

(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3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035289 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004309
- (22) 国際出願日: 2015年8月27日(27.08.2015)
- (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 2014-180921 2014年9月5日(05.09.2014) 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: 王 娜(WANG, Na), 笠松 真治(KASAMATSU, Shinji), 加藤 善雄(KATO, Yoshio).
- (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.

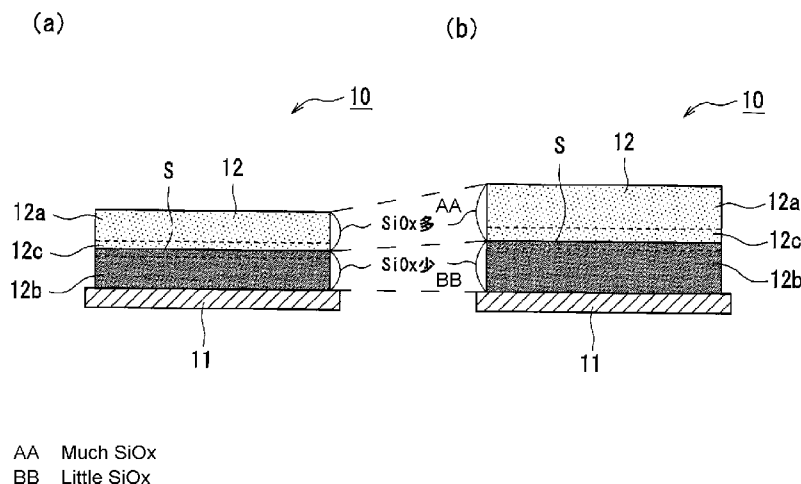
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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 improve the discharge load characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses a silicon material as a negative electrode active material. A negative electrode (10) according to one embodiment of the present invention is provided with a negative electrode collector (11) and a negative electrode mixture layer (12) that is formed on the collector. The negative electrode mixture layer (12) contains graphite and a silicon material, and the content of the silicon material is higher in a first region (12a) which is 40% of the thickness of the mixture layer from a surface that is on the reverse side of the negative electrode collector (11)-side surface than in a second region (12b) which is 40% of the thickness of the mixture layer from the negative electrode collector (11)-side surface. The density of the first region (12a) is lower than the density of the second region (12b).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/035289 A1



負極活物質としてシリコン材料を用いた非水電解質二次電池において、放電負荷特性を向上させる。実施形態の一例である負極（１０）は、負極集電体（１１）と、当該集電体上に形成された負極合材層（１２）とを備える。負極合材層（１２）は、黒鉛及びシリコン材料を含み、負極合材層（１２）の厚み方向に対して、負極集電体（１１）と反対側の表面から当該合材層の厚みの４０％の範囲である第１領域（１２ａ）では、負極集電体（１１）側の表面から当該合材層の厚みの４０％の範囲である第２領域（１２ｂ）よりも、シリコン材料の含有量が多い。第１領域（１２ａ）の密度は、第２領域（１２ｂ）の密度よりも低い。

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、黒鉛などの炭素材料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から、リチウムイオン電池等の負極への適用が検討されている。例えば、特許文献1は、 SiO_x を黒鉛と混合して負極活物質とした非水電解質二次電池を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-233245号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、例えばハイブリッド車両や電気自動車、電動工具などの用途では、高容量で且つ優れた放電負荷特性を有する非水電解質二次電池が求められている。本発明の目的は、シリコン材料を負極活物質として用いた高容量の非水電解質二次電池において、放電負荷特性を向上させることである。

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、を備える非水電解質二次電池用負極であって、負極合材層は、黒鉛及びシリコン材料を含み、負極合材層の厚み方向に対して、負極集電体と反対側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第1領域では、負極集電体側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第2領域よりも、シリコン材料の含有量が多く、第1領域の密度は、第2領域の密度よりも低い。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、負極活物質としてシリコン材料を用いた非水電解質二次電池において、放電負荷特性を向上させることができる。

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用負極の断面図であって、充放電前後の状態を示している。

[図2]実施形態の他の一例である非水電解質二次電池用負極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] 以下では特に断らない限り、非水電解質二次電池用負極（以下、単に「負極」という）は、非水電解質二次電池に組み込まれ、電池の充放電がなされた状態にあるものとする。

