

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4810729号
(P4810729)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C	
CO 1 G 51/00 (2006.01)	CO 1 G 51/00	A	
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00	A	

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-380692 (P2000-380692)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成12年12月14日 (2000.12.14)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2002-184403 (P2002-184403A)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
(43) 公開日	平成14年6月28日 (2002.6.28)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成19年10月19日 (2007.10.19)		弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	奥田 匠昭
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	中野 秀之
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	竹内 要二
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム遷移金属複合酸化物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とし、粒子表層部組成におけるリチウムの割合が粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法であって、

水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウムを付着させ複合酸化物前駆体を得る前駆体合成工程と、

前記複合酸化物前駆体を窒素雰囲気下 300 以上 600 以下で予備焼成する予備焼成工程と、

前記複合酸化物前駆体を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る焼成工程と、

を含んでなるリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記前駆体合成工程は、

リチウム化合物を溶解した水溶液に前記水酸化ニッケル粒子または前記水酸化コバルト粒子を懸濁した懸濁液を調製する懸濁液調製工程と、

前記懸濁液を噴霧乾燥して複合酸化物前駆体を得る噴霧乾燥工程と、

を含んでなる請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項3】

10

20

前記前駆体合成工程前に、ニッケルを陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液またはコバルトを陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液を強アルカリ水溶液に滴下して、前記水酸化ニッケル粒子または前記水酸化コバルト粒子を析出合成する原料合成工程を含む請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】

組成式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($0.5 < x < 0.95$; $0.01 < y < 0.4$; $0.001 < z < 0.2$) で表される規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を製造する請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

10

【請求項 5】

前記焼成工程後に、前記リチウム遷移金属複合酸化物を (粉碎後の比表面積) / (粉碎前の比表面積) が 3 以下となるように粉碎する粉碎工程を含む請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】

前記焼成工程は、400 ~ 900 で行う請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法により製造されたリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物であって、

20

粒子を構成し、基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とし、前記粒子表層部組成におけるリチウムの割合が前記粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

【請求項 8】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、組成式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($0.5 < x < 0.95$; $0.01 < y < 0.4$; $0.001 < z < 0.2$) で表される規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物からなる請求項 7 記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池は、高エネルギー密度であることから、携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、通信機器、情報関連機器の分野で広く普及するに至っている。一方で、環境問題、資源問題から、自動車の分野でも電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

40

【0003】

このように広い分野での要望があるリチウム二次電池であるが、その価格が高いことから、他の二次電池にも増して長寿命であることが要求される。長寿命であるための要件の一つとして、充電率を高く保持した状態でリチウム二次電池を保存した場合にも、例えば電池の内部抵抗が上昇しないといった、いわゆる保存特性が良好であることが要求される。電池の内部抵抗が増加すると、電池のパワー特性 (短時間で大きな出力を取り出すことができ、かつ、短時間で大きな電力を充電することができる特性) が低下してしまう。特に

50

、高温下では電池反応が活性化し内部抵抗の増加も大きいことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途にリチウム二次電池を使用することを想定した場合には、高温下での保存特性が良好であることが重要な特性の一つとなる。

【0004】

現在では、Co、Niを主構成元素とするリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いて構成するリチウム二次電池の開発が進められているが、このようなりチウム二次電池は、充電率を高く保持した状態で保存した場合に電池の内部抵抗の上昇が大きく、保存特性、特に高温下での保存特性に問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記リチウム二次電池の保存による内部抵抗上昇の原因の一つは、充電により正極電位が上昇し、その状態が長期間保持されることで、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物と電解液とが反応することが考えられる。

【0006】

本発明者は、度重なる実験を行った結果、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表層部の組成と粒子内部の組成とを異なるものとするすることで、正極活物質と電解液との反応を抑制し、リチウム二次電池の保存による内部抵抗の上昇を抑制できることを見出した。

【0007】

本発明は、上記知見に基づいて、正極活物質と電解液との反応を抑制し、充電状態で長期間保存しても内部抵抗の上昇が少ないリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物を提供すること、及び、そのようなりチウム遷移金属複合酸化物を簡便に、かつ均一に製造する正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とし、粒子表層部組成におけるリチウムの割合が粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法であって、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウムを付着させ複合酸化物前駆体を得る前駆体合成工程と、前記複合酸化物前駆体を窒素雰囲気下300以上600以下で予備焼成する予備焼成工程と、前記複合酸化物前駆体を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る焼成工程と、を含んでなることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物は、前記リチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法により製造されたリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物であって、粒子を構成し、基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とし、前記粒子表層部組成におけるリチウムの割合が前記粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいことを特徴とする。

