

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3895932号

(P3895932)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	D
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/04	A
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/46	(2006.01)	HO 1 M	4/46	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z

請求項の数 11 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-8691 (P2001-8691)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成13年1月17日(2001.1.17)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2002-216746 (P2002-216746A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成14年8月2日(2002.8.2)	(74) 代理人	100095382
審査請求日	平成17年1月18日(2005.1.18)		弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	橋本 卓哉
			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	福井 厚史
			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】 リチウム二次電池用負極及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属箔集電体上に配置した負極合金活物質と結着剤の混合物または負極合金活物質と導電性金属粉末と結着剤の混合物を焼結することによって得られる電極であって、前記負極合金活物質が Al、Si、及び遷移金属を含有し、前記焼結が、前記負極合金活物質の結晶化温度以下の温度で非酸化性雰囲気中で熱処理することにより行われ、X線回折プロファイルにおいて定義される焼結後の前記負極合金活物質の非晶質化度(=八口ー部のプロファイル最高ピーク強度/全プロファイルの最高ピーク強度)が0.3以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記金属箔集電体として、表面粗さ Ra が 0.2 μm 以上の金属箔を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

前記金属箔集電体が、電解銅箔または表面に電解銅を有する金属箔であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記導電性金属粉末が銅または銅合金の粉末であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

金属箔集電体上に、Al、Si、及び遷移金属を含有する負極合金活物質と結着剤の混

10

20

合物、または前記負極合金活物質と導電性金属粉末と結着剤の混合物を配置し、前記負極合金活物質の結晶化温度以下の温度で非酸化性雰囲気下中で熱処理することにより、前記混合物を焼結するリチウム二次電池用負極の製造方法であって、

X線回折プロファイルにおいて定義される前記負極合金活物質の非晶質化度(=ハロー部のプロファイル最高ピーク強度/全プロファイルの最高ピーク強度)が、前記焼結前及び前記焼結後において0.3以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項6】

前記負極合金活物質または前記負極合金活物質と前記導電性金属粉末とを前記結着剤の溶液に混合してスラリー状にし、これを前記金属箔集電体上に塗布し乾燥することによって、前記金属箔集電体上に前記混合物を配置することを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

10

【請求項7】

塗布乾燥後に、前記混合物を前記金属箔集電体とともに圧延することを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項8】

前記金属箔集電体として、表面粗さRaが0.2μm以上の金属箔を用いることを特徴とする請求項5~7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項9】

前記金属箔集電体が、電解銅箔または表面に電解銅を有する金属箔であることを特徴とする請求項5~8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

20

【請求項10】

前記導電性金属粉末が銅または銅合金の粉末であることを特徴とする請求項5~9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項11】

請求項1~4のいずれか1項に記載の負極または請求項5~10のいずれか1項に記載の方法により製造された負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用負極及びその製造方法並びにリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、リチウム二次電池用負極として、シリコンまたはシリコン/カーボン複合物を金属基材上に塗布し焼結したもの(特許第2948205号公報)や、シリコンと導電性カーボンまたは導電性金属との複合物を導電性金属箔と焼結したもの(特開平11-339777号公報)が提案されている。上記公報によれば、活物質を含む焼結体と基体間の接触抵抗が減少し、導電性に優れた負極を作製できるとされている。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、シリコンを含む活物質は充放電に伴う膨張収縮率が極めて大きく、充放電を繰り返すと活物質が集電体から剥離し、集電性が低下するため十分なサイクル特性を得るには至っていない。

本発明の目的は、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びその製造方法並びにリチウム二次電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池用負極は、金属箔集電体上に配置した負極合金活物質と結

50

着剤の混合物または負極合金活物質と導電性金属粉末と結着剤の混合物を焼結することによって得られる電極であり、負極合金活物質がAl、Si、及び遷移金属を含有し、焼結が、負極合金活物質の結晶化温度以下の温度で非酸化性雰囲気中で熱処理することにより行われ、X線回折プロファイルにおいて定義される焼結後の負極合金活物質の非晶質化度(=ハロー部のプロファイル最高ピーク強度/全プロファイルの最高ピーク強度)が0.3以上であることを特徴としている。

【0005】

本発明のリチウム二次電池用負極においては、負極合金活物質が焼結されているので、負極合金活物質粒子間の結合が強い。また、負極活物質粒子が実質的に非晶質であるので、充放電の際大きな結晶構造の変化を伴うことなくリチウムを吸蔵・放出することができる。従って、本発明のリチウム二次電池用負極においては、充放電によるリチウムの吸蔵・放出により活物質が膨張収縮しても、活物質粒子の崩壊や脱離が生じにくいいため、充放電サイクル特性を向上させることができる。

