

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/086289

発行日 平成21年6月18日(2009.6.18)

(43) 国際公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 3	5H011
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 4	5H029
HO 1M 4/52 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 7	5H040
HO 1M 4/50 (2006.01)	HO 1M 4/36 E	5H050
HO 1M 2/02 (2006.01)	HO 1M 4/52 1 0 2	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

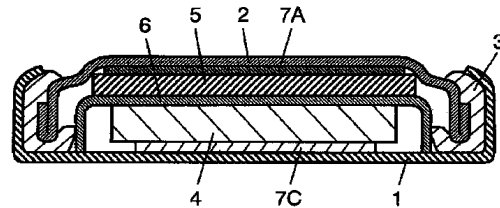
出願番号 特願2007-525891 (P2007-525891)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2007/050578  
 (22) 国際出願日 平成19年1月17日(2007.1.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-15910 (P2006-15910)  
 (32) 優先日 平成18年1月25日(2006.1.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 00005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 眞一  
 (72) 発明者 ▲高▼橋 忠義  
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
 Fターム(参考) 5H011 AA01 AA02 CC06 CC10  
 5H029 AJ12 AJ14 AK03 AK18 AL03  
 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05  
 AM07 AM12 AM16 BJ03 CJ01  
 CJ16 DJ02 EJ01 HJ02 HJ18  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とその製造方法、実装方法

(57) 【要約】

非水電解液二次電池は正極と、負極と、正極と負極とに介在する非水電解質とを含む。正極はリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む。負極は正極の活物質と同一組成の活物質を含む。この非水電解液二次電池は充電することで初めて電圧を発生する。またリフロー実装時には実装してから充電すれば基板の部品に悪影響を及ぼさない。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極と、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とに介在する非水電解質と、を備えた、非水電解液二次電池。

## 【請求項 2】

前記非水電解質がスルホラン、3 - メチルスルホラン、テトラグライム、ジグライムのうち少なくとも一種を含む、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

10

## 【請求項 3】

前記活物質がリチウム含有マンガン酸化物を含む、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 4】

前記活物質が 2 種類以上のリチウム含有マンガン酸化物の混晶体と 2 種類以上のリチウム含有マンガン酸化物の混合物とのいずれかを含む、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 5】

前記活物質が  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のうち少なくとも一種を含む、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

20

## 【請求項 6】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、さらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記正極缶の材質と前記負極缶の材質とが同一組成である、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 7】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記外装缶がアルミニウム、アルミニウム合金、アルミニウムとステンレスとのクラッド材、アルミニウム合金とステンレスとのクラッド材のいずれかで構成された、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

30

## 【請求項 8】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記外装缶が鉄、ニッケル、クロムのうち少なくとも一種を含み、かつ孔食指数が 2 2 以上の合金で構成された、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 9】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記正極缶と前記負極缶とが対称形状である、  
請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

40

## 【請求項 10】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極を作製するステップと、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極を作製するステップと、前記正極と前記負極とに非水電解質を介在させるステップと、前記正極と前記負極との間で充電させることにより電圧を発生させるステップと、を備えた、  
非水電解質二次電池の製造方法。

50

## 【請求項 1 1】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極と、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とに介在する非水電解質と、を有する非水電解液二次電池を 0.1 V 以下の状態でリフローにより基板に実装するステップと、実装後に前記非水電解質二次電池を充電するステップと、を備えた、非水電解質二次電池の実装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、外部短絡や逆充電に強く、また基板への実装が容易な非水電解質二次電池に 10  
関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯機器の主電源やバックアップ電源等にリチウム二次電池が多く使用されている。バックアップ用途のリチウム二次電池ではたとえば、リチウムアルミニウム合金が負極に、五酸化バナジウム、リチウム含有マンガン酸化物や五酸化ニオブが正極に、それぞれ活物質として用いられている。また主電源用途のリチウムイオン二次電池ではたとえば、黒鉛やスピネル型のチタン酸リチウムが負極に、コバルト酸リチウムが正極に用いられている。バックアップ用のリチウム二次電池は電池構成時に 3 V 程度の電圧を示す。一方、主電源用のリチウムイオン二次電池は電池構成時 0.2 ~ 0.3 V 程度の電圧であり、充電することで 4 V や 2.5 V などの所定の電圧を発現する。 20

## 【0003】

電池構成時に 3 V 程度の電圧を示すリチウム二次電池は外部短絡により電流が流れることで、著しい性能劣化を引き起こす。また、構成時に電圧がほとんどないリチウムイオン二次電池でも、外部短絡すると集電体や外装缶の腐食反応や活物質の構造劣化などが起こり、電池性能が低下する。加えて、リチウムイオン二次電池の充電後は電圧が 4 V と高く、電池を製造する際には、正極と負極とが外部短絡しないよう配慮する必要がある。

## 【0004】

また、一般的な二次電池では正極と負極の極性を間違えて逆充電すると、電極材料の劣化、外装缶や集電体の腐食、電解液の分解等により著しく電池性能が低下する。場合によっては液漏れして周辺部品等を腐食することで機器自体を破損してしまう。そのため、逆充電されないよう、機器等で構造などが工夫されている。 30

## 【0005】

バックアップ用のリチウム二次電池は主にコイン型形状である。このような電池は、部品がほとんどリフロー実装された後の基板に手作業でハンダ付けされるか、電池ホルダーへ挿入されることにより取り付けられる。これに対し、特許文献 1 は各材料の耐熱性を向上させることで数秒ではあるが 230 ~ 250 の温度に曝されるリフローによる自動実装でも実装可能な電池を提案している。しかしながらリフローで基板にハンダ付けし回路に接続する際には、150 以上の高温下で 3 V 程度の電池電圧により電流が流れる。そのため、他部品の性能に悪影響を及ぼす可能性がある。そして、高温下では抵抗が小さくなることで実仕様（常温）時よりも大電流が流れることが考えられる。また、場合によっては電池の性能以上の大電流が流れることで電池が著しく性能劣化してしまう可能性もある。 40

## 【0006】

そのため、リフロー時に電池がハンダ付けされた際でも基板に電流が流れないように部品を配置したり、特殊な構造を適用したりする必要がある。このように、リフロー実装の際に電池により電流が流れることに対して、機器側で対処する試みがなされている。

## 【0007】

一方、電池側で対処する方法としては、リチウム二次電池を完全放電させて 0 V にすることが考えられるが、電圧をほぼ 0 V にすることは非常に難しく、また処理時間が非常に 50

掛かるため、製造工程に組み込むのは困難である。また、外部短絡しても特性劣化しない電池はなく、電池製造工程をより効率化したり簡素化したりするのは困難である。加えて、逆充電等に対しても安定な電池はなく、充電に関して機器側で配慮された設計が行われている。

【特許文献 1】特開 2000 - 48859 号公報

【発明の開示】

【0008】

本発明の非水電解液二次電池は正極と、負極と、正極と負極とに介在する非水電解質を含む。正極はリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む。負極は正極の活物質と同一組成の活物質を含む。このような構成の非水電解液二次電池は、外部短絡しても特性が低下しにくいいため、より製造しやすい。また逆充電に対しても安定である。さらにリフロー実装においても電流がほとんど流れないため、基板に特殊な設計構造を施す必要がない。この非水電解液二次電池は充電することで初めて電圧を発生する。またリフロー実装時には実装してから充電すれば基板の部品に悪影響を及ぼさない。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は本発明の実施の形態における非水電解質二次電池であるコイン型電池の断面図である。

【図 2】図 2 は本発明の実施の形態における非水電解質二次電池である対称形状電池の断面図である。

20

【符号の説明】

【0010】

- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 ガasket
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ
- 7 A, 7 C 集電体
- 9 外装缶
- 10 絶縁封止部材
- 11 電極
- 12 セパレータ

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図 1 は本発明の実施の形態における非水電解質二次電池であるコイン型電池の断面図である。この電池は正極 4、負極 5 と、正極 4 と負極 5 とに介在する図示しない非水電解質とを有する。正極 4 は集電体 7 C である導電性カーボンを通して正極缶 1 に接合されている。負極 5 もまた集電体 7 A である導電性カーボンを通して負極缶 2 に接合されている。そして非水電解質である有機電解液を含んだセパレータ 6 を介して正極 4 と負極 5 とが重ね合わせられている。正極缶 1 はガasket 3 を介して負極缶 2 と組み合わされた後、かしめられて負極缶 2 とともに、正極 4、負極 5、非水電解質等を密閉する外装缶を構成する。

40

【0012】

セパレータ 6 には、ポリプロピレン、ポリエチレンの単体の微多孔膜、単体の不織布、混合物の微多孔膜、混合物の不織布、ポリフェニレンスルフィドの不織布、ガラス繊維セパレータ、セルロースセパレータ等が使用できる。

【0013】

有機電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、  
- ブチラクトン、スルホラン、3 - メチルスルホラン、メチルテトラグラ

50

イム、1、2 - ジメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、ブチルジグリム、ジメルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの単一溶媒または混合溶媒に、溶質として  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を溶解させて用いることができる。230 ~ 250 の高温のリフローにさらされる電池には、沸点が270 以上のスルホラン、3 - メチルスルホラン、メチルテトラグリムのうち少なくとも一種を含む溶媒を用いることが好ましい。

