(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3565478号

(P3565478)

(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/58	H01M	4/58	
H01M 4/02	H01M	4/02	D
H01M 4/48	H01M	4/48	
H01M 10/40	H01M	10/40	Z

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-134928
(22)出願日　平成10年5月18日(1998.5.18)
(65)公開番号　特開平11-40159
(43)公開日　平成11年2月12日(1999.2.12)
審査請求日　平成12年12月18日(2000.12.18)
(31)優先権主張番号　特願平9-132298
(32)優先日　平成9年5月22日(1997.5.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100072431
弁理士　石井　和郎
(72)発明者　佐藤　俊忠
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　美藤　靖彦
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　村田　年秀
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

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、非水電解液、および充放電可能な負極を具備し、前記負極が式（１）：$Ba_{1-x}Sr_xSnX_x$で表される化合物からなり、式（１）中、Ｘは、ＯおよびＳよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、０．１≦ｘ≦０．５であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項２】

式（１）で表される化合物が、$Ba_{1-x}Sr_xSnO_x$（０．１≦ｘ≦０．５）である請求項１記載の非水電解質二次電池。

【請求項３】

式（１）で表される化合物が、$Ba_{1-x}Sr_xSnS_x$（０．１≦ｘ≦０．５）である請求項１記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、特にその負極の改良に関する。

【０００２】

【従来の技術】

リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解液二次電池は、高電圧で高エネルギ

ー密度が期待され、盛んに研究が行われている。
これまで非水電解液二次電池の正極活物質には、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、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。これらの化合物は、層状またはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。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。しかしながら、充電時にリチウム表面に樹枝状にリチウムが析出するから、充放電効率が低下したり正極と接して内部短絡を生じたりするという問題点を有していた。このような問題を解決する手段として、リチウムの樹枝状成長を抑制しリチウムを吸蔵、放出することのできるリチウムー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。しかしながら、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ので、サイクル特性に問題があった。

【０００３】
そこで、アルミニウムなどにおいては、さらに他の元素を添加した合金を電極とすることで、電極の微細化を抑制する提案がなされている（特開昭６２－１１９８５６号公報、特開平４－１０９５６２号公報など）。しかしながら、十分な特性改善がなされていない。
現在は、これら負極活物質よりも容量が小さいが、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することができ、したがってサイクル性および安全性に優れた炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。このような中、一層の高容量化を目的に、負極に酸化物を用いる提案が多数出されている。例えば、結晶質のSnO、SnO_2が従来のWO_2などに比べて高容量な負極材料であることが提案され（特開平７－１２２２７４号公報、特開平７－２３５２９３号公報）、さらに$SnSiO_3$あるいは$SnSi_{1-x}P_xO_3$などの非晶質酸化物を負極に用いることでサイクル特性を改善する提案がなされている（特開平７－２８８１２３号公報）。しかし、未だ十分な特性改善がなされていない。

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、以上に鑑み、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。
本発明は、充電によりリチウムを吸蔵してデンドライトを発生せず、電気容量が大きく、かつサイクル寿命の優れた負極を提供するものである。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明の非水電解質二次電池は、充放電可能な正極、非水電解液、および充放電可能な負極を具備し、前記負極が式（１）：$Ba_{1-x}Sr_xSnX_x$
で表される化合物からなり、式（１）中、Ｘは、ＯおよびＳよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、０．１≦ｘ≦０．５であることを特徴とする。

【０００６】
式（１）で表される化合物は、例えば$Ba_{1-x}Sr_xSnO_x$（０．１≦ｘ≦０．５）である。
式（１）で表される化合物は、例えば$Ba_{1-x}Sr_xSnS_x$（０．１≦ｘ≦０．５）である。

【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明の負極活物質は、通常電池に組み込まれた後、充電によってリチウムが挿入される。このリチウムが挿入された複合化合物の組成を式：
$Li_\kappa Ba_{1-x}Sr_xSnX_3$
で表すと、リチウムの含量を表すκが、１≦κ＜１０の範囲が好ましい。リチウムが挿入され、さらに充放電によりリチウムの挿入、離脱が繰り返されると、初期の化合物の形態を完全には維持していない。従って、Ｌｉ、Ｂａ、Ｓｒ、ＳｎおよびＸが各々κ、１－ｘ、ｘ、１および３の原子比で存在する組成物とみなすのが適当と思われる。
本発明により、高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡のない、サイクル寿命に優

れた信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【０００８】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。

