

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年2月6日(06.02.2025)



(10) 国際公開番号

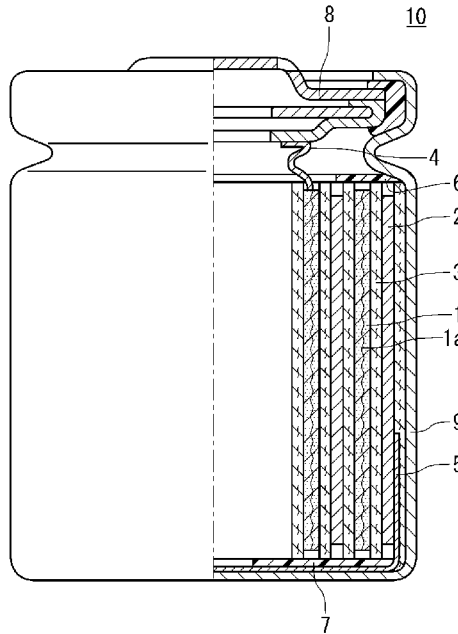
WO 2025/028348 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/06 (2006.01) *H01M 4/50* (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01) *H01M 6/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/026343
- (22) 国際出願日: 2024年7月23日(23.07.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-123220 2023年7月28日(28.07.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 弘平 (SAITO Kohei), 竹内 正信 (TAKEUCHI Masanobu).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: LITHIUM PRIMARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム一次電池

[図1]



(57) Abstract: This lithium primary battery comprises: a positive electrode; a negative electrode; and a non-aqueous electrolyte solution. The positive electrode contains a positive electrode mixture, and the positive electrode mixture contains manganese dioxide and an oxide of a metal Me. The metal Me has a valence number of 2 or more, an ion radius of 0.8 Å or less, and an electronegativity of 1.65 or less. The amount of the oxide of the metal Me contained in the positive electrode mixture is 0.1 parts by mass to 5 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the manganese dioxide contained in



WO 2025/028348 A1

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the positive electrode mixture. The negative electrode contains an alloy containing lithium and magnesium. The content of lithium in the alloy is more than 88 mass%, and the content of magnesium in the alloy is 0.01 mass% to 10 mass%.

(57) 要約：リチウム一次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を備える。正極は正極合剤を含み、正極合剤は、二酸化マンガンと、金属Meの酸化物と、を含む。金属Meは、2以上の価数と、0.8 Å以下のイオン半径と、1.65以下の電気陰性度と、を有する。正極合剤に含まれる金属Meの酸化物の量は、正極合剤に含まれる二酸化マンガン100質量部あたり、0.1質量部以上、5質量部以下である。負極は、リチウムとマグネシウムとを含む合金を含む。合金中のリチウムの含有量は、88質量%超であり、合金中のマグネシウムの含有量は、0.01質量%以上、10質量%以下である。

明 細 書

発明の名称： リチウム一次電池

技術分野

[0001] 本開示は、リチウム一次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム一次電池は、高エネルギー密度であり、自己放電が少ないことから、多くの電子機器の電源として使用されている。リチウム一次電池の正極には、二酸化マンガンなどが用いられる。リチウム一次電池の負極には、例えば、シート状（箔状）の金属リチウムもしくはリチウム合金が用いられる。

[0003] 特許文献1では、「電解質中にリチウム塩を溶解し、セパレータを負極に対向させたリチウム-有機電解質電池において、セパレータに隣接するリチウム体の面に対して当初アルミニウム-マグネシウム合金の被覆層を積層したものを負極として使用し、拡散によってアルミニウム-マグネシウム-リチウム三元合金が形成され、負極表面積が増大し、電池のパルス性能が増進されるようにしたリチウム負極」が提案されている。

[0004] 特許文献2では、「軽金属を活物質とする負極と、有機電解質と、二酸化マンガンを活物質とする正極からなり、前記正極がアルカリ土類金属の酸化物を混合してなることを特徴とする電池」が提案されている。

[0005] 特許文献3では、「二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とするリチウム1次電池用の正極」が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭58-209862号公報

特許文献2：特開昭56-103864号公報

特許文献3：特開2003-249213号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] リチウム一次電池では、長期保存後に内部抵抗が上昇して放電特性が低下することがある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一側面は、正極と、負極と、非水電解液と、を備え、前記正極は、正極合剤を含み、前記正極合剤は、二酸化マンガんと、マンガン以外の金属Meの酸化物と、を含み、前記金属Meは、2以上の価数と、 0.8 \AA 以下のイオン半径と、 1.65 以下の電気陰性度と、を有し、前記正極合剤に含まれる前記金属Meの酸化物の量は、前記正極合剤に含まれる前記二酸化マンガン100質量部あたり、 0.1 質量部以上、 5 質量部以下であり、前記負極は、リチウムとマグネシウムとを含む合金を含み、前記合金中の前記リチウムの含有量は、 88 質量%超であり、前記合金中の前記マグネシウムの含有量は、 0.01 質量%以上、 10 質量%以下である、リチウム一次電池に関する。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、リチウム一次電池の長期保存後の放電特性の低下を抑制することができる。

[0010] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の一実施形態に係るリチウム一次電池の一部を断面にした正面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以

下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などの数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0013] 本開示の実施形態に係るリチウム一次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を備える。正極は正極合剤を含み、正極合剤は、二酸化マンガ（正極活物質）と、マンガン以外の金属Meの酸化物（添加剤）と、を含む。金属Meは、2以上の価数と、0.8 Å（オングストローム）以下のイオン半径と、1.65以下の電気陰性度と、を有する。正極合剤に含まれる金属Meの酸化物の量は、正極合剤に含まれる二酸化マンガ100質量部あたり、0.1質量部以上、5質量部以下である。負極は、リチウム（Li）とマグネシウム（Mg）とを含む合金を含む。以下、当該合金は、「Mgを含むリチウム合金」とも称する。リチウム合金中のLi含有量は、88質量%超である。リチウム合金中のMg含有量は、0.01質量%以上、10質量%以下である。

[0014] 正極合剤に金属Meの酸化物を含ませることにより、保存時の非水電解液の劣化（溶媒の分解）が抑制され、当該溶媒の分解に伴うガス発生および内部抵抗の上昇が抑制され、保存特性の低下はある程度抑制される。なお、上記の溶媒の分解には、二酸化マンガンの表面に存在する水酸基、および、製造時に非水電解液に不可避免的に含まれる微量の水分が関与している。しかし、保存特性は依然として不十分であり、保存特性を改善すべく本発明者らが鋭意検討を行った。その結果、正極合剤に金属Meの酸化物を含ませるとともに、負極のリチウム合金にMgを含ませることにより、保存特性の低下が

顕著に抑制されることを新たに見出した。

[0015] 上記構成を満たす場合、長期保存後の内部抵抗の上昇およびそれに伴う放電特性の低下（例えば、保存後の低温パルス放電時の電圧低下）が抑制される。すなわち、保存特性の低下が抑制される。その詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。長期保存時に正極合剤に含まれる金属Meが正極から溶出し、負極に析出し、負極と非水電解液との接触により負極表面に形成される被膜中に金属Meが取り込まれる。このとき、被膜中の金属Meの分散性が低いと、被膜内をLiイオンが移動しにくくなり、負極抵抗が上昇することがある。これに対して、負極（リチウム合金）がMgを含む場合、Mgと金属Meとの間で何らかの相互作用が生じ、被膜中の金属Meの分散性が向上し、上記の負極抵抗の上昇が抑制される。上記の相互作用には、Mgの良好な分散性が関与しているものと考えられる。

