

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4197859号  
(P4197859)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	1 O 3	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	1 O 2	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/02	1 O 4	
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 1	
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-260430 (P2001-260430)  
 (22) 出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)  
 (65) 公開番号 特開2003-51310 (P2003-51310A)  
 (43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)  
 審査請求日 平成17年3月9日(2005.3.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-162185 (P2001-162185)  
 (32) 優先日 平成13年5月30日(2001.5.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000105154  
 株式会社GS1クレオス  
 東京都千代田区九段南2丁目3番1号  
 (74) 代理人 100077621  
 弁理士 綿貫 隆夫  
 (74) 代理人 100092819  
 弁理士 堀米 和春  
 (72) 発明者 遠藤 守信  
 長野県須坂市北原町615  
 (72) 発明者 マックス ラバーン レイク  
 アメリカ合衆国オハイオ州セダービル市ウ  
 エストゼニア通141 ナノグラフィート  
 マテリアル、インク内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の電極材およびこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層するとともに、該炭素網層の端面が露出している気相成長法による炭素繊維であって、炭素網層を隣接する炭素網層から抜け出させることによって炭素網層が数十～数百個積層されたものに長さ調整された炭素繊維からなることを特徴とするリチウム二次電池の電極材。

【請求項2】

節の無い中空状をなすことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項3】

中空部の内表面側の炭素網層の端面も露出していることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項4】

2%以上の外表面で炭素網層の端面が露出していることを特徴とする請求項1、2または3記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項5】

前記炭素網層の端面が露出している表面の部位が、該端面が不揃いで、原子の大きさレベルでの微細な凹凸を呈していることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項6】

前記炭素繊維の中空部に電解液を挿入、保持できることを特徴とする請求項1～5のい

ずれか 1 項記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項 7】

前記炭素繊維が負極材であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項 8】

前記炭素繊維が正極材であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池の電極材。

【請求項 9】

請求項 7 記載の負極材が負極に用いられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 10】

請求項 8 記載の正極材が正極に用いられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池の電極材およびこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、各種二次電池の中で、携帯電話やノートパソコンに代表される情報通信機器に必須の電源として使用され、モバイル機器の小型軽量化に寄与している。かかるリチウム二次電池の電極材（添加材）として、電極の強度付与、導電性付与等の目的で黒鉛や炭素繊維が用いられている。

リチウム二次電池の正極材、負極材ともに層状構造を有しており、充電時には正極からリチウムイオンが引き抜かれ、負極の炭素網層間に挿入されてリチウム層間化合物を形成する。放電時には逆に炭素負極から正極へリチウムイオンが移動する反応が起こる。

電極材の炭素材料は上記のように、リチウムイオンを吸蔵、放出する機能を有し、この吸蔵、放出機能の良否が充放電特性等の電池特性に大きな影響を与える。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

黒鉛、特に異方性グラファイトは典型的な層状構造を有し、種々の原子、分子を導入してグラファイト層間化合物（Graphite Intercalation Compounds；GIC）を形成する。この黒鉛の層間にリチウムイオンが挿入されると、層間が広がり、電極材（特に負極材）は膨張する。このような状態で充放電が繰り返されると、電極の変形がもたらされたり、金属リチウムの析出が起こりやすくなり、容量劣化や内部ショートの原因となる。また層間が伸縮を繰り返すと、黒鉛結晶構造の破壊原因となり、サイクル特性（寿命）に悪影響を与える。加えて、黒鉛は電極材として導電性に劣るという課題がある。

一方、炭素材料には、気相成長法によって製造されるチューブ状の炭素繊維も知られている。この炭素繊維は複数の同心状の炭素網層が形成されたチューブ状をなし、負極材として用いられる場合、リチウムイオンの挿入口は繊維の端面でしかなく、十分なリチウム層間化合物が形成されず、電気エネルギー密度が小さく、十分な容量が得られないという課題がある。また炭素網層が同心状をなすため、リチウムイオンが挿入されると、同心状の炭素網層が無理に押し広げられ、ストレスが生じて、やはり結晶構造の破壊原因となるという課題がある。

また、チューブ状の炭素繊維は形状の自由度がなく、座屈、引っ張り、ねじれ等のストレスに対して弱く、電極の補強効果が十分でないという課題がある。

【0004】

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、寿命性能に優れ、電気エネルギー密度が大きく、容量増加も図れ、導電性、電極補強にも優れるリチウム二次電池の電極材およびこれを用いたリチウム二次電池を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明に係るリチウム二次電池の電極材では、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層するとともに、該炭素網層の端面が露出している気相成長法による炭素繊維であって、炭素網層を隣接する炭素網層から抜け出させることによって炭素網層が数十～数百個積層されたものに長さ調整された炭素繊維からなることを特徴とする。

