

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月23日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/107039 A1

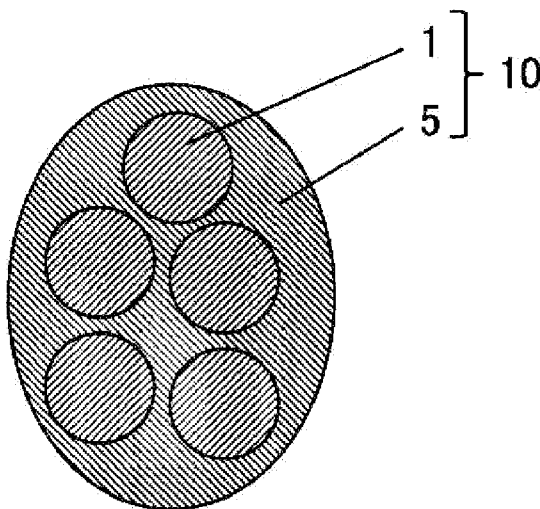
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054486
- (22) 国際出願日: 2010年3月17日(17.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-064284 2009年3月17日(17.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 栗野 英和(AWANO Hidekazu) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 Tokyo (JP). 多賀 一矢(TAGA Kazuya) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM PHOSPHORUS COMPLEX OXIDE-CARBON COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING SAME, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムリン系複合酸化物炭素複合体、その製造方法、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a lithium phosphorus complex oxide-carbon composite which has high electrode density and is capable of improving the rate characteristics of a lithium secondary battery. Specifically disclosed is a lithium phosphorus complex oxide-carbon composite which is characterized by being an aggregate of lithium phosphorus complex oxide particles represented by general formula (1), said lithium phosphorus complex oxide particles aggregating via a conductive carbon material. The lithium phosphorus complex oxide-carbon composite is also characterized in that the aggregate has an average particle diameter of 1-30 μm and a tap density of not less than 0.8 g/cm^3 . General formula (1): LiMPO_4 (In the formula, M represents one or more metal elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Co, Ni and V.)

(57) 要約: 電極密度が高く、且つ、リチウム二次電池のレート特性を高くすることができるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を提供すること。一般式(1): LiMPO_4 (1) (式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)

で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が1~30 μm であり、該凝集体のタップ密度が0.8 g/cm^3 以上であることを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

WO 2010/107039 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムリン系複合酸化物炭素複合体、その製造方法、リチウム二次電池
用正極活物質及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体、その製造方法及びそれを用いるリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、コバルト酸リチウム系複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池に関する研究開発が活発に進められており、これまでに多くの提案がなされている。

[0003] しかしながら、Coは地球上に偏在し、希少な資源であるため、コバルト酸リチウムに代わる新たな正極活物質として、例えば、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMPO_4 (Mは、Fe、Mn、Co、Ni及びVから選ばれる少なくとも1種の金属元素)等の開発が進められている。

[0004] 特に、 LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位状態で、電気化学的に脱ドーブ可能なLiを、Fe原子1個당りに1個含んでいるので、コバルト酸リチウムに代わる新たなリチウム二次電池の正極活物質としての期待は大きい。

[0005] この LiFePO_4 を初めとするオリビン構造を有する化合物は、電子伝導性が非常に低いため、導電性炭素材料と併用して、リチウム複合酸化物炭素複合体として用いることが検討されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-75364号公報（特許請求の範囲）
特許文献2：特開2003-292308号公報（特許請求の範囲）
特許文献3：特開2003-292309号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

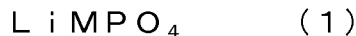
- [0007] ところが、従来の方法で製造されるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、 LiMPO_4 と嵩高い導電性炭素材料との混合物、又は LiMPO_4 の表面が単に嵩高い導電性炭素材料で被覆された複合体であったため、得られるリチウムリン系複合酸化物と導電性炭素材料との混合物又はリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、電極密度が低かった。また、これらの正極活物質には、更なるレート特性の向上が求められている。
- [0008] 従って、本発明の目的は、電極密度が高く、且つ、リチウム二次電池のレート特性を高くすることができるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記従来技術における課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、（１）リチウムリン系複合酸化物を得る際に、それらの原料を導電性炭素材料又はその前駆体と共に混合し、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ と低温で焼成することにより、微細なリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆された複合体が得られること、（２）得られた複合体を、メカノケミカル処理して、複数の複合体に機械的エネルギーを加えることにより、圧縮しながら凝集させ、得られる凝集体の平均粒子径を $1\sim 30\mu\text{m}$ 且つタップ密度を 0.8 g/cm^3 以上とすることで、微細なリチウムリン系複合酸化物粒子が緻密な導電性炭素材料を介して凝集している凝集体を得ることができること、（３）このような凝集体であるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、電極密度が高く、リチウム二次電池のレート特性を高くすることができる

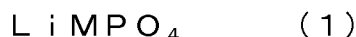
こと等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明（１）は、下記一般式（１）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、該凝集体のタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上であることを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を提供するものである。

[0011] また、本発明（２）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料源と、を混合し、原料混合物（a）を得る原料混合工程（a）と、該原料混合物（a）を加圧成型して、該原料混合物（a）の加圧成型体を得る加圧成型工程（a）と、該原料混合物（a）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成して、下記一般式（１）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆された複合体（a）を得る焼成工程（a）と、凝集体の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 且つタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上となるまで、該複合体（a）をメカノケミカル処理して、前記一般式（１）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料介して凝集している凝集体（a）を得る造粒工程（a）と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法を提供するものである。

