

(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
2022年7月28日(28.07.2022)



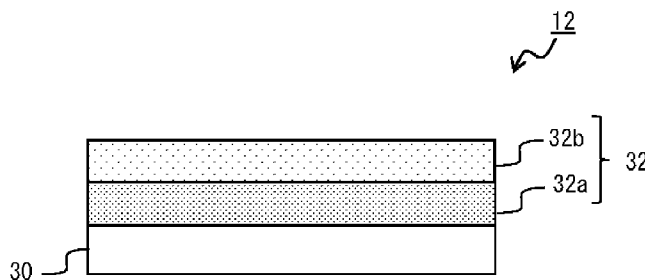
(10) 国際公開番号

WO 2022/158375 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001019
- (22) 国際出願日: 2022年1月14日(14.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-007957 2021年1月21日(21.01.2021) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 加藤 木 晶大 (KATO GI Akihiro). 田下 敬光 (TASHITA Takamitsu). 水越 文一 (MIZUKOSHI Fumikazu). 浦田 翔 (URATA Sho).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery with which decrease in battery capacity due to repetition of charging and discharging is suppressed. A non-aqueous electrolyte secondary battery according to one aspect of the present disclosure is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte. The negative electrode includes a negative electrode current collector and a negative electrode mixture layer formed on the surface of the negative electrode current collector. The negative electrode mixture layer includes a first negative electrode mixture layer opposite to the negative electrode current collector, and a second negative electrode mixture layer laminated on the surface of the first negative electrode mixture layer. The negative electrode mixture layer includes graphite particles and a highly dielectric material having a higher dielectric constant than the graphite particles. The porosity between the graphite particles in the second negative electrode mixture layer is greater than the porosity between the graphite particles in the first negative electrode mixture layer. The content proportion of the highly dielectric material in the first negative electrode mixture layer is greater than the content proportion of the highly dielectric material in the second negative electrode

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, 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))

mixture layer.

(57) 要約: 充放電の繰り返しによる電池容量の低下を抑制し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、正極と、負極と、非水電解質とを備え、負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、負極合剤層は、負極集電体に対向する第1負極合剤層と、第1負極合剤層の表面に積層された第2負極合剤層とを含み、負極合剤層は、黒鉛粒子、及び、黒鉛粒子よりも誘電率が高い高誘電材料を含み、第2負極合剤層における黒鉛粒子間の空隙率は、第1負極合剤層における黒鉛粒子間の空隙率よりも高く、第1負極合剤層における高誘電材料の含有率は、第2負極合剤層における高誘電材料の含有率よりも高い。

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] 黒鉛粒子を負極活物質として用いる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。電池の高容量化のために負極合剤層の充填密度を上げると、黒鉛粒子間の空隙が小さくなり、非水電解質の負極合剤層への浸透性が悪くなって、充放電の繰り返しにより電池容量が低下するという問題がある。例えば、特許文献1には、電極表面の濡れ性向上の観点から、活物質と、アルミナ、酸化チタン等の絶縁性酸化物とを含有させた混在層を合剤層の表面に形成した電極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-27879号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、電極表面の濡れ性を改善しただけでは、負極合剤層の内部深くまで非水電解質が浸透せず、充放電の繰り返しによる電池容量の低下を十分に抑制することができない。

[0005] そこで、本開示の目的は、充放電の繰り返しによる電池容量の低下を抑制した非水電解質二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、負極合剤層は、負極集電体に対向する第1負極合剤層と、第1負極合剤層の表面に積層された第2負極合剤層とを含み、負極合剤層は、

黒鉛粒子、及び、黒鉛粒子よりも誘電率が高い高誘電材料を含み、第２負極合剤層における黒鉛粒子間の空隙率は、第１負極合剤層における黒鉛粒子間の空隙率よりも高く、第１負極合剤層における高誘電材料の含有率は、第２負極合剤層における高誘電材料の含有率よりも高いことを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様によれば、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

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。以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本発明の理解を容易にするための例示であって、円筒形の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、外装体は円筒形に限定されず、例えば角形等であってもよい。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（図示せず）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。なお、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の貫通孔を通して上方に延び、封口

