(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/175350 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061471

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 23 日(23.04.2014)

(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 2013-094444 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP

(71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 松山　貴洋(MATSUYAMA, Takahiro). 西村　直人(NISHIMURA, Naoto). 吉江　智寿(YOSHIE, Tomohisa). 浅子　功(ASAKO, Isao). 江▲崎▼正悟(ESAKI, Shougo). 西中　俊平(NISHINAKA, Shumpei). 上村　雄一(KAMIMURA, Yuichi).

(74) 代理人: 特許業務法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ ＷＯＲＬＤ ＰＡＴＥＮＴ ＆ ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号　大和南森町ビル Osaka (JP).

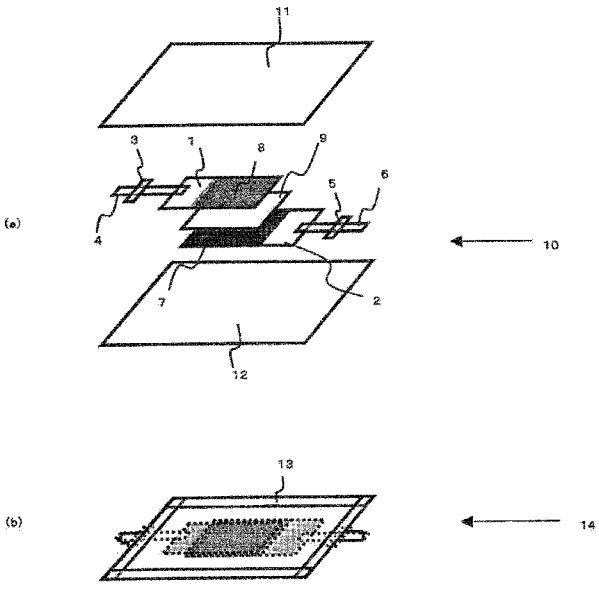
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, 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**: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池



(57) **Abstract**: A lithium ion secondary battery which is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a separator that is arranged between the positive electrode and the negative electrode. The positive electrode is provided with a positive electrode active material layer that contains a positive electrode active material, and the positive electrode active material is a lithium-containing metal oxide having a unit lattice represented by general formula (1) $LiFe_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$ (wherein $0 < x < 1$ and $0 < y < 1$). The unit lattice has lattice constants of $10.326 \leq a \leq 10.335$, $6.006 \leq b \leq 6.012$ and $4.685 \leq c \leq 4.714$. The separator has a void fraction that is equal to or larger than that of the positive electrode active material layer.

(57) 要約: 正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータとを備え、前記正極が、正極活物質を含む正極活物質層を備え、前記正極活物質が、一般式（１）$LiFe_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$（但し、０＜ｘ＜１であり、０＜ｙ＜１である）で表される単位格子を有するリチウム含有金属酸化物であり、前記単位格子が、１０．３２６≦ａ≦１０．３３５、６．００６≦ｂ≦６．０１２、４．６８５≦ｃ≦４．７１４の格子定数を有し、前記セパレータが、前記正極活物質層と同じか又は大きい空隙率を有するリチウムイオン二次電池。

WO 2014/175350 A1

明　細　書

発明の名称 ： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、低温での出力特性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用や電力貯蔵用等の大容量のデバイスとしても注目されている。そのため、安全性やコスト、寿命等の要求がより高くなっている。

リチウムイオン二次電池は、その主たる構成要素として正極、負極、電解液、セパレータ及び外装材を有する。また、上記正極は、正極活物質、導電材、集電体及びバインダー（結着剤）により構成される。

[0003] 一般に、正極活物質としては、ＬｉＣｏO_2に代表される層状遷移金属酸化物が用いられている。しかしながら、層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、１５０℃前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易く、当該酸素脱離により電池の熱暴走反応が起こり得る。従って、このような正極活物質を有する電池をポータブル電子機器に用いる場合、電池の発熱、発火等の事故が発生することがある。

[0004] このため、構造が安定し異常時に酸素を放出せず、ＬｉＣｏO_2より安価なオリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰO_4）及びその誘導体が期待されている。リン酸鉄リチウムの誘導体として、特開２００８－１６６２０７号公報（特許文献１）では、ＦｅサイトをＺｒで、ＰサイトをＳｉで、それぞれ置換したＬｉＦ$e_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－１６６２０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記公報に記載された正極活物質においても、低温での出力特性に改善の余地があった。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の発明者等は、検討の結果、

（ｉ）正極活物質としてのリチウム含有金属酸化物の単位格子の格子定数ａ、ｂ及びｃが、特定の範囲であること

（ｉｉ）セパレータが正極活物質層と同じか又は大きい空隙率を有することで、低温での出力特性を改善できることを見出し、本発明に至った。

[0008] かくして本発明によれば、正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータとを備え、

前記正極が、正極活物質を含む正極活物質層を備え、

前記正極活物質が、下記一般式（１）

$LiFe_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$ （１）

（但し、０＜ｘ＜１であり、０＜ｙ＜１である）

で表される単位格子を有するリチウム含有金属酸化物であり、

前記単位格子が、１０．３２６≦ａ≦１０．３３５、６．００６≦ｂ≦６．０１２、４．６８５≦ｃ≦４．７１４の格子定数を有し、

前記セパレータが、前記正極活物質層と同じか又は大きい空隙率を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明では、低温での出力特性が改善されたリチウムイオン二次電池を提供できる。

