

(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2007-109477

(P2007-109477A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	4 G O O 2
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	4 G O 4 8
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-297752 (P2005-297752)

(22) 出願日 平成17年10月12日 (2005.10.12)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

(74) 代理人 100117972

弁理士 河崎 真一

(72) 発明者 脇 新一

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 佐野 陽子

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

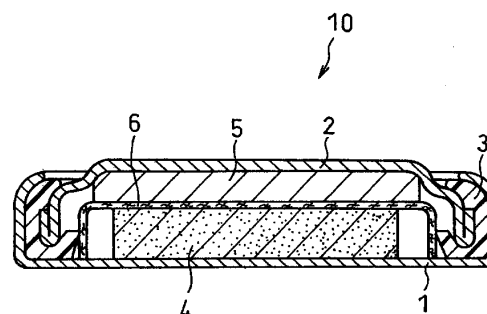
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその正極活物質

(57) 【要約】

【課題】非水電解質二次電池の充放電を3V付近(例えば2.5~3.5V)で繰り返す場合に、スピネル構造を有するマンガン酸化物の放電容量の減少を抑制する。

【解決手段】スピネル構造を有するマンガン酸化物を含み、マンガン酸化物は、一般式： $Li_{1+a}Mn_{2-x-a}M_xO_{4+y}$ (元素Mは、酸化数2価以上の遷移金属元素、 $M \neq Mn$ 、 $0.17 \leq x \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$)を満たす非水電解質二次電池用正極活物質。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スピネル構造を有するマンガン酸化物を含み、

前記マンガン酸化物は、一般式： $Li_{1+a}Mn_{2-x-a}M_xO_{4+y}$ （元素 M は、酸化数 2 価以上の遷移金属元素、 $M \neq Mn$ 、 $0.17 \leq x \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ ）を満たす、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記遷移金属元素が、少なくとも、Ni、Fe および Ti よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記マンガン酸化物の格子定数が、 $8.16 \text{ \AA} \sim 8.2 \text{ \AA}$ である、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記マンガン酸化物の平均粒径（体積基準のメディアン径： D_{50} ）が、 $1 \mu m \sim 30 \mu m$ である、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

金属リチウムを対極に用いて充電を行う場合に、対極に対する電位差が $2.5 \text{ V} \sim 3 \text{ V}$ に変化するまでの充電容量が、 110 mAh/g 以上である、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 記載の正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および、リチウムイオン伝導性の非水電解質を含み、前記負極活物質が、ケイ素元素を含む、非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質が、ケイ素単体、ケイ素酸化物、ケイ素炭化物、ケイ素窒化物、および、ケイ素合金よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 6 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記ケイ素合金が、ケイ素を主体とする A 相と、遷移金属元素とケイ素元素との金属間化合物からなる B 相とを含み、前記遷移金属元素が、Ti、Zr、Ni、Cu および Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 7 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記金属間化合物が、 $TiSi_2$ を含む、請求項 8 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】

本発明は、非水電解質二次電池の分野に属し、詳しくは、スピネル構造を有するマンガン酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である点に特長を有する。非水電解質二次電池用正極活物質には、層状構造を有するリチウム含有複合酸化物が主に用いられている。なかでもコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）等は、金属リチウムに対して 4 V 以上の電位を有する。

【0003】

スピネル構造を有するマンガン酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質に用いる検討も活発である。例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 、 $Li_2Mn_4O_9$ などの利用が提案されている。

10

20

30

40

50

【0004】

LiMn_2O_4 は安価であるため、非水電解質二次電池の製造コストを低減する観点から注目されている。しかし、 LiMn_2O_4 を含む電池の充放電を3V付近で繰り返すと、放電容量が顕著に減少する。これは、ヤンテラー(Jahn-Teller)歪みに由来する結晶構造の変化が原因であると考えられている。

【0005】

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ もしくは $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は、ヤンテラー歪みが比較的起こりにくい。特に、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は、カチオンサイトに欠損を有するため、容量密度も高い。しかし、充放電を3V付近で繰り返す場合の放電容量の減少は依然として大きい。

【0006】

特許文献1は、 $\text{LiD}_{x/b}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ (元素Dは、酸化数1価または多価の金属元素、 $0 < x \leq 0.33$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、bは、元素Dの酸化数)の利用を提案している。元素Dには、Li、MgもしくはCoが提案されている。この提案によれば、充放電を4V付近で繰り返す場合の放電容量の減少は抑制される。しかし、充放電を3V付近で繰り返す場合の放電容量は十分ではない。

【0007】

充放電を4V付近で繰り返す場合、放電容量の減少は、 Mn^{2+} の溶解に起因する。 Mn^{2+} は、不均化反応($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)により発生する。スピネル構造を有するマンガン酸化物のMnの一部を、Li、MgもしくはCoで置換することにより、Mnの価数は増大する。よって、 Mn^{3+} が減少し、放電容量の減少も抑制される。

【0008】

一方、充放電を3V付近で繰り返す場合、放電容量の減少は、ヤンテラー歪みに起因する。ヤンテラー歪みは、Mnの価数が3.5価以下に低下することで起こると考えられている。Mnの一部を、Li、MgもしくはCoで置換することにより、Mnの価数が増大するため、ヤンテラー歪みは抑制される。しかし、元素を置換しても、ある程度は歪みが生じる。よって、ヤンテラー歪みに起因する放電容量の減少を抑制することは困難である。

【特許文献1】米国特許第5316877号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、充放電を3V付近(例えば3.5~2.5V)で繰り返す場合に、スピネル構造を有するマンガン酸化物の放電容量の減少を抑制することを目的とする。すなわち、本発明は、3V付近で充放電を繰り返す場合に、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、スピネル構造を有するマンガン酸化物を含み、マンガン酸化物は、一般式： $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-x-a}\text{M}_x\text{O}_{4+y}$ で表される非水電解質二次電池用正極活物質に関する。ここで、一般式中の元素Mは、酸化数2価以上の遷移金属元素である。ただし、元素MはMnではない。一般式は、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq y \leq 0.5$ 、および、 $0 \leq a \leq 0.2$ を満たす。本発明によれば、3V付近で充放電を繰り返す場合に、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性を向上させることができる。

