

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7336725号
(P7336725)

(45)発行日 令和5年9月1日(2023.9.1)

(24)登録日 令和5年8月24日(2023.8.24)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/133 (2010.01)

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

E

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/485 (2010.01)

H 0 1 M 4/485

請求項の数 4 (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-502917(P2020-502917)

(86)(22)出願日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/004945

(87)国際公開番号 WO2019/167613

(87)国際公開日 令和1年9月6日(2019.9.6)

審査請求日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(31)優先権主張番号 特願2018-35772(P2018-35772)

(32)優先日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 314012076

パナソニックIPマネジメント株式会社

大阪府門真市元町2番6号

(74)代理人 110001210

弁理士法人Y K I 国際特許事務所

(72)発明者 新名 史治

大阪府門真市大字門真1006番地 パ

ナソニック株式会社内

(72)発明者 続木 康平

大阪府門真市大字門真1006番地 パ

ナソニック株式会社内

(72)発明者 柳田 勝功

大阪府門真市大字門真1006番地 パ

ナソニック株式会社内

審査官 山下 裕久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極と、負極集電体上に設けられた負極合材層を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質には、一般式 $Li_{\alpha}Ni_{1-x-y}M_xTi_yO_{\beta}$ (MはCo、Mn、Alの少なくとも1種を含み、 $0.80 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $0.05 < x \leq 0.6$ 、 $0.001 < y \leq 0.05$ 、 $1.8 \leq \beta \leq 2.3$) で表されるチタン含有リチウム複合酸化物が含まれ、

前記負極合材層は、ケイ素化合物と、結着材として、ポリアクリル酸又はその塩と、他の結着材とを含み、前記負極集電体側から順に形成された第1層及び第2層を有し、

前記第1層及び前記第2層は、炭素系負極活物質を含み、

前記第1層のラマン分光スペクトルのDバンド／Gバンド比(A)に対する、前記第2層のラマン分光スペクトルのDバンド／Gバンド比(B)の比率(B／A)は2～10であり、

前記第1層における前記ケイ素化合物の濃度(質量%)は、前記第2層における前記ケイ素化合物の濃度(質量%)より高いか、或いは前記ケイ素化合物は前記第1層のみに含まれ、

前記第1層におけるポリアクリル酸又はその塩の濃度(質量%)は、前記第2層におけるポリアクリル酸又はその塩の濃度(質量%)より高い、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記第2層の厚みは、前記負極合材層の厚みの20～70%である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記第2層は、ポリアクリル酸又はその塩を実質的に含まない、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記第1層のラマン分光スペクトルのDバンド／Gバンド比（A）に対する、前記第2層のラマン分光スペクトルのDバンド／Gバンド比（B）の比率（B／A）は4～6である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、サイクル特性等の電池性能を向上させるべく、負極合材層の結着材にポリアクリル酸を用いた非水電解質二次電池が開示されている。また、特許文献2には、リチウムニッケル複合酸化物の表面にTi等の周期表4B～6B族元素を存在させた状態で焼成して得られる非水電解質二次電池用の正極活物質が開示されている。特許文献2には、電池の高温保存後における抵抗増加を抑制できることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2000-348730号公報

特開2004-253305号公報

【発明の概要】

【0004】

非水電解質二次電池において、良好なサイクル特性を確保しつつ、高温保存後の抵抗増加を抑制することは重要な課題である。特許文献1、2に開示された技術を含む従来の技術は、高温保存後の抵抗増加の抑制について未だ改良の余地がある。

【0005】

本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極集電体上に設けられた負極合材層を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、前記正極活物質には、充電時の格子収縮率が98.5%以下であるチタン含有リチウム複合酸化物が含まれ、前記負極合材層は、ポリアクリル酸又はその塩を含み、前記負極集電体側から順に形成された第1層及び第2層を有し、前記第1層及び第2層は、炭素系負極活物質を含み、前記第1層のラマン分光スペクトルのD-band／G-band比（A）に対する、前記第2層のラマン分光スペクトルのD-band／G-band比（B）の比率（B／A）は、2～10であり、前記第1層におけるポリアクリル酸又はその塩の濃度は、前記第2層におけるポリアクリル酸又はその塩の濃度より高い。

【0006】

本開示の一態様である非水電解質二次電池によれば、良好なサイクル特性を確保しつつ、高温保存後の抵抗増加を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

【図2】実施形態の一例である負極を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

正極活物質として、充電時の格子収縮率が98.5%以下であるチタン含有リチウム複

10

20

30

40

50

合酸化物を用いた場合、例えば高容量で、安全性の高い非水電解質二次電池を提供できる。また、負極合材層の結着材にポリアクリル酸を用いた場合、活物質同士の密着力及び活物質と集電体の密着力が低下し難く、良好なサイクル特性が得られる。一方、かかる正極活物質を用い、負極合材層にポリアクリル酸を添加した場合、高温保存後の抵抗が大幅に増加することが判明した。

