

(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6月8日(08.06.2023)



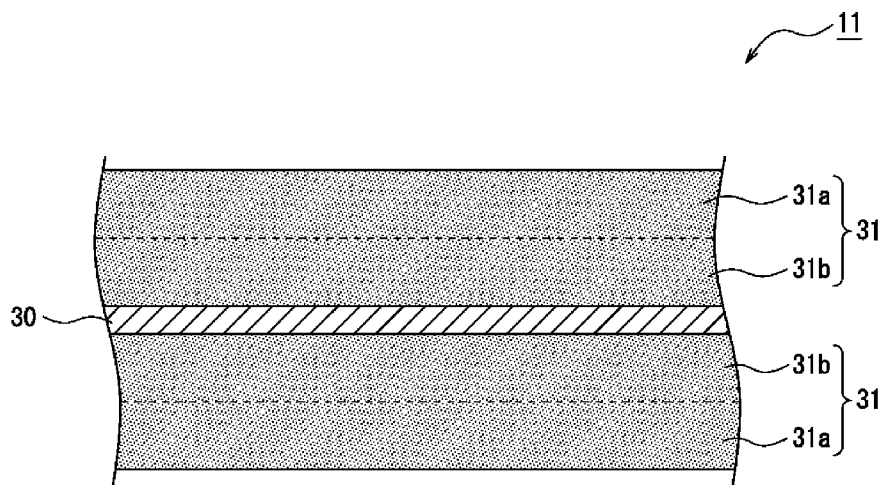
(10) 国際公開番号

WO 2023/100766 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043541
- (22) 国際出願日: 2022年11月25日(25.11.2022)
- (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 2021-193820 2021年11月30日(30.11.2021) 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: 橋本 哲 (HASHIMOTO Tetsu). 高井 恭幸 (TAKAI Yasuyuki).
- (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, 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,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: In a non-aqueous electrolyte secondary battery that is one example of an embodiment of the present invention, a positive electrode (11) has a positive electrode core material (30) and a positive electrode mixture layer (31) that is formed on a surface of the positive electrode core material (30). As a positive electrode active material, the positive electrode mixture layer (31) contains: first lithium metal composite oxide particles that are non-agglomerated particles having a volume-based median diameter of 2 to 10 μm ; and second lithium metal composite oxide particles that are secondary particles which result from agglomeration of primary particles having an average particle diameter of 50 nm to 2 μm , and which have a volume-based median diameter of 10 to 30 μm . The first lithium metal composite oxide particles are included more in a first region (31a) than in a second region (31b). A non-aqueous electrolyte contains a silane compound having a carbon-carbon unsaturated bond.

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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約: 実施形態の一例である非水電解質二次電池において、正極(11)は、正極芯材(30)と、正極芯材(30)の表面に形成された正極合剤層(31)とを有する。正極合剤層(31)は、正極活物質として、体積基準のメジアン径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の非凝集粒子である第1のリチウム金属複合酸化物粒子と、平均粒径が $50 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集してなり、体積基準のメジアン径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の二次粒子である第2のリチウム金属複合酸化物粒子とを含む。第1のリチウム金属複合酸化物粒子は、第2領域(31b)よりも第1領域(31a)に多く含まれる。非水電解質は、炭素-炭素不飽和結合を有するシラン化合物を含む。

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] 近年、非水電解質二次電池の車載用途や蓄電用途への普及に伴い、高容量で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池が求められている。例えば、特許文献1には、サイクル特性を改善するために、正極活物質として、非凝集粒子である単結晶粒子と複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子を用いた非水電解質二次電池が開示されている。また、特許文献2には、炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物を含む非水電解質を備えた非水電解質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：特開2020-53386号公報

特許文献2：特開2018-078103号公報

発明の概要

[0004] しかし、本発明者らの検討の結果、正極活物質として非凝集粒子を用いた場合には、サイクル特性は向上するものの、正極活物質の充填性の低下により電池容量が低下することが分かった。他方、正極活物質として二次粒子を用いた場合は、非凝集粒子を用いた場合と比べてサイクル特性が低下することが分かった。さらに、非凝集粒子と二次粒子の混合物を用いた場合も、高容量と良好なサイクル特性を両立できないことが判明した。

[0005] また、炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物の添加は、サイクル特性の向上に寄与するが、近年、サイクル特性のさらなる改善が求められている。

[0006] 本開示の目的は、高容量で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電

池を提供することである。

[0007] 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る非水電解質二次電池であって、正極は、正極芯材と、正極芯材の表面に形成された正極合剤層とを有し、正極合剤層は、正極活物質として、体積基準のメジアン径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の非凝集粒子である第1のリチウム金属複合酸化物粒子と、平均粒径が $50 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集してなり、体積基準のメジアン径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の二次粒子である第2のリチウム金属複合酸化物粒子とを含み、正極合剤層を厚み方向に2等分し、正極の表面側から順に第1領域、第2領域と定義した場合に、第1のリチウム金属複合酸化物粒子は、第2領域よりも第1領域に多く含まれ、非水電解質は、炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物を含むことを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様によれば、高容量で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [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。