【0011】

遷移金属元素(元素M)は、少なくとも、Ni、FeおよびTiよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの元素を用いることにより、サイクル寿命特性の更なる向上とともに、容量の向上を期待できる。

【0012】

マンガン酸化物の格子定数は、 $8.16 \text{ \AA}$ ~ $8.2 \text{ \AA}$ であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0013】

マンガン酸化物の平均粒径（体積基準のメディアン径：D50）は、 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0014】

金属リチウムを対極に用いて充電を行う場合に、対極に対する電位差が $2.5\text{V} \sim 3\text{V}$ に変化するまでの充電容量は、 110mAh/g 以上であることが好ましい。

【0015】

本発明は、また、上記の正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および、リチウムイオン伝導性の非水電解質を含み、負極活物質が、ケイ素元素を含む、非水電解質二次電池に関する。

10

【0016】

負極活物質は、ケイ素単体、ケイ素酸化物、ケイ素炭化物、ケイ素窒化物、および、ケイ素合金よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0017】

ケイ素合金は、ケイ素を主体とするA相と、遷移金属元素とケイ素元素との金属間化合物からなるB相とを含むことが望ましい。B相に含まれる遷移金属元素は、Ti、Zr、Ni、CuおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

【0018】

B相に含まれる金属間化合物は、 TiSi_2 を含むことが望ましい。

【発明の効果】

20

【0019】

本発明によれば、 3V 付近で充放電を繰り返す場合に、サイクル寿命特性の良好な非水電解質二次電池を得ることができる。従来に比べ、比較的多くのMnを元素Mに置換することにより（ $0.17 \leq x < 0.5$ とすることにより）、マンガン酸化物のヤンテラー歪みが効果的に抑制されていると考えられる。

【0020】

遷移金属元素（元素M）には、Ni、FeおよびTiよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが特に有効である。これらの元素によれば、サイクル寿命特性の向上が顕著であり、同時に容量の向上も期待できる。

【0021】

30

マンガン酸化物の格子定数は、小さいほど好ましい。格子定数が小さいほど、マンガン酸化物の結晶構造が安定化され、ヤンテラー歪みが抑制されることが考えられる。よって、格子定数が $8.16\text{\AA} \sim 8.2\text{\AA}$ の範囲では、サイクル寿命特性の向上が特に顕著となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、スピネル構造を有するマンガン酸化物を含む。マンガン酸化物は、一般式（1）： $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-x-a}\text{M}_x\text{O}_{4+y}$ （元素Mは、酸化数2価以上の遷移金属元素、 $\text{M} \neq \text{Mn}$ 、 $0.17 \leq x < 0.5$ 、 $-0.2 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq a < 0.2$ ）で表される。すなわち、本発明に係るマンガン酸化物は、比較的多くのMnが元素Mで置換された結晶構造を有する。このような結晶構造は、非常に安定であり、ヤンテラー歪みを生じにくいと考えられる。よって、良好なサイクル寿命特性が得られる。

40

【0023】

元素Mは、酸化数2価以上の遷移金属元素である。遷移金属元素の種類は、特に限定されないが、Mnとイオン半径が近似する元素が好ましい。また、酸化還元反応により、容量に寄与できる元素が好ましい。例えば、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Crなどを元素Mに用いることができる。これらのうちでは、特に、Ni、FeおよびTiが好ましい。元素Mが、少なくとも、Ni、FeおよびTiよりなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、サイクル寿命特性および容量は、特に顕著に向上する。

50

【0024】

以上より、マンガン酸化物は、一般式(1')： $Li_{1+a}Mn_{2-\alpha-\beta-a}M^1_\alpha M^2_\beta O_{4+y}$ (元素 M^1 は、Ni、FeおよびTiよりなる群から選択される少なくとも1種、元素 M^2 は、酸化数2価以上のNi、FeおよびTi以外の遷移金属元素、 $\alpha + \beta = x$ 、 $0 < \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $0.17 \leq x \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$)で表されることが好ましい。ただし、サイクル寿命特性および容量を顕著に向上させる観点から、 $0.1 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.5$ であることが望ましく、 $0.1 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.3$ であることが更に望ましい。

【0025】

一般式(1)において、元素Mの量を示すx値が0.17未満では、3V付近で充放電を繰り返す場合に、放電容量の減少が顕著となる。一方、x値が0.5を超えると、正極活物質の容量密度が不十分となる。サイクル寿命特性と容量密度との両立が最もバランスよく達成される範囲は、 $0.17 \leq x \leq 0.4$ である。

なお、元素MがNiやFeである場合には、xの範囲は更に広くてもよい。例えば一般式(1'')： $Li_{1+a}Mn_{2-\alpha-\beta-a}M^1_\alpha M^2_\beta O_{4+y}$ (元素 M^1 は、NiおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種、元素 M^2 は、酸化数2価以上のNiおよびFe以外の遷移金属元素、 $\alpha + \beta = x$ 、 $0 < \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$)で表されるマンガン酸化物も非水電解質二次電池用正極活物質として適している。

【0026】

一般式(1)において、Mnと置換されたりチウム量を示すa値は、 $0 \sim 0.2$ の範囲であればよい。a値が0.2を超えると、放電容量が減少する。なお、 $a < 0$ であると、通常Liが占有する8aサイトにMnあるいは元素Mが配置される。8aサイトのLiは充放電反応に寄与する。よって、8aサイトのLiが異種元素に置換されると、放電容量が低下する。そのため、 $0 < a$ であることが望ましい。a値の好ましい範囲は、 $0 \leq a \leq 0.15$ である。