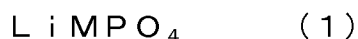
[0012] また、本発明（３）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し、第１原料混合物（b１）を得る第１原料混合工程（b）と、該第１原料混合物（b１）に、導電性炭素材料を混合して、第２原料混合物（b２）を得る第２原料混合工程（b）と、該第２原料混

合物（b2）を加圧成型して、該第2原料混合物（b2）の加圧成型体を得る加圧成型工程（b）と、該第2原料混合物（b2）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式（1）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（b）を得る焼成工程（b）と、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタッパ密度が0.8g/cm³以上となるまで、該複合体（b）をメカノケミカル処理して、下記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（b）を得る造粒工程（b）と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法を提供するものである。

[0013] また、本発明（4）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し、原料混合物（c）を得る原料混合工程（c）と、該原料混合物（c）を加圧成型して、該原料混合物（c）の加圧成型体を得る加圧成型工程（c）と、該原料混合物（c）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式（1）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（c）を得る焼成工程（c）と、該複合体（c）に、更に、導電性炭素材料を混合し、次いで、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタッパ密度が0.8g/cm³以上となるまで、該複合体（c）と該導電性炭素材料との混合物をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（c）を得る造粒工程（c）と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法を提供するものである。

[0014] また、本発明（５）は、本発明（１）のリチウムリン系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供するものである。

[0015] また、本発明（６）は、本発明（１）のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を、リチウム二次電池用正極活物質として用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電極密度が高く、且つ、リチウム二次電池のレート特性を高くすることができるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] リチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体の模式的な断面図である。

[図2] リチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体の模式的な断面図である。

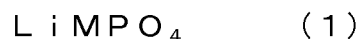
[図3] 実施例１で得られた凝集体（Ａ２）の電子顕微鏡写真である。

[図4] 実施例１で得られた凝集体（Ａ２）のＸ線回折チャートである。

[図5] 比較例３で得られた攪拌処理物（ｃ２）の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、下記一般式（１）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が１～３０μmであり、該凝集体のタップ密度が０．８g/cm³以上であるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体である。

[0019] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の構造について、図１及び図２を参照して説明する。

[0020] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、先ず、リチウム源と、

リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源と、を混合して得られる原料混合物（a）を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、図1に示すようなリチウムリン系複合酸化物粒子1が導電性炭素材料（a1）2で被覆されている複合体（a）3を得、次いで、得られた複合体（a）3を、メカノケミカル処理して、複数の複合体（a）3を圧縮しながら凝集させることにより得られる、図2に示すような複数のリチウムリン系複合酸化物粒子1が緻密な導電性炭素材料（a2）5を介して凝集している凝集体（a）10である。なお、図1は、原料混合物（a）を焼成することにより得られる複合体（a）3の模式的な断面図であり、また、図2は、複合体（a）をメカノケミカル処理することにより得られる凝集体（a）10、すなわち、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の模式的な断面図である。

[0021] 図1中、複合体（a）3のリチウムリン系複合酸化物粒子1は、原料混合物（a）を500～900℃と低温で焼成して得られたものなので、微細な粒子である。そして、複合体（a）3は、この微細なリチウムリン系複合酸化物粒子1の表面が、導電性炭素材料（a1）2により被覆されているリチウムリン系複合酸化物炭素複合体である。複合体（a）3において、導電性炭素材料（a1）2は、リチウムリン系複合酸化物粒子1より粒径の小さい粉末状の導電性炭素材料の集合体、又は導電性炭素材料が一体となった被膜である。つまり、導電性炭素材料（a1）2は、多数の粉末状の導電性炭素材料が、リチウムリン系複合酸化物粒子1の表面に層状に積層したもの、又はリチウムリン系複合酸化物粒子1の表面を被覆する膜状の導電性炭素材料である。

[0022] 図2中、凝集体（a）10は、複合体（a）3をメカノケミカル処理することにより、複数の複合体（a）3に、圧縮力、せん断力等の機械的エネルギーが加えられることで、複数の複合体（a）3が圧縮されつつ凝集した凝集体である。このとき、メカノケミカル処理により、導電性炭素材料（a1）は、強く圧縮されるため、緻密な導電性炭素材料（a2）5となる。つまり、凝集体（a）10は、複数の微細なリチウムリン系複合酸化物粒子1が

、導電性炭素材料（a 1）2の圧縮物、つまり、緻密な導電性炭素材料（a 2）5を介して強固に凝集している凝集体である。また、凝集体（a）10では、複合体（a）2のように、表面にのみ導電性炭素材料が存在するのではなく、凝集体の内部にも導電性炭素材料が存在している。

[0023] なお、原料混合物（a）を焼成して複合体（a）3を得る際に、原料同士の反応性を高めるために、原料混合物（a）を加圧成型するので、導電性炭素材料（a 1）2は、加圧成型の際に加圧した程度の力で圧縮されている。そのため、原料となる導電性炭素材料源の密度に比べ、導電性炭素材料（a 1）2の密度は高い。しかし、この加圧成型の際に加えられる力は、後の工程のメカノケミカル処理により加えられる力に比べ小さい。よって、複合体（a）3の表面に被覆されている導電性炭素材料（a 1）2の密度は、凝集体（a）10中の導電性炭素材料（a 2）5の密度に比べ、小さい。

[0024] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子は、凝集体中に存在する微細なりチウムリン系複合酸化物粒子である。

