

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



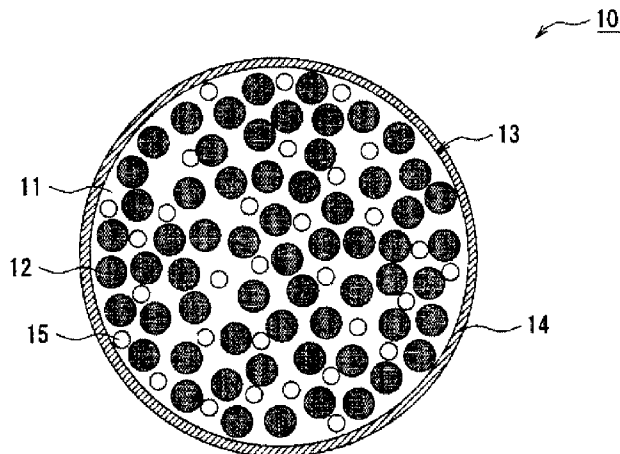
(10) 国際公開番号

WO 2021/199587 A1

- (51) 国際特許分類: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01) 1 番 6 1 号 パナソニック I P マネジメ
ント株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001564 (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,
(22) 国際出願日: 2021年1月19日(19.01.2021) BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
(25) 国際出願の言語: 日本語 EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
(26) 国際公開の言語: 日本語 KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
(30) 優先権データ: 特願 2020-061364 2020年3月30日(30.03.2020) JP NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
(71) 出願人: パナソニック I P マネジメント株式会 ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
大阪府大阪府中央区域見 2 丁目 1
番 6 1 号 Osaka (JP).
(72) 発明者: 西東 佑輔 (SAITO Yusuke), 関 直
貴(SEKI Naoki).
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.);
〒5406207 大阪府大阪府中央区域見 2 丁目
- (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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質およびこれを用いた二次電池



(57) Abstract: This negative electrode active material for secondary batteries includes a silicon-containing material. The silicon-containing material includes a lithium ion conductive phase, silicon particles dispersed in the lithium ion conductive phase, and vanadium-containing particles dispersed in the lithium ion conductive phase.

(57) 要約: 二次電池用負極活物質は、ケイ素含有材料を含み、ケイ素含有材料は、リチウムイオン伝導相と、リチウムイオン伝導相内に分散したシリコン粒子と、リチウムイオン伝導相内に分散したバナジウムを含む粒子と、を含む。

[続葉有]



WO 2021/199587 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極活物質およびこれを用いた二次電池
技術分野

[0001] 本開示は、主として、二次電池用負極活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池等の二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン）を含む材料の利用が期待されている（例えば特許文献1）。

[0003] しかし、ケイ素を含む材料は、充放電による膨張と収縮が大きいため、二次電池の充放電を繰り返すと容量が低下しやすいという問題がある。

[0004] そこで、特許文献2は、 $Li_{2z}SiO_{(2+z)}$ $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相と、前記リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子と、前記リチウムシリケート相中に分散した、Fe、Pb、Zn、Sn、Cu、Ni及びCrから選択される1種以上の金属又は合金を主成分とする金属粒子と、を備える非水電解質二次電池用負極活物質を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016/35290号公報

特許文献2：国際公開第2016/121320号公報

発明の概要

[0006] 特許文献2によれば、負極活物質としてシリコン材料を用いた非水電解質二次電池において、初回充放電効率を向上させることができると共に、サイクル寿命を延ばすことが可能となる。しかし、サイクル寿命を延ばす効果は十分ではなく、改善の余地がある。

[0007] 本開示の一側面は、ケイ素含有材料を含み、前記ケイ素含有材料は、リチ

ウムイオン伝導相と、前記リチウムイオン伝導相内に分散したシリコン粒子と、前記リチウムイオン伝導相内に分散したバナジウムを含む粒子と、を含む、二次電池用負極活物質に関する。

[0008] 本開示の別の側面は、正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記負極が、上記二次電池用負極活物質を含む、二次電池に関する。

[0009] 本開示に係る負極活物質により、優れた充放電サイクル特性を有する二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る二次電池用負極活物質（ケイ素含有材料）を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本開示の実施形態に係る二次電池用負極活物質は、ケイ素含有材料を含む。また、ケイ素含有材料は、リチウムイオン伝導相と、リチウムイオン伝導相内に分散したシリコン粒子と、リチウムイオン伝導相内に分散したバナジウムを含む粒子とを含む。

[0012] ケイ素含有材料は、いわゆる海島構造を有する。シリコン粒子（島）は、リチウムイオン伝導相のマトリックス（海）中に分散しており、リチウムイオン伝導相で覆われている。海島構造では、シリコン粒子と電解質との接触が制限されるため、副反応が抑制される。また、シリコン粒子の膨張と収縮で生じる応力は、リチウムイオン伝導相のマトリックスで緩和される。

