

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207569号
(P5207569)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.

HO1M 2/16 (2006.01)

F 1

HO1M 2/16
HO1M 2/16L
P

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-7420 (P2001-7420)
 (22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)
 (65) 公開番号 特開2002-216734 (P2002-216734A)
 (43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)
 審査請求日 平成20年1月7日 (2008.1.7)

前置審査

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (72) 発明者 辻岡 則夫
 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成
 株式会社内
 審査官 宮部 裕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

両表層がフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる融点145以下の微多孔層で、中間層がポリオレフィンからなる融点140以下の中間層であることを特徴とする三層構造微多孔膜より構成されるリチウム電池用セパレータであって、層間の剥離強度が2g/cm以上であって、表層および中間層の連通微多孔が閉塞されていないリチウム電池用セパレータ。

【請求項 2】

微多孔膜が表層・中間層・表層の三層積層膜であって、各層が接着剤を使用することなしに積層されている請求項1記載のリチウム電池用セパレータ。

10

【請求項 3】

フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜とポリエチレン微多孔膜をあらかじめ作成し、これら3枚を重ね合わせた後、両ポリマーの融点より10~20低い温度で加圧下で延伸し積層していることを特徴とする、請求項1または2記載のリチウム電池用セパレータ。

【請求項 4】

表層を形成する微多孔層が架橋されており、そのゲル分率が10%以上である請求項1~3のいずれか1項に記載のリチウム電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記両表層、中間層ともに気孔率が30~70%である請求項1~4のいずれか1項に

20

記載のリチウム電池用セパレータ。

【請求項 6】

セパレータの総厚みが 10 ~ 50 μm であり、かつ中間層の厚みが 5 ~ 40 μm である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用セパレータ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータの製造方法であって、フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜とポリエチレン微多孔膜をあらかじめ作成し、これら 3 枚を重ね合わせた後、両ポリマーの融点より 10 ~ 20 低い温度で加圧下で延伸することを特徴とするリチウム電池用セパレータの製造方法。

【請求項 8】

10

請求項 1 ~ 2 , 4 ~ 6 のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータの製造方法であって、表層、中間層となるそれぞれのポリマーと溶剤を混合後、三層シートを押し出し、冷却相分離させた後溶剤を除去、次いで延伸するか、あるいは延伸した後、溶剤を除去して三層微多孔膜を得ることを特徴とするリチウム電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマーニーク電池などのリチウム電池に最適のセパレータに関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年高エネルギー密度の二次電池の需要が高まり、これに対応する電池として、電解液に有機溶剤を使用するリチウム一次電池、リチウムイオン二次電池などが開発された。該電池は電解液に有機溶剤を使用するため、特に安全性は重要である。通常セパレータにポリオレフィン微多孔膜を使用して、電池が一定温度以上になると微多孔を溶融閉塞させ、電流の流れをシャットダウンさせるなどの対策を講じている。またパッケージングに鉄缶あるいはアルミ缶など金属容器が使用されるが、完全に漏液を防止することは至難の業である。

【0003】

30

一方たとえば米国特許第 5 4 2 9 8 9 1 号では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に、可塑剤とともに架橋性のモノマーとして、アクリレートエステル、ジまたはトリアリルエステル、ジまたはトリグリシジルエステルを共存させて架橋させた材料を作成し、ついでこれに電解液を含浸させた高分子固体電解質が提案された。この固体電解質をリチウムイオン二次電池に使用すれば漏液の心配はなく安全性に優れるとともに、パッケージングに非金属性材料が使用可能となり、形状自由度が高まった。

【0004】

40

しかしながらこうした固体電解質を使用する電池は、従来のリチウムイオン二次電池の製造工程では製造できず、全く新しい独自の製造工程を設置する必要がある。また電池特性、とくに低温放電特性などは非常に低かった。そのため、従来のリチウムイオン二次電池の製造工程を使用できて、且つ電解液の漏液に不安がなく、かつ優れた特性を有する電池が切望された。

【0005】

これに対し例えば、特開平 8 - 2 5 0 1 2 7 号公報では、フッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔膜に電解液を含浸させ、該電解液含浸多孔膜を隔膜部分に用いる方法が提案された。この場合、従来のリチウムイオン二次電池製造工程で電池製造が作成可能で、且つ電解液がフッ化ビニリデン系樹脂微多孔膜とゲルを形成するため、漏液しない電池が得られる。しかしながら、フッ化ビニリデン微多孔膜の強度は低く、電池捲廻工程で切断しやすいために、従来の工程で電池製造することは困難であった。更に該微多孔膜を使用して作成した電池は、電池内温度が 150 以下の温度で電流の流れをシャットダウンすることが必要であるにも拘わらず、該セパレータには微多孔が閉塞して電流の流れをシャットダ

