

(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 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136180 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000758
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 15 日(15.02.2016)
- (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 2015-033003 2015 年 2 月 23 日(23.02.2015) 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: 南 博之(MINAMI, Hiroshi). 砂野 泰三(SUNANO, Taizou).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 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.

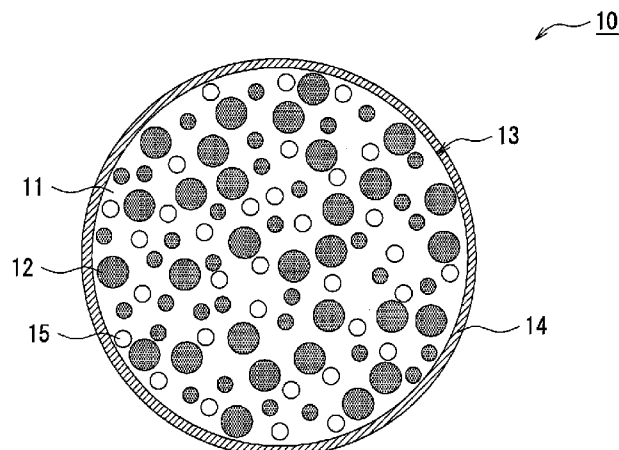
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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 ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質、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: A non-aqueous electrolyte secondary cell in which a silicon material is used as a negative electrode active material, wherein cycle lifespan is improved. Negative electrode active material particles (10), which are an example of an embodiment, are provided with a lithium silicate phase (11) represented by $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}\{0 < z < 2\}$, silicon particles (12) dispersed in the lithium silicate phase (11), and a metal compound (15) (excluding lithium compounds and silicon oxide) dispersed in the lithium silicate phase (11). The metal compound (15) is preferably selected from zirconium oxide, aluminum oxide, zirconium carbide, tungsten carbide, and silicon carbide.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/136180 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、サイクル寿命を向上させる。実施形態の一例である負極活物質粒子（１０）は、 $\text{Li}_{1-2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相（１１）と、リチウムシリケート相（１１）中に分散したシリコン粒子（１２）と、リチウムシリケート相（１１）中に分散した金属化合物（１５）（リチウム化合物及び酸化ケイ素を除く）とを備える。金属化合物（１５）は、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭化ジルコニウム、炭化タングステン、及び炭化ケイ素から選択されることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質、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活物質、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が知られている。特に SiO_x は、 Si よりもリチウムイオンの吸蔵による体積変化が小さいことから、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。

[0003] 一方、 SiO_x を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、黒鉛を負極活物質とした場合に比べて、初回充放電効率が低いという課題がある。これは、充電時の電気化学反応により Li_4SiO_4 等の不可逆な化合物が生成し、所謂不可逆容量を生じることが主な要因である。かかる不可逆容量の低減のため、特許文献2では、 Li シリケートを含む SiLi_xO_y ($0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.5$)で表される負極活物質が提案されている。特許文献3では、 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の3相からなる複合構造酸化物と炭素を複合化した負極材料が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-233245号公報

特許文献2：特開2003-160328号公報

特許文献3：特開2007-59213号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、 SiO_x は Si よりもリチウムイオンの吸蔵による体積変化は小さいが、黒鉛などの炭素材料と比べると当該体積変化が大きく、充放電に伴いシリコン粒子の周囲に存在する活物質粒子のマトリクスに割れを生じさせる。かかる粒子の割れは、負極の集電性を悪化させ、また粒子内新生表面の露出による電解液との反応等によって不可逆成分が増加し、サイクル特性を低下させる。本開示の目的は、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、サイクル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

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用負極活物質は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子と、リチウムシリケート相中に分散した金属化合物（リチウム化合物及び酸化ケイ素を除く）とを備える。

発明の効果

[0007] 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、サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

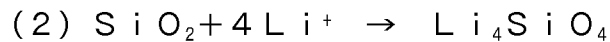
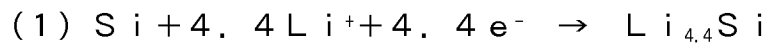
[0008] [図1]実施形態の一例である負極活物質を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示の負極活物質は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相と、リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子（ Si 粒子）とを備える。さらに、当該負極活物質は、リチウムシリケート相中に分散した金属化合物を備える。本開示の負極活物質は、 Si 粒子の表面に形成される自然酸化膜程度の SiO_2 を含有していてもよい。なお、自然酸化膜の SiO_2 と、従来の SiO_x 粒子の SiO_2 は性質が大きく異なる。例えば、本開示の負極活物質のXRD測定により得られるXRDパターンには、 $2\theta =$

