(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
2024年5月2日(02.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/090206 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/036845

(22) 国際出願日： 2023年10月11日(11.10.2023)

(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 2022-170929 2022年10月25日(25.10.2022) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

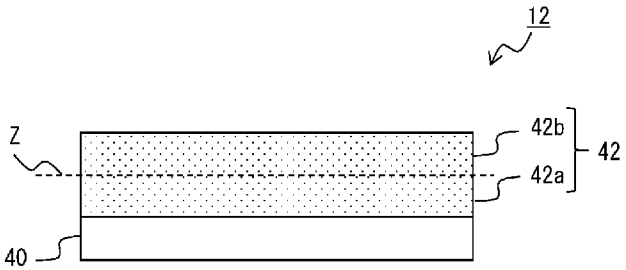
(72) 発明者:長谷川 正樹(**HASEGAWA Masaki**). 坂田 基浩(**SAKATA Motohiro**).

(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ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, CV, 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, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池用負極及び二次電池



(57) **Abstract:** In the present invention, a negative electrode (12) for a secondary battery is characterized by comprising a negative electrode current collector (40) and a negative electrode mixture layer (42) provided on the negative electrode current collector (40), and is characterized in that: the negative electrode mixture layer (42) has a negative electrode active substance and a dicarboxylic acid component that includes a dicarboxylic acid and/or an anhydride thereof; and if the negative electrode mixture layer (42) is divided into two equal parts in the thickness direction to form a lower half region (42a) on the negative electrode current collector (40) side and an upper half region (42b) on the surface side, the content (C_A) of the dicarboxylic acid component in the lower half region (42a) and the content (C_B) of the dicarboxylic acid component in the upper half region (42b) satisfy the relationship $C_A > C_B$.

(57) 要約：二次電池用負極（１２）は、負極集電体（４０）と、負極集電体（４０）上に設けられた負極合材層（４２）と、を備え、負極合材層（４２）は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を有し、負極合材層（４２）を厚み方向において２等分して、負極集電体（４０）側の下半分の領域（４２ａ）と表面側の上半分の領域（４２ｂ）とに分けた場合、下半分の領域（４２ａ）中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、上半分の領域（４２ｂ）中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たすことを特徴とする。

WO 2024/090206 A1

［続葉有］

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池用負極及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、例えば、正極、負極、及び非水電解質を備え、正極と負極との間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う二次電池が広く利用されている。

[0003] 例えば、特許文献１及び２には、負極集電体上に、負極活物質及びジカルボン酸を含む負極合材層が配置された二次電池用負極が開示されている。

[0004] また、例えば、特許文献３には、ＳｉＯｘ（０．３≦ｘ≦１．６）で表されるケイ素酸化物からなる粒子と、該粒子の表面を被覆する樹脂被膜とからなり、当該樹脂被膜が、アクリル酸と、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの酸モノマーとの共重合物である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、水性媒体中に電極活性材料、バインダー及び電子伝導性発生剤を懸濁させる工程を含む負極組成物の製造方法について開示され、前記水性媒体がｐＨ１の非緩衝酸性媒体又は強塩基及び有機酸を加えることによって得られるｐＨ４以下の緩衝酸性媒体であり、前記有機酸としてフマル酸を使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１１－２４９０５８号公報

特許文献2：特開２００４－３３５３７９号公報

特許文献3：特開２０１２－１６４６２４号公報

特許文献4：特表２０１２－５１６５３１号公報

発明の概要

[0007] ところで、本発明者らが鋭意検討したところ、負極合材層にフマル酸等のジカルボン酸を含有させることで、負極合材層と負極集電体との界面抵抗が減少する傾向にあることを見出した。しかし、負極合材層にジカルボン酸を含有させた二次電池用負極では、負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）が低下するという問題が生じることも分かった。負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）が低下すると、導電パスから孤立する負極活物質の粒子が増加することが考えられる。

[0008] そこで、本開示の目的は、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少を図ると共に負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下を抑制することが可能な二次電池用負極及び当該二次電池用負極を備える二次電池を提供することにある。

[0009] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、前記負極合材層は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を有し、前記負極合材層を厚み方向において２等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たすことを特徴とする。

[0010] また、本開示の一態様である二次電池は、上記二次電池用負極を備えることを特徴とする。

[0011] 本開示の一態様によれば、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少を図ると共に負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下を抑制することが可能な二次電池用負極及び当該二次電池用負極を備える二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態の一例である二次電池の断面図である。

[図2]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

[0013] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、前記負極合材層は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を有し、前記負極合材層を厚み方向において２等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たすことを特徴とする。そして、本開示の一態様である二次電池用負極によれば、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少を図ると共に負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下を抑制することが可能となる。上記効果を奏するメカニズムは明らかでないが、以下のことが考えられる。

