

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月27日(27.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/100736 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/64 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/20 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/042902

(22) 国際出願日: 2020年11月18日(18.11.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-208300 2019年11月18日(18.11.2019) JP

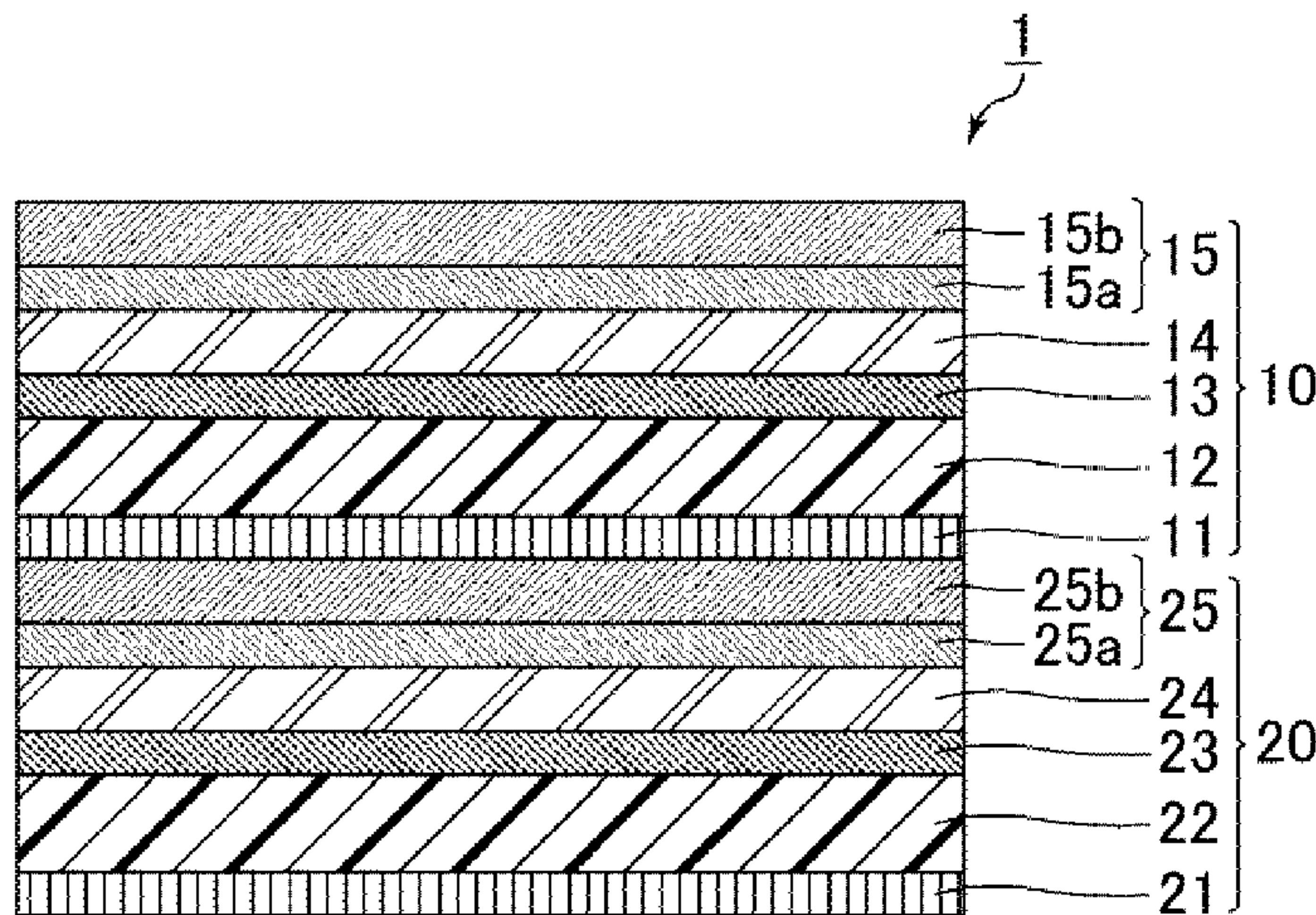
(71) 出願人: A P B 株式会社(APB CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1010041 東京都千代田区神田須田
町1丁目3番地9 Tokyo (JP).

(72) 発明者:堀江 英明(HORIE Hideaki); 〒1010041
東京都千代田区神田須田町1丁目3番地9 A
P B 株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 峻(KUDOH
Shun); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野
本町1 1 番地の1 三洋化成工業株式会
社内 Kyoto (JP). 草野 亮介(KUSANO Ryosuke);
〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1
1 番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto
(JP). 都藤 靖泰(TSUDO Yasuhiro); 〒6050995
京都府京都市東山区一橋野本町1 1 番地の1
三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(TANI & ABE, P.C.); 〒1070052 東京都港区赤
坂2丁目6番2 0号 Tokyo (JP).

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY PACK

(54) 発明の名称: リチウムイオン組電池



(57) Abstract: Provided is a lithium ion battery pack that is formed by laminating two or more single batteries and that exhibits a low DC resistance value between the single batteries. This lithium ion battery pack has two or more single batteries each including a laminate unit in which a positive electrode collector, a positive electrode active material layer, a separator, a negative electrode active material layer, and a negative electrode collector are laminated in this order. One of the single batteries and the other of the single batteries are laminated in the battery pack such that the positive electrode collector of said one of the single batteries and the negative electrode collector of the other of the single batteries are in contact with each other. The positive electrode collector comprises a conductive resin layer including a polyolefin resin (A1) and a conductive carbon filler (B1). The negative electrode collector comprises two or more types of conductive layers. Among the conductive layers of the negative electrode collector, a conductive layer disposed on the outer side includes the polyolefin resin (A1) and the conductive carbon filler (B1).

