

(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
2019年7月25日(25.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/142502 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/043459

(22) 国際出願日: 2018年11月27日(27.11.2018)

(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 2018-006896 2018年1月19日(19.01.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇根本 篤 (UNEMOTO Atsushi);
〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 上田 克(UEDA Suguru); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 飯島 敦史(IIJIMA Atsushi);

〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 田中 明秀(TANAKA Akihide); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 川治 純(KAWAJI Jun); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

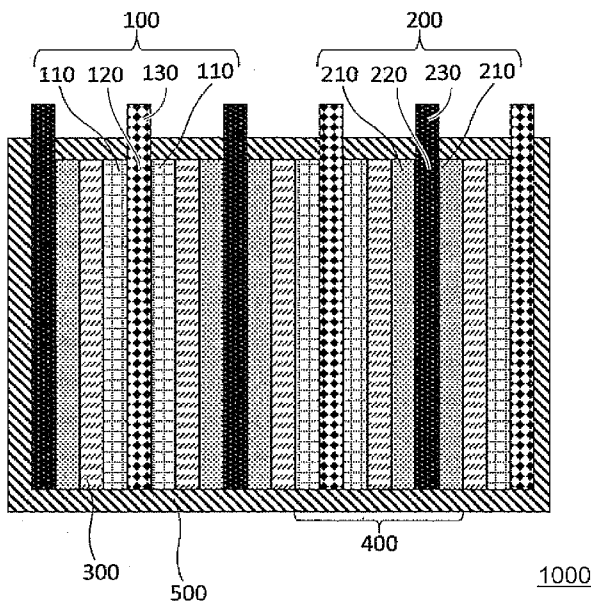
(74) 代理人: 特許業務法人平木国際特許事務所 (HIRAKI & ASSOCIATES); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目5-1 愛宕グリーンヒルズ MORIタワー32階 Tokyo (JP).

(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, 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,

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

(54) 発明の名称: 負極、半二次電池、二次電池

図 1



(57) Abstract: To enlarge the capacity of the negative electrode of a secondary battery. A negative electrode which comprises a non-aqueous electrolyte solution and a negative electrode active substance, wherein the reductive decomposition potential of the non-aqueous electrolyte solution is not higher than the battery reaction potential of the negative electrode active substance, and the content of the negative electrode active substance in the negative electrode is 76 wt% or greater. The negative electrode may be a negative electrode wherein the non-aqueous electrolyte solution comprises a mixture of an ether-type solvent with a solvated electrolyte salt and a low-viscosity organic solvent and the mixing ratio of the low-viscosity organic solvent to the sum of the mixture and the low-viscosity organic solvent is smaller than 80 wt%, and/or a negative electrode wherein the ether-type solvent contains Tetraglyme.

WO 2019/142502 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 二次電池中の負極の容量を向上させる。非水電解液および負極活物質を含む負極であって、非水電解液の還元分解電位は前記負極活物質の電池反応電位以下であり、負極における前記負極活物質の含有量は 76 wt % 以上である負極。非水電解液は、エーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物と低粘度有機溶媒とを有し、混合物および低粘度有機溶媒の総和に対する低粘度有機溶媒の混合は 80 wt % より小さい負極、エーテル系溶媒はテトラグライムを有する負極、でもよい。

明 細 書

発明の名称：負極、半二次電池、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極、半二次電池、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水溶媒にテトラエチレングリコールジメチルエーテルが含まれる従来技術として、特許文献1には以下の内容が開示されている。非水電解質に含まれる非水溶媒は、エチレンカーボネート（EC）と、プロピレンカーボネート（PC）と、 γ -ブチロラクトン（BL）と、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、1,2-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するEC、PC、BL及び前記第4成分の割合（体積％）をそれぞれx、y、z、pとした際、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-15771号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1のように第4成分の含有量が少ないと、非水溶媒の還元分解電位が負極活物質の電池反応電位より大きくなり、非水溶媒中の溶媒分子が優先的にリチウムイオンに配位する。よって、リチウムイオンに配位しない負極活物質に対して不安定な非水溶媒が含まれる。このとき、負極の容量を上げるために負極内の負極活物質の含有量を増加させると、負極活物質の総表面積が大きくなり、負極活物質に対して不安定な非水溶媒の分解反応が促進されるため、二次電池中の負極の容量が低下する可能性がある。

[0005] 本発明は、二次電池中の負極の容量を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための本発明の特徴は、例えば以下の通りである。

[0007] 非水電解液および負極活物質を含む負極であって、非水電解液の還元分解電位は前記負極活物質の電池反応電位以下であり、負極における前記負極活物質の含有量は76wt%以上である負極。

本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号2018-006896号の開示内容を包含する。

発明の効果

[0008] 本発明により二次電池中の負極の容量を向上できる。上記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]二次電池の断面図。

[図2]実施例および比較例の構成及び結果。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面などを用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0011] 本明細書に記載される「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的に記載されている上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載される数値範囲の上限値又は下限値は、実施例中に示されている値に置き換えてもよい。

