

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6960909号
(P6960909)

(45) 発行日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(24) 登録日 令和3年10月14日(2021.10.14)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70 A
HO 1 M 50/409 (2021.01)	HO 1 M 50/409
HO 1 M 50/463 (2021.01)	HO 1 M 50/463

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-514216 (P2018-514216)	(73) 特許権者	000002082
(86) (22) 出願日	平成29年3月31日 (2017.3.31)		スズキ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/013610		静岡県浜松市南区高塚町300番地
(87) 国際公開番号	W02017/187888	(74) 代理人	100099623
(87) 国際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		弁理士 奥山 尚一
審査請求日	平成30年10月15日 (2018.10.15)	(74) 代理人	100107319
審判番号	不服2020-3999 (P2020-3999/J1)		弁理士 松島 鉄男
審判請求日	令和2年3月25日 (2020.3.25)	(74) 代理人	100096769
(31) 優先権主張番号	特願2016-87103 (P2016-87103)		弁理士 有原 幸一
(32) 優先日	平成28年4月25日 (2016.4.25)	(72) 発明者	ラーマン カリール
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内
		(72) 発明者	泉 博章
			静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム空気電池の負極複合体構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体と、
 金属リチウム、リチウムを主成分とする合金、又はリチウムを主成分とする化合物であって前記負極集電体に積層した負極層と、
 前記負極層に積層したセパレータと
 を有し、
 前記セパレータと前記負極集電体とにより前記負極層を封止してなり、
 前記セパレータが外装材に接合し、
 前記負極層は、前記負極集電体の一方の面上に配置されており、かつ前記負極層は、前記負極集電体の面上に、前記負極集電体の面積よりも狭い範囲に積層され、
 前記負極集電体の他方の面は、樹脂シート又は樹脂フィルムで覆われている、
 リチウム空気電池の負極複合体構造。

【請求項2】

負極集電体と、前記負極集電体を境界に上下両面に、
 金属リチウム、リチウムを主成分とする合金、又はリチウムを主成分とする化合物であって前記負極集電体に、前記負極集電体の面積よりも狭い範囲に積層した負極層と、
 前記負極層に積層したセパレータと
 を有し、
 前記セパレータと前記負極集電体とにより前記負極層を封止してなり、

10

20

前記セパレータが外装材に接合する、
リチウム空気電池の負極複合体構造。

【請求項 3】

前記セパレータは、前記負極層の周縁部で前記負極集電体に接合している、請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

【請求項 4】

前記負極集電体は板状をしている、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

【請求項 5】

前記セパレータの内側に電子導電性層を備える、請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム空気電池に用いる負極複合体構造に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、従来のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を得られる次世代の電池として、金属空気電池が提案されている。金属空気電池は、金属を負極活物質とし、空気中の酸素を正極活物質とする電池である。また、この金属空気電池においては、負極活物質に金属リチウムを用いた場合、理論上の単位重量あたりの発生エネルギーがより大きくなると言われており、特に注目されている。このように、金属を負極活物質に金属リチウムを用いた金属空気電池は、リチウム空気電池と呼ばれる。

【0003】

リチウム空気電池は、内部に水溶液系電解質を用いたものと、非水溶液系電解質を用いたものの 2 種類に大別される。水溶液系電解質を用いたリチウム空気電池は、非水溶液系電解質を用いたものと比べて、空気中の水分の影響を受けにくいという長所がある。ただし、負極活物質に採用する金属リチウムは、酸素や水に接触すると化学反応を起こしてしまうため、大気や水溶液から隔離する必要がある。この隔離のために、リチウムイオン伝導性の固体電解質などを隔離層として設けるとする方法が提案されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、水溶液系電解質を採用したリチウム空気電池として、板状の金属リチウムの一面にポリマー電解質の緩衝層を形成し、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックスで覆った負極複合体を有するリチウム空気電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2010-192313 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、特許文献 1 に開示されたようなリチウム空気電池を実用化する場合、負極活物質に用いる金属リチウムは、負極端子となる金属（負極集電体）に設置することとなる。このような構造のリチウム空気電池について、複数回の充電及び放電を行うと、充電の際に負極端子の一部（例えば裏面）に金属リチウムのデンドライトが析出することがある。さらに、このデンドライトの先端が折れることで、微細なリチウム粉（デッドリチウム）が発生し、電解液中に分散してしまう場合がある。この分散したリチウム粉は、負極端子から離れて浮遊するため、充電及び放電に寄与しなくなる。この結果、デッドリチウムの増加と共に、リチウム空気電池の充電及び放電性能が徐々に低下してしまう。

【0007】

10

20

30

40

50

以上のような事情に対して、本発明の目的は、充電及び放電性能が低下しにくいリチウム空気電池に用いる負極複合体構造を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するため、本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体構造は、その一形態として、負極集電体と、金属リチウム、リチウムを主成分とする合金、またはリチウムを主成分とする化合物であって前記負極集電体に積層した負極層と、前記負極層に積層したセパレータとを有し、前記セパレータと前記負極集電体とにより前記負極層を封止してなる。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によれば、充電及び放電性能が低下しにくい、リチウム空気電池に用いる負極複合体構造を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図2】第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を示す断面の拡大図である。

【図3】第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を示す平面図である。

【図4】第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を示す底面図である。

【図5】第2の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

20

【図6】第3の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図7】第4の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図8】本発明を採用しないリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図の一例である。

【図9】実施例1に係るリチウム空気電池の放電及び充電電圧と時間の関係を示すグラフである。

【図10】本発明を採用しないリチウム空気電池の放電及び充電電圧と時間の関係を示すグラフである。

【図11】第5の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図12】第5の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を拡大して示す断面図である。

【図13】第5の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を示す平面図である。

30

【図14】第5の実施形態に係るリチウム空気電池の負極を示す底面図である。

【図15】第6の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図16】第7の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す断面図である。

【図17】その他の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示し、とくにセパレータを負極集電体に熱溶着した構造を模式的に示す平面図である。

【図18】その他の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示し、とくにセパレータを負極集電体に熱溶着した構造を模式的に示す底面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、添付図面を参照しながら、本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体構造の実施形態を詳細かつ具体的に説明する。

40

[第1の実施形態]

【0012】

まず図1を用いて、第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体構造について説明する。図1に示すように、第1の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体1は、上下に設けられた金属箔ラミネートフィルム2、2の間に、固体電解質8及び負極30を挟んだ積層構造となっている。図中上側の金属箔ラミネートフィルム2は、内部（図中下側）から外部（図中上側）に向けて、樹脂層21、金属箔層22、樹脂層23の順に3つの層が積層されたシートとなっている。また、同様に、図中下側の金属箔ラミネートフィルム2は、内部（図中上側）から外部（図中下側）に向けて、樹脂層21、金属箔層2