25° に SiO₂ のピークが観察されない。これは、自然酸化膜が極めて薄い
ため、X線が回折しないためであると考えられる。一方、従来の SiO_x 粒子
(例えば、特許文献1に開示された SiO_x) の XRD パターンには、2θ =
25° に SiO₂ のピークが観察される。

[0010] 特許文献1に開示された SiO_x では SiO₂ がマトリクスを構成している。
ここで、マトリクスとは充放電反応を行う Si 粒子の周囲を取り囲む相であ
る。充電過程において SiO_x は Li⁺ と下記の化学式に従って合金化反応を起
こす。マトリクスである SiO₂ は Li⁺ とシリケートを形成し、不可逆容量と
なる。



本開示の負極活物質は、Si 粒子が Li_{2z}SiO_(2+z) (0 < z < 2) で表さ
れるリチウムシリケート相に分散したものであり、例えば従来の SiO_x に比
べて SiO₂ の含有量が大幅に少ない。また、本開示の負極活物質に含有され
る SiO₂ は自然酸化膜であり、従来の SiO_x 粒子の SiO₂ と性質が大きく異
なる。したがって、本開示の負極活物質を用いた非水電解質二次電池では、
上式(2)の反応が起こり難く、不可逆容量の低減が可能である。

[0011] ところで、充電反応により生成する Li_{4.4}Si の体積は Si の体積の 400
%まで膨張し、放電過程においては元の体積に戻る。この際、Si 粒子の外
部に対して応力が発生し、例えば Si 粒子周囲のマトリクスが変形、さら
には破壊し、活物質粒子の割れを生じさせる。充電と放電を繰り返すサイ
クル試験においては当該膨張収縮過程が繰り返し起こることで活物質粒子
割れが進行し、負極の集電性低下等により電池容量が劣化する。なお、
従来の技術では、Si 粒子を囲むマトリクスの組成ばかりが着目されてお
り、マトリクスの耐久性向上について十分な検討がなされていない。

[0012] 本発明者らは、マトリクスとなるリチウムシリケート相を強固に
することで Si 粒子の膨張収縮による活物質粒子の割れを抑制し、電池の
サイクル特性を向上させるべく鋭意検討を行った。そして、リチウムシリ
ケート相中に

酸化ジルコニウム等の金属化合物を分散させることで、当該粒子割れが発生し難い活物質粒子を得ることに成功したのである。金属化合物は、リチウムシリケート相を補強するフィラーとして機能し、リチウムシリケートの固固界面の接触面積を増加させ活物質粒子の割れを抑制する。本開示の負極活物質によれば、 Si 粒子の膨張収縮によりリチウムシリケート相に加わる応力を緩和し、歪みを分散できるため、活物質の粒子割れによる集電性不良などが抑制される。このため、本開示の負極活物質を用いた電池は、優れたサイクル特性を有する。

[0013] 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。

[0014] 実施形態の一例である非水電解質二次電池は、上記負極活物質を含む負極と、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。電極体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。

[0015] [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。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。正極は、例えば正極集電体上に正極活物質、導電材、及

び結着材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。

[0016] 正極活物質としては、Liと金属元素Mを含有する層状リチウム複合酸化物、リン酸鉄リチウムに代表されるオリビン型リン酸リチウムなどが例示できる。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酸化物であることが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、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。好適なリチウム含有遷移金属酸化物の一例は、Ni-Co-Mn系、Ni-Mn-Al系、Ni-Co-Al系の複合酸化物である。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。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。

[0017] 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。

[0018] 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)、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。

[0019] [負極]

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成されることが好適である。負極集電体には、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。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。負極は、例えば負極集電体上に負極活物質、及び結着材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を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0020] 結着材としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン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）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）等を用いることが好ましい。

