(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
2010 年 12 月 9 日(09.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/140707 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059799

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 3 日(03.06.2010)

(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 2009-134833 2009 年 6 月 4 日(04.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島野哲(SHIMANO, Satoshi) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園２－１３－１－２－３０２ Ibaraki (JP). 堀江健作(HORIE, Kensaku) [JP/JP]; 〒3050035 茨城県つくば市松代１－２９－２４ Ibaraki (JP). 磯部敏典(ISOBE, Toshinori) [JP/JP]; 〒3000036 茨城県土浦市大和町３－１５－４０１ Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学知的財産センター株式会社内 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, 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, 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**: POWDER AND LITHIUM NICKEL COMPLEX METAL OXIDE

(54) 発明の名称 : 粉末およびリチウムニッケル複合金属酸化物

(57) **Abstract**: Disclosed is a powder containing a lithium-containing compound and a nickel-containing complex metal compound such that, when said powder is analyzed with particle plasma emission spectrometry, the powder fulfills the conditions (1) and (2) below. (1) Relative to the linear approximation obtained from a synchronous distribution diagram obtained by plotting lithium emission intensity and nickel emission intensity of the different particles constituting said powder, the absolute deviation of the aforementioned synchronous distribution diagram is no greater than 0.10. (2) The percentage of free lithium, given by the formula below, is no more than 80. Percentage of free lithium = (n_b / n_a) x 100, wherein n_a is the number of particles containing lithium in said powder, and n_b is the number of particles containing lithium but not containing nickel in said powder.

(57) 要約: リチウム含有化合物と、ニッケル含有複合金属化合物とを含む粉末であり、該粉末を粒子プラズマ発光分析によって分析したとき、以下の（１）および（２）の要件が充足される粉末。（１）該粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットして得られた同期分布図から求めた近似直線に対する前記同期分布図の絶対偏差が、０．１０以下である。（２）下記式により求めたリチウム遊離率が８０以下である。リチウム遊離率＝（n_b／n_a）×１００ ここで、n_aは該粉末におけるリチウムを含有する粒子の数であり、n_bは該粉末におけるリチウムを含有しニッケルを含有しない粒子の数である。

WO 2010/140707 A1

明細書

粉末およびリチウムニッケル複合金属酸化物

技術分野

本発明は、粉末およびリチウムニッケル複合金属酸化物に関する。詳しくは、非水電解質二次電池の正極活物質として用いられるリチウムニッケル複合金属酸化物と、その原料として好適に用いられる粉末に関する。

背景技術

リチウムニッケル複合金属酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池の正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話やノートパソコン等の小型電源として実用化されており、更に自動車用途や電力貯蔵用途などの大型電源としても、その適用が試みられている。

非水電解質二次電池の正極活物質として、ＮｉとＣｏ等の遷移金属元素とを含有する複合金属水酸化物と、リチウム含有化合物とを混合して得られる粉末を焼成して得られるリチウムニッケル複合金属酸化物がしばしば用いられる。前記混合方法としては、湿式で混合して溶媒を蒸発する湿式の方法（例えば、国際公開第０２／０７３７１８号パンフレットを参照）、乾式ボールミルで混合する乾式の方法（例えば、特開平８－２２２２２０号公報を参照）などが挙げられる。

上記のように、混合方法としては種々の方法が知られている。しかしながら、リチウムニッケル複合金属酸化物の原料としてどのような混合粉末が好適であるのかについては未だ検討されていない。また、従来の粉末を焼成して得られたリチウムニッケル複合金属酸化物を正極活物質として用いて得られた非水電解質二次電池の放電容量は、未だ十分ではない。

発明の開示

本発明の目的は、高い放電容量を示す非水電解質二次電池に好適なリチウムニッケル複合金属酸化物と、その原料として好適な粉末を提供することにある。

本発明は、下記の手段を提供する。

＜１＞　リチウム含有化合物と、ニッケル含有複合金属化合物とを含む粉末であり、該粉末を粒子プラズマ発光分析によって分析したとき、以下の（１）および（２）が充足される粉末。

（１）該粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットして得られた同期分布図から求めた近似直線に対する前記同期分布図の絶対偏差が、０．１０以下である。

（２）下記式により求めたリチウム遊離率が８０以下である。

リチウム遊離率＝（n_b／n_a）×１００

ここで、n_aは該粉末におけるリチウムを含有する粒子の数であり、n_bは該粉末におけるリチウムを含有しニッケルを含有しない粒子の数である。

＜２＞　ニッケル含有複合金属化合物は、ニッケルに加えて、コバルト、マンガンおよび鉄からなる群より選ばれる１種以上の遷移金属元素を更に含有し、ニッケル含有複合金属化合物における全遷移金属元素に対するニッケルのモル比が、０．３以上０．９以下である＜１＞の粉末。

＜３＞　ニッケル含有複合金属化合物における全遷移金属元素に対するリチウムのモル比が、０．９以上１．３以下である＜１＞または＜２＞の粉末。

＜４＞　リチウム含有化合物が水酸化リチウムである＜１＞～＜３＞のいずれかの粉末。

＜５＞　ニッケル含有複合金属化合物が、ニッケル含有複合金属水酸化物である＜１＞～＜４＞のいずれかの粉末。

＜６＞　＜１＞～＜５＞のいずれかの粉末を、６５０℃以上１０５０℃以下の範囲内の温度で焼成して得られたリチウムニッケル複合金属酸化物。

＜７＞　そのかさ密度が、２．０～３．５ｇ／ｃｍ^{3}である＜６＞のリチウムニッケル複合金属酸化物。

＜８＞　＜６＞または＜７＞のリチウムニッケル複合金属酸化物を有する電極。

＜９＞　正極、負極および電解質を有する非水電解質二次電池であって、正極が＜８＞の電極である非水電解質二次電池。

＜１０＞　さらにセパレータを有する＜９＞の非水電解質二次電池。

＜１１＞　セパレータが、多孔質フィルムとそれに積層されている耐熱多孔層とを有する積層フィルムからなる＜１０＞の非水電解質二次電池。

発明を実施するための形態

＜本発明の粉末＞

本発明の粉末は、リチウム含有化合物と、ニッケル含有複合金属化合物とを含む粉末であり、該粉末を粒子プラズマ発光分析によって分析したとき、以下の（１）および（２）の要件が充足される。

（１）該粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットして得られた同期分布図から求めた近似直線に対する前記同期分布図の絶対偏差が、０．１０以下である。

