(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6510784号 (P6510784)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int. Cl. FLHO1M 4/139 (2010, 01) HO1M4/139 HO1M 4/62 (2006, 01) HO1M4/62 Z \mathbf{Z} HO1M 4/38 (2006.01) HO1M4/38

> (全 10 頁) 請求項の数 6

(21) 出願番号 特願2014-192307 (P2014-192307) (22) 出願日 平成26年9月22日 (2014.9.22) (65) 公開番号 特開2015-128051 (P2015-128051A) (43) 公開日 平成27年7月9日(2015.7.9) 審査請求日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(31) 優先権主張番号 10-2013-0165869

平成25年12月27日 (2013.12.27) (32) 優先日

(33) 優先権主張国 韓国(KR) ||(73)特許権者 591251636

現代自動車株式会社

HYUNDAI MOTOR COMPA

NY

大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12 12, Heolleung-ro, eocho-gu, Seoul, Re

public of Korea

|(74)代理人 110000051

特許業務法人共生国際特許事務所

(72) 発明者 朴 相 鎭

> 大韓民国 京畿道 富川市 遠美区 ゾマ ル路 134 ボラム マウル アパート 1114 - 1903

> > 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム硫黄二次電池の正極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (1)硫黄、導電材、非水系溶媒、及び非水系面接触バインダーを混合して 1 次スラリー を製造する段階と、
- (2)前記1次スラリーを乾燥して粉砕することで1次複合体を製造する段階と、
- (3)前記1次複合体、前記導電材、水系溶媒、及び水系点接触バインダーを混合して2 次スラリーを製造する段階と、
- (4)前記2次スラリーを正極板にコーティングする段階と、を含み、

前記段階(3)は、先ず前記1次複合体を前記水系溶媒に超音波分散させた後、前記導 電材、前記水系溶媒、及び前記水系点接触バインダーを混合して前記2次スラリーを製造 することを特徴とするリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【請求項2】

前記段階(1)の前記非水系溶媒は、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、i-プ ロピルエーテル、ベンゼン、クロロホルム、 n - ヘキサン、メタノール、アセトン、及び トルエンからなる群より1種以上選択されるものであり、

前記非水系面接触バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン オキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポ リビニリデンフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン・ポリビニリデンフルオライ ドコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル 、ポリアクリロニトリル、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選

択される1種以上であることを特徴とする請求項<u>1</u>に記載のリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【請求項3】

前記段階(3)の<u>前記水系</u>溶媒は水(water)であり、<u>前記</u>水系点接触バインダーはポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【請求項4】

前記導電材は、黒鉛、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、アセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube)、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube)、及びメソ細孔性炭素(Ordered Mesoporous Carbon)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【請求項5】

前記2次スラリーは、硫黄40~85重量%、導電材10~50重量%、<u>前記</u>非水系面接触バインダー2~25重量%、及び<u>前記</u>水系点接触バインダー2~25重量%であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【請求項6】

<u>前記</u>段階(4)の<u>前記</u>2次スラリーを正極板にコーティングすることは連続して行われることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄二次電池の正極製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、リチウム硫黄二次電池の正極<u>の</u>製造法に係り、より詳しくは、正極バインダーとして使用溶媒及び接着形態の異なる異種バインダーを適用することで優れた寿命特性と電池容量を有するリチウム硫黄二次電池の正極の製造法に関する。

【背景技術】

[0002]

本発明は、正極バインダーとして使用溶媒及び接着形態の異なる異種バインダーを適用することで優れた寿命特性と電池容量を有するリチウム硫黄二次電池の正極組成物及びその製造法に関するものである。

リチウム硫黄電池は 2 , 6 0 0 W h / k g の理論的なエネルギー密度を持っているため、既存のリチウムイオン電池(理論エネルギー密度 5 7 0 W h / k g 、現水準 \sim 1 2 0 W h / k g)のそれよりかなり高い。しかし、放電するうちに正極の硫黄が多硫化物(P o 1 y 1 S u 1 f i d e (L i 1 S 1 Z 1 X))の形態で電解質に溶出されて正極構造が崩れ、これによって電池寿命の低下を起こすようになる。このような特徴を有するリチウム硫黄電池の開発において、導電構造を維持させるバインダーの役割が容量及び寿命の側面で大変重要である。

