

(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 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034775 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *C01B 31/02* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073132
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 29 日(29.08.2013)
- (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 2012-190927 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) JP
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.)
[JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4
Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 三島 祐司(MISHIMA, Yuji); 〒7560847 山
口県山陽小野田市新沖 1 丁目 1 番 1 号 戸田工
業株式会社小野田工場内 Yamaguchi (JP). 西尾
尊久(NISHIO, Takahisa); 〒7560847 山口県山陽小
野田市新沖 1 丁目 1 番 1 号 戸田工業株式会社
小野田工場内 Yamaguchi (JP). 北條 琢磨(HOJO,

Takuma); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖 1 丁
目 1 番 1 号 戸田工業株式会社小野田工場内
Yamaguchi (JP). 貞村 英昭(SADAMURA, Hideaki);
〒7560847 山口県山陽小野田市新沖 1 丁目 1 番
1 号 戸田工業株式会社小野田工場内 Yamagu-
chi (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073
東京都千代田区九段北一丁目 1 〇 番 1 号 九段
勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

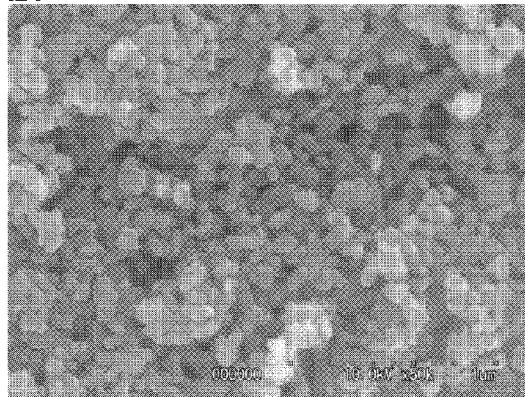
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON COMPOSITE LITHIUM MANGANESE IRON PHOSPHATE PARTICLE POWDER, CAR-
BON COMPOSITE LITHIUM MANGANESE IRON PHOSPHATE PARTICLE POWDER, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECOND-
ARY BATTERY USING CARBON COMPOSITE LITHIUM MANGANESE IRON PHOSPHATE PARTICLE POWDER

(54) 発明の名称 : 炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末の製造方法、炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子
粉末、及び該粒子粉末を用いた非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a carbon composite lithium manganese iron phosphate particle powder having an olivine structure (wherein the molar ratio Mn:Fe is from 0.98:0.02 to 0.50:0.50). This method for produ-
cing a carbon composite lithium manganese iron phosphate particle powder comprises: a first step wherein an aqueous suspension or
water-containing material, which contains lithium manganese iron phosphate that has an olivine structure and is produced by a hy-
drothermal treatment, a lithium compound and/or a phosphorus compound, and an organic material, is obtained; a second step
wherein a precursor mixture powder for firing is obtained by drying the aqueous suspension or water-containing material obtained in
the first step; and a third step wherein the precursor mixture powder for firing obtained in the second step is fired. The present inven-
tion also provides: the carbon composite lithium manganese iron phosphate particle powder; and a secondary battery which uses the
carbon composite lithium manganese iron phosphate particle powder. A carbon composite lithium manganese iron phosphate posi-
tive electrode active material having an olivine structure, which can be easily produced at low cost and exhibits excellent fillability,
can be provided by this production method.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/034775 A1



(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))

本発明は、オリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム ($Mn : Fe = 0.98 : 0.02 \sim 0.50 : 0.50$ mol 比) 粒子粉末の製造方法において、水熱処理によって生成されたオリビン型構造のリン酸マンガン鉄リチウムとリチウム化合物及び／又はリン化合物と、有機物とを含む水系懸濁液又は含水物を得る第一工程、第一工程で得られた水系懸濁液又は含水物を乾燥して焼成用前駆体混合粉末を得る第二工程、第二工程で得られた焼成用前駆体混合粉末を焼成する第三工程からなる炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法、粒子粉末、及びそれを用いた二次電池を提供する。斯かる製造方法により、低コストで、容易に製造でき、充填性に優れたオリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム正極活物質を提供できる。

明 細 書

発明の名称：

炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法、炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末、及び該粒子粉末を用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、低コストで環境負荷が少なく製造でき、高出力且つ高エネルギー密度を示す二次電池用の正極活物質として、低温の電流負荷特性に優れ、且つ高温の繰返し特性に優れた炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末、及びそれを用いた二次電池を提供する。

背景技術

[0002] 近年、A V機器やパソコン等の電子機器、電動工具等のパワーツールのポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、地球環境への配慮から、ハイブリッド自動車、電気自動車の開発及び実用化がなされ、出力特性にも優れた二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、且つ安全性が高いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] 最近、高エネルギー密度型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質として、3.5 V級オリビン型構造 LiFePO_4 の他に4.1 V級の同構造 LiMnPO_4 も注目されている。しかしながら、 LiMnPO_4 は、 LiFePO_4 よりも Li の出入りがしにくい為、充放電特性とその繰返し特性の改善が求められている。

[0004] オリビン型構造の LiMnPO_4 は強固なリン酸4面体骨格と酸化還元に寄与するマンガンイオンを中心にもつ酸素8面体と電流の担い手であるリチウムイオンから構成される。また、電子伝導性と電極反応を向上させるため、正極活物質の粒子表面に炭素被覆を施すことが好ましい。これらにより二次

電池の電極として機能し、 Li を負極とする充放電時には、容量と電圧で示される充放電特性におけるプラトー領域の存在から、下式の二相反応に従うことが言われている。

[0005] 充電 $\text{LiMnPO}_4 \rightarrow \text{MnPO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

放電 $\text{MnPO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMnPO}_4$

[0006] 最近の報告によると、 Li の出入りに関する性能面において正極活物質粒子と炭素との十分な複合化により高容量の LiMnPO_4 正極が得られているものの、 Li が脱離した MnPO_4 の長期安定性については種々の説がある。そのため、充電反応による Li 脱離時の粒子割れによる微細化を防ぎ、且つ、 Li を脱離させた物質の結晶構造を安定にする必要があると考えられている。その例として、 Mn サイトへの Fe の固溶や活物質の微粒子化という手法がある（非特許文献1～7）。

[0007] オリビン型構造の $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ において、粒子表面に炭素が被覆されているほど低電流時の充放電特性が良好である。また、前記被覆条件を満たし、且つ、結晶子サイズが100nm未満の微粒子であるほど、高い電流負荷での充放電特性が良い傾向があった。また、電極として高い成型体密度を得るには、それらが適度に凝集した二次粒子で、且つ、グラファイト化率の高い炭素のような導電性補助剤でネットワークを形成するように、各々の集合状態を制御する必要がある。しかし、多量の炭素と複合化された正極は嵩高く、単位体積当たりに充填できる実質的なリチウムイオン密度が低くなるといった欠点が生じる。そこで、単位体積当たりの充放電容量を確保するためには、微細で適度に炭素が被覆された $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ を得ると共に、少量の導電性補助剤を介して高い密度を持った凝集体を形成することが必要とされている。

[0008] 高容量化のための LiMnPO_4 粒子と炭素との複合化の手段として、 LiMnPO_4 粒子と炭素とを機械的に混合するメカノケミカル法が一般的に知られているが、粒子粉末の装置チャンバー内への付着や不純物混入の問題があり、効果的に量産できる装置や条件は極めて少ない。また、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}$

$x\text{PO}_4$ はFeの触媒効果で、有機物の不活性ガス中の反応で、該粒子表面に炭素が析出し、その電気抵抗を改善することが示唆されているが、炭素被覆の程度は LiFePO_4 に比べ不十分であり、該粒子の更なる表面改質が要求されている（非特許文献1～7）。

[0009] $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ の粒子表面の改質方法の一つとして、Liと電子を移動させやすいLiとPからなるアモルファス相、或いは異種元素を含むLiとPからなる酸化物を表面に形成させることが提案されている。しかしながら、工業的な手法については言及がなされているとは言い難い。

[0010] 従来、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 粒子の諸特性改善のために、種々の改良が固相反応法、水熱反応法、ゾルーゲル法で行われている。例えば、高比表面積の炭素と複合化させて高容量を得る技術（特許文献1）、異種金属元素を添加し、電気抵抗を低減する技術（特許文献2）、異種金属元素添加と炭素被覆で電気抵抗を低減する技術（特許文献3）、水熱法、及びゾルーゲル法で合成する技術（特許文献4～6）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特表2011-517053号公報
特許文献2：特開2004-063270号公報
特許文献3：特表2008-130525号公報
特許文献4：特開2010-251302号公報
特許文献5：特開2010-267501号公報
特許文献6：特開2011-213587号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：A. K. Padhi等、J. Electrochem. Soc.、1997、Vol. 144、p. A1188-1194.
非特許文献2：A. Yamada等、J. Electrochem. Soc.、2001、Vol. 148、p. A960-967.
非特許文献3：S. -W. Kim等、J. Electrochem.

Soc.、2009、Vol. 156、p. A635-638.

非特許文献4: B. Kang等、J. Electrochem. Soc.、2010、Vol. 157、p. A808-811.