また、中空部の内表面側の炭素網層の端面も露出していることを特徴とする。

2%以上（さらに好ましくは7%以上）の外表面で炭素網層の端面が露出していると好適である。

また、前記炭素網層の端面が露出している表面の部位が、該端面が不揃いで、原子の大きさレベルでの微細な凹凸を呈していることを特徴とする。

また、前記炭素繊維の中空部に電解液を挿入、保持できる。

前記炭素繊維は、リチウム二次電池の正極材（電極の添加材）、負極材（電極の主材もしくは添加材）として用いることができる。

また本発明に係るリチウム二次電池は、正極および/または負極に上記電極材を用いたことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づき詳細に説明する。

まず、電極材について説明する。

本実施の形態では、上記電極材として、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数（数万～数十万個）積層した、気相成長法による炭素繊維（以下ヘリンボン構造の炭素繊維という）であって、前記炭素網層の端面が露出している炭素繊維を用いる。

また、炭素繊維は、数十nm～数十μmに亘って内側に節（ブリッジ）がなく、中空状になっている。

以下に製造方法の一例を説明する。

反応器は公知の縦型反応器を用いた。

原料にベンゼンを用い、ほぼ20の蒸気圧となる分圧で、水素気流により反応器に、流量0.3l/hでチャンパーに送り込んだ。触媒はフェロセンを用い、185で気化させ、ほぼ $3 \times 10^{-7}$  mol/sの濃度でチャンパーに送り込んだ。反応温度は約1100、反応時間が約20分で、直径が平均約100nmのヘリンボン構造の炭素繊維が得られた。原料の流量、反応温度を調節する（反応器の大きさによって変更される）ことで、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層され、数十nm～数十μmの範囲に亘って節（ブリッジ）の無い中空の炭素繊維が得られる。

【0007】

図1は、上記気相成長法によって製造したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図、図2はその拡大図、図3はその模式図である。

図から明らかなように、該炭素繊維は、底の無いカップ形状をなす炭素網層10が多数積層した構造をなし、その外表面にはアモルファス状の余剰炭素が堆積した堆積層12が形成されていることがわかる。堆積層12の厚さは数nm程度である。14は中心孔である。この中心孔は電解液を保持するのに十分な空間をもっている。また同図に見られるように、炭素繊維は、底のないカップ形状をなす炭素網層10が多数積層し、数十nm～数十μmに亘って節のない中空状をなしていることがわかる。

このような堆積層12が形成されている炭素繊維を、400以上、好ましくは500以上、一層好ましくは520以上530以下の温度で、大気中で1～数時間加熱することにより、堆積層12が酸化されて熱分解し、除去されて炭素網層の端面（六員環端）が一部露出する。

あるいは、超臨界水により炭素繊維を洗浄することによっても堆積層12を除去でき、炭素網層の端面を露出させることができる。

あるいはまた上記炭素繊維を塩酸または硫酸中に浸漬し、スターラーで攪拌しつつ80程度に加熱しても堆積層12を除去できる。

【0008】

10

20

30

40

50

図4は、上記のように約530の温度で、大気中1時間熱処理したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図、図5はその拡大図、図6はさらにその拡大図、図7はその模式図である。

図5～図7から明らかなように、上記のように熱処理を行うことによって、堆積層12の一部が除去され、炭素網層10の端面(炭素六員環端)が露出していることがわかる。なお、残留している堆積層12もほとんど分解されていて、単に付着している程度のものと考えられる。熱処理を数時間行い、また超臨界水での洗浄を併用すれば、堆積層12を100%除去することも可能である。

また、図4に明らかなように、炭素繊維10は、底の無いカップ形状をなす炭素網面が多数積層しており、少なくとも数十nm～数十μmの範囲で中空状をなしている。

中心線に対する炭素網層の傾斜角は25°～35°前後である。

#### 【0009】

また、図6や図7に明確なように、炭素網層10の端面が露出している外表面および内表面の部位が、端面が不揃いで、nm(ナノメートル)、すなわち原子の大きさレベルでの微細な凹凸16を呈していることがわかる。図2に示すように、堆積層12の除去前は明確でないが、上記の熱処理により堆積層12を除去することによって、凹凸16が現れた。

