

(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
2024年5月30日(30.05.2024)



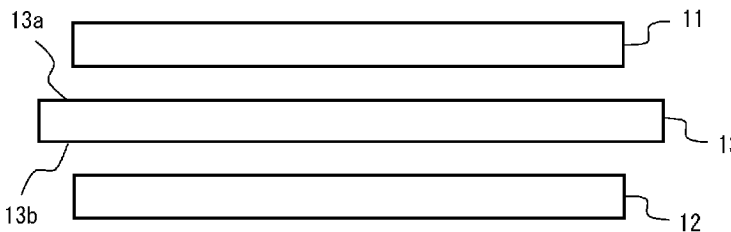
(10) 国際公開番号

WO 2024/111323 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 4/64 (2006.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01) *H01M 50/463* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038341
- (22) 国際出願日: 2023年10月24日(24.10.2023)
- (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 2022-186350 2022年11月22日(22.11.2022) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 楠本 将平(KUSUMOTO Shohei). 加藤 圭衣子(KATO Keiko). 岩本 拓也(IWAMOTO Takuya). 西野 肇(NISHINO Hajime).
- (74) 代理人: 弁理士法人 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3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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: A secondary battery according to the present disclosure comprises a positive electrode (11), a negative electrode (12) and a separator (13) that is provided between the positive electrode (11) and the negative electrode (12); the positive electrode (11) comprises a positive electrode collector and a positive electrode mixture layer that is disposed on the positive electrode collector; the negative electrode (12) comprises a negative electrode collector and a negative electrode mixture layer that is disposed on the negative electrode collector; the negative electrode mixture layer contains a negative electrode active material that contains an Si-containing material; at least one of the positive electrode collector and the negative electrode collector has a 1% elongation proof stress of 190 MPa or more; and at least one of a first separator surface (13a) and a second separator surface (13b) of the separator (13) has a ten-point average roughness (Rz) of 2.7 μm or more.

(57) 要約: 本開示に係る二次電池は、正極(11)、負極(12)、及び正極(11)と負極(12)との間に設けられるセパレータ(13)を有し、正極(11)は、正極集電体と、前記正極集電体上に配置された正極合材層とを有し、負極(12)は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置された負極合材層とを有し、前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質を有し、前記正極集電体及び前記負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力が190MPa以上であり、セパレータ(13)の第1のセパレータ表面(13a)及び第2のセパレータ表面(13b)のうちの少なくともいずれか一方は、2.7 μm 以上の十点平均粗さ(Rz)を有する。

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極と負極がセパレータを介して対向配置された電極体を備えるリチウムイオン二次電池等の二次電池が広く利用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池等の二次電池は、電気自動車を始めとした幅広いデバイスの電源として使用されており、更なる高容量化が求められている。例えば、特許文献1には、二次電池の高容量化に向けて、Si含有材料を負極活物質として使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/035290号

発明の概要

[0005] ところで、Si含有材料は、充放電時の体積変化（膨張・収縮）が大きい
ため、正極や負極に使用される集電体が伸びてしまい、信頼性を担保する
ために電極の幅をカットせざるを得ず容量が低下してしまう。がある。そ
こで、正極、負極の両方又はいずれか一方の集電体の強度を高めること
で、集電体の伸びを抑えることは可能である。しかし、その一方で、正極
及び負極を含む電極体は、体積変化し難く（例えば、垂直方向、水平方
向或いは径方向に伸び難く）なり、電極体内への電解液の液回りが悪く
なって、充放電サイクル特性が低下するという問題が生じる。

[0006] そこで、本開示は、Si含有材料を負極活物質として使用した二次電池
において、集電体の伸びを抑え、且つ充放電サイクル特性の低下を抑制
することを目的とする。

[0007] 本開示に係る二次電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に設けられるセパレータを有する電極体を備え、前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に配置された正極合材層とを有し、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置された負極合材層とを有し、前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質を有し、前記正極集電体及び前記負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力が190MPa以上であり、前記セパレータは、前記正極と対向する第1のセパレータ表面と、前記負極と対向する第2のセパレータ表面とを有し、前記第1のセパレータ表面及び前記第2のセパレータ表面のうちの少なくともいずれか一方は、2.7 μ m以上の十点平均粗さ(Rz)を有する。

[0008] 本開示によれば、Si含有材料を負極活物質として使用した二次電池において、集電体の伸びを抑え、且つ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

[0009] [図1]実施形態の一例である二次電池の断面図である。

[図2]正極と負極との間にセパレータを配置した状態を示す模式図である。

[図3]本実施形態のセパレータの一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示の一態様である二次電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に設けられるセパレータを有する電極体を備え、前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に配置された正極合材層とを有し、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置された負極合材層とを有し、前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質を有し、前記正極集電体及び前記負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力が190MPa以上であり、前記セパレータは、前記正極と対向する第1のセパレータ表面と、前記負極と対向する第2のセパレータ表面とを有し、前記第1のセパレータ表面及び前記第2のセパレータ表面のうちの少なくともいずれか一方は、2.7 μ m以上の十点平均粗さ(Rz)を有する。そして、本開示の

一態様である二次電池によれば、集電体の伸びを抑え、且つ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。

[0011] 電池の充放電時に、Si含有材料が膨張・収縮しても、正極集電体及び負極集電体のうちの少なくともいずれか一方が、190MPa以上の1%伸び耐力を有することで、正極側、負極側又はその両方の集電体の伸びが抑制される。また、正極と負極との間に設けられたセパレータの表面が、2.7μm以上の十点平均粗さ(Rz)を有することで、正極とセパレータとの間、負極とセパレータとの間又はその両方には適度な隙間が形成される。そのため、1%伸び耐力の高い集電体を使用して、電池の充放電時における電極体の体積変化が小さく（例えば、垂直方向、水平方向或いは径方向に伸び難く）なっても、電極体への電解液の液回りの悪化が抑制され、充放電サイクル特性の低下が抑制される。

[0012] 以下、本開示に係る二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。

[0013] 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ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0014] 非水電解質は、例えば、イオン伝導性（例えば、リチウムイオン伝導性）を有する。非水電解質は、液状の電解質（電解液）でもよいし、固体電解質でもよい。

- [0015] 液状の電解質（電解液）は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。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（例えば、フルオロエチレンカーボネート等）を含有していてもよい。電解質塩には、例えば、LiPF₆等のリチウム塩が使用される。
- [0016] また、固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。無機固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。なお、非水電解質は一例であって、適用可能であれば水系電解質であってもよい。
- [0017] ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17と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。
- [0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 以下に、正極 11、負極 12、セパレータ 13 について詳述する。

[0021] [正極]

正極 11 は、正極集電体と、正極集電体上に配置された正極合材層とを有する。正極合材層は、正極集電体の片面に配置されていてもよいし、両面に配置されていてもよい。正極集電体には、アルミニウム等の正極 11 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などを用いることができる。正極集電体の 1% 伸び耐力については後述する。

[0022] 正極合材層は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む。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し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより作製できる。

[0023] 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 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (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 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ (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。

