

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月28日(28.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/242077 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018556

(22) 国際出願日: 2024年5月20日(20.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-085648 2023年5月24日(24.05.2023) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 長谷川 正樹 (HASEGAWA Masaki). 坂田 基浩 (SAKATA Motohiro).

(74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目3番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法

(57) Abstract: Provided is a negative electrode for secondary batteries that has satisfactory electrolyte solution permeability. The negative electrode for secondary batteries comprises a negative electrode current collector and a negative electrode mixture layer disposed on the negative electrode current collector. The negative electrode for secondary batteries is characterized in that the negative electrode mixture layer includes a carbon material and a Si-based material, a pore size distribution of the negative electrode mixture layer as measured by mercury intrusion porosimetry has a peak R1 with a maximum value V_{R1} in a pore size range of 1-3 μm and a peak R2 with a maximum value V_{R2} in a pore size range of 30-100 μm , and the ratio (V_{R2}/V_{R1}) of the maximum value V_{R2} of the peak R2 to the maximum value V_{R1} of the peak R1 is 0.5-100.

(57) 要約: 電解液の浸透性が良好な二次電池用負極を提供する。二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含み、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が1 μm 以上3 μm 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が30 μm 以上100 μm 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比 (V_{R2}/V_{R1}) が0.5以上100以下であることを特徴とする。

WO 2024/242077 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電池の高容量化を図ることが可能な材料として、現在、S i系材料が注目されている。S i系材料は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な材料であり、黒鉛等の炭素材料に比べて非常に大きな容量での充放電が可能である。

[0003] 例えば、特許文献1には、 $S i O_x$ ($0 < x < 2$) で示されるS i系材料と、炭素材とを含むリチウムイオン二次電池用負極活物質であって、該リチウムイオン二次電池用負極活物質が内部に空隙を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質が開示されている。

[0004] また、例えば、特許文献2には、ケイ素を構成元素として含み、リチウムを吸蔵・放出可能な合金粒子に黒鉛質粒子ならびに炭素質粒子を焼結して特定の細孔体積を有する焼結複合粒子を使用した負極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-219059号公報

特許文献2：特開2001-210323号公報

発明の概要

[0006] ところで、S i系材料は、二次電池の高容量化を図ることができる反面、充放電に伴う体積の膨張収縮が大きい。そのため、S i系材料を含む負極合材層においては、S i系材料の膨張収縮により、負極合材層の内外への電解液の移動量が多くなる。したがって、負極合材層内への電解液の浸透性が低

いと、電池の充放電時に、負極合材層内の電解液量が少なくなり、例えば、充放電サイクル特性等の電池特性の低下が引き起こされる場合がある。

[0007] そこで、本開示は、電解液の浸透性が良好な二次電池用負極、当該二次電池用負極を備える二次電池、及び当該二次電池用負極の製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含み、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上100以下であることを特徴とする。

[0009] 本開示の一態様である二次電池は、前記二次電池用負極を備えることを特徴とする。

[0010] 本開示の一態様である二次電池用負極の製造方法は、比表面積が $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料と、Si系材料と、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて気化する気化粒子とを含む負極スラリーを負極集電体に塗布して、塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、前記第1工程後、前記塗膜を 100°C 以上 200°C 以下の温度にて加熱処理して、負極合材層を形成する第2工程と、を有することを特徴とする。

[0011] 本開示によれば、電解液の浸透性が良好な二次電池用負極、当該二次電池用負極を備える二次電池、及び当該二次電池用負極の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態の一例である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

[0013] 以下、図面を参照しながら、実施形態の一例について説明する。なお、本

開示の二次電池は、以下で説明する実施形態に限定されない。また、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る。

[0014] 図1は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。図1に示す二次電池10は、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、電解液と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、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の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15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（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0015] 電解液は、水系電解液であってもよいが、好ましくは非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解液である。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。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（例えば、フルオロエチレンカーボネート等）を含有していてもよい。電解質塩には、例えば、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩が使用される。

[0016] ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16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 17 を支持する。

[0017] 封口体 17 は、電極体 14 側から順に、フィルタ 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、及びキャップ 27 が積層された構造を有する。封口体 17 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 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池 10 の内圧が上昇すると、例えば下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断し、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[0018] 図 1 に示す二次電池 10 では、正極 11 に取り付けられた正極リード 20 が絶縁板 18 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 21 が絶縁板 19 の外側を通してケース本体 16 の底部側に延びている。正極リード 20 は封口体 17 の底板であるフィルタ 23 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 23 と電氣的に接続された封口体 17 の天板であるキャップ 27 が正極端子となる。負極リード 21 はケース本体 16 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 16 が負極端子となる。

