

(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  
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/138313 A1**

(51) 国際特許分類:  
*C01B 33/02* (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)  
*H01M 4/38* (2006.01) *C01B 32/205* (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/051181

(22) 国際出願日: 2019年12月26日(26.12.2019)

(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 2018-242648 2018年12月26日(26.12.2018) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 近藤 邦夫 (KONDO, Kunio); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 川崎 俊哉 (KAWASAKI, Toshiya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 井上 浩文 (INOUE, Hirofumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 栗谷 真澄 (KURITANI, Masumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 菊 間 忠 之 (KIKUMA Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田三丁目7番16号 御田八幡ビル401 菊間川北特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE PARTICLE FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子

(57) Abstract: In this invention, through a method including mixing together porous silicon particles and a carbon precursor, and heat processing the obtained mixture to graphitize or carbonize the carbon precursor, composite particles containing a carbon material and Si-containing particles are obtained, wherein the porosity is 30 to 50% in a range from the complex particle center to 80% of the complex particle diameter, and the ratio, of the porosity in the range from the complex particle external surface to 10% of the complex particle diameter with respect to the porosity in the range from the complex particle center to 80% of the complex particle diameter, is 0.5 or lower.

(57) 要約: 多孔質シリコン粒子と炭素前駆体とを混ぜ合わせ、得られた混合物を熱処理して炭素前駆体を黒鉛化または炭素化することを含む、方法によって、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率が30~50%であり、且つ複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率に対する複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲の空隙率の比が0.5以下である、Si含有粒子と炭素材料とを含む複合粒子を得る。



WO 2020/138313 A1

## 明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子に関する。より詳細に、本発明は、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる負極用の複合粒子に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池用の負極材料が種々提案されている。例えば、特許文献1は、Siスラリー、高分子モノマー、および架橋剤を含むSi-高分子マトリックススラリーから形成されたSi-高分子炭化マトリックス粒子と、第1炭素マトリックスとを含み、前記Si-高分子炭化マトリックス粒子は前記第1炭素マトリックス内に捕捉されて分散され、前記高分子炭化マトリックス粒子が前記第1炭素マトリックスより高い空隙率（porosity）を有する、炭素-シリコン複合体を開示している。

[0003] 特許文献2は、外殻部と芯部とからなり、外殻部及び芯部が電極活物質及び導電材を分散型結着剤によって結着されてなるもので構成され、外殻部を形成する電極活物質及び導電材の重量平均粒子径が、芯部を形成する電極活物質及び導電材の重量平均粒子径よりも小さい、複合粒子を開示している。

[0004] 特許文献3は、複数のシリコン微粒子が接合してなる多孔質シリコン粒子であって、前記多孔質シリコン粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ であり、前記多孔質シリコン粒子は連続した空隙を有する三次元網目構造を有し、前記多孔質シリコン粒子の平均空隙率が $15\sim 93\%$ であり、半径方向で $50\%$ 以上の表面近傍領域の空隙率 $X_s$ と半径方向で $50\%$ 以内の粒子内部領域の空隙率 $X_i$ の比である $X_s/X_i$ が、 $0.5\sim 1.5$ であり、酸素を除く元素の比率でシリコンを $80$ 原子%以上含むことを特徴とする多孔質シリコン粒子を開示している。

[0005] 特許文献4は、複数のシリコン微粒子が接合して連続的な空隙を有する多

孔質シリコン粒子であって、前記シリコン微粒子の粒径、支柱径または支柱辺の平均 $x$ が $2\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であり、前記シリコン微粒子の粒径、支柱径または支柱辺の標準偏差 $\sigma$ が $1 \sim 500\text{ nm}$ であり、前記平均 $x$ と前記標準偏差 $\sigma$ との比( $\sigma/x$ )が $0.01 \sim 0.5$ であり、前記多孔質シリコン粒子を、半径方向で90%以上の表面近傍領域 $S$ と、半径方向で90%以下の粒子内部領域 $I$ とに分け、前記表面近傍領域 $S$ を構成する前記シリコン微粒子の平均粒径を $E_s$ とし、前記粒子内部領域 $I$ を構成する前記シリコン微粒子の平均粒径を $E_i$ とすると、 $E_s/E_i$ が $0.01 \sim 1.0$ である、多孔質シリコン粒子を開示している。

[0006] 特許文献5は、シリコン微粒子が接合してなり、連続した空隙を有する三次元網目構造を有し、前記シリコン微粒子の平均粒径または平均支柱径( $\mu$ )が $2\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であり、前記シリコン微粒子の粒径または支柱径の標準偏差( $\sigma$ )と、前記シリコン微粒子の平均粒径または平均支柱径( $\mu$ )の比である、 $\sigma/\mu$ の値が $0.03 \sim 1.50$ であることを特徴とする多孔質シリコン粒子を開示している。

[0007] 特許文献6は、多孔質シリコン粒子を必須成分として含有し、黒鉛、アモルファス炭素、高分子化合物焼成体（例えば、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、炭素繊維、導電性高分子（例えば、ポリアセチレン、ポリピロール）、またはスズを任意成分として含有する負極用活物質を開示している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2016-13967号公報

特許文献2：WO2006/118235A

特許文献3：特開2012-82125号公報

特許文献4：特開2013-193933号公報

特許文献5：特開2013-203626号公報

特許文献6：特開2016-51622号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、充放電サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる負極用の複合粒子を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下の態様を包含する。

〔１〕 Ｓｉ含有粒子と炭素材料とを含む複合粒子であって、

複合粒子の中心から複合粒子の直径の８０％までの範囲の空隙率が３０～５０％であり、且つ

複合粒子の中心から複合粒子の直径の８０％までの範囲の空隙率に対する複合粒子の外表面から複合粒子の直径の１０％までの範囲の空隙率の比が０．５以下である、

リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子。

[0011] 〔２〕 体積基準粒度分布における５０％径が２～５０μmである、〔１〕に記載の複合粒子

〔３〕 Ｓｉ含有粒子が、複数のＳｉ微粒子が凝集または接合してなる多孔質シリコン粒子である、〔１〕または〔２〕に記載の複合粒子。

〔４〕 多孔質シリコン粒子の外表面の一部または全部を炭素材料が覆っている、〔３〕に記載の複合粒子。

〔５〕 炭素材料が、炭素質炭素材料である、〔１〕～〔４〕のいずれか一つに記載の複合粒子。

[0012] 〔６〕 〔１〕～〔５〕のいずれか一つに記載の複合粒子を含有する、リチウムイオン二次電池用の負極材。

〔７〕 〔６〕に記載の負極材を含有する電極層を有する、リチウムイオン二次電池の負極シート。

〔８〕 〔７〕に記載の負極シートを有する、リチウムイオン二次電池。

[0013] 〔９〕 Ｓｉ含有粒子１００質量部と炭素前駆体５～９５質量部とを混ぜ合わせ、

得られた混合物を、 $100^{\circ}\text{C}$ から $350^{\circ}\text{C}$ までを $110\sim 290^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ にて昇温させ、所定温度に達した後、前記所定温度にて0.5時間以上6時間以下保持することを含む、熱処理によって、炭素前駆体を炭素化することを含む、

前記所定温度が $400^{\circ}\text{C}$ 以上 $1800^{\circ}\text{C}$ 未満である、

リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子の製造方法。

[0014] [10] Si含有粒子と炭素前駆体とを混ぜ合わせ、

得られた混合物を熱処理して炭素前駆体を黒鉛化または炭素化することを含む、

[1]～[5]のいずれか一つに記載の複合粒子の製造方法。

[11] Si含有粒子が、複数のSi微粒子が凝集または接合してなる多孔質シリコン粒子である、[9]または[10]に記載の製造方法。

## 発明の効果

[0015] 本発明の複合粒子は、圧縮に対する強度が高く、電極層製造時においても砕けずにその形を維持できる。本発明の複合粒子は、リチウムイオンの挿入および脱離に伴うSi微粒子の体積変化があっても、複合粒子自体の大きさがほとんど変わらない。本発明の負極材を用いると、充放電サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1で得られた複合粒子のSEM像を示す図である。

[図2]実施例1で得られた複合粒子を圧縮した後のSEM像を示す図である。

[図3]実施例1で使用したSi含有粒子のSEM像を示す図である。

[図4]実施例1で使用したSi含有粒子を圧縮した後のSEM像を示す図である。

[図5]複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲(outer shell)と、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲(core)の概念を示す図である。