[0024] 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、カーボンナノチューブ (CNT)、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て用いてもよい。

[0025] 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)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩、ポリアクリル酸 (PAA) 又はその塩 (PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール (PVA) 等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体上に配置された負極合材層とを有する。負極合材層は、負極集電体の片面に配置されていてもよいし、両面に配置されていてもよい。負極集電体には、銅、銅合金等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などを用いることができる。負極集電体の1%伸び耐力については後述する。

[0027] 負極合材層は、例えば、負極活物質、結着材、導電材等を含む。負極12

は、例えば、負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより作製できる。

[0028] 負極活物質としては、Si含有材料を含む。Si含有材料は、例えば、Si、Si合金、Si化合物等が挙げられる。また、Si含有材料は、例えば、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相（1つの観点ではシリコン粒子）とを含む複合粒子でもよい。イオン伝導相は、イオンを伝導する相であり、例えば、シリケート相、炭素相、酸化シリコン相等が挙げられる。Si含有材料は、例えば、炭素相と、前記炭素相内に分散しているシリコン相とを有する第1複合粒子、シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているシリコン相とを有する第2複合粒子、酸化シリコン相と、前記酸化シリコン相内に分散しているシリコン相とを有する第3複合粒子のうちの少なくともいずれか1つを含むことが好ましい。

[0029] 炭素相は、例えば、非晶質炭素（無定形炭素）で構成されてもよい。炭素層を構成する非晶質炭素は、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びその他の非晶質炭素等が挙げられる。非晶質炭素は、X線回折法によって測定される(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.34nmを超える炭素材料である。

[0030] 酸化シリコン相の主成分（例えば95質量%以上、100質量%以下）は、二酸化ケイ素であってもよい。酸化シリコン相とこれに分散しているシリコン相とを含む複合粒子の組成は、全体として、 SiO_x で表すことができる。 SiO_x は、ケイ素の微粒子がアモルファス状の SiO_2 中に分散した構造を有している。ケイ素に対する酸素の含有比率 x は、例えば、 $0.5 \leq x < 2.0$ が好ましく、 $0.8 \leq x \leq 1.5$ がより好ましい。

[0031] シリケート相は、以下の(1)および/または(2)の条件を満たしてもよい。

(1) シリケート相は、アルカリ金属元素および第2族元素（長周期型周期表の第2族元素）からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

(2) シリケート相は、元素Lを含む。当該元素Lは、B、Al、Zr、N

b、T a、V、ランタノイド、Y、T i、P、B i、Z n、S n、P b、S b、C o、E r、F、及びWからなる群より選択される少なくとも1種である。なお、ランタノイドは、原子番号57のランタン(L a)から原子番号71のルテチウム(L u)までの15の元素の総称である。

[0032] 上記の条件(1)に関して、アルカリ金属元素は、例えば、リチウム(L i)、カリウム(K)、及びナトリウム(N a)が挙げられる。第2族元素は、例えば、マグネシウム(M g)、カルシウム(C a)、ストロンチウム(S r)、バリウム(B a)が挙げられる。アルカリ金属元素および/または第2族元素を含むことによって、シリケート相の不可逆容量が低減される場合がある。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)は、例えば、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高い点で好ましい。

[0033] リチウムシリケート相は、L i、S iおよびOを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるS iに対するOの原子比: O/S iは、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、O/S iは、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるS iに対するL iの原子比: L i/S iは、例えば、0より大きく、4未満である。

[0034] リチウムシリケート相は、式: $L i_{2z} S i O_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相を含んでもよく、当該リチウムシリケート相で構成されてもよい。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ (すなわち、 $L i_2 S i_2 O_5$) がより好ましい。

[0035] また、S i含有材料は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子と、複合粒子の表面の少なくとも一部を覆うコーティング層とを含んでもよい。

[0036] 複合粒子の表面に存在するコーティング層は、例えば、導電層が含まれる。複合粒子の表面に導電層を形成することによって、S i含有材料の導電性を高めることができる場合がある。導電層を構成する導電性材料としては、

炭素を含有する導電性材料が好ましい。炭素を含有する導電性材料の例には、導電性炭素材料が含まれる。導電性炭素材料は、例えば、カーボンブラック、黒鉛、結晶性の低い無定形炭素（非晶質炭素）等が挙げられる。無定形炭素は、充放電で体積変化するシリコン相に対する緩衝作用が大きい点で好ましい。無定形炭素は、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）でもよく、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）でもよい。カーボンブラックは、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。導電層の厚さは、例えば、1～200nmの範囲でよい。導電層の厚さは、SEM又はTEM（透過型電子顕微鏡）を用いたSi含有材料の断面観察により計測できる。

[0037] Si含有材料の含有量は、例えば、電池の高容量化等の点で、負極活物質の総質量に対して、3質量%以上であることが好ましい。Si含有材料の含有量の上限は、例えば、20質量%以下であることが好ましい。

[0038] 負極活物質は、Si含有材料の他に、例えば、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる公知の材料を含んでいてもよい。負極活物質は、例えば、電池の充放電サイクル特性の低下をより抑制する点で、炭素材料を含むことが好ましい。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料等が挙げられる。炭素材料の含有量は、例えば、負極活物質の総質量に対して、80質量%以上であることが好ましい。また、負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる公知の材料として、Sn含有材料、Ti含有材料等を含んでいてもよい。

[0039] 結着材としては、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）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。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。

[0040] 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、カーボンナノチューブ（CNT）、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て用いてもよい。

[0041] [1%伸び耐力]

正極集電体及び負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力は、集電体の伸びを抑える点で、190MPa以上である。また、上記1%伸び耐力の上限は、例えば、700MPa以下が好ましく、550MPa以下がより好ましい。1%伸び耐力は、JIS Z 2241の金属材料引張試験方法で測定された耐力（1%）である。集電体の1%伸び耐力は、例えば、集電体の厚みや集電体の材料の結晶粒径によって調整することができる。本実施形態では、正極集電体の1%伸び耐力及び負極集電体の1%伸び耐力のいずれも190MPa以上であってもよいが、例えば、電池のコスト面等を考慮すると、正極集電体の1%伸び耐力又は負極集電体の1%伸び耐力のどちらか一方のみが190MPa以上であることが好ましい。負極活物質の膨張収縮を抑制する観点からは、負極集電体の1%伸び耐力が190MPa以上であることが好ましい。正極集電体の厚みは、例えば、1 μ m～50 μ mの範囲である。負極集電体の厚みも同様である。

[0042] [セパレータ]

図2は、正極と負極との間にセパレータを配置した状態を示す模式図である。図2に示す、正極11、負極12、セパレータ13は、巻回前の状態である。そして、正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回されることにより電極体14が形成される。なお、図2では、正極11とセパレータ13、負極12とセパレータ13の隙間を誇張して示している。

[0043] セパレータ13は、正極11と対向する第1のセパレータ表面13a及び負極12と対向する第2のセパレータ表面13bを有する。そして、第1のセパレータ表面13a及び第2のセパレータ表面13bのうちの少なくともいずれか一方は、2.7 μ m以上の十点平均粗さ（Rz）を有する。十点平

