

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



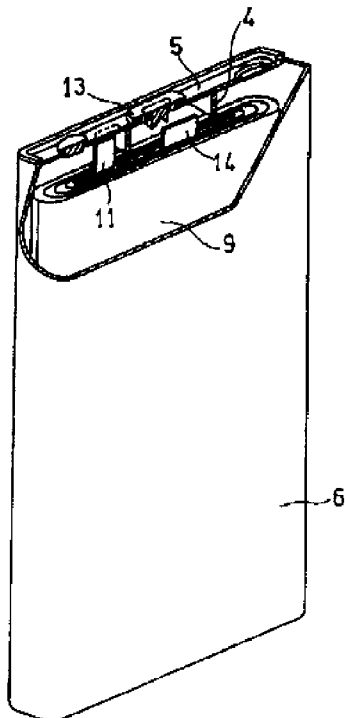
(10) 国際公開番号

WO 2018/179934 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004963
- (22) 国際出願日: 2018年2月14日(14.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-069110 2017年3月30日(30.03.2017) 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]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 明楽達哉 (AKIRA Tatsuya). 山本泰右(YAMAMOTO Taisuke).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 負極材料および非水電解質二次電池



(57) Abstract: This negative electrode material includes: a graphite material; an alkali metal salt; and at least one metallic material selected from the group consisting of Fe, Mn, Mg, Ni, Pd, Rh, Os, and Pt, wherein the graphite material includes a natural graphite.s

(57) 要約: 負極材料は、黒鉛材料と、アルカリ金属塩と、Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Rh、Os、およびPtよりなる群から選択される少なくとも1種の金属材料と、を含み、黒鉛材料は、天然黒鉛を含む。



WO 2018/179934 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：負極材料および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、主として、非水電解質二次電池の負極の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、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。

[0003] 負極材料には、黒鉛材料が広く用いられ、中でも人造黒鉛が主に用いられている。しかし、人造黒鉛は、黒鉛の前駆体を3000℃以上の高温で処理する必要があり、高価である。そのため、人造黒鉛よりも安価な天然黒鉛を用いることが検討されている。

[0004] 特許文献1では、表面が鱗片状黒鉛で被覆されたSiO粒子と、ホウ素を含有するメソカーボンファイバーと、天然黒鉛と、人造黒鉛とを、10:40:30:20の質量比で混合した負極材料を用いることが提案されている。SiO粒子は、SiO₂相内にSi粒子が分散した複合粒子である。

[0005] 天然黒鉛の表面には、元々、カルボニル基、アルデヒド基、水酸基などの含酸素官能基が存在する。当該官能基は、充放電の過程で、天然黒鉛の表面でのSEI (Solid Electrolyte Interface) 被膜の形成に寄与する。しかし、形成される被膜の安定性が低いため、電池の高温保存特性が低下する。よって、天然黒鉛を多く含む負極材料を用いた特許文献1では、電池の高温保存特性が低下する。

[0006] そこで、特許文献2では、天然黒鉛などの黒鉛材料をアルカリ性溶液に浸漬して、黒鉛材料の表面に所定の官能基を導入することで、良質な被膜を均一に形成して、被膜の安定性を高めることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-146292号公報

特許文献2：特開2004-200115号公報

発明の概要

[0008] しかし、特許文献2に記載のアルカリ性溶液を用いる手法でも、所定の官能基の導入が十分に行われないなどにより、電池の高温保存特性の改善は依然として不十分である。

[0009] 以上に鑑み、本開示の一側面は、黒鉛材料と、アルカリ金属塩と、Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Rh、Os、およびPtよりなる群から選択される少なくとも1種の金属材料と、を含み、前記黒鉛材料は、天然黒鉛を含む、負極材料に関する。

[0010] 本開示の別の側面は、上記負極材料を含む負極と、正極と、非水電解質と、を備える、非水電解質二次電池に関する。

[0011] 本開示によれば、天然黒鉛を含む負極材料を用いる場合に、優れた高温保存特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る非水電解質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

[0013] 本発明の実施形態に係る負極材料は、黒鉛材料と、アルカリ金属塩と、Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Rh、Os、およびPtよりなる群から選択される少なくとも1種の金属材料と、を含む。黒鉛材料は、天然黒鉛を含む。

