

(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
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/091799 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072995
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 28 日(28.08.2013)
- (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 2012-273280 2012 年 12 月 14 日(14.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼鋳株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河野 俊輔(KAWANO, Shunsuke); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液電池用電極および非水電解液電池

(57) Abstract: Provided is an electrode for a nonaqueous electrolyte battery that is used in a battery that uses a nonaqueous electrolyte, and is characterized by having a manganese oxide layer formed on a substrate by electrolytic treatment, and by the manganese oxide layer having recesses and projections on the surface. In the present invention, the manganese oxide layer is formed by secondary particles constituted by the aggregation of manganese oxide particles, and is preferably provided with a surface having continuous recesses and projections formed by the secondary particles.

(57) 要約: 非水電解液を用いた電池に用いる電極であって、基材の上に、電解処理により形成されたマンガ산화物層を有し、前記マンガ산화物層が表面に凹凸形状を有することを特徴とする非水電解液電池用電極を提供する。本発明においては、前記マンガ산화物層が、マンガ산화物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されており、かつ、前記二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有する表面を備えるものであることが好ましい。

WO 2014/091799 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液電池用電極および非水電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液電池用電極、および該非水電解液電池用電極を用いて得られる非水電解液電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、同体積あるいは同重量のニッケル水素電池等の水系二次電池に比べ高容量であることから、各種モバイル機器や電気自動車等の移動体向けの電源として用いられている。

[0003] 一方で、このような非水電解液二次電池の特性の向上に対する要求（たとえば、重量当たりあるいは体積当たりの容量や出力の向上に対する要求）、とりわけ電気自動車等の移動体用途における要求は年々高まっており、特に、このような移動体用途においては、軽量小型化を実現しながら、高容量および高出力を達成することが求められている。このような要求に応えるための試みとして、たとえば、非水電解液二次電池を構成する正極および負極の単位体積および単位重量当たりの容量を向上させる試みや、正極活物質や負極活物質として新たな材料を用いる試みなどがなされている。

[0004] このような状況において、従来より一次電池の正極活物質として用いられている電解二酸化マンガ (MnO_2) を、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として用いることが検討されている（たとえば、特許文献1参照）。しかしながら、二酸化マンガは、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として一般的に用いられているコバルト酸リチウムと比較して、その理論容量は高いものの、実用上は容量が極めて低いものであり、そのため実用化に至っていないのが現状である。

[0005] これに対し、二酸化マンガとは異なる正極活物質を用いた技術ではあるが、たとえば、特許文献2では、現行の塗布法による正極の製造方法におい

て、塗布する正極活物質の形状および大きさを造粒法により制御することで、正極活物質粒子を微粒（ナノ）化し、これにより、微粒化による表面積向上効果を用いて単位体積および単位重量当たりの容量を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 1 1－8 6 9 0 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 3－2 7 2 6 2 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述した特許文献 2 に記載された技術のように、二酸化マンガンを微粒化し、塗布法により正極を形成した場合でも、得られた二酸化マンガン正極において得られる容量は十分でなく、そのため、実用化に至るものではなかった。

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、高放電容量が実現可能な非水電解液電池用の電極、およびこのような電極を備える非水電解液電池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

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決するために、鋭意検討を行ったところ、基材上に、電解処理によりマンガン酸化物層を形成して得られる電極において、マンガン酸化物層の微細構造と放電容量との関係について検討を行ったところ、マンガン酸化物層を特定の微細構造を有するものとすることにより、高放電容量が実現可能な電極を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明によれば、非水電解液を用いた電池に用いる電極であって、基材の上に、電解処理により形成されたマンガン酸化物層を有し、前記マンガン酸化物層が表面に凹凸形状を有することを特徴とする非水電解液電

池用電極が提供される。

[0011] 好ましくは、前記マンガン酸化物層が、マンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されており、かつ、前記二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有する表面を備えるものである。

好ましくは、前記マンガン酸化物層は、長さ $10\text{ }\mu\text{m}$ あたりに、前記二次粒子により形成された凸部を 4 個以上有する。

好ましくは、前記マンガン酸化物層が、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されている。

好ましくは、前記針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比が、 $1:3\sim 1:100$ である。

好ましくは、前記基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、炭素または炭素被覆アルミニウムからなる基材である。

好ましくは、前記マンガン酸化物層を構成するマンガン酸化物が、二酸化マンガンである。

[0012] また、本発明によれば、上記いずれかに記載の非水電解液電池用電極を備える非水電解液電池が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高放電容量が実現可能な非水電解液電池用の電極、および該電極を用いて得られる非水電解液電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図 1 は、凸部の数のカウント用のマンガン酸化物層の表面の SEM 写真である。

[図2] 図 2 は、実施例 1 のマンガン酸化物層表面の SEM 写真である。

[図3] 図 3 は、実施例 1 の充放電プロファイルである。

[図4] 図 4 は、実施例 2 のマンガン酸化物層表面の SEM 写真である。

[図5] 図 5 は、実施例 2 の充放電プロファイルである。

[図6] 図 6 は、実施例 3 のマンガン酸化物層表面の SEM 写真である。

[図7] 図 7 は、実施例 3 の充放電プロファイルである。

[図8]図8は、実施例4のマンガン酸化物層表面のSEM写真である。

[図9]図9は、実施例4の充放電プロファイルである。

[図10]図10は、実施例5のマンガン酸化物層表面のSEM写真である。

[図11]図11は、実施例5の充放電プロファイルである。

[図12]図12は、比較例1のマンガン酸化物層表面のSEM写真である。

[図13]図13は、比較例1の充放電プロファイルである。

[図14]図14は、比較例2のマンガン酸化物層表面のSEM写真である。

[図15]図15は、比較例2の充放電プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の非水電解液電池用電極は、非水電解液を用いた電池に用いられる電極であって、基材の上に、電解処理により形成されたマンガン酸化物層を有し、前記マンガン酸化物層が表面に凹凸形状を有することを特徴とする。

[0016] 基材としては、特に限定されず、導電性を有するものであれば何でも使用することができるが、たとえば、本発明の非水電解液電池用電極を、リチウムイオン電池用の正極として用いる場合には、基材の耐食性の観点から、アルミニウム、アルミニウム合金、あるいは炭素材料からなるものなどを用いることが好ましい。これらのなかでも、マンガン酸化物層を良好に形成することができるという観点より、基材としては、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、または炭素繊維が好ましく用いられる。あるいは、基材としては、アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔上に、炭素材料を含有する塗料を塗布することにより形成される炭素被覆アルミニウムを用いることもできる。

[0017] マンガン酸化物層は、上述した基材に、電解処理を行うことにより形成され、かつ、その表面に凹凸形状を有するものである。本発明は、マンガン酸化物層を、電解処理により形成させ、かつ、その表面に凹凸形状を有するものとするものであり、これにより、非水電解液電池用の電極として用いた場合における、放電容量を高くすることが可能となる。なお、マンガン酸化物層を形成するためのマンガン酸化物としては特に限定されないが、放電容量

をより高くすることができるという点より、二酸化マンガン (MnO_2) が好ましい。

[0018] また、マンガン酸化物層としては、その表面に凹凸形状を有するものであればよいが、放電容量をより高くすることができるという点より、マンガン酸化物層としては、マンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成され、かつ、その表面に、該二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有するものが特に好ましい。なお、本発明において、「マンガン酸化物層の表面が、二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有している状態」とは、二次粒子の形状に起因する凹凸形状が、平面状に連続して形成されている状態を意味し、特に、その表面において、平坦となっている部分が実質的に存在せずに、表面全体に亘って、連続して凹凸形状が形成されている状態が形成されていることが好ましい。本発明においては、マンガン酸化物層を、マンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されたものとし、かつ、その表面に、該二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有するものとするにより、マンガン酸化物粒子の反応面積（比表面積）を効率的に高めることができ、これにより、非水電解液電池用の電極として用いた場合における、放電容量をより高めることができる。

[0019] また、マンガン酸化物層を形成する二次粒子としては、一次粒子としてのマンガン酸化物粒子が凝集することで形成されたものであればよく、一次粒子としてのマンガン酸化物粒子が凝集してなる凝集粒子が、さらに凝集してなるものであってもよい。すなわち、二次粒子としては、一次粒子としてのマンガン酸化物粒子が凝集してなる凝集粒子した粒子が、さらに凝集することで形成されたものであってもよい。

[0020] なお、マンガン酸化物層の表面に形成される、二次粒子によって形成された連続した凹凸形状としては、その具体的な形状は、特に限定されるものではないが、たとえば、長さ $10\mu m$ あたりに、二次粒子により形成された凸部を4個以上有するものが好ましい。なお、長さ $10\mu m$ あたりにおける、

二次粒子により形成された凸部の数の上限としては、特に限定されないが、通常、100個以下である。凹凸形状に伴う凸部の数を上記範囲に制御することにより、マンガン酸化物層表面を十分に微細化することができ、これにより、活物質としてのマンガン酸化物の反応面積（比表面積）を十分高めることができ、結果として、非水電解液電池用の電極として用いた場合における、放電容量をより高めることができる。