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 単電池を2個以上積層してなる組電池において単電池間の直流抵抗値が低いリチウムイオン組電池を提供する。リチウムイオン組電池は、正極集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層及び負極集電体が順に積層された積層単位を含む単電池を2個以上有し、組電池では、一方の単電池の正極集電体と、他方の単電池の負極集電体とが接触するように、一方の単電池と、他方の単電池とが積層されており、正極集電体はポリオレフィン樹脂(A1)と導電性炭素フィラー(B1)とを含む導電性樹脂層からなり、負極集電体は2種以上の導電性層からなり、負極集電体の導電性層の内、外側に配置される導電性層がポリオレフィン樹脂(A1)と導電性炭素フィラー(B1)とを含む。

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン組電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン組電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、高電圧、高エネルギー密度という特徴を持つことから、近年様々な用途に多用されている。ハイブリッド自動車や電気自動車などへの適用も検討されており、実用化に際して二次電池のさらなる高容量化、高出力化が求められている。

[0003] 一般的にリチウムイオン組電池は、正極集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層及び負極集電体が順に積層された積層単位を含む単電池を2個以上有する。

このような、単電池を2個以上積層してなるリチウムイオン組電池において、電池の単位重量あたりの出力向上を目的として集電体に樹脂集電体を用いたものが提案されている。しかし、単電池に樹脂集電体を用いた場合、樹脂集電体は金属集電体に比較して電子流動性が低いために導電率が低く、積層した単電池間の電気抵抗が高くなる傾向がある。この課題を解決する方法として、2個以上の単電池を可撓性を有する容器内に収納して、容器内を脱気した後封止することで上下に隣り合う単電池の樹脂集電体を互いに密着させる方法等が検討されてきた（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-45530号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、単電池間の電気抵抗は十分に低いとはいえず、さらなる低抵抗化が必要といえる。

本発明は、単電池を２個以上積層してなる組電池において単電池間の電気抵抗値が低いリチウムイオン組電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、これらの課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、正極集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層及び負極集電体が順に積層された積層単位を含む単電池を２個以上有する組電池であって、前記組電池では、一方の単電池の前記正極集電体と、他方の単電池の前記負極集電体とが接触するように、前記一方の単電池と、前記他方の単電池とが積層されており、前記正極集電体はポリオレフィン樹脂（Ａ１）と導電性炭素フィラー（Ｂ１）とを含む導電性樹脂層からなり、前記負極集電体が２種以上の導電性層からなり、前記負極集電体の前記導電性層の内、外側に配置される導電性層が前記ポリオレフィン樹脂（Ａ１）と前記導電性炭素フィラー（Ｂ１）とを含む。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、単電池を２個以上積層してなる組電池において組電池の直流抵抗値が低いリチウムイオン組電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図１]図１は、本発明のリチウムイオン組電池の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

図１は、本発明のリチウムイオン組電池の一例を模式的に示す断面図である。

図１に示すように、リチウムイオン組電池１は、正極集電体１１、正極活物質層１２、セパレータ１３、負極活物質層１４及び負極集電体１５が順に積層された第１単電池１０と、正極集電体２１、正極活物質層２２、セパレータ２３、負極活物質層２４及び負極集電体２５が順に積層された第２単電

池 2 0 とからなる。

[0010] リチウムイオン組電池 1 では、第 1 単電池 1 0 と第 2 単電池 2 0 とは同じ構成材料からなることが好ましい。

すなわち、正極集電体 1 1、正極活物質層 1 2、セパレータ 1 3、負極活物質層 1 4 及び負極集電体 1 5 の構成材料と、正極集電体 2 1、正極活物質層 2 2、セパレータ 2 3、負極活物質層 2 4 及び負極集電体 2 5 の構成材料は、それぞれ同じであることが好ましい。

[0011] リチウムイオン組電池 1 では、第 1 単電池 1 0 の正極集電体 1 1 と、第 2 単電池 2 0 の負極集電体 2 5 とが接触するように第 1 単電池 1 0 と第 2 単電池 2 0 とが積層されている。つまり、第 1 単電池 1 0 と第 2 単電池 2 0 とは直列で接続されている。

[0012] また、第 1 単電池 1 0 の負極集電体 1 5 は、内側に配置された導電性層 1 5 a と外側に配置された導電性層 1 5 b の 2 種の導電性層とからなる。

[0013] また、第 2 単電池 2 0 の負極集電体 2 5 は、内側に配置された導電性層 2 5 a と外側に配置された導電性層 2 5 b の 2 種の導電性層とからなる。

[0014] リチウムイオン組電池の各構成について以下に説明する。

[0015] リチウムイオン組電池 1 では、正極集電体 1 1 及び正極集電体 2 1 は、ポリオレフィン樹脂 (A 1) と導電性炭素フィラー (B 1) とを含む導電性樹脂層からなる。

ポリオレフィン樹脂 (A 1) としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリシクロオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂又はこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

電氣的安定性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン及びポリシクロオレフィンが好ましく、さらに好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテンである。

[0016] ポリオレフィン樹脂（A 1）として、例えば、以下のものが市場から入手できる。

ポリエチレン：「ノバテックLL UE 3 2 0」、「ノバテックLL U J 9 6 0」いずれも日本ポリエチレン（株）製

ポリプロピレン：「サンアロマーPM 8 5 4 X」、「サンアロマーPC 6 8 4 S」、「サンアロマーPL 5 0 0 A」、「サンアロマーPC 6 3 0 S」、「サンアロマーPC 6 3 0 A」、「サンアロマーPB 5 2 2 M」いずれもサンアロマー（株）製、「プライムポリマーJ-2 0 0 0 GP」（株）プライムポリマー製、「ウィンテックWFX 4 T」日本ポリプロ（株）製

