

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



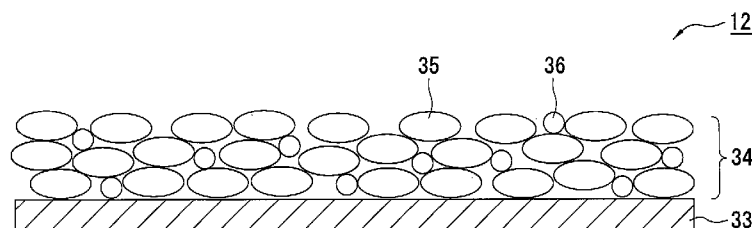
(10) 国際公開番号

WO 2016/151979 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000214
- (22) 国際出願日: 2016年1月18日(18.01.2016)
- (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 2015-061086 2015年3月24日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮成 光則(MIYANARI, Mitsunori). 笠松 真治(KASAMATSU, Shinji). 菅谷 純一(SUGAYA, Junichi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: To provide a negative electrode for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which uses a silicon material and is capable of improving the cycle characteristics of a battery. A negative electrode (12) according to one embodiment of the present invention is provided with a negative electrode collector (33) and a negative electrode mixture layer (34) that is formed on the collector. The negative electrode mixture layer (34) contains a carbon-based active material (35), a silicon material (36) and an aqueous binder, and has a propylene carbonate absorption of 0.75 $\mu\text{L}/20$ sec or less.

(57) 要約: シリコン材料を用いた負極であって、電池のサイクル特性を向上させることが可能な非水電解質二次電池用負極を提供することである。実施形態の一例である負極(12)は、負極集電体(33)と、当該集電体上に形成された負極合材層(34)とを備える。負極合材層(34)は、炭素系活物質(35)と、シリコン材料(36)と、水系バインダーとを含み、プロピレンカーボネートの吸液量が0.75 $\mu\text{L}/20$ sec以下である。

WO 2016/151979 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン（Si）、 SiO_x で表されるシリコン酸化物などのシリコン材料は、黒鉛などの炭素系活物質と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られている。しかし、シリコン材料は黒鉛よりも充放電に伴う体積変化が大きいことから、電池の高容量化を図りながらサイクル特性を良好に維持すべく、負極活物質としてシリコン材料と黒鉛を併用することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に開示された技術では、 SiO_x 表面の分散剤被覆率を黒鉛表面の分散剤被覆率よりも高くすることにより、サイクル特性の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-049288号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] シリコン材料を含む高容量負極を用いた非水電解質二次電池では、サイクル特性の更なる改善が求められており、特許文献1に開示された技術を含む従来の技術は未だ改良の余地がある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とを備えた非水電解質二次電池用負極であって、負極合材層は、炭素系活物質と、シリコン材料と、水系バインダーとを含み、プロピレンカーボネートの吸液量が $0.75 \mu\text{L}/20 \text{ sec}$ 以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極によれば、高容量で、且つサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]実施形態の一例である負極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 上述のように、非水電解質二次電池において高容量化とサイクル特性の向上を図ることは重要な課題である。非水電解質二次電池では、一般的に、負極合材層の電解液に対する濡れ性（吸液性）が高い方が、当該濡れ性が低い場合と比べて良好なサイクル特性が得られ易い。例えば、特開2003-123765号公報では、負極活物質として黒鉛を用いた非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善すべく、負極合材層の電解液に対する濡れ性を向上させることが提案されている。一方、本発明者らは、シリコン材料を含む高容量負極において、負極合材層のプロピレンカーボネート（PC）の吸液量（以下、「PC吸液量」という）を $0.75\mu\text{L}/20\text{sec}$ 以下にすることで、サイクル特性が特異的に向上することを見出したのである。PCは非水電解質の溶媒として一般的に使用されるものであり、負極合材層のPC吸液量は負極合材層の電解液に対する濡れ性を評価する指標となる。

[0009] 本開示に係る非水電解質二次電池用負極では、負極合材層のPC吸液量を $0.75\mu\text{L}/20\text{sec}$ 以下とし、負極合材層の電解液に対する濡れ性を下げることにより、当該負極を用いた非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させる。負極活物質の表面には初回充電時にSEI被膜が形成され、活物質と電解液との副反応が抑制されるが、充放電に伴う活物質の体積変化が大きい場合、当該体積変化に起因して充放電サイクル時にSEI被膜が形成されていない活物質の新生表面が現れ易い。例えば、充放電に伴うシリコン材料の大きな体積変化により活物質粒子間に空隙が形成され、当該空隙に活物質の新生表面が現れることがある。このとき、負極合材層の電解液に対す