[0014] Fe等の金属材料の存在下で、アルカリ金属塩による天然黒鉛の表面改質が効率良く行われる。よって、充放電の過程で、天然黒鉛の表面において、安定性に優れた、良質かつ均一なSEI被膜の形成が促進される。その結果、電池の高温保存特性が向上する。なお、天然黒鉛の表面改質は、天然黒鉛表面への水酸基等の所定の官能基の導入、当該表面に元々存在する官能基の所定の官能基への置換、および当該表面の非晶質化などを含む。

[0015] 天然黒鉛の表面改質は、例えば、負極の作製で用いられる、負極材料を分散媒に分散させた負極スラリーにおいて行われる。負極スラリーにおいて、Fe等の金属材料が、上記の表面改質を促進させる触媒のような役割を果たすものと考えられる。アルカリ性溶液を用いるアルカリ処理工程を別途設ける必要がなく、負極作製工程の中で上記の表面改質を効率良く行うことができる。

[0016] (黒鉛材料)

黒鉛材料とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味する。黒鉛材料は、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない。黒鉛材料は、コスト面で有利な天然黒鉛を含む。黒鉛材料は、天然黒鉛以外に、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子を含むことができる。中でも、人造黒鉛が好ましい。負極材料において、天然黒鉛および人造黒鉛は、それぞれ粒子として存在してもよく、天然黒鉛部分および人造黒鉛部分を有する複合炭素粒子として存在してもよい。

[0017] 黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合は、40質量%以上であることが好ましい。黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合が40質量%以上であると、人造黒鉛の含有割合が小さくなり、コストを低減できる。ただし、天然黒鉛の含有割合が大きいため、高温保存特性が低下しやすい。よって、アルカリ金属塩およびFe等の金属材料を用いることで、高温保存特性の向上効果が顕著に得られる。

[0018] 黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合は、例えば、X線回折法により求められる。具体的には、電池を解体して取り出した負極（負極合剤層）についてX線回折測定を行い、X線回折パターンを得る。黒鉛材料は菱面体晶構造および六方晶構造を含み、それぞれの構造に由来する回折ピークが観測される。菱面体晶構造に由来する(101)面の回折ピークは $2\theta = 43.3^\circ$ 付近に観測される。一方、六方晶構造に由来する(101)面の回折ピークは $2\theta = 44.5^\circ$ 付近に観測される。黒鉛材料に人造黒鉛のみを用いる場合、菱面体晶構造が殆ど存在せず、菱面体晶構造に由来する回折ピークは殆

ど観測されない。天然黒鉛の含有割合が多いほど、菱面体晶構造の比率が大きくなる。菱面体晶構造の比率に基づき、黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合を求める。

[0019] (アルカリ金属塩)

アルカリ金属塩は、天然黒鉛の表面改質に寄与する。アルカリ金属塩に含まれるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられ、中でもリチウムが好ましい。アルカリ金属塩としては、珪酸塩、炭酸塩、クエン酸塩、水酸化物などが挙げられ、中でも珪酸塩が好ましい。

[0020] 高温保存特性の向上の観点から、負極材料中のアルカリ金属塩の含有量は、黒鉛材料100質量部あたり10質量部未満であることが好ましく、黒鉛材料100質量部あたり5質量部以下であることがより好ましい。

[0021] 被膜の熱的安定性の向上の観点から、アルカリ金属塩は、リチウムシリケートであることが好ましい。化学的安定性およびリチウムイオン伝導性の観点から、リチウムシリケートは、式： $Li_{2x}SiO_{(2+x)}$ で表され、 $0 < x < 2$ を満たすことが好ましい。この場合、リチウムシリケートは、 Li_4SiO_4 ($x = 2$)を含まない。 Li_4SiO_4 は、化学的に不安定であり、水分と反応してアルカリ成分を溶出させやすく、負極の製造時に不具合を生じ、もしくは負極を劣化させることがある。

[0022] 化学的安定性の更なる向上の観点から、より好ましくは $x \leq 1/2$ である。更に好ましくは $1/4 \leq x \leq 1/2$ である。

[0023] リチウムシリケートの相内にシリコン粒子が分散していることが好ましい。すなわち、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子とを含む複合粒子（以下、LSX粒子と称する。）を構成していることが好ましい。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、負極の高容量化に寄与する。

[0024] (金属材料)

金属材料は、アルカリ金属塩による天然黒鉛の表面改質の促進および被膜

の熱的安定性の向上に寄与する。負極材料中において、金属材料は、金属状態で含まれる。金属材料は、Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Rh、Os、およびPtよりなる群から選択される少なくとも1種を含み、中でも、Fe、Niが好ましく、Feがより好ましい。