[0019] 以下に、正極 11、負極 12、セパレータ 13 について詳述する。

[0020] [正極]

正極 11 は、正極集電体と、正極集電体上に配置された正極合材層とを有する。正極合材層は、正極集電体の一方の面上に設けられてもよいし、正極集電体の両面上に設けられてもよい。正極集電体には、アルミニウムなどの正極 11 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、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含んで構成される。正極 11 は、例えば正極集電体の表面に正極活物質、結着材、及び導電材等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を正極集電体の両面に形成することにより作製で

きる。

[0021] 正極合材層に含ま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、カーボンナノチューブ等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、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、アクリル樹脂、ポリオレフィン、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が挙げられる。

[0022] 正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物等が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。中でも、Ni、Co、Mnの少なくとも1種を含有することが好ましい。好適なリチウム遷移金属複合酸化物の一例としては、一般式 $LiMO_2$ （MはNi及びXであり、XはNi以外の金属元素であり、Niの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して50モル%以上95モル%以下である）で表される複合酸化物が挙げられる。上記式中のXは、例えば、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。

[0023] [負極]

図2は、実施形態の一例である負極の断面図である。負極12は、負極集電体40と、負極集電体40上に設けられた負極合材層42と、を有する。なお、図2では、負極合材層42が、負極集電体40の一方の面上に設けられた形態を例示しているが、負極合材層42は、負極集電体40の両面上に設けられてもよい。負極集電体40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42は、負極活物質を含み、結着材、導電材等を含んでもよい。

。負極活物質は、炭素材料と、S i系材料とを含む。なお、負極活物質は、炭素材料やS i系材料の他に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質を含んでいてもよい。結着材及び導電材は、正極11の場合と同様のものが挙げられる。

[0024] 水銀圧入法により測定された負極合材層42の細孔径分布は、細孔径が $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、ピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上100以下、好ましくは0.5以上100以下、より好ましくは0.5以下1.0以下である。このように、細孔径分布におけるピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が上記範囲を満たすことで、負極合材層42内への電解液の浸透性が高められる。すなわち、電解液の浸透性が良好な負極12となる。負極合材層42内への電解液の浸透性が高められる理由は明らかではないが、 V_{R2}/V_{R1} が上記範囲を満たす負極合材層42内には、電解液が浸透し易い比較的大きな径の細孔が広範囲に存在していると推察され、その結果、電解液の浸透性が高められていると考えられる。

[0025] 水銀圧入法により測定された負極合材層42の細孔径分布は、更に細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R3} を持つピークR3を有し、ピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR3の最大値 V_{R3} の比(V_{R3}/V_{R1})が0.9以上1.5以下であることが好ましい。ピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR3の最大値 V_{R3} の比(V_{R3}/V_{R1})が上記範囲を満たすことで、例えば、負極合材層42内への電解液の浸透性がより高められる。

[0026] 水銀圧入法では、水銀を加圧することによって固体試料の細孔に水銀を浸入させ、水銀に加える圧力及び細孔に圧入された水銀量から、細孔の直径と体積(容積)とを算出する。圧力Pが加えられた水銀が、直径Dの細孔に浸入しうるとき、下式に従って、圧力Pと、水銀の接触角 θ と、水銀の表面張

力 σ とから、細孔の直径 D が求められる。また、細孔に圧入された水銀量から、細孔体積が算出される。なお、本開示において、細孔径とは細孔の直径である。

$$-4\sigma\cos\theta = PD$$

[0027] 水銀圧入法により測定される細孔径分布は、 Log 微分細孔体積 (cm^3/g) を、各測定箇所の間隔の平均細孔径 (μm) に対してプロットしたグラフ (細孔分布曲線) であり、横軸が細孔径 (μm) で、縦軸が Log 微分細孔体積 (cm^3/g) である。本開示において、細孔径分布におけるピークの最大値とは、ピークの頂点における Log 微分細孔体積の値を意味する。

[0028] 水銀圧入法による細孔径分布の測定は、初期充電する前の負極合材層について行う。例えば、負極を、初期充電する前に所定形状に打ち抜いて得られる測定用試料を用いて、当該測定用試料が有する負極合材層について、水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うことができる。なお、測定用試料は、少なくとも負極合材層を表面に有していればよく、負極集電体等のその他の構成を有するものであってもよい。

