

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736345号
(P4736345)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int. Cl.	F 1				
HO 1 M 6/06 (2006.01)	HO 1 M 6/06	C			
HO 1 M 4/42 (2006.01)	HO 1 M 4/42				
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	C			
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06	U			
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06	D			

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-127847 (P2004-127847)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成16年4月23日(2004.4.23)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2005-310616 (P2005-310616A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成17年11月4日(2005.11.4)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成19年4月3日(2007.4.3)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	島村 治成
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	高村 候志
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛または亜鉛合金の粉末を活物質とする合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備え、前記活物質粉末の比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末であるとともに、前記活物質に対する電解液量の重量比率が $0.1 \sim 2$ の範囲であるアルカリ電池。

【請求項2】

負極合剤は、水酸化リチウムを $0.15 \text{ wt} \% \sim 0.9 \text{ wt} \%$ の割合で含有している請求項1記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ電池の負極活物質として用いる亜鉛または亜鉛合金粉末に関し、とくにそのガス発生防止とハイレート放電特性の向上に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から負極活物質に亜鉛または亜鉛合金粉末を用いたアルカリ電池では、前記活物質粉末がアルカリ電解液中で腐食し水素ガスが発生するという問題があった。そして、このガスが電池内部に蓄積して電池内圧が上昇し電解液が漏液するということがあった。

【0003】

この問題を解決するために、種々の技術が検討されているが、特開平8-78017号

公報には、亜鉛合金粉末の比表面積を $0.013 \sim 0.03 \text{ m}^2/\text{g}$ として、活物質粉末表面と電解液との反応性を低下させてガス発生量を低減することが開示されている。

【特許文献1】特開平8-78017号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、亜鉛または亜鉛合金の活物質粉末の比表面積を小さくすると活物質粒子の単位表面積当たりの電解液量が減少し、電池の高率放電特性が低下するという問題があった。活物質粉末の単位表面積あたりの電解液量が不足することで、放電時に生成される $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の濃度が活物質粒子表面で急激に上昇してこれらのイオンが抵抗の増加となつて放電、とくにハイレート放電特性が著しく低下する。また、単位表面積あたりの電解液量を多くしようとすると、限られた電池ケース内ではその分活物質粉末量が減り容量が低下したり、活物質粒子と電解液との反応性が高くなりすぎて水素ガス発生量が急激に増加していた。

10

【0005】

本発明はこのような課題を解決するために、亜鉛または亜鉛合金粒子の単位表面積あたりの電解液量と、前記粒子の比表面積とのバランスを最適化し、電池のハイレート放電特性とガス発生抑制によって電池の耐漏液特性を向上させるものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

上記の課題を解決するために、本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、かつ前記活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1 \sim 2$ であることを特徴とするものである。

【0007】

好ましくは負極合剤は水酸化リチウムを $0.15 \sim 0.9 \text{ wt}\%$ の割合で含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

30

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、かつ活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1 \sim 2$ であることを特徴とするものである。活物質粉末と電解液との関係を最適にできて、電池の耐漏液性と高率放電特性の両特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の比表面積が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、かつ前記活物質粉末に対する電解液の重量比率は $0.1 \sim 2$ であることを特徴とするものである。

40

【0010】

好ましくは負極合剤は水酸化リチウムを $0.15 \sim 0.9 \text{ wt}\%$ の割合で含むことが好ましい。

【0011】

この構成により、活物質粉末の単位表面積あたりの電解液量を適切にすることができ、活物質粉末の周囲にある $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ が拡散されて $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や ZnO が前記活物質粉末表面上に析出することを防止して電池の放電特性、とくにハイレート放電特性を向上させることができる。

【0012】

活物質粉末の重量に対する電解液の重量の比率を 0.1 より小さくすると前記粉末の周

50

圃の $Zn(OH)_4^{2-}$ の濃度が急激に上昇し電池の高率放電特性が低下する。

【0013】

また、この比率を2より大きくすると負極合剤中で電解液の占める割合が大きくなりすぎその結果負極合剤中の活物質粉末の量が減り電池容量の低下させてしまう。

【0014】

一方、前記活物質粉末の比表面積を $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくすると活物質粒子自体の大きさが大きくなってしまい、活物質と電解液との反応性が低下して容量が低下する。

