

(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3月5日(05.03.2015)



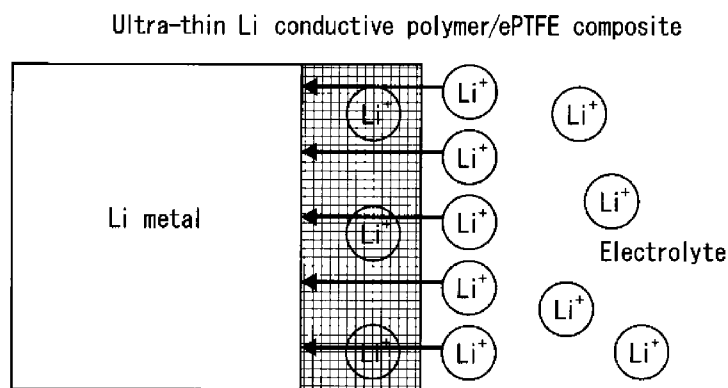
(10) 国際公開番号
WO 2015/030230 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072898
 - (22) 国際出願日: 2014年9月1日(01.09.2014)
 - (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 2013-181316 2013年9月2日(02.09.2013) JP
 - (71) 出願人: 日本ゴア株式会社(W. L. GORE & ASSOCIATES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南一丁目8番15号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 小林 康太郎(KOBAYASHI, Kotaro); 〒1080075 東京都港区港南一丁目8番15号 日本ゴア株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, ST, 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: PROTECTIVE FILM, SEPARATOR USING SAME, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 保護膜、ならびにそれを用いたセパレータおよび二次電池

図2



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an anode protective film which is capable of reliably suppressing dendrite growth that may occur on an anode; a separator which uses this anode protective film; and a secondary battery. A protective film for protecting an anode that contains lithium, which is composed of a polymer porous film and a polymer material that has lithium ion conductivity by itself, and which is characterized in that at least one surface of the polymer porous film is covered with the polymer material that has lithium ion conductivity.

(57) 要約: 本発明は、アノードに発生し得る dendrite の成長をより確実に抑制することができる、アノード保護膜、ならびにそれを用いるセパレータおよび二次電池を提供することを目的としている。リチウムを含んでなるアノードを保護する膜であって、高分子多孔質膜、およびそれ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料からなり、該高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている、ことを特徴とする保護膜。

WO 2015/030230 A1

明 細 書

発明の名称：

保護膜、ならびにそれを用いたセパレータおよび二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜、ならびにそれを用いたセパレータおよび二次電池に係る。特に、リチウムを含んでなるアノードを保護する保護膜、ならびにそれを用いたセパレータおよび二次電池に係る。

背景技術

[0002] 近年、CDプレーヤー、マルチメディアプレーヤー、携帯電話、スマートフォン、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型デバイス、ビデオカメラなどの携帯型コードレス製品は益々小型化、ポータブル化が進んでいる。また、大気汚染や二酸化炭素の増加などの環境問題の観点から、ハイブリッド自動車、電気自動車の開発がすすめられ、実用化の段階となっている。これら電子機器や電気自動車などには、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量などの特徴を有する優れた二次電池が求められている。このような特性を有する二次電池として種々の二次電池の開発、研究が行われている。

[0003] 充放電可能な二次電池は、通常、正極（カソード）および負極（アノード）間を、有機電解液を含む多孔性ポリマー膜によって隔てることにより、陽極、陰極間の電気的な直接的接触を防ぐ構造とされている。

[0004] これまでに、この非水電解質二次電池の正極活物質として V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、などが知られている。また、現在製品化されているリチウムイオン電池では、4V級の正極活物質として $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 等が使用されている。

[0005] 一方、負極としては、金属リチウムをはじめとするアルカリ金属について多くの検討がされてきた。特に、金属リチウムは非常に高い理論エネルギー密度（重量容量密度 3861mAh/g ）および低い充放電電位（ -3.045V vs. SHE ）を有するため理想的な負極材料と考えられているから

である。

[0006] そして、電解液としては、例えば、非水性有機溶媒に溶解されたリチウム塩が用いられ、これは良好なイオン伝導性と無視できる電気伝導性を有している。充電中、リチウムイオンは、正極から負極（リチウム）へと移動する。反対に、放電中は、リチウムイオンは、正極へ移動する。

[0007] ただし、リチウムを含んでなる負極（アノード）を用いるには、次の問題がある。充電時に負極のリチウム表面に樹枝状のリチウム（リチウムデンドライト）が析出する。充放電を繰り返すとデンドライト状リチウムは成長していき、リチウム金属からの剥離などを生じてサイクル特性を低下させる。最悪の場合にはセパレータを突き破る程に成長し、電池の短絡を引き起こし、電池の発火の原因になる。

そのためリチウムを含んでなる負極（アノード）を用いるためにはリチウムデンドライトの問題を解決する必要がある。

[0008] そこで、リチウムを吸蔵、放出できる各種炭素材料やアルミニウムなどの金属、合金あるいは酸化物などの検討が多くなされている。

[0009] しかしながら、これらの負極材料を用いることはリチウムデンドライトの成長を抑えることには効果的であるが、一方で、電池としての容量を低下させてしまう。

[0010] したがって、リチウムを含んでなる負極（アノード）を用いる研究開発が依然、精力的に行われており、電池構成法の検討など数多くの改善がなされている。

[0011] 例えば、非特許文献1ではリチウム電極上にリチウムデンドライトが発生、成長していく機構について研究している。充電のために電流をかけると、Li⁺イオンがリチウム電極上に析出し、リチウム電極の形態が変化し、表面にクラックが生じ、クラックからデンドライトが成長している。ただし、このデンドライトの成長を防止する具体的手段については記載されていない。

