

(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
2021年8月19日(19.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/161521 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/005849

(22) 国際出願日: 2020年2月14日(14.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内
一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 瀬良 祐介(SERA Yusuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 織田 明博(ORITA Akihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 星 賢匠(HOSHI Kento); 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 本棒 英利(HONBO Hidetoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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, 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, 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 SECONDARY CELL, SECONDARY CELL, AND NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY CELL

(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材料

(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode for a secondary cell, the negative electrode comprising a negative electrode collector and a negative electrode mixture layer provided on the negative electrode collector. The negative electrode mixture layer contains a graphite powder and a polymer electrolyte. The powder compact spring-back ratio of the graphite powder is 15-35%. Also disclosed is a secondary cell comprising a positive electrode, the abovementioned negative electrode, and an electrolyte layer provided between the positive electrode and the negative electrode. Furthermore disclosed is a negative electrode material for a secondary cell, the negative electrode material containing a graphite powder and a polymer electrolyte.

(57) 要約: 負極集電体と、負極集電体上に設けられた負極合剤層とを備える二次電池用負極が開示される。負極合剤層は、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有する。黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率は、15～35%である。また、正極と、上記の負極と、正極と負極との間に設けられた電解質層とを備える二次電池が開示される。さらに、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有する二次電池用負極材料が開示される。

WO 2021/161521 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材料

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯型電子機器、電気自動車等の普及により、高性能な二次電池が必要とされている。中でもリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を有するため、携帯型電子機器、電気自動車等の電源として利用されている。リチウム二次電池には高い安全性が求められており、その手段として、全固体電池の開発が進められている。

[0003] 全固体電池においては、電解液の代わりに、ポリマ電解質又は無機固体電解質といった固体電解質の層（電解質層）が電極合剤層上に設けられている。このような全固体電池では、電極合剤層中にも、固体電解質が添加される場合がある。例えば、特許文献1には、負極層（負極合剤層）が、グラファイト負極活物質と、無機電解質であるガーネット型結晶構造の固体電解質とを有する全固体電池が開示されている。また、特許文献2には、電極活物質粒子（人造黒鉛）と、固体電解質としてのポリマ電解質を有する全固体電池用電極（負極）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-206487号公報

特許文献2：特表2019-525428号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の電極（特に、負極）には、二次電池を作製したときに高い性能を示

すことが求められる。しかしながら、このような電極を用いて作製される二次電池は、例えば、初期の放電容量（初期容量）が充電容量にできる限り近いことが求められる初期特性において充分でない傾向にある。そのような傾向は、ポリマ電解質を用いた場合において顕著である。

[0006] そこで、本発明は、二次電池の初期特性を高めることが可能な二次電池用負極を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが鋭意検討したところ、ポリマ電解質と特定の硬さを有する黒鉛粉末とを負極（合剤層）に含有させることによって、二次電池の初期特性を高めることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の一側面は、二次電池用負極に関する。当該二次電池用負極は、負極集電体と、負極集電体上に設けられた負極合剤層とを備える。負極合剤層は、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有する。黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率は、15～35%であり、20～28%であってもよい。このような二次電池用負極によれば、二次電池の初期特性を高めることが可能となる。このような効果が奏する理由を本発明者らは以下のように考えている。圧粉体スプリングバック率はその値が小さいほど、粉末粒子が変形した後、粉末粒子の形状が元に戻り難く、粉末粒子内に空隙が多いことを示す。そのため、圧粉体スプリングバック率の数値が小さ過ぎると、ポリマ電解質と接触できていない黒鉛粉末が存在し易くなり、結果として初期特性が低下すると考えられる。また、圧粉体スプリングバック率の数値が大き過ぎると、充放電に伴う膨張収縮に対応することができず、粉末粒子の割れが生じ易くなり、結果として初期特性が低下すると考えられる。二次電池用負極は、ポリマ電解質からなる電解質層を備える全固体電池に用いられるものであってよい。

[0009] 本発明の他の一側面は、二次電池に関する。当該二次電池は、上記の負極を備え、より詳細には、正極と、上記の負極と、正極と負極との間に設けられた電解質層とを備える。

[0010] 本発明の他の一側面は、二次電池用負極材料に関する。当該二次電池用負極材料は、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有し、黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が15～35%である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、二次電池の初期特性を高めることが可能な二次電池用負極が提供される。また、本発明によれば、このような負極を備える二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]第1実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。

[図2]図1に示した二次電池における電極群の一実施形態を示す分解斜視図である。

[図3](a)は一実施形態に係る二次電池用負極部材を示す模式断面図、(b)は他の実施形態に係る二次電池用負極部材を示す模式断面図である。

[図4]第2実施形態に係る二次電池の電極群を示す分解斜視図である。

[図5](a)は図4に示した二次電池における一実施形態に係る二次電池用電池部材を示す模式断面図、(b)は図4に示した二次電池における他の実施形態に係る二次電池用電池部材を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。各図における構成要素の大きさは概念的なものであり、構成要素間の大きさの相対的な関係は各図に示されたものに限定されない。

[0014] 本明細書における数値及びその範囲は、本発明を制限するものではない。本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の上限値又は下限値に置き換え

てもよい。また、本明細書中に記載される数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0015] 本明細書では、以下では下記の略称を用いる場合がある。

[F S I]⁻ : N (S O₂ F)₂⁻、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン

[T F S I]⁻ : N (S O₂ C F₃)₂⁻、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン

[B O B]⁻ : B (O₂ C₂ O₂)₂⁻、ビスオキサレートボラートアニオン

[f 3 C]⁻ : C (S O₂ F)₃⁻、トリス（フルオロスルホニル）カルボアニオン

[0016] [第1実施形態]

図1は、第1実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。図1に示すように、二次電池1は、正極、負極、及び電解質層から構成される電極群2と、電極群2を収容する袋状の電池外装体3とを備えている。正極及び負極には、それぞれ正極集電タブ4及び負極集電タブ5が設けられている。正極集電タブ4及び負極集電タブ5は、それぞれ正極及び負極が二次電池1の外部と電氣的に接続可能なように、電池外装体3の内部から外部へ突き出している。

[0017] 電池外装体3は、例えば、ラミネートフィルムで形成されていてよい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の樹脂フィルムと、アルミニウム、銅、ステンレス等の金属箔と、ポリプロピレン等のシーラント層とがこの順で積層された積層フィルムであってよい。

[0018] 図2は、図1に示した二次電池1における電極群2の一実施形態を示す分解斜視図である。図2に示すように、本実施形態に係る電極群2Aは、正極6と、電解質層7と、負極8とをこの順に備えている。正極6は、正極集電体9と、正極集電体9上に設けられた正極合剤層10とを備えている。正極集電体9には、正極集電タブ4が設けられている。負極8は、負極集電体1

