

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5201314号
(P5201314)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
	HO 1 M 4/36 C

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-148567 (P2007-148567)	(73) 特許権者	000166443
(22) 出願日	平成19年6月4日 (2007.6.4)		戸田工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-300339 (P2008-300339A)		広島県大竹市明治新開1番4
(43) 公開日	平成20年12月11日 (2008.12.11)	(72) 発明者	岩崎 敬介
審査請求日	平成22年5月26日 (2010.5.26)		広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株 式会社大竹創造センター内
		(72) 発明者	林 一之
			広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株 式会社大竹創造センター内
		審査官	吉田 安子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面処理された非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法であって、リチウム遷移金属複合酸化物から選ばれる1種以上である正極活物質と、LiNiCoMn複合酸化物、LiCo複合酸化物、LiNi複合酸化物、LiMn複合酸化物若しくはLiNiCoAl複合酸化物のいずれか一種以上、又は前記複合酸化物の構成元素化合物と炭酸リチウムとの組み合わせである表面処理成分とをあらかじめへらなでせん断作用を有する装置で混合し、次いで、攪拌速度が100～10000rpmの高速せん断作用を有する装置で被覆処理して製造することを特徴とする非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法。

【請求項2】

得られる複合正極活物質のBET比表面積値が0.05～10m²/gである請求項1記載の複合正極活物質の製造方法。

【請求項3】

得られる複合正極活物質の芯粒子表面上の小粒子数が5個以下である請求項1又は2記載の複合正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温下での充放電サイクル特性を改善することができる非水電解質二次電池用の複合正極活物質を提供する。

【背景技術】

【0002】

近年、A V 機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性

10

【0003】

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有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等が一般的に知られている。

【0004】

これらの材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性向上のため、更なる特性改善が求められている。

【0005】

従来、結晶構造の安定化、充放電サイクル特性などの諸特性改善のために、 LiNiO_2 粉末に対して種々の改良が行われている。例えば、 LiNiAlO_2 の表面に Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を被覆し、サイクル特性と熱安定性を改善する技術（特許文献1）、材料の種類は違うが Li-Co 複合酸化物と Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を混合し、 Li-Co 複合酸化物の充放電サイクル特性及び熱安定性を改善する技術（特許文献2）、 Li-Co 複合酸化物に炭酸リチウム、 Ni(OH)_2 、 Co(OH)_2 、炭酸マンガン懸濁させる若しくは、 Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を機械的処理によって被覆することにより、 Li-Co 複合酸化物の充放電サイクル特性及び高温特性を改善する技術（特許文献3及び特許文献4）等が知られている。

20

【0006】

【特許文献1】特開2004-127694号公報

30

【特許文献2】特開2005-317499号公報

【特許文献3】特開2006-331943号公報

【特許文献4】特開2007-48711号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

優れた特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質は、現在最も要求されているところであるが、これら諸特性を十分に満たすような正極活物質を簡便に製造する方法は未だ提供されていない。

【0008】

40

そこで、本発明は、優れた特性を有する非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法を提供することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0010】

即ち、本発明は、表面処理された非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法であって、正極活物質と表面処理成分とをあらかじめ混合し、次いで、高速せん断作用を有する装置で被覆処理することを特徴とする非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法である（本発明1）。

50

【0011】

また、本発明は、正極活物質が、リチウム遷移金属複合酸化物から選ばれる1種以上である前記非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法である（本発明2）。

【0012】

また、本発明は、表面処理成分が、LiNiCoMn複合酸化物、LiCo複合酸化物、LiNi複合酸化物、LiMn複合酸化物若しくはLiNiCoAl複合酸化物のいずれか一種以上、又は前記複合酸化物の構成元素化合物と炭酸リチウムとの組み合わせであることを特徴とする前記非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法である（本発明3）。

【0013】

10

また、本発明は、本発明1乃至3のいずれかに記載された製造方法によって得られた非水電解質二次電池用の複合正極活物質である（本発明4）。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温特性が改善された非水電解質二次電池が得られるため、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

20

【0016】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造法について述べる。

【0017】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質は、正極活物質と表面処理成分とをあらかじめへらなでせん断作用を有する装置で混合した後に、更に、高速せん断作用を有する装置で処理することによって得られる。