[0012] また、特許文献1（特開平9-293518号）は、リチウム電池に限ったものではないが、イオン伝導度が高く、電解液の漏出のない薄膜状電解質

および該薄膜状電解質を用いた軽量、高エネルギー密度の電池を開示している。具体的には、多孔質膜とその両面にイオン伝導性の固体高分子層を有する電解質セパレータを提案しており、イオン伝導性の固体高分子層が電解液の漏出を防ぐ役割を果たしている。ただし、リチウムデンドライトの成長を防止する具体的手段については記載されていない。

[0013] さらに、特許文献2（特開2008-300300号）は、リチウムイオン二次電池に関するものであり、電池特性の劣化を引き起こす原因となるリチウムイオン以外の物質が正負極間を移動することを抑制する手段を開示している。具体的には、多孔質セパレータ膜上に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を設けることを提案している。この実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層によって、リチウムイオン以外の物質であって、電池特性の劣化を引き起こす原因となる種々の物質が正負極間を移動することが抑制される。ただし、リチウムイオンの移動、これに伴うリチウムデンドライトの成長を防止する具体的手段については記載されていない。

[0014] したがって、デンドライトの成長を確実に抑制する手段が必要とされる。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平9-293518号公報

特許文献2：特開2008-300300号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：D. Aurbach et al, Solid State Ionics 148(2002), pp405-416

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] リチウムは非常に高い理論エネルギー密度を有するため理想的な負極材料と考えられているが、リチウムを含んでなる負極（アノード）を用いるには、次の問題がある。充電時に負極のリチウム表面に樹枝状のリチウム（リチ

ウム dendroライト) が析出する。充放電を繰り返すと dendroライト状リチウムは成長していき、リチウム金属からの剥離などを生じてサイクル特性を低下させる。最悪の場合にはセパレータを突き破る程に成長し、電池の短絡を引き起こし、電池の発火の原因になる。

[0018] したがって、本発明は、アノードに発生し得る dendroライトの成長をより確実に抑制することができる、アノード保護膜、ならびにそれを用いるセパレータおよび二次電池を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明により、以下の態様が提供される。

[1]

リチウムを含んでなるアノードを保護する膜であって、高分子多孔質膜、およびそれ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料からなり、該高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている、ことを特徴とする保護膜。

[2]

該高分子多孔質膜が、テトラフルオロエチレン (TFE) 重合体または共重合体からなることを特徴とする、[1] に記載の保護膜。

[3]

該高分子多孔質膜が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で完全に含浸されていることを特徴とする、[1] または [2] に記載の保護膜。

[4]

該高分子多孔質膜が延伸により作製されたことを特徴とする、[1] ~ [3] のいずれか1つに記載の保護膜。

[5]

該高分子多孔質膜の厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、[1] ~ [4] のいずれか1つに記載の保護膜。

[6]

該高分子多孔質膜に含浸していない該リチウムイオン伝導性を有する材料の層の厚みが $0.65\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、[1]～[5]のいずれか1つに記載の保護膜。

[7]

該リチウムイオン伝導性を有する材料がフッ化ビニリデンのホモポリマーもしくはヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのコポリマーであることを特徴とする、[1]～[6]のいずれか1つに記載の保護膜。

[8]

該高分子多孔質膜がノード（結束部）を持たないノードレス構造であることを特徴とする、[1]～[7]のいずれか1つに記載の保護膜。

[9]

該高分子多孔質膜の空孔率が35%以上98%以下であることを特徴とする、[1]～[8]のいずれか1つに記載の保護膜。

[10]

該高分子多孔質膜の目付け量が $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $0.5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする、[1]～[9]のいずれか1つに記載の保護膜。

[11]

該保護膜のガーレー値が5000秒以上であることを特徴とする、[1]～[10]のいずれか1つに記載の保護膜。

[12]

[1]～[11]のいずれか1つに記載の該保護膜を少なくとも1枚以上積層したセパレータであって、該保護膜と該セパレータの間にリチウムイオン伝導性を有する材料が配置されることを特徴とする、セパレータ。

[13]

延伸多孔質のテトラフルオロエチレン(TFE)重合体または共重合体からなる膜を含んでなることを特徴とする、[12]に記載のセパレータ。

[14]

[1]～[11]のいずれか1つに記載の該保護膜を用いたリチウム二次

電池であって、該保護膜の該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている面が、該アノードに接触することを特徴とする、リチウム二次電池。

[15]

少なくとも該アノード、該保護膜、セパレータ及びカソードをこの順序で積層してなる、[14]に記載のリチウム二次電池。

発明の効果

[0020] 本発明により、リチウムを含んでなるアノードに発生し得るデンドライトの成長をより確実に抑制することができる、保護膜、ならびにそれを用いたセパレータおよび二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、デンドライトの成長の機構を模式的に表した図である。

[図2]図2は、本発明による、リチウムイオンの均一な拡散を模式的に表した図である。

[図3]図3は、本発明による、アノード形態変化に対する高い形態安定性を模式的に表した図である。

[図4]図4は、延伸PTFEのフィブリル（小繊維）とそれらを繋ぐノード（結節）を模式的に表した図である。

[図5]図5は、ノードレス構造を模式的に表した図である。

[図6]図6は、コインセルを模式的に表した図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本願発明の保護膜は、リチウムを含んでなるアノードを保護する膜であって、高分子多孔質膜、および