[図2]実施形態の一例である正極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 上述のように、非水電解質二次電池において、高容量と優れたサイクル特性を両立することは重要な課題である。本発明者らは、この課題を解決すべく鋭意検討した結果、正極活物質として特定の非凝集粒子と特定の二次粒子を併用し、かつ正極合剤層の芯材側よりも表面側に非凝集粒子を多く存在させると共に、非水電解質に炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物を添加することにより、高容量で、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることを見出した。

[0011] 炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物の添加はサイクル特性の改善に寄与するが、シラン化合物の添加だけでは、その改善効果は小さい。また、正極合剤層の表面に非凝集粒子を多く存在させることはサイクル特性の改善に寄与するが、非凝集粒子を用いるだけでは、その改善効果は小さい。本

発明者らの検討の結果、非凝集粒子とシラン化合物の組み合わせにより、予測される効果を大きく超えた相乗効果が得られ、サイクル特性が特異的に向上することが判明した。

[0012] 炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物は負極表面に保護被膜を形成し、サイクル特性を向上させると考えられるが、シラン化合物の添加により正極で副反応が起こり、正極抵抗が増加し易くなる。しかし、正極合剤層の表面側に非凝集粒子を多く存在させることで、かかる副反応による抵抗上昇が抑えられる。つまり、シラン化合物の添加による不具合を抑制しつつ、負極の改質を行うことができる。このため、本開示に係る非水電解質二次電池によれば、サイクル特性の改善効果が顕著に現れる。

[0013] なお、正極活物質として非凝集粒子を単体で用いた場合には、サイクル特性は向上するものの、正極活物質の充填性の低下により電池容量が低下する。他方、二次粒子を用いた場合は、正極の圧縮工程で粒子割れが発生し易く、電解液の流路となる粒子同士の隙間が割れた粒子によって閉塞するため、活物質の充填密度は高くなるものの、サイクル特性が低下する。また、非凝集粒子と二次粒子の混合物を用いた場合も、これらの特性を両立することはできない。

[0014] つまり、正極合剤層における非凝集粒子の含有量を正極合剤層の表面側の第1領域＞芯材側の第2領域とし、かつ非電解質に炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物を添加した場合に、高容量と優れたサイクル特性の両立が特異的に実現される。

[0015] 以下、図面を参照しながら、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。なお、以下で説明する複数の実施形態及び変形例を選択的に組み合わせることは本開示に含まれている。

[0016] 以下では、巻回型の電極体14が有底円筒形状の外装缶16に収容された円筒形電池を例示するが、電池の外装体は円筒形の外装缶に限定されず、例えば、角形の外装缶（角形電池）や、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外装体（ラミネート電池）であってもよい。また、電極体

は複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0017] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面を模式的に示す図である。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及び非水電解質を収容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、及びセパレータ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、軸方向一方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。

[0018] 電極体14を構成する正極11、負極12、及びセパレータ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よりも長手方向及び幅方向（短手方向）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、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ている。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は、上述の通り、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属

製容器である。外装缶 1 6 と封口体 1 7 の間にはガスケット 2 8 が設けられ、電池内部の密閉性及び外装缶 1 6 と封口体 1 7 の絶縁性が確保される。外装缶 1 6 には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体 1 7 を支持する溝入部 2 2 が形成されている。溝入部 2 2 は、外装缶 1 6 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 1 7 を支持する。封口体 1 7 は、溝入部 2 2 と、封口体 1 7 に対して加締められた外装缶 1 6 の開口端部とにより、外装缶 1 6 の上部に固定されている。

[0021] 封口体 1 7 は、電極体 1 4 側から順に、内部端子板 2 3、下弁体 2 4、絶縁部材 2 5、上弁体 2 6、及びキャップ 2 7 が積層された構造を有する。封口体 1 7 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 5 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 4 と上弁体 2 6 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 2 5 が介在している。電池に異常が発生して内圧が上昇すると、下弁体 2 4 が上弁体 2 6 をキャップ 2 7 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 2 4 と上弁体 2 6 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 2 6 が破断し、キャップ 2 7 の開口部からガスが排出される。

[0022] 以下、非水電解質二次電池 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、正極 1 1 及び非水電解質について詳説する。

[0023] [正極]

正極 1 1 は、正極芯材 3 0 と、正極芯材 3 0 の表面に形成された正極合剤層 3 1 とを備える。正極芯材 3 0 には、アルミニウム、アルミニウム合金など正極 1 1 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。正極芯材 3 0 の一例は、厚みが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のアルミニウム又はアルミニウム合金の箔である。正極合剤層 3 1 は、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含み、正極芯材 3 0 の両面に形成されることが好ましい。正極合剤層 3 1 の厚みは、例えば、正極芯材 3 0 の片側で $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。正極 1 1 は、例えば、正極芯材 3 0 上に正極活物質、

