

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4043513号
(P4043513)

(45) 発行日 平成20年2月6日 (2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日 (2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 45/02 (2006.01)	CO 1 G 45/02
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00
HO 1 M 4/50 (2006.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 Z

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-501318	(73) 特許権者	デュラセル、インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成8年6月5日 (1996.6.5)		アメリカ合衆国コネチカット州、ベゼル、
(65) 公表番号	特表平11-506721		パークシャー、コーポレイト、パーク (
(43) 公表日	平成11年6月15日 (1999.6.15)		番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/008833	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄
(87) 国際公開番号	W01996/040588	(74) 代理人	弁理士 小野寺 捷洋
(87) 国際公開日	平成8年12月19日 (1996.12.19)	(74) 代理人	弁理士 中村 行孝
審査請求日	平成15年5月9日 (2003.5.9)	(72) 発明者	ボーデン, ウィリアム エル.
(31) 優先権主張番号	08/474,871		アメリカ合衆国ニューハンプシャー州、ナ
(32) 優先日	平成7年6月7日 (1995.6.7)		シュア、カテドラル、サークル、28
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用の改良された二酸化マンガ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガンマ電解二酸化マンガンの処理方法であって、
前記ガンマ電解二酸化マンガが、硫酸マンガ溶液を硫酸溶液中で電気分解に付することにより調製されてなるものであり、前記処理方法が、

a) 水酸化ナトリウムを含んで成る溶液中で前記電解二酸化マンガンを処理し、硫酸溶液中での前記電気分解により生じた前記電解二酸化マンガンの表面酸性度の一部を中和し、

b) 前記中和した電解二酸化マンガを酸性水溶液中で混合し、前記電解二酸化マンガ中におけるイオン交換可能なナトリウムを水素で置き換え、ナトリウム量が減少した処理された E M D 中間体を生成し、

c) 前記処理した電解二酸化マンガ中間体を、水酸化リチウム、カルボン酸リチウム、炭酸リチウム、安息香酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム及びこれらの混合物から選択されるリチウム化合物を包含してなる塩基性水溶液で処理し、工程 (b) における前記電解二酸化マンガ中に導入される水素をリチウムで置き換え、前記処理された電解二酸化マンガンのナトリウム量が 1 0 0 0 ppm 未満とされた、リチウムを含有する電解二酸化マンガ生成物を生成してなり、及び

d) 前記リチウムを含有する二酸化マンガを、少なくとも 3 5 0 °C の温度で、前記二酸化マンガの少なくとも 3 0 重量%をガンマ形態からベータ形態に変換するのに十分な時間において熱処理することを含んでなる、処理方法。

10

20

【請求項 2】

前記リチウム化合物が、水酸化リチウム、カルボン酸リチウム、炭酸リチウム、安息香酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム及びこれらの混合物から選択されるものである、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

前記塩基性水溶液が、水酸化リチウムを含んで成るものである、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 4】

リチウムアノードと、電解質と、及び請求項 1～3 のいずれか一項に記載の処理方法により調製された二酸化マンガンを製造されたカソードとを備えて成る、電気化学的電池。

10

【発明の詳細な説明】

本発明は、改良された二酸化マンガンの製造法、および改良された二酸化マンガンの電気化学的電池における使用に関するものである。特に、本発明は、電解二酸化マンガンを、およびそのリチウム電気化学的電池における使用に関するものである。

蓄電池の様な電気化学的電池は、金属アノードおよび金属のイオンを受容できる活性物質のカソードを一般的に特徴としている。イオンを伝送する媒体として作用させるために、電解質はアノードおよびカソードの両方と接触して配置されている。電池が放電する際、金属イオンはアノードから離れて、電解質に入り、次いでカソードの活性物質により吸収されて、その結果、カソードから電子が放出される。電気化学的電池の一般的に一形態は、リチウムの様な軽アルカリ金属のアノード、および二酸化マンガンの様な遷移金属酸化物であるカソード活性物質からなる。