リチウム電解質塩を含有していなくてもそれ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料からなり、

該高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われていることを特徴とする。

[0023] 本発明では、アノードを保護するための保護膜が提供される。2次電池は

、正極（カソード）・負極（アノード）と、両極間のイオン伝導媒体となる電解質を含むセパレータで基本的に構成される。本発明の保護膜は、これらの基本構成に重畳的に付加されるものである。

[0024] アノードは、リチウムを含んでなる。リチウムは非常に高い理論エネルギー密度（重量容量密度 3861 mA h/g ）および低い充放電電位（ -3.045 V vs. SHE ）を有するため理想的な負極材料と考えられている。

[0025] リチウムを含んでなるアノードでは、充電中、セパレータ等に含まれるリチウムイオンがカソード側からアノード側へと移動する。逆に、放電中は、リチウムイオンは、カソード側へと移動する。

充電時に、リチウムを含んでなるアノードの表面に樹枝状のアルカリ金属（デンドライト）が析出する。充放電を繰り返すとデンドライトは成長していき、負極金属からの剥離などを生じて、サイクル特性を低下させる。最悪の場合にはデンドライトはセパレータを突き破る程に成長し、電池の短絡を引き起こし、電池の発火の原因になる。

図1は、このデンドライトの発生、成長の機構を模式的に表した図である。図1によれば、充電のために電流をかけると、 Li^+ イオンがリチウム電極上に析出し、リチウム電極の形態が変化し、表面にクラックが生じ、クラックからデンドライトが成長している。

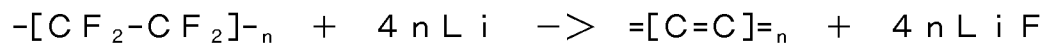
[0026] 本発明者は、リチウムイオンの析出が分散して発生している点に着目し、これはリチウムイオンの拡散が不均一であるためと考えた。そのため、電極表面の形態が不均一に変化して、デンドライトの発生、成長につながっていると考えられる。本発明者は、リチウムイオンの拡散を均一化すること、および電極表面の形態変化を極力抑制する安定（強固）な被膜（保護膜）を電極表面に形成することが、デンドライト抑制に有効であるとの、新奇な着想に至り、本発明を完成させた。

[0027] 本発明の保護膜では、高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面がリチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている。

[0028] 言い換えると、高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面上に、リチウムイ

オン伝導性を有する高分子材料の層が形成されている。充電時にカソード側からアノード側へと移動するリチウムイオンは、必ず、このリチウムイオン伝導性を有する高分子材料の層を通過し、このときにリチウムイオンがリチウムイオン伝導性を有する高分子材料の層内（平面方向）で均一に拡散する。これにより、アノード表面でのリチウムが不均一に分散して局所的に析出することが抑制される。（図2参照。）

また、この高分子多孔質膜は、フッ素を含有してもよい。テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体はフッ素を含有しているので、高分子多孔質膜を、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜としてもよい。このフッ素は、下記の式に従って、リチウム（アノード）と反応することが知られている。



テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体は、含有されているフッ素がリチウムと反応すると、脱フッ素化（すなわち炭化）がおり、膜に空隙が形成されたり、さらに進行すると孔が開きLiイオンの均一拡散を均一に保つことができない。この現象は、本質的にフッ素とリチウムの反応によるものなので、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体に限らず、フッ素を含有する高分子多孔質材料で生じ得る。しかし、本発明では、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜のような、フッ素を含有する高分子多孔質膜の表面が、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われているので、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体のような、高分子多孔質膜を構成する高分子材料がアノードのリチウムと直接接触して、脱フッ素化（炭化）することがなく、フッ素を含有する高分子多孔質膜の健全性を保つことができる。

[0029] リチウムイオン伝導性を有する高分子材料自体の強度が高くない場合であっても、高分子多孔質膜が、補強層として働き、保護膜全体としての強度を確保する。すなわち、アノード形態変化に対して高い形態安定性が得られる。例えば、万一、リチウムイオンが均一に拡散せず、アノード表面において

局所的にリチウムが析出して、アノード表面の形態が変化するような場合であっても、高分子多孔質膜がその形態変化を抑制し、デンドライトの成長につながらない。(図3参照。)

[0030] 高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面を、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆う方法は特に限定されず、材料に応じた常法を適宜用いることができる。被覆する材料を溶液化して含浸させてもよい。例えば、真空加圧含浸、真空含浸、噴霧、蒸発乾固、メタリングバー方式、ダイコート方式、グラビア方式、リバースロール方式、ドクターブレード方式、ナイフコート方式、バーコート方式などいずれの方式であってもよい。

[0031] 高分子多孔質膜(補強層)は、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で完全に含浸されていてもよい。含浸した部分がアンカー効果を生じて、リチウムイオン伝導性を有する高分子材の層、および保護膜全体の堅牢性を高めることができ、結果として、アノード形態変化に対する形態安定性が高められる。また、金属リチウムに直接接触する補強されていない層でのリチウムイオンの均一拡散性が高められ、結果として、アノード表面でのリチウムが不均一に分散して局所的に析出することがさらに抑制される。

[0032] 高分子多孔質膜(補強層)に含浸していないリチウムイオン伝導性を有する材料の層の厚みは $0.65\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

