(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
2019年12月5日(05.12.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/230298 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/017893

(22) 国際出願日： 2019年4月26日(26.04.2019)

(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 2018-103824 2018年5月30日(30.05.2018) 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).

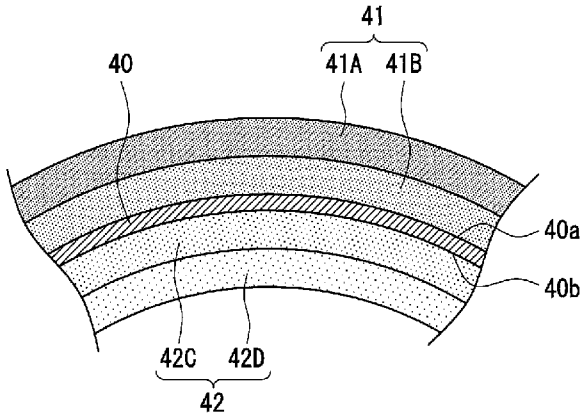
(72) 発明者: 田村 隆正 (**TAMURA Takamasa**). 鉾谷 伸宏 (**SAKITANI Nobuhiro**). 森川 敬元 (**MORIKAWA Takaharu**).

(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,

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** The purpose of the present disclosure is to improve the cycle characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery which is provided with a wound electrode body that uses an Si-based active material as a negative electrode active material. With respect to a nonaqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention, a negative electrode comprises: a negative electrode collector; a first negative electrode mixture layer that is formed on a first surface of the negative electrode collector, said first surface facing the outside of the electrode body; and a second negative electrode mixture layer that is formed on a second surface of the negative electrode collector, said second surface facing the inside of the electrode body. The first negative electrode mixture layer contains an Si-based active material. The content ratio of the Si-based active material based on Si in the negative electrode collector side of the first negative electrode mixture layer is lower than that in the surface side of the first negative electrode mixture layer in the thickness direction of the first negative electrode mixture layer.

WO 2019/230298 A1

［続葉有］

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:本開示の目的は、負極活物質にＳｉ系活物質を用いた巻回型の電極体を備える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。実施形態の一例である非水電解質二次電池において、負極は、負極集電体と、電極体の外側に向く負極集電体の第１面に形成された第１負極合材層と、電極体の内側に向く負極集電体の第２面に形成された第２負極合材層とを有する。第１負極合材層は、Ｓｉ系活物質を含む。Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、第１負極合材層の厚み方向において、当該合材層の表面側よりも負極集電体側で低い。

明　細　書

発明の名称 ： 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に関し、より詳しくは巻回型の電極体を備えた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] Ｓｉ及びＳｉ含有材料は、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。このため、負極活物質にＳｉ含有材料等を用いることで、電池の高容量化を図ることができる。例えば、特許文献１には、負極活物質に黒鉛及びＳｉ含有材料を用いた非水電解質二次電池が開示されている。また、特許文献１には、負極合材層におけるＳｉ含有材料に対する黒鉛の質量比（黒鉛の質量／Ｓｉ含有材料の質量）が、負極集電体の表面から離れるに従って連続的又は断続的に大きくなった構成が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－１７８９１３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、Ｓｉ及びＳｉ含有材料は充放電に伴う体積変化が大きいため、負極活物質としてＳｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質を用いた非水電解質二次電池では、サイクル特性が低下し易いという課題がある。特に、巻回型の電極体を備える場合、巻き始め側端部などの負極の曲率半径が小さい部分においてＳｉ系活物質の体積変化の影響が大きい。本開示の目的は、負極活物質としてＳｉ系活物質を用いた巻回型の電極体を備える非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示に係る非水電解質二次電池は、正極と負極がセパレータを介して巻回された巻回型の電極体を備える非水電解質二次電池であって、前記負極は、負極集電体と、前記電極体の外側に向く前記負極集電体の第１面に形成された第１負極合材層と、前記電極体の内側に向く前記負極集電体の第２面に形成された第２負極合材層とを有する。第１負極合材層は、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質を含み、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、前記第１負極合材層の厚み方向において、当該合材層の表面側よりも前記負極集電体側で低い。或いは、前記第２負極合材層は、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質を含み、前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、前記第２負極合材層の厚み方向において、前記負極集電体側よりも当該合材層の表面側で低い。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、負極活物質にＳｉ系活物質を用いた巻回型の電極体を備える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

[0007] [図1]図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。
[図2]図２は、実施形態の一例である負極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 上述の通り、負極活物質としてＳｉ系活物質を用いた巻回型の電極体を備える非水電解質二次電池では、サイクル特性が低下し易いという課題がある。かかるサイクル特性の低下は、充放電時におけるＳｉ系活物質の大きな体積変化に起因して発生する。具体的には、Ｓｉ系活物質の大きな体積変化によって活物質粒子同士の接触の程度が弱くなる、又は接触状態が失われて、負極合材層中の導電パスから孤立する活物質粒子が増えることが主な要因であると考えられる。巻回型の電極体では、特に巻き始め側端部などの負極の