[0025] 電池容量および高温保存特性の向上の観点から、負極材料中の金属材料の含有量は、黒鉛材料100質量部あたり、好ましくは0.2質量部未満、より好ましくは0.15質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以下である。

[0026] アルカリ金属塩にリチウムシリケートを用い、かつ、金属材料にFeを用いる場合、高温保存特性の向上の観点から、リチウムシリケートの含有量M1と、Feの含有量M2とは、関係式： $10 \leq M1 / M2 \leq 300$ を満たすことが好ましい。M1/M2は15~300であることがより好ましい。M1/M2が15以上である場合、負極材料に含ませるFe量を適度に調整することができ、それにより負極材料に含ませる黒鉛材料（活物質）の量が十分に確保され、電池容量が十分に高められる。更に好ましくは、M1/M2は30~100である。なお、リチウムシリケートの含有量M1は、黒鉛材料100質量部あたりの量（質量部）であり、Feの含有量M2は、黒鉛材料100質量部あたりの量（質量部）である。

[0027] 負極材料を構成する黒鉛材料と、アルカリ金属塩と、金属材料との質量比は、例えば、電池を解体して負極（負極合剤層）を取り出し、燃焼容量法やICP発光分光分析法により求めることができる。

[0028] （金属材料を含むLSX粒子）

金属材料は、LSX粒子のリチウムシリケートの相内に存在していることが好ましい。後述するLSX粒子の作製工程で、リチウムシリケートの相内に金属材料を容易に含ませることができる。

[0029] 以下、上記金属材料を含むLSX粒子について説明する。

[0030] LSX粒子の平均粒径は、好ましくは1~25 μm 、より好ましくは4~15 μm である。この場合、負極スラリー中でLSX粒子が天然黒鉛の粒子

(例えば平均粒径10~50 μm)と混ざり合いやすく、天然黒鉛の表面改質が効率良く行われる。また、充放電に伴うLSX粒子の体積変化による応力を更に緩和しやすく、良好なサイクル特性を得やすくなる。また、LSX粒子の表面積が適度になるため、非水電解質との副反応による容量低下も抑制される。

[0031] LSX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%となる粒径(体積平均粒径)を意味する。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所(HORIBA)製「LA-750」を用いることができる。

[0032] LSX粒子は、リチウムシリケート相、シリコン粒子、および上記金属材料以外に、他の成分を含んでもよい。例えば、リチウムシリケート相は、リチウムシリケートの他に、結晶性または非晶質のSiO₂を少量含んでもよい。複合粒子中に占めるSiO₂含有量は、例えば10質量%未満が好ましく、7質量%未満がより好ましい。

[0033] LSX粒子(リチウムシリケート相およびシリコン粒子)に占めるシリコン粒子(単体Si)の含有量は、高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、20質量%~95質量%が好ましく、35質量%~75質量%がより好ましい。これにより、高い充放電容量を確保できるとともに、リチウムイオンの拡散が良好になり、優れた負荷特性を得やすくなる。また、リチウムシリケート相で覆われずに露出して非水電解質と接触するシリコン粒子の表面が減少するため、サイクル特性の低下が抑制される。

[0034] シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において、500nm以下であり、200nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。シリコン粒子を、このように適度に微細化することにより、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。シリコン粒子の平均粒径は、LSX粒子の断面を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。

[0035] LSX粒子(リチウムシリケート相およびシリコン粒子)100質量部に

対する上記金属材料の量は、0.1～2.0質量部であることが好ましい。上記金属材料の含有量が当該範囲内であれば、比容量に大きな影響を与えることなく、電池の高温保存特性を高めることができる。

[0036] 熱的安定性の高い被膜形成に対する信頼性の更なる向上の観点から、LSX粒子において、上記金属材料の粒子が、シリコン粒子と同様に、リチウムシリケート相内に略均一に分散していることが好ましい。上記金属材料の粒子の平均粒径は、200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。上記金属材料の粒子の平均粒径が当該範囲内であれば、リチウムシリケート相における上記金属材料の粒子の均一な分散状態を形成しやすい。上記金属材料の粒子の平均粒径は、シリコン粒子の場合と同様により求めることができる。