この含浸していない層は、補強されていない部分であるので、この層の厚みが大きすぎると、アノードの形態変化に対する形態安定性が低下し、また、リチウムイオン伝導性の抵抗が高まるおそれがある。そのため、厚みの上限を、 $0.65\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ 、としてもよい。厚みの下限は、リチウムイオン伝導性を有する材料の層内で、リチウムイオンが十分に拡散されるだけの厚みが確保されていれば、特に制限されるものではなく、例えば $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ であってもよい。

[0033] 保護膜を構成する、それ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料は、具体的には、リチウムイオン伝導性および加工性の上からフッ化ビニリ

デンのホモポリマー（P V D F）もしくはヘキサフルオロプロピレン（H F P）とのコポリマー（P V D F－H F P）が好ましい。

従来からポリマー固体電解質としてのP V D FやP V D F－H F Pが知られているが、それらは、セパレータとして機能するように、実際にはP V D FやP V D F－H F Pの他に電解質塩、可塑剤を添加して形成したものである。またゲル電解質として使用する場合も実際には孔を形成し、そこに電解液を含浸させることにより固体電解質として機能させている。

本発明の保護膜は、本質的に高分子多孔質膜、およびそれ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料からなり、電解質塩を必要としない点で、従来のポリマー固体電解質としてのP V D FやP V D F－H F Pとは異なる。

[0034] 保護膜を構成する、高分子多孔質膜（補強層）について説明する。

高分子多孔質膜を形成する高分子材料としては、特に限定されず、例えばポリオレフィン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルイミド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキサライド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリウレタン、シリコーン樹脂、スチレン系樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びこれら単一重合体の単量体を含む共重合体から選択された1種類以上であってもよい。

高分子多孔質膜は、テトラフルオロエチレン（T F E）重合体または共重合体からなる膜であってもよい。テトラフルオロエチレン（T F E）重合体または共重合体は、化学的に極めて安定な樹脂であり、耐候性、耐紫外線性、耐熱性、耐寒性、耐水性等に優れている上に、自在に空孔率、密度、比表面積および機械的強度等を調整できる。

[0035] 例えば、テトラフルオロエチレン（T F E）重合体または共重合体として

は、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロペン共重合体（FEP）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、もしくはエチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）またこれらの混合物であってもよい。

[0036] 高分子多孔質膜（補強層）の厚みが0.01 μm 以上1 μm 以下であってもよい。この厚みが小さすぎると、補強の効果が十分でなく、他方、厚みが大きすぎるとイオン伝導性が低下してしまうからである。

[0037] 保護膜を構成する高分子多孔質膜は、延伸または延伸多孔質であってもよい。

テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体の延伸多孔質膜は従来から多くの研究がなされており、高空孔率で高強度の膜が得られている。テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体は結晶性が高く、それ自身が高い強度を持つことが知られている。テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体の延伸多孔質膜は、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体の微粉末を溶融融着してできた前駆体を延伸することによって好適に得られる（特公昭56-45773号、同56-17216号、米国特許第4187390号各明細書参照）。テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体の微粉末の融着条件あるいは前駆体の延伸条件を制御することにより高空孔率で高強度の膜を作製することができる。また、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体は融点が高く、250°C以上でも溶融しないという利点がある。

[0038] より具体的には、高分子多孔質膜、例えばテトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体の延伸多孔質膜は、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体のファインパウダーを成形助剤と混合することにより得られるペーストの成形体から、成形助剤を除去した後または除去せずに延伸し、必要に応じて焼成することにより得られる。電子顕微鏡で観察すると、この延伸多孔質膜の微細構造は、表面及び内部ともフィブリル（小

繊維)とそれらを繋ぐノード(結節)からなる独特の繊維質の多孔質体構造を有する。このフィブリル/ノード構造は延伸方向及び延伸倍率によって様相を変化する。例えば、1軸方向に延伸すると、フィブリルは延伸方向の1方向に配向しすだれ状になり、それらフィブリルを繋ぐノードは延伸方向に直角に細長い島状として観察される。一方、2軸方向に延伸すると、フィブリルは延伸方向の放射状に広がり、それらを繋ぐノードは島状というよりむしろ細かい粒子状として観察される(図4参照)。また、延伸倍率を大きくしていくと、延伸方向にかかわらず、一般にフィブリルは長くなり、相対的にノード形状は小さくなり、究極的にはフィブリルのみからなるいわゆるノードレス構造にまでなる(図5参照)。

ノード部分はイオン拡散から見れば邪魔な部分であり、ノード部分がより小さいほうが膜内でのイオンの均一拡散に繋がる。ノードレス構造であることの指標として、延伸多孔質膜の比表面積を用いることができる。例えば、比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、または $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の膜を、ノードレス構造の膜とみなしてもよい。

[0039] 高分子多孔質膜の空孔率は、延伸により適宜調整することができる。リチウムイオン導電性を確保するために、空孔内にリチウムイオン伝導性を有する高分子を保持(含浸)できるように、一定の空孔率を有するものであれば特に限定されない。例えば、空孔率の下限は、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%としてもよい。一方、空孔率が大きすぎると、強度が十分でないことがあるので、例えば、空孔率の上限は、98%、95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%としてもよい。なお、多孔質膜の空孔率は、JIS K 6885で定義されている見掛け密度の測定方法に準拠して測定した見掛け密度 ρ より、下記式から算出することができる。(下記式では、例として、PTFEの空孔率を求めるものである。そのため、PTFEの真密度として、2.2を用いている。多孔質膜を構成する材料に応じて、真密度の値は調整される。)

$$\text{空孔率}(\%) = [(2.2 - \rho) / 2.2] \times 100$$

[0040] 高分子多孔質膜の目付量としては 0.1 g/m^2 以上、好ましくは 0.2 g/m^2 以上、さらに好ましくは 0.3 g/m^2 以上であってもよく、 0.5 g/m^2 以下、好ましくは 0.4 g/m^2 以下、さらに好ましくは 0.3 g/m^2 以下であってもよい。

