(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
2021年12月2日(02.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/241076 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/015957

(22) 国際出願日： 2021年4月20日(20.04.2021)

(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 2020-094098 2020年5月29日(29.05.2020) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

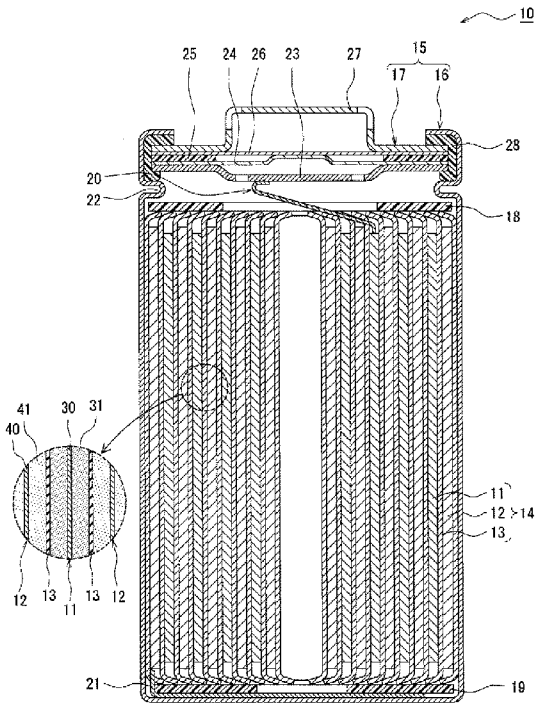
(72) 発明者:井之上 勝哉(**INOUE Katsuya**). 小笠原毅(**OGASAWARA Takeshi**). 青木 良憲(**AOKI Yoshinori**). 宇賀 洋一郎(**UKA Youichirou**).

(74) 代理人:鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** Provided is a positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery, the positive electrode comprising: a positive electrode current collector; and a positive electrode mixture layer formed on the surface of the positive electrode current collector. The positive electrode mixture layer contains at least carbon fibers and a positive electrode active material containing a lithium-transition metal composite oxide, wherein the lithium-transition metal composite oxide has a layered rock salt structure, is substantially free of Co, and contains at least Ni, Al, and Sr.

(57) 要約：非水電解質二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを備える。正極合剤層は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質と、炭素繊維とを少なくとも含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩構造を有し、Ｃｏを実質的に含有せず、少なくともＮｉ、Ａｌ、及びＳｒを含有する。

WO 2021/241076 A1

［続葉有］

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:

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、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正極、及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従前から、リチウムイオン電池等の二次電池用の正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物が広く使用されており、高容量の二次電池向けとして、リチウムを多く含有したリチウム過剰型正極活物質が注目されている。また、二次電池には、充放電の繰り返しても電池容量を維持することが求められる。例えば、特許文献１には、リチウム過剰型正極活物質と炭素繊維とを正極に含むことで、充放電サイクル特性を向上させたリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許６５９５５０６号公報

発明の概要

[0004] 特許文献１にはＮｉ、Ｍｎ、及びＣｏを含有する正極活物質が開示されているが、正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物において、高い電池容量を得るためにＮｉの含有率を多くしつつ、製造コストを低減するためにＣｏの含有率を少なくするという設計が考えられる。しかし、Ｃｏを実質的に含有しない高Ｎｉ含有リチウム遷移金属複合酸化物においては、充放電により正極活物質にクラックが生じて、電池抵抗が高くなり、放充電サイクル特性も悪くなることがある。特許文献１の技術は、電池抵抗と充放電サイクル特性の両立については考慮されておらず、未だ改善の余地がある。

[0005] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極は、正極集電体と、正極

集電体の表面に形成された正極合剤層とを備える。正極合剤層は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質と、炭素繊維とを少なくとも含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩構造を有し、Ｃｏを実質的に含有せず、少なくともＮｉ、Ａｌ、及びＳｒを含有する。

[0006] 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正極と、負極と、非水電解質とを備える。

[0007] 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によれば、二次電池の抵抗を小さくしつつ、充放電に伴う電池容量の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 二次電池の正極に正極活物質として含まれるリチウム遷移金属複合酸化物は、充放電によってクラックが発生することがある。リチウム遷移金属複合酸化物にクラックが発生すると、リチウム遷移金属複合酸化物の内部で導電パスが取れずに充放電に寄与できない部分が生じることになり、電池容量が低下してしまうことがある。また、リチウム遷移金属複合酸化物にクラックが発生すると、導電剤と接している面積が減少するため、電池抵抗が上昇してしまうことがある。この場合であっても、リチウム遷移金属複合酸化物がＣｏを含むリチウム遷移金属複合酸化物であれば、Ｃｏは電子伝導性が高いので、クラックによる抵抗上昇の影響を小さくすることができる。しかし、高い電池容量を得るためにＮｉの含有率を多くしつつ、製造コストを低減するためにＣｏの含有率を少なくする場合には、充放電サイクル特性の低下及び電池抵抗の上昇を抑制する必要がある。本発明者らは、かかる課題について鋭意検討した結果、Ｃｏを含まない高Ｎｉ含有正極活物質にＳｒを添加しつつ正極合剤層に炭素繊維を含ませることで、相乗効果により、充放電サイクル特性の低下及び電池抵抗の上昇を特異的に抑制できることを見出した。

特にリチウム過剰型正極活物質を含む正極では、表面近傍に不安定な酸素が存在しやすく充放電サイクル特性が低下しやすいので、本開示の効果が顕著である。

[0010] 以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の電池ケースに収容された円筒形電池を例示するが、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、電池ケース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、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。

[0011] 図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池１０の縦方向断面図である。図１に例示するように、非水電解質二次電池１０は、電極体１４と、非水電解質と、電極体１４及び非水電解質を収容する電池ケース１５とを備える。電極体１４は、正極１１と負極１２とがセパレータ１３を介して巻回された巻回構造を有する。電池ケース１５は、有底円筒形状の外装缶１６と、外装缶１６の開口部を塞ぐ封口体１７とで構成されている。