## 発明を実施するための形態

- [0017] 本発明の複合粒子は、リチウムイオン二次電池の負極用である。また、本発明の複合粒子は、S i 含有粒子と炭素材料とを含むものである。
- [0018] 本発明に用いられるS i 含有粒子は、複数のS i 微粒子が凝集または接合してなる多孔質シリコン粒子であることが好ましい（図3参照）。このS i 含有粒子は、25 MP aで圧縮処理を施すと、図4に示すように、S i 微粒子の凝集または接合が一部解ける。
- [0019] S i 微粒子の表層は $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) を含有するものであることが好ましい。表層以外の部分（コア）は、元素状珪素からなってもよいし、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) からなってもよい。 $\text{SiO}_x$ を含有する表層の平均厚さは0.5 nm以上10 nm以下が好ましい。 $\text{SiO}_x$ を含有する表層の平均厚さが0.5 nm以上であると、空気や酸化性ガスによる酸化を抑制することができる。また、 $\text{SiO}_x$ を含有する表層の平均厚さが10 nm以下であると、不可逆容量の増加を抑制することができる。この平均厚さはTEM写真により測定することができる。
- [0020] S i 微粒子は、一次粒子径の数基準累積分布において90%径 $D_{90}$ が好ましくは1000 nm以下、より好ましくは600 nm以下、さらに好ましくは400 nm以下であることが好ましい。一次粒子径はSEMやTEM等の顕微鏡による観察で測定することができる。また、複合材料中のS i 微粒子の一次粒子径は、複合粒子を倍率10万倍の透過電子顕微鏡にて観察される球状粒子の像を画像解析することによって算出できる。
- [0021] S i 含有粒子は、酸素含有率が、好ましくは1質量%以上18質量%以下、より好ましくは2質量%以上10質量%以下である。この範囲内であると、不可逆容量の増加を抑制することができる。酸素含有率は、例えば、酸素窒素同時分析装置（不活性ガス融解—赤外線吸収法）により定量することができる。
- [0022] S i 含有粒子は、S i 以外に、他の金属元素および半金属元素から選択される元素Mを粒子中に含むことができる。具体的に元素Mとしては、例えば、Ag、Al、As、Au、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、E

r、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、In、Ir、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Pd、Pr、Pt、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zrからなる群から選ばれる少なくとも一つが挙げられる。元素Mの含有量は、珪素の作用を大きく阻害しない範囲であれば特に制限はなく、例えば、Si含有粒子中に好ましくは2～90原子%、より好ましくは50～85原子%である。元素MはSi微粒子の凝集または接合に寄与するものであってもよい。

[0023] Si含有粒子としての多孔質シリコン粒子は、その製法によって特に制限されない。例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5などに開示されている方法を参照して製造することができる。また、Si含有粒子は、市販品を用いてもよい。例えば、AU0 Crystal Corp.製のANSY360、ANSY160などを挙げるができる。

[0024] 本発明の複合粒子に含まれるSi含有粒子の量は、複合粒子に対して、下限が、好ましくは55質量%、より好ましくは60質量%、さらに好ましくは65質量%であり、上限が、好ましくは95質量%、より好ましくは90質量%、さらに好ましくは85質量%である。

[0025] 本発明に用いられる炭素材料は、黒鉛質炭素材料または炭素質炭素材料、好ましくは炭素質炭素材料である。

[0026] 黒鉛質炭素材料は、炭素原子により形成される結晶が大きく発達した炭素材料である。黒鉛質炭素材料は、炭素質炭素材料に比べて、滑りやすく、柔らかく、引っ掻き強度が低い炭素材料である。黒鉛質炭素材料は、例えば、炭素前駆体を黒鉛化することによって製造することができる。電極作製時のプレスに伴って、黒鉛質炭素材料は、柔軟に移動するので電極密度の向上に寄与することがある。黒鉛質炭素材料として、人造黒鉛、熱分解黒鉛、膨張黒鉛、天然黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛などが挙げられる。

[0027] 炭素質炭素材料は、炭素原子により形成される結晶の発達が低い炭素材料である。炭素質炭素材料は、例えば、炭素前駆体を炭素化することによって製造することができる。

[0028] 炭素前駆体は、特に限定されないが、熱重質油、熱分解油、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト、エチレン製造時に副生するタールまたは石油ピッチなどの石油由来物質、または石炭乾留時に生成するコールタール、コールタルの低沸点成分を蒸留除去した重質成分、コールタルピッチ（石炭ピッチ）などの石炭由来物質が好ましく、石油ピッチまたは石炭ピッチがより好ましく、コールタルピッチがさらに好ましい。ピッチは複数の多環芳香族化合物の混合物である。ピッチを用いると、高い炭素化率で、不純物の少ない炭素質炭素材料を製造できる。ピッチは酸素含有率が少ないので、S i 含有粒子と混ぜ合わせたのちの炭素化または黒鉛化において、S i 含有粒子が酸化されにくい。

[0029] 炭素前駆体としてのピッチは、軟化点が、好ましくは80℃以上300℃以下である。ピッチの軟化点はASTM-D3104-77に記載のメトラ一法で測定することができる。

[0030] 炭素前駆体としてのピッチは、残炭率が、好ましくは20質量%以上85質量%以下、より好ましくは25質量%以上80質量%以下である。

残炭率は以下の方法で決定される。固体状のピッチを乳鉢等で粉碎し、粉碎物を窒素ガス流通下で質量熱分析する。仕込み質量に対する1100℃における質量の割合を残炭率と定義する。残炭率はJIS K2425において炭化温度1100℃にて測定される固定炭素量に相当する。

[0031] 本発明に用いられるピッチは、Q I（キノリン不溶分）含量が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。ピッチのQ I 含量はフリーカーボン量に対応する値である。Q I 含量が上記の範囲にあることにより、電極特性が一層良好になる。

[0032] また、本発明に用いられるピッチは、T I（トルエン不溶分）含量が、好ましくは10質量%以上70質量%以下である。T I 含量が上記範囲にあることによりピッチとその他の成分とを均一に混合でき、かつ、リチウムイオン二次電池用負極活物質として好適な特性を示す複合粒子を得ることができる。

[0033] 本発明に用いられるピッチのQ I 含量及びT I 含量はJ I S K 2 4 2 5 に記載されている方法またはそれに準じた方法により測定することができる。

[0034] 本発明の複合粒子に含まれる炭素材料の量は、複合粒子100質量部に対して、下限が、好ましくは5質量部、より好ましくは10質量部、さらに好ましくは15質量部であり、上限が、好ましくは45質量部、より好ましくは40質量部、さらに好ましくは35質量部である。

[0035] 本発明の複合粒子は、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲（Core）の空隙率が30～50%、好ましくは33～49%である。

本発明の複合粒子は、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲（Core）の空隙率に対する複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲（Outer Shell）の空隙率の比が0.5以下、より好ましくは0.45以下である。

なお、本発明における空隙率は、実施例の欄において説明する方法で決定される値である。

[0036] 本発明の複合粒子は、体積基準粒度分布における50%径が、好ましくは2～50 $\mu$ m、より好ましくは2～30 $\mu$ mである。体積基準粒度分布における50%径はレーザー回折法で測定することができる。

本発明の複合粒子は、Si含有粒子である多孔質シリコン粒子の外表面の一部または全部を炭素材料が覆っていることが好ましい。また、炭素材料は、多孔質シリコン粒子の表層部（例えば、複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲）の空隙内にある表面の一部または全部を覆っていてもよい。

[0037] 前記のような空隙率などを有する本発明の複合粒子の製造方法は、Si含有粒子と炭素前駆体とを混ぜ合わせ、得られた混合物を熱処理して炭素前駆体を黒鉛化または炭素化することを含む。

[0038] また、本発明のリチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子の製造方法は、100質量部のSi含有粒子と、好ましくは5～95質量部、より好まし

くは20～70質量部の炭素前駆体とを混ぜ合わせ、得られた混合物を熱処理して炭素前駆体を炭素化することを含む。

[0039] 熱処理は、室温から所定温度まで昇温させ、次いで所定温度で所定の時間保持する。100℃から350℃までの昇温速度は、好ましくは110～290℃/時間、より好ましくは130～270℃/時間、さらに好ましくは140～250℃/時間である。

熱処理は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。非酸化性雰囲気としては、窒素ガス、アルゴンガスなどの非酸化性ガスの雰囲気を挙げることができる。

[0040] 炭素前駆体を炭素化するときの熱処理時の所定温度は、好ましくは400℃以上1800℃未満、より好ましくは600℃以上1500℃以下である。そして、炭素化においては、所定温度にて0.5時間以上6時間以下保持することが好ましい。さらに前記の温度範囲において所定時間一定温度にして熱処理することが好ましい。炭素化において、所定温度での保持時間が短かすぎると炭素化が不十分となり易く、所定温度での保持時間が長すぎると、経済的ではない。

[0041] 炭素前駆体を黒鉛化するときの熱処理時の温度は、好ましくは1800℃以上3500℃以下、より好ましくは2000℃以上3200℃以下である。この範囲であれば黒鉛化がしやすい。さらに前記の温度範囲において所定時間一定温度にして熱処理することが好ましい。

