

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7a (19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年7月4日(04.07.2013)



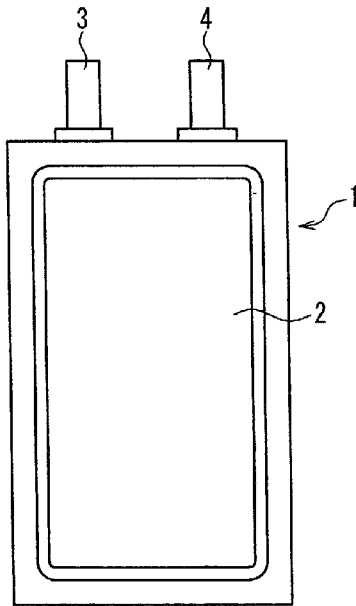
(10) 国際公開番号  
WO 2013/098962 A 1

- (51) 国際特許分類 :  
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/36 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/080294
  - (22) 国際出願日 : 2011年12月27日(27.12.2011)
  - (25) 国際出願の言語 : 日本語
  - (26) 国際公開の言語 : 日本語
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
  - ( ) 発明者 ;および
  - ( ) 発明者/出願人 (米国についてのみ) :小西貴(KONISHI Takashi).
  - ( ) 代理人 :特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :  
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 :非水二次電池

[図1]



(57) Abstract: This nonaqueous secondary battery is characterized in that the negative electrode active material thereof contains a first active material, a second active material and a third active material. This nonaqueous secondary battery is also characterized in that: the first active material is a carbon material wherein the ratio of the peak intensity D that is observed at 1349-1353 cm<sup>-1</sup> to the peak intensity G that is observed at 1578-1592 cm<sup>-1</sup> in the Raman spectrum as determined by Raman spectroscopy, namely the ratio D/G is 0.15 or less; the second active material has a D50 of 10 μm or less; the second active material contains a first carbon material wherein the ratio D/G is from 0.2 to 2.0 (inclusive) and/or a second carbon material wherein the ratio D/G is from 1.0 to 2.0 (inclusive); the third active material has a D50 of 5 μm or less; and the third active material is a material that contains silicon and oxygen as constituent elements.

(57) 要約 : 本発明の非水二次電池の負極活物質は、第1の活物質と、第2の活物質と、第3の活物質とを含み、前記第1の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの1578~1592 cm<sup>-1</sup>で観察されるピーク強度Gと、1349~1353 cm<sup>-1</sup>で観察されるピーク強度Dとの比率D/Gの値が、0.15以下である炭素材料であり、前記第2の活物質のD50が、10 μm以下であり、前記第2の活物質は、前記比率D/Gの値が、0.2以上2.0以下である第1炭素材料、及び、前記比率D/Gの値が、1.0以上2.0以下である第2炭素材料から選ばれる少なくとも一方を含み、前記第3の活物質のD50が、5 μm以下であり、前記第3の活物質は、シリコンと酸素とを構成元素に含む材料であることを特徴とする。

W 2013 098962 A1

## 明 細 書

発明の名称 : 非水二次電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水二次電池に関する。

## 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューター等の携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン二次電池の高容量化が更に進む傾向にあり、エネルギー密度を更に向上させるための研究・開発が進められている。

[0003] 一方、最近では非水二次電池の高性能化に伴い、非水二次電池が携帯機器の電源以外の電源としても用いられ始めた。例えば、自動車用やバイク用の電源、ロボット等の移動体用の電源等に非水二次電池が用いられ始めた。非水二次電池を自動車用やバイク用の電源、ロボット等の移動体用の電源等に用いる場合には、更なる高容量化を図る必要がある。

[0004] 非水二次電池の高容量化を図る対策の一つとして、電極合剤層の厚さを厚くする方法がある。しかし、電極合剤層の厚さを厚くすると、大電流充放電時の容量低下を招く場合がある。これは、電極合剤層の厚さが厚くなるにつれて、集電体との距離が大きくなる活物質が増加するため、電極内の導電性が低下することが原因の一つであると考えられる。

[0005] また、非水二次電池の高容量化を図る他の対策として、 $Si$ の超微粒子が $SiO_2$ のマトリックス中に分散した構造を有する $SiO_x$ 等の高容量負極材料を用いる方法がある（例えば、特許文献1～3参照。）。しかし、この種の高容量負極材料は、充放電に伴う体積変化が非常に大きいため、これを用いた電池では、充放電の繰り返しによって電池特性が急激に低下する問題があった。

[0006] 上記問題を解決するため、例えば、特許文献4では、 $Si$ と $O$ とを構成元素

に含む材料と黒鉛とを併用することにより、充放電サイクル特性を改善した非水二次電池が提案されている。

#### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0007] 特許文献1 :特開2004\_47404号公報  
特許文献2 :特開2005\_259697号公報  
特許文献3 :特開2007\_242590号公報  
特許文献4 :特開2010-212228号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、特許文献4に記載の非水二次電池では、充放電サイクル特性は改善されるものの、更なる高容量化のために電極合剤層の厚さを厚くすると、大電流による充放電負荷特性及び充放電サイクル特性が低下するという問題があることが判明した。

- [0009] 本発明は上記問題を解決したもので、大電流による充放電負荷特性及び充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を提供するものである。

#### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の非水二次電池は、正極、負極、非水電解質及びセパレータを含む非水二次電池であって、前記負極は、負極活物質及びバインダを含有する負極合剤層を含み、前記負極合剤層の密度が、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、前記負極活物質は、第1の活物質と、第2の活物質と、第3の活物質とを含み、前記第1の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Gと、 $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Dとの比率D/Gの値が、0.15以下である炭素材料であり、前記第2の活物質のD50が、 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、前記第2の活物質は、前記比率D/Gの値が、0.2以上2.0以下である第1炭素材料、及び、前記比率D/Gの値が、1.0以上2.0以下である第2炭素

材料から選ばれる少なくとも一方を含み、前記第3の活物質のD50が、5  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記第3の活物質は、シリコンと酸素とを構成元素に含む材料であり、前記第1の活物質の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、10重量%以上57重量%以下であり、前記第3の活物質の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、1重量%以上10重量%以下であり、前記第2の活物質が前記第2炭素材料を含む場合、前記第2炭素材料の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、40重量%以下であることを特徴とする。

### 発明の効果

[001 1] 本発明によれば、大電流による充放電負荷特性及び充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[001 2] [図1] 図1は、本発明の非水二次電池の一例を示す平面図である。