均粗さ（ R_z ）は、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高（ Y_p ）の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高（ Y_v ）の絶対値の平均値との和を求め、この値をマイクロメートル（ μm ）で表したものをいう。十点平均粗さ（ R_z ）の値が大きいほど、セパレータ表面が全体として粗く、十点平均粗さ（ R_z ）の値が小さいほど、セパレータ表面が全体として平滑であることを意味する。例えば、レーザー顕微鏡（株式会社OLYMPUS OLS4100）にて、セパレータ表面を観察し、JIS B0601：2001に準拠する方法で、十点平均粗さ（ R_z ）を測定することができる。

[0044] 本実施形態では、第1のセパレータ表面13a及び第2のセパレータ表面13bのいずれも2.7 μm 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有していてもよいが、例えば、電池のコスト面等を考慮すると、第1のセパレータ表面13a又は第2のセパレータ表面13bのどちらか一方のみが2.7 μm 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有することが好ましく、さらにプロセス容易性等を考慮すると、第1のセパレータ表面13aのみが2.7 μm 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有することがより好ましい。

[0045] 第1のセパレータ表面13a及び第2のセパレータ表面13bのうちの少なくともいずれか一方の十点平均粗さ（ R_z ）は、電極体への電解液の液回りの悪化を抑制し、充放電サイクル特性の低下を抑制する点で、2.7 μm 以上であり、好ましくは、3以上、10以下であり、より好ましくは3.5以上、8以下である。

[0046] 以下、十点平均粗さが2.7 μm 以上のセパレータ表面を有するセパレータの構成の一例について詳述する。

[0047] 図3は、本実施形態のセパレータの一例を示す模式断面図である。図3に示すように、セパレータ13は、第1表面30a及び第2表面30bを有する基材30と、基材30の第1表面30a上に配置された機能層32とを有する。なお、機能層32は、第1表面30a上及び第2表面30b上に配置

されてもよい。

- [0048] 基材30は、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔質シートであり、具体的には、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。基材30の材料は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンと α オレフィンとの共重合体等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、セルロース、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等が挙げられる。
- [0049] 機能層32は、無機粒子を含む耐熱層34と、耐熱層34に分散して存在する樹脂粒子36とを含む。樹脂粒子36の一部は、耐熱層34の表面から突出した凸部36aを形成している。機能層32の外表面、すなわち、基材30に対向する面と反対側の面は、耐熱層34の表面と耐熱層34の表面から突出した凸部36aにより形成されている。そして、機能層32の外表面は、 $2.7\mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ(Rz)を有する。例えば、樹脂粒子36の平均粒子径(D50)を大きくしたり、耐熱層34に分散させる樹脂粒子36の量を増やしたりすることで、機能層32の外表面は粗面化され、十点平均粗さ(Rz)が高められる。
- [0050] 機能層32の外表面は、前述した、正極11と対向する第1のセパレータ表面13a又は負極12と対向する第2のセパレータ表面13bであり、好ましくは正極11と対向する第1のセパレータ表面13aである。
- [0051] 樹脂粒子36の平均粒子径(D50)は、機能層32の外表面を粗面化し易い点で、耐熱層34の平均厚みより大きいことが好ましく、そして、樹脂粒子36の平均粒子径(D50)と耐熱層34の平均厚みとの差は、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。樹脂粒子36の平均粒子径(D50)と耐熱層34の厚みとの差の上限は特に限定されないが、例えば、セパレータのイオン伝導性が低下する等の点で、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。樹脂粒子36の平均粒子径(D50)は、耐熱層34の厚みにもよるが、例えば、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $8.0\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。本明細書において、D50は

、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。樹脂粒子36の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II）を用い、水を分散媒として測定できる。耐熱層34の平均厚みは、セパレータ13の面方向に垂直な面で切断し、その断面において、10点以上の耐熱層34の厚みを測定し、それらを平均した値である。

[0052] 樹脂粒子36の含有量は、例えば、樹脂粒子36と耐熱層34の質量比（樹脂粒子：耐熱層）で、4：96～20：80の範囲がより好ましい。

[0053] 機能層32の表面を平面視した時の樹脂粒子36の面積占有率は、機能層32の外表面を粗面化する点で、2%以上、30%以下であることが好ましく、5%以上、20%以下であることが好ましい。樹脂粒子36の面積占有率は、機能層32の表面を走査型電子顕微鏡により観察し、100 μm ×100 μm の範囲に存在する凸部36aの総面積を測定することにより算出できる。

[0054] 樹脂粒子36として、例えば、機能層32を形成する際に結着材として使用し得る既知の重合体を用いることができる。樹脂粒子36（重合体）を構成する単量体単位としては、例えば、芳香族ビニル単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、フッ素含有単量体単位等が挙げられる。なお、本開示において、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。なお、樹脂粒子36（重合体）が「単量体単位を含む」とは、その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれていることを意味する。

[0055] 芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体の例としては、特に限定されることなく、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート

及び *t*-ブチルアクリレート等のブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート及び *t*-ブチルメタクリレート等のブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0056] また、フッ素含有単量体単位を形成し得るフッ素含有単量体の例としては、特に限定されることなく、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

[0057] 樹脂粒子36は、上記単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでもよい。ここで、架橋性単量体単位とは、加熱またはエネルギー線の照射により、重合中または重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。架橋性単量体単位を形成し得る単量体としては、例えば、当該単量体に2個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物；ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート等のジ(メタ)アクリル酸エステル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ(メタ)アクリル酸エステル化合物；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不

飽和単量体；等が挙げられる。

- [0058] 樹脂粒子36は、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば、水等の水系溶媒中で重合することにより調製することができる。そして、重合様式は、特に限定されず、例えば、懸濁重合法、乳化重合凝集法、粉碎法等でよい。また、重合反応としては、ラジカル重合、リビングラジカル重合等のいずれの反応も用いることができる。
- [0059] 樹脂粒子36を調製する際に用いる単量体組成物には、連鎖移動剤、重合調整剤、重合反応遅延剤、反応性流動化剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、着色料などのその他の配合材を任意の配合量で配合することができる。
- [0060] 耐熱層34に含まれる無機粒子としては、例えば、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子、金属炭化物粒子等が挙げられる。
- [0061] 金属酸化物粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等が挙げられる。金属窒化物粒子としては、例えば、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等が挙げられる。金属フッ化物粒子としては、例えば、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等が挙げられる。金属炭化物粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。
- [0062] 無機粒子は、ゼオライト ($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、Mは金属元素、nはMの価数、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$)等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)等の鉱物等でもよい。なお、これらは、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0063] 耐熱層34は、さらに結着材を含むことが好ましい。結着材は、例えば、個々の無機粒子同士、及び無機粒子と基材30とを接着する機能を有する。結着材の一例としては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)等のフッ素系樹脂、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-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。耐熱層34に含まれる無機粒子の含有量は、例えば、結着剤の質量に対して、400質量%以上、9900質量%以下であることが好ましい。また、耐熱層34に含まれる結着材の含有量は、例えば、耐熱層34の総質量に対して、3質量%以上、30質量%以下が好ましい。