（２）下記式により求めたリチウム遊離率が８０以下である。

リチウム遊離率＝（n_b／n_a）×１００

ここで、n_aは該粉末におけるリチウムを含有する粒子の数であり、n_bは該粉末におけるリチウムを含有しニッケルを含有しない粒子の数である。

粉末について行う粒子プラズマ発光分析は、粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム元素と遷移金属元素の分散状態を判定する分析方法であり、分析装置として、パーティクルアナライザー（堀場製作所製：ＤＰ－１０００型）を挙げることができる。この分析方法は、所定量の粉末を直接プラズマ中に投入し、粉末を構成するそれぞれの粒子の発光分光分析をすることにより粒子の構成元素を同定し、かつ、その発光時刻を計測する分析方法である。この分析方法により、例えば、２種の元素が１個の粒子に含まれている場合、これらの２種の元素は同時に発光するため、１個の粒子に２種の元素が含まれていることを判定することができる。また、例えば、２種の元素がそれぞれ別の粒子に含まれている場合、これらの２つの元素は異なる時刻に発光するため、２種の元素がそれぞれ別の粒子に含まれていることを判定することができる。

上記の（１）の要件に関して、リチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットして得られた同期分布図における各点は、ニッケル含有粒子が、ニッケル元素含有量に対してどの程度の量のリチウム元素を含有するかを意味し、この同期分布図から求めた近似直線に対する前記同期分布図の絶対偏差は、各ニッケル含有粒子におけるニッケル元素含有量に対するリチウム元素の含有量のバラツキを意味する。完全に均一混合されている場合、理論的には、前記絶対偏差はゼロになる。本発明において、要件（１）における絶対偏差は、０．１０以下であり、好ましくは０．０８以下、より好ましくは０．０６以下である。この絶対偏差は、通常、０．０１以上であり、粉末の取り扱い性の観点で、好ましくは０．０３以上である。この同期分布図において、ニッケルを含有しかつリチウムを含有しない粒子はニッケル発光強度の軸に表示され、リチウムを含有しかつニッケルを含有しない粒子はリチウム発光強度の軸に表示される。なお、パーティクルアナライザーにおいて、リチウム発光強度、ニッケル発光強度は、それらの単位を三乗根電圧として表示され、これらは粉末を構成する粒子の粒子径の指標とみることができる。

上記の（２）の要件に関して、リチウム遊離率は８０以下であり、好ましくは７０以下であり、より好ましくは５０以下である。また、リチウム遊離率は、通常、１０以上であり、粉末の取り扱い性の観点で、好ましいリチウム遊離率は、２０以上である。

得られる非水電解質二次電池の容量、出力をより高める観点で、本発明におけるニッケル含有複合金属化合物は、ニッケルに加えて、コバルト、マンガンおよび鉄からなる群より選ばれる１種以上の遷移金属元素を更に含有することが好ましく、全遷移金属元素に対するニッケルのモル比が、０．３以上０．９以下であることがより好ましい。また、ニッケル含有複合金属化合物における全遷移金属元素に対するリチウムのモル比が、０．９以上１．３以下であることが好ましい。

＜ニッケル含有複合金属化合物の製造方法＞

本発明におけるニッケル含有複合金属化合物は、ニッケルとニッケル以外の１種以上の元素を共沈する工程を有する方法により得ることができる。この方法により得られるニッケル含有複合化合物を用いることにより、最終的に得られる非水電解質二次電池は、充放電サイクル性に極めて優れる。この方法として、具体的には、以下の（１）、（２）の工程をこの順で含む製造方法を挙げることができる。

（１）ニッケルとニッケル以外の１種以上の元素を含有する水溶液と沈殿剤とを接触させて共沈物スラリーを得る工程。

（２）該共沈物スラリーから、共沈物を得る工程。

上記工程（１）において、ニッケルとニッケル以外の１種以上の元素を含有する水溶液（以下、遷移金属水溶液ということがある。）としては、例えば、ニッケル以外の元素が、コバルト、マンガンおよび鉄からなる群より選ばれる１種以上の遷移金属元素Ｍである場合には、Ｎｉ、Ｍ（ＭはＣｏ、ＭｎおよびＦｅからなる群より選ばれる１種以上の元素）を含有する水溶液を用いればよい。それぞれの遷移金属元素原料としては、それぞれの塩化物、硝酸塩、酢酸塩、蟻酸塩または蓚酸塩等の化合物を用いればよい。遷移金属水溶液は、これらの化合物を水に溶解することにより、得ることができる。水に溶解し難い遷移金属元素原料、例えば、原料として、酸化物、水酸化物、金属材料を用いる場合には、これらの原料を、塩酸、硫酸、硝酸等の酸もしくはこれらの水溶液に溶解させて、遷移金属水溶液を得ることもできる。

上記工程（１）において、沈殿剤としては、ＬｉＯＨ（水酸化リチウム）、ＮａＯＨ（水酸化ナトリウム）、ＫＯＨ（水酸化カリウム）、Li_2CO_3（炭酸リチウム）、Na_2CO_3（炭酸ナトリウム）、K_2CO_3（炭酸カリウム）、$(NH_4)_2CO_3$（炭酸アンモニウム）および$(NH_2)_2CO$（尿素）からなる群より選ばれる１種以上の化合物を用いることができる。これら化合物の水和物を用いて

もよいし、化合物と水和物とを併用してもよい。沈殿剤を水に溶かして、沈殿剤を水溶液状で用いることが好ましい。

上記工程（１）において、遷移金属水溶液と沈殿剤とを接触させる方法としては、遷移金属水溶液に、沈殿剤（水溶液状の沈殿剤を含む）を添加する方法、水溶液状の沈殿剤に、遷移金属水溶液を添加する方法、水に、遷移金属水溶液および沈殿剤（水溶液状の沈殿剤を含む）を添加する方法などを挙げることができる。これらの添加時には、攪拌を伴うことが好ましい。工程（１）においては、上記の接触により、共沈物スラリーを得ることができる。

工程（２）においては、上記共沈物スラリーから、共沈物が得られる。共沈物を得ることができれば、工程（２）は如何なる方法によってもよいが、操作性の観点では、ろ過などの固液分離による方法が、好ましく用いられる。共沈物スラリーを、噴霧乾燥など、加熱して液体を揮発させる方法によっても共沈物を得ることができる。

工程（２）において、固液分離により共沈物を得る場合には、前記（２）の工程は、以下の（２´）の工程であることが好ましい。

（２´）該共沈物スラリーを固液分離後、洗浄、乾燥して、共沈物を得る工程。

工程（２´）において、固液分離後に得られる固形分に不純物、例えば、アルカリ、Ｃｌなどが過剰に存在する場合には、洗浄することにより、これを除去することができる。固形分を効率よく洗浄する観点では、洗浄液として水を用いることが好ましい。なお、必要に応じてアルコール、アセトンなどの水溶性有機溶媒を洗浄液に加えても良い。洗浄は２回以上行ってもよく、例えば、水洗浄を行った後、前記のような水溶性有機溶媒で再度洗浄することもできる。