る濡れ性が低い場合、当該空隙に電解液が流入し難く、新生表面への電解液の接触が抑制され、電解液と負極活物質との副反応が減少すると考えられる。副反応が減少すると、電解液の分解、及びこれに伴うガス発生等が抑制され、サイクル特性が向上する。なお、シリコン材料の体積変化に起因して生じる活物質粒子の歪み、亀裂等により新生表面が現れることも考えられる。例えば、シリコン材料の体積変化の影響で、黒鉛粒子（一般的に多数の一次粒子が集合してなる二次粒子である）が歪み、一次粒子の粒界に新生表面が現れることが考えられる。

[0010] 詳しくは後述するように、 $0.75 \mu\text{L} / 20 \text{ sec}$ 以下のPC吸液量を得るためには、負極活物質の表面、特に炭素系活物質の表面に対して水系バインダーを均一に付着させることが重要であると考えられる。本開示に係る非水電解質二次電池用負極では、水系バインダーからなる薄膜層（バインダー層）が負極活物質の粒子表面を広く覆っているものと想定される。かかるバインダー層は、負極合材層のPC吸液量を下げて副反応を抑制するだけでなく、例えば活物質粒子間の結着性を高めて上記空隙の形成を抑制し、充放電時に現れる新生表面を減少させ、また導電パスから孤立する活物質粒子を減少させると考えられる。

[0011] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0012] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。

非水電解質二次電池10は、正極11と、負極12と、非水電解質とを備える。正極11と負極12との間には、セパレータ13が設けられる。非水電解質二次電池10は、例えば正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質とが電池ケースに収容された構造を有する。巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型電極体など、他の形態の電極

体が適用されてもよい。電極体 14 及び非水電解質を収容する電池ケースとしては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。図 1 に示す例では、有底円筒形状のケース本体 15 と封口体 16 とにより電池ケースが構成されている。

[0013] 非水電解質二次電池 10 は、電極体 14 の上下にそれぞれ配置された絶縁板 17, 18 を備える。図 1 に示す例では、正極 11 に取り付けられた正極リード 19 が絶縁板 17 の貫通孔を通して封口体 16 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 20 が絶縁板 18 の外側を通してケース本体 15 の底部側に延びている。例えば、正極リード 19 は封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 22 と電氣的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。負極リード 20 はケース本体 15 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 15 が負極端子となる。本実施形態では、封口体 16 に電流遮断機構（CID）及びガス排出機構（安全弁）が設けられている。なお、ケース本体 15 の底部にも、ガス排出弁を設けることが好適である。

[0014] ケース本体 15 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体 15 と封口体 16 との間にはガスケット 27 が設けられ、電池ケース内部の密閉性が確保される。ケース本体 15 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 16 を支持する張り出し部 21 を有することが好適である。張り出し部 21 は、ケース本体 15 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体 16 を支持する。

[0015] 封口体 16 は、フィルタ開口部 22a が形成されたフィルタ 22 と、フィルタ 22 上に配置された弁体とを有する。弁体は、フィルタ 22 のフィルタ開口部 22a を塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として下弁体 23 及び上弁体 25 が設けられており、下弁体 23 と上弁体 25 の間に配置される絶縁部材 24、及びキャップ開口部 26a を有するキャップ 26 がさらに設けられている。

封口体 16 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。具体的には、フィルタ 22 と下弁体 23 が各々の周縁部で互いに接合され、上弁体 25 とキャップ 26 も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体 23 と上弁体 25 は、各々の中央部で互いに接続され、各周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体 23 が薄肉部で破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。

[0016] [正極]

正極は、正極集電体と、当該集電体上に形成された正極合材層とを備える。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材及びバインダーを含むことが好適である。正極は、例えば正極集電体上に正極活物質、導電材、及びバインダー等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0017] 正極活物質としては、Li と金属元素 M を含有するリチウム複合酸化物が例示できる。金属元素 M は、例えば Co、Ni、Mn 等の遷移金属元素であり、正極活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物であることが好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、遷移金属以外の金属元素 M を含有していてもよい。金属元素 M の例としては、Co、Ni、Mn の他に、Mg、Sc、Y、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B などが挙げられる。

[0018] 正極活物質は、Ni-Co-Al 系や Ni-Co-Mn 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。さらに、上記 Ni-Co-Al 系や Ni-Co-Mn 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.45 \leq x < 1$ 、M は Co、Mn 及び Al から選択される少なくとも 1 種類以上の元素) で表される酸化物であることがよ

り好ましい。これは、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 などの正極活物質に対して、初回の充放電効率が低い $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.45 \leq x < 1$ 、MはCo、Mn及びAlから選択される少なくとも1種類以上の元素)で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いる方が、放電末期での負極の電位が上昇し難くなるため、サイクルの観点で優れているからである。特に、シリコン材料を含有する負極では、放電末期に電位が上がると、シリコン材料に大きな体積変化が生じるため、新生表面が発生し、この新生表面と非水電解質とが反応し、シリコン材料が酸化して不活性化してしまうため、正極活物質に $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.45 \leq x < 1$ 、MはCo、Mn及びAlから選択される少なくとも1種類以上の元素)で表される酸化物を用いることが、サイクル特性の観点においてより好適である。 Ni-Co-Mn 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、出力特性に加え回生特性にも優れており、 Ni-Co-Al 系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、高容量且つ出力特性に優れている点においても好ましい。

