

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4707939号  
(P4707939)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

|               |       |           |        |            |
|---------------|-------|-----------|--------|------------|
| (51) Int. Cl. |       | F I       |        |            |
| HO 1 M        | 4/525 | (2010.01) | HO 1 M | 4/52 1 O 2 |
| HO 1 M        | 4/505 | (2010.01) | HO 1 M | 4/50 1 O 2 |
| CO 1 G        | 53/00 | (2006.01) | CO 1 G | 53/00 A    |
| HO 1 M        | 4/02  | (2006.01) | HO 1 M | 4/02       |

請求項の数 2 (全 12 頁)

|            |                                     |           |                     |
|------------|-------------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号  | 特願2003-184785 (P2003-184785)        | (73) 特許権者 | 592197418           |
| (22) 出願日   | 平成15年6月27日 (2003.6.27)              |           | 株式会社田中化学研究所         |
| (62) 分割の表示 | 特願2000-349629 (P2000-349629)<br>の分割 |           | 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 |
| 原出願日       | 平成12年11月16日 (2000.11.16)            | (74) 代理人  | 100130247           |
| (65) 公開番号  | 特開2004-95534 (P2004-95534A)         |           | 弁理士 江村 美彦           |
| (43) 公開日   | 平成16年3月25日 (2004.3.25)              | (74) 代理人  | 100143959           |
| 審査請求日      | 平成19年8月23日 (2007.8.23)              |           | 弁理士 住吉 秀一           |
|            |                                     | (74) 代理人  | 100167852           |
|            |                                     |           | 弁理士 宮城 康史           |
|            |                                     | (74) 代理人  | 100167863           |
|            |                                     |           | 弁理士 大久保 恵           |
|            |                                     | (74) 代理人  | 100123641           |
|            |                                     |           | 弁理士 茜ヶ久保 公二         |
|            |                                     | (74) 代理人  | 100061815           |
|            |                                     |           | 弁理士 矢野 敏雄           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガンニッケル複合酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物であって、  
共沈殿法により、マンガンとニッケルの原子比が、 $3 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$  で均一に混合されたマンガンニッケル複合水酸化物及び/又はマンガンニッケル複合酸化物を、リチウム化合物と850以上で焼成し、さらに当該焼成後の混合物を650~800で焼成することにより得られ、

格子定数が $8.18$ 以上であること、及び比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする非水電解質電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載の非水電解質電池用正極活物質を正極活物質として含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた特性を有する、リチウムイオン二次電池用正極活物質として有用なリチウムマンガンニッケル複合酸化物およびその製造方法、さらにはそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

スピネル構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、安価かつ毒性も低いためリチウムイオン二次電池用の正極活物質として注目されてきている。さらに、Mnの一部をNiなどの他の3d遷移金属に置換したのもサイクル特性等の性能を向上させる目的で活発に研究されている。

特に最近マンガンと他金属の原子比が実質的に3:1である、 $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{M}_{1/2}]\text{O}_4$  (ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等)で表される複合物のレドックス電位が4V付近の電位とともに5V付近の電位を有することが知られておりそれらの構造上の特徴の解析とともに5V級正極活物質としての応用も期待されている(例えば、マテリアルインテグレーション, Vol.12, No.3 (1999)参照)。

かかる複合酸化物の特性である5V級正極活物質をリチウムイオン二次電池に応用するため、さらに充放電特性等の種々の望ましい特性を有するものが強く要望されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者はかかる要望を解決するため鋭意研究し、以下に説明する製造方法を用いることにより、5V級正極活物質としてマンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1である  $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_4$  なる組成を有するものが、リチウムイオン二次電池に応用するに望まれる種々の特性を有することを見出した。さらにはこの本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を用いた優れた特性を有するリチウムイオン二次電池を得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0004】

すなわち、本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、マンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1である、 $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_4$  なる組成式で表されるものであり、結晶構造的には高い結晶性のスピネル構造(空間群、Fd3m)でありその格子定数が8.18以上であること、さらには赤外吸収スペクトルにおいて400~800  $\text{cm}^{-1}$  に特徴的な微細構造を有することを特徴とする。また、本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子はその比表面積が  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とするものである。

【0005】

さらに、本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、極めて平坦でかつ低い分極を特徴とする充放電曲線を示す。また並存する4V級の電位と5V級の電位での放電容量比についても以下説明する本発明にかかる製造方法により広い範囲にわたって制御することが可能であることを特徴とする。