【0009】

一般に、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いる場合には、粉末状にして用いる。そして、電解液は、リチウム遷移金属複合酸化物の粉末を構成する粒子の表面と接触するため、電解液と正極活物質との反応はこの粒子表面部分において最も進行すると考えられる。したがって、リチウム遷移金属複合酸化物と電解液との反応性は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表層部の組成により影響を受けると考えられる。

【0010】

粒子表層部の組成におけるリチウムの割合を粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きくしたリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子表層部にリチウムが過剰に存在するものである。この粒子表層部の過剰のリチウムは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造において、正規のリチウムサイト以外のサイトに存在するものと考えられる。リチウ

10

20

30

40

50

ム二次電池では、正規のリチウムサイトに存在するリチウムが充放電に寄与するため、正規のリチウムサイト以外に存在するリチウムは充放電に関与しない。しかし、この正規のリチウムサイト以外に存在するリチウムは、リチウム遷移金属複合酸化物における電価のバランスに影響する。具体的には、例えば、基本組成を $LiNiO_2$ とするリチウム遷移金属複合酸化物を考えた場合、満充電状態では Ni の価数は 4 価になるが、 Ni サイトに過剰のリチウムがあると、 Ni の価数は 4 価にはならず、それより小さくなる。 Ni の価数が 4 価より小さいということは、満充電状態であるにもかかわらず、低充電状態と同様の状態、すなわち低酸化状態となっている。したがって、粒子表層部のリチウムの割合を大きくすると、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面部分と電解液との酸化反応が抑制され、充電状態で長期間保存した場合であっても、電池の内部抵抗の上昇が抑制されると考えられる。

10

【0011】

上記リチウム遷移金属複合酸化物を製造する本発明の製造方法は、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウムを付着させ、そのまま焼成するという極めて簡便な工程により、粒子表層部の組成が粒子内部の組成と異なったりリチウム遷移金属複合酸化物を製造できる方法である。

【0012】

核となる水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の周りにリチウムを付着させ、その状態で焼成することにより、粒子表面にあったリチウムが粒子内部に拡散していき、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子組成は粒子表層部から内部に向かって傾斜した組成となる。その結果、粒子表層部の組成におけるリチウムの割合が粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいリチウム遷移金属複合酸化物粒子が得られると考えられる。そして、粒子ごとに上記拡散反応が同様に進行するため、粒子ごとの組成のばらつきは少ない。したがって、本発明の製造方法は、上記組成のリチウム遷移金属複合酸化物を均一に製造できる方法となる。

20

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物およびその製造方法における各工程を説明し、その後、製造されたりリチウム遷移金属複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池について説明する。

30

【0014】

製造対象となるリチウム遷移金属複合酸化物

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とするものである。

【0015】

なお、上記「基本組成を～とする」とは、その組成式で表される正規組成のものだけでなく、結晶構造における Li 、 Co 、 Ni 等のサイトの一部を他の元素で置換したものをも含むことを意味する。さらに、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損または過剰となる非化学量論組成のものをも含むことを意味する。

40

【0016】

基本組成を $LiNiO_2$ または $LiCoO_2$ とするリチウム遷移金属複合酸化物は、4V級の二次電池を構成できるものとして有用であり、特に、理論容量が大きくかつ比較的安価であるという利点を考慮すれば、 Ni を主構成要素とした基本組成を $LiNiO_2$ とする規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を採用することが望ましい。

【0017】

基本組成を $LiNiO_2$ とする規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を製造する場合、その組成が、組成式 $LiNi_aM'_bO_2$ (M' は Co 、 Mn 、 Al 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種； $0.5 < a < 0.95$ ； $0.05 < b < 0.5$) で表されるものを対象とすることができる。そしてさらに、組成式 $LiNi_xM1_yM2_zO_2$ ($M1$ は Co 、 Mn から選ばれる少なくとも 1 種； $M2$ は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種； $0.$

50

$0.5 < x < 0.95$; $0.01 < y < 0.4$; $0.001 < z < 0.2$) で表されるものがより望ましい。

【0018】

この、 $LiNi_xM1_yM2_zO_2$ は、役割の異なる M1、M2 の 2 種以上の元素で Ni サイトの一部を置換したものとなっている。置換されずに残存する Ni の割合、つまり組成式における x の値は、 $0.5 < x < 0.95$ とするのが望ましい。この好適範囲のものに比べ、 $x = 0.5$ の場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第 2 の相が生成し、容量が低下しすぎるからであり、また、 $x = 0.95$ の場合は、置換効果が少なすぎて、目的とする耐久性の良好な電池を構成できないからである。なお、 $0.7 < x < 0.9$ の範囲とするのがさらに好ましい。

