

(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  
2023年4月6日(06.04.2023)



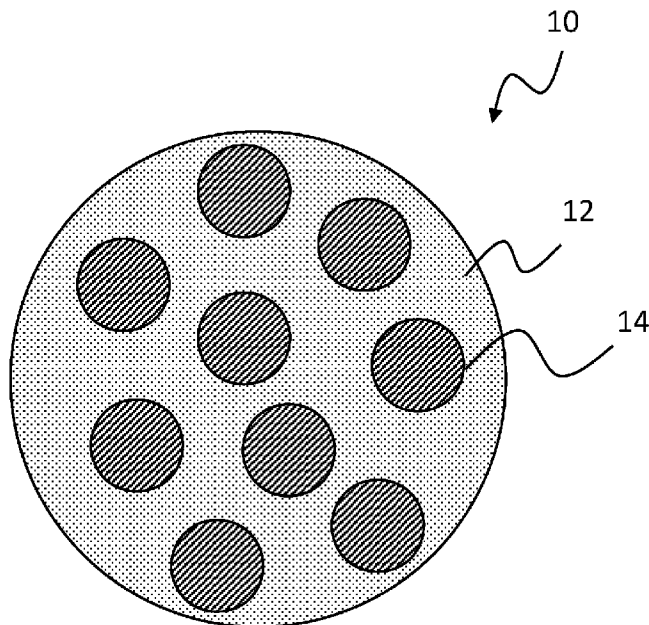
(10) 国際公開番号

**WO 2023/053631 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/38* (2006.01)      *H01M 4/13* (2010.01)  
*C01B 32/00* (2017.01)      *H01M 4/36* (2006.01)  
*C01B 33/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2022/025674
- (22) 国際出願日:                      2022年6月28日(28.06.2022)
- (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 2021-160760    2021年9月30日(30.09.2021) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小泉 公(KOIZUMI Isao).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI Intellectual Property Attorneys); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** This negative electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery is characterized: by comprising a silicate-containing complex (10) having a carbon phase (12) and a plurality of Si-containing silicate particles (14) dispersed in the carbon phase (12); and in that the Si-containing silicate particles (14) each have a silicate phase and a plurality of silicon particles dispersed in the silicate phase, and the ratio (B/A) of the average particle diameter (B) of the silicate-containing complex (10) with respect to the average particle diameter (A) of the Si-containing silicate particles



WO 2023/053631 A1

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))

---

(14) is 15-120 inclusive.

(57) 要約: 非水電解質二次電池用負極活物質は、炭素相 (1 2) と、炭素相 (1 2) に分散した複数の Si 含有シリケート粒子 (1 4) とを有するシリケート含有複合体 (1 0) を含み、Si 含有シリケート粒子 (1 4) は、シリケート相と、前記シリケート相に分散した複数のシリコン粒子とを有し、Si 含有シリケート粒子 (1 4) の平均粒径 (A) に対するシリケート含有複合体 (1 0) の平均粒径 (B) の比 (B/A) は、1 5以上、1 2 0以下であることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極活物質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及び非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池は、高電圧且つ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。電池の高エネルギー密度化が求められる中、理論容量密度の高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素（シリコン）を含む材料の利用が期待されている。

[0003] 例えば、特許文献1及び2には、シリコン粒子と、シリコン粒子の表面を覆う炭素相とを有する複合体粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質が開示されている。

[0004] また、例えば、特許文献3には、黒鉛基材と、黒鉛基材の内部に堆積されたナノシリコン材料とを有する複合体粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質が開示されている。

[0005] また、例えば、特許文献4には、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子とを有する複合体粒子を含む非水電解質二次電池用負極活物質が開示されている。

[0006] また、例えば、特許文献5には、炭素材料に鱗片状シリコン粒子が分散した構成を有する複合粒子と、黒鉛系粒子と、を含む非水電解質二次電池用負極活物質が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-272911号公報

特許文献2：特開2000-215887号公報

特許文献3：特許第6367781号公報

特許文献4：国際公開2018/101072号

特許文献5：特開2019-67579号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、シリコン粒子は、充放電に伴う体積変化が大きいため、シリコン粒子を有する負極活物質に粒子割れが生じて、負極活物質が負極から電氣的に孤立し易い。また、シリコン粒子と非水電解質との副反応により生じる分解物により、粒子割れが加速される場合がある。このような負極活物質の粒子割れ、更には粒子割れにより生じる負極活物質の電氣的孤立によって、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が著しく低下することが問題となっている。上記特許文献のようにシリコン粒子を炭素相やシリケート相内に分散して複合化とすることで、粒子割れが抑制され、充放電サイクル特性の低下抑制が図られるが、更なる改善の余地がある。

[0009] そこで、本開示は、シリコン粒子を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 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、炭素相と、前記炭素相に分散した複数のS i含有シリケート粒子とを有するシリケート含有複合体を含み、前記S i含有シリケート粒子は、シリケート相と、前記シリケート相に分散した複数のシリコン粒子とを有し、前記S i含有シリケート粒子の平均粒径（A）に対する前記シリケート含有複合体の平均粒径（B）の比（B/A）は、15以上、120以下であることを特徴とする。

