

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5489627号  
(P5489627)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

F 1

H01M 4/58

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2009-230909 (P2009-230909)  
 (22) 出願日 平成21年10月2日 (2009.10.2)  
 (65) 公開番号 特開2011-81923 (P2011-81923A)  
 (43) 公開日 平成23年4月21日 (2011.4.21)  
 審査請求日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(73) 特許権者 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (73) 特許権者 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 (74) 代理人 100117606  
 弁理士 安部 誠  
 (74) 代理人 100136423  
 弁理士 大井 道子  
 (74) 代理人 100115510  
 弁理士 手島 勝  
 (72) 発明者 磯野 基史  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池であつて、前記正極活物質は、非晶質であつて、以下の組成式：

$$Li_x A [ P_a B_{1-a} ]_y O_z \quad (I)$$

(前記式(I)中、AはNiであり、x、y、z、aは、それぞれ、 $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < a < 1$ 、 $z = (x + (Aの価数)) + (Pの価数) \times a \times y + (Bの価数) \times (1 - a) \times y / 2$ )である。)；

で表わされ、

ここで、前記組成式(I)中のAがNiである非晶質相を主体とし、Ni、NiO及びNi<sub>2</sub>Pのうち少なくとも一種の結晶相を含み、

前記正極活物質のX線回折パターンにおける $2\theta = 43^\circ$ 付近にNi結晶相を示すピークを有しており、かつ、該Ni結晶相が正極活物質粒子の表面に偏在している、リチウム二次電池。

## 【請求項2】

請求項1に記載のリチウム二次電池を搭載する車両。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関する。詳しくは、非晶質の正極活物質を有する正極と

10

20

負極と非水電解液とを備えたリチウム二次電池に関する。また、該リチウム二次電池の利用に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

正極と負極との間をリチウムイオンが行き来することによって充電および放電するリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）は、軽量で高出力が得られることから、車両搭載用電源あるいはパソコンや携帯端末の電源として今後益々の需要増大が見込まれている。リチウム二次電池に関する従来技術としては、特許文献2が挙げられる。

**【0003】**

この種のリチウム二次電池の一つの典型的な構成では、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出し得る材料（電極活物質）が導電性部材（電極集電体）に保持された構成の電極を備える。正極に用いられる電極活物質（正極活物質）の代表例として、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物等のようなりチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。正極活物質の他の例として、リチウムを含むいわゆるオリビン型のリン酸化合物（例えばLiMnPO<sub>4</sub>及びLiNiPO<sub>4</sub>等）が挙げられる。オリビン型リン酸化合物は、理論容量が高く、低コストで、安全性に優れることから、有望な正極活物質として注目されている。この種のオリビン型リン酸化合物に関する従来技術としては、特許文献1が挙げられる。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0004】**

**【特許文献1】特開平11-025983号公報**

**【特許文献2】特開2008-251481号公報**

10

20

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0005】**

ところで、一般に電池は、非水電解液の分解電位を考慮した電位の範囲で使用（充放電）される。しかしながら、LiMnPO<sub>4</sub>等のオリビン型リン酸化合物は、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物等のようなりチウム遷移金属複合酸化物に比べてレドックス電位が高めである。このため、一般的なカーボネート系溶媒等を非水溶媒とする電解液を用いた電池構成では、正極の電位を上昇させすぎると電解液の分解が生じてしまうため、オリビン型リン酸化合物本来の容量を十分に活用できない（正極の電位が電解液の分解電位を大きく上回らない範囲で電池を使用しようとすると、高容量が得られない）、あるいは電解液の組成の選択自由度が低い（非水溶媒の選択肢が少ない、つまり比較的分解電位の高いものに限られる）という問題があった。

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、高容量で充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

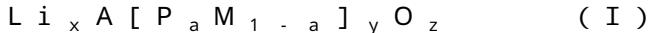
**【0006】**

本願発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行ったところ、LiMnPO<sub>4</sub>等のオリビン型リン酸化合物の構造をアモルファス化するとともに、Pの一部または全部をPよりも電気陰性度が低いガラスフォーマー元素で置換することにより、レドックス電位を低下し得ることを見出し、本発明を完成した。

**【0007】**

すなわち、本発明によって提供されるリチウム二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池である。

上記正極活物質は、非晶質であって、以下の組成式：



（式中、AはMnまたはNiであり、MはPよりも電気陰性度が低いガラスフォーマー元素であり、x、y、z、aは、それぞれ、 $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < a < 1$ 、 $z$

30

40

50

$= (x + (\text{Aの価数}) + (\text{Pの価数}) \times a \times y + (\text{Mの価数}) \times (1 - a) \times y) / 2$   
である。)；

で表わされる。

#### 【0008】

本発明によれば、組成式  $L_i \times A [P_a M_{1-a}]_y O_z$  で表わされる非晶質な正極活物質において、Pの一部または全部をPよりも電気陰性度が低い元素Mで置換しているので、非置換の場合に比べて、レドックス電位を下げることができる。これにより、リチウムの反応がより低い電位で起こるため、電解液の分解が過度に生じない範囲で正極の電位を上昇させる間に、正極活物質中のリチウムをより多く取り出すことができる。このことによって、充放電に利用できるリチウム量を増大することができ、電池の高容量に適した正極活物質を得ることができる。10

