

(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
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081534 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078656
- (22) 国際出願日: 2011年12月12日(12.12.2011)
- (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 2010-279686 2010年12月15日(15.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 大輔 (INOUE, Daisuke) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 清水 春香 (SHIMIZU, Haruka) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 松嶋 英明 (MATSUSHIMA,

Hideaki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 井手 仁彦 (IDE, Hitohiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 柴村 なつみ (SHIBAMURA, Natsumi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

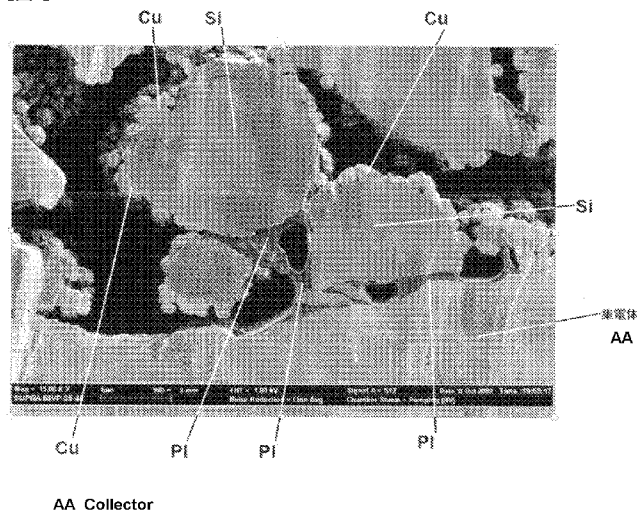
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極

[図1]



(57) Abstract: Provided is a negative electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery in which a negative electrode active material undergoes less expansion and contraction during the intercalation and separation of lithium ions caused by charging and discharging, and which provides the battery with better charge/discharge cycle characteristics. The negative electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery is provided with a negative electrode active material layer that includes particles of a silicon-containing negative electrode active material. In the active material layer, a polyimide, a polyamide, or a polyamide-imide is adhered to at least a part of the surface of the particles, producing a condition in which the multiple particles are joined together by the polyimide, polyamide, or polyamide-imide.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/081534 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

充放電によるリチウムイオンの挿入・脱離時における負極活物質の膨張収縮が緩和され、電池の充放電サイクル特性が向上した非水電解液二次電池用負極を提供すること。非水電解液二次電池用負極は、ケイ素を含有する負極活物質の粒子を含む負極活物質層を備える。前記活物質層においては、ポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドが、前記粒子の表面の少なくとも一部に固着している。かつポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドを介して複数の前記粒子が連結した状態になっている。

明 細 書

発明の名称： 非水電解液二次電池用負極

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に用いられる負極に関する。更に本発明は、該負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池の負極は一般に、充電によってリチウムイオンを挿入可能な材料からなる活物質の粒子を、バインダ、導電材及び溶剤と混合し、それによって得られた合剤を集電体の表面の塗布した後、塗膜を乾燥させ、更にプレス加工を施して製造される。活物質としては、従来グラファイト等の炭素系材料が用いられてきたが、近年では容量が更に高い材料であるケイ素系活物質やスズ系活物質等の使用も検討されている。

[0003] これら高容量の活物質は、リチウムイオンの挿入脱離による体積変化が大きいことから、充放電を繰り返すにつれて活物質層からの脱落が起こりやすいという不都合がある。この不都合を解消するための手段の一つとして、本出願人は先に、活物質の粒子を含む活物質層を備え、該粒子間にリチウム化合物の形成能の低い金属材料が電解めっきによって析出しており、該活物質層の表面が、該金属材料と同種の金属材料からなる表面層によって連続に又は不連続に被覆されている非水電解液二次電池用負極を提案した（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4053576号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記の文献の記載の負極によれば、充放電によって該粒子が膨張収縮することに起因して微粉化しても、その脱落が起こりづらくなるという利点があ

る。しかも、非水電解液が活物質層へ容易に到達するので、初期充電の過電圧を低くすることができるという利点もある。しかし、非水電解液二次電池に要求される性能はますます厳しくなっており、高容量で、高サイクル特性を有する非水電解液二次電池が求められている。

[0006] したがって本発明の課題は、前述した従来技術の負極よりも各種の性能が一層向上した非水電解液二次電池用負極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ケイ素を含有する負極活物質の粒子を含む負極活物質層を備え、

前記活物質層においては、ポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドが、前記粒子の表面の少なくとも一部に固着しており、かつポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドを介して複数の前記粒子が連結した状態になっていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、充放電によるリチウムイオンの挿入・脱離時における負極活物質層の膨張収縮が緩和され、電池の充放電サイクル特性が向上する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1で得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近の走査型顕微鏡像である。

[図2]実施例及び比較例で得られた負極を用いたリチウム二次電池の初回充放電時の電池厚みの変化を表すグラフである。

[図3]実施例及び比較例で得られた負極を用いたリチウム二次電池に対して充放電を繰り返したときの電池厚みの変化を表すグラフである。

[図4]実施例及び比較例で得られた負極を用いたリチウム二次電池の充放電サイクル特性を表すグラフである。

[図5]上方の写真は、実施例5で得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近の走査型顕微鏡像であり、下方の写真は、その一部を拡大し

た走査型顕微鏡像である。

[図6]実施例5及び比較例2で得られた負極を使用して作成したコインセルについて、初回充放電時における容量と電圧の関係を示したグラフである。

[図7]実施例5及び比較例2で得られた負極を使用して作成したコインセルについて、充放電を繰り返したときの容量の変化を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の負極は、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池に用いられるものである。この負極は、活物質層の構造に特徴の一つを有するものである。

活物質層は、ケイ素を含有する負極活物質の粒子を含んでいる。ケイ素を含有する負極活物質としては、充放電によってリチウムイオンの挿入脱離が可能な材料が用いられる。そのような材料としては、例えば純ケイ素； SiO や SiO_2 等のケイ素酸化物； SiB_4 、 SiB_6 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 Mg_2Si 等のケイ素合金；ホウ素、リン、鉄が固溶したケイ素固溶体等のケイ素固溶体； Si_3N_4 や SiC 等のケイ素化合物などが挙げられる。

[0011] 負極活物質粒子の形状は、本発明において特に臨界的でなく、様々な形状の粒子を用いることができる。例えば球状、多面体状、紡錘状、板状若しくは不定形又はそれらの組み合わせを用いることができる。

負極活物質粒子の粒径は、電池の具体的な用途に応じて適切な大きさを選択することができる。一般的には、レーザー回折散乱法によって測定された D_{50} の値が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $2 \mu\text{m}$ 以上或いは $5 \mu\text{m}$ 以下のものが好適に用いられる。

[0012] 活物質層においては、活物質粒子どうしの結着剤としてポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミド（以下、これらを総称して「ポリイミド等」とも言う。）が用いられている。