[0013] ここで、リチウムイオン伝導相内には、バナジウムを含む粒子が分散している。バナジウムは、ケイ素含有材料の粒子の強度を向上させる。バナジウムは、リチウムイオン伝導相内で高硬度の微小領域を形成しているものと考えられる。高硬度の微小領域がリチウムイオン伝導相のマトリックス中に均一に分布することで、充放電によるケイ素含有材料の膨張と収縮が抑制され

るとともに、ケイ素含有材料における亀裂の発生や、粒子の崩落によるケイ素含有材料の一部の孤立などが抑制される。よって、二次電池のサイクル寿命が大きく改善する。

[0014] なお、リチウムイオン伝導相内に鉄を分散させることでも、充放電によるケイ素含有材料の膨張が抑制され、ケイ素含有材料の粒子における亀裂の発生や、粒子の崩落も抑制され得る。そのような効果を得るためには、比較的多量の鉄をリチウムイオン伝導相に含有させる必要がある。

[0015] 一方、鉄はシリコン粒子と反応して容量を低下させる傾向がある。バナジウムは、鉄よりも微量をリチウムイオン伝導相に含有させるだけで、充放電によるケイ素含有材料の膨張と収縮を抑制し、ケイ素含有材料の粒子における亀裂の発生や粒子の崩落を抑制する効果を発現する。

[0016] ケイ素含有材料に含まれるバナジウムの含有量は、例えば、1000 ppm以下であってもよく、500 ppm以下であってもよく、300 ppm以下であってもよく、100 ppm以下であってもよい。ケイ素含有材料に含まれるバナジウムの含有量は、リチウムイオン伝導相の硬度を高める効果を大きくする観点から、5 ppm以上が好ましく、10 ppm以上でもよく、30 ppm以上でもよい。

[0017] ケイ素含有材料に含まれるバナジウムの含有量は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）で測定することができる。具体的には、ケイ素含有材料の試料を加熱した酸溶液（フッ化水素酸、硝酸および硫酸の混酸）中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去し、その後、得られた濾液をICP-AESで分析し、バナジウムのスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、バナジウムの含有量を算出する。

[0018] バナジウムを含む粒子において、バナジウムは、バナジウム合金および炭化バナジウムからなる群より選択される少なくとも1種に含ませてもよい。すなわち、バナジウムを含む粒子は、バナジウムを含む合金、炭化バナジウムなどであってもよい。中でも、炭化バナジウムは、ビッカース硬度が28

00程度であり、リチウムイオン伝導相の硬度を顕著に高める効果が得られる。

[0019] バナジウムを含む粒子は、更に鉄を含んでもよい。すなわち、バナジウムを含む粒子は、バナジウムと鉄を含む合金、炭化バナジウムと鉄を含む合金で形成されていてもよい。バナジウムと鉄とを含む合金中には、単体のバナジウムおよび／または炭化バナジウムが分散状態で含まれていてもよい。鉄は展性に優れているため、充放電を繰り返す場合に発生し得るケイ素含有材料の亀裂や崩落が顕著に抑制され得る。よって、サイクル寿命が大幅に改善される。また、このような鉄に特有の効果は、バナジウムと鉄とを併用する場合には、鉄量が低減されても十分に発現する。

[0020] ケイ素含有材料に含まれる鉄の含有量は、例えば、0.01質量%以上、10質量%以下であってもよく、0.1質量%以上、3質量%以下であってもよい。

[0021] ケイ素含有材料に含まれる鉄の含有量は、例えば、バナジウムと同様にICP-AESで測定することができる。具体的には、ケイ素含有材料の試料を加熱した酸溶液中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去し、その後、得られた濾液をICP-AESで分析し、鉄のスペクトル強度を測定する。続いて、市販されている元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、鉄の含有量を算出する。

[0022] ケイ素含有材料に含まれるシリコン粒子の平均粒径は、例えば、1nm以上、1000nm以下であってもよい。シリコン粒子の平均粒径は、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましい。すなわち、シリコン粒子は微粒子であってよい。シリコン粒子の平均粒径が小さいほど、充放電時の体積変化が小さくなり、構造安定性が向上する。また、シリコン粒子の膨張と収縮が均一化され、粒子割れが抑制される。

[0023] シリコン粒子の平均粒径は、ケイ素含有材料の断面をSEMまたはTEMを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の100個のシ

リコン粒子の最大径を平均して求められる。

- [0024] リチウムイオン伝導相は、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種であればよい。中でもシリケート相は、充放電の初期における不可逆容量が小さく、かつ高容量のケイ素含有材料を得るのに適している。
- [0025] ケイ素酸化物相は、その主成分（例えば95～100質量%）として二酸化ケイ素を含む。ケイ素酸化物相とこれに分散するケイ素粒子とを含む複合材料の組成は、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、 $0.5 \leq x < 2.0$ であり、 $0.8 \leq x \leq 1.5$ がより好ましい。
- [0026] 炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素（すなわちアモルファス炭素）で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。
- [0027] シリケート相は、アルカリ金属元素および第II族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含み得る。このような元素を含むことで、シリケート相の不可逆容量がより顕著に低減される。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いことから、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も称する。）が好ましい。アルカリ金属元素および第II族元素としては、例えば、Li、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba等を用い得る。
- [0028] シリケート相は、さらに、アルカリ金属元素および第II族元素以外の元素Mを含んでもよい。ここで、元素Mは、例えば、B、Al、Zr、Nb、Ta、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、FおよびWからなる群より選択される少なくとも1種であり得る。
- [0029] シリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートを含むことが好ましい。リチウムシリケートは、軽量かつリチウムイオン伝導性に優れている。リチウムシリケートは、Li、Si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Siに対するOの原子比： O/Si は、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、 O/Si 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Siに対するLiの原子比： Li/Si は、例えば、0より大きく、4未満である。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。