[0021] 図1に実施形態の一例である負極活物質粒子10の断面図を示す。

図1で例示するように、負極活物質粒子10は、リチウムシリケート相11と、リチウムシリケート相11中に分散したシリコン粒子12と、リチウムシリケート相11中に分散した金属化合物15とを備える。負極活物質粒子10に含まれるSiO₂は、自然酸化膜程度であって、負極活物質粒子10のXRD測定により得られるXRDパターンの $2\theta = 25^\circ$ にSiO₂のピークが観察されないことが好ましい。リチウムシリケート相11と、シリコン粒子12と、金属化合物15とで構成される母粒子13の表面には、導電層14が形成されていることが好適である。

[0022] 母粒子13は、リチウムシリケート相11、シリコン粒子12、及び金属化合物15以外の第3成分を含んでいてもよい。母粒子13に自然酸化膜のSiO₂が含まれる場合、その含有量は、好ましくは10質量%未満、より好ましくは7質量%未満である。なお、シリコン粒子12の粒径が小さいほど表面積が大きくなり、自然酸化膜のSiO₂が多くなる。

- [0023] 負極活物質粒子 10 のシリコン粒子 12 は、黒鉛等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、負極活物質粒子 10 を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。負極合材層には、負極活物質として負極活物質粒子 10 のみを単独で用いてもよい。但し、シリコン材料は黒鉛よりも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他の活物質を併用してもよい。他の活物質としては、黒鉛等の炭素系負極活物質が好ましい。
- [0024] 黒鉛には、従来から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。炭素系負極活物質（例えば、黒鉛）を併用する場合、その含有量は 70～95 質量%が好ましい。炭素系負極活物質の含有量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] リチウムシリケート相 11 は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートからなる。即ち、リチウムシリケート相 11 を構成するリチウムシリケートには、 Li_4SiO_4 ($Z=2$) が含まれない。 Li_4SiO_4 は、不安定な化合物であり、水と反応してアルカリ性を示すため、 Si を変質させて充放電容量の低下を招く。リチウムシリケート相 11 は、安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 Li_2SiO_3 ($Z=1$) 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($Z=1/2$) を主成分とすることが好適である。 Li_2SiO_3 又は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を主成分（最も質量が多い成分）とする場合、当該主成分の含有量はリチウムシリケート相 11 の総質量に対して 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。
- [0026] リチウムシリケート相 11 は、微細な粒子の集合により構成されることが好適である。リチウムシリケート相 11 は、例えばシリコン粒子 12 よりもさらに微細な粒子から構成される。負極活物質粒子 10 の XRD パターンでは、例えば Si の (111) のピークの強度が、リチウムシリケートの (1

11) のピークの強度よりも大きい。

[0027] 充放電後の負極活物質粒子10には、 Li_4SiO_4 が含まれないことが好適である。負極活物質粒子10の出発原料には、自然酸化膜程度の SiO_2 が含まれるだけなので、初回充放電において、上述した式(3)の反応が起こり難く、不可逆反応物である Li_4SiO_4 が生成し難い。

[0028] シリコン粒子12は、リチウムシリケート相11中に略均一に分散していることが好適である。負極活物質粒子10(母粒子13)は、例えばリチウムシリケートのマトリクス中に微細なシリコン粒子12が分散した海島構造を有し、任意の断面においてシリコン粒子12が一部の領域に偏在することなく略均一に点在している。母粒子13におけるシリコン粒子12(Si)の含有量は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、母粒子13の総質量に対して20質量%~95質量%であることが好ましく、35質量%~75質量%がより好ましい。Siの含有量が低すぎると、例えば充放電容量が低下し、またリチウムイオンの拡散不良により負荷特性が低下する。Siの含有量が高すぎると、例えばSiの一部がリチウムシリケートで覆われず露出して電解液が接触し、サイクル特性が低下する。

[0029] シリコン粒子12の平均粒径は、例えば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。初回充電後においては、400nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。シリコン粒子12を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活物質粒子の割れを抑制し易くなる。シリコン粒子12の平均粒径は、負極活物質粒子10の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)又は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察することにより測定され、具体的には100個のシリコン粒子12の個々の面積を相当円直径に変換し平均することで求められる。

[0030] 金属化合物15には、リチウム化合物及び酸化ケイ素(SiO_2)以外の金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属硼化物などを適用することができる。好適な金属化合物15は、金属酸化物、及び金属炭化物である。中でも

