

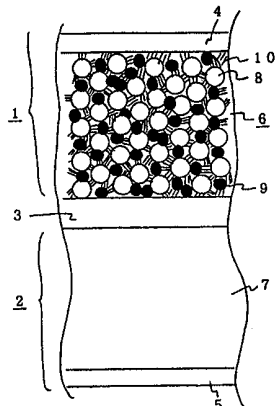


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 H01M 4/02, 4/62, 6/16, 4/04, 10/40, 6/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/40639</p> <p>(43) 国際公開日 1999年8月12日(12.08.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00488</p> <p>(22) 国際出願日 1998年2月6日(06.02.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 吉瀬万希子(KISE, Makiko)[JP/JP] 吉岡省二(YOSHIOKA, Shoji)[JP/JP] 荒金 淳(ARAGANE, Jun)[JP/JP] 漆畑広明(URUSHIBATA, Hiroaki)[JP/JP] 塩田 久(SHIOTA, Hisashi)[JP/JP] 堀邊英夫(HORIBE, Hideo)[JP/JP] 相原 茂(AIHARA, Shigeru)[JP/JP] 竹村大吾(TAKEMURA, Daigo)[JP/JP] 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 宮田金雄, 外(MIYATA, Kaneco et al.) 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF, AND BATTERY USING THE ELECTRODE

(54)発明の名称 電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池



- 1 ... positive pole
- 2 ... negative pole
- 3 ... separator
- 4 ... positive pole current collector
- 5 ... negative pole current collector
- 6 ... positive pole active material layer
- 7 ... negative pole active material layer
- 8 ... positive pole active material
- 9 ... electronic conductive material
- 10 ... binder

- 1 : 正極
- 2 : 負極
- 3 : セパレータ
- 4 : 正極集電体
- 5 : 負極集電体
- 6 : 正極活性物質層
- 7 : 負極活性物質層
- 8 : 正極活性物質
- 9 : 電子導電性材料
- 10 : バインダ

(57) Abstract

Conventional batteries had a problem that when the battery temperature rises to 100 °C or above due to an internal short-circuit, large short-circuit current is generated and causes the further increase in the battery temperature due to generation of heat and, as a result, short-circuit current increases. In order to eliminate this problem, an electrode which increases its resistance as the battery temperature rises, a method for manufacturing the electrode, and a battery which uses this electrode and prevents the increase in short-circuit current even if the battery temperature increases due to generation of heat are provided.

(57)要約

従来の電池では、内部短絡などで電池の温度が100（度）以上に上昇したとき、大きな短絡電流を発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が増大するといった問題がある。

この発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、温度の上昇に伴い抵抗が上昇する電極、この電極の製造方法、この電極を用いることにより、発熱により電池の温度が上昇しても、短絡電流が増大することを抑制する電池を得ることを目的とするものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明 細 書

電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池

## 5 技術分野

この発明は、電極、この電極の製造方法、およびこの電極を用いた電池に関するものであり、詳しくは温度の上昇に伴い、その抵抗が大きくなる電極、この電極の製造方法および、この電極を用いた電池に関するものである。

10

## 背景技術

近年、電子機器の発達にともない電源として使用されている電池の高容量化および高出力密度化が進みつつある。これらの要求を満たす電池として、リチウムイオン二次電池が注目されている。このリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いという利点の反面、非水電解液を使用することなどから安全性に対する十分な対応策が必要とされる。

15

従来、安全に対する対応策として、安全弁により内部圧力の上昇を逃がす、あるいは外部短絡による発熱に応じて抵抗が上昇して電流を遮断する P T C 素子を電池に組み込むなどが提案されていた。

20

たとえば、特開平 4 - 3 2 8 2 7 8 号公報に開示されているように、円筒型電池の正極キャップ部分に安全弁と P T C 素子を装着する方法が知られている。しかし、安全弁が動作すると、大気中の水分が電池内部に侵入し、リチウムが負極に存在すると発熱反応が起こる恐れがある。

25

一方、P T C 素子は外部短絡回路を遮断し、動作による弊害もない。この P T C 素子は例えば、外部短絡によって電池が 9 0 (度) 以上の温度になると動作するように設計することによって、電池異常時にまず最

初に動作する安全部品とすることができる。

従来のリチウム二次電池は上述のような構成を有しているため、以下に示すような問題を有している。

従来のリチウム二次電池はリチウム二次電池内部に短絡が発生し温度  
5 が上昇したとき、この短絡電流の増加を抑制できないことである。

リチウム二次電池内部における短絡が発生し温度が上昇した時に、正極と負極の間に配置した、ポリエチレンやポリプロピレン製のセパレータが軟化または溶融することにより、セパレータの孔部が閉塞され、これによってセパレータに含有された非水電解液を押し出したり、封じ込めたりしてセパレータ部分のイオン電導性が低下し、短絡電流が減衰する機能がセパレータに期待されている。  
10

しかし、発熱部分から離れたところのセパレータは必ずしも溶融するとは限らない。また、さらに温度が上昇した場合にはセパレータが溶融、流動することにより、正負極を電氣的に絶縁する機能が失われ、短絡につながることも考えられる。  
15

また、特にリチウムイオン二次電池の場合、負極は集電体となる銅箔などの基材上に黒鉛などの負極活物質と、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）などのバインダーと、溶剤とを含むスラリーを塗布し、乾燥して薄膜を形成している。正極も同様に集電体となるアルミ箔などの基材上に薄膜として形成される。  
20

ただし、正極はL i C o O<sub>2</sub>などの正極活物質とバインダーと導電助剤とを含むものである。

導電助剤とは正極活物質の電子伝導性が悪いとき、正極の電子電導性をより高くするためのものである。導電助剤は例えばカーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、黒鉛（例えばK S - 6）などである。  
25

このような正極、負極は内部短絡などで電池温度が100（度）以上

に上昇したとき、大きな短絡電流を発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が更に増大するといった問題がある。

この発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、温度の上昇に伴い抵抗が上昇する電極、この電極の製造方法、この電極を用い  
5 ることにより、発熱により電池の温度が上昇しても、短絡電流が増大することを抑制する電極を有する電池を得ることを目的とするものである。

#### 発明の開示

この発明に係る第1の電極は、活物質と、  
10 この活物質に接触する電子導電性材料とを有する電極であって、  
上記電子導電性材料は、導電性充填材と結晶性樹脂とを含有し、温度が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成したことを特徴とするものである。

これによれば、上記電子導電性材料は、導電性充填材と結晶性樹脂とを  
15 含有し、温度が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成したので、温度が上昇したとき、電極に流れる電流の増大を抑制することができる。

この発明に係る第2の電極は、電子導電性材料の結晶性樹脂は90  
(度)～160(度)の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴  
20 とするものである。

これによれば、電子導電性材料の結晶性樹脂は90(度)～160(度)  
の範囲内で融点を有するものを用いたので、電子導電性材料は90(度)  
～160(度)の範囲内の所定の温度付近での抵抗の変化率を大きく  
することができる。