ポリメチルペンテン：「TPX」三井化学（株）製

[0017] 導電性炭素フィラー（B 1）としては、黒鉛（グラファイト）、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラック等）及びこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0018] 本発明のリチウムイオン組電池では、正極集電体の耐久性の観点から、導電性炭素フィラー（B 1）の比表面積は $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $10 \sim 32 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0019] 導電性炭素フィラー（B 1）として、例えば、以下のものが市場から入手できる。

商品名「UP 2 0 N ($3.33 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「CGB 2 0 ($4.72 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「CPB ($6.95 \text{ m}^2/\text{g}$)」[日本黒鉛工業（株）製]、

「SG-BH ($4.84 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「SG-BL 3 0 ($4.28 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「SG-BL 4 0 ($3.19 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「RP 9 9-1 5 0 ($5.13 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「PC 9 9-3 0 0 M ($3.87 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「SRP-1 5 0 ($5.61 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「PC-3 0 ($6.04 \text{ m}^2/\text{g}$)」[いずれも伊藤黒鉛工業（株）製]、

商品名「SNG-WXA 1 ($1.8 \text{ m}^2/\text{g}$)」、「SNGP 1 A 1 (0.

6 m²/g)」[いずれも J F E ケミカル (株) 製]、
商品名「# 3 0 3 0 (3 2 m²/g)」[三菱ケミカル株式会社製]、
商品名「エンサコ 2 5 0 G 粒状 (6 8 m²/g)」[I m e r y s 製]、
商品名「デンカブラック (6 9 m²/g)」[デンカブラック L i - 4 0 0
(3 9 m²/g)] [デンカ (株) 製]。

なお、品名の後の括弧内に記載した値は、そのフィラーの比表面積である。

[0020] リチウムイオン組電池が有する正極集電体における導電性炭素フィラー (B 1) の重量割合は、集電体の電気特性及び成形性の観点から、正極集電体の重量を基準として 1 5 ~ 3 5 重量%であることが好ましく、2 0 ~ 3 0 重量%であることがより好ましい。

[0021] リチウムイオン組電池 1 では、負極集電体 1 5 及び負極集電体 2 5 は、各単電池の内側に配置された導電性層 1 5 a 及び導電性層 2 5 a と各単電池の外側に配置された導電性層 1 5 b 及び導電性層 2 5 b の 2 種の導電性層とからなる。

[0022] 内側に配置された導電性層 1 5 a 及び導電性層 2 5 a は、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂と導電性フィラーとを含むことが好ましい。ポリオレフィン樹脂としては前記ポリオレフィン樹脂 (A 1) として挙げたものが好ましく、導電性フィラーとしてはニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、カーボン、銀、銅、チタン及びこれらの混合物が好ましい。

[0023] 外側に配置された導電性層 1 5 b 及び導電性層 2 5 b は、ポリオレフィン樹脂 (A 1) と導電性炭素フィラー (B 1) とを含む。

ポリオレフィン樹脂 (A 1) 及び導電性炭素フィラー (B 1) としては先述のものが挙げられる。前記積層体のうち他の単電池の正極集電体と接する導電性層が含むポリオレフィン樹脂 (A 1) 及び導電性炭素フィラー (B 1) は前記正極集電体有するポリオレフィン樹脂 (A 1) 及び導電性炭素フィラー (B 1) と同組成のものである。

[0024] 導電性層 1 5 b 及び導電性層 2 5 b における導電性炭素フィラー (B 1)

の重量割合は、集電体の電気特性及び成形性の観点から、導電性層の重量を基準として15～35重量%であることが好ましく、20～30重量%であることがより好ましい。

前記導電性層における前記導電性炭素フィラー（B1）の重量割合は、前記正極集電体における前記導電性炭素フィラー（B1）の重量割合と同じであってもよく、異なってもよい。

[0025] リチウムイオン組電池1では、正極集電体11及び正極集電体21は、ポリオレフィン樹脂（A1）と導電性炭素フィラー（B1）との他に、さらに必要に応じ、導電材料用分散剤、着色剤、紫外線吸収剤、汎用の可塑剤（フタル酸骨格含有化合物、トリメリット酸骨格含有化合物、リン酸基含有化合物及びエポキシ骨格含有化合物等）等のその他の成分を適宜含んでもよい。負極集電体15の導電性層15b及び負極集電体25の導電性層25bも同様である。

その他の成分の合計添加量は、電氣的安定性の観点から、正極集電体又は負極集電体の重量を基準として0.001～5重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.001～3重量%である。

なお、集電体の一方の面は金属層で覆われていてもよい。

[0026] リチウムイオン組電池1の正極活物質層12及び正極活物質層22には、正極活物質が含まれる。

正極活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物（遷移金属が1種である複合酸化物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiAlMnO_4 、 LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 等）、遷移金属元素が2種である複合酸化物（例えば LiFeMnO_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及び金属元素が3種類以上である複合酸化物〔例えば $\text{LiM}_a\text{M}'_b\text{M}''_c\text{O}_2$ （M、M'及びM''はそれぞれ異なる遷移金属元素であり、 $a+b+c=1$ を満たす。例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）等〕等）、リチウム含有遷移金属リン酸塩（例えば LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 及び Li

NiPO_4 ）、遷移金属酸化物（例えば MnO_2 及び V_2O_5 ）、遷移金属硫化物（例えば MoS_2 及び TiS_2 ）及び導電性高分子（例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリ-p-フェニレン及びポリビニルカルバゾール）等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

