(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
2006 年9 月21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098197 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) *C08L 29/14* (2006.01)
C08K 5/109 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08K 5/1535 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304446

(22) 国際出願日: 2006 年3 月8 日 (08.03.2006)

(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2005-071627 2005 年3 月14 日 (14.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹田 幸史 (TAKEDA, Yukifumi) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 成瀬 義明 (NARUSE, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤島 洋一郎, 外(FUJISHIMA, Youichiro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目９番５号大台ビル２階 Tokyo (JP).

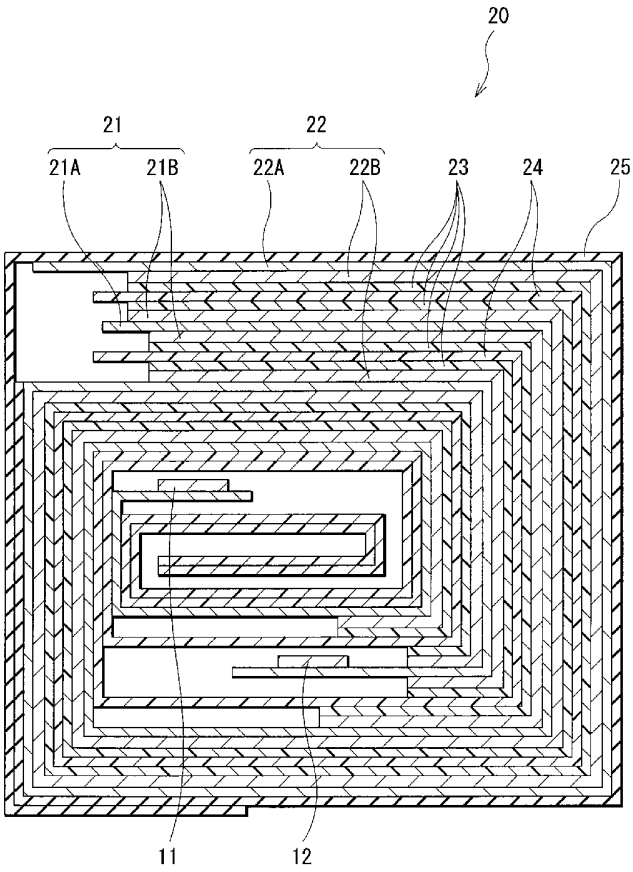
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE AND BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 高分子電解質およびそれを用いた電池



(57) Abstract: Disclosed are a polymer electrolyte having excellent chemical stability and high ion conductivity, and a battery using such a polymer electrolyte. Specifically disclosed is a polymer electrolyte (23) containing a polymer compound having a structure obtained by polymerizing polyvinyl acetal, and an electrolyte solution containing a solvent and an electrolyte salt. The solvent contains not less than 80% by mass of a carbonate ester obtained by mixing a cyclic compound such as ethylene carbonate and a chain compound such as methylethyl carbonate. The mass ratio between the cyclic compound and the chain compound in the carbonate ester is from 2:8 to 5:5. Consequently, there can be attained a high ion conductivity, and the solubility of polyvinyl acetal can be increased even when the ratio of the carbonate ester in the solvent is increased.

(57) 要約: 化学的安定性に優れ、高いイオン伝導性を有する高分子電解質およびそれを用いた電池を提供する。高分子電解質（２３）は、ポリビニルアセタールを重合した構造を有する高分子化合物と、溶媒および電解質塩を含む電解液とを含有する。溶媒は、炭酸エチレンなどの環式化合物と、炭酸メチルエチルなどの鎖式化合物とを混合した炭酸エステルを８０質量%以上含んでいる。炭酸エステルにおける環式化合物：鎖式化合物の質量比は２：８～５：５の範囲内である。これにより高いイオン伝導性を得ることができると共に、溶媒における炭酸エステルの割合を高くしても、ポリビニルアセタールの溶解性を高くすることができる。

WO 2006/098197 A1

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高分子電解質およびそれを用いた電池

技術分野

[0001] 本発明は、電解液と高分子化合物とを含む高分子電解質およびそれを用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、カメラ一体型VTR(videotape recorder)、携帯電話あるいは携帯用コンピューターなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。それに伴い、電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池の開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度を実現できるものとして注目されており、薄型で折り曲げ可能な形状の自由度が高いものについても多く研究されている。

[0003] このような形状の自由度が高い電池には、高分子化合物に電解質塩を溶解させた全固体状の高分子電解質や、あるいは高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の高分子電解質などが用いられている。中でも、ゲル状の高分子電解質は、電解液を保持しているために全固体状に比べて活物質との接触性およびイオン伝導率に優れており、また、電解液に比べて漏液が起こりにくいという特徴を有していることから注目を浴びている。

[0004] このゲル状の高分子電解質に用いられる高分子については、エーテル系の高分子をはじめとして、メタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどの様々な物質が研究されており、この中にポリビニルホルマールあるいはポリビニルブチラールといったポリビニルアセタールを用いたものがある。

[0005] 例えば、特許文献1，2には、ポリビニルブチラールを用いたイオン伝導性固形体組成物が記載されており、特許文献3には、ポリビニルホルマールと電解液とを含むゲル状電解質が記載されている。また、特許文献4には、ポリビニルホルマールに含まれる水酸基の量を調整することにより、電解液の量を増やしたゲル状電解質が記載されている。更にまた、特許文献5には、エポキシ系の架橋剤や触媒を用いることに

より形成されたゲル状電解質が記載されている。

特許文献1:特開昭57－143355号公報

特許文献2:特開昭57－143356号公報

特許文献3:特開平3－43909号公報

特許文献4:特開2001－200126号公報

特許文献5:米国特許第3985574号明細書

発明の開示

[0006] しかしながら、ポリビニルアセタールは溶媒に対する溶解性が低いという問題があった。そこで、従来は、炭酸エチレンとメタノールなどのアルコールとを混合したり、あるいは炭酸エチレンとテトラヒドロフランなどのエーテルとを混合するなどして、溶解性を向上させることが検討されてきた。しかし、アルコールを用いると、ポリビニルアセタールの溶解性は向上するものの、電極反応物質であるリチウム(Li)などのアルカリ金属との反応性が高くなり、容量およびサイクル特性が低下してしまうという問題があった。また、エーテルを用いると、耐酸化性が低下し、正極において分解反応を生じてしまうという問題があった。

[0007] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、化学的安定性に優れ、高いイオン伝導性を有する高分子電解質およびそれを用いた電池を提供することにある。

[0008] 本発明による高分子電解質は、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有する高分子化合物を、0.5質量%以上5質量%以下の範囲内で含有すると共に、溶媒と電解質塩とを含む電解液を含有し、溶媒は、炭酸エステルおよびその誘導体のうちの環式化合物と鎖式化合物とを少なくとも1種ずつ含み、これら環式化合物および鎖式化合物の溶媒における含有量は、合計で80質量%以上であり、そのうちの環式化合物と鎖式化合物との割合は、環式化合物:鎖式化合物の質量比で、2:8から5:5の範囲内のものである。

[0009] 本発明による電池は、正極および負極と共に、高分子電解質備えたものであって、高分子電解質は、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有する高分子化合物を、0.5質量%以上5質量%以下の