[0010] 本開示の一態様である負極は、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る。負極合材層は、黒鉛及びシリコン材料を含む。そして、負極合材層の第1領域では、当該合材層の第2領域よりもシリコン材料の含有量が多く、第1領域の密度は、第2領域の密度よりも低い。ここで、第1領域とは、負極合材層の厚み方向に対して、負極集電体と反対側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲にある領域である。第2領域とは、負極集電体側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲にある領域である。

[0011] 即ち、本開示の一態様である負極を用いた非水電解質二次電池において、負極合材層は、負極に対向配置される正極側から順に、シリコン材料の含有量が多い第1領域と、第1領域よりもシリコン材料の含有量が少ない又はシリコン材料を含まない第2領域とを有する。シリコン材料は黒鉛と比べて充放電による体積膨張量が大きいため、当該非水電解質二次電池を充放電すると、シリコン粒子の間、及びシリコン－黒鉛粒子の間に空隙ができ、シリコ

ン材料の含有量の差に応じて各領域の空隙率の変化による密度が変化する。

即ち、充放電による負極合材層の密度の変化は、シリコン材料を多く含む第1領域で大きく、第1領域の密度は第2領域の密度よりも低くなる。

[0012] 上記負極を備えた非水電解質二次電池によれば、充放電によりシリコン材料を多く含む第1領域の密度が下がり、第1領域の活物質間に空隙が多く形成されて、電解液が通り易くなってリチウムイオン伝導性が向上すると考えられる。そして、シリコン材の含有量が多い第1領域のリチウムイオン伝導性が向上することにより、高容量で且つ優れた放電負荷特性が得られる。また、第1領域の密度が低いため、第2領域に対するリチウムイオンの拡散性も良好になると考えられる。

[0013] 実施形態の一例である非水電解質二次電池は、負極合材層に黒鉛及びシリコン材料を含む上記負極と、正極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極体の代わりに、正極及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体など、他の形態の電極体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。

[0014] [正極]

正極は、例えば金属箔等からなる正極集電体と、当該集電体上に形成された正極合材層とで構成されることが好適である。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、導電材及び結着材を含むことが好適である。また、正極活物質の粒子表面は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 等の酸化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0015] 正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチ

ウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M ; Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、 B のうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ 、 2 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 2 、 $0 \leq z \leq 2.3$) である。これらは、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。

[0016] 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、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。

[0017] 結着材は、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。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) 等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系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ナトリウム (CMC)、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、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。

[0018] [負極]

図1及び図2に、実施形態の一例である負極10の断面図を示す。図1(a)では、非水電解質二次電池の充放電前における負極10を示している。図1(b)及び図2は、充放電後における負極10を示している。

[0019] 図1及び図2で例示するように、負極10は、負極集電体11と、当該集電体上に形成された負極合材層12とを備える。負極集電体11には、銅などの負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。負極集電体11の厚みは、例えば7~12 μm である。負極合材層12は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適であ

る。負極合材層 1 2 の厚みは、例えば 1 0 0 ~ 3 0 0 μm であり、好ましくは 1 2 0 ~ 1 8 0 μm である。

[0020] 結着材としては、正極の場合と同様に、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリビニルアルコール (PVA) 等を用いることが好ましい。

[0021] 負極合材層 1 2 は、負極活物質として、黒鉛及びシリコン材料を含む。シリコン材料は、黒鉛などの炭素材料と比べてより多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、負極活物質に適用することで電池の高容量化に寄与する。一方、シリコン材料は、充放電による体積変化が大きいことから、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、かかる体積変化が小さな黒鉛と混合して用いられる。負極合材層 1 2 は、負極活物質として黒鉛以外の炭素材料等をさらに含んでいてもよいが、負極活物質は、実質的に黒鉛とシリコン材料のみで構成されることが好ましい。

[0022] 負極合材層 1 2 の全体におけるシリコン材料の含有量は、高容量化、負荷特性及びサイクル特性の向上等の観点から、負極活物質の総重量に対して、1 重量%以上 2 0 重量%未満であることが好ましい。より好ましくは 2 ~ 1 5 重量%、特に好ましくは 3 ~ 1 0 重量%である。また、黒鉛とシリコン材料の割合 (混合比) は、重量比で 9 9 : 1 ~ 8 0 : 2 0 であることが好ましい。より好ましくは 9 8 : 2 ~ 8 5 : 1 5、特に好ましくは 9 7 : 3 ~ 9 0 : 1 0 である。負極活物質の総重量に対するシリコン材料の割合が 1 重量%よりも低い場合は、シリコン材料を添加して高容量化するメリットが小さくなる。

