

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4969246号
(P4969246)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl.		F I	
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 D
CO 1 G	53/00 (2006.01)	HO 1 M	4/36 E
		CO 1 G	53/00 A

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-541026 (P2006-541026)	(73) 特許権者	506144097
(86) (22) 出願日	平成16年11月17日 (2004.11.17)		ハンヤン ハク ウォン カンパニー, リ
(65) 公表番号	特表2007-512668 (P2007-512668A)		ミテッド
(43) 公表日	平成19年5月17日 (2007.5.17)		大韓民国 133-070 ソウル, サン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2004/002980		ドン-グ, ハエダン 1-ドン, 17
(87) 国際公開番号	W02005/053064	(74) 代理人	100091683
(87) 国際公開日	平成17年6月9日 (2005.6.9)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
審査請求日	平成18年5月25日 (2006.5.25)	(72) 発明者	サン, ヤン ク
(31) 優先権主張番号	10-2003-0084702		大韓民国 ソウル, ノウォン-グ, ゴンレ
(32) 優先日	平成15年11月26日 (2003.11.26)		ウン-ドン, 1018-1103 タエガ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ン アpartment 81
前置審査		(72) 発明者	リー, ミョン ハン
			大韓民国 ソウル, ドンジャク-グ, サン
			ド 4-ドン, 209-21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法、その方法に使用される反応器及びその方法により製造されるリチウム二次電池用正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池正極活物質 $Li_{1+x} [Ni_x Mn_x - y/2 Co_{1-2x-z} MyNz] O_2 - aPa$ 、または $Li_{1+x} [Ni_x Mn_x + y Co_{1-2(x+y)} My] O_2 - aPa$ ($M = Mg, Zn, Ca, Sr, Cu, Zr, N = Fe, Al, Ga, In, Cr, Ge, Sn, P = F, S, -1/10, 1/10, 0, x = 1, 0, y = 1/10, 0, z = 1/10, 0, a = 0.3$) の製造方法において、金属前駆体、アンモニア水溶液及び塩基性溶液を反応器に同時に投入して混合し、沈殿させることによって、金属複合水酸化物を得る段階、及び前記金属複合水酸化物とリチウム前駆体の混合反応によりリチウム金属複合酸化物を得る段階、を含み、前記反応器の回転翼が逆翼形状 (reverse vane type) に設計され、バッフル (baffle) が内壁から離隔された構造であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記金属前駆体として、2種以上の金属塩を含む水溶液を使用することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

反応器に投入する前において前記アンモニア水溶液の濃度は、金属水溶液の濃度の 0.2 乃至 0.3 であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記金属前駆体の前記反応器における滞留時間が、5～10時間であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項5】

前記塩基性溶液は、pH11.0乃至11.5になるよう投入することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記リチウム金属複合酸化物を得る段階において、キレート剤として、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、またはマレイン酸を使用することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項7】

請求項1記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法で使用される反応器において、回転翼が逆翼形状(reverse vane type)に設計され、バッフル(baffle)が内壁から離隔された構造であることを特徴とする反応器。

【請求項8】

前記バッフルは、3つであることを特徴とする請求項7に記載の反応器。

【請求項9】

請求項1乃至請求項6の何れかの製造方法により製造されたりチウム二次電池正極活物質。

【請求項10】

1次の粒子の粒径が0.1～2μmであり、2次の粒子の平均粒径が10μmであり、層状岩塩構造を有することを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項11】

ニッケル酸化価は、2.0、マンガン酸化価は、4.0、コバルト酸化価は、3.0であることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項12】

金属前駆体、アンモニア水溶液及び塩基性溶液を反応器に同時に投入して混合し、沈殿させることによって、金属複合水酸化物を得る段階、及び前記金属複合水酸化物とリチウム前駆体の混合反応によりリチウム金属複合酸化物を得る段階を含む製造方法により製造されたりチウム複合酸化物Bであって、前記正極活物質よりも平均粒径が小さいリチウム複合酸化物Bをさらに含むことを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項13】

前記リチウム複合酸化物Bの平均粒径は、請求項9の正極活物質の平均粒径の90%以下であることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項14】

前記リチウム複合酸化物Bが、5乃至40重量%含まれることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【請求項15】

前記リチウム複合酸化物Bは、請求項9の正極活物質と同様の組成であり、または $LiN_{i-1-x-y}Co_xMyO_2Pz$ ($M=Al, Mg, Zr, Ti, P=F, S, x=0.1, 0, y=0.1, z=0.1$)で表されることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

リチウムイオン二次電池は、小型、軽量、大容量の電池として1991年に登場して以来、携帯器機の電源として広く使用されてきた。最近では、電子、通信、コンピューター産業の急速な発展に伴い、ビデオカメラ、携帯電話、ノート・パソコンなどが出現し、目覚ましい進歩を遂げており、これらの携帯用電子情報通信機器を駆動する動力源として、リチウムイオン二次電池への需要が日増しに高まっている。特に、最近では、内燃機関とリチ

10

20

30

40

50

ウム二次電池とを混成化(hybrid)した電気自動車用動力源に関する研究が、アメリカ、日本及びヨーロッパなどで活発に行われている。現在、市販の小型リチウムイオン二次電池には、陽極に LiCoO_2 を、負極に炭素を使用している。現在、活発に研究開発されている正極材料として、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ と LiMn_2O_4 が挙げられる。 LiCoO_2 は、安定した充放電特性、優れた電子伝導性、高い熱的安定性及び平坦な放電電圧特性を有する物質であるが、Coは、埋蔵量が少なく、高価であり、しかも人体に有害であるため、他の正極材料の開発が求められている。スピネル構造を有する LiMn_2O_4 は、理論容量が 148mAh/g 程度で、他の材料に比べて小さく、3次元のトンネル構造を有するため、リチウムイオンの挿入・脱離の際に、拡散抵抗が大きく、拡散係数が、2次元の構造を有する LiCoO_2 と LiNiO_2 に比べて低い。また、ヤーン-テラー効果(Jahn-Teller effect)のため、サイクル特性が良くない。特に、55 以上における高温特性が、 LiCoO_2 に比べて劣り、実際、電池に幅広く使用されていないのが現状である。従って、前記問題点を克服するために、層状結晶構造を有する材料に関する多くの研究が進められている。 LiCoO_2 のような層状構造を有する LiNiO_2 は、大きい放電容量を示すが、材料合成に困難があり、充放電に伴う結晶構造の変化によって、容量が急激に減少するだけでなく、熱的安定性にも問題があり、商品化されていない。