25 この発明に係る第3の電極は、電子導電性材料を活物質100重量部  
に対して0.2～15重量部含有したものである。

これによれば、電子導電性材料を活物質 100 重量部に対して 0.2 ~ 1.5 重量部含有したものをを用いたので、電極の抵抗の変化率が增大する現象が生じる前の電極の抵抗を低くすることができる。

この発明に係る第 4 の電極は、電子導電性材料の導電性充填材の割合が 40 重量部 ~ 70 重量部としたことを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料の導電性充填材の割合が 40 重量部 ~ 70 重量部としたので、所定の温度付近での電極の抵抗の変化率が大きく、かつこの電極を電池に適用したときの電池の放電容量を大きくすることができる。

10 この発明に係る第 5 の電極は、電子導電性材料の粒径が 0.05 ( $\mu\text{m}$ ) ~ 100 ( $\mu\text{m}$ ) としたことを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料の粒径を 0.05 ( $\mu\text{m}$ ) ~ 100 ( $\mu\text{m}$ ) としたので、所定の温度付近での電極の抵抗の変化率が大きく、かつこの電極を電池に適用したときの放電容量を大きくすることができる。

15 この発明に係る第 6 の電極は、導電性充填材はカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とするものである。

これによれば、導電性充填材はカーボンまたは導電性非酸化物としたので、電極の導電性を高めることができる。

20 この発明に係る第 7 の電極は、導電助材とを含むことを特徴とするものである。

これによれば、第 7 の電極は導電助剤を含むので、電子導電性材料の電子導電性が低いものを用いても電極の抵抗を適切なものに調節することができる。

25 この発明に係る第 1 の電池は、正極と、負極と、上記正極および上記負極の間に電解液を備え、

上記正極または上記負極に第 1 の電極から第 7 の電極のいずれかを

用いたことを特徴とするものである。

これによれば、上記正極または上記負極に第1の電極から第7の電極のいずれかを用いたので、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がったとき電極の抵抗が大きくなり短絡電流の増大を抑制するので電池の安  
5 全性が向上する。

この発明に係る第1の電池の製造方法は、

- (a) 導電性充填材と結晶性樹脂とを含有する電子導電性材料を粉碎し、前記電子導電性材料の微粒子を形成する工程
- (b) 上記電子導電性材料の微粒子と活物質とを分散させることによ  
10 り正極活物質ペーストを製造する工程
- (c) 上記正極活物質ペーストを乾燥させたものを所定の温度、所定の圧力でプレスする工程

なる工程を有することを特徴とする。

これによれば、(a)～(c)の工程を有するので、電子導電性材料  
15 と活物質との密着性が高くなるので、製造される電極の抵抗を低く抑えることができる。

この発明に係る第2の電極の製造方法は、第1の電極の製造方法において、所定の温度を結晶性樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする。

20 これによれば、所定の温度を結晶性樹脂の融点または融点付近の温度としたので、電子導電性材料と活物質との密着性が更に良くなり、製造される電極の抵抗を更に低くすることができる。

#### 図面の簡単な説明

25 第1図は実施例1の電池の構成を説明するための図、第2図は実施例2において、電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電池の放電容量を示す

表図、第 3 図は実施例 2 において、釘刺し試験を行ったとき経過時間と電池の温度との関係を示すグラフ図、第 4 図は実施例 2 において、釘刺し試験を行ったとき経過時間と電池の温度との関係を示すグラフ図、第 5 図は実施例 2 において、電極の体積固有抵抗、温度上昇時の抵抗変化率、電池の放電容量、および釘刺し試験開始 10 分後の電池の温度を示す表図、第 6 図は実施例 2 において、電子導電性材料の割合と電極の抵抗値との関係および電子導電性材料の割合と放電容量との関係を示すグラフ図、第 7 図は実施例 2 において、電子導電性材料の粒径と電極の体積固有抵抗との関係及び電子導電性材料の粒径と放電容量との関係を示すグラフ図、第 8 図は電子導電性材料の平均粒径、電極の抵抗、及び電池の放電容量を示す表図、第 9 図は電極の気孔率、体積固有抵抗、放電容量を示す表図、第 10 図は電極の抵抗、昇温時の抵抗変化率、電池の放電容量を示す表図、第 11 図は円筒型の電池の一例を示した図である。

## 15 発明を実施するための最良の形態

### 実施例 1.

第 1 図は本発明の電池を説明するための図であり、詳しくは電池の縦断面図である。

図において、1 は正極、2 は負極、3 は正極 1 と負極 2 との間に設けられたセパレータである。

正極 1 は正極集電体 4 と正極活物質層 6 とを有する。

負極 2 は負極集電体 5 と負極活物質層 7 とを有する。

正極 1 は正極集電体 4 となる金属膜（例えばアルミニウムなどの金属膜）の表面に正極活物質層 6 を形成したものである。

25 負極 2 は負極集電体 5 となる金属膜（例えば銅などの金属膜）の上に、カーボン粒子などの負極活物質をバインダで成形した負極活物質層 7 を



形成したものである。

セパレータ 3 は例えばリチウムイオンを含有する電解液を保持したものである。

5 正極活物質層 6 は正極活物質 8 と電子導電性材料 9 とバインダ 10 とを有する。

正極活物質 8 と電子導電性材料 9 とはバインダ 10 により結合している。

正極活物質 8 は粒子、電子導電性材料 9 は正極活物質 8 よりも小さな形状を有する粒子である。

10 電子導電性材料 9 は例えば導電性充填材と結晶性樹脂とを含有するものである。

電子導電性材料 9 は例えば温度が 90 (度) ~ 160 (度) 範囲内の所定の温度に付近で、その抵抗値の変化率が大きくなる特性を有するものである (以後この特性を P T C (Positive Temperature Coefficient)

15 と称す)。

導電性充填材とは、例えばカーボン材料、導電性非酸化物といったものである。

カーボン材料とは、例えばカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、金属炭化物等である。

20 カーボンブラックとは、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等である。

導電性非酸化物とは、例えば金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素化物、金属ホウ化物といったものである。

25 金属炭化物とは例えば、TiC、ZrC、VC、VbC、TaC、Mo<sub>2</sub>C、WC、B<sub>4</sub>C、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>等である

金属窒化物とは、例えばTiN、ZrN、VN、NbN、TaN、C

$r_2N$ 等である。

金属ホウ化物とは、例えば  $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $NbB_2$ 、 $TaB_2$ 、 $CrB$ 、 $MoB$ 、 $WB$ 等である。

また、結晶性樹脂とは、例えば高密度ポリエチレン（融点：130（度）  
5 ～140（度））、低密度ポリエチレン（融点：110（度）～112  
（度））、ポリウレタンエラストマー（融点：140（度）～160（度））、  
ポリ塩化ビニル（融点：約145（度））等の重合体であり、これらは  
その融点が90（度）～160（度）の範囲にある。

