

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-100174

(P2016-100174A)

(43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

F1

H01M 4/505

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-235887 (P2014-235887)
 (22) 出願日 平成26年11月20日 (2014.11.20)

(71) 出願人 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県広島市南区京橋町1番23号
 (74) 代理人 100125438
 弁理士 上田 公知
 (72) 発明者 古賀 一路
 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
 戸田工業株式会社小野田事業所内
 (72) 発明者 升國 広明
 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
 戸田工業株式会社小野田事業所内
 (72) 発明者 松本 和順
 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
 戸田工業株式会社小野田事業所内

最終頁に続く

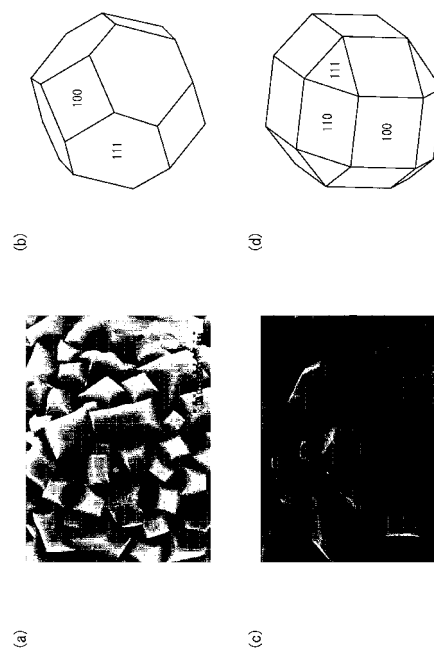
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】LiおよびMnを主成分とし、Fd-3mの空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均粒子径(D50)が4μm以上20μm以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が(111)面が少なくとも1つ以上の(100)面と隣り合う多面体形状をなしている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li および Mn を主成分とし、Fd - 3m の空間群である立方晶スピネル構造であるマンガ酸リチウム粒子粉末であって、

一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均粒子径 (D50) が $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する前記一次粒子の個数の 80% 以上において、前記一次粒子が (111) 面が少なくとも 1 つ以上の (100) 面と隣り合う多面体形状をなしている

ことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 2】

Mn (16d) サイトを置換し得る、Mn 以外の少なくとも一種以上の金属元素で置換した場合に、その置換金属元素の内の Li 以外の金属元素を Me とするとき、 $[\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Me})]$ 比が 0.5 以上 0.65 以下である

ことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 3】

XRD 回折において、Li および Mn を主成分とする立方晶スピネル相と、1 つ以上の化合物の相とが存在する、

ことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 の何れかの非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末を用いた正極要素を備える

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 5】

四三酸化マンガと、リチウム化合物と、結晶面成長抑制剤とを、混合して混合物を形成し、

前記混合物を、酸化性雰囲気下で 700 以上 950 以下の範囲で焼成する

ことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記四三酸化マンガとして、結晶子サイズが 50nm 以上 150nm 以下である一次粒子が凝集して構成された平均二次粒子径 (D50) が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である凝集形状を有する四三酸化マンガを用いる

ことを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記結晶面成長抑制剤として、ニオブ化合物を用いる

ことを特徴とする請求項 5 または請求項 6 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【請求項 8】

前記結晶面成長抑制剤として、モリブデン化合物を用いる

ことを特徴とする請求項 5 または請求項 6 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【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用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のモバイル機器の普及に伴い、二次電池が広く使用されている。中でも、充放電電

10

20

30

40

50

圧が高く、充放電容量が大きいという特徴を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

従来、4 V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池における正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 などが一般的に知られている。この中でも、 LiCoO_2 は、高電圧と高容量を有する点で優れているが、コバルト原料の供給量が少ないため、製造コストの高騰を招き、また、使用後の廃棄電池の環境安全性という観点からの問題もある。

【0003】

一方、スピネル型構造のマンガン酸リチウム（基本組成： LiMn_2O_4 ）は、供給量が多いためにコストの高騰を抑えることが可能であり、環境適正の良好なマンガンを用いるものであるため、研究が盛んである。また、層状岩塩型構造の正極活物質では、 Li の拡散経路が二次元的であるのに対して、スピネル構造の正極活物質では、 Li の拡散経路が三次元的であり、特に車両用途や据え置き型用途の二次電池用正極活物質として期待されている。

10

【0004】

ここで、高い電池性能を得るために、結晶性を高度に発達させると、得られるマンガン酸リチウム粒子粉末は、立方晶スピネル型構造の自形である八面体構造を有するものとなり、 Mn の溶出が発生しやすくなってしまふ。また、このような正極活物質を用いた二次電池では、高温での充放電サイクル特性や保存特性が劣るという問題を生じる。

このようなマンガン酸リチウムからなるスピネル型構造の正極活物質を用いた非水電解質二次電池における問題に対して、種々の研究・開発がなされている（特許文献1～5）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4114314号公報

【特許文献2】特許第3375898号公報

【特許文献3】特開2002-145617号公報

【特許文献4】特許第5344111号公報

【特許文献5】特許第5435278号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～5で提案されている技術を含む従来技術では、高温特性に優れる非水電解質二次電池を構成するためには必要十分であるとは言えない。

本発明は、このような問題の解決を図ろうとなされたものであって、高温特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質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】

【0007】

本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、 Li および Mn を主成分とし、 $\text{Fd}-3\text{m}$ の空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が（111）面が少なくとも1つ以上の（100）面と隣り合う多面体形状をなしていることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0008】

上記態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、高温特性に優れる。この

50

ため、高温での充放電サイクル特性や保存特性に優れる非水電解質二次電池の正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a)は、実施例1に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像であり、(b)は、比較例1に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像である。

