

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4666854号
(P4666854)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl.
H01M 4/38 (2006.01)

F I
H01M 4/38 Z

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-508520 (P2001-508520)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成12年6月28日 (2000. 6. 28)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/004283		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02001/003210	(74) 代理人	100072431
(87) 国際公開日	平成13年1月11日 (2001. 1. 11)		弁理士 石井 和郎
審査請求日	平成18年7月26日 (2006. 7. 26)	(72) 発明者	佐藤 俊忠
(31) 優先権主張番号	特願平11-188133		大阪府門真市御堂町25-3 松幸寮
(32) 優先日	平成11年7月1日 (1999. 7. 1)	(72) 発明者	武澤 秀治
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府交野市妙見坂3-6-305
		(72) 発明者	美藤 靖彦
			大阪府南河内郡美原町さつき野東3-21-19
		(72) 発明者	松田 宏夢
			兵庫県川辺郡猪名川町松尾台2-1-11
			L209

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極とからなり、前記負極は、式(1)： $M^1_y M^2_z$ ($M^1_y M^2_z$ は、 $FeSi$ 、 Fe_2Si 、 $Fe_{2.5}Si$ 、 $Fe_{2.3}Si$ 、 Fe_3Si 、 $CuSi$ 、 Cu_2Si 、 Cu_3Si 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、 Ti_2Si 、 Ti_3Si 、 $ZrSi$ 、 Zr_2Si 、 $MnSi$ 、 $MnSi_2$ 、 Mn_2Si 、 Mn_3Si 、 $CoSi$ 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 $NiSi$ 、 $NiSi_2$ および Ni_2Si からなる群より選ばれる少なくとも1種)で示される固溶体を活物質として有し、前記式(1)で示される固溶体の平均結晶粒径が0.05~0.13 μm である非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記式(1)で示される固溶体の平均粒径が0.5~2.3 μm である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記負極が、前記式(1)で示される固溶体100重量部に対して炭素材料を5~50重量部含んでいる請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記式(1)で示される固溶体は、 M^2 が M^1 の結晶構造に溶け込んでいるか、または M^1 が M^2 の結晶構造に溶け込んでいる請求項1~3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

技術分野

本発明は非水電解質二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気容量が高く、デンドライトの発生が抑制された信頼性の高い負極を具備する非水電解質二次電池に関する。

【 0 0 0 2 】

背景技術

リチウムまたはリチウム化合物を負極に用いた非水電解質二次電池は、高電圧・高エネルギー密度が期待できる。従来、非水電解質二次電池の正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらの結晶構造は、層状もしくはトンネル構造であり、その中にリチウムイオンが出入りできる。一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されてきた。しかし、金属リチウムを用いた場合、充電時にその表面に樹枝状のリチウム（デンドライト）が析出し、充放電効率が低下する。また、デンドライトが正極と接すると、電池の内部短絡を生じる。

【 0 0 0 3 】

これらの問題に対しては、デンドライトが成長しにくく、しかもリチウムを吸蔵・放出することができるリチウム - アルミニウムなどのリチウム合金を負極に用いる検討がなされている。しかし、リチウム合金を用いた場合、深い充放電を繰り返すと、電極の微細化が生じるなど、サイクル特性に問題がある。

【 0 0 0 4 】

近年は、金属リチウムやリチウム合金よりも容量は小さいが、リチウムを可逆的に吸蔵・放出でき、サイクル特性や安全性に優れた炭素材料が負極に用いられている。そして、さらなる非水電解質二次電池の高容量化を目指して、負極に酸化物を用いる検討もなされている。例えば結晶質の SnO や SnO_2 は、従来の WO_2 などに比べて高容量な負極材料である（特開平 7 - 1 2 2 2 7 4 号公報、特開平 7 - 2 3 5 2 9 3 号公報）。また、 SnSiO_3 や $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ などの非晶質酸化物を負極に用いることで、電池のサイクル特性を改善する提案がなされている（特開平 7 - 2 8 8 1 2 3 号公報）。しかし、未だ充分な特性は得られていない。

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記実状に鑑み、充電時に負極がリチウムを吸蔵するためデンドライトが成長せず、高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