[0023] 黒鉛には、従来から非水電解質二次電池の負極活物質として使用されている黒鉛、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) 等の人造黒鉛などを用いることができる。黒鉛の平均粒径は、例えば 5 ~ 3 0

μm であり、好ましくは $10\sim25\mu\text{m}$ である。ここで、黒鉛の平均粒径とは、一次粒子の粒径であって、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（以下同様）。黒鉛の体積平均粒径は、例えばHORIABA製「LA-750」を用いて測定できる。黒鉛のBET比表面積は、例えば $0.5\sim10\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $1\sim7\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0024] シリコン材料は、シリコン（Si）を含む材料であって、上記のように黒鉛よりも多くのリチウムイオンを吸蔵可能な材料である。シリコン材料には、Si、又は SiO_x で表されるシリコン酸化物を用いることが好ましい。SiO_xはリチウムイオンの吸蔵による体積変化がSiに比べて小さいことから、シリコン材料にはSiO_xを用いることが特に好ましい。SiO_xは、例えば非晶質SiO₂のマトリックス中に微細なSiが分散した構造を有する。

[0025] シリコン材料の平均粒径は、高容量化、負荷特性及びサイクル特性の向上等の観点から、 $1\sim15\mu\text{m}$ が好ましく、 $4\sim10\mu\text{m}$ がより好ましい。ここで、シリコン材料の平均粒径とは、一次粒子の粒径であって、レーザー回折散乱法（例えば、HORIABA製「LA-750」を用いて）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（以下同様）。シリコン材料の平均粒径が小さくなり過ぎると、表面積が大きくなるため、電解質との反応量が増大して容量が低下する傾向にある。一方、平均粒径が大きくなり過ぎると、充放電による体積変化量が大きくなるため、サイクル特性が低下する傾向にある。なお、シリコン材料の表面には、後述するように導電層を形成することが好ましいが、導電層の厚みは薄いため、シリコン材料の平均粒径に影響しない。

[0026] シリコン材料には、 SiO_x （ $0.8\leq x\leq 1.5$ ）を用いることが好適である。SiO_xは、上記のように、例えば非晶質のSiO₂のマトリックス中に微細なSiが分散した構造を有する。SiO_x粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すると、Siの存在が確認できる。Siは、SiO₂のマトリックス中に、 200nm 以下のサイズで均一に分散していることが好ましい。な

お、 SiO_x 粒子は、リチウムシリケート（例えば、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等）を含んでいてもよい。以下では、シリコン材料に SiO_x 粒子を用いるものとして説明する。

[0027] SiO_x 粒子は、 SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される導電層を粒子表面に有することが好適である。導電層を構成する導電材料としては、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なる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。当該炭素材料には、正極合材層の導電材と同様に、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、及びこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。当該金属には、負極の電位範囲で安定な銅、ニッケル、及びこれらの合金などを用いることができる。当該金属化合物としては、銅化合物、ニッケル化合物等が例示できる。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。

[0028] 上記導電層は、 SiO_x 粒子の表面の略全域を覆って形成されることが好適である。導電層の厚みは、導電性の確保と SiO_x 粒子へのリチウムイオンの拡散性を考慮して、1～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましい。導電層の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また SiO_x 粒子を均一に被覆することが難しくなる。一方、導電層の厚みが厚くなり過ぎると、 SiO_x 粒子へのリチウムイオンの拡散が阻害されて容量が低下する傾向にある。導電層の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0029] 上記導電層は、例えばCVD法、スパッタリング法、メッキ法（電解・無電解メッキ）等の従来公知の方法を用いて形成できる。CVD法により SiO_x 粒子の表面に炭素材料からなる導電層を形成する場合、例えば SiO_x 粒子と炭化水素系ガスを気相中にて加熱し、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を SiO_x 粒子上に堆積させる。炭化水素系ガスとしては、メタンガスやアセチレンガスを用いることができる。

[0030] 負極合材層12には、層の厚み方向に、 SiO_x の含有量、即ち黒鉛とS i

O_x の割合が異なる複数の領域が存在する。具体的には、負極合材層12の厚み方向に対して、負極集電体11と反対側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第1領域12aでは、負極集電体11側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第2領域12bよりも SiO_x の含有量が多い。そして、第1領域12aの密度は、第2領域12bの密度よりも低くなっている。