### 発明を実施するための形態

[001 3] 本発明の非水二次電池は、正極、負極、非水電解質及びセパレータを備えている。上記負極は、負極活物質及びバインダを含有する負極合剤層を含み、上記負極合剤層の密度が、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以下に設定されている。上記負極合剤層の密度を $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以下に設定することにより、負極合剤層の中に空隙を十分確保でき、下記第3の活物質の膨張・収縮を緩和できるとともに、電解液の浸透性も向上できる。

[0014] また、上記負極活物質は、第1の活物質と、第2の活物質と、第3の活物質とを含んでいる。

[001 5] 上記第1の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Gと、 $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Dとの比率D/Gの値が、0.15以下である炭素材料である。上記第1の活物質は、高結晶黒鉛材料であり、導電性が高い材料である。一方、上記第1の活物質以外の上記第2の活物質及び上記第3の活物質は、導電性が低い材料であるが、上記第1の活物質を用いることで、

負極全体の導電性を確保して、大電流による充放電サイクル特性を向上できる。

[001 6] 上記第2の活物質のD50は、10 $\mu$ m以下に設定されている。また、上記第2の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの1578~1592 $\text{cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Gと、1349~1353 $\text{cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Dとの比率D/Gの値が、0.2以上2.0以下である第1炭素材料、及び、上記比率D/Gの値が、1.0以上2.0以下である第2炭素材料から選ばれる少なくとも一方を含んでいる。上記第2の活物質は、導電性が低い材料であるが、吸液性が高く、粒径が小さいため、負極合剤層の空隙部分に効率よく電解液を供給でき、上記第2の活物質を用いることで、大電流による充放電負荷特性を向上できる。

[001 7] 上記第3の活物質のD50は、5 $\mu$ m以下に設定されている。また、上記第3の活物質は、シリコン(Si)と酸素(O)とを構成元素に含む材料である。上記第3の活物質は、高容量材料であり、上記第3の活物質を用いることにより、電池の高容量化を図ることができる。

[001 8] 更に、上記第2の活物質及び上記第3の活物質は、ともにLiイオンの受け入れが良好であり、大電流時にも高い充電特性を得ることができる。

[001 9] また、上記第1の活物質の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、10重量%以上57重量%以下であり、上記第3の活物質の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、1重量%以上10重量%以下である。上記含有量であれば、上記負極活物質中において上記第1の活物質、上記第2の活物質及び上記第3の活物質のそれぞれの特徴を発揮できる。

[0020] 但し、上記第2の活物質が上記第2炭素材料を含む場合には、上記第2炭素材料の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、40重量%以下に設定する必要がある。上記第2炭素材料の含有量が40重量%を超えると、負極合剤層の密度を高めることが困難となり、負極合剤層と負極集電体との密着性が低下し、充放電サイクル特性が悪化する。

[0021] 以下、本発明の非水二次電池の構成要素について更に説明する。

[0022] 負極)

本発明の非水二次電池に係る負極には、例えば、負極活物質、バインダ及び必要に応じて導電助剤等を含む負極合剤層を、集電体の片面又は両面に有する構造のものが使用できる。

[0023] < 負極活物質 >

負極活物質は、前述のとおり、第1の活物質と、第2の活物質と、第3の活物質とを含んでいる。

[0024] 上記第1の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの  $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 G と、  $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 D との比率  $D/G$  の値が、0.15以下である炭素材料であり、高結晶黒鉛材料が該当する。上記比率  $D/G$  の下限値は特に限定されないが、通常は0.05程度である。

[0025] 上記高結晶黒鉛材料としては、例えば、鱗片状もしくは球形状の黒鉛等の天然黒鉛 ; 熱分解炭素類、メソフェーズカーボンマイクロビーズ (M C M B)、炭素繊維等の易黒鉛化炭素を  $2800^\circ\text{C}$  以上で黒鉛化処理した人造黒鉛 ; 難黒鉛化炭素の表面に黒鉛をコートした炭素類等が挙げられる。上記第1の活物質の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、10重量%以上57重量%以下に設定されている。

[0026] また、上記第1の活物質の D50 は、 $15 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。この範囲であれば作業が容易だからである。ここで、D50 とは、体積基準の積算分率50%における粒子直径の値を意味する。粒子直径の測定方法としては、例えば、レーザー回折・散乱法等を用いることができる。具体的には、水等の液相に分散させた測定対象物質にレーザー光を照射することによって検出される散乱強度分布を利用した粒子径分布の測定方法である。レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定装置としては、例えば、日機装社製の "マイクロトラック HRA" 等を用いることができる。

[0027] また、上記第2の活物質は、上記比率  $D/G$  の値が、0.2以上2.0以下である第1炭素材料、及び、上記比率  $D/G$  の値が、1.0以上2.0以

下である第2炭素材料から選ばれる少なくとも一方を含んでいる。上記第2の活物質の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、45重量%以上80重量%以下に設定すればよい。また、上記第2の活物質のD50は、10 $\mu$ m以下に設定されている。上記第2の活物質のD50の下限値の製造限界は、5 $\mu$ m程度である。

[0028] 上記第1炭素材料としては、例えば、上記の天然黒鉛、人造黒鉛等を石油系ピッチ、石炭系ピッチ等の非晶質層で被覆した炭素材料（ピッチコート黒鉛）、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）を被覆後、高温で焼成した炭素材料が使用できる。また、上記ピッチとしては、等方性ピッチが使用できる。上記被覆層の厚さは特に限定されず、上記比率D/Gの値が0.2以上2.0以下の範囲内に入るように適宜調整すればよい。上記ピッチコート黒鉛は、コアとなる黒鉛を上記ピッチで被覆した後に焼成することにより製造できる。

[0029] また、上記第2炭素材料としては、材料全体の上記比率D/Gの値が1.0以上2.0以下の範囲内に入る中結晶性の材料が使用できる。上記中結晶性の材料は、高結晶黒鉛材料とアモルファス状炭素材料の間の中間的な結晶性を有しており、例えば、所謂ソフトカーボン等が該当する。上記第2炭素材料は、例えば、易黒鉛化炭素を約1000 $^{\circ}$ C以下で焼成することにより製造することができる。

[0030] また、上記第2の活物質として上記第2炭素材料を含む場合には、上記第2炭素材料の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、40重量%以下に設定される。

[0031] 上記第3の活物質は、シリコン（Si）と酸素（O）とを構成元素に含む材料であり、上記第3の活物質のD50は、5 $\mu$ m以下に設定されている。上記第3の活物質のD50の下限値の製造限界は、3 $\mu$ m程度である。上記第3の活物質としては、SiとOとを構成元素に含むSiO<sub>x</sub>で表される材料が好ましい。また、上記第3の活物質の含有量は、上記負極活物質の全重量に対して、1重量%以上10重量%以下に設定される。

