

(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7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

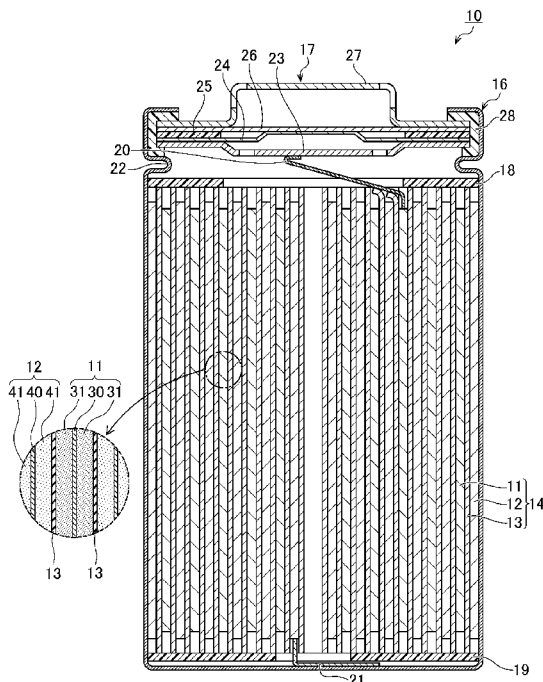
WO 2024/142695 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042178
- (22) 国際出願日: 2023年11月24日(24.11.2023)
- (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 2022-211390 2022年12月28日(28.12.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP];
〒5708511 大阪府守口市松下町1番
1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井上 晃輔 (INOUE Kosuke). 長田 かおる (NAGATA Kaoru). 小笠原 毅 (OGASAWARA Takeshi). 井之上 勝哉 (INOUE Katsuya). 河北 晃宏 (KAWAKITA Akihiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A method for producing a positive-electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary batteries according to one aspect of the present disclosure is characterized by including a water washing step in which a lithium-containing transition metal composite oxide containing Ni is washed with water and dehydrated to obtain a cake-like composition having a water content of 3-10% inclusive, an addition step in which a powdery sulfonic acid compound is added to the cake-like composition, and a heat treatment step in which the composition obtained in the addition step is heat-treated, and by further including an stirring step in which the composition before being subjected to the heat treatment step is stirred to disperse the sulfonic acid compound over the surface of the lithium-containing transition metal composite oxide.

(57) 要約: 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、Niを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水して含水率3%以上、10%以下のケーキ状組成物を得る水洗工程と、ケーキ状組成物に、粉末状のスルホン酸化合物を添加する添加工程と、添加工程で得られた組成物を熱処理する熱処理工程とを含み、熱処理工程前の組成物を攪拌し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を分散させる攪拌工程をさらに含むことを特徴とする。

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,
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：非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の正極活物質には、リチウム含有遷移金属複合酸化物が使用されている。例えば、特許文献1には、チタン酸リチウムの表面にスルホン酸リチウム塩化合物が付着した正極活物質が開示されており、この正極活物質は高温保存特性に優れると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-6164号公報

発明の概要

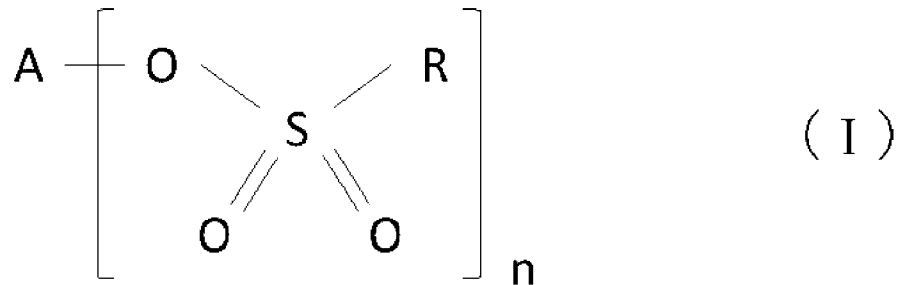
[0004] ところで、正極活物質に含まれるリチウム含有遷移金属複合酸化物において、Niの含有率を高くして、高価なCoの含有率を低くするという設計が考えられる。しかしながら、このようなりチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた二次電池では、反応抵抗が増加し、出力特性が低下する虞がある。特許文献1の技術は、反応抵抗の低減については考慮しておらず、未だ改善の余地がある。

[0005] そこで、本開示の目的は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の低抵抗化を図ることで、従来よりも出力特性が向上した非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することである。

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、Niを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水して含水率3%以上、10%以下のケーキ状組成物を得る水洗工程と、ケーキ状組成物に、式(1)で表される粉末状のスルホン酸化合物を添加する添加工程と、添加工

程で得られた組成物を熱処理する熱処理工程とを含み、熱処理工程前の組成物を攪拌し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を分散させる攪拌工程をさらに含む。