本発明では、更に、下記要件

（１）セパレータと正極活物質層との空隙率の差が、０～４０％の範囲である

（２）セパレータ及び正極活物質層が、４０～７５％及び３５～５５％の範囲の空隙率を有する

（３）正極活物質層は更に導電材、バインダーと増粘剤を含み、導電材はアセチレンブラックであり、バインダーはアクリル系樹脂であり、増粘剤はカルボキシメチルセルロースである

（４）ｘ及びｙが、０．０１５≦ｘ≦０．０９５及び０．０２５≦ｙ≦０．１９の範囲である

（５）ｘ及びｙが、１：１～２未満の比を有する

（６）リチウム含有金属酸化物は、ＬｉＦｅＰＯ$_4$に対して表面に微量なＺｒ由来の酸化物を有する

（７）リチウム含有金属酸化物は、炭素被覆量が０．８重量％以上である

のいずれかを備える場合、低温での出力特性がより改善されたリチウムイオン二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例のリチウムイオン二次電池の概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極及び負極と、正極と負極との間に位置するセパレータとを備えている。

（ｌ）正極

正極は、正極活物質としてのリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層を備えている。

[0012] （ａ）リチウム含有金属酸化物

リチウム含有金属酸化物は、下記一般式（１）

$LiFe_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$ （１）

（但し、０＜ｘ＜１であり、０＜ｙ＜１である）

で表される単位格子を有している。Ｚｒの置換量ｘ及びＳｉの置換量ｙはＩＣＰ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）にて定量した値である。

Ｆｅ及びＺｒの価数は、特に限定されない。具体的には、Ｆｅは２～４価及び６価を、Ｚｒは２～４価を取り得る。Ｆｅ及びＺｒは、単一の価数の金

属元素を使用することもでき、複数の価数の金属元素の混合物も使用できる。なお、混合物を使用する場合、便宜上一般式（１）中のｘを規定するための価数は、平均値を意味する。Ｆｅは、Ｌｉの挿入及び脱離性を向上させる観点から、２価のものを使用することが好ましい。Ｚｒは、リチウム含有金属酸化物の製造時及び充放電時に価数の変化が少ないという観点から、４価のものを使用することが好ましい。

上記リチウム含有金属酸化物は、$LiFePO_4$に対し表面に微量なＺｒ由来の酸化物が存在する。このＺｒ由来の酸化物は、正極活物質と電解液との相互作用性を向上できるため、正極活物質層での電解液の保持性が向上する。ところで、セパレータの空隙率が大きいと、電解液がセパレータ内に保持されることで、正極活物質層内の電解液が不足するという問題が生じるが、上記リチウム含有金属酸化物ではこの問題を抑制できる。

[0013] ｘは０＜ｘ＜１の範囲を、ｙは０＜ｙ＜１の範囲を取り得る。低温での出力特性をより改善する観点から、ｘは０．０１５≦ｘ≦０．０９５の範囲及び／又はｙは０．０２５≦ｙ≦０．１９の範囲であることが好ましく、０．０２５≦ｘ≦０．０５の範囲及び／又は０．０２５≦ｙ≦０．１０の範囲であることがより好ましい。ｘ及びｙがこの範囲にあることで正極活物質の充放電時の体積変化率が小さくなり、充電時の空隙減少により生じる電解液がセパレータ内に保持され、正極活物質層内の電解液不足がおこる問題を抑制することができる。

また、ｘ及びｙは、低温での出力特性をより改善する観点から、１：１～２未満の比を有することが好ましい。１：１～２未満とすることで活物質表面にＺｒ由来の酸化物が生じやすくなり電解液との相互作用を更に向上することができる。なお、１：１～２未満とは、ｘを１としたとき、ｙが１以上、２未満であることを意味する。

一般式（１）の組成を有するほとんどのリチウム含有金属酸化物はオリビン型構造を有するが、オリビン型構造を有さない構成であってもよい。

[0014] 次に、リチウム含有金属酸化物の単位格子は、１０．３２６≦ａ≦１０．

３３５、６．００６≦ｂ≦６．０１２、４．６８５≦ｃ≦４．７１４の格子定数を有している。これら範囲の格子定数を有することで、本発明の発明者等は、低温での出力特性を改善できることを見出している。より好ましい格子定数は、１０．３２６≦ａ≦１０．３３０、６．００６≦ｂ≦６．０１０、４．６８５≦ｃ≦４．７００である。更に好ましい格子定数は、１０．３２６≦ａ≦１０．３３０、６．００６≦ｂ≦６．００８、４．６８５≦ｃ≦４．６９４である。

