

(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
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129224 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058577
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 5 日(05.04.2011)
- (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 2010-092074 2010 年 4 月 13 日(13.04.2010) JP
特願 2011-067347 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 結城 健 (YUKI Ken) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 永金 知浩(NAGAKANE Tomohiro) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 坂本明彦(SAKAMOTO Akihiko) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 城村 邦彦, 外(SHIROMURA Kunihiko et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 5 番 2 6 号 江原特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY-BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池正極材料およびその製造方法

(57) Abstract: The disclosed lithium-ion secondary-battery positive electrode material comprises: positive-electrode active-material grains that contain olivine crystals represented by the general formula $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (with $0 \leq x < 1$ and M being at least one element selected from among niobium, titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, and nickel); and carbon-containing layers covering the surfaces of said grains. The disclosed lithium-ion secondary-battery positive electrode material is characterized by a specific surface area of at least $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

(57) 要約: 一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$ 、M は Nb、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni から選ばれる少なくとも 1 種) で表されるオリビン型結晶を含有する正極活性物質粒子およびその表面を被覆するカーボン含有層からなるリチウムイオン二次電池正極材料であって、比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料。



WO 2011/129224 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池正極材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、携帯型電子機器や電気自動車に用いられるリチウムイオン二次電池正極材料（以下、単に「正極材料」ともいう）に関する。詳細には、従来のコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムに代わる、安価かつ安全性の高いリン酸鉄リチウム系正極材料に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電子端末や電気自動車に不可欠な、高容量で軽量の電源としての地位を確立している。リチウムイオン二次電池の正極材料には、従来コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やマンガン酸リチウム（ LiMnO_2 ）等の無機金属酸化物が用いられてきた。しかし、近年の電子機器の高性能化による消費電力の増大に伴い、更なるリチウムイオン二次電池の高容量化が要求されている。また、環境保全問題やエネルギー問題の観点から、 Co や Mn などの環境負荷の大きい材料からより環境調和型の材料への転換が求められている。さらに近年、コバルト資源の枯渇問題が注目されており、そのような観点からもコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムに代わる安価な正極材料への転換が望まれている。

[0003] 近年、コストおよび資源などの面で有利なことから、鉄を含有するリチウム化合物の中で一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ （ $0 \leq x < 1$ 、 M は Nb 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni から選ばれる少なくとも1種）で表されるオリビン型結晶が注目されており、種々の研究および開発が進められている（例えば、特許文献1参照）。 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ は LiCoO_2 に比べて温度安定性に優れ、高温での安全な動作が期待される。また、リン酸を骨格とする構造であるため、充放電反応による構造劣化への耐性に優れるという特徴を有する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－134725号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] オリビン型 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶を含有する従来の正極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、放電時の電流が大きくなると、電池の内部抵抗が高くなり、出力電圧が低下するといった問題があった。これは、正極材料とその周りに存在する電解質との界面では、リチウムイオンと電子の伝導性が低く内部抵抗が発生しやすいからであると考えられている。なお一般に、正極材料を構成する正極活物質粒子表面を導電助剤であるカーボンにより被覆する方法が知られているが、依然としてリチウムイオンと電子の伝導性は不十分である。

[0006] したがって、本発明は、放電時に電流を大きくしても、出力電圧の低下が小さいリチウムイオン二次電池正極材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は鋭意検討した結果、オリビン型 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶を含有するリチウムイオン二次電池正極材料を特定の性状を有するカーボン含有層により被覆することにより、リチウムイオンと電子の伝導性に優れ、出力電圧の低下が小さい正極材料が得られることを見出し、本発明として提案するものである。

[0008] すなわち、本発明は、一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$ 、MはNb、Ti、V、Cr、Mn、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)で表されるオリビン型結晶を含有する正極活物質粒子およびその表面を被覆するカーボン含有層からなるリチウムイオン二次電池正極材料であって、比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料に関する。

[0009] 既述の通り、リチウムイオン二次電池において、正極材料と電解質との界面ではリチウムイオンと電子の伝導性が低く、内部抵抗が発生しやすいことが問題となっていた。そこで、カーボンを含有する層により被覆された正極活物質粒子からなる正極材料において、当該正極材料の比表面積を制御することにより、正極材料と電解質との界面におけるリチウムイオンの伝導性を改善することが可能となった。結果として、放電時の電流が大きくなった場合における電池の内部抵抗の上昇を抑制でき、出力電圧の低下を抑制することができる。