10

【0019】

Co、Mn から選ばれる元素 M1 は、主に、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する役割を果たす。M1 での結晶構造安定化により、非水電解液二次電池の保存特性は良好に保たれ、特に高温下での保存による電池容量の劣化が抑制される。保存特性の改善効果を十分に発揮させるために、M1 の置換割合、つまり組成式における y の値は $0.01 < y < 0.4$ とすることが望ましい。この好適範囲のものに比べ、 $y = 0.01$ の場合は、構成される二次電池の結晶構造安定化が充分でないため耐久性が良好ではなく、 $y = 0.4$ の場合はリチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低下し好ましくない。なお、 $0.05 < y < 0.3$ とするのがより好ましい。さらに、Co には、元素置換による容量低下を抑えるとともに、 $Li(Co, Ni)O_2$ は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるといふ利点があることから、これを考慮すれば、M1 に Co を用いることがより望ましい。

20

【0020】

Al、Fe から選ばれる元素 M2 は、主に、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるという役割を果たす。この役割のため、M2 の置換割合、つまり組成式における z の値は、 $0.001 < z < 0.2$ とするのが望ましい。この好適範囲のものに比べ、 $z = 0.001$ の場合は、安全性に対して十分な効果が得られなくなり、 $z = 0.2$ の場合は、正極の容量が低下してしまうため好ましくない。なお、 $0.004 < z < 0.1$ とするのがより好ましい。さらに、Al には、熱安定性を向上させつつ、容量低下を最小限に抑えるという利点があることから、これを考慮すれば、M2 に Al を用いることがより望ましい。

30

【0021】

さらに、本発明の リチウム遷移金属複合酸化物 は、粒子表層部組成におけるリチウムの割合が粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合よりも大きいものである。

【0022】

ここで、粒子表層部組成とは、粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の外周部分の組成である。本明細書では、X線電子分光法 (XPS) による分析により測定した値を採用する。上記分析では、粒子表層部組成は、粒子の表面から 3 nm 程度の厚さの外周部分の平均組成となる。また、粒子全体の平均組成とは、粒子の表層部と内部とを区別しないで、粒子全体を平均した場合の各構成元素の組成を意味する。なお、本発明の製造方法により製造されるリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子表層部の組成が粒子内部の組成と異なるものであるが、組成は粒子表層部から内部に向かって除々に変化した傾斜組成となっていると考えられる。

40

【0023】

例えば、リチウム遷移金属複合酸化物が正規組成の $LiNiO_2$ で表されるものである場合には、粒子全体の平均組成は、Li、Ni、O がモル比で 1 : 1 : 2 の割合となる。また例えば、リチウム遷移金属複合酸化物が組成式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ で表されるものである場合には、粒子全体の平均組成は、Li、Ni、Co、Al、O がモル比で 1 : x : y : z : 2 の割合となる。したがって、これらの粒子表層部の組成では Li の割合が 1 より大きくなる。なお、粒子表層部のリチウムの割合は、電解液との反応を抑制し内部抵

50

抗の上昇を抑制する効果をより高めるため、粒子全体の平均組成におけるリチウムの割合の1.2倍以上であることが望ましい。

【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、主として前駆体合成工程と焼成工程とを含んで構成される。以下、各工程について説明する。

【0025】

(1) 前駆体合成工程

本工程は、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウムを付着させ複合酸化物前駆体を得る工程である。

【0026】

水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子は、ニッケルまたはコバルトの水酸化物粒子の他、製造対象となるリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて、例えば、ニッケルまたはコバルトの水酸化物粒子のニッケルサイトまたはコバルトサイトの一部を他の元素で置換したのものをも含む。なお、ニッケルとコバルトとを同程度の割合で含む水酸化物粒子も、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子として扱えばよい。

【0027】

上記水酸化物粒子の表面にリチウムを付着させて複合酸化物前駆体を合成する方法は、特に限定するものではないが、例えば以下の方法により容易に合成することができる。

【0028】

すなわち、前駆体合成工程を、リチウム化合物を溶解した水溶液に水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子を懸濁した懸濁液を調製する懸濁液調製工程と、得られた懸濁液を噴霧乾燥して複合酸化物前駆体を得る噴霧乾燥工程とを含んだ態様とすることができる。