[0032] 上記  $\text{SiO}_x$  は、 $\text{Si}$  の微結晶又は非晶質相を含んでいてもよく、この場合、 $\text{Si}$  と  $\text{O}$  の原子比は、 $\text{Si}$  の微結晶又は非晶質相の  $\text{Si}$  を含めた比率となる。即ち、 $\text{SiO}_x$  には、非晶質の  $\text{SiO}_2$  マトリックス中に、 $\text{Si}$  (例えば、微結晶  $\text{Si}$ ) が分散した構造のものが含まれ、この非晶質の  $\text{SiO}_2$  と、その中に分散している  $\text{Si}$  を合わせて、上記原子比  $x$  が  $0.5 \leq x \leq 1.5$  を満足していればよい。例えば、非晶質の  $\text{SiO}_2$  マトリックス中に、 $\text{Si}$  が分散した構造で、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Si}$  のモル比が  $1:1$  の材料の場合、 $x = 1$  であるので、構造式としては  $\text{SiO}$  で表記される。このような構造の材料の場合、例えば、X線回折分析では、 $\text{Si}$  (微結晶  $\text{Si}$ ) の存在に起因するピークが観察されない場合もあるが、透過型電子顕微鏡で観察すると、微細な  $\text{Si}$  の存在が確認できる。

[0033] 上記  $\text{SiO}_x$  は、炭素材料と複合化した複合体であることが好ましく、例えば、 $\text{SiO}_x$  の表面が炭素材料で被覆されていることが望ましい。通常、 $\text{SiO}_x$  は導電性が乏しいため、これを負極活物質として用いる際には、良好な電池特性確保の観点から、導電性材料 (導電助剤) を使用し、負極内における  $\text{SiO}_x$  と導電性材料との混合・分散を良好にして、優れた導電ネットワークを形成する必要がある。 $\text{SiO}_x$  を炭素材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に  $\text{SiO}_x$  と炭素材料等の導電性材料とを混合して得られた材料を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成される。

[0034] 即ち、 $\text{SiO}_x$  の比抵抗値は、通常、 $10^3 \sim 10^7 \text{ k}\Omega\text{cm}$  であるのに対して、上記例示の炭素材料の比抵抗値は、通常、 $10^{-5} \sim 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$  であり、 $\text{SiO}_x$  と炭素材料とを複合化することにより、 $\text{SiO}_x$  の導電性を向上できる。

[0035] 上記  $\text{SiO}_x$  と炭素材料との複合体としては、上記のように、 $\text{SiO}_x$  の表面を炭素材料で被覆したもの他、 $\text{SiO}_x$  と炭素材料との造粒体等が挙げられる。

[0036] 上記  $\text{SiO}_x$  との複合体の形成に用い得る上記炭素材料としては、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維等の炭素材料が好



ましいものとして挙げられる。

[0037] 上記炭素材料の詳細としては、繊維状又はコイル状の炭素材料、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む。）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素及び難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。繊維状又はコイル状の炭素材料は、導電ネットワークを形成し易く、且つ表面積の大きい点において好ましい。カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む。）、易黒鉛化炭素及び難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、 $\text{SiO}_x$ 粒子が膨張・収縮しても、その粒子との接触を保持し易い性質を有している点において好ましい。

[0038] 上記例示の炭素材料の中でも、 $\text{SiO}_x$ との複合体が造粒体である場合に用いるものとしては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために電池の充放電に伴う $\text{SiO}_x$ の膨張・収縮に追従でき、また、高密度が大きいために、 $\text{SiO}_x$ 粒子と多くの接合点を持つことができるからである。繊維状の炭素としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられ、これらの何れを用いてもよい。

[0039] 上記負極に $\text{SiO}_x$ と炭素材料との複合体を使用する場合、 $\text{SiO}_x$ と炭素材料との比率は、炭素材料との複合化による作用を良好に発揮させる観点から、 $\text{SiO}_x$ ：100重量部に対して、炭素材料が、5重量部以上であることが好ましく、10重量部以上であることがより好ましい。また、上記複合体において、 $\text{SiO}_x$ と複合化する炭素材料の比率が多すぎると、負極合剤層中の $\text{SiO}_x$ 量の低下に繋がり、高容量化の効果が小さくなる虞があることから、 $\text{SiO}_x$ ：100重量部に対して、炭素材料は、50重量部以下であることが好ましく、40重量部以下であることがより好ましい。

[0040] 上記の $\text{SiO}_x$ と炭素材料との複合体は、例えば下記の方法によって得ることができる。

- [0041] 上記  $\text{SiO}_x$  の表面を炭素材料で被覆して複合体とする場合には、例えば、 $\text{SiO}_x$  粒子と炭化水素系ガスとを気相中にて加熱して、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を、粒子の表面上に堆積させる。このように、気相成長 (CVD) 法によれば、炭化水素系ガスが  $\text{SiO}_x$  粒子の隅々にまで行き渡り、粒子の表面に導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な皮膜 (炭素材料被覆層) を形成できることから、少量の炭素材料によって  $\text{SiO}_x$  粒子に均一性よく導電性を付与できる。
- [0042] 上記炭素材料で被覆された  $\text{SiO}_x$  の製造において、CVD法の処理温度 (雰囲気温度) については、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$  が適当であり、中でも、 $700^\circ\text{C}$  以上であることが好ましく、 $800^\circ\text{C}$  以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、且つ導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。
- [0043] 上記炭化水素系ガスの液体ソースとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン等を用いることができるが、取り扱い易いトルエンが特に好ましい。これらを気化させる (例えば、窒素ガスでバブリングする) ことにより炭化水素系ガスを得ることができる。また、メタンガスやアセチレンガス等を用いることもできる。
- [0044] また、 $\text{SiO}_x$  と炭素材料との造粒体を作製する場合には、 $\text{SiO}_x$  が分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む造粒体を作製する。分散媒としては、例えば、エタノール等を用いることができる。分散液の噴霧は、通常、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$  の雰囲気内で行うことが適当である。上記方法以外にも、振動型や遊星型のボールミルやロッドミル等を用いた機械的な方法による造粒方法においても、 $\text{SiO}_x$  と炭素材料との造粒体を作製することができる。
- [0045] 上記負極においては、 $\text{SiO}_x$  を使用することによる高容量化の効果を良好に確保する観点から、負極活物質中における  $\text{SiO}_x$  と炭素材料との複合体の含有量が、 $0.01$  重量%以上であることが好ましく、 $1$  重量%以上である