#### 【0010】

露出している炭素網層10の端面は、他の原子と結びつきやすく、きわめて活性度の高いものである。これは大気中での熱処理により、堆積層12が除去されつつ、露出する炭素網層の端面に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、キノン型カルボニル基、ラクトン基などの含酸素官能基が増大し、これら含酸素官能基が親水性、各種物質に対する親和性が高いからと考えられる。

また中空構造をなすこと、および凹凸16によるアンカー効果は大きい。

実際、樹脂バインダーにより多数の炭素繊維を固め、銅箔上に塗布し、乾燥させて負極を形成する際の、バインダーとの結着力も良好で、このことが電極の寿命を延ばす一因と考えられる。

#### 【0011】

図8は、ヘリンボン構造の炭素繊維(サンプルNO.24PS)を、大気中で、1時間、それぞれ500、520、530、540で熱処理した後の、炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

上記熱処理を行うことによって、堆積層12が除去されることは図5～図7で示したが、図8のラマンスペクトルから明らかなように、Dピーク( $1360\text{ cm}^{-1}$ )およびGピーク( $1580\text{ cm}^{-1}$ )が存在することから、このものは炭素繊維であるとともに、黒鉛化構造でない炭素繊維であることが示される。

#### 【0012】

すなわち、上記ヘリンボン構造の炭素繊維は、炭素網面のずれた(グラインド)乱層構造(Turbostratic Structure)を有していると考えられる。

この乱層構造炭素繊維では、各炭素六角網面が平行な積層構造は有しているが各六角網面が平面方向にずれた、あるいは回転した積層構造となっていて、結晶学的規則性は有しない。

この乱層構造の特徴は、層間へのインターカレーションが生じにくい点である。しかし、リチウムイオンの大きさレベルの原子の進入は許容する。

#### 【0013】

図9は、上記熱処理を行って炭素網層の端面を露出させた、サンプルNO.19PSと、サンプルNO.24PSの炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

また図10は、上記炭素網層の端面を露出させた、サンプルNO.19PSと、サンプルNO.24PSの炭素繊維に3000の熱処理(通常の黒鉛化処理)を行った後の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

図10に示すように、炭素網層の端面を露出させた炭素繊維に黒鉛化処理を行っても、D

10

20

30

40

50

ピークが消失しないことがわかる。これは、黒鉛化処理を行っても黒鉛化していないことを示す。

図示しないが、X線回折を行っても、112面の回折線が出てこないことから、上記炭素繊維は黒鉛化していないことが判明した。

#### 【0014】

黒鉛化処理を行っても黒鉛化しないということは、黒鉛化しやすい堆積層12が除去されているからと考えられる。また、残ったヘリンボン構造の部位が黒鉛化しないということが明らかとなった。

上記のようにして得られる、炭素網層が露出した炭素繊維を、リチウム二次電池の電極材（電極の添加材）として用いるのである。

10

#### 【0015】

本実施の形態の電極材（炭素繊維）は、上記のように底の無いカップ状をなす炭素網層10が多数積層し数十nm～数十μmに亘って節がなく中空状になっている構造をなすことから、長さ方向に伸縮する特性を有する。炭素網層10間にリチウムイオンが外表面および内表面側から進入すると炭素網層10間が広がり、炭素繊維は長さ方向に伸長する（図11）。逆にリチウムイオンが炭素網層10間から放出されると、炭素網層10間は狭まり、炭素繊維が長さ方向に縮まる（図12）。

このことは何を意味するかというと、リチウムイオンの繰り返しの進入、放出によるストレスが、炭素繊維の伸縮により吸収され、かつ、リチウムイオンの進入、放出が炭素繊維の外表面からだけでなく、内表面からもなされるので、實際上炭素繊維にほとんど物理的なストレスが加わらず、その結晶構造が破壊されないということを意味している。このことが電池の高出力特性、寿命性能を向上させ、また性能を安定化させるのである。

20

#### 【0016】

この点負極材に黒鉛を用いると、黒鉛はリチウムイオンの進入により、単に膨張し、復帰しづらいので、結晶構造が破壊されやすいし、同心状の炭素網層が積層したチューブ状の炭素繊維を負極材に用いた場合にあっては、チューブ端面からリチウムイオンが無理に進入するため、繰り返しの大きなストレスが加わるのである。

#### 【0017】

また、本実施の形態における電極材（炭素繊維）は、底の無いカップ状をなす炭素網層の、繊維内外に露出する端面（エッジ）が極めて高い活性力を有する点を特徴としている。このように高い活性力を有するエッジにリチウムイオンが吸着されやすく、したがって、多量のリチウムイオンの吸蔵性を有し、このことが電池容量を大きくできる要因となっている。加えて炭素繊維の中心孔14にも電解液が入り、保持されることは、繊維内に露出する端面（エッジ）での多量のリチウムイオンの吸蔵性を助け、電池容量を大きくできる要因となっている。