[0015] （ｂ）リチウム含有金属酸化物の製造方法

リチウム含有金属酸化物は、原料として、各元素の炭酸塩、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、アルコキシド等の組合せを用いることにより製造できる。原料には水和水が含まれていてもよい。製造方法としては、焼成法、固相法、ゾルゲル法、溶融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法等の方法を用いることができる。これら方法の内、不活性雰囲気（例えば、窒素雰囲気）下での焼成法（焼成条件は、４００～６５０℃で１～２４時間）が簡便である。

[0016] 格子定数ａ～ｃの上記範囲内への調製は、例えば次のように行うことができる。即ち、上限近くのａは、Ｚｒの原料（Ｚｒ源）の仕込量を多くすることで、下限近くのａは、Ｚｒ源の仕込量を少なくすることで行うことができる。また、上限近くのｂは、Ｚｒ源の仕込量を多くすることで、下限近くのｂは、Ｚｒ源の仕込量を少なくすることで行うことができる。更に、上限近くのｃは、Ｚｒ源の仕込量を多くすることで、下限近くのｃは、Ｚｒ源の仕込量を少なくとすることで行うことができる。

[0017] （ｃ）その他

リチウム含有金属酸化物は、導電性を向上するために、その表面が炭素で被覆されていてもよい。被覆は、リチウム含有金属酸化物全面でもよく、一部でもよい。

炭素の被覆方法は、特に限定されず、公知の方法を利用できる。例えば、リチウム含有金属酸化物の原料に、炭素源となる化合物を混合し、得られた

混合物を不活性雰囲気下で焼成することにより被覆する方法が挙げられる。炭素源となる化合物は、原料がリチウム含有金属酸化物に変化することを妨げない化合物を使用する必要がある。そのような化合物としては、糖類では、スクロース、フルクトース等が挙げられる。あるいはポリエーテル類ではポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等が挙げられる。また、ポリビニルアルコールやポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル等の炭素を含有する高分子であれば使用することができる。

炭素源となる化合物は、リチウム含有金属酸化物の原料との合計に対して、５～３０重量％の範囲で使用することが好ましい。この範囲で炭素源となる化合物を使用すると、リチウム含有金属酸化物の炭素被覆量は０．５～５重量％となる。

また、セパレータと正極活物質層の空隙率の差が５％以上の場合には、電解液がセパレータ内に保持されやすくなり、正極活物質層内の電解液不足がおこりやすくなる。ここで、炭素被覆量を０．８重量％以上とすれば、正極活物質層の電解液の濡れ性を向上できるため、電解液が正極活物質層内に保持されやすくなり、かつリチウムイオン二次電池（セル）内で均一に保持されることになる。その結果、空隙率の差が５％以上であっても低温での出力特性を改善できる。

[0018] （ｄ）正極活物質層

正極活物質層は、以下で説明するセパレータと同じか又は小さい空隙率を有する限り、その構成は特に限定されない。

正極活物質層は、上記リチウム含有金属酸化物と、任意に導電材とバインダーと増粘剤とを含む。正極活物質層は、例えば、リチウム含有金属酸化物と導電材とバインダーとを有機溶剤に混合したスラリーを集電体に塗布する等の公知の方法によって作製できる。

導電材としては、アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等を用いることができる。

[0019] バインダー（結着剤）としては、（メタ）アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等を用いることができる。

また、電解液の保液バランスから導電材にアセチレンブラック、バインダーにアクリル系樹脂、増粘剤にカルボキシメチルセルロースを用いることが好ましい。

[0020] 溶媒には水や、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ－Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の有機溶媒を用いることができる。

集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、箔、孔開きの板、箔等を用いることができる。

正極活物質層の厚さは、０．０１～２ｍｍ程度が好ましい。厚すぎると導電性が低下し、薄すぎると単位面積当たりの容量が低下するので好ましくない。なお、塗布並びに乾燥によって得られた正極活物質層は、リチウム含有金属酸化物の充填密度を高めるためプレス等により所定の空隙率とする。

[0021] （ＩＩ）負極

負極は、負極活物質層を備えている。

負極活物質層は公知の方法により作製できる。具体的には、正極活物質層の作製法で説明した方法と同様にして作製できる。つまり、正極活物質層の作製法で説明した結着剤と導電材と増粘剤と、負極活物質とを混合した後、この混合粉末をシート状に成形し、当該成形体をステンレス、銅等の導電体

網（集電体）に圧着すればよい。また、上記混合粉末を正極活物質層の作製法で説明した公知の溶媒と混合して得られたスラリーを銅等の集電体上に塗布することにより作製することもできる。

[0022] 負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカー状、球状、粉砕粒子状等）の天然もしくは人造黒鉛のような炭素材料である。

[0023] 人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛が挙げられる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるためより好ましい。

また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中で、$Li_4Ti_5O_{12}$は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいためより好ましい。

