

(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9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181069 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004111

(22) 国際出願日: 2024年2月7日(07.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

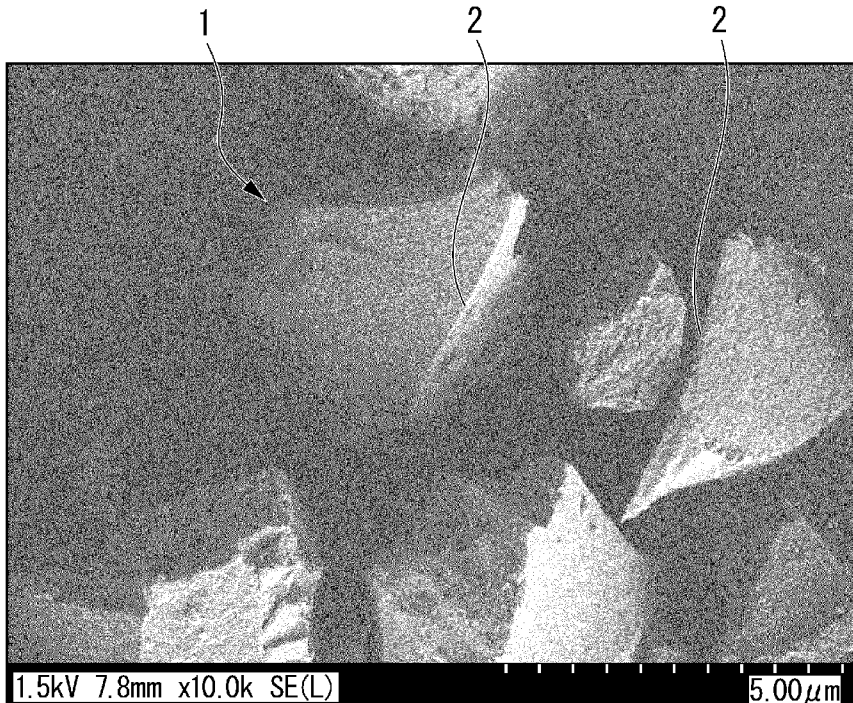
(30) 優先権データ:
特願 2023-029634 2023年2月28日(28.02.2023) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 門田 敦志 (MONDEN Atsushi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 岩本 友美 (IWAMOTO Tomomi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 増田 優花 (MASUDA Yuka); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 木戸 亮介 (KIDO Ryosuke); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 笹川 浩 (SASAGAWA Hiroshi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: This negative electrode for lithium-ion secondary batteries comprises a binder and a negative electrode active material that contains silicon and has ridges on the surface thereof. The binder includes a COOX group, and X is any element selected from the group consisting of Li, Na, and K. The specific surface area S (m^2/g) of the negative electrode active material, the weight w_a of the negative electrode active material, and the weight w_b of the binder satisfy the relationship $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5.0$.

[続葉有]

WO 2024/181069 A1

(74) 代理人：及 川 周，外 (OIKAWA Shu et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2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, 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, 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))

(57) 要約：このリチウムイオン二次電池用負極は、シリコンを含み、表面に稜線がある負極活物質と、バインダーと、を備え、前記バインダーは、 COOX 基を有し、 X は、 Li 、 Na 、 K からなる群から選択されるいずれかであり、前記負極活物質の比表面積 S (m^2/g) と、前記負極活物質の重量 w_a と、前記バインダーの重量 w_b とが、 $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5.0$ の関係を満たす。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池に関する。

本願は、2023年2月28日に、日本に出願された特願2023-029634号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器やハイブリットカー等の動力源としても広く用いられている。

[0003] リチウムイオン二次電池の容量は主に電極の活物質に依存する。負極活物質には、一般に黒鉛が利用されているが、より高容量な負極活物質が求められている。そのため、黒鉛の理論容量(372mAh/g)に比べてはるかに大きな理論容量をもつシリコン(Si)が注目されている。

[0004] Siを含む負極活物質は充電時に大きな体積膨張を伴う。負極活物質の体積膨張は、電池のサイクル特性の低下の原因となる。負極活物質が体積膨張すると、例えば、負極活物質の間の導電パスが切断したり、負極活物質層と集電体の界面で剥離が生じたり、SEI(Solid Electrolyte Interphase)被膜にクラックが生じ電解液の分解等が生じる。これらは、電池のサイクル特性を低下させる。

[0005] 電池のサイクル特性を向上させるために、負極活物質層にバインダーが用いられる。例えば、特許文献1には、カルボキシル基を有するバインダーを用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2018-067555号公報(A)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 高容量でサイクル特性の更なる向上が求められている。
- [0008] 本開示は上記問題に鑑みてなされたものであり、高容量でサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。
- [0010] (1) 第1の態様にかかるリチウムイオン二次電池用負極は、負極活物質と、バインダーと、を備える。負極活物質は、シリコンを含み、表面に稜線がある。前記バインダーは、 COOX 基を有する。Xは、Li、Na、Kからなる群から選択されるいずれかである。前記負極活物質の比表面積 S (m^2/g)と、前記負極活物質の重量 w_a と、前記バインダーの重量 w_b とが、 $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5.0$ の関係を満たす。
- [0011] (2) 上記態様にかかるリチウムイオン二次電池用負極において、前記 COOX 基におけるXがLiであってもよい。
- [0012] (3) 上記態様にかかるリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間にあるセパレータと、電解液と、を有する。前記負極は、上記態様にかかるリチウムイオン二次電池用負極である。

発明の効果

- [0013] 上記態様に係るリチウムイオン二次電池は、高容量でサイクル特性に優れる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式図である。
- [図2]第1実施形態に係る負極活物質の走査型電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分

を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等は実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0016] 「リチウムイオン二次電池」