50

ウンする機能がなかった。

【0006】

特開平6-76808号公報にはポリオレフィン多孔質体とフッ素樹脂多孔質体との積層構造からなる電池セパレータが提案されている。その趣旨は、ポリオレフィン多孔質体セパレータをリチウム電池に使用した場合、シャットダウン時に完全溶融や溶融亀裂を生じて、電極間の接触が起こり、短絡状態になりやすいが、含フッ素樹脂多孔体との積層体では、フッ素樹脂多孔質体が高い耐熱性をもち、200の長時間使用に耐えることから、セパレータの亀裂溶融を抑え、電極間絶縁を保持できることにある。そして発明の趣旨から、フッ素樹脂として好ましくは4フッ化エチレン樹脂が提案されている。

更に、特開平8-323910号公報には、非水溶媒で膨潤する樹脂からなる多孔膜層と高融点結晶性樹脂からなる多孔膜層の積層膜が開示された。160以上の高融点樹脂の微多孔膜に、膨潤性樹脂を電解液で膨潤させて孔を閉塞させ、電流の流れをシャットダウンさせることを試みるものである。

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来のリチウムイオン二次電池の製造工程を使用して製造される電池であって、且つ電解液の漏液の心配がない電池を実現でき、且つ優れたシャットダウン特性を有するために電池内部の温度が上昇した場合にリチウムイオンの流れを遮断し、電池の安全性を維持するセパレータを提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の発明を見出した。

(1) 両表層がフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる融点145以下の微多孔層で、中間層がポリオレフィンからなる融点140以下の微多孔層であることを特徴とする三層構造微多孔膜より構成されるリチウム電池用セパレータであって、層間の剥離強度が2g/cm以上であって、表層および中間層の連通微多孔が閉塞されていないリチウム電池用セパレータ。

(2) 微多孔膜が表層・中間層・表層の三層積層膜であって、各層が接着剤を使用することなしに積層されている(1)記載のリチウム電池用セパレータ。

(3) フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜とポリエチレン微多孔膜をあらかじめ作成し、これら3枚を重ね合わせた後、両ポリマーの融点より10~20低い温度で加圧下で延伸し積層していることを特徴とする、(1)または(2)記載のリチウム電池用セパレータ。

(4) 表層を形成する微多孔層が架橋されており、そのゲル分率が10%以上である(1)~(3)のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータ。

(5) 前記両表層、中間層ともに気孔率が30~70%である(1)~(4)のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータ。

(6) セパレータの総厚みが10~50μmであり、かつ中間層の厚みが5~40μmである(1)~(5)のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータ。

(7) (1)~(6)のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータの製造方法であって、フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜とポリエチレン微多孔膜をあらかじめ作成し、これら3枚を重ね合わせた後、両ポリマーの融点より10~20低い温度で加圧下で延伸することを特徴とするリチウム電池用セパレータの製造方法。

(8) (1)~(2), (4)~(6)のいずれかに記載のリチウム電池用セパレータの製造方法であって、表層、中間層となるそれぞれのポリマーと溶剤を混合後、三層シートを押し出し、冷却相分離させた後溶剤を除去、次いで延伸するか、あるいは延伸した後、溶剤を除去して三層微多孔膜を得ることを特徴とするリチウム電池用セパレータの製造方法。

【0009】

10

20

30

40

50

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に関する三層微多孔膜は、フッ化ビニリデンを含む共重合体からなる微多孔層がポリエチレン微多孔層を中間層に挟んでなることが重要である。リチウムイオン二次電池を製造する工程に於いて、セパレータは正極と負極間に挟まれ、コイル状に捲廻されたのち、電池内に装着され、電解液が注入される。電解液はセパレータの微多孔内に浸透し、リチウムイオンの導通経路を形成するが、表層のフッ化ビニリデンを含む共重合体は、浸透した電解液を一定量吸収する効果があり、そのために電解液はセパレータに保持された状態となり、簡単には流出しなくなる。しかしながらリチウムイオン導通性は十分発揮される。更に電解液で膨潤したフッ化ビニリデンを含む共重合体層は、電池内部で直接正極負極と接触するため、従来のポリオレフィン微多孔膜からなるセパレータを使用した場合に比較して、電極とセパレータ間の界面電気抵抗が小さくなり電池特性上有利である。10