50

2、樹脂層23の順に3つの層が積層されたシートとなっている。

【0013】

図1における上側の金属箔ラミネートフィルム2には、中央又はほぼ中央に開口部4が設けられている。この開口部4は、図中上側から見ると、四角形となっている。また、金属箔ラミネートフィルム2の開口部4の下側には、固体電解質8が設置されている。ここで言う固体電解質8とは、電圧を印可することによりイオン（リチウムイオン）を透過することができる固体の物質を言う。本実施形態においては、この固体電解質8は、比較的薄いプレート状となっている。また、この固体電解質8の上面の大きさは、金属箔ラミネートフィルム2の開口部4よりもやや大きくなっている。これにより、固体電解質8が、この開口部4を塞いでいる。

10

【0014】

図1における、固体電解質8の下側には、負極30が配置されている。この負極30は、図中4辺の両端を、上下の金属箔ラミネートフィルム2に挟まれ、溶着されることで固定されている。

【0015】

図2は、図1における負極30を拡大した図である。図2に示すように、負極30は、図中下側から上側に向かって、フィルム9、負極集電体3、負極層5（金属リチウム）、セパレータ7の順に4つの層が積層した構造となっている。ここで、フィルム9は、負極集電体3の下面を覆っている。尚、図1及び図2は、断面図であるため表現されていないが、負極集電体3とセパレータ7とにより負極層5を封止している。この構造は、図3を参照した後の説明により、より明瞭となる。

20

【0016】

セパレータ7は、下記電解質を通し、リチウムイオンを伝導する特性を有している。また、このセパレータ7は、図中の左右両端面が負極集電体3に接合している。さらに、図中手前側の端部と、図中奥側の端部の4辺とも負極集電体3に接合しているため、負極層5を負極集電体3の面上に封止している。このような構造によって、負極層5は、固体電解質8と隔離され、直接接触しないようになっている。尚、負極集電体3と、金属箔ラミネートフィルム2との間の空間には、少量の電解質（例えば、非水系電解液、有機電解液、ポリマー電解質など）が封入されている。

【0017】

30

図3は、負極30を、図2における上方向から見た図である。図3に示すように、負極集電体3は、図中左側に位置する集電部31と、図中右側に位置する端子部32とを有している。集電部31は、端子部32よりも面積が大きい四角形の形状となっている。集電部31には、負極層5及びセパレータ7が積層している。

【0018】

一方、セパレータ7は、接合部73において負極集電体3に接合されている。尚、セパレータ7と接合していない非接合部75には、セパレータ7と負極集電体3との間に、負極層5が封止されている。これによって、負極層5の封止構造を形成する。負極層5の大きさは、非接合部75と同等か、やや小さいものとなっている。尚、図1に示すように、この非接合部75は、図1中の上部に設けている固体電解質8にほぼ対応する場所に位置している。

40

【0019】

図4は、負極30を、図2における下方向から見た図である。図4に示すように、負極集電体3の集電部31は、全面がフィルム9に覆われている。このフィルム9は、電解液を通さず、かつに電解液に対して劣化しにくい、リチウムイオン不伝導性の物質、例えば樹脂製のシート等でできている。

【0020】

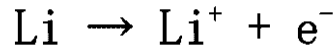
図1における負極複合体1を、リチウム空気電池に採用する場合には、図示しない空気極が、固体電解質8の図中上側に設置し、使用する。この負極複合体1を用いたリチウム空気電池が、放電を行う際、負極30に用いた負極層5（金属リチウム）は、化学式1に

50

示すように、リチウムイオン (Li^+) と電子 (e^-) となる。そして、リチウムイオン (Li^+) は電解液に溶解し、電子 (e^-) は負極集電体 3 の集電部 31 を介して端子部 32 に供給される。したがって、負極層 5 の厚さや面積を変えることで、電池容量の設計値をコントロールすることができる。

【0021】

【化1】



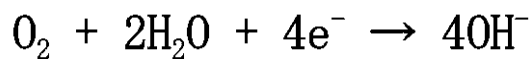
10

【0022】

また、図示しない正極においては、電子が供給され、空気中の酸素と水が反応して水酸イオン (OH^-) が生じる (化学式 2)。さらに、この水酸イオン (OH^-) が正極でリチウムイオン (Li^+) と反応し、水酸化リチウム (LiOH) となる。

【0023】

【化2】



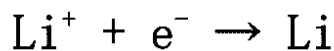
20

【0024】

一方、このリチウム空気電池を充電する際には、負極 30 では、正極から供給されたりチウムイオンが固体電解質 8 及びセパレータ 7 を通り抜けて負極集電体 3 の集電部 31 の表面に達することで、金属リチウムの析出反応が生じる (化学式 3)。

【0025】

【化3】



30

【0026】

この際、図 3 に示すように、セパレータ 7 は、接合部 73 において集電部 31 と接合している。そのため、この接合部 73 においては、集電部 31 の表面が露出しておらず、金属リチウムの析出反応が生じない。したがって、金属リチウムの析出反応は、図 3 における非接合部 75 の部分のみで生じることとなる。

【0027】

一方、図 4 に示すように、集電部 31 の裏面は、フィルム 9 で覆われている。そのため、この裏面においては電解液が集電部 31 の裏面に到達せず、結果として金属リチウムの析出反応が生じないこととなる。

【0028】

このように、集電部 31 の裏面をフィルム 9 で覆わない場合は、この裏面にデンドライトが析出する。そして、このデンドライトの先端が折損することで発生する微細なリチウムが電解液中に分散する。この分散した微細なリチウムは、充電及び放電に寄与しないため、結果としてリチウム空気電池の充放電性能が低下してしまう。

【0029】

これに対し、本実施形態に係る負極複合体構造によれば、このようなデッドリチウムの発生を抑制することで、高性能なリチウム空気電池を提供することができる。

【0030】

また、正極においては、化学式 4 に示すような、酸素発生反応が生じる。

【0031】

50

【化 4】



【0032】

ここで、本第1の実施形態に用いる部品を構成する材料について、以下に説明する。

【0033】

金属箔ラミネートフィルム2における樹脂層21には、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂を用いることができる。これらの樹脂は、融点が低く、熱加工が容易でヒートシール（熱溶着）に適しており、負極複合体1の製造を容易とする。

10

【0034】

また、金属箔ラミネートフィルム2は、ガスバリア性及び強度向上のため、金属箔層22を設けており、アルミ箔、SUS箔、銅箔等の金属箔を使用することができる。

【0035】

そして、樹脂層23には、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂や、ナイロン系樹脂を用いることができる。これらの樹脂材料は、耐熱性及び強度に優れている。そのため、負極複合体1の耐久性、耐熱性、強度等を向上することができる。

【0036】

20

また、本第1の実施形態においては、金属箔ラミネートフィルム2は3層構造となっているが、各層の間に、例えばナイロンフィルム等の1層以上の樹脂フィルムが積層された4層以上の構造とすることもできる。

【0037】

固体電解質8には、例えば、リチウムイオン伝導性に優れ不燃性であるガラスセラミック等を用いることができる。また特に、電解液に水溶液系の電解液を用いた場合には、耐水性の高いLATP系ガラスセラミック電解質を用いることができる。LATPとはNASICON型の結晶構造をもつLi、Ti、Al、P、Si、O等からなる酸化物である。