【0014】

また非水電解質として固体電解質を用いてもよい。固体電解質として、高分子固体電解質を用いても無機固体電解質を用いてもよい。高分子固体電解質として、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリフッカビニリデン (PVDF) に  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶質としたものや、一部前述の有機溶媒等を含むゲル型の電解質を用いることができる。また、無機固体電解質としては  $\text{LiPON}$  (Lithium Phosphorus Nitride) や  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  等のリチウム含有金属酸化物ガラスや  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、チオリシコン等のリチウム含有硫化物等が挙げられる。固体電解質を用いる場合、必ずしもセパレータ6は必要ではない。

10

【0015】

この電池の組立直後には、正極4と負極5とは同一組成の活物質を含んでいる。すなわち正極4はリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含み、負極5は正極5の活物質と同一組成の活物質を含む。

20

【0016】

正極4と負極5の電極組成が同じであれば、電池構成時に電圧としてほぼ0Vに近い値を示す。そして正極4と負極5との間で充電することにより正極4に活物質中のリチウムが正極4から脱離する。一方、負極5に含まれる活物質は非水電解質からリチウムを吸蔵する。このように充電によって活物質中のリチウムの含有組成比が正極4と負極5とで変化し、この電池は電圧を発生する。

【0017】

本実施の形態による非水電解質二次電池は、組立直後に外部短絡しても特性が低下しにくい。そのため、機器に装着されるまで、電圧が必要ない場合には外部短絡などによる性能劣化を気にせず製造を簡素化・効率化することができ生産性が著しく向上する。また、電池に端子などを接続する際にも外部短絡を気にせず工法を大きく変更することが可能であり、製品精度等が格段に向上する。加えて、従来発生していた外部短絡等による不良が減少し、不良率も低減できる。また、逆充電時にも正極4と負極5の構成が同じであるため、激しい劣化や液漏れ等の問題はなくなる。さらにリフロー実装においても電流がほとんど流れないため、基板に特殊な設計構造を施す必要がなくなる。なお充放電を行った後でも、電圧を0.1V以下になるまで放電すれば同様の効果が得られる。

30

【0018】

活物質には、リチウムの挿入・脱離が可能でリチウムを含有する遷移金属酸化物を用いることができる。さらに、リチウムを挿入・脱離可能なサイトをもつリチウム含有遷移金属酸化物であるか、もしくはリチウムを挿入・脱離可能なサイトを持つ遷移金属酸化物が混合されていてもよい。

40

【0019】

特に、活物質にはリチウム含有マンガン酸化物を含めることが好ましい。リチウム含有マンガン酸化物は、含有リチウムを可逆的に挿入・脱離することができることに加え、大気中で安定な状態で含有するリチウム量以上にリチウムを吸蔵することができる。

【0020】

リチウム含有マンガン酸化物としては、リチウム化したラムスデライト型の二酸化マンガ、斜方晶の  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、スピネル型の  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.33$ ) またはスピネル型のマンガンの一部を異種元素で置換した  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2$

50

$-x-y$   $AO_4$  (AはCr、Ni、Co、Fe、Al、B、 $0 < X < 0.33$ 、 $0 < y < 0.25$ )などが挙げられる。

【0021】

組成比や、焼成温度などの焼成条件によっては、リチウム含有マンガン酸化物の混晶体を作ることにも可能である。このような混晶体を用いたり、単に2種類以上のリチウム含有マンガン酸化物で混合物を形成したりすることにより、充電・放電の電圧特性を種々変えることができる。

【0022】

また、活物質が  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0 < X < 1$ ) 及び  $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  のうちの少なくとも一種を含むことが好ましい。これらのリチウム含有遷移金属酸化物は、含有リチウムを脱離することができ、反応に使うリチウム供給源として使用できる。リチウム含有マンガン酸化物に混合して用いれば、反応に必要なリチウム量を増やすことが可能であり、充電・放電条件の適用範囲を広げることができる。

【0023】

また、上記の含有リチウムを挿入・脱離できるリチウム含有遷移金属酸化物に、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $TiO_2$  や  $MoO_3$  や、チタン酸リチウム  $Li_4/3Ti_5/3O_4$  またはTi元素の一部を遷移金属酸化物に置換したものを混合することもできる。 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $TiO_2$  や  $MoO_3$  はリチウムを含有しないものの、リチウムを挿入・脱離可能である。 $Li_4/3Ti_5/3O_4$  やその置換体はリチウム含有遷移金属酸化物であるが含有リチウムを反応に使えない。ただし外部からのリチウムを挿入・脱離可能である。このような遷移金属酸化物を混合すると、充電時にリチウムを貯蔵する役割を果たし、加えて充電・放電条件の適用範囲を広げることができる。

【0024】

正極4、負極5は上記種々の活物質以外に、導電剤やバインダーを含んでもよい。導電剤としては、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維(VGCF)等を用いることができる。バインダーとしては、ポリテロフルオロエチレン(PTFE)、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体(FEP)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのフッ素系樹脂が好ましく、スチレンブタジエンゴム(SBR)、エチレンプロピレン-ジエンゴム(EPDM)等のゴム系の物を用いることも可能である。

【0025】

なお、図1に示すコイン型電池では外装缶である正極缶1、負極缶2の材質が同一組成であることが好ましい。組立直後には正極4、負極5が同一組成であるため、電圧はほとんど0Vに近い。そのため外部短絡しても電流はほとんど流れない。しかしながら、実際には正極缶1と負極缶2の材質が異なると0.1V未満と微妙ではあるが電位差が生じる。これは外装缶自身の安定な電位が異なるためである。活物質はこの電位差の影響を受けて多少は劣化する可能性がある。そのため、正極缶1と負極缶2とを同組成にすることがより好ましい。このように構成することでより安定性が増し、また電池電圧もより0Vに近くなる。

【0026】

外装缶の材質には、アルミニウムまたはアルミニウム合金を用いることが好ましく、強度、耐食性から純アルミニウムよりもアルミニウム合金の方がより好ましい。特にマンガン、マグネシウム等を含むアルミニウム合金が好ましい。また、加工性のよいSUS304Nなどのステンレスや鉄と、アルミニウムまたはアルミニウム合金とのクラッド材を用いることでさらに強度、耐食性を上げることができる。但し、SUS304N等の加工性のよいステンレスや鉄は耐食性が低いため、電解液とは触れないように配置する。また、このクラッド材の表面にニッケルメッキを施すか、最初からニッケル/ステンレス/アルミニウム(アルミニウム合金)の3層クラッドを用いることで接触抵抗の低い電池が得られる。

10

20

30

40

50

## 【0027】

また外装缶として鉄、ニッケル、クロムの少なくとも一種を含み、かつ孔食指数が22以上の合金を用いることが好ましい。クロムとモリブデン及び窒素を含有することが耐食性に対し非常に効果がある。孔食指数PRE (Pitting Resistance Equivalent) はこれらの含有量から導かれる。PREは $\%Cr + 3.3 \times \%Mo + 20 \times \%N$ で定義されており、塩化物環境中での耐食性の指標とされている。このようなステンレス合金としてSUS444、SUS329J3L、SUS316等が挙げられる。またニッケル、クロムを主体とする合金を用いてもよい。これらは非常に高い強度を有しており、外装缶に用いることが好ましい。コイン型電池では外装缶は集電体としても機能する。一方、円筒形電池や角形電池では外装缶に適用し、正極、負極の集電体にはアルミニウムを用いる構成が好ましい。なおアルミニウム、アルミニウム合金、クラッド材、あるいは鉄、ニッケル、クロムの少なくとも一種を含み孔食指数が22以上70以下の合金、ニッケル、クロムを主体とする合金を単独で用いる以外に、組合せて使用することも可能である。

10

## 【0028】

なお本実施の形態によるコイン型二次電池は、0.1V以下の放電状態(未充電のまま、もしくは充放電後)でリフローにより実装した後に充電することが好ましい。電池自身に電圧がほとんどないため、リフロー実装中に回路にほとんど電流が流れず、基板の部品に悪影響を及ぼさない。実装後に主電源が接続され充電されることで電圧を有する状態になる。なおリフロー実装を適用する場合にも特殊な設計を施す必要がなくなり、基板の設計の簡素化や、部品数の低減などが可能となる。

20

## 【0029】

なお、図1に示すコイン型電池以外に、図2に断面図を示す正極缶と負極缶とが対称形状の非水電解液二次電池に適用してもよい。この電池では、正極缶と負極缶とを構成する外装缶9に、同一組成、重量、形状の電極11が有機電解液を含むセパレータ12により対向した状態にある。外装缶9同士は、例えばポリエチレンから構成された絶縁封止部材10で熱溶着することにより封止されて対称形状の非水電解液二次電池が構成されている。

## 【0030】

この電池では、正極缶の形状と負極缶の形状とが対称形状であるため極性をどちらに規定しても同様の放電容量が得られる。このように対称形の非水電解液二次電池では、正極、負極を最初から区別する必要がなく、任意に決定することができるため、機器への接続方法の選択肢が広がる。そのため、機器の設計や形状にもより余裕度が得られる。また電池自身をより簡単な構成とすることができ、生産性が向上する。