非特許文献5: S. - M. - Oh等、Adv. Funct. Mater.、2010、Vol. 20、p. 3260-3265.

非特許文献6: S. P. Ong等、Electrochem. Comm.、2010、Vol. 10、p. 427-430.

非特許文献7: Y. Mishima等、IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering、2011、Vol. 18、p. 122002.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 非水電解質二次電池用の正極活物質として電気抵抗が小さく、充填性が高く、充放電の繰返し特性に優れた炭素複合化 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) 粒子粉末の安価で環境負荷の少ない製造方法について、現在最も要求されているところであるが、未だ確立されていない。

[0014] 即ち、前記非特許文献1～7に記載された技術では、電気抵抗が小さく、充填性が高く、充放電の繰返し特性に優れた $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) 粒子粉末を工業的に得られるものではない。

[0015] 特許文献1記載の技術は、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 粒子粉末を正極として用いた時の容量を向上させる技術であり、電極への充填性や二次集合状態のコントロールについては触れられていない。

[0016] 特許文献2記載の技術は、 LiMnPO_4 粒子粉末と炭素との複合化によって高い電子伝導性を得る技術ではなく、高容量の正極活物質が得られるとは言い難い。

[0017] 特許文献3記載の技術は、固相反応法での製法であり、2回の熱処理を有するため、低コストとは言い難い。

[0018] 特許文献4記載の水熱法での高沸点の水溶性有機溶媒や、特許文献5記載

のゾルーゲル法での酢酸塩を用いる方法は低コストとは言い難い。

[0019] また、特許文献6記載のLi、Mn、Fe、Pの主成分調整法では、調整添加剤の混合を乾式で行うためにボールミルのような装置でナノサイズまでの微粉碎と高分散が要求され、量産性の観点から、工業的であるとは言い難かった。

[0020] そこで、本発明は、焼成前の主成分組成比の調整方法を最適化することで、焼成後に得られる正極活物質の結晶性と表面性を改善し、電気抵抗が小さく、且つ充填性が高い $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) の、環境負荷が小さい工業的な製造手法を確立すること、及び高出力且つ高エネルギー密度を示し、低温の電流負荷特性に優れ、且つ、高温下での充放電の繰返し特性に優れた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末、及びそれを用いた二次電池を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0021] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0022] 即ち、本発明は、オリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム ($\text{Mn} : \text{Fe} = 0.98 : 0.02 \sim 0.50 : 0.50 \text{ mol 比}$) 粒子粉末の製造方法において、水熱処理によって生成されたオリビン型構造のリン酸マンガニ鉄リチウムとリチウム化合物及び／又はリン化合物と、有機物とを含む水系懸濁液又は含水物を得る第一工程、第一工程で得られた水系懸濁液又は含水物を乾燥して焼成用前駆体混合粉末を得る第二工程、第二工程で得られた焼成用前駆体混合粉末を焼成する第三工程からなる炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法であって、第一工程における水系懸濁液又は含水物がmol比で $0.98 \leq \text{Li} / (\text{Mn} + \text{Fe}) \leq 1.20$ 、 $0.98 \leq \text{P} / (\text{Mn} + \text{Fe}) \leq 1.20$ 、 $\text{P} \leq \text{Li}$ を満たし、且つ、リチウム化合物及び／又はリン化合物の60wt%以上が $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) であり、前記有機物が水熱処理後のリン酸マンガニ鉄リチウムに対して1～20wt%である炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法である（本発明1）。

- [0023] また、本発明は、本発明 1 に記載の炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第一工程において、有機物が水可溶性の有機物である炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法である（本発明 2）。
- [0024] また、本発明は、炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第一工程において、有機物がヒドロキシ基（ $-OH$ ）又はカルボキシル基（ $-COOH$ ）を含む多価アルコール、糖、又は有機酸に属する有機物である本発明 1 又は 2 に記載の製造方法である（本発明 3）。
- [0025] また、本発明は、炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第二工程における乾燥温度が $40^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ である本発明 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法である（本発明 4）。
- [0026] また、本発明は、本発明 1 ～ 4 のいずれかに記載された製造方法によって得られる炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末である（本発明 5）。
- [0027] また、本発明は、本発明 5 に記載の炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末を用いて作製した非水電解質二次電池である（本発明 6）。

発明の効果

- [0028] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の製造方法は低コストで、環境負荷が小さく製造でき、その方法で得られる粉末は、電気抵抗が小さく、充填性が高いものである。また、それを正極活物質として用いた二次電池は低温における電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ、高温においても繰返しの充放電に十分に耐える。従って、本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末は、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1]実施例 1 で得られた炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の走査型電子顕微鏡による高倍の二次電子像である。
- [図2]実施例 1 で得られた炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の走

査型電子顕微鏡による低倍の二次電子像である。

[図3]実施例1で得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて25℃と0℃で評価した放電容量の電流負荷依存である。

[図4]実施例1で得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて0℃で評価した放電曲線の電流負荷依存である。

[図5]実施例1で得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて60℃、2.0～4.5V間でサイクル特性を評価したときの充放電曲線 ($n = 1, 2, 12, \dots, 10 \times i, i = 1 \sim 6$) と各サイクルにおける放電容量である。

[図6]実施例1で得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて60℃、2.0～4.3V間でサイクル特性を評価したときの充放電曲線 ($n = 1, 2, 12, \dots, 10 \times i, i = 1 \sim 6$) と各サイクルにおける放電容量である。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0031] まず、本発明に係る炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造法について述べる。

[0032] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末は、水熱処理で得られたリン酸マンガニ鉄リチウムを元に作製される。

[0033] 水熱処理とは、原料化合物の水溶液を混合し、高温高压下で化合物を合成する方法である。本発明においては水熱処理によってリン酸マンガニ鉄リチウムを得る方法は問わないが、微細なリン酸マンガニ鉄リチウムを高い生成率で得るためには、以下の方法を用いることが好ましい。

[0034] 水熱処理によって得られる生成物は、結晶子サイズが200nm以下の微細な $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1-\beta}\text{O}_{4-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.5, 0 \leq \alpha, \beta \leq 0.2$) であることが好ましい。ここで、 α 、 β 、及び γ は結晶学的パラ

メータであり、 α と β が0.2を超えるようなことはなかった。また、 δ は電気的中性条件を満たすために付け加えられたパラメータである。

[0035] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウムの原料には、Li源として、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、Mn原料として、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnCO_3 、Fe原料として、 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCO_3 、P原料として H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 等がある。また、主原料を複合化した原料として、 Li_3PO_4 、 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （以上、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe ）等がある。

[0036] 水熱処理において、リン酸マンガン鉄リチウムの結晶核が多数生成する条件下での原料混合や溶解・析出反応を素早く行わせるためには、原料を微粒子化することが好ましい。スラリー中の原料粒子の微粒子化のために、ZrO₂ボールといったメディアを用いた粉砕を施すことや高濃度での原料混合を行うことができる。粉砕に使用する装置として、ボールミル、媒体攪拌型ミル等が挙げられ、また、高濃度原料混合装置として、ローラーやニーダー等が挙げられる。

[0037] また、水熱処理時のFeの酸化防止剤として、アスコルビン酸やクエン酸等の有機酸や、グルコース等の還元糖を用いてもよい。その量は $(\text{Mn} + \text{Fe})$ に対し1～20mol%であることが好ましく、水熱処理後の $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1-\beta}\text{O}_{4-\delta}$ （ $0.02 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha$ 、 $\beta \leq 0.2$ ）の反応率を上げ、且つ、該生成物の一次粒子径を微細化させる傾向がある。

[0038] 一方、水熱処理時のアルカリ源として、 LiOH 、 NH_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NH_3 、尿素、エタノールアミン等を用いることができる。水熱処理後のリン酸マンガン鉄リチウムの反応率を上げるためにはpHが5.5～12.5である必要がある。

[0039] 水熱処理の温度と時間を要するほど、リン酸マンガン鉄リチウムの反応率と粒子径は増大する傾向があるが、90～300℃で2～3時間反応させることが好ましい。