【図2】(a)は、実施例1に係る凝集二次粒子の外観の一部を拡大したSEM画像であり、(b)は、その一次粒子の構造を模式的に示す図であり、(c)は、実施例5に係る凝集二次粒子の外観の一部を拡大したSEM画像であり、(d)は、その一次粒子の構造を模式的に示す図である。

【図3】(a)は、比較例1に係る凝集二次粒子の外観の一部を拡大したSEM画像であり、(b)は、その一次粒子の構造を模式的に示す図である。

【図4】比較例2に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像である。

【図5】実施例1に係る凝集二次粒子におけるX線回折(XRD)図である。

【図6】実施の形態に係る凝集二次粒子の製造方法を模式的に示す図である。

【図7】実施の形態に係る非水電解質二次電池100の構成を示す模式断面図である。

【図8】(a)は、実施例1および比較例1のそれぞれに係る非水電解質二次電池の高温保存特性を示す特性図であり、(b)は、高温サイクル特性を示す特性図である。

【図9】(a)は、(100)面と(111)面とを有するLMO結晶を示すSEM画像であり、(b)は、その腐食(エッチング)試験後のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

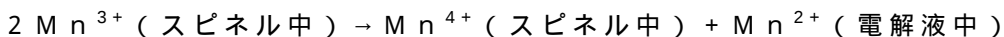
[本発明に至る経緯]

本発明者等は、本発明に至る過程で、次のような検討を行った。

(1)高温環境下におけるMn溶出と高温特性

高温環境下での充放電サイクル特性や保存特性の劣化は、(i)高温環境下での充放電の繰り返しに伴う正極活物質における結晶構造中のリチウムイオンの脱離・挿入挙動による結晶格子の伸縮により、結晶の体積変化が発生することで結晶格子が破壊されること、(ii)マンガン酸リチウムの、ある充電状態におけるリチウムが中途半端に離脱している状態での結晶の不安定さにより、結晶格子が破壊されること、(iii)電極の集電性の低下を生じること、(iv)電解液中へのMn溶解が生じること、などが原因と考えられる。ここで、Mn溶出は、次に示すような不均化反応により生じるものと考えられる。

【0011】



(2)結晶面とMn溶出の抑制

本発明者等は、Mn溶出が粒子における曲率の大きな箇所からより多く生じるので、八面体形状のように鋭い稜や頂点を持つ結晶構造でMn溶出が生じやすいと考えた。そこで、本発明者等は、Mn溶出の抑制のためには、一次粒子を構成している結晶面同士が形成している稜の曲率や頂点を減少させるため、(111)面と隣り合う結晶面を(111)面以外の結晶面と隣り合うようにすることが重要であることを究明した。

【0012】

さらに、粒子表面に露出する結晶面の違いによってもMn溶出の程度が異なることを見出した。即ち、(100)面や(110)面の方が(111)面よりMn溶出を抑制できることが分かった。

なお、本明細書および特許請求の範囲において、(111)面と記載する場合には、(111)面と等価な面を含むことを意味するものである。例えば、 $(\bar{1}11)$ 面や $(1\bar{1}1)$ 面、 $(11\bar{1})$ 面といった計8面である。

【0013】

(100)面についても、同様に(100)面と等価な面を含むことを意味するものである。例えば、(010)面や(001)面、 $(\bar{1}00)$ 面といった計6面である。ま

10

20

30

40

50

た、(110)面についても、同様に(110)面と等価な面を含むことを意味するものである。例えば、(101)面や(011)面、 $(\bar{1}10)$ 面といった計12面である。

【0014】

上記の結晶面の表記において、『 $\bar{1}$ 』と記載している個所については、本来的には、『 $\bar{\cdot}$ 』がその直後に記載の『1』の上にバーとして表記するものであるが、本明細書では上記のように便宜的に表記している。

以下において、特段の断わりがない限り、(100)面や(110)面、(111)面などの表記をする場合には、上記のような等価な面を含むことを意味するものである。

【0015】

(3)(111)面を減らす方策

立方晶マンガンスピネルの結晶が(111)面およびそれと等価な面で構成させる自形の八面体形状となり易いのは、(111)面の結晶面成長速度が、それ以外の結晶面(例えば、(100)面、(110)面、(221)面)の結晶面成長速度よりも小さいことが原因で、八面体形状の結晶ができ易いものと考えられる。逆に言うと、(100)面や(110)面の結晶面成長速度が(111)面の結晶面成長速度より大きいため、結晶成長の過程で(111)面以外の結晶面の成長が促進されて、結果として、これらの結晶面が消失することを意味する。

【0016】

従って、(111)面以外の、特に(100)面や(110)面の結晶面成長速度を低下させ、結晶面の成長を抑制することができれば、これらの結晶面を有する結晶を得ることができることを究明した。

[本発明の態様]

本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、LiおよびMnを主成分とし、Fd-3mの空間群である立方晶スピネル構造であるマンガ酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径(D50)が4 μ m以上20 μ m以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が(111)面が少なくとも1つ以上の(100)面と隣り合う多面体形状をなしていることを特徴とする。

【0017】

なお、上記態様において、「(111)面が少なくとも1つ以上の(100)面と隣り合う多面体形状」については、平坦な結晶面が互いに突合せ状態で稜が形成されてなる多面体形状を表す。そして、ここでの「稜」とは、結晶面が分かるような重なり合いをしていればよい。

別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、上記構成において、Mn(16d)サイトを置換し得る、Mn以外の少なくとも一種以上の金属元素で置換した場合に、その置換金属元素の内のLi以外の金属元素をMeとすると、[Li/(Mn+Me)]比が0.5以上0.65以下である。

【0018】

また、別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、上記構成において、XRD回折で、LiおよびMnを主成分とする立方晶スピネル相と、1つ以上の化合物相とが存在する。