1 と、負極集電体 1 1 上に設けられた負極合剤層 1 2 とを備えている。負極集電体 1 1 には、負極集電タブ 5 が設けられている。

[0019] 一実施形態において、電極群 2 A には、負極集電体 1 1 と、負極集電体 1 1 上に設けられた負極合剤層 1 2 とを備える負極部材 1 3 が含まれていると見なすことができる。図 3 (a) は、一実施形態に係る二次電池用負極部材を示す模式断面図である。図 3 (a) に示すように、負極部材 1 3 は、負極集電体 1 1 と、負極集電体 1 1 上に設けられた負極合剤層 1 2 とを備える。負極 8 は、一実施形態に係る負極部材 1 3 により構成されている。以下、「負極部材」を、単に「負極」と呼ぶことがある。

[0020] 負極集電体 1 1 は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属、それらの合金などであってよい。負極集電体 1 1 は、軽量で高い重量エネルギー密度を有するため、好ましくはアルミニウム又はその合金である。負極集電体 1 1 は、薄膜への加工のし易さ及びコストの観点から、好ましくは銅である。負極集電体 1 1 は、上記以外にも、電池の使用中に溶解、酸化等の変化を生じないものであれば、任意の材料で形成されていてよく、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0021] 負極集電体 1 1 の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、負極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、電池を形成する際に小さな曲率で負極を捲回する観点から、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0022] 負極合剤層 1 2 は、負極活物質としての黒鉛（グラファイト）粉末と、固体電解質としてのポリマ電解質とを含有する。負極合剤層 1 2 は、例えば、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有する二次電池用負極材料を用いて形成することができる。

[0023] 黒鉛粉末は、当該黒鉛粉末を用いて圧粉体を形成したときのスプリングバック率（圧粉体スプリングバック率）が $15\sim35\%$ である。なお、圧粉体スプリングバック率は圧粉体の硬さを示す指標であり、数値が大きいほど、圧粉体が硬いことを示し、数値が小さいほど、粉末粒子が変形した後、粉末

粒子の形状が元に戻り難く、粉末粒子内に空隙が多いことを示す。本明細書において、圧粉体スプリングバック率は、実施例に記載の方法で算出されたものを意味する。黒鉛粉末は、圧粉体スプリングバック率が15～35%であるという条件を満たすのであれば特に制限されず、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等を使用することができる。黒鉛粉末は、好ましくは人造黒鉛である。黒鉛粉末は、例えば、粒子形状の黒鉛の集合体であってよい。

[0024] 黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率は、15～35%であり、20～28%であってもよい。黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率は、15%以上、18%以上、20%以上、又は22%以下であってもよく、35%以下、32%以下、30%以下、28%以下、又は27%以下であってもよい。黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が15%以上であると、ポリマ電解質と接触できていない黒鉛粉末が存在し難くなり、結果として初期特性が向上する傾向にある。黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が35%以下であると、充放電に伴う膨張収縮に対応することができ、粉末粒子の割れが生じ難く、結果として初期特性が向上する傾向にある。

[0025] 黒鉛粉末の含有量は、負極合剤層（二次電池用負極材料）全量を基準として、60質量%以上、65質量%以上、又は70質量%以上であってよく、99質量%以下、95質量%以下、又は90質量%以下であってよい。

[0026] ポリマ電解質（高分子電解質）は、ポリマ（高分子）を有し、かつイオン伝導性を有するものであり、全固体電池の固体電解質で使用されるポリマ材料を含むものであれば特に制限されずに用いることができる。ポリマ電解質を上記の黒鉛粉末と組み合わせることによって、負極合剤層内におけるリチウムイオン伝導を担うことが可能となり、結果として、二次電池の初期特性を高めることが可能となる。

[0027] ポリマ電解質としては、例えば、ポリマと電解質塩との混合物（錯体）が挙げられる。ポリマとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系ポリマ、ポリエチレンイミン（PEI）等のポリアミン系ポリマ、ポリアルキレンスルフィド（

PAS)等のポリスルフィド系ポリマ、イオン伝導性ポリマなどが挙げられる。ポリマ電解質は、好ましくはポリエーテル系ポリマと電解質塩との混合物(錯体)である。

[0028] イオン伝導性ポリマは、例えば、ベースポリマに対してドーパントがドーピングされたポリマであってよい。ベースポリマは、通常、イオン伝導性を示さない傾向にあるが、ドーパントがドーピングされ、ポリマが酸化又は還元されることによって、ポリマ構造中に正の電荷及び負の電荷のペアが形成され、イオン伝導パスが形成されると推測される。

[0029] ベースポリマは、ドーパントにより酸化又は還元され得るポリマであれば特に制限されない。ベースポリマは、より具体的には、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリ(p-フェニレンオキシド)(PPO)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフタルアミド(PPA)、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリチアジル、ポリジアセチレン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリナフチレン、ポリアントラセン等であってよい。ベースポリマは、熱可塑性のポリマであってもよく、好ましくはポリフェニレンスルフィドである。

[0030] ドーパントは、電子受容性のドーパント(アクセプター)であってよく、電子供与性のドーパント(ドナー)であってもよい。すなわち、ドーパントは酸化剤であってもよいし還元剤であってもよい。

[0031] アクセプター(酸化剤)としては、臭素、ヨウ素、塩素等のハロゲン、 BF_3 、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 等のルイス酸、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HF 、 HCl 、 FSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 等のプロトン酸、 FeCl_3 、 MoCl_5 、 WCl_5 、 SnCl_4 、 MoF_5 、 RuF_5 、 TaBr_4 、 TaBr_5 、 SnI_4 等の遷移金属ハロゲン化物、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン(クロラニル)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、テトラシアノエチレン(TCNE)等の有機化合物、酸素などが挙げられる。これらのアクセプターは、1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。ベースポリマ

に対するアクセプターのドーピングは、電気化学的な処理によって行われていてもよい。

[0032] ドナー（還元剤）としては、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、水素などが挙げられる。これらのドナーは、1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0033] ベースポリマとドーパントとの質量比（ベースポリマ／ドーパント）は、好ましくは99／1～20／80、より好ましくは95／5～30／70、更に好ましくは90／10～50／50である。

[0034] イオン伝導性ポリマは、ベースポリマをドーパントで処理することによっても得ることができる。ベースポリマをドーパントで処理する方法としては、例えば、ドーパントを蒸発（昇華）させて、その蒸気ベースポリマを接触させる方法等が挙げられる。このとき、ベースポリマはシート状に成形されていてもよい。ドーパントを蒸発（昇華）させる条件は、ドーパントの性状に合わせて適宜設定することができる。

