

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146512 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058013
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013)
- (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 2012-076995 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 丸山 高正(MARUYAMA Takamasa); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 森本 卓弥(MORIMOTO Takuya); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 宮本 吉久三(MIYAMOTO Yoshikumi); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 内藤 浩樹, 外(NAITO Hiroki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 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, BN, 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, PA, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図1]

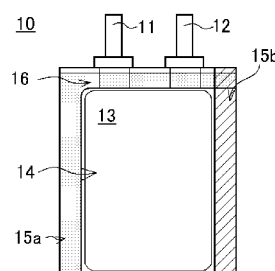


図 1A

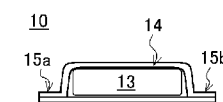


図 1B

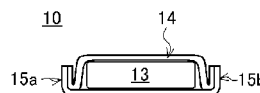


図 1C

(57) Abstract: [Problem] To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is suppressed in deterioration of cycle characteristics even in cases where a high-rate charging process is included, and has high capacity retention rate. [Solution] A non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention contains, as a positive electrode active material, lithium nickel cobalt manganese oxide ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, wherein $0.3 < x < 0.6$ and $0.2 < y < 0.4$) and lithium cobaltate or lithium cobaltate to which a different element is added. The nonaqueous electrolyte of this nonaqueous electrolyte secondary battery contains at least one compound that is selected from the group consisting of adiponitrile, glutaronitrile, succinonitrile, malononitrile and oxalonitrile in an amount of 0.05-0.3% by mass, and at least one compound that is selected from the group consisting of 1, 2-dioxane, 1, 3-dioxane and 1, 4-dioxane in an amount of 0.1-3.0% by mass.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/146512 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い非水電解質二次電池を提供すること。【解決手段】本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質としてコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、非水電解質は、アジポニトリル、グルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルからなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物を 0.05～0.3 質量%含有し、かつ、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物を 0.1～3.0 質量%で含有している。

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、ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 今日の携帯電話機、携帯型パーソナルコンピューター、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、さらには、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）や電気自動車（EV）用の電源として、高エネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池が広く利用されている。

[0003] これらの非水電解質二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （ $x=0.01\sim0.99$ ）、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）又は LiFePO_4 などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられている。

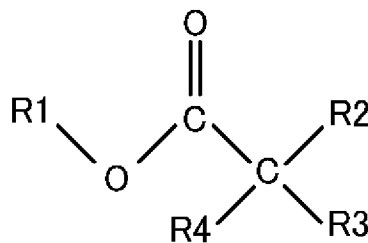
[0004] このうち、特に各種電池特性が他のものに対して優れていることから、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やAl、Mg、Ti、Zr等を添加した異種元素添加コバルト酸リチウムが多く使用されている。しかしながら、コバルトは高価であるとともに資源としての存在量が少ない。そのため、これらのコバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを非水電解質二次電池の正極活物質として使用し続けるには非水電解質二次電池の更なる高性能化が望まれている。

[0005] コバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池は、ハイレート充電過程を含む充放電を繰り返すと、通常レート（1Itないしそれ以下）の充電過程で充放電を繰り返した場合よりも容量の劣化が大きい。これは、充電時にハイレートにすればす

るほど平均充電電圧が高くなるため、非水電解質の分解が促進されるためであると考えられている。なお、ハイレート充電過程は、例えばH E V、P H E VないしE V用等のように、短時間で充電を終える必要がある場合に多く行われる。

[0006] 一方、下記特許文献1には、異種元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、高温保存特性及びハイレート充電を行った場合の過充電安全性を改良する目的で、非水電解質中に下記化1で示される3級カルボン酸エステルを含有させた例が示されている。なお、下記化1で示される3級カルボン酸エステルの具体例としては、メチルトリメチルアセテートないしエチルトリメチルアセテートが含まれる。

[0007] [化1]



(R1～R4は、それぞれ独立して、炭素数4以下のアルキル基（分岐していてもよい）を示す。)