また、本発明の一態様に係る非水電解質二次電池は、上記の何れかの態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末を用いた正極要素を備えることを特徴とする。

【0019】

また、本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、(i)四三酸化マンガんと、リチウム化合物と、結晶面成長抑制剤とを混合して混合物を形成し、(ii)混合物を、酸化性雰囲気下で700以上950以下の範囲で焼成する、ことを特徴とする。

10

20

30

40

50

別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、上記方法において、四三酸化マンガンとして、結晶子サイズが50nm以上150nm以下である一次粒子が凝集して構成された平均二次粒子径(D50)が3μm以上20μm以下である凝集形状を有する凝集四三酸化マンガンを用いる。

【0020】

また、別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、上記構成において、結晶面成長抑制剤として、ニオブ化合物を用いる。なお、結晶面成長抑制剤として、ニオブ化合物以外のものを含むことを排除するものではない。

また、別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、上記構成において、結晶面成長抑制剤として、モリブデン化合物を用いる。この場合においても、結晶面成長抑制剤として、モリブデン化合物以外のものを含むことを排除するものではない。

10

【0021】

以下では、本発明を実施するための一例について、図面を参酌しながら説明する。

なお、以下に示す形態は、本発明の構成および当該構成から奏される作用・効果を分かり易く説明するために用いる一例であって、本発明は、その本質的部分を除き、何ら以下の形態に限定を受けるものではない。

〔実施の形態〕

1. 正極活物質粒子粉末の構成概略

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の概略構成について、以下説明する。

20

【0022】

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末は、リチウム(Li)とマンガン(Mn)とを主成分とした、空間群Fd-3mの立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム(化学量論組成: LiMn_2O_4)である。ただし、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、上記化学量論組成を有するものに限定されるものではなく、結晶構造が維持される限度において、陽イオンが欠損あるいは過剰に存在し、一方、酸素イオンが欠損あるいは過剰に存在した組成とすることもできる。

【0023】

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、Mnの一部を他の金属元素(例えば、Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの16dサイトに置換し得る金属元素の中から選ばれる1種以上)の陽イオンで一部置換したものとよい。

30

2. 結晶面成長抑制

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、結晶面成長抑制剤として、例えばニオブ(Nb)化合物やモリブデン(Mo)化合物を用い形成することにより、所望の形状となっている。NbやMoといった結晶面成長抑制剤の添加量については、Mnに対して該メタル換算のモル比において、0.001~0.012の範囲とすることが望ましい。

【0024】

3. $[\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Me})]$ 比

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、 $[\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Me})]$ 比を0.5以上のものとするのがより望ましい。これは、化学量論組成が LiMn_2O_4 のものに比べて、内部抵抗の低減を図ることができ、また結晶構造が強固となり、高温特性に優れた非水電解質二次電池の正極活物質としてより優れた効果を奏する。

40

【0025】

例えば、Mnの一部がLiで置換されている $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ (x; 置換量)や、AlとLiで置換された $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_4$ (x, y; 置換量)などを挙げることができる。なお、望ましい $[\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Me})]$ 比は、0.50以上0.65以下であり、より好ましくは0.53以上0.63以下である。

4. 結晶面

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の一次粒子は、図1(a)および図2(a)に

50

示すような形状を有する。即ち、図2(b)に示すように、(111)面が少なくとも1つ以上の(100)面と隣り合う多面体形状である。

【0026】

なお、このような結晶構造については、結晶成長の過程で、(111)面以外の結晶面の成長を抑制することにより実現することができる。即ち、通常では結晶成長の過程で消失してしまう面を残留させることで実現できる。

一方、図1(b)、図3(a)、および結晶成長が抑制された一次粒子存在量が80%未満である図4に示すように、マンガン酸リチウムの自形である八面体粒子は、結晶成長の過程で(111)面が他の結晶面の成長速度よりも遅いため、結果的に(111)面で構成されている(図3(b))。

10

【0027】

なお、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、非水電解質二次電池として高温の保存特性、高温サイクル特性が優れる範囲であれば、八面体形状、粒状など他の形状を有する一次粒子を含むものであってもよい。図1(a)に示すような凝集二次粒子の表面に見える一次粒子個数の80%以上において、上述のように、図2(b)に示す(111)面が少なくとも1つ以上の(100)面と隣り合う多面体形状を有していればよい。

【0028】

5. 一次粒子径および凝集粒子である二次粒子径

先ず、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末における平均一次粒子径は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下、望ましくは、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である。

20

次に、平均二次粒子径(D50)については、 $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲である。平均二次粒子径を上記範囲に制御することによって、二次電池としたときに高温特性に優れるものとなる。

【0029】

なお、本実施の形態においては、平均一次粒子径を、エネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]を用いて観察し、そのSEM画像から平均値を読み取った。

また、平均二次粒子径(D50)については、レーザー式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA[日機装(株)製]を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径を採用した。

30

【0030】

6. BET法による比表面積

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末のBET法による比表面積は、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。BET法による比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ よりも小さい場合には、一次粒子の成長が過度に進み、そのため安定性の低下を招くものと考えられる。一方、BET法による比表面積が $1.2\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、一次粒子が小さくなり過ぎた(望ましくない一次粒子径以下となった場合)凝集二次粒子体になってしまったり、凝集二次粒子としての形態を維持できなくなったり、正極活物質としての特性が不安定になってしまう。

40

【0031】

なお、BET法による比表面積については、望ましくは $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲、より望ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。

7. その他の特性

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の格子定数は、 0.8185nm 以上 0.8225nm 以下の範囲である。

【0032】

また、例えば図5に示すように、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末をX線回折(XRD; X-ray Diffraction)では、Fd-3mで指数付けができるマンガン酸リチウム以外に、結晶成長抑制剤としてのニオブ(Nb)がLiと化合したLi