ことがより好ましく、3重量%以上であることが更に好ましい。また、充放電に伴う $\text{SiO}_x$ の体積変化による問題をより良好に回避する観点から、負極活物質中における $\text{SiO}_x$ と炭素材料との複合体の含有量が、20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがより好ましい。

[0046] < バインダ >

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

[0047] 上記バインダの中では、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンから選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を含むポリマーからなるフッ素ゴムが好ましい。上記フッ素ゴムは、柔軟性があり、それをバインダに用いることにより充放電に伴う $\text{SiO}_x$ の体積変化を吸収することができるとともに、負極合剤層と負極集電体との密着性を向上させることができるからである。

[0048] < 導電助剤 >

上記負極合剤層には、更に導電助剤として導電性材料を添加してもよい。このような導電性材料としては、電池内において化学変化を起こさないものであれば特に限定されず、例えば、カーボンブラック (サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチエンブラック、アセチレンブラック等)、炭素繊維等の炭素材料 ;金属粉 (銅、ニッケル、アルミニ

ウム、銀等の粉末)、金属繊維等の金属材料;ポリフエニレン誘導体(特開昭59—20971号公報に記載のもの)等の材料を、1種又は2種以上用いることができる。これらの中でも、繊維長が10 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下である気相成長炭素繊維、及び、比表面積が13 m<sup>2</sup>/g以下であり、吸油値が1.5 mL/g以下である炭素材料が特に好ましい。上記気相成長炭素繊維は、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために電池の充放電に伴うSiO<sub>x</sub>の膨張・収縮に追従でき、また、嵩密度が大きいために、SiO<sub>x</sub>粒子と多くの接合点を持つことができるからである。また、上記吸油値が1.5 mL/g以下である炭素材料は、電解液の消費を抑えることができるため、サイクル寿命が向上するからである。

[0049] < 集電体 >

上記負極に用いる集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル等を用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は30 $\mu$ mであることが好ましく、機械的強度を確保するために下限は5 $\mu$ mであることが望ましい。

[0050] < 負極の製造方法 >

上記負極は、例えば、前述した負極活物質及びバインダ、更には必要に応じて導電助剤を、N—メチル—2—ピロリドン(NMP)や水等の溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し(但し、バインダは溶剤に溶解していてもよい。)、これを集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥した後、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造することができる。負極の製造方法は、上記の製法に制限されるわけではなく、他の製造方法で製造することもできる。

[0051] < 負極合剤層 >

上記負極合剤層においては、負極活物質の総量を80~99重量%とし、バインダの量を1~20重量%とすることが好ましい。また、別途導電助剤として導電性材料を使用する場合には、負極合剤層におけるこれらの導電性

材料は、負極活物質の総量及びバインダ量が、上記の好適値を満足する範囲で使用することが好ましい。上記負極合剤層の厚さは、例えば、50～400  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記負極合剤層の厚さを上記範囲に設定し、できるだけ厚くすることにより、非水二次電池の高容量化を図ることができる。

[0052] また、上記負極合剤層の密度は、1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に設定されている。上記負極合剤層の密度の下限値は特に限定されないが、通常は1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 程度である。

[0053] 正極)

本発明の非水二次電池に係る正極には、例えば、正極活物質、導電助剤、バインダ等を含有する正極合剤層を、集電体の片面又は両面に有する構造のものが使用できる。

[0054] < 正極活物質 >

上記正極に用いる正極活物質は、特に限定されず、リチウム含有遷移金属酸化物等の一般に用いることのできる活物質を使用すればよい。リチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 等が例示される。但し、上記の各構造式中において、Mは、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ti、Ge及びCrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $2.0 < z < 1.0$ である。

[0055] < バインダ >

上記正極に用いるバインダとしては、電池内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリヘキサフルオロプロピレン (PHFP)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、テトラフルオロエチレン-ヘキサ

フルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、又は、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体及びそれら共重合体のナイオン架橋体等の1種又は2種以上を使用できる。

[0056] < 導電助剤 >

上記正極に用いる導電助剤としては、電池内で化学的に安定なものであればよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト；アセチレンブラック、ケッチエンブラック (商品名)、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維；アルミニウム粉等の金属粉末；フッ化炭素；酸化亜鉛；チタン酸カリウム等からなる導電性ウイスキー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフエニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性の高いグラファイトと、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。また、導電助剤の形態としては、一次粒子に限定されず、二次凝集体や、チェーンストラクチャー等の集合体の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良好となる。

[0057] < 集電体 >

上記正極に用いる集電体としては、従来から知られているリチウムイオン二次電池の正極に使用されているものと同様のものが使用でき、例えば、厚さが10～30 μmのアルミニウム箔が好ましい。

[0058] < 正極の製造方法 >

上記正極は、例えば、前述した正極活物質、導電助剤及びバインダを、N—メチル—2—ピロリドン (NMP) 等の溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し (但し、バインダは溶剤に溶解していてもよい。)、これを集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造することができる。正極の製造方法は、上記の方法に制限されるわけではなく、他の製造方法で製造することもできる。

[0059] < 正極合剤層 >

上記正極合剤層においては、正極活物質の総量を92～95重量%とし、導電助剤の量を3～6重量%とし、バインダの量を3～6重量%とすることが好ましい。上記正極合剤層の厚さは、カレンダー処理後において、集電体の片面あたり、70～300 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記正極合剤層の厚さを上記範囲に設定し、できるだけ厚くすることにより、非水二次電池の高容量化を図ることができる。これにより、上記正極合剤層の片面の単位面積あたりの電気容量は、3mAh/cm<sup>2</sup>以上とすることができる。本明細書で、電気容量とは、理論容量にクーロン効率を乗じたものとし、クーロン効率は、充電容量に対する放電容量の割合 (放電容量/充電容量) をいう。

[0060] 非水電解質)

本発明の非水二次電池に係る非水電解質としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を使用できる。

[0061] 上記非水電解液に用いるリチウム塩としては、溶媒中で解離してリチウムイオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解等の副反応を起こしにくいものであれば特に制限はない。例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>等の無機リチウム塩、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub> (2 ≤ n ≤ 7)、LiN(RfOSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (ここで、Rfはフルオロアルキル基)等の有機リチウム塩等を用いることができる。

[0062] このリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、0.5～1.5 mol/Lとすることが好ましく、0.9～1.25 mol/Lとすることがより好ましい。