電子導電性材料9において、PTCの機能が発現する温度は電子導電  
10 性材料9に含まれる結晶性樹脂の融点に依存するため、結晶性樹脂の材  
質を変えることにより、PTCの機能が発現する温度を90（度）～1  
60（度）の間の温度に調節することが可能である。

このPTC特性は、2回以上複数回発現できるような可逆性のあるも  
のでもよいし、一度PTCの機能が発現した後に温度を下げたときに、  
15 もとの抵抗値にもどるような可逆性がある物でもよいし、可逆性が無い  
ものでもよい。

このPTCの機能が発現する温度が90（度）以下であることは安全  
性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲  
において電極の抵抗値が上昇することになるので、負荷率特性などにお  
20 いて電池の性能低下が起こる。

また、このPTCの機能が発現する温度が160（度）を越す場合に  
は、電池の内部温度がこの温度まで上昇することになり、安全面の観点  
から好ましくない。

従って、電子導電性材料9において、PTCの機能が発現する温度は  
25 90（度）から160（度）の範囲にあるように設計することが望まし  
い。

P T Cの機能が発現する温度は結晶性樹脂の融点に依存するため、結晶性樹脂はその融点が90（度）から160（度）の範囲にあるものを選択している。

また、電子導電性材料9において、正常時（つまり、P T Cの機能が  
5 発現する前）における電極の抵抗の大きさは、正極活物質層8全体に対する電子導電性材料9の割合を変えることにより調節することができる。

この電子導電性材料9は、その中に含まれる結晶性樹脂が軟化、溶融し、体積膨張することによりそれ自身の抵抗値が上昇するため、P T Cの機能が発現する。

10 実施例1に示した正極1は、正極活物質層6に含まれる電子導電性材料9自身がP T C特性を有するので、正極1の温度が電子導電性材料9において、P T Cの機能が発現する温度よりも大きくなると、正極活物質層6の抵抗値が増大する。

従って、このような特性を有する電極（ここでは電池の正極に適用）  
15 を電池に適用したとき、電池の外部または内部における短絡により電流が増大し、電池もしくは電極の温度がある程度以上に上昇した場合において正極活物質層6自体の抵抗値が高くなるので、電池内部に流れる電流が抑制される。

従って、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の安全性は飛躍  
20 的に向上し、厳しい条件下での短絡、逆充電あるいは過充電等の異常時においても電池の安全性が保たれるという効果を奏する。

実施例1では、正極活物質層6は正極活物質8と電子導電性材料9とバインダ10とを有するものを例に説明したがこれに限定されるものではない。

25 例えば、正極活物質層6に含まれる正極活物質6の電子導電性が低いような材質を用いている場合、正極活物質層6に更に導電助剤を加える

ことにより、これを補うことが可能となる。

また、電子導電性材料 9 は粒子としたが、その形状はファイバー状、鱗片状の小片であっても良い。要は、隣り合う正極活物質 8 の間に電子導電性材料 9 が位置することができるような大きさを有するものであればその形状はどのようなものであっても良い。

実施例 1 では正極 1、特に正極活物質層 6 に導電性充填剤と結晶性樹脂とを含む電子導電性材料の構成を開示したが、これに限定される必要はなく、負極 2 に上述の構成を適用し、これを用いて電池を構成しても同様の効果を奏する。

次に、実施例 1 に示した正極 1 の製造方法、負極 2 の製造方法の一例、正極 1 と負極 2 を用いた電池の製造方法の一例を説明する。

(正極の製造方法)

室温における体積固有抵抗が十分低く、90 (度) ~ 160 (度) の間の所定の温度よりも大きい温度での体積固有抵抗が大きな電子導電性材料(例えば導電性充填材と結晶性樹脂とを所定の割合で混練したもの)を細かく粉砕し電子導電性材料の微粒子を得る。

電子導電性材料を粉砕する方法として、圧縮した空気または圧縮した窒素またはアルゴン等の不活性ガスを使用して粉砕することが望ましい。特に粒径を小さくする場合には上述したものにより超音速の気流を発生させ、この気流中において、電子導電性材料の粉体を互いに衝突させるか、もしくはこの粉体を壁面(図示せず)に衝突させることにより、粒径の小さい電子導電性材料の微粒子を得ることができる(これにより微粒子を得る方式をジェットミル方式と称す)。

また、電子導電性材料の微粒子の粒径を必要以上に小さくする必要がある場合であれば、圧縮空気を用いるかわりに、電子導電性材料をボールミルに入れて回転して粉砕するのでも良い(これにより微粒子を得る

方式をボールミル方式と称す)。

次に、この電子導電性材料の微粒子、正極活物質(例えば $\text{LiCoO}_2$ )、バインダー(例えば、P V D F)を分散媒(例えばN-メチルピロリドン(以下、NMPと略す))に分散させることにより調整し、正極  
5 活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体4となる集電体基材(例えば所定の厚さを有する金属膜)上に塗布した。

さらに、これを乾燥させた後、所定の温度でかつ所定の面圧でプレスし、所望する厚さを有する正極活物質層6を形成し、正極1を得た。

10 ここで示した電極(詳しくは正極1)の製造方法では、所定の温度、所定の面圧でプレスしているため、電子導電性材料9と活物質(ここでは正極活物質)との密着性が良くなり、正常時における電極の抵抗を低くすることができる。

つまり、電極をプレスするときの温度、圧力(ここでは面圧)を調節  
15 することにより、製造される電極の抵抗を調節することができる。

特に、所定の温度を電子導電性材料に含まれる結晶性樹脂の融点または融点付近の温度にすると、電子導電性材料と活物質との密着性が更に良くなり、正常時における電極の抵抗を更に低くすることができる。

ここでは、所定の温度でかつ所定の面圧で正極活物質ペーストをプレスする例を説明したが、所定の面圧で正極活物質ペーストをプレスした  
20 後、所定の温度(望ましくは融点または融点付近の温度)で正極活物質ペーストを加熱することにより、正極1を得るにしてもよい。

次に、実施例1に示した負極2の製造方法について説明する。

(負極の製造方法)

25 メソフェーズカーボンマイクロビーズ(以下、MCMBと略す)、P V D FをNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、負極集電体

となる集電体基材（例えば所定の厚さを有する金属膜）上に塗布し、負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得ることができる。

次に実施例 1 に示した電池の製造方法について説明する。

（電池の製造方法）

- 5 例えば多孔性のポリプロピレンシート、上述の方法により得られた正極と負極の間に挟み両極を貼りあわせることにより、正極、負極を有する一対の電池を得た。

上述の方法により得られる電池は、正極が温度の上昇に伴い抵抗が上昇する特性を有するものであるため、電池の外部または内部で短絡事故  
10 が発生し、電池の温度が上昇しても、短絡電流の上昇を抑制するため電池自身の安全性が向上する。

実施例 2 .