10

【0006】

本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、金属箔集電体上に、Al、Si、及び遷移金属を含有する負極合金活物質と結着剤の混合物または上記負極合金活物質と導電性金属粉末と結着剤の混合物を配置し、負極合金活物質の結晶化温度以下の温度で非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、混合物を焼結する製造方法であり、X線回折プロファイルにおいて定義される負極合金活物質の非晶質化度(=ハロー部のプロファイル最高ピーク強度/全プロファイルの最高ピーク強度)が、焼結前及び焼結後において0.3以上

20

【0007】

本発明の製造方法においては、焼結後も負極合金活物質が実質的に非晶質状態である(すなわち、後述する非晶質化度が0.3以上である)ような条件で混合物が焼結される。具体的には、例えば、負極合金活物質の結晶化温度以下の温度で熱処理することにより、負極合金活物質が実質的に非晶質の状態で焼結することができる。負極合金活物質の結晶化温度は、例えば、DSC(示差走査熱量計)により測定することができる。

【0008】

また、非酸化性雰囲気中で熱処理して焼結することが好ましい。非酸化性雰囲気中での熱処理は、例えば、真空中またはアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理することにより行うことができる。また、水素雰囲気等の還元性雰囲気下で行ってもよい。焼結する方法として、放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いてもよい。

30

【0009】

本発明の製造方法において、金属箔集電体上に負極合金活物質と結着剤の混合物または負極合金活物質と導電性金属粉末と結着剤の混合物を配置する方法としては、これらの混合物のスラリーを塗布した後乾燥する方法が挙げられる。具体的には、負極合金活物質または負極合金活物質と導電性金属粉末とを結着剤の溶液に混合してスラリー状にし、これを金属箔集電体上に塗布し乾燥する方法が挙げられる。

【0010】

また、塗布乾燥後、焼結する前に、混合物の層を金属箔集電体とともに圧延することが好ましい。このような圧延により、混合物の層の充填密度を高めることができ、活物質粒子間の密着性及び活物質粒子と集電体との密着性を高めることができる。

40

【0011】

なお、本発明のリチウム二次電池用負極は、上記本発明の製造方法により製造されたものに限定されるものではない。

以下、本発明のリチウム二次電池用負極及び本発明の製造方法に共通の事項について「本発明」として説明する。

【0012】

本発明において、「実質的に非晶質」とは、X線回折のプロファイルにおいてハロー部の存在が認められ、かつ以下の式で定義される非晶質化度が0.3以上のものをいう。

50

【0013】

非晶質化度 = ハロー部のプロファイル最高ピーク強度 / 全プロファイルの最高ピーク強度
図2は、X線回折プロファイルにおける全プロファイル最高ピーク強度とハロー部最高ピーク強度を説明するための図である。図2に示すように、全プロファイル最高ピーク強度は、プロファイル全体の中で最も高いピークのベースラインからの高さにより求めることができる。また、ハロー部最高ピーク強度は、ハロー部における最も高いピークのベースラインからの高さにより求めることができる。

【0014】

本発明の製造方法では、実質的に非晶質状態である負極合金活物質を用いている。このような実質的に非晶質の合金活物質は、液体急冷法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、メカニカルアロイング法等を用いることにより作製することができる。これらの中でも、液体急冷法は、低コストで大量の非晶質状態にある合金を作製することができるので好適である。ここで、液体急冷法とは、合金を溶湯状態とし、この溶湯を高速回転する銅製のロール上に射出させる単ロール法、双ロール法、溶湯を不活性ガスにより噴霧するガスアトマイズ法、溶湯を水により噴霧する水アトマイズ法、溶湯をガスで噴霧した後、水で冷却するガス噴霧水アトマイズ法等を利用した急冷凝固法である。

10

【0015】

本発明において用いる負極合金活物質は、Al、Si、及び遷移金属を含有する。Al、Si、及び遷移金属を含む合金は、上記の液体急冷法により容易に非晶質状態の合金とすることができる。遷移金属としては、例えば、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が挙げられる。

20

【0016】

本発明において用いる金属箔集電体としては、表面粗さRaが0.2 μm以上である金属箔が好ましい。この表面粗さRaの値は、焼結する前の値である。このような表面粗さRaを有する金属箔を集電体として用いることにより、活物質粒子と金属箔表面との接触面積が大きくなるため、集電性を高めることができる。また、接触面積が大きくなるため焼結が効果的におこり、集電体と活物質との密着性が大きく向上する。表面粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