30

#### 【0018】

また、上記炭素繊維を、底の無いカップ形状をなす炭素網層が数十～数百個程度積層した長さのものに調整して用いると好適である。

炭素繊維の長さを調整するには、ボールミリングによりグラインディングをするとよい。

以下にボールミリングによって炭素繊維の長さ調整をした実施例を説明する。

40

ボールミルはアサヒ理化製作所製のものをを用いた。

使用ボールは直径5mmのアルミナ製である。上記炭素繊維を1g、アルミナボール200g、蒸留水50ccをセル中に入れ、350rpmの回転速度で処理をし、1、3、5、10、24の各時間経過毎にサンプリングした。

#### 【0019】

図13は、レーザー粒度分布計を用いた計測した、各時間経過毎の炭素繊維の長さ分布を示す。

図13から明らかのように、ミリング時間が経過するにつれて、線長が短くなっていく。特に10時間経過後は、10μm以下に急激に線長が下がる。24時間経過後は、1μm前後に別のピークが発生しており、より細かい線長になっているのが明らかである。1μ

50

m前後にピークが現れたのは、長さや直径がほとんど等しくなり、直径分をダブルカウントした結果と考えられる。

#### 【0020】

図14は、上記のようにして、底のないカップ形状をなす炭素網装置が数十個積層した状態に長さ調整された、非常に興味のある炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図である。節の無い中空状をなしている。また中空部の外表面および内表面側の炭素網層の端面が露出している。この炭素繊維は、長さおよび直径が約60nmで、肉厚の薄い、空洞部の大きなチューブ状をなしている。ボールミリングの条件により種々の長さのものに調整が可能となる。

このように、底の無いカップ形状をなす炭素網層が抜け出すようにして、分離され、炭素網層の形状が壊されていないことがわかる。

この点、通常の、同心状をなすカーボンナノチューブをグラインディングすると、チューブが割れ、外表面に軸方向に亀裂が生じたり、ささくれ立ちが生じ、また、いわゆる芯が抜けたような状態が生じたりして、長さ調整が困難であった。

#### 【0021】

上記のように長さ調整することによって微細粒となることから、バインダーへの分散性がより良好になり、バインダーとの結着力がより強くなり、電極の寿命が延びる。

また、底の無いカップ形状をなす炭素網層の端面がより多く露出することになり、この高い活性力を有するエッジにリチウムイオンがより吸着されやすく、したがって、ますます多量のリチウムイオンが吸蔵され、このことが電池容量をより大きくできる要因となっている。また、炭素繊維の中心孔14にも電解液がより入りやすくなり、保持されることとなり、繊維内に露出する端面(エッジ)での多量のリチウムイオンの吸蔵性を助け、電池容量をさらに大きくできる要因となっている。

#### 【0022】

負極は、銅箔等の電極箔上に、バインダーで固めた上記電極材を塗布し、硬化させることによって形成する。バインダーはエポキシ樹脂、テフロン(商品名)樹脂などを用いることができる。バインダーの含量は5wt%程度で十分である。なお負極の場合、黒鉛を主材とし、これに上記電極材を添加材として添加してもよい。

正極は、アルミニウム箔等の電極箔上に、バインダーで固めた、上記電極材およびリチウム含有酸化物を塗布し、硬化させて形成する。リチウム含有酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等の酸化物を用いることができる。

上記炭素繊維を電極の添加材として用いる場合、1wt%以上添加する。

#### 【0023】

電解液は、プロピレンカーボネートを溶媒とし、過塩素酸リチウムを溶質とした液状のもの、もしくはこの液状のものに有機ポリマーを少量加えて、ポリマー・ゲル化したもの等の公知の液状もしくはゲル状の電解液を用いることができる。

上記の負極、正極にリード線を取りつけ、負極、正極を多孔膜からなる絶縁性セパレータを介在させて巻回し、ケースに収容し、電解液を含浸させて封じることによってリチウム二次電池を構成できる。