[0003]

バインダーに関する従来の公知技術として、以下の特許文献がある。

特許文献1では、少なくとも1種のテトラカルボン酸エステル化合物、少なくとも1種のジアミン化合物、及び有機溶媒を含有する電極用バインダー組成物を開示している。文献の組成物は、結着力が強く、活物質表面の安定界面(SEI)の形成を阻害しない効果を持つと記載されている。

特許文献 2 では、モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)と、モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)、及び共役ジエンモノマー由来の構造単位(c)中から選ばれた 1 種以上の構造単位を有し、構造単位(a

20

10

30

40

(3)

)/(構造単位(b)+構造単位(c))=99~60/1~40((a)+(b)+(c)=100の重量比)であり、構造単位(a)、構造単位(b)、及び構造単位(c)の合計が全構造単位に対して80重量%以上のモノエチレン性芳香族炭化水素モノマー由来の構造単位を実質的に有さないポリマー粒子が、常圧における沸点が80~350の有機分散媒中に分散していることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物が開示されている。

[0004]

特許文献3は、二重結合を有する高分子、すなわち二重結合を有するポリオレフィンゴム(polyolefinic rubber)として、加硫反応(vulcanization)で架橋される高分子からなる有機バインダーを開示している。

ここで、ゴムは天然ゴムと合成ゴムがあり、合成ゴムの例としてはスチレン・ブタジエン 共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体のブチルゴム、アクリロニトリル・ブタジ エン・ゴム:acrylonitrile-butadiene-rubber:NBR)、エチレンプロピレンジエンターポリマー(ethylenepropylene iene terpolymer:EPDM)が挙げられる。

[0005]

特許文献 4 は、正極バインダーの成分としてビニリデンフルオライド系高分子を含むリチウム硫黄二次電池の正極組成物を開示している。

具体的には、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロ プロピレンの共重合体、ビニリデンフルオライドとテトラフルオロエチレンの共重合体を 開示し、硫黄が導入された有機物、伝導性ポリマーブレンドをさらに含むと記載している

しかし、上述した技術だけで自動車電池のような高効率・高安定性が求められる電池の物性を充足するための優れた水準の接着力、充放電効率、安定性、及び製造工程上の連続性を得ることは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0006]

【特許文献1】特開2013-201116号公報

【特許文献 2 】 P C T / J P 2 0 0 9 / 6 7 0 1

【特許文献3】PCT/JP2000/282

【特許文献4】韓国公開第10-2004-33678号

【特許文献 5 】韓国公開第 1 0 - 2 0 0 4 - 1 5 9 9 9 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

本発明は、リチウム硫黄電池、特に正極を構成するバインダーにおいて、高容量のリチウム硫黄電池でも一定の電流を安定的に放電し、電池の製造工程で連続的に製造でき、少量でも高接着力が得られてエネルギー密度を高めることができるバインダーの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

[00008]

本発明は、リチウム硫黄二次電池の正極組成物であって、硫黄、導電材、非水系面接触バインダー及び水系点接触バインダーを含み、前記面接触は硫黄粒子または導電材粒子に面状接触をすることであり、前記点接触は硫黄粒子または導電材粒子に点状接触をすることであることを特徴とする。

[0009]

前記導電材は、黒鉛、Super C、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、ケッチェンブラック(Ketjen black)、デンカブラック(Denka black)、アセチレンブラック、カーボンブラック、カー

10

20

30

40

10

20

30

50

ボンナノチューブ(Carbon Nanotube)、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube)、及びメソ細孔性炭素(Ordered Mesoporous Carbon)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0010]

前記非水系面接触バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニリデンフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン・ポリビニリデンフルオライドコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0011]

前記水系点接触バインダーは、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、及びカルボキシメチルセルロースからなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0012]

前記非水系面接触バインダーは、水系点接触バインダーよりも硫黄粒子にさらに近接して存在するものであることを特徴とする。

[0013]