ポリイミド等は、活物質粒子の表面の少なくとも一部に固着している。

ポリイミド等の固着の形態として特に好ましい形態は、活物質粒子の表面

を少なくとも一部において面状に固着している形態である。「面状」とは、膜状と同義であり、点状に散在している状態と対極にある状態である。また、当該技術分野においてしばしば用いられる結着剤であるスチレンブタジエンゴム（SBR）もまた、活物質粒子の表面において、面状に存在しておらず、散点状に存在していることが、本発明者らの検討の結果判明している。また、「固着」とは、活物質粒子とポリイミド等との間に機械的な結合力（例えば係合や嵌合等のアンカー効果）又は化学的な結合力が生じるような状態で結合している状態であり、活物質粒子とポリイミド等を単に混合して両者が結果的に接触しているだけ状態は「固着」に当たらない。

活物質粒子の表面にポリイミド等を面状に固着させるための方法については後述する。

[0013] ポリイミド等は、活物質粒子の表面の全域を被覆しているのではなく、該表面にポリイミド等の非固着域を一部残すような態様で、該表面に固着していることが好ましい。活物質粒子は、隣接する粒子の互いの非固着域において接触すると共に、その接触点の周辺にポリイミド等が固着して連結しているのが好ましい。このように該非固着域を通じて活物質粒子どうしが接触することで電子伝導性を確保することができる。

[0014] 活物質粒子の表面に面状に固着しているポリイミド等は、当該粒子と隣合う別の活物質の表面に固着しているポリイミド等からなる連結部位を介して一体的に連結している。すなわち、上述したように、活物質粒子は隣接する粒子同士接触すると共に、その接触点の周辺に固着したポリイミド等が互いに連結して連結部位を形成している。

ポリイミド等からなる該連結部位は、活物質粒子にリチウムイオンが挿入され膨張するときに、該粒子との固着状態を維持したままで伸長が可能である。このことによって、膨張に起因する活物質粒子の活物質層からの脱落が効果的に防止され、充放電のサイクル特性が向上する。また、このことは、充電に伴う電池の厚みの増加の抑制にも寄与する。充電に伴う電池の厚みの増加の抑制は、本発明の負極を、携帯電話用の電池のように、電池収容スペ

ースが限られている場面で用いられる電池に適用した場合に特に有効である。

[0015] 一方、放電によって活物質粒子からリチウムイオンが脱離すると該粒子は収縮するところ、連結部位も該粒子の収縮に伴い収縮が可能である。このように、ポリイミド等からなる連結部位は、活物質粒子どうしをあたかもバネのように連結しているので、該粒子が活物質層から脱落することが効果的に防止される。

[0016] 活物質粒子どうしが、ポリイミド等からなる連結部位を介して連結していることに加え、該粒子の連結の態様も、本発明の特徴の一つである。すなわち、活物質層の縦断面を観察したときに、活物質の粒子は、その複数個が、前記の連結部位を介して連結している。粒子どうしの連結の形態に特に制限はない。

特に好ましい形態においては、複数個の粒子が、前記の連結部位を介して数珠状に連結している。

好ましい形態である数珠状の連結は、直線状でもよく、あるいは蛇行状でもよい。また、数珠状の連結は、文字どおり環状になっていてもよく、あるいは非環状でもよい。

更に、数珠状の連結は、一本の線となる態様でもよく、あるいは枝分かれの態様であってもよい。複数の活物質粒子が数珠状に連結していることで、活物質粒子の膨張による体積の増加が、数珠状の連結の再配置によって一層緩和され、充電に伴う電池の厚みの増加が一層抑制される。

このように複数個の活物質粒子が数珠状に連結するようにするには、例えば負極合剤を集電体に塗布した後、後述するように、比較的低温で加熱して乾燥させるようにすればよい。但し、この方法に限定するものではない。急激に乾燥させるのではなく、緩やかに乾燥させることにより、溶媒が揮発する経路が生じ、この経路に沿って活物質粒子が配列されるのではないかと考えることができる。

[0017] 以上の有利な効果を一層顕著なものとする観点から、活物質層中に含まれ

るポリイミド等の割合は、活物質粒子の重量に対して1～15重量%、特に2重量%以上或いは10重量%以下であることが好ましい。活物質層に含まれるポリイミド等の割合は以下の方法により測定することができる。

本発明の負極は、ポリイミド等以外の有機物は含んでいない。したがって、負極の重量から負極に含まれている有機物以外の元素の重量、すなわちSi、Cu、Al、Fe、Ca、F、P及びC等の無機物の重量を差し引くことで有機物の重量を求め、その有機物の重量を活物質層の重量で除することで活物質層中に含まれるポリイミド等の割合を算出することができる。具体的には次の操作を行う。

先ず負極の重量を測定する。また、負極から活物質層を除去して集電体の重量を測定する。次に、負極を完全溶解させて無機物の全重量を、ICP発光分析装置を用いて測定する。そして、負極の重量から無機物の全重量を差し引き有機物の重量を算出する。また、無機物の全重量のうち、集電体以外の構成材料の重量を算出し、算出された値と有機物の重量とを足し合わせて活物質層の重量を算出する。そして、有機物の重量を活物質層の重量で除し、更に100を乗じることで、活物質層に含まれるポリイミド等の割合を算出する。

[0018] 本発明においては、結着剤として、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミドのうちのいずれを用いてもよい。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせてもよい。更にこれらの結着剤以外の結着剤を更に併用してもよい。

[0019] 本発明において用いることのできるポリイミド等としては、市販のものを制限なく用いることができる。特にポリアミドとしては、200～400℃のガラス転移点T_gを有するものを用いることが好ましい。ポリアミドイミドとしても、200～400℃のガラス転移点T_gを有するものを用いることが好ましい。

[0020] 活物質層中には、活物質粒子及びポリイミド等に加え、導電材が含まれていてもよい。

導電材としては、例えば金属微粉や、アセチレンブラック等の導電性炭素材料の粉末等を用いることができる。導電材として金属微粉を用いる場合には、S n、Z n、A g 及び I n 等のリチウムイオン伝導性有する金属又はこれらの金属の合金等の微粉を用いることが好ましい。

[0021] 活物質粒子は、その表面のうち、ポリイミド等が固着していない部位に、リチウム化合物の形成能の低い金属が固着していることも好ましい（以下、この金属を「固着金属」という）。固着金属によって、活物質粒子間の電子伝導性がさらに良好となり、電極の機能低下をさらに防止することができる。

ここでいう「固着」とは、上述したポリイミド等の固着と同義であり、活物質粒子と固着金属との間に機械的な結合力（例えば係合や嵌合等のアンカー効果）又は化学的な結合力が生じるような状態で結合している状態をいう。したがって、活物質粒子と金属粒子とを単に混合して両者が結果的に接触しているだけの状態は「固着」に当たらない。

また「リチウム化合物の形成能が低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

[0022] 固着金属は、活物質粒子の表面において、該固着金属からなる複数の小粒状体が緻密に固着して、複数の該小粒状体全体として面状に存在していることが好ましい。かつ、活物質粒子は、隣り合う活物質粒子と粒子同士接触すると共に、その接触点の周辺に固着したポリイミド等が互いに連結して連結部位を形成し、さらにまた、部分的には、固着金属からなる1又は複数の小粒状体を介しても連結していることが好ましい。この連結は、上述したポリイミド等からなる連結部位を介した活物質粒子の連結を補強するような態様であることが好ましい。