【0038】

30

フィルム9には、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等の、電解液（有機電解液）に耐性のある樹脂シート等を用いることができる。尚、フィルム9は、負極集電体3の集電部31の裏面全体で接合する。もっとも、周縁部のみを接合してもよい。また、負極集電体3の裏面のみならず、側面（端部）までを覆うものであってもよい。

【0039】

セパレータ7には、例えば、リチウムイオン電池等のセパレータとして使用されている多孔質のポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、セルローズ等のシートが挙げられる。これらの材料以外に、多孔質構造を持つアラミド、ポリテトラフルオロエチレン、毛細管状構造の酸化アルミニウム等の材質が挙げられる。これらのセパレータに電解液（非水系電解液、有機電解液）又はポリマー電解質等を含浸させたものを用いることができる。

40

また、空孔率は約40%～90%、厚みは約10～300μm程度のものを用いることができ、約15～100μmのものは、より好適に用いることができる。空孔の大きさは、約20nm～500nm程度であればよく、より好ましくは約20～70nm程度であればよい。また、セパレータ7自体にある程度の剛性、強度を有するものがより好ましい。

【0040】

電解液には、例えば、非水溶液系電解液として、PC（プロピレンカーボネート）、EC（エチレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）等の炭酸エステル系の有機溶媒の混合溶媒や、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメ

50

チルエーテル等のエーテル系溶媒を用い、電解質である LiPF_6 （六フッ化リン酸リチウム）、 LiClO_4 （過塩素酸リチウム）、 LiBF_4 （テトラフルオロボロ酸リチウム）、 LiTFSI （リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）、 LiFSI （リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド）等を添加したものを用いることができる。また、水溶液系電解液には、水に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiCl （塩化リチウム）、 LiOH （水酸化リチウム）、 LiNO_3 （硝酸リチウム）、 CH_3COOLi （酢酸リチウム）が挙げられ、それらの混合溶液等を用いてもよい。

【0041】

尚、図示しない正極は、例えば、白金、金、イリジウム、ルテニウムなどの触媒活性を示す貴金属や、それらの酸化物等、もしくは、触媒活性を示す二酸化マンガン等を、導電性の高いカーボン等を導電助剤、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム等を混合して、導電性とガス拡散性を有する材料（空気極集電体）に、白金、金等の貴金属の微粒子を導電性のあるカーボンブラックに担持させた材料又は MnO_2 等の触媒活性を示す材料とカーボンブラック等の導電助剤を混合したものを担持させたものを使用することができる。この空気極集電体には、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン不織布、多孔質ニッケル（ニッケルの金属発泡体）や多孔質アルミニウム（アルミの金属発泡体）、ニッケルやチタン、ステンレス、 Cu や Ti 、 SUS 等の耐腐食性の高い金属を使用した金属メッシュ等を用いることができる。ここでいうカーボンクロスとは、カーボンファイバー等で織られた布状のシートのことを指し、カーボン不織布は、カーボンファイバー等をランダムに絡み合わせたシート状のものを指す。尚、電解液に水溶液系の電解液を用いる場合には、空気極集電体には、電解液に対する耐腐食性も必要となる。そのため、導電性が高く、酸及びアルカリ水溶液にも耐腐食性が高く、軽量であるカーボンファイバー等は、好適に使用することができる。金属メッシュは正極材料を圧着させる上で適した材料である。特に、金属メッシュの中でも Ti メッシュはアルカリ水溶液への耐腐食性が高く、軽量であり、高い耐食性を示す白金や金などの貴金属よりも安価であるため、正極の空気極集電体として適した材料である。これ故、本実施例では Ti メッシュを使用している。

〔第2の実施形態〕

【0042】

図5を用いて、第2の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体構造について説明する。尚、本第2の実施形態は、第1の実施形態（図1～4）の変形例であるため、重複する説明を省略し、相違点について詳細に説明する。

【0043】

本第2の実施形態における負極複合体1aにおいては、第1の実施形態で示した負極複合体1のうち、図中下側の金属箔ラミネートフィルム2を用いていない。その代わりに、負極集電体3aの、図中下面全体を、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂や、ナイロン系樹脂等の耐熱性及び強度の高い樹脂シートを用いて覆ったものとなっている。

【0044】

このような構造とすることで、第1の実施形態と同様に、リチウム空気電池の充電時に、リチウムイオンが負極集電体3aの裏面に回り込むのを防ぐことができる。これにより、負極集電体3aの裏面に発生するデンドライトを抑制することができる。尚、本第2の実施形態における、図中下側の樹脂層24には、金属箔ラミネートフィルム2における樹脂層23と同様の材質を用いることができる。

〔第3の実施形態〕

【0045】

図6を用いて、第3の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体構造について説明する。尚、本第3の実施形態は、第1の実施形態（図1～4）の変形例であるため、重複する説明を省略し、相違点について詳細に説明する。

【0046】

図6に示すように、本第3の実施形態における負極複合体1bにおいては、負極3bを境界に上下両面に、負極層5、セパレータ7、固体電解質、金属箔ラミネートフィルム2を設けた構造となっている。

【0047】

このような構造とすることで、負極集電体3bの裏面を覆うフィルム9や、負極複合体3bの裏面を覆う金属箔ラミネートフィルム2を省くことができる。そのため、負極複合体1b及び、これを採用したリチウム空気電池の体積及び重量を小さくすることができる。

[第4の実施形態]

【0048】

図7を用いて、第4の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体構造について説明する。尚、本第4の実施形態は、第1の実施形態(図1~4)の変形例であるため、重複する説明を省略し、相違点について詳細に説明する。

【0049】

図7に示すように、本第4の実施形態における負極複合体1cにおいては、負極層5の図中上側に積層したセパレータ7aが、負極集電体3の図中左端で負極集電体3の下側に折り返された構造となっている。さらに、セパレータ7aは、負極複合体1cの内部で、負極集電体3の裏面全体(図3における集電部に対応する部分)を覆う構造となっている。尚、図7は断面図であるが、負極集電体3の図中の奥側及び手前側の端部も、負極集電体3の左端部と同様に、セパレータ7aが、負極層5の上面から、負極集電体3の裏面に折り返した構造となっている。

【0050】

ここで、セパレータ7aは、負極集電体3の裏面で負極集電体3と接合した構造となっている。このような構造によって、充電時に金属リチウムを負極集電体3の面上に効果的に保持することができる。そのため、負極複合体1cの内部におけるデッドリチウムの発生及び分散を抑制することができ、充電及び放電性能の高いリチウム空気電池を提供することができる。

[第5の実施形態]

【0051】

図11~図14を用いて、第5の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体構造について説明する。尚、本第5の実施形態は、第1の実施形態(図1~4)の変形例であるため、重複する説明を省略し、相違点について詳細に説明する。