【0015】

逆にこの比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると活物質と電解液との反応性が高くなりすぎて活物質粉末の腐食が進みガス発生量が増加する。

10

【0016】

さらに、負極合剤が水酸化リチウムを $0.15 \text{ wt}\% \sim 0.9 \text{ wt}\%$ の割合で含有することにより、亜鉛または亜鉛合金粉末の腐食が抑制されて水素ガス発生を防止することができる。

【0017】

また、亜鉛合金の組成としては、水素過電圧の大きな Al, Bi, In, Ca を少なくとも1つを亜鉛に含有させた合金にすることで、ガス発生抑制に効果がある。またその他に Sn, Pb も効果的である。

【0018】

本アルカリ電池とは、空気電池とアルカリ乾電池を指す。

20

【実施例】

【0019】

空気亜鉛電池の構成について、図1を用いて説明する。図1は空気亜鉛電池の部分断面図であり、1は負極ケース、2は亜鉛からなる負極、3はリング状の絶縁ガスカート、4は正、負極間のショート防止用のセパレータ、5は空気極であり、6は空気極5への酸素供給と電解液の電池外部への漏液を防止するための撥水膜、7は空気を均一に拡散させるための空気拡散紙、8は正極ケースで、その底面には空気拡散紙7を収納するための空気拡散室9を有する。10は正極ケース8底面に設けられた空気孔、11はシル紙で未使用時に空気孔10を封じて空気の侵入を遮断し、自己放電による電池の劣化を防止するためのものである。空気極5は、金属酸化物、黒鉛、活性炭およびフッ素系結着剤を主成分とする触媒12をネット状の集電体13に圧着することにより構成される。

30

【0020】

円筒形アルカリ乾電池の構成について、一部を断面にした正面図の図2を用いて説明する。図2において、電池ケース101の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤102、セパレータ104およびゲル状負極103が収容されている。電池ケース101としては、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースなどを用いることができる。電池ケース101の内面には、複数個の正極合剤102が密着した状態で収容されている。正極合剤102のさらに内側にはセパレータ104が配され、さらにその内側にゲル状負極103が充填されている。正極合剤102はつぎのようにして作製した。まず、二酸化マンガンと黒鉛と電解液とを、90:6:1の重量割合で混合し、得られた混合物を十分に攪拌した後フレック状に圧縮成形した。ついで、フレック状の正極合剤を粉砕して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10~100メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤102を得た。4個の正極合剤102を電池ケース101内に挿入し、加圧器具によって正極合剤102を再成形して電池ケース101の内壁に密着させた。上記のようにして電池ケース101内に配置された正極合剤102の中央に有底円筒形のセパレータ104を配置し、セパレータ104内へ所定量のアルカリ電解液を注入した。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末を含むゲル状負極103をセパレータ104内へ充填した。ゲル状負極103には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1重量部、水酸化カリウム水溶液33重量部、ならびに66重量部の亜鉛合金粉末を含むものを用いた。また、セパレータ104

40

50

は、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比率7：10で混抄した不織布（厚さ220 μm）を用いた。なお、用いたセパレータの密度は0.30 g/cm³、前記セパレータを構成する繊維の織度は0.3デニールであった。なお、繊維の比率はこれに限られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。続いて、負極集電子106をゲル状負極103の中央に差し込んだ。なお、負極集電子106には、ガスケット105および負極端子を兼ねる底板107を一体化させた。そして、電池ケース101の開口端部を、ガスケット105の端部を介して、底板107の周縁部にかしめつけ、電池ケース101の開口部を封口した。最後に、外装ラベル108で電池ケース101の外表面を被覆して、アルカリ乾電池を得た。

