

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6082355号
(P6082355)

(45) 発行日 平成29年2月15日 (2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日 (2017.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E
	HO 1 M 4/131

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-22159 (P2014-22159)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成26年2月7日 (2014.2.7)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-149221 (P2015-149221A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成27年8月20日 (2015.8.20)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成28年1月27日 (2016.1.27)		弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	廣瀬 貴一
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		(72) 発明者	加茂 博道
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池の負極材用の負極活物質、及び非水電解質二次電池用負極電極、並びに非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質二次電池の負極材用の負極活物質であって、

前記負極活物質は、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含むケイ素系材料 (SiO_x : $0.5 < x < 1.6$) を含有し、前記負極活物質の表層の少なくとも一部に結晶化したフッ素化合物、又は $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有する化合物あるいはこれらの両方を含み、前記負極活物質の少なくとも一部に鱗珪石構造を有する SiO_2 を含むものであることを特徴とする負極活物質。

【請求項2】

前記結晶化したフッ素化合物は二炭酸ジ(トリフルオロメチル)であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項3】

前記 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有するフッ素化合物は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンの少なくとも1種以上から選ばれるものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の負極活物質。

【請求項4】

前記ケイ素系材料の表層部は炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウムのうちの少なくとも1種にて被覆されたものであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項5】

10

20

前記負極活物質のケイ素系材料の表層は、炭素系材料、炭酸リチウムとフッ化リチウムの少なくとも一方、及び二炭酸ジ(トリフルオロメチル)と $-CF_2-CF_2-$ 単位を有するフッ素化合物の少なくとも一方が、この順に被覆された層状構造を有することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項6】

前記負極活物質は ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として $-60 \sim -100$ ppmで与えられる Si 領域のピーク強度値Aと、 $-100 \sim -150$ ppmに与えられる SiO_2 領域のピーク強度値Bが、 $A/B = 0.8$ という関係を満たすことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項7】

前記負極活物質は、X線回折により得られる $Si(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)が 1.2° 以上であり、前記 $Si(111)$ 結晶面に起因する結晶子サイズは 7.5 nm以下であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項8】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の負極活物質からなる非水電解質二次電池用負極電極。

【請求項9】

前記非水電解質二次電池用負極電極は炭素系活物質を含み、負極活物質材の総量に対するケイ素系活物質の比が 6 wt %以上である事を特徴とする請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極電極。

【請求項10】

請求項8又は請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極電極を有する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負極材用の負極活物質、及び非水電解質二次電池用負極電極、並びに非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化及び長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

【0003】

その中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、また、鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

【0004】

上記のリチウムイオン二次電池は、正極および負極、セパレータと共に電解液を備えており、負極は充放電反応に関わる負極活物質を含んでいる。

【0005】

この負極活物質としては、炭素材料が広く使用されている一方で、最近の市場要求から電池容量のさらなる向上が求められている。

電池容量向上のために、負極活物質材としてケイ素を用いることが検討されている。なぜならば、ケイ素の理論容量(4199 mAh/g)は黒鉛の理論容量(372 mAh/g)よりも10倍以上大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。

負極活物質材としてのケイ素材の開発はケイ素単体だけではなく、合金、酸化物に代表

10

20

30

40

50

される化合物などについても検討されている。

また、活物質形状は、炭素材では標準的な塗布型から、集電体に直接堆積する一体型まで検討されている。

【0006】

しかしながら、負極活物質としてケイ素を主原料として用いると、充放電時に負極活物質が膨張収縮するため、主に負極活物質表層近傍で割れやすくなる。また、活物質内部にイオン性物質が生成し、負極活物質が割れやすい物質となる。

負極活物質表層が割れると、それによって新表面が生じ、活物質の反応面積が増加する。この時、新表面において電解液の分解反応が生じるとともに、新表面に電解液の分解物である被膜が形成されるため電解液が消費される。このためサイクル特性が低下しやすくなる。

10

【0007】

これまでに、電池初期効率やサイクル特性を向上させるために、ケイ素材を主材としたリチウムイオン二次電池用負極材料、電極構成についてさまざまな検討がなされている。

【0008】

具体的には、良好なサイクル特性や高い安全性を得る目的で、気相法を用いケイ素及びアモルファス二酸化ケイ素を同時に堆積させている（例えば特許文献1参照）。

また、高い電池容量や安全性を得るために、ケイ素酸化物粒子の表層に炭素材（電子伝導材）を設けている（例えば特許文献2参照）。

さらに、サイクル特性を改善するとともに高入出力特性を得るために、ケイ素及び酸素を含有する活物質を作製し、かつ、集電体近傍での酸素比率が高い活物質層を形成している（例えば特許文献3参照）。

20

また、サイクル特性向上させるために、ケイ素活物質中に酸素を含有させ、平均酸素含有量が40at%以下であり、かつ集電体に近い場所で酸素含有量が多くなるように形成している（例えば特許文献4参照）。

【0009】

また、初回充放電効率を改善するためにSi相、 SiO_2 、 M_yO 金属酸化物を含有するナノ複合体を用いている（例えば特許文献5参照）。

また、サイクル特性改善のため、 SiO_x （ $0.8 < x < 1.5$ 、粒径範囲 = $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ）と炭素材を混合して高温焼成している（例えば特許文献6参照）。

30

また、サイクル特性改善のために、負極活物質中におけるケイ素に対する酸素のモル比を $0.1 \sim 1.2$ とし、活物質、集電体界面近傍におけるモル比の最大値、最小値との差が 0.4 以下となる範囲で活物質の制御を行っている（例えば特許文献7参照）。

また、電池負荷特性を向上させるため、リチウムを含有した金属酸化物を用いている（例えば特許文献8参照）。

また、サイクル特性を改善させるために、ケイ素材表層にシラン化合物などの疎水層を形成している（例えば特許文献9参照）。

また、サイクル特性改善のため、酸化ケイ素を用い、その表層に黒鉛被膜を形成することで導電性を付与している（例えば特許文献10参照）。特許文献10において、黒鉛被膜に関するRAMANスペクトルから得られるシフト値に関して、 1330cm^{-1} 及び 1580cm^{-1} にブロードなピークが現れるとともに、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ となっている。

40

また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、二酸化ケイ素中に分散されたケイ素微結晶相を有する粒子を用いている（例えば、特許文献11参照）。

また、過充電、過放電特性を向上させるために、ケイ素と酸素の原子数比を $1:y$ （ $0 < y < 2$ ）に制御したケイ素酸化物を用いている（例えば特許文献12参照）。

また、高い電池容量、サイクル特性の改善のため、ケイ素と炭素の混合電極を作成しケイ素比率を5wt%以上13wt%以下で設計している（例えば、特許文献13参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 8 5 1 2 7 号公報
【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 0 4 2 8 0 6 号公報
【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 1 6 4 9 5 4 号公報
【特許文献 4】特開 2 0 0 6 - 1 1 4 4 5 4 号公報
【特許文献 5】特開 2 0 0 9 - 0 7 0 8 2 5 号公報
【特許文献 6】特開 2 0 0 8 - 2 8 2 8 1 9 号公報
【特許文献 7】特開 2 0 0 8 - 2 5 1 3 6 9 号公報
【特許文献 8】特開 2 0 0 8 - 1 7 7 3 4 6 号公報
【特許文献 9】特開 2 0 0 7 - 2 3 4 2 5 5 号公報
【特許文献 1 0】特開 2 0 0 9 - 2 1 2 0 7 4 号公報
【特許文献 1 1】特開 2 0 0 9 - 2 0 5 9 5 0 号公報
【特許文献 1 2】特許第 2 9 9 7 7 4 1 号明細書
【特許文献 1 3】特開 2 0 1 0 - 0 9 2 8 3 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

上述したように、近年、電子機器に代表される小型のモバイル機器は高性能化、多機能化がすすめられており、その主電源であるリチウムイオン二次電池は電池容量の増加が求められている。