【0010】

なお中間のポリオレフィン微多孔層においては、電解液はポリマーに吸収膨潤されないで微多孔内に存在するが、表層ゲル層にシールされた状態にあることにより、電解液は漏れ出さない。一方電池内温度が上昇した場合、中間のポリオレフィン微多孔層の孔が閉塞し、電流がシャットダウンされるため、電池の安全性は保証される。中間層に融点140

以下のポリオレフィン微多孔層が存在しない場合、シャットダウン機構が働かず、電池の安全を維持することが困難となる。

【0011】

中間微多孔層に使用されるポリオレフィンは、融点140 以下の、ポリエチレン、ポリ(エチレン-プロピレン)共重合体など、あるいはそれと、ポリプロピレン、ポリブテン1、ポリ(エチレン-プロピレン)共重合体、ポリ(プロピレン-ブテン1)共重合体などとの混合物があげられる。融点が140 より高い場合、セパレータのシャットダウン温度が高くなり、電池安全上好ましくない。20

【0012】

フッ化ビニリデンを含む共重合体としては、融点145 以下の、ポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、ポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン)共重合体、ポリ(テトラフルオロエチレン-ビニリデンフロライド)共重合体などがあげられる。

表層のフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる層は、架橋されている方がより好ましい。これは電解液を吸収することにより高温で著しく膨潤したり溶解するなど、形状変化を起こすため、これを防止する方が好ましいためである。簡便で工業的に優れた架橋方法としては、電子線、 線などを照射する方法があるが、とくに電子線照射による方法は優れた方法である。架橋程度はフッ化ビニリデンを含む共重合体のゲル分率が10 %以上であることが好ましい。ゲル分率はフッ化ビニリデンを含む共重合体の良溶媒に溶解して、未溶解分率を測定することによって測定できる。良溶媒はポリマーの種類により異なるが、フッ化ビニリデン系ポリマーには通常N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどがある。30

【0013】

三層微多孔膜を作成するには、例えば、フッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜をあらかじめ作成した後、これを重ね合わせ、延伸、圧着等により製造される。それぞれ個別に微多孔膜を作成する方法は特に限定されるものでなく、公知の延伸開孔法や相分離法が適用でき、例えば特開平3-215535号公報記載の方法、特公昭61-38207号公報記載の方法、特開昭54-16382号公報記載の方法等を利用することができる。三層微多孔膜の層間接着力は、電池製造工程でのトラブルを防止するのに重要であり、層間の剥離強度が2 g / cm以上であることが好ましい。40

【0014】

しかしながら、剥離強度を高めるために接着剤を使用することは、膜の連通孔を塞ぐ恐れがあり好ましくない。また熱あるいは圧力により層間接着を行う場合でも、表層および内層の連通微多孔が閉塞されないことが重要である。連通孔を損なうことなしに剥離強度50

の高い積層膜を作る方法として、たとえばフッ化ビニリデンを含む共重合体微多孔膜とポリエチレン微多孔膜をあらかじめ作成し、これら3枚重ね合わせた後、両ポリマーの融点より10～20℃低い温度で加圧下で延伸する方法があり、高温加圧下での延伸としては、ロール延伸などが好ましい。

【0015】

また相分離を利用した共押し出しによって、三層微多孔膜を作成することも可能である。この場合、それぞれのポリマーと溶剤（可塑剤）を混合後、三層シートを押し出し、冷却相分離させた後溶剤（可塑剤）を除去、次いで延伸するか、あるいは延伸した後、溶剤を除去して、三層微多孔膜を得る。

共押し出し法あるいは積層法のいずれの場合であっても層間の剥離強度を得るには、それぞれのポリマーの融点の差が小さいことが好ましい。

【0016】

リチウム二次電池に使用されるセパレータの厚みは100μm以下が好ましく、更に好ましくは10～50μmである。10μmより薄い場合は電極間絶縁が保証されず、100μmより厚い場合、セパレータの電気抵抗が大きくなり好ましくない。表層と中間層の厚みは特に限定されるものではないが、中間層ポリエチレン層の厚さはシャットダウン機能を十分発現させるためには5μm以上が好ましく、また電気抵抗をできるだけ低く押さえるために40μm以下が好ましい。三層微多孔膜の平面安定性を維持するには両表面層の厚さは等しく対称であるのが好ましい。

【0017】

三層微多孔膜は、電池の捲廻工程で切断したり伸びたりすることなく、安定して捲廻するに十分な引っ張り強度、引っ張り弾性率が必要であるが、中間層にポリオレフィン微多孔層が使用されることにより、効果的に達成される。また三層微多孔膜の気孔率はセパレータの電気特性を決定するのに重要であり、両外層、中間層ともに30～70%程度が好ましい。

【本発明の実施の形態】

【0018】

以下実施例および比較例によって、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明で用いた各種物性は、以下の試験方法に基づいて測定した。