- [0040] 本方法によって得られた水熱処理後の生成物のX線回折測定ではオリビン型構造の結晶相が75wt%以上観察される。本方法によって得られた水熱処理後の生成物は異相をほとんど含まないリン酸マンガニ鉄リチウムである。
- [0041] 本方法によって得られた水熱処理後のリン酸マンガニ鉄リチウムの反応率は80wt%を超える。水熱処理後のリン酸マンガニ鉄リチウムの反応率は得られた粒子粉末を不活性ガス雰囲気中で700℃、2時間で熱処理した後、該熱処理前後での重量減少量の割合から算出した。例えば、3wt%の重量減少が生じたとき、反応率は $100 - 3 = 97$ wt%とした。本方法によって得られた水熱処理後の生成物はほぼ単相であるため、その重量減少は水や二酸化炭素等に起因すると考えている。
- [0042] 水熱処理後、場合によっては、不純物の硫酸イオン或いはアンモニウムイオンの除去とLi、Mn、Fe、P組成比調整のため、生成物の濾過洗浄、或いはデカンテーション洗浄を行っても構わない。装置として、プレスフィルター、フィルターシクナー等がある。
- [0043] 本発明は、水熱処理によって生成されたオリビン型構造のリン酸マンガニ鉄リチウムとリチウム化合物及び／又はリン化合物と、有機物とを含む水系懸濁液又は含水物を得ることを第一工程とする。水熱処理によって生成されたリン酸マンガニ鉄リチウムとリチウム化合物及び／又はリン化合物と、有機物とを含む水系懸濁液又は含水物を得る方法として、水熱処理によって得られるリン酸マンガニ鉄リチウムの水系スラリーにリチウム化合物及び／又はリン化合物と有機物とを添加する方法や、水熱処理によって得られるリン酸マンガニ鉄リチウムの水系スラリーを脱水したケーキにリチウム化合物及び／又はリン化合物と有機物とを添加混合し、含水物とする方法、水熱処理によって得られるリン酸マンガニ鉄リチウムの水系スラリーを乾燥、微粉碎した粉末に、リチウム化合物及び／又はリン化合物と有機物と水とを添加混合し、含水物とする方法等がある。
- [0044] 水熱処理によって生成されたリン酸マンガニ鉄リチウムは、結晶中に多く

の欠陥を持つものである。よって、欠陥の少ない所望のリン酸マンガ鉄リチウム固溶体を形成させるためには、焼成前に主成分組成比を調整する必要がある。即ち、水熱処理によって得られたリン酸マンガ鉄リチウムに対して、主成分組成比がmol比で $0.98 \leq \text{Li} / (\text{Mn} + \text{Fe}) \leq 1.15$ 、 $0.98 \leq \text{P} / (\text{Mn} + \text{Fe}) \leq 1.15$ 、 $\text{P} \leq \text{Li}$ となるよう、リチウム化合物及び／又はリン化合物の添加によって調整する必要がある。所定の組成比以外では不純物相が過剰に生成し、電池特性を悪化させる要因となる。即ち、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Fe})$ が小さ過ぎると $\alpha\text{-Fe}$ 、 $(\text{Mn} + \text{Fe})_2\text{P}$ 、 $(\text{Mn} + \text{Fe})_3\text{P}$ 、 $(\text{Mn} + \text{Fe})_2\text{P}_2\text{O}_7$ などが過剰に生成し、大き過ぎると過剰の Li_2CO_3 が残存する。また、 $\text{P} / (\text{Mn} + \text{Fe})$ が小さ過ぎると過剰の $\alpha\text{-Fe}$ 、 $(\text{Mn} + \text{Fe})_2\text{O}_3$ などが生成し、大き過ぎると Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ などが過剰に生成する。

[0045] 本発明における主成分組成比調整に用いられる、リチウム化合物としては、 LiOH 、 Li_2CO_3 等を用いることができる。

[0046] 本発明における主成分組成比調整に用いられる、リン化合物としては、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 等を用いることができる。

[0047] また、主成分組成比調整に用いられる、リチウム及びリンを含む化合物として、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 、 LiPO_3 等を用いることができる。

[0048] そして、本発明における主成分組成比調整には、リチウム化合物、リン化合物、リチウム及びリンを含む化合物を併用してもよい。

[0049] 本発明においては、組成比を調整するために添加するリチウム化合物及び／又はリン化合物の60wt%以上を $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) とする。主成分組成比調整のためのリチウム化合物及び／又はリン化合物として $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ を多く用いることにより、焼成後に得られる炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウムは各元素固有のサイトの格子欠陥がほとんど低減され、結晶性を高めることで高性能の正極活物質を得ることができる。好ましくは $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ を添加するリチウム化合物及び／又はリン化合物

物に対し75wt%以上使用する。組成比を調整するために添加する $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ には、好ましくは LiH_2PO_4 を60wt%以上、より好ましくは75wt%以上用いる。 LiH_2PO_4 の使用量が60wt%未満の場合、主成分組成比の調整が個々の粒子レベルで均一とならず、粗大な Li_3PO_4 や $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_4$ が過剰に生成し、電池特性を悪化させる要因となる。

[0050] また、 Li_3PO_4 は50nm以下の水不溶性微粒子を容易に形成するため、焼成前のリン酸マンガニ鉄リチウムと容易に均一に混合できるので、好ましく使用される。

[0051] 本発明においては、第一工程で得られる水系懸濁液又は含水物中に、水熱処理で得られたリン酸マンガニ鉄リチウムに対して、1～20wt%の有機物を含む必要がある。有機物の量は、好ましくは5～15wt%である。有機物の添加量が少な過ぎる場合には、焼成後の残存炭素量が少なく、焼成によるリン酸マンガニ鉄リチウムと炭素との複合化が不十分となる。また、有機物の添加量が多すぎる場合は不純物相の $\alpha\text{-Fe}$ 、 $(\text{Mn}+\text{Fe})_2\text{P}$ 、 $(\text{Mn}+\text{Fe})_3\text{P}$ の生成が促進され、電池特性を悪化させる要因となる。添加する有機物としては、水可溶性又は水分散性の有機物を用いることができ、特に水可溶性の有機物を用いることがリン酸マンガニ鉄リチウム粒子表面の均一な改善のために好ましい。水可溶性の有機物と水分散性の有機物は両方を用いてもよい。

[0052] 水可溶性の有機物としては、ヒドロキシ基(—OH)、又はカルボキシル基(—COOH)を含む多価アルコール、糖、又は有機酸に属する水可溶性有機物が望ましく、具体的には、ポリビニルアルコール(PVA)、ショ糖、クエン酸、エチレングリコール等がある。

[0053] また、水分散性の有機物としては、親水化処理を施した合成繊維やカーボンブラックがあり、例えば、ポリエチレン粒子、アセチレンブラック(電気化学工業(株)製)やケッチェンブラック(ライオン(株)製)に対し、親水基と疎水基を有するPVA、或いは非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンエーテル)、或いは LiOH 等のアルカリ溶液で表面改質す

る必要がある。

[0054] 本発明においては、水熱処理によって生成されたオリビン型構造のリン酸マンガン鉄リチウムと主成分組成比を調整するためのリチウム化合物及び／又はリン化合物と有機物とを水の存在下で混合することで均一な混合がなされる。それにより、リン酸マンガン鉄リチウムの粒子表面が改善され、高い電池特性を備えたオリビン型構造のリン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末を、環境負荷が小さく工業的な製造方法によって得ることができるものである。

[0055] 特に、本発明の第一工程において、主成分組成比を調整するためのリチウム化合物及び／又はリン化合物が $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) であり、添加する有機物として水可溶性の有機物を用いた場合には、第二工程において乾燥して焼成用前駆体混合粉末を得る際に加熱による脱水でリン酸エステル反応と重合反応を起こすため、焼成で得られた炭素と共に、 $\text{Li}-\text{P}$ アモルファス相がリン酸マンガン鉄リチウム粒子表面を改善すると考えている。

[0056] 本発明は第二工程において、第一工程で得られたリン酸マンガン鉄リチウムの水系懸濁液又は含水物を乾燥して焼成用前駆体混合粉末を得る。乾燥温度は $40 \sim 250^\circ\text{C}$ であることが好ましい。水系懸濁液又は含水物の乾燥の方法としては、水系スラリーをディスパー等で混合し、通常の乾燥機で乾燥する方法や、スプレードライヤーやスラードライヤーで乾燥する方法、水系ケーキや乾燥粉末に水を加えた含水物をローラーやニーダーで混練し、通常の乾燥機で乾燥する方法などが挙げられる。本発明において、主成分組成比調整用に用いる $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ は酸性であるため、水熱処理後のリン酸マンガン鉄リチウム粒子にダメージを与えないよう、短時間での乾燥が望まれる（例えば、 500 g のスラリーについて1時間以内）。

[0057] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の凝集粒子径においては、焼成前後の凝集粒子径の変化がほとんどない。そのため、凝集粒子径は第一工程から第二工程の間、或いは第三工程の後で調整する必要がある。凝集粒子径の調整は各々の工程における混合・乾燥方法や分級・粉砕

によって制御することができる。粉碎の装置として、高速衝撃式粉碎機、メノウ乳鉢等がある。

[0058] 本発明は第三工程において、第二工程で得られた焼成用前駆体混合粉末を、酸素濃度0.1%以下の不活性ガス、又は還元性ガス雰囲気下で、温度250～850℃で焼成する。焼成を行う装置としては、ガス流通式箱型マッフル炉、ガス流通式回転炉、流動熱処理炉等がある。不活性ガスとしては、 N_2 、 Ar 、 H_2O 、 CO_2 或いはその混合ガスが用いられる。還元性ガスとしては、 H_2 、又は CO 、或いはこれらのガスと前記不活性ガスの混合ガスが用いられる。