図1は、第1実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の模式図である。図1に示すリチウムイオン二次電池100は、発電素子40と外装体50と非水電解液（図示略）とを備える。外装体50は、発電素子40の周囲を被覆する。発電素子40は、発電素子40に接続された一对の端子60、62を介して、外部と接続される。非水電解液は、外装体50内に収容されている。図1では、外装体50内に発電素子40が一つの場合を例示したが、発電素子40が複数積層されていてもよい。

[0017] （発電素子）

発電素子40は、セパレータ10と正極20と負極30とを備える。

[0018] ＜正極＞

正極20は、例えば、正極集電体22と正極活物質層24とを有する。正極活物質層24は、正極集電体22の少なくとも一面に接する。

[0019] [正極集電体]

正極集電体22は、例えば、導電性の板材である。正極集電体22は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属薄板である。重量が軽いアルミニウムは、正極集電体22に好適に用いられる。正極集電体22の平均厚みは、例えば、10 μ m以上30 μ m以下である。

[0020] [正極活物質層]

正極活物質層24は、例えば、正極活物質を含む。正極活物質層24は、必要に応じて、導電助剤、バインダーを含んでもよい。

[0021] 正極活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンとカウンターアニオンのドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させることが可能な電極活物質を

含む。

[0022] 正極活物質は、例えば、複合金属酸化物である。複合金属酸化物は、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ の化合物（一般式中において $x + y + z + a = 1$ 、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素）、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 （ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す）、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x + y + z < 1.1$) である。正極活物質は、有機物でもよい。例えば、正極活物質は、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンでもよい。

[0023] 正極活物質は、リチウム非含有の材料でもよい。リチウム非含有の材料は、例えば、 FeF_3 、有機導電性物質を含む共役系ポリマー、シェブレル相化合物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物、ニオブ酸化物等である。リチウム非含有の材料は、いずれか一つの材料のみを用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。正極活物質がリチウム非含有の材料の場合は、例えば、最初に放電を行う。放電により正極活物質にリチウムが挿入される。このほか、正極活物質がリチウム非含有の材料に対して、化学的又は電気化学的にリチウムをブレドープしてもよい。

[0024] 導電助剤は、正極活物質の間の電子伝導性を高める。導電助剤は、例えば、カーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、導電性酸化物である。カーボン粉末は、例えば、カーボンプラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等である。金属微粉は、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の粉である。

[0025] 正極活物質層24における導電助剤の含有率は特に限定されない。例えば

、正極活物質、導電助剤、バインダーの総質量に対して導電助剤の含有率は、0.5質量%以上20質量%以下であり、好ましくは1質量%以上5質量%以下である。

[0026] 正極活物質層24におけるバインダーは、正極活物質同士を結合する。バインダーは、公知のものをを用いることができる。またバインダーは、後述する負極活物質層34に用いられるものと同様のものでもよい。バインダーは、電解液に溶解せず、耐酸化性を有し、接着性を有するものが好ましい。バインダーは、例えば、フッ素樹脂である。バインダーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリアミド（P A）、ポリイミド（P I）、ポリアミドイミド（P A I）、ポリベンゾイミダゾール（P B I）、ポリエーテルスルホン（P E S）、ポリアクリル酸及びその共重合体、ポリアクリル酸及びその共重合体の金属イオン架橋体、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン（P P）又はポリエチレン（P E）、これらの混合物である。正極活物質層に用いるバインダーは、P V D Fが特に好ましい。

[0027] 正極活物質層24におけるバインダーの含有率は特に限定されない。例えば、正極活物質、導電助剤、バインダーの総質量に対してバインダーの含有率は、1質量%以上15質量%以下であり、好ましくは1.5質量%以上5質量%以下である。バインダーの含有率が少ないと、正極20の接着強度が弱まる。バインダーの含有率が高いと、バインダーは電気化学的に不活性で放電容量に寄与しないため、リチウムイオン二次電池100のエネルギー密度が低くなる。

[0028] <負極>

負極30は、例えば、負極集電体32と負極活物質層34とを有する。負極活物質層34は、負極集電体32の少なくとも一面に形成されている。

[0029] [負極集電体]

負極集電体32は、例えば、導電性の板材である。負極集電体32は、正極集電体22と同様のものをを用いることができる。

[0030] [負極活物質層]

負極活物質層 34 は、負極活物質とバインダーとを含む。負極活物質層 34 は、必要に応じて導電助剤を含んでもよい。

[0031] 負極活物質は、例えば、シリコンを含む。シリコンは、単体であってもよいし、シリコン化合物であってもよい。シリコン化合物は、例えば、シリコン合金、酸化シリコン等である。例えば、シリコン又はシリコン化合物は、結晶質でも非晶質でもよい。非晶質のシリコン又はシリコン化合物は、メルトスパン法、ガスアトマイズ法等で作製できる。負極活物質は、シリコン系以外の活物質を含んでもよい。

特に限定されないが、負極活物質中のシリコンの含有量は、負極活物質の質量に対して 40 質量%以上 100 質量%以下であってもよく、60 質量%以上 100 質量%以下であってもよく、80 質量%以上 100 質量%以下であってもよく、90 質量%以上 100 質量%以下であってもよく、95 質量%以上 100 質量%以下であってもよい。

[0032] シリコン合金は、 $X_n Si$ で表される。X は、カチオンである。X は、例えば、Ba、Mg、Al、Zn、Sn、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、W、Au、Ti、Na、K 等である。n は、 $0 \leq n \leq 0.5$ を満たす。酸化シリコンは、 SiO_x で表記される。x は、例えば、 $0.8 \leq x \leq 2$ を満たす。酸化シリコンは、 SiO_2 のみからなってもよいし、 SiO のみからなってもよいし、 SiO と SiO_2 との混合物でもよい。また酸化シリコンは、酸素の一部が欠損していてもよい。

[0033] 負極活物質は、シリコン又はシリコン化合物の複合体でもよい。複合体は、シリコン又はシリコン化合物の粒子の表面の少なくとも一部に、導電性材料が被覆したものである。導電性材料は、例えば、炭素材料、Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn 等である。例えば、シリコン炭素複合化材料 ($Si-C$) は複合体の一例である。シリコン又はシリコン化合物の粒子に対する導電性材料の被覆量は、例えば、複合体の総質量に対して 0.