（正極の製造方法）

- 15 室温における体積固有抵抗が  $0.2 (\Omega \cdot \text{cm})$ 、 $135 (\text{度})$  における体積固有抵抗が  $20 (\Omega \cdot \text{cm})$  の特性を有する電子導電性材料（例えばカーボンブラックを 60 重量部、ポリエチレンを 40 重量部の割合で混練したもの）をジェットミル方式により細かく粉砕し、電子導電性材料の微粒子を得る。

- 20 次に、この微粒子を 6 重量部、正極活物質（例えば  $\text{LiCoO}_2$ ）を 91 重量部、バインダー（例えば PVDF）を 3 重量部を分散媒である NMP に分散させることにより調整し、正極活物質ペーストを得る。

- 次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体 4 となる厚さ  $20 (\mu\text{m})$  の金属膜（ここではアルミニウム箔）上にドクターブレード法にて塗布した。さらに、 $80 (\text{度})$  で乾燥した後、所定の温度（例えば室温）  
25 でかつ所定の面圧（例えば  $2 (\text{ton}/\text{cm}^2)$ ）でプレスし、厚さ約

100  $\mu\text{m}$  の正極活物質層 6 を形成し、正極 1 を得た。

(負極の製造方法)

メソフェーズカーボンマイクロビーズ(以下、MCMBと略す)90 重量部、P V D F 10 重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ20 ( $\mu\text{m}$ ) の銅箔からなる負極集電体 5 上に、ドクターブレード法にて塗布し、負極活物質層 7 を形成した負極 2 を作製した。

(電池の製造方法)

更に、セパレータ 3 となる多孔性のポリプロピレンシート (ヘキスト製商品名セルガード#2400) を、上述の方法により得られる正極 1 と負極 2 の間に挟み両極を貼りあわせることにより、正極 1 と負極 2 とを有する 1 対の電池を得た。

(電極及び電池の評価)

本発明の電極、電池の評価を行うため以下に示すような方法を用いて評価を行った。

15 (電極の抵抗測定)

電極の両面にアルミニウム箔を融着し、一方のアルミニウム箔の片面にプラス側の電圧端子、電流端子を、もう一方のアルミニウム箔にマイナス側を接続した。端子にはヒーターが接しており、5 (度/分) の昇温速度で電極を昇温しながら、定電流を流した素子の電圧降下を測定することにより抵抗値 (ここでは体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )) を求めた。

(容量試験)

作製した電極の正極、負極ともに14 (mm)  $\times$  14 (mm) の大きさに切断し、セパレータ 3 として用いる多孔性のポリプロピレンシート (ヘキスト製商品名セルガード#2400) を、正極と負極の間にはさみ両極を貼りあわせたものを電池とした。この電池の正極、負極の集電端子をそれぞれスポット溶接にて取り付け、これをアルミラミネートシ

ートより作製した袋に入れて、電解液を入れて封口して、単電池とした。  
この電池の室温での充放電試験を実施した。

(釘刺し試験)

5 作製した電極を50 (mm) × 50 (mm) に切断し、多孔性のポリ  
プロピレンシート (ヘキスト製商品名セルガード# 2400) を、正極  
と負極の間にはさみ両極を貼りあわせたものを10対重ね、正極、負極  
集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポ  
ット溶接することによって、各電池を電氣的に並列に接続して一つの電  
池体を形成した。

10 これをアルミラミネートシートより作製した袋に入れて、エチレンカー  
ボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (モル比で1 : 1) に6  
フッ化リン酸リチウムを1.0 (mol/dm<sup>3</sup>) の濃度で溶解した電  
解液を注液した後、熱融着で封入し電池とした。

15 この電池を、800 (mA) で4.2 (V) になるまで室温で充電し  
た。充電終了後、電池の中心部分に直径2.5 (mm) の鉄釘を刺し、電  
池温度の測定を行った。

第2図は実施例2に示した電極、電池の特性を示した表図であり、詳  
しくは電極の体積固有抵抗、体積固有抵抗の変化率、電池の放電容量を  
示した表図である。

20 図において、比較例1とは実施例2の正極の製造方法において、電子  
導電性材料9として人造黒鉛KS-6 (ロンザ社製) を用いて正極1を  
製造したものである。

なお、比較例1において、負極2の製造方法、電池の製造方法は実施  
例2に示したものと同一である。

25 また図において、抵抗変化率とは、PTCの機能が発現した後の体積  
固有抵抗をPTCの機能が発現する前の体積固有抵抗で除した値とした



ものである。

図に示すように、比較例 1 では電子導電性材料は結晶性樹脂を含まないため、実施例 2 に比べ抵抗変化率が小さいことが解る。

また、比較例 1 では実施例 2 に比べ放電容量が小さいのが分かる。

- 5 実施例 2 には電極中、特に正極 1 の正極活物質層 6 の電子導電性材料 9 に結晶性樹脂を混合したので、P T C の機能が発現した後の抵抗が発現する前の抵抗の 5 0 倍にも増加しているのが解る。

- 従って、この電極を用いて電池を構成すると、電池の内部の温度が所定の温度よりも大きくなると P T C の機能が発現するため、短絡電流の  
10 増加を抑制し、電池の安全性、信頼性が更に向上する。

実施例 2 では抵抗変化率が 5 0 のものを例に説明したが、これに限定される必要はなく、抵抗変化率は 1 . 5 ~ 1 0 0 0 0 程度とすれば上述の効果を得ることができる。

- 第 3 図は実施例 2 および比較例 1 の電池に対して釘刺し試験を行った  
15 時、電池の温度と時間経過との関係を示すグラフ図である。

実施例 2 の電池はその温度が所定の温度付近まで上昇したとき、P T C の機能が働くため、1 5 0 (度) 付近まで温度が上昇した後、5 分以内に温度が下がり始めているが、比較例 1 の電池は時間とともに温度が上昇し続ける。

- 20 実施例 2 と比較例 1 とを比較すると、実施例 2 には電極中 (ここでは正極 1 中)、特に正極活物質層 6 の電子導電性材料 9 に結晶性樹脂を混合したので、この電極を用いて電池を構成すると、電池の内部の温度が所定の温度よりも大きくなると P T C の機能が発現し、電池の温度が 1 6 0 (度) を越える前に短絡電流の増加を抑制するため、電池の安全性、  
25 信頼性が更に向上する。

第 4 図は実施例 2 および比較例 1 の電池に対して釘刺し試験を行った

時、電池の温度と時間経過との関係を示す図である。

図において、比較例 2 とは、実施 2 において、電子導電性材料 9 として、カーボンブラックとポリプロピレン樹脂（融点：168（度））の混練材料を用いて電極を構成するとともに、この電極を用いて電池を構成したものである。

比較例 2 において、負極 2 の製造方法、電池の製造方法は実施例 2 に同じである。

図に示すように比較例 2 では、融点が 168（度）であるポリプロピレン樹脂を結晶性樹脂としたので、この結晶性樹脂を含む電極を電池に適用したとき、PTC の機能が発現する温度は 160（度）を越えてしまふと考えられる。