[0059] Fe 原料中に含まれる微量な Fe^{3+} は、有機物、或いは還元性ガスにより Fe^{2+} へと変化し、リン酸マンガニ鉄リチウムを生成させるため、酸素濃度0.1%以下の雰囲気中で焼成用前駆体混合粉末の焼成を行う必要がある。未反応物の反応を完結させ、且つ、添加有機物から電子伝導性の高いグラファイト相を形成させるためには、400～800℃で数時間熱処理を行うことが好ましい。

[0060] 次に、本発明に係る炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末について述べる。

[0061] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末は、リチウムとリンの含有量が遷移金属に対する mol 比で各々0.98～1.15で、且つ、リチウムの含有量はリン以上である。リチウムとリンの含有量がこの範囲から外れる場合には、リン酸マンガニ鉄リチウムが異相を多く含んでいるために高い電池特性が得られない。好ましくはリチウムとリンの含有量が遷移金属に対する mol 比で各々1.01から1.10で、リチウムの含有量はリン以上である。

[0062] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の単位胞体積は、下式1に示すペガド則から推測されるオリビン型構造の $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ の単位胞体積 V_{uc} ($\text{\AA}^3$) より小さいため、結晶内の格子欠陥が殆どないと考えている。

$$V_{UC} (\text{\AA}^3) = 11.4 \times (1 - x) + 291.21 \cdots (1)$$

従って、本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の単位胞体積の式(1)の単位胞体積 V_{UC} に対する割合は、好ましくは99.950%以下である。

[0063] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末のBET比表面積は6~70 m^2/g が好ましい。BET比表面積値が6 m^2/g 未満の場合には、リン酸マンガン鉄リチウム粒子が大粒子の場合であり、結晶中の Li イオンの移動が遅いため、電流を取出すことが困難である。70 m^2/g を超える場合には、正極の充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。より好ましくは8~28 m^2/g であり、さらにより好ましくは9~20 m^2/g である。

[0064] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の残存炭素量は0.7~8.0 $\text{wt}\%$ が好ましい。炭素含有率が0.7 $\text{wt}\%$ 未満の場合、得られる粉体の電気抵抗が高くなり、二次電池の充放電特性を悪化させる。また8.0 $\text{wt}\%$ を超える場合、正極充填密度の低下し、二次電池の体積当たりのエネルギー密度が小さくなる。より好ましくは1.0~4.0 $\text{wt}\%$ である。

[0065] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末は、不純物の硫黄量が0.08 $\text{wt}\%$ 以下で、非水電解質二次電池において良好な保存特性が得られる。前記残存量が0.08 $\text{wt}\%$ を超える場合、硫酸リチウムなどの不純物が形成され、充放電中にそれらの不純物が分解反応を起こして、高温サイクル特性時の抵抗上昇が激しくなる。より好ましくは0.05 $\text{wt}\%$ 以下である。

[0066] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末は、オリビン構造以外、 Li_3PO_4 の結晶相が5.0 $\text{wt}\%$ 以下で検出されてもよい。 Li_3PO_4 自身は、積極的に充放電に寄与しないため5.0 $\text{wt}\%$ 以下が好ましいが、一方で Li_3PO_4 が検出される場合、放電容量も高くなる場合があり、より好ましくは0.1~3.0 $\text{wt}\%$ である。不純物結晶相の $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$

($M = Mn, Fe$) や Fe_2P といった金属相は、電流負荷特性や高温サイクル特性の結果から、極力無い方が望ましい。

[0067] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の結晶子サイズは $25 \sim 300 \text{ nm}$ が好ましい。他の粉体特性を満たしながら結晶子サイズが 25 nm 未満の粉末を本発明の製造方法で量産することは極めて困難であり、また、 300 nm を超える結晶子サイズでは Li が粒子内を移動するのに時間を要し、結果として、二次電池の電流負荷特性が悪化させる。より好ましくは $30 \sim 200 \text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $40 \sim 150 \text{ nm}$ である。

[0068] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の凝集粒子径は $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。凝集粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、正極充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。一方、凝集粒子径が $30 \mu\text{m}$ を超えると、より電極膜厚に近づき、電極の膜厚方向に対し、二、三個の粒子しか乗らない場合が生じ、シート化が極めて困難である。より好ましくは $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、さらにより好ましくは $1.0 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0069] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の圧縮成型体密度は、 1.8 g/cc 以上が好ましい。真密度に近づけば近づくほど充填性は良く、二次電池の正極活物質としてよく用いられる層状化合物 $LiCoO_2$ の真密度は 5.1 g/cc であるのに対して、リン酸マンガン鉄リチウムの真密度は 3.5 g/cc と低い。そのため、好ましい圧縮成型体密度は真密度の 50% を超える 2.0 g/cc 以上である。一方、他の粉体特性を満たしながら圧縮成型体密度が 2.8 g/cc を超える粉末を本発明の製造方法で量産することは極めて困難である。本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末は残存炭素量が少なく、一次粒子同士が適度に凝集しており、圧縮成型体密度が高いと考えられる。

[0070] 本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末の圧縮成型体の電気抵抗率は、 $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。電気抵抗率が低け

れば、正極のシートを作製する際の導電材の添加量を低減することができ、密度の高い正極シートを得ることができる。

[0071] 次に、本発明に炭素複合化リン酸マンガニリチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池について述べる。

[0072] 本発明に係る正極活物質を用いて正極シートを製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはカーボンブラック、グラファイト等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。溶媒として、例えば、N-メチル-ピロリドンを用い、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下に篩い分けられた該正極活物質と該添加物を含むスラリーを蜂蜜状になるまで混練する。得られたスラリーを溝が $25\sim500\text{ }\mu\text{m}$ のドクターブレードで集電体上に塗布する。該塗布速度は約 60 cm/sec で、集電体として、通常約 $20\text{ }\mu\text{m}$ のAl箔を用いる。溶媒除去と結着剤軟化のため、乾燥は $80\sim180^{\circ}\text{C}$ で行う。該シートを $1\sim3\text{ t/cm}^2$ の圧力になるようカレンダーロール処理を行う。前記シート化の工程で、室温においても Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応が生じるため、極力、非酸化性雰囲気で行うことが望ましい。

[0073] 本発明における正極シートは、該正極活物質の圧縮成型体密度が 1.8 g/cc 以上と高く、また、該正極活物質の圧縮成型体の電気抵抗率が $0.1\sim10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ と低いためシート作製時の炭素添加量を低減でき、また、該正極活物質のBET比表面積が $6\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ と低いため、結着剤添加量を低減でき、結果として密度の高い正極シートが得られる。

[0074] 負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、黒鉛等を用いることができ、正極と同様のドクターブレード法や金属圧延により負極シートは作製される。

[0075] また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

[0076] さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも１種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

[0077] 本発明における正極シートを用いて製造した二次電池は、 25°C の 0.1C における放電容量 150mAh/g 以上で、室温の 1C における放電容量が 140mAh/g 以上で、室温の 5C における放電容量が 120mAh/g 以上の特性である。ここで、 0.1C とは 20 時間で $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) の理論容量 170mAh/g の電流が流れるよう固定した電流値であり、 1C とは 1 時間で理論容量 170mAh/g の電流が流れるよう固定した電流値であり、また、 5C とは $1/5$ 時間で理論容量 170mAh/g の電流が流れるよう固定した電流値である。 C の係数が高くなるほど、高い電流負荷特性を意味する。

[0078] また、本発明における正極シートを用いて製造した二次電池は、図 $3 \sim 6$ に示すとおり、低温での電流負荷特性、高温でのサイクル特性についても優れた特性を示した。

[0079] <作用>

本発明に係る炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末は水熱処理と熱処理により製造され、低コストで、環境負荷が小さく製造できる。本発明の製造方法によれば、得られる炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末は結晶性と粒子表面と凝集粒子径が制御されているため、二次電池の正極活物質として用いた場合には、室温、及び低温における電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ高温で十分に充放電を繰返し使えると本発明者は推定している。

実施例

[0080] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

[0081] リチウム、及びリン含有主原料の Li 、 P 濃度は pH 計と塩酸、又は NaOH 試薬を用いた中和滴定により測定した。鉄原料の Fe 濃度は滴定（ JIS K5109 ）により、マンガ原料の Mn 濃度も滴定（分析化学便覧

日本分析化学会編)により定量化した。これらの分析結果を元に、反応濃度と原料仕込み比を決定した。添加剤の重量比は仕込み量で計算した。

[0082] 水熱処理の反応率の評価は雰囲気管状炉 (HS10S-2050TF、ヒートシステム(株)製)を用いた熱分析によって行った。水熱処理によって得られたリン酸マンガニ鉄リチウムの乾燥粉末を不活性ガス雰囲気中で700℃、2時間で熱処理した前後での重量減少量の割合から算出した。

[0083] 各工程でのリン酸マンガニ鉄リチウムの結晶相の評価に、X線回折装置 SmartLab [(株)リガク製]を用いて、Cu-K α 、45kV、200mAの条件下測定し、Rietveld法を用いた。X線回折パターンは最高ピーク強度のcount数が8000~15000になるよう、0.02°のステップで、計数時間3.0秒で2 θ が15~90°の範囲で測定した。外部標準試料としてNIST (National Institute of Standards and Technology)のSRM674bを用い、Rietveld解析プログラムにRIETAN2000を用いた。その際、結晶子の異方的な広がりが無いと仮定し、プロファイル関数としてTCH擬ヴォイド関数を用い、その関数の非対称化にFinger等の手法を用い、信頼度因子S値が2.0を切るように解析した。電極活物質の格子定数(単位胞体積)と結晶子サイズの評価に同方法を用いた。

[0084] <参考文献>

F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 2000, Vol. 321-324, p. 198.