【0052】

図11および図12に示すように、本第5の実施形態における負極複合体1dにおけるセパレータ7bは、その内側すなわち負極層5側に導電性を付与した電子導電性層10を備えている。このセパレータ7bは、図7に示したセパレータ7aと同様に、負極層5の図中上側に積層され、負極集電体3の図中左端で負極集電体3の下側に折り返され、さらに、負極複合体1cの内部で、負極集電体3の裏面全体(図3における集電部に対応する部分)を覆う構造となっている。

【0053】

電子導電性層10は、金、白金等の導電性のある金属をセパレータ7bの内側にコーティングして形成することができる。金属のコーティング方法としては、AuやPtをターゲット材として蒸着やスパッタ等でコーティングする方法が挙げられるが、金属でなくてもカーボン等の導電性のある材料を塗布するなどしてもよく、セパレータ7bの孔内を目詰まりさせずに導電性を付与できるように蒸着やスパッタ等でコーティングするのが好ましいが、このコーティング手段はとくに限定されない。

【0054】

ここで、電子導電性層10を設ける範囲について説明する。充電時に析出する粉末状の金属リチウムは、体積も増えながらセパレータ7bの袋の中全体に拡散する可能性がある。電子導電性層10はこの粉末状の金属リチウムと負極集電体3とを導通させる役割を發揮させるべく、セパレータ7bの内側全体に設けるのが好ましい。したがって、図11お

10

20

30

40

50

よび図12において、セパレータ7bにおける負極30の左端の上下に延びる箇所にも、電子導電性層10を延設して延設部10aを設けることが好ましい。

【0055】

さらにここで、電子導電性層10をセパレータ7bの内側のみに設ける理由について説明する。セパレータ7bの外側にも電子導電性層10を設けた場合は、このセパレータ7bも含めた全体が負極となり、セパレータ7bの袋内部だけでなく、外部にも金属リチウムが析出する虞がある。そもそもセパレータ7bを袋状にして金属リチウムの負極層5を覆う理由は充電時に生成する粉末状の金属リチウムを負極集電体3近傍に保持するためであり、電子導電性層10をセパレータ7bの外側にも設けると、負極層5をセパレータ7bで包む意味が無くなるからである。

10

【0056】

前記構造としたことにより、本実施形態に係る負極複合体1においては、負極層5の周囲が袋状のセパレータ7bで覆われるため、固体電解質8と負極5の直接の接触を防ぎながら、充放電サイクルで生じた微粉化したリチウムが負極複合体1d内部で分散することを抑制し、充放電に寄与しないリチウムを減少させることができる。また、電子導電性層10を設けてセパレータ7bの内側に導電性を付与させたことにより、負極集電体3との接点を増やすことができる。これらの効果により、多数回の充放電が可能となり、充放電特性をさらに向上させることができる。

【0057】

図13は、図3と同様に、図11に示した負極30をその上方向から見た図であり、図14は、図4と同様に、図11に示した負極30をその下方向から見た図である。この負極30においても、負極集電体3は、図中左側に位置する集電部31と、図中右側に位置する端子部32とを有し、図3および図4とほぼ同様の構成を有する。図13および図14に示したセパレータ7bは、多孔質のポリエチレンやポリプロピレン等からなる1枚ものである。これを折り曲げてその周囲3辺を合わせてその周囲の接合部73、73、73でセパレータ同士を熱溶着接合して袋状に形成した構成となっている。この袋状のセパレータ7b内に負極層5および負極集電体3の一部を挿入して、負極集電体3とセパレータ7bを熱溶着シート74を用いて熱溶着して集電部31を封止している。なお、負極集電体3の裏面は、図3および図4に示したものと同様に、フィルム（符号9にてその設置場所のみ図示、詳しくは図3参照）で覆われている。

20

30

【0058】

本実施形態では、1枚のセパレータ7bをその中心付近で折り曲げて、端部3辺を熱溶着接合して袋状にして、中に負極30を納めた構成としたことにより、袋状のセパレータ7b内に負極層5および負極集電体3の一部を挿入する作業を容易にかつ効率よく行うことができ、しかも、充放電で生じたリチウム粉を負極集電体3近傍に留めておくことが可能となり、負極複合体1d内で分散しないので、充放電サイクル特性を向上させることができる。

また、本実施形態では、負極30及び負極集電体3が多孔質ポリエチレンやポリプロピレンのセパレータ7bに包まれ、開口部4は熱溶着接合された構成としたことにより、セルが破損して負極内部に水等が侵入した場合に、急激に水等が侵入しないため、充放電で生じた反応性の高いリチウム粉の反応性を低減して、発火・火災などの危険性を低下させ、安全性を向上させることができる。

40

【0059】

さらに、本実施形態では、負極30及び負極集電体3と固体電解質の間に多孔質状の樹脂セパレータを介在させるとともに、袋状のセパレータ7bにより負極30を包んだ構成としたことにより、固体電解質8と金属リチウムの負極層5との接触を防ぎ、充放電で生じた金属リチウム粉の漏洩を抑制するため、固体電解質8の劣化を防止でき、これによりセル寿命及び安全性を向上させることができる。

さらにまた、本実施形態では、負極集電体3の裏面をポリプロピレンやポリエチレン等の有機電解液に耐性のある樹脂シート9で被覆した構成としたことにより、充放電時に負

50

極集電体 3 の裏面に金属リチウムが析出するのを防止することができ、また負極 3 0 自体の強度及び剛性が高くなるため、複合負極作製時の作業性や、充放電時の集電体及び端子の耐久性を向上させることができる。なお、樹脂シート 9 としては、例えば、金属箔ラミネートフィルム 2 の表面の樹脂層 2 3 と同じもの、あるいは、酸変性 P P シートでも良いが、とくにこれらに限定されない。

〔第 6 および第 7 の実施形態〕

【0060】

図 1 5 は、第 6 の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体 1 e の構造を示す。同実施形態に係る負極複合体 1 e におけるセパレータ 7 b は、図 6 に示した負極複合体 1 b のセパレータ 7 の内側に電子導電性層 1 0 を備えたものとなっている。また、図 1 6 は、第 7 の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体 1 f の構造を示す。同実施形態に係る負極複合体 1 f におけるセパレータ 7 b は、図 5 に示した負極複合体 1 のセパレータ 7 の内側に電子導電性層 1 0 を備えたものとなっている。図 1 5 および図 1 6 における負極複合体 1 e、1 f の他の構成については、図 6 および図 1 に示したものとほぼ同様なので、その説明を省略する。なお、図 1 5 および図 1 6 において、負極集電部 3 の右側は図示しないケーブルと接続するためのタブ部として外に突出しているのに対し、左側は酸変性 P P シートを介して上下の金属箔ラミネートフィルム 2 で封止されている。

〔その他の態様〕

【0061】

図 1 7 および図 1 8 は、図 1 6 に示した負極複合体 1 f の負極 3 0 の一例を示すもので、とくに、そのセパレータ 7 b を負極集電体 3 に熱溶着した場合の構造の一例を模式的に示すものである。図 1 7 および図 1 8 における負極 3 0 は、銅箔等の負極集電体及び端子が一体化した金属箔に、負極集電体 3 の面積より小さい金属リチウムの負極層 5 の箔が接合されており、負極層 5 をカバーするように多孔質のポリエチレンやポリプロピレン等のセパレータ 7 b が重ねられ、負極集電体 3 の負極層 5 が接合されていない端部部分が熱溶着により接合されている。なお、負極集電体 3 の裏面は、ポリプロピレンやポリエチレン等の有機電解液に耐性のある樹脂シートのフィルム 9 で覆われている。この例におけるセパレータ 7 b の内側にも、同様に金や白金のコーティングによって電子導電性層 1 0 が設けられている。

