

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 4 月 21 日 (21.04.2005)

PCT

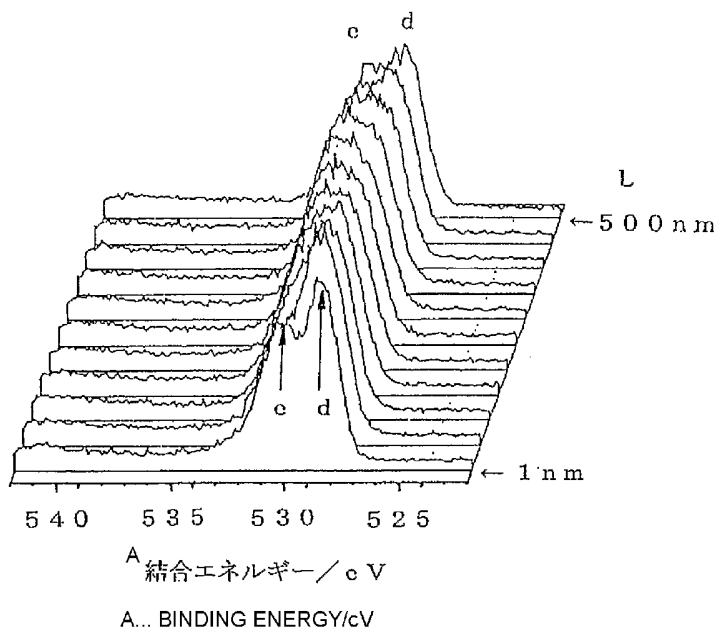
(10) 国際公開番号
WO 2005/036680 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 4/58**, 4/02, 10/40 (74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号アーク森ビル 12 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015093
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 6 日 (06.10.2004)
- (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2003-348728 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電池株式会社 (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 丈 (SASAKI, Takeshi).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell having a positive electrode comprising particles of a lithium-containing layered nickel oxide represented by a general formula: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_b\text{O}_2$, wherein $0.3 \leq a \leq 1.05$, $0.7 \leq x \leq 0.87$, $0.1 \leq y \leq 0.27$, $0.03 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$, M is at least one selected from among the metal elements except Ni, Co and Al, and in a bond energy of the oxygen 1s spectrum in the XPS measurement of the particle, there exists the combination of L1 and L2 satisfying $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$, $L1 \leq 100$, and $L2 \geq 500$, wherein D is the area of the peak appearing at 529 eV and E is the area of the peak appearing at 531 eV, an oxygen concentration ratio is $D/(D+E)$, and α_{L1} and α_{L2} are the oxygen concentration ratios at the depths from the surface of the particle of L1 nm and L2 nm.

[続葉有]

WO 2005/036680 A1



IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_b\text{O}_2$ で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物の粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池において、 $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、CoおよびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つであり、その粒子をXPS測定した際の酸素1sスペクトルの結合エネルギーにおいて、529 eVに現れるピークの面積をD、531 eVに現れるピークの面積をE、酸素濃度比を $D/(D+E)$ 、粒子表面からの深さL1 nmおよびL2 nmにおける酸素濃度比をそれぞれ α_{L1} および α_{L2} とした場合に、 $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1})/\alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となるL1およびL2の組み合わせが存在する。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して、小型で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する、優れた二次電池の開発が要望されている。

これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解質を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にリチウム含有層状コバルト酸化物（以下Co系化合物）、リチウム含有層状ニッケル酸化物（以下Ni系化合物）又はスピネル型リチウムマンガン複合酸化物（以下Mn系化合物）を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

中でもNi系化合物は、非水電解質二次電池内で実際に使用される電位範囲内（ $3.0 \sim 4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ）において挿入脱離可能なリチウム量がCo系化合物やMn系化合物以上である特長があり、資源も豊富であることから高容量かつ低コストな電池の開発を目指して多くの開発がなされてきた。

日本の特許文献である特開平10-092429号公報にも示されているように、現在までに広く採用されてきたCo系化合物と比較して、Ni系化合物はもともと合成が難しく、結晶構造が均質なものを大量に製造することは困難であったが、その後の改良により、*Journal of Power Sources* 119-121（2003）859-864、865-869に示されるように、最近では実電池に搭載されて優れた性能を発揮する事例も報告されるようになった。

発明の開示

しかしながら、改良が進んだ現在においても、Ni系化合物を正極活物質に用いた電池は従来の電池と比較して、性能にばらつきが出やすく、品質や信頼性に不安が残るため、実際には商品化しにくいという問題があった。

このような問題の原因を探るべく、Ni系化合物を様々な角度から調査した結果、組成モル比、比表面積、pH、かさ密度、タップ密度、粒度分布、不純物量、粒子形状、結晶構造、など一般的な品質管理項目では捉えきれない表面性状のわずかな差によって、電池性能が大きく異なることが明らかになった。

そこで、本発明の目的とするところは、電池性能に大きな影響をおよぼすNi系化合物粒子の表面性状を規定して、表面状態がその規定範囲にある化合物を非水電解質二次電池の正極活物質に使用することにより、放電容量が大きく、充放電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にある。

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、一般式 $Li_a Ni_x Co_y Al_z M_b O_2$ で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物の粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池であって、 $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、Co、およびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つであり、前記粒子をXPS測定した際の酸素1sスペクトルの結合エネルギーにおいて、529 eVに現れるピークの面積をD、531 eVに現れるピークの面積をE、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さL1 nmおよびL2 nmにおける酸素濃度比をそれぞれ α_{L1} および α_{L2} とした場合に、 $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となるL1およびL2の組み合わせが存在する。

本発明によれば、Ni系化合物粒子全体の組成を規定して、従来までの発明で提案されてきた改善効果を得るとともに、粒子表面近傍の酸素の化学結合状態が所定の水準にある化合物を非水電解質二次電池の正極活物質として使用することにより、電解質とNi系化合物粒子との界面抵抗が小さく、充放電の繰