[0025] 前記一般式（1）中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。Mは1種単独でも2種以上の組み合わせであってもよい。このうち、Feが、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を正極活物質とするリチウム二次電池の作動電圧が、コバルト酸リチウム系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の作動電圧に近くなり、適切な電圧を保持できる点で好ましい。

[0026] 導電性炭素材料としては、具体的には、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等の天然黒鉛並びに人工黒鉛等の黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維などが挙げられ、これらのうち、ケッチェンブラックが好ましい。導電性炭素材料は、これらのうちの1種単独でも、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0027] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る導電性炭素材料は、導電性炭素材料の前駆体が、不活性ガス雰囲気中、500～900℃、好ましくは550～700℃で焼成されることにより得られたものであってもよい。導電性炭素材料の前駆体は、不活性ガス雰囲気中、500～900℃、好ましくは550～700℃で焼成されることにより、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る導電性炭素材料に変換されるものであればよい。導電性炭素材料の前駆体としては、例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ；乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油の石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素；フェナジン、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン；ポリ塩化ビニル；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマー、及びこれらの不溶化処理品；含窒素性のポリアクリロニトリル；ポリピロール等の有機高分子；含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子；でんぷん、セルロース、リグニン、マンナン、ポリガラクトウロン酸、キチン、キトサン、サッカロース、スクロース等の糖類などの天然高分子；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられ、これらのうち、糖類が好ましい。導電性炭素材料の前駆体は、これらのうちの1種単独でも、2種以上の組み合わせであってもよい。なお、導電性炭素材料の前駆体には、不活性ガス雰囲気中で焼成されることにより、多数の微細な粒状の導電性炭素材料になり、リチウムリン系複合酸化物粒子の表面に層状に積層するものと、リチウムリン系複合酸化物粒子の表面を被覆する膜状の導電性炭素材料となるものがある。

[0028] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る凝集体の平均粒子径は、レーザー光散乱法により求められる平均粒子径であり、1～30 μm 、好ましくは1～20 μm である。凝集体の平均粒子径が、上記範囲未満だと

、リチウム二次電池のレート特性が低くなり、また、上記範囲を超えると、レート特性が低くなる。

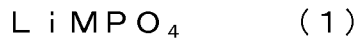
[0029] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る凝集体のタップ密度は、 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは $0.8 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは $0.9 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ である。本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体中の導電性炭素材料（図2中の符号5の導電性炭素材料（a2））は、導電性炭素材料（図1中の符号2の導電性炭素材料（a1））が圧縮されたものなので、緻密な導電性炭素材料である。本発明では、凝集体のタップ密度が、上記範囲内にあるということは、導電性炭素材料が、圧縮された緻密な導電性炭素材料であることを意味する。一方、メカノケミカル処理されていないようなもの、例えば、図1中の複合体（a）3は、それを被覆している導電性炭素材料（a）2の密度が低いので、複合体（a）3のタップ密度は、上記範囲より小さくなる。そして、凝集体のタップ密度が上記範囲内にあることにより、正極活物質の電極密度が高くなり、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0030] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体では、凝集体中に存在する前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径（図2中の符号1のリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径）は、走査型電子顕微鏡（SEM）により求められる平均粒子径であり、好ましくは $10 \sim 500 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 300 \text{ nm}$ である。凝集体中に存在する前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径が、上記範囲内にあることにより、リチウム二次電池のレート特性が高く、且つ、充放電容量が高くなる。一方、凝集体中に存在するリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径が、上記範囲未満だと、リチウム二次電池のレート特性が低くなり易く、また、上記範囲を超えると、リチウム二次電池の充放電容量が低くなり易い。なお、凝集体中に存在する前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径は、以下のようにして得られる。まず、凝集体を走査型電子顕微鏡写真（SEM）で観察し、

得られたSEM写真により、凝集体の内部に存在するリチウムリン系複合酸化物粒子の1個1個の粒子径を測定し、更に、任意に選択した20個の凝集体について、同様に、凝集体の内部に存在するリチウムリン系複合酸化物の1個1個の粒子径を測定する。次いで、それらの全ての粒子径を平均して、平均粒子径を算出する。

- [0031] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体において、凝集体中の導電性炭素材料の含有量は、炭素原子換算で、好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1～10質量%である。凝集体中の導電性炭素材料の含有量が、上記範囲内にあることにより、リチウム二次電池の電池容量が高く且つその容量低下も少なくなる。一方、凝集体中の導電性炭素材料の含有量が、上記範囲未満だと、リチウム二次電池の電池容量が低くなり易く、また、上記範囲を超えると、リチウム二次電池の容量低下が多くなり易い。なお、本発明において、導電性炭素材料の含有量は、TOC全有機炭素計（島津製作所製TOC-5000A等）にて測定することにより求められる。
- [0032] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体において、凝集体の電極密度は、電極当たりの容量が高くなる点で、好ましくは 2.8 g/cm^3 以上、特に好ましくは $2.9 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ である。
- [0033] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体において、凝集体のBET比表面積は、電極塗布性が高くなる点で、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [0034] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、以下に示す本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法により、好適に製造される。
- [0035] 本発明の第一の形態のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（以下、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（1）とも記載する。）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料源と、を含有する原料混合物（a）を得る原料混合工程（a）と、該原料混合物（a）を加圧成型して、該原料混合物（a）の加圧成型体を得る加圧成