【0018】

本発明における芯粒子粉末となる正極活物質は特に限定されないが、通常、非水電解質二次電池用の正極活物質として用いられるものであり、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム及びニッケル酸リチウムなどのリチウム遷移金属複合酸化物等を用いることができ、遷移金属が他の金属元素で置換されたものであってもよい。

30

【0019】

芯粒子粉末としては各種形状があり、球状、粒状、八面体状、六面体状、多面体状等の粒状粒子粉末、針状、紡錘状、米粒状等の針状粒子粉末、板状粒子粉末及び不定形粒子粉末等があり、用途に応じて選べばよく、特に限定するものではない。

【0020】

本発明における芯粒子粉末は、平均粒子径 $1.0 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $0.05 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の場合やBET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、充填密度の低下や電解質との反応性が増加する為に好ましくない。平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以上の場合やBET比表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には工業的に生産することが困難となる。

40

【0021】

本発明における表面処理成分は、通常、正極活物質として用いられるLi複合酸化物である。本発明においては、芯粒子にLi複合酸化物を被覆する方法、芯粒子粉末にLi複合酸化物を構成する化合物を同時に処理する方法のいずれであってもよい。

具体的には、表面処理成分として、LiNiCoMn複合酸化物、LiCo複合酸化物、LiNi複合酸化物、LiMn複合酸化物若しくはLiNiCoAl複合酸化物のいずれか一種以上を用いることができる。

又は、前記複合酸化物の構成元素化合物と炭酸リチウムとの組み合わせとして用いることができ、例えば、NiCoMn複合酸化物と炭酸リチウムとを同時に表面処理すること

50

ができる。

【0022】

表面処理成分の平均粒子径は $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、BET比表面積は $0.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ より小さい場合には、工業的に生産することが困難となり、 $5.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、表面処理が困難となる。

【0023】

表面処理成分の添加量は、芯粒子である正極活物質100重量部に対して $0.1 \sim 50$ 重量部が好ましい。

【0024】

正極活物質への表面処理成分による被覆は、正極活物質と表面処理成分とをへらなで、及び高速せん断処理ができる装置で機械的に混合攪拌すればよい。添加した表面処理成分は、ほぼ全量が正極活物質の粒子表面に被覆される。

10

【0025】

表面処理成分を均一に正極活物質の粒子表面に被覆するためには、正極活物質の凝集をあらかじめ粉碎機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0026】

正極活物質と表面処理成分との混合するための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

20

【0027】

上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シン普森ミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ロール型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0028】

混合時における条件は、芯粒子粉末である正極活物質の粒子表面に表面処理成分が被覆されるように、例えば、コバルト酸リチウムであれば、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ （ $2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$ ）、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ （ $10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$ ）、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ （ $15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$ ）、処理時間は $5 \sim 120$ 分、好ましくは $10 \sim 90$ 分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

30

【0029】

本発明において、高速で粉体層にせん断力を加えることのできる装置としては、例えば、高速せん断ミル、ブレード型混練機、遊星ミル等があり、好ましくは高速せん断ミルである。上記高速せん断ミルとしては、ハイブリダイザー、ノビルタ（ホソカワミクロン製）が挙げられる。

40

【0030】

高速で粉体層にせん断力を加えることのできる装置の処理条件としては、混合時における攪拌速度としては、 $100 \sim 100000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $1000 \sim 50000 \text{ rpm}$ の範囲で適宜調整すればよい。処理時間としては $1 \sim 180$ 分、好ましくは $2 \sim 120$ 分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0031】

混合処理時又は混合処理終了後に加熱、乾燥処理を行ってもよい。加熱温度としては、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 範囲で適宜調整すればよい。

50

【0032】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の平均粒子径は、 $1.0 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、工業的に生産することが困難となる。

【0033】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質のBET比表面積値は、 $0.05 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET比表面積値が $0.05 \text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、工業的に生産することが困難となる。BET比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。