[0012] 電極体１４は、長尺状の正極１１と、長尺状の負極１２と、長尺状の２枚のセパレータ１３と、正極１１に接合された正極タブ２０と、負極１２に接合された負極タブ２１とで構成される。負極１２は、リチウムの析出を防止するために、正極１１よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極１２は、正極１１より長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。２枚のセパレータ１３は、少なくとも正極１１よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極１１を挟むように配置される。

[0013] 非水電解質二次電池１０は、電極体１４の上下にそれぞれ配置された絶縁板１８，１９を備える。図１に示す例では、正極１１に取り付けられた正極タブ２０が絶縁板１８の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極１２に取り付けられた負極タブ２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶１６の底部側に延びている。正極タブ２０は封口体１７の底板２３の下面に溶接等で接続

され、底板２３と電気的に接続された封口体１７のキャップ２７が正極端子となる。負極タブ２１は外装缶１６の底部内面に溶接等で接続され、外装缶１６が負極端子となる。

[0014] 外装缶１６は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。外装缶１６と封口体１７との間にはガスケット２８が設けられ、電池ケース１５の内部空間が密閉される。外装缶１６は、例えば側面部を外部からプレスして形成された、封口体１７を支持する溝入部２２を有する。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。

[0015] 封口体１７は、電極体１４側から順に、底板２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２５を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。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。

[0016] 以下、非水電解質二次電池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、特に正極１１を構成する正極合剤層３１に含まれる正極活物質について詳説する。

[0017] ［正極］

正極１１は、正極集電体３０と、正極集電体３０の表面に形成された正極合剤層３１とを備える。正極合剤層３１は、正極集電体３０の両方の表面に形成してもよい。正極集電体３０の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの金属の箔、及び、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。

[0018] 正極合剤層３１は、正極活物質と、炭素繊維とを少なくとも含む。正極合

剤層３１の厚みは、例えば、正極集電体３０の片側で１０μｍ～１５０μｍである。正極１１は、例えば、正極集電体３０の表面に正極活物質、炭素繊維、等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層３１を正極集電体３０の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩構造を有する。リチウム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。リチウム遷移金属複合酸化物は、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を有することが好ましい。

[0020] リチウム遷移金属複合酸化物の結晶子径ｓは、５００Å≦ｓ≦１１００Åであることが好ましく、６００Å≦ｓ≦１０００Åであることがより好ましく、７００Å≦ｓ≦９５０Åであることが特に好ましい。また、この範囲において、結晶子径ｓは小さい方が、充放電サイクル特性が向上し、電池抵抗が小さくなるので、好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の結晶子径ｓが５００Åより小さい場合、結晶性が低下して、電池容量の低下につながる場合がある。また、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶子径ｓが１１００Åを越える場合、Ｌｉの拡散性が悪くなり、電池の出力特性が低下する場合がある。

[0021] リチウム遷移金属複合酸化物の結晶子径ｓは、Ｘ線回折によるＸ線回折パターンの（００３）面の回折ピークの半値幅ｎからシェラーの式（Ｓｃｈｅｒｒｅｒ　ｅｑｕａｔｉｏｎ）により算出される。シェラーの式は、下式で表される。

[0022] ｓ＝Ｋλ／Ｂｃｏｓθ

上式において、ｓは結晶子径、λはＸ線の波長、Ｂは（００３）面の回折ピークの半値幅、θは回折角（ｒａｄ）、Ｋはシェラー定数である。本実施形態においてＫは０．９とする。

[0023] Ｘ線回折パターンは、粉末Ｘ線回折装置（株式会社リガク製、商品名「Ｒ

ＩＮＴ－ＴＴＲ」、線源Ｃｕ－Ｋα）を用いて、以下の条件による粉末Ｘ線回折法によって得られる。

測定範囲：１５－１２０°

スキャン速度：４°/ｍｉｎ

解析範囲：３０－１２０°

バックグラウンド：Ｂ－スプライン

プロファイル関数：分割型擬Ｖｏｉｇｔ関数

束縛条件：Ｌｉ（３ａ）＋Ｎｉ（３ａ）＝１

Ｎｉ（３ａ）＋Ｎｉ（３ｂ）＝α（αは各々のＮｉ含有割合）

ＩＣＳＤ　Ｎｏ.：９８－００９－４８１４

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子であってもよい。二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば０．０２μｍ～２μｍである。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。

[0024] リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子は、体積基準のメジアン径（Ｄ５０）が、例えば２μｍ～３０μｍ、好ましくは２μｍ～２０μｍ、より好ましくは６μｍ～１５μｍの粒子であってもよい。Ｄ５０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。リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の粒度分布は、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、水を分散媒として測定できる。

[0025] リチウム遷移金属複合酸化物は、Ｃｏを実質的に含有せず、少なくともＮｉ、Ａｌ、及びＳｒを含有する。ここで、Ｃｏを実質的に含有しないとは、リチウム遷移金属複合酸化物が、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、Ｃｏを０．０１モル％以下しか含有しないことをいう。Ｃｏは高価なので、実質的に含有しないことで、製造コストを下げることができる。

[0026] リチウム遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、８０モル％以上であってもよい。これにより、電池の容

量を高くすることができる。リチウム遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、８５モル％以上が好ましく、９０モル％以上がより好ましい。また、リチウム遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、９６モル％以下が好ましい。

[0027] リチウム遷移金属複合酸化物におけるＡｌの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、１モル％～１０モル％が好ましく、３モル％～８モル％がより好ましい。Ａｌは、充放電の際にも酸化数変化が生じないため、層状岩塩構造中の遷移金属層に含有されることで遷移金属層の構造が安定化すると考えられる。一方、Ａｌの含有量が１０モル％以上の場合、Ａｌ不純物が生成され電池容量が低下してしまう場合がある。