[0023] 固着金属は、該固着金属からなる複数の小粒状体が緻密に集合して、活物質層の厚み方向全域にわたって三次元の網目構造を形成していることが好ましい。「緻密に集合」とは、複数の小粒状体が直接に隙間なく寄り集まり、

かつ隣り合う小粒状体間において機械的な結合力（例えば係合や嵌合等のアンカー効果）又は化学的な結合力が生じるような状態で存在していることをいう。したがって、活物質粒子と金属粒子とを単に混合しただけの状態においては、該金属粒子は緻密に集合した状態になっていない。

[0024] 固着金属としては、上述のとおり、リチウム化合物の形成能の低い金属が用いられる。そのような金属としては、例えばCu、Ni、Fe、Co等又はこれらの金属の合金等が挙げられる。

固着金属からなる小粒状体は、その粒径が、活物質粒子の粒径よりも小さい。小粒状体の平均粒径は0.06～1 μm程度、特に0.06～0.5 μm程度であることが好ましい。ここでいう粒径とは、活物質層の電子顕微鏡像から測定された直径のことである。

[0025] 活物質粒子に固着金属が固着しているか否かにかかわらず、活物質層中には、非水電解液の流通が可能な空隙が存在していることが好ましい。この空隙は、活物質層の厚み方向全域にわたる三次元網目状であることが好ましい。このような空隙の存在によって、活物質層の全体を有効に利用できる。

[0026] 本発明の負極は、ポリイミドを用いる場合には、次に述べる方法によって好適に製造される。

まず、負極合剤を、Cu等からなる集電体の表面に塗布する。負極合剤は、活物質粒子及びポリイミドの前駆体化合物を含む。この前駆体化合物としては、ポリイミドの技術分野においてよく知られている化合物であるポリアミック酸（ポリアミド酸）を用いることができる。負極合剤は、必要に応じ、更に金属微粉やアセチレンブラック等の導電材、前駆体化合物を重合させるための触媒、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒等を含んでいてもよい。特に、導電材として金属微粉、とりわけSn、Zn、Ag及びInなどのリチウムイオン伝導性の高い金属又はこれらの金属の合金等の微粉を用いることが好ましい。この製造方法においては、負極合剤に、ポリイミドそのものではなく、重合によってポリイミドを生成する化合物である前駆体化合物を含有させる点が重要である。そして、活物質層の形成過程において前

駆体化合物を重合させてポリイミドを生成させることで、所望の構造を有する活物質層が得られる。

[0027] 負極合剤における前駆体化合物の使用量は、活物質粒子 100 重量部に対して 1～15 重量部、特に 2 重量部以上或いは 10 重量部以下であることが好ましい。また、導電材を用いる場合には、該導電材の使用量は、活物質粒子 100 重量部に対して 1～10 重量部、特に 2 重量部以上或いは 5 重量部以下であることが好ましい。

[0028] 負極合剤を集電体の表面に塗布したら、次いで塗膜を加熱して有機溶剤を揮発させるとともに前駆体化合物の重合を開始させる。

本製造方法においては、前駆体化合物の重合条件を調整することで、活物質粒子の表面にポリイミドを首尾良く面状に固着させることができる。また、ポリイミドからなる連結部位を首尾良く形成することができる。また、活物質粒子と集電体とをポリイミドからなる連結部位で連結することができる。

[0029] 前駆体化合物の重合条件として、多段階の加熱を行うことが有利であることが、本発明者らの検討の結果判明した。特に、少なくとも 2 段階、好適には少なくとも 3 段階、さらに好ましくは 4 段階の加熱を行うことが有利である。例えば、2 段階の加熱を行う場合には、1 段階目の加熱を 100～150℃で行うことが好ましく、2 段階目の加熱を 200～400℃で行うことが好ましい。

加熱時間に関しては、1 段階目の加熱時間を 2 段階目の加熱時間と同じか又はそれよりも長くすることが好ましい。例えば、1 段階目の加熱時間を 120～300 分、特に 180 分以上或いは 240 分以下に設定し、2 段階目の加熱時間を 30～120 分、特に 30～60 分に設定することが好ましい。

[0030] 3 段階の加熱を行う場合には、上述した 2 段階の加熱において、1 段階目と 2 段階目の中間の加熱温度を採用することが好ましい。

この中間の加熱は、150～190℃で行うことが好ましい。加熱時間は

、 1 段階目及び 2 段階目の時間と同じか又は 1 段階目と 2 段階目の中間の時間とすることが好ましい。つまり、 3 段階の加熱を行う場合には、各段階で加熱時間を同じにするか、又は段階が進むにつれて加熱時間を短くすることが好ましい。

さらに 4 段階の加熱を行う場合には、 3 段階目よりも高い加熱温度を採用することが好ましい。

[0031] 加熱を何段階で行うかにかかわらず、加熱はアルゴン等の不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

また、加熱処理のときには、活物質層をガラス板等の押さえ部材で押さえることも好ましい。こうすることで、有機溶媒が潤沢な状態で、つまりポリアミック酸が有機溶媒中にあたかも飽和したような状態で、該ポリアミック酸を重合させることができるので、生成するポリイミドの分子鎖どうしが絡まりやすくなるからである。

[0032] 以上の多段階加熱を行うことで、負極合剤に含まれている有機溶媒を徐々に揮発させることができ、それによって前駆体化合物を十分に高分子量化させることが可能になるとともに、活物質粒子の表面の広い範囲にわたりポリイミドを固着させることができる。また、ポリイミドからなる連結部位を首尾良く形成することができる。このように、本製造方法においては、いわば *in situ* の重合によってポリイミドを生成させることで、目的とする構造の活物質層を得ている。また、以上の操作によって、活物質層中にはその厚み方向全域にわたる三次元網目状の空隙が形成される。

[0033] 結着剤として、ポリアミド及びポリアミドイミドを用いる場合には、上述したポリイミドの場合と異なり、負極合剤中に、活物質の粒子や、アセチレンブラック及び金属微粉等の導電材等に加えて、ポリアミド及び／又はポリアミドイミドを添加して該合剤を調製し、該合剤を集電体の表面に塗布すればよい。

[0034] 特に結着剤としてポリアミド又はポリアミドイミドを用いる場合には、ポリアミド又はポリアミドイミド及び活物質の粒子を含む負極合剤を集電体の

表面に塗布し、その後 $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ （該 T_g はポリアミド又はポリアミドイミドのガラス転移点を表す）の温度範囲、特に $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度範囲で塗膜を乾燥することで活物質層を形成することが好ましい。このような乾燥を行うことでサイクル特性が一層向上することが、本発明者らの検討の結果判明した。サイクル特性の更に一層の向上は、前記の乾燥を $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 、中でも特に $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度範囲で行うと一層顕著なものとなる。

ポリアミド又はポリアミドイミドのガラス転移点は、TG-DTA6200（SII（株）社製）を用いて、Ar 雰囲気下、走査速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定して測定される。

[0035] 前記の乾燥は、Ar 雰囲気下に、好ましくは1～5時間、更に好ましくは1～3時間行われる。

[0036] 本発明者らが検討した結果、結着剤としてポリアミド又はポリアミドイミドを用いる場合の塗膜の乾燥によるサイクル特性の向上は、乾燥後に、活物質粒子に固着金属を固着させるか否かにかかわらず観察されることが判明した。