#### 【0009】

上記組成式(I)中のMは、P(リン)よりも電気陰性度が小さく、かつ、ガラス質(アモルファス構造)の材料を形成し得る元素であればよく、特に限定されない。例えば、B(ホウ素), Si(ケイ素), Sn(スズ)のほか、電気陰性度がPよりも小さく且つオキシ酸を形成し得るヘテロ元素(典型的には、 $XO_n$ で表わされるオキシ酸の中心元素Xとなり得る元素)を、ガラスフォーマー元素Mとして採用することができる。かかるヘテロ元素の具体例としては、Ta(タンタル), Ti(チタン), Nb(ニオブ), Al(アルミニウム), V(バナジウム), Cr(クロム), Ge(ゲルマニウム), Mo(モリブデン)及びAs(ヒ素)等の元素を挙げることができる。中でもB, Si及びSnのうちの少なくとも一種を用いることが好ましく、特にBを用いることが好ましい。上記元素群から選択される一種または二種以上であってもよい。好ましい一態様では、Mのうち70%(原子数換算)以上が、B, SiおよびSnからなる群から選択される一種または二種以上である。Mの実質的に全部が、B, SiおよびSnからなる群から選択される一種または二種以上であってもよい。例えば、Mが実質的にBのみからなる態様を好ましく採用し得る。20

#### 【0010】

ここに開示されるリチウム二次電池の好ましい一態様では、上記組成式(I)中のAはMnであり、上記電解液の分解電位をVeとしたときに、上記 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度が $(Ve + 5.08) / 4.15$ 未満となる。この範囲にすれば、電解液の分解が生じない電位までレドックス電位を下げることができる。30

#### 【0011】

ここに開示されるリチウム二次電池の好ましい一態様では、上記組成式(I)中のAはNiであり、上記電解液の分解電位をVeとしたときに、上記 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度が $(Ve + 4.36) / 4.00$ 未満となる。この範囲にすれば、電解液の分解が生じない電位までレドックス電位を下げることができる。

#### 【0012】

ここに開示されるリチウム二次電池の好ましい一態様では、上記組成式(I)中のAがNiである非晶質相を主体とし、Ni、NiO及び $Ni_2P$ の少なくとも一種の結晶相を含む。かかる結晶相を混在させることによって、電子伝導性が向上するため、さらに高容量化することができる。40

#### 【0013】

このようなリチウム二次電池は、例えば自動車等の車両に搭載されるリチウム二次電池として好適である。したがって本発明によると、ここに開示されるリチウム二次電池(複数のリチウム二次電池が接続された組電池の形態であり得る。)を備える車両が提供される。特に、軽量で高出力が得られることから、該リチウム二次電池を動力源(典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源)として備える車両(例えば自動車)が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

10

20

30

40

50

【図1】 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位との関係を示すグラフ( $M_n$ 系)である。

【図2】 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位との関係を示すグラフ( $M_n$ 系)である。

【図3】 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位との関係を示すグラフ( $N_i$ 系)である。

【図4】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の構成を示す模式図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図6】実施例及び比較例における試験用コインセルの構成を示す模式図である。

【図7】実施例及び比較例の試験用セルの充放電特性を示すグラフである。

10

【図8】実施例及び比較例の試験用セルの充放電特性を示すグラフである。

【図9】実施例5, 6におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図10】実施例5, 6の試験用セルの充放電特性を示すグラフである。

【図11】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を搭載した車両を示す側面模式図である。

#### 【発明を実施するための形態】

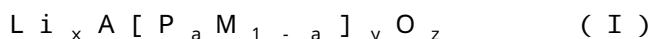
##### 【0015】

以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。なお、各図における寸法関係(長さ、幅、厚さ等)は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄(例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータや電解質の構成および製法、リチウム二次電池その他の電池の構築に係る一般的な技術等)は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

20

##### 【0016】

まず、正極活物質について説明する。本実施形態の正極活物質は、 $LiMnPO_4$ 等のオリビン型リン酸化合物の構造をアモルファス化するとともに、Pの一部または全部をPよりも電気陰性度が低いガラスフォーマー元素で置換したものである。即ち、非晶質の正極活物質であって、以下の組成式で表わされる。



30

##### 【0017】

上記組成式(I)において、Aは $M_n$ または $N_i$ である。また、MはP(リン)よりも電気陰性度が低いガラスフォーマー元素(ガラス質の材料を形成し得る元素)である。また、x、y、aの値は、それぞれ独立に、 $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < a < 1$ の範囲を満たし、zの値は、化学量論(電気的中性)を満たすように、 $z = (x + (A\text{の価数}) + (P\text{の価数}) \times a \times y + (M\text{の価数}) \times (1 - a) \times y) / 2$ で表わされる。

##### 【0018】

本実施形態の正極活物質によれば、組成式 $Li_x A [P_a M_{1-a}]_y O_z$ で表わされる非晶質な正極活物質において、Pの一部または全部をPよりも電気陰性度が低い元素Mで置換しているので、非置換の場合に比べて、レドックス電位を下げる事ができる。さらに図1を用いて説明する。

40

##### 【0019】

図1は、上記組成式(I)中のAが $M_n$ である非晶質な正極活物質における、 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位との関係を示すグラフである。図1に示すように、X軸を $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とし、Y軸を電位V(v s Li metal)とすると、 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位とは凡そ比例しており、 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度が低下するほど、レドックス電位が低下する。具体的には、 $[P_a M_{1-a}]$ の平均電気陰性度とレドックス電位との関係は、 $Y = 4.15 X - 5.08$ で表わされる。

50

## 【0020】

ここで、PをMに置換していない非置換の正極活物質（図1中のAで示す。）においては、電解液の分解電位V<sub>e</sub>（ここでは分解電位V<sub>e</sub>が4.5Vの電解液。以下、電解液E1ともいう。）に対してレドックス電位が高すぎる（レドックス電位からV<sub>e</sub>までの余裕が少ない）ため、正極の電位が電解液E1の分解電位V<sub>e</sub>に至るまでに取り出せるリチウム量が少ない。そのため、電解液E1の分解電位V<sub>e</sub>を考慮した範囲（典型的には、正極の電位がV<sub>e</sub>を大きく上回らない範囲）で電池を使用しようとすると、上記非置換の正極活物質の理論容量を十分に生かせず、高容量が得られないという問題があった。これに対し、本実施形態では、Pの一部をMに置換することにより、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度の値を低くする。これにより、非置換Aの場合に比べて、レドックス電位を下げることができる。この構成によれば、リチウムの挿入・脱離がより低い電位で起こるため、電解液E1の分解が過度に生じない範囲で正極の電位を上昇させる間に、正極活物質中のリチウムをより多く取り出すことができる。このことによって、充放電に利用できるリチウム量を増大することができ、より高容量な正極活物質を得ることができる。10