10

【0002】

LiNiO_2 の結晶構造を安定化させるために、Niサイトの一部を、CoやAl、Ti、Mnなどで置換し、充放電特性と熱的安定性を向上させる技術が公知されている。このうち、Niサイトの一部をMnで置換したLi-Ni-Mn系複合酸化物やMn及びCoで置換したLi-Ni-Mn-Co系複合酸化物の製造に関連する技術は、多く知られている。例えば、アメリカ特許第5264201号公報に、ニッケル(Ni)とマンガン(Mn)の水酸化物、または酸化物と過量の水酸化リチウムを混合する固相法や、水酸化リチウムを水溶液中に飽和させた水溶液に、ニッケルとマンガンの酸化物などをスラリー化した後、該スラリーを真空中で減圧乾燥した後、塑性し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{MnyO}_2$ ($0.8 < x < 1.0$ 、 $y < 0.2$)を得る合成方法が公知されている。また、アメリカ特許第5626635号公報にはLi-Mn-Ni-O組成に関する技術が、アメリカ特許第6040090号公報と日本国特開平8-213015号公報には、Li-Mn-Ni-Co-O組成に関する技術が知られている。また、日本国特開平8-171910号公報には、マンガンとニッケルの混合水溶液に、アルカリ溶液を混合してマンガンとニッケルを共沈させ、該共沈化合物に水酸化リチウムを混合した後、塑性し、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 < x < 0.95$)の正極活物質を製造する方法が提案されている。また、日本国特願2000-227858号公報には、 LiNiO_2 や LiMnO_2 に転移金属を部分置換する概念ではなく、ニッケルとマンガンの化合物を原子レベルで均一に分散させて固溶体を造る新しい概念の正極活物質が公知されている。

20

30

なお、日本国特開2003-238165号公報、日本国特開2003-203633号公報、日本国特開2003-242976A号公報、日本国特開2003-197256A号公報、日本国特開2003-86182号公報、日本国特開2003-68299号公報及び日本国特開2003-59490号公報には、ニッケルとマンガンの塩を、あるいはニッケル、マンガン及びコバルトの塩を水溶液に溶解した後、アルカリ溶液を同時に反応器に投入し、還元剤や不活性ガスでファジーしながら金属水酸化物や酸化物を得て、この前駆体を水酸化リチウムと混合した後、塑性し、充放電可塑性と熱的安定性が向上した高容量の正極活物質の製造に関する技術が公知されている。

40

【0003】

携帯用電子機器の高性能化に伴い、リチウム二次電池には、高容量化と大電流化がさらに求められており、このために、正極活物質の充電密度を上げる、または正極板に混合する導電材の量を減らすことによって、正極活物質を増加させる一方、正極活物質の電子伝導性とイオン伝導性を向上させ、充放電サイクルによる結晶構造が変わらない正極活物質が開発される必要がある。これを達成するために、様々な研究が進んできており、その一

50

方法として、正極活物質を球形として充電効率を高め、充電効率の向上によって活物質間の接触面積を広げて伝導性を向上させ、複合正極中の導電材の量を減少させて、活物質の量を増大させようとする研究が進んできた。例えば、日本国特開2003-86182号公報、日本国特開2003-68299号公報及び日本国特開2003-59490号公報には、球形または楕円形の水酸化ニッケル、コバルト、マンガンと水酸化リチウムを混合・塑性し、1次の粒子が凝集されて2次の粒子を形成したリチウム複合水酸化物を製造する技術が公知されている。ところが、このような化合物では、1次の粒子間にかなりの空隙があり、タップ密度がリチウムコバルト酸化物に比べて劣り、充電できる活物質の量が減少し、高容量化が困難となる。

【0004】

最近、高容量の材料として注目を集めている $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.7$) は、優れた充放電特性と 180mAh/g 以上の高容量特性を示すが、充電の際に、 Ni^{3+} や Ni^{4+} が不安定となり、実際、電池への使用には限界がある。

【0005】

最近、 LiCoO_2 の代わりに、層状結晶構造を有する材料として、ニッケル-マンガンとニッケル-コバルト-マンガン、それぞれ1:1で混合した $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ と $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ などが浮上している。これらは、 LiCoO_2 に比べて安価であり、高容量、優れた熱的安定性などの特性を示す。しかし、これらは LiCoO_2 に比べて、電子伝導度が低く、高率特性と低温特性が劣る。また、タップ密度が低く、容量が高いにもかかわらず、電池のエネルギー密度が向上しない。特に、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の場合、電子伝導度が非常に低く、実用化には困難がある (J. of Power Sources, 112(2002)41-48)。特に、これらを電気自動車用のハイブリッド(hybrid)電源として使用するには、高出力特性が LiCoO_2 や LiMn_2O_4 に比べて劣る。

【0006】

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ と $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ などの一般の製法としては、水溶液中で、中和反応を用いて、2あるいは3元素を同時に沈殿させることで水酸化物や酸化物形態の前駆体を得て、該前駆体を水酸化リチウムと混合・塑性する方法がある。通常の共沈反応とは異なって、マンガンを含む共沈粒子は、不規則板状を示すことが普通であり、タップ密度が、ニッケルやコバルトに比べて半分に過ぎない。例えば、日本国特開2002-201028号公報には、不活性沈殿法による従来の反応器を使用し、この時に生成された沈殿物の粒子は、粒度分布が非常に広く、1次の粒子の形態が粒子ごとに異なる。また、松下電器で出願したPCT WO 02/078105 A1の場合、均一な粒子を得るために、沈殿物の重力を用いた重力沈殿方式の反応器を提案しているが、この場合、スケールアップ(scale-up)の際に、循環ポンプの圧力を増加させる必要があるため、コストアップとなり、装備を追加しなければならないため、工程が複雑となり、運転に問題がある。このような問題点を解決するために、従来には、高速回転による球形粒子の形成を誘導する方法が使用されてきた。しかし、このような方法を適用した場合、従来の反応器の形態では、高速回転による連続的な反応器にもかかわらず、反応物質の不規則な体積の変化と、荒い波による体積の膨脹と、粒子の不規則な板状ニッケル、コバルト、マンガンの複合水酸化物によって、タップ密度が落ちてしまう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の課題を解決するもので、本発明は、ニッケル、マンガン、コバルト元素の酸化状態を制御し、金属元素の置換によりタップ密度が向上した高容量正極活物質を提供することを目的とする。