[0011] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用負極活物質を含む負極合材層を有する負極と、正極と、非水電解質と、を備える。

## 発明の効果

[0012] 本開示の一態様によれば、シリコン粒子を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施形態の一例であるシリケート含有複合体の模式断面図である。

[図2]シリケート含有複合体を構成するS i含有シリケート粒子の模式断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 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、炭素相と、前記炭素相に分散した複数のS i含有シリケート粒子とを有するシリケート含有複合体を含み、前記S i含有シリケート粒子は、シリケート相と、前記シリケート相に分散した複数のシリコン粒子とを有し、前記S i含有シリケート粒子の平均粒径（A）に対する前記シリケート含有複合体の平均粒径（B）の比（B/A）は、15以上、120以下である。このように、シリコン粒子をシリケート相に分散して複合化することにより、充放電に伴うシリコン粒子の体積変化やシリコン粒子と非水電解質との副反応により生じる負極活物質の粒子割れが抑制される。また、シリコン粒子をシリケート相に分散して複合化した粒子を炭素相に分散して更に複合化することにより、上記粒子割れがより抑制され、さらには、上記粒子割れにより生じる負極活物質の負極からの電氣的孤立が抑制されるため、充放電サイクル特性の低下抑制が図られる。

[0015] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

[0016] 実施形態の一例である非水電解質二次電池は、負極と、正極と、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。

[0017] [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。

[0018] 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 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $LiMPO_4$ 、 $Li_2MPO_4F$  (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。

[0019] 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、黒鉛等の炭素材料等が例示できる。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。

[0020] 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)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩 (CMC-Na、CMC-K、CMC-NH<sub>4</sub>等、また部分中和型の塩であってもよい)、スチレン-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)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

## [0021] [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。

[0022] 負極合材層は、負極活物質を含む。負極活物質は、後述するシリケート含有複合体を含む。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。結着材としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、CMC又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH<sub>4</sub>等、また部分中和型の塩であってもよい）、スチレン-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）、ポリエチレンオキシド（PEO）等を用いることができる。

[0023] 図1に実施形態の一例であるシリケート含有複合体の模式断面図を示し、図2にシリケート含有複合体を構成するSi含有シリケート粒子の模式断面図を示す。図1に示すように、シリケート含有複合体10は、炭素相12と、炭素相12に分散した複数のSi含有シリケート粒子14とを有する。シリケート含有複合体10は、炭素相12のマトリックス中に複数のSi含有シリケート粒子14が分散した海島構造を有する。

[0024] 炭素相12はアモルファス炭素から構成されることが好ましい。炭素相12がアモルファス炭素から構成されることにより、炭素相12とSi含有シリケート粒子14との密着性が向上し、充填密度を向上させることができる。その結果、Si含有シリケート粒子14の導電性の確保、及びSiと非水電解質との副反応の抑制が図られ、充放電サイクル特性の低下がより抑制される。炭素相12は黒鉛等の結晶性炭素を含んでもよいが、結晶性炭素の含有量は、炭素相12の総量に対して5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることが好ましい。

- [0025] 炭素相12の含有量は、シリケート含有複合体10の総量に対して、10質量%以上、45質量%以下であることが好ましい。炭素相12の含有量が上記範囲を満たす場合、10質量%未満の場合と比較して、例えば、Si含有シリケート粒子14の導電性が十分に確保されるため、充放電サイクル特性の低下がより抑制される場合がある。また、炭素相12の含有量が上記範囲を満たす場合、45質量%超の場合と比較して、例えば、Si含有シリケート粒子14の充填密度が向上し、非水電解質二次電池の高容量化が図られる場合がある。
- [0026] シリケート含有複合体10の製造方法は後述するが、炭素相12は、熱処理により炭素質に変化し得る有機化合物（炭素前駆体）から得られる。炭素前駆体としては、例えば、原油ピッチ、コールタールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等の有機化合物を熱分解して生成するピッチ、ナフタレン等を超強酸の存在下で重合させて作製される合成ピッチなどが挙げられる。また、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の合成高分子、デンプン、セルロース等の天然高分子等でもよい。
- [0027] 図2に示すように、Si含有シリケート粒子14は、シリケート相16と、シリケート相16中に分散した複数のシリコン粒子18とを有する。シリケート相16内には、複数のシリコン粒子18が略均一に分散していることが望ましい。Si含有シリケート粒子14は、例えば、シリケート相16のマトリックス中に微細なシリコン粒子18が複数分散した海島構造を有する。
- [0028] Si含有シリケート粒子14は、シリケート相16及びシリコン粒子18以外に、第3成分を含んでもよい。例えば、シリケート相16は、リチウムシリケートの他に、結晶性または非晶質のSiO<sub>2</sub>を含んでもよい。Si-NMRにより測定されるSi含有シリケート粒子14中に占めるSiO<sub>2</sub>含有量は、例えば30質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましい。
- [0029] シリコン粒子18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、負極活物質に適用することで電池の高容量化に寄与する。Si-NMRにより測定されるSi含有シリケート粒子14に占めるシリコン粒子18（単体Si）の含有量は、例えば、高容量化の観点から、20質量%~95質量%が好ましく、35質量%~75質量%がより好ましい。これにより、高い充放電容量を確保できるとともに、リチウムイオンの拡散が良好になり、優れた負荷特性を得やすくなる。