硫黄は40~85重量%、導電材は10~50重量%、非水系面接触バインダーは2~25重量%、及び水系点接触バインダーは2~25重量%であることを特徴とする。

[0014]

- (1)硫黄、導電材、溶媒、及び非水系面接触バインダーを混合して1次スラリーを製造する段階と、
- (2)前記1次スラリーを乾燥して粉砕することで1次複合体を製造する段階と、
- (3)1次複合体、導電材、溶媒、及び水系点接触バインダーを混合して2次スラリーを 製造する段階と、
- (4)2次スラリーを正極板にコーティングする段階と、を含むことを特徴とする。

[0015]

前記段階(1)の溶媒は、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、i-プロピルエーテル、ベンゼン、クロロホルム、n-ヘキサン、メタノール、アセトン、及びトルエンからなる群より1種以上選択されるものであり、非水系面接触バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニリデンフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン・ポリビニリデンフルオライドコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0016]

前記段階(3)の溶媒は水(water)であり、水系点接触バインダーはポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0017]

前記導電材は、黒鉛、Super C、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、ケッチェンブラック(Ketjen black)、デンカブラック(Denka black)、アセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube)、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube)、及びメソ細孔性炭素(Ordered Mesoporous Carbon)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする。

[0018]

前記2次スラリーは、硫黄40~85重量%、導電材10~50重量%、非水系面接触バインダー2~25重量%、及び水系点接触バインダー2~25重量%であることを特徴とする。

[0019]

前記段階(3)は、先ず1次複合体を溶媒に超音波分散させた後、導電材、溶媒、及び水系点接触バインダーを混合して2次スラリーを製造することを特徴とする。

[0020]

前記段階(4)の2次スラリーを正極板にコーティングすることは連続して行われることを特徴とする。

10

【発明の効果】

[0021]

本発明によれば、異種バインダーが、リチウム硫黄電池の安定している充放電曲線を提供、すなわち高容量の電池であっても一定の水準の電流を安定して放電し、連続的に電池を製造し、少量でも接着力が高いため、高容量の活物質をセルに適用してセルのエネルギー密度を高める役割をする。

【図面の簡単な説明】

[0022]

【図1】従来のリチウム硫黄電池の正極バインダー物質において、非水系面接触をするバインダーを示す図面である。

20

【図2】従来のリチウム硫黄電池の正極バインダー物質において、水系点接触をするバインダーを示す図面である。

【図3】本発明の異種バインダーがリチウム硫黄電池の正極活物質に接触している状態(左側)及びその異種バインダーが点接触または面接触する状態(右側)を示す図面である

【図4】本発明の実施例に記載されたサンプル1及び2の放電曲線のグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0023]

本明細書で記載しているリチウム硫黄電池、セル、及び電池などの用語は基本的にリチウム硫黄二次電池のものを意味する。また、本明細書のPVdFはポリビニリデンフルオライドを、SBRはスチレンブタジエンゴムを意味する。

30

リチウム硫黄電池の正極を構成するバインダーは使用溶媒及び接触形態によって大きく 2 種類に分けられる。

先ず、非水系面接触バインダー(図1)が挙げられる。

非水系面接触バインダーは、(1)非水系溶媒を使用するためスラリー特性(分散性、スラリーの安定性)に優れ、(2)特に、PVdFの場合は電解液で膨潤された状態でリチウムイオン伝導性を有するためスラリー混合が容易であり、放電時に電圧が高いという長所がある。

が 40

しかし、(1)高沸点の非水系溶媒を使用するため、乾燥時に高温と長時間が必要であり、(2)接着力を維持するために多量のバインダーが必要となってセルのエネルギー密度が低くなり、そのため電極製作の連続工程が大変であるという問題がある。

[0024]

次に、水系点接触バインダー(図2)が挙げられる。

水系点接触バインダーは、(1)低沸点の水系溶媒を使用するため乾燥が容易であり、(2)少量のバインダーであっても高接着力を有するためセルのエネルギー密度を高め、電極製作の連続工程が可能であるという長所がある。しかし、(1)バインダーの大きい粒子(数十ナノ)によって電気化学的抵抗が大きく、(2)疏水性活物質問の分散が困難で、分散性とスラリーの安定性が低下するため、放電時の電極内の抵抗によって電圧が低くなる問題がある。