[0031] 第1領域12aにおける SiO_x の含有量は、負極活物質の総重量に対して、1重量%以上40重量%未満であることが好ましい。より好ましくは2~20重量%、特に好ましくは5~15重量%である。また、第1領域12aにおける黒鉛と SiO_x の割合（混合比）は、重量比で99:1~60:40であることが好ましい。より好ましくは98:2~85:15、特に好ましくは97:3~90:10である。第1領域12aにおける SiO_x の含有量が当該範囲内であれば、例えば高い電池容量と優れた負荷特性が得られ易くなる。

[0032] 第2領域12bには、負極活物質として黒鉛のみが含まれ、第2領域12bにおける SiO_x の含有量はゼロであってもよい。第2領域12bにおける SiO_x の含有量は、負極活物質の総重量に対して、例えば0重量%以上10重量%未満である（但し、第1領域12aにおける SiO_x の含有量よりも少ない）。特に高容量化、サイクル特性向上の観点から、第2領域12bにも SiO_x が含まれることが好適である。第2領域12bにおける SiO_x の含有量は、負極活物質の総重量に対して、好ましくは1~10重量%未満、より好ましくは2~7重量%である。また、第2領域12aにおける黒鉛と SiO_x の割合（混合比）は、重量比で99:1~90:10であることが好ましく、98:2~93:7がより好ましい。

[0033] 第2領域12bの SiO_x の含有量に対する、第1領域12aの SiO_x の含有量の割合（第1領域12aの SiO_x の含有量/第2領域12bの SiO_x の含有量）は、例えば1.5~10倍である。より好ましくは2~7倍、特に好ましくは2.5~5倍である。各領域における SiO_x の含有量の差が当該

範囲内であれば、例えば高い電池容量と優れた負荷特性を実現できると共に、良好なサイクル特性が得られる。一方、各領域における SiO_x の含有量の差が大きくなり過ぎると、充放電による各領域の体積変化の差に起因して負極合材層 12 が破断（界面剥離）し易くなる。

[0034] SiO_x の含有量は、特に高容量化、生産性等の観点から、少なくとも第 1 領域 12a において略均一であることが好ましい。ここで、略均一とは、第 1 領域 12a 内のどの部分で SiO_x の含有量（濃度）を測定した場合にも、当該含有量が実質的に同一（濃度差が $\pm 5\%$ 程度）であることを意味する。 SiO_x の含有量は、例えば充放電前の極板を用い、クロスセクションポリッシャによる断面を作製し、電子プローブマイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer、略称：EPMA）や、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、略称：EDX, EDS）で検出することができる。 SiO_x の含有量は、さらに第 2 領域 12b においても略均一であることが好ましい。

[0035] 負極合材層 12 では、上記のように、第 1 領域 12a の密度が第 2 領域 12b の密度よりも低い。かかる密度の相違は、主に SiO_x の含有量の差に起因して発生する充放電時の体積（活物質粒子間の空隙）変化の差によるものである。充放電による体積（空隙）の増加は、 SiO_x を多く含む第 1 領域 12a で大きくなるため、第 1 領域 12a の密度が第 2 領域の密度よりも低くなる。具体的に、第 1 領域 12a の密度は、 $1.5 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.7 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。第 2 領域 12b の密度は、 $1.7 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.9 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。各領域の密度は、詳しくは後述するように、負極合材層 12 の断面の空隙率及び合材層の構成材料の真密度に基づいて算出される。第 2 領域 12b の密度に対する、第 1 領域 12a の密度の割合（第 1 領域 12a の密度／第 2 領域 12b の密度）は、例えば $0.7 \sim 0.98$ 倍であり、好ましくは $0.8 \sim 0.95$ 倍である。

[0036] 図 1 で例示するように、負極合材層 12 は、第 1 領域 12a と第 2 領域 1

2 b との間に位置する中間領域 1 2 c に、例えば厚み方向の略中央に、 SiO_x の含有量が増加する明確な境界 S（層界面）を有していてもよい。即ち、負極合材層 1 2 は、負極集電体 1 1 側から順に、 SiO_x の濃度が低い層と、 SiO_x の濃度が高い層とを含み、明確な層界面が存在する 2 層構造であってもよい。また、負極合材層 1 2 は、中間領域 1 2 c における SiO_x の含有量が連続的に変化する層構造を有していてもよい。界面剥離による負極合材層 1 2 の破断抑制等の観点から、好ましくは後者である。なお、中間領域 1 2 c とは、負極合材層 1 2 の厚み方向中央を挟んで層厚みの 20% の範囲である。