[0008] また、下記特許文献2には、異種元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、過充電時の安全性を向上させ、連続充電時の厚み増加が小さくなるようにする目的で、セパレータの孔径を所定数値範囲に限定するとともに、非水電解質中に1,3-ジオキサソランと、アジポニトリルと、シクロアルキルベンゼン及び／又はベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物とを含有させた例が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-087647号公報

特許文献2：特開2011-198747号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 上記特許文献 1 に開示されている発明によれば、80℃もの高温における容量維持率が良好であり、ハイレート充電に際する過充電時においても安全性が確保された非水電解質二次電池が得られている。しかしながら、上記特許文献 1 には、非水電解質二次電池に対してハイレート充電を行った際のサイクル特性については何も示唆されていない。
- [0011] また、上記特許文献 2 に開示されている発明によれば、1 l t ないしそれ以下の充電電流による充電に際して、過充電特性及びサイクル特性に優れ、電池厚みの増加が少ない非水電解質二次電池が得られている。しかしながら、上記特許文献 1 には、非水電解質二次電池に対して 2 l t ものハイレート充電を行うことについては何も示されておらず、このようなハイレート充電を行った際のサイクル特性については全く不明である。
- [0012] 発明者等は、上記特許文献 1 及び 2 に開示されている構成を備える非水電解質二次電池に対して 2 l t ないしそれ以上のハイレート充電を行った際のサイクル特性について検討したところ、いずれの場合においても、1 l t ないしそれ以下の充電電流で充電を行った場合よりもサイクル特性の劣化が著しいことを知見した。そこで、発明者等は、コバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として含む非水電解質二次電池において、ハイレート充電を行った際のサイクル特性を改善すべく種々検討を重ねてきた。
- [0013] その結果、正極活物質として、コバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムだけでなく、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを共存させたものを用いるとともに、非水電解質として所定の組成のものを用いると、2 l t ないしそれ以上のハイレート充電過程を含んでいてもサイクル特性が劣化し難くなり、容量維持率も高い非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。
- [0014] すなわち、本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムや異種元素添

加コバルト酸リチウムを含むものを用いた場合において、ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、

正極活物質を有する正極極板と、負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、セパレータとを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、

前記非水電解質は、

アジポニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$)、グルタロニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$)、スクシノニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$)、マロノニトリル ($\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CN}$) 及びオキサロニトリル ($\text{CN}-\text{CN}$) からなる群より選択された少なくとも1種の化合物（以下、これらの化合物を総称して「ニトリル化合物」ということがある。）の含有量が0.05～0.3質量%であり、かつ、

1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物（以下、これらの化合物を総称して「ジオキサン化合物」ということがある。）の含有量が0.1～3.0質量%であることを特徴とする。

[0016] 本発明の非水電解質二次電池においては、正極活物質としてコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの両者を含むものを用い、非水電解質中にニトリル化合物及びジオキサン化合物をそれぞれ所定の濃度範囲で含むものを用いることにより、ハイレートの充電過程を含む場合であっても、従来例の非水電解質二次電池に比してサイクル特性の劣化が少なくなる。そのため、本発明の非水電解

質二次電池によれば、ハイレートの充電過程が多く採用されるH E V、P H E VないしE V等に最適な非水電解質二次電池が得られる。

[0017] なお、正極活物質がコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムのみからなるもの、もしくはニッケルコバルトマンガン酸リチウムのみからなるものでは、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、ハイレートの充電過程を含まない、すなわち、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、正極活物質が、コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと他のリチウム遷移金属複合酸化物（例えばマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウム）との混合物からなる場合も、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。

[0018] なお、ニトリル化合物含有量が非水電解質全体に対して0. 05質量%未満では、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、ニトリル化合物含有量が非水電解質全体に対して0. 3質量%を超える場合は、ハイレート充電過程を含む場合のサイクル特性だけでなく、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性も低下してしまう。