[0019] Li の組成比 a が $0.95 \leq a \leq 1.2$ の条件を満たすものを用いるのは、 $0.95 \leq a \leq 1.2$ の条件を満たすと、 Ni イオンが Li サイトに入るカチオンミキシングが生じ難くなり、出力特性が向上するからである。また、 Ni の組成比 x が $0.45 \leq x < 1$ の条件を満たすものを用いるのは、 $0.45 \leq x$ の条件を満たし、リチウム含有遷移金属複合酸化物に含まれる金属元素のうちリチウムを除く金属元素のなかで、ニッケルの割合(モル換算)が最も多くなると、充放電反応に寄与できる Ni が増え、高容量になるためである。

[0020] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、特に、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、 $x + y + z = 1$)で表される酸化物であることが好ましい。Coの組成比 y が $0 < y < 0.2$ の条件を満たすものを用いるのは、 $y < 0.2$ の条件を満たすと、高容量を維持しながら、且つ充放電に伴うリチウム酸ニッケ

ル化合物の相転移を抑制できるからである。また、A 1 の組成比 z が $0 < z \leq 0.05$ の条件を満たすものを用いるのは、 $0 < z \leq 0.05$ の条件を満たすと、正極の熱安定性が向上するからである。一方、 $0.05 < z$ となると、出力特性が低下する場合がある。

[0021] 導電材は、正極合材層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材としては、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、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] バインダーは、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩 (CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい) 等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド (PEO) 等が併用されてもよい。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] [負極]

図 2 は、実施形態の一例である負極 12 の断面図である。

負極 12 は、負極集電体 33 と、当該集電体上に形成された負極合材層 34 とを備える。負極集電体 33 には、銅などの負極 12 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層 34 は、炭素系活物質 35 と、シリコン材料 36 と、水系バインダー (図示せず) とを含み、PC 吸液量が $0.75 \mu\text{L} / 20 \text{ sec}$ 以下である。負極 12 は、例えば負極集電体 33 上に炭素系活物質 35、シリコン材料 36、及び水系バインダー等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層 34 を集電体の両面に形成することにより

作製できる。

[0024] 負極 1 2 は、負極活物質として炭素系活物質 3 5（第 1 の負極活物質）とシリコン材料 3 6（第 2 の負極活物質）を併用している。炭素系活物質 3 5 とシリコン材料 3 6 との質量比は、99 : 1 ~ 80 : 20 であることが好ましく、97 : 3 ~ 90 : 10 であることがさらに好ましい。炭素系活物質 3 5 とシリコン材料 3 6 の質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0025] 炭素系活物質 3 5 には、従来から負極活物質として使用されている黒鉛、ハードカーボンなどを用いることができる。黒鉛としては、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（MAG）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）等の人造黒鉛などが例示できる。黒鉛は、一般的に多数の一次粒子が集合してなる二次粒子である。黒鉛粒子（二次粒子）の平均粒径は、例えば 1 ~ 30 μm である。黒鉛粒子の平均粒径とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が 50 % となる体積平均粒径（ D_{v50} ）を意味する。黒鉛粒子の平均粒径は、例えば HORAIBA 製の LA-750 を用いて測定できる（シリコン材料 3 6 についても同様）。

[0026] シリコン材料 3 6 は、シリコン（Si）又は Si を含有するシリコン化合物であって、好ましくはシリコン化合物である。好適なシリコン化合物としては、 SiO_x （ $0.5 \leq x \leq 1.5$ ）で表されるシリコン酸化物が挙げられる。 SiO_x の粒子表面には、 SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。 SiO_x の平均粒径（ D_{v50} ）は、例えば 1 ~ 15 μm であり、黒鉛粒子の D_{v50} よりも小さい。

[0027] SiO_x は、例えば非晶質の SiO_2 マトリックス中に Si が分散した構造を有する。透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて SiO_x の粒子断面を観察すると、分散した Si の存在が確認できる。 SiO_x は、粒子内にリチウムシリケート（例えば、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ （ $0 < z < 2$ ）で表されるリチウムシリケート）を含んでいてもよく

、リチウムシリケート相中にS i が分散した構造を有していてもよい。

[0028] 上記導電被膜を構成する材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましい。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。炭素被膜は、例えばS i O_x粒子の質量に対して0.5～10質量%で形成される。炭素被膜の形成方法としては、コールタール等をS i O_x粒子と混合し、熱処理する方法、炭化水素ガス等を用いた化学蒸着法（CVD法）などが例示できる。また、カーボンブラック、ケッチェンブラック等をバインダーを用いてS i O_x粒子の表面に固着させることで炭素被膜を形成してもよい。

