(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8月24日(24.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/157746 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01)　*H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)　*H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)　*H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)　*H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)　*H01M 50/107* (2021.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/004312

(22) 国際出願日：　2023年2月9日(09.02.2023)

(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 2022-021097　2022年2月15日(15.02.2022)　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：中土　洋輝 (**NAKADO Hiroki**). 田下　敬光 (**TASHITA Takamitsu**). 加藤木　晶大 (**KATOGI Akihiro**).

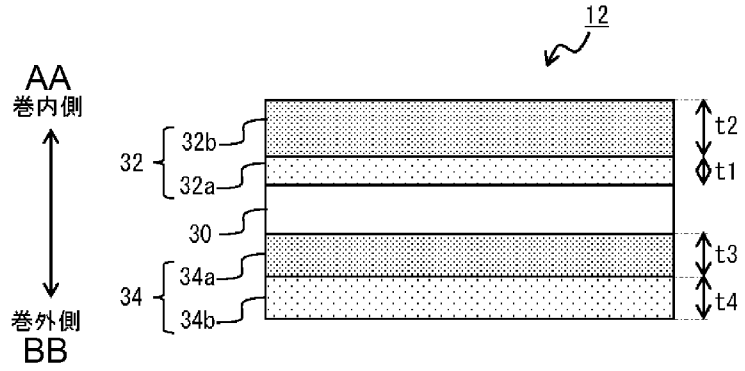
(74) 代理人：弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**)；〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称：非水電解質二次電池

［図2］



AA　Inner winding side
BB　Outer winding side

(57) **Abstract:** Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery having a high capacity and excellent rapid charge cycle characteristics. A non-aqueous electrolyte secondary battery according to an embodiment of the present disclosure comprises a winding-type electrode body, an electrolytic solution, and a cylindrical outer case body containing the electrode body and the electrolytic solution. The negative electrode has a negative electrode electric current collector, an inner winding side negative electrode mix layer formed on an inner winding side surface of the negative electrode electric current collector, and an outer winding side negative electrode mix layer formed on an outer winding side surface of the negative electrode electric current collector. The inner winding side negative electrode mix layer and the outer winding side negative electrode mix layer each has a first negative electrode mix layer facing the negative electrode electric current collector, and a second negative electrode mix layer facing the positive electrode. The first negative electrode mix layer includes graphite particles having an internal porosity of 6 – 20% and the second negative electrode mix layer includes

WO 2023/157746 A1

［続葉有］

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, 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, 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))

graphite particles having an internal porosity of 5% or less. In the inner winding side negative electrode mix layer, the thickness t1 of the first negative electrode mix layer and the thickness t2 of the second negative electrode mix layer satisfy the relationship t1/t2 < 1.

(57) 要約:高容量で、急速充電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。本開示の一態様である非水電解質二次電池は、巻回型の電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する円筒形の外装体とを備え、負極は、負極集電体と、負極集電体の巻内側表面に形成された巻内側負極合剤層と、負極集電体の巻外側表面に形成された巻外側負極合剤層とを有し、巻内側負極合剤層及び巻外側負極合剤層は、負極集電体に対向する第１負極合剤層と、正極と対向する第２負極合剤層とを有し、第１負極合剤層は、内部空隙率が６％～２０％の黒鉛粒子を含み、第２負極合剤層は、内部空隙率が５％以下の黒鉛粒子を含み、巻内側負極合剤層において、第１負極合剤層の厚みｔ１と、第２負極合剤層の厚みｔ２とは、ｔ１／ｔ２＜１を満たす。

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する。

背景技術

[0002]　非水電解質二次電池は、高エネルギー密度の二次電池として広く利用されている。一般に、非水電解質二次電池の負極活物質としては、黒鉛が用いられる。特許文献１には、負極合剤層の表面側に内部空隙率が小さい黒鉛粒子を多く分布させる技術が開示されている。その技術によれば、黒鉛粒子の負極集電体からの剥がれが抑制され、急速充電サイクル特性が向上することが特許文献１に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１９／２３９６５２号

発明の概要

[0004]　近年、電気自動車の普及などを背景に、益々、急速充電サイクル特性の向上が求められている。本願発明者らが鋭意検討した結果、巻回型の電極体においては、負極の巻内側と巻外側で充放電反応が均一に進みにくいため、急速充電サイクル特性が低下しやすいことが判明した。負極の巻内側に保持される電解液の量が、負極の巻外側に保持される電極液の量に比べて少ないためと推察される。特許文献１は、巻内側及び巻外側での充放電反応の均一化については検討しておらず、未だ改良の余地がある。