曲率半径が小さい部分において、Ｓｉ系活物質の体積変化の影響が大きい。

[0009] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、上記第１負極合材層及び第２負極合材層の少なくとも一方において、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合を改良することで、電池のサイクル特性が特異的に改善されることを見出した。本開示に係る非水電解質二次電池によれば、負極合材層にＳｉ系活物質を効率良く添加して高容量化を図りつつ、サイクル特性の低下を抑制できる。

[0010] 以下、本開示の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体１４が円筒形状の電池ケース１５に収容された円筒形電池を例示するが、電池ケースは円筒形に限定されず、例えば角形であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。電極体は巻回構造を有していればよく、扁平状に成形されていてもよいが、本開示に係る負極の構成は電極体が円筒状の巻回構造を有する場合に特に効果的である。

[0011] 図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池１０の断面図である。図１に例示するように、非水電解質二次電池１０は、巻回型の電極体１４と、非水電解質（図示せず）と、電極体１４及び非水電解質を収容する電池ケース１５とを備える。電極体１４は、正極１１と負極１２がセパレータ１３を介して巻回されてなる巻回構造を有する。電池ケース１５は、有底筒状の外装缶１６と、外装缶１６の開口部を塞ぐ封口体１７とで構成される。また、非水電解質二次電池１０は、外装缶１６と封口体１７との間に配置される樹脂製のガスケット２８を備える。

[0012] 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。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等を用いてもよい。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。なお、非水電解質は液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。電解質塩には、例えばＬｉ

PF_6等のリチウム塩が使用される。

[0013] 電極体１４は、長尺状の正極１１と、長尺状の負極１２と、長尺状の２枚のセパレータ１３と、正極１１に接合された正極タブ２０と、負極１２に接合された負極タブ２１とで構成される。負極１２は、リチウムの析出を防止するために、正極１１よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極１２は、正極１１より長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。２枚のセパレータ１３は、少なくとも正極１１よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極１１を挟むように配置される。

[0014] 電極体１４の上下には、絶縁板１８，１９がそれぞれ配置される。図１に示す例では、正極１１に取り付けられた正極タブ２０が絶縁板１８の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極１２に取り付けられた負極タブ２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶１６の底部側に延びている。正極タブ２０は封口体１７の底板２３の下面に溶接等で接続され、底板２３と電気的に接続された封口体１７の天板であるキャップ２７が正極端子となる。負極タブ２１は外装缶１６の底部内面に溶接等で接続され、外装缶１６が負極端子となる。

[0015] 外装缶１６は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。上述のように、外装缶１６と封口体１７との間にはガスケット２８が設けられ、電池ケース１５の内部空間が密閉される。外装缶１６は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１７を支持する溝入れ部２２を有する。溝入れ部２２は、外装缶１６の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１７を支持する。また、外装缶１６の上端部は、内側に折り曲げられ封口体１７の周縁部に加締められている。

[0016] 封口体１７は、電極体１４側から順に、底板２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２５を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在して

いる。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体２４が上弁体２６をキャップ２７側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体２４と上弁体２６の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２６が破断し、キャップ２７の開口部からガスが排出される。

[0017] ［正極］

正極１１は、正極集電体３０と、正極集電体３０の両面に形成された正極合材層３１とを有する。正極集電体３０には、アルミニウム、アルミニウム合金など、正極１１の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層３１は、正極活物質、導電材、及び結着材を含む。正極１１は、例えば正極集電体３０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、圧縮して正極合材層３１を正極集電体３０の両面に形成することにより作製できる。

[0018] 正極活物質は、リチウム含有金属複合酸化物を主成分として構成される。リチウム含有金属複合酸化物に含有される金属元素としては、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｂ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、W等が挙げられる。好適なリチウム含有金属複合酸化物の一例は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌの少なくとも１種を含有する複合酸化物である。なお、リチウム含有金属複合酸化物の粒子表面には、酸化アルミニウム、ランタノイド含有化合物等の無機化合物粒子などが固着していてもよい。

[0019] 正極合材層３１に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層３１に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）などが併用され

てもよい。

[0020] ［負極］

図２は、負極１２の断面を示す図である。図１及び図２に例示するように、負極１２は、負極集電体４０と、電極体１４の外側に向く負極集電体４０の第１面４０ａに形成された負極合材層４１（第１負極合材層）と、電極体１４の内側に向く負極集電体４０の第２面４０ｂに形成された負極合材層４２（第２負極合材層）とを有する。正極１１は正極集電体３０の両面に合材の組成が均一な正極合材層３１が形成された層構造を有するが、負極１２では、負極合材層４１，４２の少なくとも一方において、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質の含有割合が連続的又は段階的に変化している。詳しくは後述するが、負極合材層４１，４２の少なくとも一方では、合材層の表面側と負極集電体４０側とでＳｉ系活物質の含有割合が異なっている。