[0029] 負極合材層34を構成する水系バインダーは、水を主成分とする水系媒体に溶解又は分散する樹脂である。水系バインダーは、負極活物質の表面に付着しており、負極活物質同士の良い接触状態を維持し、且つ負極集電体33の表面に対する負極活物質等の結着性を高める機能を有する。また、水系バインダーは、負極合材層34のPC吸液量を調整するうえで重要な役割を果たす。負極合材層34における水系バインダーの含有量は、負極活物質の質量に対して0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.5～3.0質量%であることがさらに好ましい。

[0030] 上記水系バインダーは、例えば炭素系活物質35及びシリコン材料36のいずれの粒子表面にも同じ割合（被覆率）で付着している。水系バインダーは、負極活物質粒子の表面において、表面全体を被覆する薄膜状で存在すると考えられる。即ち、負極活物質粒子の表面には、水系バインダーからなる薄膜層が形成されている。このバインダー層は、従来の負極で形成されるバインダー層よりも緻密で均一であると考えられる。なお、負極活物質粒子の表面における水系バインダーの被覆率は、炭素系活物質35とシリコン材料36とで異なってもよい。例えば、炭素系活物質35における水系バインダーの被覆率は、シリコン材料36における水系バインダーの被覆率より低くてもよい。この場合も、両活物質の当該被覆率が同じである場合と同等又はそれ以上のサイクル特性が得られる。即ち、サイクル特性を改善するた

めには、炭素系活物質 35 の表面に水系バインダーを付着させることが重要であると考えられる。

[0031] 上記水系バインダーとしては、セルロース、ポリアクリル酸（PAA）、ポリビニルアルコール（PVA）、PEO、及びこれらの誘導体等が例示できる。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、セルロース誘導体を用いることが好ましい。セルロース誘導体としては、CMC等のカルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）等のヒドロキシアルキルセルロース、メチルセルロース等のアルコキシセルロース、及びこれらの塩等が例示できる。中でも、カルボキシアルキルセルロース及びその塩が好ましく、CMC及びその塩（特にNa塩）が特に好ましい。

[0032] CMCの重量平均分子量は、100000～500000、好ましくは200000～400000がより好ましい。上記範囲にすることで、水系スラリーの粘度を適度に保つことができるなど、CMCを水に溶解した際に、水系スラリーの粘度を適度に保つことができる。

[0033] CMCのNa塩（CMC-Na）を用いる場合、そのエーテル化度は、例えば0.4～1.5の範囲であり、好ましくは0.6～1.3の範囲である。CMCのエーテル化度は、エーテル結合の量を示す指標であり、CMC中に含まれる水酸基をカルボキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ）、ナトリウムカルボキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ）又はアンモニウムカルボキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{COONH}_4$ ）などで置換する程度を指す。CMCのエーテル化度が0.4～1.5の範囲であれば、水溶液の透明性を著しく損なうことがなく、且つ水系スラリーの粘度を適度に保つことができるため好ましい。

[0034] 負極合材層 34 は、セルロース誘導体等の水系バインダーの他に、例えばスチレンーブタジエン共重合体（SBR）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、ポリイソプレン等のバインダーとして機能する樹脂を含んでいてもよい。セルロース誘導体等と併用する他のバインダーとしては、SBRが好適である。負極合材層 34 における上記水系バインダーの含有量は

、サイクル特性向上等の観点から、他のバインダーの含有量よりも多いことが好ましい。上記水系バインダーと他のバインダーとの質量比は、好ましくは99：1～60：40である。

[0035] 負極合材層34は、PC吸液量が $0.75\mu\text{L}/20\text{sec}$ 以下である。負極合材層34のPC吸液量は、 $0.70\mu\text{L}/20\text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.65\mu\text{L}/20\text{sec}$ 以下がさらに好ましい。PC吸液量は、上記のように負極合材層34の電解液に対する濡れ性を評価する指標となる。負極合材層34は、従来の負極合材層と比べて電解液に対する濡れ性が低く、これにより電解液と負極活物質との副反応が抑制されてサイクル特性が向上する。

[0036] 負極合材層34のPC吸液量とは、負極合材層34上に滴下したPC液滴の染み込み量を意味する。PC吸液量の具体的な測定条件は、下記の通りである。なお、PCは電解液として一般的に使用され、且つ室温で揮発し難いため、負極合材層34の電解液に対する濡れ性を評価するに当りPCを用いた。

[0037] [PC吸液量の測定条件]