範囲内で含有すると共に、溶媒と電解質塩とを含む電解液を含有し、溶媒は、炭酸エステルおよびその誘導体のうちの環式化合物と鎖式化合物とを少なくとも1種ずつ含み、これら環式化合物および鎖式化合物の前記溶媒における含有量は、合計で80質量%以上であり、そのうちの環式化合物と鎖式化合物との割合は、環式化合物:鎖式化合物の質量比で、2:8から5:5の範囲内のものである。

[0010] 本発明の高分子電解質によれば、炭酸エステルおよびその誘導体における環式化合物と鎖式化合物との質量比を所定の範囲内とするようにしたので、高いイオン伝導性を得ることができると共に、溶媒における炭酸エステルおよびその誘導体の含有量を80質量%以上としても、ポリビニルアセタールおよびその誘導体の溶解性を高くすることができる。よって、電解液の化学的安定性も向上させることができる。従って、この高分子電解質を用いた本発明の電池によれば、容量およびサイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

[0011] 特に、環式化合物として炭酸エチレンを含み、溶媒における炭酸エチレンの割合を10質量%以上50質量%以下とするようにすれば、また、鎖式化合物として炭酸メチルエチルを含み、溶媒における炭酸メチルエチルの割合を20質量%以上80質量%以下とするようにすれば、イオン伝導性をより向上させることができ、より高い電池特性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

[図2]図1に示した電池素子のI－I線に沿った断面図である。

[図3]炭酸エステルにおける環式化合物と鎖式化合物との割合と、初期放電容量および容量維持率との関係を表す特性図である。

[図4]溶媒における炭酸エステルの含有量と、初期放電容量および容量維持率との関係を表す特性図である。

[図5]高分子化合物の含有量と、初期放電容量および容量維持率との関係を表す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

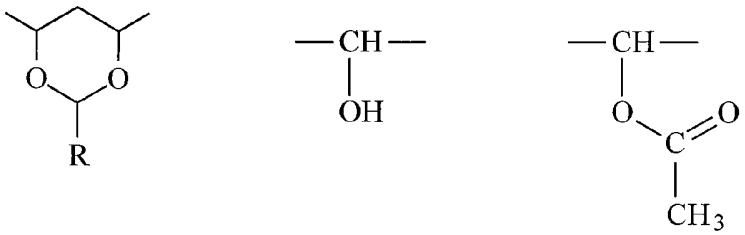
[0013] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

[0014] 本発明の一実施の形態に係る高分子電解質は、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有する高分子化合物と、電解液とを含んでおり、いわゆるゲル状となっている。

[0015] ポリビニルアセタールは、化1(A)に示したアセタール基を含む構成単位と、化1(B)に示した水酸基を含む構成単位と、化1(C)に示したアセチル基を含む構成単位とを繰り返し単位に含む化合物である。具体的には、例えば、化1(A)に示したRが水素のポリビニルホルマール、またはRがプロピル基のポリビニルブチラールが挙げられる。

[0016] [化1]

(A) (B) (C)



(Rは水素原子もしくは炭素数1～3のアルキル基を表す。)

[0017] ポリビニルアセタールにおけるアセタール基の割合は60mol%以上80%以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において溶媒との溶解性を向上させることができると共に、高分子電解質の安定性をより高めることができるからである。また、ポリビニルアセタールの重量平均分子量は、10000以上500000以下の範囲内であることが好ましい。分子量が大きいと粘度が上昇してしまい、分子量が小さいと重合が進行しにくいからである。

[0018] この高分子化合物は、ポリビニルアセタールのみ、またはその誘導体の1種のみを重合したものでも、それらの2種以上を重合したものでもよく、更に、ポリビニルアセタールおよびその誘導体以外のモノマーとの共重合体でもよい。この高分子化合物の含有量は、0.5質量%以上5質量%以下の範囲内であることが好ましい。これよりも少ないと重合反応が起こりにくく、未反応のモノマーにより不可逆な電気化学反応が生じやすく、これよりも多いと十分なイオン伝導性を得ることができないからである。

[0019] 電解液は、溶媒に電解質塩を溶解したものであり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒は、炭酸エステルおよびその誘導体のうちの少なくとも1種(以下、これらを炭酸エステル類という)を、合計で80質量%以上含有している。これら炭酸エステル類は化学的安定性が高く、かつ電解質塩の溶解性も高いからである。この炭酸エステル類は環式化合物と鎖式化合物とを混合して含んでおり、その割合は、環式化合物:鎖式化合物の質量比で、2:8から5:5の範囲内となっている。この範囲内で高いイオン伝導性を得ることができると共に、ポリビニルアセタールおよびその誘導体の溶解性を高くすることができるからである。

[0020] 環式化合物としては、例えば、炭酸エチレン，炭酸プロピレン，炭酸ブチレン，炭酸ビニレン，あるいはこれらの水素の少なくとも一部をハロゲンで置換した誘導体が挙げられる。鎖式化合物としては、例えば、炭酸ジメチル，炭酸ジエチル，炭酸メチルエチル，あるいはこれらの水素の少なくとも一部をハロゲンで置換した誘導体が挙げられる。環式化合物および鎖式化合物は、それぞれ1種を単独で用いてもよいが2種以上を混合して用いてもよい。中でも、環式化合物としては炭酸エチレンを含有することが好ましく、溶媒における炭酸エチレンの割合は10質量%以上50質量%以下であることが好ましい。また、鎖式化合物としては炭酸メチルエチルを含有することが好ましく、溶媒における炭酸メチルエチルの割合は20質量%以上80質量%以下であることが好ましい。より高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0021] なお、溶媒には、炭酸エステル類以外の1種または2種以上の材料を混合して用いてもよい。他の材料としては、例えば、γ－ブチロラクトン，γ－バレロラクトン，δ－バレロラクトンあるいはε－カプロラクトンなどのラクトン、1，2－ジメトキシエタン，1－エトキシ－2－メトキシエタン，1，2－ジエトキシエタン，テトラヒドロフランあるいは2－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル、アセトニトリルなどのニトリル、スルフォラン、リン酸類、リン酸エステル、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。

[0022] 電解質塩は、溶媒に溶解してイオンを生ずるものであればいずれでもよく、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。例えばリチウム塩であれば、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)，四フッ化ホウ酸リチウム($LiBF_4$)，六フッ化ヒ酸リチウム($LiAsF_6$)，過塩素酸リチウム($LiClO_4$)，トリフルオロメタンスルホン酸リチウム($LiCF_3$

SO_3)，ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)_2$)，ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($LiN(C_2F_5SO_2)_2$)，トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム($LiC(CF_3SO_2)_3$)，トリス(ペンタフルオロエタンスルホニル)メチルリチウム($LiC(C_2F_5SO_2)_3$)，四塩化アルミン酸リチウム($LiAlCl_4$)あるいは六フッ化ケイ酸リチウム($LiSiF_6$)などが挙げられる。

[0023] 中でも、六フッ化リン酸リチウムを用いるようにすれば、高いイオン伝導性および安定性を得ることができるので好ましい。また、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムあるいはビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウムなどのスルホニル基を含むイミド塩を用いるようにすれば、ポリビニルアセタールおよびその誘導体の重合を促進させることができるので好ましい。