この問題を解決する 1 つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極からなるリチウムイオン二次電池の開発が望まれている。

また、ケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれている。

しかしながら、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極活物質を提案するには至っていなかった。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた際に、電池容量の増加、サイクル特性及び初期充放電特性を向上させることが可能な負極活物質、この負極活物質を用いた負極電極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】

【 0 0 1 3 】

上記目的を達成するために、本発明によれば、非水電解質二次電池の負極材用の負極活物質であって、前記負極活物質は、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも 1 種以上を含むケイ素系材料 (SiO_x : 0.5 x 1.6) を含有し、前記負極活物質の表層の少なくとも一部に結晶化したフッ素化合物、又は - CF_2 - CF_2 - 単位を有する化合物あるいはこれらの両方を含むものであることを特徴とする負極活物質を提供する。

【 0 0 1 4 】

このように、負極活物質は、上記のケイ素系材料を含有し、更に上記の化合物を表層に有するものとすることで、このケイ素系材料を含有する負極活物質を非水電解質二次電池の負極活物質として用いた際に、高い電池容量を有するとともに、良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【 0 0 1 5 】

このとき、前記結晶化したフッ素化合物は二炭酸ジ(トリフルオロメチル)であることが好ましい。

本発明では、このような結晶化したフッ素化合物を好適に用いることができる。

【 0 0 1 6 】

またこのとき、前記 - CF_2 - CF_2 - 単位を有するフッ素化合物は、ポリテトラフル

10

20

30

40

50

オロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンの少なくとも1種以上から選ばれるものであることが好ましい。

本発明では、このような $-CF_2-CF_2-$ 単位を有する化合物を好適に用いることができる。

【0017】

このとき、前記負極活物質の少なくとも一部に鱗珪石構造を有する SiO_2 を含むことが好ましい。

負極活物質がこのような構造を持つ SiO_2 を含んでいれば、負極活物質の割れが抑制され、良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0018】

またこのとき、前記ケイ素系材料の表層部は炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウムのうちの少なくとも1種にて被覆されたものであることが好ましい。

これらの物質で被覆されたケイ素系材料であれば、さらに良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0019】

このとき、前記ケイ素系材料の表層部が $TOF-SIMS$ スペクトルから得られる陰イオンとして、 O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ のうち少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

このようなものであれば、ケイ素系材料の表層における電解液反応を低減し、より良好なサイクル特性を得ることができる。

【0020】

またこのとき、前記負極活物質のケイ素系材料の表層は、炭素系材料、炭酸リチウムとフッ化リチウムの少なくとも一方、及び二炭酸ジ(トリフルオロメチル)と $-CF_2-CF_2-$ 単位を有するフッ素化合物の少なくとも一方が、この順に被覆された層状構造を有することが好ましい。

このような構造であれば、より良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0021】

このとき、前記負極活物質は $^{29}Si-MAS-NMR$ スペクトルから得られるケミカルシフト値として $-60 \sim -100 ppm$ で与えられる Si 領域のピーク値強度値 A と、 $-100 \sim -150 ppm$ に与えられる SiO_2 領域のピーク値強度値 B が、 A/B 30 0.8 という関係を満たすことが好ましい。

負極活物質として、上記のピーク値強度値比を有するものを用いることで、さらに良好な初期充放電特性が得られる。

【0022】

またこのとき、前記負極活物質は、X線回折により得られる $Si(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) が 1.2° 以上であり、前記 $Si(111)$ 結晶面に起因する結晶子サイズは $7.5 nm$ 以下であることが好ましい。

このような負極活物質であれば、電池特性を悪化させることなく、安定的なリチウム化合物の生成が容易にできる。

【0023】

また、本発明では、上記の本発明の負極活物質からなる非水電解質二次電池用負極電極を提供する。

このような負極活物質を含む負極電極であれば、高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0024】

またこのとき、前記非水電解質二次電池用負極電極は炭素系活物質を含み、負極活物質材の総量に対するケイ素系活物質の比が $6 wt\%$ 以上である事が好ましい。

このようなものであれば、さらに高い体積エネルギー密度を持つ非水電解質二次電池用負極電極が得られる。

【0025】

10

20

30

40

50

更に、本発明では、上記の非水電解質二次電池用負極電極を有する非水電解質二次電池を提供する。

このような負極電極を用いた非水電解質二次電池であれば、高容量であるとともに良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【発明の効果】

【0026】

以上のように、本発明の負極活物質は、非水電解質二次電池の負極活物質として用いた際に、高容量で良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の負極活物質を含むリチウムイオン二次電池用負極の構成を示す断面図である。

【図2】本発明の負極活物質を製造する際に使われるバルク内改質装置である。

【図3】本発明の負極活物質を含むリチウム二次電池の構成例（ラミネートフィルム型）を表す図である。

【図4】負極活物質粒子の表層に堆積した二炭酸ジ（トリフルオロメチル）及び鱗珪石構造を有する二酸化ケイ素を示すXRD（X-ray diffraction）図である。

【図5】負極活物質粒子の表層における陰イオン質量スペクトルを示す図である。

【図6】負極活物質中においてケイ素系活物質の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

前述のように、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させる1つの手法として、ケイ素材を主材として用いた負極をリチウムイオン二次電池の負極として用いることが検討されている。

このケイ素材を用いたリチウムイオン二次電池は、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等に近いサイクル特性が望まれているが、炭素材を用いたリチウムイオン二次電池と同等のサイクル安定性を示す負極活物質を提案するには至っていなかった。

【0029】

そこで、発明者らは、リチウムイオン二次電池の負極として用いた際に、良好なサイクル特性が得られる負極活物質について鋭意検討を重ねた。

その結果、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を含む SiO_x （ $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）を有するとともに、表層の少なくとも一部に結晶化したフッ素化合物、又は $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有する化合物あるいはこれらの両方を含む負極活物質をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた際に、良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0030】

<リチウムイオン二次電池用負極>

まず、本発明の非水電解質二次電池の負極材用の負極活物質を含んだリチウムイオン二次電池用負極について説明する。

図1は、本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極（以下、「負極」と記述）の断面構成を表している。

【0031】

[負極の構成]

図1に示すように、負極10は、負極集電体11の上に負極活物質層12を有する構成になっている。また、負極活物質層12は負極集電体11の両面、又は、片面だけに設けられていても良い。さらに、本発明の負極活物質が用いられたものであれば、負極集電体

10

20

30

40

50

11はなくてもよい。

【0032】

〔負極集電体〕

負極集電体11は、優れた導電性材料であり、機械的な強度に長けたもので構成される。このような導電性材料として、例えば銅(Cu)やニッケル(Ni)が挙げられる。また、この導電性材料は、リチウム(Li)と金属間化合物を形成しない材料である事が好ましい。

【0033】

負極集電体11は、主元素以外に炭素(C)や硫黄(S)を含んでいる事が好ましい。なぜならば、負極集電体の物理的強度が向上するためである。

10

特に充電時に膨張する活物質層を有する場合、集電体を含む電極変形を抑制する効果がある。

上記の含有元素の含有量は、特に限定されないが、中でも100ppm以下であることが好ましい。なぜならば、より高い変形抑制効果が得られるからである。

【0034】

また、負極集電体表面は、粗化されていても良いし、粗化されていなくても良い。粗化されている負極集電体としては、例えば電解処理、エンボス処理、又は化学エッチングされた金属箔等が挙げられる。粗化されていない負極集電体としては、例えば圧延金属箔等が挙げられる。

【0035】

20

〔負極活物質層〕

負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な複数の粒子状の負極活物質を含んでおり、電池設計上、さらに負極結着剤や導電助剤など、他の材料を含んでいても良い。