図15は、ボタン状リチウム二次電池を示す。

21は上蓋、22は正極、23はガラスフィルタ、24は負極(負極材料+PTFE)、25はパッキン、26は下蓋、27は電解液である。

図16はポリマー型リチウム二次電池の例を示す。

28は電極フィルム、29は負極、30はポリマー電解質、32は電極フィルムである。

#### 【0024】

上記のように、本実施の形態では、電極材に、底の無いカップ状をなす炭素網層10が多数積層され、数十nm~数十μmに亘って節がなく中空状になっている構造をなす炭素繊維を用いたので、単にチューブ状をなす炭素繊維に比し、屈曲性を有することから、座屈、引っ張り、ねじれ等のストレスに対して強く電極の補強効果に優れると共に、電極材として導電性にも優れる。

10

20

30

40

50

また特に、上記電極材を負極に用いたときは、リチウムイオンの吸蔵、放出性に優れ、高いエネルギー密度が実現でき、容量が飛躍的に増大した。また、この炭素繊維は、伸縮性を有し、リチウムイオンの進入、放出に応じて伸縮するので、ストレスが吸収され、充放電を繰り返しても、結晶構造が破壊されず、したがって寿命性能に優れている。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、高出力特性、長寿命、性能の安定化に優れ、また容量増加も図れ導電性、電極補強にも優れるリチウム二次電池の電極材およびリチウム二次電池を提供できる。

特に本発明では、炭素網層を隣接する炭素網層から抜け出させることによって炭素網層が数十～数百個積層されたものに長さ調整された微細粒の炭素繊維からなるリチウム二次電池の電極材とすることによって、バインダーへの分散性がより良好になり、バインダーとの結着力がより強くなり、電極の寿命が延びる。また、底の無いカップ形状をなす炭素網層の端面がより多く露出することになり、この高い活性力を有するエッジにリチウムイオンがより吸着されやすく、したがって、ますます多量のリチウムイオンが吸蔵され、電池容量をより大きくできる。また、炭素繊維の中心孔にも電解液がより入りやすくなり、保持されることとなり、繊維内に露出する端面（エッジ）での多量のリチウムイオンの吸蔵性を助け、電池容量をさらに大きくできるという著効を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】気相成長法によって製造したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図である。

【図 2】図 1 の拡大図である。

【図 3】図 2 の模式図である。

【図 4】約 5 3 0 の温度で、大気中 1 時間熱処理したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図である。

【図 5】図 4 の拡大図である。

【図 6】図 5 のさらなる拡大図である。

【図 7】図 6 の模式図である。

【図 8】ヘリンボン構造の炭素繊維（サンプル NO. 2 4 P S）を、大気中で、1 時間、それぞれ 5 0 0 、 5 2 0 、 5 3 0 、 5 4 0 で熱処理した後の、炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【図 9】上記熱処理を行って炭素網層の端面を露出させた、サンプル NO. 1 9 P S と、サンプル NO. 2 4 P S の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【図 1 0】上記炭素網層の端面を露出させた、サンプル NO. 1 9 P S と、サンプル NO. 2 4 P S の炭素繊維に 3 0 0 0 の熱処理を行った後の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【図 1 1】炭素網層間にリチウムイオンが進入した状態を示す説明図である。

