

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/128071 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056085
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 9 日(09.03.2012)
- (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 2011-064105 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011) JP
特願 2011-261892 2011 年 11 月 30 日(30.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南 博之(MI-NAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 井町 直希(IMACHI, Naoki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 2 番 5 - 6 0 5 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

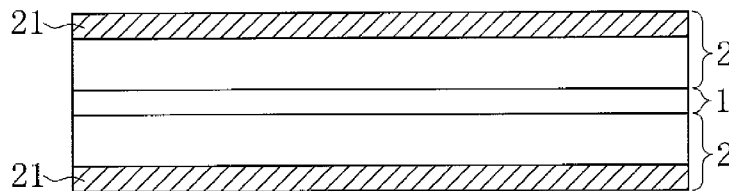
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that, by distributing an electrolyte in a balanced manner to a positive electrode side and a negative electrode side, is able to uniformize reactions in the negative electrode and to suppress negative electrode deterioration even if charging and discharging occurs repeatedly. The non-aqueous electrolyte secondary battery is provided with the following: on the surface of a positive electrode current collector, a positive electrode having a structure in which is formed a positive electrode mixture layer that contains a positive electrode active material; on the surface of a negative electrode current collector, a negative electrode having a structure in which is formed a negative electrode mixture layer that contains negative electrode active material; a separator provided between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte that contains a solvent and a solute. The non-aqueous electrolyte secondary battery is characterized in that, on the surface of the positive electrode, there is an inorganic particle layer containing titanium oxide as inorganic particles, CTFE low polymer as fluorine oil, and SBR as an aqueous binder.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/128071 A1



正極側と負極側とにバランス良く電解液を配分することにより、負極における反応を均一化させて、充放電を繰り返しても負極劣化を抑制することができる非水電解質二次電池を提供することを目的としている。正極集電体の表面に、正極活物質を含む正極合剤層が形成される構造の正極と、負極集電体の表面に、負極活物質を含む負極合剤層が形成される構造の負極と、上記正極及び上記負極の間に設けられたセパレータと、溶媒と溶質とが含まれた非水電解質とを備え、且つ、上記正極の表面には、無機粒子としての酸化チタンと、フッ素オイルとしてのCTFE低重合体と、水系バインダーとしてのSBRとを含む無機粒子層が存在していることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称 : 非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDAなどの移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。二次電池の中でも高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池の高容量化は年々進んでいる。しかしながら、高容量化が進むにつれて、電池の安全性や信頼性は低下傾向にあり、これらを担保する要素技術の開発が活発になされている。

[0003] 例えば、正極等の表面に多孔質絶縁層を形成し、釘刺しなどに対する安定性を向上させる技術が提案されている（特許文献1参照）。また、特定の電極表面に無機粒子層を形成することで、高電圧電池の高温保存特性を向上させることが提案されている（特許文献2、3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2005/057691A1号パンフレット

特許文献2：特開2007-280917号公報

特許文献3：特開2007-280918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電池内での電解液量には限りがあることに起因して、非水電解質二次電池では電解液が正極側に偏ると、負極内部に十分な電解液量を確保できなくなる。このため、負極における充放電反応が不均一となって、負極表面にリチウムが析出するなどの不都合が生じる。この結果、充放電サイクル特性が低下するという課題を有していた。特に、正極表面に無機粒子層を形成した場

合には、該無機粒子層で吸液機能が発揮されるため、電解液が正極側に偏るという現象が顕著となる。この結果、充放電サイクル特性が一層低下するという課題を有していた。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、正極集電体の表面に、正極活物質を含む正極合剤層が形成される構造の正極と、負極集電体の表面に、負極活物質を含む負極合剤層が形成される構造の負極と、上記正極及び上記負極の間に設けられたセパレータと、溶媒と溶質とが含まれた非水電解質と、を備え、且つ、上記正極集電体と上記セパレータとの間には、フッ素オイルが存在していることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、充放電サイクル特性が飛躍的に向上するといった優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]正極合剤層にフッ素オイルを添加した場合におけるフッ素オイルの配置位置を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を下記実施形態に基づいて詳細に説明するが、本発明は下記実施形態により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0010] [第1実施例]

(実施例1)

電池A1の作製について、以下に説明する。

[0011] [正極の作製]

先ず、正極活物質として、Al及びMgがそれぞれ1.0モル%固溶されており、Zrが0.05モル%含有されているコバルト酸リチウム粒子を作製した。尚、上記Zrは、コバルト酸リチウム粒子の表面に付着した状態で

存在している。次に、この正極活物質と、炭素導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるP V D F（ポリフッ化ビニリデン）とを、9 5 : 2 . 5 : 2 . 5の質量比で秤量した。次いで、N M Pを溶剤とし、混合機を用いて正極活物質と炭素導電剤と結着剤とを混合し、正極合剤スラリーを調製した。

最後に、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔から成る正極集電体の両面に塗布した後、乾燥、圧延して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された構造の正極を作製した。尚、正極の充填密度は3 . 6 0 g / c m³とした。