[0042] 黒鉛化または炭素化した後、篩にかけて、粗粒を取り除くことが好ましい。

[0043] 本発明の複合粒子は、図1に示すように、見かけ上はSi含有粒子（図3参照）と同じ外観を成しているが、図2に示すように、25MPaで圧縮処理を施しても、Si微粒子の凝集または接合が解けない。本発明の負極材を用いたリチウムイオン二次電池が充放電サイクル特性に優れるのは、電極層の崩壊が防止されるからであると推定される。

[0044] 本発明の負極材は、リチウムイオン二次電池用である。本発明の負極材は

、前記複合粒子を含有する。本発明の負極材は、前記複合粒子以外に、黒鉛質炭素材料粒子などを含有していてもよい。黒鉛質炭素材料粒子は、正極シートの容量 ( $Q_c$ ) に対する負極シートの容量 ( $Q_A$ ) の比を所定の値にするなどのために含有させることができる。

[0045] 黒鉛質炭素材料粒子は、黒鉛質炭素材料からなる粒子であり、人造黒鉛粒子であることが好ましい。黒鉛質炭素材料は、炭素原子により形成される結晶が大きく発達した炭素材料である。黒鉛質炭素材料は、炭素質炭素材料に比べて、滑りやすく、柔らかく、引っ掻き強度が低い炭素材料である。電極作製時のプレスに伴って、黒鉛質炭素材料粒子は、柔軟に移動するので電極密度の向上に寄与する。

[0046] 黒鉛質炭素材料粒子は、鱗片状粒子から成ることが好ましい。係る黒鉛質炭素材料粒子は、体積基準累積粒度分布における50%径（「 $D_{50}$ 」ともいう。）が、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $35\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下である。 $D_{50}$ が $1\ \mu\text{m}$ 以上であると、充放電時に副反応が生じにくく、 $D_{50}$ が $50\ \mu\text{m}$ 以下であると、負極材中でのリチウムイオンの拡散が早くなり、充放電速度が向上する傾向がある。大電流発生が求められる自動車等の駆動電源の用途に用いる場合には $D_{50}$ は $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $D_{50}$ は、レーザー回折式粒度分布計、例えば、MICROTRAC社製粒度分析計MT3300EX11等を使用して測定する。

[0047] 黒鉛質炭素材料粒子は、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折パターンの解析から算出される、002面の平均面間隔 $d_{002}$ が、好ましくは $0.337\ \text{nm}$ 以下である。 $d_{002}$ が小さいほど、リチウムイオンの質量当たりの挿入および脱離量が増えるので、重量エネルギー密度の向上に寄与する。なお、 $d_{002}$ が $0.337\ \text{nm}$ 以下であると、偏光顕微鏡にて観察される光学組織の大部分が光学異方性の組織となる。

[0048] また、黒鉛質炭素材料粒子は、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折パターンの解析から算出される、黒鉛質炭素材料の結晶C軸方向の厚さ ( $L_c$ ) が、好まし

くは50nm以上1000nm以下である。Lcが大きい場合には、電池の体積当たりエネルギー密度を高くする点で有利である。体積当たりエネルギー密度を高くする観点から、Lcは、好ましくは80nm以上300nm以下、より好ましくは100nm以上200nm以下、更に好ましくは100以上150nm以下である。Lcが小さい場合には、電池のサイクル特性を維持する点で有利である。電池のサイクル特性を維持する観点から、Lcは、好ましくは50nm以上200nm以下、より好ましくは50nm以上100nm以下、更に好ましくは50nm以上90nm以下である。

[0049] なお、 $d_{002}$ 及びLcは、粉末X線回折(XRD)法を用いて測定することができる(野田稻吉、稲垣道夫、日本学術振興会、第117委員会試料、117-71-A-1(1963)、稲垣道夫他、日本学術振興会、第117委員会試料、117-121-C-5(1972)、稲垣道夫、「炭素」、1963、No. 36、25-34頁参照)。

[0050] 黒鉛質炭素材料粒子は、G値が、好ましくは5.2以上100以下、より好ましくは7.0以上80以下、さらに好ましくは10以上60以下である。G値は、顕微ラマン分光測定器で粒子端面を測定した際に観測されるラマン分光スペクトルにおける1300~1400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの面積( $I_D$ )と1580~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの面積( $I_G$ )との比 $I_G/I_D$ である。G値が上記数値範囲にあると、電池の自己放電ならびに劣化が抑制される。なお、G値が小さすぎると、多くの欠陥の存在により充放電時に副反応が生じる傾向がある。

[0051] なお、粒子端面のラマン分光スペクトルは、例えば、レーザーラマン分光光度計(NRS-5100、日本分光社製)と、付属の顕微鏡とを用いて、平滑部(ベイスル面)ではなく、端面となっている部分を選択的に観察することによって、測定する。粒子端面のラマン分光スペクトルにおいて、1300~1400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークはsp<sup>3</sup>結合に由来するピークであり、1580~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークはsp<sup>2</sup>結合に由来するピークである。G値が大きいほどsp<sup>2</sup>結合の割合が多いことを示唆する。

[0052] 黒鉛質炭素材料粒子は、BET比表面積が、好ましくは $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲にあることにより、バインダを過剰に使用することなく、かつ電解液と接触する面積を大きく確保でき、リチウムイオンが円滑に挿入脱離され、電池の反応抵抗を小さくすることができる。なお、BET比表面積は窒素ガス吸着量から算出する。測定装置としては、例えば、ユアサアイオニクス社製NOVA-1200などが挙げられる。

[0053] 黒鉛質炭素材料粒子は、ゆるめ嵩密度（0回タッピング）が、好ましくは $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、400回タッピングを行った際の粉体密度（タップ密度）が、好ましくは $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である。

ゆるめ嵩密度は、高さ20cmから試料100gをメスシリンダーに落下させ、振動を加えずに体積と質量を測定して得られる密度である。タップ密度は、カンタクローム製オートタップを使用して400回タッピングした100gの粉の体積と質量を測定して得られる密度である。これらはASTM B527及びJIS K5101-12-2に準拠した測定方法である。タップ密度測定におけるオートタップの落下高さは5mmとした。

ゆるめ嵩密度が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であると、電極へ塗工した際の、プレス前の電極密度を高める傾向がある。この値により、ロールプレス一回で十分な電極密度を得ることが可能かどうかを予測できる。また、タップ密度が上記範囲内にあることによりプレス時に到達する電極密度を所望の高さにし易い。

[0054] 黒鉛質炭素材料粒子は、その製法によって特に制限されない。例えば、WO 2014/003135 Aに開示されている方法などによって製造することができる。

[0055] 黒鉛質炭素材料粒子は、原料として石炭系コークスおよび／または石油系

コークスを用いることができる。黒鉛質炭素材料粒子は、石炭系コークスおよび／または石油系コークスを好ましくは2000℃以上、より好ましくは2500℃以上の温度で熱処理することにより製造される。熱処理温度の上限は特に限定されないが、3200℃が好ましい。この熱処理は不活性雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理はアチソン式黒鉛化炉などを用いて行うことができる。

[0056] 負極材に含ませ得る黒鉛質炭素材料粒子の量は、負極材の質量に対して、好ましくは10～95質量%、より好ましくは20～90質量%である。

[0057] 本発明の負極材は、導電助剤をさらに含んでいてもよい。

導電助剤は、電極層に対し導電性またはリチウムイオンの挿入・脱離における体積変化に対する緩衝作用を付与する役目を果たすことができる。導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維（VGCF（登録商標））等の炭素材料を挙げることができる。カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等を挙げることができる。導電助剤は1種単独でまたは2種以上を組合せて使用してもよい。

[0058] 本発明の負極材に含ませ得る導電助剤の量は、負極材の質量に対して、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは0.5～25質量%である。前述の複合粒子と導電助剤とを含有する負極材の調製の際に使用する導電助剤は、粉末、ペーストなどの状態のものが好ましく用いられる。

[0059] 本発明の負極材は、バインダをさらに含んでいてもよい。バインダとして用いられる材料には、特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリメタク

リレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。

[0060] 負極材に含ませ得るバインダの量は、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%、よりさらに好ましくは0.5～10質量%である。前述のプルシアンブルー類似体の粉末とバインダとを含有する正極材料の調製の際に使用するバインダは、粉末、溶液、エマルジョンまたはディスパーションの状態のものが好ましく用いられる。

[0061] 本発明の負極材は、液媒体をさらに含んでペーストに成っていてもよい。ペースト状負極材は、リチウムイオン二次電池の製造に用いられる。液媒体は、ペースト状態の導電助剤；溶液、エマルジョンまたはディスパーションの状態のバインダなどに由来するものであってもよい。液媒体は、負極材の構成成分を均一に溶解または分散できるものであれば特に制限はない。液媒体としては、例えば、水、イソプロパノール、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。液媒体の量は、ペーストを集電体に塗工しやすいような粘度となるように適宜調整すればよい。ペースト状負極材は、必要に応じて、増粘剤、レベリング剤等を含んでいてもよい。増粘剤としては、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸塩、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩などを挙げることができる。

[0062] 本発明の負極材は、例えば、前記複合粒子の粉末と必要に応じてバインダ、導電助剤および／または他の成分などとを同時に若しくは順不同に混練装置に供給し混練することによって得られる。混練においては、例えば、自転公転ミキサーやプラネタリミキサー等の混練装置を用いることができる。導電助剤を用いる場合は、複合粒子の粉末と導電助剤とを混ぜ合わせて混合粉を得、該混合粉と必要に応じてバインダおよび／または他の成分とを同時に若しくは順不同に混練装置に供給し混練することができる。

[0063] 本発明の負極シートは、リチウムイオン二次電池用である。本発明の負極

シートは、集電体と、該集電体を被覆する電極層とを有する。電極層は本発明の負極材を含む。電極層に含まれる本発明の負極材は、通常、圧粉体の状態になっている。

[0064] 負極シートにおける集電体は、導電体で、電極層を保持できるものであれば特に限定はされないが、金属箔または金属メッシュが好ましく、アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔、ニッケルメッシュまたは銅メッシュがより好ましい。集電体は、金属箔または金属メッシュに導電性層などの機能性層が積層若しくは複合化されたものなどであってもよい。

[0065] 電極層は、例えば、ペースト状負極材を集電体上に塗布し、乾燥させることによって得ることができる。集電体にペースト状負極材を塗布・乾燥する際には、ドクターブレード等などの塗布装置、及び乾燥装置を用いることができる。

また、電極層は、例えば、顆粒または粉末状の負極材を集電体とともに加圧成形することによっても、得ることができる。

[0066] 負極シートにおける電極層の厚さは、好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ である。電極層の厚さが $200 \mu\text{m}$ 以下であれば、規格化された電池容器に負極シートを収容することができる。電極層の厚さは、ペースト状負極材の塗布量などによって調整できる。また、ペースト状負極材を乾燥させた後、圧延することによっても調整することができる。加圧成形または圧延においては、加圧ロール式、加圧プレート式などのプレス機を用いることができる。加圧プレート式において加える圧力は、好ましくは $100 \sim 500 \text{MPa}$ である。

[0067] 本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の負極シート、電解質、及び正極シートを含む。正極シートと負極シートはセパレータを挟んで対向して配置してもよい。

[0068] 正極シートは、集電体と、該集電体を被覆する電極層とを有するものである。正極シートにおける電極層はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極活物質とバインダと必要に応じて導電助剤などを含む。正極シートに

おける集電体としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。正極活物質としては、例えば、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ などが挙げられる。

[0069] 電解質は、リチウム塩を含有するものであれば特に限定されない。電解質は、溶液、熔融体、固体のいずれの形態であってもよい。溶液としての電解質として、カリウム塩と非水系溶媒とを含む溶液が好ましく用いられる。

[0070] リチウムイオン二次電池に用いられる非水系電解液及び非水系ポリマー電解質は特に制限されない。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などのリチウム塩を、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピロニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトンなどの非水系溶媒に溶かしてなる有機電解液や；ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビリニデン、及びポリメチルメタクリレートなどを含有するゲル状のポリマー電解質や；エチレンオキシド結合を有するポリマーなどを含有する固体状のポリマー電解質が挙げられる。

[0071] また、電解液には、リチウムイオン二次電池の初回充電時に分解反応が起きる物質を少量添加してもよい。該物質としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、ビフェニール、プロパンスルクトン（PS）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンサルクトン（ES）などが挙げられる。添加量としては0.01質量%以上50質量%以下が好ましい。

[0072] セパレータは、正極シートと負極シートとを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。セパレータとしては、例えば、多孔質材料、不織布等を用いたものが挙げられる。セパレータは、多孔膜の層または不織布の層だけで形成されたものであってもよいし、組成や形態の異なる複数の層の積層体で形成されたものであってもよい。積層体としては、組成の異なる複数の樹脂多孔層を有する積層体、多孔膜の層と不織布の層とを有する積層体

などが例示できる。

[0073] セパレータを構成する多孔膜または不織布の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドケトンなどのポリフェニレンサルファイド樹脂；芳香族ポリアミド樹脂（アラミド樹脂など）などのポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂などが挙げることができる。これらの樹脂は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせで使用してもよい。また、不織布の材料として、ガラス繊維などの無機繊維を用いることもできる。

[0074] セパレータは、無機フィラーを含んでいてもよい。無機フィラーとしては、セラミックス（シリカ、アルミナ、ゼオライト、チタニアなど）、タルク、マイカ、ウォラストナイトなどを挙げることができる。無機フィラーは、粒子状または繊維状が好ましい。セパレータに含まれる無機フィラーの量は、セパレータの質量に対して、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%である。

[0075] 本発明のリチウムイオン二次電池は、携帯電話、携帯パソコン、携帯情報端末などの電子機器の電源；電動ドリル、電気掃除機、電気自動車などの電動機の電源；燃料電池、太陽光発電、風力発電などによって得られた電力の貯蔵などに用いることができる。

[0076] 以下に本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。

[0077] <空隙率の測定>

エポキシ樹脂（GATAN社製Resin G-2）97質量部および酢酸パラジウム（東京化成工業製）3質量部をトルエン（富士フィルム和光純薬製）1000部に溶解させ、次いでトルエンを減圧留去して、Pdラベルエポキシ樹脂を得た。

フッ素樹脂製粘着テープを貼り付けたスライドガラス上で、Pdラベルエ

ポキシ樹脂 100 質量部と、硬化剤（GATAN 社製 Hardener G-2）10 質量部を混練した。該混練物に、混練物の体積に対して約 2 倍の体積の複合粒子を添加しさらに混練した。

次いで、110℃のホットプレートに20秒間載せた。直ぐにデシケータに入れ、減圧した。これにより熔融した樹脂が複合粒子の空隙にしみ込んだ。

120℃のホットプレートに2時間載せ、硬化させて、試験片を得た。

[0078] 試験片に、日本電子製クロスセクションポリッシャーSM09010を用いて5kVで8時間断面加工を施した。

[0079] )

大面積SDD検出器（オックスフォード・インスツルメンツ製）を搭載したSEM（日本電子製電界放出型走査電子顕微鏡JSM-7000F）を用いて断面加工された試験片を観察し、オックスフォード・インスツルメンツ社が提供するEDS分析ソフトウェアAZtecEnergyによって分析した。

ポイント分析モードで、複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲（Outer Shell）において、ランダムに30カ所を選んでパラジウム濃度を測定した。それぞれの濃度 $C_{sn}$ （ $n = 1 \sim 30$ ）について空隙率 $P_{sn}$ を下記式にて算出した。 $P_{sn}$ の平均値を複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲の空隙率 $P_s$ とした。

$$P_{sn} = (C_{sn} \times 100 / 3)^{1.5}$$

ポイント分析モードで、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲（Core）において、ランダムに30カ所を選んでパラジウム濃度を測定した。それぞれの濃度 $C_{cn}$ （ $n = 1 \sim 30$ ）について空隙率 $P_{cn}$ を下記式にて算出した。 $P_{cn}$ の平均値を複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率 $P_c$ とした。

$$P_{cn} = (C_{cn} \times 100 / 3)^{1.5}$$

[0080] <圧縮試験>

粉体ロードセル（自作、幅 50 mm、高さ 60 mm、奥行き 50 mm のポリアセタール樹脂製ブロックの上から幅 10 mm、高さ 50 mm、奥行き 5 mm の穴をあけたもの）の穴に複合粒子を約 0.6 g 入れ、その上から押し棒（自作、幅 10 mm、高さ 50 mm、奥行き 5 mm のポリアミド樹脂片）を差し、エー・アンド・ディー製テンシロン万能材料試験機 RTG-1310 にて荷重 1.25 kN（圧力 25 MPa）を加えた。圧縮前後の複合粒子を SEM（日本電子製電界放出型走査電子顕微鏡 JSM-7000F）により観察することで複合粒子の Si 微粒子の凝集または接合が維持されているかを評価した。

[0081] <粒度分布測定>

複合粒子 1 mg を分散媒 1 mL（1 wt % ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル水溶液）に加えて手攪拌した分散液を、MICROTRAC 社製粒度分析計 MT3300EXII にて水を溶媒として用い粒度分布を測定した。

[0082] 実施例 1

（複合粒子）

容器に、Si 含有粒子（AU0 Crystal Corp. 製 ANSY360、Si 微粒子が接合されてなる多孔質シリコン粒子、図 3 参照、空隙率 50%）100 g とコールタールピッチ（炭素化率 78%）50 g を加え、ミックスローター（AsOne 製 VMR-5R）を用いて 100 rpm で 6 時間攪拌した。得られた混合物をアルミナるつぼに入れ、モトヤマ製雰囲気管状炉 PCR においてアルゴン雰囲気下 1100℃ で熱処理し（室温から 1100℃ までの昇温速度 150℃/h、1100℃ で 1 時間保持、1100℃ から室温までの降温速度 150℃/h）、次いで目開き 45 μm 篩下の複合粒子 A を得た。複合粒子 A は、 $P_c$  が 35%、 $P_s$  が 13%、 $P_s/P_c$  が 0.37 であり、 $D_{50}$  は 0.1 μm であった。