[0037] 化学的安定性、作製容易性、およびリチウムイオン伝導性の観点から、リチウムシリケート相は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x=1/2$) および Li_2SiO_3 ($x=1$) の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を主成分とすることがより好ましい。リチウムシリケート相は、上記主成分の他に、例えば $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_7\text{O}_{15}$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_9\text{O}_{19}$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{21}$ などの相を少量含んでもよい。

[0038] リチウムシリケート相に占める上記主成分の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上がより好ましい。この場合、リチウムシリケート相からのアルカリ成分の溶出が抑制され、アルカリ成分による負極の劣化等の不具合の発生が抑制される。リチウムシリケート相に占める上記主成分の含有量は、Si-NMRにより測定することができる。

[0039] 以下、上記金属材料を含むLSX粒子の製造方法の一例を示す。

[0040] 工程(i)

リチウムシリケートの原料には、二酸化ケイ素とリチウム化合物の混合物を用いることができる。上記の混合物を焼成することにより、所定の組成比を有するリチウムシリケートが得られる。例えば、Si/Liの原子比が1

となるように原料を仕込んだ場合、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が得られる。

[0041] リチウム化合物には、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て用いてもよい。

[0042] 二酸化ケイ素とリチウム化合物の混合物は、空气中で、 $400^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱して、二酸化ケイ素とリチウム化合物とを反応させることが好ましい。

[0043] 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が行われる。

[0044] 具体的には、まず、原料シリコンと、リチウムシリケートと、Fe等の上記金属材料とを、所定の質量比で混合する。原料シリコンには、平均粒径が数 $\mu\text{m}\sim$ 数十 μm 程度のシリコンの粗粒子を用いればよい。次に、ボールミルのような粉碎装置を用いて、混合物を微粒子化しながら攪拌する。なお、原料シリコンとリチウムシリケートと上記金属材料とを、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、シリコンナノ粒子とリチウムシリケートナノ粒子と上記金属材料のナノ粒子とを合成し、これらを混合してもよい。

[0045] 次に、微粒子化された混合物を、例えば不活性雰囲気（例えば、アルゴン、窒素などの雰囲気）中で、 $450^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱し、焼成する。このとき、ホットプレスなどで混合物に圧力を印加しながら焼成して、混合物の焼結体を作製してもよい。リチウムシリケートは、 $450^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ では安定で、シリコンや上記金属材料とほとんど反応しないため、容量低下は生じても軽微である。

[0046] 焼結体は、その後、粒状物になるまで粉碎して、LSX粒子とすればよい。このとき、粉碎条件を適宜選択することにより、平均粒径 $1\sim 25\mu\text{m}$ のLSX粒子を得ることができる。上記のように、原料シリコンとリチウムシリケートと金属材料とを混合することで、LSX粒子のリチウムシリケート相内に金属材料を容易に分散させることができる。

[0047] 工程 (iii)

次に、LSX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。導電性材料は、電気化学的に安定であることが好ましく、炭素材料が好ましい。炭素材料で粒子状材料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粒子状材料と混合し、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粒子状材料の表面に付着させてもよい。

[0048] 導電性材料の被覆によりLSX粒子の表面に形成される導電層は、実質上、LSX粒子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を用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0049] 工程 (iv)

LSX粒子を酸で洗浄する工程行ってもよい。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 Li_2SiO_3 のような成分を溶解させ、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。

[0050] 本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記の負極材料を含む負極と、正極と、非水電解質とを備える。以下、負極、正極、および非水電解質について説明する。

[0051] [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剤層とを具備する。負極合剤層は、負極合剤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。負極合剤層

は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。負極合剤は、上記の負極材料（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、および増粘剤などを含むことができる。

[0052] 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。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、1～50 μm が好ましく、5～20 μm がより望ましい。

[0053] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂などのポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体などのアクリル樹脂；ポリアクリルニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）などのゴム状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。

[0054] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；フェニレン誘導体などの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。

[0055] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその変性体（Na塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキ

シドなどのポリアルキレンオキサイドなど)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用いてもよい。

[0056] 分散媒としては、特に制限されないが、例えば、水、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、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。

[0057] [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剤層とを具備する。正極合剤層は、正極合剤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。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、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、および増粘剤などを含むことができる。

[0058] 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 、 $Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$ 、 $Li_aCo_bM_{1-b}O_c$ 、 $Li_aNi_{1-b}M_bO_c$ 、 $Li_aMn_2O_4$ 、 $Li_aMn_{2-b}M_bO_4$ 、 $LiMePO_4$ 、 Li_2MePO_4F 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）。 $a=0\sim 1.2$ 、 $b=0\sim 0.9$ 、 $c=2.0\sim 2.3$ 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。