り返しにより抵抗が増加しにくいため、良好な電池性能が長期間得られ、従来のC o系化合物を用いた電池よりも放電容量や寿命特性に優れる非水電解質二次電池を安定して供給でき、その工業的価値は高い。

図面の簡単な説明

第1図は、X P Sスペクトルにおける、粒子表面からの深さL (n m) と酸素1 s スペクトルの関係を示す図である。

第2図は、X P Sにおける、粒子の表面 (L = 1 n m) における酸素1 s スペクトルを示す図である。

第3図は、X P Sにおける、表面からの深さL が5 0 0 n m における酸素1 s スペクトルを示す図である。

第4図は、本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、X P Sの酸素1 s スペクトルの例を示す図である。

第5図は、本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子における、L と $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ との関係を示す図である。

第6図は、長円筒形非水電解質二次電池の外観を示す斜視図である。

第7図は、長円筒形非水電解質二次電池に収納された電極群の構成を示す斜視図である。

発明を実施するための好ましい形態

一般式 $Li_a Ni_x Co_y Al_z M_b O_2$ ($0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、CoおよびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つ)で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を正極活物質に用いた非水電解質二次電池は、製造ロットごとに放電容量や出力性能、保存性能などにばらつきが生じることが多かった。本発明者は、この原因を詳しく調査した結果、化合物全体の平均組成が上記一般式で規定される範囲内にある場合でも、化合物表面近傍の元素の化学結合状態は乱れている場合が多く、理由は定かではないが、特に酸素の結合状態のばらつきが顕著であり、このばらつきが電池性能のばらつきに符合していることを明らかにした。

そこで、本発明者は、過去に同一の条件で試作した全てのNi系化合物の表面分析をおこない、表面部分での酸素の濃度プロファイルが所定の範囲に収まる化合物を選定して、高容量かつ長寿命である非水電解質二次電池を得た。以下、本発明にかかる非水電解質二次電池の具体的な実施の形態について説明する。

本発明において、正極活物質として用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子全体の組成は、一般式 $Li_a Ni_x Co_y Al_z M_b O_2$ ($0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、CoおよびAlを除く金属元素から選択さ

れる少なくとも一つ)で表される。このリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、ニッケルの一部がコバルトによって置換されるため、充放電にともなう結晶構造の変化が抑制される。また、3価で安定なアルミを添加することにより、結晶構造はさらに安定化する。ここでMはNi、Co、およびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つであり、複数の金属元素を組み合わせて用いてもよい。

また、 $a < 0.3$ の領域まで充電するとc軸長の大きな変化を伴い、結晶構造の崩壊と極板抵抗の増加が加速されるため、そのような領域まで充電しないことが好ましい。また、同様の理由で放電は $a \leq 1.05$ の範囲内におさめることが好ましい。

さらに、 x が0.7を下回るとCo系化合物を正極活物質に用いた従来の非水電解質電池と放電容量が同等にまで低下し、0.87を上回ると熱安定性が極度に低下するため、 x は0.7~0.87の範囲が好ましい。また、 y が0.1を下回ると結晶構造が不安定化し、逆に0.27を上回っても結晶構造の安定化は頭打ちであり、放電容量の低下をまねくだけであるため、 y は0.1~0.27の範囲が好ましい。 z が0.03を下回ると結晶構造の安定性が低下し、さらに充電時の熱安定性も低下する。しかし、 z が0.1を上回ると放電容量が著しく低下するため、 z は0.03~0.1の範囲が望ましい。さらに本発明においては、 $0.98 \leq x + y + z + b \leq 1.01$ であることが好ましい。また、MはNiおよびCoを除く遷移金

属元素であることが好ましい。ここでいう遷移金属元素とは、複数の種類の遷移金属を組み合わせて使用したものであってもよい。

リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の表面近傍の酸素の濃度プロファイルがばらつく原因は定かではないが、原料の混合が不十分であったり原料の粒径が大きくて、焼成後の化合物表面に未反応の原料残渣（水酸化リチウムなど）が付着することや、焼成後に化合物が水分や炭酸ガスを吸収してリチウム化合物（炭酸リチウムなど）を表面に生成すること、さらに電池作製時に溶剤中の水分を吸収してリチウム化合物を生成することの他に、焼成温度が適正温度（組成によって異なるが、一般的には650～750℃）からはずれたり、焼成時間が短すぎることによって生じると予測される。これらの原因は、Ni系化合物の合成がもともと難しいことや、結晶構造自体が不安定であることにあると予測される。

このようにNi系化合物の合成が難しく、結晶構造が比較的不安定であることを十分に理解した上で、化合物の製造方法や保管方法を管理し、さらに完成品についても既述のような品質管理をおこなった場合でも、製造ロットごとに表面性状は微妙に異なり、化合物の表面から内部にかけて酸素の化学結合状態が変化してしまうことが多い。このような現実を理解せずに、表面性状が規定値からはずれた化合物を正極活物質として使用すると、予想外に放電容量や寿命性能が低い電池を製造してしまうことになる。

このような事態を防ぐために、本発明は、非水電解質二次電池において、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、CoおよびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つ)で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えるものである。そしてこのリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子をXPS測定した際の酸素1sスペクトルの結合エネルギーにおいて、529 eVに現れるピークの面積をD、531 eVに現れるピークの面積をE、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さ L_1 nmおよび L_2 nmにおける酸素濃度比をそれぞれ α_{L_1} および α_{L_2} とした場合に、 $(\alpha_{L_2} - \alpha_{L_1}) / \alpha_{L_2} \leq 0.1$ 、 $L_1 \leq 100$ 、 $L_2 \geq 500$ となる L_1 および L_2 の組み合わせが存在するようにしたものである。このようなリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を使用するには、原料、焼成方法、取り扱い方法などに十分な配慮を払うことは当然であるが、その上でオージェ電子分光やX線光電子分光(XPS)、飛行時間形二次イオン質量分析などによる化合物表面の検査を含めた品質管理が必要となる。なお、本発明におけるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、 $(\alpha_{L_2} - \alpha_{L_1}) / \alpha_{L_2}$ の値は0未満となるような L_1 と L_2 との組み合わせが存在する場合であってもよく、特に0.1以上となるような L_1 と L_2 との組み合わせが存在することが好ましい。ただし、 $(\alpha_{L_2} - \alpha_{L_1}) / \alpha_{L_2}$ の値が