[0030] リチウムイオン伝導相がシリケート相である場合、高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、ケイ素含有材料中のシリコン粒子の含有量は、例えば30質量%以上、80質量%以下であることが望ましい。シリコン粒子の含有量を30質量%以上とすることで、シリケート相が占める割合が小さくなり、初期の充放電効率が向上しやすくなる。シリコン粒子の含有量を80質量%以下とすることで、充放電時のケイ素含有材料の膨張と収縮の度合いを低減しやすくなる。ケイ素含有材料中のシリコン粒子の含有量は、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

[0031] シリケート相の組成は、以下の方法で分析できる。組成の分析は、放電状態におけるケイ素含有材料もしくは負極合材層を用いて行うことが望ましい。また、電解質の分解生成物の影響を除く観点から、充放電サイクル前またはサイクル初期の電池内のケイ素含有材料の試料を分析することが望ましい。

[0032] シリケート層に含まれるB、Na、KおよびAlの含有量は、例えば、JIS R 3105 (1995) (ほうけい酸ガラスの分析方法) に準拠して定量分析することにより求められる。また、Ca含有量は、JIS R 3101 (1995) (ソーダ石灰ガラスの分析方法) に準拠して定量分析することにより求められる。

[0033] ケイ素含有材料に含まれる各元素の含有量は、例えば、バナジウムと同様にICP-AESで測定することができる。具体的には、ケイ素含有材料の試料を加熱した酸溶液中で全溶解し、溶液残渣の炭素を濾過して除去し、その後、得られた濾液をICP-AESで分析して、各元素のスペクトル強度

を測定する。続いて、市販されている各元素の標準溶液を用いて検量線を作成し、各元素の含有量を算出する。

[0034] シリケート相の組成を分析する場合、ケイ素含有材料は、例えば、以下の手法により、電池から取り出してもよい。具体的には、電池を解体して負極を取り出し、負極を無水のエチルメチルカーボネートまたはジメチルカーボネートで洗浄し、電解質を除去する。次に、負極集電体から負極合材層を剥がし取り、乳鉢で粉碎して試料粉を得る。次に、試料粉を乾燥雰囲気中で1時間乾燥し、弱く煮立てた6M塩酸に10分間浸漬して、結着剤等に含まれ得るNa、Li等のアルカリ金属を取り除く。次に、イオン交換水で試料粉を洗浄し、濾別して200℃で1時間乾燥する。その後、酸素雰囲気中、加熱して炭素成分を除去することで、ケイ素含有材料の粒子だけを単離することができる。

[0035] ケイ素含有材料中には、シリケート相、酸化シリコン相、シリコン粒子などが存在し得る。Si-NMRを用いることにより、これらを区別して定量することができる。上記のようにICP-AESにより得られたSi含有量は、シリコン粒子を構成するSi量とリチウムイオン伝導相中のSi量と、酸化シリコン相中のSi量との合計である。一方、シリコン粒子を構成するSi量および酸化シリコン相中のSi量は、別途、Si-NMRを用いて定量し得る。よって、ICP-AESにより得られたSi含有量からシリコン粒子を構成するSi量および酸化シリコン相中のSi量を差し引くことで、シリケート相中のSi量を定量し得る。なお、定量のために必要な標準物質には、Si含有量が既知のシリケートとシリコン粒子とを所定割合で含む混合物を用いればよい。

[0036] 以下に、望ましいSi-NMRの測定条件を示す。

[0037] <Si-NMR測定条件>

測定装置：バリアン社製、固体核磁気共鳴スペクトル測定装置（INOV A-400）

プローブ：Varian 7mm CPMA S-2

MAS : 4.2 kHz

MAS速度 : 4 kHz

パルス : DD (45° パルス+シグナル取込時間1Hデカップル)

繰り返し時間 : 1200 sec ~ 3000 sec

観測幅 : 100 kHz

観測中心 : -100 ppm 付近

シグナル取込時間 : 0.05 sec

積算回数 : 560

試料量 : 207.6 mg

また、ケイ素含有材料中の各元素の定量は、SEM-EDX分析、オージェ電子分光分析(AES)、レーザアブレーションICP質量分析(LA-ICP-MS)、X線光電子分光分析(XPS)などでも可能である。