型工程（a）と、該原料混合物（a）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式（1）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（a）を得る焼成工程（a）と、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタップ密度が0.8g/cm³以上となるまで該複合体（a）をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（a）を得る造粒工程（a）と、を有するリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法である。

[0036] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（1）に係る原料混合工程（a）は、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源と、を含有する原料混合物（a）を得る工程である。

[0037] 原料混合工程（a）に係るリチウム源としては、他の原料と反応することにより、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物を生成するような、リチウム元素を有する化合物であれば、特に制限されず、水酸化リチウム、炭酸リチウム等の無機リチウム塩、シュウ酸リチウム、酢酸リチウム等の有機リチウム塩が挙げられる。原料混合工程（a）に係るリン源としては、他の原料と反応することにより、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物を生成するような、リン元素を有する化合物であれば、特に制限されず、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸トリエチル、リン酸2-エチルヘキシルジフェノール等のリン酸エステルが挙げられる。原料混合工程（a）に係るFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素源（M金属元素源）としては、他の原料と反応することにより、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物を生成するような、M金属元素を有する化合物であれば、特に制限されず、M金属元素を有するシュウ酸塩、酢酸塩、

酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。例えば、M金属元素がFeの場合、M金属元素源としては、シュウ酸鉄、酢酸鉄、酸化鉄、水酸化鉄、炭酸鉄、硫酸鉄、硝酸鉄等が挙げられる。また、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法においては、リチウム源とリン源を兼ねる化合物と、リン源とM金属元素源とを兼ねる化合物との組み合わせが、反応操作が容易となり、工程を簡素化できる点で、好ましい。このようなリチウム源とリン源を兼ねる化合物としては、リン酸リチウムが挙げられ、また、このようなリン源とM金属元素源とを兼ねる化合物としては、M金属元素を有するリン酸塩が挙げられる。

[0038] 原料混合工程（a）に係るリチウム源、リン源及びM金属元素源の平均粒子径は、均一な混合物が得られる点で、好ましくは100 μ m以下、特に好ましくは0.1～100 μ mである。また、原料混合工程（a）に係るリチウム源、リン源及びM金属元素源は、高純度のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を得るために、できる限り高純度であることが好ましい。

[0039] 原料混合工程（a）に係る導電性炭素材料源は、導電性炭素材料又は導電性炭素材料の前駆体である。原料混合工程（a）の導電性炭素材料源に係る導電性炭素材料は、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る導電性炭素材料と同様である。また、原料混合工程（a）の導電性炭素材料源に係る導電性炭素材料の前駆体は、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に係る導電性炭素材料の前駆体と同様である。

[0040] 原料混合工程（a）に係る導電性炭素材料源は、1種又は2種以上の導電性炭素材料、1種又は2種以上の導電性炭素材料の前駆体、1種又は2種以上の導電性炭素材料と1種又は2種以上の導電性炭素材料の前駆体との組み合わせであってもよい。そして、導電性炭素材料源は、レート特性が高くなる点で、1種又は2種以上の導電性炭素材料と1種又は2種以上の導電性炭素材料の前駆体との組み合わせが好ましく、ケッチェンブラックと糖類との組み合わせが特に好ましい。

[0041] 原料混合工程（a）の導電性炭素材料源に係る導電性炭素材料の平均粒子

径は、好ましくは $1.0 \sim 50.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である。導電性炭素材料の平均粒子径が上記範囲内にあることにより、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を正極活物質とした場合の電極密度が高くなる。

[0042] 原料混合工程(a)の導電性炭素材料源に係る導電性炭素材料のBET比表面積は、均一な混合物が得られる点で、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $100 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0043] 原料混合工程(a)において、リチウム源とリン源との混合割合は、放電容量が高くなる点で、Li原子/P原子のモル比が $0.8 \sim 1.2$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ であることが特に好ましい。原料混合工程(a)において、リン源とM金属元素源の混合割合は、放電容量が高くなる点で、Li原子/P原子のモル比が $0.8 \sim 1.2$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ であることが特に好ましい。

[0044] 原料混合工程(a)において、導電性炭素材料源の混合量は、正極活物質の酸化が防止され且つリチウム二次電池の容量が高くなる点で、造粒工程(a)を行い得られる凝集体(a)中の炭素原子の含有量が、 $0.5 \sim 10$ 質量%となる量が好ましく、 $1 \sim 10$ 質量%となる量が特に好ましい。なお、焼成工程(a)での焼成する際に、導電性炭素材料源の炭素の一部が揮散するため、焼成温度等を考慮して、造粒工程(a)を行い得られる凝集体(a)中の炭素原子の含有量が上記範囲内となるように、原料混合工程(a)での導電性炭素材料源の混合量を調節する。

[0045] 原料混合工程(a)において、原料混合物(a)を得る方法としては、特に制限されず、例えば、溶媒を用いずに、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源とを、混合する乾式混合、溶媒を用いて、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源とを、溶媒に溶解又は分散させて混合する湿式混合が挙げられる。なお、導電性炭素材料源が導電性炭素材料の場合、導電性炭素材料を溶媒中に均一に分散させることが困難となる場合があるため、この場合は、乾式混合が好ましい。なお、原料

混合工程（a）では、先に、リチウム源と、リン源と、M金属元素源とを混合してから、次いで、これらに、導電性炭素材料源を混合してもよく、また、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源と、を一度に混合してもよい。

