

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3631206号

(P3631206)

(45) 発行日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(24) 登録日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/32

H O 1 M 4/32

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/62

C

H O 1 M 10/30

H O 1 M 10/30

Z

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-509100(P2001-509100)	(73) 特許権者	000001889
(86) (22) 出願日	平成12年7月5日(2000.7.5)		三洋電機株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/004507		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(87) 国際公開番号	W02001/004974	(74) 代理人	100095762
(87) 国際公開日	平成13年1月18日(2001.1.18)		弁理士 松尾 智弘
審査請求日	平成13年10月1日(2001.10.1)	(72) 発明者	小笠原 毅
(31) 優先権主張番号	特願平11-192555		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(32) 優先日	平成11年7月7日(1999.7.7)	(72) 発明者	曲 佳文
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	矢野 睦
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質粉末と、当該活物質粉末に添加混合された導電剤粉末とを有するアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、前記活物質粉末が、3～3.2価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子からなることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項2】

前記水酸化ニッケル粒子が、3～3.2価のコバルトを、ニッケル及び3～3.2価のコバルトの総量に基づいて、0.5～10重量%含有する請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項3】

前記水酸化ニッケル粒子が、さらに、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム及びガドリニウムの少なくとも一種を固溶元素として含有する請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の非焼結式ニッケル極を正極とし、亜鉛極、カドミウム極又は水素極を負極として有するアルカリ蓄電池。

【請求項5】

基体粒子と、当該基体粒子の表面に形成された導電層とからなる複合体粒子からなる活物質粉末を有するアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、前記基体粒子が、3～3

． 2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 6】

前記水酸化ニッケル粒子が、3 ～ 3.2 価のコバルトを、ニッケル及び 3 ～ 3.2 価のコバルトの総量に基づいて、0.5 ～ 10 重量% 含有する請求項 5 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 7】

前記水酸化ニッケル粒子が、さらに、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム及びガドリニウムの少なくとも一種を固溶元素として含有する請求項 6 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

10

【請求項 8】

請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の非焼結式ニッケル極を正極とし、亜鉛極、カドミウム極又は水素極を負極として有するアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ニッケル - 亜鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池、ニッケル - 水素蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極として使用される非焼結式ニッケル極に係わり、詳しくは、その充電受入れ性を改善することを目的とした、活物質粉末の改良に関する。

背景技術

アルカリ蓄電池用ニッケル極には、焼結式と非焼結式とがある。導電性芯体（集電体）に金属の焼結体を使用した焼結式ニッケル極には、焼結体の多孔度が低いために、充填可能な活物質量が少ない、すなわちエネルギー密度が低いという欠点がある。そこで、近年、導電性芯体に多孔度の高い発泡金属などを使用し、活物質を多量に充填した非焼結式ニッケル極が、注目されている。

20

しかしながら、ニッケル極には、焼結式か非焼結式かを問わず、水酸化ニッケルの充電受入れ性（充電効率）が良くないために、活物質利用率が低く、所期のエネルギー密度乃至放電容量が得られないという問題がある。

水酸化ニッケルの充電受入れ性を改善する方法としては、水酸化ニッケルにコバルト（2 価のコバルト）を固溶元素として含有せしめる方法が公知である（特開平 3 - 78965 号公報参照）。

30

しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記の従来方法では、水酸化ニッケルの充電受入れ性を十分に改善することはできないことが分かった。

本発明は、上記の従来方法における課題を解決するべくなされたものであって、充電受入れ性が良いために放電容量乃至エネルギー密度が大きい非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（第 1 電極）は、活物質粉末と、当該活物質粉末に添加混合された導電剤粉末とを有し、前記活物質粉末が、3 ～ 3.2 価のコバルト固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子からなる。また、別の本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（第 2 電極）は、基体粒子と、当該基体粒子の表面に形成された導電層とからなる複合体粒子からなる活物質粉末を有し、前記基体粒子が、3 ～ 3.2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子である。以下においては、第 1 電極と第 2 電極とを本発明電極と総称することがある。