30

## 【0031】

なお図1に示すコイン型電池では、外装缶である正極缶1、負極缶2がそれぞれ集電体としての役割を果たすが、円筒型電池や角型電池では端子を設けられた封口板が外装缶に接合されている。また正極、負極は、集電体とその上に設けられた活物質層とを有する。そのため外装缶や端子、集電体も前述のような材料を用いることが好ましく、同一組成のものを用いることがより好ましい。

40

## 【0032】

以下、本発明の好ましい実施例について説明する。まず図1に示すコイン型電池において正極缶1にNi/SUS304/Alのアルミクラッド材を、負極缶2にSUS316を用いて種々の活物質を検討した結果を示す。まず電池Aの作製手順を説明する。

## 【0033】

LiNO<sub>3</sub>とMnO<sub>2</sub>とを1:3のモル比で混合し、260℃で5時間予備焼成後に、340℃で5時間焼成することでリチウム化ラムステライド型マンガン酸化物を調製した。この酸化物に導電剤としてカーボンブラックを、結着剤としてPTFEを混合し電極合剤を調製した。なお混合比は重量で88:5:7の割合とした。この電極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径10mmのペレットに加圧成形した後、空气中250℃で乾燥してそれぞ

50

れ正極 4、負極 5 を作製した。なお正極 4：負極 5 の重量比は 1.1 : 1 とした。すなわち正極 4 の重量は負極 5 の重量の 1.1 倍とした。

【0034】

以上のように作製した正極 4、負極 5 をそれぞれ集電体 7C、7A である導電性カーボンを介して正極缶 1、負極缶 2 に接合した。なお正極缶 1 の内周と負極缶 2 の外周には予めピッチをトルエンで希釈した溶液を塗布し、トルエンを蒸発させることによりピッチからなるシーラントを設けた。

【0035】

そして正極 4 の上にポリプロピレン製の不織布からなるセパレータ 6 を配置し、有機電解液を滴下した。なお有機電解液は、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の体積比 1 : 1 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/L}$  (M) 溶解して調製した。

10

【0036】

この状態で負極缶 2 の外周にポリプロピレン製ガスケット 3 を装着し、正極缶 1 に負極缶 2 をはめ合わせ、非水電解質である有機電解液を正極 4 と負極 5 とに介在させた。そして正極缶 1 をかしめることでコイン型電池を完成させた。電池寸法は直径が  $16 \text{ mm}$ 、厚みが  $1.6 \text{ mm}$  であった。

【0037】

以下、活物質を変えた以外は電池 A と同様にして電池 B ~ 電池 M を作製した。電池 B では活物質として、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  を  $\text{LiNO}_3$  と  $\text{LiOH}$  との混合物と混ぜ、空气中で 5 時間加熱することで  $\text{Na/Li}$  交換反応を行って得られた  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  を用いた。電池 C では活物質として、 $\text{LiOH}$  と  $\text{MnO}_2$  を 1 : 2 のモル比で混合し、 $650^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成することで得られた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いた。電池 D では活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を 0.55 : 0.925 : 0.025 のモル比で混合し、 $650^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成することで得られた  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$  を用いた。電池 E では活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$  を 0.8 : 1 のモル比で混合し、 $450^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成することで得られた  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$  を用いた。

20

【0038】

電池 F では活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$  を 1 : 1 のモル比で混合し、 $450^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成することで得られた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とリチウム化ラムステライドマンガン酸化物の混晶体からなるリチウム含有マンガン酸化物を用いた。電池 G では活物質として、電池 A の  $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$  と電池 C の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とを 1 : 1 のモル比で混合して用いた。

30

【0039】

電池 H では活物質として、電池 E の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  とを 9 : 1 のモル比で混合して用いた。電池 I では活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiNiO}_2$  とを 9 : 1 のモル比で混合して用いた。電池 J では活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  とを 9 : 1 のモル比で混合して用いた。電池 K では活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  とを 9 : 1 のモル比で混合して用いた。

40

【0040】

電池 L では活物質として、電池 E の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{WO}_3$  とを 9 : 1 のモル比で混合して用いた。電池 M では活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{WO}_3$  とを 5 : 5 のモル比で混合して用いた。

【0041】

またこれらの電池と比較するために従来構成の電池として、正極活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を、負極活物質に天然黒鉛を用いたこと以外は電池 A と同様にして比較電池を作製した。

【0042】

以上の電池 A ~ 電池 M について、 $0.5 \text{ mA}$  の定電流にて  $1.5 \text{ V}$  まで充電した後に、 $0.5 \text{ mA}$  の定電流で  $0.5 \text{ V}$  まで放電して初期放電容量を測定した。比較電池について

50



は、0.5 mAの定電流にて4.2 Vまで充電した後に、0.5 mAの定電流で2.5 Vまで放電して初期放電容量を測定した。

【0043】

その後、電池A～電池Mと比較電池とを60の雰囲気にて外部短絡した後、その状態で20日間放置した。その後、電池A～電池Mについては0.5 mAの定電流にて1.5 Vまで充電した後に、0.5 mAの定電流で0.5 Vまで放電して試験後の放電容量を測定した。比較電池については、0.5 mAの定電流にて4.2 Vまで充電した後に、0.5 mAの定電流で2.5 Vまで放電して放電容量を測定した。そしてそれぞれの電池について初期放電容量を100として、試験後の放電容量を算出した。その結果を(表1)に示す。

【0044】

【表1】

電池	活物質	試験後の放電容量(%)
A	$\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$	98
B	$\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$	97
C	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	95
D	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$	96
E	$\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$	97
F	Li化ラムステライト Mn 酸化物と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ との混晶体	99
G	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$ との 1:1 混合物	97
H	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ との 9:1 混合物	95
I	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ との 9:1 混合物	93
J	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ との 9:1 混合物	94
K	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ との 9:1 混合物	96
L	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{WO}_3$ との 9:1 混合物	98
M	$\text{LiCoO}_2$ と $\text{WO}_3$ との 5:5 混合物	92
比較	正極: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 負極: 黒鉛	79

正極缶: Ni/SUS304/Al

負極缶: SUS316

非水電解質: 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$

【0045】

組立時に正極4、負極5が同一組成の活物質を含む電池A～電池Mは、短絡試験後でも90%以上の放電容量を示した。一方、比較電池は電池A～電池Mに比べて大きい劣化率を示した。

【0046】

次に正極缶1と負極缶2の材質を同一とした以外は電池Aと同様にして作製した電池N～電池Sを用いて正極缶1と負極缶2の材質を検討した結果を説明する。

【0047】

電池Nでは正極缶1、負極缶2にNi/SUS304/Alのアルミクラッドを用いた。電池Oでは正極缶1、負極缶2にSUS316(Cr: 16.1重量%、Mo: 2.0重量%、Ni: 11.2重量%、Fe: 69重量%、孔食指数: 22.7)を用いた。電池Pでは正極缶1、負極缶2にSUS329J3L(Cr: 22.0重量%、Mo: 3.0重量%、Ni: 11.2重量%、Fe: 69重量%、孔食指数: 22.7)を用いた。

1重量%、Ni：4.84重量%、N：0.10重量%、Fe：68.5重量% 孔食指数：34.2)を用いた。

【0048】

電池Qでは正極缶1、負極缶2にSUS444(Cr：18.5重量%、Mo：2.1重量%、Fe：77.8重量%、孔食指数：25.4)を用いた。電池Rでは正極缶1、負極缶2にCr：23.2重量%、Mo：7.4重量%、Ni：35.4重量%、N：0.22重量%、Fe：33.4重量%を含み孔食指数が52.4のニッケル合金を用いた。電池Sでは正極缶1、負極缶2にSUS304N(Cr：18.2重量%、Ni：10.1重量%、N：0.12重量%、Fe：77.8重量%、孔食指数：20.6)を用いた。

10

【0049】

電池N～電池Sについて電池A～電池Mと同様の試験を行った結果を(表2)に示す。

【0050】

【表2】

電池	正極缶／負極缶	試験後の 放電容量(%)
N	Ni/SUS304/Al	98
O	SUS316	90
P	SUS329J3L	92
Q	SUS444	91
R	Ni合金	93
S	SUS304N	80

20

活物質： $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$

非水電解質：1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$

【0051】

30

(表2)の結果より、電池N～電池Rは外部短絡試験後も非常に高い放電容量を示した。一方、電池Sは若干容量が低下した。電池Sで正極缶1、負極缶2に用いたSUS304Nの孔食指数は20.6とやや低いため、外部短絡試験により正極缶1、負極缶2の内面がやや腐食したと考えられる。そのため正極4と正極缶1、負極5と負極缶2との集電性が低下したり正極缶1や負極缶2から溶出した成分が活物質に影響したりしたと考えられる。

【0052】

次に有機電解液の組成と溶質濃度とを検討した結果を電池T、U、a1、a2を用いて説明する。まず電池Tの構成を説明する。図1に示すコイン型電池において、正極缶1、負極缶2にはステンレスSUS444(孔食指数：25.4)を、ガスケット3にはポリエーテルエーテルケトンを用いた。正極缶1とガスケット3、負極缶2とガスケット3との間にそれぞれブチルゴムをトルエンで希釈した溶液を塗布し、トルエンを蒸発させることによりブチルゴムからなるシーラントを設けた。

40

【0053】

有機電解液にはスルホラン(SLF)に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を1.5M溶解させた溶液を使用した。