工程（２´）において、洗浄後、固形分を乾燥して、共沈物が得られる。乾燥は、通常、熱処理によって行われるが、送風乾燥、真空乾燥等によって行われて

もよい。乾燥が熱処理によって行われる場合には、熱処理温度は、通常５０～３００℃、好ましくは１００℃～２００℃程度である。

上記のようにして得られる共沈物は、ニッケル含有複合金属化合物である。沈殿剤として、アルカリ金属や、アンモニアなどのアルカリを用いた場合には、ニッケル含有複合金属化合物は、ニッケル含有複合金属水酸化物である。ニッケル含有複合金属水酸化物は、好ましいニッケル含有複合金属化合物である。

＜リチウム含有化合物＞

リチウム含有化合物としては、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムからなる群より選ばれる１種以上の無水物および／または該１種以上の水和物を挙げることができる。得られる非水電解質二次電池の容量をより高くする観点では、水酸化リチウムが好ましい。

＜本発明の粉末の製造方法＞

本発明の粉末は、上記のリチウム含有化合物と、上記のニッケル含有複合金属化合物とを、混合することにより得ることができる。混合の際には、得られる粉末が、上記（１）および（２）の要件を満たすよう調節する必要がある。例えば、粉砕メディアを使用しない攪拌型混合機を用いたり、乾式混合を行ったりすることが好ましい。混合装置としては、レーディゲミキサーなどの攪拌型混合機、Ｖ型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー等を挙げることができる。粉砕メディアを使用する混合機を用いると、粉砕メディアが、リチウム含有化合物およびニッケル含有複合金属化合物に、大きなせん断応力を与え、リチウム含有化合物およびニッケル含有複合金属化合物が粉砕されて微細化される。この微細化により、これらの化合物が互い遊離しやすくなり、結果的にリチウム遊離率が大きくなる傾向がある。例えば、攪拌型混合機を用いる場合には、攪拌翼による攪拌時間を長くするほど、本発明の要件（１）における標準偏差は、小さくなる傾向にあり、要件（２）におけるリチウム遊離率は、小さくなる傾向にある。攪拌速度を大きくするほど、本発明の要件（１）における標準偏差は小さくなる

傾向にあり、要件（２）におけるリチウム遊離率は小さくなる傾向にある。攪拌翼による攪拌に加えて、チョッパーなどの第２の攪拌羽根がある場合には、これを併用すると、本発明の要件（１）における標準偏差は小さくなる傾向にあり、要件（２）におけるリチウム遊離率は小さくなる傾向にある。

＜リチウムニッケル複合金属酸化物＞

上記粉末は焼成することによりリチウムニッケル複合金属酸化物となる。前記焼成における保持温度は、得られるリチウムニッケル複合金属酸化物の一次粒子の粒子径、二次粒子の粒子径およびＢＥＴ比表面積に影響を与える。通常、保持温度が高くなればなるほど、一次粒子の粒子径および二次粒子の粒子径は大きくなる傾向にあり、ＢＥＴ比表面積は小さくなる傾向にある。焼成における保持温度は、遷移金属元素の種類、沈殿剤にもより、５００℃以上１１５０℃以下であることが好ましく、より好ましくは６５０℃以上１０５０℃以下である。前記保持温度で保持する時間は、通常、０．１～２０時間であり、好ましくは０．５～１０時間である。前記保持温度までの昇温速度は、通常５０～４００℃／時間であり、前記保持温度から室温までの降温速度は、通常１０～４００℃／時間である。焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴンまたはこれらの混合ガスが挙げられる。

前記焼成は、不活性溶融剤の存在下で行ってもよい。不活性溶融剤としては、例えば、ＮａＣｌ、ＫＣｌ、NH_4Clなどの塩化物、ＮａＦ、ＫＦ、HN_4Fなどのフッ化物、ホウ酸などを挙げることができる。不活性溶融剤の存在下で本発明の粉末を焼成することで、粉末の反応性を向上させ、得られるリチウムニッケル複合金属酸化物の一次粒子の粒子径、二次粒子の粒子径およびＢＥＴ比表面積を調整することが可能な場合がある。不活性溶融剤を２種以上用いることもできる。不活性溶融剤は、焼成後のリチウムニッケル複合金属酸化物に残留していてもよいし、焼成後のリチウム複合金属酸化物の洗浄、あるいは不活性溶融剤の蒸発等により除去されていてもよい。

前記焼成後に、得られるリチウムニッケル複合金属酸化物を、ボールミルやジェットミルなどにより粉砕してもよい。粉砕と焼成を２回以上繰り返してもよい。リチウムニッケル複合金属酸化物は必要に応じて洗浄あるいは分級することもできる。このようにして、リチウムニッケル複合金属酸化物のかさ密度を調整することも可能であり、好ましいかさ密度は、２．０～３．５ｇ／ｃｍ^{3}である。

上記の本発明の粉末を用いて、得られるリチウムニッケル複合金属酸化物を正極活物質として用いれば、単位体積あたりの放電容量が極めて高い非水電解質二次電池が得られる。

本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のリチウムニッケル複合金属酸化物を構成する粒子の表面に、該リチウムニッケル複合金属酸化物とは異なる化合物を付着させてもよい。該化合物としては、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇおよび遷移金属元素からなる群より選ばれる１種以上の元素を含有する化合物、好ましくはＢ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｇａ、ＩｎおよびＳｎからなる群より選ばれる１種以上の元素を含有する化合物、より好ましくはＡｌの化合物を挙げることができる。より具体的には、上記元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩、好ましくは、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物を挙げることができる。これらの化合物を混合して用いてもよい。これら化合物の中でも、特に好ましい化合物はアルミナである。付着後に加熱を行ってもよい。

＜本発明の電極の製造方法＞

本発明の電極は、上記のリチウムニッケル複合金属酸化物を含有する。上記のリチウムニッケル複合金属酸化物を用いて、次のようにして、電極を得ることができる。リチウムニッケル複合金属酸化物、導電材およびバインダーを含む電極合剤を電極集電体に担持させて電極が製造される。前記導電材としては炭素材料を用いることができ、炭素材料としては、例えば黒鉛粉末、カーボンブラック、アセチレンブラック、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックやアセチレンブラックは、微粒で表面積が大きいため、これらを少量電極合

剤中に添加することにより電極内部の導電性を高めることができ、非水電解質二次電池の充放電効率及びレート特性が向上する。一方、これらを電極合剤中に多く入れすぎると電極合剤と電極集電体との結着性が低下し、内部抵抗が増加することもある。通常、電極合剤中の導電材の割合は、リチウムニッケル複合金属酸化物１００重量部に対して５重量部以上２０重量部以下である。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