[0024] 電解質塩の濃度は、溶媒1リットル(l)に対して0．1mol～3．0molの範囲内が好ましく、0．5mol～2．0molの範囲内であればより好ましい。この範囲内においてより高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0025] この高分子電解質は、例えば、次のようにして電池に用いられる。なお、本実施の形態では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明する。

[0026] 図1は本実施の形態に係る高分子電解質を用いた二次電池を分解して表すものである。この二次電池は、正極端子11および負極端子12が取り付けられた電池素子20をフィルム状の外装部材30の内部に封入したものである。正極端子11および負極端子12は、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極端子11および負極端子12は、例えば、アルミニウム(Al)，銅(Cu)，ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されている。

[0027] 外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム，アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材30と正極端子11および負極端子12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極端子11および負極端子12に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極端子11および負極端子

12が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン，ポリプロピレン，変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

[0028] なお、外装部材30は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムなどにより構成するようにしてもよい。

[0029] 図2は、図1に示した電池素子20のI－I線に沿った断面構造を表すものである。電池素子20は、正極21と負極22とが本実施の形態に係る高分子電解質23およびセパレータ24を介して対向して位置し、巻回されているものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

[0030] 正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられた構造を有している。正極集電体21Aには、長手方向における一方の端部に正極活物質層21Bが設けられず露出している部分があり、この露出部分に正極端子11が取り付けられている。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔，ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

[0031] 正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン（TiS_2），硫化モリブデン（MoS_2），セレン化ニオブ（$NbSe_2$）あるいは酸化バナジウム（V_2O_5）などのリチウムを含有しないカルコゲン化物、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物、またはポリアセチレンあるいはポリピロールなどの高分子化合物が挙げられる。

[0032] 中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられ、特にコバルト（Co），ニッケル，マンガン（Mn）および鉄（Fe）のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。その化学式は、例えば、Li_xMIO_2あるいはLi_yMIIPO_4で表される。式中、MIおよ

びMIIは1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0．05≦x≦1．10、0．05≦y≦1．10である。

[0033] リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物（Li_xCoO_2）、リチウムニッケル複合酸化物（Li_xNiO_2）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$Li_xNi_{1-z}Co_zO_2$（z＜1））、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$）などが挙げられる。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物（$LiFePO_4$）あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物（$LiFe_{1-v}Mn_vPO_4$（v＜1））が挙げられる。

[0034] 負極22は、例えば、正極21と同様に、対向する一対の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。負極集電体22Aには、長手方向における一方の端部に負極活物質層22Bが設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極端子12が取り付けられている。負極集電体22Aは、例えば、銅箔，ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

[0035] 負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料、または金属リチウムのいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料，金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。炭素材料としては、難黒鉛化炭素材料あるいは黒鉛系材料などが挙げられ、より具体的には、熱分解炭素類，コークス類，黒鉛類，ガラス状炭素類，有機高分子化合物焼成体，炭素繊維あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス，ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄，酸化ルテニウムあるいは酸化モリブテンなどが挙げられ、高分子化合物としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

[0036] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として

含む材料も挙げられる。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体，共晶（共融混合物），金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

[0037] このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ（Sn），鉛（Pb），アルミニウム，インジウム（In），ケイ素（Si），亜鉛（Zn），アンチモン（Sb），ビスマス（Bi），ガリウム（Ga），ゲルマニウム（Ge），ヒ素（As），銀（Ag），ハフニウム（Hf），ジルコニウム（Zr）およびイットリウム（Y）が挙げられる。中でも、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

[0038] スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素，ニッケル，銅，鉄，コバルト，マンガン，亜鉛，インジウム，銀，チタン（Ti），ゲルマニウム，ビスマス，アンチモンおよびクロム（Cr）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ，ニッケル，銅，鉄，コバルト，マンガン，亜鉛，インジウム，銀，チタン，ゲルマニウム，ビスマス，アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0039] スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）あるいは炭素（C）を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0040] セパレータ24は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の合成樹脂よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜など、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の薄膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン系の多孔質膜を含むものは、正極21と負極22との分離性に

優れ、内部短絡や開回路電圧の低下をより低減できるので好ましい。

[0041] この二次電池は例えば次のようにして製造することができる。

[0042] まず、正極21を作製する。例えば、粒子状の正極活物質を用いる場合には、正極活物質と必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N－メチル－2－ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーを作製する。そののち、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成する。

[0043] また、負極22を作製する。例えば、粒子状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N－メチル－2－ピロリドンなどの分散媒に分散させて負極合剤スラリーを作製する。そののち、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成する。

[0044] 次いで、正極21に正極端子11を取り付けると共に、負極22に負極端子12を取り付けたのち、セパレータ24，正極21，セパレータ24および負極22を順次積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して巻回電極体を形成する。続いて、この巻回電極体を外装部材30で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とする。

[0045] そののち、上述したポリビニルアセタールおよびその誘導体のうちの少なくとも1種のモノマーと、電解液と、必要に応じて触媒とを含有する電解質組成物を用意し、外装部材30の開口部から巻回電極体の内部に注入して、外装部材30の開口部を熱融着し封入する。これにより、外装部材30の内部において、モノマーが重合することにより高分子電解質23が形成され、図1および図2に示した二次電池が完成する。

[0046] なお、この二次電池は次のようにして製造してもよい。例えば、巻回電極体を作製してから電解質組成物を注入するのではなく、正極21および負極22の上、またはセパレータ24に電解質組成物を塗布したのちに巻回し、外装部材30の内部に封入するようにしてもよい。また、正極21および負極22の上、またはセパレータ24にポリビニルアセタールおよびその誘導体のうちの少なくとも1種のモノマーを塗布して巻回し、外装部材30の内部に収納したのちに電解液を注入するようにしてもよい。但し、外装部材30の内部でモノマーを重合させるようにした方が高分子電解質23とセパレータ

24との接合性が向上し、内部抵抗を低くすることができるので好ましい。また、外装部材30の内部に電解質組成物を注入して高分子電解質23を形成するようにした方が、少ない工程で簡単に製造することができるので好ましい。

[0047] この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、高分子電解質23を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、高分子電解質23を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。本実施の形態では、溶媒に炭酸エステル類を用い、その環式化合物と鎖式化合物との割合を所定の範囲内とするようにしたので、高いイオン伝導性が得られると共に、溶媒における炭酸エステル類の割合を多くしても、均一なゲルが形成される。よって、電解液の化学的安定性も向上し、特性の低下が抑制される。

[0048] このように本実施の形態によれば、炭酸エステル類における環式化合物と鎖式化合物との質量比を2:8から5:5の範囲内とするようにしたので、高いイオン伝導性を得ることができると共に、溶媒における炭酸エステル類の割合を多くしても、高分子化合物の溶解性を高くすることができる。よって、電解液の化学的安定性も向上し、容量およびサイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

[0049] 特に、環式化合物として炭酸エチレンを含み、溶媒における炭酸エチレンの割合を10質量%以上50質量%以下とするようにすれば、また、鎖式化合物として炭酸メチルエチルを含み、溶媒における炭酸メチルエチルの割合を20質量%以上80質量%以下とするようにすれば、イオン伝導性をより向上させることができ、より高い電池特性を得ることができる。