【0029】

懸濁液を噴霧した場合、その液滴は水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子がリチウム化合物の水溶液に包まれているものとなる。そして、その状態で乾燥することにより、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウム化合物が均一に付着する。したがって、上記態様によれば、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の表面にリチウムが均一に付着した複合酸化物前駆体を容易に得ることができる。

【0030】

懸濁液における水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の濃度は、懸濁液中のリチウムの濃度も考慮して、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて決めればよい。

【0031】

リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等を用いることができる。特に、反応性が高いという理由から水酸化リチウムを用いることが望ましい。また、リチウム化合物を溶解した水溶液のリチウムの濃度は、0.5~3Mとすることが望ましい。

【0032】

懸濁液の噴霧乾燥は、回転噴霧機、エア噴霧器等を用いて行えばよい。また、噴霧条件は、次に行う焼成工程で得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径等を考慮して、適宜設定すればよい。すなわち、噴霧した後の液滴が大きいと、その液滴中に含まれる水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の量が多くなる。そして、その液滴を焼成すると、含まれる水酸化ニッケル粒子等の粒子が凝集して結着し易くなり、結果的に得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径は大きいものとなる。したがって、例えば、回転噴霧機を用いた場合には、外周速や吐出量等を制御して所望の液滴の大きさとなるように噴霧することが望ましい。なお、複合酸化物前駆体の平均粒子径は、正極活物質として用いることのできるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径を考慮して1~25 μ m程度とすることが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

(2) 原料合成工程

上記水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子の製造方法は特に限定するものではないが、前駆体合成工程前に、水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子を合成する原料合成工程を含めて構成することもできる。すなわち、本工程は、ニッケルを陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液またはコバルトを陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液を強アルカリ水溶液に滴下して、水酸化ニッケル粒子または前記水酸化コバルト粒子を析出合成する工程である。

【 0 0 3 4 】

本工程を含めた構成にした場合には、目的物であるリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じた水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子を容易に得ることができる。さらに、析出する水酸化ニッケル粒子等の粒子径をコントロールできるため、希望する粒子径のものを容易に得ることができる。

10

【 0 0 3 5 】

ニッケルを陽イオンとして含む塩としては、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル等を用いることができる。また、コバルトを陽イオンとして含む塩としては、炭酸コバルト、硝酸コバルト、水酸化コバルト等を用いることができる。なお、製造対象とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて、ニッケルサイトまたはコバルトサイトの一部を他の元素で置換する場合には、その元素を含む塩を混合して用いればよい。例えば、Al、Feで置換する場合には、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸鉄、硫酸鉄等を用いることができる。特に、生成物中に硫黄が残存しないという理由から、上記各塩は硝酸塩を用いることが望ましい。また、各塩を水に溶解した水溶液は、反応性および収率を共に満足させるという観点から、その塩の濃度は0.5～2Mとなるように調整することが望ましい。

20

【 0 0 3 6 】

上記塩を水に溶解させた水溶液を滴下する強アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等を用いることができる。中でも、経済性を考慮すれば、水酸化ナトリウム水溶液を用いることが望ましい。水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合には、1～5M程度の濃度のものを使用することが望ましい。

【 0 0 3 7 】

析出反応を均一に行うために、上記塩を水に溶解させた水溶液を強アルカリ水溶液に滴下する際には攪拌して行うことが望ましい。攪拌速度、強アルカリ水溶液のpH値、反応温度等の条件は、合成される水酸化ニッケル粒子等の粒子径等に影響することから、所望の粒子を得るために適宜設定すればよい。例えば、強アルカリ水溶液のpH値は、反応中略一定となるように調整することが望ましく、その値は、11～12とすることが望ましい。また、反応温度は、適度な反応速度を得るため、20～40とすることが望ましい。なお、上記水酸化ニッケル粒子または水酸化コバルト粒子は沈殿物として得られるため、これを濾別、洗浄等を行うことにより、次工程に供することができる。

30

【 0 0 3 8 】

(3) 焼成工程

本工程は、前駆体合成工程で得られた複合酸化物前駆体を酸素雰囲気中で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る工程である。焼成温度は、400以上900以下とすることが望ましい。焼成温度が400未満であると、反応が十分に進行せず、結晶性が低くなるからである。反対に、900を超えると、粒子表面のリチウムがガス化し、反応への寄与率が低くなるからである。なお、焼成時間は焼成が完了するのに十分な時間であればよく、通常、12時間程度行えばよい。