## 【0021】

[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度は、電解液の分解電位V<sub>e</sub>を考慮して適宜調整すればよい。高容量化の観点からは、レドックス電位（酸化電位）は、対リチウム基準で電解液の分解電位V<sub>e</sub>よりも少なくとも0.1V程度（例えば、0.1V～0.5V程度）低いことが好ましく、この好適な範囲となるように[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度の値を決定すればよい。[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度は、Mの種類と置換比率（aの値）を適切に選択することによって、ここに開示される好適な範囲に調整することができる。20

## 【0022】

また、本発明を適用すれば、分解電位V<sub>e</sub>がさらに低い非水溶媒を含む組成の電解液を使用することが可能になる。即ち、図2に示すように分解電位V<sub>e</sub>が図1に示す例（電解液E1）よりも低い電解液E2と非置換の正極活物質Aとを用いて構築された電池では、電解液E2の分解電位V<sub>e</sub>を考慮した範囲で該電池を使用しようとすると、電解液E1を用いた電池よりもさらに容量が低くなってしまう。これに対し、本実施形態では、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度を電解液の分解電位V<sub>e</sub>を考慮して調整することにより、レドックス電位を電解液の分解が生じない電位まで下げることができる。具体的には、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]の平均電気陰性度が(V<sub>e</sub>+5.08)/4.15未満となるように調整すればよい。これにより、レドックス電位が電解液の分解が生じない電位まで下がるので、分解電位V<sub>e</sub>が比較的低い非水溶媒を含む組成の電解液を使用することが可能になる。30

## 【0023】

ここに開示される発明の好ましい適用対象として、分解電位5.2V以下の非水溶媒を含む組成の電解液を備えたりチウム二次電池が挙げられる。好ましい一態様では、上記非水溶媒の分解電位は、通常は4.5V～5.2V程度であり、好ましくは4.5V～4.8V程度である。

## 【0024】

上記ガラスフォーマー元素Mとしては、P（リン）よりも電気陰性度が小さく、かつ、ガラスを形成できるものであれば特に限定されない。例えば、B（ホウ素）、Si（ケイ素）、Sn（スズ）のほか、電気陰性度がPよりも小さく且つオキシ酸を形成し得るヘテロ元素（典型的には、XOnで表わされるオキシ酸の中心元素Xとなり得る元素）を、ガラスフォーマー元素Mとして採用することができる。かかるヘテロ元素の具体例としては、Ta（タンタル）、Ti（チタン）、Nb（ニオブ）、Al（アルミニウム）、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Ge（ゲルマニウム）、Mo（モリブデン）及びAs（ヒ素）等の元素を挙げることができる。中でもB、Si及びSnのうちの少なくとも一種を用いることが好ましく、特にBを用いることが好ましい。上記の元素群から選択される一種または二種以上であってもよい。好ましい一態様では、Mのうち70%（原子数換算）以上が、B、SiおよびSnからなる群から選択される一種または二種以上である。Mの4050

実質的に全部が、B, Si および Sn からなる群から選択される一種または二種以上であつてもよい。例えば、M が実質的に B のみからなる態様を好ましく採用し得る。

#### 【0025】

なお、本明細書において「電気陰性度」とは、Pauling の電気陰性度をいう。具体的には、P(リン)の電気陰性度は 2.19 であり、B(ホウ素)は 2.04 であり、Si(ケイ素)は 1.90 であり、Sn(スズ)は 1.96 である。また、「平均電気陰性度」とは、P 及びガラスフォーマー元素 M を構成する各元素の電気陰性度の加重平均を意味する。例えば、ガラスフォーマー元素 M が B(ホウ素)であり、a の値が 0.75 の場合、 $[P_{0.75} B_{0.25}]$  の平均電気陰性度は、 $2.19 \times 0.75 + 2.04 \times 0.25 = 2.08$  となる。

10

#### 【0026】

次に、本実施形態の正極活物質の製造方法について説明する。本実施形態の正極活物質の製造方法は、上述した正極活物質が得られるものであれば特に限定されないが、例えば、溶融急冷法による非晶質化により合成され得る。具体的には、組成式  $L_i_x M_n [P_M M_{1-M}]_y O_z$  を構成する各元素を含む出発原料を溶融混練し、溶融状態から急冷して一気に凝固させることにより、非晶質な活物質が得られる。上記出発原料は、通常、Li 源と Mn 源と P 源と M 源とを包含している。

#### 【0027】

上記 Li 源としては、Li 元素を含むものであればよく特に限定されないが、例えば、 $LiOH$ ,  $Li_2O$ ,  $Li_2CO_3$  等を用いることができる。上記 Li 源を一種または二種以上用いることもできる。

20

#### 【0028】

上記 Mn 源としては、Mn 元素を含むものであればよく特に限定されないが、例えば、Mn 元素を含む酸化物、水酸化物等を好ましく用いることができる。具体的には、 $MnO$  等を挙げることができる。上記 P 源としては、P 元素を含むものであればよく特に限定されないが、例えば、 $P_2O_5$  等を用いることができる。

#### 【0029】

上記 M 源としては、上述したガラスフォーマー元素 M を含むものであればよく特に限定されないが、例えば、ガラスフォーマー元素 M を含む酸化物、水酸化物等を好ましく用いることができる。具体的には、元素 M がホウ素(B)の場合は  $B_2O_3$  等を用いることができる。元素 M がケイ素(Si)の場合は  $SiO_2$  等を用いることができる。また、元素 M がスズ(Sn)の場合は  $SnO_2$  等を用いることができる。