[0010] 第二に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、正極活物質粒子が、組成としてモル%で、 Li_2O 20～50%、 Fe_2O_3 5～40%、 P_2O_5 20～50%を含有する無機粉末からなることを特徴とする。

[0011] 当該構成によれば、一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ で表されるオリビン型結晶が得られやすくなる。

[0012] 第三に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、無機粉末がさらに、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 0.1～25%を含有することを特徴とする。

[0013] 例えば、無機粉末が結晶化ガラス粉末である場合、これらの成分をさらに含有することにより、ガラス形成能が向上し、均質なガラスが得られやすくなる。

[0014] 第四に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、無機粉末が結晶化ガラス粉末であることを特徴とする。

[0015] 正極活物質粒子が結晶化ガラス粉末からなる場合、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ で表されるオリビン型結晶を微細かつ均一に形成させやすくなり、電気伝導性を向上させることが可能となる。

[0016] 第五に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、平均粒径が0.1～20 μm であることを特徴とする。

[0017] 従来の正極材料は電極ペーストにおける正極活物質粒子の分散性に劣り、電池の内部抵抗が高くなり出力電圧が低下しやすいといった問題があった。

本発明では、リチウム二次電池正極材料の平均粒径を上記範囲に規制することにより、電極ペーストにおける正極活物質粒子の分散性に優れ、出力電圧の低下を抑制することができる。

[0018] 第六に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、カーボンの含有量が0.01～20質量%であることを特徴とする。

[0019] 第七に、本発明のリチウム二次電池正極材料は、10Cレートにおける放電時の平均出力電圧が2.5V以上であることを特徴とする。

[0020] 第八に、本発明は、前記いずれかのリチウムイオン二次電池正極材料を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

[0021] 第九に、本発明は、組成としてモル%で、 Li_2O 20～50%、 Fe_2O_3 5～40%、 P_2O_5 20～50%を含有する結晶性ガラス粉末を、ガラス転移温度～1000℃で焼成し結晶化ガラス粉末を得る工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料の製造方法において、結晶性ガラス粉末に熱硬化性樹脂または界面活性剤を添加し、不活性または還元雰囲気にて焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料の製造方法に関する。

[0022] 当該製造方法によれば、カーボン含有層により被覆された一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ で表されるオリビン型結晶を含有する正極活物質粒子からなり、比表面積が大きいリチウムイオン二次電池正極材料を容易に製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$ 、MはNb、Ti、V、Cr、Mn、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)で表されるオリビン型結晶を含有する正極活物質粒子およびその表面を被覆するカーボン含有層からなるものである。カーボン含有層は、カーボンのみからなるものでもよく、カーボンとガラスの反応物または混合物からなるものであってもよい。

[0024] 本発明の正極材料の比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、

特に $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。正極材料の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、正極材料と電解質との接触面積が大きくなり、リチウムイオンおよび電子の伝導性を改善することができる。一方、上限は特に限定されないが、大きすぎると正極材料表面における水分の吸着が激しく、充放電中において発火の原因になるおそれがある。したがって、正極材料の比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0025] 正極材料の平均粒径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。正極材料の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと、正極材料粒子同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散しにくくなる。その結果、電池の内部抵抗が高くなり出力電圧が低下しやすくなる。また、電極密度が低下して電池の単位体積あたりの容量が低下する傾向がある。一方、正極材料の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ より大きいと、正極材料の比表面積が小さくなりやすく、正極材料と電解質との界面におけるリチウムイオンの伝導性が低下する傾向がある。また、電極の表面平滑性に劣る傾向がある。

[0026] 本発明の正極材料において、正極活物質粒子表面を被覆するカーボンの含有量は $0.01 \sim 20$ 質量%、 $0.05 \sim 20$ 質量%、 $1 \sim 20$ 質量%、 $2 \sim 15$ 質量%、特に $3 \sim 12$ 質量%であることが好ましい。カーボンの含有量が 0.01 質量%より小さいと、カーボン含有層による被覆が不十分となり、リチウムイオンおよび電子の伝導性に劣る傾向がある。一方、カーボンの含有量が 20 質量%より大きいと、相対的に正極活物質粒子の含有量が小さくなり、正極材料単位質量あたりの容量が小さくなる傾向がある。