これに対し、実施例 2 では融点が 160（度）よりも低いポリエチレンを結晶性樹脂としたので、電池の温度が 160（度）を越える前に短絡電流の増加を抑制するため、電池の安全性、信頼性が更に向上する。

実施例 2 の電池は温度上昇時に PTC の機能が働いて、150（度）付近まで温度が上昇した後、温度が下がり始めているが、比較例 2 の電池は PTC の機能の発現する温度が高く、200（度）以上になっても温度が上昇し続ける。

これは電子導電性材料 9 に含まれる結晶性樹脂（ここではポリプロピレン）の融点が高いためである。

よって、電子導電性材料 9 に含まれる結晶性樹脂はその融点が 90（度）～160（度）の範囲にあるものを選択すれば、電池の性能の低下を起こさず、かつ PTC の機能が発現する温度を 160（度）よりも小さくすることができる。

第 5 図は、電極の体積固有抵抗、温度上昇時の抵抗変化率、電池の 2C（C：時間率）における放電容量の値、および釘刺し試験開始 10 分

後の電池の温度を示す表図である。

図において、比較例 3 とは実施例 2 において、電子導電性材料 9 として、カーボンブラックを 38 重量部、ポリエチレンを 62 重量部の割合で混練したものをを用いて電極（ここでは正極 1）を製造するとともに、  
5 この電極を用いて電池を製造したものである。

比較例 3 において、負極 2 の製造方法、電池の製造方法は実施例 2 に同じである。

また、比較例 4 とは電子導電性材料 9 として、カーボンブラックを 71 重量部、ポリエチレンを 29 重量部の割合で混練したものをを用いて電  
10 極（ここでは正極 1）を製造するとともに、この電極を用いて電池を製造したものである。

比較例 4 において、負極 2 の製造方法、電池の製造方法は実施例 2 に同じである。

図に示すように、比較例 3 は実施例 2 に比べ抵抗変化率は大きい  
15 電極の抵抗値が高く、放電容量が低くなった。

また、比較例 4 は実施例 2 に比べ放電容量は高いが、カーボンブラックの割合が多すぎて PTC の機能の働きが不十分なため、釘刺し試験を行うと 10 分後の温度は非常に高くなった。

従って、電子導電性材料 9 に含まれる導電性充填剤の割合を変えること  
20 により、電極の抵抗変化率、および電池の放電容量適切な値にすることが可能となる。

特に電極に含まれる導電性充填剤の割合を 40 重量部～70 重量部とすることにより、正常時（PTC の機能が発現する前）の電極の抵抗を低くするとともに、電極の抵抗変化率を高いものにできるとともに、この  
25 電極を用いて電池を構成したときの放電容量を高いものにすることができる。

更には電子導電性材料 9 に含まれる導電性充填剤の割合を 50 重量部～68 重量部とすることにより、第 5 図に示した電極の特性、電池の特性を更に望ましいものにすることができる。

第 6 図は電子導電性材料 9 の割合と電極の体積固有抵抗との関係および電子導電性材料 9 の割合と放電容量との関係を示すグラフ図であり、詳しくは電池の電極（ここでは正極）の全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料の割合と電極の体積固有抵抗（図中（a））との関係および電池の電極（ここでは正極）全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料の割合と放電容量との関係（図中（b））を示す図である。

10 図に示すように、電子導電性材料 9 の割合が 0.5 重量部以下であると正常時の電極自体の抵抗値が高すぎて放電容量が低く、電池の性能の面で問題がある。

また、15 重量部以上になると活物質質量が減ることにより放電容量は低くなる。

15 従って、電極に含まれる電子導電性材料 9 の割合は 0.5 重量部～15 重量部とすることにより、正常時における電極の抵抗を低くし、かつこの電極を用いた電池の放電容量を高くすることができる。

更に好ましくは、電極（ここでは正極 1）の全固形分 100 重量部に対する電子導電性材料 9 の割合を 0.7 重量部～12 重量部、更に好ましくは、1 重量部～10 重量部とすることにより上述の特性をより望ましいものにできる。

20 第 7 図は電子導電性材料の粒径と電極の抵抗との関係（図中（a））及び電子導電性材料の粒径と放電容量との関係を示す図（図中（b））である。

25 電子導電性材料 9 の粒径が 0.05 ( $\mu\text{m}$ ) 以下になると、電子導電性材料 9 の充填率が下がり、正極活物質層 6 の単位体積当たりの電子導

電性材料 9 の体積が増加すること、つまり正極活物質重量が減少することを意味する。このため、電子導電性材料 9 の粒径が  $0.05 (\mu\text{m})$  以下になると、放電容量が小さくなる。

また、電子導電性材料 9 の粒径が  $100 (\mu\text{m})$  以上の粒径になると、  
5 電極自体の抵抗値が高く、放電容量は低くなる。

従って、電子導電性材料 9 の平均粒径は  $0.05 (\mu\text{m}) \sim 100 (\mu\text{m})$  とすれば正常時の電極の抵抗を低く、かつ放電容量を高くすることができる。

また、電子導電性材料 9 の平均粒径を  $0.1 (\mu\text{m}) \sim 50 (\mu\text{m})$ 、  
10 更に好ましくは  $0.5 (\mu\text{m}) \sim 20 (\mu\text{m})$  とすれば、電子導電性材料 9 の体積分率、電極自体の体積固有抵抗、および放電容量をより望ましいものにすることができる。

第 8 図は、電子導電性材料の平均粒径、電極の抵抗、及び電池の放電容量を示す表図である。

15 図において比較例 5 とはボールミル方式により電子導電性材料を粉碎したものをを用いて電極（ここでは正極）を製造したものである。

比較例 5 において負極 2 の製造方法、電池の製造方法は実施例 2 に同じである。

比較例 5 はボールミル方式により電子導電性材料を粉碎しているため、  
20 得られる電子導電性材料の粒子の平均粒径が大きくなり、その結果電極の体積固有抵抗が高く、放電容量が小さいことがわかる。

従って、正常時の電極の抵抗をより小さく、かつ電池の放電容量をより高くするためにはジェットミル方式により電子導電性材料を粉碎するのが望ましいことが分かる。

25

実施例 3.

実施例 3 は実施例 2 において、正極活物質ペーストをアルミニウム箔上に塗布し、80（度）で乾燥した後、135（度）で0.5（ton/cm<sup>2</sup>）で30分加圧し、電極（ここでは正極）を製造したことを特徴とするものである。

- 5 実施例 3 において、負極の製造方法、電池の製造方法は実施例 2 に同じである。

第 9 図は、実施例 3 の電極、電池の特性を示す表図である。

- 図に示すように実施例 3 では正極活物質ペースト乾燥させたものをプレスするとき電子導電性材料に含まれる結晶性樹脂の融点付近の温度で  
10 プレスするため、電子導電性材料 9 と活物質（ここでは正極活物質 8）との密着性がよくなっており、その結果、正常動作時の電極の抵抗を低くおさえることができる。

- これは、正極活物質ペーストを乾燥させたものをプレスするときの温度または圧力（ここでは面圧）を調節することにより、得られる電極の  
15 抵抗の値を調節できることを意味する。

- 特に正極活物質ペーストを乾燥させたものをプレスするときの温度を電子導電性材料 9 に含まれる結晶性樹脂の融点または融点付近の温度とすると、圧力をある程度小さくしたとしても、結晶性樹脂の融点付近の温度でプレスしているので、得られる電極の正常時での体積固有抵抗の  
20 値を小さくすることができる。

実施例 4 .