【0027】

一般式(1)において、酸素量のばらつきを示すy値は、 $-0.2 \sim 0.5$ の範囲であればよい。y値が0.5以上となるためには、Mnあるいは添加元素の価数が4以上となる必要があり、合成が困難となる。なお、マンガン酸化物にカチオン欠損を付与し、ヤンテラー歪みを抑制する観点からは、 $0 < y \leq 0.5$ であることが望ましい。y値の好ましい範囲は、 $0 < y \leq 0.5$ である。

【0028】

マンガン酸化物の格子定数は、 $8.16 \text{ \AA} \sim 8.2 \text{ \AA}$ であることが好ましく、 $8.17 \text{ \AA} \sim 8.19 \text{ \AA}$ であることが更に好ましい。なお、本発明に係るマンガン酸化物は、立方晶であり、格子定数は1つしか存在しない。格子定数が小さいほど、ヤンテラー歪みを抑制する効果は高まると考えられる。しかし、格子定数を $8.16 \text{ \AA}$ 未満にすることは事実上困難である。格子定数が $8.2 \text{ \AA}$ を超えると、サイクル寿命特性は急激に低下する。

【0029】

マンガン酸化物は、例えば、塊状粒子(不定形粒子)の形態を有することが好ましい。なお、塊状粒子の表面には、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の微粒子が付着している場合がある。

【0030】

マンガン酸化物の平均粒径(体積基準のメディアン径： D_{50})は、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、放電容量が低下し、平均粒径が小さすぎると、電極作製時に多くの導電助剤や結着剤が必要になり、活物質密度が低下する。

【0031】

合成された直後の本発明の正極活物質を作用極に用い、金属リチウムを対極に用い、電

10

20

30

40

50

池を組み立て、充電を行う場合、対極に対する電位差が2.5V～3Vに変化するまでの充電容量は、例えば110mAh/g以上となる。元素Mに、Ni、FeもしくはTiを用いる場合には、更に高容量、例えば120mAh/g以上もしくは130mAh/g以上を実現することも可能である。

【0032】

次に、スピネル構造を有するマンガン酸化物の製造法の一例について説明する。

例えば、二酸化マンガンと、リチウム塩と、元素Mの塩とを、所定モル比で混合し、混合物を空气中で300～600℃で、5～24時間焼成すれば、所望のマンガン酸化物が得られる。二酸化マンガ人には、例えば、電解二酸化マンガンが好適である。

【0033】

リチウム塩には、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどが適している。元素Mの塩は、例えば水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物などを用いることができる。

【0034】

なお、元素MがNiである場合は、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルなどが好適である。元素MがFeである場合は、水酸化第二鉄、オキシ水酸化第二鉄などが好適である。元素MがTiである場合は、チタン酸、テトラメトキシチタンなどが好適である。

【0035】

本発明の正極活物質は、3V付近にプラトー領域を有する充放電に適している。よって、本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質がLi金属に対する電位で2.5～3.5Vの領域もしくは2.7～3.0Vの領域で充放電を行うように設計されていることが望ましい。本発明の正極活物質を用いることにより、3V付近の電圧による充電において、高容量の非水電解質二次電池が得られる。

【0036】

次に、上記の正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極およびリチウムイオン伝導性の非水電解質を含む非水電解質二次電池について説明する。非水電解質二次電池の形状は、特に限定されない。本発明は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型などの電池に適用可能である。

【0037】

正極は、コイン型電池の場合、正極合剤を、例えばペレット状に成形したものである。正極合剤には、正極活物質の他に、導電剤、結着剤、液状成分（分散媒）などが任意成分として含まれている。円筒型電池もしくは角型電池の正極は、例えば、正極集電体の両面に、正極合剤ペーストを塗着し、乾燥し、圧延して、正極合剤層を形成することにより作製される。正極合剤ペーストは、正極合剤を、液状の分散媒と混合して、調製される。

【0038】

負極は、コイン型電池の場合、ペレット状に打ち抜いた金属リチウムもしくはリチウム合金を用いることができる。ただし、良好なサイクル特性を得るためには、負極合剤をペレット状に成形したものが好ましい。負極合剤には、負極活物質の他に、結着剤、導電剤、増粘剤などが任意成分として含まれている。円筒型電池もしくは角型電池の場合、負極は、正極と同様に、例えば、負極集電体の両面に、負極合剤ペーストを塗着し、乾燥し、圧延して、負極合剤層を形成することにより作製される。

【0039】

負極活物質は、特に限定されないが、正極活物質との相性を考慮すると、ケイ素元素を含むことが好ましい。例えば、負極活物質は、ケイ素単体、ケイ素酸化物、ケイ素炭化物、ケイ素窒化物およびケイ素合金よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。なかでもケイ素合金を用いることが特に好ましい。ただし、炭素材料（例えば黒鉛、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料など）も好ましく用いることができる。

【0040】

ケイ素合金は、ケイ素を主体とするA相と、遷移金属元素とケイ素元素との金属間化合物からなるB相とを含むことが望ましい。A相とB相とを含むケイ素合金は、膨張による影響が緩和されやすく、電子伝導性の低下も生じにくい。よって、本発明の正極極活物質

10

20

30

40

50

と組み合わせることで、非常に優れたサイクル寿命特性を実現できる。

【0041】

A相は、Liの吸蔵および放出を担う相である。A相は、電気化学的にLiと反応可能な相である。A相は、Siを主体とする相であればよいが、高容量を実現する観点からは、Si単体であることが好ましい。ただし、Si単体は、半導体であり、電子伝導性に乏しい。よって、微量の不純物を5重量%程度までA相に含ませることが有効である。不純物には、例えばリン、ホウ素、水素、遷移金属元素等が挙げられる。