【0006】

また、本発明は、前記説明した特性を示すリチウムマンガンニッケル複合酸化物の製造方法を提供するものである。すなわち、原料であるマンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1であるマンガンニッケル複合水酸化物および/またはマンガンニッケル複合酸化物を得るための工程1として、pH9~13の水溶液中で錯化剤の存在下、マンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1であるマンガン塩とニッケル塩の混合水溶液をアルカリ溶液と反応、共沈殿させること、さらに工程2としてマンガンとニッケルの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に2:1となるように、前記工程1で得られた水酸化物および/または酸化物とリチウム化合物との混合物を850以上で焼成し、さらに工程2で得られた焼成後の混合物を650~800で焼成(アニーリング、再酸化)する工程3とからなることを特徴とする製造方法である。

【0007】

さらに本発明は、前記説明した本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供するものである。かかる電池は、極めて平坦でかつ低い分極を特徴とする充放電特性を有する。また5V級の放電電位のほかに所定の放電容量を有する4V級電位を示すものが含まれる。以下、本発明を、発明の実施の形態に即して詳細に説明する。

【0008】

10

20

30

40

50

## 【発明の実施の形態】

製造方法

本発明に係るリチウムマンガンニッケル複合酸化物の製造方法は、次の3つの工程からなることを特徴とする。

## (工程1) 原料の製造

マンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1であるマンガンニッケル複合水酸化物および/またはマンガンニッケル複合酸化物である原料を得るため、pH9~13の水溶液中で錯化剤の存在下、マンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1であるマンガン塩とニッケル塩の混合水溶液をアルカリ溶液と反応、共沈殿させることを特徴とする。

かかる共沈殿法によりマンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1で均一に混合された粒子を得ることができる。

10

## 【0009】

ここで、使用可能なマンガン塩は特に制限はなく水溶液中で生成するマンガンイオンが錯化剤と錯体を形成可能なものであればよい。具体的には硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンが挙げられる。同様に使用可能なニッケル塩は、水溶液中で生成するニッケルイオンが錯化剤と錯体を形成可能なものであればよく特に制限はない。具体的には硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケルが挙げられる。本発明においてマンガンとニッケルの原子比が実質的に3:1とは、それぞれプラスマイナス10%程度の範囲であれば含まれる。またこの値は種々の金属分析方法(例えば原子吸光法)により正確に測定することができる。

20

## 【0010】

水溶液のpH値は、pH9~13の範囲が好ましく、反応中必要ならばアルカリ金属水酸化物(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)を添加することによりこの範囲に維持することができる。

また、錯化剤は、水溶液中でマンガンイオンおよびニッケルイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体(塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等)、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリト三酢酸、ウラシル二酢酸、グリシンが挙げられる。

## 【0011】

## (工程2) 焼成

工程2での焼成は、工程1で得られた原料と、前記原料のマンガンとニッケルの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に2:1となるように、リチウム化合物と混合し、得られる混合物を少なくとも850以上で、空気気流中焼成加熱するものである。

30

## 【0012】

使用可能なリチウム化合物としては特に制限はないが、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウムが挙げられる。マンガンニッケル複合酸化物とリチウム化合物とのモル比は、実質的に2:1である。ここでマンガンニッケル複合酸化物とリチウム化合物とのモル比が実質的に2:1とは、それぞれプラスマイナス10%程度の範囲であれば含まれる。またこれらの値は種々の金属分析方法(例えば原子吸光法)により正確に測定することができる。焼成する前にこれらを十分混合しておくことが好ましい。

40

## 【0013】

焼成には、通常の $LiMn_2O_4$ や $LiNiO_2$ の合成に用いられる焼成装置が好ましく使用できる。焼成の際の雰囲気は通常の大気雰囲気が好ましい。

特に本発明の製造方法において焼成を好ましい温度で行うことが重要である。種々の焼成温度で焼成して得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の結晶性の違いをX線回折法により測定することができる。図1(a)、(b)、(c)、(d)および(e)に、焼成時間を15時間と一定とした場合の種々の焼成温度(550、650、750、850および1000)で得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の結晶性の違いをX線回折により示した。

