子分散剤が好ましい。多環式芳香族化合物を含有する高分子分散剤としては、ピレン(pyrene)やキナクリドン骨格を有するビニルモノマーと各種モノマーとの共重合体が挙げられる。

【0054】

これらの分散剤は、単独で、あるいは2種以上の分散剤を混合して使用することができる。分散剤を使用する場合、好ましい添加量は、スラリーの分散を好適に行うとともにスラリー粘度を下げる観点で、スラリー100重量部に対して0.05~20重量部、より好ましくは0.05~10重量部添加することができる。

【0055】

また、分散剤が本発明の正極用複合材料に残留していると、それ自体が抵抗成分となり、電池の高速放電性能を阻害することがある。したがって、分散剤を除去することが好ましく、除去法は、分散剤を洗浄により除去する方法と、熱処理により分解する方法がある。

【0056】

繊維状導電体を含むスラリーは、スラリー化する際、分散の前に解凝集(deaggr

10

20

30

40

50

e g a t i n g) (予 備 分 散) を 行 う こ と が 好 ま し い 。 す な わ ち 、 カ ー ボ ン ナ ノ フ ァ イ バ ー な ど の 繊 維 状 導 電 体 は 、 一 般 的 に 糸 巻 き 状 に 凝 集 し て い る が 、 こ れ を 分 散 剤 で 分 散 す る 前 に 、 あ る 程 度 機 械 的 に 解 碎 し て 解 凝 集 す る こ と が 好 ま し い 。 こ の よ う な 事 前 解 凝 集 に は 乾 式 粉 碎 機 を 利 用 す る こ と が 好 ま し く 、 具 体 的 に は 、 ロ ー タ ー ス ピ ード ミ ル (r o t o r s p e e d m i l l) 、 ハ ン マ ー ミ ル な ど の 衝 撃 式 粉 碎 機 、 乾 式 電 動 ボ ール ミ ル 、 乾 式 振 動 ボ ール ミ ル 、 乾 式 遊 星 ミ ル 、 媒 体 攪 拌 ミ ル な ど の 乾 式 媒 体 粉 碎 機 、 ジ ェ ッ ト ミ ル な ど の 気 流 式 粉 碎 機 な ど を 利 用 す る 方 法 が 挙 げ ら れ る 。 そ の う ち 、 適 当 な 粉 碎 を 行 う 観 点 か ら 、 ロ ー タ ー ス ピ ード ミ ル 、 ハ ン マ ー ミ ル な ど の 衝 撃 式 粉 碎 機 を 利 用 す る 方 法 が 好 ま し い 。

【 0 0 5 7 】

10

また、スラリーの製造の際に分散器を用いて強制的に分散することがより好ましい。分散器としては、例えば、超音波型分散器、攪拌型分散器、高速回転せん断型分散器、ミル型分散器、高圧噴射型分散器などが挙げられるが、強制分散させる工程に使用する場合、超音波型分散器、高圧噴射型分散器が好ましく用いられる。

【 0 0 5 8 】

このように製造された繊維状導電体を含むスラリーは、活物質層が形成された集電体の活物質層の表面に塗布および乾燥されてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成し、この際、活物質層が乾燥された状態で塗布および乾燥することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

塗布方法は、公知の様々な方法を適用することができ、ドクターブレード (d o c t o r b l a d e) などを使用することができ、そのほかにも噴霧、ダイキャスト (d i e c a s t i n g) 、コンマコーティング (c o m m a c o a t i n g) およびスクリーンプリンティング (s c r e e n p r i n t i n g) などの方法が使用可能である。

20

【 0 0 6 0 】

この際、塗布厚さは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

乾燥は、繊維状導電体を含むスラリーを $50 \sim 200$ の温度で、より好ましくは $100 \sim 150$ で行うことが効果的である。 50 未満の場合には、乾燥時間が増加して経済性が低下する問題があり、 200 を超える場合には、スラリーが炭化したり急速に乾燥されて電極の抵抗が増加する問題がある。乾燥は、熱風が流れる領域を通過させ、溶媒を蒸発させる過程であり、常圧で行われる。