[0083] （正極シート）

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  1.92 g、カーボンブラック 4 g およびポリフッ

化ビニリデン（PVdF）4 g に N-メチルピロリドンを加えながら攪拌・混合し、ペースト状正極材を得た。ペースト状正極材を厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔にロールコーターを用いて塗布し、乾燥させ、次いでロールプレスを用いて密度  $3.6\text{ g}/\text{cm}^3$  に圧縮して正極シートを得た。

[0084] （負極シート）

カルボキシメチルセルロース（CMC；ダイセル製、CMC1300）を水に溶解させて濃度 2% の CMC 水溶液を得た。

カーボンプラック 3 質量部、カーボンナノチューブ（CNT）1 質量部、及び気相成長法炭素繊維（VGCF（登録商標）-H，昭和電工株式会社製）1 質量部を混ぜ合わせて導電助剤を得た。

複合粒子と人造黒鉛粒子とを正極シートの容量（ $Q_c$ ）に対する負極シートの容量（ $Q_A$ ）の比が 1.2 となる割合で混ぜ合わせて活物質を得た。

活物質 90 質量部、導電助剤 2 質量部および CMC 水溶液 400 質量部を混ぜ合わせ、次いで自転・公転ミキサーにて混練してペースト状負極材を得た。

ペースト状負極材を厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔上に  $300\text{ }\mu\text{m}$  ギャップのドクターブレードを用いて塗布し、ホットプレートにて乾燥させ、さらに真空乾燥させた。これを、ロール幅  $38\text{ mm}$  のロールプレス機に  $2.0\text{ m}/\text{分}$  の速度で通過させ、電極密度が  $1.6 \pm 0.1\text{ g}/\text{cm}^3$  になるように圧縮した。ロール間の線圧は目的の電極密度になるように  $150 \sim 250\text{ MPa}$  の間で調整した。

[0085] （二極ラミネート型フルセル）

露点  $-80^\circ\text{C}$  以下の乾燥アルゴンガス雰囲気にしたグローブボックス内で下記の操作を実施した。

負極シート及び正極シートを打ち抜いて面積  $20\text{ cm}^2$  の負極片及び正極片を得た。正極片の Al 箔に Al タブを、負極片の Cu 箔に Ni タブをそれぞれ取り付けた。ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を負極片と正極片との間に挟み入れ、その状態でアルミラミネート包材でパックした。そして、それ

に電解液を700  $\mu$ L注入した。その後、開口部を熱融着によって封止して二極ラミネート型フルセルを得た。なお、電解液は、エチレンカーボネート3容量部、エチルメチルカーボネート5容量部およびジエチルカーボネート2容量部の混合液にビニレンカーボネート（VC）1質量%およびフルオロエチレンカーボネート（FEC）10質量%を添加し、さらにこれに電解質 $\text{LiPF}_6$ を1 mol/Lの濃度になるように溶解させて得られた液である。

[0086] [二極ラミネート型フルセル・充放電サイクル試験]

(エージング)

二極ラミネート型フルセルに、レストポテンシャルから0.025Cにて6時間45分間定電流充電を行った。12時間休止した。

4.2Vまで0.05Cで定電流充電を行った。0.05Cにて2.7Vまで定電流放電を行った。

0.1Cにて4.3Vになるまで定電流充電を行った。4.3Vに達した後、0.025Cになるまで定電圧充電を行った。0.1Cにて2.7Vになるまで定電流放電を行った。

0.2Cにて4.3Vになるまで定電流充電を行った。4.3Vに達した後、0.025Cになるまで定電圧充電を行った。0.2Cにて2.7Vになるまで定電流放電を行った。この充放電操作をさらに1回行った。

0.1Cにて4.3Vになるまで定電流充電を行った。4.3Vに達した後、0.025Cになるまで定電圧充電を行った。0.1Cにて2.7Vになるまで定電流放電を行った。

[0087] (200サイクル充放電)

次いで、1Cにて4.3Vになるまで定電流充電を行った。4.3Vに達した後、0.05Cになるまで定電圧充電を行った。1Cにて3.0Vになるまで定電流放電を行った（第1サイクル）。この充放電操作をさらに19回行った（第2サイクル～第20サイクル）。

続けて、0.1Cにて4.3Vになるまで定電流充電を行った。4.3Vに達した後、0.05Cになるまで定電圧充電を行った。0.1Cにて3.

0 Vになるまで定電流放電を行った（第21サイクル）。

第1サイクル～第21サイクルの充放電操作を1セットとして10セット行った。

下記の式にて定義されるフルセル200サイクル放電容量維持率は64.3%であった。

フルセル200サイクル放電容量維持率 $C_{rr200}$  (%) =

{第200サイクル放電容量 / 第1サイクル放電容量} × 100

[0088] (三極ラミネート型ハーフセル)

露点−80℃以下の乾燥アルゴンガス雰囲気にしたグローブボックス内で下記の操作を実施した。

負極シートを打ち抜いて面積4 cm<sup>2</sup>のCu箔タブ付き負極片を得た。幅5 mmのNiタブを負極片のCu箔タブに取り付けた。

面積7.5 cm<sup>2</sup> (3.0 cm × 2.5 cm) の対極用Li片と、面積3.75 cm<sup>2</sup> (1.5 cm × 2.5 cm) の参照極用Li片を用意した。

幅5 mmのNiタブを、その先端5 mmの長さで、5 mm × 20 mmのNiメッシュの5 mm幅に合わせて取り付け付けた。Niタブが取り付けられたNiメッシュを、対極用Li片の角に、対極用Li片の3.0 cm辺と直角に交わるように、貼り付けた。

Niタブが取り付けられたNiメッシュを、参照極用Li片の1.5 cm辺の中央に、参照極用Li片の1.5 cm辺と直角に交わるように、貼り付けた。

参照極と作用極との間および作用極と対極との間のそれぞれにポリプロピレン製微多孔膜を挟み込んだ。その状態でアルミラミネート包材にパックした。そして、それに電解液を注入した。開口部を熱融着によって封止して三極ラミネート型ハーフセルを得た。

電解液は、エチレンカーボネート3容量部、エチルメチルカーボネート5容量部およびジエチルカーボネート2容量部の混合液にビニレンカーボネート (VC) 1質量%およびフルオロエチレンカーボネート (FEC) 10質

量%を添加し、さらにこれに電解質  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/L}$  の濃度になるように溶解させて得られた液である。

[0089] [三極ラミネート型ハーフセル・充放電サイクル試験]

(エージング)

三極ラミネート型ハーフセルに、レストポテンシャルから  $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで  $0.05 \text{ C}$  にて定電流放電を行った。 $0.05 \text{ C}$  にて  $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流充電を行った。

続けて、 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで  $0.2 \text{ C}$  にて定電流放電を行った。 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に達した後、 $0.025 \text{ C}$  になるまで定電圧放電を行った。 $0.2 \text{ C}$  にて  $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流充電を行った。この充放電操作をさらに5回行った。

[0090] (60サイクル充放電)

次いで、 $1 \text{ C}$  にて  $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流放電を行った。 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に達した後、 $0.025 \text{ C}$  になるまで定電圧放電した。 $1 \text{ C}$  にて  $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流充電を行った(第1サイクル)。この充放電操作をさらに19回行った(第2サイクル～第20サイクル)。

$0.1 \text{ C}$  にて  $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流放電を行った。 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に達した後、 $0.025 \text{ C}$  になるまで定電圧放電した。 $0.1 \text{ C}$  にて  $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  になるまで定電流充電を行った

(第21サイクル)。

第1サイクル～第21サイクルの充放電操作を1セットとして3セット行った。

下記の式にて定義されるハーフセル60サイクル充電容量維持率は89.8%であった。

ハーフセル60サイクル充電容量維持率  $C_{rr60} (\%) =$

$\{\text{第60サイクルの充電容量} / \text{第1サイクルの充電容量}\} \times 100$

## [0091] 実施例 2

コールタールピッチの量を 25 g に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で複合粒子 B を得た。複合粒子 B は、 $P_c$  が 45 %、 $P_s$  が 20 %、 $P_s / P_c$  が 0.44 であり、 $D_{50}$  は 9.6  $\mu\text{m}$  であった。フルセル 200 サイクル放電容量維持率は 63.6 %、ハーフセル 60 サイクル充電容量維持率は 89.4 % であった。

## [0092] 実施例 3

昇温速度を 200 °C / h に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で複合粒子 C を得た。複合粒子 C は、 $P_c$  が 48 %、 $P_s$  が 8 %、 $P_s / P_c$  が 0.17 であり、 $D_{50}$  は 10.0  $\mu\text{m}$  であった。フルセル 200 サイクル放電容量維持率は 63.5 %、ハーフセル 60 サイクル充電容量維持率は 89.2 % であった。