[0005]　本開示の目的は、高容量で、急速充電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

[0006]　本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する円筒形の外装体とを備え、負極は、負極集電体と、負極集電体の巻内側表面に形

成された巻内側負極合剤層と、負極集電体の巻外側表面に形成された巻外側負極合剤層とを有し、巻内側負極合剤層及び巻外側負極合剤層は、負極集電体に対向する第１負極合剤層と、正極と対向する第２負極合剤層とを有し、第１負極合剤層は、内部空隙率が６％～２０％の黒鉛粒子を含み、第２負極合剤層は、内部空隙率が５％以下の黒鉛粒子を含み、巻内側負極合剤層において、第１負極合剤層の厚みｔ１と、第２負極合剤層の厚みｔ２とは、ｔ１／ｔ２＜１を満たすことを特徴とする。

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、電池容量及び急速充電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

[0008] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の軸方向断面図である。

[図2]実施形態の一例における負極の断面図である。

[図3]実施形態の一例における黒鉛粒子の断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る円筒形の二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本開示の理解を容易にするための例示であって、非水電解質二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0010] 図１は、実施形態の一例である円筒形の二次電池１０の軸方向断面図である。図１に示す二次電池１０は、電極体１４及び非水電解質（電解液）が外装体１５に収容されている。電極体１４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構造を有する。本願明細書において、「巻内側」とは電極体１４の巻中心側を意味し、「巻外側」とは電極体１４の外周側を意味する。また、以下では、説明の便宜上、封口体１６側を「上」、外装体１５の底部側を「下」として説明する。

[0011] 外装体１５の開口端部が封口体１６で塞がれることで、二次電池１０の内

部は、密閉される。電極体１４の上下には、絶縁板１７，１８がそれぞれ設けられる。正極リード１９は絶縁板１７の貫通孔を通って上方に延び、封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接される。二次電池１０では、フィルタ２２と電気的に接続された封口体１６の天板であるキャップ２６が正極端子となる。他方、負極リード２０は絶縁板１８の貫通孔を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。二次電池１０では、外装体１５が負極端子となる。なお、負極リード２０が終端部に設置されている場合は、負極リード２０は絶縁板１８の外側を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。

[0012] 外装体１５は、例えば有底の円筒形の金属製外装缶である。外装体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装体１５は、例えば側面部を外側からプレスして形成された溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット２７を介して封口体１６を支持する。

[0013] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、及びキャップ２６を有する。封口体１６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２４を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５と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２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６ａからガスが排出される。

[0014] 以下、二次電池１０を構成する正極１１、負極１２、セパレータ１３及び非水電解質について、特に負極１２について詳説する。

[0015] ［負極］

図２は、実施形態の一例である負極１２の断面図である。図２に示すよう

に、負極１２は、負極集電体３０と、負極集電体３０の巻内側表面に形成された巻内側負極合剤層３２と、負極集電体３０の巻外側表面に形成された巻外側負極合剤層３４と、を有する。巻内側負極合剤層３２は、負極集電体３０に対向する第１負極合剤層３２ａと、正極１１と対向する第２負極合剤層３２ｂとを有する。巻外側負極合剤層３４は、負極集電体３０に対向する第１負極合剤層３４ａと、正極１１と対向する第２負極合剤層３４ｂとを有する。

[0016] 負極集電体３０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。負極集電体３０の厚みは、例えば５μｍ～３０μｍである。

[0017] 巻内側負極合剤層３２及び巻外側負極合剤層３４は、負極活物質としての黒鉛粒子４０を含む。黒鉛粒子４０としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が例示できる。後述する内部空隙率の調整のし易さ等の点では、黒鉛粒子４０は人造黒鉛を含むことが好ましい。

[0018] 図３は、黒鉛粒子４０の断面を示す模式図である。図３に示すように、黒鉛粒子４０は、黒鉛粒子４０の断面視において、粒子内部から粒子表面につながっていない閉じられた空隙４２（以下、内部空隙４２）と、粒子内部から粒子表面につながっている空隙４４（以下、外部空隙４４）とを有する。

[0019] 黒鉛粒子４０のＸ線広角回折法による（００２）面の面間隔（d_{002}）は、例えば、０．３３５４ｎｍ以上であることが好ましく、０．３３５７ｎｍ以上であることがより好ましく、また、０．３４０ｎｍ未満であることが好ましく、０．３３８ｎｍ以下であることがより好ましい。また、黒鉛粒子４０のＸ線回折法で求めた結晶子サイズ（Ｌｃ（００２））は、例えば、５ｎｍ以上であることが好ましく、１０ｎｍ以上であることがより好ましく、また、３００ｎｍ以下であることが好ましく、２００ｎｍ以下であることがより好ましい。面間隔（d_{002}）及び結晶子サイズ（Ｌｃ（００２））が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比べて、電池容量が大きくなる傾向がある。

