

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4954270号
(P4954270)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0525 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 O 3

HO 1 M 4/525 (2010. 01)

HO 1 M 4/52 1 O 2

HO 1 M 4/505 (2010. 01)

HO 1 M 4/50 1 O 2

HO 1 M 4/36 (2006. 01)

HO 1 M 4/36 E

HO 1 M 4/48 (2010. 01)

HO 1 M 4/36 C

請求項の数 4 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-270229 (P2009-270229)
 (22) 出願日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)
 (65) 公開番号 特開2010-212228 (P2010-212228A)
 (43) 公開日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)
 審査請求日 平成23年6月30日 (2011. 6. 30)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-30613 (P2009-30613)
 (32) 優先日 平成21年2月13日 (2009. 2. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511084555
 日立マクセルエナジー株式会社
 京都府乙訓郡大山崎町小泉 1 番地
 (74) 代理人 100078064
 弁理士 三輪 鐵雄
 (74) 代理人 100115901
 弁理士 三輪 英樹
 (72) 発明者 山田 將之
 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立
 マクセル株式会社内
 (72) 発明者 河野 聡
 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立
 マクセル株式会社内

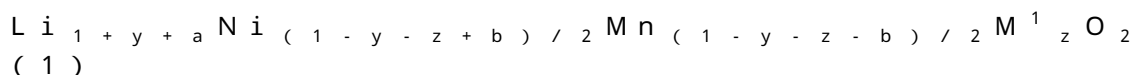
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極および非水電解質を備えた非水二次電池であって、
 前記正極は、下記一般組成式 (1)



(ただし、 M^1 は Co、若しくは Co と、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg および Zr よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とを表し、 $-0.1 \leq y \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $0.6 - 1 - y - z - b > 0$ 、且つ $1 - 1 - y - z + b$ である)

10

で表される Li 含有遷移金属酸化物を含有する正極合剤層を有しており、

前記負極は、Si と O とを構成元素に含む材料 (ただし、Si に対する O の原子比 x は、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である) および黒鉛を含有する負極合剤層を有しており、

前記 Si と O とを構成元素に含む材料は、炭素材料と複合体を形成しており、

前記負極合剤層において、Si と O とを構成元素に含む材料と黒鉛との合計を 100 質量%としたとき、Si と O とを構成元素に含む材料の比率が 3 ~ 20 質量%であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】

放電状態における負極合剤層中の Li の量が、原子比率で、Si と C との合計量の $0.05 \sim 0.5$ 倍である請求項 1 に記載の非水二次電池。

20

【請求項 3】

SiとOとを構成元素に含む材料と炭素材料との複合体の表面が、炭素材料で被覆されている請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【請求項 4】

SiとOとを構成元素に含む材料と炭素材料との複合体を構成する前記炭素材料、および/または前記複合体の表面を被覆する炭素材料が、炭化水素系ガスを気相中で加熱した際の熱分解により生じたものである請求項 3 に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量の非水二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水二次電池は高電圧・高容量であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。非水二次電池の負極材料（負極活物質）には、Li（リチウム）やLi合金の他、Liイオンを挿入および脱離可能な、天然または人造の黒鉛系炭素材料などが適用されている。

【0003】

ところが、最近では、小型化および多機能化した携帯機器用の電池について更なる高容量化が望まれており、これを受けて、低結晶性炭素、Si（シリコン）、Sn（錫）などのように、より多くのLiを収容可能な材料が負極材料（以下、「高容量負極材料」ともいう）として注目を集めている。

【0004】

こうした非水二次電池用の高容量負極材料の一つとして、Siの超微粒子がSiO₂中に分散した構造を持つSiO_xが注目されている（例えば、特許文献1～3）。この材料を負極活物質として用いると、Liと反応するSiが超微粒子であるために充放電がスムーズに行われる一方で、前記構造を有するSiO_x粒子自体は表面積が小さいため、負極合剤層を形成するための塗料とした際の塗料性や負極合剤層の集電体に対する接着性も良好である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-47404号公報

【特許文献2】特開2005-259697号公報

【特許文献3】特開2007-242590号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、前記のような高容量負極材料は、充放電に伴う体積変化が非常に大きいため、これを用いた電池では、充放電の繰り返しによって電池特性が急激に低下する虞がある。よって、こうした問題を回避する観点から、前記の高容量負極材料を用いて電池を構成するに当たっては、黒鉛系炭素材料などを活物質とする負極を有する従来の非水二次電池とは、負極などの構成を大きく変える必要がある。

【0007】

その一方で、従来の非水二次電池と同様の構成を採用しつつ、高容量化を図る要請もあり、高容量負極材料を使用してこれを達成する場合、前記の電池特性の低下を抑制することが求められる。

【0008】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高容量で、良好な電池特性を有する非水二次電池を提供することにある。

10

20

30

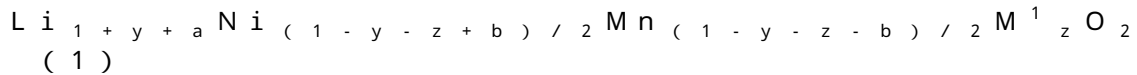
40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極および非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極は、下記一般組成式(1)



(ただし、 M^1 はCo、若しくはCoと、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを表し、 $-0.1 \leq y \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $0.6 - 1 - y - z - b > 0$ 、且つ $1 - y - z + b > 0$ である)

で表されるLi含有遷移金属酸化物を含有する正極合剤層を有しており、前記負極は、SiとOとを構成元素に含む材料(ただし、Siに対するOの原子比xは、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である。以下、当該材料を「 SiO_x 」と略記する場合がある。)および黒鉛を含有する負極合剤層を有しており、前記SiとOとを構成元素に含む材料は、炭素材料と複合体を形成しており、前記負極合剤層において、SiとOとを構成元素に含む材料と黒鉛との合計を100質量%としたとき、SiとOとを構成元素に含む材料の比率が3~20質量%であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高容量の非水二次電池を提供することができる。また、本発明の非水二次電池では、高容量であり、かつ充放電に伴う体積変化の大きな SiO_x を使用しつつ、その体積変化に伴う電池特性の低下を抑制できる。そのため、本発明の電池では、例えば従来の非水二次電池から構成を大きく変更することなく、良好な電池特性も確保できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の非水二次電池の一例を示す模式図であり、(a)平面図、(b)断面図である。

【図2】図1の斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明では、負極活物質に前記の SiO_x と、活物質として作用し、かつ導電助剤としても作用することで導電性に乏しい SiO_x を含有する負極合剤層中の導電性を高め得る黒鉛とを、特定比率で使用して負極を構成することで、充放電に伴う SiO_x の体積変化に起因する電池特性の低下を抑制することとした。

【0013】

ところが、前記のように、 SiO_x と黒鉛とを併用した負極を用い、更に、例えば非水二次電池で汎用されているコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を使用した正極とを用いて電池を構成しても、 SiO_x の使用に見合うだけの高容量化が達成できないことが、本発明者らの検討により明らかとなった。