[0012] 〔正極表面の無機粒子層の作製〕

先ず、溶剤として水と、無機粒子としての酸化チタン（T i O₂、平均粒子径：0 . 2 5 μ m、表面处理層無、石原産業株式会社製C R - E L）と、フッ素オイルとしてのC T F E低重合体（ダイキン工業株式会社製ダイフロイル# 1、平均分子量：約5 0 0、2 5℃における粘度：1 0 ~ 3 0 m P a · s、液状）と、水系バインダーとしてのS B Rと、分散剤としてのC M C（カルボキシメチルセルロース）とを用いて、無機粒子層形成のための水系スラリーを調製した。尚、上記C T F E低重合体の粘度測定にはB型粘度計を用い、回転数は6 0 r p mという条件下で測定した。後述の実施例（第2実施例、及び第3実施例を含む）においても、同様の測定方法で粘度を測定した。

[0013] ここで、水系スラリーを調製する際、無機粒子の固形分濃度を4 0質量%とし、無機粒子1 0 0質量部に対してフッ素オイルが0 . 1質量部となるように添加した。また、無機粒子1 0 0質量部に対して水系バインダーが3質量部となるように水系バインダーを添加し、無機粒子1 0 0質量部に対してC M Cが0 . 2質量部となるようにC M Cを添加した。なお、分散機として、プライミクス製フィルミックスを用いた。

[0014] 次に、グラビア方式を用いて、正極の両表面上に上記水系スラリーを塗工した後、溶媒である水を乾燥、除去して、正極の両表面上に無機粒子層を形

成した。この無機粒子層の厚みは、片面が $2\text{ }\mu\text{m}$ （両面の合計で $4\text{ }\mu\text{m}$ ）となるように形成した。

[0015] 〔負極の作製〕

先ず、負極活物質としての炭素材料(黒鉛)と、分散剤としてのCMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と、結着剤としてのSBR（スチレンブタジエンゴム）とが、 $98:1:1$ の質量比となるように混合して、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを、銅箔から成る負極集電体の両面上に塗布した後、乾燥、圧延して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された構造の負極を作製した。尚、負極活物質の充填密度は $1.60\text{ g}/\text{cm}^3$ とした。

[0016] 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを $3:7$ の体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を $1\text{ mol}/\text{リットル}$ となるように溶解させて、非水電解液を調製した。

[0017] 〔電池の組立〕

上記正極及び上記負極にそれぞれリード端子を取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻取り電極体を作製した。次に、この電極体を、電池外装缶内に挿入した後、非水電解液を 4.5 g 注入し、封止して電池A1を作製した。尚、電池A1の設計容量は 2600 mAh であり、設計容量に対する電解液量は、 $1.73\text{ g}/\text{Ah}$ であった。

また、充電終止電圧が 4.35 V となるように電池設計を行い、この電位で、正極の充電容量に対する負極の充電容量の比率（負極充電容量／正極充電容量であって、以下、単に、充電容量比と略すことがある）が 1.08 となるように設計した。更に、セパレータとして、平均孔径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚が $16\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率が 47% である微多孔質ポリエチレン膜を用いた。

[0018] （実施例2）

フッ素オイルとして、CTFEの低重合体（ダイキン工業株式会社製ダイフロイル#20、平均分子量：約 1000 、 25°C での粘度： $700\sim30$

00 mPa・s、液状)を用いたこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池A2と称する。

[0019] (実施例3)

フッ素オイルとして、CTFEの低重合体(ダイキン工業株式会社製ダイフロイル#50、平均分子量:約1100、25℃での粘度:5000 mPa・s以上、ワックス状)を用いたこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池A3と称する。

[0020] (実施例4)

フッ素オイルであるCTFE低重合体(ダイキン工業株式会社製ダイフロイル#1)を、無機粒子100質量部に対して1.0質量部となるように添加したこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池A4と称する。

[0021] (実施例5)

フッ素オイルであるCTFE低重合体(ダイキン工業株式会社製ダイフロイル#1)を、無機粒子100質量部に対して10.0質量部となるように添加したこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池A5と称する。

[0022] (実施例6)

フッ素オイルとして、PFPE低重合体(ダイキン工業株式会社製デムナムS-20、平均分子量:約2700、25℃での粘度:約100 mPa・s、液状)を用いたこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池A6と称する。

[0023] (比較例)

無機粒子層にフッ素オイルを添加しないこと以外は、電池A1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池Zと称する。

[0024] (実験)

〔容量維持率〕

電池 A 1 ～ A 6、Z を、下記に示す条件で 200 サイクル充放電し、(1) 式から容量維持率を算出した。その結果を、表 1 に示す。

・充放電条件

0.5 It (1300 mA) の電流で 4.35 V まで定電流充電を行った後、定電圧で電流が 1/20 It (52 mA) になるまで充電した。10 分間休止した後、0.5 It (1300 mA) の電流で、2.75 V まで定電流放電を行った。