30

【 0 0 6 2 】

最後に、c) 段階について詳述する。

【 0 0 6 3 】

c) 段階は、前記フレーム層が形成された集電体を圧着する段階であり、この際、圧着は、ロールプレスまたはプレートプレスを用いて行われる。圧着強度は $10 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力で高密度化により行われることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明は、前記圧着により高密度のリチウム電極を提供することができ、各電極の活物質層の表面に形成されたフレーム状の導電性繊維構造体層がロールプレスに当接して圧着段階を経ることから活物質層の割れを防止することができる。したがって、活物質の優れた電子伝導度を維持し、且つ長期寿命および高率充放電の特性を有するリチウム二次電池を提供することができる。

40

【 0 0 6 5 】

二次電池は、通常の公知の技術で製造するものを含み、本発明により製造された正極と負極との間に分離膜を位置させて積層し、電解液を注入および密封してリチウム電池を製造することができる。

【 0 0 6 6 】

以下、本発明の好ましい実施例について例示し、上述の発明の内容とともに本発明の技

50

術思想をより理解するためのものであって、本発明は下記の実施例により限定されるものではない。

【0067】

[実施例 1] リチウム正極の製造

1 . 正極活物質を含むスラリーの製造および正極活物質層の形成

LiCoO₂ 94 %、アセチレンブラック 3 %、ポリビニリデンフルオリド 3 % および N - メチル - 2 - ピロリドン を混合して、最終固形分 65 % のスラリーを製造した。

【0068】

このスラリーを 15 μm のアルミニウム箔にキャストリングして塗布厚さが 90 μm になるようにコーティングし、140 °C で 20 分間乾燥させて正極活物質層を形成した。

10

【0069】

2 . 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された正極活物質層の表面に導電性繊維構造体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、カーボンナノファイバー（平均直径が 100 nm、平均長さが 50 μm および平均表面積が 100 m² / g）94 % およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ 2 %、4 % 混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを正極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが 10 μm になるように塗布し、140 °C で 10 分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

20

【0070】

3 . 最終リチウム正極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（20 mm * 15 mm）に切断し、ロールプレスで 100 kg / cm² の圧力で圧着して、最終厚さが 100 μm であるリチウム正極を製造した。

【0071】

[実施例 2] リチウム負極の製造

1 . 負極活物質を含むスラリーの製造および負極活物質層の形成

黒鉛（Graphite）96 %、ポリビニリデンフルオリド 4 % および N - メチル - 2 - ピロリドン を混合して、固形分 45 % の負極活物質を含むスラリーを製造した。

30

【0072】

このスラリーを 12 μm の銅箔にキャストリングして塗布厚さが 70 μm になるようにコーティングし、140 °C で 20 分間乾燥させて負極活物質層を形成した。

【0073】

2 . 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された負極活物質層の表面に導電性繊維構造体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、カーボンナノファイバー（平均直径が 100 nm、平均長さが 50 μm および平均表面積が 100 m² / g）94 % およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ 2 %、4 % 混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを負極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが 10 μm になるように塗布し、140 °C で 20 分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

40

【0074】

3 . 最終リチウム負極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（20 mm * 15 mm）に切断し、ロールプレスで 100 kg / cm² の圧力で圧着して、最終厚さが 90 μm であるリチウム負極を製造した。

【0075】

[実施例 3] リチウム二次電池セルの製造

50

実施例 1 で得られたリチウム正極、分離膜（セルガード（Celgard）# 2400）および実施例 2 で得られたリチウム負極を積層した後、1 M の LiPF_6 が溶解された PC : EMC（1 : 1 体積比）溶液を注入してから密封してリチウム二次電池セルを製造した。

【0076】

[実施例 4] リチウム正極の製造

1 . 正極活物質を含むスラリーの製造および正極活物質層の形成

LiCoO_2 94 %、アセチレンブラック 3 %、ポリビニリデンフルオリド 3 % および N - メチル - 2 - ピロリドン を混合して、最終固形分 65 % のスラリーを製造した。

【0077】

このスラリーを $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔にキャストリングして塗布厚さが $90 \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、140 で 20 分間乾燥させて正極活物質層を形成した。

【0078】

2 . 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された正極活物質層の表面に導電性繊維状導電体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、繊維状導電体を（平均直径が 100 nm 、平均長さが $50 \mu\text{m}$ および平均表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）94 %、アセチレンブラック 3 % およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ 1 %、2 % 混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを正極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、140 で 10 分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