[0021] 負極集電体４０には、銅、銅合金など、負極１２の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層４１は、負極活物質及び結着材を含む。負極１２は、例えば負極集電体４０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、圧縮して負極合材層４１を負極集電体４０の第１面４０ａに、負極合材層４２を負極集電体４０の第２面４０ｂに形成することにより作製できる。詳しくは後述するが、負極１２の製造には、例えばＳｉ系活物質の含有割合が異なる４種類の負極合材スラリーが使用される。

[0022] 図２に例示するように、巻回型の電極体１４を構成する負極１２は、長手方向の全長にわたって湾曲している。負極１２は、平板の状態で製造され、電極体１４の製造時に正極１１及びセパレータ１３と共に巻回されることで湾曲する。負極１２は、一般的に１ｍｍ～１０ｍｍ程度の曲率半径を有し、電極体１４の巻き始め側と巻き終わり側では曲率半径が異なる。負極１２の曲率半径は、巻き始め側端部＜巻き終わり側端部となる。負極１２の曲率半径の最小値は、例えば１ｍｍ～５ｍｍ、又は１ｍｍ～２ｍｍである。

[0023] 負極１２は、平板の状態で製造されるため、湾曲した状態では凸面側が伸長され、凹面側が圧縮される。つまり、電極体１４の外側に向く負極集電体４０の第１面４０ａに形成された負極合材層４１は伸長され、電極体１４の内側に向く負極集電体４０の第２面４０ｂに形成された負極合材層４２は圧縮される。さらに、負極合材層４１の厚み方向において、当該合材層の表面側は伸長され、負極集電体４０側は圧縮される。他方、負極合材層４２の厚み方向において、負極集電体４０側は伸長され、当該合材層の表面側は圧縮される。本発明者らは、この点に着目して負極１２の層構造を改良することで、電池のサイクル特性を向上させることに成功した。

[0024] 負極合材層４１，４２の一方はＳｉ系活物質を含んでいなくてもよいが、高容量化等の観点から、Ｓｉ系活物質は負極合材層４１，４２の両方に含まれることが好ましい。この場合、負極合材層４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の平均含有割合は、負極合材層４１におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の平均含有割合よりも低いことが好ましい。上述のように、負極合材層４２は圧縮されるので、負極合材層４１と比較してＳｉ系活物質の大きな体積変化を許容する空間的余裕が少ない。このため、サイクル特性向上の観点から、負極合材層４１におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合＞負極合材層４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合とすることが好ましい。Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、各負極合材層４１，４２における負極活物質の質量に対するＳｉ系活物質のＳｉ基準の質量の割合として算出される。Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の質量は、Ｓｉ系活物質の質量にＳｉ系活物質に対するＳｉの質量比率を乗じて算出される。各負極合材層４１，４２の表面側と集電体側のＳｉ基準のＳｉ系活物質の含有割合を比較する方法として、例えば、各負極合材層４１，４２を厚み方向に等間隔に分割し、それぞれのＳｉ基準のＳｉ系活物質の含有割合を算出して比較する方法が挙げられる。各負極合材層４１，４２が複層構造を有する場合は、それぞれの層のＳｉ基準のＳｉ系活物質の含有割合を算出することにより各負極合材層４１，４２の表面側と集電体側のＳｉ基準のＳｉ系活物質の含有割合を比較すること

ができる。

[0025] 言い換えると、負極合材層４１におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合を、負極合材層４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合よりも高くする。上述のように、負極合材層４１は伸長されるので、負極合材層４１は負極合材層４２と比較してＳｉ系活物質の大きな体積変化を許容する空間的余裕があるため、Ｓｉ系活物質の量を多くしてもサイクル特性の低下につながり難い。

[0026] Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、負極合材層４１の厚み方向において、当該合材層の表面側よりも負極集電体４０側で低くなっている。他方、負極合材層４２の厚み方向において、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、負極集電体４０側よりも当該合材層の表面側で低くなっている。例えば、負極合材層４１を厚み方向中央で半分に分けたときに、負極集電体４０から離れた当該合材層の表面側に位置する部分よりも、負極集電体４０側に位置する部分でＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が低くなっている。また、負極合材層４２を厚み方向中央で半分に分けたときに、負極集電体４０側に位置する部分よりも、当該合材層の表面側に位置する部分でＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が低くなっている。

[0027] 本実施形態では、負極合材層４１，４２がそれぞれ複層構造を有する。負極合材層４１は、当該合材層の表面側に配置される第１層４１Ａと、第１層４１Ａよりも負極集電体４０側に配置され、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が第１層４１Ａよりも低い第２層４１Ｂとを含む。負極合材層４２は、負極集電体４０側に配置される第３層４２Ｃと、第３層４２Ｃよりも当該合材層の表面側に配置され、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が第３層４２Ｃよりも低い第４層４２Ｄとを含む。

[0028] Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、負極１２の外周側から内周側に向かって、即ち負極合材層４１の第１層４１Ａから負極合材層４２の第４層４２Ｄ側に向かって低くなることが好ましい。つまり、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、第１層４１Ａで最大となり、第４層４２Ｄで最小となる。