(1) 融点(℃)

サンプルを測定容器に装着し、10℃/min速度で昇温させ、吸熱ピーク温度を測定した。測定にはセイコーインスツルーメント社製のDSC220Cを使用した。

(2) 剥離強度(g/cm)

JIS P-8117に準拠し、T型剥離試験にて測定した。

【0019】

(3) ゲル分率(%)

多孔質膜サンプル約1gを50℃で真空乾燥した後、重量を測定して溶解前重量(W_x)を求めた。該サンプルを約1cm角の大きさにカットしてガラス製サンプルビンに入れ、N-メチルピロリドン100mLを添加した。ついで80℃に加温しながら24時間攪拌した後、粒子保持能0.7μmのガラス纖維濾紙を用いて濾過した。続いて20mLのN-メチルピロリドンで洗浄したのち、濾過する操作を2回行い、さらに20mLのエタノールで2回洗浄した後、50℃で真空乾燥した。その重量を濾過器ごと測定し、予め測定した濾過器のみの重量から差し引いて溶解残差重量(W_z)を求めた。次式からゲル分率を計算した。

$$\text{ゲル分率(%)} = 100 \times W_z / W_x$$

(4) シャットダウン温度(℃)

図1にシャットダウン温度の測定装置の概略図を示す。1はセパレータであり、2A及び2Bは厚さ10μmのニッケル箔、3A及び3Bはガラス板である。4は電気抵抗測定装置（安藤電気製LCRメーターAG-4311）でありニッケル箔2A、2Bと接続さ

10

20

30

40

50

れている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデータコレクターであり、電気抵抗装置4及び温度計6と接続されている。8はオープンであり、セパレータを加熱する。

【0020】

さらに詳細に説明すると、図2に示すようにニッケル箔2A上にセパレータ1を重ねて、縦方向にテフロンテープでニッケル箔2Aに固定されている。セパレータ1には電解液として1mol/Lリットルのホウフッ化リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/-ブチルラクトン=1/1/2)が含浸されている。ニッケル箔2B上には図3に示すようにテフロンテープを貼り合わせ、箔2Bの中央部分に15mm×10mmの窓の部分を残してマスキングしてある。

10

【0021】

ニッケル箔2Aとニッケル箔2Bをセパレータ1をはさむような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のニッケル箔をはさみこむ。このとき、箔2Bの窓の部分と、セパレータ1が相対する位置に来るようになっている。2枚のガラス板は市販のダブルクリップではさむことにより固定する。熱電対5はテフロンテープでガラス板に固定する。

このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は25から200まで2/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定する。ここでシャットダウン温度とはセパレータの電気抵抗値が10³に達するときの温度と定義する。

20

【実施例1】

【0022】

融点139のポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体(エルフ・アトケム・ジャパン社製KYNAR2800)32.4容量%、比表面積110m²/gの疎水性シリカ微粉14.2容量%、ジブチルフタレート4.4容量%、ジエチルヘキシルフタレート48.5容量%をヘンシリミキサーで混合し、該混合物を二軸押し出し機にTダイを取り付けたシート製造装置を使用して押し出し、厚さ50μmのシートを得た。該シートを塩化メチレン中に浸漬して、ジブチルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレートを抽出除去した後、更に20重量%苛性ソーダ水溶液中に浸漬し、シリカを抽出除去したのち、水洗乾燥して、ポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体微多孔膜を得た。この膜の融点は139であった。

30

【0023】

次に重量平均分子量25万、融点135の高密度ポリエチレン34重量%、親水性シリカ微粉19重量%、ジエチルヘキシルフタレート47重量%を同様にしてヘンシリミキサーで混合し、二軸押し出し機で、厚さ50μmのシートを押し出し、塩化メチレンおよび苛性ソーダ水溶液でジエチルヘキシルフタレートとシリカを抽出除去し、ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の融点は135であった。

【0024】

こうして得た二種類の微多孔膜を、両表層にポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体膜、中間層にポリエチレン微多孔膜を用いて三枚重ね、ロール延伸機で張力下に長さ方向に4倍延伸し、次いで幅方向に2倍延伸して、25μm厚みの三層積層膜(延伸膜)を得た。該延伸膜を構成する各層の厚さはそれぞれ9μm/8μm/8μmである。該延伸膜を剥離分離して気孔率を測定したところ、気孔率はそれぞれ50%/55%/45%であった。