[0025]

したがって、本発明(図3)は、

硫黄が隣接している部分に非水系面接触バインダーを使用して放電時に高電圧を有し、その他の部分には水系点接触バインダーを使用して高接着力を有するようになり、さらに、電極コーティング時には水系バインダーを使用して乾燥条件が容易であるため、連続コーティングが可能な異種バインダーを適用したリチウム硫黄二次電池の正極組成物及び正極製造方法を提供する。

より詳細には、本発明は、リチウム硫黄二次電池の正極組成物において、硫黄、導電材、非水系面接触バインダー、及び水系点接触バインダーを含むもので、前記面接触は硫黄粒子または導電材粒子に面状接触をすることで、前記点接触は硫黄粒子または導電材粒子に点状接触をすることである組成物を提供する。

[0026]

前記導電材は、黒鉛、Super С(TIMCAL社製)、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Сarbon fibers)、ケッチェンブラック(Ketjen black)、デンカブラック(Denka black)、アセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube)、多層カーボンナノチューブ(Multi・Walled Сarbon Nanotube)、メソ細孔性炭素(Ordered Mesoporous Сarbon)からなる群より選択されるが、これに限定することはない。

[0027]

前記非水系面接触バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニリデンフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン・ポリビニリデンフルオライドコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択されるが、好ましくはポリビニルピロリドンである。好ましい理由は、セル内の電解質が膨潤された状態で他のバインダーに比べて相対的に高いイオン伝導性が得られるからである

前記水系点接触バインダーは、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択されるが、好ましくはスチレンブタジエンゴム(SBR)である。好ましい理由は、少量であっても高い接着力を持つからである。

[0028]

一方、前記非水系面接触バインダーは水系点接触バインダーよりも硫黄粒子にさらに近接 して存在することが好ましい。その理由は、非水系バインダーが電解液に膨潤されると、 バインダーのイオン伝導度が高くなるにつれて放電電圧が高まるからである。

また、前記組成物内の硫黄は40~85重量%、導電材は10~50重量%、非水系面接触バインダーは2~25重量%、及び水系点接触バインダーは2~25重量%であってよいが、通常のバインダーを使用することに比べて低い乾燥条件を有するため、連続コーティング工程が可能であると共に充放電時の電気化学的抵抗が減少して2.0V以上の安定している電圧曲線を有するようになる。

[0029]

一方、本発明は、

- (1)硫黄、導電材、溶媒、及び非水系面接触バインダーを混合して1次スラリーを製造する段階と、
- (2)前記1次スラリーを乾燥して粉砕することで1次複合体を製造する段階と、
- (3)1次複合体、導電材、溶媒、及び水系点接触バインダーを混合して2次スラリーを 製造する段階と、
- (4)2次スラリーを正極板にコーティングする段階と、を含むリチウム硫黄電池の正極 製造方法を提供する。

[0030]

10

20

30

前記段階(1)の溶媒はN-メチルピロリドン、アセトニトリル、i-プロピルエーテル 、ベンゼン、クロロホルム、 n - ヘキサン、メタノール、アセトン、トルエンからなる群 より選択されるものであり、非水系面接触バインダーはポリ酢酸ビニル、ポリビニルアル コール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチ ルメタクリレート、ポリビニリデンフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン・ポリ ビニリデンフルオライドコポリマー、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチ レン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース(CMC) からなる群より選択できる。

[0031]

前記段階(3)の溶媒は水(water)であってもよく、前記水系点接触バインダーは ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群より選択され、好ましくはスチレ ンブタジエンゴム(SBR)である。

一方、前記導電材は、黒鉛、Super C(TIMCAL社製)、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、ケッチェンブラック(Ket jen black)、デンカブラック(Denka black)、アセチレンブラッ ク、カーボンブラック、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube)、多 層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube)、メソ細孔性炭素(Ordered Mesoporous Carbon)からなる 群より選択されるが、これに限定されることはない。