[0016] 仮に、正極合剤に含まれる金属Meの酸化物の量が、正極合剤に含まれる二酸化マンガン100質量部あたり0.1質量部未満である場合、金属Meの酸化物の添加による効果が小さくなり、保存特性の低下抑制が不十分となる。

仮に、正極合剤に含まれる金属Meの酸化物の量が、正極合剤に含まれる二酸化マンガン100質量部あたり5質量部よりも大きい場合、正極合剤に占める金属Meの酸化物の割合が大きくなり、正極抵抗が上昇し、放電特性が低下することがある。

[0017] 仮にリチウム合金中のMg含有量が10質量%よりも大きい場合、負極に占めるMgの割合が大きくなることにより、負極抵抗が上昇し、放電特性が低下することがある。

仮にリチウム合金中のLi含有量が88質量%以下である場合、負極に占めるLiの割合が小さくなることにより、負極抵抗が上昇し、放電特性が低下することがある。

[0018] （金属Meの酸化物）

金属Meは、2以上の価数と、0.8 Å以下のイオン半径と、1.65以

下の電気陰性度と、を有する。金属Meの価数が上記範囲内である場合、被膜中にLiよりも価数が大きい金属Meが存在することにより、被膜中のLiイオン伝導性が向上する。金属Meのイオン半径および電気陰性度が上記範囲内である場合、Liのイオン半径および電気陰性度との差が小さい等の要因により、被膜中のリチウムイオンの移動が阻害されにくい。

[0019] なお、金属Meの価数は、金属Meが金属Meの酸化物として存在するときの価数である。金属Meのイオン半径および電気陰性度は、ポーリング (Pauling) のイオン半径および電気陰性度である。金属Meは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 金属Meは、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、およびニオブ (Nb) からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、二酸化マンガンの表面の被覆性が高いという観点から、金属Meは、亜鉛 (Zn) が特に好ましい。

[0021] 金属Meの酸化物は、MgO、Al₂O₃、TiO₂、ZnO、ZrO₂、およびNb₂O₅からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。正極合剤は、例えば、正極活物質粒子と、金属Meの酸化物と、結着剤等を含む。正極合剤は、正極活物質粒子の表面が金属Meの酸化物で被覆された複合物を含んでもよい。複合物を得るために、正極活物質粒子と金属Meの酸化物粒子とを用いて複合化処理を行ってもよい。また、正極合剤は、正極活物質粒子と金属Meの酸化物粒子との混合物を含んでもよい。金属Meの酸化物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 正極合剤に含まれる金属Meの酸化物の量は、正極合剤に含まれる二酸化マンガン100質量部あたり、0.1質量部以上、5質量部以下であり、好ましくは0.5質量部以上、2質量部以下である。

[0023] 正極合剤がMgOおよび二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるMg原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好まし

くは0.1質量部以上、4.8質量部以下であり、より好ましくは0.48質量部以上、1.9質量部以下である。

正極合剤が Al_2O_3 および二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるAl原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好ましくは0.08質量部以上、4.2質量部以下であり、より好ましくは0.42質量部以上、1.7質量部以下である。

[0024] 正極合剤が TiO_2 および二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるTi原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好ましくは0.095質量部以上、4.7質量部以下であり、より好ましくは0.47質量部以上、1.9質量部以下である。

正極合剤が ZnO および二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるZn原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好ましくは0.13質量部以上、6.4質量部以下であり、より好ましくは0.64質量部以上、2.5質量部以下である。

[0025] 正極合剤が ZrO_2 および二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるZr原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好ましくは0.12質量部以上、5.9質量部以下であり、より好ましくは0.59質量部以上、2.3質量部以下である。

正極合剤が Nb_2O_5 および二酸化マンガンを含む場合、正極合剤に含まれるNb原子の量は、正極合剤に含まれるMn原子100質量部あたり、好ましくは0.11質量部以上、5.5質量部以下であり、より好ましくは0.55質量部以上、2.2質量部以下である。

[0026] 上記の場合、Mg、Al、Ti、Zn、Zr、およびNbは、それぞれ、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、および Nb_2O_5 に由来する。Mnは、二酸化マンガンに由来する。

[0027] 上記の正極合剤に含まれる金属Me原子の量（質量部）は、以下のようにして求めることができる。

初期の電池（例えば、製造直後もしくは購入してから1週間までの未使用

の電池)を分解して正極合剤を取り出し、その後、酸溶液(塩酸等)に溶解させ、ろ過もしくは遠心分離等により不溶分を分離し、試料溶液を得る。誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法により、試料溶液中の金属Me量 WM_e (質量%)およびMn量 WM_n (質量%)をそれぞれ測定し、 $(WM_e/WM_n) \times 100$ を、上記の金属Me原子の量(質量部)として求める。測定装置には、例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製の「iCAP7400 Duo」を用いることができる。

[0028] (リチウム合金)

内部抵抗の低減および容量の確保の観点から、リチウム合金中のLi含有量は、88質量%超であり、89質量%以上または90質量%以上であってもよく、95質量%以上であってもよい。また、リチウム合金中のLi含有量は、99.99質量%以下であってもよい。保存特性の低下の抑制の観点から、リチウム合金中のMg含有量は0.01質量%以上、10質量%以下である。

[0029] 保存特性の向上の観点から、リチウム合金は、Alを更に含むことが好ましい。以下、Mgを含み、Alを実質的に含まないリチウム合金を、「Li-Mg合金」とも称する。MgとAlを含むリチウム合金を、「Li-Mg-Al合金」とも称する。なお、「実質的に含まない」とは、リチウム合金の組成分析(例えば、ICP発光分光分析、原子吸光分析など)において検出限界未満であることを意味する。

[0030] Alの添加により保存時(長期使用時)において内部抵抗の上昇が抑制される反面、AlはLi中で偏析し易い。一方、Mgは、Li中での分散性が非常に良好である。リチウム合金がMgおよびAlの両方を含む場合、Mgの良好な分散性によりAlの偏析が抑制され、Alの偏析によるLi消費の不均一化が抑制される。この場合、MgおよびAlによる効果が負極全体において安定して得られるとともに負極表面でLiが均一に消費され、放電末期に放電反応に寄与し得るLiの割合がより大きくなる。MgとともにAlを含む場合、低抵抗な被膜が安定して形成され易く、放電末期の電圧がより

高められ、また、保存特性の低下が更に抑制される。

[0031] 保存特性の低下の抑制の観点から、リチウム合金中のMg含有量は、0.01質量%以上であり、好ましくは0.2質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上である。負極抵抗の低減の観点から、リチウム合金中のMg含有量は、10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下である。リチウム合金中のMg含有量の範囲は、例えば、0.2質量%以上、5質量%以下であってもよく、0.5質量%以上、2質量%以下であってもよい。なお、上記のリチウム合金中のMg含有量は、Li-Mg合金またはLi-Mg-Al合金中のMg含有量である。