[0063] 上記非水電解液に用いる有機溶媒としては、上記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解等の副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状カーボネート；プロピオン酸メチル等の鎖状エステル；アープチロラクトン等の環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等の鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル等のニトリル類；エチレングリコールサルファイト等の亜硫酸エステル類等が挙げられ、これらは2種以上混合して用いることもできる。より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒等、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。

[0064] セパレータ)

本発明の非水二次電池に係るセパレータには、80℃以上（より好ましくは100℃以上）170℃以下（より好ましくは150℃以下）において、その孔が閉塞する性質（即ち、シャットダウン機能）を有していることが好ましく、通常のリチウムイオン二次電池等で使用されているセパレータ、例えば、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。セパレータを構成する微多孔膜は、例えば、PEのみを使用したものやPPのみを使用したものであってもよく、また、PE製の微多孔膜とPP製の微多孔膜との積層体であってもよい。

[0065] 電池の形態)

本発明の非水二次電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶等を



外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形等）等が挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

### 実施例

[0066] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。但し、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0067] （実施例 1）

#### < 負極の作製 >

[0068] 先ず、第 1 の活物質として、日立化成社製の人造黒鉛 "MAG"（商品名）を準備した。上記人造黒鉛の、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの  $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 G と、 $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 D との比率 D/G の値は、0.072 であった。また、上記人造黒鉛の D50 は、 $20 \mu\text{m}$  であった。

[0069] 次に、第 2 の活物質（第 1 炭素材料）として、D50 が  $9 \mu\text{m}$  の天然黒鉛の粒子の表面が石油系ピッチで被覆処理されたピッチコート黒鉛を準備した。上記ピッチコート黒鉛の、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの  $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 G と、 $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 D との比率 D/G の値は、0.252 であった。

[0070] 続いて、SiO（D50 :  $5.0 \mu\text{m}$ ）を沸騰床反応器中で約  $1000^\circ\text{C}$  に加熱し、加熱された粒子にメタンと窒素ガスからなる  $25^\circ\text{C}$  の混合ガスを接触させ、 $1000^\circ\text{C}$  で 60 分間 CVD 処理を行った。このようにして上記混合ガスが熱分解して生じた炭素（以下「CVD 炭素」ともいう。）を SiO 粒子に堆積させて被覆層を形成し、第 3 の活物質として炭素被覆 SiO を得た。

[0071] 被覆層形成前後の重量変化から上記炭素被覆 SiO の組成を算出したところ、SiO : CVD 炭素 = 85 : 15（重量比）であった。

[0072] 次に、上記人造黒鉛（第 1 の活物質）45 重量部と、上記ピッチコート黒

鉛（第2の活物質：第1炭素材料）45重量部と、上記炭素被覆SiO<sub>2</sub>（第3の活物質）10重量部と、バインダであるCMC：1.2重量部及びSBR：1重量部と、水とを混合して、プラネタリーミキサーを用いて混合・分散を行い、負極合剤含有スラリーを調製した。続いて、負極集電体となる厚さが10μmの銅箔の片面に、上記負極合剤含有スラリーをプレードコーターを用いて一定厚さで塗布し、100℃で乾燥した後、更に100℃で15時間真空乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレス処理を施して厚さが150μmの負極合剤層を備えた負極前駆体を作製した。但し、上記負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布部分を形成した。

[0073] 最後に、この負極前駆体を、負極合剤層の面積が35mm×35mmで、且つ、銅箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すためのニッケル製リード片を、銅箔の露出部に溶接して、リード付き負極を得た。上記負極の負極合剤層の密度は、1.4g/cm<sup>3</sup>であった。

[0074] < 正極の作製 >

正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>：93重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：3.5重量部と、バインダであるPVDF：3.2重量部と、分散剤であるポリビニルピロリドン（PVP）：0.3重量部とを混合し、更に適量のNMPを添加し、プラネタリーミキサーを用いて混合・分散を行い、正極合剤含有スラリーを調製した。次に、正極集電体となる厚さが13μmのアルミニウム箔の片面に、上記正極合剤含有スラリーを一定厚さで塗布し、85℃で乾燥した後、更に100℃で8時間真空乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレス処理を施して、厚さが130μmの正極合剤層を備えた正極前駆体を作製した。但し、上記正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布部分を形成した。

[0075] 次に、この正極前駆体を、正極合剤層の面積が30mm×30mmで、且つ、アルミニウム箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すた

めのアルミニウム製リード片をアルミニウム箔の露出部に溶接し、リード付き正極を得た。

[0076] < 電池の組み立て >

上記リード付き正極と上記リード付き負極とを、PE製微多孔膜セパレータ(厚さ $18\mu\text{m}$ )を介して重ね合わせて積層電極体とし、この積層電極体を、 $90\text{mm}\times 180\text{mm}$ のアルミニウムラミネートフィルムからなる外装体に収容した。次に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{mol/L}$ の濃度で溶解させた非水電解液を上記外装体内に注入した後、上記外装体を封止して、ラミネート形非水二次電池を得た。

[0077] 図1に得られたラミネート形非水二次電池の平面図を示す。図1において、本実施例のラミネート形非水二次電池1は、積層電極体及び非水電解液が、平面視で矩形のアルミニウムラミネートフィルムからなる外装体2内に収容されている。そして、正極外部端子3及び負極外部端子4が、外装体2の同じ辺から引き出されている。

[0078] (実施例2)

実施例1と同様にして、人造黒鉛(第1の活物質)と、ピッチコート黒鉛(第2の活物質:第1炭素材料)と、炭素被覆 $\text{SiO}$ (第3の活物質)とを準備した。

[0079] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛(第1の活物質)48.5重量部と、上記ピッチコート黒鉛(第2の活物質:第1炭素材料)48.5重量部と、上記炭素被覆 $\text{SiO}$ (第3の活物質)3重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.4\text{g/cm}^3$ であった。

[0080] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0081] (実施例3)

実施例1と同様にして、人造黒鉛(第1の活物質)と、炭素被覆 $\text{SiO}$ (

第3の活物質)とを準備した。

[0082] 次に、第2の活物質(第2炭素材料)として、石油コークスをアルゴン雰囲気中で1000℃にて揮発分がなくなるまで熱処理することで中結晶性のソフトカーボンを得た。上記ソフトカーボンの、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの1578~1592 $\text{cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Gと、1349~1353 $\text{cm}^{-1}$ で観察されるピーク強度Dとの比率D/Gの値は、1.047であった。

[0083] 続いて、負極活物質として、上記人造黒鉛(第1の活物質)50重量部と、上記ソフトカーボン(第2の活物質:第2炭素材料)40重量部と、上記炭素被覆SiO(第3の活物質)10重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0084] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0085] (実施例4)