[0046] 原料混合工程（a）において、乾式混合を行う方法としては、リチウム源、リン源、M金属元素源及び導電性炭素材料源を、粒状媒体が高速で流動することで強力なせん断力及び摩擦力が作用する機械的手段で混合する方法が挙げられる。乾式混合に用いられる混合装置としては、例えば、転動ボールミル、振動ミル、遊星ミル、媒体攪拌ミル等が挙げられる。これらの混合装置では、混合装置内の混合容器中に、ボール、ビーズ等の粉碎媒体を入れて、それらと共に原料混合物（a）を混合することで、粒状媒体のせん断力及び摩擦力により、原料混合物（a）は粉碎されながら混合される。

[0047] 乾式混合を行うための混合装置に係る粒状媒体の粒子径は、好ましくは0.1～25mmである。また、乾式混合を行うための混合装置に係る粒状媒体の材質は、ジルコニア、アルミナ等のセラミックスビーズであることが、硬度が高く摩耗に強く且つ材料の金属汚染が防止される点で好ましい。

[0048] 乾式混合を行うための混合装置内の混合容器中の粒状媒体の充填量（充填容積）は、混合容器内の容積の50～90%が適切である。

[0049] 原料混合工程（a）において、湿式混合を行う方法としては、導電性炭素材料の前駆体を溶媒に溶解させた溶液に、リチウム源、リン源及びM金属元素源を加え、これらを混合する方法、リチウム源、リン源及びM金属元素源を溶媒に分散させ、次いで、導電性炭素材料の前駆体を加え、これらを混合する方法等が挙げられる。湿式混合に係る溶媒としては、導電性炭素材料の前駆体の種類にもよるが、水、テトラヒドロフラン、アセトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、トルエン、キシレン、ベンゼン等の炭化水素類などが挙げられ、これらは、1種単独でも、2種以上の組み合わせでもよい。導電性炭素材料の前駆体を溶媒に溶解させた溶液に、リチウム源、リ

ン源及びM金属元素源を混合して得られるスラリー中のリチウム源、リン源及びM金属元素源の固形分濃度は、好ましくは10～50質量%、特に好ましくは10～40質量%である。湿式混合に用いられる混合装置としては、乾式混合に用いられる混合装置が挙げられる。

[0050] 湿式混合を行うための混合装置に係る粉砕媒体の粒子径は、好ましくは1～25mmである。また、湿式混合を行うための混合装置に係る粉砕媒体の材質は、ジルコニア、アルミナ等のセラミックスビーズであることが、硬度が高く摩耗に強く且つ材料の金属汚染が防止される点で好ましい。

[0051] なお、原料混合工程(a)において、湿式混合で混合を行う場合は、混合を行った後、得られたスラリーを、50～150℃で加熱すること、好ましくは50～150℃の減圧下で加熱すること、又は噴霧乾燥することにより、スラリー中から、溶媒を除去し、原料混合物(a)を得る。

[0052] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法(1)に係る加圧成型工程(a)は、原料混合物(a)を加圧成型して、原料混合物(a)の加圧成型体を得る工程である。

[0053] 加圧成型工程(a)において、原料混合物(a)を加圧成型する際の加圧力は、プレス機の種類、原料混合物(a)の量により異なるが、通常5～200MPa、好ましくは20～200MPaである。加圧成型に用いるプレス機としては、ハンドプレス機、打錠機、ブリケットマシン、ローラーコンパクター等が挙げられる。

[0054] 加圧成型工程(a)で、原料混合物(a)を加圧して成型することにより、後段の焼成工程(a)での原料の反応性が高められる。

[0055] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法(1)に係る焼成工程(a)は、原料混合物(a)の加圧成型体を、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中、500～900℃、好ましくは550～700℃で焼成して、前記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体(a)を得る工程である。

[0056] 焼成工程(a)において、原料混合物(a)の加圧成型体を焼成する際の

焼成温度が、上記範囲内であることにより、凝集体（a）中の前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子を微細にすること、好ましくは前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径を10～500nmとすること、特に好ましくは前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径を10～300nmとすることができる。一方、原料混合物（a）の加圧成型体を焼成する際の焼成温度が、上記範囲未満であると、反応が十分に進行せず、未反応物が残留し、また、上記範囲を超えると、リチウムリン系複合酸化物粒子同士の焼結が起こり、リチウムリン系複合酸化物粒子の粒径が大きくなり過ぎる。焼成工程（a）において、原料混合物（a）の加圧成型体を焼成する際の焼成時間は、好ましくは2～20時間、特に好ましくは5～10時間である。

[0057] 焼成工程（a）において、一度、原料混合物（a）の加圧成型体の焼成を行った後の焼成物を粉砕し、再度、粉砕物の焼成を行ってもよい。

[0058] 焼成工程（a）において、原料混合物（a）の加圧成型体を焼成した後、焼成物の冷却を行うが、このような冷却を、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0059] 焼成工程（a）を行い得られる焼成物は、図1で示されるような、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（a）である。本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（1）では、造粒工程（a）を行う前に、複合体（a）を粉砕してもよく、造粒工程（a）を行う前に、複合体（a）を粉砕することが、タップ密度が高い凝集体（a）が得られる点で好ましい。

[0060] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（1）に係る造粒工程（a）は、凝集体の平均粒子径が1～30 μ m且つタップ密度が0.8g/cm³以上となるまで、複合体（a）をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（a）を得る工程である。