## [0093] 比較例 1

昇温速度を 300 °C / h に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で複合粒子 D を得た。複合粒子 D は、 $P_c$  が 55 %、 $P_s$  が 7 %、 $P_s / P_c$  が 0.13 であり、 $D_{50}$  は 9.9  $\mu\text{m}$  であった。フルセル 200 サイクル放電容量維持率は 60.9 %、ハーフセル 60 サイクル充電容量維持率は 87.5 % であった。

## [0094] 比較例 2

昇温速度を 100 °C / h に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で複合粒子 E を得た。複合粒子 E は、 $P_c$  が 38 %、 $P_s$  が 21 %、 $P_s / P_c$  が 0.55 であり、 $D_{50}$  は 9.5  $\mu\text{m}$  であった。フルセル 200 サイクル放電容量維持率は 60.3 %、ハーフセル 60 サイクル充電容量維持率は 88.5 % であった。

## [0095] 比較例 3

コールタールピッチの量を 100 g に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で複合粒子 F を得た。複合粒子 F は、 $P_c$  が 28 %、 $P_s$  が 18 %、 $P_s / P_c$  が 0.64 であり、 $D_{50}$  は 10.3  $\mu\text{m}$  であった。フルセル 200 サイクル放

電容量維持率は61.5%、ハーフセル60サイクル充電容量維持率は87.9%であった。

[0096] 比較例4

Si含有粒子（Si微粒子が接合されてなる多孔質シリコン粒子、図3参照）をそのまま複合粒子Gとした。複合粒子Gは、 $P_c$ が55%、 $P_s$ が48%、 $P_s/P_c$ が0.87であり、 $D_{50}$ は9.4  $\mu\text{m}$ であった。フルセル200サイクル放電容量維持率は60.7%、ハーフセル60サイクル充電容量維持率は86.2%であった。

[0097] 比較例5

容器に、中実Si微粒子50g（AU0 Crystal Corp.製AN1720）とコールタールピッチ（炭素化率78%）90gを加え、ミックスローター（AssOne製VMR-5R）を用いて100rpmで6時間攪拌した。得られた混合物をアルミナるつぼに入れ、アルゴン雰囲気下1100℃で熱処理し（室温からの1100℃までの昇温速度150℃/h）、次いで、乳鉢で粉碎し、目開き45  $\mu\text{m}$ 篩下の複合粒子Hを得た。複合粒子Hは、 $P_c$ が3%、 $P_s$ が3%、 $P_s/P_c$ が1.00であり、 $D_{50}$ は16.2  $\mu\text{m}$ であった。フルセル200サイクル放電容量維持率は54.8%、ハーフセル60サイクル充電容量維持率は87.5%であった。

[0098]

[表1]

| 表1                                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                    | 実施例  |      |      | 比較例  |      |      |      |      |
|                                    | 1    | 2    | 3    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 複合粒子                               |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Si粒子(ANSY360) [g]                  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |      |
| Si粒子(ANI720) [g]                   |      |      |      |      |      |      |      | 50   |
| コールタールピッチ [g]                      | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 100  | 0    | 90   |
| 昇温速度 [°C/hr]                       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 150  | 150  | 200  | 300  | 100  | 150  | —    | 150  |
| P <sub>c</sub> [%]                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 35   | 45   | 48   | 55   | 38   | 28   | 55   | 3    |
| P <sub>s</sub> [%]                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 13   | 20   | 8    | 7    | 21   | 18   | 48   | 3    |
| P <sub>s</sub> /P <sub>c</sub> [-] |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 0.37 | 0.44 | 0.17 | 0.13 | 0.55 | 0.64 | 0.87 | 1.00 |
| D <sub>50</sub> [μm]               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 10.1 | 9.6  | 19.9 | 9.9  | 9.5  | 10.3 | 9.4  | 16.2 |
| Crr200 [%]                         |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 64.3 | 63.6 | 63.5 | 60.9 | 60.3 | 61.5 | 60.7 | 54.8 |
| Crr60 [%]                          |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                    | 89.8 | 89.4 | 89.2 | 87.5 | 88.5 | 88.5 | 86.2 | 16.2 |

[0099] 以上に示すとおり、複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率が30～50%であり、且つ複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率に対する複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲の空隙率の比が0.5以下である、Si含有粒子と炭素材料とを含む複合粒子を負極に使用すると、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1]        S i 含有粒子と炭素材料とを含む複合粒子であって、  
複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率が  
30～50%であり、且つ  
複合粒子の中心から複合粒子の直径の80%までの範囲の空隙率に  
対する複合粒子の外表面から複合粒子の直径の10%までの範囲の空  
隙率の比が0.5以下である、  
リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子。
- [請求項2]        体積基準粒度分布における50%径が2～50  $\mu$ mである、請求項  
1に記載の複合粒子。
- [請求項3]        S i 含有粒子が、複数のS i 微粒子が凝集または接合してなる多孔  
質シリコン粒子である、請求項1または2に記載の複合粒子。
- [請求項4]        多孔質シリコン粒子の外表面の一部または全部を炭素材料が覆って  
いる、請求項3に記載の複合粒子。
- [請求項5]        炭素材料が、炭素質炭素材料である、請求項1～4のいずれか一つ  
に記載の複合粒子。
- [請求項6]        請求項1～5のいずれか一つに記載の複合粒子を含有する、リチウ  
ムイオン二次電池用の負極材。
- [請求項7]        請求項6に記載の負極材を含有する電極層を有する、リチウムイオ  
ン二次電池の負極シート。
- [請求項8]        請求項7に記載の負極シートを有する、リチウムイオン二次電池。
- [請求項9]        S i 含有粒子100質量部と炭素前駆体5～95質量部とを混ぜ合  
わせ、  
得られた混合物を、100℃から350℃までを110～290℃  
／時間にて昇温させ、所定温度に達した後、前記所定温度にて0.5  
時間以上6時間以下保持することを含む、熱処理によって、炭素前駆  
体を炭素化することを含み、  
前記所定温度が400℃以上1800℃未満である、

リチウムイオン二次電池の負極用の複合粒子の製造方法。

[請求項10]