40

本発明電極は、水酸化ニッケル粒子が 3 ～ 3.2 価のコバルトを固溶元素として含有するので、充電受入れ性が極めて良い。3 ～ 3.2 価のコバルトを固溶元素として含有することにより、充電時のプロトンの脱離速度が大きくなるため、及び、水酸化ニッケル粒子の導電性が向上するため、と考えられる。なお、3.2 価を越えるコバルトを固溶元素として生成せしめることはできない。

水酸化ニッケル粒子としては、3 ～ 3.2 価のコバルトを、ニッケル及び 3 ～ 3.2 価のコバルトの総量に基づいて、0.5 ～ 10 重量%（質量%）含有するものが好ましい。3

50

～ 3 . 2 価のコバルトの含有率が 0 . 5 重量%未満の場合は、充電受入れ性が十分に改善されないために、一方同含有率が 1 0 重量%を越えた場合は、水酸化ニッケルの充填量が大きく減少するために、いずれの場合も十分な放電容量が得られない。

水酸化ニッケル粒子に、3 ~ 3 . 2 価のコバルトを固溶元素として含有せしめる方法としては、2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粒子粉末をアルカリ共沈法により作製した後、この水酸化ニッケル粒子粉末をアルカリ水溶液に添加し、酸素存在下において、加熱処理する方法が挙げられる。通常、加熱処理温度は 5 0 ~ 1 2 0 、加熱処理時間（反応時間）は 1 5 分 ~ 2 時間である。加熱処理時間を調整することにより、コバルトの価数を制御することができ、加熱処理時間が長くなるほど、固溶するコバルトの価数が増大する。加熱処理時間が 1 5 分未満の場合は、通常、コバルトを 3 価まで酸化 10
することができない。水酸化ニッケル粒子に 3 価未満のコバルトを固溶元素として含有せしめても、プロトンの脱離挿入速度を大きくしたり、導電性を高めたりすることはできない。

水酸化ニッケル粒子としては、さらに、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム及びガドリニウムの少なくとも一種を固溶元素として含有するものが好ましい。これらの固溶元素を含有することにより、充放電サイクルにおけるニッケル極の膨化が抑制されて、充放電サイクルの経過に伴う放電容量の減少が抑制される。これらの固溶元素の好適な含有量は、ニッケルと上記の固溶元素との総量に基づいて、0 . 5 ~ 5 重量%である。同含有量が 0 . 5 重量%未満の場合は、ニッケル極の膨化が十分に抑制されず、一方同含有量が 5 重量%を越えた場合は、 20
水酸化ニッケルの充填量が減少して放電容量が減少する。

第 1 電極では、上記の水酸化ニッケル粒子からなる粉末（活物質粉末）に、導電剤粉末が添加される。また、第 2 電極では、上記の水酸化ニッケル粒子（基体粒子）の表面に導電層が形成された複合体粒子粉末が活物質粉末として使用される。

第 1 電極における導電剤粉末としては、金属コバルト粉末、コバルト化合物粉末（一酸化コバルト粉末、水酸化コバルト粉末又はオキシ水酸化コバルト粉末）、及び、金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下にて加熱処理することにより作製されたナトリウム含有コバルト化合物粉末が例示される。また、第 2 電極における導電層としては、金属コバルト層、コバルト化合物層（一酸化コバルト層、水酸化コバルト層又はオキシ水酸化コバルト層）、及び、金属コバルト層又はコバルト化合物層を粒子表面に形成した水酸化ニッケル粉末に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下にて加熱処理することにより形成されたナトリウム含有コバルト化合物層が例示される。第 2 電極における導電層は、例えば、特開平 1 0 - 2 9 4 1 0 9 号公報 30
に開示の方法により形成することができる。第 1 電極においてはナトリウム含有コバルト化合物粉末が、また第 2 電極においてはナトリウム含有コバルト化合物層が、導電率が特に高いので、好ましい。ナトリウム含有コバルト化合物粉末を作製する際の加熱処理温度及びナトリウム含有コバルト化合物層を基体粒子の表面に形成する際の加熱処理温度は、5 0 ~ 2 0 0 が好ましい。加熱処理温度が 5 0 未満の場合は、電導率の低い CoH_2O が多く析出し、一方過熱処理温度が 2 0 0 を越えた場合は、電導率の低い Co_3O_4 が多く析出する。加熱処理時間は、一般的に、0 . 5 ~ 1 0 時間である。ナトリウム含有 40
コバルト化合物のナトリウム含有率は 0 . 1 ~ 1 0 重量%が好ましい。なお、ナトリウム含有率は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の濃度に依存し、その濃度が高いほど高くなる。