【0042】

B相は、遷移金属元素とケイ素との金属間化合物からなる。ケイ素を含む金属間化合物は、A相との親和性が高い。よって、充電時の合金膨張時においてもA相とB相との界面に亀裂が生じにくい。また、B相は、Si単体相に比較して電子伝導性が高く、かつ硬度も高い。よって、B相は、A相の低い電子伝導性を補うとともに、合金粒子の形状維持に寄与する。B相は、複数種存在していてもよい。組成の異なる2種以上の金属間化合物がB相として存在してもよい。

【0043】

A相およびB相は、微結晶または非晶質の領域からなることが望ましい。微結晶または非晶質の領域において、結晶子（結晶粒）のサイズは、100nm以下であることが好ましく、5nm以上、100nm以下であることが更に好ましい。

【0044】

結晶子サイズは、X線回折測定により求めることができる。具体的には、X線回折測定で得られた合金の回折スペクトルのうち、各相に帰属されるピークの半価幅を求める。その半価幅とScherrerの式から、結晶子サイズを算出することができる。各相に帰属されるピークが複数存在する場合には、最も強度の大きなピークの半価幅を求め、これにScherrerの式を適用する。通常、半価幅が 0.09° 以上であれば、結晶子サイズは100nm以下であると判定できる。

【0045】

ケイ素合金において、A相とB相との合計重量に占めるA相の割合は、40重量%より多く、95重量%以下であることが望ましく、65重量%以上、85重量%以下が更に望ましく、70重量%以上、80重量%以下であることが特に望ましい。A相の割合を40重量%より多くすることにより、効果的に高容量を達成することができる。A相の割合を95重量%以下とすることにより、電子伝導性に優れ、形状維持能力の高い合金を得ることができる。なお、A相の割合を40重量%より多くする観点から、ケイ素合金に含まれるSiの含有量は、60重量%以上であることが好ましい。

【0046】

金属間化合物を構成する遷移金属元素は、Ti、Zr、Ni、CuおよびFeよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが望ましく、Tiであることが特に望ましい。チタンのケイ化物は、他の元素のケイ化物よりも高い電子伝導性を有し、かつ高い硬度を有する。遷移金属元素がTiである場合、ケイ素合金に含まれるSiの含有量は、72.4~97.7重量%であることが望ましい。この場合、B相はTiSi₂を含むことが望ましい。

【0047】

リチウムイオン伝導性の非水電解質には、ゲル状電解質や固体電解質でもよいが、リチウム塩を溶解した非水溶媒が最も一般的である。非水溶媒には、例えば、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（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類等を挙げることができる。これらは複数を組み合わせて用いることが好ましい。

【0048】

非水溶媒に溶解させるリチウム塩には、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類（リチウム・ビスペンタフルオロエチルスルホン酸イミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）など）等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

【0049】

次に、本発明を実施例に基づいて具体例に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例および比較例においては、以下の要領で正極およびコイン型電池を作製し、その放電容量とサイクル寿命について評価した。

【0050】

《実施例1》

(i) 正極の作製

水酸化リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルとを、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}$ がモル比で $1:1.6:0.4$ となる割合で混合した。得られた混合物を、空气中で、 400°C で12時間焼成し、カチオン欠損型のスピネル構造を有するマンガ酸化物 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4.2}$ を得た。なお、活物質の組成は、カチオンおよび酸素の定量分析の結果から算出した。カチオンの定量分析はICP発光分光分析により、酸素の定量分析は赤外線吸収法により、それぞれ行った。

【0051】

得られたマンガ酸化物（平均粒径 $7 \mu\text{m}$ ）と、導電剤であるカーボンブラックと、結着剤であるフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）とを、重量比 $90:6:4$ の割合で混合し、正極合剤を得た。結着剤は水性ディスパーションの状態で使用した。この正極合剤を、 1 ton/cm^2 の圧力で、直径 4.3 mm 、厚さ 1.1 mm のペレット状に成形した。その後、ペレット状の正極を 250°C で10時間、大気中で乾燥した。

【0052】

(ii) 負極の作製

厚み 0.5 mm の金属リチウム箔を、直径 4.3 mm に打ち抜いたものを負極とした。

【0053】

(iii) 非水電解質の調製

プロピレンカーボネート（PC）と、エチレンカーボネート（EC）と、ジメトキシエタン（DME）との体積比 $3:1:3$ の混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を1モル/Lの濃度で溶解したものを用いた。

【0054】

(iv) コイン型電池の作製

図1に示すような外径 6.8 mm 、厚み 2.1 mm の寸法を有するコイン型電池10を作製した。

正極端子を兼ねる正極缶1には、耐食性に優れたステンレス鋼を用いた。負極端子を兼ねる負極缶2にも、正極缶1と同じステンレス鋼を用いた。正極缶1と負極缶2とを絶縁するガスケット3には、ポリプロピレンを用いた。正極缶1とガスケット3との接面および負極缶2とガスケット3との接面には、ピッチを塗布した。ペレット状の正極4は、正極缶1の底面に載置した。ペレット状の負極5は、負極缶2の内面に圧着した。正極4の上には、ポリエチレン製の不織布からなるセパレータ6を配した。正極缶1に非水電解質を注いだ後、正極缶1と負極缶2とを嵌合させて電池Aを完成させた。電池Aの設計容量は、 7.0 mAh とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

《 実施例 2 》

正極活物質の作製において、原料の水酸化ニッケルを、水酸化第二鉄に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 B を作製した。

【 0 0 5 6 】

《 実施例 3 》

正極活物質の作製において、原料の水酸化ニッケルを、チタン酸（ H_2TiO_3 ）に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 C を作製した。

10

【 0 0 5 7 】

《 実施例 4 》

正極活物質の作製において、原料の水酸化ニッケルを、酢酸コバルト（II）に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 D を作製した。

【 0 0 5 8 】

《 実施例 5 》

正極活物質の作製において、焼成雰囲気酸素雰囲気に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4.4}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 E を作製した。