[0014] 負極活物質表面には、ジカルボン酸由来の被膜が形成されると考えられる。例えば、負極活物質表面の官能基とジカルボン酸のカルボキシル基が化学結合して、カルボン酸が負極活物質に吸着して被膜が形成される。例えば、負極活物質表面の官能基が水酸基であれば、カルボキシル基と水素結合する。そして、負極活物質表面に形成されたジカルボン酸由来の被膜により、負極活物質の電子伝導性が改善され、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少に繋がると考えられる。また、負極集電体の表面でもジカルボン酸由来の被膜が形成されると考えられる。例えば、負極集電体がＣｕ箔等のＣｕ系負極集電体の場合には、Ｃｕとカルボキシル基とが反応して、負極集電体の表面にジカルボン酸由来の被膜が形成される。そして、負極集電体表面にジカルボン酸由来の被膜が形成されることにより、負極集電体の酸化皮膜が破壊される等して、負極集電体の電子伝導性が改善されるため、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少に繋がると考えられる。

[0015] そして、下半分の領域中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満た

す場合、ジカルボン酸成分が負極合材層内に均一に存在している場合（$C_A = C_B$）と比較して、ジカルボン酸成分の含有量が少量でも、負極合材層と負極集電体との界面抵抗を減少させることが可能となる。そして、負極合材層内のジカルボン酸成分の含有量が抑えられることで、負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下抑制に繋がると考えられる。

[0016] さらに、ジカルボン酸として不飽和ジカルボン酸を用いた場合、炭素－炭素二重結合部のπ電子雲の寄与により、負極合材層と負極集電体との界面抵抗のより大きな減少に繋がると考えられる。また、負極合材層と負極集電体との界面抵抗を減少させる点では、不飽和ジカルボン酸とＣｕ系負極集電体との組み合わせが好ましいと考えられる。この組合せにより、さらに負極合材層中へのジカルボン酸成分の含有量を少なくできるため、負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下抑制の効果をより高めることが可能となる。

[0017] 以下、図面を参照しながら、実施形態の一例について詳細に説明する。なお、本開示の二次電池は、以下で説明する実施形態に限定されない。また、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る。

[0018] 図１は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。図１に示す二次電池１０は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回されてなる巻回型の電極体１４と、非水電解質と、電極体１４の上下にそれぞれ配置された絶縁板１８，１９と、上記部材を収容する電池ケース１５と、を備える。電池ケース１５は、有底円筒形状のケース本体１６と、ケース本体１６の開口部を塞ぐ封口体１７とにより構成される。なお、巻回型の電極体１４の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に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。また、電池ケース１５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（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0019] 非水電解質は、例えば、リチウムイオン伝導性を有する電解質であり、液

状の電解質（電解液）でもよいし、固体電解質でもよい。

[0020] 液状の電解質（電解液）は、例えば、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が用いられる。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。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（例えば、フルオロエチレンカーボネート等）を含有していてもよい。電解質塩には、例えば、ＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩が使用される。

[0021] また、固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。無機固体電解質としては、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。なお、非水電解質は一例であって、適用可能であれば水系電解質であってもよい。

[0022] ケース本体１６は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体１６と封口体１７との間にはガスケット２８が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体１６は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体１７を支持する張り出し部２２を有する。張り出し部２２は、ケース本体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。

[0023] 封口体１７は、電極体１４側から順に、フィルタ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は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池１０の内圧が上昇すると、例えば下弁体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し、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。

[0024] 図１に示す二次電池１０では、正極１１に取り付けられた正極リード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リード２１が絶縁板１９の外側を通ってケース本体１６の底部側に延びている。正極リード２０は封口体１７の底板であるフィルタ２３の下面に溶接等で接続され、フィルタ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。負極リード２１はケース本体１６の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体１６が負極端子となる。

[0025] 以下に、正極１１、負極１２、セパレータ１３について詳述する。

[0026] ［負極］

図２は、実施形態の一例である負極の断面図である。負極１２は、負極集電体４０と、負極集電体４０上に設けられた負極合材層４２と、を有する。負極合材層４２は、負極集電体４０の一方の面上に設けられてもよいし、負極集電体４０の両面上に設けられてもよい。

[0027] 負極集電体４０は、例えば、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が用いられる。

[0028] 負極合材層４２は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を含む。なお、以下では、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を、ジカルボン酸及び／又はその無水物と称する場合がある。負極合材層４２は、結着材や導電材等を含むことが好ましい。負極１２は、例えば、負極活物質、

ジカルボン酸成分、結着材等を含む負極合材スラリーを調製し、この負極合材スラリーを負極集電体４０上に塗布、乾燥して負極合材層４２を形成し、この負極合材層４２を圧延することにより作製できる。なお、負極合材層４２の作製方法の詳細は後述する。

[0029] 本実施形態では、図２に示す負極合材層４２を厚み方向において２等分して、負極集電体４０側の下半分の領域４２ａと表面側の上半分の領域４２ｂとに分けた場合、下半分の領域４２ａ中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、上半分の領域４２ｂ中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たす。そして、$C_A > C_B$の関係を満たすことで、前述したように、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗の減少を図ると共に負極合材層４２内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下を抑制することが可能となる。なお、負極合材層４２を厚み方向において２等分したとは、負極集電体４０と負極合材層４２の積層方向を負極合材層４２の厚み方向としたとき、負極合材層４２の厚みの中間Ｚで半分に分割することを意味する。そして、負極合材層４２を厚み方向において２等分して、負極集電体４０から見て近くに位置する負極合材層４２を下半分の領域４２ａとし、負極集電体４０から見て遠くに位置する負極合材層４２を上半分の領域４２ｂとするものである。また、下半分の領域４２ａ中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、下半分の領域４２ａの質量に対する下半分の領域４２ａに含まれるジカルボン酸成分の質量の割合（質量％）である。また、上半分の領域４２ｂ中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）は、上半分の領域４２ｂの質量に対する上半分の領域４２ｂに含まれるジカルボン酸成分の質量の割合（質量％）である。