30

#### 【0030】

上記出発原料 (Li 源と Mn 源と P 源と M 源) を所定の組成となるように秤量して適当に混ぜ合わせた後、例えば 1000 ~ 1200 で溶融させ、Cu ロールを備えた単ロール溶融急冷装置で急冷する。これにより非晶質な活物質を得ることができる。このようにして、本実施形態の正極活物質を製造することができる。

#### 【0031】

続いて、上記組成式(I)中の A が Ni である場合について説明する。図 3 は、上記組成式(I)中の A が Ni である非晶質な正極活物質において、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度とレドックス電位との関係を示すグラフである。図 3 に示すように、X 軸を  $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度とし、Y 軸を電位 V (vs Li metal) とすると、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度とレドックス電位とは凡そ比例しており、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度が低下するほど、レドックス電位が低下する。具体的には、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度とレドックス電位との関係は、 $Y = 4.00X - 4.36$  で表わされる。

40

#### 【0032】

Ni 系の場合も Mn 系と同様に、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度は、電解液の分解電位  $V_e$  を考慮して適宜調整すればよい。具体的には、レドックス電位(酸化電位)は、対リチウム基準で電解液の分解電位  $V_e$  よりも少なくとも 0.1V 程度 (例えば、0.1

50

$V \sim 0.5 V$  程度) 低いことが好ましく、この好適な範囲となるように  $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度の値をチューニングすればよい。また、本発明を適用すれば、分解電位  $V_e$  がさらに低い非水溶媒を含む組成の電解液を使用することが可能になる。即ち、レドックス電位が電解液の分解電位  $V_e$  よりも高い場合でも、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度を電解液の分解電位  $V_e$  を考慮して調整することにより、レドックス電位を電解液の分解が生じない電位まで下げることができる。具体的には、 $[P_a M_{1-a}]$  の平均電気陰性度が  $(V_e + 4.36) / 4.00$  未満となるように調整すればよい。これにより、レドックス電位が電解液の分解が生じない電位まで下がるので、分解電位  $V_e$  が比較的低い非水溶媒を含む組成の電解液を使用することが可能になる。

## 【0033】

10

ここに開示される技術において、「正極活物質が非晶質である」という概念のなかには、該正極活物質の一部に結晶相が存在する態様も含まれる。ここに開示される技術の好ましい一態様として、上記組成式(I)中のAがNiである非晶質相を主体としつつ、Ni、NiO及びNi<sub>2</sub>Pの少なくとも一種の結晶相を含む正極活物質が挙げられる。かかる結晶相を存在させることによって、電子伝導性が向上するため、さらに高容量化することができる。好ましい一態様では、上記結晶相として、実質的にNi、NiO及びNi<sub>2</sub>Pの少なくとも一種の結晶相のみを含む。このような結晶相は、例えば、ここに開示される非晶質のLi<sub>x</sub>Ni[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub>正極活物質粒子において、該粒子の表面付近に偏在または析出していることが好ましい。このことによって、該結晶相の存在による正極活物質粒子間接触抵抗低減効果をより効率よく発揮させることができる。あるいは、非晶質相のなかに結晶相が混在(分散)していてもよい。

## 【0034】

20

非晶質相に対する結晶相のモル比は、概ね0.1モル%～10モル%程度であればよく、通常は0.1モル%～5モル%程度であり、例えば0.5モル%～1モル%程度が好ましい。結晶相の割合が多すぎると電池容量が低下する場合があり、結晶相の割合が少なすぎると電子伝導性向上の効果が十分に得られない場合がある。非晶質相に対する結晶相のモル比は、例えば、エネルギー分散型蛍光X線分析方法(EDX)を用いた正極活物質粒子の表面解析から把握することができる。

## 【0035】

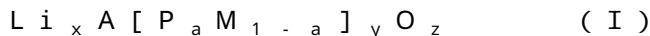
30

非晶質相を主体とする正極活物質粒子の一部に結晶相を存在させる方法としては特に限定されないが、例えば、処理対象たる正極活物質粒子(典型的には、実質的に非晶質相からなる正極活物質粒子)に機械的エネルギーを付与する方法が挙げられる。機械的エネルギーを付与することによって、非晶質の正極活物質粒子の表面にNiやNiO等を結晶化させることができる。機械的エネルギーの付与手段としては、例えばボールミル処理を好ましく採用することができる。あるいは、熱エネルギーを付与することによって、非晶質の正極活物質粒子の表面にNiやNiO等を結晶化させることも可能である。

## 【0036】

なお、この明細書により開示される事項には以下のものが含まれる。

(1) 非晶質であって、以下の組成式：



40

(上記式(I)中、AはMnまたはNiであり、MはPよりも電気陰性度が低いガラスフオーマー元素であり、x、y、z、aは、それぞれ、 $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3.0$ 、 $a < 1$ 、 $z = (x + (A\text{の価数}) + (P\text{の価数}) \times a \times y + (M\text{の価数}) \times (1 - a) \times y) / 2$ )である。)；

で表わされる、リチウム二次電池用正極活物質。

(2) 上記組成式(I)中のMは、B(ホウ素)、Si(ケイ素)、Sn(スズ)、Ta(タンタル)、Ti(チタン)、Nb(ニオブ)、Al(アルミニウム)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Ge(ゲルマニウム)、Mo(モリブデン)及びAs(ヒ素)の少なくとも一種の元素を含む、上記(1)に記載の正極活物質。

## 【0037】

50

特に限定することを意図したものではないが、以下では扁平に捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解液とを扁平な箱型（直方体形状）の容器に収容した形態のリチウム二次電池（リチウムイオン電池）を例として本発明を詳細に説明する。

#### 【0038】

本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の概略構成を図4～5に示す。このリチウム二次電池100は、長尺状の正極シート10と長尺状の負極シート20が長尺状のセパレータ40を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体80を収容し得る形状（扁平な箱型）の容器50に収容された構成を有する。