【0036】

本発明の負極活物質は、少なくともリチウムイオンの吸蔵放出可能なコア部と、表層の少なくとも一部に、結晶化したフッ素化合物、又は $-CF_2-CF_2-$ 単位を有する化合物あるいはこれらの両方を含んでいる。また、炭素などの導電性被覆や炭酸リチウムが負極活物質の表面の少なくとも一部を被覆していても良い。これらの場合、被覆部は島状、膜状どちらでも効果がある。

【0037】

30

負極活物質粒子は、例えばリチウムイオンを吸蔵、放出可能なコア部と、導電性が得られる炭素被覆部、また電解液の分解反応抑制効果があるフッ素化合物、炭酸リチウム、耐水性の高いフッ素化合物部からなるものとできる。この場合、炭素被覆部の少なくとも一部でリチウムイオンの吸蔵放出が行われても良い。

【0038】

また、本発明の負極活物質はケイ素系材料(SiO_x : 0.5 \leq x \leq 1.6)を含有しており、ケイ素系材料の組成としてはxが1に近い方が好ましい。なぜならば、xの値が1に近いほど良好なサイクル特性が得られるからである。また、本発明におけるケイ素系材料の組成は必ずしも酸化ケイ素の純度が100%であることを意味しているわけではなく、微量の不純物元素を含んでいても良い。

40

【0039】

ここで、負極活物質のケイ素系材料は、 ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として、-60~-100ppmで与えられるSi領域のピーク強度値Aと-100~-150ppmに与えられる SiO_2 領域のピーク強度値Bが、 $A/B \geq 0.8$ というピーク強度比の関係を満たすことが好ましい。

このようなものであれば、安定した電池特性を得ることができる。

【0040】

なお、 ^{29}Li -MAS-NMR spectrumの測定において、例えば装置としてBruker社製700NMR分光器を用い、プローブとして4mmHR-MASローター 50 μ Lを用い、試料回転速度は10kHzとし、測定環境温度を25℃として測

50

定することができる。

【0041】

本発明では、ケイ素系材料であるケイ素酸化物内に生成する SiO_2 成分の一部を Li 化合物へ選択的に変更する。

この Li 化合物としては、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 のうち少なくとも1種以上を選択する。これらの Li 化合物は、特に良い電池特性を示す。選択的化合物（ Li 化合物）の作成方法としては、電気化学法を用いると良い。電気化学法では、リチウム対極に対する電位規制やまたは電流規制などの条件を変更することで選択的化合物の作製が可能となる。

また、選択的化合物は一部電気化学法により生成したのち、炭酸雰囲気下、または酸素雰囲気下などで乾燥させることでより緻密な物質を得られる。

また、電気化学法を用い粒子表層に LiF 、 Li_2CO_3 を生成する事で電池充放電に伴う電解液の分解を抑制する事が可能となる。

これらの Li 化合物は上記のようなNMRとXPSで定量可能である。例えば、XPSでは、装置としてX線光電子分光器を用い、X線源を単色化 Al K 線、X線スポットの直径を $100\mu\text{m}$ 、 Ar イオン銃スパッタ条件を $0.5\text{ kV} / 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ として測定することができる。

【0042】

また、本発明では、負極活物質の少なくとも一部に鱗珪石構造（トリディマイト）を有する SiO_2 を含むことが好ましい。これは、 SiO_x 材の析出板温度、レート、また炭素層堆積時の反応温度を制御する事で生成させることができる。

負極活物質に含まれる SiO_2 が鱗珪石構造を有する事で充電に伴う負極活物質の割れが抑制される。

【0043】

また本発明では、上記したようにケイ素系材料の表層は結晶化したフッ素化合物、又は $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有する化合物あるいはこれらの両方を含むものであることを特徴とするが、上記の結晶化したフッ素化合物は、二炭酸ジ（トリフルオロメチル）であることが好ましい。

特にフッ素化合物は結晶化する事によって耐水性が飛躍的に向上するため、スラリー化の際にゲル化が起こり難くなるとともに、バルク内の Li 化合物を安定した状態を保つことができる。

$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有する化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 結合を有する化合物であるテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロケロセンの重合体であるポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンの少なくとも1種以上から選ばれるものであることが好ましい。

これらの化合物も耐水性が高く、スラリー化の際にゲル化が起こり難くなるとともに、バルク内の Li 化合物を安定した状態を保つことができる。

上記の結晶化したフッ素化合物、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有する化合物のどちらの化合物も溶媒中に溶けた状態にケイ素系材料の粉末を浸し、乾かす事で表面被覆が可能となる。

【0044】

図4は、XRD（X線回折）により得られた負極活物質の表層に堆積する二炭酸ジ（トリフルオロメチル）及び鱗珪石構造を有する二酸化ケイ素の回折ピークと半値幅を示す図である。

XRDで測定されるスペクトルにより、上記の鱗珪石構造を有する二酸化ケイ素及び二炭酸ジ（トリフルオロメチル）を確認できる。

【0045】

本発明を用いることで、 Si 領域の Li 化合物化を低減、または防止することが可能となり、大気中、または水系スラリー中、溶剤スラリー中で安定した負極活物質となる。

またランダムに化合物化する熱改質に対し、より安定した負極活物質を作ることが可能

10

20

30

40

50

である。

【0046】

さらに、本発明では、ケイ素系材料の表層部は炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウムのうちの少なくとも1種にて被覆されたものであることが好ましい。

このようなものであれば、特に電池初期効率の向上が得られると共に、ケイ素系材料の長期保存安定性が向上する。さらに、炭素層は活物質間の導通を得やすく電池特性を向上させることができる。

【0047】

また、ケイ素系材料の表層に、陰イオン O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ のうち少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

10

なぜならば、特に表層での電解液反応を低減し、良好な電池特性が得られるからである。

【0048】

更に、負極活物質のケイ素系材料の表層は、炭素系材料、炭酸リチウムとフッ化リチウムの少なくとも一方、及び二炭酸ジ(トリフルオロメチル)と $-CF_2-CF_2-$ 単位を有するフッ素化合物の少なくとも一方が、この順に被覆された層状構造を有することが好ましい。

このようなものであれば、より良好なサイクル特性及び初期充放電特性が得られる。

【0049】

また、負極活物質の表層のフッ素化合物以外の材料の結晶性は低いほどよく、X線回折により得られる $Si(111)$ 結晶面に起因する回折ピークの半値幅 (2θ) は 1.2° 以上であると共に、その結晶面に起因する結晶子サイズは 7.5 nm 以下である事が望ましい。

20

特に Si 結晶の存在が少なければ電池特性を悪化させることがほとんどなく、安定的な Li 化合物の生成がより容易になる。

【0050】

負極活物質の粒子のメジアン径は特に限定されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

なぜならば、充放電時においてリチウムイオンの吸蔵放出がされやすくなると共に、負極活物質粒子が割れにくくなるからである。 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径であれば表面積が増加し過ぎないため電池不可逆容量が増加し難い。また、メジアン径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合、粒子が割れ難く、新生面が出難いものとできる。

30

【0051】

ケイ素系材料に炭素材を被覆する場合、炭素材被覆部の平均厚さは特に限定されないが、 $1\text{ nm} \sim 5000\text{ nm}$ 以下であることが望ましい。

このような範囲の平均厚さであれば、電気伝導性を向上させる事が可能である。そして、電池特性を悪化させる事がなく、電池容量が低下することもない。

【0052】

この炭素材被覆部の平均厚さは以下の手順により算出される。まず、TEM(透過型電子顕微鏡)により任意の倍率で負極活物質を観察する。この倍率は厚さを測定するため目視で確認できる倍率が好ましい。続いて、任意の15点において、炭素材被覆部の厚さを測定する。このとき、できるだけ特定の場所に測定位置を集中させず、広くランダムに測定位置を設定することが好ましい。最後に測定結果から厚さの平均値を算出する。

