

(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
2015 年 9 月 24 日(24.09.2015)



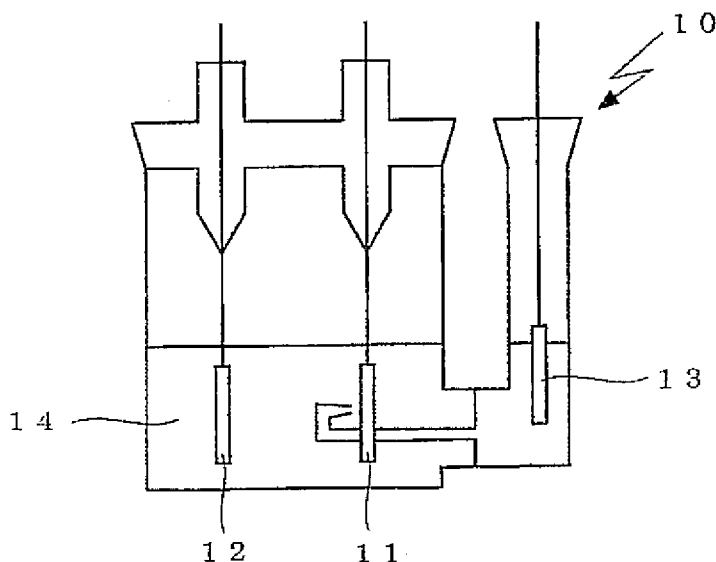
(10) 国際公開番号
WO 2015/141194 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001377
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)
- (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 2014-057473 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 新名 史治 (NIINA, Fumiharu). 國分 貴雄 (KOKUBU, Takao). 小笠原 毅 (OGASAWARA, Takeshi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外 (TOKUDA, Yoshiaki 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: CATHODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided are: a cathode that is for a non-aqueous electrolyte secondary battery and that can suppress a decrease in initial efficiency even if a cathode that is exposed to the atmosphere is used; and a non-aqueous electrolyte secondary battery. This cathode for a non-aqueous electrolyte secondary battery and provided with a lithium-containing transition metal oxide contains a tungsten compound and a boron compound. The tungsten compound is particularly preferably an oxide containing tungsten.

(57) 要約: 大気曝露した正極を用いても、初期効率の低下を抑制することができる非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池を提供する。本発明の非水電解質二次電池用正極の一面は、リチウム含有遷移金属酸化物を備えた非水電解質二次電池用正極であって、前記非水電解質二次電池用正極に、タングステン化合物及びホウ素化合物を含むものである。前記タングステン化合物がタングステンを含む酸化物であることが特に好ましい。

WO 2015/141194 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用正極及び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用正極及び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、スマートフォン等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二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、EV、HEV、PHEV等の用途では、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

[0004] 例えば、下記特許文献1には、リチウムと、ニッケルおよびコバルトのうちの少なくとも一方を含む正極活物質に、ホウ酸化合物を被着させて加熱処理を行なうことにより、高容量化と充放電効率の向上を実現できることが示されている。

[0005] また、下記特許文献2には、リチウム含有遷移金属複合酸化物にタングステンを固溶し、ホウ素添加することによりサイクル特性が向上することが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-146739号公報

特許文献2：特開2013-239434号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示されている技術を用いても、正極活物質や正極を大気曝露した場合には、初期効率の低下を抑制できないことがわかった。

[0008] 本発明の一局面によれば、その目的は、大気曝露した正極活物質や正極を用いた場合でも、初期効率の低下が抑制される非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池用正極活物質を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一局面によれば、リチウム含有遷移金属酸化物を備えた非水電解質二次電池用正極であって、非水電解質二次電池用正極に、タングステン化合物及びホウ素化合物を含むものである。

[0010] また、本発明の一局面によれば、非水電解質二次電池用正極は、リチウム含有遷移金属酸化物と、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているタングステン化合物と、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているホウ素化合物とを含んでいる。