【0079】

3 . 最終リチウム正極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（ $20 \text{ mm} * 15 \text{ mm}$ ）に切断し、ロールプレスで $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で圧着して、最終厚さが $100 \mu\text{m}$ であるリチウム正極を製造した。

【0080】

[実施例 5] リチウム負極の製造

1 . 負極活物質を含むスラリーの製造および負極活物質層の形成

黒鉛（Graphite）96 %、ポリビニリデンフルオリド 4 % および N - メチル - 2 - ピロリドン を混合して、固形分 45 % の負極活物質を含むスラリーを製造した。

【0081】

このスラリーを $12 \mu\text{m}$ の銅箔にキャストリングして塗布厚さが $70 \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、140 で 20 分間乾燥させて負極活物質層を形成した。

【0082】

2 . 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された負極活物質層の表面に導電性繊維構造体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、カーボンナノファイバー（平均直径が 100 nm 、平均長さが $50 \mu\text{m}$ および平均表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）94 %、アセチレンブラック 3 % およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ 1 %、2 % 混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して、導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを負極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、140 で 20 分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

【0083】

3 . 最終リチウム負極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（ $20 \text{ mm} * 15 \text{ mm}$ ）に切断し、ロールプレスで $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で圧着して、最終厚さが $90 \mu\text{m}$ であるリチウム負極を製造した。

10

20

30

40

50

【0084】

[実施例6] リチウム二次電池セルの製造

実施例1で得られたリチウム正極、分離膜（セルガード（Celguard）#2400）および実施例2で得られたリチウム負極を積層した後、1MのLiPF₆が溶解されたPC：EMC（1：1体積比）溶液を注入してから密封してリチウム二次電池セルを製造した。

【0085】

[実施例7] リチウム正極の製造

1. 正極活物質を含むスラリーの製造および正極活物質層の形成

LiCoO₂ 94%、アセチレンブラック3%、ポリビニリデンフルオライド3%およびN-メチル-2-ピロリドンを混合して、最終固形分65%のスラリーを製造した。 10

【0086】

このスラリーを15μmのアルミニウム箔にキャストリングして塗布厚さが90μmになるようにコーティングし、140℃で20分間乾燥させて正極活物質層を形成した。

【0087】

2. 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された正極活物質層の表面に導電性繊維状導電体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、繊維状導電体を（平均直径が100nm、平均長さが50μmおよび平均表面積が100m²/g）95%、アセチレンブラック2%およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ1%、2%混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して、導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを正極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが10μmになるように塗布し、140℃で10分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。 20

【0088】

3. 最終リチウム正極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（20mm×15mm）に切断し、ロールプレスで100kg/cm²の圧力で圧着して最終厚さが100μmであるリチウム正極を製造した。

【0089】

[実施例8] リチウム負極の製造

1. 負極活物質を含むスラリーの製造および負極活物質層の形成

黒鉛（Graphite）96%、ポリビニリデンフルオライド4%およびN-メチル-2-ピロリドンを混合して、固形分45%の負極活物質を含むスラリーを製造した。 30

【0090】

このスラリーを12μmの銅箔にキャストリングして塗布厚さが70μmになるようにコーティングし、140℃で20分間乾燥させて負極活物質層を形成した。

【0091】

2. 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された負極活物質層の表面に導電性繊維構造体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、カーボンナノファイバー（平均直径が100nm、平均長さが50μmおよび平均表面積が100m²/g）95%、アセチレンブラック2%およびカルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとしてそれぞれ1%、2%混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して、導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを負極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが10μmになるように塗布し、140℃で20分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。 40

【0092】

3. 最終リチウム負極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ（20mm×15mm）に切断 50

し、ロールプレスで 100 kg/cm^2 の圧力で圧着して最終厚さが $90 \mu\text{m}$ であるリチウム負極を製造した。

【0093】

[実施例9] リチウム二次電池セルの製造

実施例1で得られたリチウム正極、分離膜(セルガード(Celgard) #2400)および実施例2で得られたリチウム負極を積層した後、1Mの LiPF_6 が溶解されたPC:EMC(1:1体積比)溶液を注入してから密封してリチウム二次電池セルを製造した。