[0032] 保存特性の低下の抑制の観点から、リチウム合金(Li-Mg-Al合金)中のAl含有量は、0.01質量%以上(もしくは0.1質量%以上)、5質量%以下が好ましく、0.1質量%以上、4質量%以下(もしくは3質量%以下)がより好ましい。同様の観点から、Li-Mg-Al合金中のMgとAlの合計含有量は、0.02質量%以上、10質量%以下が好ましい。Alに対するMgのモル比:Mg/Alは、例えば、0.02以上、3以下の範囲であってもよい。

[0033] リチウム合金は、Li、Mg、およびAl以外の他の金属元素を含んでもよい。他の金属元素としては、Sn、Ni、Pb、In、Na、K、Caなどが挙げられる。

[0034] リチウム合金の組成は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析または原子吸光分析(AAS)により求めることができる。

[0035] 以下に、本開示のリチウム一次電池についてより具体的に説明する。

[0036] [リチウム一次電池]

(正極)

正極は、正極合剤を含む。正極合剤は、正極活物質として二酸化マンガンを含む。二酸化マンガンを含む正極は、比較的高電圧を発現し、パルス放電特性に優れている。二酸化マンガンとしては、電解二酸化マンガンを焼成したものが好適に用いられる。二酸化マンガンは、複数種の結晶状態を含む混

晶状態であってもよい。正極には、二酸化マンガン以外のマンガン酸化物が含まれていてもよい。二酸化マンガン以外のマンガン酸化物としては、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_7 などが挙げられる。正極に含まれるマンガン酸化物の主成分が二酸化マンガンであることが好ましい。

[0037] 正極に含まれる二酸化マンガンは、少量のリチウムがドーピングされていてもよい。リチウムのドーピング量が少量であれば、高容量を確保できる。二酸化マンガンおよび少量のリチウムがドーピングされた二酸化マンガンは、 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) で表すことができる。なお、正極に含まれるマンガン酸化物全体の平均的組成が、 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) であればよい。なお、 Li の比率 x は、リチウム一次電池の放電初期の状態で、 0.05 以下であればよい。 Li の比率 x は、一般に、リチウム一次電池の放電の進行に伴い増加する。二酸化マンガンに含まれるマンガンの酸化数は、理論的には4価である。しかし、正極に他のマンガン酸化物が含まれたり、二酸化マンガンにリチウムがドーピングされたりすることで、マンガンの酸化数が4価から多少増減することがある。そのため、 Li_xMnO_2 において、マンガンの平均的な酸化数は4価から多少の増減が許容される。

[0038] 正極は、二酸化マンガンに加え、リチウム一次電池で用いられる他の正極活物質を含むことができる。他の正極活物質としては、フッ化黒鉛などが挙げられる。正極活物質全体に占める二酸化マンガンの割合は、90質量%以上が好ましい。

[0039] 二酸化マンガンとしては、電解二酸化マンガンが好適に用いられる。焼成時の条件を調節すると、二酸化マンガンの結晶化度を高めることができ、電解二酸化マンガンの比表面積を小さくすることができる。二酸化マンガンのBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。二酸化マンガンのBET比表面積が上記範囲内である場合、自己放電が抑制され、保存後のパルス放電特性の低下を更に抑制できる。

[0040] 二酸化マンガンのBET比表面積は、公知の方法で測定すればよく、例えば、比表面積測定装置（例えば、株式会社マウンテック製）を用いてBET

法に基づいて測定される。例えば、電池から取り出した正極から分離した二酸化マンガン測定試料とすればよい。

[0041] 二酸化マンガンの粒子径の中央値は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。粒子径の中央値が上記範囲内である場合、自己放電が抑制され、保存後のパルス放電特性の低下を更に抑制できる。

[0042] 二酸化マンガンの粒子径の中央値は、例えば、定量レーザー回折・散乱法（ qLD 法）により求められる粒度分布の中央値である。例えば、電池から取り出した正極から分離した二酸化マンガン測定試料とすればよい。測定には、例えば、（株）島津製作所製のSALD-7500nanoが用いられる。

[0043] 正極合剤は、正極活物質および金属Meの酸化物の他に、結着剤を含み得る。正極合剤は、導電剤を含んでもよい。

[0044] 結着剤としては、例えば、フッ素樹脂、ゴム粒子、アクリル樹脂が挙げられる。

[0045] 導電剤としては、例えば、導電性炭素材料が挙げられる。導電性炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維が挙げられる。

[0046] 正極は、さらに正極合剤を保持する正極集電体を含み得る。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

[0047] コイン形電池の場合、断面がL字型のリング状の正極集電体を正極合剤ペレットに装着して正極を構成してもよく、正極合剤ペレットのみで正極を構成してもよい。正極合剤ペレットは、例えば、正極活物質および添加剤に適量の水を加えて調製した湿潤状態の正極合剤を圧縮成形し、乾燥することにより得られる。

[0048] 円筒形電池の場合、シート状の正極集電体と、正極集電体に保持された正極合剤層と、を備える正極を用いることができる。シート状の正極集電体としては、有孔の集電体が好ましい。有孔の集電体としては、エキスパンドメ

タル、ネット、パンチングメタルなどが挙げられる。正極合剤層は、例えば、上記の湿潤状態の正極合剤をシート状の正極集電体の表面に塗布または正極集電体に充填し、厚み方向に加圧し、乾燥することにより得られる。

[0049] 正極は、上記のような有孔の集電体と、集電体に充填された正極合剤とを備えることが好ましい。中でも、SUS444、SUS430、およびSUS316からなる群より選択される少なくとも一種の材料を含む集電体を用いることが好ましい。このような集電体を用いることで、リチウム一次電池において、上記の非水電解液との間の副反応および集電体の腐食を抑制することができ、内部抵抗の上昇およびガス発生を抑制することができる。特に、このような集電体と、リチウム塩としてリチウム一次電池で典型的に使用される LiCF_3SO_3 および LiClO_4 の少なくとも一方を含む非水電解液と組み合わせたときに、集電体と非水電解液との副反応をより効果的に抑制できる。正極の厚みは、例えば、 $300\mu\text{m}$ 以上、 $900\mu\text{m}$ 以下である。

[0050] (負極)

負極は、例えば、箔状（シート状）のリチウム合金を含み得る。リチウム合金は、リチウム一次電池の形状、寸法、規格性能などに応じて、任意の形状および厚さに成形される。

[0051] 円筒形電池の場合、負極は、リチウム合金を担持する負極集電体（例えば銅箔）を備えてもよいが、負極集電体を含まない、箔状（シート状）のリチウム合金であってもよい。リチウム合金がMgを含む場合、放電末期に比較的強度が高いMgが残ることから、負極集電体を用いずに箔状（シート状）のリチウム合金のみを用いて負極を構成できる。Mgを含むリチウム合金を用いることにより、負極が負極集電体を含まない場合の放電末期での負極の破断や部分的な欠損が抑制される。放電末期でも負極（リチウム合金）の形状が維持され、負極集電体を用いない場合でも負極全体の導電性が確保される。