[0030] シリケート相16は、例えば、式： $Li_2Si_2O_5 \cdot (x-2)SiO_2$ 、 $Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot (x-2)SiO_2$ 、もしくは $Li_2O \cdot xSiO_2$  ( $2 < x \leq 18$ ) で表されるリチウムシリケートで構成されている。このようなリチウムシリケートは、シリケート相16に90質量%以上含まれることが望ましい。シリケート相16には、アルカリ成分を溶出させやすい $Li_4SiO_4$ および $Li_2SiO_3$ がほとんど含まれないことが望ましい。

[0031] 式： $Li_2Si_2O_5 \cdot (x-2)SiO_2$ は、安定性、製造の容易性、リチウムイオン導電性などの観点から、 $2.1 \leq x \leq 18$ を満たすことが好ましく、 $3 \leq x \leq 8$ を満たすことがより好ましい。この場合、シリケート相16は、 $Li_2Si_2O_5$ の相の他に、例えば $Li_2Si_3O_7$ 、 $Li_2Si_4O_9$ 、 $Li_2Si_5O_{11}$ 、 $Li_2Si_6O_{13}$ 、 $Li_2Si_7O_{15}$ 、 $Li_2Si_8O_{17}$ 、 $Li_2Si_9O_{19}$ 、 $Li_2Si_{10}O_{21}$ などの相が非局在化し、上記組成は結晶と非晶質を含む全体の平均組成を示す。中でも、 $Li_2Si_2O_5$ の相を主成分（最も質量が多い成分）とすることが好適であり、Si-NMRにより測定される $Li_2Si_2O_5$ のシリケート相16に占める含有量は15質量%超過であることが好ましく、40質量%以上がより好ましい。以下に、望ましいSi-NMRの測定条件を示す。

[0032] <Si-NMR測定条件>

測定装置：バリアン社製、固体核磁気共鳴スペクトル測定装置（INOV A-400）

プローブ：Varian 7mm CP MAS-2

MAS：4.2 kHz

M A S 速度 : 4 k H z

パルス : D D ( 4 5 ° パルス + シグナル取込時間 1 H デカップル)

繰り返し時間 : 1 2 0 0 s e c

観測幅 : 1 0 0 k H z

観測中心 : - 1 0 0 p p m 付近

シグナル取込時間 : 0 . 0 5 s e c

積算回数 : 5 6 0

試料量 : 2 0 7 . 6 m g

- [0033] シリケート相 1 6 の組成は、以下により分析することができる。
- [0034] まず、シリケート含有複合体 1 0 の試料の質量を測定する。その後、以下のように、試料に含まれる炭素、リチウムおよび酸素の含有量を算出する。次に、試料の質量から炭素含有量を差し引き、残量に占めるリチウムおよび酸素含有量を算出し、リチウム ( L i ) と酸素 ( O ) のモル比から x 値を求める。
- [0035] 炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置 (例えば、株式会社堀場製作所製の E M I A - 5 2 0 型) を用いて測定する。磁性ボードに試料を測り取り、助燃剤を加え、1 3 5 0 ° C に加熱された燃焼炉 (キャリアガス : 酸素) に挿入し、燃焼時に発生した二酸化炭素ガス量を赤外線吸収により検出する。検量線は、例えば、B u r e a u o f A n a l y s e d S a m p e . L t d 製の炭素鋼 (炭素含有量 0 . 4 9 %) を用いて作成し、試料の炭素含有量を算出する (高周波誘導加熱炉燃焼 - 赤外線吸収法) 。
- [0036] 酸素含有量は、酸素・窒素・水素分析装置 (例えば、株式会社堀場製作所製の E G M A - 8 3 0 型) を用いて測定する。N i カプセルに試料を入れ、フラックスとなる S n ペレットおよび N i ペレットとともに、電力 5 . 7 5 k W で加熱された炭素坩堝に投入し、放出される一酸化炭素ガスを検出する。検量線は、標準試料 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を用いて作成し、試料の酸素含有量を算出する (不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法) 。
- [0037] リチウム含有量は、熱フッ硝酸 (熱したフッ化水素酸と硝酸の混酸) で試

料を全溶解し、溶解残渣の炭素をろ過して除去後、得られたろ液を誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）で分析してリチウム含有量を測定する。市販されているリチウムの標準溶液を用いて検量線を作成し、試料のリチウム含有量を算出する。

[0038] 本実施形態において、Si含有シリケート粒子14の平均粒径（A）に対するシリケート含有複合体10の平均粒径（B）の比（B/A）は、15以上、120以下であり、好ましくは20以上、120以下である。B/Aが、上記範囲を満たすことで、Si含有シリケート粒子14が、炭素相12の表面から露出せずに、炭素相12内に分散させることができるため、例えば、粒子割れにより生じる負極活物質の負極からの電氣的孤立が抑制され、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下が抑制される。