発明の開示

本発明は、充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極とからなり、前記負極は、式（１）： M^1_yM^2_z （ M^1_yM^2_z は、 FeSi 、 Fe_2Si 、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_{2.3}\text{Si}$ 、 Fe_3Si 、 CuSi 、 Cu_2Si 、 Cu_3Si 、 TiSi 、 TiSi_2 、 Ti_2Si 、 Ti_3Si 、 ZrSi 、 Zr_2Si 、 MnSi 、 MnSi_2 、 Mn_2Si 、 Mn_3Si 、 CoSi 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 NiSi 、 NiSi_2 および Ni_2Si からなる群より選ばれる少なくとも１種）で示される固溶体を活物質として有し、前記式（１）で示される固溶体の平均結晶粒径が $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ である非水電解質二次電池に関する。

【 0 0 0 7 】

式（１）で示される固溶体の平均粒径は、 $0.5 \sim 2.3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記負極は、式（１）で示される固溶体 100 重量部に対して、炭素材料を 5 ~ 50 重量部含んでいることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

発明を実施するための最良の形態

本発明は、充放電可能な正極と、リチウム塩を溶解した非水溶媒からなる非水電解質と、充放電可能な負極とからなる非水電解質二次電池であって、前記負極は、活物質として

、式(1)： $M^1_y M^2_z$ で示される組成の合金を含んでいる。また、この合金は、 M^2 が M^1 の結晶構造に、あるいは M^1 が M^2 の結晶構造に溶け込んだ固溶体である。

【0009】

式(1)中の M^1 は、Ti、Zr、Mn、Co、Ni、CuおよびFeよりなる群から選択された少なくとも1種の元素である。従って、 M^1 としては、2種以上の元素を組み合わせてもよい。ただし、固溶体の構造安定性の点からは、これらのうち1種のみを用いることが好ましい。

【0010】

また、式(1)中の M^2 としては、優れた電池の充放電特性が得られるという理由で、Siを用いる。

10

ここで、 $0 < x < 10$ であり、デンドライトを効果的に抑制する観点からは、 $0 < x < 5$ であることが好ましい。

【0011】

また、 $0 < y < 10$ である。 y が0.1未満になると、固溶体の構造が不安定となり、充放電反応において、活物質として用いられている固溶体の劣化がおこる。一方、 y が10を超えると、電池の容量が低くなる。

また、 $z = 1$ である。なお、 x の値は、電池の充放電反応によるLiの吸蔵・放出により変化する。電池の製造直後には、 x は、一般に0である。

【0012】

前記固溶体の結晶粒は、平均結晶粒径が $0.05 \sim 0.13 \mu m$ であることが望ましい。このように結晶粒径が小さいことにより、固溶体中に多くの結晶粒界が形成される。そして、その粒界が、リチウム吸蔵時の固溶体の膨張を最小限に抑制する働きを担う。

20

【0013】

また、固溶体、すなわち活物質の粒径が小さいほど、その比表面積は増加し、電池反応の効率が向上する。しかし、粒径が小さすぎると、取り扱いの不便さや、電解質と固溶体との副反応などを生じるため、固溶体の平均粒径は $0.5 \sim 2.3 \mu m$ であることが望ましい。

【0014】

また、負極はさらに、黒鉛、低結晶性炭素材料、アセチレンブラックなどの炭素材料を含むことが好ましく、その含有量は、前記固溶体100重量部に対して5～50重量部であることが好ましい。前記固溶体と炭素材料とを混合して負極に用いると、負極による電解液の保持性が向上し、充放電サイクル特性も向上する。しかし、炭素材料が多すぎると、活物質が高エネルギー密度であるという特徴を活かせず、電池の高容量化が困難になる。

30

【0015】

前記固溶体は、例えばメカニカルアロイ法、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、CVD法(化学蒸着法)のいずれかによって合成できる。なかでも、本発明に用いる固溶体は、特に液体急冷法やメカニカルアロイ法によれば、より容易に製造することができる。例えば液体急冷法では、原料の熔融物を単ロールにより $10^5 \sim 10^6 K / 秒$ の速度で急冷することができ、微少な結晶粒をもつ固溶体を得ることができる。また、メカニカルアロイ法では、微少な結晶粒が得られるとともに、従来の熱的手法では得られない固溶相を得ることが可能となる。