導電剤、及び結着剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層 31 を正極芯材 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、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、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン等の炭素材料が例示できる。導電剤の含有量は、例えば、正極活物質 100 質量部に対して 0.01～10 質量部であり、好ましくは 0.05～5 質量部である。

[0025] 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、ポリオレフィン等が例示できる。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 (PEO) 等が併用されてもよい。結着剤の含有量は、例えば、正極活物質 100 質量部に対して 0.1～10 質量部であり、好ましくは 0.5～5 質量部である。

[0026] 正極合剤層 31 には、正極活物質として、粒子状のリチウム金属複合酸化物が含まれる。リチウム金属複合酸化物は、Li の他に、Co、Mn、Ni、Al 等の金属元素を含有する複合酸化物である。リチウム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、及び Bi から選択される少なくとも 1 種である。中でも、Co、Ni、及び 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 を含有するリチウム金属複合酸化物、Ni、Co、Al を含有するリチウム金属複合酸化物が挙げられる。

[0027] 正極合剤層 31 は、2 種類のリチウム金属複合酸化物粒子を含む。また、正極合剤層 31 を厚み方向に 2 等分し、正極 11 の表面側から順に第 1 領域 31a、第 2 領域 31b と定義した場合に、第 1 領域 31a と第 2 領域 31

bに含まれる材料が互いに異なっている。本実施形態では、第1領域31aと第2領域31bにおいて、含有されるリチウム金属複合酸化物粒子の種類が異なるか、又は各領域に2種類のリチウム金属複合酸化物粒子が含有される場合は、その質量比が異なる。他方、導電剤及び結着剤の種類と含有量は、第1領域31aと第2領域31bとで同じであってもよく、異なってもよい。

[0028] 正極合剤層31は、非凝集粒子である第1のリチウム金属複合酸化物粒子と、平均粒径が50nm～2μmの一次粒子が凝集してなる二次粒子である第2のリチウム金属複合酸化物粒子とを含む。正極合剤層31には、正極活物質として、第1及び第2のリチウム金属複合酸化物粒子のみが含有されていてもよく、本開示の目的を損なわない範囲で第3のリチウム金属複合酸化物粒子が含有されていてもよい。第3のリチウム金属複合酸化物粒子の一例としては、後述する粒径の条件を満たさない複合酸化物粒子が挙げられる。

[0029] 第1のリチウム金属複合酸化物粒子の体積基準のメジアン径（以下、「D50」という場合がある）は、2～10μmであり、好ましくは3～8μmである。第2のリチウム金属複合酸化物粒子のD50は、10～30μmであり、好ましくは12～20μmである。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%となる粒径を意味する。リチウム金属複合酸化物粒子の粒度分布は、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。

[0030] 第1のリチウム金属複合酸化物粒子は、内部に粒界を有さない粒子であって、例えば単結晶の一次粒子である。リチウム金属複合酸化物粒子の結晶性は、走査イオン顕微鏡を用いて確認できる。なお、非凝集粒子である第1の複合酸化物粒子には、5個以下の一次粒子が含まれていてもよい。本明細書において、非凝集粒子とは、内部に粒界を有さない1つの一次粒子で構成される粒子、及び5個以下の一次粒子で構成される粒子を意味するものとする。

- [0031] 第2のリチウム金属複合酸化物粒子は、平均粒径が $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $500\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。第2のリチウム金属複合酸化物粒子には、一次粒子の粒界が存在する。一次粒子は、第2のリチウム金属複合酸化物粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより確認できる。なお、複数の一次粒子は、第2のリチウム金属複合酸化物粒子の合成後の粉碎時、正極合剤スラリーの調製時など、強い力が作用したときでもバラバラにならない強さで互いに固着している。
- [0032] 第2のリチウム金属複合酸化物粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、粒子断面のSEM画像を解析することにより求められる。例えば、正極11を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ（CP）加工により断面を作製し、この断面をSEMで撮影する。SEM画像から、ランダムに30個の一次粒子を選択して粒界を観察し、30個の一次粒子それぞれの外接円の直径を求め、その平均値を平均粒径とする。
- [0033] 各リチウム金属複合酸化物粒子は、後述する実施例に記載の方法で合成できる。第1の複合酸化物粒子は、例えば、第2の複合酸化物粒子を合成する場合よりも、Ni、Co、Mn、Al等を含む前駆体（金属複合水酸化物）を合成する際に使用するアルカリ性水溶液のpHを高くすることにより合成できる。或いは、アルカリ性水溶液のpHを高くする代わりに、又はこれに加えて、前駆体の焼成温度を高くすることにより合成できる。
- [0034] 第1の複合酸化物粒子を合成する際のアルカリ性水溶液の好適なpHの一例は10～11であり、焼成温度の好適な一例は $950 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ である。第2の複合酸化物粒子を合成する際には、例えば、pHが9～10のアルカリ性水溶液を用い、焼成温度を 950°C 以下にする。
- [0035] 各リチウム金属複合酸化物粒子は、例えば、空間群R-3mに属する六方晶の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物で構成され、好ましくは $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($0.3 < x < 0.6$, $x + y + z = 1$)、又は $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_w\text{O}_2$ ($0.8 < x < 0.95$, $x + y + z = 1$)を主成分として構成される。ここで、主成分とは、リチウム金属複合酸化物粒子を構成す