発明の効果

[0011] 本発明の一局面によれば、大気曝露した正極活物質や正極を用いた場合でも、初期効率の低下が抑制される非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実験例で用いた三電極式試験セルを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の実施形態について以下に説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0014] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極は、リチウム含有遷移金属酸化物と、タングステン化合物及びホウ素化合物とを含んでいるものである。正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合剤層とで構成されることが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極合剤層には、正極活物質粒子の他に、結着剤、導電剤を含むことが好ましい。

[0015] リチウム含有遷移金属酸化物の表面近傍に存在しているタングステン化合物の存在により、大気曝露による特性劣化の原因である LiOH 生成反応（具体的には、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在する水分とリチウム含有遷移金属酸化物とが反応し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面層にある Li と水素の置換反応が起こることにより、リチウム含有遷移金属酸化物から Li が引き抜かれて LiOH が生成する反応）が抑制されるため、大気曝露後に充放電した際に充放電効率が低下するという、大気曝露による初期充放電特性の劣化を低減することができる。ここで、大気曝露とは、ドライ雰囲気（露点温度 -30°C 以下）のように水分を除湿した状態ではなく、通常の大気中に正極活物質や正極を曝すことである。

[0016] 加えて、正極に含まれているホウ素化合物の存在により、リチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーが低下し、リチウム含有遷移金属酸化物への大気中に存在する水分の吸着を抑制することができる。この作用は、ホウ素化合物がタングステン化合物と共存している場合に得られる相互作用であって、ホウ素化合物がタングステン化合物と共存しない場合には得られないと考えられる。また、上述のリチウム含有遷移金属酸化物への水分吸着が抑制されることに起因して、上記 LiOH 生成反応に使われる水分量も少なくなるため、大気曝露による特性劣化の原因である上記 LiOH 生成反応をさらに抑制することができ、これにより大気曝露による初期充放電特性の劣化を一層低減することができる。このような相乗効果が発揮されることによって、大気曝露による特性劣化の原因である上記 LiOH 生成反応を抑制するこ

とができ、この結果、大気曝露による初期充放電特性の劣化を飛躍的に低減することができる。

[0017] さらに、本実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極において、正極活物質粒子は、さらにリチウム含有遷移金属酸化物の表面にタングステン化合物とホウ素化合物が付着したものであることが好ましい。これにより、上記タングステン化合物とホウ素化合物による相乗効果が一層発揮され、大気曝露による初期充放電特性の低下がより一層改善される。

[0018] リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、特にニッケルマンガン化合物や、ニッケルコバルトマンガン化合物、ニッケルコバルト化合物、ニッケルコバルトアルミニウム化合物を用いることができ、特にニッケルコバルトマンガン酸リチウムとしては、ニッケルとコバルトとマンガンのモル比が、5 : 2 : 3、5 : 3 : 2、6 : 2 : 2、7 : 1 : 2、7 : 2 : 1、8 : 1 : 1である等、公知の組成のものを用いる。特に、正極容量をより増大させ得る観点から、少なくともニッケルを含む化合物を用いることが好ましく、ニッケルの割合がコバルトやマンガンよりも多いものを用いることがさらに好ましく、遷移金属全体のモル量を1としたときの、ニッケルとマンガンのモル比率の差が、0.2以上であることが特に好ましい。また、これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0019] また、上記リチウム含有遷移金属酸化物は、さらに他の添加元素を含んでもよい。添加元素の例としては、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、ジルコニウム (Zr)、錫 (Sn)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca) 等が挙げられる。

[0020] 上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、平均粒径 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子が挙げられ、この粒子は、 100 nm から $10 \mu\text{m}$ の一次粒子が結合した二次粒子の形態でもよい。

[0021] ここで、正極に含まれるタングステン化合物は、特に限定されないが、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸バリウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸マグネシウム、タングステン酸コバルト、臭化タングステン、塩化タングステン、炭化タングステンなどがあげられ、これらが2つ以上混合されたものも用いることができる。また、正極活物質にリチウムやタングステン以外の不純物が含まれるのを防止する点からは、酸化タングステン、タングステン酸リチウムなどのタングステンを含む酸化物を用いることが好ましい。中でもタングステン化合物中のタングステンの酸化数が最も安定である6価をとる WO_3 、

