(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/073189 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006463

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-248640 2012 年 11 月 12 日(12.11.2012) JP
特願 2013-016851 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 原田 正則 (HARATA, Masanori); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 松代 大(MATSUSHIRO, Dai); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立(KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２番５号 Aichi (JP).

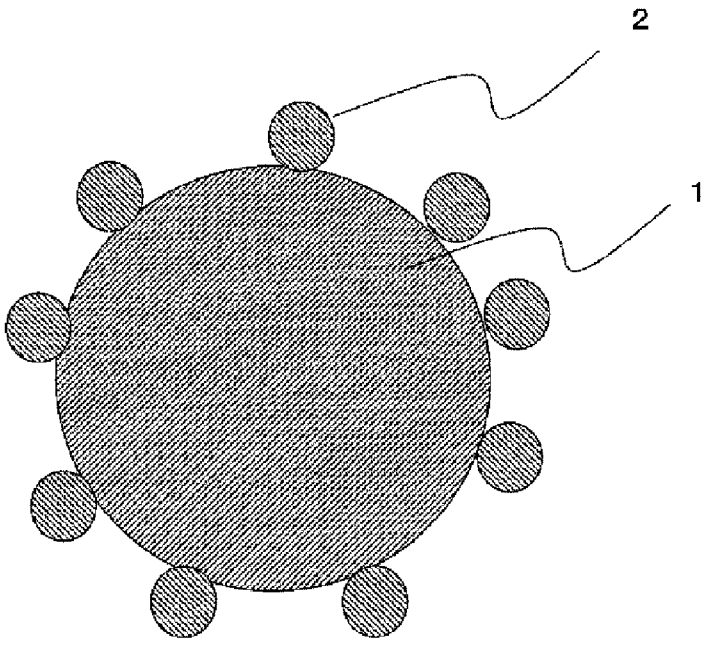
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

(54) **Title**: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY HAVING SAME

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池用正極活物質及びそれを有するリチウムイオン二次電池



(57) **Abstract**: A lithium-ion secondary battery positive electrode active material which contributes to improving rate characteristics and cycle characteristics, and a lithium ion secondary battery having the same are provided. This lithium ion secondary battery is characterized by having a positive electrode active material main body, and an adhering part which adheres to at least part of the surface of the positive electrode active material main body, wherein the adhering part is configured from a compound represented by chemical formula $(ZrO)_2P_2O_7$.

(57) 要約: レート特性及びサイクル特性の向上に貢献するリチウムイオン二次電池用正極活物質及びそれを有するリチウムイオン二次電池を提供する。 正極活物質本体と、正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着する付着部と、を有し、付着部は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなることを特徴とする。

WO 2014/073189 A1

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用正極活物質及びそれを有するリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質及びそれを有するリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされている。現在、高容量二次電池としては、正極材料としてコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ$_2$）、負極材料として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。

[0003] リチウムイオン二次電池はさらなる高容量化が求められ、リチウムイオン二次電池に用いる活物質には様々な検討が行われている。一般的に活物質にはリチウムの挿入、脱離が可逆的に可能な物質が用いられる。そのため活物質は充放電時にリチウムの挿入、脱離がおこっても構造が安定であることが求められる。活物質の構造安定性を高めるため、活物質の表面に表面処理層を形成する検討が行われている。

[0004] 特許文献１（特開２００３－７２９９号公報）には、ＭＸＯ$_k$（Ｍはアルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族元素、１４族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、Ｘは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、ｋは２乃至４である）の化学式で表される化合物を含む表面処理層を表面に形成した活物質が記載されている。特許文献１の実施例には、ＡｌＰＯ$_4$層が形成されたＬｉＣｏＯ$_2$やＡｌＰＯ$_4$層が形成されたＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｍｎ$_{0.2}$Ｏ$_2$が記載されている。特許文献１には、上記表面処理層が形成された活物質を有する電池はレート特性及びサ

イクル特性が向上し、さらに熱的安定性にも優れていることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００３－７２９９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように活物質の構造安定性を高めるために様々な検討が行われている。本発明はこのような事情に鑑みて為されたものであり、新たな方法で活物質の構造安定性を高め、レート特性、サイクル特性を改善することができるリチウムイオン二次電池用正極活物質及びそれを有するリチウムイオン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

[0007] 本発明者等が鋭意検討した結果、正極活物質本体の表面の少なくとも一部に化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物を付着させると、レート特性、サイクル特性、初期充放電効率及び保存特性を改善できることを見いだした。化学式（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物は特許文献１に記載されている化合物には該当しない。本発明者らは化学式（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物の効果を新たに見いだした。

[0008] すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、正極活物質本体と、正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着する付着部と、を有し、付着部は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなることを特徴とする。

[0009] 正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、付着部の面積の占める割合は４％以上６０％以下であることが好ましい。

[0010] 正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、付着部の面積の占める割合は１％以上３６％以下であることが好ましい。

[0011] 上記リチウムイオン二次電池用正極活物質は、１５０℃以上５００℃以下の温度で加熱する加熱工程を経て製造されたものであることが好ましい。

[0012] 正極活物質本体は、化学式：ＬｉＭＯ$_2$（ＭはＮｉ，Ｃｏ及びＭｎから選択される少なくとも１つである）で表されるリチウム含有化合物よりなることが好ましい。

[0013] 正極活物質本体は、化学式：ＬｉＣｏ$_p$Ｎｉ$_q$Ｍｎ$_r$Ｏ$_2$（ｐ＋ｑ＋ｒ＝１、０＜ｐ＜１、０＜ｑ＜１、０＜ｒ＜１)で表されるリチウム含有化合物よりなることがさらに好ましい。

[0014] 本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を有することを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着している。そのため、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性を改善できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質を説明する模式断面図である。

[図2]本発明の実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の付着物の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）結果である。

[図3]（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の熱重量測定（Ｔｈｅｒｍｏｇｒａｖｉｍｅｔｒｙ：ＴＧ）結果を示すグラフである。

符号の説明

[0017] １：正極活物質本体、２：付着部。

発明を実施するための形態

[0018] ＜リチウムイオン二次電池用正極活物質＞

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、正極活物質本体と、正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着する付着部と、を有し、付着部

は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなることを特徴とする。

[0019] 正極活物質本体としては、リチウム含有化合物あるいは他の金属化合物を用いることができる。リチウム含有化合物としては、例えば、層状構造を有するリチウムコバルト複合酸化物、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、オリビン構造を有するリチウムリン酸複合酸化物などを用いることができる。

