

(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  
2022年4月7日(07.04.2022)



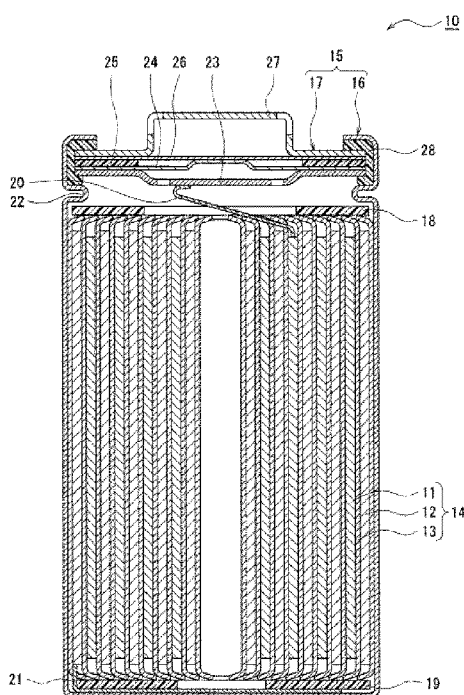
(10) 国際公開番号

WO 2022/070895 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/134* (2010.01)    *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)    *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2021/033790
- (22) 国際出願日:                    2021年9月14日(14.09.2021)
- (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 2020-165816    2020年9月30日(30.09.2020) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山本 格久(YAMAMOTO Norihisa). 曾我 正寛(SOGA Masahiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極及び二次電池



(57) Abstract: This negative electrode for a secondary battery is provided with a negative electrode mixture layer comprising an Si compound-containing negative electrode active material, a conductive material and a binding material; the conductive material includes single-layer carbon nanotubes with a outermost diameter of at most 5 nm, and the binding material contains carboxymethyl cellulose salt with a weight average molecular weight of 150,000-450,000.

(57) 要約: 二次電池用負極は、Si化合物を含む負極活物質と、導電材と、結着材とを有する負極合材層を備え、前記導電材は、最外周径が5nm以下の単層カーボンナノチューブを含み、結着材は、重量平均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を含む。



WO 2022/070895 A1

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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：二次電池用負極及び二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極及び二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] Si化合物は、リチウムと合金化する合金化材料であり、黒鉛などの炭素系活物質と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られており、二次電池の負極活物質への利用が期待されている。

[0003] しかし、Si化合物は、充放電時の体積変化（膨張・収縮）が大きいため、充放電を繰り返すことによって負極活物質間の導電ネットワークが切断されてしまう。その結果、充放電サイクル特性が低下するという問題がある。

[0004] このような問題点を改善すべく、特許文献1には、Si化合物を有する負極合材層内にカーボンナノチューブを添加して、Si化合物の膨張・収縮に伴う負極活物質間の導電ネットワークの切断を抑え、充放電サイクル特性の低下を抑制する技術が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-110876号公報

### 発明の概要

[0006] 特許文献1の技術によれば、通常レートでの充放電サイクル特性の低下は抑制されるものの、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制する効果は十分に得られない。

[0007] 本開示の一態様である二次電池用負極は、Si化合物を含む負極活物質と、導電材と、結着材とを有する負極合材層を備え、前記導電材は、最外周径が5nm以下の単層カーボンナノチューブを含み、結着材は、重量平均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を含む。

[0008] また、本開示の一態様である二次電池は、正極、負極、非水電解質を備え

、前記負極は、上記二次電池用負極である。

### 発明の効果

[0009] 本開示の一態様によれば、S i化合物を含む負極活物質を用いて、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本開示の一態様である二次電池用負極は、S i化合物を含む負極活物質と、導電材と、結着材とを有する負極合材層を備え、前記導電材は、最外周径が5 nm以下の単層カーボンナノチューブを含み、結着材は、重量平均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を含む。そして、本開示の一態様である二次電池用負極によれば、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。上記効果を奏するメカニズムは明らかでないが、以下のことが考えられる。