## 【0014】

50

図1から、まずこの焼成温度の範囲で得られるリチウムマンガンニッケル複合酸化物はスピネル構造をもっていることがわかる。さらに特徴として、より高温で焼成した場合、X線回折のピークがよりシャープになることから、より高い結晶性を有することがわかる。また明らかに1000 という高温の焼成条件でも材料の熱分解などが見られないことがわかる。図2には、焼成温度と空間群Fd3mとした場合に得られる格子定数との関係を示す。図から明らかに、焼成温度が約800 以上では高い温度であるほど格子定数が増加することがわかる。

これらの高い結晶性、および以下説明するその他も望ましい特性を示すリチウムマンガンニッケル複合酸化物の製造には、焼成温度は850 以上であり、好ましくは950 以上である。

10

#### 【0015】

(工程3) 焼成(再酸化、アニーリング)

工程3は、本発明の製造方法の特徴であり、前記工程2で焼成されたりチウムマンガンニッケル複合酸化物をさらに特定の温度で焼成(再酸化またはアニーリング)するものである。かかる焼成により、5V級正極活物質としてリチウムイオン二次電池に応用する場合に望まれる優れた充放電特性を有するものが得られる。

かかる工程3が必要となる理由は、工程2において高い温度(850~1000 程度)での焼成に伴いある程度の量の酸素が可逆的に欠損することが考えられる。図3に、650 で焼成したりチウムマンガンニッケル複合酸化物を1分間に5 の昇温速度で1000 まで加熱し、その後100 まで降温したときの熱重量分析(TG)の結果を示す。図3から明らかに約750 から酸素の損失による重量減少が始まることがわかる。また、降温時にその重量が回復していることがわかる。

20

#### 【0016】

そこで本発明の製造方法においては、工程2で高い結晶性を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物を製造するために高い温度で焼成した後、工程2で損失した酸素を十分に戻すために、600~800 で再焼成する、すなわち再酸化を行うことが必要である。この再酸化の目的で雰囲気を通常の大気雰囲気で行うことが好ましい。

#### 【0017】

##### マンガンニッケル複合酸化物

本発明の製造方法工程1により得られる原料であるマンガンニッケル複合酸化物の走査式電子顕微鏡(以下SEMという。)写真を図4に示す。写真から原料粒子は実質的に球状であることがわかる。また、粒子表面には均一にひだのような形状の凹凸があり、さらに粒子が多孔質であることがわかる。複合酸化物の元素分析値およびその他の物性値を表1に示す。

30

#### 【0018】

#### 【表1】

表 1

|                          | 組 成         |    |
|--------------------------|-------------|----|
| Ni (%)                   | 18.1        |    |
| Ni (mol/g)               | 0.00308     |    |
| Co (%)                   | 0.060       |    |
| Fe (%)                   | 0.018       |    |
| Cu (%)                   | ≤0.001      | 10 |
| Mn (%)                   | 50.4        |    |
| Mn (mol/g)               | 0.00917     |    |
| Na (%)                   | 0.11        |    |
| Cl (%)                   | ≤0.05       |    |
| SO <sub>4</sub> (%)      | 0.51        |    |
| タップ密度 (g/cc)             | 1.42        |    |
| バルク密度 (g/cc)             | 1.03        | 20 |
| 粒径 (μm)                  | 12.0        |    |
| 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | 24.0        |    |
| Mn : Ni                  | 2.99 : 1.01 |    |

【0019】

再酸化前のリチウムマンガニッケル複合酸化物

本発明の製造方法により得られるリチウムマンガニッケル複合酸化物の形状をSEMで観察した結果を図5及び6に示す。図5には工程2での焼成温度を550とした場合に得られるリチウムマンガニッケル複合酸化物のSEM（走査式電子顕微鏡）写真を、図6には1000で焼成したときに得られるリチウムマンガニッケル複合酸化物のSEM写真を示す。これらの写真の倍率は2000、5000、20000、50000倍である。

30

【0020】

これらの図から、明らかに高温で焼成した場合、結晶成長および再結晶が促進され、その結果粒子表面が平滑になることがわかる。実際、表2に示すように550および1000で焼成した場合に得られるリチウムマンガニッケル複合酸化物の比表面積（BET）は大きく異なることがわかる。