[0059] 結着剤、導電剤、増粘剤、および分散媒としては、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。

[0060] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲から

それぞれ選択できる。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。

[0061] [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リチウム塩を含む。非水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。非水電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] [セパレータ]

通常、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、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0065] 非水電解質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、非水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。非水電解質二次電池は、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。

[0066] 図1は、本発明の一実施形態に係る角形の非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0067] 電池は、有底角形の電池ケース6と、電池ケース6内に收容された電極群9および非水電解質（図示せず）とを備えている。電極群9は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群9は、負極、正極、およびセパレータは、平板状の巻芯を中心にして捲回され、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0068] 負極の負極集電体には、負極リード11の一端が溶接などにより取り付けられている。正極の正極集電体には、正極リード14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11の他端は、封口板5に設けられた負極端子13に電氣的に接続される。正極リード14の他端は、正極端子を兼ねる電池ケース6に電氣的に接続される。電極群9の上部には、電極群9と封口板5とを隔離するとともに負極リード11と電池ケース6とを隔離する樹脂製の枠体4が配置されている。そして、電池ケース6の開口部は、封口板5で封口される。

実施例

[0069] 以下、本発明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。

[0070] <実施例1>

[黒鉛材料の準備]

黒鉛材料として、粉末状の天然黒鉛（平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）および粉末状の人工黒鉛（平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）の混合物を準備した。天然黒鉛および人工黒鉛の質量比は70：30とした。

[0071] [L S X粒子の作製]

工程 (i)

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを原子比： $S i / L i = 1$ となるように混合し、混合物を $950^{\circ}C$ 空気中で10時間焼成することにより、 $L i_2S i_2O_5$ で表わされるリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径 $10\mu m$ になるように粉碎した。

[0072] 工程 (ii)

リチウムシリケートとして粉末状の $L i_2S i_2O_5$ (平均粒径 $10\mu m$) と、粉末状の原料シリコン (3N、平均粒径 $10\mu m$) と、金属材料として粉末状のFe (平均粒径 $100\mu m$) とを、50 : 50 : 1の質量比で混合した。混合物を遊星ボールミル (フリッチュ社製、P-5) のポット (SUS製、容積：500mL) に充填し、SUS製ボール (直径20mm) を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200rpmで混合物を50時間粉碎処理した。

[0073] 次に、不活性雰囲気中で粉末状の混合物を取り出し、不活性雰囲気中で、ホットプレスで混合物に所定の圧力を印加しながら、 $600^{\circ}C$ で4時間焼成して、混合物の焼結体を得た。

[0074] 工程 (iii)

その後、焼結体を粉碎し、 $40\mu m$ 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、混合物を不活性雰囲気中で、 $800^{\circ}C$ で5時間焼成し、複合粒子の表面を導電性炭素で被覆して導電層を形成した。導電層の被覆量は、複合粒子と導電層との総質量に対して5質量%とした。その後、篩を用いて、表面に導電層を有するL S X粒子 (平均粒径 $10\mu m$) を得た。

[0075] [L S X粒子の分析]

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてL S X粒子の断面を観察したところ、 $L i_2S i_2O_5$ からなるマトリックス中に平均粒径50nmのSi粒子が略均一に分散していることが確認された。また、 $L i_2S i_2O_5$ からなるマトリック

ス中に平均粒径100nmのFe粒子が分散していることが確認された。LSX粒子のXRDパターンには、主に単体Siと $Li_2Si_2O_5$ に由来する回折ピークが確認され、ピーク強度は、 $Li_2Si_2O_5 < Si$ であった。

[0076] Si-NMRによる測定で、LSX粒子（リチウムシリケート相およびSi粒子）に占めるSi粒子の含有量は50質量%であることが確認された。ICP発光分光分析により、LSX粒子（リチウムシリケート相およびSi粒子）の100質量部に対するFe量は1質量部であることが確認された。上記の結果より、リチウムシリケートのFeに対する質量比は、50であることが確認された。

[0077] [負極の作製]

黒鉛材料と、表面に導電層を有するLSX粒子とを混合し、負極材料（負極活物質）として用いた。LSX粒子（リチウムシリケート相およびSi粒子）の含有量は、黒鉛材料100質量部あたり3質量部とした。リチウムシリケートの含有量は、黒鉛材料100質量部あたり1.5質量部とした。Feの含有量は、黒鉛材料100質量部あたり0.03質量部とした。