【0014】

そこで、本発明者らは鋭意検討を重ね、前記の負極と共に、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物を活物質とする正極を用いて電池を構成することにより、充放電に伴う SiO_x の体積変化に起因する充放電サイクル特性などの電池特性の低下を抑制しつつ、高容量化できることを見出し、本発明を完成させた。

【0015】

本発明の非水二次電池に係る負極には、SiとOとを構成元素に含む材料(ただし、Siに対するOの原子比xは、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である。)および黒鉛を含有する負極合剤層を有するものを使用する。

【0016】

10

20

30

40

50

前記 SiO_x は、 Si の微結晶または非晶質相を含んでいてもよく、この場合、 Si と O の原子比は、 Si の微結晶または非晶質相の Si を含めた比率となる。

【0017】

すなわち、前記の材料には、非晶質の SiO_2 マトリックス中に、 Si （例えば、微結晶 Si ）が分散した構造のものが含まれ、この非晶質の SiO_2 と、その中に分散している Si を合わせて、前記の原子比 x が $0.5 \leq x \leq 1.5$ を満足していればよい。例えば、非晶質の SiO_2 マトリックス中に、 Si が分散した構造で、 SiO_2 と Si のモル比が $1:1$ の材料の場合、 $x = 1$ であるので、構造式としては SiO で表記される。このような構造の材料の場合、例えば、X線回折分析では、 Si （微結晶 Si ）の存在に起因するピークが観察されない場合もあるが、透過型電子顕微鏡で観察すると、微細な Si の存在が確認できる。

10

【0018】

前記 SiO_x は、炭素材料などの導電性材料と複合化した複合体であることが好ましく、例えば、 SiO_x の表面が導電性材料（炭素材料など）で被覆されていることが望ましい。 SiO_x は酸化物であり、導電性が乏しいため、これを負極活物質として用いる際には、良好な電池特性確保の観点から、導電性材料（導電助剤）を使用し、負極内における SiO_x と導電性材料との混合・分散を良好にして、優れた導電ネットワークを形成する必要がある。 SiO_x を導電性材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に SiO_x と導電性材料とを混合して得られた混合物を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成される。

20

【0019】

SiO_x と導電性材料との複合体としては、前記のように、 SiO_x の表面を導電性材料（好ましくは炭素材料）で被覆したもの他、 SiO_x と導電性材料（好ましくは炭素材料）との造粒体などが挙げられる。

【0020】

また、前記の、 SiO_x の表面を導電性材料（好ましくは炭素材料）で被覆した複合体を、更に導電性材料（炭素材料など）と複合化して用いることで、負極において更に良好な導電ネットワークの形成が可能となるため、より高容量で、充放電サイクル特性に優れた非水二次電池の実現が可能となる。導電性材料で被覆された SiO_x と導電性材料との複合体としては、例えば、導電性材料で被覆された SiO_x と導電性材料との混合物を更に造粒した造粒体などが挙げられる。

30

【0021】

また、表面が導電性材料で被覆された SiO_x としては、 SiO_x とそれよりも比抵抗値が小さい導電性材料との複合体（例えば造粒体）、好ましくは SiO_x と炭素材料との複合体の表面が、更に炭素材料で被覆されてなるものも、好ましく用いることができる。前記造粒体内部で SiO_x と導電性材料が分散した状態であると、より良好な導電ネットワークを形成できるため、これを負極材料とする負極を有する非水二次電池において、重負荷放電特性など電池特性を更に向上させることができる。

【0022】

SiO_x との複合体の形成に用い得る前記導電性材料としては、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などの炭素材料が好ましいものとして挙げられる。

40

【0023】

前記導電性材料の詳細としては、繊維状またはコイル状の炭素材料、繊維状またはコイル状の金属、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を含む）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料が好ましい。繊維状またはコイル状の炭素材料や、繊維状またはコイル状の金属は、導電ネットワークを形成し易く、かつ表面積の大きい点において好ましい。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を含む）、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、さらに、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、

50

その粒子との接触を保持し易い性質を有している点において好ましい。

【0024】

負極活物質として SiO_x と併用される黒鉛を、 SiO_x と導電性材料との複合体に係る導電性材料として使用することもできる。黒鉛も、カーボンブラックなどと同様に、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、さらに、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、その粒子との接触を保持し易い性質を有しているため、 SiO_x との複合体形成に好ましく使用することができる。

【0025】

前記例示の導電性材料の中でも、 SiO_x との複合体が造粒体である場合に用いるものとしては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために SiO_x の膨張収縮に追従でき、また、嵩密度が大きいために、 SiO_x 粒子と多くの接合点を持つことができるからである。繊維状の炭素としては、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの何れを用いてもよい。

10

【0026】

なお、繊維状の炭素材料や繊維状の金属は、例えば、気相法にて SiO_x 粒子の表面に形成することもできる。

【0027】

SiO_x の比抵抗値が、通常、 $10^3 \sim 10^7 \text{ k} \cdot \text{cm}$ であるのに対して、前記例示の導電性材料の比抵抗値は、通常、 $10^{-5} \sim 10 \text{ k} \cdot \text{cm}$ である。

20

【0028】

また、 SiO_x と導電性材料との複合体は、粒子表面の炭素材料被覆層を覆う材料層(難黒鉛化炭素を含む材料層)を更に有していてもよい。

【0029】

SiO_x と導電性材料との複合体を使用する場合、 SiO_x と導電性材料との比率は、導電性材料との複合化による作用を良好に発揮させる観点から、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、導電性材料が、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。また、前記複合体において、 SiO_x と複合化する導電性材料の比率が多すぎると、負極合剤層中の SiO_x 量の低下に繋がり、高容量化の効果が小さくなる虞があることから、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、導電性材料は、95質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましい。

30

【0030】

前記の SiO_x と導電性材料との複合体は、例えば下記の方法によって得ることができる。

【0031】

まず、 SiO_x を複合化する場合の作製方法について説明する。 SiO_x が分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む複合粒子を作製する。分散媒としては、例えば、エタノールなどを用いることができる。分散液の噴霧は、通常、50～300の雰囲気内で行うことが適当である。前記の方法以外にも、振動型や遊星型のボールミルやロッドミルなどを用いた機械的な方法による造粒方法においても、同様の複合粒子を作製することができる。

40

【0032】

なお、 SiO_x と、 SiO_x よりも比抵抗値の小さい導電性材料との造粒体を作製する場合には、 SiO_x が分散媒に分散した分散液中に前記導電性材料を添加し、この分散液を用いて、 SiO_x を複合化する場合と同様の手法によって複合粒子(造粒体)とすればよい。また、前記と同様の機械的な方法による造粒方法によっても、 SiO_x と導電性材料との造粒体を作製することができる。

【0033】

次に、 SiO_x 粒子(SiO_x 複合粒子、または SiO_x と導電性材料との造粒体)の表面を炭素材料で被覆して複合体とする場合には、例えば、炭化水素系ガスを気相中にて