[0028] リチウム遷移金属複合酸化物におけるＳｒの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、０．２５モル％以下であってもよい。Ｓｒの含有量が０．２５モル％より多く含まれるとＳｒ化合物により電池抵抗が増加することがある。リチウム遷移金属複合酸化物がＳｒを含有することで、後述する炭素繊維との相乗効果により、粒子強度をより高めて、充放電サイクル特性を向上させつつ、電池抵抗を小さくすることができる。また、リチウム遷移金属複合酸化物におけるＳｒの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、０．０５モル％以上が好ましい。Ｓｒの含有量が０．０５モル％未満では、粒子強度を高める効果を十分に得ることができないことがある。粒子強度を高めることで、充放電の際にリチウム遷移金属複合酸化物にクラックが発生するのを抑制することができる。

[0029] リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Ｍｎを含有してもよい。これにより、リチウム遷移金属複合酸化物の熱的安定性が向上する。リチウム遷移金属複合酸化物におけるＭｎの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、０モル％～１５モル％が好ましく、１モル％～１０モル％以下がより好ましい。

[0030] リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Ｎｂを含有してもよい。これに

より、充放電の際に抵抗を下げ、初期クーロン効率を高めることができる。リチウム遷移金属複合酸化物におけるＮｂの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、０モル％～０．５モル％が好ましく、０モル％～０．３モル％がより好ましい。

[0031] リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_aNi_xAl_yMn_zM_uSr_vNb_wO_{2-b}$（式中、０．９≦ａ≦１．１、０．８０≦ｘ≦０．９６、０．０１≦ｙ≦０．１０、０≦ｚ≦０．１５、０≦ｕ≦０．１０、０＜ｖ≦０．００５、０≦ｗ≦０．００５、０≦ｂ≦０．０５、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｖ＋ｗ＝１、Ｍは、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｍｏ及びＺｎから選ばれる少なくとも１種の元素を含む）で表される複合酸化物であってもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の粒子全体に含有される金属元素のモル分率は、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析により測定される。なお、Ｓｒ及びＮｂは、リチウム遷移金属複合酸化物に固溶していてもよいし、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面上に存在していてもよい。例えば、Ｓｒ及びＮｂは、一部がリチウム遷移金属複合酸化物に固溶し、他の一部がリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面上に存在していてもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の粒子強度向上の観点から、Ｓｒの少なくとも一部が、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面上に存在することが好ましい。

[0032] 正極活物質におけるリチウム遷移金属複合酸化物の含有率は、例えば、電池の容量を向上させることや充放電サイクル特性の低下を効果的に抑制すること等の点で、正極活物質の総質量に対して９０質量％以上であることが好ましく、９９質量％以上であることがより好ましい。

[0033] また、本実施形態の正極活物質は、本実施形態のリチウム遷移金属複合酸化物以外に、その他のリチウム遷移金属複合酸化物を含んでいても良い。その他のリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、Ｎｉの含有率が０モル％以上８０モル％未満のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

[0034] 次に、リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法の一例について説明する。

[0035] 正極活物質の製造方法は、例えば、Ｎｉ、Ａｌ及び任意の金属元素を含む

複合酸化物を得る第１工程と、第１工程で得られた複合酸化物とＬｉ化合物を混合して混合物を得る第２工程と、当該混合物を焼成する第３工程と、を備えてもよい。

[0036] 第１工程においては、例えば、Ｎｉ、Ａｌ及び任意の金属元素（Ｍｎ、Ｆｅ等）を含む金属塩の溶液を撹拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、ｐＨをアルカリ側（例えば８．５～１２．５）に調整することにより、Ｎｉ、Ａｌ及び任意の金属元素を含む複合水酸化物を析出（共沈）させ、当該複合水酸化物を焼成することにより、Ｎｉ、Ａｌ及び任意の金属元素を含む複合酸化物を得ることができる。焼成温度は、特に制限されるものではないが、例えば、３００℃～６００℃の範囲であってもよい。

[0037] 第２工程においては、第１工程で得られた複合酸化物、Ｌｉ化合物、及びＳｒ化合物を混合して、混合物を得ることができる。Ｌｉ化合物としては、例えば、Li_2CO_3、ＬｉＯＨ、Li_2O_2、Li_2O、$LiNO_3$、$LiNO_2$、Li_2SO_4、$LiOH \cdot H_2O$、ＬｉＨ、ＬｉＦ等が挙げられる。Ｓｒ化合物としては、$Sr(OH)_2$、$Sr(OH)_2 \cdot H_2O$、$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$、ＳｒＯ、$SrCO_3$、$SrSO_4$、$Sr(NO_3)_2$等が挙げられる。Ｓｒ化合物の粒径は、０．１μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。Ｓｒ化合物に水分が含まれる場合は、焼成時の水分発生を抑制するために、乾燥などして脱水処理してから用いてもよい。また、Ｎｂ化合物をさらに混合してもよい。Ｎｂ化合物としては、Nb_2O_5、$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$、$LiNbO_3$、$NbCl_5$等が挙げられる。Ｎｂ化合物の粒径は、０．１μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。Ｎｂ化合物に水分が含まれる場合は、焼成時の水分発生を抑制するために、乾燥などして脱水処理してから用いてもよい。上記の複合酸化物と、Ｌｉ化合物と、Ｓｒ化合物と、Ｎｂ化合物との混合割合は、最終的に得られるＬｉ遷移金属酸化物における各元素が所望の割合となるように適宜決定されればよい。Ｌｉを除く金属元素に対するＬｉのモル比は、Ｌｉを除く金属元素：Ｌｉのモル比が、１：０．９～１：１．１の範囲となる割合とすることが好ましい。Ｌｉを除く金属元素の総量におけ