- [0012] 本明細書では、二次電池としてリチウムイオン二次電池を例にして説明する。リチウムイオン二次電池とは、電解質中における電極へのリチウムイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵または利用可能とする電気化学デバイスである。これは、リチウムイオン電池、非水電解質二次電池、非水電解液二次電池の別の名称で呼ばれており、いずれの電池も本発明の対象である。本発明の技術的思想は、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池、亜鉛二次電池、アルミニウムイオン二次電池などに対しても適用できる。
- [0013] 図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池の断面図である。図1は積層型の二次電池であり、二次電池1000は、正極100、負極200、外装体500及び絶縁層300を有する。外装体500は、絶縁層300、正極100、負極200、を収容する。外装体500の材料としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼など、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択することができる。本発明は、捲回型の二次電池にも適用できる。
- [0014] 二次電池1000内で正極100、絶縁層300、負極200で構成される電極体400が積層されている。正極100または負極200を電極または二次電池用電極と称する場合がある。正極100、負極200、または絶縁層300を二次電池用シートと称する場合がある。絶縁層300および正極100または負極200が一体構造になっているものを半二次電池と称する場合がある。
- [0015] 正極100は、正極集電体120及び正極合剤層110を有する。正極集電体120の両面に正極合剤層110が形成されている。負極200は、負極集電体220及び負極合剤層210を有する。負極集電体220の両面に負極合剤層210が形成されている。正極合剤層110または負極合剤層210を電極合剤層、正極集電体120または負極集電体220を電極集電体と称する場合がある。
- [0016] 正極集電体120は正極タブ部130を有する。負極集電体220は負極

タブ部230を有する。正極タブ部130または負極タブ部230を電極タブ部と称する場合がある。電極タブ部には電極合剤層が形成されていない。ただし、二次電池1000の性能に悪影響を与えない範囲で電極タブ部に電極合剤層を形成してもよい。正極タブ部130および負極タブ部230は、外装体500の外部に突出しており、突出した複数の正極タブ部130同士、複数の負極タブ部230同士が、例えば超音波接合などで接合されることで、二次電池1000内で並列接続が形成される。本発明は、二次電池1000中で電氣的な直列接続を構成させたバイポーラ型の二次電池にも適用できる。

[0017] 正極合剤層110は、正極活物質、正極導電剤、正極バインダ、を有する。負極合剤層210は、負極活物質、負極導電剤、負極バインダ、を有する。非水電解液正極活物質または負極活物質を電極活物質、正極導電剤または負極導電剤を電極導電剤、正極バインダまたは負極バインダを電極バインダと称する場合がある。

[0018] <電極導電剤>

電極導電剤は、電極合剤層の導電性を向上させる。電極導電剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などが挙げられるが、これに限られない。

[0019] <電極バインダ>

電極バインダは、電極中の電極活物質や電極導電剤などを結着させる。電極バインダとしては、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）及びこれらの混合物などが挙げられるが、これに限られない。

[0020] <正極活物質>

貴な電位を示す正極活物質は、充電過程においてリチウムイオンが脱離し、放電過程において負極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。正極活物質として、遷移金属を含むリチウム複合酸化物が望ましく、具体例としては、 LiMO_2 、 Li 過剰組成の $\text{Li}[\text{LiM}]\text{O}_2$ 、 LiM_2O_4 、 L

LiMPO_4 、 LiMVO_x 、 LiMBO_3 、 Li_2MSiO_4 (ただし、 $M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ta 、 Al 、 Mg 、 Cu 、 Cd 、 Mo 、 Nb 、 W 、 Ru などを少なくとも1種類以上含む)が挙げられる。また、これら材料における酸素の一部をフッ素など、他の元素に置換してもよい。さらに、硫黄、 TiS_2 、 MoS_2 、 Mo_6S_8 、 TiSe_2 などのカルコゲナイドや、 V_2O_5 などのバナジウム系酸化物、 FeF_3 などのハライド、ポリアニオンを構成する $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ など、キノン系有機結晶などが挙げられるが、これらに限られない。さらに、化学組成におけるリチウムやアニオン量は上記定比組成からずれていても良い。

[0021] <正極集電体120>

正極集電体120として、厚さが1~100 μm のアルミニウム箔、厚さが10~100 μm 、孔径0.1~10mmの孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板、ステンレス鋼、チタンなどが挙げられるが、これらに限られない。

[0022] <負極活物質>

卑な電位を示す負極活物質は、放電過程においてリチウムイオンが脱離し、充電過程において正極合剤層110中の正極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。負極活物質として、炭素系材料(黒鉛、易黒鉛化炭素材料、非晶質炭素材料、有機結晶、活性炭など)、導電性高分子材料(ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど)、リチウム複合酸化物(チタン酸リチウム: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や Li_2TiO_4 など)、金属リチウム、リチウムと合金化する金属(アルミニウム、シリコン、スズなどを少なくとも1種類以上含む)やこれらの酸化物などが挙げられるが、これらに限られない。

[0023] <負極集電体220>

負極集電体220として、厚さが1~100 μm の銅箔、厚さが1~100 μm 、孔径0.1~10mmの銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金

属板、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられるが、これらに限られない。

[0024] <電極>

電極活物質、電極導電剤、電極バインダ及び有機溶媒を混合した電極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの塗工方法によって電極集電体へ付着させることで電極合剤層が作製される。その後、有機溶媒を除去するために電極合剤層を乾燥し、ロールプレスによって電極合剤層を加圧成形することにより電極が作製される。