【0008】

また、本発明は、前記反応器を使用した合成法を提案して、1次の粒子の数、形及び大きさを調節することによって、均一な粒度分布と、緻密な球形の沈殿物を得ることができ、

10

20

30

40

50

充電効率が高く、充電密度が増大した高容量、高安定性の正極活物質を提供することができる。

【0009】

本発明の他の目的は、平均粒径が異なる同種の活物質や異種の活物質を混合し、充電密度を増大させることである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するために、本発明は、リチウム二次電池正極活物質 $Li_{1+x} [Ni_x Mn_{x-y/2} Co_{1-2x-z} M_y N_z] O_{2-a} P_a$ 、または $Li_{1+x} [Ni_x Mn_{x+y} Co_{1-2(x+y)} M_y] O_{2-a} P_a$ ($M = Mg, Zn, Ca, Sr, Cu, Zr, N = Fe, Al, Ga, In, Cr, Ge, Sn, P = F, S, -1/10, 1/10, 0, x < 1, 0 < y < 1/10, 0 < z < 1/10, 0 < a < 0.3$) の製造方法において、金属前駆体、アンモニア水溶液及び塩基性溶液を反応器に同時に投入して混合し、沈殿させることによって、金属複合水酸化物を得る段階、及び前記金属複合水酸化物とリチウム前駆体の混合反応によりリチウム金属複合酸化物を得る段階、を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。

10

【0011】

本発明は、一実施例で、前記金属前駆体として、2種以上の金属塩を含む水溶液を使用することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。

【0012】

本発明は、一実施例で、前記アンモニア水溶液の濃度は、金属水溶液の濃度の0.2乃至0.3であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。

20

【0013】

本発明は、一実施例で、前記金属前駆体の前記反応器における滞留時間が、5～10時間であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。

【0014】

本発明は、一実施例で、前記塩基性溶液は、pH 11.0乃至11.5になるよう投入することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。

【0015】

本発明は、一実施例で、前記リチウム金属複合酸化物を得る段階において、キレート剤として、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、またはマレイン酸を使用することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供する。本発明は、他の実施例で、リチウム二次電池正極活物質の製造に使用される反応器において、回転翼が逆翼形状 (reverse vane type) に設計され、バッフル (baffle) が内壁から離隔された構造であることを特徴とする反応器を提供する。

30

【0016】

本発明は、一実施例で、前記バッフルは、3つであることを特徴とする反応器を提供する。

【0017】

本発明は、他の実施例で、前記リチウム二次電池正極活物質の製造方法により製造されたリチウム二次電池正極活物質を提供する。

40

【0018】

本発明は、一実施例で、1次の粒子の粒径が0.1～2 μmであり、2次の粒子の平均粒径が10 μmであり、層状岩塩構造を有するリチウム二次電池正極活物質を提供する。

【0019】

本発明は、一実施例で、ニッケル酸化価は、2.0、マンガン酸化価は、4.0、コバルト酸化価は、3.0であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供する。

【0020】

本発明は、一実施例で、前記正極活物質よりも平均粒径が小さいリチウム複合酸化物Bをさらに含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供する。

50

【0021】

本発明は、一実施例で、前記リチウム複合酸化物Bの平均粒径は、前記正極活物質の平均粒径の90%以下であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供する。

【0022】

本発明は、一実施例で、前記リチウム複合酸化物Bが、5乃至40重量%含まれることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供する。

【0023】

本発明は、一実施例で、前記リチウム複合酸化物Bは、前記正極活物質と同様の組成であり、または $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2P_z$ ($M=Al, Mg, Zr, Ti, P=F, S, X=0.1, 0, y=0.1, 0, z=0.1$)で表されることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供する。

10

【0024】

本発明の正極活物質は、一般式 $Li_{1+a}[Ni_xMn_{x-y/2}Co_{1-2x-z}M_yN_z]O_{2-a}P_a$ 、または $Li_{1+a}[Ni_xMn_{x+y}Co_{1-2(x+y)}M_y]O_{2-a}P_a$ ($M=Mg, Zn, Ca, Sr, Cu, Zr, N=Fe, Al, Ga, In, Cr, Ge, Sn, P=F, S, -1/10, 1/10, 0, x=1, 0, y=1/10, 0, z=1/10, 0, a=0.3$)で表され、1次の粒子が凝集されて2次の粒子を形成したものであって、これは、図8(a)及び図8(b)から確認することができる。この時、1次の粒子の平均粒径が $1\mu m$ であり、2次の粒子の平均粒径が $10\mu m$ であることを特徴とする。1次の粒子の平均粒径を $1\mu m$ とすることによって、充放電の反応性を高め、電池の高率特性を向上させる一方、2次の粒子の平均粒径を $10\mu m$ とすることによって、リチウム複合酸化物の充電性を高め、コーティング力を向上させ、電極を高容量化することができる。

20

【0025】

本発明の正極活物質 $Li_{1+a}[Ni_xMn_{x-y/2}Co_{1-2x-z}M_yN_z]O_{2-a}P_a$ 、または $Li_{1+a}[Ni_xMn_{x+y}Co_{1-2(x+y)}M_y]O_{2-a}P_a$ において、Niの酸化数は、2価であり、Mnの酸化数は、4価であり、Coの酸化数は、3価であり、置換金属のMは、2価であり、Nは、3価であることを特徴とする。特に、Mnの酸化数が、4価であることは、従来の斜方晶系や層状構造 $LiMnO_2$ において、Mnの4価酸化/還元反応によるヤーン-テラー効果の構造転移を防止することができ、充放電の際に構造の安定化を図ることができる。

30

【0026】

本発明の正極活物質の製造には、本発明者が考案した反応器を利用した。前記反応器は、回転翼が逆翼形状(reverse vane type)に設計され、3つのバッフル(baffle)が内壁から2~3cm離隔された構造である。逆翼形状(reverse vane type)の設計は、上下均一に混合するためであり、反応器の内面に設置されたバッフル(baffle)を内壁から離隔させるのは、波の強さと濃度を調節し、タービュラント(turbulent)の効果を増大させ、反応液の地域的不均一性を解決するためである。