Li_2WO_4 などを用いることがより好ましい。

[0022] 正極にタングステン化合物が含まれる状態とは、タングステン化合物がリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質粒子の表面近傍に存在している状態であり、好ましくは表面に点在して付着している状態であり、より好ましくは、表面に均一に点在して付着している状態である。

そのような状態では、上記 LiOH 生成反応の抑制効果がリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体において十分に抑制することができる。ここで、混合したタングステンの量が少ないと、タングステンによる上記のような作用効果が十分に得られなくなる一方、タングステンの量が多くなりすぎると、タングステン化合物によって、リチウム含有遷移金属酸化物の表面が広く覆われる（被覆部位が多くなり過ぎる）ため、電池の充放電特性が低下する。このため、本発明の正極活物質においては、正極活物質中におけるタングステン化合物の量はリチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属の総量に対して、タングステン元素換算で0.05mol%以上、3.00mol%以下にすることが好ましく、より好ましくは0.10mol%以上、2.00mol%以下、さらに好ましくは0.20mol%以上、1.50mol%以下である。

[0023] タングステン化合物を含む正極を作製する方法としては、リチウム含有遷

移金属酸化物とタングステン化合物をあらかじめ機械的に混合して付着させる方法の他、導電剤と結着剤を混練する工程でタングステン化合物を添加する方法が挙げられる。

[0024] タングステン化合物粒子の粒径はリチウム含有遷移金属酸化物の粒径より小さいことが好ましく、特に、 $1/4$ より小さいことが好ましい。タングステン化合物がリチウム含有遷移金属複合酸化物より大きいと、リチウム含有遷移金属酸化物との接触面積が小さくなり効果が十分に発揮されない恐れがある。

[0025] ここで、正極に含まれるホウ素化合物は、特に限定されないが、ホウ酸、ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウムであることが好ましく、これらの中でも、特にメタホウ酸リチウムであることが好ましい。これらのホウ素化合物を用いると、大気曝露による初期充放電効率低下の抑制効果が一層発揮される。

[0026] 正極活物質中におけるホウ素化合物の割合はリチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属の総量に対して、ホウ素元素換算で $0.05\text{mol}\%$ 以上、 $3.00\text{mol}\%$ 以下にすることが好ましく、より好ましくは $0.10\text{mol}\%$ 以上、 $2.00\text{mol}\%$ 以下、さらに好ましくは $0.20\text{mol}\%$ 以上、 $1.50\text{mol}\%$ 以下である。上記割合が $0.05\text{mol}\%$ 未満になると、タングステン化合物とホウ素化合物による効果が十分に得られず、極板の大気曝露による特性劣化を抑制できないことがある。一方、上記割合が $3.00\text{mol}\%$ を超えると、その分だけ正極活物質の量が減るため正極容量が低下する。

[0027] ホウ素化合物を含む正極を作製する方法としては、リチウム含有遷移金属酸化物とホウ素化合物をあらかじめ機械的に混合して付着させる方法の他、導電剤と結着剤を混練する工程でホウ素化合物を添加する方法が挙げられる。

[0028] ホウ素化合物粒子の粒径はリチウム含有遷移金属酸化物の粒径より小さいことが好ましく、特に、 $1/4$ より小さいことが好ましい。ホウ素化合物が

リチウム含有遷移金属複合酸化物より大きいと、リチウム含有遷移金属酸化物との接触面積が小さくなり効果が十分に発揮されない恐れがある。

[0029] ここで、ホウ素化合物はタングステン化合物の近傍に存在していればよく、この場合にも、上記ホウ素化合物とタングステン化合物による効果が得られる。すなわち、ホウ素化合物はリチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に付着していてもよいし、表面に付着することなく正極内においてタングステン化合物の近傍に存在していてもよい。尚、ホウ素化合物をあらかじめリチウム含有遷移金属酸化物と混合するなどして、より選択的にリチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に付着させると、ホウ素化合物とタングステン化合物の相乗効果が大きくなるため特に好ましい。

[0030] ここで、本発明の非水電解質二次電池においては、上記のような正極活物質に対して、さらに他の正極活物質と混合させて使用することも可能である。そして、混合させる他の正極活物質は、可逆的にリチウムを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままリチウムイオンの挿入脱離が可能である層状構造や、スピネル構造や、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。尚、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質としては、同一の粒径のものを用いても良く、また、異なる粒径のものを用いてもよい。