40

【 0 0 3 9 】

また、粒子表面に均一にリチウムを分散させるという理由から、上記焼成前に、酸素雰囲気下で予備焼成を行っておくことが望ましい。この予備焼成は、焼成温度300以上600以下で、1時間程度行うことが望ましい。

50

【 0 0 4 0 】

さらに、焼成は、前駆体合成工程で得られた複合酸化物前駆体の個々の粒子がくっつかないように行うことが望ましい。すなわち、焼成後に個々の粒子が結着することのない、仮に少々凝集しても略粒子単位となるように容易にほぐす（解砕する）ことのできるような態様で行うことが望ましい。上述の通り、通常、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いる場合には、粉末状にして用いる。したがって、焼成により粒子が結着した場合には、粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物とするために、結着して塊状となった大きな粒子を粉砕する必要がある。この場合、粉砕によって粒子が割れ、粒子内部の組成が粒子の表面に表れることとなり、粉砕後の粒子は、粒子表層部における組成と粒子内部における組成との差異がほとんどないものとなる。したがって、粒子表層部における組成と粒子内部における組成との差異を設け、より電解液との反応が進行しにくいリチウム遷移金属複合酸化物を製造するためには、粉砕を行う必要のないようなものができる態様で焼成することが望ましい。

10

【 0 0 4 1 】

焼成後に粒子が結着しないようにするためには、被焼成物である複合酸化物前駆体の粒子を塊状にして焼成するのではなく、複合酸化物前駆体の個々の粒子が重ならない状態で焼成すればよい。また、粒子が凝集した場合には、ミキサー等を用いて解砕すればよい。

【 0 0 4 2 】

(4) 粉砕工程

上述のように、焼成は、粒子どうしが結着することのないように行うことが望ましいが、ある程度の結着はやむを得ないものである。その場合には、下記の粉砕工程を採用し、粒度調整のために結着した大きな粒子を粉砕すればよい。すなわち、本工程は、リチウム遷移金属複合酸化物を（粉砕後の比表面積） / （粉砕前の比表面積）が3以下となるように粉砕する工程である。なお、粉砕装置としては、通常粉砕に用いられている装置を用いればよく、例えばボールミル等を用いることができる。

20

【 0 0 4 3 】

比表面積の値は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の形状を球状と仮定して、その粒子の平均粒子径から粉砕前後のリチウム遷移金属複合酸化物の表面積を算出し、同様に平均粒子径から算出した各粒子の体積で除した値を用いる。粒子の平均粒子径は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を利用して求めることができる。

30

【 0 0 4 4 】

粉砕前後の比表面積の比が3以下となるようにする理由は、後に説明する実験により明らかになったものであるが、粉砕前後の比表面積の比が3を超えるような粉砕を行うと、粒子が割れ、粒子表層部における組成と粒子内部における組成との差異が少なくなり、結果的にリチウム遷移金属複合酸化物と電解液との反応の抑制効果が低下するからである。

【 0 0 4 5 】

リチウム二次電池

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用して、リチウム二次電池を構成することができる。以下、そのリチウム二次電池の主要構成について説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挟装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従うため、以下の説明は、これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。

40

【 0 0 4 6 】

正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成することができる。

【 0 0 4 7 】

50

本実施形態においては、上記本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする。なお、リチウム遷移金属複合酸化物うち1種類のを正極活物質として用いることも、また、2種類以上のものを混合して用いることもできる。

【0048】

正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いる

10

【0049】

負極は、負極活物質である金属リチウムを、一般の電池のそれと同様に、シート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成することができる。負極活物質には金属リチウムに代え、リチウム合金、またはリチウム化合物をも用いることができる。

【0050】

また負極のもう一つの形態として、負極活物質にリチウムイオンを吸蔵・脱離できる炭素物質を用いて負極を構成させることもできる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の紛状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成することができる。

20

【0051】

炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0052】

正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

30

【0053】

非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じるLiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆等を用いることができる。

【0054】

なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキシド等の高分子量ポリマーとLiClO₄やLiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

40

【0055】

以上のものから構成されるリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0056】

50

他の実施形態の許容

これまでに説明した本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法、リチウム二次電池の実施形態は例示にすぎず、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法、また本発明の製造方法により製造されたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。

【0057】

【実施例】

上記本発明の実施形態に基づいて、リチウム遷移金属複合酸化物を種々製造した。そして、各リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池を作製し、保存特性を評価した。