実施例1と同様にして、人造黒鉛(第1の活物質)と、炭素被覆SiO(第3の活物質)とを準備し、実施例3と同様にしてソフトカーボン(第2の活物質:第2炭素材料)を準備した。

[0086] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛(第1の活物質)57重量部と、上記ソフトカーボン(第2の活物質:第2炭素材料)40重量部と、上記炭素被覆SiO(第3の活物質)3重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0087] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0088] (実施例5)

実施例1と同様にして、人造黒鉛(第1の活物質)と、ピッチコート黒鉛(第2の活物質:第1炭素材料)と、炭素被覆SiO(第3の活物質)とを

準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) を準備した。

[0089] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 10 重量部と、上記ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) 47 重量部と、上記ソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) 40 重量部と、上記炭素被覆 SiO<sub>2</sub> (第 3 の活物質) 3 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

[0090] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0091] (比較例 1)

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛 (第 1 の活物質) と、ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質) とを準備した。

[0092] 次に、負極活物質として、炭素被覆 SiO<sub>2</sub> (第 3 の活物質) を用いず、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 50 重量部と、上記ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) 50 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.5 \text{ g/cm}^3$ であった。

[0093] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0094] (比較例 2)

実施例 1 と同様にして人造黒鉛 (第 1 の活物質) を準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) とを準備した。

[0095] 次に、負極活物質として、炭素被覆 SiO<sub>2</sub> (第 3 の活物質) を用いず、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 50 重量部と、上記ソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) 50 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ であった。

[0096] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0097] (比較例 3)

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛 (第 1 の活物質) と、ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) と、炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) とを準備した。

[0098] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 48.5 重量部と、上記ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) 48.5 重量部と、上記炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) 3 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.5 \text{ g/cm}^3$ であった。

[0099] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0100] (比較例 4)

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛 (第 1 の活物質) と、炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) とを準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) とを準備した。

[0101] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 48.5 重量部と、上記ソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) 48.5 重量部と、上記炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) 3 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ であった。

[0102] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[0103] (比較例 5)

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛 (第 1 の活物質) と、炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) とを準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) とを準備した。

[01 04] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛（第 1 の活物質）48.5 重量部と、上記ソフトカーボン（第 2 の活物質：第 2 炭素材料）48.5 重量部と、上記炭素被覆 SiO<sub>2</sub>（第 3 の活物質）3 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 05] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 06] （比較例 6）

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛（第 1 の活物質）と、炭素被覆 SiO<sub>2</sub>（第 3 の活物質）とを準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン（第 2 の活物質：第 2 炭素材料）とを準備した。

[01 07] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛（第 1 の活物質）45 重量部と、上記ソフトカーボン（第 2 の活物質：第 2 炭素材料）45 重量部と、上記炭素被覆 SiO<sub>2</sub>（第 3 の活物質）10 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 08] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 09] （比較例 7）

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛（第 1 の活物質）と、ピッチコート黒鉛（第 2 の活物質：第 1 炭素材料）と、炭素被覆 SiO<sub>2</sub>（第 3 の活物質）とを準備した。

[01 10] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛（第 1 の活物質）45 重量部と、上記ピッチコート黒鉛（第 2 の活物質：第 1 炭素材料）45 重量部と、上記炭素被覆 SiO<sub>2</sub>（第 3 の活物質）10 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.5 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 11] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネ

一ト形非水二次電池を作製した。

[01 12] (比較例 8)

実施例 1 と同様にして、人造黒鉛 (第 1 の活物質) と、ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) と、炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) とを準備し、実施例 3 と同様にしてソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) を準備した。

[01 13] 次に、負極活物質として、上記人造黒鉛 (第 1 の活物質) 5 重量部と、上記ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質 : 第 1 炭素材料) 5.2 重量部と、上記ソフトカーボン (第 2 の活物質 : 第 2 炭素材料) 4.0 重量部と、上記炭素被覆 SiO (第 3 の活物質) 3 重量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$  であった。

[01 14] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 15] 表 1 に実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 8 の電池の負極活物質の組成比と負極合剤層の密度とを示す。

[01 16] [表 1]

	負極活物質の組成比 (重量%)				負極合剤層の密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
	人造黒鉛 (第 1 の活物質)	ピッチコート黒鉛 (第 2 の活物質)	ソフトカーボン (第 2 の活物質)	炭素被覆 SiO (第 3 の活物質)	
実施例 1	4.5	4.5	—	1.0	1.4
実施例 2	4.8.5	4.8.5	—	3	1.4
実施例 3	5.0	—	4.0	1.0	1.2
実施例 4	5.7	—	4.0	3	1.2
実施例 5	1.0	4.7	4.0	3	1.4
比較例 1	5.0	5.0	—	—	1.5
比較例 2	5.0	—	5.0	—	1.3
比較例 3	4.8.5	4.8.5	—	3	1.5
比較例 4	4.8.5	—	4.8.5	3	1.3
比較例 5	4.8.5	—	4.8.5	3	1.2
比較例 6	4.5	—	4.5	1.0	1.3
比較例 7	4.5	4.5	—	1.0	1.5
比較例 8	5	5.2	4.0	3	1.4

[01 17] 次に、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 8 で作製した負極を用いて剥離試験を



行つた。また、実施例 1～5 及び比較例 1～8 で作製した電池の充放電負荷特性（充電負荷特性、放電負荷特性）及び充放電サイクル特性を評価した。

[01 18] < 剥離試験 >

本剥離試験では、負極合剤層と集電体との接着強度の評価を、レスカ社製の引つ掻き試験機 "CSR—1000" を用いて、先端半径 50  $\mu\text{m}$  のサファイア針による引つ掻き試験により行つた。即ち、上記サファイア針を負極合剤層に接触させ、サファイア針の荷重を変化させて、サファイア針が受ける抵抗カーブの変化から、負極合剤層の集電体からの剥離が始まる臨界荷重を求め、サファイア針の臨界荷重での引つ掻き抵抗値で負極合剤層と集電体との接着強度を評価した。上記臨界荷重が 13 g 以上であれば接着強度として十分であり剥離試験は合格と判断し、上記臨界荷重が 13 g を下回った場合には剥離試験は不合格と判断した。

[01 19] < 充放電負荷特性 >

0.2 C の電流値で 4.2 V まで定電流充電を行つた後、電流値が 0.1 C mA になるまで 4.2 V で定電圧充電した。その後、2.5 V まで 0.2 C の電流値で放電した後、2 C の電流値で 4.2 V まで定電流充電 A を行い、電流値が 0.2 C mA になるまで 4.2 V で定電圧充電 B を行つた。その時の上記定電流充電 A の充電容量を上記定電圧充電 B の充電容量で割つた値を百分率で表示した値 C により充電負荷特性を評価した。上記値 C が大きいほど充電負荷特性が優れていることを示す。