前記バインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶｄＦということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、ＰＴＦＥということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素含有樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂等が挙げられる。また、これらの二種以上を混合して用いてもよい。また、バインダーとしてフッ素含有樹脂およびポリオレフィン樹脂を用い、電極合剤に対する該フッ素含有樹脂の割合が１～１０重量%、該ポリオレフィン樹脂の割合が０．１～２重量%となるように電極合剤がこれらを含有することによって、電極集電体との結着性に優れた電極合剤が得られる。

前記電極集電体としては、Ａｌ、Ｎｉ、ステンレスなどを用いることができる。薄膜に加工しやすく、安価であるという点でＡｌが好ましい。電極集電体に電極合剤を担持させる方法としては、例えば、加圧成型する方法、または有機溶媒などを用いて電極合剤をペースト化し、得られたペーストを電極集電体上に塗布し、乾燥後プレスするなどして固着する方法が挙げられる。ペースト化する場合、リチウムニッケル複合金属酸化物、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有するスラリーを作製する。有機溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ—ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル等のエステ

ル系溶媒、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。

電極合剤のペーストを電極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等が挙げられる。以上に挙げた方法により、電極を製造することができる。

＜本発明の非水電解質二次電池＞

上記の本発明の電極は、非水電解質二次電池における正極として極めて有用である。この場合、正極、負極および電解質を有する非水電解質二次電池において、該正極が、本発明の電極である。具体的には、次のようにして、非水電解質二次電池を製造することができる。セパレータ、負極、セパレータおよび正極を、この順に積層するまたは積層し巻回することにより得られる電極群を、電池缶等の電池ケース内に収納した後、該ケース内に電解質を含有する有機溶媒からなる電解液を注入して製造することができる。

前記の電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

＜本発明の非水電解質二次電池－負極＞

前記負極は、非水電解質二次電池において正極よりも低い電位でリチウムイオンのドープかつ脱ドープが可能であればよく、負極材料を含む負極合剤を負極集電体に担持して得られる電極、または負極材料単独からなる電極を挙げることができる。負極材料としては、炭素材料、酸化物、硫化物などのカルコゲン化合物、窒化物、金属または合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドープかつ

脱ドープが可能な材料が挙げられる。また、２種以上の負極材料を混合して用いてもよい。

前記の負極材料につき、以下に例示する。前記炭素材料として、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子焼成体などを挙げることができる。前記酸化物として、具体的には、SiO_2、SiOなど式SiO_x（ここで、xは正の実数）で表されるケイ素の酸化物、TiO_2、TiOなど式TiO_x（ここで、xは正の実数）で表されるチタンの酸化物、V_2O_5、VO_2など式VO_x（ここで、xは正の実数）で表されるバナジウムの酸化物、Fe_3O_4、Fe_2O_3、FeOなど式FeO_x（ここで、xは正の実数）で表される鉄の酸化物、SnO_2、SnOなど式SnO_x（ここで、xは正の実数）で表されるスズの酸化物、WO_3、WO_2など一般式WO_x（ここで、xは正の実数）で表されるタングステンの酸化物、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiVO_2$（たとえば$Li_{1.1}V_{0.9}O_2$）などのリチウムとチタンおよび／またはバナジウムとを含有する複合金属酸化物などを挙げることができる。前記硫化物として、具体的には、Ti_2S_3、TiS_2、TiSなど式TiS_x（ここで、xは正の実数）で表されるチタンの硫化物、V_3S_4、VS_2、VSなど式VS_x（ここで、xは正の実数）で表されるバナジウムの硫化物、Fe_3S_4、FeS_2、FeSなど式FeS_x（ここで、xは正の実数）で表される鉄の硫化物、Mo_2S_3、MoS_2など式MoS_x（ここで、xは正の実数）で表されるモリブデンの硫化物、SnS_2、SnSなど式SnS_x（ここで、xは正の実数）で表されるスズの硫化物、WS_2など式WS_x（ここで、xは正の実数）で表されるタングステンの硫化物、Sb_2S_3など式SbS_x（ここで、xは正の実数）で表されるアンチモンの硫化物、Se_5S_3、SeS_2、SeSなど式SeS_x（ここで、xは正の実数）で表されるセレンの硫化物などを挙げることができる。前記窒化物として、具体的には、Li_3N、$Li_{3-x}A_xN$（ここで、AはNiおよび／またはCoであり、$0<x<3$である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、２種以上組合せて用いてもよい。これらは結晶

質または非晶質のいずれでもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、主に、負極集電体に担持されて、電極として用いられる。

また、前記金属として、具体的には、リチウム金属、シリコン金属、スズ金属が挙げられる。また、前記合金としては、Ｌｉ－Ａｌ、Ｌｉ－Ｎｉ、Ｌｉ－Ｓｉなどのリチウム合金、Ｓｉ－Ｚｎなどのシリコン合金、Ｓｎ－Ｍｎ、Ｓｎ－Ｃｏ、Ｓｎ－Ｎｉ、Ｓｎ－Ｃｕ、Ｓｎ－Ｌａなどのスズ合金を挙げることができ、Cu_2Sb、$La_3Ni_2Sn_7$などの合金を挙げることもできる。これらの金属および合金は、主に、単独で電極として用いられる（例えば箔状で用いられる）。

得られる電池の電位平坦性が高い、平均放電電位が低い、サイクル性が良いなどの観点からは、上記負極材料の中で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができる。具体的には、ＰＶｄＦ、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

前記の負極集電体としては、例えば、Ｃｕ、Ｎｉ、ステンレスなどを挙げることができる。リチウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、Ｃｕを用いることが好ましい。該負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様であり、加圧成型による方法、溶媒などを用いて負極合剤をペースト化し、得られたペーストを負極集電体上に塗布し、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

＜本発明の非水電解質二次電池－セパレータ＞

前記セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材料からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する部材を用いることができる。セパレータは、２種以上の前記材料からなっていてもよいし、前記部材が積層されていてもよい。セパレータとしては、例えば特開２０００－３０６８６号公報、特開平１０－３２４７５８号公報等に記載のセパレータを挙げることもできる。電池の体積エネルギー密度が上がりかつ内部抵抗が小さくなるという観点で、セパレータの厚みは、その機械的強度が保たれる限り薄くした方がよい。セパレータの厚みは、通常５～２００μｍ程度、好ましくは５～４０μｍ程度である。

セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。非水電解質二次電池において、セパレータは、正極と負極の間に配置される。非水電解質二次電池において、セパレータは、正極－負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止（シャットダウン）する機能を有することが好ましい。ここで、シャットダウンは、通常の使用温度を越えた場合に、セパレータにおける多孔質フィルムの微細孔を閉塞することによりなされる。そしてシャットダウンした後、ある程度の高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することが好ましい。かかるセパレータとしては、多孔質フィルムとそれに積層されている耐熱多孔層とを有する積層フィルムが挙げられる。該フィルムをセパレータとして用いることにより、本発明における二次電池の耐熱性をより高めることが可能となる。耐熱多孔層は、多孔質フィルムの両面に積層されていてもよい。

＜本発明の非水電解質二次電池－セパレーター積層フィルム＞

以下、前記の多孔質フィルムとそれに積層されている耐熱多孔層とを有する積層フィルムについて説明する。

前記積層フィルムにおいて、耐熱多孔層は、多孔質フィルムよりも耐熱性の高い層である。該耐熱多孔層は、無機粉末から形成されていてもよいし、耐熱樹脂を含有していてもよい。耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有することにより、塗工などの容易な手法で、耐熱多孔層を形成することができる。耐熱樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドを挙げることができる。耐熱性をより高める観点で、好ましくはポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドであり、より好ましくは、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドである。さらにより好ましくは、芳香族ポリアミド（パラ配向芳香族ポリアミド、メタ配向芳香族ポリアミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の含窒素芳香族重合体であり、とりわけ好ましくは芳香族ポリアミド（アラミド）、製造面で、特に好ましいのは、パラ配向芳香族ポリアミド（以下、「パラアラミド」ということがある。）である。耐熱樹脂として、ポリ－４－メチルペンテン－１、環状オレフィン系重合体を挙げることもできる。これらの耐熱樹脂を用いることにより、積層フィルムの耐熱性、すなわち、積層フィルムの熱破膜温度をより高めることができる。これらの耐熱樹脂のうち、含窒素芳香族重合体を用いる場合には、その分子の極性により、電解液との相性が良好である場合があり、耐熱多孔層における電解液の保液性が向上することがある。これにより、非水電解質二次電池の製造において、電解液の注入速度が速くなり、また、非水電解質二次電池の充放電容量もより高まる。

積層フィルムの熱破膜温度は、耐熱樹脂の種類に依存し、使用場面、使用目的に応じ、選択使用される。より具体的には、耐熱樹脂として、上記含窒素芳香族重合体を用いる場合は４００℃程度に、ポリ－４－メチルペンテン－１を用いる場合は２５０℃程度に、環状オレフィン系重合体を用いる場合は３００℃程度に、夫々、熱破膜温度をコントロールすることができる。耐熱多孔層が、無機粉末からなる場合には、熱破膜温度を、例えば、５００℃以上にコントロールすることも可能である。

上記パラアラミドは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドの縮合重合により得られる。パラアラミドは、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、４，４’－ビフェニレン、１，５－ナフタレン、２，６－ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になる。具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（４，４’－ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン－４，４’－ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン－２，６－ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（２－クロロ－パラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド／２，６－ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等のパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

前記の芳香族ポリイミドとしては、好ましくは芳香族の二酸無水物とジアミンの縮重合により製造される全芳香族ポリイミドである。該二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’－ビス（３，４―ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。該ジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、３，３’－メチレンジアニリン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノジフェニルスルフォン、１，５’－ナフタレンジアミンなどがあげられる。また、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このようなポリイミドとしては、例えば、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドが挙げられる。

前記の芳香族ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートの縮重合により得られるもの、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートの縮重合により得られるものが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。また芳香族二酸無水物の具体例としては無水トリメリット酸などが挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、オルソトリランジイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネートなどが挙げられる。

イオン透過性をより高める観点で、耐熱多孔層の厚みは、薄いことが好ましく、具体的には、好ましくは１μｍ以上１０μｍ以下、さらに好ましくは１μｍ以上５μｍ以下、特に好ましくは１μｍ以上４μｍ以下である。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔のサイズ（直径）は通常３μｍ以下、好ましくは１μｍ以下である。耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、耐熱多孔層は、後述のフィラーをさらに含有することもできる。

前記積層フィルムにおいて、多孔質フィルムは、微細孔を有し、シャットダウン機能を有することが好ましい。この場合、多孔質フィルムは、熱可塑性樹脂を含有する。多孔質フィルムにおける微細孔のサイズは通常３μｍ以下、好ましくは１μｍ以下である。多孔質フィルムの空孔率は、通常３０～８０体積％、好ましくは４０～７０体積％である。非水電解質二次電池において、通常の使用温度を越えた場合には、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムは、それを構成する熱可塑性樹脂の軟化により、微細孔を閉塞することができる。

前記熱可塑性樹脂は、非水電解質二次電池における電解液に溶解しないものを選択すればよい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂を挙げることができ、これらの２種以上の混合物を用いてもよい。より低温で軟化してシャットダウンさせる観点で、多孔質フィルムはポリエチレンを含有することが好ましい。ポリエチレンとして、具

体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等を挙げることができ、分子量が１００万以上の超高分子量ポリエチレンを挙げることもできる。多孔質フィルムの突刺し強度をより高める観点では、該フィルムを構成する熱可塑性樹脂は、超高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。多孔質フィルムの製造面において、熱可塑性樹脂は、低分子量（重量平均分子量１万以下）のポリオレフィンからなるワックスを含有することが好ましい場合もある。

積層フィルムにおける多孔質フィルムの厚みは、通常、３～３０μｍであり、さらに好ましくは３～２５μｍである。本発明において、積層フィルムの厚みとしては、通常４０μｍ以下、好ましくは、２０μｍ以下である。耐熱多孔層の厚みをＡ（μｍ）、多孔質フィルムの厚みをＢ（μｍ）としたときには、Ａ／Ｂの値が、０．１以上１以下であることが好ましい。

耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、耐熱多孔層は、１種以上のフィラーを含有していてもよい。フィラーは、有機粉末、無機粉末およびこれらの混合物のいずれから選ばれてもよい。フィラーを構成する粒子は、その平均粒子径が、０．０１μｍ以上１μｍ以下であることが好ましい。

前記有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独あるいは２種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、４フッ化エチレン－６フッ化プロピレン共重合体、４フッ化エチレン－エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレート；等の有機物からなる粉末が挙げられる。これらの有機粉末は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