[0027] 正極活物質粒子を被覆するカーボンは、多数の細孔を有する多孔質構造であると比表面積が大きくなりやすいため好ましい。

[0028] 正極活物質粒子は、無機粉末からなる。無機粉末としては、結晶化ガラス粉末や結晶粉末が挙げられる。特に、正極活物質粒子は、組成としてモル%で、 Li_2O $20 \sim 50\%$ 、 Fe_2O_3 $5 \sim 40\%$ 、 P_2O_5 $20 \sim 50\%$

を含有する結晶化ガラスからなることが好ましい。組成をこのように限定した理由を以下に説明する。

- [0029] Li_2O は $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の主成分である。 Li_2O の含有量は20～50%、好ましくは25～45%である。 Li_2O の含有量が20%より少ない、あるいは50%より多いと、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶が析出しにくくなる。
- [0030] Fe_2O_3 も $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の主成分である。 Fe_2O_3 の含有量は5～40%、15～35%、25～35%、特に31.6～34%であることが好ましい。 Fe_2O_3 の含有量が5%より少ないと、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶が析出しにくくなる。 Fe_2O_3 の含有量が40%より多いと、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶が析出しにくくなるとともに、望まない Fe_2O_3 結晶が析出しやすくなる。
- [0031] P_2O_5 も $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の主成分である。 P_2O_5 の含有量は20～50%、特に25～45%であることが好ましい。 P_2O_5 の含有量が20%より少ない、あるいは50%より多いと、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶が析出しにくくなる。
- [0032] また上記成分以外に、ガラス形成能を向上させる成分として、例えば Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 および Bi_2O_3 を添加してもよい。これらの成分の含有量は含量で0.1～25%が好ましい。上記成分の含有量が含量で0.1%より少ないと、ガラス化が困難となりやすく、25%より多いと、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の割合が低下しやすくなる。
- [0033] なかでも、 Nb_2O_5 は均質なガラスを得るために有効な成分である。 Nb_2O_5 の含有量は0.1～20%、1～10%、特に4～6.3%であることが好ましい。 Nb_2O_5 の含有量が0.1%より少ないと、均質なガラスが得られにくい。一方、 Nb_2O_5 の含有量が20%より多いと、結晶化の際にニオブ酸鉄等の異種結晶が析出して、電池の充放電特性が低下する傾向がある。
- [0034] 正極活物質粒子において、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の含有量は20質量%

以上、50質量%以上、特に70質量%以上であることが好ましい。 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の含有量が20質量%未満であると、放電容量が低下する傾向がある。なお、上限については特に限定されないが、現実的には99質量%以下、さらには95質量%以下である。

[0035] 正極活物質粒子における $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の結晶子サイズは小さいほど、正極活物質粒子の粒径を小さくすることが可能となり、電気伝導性を向上させることができる。具体的には、結晶子サイズは100nm以下、特に80nm以下であることが好ましい。下限については特に限定されないが、現実的には1nm以上、さらには10nm以上である。なお、結晶子サイズは粉末X線回折の解析結果から、シェラーの式に従って求められる。

[0036] 本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、タップ密度が0.5g/ml以上、特に1g/ml以上であることが好ましい。タップ密度が0.5g/mlより小さいと、電極密度が小さくなり電池の単位体積あたりの容量が低下する傾向がある。上限は概ね真比重に相当する値になるが、粉末の粒塊化を考慮すると現実的には5g/ml以下、特に4g/ml以下である。なお、本発明においてタップ密度は、タッピングストローク 10mm、タッピング回数 250回、タッピング速度 2回/1秒のタッピング条件により測定された値をいう。

[0037] 既述の通り、本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、比表面積を大きくすることにより、放電時の電流が大きくなった場合の電池の内部抵抗の上昇を抑制でき、出力電圧の低下を抑制することができる。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、10Cレートにおける放電時の平均出力電圧が2.5V以上、2.6V以上、特に2.7V以上であることが好ましい。

[0038] また、本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、10Cレートにおける放電容量が35mAh g⁻¹以上、40mAh g⁻¹以上、特に45mAh g⁻¹以上であることが好ましい。