[0020] 本実施形態における黒鉛粒子４０は、内部空隙率が６％～２０％である黒鉛粒子（以下、黒鉛粒子Ａという）と、内部空隙率が５％以下である黒鉛粒子（以下、黒鉛粒子Ｂという）とを含む。黒鉛粒子Ａの内部空隙率は、急速充電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、６％～２０％であればよいが、好ましくは６％～１５％であり、より好ましくは６％～１０％である。黒鉛粒子Ｂの内部空隙率は、急速充電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、５％以下であればよいが、好ましくは０．５％～５％であり、より好ましくは１％～５％である。ここで、黒鉛粒子の内部空隙率とは、黒鉛粒子の断面積に対する黒鉛粒子の内部空隙４２の面積の割合から求めた２次元値である。そして、黒鉛粒子の内部空隙率は、以下の手順で求められる。

[0021] ＜内部空隙率の測定方法＞

（１）負極１２の断面を露出させる。断面を露出させる方法としては、例えば、負極の一部を切り取り、イオンミリング装置（例えば、日立ハイテク社製、ＩＭ４０００ＰＬＵＳ）で加工し、負極１２の断面を露出させる方法が挙げられる。

（２）走査型電子顕微鏡を用いて、上記露出させた負極１２の断面の反射電子像を撮影する。反射電子像を撮影する際の倍率は、３千倍から５千倍である。

（３）上記により得られた断面像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフト（例えば、アメリカ国立衛生研究所製、ＩｍａｇｅＪ）を用いて二値化処理を行い、断面像内の粒子断面を黒色とし、粒子断面に存在する空隙を白色として変換した二値化処理画像を得る。

（４）二値化処理画像から、粒径５μｍ～５０μｍの黒鉛粒子Ａ，Ｂを選択し、当該黒鉛粒子断面の面積、及び当該黒鉛粒子断面に存在する内部空隙の面積を算出する。ここで、黒鉛粒子断面の面積とは、黒鉛粒子の外周で囲まれた領域の面積、すなわち、黒鉛粒子の断面部分全ての面積を指している。また、黒鉛粒子断面に存在する空隙のうち幅が３μｍ以下の空隙については、画像解析上、内部空隙か外部空隙かの判別が困難となる場合があるため

、幅が３μｍ以下の空隙は内部空隙としてもよい。そして、算出した黒鉛粒子断面の面積及び黒鉛粒子断面の内部空隙の面積から、黒鉛粒子の内部空隙率（黒鉛粒子断面の内部空隙の面積×１００／黒鉛粒子断面の面積）を算出する。黒鉛粒子Ａ，Ｂの内部空隙率は、黒鉛粒子Ａ，Ｂそれぞれ１０個の平均値とする。

[0022] 黒鉛粒子Ａは、例えば、以下のようにして作製することができる。主原料となるコークス（前駆体）を所定サイズに粉砕し、それらを結着剤で凝集した後、さらに加圧成形してブロック状の成形体を作製する。この時、ブロック状の成形体の密度は、例えば、１．６ｇ／ｃｍ^3～１．９ｇ／ｃｍ^{3}である。その後、このブロック状の成形体を２６００℃以上の温度で焼成し、黒鉛化させる。黒鉛化後のブロック状の成形体を粉砕し、篩い分けることで、所望のサイズの黒鉛粒子Ａを得る。ここで、ブロック状の成形体に添加される揮発成分の量によって、内部空隙率を６％～２０％に調整することができる。コークス（前駆体）に添加される結着剤の一部が焼成時に揮発する場合、結着剤を揮発成分として用いることができる。そのような結着剤としてピッチが例示される。

[0023] 黒鉛粒子Ｂは、例えば、以下のようにして作製することができる。主原料となるコークス（前駆体）を所定サイズに粉砕し、それらを結着剤で凝集させた状態で、２６００℃以上の温度で焼成し、黒鉛化させた後、篩い分けることで、所望のサイズの黒鉛粒子Ｂを得る。ここで、粉砕後の前駆体の粒径や凝集させた状態の前駆体の粒径等によって、内部空隙率を５％以下に調整することができる。例えば、粉砕後の前駆体の粒径を大きくすることで、内部空隙率を小さくすることができる。粉砕後の前駆体の平均粒径（体積換算のメジアン径、以下、Ｄ５０という場合がある）は、１２μｍ～２０μｍの範囲であってもよい。