【0054】

電極合剤には電池Cと同様の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。この電極合剤を $0.1\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径2.3mmのペレットに加圧成形した後、空气中250で乾燥してそれぞれ正極4、負極5を作製した。正極4：負極5の重量比は1.1：1とした。すなわち正

50

極 4 の重量は負極 5 の重量の 1 . 1 倍とした。

【 0 0 5 5 】

以上の構成で、直径が 4 . 8 mm、厚みが 1 . 4 mm である電池 T を作製した。なお正極缶 1 と負極缶 2 にはそれぞれ端子をレーザ溶接した。

【 0 0 5 6 】

電池 U では有機電解液の溶媒として、スルホランの代わりにテトラグライム ( T G ) とジグライム ( D G ) を 3 : 7 の体積比で混合した溶媒を用いた。それ以外は電池 T と同様にして電池 U を作製した。電池 a 1 では  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1 . 2 5 M にした。それ以外は電池 T と同様にして電池 a 1 を作製した。電池 a 2 では  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1 . 0 M にした。それ以外は電池 T と同様にして電池 a 2 を作製した。電池 a 3 では正極 : 負極の重量比を 1 : 1 とした。それ以外は電池 a 1 と同様にして電池 a 3 を作製した。電池 a 4 では正極 : 負極の重量比を 1 : 1 . 1 とした。それ以外は電池 a 1 と同様にして電池 a 4 を作製した。

10

【 0 0 5 7 】

このようにして作製した電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 を、リフロー炉に通過させた。リフロー条件は以下のとおりである。予熱ゾーンの温度は 1 5 0 、通過時間は 2 分間とした。リフローゾーンでは 1 8 0 2 5 0 1 8 0 の順に約 8 0 秒間で温度変化させた。

【 0 0 5 8 】

電池構成後に充放電していないため、実装前の電池 T と電池 U の電圧はそれぞれ 0 . 0 0 4 V、0 . 0 0 3 V であった。電池 a 1、a 2、a 3、a 4 の電圧も 0 . 1 V 以下であった。

20

【 0 0 5 9 】

実装後に、各電池を充電電圧 1 . 5 V、充電保護抵抗 3 k で充電した。さらに、0 . 0 0 5 m A の定電流で 0 . 5 V まで放電してリフロー後の放電容量を測定した。一方、別途電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 を用意し、リフロー炉を通さずに上述の条件で充放電を行い、初期放電容量を測定した。そして初期放電容量を 1 0 0 とし、リフロー後の放電容量の比率を算出した。

【 0 0 6 0 】

また、各電池を正極側と負極側とが逆になるようにリフロー実装して、上述の条件で充放電を行った。この逆充電試験後に上述の条件で充放電を行って放電容量を測定し、上述の初期放電容量を 1 0 0 とし、逆充電試験後の放電容量の比率を算出した。その結果を ( 表 3 ) に示す。

30

【 0 0 6 1 】

【 表 3 】

電池	電解液			正極:負極 の重量比	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
	溶媒	溶質	濃度(M)			
T	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	15	1.1:1	97	83
U	TGDG (3:7)	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	15	1.1:1	95	82
a1	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1.1:1	98	84
a2	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	10	1.1:1	97	85
a3	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1:1	97	97
a4	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1:1.1	98	95

40

活物質 :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , SLF:スルホラン  
TG:テトラグライム, DG:ジグライム

【 0 0 6 2 】

50

リフロー実装後でも電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80%以上の容量を示した。このように SLF や TG、DG を溶媒に用いた電池はリフローで高温に曝されても放電容量を維持することができる。また正極 4 と負極 5 とに同一組成の活物質を用いて電池を構成することにより逆充電にも耐える電池を提供することができる。

【0063】

次に有機電解液の溶媒としてスルホランを用い、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1.25 M とし、活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  との混合物を用いて  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  との混合比を変えた場合の検討結果について説明する。

【0064】

電池 b 1 ~ 電池 b 4 では  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1.25 M とした。また  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  との比率をそれぞれ 9 : 1、8 : 2、7 : 3、5 : 5 とした。これら以外は電池 a 3 と同様にして電池 b 1 ~ 電池 b 4 を作製した。

【0065】

このようにして作製した電池 b 1 ~ 電池 b 4 について電池 a 3 と同様の評価を行った結果を (表 4) に示す。

【0066】

【表 4】

電池	活物質混合比 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : $\text{LiCoO}_2$ )	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
b1	9:1	97	95
b2	8:2	98	94
b3	7:3	97	93
b4	5:5	96	96

非水電解質：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ /SLF

【0067】

次に活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  との混合物を用いて  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  との混合比を変えた場合の検討結果について説明する。

【0068】

電池 c 1 ~ 電池 c 4 では  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  と混合比率をそれぞれ 9 : 1、8 : 2、7 : 3、5 : 5 とした。これら以外は電池 b 1 と同様にして電池 c 1 ~ 電池 c 4 を作製した。

【0069】

このようにして作製した電池 c 1 ~ 電池 c 4 について電池 a 3 と同様の評価を行った結果を (表 5) に示す。

【0070】

10

20

30

40

【表 5】

電池	活物質混合比 $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
c1	9:1	97	96
c2	8:2	97	95
c3	7:3	98	97
c4	5:5	96	94

電解液：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{SLF}$ 

## 【0071】

(表4)、(表5)の結果よりリフロー実装後でも電池b1~b4、電池c1~c4は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80%以上の容量を示した。このようにスルホランを有機電解液の溶媒に用いた電池は、活物質の混合比率に関わらずリフローで高温に曝されても放電容量を維持することができる。なお、混合活物質を用いた電池b1~c4については、電解液の塩濃度が1.25Mの場合のみの結果を示したが、1.0Mと1.5Mについても同様の結果が得られた。

## 【0072】

次に電池a3とはLiとMnの組成比が異なる $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を活物質に用いた場合の検討結果を説明する。電池d1は、活物質に $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いた以外は電池a1と同様にして電池d1を作製した。このようにし作製した電池d1について電池Tと同様の評価を行った結果を電池a1の結果と合せて(表6)に示す。

## 【0073】

## 【表 6】

電池	活物質	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
a1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	97	97
d1	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	98	90

電解液：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{SLF}$ 

## 【0074】

(表6)の結果よりリフロー通過後でも電池d1は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80%以上の容量を示した。このようにLiとMnの組成比に関わらず、本実施の形態による電池は高いリフロー耐性と逆充電耐性とを有する。

## 【0075】

なおこれらの試験には充放電を行う前の電池を用いてリフローを行ったが、充放電を行い、電圧を0.1V以下にした電池でも同様の結果が得られる。

## 【0076】

次に図2に示した、正極缶と負極缶とが対称形の非水電解液二次電池の検討結果を説明する。アルミニウム製の外装缶9に、それぞれ電池Cと同じ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を含む同一構成(重量、形状)の電極11を接合した。そして有機電解液を含むセパレータ12を介して電極11を対向させ、ポリエチレンの絶縁封止部材10を熱溶着することで封止して対称形状の電池を作製した。有機電解液には電池Aと同組成、同濃度の溶液を用いた。上記構成にて電池Vを作製した。

## 【0077】

10

20

30

40

50

そして電池Vを、充電電圧1.5V、充電保護抵抗3kΩで充電した後に、0.005mAの定電流で0.5Vまで放電して放電容量を測定した。また、極性を逆に変更して上述の条件にて同様に充放電を行い、放電容量を測定した。この2通りの充放電時の放電容量の比率を算出すると1であった。すなわち電池Vは、極性をどちらに規定しても同様の放電容量を示した。このように対称形の非水電解液二次電池では正・負の接続が逆になっても特性に影響が生じない。このため機器への電池の接続方法の幅が広がり、機器の設計や形状にもより余裕度が得られる。

【0078】

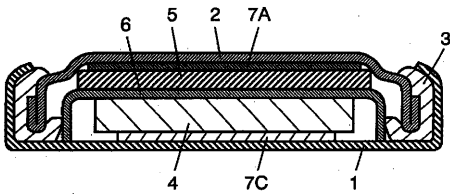
なお本実施の形態では、形状として主にコイン型を用いて説明したが、これに限定されるものではない。円筒型、角型、アルミラミネート等の形状でも同様な結果が得られる。

【産業上の利用可能性】

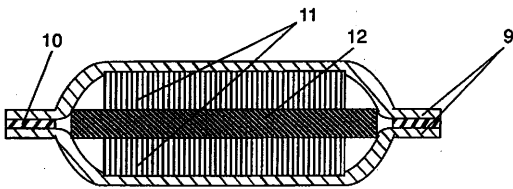
【0079】

本発明による非水電解質二次電池は生産性が高く、機器での逆充電に対して安定であり、機器の基板設計の簡素化が可能である。その工業的価値は極めて高い。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成19年6月4日(2007.6.4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極と、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とに介在する非水電解質と、を備えた、非水電解液二次電池。

【請求項2】

前記非水電解質がスルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライム、ジグライムのうち少なくとも一種を含む、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】

前記活物質がリチウム含有マンガン酸化物を含む、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】

前記活物質が2種類以上のリチウム含有マンガン酸化物の混晶体と2種類以上のリチウム含有マンガン酸化物の混合物とのいずれかを含む、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】