50

NbO_3 を含む相をなして存在してもよい。

なお、粉末X線回折に際しては、SmartLab〔（株）リガク製〕を用いて測定し（線源： $\text{CuK}\alpha$ ）、測定条件としては、 $2\theta/\theta$ で $10^\circ \sim 90^\circ$ を 0.02° ステップ（ 1.2 sec 、ホールドスキャン）で 0.02° 刻みで行った。また、格子定数の情報を得る場合には、内標準物質としてSiの標準粉末を使用し、リートベルト法を用いて算出した。

【0033】

8．正極活物質粒子粉末の製造方法

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の製造方法について、図6を用い説明する。

（i） 先ず、リチウム化合物と、四三酸化マンガンと、結晶面成長抑制剤とをボールミルで混合する（ステップS1）。

図6に示すように、本実施の形態においては、リチウム化合物の一例として Li_2CO_3 を用いている。

【0034】

また、マンガン化合物としての四三酸化マンガンについては、微小一次粒子が凝集して形成された凝集四三酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）を用いている。四三酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）については、結晶子サイズによる一次粒子径が 50 nm 以上 150 nm 以下、望ましくは 60 nm 以上 140 nm 以下であり、平均二次粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。これは、一次粒子径が大きすぎたり小さすぎたりした場合には、リチウム酸化物とした際の高温特性の悪化を招くことが考えられ、また、平均二次粒子径が小さすぎると、リチウム酸化物とした際の高温特性の悪化を招くと考えられるためである。また、平均二次粒子径が大きすぎると、合成時にLiとの反応が悪化し、結果としてマンガン酸リチウムの結晶として不安定になってしまうと考えられる。

【0035】

なお、四三酸化マンガンの結晶子サイズは、粉末X線回折結果からリートベルト法を用い算出を行った。X線回折に際しては、SmartLab〔（株）リガク製〕を用いて測定し（線源： $\text{CuK}\alpha$ ）、測定条件としては、 $2\theta/\theta$ で $10^\circ \sim 90^\circ$ を 0.02° ステップ（ 1.2 sec 、ホールドスキャン）で 0.02° 刻みで行った。

本実施の形態では、結晶面成長抑制剤の一例として、ニオブ化合物である Nb_2O_5 やモリブデン化合物である MoO_3 を用いている。ただし、ニオブ化合物やモリブデン化合物以外にも結晶面成長抑制剤として機能するものであれば、その元素および化合物を採用することもできる。

【0036】

ここで、結晶面成長抑制剤としてのニオブ化合物やモリブデン化合物の添加量については、Mnに対して金属元素換算で $0.1\text{ mol}\%$ 以上 $1.2\text{ mol}\%$ 以下としている。ニオブ化合物やモリブデン化合物等の添加量が上記範囲よりも少ない場合には、結晶面成長抑制剤としての機能が十分には得られず、逆に、上記範囲よりも多い場合には、過剰の金属元素化合物の粒子が、該正極活物質を用いた電池において、その機能を阻害してしまい抵抗成分になってしまうと考えられる。本実施の形態における結晶面成長抑制剤の添加量については、Mnに対して金属元素換算で $0.2\text{ mol}\%$ 以上 $0.9\text{ mol}\%$ 以下とすることが望ましい。

【0037】

（ii）次に、混合して形成した混合物を、酸化性雰囲気中で焼成する（ステップS2）。焼成温度については、 700 以上 950 以下の範囲であり、より望ましくは 730 以上 900 以下である。

（iii）次に、焼成によって得られた正極活物質粒子粉末を解砕し（ステップS3）、目開きが $45\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュの篩にかけて（ステップS4）、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末10が得られる。

【0038】

なお、正極活物質粒子粉末の製造にあたっては、リチウム化合物と、四三酸化マンガン

10

20

30

40

50

と、結晶面成長抑制剤とともに、置換金属元素化合物を混合することもできる。この場合における置換金属元素としては、Mn(16d)サイトを置換し得るMn以外の少なくとも1種以上の金属元素を採用することができる。このような置換金属元素の採用により、電池における充放電容量を制御でき、充放電サイクルや高温特性をさらに優れたものとしたりすることができる。具体例としては、Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの置換金属元素をあげることができる。

【0039】

また、置換金属元素については、正極活物質粒子の内部に均一に存在している(均一に固溶している)ことが望ましい。粒子内部で金属元素が偏在している場合には、非水電解質二次電池において、安定性の低下をもたらすことが考えられる。

10

9. 非水電解質二次電池

上記のような正極活物質粒子粉末を用いて作製した、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100の構成について、図7を用い説明する。

【0040】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100は、ともにタブレット状をした正極要素1と負極要素2とが、セパレータ3を挟み配置され、正極ケース4および負極ケース5により構成される外装体内に収納されてなる。正極ケース4は、正極要素1に対して電氣的に接続され、負極ケース5は、負極要素2に対して電氣的に接続された状態にある。そして、正極ケース4と負極ケース5とは、互いに間にガasket6を密に挟み込んだ状態で、外縁部4e, 5eでカシメ加工されている。

20

【0041】

(i) 正極要素1

正極要素1は、上記正極活物質粒子粉末10を用い形成されている。具体的な形成方法については公知の方法を採用することができるため省略するが、正極活物質粒子粉末10に対し、導電剤と結着剤とを添加混合して形成することができる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを採用することができる。また、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを採用することができる。

【0042】

(ii) 負極要素2

負極要素2は、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、グラファイトなどの負極活物質を用い形成されている。本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、一例として、厚さ300 μ mのLi箔を用いている。

30

(iii) 電解液

電解液における溶媒として、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせや、それ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチルなどのカーボネート類や、ジメトキシエタンなどのエーテル類の少なくとも1種を含む有機溶媒を採用することができる。