【0094】

[実施例10] リチウム正極の製造

10

1. 正極活物質を含むスラリーの製造および正極活物質層の形成

LiCoO_2 94%、アセチレンブラック3%、ポリビニリデンフルオリド3%およびN-メチル-2-ピロリドンを混合して、最終固形分65%のスラリーを製造した。

【0095】

このスラリーを $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔にキャストリングして塗布厚さが $90 \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、140℃で20分間乾燥させて正極活物質層を形成した。

【0096】

2. 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された正極活物質層の表面に導電性繊維状導電体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、繊維状導電体を(平均直径が 100 nm 、平均長さが $50 \mu\text{m}$ および平均表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$) 96%、アセチレンブラック1%およびカルボキシメチルセルローズ(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)をバインダーとしてそれぞれ1%、2%混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して、導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを正極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、140℃で10分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

20

【0097】

3. 最終リチウム正極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ($20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)に切断し、ロールプレスで 100 kg/cm^2 の圧力で圧着して最終厚さが $100 \mu\text{m}$ のリチウム正極を製造した。

30

【0098】

[実施例11] リチウム負極の製造

1. 負極活物質を含むスラリーの製造および負極活物質層の形成

黒鉛(Graphite) 96%、ポリビニリデンフルオリド4%およびN-メチル-2-ピロリドンを混合して、固形分45%の負極活物質を含むスラリーを製造した。

【0099】

このスラリーを $12 \mu\text{m}$ の銅箔にキャストリングして塗布厚さが $70 \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、140℃で20分間乾燥させて負極活物質層を形成した。

【0100】

40

2. 繊維状導電体を含むスラリーの製造および導電性繊維構造体層の形成

このように製造された負極活物質層の表面に導電性繊維構造体を含むフレーム層を形成するために繊維状導電体を含むスラリーを製造した。製造方法は、カーボンナノファイバー(平均直径が 100 nm 、平均長さが $50 \mu\text{m}$ および平均表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$) 96%、アセチレンブラック1%およびカルボキシメチルセルローズ(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)をバインダーとしてそれぞれ1%、2%混合し、溶媒として純粋を混合し、超音波分散を実施して、導電性繊維構造体を含むスラリーを製造した。これを負極活物質層の表面にキャストリングして塗布厚さが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、140℃で20分間乾燥させてフレーム状の導電性繊維構造体層を形成した。

【0101】

50

3. 最終リチウム負極の製造

導電性繊維構造体層が形成された集電体を所定のサイズ(20mm*15mm)に切断し、ロールプレスで100kg/cm²の圧力で圧着して、最終厚さが90μmであるリチウム負極を製造した。

【0102】

[実施例12] リチウム二次電池セルの製造

実施例1で得られたリチウム正極、分離膜(セルガード(Celguard) #2400)および実施例2で得られたリチウム負極を積層した後、1MのLiPF₆が溶解されたPC:EMC(1:1体積比)溶液を注入してから密封してリチウム二次電池セルを製造した。

10

【0103】

前記実施例による導電性繊維構造体およびその他材料の含有量を整理すると、下記の表1のとおりである。

【0104】

【表1】

	導電体パラメータ						備考
	繊維状 導電体(%)	粒子状 導電体(%)	CMC (%)	SBR (%)	固形分 (%)	厚さ (μm)	
実施例1	94	—	2	4	65	10	正極+繊維状導電層
実施例2	94	—	2	4	45	10	負極+繊維状導電層
実施例3	実施例1、2を用いた電池の作製						
実施例4	94	3	1	2	65	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例5	94	3	1	2	45	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例6	実施例4、5を用いた電池の作製						
実施例7	95	2	1	2	65	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例8	95	2	1	2	45	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例9	実施例7、8を用いた電池の作製						
実施例10	96	1	1	2	65	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例11	96	1	1	2	45	10	正極+繊維状+粒子状導電層
実施例12	実施例7、8を用いた電池の作製						

20

30

40

【0105】

[比較例1] リチウム正極の製造

実施例1の方法で製造するが、導電性繊維構造体層を形成する段階以外は、ロールプレスで圧着してリチウム正極を製造した。

【0106】

[比較例2] リチウム負極の製造

実施例2の方法で製造するが、導電性繊維構造体層を形成する段階以外は、ロールプレスで圧着してリチウム負極を製造した。

【0107】

50

〔比較例 3〕リチウム二次電池セルの製造

比較例 1 で得られたリチウム正極、分離膜（セルガード（Celgard）# 2400）および比較例 2 で得られたリチウム負極を積層した後、1 M の LiPF_6 が溶解された PC : EMC（1 : 1 体積比）溶液を注入してから密封してリチウム二次電池を製造した。