[化1]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

[0007] 本開示の一態様によれば、低抵抗な非水電解質二次電池用正極活物質が得られる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]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。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明者らの検討の結果、正極活物質として用いられるリチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面に、上記式(I)で表されるスルホン酸化合物を存在させることにより、反応抵抗を低減できることが明らかとなった。リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物は電解質との親和性が高いため、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面での反応抵抗が低減されたと推察される。

[0010] しかしながら、スルホン酸化合物をリチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面に単に存在させるだけでは、反応抵抗の低減効果が十分に発揮されないことが明らかとなった。具体的には、スルホン酸化合物がリチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面に均一に存在せず、粒子表面に局所的に存在す

る場合、反応抵抗の低減効果を十分に発揮できない。そこで、本発明者らは、さらに検討を重ね、以下に示す態様の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を想到するに至った。

[0011] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、Niを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水して含水率3%以上、10%以下のケーキ状組成物を得る水洗工程と、熱処理工程前の組成物を攪拌し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を分散させる攪拌工程をさらに含むことを特徴とする。含水率3%以上、10%以下のケーキ状組成物に粉末状のスルホン酸化合物を添加し、熱処理工程前に攪拌工程を導入することで、スルホン酸化合物がリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面を均一に覆うため、反応抵抗を効果的に低減させることができる。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本開示の実施形態の一例について詳説するが、本開示は以下で説明する実施形態に限定されない。

[0013] 本開示の実施形態の一例である非水電解質二次電池の製造方法によって製造される非水電解質二次電池として、巻回型の電極体が、円筒形の外装体に收容された円筒形電池を例示する。なお、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。また、外装体は円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、金属層およ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。

[0014] 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に示すように、非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14および非水電解質を收容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、およびセパレータ13を有し、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶16は、軸方向一端側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶16の開口は、封口体17によって塞がれている。以下で

は、説明の便宜上、電池の封口体 17 側を上、外装缶 16 の底部側を下とする。

[0015] 非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有する。非水電解質は、液状の電解質（電解液）であってもよく、固体電解質であってもよい。

[0016] 液状の電解質（電解液）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、およびこれらの 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）、およ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、LiPF₆等のリチウム塩が使用される。

[0017] 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。

[0018] 電極体 14 を構成する正極 11、負極 12、およびセパレータ 13 は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体 14 の径方向に交互に積層される。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 よりも長さ方向および幅方向に長く形成される。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2枚配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。

[0019] 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、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣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。

[0020] 外装缶16と封口体17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。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部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。封口体17は、溝入部22と、封口体17に対して加締められた外装缶16の開口端部とにより、外装缶16の上部に固定される。

[0021] 封口体17は、電極体14側から順に、内部端子板23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、およびキャップ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氣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。

[0022] 以下、電極体14を構成する正極11、負極12、セパレータ13について、特に正極11を構成する正極活物質について詳説する。

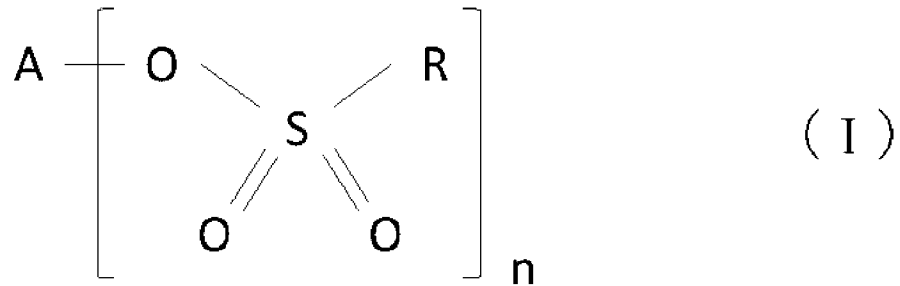
[0023] [正極]

正極 11 は、正極芯体 30 と、正極芯体 30 の表面に設けられた正極合剤層 31 とを有する。正極芯体 30 には、アルミニウムなどの正極 11 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表面に配置したフィルム等を用いることができる。正極合剤層 31 は、正極活物質、導電剤、および結着剤を含み、正極リード 20 が接続される部分を除く正極芯体 30 の両面に設けられることが好ましい。正極 11 は、例えば、正極活物質、導電剤、および結着剤を含む正極合剤スラリーを正極芯体 30 の表面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層 31 を正極芯体 30 の両面に形成することにより作製できる。

[0024] 正極合剤層 31 に含まれる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー、グラフェンなどの炭素材料が例示できる。正極合剤層 31 に含まれる結着剤としては、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) 等の含フッ素樹脂、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。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩、ポリエチレンオキシド等が併用されてもよい。導電剤および結着剤の含有率は、それぞれ、正極合剤層 31 の質量に対して、例えば 0.1 ~ 5.0 質量%である。

[0025] 正極 11 は、リチウム含有遷移金属複合酸化物と、当該複合酸化物の粒子表面に存在するスルホン酸化合物とを含む。粒子表面にスルホン酸化合物が付着したリチウム含有遷移金属複合酸化物は、正極活物質として機能する。スルホン酸化合物は、式 (1) で表される化合物である。