[0038] 例えば、SEM-EDX分析によるケイ素含有材料中の各元素の定量は、負極合材層の断面におけるケイ素含有材料の断面観察によって行うこともできる。断面観察は、例えば、以下の手法により行うことができる。まず、電池を解体して、負極を取り出し、クロスセクションポリッシャ(CP)を用いて負極合材層の断面を得る。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて負極合材層の断面を観察する。負極合材層の反射電子像の断面画像から、粒子の最大径が5 μm 以上のケイ素含有材料を無作為に10個選び出して、それぞれについてエネルギー分散型X線(EDX)による元素のマッピング分析を行う。画像解析ソフトを用いて対象となる元素の含有面積を算出する。観察倍率は2000~20000倍が望ましい。得られた粒子10個の所定の元素の含有面積の測定値を平均して求める。

[0039] なお、充放電の過程で電解質の分解などによりケイ素含有材料の表面に被膜が形成される。また、ケイ素含有材料は、その表面に導電層を備える場合がある。よって、EDXによるマッピング分析は、測定範囲に被膜や導電層が含まれないように、ケイ素含有材料の断面の周端縁から1 μm 以上内側の領域に対して行われる。

[0040] 以下に、望ましい断面SEM-EDX分析の測定条件を示す。

[0041] <SEM-EDX測定条件>

加工装置：JEOL製、SM-09010 (Cross Section Polisher)

加工条件：加速電圧6kV

電流値：140 μ A

真空度：1 \times 10⁻³~2 \times 10⁻³Pa

測定装置：電子顕微鏡HITACHI製SU-70

分析時加速電圧：10kV

フィールド：フリーモード

プローブ電流モード：Medium

プローブ電流範囲：High

アノード Ap. : 3

OBJ Ap. : 2

分析エリア：1 μ m四方

分析ソフト：EDAX Genesis

CPS : 20500

Lsec : 50

時定数 : 3.2

リチウムイオン伝導相内に分散しているシリコン粒子の結晶子サイズは、30nm以下であることが好ましい。シリコン粒子の結晶子サイズが30nm以下である場合、充放電に伴うシリコン粒子の膨張収縮による体積変化量を小さくでき、サイクル特性が更に高められる。シリコン粒子の結晶子サイズは、より好ましくは2nm以上、30nm以下であり、更に好ましくは2nm以上、20nm以下である。シリコン粒子の結晶子サイズが20nm以下である場合、シリコン粒子の膨張収縮を均一化でき、充放電のシリコン粒子の膨張収縮による粒子の微細クラックが低減され、サイクル特性を向上させることができる。

- [0042] シリコン粒子の結晶子サイズは、シリコン粒子のX線回折（XRD）パターンのSi（111）面に帰属される回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される。
- [0043] ケイ素含有材料の表面の少なくとも一部を導電層で被覆してもよい。ケイ素含有材料の表面に導電層を形成することで、ケイ素含有材料の導電性を飛躍的に高めることができる。導電層を構成する導電性材料としては、炭素材料が好ましい。炭素材料は、炭素化合物および炭素質物よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0044] 導電層の厚さは、実質上、ケイ素含有材料の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。導電層の厚さは、導電性の確保とリチウムイオンの拡散性を考慮すると、1～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましい。導電層の厚さは、SEMまたはTEM（透過型電子顕微鏡）を用いたケイ素含有材料の断面観察により計測できる。
- [0045] 炭素化合物としては、例えば、炭素および水素を含む化合物、炭素、水素および酸素を含む化合物が挙げられる。炭素質物としては、結晶性の低い無定形炭素、結晶性の高い黒鉛などを用いることができる。無定形炭素としては、カーボンブラック、石炭、コークス、木炭、活性炭などが挙げられる。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が挙げられる。中でも硬度が低く、充放電で体積変化するシリコン粒子に対する緩衝作用が大きいことから無定形炭素が好ましい。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。カーボンブラックとしては、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。
- [0046] 次に、ケイ素含有材料の製造方法の一例について、詳述する。ここでは、リチウムシリケート相にシリコン粒子を分散させる場合について説明する。
- [0047] 工程（i）
- リチウムシリケートの原料には、Si原料と、Li原料とを所定の割合で含む原料混合物を用いる。原料混合物には、バナジウム原料（炭化バナジウム

ム、バナジウム鉄合金など)を添加する。また、原料混合物に、上述のアルカリ金属元素、第ⅠⅠ族元素、および/または、元素Mを含ませてもよい。原料混合物を溶解し、融液を金属ロールに通してフレーク化してリチウムシリケートを作製する。その後フレーク化したシリケートを大気雰囲気中で、ガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理により結晶化させる。なお、フレーク化したシリケートは結晶化させずに使用することも可能である。原料混合物を溶解せずに、融点以下の温度で焼成して固相反応によりシリケートを製造することも可能である。

[0048] Si原料には酸化ケイ素を用いることができる。Li原料には、例えば、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水素化リチウムなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アルカリ金属元素、第ⅠⅠ族元素、元素Mの原料は、各元素の酸化物、水酸化物、炭酸化合物、水素化物、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

[0049] 工程(ii)