10

【0058】

以下、製造したリチウム遷移金属複合酸化物、リチウム二次電池の保存特性の評価について説明する。

【0059】

リチウム遷移金属複合酸化物

(1) #1のリチウムニッケル複合酸化物

上記実施形態の製造方法に基づいて、粒子全体の平均組成として、組成式 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を製造した。

20

【0060】

まず、4Mの水酸化ナトリウム水溶液500mLを窒素ガスを充填した密閉容器に用意した。次に、2Mの硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウムの各水溶液を、Ni:Co:Alがモル比で8.5:1.5:0.5となるように混合し、500mLの水溶液とした。この水溶液を上記水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、水酸化物粒子を析出合成した。反応温度は30℃、反応中のpH値は、11~12であった。そして、析出した水酸化物粒子を濾別、洗浄した後、水に投入して水酸化物スラリーを得た。

【0061】

水酸化物スラリー中のNi、Co、およびAlの総量(Ni+Co+Al)に対して、Liの原子比が $Li/(Ni+Co+Al) = 1.02$ となるように、3Mの水酸化リチウム水溶液を上記スラリーに添加して懸濁液を調製し、この懸濁液を窒素雰囲気下で噴霧乾燥した。噴霧乾燥は、回転噴霧機を用いた。回転噴霧機は、200mmの高速回転可能なディスク上に被噴霧流体を供給し、ディスク端部から噴霧された微粒子を噴射エアによって一方向に搬送するという構造のものである。この回転噴霧機を用いて、噴霧条件を外周速160m/s、懸濁液吐出量50mL/minとして噴霧乾燥した。噴霧乾燥後に得られた複合酸化物前駆体を、個々の粒子ができるだけ結着しないように、窒素雰囲気下、350℃で1時間予備焼成を行った。さらに、同様の状態を保ち、酸素雰囲気下、750℃で12時間焼成を行いリチウムニッケル複合酸化物を得た。

30

【0062】

リチウムニッケル複合酸化物は粉末状で得られ、粉末を構成する粒子の平均粒子径は約5μmであった。組成分析により粒子の平均組成を確認したところ、組成式 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号#1のリチウムニッケル複合酸化物とした。

40

【0063】

(2) #2のリチウムニッケル複合酸化物

#1のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法において、噴霧条件を、外周速120m/s、スラリー吐出量100mL/minとした以外は、#1のリチウムニッケル複合酸化物と同様にして製造した。

【0064】

得られたリチウムニッケル複合酸化物は、粉末状であり、粉末を構成する粒子の平均粒子

50

径は約 15 μm であった。したがって、粒度調整のためリチウムニッケル複合酸化物を、ボールミルを用いて粉碎し、平均粒子径を 5 μm とした。なお、組成分析により粒子の平均組成を確認したところ、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号 # 2 のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0065】

(3) # 3 のリチウムニッケル複合酸化物

1 のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法において、噴霧条件を、外周速 80 m/s、スラリー吐出量 200 mL/min とした以外は、# 1 のリチウムニッケル複合酸化物と同様にして製造した。

10

【0066】

得られたリチウムニッケル複合酸化物は、粉末状であり、粉末を構成する粒子の平均粒子径は約 25 μm であった。したがって、粒度調整のため # 2 と同様にしてリチウムニッケル複合酸化物を粉碎し、平均粒子径を 5 μm とした。なお、組成分析により粒子の平均組成を確認したところ、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号 # 3 のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0067】

(4) # 4 のリチウムニッケル複合酸化物

1 のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法において、予備焼成の後、粒子を 147 MPa の圧力で 10 mm \times 10 mm の複数のペレット状に成形して焼成した以外は、# 1 のリチウムニッケル複合酸化物と同様にして製造した。

20

【0068】

得られたペレット状のリチウムニッケル複合酸化物をボールミルを用いて粉末状に粉碎し、粉末を構成する平均粒子径を 5 μm とした。なお、組成分析により粒子の平均組成を確認したところ、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号 # 4 のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0069】

(5) リチウムニッケル複合酸化物の X 線電子分光法 (XPS) 分析

30

1 ~ # 4 の各リチウムニッケル複合酸化物について、粒子表層部における Li、Ni、Co、Al の組成を XPS 分析した結果を表 1 に示す (分析装置: アルバックファイ製 PHI-5500MC、X線源: MgK 線、分析領域: 約 800 μm)。なお、表 1 では、Ni の割合を 0.8 と固定した場合における Li、Co、Al の割合を示している。また、Ra の値は、上述したようにリチウムニッケル複合酸化物の比表面積を求め、(粉碎後の比表面積) / (粉碎前の比表面積) を計算した値である。