【0021】

尚、電解液としては、KOHを水に溶解したアルカリ電解液を用いる。アルカリ電解液のKOH濃度は、30wt%～45wt%である。電解液中には、亜鉛の自己放電を抑制するためにZnOを溶解させてもよく、その溶解量は各アルカリ濃度に対し、飽和するまでの範囲すべてを含む。また、電解液には、水素ガス発生抑制のために、有機防食剤を溶解させても良い。有機防食剤は、水素発生を抑制するものであれば何でもよく、例えば、フルオロアルキルポリオキシエチレン（商品名：サーフロン#S-161）等が挙げられる。また、電解液がゲル化状態であっても良い。ゲル化剤は、アルカリ電解液とゲル化するものであれば、何でもよく、ポリアクリル酸ナトリウム以外に、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、キトサンゲル、またはそれらをベースに重合反応、架橋度、分子量を変化させたもの等が挙げられる。

【0022】

比表面積の測定について

比表面積の測定は、窒素吸着方法を利用し、マイクロメリテックス社製ASAP2010装置を用いて、測定した。以下条件を示す。

【0023】

予備乾燥(脱気条件)：真空中 120 5時間

吸着ガス : N₂(窒素)

亜鉛または亜鉛合金の粉末の作製について

亜鉛または亜鉛合金粉末は、アトマイズ法を用いて合成したものを、分級して得られる。亜鉛合金は、ガス発生観点から、Zn以外の元素として、Al, Bi, In, Caのうち少なくとも1つを50～1000ppm含有したものである。その他の添加元素として、SnやPbも効果的であり、SnやPbそれぞれが少なくとも50～1000ppm含有したのも亜鉛合金に含まれる。

【0024】

電池試験

各電池を、20°C、相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、各電流密度で放電し、放電容量C₂(mAh)を求めた。また、各電池のZn重量から、理論容量C₁(mAh)を計算した。放電容量C₁に対する理論容量C₂の比率P(%)を数式1に基づき算出して、各電池の高率放電特性を評価した。Pの値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い電池である。結果を表2～表3に示す。

【0025】

【数1】

$$P(\%) = (C_2 / C_1) \times 100$$

【0026】

10

20

30

40

【表 1】

材料	亜鉛への 添加異種金属	亜鉛粉末の 比表面積 (m ² /g)
A1	なし	0.005
A2	なし	0.01
A3	なし	0.1
A4	なし	1
A5	なし	5
A6	なし	10
A7	なし	20
A8	Al添加	0.005
A9	Al添加	0.01
A10	Bi添加	0.1
A11	In添加	1
A12	Ca添加	2
A13	Al, Bi添加	5
A14	Al, In添加	6
A15	Bi, In添加	8
A16	Bi, Ca添加	9
A17	Al, Bi, In添加	10
A18	Ca, Bi, In添加	10
A19	Al, Bi, In, Ca添加	10
A20	Al, Bi, In, Ca添加	15

10

20

【 0 0 2 7 】

【表 2】

材料	電解液/(亜鉛または亜鉛合金)の重量比	空気電池における放電電流160mA時のP(%)	空気電池における放電電流3mA時の電池容量(mAh)	7ルガリ乾電池における放電電流1A時のP(%)	7ルガリ乾電池における放電電流50mA時の電池容量(mAh)
A1	0.03	2	665	2	1829
A2	0.04	5	760	6	2090
A3	0.05	8	755	9	2076
A4	0.06	10	799	11	2197
A5	0.07	11	820	12	2255
A6	0.08	12	825	13	2269
A7	0.09	14	410	15	1128
A8	0.05	2	562	2	1546
A9	0.02	2	762	2	2096
A10	0.02	3	756	3	2079
A11	0.03	3	765	3	2104
A12	0.03	4	760	4	2090
A13	0.04	8	778	9	2140
A14	0.04	11	802	12	2206
A15	0.05	12	815	13	2241
A16	0.05	13	820	14	2255
A17	0.06	15	830	16	2283
A18	0.07	15	835	17	2296
A19	0.08	17	840	19	2310
A20	0.09	17	410	19	1128
A1	0.1	23	855	25	2351
A2	0.1	65	860	70	2365
A3	0.2	70	930	76	2558
A4	0.7	70	925	76	2544
A5	1.2	71	820	77	2255
A6	2	71	815	77	2241
A7	2	72	411	78	1130
A8	0.1	25	820	27	2255
A9	0.1	63	845	68	2324
A10	0.2	70	935	76	2571
A11	0.3	70	930	76	2558
A12	0.5	71	925	77	2544
A13	0.7	71	920	77	2530
A14	0.9	71	850	77	2338
A15	1	71	720	77	1980
A16	1.2	71	700	77	1925
A17	1.5	72	650	78	1788
A18	1.8	73	580	79	1595
A19	2	73	550	79	1513
A20	2	73	399	79	1097
A1	2.1	23	266	24	732
A2	2.2	75	344	79	946
A3	2.25	80	320	84	880
A4	2.3	81	342	85	941
A5	2.35	82	302	86	831
A6	2.4	82	288	86	792
A7	2.5	83	164	87	451
A8	2.55	29	225	30	618
A9	2.6	84	385	89	1058
A10	2.9	86	332	90	913
A11	2.1	89	321	93	883
A12	2.2	90	315	95	866
A13	2.25	90	305	95	839
A14	2.3	91	295	96	811
A15	2.35	91	270	96	743
A16	2.4	92	230	97	633
A17	2.5	92	215	97	591
A18	2.55	93	210	98	578
A19	2.6	93	205	98	564
A20	2.9	93	164	98	451