次に、リチウムシリケートに原料シリコンを配合して複合化を行う。例えば、以下の工程(a)～(c)を経てリチウムシリケートとシリコン粒子との複合粒子(以下、シリケート複合粒子とも称する。)であるケイ素含有材料が作製される。

[0050] 工程(a)

原料シリコンの粉末とリチウムシリケートの粉末とを、例えば、20:80～95:5の質量比で混合する。原料シリコンには平均粒径が数 μm ～数十 μm 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。

[0051] 工程(b)

次に、ボールミルのような粉砕装置を用いて、原料シリコンとリチウムシリケートの混合物を微粒子化しながら粉砕および複合化する。このとき、混合物に有機溶媒を添加して、湿式粉砕してもよい。有機溶媒は、粉砕対象物の粉砕容器の内壁への付着を防ぐ役割を果たす。

[0052] 有機溶媒としては、アルコール、エーテル、脂肪酸、アルカン、シクロアルカン、珪酸エステル、金属アルコキシドなどを用いることができる。

[0053] なお、原料シリコンとリチウムシリケートとを、それぞれ別々に微粒子化してから混合してもよい。また、粉碎装置を使用せずに、シリコンナノ粒子および非晶質のリチウムシリケートナノ粒子を作製して混合してもよい。ナノ粒子の作製には、気相法（例えばプラズマ法）や液相法（例えば液相還元法）などの公知の手法を用いればよい。

[0054] 工程（c）

次に、混合物を、例えば不活性ガス雰囲気（例えばアルゴン、窒素などの雰囲気）中で600℃～1000℃に加熱された状態で加圧し、焼結させる。焼結には、ホットプレスなど、不活性雰囲気下で加圧できる焼結装置を用い得る。焼結時、シリケートが軟化し、シリコン粒子間の隙間を埋めるように流動する。その結果、シリケート相を海部とし、シリコン粒子を島部とする緻密なブロック状の焼結体を得ることができる。得られた焼結体を粉碎すれば、シリケート複合粒子が得られる。

[0055] 工程（iii）

引き続き、複合粒子の表面の少なくとも一部を導電性材料で被覆して導電層を形成してもよい。導電性炭素材料で複合粒子の表面を被覆する方法としては、アセチレン、メタンなどの炭化水素ガスを原料に用いるCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂などを複合粒子と混合し、不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素などの雰囲気）中で、700℃～950℃で加熱して炭化させる方法などが例示できる。また、カーボンブラックを複合粒子の表面に付着させてもよい。

[0056] 工程（iv）

複合粒子（表面に導電層を有する場合を含む。）を酸で洗浄する工程を行ってもよい。例えば、酸性水溶液で複合粒子を洗浄することで、原料シリコンとリチウムシリケートとを複合化させる際に生じ得る微量のアルカリ成分を溶解させ、除去することができる。酸性水溶液としては、塩酸、フッ化水

素酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸などの無機酸の水溶液や、クエン酸、酢酸などの有機酸の水溶液を用いることができる。

[0057] 図1に、ケイ素含有材料の一例として、導電層で被覆されたシリケート複合粒子10の断面を模式的に示す。

[0058] シリケート複合粒子（母粒子）13は、リチウムシリケート相11と、リチウムシリケート相11内に分散しているシリコン粒子12とを備える。シリケート複合粒子（母粒子）13は、リチウムシリケート相11のマトリックス中に微細なシリコン粒子12が分散した海島構造を有する。リチウムシリケート相11のマトリックス中には、バナジウムを含む粒子15も分散している。バナジウムを含む粒子15は、通常、シリコン粒子12よりも平均粒径が小さい。母粒子13の表面は、導電層14で被覆されている。

[0059] バナジウムを含む粒子15の平均粒径は、ケイ素含有材料の断面をSEMまたはTEMを用いて観察することにより測定される。具体的には、任意の100個のバナジウムを含む粒子の最大径を平均して求められる。

[0060] リチウムシリケート相11には、酸化シリコン相が分散し得る。Si-NMRにより測定されるシリケート複合粒子（母粒子）13中に占めるSiO₂含有量は、例えば30質量%以下が好ましく、7質量%未満がより好ましい。

[0061] シリケート複合粒子（母粒子）13は、上記以外に、他の成分を含んでもよい。例えば、炭素材料、ZrO₂などの酸化物、炭化物などの補強材が母粒子13に対して10質量%未満含まれてもよい。

[0062] 次に、本開示の実施形態に係る二次電池は、正極、負極、電解質および正極と負極との間に介在するセパレータを備える。負極は、上記ケイ素含有材料を含む負極活物質を含む負極合材層を含む。以下、本開示の実施形態に係る二次電池が備える、負極、正極、電解質およびセパレータについて説明する。

[0063] [負極]

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成され、かつ負極

活物質を含む負極合材層とを具備する。負極合材層は、負極合材を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0064] 負極合材は、上記のケイ素含有材料を含む負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含み得る。ケイ素含有材料のシリコン粒子は、多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、高容量の負極が得られる。