[0021] なお、長さ10 μ mあたりの凸部の数の測定方法としては、特に限定されないが、たとえば、マンガン酸化物層について、集束イオンビーム（FIB）装置により厚み方向の切断面を得て、得られた切断面について、倍率10000倍にてSEM写真の撮影を行い、得られた倍率10000倍のSEM写真上に平行に2本線を引き、2本の線内および2本の線近傍に位置する凸部の数をカウントするという操作を、5箇所について行い、得られた結果を平均することにより求めることができる。なお、凸部の数をカウントする際には、倍率10000倍のSEM写真中において、凸部を形成していると判断できる部分を凸部として判断し、これをカウントする方法を採用すればよい。また、集束イオンビーム（FIB）装置により得られた切断面のSEM写真を用いる方法に代えて、切断面を形成していない試料のSEM写真を得て、得られたSEM写真を用いて、凸部の数を求めてもよい。なお、この際、凸部を見えやすくするために試料を載置した試料台を40～60°程度傾けた状態でSEM写真を得てもよい。図1に、凸部の数のカウント用のマンガン酸化物層の表面のSEM写真の一例を示す。なお、図1は、後述する実施例5のマンガン酸化物層の表面のSEM写真（斜め方向から見た写真）であり、図1中においては、凸部のカウントに用いた2本の線も併せて示している。

[0022] さらに、本発明においては、マンガン酸化物層を構成するマンガン酸化物粒子の形状としては、特に限定されないが、針状形状を有するものが好ましく、このような針状形状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより二次粒子を構成していることがより好ましい。すなわち、針状の一次粒子が凝集す

ることで、粒子状の二次粒子が形成されたものであることが好ましい。このように、マンガン酸化物層を構成するマンガン酸化物粒子を、針状形状を有するものとすることにより、マンガン酸化物粒子の反応面積（比表面積）を効率的に高めることができ、これにより、非水電解液電池用の電極として用いた場合における、放電容量をより高めることができる。

[0023] 針状のマンガン酸化物粒子としては、針状形状を有するものであればよく特に限定されないが、アスペクト比が、「短径：長径」の比で、好ましくは $1:3 \sim 1:100$ 、より好ましくは $1:5 \sim 1:50$ 、さらに好ましくは $1:10 \sim 1:50$ である。アスペクト比をこの範囲にすることにより、充放電を繰り返し行った際の安定性を十分に確保しながら、マンガン酸化物粒子の比表面積を効率的に高めることができる。なお、針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定方法としては、特に限定されないが、たとえば、マンガン酸化物層の表面について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてSEM写真の撮影を行い、得られたSEM写真中において、針状のマンガン酸化物粒子を任意に100個抽出し、100個の針状のマンガン酸化物粒子についてアスペクト比の測定を行い、得られた測定結果を平均することにより求めることができる。

[0024] マンガン酸化物層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ である。マンガン酸化物層の厚みが薄すぎると、マンガン酸化物の総量が少なすぎるために総容量が低下してしまうおそれがあり、一方、マンガン酸化物層の厚みが厚すぎると、レート特性が低下してしまうおそれがある。

[0025] 次いで、本発明の非水電解液電池用電極の製造方法について説明する。

本発明の非水電解液電池用電極は、基材に対して、電解処理を行い、基材上に、上述した所定の微細構造を有するマンガン酸化物層を形成することにより得ることができる。具体的には、以下に例示するめっき浴を用い、以下の条件において、基材に対して、電気めっきを行うことにより、上述した所定の微細構造を有するマンガン酸化物層を形成することができる。なお、以

下においては、マンガン酸化物層を形成するためのマンガン酸化物を、二酸化マンガン (MnO_2) とする場合を例示して説明する。

[0026] めっき浴としては、2価のMnイオンを供給可能なMn金属塩の水溶液であればよく、特に限定されないが、たとえば、硫酸マンガン浴 (MnSO_4)、塩化マンガン浴 (MnCl_2)、硝酸マンガン浴 ($\text{Mn(NO}_3)_2$)、酢酸マンガン浴 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$) などを用いることができる。これらのなかでも、次の理由から、硫酸マンガン浴および塩化マンガン浴が好ましい。硫酸マンガン浴および塩化マンガン浴は作業取扱い性が良好であり、また、特に、得られるマンガン酸化物層の微細構造を高度に制御することが可能であり、これにより、得られる非水電解液電池用電極の放電容量をより高くすることができる。さらに硫酸マンガン浴および塩化マンガン浴を用いることにより、得られるマンガン酸化物層中に含まれる一次粒子としてのマンガン酸化物粒子の針状化を促進し、これにより、得られる非水電解液電池用電極の放電容量をより高くすることができるため好ましく、特に塩化マンガン浴を用いた場合この効果が顕著に現れるため好ましい。

[0027] めっき浴中のMnイオン濃度は、好ましくは0.05～3.0 mol/lの範囲であり、より好ましくは0.1～0.7 mol/lの範囲である。めっき浴中のMnイオン濃度が0.05 mol/l未満であると、めっきの析出が不安定になるおそれがある。一方、めっき浴中のMnイオン濃度を3.0 mol/l超としても、3.0 mol/l以下である場合と、めっきの析出挙動に大きな差が生じないため、製造コストや作業取扱い性の観点より、3.0 mol/l以下とすることが好ましい。

[0028] さらに、めっき浴の温度は、好ましくは15～50℃、より好ましくは20～40℃である。めっき浴の温度が15℃未満であると、めっきの析出速度が著しく低下してしまうおそれがあり、一方、50℃を超えると、マンガン酸化物層中において、粒子の粗大化が起こってしまい、放電容量が低下するおそれがある。

[0029] また、電気めっきを行う際には、カソード電解およびアノード電解のいずれ

れでもよく、さらに、定電流電解あるいは定電圧電解のいずれでもよく、また、波形（矩形波、三角波）制御による定電流電解あるいは定電圧電解でもよいが、上述した所定の微細構造を有するマンガ氧化物層を良好に形成できるという観点より、アノード定電流電解が好ましい。

[0030] アノード定電流電解により電気めっきを行う場合における、電流密度は、好ましくは $0.01 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ であり、より好ましくは $0.03 \sim 1 \text{ A/dm}^2$ である。本発明においては、電流密度を低くするほど、マンガ氧化物層の凹凸構造をより微細にすることができる一方で、電流密度が 0.01 A/dm^2 未満であると、長時間のめっきが必要となり、めっきの析出が不安定となってしまうため、好ましくない。また、本発明においては、電流密度が 4 A/dm^2 超であると、マンガ氧化物層を構成する粒子が肥大化してしまい、上述した所定の微細構造を有するマンガ氧化物層が得られなくなってしまう。

[0031] 以上のような条件で、電気めっきを行うことにより、本発明によれば、上述した所定の微細構造を有するマンガ氧化物層を形成することができる。特に、本発明においては、電気めっきを以上のような条件で行うことにより、得られるマンガ氧化物層中に含まれる一次粒子としてのマンガ氧化物粒子の針状化を促進し、これにより、得られる非水電解液電池用電極の放電容量をより高くすることができるため、好ましい。

[0032] そして、このようにして得られる本発明の非水電解液電池用電極は、たとえば、リチウムイオン二次電池や一次電池などの非水電解液電池用の電極、特に、正極として好適に用いることができる。すなわち、リチウムイオン二次電池を例示して説明すると、本発明の非水電解液電池用電極を正極とし、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることが可能な活物質（たとえば、金属リチウムや各種カーボン材料）を備えた負極を、セパレータを介して積層することで電極積層体を形成し、得られた電極積層体に非水電解液を含浸させ、必要に応じて容器内に密封することで、リチウムイオン二次電池を得ることができる。なお、この場合においては、本発明の非水電解液電池用電極に

対して、必要に応じて、予めリチウムをドーピングしておくプレドーピング処理を行ってもよい。

[0033] 非水電解液としては、特に限定されないが、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、たとえば、リチウム塩が用いられ、リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。

[0034] 有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；などが挙げられる。なお、これら有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] 本発明によれば、非水電解液電池用電極を構成する、活物質層としてのマンガン酸化物層を、電解処理により形成するものであるため、活物質層としてのマンガン酸化物層を、実質的に、活物質であるマンガン酸化物のみからなるものとすることができ、これにより、単位重量および単位体積当たりの放電容量を高めることができる。すなわち、本発明によれば、活物質層としてのマンガン酸化物層を形成する際に、電池容量に寄与しないバインダや導電性カーボンなどを配合する必要が無いため、これら電池容量に寄与しないバインダや導電性カーボンを配合することによる、放電容量の低下が起こらないため、結果として、単位重量および単位体積当たりの放電容量を高めることができる。

[0036] また、本発明によれば、活物質層としてのマンガン酸化物層を、電解処理

により形成することにより、基材とマンガン酸化物層との界面の密着性を高くすることができ、これにより、電極としての耐久性を優れたものとすることもできる。特に、従来のように、塗布法により、活物質層としてのマンガン酸化物層を形成した場合には、バインダの接着力により、マンガン酸化物層を基材に保持するものであるため、基材とマンガン酸化物層との間の密着性は十分ではなく、長期使用時に剥離が生じやすいという不具合がある。これに対して、本発明によれば、マンガン酸化物層を、電解処理により形成することにより、このような問題を有効に解決することができるものである。