[0020] また他の金属化合物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム若しくは二酸化マンガンなどの酸化物、または硫化チタン若しくは硫化モリブデンなどの二硫化物が挙げられる。

[0021] 正極活物質本体は、化学式：ＬｉＭＯ$_2$（ＭはＮｉ，Ｃｏ及びＭｎから選択される少なくとも１つである）で表されるリチウム含有化合物よりなることが好ましい。さらに正極活物質本体は化学式：ＬｉＣｏ$_p$Ｎｉ$_q$Ｍｎ$_r$Ｏ$_2$（ｐ＋ｑ＋ｒ＝１、０＜ｐ＜１、０＜ｑ＜１、０＜ｒ＜１)で表されるリチウム含有化合物よりなることが好ましい。

[0022] リチウム含有化合物としては、例えば、ＬｉＣｏ$_{1/3}$Ｎｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｏ$_2$、ＬｉＮｉ$_{0.6}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.2}$Ｏ$_2$、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$、ＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｏ$_2$、ＬｉＣｏＭｎＯ$_2$を用いることができる。中でもＬｉＣｏ$_{1/3}$Ｎｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｏ$_2$、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$は、熱安定性の点で好ましい。

[0023] 正極活物質本体はその平均粒径が１μｍ～２０μｍである粉末形状であることが好ましい。正極活物質本体の平均粒径が１μｍより小さいと正極活物質本体の比表面積が大きくなる。そのため、正極活物質と電解液との反応面積が増える。また、正極活物質本体の平均粒径が２０μｍより大きいとリチウムイオン二次電池としたときの抵抗が大きくなる。そのため、リチウムイオン二次電池の充放電容量が下がる。正極活物質本体の平均粒径は粒度分布測定法によって計測できる。

[0024] 付着部は正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着している。付着部は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなる。ここで、化学式：

（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物は結晶水がないものはもちろん結晶水があるものも含む。すなわち化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物は水和物でないものはもちろん水和物も含む。化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物を以下、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$と称す。

[0025] （ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は市販品を用いることもできるし、例えば、下記の手順で作製することもできる。ＺｒＯ（ＮＯ$_3$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏと（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$・６Ｈ$_2$Ｏとを一定割合で純水中に溶解することによって（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物を析出させる。この析出された（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物はアモルファス状態となっている。そして析出した（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物を乾燥させる。さらに必要に応じて乾燥した（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物を１５０℃以上の温度で加熱する。そうすれば、内部に含有される水分が減少する。特に乾燥した（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物を４００℃以上で焼成することが好ましい。乾燥した（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物を４００℃以上で焼成すると、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水和物の結晶水がほとんど抜けて、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$となり、結晶性があがる。

[0026] （ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は水分が少ない方が、好ましい。（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は水分が少ない方が、電池抵抗を少なくできる。そのため、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水分が少ない方が、電池の充放電容量を高くできる。また（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は含有される水分によって劣化すると考えられる。そのため、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は水分が少ない方が、正極活物質本体のリチウムイオン伝導を促進するという効果がより顕著になる。

[0027] 上記（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$はその平均粒径が５００ｎｍ以下である粉末形状であることが好ましい。（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の平均粒径が５００ｎｍより大きいと１個の正極活物質本体の表面に少なくとも１個の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$を付着させるのは困難である。（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の平均粒径は粒度分布測定法によって計測できる。

[0028] また正極活物質本体の粉末の平均粒径は、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の粉末の平均粒径よりも大きいことが好ましい。正極活物質本体が（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$より

も大きいと正極活物質本体の表面に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が付着しやすい。

[0029] 正極活物質本体の表面において、その表面の少なくとも一部に付着部が付着していればよい。（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は正極活物質本体よりリチウムイオン伝導性が高い。正極活物質本体の表面の一部に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が存在すれば、正極活物質本体の表面において（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の近傍で選択的にリチウムイオン伝導がおこる。すなわち、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が付着していないところでは、リチウムイオン伝導が起こりにくい。電解液の分解は一般的に正極活物質本体の表面においてリチウムイオン伝導がおこる箇所でおこる。言い換えれば正極活物質本体の表面のリチウムイオン伝導がおこらない箇所では電解液の分解はおこらない。そのため、正極活物質本体の表面において付着部が付着していないところでは、正極活物質本体の表面が電解液と接触していても電解液の分解は起こりにくい。従って、正極活物質本体の表面において、その表面の一部に付着部が付着していれば、電解液の分解が抑制される。

[0030] また正極活物質本体のリチウムイオン伝導は、表面に存在する（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$によって促進される。つまりリチウムイオン二次電池の抵抗の上昇が抑制される。またリチウムイオン二次電池の抵抗の上昇が抑制されると高レートで電池を作動しても抵抗が上昇しにくい。そのため、リチウムイオン二次電池のレート特性が向上する。

[0031] 他方で、正極活物質本体の表面に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が存在すると、初期充放電効率が向上する。初期充放電効率の向上は（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が電極表面でおこる副反応を抑制するためと推察される。さらに正極活物質本体の表面に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が存在すると、保存特性が向上する。保存特性の向上は、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が電極表面でおこる副反応を抑制するためと推察される。

[0032] サイクル特性と電池抵抗の観点からは、正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、付着部の面積の占める割合は４％以上６０％以下であることが好ましい。

[0033] 付着部の面積の占める割合が４％より少ないと、サイクル特性向上効果がみられない。付着部の面積の占める割合が６０％より多いと電池の抵抗が大きくなる。

[0034] 他方で初期充放電効率及び保存特性の観点からは、正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、付着部の面積の占める割合は１％以上３６％以下であることが好ましい。付着部の面積の占める割合がこの範囲であるとリチウムイオン二次電池の初期充放電効率及び保存特性の両方が高い。

[0035] 図１に本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質を説明する模式断面図を示す。図１に示されたリチウムイオン二次電池用正極活物質において、１個の正極活物質本体１の表面に間隔をあけて複数個の付着部２が付着している。図１に示されたリチウムイオン二次電池用正極活物質において正極活物質本体１も付着部２も粉末形状である。付着部２の形状は正極活物質本体１の表面の全体または大部分に付着する層状であってもよい。

[0036] 正極活物質本体に$(ZrO)_2P_2O_7$を付着させる方法として、乾式法及び湿式法が使用できる。

[0037] 乾式法は、正極活物質本体と$(ZrO)_2P_2O_7$とを乾式で混合する方法である。$(ZrO)_2P_2O_7$は$(ZrO)_2P_2O_7$を用いても良いし、$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物を用いてもよい。混合は、乳鉢及び乳棒を用いてもよいし、例えばボールミリング装置などの公知の混合装置を用いてもよく、それらを適宜組み合わせてもよい。