体 1 6 の底板であるフィルタ 2 2 の下面に溶接される。二次電池 1 0 では、フィルタ 2 2 と電氣的に接続された封口体 1 6 の天板であるキャップ 2 6 が正極端子となる。他方、負極リード 2 0 は絶縁板 1 8 の貫通孔を通して、外装体 1 5 の底部側に延び、外装体 1 5 の底部内面に溶接される。二次電池 1 0 では、外装体 1 5 が負極端子となる。なお、負極リード 2 0 が終端部に設置されている場合は、負極リード 2 0 は絶縁板 1 8 の外側を通して、外装体 1 5 の底部側に延び、外装体 1 5 の底部内面に溶接される。

[0012] 外装体 1 5 は、例えば有底の円筒形状の金属製外装缶である。外装体 1 5 と封口体 1 6 の間にはガスケット 2 7 が設けられ、二次電池 1 0 の内部の密閉性が確保されている。外装体 1 5 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 1 6 を支持する溝入部 2 1 を有する。溝入部 2 1 は、外装体 1 5 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 2 7 を介して封口体 1 6 を支持する。

[0013] 封口体 1 6 は、電極体 1 4 側から順に積層された、フィルタ 2 2、下弁体 2 3、絶縁部材 2 4、上弁体 2 5、及びキャップ 2 6 を有する。封口体 1 6 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 2 4 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 2 3 と上弁体 2 5 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 2 4 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 2 3 が破断し、これにより上弁体 2 5 がキャップ 2 6 側に膨れて下弁体 2 3 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 2 5 が破断し、キャップ 2 6 の開口部 2 6 a からガスが排出される。

[0014] 以下、二次電池 1 0 を構成する正極 1 1、負極 1 2、セパレータ 1 3 及び非水電解質について、特に負極 1 2 を構成する負極合剤層 3 2 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 1 2 の断面図である。負極 1 2 は、負極集電体 3 0 と、負極集電体 3 0 の表面に形成された負極合剤層 3 2 とを含

む。負極合剤層 3 2 は、負極集電体 3 0 に対向する第 1 負極合剤層 3 2 a と、第 1 負極合剤層 3 2 a の表面に積層された第 2 負極合剤層 3 2 b とを含む。第 1 負極合剤層 3 2 a と第 2 負極合剤層 3 2 b の厚みは、同じであっても相互に異なってもよい。第 1 負極合剤層 3 2 a と第 2 負極合剤層 3 2 b との厚みの比率は、例えば 3 : 7 ~ 7 : 3 であり、4 : 6 ~ 6 : 4 が好ましく、5 : 5 ~ 6 : 4 がより好ましい。

[0016] 負極集電体 3 0 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 3 0 の厚みは、例えば $5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ である。

[0017] 負極合剤層 3 2 は、負極活物質として黒鉛粒子を含む。黒鉛粒子としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。後述する内部空隙率の調整のし易さ等の点では、人造黒鉛が好ましい。黒鉛粒子の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) は、例えば、 $0.3354\ \text{nm}$ 以上であることが好ましく、 $0.3357\ \text{nm}$ 以上であることがより好ましく、また、 $0.340\ \text{nm}$ 未満であることが好ましく、 $0.338\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましい。また、黒鉛粒子の X 線回折法で求めた結晶子サイズ ($L_c(002)$) は、例えば、 $5\ \text{nm}$ 以上であることが好ましく、 $10\ \text{nm}$ 以上であることがより好ましく、また、 $300\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $200\ \text{nm}$ 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 ($L_c(002)$) 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、非水電解質二次電池の電池容量が大きくなる傾向がある。

[0018] 図 3 は、黒鉛粒子 4 0 の断面を示す模式図である。図 3 に示すように、黒鉛粒子 4 0 は、黒鉛粒子 4 0 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 4 2 (以下、内部空隙 4 2) と、粒子内部から粒子表面につながっている空隙 4 4 (以下、外部空隙 4 4) とを有する。