20

二酸化マンガンの製造には、一般的に硫酸マンガンを硫酸溶液中で電解される電解法が使用される。得られる電解二酸化マンガ（EMD）は、その製造で使用される硫酸に起因する残留表面酸性度を有するが、この酸性度は、電解二酸化マンガンを電気化学的電池に効果的に使用する前に中和しなければならない。この中和のために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または NH_4OH の様な他の塩基も提案されているが、水酸化ナトリウム溶液が最も多くこの中和に使用されている。水酸化ナトリウムは、そのコスト、入手可能性、および環境問題、ならびに製品の最終用途との相容性のために好ましい。

中和工程では、 MnO_2 の中に陽イオンが不可避免的に導入されるが、EMD 製造用の中和塩基として水酸化ナトリウムを使用すると、ナトリウムが主として二酸化マンガンの表面上に導入される。現在、この中和された EMD カソードの活性物質として使用すると、電池の放電により、残留するイオン交換可能なナトリウムが放出されることがあると推測されている。電池の電解質中でナトリウムがリチウムイオンと交換し、リチウムアノードの劣化につながる反応を開始することがあると考えられる。電解質溶液に由来するナトリウムイオンは明らかにリチウムアノード上に堆積し、ナトリウムがリチウムと交換され、次いで金属 Na が電解質と反応し得る。金属 Li も電解質と反応し得るが、炭酸塩が Li を不動態化させて、それ以上の反応を阻止する。しかし、炭酸塩は Na を不動態化することはできない。したがって、リチウム電池の貯蔵寿命が悪影響を受ける。今回、この問題を回避するために、改良された二酸化マンガンの製造法が開発された。

30

40

今回、二酸化マンガカソード電極材料のイオン交換可能なナトリウム含有量を低減させることにより、リチウム一次電気化学的電池の貯蔵寿命および負荷電圧が増加することが分かった。好ましい実施態様によれば、電解二酸化マンガ中に存在するイオン交換可能なナトリウムをリチウムで置き換えて、それによってリチウム電池アノードのナトリウム汚染を回避する。

電解二酸化マンガンは、ガンマ結晶構造を特徴とする。長い間、ガンマ二酸化マンガンをリチウム電池のカソード材料として使用する前に、二酸化マンガンを熱処理し、水分を除去すると共に結晶構造をガンマ相から主としてベータ相に変換しなければならないと考えられて来た。二酸化マンガがリチウム電池のカソード活性材料として十分な性能を有するためには、ベータ結晶形態が少なくとも 30% で、90% 未満であるべきであることが

50

分かっている。この範囲外にあるものは、この範囲内にあるものよりもカソードして利用するには劣っている。

本発明により、EMD中に存在するイオン交換可能なナトリウムを除去し、リチウムで置き換えてから、二酸化マンガンをガンマ形態から主としてベータ形態に熱的に変換する。EMD中に存在するイオン交換可能なナトリウムをリチウムで置き換えることは、EMD中に存在するイオン交換可能なナトリウムを先ず水素で置き換えることからなる方法により達成される。これは、EMDを酸の水溶液中でスラリー化することにより容易に達成される。次いで、得られた酸性EMDを、水酸化リチウムの様なリチウム含有化合物の塩基性溶液中で中和する。この中和工程では、イオン交換により、前に導入された水素がリチウムで置き換えられる。次いでEMDを水で洗浄し、乾燥させ、通常の方法で昇温下で熱処理して、ガンマEMDをガンマおよびベータ形態の混合物に変換した後、それを電気化学的電池の活性カソード成分として使用する。

二酸化マンガんと強塩基媒体の直接接触を避ける様に注意しなければならない。これによりEMD粒子の完全性が壊れ、1ミクロン未満の大きさの粒子径を有する MnO_2 が生じると思われる。一度、 MnO_2 クリスタライトの群が壊れると、1ミクロン未満の MnO_2 が、処理困難な、電池の電気化学的に活性な材料として使用できないスライムになる。 MnO_2 を有用な、大きな粒子に再構築するには、困難で経費のかかる製法が必要である。粒子状EMDを高pH $LiOH$ 溶液と接触させることは、リチウムを MnO_2 の結晶格子の中に導入することも可能であるし、それによってその結晶構造をカソード活性材料として使用できない形態に変えることもある。