[0012] 負極製造の際、負極活物質及びカーボンナノチューブを含むスラリーに、結着材としてのカルボキシメチルセルロース塩を添加すると、一般的にカルボキシメチルセルロース塩は親水性を示すため、疎水性のカーボンナノチューブと反発し、カーボンナノチューブが凝集してしまう。ここで、単層カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブより、S i化合物を含む負極活物質と導電ネットワークを形成し易いが、単層カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブより疎水性が高いため、カルボキシメチルセルロース塩の存在下では、凝集してしまい、本来のS i化合物を含む負極活物質と単層カーボンナノチューブとの導電ネットワークが十分に形成されない。しかし、本発明者らが鋭意検討した結果、カルボキシメチルセルロース塩の重量平均分子量を15万以上、45万以下にすることで、結着性能を維持しつつ、親水性を適度に緩和させることができることを見出した。そこで、本実施形態のように、重量平均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を用いることによって、単層カーボンナノチューブの凝

集が抑制されて、Si化合物を含む負極活物質と単層カーボンナノチューブとの導電ネットワークが十分に形成されるため、高レートでの充放電サイクル特性の低下が抑制されることが考えられる。

[0013] 以下、図面を参照しながら、実施形態の一例について詳細に説明する。なお、本開示の非水電解質二次電池は、以下で説明する実施形態に限定されない。また、実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものである。

[0014] 図1は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。図1に示す二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製外装缶、樹脂シートと金属シートをラミネートして形成されたパウチ外装体などが例示できる。

[0015] ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。ケース本体16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。

[0016] 封口体17は、電極体14側から順に、フィルタ23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、及びキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体

26は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池10の内圧が上昇すると、例えば下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断し、下弁体24と上弁体26の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

[0017] 図1に示す二次電池10では、正極11に取り付けられた正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極リード21が絶縁板19の外側を通してケース本体16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板であるフィルタ23の下面に溶接等で接続され、フィルタ23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21はケース本体16の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体16が負極端子となる。

[0018] 以下、二次電池10の各構成要素について詳説する。

[0019] [負極]

負極12は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とを有する。負極集電体には、例えば、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。負極合材層は、黒鉛粒子及びSi化合物を含む負極活物質、結着材、導電材を含む。

[0020] 負極12は、例えば、負極活物質、結着材、導電材等を含む負極合材スラリーを調製し、この負極合材スラリーを負極集電体上に塗布、乾燥して負極合材層を形成した後、圧延ローラ等により、負極合材層を圧縮する圧縮工程を行うことにより作製できる。

[0021] 負極活物質は、Si化合物を含む。Si化合物は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる材料であればよいが、二次電池の高容量化等の観点から、リチウムイオン伝導相と、リチウムイオン伝導相に分散しているSi粒子と、を含むことが好ましく、リチウムイオン伝導相は、シリケート相、酸化ケイ素

相及び炭素相から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0022] Si化合物の粒子表面には、導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜の構成材料としては、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも1種が例示できる。中でも、非晶質炭素等の炭素材料が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等をシリコン系活物質と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いて、Si化合物の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

[0023] 具体的なSi化合物としては、シリケート相及びシリケート相に分散したSi粒子を含有するSi化合物A、酸化ケイ素相及び酸化ケイ素相に分散したSi粒子を含有するSi化合物B、炭素相及び炭素相に分散したSi粒子を含有するSi化合物C等が挙げられる。これらは、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0024] Si化合物Aのシリケート相は、リチウムイオン伝導性が高い等の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましい。中でも、リチウムを含むシリケート相（以下、リチウムシリケート相と称する場合がある）が好ましい。

[0025] Si化合物A中のシリコン粒子の含有量は、高容量化、充放電サイクル特性の向上等の点で、30質量%以上、80質量%以下であることが好ましく、35質量%以上、75質量%以下であることが好ましく、55質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。

[0026] Si粒子の平均粒径は、例えば、Si粒子自身の亀裂を抑制する等の点から、初回充電前において、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましい。初回充電後においては、Si粒子の平均粒径は、400nm以下が好ましく、100nm以下がより好ま

しい。S i 粒子の平均粒径は、S i 化合物の断面SEM（走査型電子顕微鏡）写真を観察することにより測定される。具体的には、S i 粒子の平均粒径は、任意の100個のS i 粒子の最大径を平均して求められる。