0 以上 0.1 以下となるような L1 と L2 との組み合わせが存在する場合がとくに好ましい。

従来のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPS の酸素 1s スペクトルの例を第 1 図～第 3 図に示す。第 1 図は、粒子を一定時間アルゴンエッチングした後、XPS スペクトルを測定することを繰り返した場合の、粒子表面からの深さ L (nm) と酸素 1s スペクトルの関係を示したものである。また、第 2 図は、粒子の表面 (L = 1 nm) における酸素 1s スペクトル、第 3 図は表面からの深さ L が 500 nm における酸素 1s スペクトルを示したものである。なお、第 1 図では省略しているが、L = 500 nm から粒子中心部までの酸素 1s スペクトルは変化がなかった。なお、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の表面にはガスや不純物がわずかに吸着しているため、ここでは最表面から 1 nm エッチングした後のスペクトルを真の表面のスペクトルと定義した。

第 1 図～第 3 図において、ピーク d は酸素 1s スペクトルの結合エネルギーを示す 529 eV に現れるピークであり、ピーク e は酸素 1s スペクトルの結合エネルギーを示す 531 eV に現れるピークである。そして、酸素 1s スペクトルをピーク分離し、ピーク d の面積を D、ピーク e の面積を E とし、酸素濃度比 α を $\alpha = D / (D + E)$ と定義する。

なお、文献 (K. Kanamura et al., J. Electroanal. Chemistry 419 (1996) 77-84) に示されているように、ピーク d は層状構造

をもつ LiCoO_2 の結晶中に含まれる酸素すなわち結晶中の O^{2-} イオン、ピーク e は電極表面に吸着した酸素を示す。したがって、第 1 図～第 3 図に示した従来のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子 XPS スペクトルにおいても、ピーク d およびピーク e は同じことを意味し、そして、ピーク d の面積 D およびピーク e の面積 E は、それぞれの酸素濃度を表すことは明らかである。

第 2 図に示した粒子の表面 ($L = 1 \text{ nm}$) における酸素 1s スペクトルは $D < E$ となっており、結晶中に含まれる酸素濃度よりも吸着した酸素濃度の方が大きいことを示しており、第 3 図の表面から $L = 500 \text{ nm}$ の深さにおける酸素 1s スペクトルは $D > E$ となっており、吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。

本発明の正極活物質に用いる一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、M は Ni、Co および Al を除く金属元素から選択される少なくとも一つ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、その粒子を XPS 測定した際の酸素 1s スペクトルの結合エネルギーにおいて、 529 eV に現れるピークの面積を D、 531 eV に現れるピークの面積を E、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さ $L_1 \text{ nm}$ および $L_2 \text{ nm}$ における酸素濃度比をそれぞれ α_{L_1} および α_{L_2} とした場合に、 $(\alpha_{L_2} - \alpha_{L_1}) / \alpha_{L_2} \leq 0.1$ 、 $L_1 \leq 10$

0、 $L \geq 500$ となる L および L の組み合わせが存在する。

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPSの酸素1sスペクトルの例を第4図に示す。第4図では、表面($L = 1 \text{ nm}$)における酸素1sスペクトルも、表面から $L = 500 \text{ nm}$ の深さにおける酸素1sスペクトルも、共に $D > E$ となっており、表面からの深さに関係なく、粒子のあらゆる場所で吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子における、 L と $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ との関係を第5図に示す。ここで、 α_0 は、粒子の表面から 500 nm 以上の任意の深さにおける α_L である。図の例では、表面からの深さが 500 nm を越える部分における α_L はすべて α_0 に等しくなっている。この場合、本発明の正極活物質に用いられるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子は、表面からの深さが 100 nm 以下において $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$ となる L が存在するものであり、第5図の曲線XおよびYがこれに相当する。第5図の曲線Zのリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子は、 $100 \leq L$ において $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$ となる L が存在しないので、本発明には含まれない。なお、第5図では、曲線XとYとZとにおいて、 $L = 0$ における $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ の値が等しくなっているが、本発明と従来例との関係はこのような場合に限られるものではない。一般的には、本発明にお

けるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子では、従来例と対比して、 $L = 0$ における $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ の値は小さくなる。

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の L と $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ との関係は、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の前駆体を作製した後の、前駆体の焼成温度や時間、さらに保存時の雰囲気や時間によって変化させることができる。

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の平均粒径 D_{50} は $4 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、とくに $9 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに、その粒子の粒径範囲は $2 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに、その粒子の BET 比表面積は、 $0.1 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、とくに $0.3 \sim 0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。なお、平均粒径と粒径範囲はレーザー回折・散乱法にて、BET 比表面積は窒素ガス吸着法で測定した。

本発明の非水電解質二次電池は、第 6 図および第 7 図に示されるように、上述のような化合物を正極活物質として用いた正極と負極とがセパレータを介して円形状または長円形状に捲回されてなる電極群を電池容器に収納し、電極群に非水電解質を含浸して構成されている。

第 6 図は長円筒形非水電解質二次電池の外観を示す斜視図であり、第 7 図は長円筒形非水電解質二次電池に収納された電極群の構成を示す斜視図である。第 6 図および第 7 図において、1 は非水電解質二次電池、2 は発電要素、2 a は正極、2 b は

負極、2 c はセパレータ、3 は電池ケース、3 a は電池ケースのケース部、3 b は電池ケースの蓋部、4 は正極端子、5 は負極端子、6 は安全弁、7 は電解液注入口である。