[0035] 電解質塩としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、Li[FSI]、Li[TFSI]、Li[f3C]、Li[BOB]、LiClO₄、LiBF₃(CF₃)、LiBF₃(C₂F₅)、LiBF₃(C₃F₇)、LiBF₃(C₄F₉)、LiC(SO₂CF₃)₃、CF₃SO₂OLi、CF₃COOLi、RCOOLi（Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）等のリチウム塩などが挙げられる。電解質塩は、好ましくはLi[TFSI]、Li[FSI]等のイミド系リチウム塩である。ポリマと電解質塩との混合物におけるポリマの量は、電解質塩を1モルに対して、1モル以上、5モル以上、又は10モル以上であってよく、50モル以下、40モル以下、又は30モル以下であってよい。

[0036] ポリマ電解質の含有量は、負極合剤層（二次電池用負極材料）全量を基準として、1質量%以上、5質量%以上、又は10質量%以上であってよく、40質量%以下、30質量%以下、又は20質量%以下であってよい。

- [0037] 負極合剤層 1 2（二次電池用負極材料）は、黒鉛粉末及びポリマ電解質に加えて、導電剤、結着剤等を含有していてもよい。
- [0038] 導電剤は、特に限定されないが、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素繊維等の炭素材料などであってよい。導電剤は、これら炭素材料の 2 種以上の混合物であってよい。
- [0039] 導電剤の含有量は、負極合剤層（二次電池用負極材料）全量を基準として、0.1 質量%以上、0.3 質量%以上、又は 0.5 質量%以上であってよく、5 質量%以下、3 質量%以下、又は 1 質量%以下であってよい。
- [0040] 結着剤は、特に限定されないが、四フッ化エチレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート等をモノマ単位として含有するポリマ、スチレンーブタジエンゴム、イソプレングム、アクリルゴム等のゴムなどであってよい。
- [0041] 結着剤の含有量は、負極合剤層（二次電池用負極材料）全量を基準として、0.1 質量%以上、1 質量%以上、又は 3 質量%以上であってよく、15 質量%以下、10 質量%以下、又は 8 質量%以下であってよい。
- [0042] 負極合剤層 1 2 の厚さは、導電率を更に向上させる観点から、10 μm 以上、15 μm 以上、又は 20 μm 以上であってよい。負極合剤層 1 2 の厚さは、60 μm 以下、55 μm 以下、又は 50 μm 以下であってよい。負極合剤層の厚さを 50 μm 以下とすることにより、負極合剤層 1 2 の表面近傍及び負極集電体 1 1 の表面近傍の負極活物質の充電レベルのばらつきに起因する充放電の偏りを抑制できる。
- [0043] 電解質層 7 は、全固体電池で使用される固体電解質であれば特に制限なく使用することができる。電解質層 7 は、全固体電池の固体電解質で使用されるポリマ材料を含むものであってよく、例えば、上記のポリマ電解質からなる層であってよい。電解質層 7 におけるポリマ電解質は、負極合剤層に含有されるポリマ電解質と同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。
- [0044] 電解質層 7 の厚さは、強度を高め安全性を向上させる観点から、好ましく

は5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上である。電解質層7の厚さは、二次電池の内部抵抗を更に低減させる観点及び大電流特性を更に向上させる観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、更に好ましくは100 μm 以下である。

[0045] 正極集電体9は、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等で形成されていてよい。正極集電体9は、具体的には、例えば孔径0.1~10mmの孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等であってよい。正極集電体9は、上記以外にも、電池の使用中に溶解、酸化等の変化を生じないものであれば、任意の材料で形成されていてよく、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0046] 正極集電体9の厚さは、10 μm 以上100 μm 以下であってよく、正極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは10 μm 以上50 μm 以下であり、電池を形成する際に小さな曲率で正極を捲回する観点から、より好ましくは10 μm 以上20 μm 以下である。

[0047] 正極合剤層10は、例えば、正極活物質と、固体電解質としてのポリマ電解質とを含有していてもよい。

[0048] 正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属リン酸塩等のリチウム遷移金属化合物であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、例えば、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等に含有されるMn、Ni、Co等の遷移金属の一部を、1種若しくは2種以上の他の遷移金属、又はMg、Al等の金属元素（典型元素）で置換したリチウム遷移金属酸化物であってもよい。すなわち、リチウム遷移金属酸化物は、 LiM^1O_2 又は LiM^1_2O_4 （ M^1 は少なくとも1種の遷移金属を含む）で表される化合物であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、具体的には、 $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 等であってよい。

[0049] リチウム遷移金属酸化物は、エネルギー密度を更に向上させる観点から、

好ましくは下記式（７）で表される化合物である。



〔式（７）中、 M^2 は、 Al 、 Mn 、 Mg 、及び Ca からなる群より選ばれる少なくとも１種であり、 a 、 b 、 c 、 d 、及び e は、それぞれ $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.2$ 、かつ $b + c + d = 1$ を満たす数である。〕

[0050] リチウム遷移金属リン酸塩は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{M}^3_{1-x}\text{PO}_4$ （ $0.3 \leq x \leq 1$ 、 M^3 は Fe 、 Ni 、 Co 、 Ti 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、及び Zr からなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である）等であってよい。

[0051] 正極活物質は、造粒されていない一次粒子であってもよく、造粒された二次粒子であってもよい。

[0052] 正極活物質の粒径は、正極合剤層１０の厚さ以下になるように調整される。正極活物質中に正極合剤層１０の厚さ以上の粒径を有する粗粒子がある場合、ふるい分級、風流分級等により粗粒子を予め除去し、正極合剤層１０の厚さ以下の粒径を有する正極活物質を選別する。

[0053] 正極活物質の平均粒径は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。正極活物質の平均粒径は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下である。正極活物質の平均粒径は、正極活物質全体の体積に対する比率（体積分率）が５０％のときの粒径（ D_{50} ）である。正極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、レーザー散乱型粒径測定装置（例えば、マイクロトラック）を用いて、レーザー散乱法により水中に正極活物質を懸濁させた懸濁液を測定することで得られる。

[0054] 正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、６０質量％以上、６５質量％以上、又は７０質量％以上であってよく、９９質量％以下、９５質量％以下、又は９０質量％以下であってよい。

[0055] 正極合剤層１０に含有されるポリマ電解質としては、負極合剤層１２に含有されるポリマ電解質と同様のものを例示することができる。正極合剤層１

0に含有されるポリマ電解質は、負極合剤層12に含有されるポリマ電解質と同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0056] ポリマ電解質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、1質量%以上、5質量%以上、又は10質量%以上であってよく、40質量%以下、30質量%以下、又は20質量%以下であってよい。