[0019] 第 2 負極合剤層 3 2 b における黒鉛粒子間の空隙率は、第 1 負極合剤層 3 2 a における黒鉛粒子間の空隙率よりも高い。第 1 負極合剤層 3 2 a における黒鉛粒子間の空隙率 (S_1) に対する第 2 負極合剤層 3 2 b における黒鉛

粒子間の空隙率（ S_2 ）の比率（ S_2/S_1 ）は、 $1 < S_2/S_1 \leq 2$ が好ましく、 $1.1 \leq S_2/S_1 \leq 1.7$ がより好ましく、 $1.1 \leq S_2/S_1 \leq 1.5$ が特に好ましい。 $S_2/S_1 \leq 1$ では、第2負極合剤層32bにおける非水電解質の浸透性が悪くなり、充放電の繰り返しにより電池容量が低下してしまう。また、 $S_2/S_1 \leq 2$ とすることで、第1負極合剤層32aと第2負極合剤層32bの充填密度の差を小さくすることが容易になる。ここで、黒鉛粒子間の空隙率とは、負極合剤層32の断面積に対する黒鉛粒子間の空隙の面積の割合から求めた2次元値である。 S_2/S_1 は、以下の手順で、第1負極合剤層32aにおける黒鉛粒子間の空隙率（ S_1 ）、及び、第2負極合剤層32bにおける黒鉛粒子間の空隙率（ S_2 ）を算出することで求められる。

[0020] <黒鉛粒子間の空隙率の測定方法>

（1）負極合剤層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、負極合剤層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合剤層の断面の反射電子像を、第1負極合剤層32a及び第2負極合剤層32bのそれぞれについて撮影する。反射電子像を撮影する際の倍率は、例えば、800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）第1負極合剤層32a及び第2負極合剤層32bの二値化処理画像において、各々、白色として変換された空隙のうち、内部空隙42、及び、幅 $3\mu\text{m}$ 以下の外部空隙44を除く部分を黒鉛粒子間の空隙として、黒鉛粒子間の空隙の面積を算出する。黒鉛粒子間の空隙率は、以下の式に基づいて

算出できる。

$$\text{黒鉛粒子間の空隙率} = \text{黒鉛粒子間の空隙の面積} / \text{負極合剤層断面の面積} \times 100$$

(5) S1 及び S2 は、各々、上記測定 3 回の平均値として求められる。

[0021] 第 1 負極合剤層 32a 及び第 2 負極合剤層 32b における黒鉛粒子間の空隙率を調整する手段としては、例えば、負極合剤層の充填密度を調整する手段と、黒鉛粒子の内部空隙率を調整する手段が挙げられる。後者の手段によれば、黒鉛粒子の内部空隙率を低減することで、第 1 負極合剤層 32a 及び第 2 負極合剤層 32b の充填密度を低減することなく、黒鉛粒子間の空隙率を高めることができる。換言すれば、第 1 負極合剤層 32a 及び第 2 負極合剤層 32b の充填密度を同等とし、第 1 負極合剤層 32a に含まれる黒鉛粒子 A に比較して、第 2 負極合剤層 32b に含まれる黒鉛粒子 B の内部空隙率を小さくすることで、 $S2 / S1 > 1$ を満たすことができる。

[0022] 第 1 負極合剤層 32a に含まれる黒鉛粒子 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、さらにブロック状に加圧成形した状態で、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、内部空隙率を後述の黒鉛粒子 B よりも大きくするように調整できる。黒鉛粒子 A の内部空隙率は、8%～20%が好ましく、10%～18%がより好ましく、12%～16%が特に好ましい。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] 第 2 負極合剤層 32b に含まれる黒鉛粒子 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、粉碎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、黒鉛粒子Bの内部空隙率を調整することができる。例えば、粉碎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。粉碎後の前駆体の平均粒径（体積換算のメジアン径D50、以下同じ）は、 $12\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。黒鉛粒子Bの内部空隙率は、5%以下が好ましく、1%～5%がより好ましく、3%～5%が特に好ましい。

[0024] 次に、第1負極合剤層32a及び第2負極合剤層32b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32a及び第2負極合剤層32bを圧延することで負極合剤層32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32a上に第2負極合剤スラリーを塗布してもよい。第1負極合剤層32aと第2負極合剤層32bの圧延の条件を変えることで、それぞれの充填密度の調整をより自由に行うことができる。