[0052] コイン形電池の場合、フープ状のリチウム合金を、円板状に打ち抜いたものを負極に用いてもよい。円筒形電池の場合、シート状のリチウム合金を負

極に用いてもよい。シートは、例えば、押し出し成形により得られる。より具体的には、円筒形電池では、長手方向と短手方向とを有する形状を備える、リチウム合金箔などが用いられる。

[0053] (非水電解液)

非水電解液には、非水溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解させたものが用いられる。

[0054] 非水溶媒としては、リチウム一次電池の非水電解液に一般的に用いられ得る有機溶媒が挙げられる。非水溶媒としては、エーテル、エステル、炭酸エステルなどが挙げられる。非水溶媒としては、ジメチルエーテル、 γ -ブチラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタンなどを用いることができる。非水電解液は、一種の非水溶媒を含んでいてもよく、二種以上の非水溶媒を含んでいてもよい。

[0055] リチウム一次電池の放電特性を向上させる観点から、非水溶媒は、沸点が高い環状炭酸エステルと、低温下でも低粘度である鎖状エーテルとを含んでいることが好ましい。環状炭酸エステルは、プロピレンカーボネート(PC)およびエチレンカーボネート(EC)よりなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、PCが特に好ましい。鎖状エーテルは、25℃において、1 mPa·s以下の粘度を有することが好ましく、特にジメトキシエタン(DME)を含むことが好ましい。なお、非水溶媒の粘度は、レオセンス社製微量サンプル粘度計m-VROCを用い、25℃温度下、せん断速度10000 (1/s)による測定で求められる。

[0056] リチウム塩としては、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiRaSO_3 (Raは炭素数1~4のフッ化アルキル基)、 LiFSO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{Rb})(\text{SO}_2\text{Rc})$ (RbおよびRcはそれぞれ独立に炭素数1~4のフッ化アルキル基)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ などが挙げられる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 非水電解液に含まれるリチウムイオンの濃度(リチウム塩の合計濃度)は

、例えば、 0.2 mol/L 以上、 2.0 mol/L 以下であり、 0.3 mol/L 以上、 1.5 mol/L 以下であってもよい。

[0058] 非水電解液は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、フタルイミド、N-置換フタルイミド化合物、フタル酸ジメチル、フタル酸エステル化合物、プロパンスルホン、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。非水電解液に含まれるこのような添加剤の合計濃度は、例えば、 $0.003\sim 5\text{ mol/L}$ である。

[0059] (セパレータ)

リチウム一次電池は、通常、正極と負極との間に介在するセパレータを備えている。セパレータとしては、リチウム一次電池の内部環境に対して耐性を有する絶縁性材料で形成された多孔質シートを使用すればよい。具体的には、合成樹脂製の不織布、合成樹脂製の微多孔膜、またはこれらの積層体などが挙げられる。

[0060] 不織布に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。微多孔膜に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。微多孔膜は、必要により、無機粒子を含有してもよい。

[0061] セパレータの厚みは、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0062] リチウム一次電池の構造は特に限定されない。リチウム一次電池は、円板状の正極と円板状の負極とをセパレータを介して積層して構成された積層型電極群を備えるコイン形電池でもよい。帯状の正極と帯状の負極とをセパレータを介して渦巻き状に捲回して構成された捲回型電極群を備える円筒形電池でもよい。

[0063] 図1に、本開示の一実施形態に係る円筒形のリチウム一次電池の一部を断面にした正面図を示す。リチウム一次電池10は、正極1と、負極2とが、セパレータ3を介して捲回された電極群が、非水電解液(図示せず)とともに電池ケース9に收容されている。電池ケース9の開口部には封口板8が装

着されている。封口板 8 には、正極 1 の集電体 1 a に接続された正極リード 4 が接続されている。負極 2 に接続された負極リード 5 は、ケース 9 に接続されている。また、電極群の上部と下部には、内部短絡防止のためにそれぞれ上部絶縁板 6、下部絶縁板 7 が配置されている。

[0064] 《付記》

上記の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

(技術 1)

正極と、負極と、非水電解液と、を備え、

前記正極は、正極合剤を含み、

前記正極合剤は、二酸化マンガんと、マンガン以外の金属 Me の酸化物と、を含み、

前記金属 Me は、2 以上の価数と、0.8 Å 以下のイオン半径と、1.65 以下の電気陰性度と、を有し、

前記正極合剤に含まれる金属 Me の酸化物の量は、前記正極合剤に含まれる二酸化マンガンの 100 質量部あたり、0.1 質量部以上、5 質量部以下であり、

前記負極は、リチウムとマグネシウムとを含む合金を含み、

前記合金中の前記リチウムの含有量は、88 質量%超であり、

前記合金中の前記マグネシウムの含有量は、0.01 質量%以上、10 質量%以下である、リチウム一次電池。

(技術 2)

前記合金は、アルミニウムを含み、

前記合金中の前記マグネシウムおよび前記アルミニウムを合計した含有量は、0.02 質量%以上、10 質量%以下である、技術 1 に記載のリチウム一次電池。

(技術 3)

前記金属 Me は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、およびニオブからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、技術

1 または 2 に記載のリチウム一次電池。

(技術 4)

前記二酸化マンガンの粒子径の中央値は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $40\ \mu\text{m}$ 以下である、技術 1～3 のいずれか 1 つに記載のリチウム一次電池。

(技術 5)

前記二酸化マンガンの BET 比表面積は、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である、技術 1～4 のいずれか 1 つに記載のリチウム一次電池。

[0065] [実施例]

以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] (正極の作製)

焼成した電解二酸化マンガンおよび金属 Me の酸化物を混合して複合化処理を行った。複合化処理には、ホソカワミクロン (株) 製の乾式粒子複合化装置「ノビルタ NOB-130」を用いた。このようにして、二酸化マンガンの粒子表面が金属 Me の酸化物で覆われた複合材料を得た。金属 Me には、表に示す金属元素を用いた。金属 Me の酸化物には、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 CdO 、または In_2O_3 を用いた。

[0067] 正極活物質 100 質量部に、導電剤であるケッチェンブラック 3 質量部と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン 5 質量部と、適量の純水と、を加えて混練し、湿潤状態の正極合剤を調製した。正極活物質には、上記で得られた複合材料または焼成した電解二酸化マンガンを用いた。

[0068] 正極合剤中の金属 Me の酸化物の含有量は、表に示す値とした。なお、表中の正極合剤の欄の「金属 Me の酸化物の含有量」は、正極合剤に含まれる二酸化マンガン 100 質量部あたりの量 (質量部) である。これにより、正極合剤中の金属 Me 原子の含有量は、表に示す値であった。なお、表中の正極合剤の欄の「金属 Me 原子の含有量」は、正極合剤に含まれるマンガン原子 100 質量部あたりの量 (質量部) である。金属 Me 原子は金属 Me の酸