[0024] （ＩＩＩ）非水電解質

リチウムイオン二次電池は、通常、正極と負極間に非水電解質を備えている。非水電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、溶融塩等を用いることができる。この内、有機電解液が、電池の製造容易性の観点から一般に使用されている。

有機電解液は、電解質塩と有機溶媒とを含む。

[0025] 有機溶媒としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）とエチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフ

ラン、２－メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらの１種以上を混合して用いることができる。

[0026] 電解質塩としては、ホウフッ化リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$）、トリフルオロ酢酸リチウム（ＬｉＣＦ$_3$ＣＯＯ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）等のリチウム塩が挙げられ、これらの１種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、０．５～３ｍｏｌ／ｌが好適である。

[0027] （ＩＶ）セパレータ

セパレータとしては、多孔質材料又は不織布等を単一もしくは複合で用いることができる。セパレータの材質としては、上述した、電解質中に含まれる有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、アラミド系ポリマー、ガラスのような無機材料等が挙げられる。

[0028] （Ｖ）空隙率

セパレータは、正極活物質層と同じか又は大きい空隙率を有している。この空隙率の関係を有することで、低温でもリチウムイオンの移動を妨げることを防ぐことができ、その結果、低温での出力特性を改善できる。

セパレータと正極活物質層との空隙率の差（セパレータの空隙率－正極活物質層の空隙率）は、０～４０％の範囲であることが好ましい。差が０％未満の場合、電解液が正極活物質層内に保持されやすくなり、セパレータ内の電解液が不足することで低温での出力特性の改善が不十分となることがある。差が４０％より大きい場合、電解液がセパレータ内に保持されやすくなり、正極活物質層内の電解液が不足することで低温での出力特性の改善が不十

分となることがある。

[0029] セパレータは、４０～７５％の範囲の空隙率を有することが好ましい。空隙率が４０％未満の場合、電解液の保持性が下がり、低温での出力特性の改善が不十分となることがある。７５％より大きい場合、短絡が生じやすくなることがある。

正極活物質層は、３５～５５％の範囲の空隙率を有することが好ましい。空隙率が３５％未満の場合、電解液の保持性が下がり、低温での出力特性の改善が不十分となることがある。５５％より大きい場合、導電性が下がり容量が低下することがある。

正極活物質層の空隙率は、例えば、次の方法により調整できる。空隙率を上げる場合は、プレス加工時のプレス間隔を大きくすることで、下げる場合は、プレス加工時のプレス間隔を小さくすることで、調整できる。

[0030] （ＶＩ）他の部材

電池容器のような他の部材についても従来公知のリチウムイオン二次電池に使用される各種材料を使用でき、特に制限はない。

[0031] （ＶＩＩ）リチウムイオン二次電池の製造方法

リチウムイオン二次電池は、例えば、正極と負極と、それらの間に挟まれたセパレータとからなる積層体を備えている。積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取ってもよい。

積層体は、その１つ又は複数が電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後に、正極、負極及びセパレータを外気より遮断するために電池容器を密閉する。

[0032] 密封の方法は、円筒電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、電池容器と蓋とをかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取りつけ、溶接を行う方法を使用できる。これらの方法以外に、結着剤で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。

更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。

なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。

実施例

[0033] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した試薬等は、特に断りのない限りキシダ化学社製の特級試薬を用いた。

（正極活物質の合成）

（１）正極活物質Ａ１

出発原料にリチウム源としてＬｉＣＨ$_3$ＣＯＯ、鉄源としてＦｅ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏ、ジルコニウム源としてＺｒＣｌ$_4$、リン源としてＨ$_3$ＰＯ$_4$（８５％）、シリコン源としてＳｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$とを使用した。リチウム源であるＬｉＣＨ$_3$ＣＯＯを１３１．９６ｇとして、Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９７４：０．０２６：０．９７４：０．０２６となるように上記各原料を秤量した。これらを３ＬのＣ$_2$Ｈ$_5$ＯＨ（溶媒）に溶解させ、溶液を室温でスターラーにて４８時間攪拌した。その後、４０℃の恒温槽内にて溶液から溶媒を除去し、茶褐色の粉末を得た。

[0034] 得られた粉末に対して１５重量％のスクロースの水溶液を添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合し、ペレット状に加圧成形した。これを５００℃１２時間、窒素雰囲気下で焼成を行い、分級処理により０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍの単相粉末状の正極活物質Ａ１を合成した。得られた正極活物質Ａ１のＺｒの置換量ｘは０．０２５、Ｓｉの置換量ｙは０．０２５であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３３０，６．００８，４．６９４）であった。ｘ、ｙはＩＣＰ質量分析装置（Agilent Technologies 社製　ICP-MS 7500CS）を用い、検量線法により得られた結果である。

単相粉末の平均粒子径は、粒子体積の累積度が５０％となる値を意味し、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（セイシン企業社製　ＬＭＳ－２０