#### 【0039】

容器50は、上端が開放された扁平な直方体状の容器本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備える。容器50を構成する材質としては、アルミニウム、スチール等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではアルミニウム）。あるいは、PPS、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器50であってもよい。容器50の上面（すなわち蓋体54）には、捲回電極体80の正極と電気的に接続する正極端子70および該電極体80の負極20と電気的に接続する負極端子72が設けられている。容器50の内部には、扁平形状の捲回電極体80が図示しない非水電解液とともに収容される。

#### 【0040】

本実施形態に係る捲回電極体80は、後述する正極シート10に具備される正極活物質の構成を除いては通常のリチウム二次電池の捲回電極体と同様である。

#### 【0041】

正極シート10は、図5に示すように、長尺状の正極集電体12の上に上述した正極活物質を主成分とする正極合材層14が付与されて形成されている。正極集電体12にはアルミニウム箔その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。正極に用いられる正極活物質については、前述したとおりである。

#### 【0042】

正極合材層14は、一般的なリチウム二次電池において正極合材層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極合材層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。

#### 【0043】

正極合材層14は、一般的なリチウム二次電池において正極合材層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極合材層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。

#### 【0044】

負極シート20は、長尺状の負極集電体22の上にリチウム二次電池用負極活物質を主成分とする負極合材層24が付与されて形成され得る。負極集電体22には銅箔その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質は従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。

#### 【0045】

正負極シート10、20間に使用される好適なセパレータシート40としては多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

容器本体 5 2 内に上記捲回電極体 8 0 と共に収容される非水電解液としては、従来のリチウム二次電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、典型的には、適当な非水溶媒に電解質（支持塩）を含有させた組成を有する。上記非水溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性溶媒を用いることができる。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）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）<sup>10</sup>、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1，3-ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、-ブチロラクトン等の、一般にリチウムイオン電池の電解質に使用し得るものとして知られている非水溶媒から選択される一種または二種以上を用いることができる。

#### 【0047】

また、上記電解質（支持塩）としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>等の、リチウム二次電池の電解液において支持電解質として機能し得ることが知られている各種のリチウム塩から選択される一種または二種以上を用いることができる。支持電解質（支持塩）の濃度は特に制限されず、例えば従来のリチウム二次電池で使用される電解質と同様とすることができる。非水電解液中における電解質濃度は、例えば0.05mol/L～10mol/L程度であり、好ましくは0.1mol/L～5mol/L程度であり、通常は1mol/L程度にするといい。<sup>20</sup>

#### 【0048】

上記非水電解液を捲回電極体 8 0 とともに容器本体 5 2 に収容し、容器本体 5 2 の開口部を蓋体 5 4 との溶接等により封止することにより、本実施形態に係るリチウム二次電池 100 の構築（組み立て）が完成する。なお、容器本体 5 2 の封止プロセスや電解液の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。その後、該電池のコンディショニング（初期充放電）を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってよい。

#### 【0049】

このようにして得られたリチウム二次電池は、ここに開示される正極活物質を含む正極を用いて構築されていることから、より良好な電池特性（例えば高容量）を示すものであり得る。

#### 【0050】

以下、本発明に関する実施例 1～6 を説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の実施例 1～6 では、P を置換する元素 M として B（ホウ素）を使用した。

#### 【0051】

##### < Mn 系正極活物質の合成 >

実施例 1～3 および比較例 1 では、Li : Mn : P : B が下記表 1 に示す構成比となるように、非晶質の Li<sub>x</sub>Mn[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> からなる正極活物質を合成した。具体的には、Li 源としての LiOH と、Mn 源としての MnO と、P 源としての P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と、B 源としての B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とを、これらの材料の構成成分が所定のモル比となるように秤量し、これを混合して原料混合物を得た。次に、原料混合物を Ar 雰囲気中にて 1000～1200 で溶融し、単ロール溶融急冷装置で急冷することにより、非晶質の Li<sub>x</sub>Mn[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> からなる正極活物質を合成した。得られた非晶質の Li<sub>x</sub>Mn[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> を所定の粉碎装置で粉碎して粉末状の非晶質の Mn 系正極活物質を作製した。<sup>40</sup>

#### 【0052】

【表1】

	Li : Mn : P : B
実施例1	2 : 1 : 1 : 1
実施例2	2 : 1 : 0.5 : 1.5
実施例3	2 : 1 : 0 : 2
比較例1	2 : 1 : 2 : 0

10

## 【0053】

## &lt;ボールミル処理&gt;

上記得られた非晶質の  $\text{Li}_x \text{Mn}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  粉末に対して一般的なボールミル装置を用いて 300 rpm, 3 時間の条件でボールミル処理を行った。さらに、導電材としてのアセチレンブラックを、正極活物質とアセチレンブラックとの質量比が 70 : 25 となるように秤量して混合し、該混合物に対して 300 rpm, 3 時間の条件で更なるボールミル処理を行った。このようにして、平均粒径 3  $\mu\text{m}$  の非晶質の  $\text{Li}_x \text{Mn}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  からなる正極活物質粉末を、上記導電材との混合物として得た。

20

## 【0054】

上記得られた実施例 1 ~ 3 および比較例 1 の  $\text{Li}_x \text{Mn}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  からなる正極活物質粉末の結晶性を X 線回折測定により確認したところ、結晶質であることを裏付けるピークが観測されず、いずれも非晶質（アモルファス構造）であることが確認された。