、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、炭化ジルコニウム (ZrC)、炭化タングステン (WC)、及び炭化ケイ素 (SiC) から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。金属化合物１５は、シリコン粒子１２の膨張収縮によりリチウムシリケート相１１に加わる応力を分散緩和し、活物質粒子の割れを抑制する役割を果たす。

[0031] 金属化合物１５は、サイクル特性向上の観点から、 ZrO_2 又は Al_2O_3 を主成分とすることがさらに好ましく、 ZrO_2 を主成分とすることが特に好ましい。金属化合物１５の主成分が ZrO_2 である場合、 ZrO_2 の含有量は金属化合物１５の総質量に対して５０質量%以上であることが好ましく、７０質量%以上が特に好ましい。金属化合物１５を構成する化合物は、 ZrO_2 のみ（約１００質量%）であってもよい。

[0032] 金属化合物１５は、シリコン粒子１２と同様に、リチウムシリケート相１１中に略均一に分散していることが好適である。母粒子１３は、例えばリチウムシリケートのマトリクス中に微細な金属化合物１５が分散した海島構造を有し、任意の断面において金属化合物１５が一部の領域に偏在することなく略均一に点在している。金属化合物１５の含有量は、母粒子１３を構成するリチウムシリケート相１１及びシリコン粒子１２の質量に対して、例えば０．００５質量%～１５質量%であり、好ましくは０．０１質量%～１０質量%、特に好ましくは０．０１質量%～１質量%である。金属化合物１５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、電池のサイクル寿命を改善することができる。

[0033] 金属化合物１５の平均粒径は、２００nm以下が好ましく、１００nm以下が特に好ましい。金属化合物１５の粒径が当該範囲内であれば、リチウムシリケート相１１における金属化合物１５の均一な分散状態を形成し易い。金属化合物１５の平均粒径は、シリコン粒子１２の場合と同様に、負極活物質粒子１０の断面をSEM又はTEMを用いて観察することにより測定され、具体的には１００個の金属化合物１５の個々の面積を相当円直径に変換し平均することで求められる。

[0034] 負極活物質粒子 10 の平均粒径は、高容量化及びサイクル特性の向上等の観点から、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。ここで、負極活物質粒子 10 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、HORIBA 製の LA-750）を用いて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。負極活物質粒子 10 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、負極活物質粒子 10（母粒子 13）の表面には、導電層 14 を形成することが好ましいが、導電層 14 の厚みは薄いため、負極活物質粒子 10 の平均粒径に影響しない（負極活物質粒子 10 の粒径 $\equiv$ 母粒子 13 の粒径）。

[0035] 母粒子 13 は、例えば下記の工程 1～3 を経て作製される。

(1) いずれも平均粒径が数 μm ～数十 μm 程度に粉砕された、Si 粉末、リチウムシリケート粉末、 ZrO_2 等の金属化合物粉末を所定の質量比で混合して混合物を作製する。

(2) 次に、ボールミルを用いて上記混合物を粉砕し微粒子化する。なお、それぞれの原料粉末を微粒子化してから、混合物を作製することも可能である。

(3) 粉砕された混合物を、例えば不活性雰囲気中、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理する。当該熱処理では、ホットプレスのように圧力を印加して上記混合物の焼結体を作製してもよい。 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケートは、上記温度範囲で安定であり、Si と反応しないので容量が低下することはない。また、ボールミルを使用せず、Si ナノ粒子及びリチウムシリケートナノ粒子を合成し、これらを混合して熱処理を行うことで母粒子 13 を作製することも可能である。

[0036] 負極活物質粒子 10 は、シリコン粒子 12 及び金属化合物 15 を包むリチウムシリケート相 11 よりも導電性の高い材料から構成される導電層 14 を

粒子表面に有することが好適である。導電層 14 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（金属又は金属化合物の層は、例えば無電解めっきにより母粒子 13 の表面に形成できる）。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。

[0037] 母粒子 13 の表面を炭素被覆する方法としては、アセチレン、メタン等を用いた CVD 法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等を母粒子 13 と混合し、熱処理を行う方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結着材を用いて母粒子 13 の表面に固着させることで炭素被膜を形成してもよい。