【０００９】

《実施例１》

本実施例では、上記式中Ｘが酸素である化合物について検討した。

本実施例では、各種酸化物の負極活物質としての電極特性を検討するため、図１に示す試験セルを作製した。

活物質粉末６ｇに、導電剤としての黒鉛粉末３ｇ、および結着剤としてのポリエチレン粉末１ｇを混合して合剤とした。この合剤０．１ｇを直径１７．５㎜の円盤に加圧成型して電極１を作製した。この電極１をケース２の中央に配置し、その上に微孔性のポリプロピレンフィルムからなるセパレータ３を置いた。１モル／ｌの過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比１：１の混合溶液を非水電解液としてセパレータ上に注液した。次に、内側に直径１７．５㎜の金属リチウム４を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット５を付けた封口板６を前記ケース２に組み合わせて封口し、試験セルとした。

【００１０】

この試験セルについて、２ｍＡの定電流で、電極がリチウム対極に対して０Ｖなるまでカソード分極（活物質電極を負極として見る場合には充電に相当する）し、次に電極が１．５Ｖになるまでアノード分極（放電に相当する）した。このカソード分極とアノード分極を繰り返して、電極特性を評価した。

本実施例では、表３に示す酸化物：$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnO_3$、$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnO_3$および$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnO_3$を用いた。表１～２に示す酸化物や硫化物および表３に示す他の酸化物は比較例である。

１サイクル目の活物質１ｇ当たりの放電容量をそれぞれの表に示す。

【００１１】

表１～３に記載の化合物を用いたセルは、いずれも充放電することがわかった。この試験セルの１０サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解したところ、いずれも金属リチウムの析出は認められなかった。

以上より本発明の活物質を用いた電極は、カソード分極でリチウムが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたリチウムが放出され、金属リチウムの析出はないことがわかった。

【００１２】

次に、本発明の活物質を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、図２に示す円筒型電池を作製した。

電池は以下の手順により作製した。

正極活物質である$LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$は、Li_2CO_3とMn_3O_4と$CoCO_3$とを所定のモル比で混合し、９００℃で加熱することによって合成した。これを１００メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。正極活物質１００ｇに、導電剤としての炭素粉末を１０ｇ、結着剤としてのポリ４フッ化エチレンの水性ディスパージョンを固形分で８ｇ、および純水を加え、ペースト状にし、チタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極板を得た。

負極板は、各種活物質、導電剤としての黒鉛粉末、および結着剤としてのポリ４フッ化エチレンを重量比で６０：３０：１０の割合で混合し、石油系溶剤を用いてペースト状としたものを銅の芯材に塗布後、１００℃で乾燥することにより作製した。セパレータには、多孔性のポリプロピレンを用いた。

【００１３】

スポット溶接にて取り付けた、芯材と同材質の正極リード１４を有する正極板１１と、同

じくスポット溶接にて取り付けた、芯材と同材質の負極リード１５を有する負極板１２、および両極板間に介在させた帯状の多孔性ポリプロピレン製のセパレータ１３を渦巻状に捲回して電極群を構成した。この電極群を上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板１６、１７を配して電槽１８に挿入し、電槽１８の上部に段部を形成させた後、非水電解液として、１モル／ｌの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等比体積混合溶液を注入し、正極端子２０を有する封口板１９で密閉して電池とした。

これらの電池は、温度３０℃において、充放電電流１ｍＡ／ｃｍ^2、充放電電圧範囲４．３Ｖ～２．６Ｖで充放電サイクル試験をした。

比較例および実施例の酸化物を負極に用いた電池の２サイクル目の放電容量を基準にして、１００サイクル目の放電容量維持率をそれぞれ表１～３に示す。

【００１４】

【表１】

金属酸化物 金属硫化物	放電容量 （mAh/g）	容量維持率 （%）
WO_2	１９０	9
Fe_2O_3	１８５	１０
SnO	５２２	5
$SnSiO_3$	４５３	２０
PbO	４５３	2
SnS	４９８	6
PbS	４３６	3
$SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}$	４０６	２５

【００１５】

【表２】

酸化物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Al_2MgO_4	360	90
$MgSnO_3$	550	85
$MgSiO_3$	400	80
$MgPbO_3$	600	90
$MgBi_2O_6$	300	80
$MgIn_2O_4$	460	85
$MgGa_2O_4$	390	85
Mg_2GeO_4	450	90
Al_2CaO_4	370	90
$CaSnO_3$	570	90
$CaSiO_3$	400	85
$CaPbO_3$	600	90
$CaBi_2O_6$	320	80
$CaIn_2O_4$	520	80
$CaGa_2O_4$	390	85
Ca_2GeO_4	510	85
Al_2SrO_4	380	85
$SrSnO_3$	630	95
$SrSiO_3$	450	90
$SrPbO_3$	600	85
$SrBi_2O_6$	320	90
$SrIn_2O_4$	500	90
$SrGa_2O_4$	410	90
Sr_2GeO_4	520	80