50

加熱して、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を、粒子の表面上に堆積させる。このように、気相成長（CVD）法によれば、炭化水素系ガスが複合粒子の隅々にまで行き渡り、粒子の表面や表面の空孔内に、導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な皮膜（炭素被覆層）を形成できることから、少量の炭素材料によって SiO_x 粒子に均一性よく導電性を付与できる。

【0034】

炭素材料で被覆された SiO_x の製造において、気相成長（CVD）法の処理温度（雰囲気温度）については、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、 $600 \sim 1200$ が適当であるが、中でも、 700 以上であることが好ましく、 800 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。

10

【0035】

炭化水素系ガスの液体ソースとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどを用いることができるが、取り扱い易いトルエンが特に好ましい。これらを気化させる（例えば、窒素ガスでバブリングする）ことにより炭化水素系ガスを得ることができる。また、メタンガスやエチレンガス、アセチレンガスなどを用いることもできる。

【0036】

また、気相成長（CVD）法にて SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と導電性材料との造粒体）の表面を炭素材料で覆った後に、石油系ピッチ、石炭系のピッチ、熱硬化製樹脂、およびナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種の有機化合物を、炭素材料を含む被覆層に付着させた後、前記有機化合物が付着した粒子を焼成してもよい。

20

【0037】

具体的には、炭素材料で被覆された SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と導電性材料との造粒体）と、前記有機化合物とが分散媒に分散した分散液を用意し、この分散液を噴霧し乾燥して、有機化合物によって被覆された粒子を形成し、その有機化合物によって被覆された粒子を焼成する。

【0038】

前記ピッチとしては等方性ピッチを、熱硬化製樹脂としてはフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂などを用いることができる。ナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物としては、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を用いることができる。

30

【0039】

炭素材料で被覆された SiO_x 粒子と前記有機化合物を分散させるための分散媒としては、例えば、水、アルコール類（エタノールなど）を用いることができる。分散液の噴霧は、通常、 $50 \sim 300$ の雰囲気内で行うことが適当である。焼成温度は、通常、 $600 \sim 1200$ が適当であるが、中でも 700 以上が好ましく、 800 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い良質な炭素材料を含む被覆層を形成できるからである。ただし、処理温度は SiO_x の融点以下であることを要する。

40

【0040】

前記の SiO_x と共に負極活物質として使用する黒鉛については特に制限はなく、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛や人造黒鉛を用いることができる。

【0041】

本発明に係る負極は、 SiO_x （ SiO_x と導電性材料との複合体を含む）、黒鉛、およびバインダ（結着剤）などを含む混合物（負極合剤）に、適当な溶媒（分散媒）を加えて十分に混練して得たペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を、集電体の片面または両面に塗布し、乾燥などにより溶媒（分散媒）を除去して、所定の厚みおよび密度を有する負極合剤層を形成することによって得ることができる。なお、本発明に係る負極は

50

、前記の製法により得られたものに限られず、他の製法で製造したものであってもよい。

【0042】

負極合剤層に使用するバインダとしては、例えば、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースなどの多糖類やそれらの変成体；ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂やそれらの変成体；ポリイミド；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどのゴム状弾性を有するポリマーやそれらの変成体；などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

10

【0043】

負極合剤層には、更に導電助剤として導電性材料を添加してもよい。このような導電性材料としては、非水二次電池内において化学変化を起こさないものであれば特に限定されず、例えば、カーボンブラック(サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなど)、炭素繊維、金属粉(銅、ニッケル、アルミニウム、銀など)、金属繊維、ポリフェニレン誘導体(特開昭59-20971号公報に記載のもの)などの材料を、1種または2種以上用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックを用いることが好ましく、ケッチェンブラックやアセチレンブラックがより好ましい。

20

【0044】

導電助剤として使用する炭素材料の粒径は、例えば、後述する実施例に記載の方法により求められる平均粒径で、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0045】

本発明に係る負極では、負極合剤層において、 SiO_x と黒鉛(SiO_x と導電性材料との複合体における導電性材料に黒鉛を使用した場合には、この複合体に使用した黒鉛の量を含む。 SiO_x と黒鉛との比率について、以下同じ。)との合計を100質量%としたとき、 SiO_x の比率を、3質量%以上、好ましくは4質量%以上とする。 SiO_x の比率を前記のようにすることで、非水二次電池の高容量化を達成できる。ただし、 SiO_x の使用比率が大きすぎると、充放電に伴う SiO_x の体積膨張に起因する電池特性の低下を十分に抑制できなくなる。よって、負極合剤層において、 SiO_x と黒鉛との合計を100質量%としたとき、 SiO_x の比率を、20質量%以下、好ましくは18質量%以下とする。

30

【0046】

また、負極合剤層においては、 SiO_x および黒鉛を含む負極活物質の総量(SiO_x と導電性材料との複合体における導電性材料に黒鉛を使用した場合には、この複合体に使用した黒鉛の量を含む。)を、80~99質量%とし、バインダの量を1~20質量%とすることが好ましい。 SiO_x との複合体を構成するための導電性材料(好ましくは炭素材料)や、その他の導電助剤として導電性材料を使用する場合には、負極合剤層におけるこれらの導電性材料は、負極活物質の総量およびバインダ量が、前記の好適値を満足する範囲で使用する事が好ましい。

40

【0047】

負極合剤層の厚みは、例えば、 $10\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0048】

本発明の電池に係る正極には、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物を含有する正極合剤層を有する正極を使用する。

【0049】

このような正極を前記の負極と組み合わせることで、非水二次電池の高容量化が可能と

50

なるが、それは、以下の理由による。 SiO_x と黒鉛とを併用して構成した負極を、 LiCoO_2 などの非水二次電池に汎用されている正極活物質を用いて構成した正極とを組み合わせるとした場合、 SiO_x の不可逆容量が大きいために、 SiO_x の使用による高容量化効果が発現し難い。しかし、前記一般組成式(1)で表される Li 含有遷移金属酸化物自体は、 LiCoO_2 よりも高容量であるものの、不可逆容量も比較的大きいため、これを用いた正極と、 SiO_x と黒鉛とを前記の比率で使用した負極とを組み合わせると、正負極の不可逆容量のバランスが良好となり、 SiO_x の使用による高容量化効果が良好に発現する。

【0050】

Li 含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(1)において、高容量化を達成するには Mn に対する Ni の比率をより大きくすることが好ましいが、 b が0.6より大きい値になると、 Ni が Li サイトに導入されて非化学量論組成になりやすくなる。また、3価の Ni は不安定であることから、 Ni は3価よりも低い酸化数であることが好ましいが、 b が0.6より大きい値になると、例えば、大気中での焼成により Ni の酸化数を制御することが困難になる(Li 含有遷移金属酸化物の合成法に関しては後述する。)。これらの理由から、前記一般組成式(1)において、 b が0.6より大きい値になると、十分な理論容量や充放電可逆性が得られなくなる。よって、前記一般組成式(1)で表される Li 含有遷移金属酸化物では、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ となるように Ni の含有量を調整する。