前記無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉末が挙げられ、これらの中でも、導電性の低い無機物からなる粉末が好ましく用いられる。具体的に例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタン、または炭酸カルシウム等からなる粉末が挙げられる。該無機粉末は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いることもできる。これらの無機粉末の中でも、化学的安定性の点で、アルミナ粉末が好ましい。より好ましくは、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であることであり、さらにより好ましくは、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であり、その一部または全部が略球状のアルミナ粒子であることである。因みに、耐熱多孔層が、無機粉末から形成される場合には、上記例示の無機粉末を用いればよく、必要に応じてバインダーと混ぜて用いればよい。

耐熱多孔層が耐熱樹脂を含有する場合のフィラーの含有量としては、フィラーの材質の比重にもよるが、例えば、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子である場合には、耐熱多孔層の総重量を１００としたとき、フィラーの重量は、通常５以上９５以下であり、好ましくは２０以上９５以下であり、より好ましくは３０以上９０以下である。これらの範囲は、フィラーの材質の比重により、適宜設定できる。

フィラーを構成する粒子の形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状等が挙げられ、いずれの形状の粒子も用いることができる。均一な孔を形成しやすいことから、略球状粒子であることが好ましい。略球状粒子としては、粒子のアスペクト比（粒子の長径／粒子の短径）が１以上１．５以下の範囲の値である粒子が挙げられる。粒子のアスペクト比は、電子顕微鏡写真により測定することができる。

二次電池において、セパレータは、イオン透過性の観点から、ガーレー法による透気度が５０～３００秒／１００ｃｃであることが好ましく、５０～２００秒／１００ｃｃであることがさらに好ましい。また、セパレータの空孔率は、通常

３０～８０体積%、好ましくは４０～７０体積%である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

＜本発明の非水電解質二次電池－電解液＞

二次電池において、電解液は、通常、電解質を含有する有機溶媒からなる。電解質としては、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LIBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(COCF_3)$、$Li(C_4F_9SO_3)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、ＬｉＢＯＢ（ここで、ＢＯＢは、bis(oxalato)borate のことである）、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、$LiAlCl_4$などのリチウム塩が挙げられる。これらの２種以上の混合物を使用してもよい。通常は、これらの中でも$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$および$LiC(SO_2CF_3)_3$からなる群から選ばれた１種以上のフッ素含有リチウム塩が用いられる。

前記電解液における有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、４－トリフルオロメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、１，２－ジ（メトキシカルボニルオキシ）エタンなどのカーボネート類；１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ－ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド類；３－メチル－２－オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、１，３－プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものを用いることができる。通常は、これらのうちの二種以上の混合溶媒が用いられる。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましい。環状カーボネート

と非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広い、負荷特性に優れる、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料からなる負極材料が分解し難い、などの観点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。特に優れた安全性向上効果が得られる観点で、$LiPF_6$等のフッ素含有リチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル等のフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、大電流放電特性にも優れており、さらに好ましい。

＜本発明の非水電解質二次電池－固体電解質＞

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子などの有機系高分子電解質を用いることができる。高分子に電解液を保持させたゲルタイプの電解質を用いることもできる。Li_2S-SiS_2、Li_2S-GeS_2、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-B_2S_3$、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_2S-SiS_2-Li_2SO_4$などの硫化物を含む無機系固体電解質を用いてもよい。これら固体電解質を用いて、安全性をより高めることができることがある。本発明の非水電解質二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たすこともあり、それゆえ、セパレータが必要とされないこともある。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

（１）パーティクルアナライザーによる粒子プラズマ発光分析

粉末について、装置パーティクルアナライザー（堀場製作所製：ＤＰ－１０００型）を用い、次の方法で粒子プラズマ発光分析を行った。粉末をサンプリング

装置（堀場製作所製　ローボリュームサンプラー　ＬＳ－１０００）により、メンブランフィルター上に載せた後、フィルター上の粉末を構成する粒子１個をアスピレーターで吸引して、該粒子をパーティクルアナライザー内のプラズマ中に投入した。１０００個以上の粒子について測定を実施した。ニッケルは、装置の検出器のチャンネルを２とし、発光波長３４１．４８０ｎｍの発光スペクトルを高圧電源倍率１．００で測定した。リチウムは、装置の検出器のチャンネルを４とし、発光波長６７０．７８０ｎｍの発光スペクトルを高圧電源倍率０．９０で測定した。パーティクルアナライザーを用いて、粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットした同期分布図を得て、その同期分布図から求めた近似直線に対する該同期分布図の絶対偏差を得た。また、この同期分布図から、リチウム遊離率を求めた。

（２）かさ密度の測定

ＪＩＳ　Ｒ　１６２８に準ずる方法に従って、かさ密度を測定した。

（３）ＢＥＴ比表面積の測定

ＢＥＴ比表面積測定装置（Ｆｌｏｗ　Ｓｏｒｂ　ＩＩ　２３００、Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ社）を用い、ＢＥＴ一点法によりＢＥＴ比表面積を測定した。

（４）非水電解質二次電池の作製およびその充放電試験

リチウムニッケル複合金属酸化物と導電材（アセチレンブラックと黒鉛を１：９の重量比で混合したもの）の混合物に、バインダー（ＰＶｄＦ）のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液を加えて混練することにより電極合剤のペーストを得た。このとき、酸化物：導電材：バインダーの重量比は８６：１０：４であった。該ペーストを集電体となる厚さ４０μｍのＡｌ箔に塗布して１５０℃で８時間真空乾燥を行い、電極を得た。

得られた電極を正極として用いた。電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの３０：３５：３５（体積比）混合液に$LiPF_6$を１モル／リットルとなるように溶解したものを用いた。セ

パレータとしてポリプロピレン多孔質フィルムを用いた。負極として金属リチウムを用いた。これらの部材を組み合わせて非水電解質二次電池（コイン型電池Ｒ２０３２）を作製した。

上記のコイン型電池を用いて、２５℃保持下、以下に示す条件で充放電試験を実施した。充放電試験では、各サイクルにおける充電と放電の容量を測定した。また、以下の式に従い、初回充放電効率を計算した。

＜充放電試験＞

１サイクル目

充電最大電圧：４．２Ｖ

充電電流　　：０．２ｍＡ／ｃｍ^2

充電時間　　：１２時間

放電最小電圧：３．０Ｖ

放電電流　　：０．２ｍＡ／ｃｍ^2

２～２０サイクル目

充電最大電圧：４．２Ｖ

充電電流　　：１．０ｍＡ／ｃｍ^2

充電時間　　：３時間

放電最小電圧：３．０Ｖ

放電電流　　：１．０ｍＡ／ｃｍ^2

＜初回充放電効率＞

初回充放電効率（％）＝１サイクル目の放電容量／１サイクル目の充電容量×１００

実施例１

（粉末の製造）

水酸化リチウム（ＬｉＯＨ・H_2O：本荘ケミカル株式会社製、粉砕品平均粒径１０～２５μｍ）とニッケル含有複合金属水酸化物（$Ni_{0.85}Co_{0.15}$（Ｏ

