

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4445447号
(P4445447)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-268981 (P2005-268981)
(22) 出願日	平成17年9月15日(2005.9.15)
(65) 公開番号	特開2007-80738 (P2007-80738A)
(43) 公開日	平成19年3月29日(2007.3.29)
審査請求日	平成19年1月26日(2007.1.26)

(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(74) 代理人	100109900 弁理士 堀口 浩
(72) 発明者	森島 秀明 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝 研究開発センター内
(72) 発明者	稲垣 浩貴 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝 研究開発センター内
(72) 発明者	猿渡 秀郷 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝 研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池および電池パック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン含有金属複合酸化物を有する負極と、

リチウム遷移金属複合酸化物と、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる群から選ばれる添加物と、を有する正極と、

非水電解質と、を具備する非水電解質電池であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物に対する前記添加物の割合は、0.1重量%以上10重量%以下であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】

前記チタン含有金属複合酸化物は、スピネル型チタン酸リチウムであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。 10

【請求項3】

前記添加物は、非晶質もしくはヘキサゴナル型の FePO_4 であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $\text{LiNi}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_2$ (MはCo, Alの内の少なくとも1つであり、 $0 < X < 0.3$)および $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 < a < 1.1$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.9$, $0 < d < 0.5$)のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項5】

20

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池の組電池を具備することを特徴とする電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン非水電解質電池および電池パックにかかわる。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンが負極と正極とを移動することにより充放電が行われる非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究開発が進められている。リチウムイオンは、充電時に正極から負極へと移動し、放電時に負極から正極へと移動する。充放電に寄与するリチウムイオンのLi源は、主として正極活物質が有する。

10

【0003】

現在、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質として炭素質物を用いる非水電解質電池が商用化されている。リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属としてCo、Mn、Ni等を用いるのが一般的である。

【0004】

この非水電解質電池の場合、負極の初期充放電効率は、正極と比較して低い。すると、初期充放電サイクルにおいて、実電気容量は負極の方がより大きく低下する。すなわち、負極は正極に比して実電気容量が小となる。その結果、図7に示すように、負極電位の上昇により電池の放電終止電圧を迎えていた。これは、所謂、負極規制による放電終止である。

20

【0005】

ここで、近年、チタン含有金属複合酸化物を負極活物質として用いた非水電解質電池が注目されている。

【0006】

一方、正極に2種類以上の活物質を含むことが検討されている(特許文献1参照。)。ここでは、LiFePO₄等と、LiCoO₂等と、を混合している。

【特許文献1】特開2002-279989公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者は、鋭意研究した結果、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質としてチタン含有金属複合酸化物を用いる非水電解質電池について、以下の課題を発見した。これは、炭素質物と異なり、チタン含有金属複合酸化物の初期充放電効率が高く、正極活物質と同等以上であることに起因する。

【0008】

初期充放電効率の違いから、初期充放電サイクルにおいて、正極の実電気容量は負極に比してより大きく低下する。すなわち、正極は負極に比して実電気容量が小となる。

【0009】

40

その結果、図8に示すように、正極電位の下降により電池の放電終止電圧を迎えていた。これは、所謂、正極規制による放電終止である。このときの正極電位は過剰に低くなるため、リチウム遷移金属複合酸化物は、不可逆な結晶構造変化を起こして、サイクル特性が劣化する。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みて、サイクル特性に優れた非水電解質電池および電池パックを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の非水電解質電池は、チタン含有金属複合酸化物を有する負極と、リチウム遷移

50

金属複合酸化物と、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる群から選ばれる添加物と、を有する正極と、非水電解質と、を具備することを特徴とする。

【0012】

本発明の電池パックは、チタン含有金属複合酸化物を有する負極と、リチウム遷移金属複合酸化物と、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる群から選ばれる添加物と、を有する正極と、非水電解質と、を具備する非水電解質電池の組電池を具備することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、サイクル特性に優れた非水電解質電池および電池パックを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明の各実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

【0015】

まず、本実施の形態の概要について説明する。

【0016】

本実施の形態の非水電解質電池は、負極はチタン含有金属複合酸化物を有し、正極はリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質1と、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる群から選ばれる正極活物質2（添加物）の2種類の活物質を有することを特徴とする。なお、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は、充電状態の組成を基準として記載している。

【0017】

正極活物質1は、Li源を有し、初回の充放電サイクルから可逆的にLiを放出・吸蔵する。正極活物質2は、Li源がないため、初回の充電時にはLiを放出せず、初回放電時に初めてLiを吸蔵する。そして、この初回放電時以降の充放電サイクルにおいては、可逆的にLiを放出・吸蔵する。

【0018】

この2種の正極活物質を用いることにより、初回充電時における正極のLi放出量は小となり、初回放電時における正極のLi吸蔵量は大となる。すなわち、正極全体としての初期充放電効率を向上させることができる。この結果、初期充放電効率の高い負極を用いても、負極と正極の実電気容量バランスが適正化でき、負極規制で放電を終了することができる（図7参照。）。