目付量が小さすぎると補強の効果が十分でなく、他方、目付量が大きすぎるとイオン伝導性が低下してしまうからである。

[0041] 保護膜のガーレー値が5000秒以上であってもよい。これは、保護膜が実質的にほぼ無孔であることを意味する。そのためには、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料、または高分子多孔質膜のいずれか、または両方が無孔であってもよい。保護膜が無孔であるので、デンドライトの発生があっても、デンドライトの成長は保護膜によって物理的に抑制される。

ガーレー値はJIS P 8117:1998に基づき評価した。ガーレー値とは、 1.29 kPa の圧力下、 100 cm^3 の空気が 6.45 cm^2 の面積の試料を垂直方向に通過する時間（秒）をいう。

[0042] 本発明は、保護膜を用いたセパレータにも関する。そのセパレータは、前記の保護膜を少なくとも1枚以上積層したセパレータであって、保護膜とセパレータの間にリチウムイオン伝導性を有する材料が配置される。

セパレータが、保護膜を備えているので、アノードでのデンドライトの発生が抑制され、セパレータの保護にもつながる。保護膜とセパレータの間にリチウムイオン伝導性を有する材料が配置されるため、リチウムイオン伝導性が確保され、また、リチウムイオンの均一な拡散の度合いがさらに高まる。

リチウムイオン伝導性を有する材料は、保護膜を構成するために用いたリチウムイオン伝導性を有する高分子材料であってもよい。

[0043] このセパレータは、延伸多孔質のテトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜を含んでもよい。延伸多孔質のテトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜は、保護膜を構成するために用いたものであってもよい。

[0044] 本発明は、保護膜を用いたリチウム二次電池にも関する。このリチウム二次電池は、前記の保護膜を用いたリチウム二次電池であって、保護膜のリチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている面が、アノードに接触する。つまり、アノードとリチウムイオン伝導性を有する高分子材料が接触している。このため、リチウムイオンがアノード表面に到達する直前に均一に分散され、局所的な析出が確実に抑制される。また、高分子多孔質膜がフッ素を含有する場合、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜（補強層）がアノードのリチウムと直接接触して、脱フッ素化（炭化）することがなく、保護膜、ひいては二次電池の健全性を保つことができる。

該リチウム二次電池は、アノード、保護膜、セパレータ及びカソードをこの順序で積層してなるものであってもよい。

実施例

[0045] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

[0046] 本例では、表1に示した条件で、様々な保護膜を作製し、それらを用いてコインセルを作製した。保護膜とセパレータの合計電気抵抗（ Ω ）の測定と、コインセルの充放電試験（Li/Liによるコインセルサイクル）を実施した。充放電試験では、平均充放電効率と、Liデンドライトによる内部ショートが生じるまでのサイクル数を計測して、各コインセルのライフを評価した。以下、より詳細に説明する。

[0047]

[表1]

| | 充填される ポリマー種 | 補強層の 厚み① (μm) | 補強されて いない層の 厚み② (μm) | 充填前メンブレン | | | 充填後 メンブレンの G No. (秒) | セパレータ |
|--------|----------------|----------------------------------|---|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|----------------------------|-------|
| | | | | 比表面積 (m^2/g) | 空隙率 (%) | 目付け量 (g/m^2) | | |
| 実施例 1 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 2 | PVdF | 0.35 | 0.05 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 3 | PVdF | 0.35 | 0.35 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 4 | PVdF | 0.35 | 0.5 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 5 | PVdF | 0.35 | 0.65 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 6 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 10 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 7 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 5 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 8 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 20 | 35 | 0.5 | 5000以上 | PE |
| 実施例 9 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 20 | 80 | 0.2 | 5000以上 | PE |
| 実施例 10 | PVdF-HFP | 0.35 | 0.15 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 実施例 11 | PVdF | 0.35 | 0.15 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PTFE |
| 比較例 1 | PVdF | 0.35 | 0 | 20 | 60 | 0.3 | 5000以上 | PE |
| 比較例 2 | - | - | - | - | - | - | 100 | PE |

[0048] <補強層の調整>

保護膜を構成する補強層（高分子多孔質膜）として、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜であるPTFE膜〔日本ゴア（株）製〕を採用した。すべての実施例、比較例において、補強層の膜厚は $0.35\mu\text{m}$ とした。また、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料を充填

する前の、補強層の比表面積、空孔率、目付量を表1に示した値になるように調製した。

[0049] <高分子材料の充填>

補強層に充填される、リチウムイオン伝導性を有する高分子材料として、フッ化ビニリデンのホモポリマー（PVdF、実施例1~9、11、比較例1）およびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー（PVdF-HFP、実施例10）を採用した。比較例2では、高分子材料の充填を行わず、補強層のみとした。

[0050] 所定の有機溶媒にPVdF（メーカー：ARKEMA社 仕様：KYNAR 710）またはPVdF-HFP（メーカー：ARKEMA社 仕様：KYNAR FLEX 2820-20）を所定濃度になるよう溶解させた。この溶液を、上記の補強層に充填（含浸）させた。各実施例、比較例に応じて、充填（含浸）の度合いを調整し、表1に示した補強層に充填されていない層の厚み（補強されていない層の厚み）を有する保護膜を得た。