また、前記2次スラリーは、硫黄40~85重量%、導電材10~50重量%、非水系面 接触バインダー 2 ~ 2 5 重量 % 、及び水系点接触バインダー 2 ~ 2 5 重量 % であることが 好ましい。

[0032]

一方、前記段階(3)は、先ず、1次複合体を溶媒に超音波分散した後、導電材、溶媒及 び水系点接触バインダーを混合して2次スラリーを製造することもできる。この場合、1 次複合体が水系溶媒により一様に等しく分散できるという点でさらに好ましい。

本発明の正極板の製造方法は、段階(4)の2次スラリーを正極板にコーティングするこ とが連続的に行われることができる。ここで、連続的に行うことができる理由は、リチウ ム硫黄電池用正極の場合、硫黄の融点によって、既存のリチウムイオン電池とは異なり、 100 以下で乾燥しなければならないが、このような低い乾燥温度によって、既存のリ チウムイオン電池の設備を用いる場合は溶媒として主に使用されるNMPが十分に揮発せ ず、設備を工程中に止めて乾燥する必要があったが、水系バインダーを使用すると、既存 の設備で工程中に休止することなく電極の乾燥及び製作が可能となるからである。

[0033]

以下、本発明を下記の具体的な例でより詳しく説明するが、これは本発明の一例であり、 本発明の範囲を限定することはない。

表1の組成によってサンプル1及び2の2次スラリーを製造した。

製造方法は次の通りである。

- 40 (1)硫黄、導電材、溶媒、及び非水系面接触バインダーを混合して 1 次スラリーを製造 する段階と、
- (2)前記1次スラリーを乾燥して粉砕することで1次複合体を製造する段階と、
- (3) 1次複合体、導電材、溶媒、及び水系点接触バインダーを混合して 2次スラリーを 製造する段階。

10

20

【表1】

	硫黄	導電材	非水系面接触バインダー	水系点接触バインダー
サンプル	5 μ m以下の	VGCF		
#	硫黄	(Vapor Grown	PVdF	SBR
		Carbon fibers)		
1	71wt%	23wt%	0 w t %	6 w t %
2	7 1 w t %	23wt%	3 w t %	3 w t %

10

非水系面接触バインダーを溶解または分散するための溶媒はNMPを用い、水系点接触バインダーを溶解または分散するための溶媒は蒸留水を用いた。

PVdFだけ用いたサンプルは、高沸点のNMP(N-Methylpyrrolidone)溶媒によって乾燥条件(100、30min)が連続コーティングの工程を行うことが難しかったため、実施例から除外した。

20

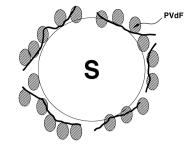
[0034]

SBRだけ用いた場合(サンプル#1)は、乾燥条件が70 、3minで連続コーティング工程は可能であるが、バインダーの大きい粒子によって充放電時の電気化学的抵抗が非常に高かった。

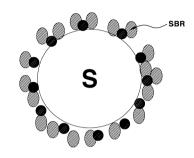
非水系面接触バインダーとして P V d F を用い、水系点接触バインダーとして S B R を用いた場合、コーティングの工程時に水系溶媒を使用するため、連続コーティング工程が可能であると共に充放電時の電気化学的抵抗が減少して安定している電圧曲線を示した。結論的に電極コーティングの工程性及びセルのエネルギー密度を向上させた。

サンプル1及び2の1次放電曲線は図4の通りである。

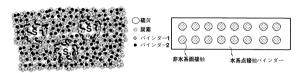
【図1】



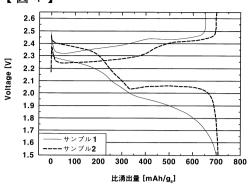
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 柳 熙 淵

大韓民国 京畿道 龍仁市 水枝区 新鳳1路 48ボン-ギル 45 ビョクサン アパート203-202

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2003-123739(JP,A)

特表2013-533904(JP,A)

特開2005-243518(JP,A)

米国特許出願公開第2004/0043291(US,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01M 4/139, 4/38, 4/62