【0017】

金属箔集電体の表面粗さRaの上限は、特に限定されるものではないが、金属箔集電体の好ましい厚みが10 ~ 100 μmであるので、表面粗さRaの上限は、10 μm以下である。

30

【0018】

本発明において用いる金属箔集電体としては、例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金のものを挙げることができる。特に好ましくは、銅箔が用いられる。上記のように表面粗さRaが0.2 μm以上であることが好ましいので、銅箔としては、例えば、電解銅箔を用いることが好ましい。電解銅箔は、銅箔の表面に電解法により銅を析出させたものである。また、表面に電解法による銅を形成したその他の金属箔であってもよい。

40

【0019】

本発明においては、上述のように必要に応じて導電性金属粉末が負極合金活物質と混合される。このような導電性金属粉末を混合することにより、活物質粒子の周囲に導電性金属粉末による強固な導電性ネットワークを形成することができる。このため、集電性を高めることができる。これら導電性金属粉末としては、上記金属箔集電体と同様の材質のものを用いることができる。例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金の粉末を用いることができる。特に、導電性金属粉末としては銅または銅合金の粉末が好ましく用いられる。

【0020】

次に、本発明において用いる負極合金活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、効

50

果的な焼結を生じるためには、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。活物質粒子の平均粒径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。また、本発明において用いる導電性金属粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0021】

本発明において導電性金属粉末の混合割合は、重量比で活物質粒子1に対して、 $0.05 \sim 50$ の範囲内であることが好ましい。導電性金属粉末の混合割合が少な過ぎると、良好な充放電サイクル特性が得られない場合があり、多過ぎると、活物質粒子の混合割合が相対的に少なくなるので、充放電容量が小さくなる。

10

【0022】

本発明において、導電性金属箔の厚みは特に限定されるものではないが、 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、導電性金属箔上の活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層または活物質粒子の層からなる焼結体の厚みは、特に限定されるものではないが、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0023】

本発明の製造方法において用いる結着剤は、一般にリチウム二次電池の電極の形成において用いる結着剤であれば、特に限定されることなく用いることができる。具体的には、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素原子を含むバインダーをその一例として挙げるができる。

20

【0024】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極または上記本発明の製造方法により製造された負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

【0025】

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、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などの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

30

【0026】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

40

【0027】

【発明の実施の形態】

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、以下の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。

【0028】

(実験1)

50

単ロール急冷法により作製した合金箔体を粉碎し、 $Al_{55}Si_{25}Co_{20}$ 組成の合金粉末を製造した。これを負極合金活物質として用い負極を作製し、この負極を用いてリチウム二次電池を作製し、得られた電池の充放電サイクル寿命特性を測定した。

【0029】

[負極合金活物質の作製]

出発原料として純度99.9重量%のAl、Si、及びCoの各試薬を、それぞれ原子比で55:25:20となるように秤量した後、これを乳鉢で混合してプレスし、加圧成形した後、アーク溶解法によりインゴットを作製した。このインゴットを単ロール急冷装置を用いて急冷凝固し、合金箔体を作製した。

【0030】

この合金箔体をアルゴン雰囲気下でピンミルを用いて粉碎し、平均粒径20 μ mに調整した。なお、合金の組成については、原子比(Al:Si:Co)が55:25:20となっていることを発光分析(ICP)により確認した。また、平均粒径についてはレーザー回折式の粒度分布測定装置を用いて測定することにより平均粒径20 μ mであることを確認した。

【0031】

また、粉末X線回折測定を行い、非晶質化度を測定したところ、0.45であり、実質的に非晶質状態であることを確認した。また、得られた合金粉末についてDSC測定を行い、結晶化温度を測定したところ、370であった。

【0032】

[負極の作製]

上記のようにして得られた合金粉末と、平均粒径10 μ mのフレーク状の銅粉末を重量比4:1になるように秤量し、乳鉢で混合した。この混合物90重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを、表面粗さRaが0.5 μ mである電解銅箔(厚み35 μ m)の片面に塗布し、乾燥させた後、圧延した。これを直径20mmの円形状に切断した。これをアルゴン雰囲気下、350で8時間熱処理し、負極とした。

【0033】

上記の熱処理後の負極についてX線回折測定を行い、負極中の負極合金活物質の非晶質化度を測定したところ、粉末状態と同じ0.45であることを確認した。

【0034】

[正極の作製]