[01 20] 次に、0.2 C の電流値で 4.2 V まで定電流充電を行つた後、電流値が 0.1 C mA になるまで 4.2 V で定電圧充電した後、2.5 V まで 2 C の電流値で放電した時の放電容量 D を測定した。その後、上記と同様に充電した後、2.5 V まで 0.2 C の電流値で放電した時の放電容量 E を測定した。その時の上記放電容量 D を上記放電容量 E で割つた値を百分率で表示した値 F により放電負荷特性を評価した。上記値 F が大きいほど放電負荷特性が優れていることを示す。

[01 21] < 充放電サイクル特性 >

2 C の電流値で4.2 V まで定電流充電を行った後、電流値が0.2 C m A になるまで4.2 V で定電圧充電する充電と、2 C の電流値で2.5 V になるまで定電流で行う放電とを行う一連の操作を1サイクルとして充放電を繰り返し、300サイクル目の放電容量を測定した。

[0122] 上記の剥離試験及び充放電特性の結果を表2に示す。

[0123] [表2]

	剥離試験	充 放 電 特 性		
		充電負荷特性の C値 (%)	放電負荷特性の F値 (%)	300サイクル目 の放電容量 (mAh)
実施例1	合格	75	76	25.8
実施例2	合格	74	73	26.3
実施例3	合格	78	77	24.6
実施例4	合格	75	74	26.6
実施例5	合格	73	75	25.1
比較例1	合格	45	57	20.5
比較例2	不合格	50	59	20.1
比較例3	合格	60	64	21.8
比較例4	不合格	66	68	19.0
比較例5	不合格	68	71	19.9
比較例6	不合格	71	70	16.8
比較例7	合格	70	71	19.9
比較例8	合格	65	68	19.0

[0124] 表2から、本発明の実施例1～5は、比較例1～8と比べて、負極合剤層と集電体との接着強度（剥離試験結果）、充電負荷特性、放電負荷特性及び300サイクル目の放電容量の全てで優れていることが分かる。

[0125] 一方、炭素被覆SiO<sub>2</sub>（第3の活物質）を用いなかった比較例1及び2、負極合剤層の密度が1.4 g/cm<sup>3</sup>を超えた比較例3及び7、人造黒鉛（第1の活物質）の含有量が負極活物質の全重量に対して10重量%を下回った比較例8では、充放電特性が低下していることが分かる。

[0126] また、ソフトカーボン（第2の活物質：第2炭素材料）の含有量が負極活物質の全重量に対して40重量%を超えた比較例2、4、5及び6では、充放電特性の低下に加えて、負極合剤層と集電体との接着強度（剥離試験結果）も低下していることが分かる。

[01 27] (実施例 9)

負極合剤層中に、導電助剤として、負極活物質 100 重量部に対して、繊維長さが  $15 \mu\text{m}$  の気相成長炭素繊維を 1 重量部更に加えた以外は、実施例 5 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極合剤層の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 28] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 29] (実施例 10)

負極合剤層中に、導電助剤として、負極活物質 100 重量部に対して、吸油量が  $1.5 \text{ mL/g}$  で、比表面積が  $13 \text{ m}^2/\text{g}$  のカーボンブラックを 1 重量部更に加えた以外は、実施例 5 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極活物質の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 30] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 31] (実施例 11)

バインダとして、AGC 旭硝子社製のフッ素ゴム "AFLAS" (登録商標) を、界面活性剤としてポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーを用いて水に分散させフッ素ゴムバインダを準備した。上記フッ素ゴムは、テトラフルオロエチレンをモノマー単位として含むポリマーからなる。

[01 32] 負極合剤のバインダとして、CMC 及び SBR に代えて、上記フッ素ゴムバインダを 1 重量部用いた以外は、実施例 5 と同様にしてリード付き負極を作製した。上記負極の負極活物質の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

[01 33] また、上記リード付き負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形非水二次電池を作製した。

[01 34] 表 3 に実施例 9 ~ 11 の電池の負極活物質の組成比と負極合剤層の密度とを示す。

[01 35]

[表3]

	負極活物質の組成比 (重量%)				負極合剤層の密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	人造黒鉛 (第1の活物質)	ピッチコート黒鉛 (第2の活物質)	ソフトカーボン (第2の活物質)	炭素被覆SiO (第3の活物質)	
実施例9	10	47	40	3	1.4
実施例10	10	47	40	3	1.4
実施例11	10	47	40	3	1.4

[0136] 次に、実施例9～11で作製した電池の充放電負荷特性 (充電負荷特性、放電負荷特性) 及び充放電サイクル特性を前述と同様にして評価した。その結果を実施例5の結果とともに表4に示す。

[0137] [表4]

	充放電特性		
	充電負荷特性の C値 (%)	放電負荷特性の F値 (%)	300サイクル目 の放電容量 (mAh)
実施例5	73	75	25.1
実施例9	75	76	28.8
実施例10	76	76	27.7
実施例11	76	76	29.5

[0138] 表4から、負極合剤層に導電助剤として繊維長さが15 $\mu$ mの気相成長炭素繊維を用いた実施例9、負極合剤層に導電助剤として吸油量が1.5mL/gで、比表面積が13m<sup>2</sup>/gのカーボンプラックを用いた実施例10、及び負極合剤層にバインダとしてフッ素ゴムバインダを用いた実施例11は、実施例5と比べて、300サイクル目の放電容量が大きいことが分かる。