40

【0053】

また、炭素材の被覆率は特に限定されないが、できるだけ高い方が望ましい。中でも30%以上であれば、十分な電気伝導性が得られる。

これらの炭素材被覆手法は特に限定されないが、糖炭化法、炭化水素ガスの熱分解法が好ましい。これらの方法であれば、炭素材の被覆率を向上させることができるからである。

【0054】

50

負極結着剤として、例えば高分子材料、合成ゴムなどのいずれか１種類以上があげられる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、あるいはカルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、あるいはエチレンプロピレンジエンなどが挙げられる。

【００５５】

負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどの炭素材料のいずれか１種以上があげられる。

【００５６】

負極活物質層１２は、炭素材料と混合状態で作成してもよい。負極活物質層１２の電気抵抗が低下すると共に、充電に伴う膨張応力を緩和する事が可能となる。この炭素材料は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、カーボンブラック類などがある。

【００５７】

負極活物質層１２は、例えば塗布法で形成される。塗布法とは負極活物質粒子と上記した結着剤など、また必要に応じて導電助剤、炭素材料を混合したのち、有機溶剤や水などに分散させ塗布する方法である。

【００５８】

[負極の製造方法]

この負極は、例えば以下の手順により製造される。

酸化珪素ガスを発生する原料を不活性ガスの存在下もしくは減圧下９００度～１６００度の温度範囲で加熱し、酸化ケイ素ガスを発生させる。

この場合、原料は金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合であり、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $0.8 < (\text{金属珪素粉末}) / (\text{二酸化珪素粉末}) < 1.3$ の範囲であることが望ましい。

粒子中のSi結晶子は仕込み範囲や気化温度の変更、また生成後の熱処理で制御される。

発生したガスは吸着板に堆積される。反応炉内温度を１００度以下に下げた状態で堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどを用いて粉碎、粉末化を行う。

【００５９】

得られた粉末材料の表層に炭素層を生成する手法としては、熱分解CVDが望ましい。熱分解CVDは炉内にセットした酸化ケイ素粉末と炉内に炭化水素ガスを充満させ炉内温度を昇温させる。

分解温度は特に限定しないが特に１２００度以下が望ましい。より望ましいのは９５０度以下であり、この温度範囲であれば活物質粒子の不均化を抑制する事が可能である。

【００６０】

炭化水素ガスは特に限定する事はないが、 C_nH_m 組成のうち $3 \leq n$ のものが望ましい。

なぜならば、製造コストが低く、分解生成物の物性が良いからである。

【００６１】

バルク内改質は電気化学的にLiを挿入し得ることが望ましい。この時、挿入電位、脱離電位の調整や電流密度、浴槽温度、挿入脱離回数を変化させることでバルク内生成物質を制御することができる。

特に装置構造を限定する事はないが、例えば、図２で得られる装置構造で作成可能である。

バルク内改質装置２０は、有機溶媒２３で満たされた浴槽２７と、浴槽２７内に配置され、電源２６の一方に接続された陽電極（リチウム源）２１と、浴槽２７内に配置され、電源２６の他方に接続され、酸化ケイ素粉末２２を格納した粉末格納容器２５と、陽電極２１と粉末格納容器２５との間に設けられたセパレータ２４とを有している。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

改質した活物質はその後酸素雰囲気または炭酸雰囲気、フッ素雰囲気、水素雰囲気などで乾燥させると望ましい。これにより、より良好なバルク組成となる。この時、特に温度は限定しないが800度以下が望ましい。なぜならば、粒子不均化が抑制できるからである。

【 0 0 6 3 】

上記バルク内改質処理において、フッ素化合物は電位、温度条件を変化させ生成させること事が望ましい。これにより、より緻密な膜が得られる。

特にフッ化リチウムはLi挿入、脱離状態で45度以上に保存し得る事が望ましい。

【 0 0 6 4 】

なお、得られた改質粒子は、炭素層を含んでいなくても良い。ただし、上記バルク内改質処理においてより均一な制御を求める場合、電位分布の低減などが必要であり、炭素層が存在することが望ましい。

【 0 0 6 5 】

浴槽27内の有機溶媒23として、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどを用いることができる。

また、有機溶媒23に含まれる電解質塩として、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)などを用いることができる。

【 0 0 6 6 】

陽電極21はLi箔を用いてもよく、またLi含有化合物でも良い。Li含有化合物として、炭酸リチウム、酸化リチウム、オリビン鉄リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムリン酸バナジウムなどがあげられる。

【 0 0 6 7 】

続いて、負極活物質粒子と、負極結着剤、導電助剤などの他の材料とを混合して、負極合剤とした後に、有機溶剤又は水などを加えてスラリーとする。

次に負極集電体11の表面に、上記の負極合剤スラリーを塗布し、乾燥させて、負極活物質層12を形成する。この時、必要に応じて加熱プレスなどを行ってもよい。

【 0 0 6 8 】

上述した負極によれば、バルク内に存在するSiO₂成分を安定したLi化合物へ変化させる事で電池初期効率の向上や、サイクル特性に伴う活物質の安定性が向上する。

【 0 0 6 9 】

特に、²⁹Si-MAS-NMR spectrumから得られるケミカルシフト値として、-60~-100ppmで与えられるSi領域のピーク強度値Aと-100~-150ppmに与えられるSiO₂領域のピーク強度値Bが、A/B=0.8というピーク強度比の関係を満たすことが好ましく、その場合、バルク内部またはその表層にLiシリケート及び炭酸リチウムが生成するとより高い効果を得ることができる。

【 0 0 7 0 】

また、炭素材で負極活物質粒子を被覆する事でバルク内部の化合物状態をより均一化する事が可能であり、フッ化物、炭酸リチウムが表層に存在することで活物質としての安定性を向上させ、より高い効果を得ることができる。

【 0 0 7 1 】

さらに、バルク改質後もしくはバルク改質と同時進行で表層に耐水性層を設けると良い。

このようにすれば、スラリー化の際ゲル化が起こりづらくなると共に、バルク内Li化合物が安定した状態を保たれるからである。

【 0 0 7 2 】

負極活物質の耐水性層は特に限定しないが、フッ素化合物が望ましい。特にポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセン、二炭酸ジ(トリフルオロメチル)が存在するとバルク内のLi化合物が安定する。

【0073】

また、負極活物質のケイ素系材料の表層に、陰イオン O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ のうち少なくとも1種以上を含むことが好ましい。なぜならば、特に表層での電解液反応を低減し、良好な電池特性が得られるからである。

これらの陰イオンの質量スペクトルは、TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy) 等の方法で測定することができる。

測定装置として、例えば、PHI TRIFT 2 (アルバック・ファイ社製) を使用できる。また、例えば、一次イオン源をGa、試料温度を25℃、加速電圧を5 kV、スポットサイズを100 μm × 100 μm、スパッタをGa、100 μm × 100 μm、10 sに設定して測定できる。

このような、装置、条件で測定した負極活物質粒子の表層における陰イオン質量スペクトルを図5に示す。図5のように、ケイ素系材料の粒子の表層に、TOF-SIMSから得られる O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ を含む場合、所定の質量電荷比(m/e)でこれらの陰イオン質量スペクトルを測定できる。

【0074】

また、負極活物質の表層のフッ素化合物以外の材料の結晶性は、Si(111)面に起因する結晶子サイズおよび半値幅(2θ)から見積もられる。

特に半値幅(2θ)が1.2°以上、結晶子サイズが7.5 nm以下の低結晶性材料が望ましい。このようなものであれば、良好な電池サイクル特性が得られるからである。

また、負極活物質の表層のフッ素化合物以外の材料は、実質的に非結晶が望ましい。これは、Si結晶核が減少するため、より高い電池特性が得られるからである。

【0075】

また、負極集電体11が炭素および硫黄を90 ppm以下含んでいれば、より高い電池特性を得ることができる。

【0076】

さらに、この負極は炭素系活物質を含み、負極活物質材の総量に対するケイ素系活物質の比が6 wt %以上であることが好ましい。

このようなものであれば、電池の体積エネルギー密度(Wh/l)を向上させることができる。

【0077】

<リチウムイオン二次電池>

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池について、図3を参照しながら説明する。

【0078】

[ラミネートフィルム型二次電池の構成]