[0027] リチウムシリケート相は、例えば、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ （ $0 < z < 2$ ）で表される。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、z は、 $0 < z < 1$  の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$  がより好ましい。

[0028] 酸化ケイ素相中にS i 粒子が分散したS i 化合物Bは、例えば、一般式 $SiO_x$ （ $0 < x < 2$  の範囲が好ましく、 $0.5 \leq x \leq 1.6$  の範囲がより好ましい）で表される。炭素相中にS i 粒子が分散したS i 化合物Cは、例えば、一般式 $Si_xC_y$ （ $0 < x \leq 1$  及び $0 < y \leq 1$  の範囲が好ましく、 $0.3 \leq x \leq 0.45$  及び $0.7 \leq y \leq 0.55$  の範囲がより好ましい）で表される。S i 化合物B及びCにおけるS i 粒子の含有量、平均粒径は、S i 化合物Aの場合と同様でよい。

[0029] 負極活物質中のS i 化合物の含有量は、例えば、二次電池の高容量化や充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極活物質の質量に対して、1質量%以上、10質量%以下であることが好ましい。

[0030] 負極活物質は、二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、黒鉛粒子を含むことが好ましい。黒鉛粒子は、天然黒鉛、人造黒鉛等、特に制限されるものではない。黒鉛粒子のX線広角回折法による（002）面の面間隔（ $d_{002}$ ）は、例えば、 $0.3354\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $0.3357\text{ nm}$ 以上であることがより好ましく、また、 $0.340\text{ nm}$ 未満であることが好ましく、 $0.338\text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。また、黒鉛粒子のX線回折法で求めた結晶子サイズ（ $L_c(002)$ ）は、例えば、 $5\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{ nm}$ 以上であることがより好ましく、また、 $300\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $200\text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。面間隔（ $d_{002}$ ）及び結晶子サイズ（ $L_c(002)$ ）が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比べて、二次

電池の電池容量が大きくなる傾向がある。

- [0031] 負極活物質中の黒鉛粒子の含有量は、例えば、二次電池の高容量化や充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極活物質の質量に対して、80質量%以上、90質量%以下であることが好ましい。
- [0032] 負極合材層中の負極活物質の含有量は、例えば、負極合材層の質量に対して、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。
- [0033] 負極合材層に含まれる導電材は、単層カーボンナノチューブを含む。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、グラフェンシートが1層で1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体である。なお、グラフェンシートとは、グラファイト（黒鉛）の結晶を構成するsp<sup>2</sup>混成軌道の炭素原子が正六角形の頂点に位置する層のことを指す。単層カーボンナノチューブの形状は限定されないが、かかる形状としては、例えば、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状等が挙げられる。
- [0034] 単層カーボンナノチューブの最外周径（すなわち繊維径）は、例えば、負極活物質と導電ネットワークが形成され易い等の点で、5nm以下であればよいが、好ましくは1nm以上、3nm以下であることが好ましい。単層カーボンナノチューブの最外周径は、電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）により任意のカーボンナノチューブ50個の外径を測定し、算術平均により求めることができる。
- [0035] 単層カーボンナノチューブの繊維長は、例えば、負極活物質と導電ネットワークを効率的に形成する等の点で、500nm以上、200μm以下であることが好ましく、1μm以上、100μm以下であることが好ましい。なお、単層カーボンナノチューブの繊維長は電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）により任意の単層カーボンナノチューブ50個の長さを測定し、算術平均により求めることができる。
- [0036] 単層カーボンナノチューブの含有量は、例えば、負極活物質と導電ネット

ワークを効率的に形成する等の点で、負極活物質の質量に対して、0.001質量%以上、0.1質量%以下であることが好ましく、0.001質量%以上、0.01質量%以下であることがより好ましい。

[0037] 導電材は、単層カーボンナノチューブの他に、本開示の効果を損なわない範囲で、多層カーボンナノチューブを含んでいてもよい。多層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが2層以上、同心円状に積層して1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体である。

[0038] 導電材は、必要に応じて、粒子状の導電材が含まれていてもよい。粒子状の導電材は、例えば、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例示できる。粒子状の導電材を使用する場合、その1次粒子径が5 nm以上100 nm以下であることが好ましく、アスペクト比が10未満であることが好ましい。