S i 含有粒子と炭素前駆体とを混ぜ合わせ、

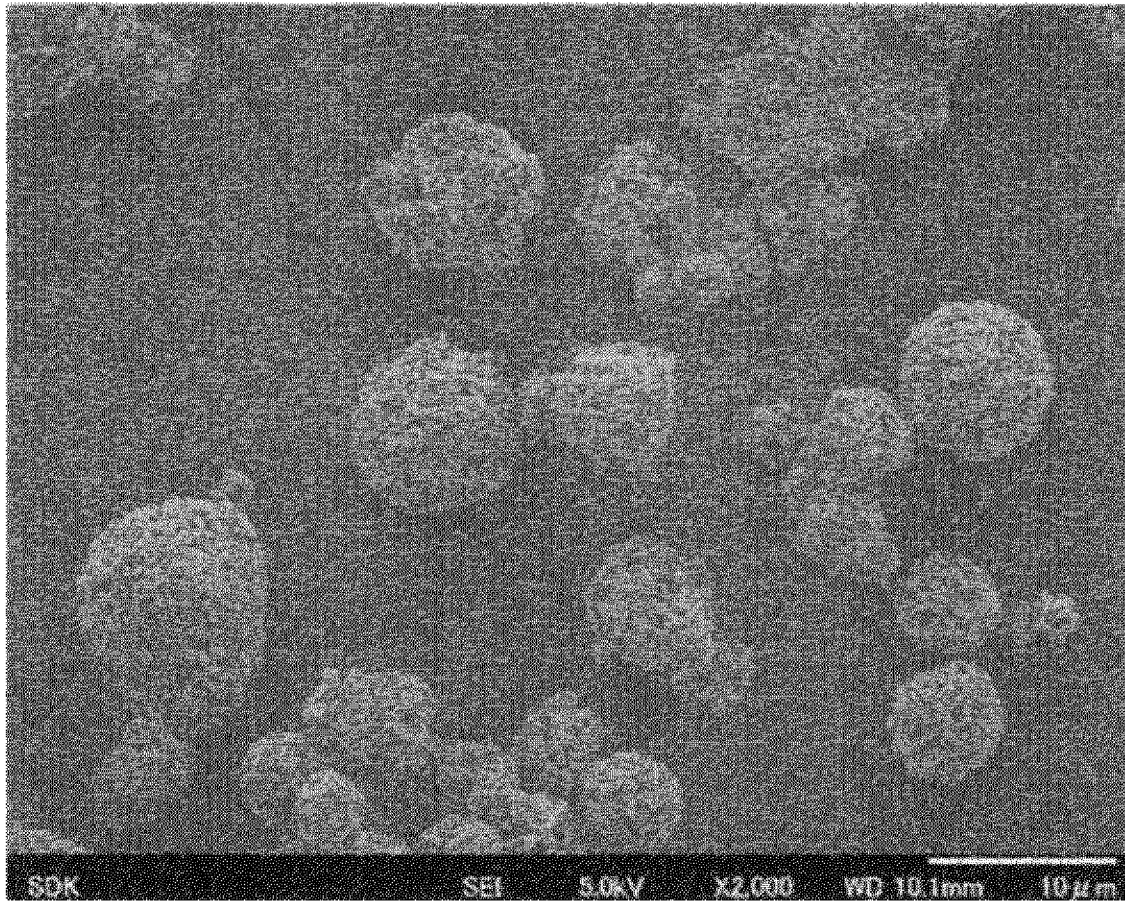
得られた混合物を熱処理して炭素前駆体を黒鉛化または炭素化することを含む、

請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載の複合粒子の製造方法。

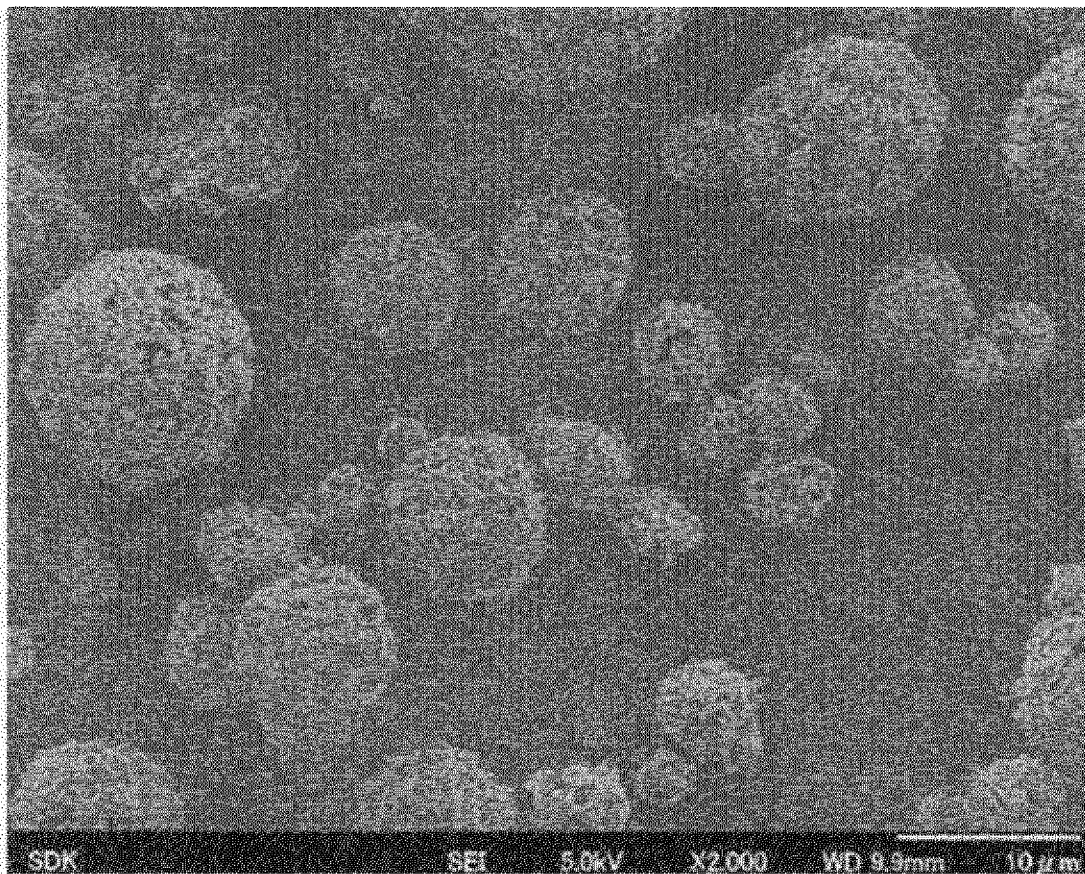
[請求項11]

S i 含有粒子が、複数の S i 微粒子が凝集または接合してなる多孔質シリコン粒子である、請求項 9 または 1 0 に記載の製造方法。

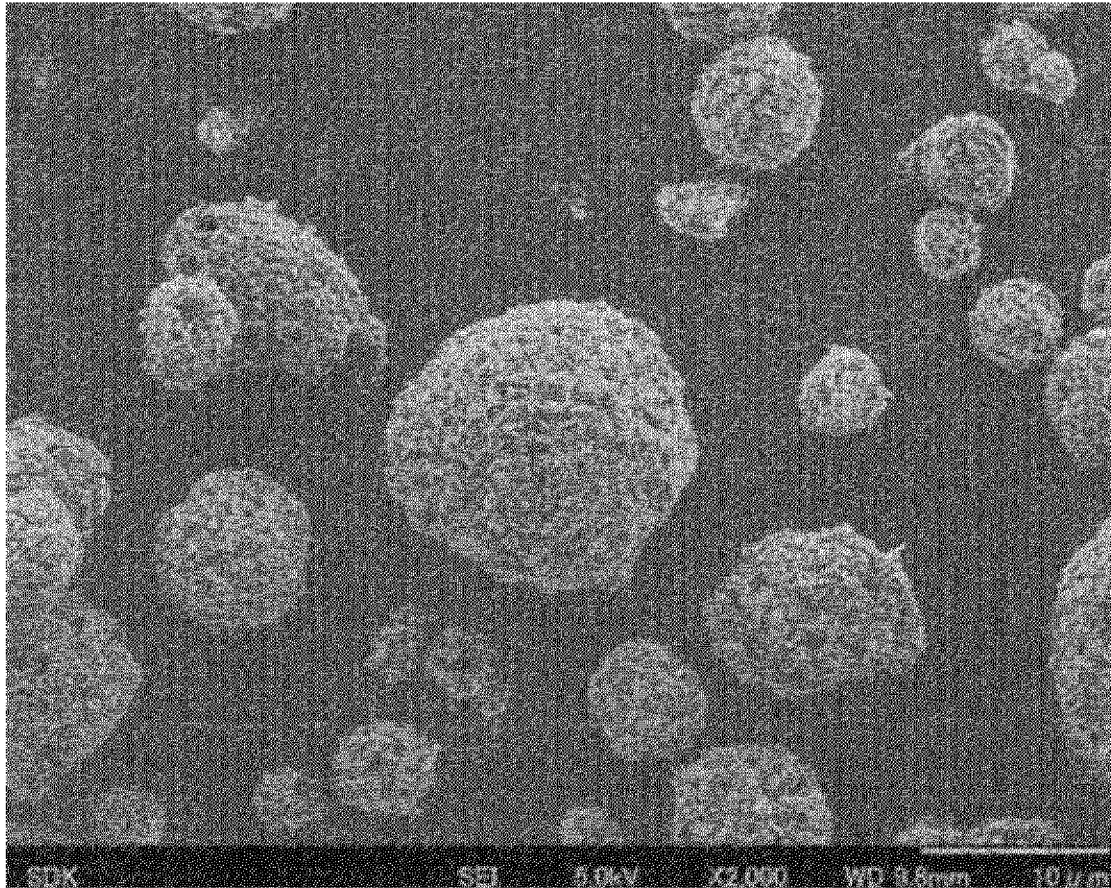
[図1]



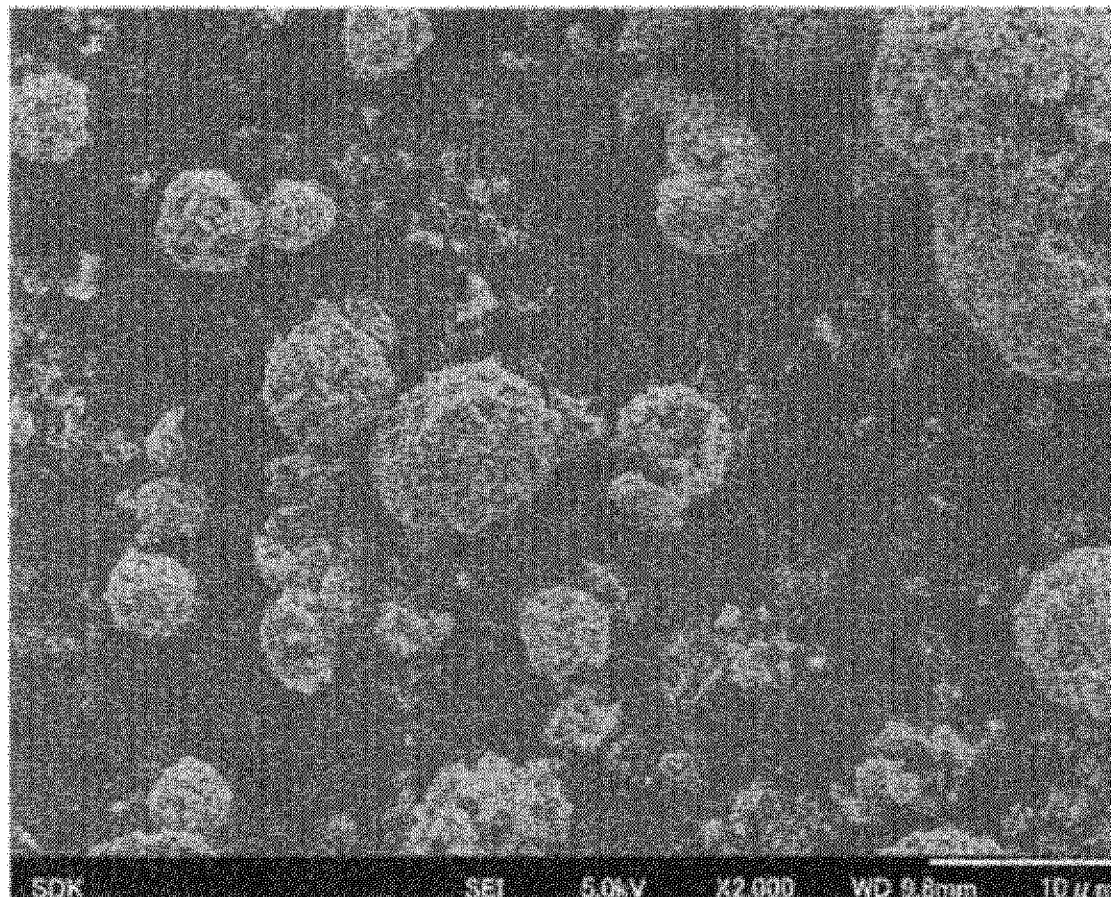
[図2]