[0025] 負極合剤層32は、さらに、黒鉛粒子よりも誘電率が高い高誘電材料を含む。第1負極合剤層32aにおける高誘電材料の含有率は、第2負極合剤層32bにおける高誘電材料の含有率よりも高い。 $S2/S1 > 1$ としつつ、第1負極合剤層32aにおける高誘電材料の含有率を第2負極合剤層32bにおける高誘電材料の含有率よりも高くすることで、負極集電体30に対向する第1負極合剤層32aにおける非水電解質の浸透性が向上するため、負極合剤層32全体における非水電解質の浸透性が向上する。これにより、電

池の充放電サイクル特性が向上する。なお、高誘電材料の含有率は、負極活物質の質量に対する高誘電材料の質量の割合である。

[0026] 高誘電材料は、黒鉛粒子よりも比誘電率が高ければ特に限定されず、例えば、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3)、酸化バリウム (BaO) 等が例示できる。高誘電材料は、酸化チタン (TiO_2) 及びチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) の少なくとも一方を含むことが好ましい。黒鉛粒子の比誘電率は約 12 であり、 TiO_2 の比誘電率は約 100 であり、 Li_2TiO_3 の比誘電率は約 30 である。高誘電材料の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $300\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$ である。

[0027] 第 1 負極合剤層 32a における高誘電材料の含有率は、第 1 負極合剤層 32a に含まれる負極活物質の質量に対して、1 質量%~10 質量%であることが好ましく、2 質量%~7 質量%であることがより好ましく、2.5 質量%~5 質量%であることが特に好ましい。この範囲であれば、充放電サイクル特性を向上しつつ、電池容量の低下を抑制できる。

[0028] 負極合剤層 32 は、さらに、負極活物質としての Si 系材料を含んでもよい。Si 系材料は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる材料であり、負極活物質として機能する。Si 系材料としては、例えば、Si、Si を含む合金、 SiO_x (x は 0.8~1.6) 等のケイ素酸化物等が挙げられる。Si 系材料は、黒鉛粒子より電池容量を向上させることが可能な負極材料である。Si 系材料の含有量は、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、例えば、負極活物質の質量に対して 1 質量%~10 質量%であることが好ましく、3 質量%~7 質量%であることがより好ましい。

[0029] リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる他の材料としては、その他に、錫 (Sn) 等のリチウムと合金化する金属、又は Sn 等の金属元素を含む合金や酸化物等が挙げられる。負極活物質は、上記他の材料を含んでもよく、上記他の材料の含有量は、例えば、負極活物質の質量に対して 10 質量%以下であることが望ましい。

[0030] 負極合剤層 32 は、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、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、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ニトリルーブタジエンゴム (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 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M; Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B のうち少なくとも 1 種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$) である。これらは、1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。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 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ (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、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2$

、 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、 α -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 、 LiA

LiCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 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、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (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 1 L 当り 0.8 ~ 1.8 mol 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、アルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) を用いた。上記正極活物質が 100 質量部、導電剤としての黒鉛が 1 質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末が 0.9 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 $15 \mu\text{m}$) 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 (D_{50}) が $17 \mu\text{m}$ となるまで粉碎し、粉碎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 $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 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°C 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23 μm 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13 μm 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18 μm 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23 μm の黒鉛粒子Bを得た。

[0045] [負極の作製]

黒鉛粒子Aが95質量部、SiOが5質量部となるように混合し、これを負極活物質Aとした。高誘電材料としては、500nmの平均粒径（D50）を有する酸化チタン（TiO₂）を用いた。負極活物質A：TiO₂：カルボキシメチルセルロース（CMC）：スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）の質量比が、100：2.5：1：1となるようにこれらを混合し、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。また、黒鉛粒子Bが95質量部、SiOが5質量部となるように混合し、これを負極活物質Bとした。負極活物質B：カルボキシメチルセルロース（CMC）：スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）の質量比が、100：1：1となるようにこれらを混合し、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。