[0024] 本実施形態では、第１負極合剤層３２ａ，３４ａ（以下、第１負極合剤層３２ａ，３４ａをまとめて第１負極合剤層という場合がある）が黒鉛粒子Ａを含み、第２負極合剤層３２ｂ，３４ｂ（以下、第２負極合剤層３２ｂ，３

４ｂをまとめて第２負極合剤層という場合がある）が黒鉛粒子Ｂを含む。また、巻内側負極合剤層３２において、第１負極合剤層３２ａの厚みｔ１と、第２負極合剤層３２ｂの厚みｔ２とは、ｔ１／ｔ２＜１を満たす。これにより、高容量化と急速充電サイクル特性の向上を両立させることができる。第１負極合剤層が黒鉛粒子Ａを含むことで、電池容量を大きくすることができる。また、巻内側で、黒鉛粒子Ｂを含む第２負極合剤層３２ｂを、第１負極合剤層３２ａよりも厚くすることで、電解液を保持し易くできる。なお、第１負極合剤層が黒鉛粒子Ａ以外の黒鉛粒子を含んでもよく、第２負極合剤層が黒鉛粒子Ｂ以外の黒鉛粒子を含んでもよい。

[0025] ｔ１とｔ２とは、１／３≦ｔ１／ｔ２＜１を満たすことが好ましく、１／３≦ｔ１／ｔ２≦９／１１を満たすことがより好ましい。

[0026] 巻外側負極合剤層３４において、第１負極合剤層３４ａの厚みｔ３と、第２負極合剤層３４ｂの厚みｔ４とは、１≦ｔ３／ｔ４≦３を満たすことが好ましい。高容量化の観点から、ｔ１／ｔ２とｔ３／ｔ４の積が１であることが好ましい。

[0027] 次に、巻内側負極合剤層３２及び巻外側負極合剤層３４を形成する方法について説明する。例えば、まず、黒鉛粒子Ａを含む負極活物質と、結着剤と、水等の溶媒とを混合して、第１負極合剤スラリーを調製する。これとは別に黒鉛粒子Ｂを含む負極活物質と、結着剤と、水等の溶媒とを混合して、第２負極合剤スラリーを調製する。そして、負極集電体の両面に、第１負極合剤スラリーを塗布、乾燥した後、第１負極合剤スラリーによる塗膜の上に、第２負極合剤スラリーを両面に塗布、乾燥する。さらに、圧延ローラにより第１負極合剤層及び第２負極合剤層を圧延することで巻内側負極合剤層３２及び巻外側負極合剤層３４を形成することができる。なお、上記方法では、第１負極合剤スラリーを塗布、乾燥させてから、第２負極合剤スラリーを塗布したが、第１負極合剤スラリーを塗布後、乾燥前に、第２負極合剤スラリーを塗布してもよい。また、第１負極合剤スラリーを塗布、乾燥させて圧延した後に、第１負極合剤層上に第２負極合剤スラリーを塗布してもよい。

[0028] 第１負極合剤層及び第２負極合剤層は、本実施形態に用いられる黒鉛粒子Ａ，Ｂ以外に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる他の負極活物質を含んでいてもよい。例えば、第１負極合剤層及び第２負極合剤層の少なくとも一方は、Ｓｉ系材料を含んでもよい。Ｓｉ系材料は、黒鉛に比べてより多くのリチウムイオンを吸蔵できるので、電池をより高容量化できる。Ｓｉ系材料としては、Ｓｉ、Ｓｉを含む合金、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）で表されるＳｉ酸化物、$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（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含有材料、及び炭素相中にＳｉの微粒子が分散したＳｉ含有材料等が例示できる。Ｓｉ系材料は、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）を含むことが好ましい。第１負極合剤層及び第２負極合剤層において、負極活物質の総質量に対するＳｉ系材料の割合は、電池容量の向上、充放電サイクル特性の低下抑制等の観点から、好ましくは１質量％～１０質量％であり、より好ましくは３質量％～７質量％である。

[0029] 第１負極合剤層及び第２負極合剤層は、さらに、結着剤を含んでもよい。結着剤としては、例えば、フッ素系樹脂、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、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、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、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。

[0030] 第１負極合剤層及び第２負極合剤層は、さらに、導電剤を含んでもよい。導電剤としては、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）、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子等が挙げられる。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。

[0031] ［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

正極合剤層とで構成される。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。正極合剤層は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む。正極１１は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤スラリーを正極集電体上に塗布、乾燥して正極合剤層を形成した後、この正極合剤層を圧延することにより作製できる。

[0032] 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≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦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。非水電解質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≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）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。