【００１６】
【表３】

酸化物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Al_2BaO_4	390	85
$BaSnO_3$	400	95
$BaSiO_3$	400	85
$BaPbO_3$	580	90
$BaBi_2O_6$	410	80
$BaIn_2O_4$	530	85
$BaGa_2O_4$	400	90
Ba_2GeO_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnO_3$	600	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnO_3$	620	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnO_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnO_3$	600	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnO_3$	580	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiO_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbO_3$	620	90

【００１７】
本発明の活物質を負極に用いた電池は、比較例に比べてサイクル特性が格段に向上している。
【００１８】
上記活物質の良好なサイクル特性の要因について検討した。図３は、負極活物質に$MgSnO_3$を用いた試験セルの１０サイクル目のカソード分極（負極活物質に対して充電状態）が終了した時点における負極活物質のＸ線回折図を示す。図３には、SnO_2を用いた比較例についても示す。２θ＝３８°付近のピークに注目すると、SnO_2を用いた比較例では、明らかにＬｉ－Ｓｎ合金の存在を示す鋭いピークが観察された。一方、$MgSnO_3$を用いた試験セルでは、非常にブロードで、ピーク強度も低い、ピークが観察された。
上記の結果は、SnO_2は、基本的にＳｎとＬｉとの合金化反応で充放電反応が進行していることを示している。$MgSnO_3$も同様の反応が起こっていることが推測される。しかし、Ｘ線回折図のピーク強度は、SnO_2に比べ非常に小さく、またブロードであることから、$MgSnO_3$における充電時に生成するＬｉ－Ｓｎ合金の結晶性は比較例に比べ非常に低いことがわかる。詳細については、まだ未解明な部分が多いが、この結晶性の低さは、ＭｇがＳｎの凝集による反応表面積低下または不活性化を防いでいることによるものであり、これによりサイクル特性が向上したものと考えられる。
ここでは、$MgSnO_3$について述べたが、他の活物質においても同様な結果が得られる。また、Ｍｇの代わりにＢａとＳｒとを併用すると、特にサイクル特性の向上が著しいことがわかる。
【００１９】
《実施例２》
本実施例では、表４～表５に示す各種硫化物の負極活物質としての電極特性を検討するため、実施例１と同様の試験セルを作製し、同様の条件で評価した。その結果をそれぞれの表に示す。

本実施例では、表５に示す硫化物：$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnS_3$、$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnS_3$および$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnS_3$を用いた。表４に示す硫化物および表５に示す他の硫化物は比較例である。

表４～５に記載の化合物を用いたセルは、いずれも充放電することがわかった。この試験セルの１０サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解したところ、いずれも金属リチウムの析出は認められなかった。

以上より本発明の活物質を用いた電極は、カソード分極でリチウムが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたリチウムが放出され、金属リチウムの析出はないことがわかった。

次に、各種硫化物を負極活物質に用いた電池のサイクル特性を評価するため、実施例１と同様の円筒型電池を作製し、同様の条件で評価した。その結果をそれぞれの表に示す。

【００２０】

【表４】

硫化物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Al_2MgS_4	360	90
$MgSnS_3$	550	85
$MgSiS_3$	400	80
$MgPbS_3$	600	90
$MgCdS_2$	350	85
$MgBi_2S_6$	300	80
$MgIn_2S_4$	460	85
$MgZnS_2$	400	90
$MgGa_2S_4$	390	85
Mg_2GeS_4	450	90
Al_2CaS_4	370	90
$CaSnS_3$	580	90
$CaSiS_3$	400	85
$CaPbS_3$	620	90
$CaCdS_2$	380	85
$CaBi_2S_6$	320	80
$CaIn_2S_4$	500	80
$CaZnS_2$	400	90
$CaGa_2S_4$	370	85
Ca_2GeS_4	500	85
Al_2SrS_4	380	85
$SrSnS_3$	600	95
$SrSiS_3$	450	90
$SrPbS_3$	620	85
$SrCdS_2$	400	85
$SrBi_2S_6$	330	90
$SrIn_2S_4$	530	90
$SrZnS_2$	400	85
$SrGa_2S_4$	400	90
Sr_2GeS_4	510	80