【0043】

電解液における電解質としては、六フッ化リン酸リチウムや、それ以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウムなどのリチウム塩の少なくとも1種を採用することができる。この電解質を溶媒に対して溶解させて用いる。

40

なお、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、一例として、1mol/LのLiPF₆が添加されてなる非水電解質溶液(EC:DMC=1:2の割合で混合)を用いている。

【0044】

なお、図7に示すように、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100は、一例として、2032サイズのコインセルとしている。そして、リチウムイオン二次電池100の初期放電容量は、80mAh/g以上120mAh/g以下である。初期放電容量が80mAh/g未満の場合には、電池容量が低すぎて実用的ではない。また、120mAh/gよりも大きい場合には、高温特性において十分な安定性を確保することができない

50

。リチウムイオン二次電池 100 の初期放電容量については、85 mAh / g 以上 115 mAh / g 以下とすることが望ましい。

【0045】

また、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 100 では、高温サイクル容量維持率が 96.5 % 以上である。高温サイクル容量維持率に関しては、97 % 以上であることがより望ましい。

また、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 100 では、容量回復率が 96 % 以上である。容量回復率に関しては、96.5 % 以上であることがより望ましい。

【0046】

10. 効果

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末 10 を用いたリチウムイオン二次電池 100 では、高温特性の向上を図ることができる。

また、正極活物質粒子粉末の製造方法において、マンガン化合物とリチウム化合物、および結晶面成長抑制剤とを均質に混合し、酸化性雰囲気下（例えば、空气中）で 700 以上 950 以下の温度範囲で焼成することにより得られた粒子粉末を非水電解質二次電池に用いた場合に、その高温特性の向上を図ることができる正極活物質粒子粉末 10 を得ることができる。

【0047】

[評価]

以下では、具体的な実施例を用いた特性評価結果について、説明する。

まず、評価に用いた実施例サンプルおよび比較例サンプルについて、表 1 を用い説明する。

【0048】

10

20

【表 1】

	前駆体			混合組成			焼成条件	
	Mn化合物	平均二次粒子径 (μ m)	結晶子サイズ (nm)	置換金属元素 Me	結晶面成長 抑制剤	結晶面成長抑制剤添加量 (mol%)	in Air 温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (hr.)
実施例1	Mn ₃ O ₄	10.5	92	—	Nb ₂ O ₅	0.60	820	3
実施例2	Mn ₃ O ₄	10.5	92	—	Nb ₂ O ₅	0.30	820	3
実施例3	Mn ₃ O ₄	10.5	92	Al(OH) ₃	Nb ₂ O ₅	0.55	810	3
実施例4	Mn ₃ O ₄	10.5	92	MgO	Nb ₂ O ₅	0.55	810	3
実施例5	Mn ₃ O ₄	10.5	92	—	MoO ₃	0.50	820	3
比較例1	Mn ₃ O ₄	10.5	92	—	—	—	820	3
比較例2	Mn ₃ O ₄	10.5	92	—	Nb ₂ O ₅	0.06	820	3

実施例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ の四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、 $\text{Li} / \text{Mn} = 0.58$ の割合で、結晶面成長抑制剤としての Nb については四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.60 \text{ mol} \%$ とした量の Nb_2O_5 を秤量・混合し、空気雰囲気中で 820 、 3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。

【0049】

得られた正極活物質粒子粉末は、図 5 に示したとおり、X 線回折により、Fd - 3 m 指数付けができるマンガン酸リチウム以外に、結晶面成長抑制剤である Nb が LiNbO_3 である相をなして存在していた。即ち、実施例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ である。

また、本実施例に係る正極活物質粒子粉末は、SEM 画像を観察の結果、図 1 (a) および図 2 (a) に示したように、(111) 面が (100) 面と隣り合っている多面形状をなす一次粒子からなる凝集粒子であることを確認した。

【0050】

また、得られた正極活物質粒子粉末は、平均一次粒子径が約 $0.8 \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 (D_{50}) が $14.3 \mu\text{m}$ であった。

次に、上記のように製造した正極活物質粒子粉末を用い、次のようにリチウムイオン二次電池を製造した。

上記の正極活物質粒子粉末を 92 重量%、導電剤としてアセチレンブラックを 2.5 重量%、グラファイトを 2.5 重量%、バインダとしての N - メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン 3 重量% を混合し、Al 金属箔に塗布して 120 で乾燥させる。このように作製したシートを、 $14 \text{ mm} \phi$ に打ち抜いて、その後、 $1.5 \text{ ton} / \text{cm}^2$ で圧着したものを正極要素として用いた。

【0051】

負極要素については、 $16 \text{ mm} \phi$ に打ち抜いた、厚さ $300 \mu\text{m}$ の金属リチウムを用いた。

電解液としては、 $1 \text{ mol} / \text{L}$ の LiPF_6 を溶解させた EC と DMC を、体積比で $1 : 2$ で混合した溶液を用いた。

本実施例に係るリチウムイオン二次電池は、2032 型コインセルである。

【0052】

《実施例 2》

表 1 に示すように、実施例に係る正極活物質粒子粉末においては、実施例 1 に対して、Nb の添加量を変えた。その他については同様である。

《実施例 3》

実施例 3 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

【0053】

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ の四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) とを、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al}) = 0.56$ の割合で、Nb に対しては四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.55 \text{ mol} \%$ とした酸化ニオブ (Nb_2O_5) を秤量・混合し、空気雰囲気中で 810 、 3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。実施例 3 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.07}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ である。

【0054】

リチウムイオン二次電池における他の構成部材については、上記実施例 1, 2 と同じである。

《実施例 4》

実施例 4 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ の四三

酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、酸化マグネシウム (MgO) とを、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Mg}) = 0.55$ の割合で、Nb に対しては四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.55 \text{ mol} \%$ とした酸化ニオブ (Nb_2O_5) を秤量・混合し、空気雰囲気中で 810°C 、3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。実施例 4 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ である。