なお、リチウム含有遷移金属リン酸塩は、遷移金属サイトの一部を他の遷移金属で置換したものであってもよい。

[0027] 正極活物質は、導電助剤を含む被覆用樹脂で被覆された被覆正極活物質であることが好ましい。

正極活物質の周囲が被覆用樹脂で被覆されていると、電極の体積変化が緩和され、電極の膨張を抑制することができる。

[0028] 導電助剤としては、金属系導電助剤〔アルミニウム、ステンレス鋼（SUS）、銀、金、銅及びチタン等〕、炭素系導電助剤〔グラファイト及びカーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック及びサーマルランプブラック等）等〕、及びこれらの混合物等が挙げられる。

これらの導電助剤は1種単独で用いられてもよいし、2種以上併用してもよい。また、これらの合金又は金属酸化物として用いられてもよい。

なかでも、電氣的安定性の観点から、より好ましくはアルミニウム、ステンレス鋼、銀、金、銅、チタン、炭素系導電助剤及びこれらの混合物であり、さらに好ましくは銀、金、アルミニウム、ステンレス鋼及び炭素系導電助剤であり、特に好ましくは炭素系導電助剤である。

またこれらの導電助剤としては、粒子系セラミック材料や樹脂材料の周りに導電性材料をめっき等でコーティングしたものでもよい。導電性材料としてはアルミニウム、ステンレス鋼（SUS）、銀、金、銅及びチタン等が好ましい。

[0029] 導電助剤の形状（形態）は、粒子形態に限られず、粒子形態以外の形態であってもよく、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等、いわゆるフィラー系導電助剤として実用化されている形態であってもよい。

[0030] 被覆用樹脂と導電助剤の比率は特に限定されるものではないが、電池の内部抵抗等の観点から、重量比率で被覆用樹脂（樹脂固形分重量）：導電助剤が1：0.01～1：50であることが好ましく、1：0.2～1：3.0であることがより好ましい。

[0031] 被覆用樹脂としては、特開2017-054703号公報に非水系二次電池活物質被覆用樹脂として記載されたものを好適に用いることができる。

[0032] また、正極活物質層12及び正極活物質層22は、被覆用樹脂に含まれる導電助剤以外にも導電助剤を含んでもよい。

導電助剤としては、金属系導電助剤〔アルミニウム、ステンレス鋼（SUS）、銀、金、銅及びチタン等〕、炭素系導電助剤〔グラファイト及びカーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック及びサーマルランプブラック等）等〕、及びこれらの混合物等が挙げられる。

これらの導電助剤は1種単独で用いられてもよいし、2種以上併用してもよい。また、これらの合金又は金属酸化物として用いられてもよい。

なかでも、電氣的安定性の観点から、より好ましくはアルミニウム、ステンレス鋼、銀、金、銅、チタン、炭素系導電助剤及びこれらの混合物であり、さらに好ましくは銀、金、アルミニウム、ステンレス鋼及び炭素系導電助剤であり、特に好ましくは炭素系導電助剤である。

また、これらの導電助剤としては、粒子系セラミック材料や樹脂材料の周りに導電性材料をめっき等でコーティングしたもののでもよい。導電性材料としてはアルミニウム、ステンレス鋼（SUS）、銀、金、銅及びチタン等が好ましい。

[0033] 正極活物質層12及び正極活物質層22は、正極活物質を含み、正極活物質同士を結着する結着材を含まない非結着体であることが好ましい。

ここで、非結着体とは、正極活物質が結着材（バインダともいう）により位置を固定されておらず、正極活物質同士及び正極活物質と集電体が不可逆的に固定されていないことを意味する。

[0034] 正極活物質層 1 2 及び正極活物質層 2 2 には、粘着性樹脂が含まれていてもよい。

粘着性樹脂としては、例えば、特開 2 0 1 7 - 0 5 4 7 0 3 号公報に記載された非水系二次電池活物質被覆用樹脂に少量の有機溶剤を混合してそのガラス転移温度を室温以下に調整したもの、及び、特開平 1 0 - 2 5 5 8 0 5 公報に粘着剤として記載されたもの等を好適に用いることができる。

なお、粘着性樹脂は、溶媒成分を揮発させて乾燥させても固体化せずに粘着性（水、溶剤、熱などを使用せずに僅かな圧力を加えることで接着する性質）を有する樹脂を意味する。一方、結着材として用いられる溶液乾燥型の電極バインダーは、溶媒成分を揮発させることで乾燥、固体化して活物質同士を強固に接着固定するものを意味する。

従って、溶液乾燥型の電極バインダー（結着材）と粘着性樹脂とは異なる材料である。

[0035] 正極活物質層 1 2 及び正極活物質層 2 2 の厚みは、特に限定されるものではないが、電池性能の観点から、1 5 0 ~ 6 0 0 μm であることが好ましく、2 0 0 ~ 4 5 0 μm であることがより好ましい。

[0036] リチウムイオン組電池 1 の負極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 には負極活物質が含まれる。

負極活物質としては、公知のリチウムイオン電池用負極活物質が使用でき、炭素系材料、珪素系材料、導電性高分子（例えばポリアセチレン及びポリピロール等）、金属（スズ、アルミニウム、ジルコニウム及びチタン等）、金属酸化物（チタン酸化物及びリチウム・チタン酸化物等）及び金属合金（例えばリチウムスズ合金、リチウムアルミニウム合金及びリチウムアルミニウムマンガン合金等）等及びこれらと炭素系材料との混合物等が挙げられる。

炭素系材料としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素、アモルファス炭素、樹脂焼成体（例えばフェノール樹脂及びフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの等）、コークス類（例えばピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークス

等）及び炭素繊維等が挙げられる。

珪素系材料としては、珪素、酸化珪素（ SiO_x ）、珪素－炭素複合体（炭素粒子の表面を珪素及び／又は炭化珪素で被覆したもの、珪素粒子又は酸化珪素粒子の表面を炭素及び／又は炭化珪素で被覆したもの並びに炭化珪素等）及び珪素合金（珪素－アルミニウム合金、珪素－リチウム合金、珪素－ニッケル合金、珪素－鉄合金、珪素－チタン合金、珪素－マンガン合金、珪素－銅合金及び珪素－スズ合金等）等が挙げられる。