前記活物質が  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のうち少なくとも一種を含む、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、さらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記正極缶の材質と前記負極缶の材質とが同一組成である、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記外装缶がアルミニウム、アルミニウム合金、アルミニウムとステンレスとのクラッド材、アルミニウム合金とステンレスとのクラッド材のいずれかで構成された、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記外装缶が鉄、ニッケル、クロムのうち少なくとも一種を含み、かつ孔食指数が2.2以上の合金で構成された、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】

前記正極に接続された正極缶と、前記負極に接続された負極缶と、をさらに備え、前記正極缶と前記負極缶とは前記正極と前記負極と前記非水電解質とを密閉する外装缶を構成し、前記正極缶と前記負極缶とが対称形状である、請求項1記載の非水電解液二次電池。

**【請求項 10】**

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極を作製するステップと、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極を作製するステップと、前記正極と前記負極とに非水電解質を介在させるステップと、前記正極と前記負極との間で充電させることにより電圧を発生させるステップと、を備えた、非水電解質二次電池の製造方法。

**【請求項 11】**

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む正極と、前記正極の前記活物質と同一組成の活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とに介在する非水電解質と、を有する非水電解液二次電池を 0.1 V 以下の状態でリフローにより基板に実装するステップと、実装後に前記非水電解質二次電池を充電するステップと、を備えた、非水電解質二次電池の実装方法。

**【手続補正 2】**

**【補正対象書類名】**明細書

**【補正対象項目名】**全文

**【補正方法】**変更

**【補正の内容】**

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、外部短絡や逆充電に強く、また基板への実装が容易な非水電解質二次電池に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

携帯機器の主電源やバックアップ電源等にリチウム二次電池が多く使用されている。バックアップ用途のリチウム二次電池ではたとえば、リチウムアルミニウム合金が負極に、五酸化バナジウム、リチウム含有マンガン酸化物や五酸化ニオブが正極に、それぞれ活物質として用いられている。また主電源用途のリチウムイオン二次電池ではたとえば、黒鉛やスピネル型のチタン酸リチウムが負極に、コバルト酸リチウムが正極に用いられている。バックアップ用のリチウム二次電池は電池構成時に 3 V 程度の電圧を示す。一方、主電源用のリチウムイオン二次電池は電池構成時 0.2 ~ 0.3 V 程度の電圧であり、充電することで 4 V や 2.5 V などの所定の電圧を発現する。

**【0003】**

電池構成時に 3 V 程度の電圧を示すリチウム二次電池は外部短絡により電流が流れることで、著しい性能劣化を引き起こす。また、構成時に電圧がほとんどないリチウムイオン二次電池でも、外部短絡すると集電体や外装缶の腐食反応や活物質の構造劣化などが起こり、電池性能が低下する。加えて、リチウムイオン二次電池の充電後は電圧が 4 V と高く、電池を製造する際には、正極と負極とが外部短絡しないよう配慮する必要がある。

**【0004】**

また、一般的な二次電池では正極と負極の極性を間違えて逆充電すると、電極材料の劣化、外装缶や集電体の腐食、電解液の分解等により著しく電池性能が低下する。場合によっては液漏れして周辺部品等を腐食することで機器自体を破損してしまう。そのため、逆充電されないよう、機器等で構造などが工夫されている。

**【0005】**

バックアップ用のリチウム二次電池は主にコイン型形状である。このような電池は、部品がほとんどリフロー実装された後の基板に手作業でハンダ付けされるか、電池ホルダーへ挿入されることにより取り付けられる。これに対し、特許文献 1 は各材料の耐熱性を向上させることで数秒ではあるが 230 ~ 250 の温度に曝されるリフローによる自動実装でも実装可能な電池を提案している。しかしながらリフローで基板にハンダ付けし回路



に接続する際には、150以上の高温下で3V程度の電池電圧により電流が流れる。そのため、他部品の性能に悪影響を及ぼす可能性がある。そして、高温下では抵抗が小さくなることで実仕様（常温）時よりも大電流が流れることが考えられる。また、場合によっては電池の性能以上の大電流が流れることで電池が著しく性能劣化してしまう可能性もある。

#### 【0006】

そのため、リフロー時に電池がハンダ付けされた際でも基板に電流が流れないように部品を配置したり、特殊な構造を適用したりする必要がある。このように、リフロー実装の際に電池により電流が流れることに対して、機器側で対処する試みがなされている。

#### 【0007】

一方、電池側で対処する方法としては、リチウム二次電池を完全放電させて0Vにすることが考えられるが、電圧をほぼ0Vにすることは非常に難しく、また処理時間が非常に掛かるため、製造工程に組み込むのは困難である。また、外部短絡しても特性劣化しない電池はなく、電池製造工程をより効率化したり簡素化したりするのは困難である。加えて、逆充電等に対しても安定な電池はなく、充電に関して機器側で配慮された設計が行われている。

【特許文献1】特開2000-48859号公報

#### 【発明の開示】

#### 【0008】

本発明の非水電解液二次電池は正極と、負極と、正極と負極とに介在する非水電解質とを含む。正極はリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含む。負極は正極の活物質と同一組成の活物質を含む。このような構成の非水電解液二次電池は、外部短絡しても特性が低下しにくいいため、より製造しやすい。また逆充電に対しても安定である。さらにリフロー実装においても電流がほとんど流れないため、基板に特殊な設計構造を施す必要がない。この非水電解液二次電池は充電することで初めて電圧を発生する。またリフロー実装時には実装してから充電すれば基板の部品に悪影響を及ぼさない。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

図1は本発明の実施の形態における非水電解質二次電池であるコイン型電池の断面図である。この電池は正極4、負極5と、正極4と負極5とに介在する図示しない非水電解質とを有する。正極4は集電体7Cである導電性カーボンを介して正極缶1に接合されている。負極5もまた集電体7Aである導電性カーボンを介して負極缶2に接合されている。そして非水電解質である有機電解液を含んだセパレータ6を介して正極4と負極5とが重ね合わせられている。正極缶1はガスケット3を介して負極缶2と組み合わせられた後、かしめられて負極缶2とともに、正極4、負極5、非水電解質等を密閉する外装缶を構成する。

#### 【0010】

セパレータ6には、ポリプロピレン、ポリエチレンの単体の微多孔膜、単体の不織布、混合物の微多孔膜、混合物の不織布、ポリフェニレンスルフィドの不織布、ガラス繊維セパレータ、セルロースセパレータ等が使用できる。

#### 【0011】

有機電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、メチルテトラグライム、1,2-ジメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライム、ブチルジグライム、ジメルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの単一溶媒または混合溶媒に、溶質として $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ を溶解させて用いることができる。230~250の高温のリフローにさらされる電池には、沸点が270以上のスルホラン、3-メチルスルホラン、メチルテトラグライムのうち少なくとも一種を含む溶媒を用いることが好ましい。

## 【0012】

また非水電解質として固体電解質を用いてもよい。固体電解質として、高分子固体電解質を用いても無機固体電解質を用いてもよい。高分子固体電解質として、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリフッカビニリデン(PVDF)に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶質としたものや、一部前述の有機溶媒等を含むゲル型の電解質を用いることができる。また、無機固体電解質としては $\text{LiPON}$ (Lithium Phosphorus Nitride)や $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 等のリチウム含有金属酸化物ガラスや $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、チオリシコン等のリチウム含有硫化物等が挙げられる。固体電解質を用いる場合、必ずしもセパレータ6は必要ではない。

## 【0013】

この電池の組立直後には、正極4と負極5とは同一組成の活物質を含んでいる。すなわち正極4はリチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質を含み、負極5は正極5の活物質と同一組成の活物質を含む。

## 【0014】

正極4と負極5の電極組成が同じであれば、電池構成時に電圧としてほぼ0Vに近い値を示す。そして正極4と負極5との間で充電することにより正極4に活物質中のリチウムが正極4から脱離する。一方、負極5に含まれる活物質は非水電解質からリチウムを吸蔵する。このように充電によって活物質中のリチウムの含有組成比が正極4と負極5とで変化し、この電池は電圧を発生する。

## 【0015】

本実施の形態による非水電解質二次電池は、組立直後に外部短絡しても特性が低下しにくい。そのため、機器に装着されるまで、電圧が必要ない場合には外部短絡などによる性能劣化を気にせず製造を簡素化・効率化することができ生産性が著しく向上する。また、電池に端子などを接続する際にも外部短絡を気にせず工法を大きく変更することが可能であり、製品精度等が格段に向上する。加えて、従来発生していた外部短絡等による不良が減少し、不良率も低減できる。また、逆充電時にも正極4と負極5の構成が同じであるため、激しい劣化や液漏れ等の問題はなくなる。さらにリフロー実装においても電流がほとんど流れないため、基板に特殊な設計構造を施す必要がなくなる。なお充放電を行った後でも、電圧を0.1V以下になるまで放電すれば同様の効果が得られる。

## 【0016】

活物質には、リチウムの挿入・脱離が可能でリチウムを含有する遷移金属酸化物を用いることができる。さらに、リチウムを挿入・脱離可能なサイトをもつリチウム含有遷移金属酸化物であるか、もしくはリチウムを挿入・脱離可能なサイトを持つ遷移金属酸化物が混合されていてもよい。