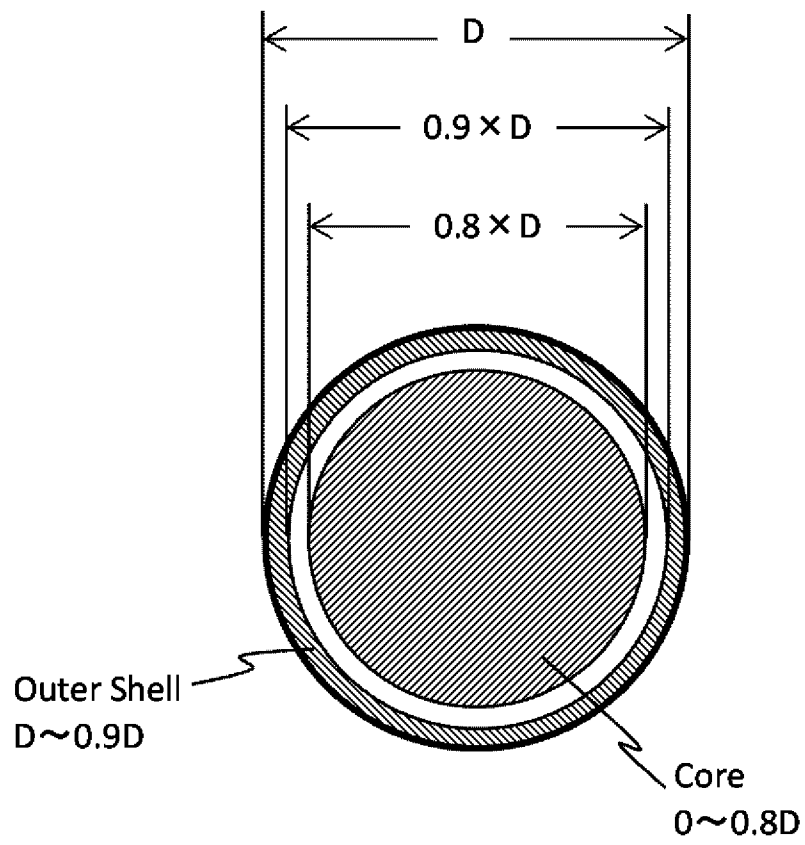
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051181

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/02(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; C01B 32/205(2017.01)i

FI: H01M4/38 Z; H01M4/587; H01M4/36 C; H01M4/36 E; C01B33/02 Z;  
C01B32/05; C01B32/205

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)

C01B33/02; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587; C01B32/05; C01B32/205

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 | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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         | KR 10-2016-0002282 A (GLEE CO., LTD.) 07.01.2016                                                       | 1, 5-10               |
| Y         | (2016-01-07) claims, paragraphs [0024]-[0029]                                                          | 3-4, 11               |
| A         |                                                                                                        | 2                     |
| Y         | CN 104393245 A (UNIV XIAMEN) 04.03.2015 (2015-03-04) paragraphs [0005]-[0006], [0054]                  | 3-4, 11               |
| A         | WO 2014/119256 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 07.08.2014 (2014-08-07) paragraph [0032], table 1, claims | 1-11                  |
| A         | JP 2015-170586 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 28.09.2015 (2015-09-28) claims, paragraph [0061]                | 1-11                  |
| A         | JP 2014-29848 A (JFE CHEMICAL CORPORATION) 13.02.2014 (2014-02-13) claims                              | 1-11                  |



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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March 2020 (12.03.2020)Date of mailing of the international search report  
24 March 2020 (24.03.2020)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/JP2019/051181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2018-6332 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.)<br>11.01.2018 (2018-01-11) claims, paragraph [0034] | 1-11                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/051181

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| KR 10-2016-0002282 A                          | 07 Jan. 2016        | (Family: none)                                                               |                     |
| CN 104393245 A                                | 04 Mar. 2015        | (Family: none)                                                               |                     |
| WO 2014/119256 A1                             | 07 Aug. 2014        | US 2015/0372294 A1<br>paragraph [0039],<br>table 1, claims<br>CN 104981925 A |                     |
| JP 2015-170586 A                              | 28 Sep. 2015        | (Family: none)                                                               |                     |
| JP 2014-29848 A                               | 13 Feb. 2014        | (Family: none)                                                               |                     |
| JP 2018-6332 A                                | 11 Jan. 2018        | US 2017/0373307 A1<br>paragraph [0035],<br>claims<br>CN 107546375 A          |                     |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C01B 33/02(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i;<br>C01B 32/05(2017.01)i; C01B 32/205(2017.01)i<br>FI: H01M4/38 Z; H01M4/587; H01M4/36 C; H01M4/36 E; C01B33/02 Z; C01B32/05; C01B32/205 |                                                                                                                                                                                                                |                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 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））<br>C01B33/02; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587; C01B32/05; C01B32/205                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |                       |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2020年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2020年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2020年                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                |                       |
| 国際調査で利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<br>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<br>請求項の番号        |
| X<br>Y<br>A                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2016-0002282 A (GLBE CO LTD) 07.01.2016 (2016-01-07)<br>特許請求の範囲,段落0024-0029                                                                                                                              | 1,5-10<br>3-4,11<br>2 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                            | CN 104393245 A (UNIV XIAMEN) 04.03.2015 (2015-03-04)<br>段落0005-0006,0054                                                                                                                                       | 3-4,11                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                            | WO 2014/119256 A1 (三洋電機株式会社) 07.08.2014 (2014-08-07)<br>段落0032,表1,請求の範囲                                                                                                                                        | 1-11                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                            | JP 2015-170586 A (大阪瓦斯株式会社) 28.09.2015 (2015-09-28)<br>特許請求の範囲,段落0061                                                                                                                                          | 1-11                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                            | JP 2014-29848 A (J F E ケミカル株式会社) 13.02.2014 (2014-02-13)<br>特許請求の範囲                                                                                                                                            | 1-11                  |
| <input checked="" 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                                                                                                                                                                                                                                                 | “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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                       |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                |                       |
| 国際調査を完了した日<br>12.03.2020                                                                                                                                                                                                                                     | 国際調査報告の発送日<br>24.03.2020                                                                                                                                                                                       |                       |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>渡部 朋也 4X 3641<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477                                                                                                                                                  |                       |

### C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2018-6332 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11)<br>特許請求の範囲，段落0034 | 1-11           |

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/JP2019/051181

| 引用文献 |                 |    | 公表日        | パテントファミリー文献            | 公表日 |
|------|-----------------|----|------------|------------------------|-----|
| KR   | 10-2016-0002282 | A  | 07.01.2016 | (ファミリーなし)              |     |
| CN   | 104393245       | A  | 04.03.2015 | (ファミリーなし)              |     |
| WO   | 2014/119256     | A1 | 07.08.2014 | US 2015/0372294 A1     |     |
|      |                 |    |            | [0039], TABLE1, claims |     |
|      |                 |    |            | CN 104981925 A         |     |
| JP   | 2015-170586     | A  | 28.09.2015 | (ファミリーなし)              |     |
| JP   | 2014-29848      | A  | 13.02.2014 | (ファミリーなし)              |     |
| JP   | 2018-6332       | A  | 11.01.2018 | US 2017/0373307 A1     |     |
|      |                 |    |            | [0035], claims         |     |
|      |                 |    |            | CN 107546375 A         |     |