るＳｒの含有量は、例えば、０．２５モル％以下である。また、Ｎｂを添加する場合には、Ｌｉを除く金属元素の総量におけるＮｂの含有量は、例えば、０．５モル％以下であり、好ましくは０．３モル％以下である。第２工程では、第１工程で得られた複合酸化物とＬｉ化合物を混合する際、必要に応じて他の金属原料を添加してもよい。他の金属原料は、第１工程で得られた複合酸化物を構成する金属元素以外の金属元素を含む酸化物等である。

[0038] 第３工程においては、第２工程で得られた混合物を酸素雰囲気下で焼成し、本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。第３工程においては、４５０℃以上６８０℃以下での昇温速度が１．０℃／分超５．５℃／分以下の範囲であり、且つ到達最高温度が７００℃以上８５０℃以下の範囲であってもよい。４５０℃以上６８０℃以下における昇温速度は、０．１℃／分以上５．５℃／分以下であってもよく、０．２℃／分以上５．５℃／分以下であってもよい。６８０℃超から到達最高温度までの昇温速度は、例えば、０．１℃／分～３．５℃／分としてもよい。また、到達最高温度の保持時間は１時間以上１０時間以下であってもよい。また、第３工程は、多段階焼成であってもよく、第１昇温速度、第２昇温速度は、上記規定した範囲内であれば、温度領域毎に複数設定してもよい。なお、到達最高温度が低い方が、結晶子径が小さい傾向がある。

[0039] 本実施形態の製造方法においては、電池容量及び安全性を向上させるために、第３工程で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粉末を水洗してもよい。この水洗は、公知の方法及び条件で行うことができて、リチウム遷移金属複合酸化物からリチウムが溶出して電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。また、この水洗前後にW化合物を混合してもよい。このW化合物は、例えば、酸化タングステン（WO_3）、タングステン酸リチウム（Li_2WO_4、Li_4WO_5、$Li_6W_2O_9$）等が挙げられる。水洗後に混合した場合には、乾燥してから混合しても、固液分離のみで乾燥せずに混合しても、いずれの方法でもよい。

[0040] 正極合剤層３１に含まれる炭素繊維は、導電剤として機能する。正極合剤

層における炭素繊維の含有量は、１００質量部の正極活物質に対して、０．０１質量部～１質量部であってもよい。炭素繊維が、上記所定量で正極合剤層に含まれることで、正極合剤層の導電パスが確保され、充放電サイクルに伴う容量低下の抑制に寄与するものと考えられる。炭素繊維の含有量が０．０１質量部未満では、正極合剤層の導電パスが十分に確保されず、また、炭素繊維の含有量が１質量部超では、正極合剤層での非水溶媒および電解質の移動が阻害されやすく、いずれの場合も充放電サイクルに伴う容量の低下が起こりやすい。また、この範囲であれば、正極活物質に含まれるＳｒとの相乗効果により、粒子強度をより高めて、充放電サイクル特性を向上させつつ、電池抵抗を小さくすることができる。

[0041] 炭素繊維としては、電池の導電剤として使用される公知の材料が挙げられ、例えば、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）、電界紡糸法炭素繊維、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

[0042] 炭素繊維の最外周径は、例えば、炭素繊維自身の導電性向上と、導電性向上による少量の炭素繊維添加によって正極合剤層の導電パスを確保できる等の観点から、１ｎｍ～２０ｎｍであることが好ましく、１．５ｎｍ～１０ｎｍであることがより好ましい。炭素繊維の最外周径は、電界放出型走査顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）又は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により測定した任意の炭素繊維５０個の外径の平均値である。

[0043] 炭素繊維の繊維長は、例えば、正極合剤層において活物質同士の導電パスを確保するために、０．１μｍ～２０μｍであることが好ましく、１μｍ～１０μｍであることがより好ましく、１μｍ～５μｍであることが特に好ましい。炭素繊維の繊維長は、電界放出型走査顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）により測定した任意の炭素繊維５０個の長さの平均値である。

[0044] 上記例示した炭素繊維の中では、例えば、充放電サイクルに伴う容量低下をより抑制する等の点で、炭素繊維はカーボンナノチューブを含むことが好ましい。カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ、２層カーボ

ンナノチューブ、多層カーボンナノチューブが挙げられる。単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）は、グラフェンシートが１層で１本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、２層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが２層、同心円状に積層して１本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、多層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが３層以上、同心円状に積層して１本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体である。なお、グラフェンシートとは、グラファイト（黒鉛）の結晶を構成するｓｐ２混成軌道の炭素原子が正六角形の頂点に位置する層のことを指す。カーボンナノチューブの形状は限定されない。かかる形状としては、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状を含む様々な形態が挙げられる。

[0045] 正極合剤層に含まれるカーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブが含まれることが好ましい。一般的に、単層カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブより少量で正極合剤層に導電パスを形成するため、正極合剤層に単層カーボンナノチューブが少量含まれることで、正極合剤層での非水溶媒および電解質の移動がし易くなると考えられる。なお、正極合剤層には、単層カーボンナノチューブだけでなく、２層カーボンナノチューブや多層カーボンナノチューブが含まれていてもよい。

[0046] 正極合剤層は、さらに、粒子状の導電剤を含み、正極合剤層における粒子状の導電剤の含有量が、１００質量部の正極活物質に対して、３質量部以下であってもよい。正極合剤層に含まれる粒子状の導電剤を上記所定量とすることで、正極活物質粒子間の導電性が高められ、電池の出力特性が向上する場合がある。粒子状の導電剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、１種単独でもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。粒子状の導電剤を使用する場合、その１次粒子径が５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0047] 正極合剤層３１は、さらに結着剤を含んでもよい。結着剤としては、例え

ば、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。フッ素系高分子としては、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）、またはこれらの変性体等が挙げられ、ゴム系高分子としては、例えば、エチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、１種単独でもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0048] ［負極］

負極１２は、負極集電体４０と、負極集電体４０の両面に形成された負極合剤層４１とを有する。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、及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１０μｍ～１５０μｍ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。