【0027】

図1は、本発明の反応器の斜視図である。本発明の反応器を利用した場合、従来の反応器を使用した場合より、得られた水酸化物のタップ密度が、約10%以上向上した。本発明において、望ましい水酸化物のタップ密度は、 $1.95g/cm^3$ 、特に望ましくは、 $2.1g/cm^3$ 以上、より望ましくは、 $2.4g/cm^3$ である。

40

【0028】

また、本発明において、正極活物質の製造方法は、従来の金属溶液に、まず、アンモニア水を入れた後、沈殿させるアンモニア混合法(Ammonia complex method)とは異なって、2種以上の金属水溶液、アンモニア水溶液、NaOH水溶液をそれぞれ反応器に投入することによって、マンガンイオンの初期酸化を防止し、粒子の均一性と金属元素とが均一に分布された沈殿物を得ることができる。また、反応溶液に超音波を照射し、1次の粒子の成長を促すことによって、緻密なニッケル、マンガン、コバルト水

50

酸化物を得た。前記金属水溶液は、2 M乃至3 Mの濃度のものを使用し、アンモニア水溶液は、金属水溶液の濃度の0.2乃至0.3以上の濃度、NaOH水溶液は、4 M乃至5 Mの濃度のものを使用することが望ましい。アンモニア水溶液の濃度を金属水溶液の濃度の0.2乃至0.3とすることは、アンモニアは金属前駆体と1対1で反応するが、中間生成物が、再びアンモニアに回収され、使用されることができからであり、また、これが正極活物質の結晶性を高め、安定化させるための最適の条件であるからである。

【0029】

具体的には、まず、ニッケル、マンガン、コバルト及び置換金属塩を蒸留水に溶解した後、アンモニア水溶液、NaOH水溶液と共にそれぞれ反応器に投入した。共浸法は、水溶液中で中和反応を利用して2元素以上を同時に沈殿させ、複合水酸化物を得る方法である。10
反応器が定性状態に達した後、反応器の上段に設けられたオーバーフローパイプ(overflow pipe)を通して排出される複合水酸化物を連続的に得た。溶液の平均滞留時間は、6時間とし、pHは、11.0乃至11.5であり、反応器の温度は、50乃至55に保持させた。このように反応器の温度を高める理由は、生成されたコバルト水酸化物が、低い温度では、錯塩形態に沈殿されるため、高密度の複合水酸化物を得難くなるからである。得られた複合水酸化物を蒸留水で洗浄した後、濾過し、110で15時間乾燥して使用し、または450で5時間熱処理して前駆体として使用した。得られた前駆体をリチウム水酸化物と充分混合するドライ法を使用し、またはリチウム水酸化物とキレート剤のクエン酸とが混合された水溶液に前駆体を混合した後、蒸留水を除去するウエット法を使用し、リチウムが混合された前駆体を1000で10時間塑性してリチウム複合酸化物を製造した。20

【0030】

1種のリチウム複合酸化物を、単独で、正極活物質として使用することもできるが、平均粒径が小さいリチウム複合酸化物を混合することによって、正極活物質の充電性をさらに向上させ、電極の容量を高めることができる。これは、平均粒径が小さいリチウム複合酸化物によりリチウム複合酸化物の空隙が埋められ、正極活物質の充電密度が向上するからである。平均粒径が大きいリチウム複合酸化物をAとし、平均粒径が小さいリチウム複合酸化物をBとすると、AとBの平均粒径の差は、Aの平均粒径の10%以上であることが望ましい。言い換えれば、リチウム複合酸化物Bの平均粒径は、Aの平均粒径の90%以下であることが望ましい。二つのリチウム複合酸化物の平均粒径の差が、Aの平均粒径の10%以下であれば、即ち、AとBの平均粒径の差が小さい場合は、前述の効果が低くなり、Aを単独で使用する場合と同様の結果となる。また、Bの平均粒径の下限値は、1μmであり、これより小さくなれば、活物質としての特性が低下し、混合使用する効果が低くなる。前記リチウム複合酸化物Bの平均粒径とは、リチウム酸化物が1次の粒子で構成されている場合は、その粒径の平均を、1次の粒子が凝集されて2次の粒子を形成する場合は、2次の粒子の粒径の平均を意味する。ただし、リチウム複合酸化物Bは、1次の粒子が凝集されて2次の粒子を形成した形態のものが望ましい。リチウム複合酸化物Bの割合は、正極活物質中の5~40重量%とすることが望ましく、10~30重量%がさらに望ましい。これより小さい場合は、リチウム複合酸化物Aを単独で使用する場合との差が少なくなり、これより多い場合は、リチウム複合酸化物Aの割合が少なくなって、その効果が減少するからである。30 40

【0031】

リチウム複合酸化物Bをリチウム複合酸化物Aと異種のもので使用すると、電子伝導性が高くなり、または高容量を達成することができる。例えば、電子伝導性に優れたLiCoO₂を混合する場合、高率と低温特性を向上させることができる。または、熱的安定性は劣るが、高容量の材料であるLiNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂P_z(M=Al、Mg、Zr、Ti、P=F、S、X=0.1、0 y=0.1、0 z=0.1)をリチウム複合酸化物Bとして使用する場合、熱的安定性に優れたリチウム複合酸化物Aが、正極活物質の熱的安定性を補償するため、高容量、高安定性の正極活物質を提供することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明によるリチウム二次電池に使用できる電解質としては、エステル(ester)、例えば、エチレンカーボネイト(ethylene carbonate)(EC)、プロピレンカーボネイト(propylene carbonate)(PC)、ブチレンカーボネイト(butylene carbonate)(BC)及びビニレンカーボネイト(carbonate)(VC)などの環状カーボネイト(Carbonate)、ジメチルカーボネイト(dimethyl carbonate)(DMC)、ジエチルカーボネイト(diethyl carbonate)(DEC)、エチルメチルカーボネイト(ethyl methyl carbonate)(EMC)及びジプロピルカーボネイト(DPC)などの非環状カーボネイト(carbonate)、ギ酸メチル(methyl)(IMF)、酢酸メチル(MA)、プロピオン酸メチル(methyl)(MP)及びプロピオン酸エチル(ethyl)などの脂肪族カルボン酸エステル(ester)、ブチロラクトン(lactone)(GBL)などの環状カルボン酸エステル(ester)などを挙げることができる。環状カーボネイト(carbonate)としては、EC、PC、VCなどが特に望ましい。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステル(ester)を20%以下の範囲で含むことも望ましい。