実施例

[0050] 更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

[0051] (実施例1－1～1－4)

図1，2に示したようなラミネートフィルム型の二次電池を作製した。

[0052] まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)0．5molと炭酸コバルト($CaCO_3$)1molとを混合し、この混合物を空気中において900℃で5時間焼成して正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)を合成した。次いで、このリチウムコバルト複合酸化物8

5質量部と、導電剤である黒鉛5質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、分散媒であるN－メチル－2－ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。続いて、この正極合剤スラリーを厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体21Aの両面に均一に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製した。そののち、正極21に正極端子11を取り付けた。

[0053] また、粉砕した黒鉛粉末を負極活物質として用い、この黒鉛粉末90質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤を調製したのち、分散媒であるN－メチル－2－ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に均一に塗布し乾燥させたのち圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製した。そののち、負極22に負極端子12を取り付けた。

[0054] そののち、作製した正極21および負極22を、厚み25μmの微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ24を介して密着させ、長手方向に巻き回し、最外周部に保護テープ25を接着して巻回電極体を作製した。次いで、この巻回電極体を、外装部材30に挟んだのち、外装部材30の外周縁部を一辺を除いて貼り合わせ袋状とした。外装部材30には、最外層から順に厚み25μmのナイロンフィルム、厚み40μmのアルミニウム箔および厚み30μmのポリプロピレンフィルムを積層した防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

[0055] 続いて、ポリビニルホルマールと電解液とを混合した電解質組成物を外装部材30の開口部から注入し、開口部を減圧下において熱融着して密閉した。その際、電解液には、環式化合物である炭酸エチレンと鎖式化合物である炭酸メチルエチルとを混合した炭酸エステル100質量%よりなる溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1．0mol／lの濃度で溶解したものを用い、炭酸エチレンと炭酸メチルエチルとの質量比を実施例1－1～1－4で次のように変化させた。実施例1－1では炭酸エチレン:炭酸メチルエチル＝2:8とし、実施例1－2では3:7とし、実施例1－3では4:6とし、実施例1－4では5:5とした。また、ポリビニルホルマールには、重量平均分子量が約50000であり、ホルマール基と水酸基とアセチル基とのモル比が、ホルマール基:水酸基:ア

セチル基≒75．5:12．3:12．2のものを用いた。ポリビニルホルマールと電解液との割合は、質量比で、ポリビニルホルマール:電解液＝2:98とした。そののち、加熱してポリビニルホルマールを重合させ、ガラス板に挟んで24時間放置することにより高分子電解質23を形成し、図1，2に示した二次電池を作製した。

[0056] 実施例1－1～1－4に対する比較例1－1，1－2として、炭酸エチレンと炭酸メチルエチルとの質量比を、炭酸エチレン:炭酸メチルエチル＝1．5:8．5または5．5:4．5としたことを除き、他は実施例1－1～1－4と同様にして二次電池を作製した。

[0057] 作製した実施例1－1～1－4および比較例1－1，1－2の二次電池について、23℃で100mAの定電流定電圧充電を上限4．2Vまで15時間行ったのち、100mAの定電流放電を終止電圧2．5Vまで行い、このときの放電容量を初期放電容量として求めた。また、初期放電容量を求めた各二次電池について、23℃で500mAの定電流定電圧充電を上限4．2Vまで2時間行ったのち、500mAの定電流放電を終止電圧2．5Vまで行うという充放電を300サイクル行い、500mAでの定電流放電における1サイクル目の放電容量を100％としたときの300サイクル目の放電容量の容量維持率を求めた。結果を表1および図3に示す。なお、比較例1－1は、ポリビニルホルマールが溶媒に十分に溶解せず、特性を測定することができなかった。

[0058] [表1]

	高分子化合物の含有量（質量%）	炭酸エステル		初期放電容量（mAh）	容量維持率（%）
		溶媒における含有量（質量%）	環式:鎖式（質量比）		
実施例 1-1	2	100	2:8	505	85
実施例 1-2			3:7	508	84
実施例 1-3			4:6	496	90
実施例 1-4			5:5	490	91
比較例 1-1	2	100	1．5:8．5	測定不可	測定不可
比較例 1-2			5．5:4．5	413	68

[0059] 表1および図3に示したように、環式化合物:鎖式化合物＝1．5:8．5とした比較例1－1では、ポリビニルアセタールを十分に溶解させることができなかった。また、環式化合物の割合を増加させ鎖式化合物の割合を減少させるに従い、初期放電容量および容量維持率は向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られた。更に、環式化合物:鎖式化合物＝5．5:4．5とした比較例1－2では、実施例1－1～1－4に比べて初期放電容量および容量維持率が急激的に低下した。

[0060] すなわち、炭酸エステル類における環式化合物と鎖式化合物との質量比を、環式化合物:鎖式化合物＝2:8～5:5の範囲内とするようにすれば、ポリビニルアセタールの溶解性を高くすることができると共に、放電容量およびサイクル特性を向上させることができることが分かった。

[0061] （実施例2－1）

炭酸エチレンと炭酸メチルエチルとを炭酸エチレン:炭酸メチルエチル＝3:7の質量比で混合した炭酸エステル80質量%と、テトラヒドロフラン20質量%とを混合した溶媒を用いたことを除き、他は実施例1－2と同様にして二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例2－1として、炭酸エステルの含有量を75質量%、テトラヒドロフランの含有量を25質量%としたことを除き、他は実施例2－1と同様にして二次

電池を作製した。

[0062] 作製した実施例2－1および比較例2－1の二次電池についても、実施例1－2と同様にして充放電を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。結果を実施例1－2の結果と共に表2および図4に示す。

[0063] [表2]

	高分子化合物の含有量(質量%)	炭酸エステル		初期放電容量(mAh)	容量維持率(%)
		溶媒における含有量(質量%)	環式:鎖式(質量比)		
実施例 1-2	2	100	3:7	508	84
実施例 2-1		80		503	82
比較例 2-1	2	75	3:7	502	27

[0064] 表2および図4に示したように、溶媒における炭酸エステルの含有量を減少させると初期放電容量および容量維持率は低下する傾向が見られ、炭酸エステルの含有量を75質量%とした比較例2－1では容量維持率が著しく低下した。すなわち、溶媒における炭酸エステル類の含有量を80質量%以上とすれば、化学的安定性を向上させることができ、放電容量およびサイクル特性を向上させることができることが分かった。

[0065] (実施例3－1, 3－2)

ポリビニルホルマールと電解液との質量比を、ポリビニルホルマール:電解液＝0.5:99.5または5:95としたことを除き、他は実施例1－2と同様にして二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例3－1, 3－2として、ポリビニルホルマール:電解液の質量比を0.4:99.6または5.5:94.5としたことを除き、他は実施例1－2と同様にして二次電池を作製した。

[0066] 作製した実施例3－1, 3－2および比較例3－1, 3－2の二次電池についても、実施例1－2と同様にして充放電を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。

結果を実施例1－2の結果と共に表3および図5に示す。

[0067] [表3]

	高分子化合物の含有量(質量%)	炭酸エステル		初期放電容量(mAh)	容量維持率(%)
		溶媒における含有量(質量%)	環式:鎖式(質量比)		
実施例 3-1	1．5	100	3:7	492	90
実施例 1-2	2			508	84
実施例 3-2	5			510	83
比較例 3-1	0．4	100	3:7	457	87
比較例 3-2	5．5			505	36