一方、第２層４１ＢにおけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合と、第３層４２ＣにおけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は同じであってもよく、第２層４１Ｂ及び第３層４２Ｃの層構成は同じであってもよい。Ｓｉ系活物質の平均Ｓｉ基準の含有割合が負極合材層４１＞負極合材層４２を満たす範囲で、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合を第２層４１Ｂ＜第３層４２Ｃとしてもよいが、第２層４１ＢにおけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、第３層４２ＣにおけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合よりも低いことが好ましい。

[0029] つまり、負極合材層４１，４２を構成する各層において、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、第１層４１Ａ＞第２層４１Ｂ≧第３層４２Ｃ＞第４層４２Ｄであることが好ましい。負極合材層４１，４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合をこのように制御することで、Ｓｉ系活物質を効率良く添加して高容量化を図りつつ、サイクル特性の低下を抑制できる。なお、負極合材層４１，４２は、それぞれＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が異なる２つの層で構成されているが、３つ以上の層で構成されていてもよい。

[0030] 負極合材層４１，４２を構成する各層は、さらに炭素系活物質を含むことが好ましい。即ち、負極活物質として、Ｓｉ系活物質と炭素系活物質が併用されることが好ましい。サイクル特性を考慮すると、負極合材層４１，４２におけるＳｉ系活物質の含有量は、炭素系活物質の含有量よりも少量であることが好ましい。好適な炭素系活物質は、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）等の人造黒鉛などの黒鉛である。

[0031] Ｓｉ系活物質は、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるが、好ましくは充放電時の体積変化がＳｉよりも小さなＳｉ含有材料で構成される。Ｓｉ含有材料としては、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）で表される材料が例示される。SiO_xは、例えばのSiO_2マトリックス中にＳｉの微粒子が分散した構造を有する。Ｓｉ含有材料は、リチウムシリケート（$Li_{2y}S$

ｉＯ$_{(2+y)}$（０＜ｙ＜２））相中にＳｉの微粒子が分散した材料（ＬＳｉ）であってもよい。負極合材層４１，４２には、ＳｉＯ$_x$及びＬＳｉが含まれていてもよい。

[0032] Ｓｉ含有材料の粒子表面には、Ｓｉ含有材料よりも導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜の構成材料としては、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種が例示できる。中でも、非晶質炭素等の炭素材料が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、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Ｓｉ含有材料粒子と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いてＳｉ含有材料の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。導電被膜は、例えばＳｉ含有材料粒子の質量に対して０．５～１０質量％で形成される。

[0033] 負極合材層４１，４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の平均含有割合は、上述の通り、負極合材層４１＞負極合材層４２である。負極合材層４１，４２におけるＳｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合差は、１．５％以上が好ましく、２％以上がより好ましく、２．５％以上がさらに好ましい。また、第１層４１Ａと第２層４１ＢのＳｉ系活物質の含有割合の差、及び第３層４２Ｃと第４層４２ＤのＳｉ系活物質の含有割合の差は、それぞれ１％以上が好ましく、１．５％以上がより好ましく、２％以上がさらに好ましい。この場合、サイクル特定の改善効果がより顕著になる。Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、ＩＣＰ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ：プラズマ発光分析）により測定できる。

[0034] 負極活物質として、Ｓｉ系活物質と炭素系活物質が併用される場合、Ｓｉ系活物質（Ｓｉ含有材料）の質量基準の含有割合も、負極合材層４１＞負極合材層４２であり、第１層４１Ａ＞第２層４１Ｂ≧第３層４２Ｃ＞第４層４２Ｄであることが好ましい。負極合材層４１におけるＳｉ系活物質の平均含有割合は、５質量％～２５質量％が好ましく、１０質量％～１５質量％がよ

り好ましい。負極合材層４２におけるＳｉ系活物質の平均含有割合は、負極合材層４１の当該含有割合より低い値であって、好ましくは１５質量％未満、より好ましくは５質量％～１０質量％である。なお、各層には、異なるＳｉ系活物質を添加してもよい。

[0035] 負極合材層４１において負極活物質に占めるＳｉ系活物質の含有割合は、５質量％～２５質量％が好ましく、１０質量％～１５質量％がより好ましい。負極合材層４２において負極活物質に占めるＳｉ系活物質の含有割合は、１５質量％未満が好ましく、５質量％～１０質量％がより好ましい。換言すると、負極合材層４１において負極活物質に占める炭素系活物質の含有割合は７５質量％～９５質量％が好ましく、負極合材層４２において負極活物質に占める炭素系活物質の含有割合は８５質量％以上が好ましい。

[0036] 負極合材層４１，４２に含まれる結着材には、正極１１の場合と同様に、フッ素樹脂、ＰＡＮ、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いてもよいが、好ましくはスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）又はその変性体を用いる。負極合材層４１，４２には、例えばＳＢＲ等に加えて、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコールなどが含まれていてもよい。負極合材層４１，４２を構成する各層における結着材の種類及び含有量は、互いに異なっていてもよく、同じであってもよい。