## 【0055】

## &lt;Ni系正極活物質の合成&gt;

実施例 4, 5 および比較例 2 では、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{P} : \text{B}$  が下記表 2 に示す構成比となるように、非晶質の  $\text{Li}_x \text{Ni}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  からなる正極活物質を合成した。具体的には、 $\text{Li}$  源としての  $\text{LiOH}$  と、 $\text{Ni}$  源としての  $\text{NiO}$  と、 $\text{P}$  源としての  $\text{P}_2\text{O}_5$  と、 $\text{B}$  源としての  $\text{B}_2\text{O}_3$  とを、これらの材料の構成成分が所定のモル比となるように秤量し、これを混合して原料混合物を得た。次に、原料混合物を Ar 雰囲気中にて 1000 ~ 1200 で溶融し、単ロール溶融急冷装置で急冷することにより、非晶質の  $\text{Li}_x \text{Ni}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  からなる正極活物質を合成した。得られた非晶質の  $\text{Li}_x \text{Ni}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  を所定の粉碎装置で粉碎して粉末状の非晶質の Ni 系正極活物質を作製した。

30

## 【0056】

【表2】

	Li : Ni : P : B
実施例4	2 : 1 : 1 : 1
実施例5	2 : 1 : 0.5 : 1.5
比較例2	2 : 1 : 2 : 0

40

## 【0057】

## &lt;ボールミル処理&gt;

上記得られた非晶質の  $\text{Li}_x \text{Ni}[\text{P}_a \text{B}_{1-a}]_y \text{O}_z$  粉末に対して一般的なボール

50

ミル装置を用いて 300 rpm, 3 時間の条件でボールミル処理を行った。さらに、導電材としてのアセチレンブラックを、正極活物質とアセチレンブラックとの質量比が 70 : 25 となるように秤量して混合し、該混合物に対して 300 rpm, 3 時間の条件で更なるボールミル処理を行い、平均粒径 3 μm の非晶質の  $\text{Li}_x\text{Ni}[\text{P}_a\text{B}_{1-a}]_y\text{O}_z$  からなる正極活物質粉末を、上記導電材との混合物として得た。

#### 【0058】

上記得られた実施例 4, 5 および比較例 2 の  $\text{Li}_x\text{Ni}[\text{P}_a\text{B}_{1-a}]_y\text{O}_z$  からなる正極活物質粉末の結晶性を X 線回折測定により確認したところ、結晶質であることを裏付けるピークがほとんど観測されず、非晶質相（アモルファス構造）が大部分を占めていることが確認された。また、これらの正極活物質粉末を透過型電子顕微鏡（TEM）及び 10 電子線回折により表面解析したところ、いずれも、非晶質の正極活物質粉末の表面部分に Ni の結晶相が若干存在（非晶質相中に混在）していることが確認された。

#### 【0059】

##### <リチウム二次電池の作製>

続いて、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 で得られた  $\text{Li}_x\text{Mn}[\text{P}_a\text{B}_{1-a}]_y\text{O}_z$  からなる正極活物質粉末、及び実施例 4, 5 および比較例 2 で得られた  $\text{Li}_x\text{Ni}[\text{P}_a\text{B}_{1-a}]_y\text{O}_z$  からなる正極活物質粉末をそれぞれ用いてリチウム二次電池の作製し、充放電特性を評価した。具体的には、まず、上記得られた正極活物質粉末とアセチレンブラック（導電材）との混合物（正極活物質とアセチレンブラックとを 70 : 25 の質量比で含む。）に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）を、正極活物質とアセチレンブラックと PVdF の質量比が 70 : 25 : 5 となるように秤量して N-メチルピロリドン（NMP）中で混ぜ合わせ、ペースト状の正極合材層用組成物を調製した。このペースト状正極合材層用組成物をアルミニウム箔（正極集電体）の片面に層状に塗布して乾燥することにより、該正極集電体の片面に正極合材層が設けられた正極シートを得た。 20

#### 【0060】

上記正極シートを直径 16 mm の円形に打ち抜いて、ペレット状の正極（質量 0.14 3 g）を作製した。この正極（作用極）と、負極（対極）としての金属リチウム（直径 19 mm、厚さ 0.02 mm の金属 Li 箔を使用した。）と、セパレータ（直径 22 mm、厚さ 0.02 mm の 3 層構造（ポリエチレン（PE）/ポリプロピレン（PP）/ポリエチレン（PE））の多孔質シートを使用した。）とを、非水電解液とともにステンレス製容器に組み込んで、直径 20 mm、厚さ 3.2 mm（2032 型）の図 6 に示すコインセル 60（充放電性能評価用のハーフセル）を構築した。図 6 中、符号 61 は正極（作用極）を、符号 62 は負極（対極）を、符号 63 は電解液の含浸したセパレータを、符号 64 はガスケットを、符号 65 は容器（負極端子）を、符号 66 は蓋（正極端子）をそれぞれ示す。なお、非水電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）とエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを 1 : 1 : 3 の体積比で含む混合溶媒に支持塩としての LiPF<sub>6</sub> を約 1 mol / リットルの濃度で含有させたものを用いた。このようにしてリチウム二次電池（試験用セル）60 を組み立てた。その後、常法により初期充放電処理（コンディショニング）を行って、試験用セルを得た。 30

#### 【0061】

##### <充放電特性試験>

以上のように得られた実施例 1 ~ 5 および比較例 1, 2 の正極活物質粉末を用いて構築された試験用セルのそれぞれに対して、充放電特性試験を行った。具体的には、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の Mn 系正極活物質粉末を用いて構築された試験用セルに対しては、約 25 の環境下において、下記の（1）及び（2）の条件で充放電操作を行った。また、実施例 4, 5 及び比較例 2 の Ni 系正極活物質粉末を用いて構築された試験用セルに対しては、約 25 の環境下において、下記の（1）及び（2）と同様の条件にて、ただし、充電時のカット電位を 4.7 V (vs. Li / Li<sup>+</sup>)、放電時のカット電位を 2.0 V (vs. Li / Li<sup>+</sup>) に変更して充放電操作を行った。 40

#### 【0062】

10

20

30

40

50

(1) 0.1 mA / cm<sup>2</sup> の定電流で正極の電位が 5.0 V (vs. Li / Li<sup>+</sup>) になるまで充電を行い、その後 10 分間休止した。