[化2]



式中、Aは第1族又は第2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。

。

[0026] 式(I)で表されるスルホン酸化合物(以下、単に「スルホン酸化合物」という場合がある)は、正極11における反応抵抗を低減し、電池の出力特性を向上させる。また、低抵抗化に伴い、充放電深度を深くすることが可能となり、高容量化を実現できる。スルホン酸化合物は極少量であっても当該効果を発揮するが、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して0.01質量%以上の量で複合酸化物の粒子表面に存在させることが好ましい。スルホン酸化合物の含有率は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、0.05質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が特に好ましい。

[0027] スルホン酸化合物の含有率の上限は、特に限定されないが、非水電解質二次電池10のサイクル特性の観点から、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して2.0質量%が好ましく、1.5質量%がより好ましく、1.0質量%が特に好ましい。スルホン酸化合物は、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して0.05~1.50質量%、又は0.1~1.0質量%の量で存在している。

[0028] 正極活物質は、粒子表面にスルホン酸化合物が付着したリチウム含有遷移金属複合酸化物である複合粒子を主成分とし、実質的に当該複合粒子のみで構成されていてもよい。なお、正極活物質には、本開示の目的を損なわない

範囲で、当該複合粒子以外の複合酸化物、或いはその他の化合物が含まれてもよい。

[0029] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、層状岩塩構造を有することが好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物の層状岩塩構造としては、例えば、空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩構造、空間群 $C2/m$ に属する層状岩塩構造等が挙げられる。中でも、高容量化、結晶構造の安定性の観点から、空間群 $R-3m$ に属する層状岩塩構造が好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物の層状岩塩構造は、遷移金属層、 Li 層、および酸素層を含む。

[0030] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、 Li の他に、 Ni を含有する複合酸化物である。リチウム含有遷移金属複合酸化物を構成する金属元素は、例えば、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Y 、 Zr 、 Sn 、 Sb 、 W 、 Pb 、および Bi から選択される少なくとも1種である。中でも、 Co 、 Ni 、および Mn から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。好適な複合酸化物の一例としては、 Ni 、 Co 、 Mn を含有する複合酸化物、 Ni 、 Co 、 Al を含有する複合酸化物が挙げられる。

[0031] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、高容量化等の観点から、 Li を除く金属元素の総モル数に対して、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上の Ni を含有する。また、スルホン酸化合物の添加の効果は、 Ni 含有率が高いリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた場合により顕著である。 Ni の含有率は、 Li を除く金属元素の総モル数に対して、80モル%以上であってもよく、90モル%以上であってもよい。 Ni 含有率の上限は、例えば、95モル%である。

[0032] 好適なりチウム含有遷移金属複合酸化物の一例は、 Ni 、 Co 、 Al を含有する複合酸化物である。 Li を除く金属元素の総モル数に対して、 Al の含有率は4~15モル%であり、 Co の含有率は1.5モル%以下である。 Al の含有率が当該範囲内であれば、結晶構造の安定化し、サイクル特性の向上に寄与する。 Co は実質的に添加されていなくてもよいが、 Co を少量

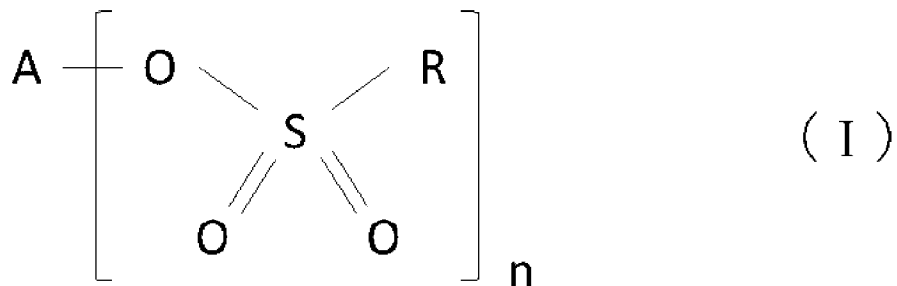
添加することで電池性能が向上する。

[0033] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、例えば、一般式 $Li_a Ni_x Al_y Co_z M1_w O_{2-b}$ (式中、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.04 \leq y \leq 0.15$ 、 $0 \leq z \leq 0.015$ 、 $0 \leq w \leq 0.15$ 、 $0 \leq b < 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、M1はMn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo、およびZnから選択される少なくとも1種以上の元素である。) で表される複合酸化物である。

[0034] リチウム含有遷移金属複合酸化物を構成する元素の含有率は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)、電子線マイクロアナライザー (EPMA)、又はエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) 等により測定することができる。

[0035] リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在するスルホン酸化合物は、上記の通り、式 (I) で表される化合物である。

[化3]



式中、Aは第1族又は第2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。Aは、好ましくは第1族元素である。中でも、Li又はNaがより好ましく、Liが特に好ましい。