[0037] つまり、図 2 で例示するように、負極合材層 1 2 は、中間領域 1 2 c における SiO_x の含有量が、第 2 領域 1 2 b から第 1 領域 1 2 a に近づくにつれて多くなっていることが好適である。即ち、中間領域 1 2 c には、第 1 領域 1 2 a 側ほど SiO_x の濃度が高く、第 2 領域 1 2 b 側ほど SiO_x の濃度が低い、 SiO_x の不均一な濃度分布が存在する。かかる中間領域 1 2 c の存在は、例えば急峻な体積変化が現れる明確な層界面を無くし、負極合材層 1 2 の破断を抑制して、サイクル特性を向上させる。図 2 に示す層構造は、例えば負極集電体 1 1 上に SiO_x の濃度が低い負極合材スラリー層を塗布した後、当該塗膜が完全に乾燥する前に SiO_x の濃度が高い負極合材スラリー層を重ねて塗布することにより形成することができる。なお、図 1 に示すように、非水電解質二次電池の充放電前における負極 10 の負極合材層 1 2（同図（a）参照）は、充放電後における負極 10 の負極合材層 1 2（同図（b）参照）よりも厚みが薄く、層全体の密度が高い。充放電前における負極合材層 1 2 の全体の密度は、高容量化等の観点から、 2.3 g/cm^3 以上であることが好ましい。

[0038] [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。非水電解質は、ゲル電解質であってもよいが、好ましくは液体電解質（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、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。

[0039] 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、 γ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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1L当たり0.8～1.8molとすることが好ましい。

[0043] [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オレフィン系樹脂、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オレフィン系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。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0045] <実施例1>

〔正極の作製〕

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラック（電気化学工業社製、HS 100）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、95 : 2.5 : 2.5の重量比で混合した。当該混合物に分散媒として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、正極合材スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に正極合材スラリーを塗布し、乾燥させた後、圧延ローラにより圧延して、正極集電体の両面に密度が 3.60 g/cm^3 の正極合材層が形成された正極を作製した。

[0046] 〔負極の作製〕

負極活物質として、黒鉛（平均粒径： $20\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ ）と、表面を炭素で被覆した SiO_x （ $x=0.93$ 、平均粒径： $6.0\text{ }\mu\text{m}$ ）とを、96 : 4の重量比で混合した第1混合物、及び90 : 10の重量比で混合した第2混合物を用いた。2種類の負極合材スラリー（以下、第1混合物を含むスラリーを「第1負極合材スラリー」、第2混合物を含むスラリーを「第2負極合材スラリー」という）は、各混合物にカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）及び水をそれぞれ添加して調製した。具体的には、CMC及び水を添加して固形分率が60重量%とした各混合物を混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて回転数 40 rpm で60分攪拌した後、粘度が $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ になるまで水を添加しながら攪拌を行い、各スラリーを得た。各スラリーにおける負極活物質とCMCの重量比は98 : 2である。

[0047] 次に、厚みが $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体上に第1負極合材スラリーを塗布し、乾燥させた後、その上に第2負極合材スラリーを塗布し、乾燥させた。各スラリーの乾燥は、いずれも 100°C に設定したホットプレート上で行った。そして、2種類の負極合材スラリーにより負極集電体上に形成された層を圧延ローラにより圧延して、負極集電体の両面に密度が 1.7 g/cm^3 の負極合材層を形成した。なお、各スラリーの塗布量は同じとした。こ

ここで示す負極合材層の密度「 1.7 g/cm^3 」は、合材層の塗布量及び極板の厚みに基づいて算出されるプレス密度である。

[0048] [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の体積比で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度が 1.4 mol/L となるように添加して非水電解液を調製した。

[0049] [非水電解質二次電池の作製]

上記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タブが取り付けられた正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより巻回電極体を作製した。当該電極体を高さ 62 mm ×幅 35 mm のアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、 105°C で2時間真空乾燥した後、上記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を作製した。この電池の設計容量は 800 mAh である。

[0050] <実施例2>

負極活物質として上記黒鉛のみを含む第3負極合材スラリー、及び負極活物質として上記黒鉛と上記 SiO_x とを、86：14の重量比で混合した第3混合物を含む第4負極合材スラリーを、実施例1と同様の方法でそれぞれ調製した。そして、第1負極合材スラリーの代わりに第3負極合材スラリーを用い、第2負極合材スラリーの代わりに第4負極合材スラリーを用いて、実施例1と同様の方法で負極集電体の両面に密度が 1.7 g/cm^3 の負極合材層を形成した。当該負極合材層を備える負極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0051] <比較例1>