る成分のうち最も質量が多い成分を意味する。なお、各リチウム金属複合酸化物粒子の組成は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。

[0036] 正極合剤層 31 には、上述の通り、正極活物質として、第 1 及び第 2 のリチウム金属複合酸化物粒子が含有されているが、第 1 領域 31a と第 2 領域 31b に含まれる正極活物質が互いに異なったものとなっている。正極合剤層 31 における第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は均一ではなく、第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子は、第 2 領域 31b よりも第 1 領域 31a に多く含まれている。正極合剤層 31 の表面を形成する第 1 領域 31a に、非凝集粒子である第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子を多く添加することで、電解液と接触面積を小さくでき、正極 11 におけるシラン化合物と電解液との副反応が抑制され则认为られる。

[0037] また、第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子は、第 2 のリチウム金属複合酸化物粒子と比べて正極 11 の製造工程で粒子割れが発生し難いため、第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子を正極合剤層 31 の第 1 領域 31a に多く存在させることで、第 1 領域 31a において電解液の流路が確保される。この場合、第 2 領域 31b への電解液の浸透性が良好となり、サイクル特性が向上すると认为られる。

[0038] 正極活物質の含有量は、第 1 領域 31a と第 2 領域 31b とで異なってもよいが、好ましくは実質的に同一とされる。正極活物質の含有量は、例えば、正極合剤層 31 の質量に対して 90～99.9 質量%であり、好ましくは 95～99 質量%である。第 1 領域 31a における第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、第 1 領域 31a に含まれる正極活物質の質量に対して 50 質量%以上であることが好ましい。この場合、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。

[0039] 第 1 領域 31a には、正極活物質として、第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子のみが実質的に含有されていてもよい。第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子は、例えば、第 1 領域 31a のみに含有され、第 2 領域 31b に存在しなくてもよい。第 1 領域 31a に第 2 のリチウム金属複合酸化物粒子が含ま

れる場合、第1領域31aにおける各複合酸化物粒子の質量比は、第1のリチウム金属複合酸化物粒子の方が高いことが好ましい。即ち、第1領域31aにおける第1のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、第1領域31aにおける第2のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量よりも多いことが好ましい。第1領域31aにおける第1のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、第1領域31aに含まれる正極活物質の質量に対して、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が特に好ましい。

[0040] 第2のリチウム金属複合酸化物粒子は、第1領域31aよりも第2領域31bに多く含まれている。第2のリチウム金属複合酸化物粒子は、第1のリチウム金属複合酸化物粒子と比べて単位体積当たりに多く充填できるため、第2のリチウム金属複合酸化物粒子を用いることで正極合剤層31を高密度化できる。電解液の浸透性に対する影響が少ない正極芯材30側の第2領域31bに第2のリチウム金属複合酸化物粒子を多く存在させることで、良好なサイクル特性を維持しつつ、高容量化を図ることができる。

[0041] 第2領域31bには、正極活物質として、第2のリチウム金属複合酸化物粒子のみが実質的に含有されていてもよい。第2のリチウム金属複合酸化物粒子は、例えば、第2領域31bのみに含有され、第1領域31aに存在しなくてもよい。第2領域31aに第1のリチウム金属複合酸化物粒子が含まれる場合、第2領域31bにおける第2のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、第2領域31bにおける第1のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量よりも多いことが好ましい。第2領域31bにおける第2のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、第2領域31bに含まれる正極活物質の質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が特に好ましい。

[0042] [負極]

負極12は、負極芯材と、負極芯材の表面に形成された負極合剤層とを備える。負極芯材には、銅、銅合金などの負極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等を用いることができる。負極芯材

の一例は、厚みが5～15 μm の銅又は銅合金の箔である。負極合剤層は、負極活物質及び結着剤を含み、負極芯材の両面に形成されることが好ましい。負極合剤層の厚みは、例えば、負極芯材の片側で30～150 μm である。負極12は、負極芯材上に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層を負極芯材の両面に形成することにより作製できる。

[0043] 負極合剤層には、負極活物質として、例えば、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、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(MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、Si及びSi含有化合物の少なくとも一方で構成されるSi系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質とSi系活物質が併用されてもよい。

[0044] 負極合剤層に含まれる結着剤には、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、スチレンーブタジエンゴム(SBR)などを用いることができる。また、負極合剤層には、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。結着剤の含有量は、例えば、負極活物質100質量部に対して0.1～10質量部であり、好ましくは0.5～5質量部である。また、負極合剤層には、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等の導電剤を添加してもよい。

[0045] [セパレータ]

セパレータ13には、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、複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が形成されていてもよい。

。

[0046] セパレータ 1 3 と正極 1 1 及び負極 1 2 の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えば T i、A l、S i、M g 等の金属元素を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、当該フィラーを含有するスラリーを正極 1 1、負極 1 2、又はセパレータ 1 3 の表面に塗布して形成することができる。