[0025] 容量維持率 (%) = (200 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100 … (1)

[0026] 〔負荷率〕

電池 A 1 ～ A 6、Z を、下記に示す 2 つ条件〔条件 (a)、条件 (b)〕で 1 回ずつ充放電し、(2) 式から負荷率を算出した。その結果を、表 1 に示す。

・充放電条件

(a) 休止時間を 20 分間とした以外は、上記容量維持率で示した充放電条件と同様の条件

(b) 休止時間を 20 分間とし、且つ、放電電流を 2.0 It (5200 mA) とした以外は、上記容量維持率で示した充放電条件と同様の条件

[0027] 負荷率 (%) = [条件 (b) での放電容量 / 条件 (a) での放電容量] × 100 … (2)

[0028]

[表1]

電池	無機粒子層	フッ素オイル					容量維持率 [%]	負荷率 [%]
		種類	平均分子量	粘度 (25℃) [mPa・s]	無機粒子に対する割合 (質量部)	添加部位		
A 1	有	ダイフロイル #1	約 500	10~30	0.1	無機粒子層	91	81
A 2		ダイフロイル #20	約 1000	700~3000			89	81
A 3		ダイフロイル #50	約 1100	>5000			83	81
A 4		ダイフロイル #1	約 500	10~30	1.0		92	80
A 5				10~30	10		83	80
A 6		デラム S-20	約 2700	約 100	0.1		86	81
Z		無添加	-	-	-	-	81	81

[0029] 正極表面に無機粒子層が形成され、且つ、この無機粒子層にフッ素オイルが添加された電池 A 1 ~ A 6 は、正極表面に無機粒子層が形成されただけの電池 Z に比べて、容量維持率が向上していることから、充放電サイクル特性が改善したといえる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

フッ素オイルは電解液との親和性が極めて低く、電解液を撥く。したがって、電池 A 1 ~ A 6 の如く、無機粒子層にフッ素オイルが添加されていれば、無機粒子層で電解液が撥かれるため、正極側に浸透する電解液の量が減少する。このため、電解液が正極側に偏在するのを抑制でき、負極側に多くの電解液を供給することが可能となる。この結果、正極側と負極側とにバランス良く電解液を配分することができるので、負極の劣化を抑制できる。これに対して、電池 Z では、無機粒子層にフッ素オイルが添加されていないので、無機粒子層の吸液機能が大きくなって、電解液が正極側に偏在する。このため、負極内部に十分な電解液量を確保できなくなって、負極が劣化し、サイクル特性が低下すると考えられる。

[0030] また、フッ素オイルの粘度が異なる電池 A 1 ~ A 3 を比較した場合、粘度が高くなるにしたがって、容量維持率が低下することから、充放電サイクル特性が低下することがわかる。粘度が高くなると、無機粒子層を形成する水系スラリーにフッ素オイルが均一に分散し難く、電解液が正負極に浸透する割合を均一に制御することが難しくなるからである。このようなことを考慮すれば、25℃におけるフッ素オイルの粘度は5000mPa・S（5.0

P a · S) 以下であることが好ましい。また、フッ素オイルとして C T F E の低重合体を用いた場合には、平均分子量は 1 0 0 0 以下であることが好ましい。

[0031] 更に、フッ素オイルの添加量が異なる電池 A 1、A 4、A 5 を比較した場合、フッ素オイルの添加量が多くなると、容量維持率が低下しており、充放電サイクル特性が低下することがわかる。フッ素オイルの添加量が多くなると、無機粒子層の吸液機能が小さくなり過ぎて、正極内部に十分な電解液量を確保できなくなって、正極が劣化するからである。このようなことを考慮すれば、フッ素オイルの割合は、無機粒子 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部以下であることが好ましく、特に、5 質量部以下であることが望ましい。

[0032] 一方、フッ素オイルの添加量が少なくなると、電解液を撥く効果が十分に発揮されないため、電解液が正極側に偏って、充放電サイクル特性の改善効果が不十分となる。このため、フッ素オイルの割合は、無機粒子 1 0 0 質量部に対して 0. 0 0 1 質量部以上であることが好ましく、特に、0. 0 1 質量部以上であることが好ましい。

[0033] 尚、正極表面に無機粒子層が形成された電池 A 1 ~ A 6、Z を比べると、略同等の負荷特性となっていることが認められる。

[0034] [第 2 実施例]

(実施例 1)

電池 B 1 の作製に用いる正極と無機粒子層の作製について、以下に説明する。電池 B 1 では、正極合剤層にフッ素オイルを添加する一方、無機粒子層にフッ素オイルを添加しなかった。なお、電池 B 1 の作製にあたり、正極と無機粒子層以外のものは、第 1 実施例と同様のものを用いた。

[0035] [電池 B 1 の正極の作製]

先ず、A l 及び M g がそれぞれ 1. 0 モル% 固溶されており、Z r が 0. 0 5 モル% 含有されているコバルト酸リチウム粒子（正極活物質）を作製した。尚、上記 Z r は、コバルト酸リチウム粒子の表面に付着した状態で存在している。