第 1 電極において、導電剤粉末として金属コバルト粉末、コバルト化合物粉末又はナトリウム含有コバルト化合物粉末を使用する場合の活物質粉末に対する導電剤粉末の好適な比率、及び、第 2 電極において、導電層として金属コバルト層、コバルト化合物層又はナトリウム含有コバルト化合物層を形成する場合の基体粒子に対する導電層の好適な比率は、活物質粉末又は基体粒子に対するコバルトの比率で、2 ~ 1 5 重量%である。同比率が 2 重量%未満の場合は、導電性が十分に高められないために、一方同比率が 1 5 重量%を越えた場合は、水酸化ニッケルの充填量が減少するために、いずれの場合も十分な放電容量 50

が得られない。

本発明電極は、ニッケル - 亜鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池又はニッケル - 水素化合物蓄電池の正極として使用して好適である。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(予備実験)

水酸化コバルト粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90℃で5時間加熱処理した。加熱処理後、水洗し、60℃で乾燥して、ナトリウム含有コバルト化合物を作製した。このナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率を、原子吸光法によりナトリウムを定量分析して求めたところ、1重量%であった。

10

(実験1)

本発明電極又は比較電極を正極とするニッケル - カドミウム蓄電池を作製し、充放電試験を行って、それぞれの放電容量を調べた。

(実施例1)

(ステップ1-1)

硫酸ニッケル256g及び硫酸コバルト7.8gを水に溶かした水溶液2.5リットルに、pHメータにて液のpHを監視しながら、5重量%アンモニア水溶液と、1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液とを同時に滴下して、液のpHを11に保持した。pHメータとして、自動温度補償付きガラス電極を用いた。次いで、沈殿物をろ別し、水洗し、真空乾燥して、コバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を作製した。発光分析により水酸化ニッケルのコバルト含有量を求めたところ、ニッケルとコバルトの総量に基づいて、3重量%であった。また、鉄の2価/3価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、2であった。

20

(ステップ1-2)

ステップ1-1で作製した2価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、大気中にて、80℃で1時間加熱処理した後、水洗し、65℃で乾燥した。鉄の2価/3価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、3.1であった。以下に登場するコバルトの価数も全て、鉄の2価/3価酸化還元滴定法により求めたものである。

30

(ステップ1-3)

水酸化コバルト粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90℃で5時間加熱処理し、水洗し、60℃で乾燥して、ナトリウム含有コバルト化合物を作製した。このナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率を、原子吸光法によりナトリウムを定量分析して求めたところ、1重量%であった。ステップ1-2で作製した3.1価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末と、上記のナトリウム含有コバルト化合物とを、重量比9:1で混合し、得られた混合粉末100gと、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20gとを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体(多孔度95%;平均孔径200µm)の空孔内に充填し、乾燥し、加圧成型して、正極としての非焼結式ニッケル極(第1電極;電極寸法:縦40mm、横60mm)を作製した。

40

(ステップ1-4)

ステップ1-3で作製した正極、この正極の1.8倍の電気化学的容量を有する従来公知のペースト式カドミウム極(負極;電極寸法:縦42mm、横100mm)、ポリアミド不織布(セパレータ)、30重量%水酸化カリウム水溶液(アルカリ電解液)、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのニッケル - カドミウム蓄電池A1を作製した。

(実施例2)

(ステップ2-1)