【0062】

前述した実施形態の説明は、本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体構造を説明するための例示であって、特許請求の範囲に記載の発明を限定するものではない。また、本発明の各部構成は前述した実施形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

【0063】

例えば、前記の実施形態において、負極層 5、負極集電体 3、固体電解質 8 等は、必ずしも長方形や正方形である必要はなく、円形や多角形、用途に応じて様々な形に変形することができる。また、負極層 5 は、1 つの負極複合体において必ずしも 1 つである必要はなく、複数の負極層を有していても良い。また、負極複合体は、必ずしも平面状である必要はなく、用途に応じて変形が可能であり、例えば立体的な形状であってもよい。

【実施例 1】

【0064】

ここで、第 1 の実施の形態に係る負極複合体構造 1 を採用したリチウム空気電池について、充電及び放電実験を行った例を以下に示す。

【0065】

まず、本実施例 1 において使用した負極複合体 1（図 1 参照）、正極、及びこれらを用いたリチウム空気電池の作成方法について説明する。

【0066】

本実施例では、樹脂層 2 1 に P P（ポリプロピレン）樹脂を、金属箔層 2 2 に、A 1（アルミ）箔を、樹脂層 2 3 に P E T（ポリエチレンテレフタレート）樹脂の金属箔ラミネ

10

20

30

40

50

ートフィルム2を使用した。さらに、この金属箔ラミネートフィルム2の中心部分を $2 \times 2 \text{ cm}$ 角に打ち抜いて開口部4を設けた。次に、金属箔ラミネートフィルム2の下側に、 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ 角の固体電解質8 (LATP) を、開口部4を塞ぐように積層させた。そして、各間に接着シートを入れて、固体電解質8の4辺をヒートシーラーで金属箔ラミネートフィルム2に熱溶着接合した。

【0067】

一方、負極30 (図2参照) を、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作成した。まず、裏面に酸変性ポリプロピレンフィルムを接合した負極集電体3 (銅箔厚さ: $10 \mu\text{m}$ 、集電体サイズ: $3 \times 3 \text{ cm}$) を準備した。そしてその表面に、金属リチウム (サイズ $1.45 \times 1.4 \text{ cm}$ 、厚さ $200 \mu\text{m}$) を積層し、セパレータ7で覆った。さらに、セパレータ7の端部4辺を、負極集電体3に熱溶着接合した。

10

【0068】

そして、固体電解質8と負極集電体3上の負極層5が対応する位置となるように、上側の金属箔ラミネートフィルム2、負極30、下側の金属箔ラミネートフィルム2 (固体電解質開口部4がないもの) を重ねた。そして、周辺部のうち、3辺をヒートシーラーにより熱溶着接合した。さらに、接合していない残りの1辺から、非水系電解液 (本実施例、 $1 \text{ M LiTFSI} / \text{PC:EMC} = 1 : 1$) を負極複合体内部に 1 ml 注入した。その後、残りの1辺の端部をヒートシーラーで接合し、図1の負極複合体1を作製した。

【0069】

尚、固体電解質にはLATP (株式会社オハラ製LICG) を用いた。また、リチウムイオン電池用セパレータとしては、ポリエチレン樹脂で、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、空孔 $60 - 70 \text{ nm}$ 、空孔率 42% 、透気度 $250 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ のものを使用した。

20

【0070】

次に、正極 (図示せず) を作成した。まず、正極触媒として MnO_2 0.8 g と、導電助剤としてケッチェンブラック (比表面積 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$) 0.1 g とを、バインダー (結着剤) としたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 0.1 g を準備した。そしてこれらを、メノウ乳鉢において、分散剤となるエタノールを 5 ml 加えて混練した。

【0071】

そして、これらの混練物を $2 \times 6 \text{ cm}$ サイズのカーボンクロス2枚で挟み、ロールプレス機 (宝泉株式会社製超小型卓上熱ロールプレス機) で厚さ 1 mm に圧延、圧着した。混練物は、カーボンクロスのうち、端部の $2 \times 2 \text{ cm}$ の範囲に圧着し、残りの部分は除去した。その後、空气中で24時間自然乾燥し、正極構造体を作製した。

30

【0072】

その後、これらの負極複合体1及び正極を正対させ、リチウム空気電池を作成した。尚、セルロースシート上に 3 M (mol/L) の LiOH 水溶液と 5 M (mol/L) の LiCl 水溶液を $1 : 1$ で混合した水溶液系電解液を 1 ml 滴下し、負極複合体1及び正極の間に配置した。

【0073】

次に、本実施例1における放電及び充電試験について説明する。

【0074】

まず、前記のように作成した理論容量 84 mAh 相当のリチウム空気電池において、理論容量に対して 0.05 C 相当の電流密度 $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 0.5 時間の放電、充電を繰り返した。この際の電圧の推移を 25°C の温度にて北斗電工社製 HJ1001SD8 で測定した結果を図9に示した。

40

【0075】

この結果によれば、本実施例1のリチウム空気電池の負極複合体構造1を用いた場合、充電及び放電を 100 サイクル行っても、安定した電圧を得ることができた。

【0076】

また、図10には、比較のため、本発明の構成を採用しないリチウム空気電池を用いて放電及び充電試験を行った結果を示している。また、図8には、図10の試験に使用した

50

リチウム空気電池の負極複合体 101 の構造を示している。図 8 に示す構造においては、セパレータ 107 が、負極層 105 を負極集電体 103 に封止しない構造となっている。

【0077】

この図 10 に示す結果によれば、図 8 に示す本発明を採用しないリチウム空気電池の構成では、充電及び放電を 23 サイクル行った時点で、放電が停止してしまうという結果となった。

【実施例 2】

【0078】

ここで、第 5 の実施の形態に係る負極複合体構造 1 を採用したリチウム空気電池について、充電及び放電実験行った例について説明する。まず、本実施例 2 において使用した負極複合体 1d (図 11 参照) および正極、さらにこれらを用いたリチウム空気電池の作成方法について説明する。

【0079】

本実施例では、樹脂層 21 に PP (ポリプロピレン) 樹脂を、金属箔層 22 に、Al (アルミ) 箔を、樹脂層 23 に PET (ポリエチレンテレフタレート) 樹脂の金属箔ラミネートフィルム 2 を使用した。さらに、この金属箔ラミネートフィルム 2 の中心部分を $2 \times 2 \text{ cm}$ 角に打ち抜いて開口部 4 を設けた。次に、金属箔ラミネートフィルム 2 の下側に、 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ 角の固体電解質 8 (LATP) を、開口部 4 を塞ぐように積層させた。そして、各間に接着シートを入れて、固体電解質 8 の 4 辺をヒートシーラーで金属箔ラミネートフィルム 2 に熱溶着接合した。