[0037] このようにして、目的とする構造の活物質層を有する負極が得られる。

活物質層において、活物質粒子に、固着金属を固着させるためには、上述の操作の後に、次に述べる操作を行えばよい。すなわち、上述の操作によって得られた負極を、固着金属のイオンが含まれているめっき液中に浸漬して、活物質粒子間にめっき液を浸透させる。この状態下に電解めっき又は無電解めっきを行い、該活物質層内に固着金属を析出させる。固着金属の析出は、活物質粒子の表面のうち、ポリアミド又はポリアミドイミドが固着していない部位に優先的に生じる。また、固着金属の析出は、該金属の核粒子の発生及び該核粒子の成長を経て行われるので、複数の小粒状体の生成を伴う。その結果、固着金属は、活物質粒子の表面において、該固着金属からなる複数の小粒状体が緻密に固着して、複数の該小粒状体全体として面状に存在するようになる。小粒状体の成長が更に進行すると、隣り合う活物質粒子が、1

又は複数の小粒状体を介して連結するようになる。そして、最終的には、固着金属による連続した三次元の網目構造が、活物質層の厚み方向全域にわたって形成される。その結果、活物質の粒子の表面には、ポリアミド又はポリアミドイミドによって被覆されている部位と、固着金属によって被覆されている部位が存在することになる。以上の操作の詳細は、例えば本出願人の先の出願に係る特開2006-155900号公報に記載されている。

[0038] このようにして製造された負極は、正極、セパレータ、非水電解液等とともに用いられて非水電解液二次電池を構成する。

正極は、例えば集電体の少なくとも一面に正極活物質層が形成されてなるものである。正極活物質層には活物質が含まれている。正極活物質としては、当該技術分野において従来知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば各種のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。そのような物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2x}\text{Co}_{1-3x})\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1/3$ である）、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ （式中、 $0 < z \leq 0.1$ であり、MはCo、Ni、Fe、Mg、Zn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。）などが挙げられる。

[0039] 負極及び正極とともに用いられるセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。

[0040] 非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系有機溶媒、フルオロエチレンカーボネート等の前記カーボネート系有機溶媒の一部をフッ素化したフッ素系有機溶媒等の1種又は2種以上の組み合わせが用いられる。具体的には、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルフルオロカーボネート、ジメチルフルオロカーボ

ネート等を用いることができる。リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0041] なお、本明細書において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0043] [実施例1]

(1) 負極合剤の調製

Siの粒子からなる粉体($D_{50}=2.7\mu\text{m}$)を負極活物質として用いた。該負極活物質100重量部に対して、導電材（アセチレンブラック）1重量部、ポリイミドの前駆体化合物（ポリアミック酸）7重量部を添加した。更に、負極活物質100重量部に対して、N-メチル-2-ピロリドン100重量部を添加した。これらの混合によって負極合剤を得た。

[0044] 上記の D_{50} は、レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器（日機装株式会社製「Microtrac No. 9320-X100」）を用い、サンプル（粉体）を水溶性溶媒に投入し、 40mL/sec の流速中、 $30\text{wt\%}$ の超音波を150秒間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「HRA（X100）」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから求めた値である。

[0045] (2) 負極合剤の塗布及び加熱処理

負極合剤を、厚み $18\ \mu\text{m}$ の電解銅箔上に片面塗布した。次いで、減圧 Ar 雰囲気下において塗膜を加熱して前駆体化合物の重合を行った。加熱は 3 段階で行った。1 段階目の加熱は、 120°C で 240 分間行った。2 段階目の加熱は、 180°C で 60 分間行った。3 段階目の加熱は、 200°C で 60 分間行った。加熱の間、塗膜が形成された集電体を、2 枚のガラス板に挟持しておいた。

この際、活物質層中に含まれるポリイミドの割合は、活物質粒子の重量に対して 7 重量%であった。

[0046] (3) 固着金属の析出

本出願人の先の出願に係る特開 2006-155900 号公報に記載の方法にしたがい固着金属を析出させた。前項 (2) で処理された塗膜を、集電体ごと、以下の浴組成を有するピロリン酸銅浴に浸漬させた。そして電解によって、塗膜に対して銅のめっきを行った。電解の条件は以下のとおりとした。陽極には DSE を用いた。電源は直流電源を用いた。電解めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させた。このようにして固着金属の析出を行い、目的とする負極を得た。ピロリン酸銅浴における P_2O_7 の重量と Cu の重量との比 ($\text{P}_2\text{O}_7/\text{Cu}$) は 7 とした。

- ・ピロリン酸銅三水和物： $105\ \text{g}/\text{l}$
- ・ピロリン酸カリウム： $450\ \text{g}/\text{l}$
- ・硝酸カリウム： $30\ \text{g}/\text{l}$
- ・浴温度： 50°C
- ・電流密度： $3\ \text{A}/\text{dm}^2$
- ・pH：アンモニア水とポリリン酸を添加して pH 8.2 になるように調整した。

[0047] このようにして得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近の走査型顕微鏡像を図 1 に示す。同図から明らかなように、ポリイミド (PI) は Si からなる活物質粒子の表面に面状に固着していた。また、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミド (PI) からな

る連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。更に、活物質粒子と集電体も、ポリイミド（P I）からなる連結部位によって連結していた。

[0048] また、S i からなる活物質粒子の表面には、C u からなる固着金属の小粒状体が多数固着していた。小粒状体は緻密に集合していた。更に、隣り合う活物質粒子は、ポリイミド（P I）からなる連結部位によって連結すると共に、一部では、C u からなる固着金属の 1 個又は複数個の小粒状体を介しても連結していた。

[0049] [実施例 2]

実施例 1 で調製した負極合剤において、前駆体化合物及び導電材の使用量を、負極活物質 1 0 0 重量部に対してそれぞれ 2 . 5 重量部及び 3 . 5 重量部とした。これ以外は実施例 1 と同様にして負極を得た。ポリイミド（P I）の固着状態は、実施例 1 と同様であった。

この際、活物質層中に含まれるポリイミドの割合は、活物質粒子の重量に対して 3 重量%であった。

[0050] [比較例 1]

実施例 1 で調製した負極合剤において、前駆体化合物に代えてスチレンブタジエンゴムを用いた。その使用量は、負極活物質 1 0 0 重量部に対して 2 . 5 重量部とした。また、導電材の使用量を、負極活物質 1 0 0 重量部に対して 3 . 5 重量部とした。これ以外は実施例 1 と同様にして、負極を得た。実施例 1 と同様の固着状態であった。得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で拡大観察したところ、スチレンブタジエンゴムは、活物質粒子の表面に散点状に固着していた。また、スチレンブタジエンゴムは、隣り合う活物質粒子どうしを連結していなかった。

[0051] [評価]

実施例及び比較例で得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電を繰り返したときの電池の膨張収縮の程度を測定した。また、充放電のサイクル特性を測定した。二次電池を次の手順で作製した。正極活物質とし