[0031] 結着剤としては、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば、フッ素系高分子としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。結着剤は、カルボキシルメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）等の増粘剤と併用されてもよい。

[0032] 導電剤としては、例えば、炭素材料としてカーボンブラック、アセチレン

ブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0033] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物と、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているタングステン化合物と、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているホウ素化合物とを含んでいるものである。これにより、上記タングステン化合物とホウ素化合物による上記相乗効果が発揮され、大気曝露による初期充放電特性の劣化を低減することができる。

[0034] [負極]

負極としては、従来から用いられてきた負極を用いることができ、例えば、負極活物質と、結着剤とを水あるいは適当な溶媒で混合し、負極集電体に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。負極集電体には、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にP T F E等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体（S B R）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、C M C等の増粘剤と併用されてもよい。

[0035] 上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料や、S i やS n等のリチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。また、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよく、炭素材料やリチウムと合金化する金属或いは合金材料や金属酸化物の中から選ばれた負極活物質を組み合わせたものであってもよい。

[0036] [非水電解質]

非水電解質の溶媒としては、従来から使用されている、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の環状カーボネートや、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の鎖状カーボネートを用いることができる。

。特に、高誘電率、低粘度、低融点の観点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、2 : 8 ~ 5 : 5 の範囲に規制することが好ましい。

[0037] また、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物；プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物；ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもでき、また、これらの水素原子Hの一部がフッ素原子Fにより置換されている溶媒も用いることができる。

[0038] 一方、非水電解質の溶質としては、従来から用いられてきた溶質を用いることができ、例えば、フッ素含有リチウム塩であるLiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(C₂F₅SO₂)₃、及びLiAsF₆などを用いることができる。さらに、フッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、LiPO₂F₂等）〕を加えたものを用いても良い。特に、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

[0039] 上記のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、LiBOB〔リチウム-ビスオキサレートボレート〕、Li[B(C₂O₄)F₂]、Li

$[P(C_2O_4)F_4]$ 、 $Li[P(C_2O_4)_2F_2]$ が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させる $LiBOB$ を用いることが好ましい。

なお、上記溶質は、単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0040] [セパレータ]

セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレンーポリエチレンの多層セパレータや、セパレータの表面にアミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることができる。

[0041] また、正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。
(実験例)

[0042] 以下、本発明を実施するための形態について実験例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、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用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の一例を説明するために例示したものであり、本発明は以下の実験例に何ら限定されるものではない。本発明は、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。

[第 1 実験例]

[0043] (実験例 1)

[正極活物質の作製]

まず、共沈により得られた $[Ni_{0.70}Co_{0.20}Mn_{0.10}](OH)_2$ で表されるニ

ッケルコバルトマンガン複合水酸化物を500℃で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、水酸化リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物とを、リチウムと、遷移金属全体とのモル比が1.05 : 1になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて900℃で10時間焼成し、粉碎することにより、平均二次粒子径が約18 μmの $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。

[0044] そして、上記の $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子と、酸化タングステンとメタホウ酸リチウムを所定の割合で混合し正極活物質を作製した。なお、このようにして作製した正極活物質中におけるタングステン、ホウ素の量はリチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属の総量に対してそれぞれ0.5 mol %だった。

[0045] [正極極板の作製]

上記正極活物質粒子に導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質粒子と導電剤と結着剤との質量比が95 : 2.5 : 2.5となるように秤量し、これらを混練して正極合剤スラリーを調製した。

[0046] 次に、上記正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極極板を作製した。

[0047] 得られた正極極板について、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、平均粒径が150 nmの酸化タングステンと平均粒径500 nmのメタホウ酸リチウムの粒子が、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着していることが確認された。但し、一部は導電剤と結着剤を混合する工程において正極活物質粒子の表面から酸化タングステン、メタホウ酸リチウムが剥がれる場合があるので、正極活物質粒子に付着することなく、正極内に含まれ