[0068] 表3および図5に示したように、高分子化合物の含有量を増加させると初期放電容量および容量維持率は向上し、極大値を示したのち低下する傾向が見られ、高分子化合物の含有量が少ない比較例3－1では初期放電容量が著しく低下し、高分子化合物の含有量が多い比較例3－2では容量維持率が著しく低下した。すなわち、高分子化合物の含有量を0．5質量%以上5質量%以下の範囲内とすれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができ好ましいことが分かった。

[0069] (実施例4－1～4－19)

溶媒における炭酸エステルの組成を表4～7に示したように変化させたことを除き、他は実施例1－1～1－4と同様にして二次電池を作製した。具体的には、環式化合物には炭酸エチレンまたは炭酸エチレンと炭酸プロピレンとを混合して用い、鎖式化合物には炭酸メチルエチルまたは炭酸メチルエチルと炭酸ジエチルとを混合して用いた。

[0070] 作製した実施例4－1～4－19の二次電池についても、実施例1－1～1－4と同様にして充放電を行い、初期放電容量および容量維持率を求めた。結果を実施例1－1～1－4の結果と共に表4～7に示す。

[0071] [表4]

	炭酸エステル(質量比) 環式:鎖式＝2:8				初期放電容量(mAh)	容量維持率(%)
	環式化合物		鎖式化合物			
	EC	PC	MEC	DEC		
実施例 1-1	2	0	8	0	505	85
実施例 4-1	1	1	8	0	497	85
実施例 4-2	2	0	4	4	497	89
実施例 4-3	1	1	4	4	497	88

ＥＣ　：炭酸エチレン
ＰＣ　：炭酸プロピレン
ＭＥＣ：炭酸メチルエチル
ＤＥＣ：炭酸ジエチル

[0072] [表5]

	炭酸エステル(質量比) 環式:鎖式＝3:7				初期 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
	環式化合物		鎖式化合物			
	EC	PC	MEC	DEC		
実施例 1-2	3	0	7	0	508	84
実施例 4-4	2	1	7	0	497	88
実施例 4-5	1	2	7	0	491	90
実施例 4-6	0.9	2.1	7	0	461	90
実施例 4-7	3	0	6	1	497	90
実施例 4-8	2	1	6	1	497	89
実施例 4-9	2	1	5	2	495	91
実施例 4-10	2	1	4	3	494	92
実施例 4-11	2	1	3	4	488	93
実施例 4-12	2	1	2	5	484	93
実施例 4-13	2	1	1.8	5.2	435	93

ＥＣ　：炭酸エチレン
ＰＣ　：炭酸プロピレン
ＭＥＣ：炭酸メチルエチル
ＤＥＣ：炭酸ジエチル

[0073] [表6]

	炭酸エステル(質量比) 環式:鎖式=4:6				初期 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
	環式化合物		鎖式化合物			
	EC	PC	MEC	DEC		
実施例 1-3	4	0	6	0	496	90
実施例 4-14	2	2	6	0	485	90
実施例 4-15	4	0	3	3	481	93
実施例 4-16	2	2	3	3	485	92

ＥＣ　：炭酸エチレン
ＰＣ　：炭酸プロピレン
ＭＥＣ：炭酸メチルエチル
ＤＥＣ：炭酸ジエチル

[0074] [表7]

	炭酸エステル(質量比) 環式:鎖式=4:6				初期 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
	環式化合物		鎖式化合物			
	EC	PC	MEC	DEC		
実施例 1-4	5	0	5	0	490	91
実施例 4-17	2	3	5	0	480	90
実施例 4-18	5	0	2	3	481	90
実施例 4-19	2	3	2	3	479	91

ＥＣ　：炭酸エチレン
ＰＣ　：炭酸プロピレン
ＭＥＣ：炭酸メチルエチル
ＤＥＣ：炭酸ジエチル

[0075] 表4～7に示したように、環式化合物における炭酸エチレンの含有量を減少させると、容量維持率は同等あるいは向上するものの、初期放電容量は低下する傾向が見られ、溶媒における炭酸エチレンの含有量を9質量%とした実施例4－6では初期放電容量が大きく低下した。また、鎖式化合物における炭酸メチルエチルの含有量を減

少させても、同様に、容量維持率は同等あるいは向上するものの、初期放電容量は低下する傾向が見られ、溶媒における炭酸メチルエチルの含有量を18質量%とした実施例4－13では初期放電容量が大きく低下した。すなわち、溶媒における炭酸エチレンの含有量を10質量%以上50質量%以下の範囲内、または溶媒における炭酸メチルエチルの含有量を20質量%以上80質量%以下の範囲内とすれば、放電容量およびサイクル特性をより向上させることができ好ましいことが分かった。

[0076] 以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、正極21および負極22を積層して巻回した電池素子20を備える場合について説明したが、一対の正極と負極とを積層した平板状の電池素子、または複数の正極と負極とを積層した積層型の電池素子を備える場合についても本発明を適用することができる。また、上記実施の形態および実施例では、フィルム状の外装部材30を用いる場合について説明したが、外装部材に缶を用いたいわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの他の形状を有する電池についても同様に適用することができる。更に、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

[0077] 加えて、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。

請求の範囲

[1] ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有する高分子化合物を、0．5質量%以上5質量%以下の範囲内で含有すると共に、溶媒と電解質塩とを含む電解液を含有し、

前記溶媒は、炭酸エステルおよびその誘導体のうちの環式化合物と鎖式化合物とを少なくとも1種ずつ含み、

これら環式化合物および鎖式化合物の前記溶媒における含有量は、合計で80質量%以上であり、

そのうちの環式化合物と鎖式化合物との割合は、環式化合物：鎖式化合物の質量比で、2：8から5：5の範囲内である

ことを特徴とする高分子電解質。

[2] 前記環式化合物は炭酸エチレンを含み、前記溶媒における炭酸エチレンの割合は10質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

[3] 前記鎖式化合物は炭酸メチルエチルを含み、前記溶媒における炭酸メチルエチルの割合は20質量%以上80質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

[4] 前記高分子化合物は、ポリビニルホルマールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有することを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

[5] 正極および負極と共に、高分子電解質備えた電池であって、

前記高分子電解質は、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有する高分子化合物を、0．5質量%以上5質量%以下の範囲内で含有すると共に、溶媒と電解質塩とを含む電解液を含有し、