【0019】

一方、特許文献1に記載のオリビン型 LiFePO_4 は、Li源を有し、初回の充放電サイクルから可逆的にLiを放出・吸蔵する。このため、上述した正極活物質2として機能せず、正極の初期充放電効率を向上できない。

【0020】

以下、非水電解質電池について第一の実施の形態にて詳細に説明し、電池パックについて第二の実施の形態にて詳細に説明する。

【0021】

（第一の実施の形態）

第一の実施の形態に係る電池単体の一例について、図1、図2を参照してその構造を説明する。図1に、第一の実施の形態に係わる扁平型非水電解質二次電池の断面模式図を示す。図2は、図1のAで示した円で囲われた部分を詳細に表す部分断面模式図を示す。

【0022】

10

20

30

40

50

図1に示すように、外装部材7には、扁平状の捲回電極群6が収納されている。捲回電極群6は、正極3と負極4をその間にセパレータ5を介在させて渦巻状に捲回された構造を有する。非水電解質は、捲回電極群6に保持されている。

【0023】

図2に示すように、捲回電極群6の最外周には負極4が位置しており、この負極4の内周側にセパレータ5、正極3、セパレータ5、負極4、セパレータ5、正極3、セパレータ5というように正極3と負極4がセパレータ5を介して交互に積層されている。負極4は、負極集電体4aと、負極集電体4aに担持された負極活物質含有層4bとを備えるものである。負極4の最外周に位置する部分では、負極集電体4aの片面のみに負極活物質含有層4bが形成されている。正極3は、正極集電体3aと、正極集電体3aに担持された正極活物質含有層3bとを備えるものである。

10

【0024】

図1に示すように、帯状の正極端子1は、捲回電極群6の外周端近傍の正極集電体3aに電氣的に接続されている。一方、帯状の負極端子2は、捲回電極群6の外周端近傍の負極集電体4aに電氣的に接続されている。正極端子1及び負極端子2の先端は、外装部材7の同じ辺から外部に引き出されている。

【0025】

以下、正極、負極、非水電解質、セパレータ、外装部材、について詳細に説明する。

【0026】

1) 正極

20

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面若しくは両面に担持され、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を含む正極活物質含有層とを有する。

【0027】

正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質1と、 FePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる群から選ばれる正極活物質2と、を有する。

【0028】

リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物からなる群から少なくとも一つ選ばれることが好ましい。これらは、充放電における平均作動電圧が高いためである。

30

【0029】

具体的には、リチウムコバルト酸化物(Li_xCoO_2)、リチウムマンガン複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または Li_xMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(例えば Li_xNiO_2)の他、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)等が挙げられる。なお、xおよびyは、0以上1以下であることが好ましい。

【0030】

好ましいリチウム遷移金属複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCo, Alの内の少なくとも一つで、 $0 < x < 0.3$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.5$)、 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_z\text{O}_4$ (M'は、Co, Ni, Fe, Al, Mgの内の少なくとも一つで、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z < 0.1$)等が挙げられる。

40

【0031】

特に好ましいリチウム遷移金属複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCo, Alの内の少なくとも一つで、 $0 < x < 0.3$)および $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.5$)のいずれかが挙げられる。これは、これらの初期充放電効率が比較的低いため、本実施の形態の効果が顕著に現れるためである。

【0032】

上述した正極活物質2のうち、 FePO_4 が最も好ましい。また、 FePO_4 は、非晶質およびヘキサゴナル型のいずれかであることが望ましい。さらに、非晶質の FePO_4 は、ヘキサゴナ

50

ル型のFePO₄に比べて放電負荷特性に優れるため、より好ましい。

【0033】

非晶質のFePO₄は、リン酸鉄水和物を500より低温で加熱し、脱水することで合成可能である。このとき、200以下では十分に脱水せず、300以上で脱水が完了する。従って、300以上500より低温で加熱することが好ましい。また、ヘキサゴナル型のFePO₄は、同じくリン酸鉄水和物を500以上で加熱することにより合成可能である。ただし、700以上では不純物相が生成するため、500以上700より低温で過熱することが好ましい。

【0034】

粉末X線回折測定を行った場合、非晶質のFePO₄は特徴的なX線ピークは持たない。ヘキサゴナル型のFePO₄では、CuのK線を線源として粉末X線回折測定を行った場合の最も強度の強いX線ピークは2θで26°±2°、二番目に強いX線ピークは2θで21°±2°に存在する。

10

【0035】

正極活物質1に対する正極活物質2の割合は、0.1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

【0036】

0.1重量%以上であることにより、正極活物質2の効果が顕著となり、10重量%以下であることにより、充放電に寄与するリチウムイオンの数を確保し、放電容量を確保できる。

20

【0037】

より好ましい正極活物質1に対する正極活物質2の割合は、1重量%以上10重量%以下であり、さらに好ましくは、1重量%以上5重量%以下である。

【0038】

集電性を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための正極導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を挙げることができる。

【0039】

正極活物質と正極導電剤を結着させるための結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム等が挙げられる。