[0057] 正極合剤層10は、正極活物質及びポリマ電解質に加えて、導電剤、結着剤等を更に含有していてもよい。導電剤及び結着剤としては、負極合剤層12に含有され得る導電剤及び結着剤と同様のものを例示することができる。正極合剤層10に含有され得る導電剤及び結着剤の含有量は、上記の負極合剤層12における導電剤及び結着剤の含有量と同様であってよい。

[0058] 正極合剤層10の厚さは、導電率を更に向上させる観点から、10 μ m以上、15 μ m以上、又は20 μ m以上であってよい。正極合剤層10の厚さは、100 μ m以下、80 μ m以下、又は70 μ m以下であってよい。正極合剤層の厚さを100 μ m以下とすることにより、正極合剤層10の表面近傍及び正極集電体9の表面近傍の正極活物質の充電レベルのばらつきに起因する充放電の偏りを抑制できる。

[0059] 他の実施形態において、電極群2Aには、負極集電体11と、負極合剤層12と、電解質層7とをこの順に備える負極部材が含まれていると見ることでもできる。図3(b)は、他の実施形態に係る二次電池用負極部材を示す模式断面図である。図3(b)に示すように、負極部材14は、負極集電体11と、負極集電体11上に設けられた負極合剤層12と、負極合剤層12上に設けられた電解質層7とをこの順に備える負極部材である。電解質層7、負極集電体11、及び負極合剤層12は、上記の負極部材13における電解質層7、負極集電体11、及び負極合剤層12とそれぞれ同様である。

[0060] 続いて、上記の二次電池1の製造方法について説明する。二次電池1の製造方法は、負極集電体11上に負極合剤層12を形成して負極8を作製する第1の工程と、正極集電体9上に正極合剤層10を形成して正極6を作製する第2の工程と、正極6と負極8との間に電解質層7を設ける第3の工程と

を有する。

[0061] 第1の工程において、負極8は、例えば、負極合剤層12に用いる材料（二次電池用負極材料）を分散媒に分散させて負極合剤スラリを得た後、この負極合剤スラリを負極集電体11に塗布してから分散媒を揮発させることによって得ることができる。分散媒は、好ましくはN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、アセトニトリル等の有機溶剤である。

[0062] 第2の工程において、正極6は、上記の負極8と同様の方法で得ることができる。すなわち、正極合剤層10に用いる材料を分散媒に分散させて正極合剤スラリを得た後、正極合剤スラリを正極集電体9に塗布してから分散媒を揮発させることによって得ることができる。

[0063] 第3の工程の一実施形態において、電解質層7は、例えば、所定の厚さとなるように、ポリマ電解質をシート状に成形することによって得ることができる。第3の工程では、正極6、電解質層7、及び負極8を、例えば、ラミネートによって積層することで二次電池1を得ることができる。このとき、電解質層7が、正極6の正極合剤層10側に、かつ負極8の負極合剤層12側に位置するように、すなわち、正極集電体9、正極合剤層10、電解質層7、負極合剤層12、及び負極集電体11がこの順で配置されるように積層する。

[0064] 第3の工程の他の実施形態において、電解質層7は、負極8の負極合剤層12上に積層することによって形成される。この工程は、上記の負極部材14を作製する工程である。次いで、電解質層7が設けられた負極8（負極部材14）と、正極6とを、電解質層7を介して積層することによって、二次電池1を得ることができる。

[0065] [第2実施形態]

次に、第2実施形態に係る二次電池について説明する。図4は、第2実施形態に係る二次電池の電極群を示す分解斜視図である。図4に示すように、第2実施形態における二次電池が第1実施形態における二次電池と異なる点は、電極群2Bが、バイポーラ電極15を備えている点である。すなわち、

電極群 2 B は、正極 6 と、（第 1 の）電解質層 7 と、バイポーラ電極 1 5 と、（第 2 の）電解質層 7 と、負極 8 とをこの順に備えている。

[0066] バイポーラ電極 1 5 は、バイポーラ電極集電体 1 6 と、バイポーラ電極集電体 1 6 の負極 8 側の面（正極面）に設けられた正極合剤層 1 0 と、バイポーラ電極集電体 1 6 の正極 6 側の面（負極面）に設けられた負極合剤層 1 2 とを備えている。すなわち、バイポーラ電極 1 5 は正極の機能と負極の機能とを併せ持っていることから、第 2 実施形態における電極群 2 B には、正極 6 及び負極 8 に加えて、バイポーラ電極集電体 1 6 及びバイポーラ電極集電体 1 6 上に設けられた正極合剤層 1 0 を備えるもう一つの正極と、バイポーラ電極集電体 1 6 及びバイポーラ電極集電体 1 6 上に設けられた負極合剤層 1 2 を備えるもう一つ負極とが含まれていると見ることができる。

[0067] 一実施形態において、バイポーラ電極 1 5 は、バイポーラ電極集電体 1 6 と、バイポーラ電極集電体 1 6 上に設けられた負極合剤層 1 2 とを含む二次電池用電池部材と見ることができる。図 5（a）は、一実施形態に係る二次電池用電池部材を示す模式断面図である。図 5（a）に示すように、電池部材 1 7 は、バイポーラ電極集電体 1 6 と、バイポーラ電極集電体 1 6 の一方の面上に設けられた正極合剤層 1 0 と、正極合剤層 1 0 上におけるバイポーラ電極集電体 1 6 と反対側に設けられた負極合剤層 1 2 とを備える電池部材である。

[0068] バイポーラ電極集電体 1 6 において、正極面は、好ましくは耐酸化性に優れた材料で形成されていてよく、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等で形成されていてよい。負極活物質として黒鉛又は合金を用いたバイポーラ電極集電体 1 6 における負極面は、リチウムと合金を形成しない材料で形成されていてよく、具体的には、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、チタン等で形成されていてよい。正極面と負極面に異種の金属を用いる場合、バイポーラ電極集電体 1 6 は、異種金属箔を積層させたクラッド材料であってよい。ただし、チタン酸リチウムのように、リチウムと合金を形成しない電位で動作する負極 8 を用いる場合、上記の制限はなくなり、負極面は、正極集電体 9 と

同様の材料であってよい。その場合、バイポーラ電極集電体 16 は、単一の金属箔であってよい。単一の金属箔としてのバイポーラ電極集電体 16 は、孔径 0.1 ~ 10 mm の孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等であってよい。バイポーラ電極集電体 16 は、上記以外にも、電池の使用中に溶解、酸化等の変化を生じないものであれば、任意の材料で形成されていてよく、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0069] バイポーラ電極集電体 16 の厚さは、10 μ m 以上 100 μ m 以下であってよく、バイポーラ電極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは 10 μ m 以上 50 μ m 以下であり、電池を形成する際に小さな曲率でバイポーラ電極を捲回する観点から、より好ましくは 10 μ m 以上 20 μ m 以下である。