40

【0016】

式(1)で示される固溶体としては、例えばFeSi、 Fe_2Si 、 $Fe_{2.5}Si$ 、 $Fe_{2.3}Si$ 、 Fe_3Si 、 $CuSi$ 、 Cu_2Si 、 Cu_3Si 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、 Ti_2Si 、 Ti_3Si 、 $ZrSi$ 、 Zr_2Si 、 $MnSi$ 、 $MnSi_2$ 、 Mn_2Si 、 Mn_3Si 、 $CoSi$ 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 $NiSi$ 、 $NiSi_2$ 、 Ni_2Si などが挙げられる。

【0017】

M^2 が M^1 の結晶構造に、または M^1 が M^2 の結晶構造に溶け込んだ相においては、 M^2 の周囲の M^1 が M^2 と、または M^1 の周囲の M^2 が M^1 と強固に結合している。そのため、このような固溶体は、リチウムの吸蔵によって、非常に結晶粒の小さなLi- M^2 合金を形成し

50

得ると考えられる。従って、前記固溶体を活物質として用いた負極においては、デンドライトの成長が抑制される他、活性な M^2 が容易に浮遊化せず、結晶構造が保たれ、効果的に負極のサイクル特性が改善され则认为られる。

【0018】

本発明の非水電解質二次電池に用いる負極は、例えば以下のようにして製造される。まず、式(1)で示される固溶体100重量部に対し、炭素材料5～50重量部、適量の結着剤および適量の電解液や溶剤を配合して混合する。そして、所定の形状に成形する。ここで、前記炭素材料としては、例えば黒鉛、アセチレンブラック、低結晶性炭素材料などが用いられる。また、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、SBR(スチレン-ブタジエン共重合ゴム)、ポリエチレン、ポリ4フッ化エチレンなどが好ましく用いられる。

10

【0019】

本発明の非水電解質二次電池は、前記負極を用いる点以外、従来のものと同様にして得ることができる。したがって、従来から非水電解質二次電池に用いられている充放電可能な正極および非水電解質を特に制限なく用いることができる。

【0020】

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

20

まず、以下の実施例および比較例で用いた図1に示す試験セルおよび図2に示す円筒形電池について説明する。試験セルは、本発明に係る固溶体を活物質として用いた負極の電極特性を評価するために用いた。また、円筒形電池は、本発明に係る固溶体を活物質として用いた負極を有する電池のサイクル特性を評価するために用いた。

【0022】

試験セル

負極活物質(固溶体)の粉末8.5g、導電剤として黒鉛粉末1gおよび結着剤としてポリエチレン粉末0.5gを混合して合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmの円板状に加圧成型して試験電極1とした。次いで、試験電極1を図1に示すようにケース2の中に置いた。そして、その上に微孔性ポリプロピレンのセパレータ3を置いた。次いで、ケース2の中に非水電解液を注いだ。ここでは、1モル/リットルとなるように過塩素酸リチウム($LiClO_4$)をエチレンカーボネートおよびジメトキシエタンの等体積比の混合物に溶解してなる電解液を用いた。そして、内側に直径17.5mmの円板状の金属リチウム4が張り付けられ、外周部にポリプロピレンのガスケット5を付した封口板6でケース2を封口し、試験セルとした。

30

【0023】

円筒形電池

負極活物質(固溶体)、導電剤として黒鉛粉末および結着剤としてポリ4フッ化エチレンを重量比で60:30:10の割合で混合した。そして、これに石油系溶剤を加えてペーストにした。得られたペーストを銅の芯材に塗布し、100℃で乾燥し、負極板とした。

40

【0024】

一方、正極活物質である $LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$ は、 Li_2CO_3 、 Mn_3O_4 および $CoCO_3$ を所定のモル比で混合し、900℃で加熱することにより合成した。そして、得られた活物質のうち、粒子の大きさが100メッシュ以下のものを分級した。次いで、正極活物質100g、導電剤として黒鉛粉末10gおよび結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパーション8g(樹脂成分)を混合した。そして、これに純水を加えてペーストにした。得られたペーストをチタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極板とした。

【0025】

得られた正極板と負極板を用いて以下のようにして円筒形電池を組み立てた。スポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の正極リード7を有する正極板8と、スポット溶接にて取