[0064] 耐熱層34は、結着材及びアラミド結合を有するポリマーを含むことが好ましい。アラミド結合を有するポリマーは、例えば、耐熱層34の耐熱性を向上させる機能を有する。アラミド結合を有するポリマーとしては、例えば、メタ配向芳香族ポリアミドやパラ配向芳香族ポリアミド等の芳香族ポリアミド等が挙げられる。耐熱層34に含まれる無機粒子の含有量は、例えば、結着材及びアラミド結合を有するポリマーの総質量に対して、25質量%以上、900質量%以下であることが好ましい。耐熱層34に含まれる結着材の含有量は、例えば、耐熱層34の総質量に対して、3質量%以上、30質量%以下が好ましい。耐熱層34に含まれる耐熱性ポリマーの含有量は、例えば、耐熱層34の総質量に対して、10質量%以上、80質量%以下が好ましい。

[0065] 本実施形態のセパレータ13の作製方法の一例を説明する。例えば、無機粒子と、樹脂粒子36、分散媒としての水、及び必要に応じて用いられるその他の成分（例えば、結着材、アラミド結合を有するポリマー等）を混合して、機能層用スラリー組成物を調製する。そして、機能層用スラリーを基材上に塗布した後、乾燥することにより、本実施形態のセパレータ13を作製できる。

[0066] 本実施形態のセパレータ13の他の一例としては、第1表面30a及び第2表面30bを有する基材30と、基材30の第1表面30a上に配置された機能層32とを有し、基材30の第2表面30bが、2.7 μ m以上の十

点平均粗さ（ R_z ）を有するもの、或いは機能層 3 2 の外表面及び基材 3 0 の第 2 表面 3 0 b が、 $2.7 \mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有するものが挙げられる。基材 3 0 の第 2 表面 3 0 b は、正極 1 1 と対向する第 1 のセパレータ表面 1 3 a でもよいし、負極 1 2 と対向する第 2 のセパレータ表面 1 3 b でもよいが、機能層 3 2 の外表面及び基材 3 0 の第 2 表面 3 0 b のうち、基材 3 0 の第 2 表面 3 0 b のみが $2.7 \mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有する場合には、基材 3 0 の第 2 表面 3 0 b が正極 1 1 と対向する第 1 のセパレータ表面 1 3 a であることが好ましい。

[0067] また、本実施形態のセパレータ 1 3 としては、基材 3 0 と、基材 3 0 上に配置された機能層 3 2 とを有するセパレータに限定されず、例えば、基材 3 0 のみから構成されるものであってもよい。また、機能層 3 2 は無機粒子を含む耐熱層 3 4 を必須の構成とするものではない。機能層 3 2 は、例えば、公知の添加剤を含む層を有するものであり、耐熱層以外には、例えば、帯電防止層、接着層、滑り層、レベリング層、難燃化層、電解液との馴染を良くする層、酸化防止層、潤軟化層等が挙げられる。

[0068] セパレータ 1 3 が、基材 3 0 のみから構成される場合、基材 3 0 の第 1 表面 3 0 a 及び第 2 表面 3 0 b のうちの少なくともいずれか一方は、 $2.7 \mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有する。基材 3 0 の表面を粗面化して、十点平均粗さ（ R_z ）を $2.7 \mu\text{m}$ 以上に調整する手法としては、例えば、基材 3 0 の原料に前述の樹脂粒子 3 6 を混ぜて、基材 3 0 を作成したり、作製した基材 3 0 に前述の樹脂粒子 3 6 を埋め込んだりする方法が挙げられる。この場合、樹脂粒子 3 6 の平均粒子径（ D_{50} ）は、基材の厚みより大きいことが望ましい。

[0069] セパレータ表面の十点平均粗さ（ R_z ）を $2.7 \mu\text{m}$ 以上に調整する手法としては、前述の樹脂粒子 3 6 を用いること以外に、例えば、凹凸のある圧延ローラにより圧延する方法等が挙げられる。例えば、基材 3 0 上に、耐熱層 3 4 等の層を形成した後、当該層の表面を凹凸のある圧延ローラにより圧延することにより、セパレータ表面の十点平均粗さ（ R_z ）を $2.7 \mu\text{m}$ 以

上に調整する。

実施例

[0070] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0071] <比較例 1 >

[正極の作製]

100質量部の $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ と、1質量部のアセチレンブラック (AB) と、0.9質量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次に、正極合材スラリーを、1%伸び耐力が53MPaであるアルミニウム箔 (正極集電体) の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。そして、ローラを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズに切断して、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。正極の長手方向中央部に、正極合材層が形成されておらず正極集電体が露出した露出部を設け、当該露出部にアルミニウム製の正極リードを溶接した。

[0072] [負極の作製]

95質量部の黒鉛粉末と、5質量部のSi酸化物と、1質量部のカルボキシメチルセルロースと、1質量部のスチレンブタジエンゴム (SBR) のディスパージョンとを混合し、水を適量加えて、負極合材スラリーを調製した。次に、負極合材スラリーを、1%伸び耐力が85MPaである銅箔 (負極集電体) の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。そして、ローラを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズに切断し、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。負極の長手方向一端部 (電極体の巻内側に位置する端部) に、負極合材層が形成されておらず負極集電体が露出した露出部を設け、当該露出部にニッケル製の負極リードを溶接した。

[0073] [セパレータの作製]

厚み12 μm のポリエチレン製の多孔質基材を準備した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 (無機粒子) と、結着材とを、75:25の固形分質量比で混合した後、

水を適量加えて機能層用スラリーを調製した。この機能層用スラリーを、基材の一方の面の全域にマイクログラビアコートを用いて塗布し、塗膜を50℃のオーブンで4時間加熱乾燥させ、基材の一方の面上に平均厚み3.0μmの耐熱層を有する機能層を形成したセパレータを得た。

[0074] 機能層の外表面の十点平均粗さ (Rz) を測定した結果、2.2μmであった。

[0075] [電極体の作製]

セパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。このとき、セパレータの機能層が正極に対向するように、セパレータを配置した。

[0076] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒100質量部に、ビニレンカーボネート (VC) を5質量部添加し、に六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を1.5モル/リットルの濃度で溶解することにより、非水電解質を調製した。

[0077] [二次電池の作製]

上記電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を外装缶内に収容した。負極リードを有底円筒状の外装缶の底部に溶接し、正極リードを封口体にそれぞれ溶接した。外装缶内に非水電解質を注入した後、ガスケットを介して封口体により外装缶の開口部を封止した後、60℃の恒温槽に15時間静置して二次電池を作製した。

[0078] <比較例2>

機能層用スラリーの調製において、α-AI₂O₃粉末と、結着材と、平均粒子径 (D50) が3.5μmのアクリル系樹脂粒子とを、70.6:23.5:5.9の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製した。