【0080】

一方、負極 30 (図 2 参照) を、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作成した。まず、裏面に酸変性ポリプロピレンフィルムを接合した負極集電体 3 (銅箔厚さ: $10 \mu\text{m}$ 、集電体サイズ: $1.4 \times 1.0 \text{ cm}$) を準備した。そしてその表面に、金属リチウム (サイズ $1.45 \times 1.4 \text{ cm}$ 、厚さ $200 \mu\text{m}$) を積層し、セパレータ 7 の内側に Au 蒸着により導電性を有する電子導電性層 10 を形成し、集電部 31 を包むように 1 枚のセパレータ 7 をその中心付近で 2 つに折り曲げ、その負極集電体 3 からはみ出る両側端部とその入口側の端部の 3 辺の接合部 73 でセパレータ同士を熱溶着接合して袋状にして集電部 31 を覆って一体化した負極 30 を形成した (図 13 および図 14 参照)。

【0081】

そして、固体電解質 8 と負極集電体 3 上の負極層 5 が対応する位置となるように、上側の金属箔ラミネートフィルム 2、負極 30、下側の金属箔ラミネートフィルム 2 (固体電解質開口部 4 がないもの) を重ねた。そして、周辺部のうち、3 辺 (負極集電体 3 のタブが無い部分) をヒートシーラーにより熱溶着接合した。さらに、接合していない残りの 1 辺から、非水系電解液 (本実施例、 $4 \text{ M LiFSI} / \text{EGDME}$) を負極複合体内部に 1 ml 注入した。その後、残りの 1 辺の端部 (負極集電体 3 のタブが有る部分) をヒートシーラーで接合し、図 1 の負極複合体 1 を作製した。なお、負極集電体 3 と上側及び下側外装材は熱溶着シートを介して熱溶着されている。

【0082】

尚、固体電解質には LATP (株式会社オハラ製 LICG) を用いた。また、リチウムイオン電池用セパレータとしては、ポリプロピレン樹脂で、厚さ $25 \mu\text{m}$ 、平均孔径 $0.03 \mu\text{m}$ 以下、空孔率 44%、透気度 $450 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ のものを使用した。

【0083】

また、本案で使用する 3 層金属箔ラミネートフィルム 2 の金属箔としては、Al 以外に SUS 箔及び、銅箔を使用することも可能である。また、金属箔ラミネートフィルム 2 の樹脂フィルムの最外層としては、耐熱性及び強度が高い PET 樹脂等のポリエステル系樹脂フィルムやナイロン系樹脂フィルムが望ましい。最内層 (熱溶着層) としては、融点が低く、熱加工性が良く、ヒートシールに適した PE 樹脂や PP 樹脂等のポリオレフィン系樹脂が望ましい。また、本案の PP 樹脂 / SUS 箔 / PET 樹脂の 3 層ラミネートだけではなく、その間にナイロンフィルム等 1 層以上の樹脂フィルムが入った 4 層以上の金属箔

10

20

30

40

50

ラミネートフィルムを使用することも可能である。

【0084】

次に、正極（図示せず）を作製した。まず、正極触媒として MnO_2 0.8 gと、導電助剤としてケッチェンブラック（比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ ）0.1 gと、バインダー（結着剤）としたポリテトラフルオロエチレン（PTFE）0.1 gを準備した。そしてこれらを、メノウ乳鉢において、分散剤となるエタノールを5 ml加えて混練し、正極材料とした。

【0085】

そして、この正極材料を2等分し、 $2.5 \times 2.5\text{ cm}^2$ の圧着部と $1 \times 5.5\text{ cm}^2$ のタブ部とが一体となったTiメッシュの圧着部の両面に配置し、20 kNの力でプレスして圧着した。その後、空气中で24時間自然乾燥し、正極構造体を作製した。

【0086】

その後、これらの負極複合体1及び正極を正対させ、リチウム空気電池を作製した。尚、空気電池の作製にあたり、正極側の水系電解液として LiOH と LiCl の混合液を用い、pHが10以下になるように調製した。 LiOH 水溶液を保持するため、 $3 \times 3\text{ cm}$ のポリアクリルアミドのシート上に1.5 ml滴下し、負極複合体1及び正極の間に配置した。

【0087】

次に、本実施例2における放電及び充電試験について説明する。

まず、前記のように作成した理論容量 84 mAh 相当のリチウム空気電池において、理論容量に対して 0.05 C 相当の電流密度 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で2時間の放電、充電を繰り返した。この際の電圧の推移を 25°C の温度にて北斗電工社製HJ1001SD8で測定した結果を表1に示した。

【表1】

表1. 充放電試験結果のまとめ

	実施例	比較例1	比較例2
サイクル特性	◎	×	○
サイクル回数	170回以上	23回	125回
サイクル後のデッドリチウムの有無	発生せず	発生	発生せず
サイクル後の固体電解質(LATP)の状態	劣化なし	劣化あり(破損)	劣化なし

【0088】

この結果によれば、本実施例2のリチウム空気電池の負極複合体構造1を用いた場合、後述する比較例と比較すると、充放電サイクル特性と安定性が向上することが判った。

【比較例】

【0089】

本比較例は、基本的には実施例2の負極複合体1と同じであるが、導電性を付与していないセパレータ7を使用した例であり、この比較例について説明する。

この比較例における負極複合体は、PP樹脂/A1箔/PET樹脂の金属箔ラミネートフィルムの中心部分を $2 \times 2\text{ cm}$ 角に打ち抜いた外装材、酸変性ポリプロピレンフィルム打ち抜き品（外周部 $3 \times 3\text{ cm}$ 、内周 $2 \times 2\text{ cm}$ ）、 $2.5 \times 2.5\text{ cm}$ 角の固体電解質（LATP）、酸変性ポリプロピレンフィルム打ち抜き品（外周部 $3 \times 3\text{ cm}$ 、内周 $2 \times 2\text{ cm}$ ）の順に重ねて、固体電解質4辺をヒートシーラーで熱溶着接合し、上側外装材とした構成となっている。

【0090】

本比較例の負極は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、裏面に酸変性ポリプロピレンフィルムが接合された負極集電体及び端子が一体化されており、該負極集電体である銅箔（銅箔厚さ： $10\text{ }\mu\text{m}$ 、集電体サイズ： $1.4 \times 10\text{ cm}$ ）の表面に金属リチウムの負極層（サイズ $1.45 \times 1.4\text{ cm}$ 、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ ）が接合され、リチウムイオン電池用セパレータをその中心付近で折り曲げて周端部3辺を熱溶着接合して袋状にし、該