化物に由来し、マンガン原子は二酸化マンガんに由来する。

[0069] 次に、正極合剤を、ステンレス鋼（SUS444）製の厚み0.4mmのエキスパンドメタルからなる正極集電体に充填して、正極前駆体を作製した。その後、正極前駆体を、乾燥させ、ロールプレスにより厚みが0.5mmになるまで圧延し、所定のサイズに裁断することにより、正極を得た。続いて、充填された正極合剤の一部を剥離し、正極集電体を露出させた部分にステンレス鋼製の正極リードの一端部を抵抗溶接した。

[0070] （負極の作製）

リチウム金属箔またはリチウム合金箔（厚み200 μ m）を所定のサイズに裁断することにより、負極を得た。負極の所定箇所にニッケル製の負極リードの一端部を超音波溶接により接続した。リチウム合金箔に含まれるLi以外の他の元素は、Mgおよび/またはAlとした。リチウム合金箔中のMg含有量およびAl含有量は、表に示す値とした。表中のMg含有量（もしくはAl含有量）の欄の「-」は、組成分析（ICP発光分光分析など）においてMg量（もしくはAl量）が検出限界未満であることを意味する。

[0071] （電極群の作製）

正極と負極とをセパレータを介して巻回することで、電極群を作製した。セパレータには、厚み25 μ mのポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

[0072] （非水電解液の調製）

プロピレンカーボネート（PC）とエチレンカーボネート（EC）と1,2-ジメトキシエタン（DME）とを体積比4:2:4で混合して、非水溶媒を得た。非水溶媒にLiCF₃SO₃を0.5mol/Lの濃度で溶解させて、非水電解液を調製した。

[0073] （リチウム一次電池の組み立て）

負極端子を兼ねる円筒形状の電池ケースに電極群を収容した。電池ケースには、鉄製ケース（外径17mm、高さ45.5mm）を用いた。次いで、電池ケース内に非水電解液を注入した後、正極端子を兼ねる金属製の封口板を用いて電池ケースの開口部を閉じた。正極リードの他端部を封口板に接続

し、負極リードの他端部を電池ケースの内底面に接続した。このようにして、円筒形のリチウム一次電池を作製した。組み立て直後の電池について、2.4 Aで2分間放電した後、45°Cの雰囲気下で7日間のエージングを行った。なお、エージング後の正極活物質は、 Li_xMnO_2 の式で表され、リチウムのドーピング量を示すx値は、 $0 < x \leq 0.05$ の範囲内であった。

[0074] なお、正極合剤に含まれる Li_xMnO_2 は、粒子径の中央値が21~23 μm であり、BET比表面積が14~15 m^2/g であった。

[0075] 表中、A1-1~A1-16、A2-1~A2-16、A3-1~A3-16、A3-1~A3-16、A4-1~A4-16、A5-1~A5-16、A6-1~A6-16、A7-1~A7-3は、実施例の電池である。また、表中、B1-1~B1-7、B2-1~B2-7、B3-1~B3-7、B4-1~B4-7、B5-1~B5-7、B6-1~B6-7は、比較例の電池である。表中、R1-1~R1-3、R2-1~R2-3、R3-1~R3-3、R4-1~R4-3、R5-1~R5-3は、比較例の電池である。

[0076] [評価]

(保存後の電池の内部抵抗)

エージング処理後の電池を70°Cで4ヶ月保存した。20°Cの環境下で、保存後の電池の内部抵抗を測定した。

[0077] (保存後の電池の低温パルス放電試験)

エージング処理後の電池を70°Cで4ヶ月保存した。保存後の電池を-30°Cの環境下で2時間静置し、その後、-30°Cの環境下、300 mAで1秒間のパルス放電を行い、このときの最低電圧をパルス放電電圧として求めた。

[0078] 評価結果を表1~13に示す。表1~13中、内部抵抗は、電池B1-2の内部抵抗を100とするときの相対値として表した。パルス放電電圧は、電池B1-2のパルス放電電圧を100とするときの相対値として表した。なお、表13のA7-1~A7-3は、2種類の金属Meの酸化物(二酸化

マンガンの粒子表面が2種類の金属Meの酸化物で覆われた複合材料)を用いた場合の実施例である。

[0079] [表1]

電池	正極(正極合剤)					負極				評価	
	金属Me		電気分陰性度	金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)	箱組成	Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)
	金属元素	イオン半径(A)									
R1-1	-	-	-	無添加	-	Li	-	-	-	112	88
R1-2	-	-	-	無添加	-	Li-Al	-	0.5	0.5	110	90
R1-3	-	-	-	無添加	-	Li-Mg	0.5	-	0.5	107	93
R2-1	Y	0.93	1.22	1	1.2	Li	-	-	-	107	93
R2-2	Y	0.93	1.22	1	1.2	Li-Al	-	0.5	0.5	106	94
R2-3	Y	0.93	1.22	1	1.2	Li-Mg	0.5	-	0.5	99	101
R3-1	Mo	0.66	2.16	1	1.1	Li	-	-	-	108	92
R3-2	Mo	0.66	2.16	1	1.1	Li-Al	-	0.5	0.5	107	93
R3-3	Mo	0.66	2.16	1	1.1	Li-Mg	0.5	-	0.5	100	100
R4-1	Cd	0.97	1.69	1	1.4	Li	-	-	-	110	90
R4-2	Cd	0.97	1.69	1	1.4	Li-Al	-	0.5	0.5	111	89
R4-3	Cd	0.97	1.69	1	1.4	Li-Mg	0.5	-	0.5	108	92
R5-1	In	0.81	1.78	1	1.3	Li	-	-	-	110	90
R5-2	In	0.81	1.78	1	1.3	Li-Al	-	0.5	0.5	109	91
R5-3	In	0.81	1.78	1	1.3	Li-Mg	0.5	-	0.5	107	93

[0080]

[表2]

電池	正極(正極合剤)					負極			評価		
	金属Me		電氣陰性度	金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)	箱組成	Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)
	金属元素	イオン半径(A)									
B1-1	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li	-	-	-	102	98
B1-2	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Al	-	1	1	100	100
A1-1	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	1	-	1	78	122
A1-2	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	1	1	2	75	125
B2-1	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li	-	-	-	101	99
B2-2	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Al	-	1	1	99	101
A2-1	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	1	-	1	77	123
A2-2	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	1	1	2	74	126
B3-1	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li	-	-	-	103	97
B3-2	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Al	-	1	1	101	99
A3-1	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	1	-	1	79	121
A3-2	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	1	1	2	75	125

[0081]

[表3]

電池	正極(正極合剤)					負極				評価	
	金属Me		電気陰性度	金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)	箱組成	Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)
	金属元素	イオン半径(A)									
B4-1	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li	-	-	-	100	100
B4-2	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Al	-	1	1	98	102
A4-1	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	1	-	1	76	124
A4-2	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	1	1	2	73	127
B5-1	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li	-	-	-	102	98
B5-2	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Al	-	1	1	100	100
A5-1	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	1	-	1	78	122
A5-2	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	1	1	2	75	125
B6-1	Nb	0.70	1.11	1	1.4	Li	-	-	-	104	96
B6-2	Nb	0.70	1.11	1	1.4	Li-Al	-	1	1	102	98
A6-1	Nb	0.70	1.11	1	1.4	Li-Mg	1	-	1	80	120
A6-2	Nb	0.70	1.11	1	1.4	Li-Mg-Al	1	1	2	77	123