[0038] 導電層 14 は、母粒子 13 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 14 の厚みは、導電性の確保と母粒子 13 へのリチウムイオンの拡散性を考慮して、1 ~ 200 nm が好ましく、5 ~ 100 nm がより好ましい。導電層 14 の厚みが薄くなり過ぎると、導電性が低下し、また母粒子 13 を均一に被覆することが難しくなる。一方、導電層 14 の厚みが厚くなり過ぎると、母粒子 13 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 14 の厚みは、SEM 又は TEM 等を用いた粒子の断面観察により計測できる。

[0039] [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。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。

[0040] 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、例えばチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、マグネシウム (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。

[0041] [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、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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

[0046] 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。

[0047] <実験例 1>

[負極活物質の作製]

不活性雰囲気中で、 Si 粉末 (3 N、 $10 \mu\text{m}$ 粉碎品)、 Li_2SiO_3 粉末 ($10 \mu\text{m}$ 粉碎品)、及び ZrO_2 粉末 ($10 \mu\text{m}$ 粉碎品) を、42 : 58 : 1 の質量比で混合し、遊星ボールミル (フリッチュ製、P-5) のポット (SUS 製、容積 : 500 mL) に充填した。当該ポットに SUS 製ボール (直径 20 mm) を 24 個入れてフタを閉め、200 rpm で 50 時間粉碎処理した。その後、不活性雰囲気中で粉末を取り出し、不活性雰囲気・ $800^\circ\text{C} \times 4$ 時間の条件で熱処理を行った。熱処理した粉末 (以下、母粒子という) を粉碎し、 $40 \mu\text{m}$ のメッシュに通した後、石炭ピッチ (JFE ケミカル製、MCP 250) と混合して、不活性雰囲気・ 800°C で熱処理することにより、母粒子の表面を炭素で被覆して導電層を形成した。その後、篩を用いて平均粒径を $5 \mu\text{m}$ に調整することにより負極活物質 P1 を得た。

[0048] [負極活物質の分析]

負極活物質 P1 の内部構造を、TEM を用いて観察したところ、 Si 粒子径が 50 nm 以下で Li シリケート相に分散していることが確認された。粒子断面観察試料をクロスセクショナルポリッシャ (CP) で作成し、粒子内部に存在する ZrO_2 の反射電子像から算出される平均粒径を面積から算出される相当円径より求めたところ 97 nm であることが確認された。また、 Si 粒子及び ZrO_2 粒子は、 Li シリケート相中に均一に分散しており、活物質粒子の表面は炭素によって全面が被覆されていた。

[0049] 負極活物質 P1 の XRD パターンには、 Si 、 Li_2SiO_3 に由来するピー

クが確認された。一方、 $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークは観察されなかった。負極活物質 P 1 を Si - NMR で測定した結果、 SiO_2 の含有量は 7 質量%未満（検出下限値以下）であった。なお、 ZrO_2 粒子の含有量は、ICP 発光分析により測定することができる。

[0050] [負極の作製]

負極活物質 P 1、塊状黒鉛粉末、カルボキシメチルセルロース（CMC）、及びスチレンーブタジエンゴム（SBR）を、30：70：1：1の質量比で混合し、さらに水を適量加えて、負極合材スラリーを調製した。次に、当該負極合材スラリーを、厚みが $8\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて合材密度が $1.6\ \text{g/mL}$ となるように圧延して、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。

[0051] [正極の作製]

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 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、アセチレンブラック（AB）、及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）を、100：1：1の質量比で混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次に、当該正極合材スラリーを、厚みが $13\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。塗布量は正極と負極の容量比が 1：1.05 となるように調整した。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて正極合材密度が $3.6\ \text{g/mL}$ となるように圧延して、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。

[0052] [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 $1.4\ \text{mol/L}$ の濃度になるように LiPF_6 を溶解させて、非水電解液を調製した。

[0053] [電池の組み立て]

上記正極にアルミニウムリードを、上記負極にニッケルリードをそれぞれ取り付け、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を用いた。当該電極体を、外径18.2mm、高さ65mmの有底円筒形状の電池ケース本体に收容し、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電池ケース本体の開口部を封口して18650型、体積エネルギー密度が730Wh/Lの円筒形非水電解質二次電池A1を作製した。

[0054] <実験例2>

Si/Li₂SiO₃/ZrO₂の混合比率を42/58/0.01に変更したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A2を作製した。

[0055] <実験例3>

Si/Li₂SiO₃/ZrO₂の混合比率を42/58/5に変更したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A3を作製した。