[0025] 外装体500の空いている1辺や注液孔から二次電池1000に非水電解液を注入し、電極合剤層の細孔に非水電解液を充填させてもよい。この場合、半固体電解質に含まれる担持粒子を要せず、電極合剤層中の電極活物質や電極導電剤などの粒子が担持粒子として機能して、それらの粒子が非水電解液を保持する。電極合剤層の細孔に非水電解液を充填する別の方法として、半固体電解質、電極活物質、電極導電剤、電極バインダを混合したスラリーを調製し、調整したスラリーを電極集電体上に一緒に塗布する方法などがある。

[0026] 電極合剤層の厚さは、電極活物質の平均粒径以上とすることが望ましい。電極合剤層の厚さが小さいと、隣接する電極活物質間の電子伝導性が悪化する可能性がある。電極活物質粉末中に電極合剤層の厚さ以上の平均粒径を有する粗粒がある場合、ふるい分級、風流分級などにより粗粒を予め除去し、電極合剤層の厚さ以下の粒子とすることが望ましい。

[0027] <絶縁層300>

絶縁層300は、正極100と負極200の間にイオンを伝達させる媒体となる。絶縁層300は電子の絶縁体としても働き、正極100と負極200の短絡を防止する。絶縁層300は、セパレータまたは半固体電解質層を有する。絶縁層300として、セパレータまたは半固体電解質層を併用してもよい。

[0028] <セパレータ>

セパレータとして、多孔質シートを用いることができる。多孔質シートとして、セルロース、セルロースの変成体（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）など）、ポリオレフィン（ポリプロピレン（PP）、プロピレンの共重合体など）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）など）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂、ガラスなどが挙げられるが、これらに限られない。これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。セパレータを正極100または負極200より大面積にすることで、正極100と負極200の短絡を防止できる。

[0029] セパレータ粒子、セパレータバインダ、および溶剤を有するセパレータ形成用混合物を電極合剤層に塗布することにより、セパレータを形成してもよい。セパレータ形成用混合物を上記の多孔質シートに塗布してもよい。

[0030] セパレータ粒子として、 γ -アルミナ（ Al_2O_3 ）、シリカ（ SiO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）などが挙げられるが、これらに限られない。これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。セパレータ粒子の平均粒子径は、セパレータの厚さの $1/100 \sim 1/2$ とすることが望ましい。セパレータバインダとして、ポリエチレン（PE）、PP、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）、ビニリデンフルオライド（VDF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体（PVdF-HFP）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアルギン酸、ポリアクリル酸などが挙げられるが、これらに限られない。これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。溶剤として、Nメチルピロリドン（NMP）、水などが挙げられるが、これらに限られない。

[0031] 絶縁層300としてセパレータを用いる場合、外装体500の空いている1辺や注液孔から二次電池1000に非水電解液を注入することで、セパレータ中に非水電解液が充填される。

[0032] <半固体電解質層>

半固体電解質層は、半固体電解質バインダおよび半固体電解質を有する。半固体電解質は、担持粒子および非水電解液を有する。半固体電解質は、担持粒子の集合体によって形成される細孔を有し、その中に非水電解液が保持されている。半固体電解質中に非水電解液が保持されることによって、半固体電解質はリチウムイオンを透過させる。絶縁層300として半固体電解質層を用い、電極合剤層に非水電解液が充填される場合、二次電池1000への非水電解液の注入は不要になる。絶縁層300がセパレータを有する場合など、外装体500の空いている1辺や注液孔から二次電池1000へ非水電解液を注入してもよい。

[0033] <担持粒子>

担持粒子としては、電気化学的安定性の観点から、絶縁性粒子であり非水電解液に不溶であることが好ましい。担持粒子として、例えば、 SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、セリア(CeO_2)粒子、 ZrO_2 粒子などの酸化物無機粒子を好ましく用いることができる。担持粒子として固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えば、 Li-L a-Z r-O などの酸化物系固体電解質や $\text{Li}_{10}\text{G e}_2\text{P S}_{12}$ などの硫化物系固体電解質などの無機系固体電解質の粒子が挙げられる。

[0034] 非水電解液の保持量は担持粒子の比表面積に比例すると考えられるため、担持粒子の一次粒子の平均粒径は、 $1\text{ nm}\sim 10\ \mu\text{ m}$ が好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径が大きいと、担持粒子が十分な量の非水電解液を適切に保持できず半固体電解質の形成が困難になる可能性がある。また、担持粒子の一次粒子の平均粒径が小さいと、担持粒子間の表面間力が大きくなって担持粒子同士が凝集し易くなって、半固体電解質の形成が困難になる可能性がある。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、 $1\sim 50\text{ nm}$ がより好ましく、 $1\sim 10\text{ nm}$ が更に好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、レーザー散乱法を利用した公知の粒径分布測定装置を用いて測定できる。

[0035] <非水電解液>

非水電解液は、非水溶媒、任意の低粘度有機溶媒、任意の負極界面安定化剤を有する。非水溶媒は、有機溶媒、イオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物（錯体）を有する。有機溶媒、イオン液体またはエーテル系溶媒を主溶媒と称する場合がある。イオン液体とは、常温でカチオンとアニオンに解離する化合物であって、液体の状態を保持するものである。イオン液体は、イオン性液体、低融点溶融塩あるいは常温溶融塩と称されることがある。非水溶媒は、大気中での安定性や二次電池内での耐熱性の観点から、低揮発性、具体的には室温における蒸気圧が150Pa以下であるものが望ましいが、これに限られない。