【0040】

正極活物質、正極導電剤及び結着剤の配合比については、正極活物質は80重量%以上95重量%以下、正極導電剤は3重量%以上18重量%以下、結着剤は2重量%以上17重量%以下の範囲にすることが好ましい。正極導電剤については、3重量%以上であることにより上述した効果を発揮することができ、18重量%以下であることにより、高温保存下での正極導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤については、2重量%以上であることにより十分な電極強度が得られ、17重量%以下であることにより、電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。

30

【0041】

正極集電体は、アルミニウム箔若しくはMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

40

【0042】

正極は、例えば、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁し作製したスラリーを、正極集電体に塗布し、乾燥し、正極層を作製した後、プレスを施すことにより作成される。その他、正極活物質、正極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極層として用いても良い。

【0043】

2) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面若しくは両面に担持され、負極活物質、負極導電剤および結着剤を含む負極層とを有する。

【0044】

50

負極活物質は、チタン含有金属複合酸化物を有する。チタン含有金属複合酸化物は、少なくともチタンが含有した酸化物を指すものとする。

【0045】

チタン含有金属複合酸化物としては、例えば、酸化物合成時にリチウムを含むリチウムチタン酸化物、酸化物合成時はリチウムを含まないチタン系酸化物などを挙げることができる。

【0046】

リチウムチタン酸化物としては、例えばスピネル構造を有する $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 < x < 3$) や、ラムステライド構造を有する $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ($0 < y < 3$) が挙げられる。

10

【0047】

チタン系酸化物としては、 TiO_2 、 Ti とP、V、Sn、Cu、Ni、Co及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する金属複合酸化物などが挙げられる。 TiO_2 はアナターゼ型で熱処理温度が300~500の低結晶性のものが好ましい。 Ti とP、V、Sn、Cu、Ni、Co及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する金属複合酸化物としては、例えば、 $TiO_2 - P_2O_5$ 、 $TiO_2 - V_2O_5$ 、 $TiO_2 - P_2O_5 - SnO_2$ 、 $TiO_2 - P_2O_5 - MeO$ (MeはCu、Ni、Co及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素)などを挙げることができる。この金属複合酸化物は、結晶相とアモルファス相が共存もしくは、アモルファス相単独で存在したミクロ構造であることが好ましい。このようなミクロ構造であることによりサイクル性能が大幅に向上することができる。中でも、リチウムチタン酸化物、 Ti とP、V、Sn、Cu、Ni、Co及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する金属複合酸化物が好ましい。

20

【0048】

負極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0049】

負極活物質と負極導電剤を結着させるための結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

30

【0050】

負極活物質、負極導電剤及び結着剤の配合比については、負極活物質は70重量%以上96重量%以下、負極導電剤は2重量%以上28重量%以下、結着剤は2重量%以上28重量%以下の範囲にすることが好ましい。負極導電剤量が2重量%未満であると、負極層の集電性能が低下し、非水電解質二次電池の大電流特性が低下する。また、結着剤量が2重量%未満であると、負極層と負極集電体の結着性が低下し、サイクル特性が低下する。一方、高容量化の観点から、負極導電剤及び結着剤は各々28重量%以下であることが好ましい。

【0051】

負極集電体は、1.0Vよりも貴である電位範囲において電気化学的に安定であるアルミニウム箔若しくはMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

40

【0052】

負極は、例えば、負極活物質、負極導電剤及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁し作製したスラリーを、負極集電体に塗布し、乾燥し、負極層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。その他、負極活物質、負極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、負極層として用いても良い。

【0053】

3) 非水電解質

非水電解質としては、電解質を有機溶媒に溶解することにより調整される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。

50

【0054】

液状非水電解質は、電解質を0.5mol/l以上2.5mol/l以下の濃度で有機溶媒に溶解することにより、調製される。

【0055】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等のリチウム塩、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 LiPF_6 が最も好ましい。

10

【0056】

有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等の鎖状カーボネートや、テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2METHF)、ジオキソラン (DOX) 等の環状エーテルや、ジメトキシエタン (DME)、ジエトエタン (DEE) 等の鎖状エーテルや、 γ -ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル (AN)、スルホラン (SL) 等の単独若しくは混合溶媒を挙げることができる。

【0057】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサイド (PEO) 等を挙げることができる。

20

【0058】

なお、非水電解質として、リチウムイオンを含有した常温溶融塩 (イオン性融体)、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

【0059】

常温溶融塩 (イオン性融体) は、有機物カチオンとアニオンの組合せからなる有機塩の内、常温 (15 ~ 25) で液体として存在しうる化合物を指す。常温溶融塩としては、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩等が挙げられる。なお、一般に、非水電解質電池に用いられる常温溶融塩の融点は、25 以下である。また、有機物カチオンは、一般に、4級アンモニウム骨格を有する。

30

【0060】

高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し固体化し調製する。

【0061】

無機固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する固体物質である。

【0062】

4) セパレータ

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、またはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能であり、安全性向上の観点から好ましい。

40

【0063】

5) 外装部材

外装部材としては、肉厚 0.2 mm 以下のラミネートフィルムや、肉厚 0.5 mm 以下の金属製容器が挙げられる。金属製容器の肉厚は、0.2 mm 以下であるとより好ましい。

【0064】

形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型等が挙げられる。なお、無論、携帯用電子機器等に積載される小型電池の他、二輪乃至四輪の自