この非水電解質二次電池に用いられる負極、セパレータおよび電解質などは、特に従来用いられてきたものと異なることなく、通常用いられているものが使用できる。すなわち、本発明の非水電解質二次電池に用いる負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な種々の炭素材料、または金属リチウムやリチウム合金が使用できる。また、遷移金属酸化物や窒化物を使用してもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜が用いられ、材料、重量平均分子量や空孔率の異なる複数の微多孔膜が積層してなるものや、これらの微多孔膜に各種の可塑剤、酸化防止剤、難燃剤などの添加剤を適量含有しているものであってもよい。

本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系炭化水素類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、ハロゲン化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの例としては、テト

ラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、アニソール、モノグライム、４－メチル－２－ペンタノン、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、１，２－ジクロロエタン、γ－ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、３－メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。好ましくは環状カーボネート類および環状エステル類である。もっとも好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、およびジエチルカーボネートのうち、１種または２種以上した混合物の有機溶媒である。

また、本発明の非水電解質二次電池に用いる電解質塩としては、特に制限はないが、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 等およびそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、 LiBF_4 、 LiPF_6 のうち、１種または２種以上を混合したリチウム塩がよい。

また、上記電解質には補助的に固体のイオン導伝性ポリマー

電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレータと有機または無機の固体電解質と上記非水電解液との組み合わせ、または正極、負極およびセパレータとしての有機または無機の固体電解質膜と上記非水電解液との組み合わせがあげられる。ポリマー電解質膜がポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

その他の電池の構成要素として、集電体、端子、絶縁板、電池ケース等があるが、これらの部品についても従来用いられてきたものをそのまま用いて差し支えない。

実施例

以下に、本発明の実施例 1～4 および比較例 1～3 について説明する。

〔実施例 1〕

〔リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の作製〕

硫酸ニッケル、硫酸コバルトを所定の配合比で溶解し、さらに十分に攪拌させながら水酸化ナトリウム溶液を加えてニッケル-コバルト複合共沈水酸化物を得た。生成した共沈物を水洗、乾燥し、水酸化アルミニウムと十分に混合した後に水酸化リ

チウム－水和塩を加え、リチウムとニッケル＋コバルト＋アルミニウムのモル比が 1.05 : 1 となるように調整して前駆体を作製した。

次に、この前駆体を酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中に取り出して粉碎し、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。なお、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、0.1 atm の大気中に3か月保管した。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の平均組成は、ICP発光分光法で分析して求めた。また、粉末X線回折では、未反応の水酸化物やアルミン酸リチウム等の不純物のピークは認められなかった。

また、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、レーザー回折・散乱法にて求めた平均粒径 D_{50} は $9.5\ \mu\text{m}$ 、粒径範囲は $15\ \mu\text{m}$ であり、窒素ガス吸着法で測定した BET 比表面積は $0.35\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

次に、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の表面性状を検査するため、アルゴンイオンエッチングを併用したX線光電子分光法（XPS）で化合物表面から内部にかけて深さ方向の定性分析をおこなった。

分析は以下の手順でおこなった。まず、露点 -50°C 以下のドライルーム中で、X線光電子分光法用のサンプルステージ上に貼りつけた導電性カーボンテープ上にリチウム含有層状ニッ

ケル酸化物粒子をまぶし、その上に清浄の表面を有するステンレス板を載せて油圧プレス器で適度に圧迫し、目視上、平らで密なサンプルを作製した。

次に、上記サンプルを、トランスファーベッセルを用いて大気に触れないようにX線光電子分光装置内に装着した。X線光電子分光法の分析範囲径は $100\mu\text{m}\phi$ としたため、得られるスペクトルは数十個の化合物粒子のからの平均値となるが、同一の化合物を用いて分析サンプルの準備からX線光電子分光測定までの作業を数十回繰り返しても、得られる情報に誤差は生じなかった。

なお、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の最表面にはガスや不純物がわずかに吸着しているため、ここでは最表面から 1nm エッチングした後のスペクトルを真のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子表面のスペクトルと定義した。深さは単結晶Si換算の厚さで算定した。

なお、一連のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子についての表面分析は、上記のように粉体を凝集圧迫した平板についておこなったが、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子をアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンと混合して平板上に塗布し、圧迫成形した極板について同様の分析をおこなっても、アセチレンブラックやポリフッ化ビニリデン中には酸素が含まれないため、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子表面の特定および表面での酸素の化学結合状態の定性には支障をもたらさない。つまり、極板についても同様の分析が可能である。

得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の酸素 1 s スペクトルを第 4 図に示す。第 4 図から、表面 ($L = 1 \text{ nm}$) における酸素 1 s スペクトルも、表面から $L = 500 \text{ nm}$ の深さにおける酸素 1 s スペクトルも、共に $D > E$ となっており、表面からの深さに関係なく、粒子のあらゆる場所で吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。なお、 500 nm より内部では酸素濃度比の変動は見られなかった。

[試験電池の作製]

正極は、上記リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子 87 重量%、アセチレンブラック 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 8 重量%を混合し、これに含水量 50 ppm 以下の N-メチル-2-ピロリドン (以下「NMP」とする) を加えてペースト状とし、さらにアルミニウム箔上に塗布、乾燥して正極合材層を形成させて作製した。負極は、炭素材料 (グラファイト) と PVdF とを混合し、これに NMP を加えてペースト状とし、さらに銅箔上に塗布、乾燥して負極合材層を形成させて作製した。

このようにして作製した帯状の正極と負極とを第 2 図に示すように、セパレータを介して長円形状に捲回して電極群を構成した後、この電極群を長円筒形の有底アルミニウム容器に挿入し、さらに、電極群の巻芯部に充填物をつめた後、電解液を注入し、レーザー溶接にて容器と蓋とを封口溶接した。なお、ペースト作製から電極加工、電池組立に至る全ての工程は露点 5

0℃以下の乾燥環境下でおこなった。

[特性試験]