[0047] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、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 (F E C) 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 (F M P) 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。

[0048] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、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 (D M C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、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 (G B L)、 γ -バレロラクトン (G V L) 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 (M P)、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。中でも、E C、E M C、及び D M C から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましく、E C、E M C、及び D M C の混合溶媒を用いることが特に好ましい。

[0049] 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類、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が挙げられる。

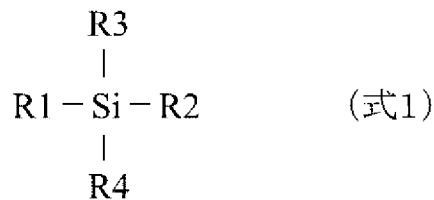
[0050] 非水電解質は、さらに、炭素-炭素不飽和結合を有するシラン化合物を含む。シラン化合物は、上記非水溶媒に溶解している。炭素-炭素不飽和結合を有するシラン化合物は、負極表面で重合して保護被膜を形成すると考えられ、電池のサイクル特性を向上させる。シラン化合物は、正極11で副反応を起こし、正極抵抗を増加させるおそれがあるが、本実施形態によれば、正極合剤層31の第1領域31aに含有される非凝集粒子との相乗効果により、サイクル特性を特異的に向上させる。なお、非水電解質には、ビニレンカーボネート（VC）等の添加剤が含まれていてもよい。

[0051] 上記シラン化合物の具体例としては、メチルトリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラビニルシラン、ジエチルジビニルシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメチルシラン、トリアリルメチルシラン、テトラアリルシラン、ジアリルジエチルシラン、テトラプロペニルシラン等が挙げられる。シラン化合物は、1種類を用いてもよ

く、2種類以上を併用してもよい。また、シラン化合物の分子中には、ヘテロ元素が含まれていてもよい。

[0052] 上記シラン化合物は、式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化1]



式中、R1、R2、R3、R4は、互いに同じ置換基であってもよく、異なる置換基であってもよいが、少なくとも1つには炭素-炭素二重結合が含まれる。R1、R2、R3、R4の炭素数は、1~10が好ましく、1~5が特に好ましい。R1、R2、R3、R4の少なくとも1つは、例えば、ビニル基、アリル基、及びプロペニル基からなる群より選択される少なくとも1種である。好適なシラン化合物の具体例としては、メチルトリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラビニルシランが挙げられる。

[0053] シラン化合物は、少量の添加であってもサイクル特性の改善に寄与するが、その含有量は、非水電解質の質量に対して0.01~0.5質量%であることが好ましい。シラン化合物の含有量は、0.5質量%より多くてもよいが、正極抵抗抑制の観点から、0.5質量%を上限とすることが好ましい。シラン化合物の含有量は、非水電解質の質量に対して0.05~0.4質量%がより好ましく、0.1~0.3質量%が特に好ましい。

[0054] 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 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, 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、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 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。中でも、 LiPF_6 が好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば、非水溶媒1 L当り0.8～4モルである。

実施例

[0055] 以下、実施例により本開示をさらに詳説するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0056] <実施例1>

[第1のリチウム金属複合酸化物粒子の合成]

硫酸ニッケルと、硫酸コバルトと、硫酸マンガンを所定の割合で混合し、 $\text{pH} 10 \sim 11$ のアルカリ性水溶液中で均一に混合して前駆体を作製した。次に、当該前駆体と炭酸リチウムを混合し、 1000°C の温度で15時間焼成した後、粉碎することで非凝集粒子である第1のリチウム金属複合酸化物粒子を得た。当該粒子の組成、D50は下記の通りである。

組成： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

D50： $4.5 \mu\text{m}$

[0057] [第2のリチウム金属複合酸化物粒子の合成]

上記アルカリ性水溶液中の pH を $9 \sim 10$ 、焼成温度を 900°C にそれぞれ変更したこと以外は、第1のリチウム金属複合酸化物粒子の場合と同様に、一次粒子が凝集してなる二次粒子である第2のリチウム金属複合酸化物粒子を得た。当該粒子の組成、一次粒子の平均粒径、及び二次粒子のD50は下記の通りである。

組成： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

一次粒子の平均粒径： $1.6 \mu\text{m}$

二次粒子（第2のリチウム金属複合酸化物粒子）のD50： $14.1 \mu\text{m}$

[0058] [正極の作製]

第1のリチウム金属複合酸化物粒子と、アセチレンブラック（AB）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、98：1：1の質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、固形分濃度が70質量%の第1の正極合剤スラリーを調製した。また、第1のリチウム金属複合酸化物粒子の代わりに、第2のリチウム金属複合酸化物粒子を用いたこと以外は、第1の正極合剤スラリーを調製する場合と同様にして、第2の正極合剤スラリーを調製した。次に、第2の正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯材の両面に塗布し、続いて、第1の正極合剤スラリーを第2の正極合剤スラリーの塗膜上に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮（線圧3000N/m）した後、所定の電極サイズに切り取って、正極芯材の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。第1の正極合剤スラリーと第2の正極合剤スラリーの塗布量は同じとした。