[0029] 水銀圧入法による細孔径分布の測定は、例えば、マイクロメルティックス社製のオートポア 1V9500 シリーズ等の装置を用いて行うことができる。測定の際には、不活性雰囲気下にて、測定用試料を試料容器に封入して、当該試料容器内に水銀を注入し、水銀に圧力を加える。ここで、水銀に加える圧力は、測定用試料が有し得る細孔径の大きさに応じて適宜調整され、特に限定はされないが、例えば、 0.5 psi (3.4 kPa) から 6000 psi (413400 kPa) まで圧力を変化させて測定することが、細孔径を広範囲に測定できる点から好ましい。

[0030] 本実施形態では、負極合材層 42 内への電解液の浸透性がより高められる等の点で、図 2 に示す負極合材層 42 を厚み方向において 2 等分して、負極集電体 40 側の下半分の領域 42 a と表面側の上半分の領域 42 b とに分けた場合、上半分の領域 42 b におけるピーク R 2 に相当する細孔の存在比率が、下半分の領域 42 a におけるピーク R 2 に相当する細孔の存在比率より

大きいことが好ましい。これにより、負極合材層42の表面側の上半分の領域42bにおいて、電解液が浸透し易い比較的大きな径の細孔がより多く存在するため、負極合材層42の表面から電解液が浸透し易くなる。その結果、下半分の領域42aへの電解液の浸透が妨げられ難くなり、負極合材層42全体への電解液の浸透性が高められると考えられる。負極合材層42を厚み方向において2等分したとは、負極集電体40と負極合材層42の積層方向を負極合材層42の厚み方向としたとき、負極合材層42の厚みの中間Zで半分に分割することを意味する。そして、負極合材層42を厚み方向において2等分して、負極集電体40から見て近くに位置する負極合材層42を下半分の領域42aとし、負極集電体40から見て遠くに位置する負極合材層42を上半分の領域42bとするものである。ピークR2に相当する細孔の存在比率は以下のようにして測定される。

[0031] 水銀圧入法による細孔径分布の測定を行う際に、負極合材層42の上半分を削り取って下半分のみとした電極サンプルと、削り取りの加工を施していない電極サンプルの両者を測定し、細孔分布曲線に於ける全細孔ピークを合計した面積に対するピークR2の面積の比率を比較することで、負極合材層の上半分および下半分でのピークR2の存在比率の大小を容易に求めることができる。

[0032] 負極活物質に含まれるSi系材料は、例えば、Si、Si合金、Si化合物等が挙げられる。また、Si系材料は、例えば、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相（1つの観点ではシリコン粒子）とを含む複合粒子でもよい。イオン伝導相は、イオンを伝導する相であり、例えば、シリケート相、炭素相、酸化シリコン相等が挙げられる。

[0033] 炭素相は、例えば、非晶質炭素（無定形炭素）で構成されてもよい。炭素層を構成する非晶質炭素は、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びその他の非晶質炭素等が挙げられる。非晶質炭素は、X線回折法によって測定される(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.34nmを超える炭素材料である。

[0034] 酸化シリコン相の主成分（例えば95質量%以上、100質量%以下）は、二酸化ケイ素であってもよい。酸化シリコン相とこれに分散しているシリコン相とを含む複合粒子の組成は、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、 $0.5 \leq x < 2.0$ が好ましく、 $0.8 \leq x \leq 1.5$ がより好ましい。

[0035] シリケート相は、以下の（1）および／または（2）の条件を満たしてもよい。

（1）シリケート相は、アルカリ金属元素および第2族元素（長周期型周期表の第2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。

（2）シリケート相は、元素Lを含む。当該元素Lは、B、Al、Zr、Nb、Ta、V、ランタノイド、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F、及びWからなる群より選択される少なくとも1種である。なお、ランタノイドは、原子番号57のランタン（La）から原子番号71のルテチウム（Lu）までの15の元素の総称である。

[0036] 上記の条件（1）に関して、アルカリ金属元素は、例えば、リチウム（Li）、カリウム（K）、及びナトリウム（Na）が挙げられる。第2族元素は、例えば、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）が挙げられる。アルカリ金属元素および／または第2族元素を含むことによって、シリケート相の不可逆容量が低減される場合がある。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」と称する場合がある）は、例えば、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高い点で好ましい。