[0036] 電極合剤層に非水電解液が含まれている場合、電極合剤層中の非水電解液の含有量は20～40vol%であることが望ましい。非水電解液の含有量が少ない場合、電極合剤層内部でのイオン伝導経路が十分に形成されずレート特性が低下する可能性がある。また、非水電解液の含有量が多い場合、電極合剤層から非水電解液が漏れ出す可能性があることに加え、電極活物質が不十分となりエネルギー密度の低下を招く可能性がある。

[0037] 半固体電解質層中の非水電解液の含有量は70～90vol%であることが望ましい。非水電解液の含有量が小さい場合、電極と半固体電解質層との界面抵抗増加する可能性がある。また、非水電解液の含有量が大きい場合、半固体電解質層から非水電解液が漏れ出してしまいう可能性がある。

[0038] 非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などの炭酸エステル、γ-ブチロラクトン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの非水溶媒を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0039] イオン液体はカチオンおよびアニオンで構成される。イオン液体としては、カチオン種に応じ、イミダゾリウム系、アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピペリジニウム系、ピリジニウム系、モルホリニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系などに分類される。イミダゾリウム系イオン液体を構成

するカチオンには、例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (BM1) などのアルキルイミダゾリウムカチオンなどがある。アンモニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、テトラアミルアンモニウムなどのほかに、N, N, N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムなどのアルキルアンモニウムカチオンがある。ピロリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム (Py13) や1-ブチル-1-メチルピロリジニウムなどのアルキルピロリジニウムカチオンなどがある。ピペリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム (PP13) や1-ブチル-1-メチルピペリジニウムなどのアルキルピペリジニウムカチオンなどがある。ピリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、1-ブチルピリジニウムや1-ブチル-4-メチルピリジニウムなどのアルキルピリジニウムカチオンなどがある。モルホリニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、4-エチル-4-メチルモルホリニウムなどのアルキルモルホリニウムなどがある。ホスホニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、テトラブチルホスホニウムやトリブチルメチルホスホニウムなどのアルキルホスホニウムカチオンなどがある。スルホニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、トリメチルスルホニウムやトリブチルスルホニウムなどのアルキルスルホニウムカチオンなどがある。これらカチオンと対になるアニオンとしては、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSI)、ビス(フルオロスルホニル)イミド、テトラフルオロボレート (BF_4)、ヘキサフルオロホスファート (PF_6)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド (BETI)、トリフルオロメタンスルホネート(トリフラート)、アセテート、ジメチルホスファート、ジシアナミド、トリフルオロ(トリフルオロメチル)ボレートなどがある。これらのイオン液体を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0040] 非水溶媒またはイオン液体に電解質塩を含めてもよい。電解質塩として、

溶媒に均一に分散できるものを使用できる。カチオンがリチウム、上記アニオンからなるものがリチウム塩として使用することができ、例えば、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、リチウムビス（トリフルオロメタンズルホニル）イミド（LiTFSI）、リチウムビス（ペンタフルオロエタンズルホニル）イミド（LiBETI）、リチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）、リチウムヘキサフルオロホスファート（LiPF₆）、リチウムトリフラートなどが挙げられるが、これに限られない。これらの電解質塩を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0041] エーテル系溶媒は、溶媒和電解質塩と溶媒和イオン液体を構成する。エーテル系溶媒として、イオン液体に類似の性質を示す公知のグライム（ $R-O(CH_2CH_2O)_n-R'$ （R、R'は飽和炭化水素、nは整数）で表される対称グリコールジエーテルの総称）を利用できる。イオン伝導性の観点から、テトラグライム（テトラエチレンジメチルグリコール、G4）、トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル、G3）、ペンタグライム（ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、G5）、ヘキサグライム（ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル、G6）を好ましく用いることができる。また、エーテル系溶媒として、クラウンエーテル（ $(-CH_2-C_6H_4-O)_n$ （nは整数）で表わされる大環状エーテルの総称）を利用できる。具体的には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6などを好ましく用いることができるが、これに限らない。これらのエーテル系溶媒を単独または複数組み合わせ使用してもよい。溶媒和電解質塩と錯体構造を形成できる点で、テトラグライム、トリグライムを用いることが好ましい。

[0042] 溶媒和電解質塩としては、LiFSI、LiTFSI、LiBETIなどのリチウム塩を利用できるが、これに限らない。非水溶媒として、エーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0043] 非水電解液における主溶媒の重量比率は特には限定されないが、電池安定

性および高速充放電の観点から非水電解液中の溶媒の総和に占める主溶媒の重量比率は30～70wt%、特に40～60wt%、さらには45～55wt%であることが望ましい。

[0044] <低粘度有機溶媒>

低粘度有機溶媒は、非水電解液の粘度を下げ、イオン伝導率を向上させる。非水電解液の内部抵抗は大きいので、低粘度有機溶媒を添加して非水電解液のイオン伝導率を上げることにより、非水電解液の内部抵抗を下げるができる。