[0085] 各工程でのリン酸マンガニ鉄リチウムのLi、Mn、Fe、P主元素は発光プラズマ分析装置ICAP-6500 [サーモフィッシャーサイエンティフィック社製]を用いたICP測定によって測定した。試料溶解にオートクレーブを用い、200℃の酸溶液中で溶解させた。

[0086] 以下のように、本発明によって得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の粉体評価を行った。

[0087] BET比表面積は試料を窒素ガス下で120℃、45分間乾燥脱気した後

- 、MONOSORB〔ユアサアイオニックス（株）製〕を用いた。
- [0088] 残存カーボンと残存硫黄量はEMIA-820〔（株）ホリバ製作所製〕を用いて燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、定量化した。
- [0089] 凝集粒子径は湿式法のレーザー回折・散乱型粒度分布計のマイクロトラック〔日機装（株）製〕を用い、メジアン径 D_{50} で定量化した。
- [0090] 圧縮成型体密度は $13\text{ mm } \phi$ の治具で 1.5 t/cm^2 に圧粉し、重量と体積から算出した。また、同時に2端子法により圧縮成形体の電気抵抗率を測定した。
- [0091] 本発明によって得られた炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウムの形状観察に日立製S-4300型の走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。
- [0092] 炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を用いてCR2032型コインセルによる二次電池特性を評価した。
- [0093] 用いた導電補助剤の炭素は、アセチレンブラックである。用いた結着剤は重合度63万のポリフッ化ビニリデン（（株）クレハ製KFポリマー）で、N-メチルピロリドン（関東化学（株）製）に溶解した。電極組成比Aとして、重量比で、電極活物質：アセチレンブラック：PVDF＝88：4：8になるよう正極材スラリーを調整し、 $250\text{ }\mu\text{m}$ のギャップのドクターブレードでAl集電体上に塗布し、 120°C 、10分間空気中で乾燥し、乾燥したシートを 3 t/cm^2 に加圧して、 $30\sim40\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚の正極シートを作製した。また、電極組成比Bとして、重量比で、電極活物質：アセチレンブラック：PVDF＝86：7：7になるよう正極材スラリーを調整し、同様の処理を行った。
- [0094] 2 cm^2 に打ち抜いた正極シート、 $17\text{ mm } \phi$ に打ち抜いた厚さ 0.15 mm Li負極、 $19\text{ mm } \phi$ にセパレーター（セルガード#2400）、 1 mol/l のLiPF₆を溶解したECとDMC（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝3：7体積比）で混合した電解液（キシダ化学製）を用いて、CR2032型コインセル（（株）宝泉製）を作製した。
- [0095] 電極組成比Aの正極シートを用いたコインセルで 25°C における 0.1 C

、1 C、5 Cの定電流値での放電容量を評価した。

[0096] 電極組成比Bの正極シートを用いたコインセルで0℃、25℃における電流負荷特性を評価した。充電時の電流値は0.1 Cの定電流値を用い、0.1～5 Cに相当する定電流値で放電を行った。

[0097] また、電極組成比Bの正極シートを用いたコインセルで60℃における充放電曲線・放電容量を評価した。0.2 Cに相当する定電流値で充電し、1、2、12、・・・、 $10 \times i + 2$ ($i = 1 \sim 6$) 回目の放電を0.2 Cに相当する定電流値、その他を1 Cに相当する定電流値で放電したときの各サイクルの放電容量を測定した。充電と放電時の電圧範囲は、下限が2.0 V、上限が4.5 Vおよび下限が2.0 V、上限4.3 Vで行った。

[0098] [実施例1]

遷移金属の物質収支が各工程で100%とした場合、約88 g (約0.56 mol) の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ができるように原料を計量した。遷移金属が5.6 mol/Lとなるよう、 MnSO_4 、 FeSO_4 、 H_3PO_4 、 NH_4OH 、及び純水を混合し、室温での中和反応により NH_4MnPO_4 と NH_4FePO_4 を得た。沈殿物を濾別し、純水で洗浄した後、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、及びアスコルビン酸の溶液を加え、mol比が $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{P} = 1.05 : 0.8 : 0.2 : 1.05$ となる原料仕込み比に調整された水系スラリーを得た。スラリー中の主結晶相は NH_4MnPO_4 であった。該スラリーをボールミルで混合し、凝集粒子を粉砕して粒度を調整した。

[0099] 該スラリーを180℃で3時間水熱処理し、得られたリン酸マンガン鉄リチウムを純水でヌッチェを用いて洗浄し、ケーキを得た。評価用に一部抜取り、105℃で一晩乾燥した。評価用の乾燥粉末は、XRD回折パターンのRietveld解析から、 $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{P}_{1-\beta}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq \alpha$ 、 $\beta \leq 0.2$) と3.4 wt%の不純物相 Li_3PO_4 とを含むものであった。その組成比はICP測定で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{P} = 1.00 : 0.8 : 0.2 : 0.98$ であり、5.0 wt%重量減少が熱分析で確認できたため、該反応率は95.0 wt%であった。

- [0100] 得られたケーキを解膠し、スラリーを作製後、反応率と主成分組成比の結果から、表1記載の主成分組成比になるよう、リチウム化合物及び／又はリン化合物と有機物を添加し混合した。主成分組成比はICP測定によって確認した。ここで表1記載の有機物の重量%の添加量は水熱処理後に得られたリン酸マンガ鉄リチウムのケーキを乾燥した場合に得られる固形分の量に対する値である。(第一工程)。
- [0101] 主成分組成比を調整後、大気中105℃で乾燥した。乾燥物はコーヒーマルで粉碎され、75μmで篩分けされ、凝集粒子径を制御した前駆体混合粉末を得た(第二工程)。
- [0102] 得られた焼成用前駆体混合粉末をアルミナ製坩堝に入れ、700℃、5時間、窒素雰囲気下で熱処理を施した。昇温速度を200℃/hr、N₂ガス流量を1L/minとした。その後、メノウ乳鉢で粉碎し、45μm以下になるよう篩分けを行った(第三工程)。
- [0103] 得られた粉末は微細で、炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末であった。また、ICP測定の結果、第一工程で調整したLi、Mn、Fe、Pの組成比と相違なかった。図1と2に得られた炭素複合化リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末の高倍と低倍のSEM写真(二次電子像)を示す。得られた粉末は100nm以下の一次粒子と一次粒子が凝集した十数μmの凝集粒子とで構成されていることが分かった。
- [0104] 得られた粉末の粉体特性を表2に示した。電極組成比Aで正極化し、コインセルで評価した電池特性を表3に、また、電極組成比Bでの電池特性を図3から6に示す。表3、及び図3から6に示すように、25℃の電池特性以外にも、0℃での電流負荷特性、及び、60℃におけるサイクル特性においても良好な結果が得られた。
- [0105] 以下の実施例、及び比較例の実験条件を表1に、粉体特性を表2に、電池特性を表3に記す。
- [0106] [実施例2、3]

実施例1と同仕様で得られた水熱処理、水洗後のリン酸マンガ鉄リチウ

ム粒子含有ケーキに対し、その後の工程において、表 1 記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源を変えた他は実施例 1 と同様に、乾燥、粉碎・分級、焼成、及び粉碎・分級を行い、リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を得た。表 2、3 に評価結果を示す。

[0107] [実施例 4]

実施例 1 と同仕様での水熱処理、水洗後のリン酸マンガニ鉄リチウム粒子含有ケーキを乾燥後、表 1 記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源を用いて、乾燥物に対し、7.5 wt %の水を加えて、コーヒーマイルで混合を行った。それ以降の処理は、実施例 1 記載の方法で行いリン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を得た。表 2、3 に評価結果を示す。

[0108] [実施例 5、6]

実施例 1 に記載の原料仕込み比に対し、 $Mn : Fe = 85 : 15$ と変えた他は実施例 1 と同様の水熱反応用前駆体処理、水熱処理、及び水洗を行ってケーキを得た。評価用に水洗後のサンプルの一部を抜取り、 $105^{\circ}C$ で一晩乾燥したものは、XRD 回折パターンの Rietveld 解析で $Li_{1-\alpha}Mn_{0.85}Fe_{0.15}P_{1-\beta}O_{4-\delta}$ ($0 \leq \alpha, \beta \leq 0.2$) と 4.3 wt %の不純物相 Li_3PO_4 とを含むものであることが判明した。その組成比は ICP 測定で $Li : Mn : Fe : P = 0.98 : 0.85 : 0.15 : 0.96$ であり、5.4 wt %重量減少が熱分析で確認できたため、該反応率を 94.6 wt %とした。