[0070] 電池部材 17 における負極合剤層 12 は、上記の第 1 実施形態の負極部材 13 における負極合剤層 12 と同様の材料で構成されていてよい。

[0071] 他の実施形態において、電極群 2B には、(第 1 の) 電解質層 7 と、バイポーラ電極 15 と、(第 2 の) 電解質層 7 とをこの順に備える電池部材が含まれていると見ることもできる。図 5 (b) は、他の実施形態に係る二次電池用電池部材を示す模式断面図である。図 5 (b) に示すように、電池部材 18 は、バイポーラ電極集電体 16 と、バイポーラ電極集電体 16 の一方の面上に設けられた正極合剤層 10 と、正極合剤層 10 上におけるバイポーラ電極集電体 16 と反対側に設けられた(第 2 の) 電解質層 7 と、バイポーラ電極集電体 16 の他方の面上に設けられた負極合剤層 12 と、負極合剤層 12 上におけるバイポーラ電極集電体 16 と反対側に設けられた(第 1 の) 電解質層 7 とを備えている。

[0072] 電池部材 18 におけるバイポーラ電極集電体 16、正極合剤層 10、及び負極合剤層 12 は、上記の電池部材 17 におけるバイポーラ電極集電体 16、正極合剤層 10、及び負極合剤層 12 と同様の材料で構成されていてよい。

[0073] 電池部材 18 における(第 1 の) 電解質層 7 及び(第 2 の) 電解質層 7 は

、上記の第1実施形態の電解質層7と同様の材料で構成されていてよい。（第1の）電解質層7と（第2の）電解質層7とは、互いに同一であっても異なっていてよいが、好ましくは互いに同一である。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0075] （試験例1～6）

＜黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率の測定＞

黒鉛粉末A～Fをそれぞれ用意した。円筒形の粉末成形金型（直径15.0mm）に、3.000（±0.005）gの単独（1種類）の黒鉛粉末を充填した。充填した金型を、オートグラフを用いて、黒鉛粉末の圧粉体の密度が1.65g/cm³となるまで一軸加圧した。密度が1.65g/cm³に到達した後、圧力を0Nになるまで除圧し、その状態（0Nの状態）で30秒間保持した。30秒後に、オートグラフを用いて、圧力が2Nになるまで加圧し、加圧後の黒鉛粉末の圧粉体の密度 ρ_{after} （g/cm³）を測定した。以下の式（A）に基づき、黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率を算出した。結果を表1に示す。

圧粉体スプリングバック率（％）

$$= [1.65 - \rho_{after}] / 1.65 \times 100 \quad (A)$$

[0076] [表1]

	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6
黒鉛粉末の種類	A	B	C	D	E	F
圧粉体スプリングバック率（％）	11.5	18.5	22.0	24.6	26.9	30.1

[0077] （比較例1）

＜負極の作製＞

黒鉛粉末A（試験例1）、ポリマ電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）とLi[F S I]との混合物、モル比20：1）、導電剤としてのカーボンブラック（昭和電工株式会社製）、及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を、83：12.3：0.7：4の質量比で混合

し、分散媒としてのアセトニトリルに投入し、攪拌することによって負極合剤スラリを調製した。負極集電体として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔を用意し、当該集電体に負極合剤スラリを塗布した後、得られた積層体を 80°C で12時間真空乾燥させた。圧延工程を経て、負極合剤スラリを塗布した箇所に、ポリマ電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）と $\text{Li}[\text{FSI}]$ との混合物、モル比20：1）のアセトニトリル溶液を更に塗布した。塗布後、 80°C で4時間乾燥させた後、負極集電体と負極集電体上に設けられた厚さ $25\mu\text{m}$ の負極合剤層とを備える比較例1の負極を得た。得られた負極を直径16mmに打ち抜き、二次電池の作製に用いた。

[0078] <二次電池の作製>

対電極として、リチウム金属を直径16mmに打ち抜いたものを用意した。電解質層として、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリマ電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）と $\text{Li}[\text{FSI}]$ との混合物、モル比20：1）を直径16mmに打ち抜いたものを用意した。上記で作製した負極、電解質層、及び対電極をこの順に重ねてCR2032型のコインセル容器内に配置し、絶縁性のガスケットを介して電池容器上部をかしめて密閉した。このようにして、比較例1のコイン型ハーフセルの二次電池を得た。

[0079] <二次電池の評価>

比較例1の二次電池を用いて初期特性の評価を行った。初期特性は、 60°C 、 0.05C で充放電測定を行い、1回目の充放電容量に基づき評価した。なお、 0.05C における「C」とは、「電流値[A]／電池理論容量[Ah]」を意味し、例えば、「1C」は電池を1時間で満充電又は満放電するための電流値である。また、充放電効率、1回目の充電容量に対する1回目の放電容量の割合である。結果を表2に示す。

[0080] （実施例1）

負極の作製において、黒鉛粉末A（試験例1）を黒鉛粉末B（試験例2）に変更した以外は、比較例1と同様にして実施例1の二次電池を得た。また、実施例1の二次電池について、比較例1と同様にして二次電池の評価を行

った。結果を表 2 に示す。

[0081] (実施例 2)

負極の作製において、黒鉛粉末 A (試験例 1) を黒鉛粉末 C (試験例 3) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして実施例 2 の二次電池を得た。また、実施例 2 の二次電池について、比較例 1 と同様にして二次電池の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0082] (実施例 3)

負極の作製において、黒鉛粉末 A (試験例 1) を黒鉛粉末 D (試験例 4) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして実施例 3 の二次電池を得た。また、実施例 3 の二次電池について、比較例 1 と同様にして二次電池の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0083] (実施例 4)

負極の作製において、黒鉛粉末 A (試験例 1) を黒鉛粉末 E (試験例 5) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして実施例 4 の二次電池を得た。また、実施例 4 の二次電池について、比較例 1 と同様にして二次電池の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0084] (実施例 5)

負極の作製において、黒鉛粉末 A (試験例 1) を黒鉛粉末 F (試験例 6) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして実施例 5 の二次電池を得た。また、実施例 4 の二次電池について、比較例 1 と同様にして二次電池の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0085] [表 2]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
黒鉛粉末の種類	A	B	C	D	E	F
圧粉体スプリングバック率 (%)	11.5	18.5	22.0	24.6	26.9	30.1
放電容量 (mAh/h)	156	347	343	331	353	331
充放電効率 (%)	56	70	75	75	74	70

[0086] 表 2 に示すとおり、黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が 15～35% である実施例 1～5 の二次電池は、そのような要件を満たさない比較例 1 の二次電池に比べて、1 回目の放電容量が高く、また、1 回目の充放電容量が