[0045] 低粘度有機溶媒は、例えばエーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物の25℃における粘度140Pa・sより粘度の小さい溶媒であることが望ましいが、これに限られない。低粘度有機溶媒として、炭酸プロピレン（PC）、リン酸トリメチル（TMP）、ガンマブチルラクトン（GBL）、炭酸エチレン（EC）、リン酸トリエチル（TEP）、亜リン酸トリス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）（TFP）、メチルホスホン酸ジメチル（DMMP）などが挙げられるが、これに限られない。これらの低粘度有機溶媒を単独または複数組み合わせ使用してもよい。低粘度有機溶媒に上記の電解質塩を溶解させてもよい。

[0046] <溶媒成分と負極活物質量>

負極200の容量を向上させるために負極200中の黒鉛などの負極活物質量を増やすと、負極200中の負極活物質の総表面積が大きくなる。非水電解液中の溶媒成分によっては、負極活物質表面での溶媒成分の還元分解反応が負極界面安定化剤の還元分解反応より早くなり、負極200の容量が低下する可能性がある。溶媒成分とは、非水溶媒および任意の低粘度有機溶媒を合わせたものをいう。

[0047] そこで、非水電解液の還元分解電位を負極活物質の電池反応電位よりも低くすることで、負極活物質量を76wt%以上、88wt%以上、94wt%以上のように、負極200中の負極活物質量を増大させた場合でも、負極200の容量低下を抑制できる。非水電解液の還元分解電位とは、溶媒成分

の還元分解電位を意味する。負極活物質量はラマン分光測定などで計測できる。非水電解液の還元分解電位、負極活物質の電池反応電位は、サイクリックボルタンメトリ測定などで計測できる。非水電解液としてテトラグライムを有することが望ましい。テトラグライムは、リチウムイオンに対し還元安定性に優れる配位構造をとるためである。

[0048] 負極活物質が黒鉛である場合、負極活物質の電池反応電位は0.5V以下となるため、非水電解液の還元分解電位を0.5V以下とすることが望ましい。還元分解電位は0.5V以下となる溶媒成分として、非水溶媒にイオン液体が含まれる場合、イオン液体としてPy13TFSI、PP13TFSI、などが挙げられる。非水溶媒がエーテル系溶媒と低粘度有機溶媒との混合溶媒の場合は、非水電解液の重量に対する低粘度有機溶媒の混合比は80wt%より小、好ましくは70wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが望ましい。非水電解液の重量に対する低粘度有機溶媒の混合比はNMR計測などより定量化できる。非水電解液が負極界面安定材を有する場合、低粘度有機溶媒の混合比を算出する際の非水電解液の重量として負極界面安定材は除くものとする。低粘度有機溶媒としてPCを用いることが望ましい。PCは、エーテル系溶媒と溶媒和電解質塩との錯体構造を乱さないため、二次電池の内部抵抗を下げ、負極200の容量を向上できる。

[0049] <負極界面安定化剤>

非水電解液に負極界面安定化剤を含めることにより二次電池のレート特性の向上や電池寿命の向上できる。負極界面安定化剤の添加量は、非水電解液の重量に対して30wt%以下、特に10wt%以下が好ましい。30wt%以下であれば、負極界面安定化剤を導入してもエーテル系溶媒と溶媒和電解質塩との溶媒和構造を大きく乱さない。負極界面安定化剤として、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられるが、これらに限らない。これらの負極界面安定化剤を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0050] <半固体電解質バイнда>

半固体電解質バインダは、フッ素系の樹脂が好適に用いられる。フッ素系の樹脂としては、PVDFやP(VdF-HFP)が好適に用いられる。これらの半固体電解質バインダを単独または複数組み合わせ使用してもよい。PVDFやP(VdF-HFP)を用いることで、絶縁層300と電極集電体の密着性が向上するため、電池性能が向上する。

[0051] <半固体電解質>

非水電解液が担持粒子に担持または保持されることにより半固体電解質が構成される。半固体電解質の作製方法として、非水電解液と担持粒子とを特定の体積比率で混合し、メタノールなどの有機溶媒を添加し・混合して、半固体電解質のスラリーを調合した後、スラリーをシャーレに広げ、有機溶媒を留去して半固体電解質の粉末を得る、などが挙げられる。

[0052] <半固体電解質層>

半固体電解質層の作製方法として、半固体電解質の粉末を成型ダイスなどでペレット状に圧縮成型する方法や、半固体電解質バインダを半固体電解質の粉末に添加・混合し、シート化する方法、主溶媒に負極界面安定化剤を加えた混合溶液を用意し、これと担持粒子を所定比で混合した後、さらに半固体電解質バインダを加えて混合し、プレスしてシートを得る方法などがある。半固体電解質に半固体電解質バインダの粉末を添加・混合することにより、柔軟性の高いシート状の半固体電解質層を作製できる。また、半固体電解質に、分散溶媒に半固体電解質バインダを溶解させた結着剤の溶液を添加・混合し、分散溶媒を留去することで、半固体電解質層を作製できる。半固体電解質層は、電極上に塗布および乾燥することにより作製してもよい。