[0030] 下半分の領域４２ａ中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）に対する上半分の領域中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）の比（C_B / C_A）は、例えば、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗をより減少させたり、或いは負極合材層４２内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下をより抑制したりする点で、０以上、０．７以下であることが好ましく、０以上、

０．５以下であることがより好ましく、０以上、０．３以下であることがより好ましい。

[0031] 下半分の領域４２ａ中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、例えば、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗をより減少させたり、或いは負極合材層４２内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下をより抑制したりする点で、０．１質量％以上、２質量％以下であることが好ましく、０．４質量％以上、１．５質量％以下であることがより好ましい。また、上半分の領域中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）は、例えば、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗をより減少させたり、或いは負極合材層４２内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の低下をより抑制したりする点で、０質量％以上、１．４質量％以下であることが好ましい。

[0032] ジカルボン酸及び／又はその無水物は、例えば、脂肪族ジカルボン酸及び／又はその無水物、或いは芳香族ジカルボン酸及び／又はその無水物等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸及び／又はその無水物は、例えば、飽和ジカルボン酸及び／又はその無水物、不飽和ジカルボン酸及び／又はその無水物等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中では、例えば、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗をより減少させる等の点で、不飽和ジカルボン酸及び／又はその無水物が好ましい。

[0033] 不飽和ジカルボン酸は、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、メチレンコハク酸、シトラコン酸、グルタコン酸、テトラヒドロフタル酸、２－アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸等が挙げられる。これらの中では、例えば、負極合材層４２と負極集電体４０との界面抵抗をより減少させる等の点で、フマル酸、メサコン酸、メチレンコハク酸が好ましい。また、これらは、単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 作製後の負極１２から、ジカルボン酸成分の含有量を算出する方法を説明する。まず、上半分の領域４２ｂの負極合材層４２を削り取り、削り取った

試料をアルコール溶液に投入して、試料に含まれるジカルボン酸成分を溶出させる。なお、負極合材層４２に含まれるジカルボン酸成分は、リチウム等と結合してジカルボン酸塩の状態で存在している場合があるが、その場合には、アルコール溶液を純水に代えることが望ましい。そして、ジカルボン酸成分が溶出した溶液を用いてＧＣＭＳ測定を行うことにより、ジカルボン酸成分を定量し、上半分の領域４２ｂ中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）を算出する。また、下半分の領域４２ａの負極合材層４２を削り取り、上記と同様の手順を行い、下半分の領域４２ａ中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）を算出する。

[0035] 負極活物質は、例えば、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであり、具体的には、炭素材料、リチウムと合金を形成することが可能な金属、その金属を含む合金又はその金属を含む化合物等が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料等が挙げられる。リチウムと合金を形成することが可能な金属、その金属を含む合金又はその金属を含む化合物としては、Ｓｉ含有材料、Ｓｎ含有材料、Ｔｉ含有材料等の公知の材料が挙げられる。負極活物質は、例えば、電池の高容量化や充放電サイクル特性等の点で、黒鉛材料及びＳｉ含有材料を含むことが好ましい。

[0036] Ｓｉ含有材料は、例えば、Ｓｉ、Ｓｉ合金、Ｓｉ化合物等が挙げられる。また、Ｓｉ含有材料は、例えば、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相（１つの観点ではシリコン粒子）とを含む複合粒子でもよい。イオン伝導相は、イオンを伝導する相であり、例えば、シリケート相、炭素相、酸化シリコン相等が挙げられる。Ｓｉ含有材料は、例えば、充放電サイクル特性の点で、炭素相と、前記炭素相内に分散しているシリコン相とを有する第１複合粒子、シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているシリコン相とを有する第２複合粒子、酸化シリコン相と、前記酸化シリコン相内に分散しているシリコン相とを有する第３複合粒子のうちの少なくともいずれか１つを含むことが好ましい。

[0037] 炭素相は、例えば、非晶質炭素（無定形炭素）で構成されてもよい。炭素

層を構成する非晶質炭素は、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びその他の非晶質炭素等が挙げられる。非晶質炭素は、Ｘ線回折法によって測定される（００２）面の平均面間隔d_{002}が０．３４ｎｍを超える炭素材料である。

[0038] 酸化シリコン相の主成分（例えば９５質量％以上、１００質量％以下）は、二酸化ケイ素であってもよい。酸化シリコン相とこれに分散しているシリコン相とを含む複合粒子の組成は、全体として、SiO_xで表すことができる。SiO_xは、ケイ素の微粒子がアモルファス状のSiO_2中に分散した構造を有している。ケイ素に対する酸素の含有比率ｘは、例えば、０．５≦ｘ＜２．０が好ましく、０．８≦ｘ≦１．５がより好ましい。