[0039] また、本発明のリチウムイオン二次電池正極材料の電気伝導度は、1.0

$\times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、 $2.0 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、特に $1.0 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましい。

[0040] 次に、本発明のリチウムイオン二次電池正極材料の製造方法について説明する。なお、以下の製造方法では、正極活物質粒子が結晶化ガラス粉末である場合について説明する。

[0041] まず、上記組成となるように原料粉末を調合し、得られた原料粉末を用いて、熔融急冷プロセス、ゾルーゲルプロセス、溶液ミストの火炎中への噴霧などの化学気相合成プロセス、メカノケミカルプロセス等により正極活物質粒子の前駆体である結晶性ガラスを得る。これらのプロセスによると、ガラス化が促進されやすくなる。

[0042] 得られた結晶性ガラスに対して熱処理を施すことにより結晶化ガラスを得る。ここで、バルク状の結晶化ガラスに対して熱処理を施して結晶化ガラスを得た後に、当該結晶化ガラスを粉砕して結晶化ガラス粉末（正極活物質粒子）としてもよいし、結晶性ガラスを粉砕した後に熱処理を施して結晶化ガラス粉末を得てもよい。結晶性ガラスの熱処理は、例えば温度および雰囲気制御が可能な電気炉中で行われる。

[0043] 熱処理温度は結晶性ガラスの組成や所望とする結晶子サイズによって異なるため特に限定されるものではないが、少なくともガラス転移温度、さらには結晶化温度以上（具体的には、 500°C 以上、好ましくは 550°C 以上、さらに好ましくは 600°C 以上）で熱処理を行うことが適当である。熱処理温度がガラス転移温度未満であると、結晶の析出が不十分になり放電容量が低下するおそれがある。一方、熱処理温度の上限は 900°C 、 850°C 、 800°C 、 750°C 、特に 700°C であることが好ましい。熱処理温度が 900°C を超えると、異種結晶が析出しやすくなり、リチウムイオン伝導性が低下するおそれがある。

[0044] 熱処理時間は、結晶性ガラスの結晶化が十分に進行するよう適宜調整される。具体的には、 $10 \sim 180$ 分間、特に $20 \sim 120$ 分間であることが好ましい。

- [0045] 熱処理の際、結晶性ガラス粉末にカーボン源を添加し、不活性または還元雰囲気にて焼成を行うことが好ましい。これにより、正極活物質粒子表面をカーボン含有層により被覆することができる。さらに、カーボン源は焼成することで還元作用を示すため、結晶化する際にガラス中の鉄の価数が2価に変化しやすく、オリビン型の $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶を高い割合で選択的に得ることができる。
- [0046] カーボン源としては、熱硬化性ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン等の熱硬化性樹脂を使用することが好ましい。特にフェノール系樹脂等の環状構造を有する樹脂を用いることが好ましい。熱硬化性樹脂は加熱に伴い粘度上昇し、次第に硬化するので、正極活物質粒子の軟化流動による変形や、脱ガス起因の空孔等の形状が残りやすい。結果として、得られたカーボン表面に凹凸や空孔が多くなり、比表面積が大きくなる傾向がある。したがって、正極材料の平均粒径が比較的大きい場合でも、比表面積が大きくすることができ、正極材料と電解質との界面におけるリチウムイオンおよび電子の伝導性を向上させることが可能となる。
- [0047] また、カーボン源として、界面活性剤を用いてもよい。この場合、例えば2～5 nmといった非常に薄いカーボン含有層を正極活物質粒子表面に形成することができるため、リチウムイオン伝導性が向上しやすくなる。界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられ、これらを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。特に、ノニオン系界面活性剤は溶媒中でほとんど解離せず、界面活性剤分子全体が正極活物質粒子表面に結合しやすいため、焼成後にカーボン含有層として残存しやすい。
- [0048] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、アルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシア

ルキレン脂肪酸エーテル、ポリオキシアルキレンアリルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシアルキレンブロック共重合体、脂肪酸アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪アルコールエトキシレートなどが挙げられる。なかでも、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステルなどのポリオキシアルキレン鎖を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。ポリオキシアルキレン鎖の酸素原子が、正極活物質粒子表面の水酸基と水素結合することにより、界面活性剤が正極活物質粒子表面に強固に結合し、均一な厚みを有するカーボン含有層が形成されるため、電子伝導性が向上しやすくなる。