測定装置：Eko Instruments製のMedel：OCA15。
当該装置の画像解析ソフトを用いて、PC液滴の面積変化から下記PC液滴量を求める。

サンプル：非水電解質二次電池から負極を取り出し、当該負極をエチレンカーボネート（EC）及びメチルエチルカーボネート（EMC）の混合溶媒（EC/EMC=3/7）、又はジメチルカーボネート（DMC）で洗浄後、1時間以上真空乾燥して評価用サンプルを作製する。負極の洗浄は、負極をEC/EMC混合溶媒に2時間浸漬、又はDMCに10分間浸漬（3回繰り返す）することにより行う。

PC滴下量：上記サンプルの負極合材層表面に $2\mu\text{L}$ のPCを滴下する。

PC液滴量の測定：PC滴下5秒後のPC液滴量（L1）、及びPC滴下25秒後のPC液滴量（L2）を測定し、 $L1-L2$ をPCの染み込み量（

$\mu\text{L} / 20 \text{ sec}$) として算出する。

測定回数：上記染み込み量を5回測定し（ $N = 5$ ）、その平均値をPC吸液量とする。

[0038] 負極合材層34のPC吸液量を調整する方法としては、負極活物質及び水系バインダー等を混合攪拌して負極合材スラリーを作製する過程において、スラリー粘度が大きく低下して略一定になるまでスラリーの攪拌を継続する方法が挙げられる。負極合材スラリーは、例えば炭素系活物質35及びシリコン材料36を混合した負極活物質の粉末と、セルロース誘導体等の水系バインダーとを、適量の水と共にミキサー（例えば、プライミクス製のT. K. ハイビスミックス）で混合攪拌して作製される。スラリーをある程度攪拌すると、各材料が均一に分散して次第にスラリーの粘度が低下する。さらに長時間攪拌を継続すると、スラリーの粘度が大きく低下して、やがて略一定となる。当該スラリーの大きな粘度低下は、セルロース誘導体等の水系バインダーが負極活物質の表面に付着することに起因すると考えられる。例えばスラリー粘度が略一定となったときには負極活物質の表面がセルロース誘導体で広く被覆されていると考えられる。スラリー粘度が大きく低下して略一定になるまでスラリーの攪拌を継続することで、負極合材層34のPC吸液量を $0.75 \mu\text{L} / 20 \text{ sec}$ 以下に調整することができる。このとき、炭素系活物質35及びシリコン材料36の表面には、従来の負極において負極活物質の表面に形成されるバインダー層よりも緻密で均一なバインダー層が形成されていると考えられる。

[0039] 負極合材スラリーの攪拌時間は、例えば50分以上である。負極活物質に対する水系バインダーの添加量が同じである場合、スラリーの攪拌時間が長いほど、PC吸液量が低下してサイクル特性が向上する傾向が見られる。なお、炭素系活物質35と、水系バインダーとを、適量の水と共にミキサーで混合攪拌してスラリー化した後、シリコン材料36を当該スラリーに添加することにより、炭素系活物質35における水系バインダーの被覆率をシリコン材料36における水系バインダーの被覆率よりも低くすることができる。

[0040] 負極合材層34の密度は、例えば1.0～2.0 g/mLであり、好ましくは1.5～1.65 g/mLである。上記範囲において、負極合材層の密度を高くすると、電解液の吸液性が低下するため、負極活物質として炭素系活物質のみを用いた場合は、負極合材層の密度を低くする方がサイクル特性は向上する。しかし、シリコン材料を含む負極合材層の場合は、電解液の吸液性が下がることは、サイクル特性向上の観点からむしろ好ましい。ゆえに、負極合材層を高密度化することで、更なる高容量化、サイクル特性の向上を両立することができる。

[0041] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。セパレータの厚みは、例えば10～20 μm である。

[0042] セパレータと正極及び負極の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばTi、Al、Si、Mgの少なくとも1種を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、例えば当該フィラーを含有するスラリーを正極、負極、又はセパレータの表面に塗布して形成することができる。

[0043] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部を

フッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0044] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0045] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0046] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロ

ピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

- [0047] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は 1 以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを 1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒 1 L 当り 0.8 ~ 1.8 mol とすることが好ましい。

実験例

- [0048] 以下、実験例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実験例に限定されるものではない。

- [0049] <実験例 1>

[正極の作製]

$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、100.0 : 1.0 : 0.9 の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を添加した。NMP を添加した混合物をミキサー (プライミクス製、T. K. ハイビスミックス) を用いて攪拌し、正極合材スラリーを調製した。次に、当該スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延して、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。正極合材層の密度は 3.60 g/mL とした。

[0050] [負極の作製]