[0039] シリケート含有複合体10の平均粒径は、4  $\mu\text{m}$ 以上、15  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、4  $\mu\text{m}$ 以上、8  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。シリケート含有複合体10の平均粒径が上記範囲を満たすことで、上記範囲を満たさない場合と比較して、Si含有シリケート粒子14が、炭素相12の表面から露出せずに、炭素相12内に分散させることが容易となるため、例えば、粒子割れにより生じる負極活物質の負極からの電氣的孤立が抑制され、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下がより抑制される場合がある。シリケート含有複合体10の平均粒径は、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（HORIBA）製「LA-750」を用いることができる。

[0040] Si含有シリケート粒子14の平均粒径は、1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましい。Si含有シリケート粒子14の平均粒径が上記範囲を満たすことで、上記範囲を満たさない場合と比較して、Si含有シリケート粒子14が、炭素相12の表面から露出せずに、炭素相12内に分散させることが容易となるため、例えば、粒子割れにより生じる負極活物質の負極からの電氣的孤立が抑制され、非水電解質二次電

池の充放電サイクル特性の低下がより抑制される場合がある。Si含有シリケート粒子14の平均粒径は、シリケート含有複合体10と同様に体積平均粒径を意味する。

[0041] シリコン粒子18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。シリコン粒子18の平均粒径が上記範囲を満たすことで、上記範囲を満たさない場合と比較して、充放電時の体積変化が小さくなり粒子割れが抑制されたり、シリコン粒子18がシリケート相16の表面から露出せずに、シリケート相16内に分散させることが容易となるため、例えば、非水電解質とシリコン粒子18との副反応を抑制できたりする。シリコン粒子18の平均粒径は、シリケート含有複合体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18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。

[0042] 非水電解質二次電池用負極活物質としては、シリケート含有複合体10のみを単独で用いてもよいし、その他の活物質と併用してもよい。シリケート含有複合体10の含有量は、例えば、充放電サイクル特性の低下抑制を図りながら、電池の高容量化を図る点で、負極合材層の総量に対して1質量%以上、50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上、45質量%以下であることがより好ましい。他の活物質としては、例えば黒鉛等の炭素材料が好ましい。炭素材料を併用する場合、シリケート含有複合体10と炭素材料との割合は、高容量化及び充放電サイクル特性の低下抑制等の点から、質量比で1:99~30:70が好ましい。

[0043] シリケート含有複合体10の製造方法の一例について説明する。

[0044] (1) シリケート粉末を準備する。例えば、二酸化ケイ素とリチウム化合物とを所定の質量比で混合し、その混合物を、空气中で、400℃~1200℃で加熱することにより、式： $Li_2Si_2O_5 \cdot (x-2)SiO_2$ 、 $Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot (x-2)SiO_2$ 、もしくは $Li_2O \cdot xSiO_2$  ( $2 < x \leq$

18) で表わされるシリケート粉末を得る。また、得られたシリケート粉末を所定の粒径に粉砕することが望ましい。

[0045] (2) シリケート粉末とシリコン粉末とを複合化処理する。例えば、シリケート粉末とシリコン粉末とを、所定の質量比で混合し、この混合物を遊星ボールミルのような粉砕装置を用いて、不活性雰囲気中で攪拌し、シリケート粉末とシリコン粉末とを複合化して（複合化処理）、Si含有シリケート粒子を得る。複合化処理の時間は、例えば、3時間～15時間でよい。

[0046] (3) Si含有シリケート粒子を、気流分級装置により、粉砕・分級する。

[0047] (4) Si含有シリケート粒子と炭素相原料である炭素前駆体（例えば、ピッチ類、樹脂類、熱分解性炭素ガス等）とを、遊星ボールミルのような粉砕装置を用いて、不活性雰囲気中で攪拌する。攪拌時間は、例えば、30分～3時間でよい。

[0048] (5) 攪拌後の混合物を、例えば、不活性雰囲気中で、450℃～1000℃で加熱し、焼成することにより、シリケート含有複合体を得る。このとき、ホットプレスなどで混合物に圧力を印加しながら焼成してもよい。シリケートは、450℃～1000℃では安定で、シリコンとほとんど反応しないので、容量低下は生じても軽微である。また、炭素前駆体は450℃～1000℃では結晶化せず、アモルファスの状態である。

[0049] (6) シリケート含有複合体を、気流分級装置により、粉砕・分級する。

[0050] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、例えば、0.5～2mol/Lである。非水電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0051] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙

げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン (GVL) などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩 ( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$  など)、フッ素含有酸のリチウム塩 ( $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$  など)、フッ素含有酸イミドのリチウム塩 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等)、リチウムハライド ( $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  等) 等が使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] [セパレータ]

セパレータには、例えば、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。

[0054] 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。

[0055] <実験例1>

[シリケート含有複合体の作製]

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを原子比： $\text{Si}/\text{Li}$ が1.05となるように混合し、混合物を950℃、空气中で10時間焼成することにより、式： $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$  ( $x=2.1$ ) で表わされるリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径10 $\mu\text{m}$ になるように粉碎した。