[0019] さらに、ジオキサン化合物含有量が非水電解質全体に対して0. 1質量%未満の場合は、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、ジオキサン化合物願流量が非水電解質全体に対して3. 0質量%を超える場合は、ハイレート充電過程を含む場合のサイクル特性だけでなく、充電過程が1 l tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性も低下してしまう。

[0020] なお、本発明の非水電解質二次電池で使用し得る負極活物質としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素及び易黒鉛化性炭素などの炭素原料、 LiTiO_2 及び TiO_2 などのチタン酸化物、ケイ素及びスズなどの半金属元素、酸化ケイ素（ SiO_x 、 $0.5 \leq x < 1.6$ ）、又は Sn-Co 合金等が挙げられる。

[0021] また、本発明の非水電解質二次電池において使用し得る非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などの環状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）、 γ -バレロラクトン（ γ -VL）などの環状カルボン酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、ジブチルカーボネート（DBC）などの鎖状炭酸エステル、フッ素化された鎖状炭酸エステル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステル、N、N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノンなどのアミド化合物、スルホランなどの硫黄化合物、テトラフルオロ硼酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウムなどの常温溶融塩などが例示できる。これらは2種以上混合して用いることが望ましい。これらの中では、特に誘電率が大きく、非水電解質のイオン伝導度が大きい環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルが好ましい。

[0022] なお、本発明の非水電解質二次電池で使用する非水電解質中には、電極の安定化用化合物として、さらに、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチルカーボネート（VEC）、無水コハク酸（SUCAH）、無水マイレン酸（MAAH）、グリコール酸無水物、エチレンサルファイト（ES）、ジビニルスルホン（VS）、ビニルアセテート（VA）、ビニルピバレート（VP）、カテコールカーボネート、ビフェニル（BP）などを添加してもよい。これらの化合物は、2種以上を適宜に混合して用いることもできる。

[0023] また、本発明の非水電解質二次電池で使用する非水溶媒中に溶解させる電解質塩としては、非水電解質二次電池において一般に電解質塩として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなりチウム塩としては、 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 、 Li_2B_{10}

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。これらの中でも、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が特に好ましい。前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

[0024] さらに、本発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質は液状のものだけでなく、ゲル化されているものであってもよい。

[0025] 本発明の非水電解質二次電池においてはコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの含有割合は、質量比で、コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム＝ $2 : 8 \sim 8 : 2$ であることが好ましい。

[0026] 正極活物質中のコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの含有割合は、少なくなるとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの特性が大きく現れるようになり、多くなると逆に正極活物質中のコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの特性が大きく現れるようになり、いずれの場合においてもハイレートの充電過程を含む場合には、充放電サイクル特性の劣化割合が大きくなる。

[0027] また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記異種元素添加コバルト酸リチウムは、 Mg 、 Zr から選択された少なくとも1種が添加されていることが好ましい。

[0028] コバルト酸リチウムに添加される異種元素としては、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 等が知られているが、特に Mg 、 Zr から選択された少なくとも1種を用いれば、本発明の上記効果が良好に奏される。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1 Aは各実施例及び比較例で各種電池特性の測定に用いたラミネート形非水電解質二次電池の平面図であり、図1 Bは図1 Aの底面図であり、図1 Cは実使用時のラミネート形非水電解質二次電池の底面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明を実施するための形態を各種実施例及び比較例を用いて詳細

に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池を例示するものであって、本発明をこの実施例に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0031] [正極活物質の調製]