H）$_2$：平均粒径１０μｍ）を、Ｌｉ：Ｎｉ：Ｃｏのモル比が１．０３：０．８５：０．１５となるよう秤量した。これらを、レーディゲミキサー（株式会社マツボー製、ＦＭ－１３０Ｄ型）を用いて、主軸（攪拌翼）１６０ｒｐｍで５分間撹拌して、さらに主軸１６０ｒｐｍを保持したままチョッパー３０００ｒｐｍで３０分間攪拌することにより、混合して、粉末１を得た。この粉末１をパーティクルアナライザーを用いた粒子プラズマ発光分析により評価したところ、要件（１）で規定された絶対偏差は０．０５であり、要件（２）で規定されたリチウム遊離率は４０であった。

（リチウムニッケル複合金属酸化物の製造）

この粉末１をアルミナさやに充填し、酸素雰囲気中、７５０℃で１０時間焼成することで塊状物を得た。この塊状物を、粉砕メディアとして１５ｍｍφナイロン被覆鋼球を用いた乾式ボールミルにて、粉砕して、リチウムニッケル複合金属酸化物粉末が得られた。この粉末と酸化アルミニウム（日本アエロジル株式会社製、製品名はアルミナＣ、１次粒子径１３ｎｍ、ＢＥＴ比表面積１１３ｍ^2／ｇ）とを、重量比が１：０．０３となるように秤量した。これらを上記レーディゲミキサー（株式会社マツボー製、ＦＭ－１３０Ｄ型）を用いて混合した。得られた混合物を酸素雰囲気中７５０℃で１．２時間熱処理した。熱処理品を風力分級機（ターボプレックス、ホソカワミクロン株式会社製、ＡＴＰ－５０）を用いて分級することにより、熱処理品の微粒側を低減して、粒状のリチウムニッケル複合金属酸化物１を得た。

リチウムニッケル複合金属酸化物１のかさ密度は２．５９ｇ／ｃｍ^3、ＢＥＴ比表面積は、０．３５ｍ^2／ｇであった。

（充放電試験）

リチウムニッケル複合金属酸化物１を用いて、非水電解質二次電池を作製し、充放電試験により、該二次電池の容量を測定したところ、１サイクル目の充電容量は２１８ｍＡｈ／ｇであり、１サイクル目の放電容量は１８６ｍＡｈ／ｇであ

り、いずれも高容量であった。初回充放電効率は８５．５％であり、これは高い値であった。また１０サイクル目の放電容量は１７１ｍＡｈ／ｇであり、２０サイクル目の放電容量は１６６ｍＡｈ／ｇであった。

比較例１

（粉末の製造）

粉末１を１２０℃で、１０時間乾燥した後、乾燥品を粉砕メディアを使用するタイプのダイナミックミル（三井鉱山株式会社製、ＭＹＤ－５ＸＡ型）を用いて、次の条件で粉砕および混合し、粉末２を得た。

粉砕メディア：５ｍｍφハイアルミナ（６．１ｋｇ）

アジテータシャフトの回転数：５００ｒｐｍ

粉末の供給量：７ｋｇ／ｈ

この粉末２をパーティクルアナライザーを用いた粒子プラズマ発光分析により評価したところ、要件（１）で規定された絶対偏差は０．１３であり、要件（２）で規定されたリチウム遊離率は９１であった。

（リチウムニッケル複合金属酸化物の製造）

粉末１のかわりに粉末２を用いる以外は、実施例１と同様にして、リチウムニッケル複合金属酸化物２を得た。

リチウムニッケル複合金属酸化物２のかさ密度は２．５８ｇ／ｃｍ^3、ＢＥＴ比表面積は、０．４６ｍ^2／ｇであった。

（充放電試験）

リチウムニッケル複合金属酸化物２を用いて、非水電解質二次電池を作製し、充放電試験により、該二次電池の容量を測定したところ、１サイクル目の充電容量は２１９ｍＡｈ／ｇであり、１サイクル目の放電容量は１６８ｍＡｈ／ｇであり、放電容量は低かった。初回充放電効率は７６．３％であった。また１０サイ

クル目の放電容量は１５５ｍＡｈ／ｇであり、２０サイクル目の放電容量は１５６ｍＡｈ／ｇであった。

製造例（積層フィルムの製造）

（１）塗工スラリーの製造

ＮＭＰ４２００ｇに塩化カルシウム２７２．７ｇを溶解した後、これにパラフェニレンジアミン１３２．９ｇを添加して完全に溶解させた。得られた溶液に、テレフタル酸ジクロライド２４３．３ｇを徐々に添加して重合し、パラアラミドを得て、ＮＭＰで希釈して、濃度２．０重量％のパラアラミド溶液（Ａ）を得た。得られたパラアラミド溶液１００ｇに、アルミナ粉末（ａ）２ｇ（日本アエロジル社製、アルミナＣ、平均粒子径０．０２μｍ）とアルミナ粉末（ｂ）２ｇ（住友化学株式会社製スミコランダム、ＡＡ０３、平均粒子径０．３μｍ）とをフィラーとして計４ｇ添加して混合し、ナノマイザーで３回処理し、さらに１０００メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡して、塗工スラリー（Ｂ）を製造した。パラアラミドおよびアルミナ粉末の合計重量に対するアルミナ粉末（フィラー）の重量は、６７重量％となる。

（２）積層フィルムの製造および評価

多孔質フィルムとしては、ポリエチレン製多孔質フィルム（膜厚１２μｍ、透気度１４０秒／１００ｃｃ、平均孔径０．１μｍ、空孔率５０％）を用いた。厚み１００μｍのＰＥＴフィルムの上に上記ポリエチレン製多孔質フィルムを固定し、テスター産業株式会社製バーコーターにより、該多孔質フィルムの上に塗工スラリー（Ｂ）を塗工した。ＰＥＴフィルムと塗工された該多孔質フィルムを一体にしたまま、貧溶媒である水中に浸漬させ、パラアラミド多孔質膜（耐熱多孔層）を析出させた後、溶媒を乾燥させて、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルム１を得た。積層フィルム１の厚みは１６μｍであり、パラアラミド多孔質膜（耐熱多孔層）の厚みは４μｍであった。積層フィルム１の透気度は１８０秒／１００ｃｃ、空孔率は５０％であった。積層フィルム１における耐熱多孔層の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察をしたところ、０．