## 【0017】

特に、活物質にはリチウム含有マンガン酸化物を含めることが好ましい。リチウム含有マンガン酸化物は、含有リチウムを可逆的に挿入・脱離することができることに加え、大気中で安定な状態で含有するリチウム量以上にリチウムを吸蔵することができる。

## 【0018】

リチウム含有マンガン酸化物としては、リチウム化したラムスデライト型の二酸化マンガ、斜方晶の $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、スピネル型の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ( $0 < x < 0.33$ )またはスピネル型のマンガンの一部を異種元素で置換した $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{AO}_4$ (AはCr、Ni、Co、Fe、Al、B、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < y < 0.25$ )などが挙げられる。

## 【0019】

組成比や、焼成温度などの焼成条件によっては、リチウム含有マンガン酸化物の混晶体を作ることも可能である。このような混晶体を用いたり、単に2種類以上のリチウム含有マンガン酸化物で混合物を形成したりすることにより、充電・放電の電圧特性を種々変えることができる。

## 【0020】

また、活物質が  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 及び  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のうちの少なくとも一種を含むことが好ましい。これらのリチウム含有遷移金属酸化物は、含有リチウムを脱離することができ、反応に使うリチウム供給源として使用できる。リチウム含有マンガン酸化物に混合して用いれば、反応に必要なリチウム量を増やすことが可能であり、充電・放電条件の適用範囲を広げることができる。

## 【0021】

また、上記の含有リチウムを挿入・脱離できるリチウム含有遷移金属酸化物に、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{MoO}_3$  や、チタン酸リチウム  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  または  $\text{Ti}$  元素の一部を遷移金属酸化物に置換したものを混合することもできる。 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{MoO}_3$  はリチウムを含有しないものの、リチウムを挿入・脱離可能である。 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  やその置換体はリチウム含有遷移金属酸化物であるが含有リチウムを反応に使えない。ただし外部からのリチウムを挿入・脱離可能である。このような遷移金属酸化物を混合すると、充電時にリチウムを貯蔵する役割を果たし、加えて充電・放電条件の適用範囲を広げることができる。

## 【0022】

正極4、負極5は上記種々の活物質以外に、導電剤やバインダーを含んでもよい。導電剤としては、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維 (V G C F) 等を用いることができる。バインダーとしては、ポリテロフルオロエチレン (P T F E)、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体 (F E P)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) などのフッ素系樹脂が好ましく、スチレンブタジエンゴム (S B R)、エチレンプロピレン-ジエンゴム (E P D M) 等のゴム系の物を用いることも可能である。

## 【0023】

なお、図1に示すコイン型電池では外装缶である正極缶1、負極缶2の材質が同一組成であることが好ましい。組立直後には正極4、負極5が同一組成であるため、電圧はほとんど0Vに近い。そのため外部短絡しても電流はほとんど流れない。しかしながら、実際には正極缶1と負極缶2の材質が異なると0.1V未満と微妙ではあるが電位差が生じる。これは外装缶自身の安定な電位が異なるためである。活物質はこの電位差の影響を受けて多少は劣化する可能性がある。そのため、正極缶1と負極缶2とを同組成にすることがより好ましい。このように構成することでより安定性が増し、また電池電圧もより0Vに近くなる。

## 【0024】

外装缶の材質には、アルミニウムまたはアルミニウム合金を用いることが好ましく、強度、耐食性から純アルミニウムよりもアルミニウム合金の方がより好ましい。特にマンガン、マグネシウム等を含むアルミニウム合金が好ましい。また、加工性のよいSUS304Nなどのステンレスや鉄と、アルミニウムまたはアルミニウム合金とのクラッド材を用いることでさらに強度、耐食性を上げることができる。但し、SUS304N等の加工性のよいステンレスや鉄は耐食性が低いため、電解液とは触れないように配置する。また、このクラッド材の表面にニッケルメッキを施すか、最初からニッケル/ステンレス/アルミニウム (アルミニウム合金) の3層クラッドを用いることで接触抵抗の低い電池が得られる。

## 【0025】

また外装缶として鉄、ニッケル、クロムの少なくとも一種を含み、かつ孔食指数が22以上の合金を用いることが好ましい。クロムとモリブデン及び窒素を含有することが耐食性に対し非常に効果がある。孔食指数PRE (Pitting Resistance Equivalent) はこれらの含有量から導かれる。PREは $\%Cr + 3.3 \times \%Mo + 20 \times \%N$ で定義されており、塩化物環境中での耐食性の指標とされている。このようなステンレス合金としてSUS444、SUS329J3L、SUS316等が挙げら

れる。またニッケル、クロムを主体とする合金を用いてもよい。これらは非常に高い強度を有しており、外装缶に用いることが好ましい。コイン型電池では外装缶は集電体としても機能する。一方、円筒形電池や角形電池では外装缶に適用し、正極、負極の集電体にはアルミニウムを用いる構成が好ましい。なおアルミニウム、アルミニウム合金、クラッド材、あるいは鉄、ニッケル、クロムの少なくとも一種を含み孔食指数が22以上70以下の合金、ニッケル、クロムを主体とする合金を単独で用いる以外に、組合せて使用することも可能である。

#### 【0026】

なお本実施の形態によるコイン型二次電池は、0.1V以下の放電状態（未充電のまま、もしくは充放電後）でリフローにより実装した後に充電することが好ましい。電池自身に電圧がほとんどないため、リフロー実装中に回路にほとんど電流が流れず、基板の部品に悪影響を及ぼさない。実装後に主電源が接続され充電されることで電圧を有する状態になる。なおリフロー実装を適用する場合にも特殊な設計を施す必要がなくなり、基板の設計の簡素化や、部品数の低減などが可能となる。

#### 【0027】

なお、図1に示すコイン型電池以外に、図2に断面図を示す正極缶と負極缶とが対称形状の非水電解液二次電池に適用してもよい。この電池では、正極缶と負極缶とを構成する外装缶9に、同一組成、重量、形状の電極11が有機電解液を含むセパレータ12により対向した状態にある。外装缶9同士は、例えばポリエチレンから構成された絶縁封止部材10で熱溶着することにより封止されて対称形状の非水電解液二次電池が構成されている。

#### 【0028】

この電池では、正極缶の形状と負極缶の形状とが対称形状であるため極性をどちらに規定しても同様の放電容量が得られる。このように対称形の非水電解液二次電池では、正極、負極を最初から区別する必要がなく、任意に決定することができるため、機器への接続方法の選択肢が広がる。そのため、機器の設計や形状にもより余裕度が得られる。また電池自身をより簡単な構成とすることができ、生産性が向上する。

#### 【0029】

なお図1に示すコイン型電池では、外装缶である正極缶1、負極缶2がそれぞれ集電体としての役割を果たすが、円筒型電池や角型電池では端子を設けられた封口板が外装缶に接合されている。また正極、負極は、集電体とその上に設けられた活物質層とを有する。そのため外装缶や端子、集電体も前述のような材料を用いることが好ましく、同一組成のものを用いることがより好ましい。

#### 【0030】

以下、本発明の好ましい実施例について説明する。まず図1に示すコイン型電池において正極缶1にNi/SUS304/Alのアルミクラッド材を、負極缶2にSUS316を用いて種々の活物質を検討した結果を示す。まず電池Aの作製手順を説明する。

#### 【0031】

LiNO<sub>3</sub>とMnO<sub>2</sub>とを1:3のモル比で混合し、260℃で5時間予備焼成後に、340℃で5時間焼成することでリチウム化ラムステライド型マンガン酸化物を調製した。この酸化物に導電剤としてカーボンブラックを、結着剤としてPTFEを混合し電極合剤を調製した。なお混合比は重量で88:5:7の割合とした。この電極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径10mmのペレットに加圧成形した後、空气中250℃で乾燥してそれぞれ正極4、負極5を作製した。なお正極4:負極5の重量比は1.1:1とした。すなわち正極4の重量は負極5の重量の1.1倍とした。

#### 【0032】

以上のように作製した正極4、負極5をそれぞれ集電体7C、7Aである導電性カーボンを介して正極缶1、負極缶2に接合した。なお正極缶1の内周と負極缶2の外周には予めピッチをトルエンで希釈した溶液を塗布し、トルエンを蒸発させることによりピッチからなるシーラントを設けた。

## 【0033】

そして正極4の上にポリプロピレン製の不織布からなるセパレータ6を配置し、有機電解液を滴下した。なお有機電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の体積比1:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1\text{ mol/L}$ (M)溶解して調製した。

## 【0034】

この状態で負極缶2の外周にポリプロピレン製ガスケット3を装着し、正極缶1に負極缶2をはめ合わせ、非水電解質である有機電解液を正極4と負極5とに介在させた。そして正極缶1をかしめることでコイン型電池を完成させた。電池寸法は直径が $16\text{ mm}$ 、厚みが $1.6\text{ mm}$ であった。

## 【0035】

以下、活物質を変えた以外は電池Aと同様にして電池B~電池Mを作製した。電池Bでは活物質として、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ を $\text{LiNO}_3$ と $\text{LiOH}$ との混合物と混ぜ、空气中で5時間加熱することで $\text{Na/Li}$ 交換反応を行って得られた $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ を用いた。電池Cでは活物質として、 $\text{LiOH}$ と $\text{MnO}_2$ を1:2のモル比で混合し、 $650^\circ\text{C}$ 5時間焼成することで得られた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。電池Dでは活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を0.55:0.925:0.025のモル比で混合し、 $650^\circ\text{C}$ 5時間焼成することで得られた $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$ を用いた。電池Eでは活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$ を0.8:1のモル比で混合し、 $450^\circ\text{C}$ 5時間焼成することで得られた $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を用いた。