[0036] 式 (I) において、Rは、アルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は、5以下が好ましく、3以下がより好ましい。反応抵抗の低減等の観点から、好適なRの一例は、炭素数が3以下のアルキル基であり、中でも、メチル基が好ましい。なお、Rにおいて、炭素と結合している水素の一

部がフッ素に置換されていてもよい。また、式(1)のnは1であることが好ましい。

[0037] スルホン酸化合物の具体例としては、メタンスルホン酸リチウム、エタンスルホン酸リチウム、プロパンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸マグネシウム、フルオロメタンスルホン酸リチウムなどが挙げられる。中でも、メタンスルホン酸リチウム、エタンスルホン酸リチウム、およびメタンスルホン酸ナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、メタンスルホン酸リチウムが特に好ましい。

[0038] スルホン酸化合物は、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面全体に均一に存在している。リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面におけるスルホン酸化合物の存在は、フーリエ変換赤外分光法(F T - I R)で確認することができる。F T - I Rによって得られる赤外吸収スペクトルにおいて、メタンスルホン酸リチウムを含む正極活物質は、例えば、 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 、 785 cm^{-1} 付近に吸収ピークを有する。 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 付近のピークは、メタンスルホン酸リチウム由来のS O伸縮振動に起因するピークである。 785 cm^{-1} 付近のピークは、メタンスルホン酸リチウム由来のC S伸縮振動に起因するピークである。

[0039] メタンスルホン酸リチウム以外のスルホン酸化合物を含む正極活物質についても、赤外吸収スペクトルのスルホン酸化合物由来の吸収ピークからその存在を確認できる。なお、リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子表面におけるスルホン酸化合物の存在は、I C P、原子吸光法、X線光電子分光法(X P S)、放射光X R D測定、T O F - S I M S等でも確認することができる。

[0040] 以下、本実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を工程ごとに詳細に説明する。

[0041] 本実施形態で使用するN i含有リチウム遷移金属複合酸化物は、公知の技

術を用いて得られたものを使用することができる。例えば、Ni含有リチウム遷移金属複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を共沈殿（晶析）させて得られるNi複合水酸化物、又は、このNi複合水酸化物をさらに熱処理して得られるNi複合酸化物と、リチウム化合物とを混合した後、得られたリチウム混合物を焼成して得ることができる。リチウム化合物は、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム等である。

[0042] Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、NiおよびLi以外の他の元素を含んでいてもよい。他の元素としては、例えば、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。Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、例えば、一般式： $Li_bNi_{1-x}M_xO_{2+\beta}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.20$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ 、Mは、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、Wから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される酸化物が挙げられる。

[0043] [水洗工程]

水洗工程は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る工程である。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、合成工程で得られた粒子状のものを使用することができる。水洗によって、合成工程において加えられたリチウム化合物の未反応分や、リチウム化合物以外の不純物を除去することができる。水洗の際は、例えば、水1Lに対して300g～5000gのリチウム含有遷移金属複合酸化物を投入する。なお、水洗は複数回繰り返し行ってもよい。水洗後の脱水は、例えば、フィルタープレスで行うことができる。

[0044] ここで、脱水後のケーキ状組成物の含水率は、3wt%以上、10wt%以下であり、好ましくは、5wt%以上、8wt%以下である。この場合、後に添加する粉末状のスルホン酸化合物が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に広がりやすくなり、反応抵抗の低減効果が顕著に発揮される。また、ケーキ状組成物の含水率が10wt%を超えると、十分な反応抵抗の低

減効果が発揮されにくいことに加え、製造工程の搬送が困難になる。なお、ケーキ状組成物の含水率は、10gのケーキ状組成物を真空中に120℃で2時間静置して乾燥させ、乾燥前後のケーキ状組成物の重量変化を乾燥前のケーキ状組成物の重量で割って算出する。

[0045] [添加工程]

添加工程では、水洗工程で得られたケーキ状組成物に、粉末状のスルホン酸化合物を添加する。これにより、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を付着させることができる。ケーキ状組成物にはLi化合物が残存しており、この残存Li化合物がケーキ状組成物に含水されている水に溶けている。そのため、粉末状のスルホン酸化合物を添加した場合に、Liを含むスルホン酸化合物が形成される。

[0046] ここで、リチウム含有遷移金属複合酸化物の体積基準のメジアン径(D50a)に対する、スルホン酸化合物の体積基準のメジアン径(D50b)の比率(D50b/D50a)が、0.5以上、2.0以下であることが好ましく、0.7以上、1.5以下であることがより好ましい。この場合、後の攪拌工程において、粒径差による分離が生じにくく、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を均一に分散させることができる。

[0047] D50aおよびD50bは特に限定されないが、一例としては3μm~30μm、好ましくは5μm~25μmである。なお、D50aおよびD50bは、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。リチウム含有遷移金属複合酸化物およびスルホン酸化合物の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II)を用いて測定できる。