50

動車等に積載される大型電池でも良い。

【0065】

ラミネートフィルムは、金属層と金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムである。軽量化のために、金属層はアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂層は、金属層を補強するためのものであり、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行うことにより成形する。

【0066】

金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等が挙げられる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は1%以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0067】

第一の実施形態に係る非水電解質電池は、前述した図1及び図2に示す構成のものに限らず、例えば、図3及び図4に示す構成にすることができる。図3は第一の実施形態に係る別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示す部分切欠斜視図で、図4は図3のB部の拡大断面図である。

【0068】

図3に示すように、ラミネートフィルム製の外装部材8内には、積層型電極群9が収納されている。積層型電極群9は、図4に示すように、正極3と負極4とをその間にセパレータ5を介在させながら交互に積層した構造を有する。正極3は複数枚存在し、それぞれが正極集電体3aと、正極集電体3aの両面に担持された正極活物質含有層3bとを備える。負極4は複数枚存在し、それぞれが負極集電体4aと、負極集電体4aの両面に担持された負極活物質含有層4bとを備える。それぞれの負極4の負極集電体4aは、一辺が正極3から突出している。正極3から突出した負極集電体4aは、帯状の負極端子2に電氣的に接続されている。帯状の負極端子2の先端は、外装部材8から外部に引き出されている。また、ここでは図示しないが、正極3の正極集電体3aは、負極集電体4aの突出辺と反対側に位置する辺が負極4から突出している。負極4から突出した正極集電体3aは、帯状の正極端子1に電氣的に接続されている。帯状の正極端子1の先端は、負極端子2とは反対側に位置し、外装部材8の辺から外部に引き出されている。

【0069】

（第二の実施の形態）

第二の実施の形態に係る電池パックは、第一の実施の形態に係る電池単体を複数有する。各々の電池単体は電氣的に直列もしくは並列に配置され、組電池を為している。

【0070】

一般に、組電池の場合、充電放電を繰り返すことによって個々の非水電解質電池に電池容量ばらつきが生じる。その結果、組電池中の一部の電池単体が過放電状態になりやすい。ここで、上述したように、第一の実施の形態の電池単体は、正極が過放電になり難い構成を採る。従って、過放電による電池単体の劣化が少なく、組電池全体の劣化も少なくなる。

【0071】

電池単体には、図1または図3に示す扁平型電池を使用することができる。

【0072】

図5の電池パックにおける電池単体21は、図1に示す扁平型非水電解質電池から構成されている。複数の電池単体21は、正極端子1と負極端子2が突出している向きを一つに揃えて厚さ方向に積層されている。図6に示すように、電池単体21は、直列に接続されて組電池22をなしている。組電池22は、図5に示すように、粘着テープ23によって一体化されている。

【0073】

正極端子1および負極端子2が突出する側面に対しては、プリント配線基板24が配置

10

20

30

40

50

されている。プリント配線基板 24 には、図 6 に示すように、サーミスタ 25、保護回路 26 および外部機器への通電用の端子 27 が搭載されている。

【0074】

図 5 及び図 6 に示すように、組電池 22 の正極側配線 28 は、プリント配線基板 24 の保護回路 26 の正極側コネクタ 29 に電氣的に接続されている。組電池 22 の負極側配線 30 は、プリント配線基板 24 の保護回路 26 の負極側コネクタ 31 に電氣的に接続されている。

【0075】

サーミスタ 25 は、電池単体 21 の温度を検知するためのもので、検知信号は保護回路 26 に送信される。保護回路 26 は、所定の条件で保護回路と外部機器への通電用端子との間のプラス側配線 31a 及びマイナス側配線 31b を遮断できる。所定の条件とは、例えば、サーミスタの検出温度が所定温度以上になったとき、電池単体 21 の過充電、過放電、過電流等を検知したとき等である。この検知方法は、個々の電池単体 21 もしくは電池単体 21 全体について行われる。個々の電池単体 21 を検知する場合、電池電圧を検知してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検知してもよい。後者の場合、個々の電池単体 21 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 6 の場合、電池単体 21 それぞれに電圧検知のための配線 32 を接続し、これら配線 32 を通して検知信号が保護回路 26 に送信される。

【0076】

第 2 の実施形態の場合、電池電圧の検知による正極もしくは負極電位の制御に優れるため、保護回路が電池電圧のみを検知する場合に特に適合する。

【0077】

組電池 22 について、正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面以外の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 33 が配置される。正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面とプリント配線基板 24 との間には、ゴムもしくは樹脂からなるブロック状の保護ブロック 34 が配置される。

【0078】

この組電池 22 は、各保護シート 33、保護ブロック 34 およびプリント配線基板 24 と共に収納容器 35 に収納される。すなわち、収納容器 35 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 33 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 24 が配置される。組電池 22 は、保護シート 33 及びプリント配線基板 24 で囲まれた空間内に位置する。収納容器 35 の上面には、蓋 36 が取り付けられる。

【0079】

なお、組電池 22 の固定には、粘着テープ 23 に代えて、熱収縮テープを用いても良い。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、該熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