[0079] 比較例2で得られたセパレータの機能層の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、耐熱層からアクリル系樹脂粒子の一部が突出した凸部が複

数確認された。以下に記載するアクリル系樹脂粒子を含む他の比較例や実施例においても同様に複数の凸部が確認された。

[0080] アクリル系樹脂粒子の平均粒子径 (D50) と耐熱層の平均厚み (D b) の差は $0.5 \mu\text{m}$ であった。また、機能層の外表面の十点平均粗さ (R z) を測定した結果、 $2.7 \mu\text{m}$ であった。

[0081] <比較例3>

機能層用スラリーの調製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と、結着材と、平均粒子径 (D50) が $4.0 \mu\text{m}$ のアクリル系樹脂粒子とを、 $70.0 : 23.3 : 6.7$ の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製した。

[0082] アクリル系樹脂粒子の平均粒子径 (D50) と耐熱層の平均厚み (D b) の差は $1 \mu\text{m}$ であった。また、機能層の外表面の十点平均粗さ (R z) を測定した結果、 $3.4 \mu\text{m}$ であった。

[0083] <比較例4>

機能層用スラリーの調製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と、結着材と、平均粒子径 (D50) が $5.0 \mu\text{m}$ のアクリル系樹脂粒子とを、 $68.9 : 22.9 : 8.2$ の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製した。

[0084] アクリル系樹脂粒子の平均粒子径 (D50) と耐熱層の平均厚み (D b) の差は $2 \mu\text{m}$ であった。また、機能層の外表面の十点平均粗さ (R z) を測定した結果、 $4.7 \mu\text{m}$ であった。

[0085] <充放電サイクル試験>

環境温度 25°C の下、各比較例の二次電池を、 0.2It の定電流で、電圧が 4.2V まで充電した後、 4.2V で、電流値が 0.02It になるまで充電した。その後、 0.2It の定電流で、電圧が 3.0V まで放電した。この充放電を1サイクルとして、300サイクル行った。以下の式により、二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。

容量維持率 = (300サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量)

× 100

[0086] 上記充電サイクル試験後の二次電池を分解して、負極及び正極を取り出し、試験後の負極及び正極それぞれの幅方向の長さを測定した。試験前の負極の幅方向の長さ L_{1-} と試験後の負極の幅方向の長さ L_{2-} から、負極の伸び量 (AEE) を求めた。また、試験前の正極の幅方向の長さ L_{1+} と試験後の正極の幅方向の長さ L_{2+} から、正極の伸び量 (CEE) を求めた。これらの和 $(AEE + CEE)$ が小さいほど、集電体の伸びが抑制されたことを示している。

[0087] 表1に、比較例1～4における容量維持率、及び $AEE + CEE$ の値をまとめた。但し、容量維持率、 $AEE + CEE$ の値は、比較例1の結果を基準(100)として、比較例2～4を相対値で示した。

[0088]

[表1]

	正極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	負極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	セパレータ		結果	
			D50-Db (μm)	Rz (μm)	CEE+AEE	容量維持率
比較例1	53	85	—	2.2	100	100
比較例2	53	85	0.5	2.7	100	100
比較例3	53	85	1	3.4	100	101
比較例4	53	85	2	4.7	100	101

[0089] 表1の結果から分かるように、1%伸び耐力が190MPa未満である正極集電体及び負極集電体を使用した場合、セパレータ表面（機能層の外表面）が、2.7 μm 未満の十点平均粗さ（Rz）を有するセパレータを使用しても、セパレータ表面（機能層の外表面）が、2.7 μm 以上の十点平均粗

さ（Rz）を有するセパレータを使用しても、容量維持率の結果は変わらなかった。

[0090] <比較例5>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと以外は、比較例1と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0091] <実施例1>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと以外は、比較例2と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0092] <実施例2>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと以外は、比較例3と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0093] <実施例3>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと以外は、比較例4と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0094] <実施例4>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと、機能層用スラリーの調製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と、結着材と、平均粒子径（D50）が8.0 μm のアクリル系樹脂粒子とを、65.6：21.8：12.6の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0095] アクリル系樹脂粒子の平均粒子径（D50）と耐熱層の平均厚み（Db）の差は5 μm であった。また、機能層の外表面の十点平均粗さ（Rz）を測定した結果、7.8 μm であった。

[0096] <実施例5>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）を使用したこと、機能層用スラリーの調製において、 α -Al₂O₃粉末と、結着材と、平均粒子径（D50）が13.0 μ mのアクリル系樹脂粒子とを、60.8:20.3:18.9の固形分質量比で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0097] アクリル系樹脂粒子の平均粒子径（D50）と耐熱層の平均厚み（Db）の差は10 μ mであった。また、機能層の外表面の十点平均粗さ（Rz）を測定した結果、13.9 μ mであった。

[0098] 表2に、比較例5、及び実施例1～5における容量維持率、及びAEE+CEEの値をまとめた。但し、容量維持率、AEE+CEEの値は、比較例1の結果を基準（100）として、比較例5、及び実施例1～5を相対値で示した。

[0099]

[表2]

	正極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	負極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	セパレータ		結果	
			D50-Db (μm)	Rz (μm)	CEE+AEE	容量維持率
比較例5	190	85	-	2.2	70	86
実施例1	190	85	0.5	2.7	70	93
実施例2	190	85	1	3.4	70	99
実施例3	190	85	2	4.7	70	100
実施例4	190	85	5	7.8	70	100
実施例5	190	85	10	13.9	70	100

[0100] 1%伸び耐力が190MPa以上である正極集電体を使用した比較例5、及び実施例1～5は、比較例1と比べて、集電体の伸びは抑制された。1%伸び耐力の高い集電体を使用すると、充放電サイクル特性の低下が懸念されるが、セパレータ表面（機能層の外表面）が、2.7 μm 以上の十点平均粗

さ（ R_z ）を有するセパレータを使用した実施例1～5はいずれも、セパレータ表面（機能層の外表面）が、 $2.7\mu\text{m}$ 未満の十点平均粗さ（ R_z ）を有するセパレータを使用した比較例5と比べて、容量維持率は高く、充放電サイクル特性の低下は抑制された。

[0101] <比較例6>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例1と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0102] <実施例6>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例2と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0103] <実施例7>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例3と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0104] <実施例8>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例4と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0105] <実施例9>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと、機能層用スラリーの調製においては、実施例4と同じ条件で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、同様の試験を行った。

[0106] <実施例10>

1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと、機能層用スラリーの調製においては、実施例5と同じ条件で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、同様の試験を行った。

[0107] 表3に、比較例6、及び実施例6～10における容量維持率、及びAEE+C EEの値をまとめた。但し、容量維持率、AEE+C EEの値は、比較例1の結果を基準（100）として、比較例6、及び実施例6～10を相対値で示した。

[0108] [表3]