【0055】

リチウムイオン二次電池における他の構成部材については、上記実施例 1, 2, 3 と同じである。

《実施例 5》

実施例 5 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ の四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、結晶面成長抑制剤としての Mo については四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.50 \text{ mol} \%$ とした酸化モリブデン (MoO_3) とを、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Mo}) = 0.59$ の割合で、秤量・混合し、空気雰囲気中で 820°C 、3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。実施例 5 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_4$ である。

【0056】

リチウムイオン二次電池における他の構成部材については、上記実施例 1, 2, 3, 4 と同じである。

本実施例に係る正極活物質粒子粉末は、SEM 画像を観察の結果、図 2 (c) および図 2 (d) に示したように、一次粒子が (111) 面以外に (100) 面および (110) 面を有する多面形状である凝集粒子であることを確認した。

【0057】

《比較例 1》

表 1 に示すように、比較例 1 に係る正極活物質粒子粉末の製造においては、結晶面成長抑制剤である Nb の添加を行わなかった。比較例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ である。

その他の製造条件については、上記実施例 1 と同様である。

【0058】

《比較例 2》

表 1 に示すように、比較例 2 に係る正極活物質粒子粉末の製造においては、上記実施例 1 に対して、Nb の添加量を四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.06 \text{ mol} \%$ とした。その他の製造条件については、上記実施例 1 と同様である。比較例 2 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ である。

【0059】

なお、得られた比較例 2 に係る正極活物質粒子粉末の SEM 画像を観察した結果、二次粒子の表面に露出している一次粒子は、(111) 面が少なくとも 1 つ以上の (100) 面と隣り合う多面体形状をなす一次粒子の個数割合が 55% であった。

上記のように製造したリチウムイオン二次電池のそれぞれについて、次のような評価を行った。

【0060】

(容量回復率)

高温特性を示す容量回復率については、 0.1 C の電流密度で 4.3 V まで充電し (CC - CV; 定電流定電圧)、その後、 3.0 V まで放電し (CC; 定電流)、そのときの放電容量を “a” とする。

その後、再び 0.1 C の電流密度で 4.3 V まで充電し (CC - CV)、充放電装置からリチウムイオン二次電池を取り外して、 60°C の恒温槽の中で 6 週間放置した。6 週間後にリチウムイオン二次電池を取り出して、充放電装置に装着し、 0.1 C で 3.0 V まで放電し (CC)、 0.1 C で 4.3 V まで充電し (CC - CV)、その後、 3.0 V ま

10

20

30

40

50

で放電させた（CC）。このときの放電容量を“b”とする。

【0061】

そして、 $(b/a \times 100)$ を容量回復率（％）とした。その結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

	正極活物質組成	電池特性			
		初期放電容量 (mAh/g)	容量回復率 (%)	高温サイクル 容量維持率 (%)	レート特性 (%)
実施例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.9	97.9	98.2	94.9
実施例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.4	97.6	97.8	94.2
実施例3	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.07}\text{O}_4$	104.8	98.8	98.0	94.1
実施例4	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$	105.1	98.1	98.2	95.1
実施例5	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_4$	106.3	97.1	97.5	96.1
比較例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.7	94.9	94.6	94.1
比較例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.8	95.5	95.5	93.9

10

（高温サイクル容量維持率）

20

高温特性を示す高温サイクル容量維持率については、0.5Cで3.0Vから4.3Vまで充電し（CC-CV）、1.0Cで3.0Vまで放電させた（CC）。この時の放電容量を“c”とする。

【0063】

その後、3.0Vから4.3Vまで充放電を40サイクル繰り返し（但し、充電は0.5CでCC-CV、放電は1.0CでCCの操作）、41サイクル目の放電容量を“d”とする。

そして、 $(d/c \times 100)$ を高温サイクル維持率（％）とした。その結果についても表2に示す。

【0064】

30

（レート特性）

レート特性については、25℃の環境下で3.0V-4.3Vにおいて、充電を0.1Cで行い（CC-CV）、各放電を0.1C、1.0Cで放電させた（CC）とき、0.1Cの放電容量を“e”とし、1.0Cの放電容量を“f”とする。

そして、 $(f/e \times 100)$ をレート特性（％）とした。この結果についても、表2に示す。

【0065】

考察1

先ず、表2に示すように、容量回復率については、比較例1が94.9％、比較例2が95.5％であったのに対して、実施例1が97.9％、実施例2が97.6％、実施例3が98.8％、実施例4が98.1％、実施例5が97.1％と高い数値となった。

40

図8(a)には、実施例1と比較例1の容量回復率を示す。図8(a)に示すように、結晶面成長抑制剤であるNbの添加の有無により、Mn溶出が多いと考えられる(111)面の面積を減らし、Mn溶出に強いと考えられる(100)面の面積が多くなることにより、容量回復率（高温における保存特性）について、約3％の向上が図られたと考えられる。

【0066】

考察2

表2に示すように、高温サイクル容量維持率については、比較例1が94.6％、比較例2が95.5％であったのに対して、実施例2が97.8％であり、実施例5が97.5％

50

5 %であり、実施例 1 , 3 , 4 が 9 8 %以上となった。図 8 (b)に示すように、実施例 1 では、比較例 1 に対して、高温サイクル容量維持率が約 2 %優れていることが分かる。

【 0 0 6 7 】

考察 3

表 2 に示すように、レート特性については、比較例 1 が 9 4 . 1 %、比較例 2 が 9 3 . 9 %であったのに対して、実施例 1 , 2 , 4 がそれらよりも高い数値を示し、また、L i 拡散チャネルを有する (1 1 0) 面の面積が大きい実施例 5 は、比較例 1 に対し大幅に高いレート特性値を示したと考えられる。