この特徴のために、正極活物質として使用した場合インサージョン反応が円滑に進むために分極が抑えられる効果が奏されることが考えられる。

40

【0021】

【表2】

表 2

|                          | 550℃焼成 | 1000℃焼成 |
|--------------------------|--------|---------|
| 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | 8.5    | 0.40    |

【0022】

再酸化後のリチウムマンガニッケル複合酸化物

図7に、工程2により1000で焼成した後さらに工程3により700で再酸化した

50

後得られる本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物のX線回折図を示す。さらに、図8および図9にそのSEM写真、および赤外線吸収スペクトルを示す。

図7から、本発明の製造方法により得られるリチウムマンガンニッケル複合酸化物は高い結晶性を有するスピネル構造であることがわかる。また、図8から明らかに、低温での再酸化により酸素を吸収する過程で再結晶化が進行していることがわかる。特に得られる結晶表面に明確な微細構造が見られる。

#### 【0023】

また、図9から、再酸化により、リチウムマンガンニッケル複合酸化物の $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の領域（特にピークである $600 \text{ cm}^{-1}$ および $450 \text{ cm}^{-1}$ 付近）に特徴的な微細構造を現れることがわかる。再酸化によりより高い結晶性となることを示すと考えられる。さらに、再酸化することで比表面積が変化する（ $0.52 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。

#### 【0024】

##### リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記リチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池である。また、本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活性物質成分として含有することから、かかる電池は図14に示すように、5V付近に極めて平坦でかつ低い分極を特徴とする充放電特性を有する。また5V級の放電電位のほかに所定の放電容量を有する4V級電位を示すものが含まれる。従って、放電時において5V付近の放電電位が4Vに変化することを利用して充電時期を検出することが可能となる。

#### 【0025】

##### 実施例

攪拌機とオーバーフローパイプを備えた15Lの円筒形反応槽に水を13L入れた後、pHが11.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え、温度を50℃に保持し一定速度にて攪拌を行った。次にMn/(Mn+Ni)の原子比が0.33となるように20wt%硫酸マンガン水溶液と20wt%硫酸ニッケル液の混合液に40wt%硫酸アンモニウム水溶液を混合水溶液容量に対して10%(v/v)加え、10cc/分の流量にて反応槽に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH11.2になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えマンガンニッケル複合酸化物粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりマンガンニッケル複合酸化物粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥後、更に250℃で15時間乾燥し乾燥粉末であるマンガンニッケル複合酸化物を得た。

#### 【0026】

前記得られたマンガンニッケル複合酸化物2.6776gと水酸化リチウム一水和物0.7088gを十分に混合し、ペレット成型器を用いて1t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスした。これをアルミナボートに乗せて、電気炉の流通中央部に移した後、550℃で15時間、大気雰囲気中で焼成後、粉碎しリチウムマンガンニッケル複合酸化物からなる試料Aを得た。また、焼成温度をそれぞれ650℃、750℃、850℃、950℃、1000℃としたこと以外は、試料Aと同様にして、リチウムマンガンニッケル複合酸化物の試料B、C、D、E、Fを製造した。

#### 【0027】

前記試料Fを再びペレット成型器を用いて1t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、700℃で15時間、大気雰囲気中で焼成後、粉碎しリチウムマンガンニッケル複合酸化物からなる試料Gを得た。

前記得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の電気化学特性を、コイン型電池を作成することにより評価した。

#### 【0028】

正極材料には、各焼成条件で得られた試料A、B、C、D、EおよびGと導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を重量比で80:10:10の割合で混合し、シート状成形物を得た。そしてこの成形物を円盤状に打ち

10

20

30

40

50

抜き、真空中で 80 の温度で約 15 時間乾燥させ、正極を得た。また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、エチレンカーボネート (EC) : ジエチルカーボネート (DEC) = 1 : 1 (体積比) の混合溶媒に 1 モルの LiPF<sub>6</sub> を加えた非水電解液を用いた。

#### 【0029】

この試験用セルを 10 時間率相当の定電流値で 3.0 ~ 4.7 V の間で充放電を繰り返した。このときの充放電曲線を図 10 ~ 14 に示した。図 10 ~ 14 は、それぞれ試料 A、B、C、D、E および G のものである。

低温 (図 10 及び 11、650 および 750 ) で焼成したものは充放電曲線の形状はなだらかで平坦であるが、大きな分極を示した。これに対し、高温 (図 12 ~ 13、850 ~ 950 ) で焼成したものは分極は小さいが、充放電曲線の平坦性に乏しいことがわかった。