ている場合もある。また、メタホウ酸リチウムは、タングステン化合物に付着しているかタングステン化合物の近傍に存在していることが確認された。

[0048] そして、図1に示すように、上記のようにして作製した正極を作用極11として用いる一方、負極となる対極12及び参照極13にそれぞれ金属リチウムを用い、また非水電解液14として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートとを3:3:4の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/l の濃度になるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを1質量%溶解させたものを用いて、三電極式試験セルを作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A1と称する。

[0049] [大気曝露した正極極板を用いた電池の作製]

正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、以下の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池A1と同様にして大気曝露した正極極板を用いた電池（電池B1）を作製した。

・大気曝露条件

温度 30°C 、湿度50%の恒温恒湿槽に15日静置

[0050] (実験例2)

実験例1における正極活物質の作製において、上記の $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子に対してメタホウ酸リチウムを混合させなかった以外は、上記の実験例1の場合と同様にして、実験例2の三電極式試験セルを作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A2と称する。

[0051] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池A2と同様にして大気曝露した正極極板を用いた電池（電池B2）を作製した。

[0052] (実験例3)

実験例1における正極活物質の作製において、上記の $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子に対して酸化タングステンを混合させ

なかった以外は、上記の実験例 1 の場合と同様にして、実験例 3 の三電極式試験セルを作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 3 と称する。

[0053] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池 A 3 と同様にして大気曝露した正極極板を用いた電池（電池 B 3）を作製した。

[0054] （実験例 4）

実験例 1 における正極活物質の作製において、上記の $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ からなる正極活物質粒子に対して酸化タングステン、メタホウ酸リチウムを混合させなかった以外は、上記の実験例 1 の場合と同様にして、実験例 4 の三電極式試験セルを作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 4 と称する。

[0055] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池 A 4 と同様にして大気曝露した正極極板を用いた電池（電池 B 4）を作製した。

[0056] <初期充放電効率の測定>

上述の条件で大気曝露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 1 ～ A 4、及び電池 A 1 ～ A 4 において上述の条件で大気曝露をした正極極板を用いて作製された電池 B 1 ～ 電池 B 4 を用いて、下記の充放電試験を行い、各々の電池の初期充放電効率を測定した。

・ 1 サイクル目の充電条件

25℃の温度条件下において、0.2 mA/cm²の電流密度で4.3 V (vs. Li/Li⁺) まで定電流充電を行い、4.3 V (vs. Li/Li⁺) の定電圧で電流密度が0.04 mA/cm²になるまで定電圧充電を行った。

・ 1 サイクル目の放電条件

25℃の温度条件下において、0.2 mA/cm²の電流密度で2.5 V (vs. Li/Li⁺) まで定電流放電を行った。

・ 休止

上記充電と放電との間の休止間隔は5分間とした。

[0057] 上記の条件での充放電を1サイクルとし、充電容量測定値と放電容量測定値から、下記に示す式(1)に基づき、1サイクル目の初期充放電効率を求めた。

$$\text{初期充放電効率 (\%)} = \text{放電容量} / \text{充電容量} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0058] <曝露による特性劣化指標の算出>

上記で求めた初期充放電効率のうち、大気曝露なし（大気曝露していない正極極板使用時）の初期充放電効率を「曝露なし初期効率」とし、大気曝露あり（大気曝露した正極極板使用時）の初期充放電効率を「曝露あり初期効率」とし、下記に示す式(2)に基づき、対応する電池の曝露なし初期効率と曝露あり初期効率の差から曝露による特性劣化指標を算出した。

$$\text{曝露による特性劣化指標} = (\text{曝露なし初期効率}) - (\text{曝露あり初期効率}) \quad \dots (2)$$

その結果を纏めて下記表1に示した。

[0059] [表1]

	酸化タングステン添加	メタホウ酸リチウム添加	大気曝露による特性劣化指標
			曝露なし初期効率－曝露あり初期効率(%)
実験例1	有り	有り	0.3
実験例2	有り	無し	1.5
実験例3	無し	有り	2.1
実験例4	無し	無し	1.8