【0108】

前記実施例 1、2 により製造したリチウム電極は、図 2 と同様に、SEM 写真により活物質が割れる現象が緩和したことを確認し、実施例 3 および比較例 3 のリチウム二次電池セルの性能を評価するために下記のように評価した。

【0109】

< 物性評価 >

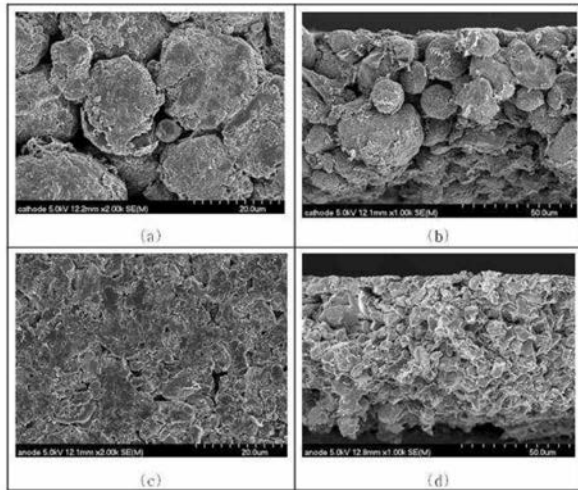
実施例 3 および比較例 3 のリチウム電池セルを用いて 60 の環境温度で充放電試験を実施した。充電、放電のいずれも電流密度 0.35 mA/cm^2 で行い、充電は 4.2 V に達した後、1 時間 4.2 V を維持し、放電は 3.0 V まで行い、充放電サイクルを繰り返した。そして、500 サイクル後の放電容量維持率と 500 サイクル後の 23 におけるセル抵抗値およびセル内のガス発生量を測定して、セルの劣化程度を評価した。容量維持率は、初期の放電容量に対する 500 サイクル後の放電容量の百分率で表される。評価結果を表 2 に示した。比較例 3 において、500 サイクル後の放電容量維持率は 82 %、セル抵抗増加率は 16 %、ガス発生量は 1.3 ml であった。

【0110】

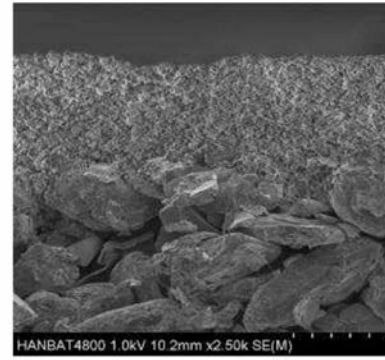
【表 2】

	500 サイクル後の 容量維持率 (%)	500 サイクル後の 抵抗増加率 (%)	500 サイクル後の ガス発生量 (ml)
実施例 3	94	8	0.7
比較例 3	82	16	1.3
実施例 6	98	7	0.3
実施例 9	98	5	0.2
実施例 12	91	12	0.9

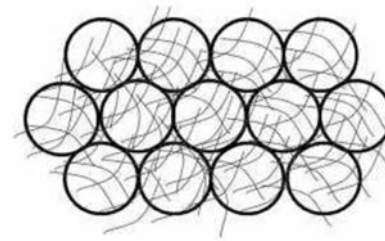
【 図 1 】



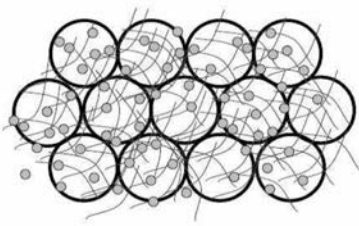
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 キム ミン - ソン

大韓民国 デジョン 3 0 5 - 7 9 3 ユソン - グ ベウル 2 - ロ 6 1 ナンバー 1 0 0 3 -
5 0 4

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA12 AA13 AA19 BA17 CA05 CA07 CA08 CA09
CA11 CB01 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB29 DA02 DA10
EA01 EA02 EA03 EA08 EA09 EA10 EA12 EA15 EA23 EA24
EA28 FA02 FA04 GA03 HA04 HA05 HA07 HA15