	正極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	負極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	セパレータ		結果	
			D50-Db (μm)	Rz (μm)	CEE+AEE	容量維持率
比較例6	53	200	—	2.2	55	88
実施例6	53	200	0.5	2.7	55	93
実施例7	53	200	1	3.4	55	97
実施例8	53	200	2	4.7	55	100
実施例9	53	200	5	7.8	55	100
実施例10	53	200	10	13.9	55	100

[0109] 1%伸び耐力が190MPa以上である負極集電体を使用した比較例6、及び実施例6～10は、比較例1と比べて、集電体の伸びは抑制された。前述したように、1%伸び耐力の高い集電体を使用すると、充放電サイクル特性の低下が懸念されるが、セパレータ表面（機能層の外表面）が、2.7 μ

m以上の十点平均粗さ（Rz）を有するセパレータを使用した実施例6～10はいずれも、セパレータ表面（機能層の外表面）が、 $2.7\mu\text{m}$ 未満の十点平均粗さ（Rz）を有するセパレータを使用した比較例6と比べて、容量維持率は高く、充放電サイクル特性の低下は抑制された。

[0110] <比較例7>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例1と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0111] <実施例11>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例2と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0112] <実施例12>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例3と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0113] <実施例13>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと以外は、比較例4と同様に二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0114] <実施例14>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと、機能層用スラリーの調製においては、実施例4と同じ条件で混合したこと以外は、比較例1と同様にして、二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0115] <実施例15>

1%伸び耐力が190MPaであるアルミニウム箔（正極集電体）及び1%伸び耐力が200MPaである銅箔（負極集電体）を使用したこと、機能

層用スラリーの調製においては、実施例 5 と同じ条件で混合したこと以外は、比較例 1 と同様にして、二次電池を作製し、同様の試験を行った。

[0116] 表 4 に、比較例 7、及び実施例 11～15 における容量維持率、及び AEE + CEE の値をまとめた。但し、容量維持率、AEE + CEE の値は、比較例 1 の結果を基準（100）として、比較例 7、及び実施例 11～15 を相対値で示した。

[0117]

[表4]

	正極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	負極集電体 1%伸び耐力 (MPa)	セパレータ		結果	
			D50-Db (μm)	Rz (μm)	CEE+AEE	容量維持率
比較例7	190	200	-	2.2	30	74
実施例11	190	200	0.5	2.7	30	89
実施例12	190	200	1	3.4	30	94
実施例13	190	200	2	4.7	30	97
実施例14	190	200	5	7.8	30	100
実施例15	190	200	10	13.9	30	100

[0118] 1%伸び耐力が190MPaである正極集電体及び負極集電体を使用した比較例7、及び実施例11~15は、比較例1と比べて、集電体の伸びは抑制された。また、前述したように1%伸び耐力の高い集電体を使用すると、充放電サイクル特性の低下が懸念されるが、セパレータ表面（機能層の外表面）

面)が、 $2.7\mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ (R_z)を有するセパレータを使用した実施例11~15はいずれも、セパレータ表面(機能層の外表面)が、 $2.7\mu\text{m}$ 未満の十点平均粗さ (R_z)を有するセパレータを使用した比較例7と比べて、容量維持率は高く、充放電サイクル特性の低下は抑制された。

[0119] [付記]

(1)

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に設けられるセパレータを有する電極体を備え、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に配置された正極合材層とを有し、

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置された負極合材層とを有し、

前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質を有し、

前記正極集電体及び前記負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力が190MPa以上であり、

前記セパレータは、前記正極と対向する第1のセパレータ表面と、前記負極と対向する第2のセパレータ表面とを有し、前記第1のセパレータ表面及び前記第2のセパレータ表面のうちの少なくともいずれか一方は、 $2.7\mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ (R_z)を有する、二次電池。

(2)

前記負極集電体の1%伸び耐力が190MPa以上である、上記(1)に記載の二次電池。

(3)

前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面が、 $2.7\mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ (R_z)を有する、上記(1)又は(2)に記載の二次電池。

(4)

前記セパレータは、第1表面及び前記第1表面と反対側の第2表面を有す

る基材と、前記基材の前記第1表面及び前記第2表面のうちの少なくとも前記第1表面に配置された機能層とを有し、

前記機能層の外表面は、前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面又は前記負極と対向する前記第2のセパレータ表面であり、 $2.7\mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ (R_z) を有する、上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の二次電池。

(5)

前記機能層の外表面は、前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面である、上記(4)に記載の二次電池。

(6)

前記機能層は、無機粒子を含む耐熱層と、前記耐熱層に分散して存在する樹脂粒子とを含み、

前記樹脂粒子の一部は、前記耐熱層の表面から突出した凸部を形成している、上記(4)又は(5)に記載の二次電池。

(7)

前記樹脂粒子の平均粒子径 (D_{50}) と前記耐熱層の平均厚みとの差が $0.5\mu\text{m}$ 以上である、上記(6)に記載の二次電池。

(8)

前記機能層の表面を平面視した時の前記樹脂粒子の面積占有率は2%以上、30%以下である、上記(6)又は(7)に記載の二次電池。

(9)

前記耐熱層は、結着材を含み、前記無機粒子の含有量は、前記結着材の質量に対して400質量%以上、9900質量%以下である、上記(6)～(8)のいずれか1つに記載の二次電池。

(10)

前記耐熱層は、結着材及びアラミド結合を有するポリマーを含み、前記無機粒子の含有量は、前記結着材と前記アラミド結合を有するポリマーの総質量に対して、25質量%以上、900質量%以下である、上記(6)～(8)

) のいずれか 1 つに記載の二次電池。

(11)

前記 S i 含有材料の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して 3 質量% 以上である、上記 (1) ~ (10) のいずれか 1 つに記載の二次電池。

(12)

前記セパレータは、第 1 表面及び前記第 1 表面と反対側の第 2 表面を有する基材と、前記基材の前記第 1 表面に配置された機能層とを有し、

前記基材の前記第 2 表面は、前記正極と対向する前記第 1 のセパレータ表面又は前記負極と対向する前記第 2 のセパレータ表面であり、 $2.7 \mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ (Rz) を有する、上記 (1) ~ (11) のいずれか 1 つに記載の二次電池。

符号の説明

[0120] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、13a 第 1 のセパレータ表面、13b 第 2 のセパレータ表面、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、30 基材、30a 第 1 表面、30b 第 2 表面、32 機能層、34 耐熱層、36 樹脂粒子、36a 凸部。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に設けられるセパレータを有する電極体を備え、
- 前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に配置された正極合材層とを有し、
- 前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置された負極合材層とを有し、
- 前記負極合材層は、Si含有材料を含む負極活物質を有し、
- 前記正極集電体及び前記負極集電体のうちの少なくともいずれか一方の1%伸び耐力が190MPa以上であり、
- 前記セパレータは、前記正極と対向する第1のセパレータ表面と、前記負極と対向する第2のセパレータ表面とを有し、前記第1のセパレータ表面及び前記第2のセパレータ表面のうちの少なくともいずれか一方は、2.7 μ m以上の十点平均粗さ(Rz)を有する、二次電池。
- [請求項2] 前記負極集電体の1%伸び耐力が190MPa以上である、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面が、2.7 μ m以上の十点平均粗さ(Rz)を有する、請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記セパレータは、第1表面及び前記第1表面と反対側の第2表面を有する基材と、前記基材の前記第1表面及び前記第2表面のうちの少なくとも前記第1表面に配置された機能層とを有し、
- 前記機能層の外表面は、前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面又は前記負極と対向する前記第2のセパレータ表面であり、2.7 μ m以上の十点平均粗さ(Rz)を有する、請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記機能層の外表面は、前記正極と対向する前記第1のセパレータ