本方法で、 $NaOH$ で中和したEMDを先ず酸で処理することにより、イオン交換可能なナトリウムを水素で置き換えることができる。次いで、 MnO_2 のスラリーにリチウム化合物の塩基性溶液を調整しながら加えて、スラリーのpHを高くすることにより、水素をリチウムと置き換えることができる。この調整しながら行なう中和により、有利な機械的／物理的特性を与える MnO_2 の結晶群の破壊が最少限に抑えられる。

上記の様に、硫酸中で硫酸マンガンを酸電解することにより製造されたガンマ二酸化マンガンは、典型的には水性水酸化ナトリウムで洗浄して、EMD生成物の表面酸性度を中和する。この中和により、イオン交換可能なナトリウムが MnO_2 中に、主としてその表面に導入される。EMD中に存在するナトリウムイオンの量は、一般的に約800ppm～約3000ppmであり、EMDをベータ形態に熱的に変換してリチウム電池に使用すると、このナトリウム含有量がそのまま MnO_2 により保持される。本発明によりリチウム電池に使用するには、ガンマ／ベータ MnO_2 に含まれるNaは、約1000ppm未満、より好ましくは約800ppm未満、最も好ましくは約400ppm未満であることが分かった。

したがって、EMDのナトリウム含有量は一般的に低下させる必要がある。

本発明の方法の好ましい実施態様では、平均粒子径が約10～約50ミクロンであり、ナトリウム含有量が約800ppm～約3000ppmである($NaOH$ による中和の後)粒子状EMDを酸水溶液中で、EMD中のイオン交換可能なナトリウムを水素で置き換えるのに十分な時間スラリー化する。EMDは硫酸媒体中で形成され、一般的に約1重量%の硫酸塩を含む。硫酸スラリーを沈降させて、上澄み液を除去する。酸処理には、リン酸、硝酸、および硫酸の様な、あらゆる強酸を使用することができる。硫酸は、比較的安価であり、容易に入手でき、一般的に有害な汚染物を含まないもので、好ましい酸である。

次いで、リチウム化合物の水溶液を、酸処理して、イオン交換したEMD徐々に加えて、水素イオンをリチウムイオンで置き換える。リチウム化合物は、水酸化リチウム、カルボン酸リチウム、炭酸リチウム、安息香酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、等を含む、どの様な水溶性リチウム塩でもよい。水酸化リチウムが好ましい。リチウム陽イオンが MnO_2 中の水素を置き換えるにつれて、スラリーの酸性度が次第に低下する。したがって、リチウム陽イオンを含むアルカリ溶液を使用して水素をイオン交換する場合、溶液のpHを追跡することにより、イオン交換の進行を都合良く監視することができる。 MnO_2 を適度にイオン交換した後、リチウム含有EMDを脱イオン水で洗浄して、粒子上に残留する過剰のリチウム塩を除去する。

上記の様に、 MnO_2 のナトリウム含有量を下げるのが有利であるが、ある程度のナトリウム含有量は、 MnO_2 を使用する電気化学的電池の性能に重大な悪影響を及ぼすことなく、許容できる。したがって、ナトリウム含有量を所望の水準に下げる本方法では、以前は汚染物として許容できなかったある量のナトリウムを含むことができる、経済的な、市販等級の試薬を使用することができる。例えば、市販等級の硫酸および／または水酸化リチウムをイオン交換工程で使用する場合、イオン交換度は、試薬と共に導入される追加のナトリウムを補償する様に調節することができる。

リチウム一次電池に二酸化マンガンをを使用する場合、ガンマEMDはベータ結晶形態に変換する必要がある。実際、ガンマ MnO_2 の少なくとも約30重量%がベータ形態に変換される様に、ガンマ MnO_2 は部分的にのみ変換する。好ましくは、ガンマ MnO_2 の約60～約90重量%をベータ形態に変換するが、このことは、当業者には公知であり、また例えば共に譲渡された米国特許第4,921,689号明細書に教示されている。