50

り付けた芯材と同材質の負極リード9を有する負極板10との間に、両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレンからなるセパレータ11を配した。そして、全体を捲回して電極体とした。次いで、電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板12および13を配し、電槽14に挿入した。そして、電槽14の上部に段部を形成させた後、電槽14の中に、1モル/リットルとなるように過塩素酸リチウム(LiClO_4)をエチレンカーボネートおよびジメトキシエタンの等体積比の混合物に溶解してなる電解液を注液した。そして、封口板15で電槽14の開口部を密閉した。

【0026】

実施例1～23および参考例1～22

式(1)で示される組成を有し、 M^1 の結晶構造に M^2 が溶け込んだ、または M^2 の結晶構造に M^1 が溶け込んだ固溶体を以下の手順で調製した。そして、これを負極活物質として用い、上述した試験セルおよび円筒形電池を組み立て、その評価を行った。

【0027】

まず、表1に示す組成の固溶体を調製した。すなわち、原料である M^1 および M^2 を、それぞれ1種ずつ選択し、所定のモル比で混合した。次いで、前記混合物をステンレス鋼製のボール(直径1/2インチ)20個を入れた内容積0.5リットルのステンレス鋼製ポットミル中に入れ、アルゴン雰囲気下で封口した。このミルを1週間、回転数60rpmで作動させ、目的の固溶体を得た。得られた固溶体の平均粒径は、いずれも0.5～2.3 μm の範囲であった。また、X線回折図から算出した固溶体の平均結晶粒径は、いずれも0.05～0.13 μm の範囲であった。

【0028】

得られた固溶体のうち、 Fe_2Sn のX線回折図を図3に示す。図3は、得られた Fe_2Sn が単一の固溶相を有し、FeおよびSnに帰属されるピークが存在しないことを示している。また、図3には、Fe-Sn系の金属間化合物に帰属されるピークも観察できない。X線回折図のピークシフトの詳細な解析の結果、この固溶体は、Feの結晶構造(bcc構造)にSn原子が侵入してはいるが、bcc構造を保っていることが判明した。 Fe_2Sn 中の全てのSn原子がFeの結晶構造に侵入し、かつ、bcc構造を保つと仮定すると、その(100)面に帰属されるピーク位置は 43° と算出される。そして、この値は、図3から得られる実測値と一致する。このことから、参考例の Fe_2Sn は、SnがFeの結晶構造に侵入した固溶体であることがわかる。また、他の全ての実施例の固溶体も、 M^1 に M^2 が、あるいは M^2 に M^1 が溶け込んだ固溶体であることが確認された。

【0029】

次いで、前記固溶体を試験電極に用いて試験セルを組み立てた。そして、2mAの定電流で、試験電極の電位が金属リチウムの対極に対して0Vになるまでカソード分極した(試験電極を負極と見た場合、充電に相当する。)。次に、試験電極の電位が金属リチウムの対極に対して1.5Vになるまでアノード分極した(試験電極を負極と見た場合、放電に相当する。)。その後、カソード分極・アノード分極を繰り返した。試験電極の活物質1gあたりの初回放電容量を表1に示す。

【0030】

カソード分極後およびカソード分極・アノード分極をそれぞれ10回繰り返した後に、全ての試験セルを分解し、試験電極を取り出して観察した。このとき、いずれの電極表面にも金属リチウムの析出はみられなかった。このことから、実施例の固溶体を活物質として用いた電極の表面にはデンドライトが成長しにくいことがわかる。また、カソード分極後の試験電極を元素定量分析したところ、活物質中に含まれるリチウム量は、いずれも式(1)におけるxの範囲内($0 < x < 10$)であった。

【0031】

次に、前記固溶体を負極に用いて円筒形電池を組み立てた。そして、30で、得られた電池の充放電サイクルを繰り返した。そして、1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率を求めた。なお、このとき、充放電の電流は1mA/cm²、充放電の電圧範囲は2.6～4.3Vとした。結果を表1に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