て、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ に、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Ti}_{0.2}(\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_{0.1}\text{O}_2$ を20重量%添加したものをを用いた。これを、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンとともに、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに懸濁させ正極合剤を得た。配合の重量比は、正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン＝88：6：6とした。この正極合剤をアルミニウム箔（厚さ20 μm ）からなる集電体にアプリータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、荷重0.5ton/cmのロールプレスを行い、正極を得た。電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1：1体積比混合溶媒に1mol/lの LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。セパレータとして、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。これらを用いて得られたラミネートセル（電極サイズ：負極42mm×31mm、正極40mm×29mm）を得た。

[0052] このラミネートセルについて以下の方法で充放電を繰り返し行い、厚みの変化を測定した。初回充放電時の厚みの変化を図2に示す。また、繰り返し充放電を行ったときの厚みの変化を図3に示す。更に、充放電のサイクル特性を図4に示す。充電は、4.2Vまで行い、定電流、定電圧（CC-CV）のモードで電流値がC/5となったところで充電完了とした。放電は2.7Vまで行い、定電流（CC）のモードとした。充電及び放電のレートは、1回目は0.05C、2～5回目は0.1C、6回目以降は0.5Cとした。ラミネートセルの厚みは、その最大幅広面の中央部の位置においてマイクロメータを用いて測定した。充放電サイクル特性の測定においては、初期の容量に対する各サイクルの容量を百分率で表示した（容量維持率）。

[0053] 図2及び図3に示す結果から明らかなとおり、実施例の負極を用いた電池は、比較例の負極を用いた電池よりも、充放電に起因する電池の厚みの変化が小さいことが判った。また、図4に示す結果から明らかなとおり、実施例の負極を用いた電池は、比較例の負極を用いた電池よりも、良好なサイクル特性を示すことが判った。

[0054] [実施例3及び4]

(1) 負極合剤の調製

S i の粒子からなる粉体($D_{50}=2.7\ \mu\text{m}$)を負極活物質として用いた。該負極活物質100重量部に対して、導電材1重量部、ポリアミドイミド($T_g=325^\circ\text{C}$)10重量部を添加した。更に、負極活物質100重量部に対して、N-メチル2-ピロリドン100重量部を添加した。これらの混合によって負極合剤を得た。

[0055] (2) 負極合剤の塗布及び加熱処理

負極合剤を、厚み $18\ \mu\text{m}$ の電解銅箔上に片面塗布した。次いで、Ar雰囲気下において塗膜を1時間加熱乾燥した。乾燥温度は 300°C (実施例3)及び 350°C (実施例4)とした。

この際、活物質層中に含まれるポリイミドの割合は、活物質粒子の重量に対して10重量%であった。

[0056] [評価]

実施例3及び4並びに比較例1で得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電を繰り返したときのサイクル特性を測定した。二次電池は次の手順で作製した。正極活物質としては金属リチウムを用いた。電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積比混合溶媒に $1\ \text{mol/l}$ のLiPF₆を溶解した溶液を用いた。セパレータとして、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。これらを用いて得られたコインセル(電極サイズ:負極 $14\ \text{mm}\phi$ 、正極 $15\ \text{mm}\phi$)を得た。

[0057] このコインセルについて以下の方法で充放電を繰り返し行い、サイクル特性を測定した。充電は、 $0.001\ \text{V}$ まで行い、定電流・定電圧(CC-CV)のモードで電流値が $0.2\ \text{C}$ となったところで充電完了とした。放電は $1.5\ \text{V}$ まで行い、定電流(CC)のモードとした。充電及び放電のレートは、1回目は $0.05\ \text{C}$ 、2回目以降は $0.1\ \text{C}$ とした。その結果、10サイクル充放電後の容量維持率は、実施例3で得られた負極を用いた場合には86%、実施例4では91%であるのに対して、比較例1で得られた負極を用いた場合には、55%という低い値になった。また、実施例3及び4の負

極を用いた電池において1サイクル充放電後に電池を解体して負極の状態を電子顕微鏡観察したところ、集電体と活物質粒子との間の結着剤による結合状態は、実施例3及び4で大差はなかった。活物質粒子どうしの結合状態は、実施例3では結着剤による活物質粒子どうしの面状の結合状態が確認されたが、実施例4では結着剤の剥離が一部観察された。

[0058] [実施例5]

(1) 負極合剤の調製

Siの粒子からなる粉体($D_{50}=2.7\mu\text{m}$)を負極活物質として用いた。該負極活物質100重量部に対して、導電材(アセチレンブラック)5重量部、ポリイミドの前駆体化合物(ポリアミック酸)5重量部を添加した。さらに、負極活物質100重量部に対して、N-メチル-ピロリドン100重量部を添加した。これらを混合して負極合剤を得た。

[0059] (2) 負極合剤の塗布及び加熱処理

上記の如く得られた負極合剤を、厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔上に片面塗布した。次いで、減圧Ar雰囲気下において塗膜を加熱して前駆体化合物の重合を行い、負極を作製した。この際、加熱は4段階で行った。1段階目の加熱は 120°C で240分間行った。2段階目の加熱は 180°C で60分間行った。3段階目の加熱は 200°C で60分間行った。4段階目の加熱は 300°C で60分間行った。加熱の間、塗膜が形成された集電体を2枚のガラス板に挟持しておいた。

この際、活物質層中に含まれるポリイミドの割合は、活物質粒子の重量に対して5重量%であった。

[0060] このようにして得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で観察したところ、隣り合う活物質粒子どうしが互いに接触すると共に、ポリイミド(PI)からなる連結部位によって隣り合う活物質粒子どうしが連結し、数珠状になっていた。更に、活物質粒子と集電体も、ポリイミド(PI)からなる連結部位によって連結していた。

[0061] [比較例2]

(1) 負極合剤の調製

実施例5の負極合剤の調製において、ポリイミドの前駆体化合物に代えてスチレンブタジエンゴムを用いると共に、その添加量を負極活物質100重量部に対して10重量部とし、導電材の添加量を負極活物質100重量部に対して5重量部とした。これ以外は実施例5と同様に負極合剤を調製した。

[0062] (2) 負極合剤の塗布及び加熱処理

上記の如く得られた負極合剤を、厚み18 μ mの電解銅箔上に片面塗布し、次いで、減圧Ar雰囲気下において120℃で240分間、塗膜を加熱して負極を作製した。加熱の間、塗膜が形成された集電体を2枚のガラス板に挟持しておいた。

[0063] 得られた負極の活物質層の縦断面における集電体の界面付近を走査型顕微鏡で拡大観察したところ、スチレンブタジエンゴムは、活物質粒子の表面に散点状に固着していた。また、スチレンブタジエンゴムは、隣り合う活物質粒子どうしを連結していなかった。

[0064] [評価]

実施例5及び比較例2で得られた負極を直径14mmの円形に打ち抜き、160℃で6時間真空乾燥を施した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、2032型コインセルを組み立てた。この際、対極としては金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積比混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解した溶液を用いた。セバレータとしては、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

[0065] このようにして得られたコインセルについて、初回充放電時の可逆性を測定した。その結果を図6に示す。また、充放電サイクル特性を測定し、その結果を図7に示す。