0.1質量%以上3.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上2.0質量%以下である。複合体は、例えば、メカニカルアロイング法、化学蒸着法、湿式法、高分子を被覆後に高分子を熱分解して炭素化する方法等で作製できる。

[0034] 図2は、本実施形態に係る負極活物質1の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。負極活物質1は、不定形であり、表面に稜線を有する。負極活物質1の表面は、複数の面からなり、これらの面の境界が稜線である。

[0035] 稜線2の平均長さは、例えば、0.5 μm 以上であり、好ましくは1.0 μm 以上5.0 μm 以下である。稜線2の平均長さは、例えば、10000倍の倍率で撮影した10枚の走査型電子顕微鏡像内に存在する稜線2の長さの合計を、稜線2を含む負極活物質1の数で割って求められる。

[0036] 稜線2を挟む2つの面のなす角は、例えば、150°以下であり、好ましくは60°以上120°以下である。

[0037] また一つの負極活物質1に含まれる稜線2の平均数は、例えば、20個以下であり、好ましくは8個以上15個以下である。

[0038] 負極活物質のBET法で求めた比表面積 S (m^2/g)は、例えば、 $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5.0$ の関係を満たす。この関係式において、 w_a は、負極活物質の重量であり、 w_b は、バインダーの重量である。負極から負極活物質及びバインダーの重量を求める場合は、以下の手順で行う。まず負極の重量を測定する。次いで、負極を窒素雰囲気中で、500℃程度の温度で焼成し、バインダーを除去する。次いで、焼成後の負極の重量を測定する。焼成前後の負極の重量を算出することで、バインダー重量が求められる。また完成した負極を水などの溶媒中で超音波により粉砕し、ろ過することで、負極活物質と溶媒に溶解したバインダーとを分離することができる。分離したそれぞれの重量を求めることで、負極活物質及びバインダーの重量を求めることができる。

[0039] バインダーの量が少ない、又は、負極活物質の比表面積が大きい程、上記値は小さくなる。値が小さすぎると、負極活物質の比表面積に対してバイン

ダー量が十分ではなく、バインダーと負極活物質との結着力が十分ではなくなる。またバインダーの量が多い、又は、負極活物質の比表面積が小さい程、上記値は大きくなる。値が大きすぎると、負極における充放電に寄与しないバインダーの存在比が高くなり、リチウムイオン二次電池の単位体積当たりの容量が小さくなる。

[0040] 負極活物質層34におけるバインダーは、負極活物質同士を結合する。バインダーは、 COOX 基を有する。Xは、Li、Na、Kからなる群から選択されるいずれかである。Xは、Liが好ましい。カルボキシル基の一部がXに置換されていると、カルボキシル基が置換されていない場合と比較して、電解液耐性が高くなり、活物質とバインダーとの間への電解液の浸透が抑制され、負極活物質とバインダーとの結着量が向上する。またLiはイオン半径が小さく、負極活物質とバインダーとが高密度に結着し、これらの間の結着力がより高まる。

[0041] バインダーは、例えば、 COOX 基を有するポリアクリル酸、ポリ(エチレンマレイン酸)、カルボキシメチルセルロースなどである。また、 COOX 基を有さないバインダーとして、ポリエチレンオキサイド、ポリアミド、ポリイミドなどを含んでもよい。特に限定されないが、 COOX 基を有するバインダーと COOX 基を有さないバインダーの比率は10:0~5:5であってもよく、10:0~6:4であってもよく、10:0~7:3であってもよい。

[0042] 負極活物質層34における導電助剤は、負極活物質の間の電子伝導性を高める。導電助剤は、正極活物質層24と同様のものを用いることができる。

[0043] 負極活物質層34における導電助剤の含有率は特に限定されない。例えば、負極活物質、導電助剤、バインダーの総質量に対して導電助剤の含有率は、5質量%以上20質量%以下であり、好ましくは1質量%以上12質量%以下である。

[0044] <セパレータ>

セパレータ10は、正極20と負極30とに挟まれる。セパレータ10は

、正極20と負極30とを隔離し、正極20と負極30との短絡を防ぐ。セパレータ10は、正極20及び負極30に沿って面内に広がる。リチウムイオンは、セパレータ10を通過できる。

[0045] セパレータ10は、例えば、電気絶縁性の多孔質構造を有する。セパレータ10は、例えば、ポリオレフィンフィルムの単層体、積層体である。セパレータ10は、ポリエチレンやポリプロピレン等の混合物の延伸膜でもよい。セパレータ10は、セルロース、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布でもよい。セパレータ10は、例えば、固体電解質であってもよい。固体電解質は、例えば、高分子固体電解質、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質である。セパレータ10は、無機コートセパレータでもよい。無機コートセパレータは、上記のフィルムの表面に、P V D FやC M Cなど樹脂とアルミナやシリカなどの無機物の混合物を塗布したものである。無機コートセパレータは、耐熱性に優れ、正極から溶出した遷移金属の負極表面への析出を抑制する。

[0046] <電解液>

電解液は、外装体50内に封入され、発電素子40に含浸している。非水電解液は、例えば、非水溶媒と電解塩とを有する。電解塩は、非水溶媒に溶解している。

[0047] 電解液は、公知の電解液を用いることができる。電解液は、例えば、非水溶媒と電解質塩とを含む。

[0048] 電解塩は、例えば、リチウム塩である。電解質は、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等である。リチウム塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。電離度の観点から、電解質は LiPF_6 を含むことが好ましい。