【0080】

なお、図 5、6 に示した電池単体 21 は直列に接続されているが、電池容量を増大させるためには並列に接続しても良い。無論、組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

【0081】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。

【0082】

なお、正極活物質 2 として非晶質 FePO_4 を用いた場合、第二の実施の形態の電池パックの用途としては、放電負荷特性が望まれるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特に、車載用が好適である。

【実施例】

【0083】

以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される

10

20

30

40

50

実施例に限定されるものでない。

【0084】

<サイクル試験>

(実施例1)

正極活物質1としてLiCoO₂、正極活物質2として非晶質のFePO₄を使った。正極活物質1に対する正極活物質2の割合は、5重量%であった。正極活物質1と正極活物質2の合計の重量を85としたとき、導電剤としてのアセチレンブラック、黒鉛の重量をそれぞれ5と5、また結着材としてのポリフッ化ビニリデンの重量を5として有機溶媒に懸濁させ、これをアルミニウムの基盤に塗布、乾燥して正極を作った。

【0085】

また負極活物質にスピネル型のリチウムチタン複合酸化物(Li₄Ti₅O₁₂)、導電剤として黒鉛、結着剤としてポリフッ化ビニリデンをそれぞれ重量比85:10:5の割合で有機溶媒に懸濁させ、これをアルミニウムの基盤に塗布、乾燥して負極を作った。

【0086】

一方、厚さ12μmのポリエチレン製多孔質フィルムのセパレータを正極に密着して覆い、負極を正極に対向するように重ねて渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群をさらにプレスし扁平状に成形した。厚さが0.1mmのアルミニウム含有ラミネートフィルムからなる容器に電極群を収納した。

【0087】

一方、非水電解質として、エチレンカーボネート(EC)及びγ-ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(体積比率25:75)に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を2.0mol/L溶解することにより液状非水電解質(非水電解液)を調製した。この非水電解質を容器内の電極群に注液し、前述した図1示す構造を有し、厚さ3.8mm、幅35mm、高さ63mmの薄型非水電解質電池を作製した。

【0088】

この非水電解質電池の充電電圧を2.8V、放電終止電圧を1.5Vとして、環境温度45°Cにおいて、充電放電を500回繰り返した。そして、500回目の放電容量を初回の放電容量で除してさらに100倍することにより、放電容量維持率を求めた。得られた放電容量維持率を表1に示す。

【0089】

(実施例2~7・実施例9~10・参考例1・比較例1~5)

正極活物質1および正極活物質2について、表1に示すようにした。この他は、実施例1と同様とした。試験結果を表1に併記する。

【0090】

なお、非晶質のFePO₄は、リン酸鉄水和物を400°Cで12時間加熱し、合成した。Hexagonal構造を持つFePO₄は、リン酸鉄水和物を600°Cで12時間加熱し、合成した。

10

20

30

【表 1】

	正極活物質1	正極活物質2	負極活物質	500回目の放電容量維持率 (%)
実施例1	LiCoO ₂	非晶質 - FePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	79
比較例1	LiCoO ₂	なし	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	68
実施例2	LiNi _{0.8} Co _{0.17} Al _{0.03} O ₂	非晶質 - FePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	85
比較例2	LiNi _{0.8} Co _{0.17} Al _{0.03} O ₂	なし	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	58
実施例3	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	83
実施例4	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Li ₃ Fe ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	78
実施例5	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	LiFeP ₂ O ₇	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	77
実施例6	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	77
実施例7	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	75
参考例1	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	V ₂ O ₅	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	79
実施例9	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	hexagonal - FePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	80
比較例3	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	なし	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	61
実施例10	Li _{1.02} Mn _{1.9} Mg _{0.08} O ₄	非晶質 - FePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	65
比較例4	Li _{1.02} Mn _{1.9} Mg _{0.08} O ₄	なし	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	54

表 1 に示すように、実施例 1 は、比較例 1 に比して、500 回目の放電容量が高い。したがって、本実施の形態の非水電解質電池は、サイクル特性に優れることがわかる。実施例 2 と比較例 2 との比較、実施例 3 ~ 7 及び 9 と比較例 3 との比較、実施例 10 と比較例 4 との比較からも、同様のことがわかる。

【 0 0 9 1 】

また、比較例 2 に対する実施例 2、比較例 3 に対する実施例は、500 回目の放電容量について特に優れる。したがって、LiNi_{0.8}Co_{0.17}Al_{0.03}O₂ および LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ を正極活物質 1 として用いると特にサイクル特性に優れることがわかる。これは、これらの初期放電効率が比較的低いことに起因していると考えられる。

【 0 0 9 2 】

(実施例 1 1 ~ 1 4)

正極活物質 1 に対する正極活物質 2 の割合について、表 2 に示すようにした。この他は、実施例 3 と同様とした。試験結果を表 2 に示す。

【表 2】

	正極活物質1	正極活物質2	正極活物質1に対する正極活物質2の割合 (重量%)	電池重量の増加率 (%)	500回目の放電容量維持率 (%)
比較例3	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	なし	0	0	61
実施例11	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	0.1	0.04	66
実施例12	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	1	0.35	75
実施例3	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	5	1.8	83
実施例13	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	10	3.5	85
実施例14	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	非晶質 - FePO ₄	20	7	87