焼成して作製した公知のLiCoO₂を用いた。これを乳鉢で平均粒径20 μ mになるまで粉碎し、正極活物質とした。このLiCoO₂粉末90重量部及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーを集電体であるアルミニウム箔の片面に塗布し乾燥した後、圧延したものを正極とした。

【0035】

[電解液の調製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解して電解液とした。

【0036】

[電池A1の作製]

上記の正極、負極、及び電解液を用いて、扁平型リチウム二次電池A1を作製した。

【0037】

図1は、作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。リチウム二次電池は、正極2、負極1、セパレータ3、正極缶5、負極缶4、正極集電体7、負極集電体6及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8等からなる。セパレータ3としては、ポリプロピレン製微多孔膜を用いた。

【0038】

10

20

30

40

50

図 1 に示すように、負極 1 及び正極 2 は、セパレータ 3 を介して対向している。これらは正極缶 5 及び負極缶 4 が形成する電池ケース内に収納されている。正極 2 は正極集電体 7 を介して正極缶 5 に、負極 1 は負極集電体 6 を介して負極缶 4 に接続され、二次電池として充電及び放電が可能な構造となっている。

【 0 0 3 9 】

[比較電池 B 1 ~ B 3 の作製]

上記の電池 A 1 の作製において、負極の熱処理温度を 3 5 0 から 4 2 0 に変更する以外は同様にして負極を作製し、この負極を用いて電池 B 1 を作製した。なお、この電池 B 1 に用いた負極を X 線回折測定し、負極合金活物質の非晶質化度を測定したところ、粉末状態のときの 0 . 4 5 よりも低い 0 . 0 5 であり、非晶質状態が失われていることを確認した。

10

【 0 0 4 0 】

また、負極合金活物質として、アーク溶解法で上記と同じ組成比の合金粉末を作製し、この合金粉末を用いる以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池 B 2 を作製した。なお、この合金粉末は完全な結晶質であった。

上記電池 A 1 の作製において、負極に対して熱処理を行わない以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池 B 3 を作製した。

【 0 0 4 1 】

[充放電サイクル寿命特性の測定]

上記の電池 A 1 及び B 1 ~ B 3 について、充放電サイクル寿命特性を測定した。各電池を 2 5 において、電流値 1 0 0 μ A で 4 . 1 V まで充電した後、電流値 1 0 0 μ A で 2 . 8 V まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。充放電サイクル特性試験は、1 サイクル目の放電容量の 8 0 % に達するまで充放電サイクルを繰り返し行い、このときのサイクル数をサイクル寿命とした。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 を 1 0 0 とした指数で表わした。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 2 】

【表 1】

電池	負極極板熱処理温度	非晶質化度	サイクル寿命
A 1	3 5 0 °C	0 . 4 5	1 0 0
B 1	4 2 0 °C	0 . 0 5	5 2
B 2	3 5 0 °C	—	3 5
B 3	熱処理なし	0 . 4 5	6 8

30

【 0 0 4 3 】

表 1 から明らかなように、本発明に従う実施例の電極を用いた電池 A 1 は、比較の電池 B 1 ~ B 3 に比べ、優れた充放電サイクル特性を示している。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図。

【図 2】本発明における非晶質化度を説明するための X 線回折プロファイルを示す図。

【符号の説明】

1 ... 負極

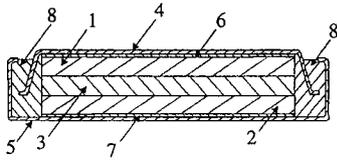
2 ... 正極

3 ... セパレータ

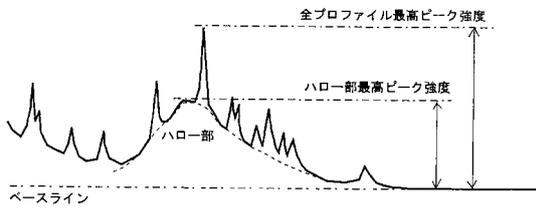
50

- 4 ... 負極缶
- 5 ... 正極缶
- 6 ... 負極集電体
- 7 ... 正極集電体
- 8 ... 絶縁パッキング

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/66 (2006.01) H 0 1 M 4/66 A
H 0 1 M 10/40 (2006.01) H 0 1 M 10/40 Z

(72) 発明者 中村 宏
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 藤谷 伸
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 植前 充司

(56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 0 6 6 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 4 0 2 1 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 9 4 1 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 4 2 5 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/38
H01M 4/46
H01M 4/62
H01M 4/66
H01M 10/40