[0051] 得られた保護膜のガーレー値を、JIS P 8117：1998に基づき測定した。結果は、比較例2（高分子を充填しなかった）ものを除いて、全て5000以上であった。

[0052] <セパレータの用意>

コインセルに用いるセパレータとして、多孔質ポリエチレン（PE）膜または延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜を親水化処理したセパレータを用意した。PEセパレータ（実施例1~10、比較例1~2）としては、一般的に入手可能な厚み25 μ m、空孔率50%程度のものを使用した。PTFEセパレータ（実施例11）としては、ジャパングアテックス社製、BSP0102560-2（厚み：25 μ m、空孔率：60%）を用いた。

[0053] <コインセルの作製>

電極として ϕ 14mm、厚さ100 μ mのLiを2枚用意した（8.05mg 31.8mAh）。電解液として、1mol dm⁻³ LiPF₆/EC：PC=1：1を用意した。これらの部材を、表1に示した保護膜とともに、セ

パレータグローブボックス中で、宝泉製2032コインセルに組み込むことで、図6のコインセルを作製した。

[0054] <抵抗値の測定>

保護膜とセパレータをアSEMBルした状態で、その抵抗値を測定した。セパレータには、コインセルに用いたものと同じ電解液を含ませている。抵抗は、所定の測定治具を使用し、1kHzのLCRメーターにて抵抗値を測定した。結果を表2に示す。補強されていない層の厚みが大きくなるにつれて（実施例1～5）、抵抗が上昇する傾向が見られた。しかし、比較例2（保護膜のない、セパレーターだけのもの）と比べて、いずれの実施例（保護膜を設けたセパレータ）でも抵抗が極端に増加することはなく、電池の作動に影響はなかった。

[0055] <充放電試験>

コインセルを用いて、充放電試験（Li/Liによるコインセルサイクル）を実施した。充放電測定は、北斗電工製電池充放電装置（HJ1001SM8A）を用いて行った。電流密度10mA/cm²（φ14mm電極換算15.4mA）で30分間の充放電試験（DOD：放電深度 約25%）を繰り返した。デンドライトによる内部ショートが生じるまでのサイクル数を計測した。結果を表2に示す。

[0056]

[表2]

充放電試験結果（寿命評価）

| | 抵抗 (Ω) | 平均充放電効率 (%) | ショートまでのサイクル数 (回) |
|--------|--------|-------------|------------------|
| 実施例 1 | 160 | 99.7 | 1000以上 |
| 実施例 2 | 155 | 99.7 | 1000以上 |
| 実施例 3 | 180 | 99.7 | 1000以上 |
| 実施例 4 | 200 | 99.7 | 1000以上 |
| 実施例 5 | 250 | 99.7 | 1000以上 |
| 実施例 6 | 165 | 99.6 | 1000以上 |
| 実施例 7 | 170 | 99.5 | 1000以上 |
| 実施例 8 | 200 | 99.5 | 1000以上 |
| 実施例 9 | 145 | 99.75 | 1000以上 |
| 実施例 10 | 170 | 99.6 | 1000以上 |
| 実施例 11 | 155 | 99.7 | 1000以上 |
| 比較例 1 | 155 | 98.5 | 250 |
| 比較例 2 | 150 | 90 | 50 |

[0057] 電池の充放電効率は、下記の式で定義される FOM (Figure of Merit) を用いて評価できる。

10サイクル充放電試験を行い、作用極に残った電気化学的に活性なリチウム容量および充放電を繰り返した時の放電容量の総和を測定し、次式を用いてリチウム充放電効率を算出した。要すれば、10サイクルの充放電を行った後で、残ったりチウム容量、放電容量が多いほど、充放電効率は高いと言える。

$$\text{リチウム充放電効率 (\%)} = (1 - 1 / \text{FOM}) \times 100 \quad \dots (1)$$

$$\text{FOM} = (\text{充放電を繰り返した時の放電容量の総和}) / ((\text{充填したリチウムの容量}) - (\text{残った電気化学的に活性なリチウム容量})) \quad \dots (2)$$

比較例2（保護膜のない、セパレーターだけのもの）では充放電効率が極端に低かった。実施例1～11はいずれも高い充放電効率を示した。

[0058] デンドライトによる内部ショートが生じるまでのサイクル数を計測した。結果を表2に示す。本発明の保護膜を用いたコインセル（実施例1～11）では、いずれも1000サイクル以上でも内部ショートは発生しなかった。これに対

して、比較例2（保護膜のない、セパレーターだけのもの）では、50サイクルでショートが発生した。また比較例1は250サイクルでショートが発生した。比較例1は、補強されていない層の厚みが $0\mu\text{m}$ の保護膜であり、つまりPTFEの補強膜の表面が、高分子材料で覆われていない。したがって、アノードが、高分子材料ではなく、PTFEと接触していると考えられる。このような箇所では、補強層のPTFEがアノードのリチウムと反応してしまい、保護膜が保護膜として機能できなくなったことが考えられる。