[0038] 乾式法を用いると$(ZrO)_2P_2O_7$を正極活物質本体に厚く付着させることができる。しかし$(ZrO)_2P_2O_7$を厚く正極活物質本体に付着させると、正極活物質本体の表面積全体に対する$(ZrO)_2P_2O_7$の面積の占める割合が少なくても、電池の抵抗が増える。従って、電池の抵抗の観点からは、乾式法を用いる場合は、正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、$(ZrO)_2P_2O_7$の面積の占める割合は６０％以下とすることが好ましい。

[0039] また混合後にさらに正極活物質を加熱しても良い。混合原料として（Ｚｒ

$O)_2P_2O_7$の水和物を用いた場合、正極活物質を１５０℃以上の温度で加熱することによって、$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物から、少なくとも一部の結晶水を除去できる。

[0040] 湿式法は、溶液中で正極活物質本体に$(ZrO)_2P_2O_7$を付着する方法である。例えば、$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$と$(NH_4)_2HPO_4 \cdot 6H_2O$とを一定割合で純水中に溶解して溶液を作成する。その溶液中に正極活物質本体の粉末を投入して攪拌する。溶液中で正極活物質本体の粉末はマイナスに帯電し、溶液中で析出した$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物の粉末は、プラスに帯電する。そのため溶液のｐＨを調整すれば、正極活物質本体の粉末の表面に$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物の粉末が吸着する。複数個の$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物の粉末は、お互いのプラスの帯電によって反発する。そのため、$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物の粉末は間隔を開けて正極活物質本体の粉末の表面に吸着される。その後、$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物の粉末が表面の少なくとも一部に吸着した正極活物質本体を濾過し、乾燥することにより本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を作製できる。また乾燥後にさらに正極活物質を加熱しても良い。正極活物質を１５０℃以上の温度で加熱することによって、$(ZrO)_2P_2O_7$の水和物から、少なくとも一部の結晶水が除去できる。

[0041] 湿式法では、正極活物質本体の表面に吸着した$(ZrO)_2P_2O_7$の厚みをあまり厚くはできない。従って、湿式法においては電池の抵抗の観点からは正極活物質本体の表面積のうち、$(ZrO)_2P_2O_7$の面積の占める割合はそれほど問題にならず、正極活物質本体の表面の全体に$(ZrO)_2P_2O_7$が付着していてもよい。湿式法において電池の抵抗の観点から正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、$(ZrO)_2P_2O_7$の面積の占める割合は８０％以下とすることがより好ましい。

[0042] また、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質が１５０℃以上５００℃以下の温度で加熱する加熱工程を経て製造されたものであると、リチウムイオン二次電池の初期充放電効率が高くなる。$(ZrO)_2P_2O_7$は１５０℃以

上の温度で加熱されることによって内部に持っている結晶水の少なくとも一部は減少する。特に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は４００℃以上の温度で加熱されることによってほとんどの結晶水が減少する。（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は水分が少ない方が、電池抵抗を少なくできる。そのため、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の水分が少ない方が、電池の充放電容量を高くできる。また（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は含有される水分によって劣化すると考えられる。そのため、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は水分が少ない方が、正極活物質本体のリチウムイオン伝導を促進するという効果がより顕著になる。

[0043] 一方（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$は下記の実施例において測定されたそのＴＧ測定結果からみて５００℃より高い温度で加熱してもさらなる結晶水の減少は観察されない。従ってリチウムイオン二次電池用正極活物質は５００℃より高い温度で加熱する必要はなく、作製時のエネルギーの無駄を省くためにもリチウムイオン二次電池用正極活物質は５００℃以下の温度で加熱することが好ましい。

[0044] ＜リチウムイオン二次電池＞

本発明のリチウムイオン二次電池は、上述したリチウムイオン二次電池用正極活物質を有する。

[0045] 正極は、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質が結着剤で結着されてなる正極活物質層が、集電体に付着してなる。

[0046] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電または充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体に用いることのできる材料として、例えばステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂を挙げることができる。また集電体は、箔、シート、フィルムなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。

[0047] 集電体は、その厚みが１０μｍ～１００μｍであることが好ましい。

[0048] 正極活物質層はさらに導電助剤を含んでもよい。正極は、以下のようにし

て形成できる。正極活物質及び結着剤、並びに必要に応じて導電助剤を含む正極活物質層形成用組成物を調製する。さらにこの正極活物質層形成用組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にする。ペースト状のものを集電体の表面に塗布する。その後、乾燥し、集電体表面に正極活物質層を形成する。正極活物質層を形成された集電体は必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮されてもよい。

[0049] 正極活物質層形成用組成物の塗布方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いればよい。

[0050] 粘度調整のための溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、メタノール、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）などが使用可能である。

[0051] 結着剤は、上記正極活物質及び導電助剤を集電体に繋ぎ止める役割を果たす。結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン及びフッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリ酢酸ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリイミド及びポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、並びにスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴムを用いることができる。

[0052] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。導電助剤として、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック（登録商標）（ＫＢ）、気相法炭素繊維（ＶＧＣＦ）等を単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、正極に含有される活物質１００質量部に対して、１質量部～３０質量部程度とすることができる。

[0053] （その他の構成要素）

本発明のリチウムイオン二次電池は、電池構成要素として、上記した正極に加えて、負極、セパレータ、電解液を有する。

[0054] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。負

極活物質層は、負極活物質、結着剤を含み、必要に応じて導電助剤を含む。集電体、結着剤、導電助剤は正極で説明したものと同様である。

[0055] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物、あるいは高分子材料を用いることができる。

[0056] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類が挙げられる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0057] リチウムと合金化可能な元素として、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ及びＢｉが挙げられる。中でも、リチウムと合金化可能な元素は、珪素（Ｓｉ）または錫（Ｓｎ）であることが好ましい。

[0058] リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物としては、例えば、ＺｎＬｉＡｌ、ＡｌＳｂ、SiB_4、SiB_6、Mg_2Si、Mg_2Sn、Ni_2Si、$TiSi_2$、$MoSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、$CaSi_2$、$CrSi_2$、Cu_5Si、$FeSi_2$、$MnSi_2$、$NbSi_2$、$TaSi_2$、VSi_2、WSi_2、$ZnSi_2$、ＳｉＣ、Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_v（０＜ｖ≦２）、SnO_w（０＜ｗ≦２）、ＳｎＳｉＯ$_3$、ＬｉＳｉＯあるいはＬｉＳｎＯが使用できる。リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物としては珪素化合物または錫化合物が好ましい。珪素化合物としては、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．５）が好ましい。錫化合物としては、例えば、スズ合金（Ｃｕ－Ｓｎ合金、Ｃｏ－Ｓｎ合金等）が好ましい。