[0049] 非水溶媒は、例えば、非プロトン性有機溶媒である。有機溶媒は、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、エーテル、これらの混合物等である。

[0050] 環状カーボネートは、電解質を溶媒和する。環状カーボネートは、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートである。環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネートを少なくとも含むことが好ましい。フルオロエチレンカーボネート（FEC）は、酸化還元電位が高く、還元されて分解されやすい。フルオロエチレンカーボネート（FEC）の一部が還元分解されることにより、電解液中の電解質や残りの溶媒が分解されにくくなる。また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）は、リチウムイオン二次電池の使用初期に、負極活物質表面全体に薄く安定な被膜（SEI被膜）を形成する。SEI被膜は、負極活物質と電解液との直接接触を防ぎ、電解液の分解を防止する。

[0051] 鎖状カーボネートは、環状カーボネートの粘性を低下させる。鎖状カーボネートは、例えば、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である。非水溶媒は、その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等を有してもよい。

[0052] <外装体>

外装体50は、その内部に発電素子40及び非水電解液を密封する。外装体50は、非水電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止する。

[0053] 外装体50は、例えば図1に示すように、金属箔52と、金属箔52の各面に積層された樹脂層54と、を有する。外装体50は、金属箔52を高分子膜（樹脂層54）で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムである。

[0054] 金属箔 5 2 としては例えばアルミ箔を用いることができる。樹脂層 5 4 には、ポリプロピレン等の高分子膜を利用できる。樹脂層 5 4 を構成する材料は、内側と外側とで異なってもよい。例えば、外側の材料としては融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）等を用い、内側の高分子膜の材料としてはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等を用いることができる。

[0055] <端子>

端子 6 0、6 2 のそれぞれは、負極 3 0 と正極 2 0 のそれぞれに接続されている。負極 3 0 に接続された端子 6 0 は負極端子であり、正極 2 0 に接続された端子 6 2 は正極端子である。端子 6 0 及び端子 6 2 は、外部との電氣的接続を担う。端子 6 0 及び端子 6 2 は、アルミニウム、ニッケル、銅等の導電材料から形成されている。接続方法は、溶接でもネジ止めでもよい。端子 6 0 及び端子 6 2 は短絡を防ぐために、絶縁テープで保護することが好ましい。

[0056] 「リチウムイオン二次電池の製造方法」

リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、負極 3 0、正極 2 0、セパレータ 1 0、電解液、外装体 5 0 をそれぞれ準備し、これらを組み上げて作製される。以下、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の製造方法の一例を説明する。

[0057] 負極 3 0 は、例えば、スラリー作製工程、電極塗布工程、乾燥工程、圧延工程を順に行って作製される。

[0058] スラリー作製工程は、負極活物質（シリコン又はシリコン化合物）、バインダー、導電助剤及び溶媒を混合してスラリーを作製する工程である。まず例えば、市販の負極活物質の中から所定の稜線を含むものを選択し、所定の負極活物質を準備する。バインダーは、COOX基を有するものを準備する。カルボキシル基を有するバインダーをイオン交換してもよい。

[0059] 溶媒は、例えば、水である。導電助剤は、例えば、カーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、導電性酸化物などである。カーボン粉末は、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である。金属微粉は、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等からなる微粉である。

[0060] 次いで、負極活物質の比表面積 S (m^2/g)と負極活物質の重量 w_a とバインダーの重量 w_b とが、 $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5$ 、 0 の関係を満たすような比率で、負極活物質とバインダーとを混合する。負極活物質、導電助剤、バインダーの構成比率は、例えば、質量比で $70 \text{ wt} \% \sim 99 \text{ wt} \% : 0 \text{ wt} \% \sim 10 \text{ wt} \% : 1 \text{ wt} \% \sim 20 \text{ wt} \%$ である。これらの質量比は、全体で $100 \text{ wt} \%$ となるように調整される。

[0061] 負極活物質は、活物質粒子と導電性材料とをせん断力を加えながら混合し、複合化したものでもよい。活物質粒子が変質しない程度にせん断力を加えて混合すると、活物質粒子の表面が導電性材料で被覆される。また当該混合の程度により負極活物質の粒径を調整できる。また作製後の負極活物質を篩にかけて、粒径をそろえてもよい。

[0062] 電極塗布工程は、負極集電体32の表面に、スラリーを塗布する工程である。スラリーの塗布方法は、特に制限はない。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法をスラリーの塗布方法として用いることができる。

[0063] 乾燥工程は、スラリーから溶媒を除去する工程である。例えば、スラリーが塗布された負極集電体32を、 60°C 以上 200°C 以下の雰囲気下で乾燥させる。このような手順で、負極集電体32上に負極活物質層34が形成される。

[0064] 圧延工程は、必要に応じて行われる。圧延工程は、負極活物質層34に圧力を加え、負極活物質層34の密度を調整する工程である。圧延工程は、例えば、ロールプレス装置等で行われる。

[0065] 正極20は、負極30と同様の手順で作製できる。セパレータ10及び外装体50は、市販のものを用いることができる。

[0066] 次いで、作製した正極20及び負極30の間にセパレータ10が位置するようにこれらを積層して、発電素子40を作製する。発電素子40が捲回体の場合は、正極20、負極30及びセパレータ10の一端側を軸として、こ

れらを捲回する。

[0067] 最後に、発電素子40を外装体50に封入する。非水電解液は外装体50内に注入する。非水電解液を注入後に減圧、加熱等を行うことで、発電素子40内に非水電解液が含浸する。熱等を加えて外装体50を封止することで、リチウムイオン二次電池100が得られる。なお、外装体50に電解液を注入するのではなく、発電素子40を電解液に含浸してもよい。