黒鉛粉末 ($D \sim 50 : 20 \mu m$) と、粒子表面に炭素被膜が形成された SiO_x ($x : 1.0$ 、 $D \sim 50 : 5 \mu m$) とを $93 : 7$ の質量比で混合したものを負極活物質として用いた。当該負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) と、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) とを、 $100 : 1.5 : 1.0$ の質量比で、適量の水と共にミキサー (プライミクス製、T. K. ハイビスミックス) で混合し、負極合材スラリーを調製した。スラリーの攪拌時間は 60 分間とした。 60 分の攪拌操作により、スラリー粘度は大きく低下して略一定となった。次に、当該スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延して、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。負極合材層の密度は $1.60 g/mL$ とした。

[0051] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、メチルエチルカーボネート (MEC) とを、 $20 : 75 : 5$ の体積比で混合した。当該混合溶媒に $1.4 mol/L$ の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を溶解させて、非水電解液を調製した。

[0052] [電池の組み立て]

上記正極にアルミニウム製の正極リードを取り付け、上記負極にニッケル製の負極リードを取り付けた。そして、セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより巻回型の電極体を作製した。セパレータには、ポリエチレン製の微多孔膜の片面にポリアミドとアルミナのフィラーを分散させた耐熱層を形成したものを用いた。電極体を、外径 $18.2 mm$ 、高さ $65 mm$ のケース本体に収容し、上記非水電解液を注入した後、ガスケット及び封口体によりケース本体の開口部を封口して 18650 型の二次電池を作製した。電池の設計容量は $3450 mAh$ である。

[0053] <実験例 2>

負極合材スラリーの作製において、スラリーの攪拌時間を 85 分間に変更

したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0054] <実験例 3>

負極合材スラリーの作製において、スラリーの攪拌時間を 130 分間に変更したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0055] <実験例 4>

負極合材スラリーの作製において、CMC-Na の添加量を 1.3 質量% (負極活物質 100 に対して、1.3 の質量比で添加。以下同様。) に変更し、スラリーの攪拌時間を 65 分間に変更したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0056] <実験例 5>

負極合材スラリーの作製において、CMC-Na の添加量を 1.7 質量% に変更し、スラリーの攪拌時間を 100 分間に変更したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0057] <実験例 6>

負極合材スラリーの作製において、CMC-Na の添加量を 2.0 質量% に変更し、スラリーの攪拌時間を 160 分間に変更したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0058] <実験例 7>

負極合材スラリーの作製において、CMC-Na の添加量を 1.0 質量% に変更し、スラリーの攪拌時間を 47 分間に変更したことを除き、実験例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0059] 各実験例で作製した負極について、下記の方法で PC 吸液量の評価を行った。また、各実験例で作製した非水電解質二次電池について、下記の方法でサイクル特性の評価を行った。

[0060] [PC 吸液量の評価]

測定装置: Eko Instruments 製の Model: OCA15。
当該装置の画像解析ソフトを用いて、PC 液滴の面積変化から下記 PC 液滴量を求めた。

サンプル：下記の充放電条件で初回充放電を行った電池を分解して負極を取り出し、当該負極をEC/EMCの混合溶媒（EC/EMC = 3/7）に2時間浸漬した後、1時間真空乾燥して評価用サンプルを作製した。

充放電条件：0.3 It（1035 mA）の電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行った後、4.2 Vの電圧で電流値が69 mAとなるまで定電圧充電を行った。その後、0.5 It（1725 mA）の電流で電池電圧が2.5 Vとなるまで定電流放電を行った。

PC液滴量の測定：上記サンプルの負極合材層表面に2 μ LのPCを滴下し、PC滴下5秒後のPC液滴量（L1）、及びPC滴下25秒後のPC液滴量（L2）を測定し、L1 - L2をPCの染み込み量（ μ L / 20 sec）として算出した。当該染み込み量を5回測定し（N = 5）、その平均値をPC吸液量とした。

[0061] [サイクル特性の評価（100サイクル目の容量維持率）]

上記電池を用いて以下の条件で充放電試験を行い、下記の式から100サイクル目の容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率} = (\text{100サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

充放電条件：PC吸液量の評価における上記初回充放電条件と同じ。

[0062]

[表1]

	黒鉛 [質量%]	SiO _x [質量%]	CMC-Na [質量%]	SBR [質量%]	攪拌時間 [min]	P C吸液量 [μ L/20sec]	容量維持率 45°C100cyc [%]
実験例 1	93	7	1.5	1.0	60	0.74	87.4
実験例 2	93	7	1.5	1.0	85	0.61	88.5
実験例 3	93	7	1.5	1.0	130	0.58	89.2
実験例 4	93	7	1.3	1.0	65	0.64	86.9
実験例 5	93	7	1.7	1.0	100	0.61	89.0
実験例 6	93	7	2.0	1.0	160	0.57	90.3
実験例 7	93	7	1.0	1.0	47	0.78	85.0