正極活物質は、異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガ酸リチウムの混合物からなるものを用いた。異種元素添加コバルト酸リチウムは次のようにして調製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用いた。コバルト (Co) 源には、炭酸コバルト合成時にジルコニウム (Zr) をコバルトに対して 0.15 mol % と、マグネシウム (Mg) を 0.5 mol % となるようにして共沈させ、その後、熱分解反応によって得られたジルコニウム、マグネシウム添加四酸化三コバルト (Co_3O_4) を用いた。次いで、炭酸リチウム及びジルコニウム、マグネシウム添加四酸化三コバルトを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において 850℃ で 24 時間焼成した後粉砕することによりジルコニウム、マグネシウム添加コバルト酸リチウム粒子を得た。なお、以下においては、このジルコニウム、マグネシウム添加コバルト酸リチウムを単に「異種元素添加コバルト酸リチウム」という。

[0032] また、ニッケルコバルトマンガ酸リチウムは、次のようにして調製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウムを用い、ニッケルコバルトマンガ源には、硫酸ニッケル (NiSO_4) と硫酸コバルト (CoSO_4) と硫酸マンガ (MnSO_4) との混合水溶液をアルカリ溶液と反応させ、共沈することによって得たニッケルコバルトマンガ複合水酸化物を用いた。そして、リチウム源の出発原料として用意した炭酸リチウムとニッケルコバルトマンガ複合水酸化物とを所定の割合となるように秤量して乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気雰囲気下において 900℃ で 15 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトマンガ

ン酸リチウムを得た。

[0033] このようにして得られた異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとをそれぞれ乳鉢で粉碎し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する組成となるように、それぞれ単独ないしは両者を秤量して、混合し、正極活物質とした。なお、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する正極活物質の組成は、下記表 1～表 3 に纏めて示してある。

[0034] [正極極板の作製]

このようにして得られた正極活物質が 94 質量%、導電剤としての炭素粉末が 3 質量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が 3 質量%となるように混合し、これを N-メチル-2 ピロリドン (NMP) 溶液に投入、混練して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚さ 15 μm のアルミニウム箔製の正極芯体の両面にドクターブレード法により塗布した後、乾燥させて、正極芯体の両面に正極合剤層を形成した。その後、圧縮ローラを用いて圧縮し、所定幅の短冊状に切り出して正極極板を作製した。

[0035] [負極極板の作成]

黒鉛粉末 95 質量%、カルボキシメチルセルローズ (CMC) 3 質量%、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 2 質量%を水に分散させて負極合剤スラリーを調製した。次いで、厚さ 8 μm の銅製の負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布後、乾燥して負極芯体の両面に負極合剤層を形成した。この後、圧縮ローラを用いて圧縮し、所定幅の短冊状に切り出して負極極板を作製した。

[0036] なお、黒鉛の電位はリチウム基準で 0.1 V である。また、正極極板及び負極極板の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位 (リチウム基準で 4.3 V) において、正極極板と負極極板の充電容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) が 1.1 となるように調整した。

[0037] [セパレータの作製]

ポリエチレン混合物と、無機粉体及び可塑剤を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、無機粉体及び可塑剤をそれぞれ抽出除去及び乾燥し、膜厚 $16\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 47% となるように延伸し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに共通して使用する微多孔質膜セパレータを作製した。

[0038] [非水電解質の調製]

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比 $30:60:10$ の割合で混合した後、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1 M （モル／リットル）となるように溶解して非水電解質を調製した。この非水電解質に対し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する組成となるように、適宜所定量のニトリル化合物ないしジオキサン化合物を添加して使用した。実施例 1～13 及び比較例 1～11 に対応するそれぞれの非水電解質の組成は、表 1～表 3 にまとめて示してある。

[0039] [電池の作製]

電池の構成は、正極極板及び負極極板のそれぞれにリード端子を取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻き取ったものをプレスして、偏平状に押し潰した巻回電極体を作製し、電池外装体としてアルミニウムラミネートを用いたものに入れて注液を行い、封止して試験用のラミネート形非水電解質二次電池とした。なお、このラミネート形非水電解質二次電池のサイズは厚み 3.6 mm ×幅 35 mm ×長さ 62 mm であり、設計容量は充電終止電圧を 4.2 V として 650 mAh である。