[0068] 第1実施形態にかかるリチウムイオン二次電池100は、高容量で、サイクル特性に優れる。第1実施形態にかかるリチウムイオン二次電池100の負極活物質は、稜線を有する不定形であり、負極活物質同士が最密充填しにくい。そのため、充放電時の体積膨張のための隙間が確保されており、電極崩壊が生じにくい。

[0069] また第1実施形態にかかるリチウムイオン二次電池100は、バインダーがCOOX基を有し、負極活物質の比表面積に対して所定の量のバインダーが添加されているため、稜線部分においても十分な結着力を確保できる。負極活物質が不定形の場合、例えば、負極活物質の稜線に付着したバインダーと負極活物質との間に電解液が浸透しやすくなり、負極活物質とバインダーとの結着力を十分確保できない場合がある。バインダーがCOOX基を有し、負極活物質の比表面積に対して所定の量のバインダーが添加されていれば、負極活物質とバインダーとの結着力を十分確保できる。

[0070] また第1実施形態にかかるリチウムイオン二次電池100は、負極活物質の比表面積に対して添加されるバインダー量が想定より少なく、高容量である。負極活物質とバインダーとの結着力は、バインダーの量を増やせば高めることができる。しかしながら、バインダーは充放電に寄与しないため、負極におけるバインダー量が増えると、リチウムイオン二次電池の容量が小さくなる。不定形の負極活物質を用いる場合、バインダー量の添加量が増えることが想定されたが、想定より少ないバインダー量でもリチウムイオン二次電池100のサイクル特性を確保できた。

[0071] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態

における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

実施例

[0072] 「実施例 1」

厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一面に、正極スラリーを塗布した。正極スラリーは、正極活物質と導電助剤とバインダーと溶媒とを混合して作製した。

[0073] 正極活物質は、 Li_xCoO_2 を用いた。導電助剤は、アセチレンブラックを用いた。バインダーは、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンを用いた。97 質量部の正極活物質と、1 質量部の導電助剤と、2 質量部のバインダーと、70 質量部の溶媒を混合して、正極スラリーを作製した。乾燥後の正極活物質層における正極活物質の担持量は、 $25\ \text{mg}/\text{cm}^2$ とした。正極スラリーから乾燥炉内で溶媒を除去し、正極活物質層を作成した。正極活物質層をロールプレスで加圧し、正極を作製した。

[0074] 次いで、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の一面に、負極スラリーを塗布した。負極スラリーは、負極活物質と導電助剤とバインダーと溶媒とを混合して作製した。

[0075] 負極活物質は、表面に稜線を有する平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ のシリコンとした。導電助剤は、カーボンブラックを用いた。バインダーは、ポリエチレンオキサイドと、カルボキシル基の H が Li に置換されたポリアクリル酸と 2 : 8 の比率した混合したものを用いた。

[0076] 溶媒は、水を用いた。90 質量部の負極活物質と、5 質量部の導電助剤と、5 質量部のバインダーとを、水に混合して、負極スラリーを作製した。乾燥後の負極活物質層における負極活物質の担持量は、 $2.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ とした。負極スラリーから乾燥炉内で溶媒を除去し、負極活物質層を作製した。負極活物質層は、ロールプレスで加圧した後、窒素雰囲気下、 150°C 以上

で5時間処理し、乾燥させた。負極活物質の比表面積 S (m^2/g)と負極活物質の重量 w_a とバインダーの重量 w_b とは、 $\{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 = 0.50$ であった。

[0077] 次いで、電解液を作製した。溶媒は、質量比でフルオロエチレンカーボネート (FEC) : ジエチルカーボネート (DEC) = 11 : 89となるように混合したものをを用いた。電解塩は、 LiPF_6 を用いた。 LiPF_6 の濃度は 1 mol/L とした。

[0078] (評価用リチウムイオン二次電池の作製)

作製した負極と正極とを、正極活物質層と負極活物質層とが互いに対向するように、セパレータ (多孔質ポリエチレンシート) を介して積層して積層体を得た。積層体の負極に、ニッケル製の負極リードを取り付けた。積層体の正極に、アルミニウム製の正極リードを取り付けた。正極リード及び負極リードは、超音波溶接機によって溶接した。この積層体を、アルミラミネートフィルムの外装体内に挿入して周囲の1箇所を除いてヒートシールすることにより閉口部を形成した。そして、最後に、外装体内に上記電解液を注入した後に、残りの1箇所を真空シール機によって減圧しながらヒートシールで密封して、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0079] (500サイクル後容量維持率の測定)

リチウムイオン二次電池のサイクル特性を測定した。サイクル特性は、二次電池充放電試験装置 (北斗電工株式会社製) を用いて行った。

[0080] 充電レート 0.5C (25°C で定電流充電を行ったときに1時間で充電終了となる電流値) の定電流充電で電池電圧が 4.2V となるまで定電流定電圧充電 (CC-CV充電) を行い、放電レート 1.0C の定電流放電で電池電圧が 2.5V となるまで放電を行った (CC放電)。充放電終了後の放電容量を検出し、サイクル試験前の電池容量 Q_1 を求めた。

[0081] 上記で電池容量 Q_1 を求めた電池を、再び二次電池充放電試験装置を用い、充電レート 0.5C の定電流定電圧充電で電池電圧が 4.2V となるまで充電を行い、放電レート 1.0C の定電流放電で電池電圧が 2.5V となるま

で放電を行った。上記充放電を1サイクルとカウントし、500サイクルの充放電を行った。その後、500サイクル充放電終了後の放電容量を検出し、500サイクル後の電池容量 Q_2 を求めた。

[0082] 上記で求めた容量 Q_1 、 Q_2 から、500サイクル後の容量維持率 E を求めた。容量維持率 E は、 $E = Q_2 / Q_1 \times 100$ で求められる。実施例1の容量維持率は、71%であった。