[0033] 導電剤は、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）、グラフェン、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。

[0034] 結着剤は、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、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）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。

[0035] ［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１３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。

[0036] ［非水電解質］

非水電解質は、非水溶媒、及び、非水溶媒に溶解した電解質塩を含む、液体電解質（電解液）である。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等を用いることができる。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を含有していてもよい。

[0037] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（ＭＰ）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0038] 上記エーテル類の例としては、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３，５－トリオキサン、フラン、２－メチルフラン

、１，８－シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ｏ－ジメトキシベンゼン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、１，１－ジメトキシメタン、１，１－ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0039] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（ＦＭＰ）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0040] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、Ｌｉ（Ｐ（C_2O_4）F_4）、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$（１＜ｘ＜６，ｎは１又は２）、$LiB_{10}Cl_{10}$、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、$Li_2B_4O_7$、Ｌｉ（Ｂ（C_2O_4）F_2）等のホウ酸塩類、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(C_lF_{2l+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$｛ｌ，ｍは１以上の整数｝等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを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。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、$LiPF_6$を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、溶媒１Ｌ当り０．８～１．８ｍｏｌとすることが好ましい。

実施例

[0041] 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。

[0042] ＜実施例１＞

［正極の作製］

正極活物質として、粒子状の$LiCo_{0.979}Zr_{0.001}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_2$で表されるリチウム遷移金属酸化物を用いた。上記正極活物質が９５質量部、導電剤としてのアセチレンブラック（ＡＢ）が２．５質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末が２．５質量部となるよう混合し、さらにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔（厚さ１５μｍ）からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0043] ［黒鉛粒子Ａの作製］

コークスを平均粒径（Ｄ５０）が１５μｍとなるまで粉砕し、粉砕したコークスに結着剤としてのピッチを添加し、コークスを凝集させた。この凝集物に等方的な圧力を加えて１．８ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有するブロック状の成形体を作製した。このブロック状の成形体を２８００℃の温度で焼成して黒鉛化した後、黒鉛化したブロック状の成形体を粉砕し、２５０メッシュの篩いを用いて、篩い分けを行い、平均粒径（Ｄ５０）が２３μｍの黒鉛粒子Ａを得た。

[0044] ［黒鉛粒子Ｂの作製］

コークスを平均粒径（Ｄ５０）が１２μｍとなるまで粉砕し、粉砕したコークスに結着剤としてのピッチを添加して、平均粒径（Ｄ５０）が１７μｍとなるまで凝集させた。この凝集物を２８００℃の温度で焼成して黒鉛化した。次いで、黒鉛化したブロック状の成形体を粉砕し、２５０メッシュの篩いを用いて、篩い分けを行い、平均粒径（Ｄ５０）が２３μｍの黒鉛粒子Ｂ

を得た。

[0045] ［負極の作製］

黒鉛粒子ＡとＳｉＯとを９５：５の質量比で混合して第１負極活物質とした。１００質量部の第１負極活物質と、１質量部のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、１質量部のスチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）とを混合し、その混合物を水中で混練して、第１負極合剤スラリーを調製した。

[0046] 黒鉛粒子Ｂと、ＳｉＯとを９５：５の質量比で混合して第２負極活物質とした。１００質量部の第２負極活物質と、１質量部のＣＭＣと、１質量部のＳＢＲとを混合し、その混合物を水中で混練して、第２負極合剤スラリーを調製した。

[0047] 第１負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥させて第１負極合剤層を形成した。さらに、第１負極合剤層上に、上記の第２負極合剤スラリーを塗布し、乾燥して第２負極合剤層を形成した。このとき、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比は、巻内側で４５：５５、巻外側で５５：４５とした。なお、巻内側と巻外側とで、第１負極合剤スラリー及び第２負極合剤スラリーの単位面積あたりの塗布質量の合計が略同じになるようにした。圧延ローラにより第１負極合剤層及び第２負極合剤層を圧延して、負極を作製した。圧延後において、ｔ１／ｔ２は９／１１であり、ｔ３／ｔ４は１１／９であった。また、作製した負極において、黒鉛粒子Ａ及び黒鉛粒子Ｂの内部空隙率を測定したところ、それぞれ８％と３％であった。

[0048] ［非水電解質二次電池の作製］

（１）正極集電体に正極リードを取り付け、負極集電体に負極リードを取り付けた後、正極と負極との間に、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して巻回し、巻回型の電極体を作製した。

（２）電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、負極リードをケース本体に溶接し、正極リードを封口体に溶接して、電極体をケース本体内に収容した