【0033】

このような溶媒に溶解するリチウム塩としては、 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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borate)、低級脂肪族カルボン酸リチウム(Lithium)、クロロボランリチウム(chloroborane lithium)、テトラフェニルホウ酸リチウム(Lithium)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ などのイミド(imide)類などを挙げることができる。これらは、使用する電解液などにそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で、任意で組み合わせて使用することができる。この中、特に、 LiPF_6 を含ませることがより望ましい。また、電解液を不燃性とするために、四塩化炭素、三フッ化塩化エチレン(ethylene)、あるいはリンが含まれた燐酸塩などを電解液に含ませることができる。

【0034】

また、次のように固体電解質も利用することができる。無機固体電解質としては、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol)、ポリフッ化ビニリデン(vinylidene)、フルオロプロピレン(Fluoropropylene)などや、このような誘導体、混合物、複合体などのポリマー(polymer)の材料が有効である。

【0035】

セパレーターは、多孔性ポリエチレンのようなポリエチレン系、あるいはポリプロピレン系ポリマーを主として使用する。

【0036】

本発明に使用される負極材料としては、リチウム(Lithium)、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体及び有機高分子化合物などのリチウムイオンを吸蔵・放出することができる化合物であれば良い。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で、任意で組み合わせて利用することができる。リチウム合金としては、 $\text{Li} - \text{Al}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{Mn}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{Mg}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{Sn}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{In}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{Cd}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Al} - \text{Te}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Ga}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Cd}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{In}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Pb}$ 系合金、 $\text{Li} - \text{Bi}$ 系合金及び $\text{Li} - \text{Mg}$ 系合金などを挙げることができる。合金、金属間化合物としては、遷移金属とケイ素の化合物や、遷移金属とスズ(ti

10

20

30

40

50

n)の化合物などを挙げることができ、特に、ニッケル(nickel)とケイ素の化合物が望ましい。炭素性質材料としては、コークス(coke)、熱分解炭素類、天然グラファイト、人造グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ(carbon micro beads)、グラファイト化メソフェーズ(pHase)小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維{ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)系、ピッチ(pitch)系、セルロース(cellulose)系、気相成長炭素系}、不定形炭素及び有機物が塑性される炭素などを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で、任意で組み合わせ利用しても良い。また、外装材としては、金属カン、またはアルミニウムと何重のポリマー層から構成された包装材を主として使用する。

10

【0037】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明の実施例について、図面を用いて説明する。

【実施例1】

【0039】

図1の反応器(容量4L、回転モーターの出力80W以上)に、蒸留水4Lを入れた後、水酸化ナトリウム溶液を添加し、pHを11.0で調節した後、窒素ガスを反応器に1L/分の速度でバブリングし、溶存酸素を除去した。反応器の温度を50に保持させながら1000rpmで撹拌した。硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1:1:1に混合された3M濃度の金属水溶液0.5L/hrを、0.9M濃度のアンモニア溶液0.35L/hrを、反応器に連続的に投入した。5M濃度の水酸化ナトリウム溶液は、pHを調整する役割を果たすが、決まっているpHによって自動に供給された。この時のpHは、11.0に調節した。溶液の平均滞留時間は、6時間程度にして流量を調節し、反応が定性状態に達した後、オーバーフローパイプ(overflow pipe)を通して、球形のニッケルマンガンコバルト複合水酸化物を連続的に得た。得られた水酸化物は、110で15時間乾燥させ、自然酸化させた。

20

【0040】

その後、水酸化リチウム43.2gとクエン酸4.75gを蒸留水に溶かした溶液に、前記ニッケルマンガンコバルト複合水酸化物95gを混合した後、80に保持させ、窒素ファジーを行いながら蒸留水を除去した。得られた混合物を2/min昇温速度で加熱した後、450~500で5時間保持させ、予備塑性を行い、引き続き1000で10時間塑性させた。その後、700で10時間アニリングし、正極活物質の粉 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ を得た。

30

【0041】

図2(a)は、正極活物質粉のFE-SEM写真である。得られた正極活物質粉は、1次の粒子の平均粒径が1 μ mであり、2次の粒子の平均粒径が、10 μ mであり、BET比表面積は、0.5m²/gであり、その粒度分布が非常に均一であった。また、粉のタップ密度は、2.0~2.3g/cm³であった。図2(b)の参考例1の写真と比べると、実施例1の正極活物質が球形であることが分かる。

40

【0042】

製造された正極活物質と、導電材のアセチレンブラックと、結合剤のポリビニリデンフルオライド(PVdF)と、を80:10:10の重量比で混合し、スラリーを製造した。前記スラリーを20 μ mの厚さのアルミ箔に均一に塗布し、120で真空乾燥して正極を製造した。製造された正極と、リチウムホイルを相対電極とし、多孔性ポリリエチレン膜(CELGARD LLC社製、Celgard 2300、厚さ:25 μ m)をセパレーターとし、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの体積比が1:1で混合された溶媒に、LiPF₆が1M濃度で解けている液体電解液を使用して、通常の製造工程によっ

50

てコイン型の半電池を製造した。製造されたコイン電池を電気化学分析装置(Toyo System、Toscat 3100U)を使用し、2.8 ~ 4.3 Vの領域で、電池特性を評価した。

【実施例 2】

【0043】

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1 : 1 : 1で混合された3 M濃度の金属水溶液の代わりに、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルト及び硫酸マグネシウムのモル比が1 : 0.98 : 1 : 0.04で混合された金属水溶液を使用したことを除いては、実施例 1と同様の方法により正極活物質粉 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。図 3 (b)は、得られた正極活物質粉のFE-SEM写真である。

10

【実施例 3】

【0044】

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1 : 1 : 1で混合された3 M濃度の金属水溶液の代わりに、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルト及びボロン酸のモル比が1 : 1 : 0.96 : 0.04で混合された金属水溶液を使用したことを除いては、実施例 1と同様の方法により正極活物質粉 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{B}_{0.04}]\text{O}_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。図 3 (c)は、得られた正極活物質粉のFE-SEM写真である。