前記溶媒は、炭酸エステルおよびその誘導体のうちの環式化合物と鎖式化合物とを少なくとも1種ずつ含み、

これら環式化合物および鎖式化合物の前記溶媒における含有量は、合計で80質量%以上であり、

そのうちの環式化合物と鎖式化合物との割合は、環式化合物：鎖式化合物の質量比で、2：8から5：5の範囲内である

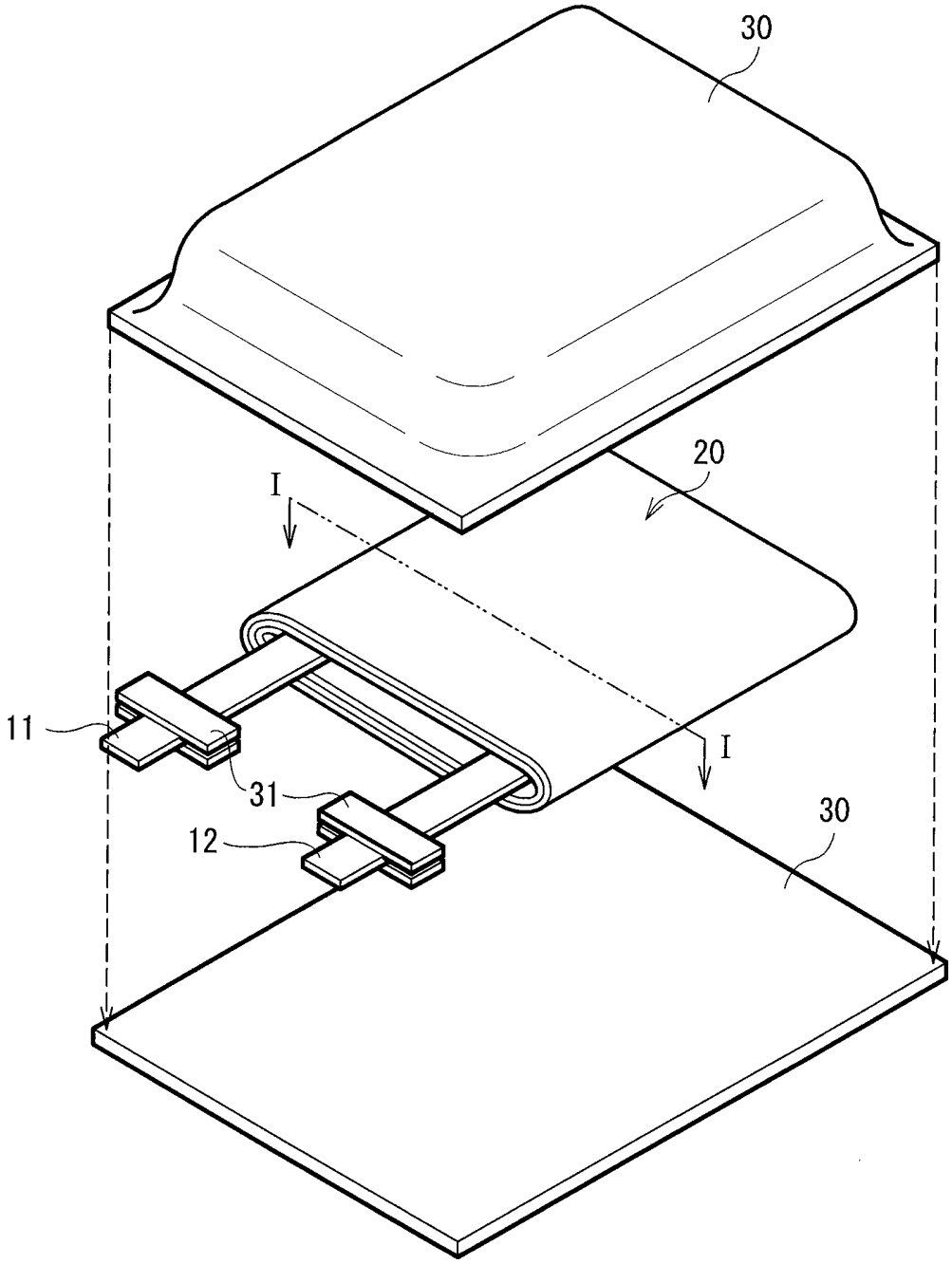
ことを特徴とする電池。

[6] 前記環式化合物は炭酸エチレンを含み、前記溶媒における炭酸エチレンの割合は10質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求項5記載の電池。

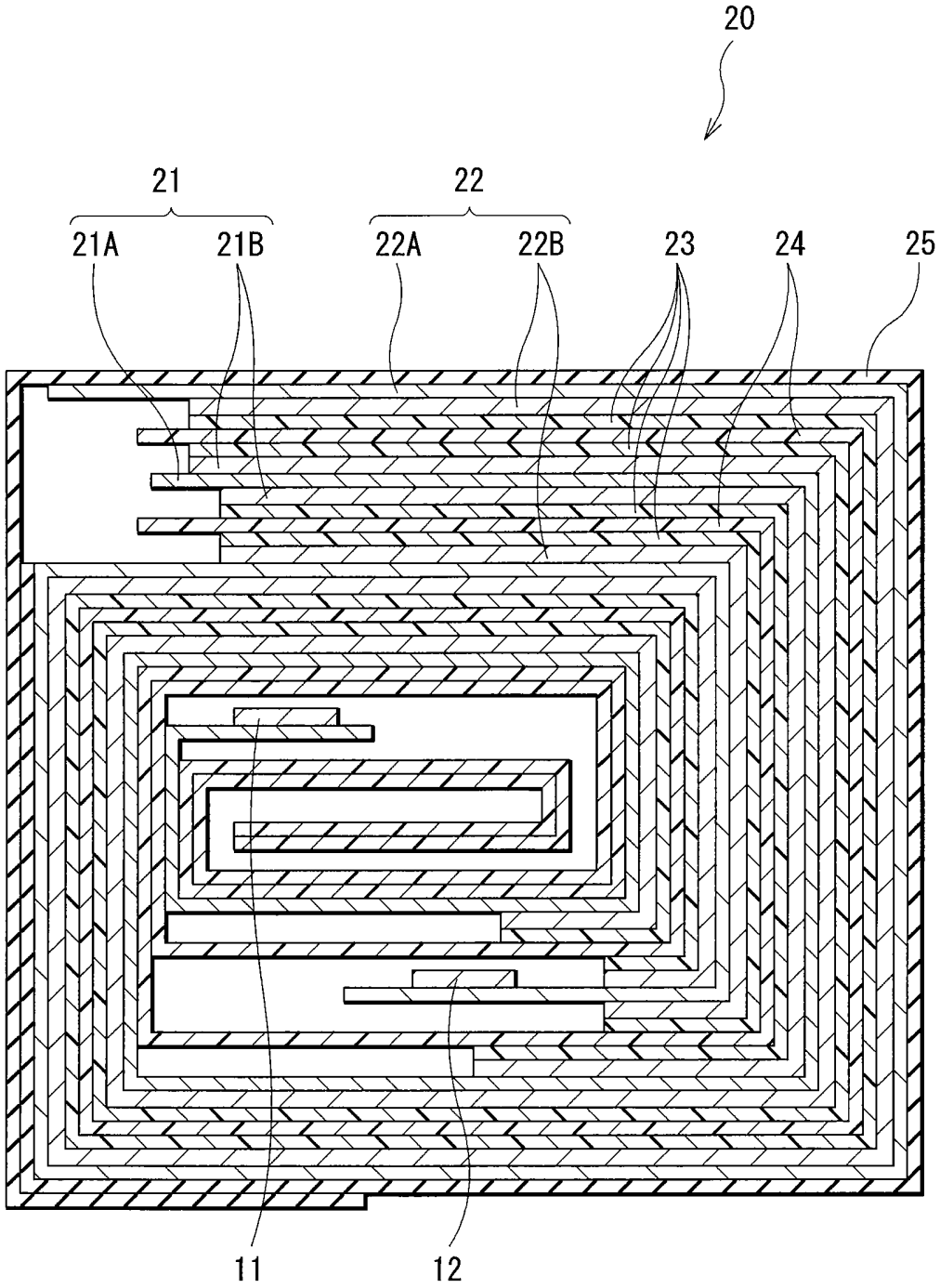
[7] 前記鎖式化合物は炭酸メチルエチルを含み、前記溶媒における炭酸メチルエチルの割合は20質量%以上80質量%以下であることを特徴とする請求項5記載の電池。