。

（３）ケース本体内に非水電解質を減圧方式により注入した後、ケース本体の開口部をガスケットを介して封口体で封止した。これを非水電解質二次電池とした。

[0049] ＜実施例２＞

負極の作製において、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側で４０：６０、巻外側で６０：４０となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２は２／３であり、ｔ３／ｔ４は３／２であった。

[0050] ＜実施例３＞

負極の作製において、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側で３０：７０、巻外側で７０：３０となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２は３／７であり、ｔ３／ｔ４は７／３であった。

[0051] ＜実施例４＞

負極の作製において、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側で２５：７５、巻外側で７５：２５となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２は１／３であり、ｔ３／ｔ４は３であった。

[0052] ＜実施例５＞

負極の作製において、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側で４０：６０、巻外側で５０：５０となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２は２／３であり、ｔ３／ｔ４は１であった。

[0053] ＜比較例１＞

負極の作製において、第２負極合剤スラリーの調製の際に黒鉛粒子Ｂの代わりに黒鉛粒子Ａを用い、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側及び巻外側で５０：５０となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２及びｔ３／ｔ４は、いずれも１であった。

[0054] ＜比較例２＞

負極の作製において、第１負極合剤スラリーと第２負極合剤スラリーとの単位面積あたりの塗布質量比が、巻内側及び巻外側で５０：５０となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルを作製した。なお、圧延後において、ｔ１／ｔ２及びｔ３／ｔ４は、いずれも１であった。

[0055] ［容量維持率の評価］

環境温度２５℃の下、各実施例及び各比較例の試験セルを、１ｌｔで、４．２Ｖまで定電流充電した後、４．２Ｖで、１／２０ｌｔになるまで定電圧充電した。その後、１ｌｔで、２．７５Ｖまで定電流放電した。この充放電を１サイクルとして、３００サイクル行った。以下の式により、各実施例及び各比較例の試験セルの充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。

容量維持率＝（３００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００

[0056] 表１に、各実施例及び各比較例の試験セルの容量維持率の評価結果をまとめた。また、表１には、第１負極合剤層及び第２負極合剤層が含む黒鉛粒子の内部空隙率、並びに、巻内側及び巻外側における第１負極合剤層と第２負極合剤層との厚みの比（ｔ１／ｔ２、ｔ３／ｔ４）も併せて示す。

[0057]

[表1]

	黒鉛粒子の内部空隙率[%]		第１層と第２層の厚みの比		容量維持率[%]
	第１層	第２層	巻内側(t1/t2)	巻外側(t3/t4)	
実施例１	8	3	9/11	11/9	77
実施例２	8	3	2/3	3/2	80
実施例３	8	3	3/7	7/3	80
実施例４	8	3	1/3	3	77
実施例５	8	3	2/3	1	80
比較例１	8	8	1	1	71
比較例２	8	3	1	1	75

第２層：第２負極合剤層、第１層：第１負極合剤層

[0058] 実施例の電池は、比較例の電池に比べて容量維持率が向上している。実施例の電池では、負極集電体の巻内側及び巻外側において、所定の構成を有する負極合剤層を形成したことにより、巻内側及び巻外側での充放電反応の均一化し、容量維持率が向上したと考えられる。なお、電池容量の観点からは、実施例５よりも実施例１～４の方が好ましい。

符号の説明

[0059] １０　二次電池、１１　正極、１２　負極、１３　セパレータ、１４　電極体、１５　外装体、１６　封口体、１７，１８　絶縁板、１９　正極リード、２０　負極リード、２１　溝入部、２２　フィルタ、２３　下弁体、２４　絶縁部材、２５　上弁体、２６　キャップ、２６ａ　開口部、２７　ガスケット、３０　負極集電体、３２　巻内側負極合剤層、３４　巻外側負極合剤層、３２ａ，３４ａ　第１負極合剤層、３２ｂ，３４ｂ　第２負極合剤層、４０　黒鉛粒子、４２　内部空隙、４４　外部空隙

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、前記電極体及び前記電解液を収容する円筒形の外装体と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、前記負極集電体の巻内側表面に形成された巻内側負極合剤層と、前記負極集電体の巻外側表面に形成された巻外側負極合剤層とを有し、