【0034】

10

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の表面処理成分の表面被覆量は、 $0.1 \sim 50$ 重量%が好ましい。表面被覆量が 0.1 重量%未満の場合、高温での充放電サイクル容量維持率向上の効果が小さく、 50 重量%を超える場合には初期放電容量が著しく低下する。

【0035】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の表面処理成分の脱着率は、 10% 以下が好ましい。脱着率が 10% を超える場合には、高温での充放電サイクルや充電状態での高温保存時における劣化が大きく問題となる。より好ましくは 8% 以下であり、より好ましくは 5% 以下である。

【0036】

20

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質は、粒子表面がほぼ平滑であり、小粒子がほぼ存在しないものである。

【0037】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の芯粒子表面上の小粒子数は、後述する測定方法で測定した場合、 5 個以下が好ましい。小粒子数が 5 個を超える場合には、表面処理の均一性が悪く、高温での充放電サイクルや充電状態での高温保存時における劣化が大きく問題となる。より好ましくは 3 個以下である。

【0038】

次に、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

30

【0039】

本発明に係る正極活物質を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、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等が好ましい。

【0040】

本発明に係る正極活物質を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0041】

負極活物質としては、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、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

40

【0042】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも 1 種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0043】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも 1 種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0044】

50

<作用>

本発明において重要な点は、正極活物質と表面処理成分とをあらかじめへらなで、せん断作用を有する装置で処理し、次いで、高速せん断作用を有する装置で処理することで、表面処理成分がより均一に処理され、正極活物質の粒子表面から脱離しにくいという事実である。

【0045】

本発明に係る製造方法によって得られた非水電解質二次電池用の複合正極活物質が優れた特性を有する理由として、本発明者は、芯粒子粉末が凝集体を形成している場合でも、粉体層にへらなで、せん断力を加えることで凝集粒子を解砕し、更に、高速のせん断作用を有する装置で処理することによって、芯粒子粉末の粒子表面に表面処理成分を均一に被覆することができることによるものと考えている。

10

【0046】

その結果、本発明に係る製造方法によって得られた非水電解質二次電池用の複合正極活物質は、粒子表面が滑らかであって、小粒子などがほぼ存在せず、粒子表面が均一な状態であるため、複合正極活物質の粒子表面において局所的に反応性が高い部分が存在せず、電解液分解やガス発生による膨れの原因となる部分が存在しない状態とすることができる。

【0047】

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法は、全ての工程を乾式で行うことができ有機溶剤中で処理を行う必要が無く、また、短時間であっても高い特性を有する正極活物質が得られるので、工業的にも優れている。

20

【実施例】

【0048】

以下、本発明における実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0049】

芯粒子粉末及び非水電解質二次電池用の複合正極活物質の平均粒子径は、電子顕微鏡写真(×1,000)を縦方向、横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について定方向径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0050】

比表面積値はBET法により測定した値で示した。

30

【0051】

正極活物質の粒子表面に被覆されている表面処理成分の被覆量は、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従ってLi、Ni、Co、Mn量を測定することにより求めた。

【0052】

正極活物質の粒子表面に被覆されている表面処理成分の脱着率は、下記の方法により求めた値で示した。脱着率が0に近いほど、粒子表面からの表面処理成分の脱離量が少ないことを示す。

【0053】

正極活物質5gと炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比50:50の混合溶液に電解質としてLiPF₆を1モル/リットル混合した電解液50mlとを100mlの三角フラスコに入れ、超音波分散機「SONOQUICK C10」(超音波工業(株)製)を用いて20分間超音波分散を行った後、1000rpmで15分間遠心分離を行い、上澄み液と固型部分とを分離した。

40

【0054】

得られた固型部分と上記電解液50mlを100mlの三角フラスコに入れ、上記と同様の操作を合計3回行った。

【0055】

得られた固型部分を100℃で1時間乾燥させた後、正極活物質に含まれる表面処理成分含有量を「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を用いて測定し

50

、下記式に従って求めた値を表面処理成分の脱着率とした。

【0056】

表面処理成分の脱着率(%) = { (Wa - We) / Wa } × 100

Wa : 正極活物質の表面処理成分被覆量

We : 脱着テスト後の正極活物質の表面処理成分被覆量

【0057】

正極活物質の芯粒子表面上の小粒子数は、電子顕微鏡写真(×1,000)を縦方向、横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約50個について、芯粒子表面上の小粒子数を測定した。