20

【 0 0 5 9 】

《 実施例 6 》

正極活物質の作製において、焼成温度を 500°C に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4.0}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 F を作製した。

【 0 0 6 0 】

《 実施例 7 》

正極活物質の作製において、焼成温度を 600°C に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 G を作製した。

30

【 0 0 6 1 】

《 実施例 8 》

正極活物質の作製において、水酸化リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルとを、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}$ がモル比で $1.2:1.44:0.36$ となる割合で混合し、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.44}\text{Ni}_{0.36}\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 H を作製した。

【 0 0 6 2 】

《 比較例 1 》

正極活物質の作製において、原料に水酸化ニッケルを用いず、水酸化リチウムと、電解二酸化マンガんとを、 $\text{Li}:\text{Mn}$ がモル比で $1:2$ となる割合で混合し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 I を作製した。

40

【 0 0 6 3 】

《 比較例 2 》

正極活物質の作製において、水酸化リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルとを、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}$ がモル比で $1.33:1.34:0.33$ となる割合で混合し、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.34}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_4$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 J を作製した。

【 0 0 6 4 】

《 比較例 3 》

50

正極活物質の作製において、水酸化リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルとを、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni}$ がモル比で $0.8 : 1.76 : 0.44$ となる割合で混合し、 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{1.76}\text{Ni}_{0.44}\text{O}_{4.2}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 K を作製した。

【0065】

《比較例 4》

正極活物質の作製において、焼成温度を 700°C に変更し、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3.6}$ で表されるマンガン酸化物（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、コイン型電池 L を作製した。

【0066】

10

[評価 1]

（充放電特性）

20°C に設定した恒温槽の中で、電池 A ~ L の定電流充放電を行った。

充電は、電流密度（正極と負極との対向面積あたりの電流密度） $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、充電終止電圧 $3.5\ \text{V}$ で行った。このとき得られた充電カーブ（電池電圧と充電容量との関係）を図 2、4、6 に示す。

【0067】

放電は、電流密度 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、放電終止電圧 $2.5\ \text{V}$ で行った。このとき得られた放電カーブ（電池電圧と放電容量との関係）を図 3、5、7 に示す。

【0068】

20

図 2、3 より、酸化数 2 価以上の遷移金属元素 M で、Mn を置換することにより、充電容量が次第に減少する傾向が見られる。ただし、元素 M に Ti、Ni および Fe を用いた場合には、特に充電容量と放電容量が大きくなることがわかる。なかでも Fe を用いた場合が最も高容量である。

図 4、5 より、正極活物質において、Mn に対する Li のモル比が小さくなり（ $a = -0.2$ ）もしくは大きくなる（ $a = 0.33$ ）と、放電容量が小さくなることがわかる。

図 6、7 より、正極活物質において、酸素量が多くなる程、放電容量が大きくなることがわかる。また、 y 値が小さくなりすぎる（ $y = -0.4$ ）と、放電容量は著しく減少することがわかる。

【0069】

30

（サイクル寿命）

20°C に設定した恒温槽の中で、電池 A ~ C、I の定電流充放電を 50 回繰り返した。

充電は、電流密度 $0.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、充電終止電圧 $3.5\ \text{V}$ で行った。

放電は、電流密度 $0.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、放電終止電圧 $2.5\ \text{V}$ で行った。

2 サイクル目の放電容量に対する、50 サイクル目の放電容量の減少量を百分率（%）で求め、サイクル劣化率とした。サイクル劣化率が 0（%）に近いほど、サイクル寿命が優れている。

実施例 1、2 および 3 ならびに比較例 1 のサイクル劣化率は、それぞれ 0.08% 、 0.09% および 0.18% ならびに 0.38% であった。

【0070】

40

実施例 1、2 および 3 ならびに比較例 1 のマンガン酸化物の格子定数は、それぞれ $8.184\ \text{\AA}$ 、 $8.187\ \text{\AA}$ および $8.193\ \text{\AA}$ ならびに $8.237\ \text{\AA}$ であった。サイクル劣化率とマンガン酸化物の格子定数との関係を図 8 にプロットした。なお、格子定数は、Cu K α 線による X 線回折測定の結果から、リートベルト法により求めた。

【0071】

《実施例 9》

水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンの混合割合を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に、組成式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+y}$ （ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ または 0.8 ）を有するマンガン酸化物

50

を調製した。なお、 y 値は、 $0 \sim 0.3$ の範囲であった。マンガン酸化物の平均粒径は $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0072】

得られたマンガン酸化物を用い、上記と同様に、充放電特性とサイクル寿命を評価した。放電カーブから得られた放電容量とニッケル量を表す x 値との関係を図 9 にプロットした。また、サイクル劣化率と x 値との関係を図 10 にプロットした。

【0073】

《実施例 10》

水酸化鉄と電解二酸化マンガンとの混合割合を変化させたこと以外、実施例 2 と同様に、組成式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ または 0.8) を有するマンガン酸化物を調製した。なお、 y 値は、 $0 \sim 0.3$ の範囲であった。マンガン酸化物の平均粒径は $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0074】

得られたマンガン酸化物を用い、上記と同様に、充放電特性とサイクル寿命を評価した。放電カーブから得られた放電容量と鉄量を表す x 値との関係を図 9 にプロットした。また、サイクル劣化率と x 値との関係を図 10 にプロットした。

【0075】

《実施例 11》

チタン酸と電解二酸化マンガンとの混合割合を変化させたこと以外、実施例 3 と同様に、組成式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ または 0.8) を有するマンガン酸化物を調製した。なお、 y 値は、 $0 \sim 0.3$ の範囲であった。マンガン酸化物の平均粒径は $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0076】

得られたマンガン酸化物を用い、上記と同様に、充放電特性とサイクル寿命を評価した。放電カーブから得られた放電容量とチタン量を表す x 値との関係を図 9 にプロットした。また、サイクル劣化率と x 値との関係を図 10 にプロットした。