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、負極集電体側から順に第1層及び第2層が形成された負極合材層であって、炭素系負極活物質の非晶質炭素量を第1層<第2層とし、ポリアクリル酸又はその塩の濃度を第1層>第2層とした負極合材層を用いることで、良好なサイクル特性を確保しつつ、高温保存後の抵抗増加を抑制することに成功した。ポリアクリル酸が第2層に多く存在すると、負極表面に高抵抗な被膜が形成され、電池抵抗が大きく上昇すると考えられる。本開示の一態様である非水電解質二次電池によれば、負極合材層の第1層及び第2層において、ポリアクリル酸の量、及び炭素系負極活物質の非晶質炭素の量を適切に調整することで、高温保存後の抵抗増加が特異的に抑制される。

【0010】

以下、実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体14が円筒形の電池ケースに收容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型であってもよい。また、本開示に係る非水電解質二次電池は、角形の金属製ケースを備える角形電池、コイン形の金属製ケースを備えるコイン形電池等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えるラミネート電池であってもよい。

【0011】

図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に例示するように、非水電解質二次電池10は、電極体14と、非水電解質（図示せず）と、電極体14及び非水電解質を收容する電池ケース15とを備える。電極体14は、正極11と、負極12と、セパレータ13とを備え、正極11と負極12がセパレータ13を介して巻回された巻回構造を有する。電池ケース15は、有底円筒形状の外装缶16と、外装缶16の開口部を塞ぐ封口体17とで構成されている。

【0012】

非水電解質二次電池10は、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19を備える。図1に示す例では、正極11に取り付けられた正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板であるフィルタ23の下面に溶接等で接続され、フィルタ23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。

【0013】

外装缶16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。外装缶16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保されている。外装缶16には、例えば側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する張出部22が形成されている。張出部22は、外装缶16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。

【0014】

封口体17は、電極体14側から順に、フィルタ23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、及びキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断し、下弁体24と上弁体

26の間の電流経路が遮断される。更に内圧が上昇すると、弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

【0015】

以下、正極、負極、セパレータ、及び非水電解質について、特に正極及び負極について詳説する。

【0016】

〔正極〕

正極11は、正極集電体と、正極集電体上に設けられた正極合材層とを有する。正極集電体には、アルミニウムなど正極11の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質、導電材、及び結着材を含み、正極集電体の両面に設けられることが好ましい。正極11は、例えば正極集電体上に正極活物質、導電材、及び結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合材層を正極集電体の両面に形成することにより作製できる。正極合材層の厚みの一例は、正極集電体の片側で20 μm～120 μmである。

【0017】

正極活物質には、充電時の格子収縮率が98.5%以下であるチタン含有リチウム複合酸化物が含まれる。正極合材層には、本開示の目的を損なわない範囲で、当該チタン含有リチウム複合酸化物以外の正極活物質が含まれてもよい。当該チタン含有リチウム複合酸化物は、正極活物質の総質量に対して80～100質量%の量で含まれることが好ましい。充電時の格子収縮率は、90%以上であることが好ましい。充電時の格子収縮率が98.5%以下のリチウム複合酸化物を用いることで、電池の高容量化を図ることができる。正極活物質の格子収縮率は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。また、Tiを含有するリチウム複合酸化物を用いることで、内部短絡等の異常発生時における発熱を抑制できる。

【0018】

上記チタン含有リチウム複合酸化物は、Li、Ti以外の金属元素を含有することが好ましい。当該金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W、Mo、Si等が挙げられる。チタン含有リチウム複合酸化物は、例えばLi、Tiに加えて、Ni、Co、Mn、Alの少なくとも1種を含有する複合酸化物である。Liを除く金属元素の総モル数に対して、Niの割合は40～95モル%が好ましく、50～90モル%がより好ましい。Tiの割合は0.1～5モル%が好ましく、0.5～3モル%がより好ましい。

【0019】

好適なチタン含有リチウム複合酸化物の具体例としては、一般式 $Li_{\alpha}Ni_{1-x-y}M_xTi_yO_{\beta}$ （MはCo、Mn、Alの少なくとも1種を含み、 $0.80 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $0.05 < x \leq 0.6$ 、 $0.001 < y \leq 0.05$ 、 $1.8 \leq \beta \leq 2.3$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。Tiは、例えばニッケルコバルトマンガン複合酸化物に酸化チタン等のチタン化合物を混合して焼成することにより複合酸化物に添加される。Tiは、リチウム複合酸化物中に固溶していることが好ましい。Tiは、一部がリチウム複合酸化物の粒界や表面に酸化チタン、チタン酸リチウムとして存在してもよい。