[0049] カーボン源の添加量としては、結晶性ガラス 100 質量部に対して、0.01～50 質量部、0.1～50 質量部、1～30 質量部、特に 5～20 質量部であることが好ましい。カーボン源の添加量が 0.01 質量部未満であると、正極活物質粒子表面を十分にカーボン含有層で被覆することが困難になる。カーボン源の添加量が 50 質量部を超えると、リチウムイオン二次電池において正極と負極の電位差が小さくなり、所望の起電力が得られなくなるおそれがある。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

[0051] (実施例 1)

メタリン酸リチウム (LiPO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) を原料とし、モル%表示で、 Li_2O 31.7%、 Fe_2O_3 31.7%、 P_2O_5 31.7%、 Nb_2O_5 4.8% の組成となるように原料粉末を調合し、1200℃にて1時間、

大気雰囲気中にて溶融を行った。その後、一對のロールに溶融ガラスを流し込み、急冷しながらフィルム状に成形することにより前駆体である結晶性ガラスを作製した。

[0052] その後、ボールミルで結晶性ガラスを8時間粉碎し、得られた結晶性ガラス粉末100質量部に対して、カーボン源としてフェノール樹脂21質量部（グラファイト換算14.5質量部に相当）、溶剤として42質量部のエタノールを混合することによってスラリー化し、公知のドクターブレード法によって、厚さ500 μ mのシート状に成形した後、80℃で約1時間乾燥させた。次いで、得られたシート状成形体を所定の大きさに切断し、窒素雰囲気中500℃で1時間保持後、800℃にて30分間熱処理を行い結晶化させることにより、正極材料（結晶化ガラス粉末の焼結体）を得た。粉末X線回折パターンを確認したところ、 LiFePO_4 由来の回折線が確認された。

[0053] 正極材料の比表面積、平均粒径、タップ密度、カーボン含有量を表1に示す。

[0054] 比表面積はBET法にて測定した。また、正極材料の粒径は、電子顕微鏡の観察画像から算出した。具体的には、電子顕微鏡画像から20個の正極材料粒子をランダムに選択し、それらの平均値を採用した。なお扁平な粒子については、長径と短径を平均することにより算出し、粒径とした。

[0055] タップ密度は、メスシリンダーに試料をいれ、タッピング後の目盛りを読むことで測定した。

[0056] カーボン含有量は、JIS K 0102「工場排水試験方法」の20.「ニクロム酸カリウムによる酸素消費量（ COD_c ）」に準拠し、次の方法により算出した。すなわち、正極材料に過剰にニクロム酸カリウムを加え、カーボン成分を完全に CO_2 化した後、余剰ニクロム酸カリウムを逆滴定することにより消費酸素量を算出し、当該消費酸素量からカーボン含有量を算出した。

[0057] また、得られた正極材料の10Cレートにおける放電容量および平均出力電圧を測定した。結果を表1に示す。

- [0058] なお、10℃レートにおける放電容量および平均出力電圧は以下のようにして評価した。
- [0059] 正極材料に対し、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン、導電性物質としてケッチェンブラックを、正極材料：バインダー：導電性物質＝85：10：5（質量比）となるように秤量し、これらをN-メチルピロリドン（NMP）に分散した後、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。次に、隙間150 μ mのドクターブレードを用いて、正極集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に、得られたスラリーをコートし、乾燥機にて80℃で乾燥後、一對の回転ローラー間に通し、1t/cm²でプレスすることにより電極シートを得た。電極シートを電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、140℃で6時間乾燥させ、円形の作用極を得た。
- [0060] 次に、コインセルの下蓋に得られた作用極をアルミ箔面を下に向けて載置し、その上に60℃で8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜（ヘキストセラニーズ社製 セルガード#2400）からなるセパレータ、および対極である金属リチウムを積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M LiPF₆溶液/EC（エチレンカーボネート）：DEC（ジエチルカーボネート）＝1：1を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度－60℃以下の環境で行った。
- [0061] 充放電試験は以下のように行った。充電（正極材料からのリチウムイオンの放出）は、2Vから4.2VまでのCC（定電流）充電により行った。放電（正極材料へのリチウムイオンの吸蔵）は、4.2Vから2Vまで放電させることにより行った。
- [0062] （実施例2）
- 実施例1と同様にして得られた結晶性ガラス粉末100質量部に対して、カーボン源としてフェノール樹脂10質量部（グラファイト換算7.5質量部に相当）、溶剤として52質量部のエタノールを混合することによってスラリー化し、公知のドクターブレード法によって、厚さ500 μ mのシート状に成形した後、80℃で約1時間乾燥させた。次いで、得られたシート状