[0109] 得られたケーキを解膠したリン酸マンガニ鉄リチウム粒子含有スラリーに対し、表 1 記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源を変えた他は実施例 1 と同様に、乾燥、粉碎・分級、焼成、及び粉碎・分級を行い、リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末を得た。表 2、3 に評価結果を示す。

[0110] [比較例 1]

実施例 1 に記載の原料仕込み比に対し、 $Mn : Fe = 100 : 0$ と変えた他は実施例 1 と同様の水熱反応用前駆体処理、水熱処理、及び水洗を行ってケーキを得た。評価用に水洗後のサンプルの一部を抜取り、 $105^{\circ}C$ で一晩

乾燥したものは、XRD回折パターンのRietveld解析で3.0wt%の不純物相 Li_3PO_4 と $\text{Li}_{1-\alpha}\text{MnP}_{1-\beta}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq \alpha, \beta \leq 0.2$)と判明した。その組成比はICP測定で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{P}=0.98:1.00:0.0:0.96$ であり、4.8wt%重量減少が熱分析で確認できたため、該反応率を95.2wt%とした。

[0111] 得られたケーキを解膠したリン酸マンガシリチウム粒子含有スラリーに対し、表1記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源を変えた他は実施例1と同様に、乾燥、粉碎・分級、焼成及び粉碎・分級を行い、リン酸マンガシリチウム粒子粉末を得た。表2、3に評価結果を示す。電極組成比Bを用いたコインセルでは、0℃で128mAh/g (1C)の放電容量が得られ、また、60℃で62サイクル後の容量維持率は98%であった。

[0112] 得られた粉末は微細であるが、 LiMnPO_4 そのものが欠陥構造を作りにくいためか、式(1)に近い単位胞体積が得られた。一方、電池特性は非常に悪く、炭素被覆が不十分であると思われる。同時に、カーボン量が多く、凝集粒子径が小さいため、圧縮成形体密度が低下した。

[0113] [比較例2]

実施例1と同仕様で得られた水熱反応、水洗後のリン酸マンガシリチウム粒子含有ケーキに対し、表1記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源を変えた他は実施例4と同様に、該ケーキを乾燥後、リチウム化合物及び／又はリン化合物と炭素源と水を混合、再乾燥、粉碎・分級、焼成、及び粉碎・分級を行いリン酸マンガシリチウム粒子粉末を得た。表2、3に評価結果を示す。

[0114] 比較例2は添加する炭素源の量が不十分であり、表2においても残存炭素量が不十分であり、電気抵抗が高かった。そのため、電池特性も不良であった。

[0115] [比較例3と4]

実施例1と同仕様で得られた水熱反応、水洗後のリン酸マンガシリチウム粒子含有ケーキに対し、表1記載のリチウム化合物及び／又はリン化合物

と炭素源を変えた他は実施例 1 と同様に、ケーキ解膠後、混合、乾燥、粉碎・分級、焼成、及び粉碎・分級を行い、リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末を得た。表 2、3 に評価結果を示す。

[0116] 比較例 3 と 4 は組成比調整に $\text{Li}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ を用いなかったため、好ましくない不純物結晶相が生成された。その結果、該粒子の表面改質が不十分となり、十分な電池特性は得られなかったと推察している。

[0117] [比較例 5]

実施例 1 と同様にして第二工程で得られた焼成用前駆体混合粉末に対し、焼成を他の例よりも 100°C 高い 800°C で行い、粉碎・分級を行い、リン酸マンガ鉄リチウム粒子粉末を得た。表 2、3 に評価結果を示す。

[0118] 比較例 5 で得られたリン酸マンガ鉄リチウムからは不純物相の Fe_2P が検出され、オリビン構造中から Fe が低減したためか、単位胞体積は大きかった。また、該不純物相が粒子表面の改質を抑制したためか、表 3 記載の電池特性は良好とはいえないものであった。

[0119] 比較例 5 で得られたリン酸マンガ鉄リチウムを用いて電極組成 B で 0°C の電流負荷特性を測定したところ、図 3 と 4 に記載の実施例 1 の特性より遥かに下回った。また、 $2.0 \sim 4.5 \text{ V}$ 間で、 60°C の充放電サイクル試験を行ったところ、40 から 50 サイクルの間で急激に容量が低下し、60 サイクル後にはほぼ 0 となった。これは不純物相の Fe_2P が分解し、負極側で析出し、内部短絡や Li 負極表面の汚染が生じたと考えている。

[0120]

[表1]

	水熱処理				第一工程									
	組成比				リチウム化合物及びリン化合物総添加量							有機物添加量／ 水熱処理で得られた リン酸マンガンを除きリチウム	調整組成比	
					(wt%)									
	(mol比)												(mol比)	
	Li	Mn	Fe	P	LiH ₂ PO ₄	H ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	他のリチウム化合物 及びリン化合物	Li／ (Mn+Fe)	P／ (Mn+Fe)				
実施例1	1.00	0.80	0.20	0.98	88	12	0	無	0	10wt% ショ糖	1.07	1.06		
実施例2	1.00	0.80	0.20	0.98	81	0	0	LiOH・H ₂ O	19	5wt% ショ糖	1.08	1.03		
実施例3	1.00	0.80	0.20	0.98	81	0	0	LiOH・H ₂ O	19	5wt% ショ糖	1.08	1.03		
実施例4	1.00	0.80	0.20	0.98	86	14	0	無	0	5wt% ショ糖 1.5wt% カーボンブラック	1.06	1.05		
実施例5	0.98	0.85	0.15	0.96	72	0	16	LiOH・H ₂ O	12	10wt% クエン酸 10wt% エチレンジグリコール	1.08	1.02		
実施例6	0.98	0.85	0.15	0.96	78	0	0	Li ₂ CO ₃	22	10wt% ポリビニルアルコール	1.08	1.03		
比較例1	0.98	1.00	0.00	0.96	100	0	0	無	0	7wt% カーボンブラック + 1wt% ポリビニルアルコール	1.01	1.00		
比較例2	1.00	0.80	0.20	0.98	88	12	0	無	0	0.8wt% ショ糖	1.07	1.06		
比較例3	1.00	0.80	0.20	0.98	0	0	29	NH ₄ H ₂ PO ₄	71	10wt% ショ糖	1.06	1.05		
比較例4	1.00	0.80	0.20	0.98	0	0	0	LiPO ₃	100	10wt% ショ糖	1.02	1.00		
比較例5	1.00	0.80	0.20	0.98	0	0	0	無	0	10wt% ショ糖	1.00	0.96		

[0121] [表2]

	BET 比表面積 (m^2/g)	残存炭素量 (wt%)	残存硫黄量 (wt%)	式(1)の単位 胞体積 V_{uc} に對 する割合 (%)	不純物 結晶相	結晶子サイズ (nm)	凝集粒子 メジアン径 (μm)	圧縮成型体 密度 (g/cc)	粉体電気 抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例1	20.5	3.2	0.024	99.877	無	79	15	1.9	5
実施例2	21.5	1.9	0.024	99.887	0.4wt% Li_3PO_4	89	13	2.0	98
実施例3	22.3	3.0	0.027	99.893	0.2wt% Li_3PO_4	80	10	1.9	55
実施例4	21.9	4.1	0.034	99.947	無	83	26	1.9	27
実施例5	16.7	1.4	0.025	99.937	2.4wt% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	95	22	2.1	8.4×10^2
実施例6	18.3	2.5	0.029	99.917	0.6wt% Li_3PO_4	84	18	1.9	19
比較例1	35.8	6.9	0.021	100.013	無	95	7	1.7	93
比較例2	12.9	0.6	0.026	99.893	無	106	12	2.2	2.1×10^4
比較例3	16.3	3.7	0.024	99.883	1.6wt% Li_3PO_4 1.5wt% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	78	23	2.2	7.8×10^4
比較例4	26.7	3.5	0.037	100.003	4.5wt% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	72	28	1.9	9.9×10^4
比較例5	21.6	2.2	0.043	100.06	1.4wt% Li_3PO_4 1.1wt% Fe_2P	75	19	2.0	2.8×10^3

[0122] [表3]

	正極密度	25°C放電容量(mAh/g)		
	(g/cc)	0.1C	1C	5C
実施例1	2.1	158	148	132
実施例2	2.1	158	150	128
実施例3	2.1	150	140	124
実施例4	2.1	163	153	124
実施例5	2.1	161	151	129
実施例6	2.0	160	151	125
比較例1	1.8	12	7	2
比較例2	2.3	53	23	8
比較例3	2.3	147	137	110
比較例4	2.0	145	135	107
比較例5	2.3	140	135	118

[0123] 以上の結果から本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法は、低コストで、環境負荷の少ない製法である。また、本発明に係る炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末は、高充填性の正極シートを作製することが可能であり、それを用いた二次電池は25°C、及び0°Cにおける電流負荷特性においても高容量が得られることが確認された。同時に60°Cの高温充放電サイクル試験の結果、98%以上の容量維持率も確認できた。