（正極の製造方法）

- 室温における体積固有抵抗が0.2（Ω・cm）、動作温度135（度）  
25 における体積固有抵抗が500（Ω・cm）の特性を有する電子導電性材料（例えばカーボンブラックとポリエチレンとを所定の割合で混練し

たもの)をジェットミルで粉碎して平均粒径 $9.0(\mu\text{m})$ の微粒子を得た。

この電子導電性材料の微粒子を4.5重量部、導電助剤として人造黒鉛KS-6(ロンザ社製)を1.5重量部、活物質(例えば $\text{LiCoO}_2$ )を91重量部、バインダー(例えばPVDF)を3重量部含むものを分散媒であるNMPに分散させることにより調整した正極活物質ペーストを得た。

次に、上述の正極活物質ペーストを、正極集電体4となる厚さ $20(\mu\text{m})$ の金属膜(ここではアルミニウム箔)上にドクターブレード法にて塗布した。さらに、 $80(\text{度})$ で乾燥した後、所定の温度(例えば室温)でかつ所定の面圧(例えば $2(\text{ton}/\text{cm}^2)$ )でプレスし、厚さ約 $100\mu\text{m}$ の正極活物質層6を形成し、正極1を得た。

また、負極2の製造方法、および電池の製造方法は実施例2に述べた方法に同じである。

第10図は、実施例4の電極、電池の特性及び実施例2の電極、電池の特性を示す表図であり、詳しくは各々の電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、放電容量を示す表図である。

実施例2と比較して、実施例4の電極は抵抗、抵抗変化率ともに実施例2とほぼ同様の値を示した。

つまり、体積固有抵抗が高い電子導電性材料9を用いたときでも、導電助剤を加えることにより、正常時の電極の体積固有抵抗を低くするとともに、放電容量を高いものにすることができる。

ここで、導電助剤を黒鉛(ここでは人造黒鉛KS-6(ロンザ社製))としたがこれに限定する必要はなく、アセチレンブラック、ランプブラック等のカーボンブラックといったようにPTCの機能を有しないでかつ、正極活物質層の導電性を高める機能を有する物質であれば、導電助

剤は何であってもよい。

また、上述した実施例に示した電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いる  
5 ことが可能である。

更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

第 1 1 図は、円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式  
10 図である。図において、200は負極端子を兼ねるステンレス製などの外装缶、100はこの外装缶1内部に収納された電池体であり、電池体2は正極1、セパレータ3および負極2を渦巻状に巻いた構造になっている。

電池体100の正極1は実施例1～実施例4のいずれかに記載した電  
15 極の構成を有する。

または、負極2の負極活物質層に結晶性樹脂および導電性充填剤を含有する電子導電性材料を含むような構成にしてもよい。

#### 産業上の利用可能性

20 この発明による電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、  
25 電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。



## 請 求 の 範 囲

1. 活物質と、  
この活物質に接触する電子導電性材料とを有する電極であって、  
上記電子導電性材料は、導電性充填材と結晶性樹脂とを含有し、温度  
5 が上昇するとともに、その抵抗が増加するように構成したことを特徴とする電極。
2. 電子導電性材料の結晶性樹脂は90（度）～160（度）の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
- 10 3. 電子導電性材料を活物質100重量部に対して0.2～15重量部含有した特許請求の範囲第1項に記載の電極。
4. 電子導電性材料の導電性充填材の割合が40重量部～70重量部としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
- 15 5. 電子導電性材料の粒径が0.05（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
6. 導電性充填材はカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
7. 電極は導電助剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
- 20 8. 正極と、  
負極と、  
上記正極および上記負極の間に電解液を備え、  
上記正極または上記負極に特許請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の電極を用いたことを特徴とする電池。
- 25 9. 電極の製造方法であって、  
(a) 導電性充填材と結晶性樹脂とを含有する電子導電性材料を粉碎

し、前記電子導電性材料の微粒子を形成する工程

(b) 上記電子導電性材料の微粒子と活物質とを分散させることにより正極活物質ペーストを製造する工程

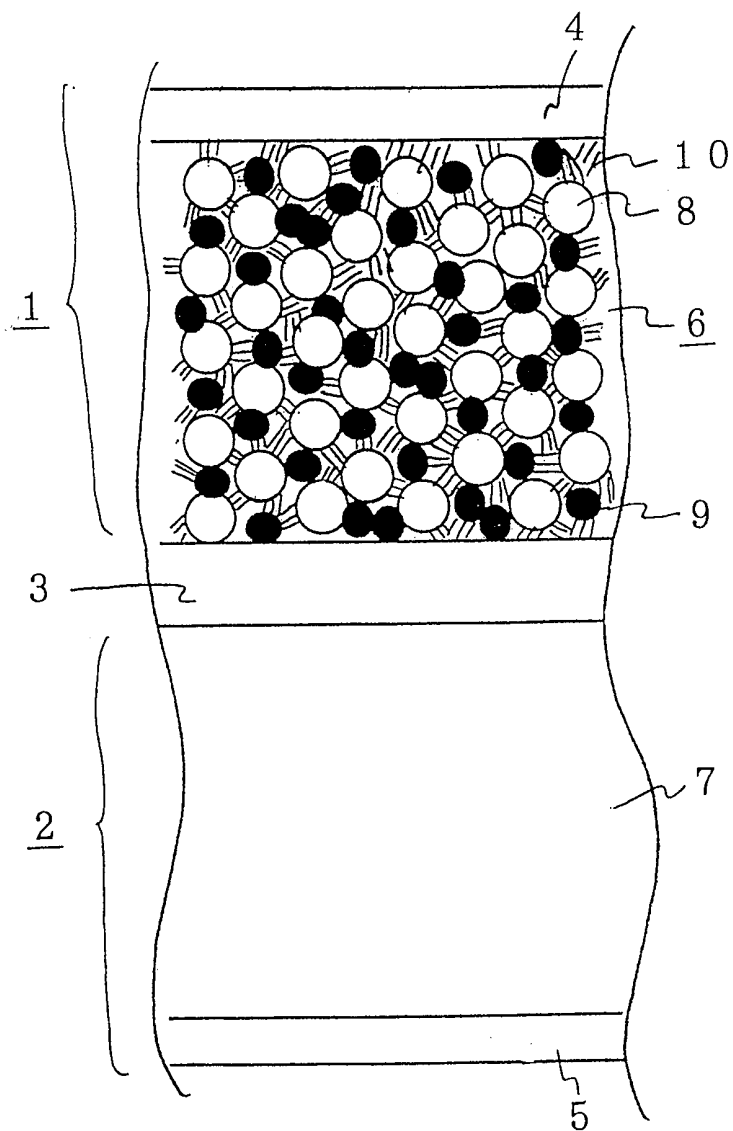
(c) 上記正極活物質ペーストを乾燥させたものを所定の温度、所定の圧力でプレスする工程