[0040] このラミネート形非水電解質二次電池の構成を図 1 に示す。ラミネート形非水電解質二次電池 10 は、図 1 A 及び図 1 B に示すように、正極用リード端子 11 及び負極用リード端子 12 を有する偏平状の巻回電極体 13 がラミネート材からなるカップ状の成形体 14 内に配置されており、両側端に第 1 及び第 2 のサイドシール部 15 a 及び 15 b が、上端側にトップシール部 16 がそれぞれ形成されている。なお、両サイド側のサイドシール部 15 a 及

び 1 5 b は、通常は図 1 C に示すようには、両方ともにカップ状の成形体 1 4 側に沿うように折り曲げられて使用される。

[0041] [充放電サイクル特性の測定]

上述のようにして作製された実施例 1 ～ 1 3 及び比較例 1 ～ 1 1 に対応するそれぞれの電池に対して以下のようにして充放電サイクル試験を行った。まず、各電池に対して、25℃において、1 I t = 650 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1 / 50 I t = 13 mA となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。その後、1 I t の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電したときの放電容量を測定して 1 I t 充電時の初期放電容量として求めた。

[0042] 次いで、1 I t 充電時の初期放電容量を測定した各電池について、25℃において、再度 1 I t の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1 / 50 I t となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。この満充電状態の各電池を 1 I t の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電させて 1 サイクルの充放電過程とし、この充放電を繰り返して 200 サイクル目の放電容量を測定した。そして、以下の計算式により 1 I t 充電による容量維持率を求めた。結果を表 1 ～ 表 3 にまとめて示した。

1 I t 充電による容量維持率 (%)

$$= (1 \text{ I t 充電時の初期放電容量} / 200 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0043] 同様に、各電池に対して、25℃において、2 I t = 1300 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1 / 50 I t = 13 mA となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。その後、1 I t の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電したときの放電容量を測定して 2 I t 充電時の初期放電容量として求めた。

[0044] 次に、初期放電容量を測定した各電池について、25℃において、2 l t = 1 3 0 0 m A の定電流で電池電圧が4. 2 Vとなるまで充電し、電池電圧が4. 2 Vに達した後は4. 2 Vの定電圧で充電電流が1 / 5 0 l t = 1 3 m Aとなるまで充電し、満充電状態の電池を得た。この満充電状態の各電池を1 l t = 6 5 0 m A の定電流で電池電圧が2. 7 5 Vとなるまで放電させ、この充放電を繰り返して2 0 0 サイクル目の放電容量を測定した。そして、以下の計算式により2 l t 充電による容量維持率を求めた。結果を表1～表3にまとめて示した。

2 l t 充電による容量維持率 (%)

$$= (2 \text{ l t 充電時の初期放電容量} / 200 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0045] [表1]

	LiCo 複合酸化物 混合量(質量%)	LiNiCoMn 複合酸化物 混合量(質量%)	LiMn 複合酸化物 混合量(質量%)	LiNi 複合酸化物 混合量(質量%)	アジポニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1 l t 充電 200サイクル後 容量維持率	2 l t 充電 200サイクル後 容量維持率
比較例1	100	0	0	0	0	0	92%	88%
比較例2	0	100	0	0	0	0	90%	85%
比較例3	50	50	0	0	0	0	91%	86%
比較例4	100	0	0	0	0.1	0.1	90%	87%
比較例5	0	100	0	0	0.1	0.1	89%	85%
比較例6	50	0	50	0	0.1	0.1	91%	87%
比較例7	50	0	0	50	0.1	0.1	92%	88%
比較例8	50	50	0	0	0.5	0.1	86%	84%
比較例9	50	50	0	0	0	0.1	90%	87%
比較例10	50	50	0	0	0.1	5.0	85%	83%
比較例11	50	50	0	0	0.1	0	90%	87%
実施例1	50	50	0	0	0.1	0.1	89%	89%
実施例2	80	20	0	0	0.1	0.1	90%	90%
実施例3	20	80	0	0	0.1	0.1	88%	87%
実施例4	50	50	0	0	0.3	0.1	89%	88%
実施例5	50	50	0	0	0.05	0.1	89%	88%
実施例6	50	50	0	0	0.1	3.0	87%	86%
実施例7	50	50	0	0	0.1	1.0	87%	87%