負極活物質として上記黒鉛と上記 SiO_x とを、93：7の重量比で混合した第4混合物を含む第5負極合材スラリーを、実施例1と同様の方法で調製した。そして、第1合材スラリー及び第2負極合材スラリーの代わりに、第5負極合材スラリーのみを用いて、実施例1と同様の方法で負極集電体の両

面に密度が 1.7 g/cm^3 の負極合材層を形成した。当該負極合材層を備える負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0052] <比較例 2>

上記負極集電体に対して、第 2 負極合材スラリーを塗布してから第 1 負極合材スラリーを塗布したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0053] <比較例 3>

上記負極集電体に対して、第 4 負極合材スラリーを塗布してから第 3 負極合材スラリーを塗布したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。

[0054] 実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 の各非水電解二次電池について、以下の方法で負荷特性、充放電サイクル特性の評価、及び充放電後の負極合材層密度の評価を行った。評価結果は表 1 に示した。

[0055] [充放電条件]

0.5 It (400 mA) 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 0.05 It (40 mA) となるまで定電圧充電を行った。10 分間休止した後、1.0 It (800 mA) 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。

[0056] [負荷特性の評価]

上記充放電条件の 2 サイクル目の 0.2 It (160 mA) 放電時の放電容量と、上記充放電条件の 3 サイクル目の 2.0 It (1600 mA) 放電時の放電容量を測定し、下記式 (1) により負荷特性を求めた。

負荷特性 (%) = (3 サイクル目の 1600 mA 放電時の放電容量 / 2 サイクル目の 160 mA 放電時の放電容量) × 100 … (1)

[0057] [充放電サイクル特性の評価]

上記充放電条件における充放電サイクルを、温度 25℃ で 100 回繰り返した。そして、1 サイクル目の放電容量と、100 サイクル目の放電容量を

測定し、下記式（２）により１００サイクル後の容量維持率を求めた。

$$\text{１００サイクル後の容量維持率（％）} = (\text{１００サイクル目の放電容量} / \text{１サイクル目の放電容量}) \times 100 \cdots (2)$$

[0058] [負極合材層密度の評価]

負極合材層密度は、負極合材層の空隙率及び真密度に基づき下記の式により算出した。

$$\text{充放電前の合材層密度} = \text{合材層真密度} \times (1 - \text{充放電前の合材層空隙率})$$

$$\text{充放電後の合材層密度} = \text{合材層真密度} \times (1 - \text{充放電後の合材層空隙率})$$

合材層空隙率は以下の方法で算出した。

クロスセクションポリッシャ法を用いて合材層断面を露出させ、得られた合材層断面を走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子（株）製、JSM-6500F）のSEM画像及び反射電子像のコントラストから、合材層固形分（炭素、 SiO_x 、CMC）と合材層空隙を特定する。SEM画像から画像処理ソフトを用いて合材層空隙率を算出する。より詳しくは、全合材層面積に対する、合材層活物質粒子間の空隙面積の比により合材層空隙率を算出する。さらに、SEM画像における $600\mu\text{m} \times 450\mu\text{m}$ の範囲から無作為に選択した $170\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 範囲の5箇所について、それぞれ第1領域12a及び第2領域12bの空隙率を算出し、その平均値を各領域の空隙率とした。

合材層真密度は、下記の式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{合材層真密度} = & \text{黒鉛の真密度} (2.26\text{ g/cm}^3) \times \text{黒鉛の重量割合} + \text{SiO}_x \text{の真密度} (2.2645\text{ g/cm}^3) \times \text{SiO}_x \text{の重量割合} \\ & + \text{CMCの真密度} (1.6\text{ g/cm}^3) \times \text{CMCの重量割合} \end{aligned}$$

[0059]

[表1]

	C : S i O _x		充放電前負極合材層密度 (g / c m ³)		充放電後負極合材層密度 (g / c m ³)		放電負荷 (%)	容量維持率 (%)
	第1領域	第2領域	プレス密度		第1領域	第2領域		
実施例 1	90 : 10	96 : 4	1.7	2.4	1.85	2.04	92.7	93.3
実施例 2	86 : 14	100 : 0	1.7	2.4	1.75	2.12	93.2	91.7
比較例 1	93 : 7	93 : 7	1.7	2.4	1.93	1.93	89.9	93.3
比較例 2	96 : 4	90 : 10	1.7	2.4	2.02	1.84	88.0	93.1
比較例 3	100 : 0	86 : 14	1.7	2.4	2.11	1.78	69.8	91.3