[8] 前記高分子化合物は、ポリビニルホルマールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を重合した構造を有することを特徴とする請求項5記載の電池。

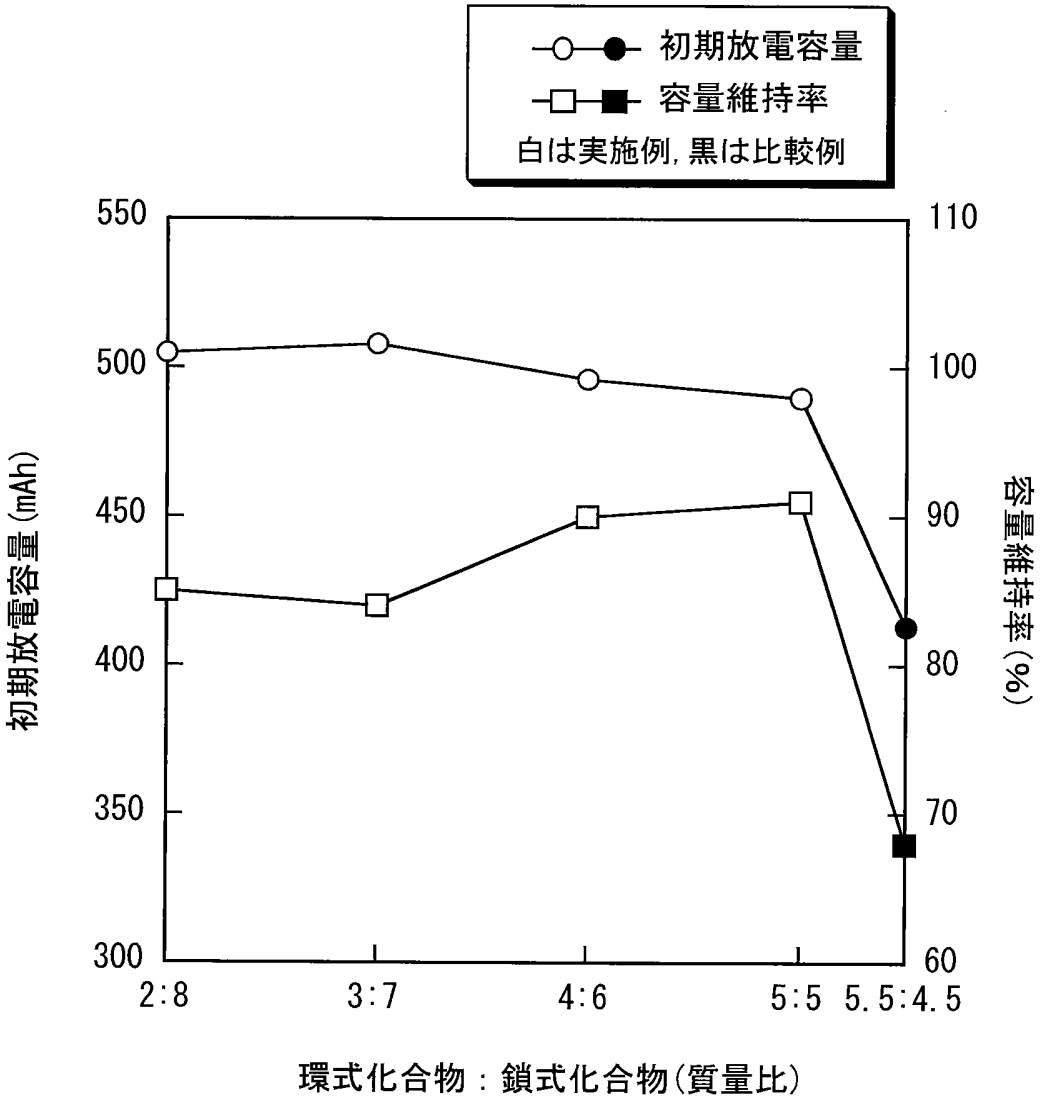
[図1]



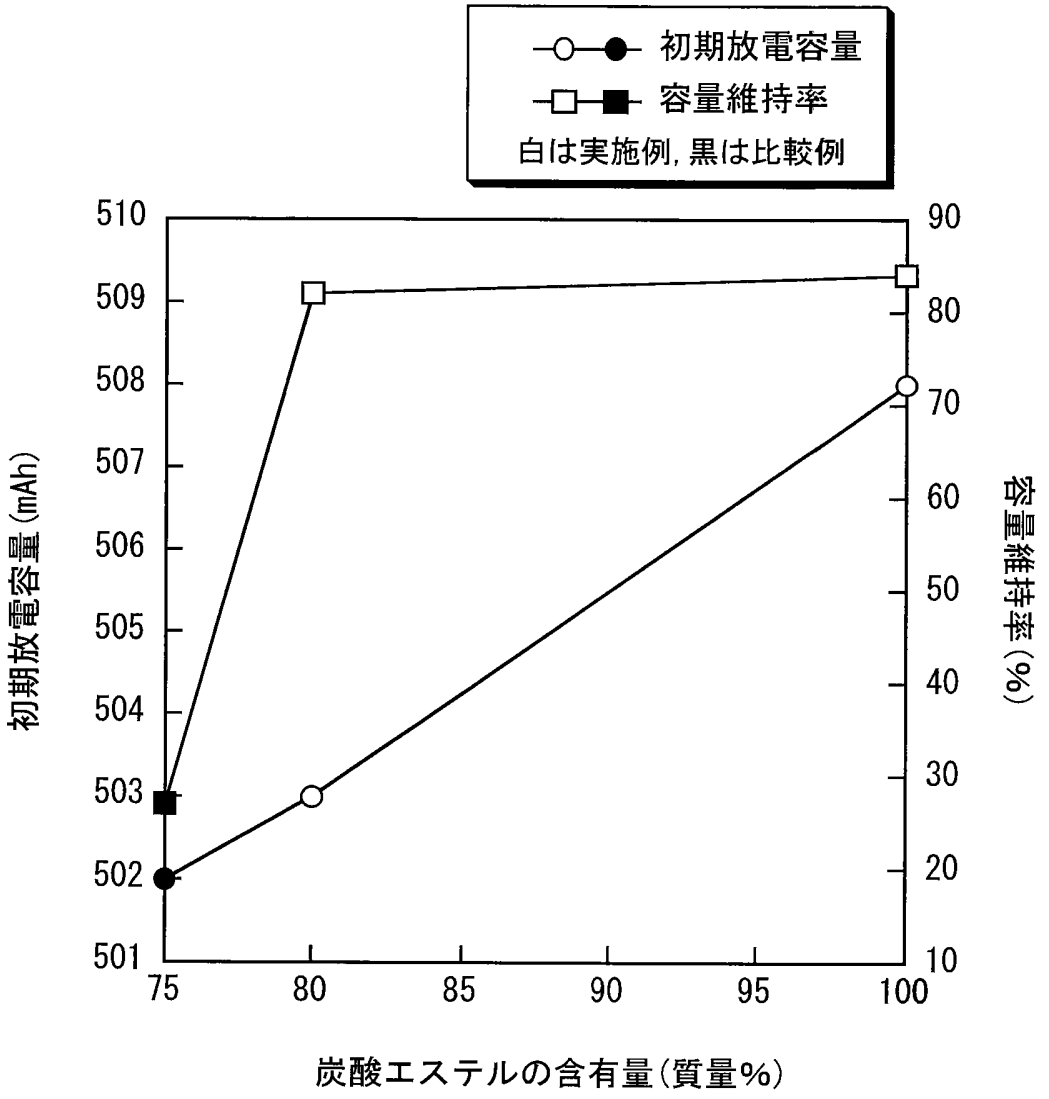
[図2]