[0083] またサイクル試験前の電池容量 Q_1 を負極活物質層の重量で割って、負極活物質層1g当たりの容量(mAh)を求めた。

[0084] 「実施例2～4」

実施例2～4は、負極活物質の比表面積 S (m^2/g)と負極活物質の重量 w_a とバインダーの重量 w_b との関係を変更した点が実施例1と異なる。これらの関係は、負極活物質の比表面積、負極活物質及びバインダーの添加量を変更することで、変更した。実施例2～4において、その他の条件は実施例1と同じとして、負極活物質層1g当たりの容量(mAh)及び容量維持率を求めた。

[0085] 「実施例5, 6」

実施例5, 6は、負極のバインダーをポリエチレンオキサイドと、カルボキシル基のHがNa又はKに置換されたポリアクリル酸とを2:8の比率した混合したものを用いた点が、実施例1と異なる。実施例5は置換元素をNaとし、実施例6は置換元素をKとした。実施例5, 6において、その他の条件は実施例1と同じとして、負極活物質層1g当たりの容量(mAh)及び容量維持率を求めた。

[0086] 「実施例7」

実施例7は、負極のバインダーをポリエチレンオキサイドと、カルボキシル基のHがLiに置換されたポリ(エチレン-マレイン酸)とを2:8の比率した混合したものを用いた点が、実施例1と異なる。実施例7において、その他の条件は実施例1と同じとして、負極活物質層1g当たりの容量(mAh)及び容量維持率を求めた。

[0087] 「実施例 8 ～ 13」

実施例 8 ～ 13 は、負極のバインダーをポリエチレンオキサイドと、カルボキシル基の H が置換されたカルボキシメチルセルロースとを 2 : 8 の比率した混合したものを用いた点が、実施例 1 ～ 7 のそれぞれと異なる。実施例 8 ～ 13 において、その他の条件は実施例 1 と同じとして、負極活物質層 1 g 当たりの容量 (mA h) 及び容量維持率を求めた。

[0088] 「比較例 1、2」

比較例 1、2 は、負極活物質の比表面積 S (m^2/g) と負極活物質の重量 w_a とバインダーの重量 w_b との関係を変更した点が実施例 1 と異なる。これらの関係は、負極活物質の比表面積、負極活物質及びバインダーの添加量を変更することで、変更した。比較例 1、2 において、その他の条件は実施例 1 と同じとして、負極活物質層 1 g 当たりの容量 (mA h) 及び容量維持率を求めた。

[0089] 「比較例 3」

比較例 3 は、負極のバインダーをポリエチレンオキサイドと、カルボキシル基が置換されていないポリアクリル酸とを 2 : 8 の比率した混合したものを用いた点が、実施例 2 と異なる。比較例 3 において、その他の条件は実施例 2 と同じとして、負極活物質層 1 g 当たりの容量 (mA h) 及び容量維持率を求めた。

[0090] 「比較例 4」

比較例 4 は、表面に稜線を有さないシリコンを負極活物質とした点が実施例 2 と異なる。比較例 3 において、その他の条件は実施例 2 と同じとして、負極活物質層 1 g 当たりの容量 (mA h) 及び容量維持率を求めた。

[0091] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 4 の結果を表 1 にまとめた。表 1 における X は、COOH 基の H を置換する置換イオンを示す。

[0092]

[表1]

	負極活物質	バインダー		$\{w_b/(w_a+w_b)\} \times 100 \div S$	負極活物質層 1gあたりの 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
	稜線	種類	X			
実施例 1	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	0.50	1535	71
実施例 2	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	1.05	1533	76
実施例 3	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	2.63	1438	74
実施例 4	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	5.00	1370	77
実施例 5	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Na	1.05	1529	72
実施例 6	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	K	1.05	1530	72
実施例 7	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリ(エチレン-マレイン酸-X)	Li	2.52	1444	77
実施例 8	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	Li	0.50	1535	72
実施例 9	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	Li	1.05	1528	75
実施例 10	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	Li	2.63	1441	76
実施例 11	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	Li	5.00	1378	71
実施例 12	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	Na	1.05	1551	72
実施例 13	有	ポリアクリル酸-X+ カルボキシメチルセルロース-X	K	1.05	1522	70
比較例 1	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	0.40	1520	51
比較例 2	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	5.79	1113	72
比較例 3	有	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸	-	1.05	1510	35
比較例 4	無	ポリエチレンオキサイド+ ポリアクリル酸-X	Li	1.05	1530	45

[0093] 実施例1～13では、単位質量当たりの容量及び容量維持率の両方が高かった。一方、比較例1～4では、単位質量当たりの容量及び容量維持率の一方が低かった。また実施例1～13では、想定より少ないバインダー量でもサイクル特性が良好であった。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