【0020】

正極合材層に含まれる導電材としては、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、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。

【0021】

〔負極〕

図2は、負極12の断面図である。図2に例示するように、負極12は、負極集電体30と、負極集電体30上に設けられた負極合材層31とを有する。負極集電体30には、銅など負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層31は、負極活物質、及び結着材を含み、負極集電体30の両面に設けられることが好ましい。負極12は、例えば負極集電体30上に負極活物質、及び結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層31を負極集電体30の両面に形成することにより作製できる。

【0022】

負極合材層31は、PAA36を含み、負極集電体30側から順に形成された第1層32及び第2層33を有する。ここで、PAA36とは、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩を意味する。第1層32及び第2層33は、炭素系負極活物質を含む。第1層32及び第2層33には、D-band/G-bandのピーク強度比が異なる炭素系負極活物質がそれぞれ添加される。例えば、第1層32には第1炭素系負極活物質34が添加され、第2層33には第1炭素系負極活物質34よりも非晶質炭素量が多い第2炭素系負極活物質35が添加される。負極合材層31は、第3の層を有していてもよいが、好ましくは第1層32及び第2層33からなる2層構造を有する。

【0023】

炭素系負極活物質のラマンスペクトルには、 1590 cm^{-1} 付近にグラファイト構造に由来するGバンド(G-band)のピークが、 1350 cm^{-1} 付近に欠陥に由来するDバンド(D-band)のピークがそれぞれ現れる。D-band/G-bandのピーク強度比は、非晶質炭素量の指標として使用でき、当該比率が高いほど非晶質炭素量が多いことを意味する。

【0024】

負極合材層31では、第1層32におけるPAA36の濃度が、第2層33におけるPAA36の濃度より高い。PAA36は、負極合材層31における活物質同士、及び活物質と負極集電体30との密着力を向上させ、サイクル特性の改善に寄与する。このため、PAA36は、少なくとも第1層32に添加されることが好ましい。一方、第2層33は、PAA36を含んでいなくてもよく、PAA36を含む場合もその濃度は第1層32におけるPAA36の濃度よりも低いことが好ましい。

【0025】

第1層32のラマン分光スペクトルのD-band/G-band比(A)に対する、第2層33のラマン分光スペクトルのD-band/G-band比(B)の比率(B/A)を2~10とし、第1層32のみにPAA36を添加する、或いは第1層32及び第2層33におけるPAA36の添加量を第1層32>第2層33とすることで、負極合材層31の良好な密着力を確保しつつ、電池抵抗の増加を抑えることができる。この場合、負極12の表面に高抵抗な被膜が形成され難くなることで、高温保存後の抵抗増加が抑制されると考えられる。

【0026】

炭素系負極活物質(第1炭素系負極活物質34、及び第2炭素系負極活物質35)は、炭素材料からなる負極活物質であって、黒鉛を主成分とすることが好ましい。黒鉛としては、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛が例示できる。なお、負極合材層31には、炭素材料以外の負極活物質、例えばSi、Sn等のリチウムと合金化する金属、当該金属を含有する合金、当該金属を含有する化合物等が併用されてもよい。

【0027】

炭素材料以外の負極活物質としては、ケイ素化合物が例示される。好適なケイ素化合物の一例は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表される酸化ケイ素である。 SiO_x で表される酸化ケイ素は、非晶質の SiO_2 マトリックス中にSiの微粒子が分散した構造を有する。ケイ素化合物は、リチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散した、 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表される化合物であってもよい。

10

20

30

40

50

【0028】

SiO_x で表される酸化ケイ素の粒子表面には、酸化ケイ素よりも導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜の構成材料としては、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも1種が例示できる。中でも、非晶質炭素等の炭素材料が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を SiO_x 粒子と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いて SiO_x の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

【0029】

炭素系負極活物質の含有量は、負極合材層31の総質量に対して、80～99質量%が好ましく、85～98.5質量%がより好ましい。第2層33における炭素系負極活物質の濃度は、第1層32における炭素系負極活物質の濃度より高くてもよい。負極活物質としてケイ素化合物を併用する場合、ケイ素化合物は第1層32のみに含まれていてもよく、或いは第1層32及び第2層33におけるケイ素化合物の濃度を第1層32>第2層33としてもよい。炭素系負極活物質とケイ素化合物との混合比率は、例えば質量比で1：99～20：80であり、好ましくは5：95～15：85である。

【0030】

D-band/G-band比(A, B)は、各層の断面をラマン分光測定することで求められる。例えば、第1層32に炭素系負極活物質として第1炭素系負極活物質34のみが含まれる場合、D-band/G-band比(A)は第1炭素系負極活物質34の比(A)である。第1層32のラマン分光スペクトルのD-band/G-band比(A)に対する、第2層33のラマン分光スペクトルのD-band/G-band比(B)の比率(B/A)は、4～6がより好ましい。