【0051】

また、 Li 含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(1)において、 $1 - y - z - b > 0$ とし、結晶格子中に必ず Mn を存在させることにより、 Li 含有遷移金属酸化物の粒子の熱的安定性を高めることができるため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。すなわち、結晶格子中で、 Mn が2価の Ni とともに層状の構造を安定化させ、 Li 含有遷移金属酸化物の熱的安定性を向上させる。

【0052】

更に、前記一般組成式(1)で表される Li 含有遷移金属酸化物において、元素 M^1 を含有させることによって、非水二次電池の充放電での Li のドーブおよび脱ドーブに伴う Mn の価数変動を抑制し、 Mn の平均価数を4価近傍の値に安定させ、充放電の可逆性をより高めることができ、充放電サイクル特性に優れた正極とすることが可能となる。

【0053】

具体的には、前記一般組成式(1)で表される Li 含有遷移金属酸化物には、元素 M^1 として、 Co 、若しくは Co と、 Ti 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Ge 、 Sn 、 Mg および Zr よりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを含有させる。元素 M^1 は、前記の通り、 Li 含有遷移金属酸化物において、結晶構造の安定化や、反応性の制御に関与するが、多すぎると容量を低下させる虞がある。よって、 Li 含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素 M^1 の量を示す z は、 $0 \leq z \leq 0.4$ とする。 z は、0.05以上であることがより好ましく、また、0.35以下であることがより好ましい。なお、元素 M^1 としては、前記の効果がより得られやすくなることから、 Co 、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Ge がより好ましく、 Co 、 Al または Mg が特に好ましい。元素 M^1 は、 Li 含有遷移金属酸化物中に均一に分布していてもよく、また、粒子表面などに偏析していてもよい。

【0054】

前記組成を有する Li 含有遷移金属酸化物は、その真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ と大きな値になり、高い体積エネルギー密度を有する材料となる。なお、 Mn を一定範囲で含む Li 含有遷移金属酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、前記のような狭い組成範囲では構造が安定化され、均一性を高めることができるため、例えば LiCoO_2 の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。また、活物質の質量当たりの容量を大きくすることができ、可逆性に優れた材料とすることができる。

【0055】

10

20

30

40

50

また、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物は、特に化学量論比に近い組成のときに、その真密度が大きくなるが、具体的には、前記一般組成式(1)において、 $-0.1 < y < 0.1$ 、および $-0.05 < a < 0.05$ とすることが好ましく、 y および a の値をこのように調整することで、真密度および可逆性を高めることができる。

【0056】

前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物の好適な具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ などが挙げられる。

10

【0057】

また、本発明に係る正極には、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物と共に、下記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物を用いることもできる。

【0058】

$$\frac{\text{Li}_{1+c}\text{M}^2\text{O}_2}{\text{[ただし、}-0.3 < c < 0.3\text{であり、かつ、M}^2\text{は、少なくともNi、MnおよびMgを含む3種以上の元素群を表し、M}^2\text{を構成する各元素中で、Ni、MnおよびMgの割合(mol\%)を、それぞれd、eおよびfとしたときに、}70 < d < 97、0.5 < e < 30、0.5 < f < 30、-1.0 < e - f < 1.0\text{および}-8 < (e - f) / f < 8\text{である]}}$$

20

【0059】

前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物は、少なくともNi、MnおよびMgを含む元素群 M^2 を含有している。Niは、Li含有遷移金属酸化物の容量向上に寄与する成分である。

【0060】

Li含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(2)において、高容量化を達成するにはMnやMgに対するNiの比率をより大きくすることが好ましいが、例えば純粋な LiNiO_2 だと、NiがLiサイトに導入されて非化学量論組成になりやすくなり(カチオンミキシングと呼ぶ)、逆に容量が低下する。しかし、 M^2 として、Niの他にMnやMgが少量含まれることで、構造が安定化しカチオンミキシングが起こりにくくなる。よって、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物では、 M^2 の全元素数を100mol%としたときに、Niの割合dが70mol%以上97mol%以下となるようにLi含有遷移金属酸化物中のNiの量を調整する。

30

【0061】

なお、Niの平均価数が高いほど、Li含有遷移金属酸化物の電気伝導性が向上するため、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、後記の実施例で示す方法により測定されるNiの平均価数(A)は、 $2.5 \sim 3.2$ 価であることが好ましい。

【0062】

また、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、結晶格子中にMnを存在させることにより、Li含有遷移金属酸化物の熱的安定性を高めることができるため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。すなわち、結晶格子中で、Mnが2価のNiとともに層状の構造を安定化させ、Li含有遷移金属酸化物の熱的安定性を向上させる。

40

【0063】

更に、前記Li含有遷移金属酸化物において、Mgを含有させることによって、非水二次電池の充放電でのLiのドーブおよび脱ドーブに伴うMnの価数変動を抑制し、Mnの平均価数を4価近傍の値に安定させ、充放電の可逆性をより高めることができ、充放電サイクル特性に優れた正極とすることが可能となる。

50

【0064】

このように、MnおよびMgは、Li含有遷移金属酸化物において、結晶構造の安定化や、反応性の制御に関与するが、多すぎると容量を低下させる虞がある。よって、Li含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(2)において、 M^2 の全元素数を100mol%としたときに、Mnの割合eおよびMgの割合fを、それぞれ $0.5 < e < 30$ 、 $0.5 < f < 30$ とし、かつ $-10 < e - f < 10$ および $-8 < (e - f) / f < 8$ とする。

【0065】

なお、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、Mnによる前記の効果をより良好に確保する観点からは、 M^2 の全元素中におけるMnの割合eは、1mol%以上であることが好ましく、2mol%以上であることがより好ましく、一方、10mol%以下であることが好ましく、7mol%以下であることがより好ましい。また、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、Mgによる前記の効果をより良好に確保する観点からは、 M^2 の全元素中におけるMgの割合fは、1mol%以上であることが好ましく、2mol%以上であることがより好ましい。ただし、前記の通り、Mgは充放電容量への関与が小さいために、添加量が多いと容量の低下を招く虞がある。よって、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、Mgの割合fは、15mol%以下であることが好ましく、10mol%以下であることがより好ましく、7mol%以下であることが更に好ましい。そして、 $-3 < e - f < 3$ であることが好ましく、また、 $-2 < (e - f) / f < 2$ であることが好ましい。

【0066】

また、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、Mnの平均価数は、Mgを安定化させて、その作用を有効に発揮させ得るようにする観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、 $3.5 \sim 4.2$ 価であることが好ましい。

【0067】

Li含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(2)における M^2 は、少なくともNi、MnおよびMgを含むものであり、これら3種の元素からなる元素群であってもよい。