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

【表 3】

材料	電解液/(亜鉛または亜鉛合金)の重量比	水酸化リチウム含有量(wt%)	空気電池における放電電流160mA時のP (%)	空気電池における放電電流3mA時の電池容量 (mAh)	7L乾電池における放電電流1A時のP (%)	7L乾電池における放電電流50mA時の電池容量 (mAh)
A3	0.31	0.1	70	920	74	2576
A3	0.31	0.15	85	921	89	2579
A3	0.31	0.2	87	923	91	2584
A3	0.31	0.4	88	925	92	2590
A3	0.31	0.6	89	922	93	2582
A3	0.31	0.7	90	920	95	2576
A3	0.31	0.9	91	919	96	2573
A3	0.31	1	91	780	96	2184
A17	0.34	0.1	72	900	76	2520
A17	0.34	0.15	87	902	91	2526
A17	0.34	0.2	90	905	95	2534
A17	0.34	0.4	91	906	96	2537
A17	0.34	0.6	92	910	97	2548
A17	0.34	0.7	93	905	98	2534
A17	0.34	0.9	93	908	98	2542
A17	0.34	1	94	690	99	1932

10

【0029】

実施例 1

表 2 に負極材料に、表 1 に示した比表面積の異なる亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を用いて作製した空気電池およびアルカリ乾電池の、放電レート特性として放電電流 160 mA および 1 A 時における P (%) と、放電容量として放電電流 3 mA および 50 mA 時における電池容量 (mAh) を測定した結果を示した。材料 A 1, A 8 を用いた場合、空気電池における放電電流 160 mA 時の P 値が 30 % 以下と低く、アルカリ乾電池における放電電流 1 A 時の P 値が放電容量が 30 % 以下と低い。よって、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合は、ハイレート放電電流における P 値が低下することがわかる。また、材料 A 7, A 20 を用いた場合、空気電池における放電電流 3 mA 時の電池容量は 400 mAh 程度と低く、アルカリ乾電池における放電電流 50 mA 時の電池容量は 1100 mAh 程度と低い。よって、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、低電流放電でも放電容量が低下することがわかる。

20

【0030】

以上から、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合および比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、放電特性が悪化することがわかる。

【0031】

さらに、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあっても、亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が 0.1 より小さい場合は、空気電池における放電電流 160 mA 時の P (%) 値が 20 % 以下と小さく、アルカリ乾電池における放電電流 1 A 時の P (%) 値も 20 % 以下と小さくなっている。また、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあっても、亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が 2 より大きい場合は、空気電池における放電電流 3 mA 時の放電容量が 400 mAh 以下と小さく、アルカリ乾電池における放電電流 50 mA 時の放電容量も 1000 mAh 程度と小さくなっている。

30

【0032】

以上から、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあっても、亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が 0.1 より小さい場合、および亜鉛または亜鉛合金重量に対する電解液重量比が 2 より大きい場合は、放電特性が悪化することがわかる。