[0037] さらに、本発明によれば、活物質層としてのマンガン酸化物層を、その表面に凹凸形状を有するものとすることにより、活物質としてのマンガン酸化物の反応面積（比表面積）を増大させることができる。そして、これにより、マンガン酸化物層中に含まれるマンガン酸化物の反応利用率を上げることができ、結果として、単位重量および単位体積当たりの放電容量を高めることができる。特に、従来のように、塗布法により、活物質層としてのマンガン酸化物層を形成した場合には、活物質としてのマンガン酸化物の微細化には限界があり、そのため、マンガン酸化物の反応面積を向上させることができず、結果として、放電容量が低くなってしまうという不具合があった。これに対し、本発明によれば、このような不具合を有効に解決することができるものである。また、本発明によれば、単位重量および単位体積当たりの放電容量を高めることができることから、電池の設計上、従来と同程度の放電容量で十分な場合には、正極の厚みを薄くすることができるため、これにより、電池全体の薄型化を達成することもできる。

実施例

[0038] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0039] 《実施例 1》

基材としての炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製、厚み 0.2 mm、14 mm φ に打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の塩化マ

ンガン（ I ）四水和物を 0.5 mol/l となるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、炭素繊維をアノードとし、以下の条件で、アノード定電流電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガ（ MnO_2 ）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガからなる層は、重量 1.8 mg であり、重量法による膜厚で $2.32 \mu\text{m}$ に相当するものであった。

めっき浴： 0.5 M 塩化マンガ水溶液（浴温： 40°C 、 pH ： 3.0 ）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度： 0.05 A/dm^2

アノード通電量： 40 C （ $/16 \text{ cm}^2$ ）

カソード：白金板

なお、二酸化マンガからなる層の膜厚は、電気めっき前後の重量変化より、二酸化マンガからなる層の重量を求め、得られた重量と、基材の表面積と、二酸化マンガの密度（ 5.03 g/cm^3 ）とから、重量法により算出した。

[0040] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガからなる層の表面のSEM写真を、図2（A）および図2（B）に示す。2万倍の写真である図2（B）から明らかなように、得られた二酸化マンガからなる層は、針状のマンガ酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されてなるものであることが確認された。なお、本実施例においては、図2（A）に示す5000倍のSEM写真は、観察電圧（加速電圧） 15 kV の条件で、図2（B）に示す2万倍のSEM写真は、観察電圧（加速電圧） 3 kV の条件で、それぞれ撮影した（後述する実施例2～5、比較例1，2においても同様。）。5000倍のSEM写真において、観察電圧（加速電圧） 15 kV としたのは、観察電圧（加速電圧）を比較的高くすることで、二酸化マンガからなる層の表面の立体形状を詳細に観察す

るためであり、また、2万倍のSEM写真において、観察電圧（加速電圧）3 k Vとしたのは、観察電圧（加速電圧）を比較的低くすることで、二酸化マンガンからなる層の表面の微細構造を詳細に観察するためである。

[0041] また、得られたSEM写真を用いて、長さ10 μ mあたりの凸部の数、および針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定を行った。結果を表1に示す。なお、長さ10 μ mあたりの凸部の数は、得られた二酸化マンガンからなる層について、走査型電子顕微鏡の本体内において、10000倍のSEM写真の撮影を行い、得られた10000倍のSEM写真について、SEM写真上に平行に2本線を引き、2本の線内および2本の線近傍に位置する凸部の数をカウントするという操作を、5箇所について行い、得られた結果を平均することにより求めた。また、針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比は、二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を用いて、任意の100個の針状のマンガン酸化物粒子を抽出し、アスペクト比を測定し、得られた結果を平均することにより求めた。

[0042] 次に、上記にて得られた正極と、負極としての金属リチウム（15 mm ϕ 、厚み0.3 mm）とを、セパレータ（「セルガード#2400」、セルガード社製、18 mm ϕ 、厚み0.025 mm）を介して積層し、SUS316 L製のコイン電池ケース内に収容し、電解液を添加した後に密閉することで、2032型コイン電池（直径20 mm $\times$ 高さ3.2 mm）を作製した。なお、電解液としては、「プロピレンカーボネート（PC）：1，2-ジメトキシエタン（DME）＝1：1（体積比）」に、1 mol / lのLiPF₆を溶解したものをを用いた。

[0043] そして、上記にて得られたコイン電池を用いて、充電の上限電圧：4.2 V（v s. Li）、放電の下限電圧：1.5 V（v s. Li）、充放電レート：0.033 Cの条件で5サイクルの充放電試験を行った。なお、本充放電試験においては、充放電試験器（「電池充放電装置SD8」、北斗電工社製）を用い、充電は定電流一定電圧方式にて行い、放電は定電流方式にて行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図3に示す。また、

5 サイクルの充放電試験における平均放電容量を表 1 に示す。なお、図 3 および表 1 において、放電容量は、電極活物質層の単位重量当たりの容量を「 mAh/g 」で示している（後述する実施例 2～5、比較例 1，2 においても同様。）。

[0044] 《実施例 2》

基材としての炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製、厚み 0.2 mm、14 mm ϕ に打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の塩化マンガン（II）四水和物を 0.5 mol/l となるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、炭素繊維をアノードとし、以下の条件で、アノード定電流電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガン（ MnO_2 ）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガンからなる層は、重量 4.2 mg であり、重量法による膜厚で 5.42 μm に相当するものであった。

めっき浴：0.5 M 塩化マンガン水溶液（浴温：40℃、pH：3.0）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度：0.05 A/ dm^2

アノード通電量：104 C（/ cm^2 ）

カソード：白金板

[0045] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM 写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面の SEM 写真を、図 4（A）および図 4（B）に示す。2 万倍の写真である図 4（B）から明らかなように、得られた二酸化マンガンからなる層は、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されてなるものであることが確認された。また、得られた SEM 写真を用いて、実施例 1 と同様にして、長さ 10 μm あたりの凸部の数、および針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0046] 次いで、上記にて得られた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図5に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量を表1に示す。

[0047] 《実施例3》

基材としての炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製、厚み0.2mm、14mmφに打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の硫酸マンガン（II）五水和物を0.5mol/lとなるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、炭素繊維をアノードとし、以下の条件で、アノード定電流電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガン（ MnO_2 ）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガンからなる層は、重量1.7mgであり、重量法による膜厚で2.20μmに相当するものであった。

めっき浴：0.5M 硫酸マンガン水溶液（浴温：40℃、pH：3.0）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度：0.01A/dm²

アノード通電量：29C（/16cm²）

カソード：白金板

[0048] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を、図6（A）および図6（B）に示す。2万倍の写真である図6（B）から明らかなように、得られた二酸化マンガンからなる層は、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されてなるものであることが確認された。また、得られたSEM写真を用いて、実施例1と同様にして、長さ10μmあたりの凸部の数、および針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定を行った。結果を表1に示す。

[0049] 次いで、上記にて得られた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図7に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量を表1に示す。

[0050] 《実施例4》

基材としての炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製、厚み0.2mm、14mmφに打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の硫酸マンガン（II）五水和物を0.5mol/lとなるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、炭素繊維をアノードとし、以下の条件で、波形制御による定電圧電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガン（ MnO_2 ）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガンからなる層は、重量1.0mgであり、重量法による膜厚で1.29μmに相当するものであった。

めっき浴：0.5M 硫酸マンガン水溶液（浴温：40℃、pH：3.0）

電流印加方式：波形制御

アノード通電量：29C（/16cm²）

カソード：白金板

なお、本例においては、波形制御による定電圧電解は、以下の条件による電位掃引法によるセル電圧制御により行った。

1stセル電圧：浸漬電位→1.8V（掃引速度440mV/s）

2ndセル電圧：1.8V→2.5V（掃引速度29mV/s）

3rdセル電圧：2.5V→2.7V（掃引速度0.1mV/s）

[0051] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を、SEM写真の撮影を行った。得られたSEM写真を、図8（A）および図8（B）に示す。2万倍の写真である図8（B）から明らかなように、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することに

より構成された二次粒子で形成されてなるもの（具体的には、針状のマンガン酸化物粒子が凝集してなる凝集粒子が、さらに凝集することにより構成された二次粒子で形成されてなるもの）であることが確認された。また、得られたSEM写真を用いて、実施例1と同様にして、長さ10 μ mあたりの凸部の数、および針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定を行った。結果を表1に示す。

[0052] 次いで、上記にて得られた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図9に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量を表1に示す。

[0053] 《実施例5》

基材としてのアルミニウム合金箔（A3104、厚み200 μ m、14mm ϕ に打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の硫酸マンガン（II）五水和物を0.5mol/lとなるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、アルミニウム合金箔をアノードとし、以下の条件で、アノード定電流電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガン（MnO₂）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガンからなる層は、重量0.2mgであり、FIB装置による厚み方向の切断面での実測による膜厚は1.5 μ mであった。

めっき浴：0.5M 硫酸マンガン水溶液（浴温：40℃、pH：3.0）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度：0.05A/dm²

アノード通電量：57.6C（/16cm²）

カソード：白金板

[0054] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を、図10（A）および図10（B）に示

す。2万倍の写真である図10(B)から明らかなように、得られた二酸化マンガンからなる層は、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されてなるものであることが確認された。また、得られたSEM写真を用いて、実施例1と同様にして、長さ10 μm あたりの凸部の数、および針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比の測定を行った。結果を表1に示す。

[0055] 次いで、上記にて得られた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図11に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量を表1に示す。