[0060] 上記表1の結果からわかるように、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に酸化タングステンとメタホウ酸リチウムが付着した実験例1の電池は、実験例2～4の電池に比べ、曝露による特性劣化指標が大きく低減している。加えて、酸化タングステンのみを付着した実験例2の電池、及びメタホウ酸リチウムのみを付着した実験例3の電池は、それらのどちらも備えていない実験例4の電池と比べ、大気曝露による特性劣化指標にほとんど変化が見られなかったが、実験例2と実験例3の電池の両者の構成が兼ね備わった実験例1の電池は、それら個々の効果をはるかに上回る改善がみられている。このような結果が得られた理由は、下記に述べるとおりのものと考えられる。

。

[0061] 酸化タングステンとメタホウ酸リチウムがリチウム含有遷移金属酸化物の表面に同時に付着している実験例1の電池の場合、酸化タングステンにより、大気曝露による特性劣化の原因である LiOH 生成反応（具体的には、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在する水分とリチウム含有遷移金属酸化物とが反応し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面層にある Li と水素の置換反応が起こることにより、リチウム含有遷移金属酸化物から Li が引き抜かれて LiOH が生成する反応）の進行が抑制されるため、大気曝露後に充放電した際に充放電効率が低下するという、大気曝露による初期充放電特性の劣化を低減することができると考えられる。

[0062] 加えて、リチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーが下げられるために、リチウム含有遷移金属化合物への大気中の水分の吸着が抑制される。この水分吸着量を少なくできることに起因して、大気曝露による特性劣化の原因である上記 LiOH 生成反応の進行がさらに抑制され、大気曝露による初期充放電特性の劣化を一層低減することができると考えられる。このような相乗効果が発揮されることによって、大気曝露による特性劣化の原因である上記 LiOH 生成反応を抑制することができ、この結果、大気曝露後に充放電した際に充放電効率が低下するという、大気曝露による初期充放電特性の劣化を飛躍的に低減することができる。

[0063] 尚、上記したホウ素化合物とタングステン化合物の相互作用は、ホウ素化合物とタングステン化合物が共存している場合にホウ素化合物によって発揮される作用であって、ホウ素化合物が単独で存在する場合には発揮されないと考えられる。

[0064] 一方、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に酸化タングステンのみが付着している実験例2の電池の場合、酸化タングステン及びメタホウ酸リチウムが付着している実験例1と比較して、大気曝露後における充放電した際の充放電効率低下を十分に抑制することができなかった。これは、酸化タングステンの存在により大気曝露の劣化原因である上記 LiOH 生成反応が若

干抑制できるものの、ホウ素化合物が存在していないことからリチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーを下げることができず、リチウム含有遷移金属酸化物表面への水分吸着量が多くなる。このため、大気曝露の劣化原因である上記 LiOH 生成反応の進行が加速され、大気曝露による初期充放電特性の劣化を十分に抑制することができなかったと考えられる。

[0065] また、メタホウ酸リチウムのみが付着している実験例 3 の電池の場合もまた、大気曝露による初期充放電特性を抑制することができなかった。これは、上述のとおりメタホウ酸リチウムが酸化タングステン化合物と共存せず単独で存在した場合には、リチウム含有遷移金属酸化物への大気中の水分吸着を抑制することができず、上記 LiOH 生成反応の進行が加速されたためと考えられる。加えて、実験例 3 の電池においてはタングステン化合物が存在しないために、タングステン化合物による上記 LiOH 生成反応の抑制効果も得られなかったと考えられる。即ち、実験例 3 のようにホウ素化合物を付着させるだけでは、大気曝露による初期充放電特性の劣化を抑制する効果が得られないことがわかる。

[0066] 実験例 4 の電池の場合は、酸化タングステンとメタホウ酸リチウムの両方がリチウム含有遷移金属化合物の表面に付着していないため、酸化タングステンによる効果も酸化タングステンとメタホウ酸リチウムによる相乗効果も得られないために、上記 LiOH が生成する反応が抑制できず、大気曝露による初期充放電特性の劣化が抑制されなかったと考えられる。

〔第 2 実験例〕

[0067] (実験例 5)