[0056] 平均粒径10 $\mu\text{m}$ のリチウムシリケート ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$ ) と原料シリコン (3N、平均粒径10 $\mu\text{m}$ ) とを、50:50の質量比で混合し

、混合物を遊星ボールミル（フリッチュ社製、P-5）のポット（SUS製、容積：500 mL）に充填し、ポットにSUS製ボール（直径20 mm）を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200 rpmで混合物を50時間複合化処理し、Si含有シリケート粒子を得た。

[0057] 複合化処理により得られたSi含有シリケート粒子を、気流分級装置により、粉碎・分級して、平均粒径0.2 μmのSi含有シリケート粒子を得た。

[0058] 平均粒径0.2 μmのSi含有シリケート粒子を遊星ボールミル（フリッチュ社製、P-5）のポット（SUS製、容積：500 mL）に所定量充填し、また、シリケート含有複合体に占める焼成後の残留炭素（すなわち、炭素相）の質量比率が30%となるように、コールタールピッチをポットに充填した後、ポットにSUS製ボール（直径20 mm）を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、50 rpmで混合物を1時間攪拌した。

[0059] 上記攪拌により得られた混合物を、不活性雰囲気中で、800°C×4時間の条件で焼成することにより、シリケート含有複合体を得た。得られたシリケート含有複合体を、気流分級装置により、粉碎・分級した。その後、篩を用いて平均粒径12 μmのシリケート含有複合体を得た。

[0060] シリケート含有複合体のXRD分析によりSi（111）面に帰属される回折ピークからシェラーの式で算出したシリコン粒子の結晶子サイズは15 nmであった。また、シリケート相の組成を上記方法（高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収法、不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES））により分析したところ、Si/Li比は1.05であり、Si-NMRにより測定される $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の含有量は48質量%であった。また、シリケート含有複合体の粒子断面をSEM写真で観察したところ、シリケート含有複合体は、炭素相内に複数のSi含有シリケート粒子が分散されていること、Si含有シリケート粒子が、シリケート相内に複数のシリコン粒子が分散されていることが確認された。SEM写真で観察したシリケート含有複合体の粒子形態は以下の実験例2～11にお

いても同様であった。

[0061] [負極の作製]

平均粒径  $22 \mu\text{m}$  の黒鉛：平均粒径  $12 \mu\text{m}$  のシリケート含有複合体：ポリアクリル酸：カルボキシメチルセルロース：スチレンブタジエンゴムの質量比が、 $X : Y : 1 : 1 : 1$  となるように、これらを混合した。

$$X = 97 - Y$$

$$Y = 4.8 \div (1 - \text{シリケート含有複合体中の炭素相の質量比})$$

なお、実験例 1 の炭素相の質量比は、炭素相の質量比率が 30% であるので、0.3 となる。

[0062] 上記混合物に、イオン交換水を添加して、固形分 50% の負極合材スラリーを調製した。スラリーの固形分は下式により定義される。

$$\text{スラリーの固形分 (\%)} = (\text{負極合材スラリー中の固形成分 (黒鉛、シリケート含有複合体等)} \div (\text{負極合材スラリー質量})) \times 100$$

[0063] 次に、負極合材スラリーを、銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0064] [正極の作製]

$\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属酸化物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、95 : 2.5 : 2.5 の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を添加した後、混合機 (プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス) を用いて攪拌し、正極合材スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔の表面に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、アルミニウム箔の両面に、密度  $3.6 \text{ g/cm}^3$  の正極合材層が形成された正極を作製した。

[0065] [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、 $\text{LiPF}_6$  を濃度が  $1.0 \text{ mol/L}$  となるように添加して非水電解液を調製した。

[0066] [非水電解質二次電池の作製]

各電極にタブ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配置して、これらを渦巻状に巻回することにより電極体を作製した。この電極体をアルミニウムラミネートフィルムで構成される電池外装体内に入れ、105℃で2時間真空乾燥した後、非水電解液を電池外装体内に注入し、電池外装体を封止して、電池を作製した。

[0067] <実験例2>

シリケート含有複合体に占める炭素相の質量比率が10%となるように、コールタールピッチをポットに充填したこと以外は、実験例1と同様に電池を作製した。

[0068] <実験例3>

シリケート含有複合体に占める炭素相の質量比率が45%となるように、コールタールピッチをポットに充填したこと以外は、実験例1と同様に電池を作製した。

[0069] <実験例4>

複合化処理により得られたSi含有シリケート粒子の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級により、平均粒径1μmに調節したこと以外は、実験例1と同様に電池を作製した。

[0070] <実験例5>

複合化処理により得られたSi含有シリケート粒子の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級により、平均粒径6μmに調節したこと以外は、実験例1と同様に電池を作製した。

[0071] <実験例6>

シリケート含有複合体の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級及び篩により、平均粒径15μmに調節したこと以外は、実験例1と同様に電池を作製した。

[0072] <実験例7>

シリケート含有複合体の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級及び

篩により、平均粒径  $8 \mu\text{m}$  に調節したこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0073] <実験例 8>

シリケート含有複合体の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級及び篩により、平均粒径  $4 \mu\text{m}$  に調節したこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0074] <実験例 9>