[0056] 《比較例1》

基材としての炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製、厚み0.2mm、14mm ϕ に打ち抜いたもの）に、市販試薬特級の硫酸マンガン（II）五水和物を0.5mol/lとなるように純水に溶解させることにより得られためっき浴を用いて、炭素繊維をアノードとし、以下の条件で、アノード定電流電解により、電気めっきを行うことで、炭素繊維の表面に二酸化マンガン（ MnO_2 ）からなる層を形成することで、正極を得た。なお、得られた二酸化マンガンからなる層は、重量1.8mgであり、重量法による膜厚で2.32 μm に相当するものであった。

めっき浴：0.5M 硫酸マンガン水溶液（浴温：40 $^{\circ}\text{C}$ 、pH：3.0）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度：5.0A/dm²

アノード通電量：29C（/16cm²）

カソード：白金板

[0057] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を、図12(A)および図12(B)に示

す。図12(A)および図12(B)に示すように、得られた二酸化マンガ
ンからなる層は、凹凸構造を有しないものであった。

[0058] 次いで、上記にて得られた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、
コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放
電プロファイルを図13に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量
を表1に示す。

[0059] 《比較例2》

基材としてのNiめっきアルミニウム板（Niめっき厚み1.0 μ m、基
材厚み0.3mm）に、市販試薬特級の塩化マンガ（II）四水和物を0
.5mol/lとなるように純水に溶解させることにより得られためっき浴
を用いて、Niめっきアルミニウム板をアノードとし、以下の条件で、アノ
ード定電流電解により、電気めっきを行うことで、Niめっきアルミニウム
板の表面に二酸化マンガ（MnO₂）からなる層を形成した。

めっき浴：0.5M 硫酸マンガ水溶液（浴温：40℃、pH：3.
0）

電流印加方式：アノード定電流電解

アノード電流密度：0.05A/dm²

アノード通電量：230C（/16cm²）

カソード：白金板

[0060] 次いで、二酸化マンガからなる層を形成したNiめっきアルミニウム板
から、二酸化マンガからなる層を剥離させ、剥離させた二酸化マンガから
なる層を、乳鉢を用いて、数 μ m～数十 μ mの粒子径に破砕する処理を行
い、次いで、破砕後の二酸化マンガをろ過した後、乾燥することで、二酸
化マンガ粉末を得た。そして、得られた二酸化マンガ粉末133mgに
、導電助剤としてのケッチェンブラック9mg、バインダとしてポリフッ化
ビニリデン7mgを加えた後、塗布可能な粘度に調整すべくN-メチルピロ
リドン800mgを加えて正極スラリーを作製し、テフロン棒（テフロンは登
録商標）を用いて炭素繊維（「PyROFIL GDL」、三菱レイヨン社製

、厚み0.2 mm) 上に、乾燥後の厚みが6.5 μm となるように塗布し、N-メチルピロリドンを乾燥により除去することにより、正極を得た。

[0061] そして、上記にて得られた正極の二酸化マンガンからなる層の表面について、走査型電子顕微鏡を用いて、SEM写真の撮影を行った。二酸化マンガンからなる層の表面のSEM写真を、図14 (A) および図14 (B) に示す。

[0062] 次に、上記にて得られた正極を14 mm ϕ に打ち抜き、14 mm ϕ に打ち抜いた正極を用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン電池を作製し、同様に評価を行った。充放電試験の結果得られた充放電プロファイルを図15に、5サイクルの充放電試験における平均放電容量を表1に示す。なお、上述したように、図15および表1において、放電容量は、電極活物質層の単位重量当たりの容量を「mAh/g」で示しており、そのため、比較例2においては、放電容量に寄与しない、導電助剤としてのケッチェンブラック、およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンの重量をも含んだ重量に対する放電容量となっている。

[0063] [表1]

表 1

	マンガン酸化物層					基材	5サイクルの 平均放電容量 (mAh/g)
	形成方法	層厚み (μm)	長さ10 μm 当たりの 凸部の数	粒子形状	一次粒子の アスペクト比		
実施例1	電気めっき法	2.32	12	針状粒子 が凝集	1:14	炭素繊維	200
実施例2	電気めっき法	5.42	10	針状粒子 が凝集	1:13	炭素繊維	150
実施例3	電気めっき法	2.20	13	針状粒子 が凝集	1:8	炭素繊維	130
実施例4	電気めっき法	1.29	4	針状粒子 が凝集	1:12	炭素繊維	160
実施例5	電気めっき法	1.5	7	針状粒子 が凝集	1:22	アルミ合金	275
比較例1	電気めっき法	2.32	1	-	-	炭素繊維	80
比較例2	塗布法	6.5	-	-	-	炭素繊維	90

表1中において、「5サイクルの平均放電容量」は、活物質層としての二酸化マンガンからなる層の重量当たりの放電容量（すなわち、活物質層当た

りの放電容量)を示している。また、表1において、「基材」は5サイクルの平均放電容量測定の際の電極の基材を示しており、比較例2においては、別の基材上に塗布法により形成した二酸化マンガンからなる層を剥離、粉碎し、これを炭素繊維上に形成したものをを用いて、5サイクルの平均放電容量を測定したため、「基材」を炭素繊維としている。

[0064] 表1に示すように、活物質層としての二酸化マンガンからなる層を、電気めっきにより形成し、かつ、凹凸形状を有するものとした実施例1～5においては、5サイクルの平均放電容量が、いずれも高く、従来より用いられているコバルト酸リチウム正極と同等以上であり、高放電容量を実現できるものであった。

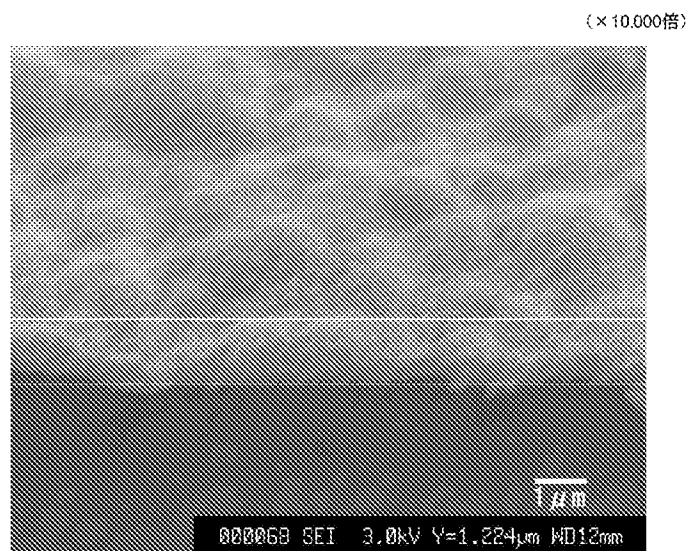
一方、活物質層としての二酸化マンガンからなる層を、電気めっきにより形成したものの、凹凸形状を有しない比較例1、および塗布法により二酸化マンガンからなる層を形成した比較例2は、5サイクルの平均放電容量が、いずれも低くなり、放電容量が低いものであった。

請求の範囲

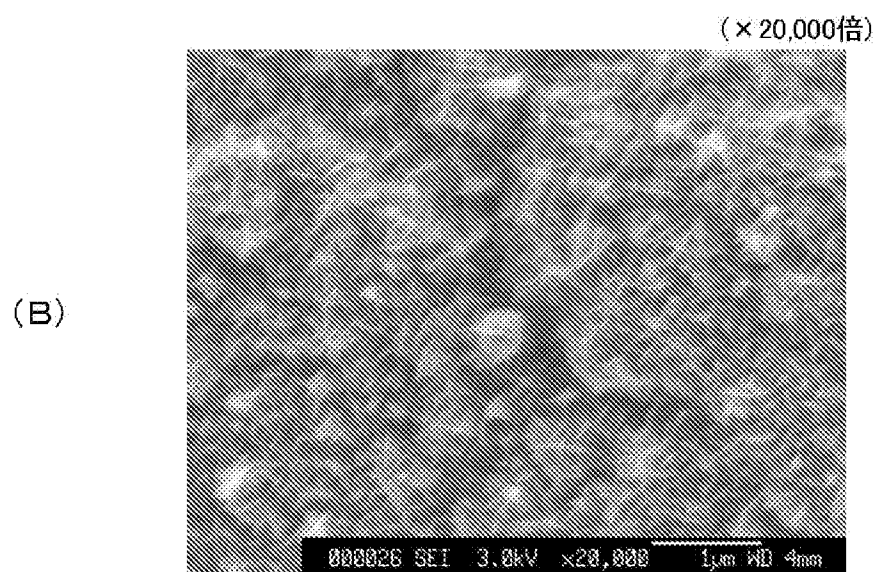
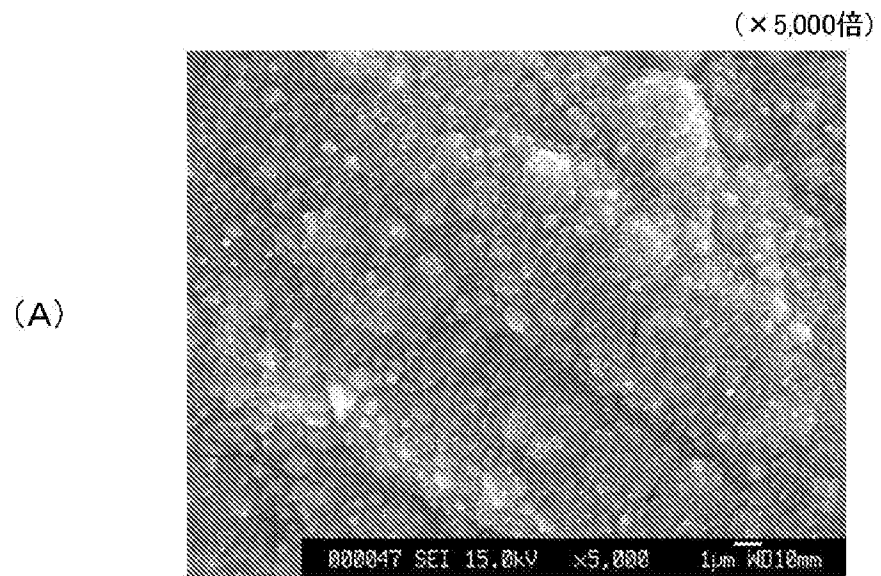
- [請求項1] 非水電解液を用いた電池に用いる電極であって、
基材の上に、電解処理により形成されたマンガン酸化物層を有し、
前記マンガン酸化物層が表面に凹凸形状を有することを特徴とする非水電解液電池用電極。
- [請求項2] 前記マンガン酸化物層が、マンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されており、かつ、前記二次粒子によって形成された連続した凹凸形状を有する表面を備えることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池用電極。
- [請求項3] 前記マンガン酸化物層は、長さ10 μ mあたりに、前記二次粒子により形成された凸部を4個以上有することを特徴とする請求項2に記載の非水電解液電池用電極。
- [請求項4] 前記マンガン酸化物層が、針状のマンガン酸化物粒子が凝集することにより構成された二次粒子で形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液電池用電極。
- [請求項5] 前記針状のマンガン酸化物粒子のアスペクト比が、1:3～1:100であることを特徴とする請求項4に記載の非水電解液電池用電極。
- [請求項6] 前記基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、炭素または炭素被覆アルミニウムからなる基材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非水電解液電池用電極。
- [請求項7] 前記マンガン酸化物層を構成するマンガン酸化物が、二酸化マンガン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非水電解液電池用電極。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液電池用電極を備える非水電解液電池。