【0031】

第1炭素系負極活物質34のD-band/G-band比(A)は、0.05～0.2が好ましい。第2炭素系負極活物質35のD-band/G-band比(B)は、0.1～2.0が好ましい。

【0032】

第2炭素系負極活物質35は、第1炭素系負極活物質34よりも非晶質炭素量が多い炭素材料で構成されることが好ましい。第2層33の非晶質炭素量を多くすることで、負極12の表面に高抵抗な被膜が形成され難くなり、高温保存後の抵抗増加が抑制されと考えられる。なお、第1層32及び第2層33の全体として非晶質炭素の濃度が第1層32<第2層33となれば、第2炭素系負極活物質35が第1層32に混在していてもよく、また第1炭素系負極活物質34が第2層33に混在していてもよい。但し、この場合、第2層33に含まれる第2炭素系負極活物質35の量は、第2層33に含まれる第1炭素系負極活物質34の量よりも多いことが好ましい。

【0033】

本明細書において、非晶質炭素は、グラファイト結晶構造が発達していない炭素であって、アモルファス又は微結晶で乱層構造な状態の炭素であり、より具体的にはX線回折によるd(002)面間隔が0.342nm以上であることを意味する。非晶質炭素の具体例としては、ハードカーボン(難黒鉛化炭素)、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)、カーボンブラック、カーボンファイバー、活性炭などが挙げられる。これらの製造方法は特に限定されない。非晶質炭素は、例えば樹脂又は樹脂組成物を炭化処理することで得られる。非晶質炭素の原料には、フェノール系の熱硬化性樹脂、ポリアクリロニトリル等の熱可塑性樹脂、石油系又は石炭系のタール、ピッチなどを用いることができる。また、例えばカーボンブラックは、原料となる炭化水素を熱分解(熱分解法、不完全燃焼法)することにより得られる。熱分解法としては、サーマル法、アセチレン分解法等が挙げられる。不完全燃焼法としては、コンタクト法、ランプ・松煙法、ガスファーネス法、オイルファーネス法等が挙げられる。これらの製造方法により生成されるカーボンブラックの具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラ

10

20

30

40

50

ック等がある。また、これらの非晶質炭素は、表面がさらに別の非晶質の炭素で被覆されていてもよい。

【0034】

非晶質炭素は、黒鉛系炭素の表面に固着した状態で存在することが好ましい。ここで固着しているとは、化学的及び／又は物理的に結合している状態であり、負極活物質を水や有機溶剤中で攪拌しても黒鉛系炭素の表面から非晶質炭素が遊離しないことを意味する。炭素系負極活物質の非晶質炭素の物性及び固着量は、例えば原料（石油系又は石炭系のタール、ピッチ等）の種類、量、炭化処理の温度、時間等により調整できる。

【0035】

第1層32及び第2層33の厚みは特に限定されないが、第2層33の厚みは、負極合材層31の厚みの20～70%が好ましく、20～40%がより好ましい。第1層32は、第2層33より分厚くてもよく、例えば負極合材層31の厚みの30～80%、又は60～80%の厚みを有する。第1層32の厚みに対する第2層33の厚みの比の一例は、0.5～2.5である。負極合材層31の厚みの一例は、負極集電体30の片側で20μm～120μmである。

【0036】

負極合材層31において、PAA36は少なくとも第1層32に含まれる。第1層32におけるPAA36の含有量は、第1層32の総質量に対して、0.1～3質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。また、PAA36は、100質量部の第1炭素系負極活物質34に対して、0.1～3質量部の量で存在することが好ましい。第2層33におけるPAA36の含有量は、第2層33の総質量に対して、0～1.5質量%が好ましく、0～1質量%がより好ましい。上述のように、第2層33はPAA36を実質的に含んでいなくてもよい。PAA36の濃度は顕微ラマン分光法やSEM-EDXにより測定されるが、第2層33においてPAA36の濃度は顕微ラマン分光法、及びSEM-EDXの測定限界以下であってもよい。

【0037】

PAA36には、例えばアクリル酸の重合体であるポリアクリル酸のカルボン酸基の一部が中和されたポリアクリル酸塩が用いられる。ポリアクリル酸塩としては、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム等が挙げられる。好適なポリアクリル酸塩の一例は、ポリアクリル酸リチウム（PAA-Li）である。PAA36の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、好ましくは1000～500000である。負極合材層31には中和度、Mw等が異なる2種類以上のPAA36が添加されてもよい。