[0059] [負極の作製]

負極活物質として、95質量部の黒鉛粉末と、5質量部の SiO_x で表されるSi含有化合物との混合物を用いた。100質量部の負極活物質と、1質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、水とを混合し、さらに、1.2質量部のスチレン-ブタジエンゴム（SBR）のディスパージョンを混合して、負極合剤スラリーを調製した。次に、当該負極合剤スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切り取って、負極芯材の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0060] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、及びジメチルカーボネート（DMC）を、20：5：75の体積比（25℃）で混合した。この混合溶媒に対し、 LiPF_6 を1.4mol/Lの濃度となるように溶解させ、ビニレンカーボネート（VC）とビニルトリメチルシラン（VTMS）を添加した。VC、VTMSは、それぞれ3質量%、0.

2質量%の濃度となるように添加した。

[0061] [電池の作製]

上記正極及び上記負極にリード端子をそれぞれ取り付け、セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより、巻回型の電極体を作製した。当該電極体を有底円筒形状の外装缶に収容し、負極リードの外装缶の底部内面に溶接し、正極リードを封口体の内部端子板に溶接した。その後、外装缶に上記非水電解質を注入し、外装缶の開口縁部を封口体にかしめ固定して、電池容量3400mAhの円筒形二次電池A1を作製した。

[0062] <実施例2>

非水電解液の調製において、ビニルトリメチルシラン(VTMS)に代えて、テトラビニルシラン(TVS)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A2を作製した。

[0063] <比較例1>

正極の作製において、第1の正極合剤スラリーの代わりに第2の正極合剤スラリーを用い(第2の正極合剤スラリーのみを用いて正極合剤層を形成)、非水電解液の調製において、シラン化合物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B1を作製した。

[0064] <比較例2>

正極の作製において、第1の正極合剤スラリーの代わりに第2の正極合剤スラリーを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池B2を作製した。

[0065] <比較例3>

非水電解液の調製において、シラン化合物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B3を作製した。

[0066] [サイクル特性(容量維持率)の評価]

実施例及び比較例の電池について、25℃の温度環境下、990mA(0.3時間率)の電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行った後、4.2Vで終止電流を66mAとした定電圧充電を行った。その後、99

0 m A の電流で電池電圧が 3 V になるまで定電流放電を行った。この充放電を 400 サイクル行い、下記式により容量維持率を算出した。評価結果を表 1 に示す。

$$\text{容量維持率} = (\text{400 サイクル目の放電容量} / \text{1 サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0067] [表1]

	正極活物質		シラン化合物	容量維持率(%)
	第 1 領域	第 2 領域		
A1	非凝集粒子	二次粒子	VTMS:0.2%	83.9
A2	非凝集粒子	二次粒子	TVS:0.2%	84.2
B1	二次粒子	二次粒子	-	81.5
B2	二次粒子	二次粒子	VTMS:0.2%	81.7
B3	非凝集粒子	二次粒子	-	82.8

[0068] 表 1 に示すように、実施例の電池はいずれも、容量維持率が高く、サイクル特性に優れる。特に、シラン化合物として、テトラビニルシラン (TVS) を添加した実施例 2 の電池 A 2 は、サイクル特性の改善効果がより顕著であった。

[0069] これに対し、非凝集粒子及びシラン化合物を含まない比較例 1 の電池 B 1 は、実施例の電池 A 1, A 2 と比べて容量維持率が大きく低下している。電池 B 1 に対してシラン化合物を添加した比較例 2 の電池 B 2 についても、サイクル特性の改善効果は小さく、容量維持率は低い値となった。非凝集粒子を含み、シラン化合物を含まない比較例 3 の電池 B 3 の容量維持率は、電池 B 1, B 2 の容量維持率と比べて大きく向上しているが、電池 A 1, A 2 の容量維持率には及ばない。また、実施例の電池 A 1, A 2 によれば、非凝集粒子と二次粒子を併用することで正極活物質の充填密度を高くでき、電池の高容量化を図ることができる。

符号の説明

[0070] 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 ガスケット、30 正極芯材、31 正極合剤層、31a 第1領域、31b 第2領域

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、

前記正極は、正極芯材と、前記正極芯材の表面に形成された正極合剤層とを有し、

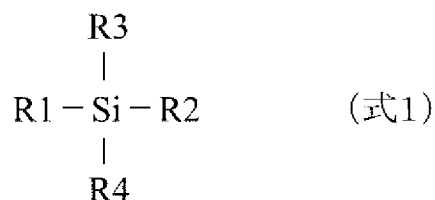
前記正極合剤層は、正極活物質として、体積基準のメジアン径が2～10 μmの非凝集粒子である第1のリチウム金属複合酸化物粒子と、平均粒径が50 nm～2 μmの一次粒子が凝集してなり、体積基準のメジアン径が10～30 μmの二次粒子である第2のリチウム金属複合酸化物粒子とを含み、