[0049] 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≦ｘ≦１．６）で表されるＳｉ含有化合物、又は$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（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含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0050] 負極合剤層４１に含まれる結着剤には、正極１１の場合と同様に、ＰＴＦＥ、ＰＶｄＦ等の含フッ素樹脂、ＰＡＮ、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどを用いてもよいが、好ましくはスチレンーブタジエンゴム（

ＳＢＲ）が用いられる。また、負極合剤層４１には、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などが含まれていてもよい。

[0051] ［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。

[0052] ［非水電解質］

非水電解質は、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、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。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などが挙げられる。

[0053] 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（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）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（ＥＰ）等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0054] 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などが挙げられる。

[0055] 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０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、Ｌｉ

PF_6を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば非水溶媒１Ｌ当り０．８モル～１．８モルである。また、さらにビニレンカーボネートやプロパンスルトン系添加剤を添加してもよい。

[0056] ＜実施例＞

以下、実施例及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。

[0057] ［正極活物質の作製］

＜実施例１＞

共沈法により得られた$[Ni_{0.82}Al_{0.05}Mn_{0.13}](OH)_2$で表される複合水酸化物を５００℃で８時間焼成し、複合酸化物（$Ni_{0.82}Al_{0.05}Mn_{0.13}O_2$）を得た（第１工程）。上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、Ｓｒ及びＮｂの含有量が、各々、０．１０モル％及び０．２２モル％となるように、上記複合酸化物と、$Sr(OH)_2$と、Nb_2O_5とを混合し、さらに、Ｎｉ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｓｒ、及びＮｂの総量と、Ｌｉのモル比が１：１．０３となるように水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を混合した（第２工程）。当該混合物を、酸素気流中にて、昇温速度２．０℃／分で、室温から６５０℃まで昇温した後、昇温速度０．５℃／分で、６５０℃から７５０℃まで焼成して焼成物を得た。この焼成物を水洗により不純物を除去し、実施例１の正極活物質を得た（第３工程）。

[0058] 実施例１の正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析装置（Ｔｈｅｒｍｏ Ｆｉｓｈｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製、商品名「ｉＣＡＰ６３００」）による分析の結果、$LiNi_{0.817}Al_{0.05}Mn_{0.13}Sr_{0.001}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。また、実施例１の正極活物質の結晶子径ｓは、Ｘ線回折パターンからの算出の結果、８２４Åであった。

[0059] また、微小圧縮試験機（株式会社島津製作所製、形式名「ＭＣＴ－２１１」）を用いて、実施例１の正極活物質の粒子強度を測定した。圧縮荷重９０

ｍＮ、負荷速度２．６６ｍＮ／秒の条件で荷重し、実施例１の正極活物質の二次粒子が破壊された際の破壊荷重を測定した。正極活物質の５個についての破壊荷重の平均値を粒子強度とした。

[0060] ［正極の作製］

実施例１の正極活物質１００質量部と、導電剤としてのカーボンナノチューブ（最外周径（φ）が１．５ｎｍ、繊維長（Ｌ）が５μｍ）０．１質量部、及び、アセチレンブラック（ＡＢ）１質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン２質量部とを混合し、さらに、この混合物とＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）とを混合して正極スラリーを調製した。次いで、当該スラリーを厚み１５μｍのアルミニウム箔からなる正極集電体に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーにより、塗膜を圧延して、所定の電極サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を得た。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0061] ［負極の作製］

負極活物質として天然黒鉛を用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を、１００：１：１の固形分質量比で水溶液中において混合し、負極スラリーを調製した。当該負極スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を得た。なお、負極の一部に負極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0062] ［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（ＬｉＰＦ$_6$）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。

[0063] ［試験セルの作製］

上記正極の露出部にアルミニウムリードを、上記負極の露出部にニッケル

リードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回して巻回型電極体を作製した。この電極体を外装体内に収容し、上記非水電解液を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セルを得た。

[0064] ［容量維持率の評価］

上記試験セルについて、下記サイクル試験を行なった。サイクル試験の１サイクル目の放電容量と、１００サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

[0065] 容量維持率（％）＝（１００サイクル目放電容量÷１サイクル目放電容量）×１００

＜サイクル試験＞

試験セルを、４５℃の温度環境下、０．３Ｉｔの定電流でセル電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、４．２Ｖで電流値が１／５０Ｉｔになるまで定電圧充電を行った。その後、０．５Ｉｔの定電流でセル電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを１００サイクル繰り返した。

[0066] ［反応抵抗の評価］

２５℃の温度条件下で、０．３Ｉｔの定電流でセル電圧が４．２Ｖになるまで０．３Ｉｔで定電流充電を行い、その後、電流値が１／５０Ｉｔになるまで４．２Ｖで定電圧充電を行った。続いて、セル電圧が２．５Ｖとなるまで０．５Ｉｔで定電流放電を行った。その後、再び２５℃の温度条件下で、セル電圧が４．２Ｖになるまで０．３Ｉｔで定電流充電を行い、その後、電流値が１／５０Ｉｔになるまで４．２Ｖで定電圧充電を行った。次いで、試験セルについて、交流インピーダンス測定器を用いて２０ｋＨｚ～０．０１Ｈｚの交流インピーダンスを測定し、測定データからナイキスト線図を描画し、１０ｋＨｚ～０．１Ｈｚの間の円弧の大きさから、反応抵抗を求めた。

[0067] ＜比較例１＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製し、正極

の作製において、ＡＢを添加しなかったこと以外は実施例１と同様にして正極活物質を作製し、試験セルの評価を行った。

[0068] ＜実施例２＞

第１工程において、［$Ni_{0.88}Al_{0.051}Mn_{0.069}$］$(OH)_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.88}Al_{0.051}Mn_{0.069}O_2$）を得て、第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．１５モル％となるように、$Sr(OH)_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７３０℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、最外周径（φ）が８ｎｍ、繊維長（Ｌ）が２μｍのＣＮＴを用い、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴとＡＢの添加量を１質量部と１．５質量部に変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.877}Al_{0.051}Mn_{0.069}Sr_{0.0015}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0069] ＜比較例２＞