## 【0036】

電池Fでは活物質として、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{MnO}_2$ を1:1のモル比で混合し、 $450^\circ\text{C}$ 5時間焼成することで得られた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とリチウム化ラムステライドマンガン酸化物の混晶体からなるリチウム含有マンガン酸化物を用いた。電池Gでは活物質として、電池Aの $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$ と電池Cの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とを1:1のモル比で混合して用いた。

## 【0037】

電池Hでは活物質として、電池Eの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ とを9:1のモル比で混合して用いた。電池Iでは活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ とを9:1のモル比で混合して用いた。電池Jでは活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ とを9:1のモル比で混合して用いた。電池Kでは活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ とを9:1のモル比で混合して用いた。

## 【0038】

電池Lでは活物質として、電池Eの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{WO}_3$ とを9:1のモル比で混合して用いた。電池Mでは活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{WO}_3$ とを5:5のモル比で混合して用いた。

## 【0039】

またこれらの電池と比較するために従来構成の電池として、正極活物質に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を、負極活物質に天然黒鉛を用いたこと以外は電池Aと同様にして比較電池を作製した。

## 【0040】

以上の電池A~電池Mについて、 $0.5\text{ mA}$ の定電流にて $1.5\text{ V}$ まで充電した後に、 $0.5\text{ mA}$ の定電流で $0.5\text{ V}$ まで放電して初期放電容量を測定した。比較電池については、 $0.5\text{ mA}$ の定電流にて $4.2\text{ V}$ まで充電した後に、 $0.5\text{ mA}$ の定電流で $2.5\text{ V}$ まで放電して初期放電容量を測定した。

## 【0041】

その後、電池A~電池Mと比較電池とを $60^\circ\text{C}$ の雰囲気にて外部短絡した後、その状態で20日間放置した。その後、電池A~電池Mについては $0.5\text{ mA}$ の定電流にて $1.5\text{ V}$ まで充電した後に、 $0.5\text{ mA}$ の定電流で $0.5\text{ V}$ まで放電して試験後の放電容量を測定した。比較電池については、 $0.5\text{ mA}$ の定電流にて $4.2\text{ V}$ まで充電した後に、 $0.$

5 mA の定電流で 2.5 V まで放電して放電容量を測定した。そしてそれぞれの電池について初期放電容量を 100 として、試験後の放電容量を算出した。その結果を (表 1) に示す。

【0042】

【表 1】

電池	活物質	試験後の放電容量(%)
A	$\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$	98
B	$\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$	97
C	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	95
D	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$	96
E	$\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$	97
F	Li 化ラムステライト Mn 酸化物と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ との混晶体	99
G	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$ との 1:1 混合物	97
H	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ との 9:1 混合物	95
I	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ との 9:1 混合物	93
J	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ との 9:1 混合物	94
K	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ との 9:1 混合物	96
L	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{WO}_3$ との 9:1 混合物	98
M	$\text{LiCoO}_2$ と $\text{WO}_3$ との 5:5 混合物	92
比較	正極: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 負極:黒鉛	79

正極缶: Ni/SUS304/Al

負極缶: SUS316

非水電解質: 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$

【0043】

組立時に正極 4、負極 5 が同一組成の活物質を含む電池 A ~ 電池 M は、短絡試験後でも 90% 以上の放電容量を示した。一方、比較電池は電池 A ~ 電池 M に比べて大きい劣化率を示した。

【0044】

次に正極缶 1 と負極缶 2 の材質を同一とした以外は電池 A と同様にして作製した電池 N ~ 電池 S を用いて正極缶 1 と負極缶 2 の材質を検討した結果を説明する。

【0045】

電池 N では正極缶 1、負極缶 2 に Ni/SUS304/Al のアルミクラッドを用いた。電池 O では正極缶 1、負極缶 2 に SUS316 (Cr: 16.1 重量%、Mo: 2.0 重量%、Ni: 11.2 重量%、Fe: 69 重量%、孔食指数: 22.7) を用いた。電池 P では正極缶 1、負極缶 2 に SUS329J3L (Cr: 22.0 重量%、Mo: 3.1 重量%、Ni: 4.84 重量%、N: 0.10 重量%、Fe: 68.5 重量% 孔食指数: 34.2) を用いた。

【0046】

電池 Q では正極缶 1、負極缶 2 に SUS444 (Cr: 18.5 重量%、Mo: 2.1 重量%、Fe: 77.8 重量%、孔食指数: 25.4) を用いた。電池 R では正極缶 1、負極缶 2 に Cr: 23.2 重量%、Mo: 7.4 重量%、Ni: 35.4 重量%、N: 0

． 2 2 重量%、Fe：3 3 . 4 重量%を含み孔食指数が5 2 . 4 のニッケル合金を用いた。電池Sでは正極缶1、負極缶2にSUS304N (Cr：1 8 . 2 重量%、Ni：1 0 . 1 重量%、N：0 . 1 2 重量%、Fe：7 7 . 8 重量%、孔食指数：2 0 . 6 )を用いた。

【0047】

電池N～電池Sについて電池A～電池Mと同様の試験を行った結果を(表2)に示す。

【0048】

【表2】

電池	正極缶／負極缶	試験後の 放電容量(%)
N	Ni/SUS304/Al	98
O	SUS316	90
P	SUS329J3L	92
Q	SUS444	91
R	Ni合金	93
S	SUS304N	80

活物質： $\text{Li}_{1/3}\text{MnO}_2$

非水電解質：1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$

【0049】

(表2)の結果より、電池N～電池Rは外部短絡試験後も非常に高い放電容量を示した。一方、電池Sは若干容量が低下した。電池Sで正極缶1、負極缶2に用いたSUS304Nの孔食指数は20.6とやや低いため、外部短絡試験により正極缶1、負極缶2の内面がやや腐食したと考えられる。そのため正極4と正極缶1、負極5と負極缶2との集電性が低下したり正極缶1や負極缶2から溶出した成分が活物質に影響したりしたと考えられる。

【0050】

次に有機電解液の組成と溶質濃度とを検討した結果を電池T、U、a1、a2を用いて説明する。まず電池Tの構成を説明する。図1に示すコイン型電池において、正極缶1、負極缶2にはステンレスSUS444(孔食指数：25.4)を、ガスケット3にはポリエーテルエーテルケトンを用いた。正極缶1とガスケット3、負極缶2とガスケット3との間にそれぞれブチルゴムをトルエンで希釈した溶液を塗布し、トルエンを蒸発させることによりブチルゴムからなるシーラントを設けた。

【0051】

有機電解液にはスルホラン(SLF)に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を1.5M溶解させた溶液を使用した。

【0052】

電極合剤には電池Cと同様の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。この電極合剤を $0.1\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径2.3mmのペレットに加圧成形した後、空气中250で乾燥してそれぞれ正極4、負極5を作製した。正極4：負極5の重量比は1.1：1とした。すなわち正極4の重量は負極5の重量の1.1倍とした。

【0053】

以上の構成で、直径が4.8mm、厚みが1.4mmである電池Tを作製した。なお正極缶1と負極缶2にはそれぞれ端子をレーザ溶接した。

【0054】

電池Uでは有機電解液の溶媒として、スルホランの代わりにテトラグライム(TG)と

ジグライム (DG) を 3 : 7 の体積比で混合した溶媒を用いた。それ以外は電池 T と同様にして電池 U を作製した。電池 a 1 では  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1.25 M にした。それ以外は電池 T と同様にして電池 a 1 を作製した。電池 a 2 では  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の濃度を 1.0 M にした。それ以外は電池 T と同様にして電池 a 2 を作製した。電池 a 3 では正極 : 負極の重量比を 1 : 1 とした。それ以外は電池 a 1 と同様にして電池 a 3 を作製した。電池 a 4 では正極 : 負極の重量比を 1 : 1.1 とした。それ以外は電池 a 1 と同様にして電池 a 4 を作製した。

## 【0055】

このようにして作製した電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 を、リフロー炉に通過させた。リフロー条件は以下のとおりである。予熱ゾーンの温度は 150、通過時間は 2 分間とした。リフローゾーンでは 180 250 180 の順に約 80 秒間で温度変化させた。

## 【0056】

電池構成後に充放電していないため、実装前の電池 T と電池 U の電圧はそれぞれ 0.004 V、0.003 V であった。電池 a 1、a 2、a 3、a 4 の電圧も 0.1 V 以下であった。

## 【0057】

実装後に、各電池を充電電圧 1.5 V、充電保護抵抗 3 k で充電した。さらに、0.005 mA の定電流で 0.5 V まで放電してリフロー後の放電容量を測定した。一方、別途電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 を用意し、リフロー炉を通さずに上述の条件で充放電を行い、初期放電容量を測定した。そして初期放電容量を 100 とし、リフロー後の放電容量の比率を算出した。

## 【0058】

また、各電池を正極側と負極側とが逆になるようにリフロー実装して、上述の条件で充放電を行った。この逆充電試験後に上述の条件で充放電を行って放電容量を測定し、上述の初期放電容量を 100 とし、逆充電試験後の放電容量の比率を算出した。その結果を (表 3) に示す。