[0065] 負極活物質は、更に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する他の活物質材料を含んでいてもよい。他の活物質材料としては、例えば、炭素系活物質が好ましい。ケイ素含有材料は、充放電に伴って体積が膨張収縮するため、負極活物質に占めるその比率が大きくなると、充放電に伴って負極活物質と負極集電体との接触不良が生じやすい。一方、ケイ素含有材料と炭素系活物質とを併用することで、シリコン粒子の高容量を負極に付与しながらも、優れたサイクル特性を達成することが可能になる。ケイ素含有材料と炭素系活物質との合計に占めるケイ素含有材料の割合は、例えば0.5～1.5質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。これにより、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0066] 炭素系活物質としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などが含まれる。炭素系活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。

[0068] 結着剤は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミ

ド樹脂、ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリアクリル酸およびその誘導体などが例示できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0069] 導電剤としては、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化カーボン、有機導電性材料などが例示できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0070] 増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0071] 分散媒としては、水、アルコール、エーテル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

[0072] [正極]

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合材層とを具備する。正極合材層は、正極合材を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0073] 正極合材は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含むことができる。

[0074] 正極活物質としては、リチウム複合金属酸化物を用いることができる。リチウム複合金属酸化物としては、例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ が挙げられる。ここで、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBよりなる群から選択される少なくとも1種である。Meは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Mn、Fe、Co、Niよりなる群から選択される少なくとも1種を含む）。ここで、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する

。

[0075] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を用いてもよい。

[0076] 正極集電体には、負極集電体に準じた導電性基板を用い得る。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

[0077] [電解質]

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解したリチウム塩を含む。電解質におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0078] 溶媒は、水系溶媒若しくは非水溶媒を用いる。非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0079] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] [セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられ得る。

[0081] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0082] 図2は、本開示の一実施形態に係る角形の二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0083] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に收容された電極群1および電解質と、電池ケース4の開口部を封口する封口板5とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらに介在するセパレータとを有する。封口板5は、封栓8で塞がれた注液口と、ガスケット7で封口板5から絶縁された負極端子6とを有する。

[0084] 負極集電体には、負極リード3の一端が溶接などにより取り付けられている。正極集電体には、正極リード2の一端が溶接などにより取り付けられている。負極リード3の他端は、負極端子6に電氣的に接続される。正極リード2の他端は、封口板5に電氣的に接続される。

[0085] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0086] <実施例1>

[リチウムシリケートの合成]

炭酸リチウムと二酸化ケイ素とを、 $Li_2CO_3 : SiO_2 = 34 : 66$ のモル比となるように混合し、混合物を不活性ガス雰囲気中で $1500^{\circ}C$ 、5時

間溶解し、融液を金属ローラに通してフレーク状とし、その後、750℃で、5時間の熱処理を行い、リチウムシリケート ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) を得た。リチウムシリケートは平均粒径10 μm に粉砕した。

[0087] [ケイ素含有材料の調製]

不活性雰囲気中で、Si粉末(3N、平均粒径10 μm)と $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 粉末(平均粒径10 μm)とを、58:42の質量比で混合し、更に、単体のバナジウムと炭化バナジウムとを分散状態で含むバナジウムと鉄との合金粒子を所定量添加し、遊星ボールミル(フリッチュ製、P-5)のポット(SUS製、容積:500mL)に充填した。ポットにSUS製ボール(直径20mm)を24個入れて蓋を閉め、200rpmで50時間粉砕処理した。その後、不活性雰囲気中で粉末を取り出し、不活性雰囲気中、800℃で4時間熱処理し、バナジウム30ppmおよび鉄1.3質量%を含むシリケート複合粒子をケイ素含有材料A1として得た。

[0088] ケイ素含有材料A1を粉砕し、40 μm のメッシュに通した後、石炭ピッチ(JFEケミカル株式会社製、MCP250)と混合して、不活性雰囲気中、800℃で熱処理することにより、ケイ素含有材料A1の表面を炭素で被覆して導電層を形成した。炭素の被覆量は、ケイ素含有材料A1および導電層の合計に対して約5質量%である。その後、篩を用いて、導電層を有する平均粒径5 μm のケイ素含有材料A1を得た。

[0089] [ケイ素含有材料の分析]

ケイ素含有材料A1の断面をTEMで観察した結果、Si粒子の平均粒径は50nm未満であった。ケイ素含有材料A1の粒子断面をSEMで観察した結果、シリケート相内にSi粒子および炭化バナジウムを含む粉末が略均一に分散していることが確認された。

[0090] ケイ素含有材料A1のXRDパターンには、Si、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ に由来するピークが確認された。2 θ =25°に SiO_2 のピークは観察されなかった。

[0091] ケイ素含有材料A1をSi-NMRで測定した結果、 SiO_2 の含有量は検出下限値以下であった。

[0092] バナジウムと鉄の含有量は、ICP-AESにより測定した。

[0093] [負極の作製]

導電層を有するケイ素含有材料A1と、黒鉛とを、5：95の質量比で含む混合物と、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(CMC-Na)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)とを、97.5：1.0：1.5の質量比で混合し、水を添加した後、混合機(プライミクス製、T.K.ハイビスミックス)を用いて攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、銅箔の両面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に密度 1.6 g/cm^3 の負極合材層が形成された負極A2を得た。