表 2 に示すように、実施例 1 1 は、比較例 3 に比して 500 回目の放電容量が高い。したがって、正極活物質 1 に対する正極活物質 2 の割合を 0.1 重量% 以上とすることで、サイクル特性を改善できることがわかる。

【 0 0 9 3 】

また、表 2 には、比較例 3 の電池重量を基準として、実施例 3、実施例 1 1 から 1 4 の

電池重量の増加の割合を示している。正極活物質 2 を正極に混合することで、電池重量が増加していることがわかる。

【 0 0 9 4 】

正極活物質 2 の割合が 1 0 重量 % の実施例 1 3 と、2 0 重量 % の実施例 1 4 を比較する。実施例 1 4 は放電容量維持率の増加はわずかであるにもかかわらず電池重量は大きく増えていることがわかる。したがって、エネルギー密度向上の観点から、正極活物質 1 に対する正極活物質 2 の割合を 10 重量 % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

< 初期充放電効率の測定 >

実施例 1、比較例 1 で正極活物質 1 として使った LiCoO₂ の初期充放電効率を測定した。

10

【 0 0 9 6 】

正極は、実施例 1 および比較例 1 と同様の方法で作成した。負極には Li 金属を用いた。正極、負極をそれぞれ直径 1 6 m m の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 2 0 m m、高さ 1 . 6 m m）に封入した。そして、2 5 下において初充電を行った。初充電の条件は、正極活物質の重量 1 g 当たり 30 m A の電流、セル電圧 4.2 V まで充電したあとセル電圧を 4 . 2 V で一定として、全体の充電時間を 1 0 時間とした。その後、1 5 分間回路を開いた。次いでセル電圧 3 . 0 V まで正極活物質の重量 1 g 当たり 30 m A で初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q 1、Q 2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q 2 / Q 1 \times 1 0 0 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 95 % となった。

20

【 0 0 9 7 】

実施例 2、比較例 2 で正極活物質 1 として使った LiNi_{0.8}Co_{0.17}Al_{0.03}O₂ の初期充放電効率を測定した。

【 0 0 9 8 】

正極は、実施例 2 および比較例 2 と同様の方法で作成した。負極には Li 金属を用いた。正極、負極をそれぞれ直径 1 6 m m の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 2 0 m m、高さ 1 . 6 m m）に封入した。そして、2 5 下において初充電を行った。初充電の条件は、正極活物質の重量 1 g 当たり 40 m A の電流、セル電圧 4.2 V まで充電したあとセル電圧を 4 . 2 V で一定として、全体の充電時間を 1 0 時間とした。その後、1 5 分間回路を開いた。次いでセル電圧 2 . 8 V まで正極活物質の重量 1 g 当たり 40 m A で初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q 1、Q 2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q 2 / Q 1 \times 1 0 0 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 8 7 % となった。

30

【 0 0 9 9 】

実施例 3 ~ 7 及び 9、比較例 3 で正極活物質 1 として使った LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ の初期充放電効率を測定した。

【 0 1 0 0 】

正極は、実施例 3 ~ 7 及び 9、比較例 3 と同様の方法で作成した。負極には Li 金属を用いた。正極、負極をそれぞれ直径 1 6 m m の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 2 0 m m、高さ 1 . 6 m m）に封入した。そして、2 5 下において初充電を行った。初充電の条件は、正極活物質の重量 1 g 当たり 3 0 m A の電流、セル電圧 4 . 2 V まで充電したあとセル電圧を 4 . 2 V で一定として、全体の充電時間を 1 0 時間とした。その後、1 5 分間回路を開いた。次いでセル電圧 2 . 8 V まで正極活物質の重量 1 g 当たり 3 0 m A で初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q 1、Q 2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q 2 / Q 1 \times 1 0 0 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 8 9 % となった。

40

【 0 1 0 1 】

実施例 1 0、比較例 4 で正極活物質 1 として使った Li_{1.02}Mn_{1.9}Mg_{0.804} の初期充放電効率を測定した。

【 0 1 0 2 】

50

正極は、実施例 4 および比較例 4 と同様の方法で作成した。負極には Li 金属を用いた。正極、負極をそれぞれ直径 16 mm の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 20 mm、高さ 1.6 mm）に封入した。そして、25 °C 下において初充電を行った。初充電の条件は、正極活物質の重量 1 g 当たり 20mA の電流、セル電圧 4.2V まで充電したあとセル電圧を 4.2 V で一定として、全体の充電時間を 10 時間とした。その後、15 分間回路を開いた。次いでセル電圧 3.0 V まで正極活物質の重量 1 g 当たり 20mA で初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q1、Q2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q2 / Q1 \times 100 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 95 % となった。