この試験電池を、1 C Aの電流で4.2 Vの電圧まで充電した後、1 C Aの電流で3.0 Vの電圧まで放電したときの放電容量を測定し、正極活物質1 g当たりの初期放電容量を算定した。

次に、この試験電池を同じ充放電条件で300サイクル充放電した後の放電容量を求め、サイクル後容量保持率を算定した。なお、ここで「サイクル後容量保持率(%)」とは、300サイクル後の放電容量を初期放電容量で除した値とした。

さらに、充放電サイクル試験に供した電池と同時に作製した別の電池で保存特性を比較した。1 C Aの電流で4.2 Vの電圧まで充電した後、1 C Aの電流で3.0 Vまで放電する充放電を初期に3回繰り返し、3回目の放電容量を初期放電容量とした。次に、1 C Aの電流で4.2 Vの電圧まで再度充電した後、電池を60℃の環境下で10日間保存し、保存後も初期と同様の充放電条件で3回充放電を繰り返し、3回目の放電容量を保存後放電容量とし、保存後容量保持率を算定した。なお、ここで「保存後容量保持率(%)」とは、保存後放電容量を初期放電容量で除した値とした。

[実施例2]

実施例1と同様にして前駆体を作製し、この前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中で取り出して粉碎し、組成式 $\text{Li}_{1.03}$

$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、真空中に 1 か月保管した。そして、実施例 1 と同様に、XPS 測定や電池特性測定を行った。

[実施例 3]

前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で 5 時間焼成したこと以外は実施例 2 と同様に、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、実施例 1 と同様の条件で、保管と XPS 測定や電池特性測定を行った。

[実施例 4]

前駆体を、酸素雰囲気中、650℃で 20 時間焼成したこと以外は実施例 2 と同様に、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、実施例 1 と同様の条件で、保管と XPS 測定や電池特性測定を行った。

[比較例 1]

前駆体を、実施例 2 と同じ条件で焼成および粉碎して、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、デシケーター中で、真空中に 12 か月保管した後に、実施例 1 と同様の条件で XPS 測定や電池特性測定を行った。

[比較例 2]

実施例 1 と同様にして前駆体を作製し、この前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中で取り出し、その後乾燥空気中で粉碎し、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、真空中に1か月保管した。そして、実施例 1 と同様にして、XPS測定や電池特性測定を行った。

[比較例 3]

実施例 1 と同じ前駆体を実施例 2 と同じ条件で焼成および粉碎して、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、1atmの大気中で1か月保存し、実施例 1 と同様の条件で、保管とXPS測定や電池特性測定を行った。

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 3 に用いたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPS測定結果から得られた、表面からの深さ L (nm) における酸素濃度比 α_L の値を表 1 に、表面からの深さ L (nm) における $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ の値を表 2 に示した。なお、いずれの実施例および比較例においても、表面からの深さが500nm以上の範囲においては、 α_L の値に変化はなかった。したがって、 $L = 500\text{nm}$ における α_L 値を α_0 とした。また、電池の特性測定結果を表 3 に示した。

表 1

	粒子表面からの深さ L (nm) における α_L の値			
	L=10	L=50	L=100	500
実施例 1	49	68	74	80
実施例 2	49	70	77	81
実施例 3	47	69	75	81
実施例 4	48	68	74	80
比較例 1	41	62	70	81
比較例 2	38	55	64	80
比較例 3	35	49	60	81

表 2

	粒子表面からの深さ L (nm) における ($\alpha_0 - \alpha_L$) / α_0 の値			
	10	50	100	500
実施例 1	0.388	0.135	0.075	0
実施例 2	0.395	0.136	0.049	0
実施例 3	0.420	0.148	0.074	0
実施例 4	0.400	0.150	0.075	0
比較例 1	0.494	0.235	0.136	0
比較例 2	0.525	0.313	0.200	0
比較例 3	0.568	0.395	0.259	0

表 3

	初期放電 容量 Ah	サイクル後容量保 持率 %	保存後容量保持率 %
実施例 1	192	80	89
実施例 2	191	81	90
実施例 3	190	81	90
実施例 4	188	82	91
比較例 1	188	78	88
比較例 2	188	77	86
比較例 3	187	77	87

表 1 ~ 表 3 に示された結果より、組成が一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ (この場

合、 $b = 0$))で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子において、同一の組成を示す化合物をもちいた場合であっても、酸素の化学結合状態に代表される表面性状の差によって電池性能が異なることがわかった。さらに具体的には、実施例1～4の電池のように、前記粒子をXPS測定した際の酸素1sスペクトルの結合エネルギーにおいて、 529 eV に現れるピークの面積をD、 531 eV に現れるピークの面積をE、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さ $L1\text{ nm}$ および $L2\text{ nm}$ における酸素濃度比をそれぞれ α_{L1} および α_{L2} とした場合に、 $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となる $L1$ および $L2$ の組み合わせが存在する場合に、サイクル後容量保持率および保存後容量保持率の両方において優れた電池性能が得られることがわかった。

一方、 $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となる $L1$ および $L2$ の組み合わせが存在しない比較例1～3においては、サイクル後容量保持率および保存後容量保持率とも劣っていた。

このように、Ni系化合物を正極活物質に用いた電池の性能は、化合物表面の性状に敏感に対応することから、期待通りの良好な電池性能を得るには、表面部分の品質管理が必須であり、それは酸素の化学結合状態が規定範囲にあるか否かで判断できることがわかった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年10月7日出願の日本特許出願（特願2003-348728）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明によって非水電解質二次電池のサイクル後容量保持率および保存後容量保持率が向上することから、本発明は産業上の利用可能性を十分に備えるものである。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_b\text{O}_2$ で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物の粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池において、

$0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、MはNi、CoおよびAlを除く金属元素から選択される少なくとも一つであり、