図3に示すラミネートフィルム型二次電池30は、主にシート状の外装部材35の内部に巻回電極体31が収納されたものである。この巻回体は正極、負極間にセパレータを有し、巻回されたものである。また正極、負極間にセパレータを有し積層体を収納した場合も存在する。

どちらの電極体においても、正極に正極リード32が取り付けられ、負極に負極リード33が取り付けられている。電極体の最外周部は保護テープにより保護されている。

【0079】

正負極リードは、例えば、外装部材35の内部から外部に向かって一方向で導出されている。正極リード32は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成され、負極リード33は、例えば、ニッケル、銅などの導電性材料により形成される。

【0080】

外装部材35は、例えば、融着層、金属層、表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムであり、このラミネートフィルムは融着層が電極体31と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外周縁部同士が融着、又は、接着剤などで張り合わされて

10

20

30

40

50

いる。

融着部は、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムであり、金属部はアルミ箔などである。保護層は例えば、ナイロンなどである。

【0081】

外装部材35と正負極リード32、33との間には、外気侵入防止のため密着フィルム34が挿入されている。この材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン樹脂である。

【0082】

[正極]

正極は、例えば、図1の負極10と同様に、正極集電体の両面または片面に正極活物質層を有している。

10

【0083】

正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されている。

正極活物質層は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極材のいずれか1種または2種以上を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。この場合、結着剤、導電助剤に関する詳細は、例えば、既に記述した負極結着剤、負極導電助剤と同様とすることができる。

【0084】

正極材料としては、リチウム含有化合物が望ましい。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これらの正極材の中でも、ニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。

20

これらの正極材の化学式は、例えば、 $Li_x M_1 O_2$ 、又は、 $Li_y M_2 P O_4$ で表される。上記の化学式中、 M_1 、 M_2 は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示しており、 x 、 y の値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ で示される。

【0085】

リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物($Li_x Co O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物($Li_x Ni O_2$)などが挙げられ、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物($Li Fe P O_4$)、リチウム鉄マンガンリン酸化合物($Li Fe_{1-u} Mn_u P O_4$ ($0 < u < 1$))などが挙げられる。上記の正極材を用いれば、高い電池容量が得られるとともに、優れたサイクル特性を得られる。

30

【0086】

[負極]

負極は、上記した図1のリチウムイオン二次電池用負極10と同様の構成を有し、例えば、集電体の両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量(電池としての充電容量)に対して、負極充電容量が大きくなることが好ましい。これにより、負極上でのリチウム金属の析出を抑制することができる。

【0087】

40

正極活物質層は、正極集電体の両面の一部に設けられており、負極活物質層も負極集電体の両面の一部に設けられている。この場合、例えば、負極集電体上に設けられた負極活物質層は対向する正極活物質層が存在しない領域が設けられている。これは、安定した電池設計を行うためである。

【0088】

上記の負極活物質層と正極活物質層とが対向しない領域では、充放電の影響をほとんど受けることが無い。そのため、負極活物質層の状態が形成直後のまま維持され、これによって負極活物質の組成など、充放電の有無に依存せずに再現性良く組成などを正確に調べることができる。

【0089】

50

〔セパレータ〕

セパレータは正極、負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば、合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【0090】

〔電解液〕

活物質層の少なくとも一部、又は、セパレータには、液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでいても良い。

10

【0091】

溶媒は、例えば、非水溶媒を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。この中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが望ましい。より良い特性が得られるからである。

またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒とを組み合わせることで、電解質塩の解離性やイオン移動度を向上させることができる。

20

【0092】

合金系負極を用いる場合、特に溶媒として、ハロゲン化鎖状炭酸エステル、又は、ハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

これにより、充放電時、特に充電時において、負極活物質表面に安定な被膜が形成される。

ここで、ハロゲン化鎖状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。また、ハロゲン化環状炭酸エステルとは、ハロゲンを構成元素として有する（すなわち、少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

30

【0093】

ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素が好ましい。これは、他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。また、ハロゲン数は多いほど望ましい。これは、得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。

【0094】

ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。

【0095】

溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。これは、充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとしては、例えば炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。

40

【0096】

また、溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることも好ましい。これは、電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えば、プロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

【0097】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。これは、電解液の化学的安定

50

性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

【0098】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などが挙げられる。

【0099】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上 2.5 mol/kg 以下であることが好ましい。これは、高いイオン伝導性が得られるからである。

【0100】

[ラミネートフィルム型二次電池の製造方法]

最初に上記した正極材を用い正極電極を作成する。

まず、正極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤などを混合し正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させ正極合剤スラリーとする。

続いて、ナイフロールまたはダイヘッドを有するダイコーターなどのコーティング装置で正極集電体に合剤スラリーを塗布し、熱風乾燥させて正極活物質層を得る。

最後に、ロールプレス機などで正極活物質層を圧縮成型する。この時、加熱しても良く、また圧縮を複数回繰り返しても良い。

【0101】

次に、上記したリチウムイオン二次電池用負極10と同様の作業手順を用い、負極集電体に負極活物質層を形成し負極を作成する。

【0102】

正極及び負極を上記した同様の作製手順により作製する。この場合、正極及び負極集電体の両面にそれぞれの活物質層を形成する。この時、どちらの電極においても両面部の活物質塗布長がずれていても良い(図1参照)。

【0103】

続いて、電解液を調整する。続いて、超音波溶接などにより、正極集電体に正極リード32を取り付けると共に、負極集電体に負極リード33を取り付ける。

続いて、正極と負極とをセパレータを介して積層、または巻回させて巻回電極体31を作製し、その最外周部に保護テープを接着させる。次に、扁平な形状となるように巻回体を成型する。

続いて、折りたたんだフィルム状の外装部材の間に巻回電極体を挟み込んだ後、熱融着法により外装部材35の絶縁部同士を接着させ、一方向のみ解放状態にて、巻回電極体を封入する。次に、正極リード、および負極リードと外装部材の間に密着フィルムを挿入する。

そして、解放部から上記調整した電解液を所定量投入し、真空含浸を行う。含浸後、解放部を真空熱融着法により接着させる。

以上のようにして、ラミネートフィルム型二次電池30を製造することができる。

【実施例】

【0104】

以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0105】

(実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1～比較例1-5)

以下の手順により、図3に示したラミネートフィルム型リチウム二次電池30を作製した。

最初に正極を作成した。正極活物質はリチウムコバルト複合酸化物である LiCoO_2 を95質量%と、正極導電助剤2.5質量%と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン:PVDF)2.5質量%とを混合し正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤(N-メチル-2-ピロリドン:NMP)に分散させてペースト状のスラリーとした。続いてダイ

10

20

30

40

50

ヘッドを有するコーティング装置で正極集電体の両面にスラリーを塗布し、熱風式乾燥装置で乾燥した。この時正極集電体は厚み $15\ \mu\text{m}$ を用いた。最後にロールプレスで圧縮成型を行った。

【0106】

次に負極を作成した。負極活物質は金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉へ設置し、 $10\ \text{Pa}$ の真空化で 1400 の熱をかけ反応、堆積し、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉砕しケイ素系材料を作製した。

このケイ素系材料の粒径を調整した後、必要に応じて熱分解 CVD を行う事で炭素層を得た。作成した粉末はプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの $1:1:1$ 混合溶媒（電解質塩 $1.3\ \text{mol/kg}$ ）中で電気化学法を用いバルク改質を行った。