[0060] 実施例 1, 2 は、比較例 1 ~ 3 と比べ、優れた放電負荷特性が得られた。

これは、第 1 領域のシリコン量が第 2 領域のシリコン量より多いため、充放電時のシリコンの体積変化により第 1 領域の密度が第 2 領域の密度よりも小さくなったことによると考えられる。つまり、極板表面の第 1 領域にシリコンの体積変化により生じた空隙が多く形成され、第 1 領域において電解液が通り易くなり、さらに第 2 領域中まで拡散し易くなり、合材層全体のリチウムイオン伝導性が向上して、放電負荷特性が向上したと考える。

[0061] 実施例 2 は、実施例 1 と比べ、放電負荷特性が高いものの、容量維持率が低下傾向となった。これは、シリコンの全量を第 1 領域に添加したため、シリコンの膨張による第 1 領域の合材層密度がさらに小さくなり、充放電サイクルに伴い活物質粒子間の空隙が徐々に増えることで電子導電性が低下し、容量維持率が低下したと考える。

[0062] 比較例 2, 3 は、比較例 1 と比べ、第 1 領域のシリコン量が第 2 領域のシリコン量より少ないため、充放電時のシリコンの体積変化により第 1 領域の密度が第 2 領域の密度より大きくなる。これにより、第 1 領域において電解液のリチウムイオン伝導性が低下し、放電負荷特性が低下した。特に比較例 3 は、シリコンの全量が第 2 領域に添加されているため、第 1 領域において充放電による炭素の体積変化が小さく、電極表面で粒子間の密接性が高く、電解液が最も通り難い状態となり、負荷特性の低下が大きくなった。また、第 2 領域の密度が最も小さくなり、活物質粒子間及び集電体との集電性が低下することで、容量維持率が低下したと考える。

[0063] なお、充放電前の負極合材層密度を低く設定すると（特に、 1.9 g/cm^3 未満（プレス密度 1.5 g/cm^3 未満））、充放電による合材層密度の低下により電池の厚みの増加が大きくなり、電池のエネルギー密度が低下する傾向が見られる。例えば、実施例 1 の電池厚みは 3.7 mm 程度であるが、実施例 1 において負極合材層のプレス密度を 1.3 g/cm^3 とした場合には電池厚みが 4.3 mm 程度になる。また、充放電前の負極合材層密度を低く

すると、シリコンの添加量を第1領域>第2領域とすることによる放電負荷容量の改善の程度が小さくなる。

符号の説明

[0064] 1 0 負極、1 1 負極集電体、1 2 負極合材層、1 2 a 第1領域、
1 2 b 第2領域、1 2 c 中間領域

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、
を備える非水電解質二次電池用負極であって、
前記負極合材層は、黒鉛及びシリコン材料を含み、
前記負極合材層の厚み方向に対して、前記負極集電体と反対側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第1領域では、前記負極集電体側の表面から当該合材層の厚みの40%の範囲である第2領域よりも、前記シリコン材料の含有量が多く、
前記第1領域の密度は、前記第2領域の密度よりも低い、非水電解質二次電池用負極。
- [請求項2] 前記シリコン材料の含有量は、少なくとも前記第1領域において略均一である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項3] 前記第1領域と前記第2領域との間に位置する中間領域における前記シリコン材料の含有量は、前記第2領域から前記第1領域に近づくにつれて多くなっている、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項4] 前記負極合材層の全体における前記シリコン材料の含有量は、負極活物質の総重量に対して、1重量%以上20重量%未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項5] 前記第1領域における前記シリコン材料の含有量は、前記負極活物質の総重量に対して、1重量%以上40重量%未満であり、
前記第2領域における前記シリコン材料の含有量は、前記負極活物質の総重量に対して、0重量%以上10重量%未満（但し、前記第1領域における前記シリコン材料の含有量よりも少ない）である、請求項4に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の負極と、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7]