なる工程を有することを特徴とする電極の製造方法。

10. 所定の温度を結晶性樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の電極の製造方法。

1 / 1.1

第1図



1 : 正極

2 : 負極

3 : セパレータ

4 : 正極集電体

5 : 負極集電体

6 : 正極活物質層

7 : 負極活物質層

8 : 正極活物質

9 : 電子導電性材料

10 : バインダ

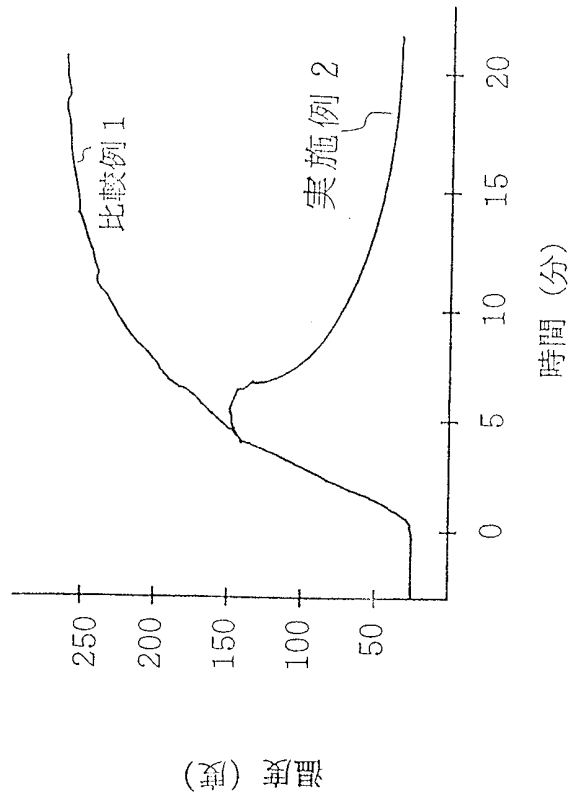
2/11

第2図

	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	放電容量(mAh)
実施例 2	100	50	4.3
比較例 1	60	1.1	4.3