[0037] リチウムシリケート相は、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。

- [0038] リチウムシリケート相は、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相を含んでもよく、当該リチウムシリケート相で構成されてもよい。 z は、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ （すなわち、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ）がより好ましい。
- [0039] また、Si系材料は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子と、複合粒子の表面の少なくとも一部を覆うコーティング層とを含んでもよい。
- [0040] 複合粒子の表面に存在するコーティング層は、例えば、導電層が含まれる。複合粒子の表面に導電層を形成することによって、Si系材料の導電性を高めることができる場合がある。導電層を構成する導電性材料としては、炭素を含有する導電性材料が好ましい。炭素を含有する導電性材料の例には、導電性炭素材料が含まれる。導電性炭素材料は、例えば、カーボンブラック、黒鉛、結晶性の低い無定形炭素（非晶質炭素）等が挙げられる。無定形炭素は、充放電で体積変化するシリコン相に対する緩衝作用が大きい点で好ましい。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。カーボンブラックは、例えば、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。導電層の厚さは、例えば、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲でよい。導電層の厚さは、SEM又はTEM（透過型電子顕微鏡）を用いたSi含有材料の断面観察により計測できる。
- [0041] Si系材料の含有量としては、二次電池の高容量化等の点で、負極活物質の総量に対して、30質量%以上であることが好ましい。また、二次電池の高容量化を図り、負極の膨化を抑制する等の点で、Si系材料の含有量としては、負極活物質の総量に対して、30質量%以上60質量%以下であることが好ましく、35質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。
- [0042] Si系材料の平均粒径は、充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $6 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ま

しい。平均粒径は、レーザー回折散乱法によって得ら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D50である。

[0043] 負極活物質に含まれる炭素材料は、二次電池の負極活物質として使用される従来公知の炭素材料でよく、例えば、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)等の人造黒鉛等の黒鉛材料が挙げられる。

[0044] 炭素材料は、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料を含むことが好ましい。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料が負極合材層42に含まれることで、例えば、負極合材層42において上記ピークR2に相当する細孔が形成され易くなり、負極合材層42への電解液の浸透性がより高められる。また、電極としての反応性の観点から、黒鉛材料の比表面積は、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。黒鉛材料の比表面積は、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。黒鉛材料の比表面積は、従来公知の比表面積測定装置(例えば、株式会社マウンテック製、Mac sorb(登録商標)HM model-1201)を用いて、BET法により測定される。

[0045] 黒鉛材料の平均粒径は、例えば、負極の膨化を抑制する等の点で、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径は前述と同様に体積平均粒径D50である。

[0046] 炭素材料の含有量としては、例えば、負極活物質の総量に対して、40質量%以上70質量%以下であることが好ましく、45質量%以上65質量%以下であることがより好ましい。

[0047] 負極12の製造方法の一例を説明する。負極12は、炭素材料とSi系材料とを含む負極活物質と、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて気化する気化粒子と、必要に応じて添加される結着材等を含む負極スラリーを、負極集電体40に塗布して塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、前記第1工程後、前記塗膜を 100°C 以上 200°C 以下の温度にて加熱処理し

て、負極合材層42を形成する第2工程と、を有する。

[0048] 塗膜を加熱処理することにより、気化粒子が気化して、塗膜内から気化粒子が離脱するため、塗膜内に、上記ピークR1やR3に相当する小さな細孔だけでなく、上記ピークR2に相当する比較的大きな細孔も形成される。炭素材料としては、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛粒子を使用することが好ましい。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛粒子は硬い材料であるため、例えば、塗膜を圧延しても、黒鉛粒子が潰れ難く、塗膜内の細孔が維持され易い。上記製造方法によれば、前述した細孔径分布を有する負極合材層42が得られ易い。

[0049] 加熱処理時間は、塗膜内の気化粒子が気化するのに十分な時間が確保されればよく、例えば、5時間以上でよい。

[0050] 気化粒子としては、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて昇華する材料、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて分解する材料、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて溶解後に蒸発する材料のうちの少なくとも1つを含む。具体的な材料としては、例えば、フマル酸、マロン酸、リンゴ酸等のジカルボン酸、金属シュウ酸塩、樟脳、ナフタレン等が挙げられる。気化粒子の体積平均粒径は、例えば、上記ピークR2に相当する比較的大きな細孔が形成され易い等の点で、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0051] 負極スラリーを得る際の負極活物質、気化粒子等の原料の混合は、例えば、カッターミル、ピンミル、ビーズミル、微粒子複合化装置（タンク内部で高速回転する特殊形状を有するローターと衝突板の間でせん断力が生み出される装置）、造粒機、二軸押出混練機やプラネタリミキサーといった混練機などが挙げられる。