[0037] また、負極活物質は、上述した被覆正極活物質と同様に、導電助剤を含む被覆用樹脂で被覆された被覆負極活物質であってもよい。

負極活物質を被覆する導電助剤を含む被覆用樹脂の好適な材料は、正極活物質を被覆する被覆用樹脂の好適な材料と同じである。導電助剤も同様である。

[0038] また、負極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 は、被覆用樹脂に含まれる導電助剤以外にも導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、上述した被覆用樹脂に含まれる導電助剤と同様のものを好適に用いることができる。

[0039] 負極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 は、正極活物質層 1 2 及び正極活物質層 2 2 と同様に、負極活物質同士を結着する結着材を含まない非結着体であることが好ましい。また、正極活物質層と同様に、粘着性樹脂が含まれていてもよい。

[0040] 負極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 の厚みは、特に限定されるものではないが、電池性能の観点から、 $150 \sim 600 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200 \sim 450 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0041] セパレータ 1 3 及びセパレータ 2 3 としては、ポリエチレン又はポリプロピレン製の多孔性フィルム、多孔性ポリエチレンフィルムと多孔性ポリプロピレンとの積層フィルム、合成繊維（ポリエステル繊維及びアラミド繊維等）又はガラス繊維等からなる不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたもの等の公知のリチウムイオン電池用のセパレータが挙げられる。

[0042] 正極活物質層 1 2 及び正極活物質層 2 2、並びに、負極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 には電解液が含まれる。

電解液としては、公知のリチウムイオン電池の製造に用いられる、電解質及び非水溶媒を含有する公知の電解液を使用することができる。

[0043] 電解質としては、公知の電解液に用いられているもの等が使用でき、例えば、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 及び LiClO_4 等の無機酸のリチウム塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機酸のリチウム塩等が挙げられる。これらの内、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましいのはイミド系電解質 [$\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等] 及び LiPF_6 である。

[0044] 非水溶媒としては、公知の電解液に用いられているもの等が使用でき、例えば、ラクトン化合物、環状又は鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン、スルホラン等及びこれらの混合物を用いることができる。

[0045] 電解液の電解質濃度は、 $1 \sim 5 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $1.5 \sim 4 \text{ mol/L}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 3 \text{ mol/L}$ であることがさらに好ましい。

電解液の電解質濃度が 1 mol/L 未満であると、電池の十分な入出力特性が得られないことがあり、 5 mol/L を超えると、電解質が析出してしまうことがある。

なお、電解液の電解質濃度は、リチウムイオン電池用電極又はリチウムイオン電池を構成する電解液を、溶媒などを用いずに抽出して、その濃度を測定することで確認することができる。

[0046] リチウムイオン組電池 1 では、第 1 単電池 1 0 において、正極集電体 1 1 及び負極集電体 1 5 が露出するようにその周囲が封止材で封止されていてもよい。また、第 2 単電池 2 0 において、正極集電体 2 1 及び負極集電体 2 5 が露出するようにその周囲が封止材で封止されていてもよい。

[0047] 上記リチウムイオン組電池1は、第1単電池10及び第2単電池20の2つの単電池が積層されたリチウムイオン組電池であったが、リチウムイオン組電池は、3つ以上の単電池が積層されて構成されていてもよい。

実施例

[0048] 次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特記しない限り部は重量部、％は重量％を意味する。

[0049] <製造例1：正極集電体（P1）の製造>

2軸押出機にて、ポリプロピレン〔商品名「サンアロマーPC684S」、サンアロマー（株）製〕70部、カーボンブラック〔商品名「エンサコ250G粒状（比表面積68m²/g）」、Imerys製〕25部、分散剤〔商品名「ユーメックス1001」、三洋化成工業（株）製〕5部を180℃、100rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練して正極用樹脂集電体材料を得た。得られた正極用樹脂集電体材料を、熱プレス機により圧延することで膜厚100μmの正極集電体（P1）を得た。

[0050] <製造例2：正極集電体（P2）の製造>

製造例1のカーボンブラックを商品名「#3030（比表面積32m²/g）」（三菱ケミカル株式会社製）に変更した以外は製造例1と同じ操作を行い、膜厚100μmの正極集電体（P2）を得た。

[0051] <製造例3：正極集電体（P3）の製造>

製造例1のカーボンブラックを商品名「デンカブラック（比表面積69m²/g）」（デンカ株式会社製）に変更した以外は製造例1と同じ操作を行い、膜厚100μmの正極集電体（P3）を得た。

[0052] <製造例4：負極集電体（N1）の製造>

2軸押出機にて、ポリプロピレン〔商品名「サンアロマーPC684S」、サンアロマー（株）製〕30部、ニッケル粒子〔商品名「Nickel Powder Type 255」、Vale社製〕67部、分散剤〔商品名「ユーメックス1001」、三洋化成工業（株）製〕3部を180℃、10

0 rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練して負極用樹脂集電体材料を得た。得られた負極用樹脂集電体材料を、熱プレス機により圧延することで膜厚100 μ mの導電性層(N1-1)を得た。

また、2軸押出機にて、ポリプロピレン〔商品名「サンアロマーPC684S」、サンアロマー(株)製〕70部、カーボンブラック〔商品名「デンカブラック(比表面積69 m²/g)」(デンカ株式会社製)〕25部、分散剤〔商品名「ユーメックス1001」、三洋化成工業(株)製〕5部を180℃、100 rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練して負極用樹脂集電体材料を得た。得られた負極用樹脂集電体材料を、熱プレス機により圧延することで膜厚100 μ mの導電性層(N1-2)を得た。