[図1]

図 1

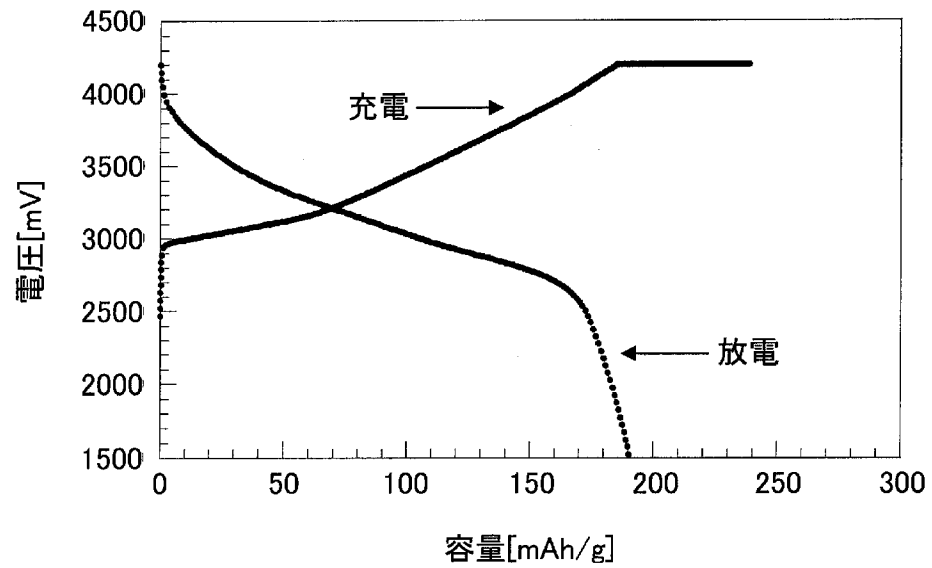


[図2]

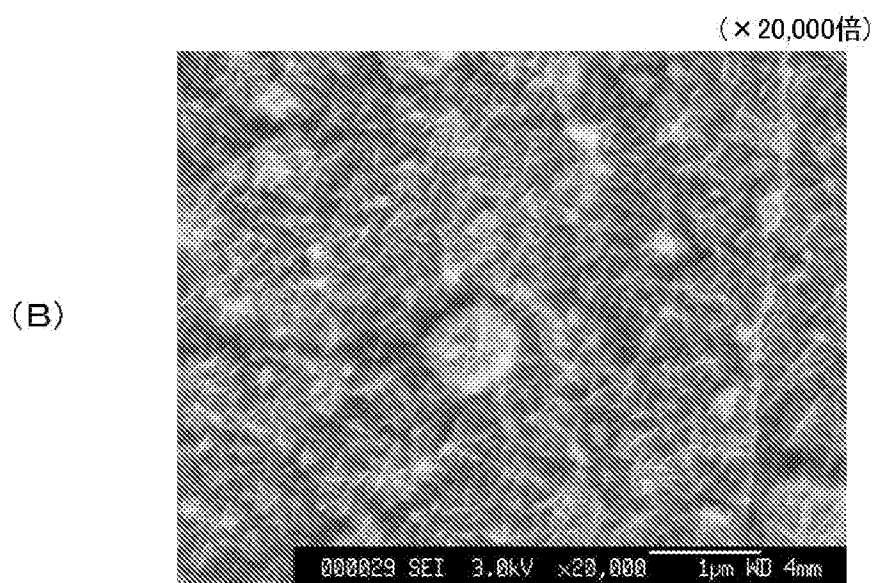
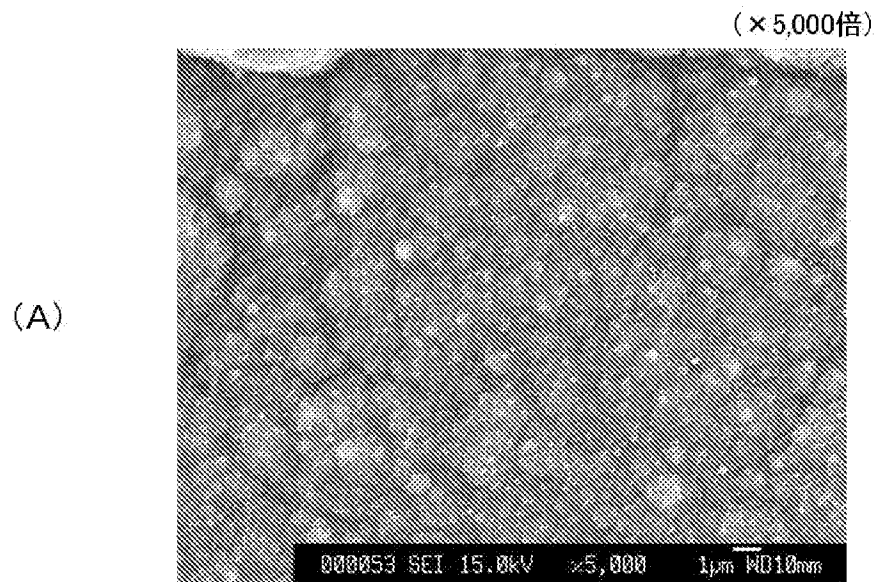
図 2

[図3]

図 3

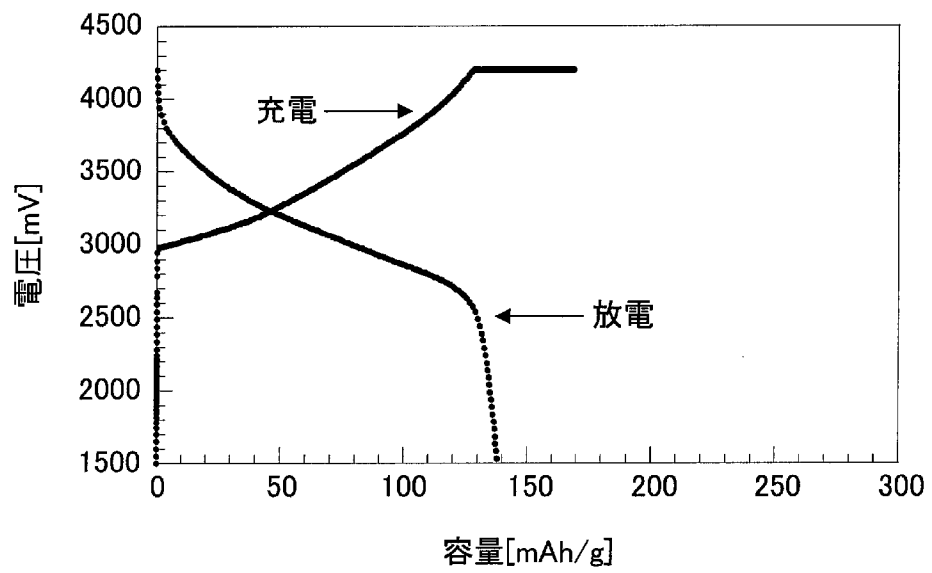


[図4]