前記巻内側負極合剤層及び前記巻外側負極合剤層は、前記負極集電体に対向する第１負極合剤層と、前記正極と対向する第２負極合剤層とを有し、

前記第１負極合剤層は、内部空隙率が６％～２０％の黒鉛粒子を含み、

前記第２負極合剤層は、内部空隙率が５％以下の黒鉛粒子を含み、

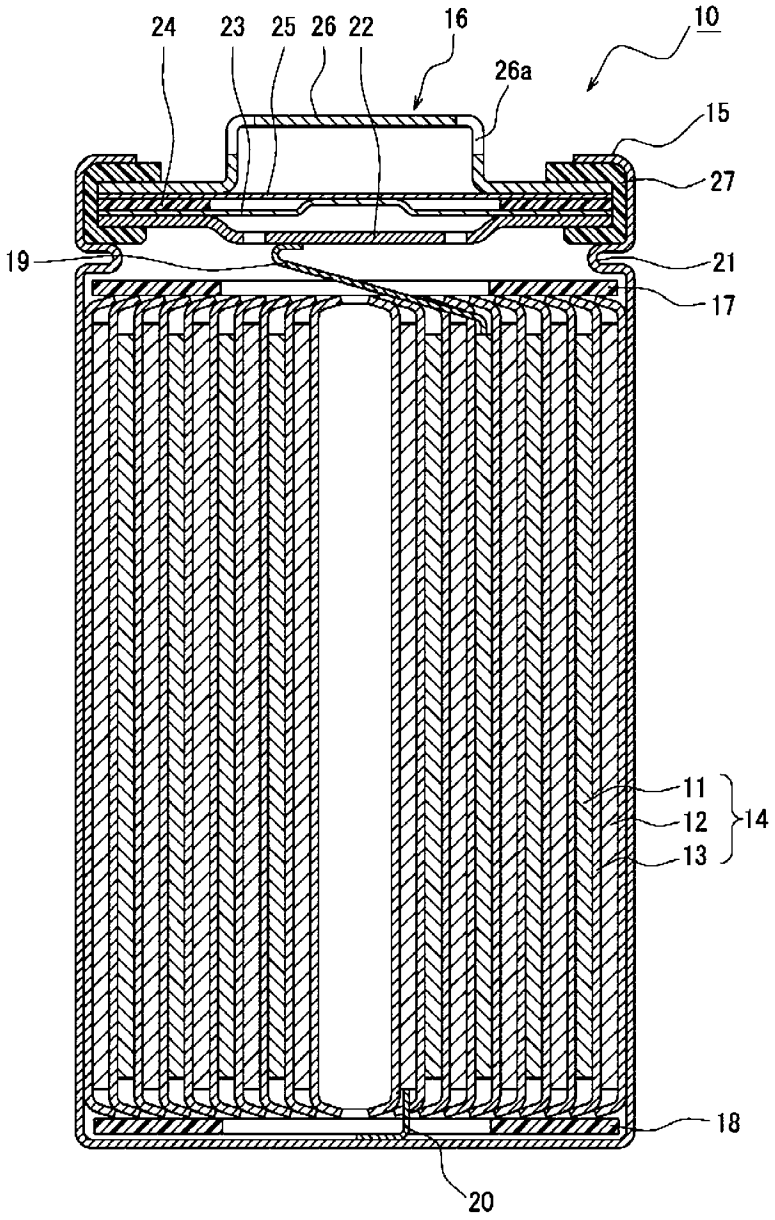
前記巻内側負極合剤層において、前記第１負極合剤層の厚みｔ１と、前記第２負極合剤層の厚みｔ２とは、ｔ１／ｔ２＜１を満たす、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記巻外側負極合剤層において、前記第１負極合剤層の厚みｔ３と、前記第２負極合剤層の厚みｔ４とは、１≦ｔ３／ｔ４≦３を満たす、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

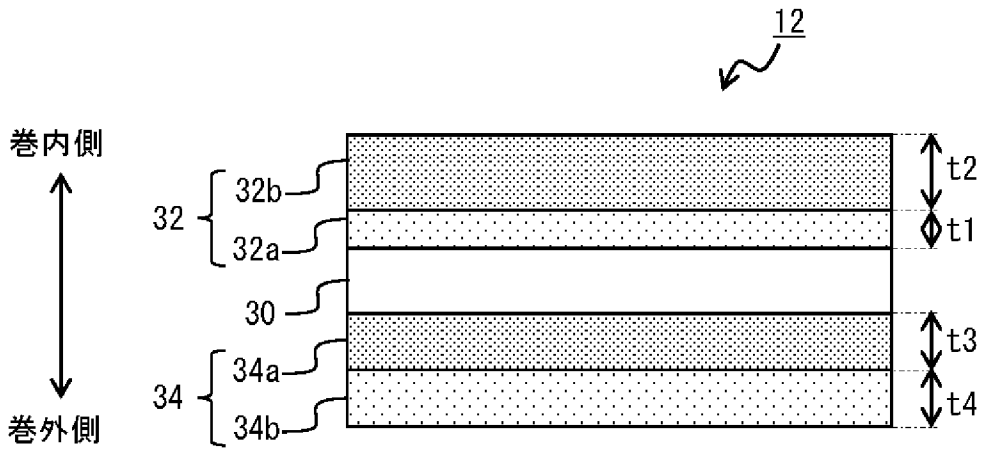
[請求項3] 前記ｔ１と前記ｔ２とは、１／３≦ｔ１／ｔ２＜１を満たす、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記第１負極合剤層及び前記第２負極合剤層の少なくとも一方は、Ｓｉ系材料を含む、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。