[0048] スルホン酸化合物の添加量は、反応抵抗を減少させる観点から、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、0.1質量%~1質量%であることが好ましく、0.3質量%~0.8質量%であることがより好ましい。

[0049] [攪拌工程]

攪拌工程では、添加工程で得られた組成物を攪拌し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を分散させる。これにより、後の熱処理工程を行った際に、スルホン酸化合物がリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面を均一に覆うため、反応抵抗の低減効果が顕著に発揮される。

[0050] 攪拌工程に用いる攪拌装置は特に限定されないが、例えば、自公転ミキサー、ボールミルを用いることができる。

[0051] 攪拌工程において、攪拌時間は10分以上であることが好ましい。この場合、スルホン酸化合物が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面により均一に分散される。

[0052] [熱処理工程]

熱処理工程は、攪拌工程で得られた組成物を熱処理する工程であり、正極活物質が作製される。当該組成物を熱処理することで、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に分布している水分が蒸発し、スルホン酸化合物をリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に付着させることができる。また、当該組成物を熱処理することで、スルホン酸化合物が溶融し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面を均一に覆うことができる。

[0053] 熱処理工程における熱処理温度の上限値は、250℃以下であることが好ましく、170℃以下であることがより好ましい。この場合、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に付着したスルホン酸化合物が揮発することを抑制できる。また、熱処理温度の下限値は、リチウム含有遷移金属複合酸化物から水分を蒸発させることができる温度であれば特に限定されないが、効率性の観点から100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましい。よって、熱処理工程における熱処理温度の好適な範囲の一例は、100℃以上、250℃以下であり、より好ましくは、120℃以上、170℃以下である。

[0054] 熱処理工程における雰囲気は、特に限定されず、例えば、大気雰囲気、酸素雰囲気、脱炭酸雰囲気、真空、不活性ガス等の雰囲気である。熱処理工程における処理時間は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に分布してい

る水分を蒸発させ、スルホン酸化合物をリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面を均一に形成する観点から、0.5時間～5時間とすることが好ましい。

[0055] [負極]

負極12は、負極集電体40と、負極集電体40の表面に形成された負極合剤層41とを有する。負極合剤層41は、負極集電体40の両面に形成されることが好ましい。負極集電体40には、銅、銅合金等の負極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などを用いることができる。負極合剤層41は、負極活物質、および結着剤を含んでもよい。負極合剤層41の厚みは、例えば、負極集電体40の片側で $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ である。負極12は、例えば、負極集電体40の表面に負極活物質、結着剤等を含む負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層41を負極集電体40の両面に形成することにより作製できる。

[0056] 負極合剤層41に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、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、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。また、これらに炭素被膜を設けたものを用いてもよい。例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi含有化合物、又は $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0057] 負極合剤層41に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、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、1種類を単独で用

いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0058] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性およ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ポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例および比較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。

<実施例1>

[正極活物質の作製]

共沈法により得られた $[Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}](OH)_2$ で表される複合水酸化物を $500^{\circ}C$ で8時間焼成し、金属酸化物($Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$)を得た。次に、 $LiOH$ および上記金属酸化物を、 Li と、 Ni 、 Co 、および Al の総量とのモル比が $1.03:1$ になるように混合して混合物を得た。この混合物を酸素濃度95%の酸素気流下($10cm^3$ あたり $2mL/min$ および混合物 $1kg$ あたり $5L/min$ の流量)で、当該混合物を、昇温速度 $2.0^{\circ}C/min$ で、室温から $650^{\circ}C$ まで焼成した後、昇温速度 $0.5^{\circ}C/min$ で、 $650^{\circ}C$ から $780^{\circ}C$ まで焼成してリチウム含有遷移金属複合酸化物を得た(合成工程)。

[0060] 合成工程で得られたリチウム含有遷移金属複合酸化物に、スラリー濃度が $1500g/L$ となるように水を加え、15分間攪拌し、濾過し、脱水を行い、ケーキ状組成物を得た(水洗工程)。なお、脱水処理後のケーキ状組成物の含水率を測定したところ、 $5.0w\%$ であった。そして、このケーキ状組成物に、粉末状のメタンスルホン酸リチウムを添加した(添加工程)。メ

タンスルホン酸リチウムの添加量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、0.75質量%であった。また、レーザー回折式の粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II）を用いて、リチウム含有遷移金属複合酸化物およびスルホン酸化合物の粒度分布を測定したところ、スルホン酸化合物のD50bは15 μ mであり、リチウム含有遷移金属複合酸化物のD50aに対する、スルホン酸化合物のD50bの比率（D50b/D50a）は、1.0であった。

[0061] 添加工程で得られた組成物を攪拌機へ輸送し、攪拌処理を10分間行った。そして、真空乾燥機を用いて、真空雰囲気下で170 $^{\circ}$ C、2時間の条件で熱処理工程を行い、実施例1の正極活物質を得た。なお、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により、正極活物質の表面にメタンスルホン酸リチウムが存在することを確認した。

[0062] [正極の作製]