００ｅ）を用いて測定された値である。

[0035] また、格子定数は以下の手順で求めた。

正極活物質Ａ１をメノウ乳鉢にて粉砕し、理学社製Ｘ線解析装置ＭｉｎｉＦｌｅｘＩＩにより粉末Ｘ線回折パターンを得た。測定条件は電圧３０ｋＶ、電流１５ｍＡ、発散スリット１．２５°、受光スリット０．３ｍｍ、散乱スリット１．２５°、２θの範囲が１０°～９０°、１ステップ０．０２°に設定し、最大ピークの強度が８００～１５００になるようにステップ毎の計測時間を調整した。次に、得られた粉末Ｘ線回折パターンについて、「ＲＩＥＴＡＮ－ＦＰ」（F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007)）を用いて、表１に示すパラメータを初期値として「ｉｎｓ」ファイルを作成し、「ＤＤ３．ｂａｔ」を使用してリートベルト解析による構造解析を行い、「．ｌｓｔ」ファイルより、各パラメータを読み取り、格子定数を決定した（Ｓ値（収束度合）は１．１～１．３）

[0036] [表1]

空間群	Pnma				
格子定数	a	b	c		
	10.3270	6.0060	4.6966		
元素	サイト名	占有率	x	y	z
Li	4a	1.000	0.000	0.000	0.000
Fe	4a	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr	4a	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	4c	*	0.282	0.250	0.974
Zr	4c	*	0.282	0.250	0.974
P	4c	*	0.095	0.250	0.419
Si	4c	*	0.095	0.250	0.419
O	4c	1.000	0.097	0.250	0.741
O	4c	1.000	0.453	0.250	0.213
O	8d	1.000	0.165	0.045	0.282

[0037] 表１中、＊はＩＣＰ質量分析から得られたモル比で割り振ることを意味する。正極活物質Ａ１の場合、上から、０．９７５、０．０２５、０．９７５及び０．０２５の値となる。

[0038] （２）正極活物質Ａ２

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９８４：０．０１６：０．９６８：０．０３２となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ２（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ２のＺｒの置換量ｘは０．０１５、Ｓｉの置換量ｙは０．０３であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３２６，６．００６，４．６８５）であった。

[0039] （３）正極活物質Ａ３

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９００：０．１００：０．８００：０．２００となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ３（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ３のＺｒの置換量ｘは０．０９５、Ｓｉの置換量ｙは０．１９であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３３５，６．０１２，４．７１４）であった。

[0040] （４）正極活物質Ａ４

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．８９５：０．１０５：０．７９０：０．２１０となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ４（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ４のＺｒの置換量ｘは０．１０、Ｓｉの置換量ｙは０．２０であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３３７，６．０１５，４．７２０）であった。

[0041] （５）正極活物質Ａ５

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９２１：０．０７９：０．８４２：０．１５８となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ５（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ５のＺｒの置換量ｘは０．０７５、Ｓｉの置換量ｙは０．１５であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３３８，６．００５，４．６９１）であった。

[0042] （６）正極活物質Ａ６

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９６３：０．０３７：０．９６３：０．０３７となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ６（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ６のＺｒの置換量ｘは０．０３５、Ｓｉの置換量ｙは０．０３５であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３２６，６．００７，４．６９３）であった。

[0043] （７）正極活物質Ａ７

Ｌｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉがモル比で１：０．９４７：０．０５３：０．９４７：０．０５３となるように各原料を秤量したこと以外は正極活物質Ａ１と同様にして正極活物質Ａ７（０．４～８０μｍの範囲の粒子径かつ平均粒子径１５μｍ）を得た。得られた正極活物質Ａ７のＺｒの置換量ｘは０．０５、Ｓｉの置換量ｙは０．０５であり、格子定数は（ａ，ｂ，ｃ）＝（１０．３２８，６．００８，４．６９４）であった。

[0044] （正極の作製）

（１）正極Ｐ１

上記正極活物質、アセチレンブラック（導電材、電気化学工業社製）、アクリル系樹脂（バインダー、ＪＳＲ社製）、カルボキシメチルセルロース（増粘剤、第一工業製薬社製）を、１００：５：６：１．２の重量比率で、フィルミックス８０－５０型（プライミクス社製）を用いて室温下で攪拌混合することで、水性の正極ペーストを得た。この正極ペーストを、圧延アルミニウム箔（厚さ：２０μｍ）の片面上にダイコーターを用いて塗布した。得られた塗膜を、空気中１００℃で１０分間乾燥し（乾燥時厚さ４７μｍ）、プレス加工することで、集電体上に厚さ２８μｍの正極活物質層を備えた正極Ｐ１（塗工面サイズ：２８ｍｍ（縦）×２８ｍｍ（横））を得た。正極活物質層の空隙率は３８％であった。

[0045] なお、空隙率は、以下の手順で求めた。

乾燥した電極をエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を体積比１：２で混合した溶媒に浸漬し、浸漬前後の重量差を出す