【0103】

実施例、比較例で負極活物質として使った Li4Ti5O12 の初期充放電効率を測定した。

【0104】

電極は、実施例、比較例 1 と同様の方法で作成した。対極には Li 金属を用いた。電極および対極の Li 金属をそれぞれ直径 16 mm の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 20 mm、高さ 1.6 mm）に封入した。そして、25 °C 下において初充電を行った。初充電の条件は、正極活物質の重量 1 g 当たり 30 mA の電流、セル電圧 1.5 V まで充電したあとセル電圧を 1.5 V で一定として、全体の充電時間を 10 時間とした。その後、15 分間回路を開いた。次いでセル電圧 2 V まで正極活物質の重量 1 g 当たり 30 mA で初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q1、Q2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q2 / Q1 \times 100 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 95 % となった。

【0105】

コークスの初期充放電効率を測定した。電極は、比較例 5 と同様の方法で作成した。対極には Li 金属を用いた。電極および対極の Li 金属をそれぞれ直径 16 mm の円盤状に切り出し、セパレータおよび電解液と共にコイン型セル（直径 20 mm、高さ 1.6 mm）に封入した。そして、25 °C 下においてコークスの重量 1 g 当たり 60 mA の電流、セル電圧 0.01 V まで初充電を行い、15 分間回路を開いた後、次いでセル電圧 2.5 V まで初放電を行った。この時の初充電容量、初放電容量をそれぞれ Q1、Q2 とする。そして、初期充放電効率を、初期充放電効率 = $Q2 / Q1 \times 100 (\%)$ で計算した。こうして求めた初期充放電効率は 74 % となった。

【0106】

以上から、初期充放電効率について、「チタン含有金属複合酸化物 リチウム遷移金属複合酸化物 > 炭素質物」であることがわかる。

【0107】

また、LiNi0.8Co0.17Al0.03O2 および LiMn1/3Ni1/3Co1/3O2 は、Li4Ti5O12 に比して、初期充放電効率が低いことがわかる。この初期充放電効率の関係から、実施例 2 および実施例 3 は、優れたサイクル特性を示したと思われる。

【0108】

< 正極活物質 1 と正極活物質 2 の重量割合の測定方法 >

正極活物質 1 と正極活物質 2 の重量割合は、電池の充電状態での重量とする。

【0109】

正極活物質 1 と正極活物質 2 の重量割合の測定方法としては、正極から導電剤、および結着剤を熱処理等で除去した後、これら混合物を分別し、正極活物質 1 および正極活物質 2 の重量を測定すれば良い。

【0110】

混合物を分別することが困難な場合には、例えば、XRD 測定により正極に含まれる物質を同定する。その後、それら混合物を原子吸光分析法を用いて、構成相の主要元素、例えば、LiCoO2 である正極活物質 1 について Co、FePO4 である正極活物質 2 について Fe の重量比を測定する。得られた重量比を化合物重量に換算することにより、正極活物質 1 と正極活物質 2 の重量割合を求めることができる。

10

20

30

40

50

【0111】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限られず、特許請求の範囲に記載の発明の要旨の範疇において様々に変更可能である。また、本発明は、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。さらに、上記実施形態に開示されている複数の構成要素を適宜組み合わせることにより種々の発明を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】第一の実施の形態に係わる扁平型非水電解質二次電池の断面模式図。

【図2】図1のAで示した円で囲われた部分を詳細に表す部分断面模式図。

10

【図3】第一の実施の形態に係わる別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示した部分切欠斜視図。

【図4】図3のB部の拡大断面図。

【図5】第二の実施形態に係る電池パックの分解斜視図。

【図6】図5の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図7】初期充放電効率について正極 > 負極である場合の初回充放電カーブを示す図。

【図8】初期充放電効率について正極 < 負極である場合の初回充放電カーブを示す図。

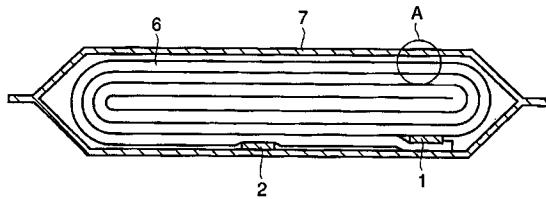
【符号の説明】

【0113】

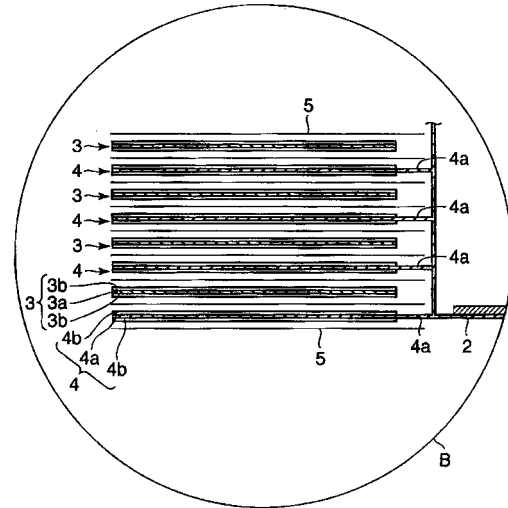
1...正極端子、2...負極端子、3...正極、3a...正極集電体、3b...正極活物質含有層、4...負極、4a...負極集電体、4b...負極活物質含有層、5...セパレータ、6...巻回電極群、7、8...外装部材、9...積層電極群、21...電池単体、22...組電池、23...粘着テープ、24...プリント配線基板、28...正極側配線、29...正極側コネクタ、30...負極側配線、31...負極側コネクタ、33...保護ブロック、35...収納容器、36...蓋。