[0037] 負極合材層４１，４２は、互いに異なる厚みを有していてもよいが、好ましくは略同じ厚みで形成される。負極合材層４１，４２の厚みは、例えば３０μｍ～８０μｍであり、好ましくは４０μｍ～６０μｍである。負極合材層４１，４２を構成する各層についても、互いに異なる厚みを有していてもよく、同じ厚みで形成されていてもよい。負極合材層４１，４２には、Ｓｉ系活物質及び炭素系活物質以外の他の負極活物質がさらに添加されてもよい。他の負極活物質としては、Ｓｉ以外のリチウムと合金化する金属、当該金属を含有する化合物、チタン酸リチウムなどが例示できる。

[0038] 本実施形態では、負極集電体４０の一方の面に第１層４１Ａ及び第２層４

１Ｂを含む負極合材層４１が、他方の面に第３層４２Ｃ及び第４層４２Ｄを含む負極合材層４２が、それぞれ形成されるので、Ｓｉ系活物質の含有割合が異なる４種類の負極合材スラリーが使用される。例えば、負極合材層４１を形成する際には、第１層４１Ａ用の第１負極合材スラリーを負極集電体４０上に塗布した後、その上に重ねて第２層４１Ｂ用の第２負極合材スラリーを塗布する。この際、第１負極合材スラリーの塗膜は未乾燥状態であってもよく、乾燥状態であってもよい。

[0039] ［セパレータ］

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

実施例

[0040] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0041] ＜実施例１＞

［正極の作製］

$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$で表されるリチウム含有金属複合酸化物と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、１００：０．８：０．７の質量比で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを適量加えた後、これを混練して正極合材スラリーを調製した。当該正極合材スラリーを厚みが１５μｍのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、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。

[0042] ［第１負極合材スラリー（第１層用スラリー）の調製］

黒鉛粉末と、炭素被膜を有するSiO_x（ｘ＝１）で表されるＳｉ含有材料

とを、８６．５：１３．５の質量比で混合して、負極活物質を調製した。負極活物質と、ＣＭＣのナトリウム塩と、ポリアクリル酸とを、１００：１：１の質量比で混合した後、固形分が６０質量％となるように純水を加えて３０分間混錬した。その後、固形分が５０質量％となるように純水を追加し、負極活物質に対して１質量％となるようにＳＢＲのディスパージョンを添加して、第１負極合材スラリーを調製した。

[0043] ［第２負極合材スラリー（第２層用スラリー）の調製］

黒鉛粉末と、Ｓｉ含有材料とを、８８．５：１１．５の質量比で混合したこと以外は、第１負極合材スラリーの場合と同様にして、第２負極合材スラリーを調製した。

[0044] ［第３負極合材スラリー（第３層用スラリー）の調製］

黒鉛粉末と、Ｓｉ含有材料とを、９０．５：９．５の質量比で混合したこと以外は、第１負極合材スラリーの場合と同様にして、第３負極合材スラリーを調製した。

[0045] ［第４負極合材スラリー（第４層用スラリー）の調製］

黒鉛粉末と、Ｓｉ含有材料とを、９２．５：７．５の質量比で混合したこと以外は、第１負極合材スラリーの場合と同様にして、第４負極合材スラリーを調製した。

[0046] ［負極の作製］

上記第２負極合材スラリーを厚みが８μｍの銅箔からなる負極集電体の一方の面に塗布した後、その上に重ねて上記第１負極合材スラリーを塗布した。同様に、負極集電体の他方の面に、上記第３負極合材スラリーを塗布した後、その上に重ねて上記第４負極合材スラリーを塗布した。このとき、各スラリーの塗布量は同じとした。次に、塗膜を乾燥させ、ローラーを用いて圧延した後、所定の電極サイズに切断して、２層構造の第１負極合材層及び２層構造の第２負極合材層を有する負極を作製した。なお、集電体の一方の面が電極体の外側に向く第１面、他方の面が電極体の内側に向く第２面になるように、後述の巻回型電極体を作製する。表１では、負極合材層を構成する

各層における負極活物質の総質量に対するＳｉ含有材料の含有割合を示す。また、表１のカッコ内に各層におけるＳｉ含有材料のＳｉ基準の含有割合を示す。

[0047] ［電極体の作製］

上記正極及び上記負極を、ポリエチレン製微多孔膜からなる厚みが２０μｍのセパレータを介して曲率半径１．５ｍｍの巻き芯に巻回し、最外周面にテープを貼着して、円筒状の巻回型電極体を作製した。なお、正極の集電体露出部にアルミニウム製の正極リードを、負極の集電体露出部にニッケル製の負極リードをそれぞれ溶接した。

[0048] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、エチルメチルカーボネートとを、２０：６０：２０の体積比で混合した混合溶媒に、ビニレンカーボネートを２質量％の濃度で溶解させた。その後、$LiPF_6$を１．３モル／リットルの濃度になるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0049] ［電池の作製］

上記電極体を有底円筒形状の外装缶内に収容し、正極リードを封口体に、負極リードを外装缶の内底面にそれぞれ溶接した。上記非水電解質を外装缶に注液した後、封口体で外装缶の開口を封止して、非水電解質二次電池（高さ６５ｍｍ、直径１８ｍｍ、設計容量３５００ｍＡｈ）を作製した。