[0059] 高分子材料としては、ポリアセチレン、ポリピロールなどが使用できる。

[0060] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとして、例

えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、若しくはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜が使用できる。

[0061] 電解液は、溶媒とこの溶媒に溶解された電解質とを含んでいる。

[0062] 溶媒として、例えば、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類が使用できる。環状エステル類として、例えば、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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、２－メチル－ガンマブチロラクトン、アセチル－ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンが使用できる。鎖状エステル類として、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルが使用できる。エーテル類として、例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンが使用できる。

[0063] また上記電解液に溶解させる電解質として、例えば、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等のリチウム塩を使用することができる。

[0064] 電解液として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの溶媒に$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$などのリチウム塩を０．５ｍｏｌ／ｌから１．７ｍｏｌ／ｌ程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0065] 上記リチウムイオン二次電池は車両に搭載することができる。上記リチウムイオン二次電池は、大きな充放電容量を有し、かつ優れたレート特性、サイクル特性及び保存特性を有するため、そのリチウムイオン二次電池を搭載した車両は、出力及び寿命の面で高性能となる。

[0066] 車両は、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する

車両であればよい。車両として、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

[0067] 以上、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0068] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

[0069] （実施例１）

［リチウムイオン二次電池用正極活物質の作製］

正極活物質本体として平均粒径１０μｍのＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を準備した。付着部の原料として、ＺｒＯ（ＮＯ$_3$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏと（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$・６Ｈ$_2$Ｏとを準備した。

[0070] 純水中にＺｒＯ（ＮＯ$_3$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏと（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$・６Ｈ$_2$ＯとをＺｒ／Ｐ＝１／１となるように入れ、攪拌して溶解させ溶液とした。その溶液にＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を１００質量％としたときに（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が０．１質量％となるようにＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を投入し、１時間攪拌した。溶液を吸引濾過し、スラリー状の濾過物を１２０℃の乾燥機で１２時間乾燥した。塊状になった乾燥後の濾過物を乳棒及び乳鉢を用いて粉砕し、坩堝にいれて４００℃で５時間焼成した。焼成後に平均粒径が１０μｍとなるように乳棒及び乳鉢を用いて粉砕し、実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。各粉砕工程において正極活物質本体から付着している（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が脱落したりせず、付着状態はかわらないことを各粉砕工程の前と後に走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して確認した。

[0071] できあがった実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭで観察すると、粒径が１０μｍのＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$の表面に、粒

径が５００ｎｍ程度の粉末が隙間を空けて付着しているところが観察された。

[0072] ここで（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率（％）を以下のようにして求めた。ＳＥＭ写真において正極活物質本体と（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の粒子は明暗の差がはっきりとしているため、正極活物質本体の表面の粒子が付着されている部分とされていない部分が明確にわかる。このＳＥＭ写真を画像解析することによって正極活物質本体の表面積に対する（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$粒子の面積の占める割合を算出することができ、その面積の占める割合を付着率として求めた。

[0073] 実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は４％であった。

[0074] この実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の付着物を粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）（リガク製　ＳｍａｒｔＬａｂ）で分析した。実施例１の付着物の分析結果をＺｒＰ$_2$Ｏ$_7$及び（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の分析結果と合わせて図２に示す。図２に示すピークの位置より実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の付着物はＺｒＰ$_2$Ｏ$_7$ではなく、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$であることが確認できた。

[0075] [（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の熱重量測定（Ｔｈｅｒｍｏｇｒａｖｉｍｅｔｒｙ：ＴＧ）]

測定用に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$を準備した。純水中にＺｒＯ（ＮＯ$_3$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏと（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$・６Ｈ$_2$ＯとをＺｒ／Ｐ＝１／１となるように入れ、攪拌して溶解させ溶液とした。そのまま１時間攪拌した。溶液を吸引濾過し、濾過物を１２０℃の乾燥機で１２時間乾燥した。これをＴＧ測定用の試料とした。

[0076] 上記試料の熱重量変化を、ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製熱分析装置で測定した。ＴＧ測定では、室温から７００℃まで一定の早さで昇温して試料の重量変化を測定する。元の質量を１００％とし、各温度における質量を測定して、各温度における質量を元の質量と比較して％で表示した。ＴＧ測定結果を図３に示す。

[0077] 図３に見られるように、$(ZrO)_2P_2O_7$は温度を上げていくと、２段階に重量が減少した。２段階とは、室温から１５０℃まで重量が減少し続け、１５０℃程度で一旦重量が減少する程度がなだらかになり、１５０℃以上５００℃以下となるまでさらに重量が減少し続け、５００℃以上では重量変化はあまりみられなかった。１５０℃程度までの温度における重量減少は付着水の脱離による重量減少であり、１５０℃以上５００℃以下の温度における重量減少は結晶水の脱離による重量減少であると推測される。

[0078] つまり$(ZrO)_2P_2O_7$は１５０℃以上の温度で加熱されると少なくとも一部の結晶水が脱離していくことがわかった。特に$(ZrO)_2P_2O_7$は４００℃以上の温度で加熱されるとほとんどの結晶水が脱離することがわかった。

[0079] ［ラミネート型リチウムイオンリチウムイオン二次電池の作製］

実施例１のラミネート型リチウムイオン二次電池を次のようにして作製した。

[0080] まず実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質と導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、それぞれ９４質量部、３質量部、３質量部として混合し、この混合物を適量のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に分散させて、スラリーを作製した。

[0081] 集電体として厚み２０μｍのアルミニウム箔を準備した。上記集電体にスラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように集電体に塗布した。得られたシートを８０℃で２０分間乾燥してＮＭＰを揮発させて除去した後、ロールプレス機により、集電体と集電体上の塗布物を強固に密着接合させた。この時電極密度は１２ｇ／ｃｍ^{2}となるようにした。接合物を１２０℃で６時間、真空乾燥機で加熱した。加熱後の接合物を、所定の形状（２５ｍｍ×３０ｍｍの矩形状）に切り取り、正極１とした。正極１の厚さは６０μｍ程度であった。