[0063] 表 1 から分かるように、実験例 1 ～ 6 の電池はいずれも、実験例 7 の電池と比較して優れたサイクル特性を有する。つまり、負極合材層の P C 吸液量を $0.75 \mu\text{L} / 20 \text{ sec}$ 以下 ($0.57 \sim 0.74$) にすることで、サイクル特性が特異的に向上する。ここで、負極合材スラリーに添加する C M C - N a の量を増やし、スラリーの攪拌時間を長くするほど、サイクル特性が向上する傾向が見られる。また、実験例 1 ～ 3 の結果より、スラリーの攪拌時間を長くするだけでも、P C 吸液量が下がりサイクル特性が向上する傾向が見られる。

[0064] サイクル特性の向上は、負極合材スラリーに添加する C M C - N a の量を増やし、スラリーの攪拌時間を長くすることで、水系バインダーからなる薄膜層（バインダー層）が、負極活物質の粒子表面を広く覆われ、負極合材層への電解液の吸液量が低減するためであり、シリコン材料の大きな体積変化によって生じる活物質の新生表面と電解液との副反応が抑制されて、サイクル特性が特異的に向上したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0065] 本開示は、例えば携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の駆動電源や、電気自動車、H E V や電動工具といった高出力向けの駆動電源や、蓄電関連の電源に展開が期待できる。