[0039] 結着材は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。カルボキシメチルセルロース塩は、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMC-Na）、カルボキシメチルセルロースカリウム塩（CMC-K）等が挙げられる。

[0040] カルボキシメチルセルロース塩の重量平均分子量は、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制する点で、15万以上、45万以下であればよいが、好ましくは20万以上、40万以下である。カルボキシメチルセルロース塩の重量平均分子量が上記範囲を満たすことで、前述したように、結着性能を維持しつつ、親水性を適度に緩和させることができるため、カルボキシメチルセルロース塩の存在下での単層カーボンナノチューブの凝集が抑制される。その結果、Si化合物を含む負極活物質と単層カーボンナノチューブとの導電ネットワークが十分に形成されるため、高レートでの充放電サイクル特性の低下が抑制される。重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される。

[0041] カルボキシメチルセルロース塩のエーテル化度は、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制する点で、0.5以上、1.5以下であることが好

ましく、0.6以上、1.1以下であることがより好ましい。カルボキシメチルセルロース塩のエーテル化度を上記範囲とすることで、結着性能を維持しつつ、親水性を更に緩和させることができるため、カルボキシメチルセルロース塩の存在下での単層カーボンナノチューブの凝集がより抑制される。その結果、Si化合物を含む負極活物質と単層カーボンナノチューブとの導電ネットワークがより十分に形成されるため、高レートでの充放電サイクル特性の低下がより抑制される。エーテル化度は、灰化滴定法により測定される。なお、カルボキシメチルセルロース塩の重量平均分子量は、例えば、原料セルロースおよび原料セルロースの破砕処理条件によって制御でき、エーテル化度は、例えば、クロロ酢酸およびその塩、及び/又はアルカリ剤との反応処理条件等を調整することにより制御できる。

[0042] カルボキシメチルセルロース塩の含有量は、例えば、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制する点で、負極活物質の質量に対して、1質量%以上、3質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以上、2.5質量%以下であることがより好ましい。

[0043] 結着材は、カルボキシメチルセルロース塩に加えて、例えば、フッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコール(PVA)等が含まれていてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] [正極]

正極11は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む。

[0045] 正極11は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布、乾燥して正極合材層を形成した後、圧延ローラ

等により、この正極合材層を圧縮する圧縮工程を行うことにより作製できる。

[0046] 正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えば $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $LiMPO_4$ 、 $Li_2MPO_4F$  (M; Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ) である。これらは、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$  (M; Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ) 等のリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。

[0047] 導電材は、例えば、カーボンブラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 結着材は、例えば、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) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ

13は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

[0050] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含むしてもよい。

[0051] 上記エステル類の例としては、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等の環状炭酸エステル、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、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、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（MP）、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0052] 上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、

ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、オージメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0053] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0054] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_x\text{F}_{4-x})$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$  ( $1 < x < 6$ ,  $n$ は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2)$  等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $l, m$ は1以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、溶媒1L当り0.8~1.8molとすることが好ましい。

[0055] <実施例>

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

## [0056] &lt;実施例 1 &gt;

## [負極の作製]

黒鉛粒子と、Si化合物とを、質量比で、90 : 10となるようにこれらを混合した。この混合物を負極活物質とした。また、最外周径1~3 nmの単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、及び重量平均分子量 $20 \times 10^6$ 、エーテル化度1.1のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC-Na) を準備した。そして、負極活物質 : SWCNT : CMC-Na : スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR) の質量比が、100 : 0.01 : 1.5 : 2となるようにこれらを混合して、負極合材スラリーを調製した。このスラリーを銅箔からなる集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧縮して、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

## [0057] [正極の作製]

正極活物質として、アルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウム ( $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ ) を用いた。100質量部の上記正極活物質と、1質量部のアセチレンブラックと、0.9質量部のポリフッ化ビニリデンを、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) の溶剤中で混合して、正極合材スラリーを調製した。このスラリーを厚さ15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