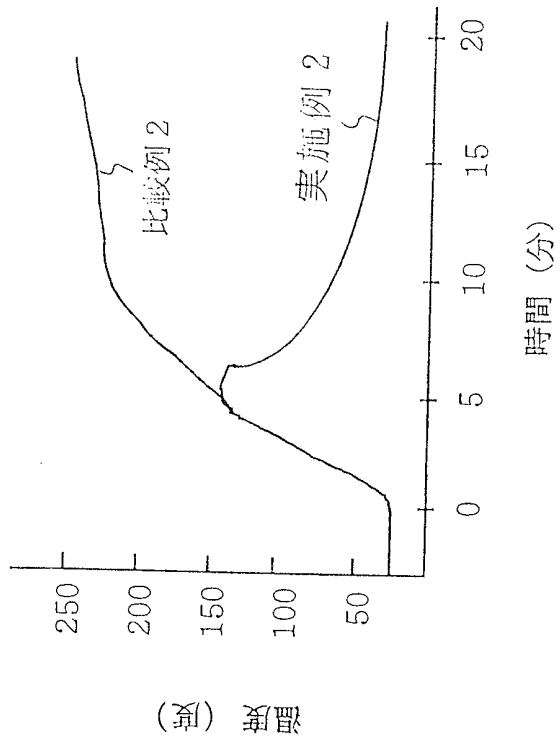
3 / 1 1

第3図



4 / 1 1

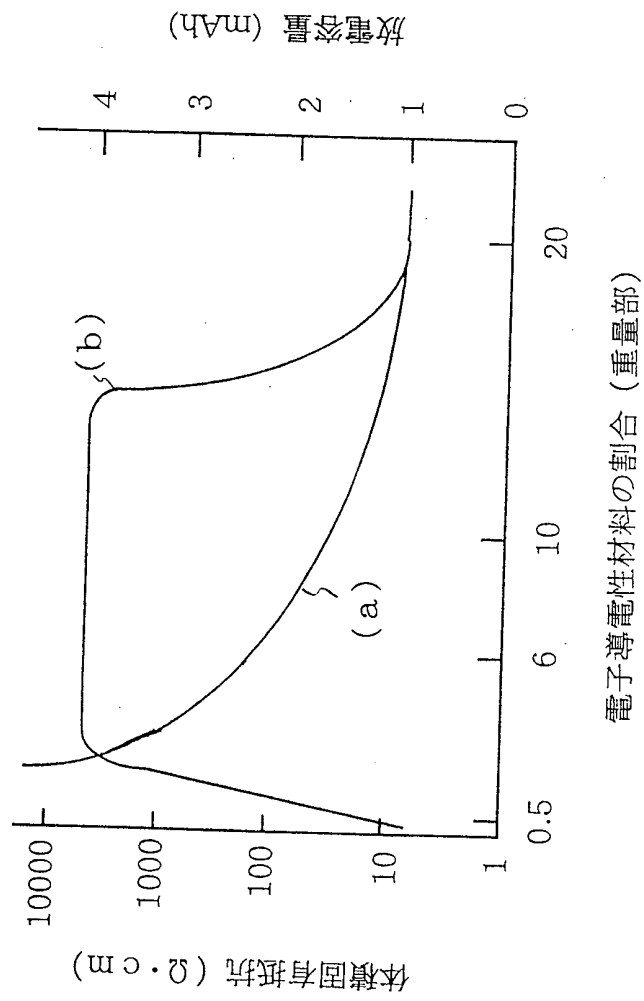
第 4 図



第5図

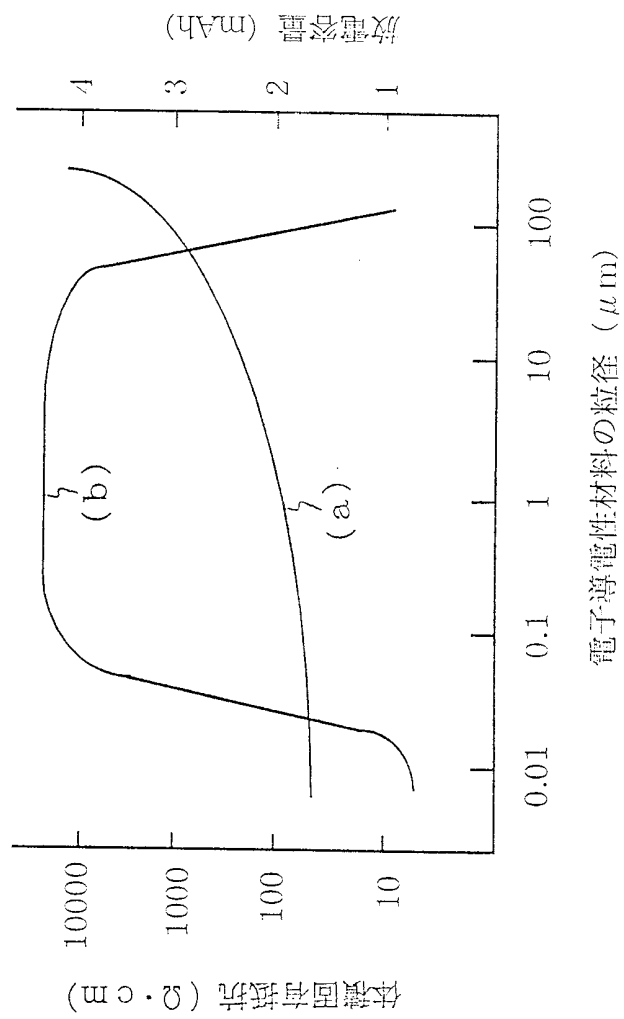
	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	昇温時の抵抗変 率	放電容量(mAh)	釘刺し10分後の 電池の温度(度)
実施例 2	100	50	4.3	62
比較例 3	521	112	1.1	55
比較例 4	62	1.7	4.3	151

第6図





第7図



## 第8図

	電子導電性材料 の平均粒径 ( $\mu$ m)	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	放電容量 (mAh)
実施例 2	9.1	100	4.3
比較例 5	52.3	932	2.8

9 / 11

## 第9図

	気孔率 (%)	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	放電容量(mAh)
実施例 2	30	100	4.3
実施例 3	25	87	4.3

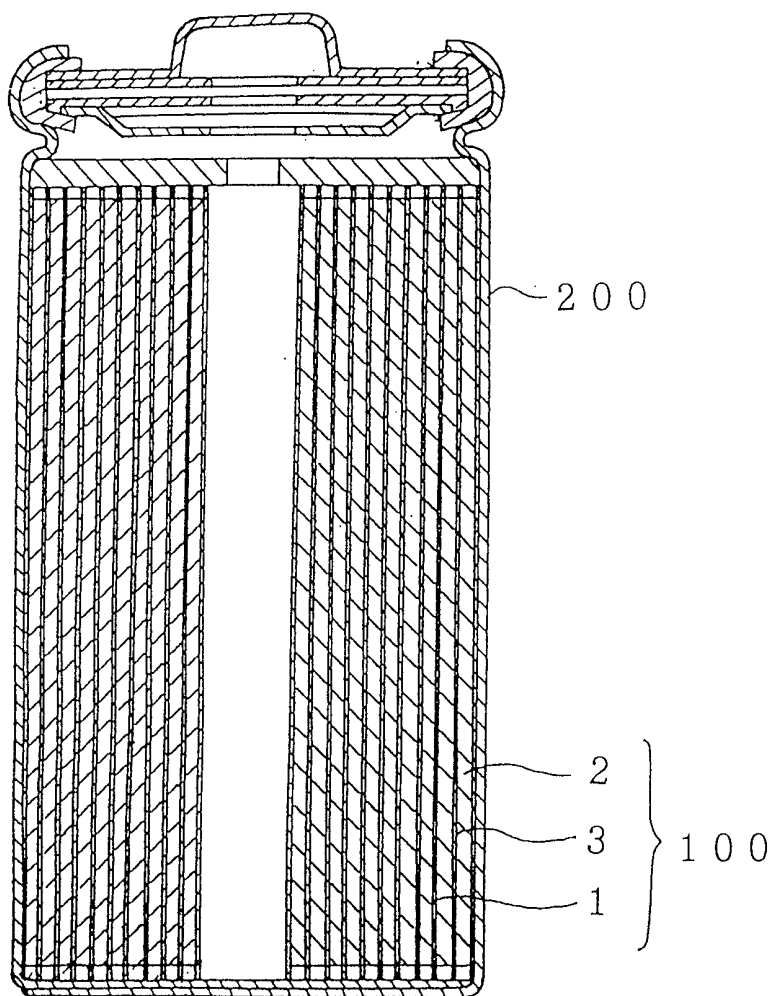
10/11

## 第10図

	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	放電容量(mAh)	釘刺し10分後の 電池の温度(度)
実施例 2	100	4.3	62
実施例 3	81	4.3	72

11/11

第11図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00488

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/02, H01M4/04, H01M4/62, H01M10/40, H01M6/16, H01M6/18

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)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/02, H01M4/04, H01M4/62, H01M10/40, H01M6/16, H01M6/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

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, 7-161389, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), June 23, 1995 (23. 06. 95), Page 2, column 1, lines 1 to 25, column 1, line 36 to column 2, line 36 (Family: none)	1-10
A	JP, 5-335034, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), December 17, 1993 (17. 12. 93), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 13 ; page 2, column 2, line 24 to page 3, column 3, line 16 (Family: none)	1-10
A	JP, 5-151971, A (FDK Corp.), June 18, 1993 (18. 06. 93), Page 2, column 1, lines 1 to 17 (Family: none)	1-10
EA	JP, 10-64549, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), March 6, 1998 (06. 03. 98), Page 2, column 1, lines 1 to 49 (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
  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 document 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  
May 1, 1998 (01. 05. 98)Date of mailing of the international search report  
May 19, 1998 (19. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>9</sup>	H 0 1 M 4 / 0 2                      H 0 1 M 4 / 0 4 H 0 1 M 4 / 6 2                      H 0 1 M 1 0 / 4 0 H 0 1 M 6 / 1 6                      H 0 1 M 6 / 1 8	
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 <sup>9</sup>	H 0 1 M 4 / 0 2                      H 0 1 M 4 / 0 4 H 0 1 M 4 / 6 2                      H 0 1 M 1 0 / 4 0 H 0 1 M 6 / 1 6                      H 0 1 M 6 / 1 8	
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	1926-1996年	
日本国公開実用新案公報	1971-1998年	
日本国登録実用新案公報	1994-1998年	
日本国実用新案登録公報	1996-1998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
A	J P, 7-161389, A (日本電池株式会社), 23, 6月, 1995 (23.06.95), 第2頁、第1欄、第1-25行、及び、第36行-第2欄、第36行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 5-335034, A (日本電信電話株式会社), 17, 12月, 1993 (17.12.93), 第2頁、第1欄、第1行-第2欄、第13行、及び、第24行-第3頁、第3欄、第16行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 5-151971, A (富士電気化学株式会社), 18, 6月, 1993 (18.06.93), 第2頁、第1欄、第1-17行 (ファミリーなし)	1-10
<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」 先行文献ではあるが、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	01.05.98	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 K 9351
日本国特許庁 (ISA/J P)	青木千歌子 印	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3436
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
EA	JP, 10-64549, A (松下電器産業株式会社), 6, 3 月, 1998 (06.03.98), 第2頁、第1欄、第1-49 行 (ファミリーなし)	1-10