表面である、請求項4に記載の二次電池。

[請求項6] 前記機能層は、無機粒子を含む耐熱層と、前記耐熱層に分散して存在する樹脂粒子とを含み、

前記樹脂粒子の一部は、前記耐熱層の表面から突出した凸部を形成している、請求項4に記載の二次電池。

[請求項7] 前記樹脂粒子の平均粒子径（ D_{50} ）と前記耐熱層の平均厚みとの差が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項6に記載の二次電池。

[請求項8] 前記機能層の表面を平面視した時の前記樹脂粒子の面積占有率は2%以上、30%以下である、請求項6に記載の二次電池。

[請求項9] 前記耐熱層は、結着材を含み、前記無機粒子の含有量は、前記結着材の質量に対して400質量%以上、9900質量%以下である、請求項6に記載の二次電池。

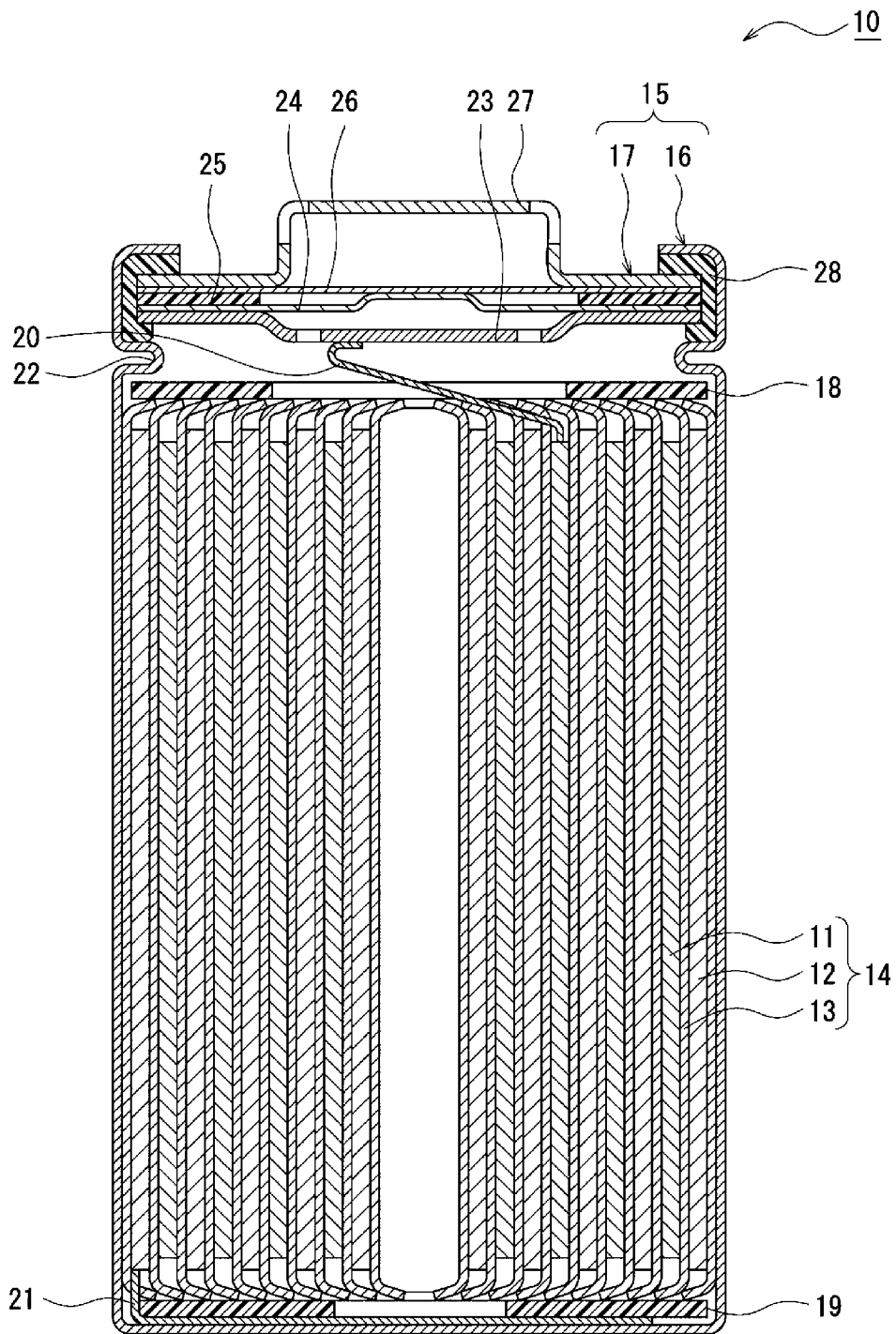
[請求項10] 前記耐熱層は、結着材及びアラミド結合を有するポリマーを含み、前記無機粒子の含有量は、前記結着材と前記アラミド結合を有するポリマーの総質量に対して、25質量%以上、900質量%以下である、請求項6に記載の二次電池。

[請求項11] 前記Si含有材料の含有量は、前記負極活物質の総質量に対して3質量%以上である、請求項1又は2に記載の二次電池。

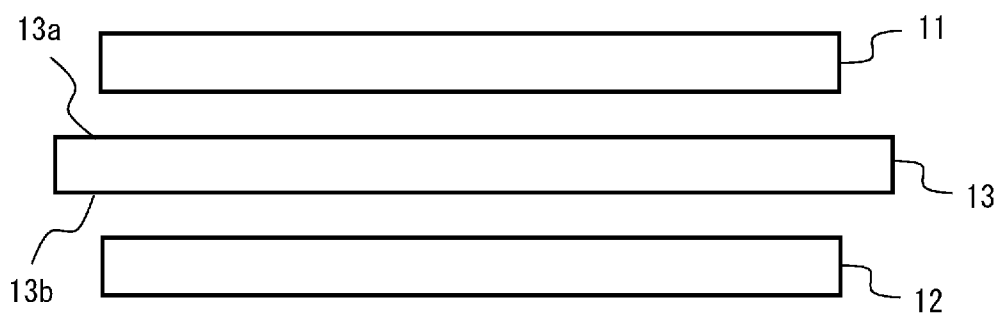
[請求項12] 前記セパレータは、第1表面及び前記第1表面と反対側の第2表面を有する基材と、前記基材の前記第1表面に配置された機能層とを有し、

前記基材の前記第2表面は、前記正極と対向する前記第1のセパレータ表面又は前記負極と対向する前記第2のセパレータ表面であり、 $2.7\ \mu\text{m}$ 以上の十点平均粗さ（ R_z ）を有する、請求項1又は2に記載の二次電池。