正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを85：10：5の質量比で混合し、瑪瑙乳鉢と乳棒を用いて練り込みながら薄いペレット状に成形した。その後、ローラーを用いて所定の厚みに圧延した後、所定の円形に打ち抜き正極とした。

[0063] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、3：3：4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.2モル／リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0064] [試験セルの作製]

上記の正極と、リチウム金属からなる負極とを、セパレータを介して互いに対向するように積層し、電極体を作製した。次いで、当該電極体および上記非水電解質をアルミニウム製のコイン形外装体に挿入し、プレス機でかきめることで密封し、試験セルを作製した。

[0065] [反応抵抗の評価]

上記試験セルについて、25℃の温度環境下、0.1Cの定電流でセル電圧が4.3V (vsLi) まで充電した後、電流値が0.01Cになるまで4.3V (vsLi) の定電圧で充電した。1時間後、0.1Cの定電流でセル電圧が2.5V (vsLi) まで放電した。その後、再び25℃の温度環境下、0.1Cの定電流でセル電圧が4.3V (vsLi) まで充電した後、電流値が0.01Cになるまで4.3V (vsLi) の定電圧で充電した。次いで、10℃の温度環境下で2時間後に、Solartron 1255B (ソーラトロン社製) を用いて、試験セルについて印加電圧10mV、測定周波数域0.01Hz~200kHzで交流インピーダンスを測定した。測定データからナイキスト線図を描画し、10Hz~0.1Hzの間の円弧の大きさから、反応抵抗を求めた。

[0066] <実施例2>

正極活物質の作製において、スルホン酸化合物のD50bを3μmとし、リチウム含有遷移金属複合酸化物のD50aに対する、スルホン酸化合物のD50bの比率(D50b/D50a)を、0.2としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0067] <実施例3>

正極活物質の作製において、スルホン酸化合物のD50bを30μmとし、リチウム含有遷移金属複合酸化物のD50aに対する、スルホン酸化合物のD50bの比率(D50b/D50a)を、2.0としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0068] <実施例4>

正極活物質の作製において、熱処理工程において、熱処理温度を250℃としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0069] <実施例5>

正極活物質の作製において、水洗工程後のケーキ状組成物の含水率を8.5wt%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を

行った。

[0070] <実施例 6>

正極活物質の作製において、攪拌工程において、攪拌時間を 20 分としたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0071] <比較例 1>

正極活物質の作製において、水洗工程を行わず、合成工程で得られたリチウム含有遷移金属複合酸化物に、粉末状のメタンスルホン酸リチウムを添加し、攪拌工程を行った後、熱処理工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0072] <比較例 2>

正極活物質の作製において、添加工程、攪拌工程、および熱処理工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。つまり、比較例 2 の正極活物質にはスルホン酸化合物が添加されていない。

[0073] <比較例 3>

正極活物質の作製において、水洗工程後のケーキ状組成物の含水率を 11.2 wt % とした。しかしながら、含水率が高いことに起因して、製造工程の搬送が困難であり、試験セルを作製できなかった。そのため、電池特性の評価を行っていない。

[0074] 実施例および比較例の試験セルの反応抵抗を表 1 に示す。なお、表 1 における反応抵抗は、比較例 1 の試験セルの反応抵抗を 1 としたときの相対値であり、値が小さいほど、反応抵抗が優れていることを意味する。

[0075]

[表1]

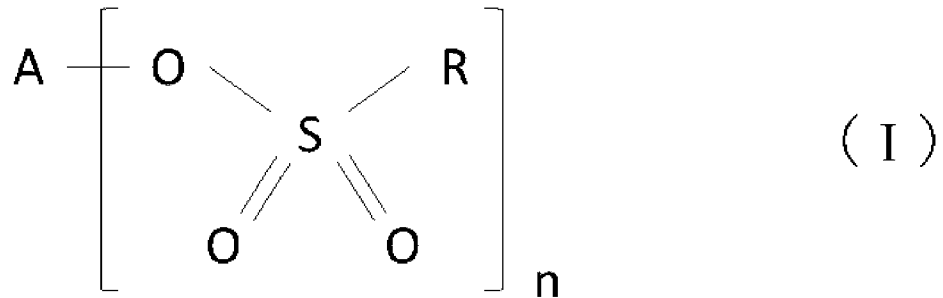
	正極活物質の作製						電池特性
	水洗工程	添加工程			攪拌工程	熱処理工程	
	含水率 [wt%]	添加の有無	D50b [μm]	D50b/D50a	攪拌時間 [min]	熱処理温度 [°C]	反応抵抗 (相対値)
実施例 1	5.0	あり	15	1.0	10	170	0.88
実施例 2	5.0	あり	3	0.2	10	170	0.93
実施例 3	5.0	あり	30	2.0	10	170	0.95
実施例 4	5.0	あり	15	1.0	10	250	0.98
実施例 5	8.5	あり	15	1.0	10	170	0.90
実施例 6	5.0	あり	15	1.0	20	170	0.89
比較例 1	—	あり	15	1.0	10	—	1.00
比較例 2	5.0	なし	—	—	—	—	1.02
比較例 3	11.2	—	—	—	—	—	—