次に、この正極活物質と、炭素導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるP V D F（ポリフッ化ビニリデン）と、フッ素オイルとしてのC T F E低重合体（ダイキン工業株式会社製ダイフロイル# 20、平均分子量：約1000、25℃での粘度：700～3000 m P a · s、液状）とを、95：2.5：2.5：0.03質量比で秤量した。即ち、上記フッ素オイルを、正極合剤（正極活物質と、アセチレンブラックと、P V D Fとの合計量）100質量部に対して0.03質量部となるように添加した。その後、N M Pを溶剤とし、混合機を用いて、正極活物質と炭素導電剤と結着剤とフッ素オイルとを混合し、正極合剤スラリーを調製した。

[0036] 次に、アルミニウム箔から成る正極集電体の一方の面に上記正極合剤スラリーを塗布した後、塗布部を上側にして乾燥した。次に、上記正極集電体の他方の面に上記正極合剤スラリーを塗布した後、塗布部を上側にして乾燥した。最後に、圧延を行って、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された構造の正極を作製した。正極の充填密度は3.60 g / c m³とした。

[0037] [電池B1の無機粒子層の作製]

先ず、溶剤として水と、無機粒子としての酸化チタン（T i O₂、平均粒子径：0.25 μ m、表面処理層無、石原産業株式会社製C R - E L）と、水系バインダーとしてのS B Rと、分散剤としてのC M C（カルボキシメチルセルロース）とを用いて、無機粒子層形成のための水系スラリーを調製した。

ここで、水系スラリーを調製する際、無機粒子の固形分濃度を40質量%とした。また、無機粒子100質量部に対して水系バインダーが3質量部となるように水系バインダーを添加し、無機粒子100質量部に対してC M Cが0.2質量部となるようにC M Cを添加した。分散機には、プライミクス製フィルミックスを用いた。

[0038] 次に、グラビア方式を用いて、正極の両表面上に上記水系スラリーを塗工した後、溶媒である水を乾燥、除去して、正極の両表面上に無機粒子層を形成した。この無機粒子層の厚みは、片面が2 μ m（両面の合計で4 μ m）と

なるように形成した。

[0039] (実施例 2)

C T F E 低重合体を、正極合剤 1 0 0 質量部に対して 0. 0 5 質量部となるように添加したこと以外は、電池 B 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 B 2 と称する。

[0040] (実施例 3)

C T F E 低重合体を、正極合剤 1 0 0 質量部に対して 0. 1 質量部となるように添加したこと以外は、電池 B 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 B 3 と称する。

[0041] (実施例 4)

C T F E 低重合体を、正極合剤 1 0 0 質量部に対して 0. 0 0 5 質量部となるように添加したこと以外は、電池 B 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 B 4 と称する。

[0042] (実験)

電池 B 1 ～ B 4 を、上記第 1 実施例の実験に示した条件と同様の条件で充放電し、第 1 実施例の実験と同様の方法で容量維持率と負荷率とを算出したので、それらの結果を表 2 に示す。尚、表 2 には、上記電池 Z の実験結果を、併せて示す。

[0043] [表2]

電池	無機 粒子層	フッ素オイル					容量維 持率 [%]	負荷率 [%]
		種類	平均分 子量	粘度 (25℃) [mPa・s]	正極合剤の 総量に対す る割合 (質量部)	添加部位		
B 1	有	ダイフロイド #20	約 1000	700～ 3000	0.03	正極合剤層	91	84
B 2					0.05		90	84
B 3					0.1		87	83
B 4					0.005		85	84
Z		無添加	-	-	-	-	81	81

[0044] 表 2 から明らかなように、正極表面に無機粒子層が形成されただけの電池 Z は、正極表面に無機粒子層が形成され、且つ、正極合剤層にフッ素オイルが添加された電池 B 1 ～ B 4 に比べて、容量維持率が低下しているため、充

放電サイクル特性が劣っているといえる。これは、電池 Z では、正極合剤層にフッ素オイルが添加されていないので、正極側での吸液機能が大きくなって、電解液が正極側に偏在する。このため、負極内部に十分な電解液量を確保できなくなって、負極が劣化するためと考えられる。これに対して、電池 B 1 ～ B 4 では、正極合剤層にフッ素オイルが添加されているので、正極側での吸液機能が余り大きくなり、電解液が正極側に偏在するのを抑えることができる。したがって、負極内部にも十分な電解液量を確保できるので、負極の劣化を抑制できる。