[0082] 負極は以下のように作製した。黒鉛粉末９７質量部と、導電助剤としてア

セチレンブラック１質量部と、結着剤として、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）１質量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１質量部とを混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み２０μｍの銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布した。スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスした。接合物を２００℃で２時間、真空乾燥機で加熱した。加熱後の接合物を、所定の形状（２５ｍｍ×３０ｍｍの矩形状）に切り取り、負極とした。負極の厚さは４５μｍ程度であった。

[0083] 上記の正極１及び負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極１及び負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン樹脂からなる矩形状シート（２７×３２ｍｍ、厚さ２５μｍ）を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネー（ＤＥＣ）をＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合した溶媒に１モルのＬｉＰＦ$_6$を溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群及び電解液が密閉されたラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極及び負極は外部と電気的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。以上の工程で、実施例１のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0084]（実施例２）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を１００質量％としたときに（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が０．５質量％となるようにＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を投入した以外は実施例１と同様にして、実施例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0085] 実施例２のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ

１００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。

[0086] 実施例２のリチウムイオン二次電池用正極活物質の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は１２％であった。

[0087]（実施例３）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を１００質量％としたときに（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が１質量％となるようにＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を投入し、乾燥させた後、焼成を行わなかった以外は実施例１と同様にして、実施例３のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0088] 実施例３のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ１００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。

[0089] 実施例３のリチウムイオン二次電池用正極活物質の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は３６％であった。

[0090]（実施例４）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を１００質量％としたときに（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が１質量％となるようにＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を投入した以外は実施例１と同様にして、実施例４のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0091] 実施例４のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。

[0092] 実施例４のリチウムイオン二次電池用正極活物質の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は３０％であった。

[0093]（実施例５）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、ＬｉＮ

$i_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を１００質量％としたときに$(ZrO)_2P_2O_7$が２質量％となるように$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を投入した以外は実施例１と同様にして、実施例５のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0094] 実施例５のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。また、正極活物質本体に付着していない１０μｍ程度の粗大な粒子の存在も確認できた。

[0095] 実施例５のリチウムイオン二次電池用正極活物質の$(ZrO)_2P_2O_7$の付着率は５５％であった。

[0096]（実施例６）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を１００質量％としたときに$(ZrO)_2P_2O_7$が２質量％となるように$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を投入し、坩堝にいれて７００℃で５時間焼成した以外は実施例１と同様にして、実施例６のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0097] 実施例６のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。また、正極活物質本体に付着していない１０μｍ程度の粗大な粒子の存在も確認できた。

[0098] 実施例６のリチウムイオン二次電池用正極活物質の$(ZrO)_2P_2O_7$の付着率は４７％であった。

[0099]（実施例７）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を１００質量％としたときに$(ZrO)_2P_2O_7$が２質量％となるように$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を投入し、坩堝にいれて１０００℃で５時間焼成した以外は実施例１と同様にして、実施例７のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0100] 実施例７のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。また、正極活物質本体に付着していない１０μｍ程度の粗大な粒子の存在も確認できた。

[0101] 実施例７のリチウムイオン二次電池用正極活物質の$(ZrO)_2P_2O_7$の付着率は４５％であった。

[0102] （実施例８）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を１００質量％としたときに$(ZrO)_2P_2O_7$が５質量％となるように$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を投入し、坩堝にいれて１０００℃で５時間焼成した以外は実施例１と同様にして、実施例８のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0103] 実施例８のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。また、正極活物質本体に付着していない１０μｍ程度の粗大な粒子の存在も確認できた。

[0104] 実施例８のリチウムイオン二次電池用正極活物質の$(ZrO)_2P_2O_7$の付着率は７７％であった。

[0105] （実施例９）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、乾燥させた後、焼成を行わなかった以外は実施例１と同様にして、実施例９のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0106] 実施例９のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ１００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。

[0107] 実施例９のリチウムイオン二次電池用正極活物質の$(ZrO)_2P_2O_7$の付着率は４％であった。

[0108] （実施例１０）

実施例２のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、乾燥させた後、焼成を行わなかった以外は実施例２と同様にして、実施例１０のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0109] 実施例１０のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が正極活物質本体の表面に付着していることを確認できた。

[0110] 実施例１０のリチウムイオン二次電池用正極活物質の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は１５％であった。

[0111] （比較例１）

実施例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質の作製において、純水中にＺｒＯ（ＮＯ$_3$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏの代わりにＡｌ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏを入れ、その溶液にＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を１００質量％としたときにＡｌＰＯ$_4$が２質量％となるようにＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$を投入した以外は、実施例１と同様にして、比較例１のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0112] 比較例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質をＳＥＭ観察したところ５００ｎｍ程度の粒子が活物質表面に付着していることを確認できた。

[0113] 比較例１のリチウムイオン二次電池用正極活物質のＡｌＰＯ$_4$の付着率は２７％であった。

[0114] （比較例２）

正極活物質として付着物のないＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｏ$_2$そのものを使用した以外は実施例１と同様にして、比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0115] ＜レート特性評価＞

実施例２及び比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池の２５℃でのレート特性を測定した。電圧範囲を４．５Ｖ－３．０Ｖとして1時間で放電する電流レートを１Ｃとする。電流レートが０．３３Ｃ、１Ｃの時の放電容量を測定した。電流レートが０．３３Ｃの時の容量を基準とし、１Ｃ容量／

０．３３Ｃ容量の割合を表示した。

[0116] さらに電流レートが０．３３Ｃ、１Ｃにおいて１００サイクル試験後のレート特性を測定した。サイクル試験は以下の条件で充放電を繰り返した。充電の際は、２５℃において各レートで、電圧４．５ＶでＣＣＣＶ充電（定電流定電圧充電）をした。ＣＶ充電は、電圧４．５Ｖにて一時間保持した。放電の際は３．０Ｖ、各レートでＣＣ放電(定電流放電)を行った。この充放電を１サイクルとし、１００サイクルまでサイクル試験を行った。１００サイクル後の電流レートが０．３３Ｃ、１Ｃの時の各放電容量を測定した。電流レートが０．３３Ｃの時の容量を基準とし、１Ｃ容量／０．３３Ｃ容量の割合を表示した。

[0117] 結果を表１に示す。

[0118] [表1]

	容量比(1C／0.33C)	
	初期	100サイクル後
比較例2	0.92	0.88
実施例2	0.95	0.91

[0119] 表１に示されるように、正極活物質本体を使用した比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池に比べて（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が付着している正極活物質本体を使用した実施例２のラミネート型リチウムイオン二次電池は、初期及び１００サイクル後においても容量比が大きくなっていた。これは正極活物質本体の表面に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$が付着されることによって高出力をかけても放電容量が下がらず、その効果はサイクル試験後でも変わらないことがわかった。ここでは１Ｃレートまでしか試験は行わなかったが、３Ｃ、４Ｃとさらに高レートになればもっと効果が顕著に見られると予想される。