前記正極合剤層を厚み方向に2等分し、前記正極の表面側から順に第1領域、第2領域と定義した場合に、前記第1のリチウム金属複合酸化物粒子は、前記第2領域よりも前記第1領域に多く含まれ、

前記非水電解質は、炭素－炭素不飽和結合を有するシラン化合物を含む、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記シラン化合物は、式(1)で表される化合物であり、

[化1]

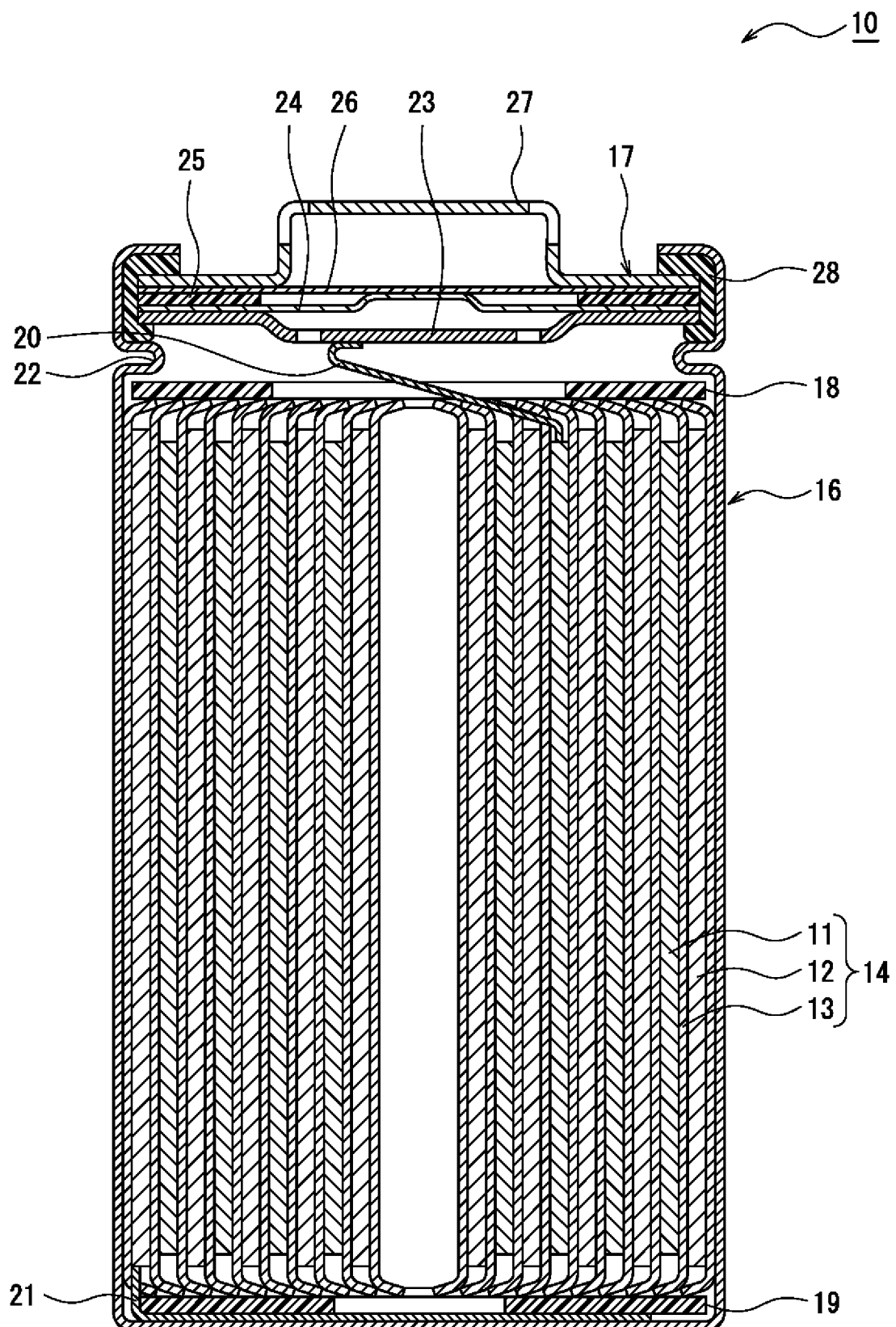


式中、R1、R2、R3、R4の少なくとも1つは、ビニル基、アリル基、及びプロペニル基からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