20

【実施例 4】

【0045】

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1 : 1 : 1で混合された3 M濃度の金属水溶液の代わりに、硫酸ニッケルと硫酸マンガンのモル比が1 : 1で混合された金属水溶液を使用したことを除いては、実施例 1と同様の方法により正極活物質粉 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。

【実施例 5】

【0046】

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1 : 1 : 1で混合された3 M濃度の金属水溶液の代わりに、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が2 : 2 : 1で混合された金属水溶液を使用したことを除いては、実施例 1と同様の方法により正極活物質粉 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。

30

【参考例 1】

【0047】

内壁に1つのバツフル付の反応器を使用したことを除いては、実施例 1と同様の方法により正極活物質粉 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。

【0048】

実施例 1乃至5で製造された正極活物質粉と参考例 1で製造された正極活物質粉との特性値を表 1で表した。

40

[表 1]

	組成式	粒径分布(μm)		タップ密度 (g/cm ³)	5th放電容量 (mAh/g)
		1次の粒子	2次の粒子		
実施例1	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	1-2	10	2.1	159
実施例2	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3-0.02} Co _{1/3} Mg _{0.04}]O ₂	1-2	10	2.7	153
実施例3	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3-0.04} B _{0.04}]O ₂	2-3	10	2.2	157
実施例4	Li[Ni _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂	0.1-0.2	1-20	2.2	149
実施例5	Li[Ni _{2/5} Mn _{2/5} Co _{1/5}]O ₂	0.5-1	10	2.3	156
参考例1	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	1-2	1-15	2.0	160

10

【0049】

前記表のように、本発明の反応器を使用した場合、タップ密度が向上し、2次の粒子の粒度が均一であることが分かる。特に、タップ密度の向上は、実施例2で目立つ。タップ密度の向上により、単位体積当りの放電容量が向上するが、これは、図4(b)の体積当り非放電容量を示したグラフから確認される。即ち、タップ密度の実施例2の放電容量が、実施例1及び3に比べて非常に向上したことが分かる。

【実施例6】

【0050】

モル比が $Li/(Ni + Mn + Co) = 1.02$ になるよう、水酸化リチウムとニッケルマンガコバルト複合水酸化物を定量し、充分混合したことを除いては、実施例1と同様の方法により正極活物質粉 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。

20

【実施例7】

【0051】

反応器 pH を 11.0 から 11.2 に調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により正極活物質粉 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ を合成し、コイン型の半電池を製造した。

【実施例8】

【0052】

実施例1と実施例7で得られた粉を、それぞれAとBで表し、A:Bの割合を8:2で混合して正極活物質として使用し、実施例1と同様の方法によりコイン型の半電池を製造した。

30

【実施例9】

【0053】

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトのモル比が1:1:1で混合された3M濃度の金属水溶液の代わりに、硫酸ニッケルと硫酸コバルトのモル比が4:1で混合された金属水溶液を使用したことを除いては、実施例1と同様の方法によりニッケルコバルト水酸化物を得た。110で15時間乾燥させて得たニッケルコバルト複合水酸化物と、モル比 $Li/(Ni + Co) = 1.02$ になるよう、水酸化リチウムとを定量後、充分混合した。得られた混合物を 2 / min 昇温速度で加熱した後、450~600で5時間保持させ、予備塑性を行い、引き続き1000で10時間塑性させた後、700まで10時間アニリングし、2 / min の速度で冷却させることによって、正極活物質 $Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O_2$ を得た。コイン型の半電池は、実施例1と同様の方法により製造した。

40

【実施例10】

【0054】

実施例1と実施例9で得られた粉を、それぞれAとBで表し、A:Bの割合を8:2で混合して正極活物質として使用し、実施例1と同様の方法によりコイン型の半電池を製造した。

【実施例11】

50

【0055】

実施例1と同様に、ニッケルマンガンコバルト複合水酸化物を合成し、モル比が $Li/(Ni + Co + Mn) = 1.02$ になるよう、 LiF と $LiOH \cdot H_2O$ とを充分混合した。このようにして得られた混合物を $2 / min$ の昇温速度で加熱した後、 $450 \sim 600$ で5時間保持させ、予備塑性を行い、引き続き、 1000 で10時間塑性させた後、 700 まで10時間アニーリングし、 $2 / min$ の速度で冷却させ、正極活物質粉 $Li[Ni_{1/3}Mn_{0.2933}Co_{1/3}Mg_{0.04}]O_{1.92}F_{0.08}$ を製造した。実施例7乃至11で製造された正極活物質粉と、参考例1で製造された正極活物質粉との特性値を表2で表された。

[表2]

	組成式	Bの粒径分布(μm)	重量%		タップ密度(g/cm)	5th放電容量(mAh/g)
			A	B		
実施例7	$Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$	5-8	-	100	2.0	160
実施例8	$Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$	5-8	80	20	2.1	159
実施例9	$Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O_2$	5-10	-	100	2.4	180
実施例10	$Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O_2$	5-10	80	20	2.2	172
実施例11	$Li[Ni_{1/3}Mn_{0.2933}Co_{1/3}Mg_{0.04}]O_{1.92}F_{0.08}$	10	-	100	2.6	157
参考例1	$Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$	-	100	-	2.0	160

【0056】

実施例1と実施例8とを比較すると、タップ密度と放電容量においては、大した差はなかった。しかし、実施例1($Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ 単独)と、実施例10($Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2 + Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O_2$)とを比較すると、タップ密度が増加し、特に、5サイクル後の放電容量が、 $159mAh/g$ から $172mAh/g$ に増加したことが分かる。従って、高容量の材料である $Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O_2$ を使用した時、正極活物質の容量が増加したことを確認することができた。図10a乃至10cは、実施例1で製造された正極活物質の充放電による dQ/dV 曲線(図9)で現された地点の XANES(X-ray absorption near structure)の分析結果である。Ni、Co及びMnのK-edge上の酸化水の変化は、殆どない。NiのK-edgeの場合、 2^+ から 4^+ への充放電中に移動されることが確認され、CoのK-edgeは、一部が $4.5V$ 以上で 3^+ から 4^+ へ移動され、MnのK-edgeの場合は、 4^+ に固定されることを確認することができる。これは、特に、本発明の正極活物質により、Mnの酸化/還元反応による変換(3^+ から 4^+ へ)により生じる構造転移の問題が解決されることが分かる。このような様相は、実施例1だけでなく、実施例2乃至11で製造された正極活物質から共通する現象である。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明によると、寿命特性、高率特性、熱的安定性などに優れ、高容量または高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】反応器の斜視図である。