図 4

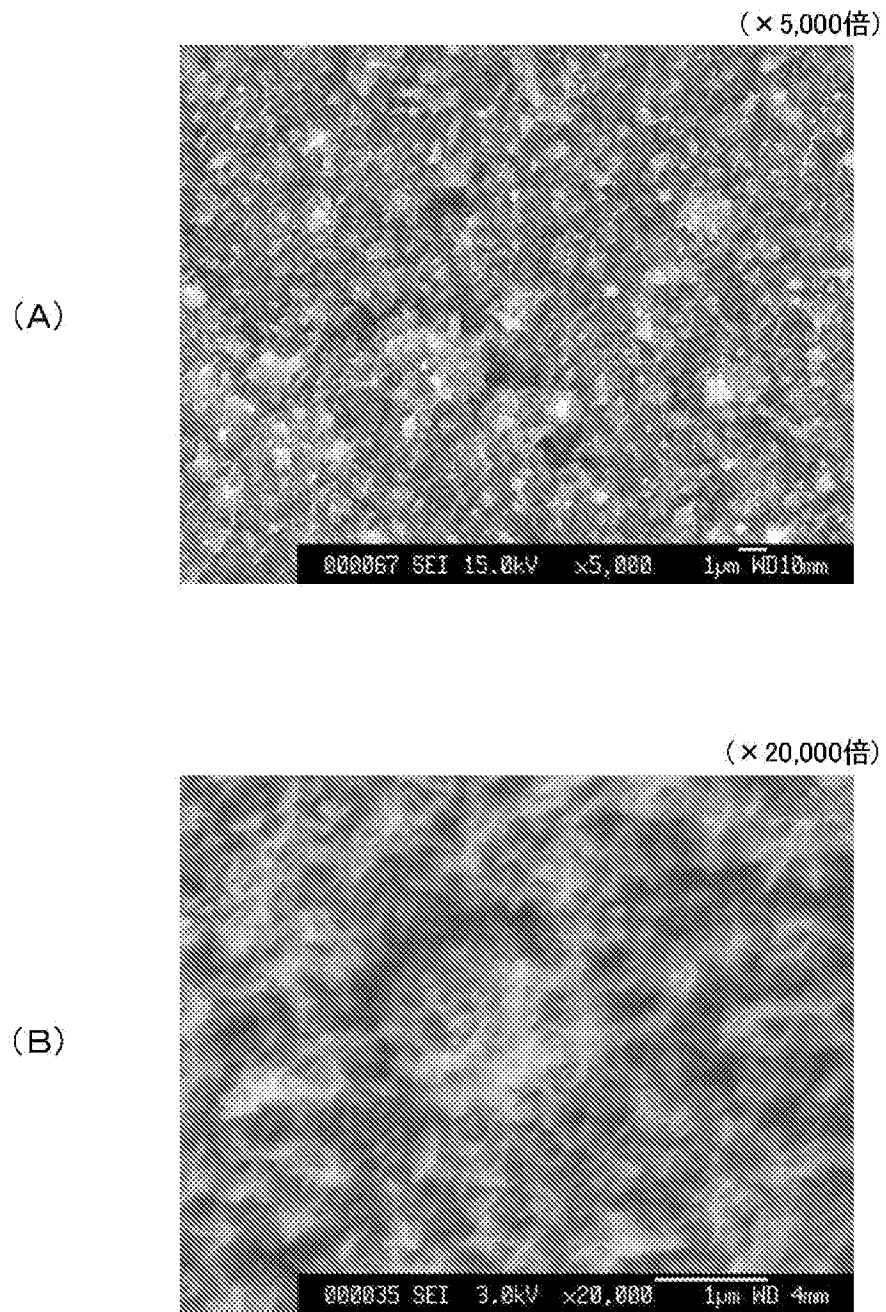
[図5]

図 5



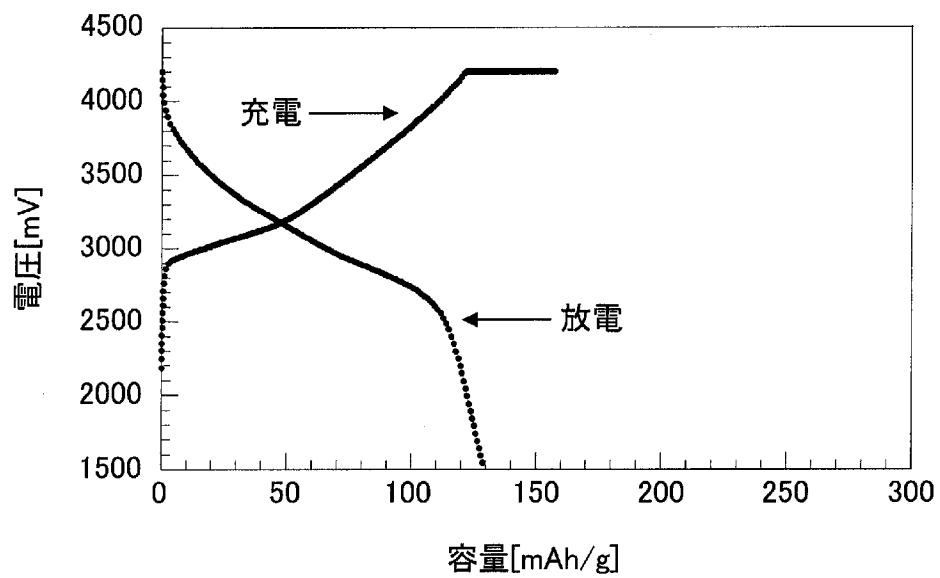
[図6]

図 6

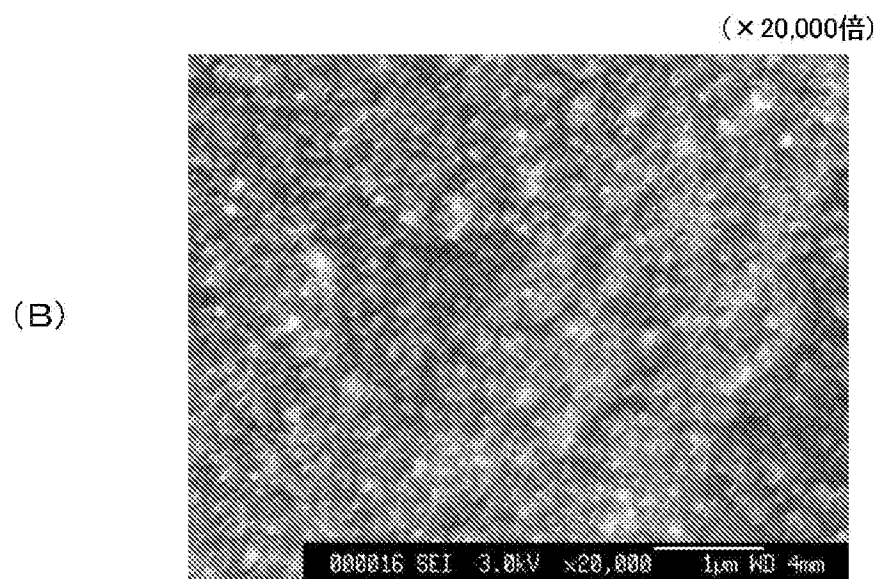
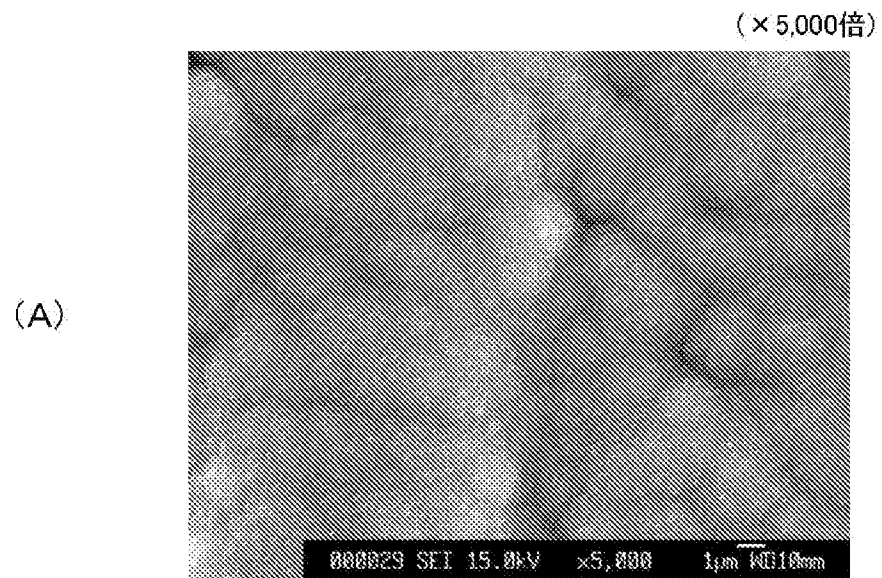


[図7]