[0046] 表1は、正極活物質の含有成分及び非水電解質中のアジポニトリルないし1, 3-ジオキサン濃度を種々変更した場合の測定結果を纏めて表したものである。表1に示した結果から、以下のことが分かる。正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム単独の場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合（比較例1）でも含まれている場合（比較例4）でも、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 l t 充電時の場合よりも低下している。また、正極活物質がニッケルコバルトマンガン酸リチウム単独の場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合（比較例2）でも含まれている場合（比

較例5)でも、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 l t 充電時の場合よりも低下している。

[0047] さらに、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物である場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合(比較例3)では、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 l t 充電時の場合よりも低下しているが、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれている場合(実施例1)では、1 l t 充電時と2 l t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなかった。以上の結果から、正極活物質として異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物を用い、かつ非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていると、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率が良好な非水電解質二次電池が得られることがわかる。

[0048] また、非水電解質中にアジポニトリル及びジオキサンが添加されている場合であっても、異種元素添加コバルト酸リチウム以外の正極活物質の成分がマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)である場合(比較例6)及びニッケル酸リチウム(LiNiO_2)である場合(比較例7)には、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率は、1 l t 充電時の場合よりも低下している。そのため、2 l t 充電時の200サイクル後の容量維持率が良好な非水電解質二次電池を得るには、正極活物質としては異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであることが必要である。

[0049] また、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中に1, 3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、

(1) 非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.5質量%(比較例8)と多いと、1 l t 充電時及び2 l t 充電時ともに実施例1と比較して200サイクル後の容量維持率が大きく低下しており、

(2) 非水電解質中にアジポニトリルを含んでいない(比較例9)と、2 l 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 l 充電時の場合よりも低下しており、

(3) 非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.3質量%(実施例4)であると、1 l 充電時と2 l 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなく、しかも、(4) 非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.05質量%(実施例5)であると、1 l 充電時と2 l 充電時との間で実質的に200サイクル後の容量維持率に差はなかった。

[0050] 以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中に1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、非水電解質中のアジポニトリルの含有量は0.05~0.3質量%が好ましいことが分かる。

[0051] また、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、

(1) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が5.0質量%(比較例10)と多いと、1 l 充電時及び2 l 充電時ともに実施例1と比較して200サイクル後の容量維持率が大きく低下しており、

(2) 非水電解質中に1,3-ジオキサンを含んでいない(比較例11)と、2 l 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 l 充電時の場合よりも低下しており、

(3) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が3.0質量%(実施例6)であると、1 l 充電時と2 l 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に実質的に差はなく、しかも、

(4) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が1.0質量%(実施例7)であると、1 l 充電時と2 l 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなかった。

[0052] 以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、1,3-ジオキサンの含有量は0.1~3.0質量%が好ましいことが分かる。

[0053] さらに、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%、1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、

(1) 異種元素添加コバルト酸リチウムが80質量%であり、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムが20質量%（実施例2）であると、1lt充電時と2lt充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなく、しかも、

(2) 異種元素添加コバルト酸リチウムが20質量%であり、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムが80質量%（実施例3）であると、1lt充電時と2lt充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はない。

[0054] 以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%、1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、正極活物質中の異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの含有割合は、質量比で、異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム=2：8~8：2が好ましいことが分かる。

[0055] [表2]