[0120] ＜サイクル特性評価＞

実施例１～８及び比較例１、比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル特性を評価した。サイクル特性の評価としては、以下の条件で充放電を繰り返したサイクル試験を行った。充電の際は、２５℃において

各レートで、電圧４．５ＶでＣＣＣＶ充電（定電流定電圧充電）をした。ＣＶ充電は、電圧４．５Ｖにて一時間保持した。放電の際は３．０Ｖ、各レートでＣＣ放電(定電流放電)を行った。この充放電を１サイクルとし、１００サイクルまで繰り返した。初回及び１００サイクル後の１Ｃレートでの放電容量を測定した。初回の放電容量を初期容量及び１００サイクル後の放電容量をサイクル後容量とした。サイクル試験容量維持率（％）は以下の式で求めた。

[0121] サイクル試験容量維持率（％）＝サイクル後容量／初期容量×１００

[0122] 各実施例及び比較例の、付着材料の種類、付着材料の添加量、焼成温度、付着率及びサイクル試験容量維持率を表２に示す。

[0123] [表2]

	付着材料	添加量（質量%）	焼成温度（℃）	付着率（%）	サイクル試験容量維持率（%）
実施例1	$(ZrO)_2P_2O_7$	0.1	400	4	81
実施例2	$(ZrO)_2P_2O_7$	0.5	400	12	86
実施例3	$(ZrO)_2P_2O_7$	1	−	36	92
実施例4	$(ZrO)_2P_2O_7$	1	400	30	88
実施例5	$(ZrO)_2P_2O_7$	2	400	55	85
実施例6	$(ZrO)_2P_2O_7$	2	700	47	79
実施例7	$(ZrO)_2P_2O_7$	2	1000	45	76
実施例8	$(ZrO)_2P_2O_7$	5	1000	77	59
比較例1	$AlPO_4$	2	400	27	77
比較例2	なし	−	−	−	75

[0124] 表２の結果から実施例１～７のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル特性は、付着物がない正極活物質を用いた比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル特性に比べてサイクル後の容量維持率が高いことがわかった。

[0125] また$AlPO_4$が付着された正極活物質を用いた比較例１のラミネート型リチウムイオン二次電池と比較しても実施例１～実施例６のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル後の容量維持率が高いことがわかった。比較例１のラミネート型リチウムイオン二次電池は特許文献１に記載されているものである。付着物が$AlPO_4$である比較例１よりも、付着物が（ＺｒＯ）

$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$である実施例１～６のほうが、電池のサイクル後の容量維持率が高い理由は、ＡｌＰＯ$_4$のリチウムイオン伝導性よりも（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$のリチウムイオン伝導性が高いことであると考えられる。ただし、その理由が付着物の構造的な違いであることも考えられる。そのため、電池のサイクル後の容量維持率が高い明確な理由は不明である。

[0126] 実施例３と実施例４のラミネート型リチウムイオン二次電池を比較すると、焼成処理していない活物質を用いた実施例３の付着率と４００℃で焼成した活物質を用いた実施例４の付着率とを比べると、実施例４の付着率のほうが小さかった。このことから焼成することによって付着物の付着率が下がることがわかった。そしてそれに伴って容量維持率も下がった。これは実施例５、実施例６、実施例７を比較しても、焼成温度が上がるにつれて付着率は下がり容量維持率も下がることがわかった。このことから付着率が高い方がサイクル後の容量維持率は高いことがわかった。

[0127] しかし、ここで、実施例７と実施例８とを比較すると添加量を多くすると付着率は上がるがサイクル後の容量維持率は下がることがわかった。実施例７の（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の添加量が２質量％と比べると、実施例８は、（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の添加量が５質量％と大変多くなっている。実施例７と実施例８のリチウムイオン二次電池用正極活物質のＳＥＭ観察結果から、正極活物質本体に付着していない１０μｍの粗大な粒子の量が実施例７よりも実施例８の方が多いことがわかった。このことから何らかの理由で正極活物質本体に付着していない１０μｍの粗大な粒子が多量にあるために実施例８はサイクル後の容量維持率が下がったものと推測される。

[0128] ＜初期充放電効率測定＞

実施例１、実施例２、実施例３、実施例４、実施例９、実施例１０及び比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を用いて初期充放電容量を測定した。

[0129] 初期充放電容量測定は以下のように行った。充電は室温で１Ｃレート、電圧４．５ＶまでＣＣ充電（定電流充電）をした後、電圧４．５Ｖで１．５時

間ＣＶ充電（定電圧充電）をした。このときの１Ｃレートの充電容量を測定し、初期充電容量とした。

[0130] 放電は電圧３．０Ｖまで、０．３３ＣレートでＣＣ放電(定電流放電)を行い、電圧３．０Ｖで２時間ＣＶ放電をした。その後、０．３３Ｃにおける放電容量を測定し、初期放電容量とした。

[0131] 充放電効率（％）は以下の式で求めた。

[0132] 充放電効率（％）＝初期放電容量／初期充電容量×１００

[0133] 結果を表３に示す。

[0134] [表3]

	添加量 質量%	焼成温度 ℃	付着率 （%）	初期充電容量 mAh/g	初期放電容量 mAh/g	充放電効率 %
実施例9	0.1	未焼成	4	214.5	209.9	97.9
実施例1		400	4	214.9	210.1	97.8
実施例10	0.5	未焼成	15	212.3	207.2	97.6
実施例2		400	12	214.7	211.2	98.4
実施例3	1	未焼成	36	205.6	200.1	97.3
実施例4		400	30	214.6	211.0	98.4
実施例5	2	400	55	198.0	189.7	95.8
比較例2	処理なし		ー	215.9	208.5	96.6

[0135] 表３より、実施例９、実施例１、実施例１０、実施例２、実施例３及び実施例４のラミネート型リチウムイオン二次電池は、比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池よりも充放電効率（％）が高いことがわかった。つまり正極活物質本体への（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は３６％以下であると初期充放電効率が高いことがわかった。

[0136] また４００℃で焼成を行った正極活物質を用いた実施例１、実施例２、及び実施例４のラミネート型リチウムイオン二次電池の初期充電容量は、未焼成の正極活物質を用いた実施例９、実施例１０、及び実施例３のラミネート型リチウムイオン二次電池の初期充電容量よりも高い値となった。このことから４００℃で焼成した正極活物質を用いたほうが未焼成の正極活物質を用いるより、電池の抵抗が少ないため初期充電容量が高くなったと推測される。