前記粒子をXPS測定した際の酸素1sスペクトルの結合エネルギーにおいて、529 eVに現れるピークの面積をD、531 eVに現れるピークの面積をE、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さL1 nmおよびL2 nmにおける酸素濃度比をそれぞれ α_{L1} および α_{L2} とした場合に、 $(\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となるL1およびL2の組み合わせが存在する。

2. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記粒子が、アルゴンガス雰囲気中で粉碎されたものである。

3. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記粒子の平均粒径 D_{50} が4～20 μm である。

4. 請求項3に記載の非水電解質二次電池において、前記粒子の平均粒径 D_{50} が9～10 μm である。

5. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記粒子のBET比表面積が0.1～1 m^2/g である。

6. 請求項5に記載の非水電解質二次電池において、前記粒子のBET比表面積が $0.3 \sim 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

7. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、
 $-0.1 \leq (\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となるL1およびL2の組み合わせが存在する。

8. 請求項7に記載の非水電解質二次電池において、
 $0 \leq (\alpha_{L2} - \alpha_{L1}) / \alpha_{L2} \leq 0.1$ 、 $L1 \leq 100$ 、 $L2 \geq 500$ となるL1およびL2の組み合わせが存在する。

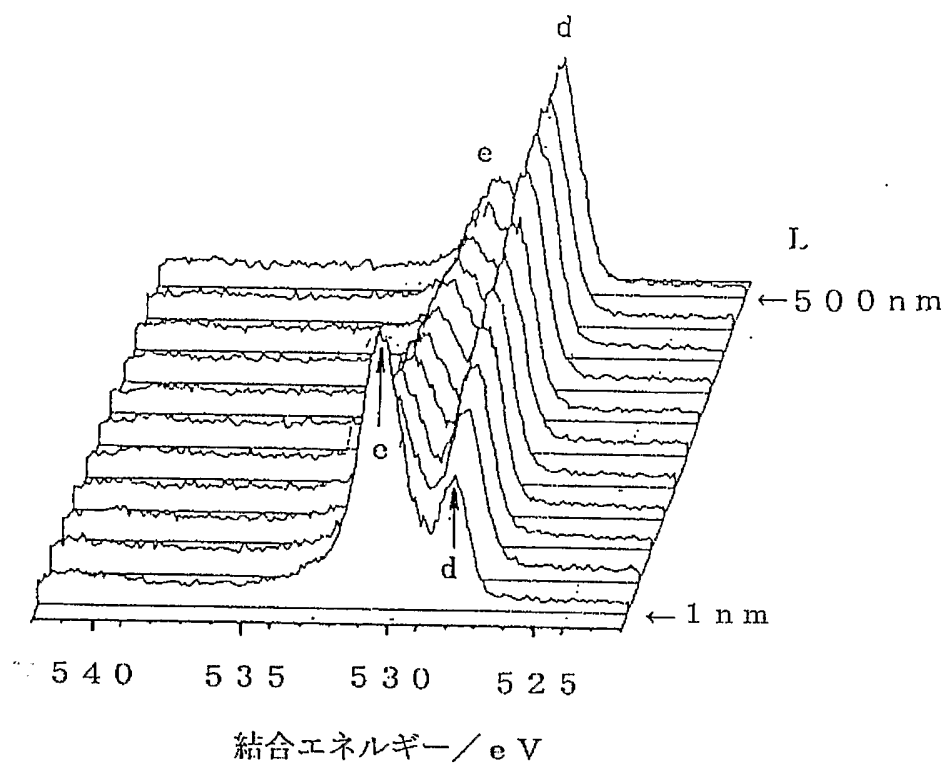
9. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、