【図 1 2】炭素網層間からリチウムイオンが放出された状態の説明図である。

【図 1 3】ボールミリングでグライディングした際の、経過時間毎の炭素繊維長の分布を示すグラフである。

【図 1 4】底の無いカップ形状をなす炭素網層が数十個積層された炭素繊維体に分離された状態を示す透過型電子顕微鏡写真の複写図である。

【図 1 5】ボタン型リチウム二次電池の構成図である。

【図 1 6】ポリマー型リチウム二次電池の説明図である。

【符号の説明】

1 0 炭素網層

1 2 堆積層

1 4 中心孔

1 6 凹凸

2 1 上蓋

10

20

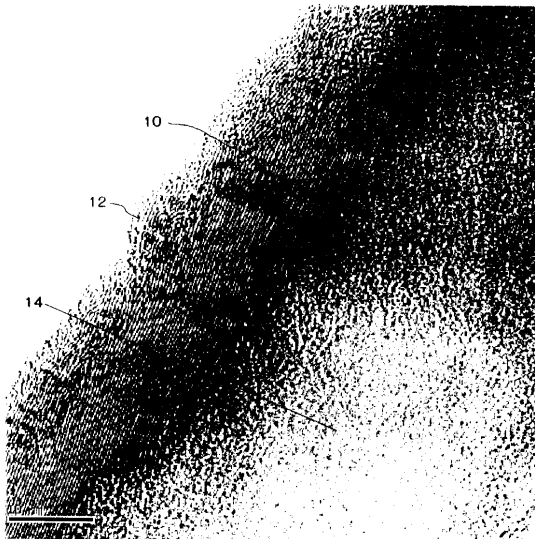
30

40

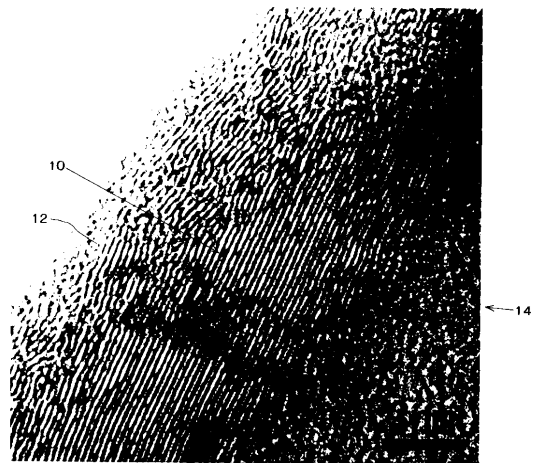
50

- 2 2 正極
- 2 3 ガラスフィルタ
- 2 4 負極
- 2 5 パッキン
- 2 6 下蓋
- 2 7 電解液
- 2 8 電極フィルム
- 2 9 負極
- 3 0 ポリマー電解質
- 3 2 電極フィルム