(2) 0.1 mA / cm<sup>2</sup> の定電流で正極の電位が 1.5 V (vs. Li / Li<sup>+</sup>) になるまで放電を行い、その後 10 分間休止した。

#### 【0063】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の Mn 系正極活物質粉末を用いて構築された試験用セルに対する充放電特性試験の結果を図 7 に示す。図 7 から明らかなように、P を B に置換した実施例 1 ~ 3 の試験用セルは、上記充電条件（正極の電位が 5.0 V になるまで）において、非置換の比較例 1 の試験用セルに比べて、より多くのリチウムを正極活物質から取り出すことができた。このことから、P を B に置換することにより、所定の（電解液の分解が過度に進行しない）電位範囲における充放電において、より高容量化できることが確かめられた。また、実施例 1 ~ 3 の比較から、P を B に置換する割合が増えるほど、さらに高容量化できることが分かった。得られた充放電特性カーブを微分容量に変換し、観測されたレドックス電位と [P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度との関係をプロットしたグラフが図 1 である。図 1 に示すように、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度とレドックス電位とは凡そ比例しており、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度が低下するほど、レドックス電位が低下することが確認された。  
10

#### 【0064】

また、実施例 4、5 及び比較例 2 の Ni 系正極活物質粉末を用いて構築された試験用セルに対する充放電特性試験の結果を図 8 に示す。図 8 に示すように、Ni 系も Mn 系と同様である。即ち、P を B に置換した実施例 4 ~ 6 の試験用セルは、非置換の比較例 2 の試験用セルに比べて、より多くのリチウムを正極活物質から取り出すことができた。このことから、P を B に置換することにより、所定の（電解液の分解が過度に進行しない）電位範囲における充放電において、より高容量化できることが確かめられた。また、実施例 4 と実施例 5 との比較から、P を B に置換する割合が増えるほど、さらに高容量化できることが分かった。得られた充放電特性カーブを微分容量に変換し、観測されたレドックス電位と [P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度との関係をプロットしたグラフが図 3 である。図 3 に示すように、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度とレドックス電位とは凡そ比例しており、[P<sub>a</sub>M<sub>1-a</sub>] の平均電気陰性度が低下するほど、レドックス電位が低下することが確認された。  
20  
30

#### 【0065】

また、非晶質の Ni 系正極活物質粉末を用いて構築されたリチウム二次電池において、正極活物質の非晶質中に Ni 結晶相を混在させることによって、より高容量化できることを確かめるため、以下の実験を行った。

#### 【0066】

すなわち、実施例 6 では、実施例 5 と同様の構成比 (Li : Ni : P : B = 2 : 1 : 0.5 : 1.5) となるように Li<sub>x</sub>Ni[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 正極活物質を合成し、ただし実施例 5 よりも処理時間を長くしてボールミル処理を行った。具体的には、上記 Ni 系正極活物質の合成で得られた Li<sub>x</sub>Ni[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 正極活物質粉末を一般的なボールミル装置を用いて 300 rpm, 48 時間の条件でボールミル処理を行った。さらに、導電材としてのアセチレンブラックを、正極活物質とアセチレンブラックとの質量比が 70 : 25 となるように秤量して混合し、該混合物に対して 300 rpm, 24 時間の条件で更なるボールミル処理を行い、平均粒径 3 μm の非晶質の Li<sub>x</sub>Ni[P<sub>a</sub>B<sub>1-a</sub>]<sub>y</sub>O<sub>z</sub> からなる正極活物質粉末を、上記導電材との混合物として得た。  
40

#### 【0067】

実施例 5 及び実施例 6 の正極活物質粉末の結晶性を X 線回折測定により確認したところ、図 9 に示すように、実施例 5 では、結晶質であることを裏付けるピークがほとんど観測されず、非晶質特有のブロードな散漫散乱が大部分を占めていた。これに対し、実施例 5 よりもボールミル処理時間を長くした実施例 6 では、非晶質特有のブロードな散漫散乱だけでなく、Ni 結晶相を示すピーク（例えば 2θ = 43° 付近のピーク）がはっきりと観  
50

測された。また、得られた正極活物質粉末を透過型電子顕微鏡（TEM）及び電子線回折により表面解析したところ、実施例5よりも実施例6の方が非晶質正極活物質の表面にNi結晶相がより多く存在していることが確認された。

#### 【0068】

実施例6の正極活物質粉末を用いてリチウム二次電池（試験用セル）を構築した。リチウム二次電池（試験用セル）の構築は、前述した実施例5の試験用セルと同様にして行った。また、実施例5及び実施例6の試験用セルに対し、それぞれ充放電特性試験を実施した。充放電特性試験条件は、試験温度を60℃に変更したこと以外は前述した試験条件と同様にして行った。その結果を図10に示す。

#### 【0069】

図10から明らかなように、正極活物質の非晶質相にNiの結晶相がより多く存在している実施例6の試験用セルの方が、実施例5の試験用セルに比べて、より多くのリチウムを正極活物質から取り出すことができた。このことから、 $L_i_x N_i [P_a B_{1-a}]_y O_z$ からなる非晶質の正極活物質において、その非晶質相中にNiの結晶相を混在させることによって、所定の（電解液の分解が過度に進行しない）電位範囲における充放電において、より高容量化できることが確かめられた。

#### 【0070】

以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

#### 【0071】

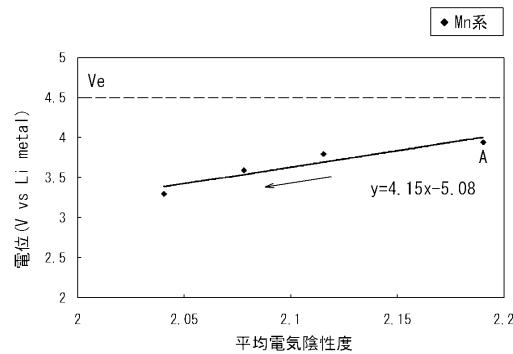
本発明に係るリチウム二次電池は、上記のとおり初期充電時に負荷特性の低下が抑制され、より良好な電池性能を示すことから、特に自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。したがって本発明は、図11に模式的に示すように、かかるリチウム二次電池100（典型的には複数直列接続してなる組電池）を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供する。