[0045] 加えて、電池 B 1 ～ B 4 は、電池 Z に比べて、負荷率が高くなっているため、負荷特性が向上している。これは、電池 Z の如く、正極合剤層にフッ素オイルが添加されていない状態で、正極表面に無機粒子層を形成した場合には、無機粒子層の形成時に用いるバインダーや増粘剤が、正極合剤層中に浸透する。したがって、正極活物質の表面が、バインダーや増粘剤で覆われることがあるので、負荷特性が低下する。これに対して、電池 B 1 ～ B 4 の如く、正極合剤層中にフッ素オイルが添加された状態で、正極表面に無機粒子層を形成した場合には、フッ素オイルによる撥水効果が発現される。したがって、無機粒子層の形成時に用いるバインダーや増粘剤が、正極合剤層中に浸透するのを抑えることができる。この結果、正極活物質の表面が、バインダーや増粘剤で覆われるのを抑制できるので、負荷特性の低下を抑止できる。

[0046] 以上のように、電解液が正負極に浸透する割合を制御することが可能となるので、充放電サイクル特性を改善することができる。また、正極活物質の表面がバインダーや増粘剤で覆われるのを抑制できるので、負荷特性の低下を抑止できる。

[0047] ここで、電池 B 1 ～ B 4 を比較した場合、フッ素オイルの濃度が最も高い電池 B 3 はフッ素オイルの濃度が低い電池 B 1、B 2、B 4 と比べて、負荷率が低下していることから、負荷特性が若干低下していることが認められる。これは、フッ素オイルの濃度が高くなると、正極活物質がフッ素オイルで

覆われることによるものと考えられる。したがって、フッ素オイルの濃度が高過ぎるのは好ましくない。具体的には、正極合剤 100 質量部に対するフッ素オイルの割合は、1 質量部以下であることが望ましく、特に、0.1 質量部以下であることが望ましい。

[0048] 一方、電池 B 1 ～ B 4 を比較した場合、フッ素オイルの濃度が最も低い電池 B 4 はフッ素オイルの濃度が高い電池 B 1 ～ B 3 と比べて、容量維持率が低下していることから、サイクル特性が若干低下していることが認められる。これは、フッ素オイルの濃度が低くなると、電解液を撥く効果が不十分になる。このため、負極内部に十分な電解液量を確保できなくなるので、充放電サイクル特性の改善効果が小さくなるからである。したがって、フッ素オイルの濃度が低過ぎるのは好ましくない。具体的には、正極合剤 100 質量部に対するフッ素オイルの割合は 0.001 質量部以上であることが望ましく、特に、0.005 質量部以上であることが望ましい。

[0049] 尚、上述のように、フッ素オイルの添加量が少量で足るのは、以下に示す理由による。フッ素オイルは正極活物質と比較して比重が小さい。したがって、図 1 に示すように、正極集電体 1 に正極合剤スラリーを塗布した後乾燥する際に、バインダーと共にフッ素オイルがマイグレーションし、正極合剤層 2 の表面側（正極集電体 1 から離れた部位）に偏在する。図 1 において正極合剤層 2 の表面側とは、正極合剤層 2 の表面に存在するハッチングで示される部位 21 である。即ち、フッ素オイルは必要性の高い部位に偏在することになるので、多量にフッ素オイルを添加することなく、フッ素オイルの添加効果が発揮されるからである。

[0050] [第 3 実施例]

（実施例）

正極表面に無機粒子層を形成しないこと以外は、電池 B 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 C と称する。

[0051] （比較例）

正極合剤層にフッ素オイルを添加しないこと以外は、電池Cと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池Yと称する。

[0052] (実験)

電池C、Yを、第1実施例の実験に示した条件と同様の条件で充放電し、第1実施例の実験と同様の方法で容量維持率と負荷率とを算出したので、それらの結果を表3に示す。

[0053] [表3]

電池	無機粒子層	フッ素オイル					容量維持率 [%]	負荷率 [%]
		種類	平均分子量	粘度 (25℃) [mPa・s]	正極合剤層の総量に対する割合 (質量部)	添加部位		
C	無	ダイポール #20	約 1000	700～3000	0.03	正極合剤層	84	86
Y		無添加	-	-	-		70	86

[0054] 電池Cと電池Yは、共に正極表面に無機粒子層が形成されていない。表3から明らかなように、正極合剤層にフッ素オイルが添加された電池Cは、正極合剤層にフッ素オイルが添加されていない電池Yに比べて、容量維持率が改善しているため、充放電サイクル特性が向上しているといえる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。正極表面に無機粒子層を形成しない場合でも、負極内部に十分な電解液量を確保できなくなるという問題は存在する。しかし、電池Cの如く、正極合剤層にフッ素オイルを添加すれば、フッ素オイルの撥水効果により、電解液が正極側に偏在するのを抑制できる。したがって、負極内部に十分な電解液量を確保できるからである。

[0055] (その他の事項)

(1) 無機粒子層や正極合剤層に添加するフッ素オイルの種類は特に限定されないが、常温では、微粒子状等の固体で存在するのではなく、液状で存在している。フッ素オイルとして、具体的には、上述のクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテルの他に、クロロトリフルオロエチレンの変性体、及びパーフルオロポリエーテルの変性体を用いることができる。こ