【図2a】実施例1で製造された正極活物質のFE-SEM(600倍)写真である。

【図2b】参考例1で製造された正極活物質のFE-SEM(600倍)写真である。

【図3a】実施例1で製造された正極活物質のFE-SEM(5000倍)写真である。

【図3b】実施例2で製造された正極活物質のFE-SEM(5000倍)写真である。

【図3c】実施例3で製造された正極活物質のFE-SEM(5000倍)写真である。

【図4a】実施例1、実施例2、実施例3で製造された正極活物質の質量当り充放電曲線

10

20

30

40

50

である。

【図4b】実施例1、実施例2、実施例3で製造された正極活物質の体積当り放電曲線である。

【図5】実施例1、実施例2、実施例3で製造された正極活物質の充放電サイクルによる放電容量である。

【図6a】実施例9で製造された正極活物質の充放電曲線である。

【図6b】実施例9で製造された正極活物質の充放電サイクルによる放電容量である。

【図7a】実施例10で製造された正極活物質の充放電曲線である。

【図7b】実施例10で製造された正極活物質の充放電サイクルによる放電容量である。

【図8a】実施例11で製造された正極活物質のFE-SEM(600倍)写真である。

【図8b】実施例11で製造された正極活物質のFE-SEM(10000倍)写真である。

【図9】実施例1で製造された正極活物質のdQ/dV曲線である。

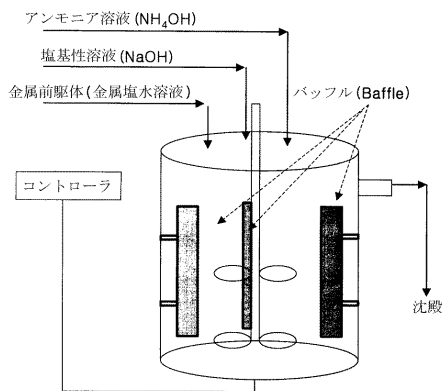
【図10a】Ni K-edge edge XANES spectraである。

【図10b】MN K-edge edge XANES spectraである。

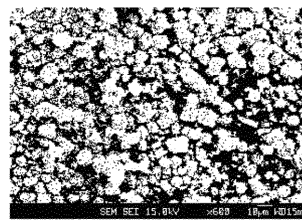
【図10c】Co K-edge edge XANES spectraである。

10

【図1】

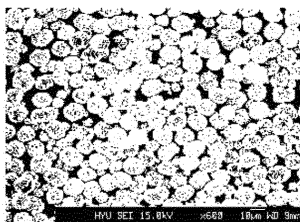


【図2b】



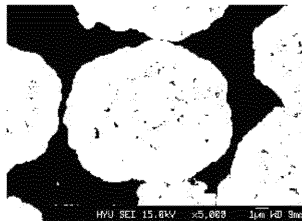
(b) 比較例 1

【図2a】



(a) 実施例 1

【図3a】



(a) 実施例 1

【図3b】



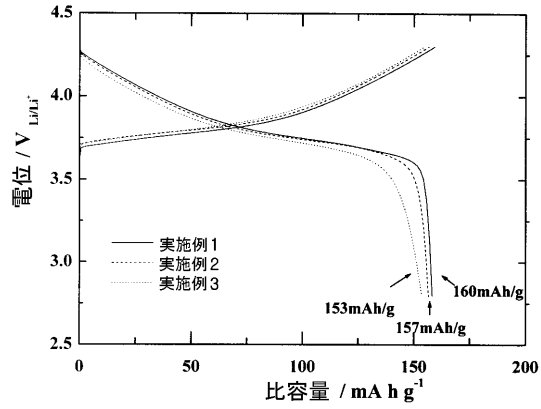
(b) 実施例 2

【図 3 c】



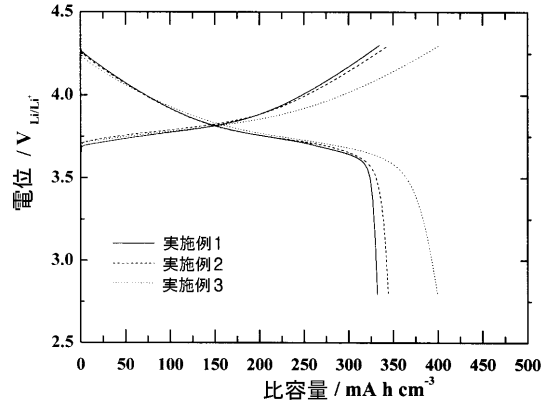
(c) 実施例 3

【図 4 a】



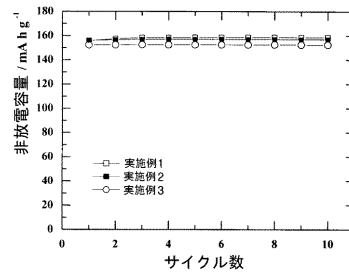