50

硫酸ニッケル 2.56 g 及び硫酸コバルト 7.8 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、pHメータにて液の pH を監視しながら、5 重量%アンモニア水溶液と、1 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液とを同時に滴下して、液の pH を 11 に保持した。pHメータとして、自動温度補償付きガラス電極を用いた。次いで、沈殿物をろ別し、水洗し、真空乾燥して、コバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を作製した。発光分析により水酸化ニッケルのコバルト含有量を求めたところ、ニッケルとコバルトの総量に基づいて、3 重量%であった。また、鉄の 2 価 / 3 価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、2 であった。

(ステップ 2 - 2)

ステップ 2 - 1 で作製した 2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末と、2.5 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比 1 : 10 で混合し、大気中にて、80 °C で 1 時間加熱処理した後、水洗し、65 °C で乾燥した。鉄の 2 価 / 3 価酸化還元滴定法によりコバルトの価数を調べたところ、3.1 であった。以下に登場するコバルトの価数も全て、鉄の 2 価 / 3 価酸化還元滴定法により求めたものである。

10

(ステップ 2 - 3)

硫酸コバルト 13.1 g を水に溶かした水溶液 1 リットルに、ステップ 2 - 2 で作製した 3.1 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末 100 g を入れ、攪拌しながら 1 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して液の pH を 11 に調整した後、1 時間攪拌を続けて反応させた。なお、反応中、液の pH が若干低下した時点で 1 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して、液の pH をほぼ 11 に保持した。次いで、沈殿物をろ別し、水洗し、真空乾燥して、水酸化ニッケル粒子 (基体粒子) の表面に水酸化コバルト層 (導電層) が形成された複合体粒子からなる粉末を作製した。基体粒子に対する導電層の比率は、水酸化ニッケル粒子に対するコバルトの比率で、5 重量%である。

20

(ステップ 2 - 4)

ステップ 2 - 3 で作製した粉末と、2.5 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比 1 : 10 で混合し、90 °C で 5 時間加熱処理した後、水洗し、65 °C で乾燥して、水酸化ニッケル粒子 (基体粒子) の表面にナトリウム含有コバルト化合物層 (導電層) が形成された複合体粒子からなる活物質粉末を得た。ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率は、予備実験から 1 重量%と推定される。

30

(ステップ 2 - 5)

ステップ 2 - 4 で作製した活物質粉末 100 g と、結着剤としての 1 重量%メチルセルロース水溶液 20 g とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体 (多孔度 95%; 平均孔径 200 μm) の空孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、正極としての非焼結式ニッケル極 (第 2 電極) を作製した。

(ステップ 2 - 6)

ステップ 2 - 5 で作製した正極、この正極の 1.8 倍の電気化学的容量を有する従来公知のペースト式カドミウム極 (負極; 電極寸法: 縦 42 mm、横 100 mm)、ポリアミド不織布 (セパレータ)、30 重量%水酸化カリウム水溶液 (アルカリ電解液)、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AA サイズのニッケル - カドミウム蓄電池 A2 を作製した。

40

(実施例 3)

ステップ 2 - 2 における加熱処理時間を 1 時間に代えて 15 分としたこと以外は実施例 2 と同様にして、ニッケル - カドミウム蓄電池 A3 を作製した。加熱処理後のコバルトの価数は、3.0 であった。

(実施例 4)

ステップ 2 - 2 における加熱処理時間を 1 時間に代えて 2 時間としたこと以外は実施例 2 と同様にして、ニッケル - カドミウム蓄電池 A4 を作製した。加熱処理後のコバルトの価数は、3.2 であった。

(比較例 1)

50

ステップ 1 - 2 における加熱処理時間を 1 時間に代えて 10 分としたこと以外は実施例 1 と同様にして、ニッケル - カドミウム蓄電池 X を作製した。加熱処理後のコバルトの価数は、2.9 であった。

(比較例 2)

硫酸ニッケル 256 g 及び硫酸コバルト 7.89 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、5 重量%アンモニア水溶液と、4 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、攪拌しながら同時に滴下して液の pH を 11 に調整し、1 時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。