[0137] ＜保存特性評価＞

実施例１、実施例２、実施例４及び比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を用いて保存試験を行った。まず各ラミネート型リチウムイオン二次電池にコンディショニング処理を行った。コンディショニング処理は、２５℃で所定電圧及び所定レートで充放電を３回繰り返して行った。

[0138] 初期放電容量測定は以下のように行った。充電は室温で１Ｃレート、電圧４．５ＶまでＣＣ充電（定電流充電）をし、電圧４．５Ｖで２．５時間ＣＶ充電（定電圧充電）をした。放電は電圧３．０Ｖまで、０．３３Ｃレートで ＣＣ放電(定電流放電)を行い、電圧３．０Ｖで５時間ＣＶ放電（定電圧放電）をした。その後、０．３３Ｃにおける放電容量を測定し、初期放電容量とした。

[0139] 保存性試験は下記のように行った。各ラミネート型リチウムイオン二次電池を４．３２Ｖに充電後、そのまま６０℃にて貯蔵した。６日後に取り出し、冷却後、初期放電容量測定と同様にして放電容量を測定した。この放電容量を６日後放電容量とする。

[0140] 保存性試験容量維持率（％）は以下の式で求めた。

[0141] 保存性試験容量維持率（％）＝６日後放電容量／初期放電容量×１００

[0142] 結果を表４に示す。

[0143] [表4]

	添加量 質量%	焼成温度 ℃	付着率 (%)	初期放電容量 mAh/g	6日後放電容量 mAh/g	保存性試験容量維持率 %
実施例9	0.1	未焼成	4	210	186	88.6
実施例1		400	4	210	185	88.1
実施例10	0.5	未焼成	15	207	185	89.3
実施例2		400	12	211	185	87.6
実施例3	1	未焼成	36	200	180	90.0
実施例4		400	30	211	183	86.7
実施例5	2	400	55	190	152	80.1
比較例2	処理なし		ー	209	177	84.9

[0144] 表４より実施例１、実施例２、実施例３、実施例４、実施例９、実施例１０のラミネート型リチウムイオン二次電池は、比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池よりも６０℃で６日間保存した後の容量維持率（％）が高いことがわかった。

[0145] ラミネート型リチウムイオン二次電池を６０℃という温度で保存中に、電池内の特に正極近傍で様々な副反応が起こりやすい。例えば保存中に電解液の分解がおこって充放電容量が低下する。正極活物質本体に（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$からなる付着部が付着していることによって、このような電解液の分解が６０℃という高温においても抑制されることがわかった。そしてその効果は添加量が１質量％以下で、特に顕著に見られることがわかった。つまり６０℃における保存特性に関しては、正極活物質本体への（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$の付着率は３６％以下であると６０℃における保存特性が高くなることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質本体と、

該正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着する付着部と、

を有し、

該付着部は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、前記付着部の面積の占める割合は４％以上６０％以下である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項3] 前記正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、前記付着部の面積の占める割合は１％以上３６％以下である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項4] １５０℃以上５００℃以下の温度で加熱する加熱工程を経て製造された請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項5] 前記正極活物質本体は、化学式：ＬｉＭＯ$_2$（ＭはＮｉ，Ｃｏ及びＭｎから選択される少なくとも１つである）で表されるリチウム含有化合物よりなる請求項１～４のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項6] 前記正極活物質本体は、化学式：ＬｉＣｏ$_p$Ｎｉ$_q$Ｍｎ$_r$Ｏ$_2$（ｐ＋ｑ＋ｒ＝１、０＜ｐ＜１、０＜ｑ＜１、０＜ｒ＜１）で表されるリチウム含有化合物よりなる請求項５に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を有するリチウムイオン二次電池。

補正された請求の範囲
[2014年3月4日(04.03.2014)国際事務局受理]

[請求項１]（補正後）　正極活物質本体と、

該正極活物質本体の表面の少なくとも一部に付着する付着部と、

を有し、

該付着部は化学式：（ＺｒＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$で表される化合物よりなり、

前記正極活物質本体の表面積全体を１００％としたときに、前記付着部の面積の占める割合は１％以上３６％以下であり、

前記正極活物質本体は、化学式：ＬｉＭＯ$_2$（ＭはＮｉ，Ｃｏ及びＭｎから選択される少なくとも１つである）で表されるリチウム含有化合物よりなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項２]（削除）

[請求項３]（削除）

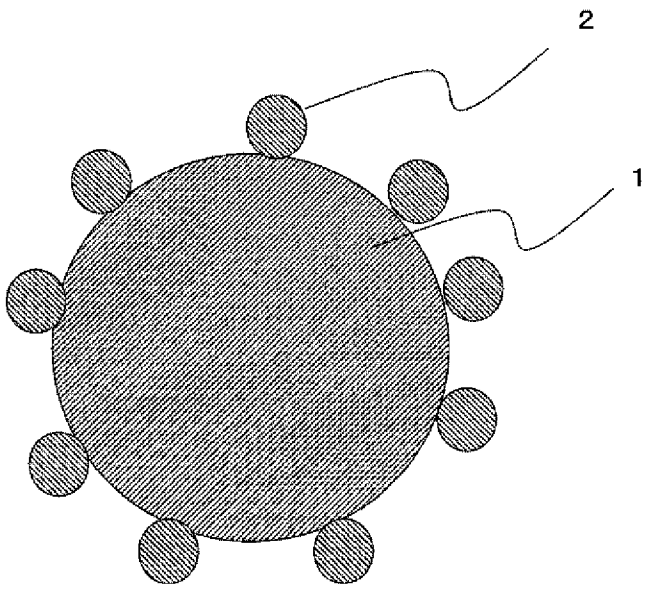
[請求項４]　１５０℃以上５００℃以下の温度で加熱する加熱工程を経て製造された請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項５]（削除）