## 【0059】

## 【表 3】

電池	電解液			正極:負極 の重量比	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
	溶媒	溶質	濃度(M)			
T	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	15	1.1:1	97	83
U	TGDG (3:7)	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	15	1.1:1	95	82
a1	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1.1:1	98	84
a2	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	1.0	1.1:1	97	85
a3	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1:1	97	97
a4	SLF	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	125	1:1.1	98	95

活物質 :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , SLF : スルホラン  
TG : テトラグライム, DG : ジグライム

## 【0060】

リフロー実装後でも電池 T、U、a 1、a 2、a 3、a 4 は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80% 以上の容量を示した。このように SLF や TG、DG を溶媒に用いた電池はリフローで高温に曝されても放電容量を維持することができる。また正極 4 と負極 5 とに同一組成の活物質を用いて電池を構成することにより逆充電にも耐える電池を提供することができる。

## 【0061】



次に有機電解液の溶媒としてスルホランを用い、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の濃度を1.25Mとし、活物質に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ との混合物を用いて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ との混合比を変えた場合の検討結果について説明する。

【0062】

電池b1～電池b4では $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の濃度を1.25Mとした。また $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ との比率をそれぞれ9:1、8:2、7:3、5:5とした。これら以外は電池a3と同様にして電池b1～電池b4を作製した。

【0063】

このようにして作製した電池b1～電池b4について電池a3と同様の評価を行った結果を(表4)に示す。

【0064】

【表4】

電池	活物質混合比 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{LiCoO}_2$ )	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
b1	9:1	97	95
b2	8:2	98	94
b3	7:3	97	93
b4	5:5	96	96

非水電解質：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{SLF}$

【0065】

次に活物質に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ との混合物を用いて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ との混合比を変えた場合の検討結果について説明する。

【0066】

電池c1～電池c4では $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と混合比率をそれぞれ9:1、8:2、7:3、5:5とした。これら以外は電池b1と同様にして電池c1～電池c4を作製した。

【0067】

このようにして作製した電池c1～電池c4について電池a3と同様の評価を行った結果を(表5)に示す。

【0068】

【表5】

電池	活物質混合比 $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
c1	9:1	97	96
c2	8:2	97	95
c3	7:3	98	97
c4	5:5	96	94

電解液：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{SLF}$

【0069】

(表4)、(表5)の結果よりリフロー実装後でも電池b1~b4、電池c1~c4は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80%以上の容量を示した。このようにスルホランを有機電解液の溶媒に用いた電池は、活物質の混合比率に関わらずリフローで高温に曝されても放電容量を維持することができる。なお、混合活物質を用いた電池b1~c4については、電解液の塩濃度が1.25Mの場合のみの結果を示したが、1.0Mと1.5Mについても同様の結果が得られた。

【0070】

次に電池a3とはLiとMnの組成比が異なる $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を活物質に用いた場合の検討結果を説明する。電池d1は、活物質に $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いた以外は電池a1と同様にして電池d1を作製した。このようにして作製した電池d1について電池Tと同様の評価を行った結果を電池a1の結果と合せて(表6)に示す。

【0071】

【表6】

電池	活物質	リフロー後の 放電容量 (%)	逆充電後の 放電容量 (%)
a1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	97	97
d1	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	98	90

電解液：1.25M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ /SLF

【0072】

(表6)の結果よりリフロー通過後でも電池d1は高い容量維持率を示した。また、逆充電後でも漏液等の発生もなく、80%以上の容量を示した。このようにLiとMnの組成比に関わらず、本実施の形態による電池は高いリフロー耐性と逆充電耐性とを有する。

【0073】

なおこれらの試験には充放電を行う前の電池を用いてリフローを行ったが、充放電を行い、電圧を0.1V以下にした電池でも同様の結果が得られる。

【0074】

次に図2に示した、正極缶と負極缶とが対称形の非水電解液二次電池の検討結果を説明する。アルミニウム製の外装缶9に、それぞれ電池Cと同じ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を含む同一構成(重量、形状)の電極11を接合した。そして有機電解液を含むセパレータ12を介して電極11を対向させ、ポリエチレンの絶縁封止部材10を熱溶着することで封止して対称形状の電池を作製した。有機電解液には電池Aと同組成、同濃度の溶液を用いた。上記構成にて電池Vを作製した。

【0075】

そして電池Vを、充電電圧1.5V、充電保護抵抗3kΩで充電した後に、0.005mAの定電流で0.5Vまで放電して放電容量を測定した。また、極性を逆に変更して上述の条件にて同様に充放電を行い、放電容量を測定した。この2通りの充放電時の放電容量の比率を算出すると1であった。すなわち電池Vは、極性をどちらに規定しても同様の放電容量を示した。このように対称形の非水電解液二次電池では正・負の接続が逆になっても特性に影響が生じない。このため機器への電池の接続方法の幅が広がり、機器の設計や形状にもより余裕度を得られる。

【0076】

なお本実施の形態では、形状として主にコイン型を用いて説明したが、これに限定されるものではない。円筒型、角型、アルミラミネート等の形状でも同様な結果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明による非水電解質二次電池は生産性が高く、機器での逆充電に対して安定であり

、機器の基板設計の簡素化が可能である。その工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】本発明の実施の形態における非水電解質二次電池であるコイン型電池の断面図

【図2】本発明の実施の形態における非水電解質二次電池である対称形状電池の断面図

【符号の説明】

【0079】

- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 ガasket
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ
- 7A, 7C 集電体
- 9 外装缶
- 10 絶縁封止部材
- 11 電極
- 12 セパレータ

【手続補正3】

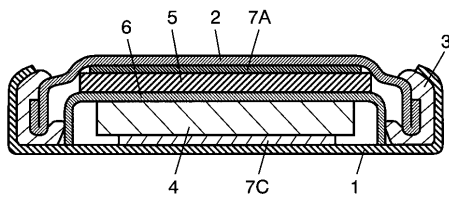
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

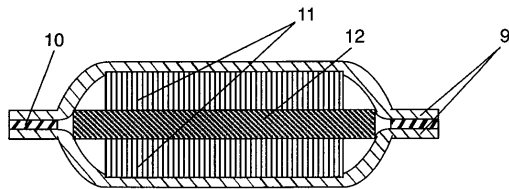
【補正方法】変更

【補正の内容】

【図1】



【図2】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/050578
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M10/40(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/40, H01M2/02, H01M4/02, H01M4/58 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-210374 A (Kyocera Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Par. Nos. [0039] to [0041]; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 6-7, 9-10 4, 8, 11
X Y	JP 2001-15115 A (Kyocera Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Par. Nos. [0014] to [0027] (Family: none)	1, 3, 5, 10 2, 4, 8
X Y	JP 5-174872 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93), Par. Nos. [0016] to [0024] (Family: none)	1, 3, 5, 10 2, 4, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 11 April, 2007 (11.04.07)		Date of mailing of the international search report 24 April, 2007 (24.04.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/050578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-234880 A (Kyocera Corp.), 19 August, 2004 (19.08.04), Par. Nos. [0002] to [0053] (Family: none)	2, 11
Y	JP 2004-127556 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 April, 2004 (27.04.04), Par. Nos. [0011] to [0040] (Family: none)	11
Y	JP 10-255838 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Par. Nos. [0007] to [0012] (Family: none)	4
Y	JP 2005-310424 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Par. Nos. [0012] to [0018] (Family: none)	8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/050578									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/40(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i											
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)) Int.Cl. H01M10/40, H01M2/02, H01M4/02, H01M4/58											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で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 請求の範囲の番号									
X Y	JP 2001-210374 A (京セラ株式会社) 2001.08.03, 段落【0039】-【0041】、【図1】 (ファミリーなし)	1, 3, 6-7, 9-10 4, 8, 11									
X Y	JP 2001-15115 A (京セラ株式会社) 2001.01.19, 段落【0014】-【0027】 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 10 2, 4, 8									
X Y	JP 5-174872 A (松下電器産業株式会社) 1993.07.13, 段落【0016】-【0024】 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 10 2, 4, 8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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、一般的技術水準を示すもの 「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矛盾するものではなく、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 11.04.2007		国際調査報告の発送日 24.04.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 康晴	4X 3951								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3477								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/050578
C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-234880 A (京セラ株式会社) 2004.08.19, 段落【0002】－【0053】 (ファミリーなし)	2, 11
Y	JP 2004-127556 A (三洋電機株式会社) 2004.04.27, 段落【0011】－【0040】 (ファミリーなし)	11
Y	JP 10-255838 A (松下電器産業株式会社) 1998.09.25, 段落【0007】－【0012】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2005-310424 A (松下電器産業株式会社) 2005.11.04, 段落【0012】－【0018】 (ファミリーなし)	8

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 2/10 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/50 1 0 2	
	H 0 1 M 2/02 J	
	H 0 1 M 2/10 B	
	H 0 1 M 4/36 A	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SN, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5H040 AA03 AS11 AT03 DD10 JJ01 JJ08  
 5H050 AA15 AA19 BA17 CA02 CA05 CA08 CA09 CB02 CB03 EA08  
 EA09 EA24 EA28 GA18 HA02 HA18

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。