[0039] シリケート相は、以下の（１）および／または（２）の条件を満たしてもよい。

（１）シリケート相は、アルカリ金属元素および第２族元素（長周期型周期表の第２族元素）からなる群より選択される少なくとも１種を含む。

（２）シリケート相は、元素Ｌを含む。当該元素Ｌは、Ｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、ランタノイド、Ｙ、Ｔｉ、Ｐ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｃｏ、Ｅｒ、Ｆ、及びWからなる群より選択される少なくとも１種である。なお、ランタノイドは、原子番号５７のランタン（Ｌａ）から原子番号７１のルテチウム（Ｌｕ）までの１５の元素の総称である。

[0040] 上記の条件（１）に関して、アルカリ金属元素は、例えば、リチウム（Ｌｉ）、カリウム（Ｋ）、及びナトリウム（Ｎａ）が挙げられる。第２族元素は、例えば、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）が挙げられる。アルカリ金属元素および／または第２族元素を含むことによって、シリケート相の不可逆容量が低減される場合がある。リチウムを含むシリケート相（以下、「リチウムシリケート相」と称する場合がある）は、例えば、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高い点で好ましい。

[0041] リチウムシリケート相は、Ｌｉ、ＳｉおよびＯを含む酸化物相であればよ

く、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるＳｉに対するＯの原子比：Ｏ／Ｓｉは、例えば、２より大きく、４未満である。好ましくは、Ｏ／Ｓｉは、２より大きく、３未満である。リチウムシリケート相におけるＳｉに対するＬｉの原子比：Ｌｉ／Ｓｉは、例えば、０より大きく、４未満である。

[0042] リチウムシリケート相は、式：$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$（０＜ｚ＜２）で表されるリチウムシリケート相を含んでもよく、当該リチウムシリケート相で構成されてもよい。ｚは、０＜ｚ＜１の関係を満たすことが好ましく、ｚ＝１／２（すなわち、$Li_2Si_2O_5$）がより好ましい。

[0043] また、Ｓｉ含有材料は、イオン伝導相と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相とを含む複合粒子と、複合粒子の表面の少なくとも一部を覆うコーティング層とを含んでもよい。

[0044] 複合粒子の表面に存在するコーティング層は、例えば、導電層が含まれる。複合粒子の表面に導電層を形成することによって、Ｓｉ含有材料の導電性を高めることができる場合がある。導電層を構成する導電性材料としては、炭素を含有する導電性材料が好ましい。炭素を含有する導電性材料の例には、導電性炭素材料が含まれる。導電性炭素材料は、例えば、カーボンブラック、黒鉛、結晶性の低い無定形炭素（非晶質炭素）等が挙げられる。無定形炭素は、充放電で体積変化するシリコン相に対する緩衝作用が大きい点で好ましい。無定形炭素は、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）でもよく、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）でもよい。カーボンブラックは、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。導電層の厚さは、例えば、１～２００ｎｍの範囲でよい。導電層の厚さは、ＳＥＭ又はＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）を用いたＳｉ含有材料の断面観察により計測できる。

[0045] Ｓｉ含有材料の含有量は、例えば、電池の高容量化或いは充放電サイクル特性の点で、負極活物質の総質量に対して、１質量％以上、２０質量％以下であることが好ましく、５質量％以上、１５質量％以下であることがより好ましい。

[0046] 結着材としては、例えば、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、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、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）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] 導電材は、例えば、カーボンブラック（ＣＢ）、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] 負極合材層４２の作製方法の一例を説明する。例えば、負極活物質、ジカルボン酸、結着材を、水等の溶媒と共に混合して、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーを調製する。また、当該スラリーとは別に、負極活物質、結着材、及び必要に応じてジカルボン酸を、水等の溶媒と共に混合して、上半分の領域４２ｂ用の負極合材スラリーを調製する。なお、上半分の領域４２ｂ用の負極合材スラリーにジカルボン酸を添加する場合には、当該スラリー中のジカルボン酸の含有量が、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリー中のジカルボン酸の含有量より小さくなるように調整する。そして、負極集電体４０の両面に、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーを塗布、乾燥した後、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーにより形成された塗膜の上に、上半分の領域４２ｂ用の負極合材スラリーを塗布、乾燥することにより、負極合材層４２を形成することができる。上記方法では、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーを塗布、乾燥させてから、上半分の領域４２ｂ用の負極合材スラリーを塗布したが、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーを塗布後、乾燥前に、上半分の領域４２ｂ用の負極合材スラリーを塗布してもよいし、下半分の領域４２ａ用の負極合材スラリーと上半分の領域４

２ｂ用の負極合材スラリーを同時に塗布してもよい。

[0049] 負極合材スラリーの乾燥温度は、例えば、ジカルボン酸が分解・気化（例えば、昇華）する温度未満とすることが望ましい。本開示では、負極合材スラリーの乾燥温度をジカルボン酸が分解・気化する温度以上とすることを禁止するものではないが、ジカルボン酸が分解・気化する温度以上で乾燥する場合、負極合材層４２内からジカルボン酸が完全に消失しないように注意する必要がある。