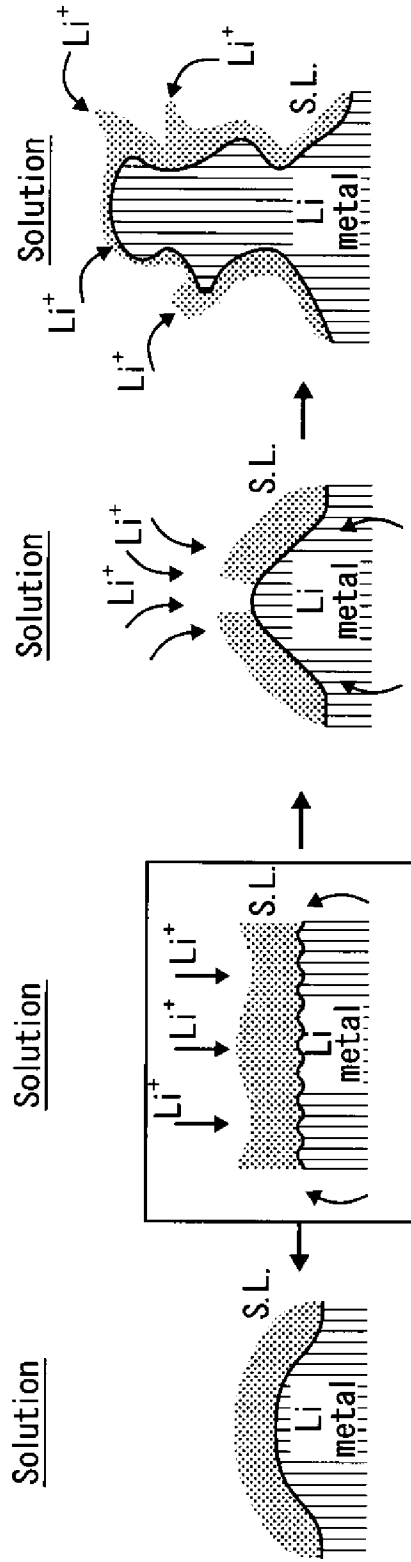
請求の範囲

- [請求項1] リチウムを含んでなるアノードを保護する膜であって、高分子多孔質膜、および
それ自体でリチウムイオン伝導性を有する高分子材料からなり、
該高分子多孔質膜の少なくとも一方の表面が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている、ことを特徴とする保護膜。
- [請求項2] 該高分子多孔質膜が、テトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなることを特徴とする、請求項1に記載の保護膜。
- [請求項3] 該高分子多孔質膜が該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で完全に含浸されていることを特徴とする、請求項1または2に記載の保護膜。
- [請求項4] 該高分子多孔質膜が延伸により作製されたことを特徴とする、請求項1または2に記載の保護膜。
- [請求項5] 該高分子多孔質膜の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の保護膜。
- [請求項6] 該高分子多孔質膜に含浸していない該リチウムイオン伝導性を有する材料の層の厚みが $0.65\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項3に記載の保護膜。
- [請求項7] 該リチウムイオン伝導性を有する材料がフッ化ビニリデンのホモポリマーもしくはヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのコポリマーであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項8] 該高分子多孔質膜がノード（結束部）を持たないノードレス構造であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項9] 該高分子多孔質膜の空孔率が35%以上98%以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項10] 該高分子多孔質膜の目付け量が $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の保護膜。

- [請求項11] 該保護膜のガーレー値が5000秒以上であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の該保護膜を少なくとも1枚以上積層したセパレータであって、該保護膜と該セパレータの間にリチウムイオン伝導性を有する材料が配置されることを特徴とする、セパレータ。
- [請求項13] 延伸多孔質のテトラフルオロエチレン（TFE）重合体または共重合体からなる膜を含んでなることを特徴とする、請求項12に記載のセパレータ。
- [請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の該保護膜を用いたリチウム二次電池であって、該保護膜の該リチウムイオン伝導性を有する高分子材料で覆われている面が、該アノードに接触することを特徴とする、リチウム二次電池。
- [請求項15] 少なくとも該アノード、該保護膜、セパレータ及びカソードをこの順序で積層してなる、請求項14に記載のリチウム二次電池。

[図1]

図1



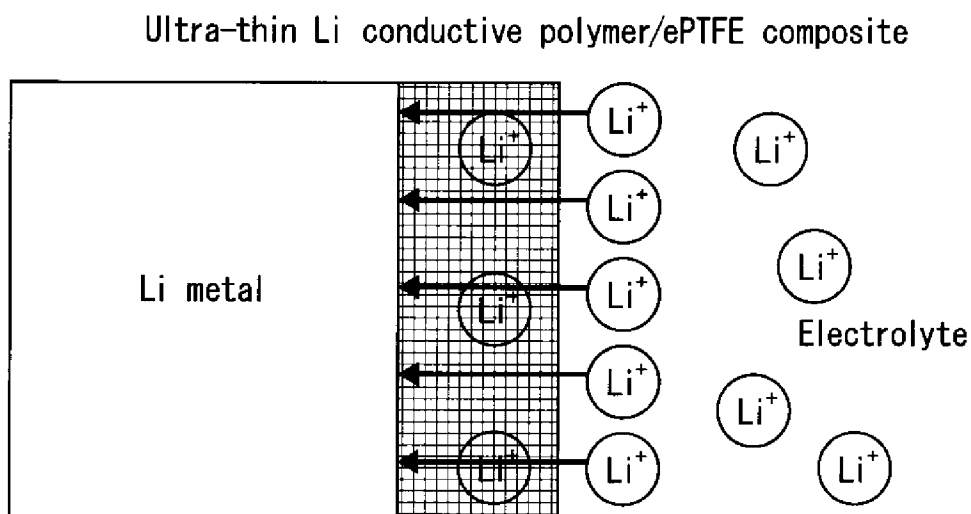
Li deposited underneath the surface films.

Volume changes; the surface films crack.