[0050] ［サイクル特性（容量維持率）の評価］

上記電池を、２５℃の温度条件下、以下の条件で充放電して、容量維持率を求めた。表１に示す評価結果は、比較例１の電池の容量維持率を１００としたときの相対値である。

＜充放電条件＞

充電：電流１０５０ｍＡで電池電圧が４．２Ｖとなるまで定電流充電を行った。さらに、４．２Ｖの電圧で電流値が７０ｍＡとなるまで定電圧充電を行った。

放電：定電流１７５０ｍＡで電圧が２．５Ｖとなるまで定電流放電を行っ

た。

この充放電を１００サイクル行い、下記式にて容量維持率を算出した。

容量維持率（％）１００サイクル目放電容量÷１サイクル目放電容量×１００

[0051] ＜実施例２＞

各層における負極活物質の総質量に対するＳｉ含有材料の含有割合を表１に示す量に変更したこと以外は、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、サイクル特性の評価を行った。

[0052] ＜比較例１＞

黒鉛と、Ｓｉ含有材料とを、８９．５：１０．５の質量比で混合して調製した負極合材スラリーを用いて、第１及び第２負極合材層の各層を形成したこと以外は、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、サイクル特性の評価を行った。

[0053] ＜比較例２＞

各層における負極活物質の総質量に対するＳｉ含有材料の含有割合を表１に示す量に変更したこと以外は、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、サイクル特性の評価を行った。

[0054] ＜比較例３＞

各層における負極活物質の総質量に対するＳｉ含有材料の含有割合を表１に示す量に変更したこと以外は、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、サイクル特性の評価を行った。

[0055]

[表1]

	Ｓｉ含有材料の含有割合（カッコ内はＳｉ基準の値）				容量維持率（相対値）
	第１負極合材層		第２負極合材層		
	第１層	第２層	第３層	第４層	
実施例１	１３．５質量%（８．６質量%）	１１．５質量%（７．３質量%）	９．５質量%（６．０質量%）	７．５質量%（４．８質量%）	１３５
実施例２	１２質量%（７．６質量%）	１１質量%（７質量%）	１０質量%（６．４質量%）	９質量%（５．７質量%）	１２０
比較例１	１０．５質量%（６．７質量%）	１０．５質量%（６．７質量%）	１０．５質量%（６．７質量%）	１０．５質量%（６．７質量%）	１００
比較例２	９質量%（５．７質量%）	１２質量%（７．６質量%）	１２質量%（７．６質量%）	９質量%（５．７質量%）	９７
比較例３	１２質量%（７．６質量%）	９質量%（５．７質量%）	９質量%（５．７質量%）	１２質量%（７．６質量%）	７５

[0056] 表１に示すように、Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合を、第１層＞第２層＞第３層＞第４層とした実施例の電池はいずれも、比較例の電池と比べて容量維持率が高く、サイクル特性に優れる。第１層と第２層、第２層と第３層、及び第３層と第４層におけるＳｉ系活物質の含有割合の差が１％である実施例２の電池においても、サイクル特性の向上が顕著に確認された。なお、比較例２のように負極集電体側に向かってＳｉ系活物質の含有割合を高くした場合、及び比較例３のように負極集電体と反対側に向かってＳｉ系活物質の含有割合を高くした場合は、容量維持率が大きく低下することが分かった。

符号の説明

[0057] １０ 非水電解質二次電池、１１ 正極、１２ 負極、１３ セパレータ、１４ 電極体、１５ 電池ケース、１６ 外装缶、１７ 封口体、１８，１９ 絶縁板、２０ 正極タブ、２１ 負極タブ、２２ 溝入れ部、２３ 底板、２４ 下弁体、２５ 絶縁部材、２６ 上弁体、２７ キャップ、２８ ガスケット、３０ 正極集電体、３１ 正極合材層、４０ 負極集電体、４０ａ 第１面、４０ｂ 第２面、４１，４２ 負極合材層、４１Ａ 第１層、４１Ｂ 第２層、４２Ｃ 第３層、４２Ｄ 第４層

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極がセパレータを介して巻回された巻回型の電極体を備える非水電解質二次電池であって、

前記負極は、負極集電体と、前記電極体の外側に向く前記負極集電体の第１面に形成された第１負極合材層と、前記電極体の内側に向く前記負極集電体の第２面に形成された第２負極合材層とを有し、

前記第１負極合材層は、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質を含み、

前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、前記第１負極合材層の厚み方向において、当該合材層の表面側よりも前記負極集電体側で低い、非水電解質二次電池。

[請求項2] 正極と負極がセパレータを介して巻回された巻回型の電極体を備える非水電解質二次電池であって、

前記負極は、負極集電体と、前記電極体の外側に向く前記負極集電体の第１面に形成された第１負極合材層と、前記電極体の内側に向く前記負極集電体の第２面に形成された第２負極合材層とを有し、