	LiCo複合酸化物/ LiNiCoMn複合酸化物 混合比	アジポニトリル 添加量(質量%)	グルタロニトリル 添加量(質量%)	スクシノニトリル 添加量(質量%)	マロニニトリル 添加量(質量%)	オキサロニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1lt充電 200サイクル後 容量維持率	2lt充電 200サイクル後 容量維持率
比較例3	50/50	0	0	0	0	0	0	91%	86%
比較例11	50/50	0.1	0	0	0	0	0	90%	87%
実施例1	50/50	0.1	0	0	0	0	0.1	89%	89%
実施例8	50/50	0	0.1	0	0	0	0.1	89%	88%
実施例9	50/50	0	0	0.1	0	0	0.1	89%	89%
実施例10	50/50	0	0	0	0.1	0	0.1	89%	88%
実施例11	50/50	0	0	0	0	0.1	0.1	89%	88%

[0056] さらに、表2は、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとが質量比で50：50の混合物からなり、非水電解質中に1，3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合において、ニトリル化合物としてグルタロニトリル（実施例8）、スクシノニトリル（実施例9）、マロノニトリル（実施例10）及びオキサロニトリル（実施例11）をそれぞれ0.1質量%添加した場合の測定結果を示している。なお、表2には、ニトリル化合物及び1，3-ジオキサンともに無添加である比較例3、1，3-ジオキサンのみ無添加である比較例11及びアジポニトリル及び1，3-ジオキサンともに添加した実施例1の測定結果も纏めて示した。

[0057] 表2に示した結果によれば、以下のことが分かる。すなわち、比較例3及び比較例11に示した結果から、ニトリル化合物及び1，3-ジオキサンの少なくとも一方が存在していない場合には、21t充電時の200サイクル後の容量維持率は11t充電時の場合よりも低下している。それに対し、1，3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、ニトリル化合物がグルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルの何れであっても、アジポニトリル（実施例1）を用いた場合と同様に、11t充電時と21t充電時との間で200サイクル後の容量維持率に実質的に差がないことが確認される。

[0058] したがって、本願発明の非水電解質二次電池においては、少なくともニトリル化合物がアジポニトリル、グルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルから選択された少なくとも1種であれば、所定の作用効果を奏することが理解できる。

[0059] [表3]

	LiCo複合酸化物/ LiNiCoMn複合酸化物 混合比	アジポニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1,2-ジオキサン 添加量(質量%)	1,4-ジオキサン 添加量(質量%)	11t充電 200サイクル後 容量維持率	21t充電 200サイクル後 容量維持率
比較例3	50/50	0	0	0	0	91%	86%
比較例11	50/50	0.1	0	0	0	90%	87%
実施例1	50/50	0.1	0.1	0	0	89%	89%
実施例12	50/50	0.1	0	0.1	0	89%	88%
実施例13	50/50	0.1	0	0	0.1	89%	89%

[0060] さらに、表3は、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケル

ルコバルトマンガン酸リチウムとが質量比で50：50の混合物からなり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%添加されている場合において、ジオキサン化合物として1,2-ジオキサン（実施例12）及び1,4-ジオキサン（実施例13）をそれぞれ0.1質量%添加した場合の測定結果を示している。なお、表3には、ニトリル化合物及び1,3-ジオキサンともに無添加である比較例3、1,3-ジオキサンのみ無添加である比較例11の結果も纏めて示した。

[0061] 表3に示した結果によれば、以下のことが分かる。すなわち、比較例3及び比較例11に示した結果から、ニトリル化合物及び1,3-ジオキサンの少なくとも一方が存在していない場合には、21t充電時の200サイクル後の容量維持率は11t充電時の場合よりも低下している。それに対し、アジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、ジオキサン化合物が1,2-ジオキサン又は1,4-ジオキサンの何れであっても、1,3-ジオキサン（実施例1）を用いた場合と同様に、11t充電時と21t充電時との間で200サイクル後の容量維持率に実質的に差がないことが確認される。

[0062] したがって、本願発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質中に少なくともニトリル化合物が非水電解溶液中に添加されている場合には、ジオキサン化合物が1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンから選択された少なくとも1種であれば、所定の作用効果を奏することが理解できる。