[0050] 負極合材スラリーを得る際の原料の混合は、例えば、カッターミル、ピンミル、ビーズミル、微粒子複合化装置（タンク内部で高速回転する特殊形状を有するローターと衝突板の間でせん断力が生み出される装置）、造粒機、二軸押出混練機やプラネタリミキサーといった混練機等が挙げられる。

[0051] 負極合材スラリーの塗布は、例えば、スリットダイコーター、リバースロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、およびディップコーターなどが用いられる。

[0052] 塗膜の圧延は、例えば、ロールプレス機によって、塗膜が所定の厚みになるまで、所定の線圧で数回行えばよい。

[0053] ［正極］

正極１１は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極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、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む。

[0054] 正極１１は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布、乾燥して正極合材層を形成した後、圧延ローラ等により、この正極合材層を圧縮する圧縮工程を行うことにより作製できる。

[0055] 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_x

CoO_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、$0<x\leqq1.2$、$0<y\leqq0.9$、$2.0\leqq z\leqq2.3$）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。二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、Li_xNiO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$（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、$0<x\leqq1.2$、$0<y\leqq0.9$、$2.0\leqq z\leqq2.3$）等のリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。

[0056] 導電材は、例えば、カーボンブラック（CB）、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（CNT）、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0057] 結着材は、例えば、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、スチレン－ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、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）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] ［セパレータ］

セパレータ13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等が用いられる。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系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレ

ータ１３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、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] ＜実施例＞

［負極の作製］

黒鉛粒子が９０質量部、Ｓｉ含有材料が１０質量部となるように混合し、これを負極活物質とした。負極活物質９８質量部、カルボキシメチルセルロース１質量部、スチレン－ブタジエンゴム１質量部、フマル酸１．４６質量部を混合して、任意の水と混ぜて、下半分の領域用の負極合材スラリーを調製した。また、上記負極活物質９８質量部、カルボキシメチルセルロース１質量部、スチレン－ブタジエンゴム１質量部、フマル酸０．７２質量部を混合して、任意の水と混ぜて、上半分の領域用の負極合材スラリーを調製した。

[0061] 下半分の領域用の負極合材スラリーを銅箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、塗膜上に上半分の領域用の負極合材スラリーを塗布、乾燥して、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、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。各負極合材スラリーの塗布厚を同じ厚みに設定した。また、乾燥時の温度を１５０℃に設定し、フマル酸の昇華を抑えた。したがって、下半分の領域中のフマル酸の含有量（C_A）は、下半分の領域用の負極合材スラリーの固形分中のフマル酸の含有量と同じであると推定され、１．４６質量％である。また、上半分の領域中のフマル酸の含有量（C_B）は、上半分の領域用の負極合材スラリーの固形分中のフマル酸の含有量と同じであると推定され、０．７２質量％である。

[0062] ＜比較例１＞

上記負極活物質９８質量部、カルボキシメチルセルロース１質量部、スチレン－ブタジエンゴム１質量部を混合して、任意の水と混ぜて、負極合材スラリーを調製した。この負極合材スラリーを、銅箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、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。負極合材層における下半分の領域中のフマル酸の含有量（C_A）及び上半分の領域中のフマル酸の含有量（C_B）はいずれも、０質量％である。

[0063] ＜比較例２＞

比較例１で使用した負極合材スラリーを下半分の領域用の負極合材スラリーとして用いたこと、上半分の領域用の負極合材スラリーの調製において、フマル酸の添加量を０．７５質量部としたこと以外は、実施例と同様に負極を作製した。したがって、下半分の領域中のフマル酸の含有量（C_A）は、０質量％であり、上半分の領域中のフマル酸の含有量（C_B）は、０．７５質量％である。

[0064] ＜比較例３＞

上記負極活物質９８質量部、カルボキシメチルセルロース１質量部、スチレン－ブタジエンゴム１質量部、フマル酸１．５７質量部を混合して、任意の水と混ぜて、負極合材スラリーを調製した。この負極合材スラリーを、銅箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、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。乾燥時の温度を１５０℃に設定し、フマル酸の昇華を抑えた。したがって、負極合材層における下半分の領域中のフマル酸の含有量（C_A）及び上半分の領域中のフマル酸の含有量（C_B）はいずれも、１．５７質量％である。

[0065] ［界面抵抗（Ω・ｃｍ^2）の測定］

ＨＩＯＫＩ社製の電極抵抗測定システムＲＭ２６１０を用いて、実施例及び比較例１，２の各負極における負極合材層と負極集電体との界面抵抗（Ω・ｃｍ^2）を測定した。当該界面抵抗の測定原理は、特開２０１６－２７３１１号公報に基づくものである。表１に、実施例及び比較例１，２の各負極に

おける負極合材層と負極集電体との界面抵抗の結果をまとめた。

[0066] [表1]

	フマル酸の含有量		負極合材層と負極集電体の界面抵抗
	上半分の領域 C_B（質量%）	下半分の領域 C_A（質量%）	Ω・ｃｍ^2
実施例	0.72	1.46	0.000983
比較例１	0	0	0.001576
比較例２	0.75	0	0.001745