コールタールピッチをフェノール樹脂に代えたこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0075] <実験例 10>

複合化処理により得られた Si 含有シリケート粒子の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級により、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  に調節したこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0076] <実験例 11>

複合化処理により得られた Si 含有シリケート粒子の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級により、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  に調節したこと、シリケート含有複合体の平均粒径を、気流分級装置による粉碎・分級及び篩により、平均粒径  $10 \mu\text{m}$  に調節したこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0077] <実験例 12>

シリケート含有複合体を作製せずに、複合化処理により得られた Si 含有シリケート粒子を負極活物質として使用したこと以外は、実験例 1 と同様に電池を作製した。

[0078] <実験例 13>

二酸化ケイ素と炭酸リチウムとを原子比：Si/Li が 1.05 となるように混合し、混合物を  $950^\circ\text{C}$  空气中で 10 時間焼成することにより、式： $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$  ( $x = 2.1$ ) で表わされるリチウムシリケートを得た。得られたリチウムシリケートは平均粒径  $10 \mu\text{m}$  になるように粉碎し

た。

[0079] 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のリチウムシリケート ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$ ) と原料シリコン (3N、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ) とを、50 : 50 の質量比で混合し、混合物を遊星ボールミル (フリッチュ社製、P-5) のポット (SUS製、容積 : 500 mL) に充填し、ポットにSUS製ボール (直径 20 mm) を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、200 rpmで混合物を50時間複合化処理し、Si含有シリケート粒子を得た。

[0080] 複合化処理により得られたSi含有シリケート粒子を、気流分級装置により、粉碎・分級して、平均粒径  $12\ \mu\text{m}$  のSi含有シリケート粒子を得た。

[0081] 平均粒径  $12\ \mu\text{m}$  のSi含有シリケート粒子を遊星ボールミル (フリッチュ社製、P-5) のポット (SUS製、容積 : 500 mL) に所定量充填し、また、シリケート含有複合体に占める焼成後の残留炭素の質量比率が4%となるように、コールタールピッチをポットに充填した後、ポットにSUS製ボール (直径 20 mm) を24個入れて蓋を閉め、不活性雰囲気中で、50 rpmで混合物を1時間攪拌した。

[0082] 上記攪拌により得られた混合物を、不活性雰囲気中で、 $800^\circ\text{C} \times 1$  時間の条件で焼成することによりシリケート含有複合体を得た。その後、篩を用いて粒度分布を調節したシリケート含有複合体を得た。なお、得られたシリケート含有複合体の体積平均粒径は、Si含有シリケート粒子の平均粒径と同程度であった。

[0083] 実験例13のシリケート含有複合体の粒子断面をSEM写真で観察したところ、当該シリケート含有複合体は、シリケート相内に複数のシリコン粒子が分散されているSi含有シリケート粒子の表面に炭素膜が被覆された粒子であることが確認された。

[0084] [充放電サイクル試験]

各実験例の電池に対して、1 It (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの定電圧で電流が1/20 It (40 mA) になるまで定電圧充電した。次に、1 It (800 mA)

の電流で電圧が2.75Vになるまで定電流放電を行った。充電と放電との間の休止期間を10分として、充放電サイクルを200サイクル行い、以下の式に示す容量維持率を測定した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{200サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0085] 表1に、各実験例の充放電サイクル試験に基づく容量維持率の結果をまとめた。なお、容量維持率の値が高いほど、充放電サイクル特性の低下が抑制されたことを示している。

[0086]

[表1]

|        | シリケート含有複合体に占める<br>焼成後の残留炭素の質量比率<br>／ (%) | シリケート含有複合体の炭素質 | Si 含有シリケート粒<br>子の平均粒径 (A)<br>／ (μm) | シリケート含有複合<br>体の平均粒径 (B)<br>／ (μm) | 平均粒径の比 (B/A) | 容量維持率<br>／ (%) |
|--------|--|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------|
| 実験例 1  | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 12                                | 60           | 85             |
| 実験例 2  | 10                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 12                                | 60           | 82             |
| 実験例 3  | 45                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 12                                | 60           | 86             |
| 実験例 4  | 30                                       | コールタールピッチ      | 1                                   | 12                                | 12           | 76             |
| 実験例 5  | 30                                       | コールタールピッチ      | 6                                   | 12                                | 2            | 73             |
| 実験例 6  | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 15                                | 75           | 84             |
| 実験例 7  | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 8                                 | 40           | 86             |
| 実験例 8  | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.2                                 | 4                                 | 20           | 87             |
| 実験例 9  | 30                                       | フェノール樹脂        | 0.2                                 | 12                                | 60           | 83             |
| 実験例 10 | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.1                                 | 12                                | 120          | 84             |
| 実験例 11 | 30                                       | コールタールピッチ      | 0.1                                 | 10                                | 100          | 86             |
| 実験例 12 | 0  | -              | 0.2                                 | -                                 | -            | 71             |
| 実験例 13 | 4  | コールタールピッチ      | 12                                  | ≒12                               | ≒1           | 73             |