10

得られた負極活物質粒子は必要に応じて炭酸雰囲気下で乾燥処理を行っている。続いて、負極活物質粒子と負極結着剤の前駆体、導電助剤 1 と導電助剤 2 とを $80:8:10:2$ の乾燥重量比で混合したのち、純水で希釈してペースト状の負極合剤スラリーとした。この場合には、ポリアクリル酸（分子量： 100 万）を用いた。

続いて、コーティング装置で負極集電体の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔（厚さ $= 15\ \mu\text{m}$ ）を用いた。

最後に、 90 の真空雰囲気中で 3 時間乾燥した。

【0107】

次に、溶媒（4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）、エチレンカーボネート（EC）、及びジメチルカーボネート（DMC））を混合した後、電解質塩（六フッ化リン酸リチウム： LiPF_6 ）を溶解させて電解液を調製した。この場合には、溶媒の組成を体積比で $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DMC} = 10:20:70$ とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して $1.2\ \text{mol/kg}$ とした。

20

【0108】

次に、以下のようにして二次電池を組み立てた。

最初に正極集電体の一端にアルミリードを超音波溶接し、負極集電体にはニッケルリードを溶接した。

続いて正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に積層し、長手方向に巻回させ巻回電極体を得た。その巻き終わり部分を PET 保護テープで固定した。セパレータは多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムに挟まれた積層フィルム $12\ \mu\text{m}$ を用いた。

30

続いて、外装部材間に電極体を挟んだのち、一辺を除く外周縁部同士を熱融着し、内部に電極体を収納した。外装部材はナイロンフィルム、アルミ箔、及びポリプロピレンフィルムが積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。

続いて、開口部から調整した電解液を注入し、真空雰囲気下で含浸した後、熱融着し封止した。

【0109】

ここで、実施例 1-1～実施例 1-5 及び比較例 1-1～比較例 1-5 において、 SiO_x の x は $0.3 \sim 1.8$ に変化させ、 ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルから得られるケミカルシフト値として $-60 \sim -100\ \text{ppm}$ で与えられる Si 領域のピーク強度値 A と、 $-100 \sim -150\ \text{ppm}$ に与えられる SiO_2 領域のピーク強度値 B の比： A/B は 2 に固定した。このとき、バルク内酸素量（ SiO_x の x の値）は、気化出発材の比率や温度を変化させて、堆積される酸素量を調整した。

40

また、電気化学法において Li 挿入、Li 離脱条件を変化させて、生成する物質を制御し、バルク内に生成される物質を $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 とした。

また、負極を作製する際に使用した負極活物質は、負極活物質の表層にポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンを含み、鱗珪石構造を有する SiO_2 を含むものとした。ただし、比較例 1-2～1-4 のみ、表層に

50

ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンのいずれも含まない負極活物質を使用した。尚、鱗珪石構造を有する SiO_2 は、 SiO_x 材の析出板温度、レート、炭素層堆積時の反応温度を制御する事で生成した。

【0110】

また、実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1、比較例1-3、及び比較例1-5においては、負極活物質の表層に二炭酸ジ(トリフルオロメチル)をディップコートし、XRDにて被覆した二炭酸ジ(トリフルオロメチル)の結晶化の有無を確認し、その後、容量維持率、初期効率を測定した。尚、比較例1-3にて、負極活物質の表層にディップコートした二炭酸(トリフルオロメチル)は、XRDにてそのピークが確認できず、付着状態が不完全であり結晶化は無いと判断した。

10

Li反応サイトをLiで低減するため、その後電池評価へ移行した際、ゲル化対策及び耐水性が求められる。そのため、溶剤系、水系どちらのスラリーにおいても対応できるように表層に二炭酸ジ(トリフルオロメチル)をディップコートする。この時、ディップ後の粉末分離手法に応じてフッ素化合物の結晶化の有無が決まる。耐水性の向上、ゲル化の抑制にはフッ素化合物が結晶化していることが望ましい。

【0111】

一方で、比較例1-2及び比較例1-4については、表層に結晶化したフッ素化合物と $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 単位を有するフッ素化合物のいずれの化合物も含んでいない負極活物質を使用した。

【0112】

20

更に、ケイ素系材料の表層部がTOF-SIMSスペクトルから得られる陰イオンである、 O_2SiF^- 、 OSiF^- を含み、表層部に炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウム含むものとした。

また、負極活物質粒子のメジアン径は $4\mu\text{m}$ であり、負極活物質のX線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2 θ)は 2.59° であり、負極活物質のSi(111)結晶子は 3.2nm であった。

【0113】

実施例1-1～実施例1-5及び比較例1-1～比較例1-5について、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

【0114】

30

サイクル特性については、以下のようにして調べた。

最初に、電池安定化のため25の雰囲気下、2サイクル充放電を行い、2サイクル目の放電容量を測定した。

続いて、総サイクル数が100サイクルとなるまで充放電を行い、その都度放電容量を測定した。

最後に、100サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割り、容量維持率を算出した。

なお、サイクル条件として、 4.3V に達するまで定電流密度、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で充電し、電圧が 4.3V に達した段階で 4.3V 定電圧で電流密度が $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ に達するまで充電した。また、放電時は $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電圧が 2.8V に達するまで放電した。

40

【0115】

初回充放電特性については、初期効率(%)=(初回放電容量/初回充電容量) $\times 100$ を算出した。

なお、雰囲気及び温度はサイクル特性を調べた場合と同様にし、充放電条件はサイクル特性の0.2倍で行った。すなわち、 4.3V に達するまで定電流密度、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で充電し、電圧が 4.3V に達した段階で 4.3V 定電圧で電流密度が $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ に達するまで充電し、放電時は $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電圧が 2.5V に達するまで放電した。

【0116】

50

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 及び比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5 の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

【表 1】

	SiO _x (x=)	二炭酸ジ(トリフルオロメチル)の結晶化	二炭酸ジ(トリフルオロメチル)	初期効率(%)	容量維持率(%)
比較例1-1	0.3	有	有	67	81.5
実施例1-1	0.5	有	有	75	81.0
実施例1-2	0.7	有	有	80	80.5
実施例1-3	1	有	有	82	80.0
比較例1-2	1	無	無	70	68.0
比較例1-3	1	無(ピーク確認できず)	有	72	70.0
比較例1-4	1	無	無	75	78.0
実施例1-4	1.2	有	有	82	80.0
実施例1-5	1.6	有	有	81	80.0
比較例1-5	1.8	有	有	-	-

10

【 0 1 1 8 】

表 1 に示すように、酸素が十分でない場合 ($x = 0.3$)、すなわち SiO_x の x の値が 0.5 未満である場合、初期効率が著しく悪化する。また、酸素量が多い場合 ($x = 1.8$)、すなわち SiO_x の x の値が 1.6 より大きい場合、導電性の低下が生じ SiO 材の容量が設計通り発現しなかったため評価を中断している。

【 0 1 1 9 】

20

(実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 3、比較例 2 - 1)

実施例 1 - 3 と同様にして二次電池を作製した。ただし、電気化学法における Li 挿入、 Li 離脱条件を変化させて、生成する物質を制御し、バルク内に生成される物質を変化させた。更に、 SiO_x の x は $x = 1$ に固定した。尚、比較例 2 - 1 は、バルク内に、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_2Si_3O_5$ 、 Li_4SiO_4 のいずれの Li 化合物も含まない場合である。

また、生成後にガス雰囲気調整し熱乾燥させる事で含有物の状態を変化させ、より安定な材質を実現した。

例えば、 Li_4SiO_4 は二酸化炭素雰囲気下で熱を加える事で Li_2SiO_3 と Li_2CO_3 に分かれる。これらの反応などを取り入れ、最適なバルク状態を実現する事によって維持率、初期効率の向上を実現した。

30

得られた Li 化合物は、上記の XPS で確認可能であり、例えば Li_4SiO_4 は 532 eV 付近での結合エネルギーで、 Li_2SiO_3 は 530 eV 付近の結合エネルギーで確認できる。または、 ^{29}Si -MAS-NMR spectrum でも確認可能である。