[0067] ［負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の測定］

レスカ社製のタッキング試験機ＴＡＣ－ＩＩを用いて、実施例、比較例１，３の各負極における負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）を測定した。具体的な測定条件等は下記の通りである。作製した負極を所定サイズ（２ｃｍ×３ｃｍ）にカットしたものを試験サンプルとした。そして、接着面積２ｍｍφの金属棒の先端に日東製両面テープ＃５１５を貼り、試験サンプルに４００ｇｆの予加重で１０秒間押さえた後、６００ｍｍ／ｍｉｎの速さで剥がした。このとき、前記テープ表面に一部の負極活物質の粒子が接着した状態となり、負極合材層内の負極活物質粒子の間で引き剥がされることとなる。この際の、剥がすのに必要な応力を負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）とした。表２に、実施例及び比較例１，３の各負極における負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の結果をまとめた。但し、表２では、比較例１の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の値を基準（１００）として、他の実施例及び比較例３の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）の値を相対値として示している。

[0068] [表2]

	フマル酸の含有量		負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）
	上半分の領域 C_B（質量%）	下半分の領域 C_A（質量%）	
実施例	0.72	1.46	108
比較例１	0	0	100
比較例３	1.75	1.75	85

[0069] 負極合材層において、下半分の領域中のジカルボン酸成分の含有量（C_A）

と、上半分の領域中のジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たす実施例は、ジカルボン酸成分を含まない比較例１と比べて、負極合材層と負極集電体との界面抵抗は減少し、負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）は同程度であった。なお、$C_A < C_B$の関係を満たす比較例２は、比較例１と比べて、負極合材層と負極集電体との界面抵抗の減少は見られず、同程度であった。また、下半分の領域及び上半分の領域の両方にジカルボン酸成分を含むが、$C_A = C_B$の関係を満たす比較例３は、比較例１と比べて、負極合材層内の負極活物質の粒子同士の結着力（密着力）が１５％も低下した。

[0070] ［付記］

（１）

負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、

前記負極合材層は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を有し、

前記負極合材層を厚み方向において２等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たす、二次電池用負極。

（２）

前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）に対する前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）の比（C_B / C_A）は０以上、０．７以下である、上記（１）に記載の二次電池用負極。

（３）

前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）に対する前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）の比（C_B / C_A）は０以上、０．５以下である、上記（２）に記載の二次電池用負極。

（４）

前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、０．１質

量％以上、２質量％以下である、上記（１）～（３）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（５）

前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、０．４質量％以上、１．５質量％以下である、上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（６）

前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）は、０質量％以上、１．４質量％以下である、上記（１）～（５）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（７）

前記ジカルボン酸は不飽和ジカルボン酸である、上記（１）～（６）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（８）

前記負極活物質は、黒鉛材料及びＳｉ含有材料を含む、上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（９）

前記不飽和ジカルボン酸は、フマル酸、メサコン酸及びメチレンコハク酸のうちの少なくともいずれか１つを含む、上記（７）に記載の二次電池用負極。

（１０）

Ｓｉ含有材料は、炭素相と、前記炭素相内に分散しているシリコン相とを有する第１複合粒子、シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているシリコン相とを有する第２複合粒子、酸化シリコン相と、前記酸化シリコン相内に分散しているシリコン相とを有する第３複合粒子のうちの少なくともいずれか１つを含む、上記（１）～（９）のいずれか１つに記載の二次電池用負極。

（１１）

前記第２複合粒子の前記シリケート相は、式：$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$（０＜ｚ＜２）で表されるリチウムシリケート相を含む、上記（１０）に記載の二次電池用負極。

（１２）

上記（１）～（１１）のいずれか１つに記載の二次電池用負極を備える、二次電池。

符号の説明

[0071] １０　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　ケース本体、１７　封口体、１８，１９　絶縁板、２０　正極リード、２１　負極リード、２２　張り出し部、２３　フィルタ、２４　下弁体、２５　絶縁部材、２６　上弁体、２７　キャップ、２８　ガスケット、４０　負極集電体、４２　負極合材層、４２ａ　下半分の領域、４２ｂ　上半分の領域。

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材層と、を備え、

前記負極合材層は、負極活物質と、ジカルボン酸及びその無水物のうちの少なくともいずれか一方を含むジカルボン酸成分と、を有し、

前記負極合材層を厚み方向において２等分して、前記負極集電体側の下半分の領域と表面側の上半分の領域とに分けた場合、前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）と、前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）とが、$C_A > C_B$の関係を満たす、二次電池用負極。

[請求項2] 前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）に対する前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）の比（C_B / C_A）は０以上、０．７以下である、請求項１に記載の二次電池用負極。

[請求項3] 前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）に対する前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）の比（C_B / C_A）は０以上、０．５以下である、請求項２に記載の二次電池用負極。

[請求項4] 前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、０．１質量％以上、２質量％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極。

[請求項5] 前記下半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_A）は、０．４質量％以上、１．５質量％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極。