ら算出する充放電効率が高かった。これらの結果から、本発明の二次電池用負極が、二次電池の初期特性を高めることが可能であることが確認された。

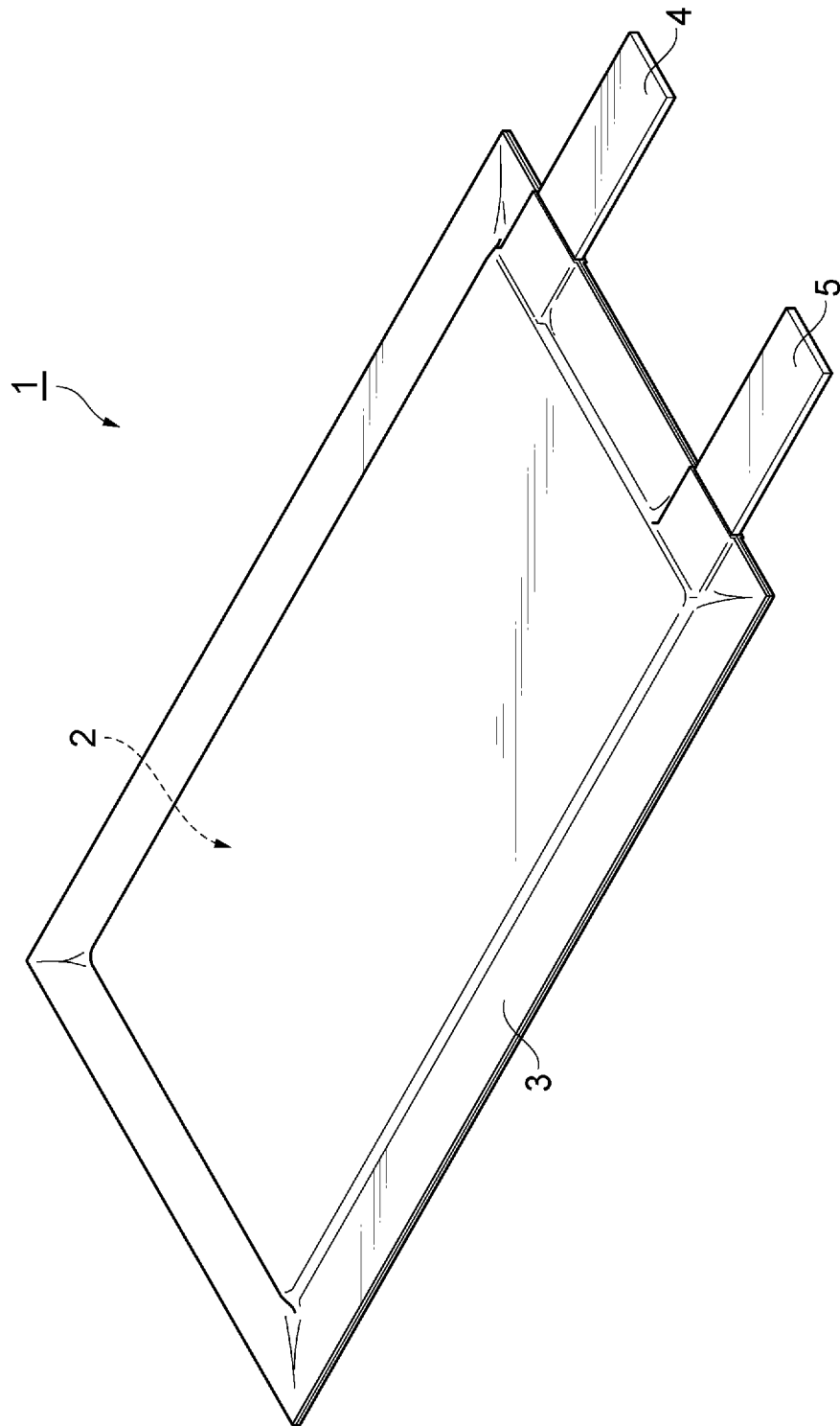
符号の説明

[0087] 1…二次電池、6…正極、7…電解質層、8…負極、9…正極集電体、10…正極合剤層、11…負極集電体、12…負極合剤層、13、14…負極部材、17、18…電池部材。