これらの試験を行ったときの充電条件は、1サイクル目は0.05Cのレートで0.010Vまで行い、定電流、定電圧(CC-CV)のモードで電流値がC/5となったところで充電完了とした。放電条件は0.05Cのレ

ートで1.5 Vまで行い、定電流（CC）のモードとした。また、2サイクル目以降は0.1 Cのレートで行った以外は1サイクル目と同様の条件で行った。

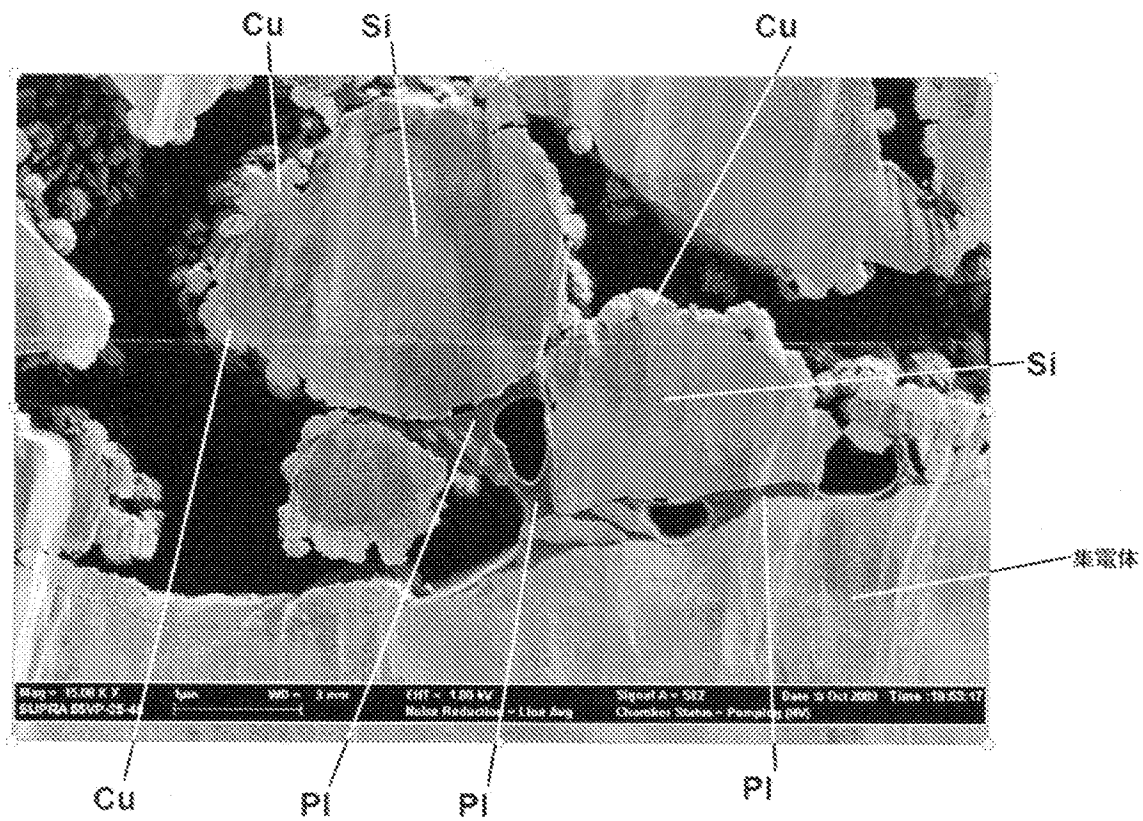
[0066] 図6及び図7に示す結果から明らかなように、実施例の負極を用いたコインセルは、比較例の負極を用いたコインセルよりも、初回充放電時の可逆性が高いことが判った。

請求の範囲

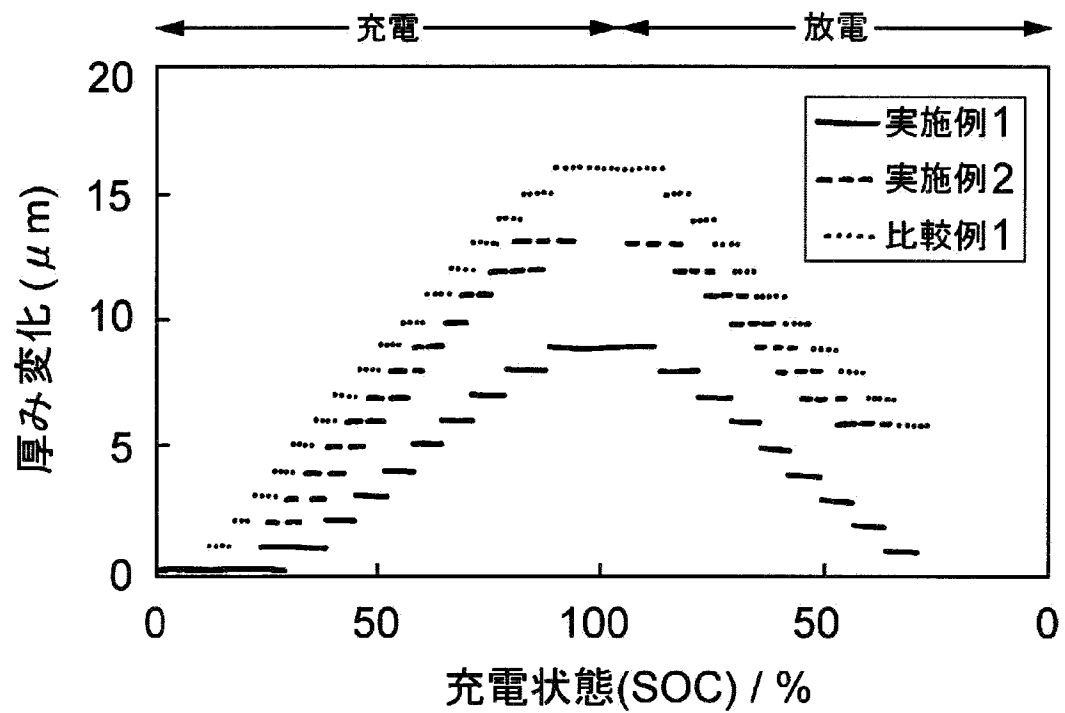
- [請求項1] ケイ素を含有する負極活物質の粒子を含む負極活物質層を備え、
前記活物質層においては、ポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドが、前記粒子の表面の少なくとも一部に固着しており、かつポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドを介して複数の前記粒子が連結した状態になっていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
- [請求項2] 前記活物質層が集電体の表面に形成されており、
前記粒子の表面に面状に固着しているポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドを介して、該粒子と集電体とが結合している請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項3] 前記粒子は、その表面のうち、ポリイミド、ポリアミド又はポリアミドイミドが固着していない部位に、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が固着しており、該金属を介して前記粒子どうしが連結している請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項4] ポリイミドは、ポリイミドの前駆体化合物及び前記粒子を含む負極合剤を前記集電体の表面に塗布し、次いで該前駆体を重合させることで生じたものである請求項1ないし3のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項5] ポリアミド又はポリアミドイミドは、該ポリアミド又は該ポリアミドイミド及び前記粒子を含む負極合剤を前記集電体の表面に塗布することで、前記活物質層中に含有されたものである1ないし3のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池用負極。
- [請求項6] 前記活物質層が、ポリアミド又はポリアミドイミド及び前記粒子を含む負極合剤を前記集電体の表面に塗布し、その後 $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ (T_g はポリアミド又はポリアミドイミドのガラス転移点を表す) の温度範囲で塗膜を乾燥して形成されたものである請求項5に記載の非水電解液二次電池用負極。