負極集電体と、

当該集電体上に形成された負極合材層と、

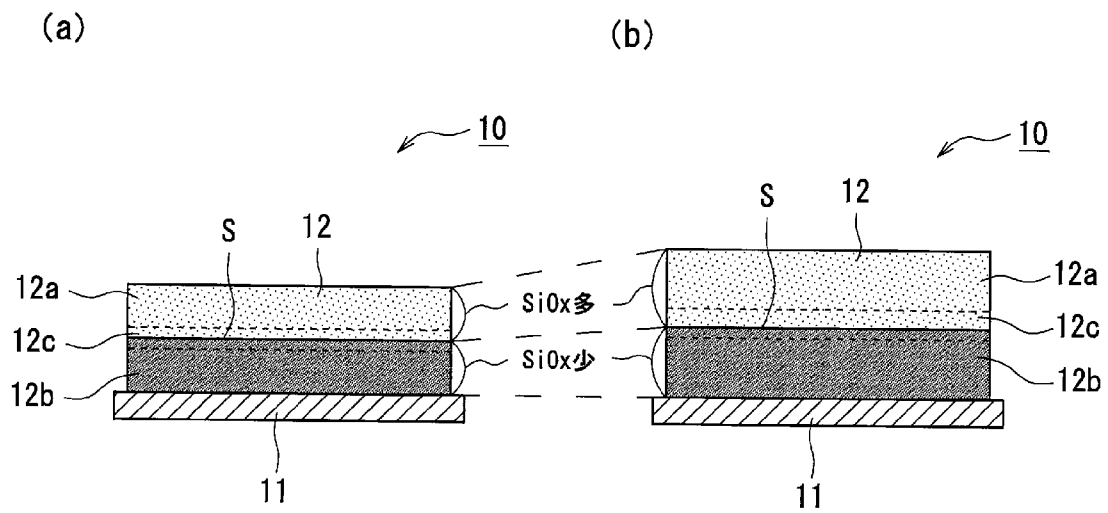
を備える、非水電解質二次電池の充放電前における負極であって、

前記負極合材層は、黒鉛及びシリコン材料を含み、

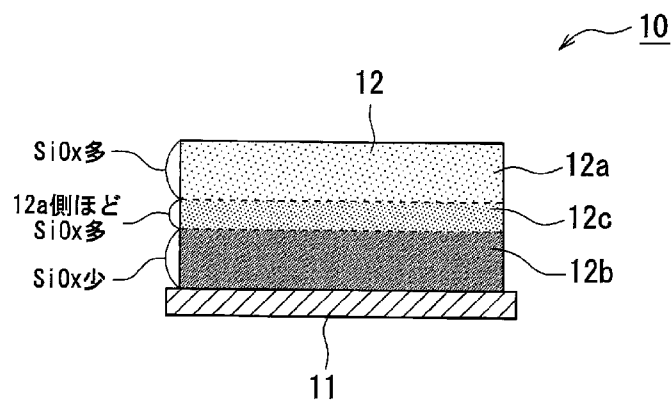
前記負極合材層の厚み方向に対して、前記負極集電体と反対側の表面から当該合材層の厚みの40%の領域である第1領域では、前記負極集電体側の表面から当該合材層の厚みの40%の領域である第2領域よりも、前記シリコン材料の含有量が多く、

前記負極合材層の全体の密度が、 2.3 g/cm^3 以上である、非水電解質二次電池用負極。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(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)

H01M4/13, H01M4/133, H01M4/36

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2013/099267 A1 (Panasonic Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text; all drawings & JP 2015-46220 A	1-7
A	JP 2010-212228 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text & JP 2012-89521 A	1-7
A	WO 2013/054500 A1 (Toyota Industries Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), entire text; all drawings & JP 5729482 B2 & US 2014/0234705 A1	1-7

☒ 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
10 September 2015 (10.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

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/JP2015/004309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-238426 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
P,A	JP 2015-018663 A (Toyota Industries Corp.), 29 January 2015 (29.01.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(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. H01M4/13, H01M4/133, H01M4/36

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	WO 2013/099267 A1（パナソニック株式会社）2013.07.04, 全文, 全図 & JP 2015-46220 A	1-7
A	JP 2010-212228 A（日立マクセル株式会社）2010.09.24, 全文 & JP 2012-89521 A	1-7
A	WO 2013/054500 A1（株式会社豊田自動織機）2013.04.18, 全文, 全図 & JP 5729482 B2 & US 2014/0234705 A1	1-7

☒ 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 0 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2010-238426 A (日産自動車株式会社) 2010. 10. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2015-018663 A (株式会社豊田自動織機) 2015. 01. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7