【0070】

【表 1】

平均組成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

試料番号	Ra*	Li	Ni	Co	Al
#1	1	1.23	0.8	0.14	0.03
#2	3	1.19	0.8	0.15	0.04
#3	5	1.10	0.8	0.14	0.05
#4	2000	1.01	0.8	0.15	0.05

*Ra = (粉砕後の比表面積) / (粉砕前の比表面積)

【0071】

表1に示すように、#1～#3のリチウムニッケル複合酸化物の粒子表層部におけるLiの割合は、平均組成における割合である1よりも大きくなっていった。特に、Raの値が3以下の#1、#2のリチウムニッケル複合酸化物は平均組成における割合の1.2倍程度となっている。一方、#4のリチウムニッケル複合酸化物の粒子表層部における組成は、ほぼ平均組成と同等の組成であった。これは、焼成後の粉砕により粒子が割れ、粒子内部の組成が粒子の表面に表れたため、粒子表層部における組成と粒子内部における組成との差異がなくなったからと考えられる。したがって、#1～#3のリチウムニッケル複合酸化物が、本発明の製造方法により製造されたリチウムニッケル複合酸化物であり、なかでも、Raの値が3以下となっている#1、#2のリチウムニッケル複合酸化物がより望ましいことが確認できた。

【0072】

リチウム二次電池の保存特性の評価

(1) リチウム二次電池の作製

上記#1～#4のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いてリチウム二次電池を作製した。正極は、まず、正極活物質となるそれぞれのリチウムニッケル複合酸化物85重量部に、導電材としてのカーボンブラックを10重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加して、ペースト状の正極合材を調製し、次いで、このペースト状の正極合材を厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、正極合材の厚さが片面当たり40μmのシート状のものを作製した。このシート状の正極は54

【0073】

対向させる負極は、人造黒鉛を活物質として用いた。まず、負極活物質となる人造黒鉛の95重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加し、ペースト状の負極合材を調製し、次いで、このペースト状の負極合材を厚さ10μmの銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、負極合材の厚さが片面当たり30μmのシート状のものを作製した。このシート状の負極は56mm×500mmの大きさに裁断して用いた。

【0074】

上記それぞれ正極および負極を、それらの間に厚さ25μm、幅58mmのポリエチレン

製セパレータを挟んで捲回し、ロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を 18650 型円筒形電池ケース（外径 18 mm、長さ 65 mm）に挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で 1 : 1 に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解したものをを用いた。

【0075】

なお、#1 のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を #1 のリチウム二次電池とし、#2 のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を #2 のリチウム二次電池とし、#3 のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を #3 のリチウム二次電池とし、#4 のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を #4 のリチウム二次電池とした。

10

【0076】

保存特性の評価

上記 #1 ~ #4 のそれぞれのリチウム二次電池について保存特性を評価した。まず、コンディショニングとして、温度 20 °C 下にて、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で 4.1 V まで充電した後、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で 3.0 V まで放電を行った。コンディショニングの後、初期容量を測定するために、温度 20 °C 下にて、3 サイクルの充放電を行った。その充放電条件は、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で充電上限電圧 4.1 V まで充電を行い、さらに 4.1 V の定電圧で 2 時間充電を続け、その後、電流密度 0.1 mA/cm^2 の定電流で放電下限電圧 3.0 V まで放電を行う充放電を 1 サイクルとするものである。この充放電の 3 サイクル目の放電容量を、20 °C における初期容量とした。

20

【0077】

次いで、初期の内部抵抗を算出するために、入出力パワー測定を行い、入出力時の内部抵抗を算出した。入出力パワー測定は以下の条件で行った。まず、各リチウム二次電池の初期容量の 50% まで充電した状態 (SOC 50%) で、1 A の電流で 10 秒間放電させ、10 秒目の電圧を測定した。再び SOC 50% の状態に充電した後、3 A の電流で 10 秒間放電させ、10 秒目の電圧を測定した。さらに、SOC 50% の状態に充電した後、5 A の電流で 10 秒間放電させ、10 秒目の電圧を測定した。そして、電圧の電流依存性を求め、電流 - 電圧直線の勾配を出力時の内部抵抗とした。また、同様の手順で充電を行い、各 10 秒目の電圧を測定して、電流 - 電圧直線の勾配から入力時の内部抵抗を求めた。求めた入出力時の内部抵抗の平均値を初期内部抵抗とした。