## [0058] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネート (EC) と、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジメチルカーボネート (DMC) とを体積比で20 : 5 : 75となるように混合した非水溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.4 mol/Lの濃度で溶解し、さらに、ビニレンカーボネートを3質量%、1,6-ジイソシアネートヘキサンを0.5質量%添加した。これを非水電解質とした。

## [0059] [二次電池の作製]

(1) 正極集電体にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極集電体に

ニッケル－銅－ニッケル製の負極リードを取り付けた後、正極と負極との間に、ポリエチレン製のセパレータを介して巻回し、巻回型の電極体を作製した。

(2) 電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、負極リードをケース本体に溶接し、正極リードを封口体に溶接して、電極体をケース本体内に収容した。

(3) ケース本体内に非水電解質を減圧方式により注入した後、ケース本体の開口端部を、ガスケットを介して封口体にかしめた。これを二次電池とした。

[0060] <実施例 2>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0061] <実施例 3>

重量平均分子量  $40 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0062] <実施例 4>

実施例 2 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質：SWCNT：CMC-Na：SBR の質量比が、100：0.001：1.5：2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0063] <実施例 5>

実施例 2 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質：SWCNT：CMC-Na：SBR の質量比が、100：0.05：1.5：2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0064] <実施例 6>

実施例 2 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質：SWCNT：CMC-Na：SBR の質量比が、100：0.1：1.5：2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0065] <実施例 7>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.5 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0066] <実施例 8>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.6 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0067] <実施例 9>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.5 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0068] <実施例 10>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.6 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0069] <実施例 11>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.3 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0070] <実施例 12>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.8 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0071] <比較例 1>

重量平均分子量  $10 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0072] <比較例 2>

重量平均分子量  $20 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、比較例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0073] <比較例 3>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いた、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0074] <比較例 4>

重量平均分子量  $40 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0075] <比較例 5>

重量平均分子量  $50 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0076] <比較例 6>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.3 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0077] <比較例 7>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.5 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0078] <比較例 8>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 0.6 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作

製した。

[0079] <比較例 9>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.5 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0080] <比較例 10>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.6 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0081] <比較例 11>

重量平均分子量  $30 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.8 の CMC-Na を用いたこと、負極活物質 : CMC-Na : SBR の質量比が、100 : 1.5 : 2 となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0082] <比較例 12>

重量平均分子量  $10 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0083] <比較例 13>

重量平均分子量  $50 \times 10^6$ 、エーテル化度 1.1 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0084] <比較例 14>

最外周径 11 nm の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を用いたこと、実施例 2 の CMC-Na を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0085] [高レートでの充放電サイクル試験]

実施例及び比較例の各二次電池を、25℃の温度環境下、1Cの定電流で

電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、その後、1Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電を行った。この高レートでの充放電サイクルを50サイクル繰り返し、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{[0086] 容量維持率 (\%)} = (\text{50サイクル目放電容量} \div \text{1サイクル目放電容量}) \times 100$$

表1に、実施例及び比較例の高レートでの充放電サイクル試験における容量維持率の結果をまとめた。なお、容量維持率の値が高いほど、高レートでの充放電サイクル特性の低下が抑制されたことを示している。

[0087]

[表1]

	質量組成 (質量比)						CNT種	CMC		容量維持率 (%)
	負極活物質			結着材				分子重 (%10 <sup>4</sup> )	α-α-アル化度	
	系結粒子	Si化合物	CNT	CNT	CMC-Na	SBR				
								導電材		
実施例1	90	10	0.01	0.01	1.5	2	20	1.1	95	
実施例2	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	1.1	97	
実施例3	90	10	0.01	0.01	1.5	2	40	1.1	96	
実施例4	90	10	0.001	0.001	1.5	2	30	1.1	82	
実施例5	90	10	0.05	0.05	1.5	2	30	1.1	99	
実施例6	90	10	0.1	0.1	1.5	2	30	1.1	97	
実施例7	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	0.5	89	
実施例8	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	0.6	95	
実施例9	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	1.5	96	
実施例10	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	1.6	90	
実施例11	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	0.8	78	
実施例12	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	1.8	77	
比較例1	90	10	—	—	1.5	2	10	1.1	66	
比較例2	90	10	—	—	1.5	2	20	1.1	58	
比較例3	90	10	—	—	1.5	2	30	1.1	67	
比較例4	90	10	—	—	1.5	2	40	1.1	56	
比較例5	90	10	—	—	1.5	2	50	1.1	67	
比較例6	90	10	—	—	1.5	2	30	0.3	65	
比較例7	90	10	—	—	1.5	2	30	0.5	68	
比較例8	90	10	—	—	1.5	2	30	0.6	67	
比較例9	90	10	—	—	1.5	2	30	1.5	69	
比較例10	90	10	—	—	1.5	2	30	1.6	68	
比較例11	90	10	—	—	1.5	2	30	1.8	67	
比較例12	90	10	0.01	0.01	1.5	2	10	1.1	73	
比較例13	90	10	0.01	0.01	1.5	2	50	1.1	72	
比較例14	90	10	0.01	0.01	1.5	2	30	1.1	70	