[0082]

[表4]

電池	正極(正極合剤)				負極				評価		
	金属Me		金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)	箔組成	Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)	
	金属元素	イオン半径(A)									電気陰性度
A1-3	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	0.01	-	0.01	96	104
A1-4	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	0.2	-	0.2	89	111
A1-5	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	0.5	-	0.5	81	119
A1-1	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	1	-	1	78	122
A1-6	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	2	-	2	80	120
A1-7	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	5	-	5	86	114
A1-8	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	10	-	10	95	105
B1-3	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	12	-	12	105	95
A1-9	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	90	110
A1-10	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	83	117
A1-2	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	1	1	2	75	125
A1-11	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	2	2	4	78	122
A1-12	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	5	5	10	89	111
B1-4	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	8	4	12	107	93
B1-5	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg-Al	4	8	12	109	91

[0083]

[表5]

電池	正極(正極合剤)				負極				評価		
	金属 Me		電気陰性度	金属 Me の酸化物の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箱組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後内部抵抗 (相対値)	保存後パルス放電電圧 (相対値)
	金属元素	イオン半径 (Å)									
A2-3	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	0.01	-	0.01	95	105
A2-4	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	0.2	-	0.2	88	112
A2-5	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	0.5	-	0.5	80	120
A2-1	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	1	-	1	77	123
A2-6	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	2	-	2	79	121
A2-7	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	5	-	5	85	115
A2-8	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	10	-	10	94	106
B2-3	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	12	-	12	104	96
A2-9	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	89	111
A2-10	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	82	118
A2-2	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	1	1	2	74	126
A2-11	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	2	2	4	77	123
A2-12	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	5	5	10	88	112
B2-4	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	8	4	12	106	94
B2-5	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg-Al	4	8	12	108	92

[0084]

[表6]

電池	正極(正極合剤)				金属Meの含有量(質量部)	箱組成	負極			評価	
	金属Me		金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)			Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)
	金属元素	イオン半径(Å)									
A3-3	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	0.01	-	0.01	95	105
A3-4	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	0.2	-	0.2	90	110
A3-5	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	0.5	-	0.5	82	118
A3-1	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	1	-	1	79	121
A3-6	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	2	-	2	81	119
A3-7	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	5	-	5	87	113
A3-8	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	10	-	10	96	104
B3-3	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	12	-	12	106	94
A3-9	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	89	111
A3-10	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	84	116
A3-2	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	1	1	2	76	124
A3-11	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	2	2	4	79	121
A3-12	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	5	5	10	90	110
B3-4	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	8	4	12	108	92
B3-5	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg-Al	4	8	12	110	90

[0085]

[表7]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価		
	金属 Me		金属 Me の酸化物 の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箔組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後 内部抵抗 (相対値)	保存後 パルス 放電電圧 (相対値)	
	金属 元素	イオン 半径 (Å)									電気 陰性度
A4-3	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	0.01	—	0.01	94	106
A4-4	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	0.2	—	0.2	87	113
A4-5	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	0.5	—	0.5	79	121
A4-1	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	1	—	1	76	124
A4-6	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	2	—	2	78	122
A4-7	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	5	—	5	84	116
A4-8	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	10	—	10	93	107
B4-3	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	12	—	12	103	97
A4-9	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	88	112
A4-10	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	81	119
A4-2	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	1	1	2	73	127
A4-11	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	2	2	4	76	124
A4-12	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	5	5	10	87	113
B4-4	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	8	4	12	105	95
B4-5	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg-Al	4	8	12	107	93

[0086]

[表8]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価		
	金属Me		金属Meの酸化物の含有量(質量部)	金属Meの含有量(質量部)	箔組成	Mg含有量(質量%)	Al含有量(質量%)	Al+Mg含有量(質量%)	保存後内部抵抗(相対値)	保存後パルス放電電圧(相対値)	
	金属元素	イオン半径(Å)									電気陰性度
A5-3	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	0.01	-	0.01	95	105
A5-4	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	0.2	-	0.2	89	111
A5-5	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	0.5	-	0.5	81	119
A5-1	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	1	-	1	78	122
A5-6	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	2	-	2	80	120
A5-7	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	5	-	5	86	114
A5-8	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	10	-	10	95	105
B5-3	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	12	-	12	105	95
A5-9	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	90	110
A5-10	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	83	117
A5-2	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	1	1	2	75	125
A5-11	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	2	2	4	78	122
A5-12	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	5	5	10	89	111
B5-4	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	8	4	12	107	93
B5-5	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg-Al	4	8	12	109	91

[0087]

[表9]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価		
	金属 Me		電気陰性度	金属 Me の酸化物の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箔組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後内部抵抗 (相対値)	保存後パルス放電電圧 (相対値)
	金属元素	イオン半径 (Å)									
A6-3	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	0.01	-	0.01	96	104
A6-4	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	0.2	-	0.2	91	109
A6-5	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	0.5	-	0.5	83	117
A6-1	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	1	-	1	80	120
A6-6	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	2	-	2	82	118
A6-7	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	5	-	5	88	112
A6-8	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	10	-	10	96	104
B6-3	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	12	-	12	107	93
A6-9	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	0.01	0.01	0.02	90	110
A6-10	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	0.1	0.1	0.2	85	115
A6-2	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	1	1	2	77	123
A6-11	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	2	2	4	80	120
A6-12	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	5	5	10	91	109
B6-4	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	8	4	12	109	91
B6-5	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg-Al	4	8	12	111	89

[0088]

[表10]

電池	正極(正極合剤)					負極(リチウム合金)				評価	
	金属 Me		電気陰性度	金属 Me の酸化物の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箔組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後内部抵抗 (相対値)	保存後パルス放電電圧 (相対値)
	金属元素	イオン半径 (Å)									
B1-6	Mg	0.65	1.31	0.05	0.05	Li-Mg	0.5	—	0.5	102	98
A1-13	Mg	0.65	1.31	0.1	0.095	Li-Mg	0.5	—	0.5	90	110
A1-14	Mg	0.65	1.31	0.5	0.48	Li-Mg	0.5	—	0.5	86	114
A1-5	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	0.5	—	0.5	81	119
A1-15	Mg	0.65	1.31	2	1.9	Li-Mg	0.5	—	0.5	85	115
A1-16	Mg	0.65	1.31	5	4.8	Li-Mg	0.5	—	0.5	93	107
B1-7	Mg	0.65	1.31	6	5.7	Li-Mg	0.5	—	0.5	105	95
B2-6	Al	0.50	1.61	0.05	0.04	Li-Mg	0.5	—	0.5	101	99
A2-13	Al	0.50	1.61	0.1	0.08	Li-Mg	0.5	—	0.5	89	111
A2-14	Al	0.50	1.61	0.5	0.42	Li-Mg	0.5	—	0.5	85	115
A2-5	Al	0.50	1.61	1	0.84	Li-Mg	0.5	—	0.5	80	120
A2-15	Al	0.50	1.61	2	1.7	Li-Mg	0.5	—	0.5	84	116
A2-16	Al	0.50	1.61	5	4.2	Li-Mg	0.5	—	0.5	92	108
B2-7	Al	0.50	1.61	6	5.0	Li-Mg	0.5	—	0.5	104	96