成形体を所定の大きさに切断し、窒素雰囲気中500℃で1時間保持後、800℃にて30分間熱処理を行い結晶化させることにより、正極材料（結晶化ガラス粉末の焼結体）を得た。粉末X線回折パターンを確認したところ、 LiFePO_4 由来の回折線が確認された。

[0063] 得られた正極材料の比表面積、平均粒径、タップ密度、カーボン含有量、10Cレートにおける放電容量および平均出力電圧を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0064] （実施例3）

実施例1と同様にして得られた結晶性ガラスをボールミルで8時間粉砕し、得られた結晶性ガラス粉末100質量部に対して、カーボン源としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル8質量部（グラファイト換算5質量部に相当）、溶剤として54質量部の純水を混合することによってスラリー化し、公知のドクターブレード法によって、厚み500 μm のシート状に成形した後、100℃で約1時間乾燥させた。次いで、得られたシート状成形体を所定の大きさに切断し、窒素雰囲気中500℃にて1時間、さらに800℃にて30分間熱処理を行い、正極材料（結晶化ガラス粉末の焼結体）を得た。粉末X線回折パターンを確認したところ、 LiFePO_4 由来の回折線が確認された。

[0065] 得られた正極材料の比表面積、平均粒径、タップ密度、カーボン含有量、10Cレートにおける放電容量および平均出力電圧を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0066] （比較例1）

実施例1と同様にして得られた結晶性ガラスをボールミルで8時間粉砕し、得られた結晶性ガラス粉末100質量部に対して、カーボン源としてアクリル樹脂（ポリアルキルメタアクリレート）40質量部（グラファイト換算25.2質量部に相当）、可塑剤として3質量部のブチルベンジルフタレート、溶剤として60質量部のメチルエチルケトンを混合することによってスラリー化し、公知のドクターブレード法によって、厚み200 μm のシート

状に成形した後、室温で約2時間乾燥させた。次いで、得られたシート状成形体を所定の大きさに切断し、窒素雰囲気中800℃にて30分間熱処理を行い、正極材料を得た。粉末X線回折パターンを確認したところ、 LiFePO_4 由来の回折線が確認された。

[0067] 得られた正極材料の比表面積、平均粒径、タップ密度、カーボン含有量を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0068] 得られた正極材料の10Cレートにおける放電容量はほぼ 0mAh g^{-1} であった。また、内部抵抗が大きすぎて出力電圧は測定できなかった。

[0069] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
カーボン源	フェノール樹脂	フェノール樹脂	界面活性剤	アクリル樹脂
比表面積 (m^2/g)	50	31	8	4
平均粒径 (μm)	2.0	2.0	2.0	2.0
タップ密度 (g/ml)	1.3	1.3	1.2	1.5
カーボン含有量 (質量%)	9.6	5.8	1.2	1.7
放電容量 (mAh g^{-1})	45	45	35	0
平均出力電圧 (V)	2.8	2.8	2.9	測定不可

産業上の利用可能性

[0070] 本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、ノートパソコンや携帯電話等の携帯型電子機器や電気自動車などに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$ 、MはNb、Ti、V、Cr、Mn、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)で表されるオリビン型結晶を含有する正極活物質粒子およびその表面を被覆するカーボン含有層からなるリチウムイオン二次電池正極材料であって、比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項2] 正極活物質粒子が、組成としてモル%で、 Li_2O 20～50%、 Fe_2O_3 5～40%、 P_2O_5 20～50%を含有する無機粉末からなることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項3] 無機粉末がさらに、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 0.1～25%を含有することを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項4] 無機粉末が結晶化ガラス粉末であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項5] 平均粒径が0.1～20 μm であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項6] カーボンの含有量が0.01～20質量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項7] 10Cレートにおける放電時の平均出力電圧が2.5V以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極材料。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極材料を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 組成としてモル%で、 Li_2O 20～50%、 Fe_2O_3 5～40%、 P_2O_5 20～50%を含有する結晶性ガラス粉末を、ガラ