これらのフッ素オイルを用いれば、耐熱性、不燃性、耐薬品性に優れると共に、電気化学的安定性に優れ、しかも、無機粒子層形成に用いる水系スラリーや正極合剤スラリーに添加した場合に、沈降や凝集を抑制できる。このように、分散性に優れるため、スラリー安定性が向上する。

[0056] 尚、クロロトリフルオロエチレン又はその変性体を用いる場合には、その分子量が100以上1000以下であることが好ましく、パーフルオロポリエーテル又はその変性体を用いる場合には、その分子量が100以上1000以下であることが好ましい。

クロロトリフルオロエチレン又はその変性体の分子量が100未満であったり、パーフルオロポリエーテル又はその変性体の分子量が100未満であった場合には、フッ素オイルの安定性が低下する。一方、クロロトリフルオロエチレン又はその変性体の分子量が1000を超えたり、パーフルオロポリエーテル又はその変性体の分子量が10000を超えた場合には、粘度が高くなって、ゲル状になるという問題を生じることがある。

[0057] (2) 無機粒子層において電解液を撥くには、無機粒子層を形成する際に用いる水系スラリーの結着剤として、PVdF-CTFEを用いるような方法も考えられる。しかしながら、PVdF-CTFE樹脂は、CTFEの添加によりPVdFの結晶構造が壊れるため、PVdF単独の場合よりも電解液による膨潤量が大きくなる。そのため、CTFEによる電解液を撥く効果よりも、結着剤の膨潤による保液効果が大きくなり、逆に正極側に浸透する電解液量が増加する。したがって、水系スラリーの結着剤としてPVdF-CTFEを用いるのは好ましくない。尚、同様の理由により、正極合剤スラリーの結着剤としてPVdF-CTFEを用いるのは好ましくない。

[0058] (3) 無機粒子層の形成時に用いるスラリーの溶媒としては、水を用いることが好ましい。無機粒子層の形成時に用いるスラリーの溶媒としてNMP等の有機溶媒を用いた場合、スラリーの分散安定性は良好であるが、有機溶媒やバインダーが電極内部へ拡散することにより正極中のバインダーが膨潤し、エネルギー密度が低下するといった問題がある。したがって、エネルギー

密度の低下を抑制し、環境負荷を軽減するという観点から、無機粒子層の形成時に用いるスラリーの溶媒として水を用いることが望ましい。

[0059] ここで、無機粒子層の形成時に水系バインダーを用いる場合、水系バインダーの材質は、特に制約されるものではないが、

- (a) 無機粒子の分散性確保(再凝集防止)
- (b) 電池の製造工程に耐え得る密着性の確保
- (c) 非水電解質を吸収した後の膨潤による無機粒子間の隙間の充填
- (d) 非水電解質の溶出抑制

等の性質を総合的に満足するものが好ましい。また、電池性能を確保するためには、少量の水系バインダーで、これらの効果を発揮することが好ましい。したがって、無機粒子層における水系バインダーの上限値は、無機粒子100質量部に対して30質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは10質量部以下であり、さらに好ましくは5質量部以下である。一方、無機粒子層中における水系バインダーの下限値は、無機粒子100質量部に対して0.1質量部以上が一般的である。

[0060] 水系バインダーの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等や、その変性体及び誘導体、アクリロニトリル単位を含む共重合体、ポリアクリル酸誘導体等が好ましく用いられる。特に、少量の添加で、(a)及び(c)の特性を十分に発揮させるためには、アクリロニトリル単位を含む共重合体が好ましく用いられる。

本発明における水系バインダーは、例えば、エマルション樹脂または水溶性樹脂の形態として用いることができる。

[0061] (4) スラリーの分散方法としては、プライミクス社製フィルミックスやビーズミルを用いた湿式分散法が好適である。特に、本発明で用いる無機粒子の粒子径は小さいことが好ましいので、機械的に分散処理を施さないと、スラリーの沈降が激しく、均質な膜を形成することができない。このため、塗料の分散に用いる分散法が好ましく用いられる。

(5) 本発明に用いるフッ素オイルは、分散時に潤滑剤の役割を果たし、水系スラリーによる分散機の容器の摩耗を低減することができる。分散機容器の材質は、特に限定はないが、無機粒子層に用いる無機粒子と同じ材質、または他のセラミック材が好ましい。

[0062] (6) 正極表面に無機粒子層を形成する方法としては、ダイコート法、グラビアコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。特に、グラビアコート法及びダイコート法が好ましく用いられる。また、溶媒やバインダーが電極内部に拡散すると、無機粒子層と正極との接着強度の低下等が生じる。したがって、早いスピードで塗工可能で、乾燥時間の早い方法を用いるのが望ましい。スラリー中の固形分濃度は、塗工方法によっても大きく異なるが、機械的に厚みの制御が困難な、スプレーコート法、ディップコート法、及びカーテンコート法は固形分濃度が低いことが好ましく、具体的な固形分濃度は3～30質量%の範囲が好ましい。また、ダイコート法やグラビアコート法等においては、固形分濃度が高くて良く、具体的な固形分濃度は5～70質量%程度であっても良い。