【0068】

また、前記 M^2 は、Ni、MnおよびMgに加えて、Coも含む4種以上の元素群であってもよい。 M^2 がCoを含む場合には、CoがLi含有遷移金属酸化物の結晶格子中に存在することで、非水二次電池の充放電でのLiの脱離および挿入によってLi含有遷移金属酸化物の相転位から起こる不可逆反応を更に緩和することができ、Li含有遷移金属酸化物の結晶構造の可逆性を高めることができるため、より充放電サイクル寿命の長い非水二次電池を構成することが可能となる。

【0069】

前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、 M^2 がCoを含む場合、 M^2 を構成する各元素中で、Coの割合g(mol%)は、 M^2 構成する他の元素(Ni、MnおよびMg)の量が少なくなることによって、これらの元素による効果が小さくなることを抑制する観点から、 $0 < g < 30$ であることが好ましい。なお、Coによる前記の効果をより良好に確保する観点からは、 M^2 の全元素中におけるCoの割合gは、1mol%以上であることがより好ましい。

【0070】

また、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物において、 M^2 がCoを含む場合、Li含有遷移金属酸化物におけるCoの平均価数は、Coによる前記の効果を良好に確保する観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、 $2.5 \sim 3.2$ 価であることが好ましい。

【0071】

なお、前記Li含有遷移金属酸化物を表す前記一般組成式(2)における M^2 は、Ni、Mn、MgおよびCo以外の元素を含んでもよく、例えば、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Ag、Ta、Nb、Mo、B、P、Zr、Gaなどの元素を含んでも構わない。ただし、本発明の効果を十分に得るためには、 M^2 の全元素数

を100mol%としたときの、Ni、Mn、MgおよびCo以外の元素の割合は、15mol%以下とすることが好ましく、3mol%以下とすることがより好ましい。M²におけるNi、Mn、MgおよびCo以外の元素は、Li含有遷移金属酸化物中に均一に分布していてもよく、また、粒子表面などに偏析していてもよい。

【0072】

前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物も、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物と同様に、その真密度が4.55~4.95g/cm³と大きな値になり、高い体積エネルギー密度を有する材料となる。なお、Mnを一定範囲で含むLi含有遷移金属酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、前記のような狭い組成範囲では構造が安定化され、均一性を高めることができる。また、活物質の質量当たりの容量を大きくすることができ、可逆性に優れた材料とすることができる。

10

【0073】

また、前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物も、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物と同様に、特に化学量論比に近い組成のときに、その真密度が大きくなるが、具体的には、好ましくは、 $-0.3 \leq x \leq 0.3$ 、より好ましくは、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ とすることで、真密度および可逆性を高めることができる。

【0074】

前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物の好適な具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ などが挙げられる。

20

【0075】

前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物や前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物は、Li含有化合物、Ni含有化合物およびMn含有化合物、更にはMg含有化合物などを単純に混合して焼成するだけでは、高い純度で得ることが非常に困難である。これは、NiおよびMnなどは、固体中での拡散速度が遅いため、Li含有遷移金属酸化物の合成反応時に、これらを均一に拡散させることが困難であり、生成したLi含有遷移金属酸化物中にNiやMnが均一に分布し難いことが原因であると考えられる。

30

【0076】

そこで、本発明に係るLi含有遷移金属酸化物を合成する際には、少なくともNiおよびMn、更には必要に応じてMgやCoなどを構成元素として含有する複合化合物と、Li含有化合物とを焼成する方法を採用することが好ましく、このような方法によって、前記Li含有遷移金属酸化物を、高い純度で比較的容易に合成できる。すなわち、あらかじめNiおよびMn、更には必要に応じてMgやCoなどを含有する複合化合物を合成しておき、これをLi含有化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において、NiおよびMnなどが均一に分布し、Li含有遷移金属酸化物がより高純度で合成される。

【0077】

本発明に係るLi含有遷移金属酸化物の合成方法は、前記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、生成するLi含有遷移金属酸化物の物性、すなわち、構造の安定性や充放電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと推測される。

40

【0078】

ここで、少なくともNiおよびMn(更には必要に応じてMgやCoなど)を含有する複合化合物としては、例えば、これらの元素を含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物、およびそれらを熱処理して得られる化合物などが挙げられる。より具体的には、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 NiMn_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{OOH}$ などの、NiとMnとの酸化物または水酸化物や、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$ な

50

どの、NiとMnとMgとの酸化物または水酸化物や、NiとMnとMgとCoとの酸化物または水酸化物が好ましい。

【0079】

なお、構成元素として、元素M¹ (Co、若しくはCoと、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素と)を含有する前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物は、少なくともNiおよびMnを含有する複合化合物と、Li含有化合物と、元素M¹含有化合物とを混合して焼成することにより合成できるが、少なくともNiおよびMnを含有する複合化合物と元素M¹含有化合物に代えて、少なくともNi、Mnおよび元素M¹を含有する複合化合物を用いることが好ましい。また、前記複合化合物におけるNi、MnおよびM¹の量比は、目的とするLi含有遷移金属酸化物の組成に応じて適宜調整すればよい。

10

【0080】

また、元素群M²の一部に、Ni、Mn、MgおよびCo以外の元素(例えば、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Ag、Ta、Nb、Mo、B、P、ZrおよびGaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素。以下、これらを纏めて「元素M²」という。)を含有する前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物は、少なくともNi、MnおよびMg(更には必要に応じてCo)を含有する複合化合物と、Li含有化合物と、元素M²含有化合物とを混合して焼成することにより合成できるが、少なくともNi、MnおよびMg(更には必要に応じてCo)を含有する複合化合物と元素M²含有化合物に代えて、少なくともNi、Mn、Mgおよび元素M²(更には必要に応じてCo)を含有する複合化合物を用いることが好ましい。また、前記複合化合物におけるNi、Mn、MgおよびM²の量比や、Ni、Mn、Mg、CoおよびM²の量比は、目的とするLi含有遷移金属酸化物の組成に応じて適宜調整すればよい。

20

【0081】

前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物や前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物の合成に用い得るLi含有化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼすガスが発生しない点で、水酸化リチウム・一水和物が好ましい。

30

【0082】

前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物や前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物を合成するには、まず、前記の複合化合物と、Li含有化合物と、必要に応じて使用される元素M¹含有化合物や元素M²含有化合物とを、目的とするLi含有遷移金属酸化物の組成にほぼ応じた比率で混合する。そして、得られた原料混合物を、例えば、酸素を含有する雰囲気中で、800~1050で1~24時間焼成することで、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物や前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物を得ることができる。

40

【0083】

前記原料混合物の焼成に際しては、一度に所定温度まで昇温するよりも、一旦焼成温度よりも低い温度(例えば、250~850)まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましく、また、焼成環境の酸素濃度を一定に保つことが好ましい。

【0084】

これは、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物や前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物の生成過程において、3価のNiが不安定であるために非化学量論組成となりやすいことから、原料混合物の反応を段階的に生じさせて、