図 7

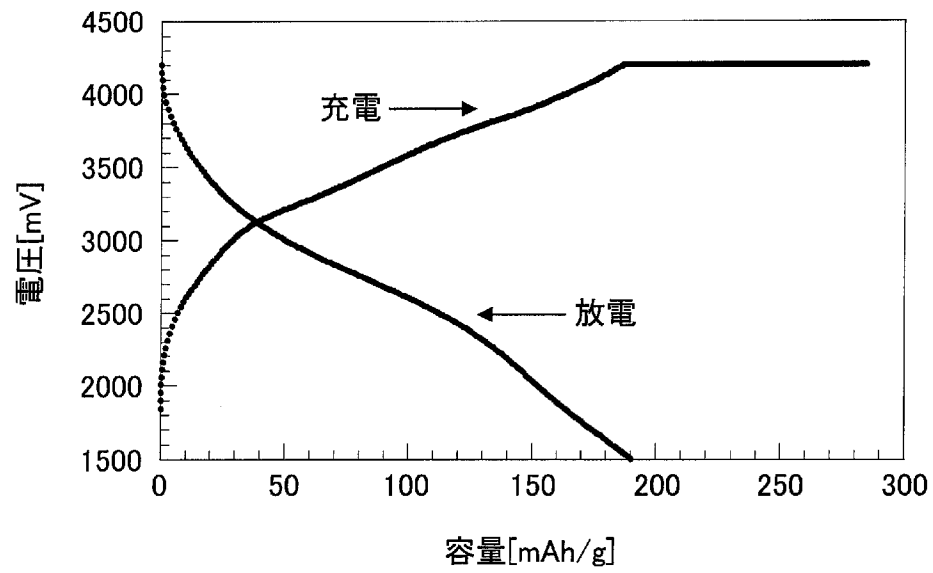


[図8]

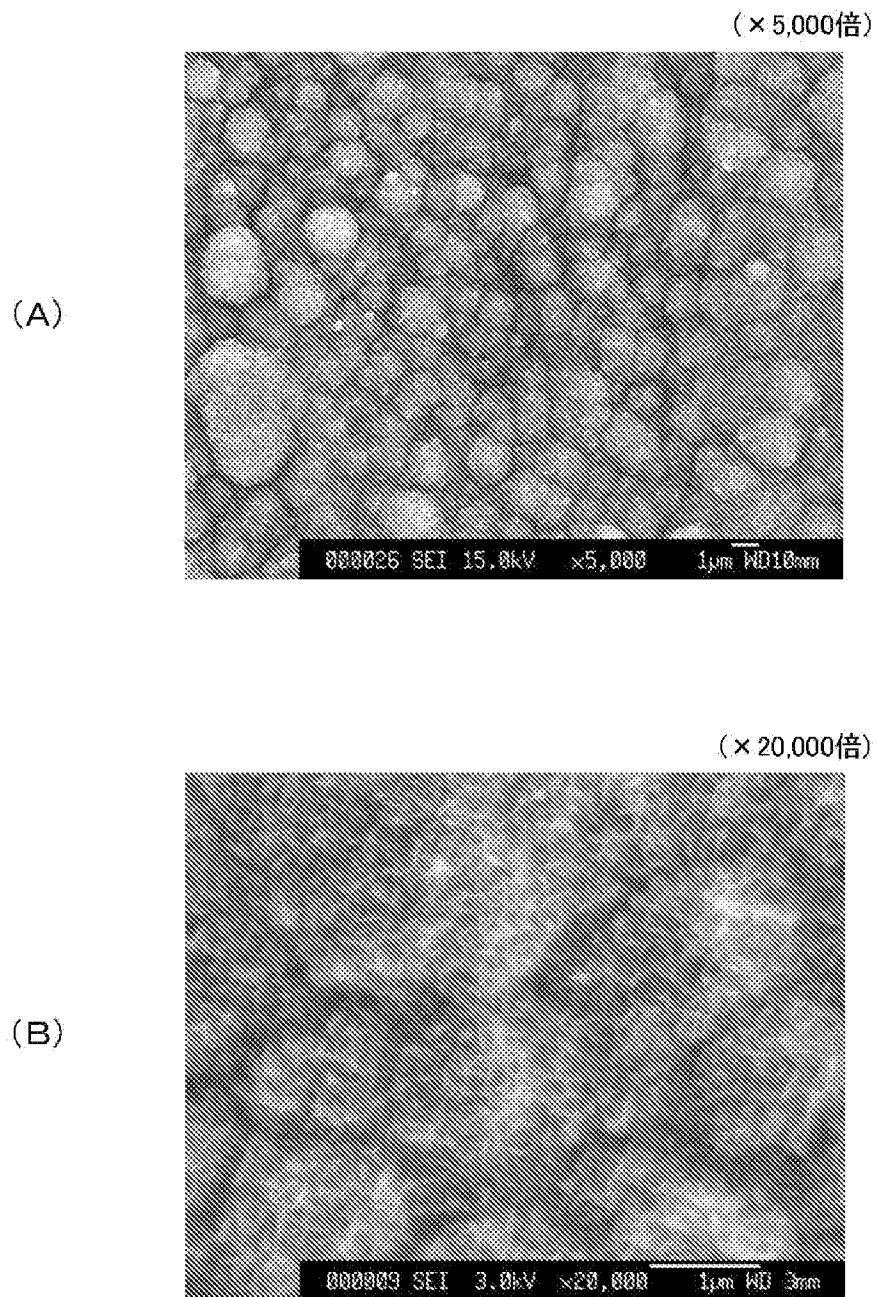
図 8

[図9]

図 9

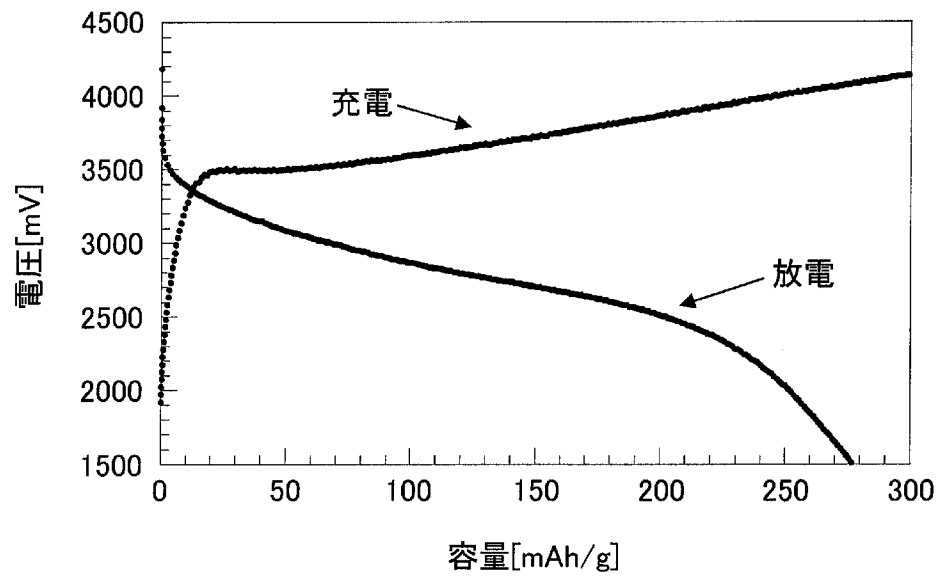


[図10]

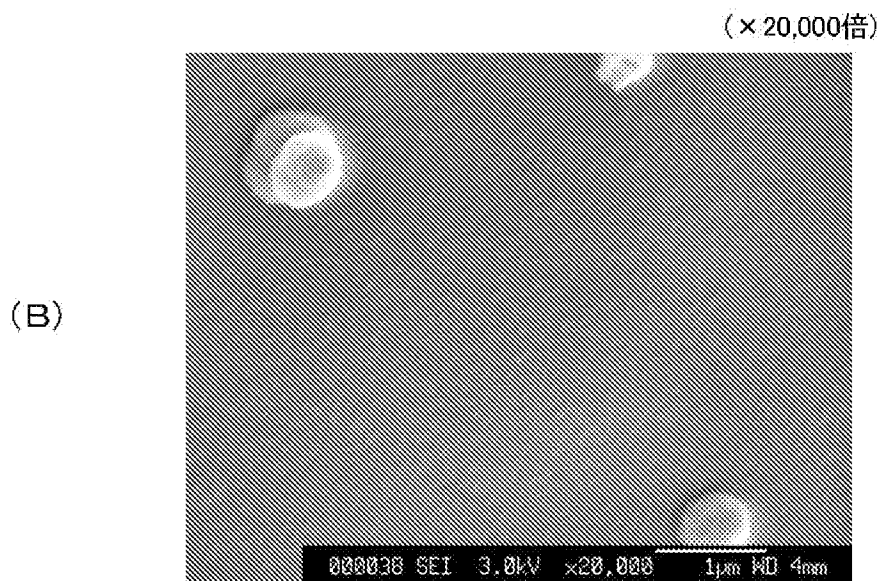
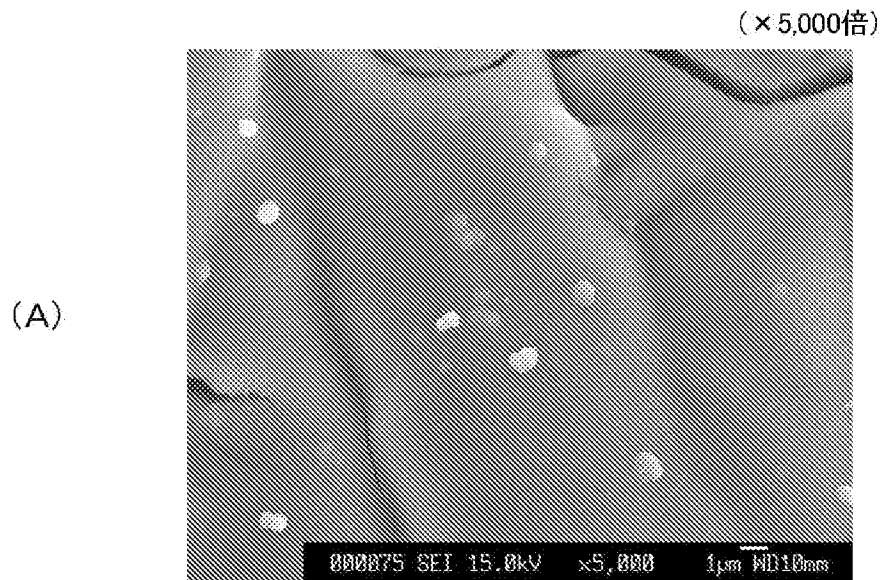
図 10