【0038】

負極合材層31には、PAA36以外の他の結着材を併用することが好ましい。他の結着材には、正極と同様のフッ素樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等を用いることも可能であるが、好ましくはスチレンブタジエンゴム（SBR）が用いられる。また、負極合材層31には、CMC又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）等が含まれていてもよい。CMC又はその塩、PVA等は、例えば負極合材スラリーの粘度調整機能を有すると共に、結着材としても機能する。SBR等の他の結着材を併用する場合、当該結着材の含有量は、負極合材層31の総質量に対して、0.1～3質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

【0039】

負極合材層31においてPAA36は、第2層33の表面に近づくほど、濃度が低くなるような濃度勾配で含まれていてもよい。即ち、負極合材層31には、第2層33の表面に近づくほどPAA36の濃度が低くなり、負極集電体30に近づくほどPAA36の濃度が高くなる濃度勾配が存在してもよい。例えば、第1層32及び第2層33はSBRを含み、第2層33の全体、或いは少なくとも第2層33の表面には実質的にPAA36が存在しなくてもよい。

【0040】

〔セパレータ〕

セパレータ13には、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

【0041】

〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0042】

上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、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）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、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（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0043】

上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、 α -ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

【0044】

電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ （ $1 < x < 6$ 、 n は1又は2）、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_2\text{l}+1\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （ l, m は0以上の整数）等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば非水溶媒1L当たり0.8～4.0モルである。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本開示を更に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】

<比較例14>

〔正極活物質の合成〕

共沈により得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を500℃で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、水酸化リチウムと、上記ニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化チタン(TiO_2)を、 Li と、 Ni 、 Co 、 Mn の総量と、 TiO_2 中の Ti のモル比が、1.08:1:0.01になるように混合した。この混合物を空気雰囲気中にて900℃で20時間焼成し、粉碎することにより、 Ti が固溶したリチウム複合酸化物(正極活物質)を得た。複合酸化物中に Ti が固溶していることをTEM-EDXにより確認した。また、ICPにより組成を分析した結果、当該酸化物の組成は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.48}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.29}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

【0047】

〔正極の作製〕

上記正極活物質と、アセチレンブラックと、PVdFとを、100:1:1の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適量加えた後、これを混練して正極合材スラリーを調製した。当該正極合材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塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

【0048】

〔第1負極合材スラリーの調製〕

炭素材料A(第1炭素系負極活物質)と、炭素被膜を有する SiO_x ($x=1$)と、 CMC-Na と、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、94:6:1:1:1.5の固形分質量比で水中において混合し、第1層用の第1負極合材スラリーを調製した。

【0049】

〔第2負極合材スラリーの調製〕

炭素材料B(第2炭素系負極活物質)と、炭素被膜を有する SiO_x ($x=1$)と、 CMC-Na (カルボキシメチルセルロースナトリウム)と、SBRのディスパージョンとを、94:6:1:1の固形分質量比で水中において混合し、第2層用の第2負極合材スラリーを調製した。

【0050】

〔負極の作製〕

第1負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させて負極集電体の両面に第1層を形成した後、第2負極合材スラリーを第1層上に塗布し、塗膜を乾燥させて第2層を形成した。次に、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極集電体の両面に第1層及び第2層を含む負極合材層が形成された負極を作製した。第1層及び第2層の質量、厚みを測定した結果、第2層/第1層の質量比は0.5であり、第2層/第1層の厚み比は0.5であった。なお、負極の一部に負極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

【0051】

〔非水電解質の調製〕

ECと、EMCと、DMCとを、3:3:4の体積比で混合した混合溶媒に、 LiPF_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(VC)を上記混合溶媒に対して1.0質量%の濃度で溶解させて、非水電解質を調製した。

【0052】

〔電池の作製〕

ポリオレフィン製のセパレータを介して上記正極及び上記負極を積層し、重なり合った正極の露出部にアルミニウム製の正極リードを溶接し、重なり合った負極の露出部にニッケル製の負極リードを溶接して、積層型の電極体を作製した。アルミラミネートシートで構成される電池外装体内に当該電極体を収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体を封止して、650mAhの非水電解質二次電池を作製した。

〔0053〕

〔炭素系負極活物質の非晶質量の測定〕

負極合材層（第1層及び第2層）に含まれる炭素系負極活物質の非晶質量はラマン分光測定により評価した。炭素系負極活物質のラマンスペクトルにおけるD-band/G-bandのピーク強度比は、上述のように、非晶質炭素量の指標として使用でき、当該比率が高いほど非晶質炭素量が多いことを意味する。第1層及び第2層についてラマン分光測定を行って、各層のD-band/G-band比を求めた。表1において、Aは第1層のD-band/G-band比を示し、Bは第2層のD-band/G-band比を示す。