[0076] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 6 の試験セルは、比較例 1 ～ 3 の試験セルと比べ、反応抵抗が低減することを確認した。換言すれば、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法によれば、従来よりも抵抗値が低く、出力特性が向上した非水電解質二次電池を作製することができることを確認した。

[0077] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成 1 : Ni を含みリチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水して含水率 3 % 以上、10 % 以下のケーキ状組成物を得る水洗工程と、前記ケーキ状組成物に、粉末状の式 (1) で表されるスルホン酸化合物を添加する添加工程と、前記添加工程で得られた組成物を熱処理する熱処理工程と、を含み、前記熱処理工程前の前記組成物を攪拌し、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に前記スルホン酸化合物を分散させる攪拌工程をさらに含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[化4]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

構成2：前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の体積基準のメジアン径（D50a）に対する、前記スルホン酸化合物の体積基準のメジアン径（D50b）の比率（D50b/D50a）が、0.5以上、2.0以下である、構成1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

構成3：前記熱処理工程において、熱処理温度が、250℃以下である、構成1又は2のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

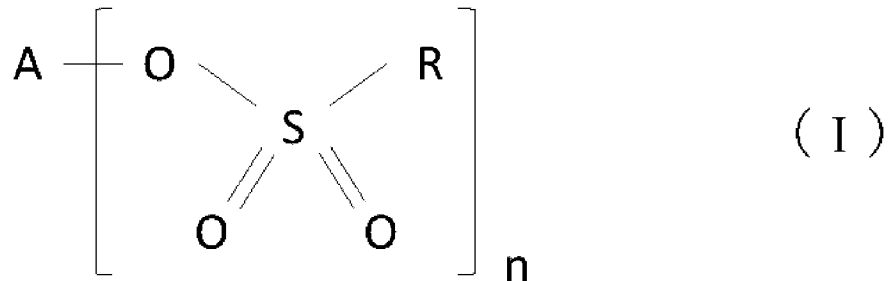
符号の説明

[0078] 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、16 外装缶、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガasket、30 正極芯体、31 正極合剤層、40 負極芯体、41 負極合剤層

請求の範囲

- [請求項1] Niを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水して含水率3%以上、10%以下のケーキ状組成物を得る水洗工程と、
前記ケーキ状組成物に、式(1)で表される粉末状のスルホン酸化合物を添加する添加工程と、
前記添加工程で得られた組成物を熱処理する熱処理工程と、
を含み、
前記熱処理工程前の前記組成物を攪拌し、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に前記スルホン酸化合物を分散させる攪拌工程をさらに含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

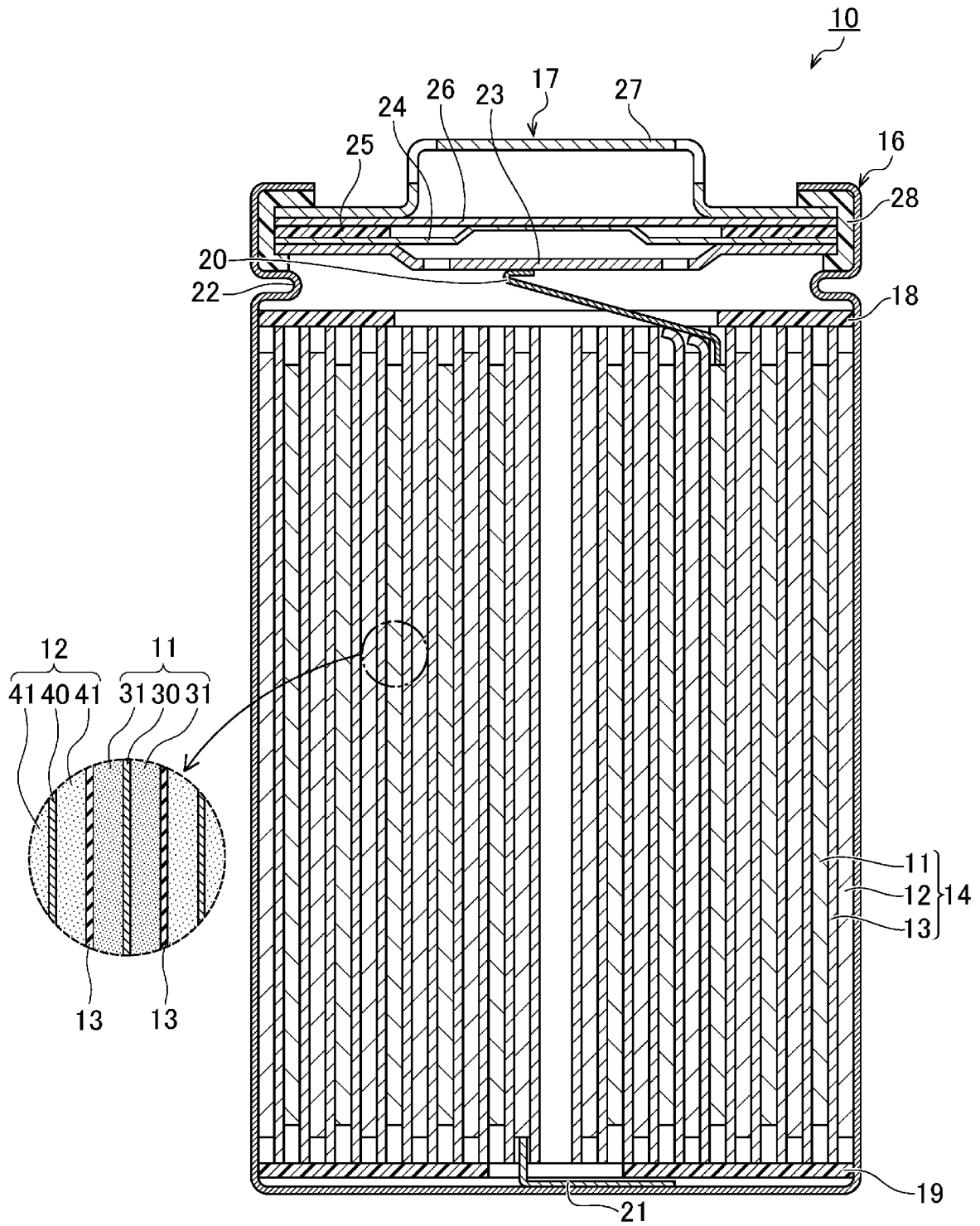
[化1]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