$0.98 \leq x + y + z + b \leq 1.01$ である。

10. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、MはNiおよびCoを除く遷移金属元素である。

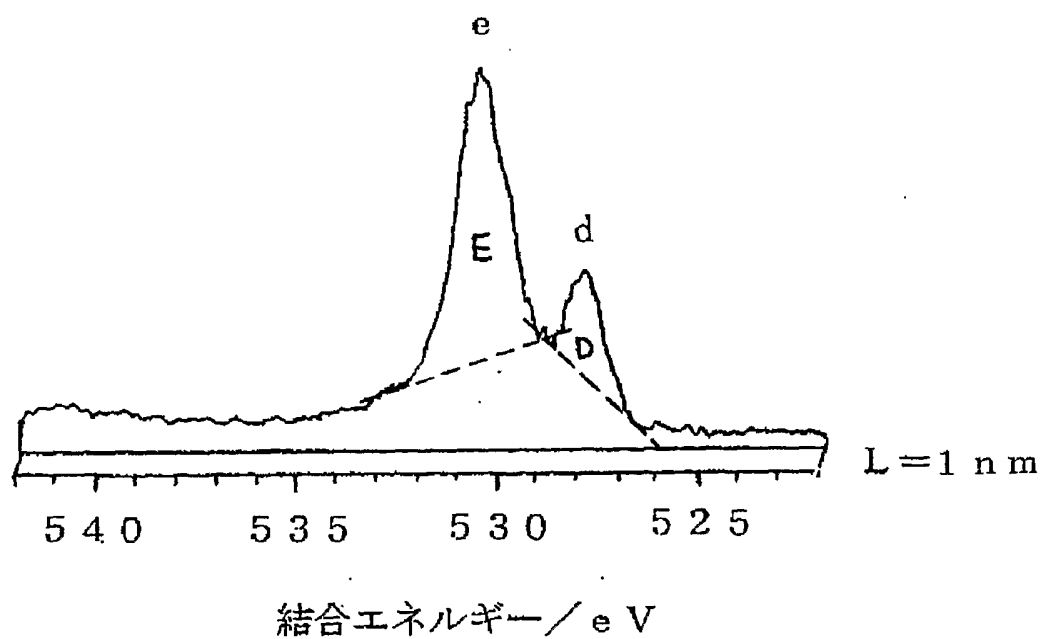
1 / 5

第1図

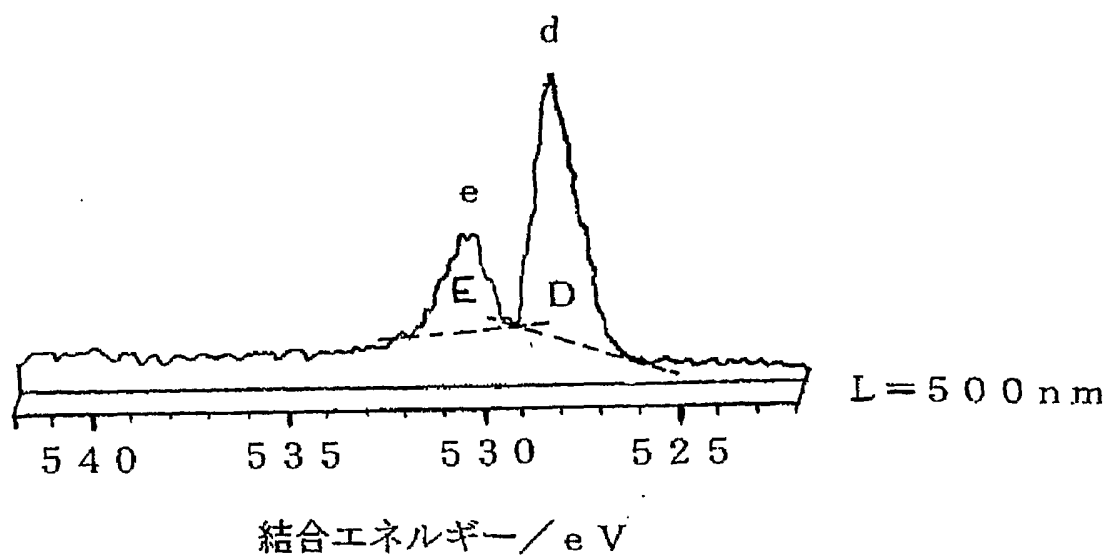


2 / 5

第2図

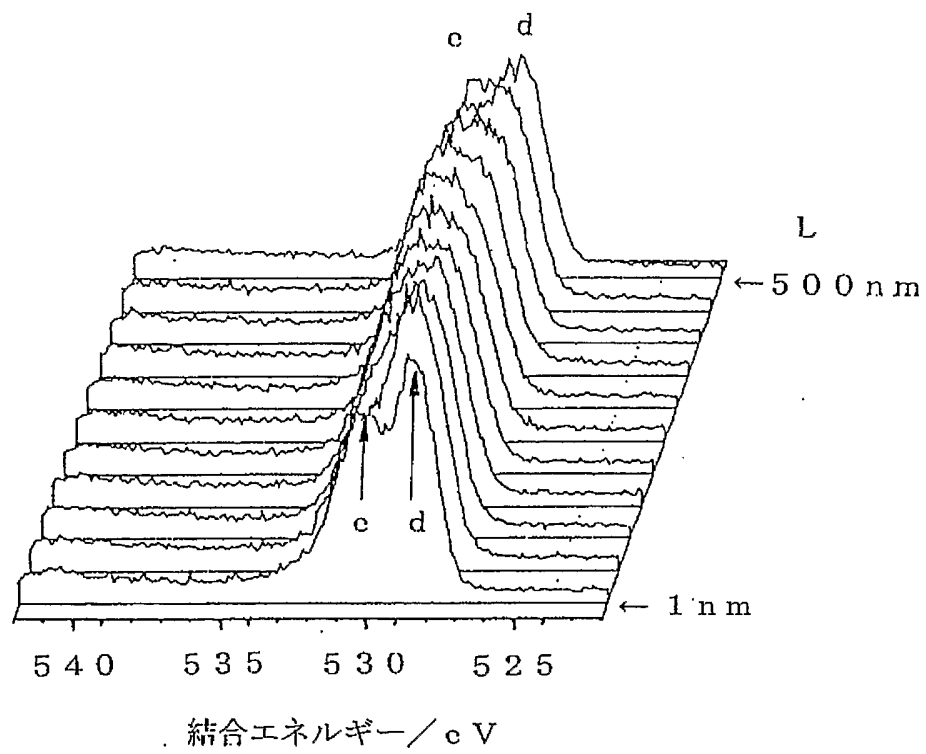


第3図



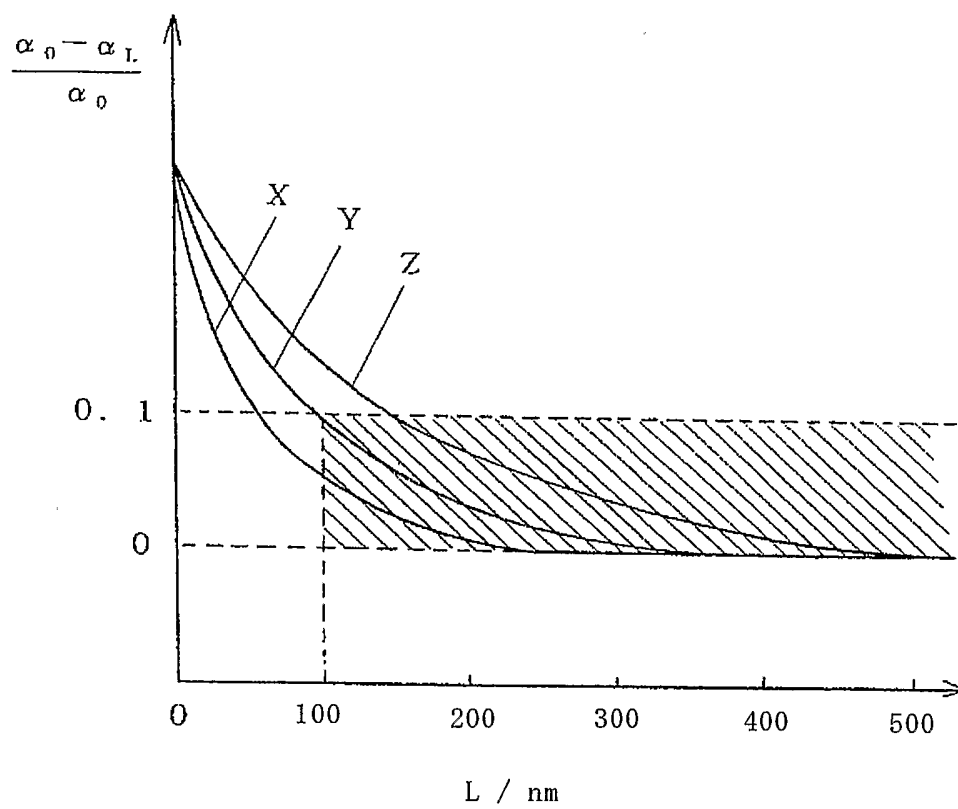
3 / 5

第4図

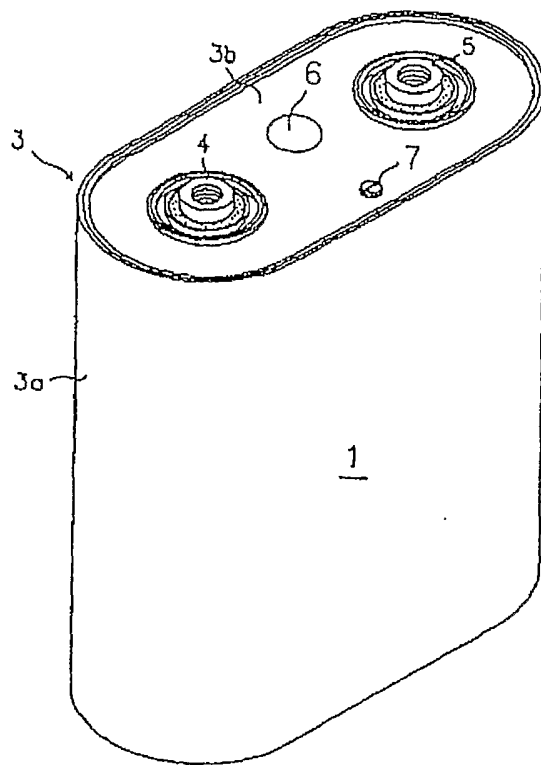


4 / 5

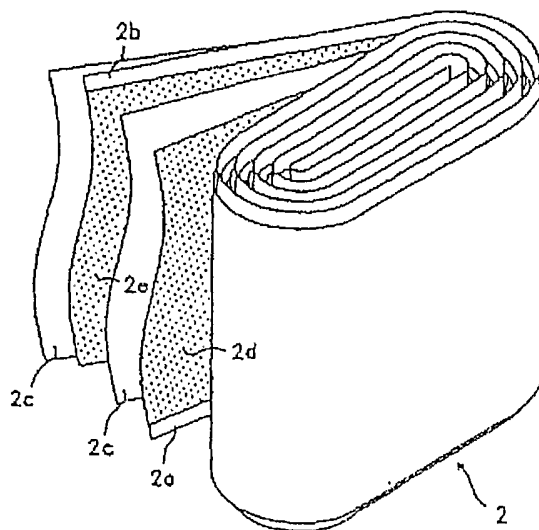
第5図



第 6 図



第 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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 A	JP 2001-216965 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 10 August, 2001 (10.08.01), Claim 1; Par. Nos. [0021], [0022], [0034] (Family: none)	1, 3, 5-10 4 2
X Y A	JP 2001-266876 A (Sony Corp.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claim 1; Par. No. [0024] (Family: none)	1, 3, 5, 7-10 4, 6 2
X Y A	JP 2002-222648 A (Toshiba Corp.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claim 1; Par. No. [0039] (Family: none)	1, 7-10 3-6 2



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

"I" 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
24 November, 2004 (24.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015093

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 A	JP 10-321224 A (NIKKI CHEMICAL CO., LTD.), 04 December, 1998 (04.12.98), Par. Nos. [0016] to [0023] (Family: none)	1, 7-10 3-6 2
X Y A	JP 2003-17055 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claim 3; Par. Nos. [0054] to [0063] (Family: none)	1, 7-10 3-6 2
Y	JP 2002-313420 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 October, 2002 (25.10.02), Par. No. [0073] (Family: none)	3-6