【００２１】
【表５】

硫化物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Al_2BaS_4	370	85
$BaSnS_3$	410	95
$BaSiS_3$	440	85
$BaPbS_3$	450	90
$BaCdS_2$	390	80
$BaBi_2S_6$	400	80
$BaIn_2S_4$	490	85
$BaZnS_2$	400	85
$BaGa_2S_4$	400	90
Ba_2GeS_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnS_3$	620	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnS_3$	630	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnS_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnS_3$	580	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnS_3$	570	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiS_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbS_3$	620	90

【００２２】
本発明の各種硫化物を負極活物質に用いた電池は、従来例に比べてサイクル特性が向上している。
【００２３】
《参考例１》
本参考例では、負極活物質$MgSnO_3$、$SnSrBaO_3$、$CaSnS_3$に規定量のリチウムを挿入したリチウム複合酸化物および硫化物の電極特性を評価した。
まず、前記の各活物質を用いて電極を調製し、実施例１と同様の試験セルを作製した。そして、カソード分極およびアノード分極の電気量を規制し、それによりリチウムの挿入量を見積もった。試験後、セルを分解し、リチウム複合酸化物および硫化物をＩＣＰ分光分析で定量することにより、各組成物の組成が、見積もった値と一致することが確認された。
【００２４】
次に、各種のリチウム複合組成物を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、実施例１と同様の円筒型電池を作製し、同様の条件で評価した。ただし、負極活物質へのリチウムの挿入量は、活物質の量によって調整した。
この場合においても電池の評価後、電池を分解し、取り出した負極のリチウム複合組成物をＩＣＰ分光分析で定量することにより、各組成物の組成を確認した。
以上の結果を表６～７に示す。
【００２５】
【表６】

リチウム複合組成物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
$Li_{0.1}MgSnO_3$	200	75
$Li_{0.5}MgSnO_3$	400	80
$LiMgSnO_3$	550	80
Li_2MgSnO_3	600	90
Li_3MgSnO_3	620	90
Li_4MgSnO_3	650	95
Li_5MgSnO_3	650	90
Li_6MgSnO_3	670	95
Li_7MgSnO_3	680	95
Li_8MgSnO_3	670	90
Li_9MgSnO_3	640	90
$Li_{10}MgSnO_3$	580	85
$Li_{11}MgSnO_3$	200	23
$Li_{12}MgSnO_3$	125	15
$LiSnSrBaO_3$	550	85
$Li_2SnSrBaO_3$	580	90
$Li_3SnSrBaO_3$	600	90
$Li_4SnSrBaO_3$	630	90
$Li_5SnSrBaO_3$	650	85
$Li_6SnSrBaO_3$	670	85
$Li_7SnSrBaO_3$	680	85
$Li_8SnSrBaO_3$	670	85
$Li_9SnSrBaO_3$	640	85
$Li_{10}SnSrBaO_3$	580	75
$Li_{11}SnSrBaO_3$	200	30
$Li_{12}SnSrBaO_3$	125	10
$Li_{0.1}CaSnS_3$	200	75
$Li_{0.5}CaSnS_3$	400	80

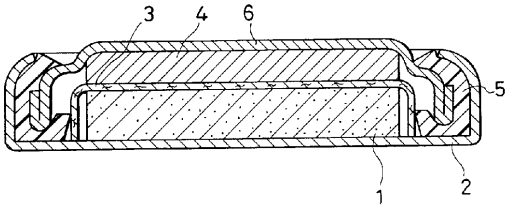
【００２６】
【表７】

リチウム複合組成物	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
$LiCaSnS_3$	500	80
Li_2CaSnS_3	580	90
Li_3CaSnS_3	580	90
Li_4CaSnS_3	590	95
Li_5CaSnS_3	600	90
Li_6CaSnS_3	600	95
Li_7CaSnS_3	640	95
Li_8CaSnS_3	620	90
Li_9CaSnS_3	600	85
$Li_{10}CaSnS_3$	550	85
$Li_{11}CaSnS_3$	200	23
$Li_{12}CaSnS_3$	125	15