前記第２負極合材層は、Ｓｉ及びＳｉ含有材料の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質を含み、

前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、前記第２負極合材層の厚み方向において、前記負極集電体側よりも当該合材層の表面側で低い、非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記第２負極合材層は、前記Ｓｉ系活物質を含み、

前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合は、前記第２負極合材層の厚み方向において、前記負極集電体側よりも当該合材層の表面側で低い、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記第２負極合材層における前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の平均含有割合は、前記第１負極合材層における前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の平均含有割合よりも低い、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。

[請求項5] 前記第１負極合材層は、当該合材層の表面側に配置される第１層と、前記第１層よりも前記負極集電体側に配置され、前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が前記第１層よりも低い第２層とを含み、

前記第２負極合材層は、前記負極集電体側に配置される第３層と、前記第３層よりも当該合材層の表面側に配置され、前記Ｓｉ系活物質のＳｉ基準の含有割合が前記第３層よりも低い第４層とを含む、請求項４に記載の非水電解質二次電池。

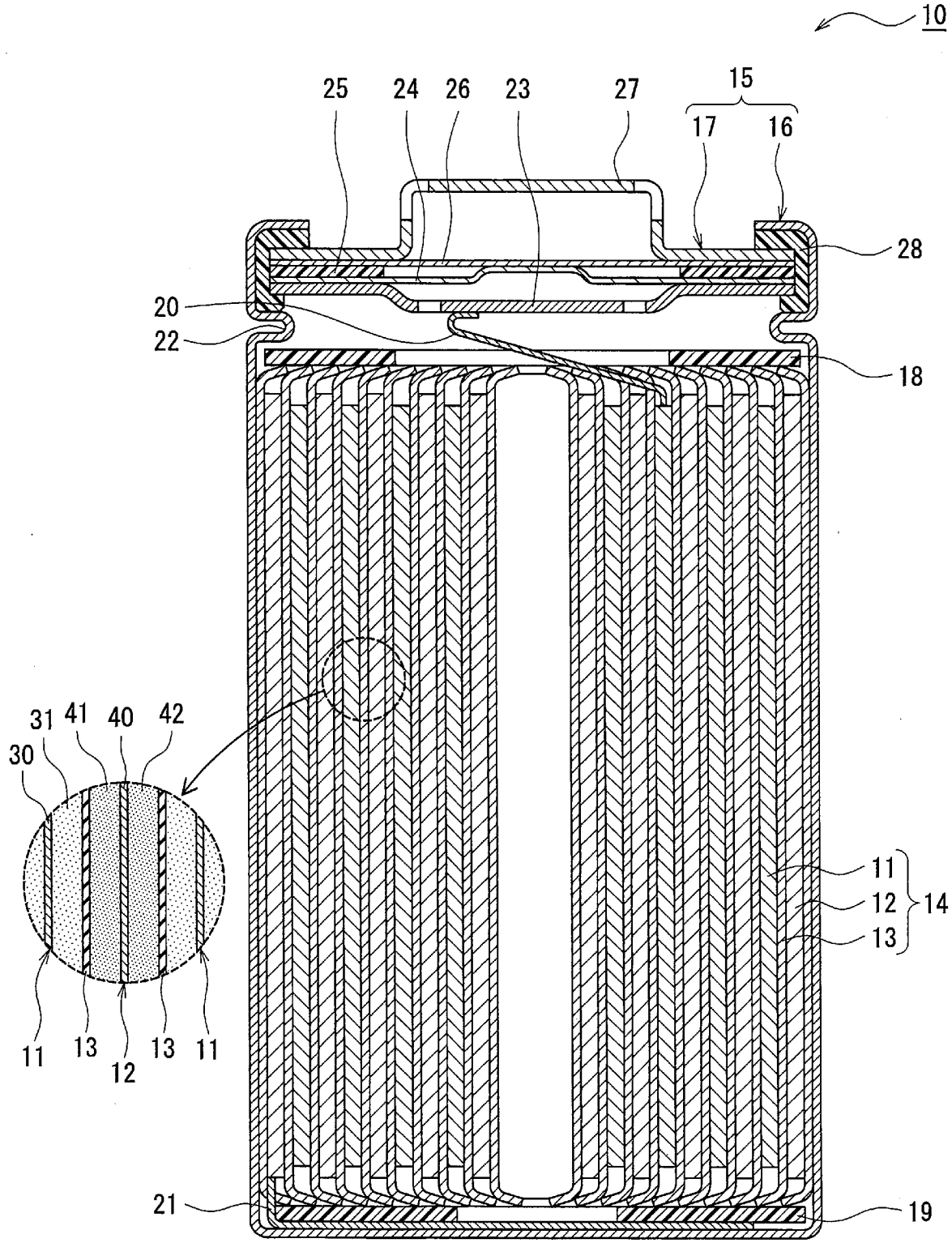
[請求項6] 前記第１負極合材層における前記Ｓｉ系活物質の含有割合は５重量％～２５重量％であり、