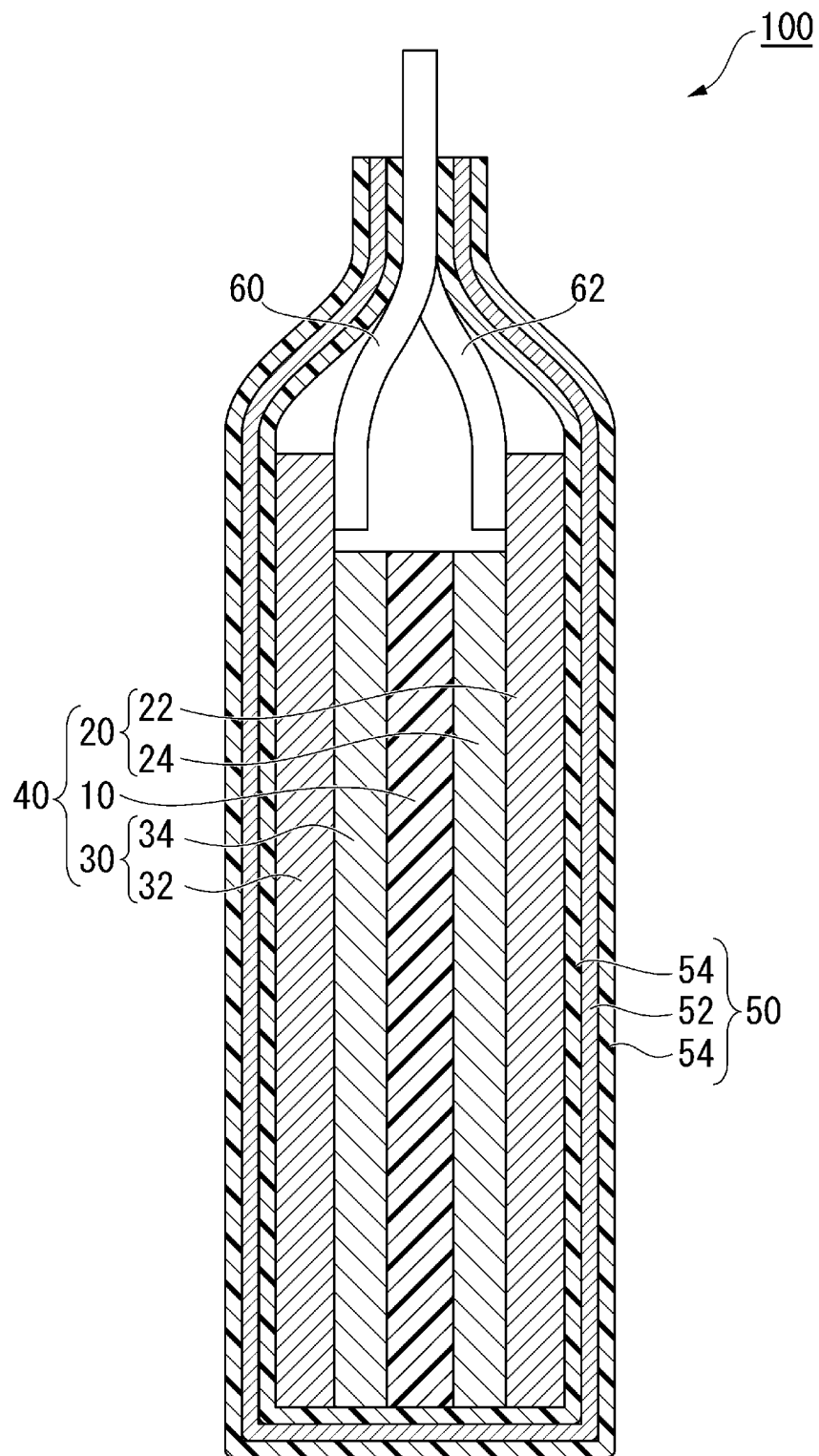
符号の説明

- [0095]
- 1 負極活物質
 - 2 稜線
 - 10 セパレータ
 - 20 正極
 - 22 正極集電体
 - 24 正極活物質層
 - 30 負極
 - 32 負極集電体
 - 34 負極活物質層
 - 40 発電素子
 - 50 外装体
 - 52 金属箔
 - 54 樹脂層
 - 60、62 端子
 - 100 リチウムイオン二次電池