[0046] 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負極合剤スラリーの単位面積あたりの塗布質量比は5：5とした。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。

[0047] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネート（EC）と、ジメチルカーボネートとを体積比で1：3となるように混合した100質量部の非水溶媒に、5質量部のビニレンカーボネート（VC）を添加し、 LiPF_6 を1.5 mol/Lの濃度で溶解し、これを非水電解質とした。

[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、負極リードを外装体に溶接し、正極リードを封口体に溶接して、電極体を外装体内に収容した。

（3）外装体内に非水電解質を減圧方式により注入した後、外装体の開口部をガスケットを介して封口体で封止し、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負極合剤スラリーに含まれる TiO_2 の含有率を、負極活物質Aの質量に対して、3質量%としたこと以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した

[0050] <実施例3>

負極の作製において、第1負極合剤スラリーに含まれる TiO_2 の含有率を、負極活物質Aの質量に対して、5質量%としたこと以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0051] <比較例1>

負極の作製において、第1負極合剤スラリーに TiO_2 を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0052] <比較例2>

負極の作製において、第2負極合剤スラリーに、負極活物質Bの質量に対して2.5質量%の TiO_2 を添加したこと以外は比較例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0053] <比較例 3>

負極の作製において、第 1 負極合剤スラリーに含まれる TiO_2 の含有率を、負極活物質 A の質量に対して、1.5 質量%とし、第 2 負極合剤スラリーに、負極活物質 B の質量に対して 1.5 質量%の TiO_2 を添加したこと以外は実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0054] [黒鉛粒子間の空隙率の評価]

環境温度 25℃の下、各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池を、0.2C (920mA) で、4.2V まで定電流充電した後、4.2V で、C/50 まで定電圧充電した。その後、0.2C で、2.5V まで定電流放電した。この充放電を 1 サイクルとして、5 サイクル行った。5 サイクル後の各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池から負極を取り出し、黒鉛粒子間の空隙率を算出した。

[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非水電解質二次電池を、1C (4600mA) の定電流で、4.2V まで充電した後、4.2V の定電圧で、電流値が 1/50C になるまで充電した。その後、0.5C の定電流で、2.5V まで放電した。この充放電を 1 サイクルとして、100 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非水電解質二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。

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

[0056] 表 1 に、各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池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、第 1 負極合剤層及び第 2 負極合剤層における TiO_2 の含有率、負極合剤層における S_2 / S_1 も併せて示す。

[0057]

[表1]

	負極合剤層					評価結果
	黒鉛粒子		TiO ₂ 含有率 [質量%]		粒子間空隙率 の比率 (S2/S1)	容量維持率 (%)
	第1層	第2層	第1層	第2層		
実施例1	A	B	2.5	0	1.39	89.3
実施例2	A	B	3	0	1.38	89.2
実施例3	A	B	5	0	1.35	87.6
比較例1	A	B	0	0	1.39	85.8
比較例2	A	B	0	2.5	1.39	84
比較例3	A	B	1.5	1.5	1.39	83.1

第1層：第1負極合剤層、第2層：第2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、第2負極合剤層の黒鉛粒子間の空隙率が高く、第1負極合剤層が黒鉛に比べて高い比誘電率を有する酸化チタンを含有することにより、負極合剤層全体の電解液の浸透性が向上したため、容量維持率が向上したと考えられる。