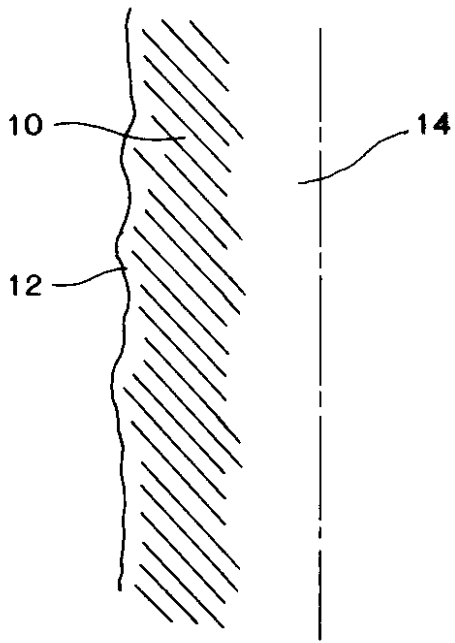
【図 1】



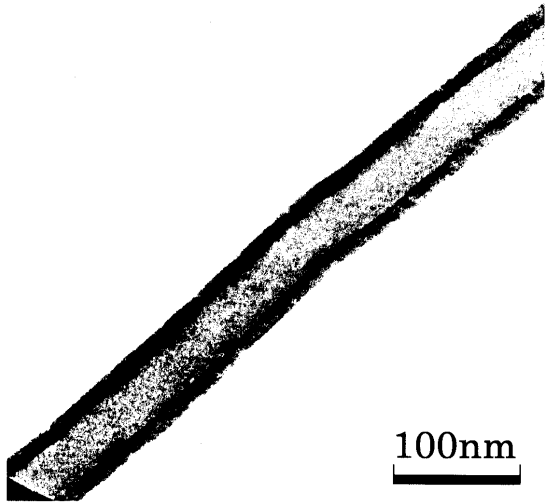
【図 2】



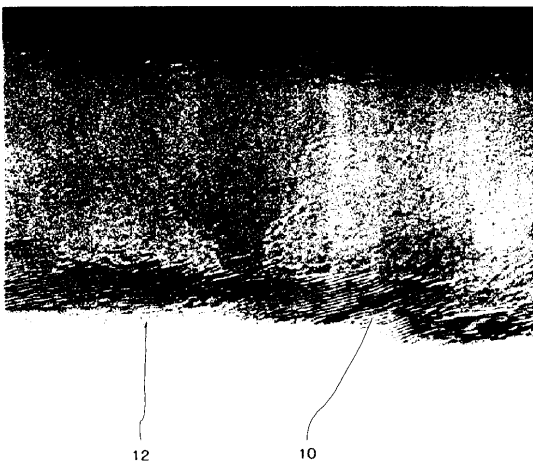
【 図 3 】



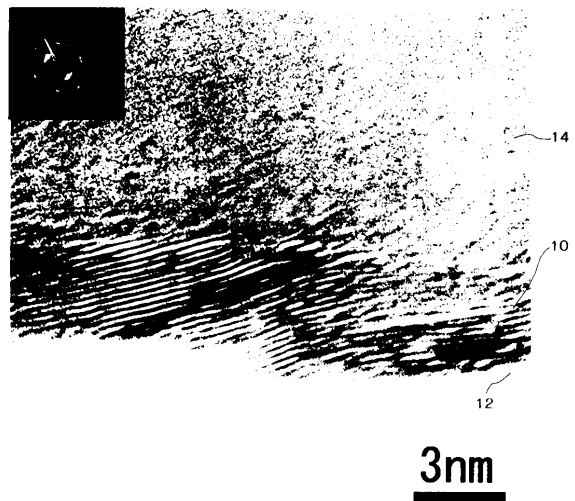
【 図 4 】



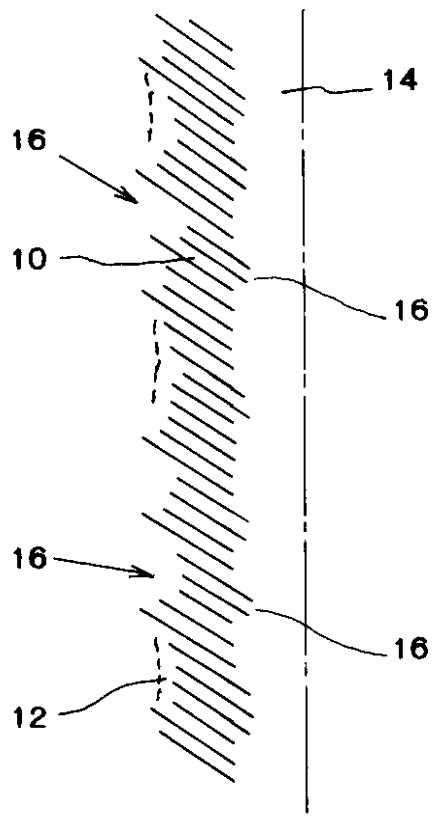
【 図 5 】



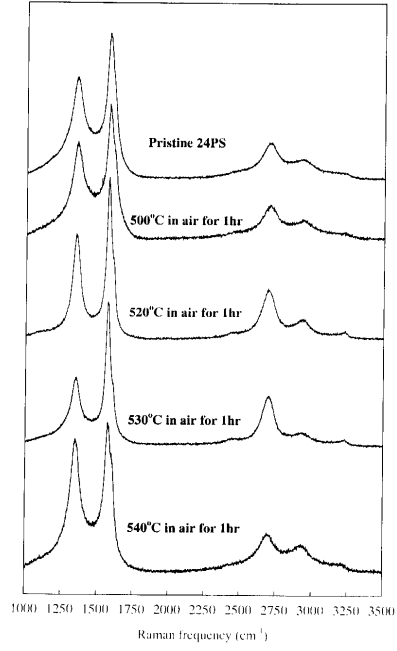
【 図 6 】



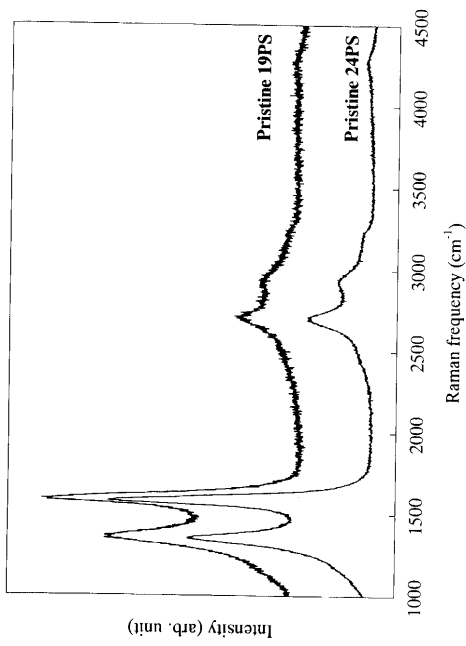
【 7 】



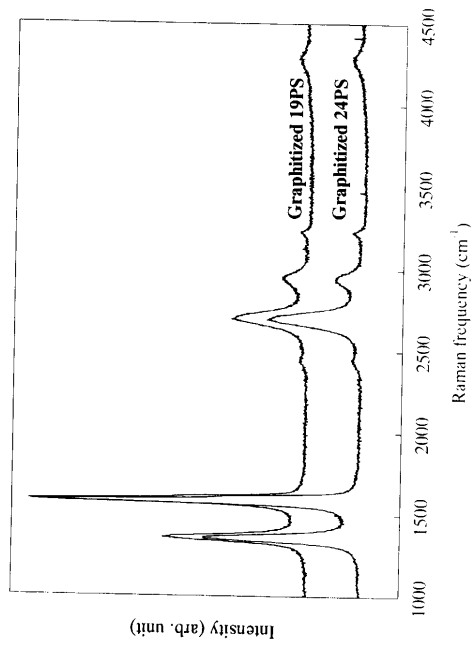
【 8 】



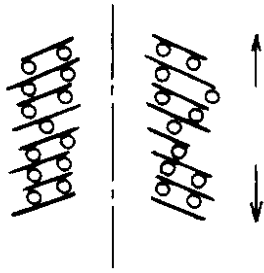
【 9 】



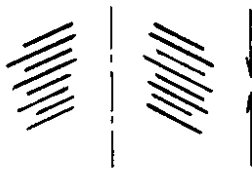
【 10 】



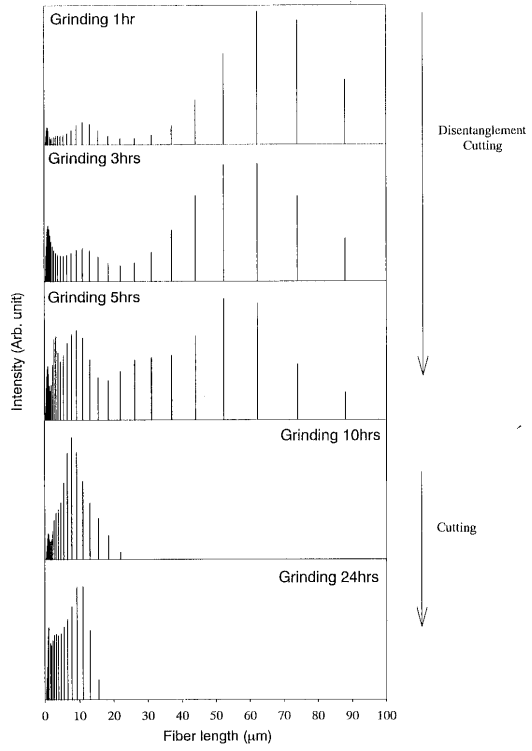
【 1 1 】



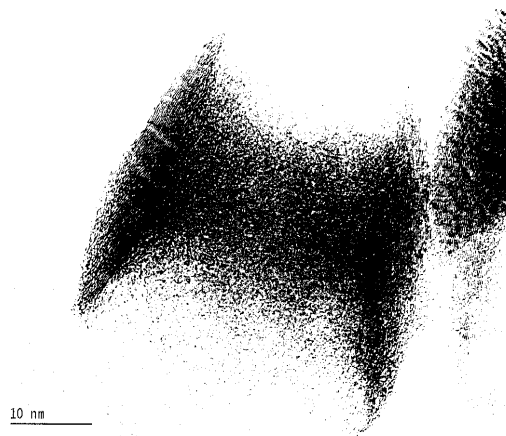