前記第２負極合材層における前記Ｓｉ系活物質の含有割合は１５重量％未満である、請求項４又は５に記載の非水電解質二次電池。

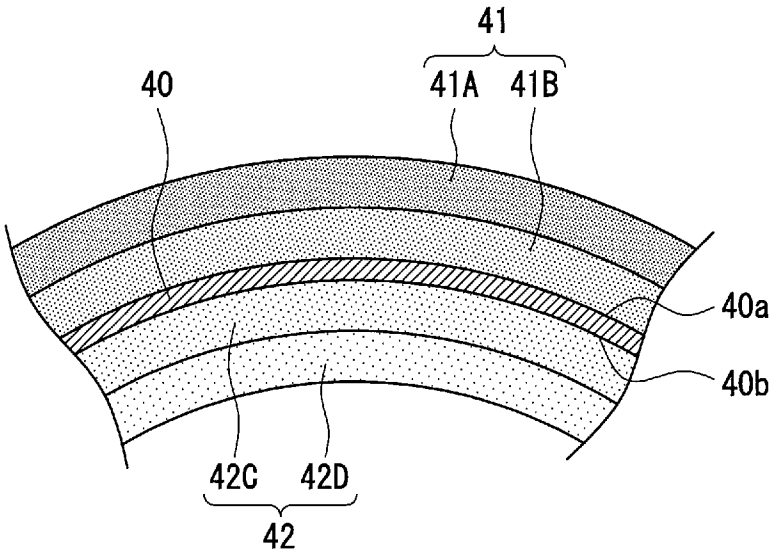
[請求項7] 前記負極の曲率半径の最小値は、１ｍｍ～５ｍｍである、請求項１～６のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記第１負極合材層及び前記第２負極合材層は、炭素系負極活物質を含む、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。

[図1]


10
25
24
26
23
27
15
17
16
28
20
22
18
31
41
40
42
30
11
12
13
14
11
13
12
13
11
21
19

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/017893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/0587(2010.01)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. H01M4/134, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M10/05-10/0587

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2013-41742 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 28 February 2013, paragraphs [0004], [0007], [0018], [0023]-[0024], [0027], fig. 2 (Family: none)	1-2, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2005-209496 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 04 August 2005, paragraphs [0019]-[0023], [0075], fig. 1 (Family: none)	1, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2005-197080 A (NEC CORP.) 21 July 2005, paragraphs [0014], [0017], table 1, fig. 1 (Family: none)	1, 4, 6-8 3, 5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18 July 2019 (18.07.2019)	30 July 2019 (30.07.2019)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/017893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-35885 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 24 February 2014, paragraphs [0013], [0019], [0024], fig. 1 (Family: none)	2, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2014-96201 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 22 May 2014, paragraphs [0009]-[0010], [0027], fig. 3 (Family: none)	2, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2010-212228 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 24 September 2010, paragraphs [0046], [0106] (Family: none)	6 3, 5
Y A	WO 2017/038041 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 09 March 2017, paragraphs [0050]-[0051], [0075] & US 2018/0248220 A1, paragraphs [0053]-[0054], [0078] & CN 107925125 A	6 3, 5
Y A	WO 2017/010046 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 19 January 2017, paragraph [0071] & US 2018/0131009 A1, paragraph [0089] & CN 107735897 A	7 3, 5
Y A	JP 2018-10764 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 18 January 2018, paragraph [0144] (Family: none)	7 3, 5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１７８９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/0587(2010.01)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.　H01M4/134, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M10/05-10/0587

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2013-41742 A (株式会社豊田自動織機) 2013.02.28, 段落 0004, 0007, 0018, 0023-0024, 0027, 図２（ファミリーなし）	1-2, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2005-209496 A (松下電器産業株式会社) 2005.08.04, 段落 0019-0023, [0075], 図１（ファミリーなし）	1, 4, 6-8 3, 5
Y A	JP 2005-197080 A (日本電気株式会社) 2005.07.21, 段落 0014, 0017, 表１, 図１（ファミリーなし）	1, 4, 6-8 3, 5

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．０７．２０１９	３０．０７．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　８３９４
森　透
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
Y A	JP 2014-35885 A (大日本印刷株式会社) 2014.02.24, 段落 0013,0019,0024,図１（ファミリーなし）	2,4,6-8 3,5
Y A	JP 2014-96201 A (株式会社豊田自動織機) 2014.05.22, 段落 0009-0010,0027,図３（ファミリーなし）	2,4,6-8 3,5
Y A	JP 2010-212228 A (日立マクセル株式会社) 2010.09.24, 段落 0046,0106（ファミリーなし）	6 3,5
Y A	WO 2017/038041 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 2017.03.09, 段落 0050-0051,0075 & US 2018/0248220 A1,段落 0053-0054,0078 & CN 107925125 A	6 3,5
Y A	WO 2017/010046 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 2017.01.19, 段落 0071 & US 2018/0131009 A1,段落 0089 & CN 107735897 A	7 3,5
Y A	JP 2018-10764 A (株式会社村田製作所) 2018.01.18, 段落 0144（ファミリーなし）	7 3,5