[0061] 造粒工程（a）に係るメカノケミカル処理は、複合体（a）に圧縮力、せ

ん断力、摩擦力、延伸力等の機械的エネルギーを加える処理である。そして、複合体（a）に機械的エネルギーが加えられることにより、複数の複合体（a）が圧縮されつつ凝集するため、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が緻密な導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（a）が得られる。

[0062] メカノケミカル処理を行うための装置としては、例えば、「メカノヒュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）」、「ノビルタ（ホソカワミクロン社製）」等の、被処理体に圧縮力とせん断力とを同時に作用させることができる圧縮力せん断式乾式装置が挙げられる。また、メカノケミカル処理を行うための装置としては、他には、例えば、「ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械社製）」が挙げられる。

[0063] このような圧縮力せん断式乾式装置でメカノケミカル処理を行う際の処理条件としては、以下の条件が挙げられる。ローターの周速度は、 $30 \sim 100 \text{ m/s}$ 、好ましくは $30 \sim 80 \text{ m/s}$ である。処理温度は 100°C 以下、好ましくは $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ である。処理雰囲気は、不活性雰囲気が好ましい。

[0064] そして、造粒工程（a）では、メカノケミカル処理の処理装置や処理条件を適宜選択して、例えば、装置の種類や、ローターの周速度、処理時間等を調節して、得られる凝集体（a）の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 且つタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上となるまで、複合体（a）のメカノケミカル処理を行う。

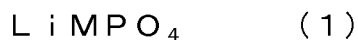
[0065] 凝集体（a）の平均粒子径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。凝集体（a）の平均粒子径が、上記範囲未満だと、リチウム二次電池のレート特性が低くなり、また、上記範囲を超えると、レート特性が低くなる。

[0066] 凝集体（a）のタップ密度は、 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは $0.8 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは $0.9 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ である。凝集体（a）のタップ密度が上記範囲内にあることにより、正極活物質の電極密度

が高くなり、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0067] このように、造粒工程（a）を行うことにより、凝集体（a）を得ることができる。本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（1）では、造粒工程（a）後、得られた凝集体（a）を粉砕及び分級する。

[0068] 本発明の第二の形態のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（以下、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（2）とも記載する。）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し第1原料混合物（b1）を得る第1原料混合工程（b）と、該第1原料混合物（b1）に、導電性炭素材料を混合して、第2原料混合物（b2）を得る第2原料混合工程（b）と、該第2原料混合物（b2）を加圧成型して、該第2原料混合物（b2）の加圧成型体を得る加圧成型工程（b）と、該第2原料混合物（b2）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式（1）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（b）を得る焼成工程（b）と、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタップ密度が0.8g/cm³以上となるまで、該複合体（b）をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（b）を得る造粒工程（b）と、を有するリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法である。

[0069] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（2）に係る第1原料混合工程（b）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素源（M金属元素源）と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し第1原料混合物（b1）を得る工程である。

- [0070] 第1原料混合工程（b）に係るリチウム源、リン源、M金属元素源及び導電性炭素材料の前駆体は、原料混合工程（a）に係るリチウム源、リン源、M金属元素源及び導電性炭素材料の前駆体と同様である。
- [0071] 第1原料混合工程（b）において、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合して、第1原料混合物（b1）を得る方法は、原料混合工程（a）において、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源と、を混合して原料混合物（a）を得る方法と同様である。
- [0072] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（2）に係る第2原料混合工程（b）は、第1原料混合物（b1）に、導電性炭素材料を混合して、第2原料混合物（b2）を得る工程である。
- [0073] 第2原料混合工程（b）に係る導電性炭素材料は、原料混合工程（a）に係る導電性炭素材料と同様である。
- [0074] 第2原料混合工程（b）において、第1原料混合物（b1）と、導電性炭素材料と、を混合して、第2原料混合物（b2）を得る方法は、リチウム源、リン源及びM金属元素源に代えて、第1原料混合物（b1）とすること以外は、原料混合工程（a）において、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料源と、を混合して、原料混合物（a）を得る方法と同様である。
- [0075] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（2）に係る加圧成型工程（b）は、第2原料混合物（b2）を加圧成型して、第2原料混合物（b2）の加圧成型体を得る工程である。
- [0076] 加圧成型工程（b）において、第2原料混合物（b2）を加圧成型して、第2原料混合物（b2）の加圧成型体を得る方法は、加圧する対象が異なること以外は、加圧成型工程（a）において、原料混合物（a）を加圧成型して、原料混合物（a）の加圧成型体を得る方法と同様である。
- [0077] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（2）に係る焼成工程（b）は、第2原料混合物（b2）の加圧成型体を、窒素、アルゴン

等の不活性ガス雰囲気中、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ で焼成して、前記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体(b)を得る工程である。

[0078] 焼成工程(b)において、第2原料混合物(b2)の加圧成型体を焼成して、複合体(b)を得る方法は、焼成する対象が異なること以外は、焼成工程(a)において、原料混合物(a)の加圧成型体を焼成して、複合体(a)を得る方法と同様である。

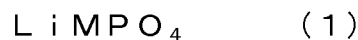
[0079] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法(2)に係る造粒工程(b)は、凝集体の平均粒子径が $1\sim 30\mu\text{m}$ 且つタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上となるまで、複合体(b)をメカノケミカル処理して、前記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体(b)を得る工程である。

[0080] 造粒工程(b)において、複合体(b)をメカノケミカル処理して、凝集体(b)を得る方法は、メカノケミカル処理する対象が異なること以外は、造粒工程(a)において、複合体(a)をメカノケミカル処理して、凝集体(a)を得る方法と同様である。