#### 【0030】

一方、図 14 に示すように、1000 で焼成した後、700 で再酸化した試料 F については、充放電曲線は十分平坦であり、かつ、極めて小さい分極を示すことが分かった。この特性は本発明のリチウムマンガンニッケル複合酸化物が、5 V 級の優れたリチウムイオン二次電池の正極物質であることを示す。また、図 14 から、放電時に 5 V から 4 V へと急激に変化していることから、かかる放電電位の変化を、該電池の充電時検出の目的で利用することができる。

#### 【0031】

##### 【発明の効果】

本発明にかかる製造方法により、高結晶性のスピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物であって、マンガンとニッケルの原子比が実質的に 3 : 1 であること、格子定数が 8.18 以上であること、赤外吸収スペクトルにおいて 400 ~ 800 cm<sup>-1</sup> に特徴的な微細構造をもつこと、比表面積が 1.0 m<sup>2</sup> / g 以下であること、高い平坦性と低分極性の充放電特性を示すことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質を得ることができる。さらに、かかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とする優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】各温度で焼成したときに得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の X 線回折図を示す。

【図 2】各温度で焼成したときに得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の格子定数を示す。

【図 3】650 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の熱重量分析の結果を示す。

【図 4】マンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。

【図 5】550 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。ここで (a) ~ (d) はそれぞれ 2000 倍、5000 倍、20000 倍、50000 倍の倍率での写真を示す。

【図 6】1000 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。ここで (a) ~ (d) はそれぞれ 2000 倍、5000 倍、20000 倍、50000 倍の倍率での写真を示す。

【図 7】1000 の焼成温度で合成後 700 で再酸化したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の X 線回折図を示す。

【図 8】1000 の焼成温度で合成後 700 で再酸化したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。ここで (a) ~ (d) はそれぞれ 2000 倍、5000 倍、20000 倍、50000 倍の倍率での写真を示す。

【図 9】各焼成条件で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物の赤外吸収スペクトルを示す。

10

20

30

40

50

【図10】650 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す。

【図11】750 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す。

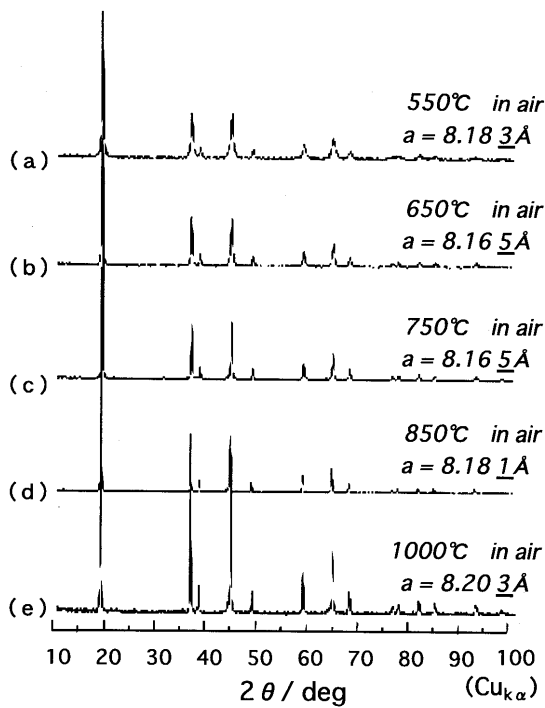
【図12】850 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す。

【図13】950 の焼成温度で合成したリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す。

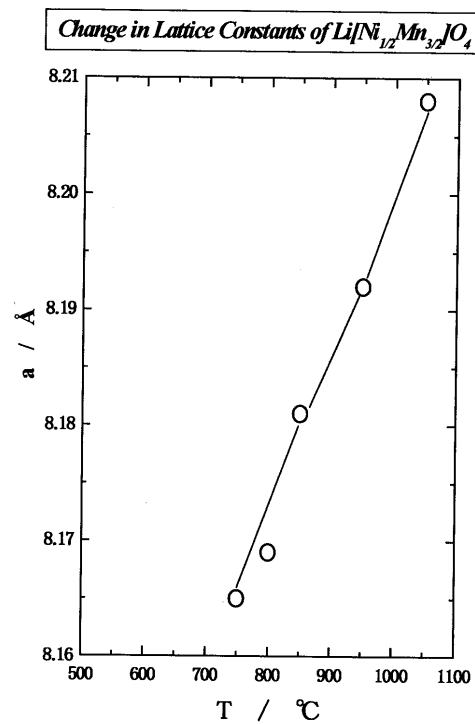
【図14】1000 の焼成温度で合成後700 で再酸化したリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す。