[0056] <実験例4>

Si/Li₂SiO₃/ZrO₂の混合比率を42/58/10に変更したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様に電池A4を作製した。

[0057] <実験例5>

Si/Li₂SiO₃/ZrO₂の混合比率を42/58/15に変更したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A5を作製した。

[0058] <実験例6>

ZrO₂の代わりにAl₂O₃を混合したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A6

を作製した。

[0059] <実験例 7>

ZrO_2 の代わりに Al_2O_3 を混合し、 $Si/Li_2SiO_3/Al_2O_3$ の混合比率を42/58/10に変更したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A7を作製した。

[0060] <実験例 8>

ZrO_2 の代わりに ZrC を混合したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A8を作製した。

[0061] <実験例 9>

ZrO_2 の代わりに WC を混合したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A9を作製した。

[0062] <実験例 10>

ZrO_2 の代わりに SiC を混合したこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池A10を作製した。

[0063] <実験例 11>

ZrO_2 を添加しなかったこと以外は、実験例1と同様に負極活物質を作製した。その負極活物質を用いて実験例1と同様の方法で電池Z1を作製した。

[0064] [サイクル寿命の評価]

下記充放電条件で各電池についてサイクル試験を行った。1サイクル目の放電容量の80%に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。電池A1～A10のサイクル寿命は、金属化合物を添加していない電池Z1のサイクル寿命を100とした指数である。評価結果を表1に示す。

充放電条件：0.21tに相当する定電流を用いて4.2Vまで充電した

後、0.021 t に相当する電流値となるまで4.2 Vで定電圧充電を行った。その後0.21 t の定電流で電池電圧が2.50 Vになるまで放電を行った。この充電と放電のサイクルを複数回繰り返し、サイクル試験を行った。

[0065] [膨張係数の評価]

2サイクル目の充電を行った各電池について、電池ケースから電極体を抜き出し解体分析を行った。解体した電極体の負極の厚みを測定し、以下に定義する負極の膨張係数を算出した。評価結果を表1に示す。

膨張係数

$$= 100 \times (\text{充電後実測厚み} / \mu\text{m}) / (\text{充電後理論厚み} / \mu\text{m})$$

膨張係数の増加は、主に負極活物質粒子内の空隙形成又は粒子割れに伴う表面反応被膜の形成による嵩密度の低下によって引き起こされる。充電後実測厚みはマイクロメータによって測定され、各電池の負極からランダムに選ばれた10点の平均値を採用した。充電後理論厚みはSi粒子の体積膨張率を400%とし、黒鉛粒子の体積膨張を110%としたときの値を採用した。得られた膨張係数が1に近いほど、粒子内に粒子割れの起点となり得る空隙が形成されないで充電が行われていることを示している。

[0066] [表1]

電池	金属化合物	含有量/質量%	膨張係数	サイクル寿命
A1	ZrO ₂	1	1.02	259
A2	ZrO ₂	0.01	1.07	220
A3	ZrO ₂	5	1.03	233
A4	ZrO ₂	10	1.04	252
A5	ZrO ₂	15	1.10	189
A6	Al ₂ O ₃	1	1.03	240
A7	Al ₂ O ₃	10	1.03	231
A8	ZrC	1	1.05	210
A9	WC	1	1.03	198
A10	SiC	1	1.04	221
Z1	—	—	1.14	100

[0067] 表1から分かるように、リチウムシリケートのマトリクス中にZrO₂等の金属化合物が含まれる実験例1～10の各電池は、当該マトリクス中に金属化合物を含まない実験例11の電池Z1と比較して、負極の膨張係数が低く

、優れたサイクル寿命を有する。また、電池 A 1 ～ A 4 では特に優れたサイクル特性が得られた。これは、金属化合物の分散性がより均一となるためであると考えられる。