。

重量を溶媒の比重で割ることで空隙体積を出す。

空隙体積を、電極体積（電極の縦×横×厚み）で割ることで空隙率とする

。

[0046] （２）正極Ｐ２

プレス加工後の厚さを３７μｍとすること以外は正極Ｐ１と同様にして正極Ｐ２を得た。正極活物質層の空隙率は５４％であった。

（３）正極Ｐ３

乾燥時の厚さを１８７μｍ、プレス加工後の厚さを１１２μｍとすること以外は正極Ｐ１と同様にして正極Ｐ３を得た。正極活物質層の空隙率は３８％であった。

[0047] （負極の作製）

（１）負極Ｎ１

天然黒鉛、スチレンブタジエンゴム（バインダー、日本ゼオン社製）、カルボキシメチルセルロース（増粘剤、ダイセルファインケム社製）を、９８：２：１の重量比率で、２軸遊星プラネタリミキサー（プライミクス社製）を用いて室温下で攪拌混練することで、水性の負極ペーストを得た。この負極ペーストを、圧延銅箔（厚さ：１０μｍ）の片面上にダイコーターを用いて塗布した。得られた塗膜を、空気中１００℃で１０分間乾燥し（乾燥時厚さ２９μｍ）、プレス加工することで、集電体上に厚さ１９μｍの負極活物質層を備えた負極Ｎ１（塗工面サイズ：３０ｍｍ（縦）×３０ｍｍ（横））を得た。正極活物質層と同様にして求めた負極活物質層の空隙率は３６％であった。

[0048] （２）負極Ｎ２

プレス加工後の厚さを２６μｍとすること以外は負極Ｎ１と同様にして負極Ｎ２を得た。負極活物質層の空隙率は５３％であった。

（３）負極Ｎ３

乾燥時の厚さを１４５μｍ、プレス加工後の厚さを９７μｍとすること以

外は負極Ｎ１と同様にして負極Ｎ３を得た。負極活物質層の空隙率は３６％であった。

[0049] （セパレータ）

セパレータとして、３０ｍｍ（縦）×３０ｍｍ（横）×２５μｍ（厚さ）のポリオレフィン製の、空隙率５５％の微多孔膜Ｓ１（ポリポア社製）、空隙率４４％の微多孔膜Ｓ２（旭化成社製）、空隙率７４％の微多孔膜Ｓ３（日本バイリーン社製）、Ｓ３をロールプレスし空隙率３３％に調整した微多孔膜Ｓ４を用いた。セパレータの空隙率は以下の式（ａ）で算出される。

空隙率＝｛(1-セパレータの密度/セパレータ材質の真密度｝×１００・・（ａ）

[0050] 実施例１～７及び比較例１～５

表２に示す組み合わせで正極、負極及びセパレータを用いて、以下の図１（ａ）に示す手順で図１（ｂ）に示す電池を作製した。

まず、正極１及び負極２を１３０℃で２４時間減圧乾燥した後に、ドライＡｒ雰囲気下のグローボックス内に入れた。次に、正極１に接着フィルム３付きのアルミニウム製タブリード４を、負極２に接着フィルム５付きのニッケル製のタブリード６をそれぞれ超音波溶接した。グローボックス内で、負極２の塗工面７が隠れるようにセパレータ９を積載し、塗工面が中心に重なるように正極１を重ね単セル１０を作製した。８は正極１の塗工面を意味する。

[0051] 更に、アルミラミネートフィルム１１及び１２で単セル１１をはさみ、タブリード４及び６の接着フィルム３及び５を挟むようにアルミラミネートフィルム１１及び１２の３辺を熱溶着した。未溶着の１辺から、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を体積比１：２で混合した溶媒に１ｍｏｌ／Ｌになるように$LiPF_6$を溶解させた電解液を単セル１０へ注液した。注液後、アルミラミネートフィルム１１及び１２袋の最後の１辺を１０ｋＰａの減圧下で熱融着して電池１４を得た。１３は熱融着部を意味する。

なお、電解液の注液量は、各電池で使用する電極の厚さ（正極と負極の合計値）に準じて適宜決定しており、実際に作製した電池の正極、負極及びセパレータに電解液が十分浸透する量とした。

[0052] （電池の評価）

作製した電池を０℃環境下で０．１Ｃで３．６Ｖまで充電し、０．１Ｃで２．０Ｖまで放電したときの電池容量を０．１Ｃ容量、０℃環境下で０．１Ｃで３．６Ｖまで充電し、１Ｃで２．０Ｖまで放電したときの電池容量を1Ｃ容量とすることで、低温での出力特性（１Ｃ／０．１Ｃ）を測定した。なお、正極の理論容量から算出される容量を１時間で充電又は放電する電流を１Ｃとした。

得られた結果を、表２に示す。

[0053]

[表2]