小粒子は、前記方法によってあらかじめ平均粒子径を算出し、平均粒子径の10%以下の粒子サイズの粒子を小粒子とした。

10

【0058】

実施例1<非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造>

コバルト酸リチウム(粒子形状:不定形、平均粒子径16.9μm、BET比表面積値0.5m²/g)10.0kgをエッジランナー「MPUV-2型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製)に投入し、294N/cm(30Kg/cm)で30分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0059】

次いで、LiNiCoMn複合酸化物(粒子形状:不定形、平均粒子径16.9μm、BET比表面積値0.5m²/g)500gを、エッジランナーを稼働させながら上記コバルト酸リチウム粒子粉末に添加し、588N/cm(60Kg/cm)の線荷重で30分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22rpmで行った。

20

【0060】

次いで、得られた表面処理成分が被覆されたコバルト酸リチウム粒子粉末400gを高速せん断ミルに入れ、2450rpmの回転数で45分間、高速せん断処理を行った。得られた表面処理されたコバルト酸リチウム粒子粉末の平均粒子径は17.1μm、BET比表面積値は0.49m²/g、脱着率は0%、芯粒子表面上の小粒子数は1個であった。

【0061】

得られた粉末の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1に示すとおり、小粒子がなく、均質な表面状態であった。

30

【0062】

前記実施例にしたがって、非水電解質二次電池用の複合正極活物質を製造した。

【0063】

芯粒子1~3

芯粒子粉末として、表1に示す特性を有する正極活物質を準備した。

【0064】

【表1】

芯粒子	芯粒子の種類・諸特性			
	種類	粒子形状	平均 粒子径 (μm)	BET 比表面積 (m ² /g)
芯粒子1	コバルト酸リチウム	不定形	16.90	0.5
#2	マンガン酸リチウム	不定形	5.10	1.2
#3	ニッケル酸リチウム	球状	12.20	0.32

40

50

【0065】

実施例2～4、比較例1～2

芯粒子粉末の種類、表面処理成分の種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件及び高速せん断作用を有する装置の処理条件を種々変化させた以外は、前記実施例1と同様にして非水電解質二次電池用の複合正極活物質を得た。

【0066】

このときの製造条件を表2に、得られた非水電解質二次電池用の複合正極活物質の諸特性を表3に示す。

【0067】

【表 2】

実施例 および 比較例	芯粒子粉末 の種類	表面処理成分による被覆工程									
		表面処理成分					へらなで処理			高速せん断処理	
		種類	平均粒子径 (μm)	BET (m^2/g)	添加量 (重量部)	線荷重		時間 (min)	回転数 (rpm)	時間 (min.)	
						(N/cm)	(Kg/cm)				
実施例1	芯粒子1	LiNiCoMn複合酸化物	2.1	4.8	5.0	588	60	30	2450	45.0	
# 2	# 2	LiNiCoMn複合酸化物	2.1	4.8	3.0	392	40.0	40	3200	30.0	
# 3	# 3	LiNiCoMn複合酸化物	2.1	4.8	4.0	441	45.0	30	4000	60.0	
# 4	# 1	NiCoMn複合酸化物	1.5	22.8	6.9	588	60.0	60	2500	60.0	
		Li_2CO_3	4.6	1.3	3.1						
比較例1	芯粒子1	LiNiCoMn複合酸化物	2.1	4.8	5.0	588	60	40	---	---	
# 2	# 1	NiCoMn複合酸化物 Li_2CO_3	1.5 4.6	22.8 1.3	6.9 3.1	---	---	---	2500	60.0	

【0068】

10

20

30

40

【表 3】

実施例 および 比較例	正極活物質の諸特性				
	平均粒子径	BET 比表面積	被覆量	脱着率	芯粒子表面上の 小粒子数
	(μm)	(m^2/g)	(重量%)	(%)	(個)
実施例1	17.1	0.49	5.00	0	1
# 2	5.2	1.3	3.10	1	0
# 3	12.9	0.33	3.90	0	0
# 4	17.3	0.49	10.30	2	3
比較例1	16.9	1.78	5.10	68	48
# 2	17.0	2.28	9.90	25	52