産業上の利用可能性

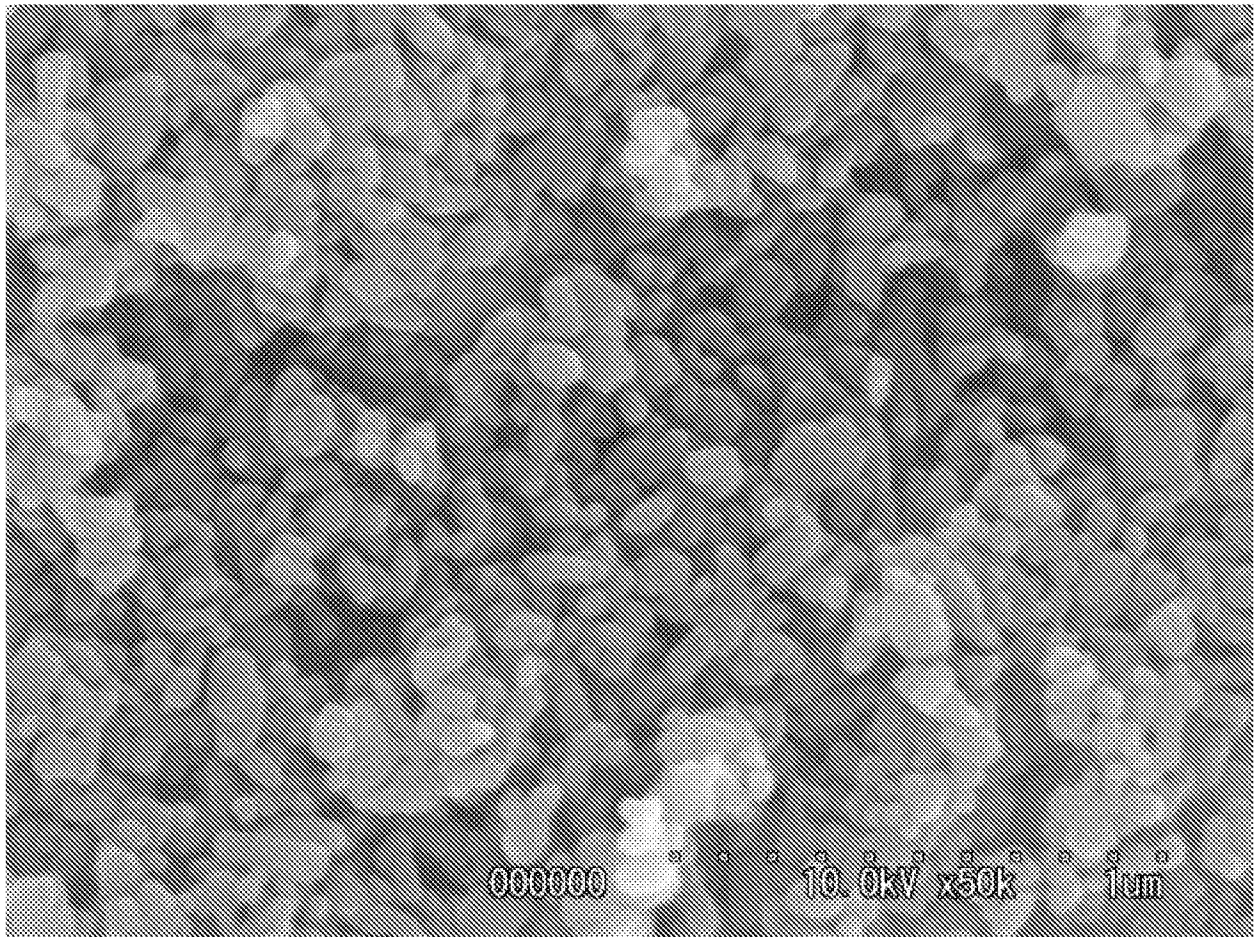
[0124] 本発明は低コストで、環境負荷の少ない製法で作製されたオリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガ酸鉄リチウム粒子粉末を二次電池正極活物質として用いることで、体積当りのエネルギー密度が高く、低温の高電流負荷特性においても高容量が得られ、高温のサイクル特性においても容量維持率が高い非水溶媒系二次電池を得ることができる。

請求の範囲

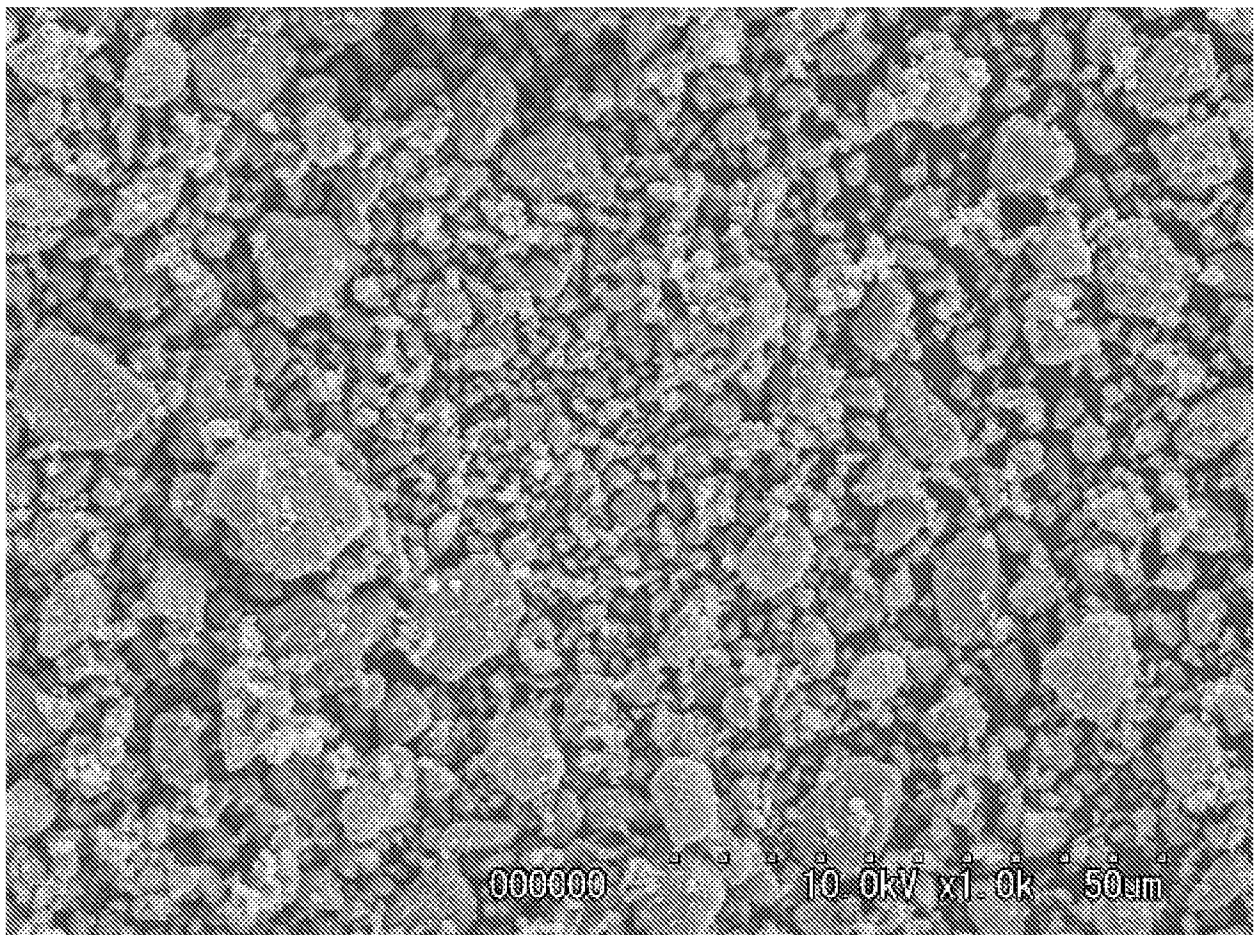
- [請求項1] オリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム ($Mn : Fe = 0.98 : 0.02 \sim 0.50 : 0.50$ mol比) 粒子粉末の製造方法において、水熱処理によって生成されたオリビン型構造のリン酸マンガニ鉄リチウムとリチウム化合物及び／又はリン化合物と、有機物とを含む水系懸濁液又は含水物を得る第一工程、第一工程で得られた水系懸濁液又は含水物を乾燥して焼成用前駆体混合粉末を得る第二工程、第二工程で得られた焼成用前駆体混合粉末を焼成する第三工程からなる炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法であって、第一工程における水系懸濁液又は含水物がmol比で $0.98 \leq Li / (Mn + Fe) \leq 1.20$ 、 $0.98 \leq P / (Mn + Fe) \leq 1.20$ 、 $P \leq Li$ を満たし、且つ、リチウム化合物及び／又はリン化合物の60wt%以上が $Li_{1-y}H_{2+y}PO_4$ ($0 \leq y \leq 1$) であり、前記有機物が水熱処理後のリン酸マンガニ鉄リチウムに対して1～20wt%であるオリビン型構造の炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [請求項2] 炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第一工程において、有機物が水可溶性の有機物である請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第一工程において、有機物がヒドロキシ基 ($-OH$) 又はカルボキシル基 ($-COOH$) を含む多価アルコール、糖、又は有機酸に属する有機物である請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末の製造方法の第二工程における乾燥温度が40℃～250℃である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載された製造方法によって得られる炭素複合化リン酸マンガニ鉄リチウム粒子粉末。