符号の説明

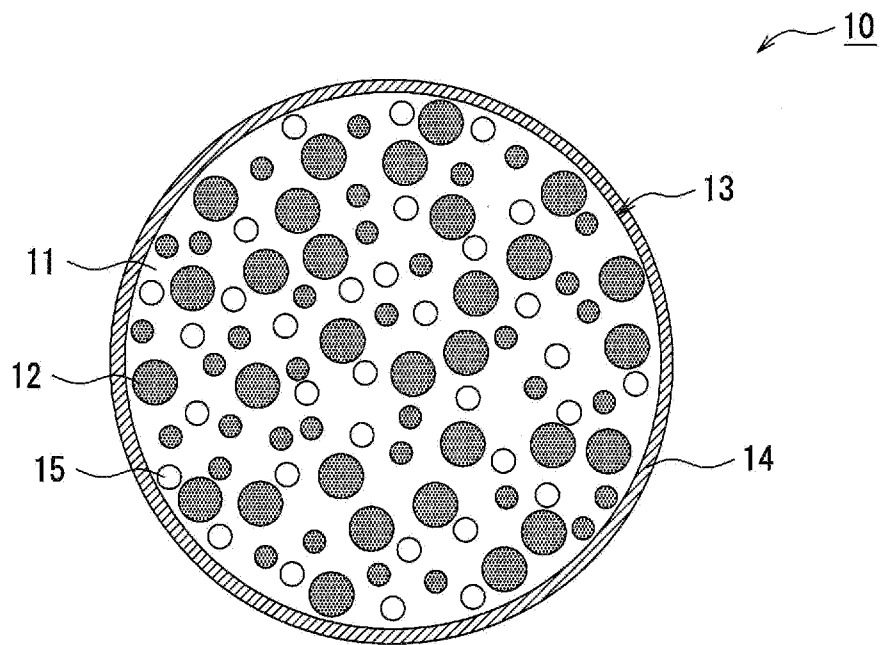
[0068] 1 0 負極活物質粒子、1 1 リチウムシリケート相、1 2 シリコン粒子、1 3 母粒子、1 4 導電層、1 5 金属化合物

請求の範囲

- [請求項1] $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ $\{0 < z < 2\}$ で表されるリチウムシリケート相と、
前記リチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子と、
前記リチウムシリケート相中に分散した金属化合物（リチウム化合物及び酸化ケイ素を除く）と、
を備える非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記金属化合物は、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭化ジルコニウム、炭化タングステン、及び炭化ケイ素から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記金属化合物は、酸化ジルコニウムを主成分とする、請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記金属酸化物は、前記リチウムシリケート相と前記シリコン粒子の質量に対して0.01質量%～10質量%の割合で含まれる、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活物質。
- [請求項5] 前記金属酸化物の平均粒径は、200nm以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項6] 前記シリコン粒子の平均粒径は、初回充電前において200nm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項7] 前記リチウムシリケート相と、前記シリコン粒子と、前記金属酸化物とで構成される母粒子の表面には、導電層が形成されている、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項8] 前記リチウムシリケート相は、 Li_2SiO_3 を主成分とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項9] 前記リチウムシリケート相は、 Li_2SiO_5 を主成分とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

- [請求項10] XRD測定により得られるXRDパターンの $2\theta = 25^\circ$ に SiO_2 のピークが観察されない、請求項1～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項11] 充放電後の前記非水電解質二次電池用負極活物質には、 Li_4SiO_4 が含まれない、請求項1～10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項12] 負極集電体と、
前記負極集電体上に形成された負極合材層であって、請求項1～11のいずれか1項に記載の負極活物質、及び結着材を含む負極合材層と、
を備えた非水電解質二次電池用負極。
- [請求項13] 請求項12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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01)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)

H01M4/38, 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	1996-2016
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.
A	JP 2013-234088 A (Toyota Industries Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), (Family: none)	1-13
A	JP 2013-161705 A (Toyota Industries Corp.), 19 August 2013 (19.08.2013), (Family: none)	1-13
A	JP 2014-107013 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 09 June 2014 (09.06.2014), (Family: none)	1-13
A	JP 2014-199753 A (NEC Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), (Family: none)	1-13

☒ 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
06 May 2016 (06.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/000758

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 2014-220216 A (Teijin Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)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（IPC））

Int.Cl. H01M4/38, 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	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
A	JP 2013-234088 A（株式会社豊田自動織機）2013.11.21,（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2013-161705 A（株式会社豊田自動織機）2013.08.19,（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2014-107013 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2014.06.09,（ファミリーなし）	1-13

☒ 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

06.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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）

渡部 朋也

4 X

3 6 4 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2014-199753 A (日本電気株式会社) 2014. 10. 23, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-220216 A (帝人株式会社) 2014. 11. 20, (ファミリーなし)	1-13