第２工程において、$Sr(OH)_2$を添加せずに正極活物質を作製し、正極の作製において、ＡＢを添加しなかったこと以外は実施例２と同様にして正極活物質を得た。

[0070] ＜実施例３＞

第１工程において、［$Ni_{0.91}Al_{0.051}Mn_{0.039}$］$(OH)_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.91}Al_{0.051}Mn_{0.039}O_2$）を得て、第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．０８モル％となるように、$Sr(OH)_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７２５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、ＡＢを添加しなかった以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ

発光分光分析の結果、$LiNi_{0.907}Al_{0.051}Mn_{0.039}Sr_{0.0008}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型X線分光法（TEM－EDX）による観察の結果、Srがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0071] ＜実施例４＞

第３工程において、到達最高温度を７１５℃としたこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0072] ＜実施例５＞

第３工程において、到達最高温度を７０５℃としたこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0073] ＜実施例６＞

第２工程において、Sr含有量が上記複合酸化物のNi、Al、及びMnの総量に対して、０．１５モル％となるように、Sr（OH）$_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、最外周径（φ）が８nm、繊維長（L）が２μmのCNTを用い、正極活物質１００質量部に対するCNTとABの添加量を０．５質量部と０．９質量部に変更したこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0074] ＜実施例７＞

第２工程において、Sr含有量が上記複合酸化物のNi、Al、及びMnの総量に対して、０．２０モル％となるように、Sr（OH）$_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するABの添加量を２．５質量部に変更したこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0075] ＜実施例８＞

第２工程において、Sr含有量が上記複合酸化物のNi、Al、及びMnの総量に対して、０．２５モル％となるように、Sr（OH）$_2$の添加量を変

更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するＡＢの添加量を０．７５質量部に変更したこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0076] ＜比較例３＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せず、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製したこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0077] ＜比較例４＞

正極の作製において、ＣＮＴを添加せず、正極活物質１００質量部に対するＡＢの添加量を０．９質量部に変更したこと以外は実施例３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0078] ＜実施例９＞

第１工程において、［$Ni_{0.925}Al_{0.055}Mn_{0.02}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$LiNi_{0.925}Al_{0.055}Mn_{0.02}O_2$）を得て、第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．１５モル％となるように、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、ＡＢを添加せず、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴの添加量を０．０５質量部と変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.922}Al_{0.055}Mn_{0.02}Sr_{0.0015}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0079] ＜実施例１０＞

第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．２０モル％となるように、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の添加量を変

更して正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴとＡＢの添加量を０．２５質量部と２．５質量部に変更したこと以外は実施例９と同様にして試験セルの評価を行った。

[0080] ＜比較例５＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴの添加量を０．１質量部に変更したこと以外は実施例９と同様にして試験セルの評価を行った。

[0081] ＜比較例６＞

第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．０８モル％となるように、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の添加量を変更して正極活物質を作製し、正極の作製において、ＣＮＴを添加せず、正極活物質１００質量部に対するＡＢの添加量を０．７５質量部に変更したこと以外は実施例９と同様にして試験セルの評価を行った。

[0082] ＜実施例１１＞

第１工程において、［$Ni_{0.925}Al_{0.06}Mn_{0.015}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.925}Al_{0.06}Mn_{0.015}O_2$）を得て、第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．２５モル％となるように、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、最外周径（φ）が８ｎｍ、繊維長（Ｌ）が２μｍのＣＮＴを用い、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴとＡＢの添加量を０．７質量部と３質量部に変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.921}Al_{0.06}Mn_{0.015}Sr_{0.0025}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0083] ＜比較例７＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製したこと以外は実施例１１と同様にして試験セルの評価を行った。

[0084] ＜実施例１２＞

第１工程において、［$Ni_{0.93}Al_{0.03}Mn_{0.04}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.93}Al_{0.03}Mn_{0.04}O_2$）を得て、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、最外周径（φ）が８ｎｍ、繊維長（Ｌ）が２μｍのＣＮＴを用い、ＡＢを添加せず、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴの添加量を０．５質量部に変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.927}Al_{0.03}Mn_{0.04}Sr_{0.001}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0085] ＜比較例８＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製したこと以外は実施例１２と同様にして試験セルの評価を行った。

[0086] ＜実施例１３＞

第１工程において、［$Ni_{0.94}Al_{0.03}Mn_{0.03}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.94}Al_{0.03}Mn_{0.03}O_2$）を得て、第２工程において、Ｓｒ含有量が上記複合酸化物のＮｉ、Ａｌ、及びＭｎの総量に対して、０．２０モル％となるように、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の添加量を変更し、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴとＡＢの添加量を０．４質量部と１．５質量部に変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.936}Al_{0.03}Mn_{0.03}Sr_{0.002}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察

の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0087] ＜比較例９＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製したこと以外は実施例１３と同様にして試験セルの評価を行った。

[0088] ＜実施例１４＞

第１工程において、［$Ni_{0.94}Al_{0.06}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を使用して複合酸化物（$Ni_{0.94}Al_{0.06}O_2$）を得て、第３工程において、到達最高温度を７１５℃として、正極活物質を作製し、正極の作製において、正極活物質１００質量部に対するＣＮＴとＡＢの添加量を０．０２質量部と０．７５質量部に変更したこと以外は実施例１と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.937}Al_{0.06}Sr_{0.001}Nb_{0.0022}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0089] ＜比較例１０＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製したこと以外は実施例１４と同様にして試験セルの評価を行った。