【 0 0 6 8 】

(まとめ)

実施例 1 ~ 5 に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末では、L i および M n を主成分とし、F d - 3 m の空間群である立方晶スピネル構造を備え、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均粒子径 (D 5 0) が $4 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の 8 0 % 以上において、一次粒子が (1 1 1) 面が少なくとも 1 つ以上の (1 0 0) 面と隣り合う多面体形状をなしていることにより、高温特性に優れるという効果を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

次に、表面エネルギーと M n 溶出との関係について、図 9 および表 3 を用い説明する。

【 0 0 7 0 】

【表 3】

	結晶面	
	(100)	(111)
表面エネルギー γ (J/m^2)	0. 96	1. 29
Mn 溶出ギブスエネルギー (kcal/mol)	27. 6	-16. 1

なお、本考察については、I M L B 2 0 1 0 (2 0 1 0 年夏) における T h a c k e r a y らの行った、シミュレーションからの表面エネルギーや M n 溶出反応のギブスエネルギー変化の結果からの予測との対比で行っている。

【 0 0 7 1 】

図 9 (a) に示すように、初期状態において、(1 0 0) 面と (1 1 1) 面とを有する粒子において、本粒子をエッチングすることで、図 9 (b) に示すように、(1 1 1) 面が大きく腐食している様子が観察できる。それに対して、(1 0 0) 面の腐食は (1 1 1) 面に比べてあまり大きくない。

ここで、図 9 (b) に示す正極活物質粒子粉末については、次のような条件でのエッチングを経て得たものである。密封容器に入れた $1 \text{ mol} / \text{L}$ の L i P F₆ を溶質とした E C と D E C が体積換算で 3 : 7 で混合された溶液 3 ml に対して、正極活物質粒子粉末を 2 g 混合し、密封させ 8 0 の環境下で 1 週間放置する。その後、該混合液を濾過し、D M C にて粉末を洗浄した後、乾燥させてエッチングさせた正極活物質粒子粉末を得た。

【 0 0 7 2 】

表 3 に示すように、(1 0 0) 面は、表面エネルギー γ が $0. 96 \text{ J} / \text{m}^2$ であるのに対して、(1 1 1) 面では、 $1. 29 \text{ J} / \text{m}^2$ であり、(1 1 1) 面の表面エネルギーが大きい。また、(1 0 0) 面の M n 溶出ギブスエネルギーは $27. 6 \text{ kcal} / \text{mol}$ であるのに対して、(1 1 1) 面の M n 溶出ギブスエネルギーは $-16. 1 \text{ kcal} / \text{mol}$ であり、(1 1 1) 面の方が M n の溶出が進行しやすいことが示唆されている。

【 0 0 7 3 】

以上の結果より、図 9 (b) に示す S E M 像での腐食進行度合は、(1 1 1) 面 > (1 0 0) 面の関係となり、T h a c k e r a y らの予想と合致するものである。本結果から、高温における M n 溶出が少ないことと、高温における保存特性が良好であることを等価

10

20

30

40

50

な結果であると考え、上記予測と本実施の形態における電池特性の結果も合致していることが分かった。

【0074】

〔その他の事項〕

上記実施例3では金属置換元素としてLiとAlを採用し、実施例4では金属置換元素としてLiとMgを採用したが、金属置換元素はこれに限定されるものではない。例えば、Mnの一部をFe、Ni、Zn、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの16dサイトに置換し得る金属元素の中から選ばれる1種以上の陽イオンで一部置換したものとしてもよい。

【0075】

10

また、上記実施の形態などでは、正極活物質粒子粉末の製造時に使用する結晶面成長抑制剤としてNbとMoを例として採用したが、本発明はこれに限定されるものではない。上記のように、(111)面以外の結晶面の成長を抑制し得るものであれば採用することができる。

また、上記実施の形態などでは、非水電解質二次電池の一例として、コイン型のリチウムイオン二次電池を採用したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、円筒型の非水電解質二次電池や、角型の非水電解質二次電池などにも適用が可能である。また、負極要素やセパレータ、さらには電解液などについても適宜の変更が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0076】

20

本発明は、高温特性に優れた非水電解質二次電池を実現するのに有用である。

【符号の説明】

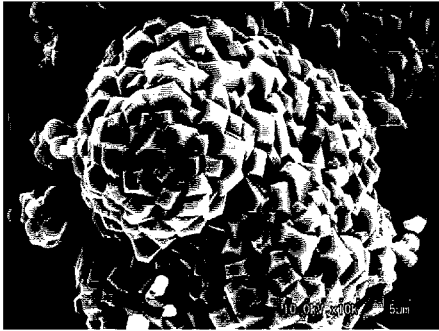
【0077】

- 1 正極要素
- 2 負極要素
- 3 セパレータ
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 10 正極活物質粒子粉末
- 100 リチウムイオン二次電池

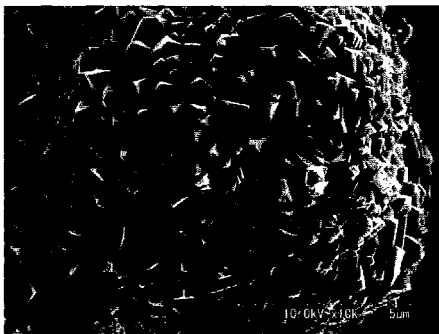
30

【 図 1 】

(a)



(b)

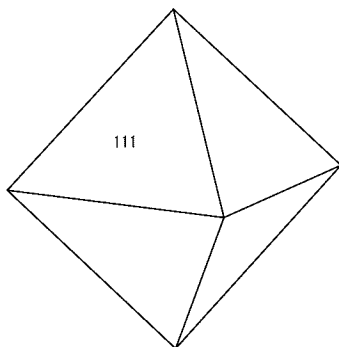


【 図 3 】

(a)