実験例 1 で用いたニッケルコバルトマンガン複合物と水酸化リチウムとニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン (WO_3) とを、リチウムと、遷移金属全体としてのニッケルコバルトマンガンと、タングステンとのモル比が $1.02 : 1 : 0.005$ になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合し焼成した以外は、上記の実験例 1 の場合と同様にして、実験例 5 の三電極式試験セルを作製した。このようにして作製した電池を、以下、

電池 A 5 と称する。尚、このリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、タングステンを含まない $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.098}]\text{O}_2$ からなるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と比較して格子体積が変化していることより、タングstenは結晶内部に固溶されていることを確認した。

[0068] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池 5 と同様にして大気曝露した正極極板を用いた電池（電池 B 5）を作製した。

[0069] 上述の条件で大気曝露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 5 の電池、及び電池 A 5 において上述の条件で大気曝露をした正極極板を用いて作製された電池 B 5 を用いて、上記第 1 実験例と同様にして曝露による特性劣化指標を算出した。その結果を実験例 1、4 の電池の結果とともに纏めて下記表 2 に示した。

[0070] [表2]

	酸化タングステン添加	メタホウ酸リチウム添加	大気曝露による特性劣化指標
			曝露なし初期効率－曝露有り初期効率 (%)
実験例1	有り	有り	0.3
実験例4	無し	無し	1.8
実験例5	有り(固溶)	有り	2.5

[0071] 実験例 4 の大気曝露をしていない正極極板を用いた際の初期効率を 100 %とした場合実験例 5 の初期効率は、92 %と低下していることがわかった。

また、上記表 2 の結果からわかるように、酸化タングstenを水酸化リチウムと遷移金属酸化物と共にリチウム含有遷移金属酸化物を作製する際に混合した実験例 5 の電池は、酸化タングstenとメタホウ酸リチウムの両方がリチウム含有遷移金属化合物の表面に付着していない実験例 4 の電池と比べて大気曝露による初期充放電特性の劣化も促進していることがわかる。これは、水酸化リチウムと遷移金属酸化物を焼成する際に、タングsten酸化物が存在することで、水酸化リチウムと遷移金属酸化物の反応性が低下して、 LiOH が増加したためと考えられる。また、タングstenがリチウム含有遷

移金属酸化物の結晶構造中に固溶しているため、ホウ素化合物とタングステン化合物の相互作用も作用せず、 LiOH が生成する反応を抑制できなかったため、大気曝露による初期充放電特性の劣化が抑制されなかったと考えられる。

〔第3実験例〕

[0072] (実験例6)

実験例1における正極活物質の作製においてホウ素化合物としてメタホウ酸リチウムの代わりに、四ホウ酸リチウムを用いたこと以外は、上記電池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。

[0073] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池A5と同様にして、電池A6に対応する大気曝露した正極極板を用いた電池（電池B6）を作製した。

[0074] (実験例7)

実験例3における正極活物質の作製においてホウ素化合物としてメタホウ酸リチウムの代わりに、四ホウ酸リチウムを用いたこと以外は、上記電池A3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A7と称する。

[0075] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気曝露を行ったこと以外は、上記電池A7と同様にして、電池A7に対応する大気曝露した正極極板を用いた電池（電池B7）を作製した。

[0076] 上述の条件で大気曝露をしていない正極極板を用いて作製された電池A6、電池A7の電池、及び電池A6、電池A7において上述の条件で大気曝露をした正極極板を用いて作製された電池B6、電池B7を用いて、上記第1実験例と同様にして曝露による特性劣化指標を算出した。その結果を実験例1、3の電池の結果とともに纏めて下記表3に示した。

[0077]

[表3]

	酸化タングステン添加	ホウ素化合物添加	大気曝露による特性劣化指標
			曝露なし初期効率－曝露有り初期効率 (%)
実験例1	有り	メタホウ酸リチウム有り	0.3
実験例3	無し	メタホウ酸リチウム有り	2.1
実験例6	有り	四ホウ酸リチウム有り	0.5
実験例7	無し	四ホウ酸リチウム有り	2.0

[0078] 上記表3の結果からわかるように、メタホウ酸リチウムに代えて、四ホウ酸リチウムを表面の一部に付着したリチウム含有遷移金属酸化物を用いた実験例6の電池は、実験例6の電池に対応するタングステン化合物を付着していない実験例7の電池に比べ、曝露による特性劣化指標が大きく低減している。