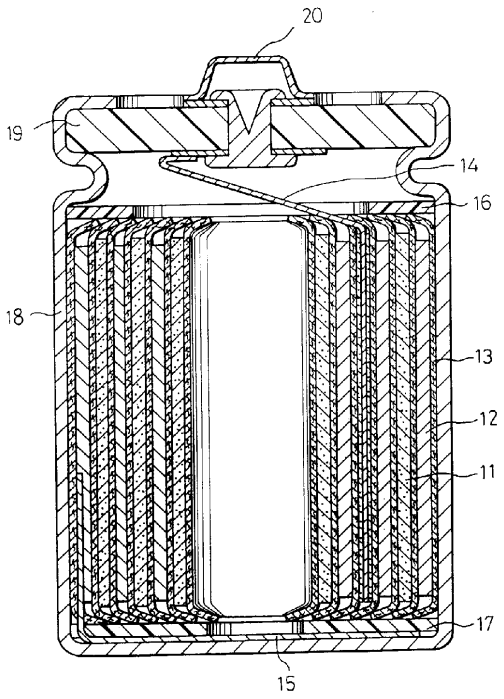
【００２７】
リチウムが挿入された複合化合物の組成を式$Li_\kappa A_\alpha SnX_3$（Aはアルカリ土類金属）で表すと、リチウムの含量を表すκが、$1 \leqq \kappa < 10$の範囲で良好な電極特性を示すことがわかった。すなわち、金属リチウムの析出がなく、良好な可逆性を示すとともに、高い放電容量維持率を示す。
$10 \leqq \kappa$の場合には、いずれもサイクル性の悪化が確認された。挿入されているリチウム量が多量なため、不活性なリチウムが生成しやすく、このため、サイクル性が悪化するものと考えられる。
【００２８】
なお、上記の実施例、比較例および参考例では、酸化物および硫化物について説明したが、たとえば、酸化物中の酸素の一部が硫黄で置換された化合物など、酸素および硫黄からなる群より選ばれる１種以上を含む化合物についても、同様な結果が得られる。
なお、上記の実施例、比較例および参考例では、電池を形成する際に負極活物質に電気化学的にＬｉを挿入することで、負極活物質の不可逆な容量を補っているが、この方法に限らず、ブチルリチウムなどを利用して化学的に処理する方法を用いても何ら問題はない。
また、上記の実施例、比較例および参考例では、円筒型電池に適用した例を説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、コイン型、角型、偏平型などの形状の二次電池においても全く同様の発明効果が得られることはいうまでもない。
実施例、比較例および参考例では、正極として$LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$を用いた例を説明したが、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、などをはじめとする充放電に対して可逆性を有する正極活物質を用いた場合にも同様の効果があることはいうまでもない。
【００２９】
【発明の効果】
以上のように本発明によれば、高容量でかつ、サイクル寿命の極めて優れた負極を用いることにより、より高エネルギー密度の、デンドライトによる短絡のない信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の活物質の電極特性を評価するための試験セルの縦断面略図である。

【図２】本発明の実施例に用いた円筒型電池の縦断面図である。
【図３】試験セルの１０サイクル目におけるカソード分極後の負極活物質のＸ線回折図である。
【符号の説明】
１　試験電極
２　ケース
３　セパレータ
４　金属リチウム
５　ガスケット
６　封口板
１１　正極板
１２　負極板
１３　セパレータ
１４　正極リード
１５　負極リード
１６、１７　絶縁板
１８　電槽
１９　封口板

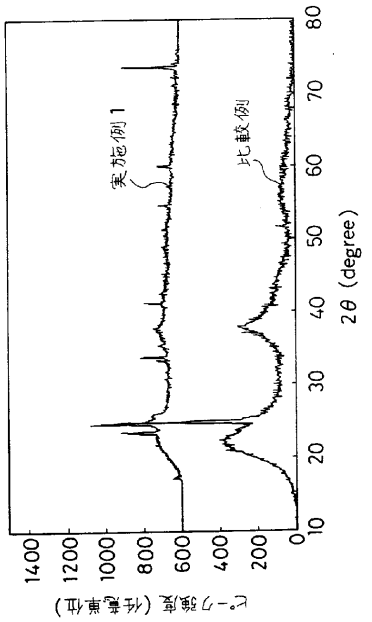
【図１】



【図２】



【図３】


実施例１
比較例
ピーク強度（任意単位）
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

フロントページの続き

(72)発明者　伊藤　修二
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　松田　宏夢
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　豊口　▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

審査官　植前　充司

(56)参考文献　国際公開第９６／０１３８７３（WO，Ａ１）
特開平０８－２１３０２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２３６１５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２９８１３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１３４７１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７５２６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２５７６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３８３２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２０７２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０３５２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１２９２１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M　4/58
H01M　4/02
H01M　4/48
H01M 10/40