[0094] [正極の作製]

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、95：2.5：2.5の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加した後、混合機(プライミクス社製、T.K.ハイビスミックス)を用いて攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔の両面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に密度 3.6 g/cm^3 の正極合材層が形成された正極を得た。

[0095] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを3：7の体積比で含む混合溶媒に LiPF_6 を濃度 1.0 mol/L で溶解して非水電解液を調製した。

[0096] [二次電池の作製]

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、 105°C で2時間真空乾燥した後、非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、二次電池A1を得た。

[0097] <比較例1>

Si粉末と $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 粉末との混合物に炭化バナジウムを添加せず、鉄を

添加して、鉄 1.7 質量%を含むシリケート複合粒子（ケイ素含有材料 R 1）を合成したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、負極 R 1 および二次電池 R 1 を得た。

[0098] [評価]

(サイクル寿命)

実施例 1 および比較例 1 の各電池について、以下の条件で充放電を繰り返し、サイクル寿命を評価した。

[0099] <充電>

25℃で、1 I t (800 mA) の電流で電圧が 4.2 V になるまで定電流充電を行い、その後、4.2 V の電圧で電流が 1/20 I t (40 mA) になるまで定電圧充電した。

[0100] <放電>

25℃で、1 I t (800 mA) の電流で電圧が 2.75 V になるまで定電流放電を行った。

[0101] 充電と放電との間の休止期間は 10 分とした。1 サイクル目の放電容量の 80% に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 1 に示す。

[0102] [表1]

電池	V	Fe	サイクル寿命
A 1	30ppm	1.3 質量%	359
R 1	-	1.7 質量%	333

[0103] 表 1 より、リチウムイオン伝導相内にバナジウムを含む粒子を分散させることで、リチウムイオン伝導相内に鉄を分散させる場合に比べて、サイクル寿命が顕著に向上することが理解できる。

産業上の利用可能性

[0104] 本開示に係る二次電池負極は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源となる二次電池において有用である。

符号の説明

- [0105] 1 電極群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 ガスケット
- 8 封栓
- 10 導電層を有するシリケート複合粒子
- 11 リチウムシリケート相
- 12 シリコン粒子
- 13 シリケート複合粒子（母粒子）
- 14 導電層
- 15 バナジウムを含む粒子

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素含有材料を含み、
前記ケイ素含有材料は、リチウムイオン伝導相と、前記リチウムイオン伝導相内に分散したシリコン粒子と、前記リチウムイオン伝導相内に分散したバナジウムを含む粒子と、を含む、二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記ケイ素含有材料に含まれる前記バナジウムの含有量が、1000 ppm以下である、請求項1に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記バナジウムを含む粒子が、バナジウム合金および炭化バナジウムからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記バナジウムを含む粒子が、鉄を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 前記ケイ素含有材料に含まれる前記鉄の含有量が、0.01質量%以上、10質量%以下である、請求項4に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記シリコン粒子の平均粒径は、1 nm以上、1000 nm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記リチウムイオン伝導相は、ケイ素酸化物相、シリケート相および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 前記リチウムイオン伝導相は、前記シリケート相を含み、
前記シリケート相は、アルカリ金属元素および第II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、請求項7に記載の二次電池用負極活物質。
- [請求項9] 前記シリケート相は、さらに元素Mを含み、
前記元素Mは、B、Al、Zr、Nb、Ta、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、FおよびWからなる

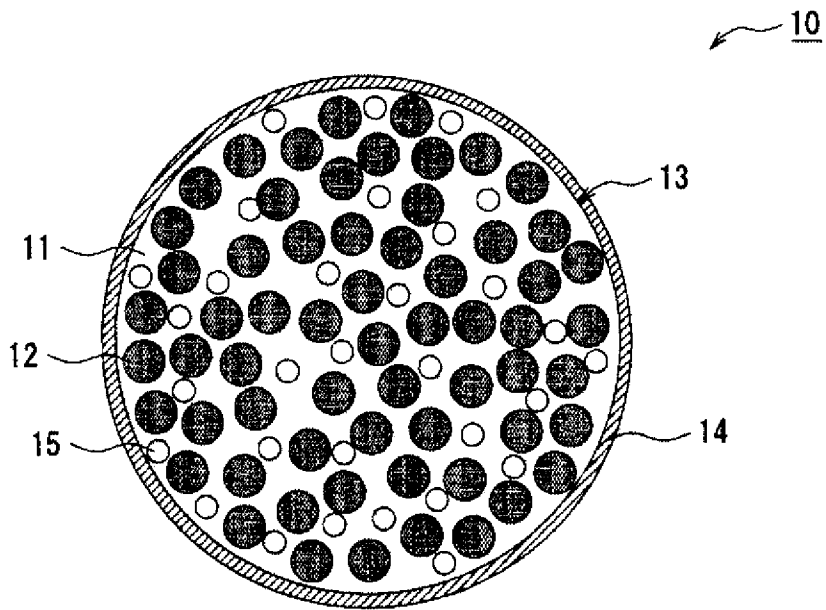
群より選択される少なくとも1種である、請求項8に記載の二次電池用負極活物質。

[請求項10] 前記シリケート相は、式： $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートを含む、請求項7～9のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質。