[0081] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法(2)において、第1原料混合工程(b)で混合する導電性炭素材料の前駆体の混合量(x1)と、第2原料混合工程(b)で混合する導電性炭素材料の混合量(x2)との質量比は、 $x1:x2=1:0.1\sim 10$ が好ましく、 $x1:x2=1:0.2\sim 5$ が特に好ましい。第1原料混合工程(b)で混合する導電性炭素材料の前駆体の混合量(x1)と、第2原料混合工程(b)で混合する導電性炭素材料の混合量(x2)との質量比が上記範囲内であることにより、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0082] このように、造粒工程(b)を行うことにより、凝集体(b)を得ることができる。本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法(2)では、造粒工程(b)を行った後、得られた凝集体(b)を粉碎及び分級する。

[0083] 本発明の第三の形態のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（以下、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）とも記載する。）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し、原料混合物（c）を得る原料混合工程（c）と、該原料混合物（c）を加圧成型して、該原料混合物（c）の加圧成型体を得る加圧成型工程（c）と、該原料混合物（c）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式（1）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（c）を得る焼成工程（c）と、該複合体（c）に、更に、導電性炭素材料を混合し、次いで、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタッパ密度が0.8g/cm³以上となるまで、該複合体（c）と該導電性炭素材料との混合物をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（c）を得る造粒工程（c）と、
を有するリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法である。

[0084] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）に係る原料混合工程（c）は、リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し原料混合物（c）を得る工程である。

[0085] 原料混合工程（c）に係るリチウム源、リン源、M金属元素源及び導電性炭素材料の前駆体は、原料混合工程（a）に係るリチウム源、リン源、M金属元素源及び導電性炭素材料の前駆体と同様である。

[0086] 原料混合工程（c）において、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合して原料混合物（c）を得る方法は、原料混合工程（a）において、リチウム源と、リン源と、M金属元素源と、

導電性炭素材料源と、を混合して、原料混合物（a）を得る方法と同様である。

[0087] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）に係る加圧成型工程（c）は、原料混合物（c）を加圧成型して、原料混合物（c）の加圧成型体を得る工程である。

[0088] 加圧成型工程（c）において、原料混合物（c）を加圧成型して、原料混合物（c）の加圧成型体を得る方法は、加圧成型工程（a）において、原料混合物（a）を加圧成型して、原料混合物（a）の加圧成型体を得る方法と同様である。

[0089] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）に係る焼成工程（c）は、原料混合物（c）の加圧成型体を、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中、500～900℃、好ましくは550～700℃で焼成して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体（c）を得る工程である。

[0090] 焼成工程（c）において、原料混合物（c）の加圧成型体を焼成して、複合体（c）を得る方法は、焼成工程（a）において、原料混合物（a）の加圧成型体を焼成して、複合体（a）を得る方法と同様である。

[0091] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）に係る造粒工程（c）は、複合体（c）に、更に、導電性炭素材料を加え、次いで、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタップ密度が0.8g/cm³以上となるまで、複合体（c）と導電性炭素材料との混合物をメカノケミカル処理して、前記一般式（1）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体（c）を得る工程である。

[0092] 造粒工程（c）では、先ず、複合体（c）に、導電性炭素材料を加える。造粒工程（c）に係る導電性炭素材料は、原料混合工程（a）に係る導電性炭素材料と同様である。複合体（c）に、導電性炭素材料を加える方法としては、通常、メカノケミカル処理を行うための装置に、複合体（c）と、導電性炭素材料とを加えることによって行うが、メカノケミカル処理を行うた

めの装置に加える前に、予め両者を混合してもよい。

[0093] 造粒工程（c）では、次いで、複合体（c）と導電性炭素粒子との混合物に、メカノケミカル処理をする。

[0094] 造粒工程（c）において、複合体（c）と導電性炭素粒子との混合物をメカノケミカル処理して、凝集体（c）を得る方法は、メカノケミカル処理する対象が異なること以外は、造粒工程（a）において、複合体（a）をメカノケミカル処理して、凝集体（a）を得る方法と同様である。

[0095] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）において、原料混合工程（c）で混合する導電性炭素材料の前駆体の混合量（ x_1 ）と、造粒工程（c）で混合する導電性炭素材料の混合量（ x_2 ）との質量比は、 $x_1 : x_2 = 1 : 0.1 \sim 10$ が好ましく、 $x_1 : x_2 = 1 : 0.2 \sim 5$ が特に好ましい。原料混合工程（c）で混合する導電性炭素材料の前駆体の混合量（ x_1 ）と、造粒工程（c）で混合する導電性炭素材料の混合量（ x_2 ）との質量比が上記範囲内であることにより、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0096] このように、造粒工程（c）を行うことにより、凝集体（c）を得ることができる。本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法（3）では、造粒工程（c）を行った後、得られた凝集体（c）を粉碎及び分級する。

[0097] なお、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法では、原料混合工程においては、混合対象の混合が行われるように、処理装置、処理条件等を適宜選択して、混合工程を実施することができる。また、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法では、造粒工程においては、メカノケミカル処理の対象に対してメカノケミカル処理を行うことにより造粒が行われ、凝集体が形成されるように、処理装置、処理条件等を適宜選択して、造粒工程を実施することができる。

[0098] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、微細なリチウムリン系複合酸化物粒子と、導電性炭素材料とが、圧縮されて凝集したものである。