10

【産業上の利用可能性】

【0069】

20

本発明に係る非水電解質二次電池用の複合正極活物質は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温特性が改善された非水電解質二次電池が得られるため、非水電解質二次電池用の複合正極活物質の製造方法として好適である。

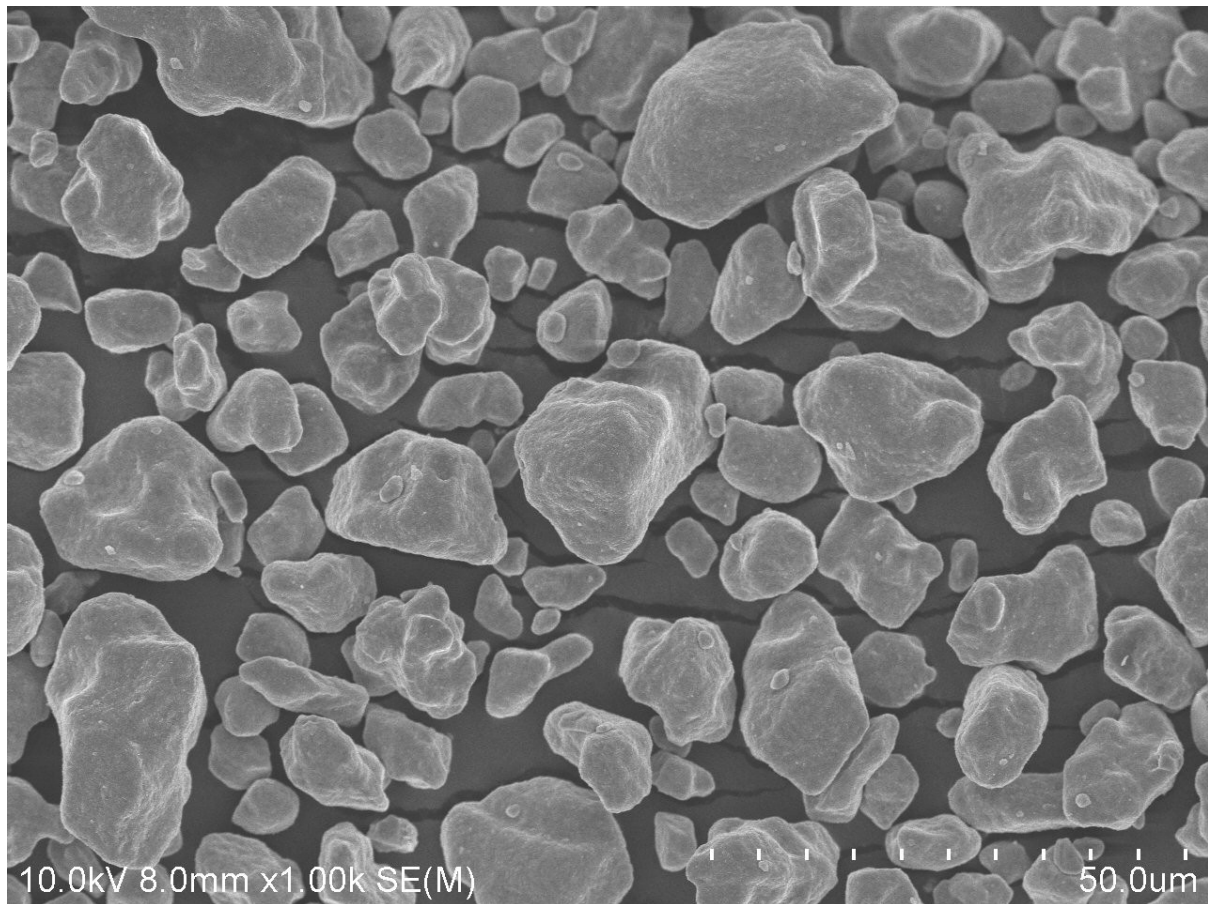
【図面の簡単な説明】

【0070】

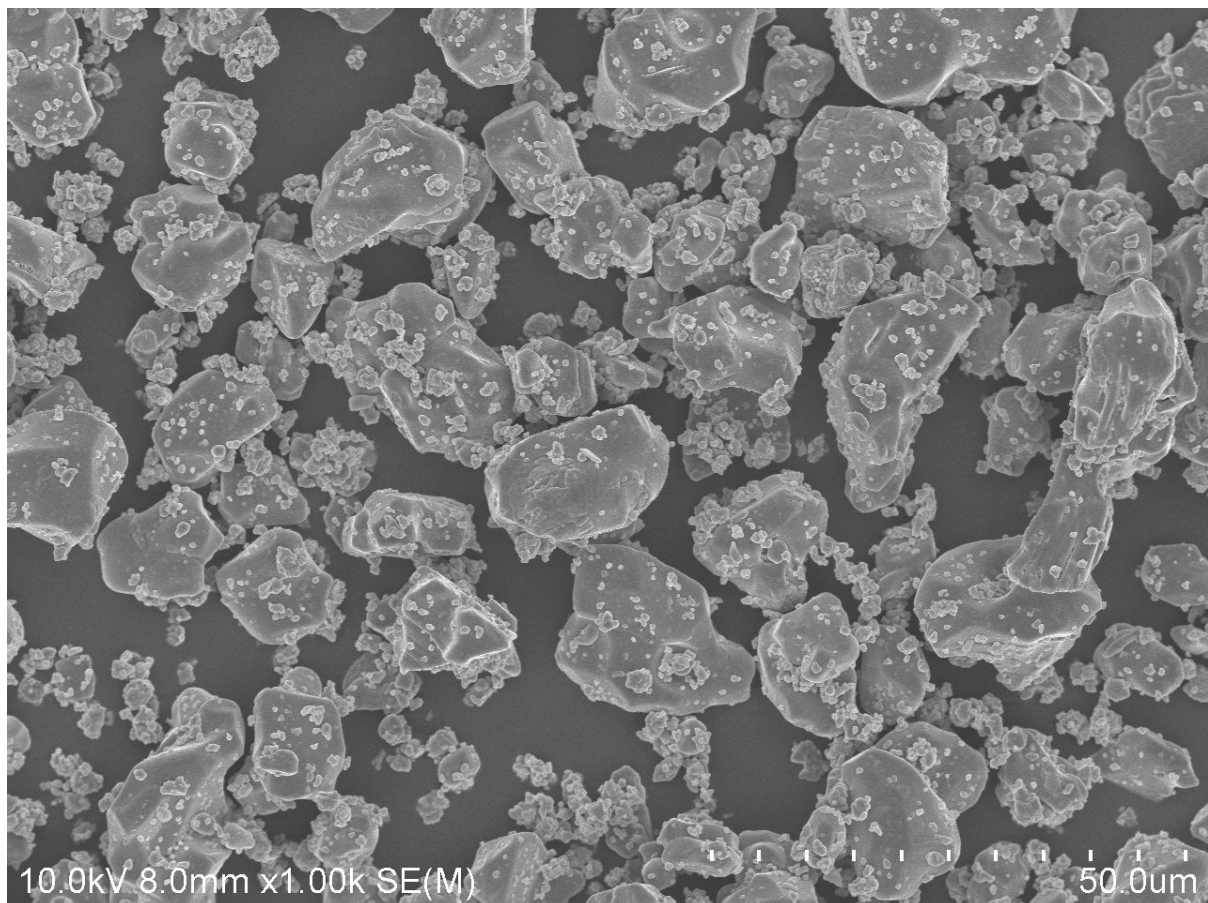
【図1】実施例1で得られた複合正極活物質の電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例1で得られた複合正極活物質の電子顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-162825 (JP, A)
特開2004-319105 (JP, A)
特開2004-087299 (JP, A)
特開2008-143725 (JP, A)
特表2009-527089 (JP, A)
特開2007-026959 (JP, A)
特開2007-059409 (JP, A)
特開2001-110414 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/525
H01M 4/36
H01M 4/505
H01M 4/485