[請求項7] 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の負極を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

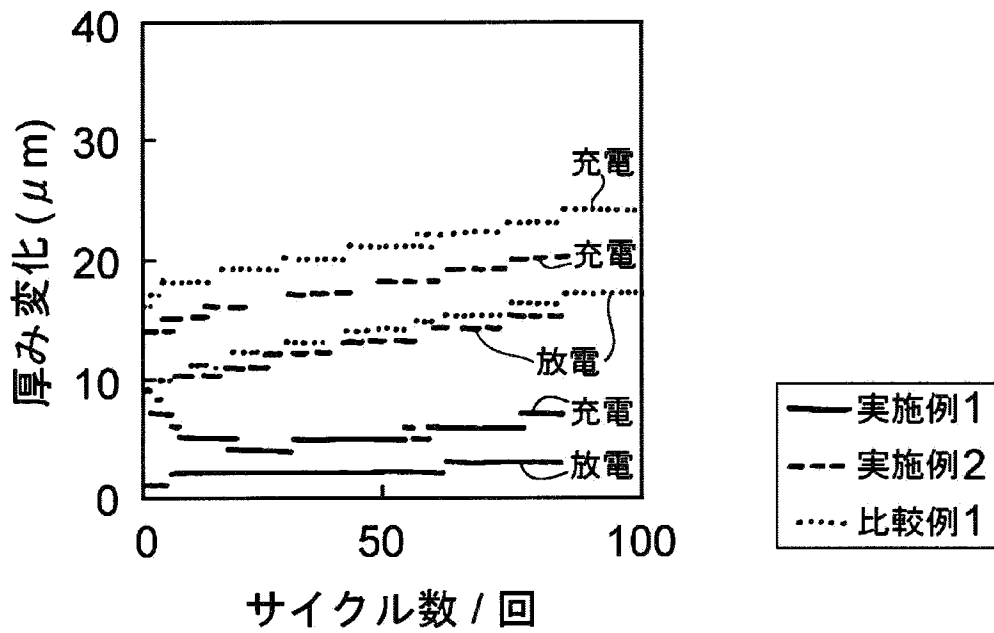
[図1]



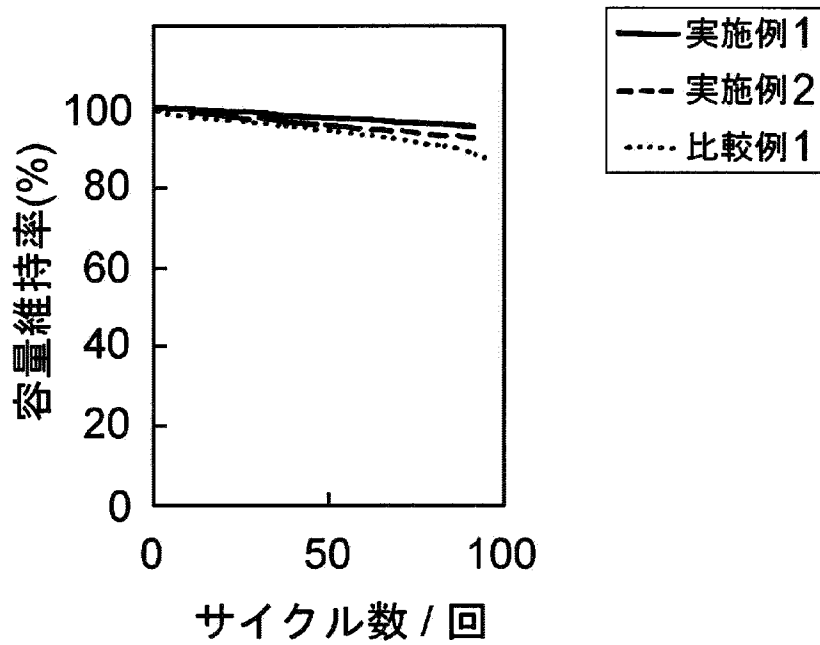
[図2]



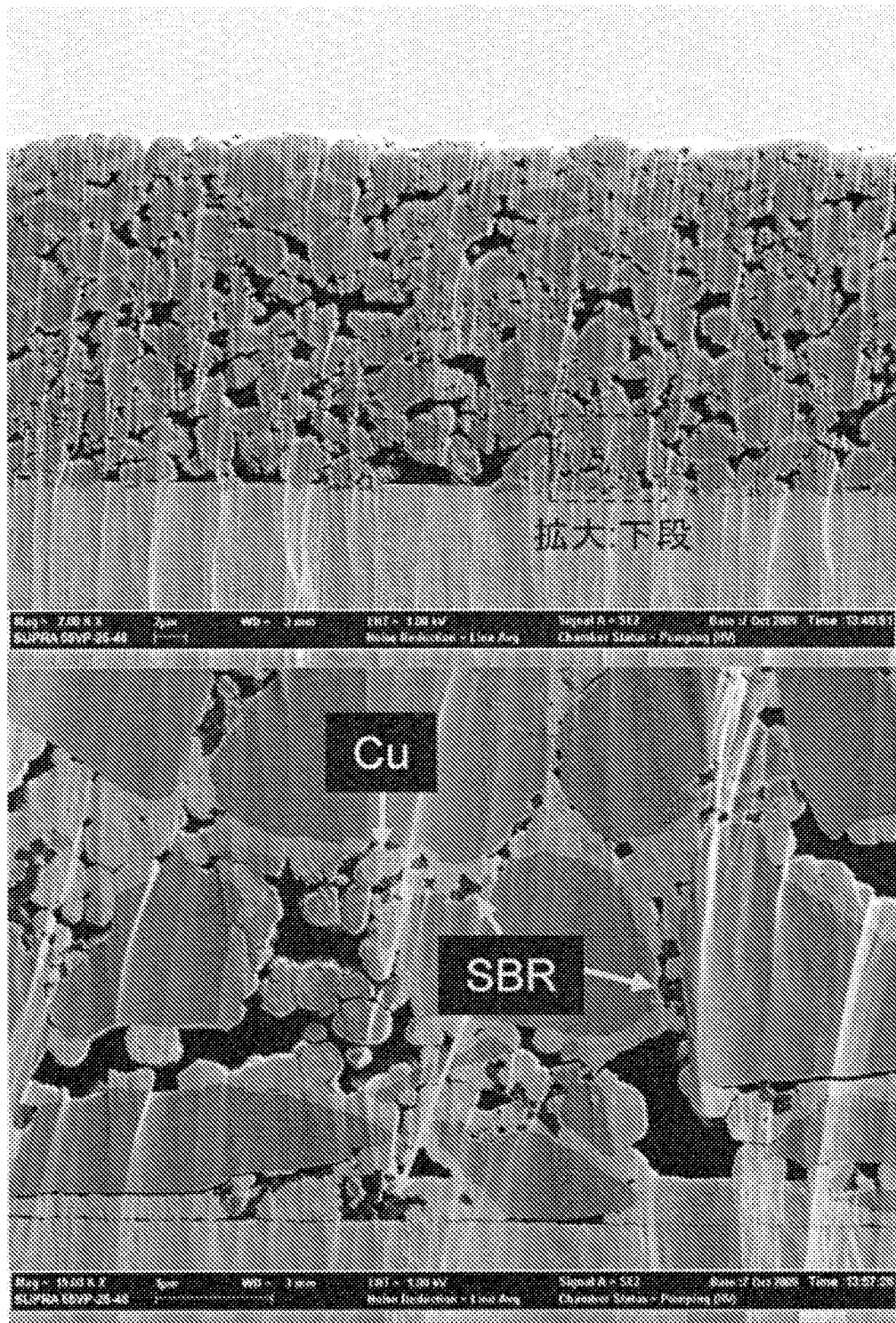
[図3]