[0052] 負極スラリーの塗布は、例えば、スリットダイコーター、リバーシロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、およびディップコーターなどが用いられる。

[0053] 負極スラリーを負極集電体40に塗布して塗膜を得る際には、塗膜を加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥の温度は、気化粒子が気化しない温度で

もよいし、気化粒子の一部が気化する温度でもよい。

[0054] 塗膜の圧延は、例えば、ロールプレス機によって、塗膜が所定の厚みになるまで、所定の線圧で数回行えばよい。

[0055] 負極合材層42の細孔径分布におけるピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})、ピークR1の最大値 V_{R1} に対するピークR3の最大値 V_{R3} の比(V_{R1}/V_{R3})は、例えば、黒鉛粒子の比表面積、気化粒子の体積平均粒径、溶媒添加等による負極スラリーの粘度、加熱処理時間や温度、塗膜圧延時の線圧等を調整することによって制御できる。

[0056] 第1工程では、例えば、炭素材料及び気化粒子を含む負極スラリーAと、炭素材料と、負極スラリーAより濃度の低い気化粒子（気化粒子を含まなくてもよい）とを含む負極スラリーBを準備して、負極集電体40上に、負極スラリーAとBの2層塗工を行ってもよい。2層塗工は、負極スラリーBを負極集電体40上に塗工して負極スラリーBの塗膜を作製した後、当該塗膜上に負極スラリーAを塗工して負極スラリーAの塗膜を作製する。また、負極スラリーA及びBに含まれる炭素材料のうち、少なくとも負極スラリーAに含まれる炭素材料に、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛粒子を使用することが好ましい。このような2層塗工により、例えば、負極合材層42の上半分の領域42bにおいて上記ピークR2に相当する細孔の存在比率を、下半分の領域42aにおいて上記ピークR2に相当する細孔の存在比率より大きくすることが容易となる。

[0057] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、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13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、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータの表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

実施例

[0058] 以下、実施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施例に限定されるものではない。

[0059] <実施例>

[負極の作製]

比表面積 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛材料と、 SiO_2 とを、質量比で、 $90:10$ となるように混合した。この混合物を負極活物質とした。そして、負極活物質：カルボキシメチルセルロース (CMC)：スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)：カーボンナノチューブ：フマル酸 (平均粒径 $6 \mu\text{m}$) の質量比が、 $100:1:1:1:12.5$ となるようにこれらを混合して、任意の水と混ぜて負極スラリーを調製した。この負極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た。その後、塗膜を 200°C で5時間、加熱処理することにより、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。

[0060] 得られた負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、細孔径 $1.62 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R1}: 0.087 \text{ cm}^3/\text{g}$) を持つピーク R1、細孔径 $45.2 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R2}: 0.069 \text{ cm}^3/\text{g}$) を持つピーク R2、細孔径 $0.183 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R3}: 0.084$) を持つピーク R3 が観察された。 V_{R2}/V_{R1} は 0.786 、 V_{R3}/V_{R1} は 0.961 であった。

[0061] <比較例1>

フマル酸を使用しなかったこと以外は、実施例と同様にして負極を作製した。比較例1の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、細孔径 $1.33 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R1}: 0.098 \text{ cm}^3/\text{g}$) を持つピーク R1、細孔径 $60.3 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R2}: 0.047 \text{ cm}^3/\text{g}$) を持つピーク R2、細孔径 $0.227 \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R3}: 0.094$) を持つピーク R3 が観察された。 V_{R2}/V_{R1} は 0.484 、 V_{R3}/V_{R1} は 0.959 であった。

[0062] <比較例 2>

フマル酸を使用しなかったこと、圧延ローラによる塗膜圧延時の線圧を実施例より10%低くしたこと以外は、実施例と同様にして負極を作製した。比較例2の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、細孔径 $1.62\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R1} : 0.099\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR1、細孔径 $90.5\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R2} : 0.034\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR2、細孔径 $0.350\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R3} : 0.130$) を持つピークR3が観察された。 V_{R2}/V_{R1} は 0.339 、 V_{R3}/V_{R1} は 1.305 であった。