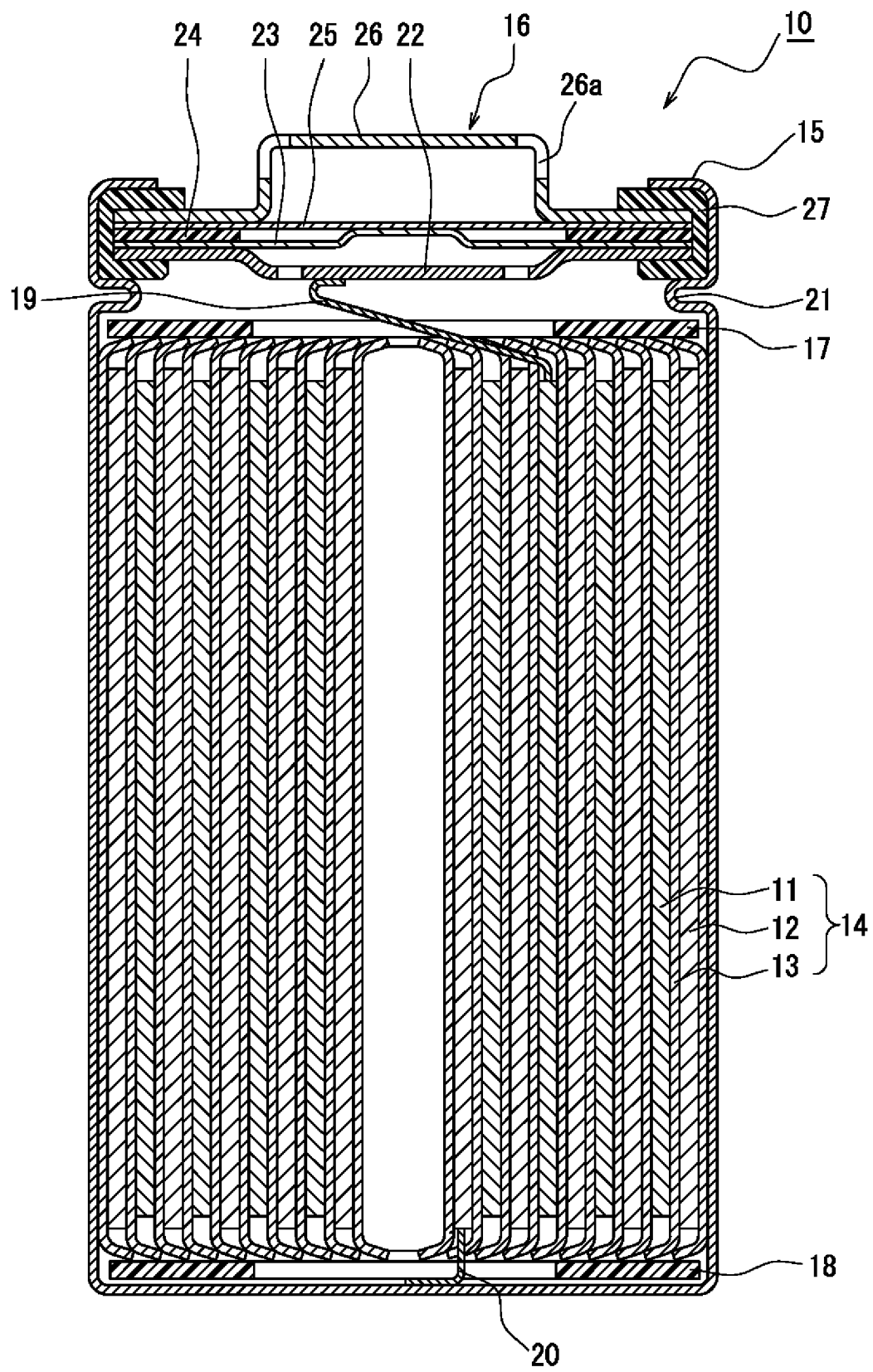
符号の説明

[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 負極合剤層、32a 第1負極合剤層、32b 第2負極合剤層、40 黒鉛粒子、42 内部空隙、44 外部空隙