40

【0025】

該積層膜を室温で電解液(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/ブチルラクトンの1:1:2混合溶媒にLiBF₄を1.5mol/Lリットルの濃度で溶かした溶液)中に浸漬し液中で保持した後、引き上げて表面に付着している余分な電解液を拭き取った。こうして得られた三層膜は、電解液を含んだまま液がにじみ出ない電解液含浸膜となつた。また電解液中に長時間浸漬した後、電解液へのポリマーの溶出を観測したが、

50

溶出は検出されなかった。この電解液含浸膜をステンレスシートで挟み、電極間に印加して、抵抗成分を測定し、コールコールプロットの実数インピーダンス切片からイオン伝導度を計算した。該三層積層膜の、室温におけるイオン伝導度は 1.2 mS/cm であった。また該三層積層膜のシャットダウン温度は 136°C で、シャットダウン温度以上で電流は遮断された。

【実施例 2】

【0026】

実施例 1 で作成した三層積層膜に、照射線量 15 Mrad で電子線照射し、架橋膜を作成した。該架橋膜の表層と中間層を剥離分離し、それぞれのゲル分率を測定したところ、表層のポリ(ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体微多孔層のゲル分率は 60% 、中間層のポリエチレン微多孔膜のゲル分率は 70% であった。10

【0027】

実施例 1 と同様にして、架橋された三層積層膜を室温で電解液中に浸漬し、液中で保持したところ、電解液は架橋膜に含浸した。引き上げて表面にある電解液を拭き取ったところ、電解液を含んだまま、液のにじみ出ない含浸膜を得た。電解液中に長時間浸漬した後、電解液へのポリマーの溶出をチェックしたところ、ほとんど観察されなかった。該架橋膜の、室温におけるイオン伝導度は 1.5 mS/cm であった。また該架橋膜のシャットダウン温度は 136°C で、シャットダウン温度以上で電流は遮断された。

【比較例 1】

【0028】

重量平均分子量 25 万、融点 135°C の高密度ポリエチレンを 34 重量%、親水性シリカ微粉 19 重量%、ジエチルヘキシルフタレート 47 重量%をヘンシリミキサーで混合し、 30 mm 二軸押し出し機で厚さ $150 \mu\text{m}$ の膜状成形体を得、塩化メチレンおよび苛性ソーダ水溶液でジエチルヘキシルフタレートを抽出除去し、その後ロール延伸機で長さ方向に 4 倍延伸し、次いでテンターで幅方向に 2 倍延伸して、厚さ $25 \mu\text{m}$ 、気孔率 50% のポリエチレン微多孔膜を得た。20

【0029】

実施例 1 と同様にして、該ポリエチレン微多孔膜を室温で電解液中に浸漬し、液中で保持した。引き上げて表面にある電解液を拭き取ったところ、腹中に残存する電解液は付着程度であって、ほとんどなかった。また室温におけるイオン伝導度は測定できなかった。30 また電解液中から引き上げて、拭き取らずに放置した場合、電解液は膜に保持されず、しだり落ちた。

【発明の効果】

【0030】

本発明による三層積層微多孔膜からなるセパレータは、従来のリチウムイオン二次電池の製造工程をそのまま使用して電池製造が可能で、かつ本セパレータは電解液の保持性が良く、更に 140°C 以下の温度でシャットダウンして電流遮断するため、極めて安全な電池を提供することが可能になる。

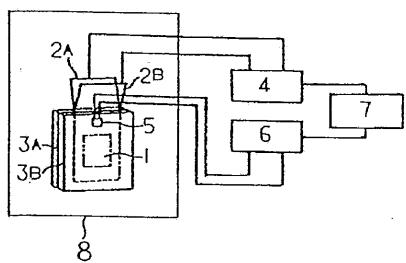
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で用いたシャットダウン温度の測定装置の概略図。40

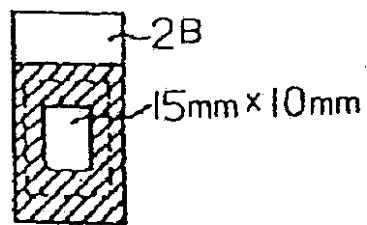
【図 2】 本発明で用いたシャットダウン温度の測定装置の部分図。

【図 3】 本発明で用いたシャットダウン温度の測定装置の部分図。

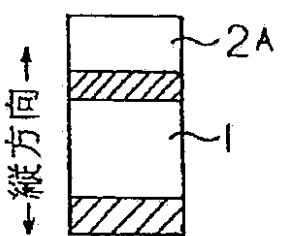
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-215875(JP,A)
特開平11-176239(JP,A)
特開平11-135097(JP,A)
米国特許第05834135(US,A)
特開平09-293518(JP,A)
特開平10-007831(JP,A)
特開平10-316793(JP,A)
特開平08-323910(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16