10

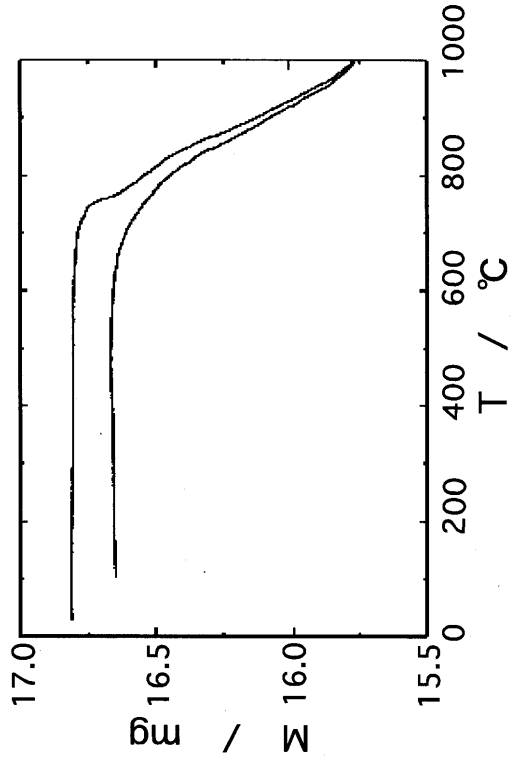
【図1】



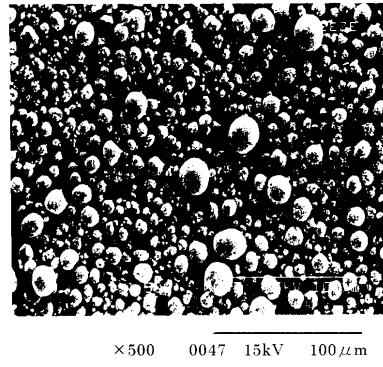
【図2】



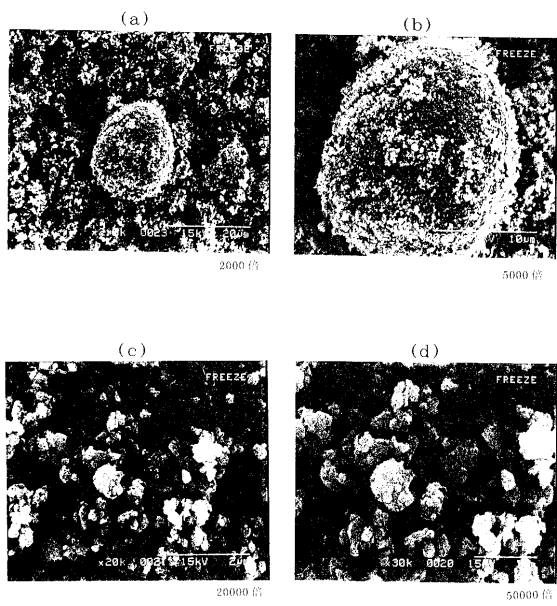
【 図 3 】



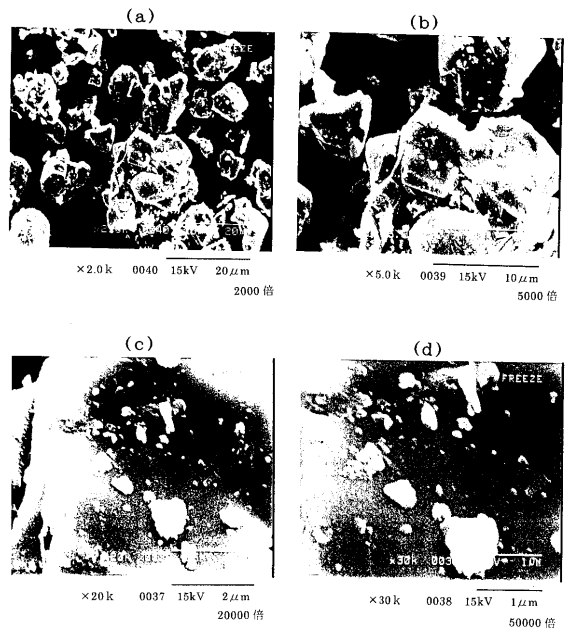
【 図 4 】



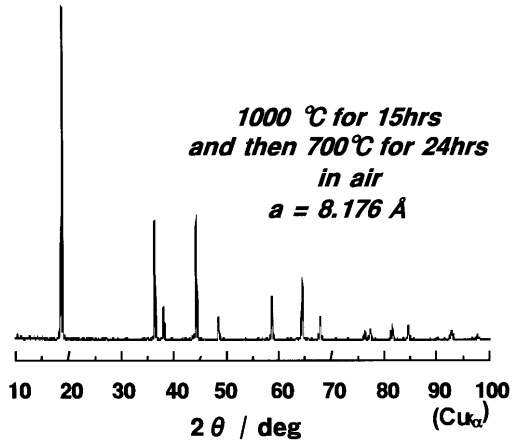
【 図 5 】



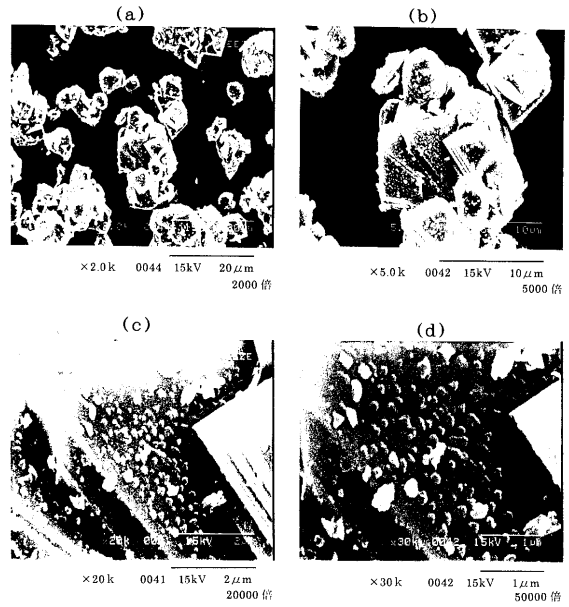
【 図 6 】



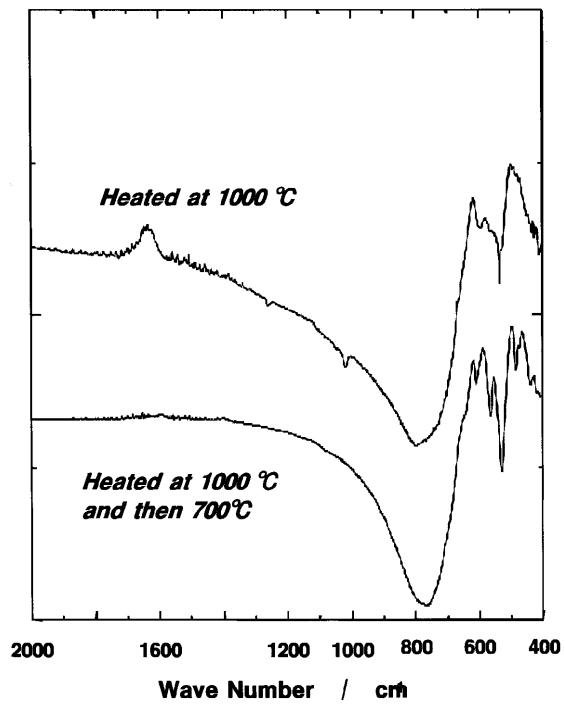
【 7 】



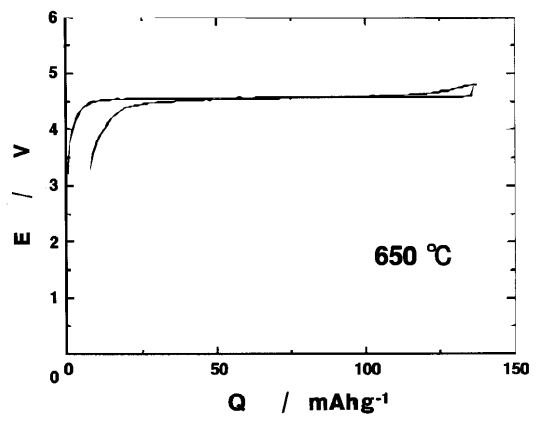
【 8 】



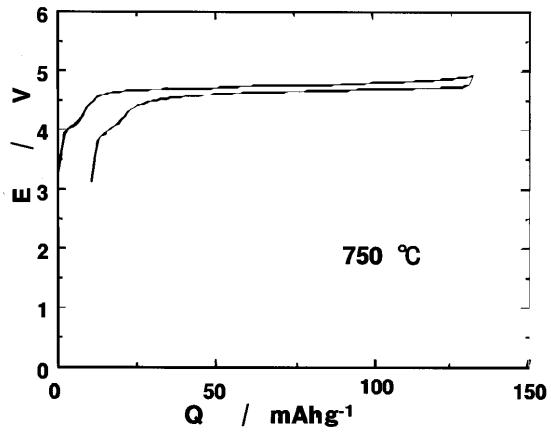
【 9 】



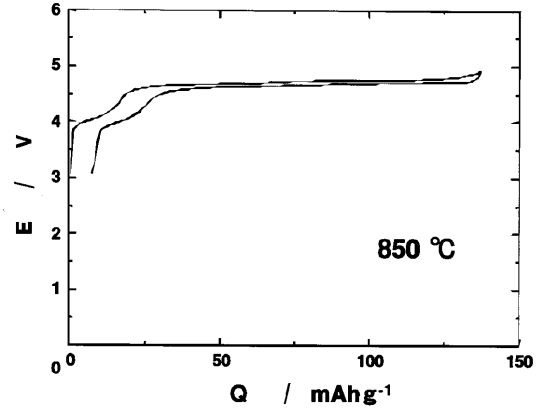
【 10 】