導電性層(N1-1)と導電性層(N1-2)とを重ねて熱プレス機で圧着し、膜厚100 μ mの負極集電体(N1)を得た。

[0053] <製造例5：負極集電体(N2)の製造>

製造例4、導電性層(N1-2)の製造方法において、カーボンブラックを商品名「#3030(比表面積32 m²/g)」(三菱ケミカル株式会社製)に変更した以外は製造例4、導電性層(N1-2)の製造と同じ操作を行い、膜厚100 μ mの導電性層(N2-2)を得た。

導電性層(N1-1)と導電性層(N2-2)とを重ねて熱プレス機で圧着し、得られた集電体の(N1-1)側に真空蒸着法により銅の金属層を厚さ40 nmで形成して、金属層を片面に設けた膜厚100 μ mの負極集電体(N2)を得た。

[0054] <製造例6：負極集電体(N3)の製造>

導電性層(N1-1)と導電性層(N2-2)とを重ねて熱プレス機で圧着し、膜厚100 μ mの負極集電体(N3)を得た。

[0055] <製造例7：負極集電体(N4)の製造>

導電性層(N1-1)をそのまま負極集電体(N4)とした。

[0056] <集電体の厚さ方向における電気抵抗値(貫通抵抗値)の測定>

正極集電体(P1)～(P3)及び負極集電体(N1)～(N4)をそれ

それぞれ3 cm×10 cm程度の短冊に裁断し、電気抵抗測定器〔IMC－0240型、井元製作所（株）製〕及び抵抗計〔RM3548、HIOKI製〕を用いて各正極集電体及び各負極集電体の貫通抵抗値を測定した。

電気抵抗測定器に2.16 kgの荷重をかけた状態での樹脂集電体の抵抗値を測定し、2.16 kgの荷重をかけてから60秒後の値をその樹脂集電体の抵抗値とした。下記の式に示すように、抵抗測定時の冶具の接触表面の面積（3.14 cm²）をかけた値を貫通抵抗値（Ω・cm²）とした。結果を表1及び表2に示す。

貫通抵抗値（Ω・cm²）＝抵抗値（Ω）×3.14（cm²）

[0057] [表1]

表 1

正極集電体		樹脂(A1)	導電性炭素フィラー(B1)	貫通抵抗値 (Ω・cm ²)
製造例1	P1	PC684S	インサコ250G	11.7
製造例2	P2	PC684S	#3030	16.7
製造例3	P3	PC684S	デンカブラック	6.0

[0058]

[表2]

表 2

負極集電体		導電性層1		導電性層2		貫通抵抗値 (Ω・cm ²)
		樹脂	導電性ファイラー	樹脂(A1)	導電性炭素ファイラー(B1)	
製造例4	N1	PC684S	Type255	PC684S	チンカブラック	3.9
製造例5	N2	PC684S	Type255	PC684S	#3030	1.3
製造例6	N3	PC684S	Type255	PC684S	#3030	7.5
製造例7	N4	PC684S	Type255	—	—	2.0

[0059] <電解液の調製>

エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の混合溶媒（体積比率1：1）に $\text{LiNi}(\text{FSO}_2)_2$ を1mol/Lの割合で溶解させて電解液を作製した。

[0060] <負極活物質スラリーの作製>

電解液36部に難黒鉛化性炭素粒子〔（株）クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン製カーボトロン（登録商標）、体積平均粒子径 $25\mu\text{m}$ 〕63部及び導電性材料である炭素繊維〔大阪ガスケミカル（株）製 ドナカーボ・ミルド S-243〕1部を添加した後、遊星攪拌型混合混練装置〔あわとり練太郎〔（株）シンキー製〕〕を用いて2000rpmで1.5分間混合して負極活物質スラリーを作製した。

[0061] <正極活物質スラリーの作製>

導電性炭素フィラー〔商品名デンカブラック、デンカ（株）製〕1部と正極活物質粒子としての $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末57部を電解液42部と混合して、正極活物質スラリーを作製した。

[0062] <セパレータ本体の製造>

平板状のセルガード2500（PP製、厚さ $25\mu\text{m}$ ）を $14\text{mm} \times 14\text{mm}$ の正方形に切り出して、セパレータ本体とした。

[0063] <枠状部材の作製>

耐熱性環状支持部材となるポリエチレンナフタレートフィルム〔帝人（株）製PENフィルム、テオネックスQ51、厚さ $250\mu\text{m}$ 〕の両面にシール層となる接着性ポリオレフィン系樹脂フィルム〔三井化学（株）製、アドマーVE300、厚さ $50\mu\text{m}$ 〕を重ね、加熱ロールにより耐熱性環状支持部材とシール層とを接着して積層体を準備した。その後、積層体を $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ の正方形に切断し、さらに、中央の $11\text{mm} \times 11\text{mm}$ の領域を打ち抜くことにより、PENからなる耐熱性環状支持部材（PEN層）とシール層とが積層され、正方形の4辺における幅が 2mm となった環状の積層体（枠状部材）を得た。

[0064] <セパレータ本体と枠状部材との接合>

枠状部材の外形寸法に基づく重心とセパレータ本体の外形寸法に基づく重心が重なるように、かつ、各枠状部材の一方のシール層（第2シール層とする）がセパレータ本体と接触するように、セパレータ本体の一方の面に枠状部材を重ね、枠状部材をインパルスシーラーで加熱することによりセパレータ本体に熔融接着して、セパレータ本体の外周に沿って片面に枠状部材が環状に配置されたリチウムイオン電池用セパレータを得た。