[0078] 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-ブタジエンゴム（SBR）とを、97.5:1:1.5の質量比で混合し、水を添加した後、混合機（プライミクス社製、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、銅箔の表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 1.5 g/cm^3 の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0079] [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、アルミニウム箔の表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 の正極合剤層が形成された正極を作製

した。

[0080] [非水電解液の調製]

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

[0081] [非水電解質二次電池（ラミネート型電池）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、非水電解質二次電池（設計容量：800mAh）を得た。

[0082] <実施例2～4>

LSX粒子（リチウムシリケート相およびSi粒子）の黒鉛材料100質量部あたりの含有量を、表1に示す値とした以外、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0083] <実施例5>

Fe含有量を黒鉛材料100質量部あたり0.15質量部とした以外、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0084] <実施例6>

Fe含有量を黒鉛材料100質量部あたり0.1質量部とした以外、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0085] <実施例7>

Fe含有量を黒鉛材料100質量部あたり0.01質量部とした以外、実施例2と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0086] <実施例8>

Fe含有量を黒鉛材料100質量部あたり0.005質量部とした以外、実施例2と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0087] <比較例1>

L S X粒子の作製における工程 (ii) でF eを用いなかった以外、実施例2と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0088] <比較例2～4>

複合粒子として、L S X粒子の代わりに、S i O₂相内にS i粒子が分散したS i O粒子を用い、黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合を表2に示す値とした以外、実施例2と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0089] 実施例および比較例の各電池について、以下の方法で高温保存特性の評価を行った。

[0090] [高温保存特性]

まず、実施例および比較例の各電池について、以下の充放電を行い、保存前の放電容量を求めた。

[0091] <充電>

25℃の環境下で、800mAの電流で電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2Vの電圧で電流が40mAになるまで定電圧充電した。充電後、25℃の環境下で、20分間休止した。

[0092] <放電>

休止後、25℃の環境下で、800mAの電流で電圧が2.75Vになるまで定電流放電を行った。

[0093] 実施例および比較例の各電池を別途準備し、上記と同様の条件で充電した後、80℃の環境下で1日間保存した。保存後、上記と同様の条件で放電を行い、保存後の放電容量を求めた。

[0094] 上記で得られた保存前後の放電容量を用いて、下記式より、高温保存後の容量維持率を求めた。

[0095] 高温保存後の容量維持率 (%) = (保存後の放電容量 / 保存前の放電容量) × 100

評価結果を表1および2に示す。

[0096]

[表1]

	黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合(質量%)	黒鉛材料100質量部あたりのLSX粒子の含有量(質量部)	黒鉛材料100質量部あたりのリチウムシリケートの含有量(質量部)	黒鉛材料100質量部あたりのFeの含有量(質量部)	リチウムシリケートのFeに対する質量比	高温保存後の容量維持率(%)
比較例1	70	6	3.0	無添加	—	87.2
実施例1	70	3	1.5	0.03	50	88.0
実施例2	70	6	3.0	0.06	50	89.1
実施例3	70	9	4.5	0.09	50	87.9
実施例4	70	20	10.0	0.20	50	87.6
実施例5	70	3	1.5	0.15	10	88.0
実施例6	70	3	1.5	0.10	15	88.0
実施例7	70	6	3.0	0.01	300	88.3
実施例8	70	6	3.0	0.005	600	87.4

[0097] [表2]

	黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合(質量%)	黒鉛材料100質量部あたりのSiO ₂ 粒子の含有量(質量部)	黒鉛材料100質量部あたりのリチウムシリケートの含有量(質量部)	黒鉛材料100質量部あたりのFeの含有量(質量部)	高温保存後の容量維持率(%)
比較例2	20	6	無添加	無添加	87.5
比較例3	40	6	無添加	無添加	87.1
比較例4	70	6	無添加	無添加	86.7

[0098] 実施例1～8の電池では、比較例1の電池と比べて、高温保存後の容量維持率が大きく、優れた高温保存特性が得られた。比較例1の電池では、負極材料がFeを含まないため、高温保存特性が低下した。リチウムシリケートの含有量が10質量部未満であり、Feの含有量が0.2質量部未満である実施例1～3の電池では、実施例4の電池と比べて、高温保存特性が更に向上した。リチウムシリケートのFeに対する質量比が10～300である実施例5～7の電池では、実施例8の電池と比べて、高温保存特性が更に向上した。