実施例

[0053] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] <実施例1>

<半固体電解質>

G4とLiTFSIがモル比で1:1となるよう、秤量してビーカーに投

入し、均一溶媒になるまで混合してリチウムグライム錯体を作製した。作製したリチウムグライム錯体に、負極界面安定化剤としてVCの重量がリチウムグライム錯体に対して3wt%となるよう秤量して混合溶媒（非水電解液）を作製した。混合溶媒と、粒子径7nmのヒュームドシリカナノ粒子が体積比80:20となるよう秤量し、さらに、メタノールの体積が混合溶媒の2倍となる量を秤量し、攪拌子とともにビーカーに投入し、スターラーを用いて600rpmで攪拌して均一な混合物を得た。この混合物を、ナスフラスコに投入し、エバポレータを用い、100mbar、60℃で3時間かけて乾燥した。乾燥後粉末を、100μmメッシュのふるいにかけて粉末状の半固体電解質を得た。

[0055] <絶縁層300>

半固体電解質の粉末とPTFEが、重量比95:5となるよう、それぞれ秤量して乳鉢に投入し、均一混合した。この混合物を、PTFEシートを介して油圧プレス機にセットし、400kgf/cm²でプレスした。さらに、ギャップを500に設定したロールプレス機で圧延し、厚み200μmのシート状の絶縁層300を作製した。これを直径16mmで打ち抜き、固体電解質として使用した。

[0056] <正極100>

正極100は、金属リチウム箔を、直径13mmで打ち抜いて使用した

[0057] <負極200>

負極活物質として黒鉛を使用した。負極導電剤としてアセチレンブラックを、負極バインダとしてN-メチルピロリドンへ溶解させたPVDFを使用した。これらを重量比が88:2:10となるよう秤量して混合し、負極スラリーとした。これを負極集電体220であるステンレス箔上へ塗布し、80℃で2時間乾燥してN-メチルピロリドンを除去し、負極200を得た。負極200を、直径13mmで打ち抜き、一軸プレスすることにより、両面塗工量16.5mg/cm²、密度1.6g/cm³とする負極200を得た。

[0058] <リチウムイオン二次電池>

負極200、絶縁層300、直径13mmで打ち抜いた正極100を積層し、2032型コインセルに封入してリチウムイオン二次電池とした。

[0059] <充電容量>

測定電圧範囲は2.7~4.2Vとし、充電は定電流一定低電圧モードで、放電は定電流モードでリチウムイオン二次電池を動作させて、リチウムイオン二次電池を評価した。電流密度 $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電し負極200の充電容量を評価した。充電容量とは、リチウムイオンが負極200中の黒鉛内から脱離する反応である。充電容量は、負極200に含まれる黒鉛重量に対して規格化した。

[0060] <負極体積容量>

電池評価で得られた容量を、負極合剤層210の体積で規格化して負極体積容量を換算した。負極体積は、計測した負極合剤層210の厚みと、打ち抜いた電極直径から計算した。

[0061] <実施例2~13>

非水電解液中の主溶媒および低粘度有機溶媒の混合重量比などを図2のようにした以外は実施例1と同様にした。

[0062] <比較例1~8>

非水電解液中の主溶媒および低粘度有機溶媒の混合重量比などを図2のようにした以外は実施例1と同様にした。

[0063] <結果と考察>

リチウムグライム錯体および低粘度有機溶媒としてPCが混合された非水溶媒を使用し、PCの重量比が大きく、負極活物質比が大きい比較例1と比較例2では、充電容量が $83\text{mAh}/\text{g}$ 以下、負極体積容量が $130\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以下であった。これに対し、相対的に低粘度有機溶媒の重量比が小さい実施例1~9では、負極活物質比に依らず、充電容量が $335\text{mAh}/\text{g}$ 以上、負極体積容量 $440\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上と、大きな値であった。

[0064] PCの混合比が大きな非水電解液では、PCがリチウムイオンに配位して

安定なリチウムグライム錯体構造を乱し、黒鉛に対して不安定な遊離グライム溶媒分子が生じて安定性が低下したことが考えられる。実際、比較例の電池において、リチウムイオンが黒鉛中に挿入される反応である放電中、非水電解液の還元分解電位が0.75V付近に副反応に由来すると考えられるプラトーが出現した。一方、このようなプラトーは実施例の電池では見られず、実施例における黒鉛表面での非水電解液の還元分解電位は、黒鉛の電池反応が開始される0.5V（黒鉛の電池反応電位）以下であることがわかった。

[0065] また、電極塗工量を16.5mAh/gで一定となるように負極200を作製しているため、負極活物質量比が大きいほど、負極200内の負極活物質の総表面積が大きくなる。負極活物質量比が大きいほど、充電容量、負極体積容量ともに小さくなっていたことから、負極活物質の総表面積の大きな負極200では、非水電解液の分解反応がより促進されたことを示唆している。

実施例11～13のように、非水電解液の主溶媒として黒鉛に対して安定なPy13TFSIを選択した場合、負極活物質量比に依らず、充電容量は374mAh/g以上、負極体積容量は503mAh/g以上であり、充電反応中、電池反応以外のプラトーは出現しなかった。これに対し、比較例3～7のように、非水電解液の主溶媒として黒鉛表面での非水電解液の還元分解電位が0.8VのEMITFSIや、非水電解液の還元分解電位が0.7VのDEMETFSIを用いた場合、充電容量は183mAh/g以下、負極体積容量は258mAh/g以下であり、それぞれの還元分解電位で、主溶媒の黒鉛表面での分解反応と思われるプラトーが出現した。負極活物質量比が大きいほど充電容量、負極体積容量が小さくなるという傾向がみられたことから、G4を主溶媒とした実施例と同様に、表面積の大きな負極200表面では、主溶媒の分解反応が促進されて容量低下につながっていることが示唆された。