ステップ 1 - 3 において、3.1 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末に代えて、2 価のコバルトを固溶元素として含有する上記の水酸化ニッケル粉末を使用したこと以外は実施例 1 のステップ 1 - 3 ~ 1 - 4 と同様の操作を行って、ニッケル - カドミウム蓄電池 Y を作製した。

(比較例 3)

硫酸ニッケル 256 g 及び硫酸コバルト 7.89 g を水に溶かした水溶液 2.5 リットルに、5 重量%アンモニア水溶液と、4 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、攪拌しながら同時に滴下して液の pH を 11 に調整し、1 時間攪拌した後、ろ別し、水洗し、真空下にて乾燥して、2 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末を得た。

ステップ 2 - 3 において、3.1 価のコバルトを固溶元素として含有する水酸化ニッケル粉末に代えて、2 価のコバルトを固溶元素として含有する上記の水酸化ニッケル粉末を使用したこと以外は実施例 2 のステップ 2 - 3 ~ 2 - 6 と同様の操作を行って、ニッケル - カドミウム蓄電池 Z を作製した。

<各電池の放電容量>

電池 A1 ~ A4、X、Y 及び Z について、25 ℃ にて 0.1 C で 16 時間充電した後、25 ℃ にて 1 C で 1.0 V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電を 10 サイクル行い、各電池の 10 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 1 に示す。表 1 中の放電容量は、ニッケル - カドミウム蓄電池 A2 の 10 サイクル目の放電容量を 100 としたときの指数である。

表 1

電池	10 サイクル目の放電容量
A1	96
A2	100
A3	99
A4	99
X	91
Y	84
Z	89

表 1 に示すように、本発明電極を正極に使用したニッケル - カドミウム蓄電池 A1 ~ A4 は、比較電極を正極に使用したニッケル - カドミウム蓄電池 X、Y 及び Z に比べて、放電容量が大きい。この結果から、水酸化ニッケルに 3 ~ 3.2 価のコバルトを固溶元素として含有せしめることにより、放電容量が増大することが分かる。

(実験 2)

水酸化ニッケル粒子の 3 価コバルト含有量と放電容量の関係を調べた。

ステップ 2 - 1 において硫酸ニッケル及び硫酸コバルトの各使用量を表 2 に示す如く変更したこと以外は実施例 2 のステップ 2 - 1 ~ 2 - 6 と同様の操作を行って、ニッケル - カドミウム蓄電池 B1 ~ B4 を作製した。ステップ 2 - 2 における加熱処理後のコバルトの価数は、いずれも 3.1 であった。

電池 B1 ~ B4 について、実験 1 で行ったものと同じ条件の充放電を 10 サイクル行い、各電池の 10 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 2 に示す。表 2 には、電池 A2 の結果も表 1 より転記して示してあり、表 2 中の放電容量は、電池 A2 の 10 サイクル目の

放電容量を100としたときの指数である。また、表2中の固溶率は、水酸化ニッケル粒子中のニッケル及びコバルトの総量に対するコバルトの比率（重量%）を表す。

表2

電池	NiSO ₄ (g)	CoSO ₄ (g)	固溶率 (重量%)	10サイクル 目の放電容量
B1	263	0.13	0.05	92
B2	262	1.31	0.5	99
A2	256	7.89	3	100
B3	237	26.3	10	98
B4	224	39.3	15	93

10

表2に示すように、電池A2、B2及びB3の放電容量は、電池B1及びB4の放電容量に比べて、格段大きい。この結果から、水酸化ニッケル粒子のコバルト含有量は、ニッケル及びコバルトの総量に基づいて、0.5～10重量%が好ましいことが分かる。

産業上の利用可能性

充電受入れ性の良いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極が提供される。

フロントページの続き

- (72)発明者 東山 信幸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 木本 衛
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 伊藤 靖彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 小川 進

- (56)参考文献 特開平11-13514(JP,A)
特開平11-176432(JP,A)
特開平11-147719(JP,A)
特開平3-78965(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/52
H01M 4/32
H01M 4/62
H01M 10/30