０３μｍ～０．０６μｍ程度の比較的小さな微細孔と０．１μｍ～１μｍ程度の比較的大きな微細孔とを有することがわかった。尚、積層フィルムの評価は以下の方法で行った。

＜積層フィルムの評価＞

（Ａ）厚み測定

積層フィルムの厚み、多孔質フィルムの厚みは、ＪＩＳ規格（Ｋ７１３０－１９９２）に従い、測定した。また、耐熱多孔層の厚みとしては、積層フィルムの厚みから多孔質フィルムの厚みを差し引いた値を用いた。

（Ｂ）ガーレー法による透気度の測定

積層フィルムの透気度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に基づいて、株式会社安田精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

（Ｃ）空孔率

得られた積層フィルムのサンプルを一辺の長さ１０ｃｍの正方形に切り取り、重量Ｗ（ｇ）と厚みＤ（ｃｍ）を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量（Ｗｉ（ｇ））を求め、Ｗｉとそれぞれの層の材質の真比重（真比重ｉ（ｇ／ｃｍ^3））とから、それぞれの層の体積を求めて、次式より空孔率（体積%）を求めた。

空孔率（体積%）＝１００×｛１－（Ｗ１／真比重１＋Ｗ２／真比重２＋・・＋Ｗｎ／真比重ｎ）／（１０×１０×Ｄ）｝

上記の実施例１の電池において、セパレータとして、製造例と同様の積層フィルムを用いれば、熱破膜をより防ぐことのできる非水電解質二次電池を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高い放電容量を示す非水電解質二次電池を与えることができ、本発明は工業的に極めて有用である。

請求の範囲

請求項１

リチウム含有化合物と、ニッケル含有複合金属化合物とを含む粉末であり、該粉末を粒子プラズマ発光分析によって分析したとき、以下の（１）および（２）の要件が充足される粉末。

（１）該粉末を構成するそれぞれの粒子におけるリチウム発光強度とニッケル発光強度とをプロットして得られた同期分布図から求めた近似直線に対する前記同期分布図の絶対偏差が、０．１０以下である。

（２）下記式により求めたリチウム遊離率が８０以下である。

リチウム遊離率＝（n_b／n_a）×１００

ここで、n_aは該粉末におけるリチウムを含有する粒子の数であり、n_bは該粉末におけるリチウムを含有しニッケルを含有しない粒子の数である。

請求項２

ニッケル含有複合金属化合物は、ニッケルに加えて、コバルト、マンガンおよび鉄からなる群より選ばれる１種以上の遷移金属元素を更に含有し、ニッケル含有複合金属化合物における全遷移金属元素に対するニッケルのモル比が、０．３以上０．９以下である請求項１記載の粉末。

請求項３

ニッケル含有複合金属化合物における全遷移金属元素に対するリチウムのモル比が、０．９以上１．３以下である請求項２記載の粉末。

請求項４

リチウム含有化合物が水酸化リチウムである請求項１記載の粉末。

請求項５

ニッケル含有複合金属化合物が、ニッケル含有複合金属水酸化物である請求項１記載の粉末。

請求項６

請求項１記載の粉末を、６５０℃以上１０５０℃以下の範囲内の温度で焼成して得られたリチウムニッケル複合金属酸化物。

請求項７

そのかさ密度が、２．０～３．５ｇ／ｃｍ^{3}である請求項６記載のリチウムニッケル複合金属酸化物。

請求項８

請求項６記載のリチウムニッケル複合金属酸化物を含有する電極。

請求項９

正極、負極および電解質を有する非水電解質二次電池であって、正極が請求項８記載の電極である非水電解質二次電池。

請求項１０

さらにセパレータを有する請求項９記載の非水電解質二次電池。

請求項１１

セパレータが、多孔質フィルムとそれに積層されている耐熱多孔層とを有する積層フィルムからなる請求項１０記載の非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/059799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G53/00(2006.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)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)
C01G53/00, H01M2/16, H01M4/525, H01M10/052

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

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 2006-147499 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraphs [0016] to [0017], [0026] to [0041], [0043] to [0048] (Family: none)	1-10 11
X Y	JP 2005-015282 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0009] to [0054] (Family: none)	1-10 11
Y	JP 2009-032655 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims & EP 2174915 A1 & WO 2009/005164 A1	11

☒ 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
06 September, 2010 (06.09.10)	21 September, 2010 (21.09.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/059799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-243447 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/059799

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:

The invention set forth in claim 1 is not considered to be novel over the invention disclosed in document 1 or document 2 and hence has no special technical feature. Therefore, the set of claims involves the five inventions (invention groups) shown below. Incidentally, the invention set forth in claim 1, which has no special technical feature, is classified in invention 1.

(Invention 1) The inventions of claims 1-3 (characterized in that the metallic elements other than nickel of the nickel-containing composite metal compound are specified)
(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.

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

(Invention 2) The invention of claim 4 (characterized in that the lithium compound is specified, which is lithium hydroxide)

(Invention 3) The invention of claim 5 (characterized in that the nickel-containing composite compound is specified, which is a hydroxide)

(Invention 4) The inventions of claims 6 and 7 (characterized by a specified burning temperature and a specified bulk density)

(Invention 5) The inventions of claims 8-11 (characterized by a specified burning temperature and by configuring an electrode)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５９７９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/00(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/00, H01M2/16, H01M4/525, H01M10/052

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

JSTPlus(JDreamII)

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 2006-147499 A (住友金属鉱山株式会社) 2006.06.08, [0016]-[0017], [0026]-[0041], [0043]-[0048] (ファミリーなし)	1-10 11
X Y	JP 2005-015282 A (三菱化学株式会社) 2005.01.20, [0009]-[0054] (ファミリーなし)	1-10 11
Y	JP 2009-032655 A (住友化学株式会社) 2009.02.12, 特許請求の範囲 & EP 2174915 A1 & WO 2009/005164 A1	11

☑　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 ０６．０９．２０１０	国際調査報告の発送日 ２１．０９．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｇ　９７２９ 村守　宏文 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
A	JP 2008-243447 A（三菱化学株式会社）2008.10.09，全文（ファミリーなし）	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５９７９９

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の国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、文献１又は文献２に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求の範囲には、以下の５の発明（群）が含まれる。なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１に係る発明は、発明１に区分する。

（発明１）請求項１～３に係る発明（ニッケル含有複合金属化合物のニッケル以外の金属元素に特定する点が特徴）
（発明２）請求項４に係る発明（リチウム含有化合物を水酸化リチウムに特定する点が特徴）
（発明３）請求項５に係る発明（ニッケル含有複合化合物を水酸化物に特定する点が特徴）
（発明４）請求項６、７に係る発明（焼成温度とかさ密度を特定する点が特徴）
（発明５）請求項８～１１に係る発明（焼成温度を特定し、電極を構成する点が特徴）

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。