ガンマ MnO_2 をベータ形態に変換するためのEMDの熱変換に続いて、通常の製造技術を使用して MnO_2 からカソードを製造することができる。例えば、変換された MnO_2 を、カーボンブラックの様な導電性付与剤、およびPTFEの様な結合剤と組み合わせて混合物をつくり、次いでその MnO_2 混合物をカソード構造物に形づくる。

ベータ変換された MnO_2 は、典型的には、非水性電解質を有する電気化学的電池用の電気化学的に活性なカソード成分として使用される。例えば、標準的なボタン電池では、 MnO_2 混合物をディスク形状にプレスする。標準的ならせん状に巻いた電池では、混合物を適した基材の少なくとも片側に塗布する。基材は、電池の特定のデザインに応じて、多孔質であっても、なくてもよい。

らせん状に巻いた電池の一形態は、いわゆる「ゼリーロール」型の構造を使用して製造するが、そこでは電極群が、陽極、セパレーター、および陰極の交互の層が、陰極が外側に位置する様にして、らせん状に巻き上げたリボン状構造のロールを、含んでなる。陽極および陰極を分離して互いに短絡しない様に設計されたセパレーターは、典型的には微細孔質のポリプロピレンである。電池は、内側底部表面上に電気絶縁部材を備えたステンレス鋼製の円筒形の缶を含んでなる。電池は、非水性溶剤に溶解させた1種又は2種以上のリチウム塩を含んでなる非水性電解質も含む。この分野で公知の様に、好適なリチウム塩としては、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、およびそれらの混合物、等があり、好適な非水性溶剤としては、ジメトキシエタン、炭酸ジエチル、ジエトキシエタン、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、およびそれらの混合物、等がある。陽極は、適した基材の上にプレスしたベータ変換された MnO_2 であり、陰極はリチウム金属ホイルである。電池の上部で電極機構の上に絶縁体層を配置して、電池の上部をプラスチック密封部材で密封し、そこを通して陽極端子を配置して、陽極に電氣的に接続する。陰極は、陰極端子である容器と電氣的に接続している。

代表的な「ボタン」型一次リチウム電気化学的電池では、金属容器が陽極端子として作用し、陰極端子として作用する金属キャップを有しており、プラスチックの絶縁および密封部材がキャップ容器に対して密封しながら、キャップを容器から分離している。陰極は、集電体層を経由してキャップと電氣的に接触しているリチウム金属である。ベータ変換二酸化マンガンのプレスしたディスクは、もう一つの集電体層を経由して陽極端子である金属容器と電氣的に接触している陽極として作用する。

ベータ変換された、リチウム交換された二酸化マンガンは、本発明により、特にリチウム一次電池用の改良されたカソード材料であることが分かっているが、（ベータ形態への熱的変換の前の）リチウム交換されたガンマ MnO_2 は、亜鉛-アルカリ電池、その他の電池の様に水性電解質を使用する電池を包含する、他の型の電池のための電気化学的に活性なカソード成分としても有用である。亜鉛アルカリ電池は、この分野で一般的に知られている様に、一端が閉鎖され、他端が密封機構により密封された円筒形の金属容器を含んでなる。これらの電池は、電気化学的に活性なアノード成分として亜鉛粉末ゲル、電気化学的に活性なカソード成分としてガンマ MnO_2 、および電解質としてアルカリ性水酸化カ

10

20

30

40

50

リウム溶液を含む。 MnO_2 は、電池の陽極端子を構成する金属缶と物理的および同時に電氣的に接触し、典型的には「爪」と呼ばれる金属集電体は、ゲル化した亜鉛アノードと、また金属製の末端キャップと、物理的および電氣的に接触している。金属製の末端キャップは、電池の陰極端子として作用する。

下記の諸例は、本発明を説明し、リチウム-二酸化マンガン電気化学的電池におけるカソード部材として使用した場合の、改良された本発明の MnO_2 の特性を立証するために提供するものである。