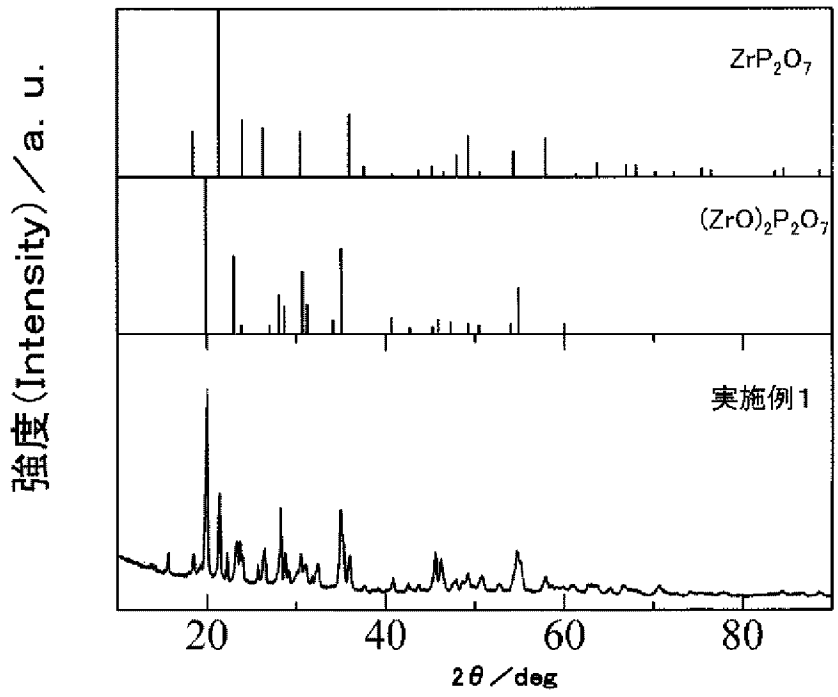
[請求項６]（補正後）　前記正極活物質本体は、化学式：ＬｉＣｏ$_p$Ｎｉ$_q$Ｍｎ$_r$Ｏ$_2$（ｐ＋ｑ＋ｒ＝１、０＜ｐ＜１、０＜ｑ＜１、０＜ｒ＜１）で表されるリチウム含有化合物よりなる請求項１又は４に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項７]（補正後）　請求項１、４及び６のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を有するリチウムイオン二次電池。

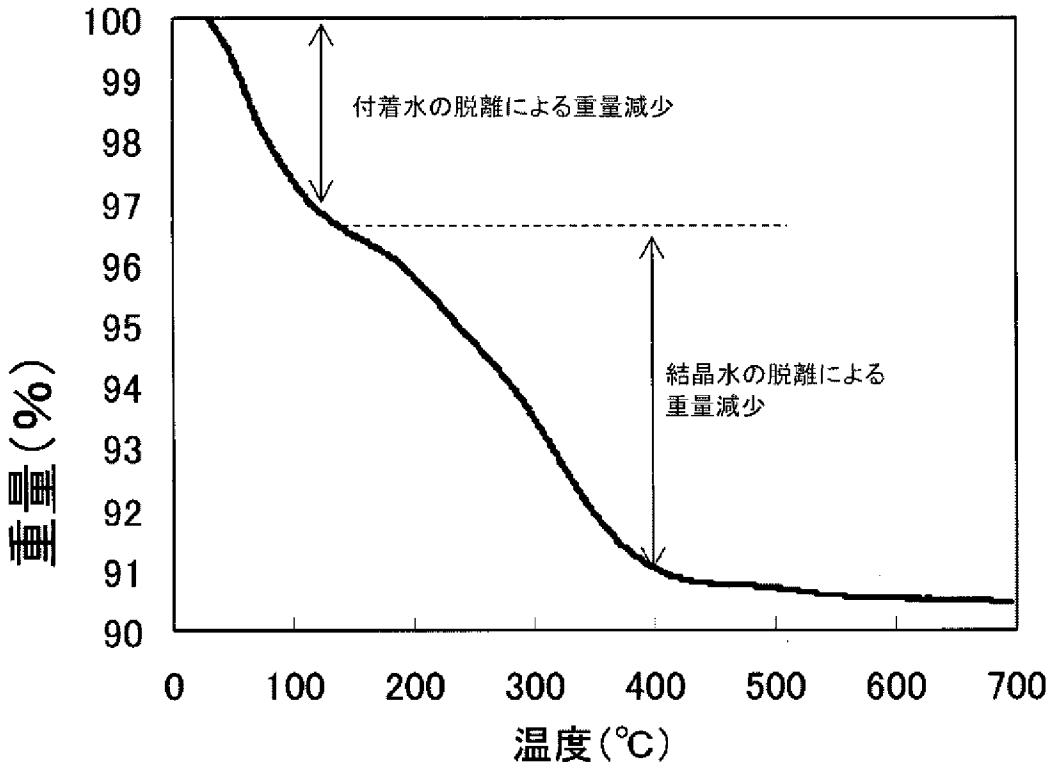
[図1]



[図2]



[図3]


100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
重量(%)
付着水の脱離による重量減少
結晶水の脱離による
重量減少
0
100
200
300
400
500
600
700
温度(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/505(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WU H.m., BELHAROUAKI I., ABOUIMRANE A., AMINE K., SUN Y.-k., Surface modification of LiNi0.5 Mn1.5O4 by ZrP2O7 and ZrO2 for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 2010.05.01, Vol.195 No.9, 2909-2913	1-7
A	JP 2006-127932 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text & US 2006/0093911 A1 & CN 1767256 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 December, 2013 (27.12.13)	14 January, 2014 (14.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-7299 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 10 January 2003 (10.01.2003), entire text & US 2003/0082448 A1 & US 2006/0281005 A1 & US 2010/0183922 A1 & EP 1267431 A1 & EP 2375480 A2 & EP 2573847 A2 & KR 10-2002-0095421 A & CN 1399364 A	1-7
A	JP 2004-165018 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 10 June 2004 (10.06.2004), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-64732 A (National University Corporation Gunma University, Toyota Motor Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００６４６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WU H.m., BELHAROUAKI I., ABOUIMRANE A., AMINE K., SUN Y.-k., Surface modification of LiNi0.5Mn1.504 by ZrP2O7 and ZrO2 for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 2010.05.01, Vol.195 No.9, 2909-2913	１－７
A	JP 2006-127932 A（三洋電機株式会社）2006.05.18, 全文 & US 2006/0093911 A1 & CN 1767256 A	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．１２．２０１３	国際調査報告の発送日 １４．０１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４４９１ 小森　利永子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-7299 A (三星エスディアイ株式会社) 2003.01.10, 全文 & US 2003/0082448 A1 & US 2006/0281005 A1 & US 2010/0183922 A1 & EP 1267431 A1 & EP 2375480 A2 & EP 2573847 A2 & KR 10-2002-0095421 A & CN 1399364 A	１－７
A	JP 2004-165018 A (株式会社豊田中央研究所) 2004.06.10, 全文（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2009-64732 A (国立大学法人群馬大学、トヨタ自動車株式会社) 2009.03.26, 全文（ファミリーなし）	１－７