【 1 2 】



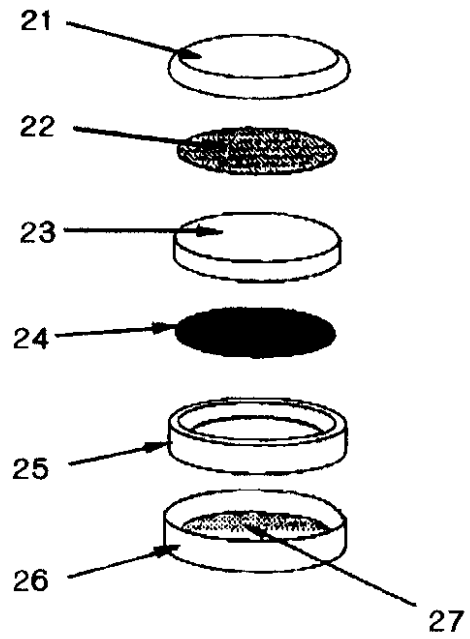
【 1 3 】



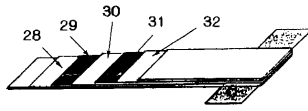
【 1 4 】



【 1 5 】



【 16】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
D 0 1 F 9/127 (2006.01) H 0 1 M 10/00 1 0 3  
C 0 1 B 31/02 1 0 1 F  
D 0 1 F 9/127

(72)発明者 柳澤 隆  
東京都千代田区九段南二丁目3番1号 グンゼ産業株式会社内

(72)発明者 桧垣 俊次  
東京都千代田区九段南二丁目3番1号 グンゼ産業株式会社内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開2001-288625(JP,A)  
特開昭61-239019(JP,A)  
特開平09-274934(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/02-62  
H01M 10/40  
C01B 31/02  
D01F 9/127