[0066] 以上より、負極200の容量を高めるためには、非水電解液に、還元分解

電位が負極活物質の電池反応電位以下である溶媒成分を含むことが望ましい。すなわち、低粘度有機溶媒としてPCなどを利用した場合、PCの混合重量比を非水電解液の総重量に対して80wt%より小、特に70wt%以下、更には50wt%以下とすることが望ましい。また、主溶媒としてPy13TFSIを利用した場合、負極200と絶縁層300との界面での還元安定性が図られて負極200の容量を向上できる。反応電位の高い正極活物質と組み合わせ、電池としての容量を高めるためには、これら主溶媒を含む非水電解液を使用し、負極200の体積容量が440mAh/cm³以上となる負極活物質の重量比を84wt%以上、特に、負極200の体積容量が490mAh/cm³以上となる、負極活物質の重量比を88wt%以上とすることが望ましい。

符号の説明

- [0067] 100 正極、110 正極合剤層、120 正極集電体、130 正極タブ部
200 負極、210 負極合剤層、220 負極集電体、230 負極タブ部
300 絶縁層、400 電極体、500 外装体
1000 二次電池

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

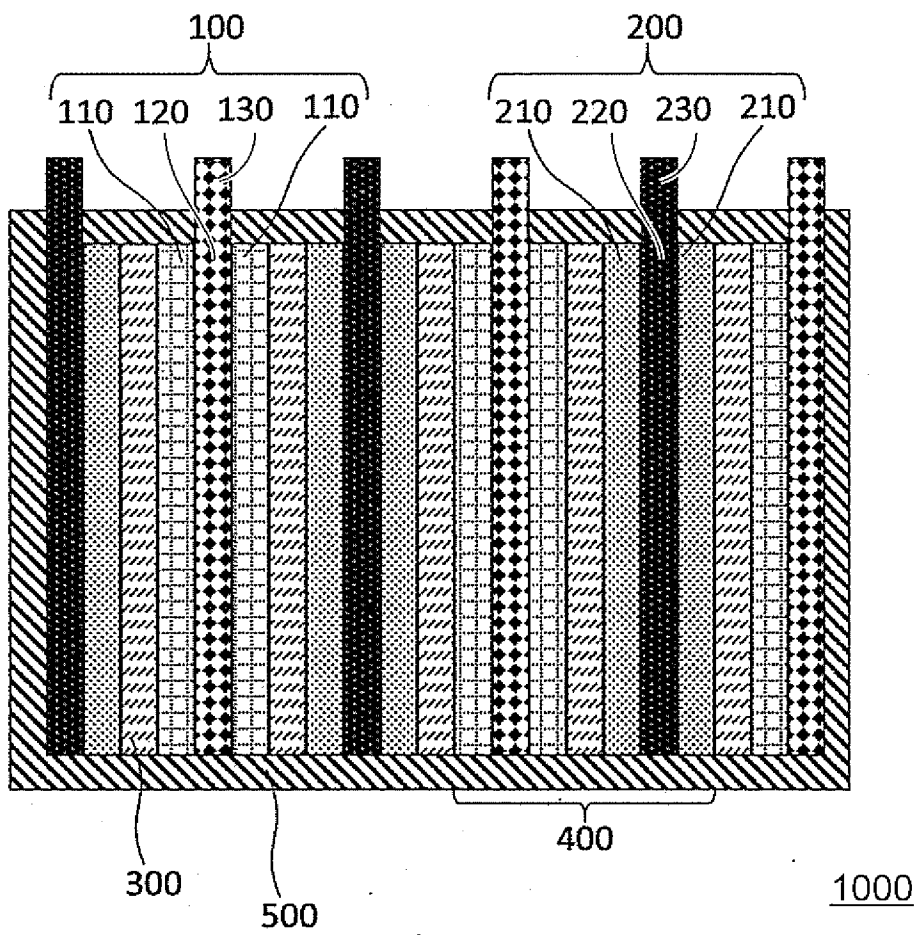
請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液および負極活物質を含む負極であって、
前記非水電解液の還元分解電位は前記負極活物質の電池反応電位以下であり、
前記負極における前記負極活物質の含有量は76wt%以上である負極。
- [請求項2] 請求項1の負極であって、
前記非水電解液は、エーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物と低粘度有機溶媒とを有し、
前記混合物および前記低粘度有機溶媒の総和に対する前記低粘度有機溶媒の混合は80wt%より小さい負極。
- [請求項3] 請求項2の負極であって、
前記エーテル系溶媒はテトラグライムを有する負極。
- [請求項4] 請求項2の負極であって、
前記低粘度有機溶媒は炭酸プロピレンを有する負極。
- [請求項5] 請求項1の負極であって、
前記非水電解液は負極界面安定化剤を有する負極。
- [請求項6] 請求項1の負極であって、
前記負極における前記負極活物質の含有量は88wt%以上である負極。
- [請求項7] 請求項1の負極であって、
前記負極活物質は黒鉛を有する負極。
- [請求項8] 請求項1の負極と、
前記負極上に形成された半固体電解質層と、を有する半二次電池。
- [請求項9] 請求項1の負極と、
正極と、
前記正極および前記負極の間に形成された半固体電解質層と、を有