【0077】

得られたマンガン酸化物を用い、上記と同様に、充放電特性とサイクル寿命を評価した。放電カーブから得られた放電容量とコバルト量を表す x 値との関係を図 9 にプロットした。また、サイクル劣化率と x 値との関係を図 10 にプロットした。

【0078】

図 9 より、 x 値が大きくなると、放電容量が減少する傾向があることがわかる。特に、 x 値が 0.5 を超えると、容量の減少率が大きくなっている。よって、容量の観点からは、 x 値は 0.5 以下であることが望ましい。

【0079】

図 10 より、 x 値が 0.17 以上では、サイクル劣化率が極めて小さくなることがわかる。サイクル劣化率は、 x 値が 0.4 付近で最小となる。 x 値が 0.4 を超えると、サイクル劣化率は次第に大きくなるが、 $x = 0.5$ までは十分に小さなサイクル劣化率を維持している。

【0080】

《実施例 12》

負極を変更したこと以外、実施例 1 と同様に、図 11 に示すような外径 6.8 mm 、厚み 2.1 mm の寸法を有するコイン型電池 20 (設計容量 5.8 mAh) を作製した。

【0081】

(i) 負極の作製

ケイ素単体粉末 (平均粒径 $3 \mu\text{m}$) と、導電剤である黒鉛粉末 (平均粒径 $3 \mu\text{m}$) と、結着剤である非架橋型ポリアクリル酸 (重量平均分子量約 30 万、日本純薬 (株) 製) とを、重量比 $70 : 23 : 7$ の割合で混合し、負極合剤を得た。この負極合剤を、 1 ton

10

20

30

40

50

$/\text{cm}^2$ の圧力で、直径4.2mm、厚さ0.3mmのペレット状に成形した。その後、ペレット状の負極を160℃で10時間、大気中で乾燥した。

【0082】

(ii) コイン型電池の作製

正極端子を兼ねる正極缶21には、耐食性に優れたステンレス鋼を用いた。負極端子を兼ねる負極缶22にも、正極缶21と同じステンレス鋼を用いた。正極缶21と負極缶22とを絶縁するガスケット23には、ポリプロピレンを用いた。正極缶21とガスケット23との接面および負極缶22とガスケット23との接面には、ピッチを塗布した。正極缶21および負極缶22の内面には、カーボンペースト28aおよび28bを塗布した。

【0083】

ペレット状の負極25に含まれるケイ素は、リチウムと合金化させる必要がある。そこで、Li:Siのモル比が2.6:1になるように、負極25の表面にリチウム箔27を圧着した。電池組立後、非水電解質の存在下で、リチウム箔27は電気化学的に負極中のケイ素に吸蔵される。

【0084】

ペレット状の正極24は、正極缶21の底面に載置した。ペレット状の負極25は、リチウム箔27の圧着された面を、負極缶22の内面に圧着した。正極24の上には、ポリエチレン製の不織布からなるセパレータ26を配した。正極缶21に非水電解質を注いだ後、正極缶21と負極缶22とを嵌合させて電池Xを完成させた。

【0085】

《実施例13》

負極を変更したこと以外、実施例12と同様に、コイン型電池を作製した。

ケイ素単体粉末の代わりに、SiOで表される酸化ケイ素(平均粒径3 μm)を用いたこと以外、実施例12と同様に、ペレット状の負極を作製した。負極の表面には、Li:Siのモル比が2.6:1になるようにリチウム箔を圧着し、実施例12と同様に、コイン型電池Yを作製した。

【0086】

《実施例14》

負極を変更したこと以外、実施例12と同様に、コイン型電池を作製した。

ケイ素単体粉末の代わりに、ケイ素合金(平均粒径3 μm)を用いたこと以外、実施例12と同様に、ペレット状の負極を作製した。負極の表面には、Li:Siのモル比が2.6:1になるようにリチウム箔を圧着し、実施例12と同様に、コイン型電池Zを作製した。

【0087】

ケイ素合金は、以下の要領で調製した。

ケイ素と合金化させる遷移金属元素の原料には、金属Ti、金属Zr、金属Ni、金属Cuおよび金属Feを用いた。これらはいずれも、純度99.9%であり、粒径100~150 μm の粉体であった。ケイ素の原料としては、Si単体粉末(純度99.9%、平均粒径3 μm)を用いた。

【0088】

ケイ素単体からなるA相と、金属間化合物からなるB相との合計に占める、A相の割合が、約20重量%となるように、下記の重量比で原料を混合した。

Ti:Si = 36.8:63.2

Zr:Si = 49.5:50.5

Ni:Si = 40.9:59.1

Cu:Si = 42.5:57.5

Fe:Si = 39.9:60.1

【0089】

各混合粉を1.7kg秤量し、振動ミル装置(中央化工機(株)製、型番FV-20)に投入した。振動ミル装置に、さらにステンレス鋼製ボール(直径2cm)を300kg

10

20

30

40

50

投入した。容器内部を真空に引いた後、Ar（純度99.999%、日本酸素（株）製）を導入して、1気圧にした。これらの条件でメカニカルアロイング操作を行った。ミル装置の作動条件は、振幅8mm、回転数1200rpmとした。これらの条件でメカニカルアロイング操作を80時間行った。

【0090】

上記操作によって得られたTi-Si合金、Zr-Si合金、Ni-Si合金、Cu-Si合金およびFe-Si合金をそれぞれを回収し、粒径45μm以下に分級した。

【0091】

CuKα線を用い、各合金をX線回折測定で分析したところ、微結晶を示すスペクトルが得られた。また、X線回折測定で得られた回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲に観測される最も強度の強い回折ピークの半価幅と、Scherrerの式に基づいて算出した各合金の結晶粒（結晶子）の粒径は約10nmであった。