Y	JP 2003-7345 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 January, 2003 (10.01.03), Par. No. [0144] & EP 1381106 A1 & US 2004/76883 A1	3-6
E, X E, A	JP 2004-327246 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claim 1; Par. Nos. [0071] to [0081] (Family: none)	1, 3, 4, 7-10 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

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.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

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 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2001-216965 A (株式会社豊田中央研究所), 2001.08.10, 請求項1、【0021】、【0022】、【0034】 (ファミリーなし)	1, 3, 5-10 4 2
X Y A	JP 2001-266876 A (ソニー株式会社), 2001.09.28, 請求項1、【0024】 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7-10 4, 6 2

☒ 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

24.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

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)

木村 孔一

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-222648 A (株式会社東芝) , 2002. 08. 09, 請求項 1、【0039】 (ファミリーなし)	1, 7-10 3-6 2
X Y A	JP 10-321224 A (日揮化学株式会社) , 1998. 12. 04, 【0016】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1, 7-10 3-6 2
X Y A	JP 2003-17055 A (株式会社豊田中央研究所) , 2003. 01. 17, 請求項 3、【0054】 - 【0063】 (ファミリーなし)	1, 7-10 3-6 2
Y	JP 2002-313420 A (三菱化学株式会社) , 2002. 10. 25, 【0073】 (ファミリーなし)	3-6
Y	JP 2003-7345 A (三菱化学株式会社) , 2003. 01. 10, 【0144】 & EP 1381106 A1 & US 2004/76883 A1	3-6
E, X E, A	JP 2004-327246 A (住友金属鉱山株式会社) , 2004. 11. 18, 請求項 1、【0071】 - 【0081】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7-10 2