	正極活物質					正極			負極			セパレータ		0℃時出力特性
	種類	ICPによるZr/Si置換量	格子定数			種類	厚み μm	空隙率 %	種類	厚み μm	空隙率 %	種類	空隙率 %	1C/0.1C %
			a	b	c									
実施例1	A1	0.025/0.025	10.330	6.008	4.694	P1	28	38	N1	19	36	S1	55	86.8
実施例2	A1	0.025/0.025	10.330	6.008	4.694	P1	28	38	N2	26	53	S2	44	85.9
実施例3	A1	0.025/0.025	10.330	6.008	4.694	P1	28	38	N1	19	36	S3	74	85.2
比較例1	A1	0.025/0.025	10.330	6.008	4.694	P1	28	38	N1	19	36	S4	33	80.6
実施例4	A2	0.015/0.03	10.326	6.006	4.685	P1	28	38	N1	19	36	S1	55	84.0
実施例5	A3	0.095/0.19	10.335	6.012	4.714	P1	28	38	N1	19	36	S1	55	85.5
比較例2	A4	0.10/0.20	10.337	6.015	4.720	P1	28	38	N1	19	36	S1	55	71.5
比較例3	A5	0.075/0.15	10.338	6.005	4.691	P1	28	38	N1	19	36	S1	55	74.0
実施例6	A6	0.035/0.035	10.326	6.007	4.693	P2	37	54	N1	19	36	S1	55	90.7
比較例4	A6	0.035/0.035	10.326	6.007	4.693	P2	37	54	N1	19	36	S4	33	79.8
実施例7	A7	0.05/0.05	10.328	6.008	4.694	P3	112	38	N3	97	36	S1	55	75.8
比較例5	A7	0.05/0.05	10.328	6.008	4.694	P3	112	38	N3	97	36	S4	33	69.1

[0054] 表２から、以下のことが分かる。

（１）実施例１、２及び３と比較例１、実施例６と比較例４、実施例７と比較例５とをそれぞれ比較すると、セパレータの空隙率が、正極の空隙率以上である場合、出力特性が向上していることが分かる。

（２）実施例４及び５と比較例２とから、１０．３２６≦ａ≦１０．３３５、６．００６≦ｂ≦６．０１２及び４．６８５≦ｃ≦４．７１４である場合、出力特性が向上していることが分かる。

符号の説明

[0055] １　正極、２　負極、３及び５　接着フィルム、４及び６　タブリード、７及び８　塗工面、９　セパレータ、１０　単セル、１１及び１２　アルミラミネートフィルム、１３　熱融着部、１４　電池

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータとを備え、

前記正極が、正極活物質を含む正極活物質層を備え、

前記正極活物質が、下記一般式（１）

$LiFe_{1-x}Zr_xP_{1-y}Si_yO_4$ （１）

（但し、０＜ｘ＜１であり、０＜ｙ＜１である）

で表される単位格子を有するリチウム含有金属酸化物であり、

前記単位格子が、１０．３２６≦ａ≦１０．３３５、６．００６≦ｂ≦６．０１２、４．６８５≦ｃ≦４．７１４の格子定数を有し、

前記セパレータが、前記正極活物質層と同じか又は大きい空隙率を有するリチウムイオン二次電池。

[請求項2] 前記セパレータと前記正極活物質層との空隙率の差が、０～４０％の範囲である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 前記セパレータ及び前記正極活物質層が、４０～７５％及び３５～５５％の範囲の空隙率を有する請求項１又は２に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 前記正極活物質層は更に導電材、バインダーと増粘剤を含み、前記導電材はアセチレンブラックであり、前記バインダーはアクリル系樹脂であり、前記増粘剤はカルボキシメチルセルロースである請求項１～３のいずれか１つに記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 前記ｘ及びｙが、０．０１５≦ｘ≦０．０９５及び０．０２５≦ｙ≦０．１９の範囲である請求項１～４のいずれか１つに記載のリチウムイオン二次電池。