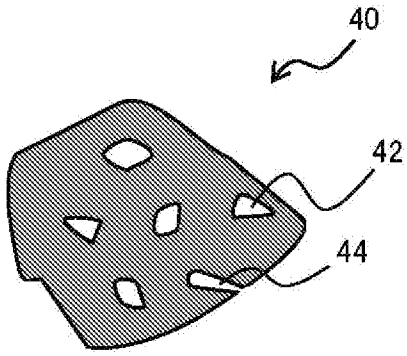
[図1]


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

[図2]


12
巻内側
巻外側
32
32b
32a
30
34
34a
34b
t2
t1
t3
t4

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/004312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(2010.01)i; ***H01M 4/134***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/48***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i; ***H01M 10/0525***(2010.01)i; ***H01M 10/0566***(2010.01)i; ***H01M 10/0587***(2010.01)i; ***H01M 50/107***(2021.01)i

FI: H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107

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)

H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107

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	WO 2019/187537 A1 (PANASONIC CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) claims 1, 5, paragraphs [0011], [0013], [0029], [0031], [0049], table 1	1, 3–4
A	claims 1, 5, paragraphs [0011], [0013], [0029], [0031], [0049], table 1	2
Y	WO 2021/106730 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0047]-[0051], example 4, fig. 1	1, 3–4
A	paragraphs [0047]-[0051], example 4, fig. 1	2
Y	WO 2021/117550 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) claims 1-3, 5, paragraphs [0111]-[0115]	1, 3–4
A	claims 1-3, 5, paragraphs [0111]-[0115]	2

☑ 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
29 March 2023	**11 April 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/004312

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/044930 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) paragraphs [0021], [0065]	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/004312

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/187537 A1	03 October 2019	US 2021/0013496 A1 claims 1, 5, paragraphs [0011], [0013], [0031], [0033], [0056], table 1 EP 3780169 A1 CN 111344884 A	
WO 2021/106730 A1	03 June 2021	EP 4068422 A1 paragraphs [0047]-[0051], example 4, fig. 1 CN 114730862 A	
WO 2021/117550 A1	17 June 2021	EP 4075541 A1 claims 1-3, 5, paragraphs [0110]-[0114] CN 114830391 A	
WO 2020/044930 A1	05 March 2020	EP 3846252 A1 paragraphs [0021], [0065] US 2021/0218014 A1 CN 112640157 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/004312

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/107(2021.01)i

FI: H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/107

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	WO 2019/187537 A1 (パナソニック株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 請求項１，５，段落００１１，００１３，００２９，００３１，００４９，表１	1,3-4
A	請求項１，５，段落００１１，００１３，００２９，００３１，００４９，表１	2
Y	WO 2021/106730 A1 (三洋電機株式会社) 03.06.2021 (2021-06-03) 段落００４７－００５１，実施例４，図１	1,3-4
A	段落００４７－００５１，実施例４，図１	2
Y	WO 2021/117550 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 17.06.2021 (2021-06-17) 請求項１－３，５，段落０１１１－０１１５	1,3-4
A	請求項１－３，５，段落０１１１－０１１５	2
A	WO 2020/044930 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 05.03.2020 (2020-03-05) 段落００２１，００６５	2

☐ 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
29.03.2023	11.04.2023

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）
松嶋　秀忠 4X 9836

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/JP2023/004312

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/187537 A1	03.10.2019	US 2021/0013496 A1 請求項１，５，段落００１１，００１３，００３１，００３３，００５６，表１ EP 3780169 A1 CN 111344884 A	
WO 2021/106730 A1	03.06.2021	EP 4068422 A1 段落００４７－００５１，実施例４，図１ CN 114730862 A	
WO 2021/117550 A1	17.06.2021	EP 4075541 A1 請求項１－３，５，段落０１１０－０１１４ CN 114830391 A	
WO 2020/044930 A1	05.03.2020	EP 3846252 A1 段落００２１，００６５ US 2021/0218014 A1 CN 112640157 A	