【0092】

X線回折測定の結果から、各合金中には、Si単体からなるA相が存在していることが判明した。また、Ti-Si合金、Zr-Si合金、Ni-Si合金、Cu-Si合金およびFe-Si合金中には、それぞれ $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CuSi_2$ および $FeSi_2$ からなるB相が存在していることが判明した。

【0093】

以下、Ti-Si合金、Zr-Si合金、Ni-Si合金、Cu-Si合金およびFe-Si合金を用いて作製した電池を、それぞれ電池Za~Zeと称する。

【0094】

[評価2]

実施例12~14の電池について、上記と同様に、充放電特性とサイクル寿命を評価した。放電カーブから得られた放電容量と、サイクル劣化率とを、表1に示す。

【0095】

【表1】

電池	放電容量 (mAh)	サイクル劣化率 (%)
X	5.8	0.07
Y	5.0	0.05
Za	5.4	0.02
Zb	5.2	0.04
Zc	5.3	0.04
Zd	5.1	0.03
Ze	5.3	0.04

【0096】

表1より、ケイ素元素を含む負極活物質を用いることにより、高容量でサイクル寿命に優れた電池が得られることがわかる。

ケイ素元素を含む負極活物質のなかでも、ケイ素合金を用いた場合に、最も優れた結果が得られている。これは、ケイ素合金の結晶性が最も低く、充放電に伴う活物質の膨張および収縮が抑制されるためと考えられる。

ケイ素合金のなかでも、Ti-Si合金を用いた場合に、最も優れた結果が得られている。これは、Ti-Si合金の電子伝導性が最も高いためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明は、スピネル構造を有するマンガン酸化物を用いる様々な非水電解質二次電池に適用できる。本発明は、特に、充放電を3V付近（例えば2.5~3.5V）で繰り返すことを想定した非水電解質二次電池に有用である。

【 0 0 9 8 】

本発明は、様々な非水電解質二次電池に適用可能であり、例えば、民生用電子機器、携帯情報端末、携帯電子機器、ポータブル機器、コードレス機器等の駆動用電源となる非水電解質二次電池に適用可能である。また、本発明は、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源にも適用可能である。

【 0 0 9 9 】

電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型など、何れの形状にも本発明を利用できる。極板群の形態も限定されず、例えば捲回型、積層型など、何れの形態にも本発明を利用できる。電池の大きさも限定されず、小型、中型、大型など、何れの大きさにも本発明を利用できる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 0 】

【 図 1 】 実施例に係るコイン型電池の縦断面図である。

【 図 2 】 実施例に係る電池 A ～ D および I の充電カーブである。

【 図 3 】 実施例に係る電池 A ～ D および I の放電カーブである。

【 図 4 】 実施例に係る電池 A、H、J および K の充電カーブである。

【 図 5 】 実施例に係る電池 A、H、J および K の放電カーブである。

【 図 6 】 実施例に係る電池 A、E ～ G および L の充電カーブである。

【 図 7 】 実施例に係る電池 A、E ～ G および L の放電カーブである。

【 図 8 】 サイクル劣化率とマンガン酸化物の格子定数との関係を示す図である。

20

【 図 9 】 マンガン酸化物に含まれる元素 M の量を表す x 値と放電容量との関係を示す図である。

【 図 1 0 】 マンガン酸化物に含まれる元素 M の量を表す x 値とサイクル劣化率との関係を示す図である。

【 図 1 1 】 別の実施例に係るコイン型電池の縦断面図である。

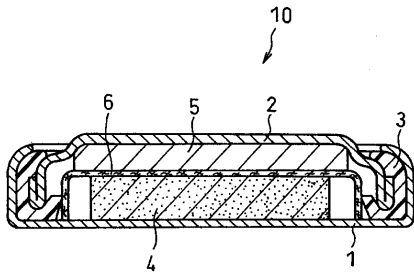
【 符号の説明 】

【 0 1 0 1 】

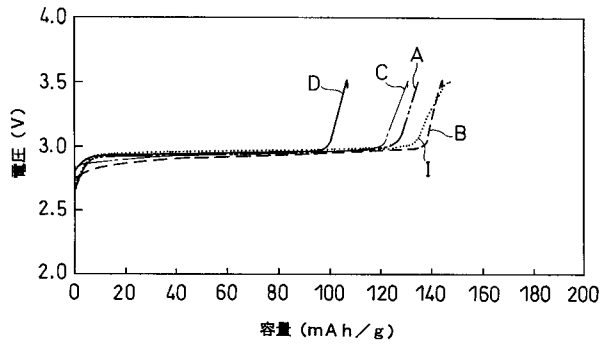
- 1、2 1 正極缶
- 2、2 2 負極缶
- 3、2 3 ガスケット
- 4、2 4 正極
- 5、2 5 負極
- 6、2 6 セパレータ
- 1 0、2 0 コイン型電池
- 2 7 リチウム箔
- 2 8 a、b カーボンペースト