[請求項6] 前記上半分の領域中の前記ジカルボン酸成分の含有量（C_B）は、０質量％以上、１．４質量％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極。

[請求項7] 前記ジカルボン酸は不飽和ジカルボン酸である、請求項１～３のい

ずれか１項に記載の二次電池用負極。

[請求項8] 前記負極活物質は、黒鉛材料及びＳｉ含有材料を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極。

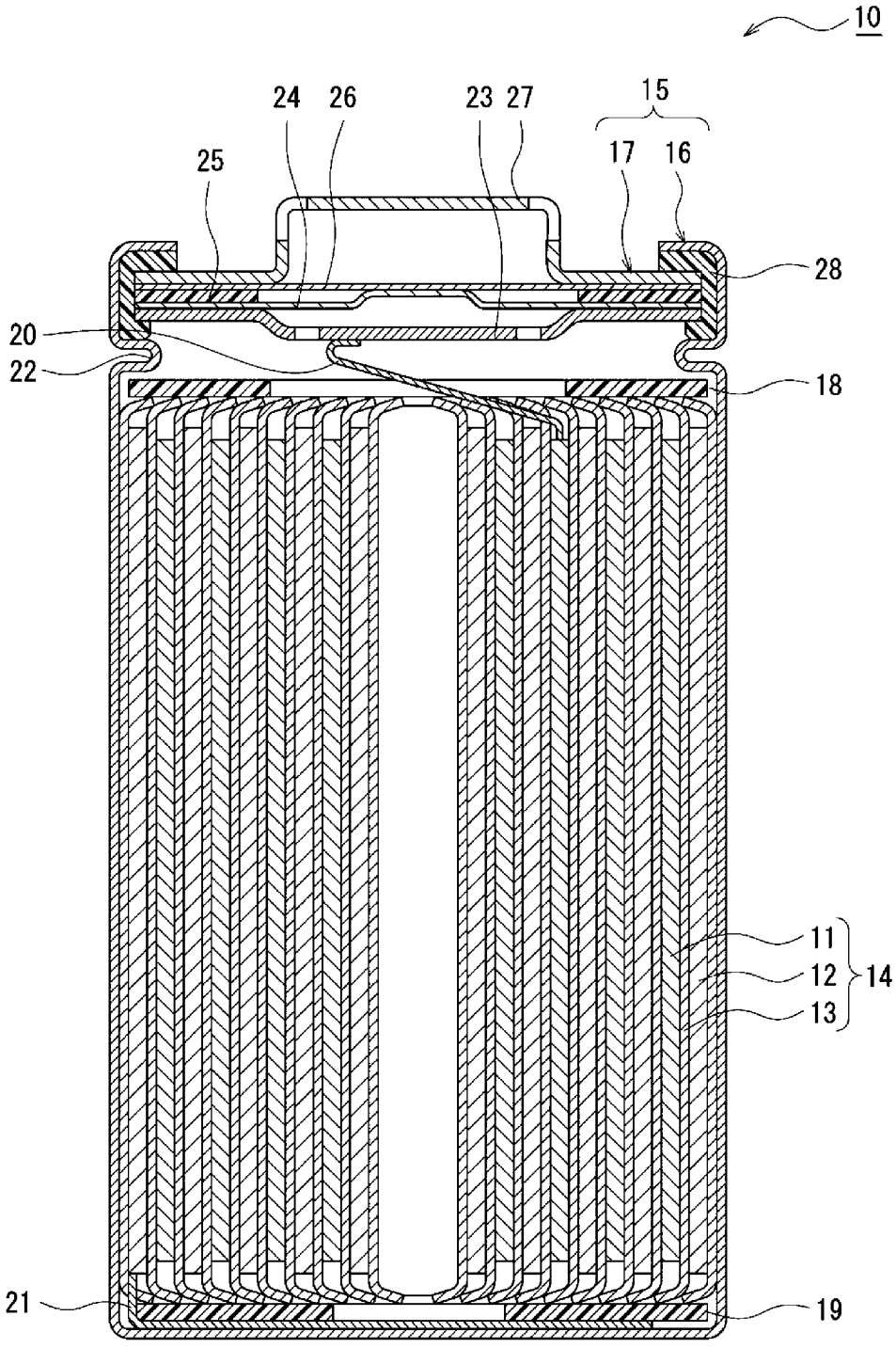
[請求項9] 前記不飽和ジカルボン酸は、フマル酸、メサコン酸及びメチレンコハク酸のうちの少なくともいずれか１つを含む、請求項７に記載の二次電池用負極。

[請求項10] Ｓｉ含有材料は、炭素相と、前記炭素相内に分散しているシリコン相とを有する第１複合粒子、シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているシリコン相とを有する第２複合粒子、酸化シリコン相と、前記酸化シリコン相内に分散しているシリコン相とを有する第３複合粒子のうちの少なくともいずれか１つを含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極。