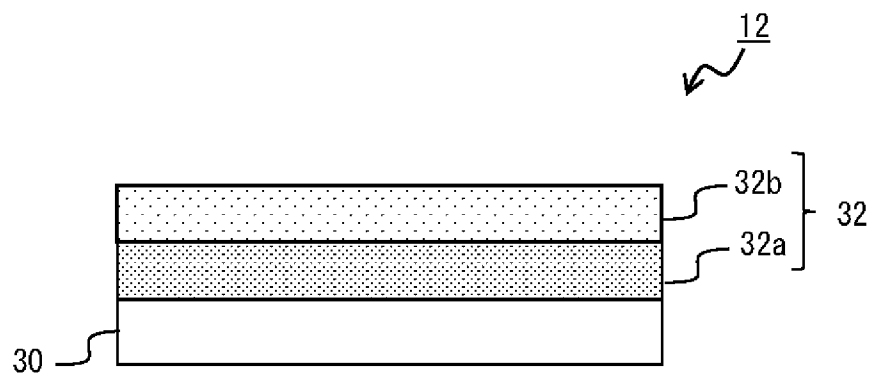
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、非水電解質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、前記負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、
- 前記負極合剤層は、前記負極集電体に対向する第1負極合剤層と、前記第1負極合剤層の表面に積層された第2負極合剤層とを含み、
- 前記負極合剤層は、黒鉛粒子を含む負極活物質、及び、前記黒鉛粒子よりも誘電率が高い高誘電材料を含み、
- 前記第2負極合剤層における前記黒鉛粒子間の空隙率は、前記第1負極合剤層における前記黒鉛粒子間の空隙率よりも高く、
- 前記第1負極合剤層における前記高誘電材料の含有率は、前記第2負極合剤層における前記高誘電材料の含有率よりも高い、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記高誘電材料は、酸化チタン及びチタン酸リチウムの少なくとも一方を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記第1負極合剤層における前記高誘電材料の含有率は、前記第1負極合剤層に含まれる前記負極活物質の質量に対して、1質量%～10質量%である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記負極合剤層は、さらに、前記負極活物質としての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。

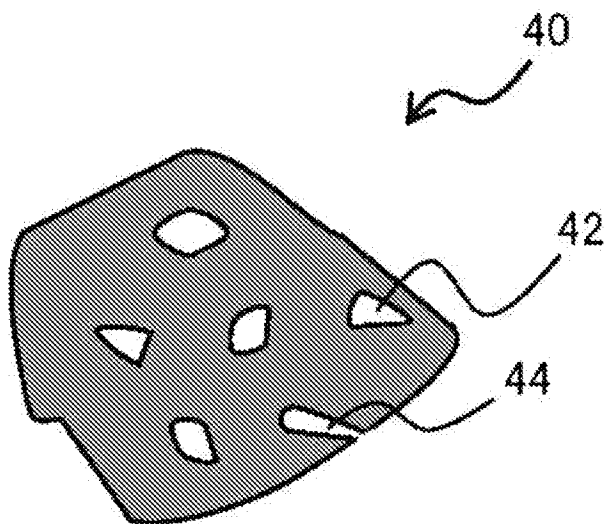
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(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 4/62(2006.01)i

FI: H01M4/13; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/62 Z

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; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; 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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-95853 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-4
A	WO 2016/035289 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 March 2016 (2016-03-10)	1-4
A	JP 2015-511389 A (LG CHEM, LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16)	1-4

☐ 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

18 March 2022

Date of mailing of the international search report

29 March 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001019

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-95853	A	18 June 2020	(Family: none)	
WO	2016/035289	A1	10 March 2016	US 2017/0125806	A1
				CN 106797020	A
JP	2015-511389	A	16 April 2015	US 2014/0287316	A1
				WO 2014/116029	A1
				EP 2797142	A1
				CN 104126242	A
				KR 10-2014-0095980	A

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 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/62 Z														
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; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; 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 <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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
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 2020-95853 A（トヨタ自動車株式会社）18.06.2020（2020-06-18）	1-4												
A	WO 2016/035289 A1（三洋電機株式会社）10.03.2016（2016-03-10）	1-4												
A	JP 2015-511389 A（エルジー・ケム・リミテッド）16.04.2015（2015-04-16）	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 18.03.2022		国際調査報告の発送日 29.03.2022												
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） 藤原 敬士 4X 5079 電話番号 03-3581-1101 内線 3435												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001019

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-95853	A	18.06.2020	(ファミリーなし)			
WO	2016/035289	A1	10.03.2016	US	2017/0125806	A1	
				CN	106797020	A	
JP	2015-511389	A	16.04.2015	US	2014/0287316	A1	
				WO	2014/116029	A1	
				EP	2797142	A1	
				CN	104126242	A	
				KR	10-2014-0095980	A	