[0079] 以上の結果から、四ホウ酸リチウムであっても、メタホウ酸リチウムと同様の効果が得られることがわかり、この結果はホウ素を含む化合物を用いた場合に得られる共通の効果であると考えられる。尚、実験例1、6の電池の結果を比較すると、実験例1の電池は、実験例6の電池よりも曝露による特性劣化指標が低減していることが認められる。このことから、ホウ素化合物の中でも、特にメタホウ酸リチウムが好ましいことがわかる。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の一局面の偏非水電解質二次電池用正極及びこれを用いた非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。さらに、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

符号の説明

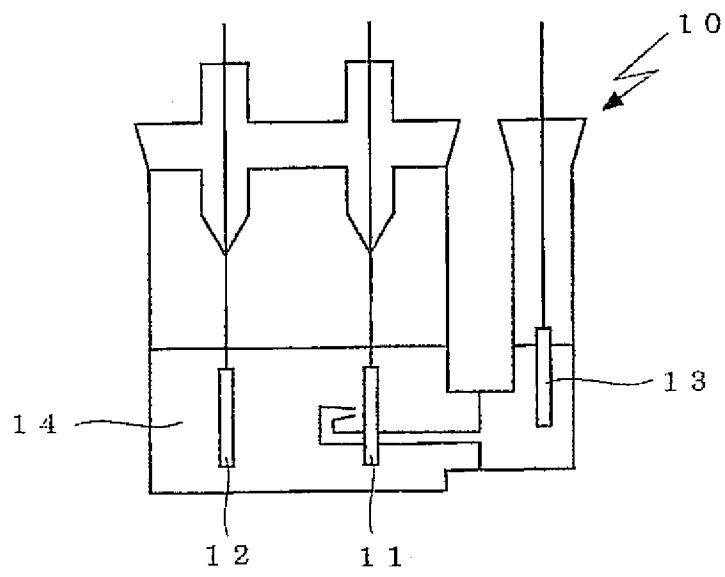
[0081] 10…三電極式試験セル
 11…作用極（正極）
 12…対極（負極）
 13…参照極

1 4 …非水電解液

請求の範囲

- [請求項1] リチウム含有遷移金属酸化物を備えた非水電解質二次電池用正極であって、該非水電解質二次電池用正極に、タングステン化合物及びホウ素化合物を含む、非水電解質二次電池用正極。
- [請求項2] 前記タングステン化合物及びホウ素化合物が、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部に付着している、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項3] 前記タングステン化合物が、タングステンを含む酸化物である、請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項4] 前記ホウ素化合物が、ホウ酸、ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウムから選ばれた少なくとも1つである、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項5] 前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子中の遷移金属元素が少なくともニッケルを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極を用いた非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(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)

H01M4/131, H01M4/36, H01M4/525, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2011-216214 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claim 2; paragraphs [0022], [0024], [0025] (Family: none)	1-6
X Y	JP 2000-11996 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 14 January 2000 (14.01.2000), claims 1, 2; paragraphs [0023], [0024], [0027] (Family: none)	1-4, 6 5
Y	JP 2014-35963 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), claim 2; paragraphs [0054], [0055] (Family: none)	5

☒ 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
20 May 2015 (20.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001377

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 2014-22329 A (Toyota Motor Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), claim 2; paragraph [0024] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(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. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/525, 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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2011-216214 A（日亜化学工業株式会社）2011.10.27, 【請求項2】, 【0022】, 【0024】, 【0025】（ファミリーなし）	1-6
X Y	JP 2000-11996 A（新神戸電機株式会社）2000.01.14, 【請求項1】, 【請求項2】, 【0023】, 【0024】, 【0027】（ファミリーなし）	1-4, 6 5
Y	JP 2014-35963 A（富士重工業株式会社）2014.02.24, 【請求項2】, 【0054】, 【0055】（ファミリーなし）	5

☒ 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 0 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 6 4 1

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 2014-22329 A (トヨタ自動車株式会社) 2014. 02. 03, 【請求項 2】, 【0024】 (ファミリーなし)	5