ス転移温度～1000℃で焼成し結晶化ガラス粉末を得る工程を含むリチウムイオン二次電池正極材料の製造方法において、結晶性ガラス粉末に熱硬化性樹脂または界面活性剤を添加し、不活性または還元雰囲気にて焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池正極材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i

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)

H01M4/00-4/62, H01M10/00, 10/05-10/0587, 10/36-10/39

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 Y	JP 2009-295465 A (Iwate University, Mitsubishi Chemical Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims 1 to 12; paragraphs [0026] to [0029], [0076] to [0101] (Family: none)	1, 5-8 1-7
X Y	JP 2006-302671 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims 1 to 5; paragraphs [0075] to [0109]; table 1 (Family: none)	1, 5-8 1-7



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

04 July, 2011 (04.07.11)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-508234 A (Phostech Lithium Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text & US 2010/0297496 A & EP 2089316 A & WO 2008/062111 A2 & CA 2566906 A & CA 2667602 A & KR 10-2009-0087456 A & CN 101558517 A & MX 2009004592 A & IL 198091 D & AU 2007324398 A & CA 2566906 A1	1, 5-8 1-7
Y	JP 2009-87933 A (Nagaoka University of Technology, Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-264614 A (Sharp Corp.), 26 September 2000 (26.09.2000), claims 1, 2; paragraphs [0065] to [0101] (Family: none)	8
Y	JP 2010-67437 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraphs [0014], [0028], [0089] (Family: none)	8
A	JP 2008-47412 A (Nagaoka University of Technology), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text (Family: none)	2-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058577

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order that a group of inventions set forth in claims comply with the requirement of unity, it is required that a special technical feature for so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept is present, but, the inventions set forth in claims 1 - 8 and claim 9 are considered to be tentatively linked with each other by the matter to define the invention in claim 1 as a technical feature. However, the afore-said technical feature is an obviously well known matter as described in the documents 1 - 3 and others indicated in Box V, and therefore cannot be a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058577

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, there is no special technical feature, among a group of inventions set forth in claims 1 - 9, for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions set forth claims 1 - 9 does not comply with unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/00, 10/05-10/0587, 10/36-10/39

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y	JP 2009-295465 A (国立大学法人岩手大学、三菱化学株式会社) 2009.12.17, 【請求項1】 - 【請求項12】、【0026】 - 【0029】、【0076】 - 【0101】 (ファミリーなし)	1, 5-8 1-7
X Y	JP 2006-302671 A (三井鉱山株式会社) 2006.11.02, 【請求項1】 - 【請求項5】、【0075】 - 【0109】、表1 (ファミリーなし)	1, 5-8 1-7
X Y	JP 2010-508234 A (フォステック リチウム インコーポレイテッド) 2010.03.18, 全文 & US 2010/0297496 A & EP 2089316 A & WO	1, 5-8 1-7

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 4 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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
	2008/062111 A2 & CA 2566906 A & CA 2667602 A & KR 10-2009-0087456 A & CN 101558517 A & MX 2009004592 A & IL 198091 D & AU 2007324398 A & CA 2566906 A1	
Y	JP 2009-87933 A (国立大学法人長岡技術科学大学、日本電気硝子株式会社) 2009. 04. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-264614 A (シャープ株式会社) 2000. 09. 26, 【請求項 1】、【請求項 2】、【0065】-【0101】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2010-67437 A (住友化学株式会社) 2010. 03. 25, 【0014】、【0028】、【0089】 (ファミリーなし)	8
A	JP 2008-47412 A (国立大学法人長岡技術科学大学) 2008. 02. 28, 全文 (ファミリーなし)	2-4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1－8及び請求の範囲9に記載されている発明は、請求の範囲1の発明特定事項を技術的特徴として一応関連しているものの、前記技術的特徴は、V欄に記載した、文献1～3等に記載されているため、周知事項であることが明らかだから、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1－9に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求の範囲1－9に記載されている一群の発明が発明の単一性を満たしていないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。