[0063] (7) 無機粒子層の形成は、正極表面に設けることに限定するものではなく、正極側のセパレータの表面に形成したり、又は、無機粒子層（無機粒子シート）のみを別途作製し、これを正極とセパレータとの間に配置する構成であっても良い。

[0064] (8) 無機粒子層の厚みが小さ過ぎると、無機粒子層の形成効果が不十分となる。一方、無機粒子層の厚みが大き過ぎると、電池の負荷特性の低下や、エネルギー密度の低下を招く。このようなことを考慮すれば、無機粒子層の厚みは4 μm 以下であることが望ましく、0.5～4 μm の範囲内であることがより望ましく、0.5～2 μm の範囲内であることが特に望ましい。そして、このように無機粒子層の厚みを規制するのであれば、無機粒子の平均粒子径は1 μm 以下であることが望ましく、特に、0.8 μm 以下に規制するのが望ましい。また、無機粒子の平均粒子径が小さ過ぎると、無機粒子同士で凝集し易くなるため、無機粒子の平均粒子径は0.1 μm 以上であるこ

とが好ましい。尚、本明細書における平均粒子径は、レーザー回折法により測定した値である。

[0065] (9) 無機粒子が、ルチル型チタニア（ルチル型酸化チタン）及び／又はアルミナ（酸化アルミニウム）であることが望ましい。これらの無機粒子は、電池内での安定性に優れ（即ち、リチウムとの反応性が低く）、しかも、低コストだからである。但し、無機粒子としては、これらのものに限定するものではなく、ジルコニア（酸化ジルコニウム）や、マグネシア（酸化マグネシウム）等であっても良い。

[0066] (10) 本発明に用いる正極活物質としては、層状構造を有するものが挙げられる。特に、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物が好ましく用いられる。このようなりチウム遷移金属酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト－ニッケル－マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム－ニッケル－マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム－ニッケル－コバルトの複合酸化物などのコバルトまたはマンガンを含むリチウム複合酸化物が挙げられる。これら正極活物質は単独で用いてもよく、他の正極活物質と混合して用いてもよい。

[0067] (11) 本発明において用いる負極活物質は、特に限定されるものではなく、非水電解質二次電池の負極活物質として用いることができるものであれば、何れも使用することができる。負極活物質としては、黒鉛及びコークス等の炭素材料、酸化錫等の金属酸化物、ケイ素及び錫等のリチウムと合金化してリチウムを吸蔵することができる金属、金属リチウム等が挙げられる。本発明における負極活物質としては、特に黒鉛等の炭素材料が好ましく用いられる。

[0068] (12) 本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来から非水電解質二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを使用することができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が特に好ましく用いられる。具体的には、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）を、1：9～5：

5の範囲内とすることが好ましい。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が例示される。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示される。また、上記環状カーボネートと、1, 2-ジメタキシエタン、1, 2-ジオキシエタン等のエーテル系溶媒との混合溶媒を用いてもよい。

[0069] (13) 本発明において用いる非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。特に、 LiXF_y （式中、Xは、P、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である）、及びリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である）からなるグループより選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0070] (14) 電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に、電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質などを用いてもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム化合物と、これを溶解、保持する溶媒が、電池の充電時や放電時或いは保存時の電圧で分解されない限り、制約なく用いることができる。

[0071] (15) 非水電解質二次電池に添加する電解液量は、設計容量に対して、1.0 [g/Ah] 以上、3.0 [g/Ah] 以下であることが好ましい。設

計容量に対する電解液量が 1.0 [g/Ah] 未満の場合には、電極内に十分に電解液を供給することが難しく、充放電サイクル特性が低下する。一方、設計容量に対する電解液量が 3.0 [g/Ah] を超えている場合には、正負極に十分電解液が行き渡るため、フッ素オイルを添加することにより実現される効果が小さくなる。また、設計容量に対する電解液量が多い場合は、電解液の分解によるガス発生量が多く、保存特性や高温サイクル特性が低下する。

[0072] (16) 本発明において、正極の充電容量に対する負極の充電容量の比率（負極充電容量／正極充電容量）は、 $1.0 \sim 1.1$ の範囲に規制するのが好ましい。充電容量比を 1.0 以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを抑制することができ、これによって、電池のサイクル特性及び安全性を高めることができる。但し、充電容量比が 1.1 を越えると、体積当りのエネルギー密度が低下するため好ましくない場合がある。尚、充電容量比は、電池の充電終止電圧に対応して設定されるものである。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源で、特に高容量が必要とされる用途に適用することができる。また、高温での連続駆動が要求される高出力用途で、HEVや電動工具といった電池の動作環境が厳しい用途にも展開が期待できる。