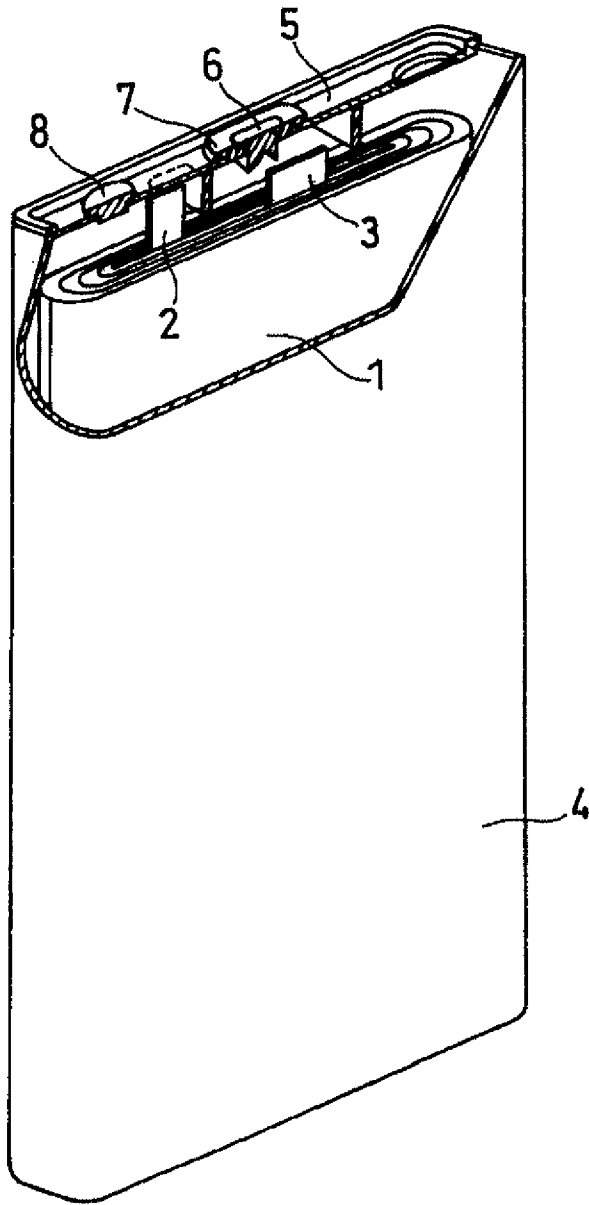
[請求項11] 正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記負極が、請求項1～10のいずれか1項に記載の二次電池用負極活物質を含む、二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i
 FI: H01M4/38 Z, H01M4/36 A

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. H01M4/36, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/151016 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 August 2019, paragraphs [0013], [0034], [0056]-[0061], [0084], [0085], [0112], [0113]	1, 4-11
X	WO 2019/131724 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 July 2019, paragraphs [0029], [0051]-[0056], [0068], [0073]	1, 6-9, 11
A	JP 2013-086979 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 13 May 2013	1-11
A	JP 2014-120324 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 30 June 2014	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- “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
23.03.2021

Date of mailing of the international search report
06.04.2021

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2021/001564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-056722 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 March 2014	1-11
A	CN 107863503 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 30 March 2018	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/001564

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/151016 A1	08.08.2019	(Family: none)	
WO 2019/131724 A1	04.07.2019	(Family: none)	
JP 2013-086979 A	13.05.2013	(Family: none)	
JP 2014-120324 A	30.06.2014	(Family: none)	
JP 2014-056722 A	27.03.2014	(Family: none)	
CN 107863503 A	30.03.2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/36; H01M4/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/151016 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08) [0013], [0034], [0056]-[0061], [0084]-[0085], [0112]-[0113]	1,4-11
X	WO 2019/131724 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) [0029], [0051]-[0056], [0068], [0073]	1,6-9,11
A	JP 2013-086979 A (太平洋セメント株式会社) 13.05.2013 (2013-05-13)	1-11
A	JP 2014-120324 A (太平洋セメント株式会社) 30.06.2014 (2014-06-30)	1-11
A	JP 2014-056722 A (旭硝子株式会社) 27.03.2014 (2014-03-27)	1-11
A	CN 107863503 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 30.03.2018 (2018-03-30)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.03.2021	国際調査報告の発送日 06.04.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上野 文城 4X 1780 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/001564

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2019/151016 A1	08.08.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/131724 A1	04.07.2019	(ファミリーなし)	
JP 2013-086979 A	13.05.2013	(ファミリーなし)	
JP 2014-120324 A	30.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 2014-056722 A	27.03.2014	(ファミリーなし)	
CN 107863503 A	30.03.2018	(ファミリーなし)	