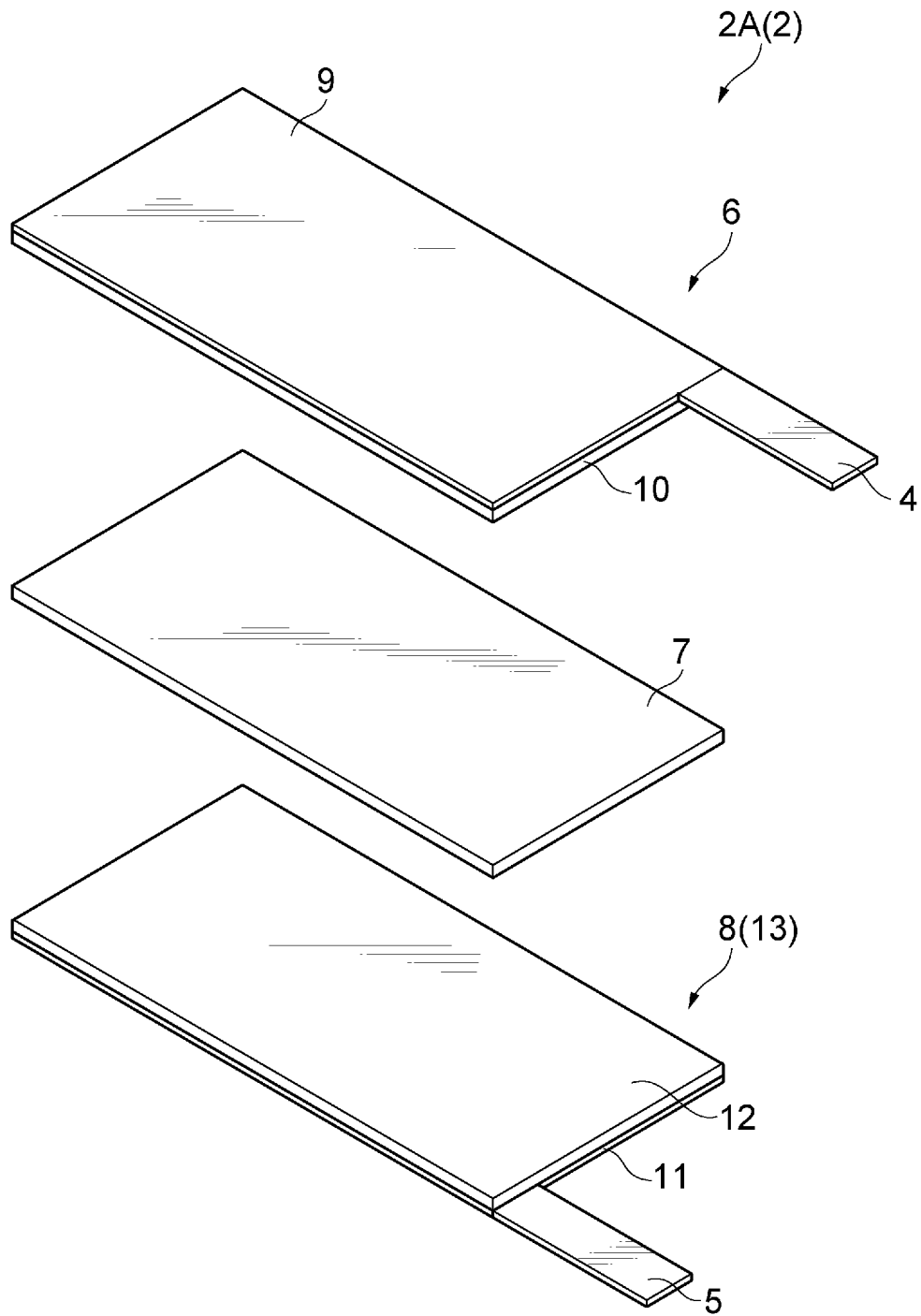
請求の範囲

- [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剤層とを備え、
- 前記負極合剤層が、黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有し、
- 前記黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が15～35%である、
- 二次電池用負極。
- [請求項2] 前記圧粉体スプリングバック率が20～28%である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 正極と、請求項1又は2に記載の負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層とを備える、二次電池。
- [請求項4] 黒鉛粉末と、ポリマ電解質とを含有し、
- 前記黒鉛粉末の圧粉体スプリングバック率が15～35%である、
- 二次電池用負極材料。

[図1]

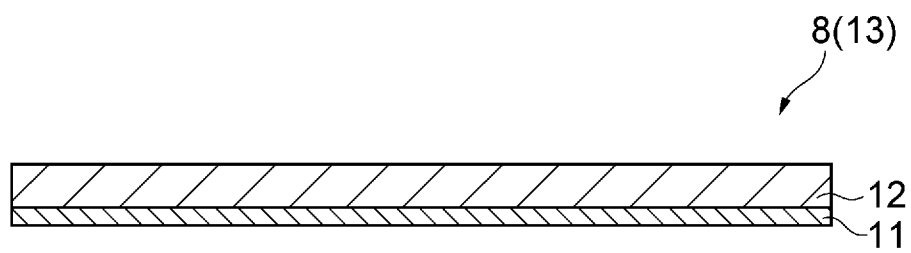


[図2]

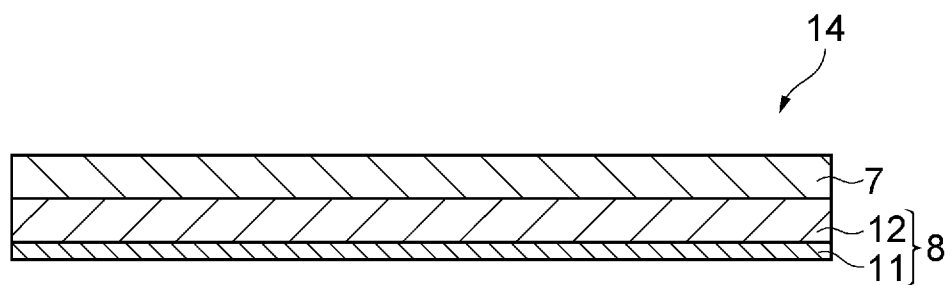


[図3]

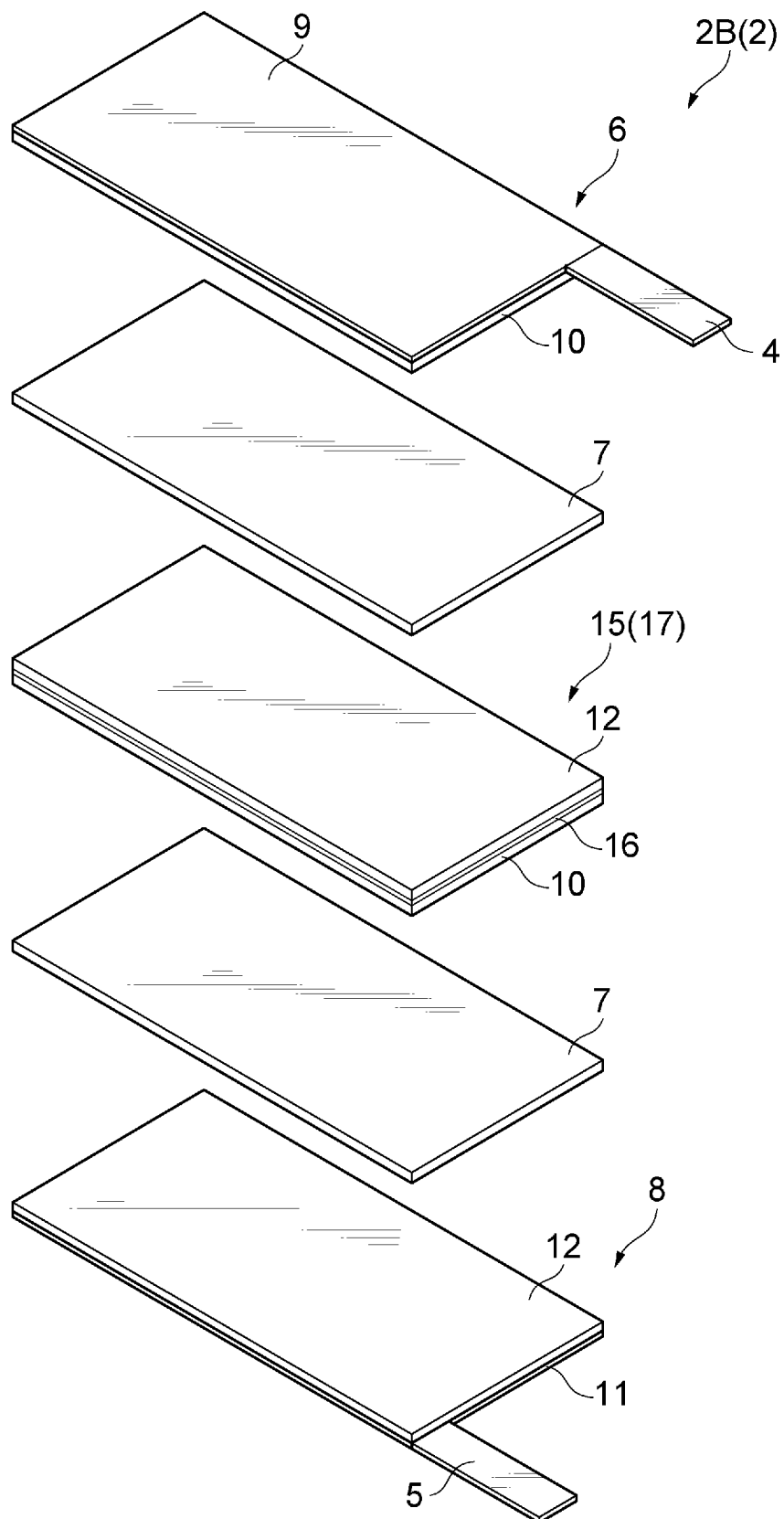
(a)