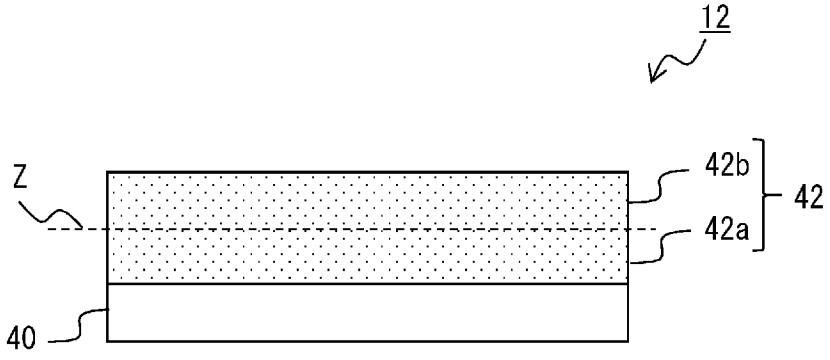
[請求項11] 前記第２複合粒子の前記シリケート相は、式：$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$（０＜ｚ＜２）で表されるリチウムシリケート相を含む、請求項１０に記載の二次電池用負極。

[請求項12] 請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池用負極を備える、二次電池。

[図1]


10
24
26
23
27
15
17
16
25
28
20
22
18
11
12
13
14
21
19

[図2]


12
Z
42b
42
42a
40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/036845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/133***(2010.01)i; ***H01M 4/134***(2010.01)i; ***H01M 4/136***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i

FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/587; H01M4/38 Z; H01M4/136; H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/136; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	CN 101436677 A (BYD CO., LTD.) 20 May 2009 (2009-05-20) example 2	1-3, 6, 8, 12
Y		7-11
Y	JP 2020-184473 A (KURARAY CO) 12 November 2020 (2020-11-12) claims 1-4, example 2	7, 9
Y	WO 2020/203420 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08) claims 1-3, paragraph [0030], example 1	8, 10-11
Y	WO 2021/199587 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07) claims 1-11, example 1	8, 10-11

☑ 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
15 December 2023	**26 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/009239 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 10 January 2019 (2019-01-10) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2016-110900 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 June 2016 (2016-06-20) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2004-006188 A (SONY CORP) 08 January 2004 (2004-01-08) entire text, all drawings	1-12
A	WO 2021/172443 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 September 2021 (2021-09-02) entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/036845

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 101436677 A	20 May 2009	(Family: none)	
JP 2020-184473 A	12 November 2020	(Family: none)	
WO 2020/203420 A1	08 October 2020	US 2022/0173389 A1 claims 1-3, paragraph [0034], example 1 CN 113646922 A	
WO 2021/199587 A1	07 October 2021	US 2023/0111143 A1 claims 1-11, example 1 EP 4131491 A1 CN 115398674 A	
WO 2019/009239 A1	10 January 2019	US 2020/0144603 A1 entire text, all drawings EP 3651241 A1 CN 110832678 A	
JP 2016-110900 A	20 June 2016	US 2016/0164096 A1 entire text, all drawings KR 10-2016-0069996 A	
JP 2004-006188 A	08 January 2004	(Family: none)	
WO 2021/172443 A1	02 September 2021	US 2023/0078924 A1 entire text, all drawings EP 4113651 A1 CN 115152049 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/036845

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/587; H01M4/38 Z; H01M4/136; H01M4/58

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））

H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/136; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	CN 101436677 A (BYD CO., LTD.) 20.05.2009 (2009-05-20) 実施例2	1-3,6,8,12
Y		7-11
Y	JP 2020-184473 A (株式会社クラレ) 12.11.2020 (2020-11-12) 請求項1-4, 実施例2	7,9
Y	WO 2020/203420 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 請求項1-3, 段落0030, 実施例1	8,10-11
Y	WO 2021/199587 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 07.10.2021 (2021-10-07) 請求項1-11, 実施例1	8,10-11
A	WO 2019/009239 A1 (株式会社村田製作所) 10.01.2019 (2019-01-10) 全文全図	1-12

☑ 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
“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
15.12.2023	26.12.2023

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）
鈴木　雅雄 4X 3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2016-110900 A（三星エスディアイ株式会社）20.06.2016（2016-06-20） 全文全図	1-12
A	JP 2004-006188 A（ソニー株式会社）08.01.2004（2004-01-08） 全文全図	1-12
A	WO 2021/172443 A1（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 全文全図	1-12

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/JP2023/036845

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 101436677 A	20.05.2009	（ファミリーなし）	
JP 2020-184473 A	12.11.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/203420 A1	08.10.2020	US 2022/0173389 A1 請求項1-3，段落0034，実施例1 CN 113646922 A	
WO 2021/199587 A1	07.10.2021	US 2023/0111143 A1 請求項1-11，実施例1 EP 4131491 A1 CN 115398674 A	
WO 2019/009239 A1	10.01.2019	US 2020/0144603 A1 全文全図 EP 3651241 A1 CN 110832678 A	
JP 2016-110900 A	20.06.2016	US 2016/0164096 A1 全文全図 KR 10-2016-0069996 A	
JP 2004-006188 A	08.01.2004	（ファミリーなし）	
WO 2021/172443 A1	02.09.2021	US 2023/0078924 A1 全文全図 EP 4113651 A1 CN 115152049 A	