〔0054〕

〔保存後の抵抗増加率の評価〕

作製した非水電解質二次電池を、25℃の温度環境下、0.3Itの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電し、その後、4.2Vで電流値が1/20Itになるまで定電圧充電を行った。当該充電状態で、60℃の温度環境下、14日間の保存試験を行った。保存試験後に、25℃の温度環境下、0.3Itの定電流で定格容量の半分（SOC50%）まで充電し、15分間放置した。その後、0.1Itの電流値で10秒間充電したときの電圧を測定した。10秒間の充電容量分を放電した後、電流値を変更して10秒間充電し、そのときの電圧を測定した後、10秒間の充電容量分を放電した。当該充放電及び電圧測定を、0.1Itから2Itまでの電流値で繰り返した。各電流値に対して10秒後の電圧をプロットした時の傾きを抵抗として算出して、保存前の抵抗に対する保存後の抵抗から抵抗増加率を算出した。表1に示す抵抗増加率は、後述する比較例1の電池の抵抗増加率を100としたときの相対値である。

〔0055〕

〔正極活物質の充電時格子収縮率の評価〕

作製した正極を作用極、対極（負極）及び参照極を金属リチウムとし、上記非水電解質を用いた三電極式電池を作製した。当該三電極式電池を、25℃の温度環境下、0.3Itの定電流で4.3V（vs.Li/Li⁺）まで定電流充電した後、4.3V（vs.Li/Li⁺）で電流値が1/20Itになるまで定電圧充電を行った。その後、電池を解体して正極を取り出し、当該正極をXRD測定して充電状態の格子定数を算出した。同様に、25℃の温度環境下、0.3Itの定電流で2.5V（vs.Li/Li⁺）まで定電流放電した後、電池を解体して正極を取り出し、当該正極をXRD測定して放電状態の格子定数を算出した。

〔0056〕

＜比較例15＞

正極活物質の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物のベース組成を変更してLi_{1.01}Ni_{0.83}Co_{0.10}Mn_{0.05}Ti_{0.01}O₂としたこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

〔0057〕

＜実施例1＞

第1負極合材スラリーの調製において、炭素材料Aと、SiO_xと、CMC-Naと、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、91:9:0.85:1:1の固形分質量比で混合し、第2負極合材スラリーの調製において、炭素材料Bと、CMC-Naと、PAAのディスパージョンとを、100:1.3:0.5の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評

価を行った。

【0058】

＜実施例2＞

炭素材料Bとして、D-band/G-band比が0.47の材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製し、実施例1と同じ性能評価を行った。

【0059】

＜比較例1＞

正極活物質の合成において、 TiO_2 を添加せず、負極の作製において、第1負極合材スラリーと第2負極合材スラリーを2:1の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

10

【0060】

＜比較例2＞

負極の作製において、第1負極合材スラリーと第2負極合材スラリーを2:1の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

【0061】

＜比較例3＞

第1及び第2負極合材スラリーの調製において、炭素系負極活物質に炭素材料Aと炭素材料Bを2:1の質量比で混合したものを用いたこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

20

【0062】

＜比較例4＞

第1負極合材スラリーの調製において、炭素材料Aと、 SiO_x と、CMC-Naと、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、94:6:1:1:1の固形分質量比で混合し、第2負極合材スラリーの調製において、炭素材料Bと、 SiO_x と、CMC-Naと、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、94:6:1:1:1の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

【0063】

＜比較例4＞

第1負極合材スラリーの調製において、炭素材料Aと、 SiO_x と、CMC-Naと、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、94:6:1:1:1の固形分質量比で混合し、第2負極合材スラリーの調製において、炭素材料Bと、 SiO_x と、CMC-Naと、SBRのディスパージョンと、PAAのディスパージョンとを、94:6:1:1:1の固形分質量比で混合したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製し、実施例1と同じ性能評価を行った。

30

【0064】

＜比較例6＞

正極活物質の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物のベース組成を変更して $Li_{1.04}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}Ti_{0.01}O_2$ とし、負極の作製において、第1負極合材スラリーと第2負極合材スラリーを2:1の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

40

【0065】

＜比較例7＞

正極活物質の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物のベース組成を変更して $Li_{1.04}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}Ti_{0.01}O_2$ としたこと以外は、比較例14と同様にして電池を作製し、比較例14と同じ性能評価を行った。

【0066】

50

<比較例 7>

正極活物質の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物のベース組成を変更して $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.28}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 と同じ性能評価を行った。

【0067】

<比較例 9>

正極活物質の合成において、 TiO_2 を添加せず、負極の作製において、第 1 負極合材スラリーと第 2 負極合材スラリーを 2 : 1 の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 と同じ性能評価を行った。

【0068】

<比較例 10>

負極の作製において、第 1 負極合材スラリーと第 2 負極合材スラリーを 2 : 1 の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 と同じ性能評価を行った。