[0065] <実施例 1>

正極集電体（P 1）の一方の面に正極活物質スラリーを塗工して厚みが300 μm の正極活物質層を作製した。同様に、負極集電体（N 1）の導電性層（N 1 - 1）側に負極活物質スラリーを塗工して厚みが300 μm になる負極活物質層を作製した。正極活物質層が形成された面を上にして、枠状部材に配置されたセパレータを重ねた。その後、枠状部材に配置されたセパレータを反転させて、負極活物質層が形成された面の上に重ねた。枠状部材のシール層（枠状部材と、正極集電体又は負極集電体とが接する部分）の3辺をヒートシールし、残った1辺を真空シールして接着し、リチウムイオン単電池を得た。

得られた単電池を2つ、一方の単電池の正極集電体と、他方の単電池の負極集電体が重なるように積層して、それを2枚の市販の熱融着型アルミニウムラミネートフィルムで挟んで、アルミニウムラミネートフィルムの外周のうち3辺をヒートシールし、残った1辺を真空シールして接着して、実施例1に係るリチウムイオン組電池を得た。

[0066] <実施例 2 及び 3、比較例 1 ～ 5>

実施例1の正極集電体と負極集電体の組合せを表3の通りにして、実施例2及び3並びに比較例1～5のリチウムイオン単電池及び組電池を得た。

[0067] <正極集電体と負極集電体を重ね合わせたものの厚さ方向における電気抵抗値（貫通抵抗値）の測定>

表3に記載の組合せで正極集電体と負極集電体とを重ね合わせたものに対して、上記方法と同様に電気抵抗値（貫通抵抗値）の測定を行った。結果を

表 3 に示す。

[0068] <リチウムイオン単電池及び組電池の評価>

各実施例及び各比較例で作製したリチウムイオン単電池及び組電池について、完全放電後に充電を行って、電圧を確認してSOC 50%に調整した。その後、0.1Cで10秒間放電を行った。0.1C相当の電流値 $I_{0.1C}$ と、充電後の電圧と放電後の電圧との間の電圧変化 $\Delta V_{0.1C}$ から、直流抵抗値を測定した。上記の計測結果より、オームの法則に従って抵抗(Ω)が算出できる。これに電極面積(正極活物質層の面積)を乗じて面積抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)を算出した。結果を表 3 に示す。

[0069]

[表3]

表 3

	正極集電体	負極集電体	正極集電体と負極集電体を重ね合わせたものの貫通抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	単電池の直流抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	組電池の直流抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
実施例1	P2	N2	11.4	12.4	28.2
実施例2	P2	N3	16.8	13.7	27.9
実施例3	P3	N1	8.8	10.5	26.3
比較例1	P2	N1	25.7	13.7	36.2
比較例2	P2	N4	23.1	17.5	55.0
比較例3	P3	N4	16.8	13.5	45.0
比較例4	P1	N1	25.8	13.2	31.3
比較例5	P1	N4	24.6	15.2	39.1

産業上の利用可能性

[0070] 本発明のリチウムイオン組電池は、特に、携帯電話、パーソナルコンピューター及びハイブリッド自動車、電気自動車用に用いられるリチウムイオン電池として有用である。