[0063] なお、上記各実施例においては、正極活物質として、異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとを含むものを用いた例を示したが、異種元素が添加されていないコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの混合物からなるものを用いても同様の作用効果を奏する。また、上記各実施例では、ハイレート充電過程として21t充電を採用した例を示したが、21tを超えるハイレート充電を採用しても同様の傾向の作用効果を奏することは明白である。

[0064] また、上記各実施例及び比較例ではラミネート形非水電解質二次電池の例

を示したが、本発明は、非水電解質二次電池の電極体の形状に依存するものではないので、円筒状巻回電極体を用いた円筒形非水電解質二次電池、偏平状巻回電極体を用いた角形ないし楕円筒形非水電解質二次電池や、正極極板及び負極極板をセパレータを介して互いに積層した積層型非水電解質二次電池に対しても同様に適用可能である。

符号の説明

[0065] 10…ラミネート電池 11…正極用リード端子 12…負極用リード端子 13…巻回電極体 13…電極体 14…カップ状の成形体 15a…第1のサイドシール部、15b…第2のサイドシール部 16…トップシール部

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質を有する正極極板と、負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、セパレータとを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、

前記非水電解質は、

アジポニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$)、グルタロニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$)、スクシノニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$)、マロノニトリル ($\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CN}$) 及びオキサロニトリル ($\text{CN}-\text{CN}$) からなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.05～0.3質量%含有し、かつ、

1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.1～3.0質量%で含有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] 前記コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの含有割合は、

コバルト酸リチウム・BR> 又は異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム＝2：8～8：2

であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記異種元素添加コバルト酸リチウムは、異種元素としてMg、Zrから選択された少なくとも1種が添加されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

[図1]

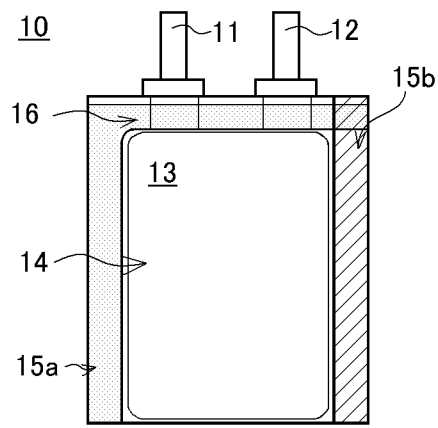


図1A

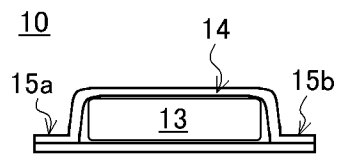


図1B

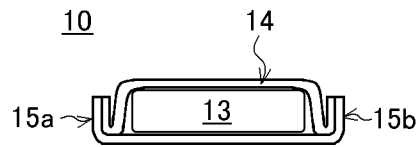


図1C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)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)

H01M10/052, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
A	JP 2011-198747 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claim 1 & US 2011/0212362 A1	1-3
A	JP 2011-023241 A (Sony Corp.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraph [0060] & US 2011/0014518 A1 & EP 2276098 A1	1-3
A	JP 2006-302757 A (Sony Corp.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraph [0046] (Family: none)	1-3



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

24 April, 2013 (24.04.13)

Date of mailing of the international search report

14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/0567(2010.01)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. H01M10/052, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2011-198747 A（三洋電機株式会社）2011.10.06, 請求項 1 & US 2011/0212362 A1	1-3
A	JP 2011-023241 A（ソニー株式会社）2011.02.03, 0060 段落 & US 2011/0014518 A1 & EP 2276098 A1	1-3
A	JP 2006-302757 A（ソニー株式会社）2006.11.02, 0046 段落（ファミリーなし）	1-3

☐ 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 4 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

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）

赤樫 祐樹

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

4 X

3 4 3 8