【0069】

<比較例 11>

第 1 及び第 2 負極合材スラリーの調製において、炭素系負極活物質に炭素材料 A と炭素材料 B を 2 : 1 の質量比で混合したものをを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 と同じ性能評価を行った。

【0070】

<比較例 12>

第 1 負極合材スラリーの調製において、炭素材料 A と、 SiO_x と、 CMC-Na と、 SBR のディスパージョンと、 PAA のディスパージョンとを、94 : 6 : 1 : 0.67 : 0.83 の固形分質量比で混合し、第 2 負極合材スラリーの調製において、炭素材料 B と、 SiO_x と、 CMC-Na と、 SBR のディスパージョンと、 PAA のディスパージョンとを、94 : 6 : 1 : 0.67 : 0.83 の固形分質量比で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 と同じ性能評価を行った。

【0071】

<比較例 13>

正極活物質の合成において、 TiO_2 を添加せず、負極の作製において、第 1 負極合材スラリーと第 2 負極合材スラリーを 2 : 1 の質量比で混合したスラリーを用いて負極集電体の両面に単層の負極合材層を形成したこと以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製し、実施例 2 と同じ性能評価を行った。

【0072】

10

20

30

40

50

【表 1】

	正極（活物質）		負極				保存後 抵抗増加率
	格子収縮率	T i	配合比 C/SiO ₂ /CMC/SBR/PAA	PAA濃度の差	非晶質炭素比率 の差	D-band/G-band	
比較例 1	98.5	無	94:6:1:1:1	—（単層）	—（単層）	0.19	100
比較例 2	98.5	有	94:6:1:1:1	—（単層）	—（単層）	0.19	115
比較例 3	98.5	有	第 1 層 94:6:1:1:1.5 第 2 層 94:6:1:1:0	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＝第 2 層	0.19	98
比較例 4	98.5	有	第 1 層 94:6:1:1:1 第 2 層 94:6:1:1:1	第 1 層＝第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	98
比較例 5	99.5	無	94:6:1:1:1	—（単層）	—（単層）	0.19	97
比較例 6	99.5	有	第 1 層 94:6:1:1:1.5 第 2 層 94:6:1:1:0	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＝第 2 層	0.19	100
比較例 7	99.5	有	第 1 層 94:6:1:1:1.5 第 2 層 94:6:1:1:0	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	98
比較例 8	93.7	無	94:6:1:1:1	—（単層）	—（単層）	0.19	105
比較例 9	98.5	無	94:6:1:0.67:0.83	—（単層）	—（単層）	0.19	102
比較例 10	98.5	有	94:6:1:0.67:0.83	—（単層）	—（単層）	0.19	112
比較例 11	98.5	有	第 1 層 91:9:0.85:1:1 第 2 層 100:0:1.3:0:0.5	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＝第 2 層	0.19	101
比較例 12	98.5	有	第 1 層 94:6:1:0.67:0.83 第 2 層 94:6:1:0.67:0.83	第 1 層＝第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	100
比較例 13	98.5	無	94:6:1:0.67:0.83	—（単層）	—（単層）	0.22	104
比較例 14	98.5	有	第 1 層 94:6:1:1:1.5 第 2 層 94:6:1:1:0	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	87
比較例 15	93.7	有	第 1 層 94:6:1:1:1.5 第 2 層 94:6:1:1:0	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	82
実施例 1	98.5	有	第 1 層 91:9:0.85:1:1 第 2 層 100:0:1.3:0:0.5	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	88
実施例 2	98.5	有	第 1 層 91:9:0.85:1:1 第 2 層 100:0:1.3:0:0.5	第 1 層＞第 2 層	第 1 層＜第 2 層	A:0.09, B:0.47 B/A:5.2	84