[0087] 表1に示すように、実験例1～3及び6～11の容量維持率は、80%を超える高い値を示した。一方、実験例4～5及び12～13の容量維持率は

、80%未満となり、実験例1～3及び6～11と比べて低い値を示した。これらのことから、炭素相と、炭素相に分散した複数のSi含有シリケート粒子とを有するシリケート含有複合体であって、Si含有シリケート粒子は、シリケート相と、前記シリケート相に分散した複数のシリコン粒子とを有し、Si含有シリケート粒子の平均粒径(A)に対するシリケート含有複合体の平均粒径(B)の比(B/A)は、15以上、120以下であるシリケート含有複合体を負極活物質として用いることにより、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

### 符号の説明

[0088] 10 シリケート含有複合体、12 炭素相、14 Si含有シリケート粒子、16 シリケート相、18 シリコン粒子。

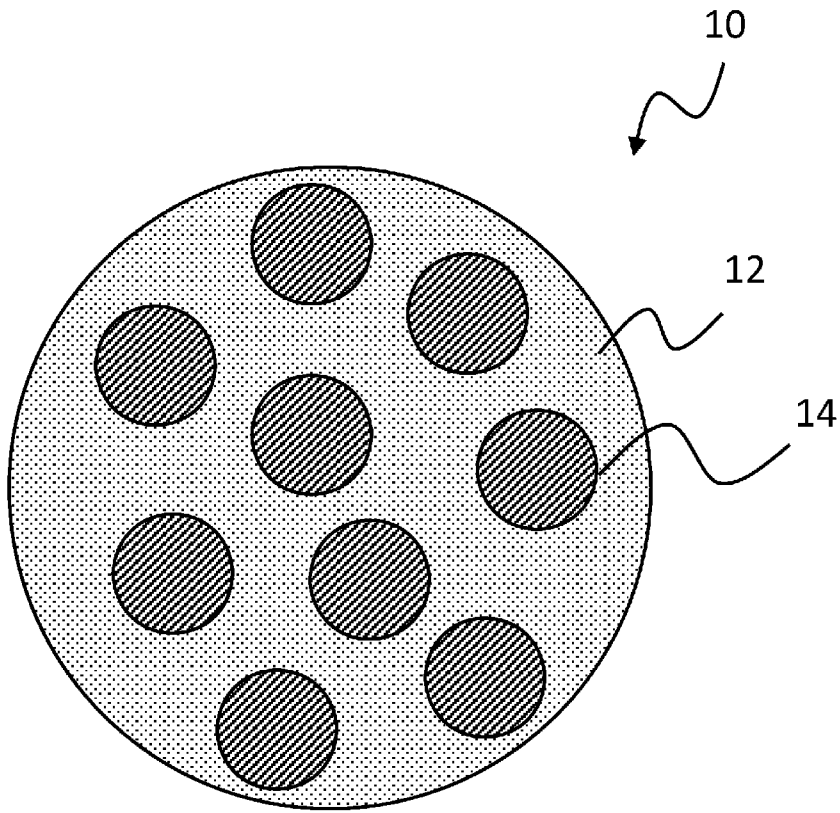
## 請求の範囲

- [請求項1] 炭素相と、前記炭素相に分散した複数のS i含有シリケート粒子とを有するシリケート含有複合体を含み、  
前記S i含有シリケート粒子は、シリケート相と、前記シリケート相に分散した複数のシリコン粒子とを有し、  
前記S i含有シリケート粒子の平均粒径（A）に対する前記シリケート含有複合体の平均粒径（B）の比（B/A）は、15以上、120以下である、非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記S i含有シリケート粒子の平均粒径（A）に対する前記シリケート含有複合体の平均粒径（B）の比（B/A）は、20以上、120以下である、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] 前記炭素相の含有量は、前記シリケート含有複合体の総量に対して、10質量%以上、45質量%以下である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 前記炭素相はアモルファス炭素である、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活物質。
- [請求項5] 前記シリケート含有複合体の平均粒径は、4  $\mu\text{m}$ 以上、15  $\mu\text{m}$ 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] 前記シリケート含有複合体の平均粒径は、4  $\mu\text{m}$ 以上、8  $\mu\text{m}$ 以下である請求項4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S i含有シリケート粒子の平均粒径は、1  $\mu\text{m}$ 以下である、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用負極活物質。
- [請求項8] 前記S i含有シリケート粒子の平均粒径は、200 nm以下である、請求項7に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。
- [請求項9] 請求項1～8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を含む負極合材層を有する負極と、正極と、非水電解質と、を備