符号の説明

[0071] 1 リチウムイオン組電池

1 0 第1単電池

1 1、2 1 正極集電体

1 2、2 2 正極活物質層

1 3、2 3 セパレータ

1 4、2 4 負極活物質層

1 5、2 5 負極集電体

1 5 a、2 5 a 内側に配置された導電性層

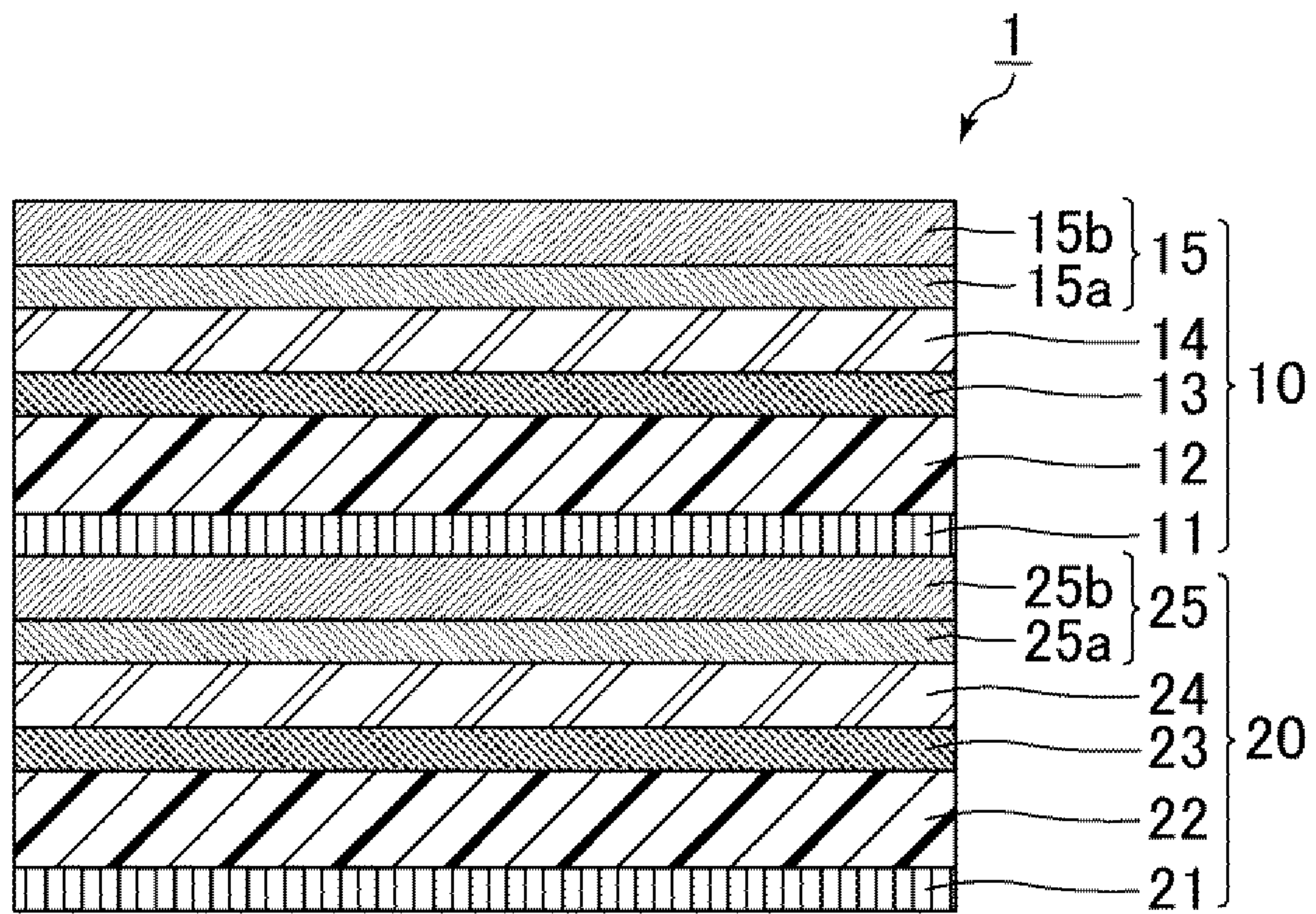
1 5 b、2 5 b 外側に配置された導電性層

2 0 第2単電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層及び負極集電体が順に積層された積層単位を含む単電池を2個以上有する組電池であって、
- 前記組電池では、一方の単電池の前記正極集電体と、他方の単電池の前記負極集電体とが接触するように、前記一方の単電池と、前記他方の単電池とが積層されており、
- 前記正極集電体はポリオレフィン樹脂（A 1）と導電性炭素フィラー（B 1）とを含む導電性樹脂層からなり、
- 前記負極集電体が2種以上の導電性層からなり、
- 前記負極集電体の前記導電性層の内、外側に配置される導電性層が前記ポリオレフィン樹脂（A 1）と前記導電性炭素フィラー（B 1）とを含む
- リチウムイオン組電池。
- [請求項2] 前記導電性炭素フィラー（B 1）の比表面積が $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1に記載のリチウムイオン組電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/042902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/64 (2006.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/0585 (2010.01) i; H01M 50/20 (2021.01) i

FI: H01M4/64 A; H01M10/0585; H01M10/052; H01M2/10 Y

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)

H01M4/64; H01M10/052; H01M10/0585; H01M50/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2013-26192 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 04	1
Y	February 2013 (2013-02-04) paragraphs [0011]-[0035], fig. 1-2	2
X	JP 2011-54492 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 17 March	1
Y	2011 (2011-03-17) paragraphs [0025]-[0032], [0067], [0073]-[0074], fig. 2	2
X	JP 2010-176987 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 12	1
Y	August 2010 (2010-08-12) paragraphs [0016]-[0036], [0075]-[0085], fig. 1-2	2
Y	WO 2019/078160 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 25	2
	April 2019 (2019-04-25) paragraphs [0010], [0053]-[0057], tables 1-2	
A	JP 2010-92664 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 22 April	1-2
	2010 (2010-04-22)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
05 January 2021 (05.01.2021)

Date of mailing of the international search report
19 January 2021 (19.01.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/042902

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-26192 A	04 Feb. 2013	US 2014/0147746 A1 paragraphs [0017]- [0044], fig. 1-2 WO 2013/015159 A1 EP 2738852 A1 TW 201306356 A KR 10-2014-0024464 A CN 103703595 A MX 2014000774 A RU 2014106998 A BR 112014001611 A2	
JP 2011-54492 A	17 Mar. 2011	(Family: none)	
JP 2010-176987 A	12 Aug. 2010	(Family: none)	
WO 2019/078160 A1	25 Apr. 2019	JP 2019-75300 A	
JP 2010-92664 A	22 Apr. 2010	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/042902
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） H01M 4/64(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 50/20(2021.01)i FI: H01M4/64 A; H01M10/0585; H01M10/052; H01M2/10 Y		
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（I P C）） H01M4/64; H01M10/052; H01M10/0585; H01M50/20		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 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 請求項の番号
X	JP 2013-26192 A（日産自動車株式会社）04.02.2013（2013 - 02 - 04） [0011]-[0035], 図1-2	1
Y		2
X	JP 2011-54492 A（日産自動車株式会社）17.03.2011（2011 - 03 - 17） [0025]-[0032], [0067], [0073]-[0074], 図2	1
Y		2
X	JP 2010-176987 A（日産自動車株式会社）12.08.2010（2010 - 08 - 12） [0016]-[0036], [0075]-[0085], 図1-2	1
Y		2
Y	WO 2019/078160 A1（日産自動車株式会社）25.04.2019（2019 - 04 - 25） [0010], [0053]-[0057], 表1-2	2
A	JP 2010-92664 A（日産自動車株式会社）22.04.2010（2010 - 04 - 22）	1-2
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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抵触するものではなく、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 05.01.2021		国際調査報告の発送日 19.01.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 重樹 4X 4145 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-26192	A	04.02.2013	US	2014/0147746	A1	
				[0017]-[0044], FIG. 1-2			
				WO	2013/015159	A1	
				EP	2738852	A1	
				TW	201306356	A	
				KR	10-2014-0024464	A	
				CN	103703595	A	
				MX	2014000774	A	
				RU	2014106998	A	
				BR	112014001611	A2	
JP	2011-54492	A	17.03.2011	(ファミリーなし)			
JP	2010-176987	A	12.08.2010	(ファミリーなし)			
WO	2019/078160	A1	25.04.2019	JP	2019-75300	A	
JP	2010-92664	A	22.04.2010	(ファミリーなし)			