#### 【符号の説明】

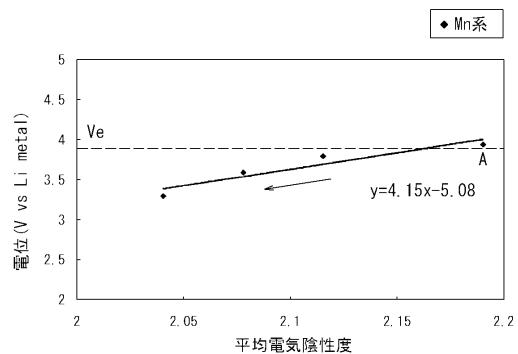
#### 【0072】

1	車両	
1 0	正極シート	30
1 2	正極集電体	
1 4	正極合材層	
2 0	負極シート	
2 2	正極集電体	
2 4	正極合材層	
4 0	セパレータシート	
5 0	容器	
5 2	容器本体	
5 4	蓋体	
6 0	コインセル	40
7 0	正極端子	
7 2	負極端子	
8 0	捲回電極体	
1 0 0	リチウム二次電池	

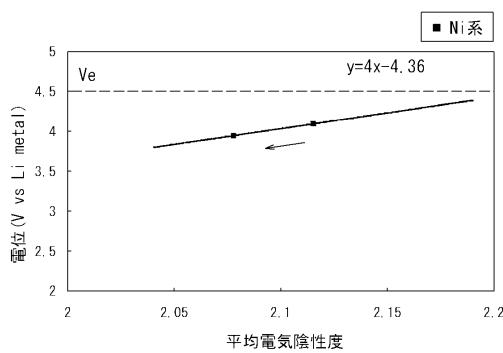
【図1】



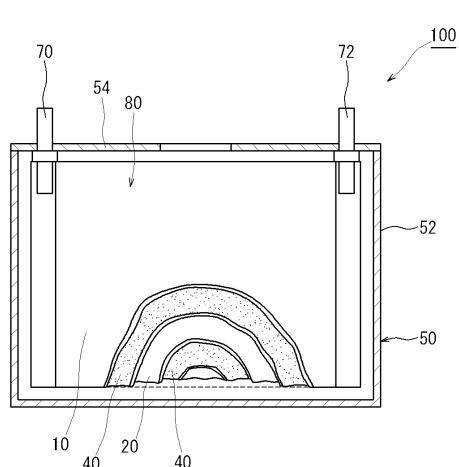
【図2】



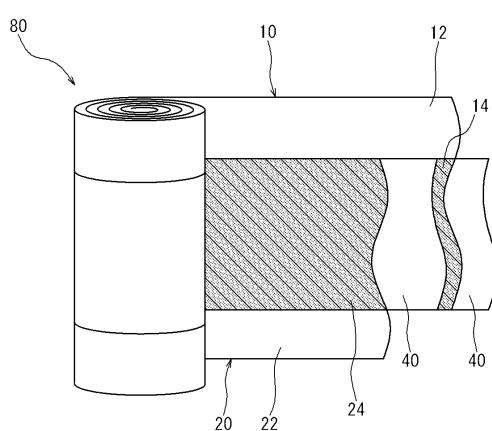
【図3】



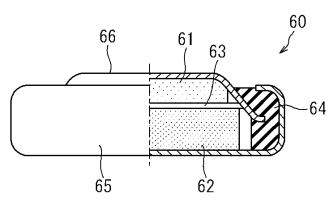
【図4】



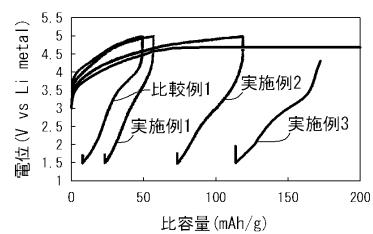
【図5】



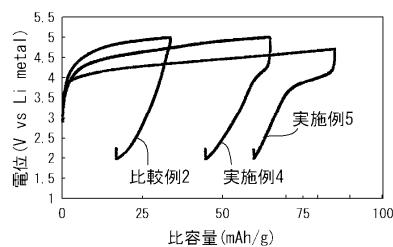
【図6】



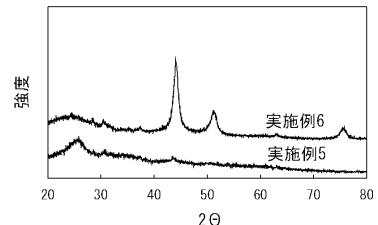
【図7】



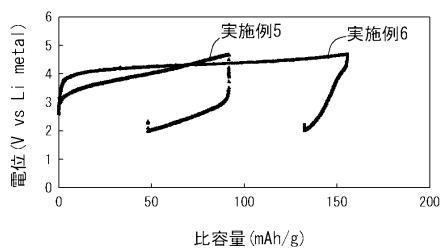
【図8】



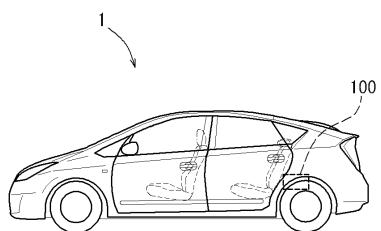
【図9】



【図10】



【図11】



---

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 重人  
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内  
(72)発明者 山木 準一  
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開2008-204702(JP,A)  
特開2008-251481(JP,A)  
特開2008-204701(JP,A)  
特開2005-183395(JP,A)  
特表2006-523930(JP,A)  
特開2005-158673(JP,A)  
特開2004-178835(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36 - 4/62