[0063] <比較例 3>

フマル酸を用いなかったこと、比表面積 $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛材料を使用したこと以外は、実施例と同様にして負極を作製した。比較例3の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、細孔径 $1.17\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R1} : 0.171\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR1、細孔径 $72.1\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R2} : 0.026\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR2、細孔径 $0.406\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R3} : 0.177$) を持つピークR3が観察された。 V_{R2}/V_{R1} は 0.154 、 V_{R3}/V_{R1} は 1.035 であった。

[0064] <比較例 4>

比表面積 $4.0\ \text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛材料を使用したこと以外は、実施例と同様にして負極を作製した。比較例4の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、細孔径 $1.05\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R1} : 0.356\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR1、細孔径 $47.9\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R2} : 0.043\ \text{cm}^3/\text{g}$) を持つピークR2、細孔径 $0.128\ \mu\text{m}$ にて最大値 ($V_{R3} : 0.065$) を持つピークR3が観察された。 V_{R2}/V_{R1} は 0.120 、 V_{R3}/V_{R1} は 0.182 であった。

[0065] [電解液の浸透性評価]

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、1 : 3の質量比で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解して、電解液を調製した。実施例及び各比較例の負極の負極合材層の上に、上記電解液を $10\ \mu\text{L}$ 滴下し、電解液を滴下してから、負極合材層の表面において電解液が確認できなくなるまでの時間を吸液時間として測定した。その結果を表1に示す。なお、表1では、比較例1の吸液時間を基準(1.00)とし、実施例及び比較例2~4の吸液時間を相対値で示している

[0066]

[表1]

負極合材層の細孔径分布										評価
	ピーク R3 (0.1 μm - 0.6 μm)		ピーク R1 (1 μm - 3 μm)		ピーク R2 (30 μm - 100 μm)		最大値比			吸液時間
	最大値を示す 細孔径 (μm)	最大値 V _{R3} (cm ³ /g)	最大値を示す 細孔径 (μm)	最大値 V _{R1} (cm ³ /g)	最大値を示す 細孔径 (μm)	最大値 V _{R2} (cm ³ /g)	V _{R3} /V _{R1}	V _{R2} /V _{R1}	V _{R2} /V _{R3}	
比較例 1	0.227	0.094	1.33	0.098	60.3	0.047	0.959	0.484	1.00	1.00
比較例 2	0.350	0.130	1.62	0.099	90.5	0.034	1.305	0.339	0.94	0.94
比較例 3	0.406	0.177	1.17	0.171	72.1	0.026	1.035	0.154	1.61	1.61
比較例 4	0.128	0.065	1.05	0.356	47.9	0.043	0.182	0.120	2.27	2.27
実施例	0.183	0.084	1.62	0.087	45.2	0.069	0.961	0.786	0.76	0.76

[0067] 表 1 に示すように、実施例は、比較例 1 ~ 4 と比べて、短い吸液時間であ

った。すなわち、炭素材料とSi系材料とを含む負極合材層において、水銀圧入法により測定された細孔径分布が、細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上であることで、電解液の浸透性が良好な負極が得られると言える。

[0068] [付記]

(1)

負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、

前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含み、

水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上1.0以下である、二次電池用負極。

(2)

前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上2.0以下である、上記(1)に記載の二次電池用負極。

(3)

前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上1.0以下である、上記(2)に記載の二次電池用負極。

(4)

前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R3} を持つピークR3を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR3の最大値 V_{R3} の比(V_{R3}/V_{R1})が0.9以上1.5以下である、上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の二次電池用負極

。

(5)

前記Si系材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相とを有する複合粒子を含む、上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の二次電池用負極。

(6)

前記炭素材料は、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料を含む、上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の二次電池用負極。

(7)

前記黒鉛材料の平均粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、上記(6)に記載の二次電池用負極。

(8)

前記Si系材料の平均粒径は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、上記(1)～(7)のいずれか1つに記載の二次電池用負極。

(9)

前記負極合材層を厚み方向において2等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記上半分の領域における前記ピークR2に相当する細孔の存在比率は、前記下半分の領域における前記ピークR2に相当する細孔の存在比率より大きい、上記(1)～(8)のいずれか1つに記載の二次電池用負極。

(10)

上記(1)～(9)のいずれか1つに記載の二次電池用負極を備える、二次電池。

(11)