[0088] 表1から分かるように、実施例1～12はいずれも、比較例1～14と比較して、容量維持率が高い値を示した。したがって、導電材として、最外周径が5nm以下の単層カーボンナノチューブを用い、結着材として、重量平

均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を用いることにより、高レートでの充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

### 符号の説明

[0089]	10	二次電池
	11	正極
	12	負極
	13	セパレータ
	14	電極体
	15	電池ケース
	16	ケース本体
	17	封口体
	18, 19	絶縁板
	20	正極リード
	21	負極リード
	22	張り出し部
	23	フィルタ
	24	下弁体
	25	絶縁部材
	26	上弁体
	27	キャップ
	28	ガスケット

## 請求の範囲

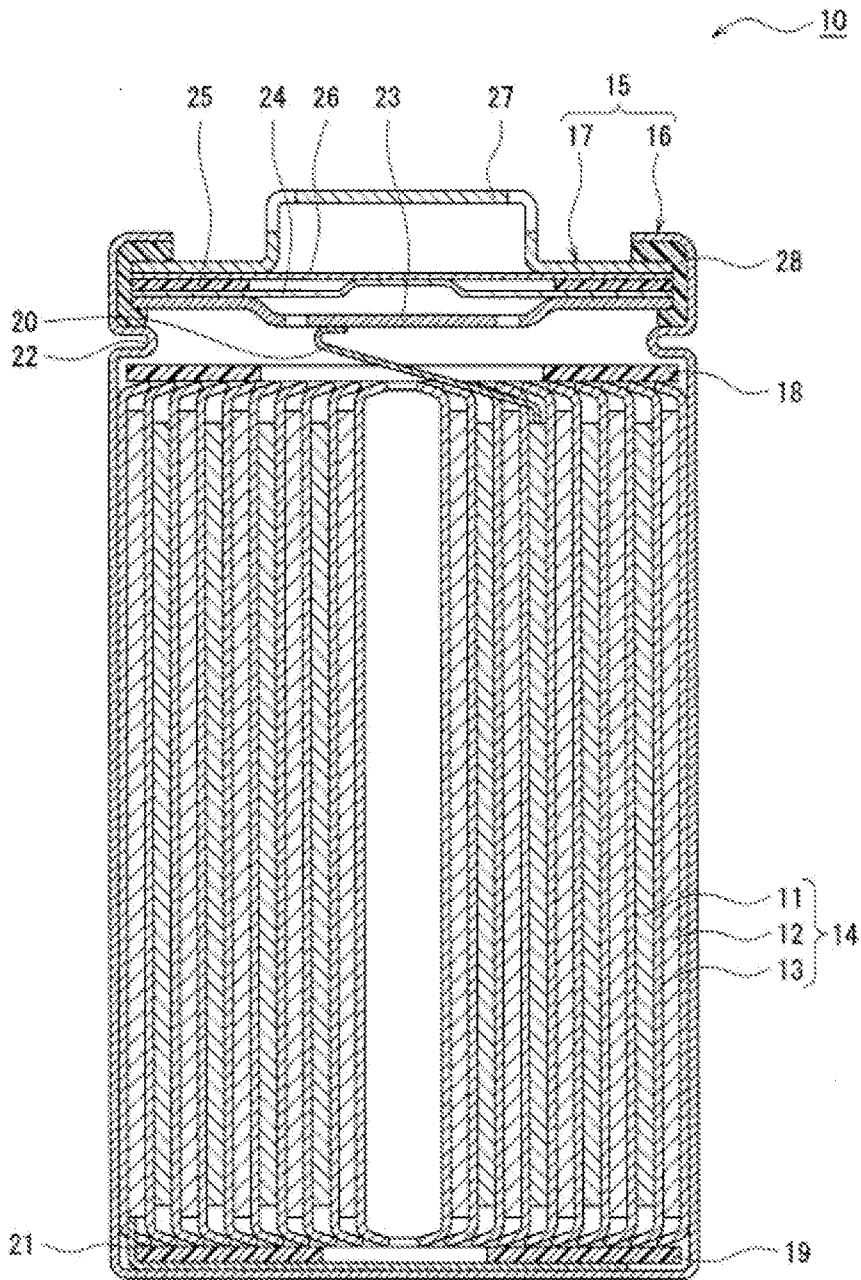
- [請求項1] Si化合物を含む負極活物質と、導電材と、結着材とを有する負極合材層を備え、  
前記導電材は、最外周径が5 nm以下の単層カーボンナノチューブを含み、  
結着材は、重量平均分子量が15万以上、45万以下のカルボキシメチルセルロース塩を含む、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記単層カーボンナノチューブの最外周径は、1 nm以上、3 nm以下である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記単層カーボンナノチューブの含有量は、前記負極活物質の質量に対して、0.001質量%以上、0.1質量%以下である、請求項1又は2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記単層カーボンナノチューブの含有量は、前記負極活物質の質量に対して、0.001質量%以上、0.05質量%以下である、請求項3に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記単層カーボンナノチューブの含有量は、前記負極活物質の質量に対して、0.001質量%以上、0.01質量%以下である、請求項4に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記カルボキシメチルセルロース塩のエーテル化度は、0.5以上、1.6以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 前記カルボキシメチルセルロース塩のエーテル化度は、0.6以上、1.1以下である、請求項6に記載の二次電池用負極。
- [請求項8] 前記カルボキシメチルセルロース塩の重量平均分子量は、20万以上、40万以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項9] 前記Si化合物は、リチウムイオン伝導相と、前記リチウムイオン伝導相内に分散しているシリコン粒子とを含む、請求項1～8のい