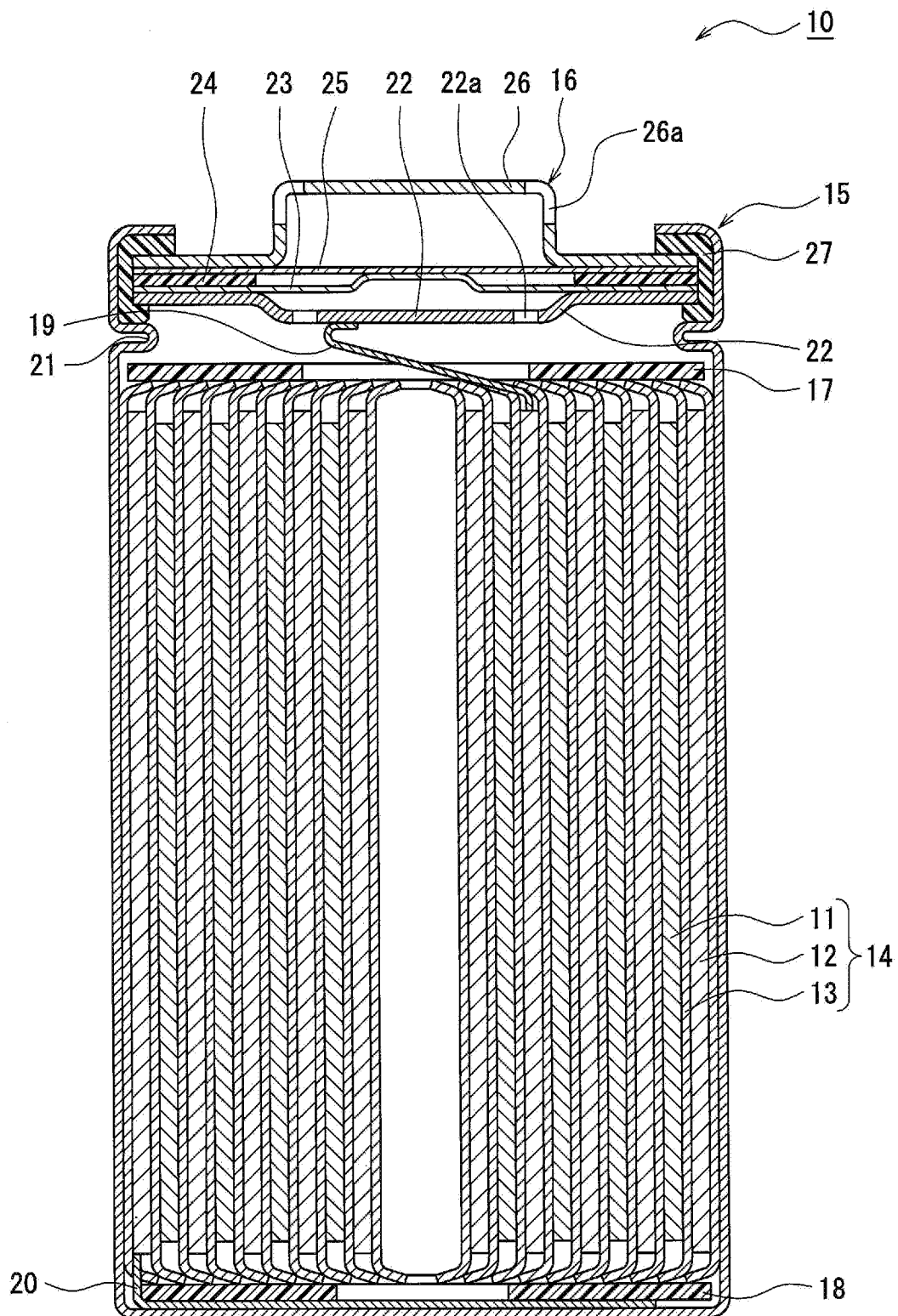
符号の説明

[0066] 1 0 非水電解質二次電池、1 1 正極、1 2 負極、1 3 セパレータ、1 4 電極体、1 5 ケース本体、1 6 封口体、1 7, 1 8 絶縁板、1 9 正極リード、2 0 負極リード、2 1 張り出し部、2 2 フィルタ、2 2 a フィルタ開口部、2 3 下弁体、2 4 絶縁部材、2 5 上弁体、2 6 キャップ、2 6 a キャップ開口部、2 7 ガスケット、3 3 負極集電体、3 4 負極合材層、3 5 炭素系活物質、3 6 シリコン材料

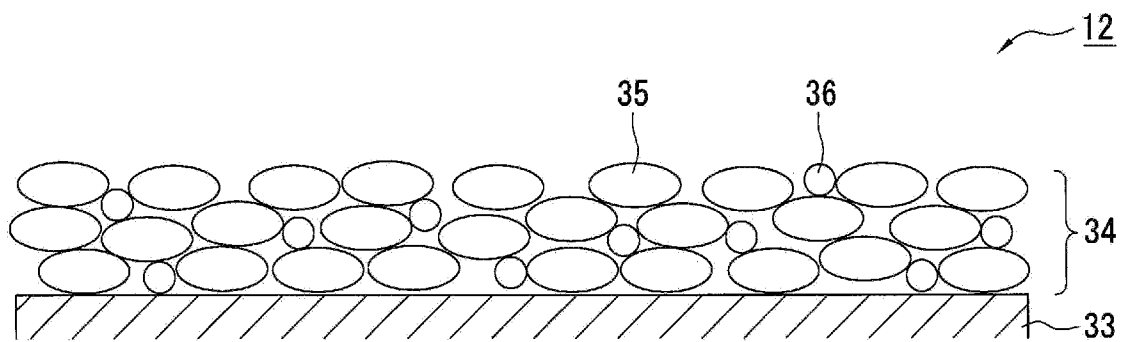
請求の範囲

- [請求項1] 負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とを備えた非水電解質二次電池用負極であって、
- 前記負極合材層は、炭素系活物質と、シリコン材料と、水系バインダーとを含み、プロピレンカーボネートの吸液量が $0.75 \mu\text{L} / 20 \text{ sec}$ 以下である、非水電解質二次電池用負極。
- [請求項2] 前記水系バインダーは、少なくともセルロース誘導体を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項3] 請求項1又は2のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極と、
- 正極と、
- 非水電解質と、
- を備えた非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記正極は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.45 \leq x < 1$ 、MはCo、Mn及びAlからなる群より選択される少なくとも1種類の元素)で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物である、請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記正極は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、 $x + y + z = 1$)で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物である、請求項3に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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) H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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	JP 2014-146471 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), paragraphs [0132], [0158] to [0169], [0186] to [0188]; tables 1, 3 (Family: none)	1-3 4-5
Y	JP 2005-203370 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraphs [0017], [0020], [0037] to [0046] & US 2005/0158624 A1 paragraphs [0016] to [0019], [0052] to [0068] & CN 1641916 A	1-5
Y	JP 2014-135154 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), paragraphs [0023] to [0056] (Family: none)	1-5
☒ 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 18 March 2016 (18.03.16)		Date of mailing of the international search report 29 March 2016 (29.03.16)
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/JP2016/000214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/076996 A1 (Panasonic Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0041], [0076], [0123] to [0127] (Family: none)	1-3
Y	JP 2014-112496 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0007], [0012] to [0022], [0044] (Family: none)	4-5
A	JP 2013-65453 A (NEC Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text (Family: none)	4-5

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, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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. H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2014-146471 A (日本ゼオン株式会社) 2014.08.14, 段落0132、0158-0169、0186-0188、表1、3 (ファミリーなし)	1-3 4-5
Y	JP 2005-203370 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.07.28, 段落0017、0020、0037-0046 & US 2005/0158624 A1, 段落0016-0019, 0052-0068, & CN 1641916 A	1-5
Y	JP 2014-135154 A (三洋電機株式会社) 2014.07.24, 段落0023	1-5

☒ 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

18.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	－ 0 0 5 6 (ファミリーなし)	
Y	WO 2013/076996 A1 (パナソニック株式会社) 2013.05.30, 段落 0 0 4 1、0 0 7 6、0 1 2 3－0 1 2 7 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2014-112496 A (三洋電機株式会社) 2014.06.19, 段落 0 0 0 7、0 0 1 2－0 0 2 2、0 0 4 4 (ファミリーなし)	4-5
A	JP 2013-65453 A (日本電気株式会社) 2013.04.11, 全文 (ファミリーなし)	4-5