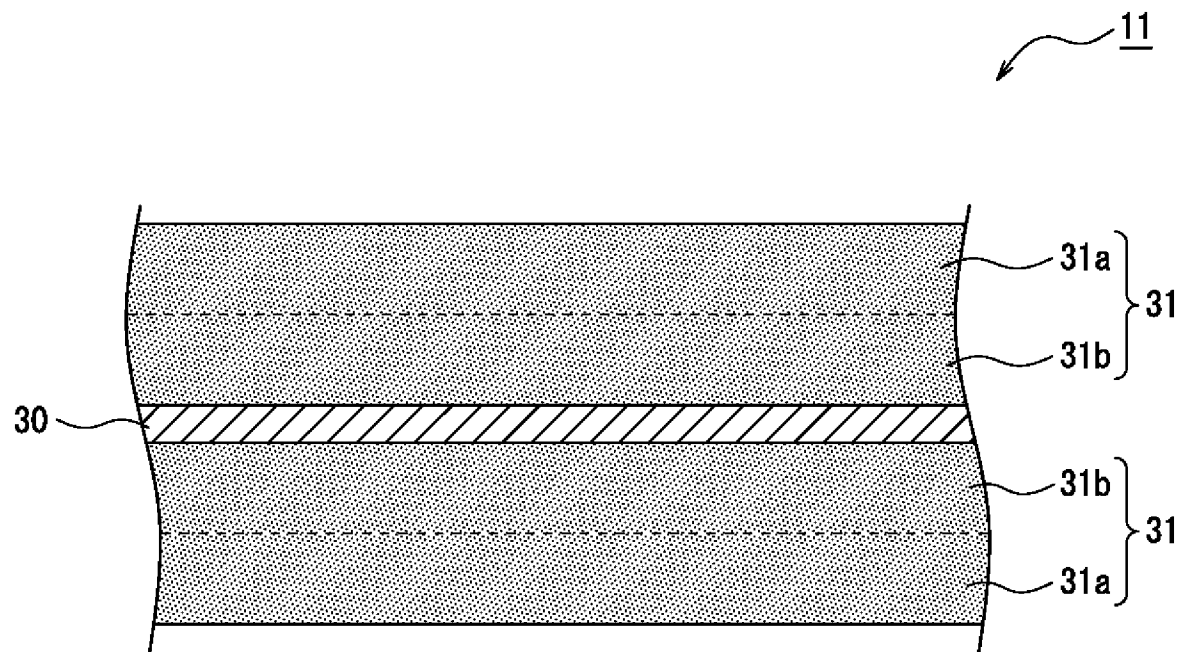
[請求項3] 前記シラン化合物の含有量は、前記非水電解質の質量に対して0.01～0.5質量%である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記第 1 領域における前記第 1 のリチウム金属複合酸化物粒子の含有量は、前記第 1 領域に含まれる前記正極活物質の質量に対して 50 質量%以上である、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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i;
H01M 10/0567(2010.01)i

FI: H01M10/052; H01M4/131; H01M10/0567; H01M4/36 D; H01M4/505; H01M4/525

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)

H01M10/052; H01M4/131; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/0567

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	WO 2021/153397 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05)	1-4
A	JP 2013-120736 A (SONY CORP.) 17 June 2013 (2013-06-17)	1-4
A	JP 2005-135691 A (NICHIA CORP.) 26 May 2005 (2005-05-26)	1-4
P, A	WO 2022/044935 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03)	1-4
A	JP 2009-245922 A (HITACHI MAXELL LTD.) 22 October 2009 (2009-10-22)	1-4
A	WO 2019/181704 A1 (ADEKA CORP.) 26 September 2019 (2019-09-26)	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

06 February 2023

Date of mailing of the international search report

14 February 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043541

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/153397	A1	05 August 2021	(Family: none)	
JP	2013-120736	A	17 June 2013	US 2013/0147439 A1 CN 103165856 A	
JP	2005-135691	A	26 May 2005	(Family: none)	
WO	2022/044935	A1	03 March 2022	(Family: none)	
JP	2009-245922	A	22 October 2009	(Family: none)	
WO	2019/181704	A1	26 September 2019	KR 10-2020-0135298 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/131; H01M10/0567; H01M4/36 D; H01M4/505; H01M4/525		
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）） H01M10/052; H01M4/131; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/0567		
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 1971-2022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		
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	WO 2021/153397 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）05.08.2021（2021-08-05）	1-4
A	JP 2013-120736 A（ソニー株式会社）17.06.2013（2013-06-17）	1-4
A	JP 2005-135691 A（日亜化学工業株式会社）26.05.2005（2005-05-26）	1-4
P, A	WO 2022/044935 A1（三洋電機株式会社）03.03.2022（2022-03-03）	1-4
A	JP 2009-245922 A（日立マクセル株式会社）22.10.2009（2009-10-22）	1-4
A	WO 2019/181704 A1（株式会社A D E K A）26.09.2019（2019-09-26）	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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 06.02.2023		国際調査報告の発送日 14.02.2023
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） 結城 佐織 4X 3132 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/JP2022/043541

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/153397	A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2013-120736	A	17.06.2013	US 2013/0147439 A1	
				CN 103165856 A	
JP	2005-135691	A	26.05.2005	(ファミリーなし)	
WO	2022/044935	A1	03.03.2022	(ファミリーなし)	
JP	2009-245922	A	22.10.2009	(ファミリーなし)	
WO	2019/181704	A1	26.09.2019	KR 10-2020-0135298	A