実施例 1

リチウム交換した電解二酸化マンガンを下記の様に製造した。

1 kg部の市販等級の、 $NaOH$ で中和した、約50ミクロンの平均粒子径を有し、約2200 ppmのナトリウムを含むEMD（ガンマ MnO_2 ）を、2リットルの1モル硫酸を含むフラスコ中でスラリー化した。このスラリーを常温で約2時間攪拌した後、EMD粒子を懸濁液から沈降させた。フラスコ中の液体をサイホンで除去した。2リットル部の新しい1モル硫酸を加えて、 MnO_2 の固体をさらに2時間攪拌して再度スラリー化し、その後、固体を再び沈降させて、液体をサイホンで除去した。残った固体の、酸処理した、水素イオン交換した、またはプロトン化したEMDを、3リットルの脱イオン水中で約1時間攪拌してスラリー化することにより洗浄した。次いで固体を沈降させて、液体をサイホンで除去し、洗浄した固体を2リットルの新しい脱イオン水中に再度スラリー化した。

次に、攪拌している懸濁液に、スラリーのpHを監視しながら、水酸化リチウムを徐々に加えた。スラリーのpHが約7〜7.5に安定するまで、水酸化リチウムの一部を少しずつ加えた。このpHは、二酸化マンガン中のイオン交換可能な水素がリチウムイオンで置き換えられたことを示している。

次いで、スラリーをフリットガラス漏斗を通して真空濾過し、漏斗上の集めた固体に100mlずつの脱イオン水を用いて洗浄し真空濾過した、この作業を3回行った。洗浄した固体をフリットガラス漏斗上で周囲の条件下で約16時間乾燥させ、次いでガラスビーカーに移し、真空中、125℃で約24時間乾燥させた。次いで、乾燥したリチウム交換したガンマ MnO_2 を、400℃で約6時間加熱することにより部分的にベータ形態に変換し、続いてさらに6時間かけて室温に冷却した。

次いでベータ変換した MnO_2 を、Turbula Mixerを使用して、 MnO_2 90重量%、アセチレンブラック4%、およびグラファイト2%を混合して混合物を調整し、次いでP T F E 4%およびアルコールを加えてペーストにした。ペーストをニッケルホイル基材の中に通し、一般的に上述した、アノード材料としてリチウムホイルを使用する、ゼリーロール形態の2/3 Aサイズの一次リチウム電池用のカソードとして組み立てた。電池には、炭酸プロピレン30%、および0.5M $LiCF_3SO_3$ 塩を含むジメトキシエタン70%、を含んでなる電解質を満たした。

比較例 A

この実施例では、 $NaOH$ で中和したEMDの出発材料を、実施例1に記載する様な酸処理も、洗浄も、中和もしなかった。交換しなかったEMDを MnO_2 のベータ形態に直接熱的に変換し、実施例1に記載する様にリチウム電池のカソード材料に取り入れた。

比較例 B

実施例1に記載するのと同じ一般的な方法でEMD試料を調整したが、その際、 $NaOH$ で中和したEMDを水で洗浄した。次いで洗浄したEMDをベータ変換し、カソード材料に加工して、これを実施例1と同様に電池に取り入れた。

比較例 C

実施例1に記載するのと同じ一般的な方法でEMD試料を調整したが、その際、酸処理して、洗浄したEMDを、 $LiOH$ の代わりに、 $Ca(OH)_2$ で中和した。次いで、得られたCa交換したガンマ MnO_2 をベータ形態に変換して、実施例1と同様に電気化学的電池用のカソード材料に加工した。

比較例 D

実施例1に記載するのと同じ一般的な方法でEMD試料を調整したが、その際、酸処理し

10

20

30

40

50

て、洗浄したEMDを、LiOHの代わりに、NH₄OHで中和した。次いで、得られたNH₄交換したガンマMnO₂をベータ形態に変換して、実施例1と同様に電気化学的電池用のカソード材料に加工した。

比較例 E

実施例1に記載するのと同じ一般的な方法でEMD試料を調整したが、その際、酸処理して、洗浄したEMDを、LiOHの代わりに、10N NaOHで中和した。次いで、得られた、Na導入したMnO₂をベータ形態に変換して、実施例1と同様に電池用のカソード材料に加工した。