[請求項6] 請求項 5 に記載の炭素複合化リン酸マンガン鉄リチウム粒子粉末を用いて作製した非水電解質二次電池。

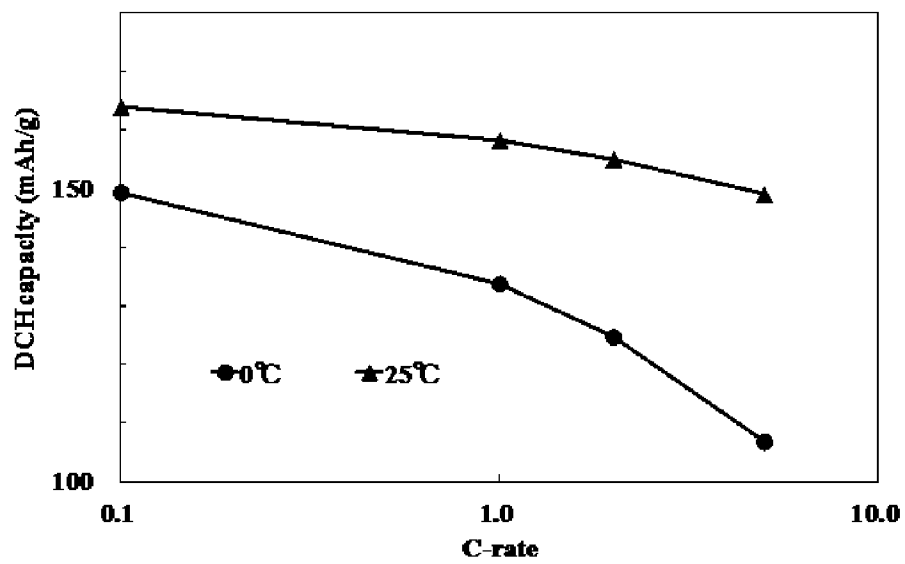
[図1]



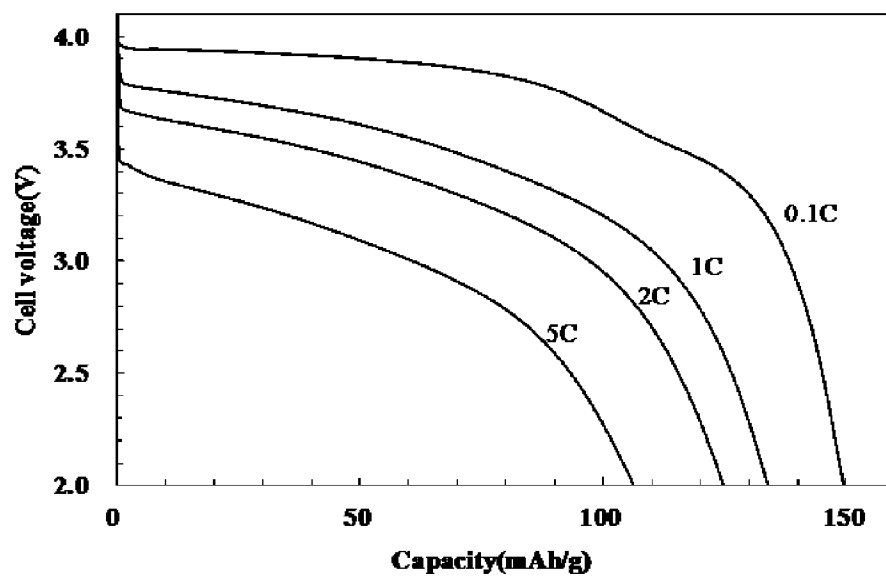
[図2]



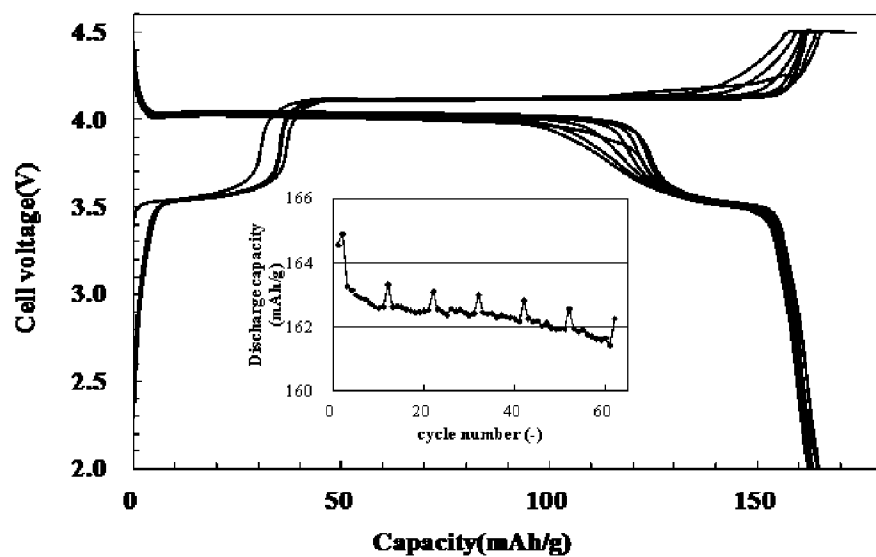
[図3]



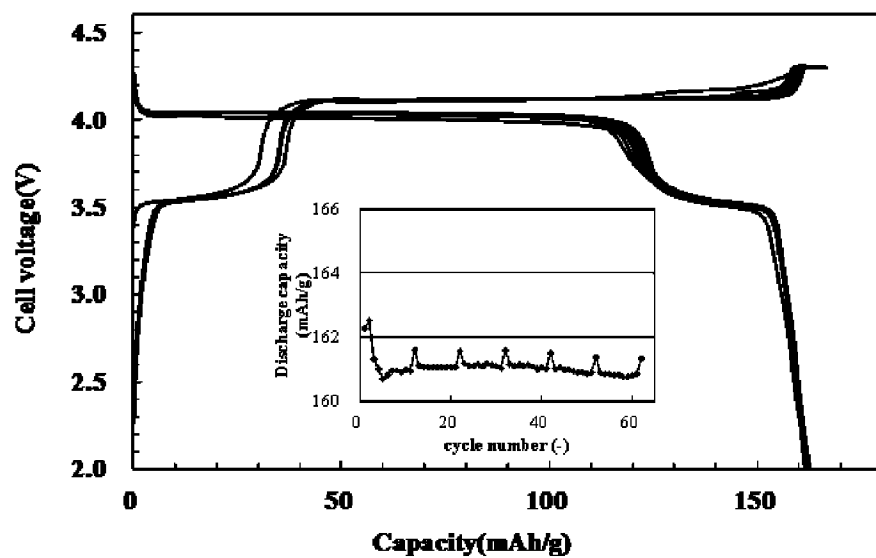
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, C01B25/45, C01B31/02, H01M4/36

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	JP 2011-213587 A (Toda Kogyo Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1, 5, 9; paragraphs [0049] to [0055], [0102] to [0108] & WO 2011/115211 A1 & CN 102781827 A & KR 10-2013-0057414 A	1-6
Y	JP 2011-100592 A (Tayca Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraph [0077] (Family: none)	1-6

☒ 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
16 October, 2013 (16.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-506362 A (LG Chem, Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 19; paragraph [0072] & JP 2012-506611 A & US 2010/0233540 A1 & US 2011/0287315 A1 & EP 2339675 A2 & EP 2360117 A2 & WO 2010/047524 A2 & WO 2010/047552 A2 & KR 10-2010-0044713 A & KR 10-2010-0044727 A & CA 2741042 A1 & CA 2741081 A1 & CN 102186768 A & CN 102187502 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58, C01B25/45, C01B31/02, H01M4/36

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	JP 2011-213587 A（戸田工業株式会社）2011.10.27, 【請求項1】、 【請求項5】、【請求項9】、【0049】－【0055】、【0102】 －【0108】 & WO 2011/115211 A1 & CN 102781827 A & KR 10-2013-0057414 A	1-6
Y	JP 2011-100592 A（テイカ株式会社）2011.05.19, 【0077】（フ ァミリーなし）	1-6

☒ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 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）

小野 久子

4 G

4 0 3 5

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
Y	JP 2012-506362 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2012.03.15, 【請求項19】、【0072】 & JP 2012-506611 A & US 2010/0233540 A1 & US 2011/0287315 A1 & EP 2339675 A2 & EP 2360117 A2 & WO 2010/047524 A2 & WO 2010/047552 A2 & KR 10-2010-0044713 A & KR 10-2010-0044727 A & CA 2741042 A1 & CA 2741081 A1 & CN 102186768 A & CN 102187502 A	1-6