比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料と、Si系材料と、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて気化する気化粒子とを含む負極スラリーを負極集電体に塗布して、塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、

前記第1工程後、前記塗膜を 100°C 以上 200°C 以下の温度にて加熱処

理して、負極合材層を形成する第2工程と、を有する二次電池用負極の製造方法。

(12)

前記気化粒子は、100℃以上200℃以下の温度にて昇華する材料、分解する材料、及び溶解後に蒸発する材料のうち少なくとも1つを含む、上記(11)に記載の二次電池用負極の製造方法。

符号の説明

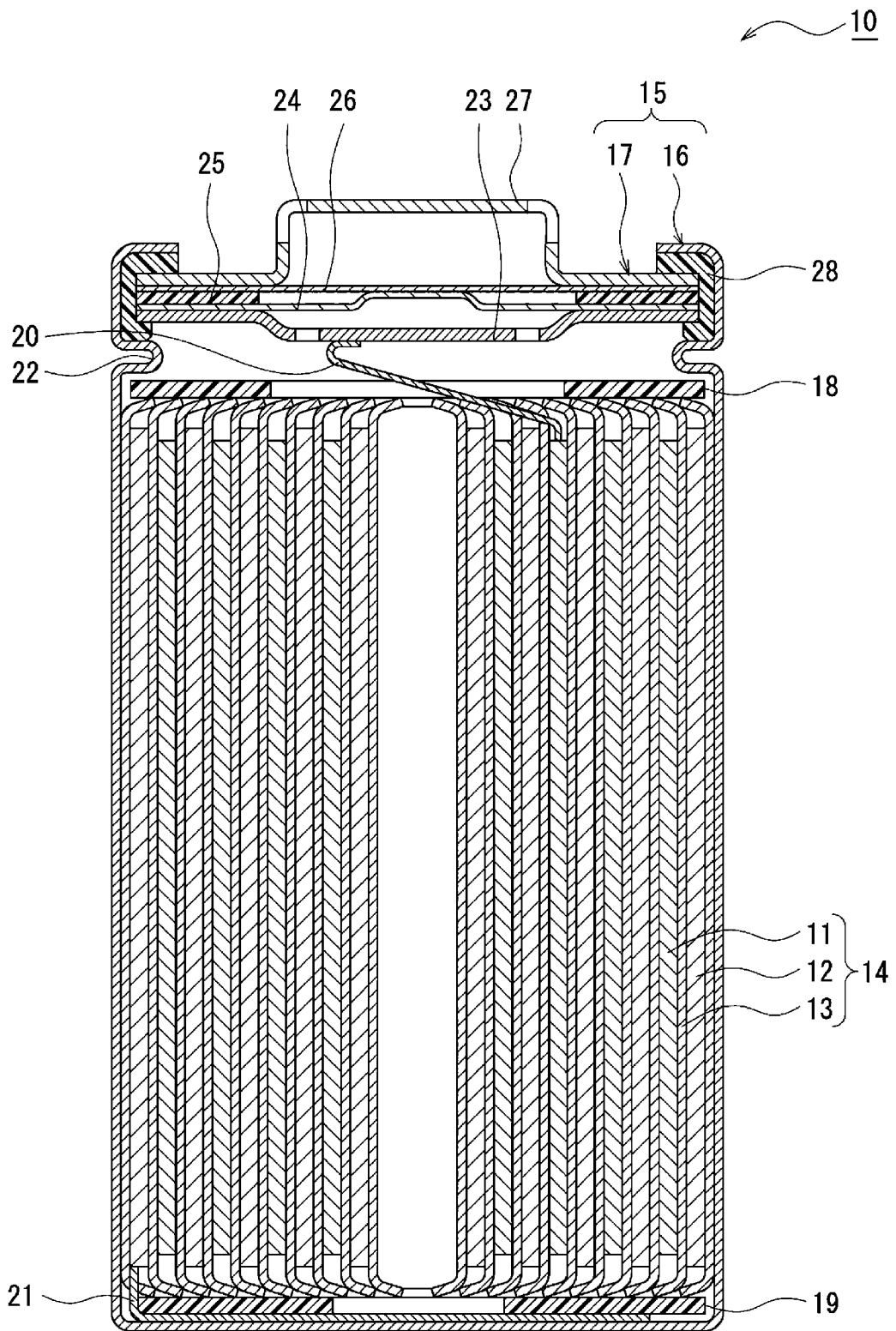
[0069] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 ケース本体、17 封口体、18 絶縁板、18、19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 張り出し部、23 フィルタ、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、40 負極集電体、42 負極合材層、42a 下半分の領域、42b 上半分の領域。