(a) 質量当り

【図 4 b】

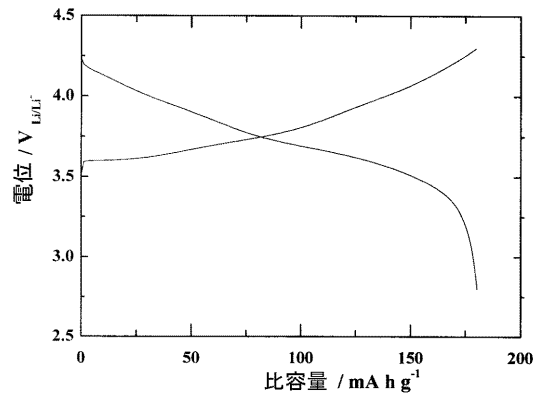


(b) 体積当り

【図 5】

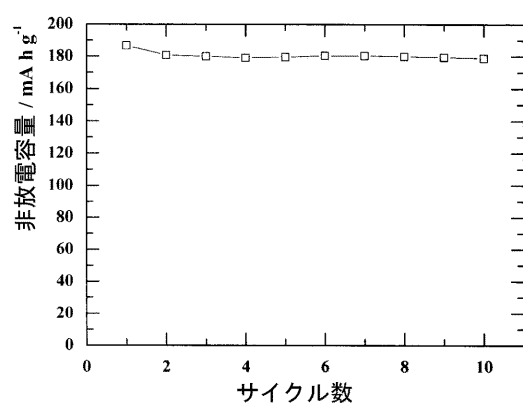


【図 6 a】



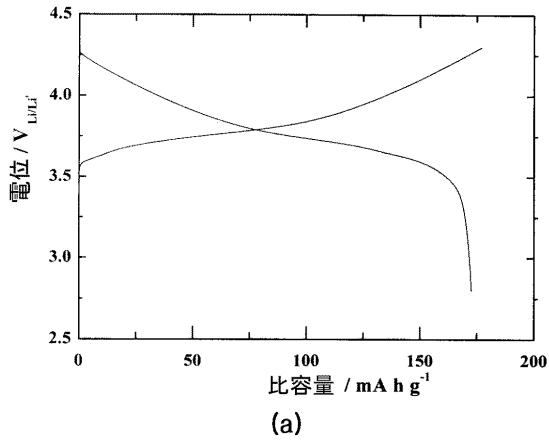
(a)

【図 6 b】

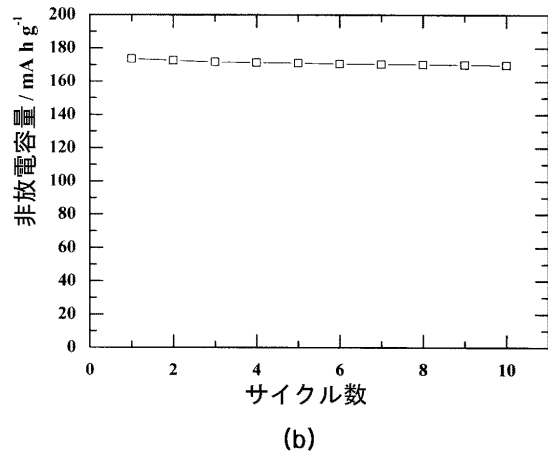


(b)

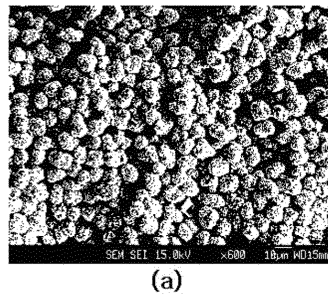
【図 7 a】



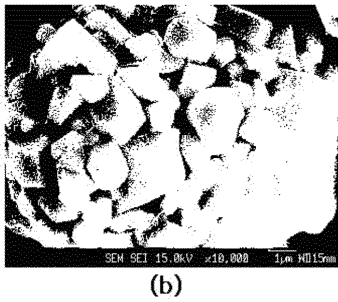
【図 7 b】



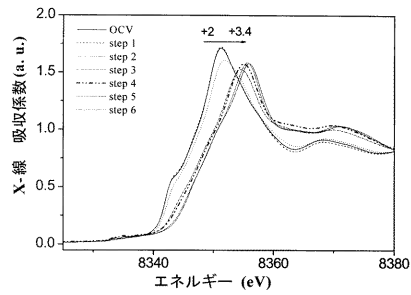
【図 8 a】



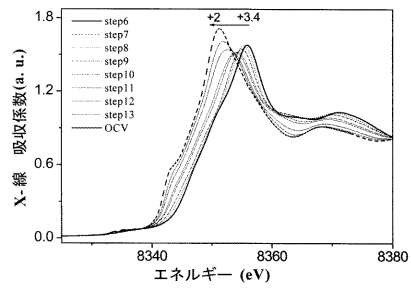
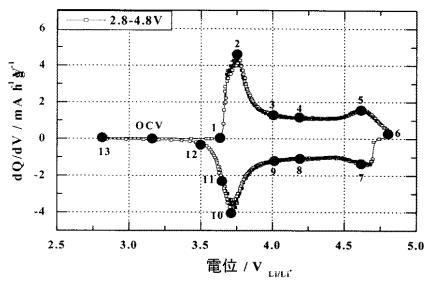
【図 8 b】




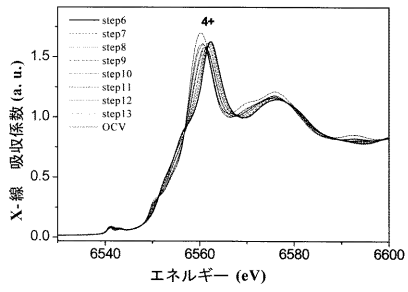
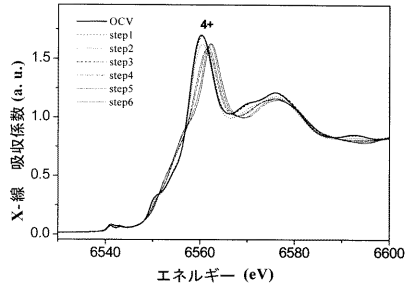
【図 10 a】




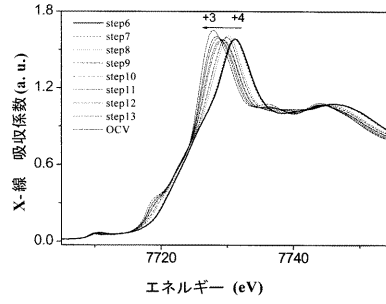
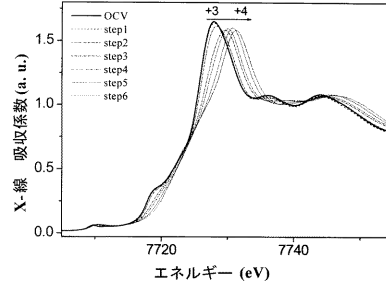
【図 9】



【 10 b】



【 10 c】



フロントページの続き

(72)発明者 カン, ヨーン ジュン

大韓民国 チュンチェオンナム - ド, タエアン - グン, 2グ ジンサン - リ ナム - ミョン, 29
- 5

(72)発明者 キム, ギル ホ

大韓民国 ジェオンサンナム - ド, ジンジュ, ゲウムサン - ミョン, ジャンサ - リ, 1080

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2002 - 100357 (JP, A)

特開2001 - 106534 (JP, A)

国際公開第03 / 044881 (WO, A1)

特開2002 - 201028 (JP, A)

特開2002 - 042813 (JP, A)

特開2005 - 089225 (JP, A)

国際公開第2004 / 082046 (WO, A1)

特開2005 - 149867 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62