れか 1 項に記載の二次電池用負極。

[請求項10] 前記リチウムイオン伝導相は、シリケート及び酸化ケイ素のうち少なくともいずれか一方を含む、請求項 9 に記載の二次電池用負極。

[請求項11] 正極、負極、非水電解質を備え、  
前記負極は、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極である、二次電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/033790**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z; H01M4/36 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2020/175172 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 03 September 2020 (2020-09-03) claim 1, example 1	1, 2, 6-11 3-5
Y A	JP 2017-084759 A (OSAKA GAS CO LTD) 18 May 2017 (2017-05-18) paragraph [0039]	1, 2, 6-11 3-5
Y A	JP 2019-164887 A (ENVISION AESC ENERGY DEVICES LTD) 26 September 2019 (2019-09-26) claims 13-15, paragraphs [0040]-[0043]	1, 2, 6-11 3-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>25 October 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 November 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/033790**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/175172	A1	03 September 2020	(Family: none)	
JP	2017-084759	A	18 May 2017	(Family: none)	
JP	2019-164887	A	26 September 2019	CN 110289388 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z; H01M4/36 A		
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）） H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 A	WO 2020/175172 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求項1, 実施例1	1, 2, 6-11 3-5
Y A	JP 2017-084759 A (大阪瓦斯株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) [0039]	1, 2, 6-11 3-5
Y A	JP 2019-164887 A (株式会社エンビジョンAESCEナジーデバイス) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求項13-15, [0040]-[0043]	1, 2, 6-11 3-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
25. 10. 2021	09. 11. 2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  富士 美香 4X 9271  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033790

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/175172 A1	03.09.2020	(ファミリーなし)	
JP 2017-084759 A	18.05.2017	(ファミリーなし)	
JP 2019-164887 A	26.09.2019	CN 110289388 A	