請求の範囲

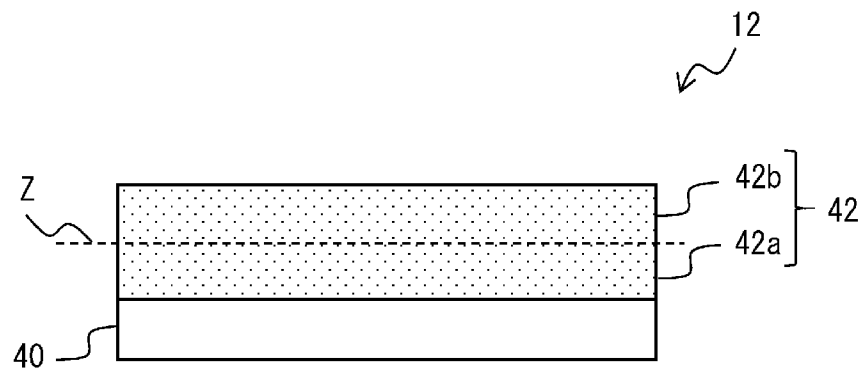
- [請求項1] 負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、
- 前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含み、
- 水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R1} を持つピークR1と、細孔径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R2} を持つピークR2を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上100以下である、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上2.0以下である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR2の最大値 V_{R2} の比(V_{R2}/V_{R1})が0.5以上1.0以下である、請求項2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記負極合材層の細孔径分布は、細孔径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大値 V_{R3} を持つピークR3を有し、前記ピークR1の最大値 V_{R1} に対する前記ピークR3の最大値 V_{R3} の比(V_{R3}/V_{R1})が0.9以上1.5以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記Si系材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相とを有する複合粒子を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記炭素材料は、比表面積が $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 前記黒鉛材料の平均粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項6に記載の二次電池用負極。

- [請求項8] 前記S i系材料の平均粒径は $3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項9] 前記負極合材層を厚み方向において2等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記上半分の領域における前記ピークR2に相当する細孔の存在比率は、前記下半分の領域における前記ピークR2に相当する細孔の存在比率より大きい、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極を備える、二次電池。
- [請求項11] 比表面積が $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛材料と、S i系材料と、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて気化する気化粒子とを含む負極スラリーを負極集電体に塗布して、塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、
前記第1工程後、前記塗膜を 100°C 以上 200°C 以下の温度にて加熱処理して、負極合材層を形成する第2工程と、を有する二次電池用負極の製造方法。
- [請求項12] 前記気化粒子は、 100°C 以上 200°C 以下の温度にて昇華する材料、分解する材料、及び溶解後に蒸発する材料のうちの少なくとも1つを含む、請求項11に記載の二次電池用負極の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/139		
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) H01M4/00-4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/230661 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 November 2022 (2022-11-03) paragraphs [0012], [0044]-[0051], [0054], [0055]	11-12
A		1-10
Y	WO 2023/032558 A1 (PANASONIC HOLDINGS CORP.) 09 March 2023 (2023-03-09) paragraphs [0011], [0012], [0027], [0040], [0051]	11-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/018556

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/230661 A1	03 November 2022	EP 4333106 A1 paragraphs [0012], [0044]- [0051], [0054], [0055] CN 117178384 A	
WO 2023/032558 A1	09 March 2023	CN 117882207 A paragraphs [0020], [0021], [0038], [0056], [0078]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/139		
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）） H01M4/00-4/62		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2022/230661 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.11.2022 (2022-11-03) 段落 [0012]、[0044] - [0051]、[0054]、[0055]	11-12 1-10
Y	WO 2023/032558 A1 (パナソニックホールディングス株式会社) 09.03.2023 (2023-03-09) 段落 [0011] - [0012]、[0027]、[0040]、[0051]	11-12
<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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.07.2024	国際調査報告の発送日 30.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井原 純 4M 2358 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018556

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/230661	A1	03.11.2022	EP 4333106 A1 段落 [[0012]、0044] - [0051]、 [0054]、[0055]	
-----				CN 117178384 A	
WO	2023/032558	A1	09.03.2023	CN 117882207 A 段落 [0020] - [0021]、[0038]、 [0056]、[0078]	