10

20

【0073】

30

40

50

【表 1】

	正極 (活物質)		負極				保存後 抵抗増加率
	格子収縮率	T i	配合比 C/SiO ₂ /CMC/SBR/PAA	P A A 濃度の差	非晶質炭素比率 の差	D-band/G-band	
比較例 1	98.5	無	94:6:1:1:1	— (単層)	— (単層)	0.19	100
比較例 2	98.5	有	94:6:1:1:1	— (単層)	— (単層)	0.19	115
比較例 3	98.5	有	第1層 94:6:1:1:1.5 第2層 94:6:1:1:0	第1層>第2層	第1層=第2層	0.19	98
比較例 4	98.5	有	第1層 94:6:1:1:1 第2層 94:6:1:1:1	第1層=第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	98
比較例 5	99.5	無	94:6:1:1:1	— (単層)	— (単層)	0.19	97
比較例 6	99.5	有	第1層 94:6:1:1:1.5 第2層 94:6:1:1:0	第1層>第2層	第1層=第2層	0.19	100
比較例 7	99.5	有	第1層 94:6:1:1:1.5 第2層 94:6:1:1:0	第1層>第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	98
比較例 8	93.7	無	94:6:1:1:1	— (単層)	— (単層)	0.19	105
比較例 9	98.5	無	94:6:1:0.67:0.83	— (単層)	— (単層)	0.19	102
比較例 10	98.5	有	94:6:1:0.67:0.83	— (単層)	— (単層)	0.19	112
比較例 11	98.5	有	第1層 91:9:0.85:1:1 第2層 100:0:1.3:0:0.5	第1層>第2層	第1層=第2層	0.19	101
比較例 12	98.5	有	第1層 94:6:1:0.67:0.83 第2層 94:6:1:0.67:0.83	第1層=第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	100
比較例 13	98.5	無	94:6:1:0.67:0.83	— (単層)	— (単層)	0.22	104
実施例 1	98.5	有	第1層 94:6:1:1:1.5 第2層 94:6:1:1:0	第1層>第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	87
実施例 2	93.7	有	第1層 94:6:1:1:1.5 第2層 94:6:1:1:0	第1層>第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	82
実施例 3	98.5	有	第1層 91:9:0.85:1:1 第2層 100:0:1.3:0:0.5	第1層>第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.39 B/A:4.3	88
実施例 4	98.5	有	第1層 91:9:0.85:1:1 第2層 100:0:1.3:0:0.5	第1層>第2層	第1層<第2層	A:0.09, B:0.47 B/A:5.2	84

【0074】

表 1 に示すように、実施例の電池はいずれも、比較例の電池と比べて高温保存後の抵抗増加率が低い値であった。

【符号の説明】

【0075】

- 10 非水電解質二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ

10

20

30

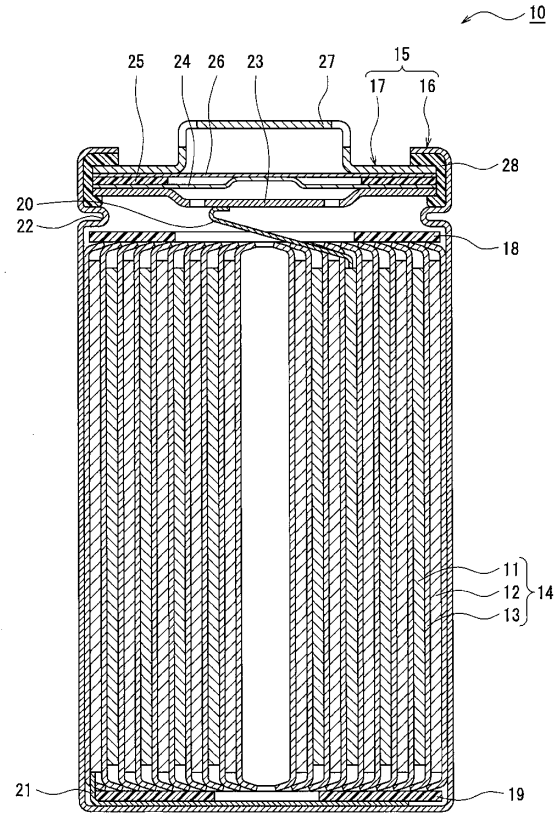
40

50

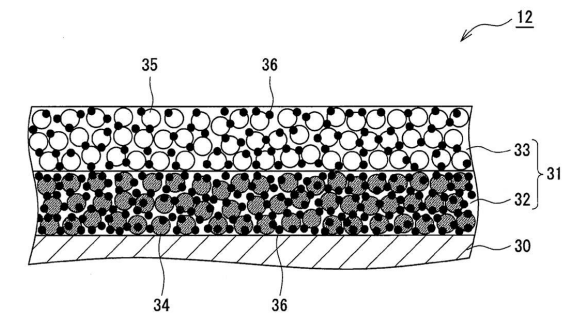
- 1 4 電極体
- 1 5 電池ケース
- 1 6 外装缶
- 1 7 封口体
- 1 8 , 1 9 絶縁板
- 2 0 正極リード
- 2 1 負極リード
- 2 2 張出部
- 2 3 フィルタ
- 2 4 下弁体
- 2 5 絶縁部材
- 2 6 上弁体
- 2 7 キャップ
- 2 8 ガasket
- 3 0 負極集電体
- 3 1 負極合材層
- 3 2 第1層
- 3 3 第2層
- 3 4 第1炭素系負極活物質
- 3 5 第2炭素系負極活物質
- 3 6 P A A

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

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	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

(56)参考文献

特開 2 0 1 2 - 0 1 5 0 5 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 0 0 1 3 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 2 2 0 7 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 3 1 1 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 2 2 5 3 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M **1 0 / 0 5 2 - 0 5 8 7**
H 0 1 M **4 / 1 3 - 6 2**