50

生成するLi含有遷移金属酸化物の均質性を高め、また、生成したLi含有遷移金属酸化物を安定して結晶成長させるためである。すなわち、一度に焼成温度まで昇温した場合や、焼成環境の酸化濃度が焼成途中に低下するような場合には、原料混合物が不均一反応しやすく、生成したLi含有遷移金属酸化物がLiを放出しやすいなど、組成の均一性が損なわれやすい。

【0085】

なお、前記予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、0.5～30時間程度とすればよい。

【0086】

また、前記原料混合物の焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとしてすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、15%以上であることが好ましく、18%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましく、80%以上であることが特に好ましい（酸素濃度が100%であってもよい）。

10

【0087】

前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物100gあたり2dm³/分以上とすることが好ましい。ガスの流量が少なすぎる場合、すなわちガス流速が遅すぎる場合には、前記Li含有遷移金属酸化物の組成の均質性が損なわれる虞がある。なお、前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物100gあたり5dm³/分以下とすることが好ましい。

20

【0088】

また、前記原料混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、原料混合物をエタノールなどの溶媒に分散させてスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることが好ましく、このような方法によって、合成されるLi含有遷移金属酸化物の均質性を更に高めることができる。

【0089】

本発明の電池に係る正極は、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物を活物質として含有する正極合剤層を有しているが、正極合剤層は、他の活物質も含んでいてもよい。前記Li含有遷移金属酸化物以外の他の活物質としては、例えば、LiCoO₂などのリチウムコバルト酸化物；LiMnO₂、Li₂MnO₃などのリチウムマンガ酸化物；LiNiO₂などのリチウムニッケル酸化物；LiCo_{1-x}NiO₂などの層状構造のLi含有遷移金属酸化物；LiMn₂O₄、Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄などのスピネル構造のLi含有遷移金属酸化物；LiFePO₄などのオリビン構造のLi含有遷移金属酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などを用いることができる。また、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物と前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物とを共に使用することもできる。

30

【0090】

なお、前記一般組成式(1)で表されるLi含有遷移金属酸化物および前記一般組成式(2)で表されるLi含有遷移金属酸化物以外の他の活物質を用いる場合、本発明の効果を明確にするために、前記他の活物質の割合は、活物質全体の30質量%以下とすることが望ましい。

40

【0091】

正極は、前記の正極活物質と導電助剤とバインダとを含む混合物（正極合剤）に、適当な溶媒（分散媒）を加えて十分に混練して得たペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を、集電体の片面または両面に塗布し、所定の厚みおよび密度を有する正極合剤層を形成することによって得ることができる。なお、正極は、前記の製法により得られたものに限られず、他の製法で製造したものであってもよい。

【0092】

正極に係るバインダとしては、負極用のものとして例示した前記の各バインダを用いる

50

ことができる。また、正極に係る導電助剤についても、負極用のものとして例示した前記の各導電助剤や黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛や人造黒鉛など）を使用できる。

【0093】

なお、前記正極に係る正極合剤層においては、正極活物質の含有量が、例えば、79.5～99質量%であり、バインダの含有量が、例えば、0.5～20質量%であり、導電助剤の含有量が、例えば、0.5～20質量%であることが好ましい。また、正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、15～200μmであることが好ましい。

【0094】

本発明の非水二次電池は、前記の負極および正極を備えていればよく、その他の構成要素や構造については特に制限は無く、従来から知られている非水二次電池で採用されている各種構成要素、構造を適用することができる。

【0095】

本発明の非水二次電池で用いる非水電解質としては、下記の溶媒中に下記の無機イオン塩を溶解させることによって調製した電解液が挙げられる。

【0096】

溶媒としては、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）、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を、1種または2種以上用いることができる。

【0097】

無機イオン塩としては、Li塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸Li、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロポランLi、四フェニルホウ酸Liなどを、1種または2種以上用いることができる。

【0098】

前記溶媒中に前記無機イオン塩が溶解された電解液の中でも、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種と、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートとを含む溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、および LiCF_3SO_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の無機イオン塩を溶解した電解液が好ましい。電解液中の無機イオン塩の濃度は、例えば、0.2～3.0mol/dm³が適当である。

【0099】

本発明の非水二次電池に係るセパレータとしては、強度が十分で、かつ電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが10～50μmで開口率が30～70%の、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはエチレン-プロピレン共重合体を含む微多孔フィルムや不織布などが好ましい。

【0100】

また、本発明の非水二次電池では、その形状などについても特に制限はない。例えば、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、偏平形、角形、電気自動車などに用いる大型のものなど、いずれであってもよい。

【0101】

このような本発明の非水二次電池は、放電状態における負極合剤層中のLiの量が、原子比率で、SiとCとの合計量の0.05～0.5倍となり、負極活物質の利用率が高く

10

20

30

40

50

、高容量である。なお、本明細書でいう「放電状態における負極合剤層中のLi量」は、以下のようにして導出する。2.0Vまで放電した電池をアルゴン雰囲気中で分解し、負極を取り出して、DECに24時間浸漬する。その後、負極から負極合剤1gを取り出し、SiとCについて蛍光X線を用いた検量線法により、また、Liについて誘導結合プラズマ(ICP)分析により、それぞれ存在量を分析し、Liと、SiとCとの合計量との原子比率を算出する。

【0102】

そして、本発明の非水二次電池は、負極における電池作製後の初回の充放電効率(初回の充電容量に対する放電容量の割合)が、80%以上と高く、効率的に高容量化が達成できる。

10

【0103】

本発明の非水二次電池は、高容量であり、かつ優れた電池特性を有していることから、これらの特性を生かして、小型で多機能な携帯機器の電源を始めとして、従来から知られている非水二次電池が適用されている各種用途に好ましく用いることができる。

【実施例】

【0104】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。なお、以下の実施例における各種粒子の平均粒径は、マイクロトラック社製「MICROTRAC HRA(Model: 9320-X100)」を用いて、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した体積平均値である。

20

【0105】

実施例1

SiO(平均粒径5.0 μ m)を沸騰床反応器中で約1000に加熱し、加熱された粒子にメタンと窒素ガスからなる25の混合ガスを接触させ、1000で60分間CVD処理を行った。このようにして前記混合ガスが熱分解して生じた炭素(以下「CVD炭素」ともいう)を複合粒子に堆積させて被覆層を形成し、負極材料(炭素被覆SiO)を得た。

【0106】

被覆層形成前後の質量変化から前記負極材料の組成を算出したところ、SiO:CVD炭素=85:15(質量比)であった。

30

【0107】

次に、前記負極材料と黒鉛を用いて、負極前駆体シートを作製した。前記炭素被覆SiOを10質量%(固形分全量中の含有量、以下同じ)と、黒鉛80質量%と、導電助剤としてケッチェンブラック(平均粒径0.05 μ m)2質量%と、バインダとしてポリアミドイミド8質量%と、脱水N-メチルピロリドン(NMP)とを混合して負極合剤含有スラリーを調製した。