Dendrite formation

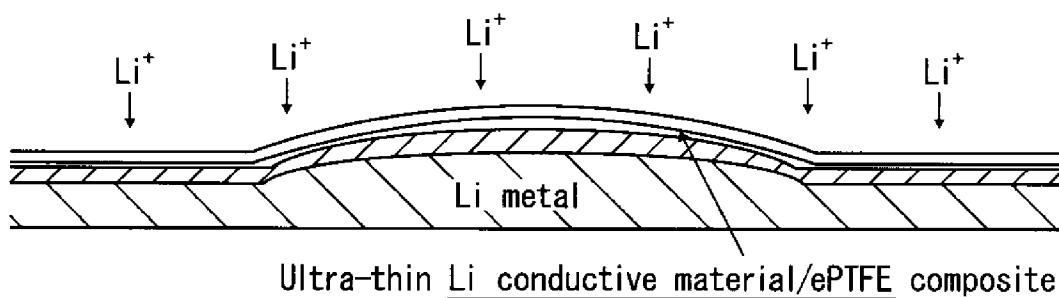
[図2]

図2



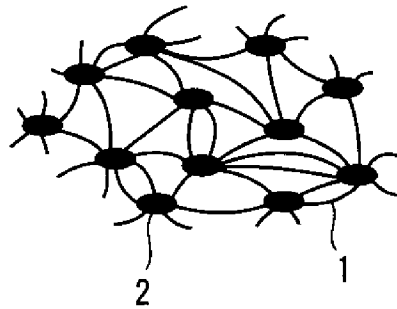
[図3]

図3



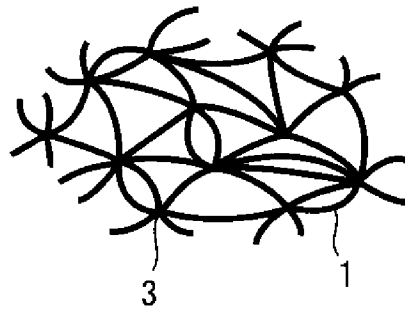
[図4]

図4



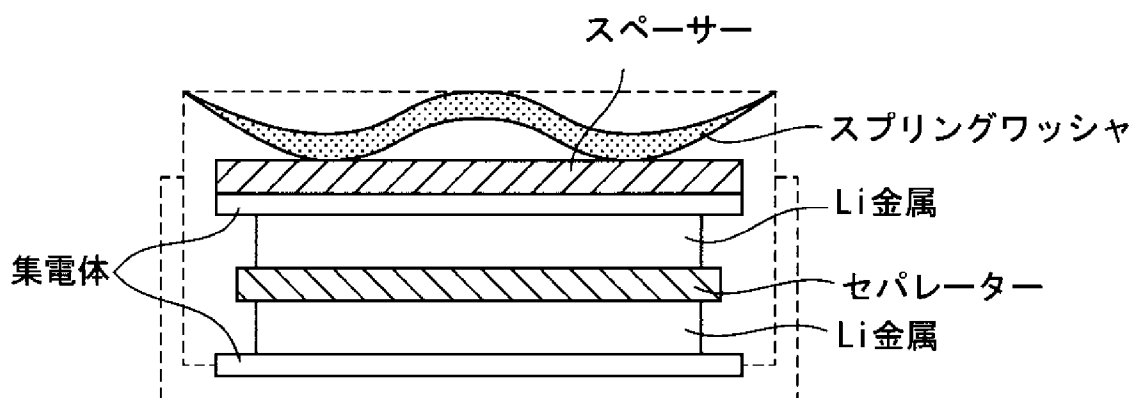
[図5]

図5



[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(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)
H01M2/16, H01M4/13, H01M10/052

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2001-176482 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 June 2001 (29.06.2001), claim 1; paragraph [0008] & US 2001/0004502 A1 | 1-15 |
| X | JP 2008-270160 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 1 to 3; paragraph [0023] & US 2008/0241697 A1 | 1-15 |
| X | JP 2003-317719 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 07 November 2003 (07.11.2003), claim 3 (Family: none) | 1-15 |

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

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

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 17 October, 2014 (17.10.14) | Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14) |
|--|---|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2007-157571 A (Nitto Denko Corp.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims 1, 4; paragraphs [0016], [0018] (Family: none) | 1-15 |
| X | JP 9-293518 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), claims 1 to 5 (Family: none) | 1-15 |

| | | | | | | | | | | |
|--|--|----------------|--|--|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(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 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16, H01M4/13, H01M10/052 | | | | | | | | | | |
| 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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table> | | | 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 |
| 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 | | | | | | | | |
| X | JP 2001-176482 A (三洋電機株式会社) 2001.06.29, 請求項 1, 0008 段落 & US 2001/0004502 A1 | 1-15 | | | | | | | | |
| X | JP 2008-270160 A (三洋電機株式会社) 2008.11.06, 請求項 1-3, 0023 段落 & US 2008/0241697 A1 | 1-15 | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | | | | | | | | |
| <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table> | | | * 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 | | | | | | |
| * 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 17.10.2014 | 国際調査報告の発送日 28.10.2014 | | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | 4 X 3 4 3 8 | | | | | | | | |

| 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 | JP 2003-317719 A (日本電池株式会社) 2003. 11. 07, 請求項 3 (ファミリーなし) | 1-15 |
| X | JP 2007-157571 A (日東電工株式会社) 2007. 06. 21, 請求項 1, 4, 0016, 0018 段落 (ファミリーなし) | 1-15 |
| X | JP 9-293518 A (旭化成工業株式会社) 1997. 11. 11, 請求項 1-5 (ファミリーなし) | 1-15 |