上記の諸例のそれぞれについて、MnO₂の試料を採取し、陽イオン含有量について分析した。試料は、出発材料のNaOH中和EMDを酸洗し、塩基により中和し、および水洗した後の処理工程で抽出した。比較例Aから得た試料は、この実施例では、MnO₂を酸洗または塩基により中和していないので、処理していない出発材料EMDに相当する。比較例Bから得た試料は、塩基による中和を行っていないので、酸洗および水洗の後に採取した。下記の表Iは、分析により決定された陽イオン含有量を示すものである。

表 I

実施例 番号	中和塩基	PPM Na ⁺	PPM K ⁺	PPM Mg ²⁺	PPM Ca ²⁺	PPM Li ⁺	PPM NH ⁴⁺
実施例 1	LiOH	500	420	35.6	240	3600	220
比較例 A	(なし)	1057	524	184	864	<10	<25
比較例 B	(水洗 のみ)	900	450	113	530	-	<25
比較例 C	Ca(OH) ₂	466	536	119	9100	-	<25
比較例 D	NH ₄ OH	700	430	44.0	220	1.3	2500
比較例 E	NaOH	4300	430	38.0	220	1.0	<25

上記の諸例により製造した電池を負荷電圧に関して試験した。次いで電池を高率パルス試験（1.8Aで3秒間、休止7秒間）で、1.7Vカットオフまで放電した。結果は、表IIに示す通りである。

電池をさらに間欠的な保管期間で試験した（60℃で保管しながら、1週間に50パルス1.8Aを3秒間、7秒間休止）。この厳しい試験により、電池の安定性を評価した。結果は、表IIIに示す通りである。

表II
高率パルス試験

実施例番号	中和塩基	パルス数	平均電圧
比較例			
A	処理せず	590±28.0	2.04±0.018
実施例			
1	LiOH	637±16.7	2.12±0.010
比較例			
B	H ₂ O	644±18.1	2.03±0.015
比較例			
C	Ca(OH) ₂	597±25.0	2.02±0.020
比較例			
D	NH ₄ OH	653±17.7	2.06±0.024
比較例			
E	NaOH	531±23.1	1.98±0.023

10

20

表III

中和塩基	実施例	負荷電圧						
		番号	0週	1週	2週	3週	4週	5週
処理せず	比較例		2.11±0.026	2.12±0.036	2.04±0.027	2.02±0.029	1.98±0.028	1.90±0.084
	A							
LiOH	実施例		2.17±0.011	2.25±0.012	2.20±0.015	2.26±0.014	2.26±0.022	2.27±0.028
	1							
H ₂ O	比較例		2.08±0.015	2.10±0.025	2.06±0.030	2.05±0.024	2.05±0.030	2.02±0.024
	B							
Ca(OH) ₂	比較例		2.09±0.015	2.11±0.029	2.08±0.037	2.08±0.041	2.09±0.043	2.08±0.047
	C							
NH ₄ OH	比較例		2.07±0.028	2.08±0.022	2.04±0.026	2.08±0.027	2.09±0.026	2.08±0.019
	D							
NaOH	比較例		2.12±0.013	2.03±0.036	1.75±0.176	消耗	消耗	>
	E							

本発明を特定の実施態様に関して説明したが、上記の説明に含まれる、または添付の図面に示されている内容はすべて例示のためであって、本発明を限定するものではない。当業者には明らかな様に、この説明から、付随する請求項に規定する本発明の精神および範囲から離れる事なく、本発明の開示した実施態様ならびに他の実施態様の様々な修正を行なうことができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 カバレラ, マーク
アメリカ合衆国マサチューセッツ州、ミルフォード、ホイップーオーウイル、レイン、12
- (72)発明者 フクサ, ラデック
アメリカ合衆国マサチューセッツ州、ニーダム、ロックウッド、レイン、30

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭59-139566 (JP, A)
国際公開第94/008056 (WO, A1)
特開平02-055229 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 45/00 - 45/12
H01M 4/50
H01M 6/16