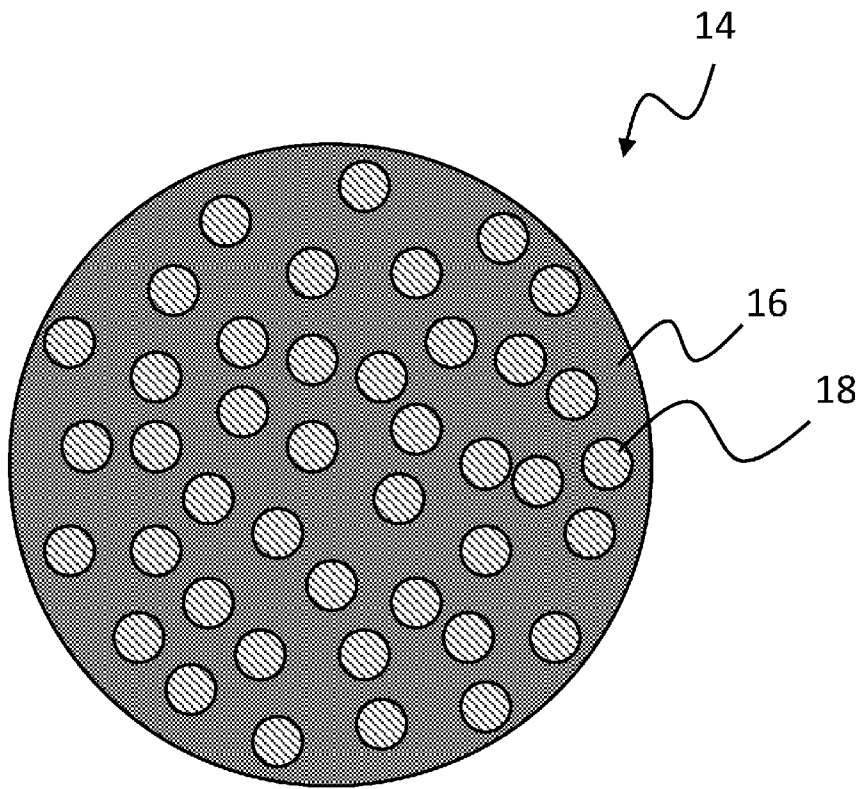
える非水電解質二次電池。

[請求項10] 前記シリケート含有複合体の含有量は、前記負極合材層の総量に対して、1質量%以上、50質量%以下である、請求項9に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025674

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  |   |  |
|---|---|--|
| <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/00</i> (2017.01)i; <i>C01B 33/32</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i<br>FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/13; C01B32/00; C01B33/32   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M4/38; C01B32/00; C01B33/32; H01M4/13; H01M4/36   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X   | JP 2007-059213 A (TOSHIBA CORP) 08 March 2007 (2007-03-08)<br>claims 1-3, paragraphs [0001]-[0008], examples 1-4, fig. 1-4, 7-9 | 1-10   |
| A   | WO 2020/129652 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 25 June 2020 (2020-06-25)                              | 1-10   |
| A   | WO 2020/262436 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 30 December 2020 (2020-12-30)  | 1-10   |
| A   | WO 2015/145521 A1 (TOSHIBA CORP) 01 October 2015 (2015-10-01)   | 1-10   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>13 September 2022</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>20 September 2022</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>  |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

|   |
|---|
| International application No.<br><b>PCT/JP2022/025674</b> |
|---|

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| JP                                     | 2007-059213 | A  | 08 March 2007                     | (Family: none)          |                                   |
| WO                                     | 2020/129652 | A1 | 25 June 2020                      | US                      | 2022/0029151 A1                   |
|  |             |    |                                   | CN                      | 113195406 A                       |
| WO                                     | 2020/262436 | A1 | 30 December 2020                  | EP                      | 3993103 A1                        |
|  |             |    |                                   | CN                      | 114080703 A                       |
| WO                                     | 2015/145521 | A1 | 01 October 2015                   | US                      | 2016/0372753 A1                   |

|   |   |                          |
|---|---|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 4/38(2006.01)i; C01B 32/00(2017.01)i; C01B 33/32(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i;<br>H01M 4/36(2006.01)i<br>FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/36 E; H01M4/13; C01B32/00; C01B33/32   |   |                          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01M4/38; C01B32/00; C01B33/32; H01M4/13; H01M4/36<br>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<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年<br>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<br>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<br>請求項の番号           |
| X   | JP 2007-059213 A (株式会社東芝) 08.03.2007 (2007 - 03 - 08)<br>請求項1-3, 段落[0001]-[0088], 実施例1-4, 図1-4, 7-9 | 1-10                     |
| A   | WO 2020/129652 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25)                                  | 1-10                     |
| A   | WO 2020/262436 A1 (三洋電機株式会社) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30)  | 1-10                     |
| A   | WO 2015/145521 A1 (株式会社 東芝) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01)   | 1-10                     |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |   |                          |
| 国際調査を完了した日  | 13.09.2022  | 国際調査報告の発送日<br>20.09.2022 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>宮田 透 4X 4863<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477                                |                          |

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/JP2022/025674

| 引用文献              | 公表日        | パテントファミリー文献                          | 公表日 |
|-------------------|------------|--------------------------------------|-----|
| JP 2007-059213 A  | 08.03.2007 | (ファミリーなし)                            |     |
| WO 2020/129652 A1 | 25.06.2020 | US 2022/0029151 A1<br>CN 113195406 A |     |
| WO 2020/262436 A1 | 30.12.2020 | EP 3993103 A1<br>CN 114080703 A      |     |
| WO 2015/145521 A1 | 01.10.2015 | US 2016/0372753 A1                   |     |