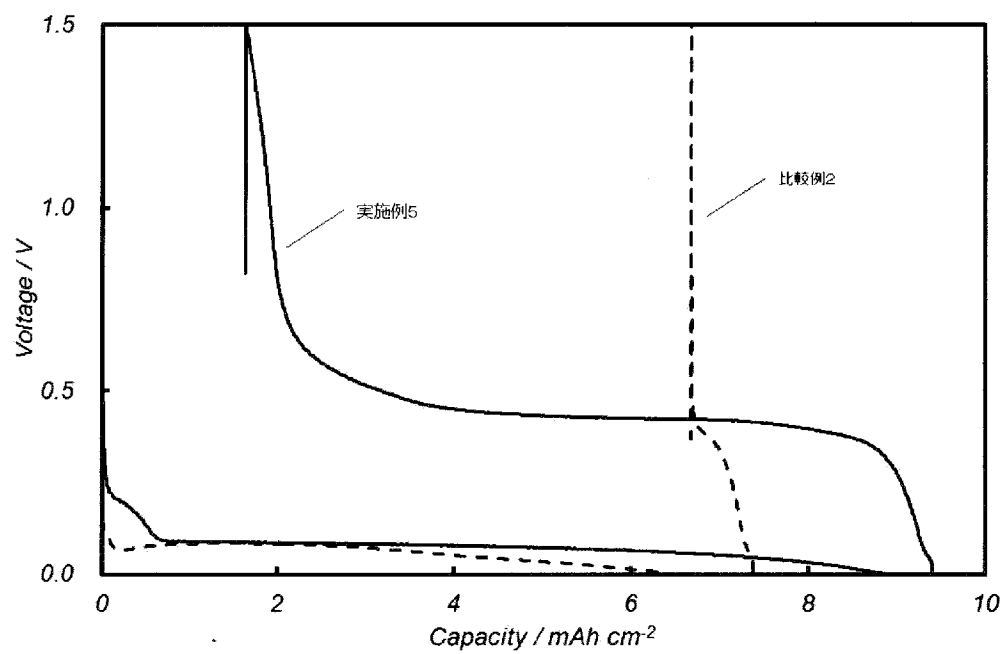
[図4]



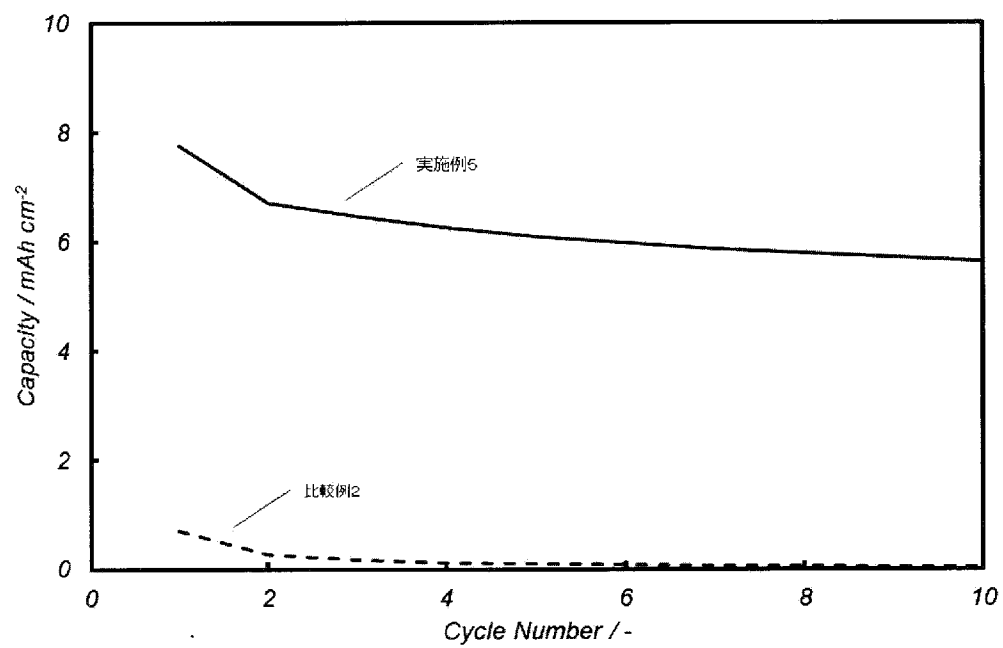
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)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)

H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y A	JP 2008-262810 A (Sony Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims 1 to 8; paragraphs [0075] to [0082], [0102], [0103] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7 6 3
X	WO 2010/113991 A1 (Ube Industries, Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0035] to [0037] (Family: none)	1, 2, 4, 7
X	JP 2010-238562 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0018], [0019], [0049] to [0065], [0068] (Family: none)	1, 2, 4, 7

☒ 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
12 March, 2012 (12.03.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078656

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 2008-235083 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraph [0017] (Family: none)	6
A	JP 4053576 B1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 27 February 2008 (27.02.2008), entire text (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)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（I P C））			
Int.Cl. H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/62			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y A	JP 2008-262810 A（ソニー株式会社）2008. 10. 30, 【請求項 1】 - 【請求項 8】【0075】 - 【0082】【0102】【0103】 （ファミリーなし）	1, 2, 4, 5, 7 6 3	
X	WO 2010/113991 A1（宇部興産株式会社）2010. 10. 07, [請求項 1] - [請求項 8] [0035] - [0037] （ファミリーなし）	1, 2, 4, 7	
☒ 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 「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 1 2 . 0 3 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 3 . 2 0 1 2	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 青木 千歌子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 3 5 1

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
X	JP 2010-238562 A (信越化学工業株式会社) 2010. 10. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 6】 【0018】 【0019】 【0049】 - 【0065】 【0068】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7
Y	JP 2008-235083 A (三洋電機株式会社) 2008. 10. 02, 【0017】 (ファミリーなし)	6
A	JP 4053576 B1 (三井金属鉱業株式会社) 2008. 02. 27, 全文 (ファミリーなし)	3