[0099] 黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合が40質量%以上である比較例3および4の電池では、比較例2の電池と比べて、高温保存特性が更に低下した。黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合が70質量%である比較例1および4を対比すると、SiO粒子の代わりにLSX粒子を用いることで高温保存特性が改善したが、各実施例と比べて高温保存特性は低かった。一方、実施例1～8の電池では、負極材料(LSX粒子)にFeを含ませることで、黒鉛材料に占める天然黒鉛の含有割合が70質量%と大きいにもかかわらず、高温保存特性が向上した。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の非水電解質二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

符号の説明

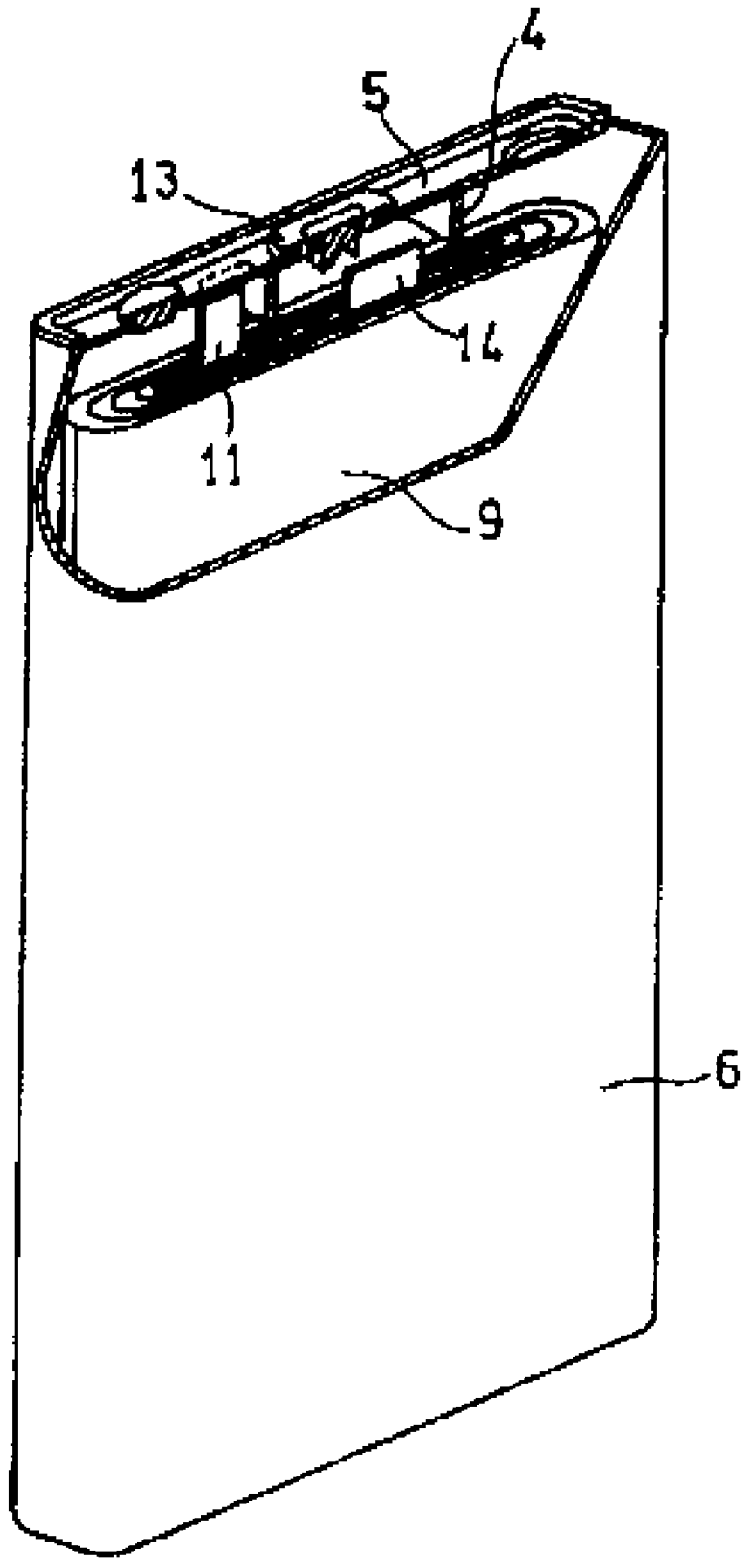
- [0101]
- 4 枠体
 - 5 封口板
 - 6 電池ケース
 - 9 電極群
 - 11 負極リード
 - 13 負極端子
 - 4 正極リード