袋状のセパレータにより負極層と負極集電体の一部を覆い、集電体の銅箔の少し外側の端部にセパレータを熱溶着接合し、一体化した構成となっている。

【0091】

これに、固体電解質部分と負極面が対向するように、上側外装材、一体化した負極、下側外装材の金属箔ラミネートフィルム（固体電解質開口部がないもの）を重ねて、端部3辺をヒートシーラーにより熱溶着接合した。しかる後、接合していない端部より、非水系電解液（4M（mol/l）LiFSI/EGDME）を負極複合体内に1ml注入した。さらに、中のガスを出した後、最後に残りの1辺の端部（負極集電体のタブがある部分）をヒートシーラーで接合させて密閉して作製した。なお、負極集電体と上側及び下側外装材は酸変性PP樹脂等の熱溶着シートを介して熱溶着されている。その他正極の作製方法、空気電池の作製方法、充放電試験方法は実施例2と同様である。

10

本願の出願当初の特許請求の範囲に記載されていた各請求項は、以下の通りであった。

請求項1：

負極集電体と、

金属リチウム、リチウムを主成分とする合金、またはリチウムを主成分とする化合物であって前記負極集電体に積層した負極層と、

前記負極層に積層したセパレータと

を有し、

前記セパレータと前記負極集電体とにより前記負極層を封止してなる

リチウム空気電池の負極複合体構造。

20

請求項2：

前記セパレータは、前記負極層の周縁部で前記前記負極集電体に接合している、請求項1に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

請求項3：

前記負極集電体は板状をしており、

前記負極層は、前記負極集電体の一方の面上に配置されており、

前記負極集電体の他方の面は、リチウムイオン不伝導性の物質で覆われている、請求項1又は請求項2に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

請求項4：

前記負極層は、前記負極集電体の面上に、前記負極集電体の面積よりも狭い範囲に積層されている、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造

30

。

請求項5：

前記セパレータの内側に電子導電性層を備える、請求項1に記載のリチウム空気電池の負極複合体構造。

【符号の説明】

【0092】

- 1 負極複合体
- 1 a 負極複合体
- 1 b 負極複合体
- 1 c 負極複合体
- 1 d 負極複合体
- 1 d 負極複合体
- 1 e 負極複合体
- 1 f 負極複合体
- 2 金属箔ラミネートフィルム
- 3 負極集電体
- 3 a 負極集電体
- 4 開口部
- 5 負極層

40

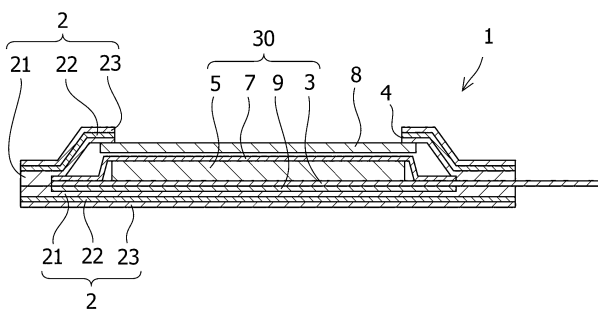
50

7	セパレータ
7 a	セパレータ
7 b	セパレータ
8	固体電解質
9	フィルム
10	電子導電性層
21	樹脂層
22	金属箔層
23	樹脂層
24	樹脂層
30	負極
31	集電部
32	端子部
73	接合部
74	熱溶着シート
75	非接合部
76	接合部
101	負極複合体
102	金属箔ラミネートフィルム
103	負極集電体
105	負極層
107	セパレータ
108	固体電解質