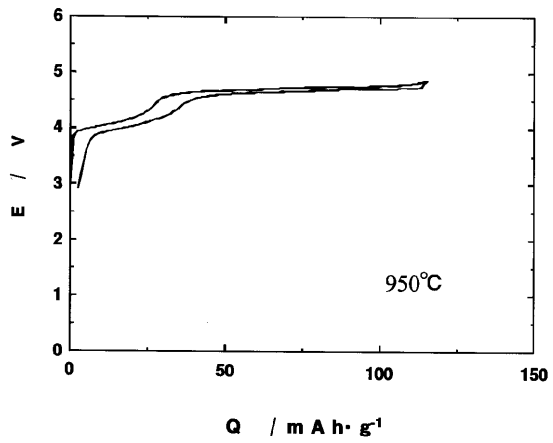
【 ☒ 1 1 】



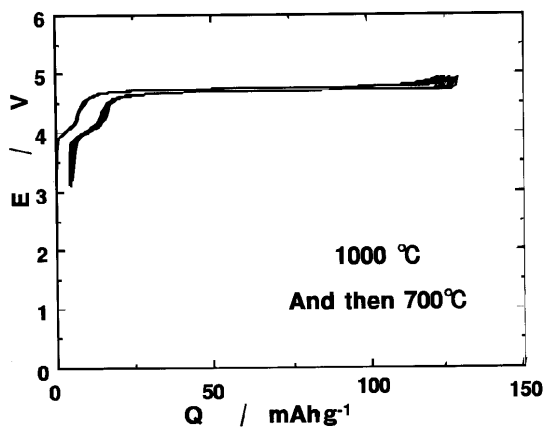
【 ☒ 1 2 】



【 ☒ 1 3 】



【 ☒ 1 4 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 伊藤 博之  
福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番1 0 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 臼井 猛  
福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番1 0 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 嶋川 守  
福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番1 0 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 飯田 得代志  
福井県福井市白方町4 5 字砂浜割5 番1 0 株式会社田中化学研究所内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2 0 0 0 - 3 0 6 5 7 7 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 1 4 3 7 0 4 ( J P , A )  
特開平0 8 - 2 9 8 1 1 5 ( J P , A )  
特開平1 0 - 1 7 2 5 6 8 ( J P , A )  
特開平0 7 - 0 0 6 7 6 1 ( J P , A )  
特開平0 8 - 2 1 7 4 5 2 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 3 1 9 6 4 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/525  
C01G 53/00  
H01M 4/02  
H01M 4/505