請求の範囲

- [請求項1] 黒鉛材料と、
アルカリ金属塩と、
Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Rh、Os、およびPtよりなる群から選択される少なくとも1種の金属材料と、を含み、
前記黒鉛材料は、天然黒鉛を含む、負極材料。
- [請求項2] 前記黒鉛材料に占める前記天然黒鉛の含有割合は、40質量%以上である、請求項1に記載の負極材料。
- [請求項3] 前記アルカリ金属塩の含有量は、前記黒鉛材料100質量部あたり10質量部未満である、請求項1または2に記載の負極材料。
- [請求項4] 前記アルカリ金属塩は、リチウムシリケートを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の負極材料。
- [請求項5] 前記リチウムシリケートは、式： $Li_{2x}SiO_{(2+x)}$ で表され、 $0 < x < 2$ を満たす、請求項4に記載の負極材料。
- [請求項6] 前記リチウムシリケートの相内にシリコン粒子が分散しており、
前記金属材料は、前記リチウムシリケートの相内に存在している、
請求項4または5に記載の負極材料。
- [請求項7] 前記金属材料の含有量は、前記黒鉛材料100質量部あたり0.2質量部未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載の負極材料。
- [請求項8] 前記金属材料は、Feを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の負極材料。
- [請求項9] 前記金属材料は、Feを含み、
前記リチウムシリケートの含有量M1と、前記Feの含有量M2とは、関係式：
$$15 \leq M1 / M2 \leq 300$$

を満たす、請求項4～7のいずれか1項に記載の負極材料。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の負極材料を含む負極と、正極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/587 (2010.01) i, C01B33/32 (2006.01) i, H01M4/133 (2010.01) i, H01M4/36 (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)

Int.Cl. H01M4/587, C01B33/32, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/62

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2016/121320 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2016, claims, paragraphs [0020]-[0039], [0046]-[0081] & CN 107210442 A	1, 3-10
Y	JP 2004-127913 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 22 April 2004, paragraph [0078] & US 2004/0023115 A1, paragraph [0067] & KR 10-2004-0012541 A & CN 1481041 A	1, 3-10
Y	JP 2017-050203 A (HITACHI, LTD.) 09 March 2017, paragraph [0021] & WO 2017/038669 A1	1, 3-10
A	JP 2015-149224 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 August 2015 & US 2016/0351947 A1 & WO 2015/118846 A1 & EP 3104439 A1 & CN 105981203 A & KR 10-2016-0118258 A	1-10

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

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

Date of the actual completion of the international search 25 April 2018 (25.04.2018)	Date of mailing of the international search report 15 May 2018 (15.05.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, C01B33/32(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/587, C01B33/32, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/62</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>WO 2016/121320 A1 (三洋電機株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0020]-[0039], [0046]-[0081] & CN 107210442 A</td> <td style="text-align:center;">1, 3-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2004-127913 A (松下電器産業株式会社) 2004.04.22, [0078] & US 2004/0023115 A1, [0067] & KR 10-2004-0012541 A & CN 1481041 A</td> <td style="text-align:center;">1, 3-10</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	WO 2016/121320 A1 (三洋電機株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0020]-[0039], [0046]-[0081] & CN 107210442 A	1, 3-10	Y	JP 2004-127913 A (松下電器産業株式会社) 2004.04.22, [0078] & US 2004/0023115 A1, [0067] & KR 10-2004-0012541 A & CN 1481041 A	1, 3-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y	WO 2016/121320 A1 (三洋電機株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0020]-[0039], [0046]-[0081] & CN 107210442 A	1, 3-10										
Y	JP 2004-127913 A (松下電器産業株式会社) 2004.04.22, [0078] & US 2004/0023115 A1, [0067] & KR 10-2004-0012541 A & CN 1481041 A	1, 3-10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">25.04.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">15.05.2018</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">式部 玲</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2017-050203 A (株式会社日立製作所) 2017.03.09, [0021] & WO 2017/038669 A1	1, 3-10
A	JP 2015-149224 A (信越化学工業株式会社) 2015.08.20, & US 2016/0351947 A1 & WO 2015/118846 A1 & EP 3104439 A1 & CN 105981203 A & KR 10-2016-0118258 A	1-10