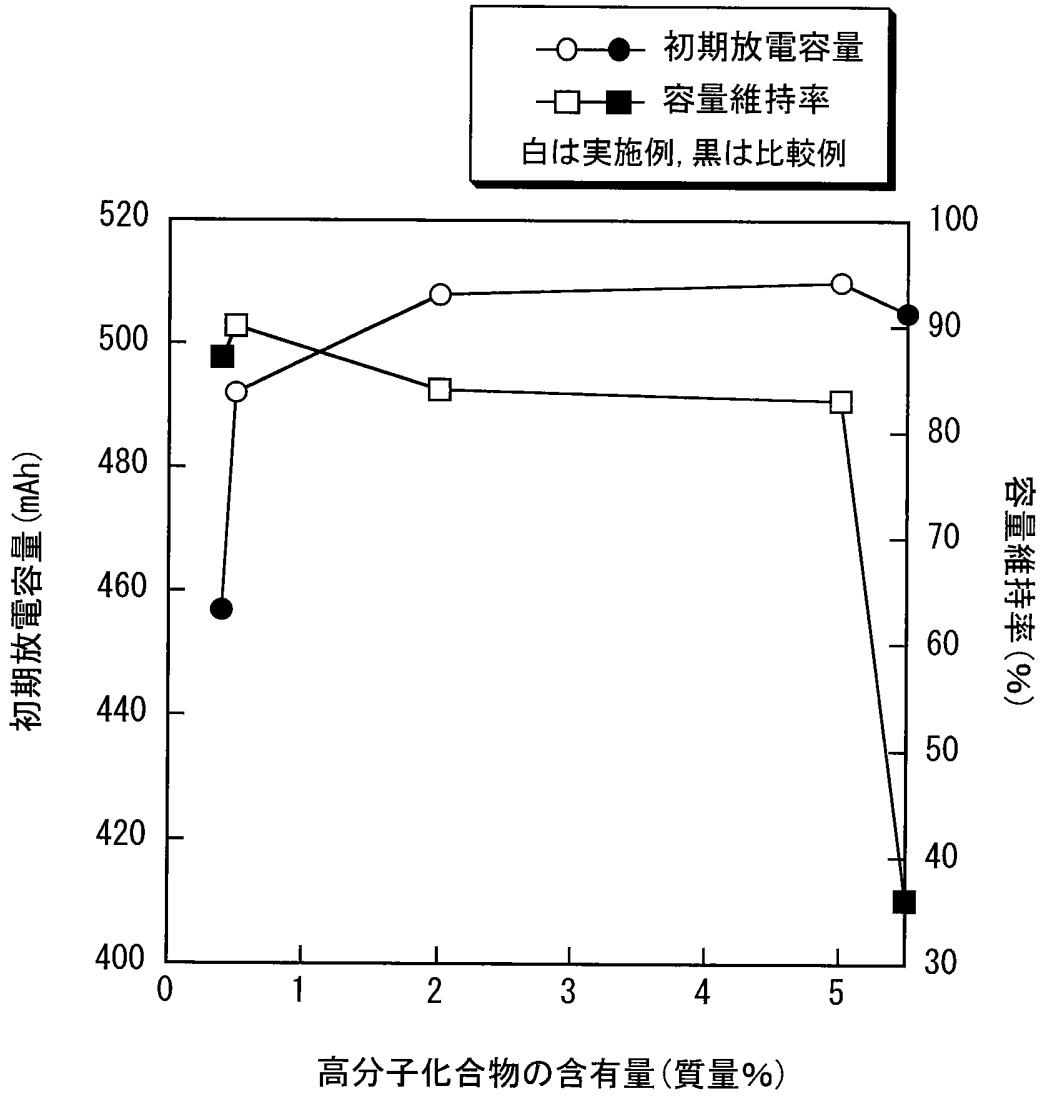
[図3]


初期放電容量
容量維持率
白は実施例, 黒は比較例
550
500
450
400
350
300
110
100
90
80
70
60
初期放電容量 (mAh)
容量維持率 (%)
2:8
3:7
4:6
5:5
5.5:4.5
環式化合物：鎖式化合物(質量比)

[図4]


初期放電容量
容量維持率
白は実施例, 黒は比較例
初期放電容量(mAh)
容量維持率(%)
炭酸エステルの含有量(質量%)
510
509
508
507
506
505
504
503
502
501
90
80
70
60
50
40
30
20
10
75
80
85
90
95
100

[図5]


初期放電容量
容量維持率
白は実施例, 黒は比較例
520
500
480
460
440
420
400
100
90
80
70
60
50
40
30
0
1
2
3
4
5
初期放電容量 (mAh)
容量維持率 (%)
高分子化合物の含有量(質量%)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/304446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/40(2006.01), ***C08K5/109***(2006.01), ***C08K5/1535***(2006.01), ***C08L29/14***(2006.01), ***H01B1/06***(2006.01)

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)
C08K5/109, C08K5/1535, C08L29/14, H01B1/06, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 2005-50808 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims 1 to 14; Par. Nos. [0088], [0095], [0128], [0134] to [0158] (Family: none)	1-8
P,X	JP 2006-59800 A (Sony Corp.), 02 March, 2006 (02.03.06), Par. Nos. [0114] to [0132] & EP 1619743 A2 & US 2006/019170 A1	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 June, 2006 (07.06.06)	13 June, 2006 (13.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０４４４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01M10/40*（2006.01），*C08K5/109*（2006.01），*C08K5/1535*（2006.01），*C08L29/14*（2006.01），*H01B1/06*（2006.01）

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08K 5/109，C08K 5/1535，C08L 29/14，H01B 1/06，H01M 10/40

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	JP 2005-50808 A(三井化学株式会社) 2005.02.24, 【請求項１】～【請求項１４】,【0088】,【0095】,【0128】,【0134】～【0158】 (ファミリーなし)	１－８
Ｐ，Ｘ	JP 2006-59800 A(ソニー株式会社) 2006.03.02, 【0114】～【0132】 &EP 1619743 A2 &US 2006/019170 A1	１－８

☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０７．０６．２００６	１３．０６．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３５１
青木　千歌子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７