番号	組成	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
参考例 1	FeSn	670	94
参考例 2	FeSn ₂	920	91
参考例 3	Fe ₂ Sn	530	97
参考例 4	Fe ₃ Sn	410	99
参考例 5	CuSn	520	94
参考例 6	Cu ₂ Sn	460	96
参考例 7	Cu ₃ Sn	350	99
参考例 8	TiSn	500	96
参考例 9	Ti ₂ Sn	420	97
参考例 10	Ti ₃ Sn	370	99
参考例 11	ZrSn	480	98
参考例 12	Zr ₂ Sn	400	98
参考例 13	MnSn	490	92
参考例 14	MnSn ₂	620	85
参考例 15	Mn ₂ Sn	400	99
参考例 16	Mn ₃ Sn	360	100
参考例 17	CoSn	570	91
参考例 18	Co ₂ Sn	490	95
参考例 19	Co ₃ Sn	400	99
参考例 20	NiSn	540	92
参考例 21	Ni ₂ Sn	460	95
参考例 22	Ni ₃ Sn	390	99
実施例 1	FeSi	520	94
実施例 2	Fe ₂ Si	460	96
実施例 3	Fe _{2.5} Si	350	99
実施例 4	Fe _{2.3} Si	500	96
実施例 5	Fe ₃ Si	420	97
実施例 6	CuSi	370	99
実施例 7	Cu ₂ Si	480	98
実施例 8	Cu ₃ Si	400	98
実施例 9	TiSi	350	94
実施例 10	Ti ₂ Si	360	92
実施例 11	Ti ₃ Si	580	94
実施例 12	ZrSi	520	93
実施例 13	Zr ₂ Si	410	95
実施例 14	MnSi	590	92
実施例 15	MnSi ₂	460	93
実施例 16	Mn ₂ Si	570	91
実施例 17	Mn ₃ Si	490	95
実施例 18	CoSi	540	92
実施例 19	Co ₂ Si	460	95
実施例 20	Co ₃ Si	390	99
実施例 21	NiSi	400	99
実施例 22	NiSi ₂	580	100
実施例 23	Ni ₂ Si	470	95

【 0 0 3 3 】

比較例 1 ~ 4

従来報告されているFe-Sn系金属間化合物(J. R. Dahnら、Journal of Electrochemical Society、146(2)414-422(1999))を活物質として用いたこと以外は、前記実施例と同様の操作を行い、同様の評価を行った。

【0034】

Fe-Sn系金属間化合物としては、表2に示したFeSn₂、FeSn、Fe₃Sn₂およびFe₅Sn₃の組成のものを用いた。これらの金属間化合物は、既報のように高速ボールミルを用い、さらに熱処理して調製した。評価の結果を表2に示す。

【0035】

前記比較例の金属間化合物の平均粒径は、いずれも1.8~26μmの範囲であった。これは、熱処理により、一次粒子が凝集したためと考えられる。また、熱処理のため、比較例の金属間化合物の平均結晶粒径は、いずれも0.37~1.9μmと大きかった。

【0036】

【表2】

比較例番号	組成	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	FeSn ₂	800	1
2	FeSn	250	3
3	Fe ₃ Sn ₂	150	4
4	Fe ₅ Sn ₃	100	5

【0037】

表1および2の結果から、前記固溶体を負極に用いた実施例の電池は、高容量で容量維持率が高く、サイクル特性が優れていることがわかる。これに対し、比較例の電池は、容量維持率が著しく低く、容量も不十分なものが多いことがわかる。

【0038】

ここで、組成がFe₂Snの固溶体を活物質として用いた負極の初期状態(a)、初回充電状態(b)、初回放電状態(c)および500サイクル経過後の放電状態(d)のX線回折図を図4に示す。図4は、充放電反応を繰り返しても、固溶体の結晶構造に帰属されるピークがシフトしないことを示している。また、図4のいずれの回折図においても、Li-Sn合金の生成を示すピークがみられない。従って、実施例の固溶体が前記のように高容量かつ良好なサイクル特性を示す要因として、固溶体が、充放電を繰り返した後においても、初期の結晶構造を維持していることが挙げられる。

【0039】

なお、前記実施例では、円筒形電池について説明したが、本発明の効果は、コイン型、角型、偏平型などの電池を組み立てた場合でも全く同様である。また、前記実施例では、固溶体をメカニカルアロイ法により調製したが、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法およびCVD法で調製しても同様の効果が得られている。さらに、前記実施例では、正極にLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄を用いたが、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂などを用いても同様の効果が得られている。