30

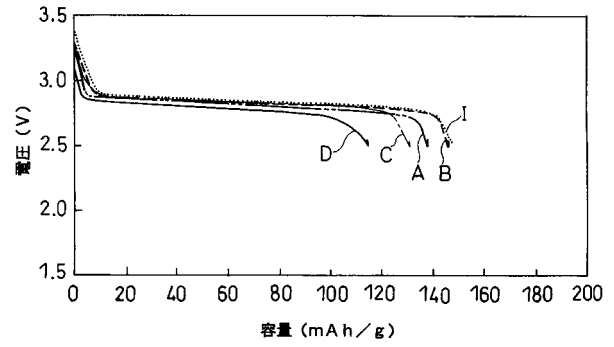
【図 1】



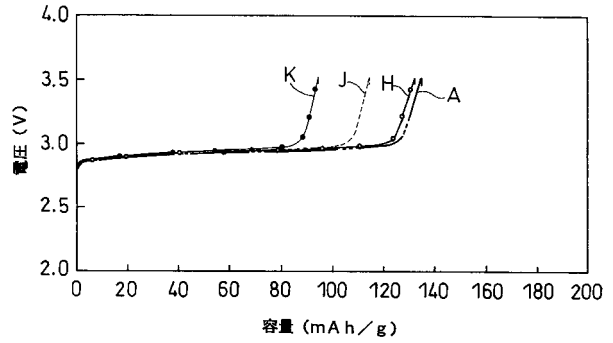
【図 2】



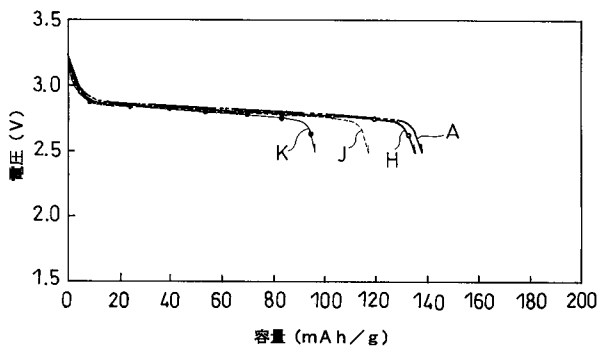
【図 3】



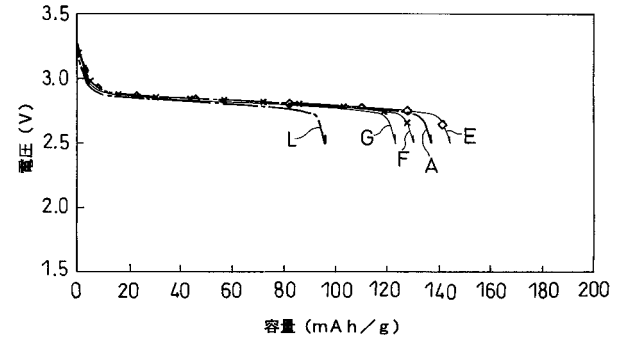
【図 4】



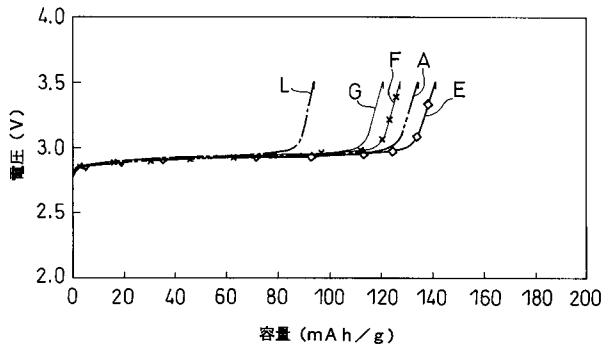
【図 5】



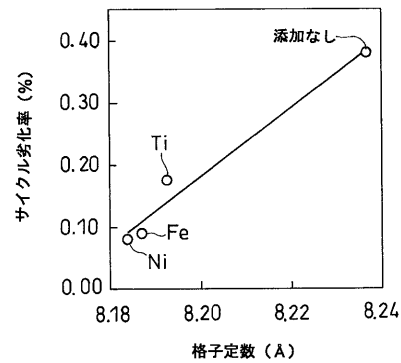
【図 7】



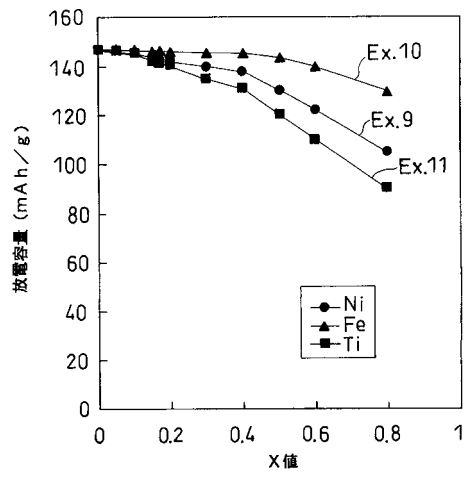
【図 6】



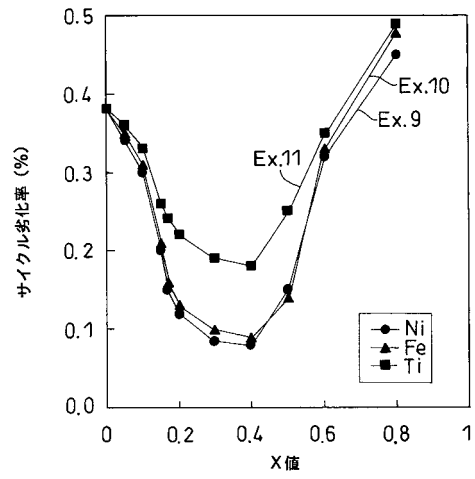
【図 8】



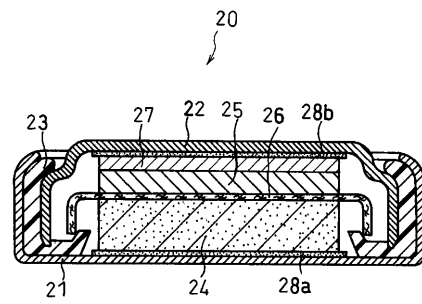
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 2 C	28/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/48
C 0 1 G	53/00	(2006.01)	C 2 2 C	28/00 Z
C 0 1 G	49/00	(2006.01)	C 0 1 G	53/00 A
C 0 1 G	45/00	(2006.01)	C 0 1 G	49/00 A
			C 0 1 G	45/00

(72)発明者 美藤 靖彦
大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 南野 哲郎
大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

F ターム(参考) 4G002 AA06 AB01 AE05
4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AD06 AE05
5H029 AJ03 AK03 AL01 AL02 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
HJ02 HJ05 HJ13 HJ18 HJ19
5H050 AA08 BA17 CA09 CB01 CB02 CB11 HA02 HA05 HA13 HA18
HA19