30

【0078】

次に、保存試験を行った。保存試験は、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で電圧が 4.1 V に到達するまで充電を行った後、さらに 4.1 V の定電圧で 2 時間充電を続けることにより、各二次電池を SOC 100% の状態とした後、60 °C の恒温槽に 1 ヶ月間保存することとした。そして、保存後に、残存容量と回復容量を測定するとともに、上記と同様にして入出力時の内部抵抗を求め、その平均値を保存後内部抵抗とした。

【0079】

ここで、残存容量は、保存試験後の各電池を温度 20 °C 下にてそれぞれ放電した時の容量とした。また、回復容量は、残存容量を測定した後の各二次電池について、温度 20 °C 下にて 3 サイクルの充放電を行い、その 3 サイクル目の放電容量とした。なお、充放電条件は、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流で充電上限電圧 4.1 V まで充電を行い、さらに 4.1 V の定電圧で 2 時間充電を続け、その後、電流密度 0.1 mA/cm^2 の定電流で放電下限電圧 3.0 V まで放電を行う充放電を 1 サイクルとするものである。

40

【0080】

そして、式 [残存容量 / 初期容量 × 100] から容量残存率を、また、式 [回復容量 / 初期容量 × 100] から容量回復率を求めた。さらに、保存試験の前後における内部抵抗の値から、式 [{ (保存後内部抵抗 / 初期内部抵抗) - 1 } × 100] を用いて内部抵抗増加率を計算した。#1 ~ #4 の各二次電池について、容量残存率、容量回復率、初期内部

50

抵抗、および内部抵抗増加率の値をそれぞれ表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

試料番号	R a *	容量残存率(%)	容量回復率(%)	初期内部抵抗(mΩ)	内部抵抗増加率(%)
# 1	1	88	99	75	12
# 2	3	88	98	75	13
# 3	5	87	98	76	30
# 4	2000	85	98	77	59

* R a = (粉砕後の比表面積) / (粉砕前の比表面積)

【 0 0 8 2 】

表 2 より、# 1 ~ # 4 の各二次電池における容量残存率、容量回復率、初期内部抵抗の各値については大きな差は認められない。しかし、内部抵抗増加率の値は、正極活物質に用いたリチウムニッケル複合酸化物の粒子表層部の組成によって、大きく異なっていることがわかる。

【 0 0 8 3 】

粒子全体が均一な組成であるリチウムニッケル複合酸化物を用いた # 4 の二次電池では、

10

20

30

40

50

内部抵抗増加率は59%と高い値となっている。一方、#1～#3の二次電池では、平均組成に対して粒子表層部におけるLiの割合が大きくなるほど、内部抵抗増加率は低下している。特に、Raの値が3以下であり、粒子表層部におけるLiの割合が平均組成におけるLiの割合の1.2倍程度であるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた#1、#2の各二次電池における内部抵抗増加率は、粒子全体が均一な組成であるリチウムニッケル複合酸化物を用いた#4の二次電池における内部抵抗増加率の約1/5となっている。

【0084】

以上より、粒子表層部の組成と粒子内部の組成とが異なるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、充電率が高い状態で保存しても、内部抵抗の上昇が抑制され、保存特性、特に高温下での保存特性が良好な二次電池であることが確認できた。特に、粉碎の程度が小さく、粒子表層部におけるLiの割合が平均組成におけるLiの割合の1.2倍程度となっているリチウムニッケル複合酸化物を用いた二次電池は、より保存特性に優れた二次電池であることが確認できた。

10

【0085】

そして、本発明の製造方法は、そのようなリチウムニッケル複合酸化物を、水酸化ニッケル粒子の表面にリチウムを付着させそのまま焼成するという極めて簡便な工程により製造できる方法であり、かつ、粒子ごとの組成のばらつきが少なく均一に製造できる方法であることが確認できた。

【0086】

20

【発明の効果】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物及びその製造方法によれば、粒子表層部の組成と粒子内部の組成とが異なり、正極活物質として用いた場合には、充電状態で長期間保存しても内部抵抗の上昇が少ない、保存特性に優れたリチウム二次電池を構成することができ、またこのようリチウム遷移金属複合酸化物を簡便かつ均一に製造することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 近藤 康仁
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 神崎 昌郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 勇一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 小林 哲郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐々木 巖
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 向 和彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2000-195514(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00- 4/62