[0090] ＜実施例１５＞

第３工程において、焼成物に純水を加え、攪拌後に濾過・分離して、ケーキ状組成物を得た後に、Ｌｉを除く金属元素の総量に対するＷのモル数が０．０８モル％となるようにWO_3粉末を添加し、２５０℃の大気雰囲気で３時間の熱処理工程を行って正極活物質を作製したこと以外は実施例１３と同様にして試験セルの評価を行った。得られた正極活物質の組成は、ＩＣＰ発光分光分析の結果、$LiNi_{0.936}Al_{0.03}Mn_{0.03}Sr_{0.002}Nb_{0.0022}W_{0.0008}O_2$であった。エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による観察の結果、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の表面上に存在することを確認した。

[0091] ＜比較例１１＞

第２工程において、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$を添加せずに正極活物質を作製したこと以外は実施例１５と同様にして試験セルの評価を行った。

[0092] 実施例、及び比較例の容量維持率及び反応抵抗を表１～８に分けて示す。また、表１～８に、得られた正極活物質についてのＩＣＰ発光分光分析の結果を併せて示す。表１に示した実施例１の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例１の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0093] 表２に示した実施例２の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例２の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0094] 表３に示した実施例３～８、及び比較例４の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例３の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0095] 表４に示した実施例９，１０、及び比較例６の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例５の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0096] 表５に示した実施例１１の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例７の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0097] 表６に示した実施例１２の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例８の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0098] 表７に示した実施例１３の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例９の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0099] 表８に示した実施例１４の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例１０の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表した

ものである。

[0100] 表９に示した実施例１５の試験セルの反応抵抗及び容量維持率は、比較例１１の試験セルの反応抵抗及び容量維持率を１００として、相対的に表したものである。

[0101] [表1]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例1	0.22	0.10	81.7	5.0	13.0	123	824	0.1	1	108	63
比較例1	0.22	0.00	81.8	5.0	13.0	100	912	0.1	0	100	100

[0102] [表2]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例2	0.22	0.15	87.7	5.1	6.9	127	841	1	1.5	110	50
比較例2	0.22	0.00	87.8	5.1	6.9	100	932	1	0	100	100

[0103] [表3]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例3	0.22	0.08	90.7	5.1	3.9	111	921	0.1	0	106	60
実施例4	0.22	0.08	90.7	5.1	3.9	111	781	0.1	0	107	60
実施例5	0.22	0.08	90.7	5.1	3.9	111	752	0.1	0	111	60
実施例6	0.22	0.15	90.7	5.1	3.9	122	781	0.5	0.9	112	50
実施例7	0.22	0.20	90.6	5.1	3.9	133	789	0.1	2.5	111	54
実施例8	0.22	0.25	90.6	5.1	3.9	139	792	0.1	0.75	113	56
比較例3	0.22	0.00	90.8	5.1	3.9	100	845	0.1	0	100	100
比較例4	0.22	0.08	90.7	5.1	3.9	111	921	0	0.9	102	98

[0104]

[表4]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例9	0.22	0.15	92.2	5.5	2.0	121	785	0.05	0	112	76
実施例10	0.22	0.20	92.1	5.5	2.0	132	792	0.25	2.5	114	47
比較例5	0.22	0.00	92.3	5.5	2.0	100	830	0.1	0	100	100
比較例6	0.22	0.08	92.2	5.5	2.0	111	776	0	0.75	101	98

[0105] [表5]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例11	0.22	0.25	92.1	6.0	1.5	137	786	0.7	3	112	57
比較例7	0.22	0.00	92.3	6.0	1.5	100	829	0.7	3	100	100

[0106] [表6]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例12	0.22	0.10	92.7	3.0	4.0	108	779	0.5	0	114	57
比較例8	0.22	0.00	92.8	3.0	4.0	100	827	0.5	0	100	100

[0107] [表7]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成[%]					粒子強度	結晶子径[Å]	CNT[質量部]	AB[質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例13	0.22	0.20	93.6	3.0	3.0	115	775	0.4	1.5	113	54
比較例9	0.22	0.00	93.8	3.0	3.0	100	833	0.4	1.5	100	100

[0108]

[表8]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）							導電剤		評価結果	
	組成 [%]					粒子強度	結晶子径 [Å]	CNT [質量部]	AB [質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn						
実施例14	0.22	0.10	93.7	6.0	0.0	108	776	0.02	0.75	112	62
比較例10	0.22	0.00	93.8	6.0	0.0	100	841	0.02	0.75	100	100

[0109] [表9]

	正極活物質（リチウム遷移金属複合酸化物）								導電剤		評価結果	
	組成 [%]						粒子強度	結晶子径 [Å]	CNT [質量部]	AB [質量部]	容量維持率	反応抵抗
	Nb	Sr	Ni	Al	Mn	W						
実施例15	0.22	0.20	93.6	3.0	3.0	0.08	120	770	0.4	1.5	113	48
比較例11	0.22	0.00	93.8	3.0	3.0	0.08	100	830	0.4	1.5	100	100

[0110] 表１～表９のいずれにおいても、実施例は、比較例よりも容量維持率が高く、反応抵抗が低かった。また、実施例は、比較例に比べて粒子強度も大きくなっていた。この結果から、正極合剤層が、Ｃｏを実質的に含有せず少なくともＮｉ、Ａｌ、及びＳｒを含有する高Ｎｉ含有リチウム遷移金属複合酸化物と、炭素繊維とを含むことで、二次電池の抵抗を小さくしつつ、充放電に伴う電池容量の低下を抑制することができることが分かった。

符号の説明

[0111] １０　非水電解質二次電池

１１　正極

１２　負極

１３　セパレータ

１４　電極体

１５　電池ケース

１６　外装缶

１７　封口体

１８，１９　絶縁板

２０　正極タブ

２１　負極タブ

２２　溝入部

２３　底板

２４　下弁体

２５　絶縁部材

２６　上弁体

２７　キャップ

２８　ガスケット

３０　正極集電体

３１　正極合剤層

４０　負極集電体

４１　負極合剤層

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを備え、

前記正極合剤層は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質と、炭素繊維とを少なくとも含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩構造を有し、Ｃｏを実質的に含有せず、少なくともＮｉ、Ａｌ、及びＳｒを含有する、非水電解質二次電池用正極。