[0139] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

## 符号の説明

[0140] 1 ラミネート形非水二次電池

- 2 外装体
- 3 正極外部端子
- 4 負極外部端子

## 請求の範囲

- [請求項 1] 正極、負極、非水電解質及びセパレータを含む非水二次電池であつて、
- 前記負極は、負極活物質及びバインダを含有する負極合剤層を含み、
- 前記負極合剤層の密度が、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、
- 前記負極活物質は、第 1 の活物質と、第 2 の活物質と、第 3 の活物質とを含み、
- 前記第 1 の活物質は、ラマン分光測定によるラマンスペクトルの  $1578 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 G と、 $1349 \sim 1353 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるピーク強度 D との比率  $D/G$  の値が、 $0.15$  以下である炭素材料であり、
- 前記第 2 の活物質の  $D50$  が、 $10 \mu\text{m}$  以下であり、
- 前記第 2 の活物質は、前記比率  $D/G$  の値が、 $0.2$  以上  $2.0$  以下である第 1 炭素材料、及び、前記比率  $D/G$  の値が、 $1.0$  以上  $2.0$  以下である第 2 炭素材料から選ばれる少なくとも一方を含み、
- 前記第 3 の活物質の  $D50$  が、 $5 \mu\text{m}$  以下であり、
- 前記第 3 の活物質は、シリコンと酸素とを構成元素に含む材料であつて、
- 前記第 1 の活物質の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、 $10$  重量%以上  $57$  重量%以下であり、
- 前記第 3 の活物質の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、 $1$  重量%以上  $10$  重量%以下であり、
- 前記第 2 の活物質が前記第 2 炭素材料を含む場合、前記第 2 炭素材料の含有量が、前記負極活物質の全重量に対して、 $40$  重量%以下であることを特徴とする非水二次電池。
- [請求項 2] 前記正極は、正極活物質を含有する正極合剤層を含み、前記正極合剤層の片面の単位面積あたりの電気容量が、 $3 \text{ mAh/cm}^2$  以上で

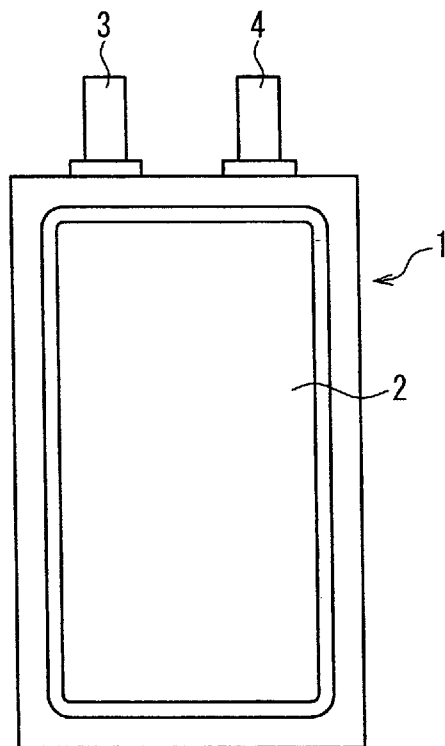
ある請求項 1 に記載の非水二次電池。

[請求項3] 前記第 1 の活物質の D 5 0 が、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水二次電池。

[請求項4] 前記負極合剤層は、繊維長が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である気相成長炭素繊維、及び、比表面積が $13\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、吸油値が $1.5\ \text{mL}/\text{g}$ 以下である炭素材料を更に含む請求項 1 に記載の非水二次電池。

[請求項5] 前記バインダは、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマー単位を含むポリマーからなるフッ素ゴムを含む請求項 1 に記載の非水二次電池。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 080294

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 583 {2010.01}i, H01M4 / 13 {2010.01}i, H01M4 / 36 {2006.01}i, H01M4/38  
(2006.01)i, H01M4 / 62 {2006.01}i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4 / 583, H01M4 / 13, H01M4 / 36, H01M4 / 38, H01M4 / 62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J P 2 0 1 0 - 2 5 1 3 1 4 A (M i t s u b i s h i C h e m i c a l C o r p . ) , 0 4 N o v e m b e r 2 0 1 0 ( 0 4 . 1 1 . 2 0 1 0 ) , c l a i m s ; p a r a g r a p h s [ 0 0 8 5 ] t o [ 0 0 9 2 ] , [ 0 1 0 5 ] , [ 0 1 1 4 ] , [ 0 1 1 6 ] t o [ 0 1 7 1 ] ; t a b l e 1 & W O 2 0 1 0 / 1 1 0 4 4 3 A I	1 - 5
Y	J P 2 0 1 0 - 2 1 2 2 2 8 A ( H i t a c h i M a x e l l , L t d . ) , 2 4 S e p t e m b e r 2 0 1 0 ( 2 4 . 0 9 . 2 0 1 0 ) , c l a i m s ; p a r a g r a p h s [ 0 0 0 2 ] t o [ 0 0 0 8 ] , [ 0 0 1 6 ] t o [ 0 0 3 0 ] ; e x a m p l e s ( F a m i l y : n o n e )	1 - 5
A	J P 2 0 1 0 - 2 5 1 3 1 5 A (M i t s u b i s h i C h e m i c a l C o r p . ) , 0 4 N o v e m b e r 2 0 1 0 ( 0 4 . 1 1 . 2 0 1 0 ) , c l a i m s ; p a r a g r a p h s [ 0 1 0 4 ] t o [ 0 1 3 3 ] ; t a b l e 1 & W O 2 0 1 0 / 1 1 0 4 4 1 A I	1 - 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 1 M a y , 2 0 1 2 ( 3 1 . 0 5 . 1 2 )

Date of mailing of the international search report

1 2 J u n e , 2 0 1 2 ( 1 2 . 0 6 . 1 2 )

Name and mailing address of the ISA/

J a p a n e s e P a t e n t O f f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 080294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-210462 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims ; paragraphs [0075] to [0088] (Family : none )	1 - 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/583 (2010. 01) i, H01M4/13 (2010. 01) i, H01M4/36 (2006. 01) i, H01M4/38 (2006. 01) i, H01M4/62 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/583, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-19  
 日本国公開実用新案公報 1971-20  
 日本国実用新案登録公報 1996-20  
 日本国登録実用新案公報 1994-20

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 年

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-251314 A (三菱化学株式会社) 2010. 11. 04, 【特許請求の範囲】 , 【0085】 — 【0092】 , 【0105】 , 【0114】 , 【0116】 — 【0171】 , 表1】 & WO 2010/110443 A1	1 - 5
Y	JP 2010-212228 A (日立マクセル株式会社) 2010. 09. 24, 【特許請求の範囲】 , 【0002】 — 【0008】 , 【0016】 — 【0030】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
IA) 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	T) 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
IE) 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	X) 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
I) 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	IY) 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
Iθ) 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&) 同一パテントファミリー文献
IP) 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 31. 05. 2012	国際調査報告の発送日 12. 06. 2012
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X	4761
	油科 社一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-251315 A (三菱化学株式会社) 2010. 11. 04, 【特許請求の 範囲】 , 【0 1 0 4】 - 【0 1 3 3】 , 【表 1】 & wd 2010/110441 A1	1 - 5
A	JP 2011-210462 A (三菱化学株式会社) 2011. 10. 20, 【特許請求の 範囲】 , 【0 0 7 5】 - 【0 0 8 8】 (ファミリーなし)	1 - 5