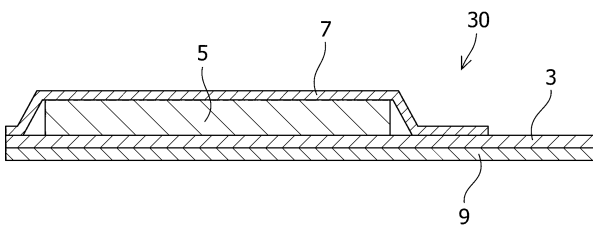
10

20

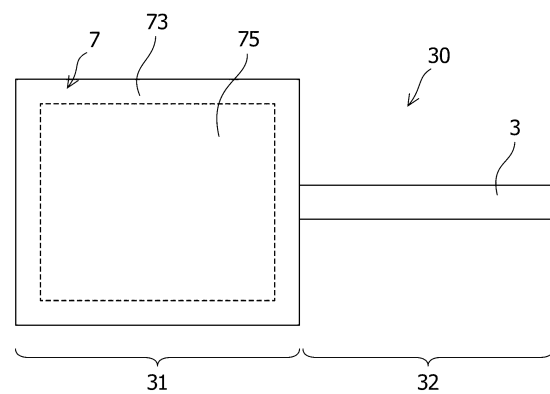
【図1】



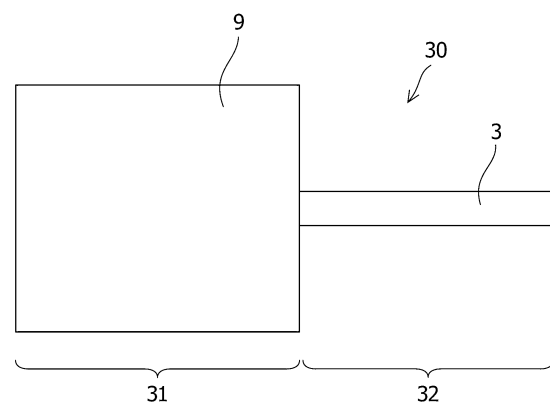
【図2】



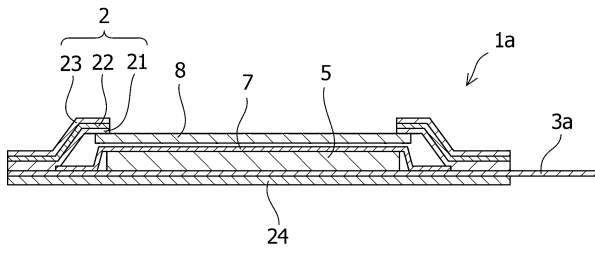
【図3】



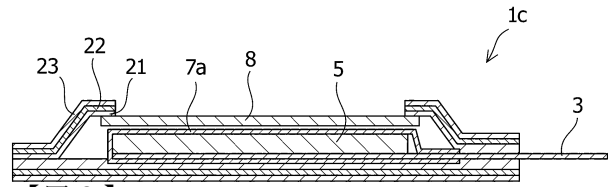
【図4】



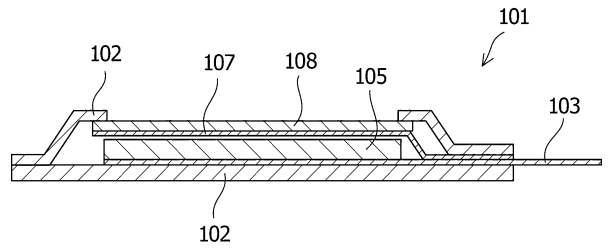
【図 5】



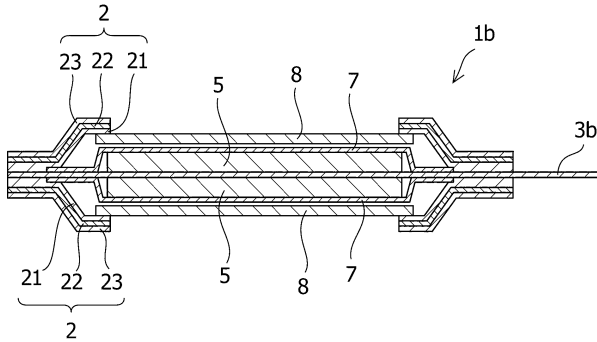
【図 7】



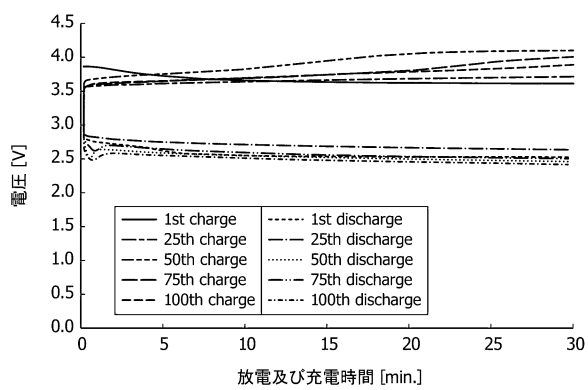
【図 8】



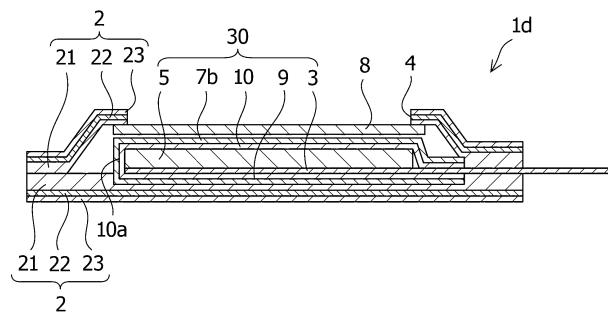
【図 6】



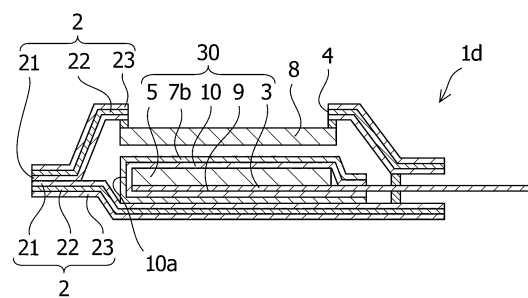
【図 9】



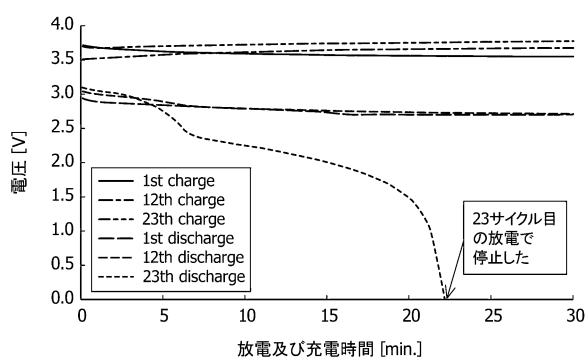
【図 11】



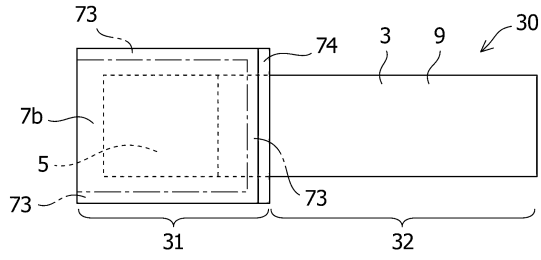
【図 12】



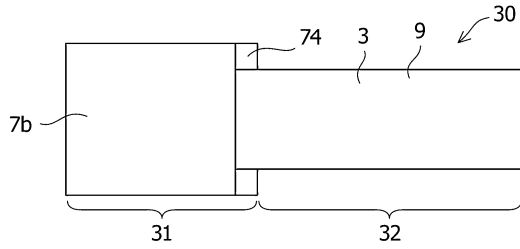
【図 10】



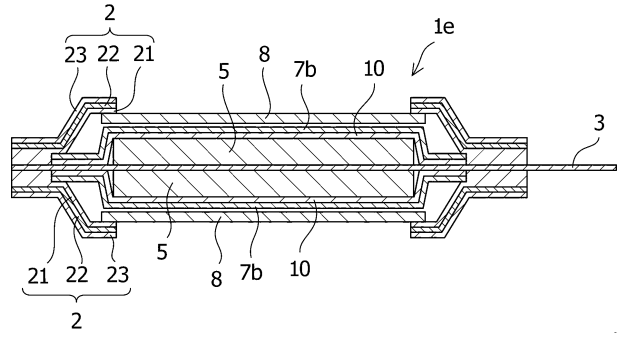
【図 1 3】



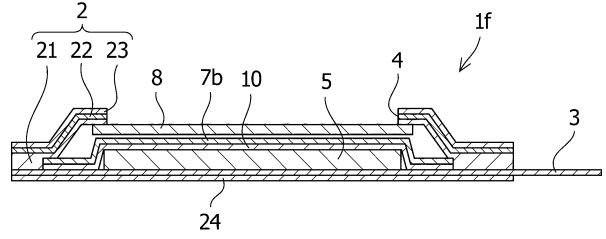
【図 1 4】



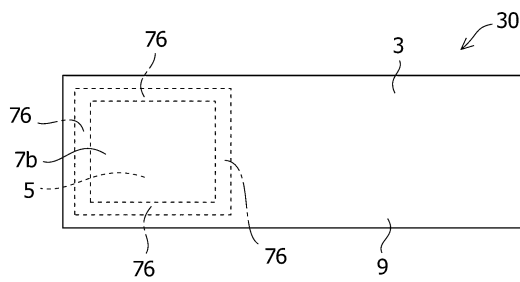
【図 1 5】



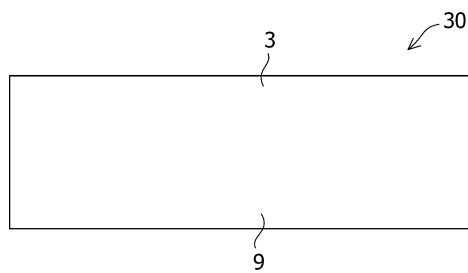
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 野村 雅也
静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内
- (72)発明者 南 浩成
静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内

合議体
審判長 池渕 立
審判官 村川 雄一
審判官 土屋 知久

- (56)参考文献 特開平05-325948 (JP, A)
特開2016-4714 (JP, A)
特開2016-46039 (JP, A)
特開2011-1463339 (JP, A)
特開2013-157289 (JP, A)
特開2010-161059 (JP, A)
特開昭62-20263 (JP, A)
国際公開第2009/157206 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M12/00-16/00
H01M 4/64- 4/84
H01M 2/14- 2/18
H01M10/05-10/0587
H01M10/36-10/39
H01G 9/00
H01G11/00-11/86