[請求項2] 前記正極合剤層における前記炭素繊維の含有量は、１００質量部の正極活物質に対して、０．０１質量部～１質量部である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項3] 前記正極合剤層は、さらに、粒子状の導電剤を含み、

前記正極合剤層における前記粒子状の導電剤の含有量が、１００質量部の正極活物質に対して、３質量部以下である、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるＳｒの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、０．２５モル％以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有量は、Ｌｉを除く金属元素の総量に対して、８０モル％以上である、請求項１～４のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極。

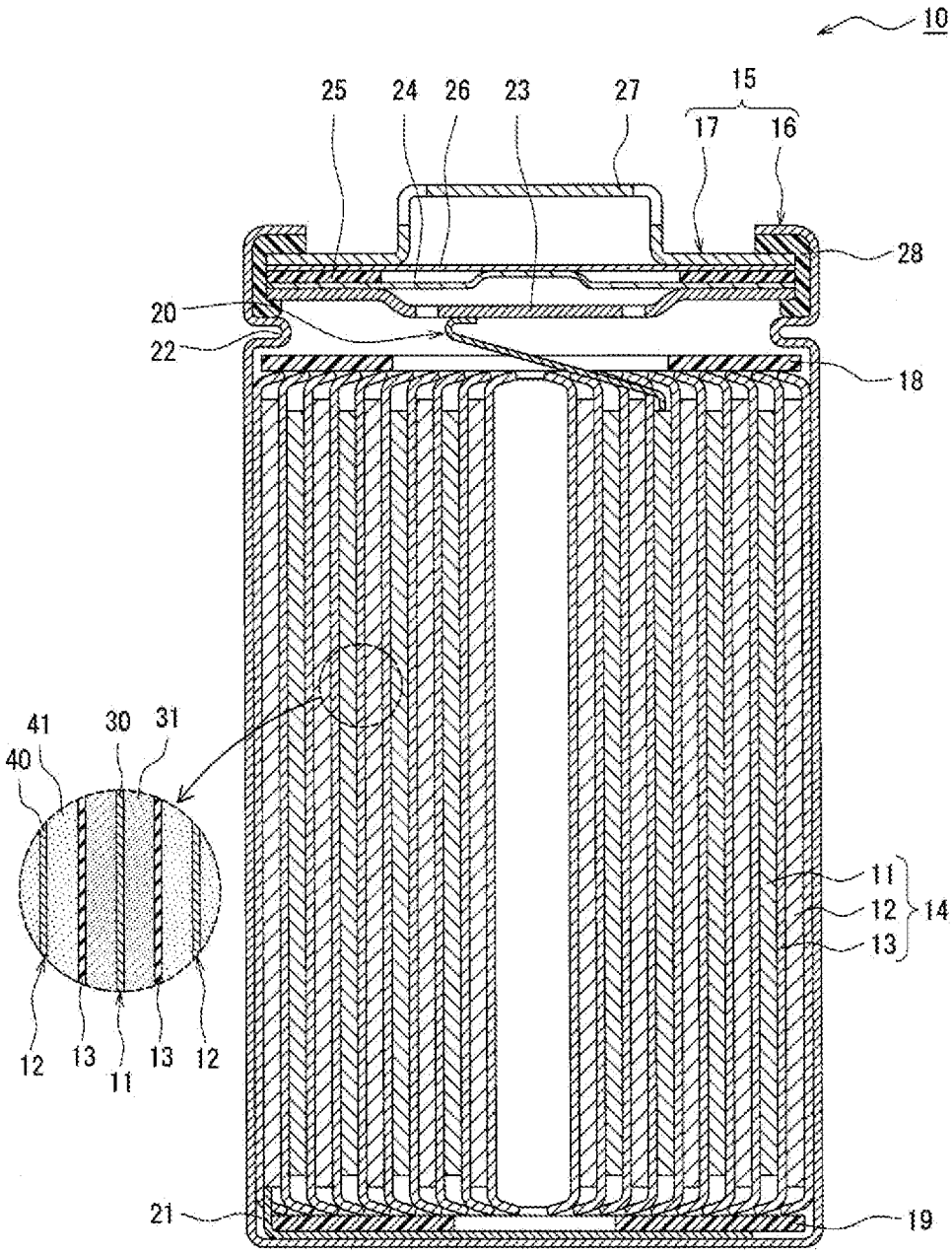
[請求項6] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Ｍｎを含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項7] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Ｎｂを含有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

WO 2021/241076 PCT/JP2021/015957

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/015957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i
FI: H01M4/131, H01M4/62Z, H01M4/525, H01M4/505
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	JP 2009-129820 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 11 June 2009 (2009-06-11)	1-8
P, A	WO 2020/262348 A1 (PANASONIC CORPORATION) 30 December 2020 (2020-12-30)	1-8
P, A	WO 2021/039239 A1 (PANASONIC CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04)	1-8

☐ 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
01 July 2021	13 July 2021

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/015957

JP 2009-129820 A	11 June 2009	(Family: none)
WO 2020/262348 A1	30 December 2020	(Family: none)
WO 2021/039239 A1	04 March 2021	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/015957

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505

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））

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
A	JP 2009-129820 A (株式会社豊田中央研究所) 11.06.2009 (2009-06-11)	1-8
P, A	WO 2020/262348 A1 (パナソニック株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30)	1-8
P, A	WO 2021/039239 A1 (パナソニック株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04)	1-8

☐ 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
01.07.2021	13.07.2021

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）
結城　佐織 4X 3132
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/JP2021/015957

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-129820 A	11.06.2009	（ファミリーなし）	
WO 2020/262348 A1	30.12.2020	（ファミリーなし）	
WO 2021/039239 A1	04.03.2021	（ファミリーなし）	