【0108】

ブレードコーターを用いて、前記の負極合剤含有スラリーを厚みが10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に塗布し、100で乾燥した後ローラープレス機により圧縮成形して、片面あたりの厚みが60 μ mの負極合剤層を形成した。集電体上に負極合剤層を形成した電極を、真空中100で15時間乾燥させた。

40

【0109】

乾燥後の電極について、更に遠赤外線ヒーターを用いて160で15時間熱処理を施した。熱処理後の電極では、負極合剤層と集電体との接着性は強固であり、裁断や折り曲げによっても、負極合剤層が集電体から剥離することはなかった。

【0110】

その後、前記電極を幅37mmに裁断して短冊状の負極を得た。

【0111】

また、正極を以下のようにして作製した。まず、正極材料(正極活物質)としてLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂を96質量%(固形分全量中の含有量。以下同

50

じ。) と、導電助剤としてケッチェンブラック (平均粒径 $0.05\ \mu\text{m}$) 2 質量 % と、バインダとして P V D F 2 質量 % と、脱水 N M P とを混合して得た正極合剤含有スラリーを、厚みが $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥後プレスして、片面あたりの厚みが $70\ \mu\text{m}$ の正極合剤層を形成した。その後、これを幅 $36\ \text{mm}$ に裁断して短冊状の正極を得た。

【 0 1 1 2 】

次に、前記の負極と前記の正極とを、微孔性ポリエチレンフィルム製のセパレータ (厚み $18\ \mu\text{m}$ 、空孔率 50%) を介して重ね合わせてロール状に巻回した後、正負極に端子を溶接し、厚み $4\ \text{mm}$ 、幅 $34\ \text{mm}$ 、高さ $43\ \text{mm}$ (463443 型) のアルミニウム製正極缶に挿入し、蓋を溶接して取り付けた。その後、蓋の注液口より $\text{EC} : \text{DEC} = 3 : 7$ (体積比) の溶媒に $1\ \text{mol}$ の LiPF_6 を溶解させて調製した電解液 (非水電解質) $2.5\ \text{g}$ を容器内に注入し、密閉して、図 1 に示す構造で、図 2 に示す外観の角形非水二次電池を得た。

10

【 0 1 1 3 】

ここで図 1 および図 2 に示す電池について説明すると、図 1 の (a) は平面図、 (b) はその部分断面図であって、図 1 (b) に示すように、正極 1 と負極 2 はセパレータ 3 を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体 6 として、角形 (角筒形) の正極缶 4 に電解液 (非水電解質) と共に収容されている。ただし、図 1 では、煩雑化を避けるため、正極 1 や負極 2 の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。

20

【 0 1 1 4 】

正極缶 4 はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この正極缶 4 は正極端子を兼ねている。そして、正極缶 4 の底部にはポリエチレンシートからなる絶縁体 5 が配置され、正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 からなる扁平状巻回電極体 6 からは、正極 1 および負極 2 のそれぞれ一端に接続された正極リード体 7 と負極リード体 8 が引き出されている。また、正極缶 4 の開口部を封口するアルミニウム合金製の蓋 (封口用蓋板) 9 にはポリプロピレン製の絶縁パッキング 10 を介してステンレス鋼製の端子 11 が取り付けられ、この端子 11 には絶縁体 12 を介してステンレス鋼製のリード板 13 が取り付けられている。

30

【 0 1 1 5 】

そして、この蓋 9 は正極缶 4 の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、正極缶 4 の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図 1 の電池では、蓋 9 に電解液注入口 14 が設けられており、この電解液注入口 14 には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている (従って、図 1 および図 2 の電池では、実際には、電解液注入口 14 は、電解液注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、電解液注入口 14 として示している)。更に、蓋 9 には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂バント 15 が設けられている。

【 0 1 1 6 】

この実施例 1 の電池では、正極リード体 7 を蓋 9 に直接溶接することによって正極缶 4 と蓋 9 とが正極端子として機能し、負極リード体 8 をリード板 13 に溶接し、そのリード板 13 を介して負極リード体 8 と端子 11 とを導通させることによって端子 11 が負極端子として機能するようになっているが、正極缶 4 の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

40

【 0 1 1 7 】

図 2 は前記図 1 に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図 2 は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図 1 では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図 1 においても、電極体の内周側の部分は断面に示していない。

【 0 1 1 8 】

50

実施例 2

SiO₂（平均粒径 1 μm）と、黒鉛（平均粒径 10 μm）と、バインダのポリエチレン樹脂粒子を 4 L のステンレス鋼製容器に入れ、更にステンレス鋼製のボールを入れて振動ミルにて 3 時間混合、粉碎、造粒を行った。その結果、平均粒径 20 μm の複合粒子（SiO₂と黒鉛の複合粒子）を作製できた。続いて、前記複合粒子を沸騰床反応器中で約 950 °C に加熱し、加熱された複合粒子にトルエンと窒素ガスとからなる 25 : 75 の混合ガスを接触させ、950 °C で 60 分間 CVD 処理を行った。このようにして、前記混合ガスが熱分解して生じた炭素を前記複合粒子に堆積させて被覆層を形成し、負極材料を得た。

【0119】

被覆層形成前後の質量変化から前記負極材料の組成を算出したところ、SiO₂：黒鉛：CVD 炭素 = 10 : 80 : 10（質量比）であった。

10

【0120】

次に、前記負極材料：90 質量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）と、導電助剤としてケッチェンブラック（平均粒径 0.05 μm）：2 質量%と、バインダとしてポリアミドイミド 8 質量%と、脱水 NMP とを混合して負極合剤含有スラリーを調製した。この負極合剤含有スラリーを負極合剤層の形成に用いた以外は、実施例 1 と同様にして作製し、この負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0121】

実施例 3

20

負極合剤中のバインダを SBR と CMC（質量比 1 : 1）に変更し、更に負極合剤含有スラリーの溶媒を水に変更した以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0122】

実施例 4

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0123】

実施例 5

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

30

【0124】

実施例 6

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0125】

実施例 7

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

40

【0126】

実施例 8

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0127】

実施例 9

正極材料（正極活物質）を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

50

O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0128】

実施例10

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.15}Fe_{0.05}Mn_{0.2}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0129】

実施例11

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.15}Cu_{0.05}Mn_{0.2}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

10

【0130】

実施例12

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.15}Zn_{0.05}Mn_{0.2}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0131】

実施例13

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.15}Sn_{0.05}Mn_{0.2}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

20

【0132】

実施例14

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.6}Co_{0.15}Zr_{0.05}Mn_{0.2}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0133】

実施例15

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

30

【0134】

実施例16

正極材料(正極活物質)をLi_{1.0}Ni_{0.5}Co_{0.15}Mg_{0.05}Mn_{0.3}O₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0135】

比較例1

正極活物質をLiCoO₂に変更した以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

40

【0136】

比較例2

負極合剤中の炭素被覆SiO含有率を40質量%、黒鉛の含有率を50質量%とした以外は、実施例3と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