生成される Li 化合物は実質的に非晶質が望ましい。非晶質であれば、負極活物質の抵抗を増加させることがほぼ無いからである。

結晶化度の変化は Li の挿入、脱離後に非大気雰囲気下の熱処理で制御可能である。

以後、バルク内の Li 化合物は非晶質状態で実験を行った。

【 0 1 2 0 】

40

実施例 1 - 3 と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 3、比較例 2 - 1 の測定結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

【表 2】

	Li化合物	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例1-3	$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4	82	80.0
実施例2-1	$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4	81	80.0
実施例2-2	$\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4	81	80.0
実施例2-3	Li_4SiO_4	80	80.0
比較例2-1	-	75	67.0

【0122】

表2に示すように、バルク内に $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 のいずれのLi化合物も含まない場合、容量維持率と初期効率が共に著しく悪化してしまった。

10

【0123】

(実施例3-1～3-5)

実施例1-3と同様にして二次電池を作製した。ただし、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるケミカルシフト値として-60～-100ppmで与えられるSi領域のピーク強度値Aと、-100～-150ppmに与えられる SiO_2 領域のピーク強度値Bの比であるA/Bの値を変化させた。これは、バルク内に生成するSiと SiO_2 の成分比を変化させることにより、A/Bの値を変化させた。

【0124】

20

実施例1-3と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例3-1～実施例3-5の測定結果を表3に示す。

【0125】

【表 3】

	A(Si)/B(SiO_2)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例3-1	0.4	81	70.0
実施例3-2	0.8	82	73.0
実施例1-3	2	82	80.0
実施例3-3	1	82	80.0
実施例3-4	2.5	83	90.0
実施例3-5	3	84	95.0

30

【0126】

表3に示すように、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルから得られるケミカルシフトの SiO_2 領域のピーク強度値Bが小さくなり、A/Bが0.8以上となる場合に高い電池特性が得られた。このように、Li反応サイトである SiO_2 部を予め減らすことで電池の初期効率が向上すると共に、安定したLi化合物がバルク内、または表面に存在する事で充放電に伴う電池劣化の抑制が可能となることが分かった。

【0127】

(実施例4-1～実施例4-9)

40

実施例1-3と同様にして二次電池を作製した。ただし、負極活物質のX線回折により得られる(111)結晶面に起因する回折ピークの半値幅(2θ)と、負極活物質のSi(111)結晶子の値を下記の表4に示すように変化させた。

【0128】

実施例1-3と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例4-1～実施例4-9の測定結果を表4に示す。

【0129】

【表 4】

	半値幅(2 θ)	Si(111)結晶子サイズ(nm)	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例4-1	0.756	11.42	71	81.0
実施例4-2	0.796	10.84	72	81.0
実施例4-3	1.025	8.55	74	80.5
実施例4-4	1.218	7.21	80	80.5
実施例4-5	1.271	6.63	81	80.0
実施例4-6	1.845	4.62	81	80.0
実施例4-7	2.257	3.77	82	80.0
実施例1-3	2.593	3.29	82	80.0
実施例4-8	10.123	1.524	83	80.0
実施例4-9	20.221	0	84	80.0

10

【0130】

負極活物質の結晶性を变化させたところ、表4に示すように、それらの結晶性に応じて容量維持率および初回効率が变化した。

特に半値幅(2 θ)が1.2°以上で、尚且つSi(111)面に起因する結晶子サイズが7.5nm以下の低結晶性材料で高い容量維持率、初期効率が得られた。特に、非結晶領域では最も良い特性が得られる。実施例4-9では半値幅を20°以上と算出しているが、解析ソフトを用いフィッティングした結果であり、実質的にピークは得られていない。よって、実施例4-9における負極活物質は実質的に非晶質であると言える。

【0131】

20

(実施例5-1～実施例5-3)

実施例1-3と同様にして二次電池を作製した。ただし、負極活物質の表層に-CF₂-CF₂-単位を有するフッ素化合物を、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンの三種類の中から選択し、選択する化合物の組み合わせを变化させてディップコートした。

【0132】

実施例1-3と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例5-1～実施例5-3の測定結果を表5に示す。

【0133】

【表 5】

30

	被覆するフッ素化合物	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例1-3	ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセン	82.0	80.0
実施例5-1	ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン	82.0	77.0
実施例5-2	ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロケロセン	82.0	76.0
実施例5-3	ポリテトラフルオロエチレン	82.0	75.0

【0134】

表5に示すように、-CF₂-CF₂-単位を有するフッ素化合物を、特に、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロケロセンの三種類の中から選択することで、高い容量維持率と初期効率が得られることが分かった。

これは、これらの化合物で、Li反応サイトであるSiO₂部を予め減らすことで電池初期効率が向上するとともに、安定したLi化合物がバルク内、または表面に存在することができ、充放電に伴う電池劣化の抑制が可能となったためと考えられる。

40

【0135】

(実施例6-1～実施例6-5)

実施例1-3と同様にして二次電池を作製した。ただし、ラミネートフィルム型リチウム二次電池30の負極は炭素系活物質を含むものとし、負極活物質材の総量に対するケイ素系活物質の比を下記の表6のように变化させた。このときの、ケイ素系活物質は、実施例2-1～実施例2-3と同様のSiO(x=1)であった。

また、負極に含まれる炭素系活物質は天然黒鉛と人造黒鉛を50:50の比で使用した。

50

【 0 1 3 6 】

次に、実施例 6 - 1 ~ 実施例 6 - 5 における、二次電池の容量増加率を調べた。実施例 6 - 1 ~ 実施例 6 - 5 の測定結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 7 】

【表 6】

	ケイ素系活物質の比率(wt%)	電池容量の増加率 (Wh%)
実施例6-1	10	7.912
実施例6-2	20	14.784
実施例6-3	30	18.952
実施例6-4	40	21.560
実施例6-5	50	23.744
実施例1-3	100	26.248

10

【 0 1 3 8 】

表 6 に示す二次電池の電池容量の増加率 (Wh%) は、上記ケイ素系活物質の比率を 0 wt% とした場合の電池容量を基準として算出している。ケイ素系活物質の比率が高くなるほど SiO 放電電位が炭素材に対して受ける影響が小さくなり電池容量の増加が見込める。

また、負極に含まれる天然黒鉛は膨張収縮を繰り返すケイ素系活物質の緩衝剤としての役割を持つ。また人造黒鉛は高いサイクル維持率を得る事ができる。

20

【 0 1 3 9 】

ここで、図 6 に負極活物質材の総量に対するケイ素系活物質の比率と二次電池の電池容量の増加率との関係を表すグラフを示す。

図 6 中の a で示す曲線は、本発明の負極活物質中においてケイ素系活物質の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。一方、図 6 中の b で示す曲線は Li をドーピングしていないケイ素系活物質の比率を増加させた場合の電池容量の増加率を示している。

図 6 に示すように、曲線 a はケイ素系活物質の比率が 6 wt% 以上となる範囲で、曲線 b よりも電池容量の増加率が特に大きくなり、ケイ素系活物質の比率が高くなるにつれて、その差は広がっていく。以上の表 6 及び図 6 の結果より、本発明において、負極活物質中でのケイ素系活物質の比率が 6 wt% 以上となると電池容量の増加率は従来に比べて大きく、このことから負極活物質の体積エネルギー密度が、上記比率の範囲で特に顕著に増加することが分かった。

30

【 0 1 4 0 】

(実施例 7 - 1)

実施例 1 - 3 と同様にして二次電池を作製した。ただし、ケイ素系材料の表層部が TOF - SIMS スペクトルから得られる陰イオンである、 O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ を含まないものとした。

【 0 1 4 1 】

実施例 1 - 3 と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例 7 - 1 の測定結果を表 7 に示す。