- [請求項2] 前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の体積基準のメジアン径(D50a)に対する、前記スルホン酸化合物の体積基準のメジアン径(D50b)の比率(D50b/D50a)が、0.5以上、2.0以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記熱処理工程において、熱処理温度が、250℃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正極活物質の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/36 C		
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) H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2009-187940 A (SONY CORPORATION) 20 August 2009 (2009-08-20) claims 1-13, paragraphs [0036], [0076]-[0079], example E	1, 3 2
Y A	WO 2020/171093 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 27 August 2020 (2020-08-27) claims 1, 8, paragraph [0023]	1, 3 2
Y A	JP 2021-005474 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 January 2021 (2021-01-14) claims 1, 9, paragraphs [0021], [0118]	1, 3 2
A	JP 2018-006164 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 11 January 2018 (2018-01-11) entire text	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 26 January 2024		Date of mailing of the international search report 13 February 2024
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042178

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/100531 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) entire text	1-3
P, A	WO 2023/100532 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) entire text	1-3
P, A	WO 2023/100535 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) entire text	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/042178

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-187940	A	20 August 2009	(Family: none)	
WO	2020/171093	A1	27 August 2020	US	2022/0123295 A1 claims 1, 8, paragraph [0027]
				CN	113454029 A
				TW	202042429 A
JP	2021-005474	A	14 January 2021	US	2022/0359860 A1 claims 1, 9, paragraphs [0029], [0151]
				WO	2020/262264 A1
				EP	3993102 A1
				CN	114026715 A
JP	2018-006164	A	11 January 2018	(Family: none)	
WO	2023/100531	A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO	2023/100532	A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO	2023/100535	A1	08 June 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/36 C</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36</p>										
<p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2009-187940 A (ソニー株式会社) 20.08.2009 (2009 - 08 - 20) 請求項1-13, [0036], [0076]-[0079], 実施例E	1, 3 2								
Y A	WO 2020/171093 A1 (住友金属鉱山株式会社) 27.08.2020 (2020 - 08 - 27) 請求項1, 8, [0023]	1, 3 2								
Y A	JP 2021-005474 A (住友金属鉱山株式会社) 14.01.2021 (2021 - 01 - 14) 請求項1, 9, [0021], [0118]	1, 3 2								
A	JP 2018-006164 A (宇部興産株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 全文	1-3								
P, A	WO 2023/100531 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023 - 06 - 08) 全文	1-3								
<p><input checked="" 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。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>										
<p>国際調査を完了した日 26.01.2024</p>		<p>国際調査報告の発送日 13.02.2024</p>								
<p>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</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4X 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>								

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
P, A	W0 2023/100532 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023 - 06 - 08) 全文	1-3
P, A	W0 2023/100535 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023 - 06 - 08) 全文	1-3

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/JP2023/042178

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-187940 A	20.08.2009	(ファミリーなし)	
WO 2020/171093 A1	27.08.2020	US 2022/0123295 A1 請求項1, 8, [0027] CN 113454029 A TW 202042429 A	
JP 2021-005474 A	14.01.2021	US 2022/0359860 A1 請求項1, 9, [0029], [0151] WO 2020/262264 A1 EP 3993102 A1 CN 114026715 A	
JP 2018-006164 A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
WO 2023/100531 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/100532 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/100535 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	