【0137】

比較例3

負極合剤中の炭素被覆SiO含有率を27質量%、黒鉛の含有率を63質量%とした以外は、実施例3と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は、実施例3と同様にして463443型角形非水二次電池を作製した。

50

【0138】

比較例 4

負極合剤中の炭素被覆 SiO 含有率を 1 質量%、黒鉛の含有率を 89 質量%とした以外は、実施例 3 と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は、実施例 3 と同様にして 463443 型角形非水二次電池を作製した。

【0139】

実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 4 の各電池について、放電状態における負極合剤層中の Li の量 (Si と C との合計量に対する原子比率)、充電時の電池の厚み (負極の反りの有無の確認)、放電容量測定、および電池特性 (充放電 200 サイクル目の容量維持率) 評価を行った。各電池に係る正極活物質の組成を前記一般組成式 (1) の記載に則して表 1 および表 2 に、負極の構成を表 3 および表 4 に、前記の評価結果を表 5 および表 6 に、それぞれ示す。

10

【0140】

なお、放電状態における負極合剤層中の Li の量は、前記の方法により求めた。また、電池の放電容量測定および電池特性評価における電池の充放電は、以下の方法により行った。充電は、電流を 400 mA として定電流で行い、充電電圧が 4.2 V に達した後、電流が 1/10 となるまで定電圧で行った。放電は、電流を 400 mA として定電流で行い、放電終止電圧は 2.5 V とした。前記の充電と放電の一連の操作を 1 サイクルとした。そして、電池の放電容量は、充放電 2 サイクル目の放電容量で評価した。また、200 サイクル目の容量維持率は下記式により算出した。

20

容量維持率 (%)

$$= (200 \text{ サイクル目の放電容量} / 2 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

【0141】

【表 1】

	組成	y	z	a	b	1-y-z-b
実施例1	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例5	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例6	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例7	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例8	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例9	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例10	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例11	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例12	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例13	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例14	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
実施例15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.2	0.6
実施例16	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.2	0.6

【 0 1 4 2 】

【表 2】

	組成	y	z	a	b	1-y-z-b
比較例1	LiCoO_2	0	1	0	0	0
比較例2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
比較例3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4
比較例4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	0.2	0	0.4	0.4

【 0 1 4 3 】

【表 3】

	負極	
	SiOと黒鉛との 合計100質量% 中のSiOの比率 (質量%)	放電状態における 負極合剤層中の Liの量 (SiとCとの合計量に 対する比率)
実施例1	9. 6	0. 17
実施例2	11. 1	0. 18
実施例3	9. 6	0. 17
実施例4	9. 6	0. 19
実施例5	9. 6	0. 17
実施例6	9. 6	0. 18
実施例7	9. 6	0. 19
実施例8	9. 6	0. 20
実施例9	9. 6	0. 19
実施例10	9. 6	0. 20
実施例11	9. 6	0. 20
実施例12	9. 6	0. 20
実施例13	9. 6	0. 19
実施例14	9. 6	0. 19
実施例15	9. 6	0. 17
実施例16	9. 6	0. 17

10

20

30

【 0 1 4 4 】

【表 4】

	負極	
	SiOと黒鉛との 合計100質量% 中のSiOの比率 (質量%)	放電状態における 負極合剤層中の Liの量 (SiとCとの合計量に 対する比率)
比較例1	9. 6	0. 16
比較例2	40. 5	0. 54
比較例3	26. 7	0. 41
比較例4	0. 95	0. 04

10

【 0 1 4 5 】

【表 5】

	放電容量 (mAh)	充電時の 電池厚み (mm)	200サイクル目の 容量維持率 (%)
実施例1	860	4. 52	86
実施例2	855	4. 46	91
実施例3	863	4. 58	82
実施例4	844	4. 57	79
実施例5	858	4. 58	84
実施例6	855	4. 56	85
実施例7	840	4. 60	80
実施例8	838	4. 59	78
実施例9	841	4. 60	79
実施例10	837	4. 56	77
実施例11	838	4. 57	79
実施例12	836	4. 56	78
実施例13	838	4. 55	78
実施例14	835	4. 54	77
実施例15	854	4. 55	83
実施例16	856	4. 56	84

20

30

40

【 0 1 4 6 】

50

【表 6】

	放電容量 (mAh)	充電時の 電池厚み (mm)	200サイクル目の 容量維持率 (%)
比較例1	776	4.65	75
比較例2	952	5.52	50
比較例3	911	5.15	61
比較例4	761	4.38	94

10

【0147】

表1～6から明らかなように、適正な組成のLi含有遷移金属酸化物を使用して構成した正極と、SiOと黒鉛とを適正な組成比で使用して構成した負極とを用いた実施例1～16の非水二次電池は、高容量で、充電時の厚みの増大が抑えられており、充放電サイクル特性が良好である。

【0148】

これに対し、 LiCoO_2 を使用した正極を用いた比較例1の電池、およびSiOと黒鉛との合計量に対してSiOの使用量が少なすぎる負極を用いた比較例4の電池は、容量が小さい。また、SiOと黒鉛との合計量に対してSiOの使用量が多すぎる負極を用いた比較例2および比較例3の電池は、充電時の厚みの増加量が大きく、また、充放電サイクル特性が劣っている。

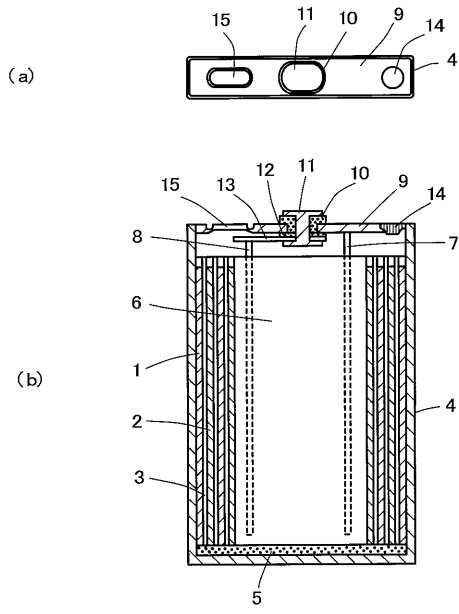
20

【符号の説明】

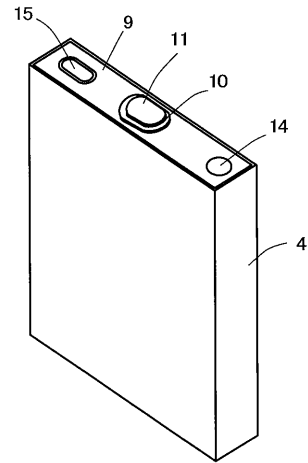
【0149】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 53/00 (2006.01) H 0 1 M 4/48 1 0 1
C 0 1 G 53/00 A

(72)発明者 上剃 春樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72)発明者 稲葉 章
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72)発明者 松本 和伸
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2004-146292(JP,A)
特開2006-173099(JP,A)
特開2003-031219(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2