【0040】

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、高容量でサイクル特性に極めて優れた負極を用いるため、高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡の起こらない信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解質二次電池に用いる負極の電極特性を評価するために用いた試験セルの断面図である。

【図2】 本発明の非水電解質二次電池の一例である円筒形電池の断面図である。

【図3】 本発明に係る固溶体の一例であるFe₂Sn、およびα-Feの粉末のX線回

折図である。

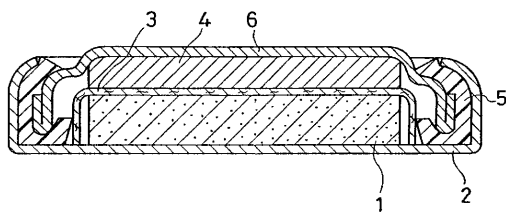
【図４】 本発明に係る固溶体の一例である Fe_2Sn を活物質として用いた負極の初期状態（a）、初回充電状態（b）、初回放電状態（c）および５００サイクル経過後の放電状態（d）のX線回折図である。

【符号の説明】

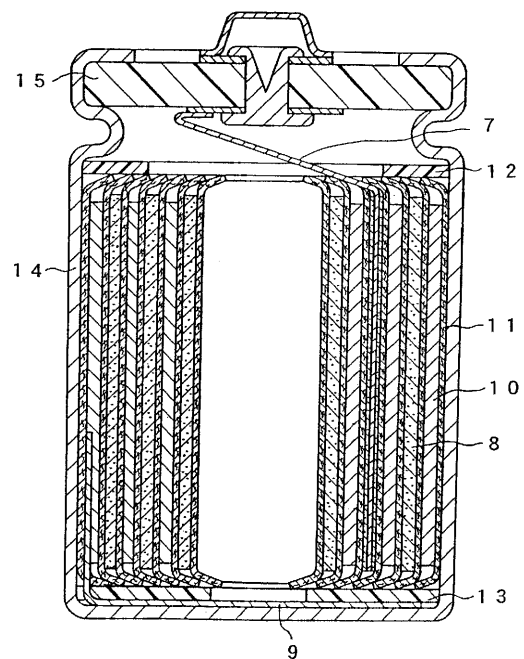
- 1 試験電極
- 2 ケース
- 3、11 セパレータ
- 4 金属リチウム
- 5 ガスケット
- 6、15 封口板
- 7 正極リード
- 8 正極板
- 9 負極リード
- 10 負極板
- 12、13 絶縁板
- 14 電槽

10

【図１】
FIG. 1

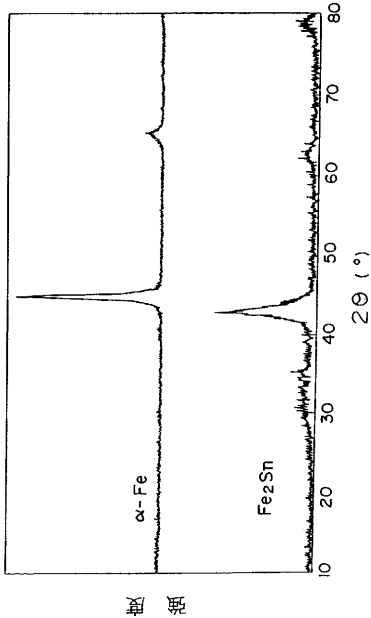


【図２】
FIG. 2



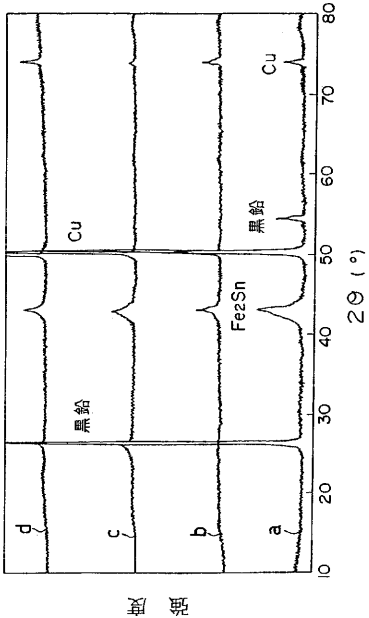
【図 3】

FIG. 3



【図 4】

FIG. 4



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府八尾市本町 2 - 9 - 4

審査官 結城 佐織

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01M 4/00-4/62