(b)

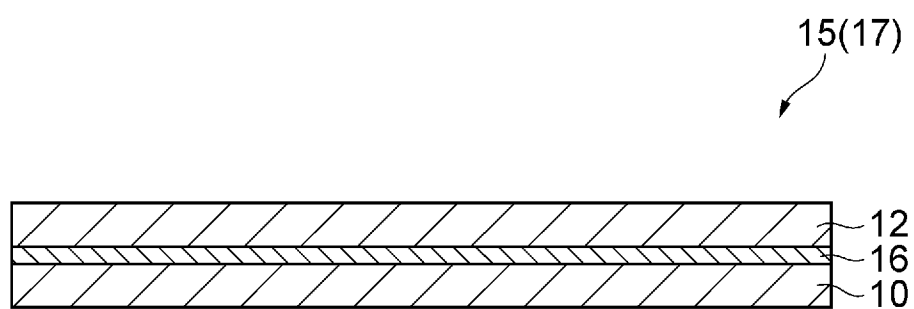


[図4]

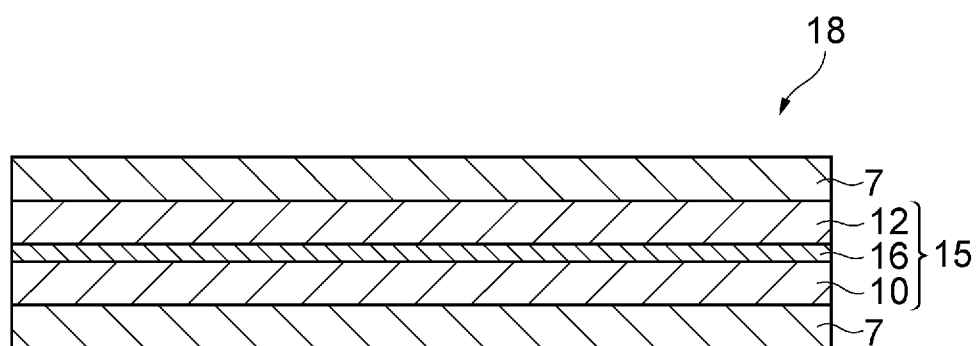


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/133 (2010.01) i, H01M4/587 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0565 (2010.01) i

FI: H01M4/133, H01M4/587, H01M4/62 Z, H01M10/0565

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. H01M4/133, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/0565

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2019-175721 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 October 2019, paragraphs [0008]-[0010]	1-4
A	JP 2019-532469 A (IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD.) 07 November 2019, paragraphs [0004], [0120], [0132]	1-4
A	JP 2019-508355 A (IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD.) 28 March 2019, paragraphs [0001], [0012]	1-4
A	JP 2012-516826 A (TIMCAL SA) 26 July 2012, paragraphs [0011], [0023], [0057], [0058]	1-4

☐ 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
20.04.2020

Date of mailing of the international search report
19.05.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/005849

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-175721 A	10.10.2019	US 2019/0305300 A1 paragraphs [0011]- [0013] CN 110323417 A	
JP 2019-532469 A	07.11.2019	US 2019/0237755 A1 paragraphs [0004], [0185], [0206] WO 2018/046767 A1 EP 3510656 A1 CN 109690837 A	
JP 2019-508355 A	28.03.2019	KR 10-2019-0049812 A WO 2017/125592 A1 paragraphs [0001], [0012] EP 3405431 A1 CA 3011539 A1 CN 108602679 A KR 10-2018-0118602 A BR 112018014709 A2	
JP 2012-516826 A	26.07.2012	JP 2016-26137 A US 2012/0077035 A1 paragraphs [0009], [0021], [0059], [0060] US 2016/0156014 A1 US 2017/0256778 A1 WO 2010/089326 A1 EP 2393753 A1 CA 2751309 A1 KR 10-2011-0118153 A CN 102300807 A KR 10-2018-0021209 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i FI: H01M4/133; H01M4/587; H01M4/62 Z; H01M10/0565														
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）） H01M4/133; H01M4/587; H01M4/62; H01M10/0565														
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 <table border="0"> <tr> <td>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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020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	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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 2019-175721 A（三洋電機株式会社）10.10.2019（2019-10-10） [0008]-[0010]	1-4												
A	JP 2019-532469 A（イメリス グラファイト アンド カーボン スイツァランド リミテッド）07.11.2019（2019-11-07） [0004], [0120], [0132]	1-4												
A	JP 2019-508355 A（イメリス グラファイト アンド カーボン スイツァランド リミテッド）28.03.2019（2019-03-28） [0001], [0012]	1-4												
A	JP 2012-516826 A（ティムカル ソシエテ アノニム）26.07.2012（2012-07-26） [0011], [0023], [0057]-[0058]	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 20.04.2020	国際調査報告の発送日 19.05.2020													
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） 上野 文城 4X 1780 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

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/JP2020/005849

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-175721	A	10.10.2019	US	2019/0305300	A1	
				[0011]-[0013]			
				CN	110323417	A	
JP	2019-532469	A	07.11.2019	US	2019/0237755	A1	
				[0004],[0185],[0206]			
				WO	2018/046767	A1	
				EP	3510656	A1	
				CN	109690837	A	
				KR	10-2019-0049812	A	
JP	2019-508355	A	28.03.2019	WO	2017/125592	A1	
				[0001],[0012]			
				EP	3405431	A1	
				CA	3011539	A1	
				CN	108602679	A	
				KR	10-2018-0118602	A	
				BR	112018014709	A2	
JP	2012-516826	A	26.07.2012	JP	2016-26137	A	
				US	2012/0077035	A1	
				[0009],[0021],[0059]-[0060]			
				US	2016/0156014	A1	
				US	2017/0256778	A1	
				WO	2010/089326	A1	
				EP	2393753	A1	
				CA	2751309	A1	
				KR	10-2011-0118153	A	
				CN	102300807	A	
				KR	10-2018-0021209	A	