[図11]

図 11

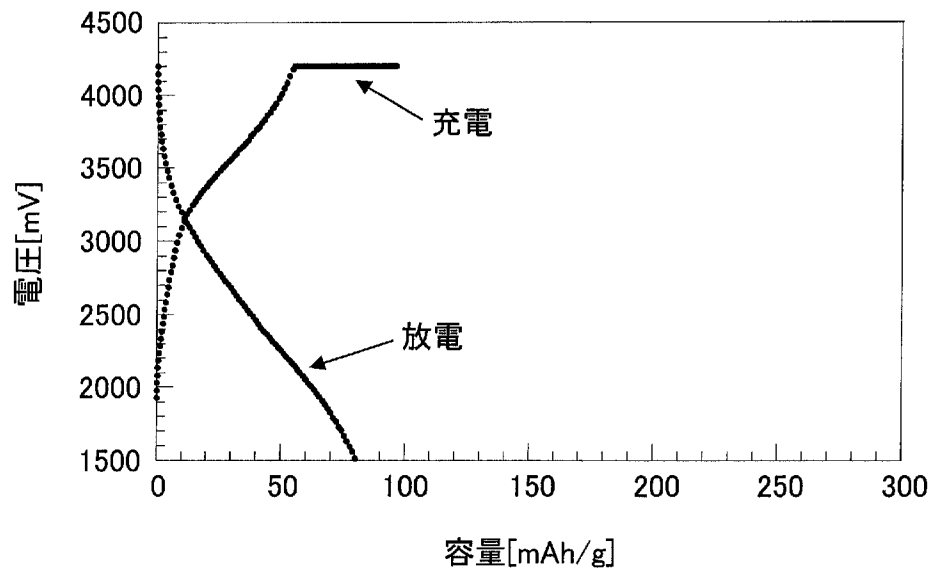


[図12]

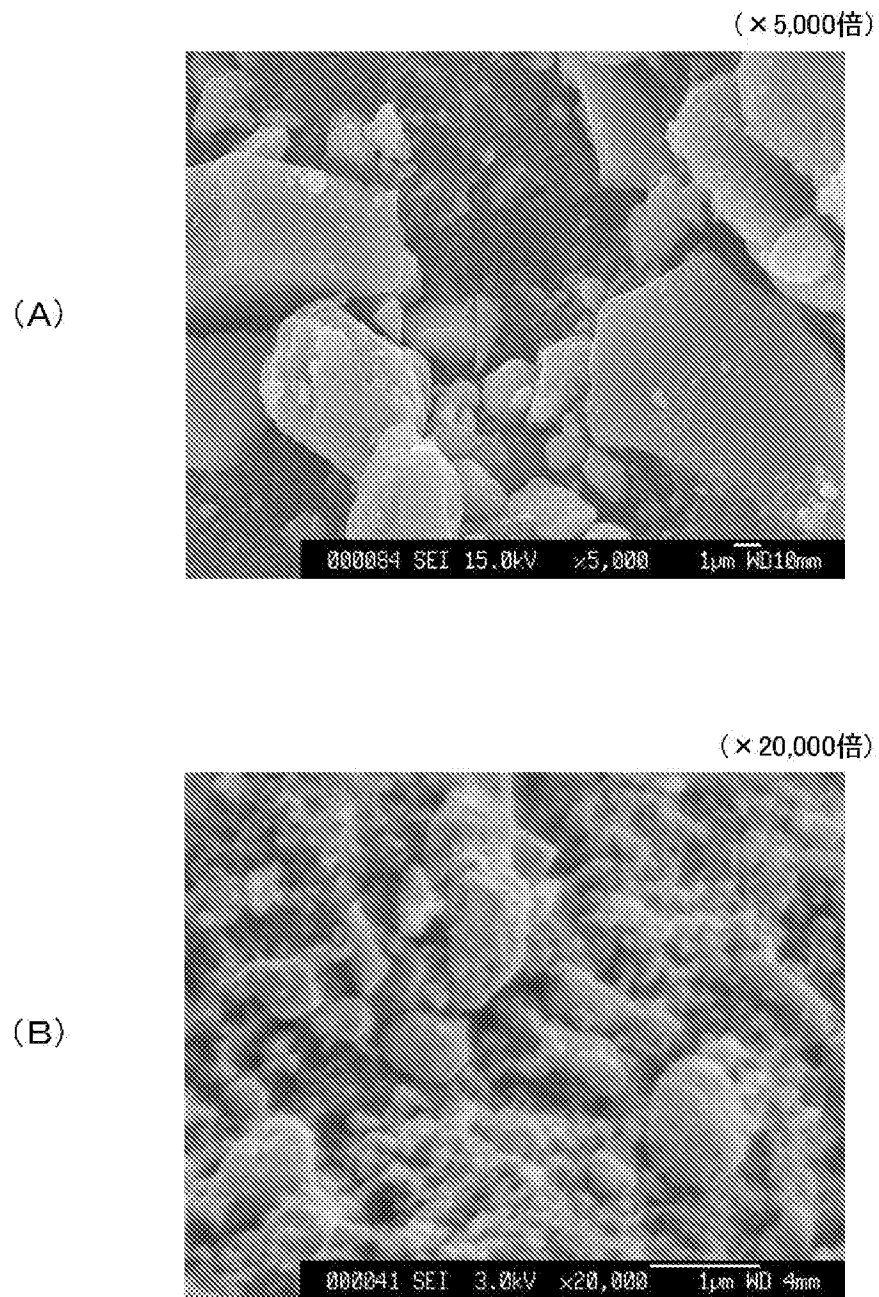
図 12

[図13]

図 13

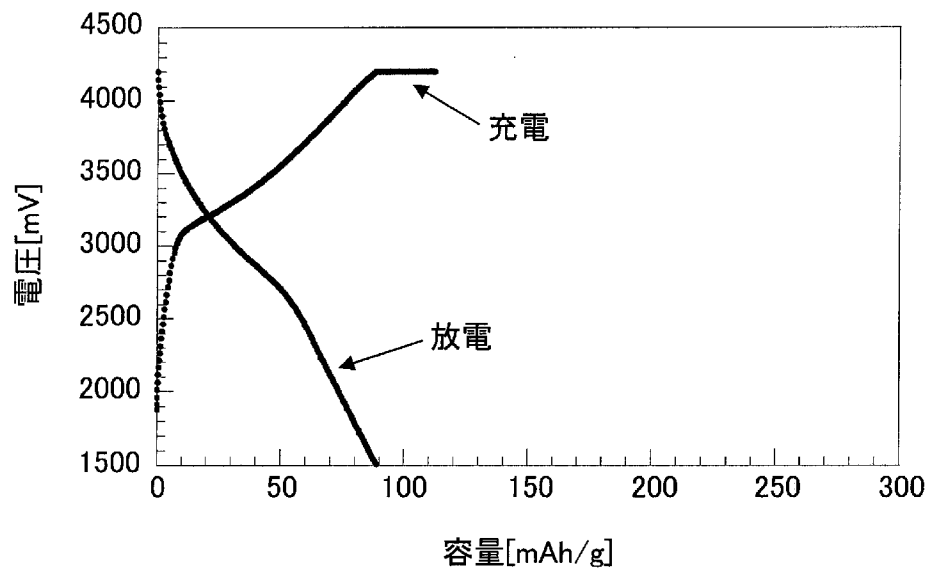


[図14]

図 14

[図15]

図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, C01G45/02(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/50(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/13, C01G45/02, H01M4/139, H01M4/50, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y A	JP 5-307964 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 November 1993 (19.11.1993), paragraphs [0006], [0010] (Family: none)	1, 6-8 2-5
Y A	JP 11-345612 A (Kabushiki Kaisha Remikkusu), 14 December 1999 (14.12.1999), paragraphs [0006] to [0008] (Family: none)	1, 6-8 2-5
A	JP 53-111429 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 September 1978 (29.09.1978), page 2, upper right column (Family: none)	1-8

☒ 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
26 September, 2013 (26.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072995

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 5-266888 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 October 1993 (15.10.1993), paragraphs [0005] to [0008] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, C01G45/02(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/50(2010.01)i,
H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, C01G45/02, H01M4/139, H01M4/50, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y A	JP 5-307964 A（三洋電機株式会社）1993. 11. 19, 【0006】、【0010】（ファミリーなし）	1, 6-8 2-5
Y A	JP 11-345612 A（株式会社レミックス）1999. 12. 14, 【0006】 - 【0008】（ファミリーなし）	1, 6-8 2-5
A	JP 53-111429 A（松下電器産業株式会社）1978. 09. 29, 第2頁右上欄（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

富士 美香

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

4 X

9 2 7 1

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 5-266888 A (松下電器産業株式会社) 1993. 10. 15, 【0005】 - 【0008】 (ファミリーなし)	1-8