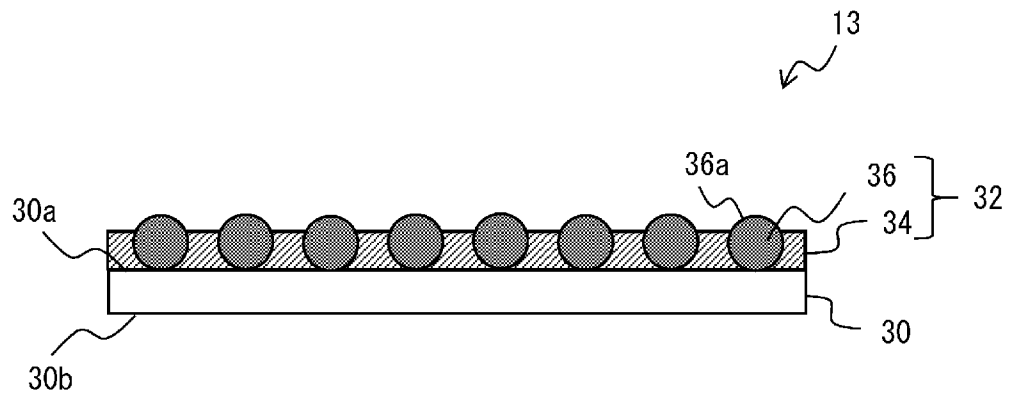
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/64</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/414</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/449</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/463</i> (2021.01)i		
FI: H01M10/052; H01M4/64 A; H01M50/463 A; H01M50/449; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/414; H01M4/13; H01M50/443 C; H01M50/443 E		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/052; H01M4/13; H01M4/64; H01M50/414; H01M50/443; H01M50/449; H01M50/451; H01M50/463		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-69684 A (HITACHI CABLE LTD) 18 April 2013 (2013-04-18) paragraphs [0003]-[0004], [0032]-[0036], [0085]-[0101]	1-5, 11-12
A	18 April 2013	6-10
Y	WO 2013/047432 A1 (SANYO ELECTRIC CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) paragraphs [0003]-[0007], [0033]-[0034], [0040]-[0059]	1-5, 11-12
A	paragraphs [0003]-[0007], [0033]-[0034], [0040]-[0059]	6-10
Y	JP 2010-171005 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraphs [0006]-[0013], [0093]-[0120]	1-5, 11-12
A	paragraphs [0006]-[0013], [0093]-[0120]	6-10
Y	WO 2014/021293 A1 (TELJIN LIMITED) 06 February 2014 (2014-02-06) paragraph [0009]	1-5, 11-12
A	entire text, all drawings	6-10
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 05 January 2024		Date of mailing of the international search report 16 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038341

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-80676 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 02 May 2013 (2013-05-02) paragraphs [0091]-[0118]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/038341

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-69684 A	18 April 2013	(Family: none)	
WO 2013/047432 A1	04 April 2013	US 2015/0044535 A1 paragraphs [0003]-[0007], [0051]-[0052], [0058]-[0080] CN 103843190 A	
JP 2010-171005 A	05 August 2010	US 2011/0300430 A1 paragraphs [0136]-[0139], [0206]-[0371] WO 2010/074151 A1 EP 2381510 A1 KR 10-2011-0089198 A CN 102326277 A	
WO 2014/021293 A1	06 February 2014	US 2015/0207122 A1 paragraph [0009] CN 104521030 A KR 10-2015-0032297 A	
JP 2013-80676 A	02 May 2013	US 2014/0242443 A1 paragraphs [0086]-[0117] WO 2013/051574 A1 EP 2765629 A1 CN 103843172 A KR 10-2014-0067083 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/64(2006.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i FI: H01M10/052; H01M4/64 A; H01M50/463 A; H01M50/449; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/414; H01M4/13; H01M50/443 C; H01M50/443 E</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/052; H01M4/13; H01M4/64; H01M50/414; H01M50/443; H01M50/449; H01M50/451; H01M50/463</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-69684 A（日立電線株式会社）18.04.2013（2013-04-18） 段落0003-0004, 0032-0036, 0085-0101</td> <td>1-5, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>2013.04.18</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2013/047432 A1（三洋電機株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059</td> <td>1-5, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-171005 A（三菱樹脂株式会社）05.08.2010（2010-08-05） 段落0006-0013, 0093-0120</td> <td>1-5, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落0006-0013, 0093-0120</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2014/021293 A1（帝人株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 段落0009</td> <td>1-5, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文、全図</td> <td>6-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2013-69684 A（日立電線株式会社）18.04.2013（2013-04-18） 段落0003-0004, 0032-0036, 0085-0101	1-5, 11-12	A	2013.04.18	6-10	Y	WO 2013/047432 A1（三洋電機株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059	1-5, 11-12	A	段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059	6-10	Y	JP 2010-171005 A（三菱樹脂株式会社）05.08.2010（2010-08-05） 段落0006-0013, 0093-0120	1-5, 11-12	A	段落0006-0013, 0093-0120	6-10	Y	WO 2014/021293 A1（帝人株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 段落0009	1-5, 11-12	A	全文、全図	6-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
Y	JP 2013-69684 A（日立電線株式会社）18.04.2013（2013-04-18） 段落0003-0004, 0032-0036, 0085-0101	1-5, 11-12																											
A	2013.04.18	6-10																											
Y	WO 2013/047432 A1（三洋電機株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059	1-5, 11-12																											
A	段落0003-0007, 0033-0034, 0040-0059	6-10																											
Y	JP 2010-171005 A（三菱樹脂株式会社）05.08.2010（2010-08-05） 段落0006-0013, 0093-0120	1-5, 11-12																											
A	段落0006-0013, 0093-0120	6-10																											
Y	WO 2014/021293 A1（帝人株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 段落0009	1-5, 11-12																											
A	全文、全図	6-10																											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.01.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.01.2024</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>川村 裕二 4X 3349</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																												

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
A	JP 2013-80676 A (日産自動車株式会社) 02.05.2013 (2013 - 05 - 02) 段落0091-0118	1-12

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/JP2023/038341

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-69684 A	18.04.2013	(ファミリーなし)	
WO 2013/047432 A1	04.04.2013	US 2015/0044535 A1 段落 0003-0007, 0051-0052, 0058-0080 CN 103843190 A	
JP 2010-171005 A	05.08.2010	US 2011/0300430 A1 段落0136-0139, 0206-0371 WO 2010/074151 A1 EP 2381510 A1 KR 10-2011-0089198 A CN 102326277 A	
WO 2014/021293 A1	06.02.2014	US 2015/0207122 A1 段落0009 CN 104521030 A KR 10-2015-0032297 A	
JP 2013-80676 A	02.05.2013	US 2014/0242443 A1 段落0086-0117 WO 2013/051574 A1 EP 2765629 A1 CN 103843172 A KR 10-2014-0067083 A	