20

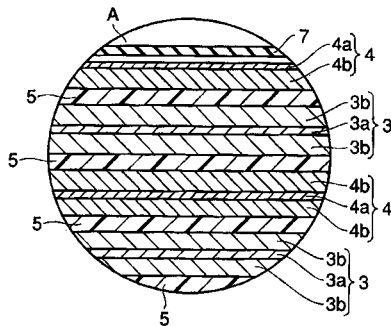
【図1】



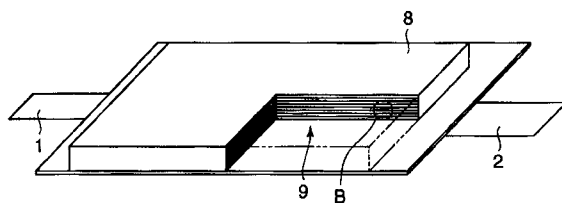
【図4】



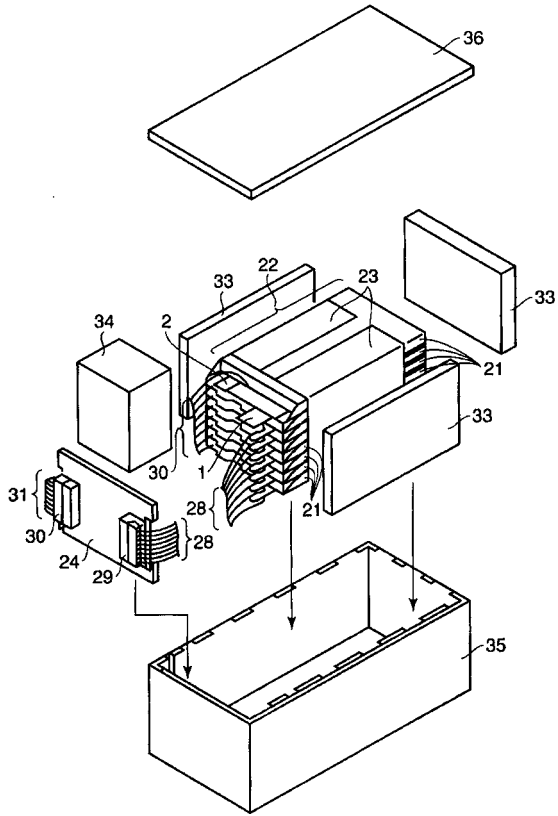
【図2】



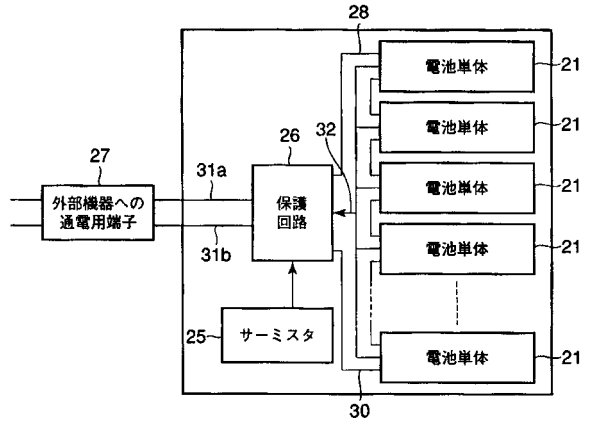
【図3】



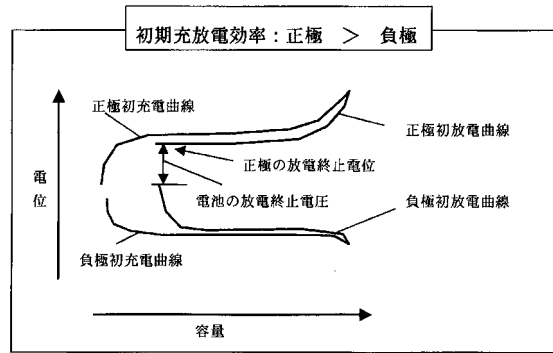
【図5】



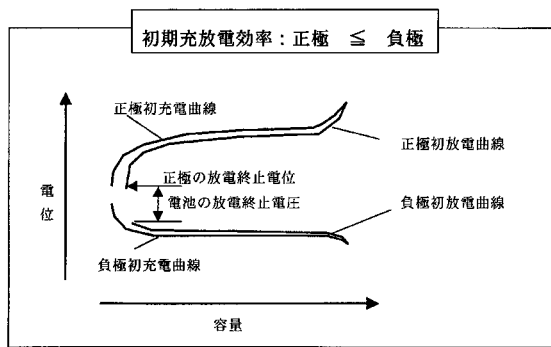
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 松野 真輔
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内
- (72)発明者 藤田 有美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内
- (72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特表2008-519399(JP,A)
特開2006-190528(JP,A)
特開2005-100770(JP,A)
特開平06-283207(JP,A)
特開2005-142047(JP,A)
特開2005-135775(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40
H01M 4/02-58