40

【0033】

以上の結果から、亜鉛または亜鉛合金粉末の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末であるとともに、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が 0.1 ~ 2 の範囲である空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池は、放電特性に優れる。

【0034】

さらに、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあつて、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が 0.2 ~ 0.7 の範囲である空気電

50

池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池は、さらに高い放電容量を示し、特に放電特性に優れることがわかる。

【0035】

また、負極に用いる亜鉛または亜鉛合金に添加されるAl, Bi, In, Caの各元素を用いた電池は、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Sn, Pbも添加効果がある。亜鉛への添加量としては、20ppm～5000ppm範囲であれば効果的にガス発生を防げ、50ppm～1000ppm範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

【0036】

実施例2

表3に、表1に示した亜鉛または亜鉛合金粉末の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末を用い、前記亜鉛または亜鉛合金に対する電解液量の重量比率が $0.1 \sim 2$ の範囲において、負極合剤全体に対する水酸化リチウム量の異なる空気電池およびアルカリ乾電池を作製し、それぞれ放電電流160mA時および1A時におけるP(%)値と、放電電流3mA時および50mA時における電池容量(mAh)を測定し、その結果を示した。負極合剤全体に対する水酸化リチウム量が、 $0.15 \text{ wt}\%$ より少ない場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流160mA時および1A時におけるP値がともに70%台にとどまり、負極合剤に対する水酸化リチウム量が、 $0.9 \text{ wt}\%$ より多い場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流3mA時および50mA時における放電容量が、それぞれ800mAh以下および2200mAh以下となった。

【0037】

以上より、負極合剤全体に対する水酸化リチウム量が、 $0.15 \sim 0.9$ の範囲においては、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流160mA時および1A時におけるP値が、85%以上と良好であり、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流3mA時および50mA時における放電容量が、それぞれ900mAh以上および2500mAh以上と良好であることがわかった。

【0038】

また、負極に用いる亜鉛または亜鉛合金に添加されるAl, Bi, In, Caの各元素を用いた電池は、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Sn, Pbも添加効果がある。亜鉛への添加量としては、50ppm～5000ppm範囲であれば効果的にガス発生を防げ、20ppm～1000ppm範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、負極活物質として亜鉛または亜鉛合金を用いる空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池に適用されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の空気電池の縦断面図

【図2】本発明の円筒形アルカリ乾電池の縦断面図

【符号の説明】

【0041】

- 1 負極ケース
- 2 負極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 空気極

10

20

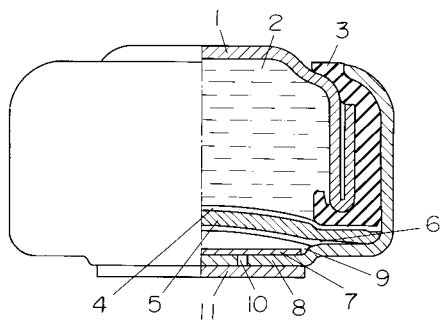
30

40

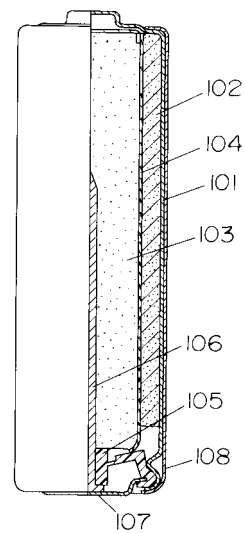
50

- 6 撥水膜
- 7 空気拡散紙
- 8 正極ケース
- 9 空気拡散室
- 10 空気孔
- 11 シール紙
- 101 電池ケース
- 102 正極合剤
- 103 ゲル状負極
- 104 セパレータ
- 105 ガスケット
- 106 負極集電子
- 107 底板
- 108 外装ラベル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小柴 信晴
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平08-078017(JP,A)
特開平10-083811(JP,A)
特開2000-036318(JP,A)
特表2002-500419(JP,A)
特許第2805796(JP,B2)
特許第3450884(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 6/00 - 6/24
H01M 4/00 - 4/62
H01M 12/06