[0089]

[表11]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価		
	金属 Me		金属 Me の酸化物 の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箔組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後 内部抵抗 (相対値)	保存後 パルス 放電電圧 (相対値)	
	金属 元素	イオン 半径 (Å)									電気 陰性度
B3-6	Ti	0.68	1.54	0.05	0.05	Li-Mg	0.5	—	0.5	103	97
A3-13	Ti	0.68	1.54	0.1	0.095	Li-Mg	0.5	—	0.5	91	109
A3-14	Ti	0.68	1.54	0.5	0.47	Li-Mg	0.5	—	0.5	87	113
A3-5	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	0.5	—	0.5	82	118
A3-15	Ti	0.68	1.54	2	1.90	Li-Mg	0.5	—	0.5	86	114
A3-16	Ti	0.68	1.54	5	4.7	Li-Mg	0.5	—	0.5	94	106
B3-7	Ti	0.68	1.54	6	5.7	Li-Mg	0.5	—	0.5	106	94
B4-6	Zn	0.74	1.65	0.05	0.06	Li-Mg	0.5	—	0.5	100	100
A4-13	Zn	0.74	1.65	0.1	0.13	Li-Mg	0.5	—	0.5	88	112
A4-14	Zn	0.74	1.65	0.5	0.64	Li-Mg	0.5	—	0.5	84	116
A4-5	Zn	0.74	1.65	1	1.3	Li-Mg	0.5	—	0.5	79	121
A4-15	Zn	0.74	1.65	2	2.5	Li-Mg	0.5	—	0.5	83	117
A4-16	Zn	0.74	1.65	5	6.4	Li-Mg	0.5	—	0.5	91	109
B4-7	Zn	0.74	1.65	6	7.6	Li-Mg	0.5	—	0.5	103	97

[0090]

[表12]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価		
	金属 Me		金属 Me の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箱組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後 内部抵抗 (相対値)	保存後 パルス 放電電圧 (相対値)	
	金属 元素	イオン 半径 (Å)									電気 陰性度
B5-6	Zr	0.80	1.33	0.05	0.06	Li-Mg	0.5	—	0.5	102	98
A5-13	Zr	0.80	1.33	0.1	0.12	Li-Mg	0.5	—	0.5	90	110
A5-14	Zr	0.80	1.33	0.5	0.59	Li-Mg	0.5	—	0.5	86	114
A5-5	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	0.5	—	0.5	81	119
A5-15	Zr	0.80	1.33	2	2.3	Li-Mg	0.5	—	0.5	85	115
A5-16	Zr	0.80	1.33	5	5.9	Li-Mg	0.5	—	0.5	93	107
B5-7	Zr	0.80	1.33	6	7.0	Li-Mg	0.5	—	0.5	105	95
B6-6	Nb	0.70	1.60	0.05	0.06	Li-Mg	0.5	—	0.5	104	96
A6-13	Nb	0.70	1.60	0.1	0.11	Li-Mg	0.5	—	0.5	92	108
A6-14	Nb	0.70	1.60	0.5	0.55	Li-Mg	0.5	—	0.5	88	112
A6-5	Nb	0.70	1.60	1	1.1	Li-Mg	0.5	—	0.5	83	117
A6-15	Nb	0.70	1.60	2	2.2	Li-Mg	0.5	—	0.5	87	113
A6-16	Nb	0.70	1.60	5	5.5	Li-Mg	0.5	—	0.5	95	105
B6-7	Nb	0.70	1.60	6	6.6	Li-Mg	0.5	—	0.5	107	93

[0091]

[表13]

電池	正極(正極合剤)				負極(リチウム合金)				評価				
	金属元素	金属 Me イオン 半径 (Å)	電気 陰性度	金属 Me の酸化物 の含有量 (質量部)	金属 Me の含有量 (質量部)	箱組成	Mg 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	Al+Mg 含有量 (質量%)	保存後 内部抵抗 (相対値)	保存後 パルス 放電電圧 (相対値)		
												金属 Me	金属 Me
												陰性度	含有量
A7-1	Mg	0.65	1.31	1	0.95	Li-Mg	0.5	—	0.5	86	114		
A7-2	Zr	0.80	1.33	1	1.2	Li-Mg	0.5	—	0.5	84	116		
	Al	0.50	1.61	1	0.84								
A7-3	Ti	0.68	1.54	1	0.95	Li-Mg	0.5	—	0.5	84	116		
	Zn	0.74	1.65	1	1.3								
	Nb	0.70	1.60	1	1.1								

[0092] 電池A1-1~A1-16、A2-1~A2-16、A3-1~A3-16、A3-1~A3-16、A4-1~A4-16、A5-1~A5-16、A6-1~A6-16、では、優れた保存特性が得られた(表2~12)

。

[0093] 電池R1-1~R1-3、B1-1~B1-7、B2-1~B2-7、B3-1~B3-7、B4-1~B4-7、B5-1~B5-7、B6-1~B6-7では、保存特性が低下した。これらの電池では、Li含有量が88質量%以下もしくはMg含有量が0.01~10質量%の範囲外である負極、および/または、金属Meの酸化物の含有量が0.1~5質量部の範囲外である正極が用いられた。

電池R2-1~R2-3、R3-1~R3-3、R4-1~R4-3、R5-1~R5-3では、金属Meが、0.8Åよりも大きいイオン半径、および/または、1.65よりも大きい電気陰性度を有しており、保存特性が低下した。

[0094] 表1中の金属Meの酸化物が無添加である電池R1-1~R1-3を対比すると、Li-Mg箔を用いた電池R1-3では、Li箔もしくはLi-Al箔を用いた電池R1-1、R1-2に対して、保存後のパルス放電電圧の上昇幅は小さかった(88、90→93)。一方、表2中の、金属Meの酸化物を添加し、金属MeがMgである電池B1-1、B1-2、A1-1を対比すると、Li-Mg箔を用いた電池A1-1では、Li箔もしくはLi-Al箔を用いた電池B1-1、B1-2に対して、保存後のパルス放電電圧が大幅に上昇した(98、100→122)。金属MeがAl、Ti、Zn、Zr、Nbである場合も、上記と同様の傾向を示した(表2~3)。このことから、保存特性の向上効果は、正極に金属Meの酸化物を添加するとともに、負極にLiとMgを含む合金を用いる場合に顕著に得られることがわかる。

[0095] 表2中の金属MeがMgである電池B1-1、B1-2、A1-1、A1-2を対比すると、Li-Al箔(AI含有量:1質量%)を用いた電池B1-2では、Li箔を用いた電池B1-1に対して、保存後のパルス放電電圧の上昇幅は小さかった(98→100)。一方、Li-Mg箔(Mg含有量:1質量%)を用いた電池A1-1では、上述のようにパルス放電電圧が大幅に上昇し、Li-Mg-Al箔(Mg含有量:1質量%、AI含有量:

1質量%)を用いた電池A1-2では、保存後のパルス放電電圧が更に大きく上昇した(122→125)。金属MeがAl、Ti、Zn、Zr、Nbである場合も、上記と同様の傾向を示した(表2~3)。

[0096] 2種類の金属Meの酸化物を添加した電池A7-1~A7-3においても、優れた保存特性が得られた(表13)。

産業上の利用可能性

[0097] 本開示のリチウム一次電池は、例えば、各種メータ(例えば、電気、水道、ガスなどのスマートメータ)の主電源、メモリーバックアップ電源として好適に用いられる。

[0098] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

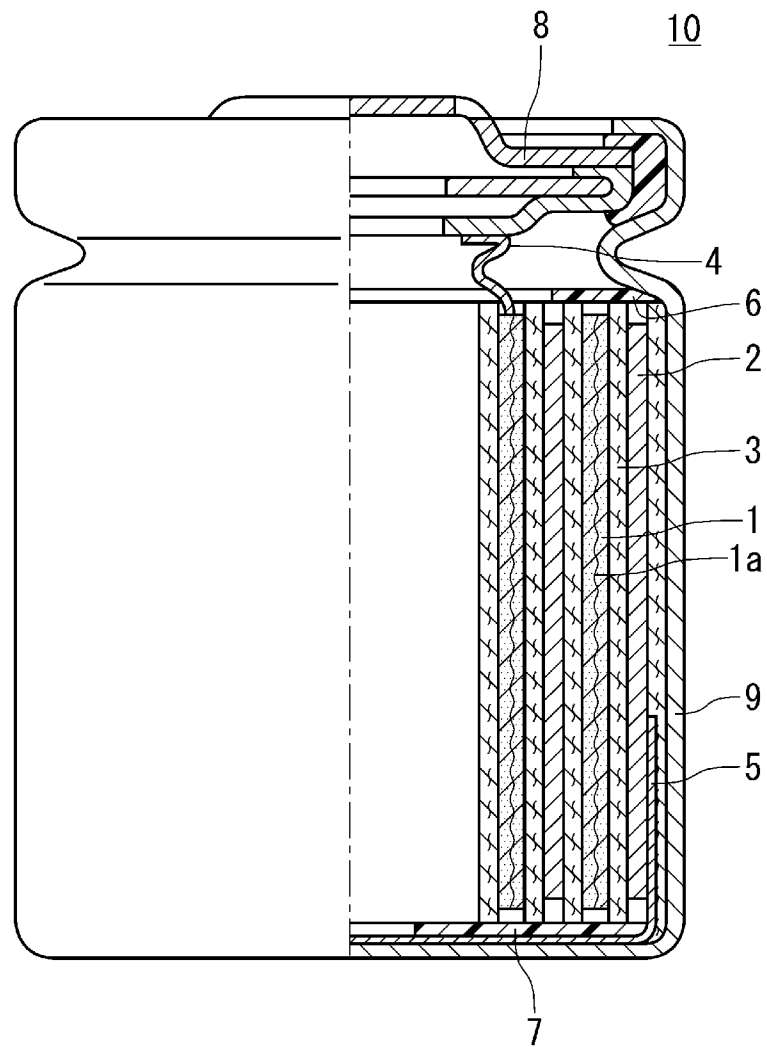
符号の説明

- [0099]
- 1 正極
 - 1 a 正極集電体
 - 2 負極
 - 3 セパレータ
 - 4 正極リード
 - 5 負極リード
 - 6 上部絶縁板
 - 7 下部絶縁板
 - 8 封口板
 - 9 電池ケース
 - 10 リチウム一次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、非水電解液と、を備え、
前記正極は、正極合剤を含み、
前記正極合剤は、二酸化マンガンと、マンガン以外の金属Meの酸化物と、を含み、
前記金属Meは、2以上の価数と、0.8 Å以下のイオン半径と、1.65以下の電気陰性度と、を有し、
前記正極合剤に含まれる前記金属Meの酸化物の量は、前記正極合剤に含まれる前記二酸化マンガン100質量部あたり、0.1質量部以上、5質量部以下であり、
前記負極は、リチウムとマグネシウムとを含む合金を含み、
前記合金中の前記リチウムの含有量は、88質量%超であり、
前記合金中の前記マグネシウムの含有量は、0.01質量%以上、10質量%以下である、リチウム一次電池。
- [請求項2] 前記合金は、アルミニウムを含み、
前記合金中の前記マグネシウムおよび前記アルミニウムを合計した含有量は、0.02質量%以上、10質量%以下である、請求項1に記載のリチウム一次電池。
- [請求項3] 前記金属Meは、マグネシウム、アルミニウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、およびニオブからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のリチウム一次電池。
- [請求項4] 前記二酸化マンガンの粒子径の中央値は、5 μm以上、40 μm以下である、請求項1に記載のリチウム一次電池。
- [請求項5] 前記二酸化マンガンのBET比表面積は、5 m²/g以上、40 m²/g以下である、請求項1に記載のリチウム一次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/026343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/40</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/50</i> (2010.01)i; <i>H01M 6/16</i> (2006.01)i FI: H01M4/06 L; H01M4/06 X; H01M4/40; H01M4/50; H01M6/16 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/06; H01M4/40; H01M4/50; H01M6/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-249213 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 05 September 2003 (2003-09-05)	1-5
A	WO 2003/090295 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 30 October 2003 (2003-10-30)	1-5
A	JP 2010-250969 A (PANASONIC CORPORATION) 04 November 2010 (2010-11-04)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/026343

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-249213	A	05 September 2003	US 2005/0106460 A1 WO 2003/081699 A1 EP 1492181 A1 CN 1643715 A KR 10-0629662 B1	
<hr/>					
WO	2003/090295	A1	30 October 2003	US 2005/0153207 A1 EP 1498965 A1 KR 10-0647052 B1 CN 1647299 A	
<hr/>					
JP	2010-250969	A	04 November 2010	US 2011/0059358 A1 WO 2010/116744 A1 EP 2273592 A1 CN 102027622 A	
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/50(2010.01)i; H01M 6/16(2006.01)i FI: H01M4/06 L; H01M4/06 X; H01M4/40; H01M4/50; H01M6/16 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/06; H01M4/40; H01M4/50; H01M6/16 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-249213 A (株式会社ブリヂストン) 05.09.2003 (2003 - 09 - 05)	1-5
A	WO 2003/090295 A1 (株式会社ブリヂストン) 30.10.2003 (2003 - 10 - 30)	1-5
A	JP 2010-250969 A (パナソニック株式会社) 04.11.2010 (2010 - 11 - 04)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.10.2024	国際調査報告の発送日 15.10.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 前田 寛之 4M 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/026343

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2003-249213	A	05.09.2003	US	2005/0106460	A1	
				WO	2003/081699	A1	
				EP	1492181	A1	
				CN	1643715	A	
				KR	10-0629662	B1	

WO	2003/090295	A1	30.10.2003	US	2005/0153207	A1	
				EP	1498965	A1	
				KR	10-0647052	B1	
				CN	1647299	A	

JP	2010-250969	A	04.11.2010	US	2011/0059358	A1	
				WO	2010/116744	A1	
				EP	2273592	A1	
				CN	102027622	A	