する二次電池。

[図1]

図 1



[図2]

例	主溶媒 (A)	Li塩 (B)	AIに対する B濃度 (mol/cm ³)	低粘度有機溶媒 (C)	混合重量比 (A+B:C)	負極界面安定剤 (D)	非水電解液の還元電位	負極活物質重量比 (重量%)	負極導電剤重量比 (重量%)	負極バインダ重量比 (重量%)	充電容量 (mAh/g)	負極体積容量 (mAh/cm ³)
実施例1	G4	LiTFSI	2.8	無	-	VC	≤0.5V	88	2	10	350	490
実施例2	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	88	2	10	372	524
実施例3	G4	LiTFSI	2.8	PC	30:70	VC	≤0.5V	88	2	10	358	504
実施例4	G4	LiTFSI	2.8	TMP	53.8:46.2	VC	≤0.5V	88	2	10	348	490
実施例5	G4	LiTFSI	2.8	TEP	57.0:43.0	VC	≤0.5V	88	2	10	362	51
実施例6	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	76	12	12	362	440
実施例7	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	84	6	10	373	501
実施例8	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	94	4	2	371	558
実施例9	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	98	2	0	335	525
実施例10	G4	LiTFSI	2.8	PC	30:70	VC	≤0.5V	98	2	0	342	536
実施例11	Py13TFSI	LiTFSI	1	無	-	VC	≤0.5V	84	6	10	374	503
実施例12	Py13TFSI	LiTFSI	1	無	-	VC	≤0.5V	88	2	10	380	535
実施例13	Py13TFSI	LiTFSI	1	無	-	VC	≤0.5V	98	2	0	388	608
比較例1	G4	LiTFSI	2.8	PC	20:80	VC	0.75V	98	2	0	83	130
比較例2	G4	LiTFSI	2.8	PC	5:95	VC	0.75V	98	2	0	0	0
比較例3	EMITFSI	LiTFSI	1	無	-	VC	0.8V	88	2	10	77	108
比較例4	EMITFSI	LiTFSI	1	無	-	VC	0.8V	98	2	0	17	27
比較例5	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	無	-	VC	0.7V	84	6	10	176	237
比較例6	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	無	-	VC	0.7V	88	2	10	183	258
比較例7	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	無	-	VC	0.7V	98	2	0	17	27

[図2]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/043459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/133(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/056(2010.01) i,
H01M10/0585(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2009/133899 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 November 2009, claims, paragraphs [0016]-[0017], [0021]-[0026], [0048]-[0060], [0069], tables 1-1 to 7 & US 2011/0020700 A1, claims, paragraphs [0030]-[0033], [0039]-[0044], [0064]-[0083], [0100]-[0101], tables 1-1 to 7 & EP 2270917 A1 & CA 2719405 A & CN 102017273 A & KR 10-2011-0008172 A	1-9
Y	JP 2008-300173 A (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 11 December 2008, claim 1, paragraphs [0003], [0030]- [0033] (Family: none)	1, 5-9

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 February 2019 (22.02.2019)	Date of mailing of the international search report 05 March 2019 (05.03.2019)
--------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------

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/JP2018/043459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-8721 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 11 January 2002, paragraph [0043] & US 2001/0044051 A1, paragraph [0067] & WO 2001/080345 A1 & EP 1280220 A1 & CA 2406193 A & CN 1437777 A & KR 10-2003-0007526 A	1-9
Y	JP 2010-170878 A (NEC TOKIN CORP.) 05 August 2010, paragraph [0072] & US 2011/0274982 A1, paragraph [0083] & WO 2010/084906 A1 & EP 2383822 A1 & CN 102292856 A	1-9
A	JP 2008-21517 A (SONY CORP.) 31 January 2008 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/056(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/133899 A1 (旭硝子株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求の範囲, 段落 0016-0017, 0021-0026, 0048-0060, 0069, 表 1-1~表 7 & US 2011/0020700 A1 特許請求の範囲, [0030]-[0033], [0039]-[0044], [0064]-[0083], [0100]-[0101], 表 1-1~表 7 & EP 2270917 A1 & CA 2719405 A & CN 102017273 A & KR 10-2011-0008172 A	1-9
Y	JP 2008-300173 A (株式会社エクオス・リサーチ) 2008. 12. 11, 請求項 1, 段落 0003, 0030-0033 (ファミリーなし)	1, 5-9

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 22.02.2019	国際調査報告の発送日 05.03.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 康晴 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4 X 9275

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-8721 A (宇部興産株式会社) 2002.01.11, 段落 0043 & US 2001/0044051 A1 [0067] & WO 2001/080345 A1 & EP 1280220 A1 & CA 2406193 A & CN 1437777 A & KR 10-2003-0007526 A	1-9
Y	JP 2010-170878 A (NEC トーキン株式会社) 2010.08.05, 段落 0072 & US 2011/0274982 A1 [0083] & WO 2010/084906 A1 & EP 2383822 A1 & CN 102292856 A	1-9
A	JP 2008-21517 A (ソニー株式会社) 2008.01.31, (ファミリーなし)	1-9