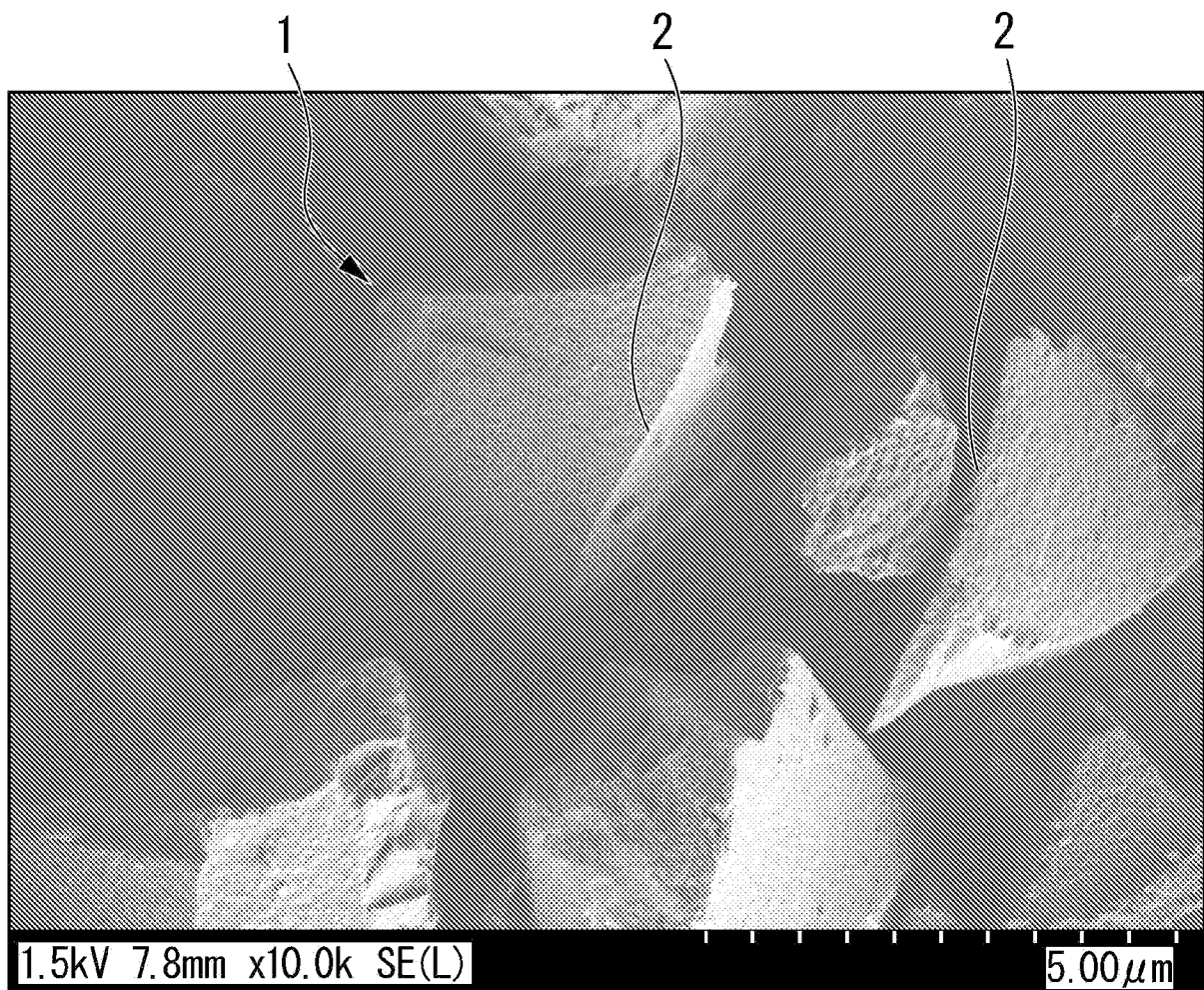
請求の範囲

- [請求項1] シリコンを含み、表面に稜線がある負極活物質と、
バインダーと、を備え、
前記バインダーは、 COOX 基を有し、
 X は、 Li 、 Na 、 K からなる群から選択されるいずれかであり、
前記負極活物質の比表面積 S (m^2/g) と、前記負極活物質の重量 w_a と、前記バインダーの重量 w_b とが、 $0.5 \leq \{w_b / (w_a + w_b)\} / S \times 100 \leq 5.0$ の関係を満たす、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項2] 前記 COOX 基における X が Li である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項3] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間にあるセパレータと、
電解液と、を有し、
前記負極は、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極である、リチウムイオン二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0566**(2010.01)i
FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z; H01M10/0566; H01M10/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/134; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566

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.
X	JP 2014-523066 A (NEXEON LIMITED) 08 September 2014 (2014-09-08) paragraphs [0109]-[0263]	1
Y	paragraphs [0109]-[0263]	2-3
X	JP 2015-508934 A (NEXEON LIMITED) 23 March 2015 (2015-03-23) paragraphs [0060]-[0176]	1
Y	paragraphs [0060]-[0176]	2-3
X	JP 2014-123575 A (NEXEON LIMITED) 03 July 2014 (2014-07-03) paragraphs [0042]-[0183]	1
Y	paragraphs [0042]-[0183]	2-3
Y	WO 2020/137321 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) paragraph [0047]	2-3



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
“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

12 April 2024

Date of mailing of the international search report

07 May 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/JP2024/004111

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-119669 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 July 2019 (2019-07-22) paragraph [0201]	2-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/004111

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-523066	A	08 September 2014	US 2014/0162131 A1 paragraphs [0144]-[0306] WO 2012/175998 A1 EP 2724404 A1 CN 103718354 A KR 10-2014-0072863 A	
JP	2015-508934	A	23 March 2015	US 2015/0044571 A1 paragraphs [0062]-[0193] WO 2013/114095 A1 CN 104094454 A KR 10-2014-0133529 A	
JP	2014-123575	A	03 July 2014	US 2013/0216907 A1 paragraphs [0041]-[0204] WO 2012/028857 A1 EP 2611732 A1 CN 103313937 A KR 10-2014-0071505 A	
WO	2020/137321	A1	02 July 2020	US 2022/0052314 A1 paragraph [0054] EP 3905390 A1 CN 113272993 A	
JP	2019-119669	A	22 July 2019	US 2019/0207221 A1 paragraph [0300] EP 3509136 A1 KR 10-2019-0083613 A CN 109994717 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 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i;
H01M 10/0566(2010.01)i
FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/62 Z; H01M10/0566; H01M10/052

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; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566

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 1971-2024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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-523066 A（ネクソン リミテッド）08.09.2014（2014-09-08） 段落0109-0263	1
Y	段落0109-0263	2-3
X	JP 2015-508934 A（ネクソン リミテッド）23.03.2015（2015-03-23） 段落0060-0176	1
Y	段落0060-0176	2-3
X	JP 2014-123575 A（ネグゼオン・リミテッド）03.07.2014（2014-07-03） 段落0042-0183	1
Y	段落0042-0183	2-3
Y	WO 2020/137321 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 段落0047	2-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“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

国際調査を完了した日 12.04.2024

国際調査報告の発送日 07.05.2024

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）

川村 裕二 4M 3349

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 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 2019-119669 A (三星電子株式会社) 22.07.2019 (2019 - 07 - 22) 段落0201	2-3

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/JP2024/004111

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-523066	A	08.09.2014	US	2014/0162131	A1	
				段落0144-0306			
				WO	2012/175998	A1	
				EP	2724404	A1	
				CN	103718354	A	
				KR	10-2014-0072863	A	

JP	2015-508934	A	23.03.2015	US	2015/0044571	A1	
				段落0062-0193			
				WO	2013/114095	A1	
				CN	104094454	A	
				KR	10-2014-0133529	A	

JP	2014-123575	A	03.07.2014	US	2013/0216907	A1	
				段落0041-0204			
				WO	2012/028857	A1	
				EP	2611732	A1	
				CN	103313937	A	
				KR	10-2014-0071505	A	

WO	2020/137321	A1	02.07.2020	US	2022/0052314	A1	
				段落0054			
				EP	3905390	A1	
				CN	113272993	A	

JP	2019-119669	A	22.07.2019	US	2019/0207221	A1	
				段落0300			
				EP	3509136	A1	
				KR	10-2019-0083613	A	
				CN	109994717	A	