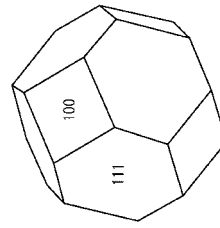


(b)

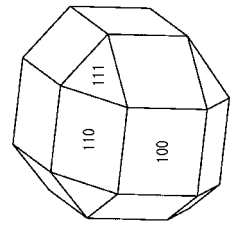


【 図 2 】

(b)



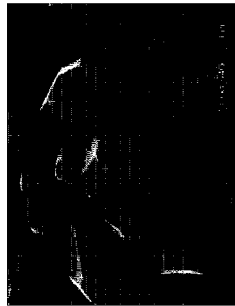
(c)



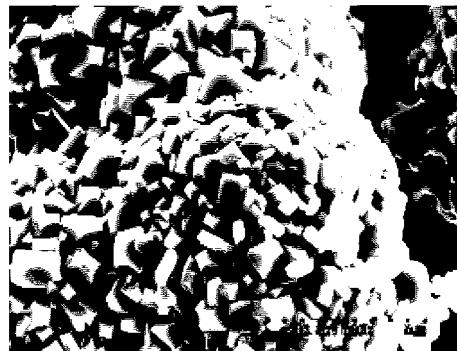
(a)



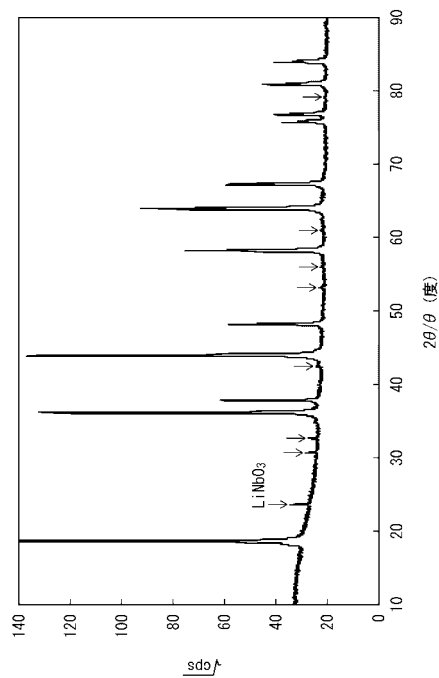
(c)



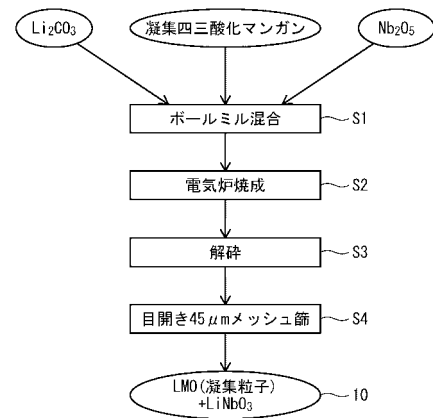
【 図 4 】



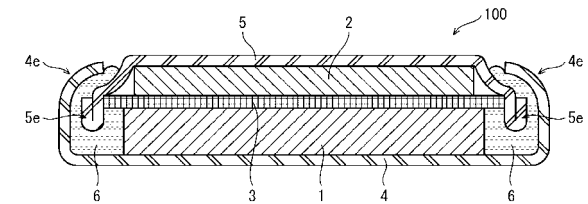
【図 5】



【図 6】

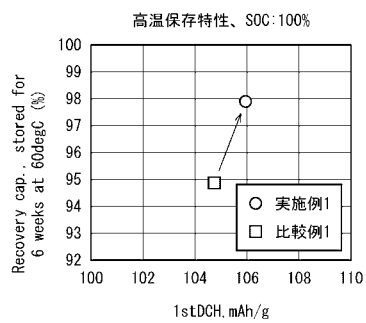


【図 7】

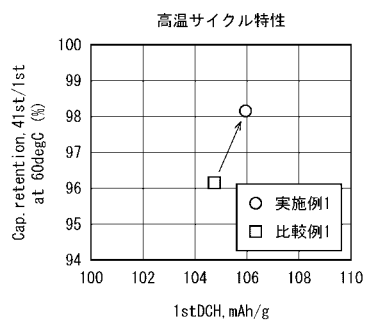


【図 8】

(a)

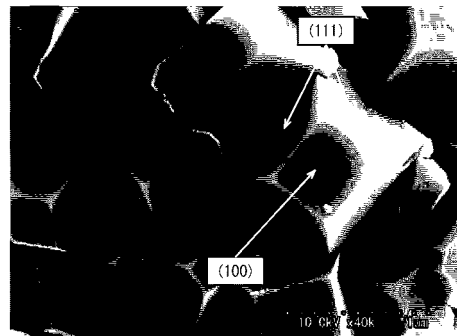


(b)

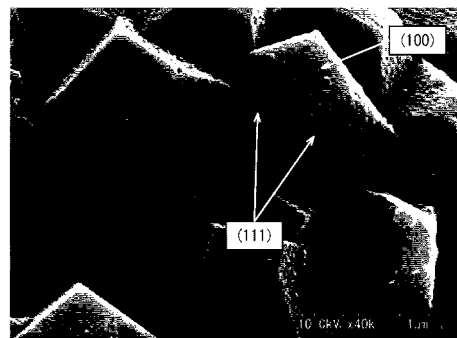


【図 9】

(a)



(b)



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA05 AA07 AA10 BA16 BA17 CA09 CB08 CB11 CB12 GA02
GA10 GA27 HA02 HA05 HA14