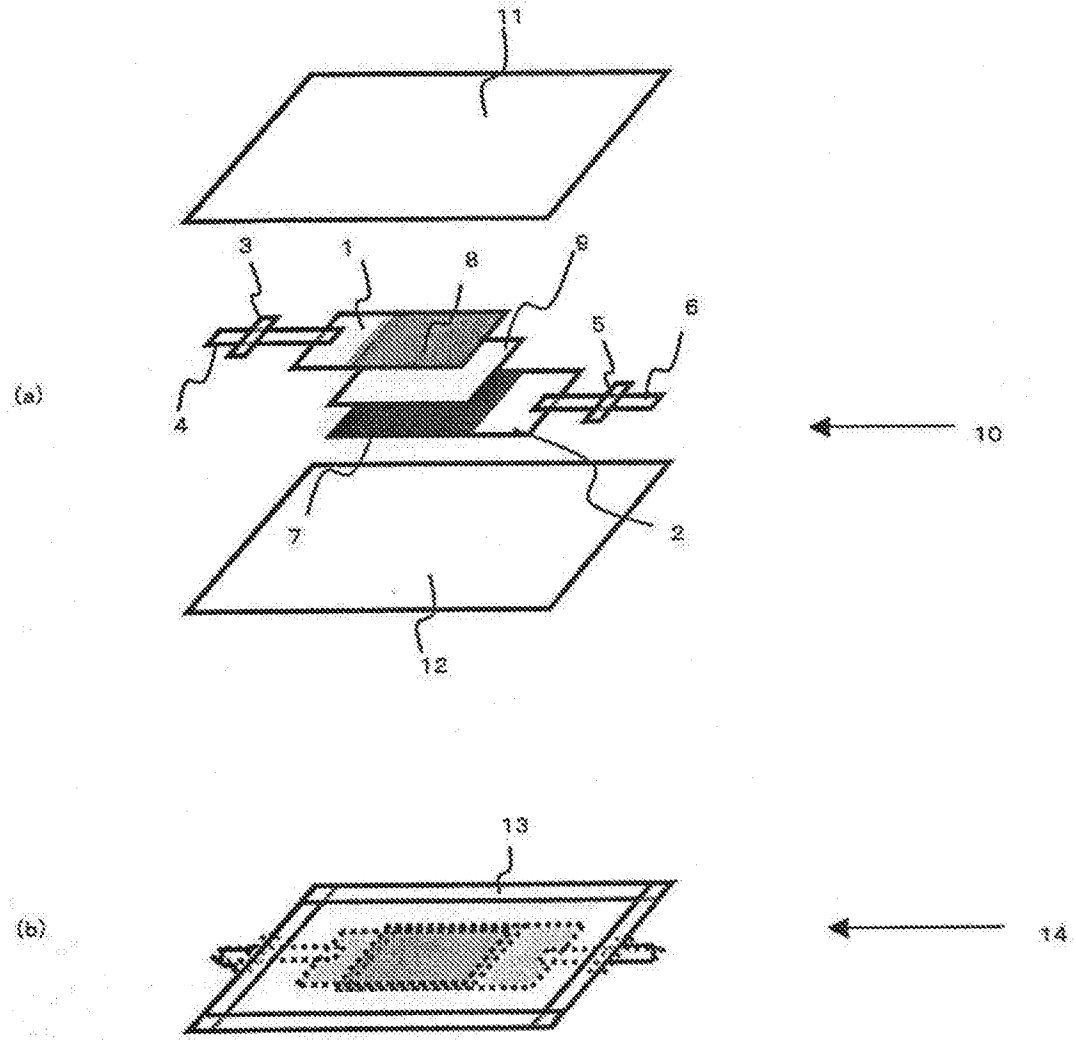
[請求項6] 前記ｘ及びｙが、１：１～２未満の比を有する請求項１～５のいずれか１つに記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項7] 前記リチウム含有金属酸化物は、$LiFePO_4$に対して表面に微量なＺｒ由来の酸化物を有する請求項５又は６に記載のリチウムイオ

ン二次電池。

[請求項8] 前記リチウム含有金属酸化物は、炭素被覆量が０．８重量％以上である請求項１～７のいずれか１つに記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0525(2010.01)i, *H01M4/58*(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)
H01M10/0525, H01M4/58, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2012-14987 A (Sharp Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0026] to [0038], [0042] to [0043], [0050] to [0051], [0056] & US 2012/0003537 A1	1-8
Y	JP 2001-223029 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 August 2001 (17.08.2001), paragraph [0008] & US 2001/0031391 A1 & EP 1126538 A1	1-8
Y	JP 2003-303625 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 October 2003 (24.10.2003), paragraph [0018] (Family: none)	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 28 May, 2014 (28.05.14)	Date of mailing of the international search report 10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-29079 A (Sharp Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraph [0021] & US 2011/0027657 A1 & CN 101986452 A	4-8
A	JP 2012-204003 A (Sharp Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text & US 2012/0244443 A1 & CN 102694170 A	1-8
A	JP 2011-253629 A (Sharp Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), entire text (Family: none)	1-8
P,A	WO 2014/010526 A1 (Sharp Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６１４７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/58(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0525, H01M4/58, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Y	JP 2012-14987 A (シャープ株式会社) 2012.01.19, [0026]-[0038],[0042]-[0043],[0050]-[0051],[0056] & US 2012/0003537 A1	1-8
Y	JP 2001-223029 A (新神戸電機株式会社) 2001.08.17, [0008] & US 2001/0031391 A1 & EP 1126538 A1	1-8
Y	JP 2003-303625 A (日本電池株式会社) 2003.10.24, [0018] (ファミリーなし)	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 ２８．０５．２０１４	国際調査報告の発送日 １０．０６．２０１４
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　４４９０ ▲高▼橋　真由 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Y	JP 2011-29079 A (シャープ株式会社) 2011.02.10, [0021] & US 2011/0027657 A1 & CN 101986452 A	4-8
A	JP 2012-204003 A (シャープ株式会社) 2012.10.22, 全文 & US 2012/0244443 A1 & CN 102694170 A	1-8
A	JP 2011-253629 A (シャープ株式会社) 2011.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P,A	WO 2014/010526 A1 (シャープ株式会社) 2014.01.16, 全文 (ファミリーなし)	1-8