40

【 0 1 4 2 】

【表 7】

	TOFF-SIMS	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例1-3	O_2SiF^- , $OSiF^-$	82	80.0
実施例7-1	-	79	80.0

【 0 1 4 3 】

表 7 に示すように、ケイ素系材料の表層部に陰イオン質量スペクトルとして O_2SiF^- 、 $OSiF^-$ が存在すると、電解液との反応を抑制し電池維持率を向上させることができることが確認された。

50

【 0 1 4 4 】

(実施例 8 - 1 ~ 実施例 8 - 3)

実施例 1 - 3 と同様にして二次電池を作製した。ただし、負極活物質中のケイ素系材料の表層に被覆する物質を炭素層、フッ素化合物層、炭酸リチウム層の三種類の中から選択し、 Li 化合物生成と同時に電位、電流を制御し、また溶媒中での加温保持などを用いる事によって選択する化合物の組み合わせ下記の表 8 に示すように変化させた。

【 0 1 4 5 】

実施例 1 - 3 と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例 8 - 1 ~ 実施例 8 - 3 の測定結果を表 8 に示す。

【 0 1 4 6 】

【表 8】

	負極活物質表面	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例1-3	炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウム	82.0	80.0
実施例8-1	炭素、フッ化リチウム	81.0	79.0
実施例8-2	炭素、炭酸リチウム	81.0	78.0
実施例8-3	炭素	80.0	77.0

【 0 1 4 7 】

表 8 に示すように、炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウムのうちの少なくとも 1 種にて被覆されたものであれば高い初期効率が得られることが確認された。また、炭素、炭酸リチウム、フッ化リチウムの 3 種類の物質の中で、被覆する物質の種類が多くなる程初期効率が向上することが確認された。

【 0 1 4 8 】

(実施例 9 - 1)

実施例 1 - 3 と同様にして二次電池を作製した。ただし、バルク内部に鱗珪石構造を有する SiO_2 を生成させなかった。

【 0 1 4 9 】

実施例 1 - 3 と同様にして、二次電池のサイクル特性および初回充放電特性を調べた。実施例 9 - 1 の測定結果を表 9 に示す。

【 0 1 5 0 】

【表 9】

	鱗珪石構造	容量維持率(%)	初期効率(%)
実施例1-3	有	82.0	80.0
実施例9-1	無	77.0	80.0

【 0 1 5 1 】

表 9 に示すように、鱗珪石構造を有することで容量維持率が向上した。これは、鱗珪石構造が生成する事で充電に伴う活物質の割れが抑制されるためと考えられる。

【 0 1 5 2 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【 0 1 5 3 】

- 1 0 ... 負極、 1 1 ... 負極集電体、 1 2 ... 負極活物質層、
 2 0 ... バルク内改質装置、 2 1 ... 陽電極 (リチウム源、改質源)、
 2 2 ... 酸化ケイ素粉末、 2 3 ... 有機溶媒、 2 4 ... セパレータ、
 2 5 ... 粉末格納容器、 2 6 ... 電源、 2 7 ... 浴槽、
 3 0 ... リチウム二次電池 (ラミネートフィルム型)、 3 1 ... 電極体、

10

20

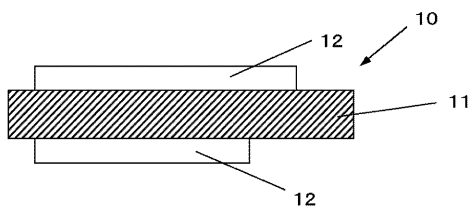
30

40

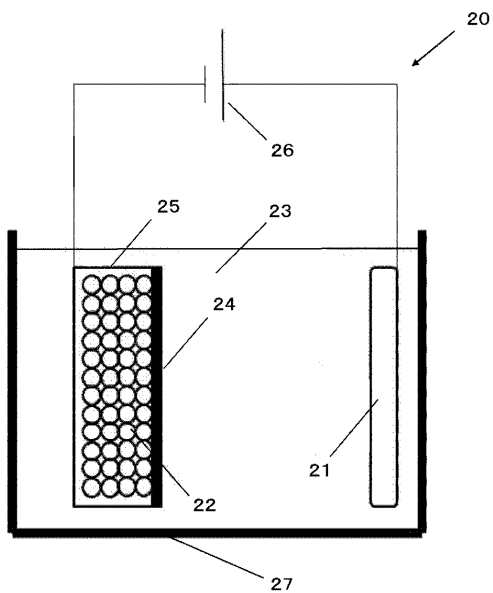
50

- 3 2 ...正極リード（正極アルミリード）、
 3 3 ...負極リード（負極ニッケルリード）、 3 4 ...密着フィルム、
 3 5 ...外装部材。

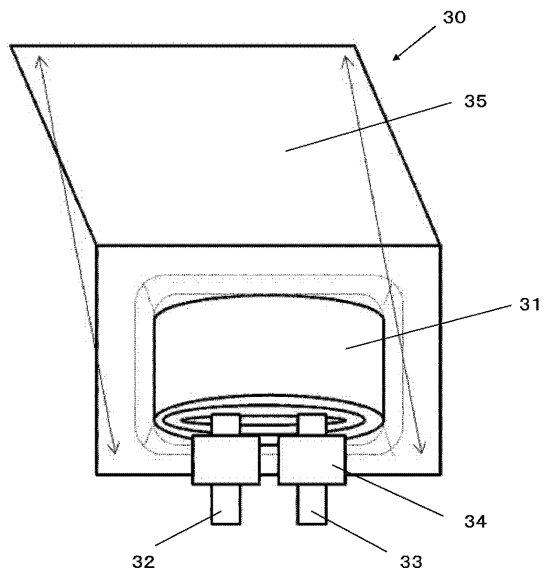
【図 1】



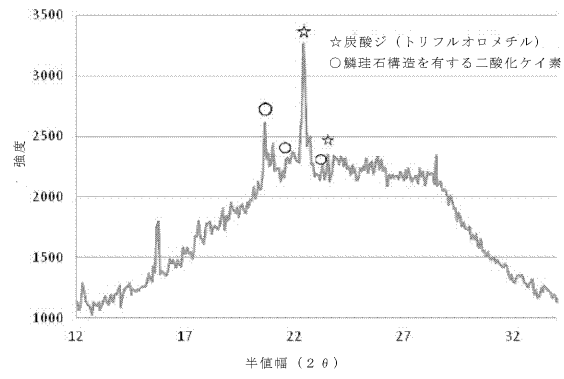
【図 2】



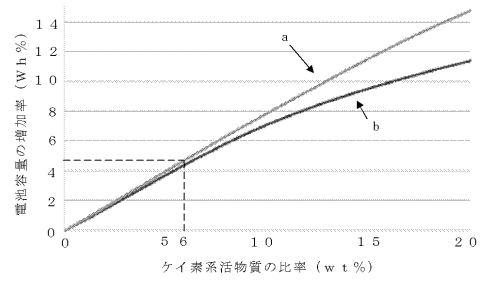
【図 3】



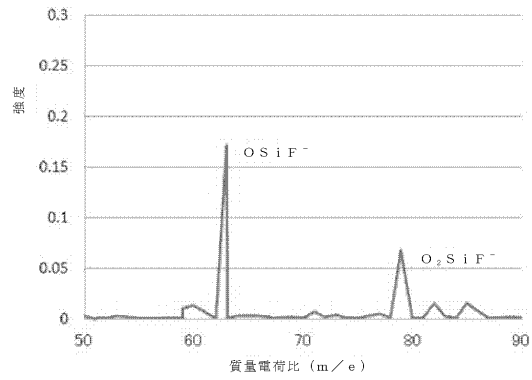
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 博樹

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 5 1 0 9 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 2 3 1 3 (W O , A 1)

特開 2 0 1 1 - 2 4 3 5 3 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 4 4 8 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2