符号の説明

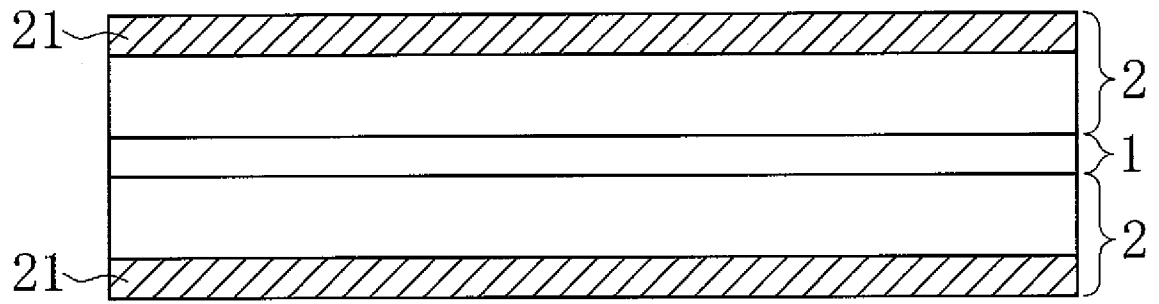
- [0074]
- 1 正極集電体
 - 2 正極合剤層
 - 21 フッ素オイルが主として存在する部位

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体の表面に、正極活物質を含む正極合剤層が形成される構造の正極と、
負極集電体の表面に、負極活物質を含む負極合剤層が形成される構造の負極と、
上記正極及び上記負極の間に設けられたセパレータと、
溶媒と溶質とが含まれた非水電解質と、
を備え、且つ、上記正極集電体と上記セパレータとの間には、フッ素オイルが存在していることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項2] 上記正極と上記セパレータとの間には、無機粒子とバインダーとを含む無機粒子層が設けられている、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 上記無機粒子層は上記正極の表面に設けられ、且つ、該無機粒子層に上記フッ素オイルが含まれている、請求項2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 上記フッ素オイルの割合が、上記無機粒子100質量部に対して0.001質量部以上10質量部以下に規制される、請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 上記正極合剤層中にフッ素オイルが含まれている、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 上記正極合剤層には導電剤と結着剤とが含まれており、該導電剤と該結着剤と上記正極活物質とから成る正極合剤100質量部に対する上記フッ素オイルの割合が、0.001質量部以上1質量部以下に規制される、請求項5に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 上記フッ素オイルが、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテル、クロロトリフルオロエチレンの変性体、及びパーフルオロポリエーテルの変性体から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。

- [請求項8] 上記クロロトリフルオロエチレン又はその変性体の分子量が100以上1000以下であり、パーフルオロポリエーテル又はその変性体の分子量が100以上10000以下である、請求項7に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項9] B型粘度計を用い、温度25℃、回転数60rpmという条件下での上記フッ素オイルの粘度を測定した場合、該粘度が5000mPa・s以下である、請求項1～8の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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)

H01M10/058, H01M4/13, H01M4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y A	JP 2004-265609 A (Sony Corp.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims 3, 7, 8; paragraphs [0039] to [0058]; fig. 1 & US 2006/0063073 A1 & WO 2004/066420 A1 & KR 10-2005-0092372 A & CN 1739208 A	1, 7-9 2, 3 4-6
Y	JP 2010-153331 A (Toyota Motor Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), claim 1; paragraphs [0004] to [0009], [0044] & WO 2010/073924 A1	2, 3
Y	JP 7-220759 A (Sony Corp.), 18 August 1995 (18.08.1995), claims 1, 3; paragraphs [0009] to [0039] (Family: none)	2, 3

☒ 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
22 May, 2012 (22.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-95354 A (Sharp Corp.), 25 March 2004 (25.03.2004), claim 1; paragraphs [0007] to [0021]; fig. 1 (Family: none)	1, 5, 6, 9 2-4, 7, 8
A	WO 2006/030632 A1 (NOK Kluber Co., Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), entire text & JP 2010-7091 A & US 2008/0032904 A1 & US 2010/0240557 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058 (2010.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i

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))

Int.Cl. H01M10/058, H01M4/13, H01M4/62

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y A	JP 2004-265609 A (ソニー株式会社) 2004.09.24, 請求項 3, 7, 8, 【0039】 - 【0058】、図 1 等 & US 2006/0063073 A1 & WO 2004/066420 A1 & KR 10-2005-0092372 A & CN 1739208 A	1, 7-9 2, 3 4-6
Y	JP 2010-153331 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.07.08, 請求項 1, 【0004】 - 【0009】、【0044】等 & WO 2010/073924 A1	2, 3
Y	JP 7-220759 A (ソニー株式会社) 1995.08.18, 請求項 1, 3, 【0009】 - 【0039】等 (ファミリーなし)	2, 3

☒ 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

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

佐 武 紀子

4 X

4 4 9 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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 A	JP 2004-95354 A (シャープ株式会社) 2004.03.25, 請求項1, 【0007】－【0021】、図1等 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9 2-4, 7, 8
A	WO 2006/030632 A1 (NOKクリューバー株式会社) 2006.03.23, 全文 & JP 2010-7091 A & US 2008/0032904 A1 & US 2010/0240557 A1	1-9