凝集体中に存在する複数の微細なリチウムリン系複合酸化物粒子が、緻密な導電性炭素材料を介して凝集している。

[0099] このことにより、従来のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の導電性炭素材料に比べ、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体中の導電性炭素材料は、密度が高い。そのため、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、従来のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体より、タップ密度が高くなるので、電極密度が高くなる。

[0100] また、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体中の導電性炭素材料は、従来のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の導電性炭素材料に比べ、緻密なため伝導率が高い。そのため、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、従来のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体より、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0101] また、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体中のリチウムリン系複合酸化物粒子は、緻密な導電性炭素材料に覆われているので、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、従来のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体より、リチウム二次電池のレート特性が高くなる。

[0102] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含むことを特徴とする正極活物質である。本発明のリチウム二次電池は、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を、リチウム二次電池用正極活物質として用いるリチウム二次電池であり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。

[0103] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体をリチウム二次電池用正極活物質として用いる場合、全リチウム二次電池用正極活物質中の本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の含有量は、走査型電子顕微鏡観察（SEM）における倍率3000倍での観察で、 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の視野に、個数換算で、1個以上含有することが好ましく、3個以上含有することが特に好ましい。

[0104] 本発明のリチウム二次電池に係る正極は、例えば、正極集電体上に正極合

剤を塗布乾燥等して形成されるものである。正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明のリチウム二次電池は、正極に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質が均一に塗布されている。このため本発明のリチウム二次電池は、電池性能が高く、特に、負荷特性及びサイクル特性が高い。

[0105] 本発明のリチウム二次電池に係る正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100重量%、好ましくは90～98重量%が望ましい。

[0106] 本発明のリチウム二次電池に係る正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μ mとすることが好ましい。

[0107] 本発明のリチウム二次電池に係る導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%

である。

- [0108] 本発明のリチウム二次電池に係る結着剤としては、例えば、デンブン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは5～15重量%である。
- [0109] 本発明のリチウム二次電池に係るフィラーは、正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては

、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも
用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフ
フィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は
特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

[0110] 本発明のリチウム二次電池に係る負極は、負極集電体上に負極材料を塗布
乾燥等して形成される。本発明のリチウム二次電池に係る負極集電体として
は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に
制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、
アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、
チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム－カドミウム合金等が挙
げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理に
より集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては
、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、
ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集
電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

[0111] 本発明のリチウム二次電池に係る負極材料としては、特に制限されるもの
ではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウ
ム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン
化合物、 $\text{Li}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系材料、チタン酸リチウム等が挙げられる。炭素
質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられ
る。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ （式中、 M^1
は Mn 、 Fe 、 Pb 及び Ge から選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 は Al
、 B 、 P 、 Si 、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選
ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す
。） $\text{Li}_t\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ $0 \leq t \leq 1$ ） Li_tWO_2 （ $0 \leq t \leq 1$ ）等の化合物
が挙げられる。金属酸化物としては、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、
 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン

、ポリー p-フェニレン等が挙げられる。

[0112] 本発明のリチウム二次電池に係るセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

[0113] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。本発明のリチウム二次電池に係る非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

[0114] 本発明のリチウム二次電池に係る有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステル

ポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

[0115] 本発明のリチウム二次電池に係る無機固体電解質としては、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、（式中、 X は LiI 、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上）等が挙げられる。

更に、無機固体電解質が非晶質（ガラス）の場合は、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、酸化リチウム（ Li_2O ）、硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）、酸化リン（ P_2O_5 ）、硼酸リチウム（ Li_3BO_3 ）等の酸素を含む化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-u\text{N}_{2u/3}$ （ u は $0 < u < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-u}\text{N}_{2u/3}$ （ u は $0 < u < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-u}\text{N}_{2u/3}$ （ u は $0 < u < 4$ ）、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-u}\text{N}_{2u/3}$ （ u は $0 < u < 3$ ）等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

[0116] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種また

は2種以上を混合した塩が挙げられる。

[0117] また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと*N*, *N*-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

[0118] 本発明のリチウム二次電池は、レート特性に優れたリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

[0119] 本発明のリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器、電動工具等の民生用電子機器が挙げられる。

実施例

[0120] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0121] (実施例1)

<原料混合工程>

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 $10.1 \mu\text{m}$) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が 40 質量%のスラリーを調製した。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させて、乾燥して、混合物を得た。なお、湿式ビーズミル装置での処理条件は、以下の通りである。

- ・流動媒体：ジルコニアビーズ（平均粒子径 0.5 mm ）
- ・充填容積： 85 容積%
- ・周速度： 10.0 m/s

[0122] 得られた混合物に、ケッチェンブラック（平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $754 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ケッチェンブラックインターナショナル社製、商品名 ECP） 1 kg を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0123] <加圧成型工程>

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、 44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0124] <焼成工程>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、 600°C で 5 時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉砕し、次いで、分級して、複合体 (A1) を得た。得られた複合体 (A1) を XRD 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0125] <造粒工程>

複合体 (A1) を、ホソカワミクロン社製ノビルタ（型式：NOB-130）に投入し、メカノケミカル処理を行い、凝集体 (A2) を得た。なお、メカノケミカル処理の条件は、以下の通りである。

- ・ローター一回転速度： 4000 rpm
- ・ローターと容器内壁との間隙： 3.0 mm

・処理時間：5分

[0126] (実施例2)

＜原料混合工程＞

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 $10.1 \mu\text{m}$) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が40質量%のスラリーを調製した。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、実施例1と同じ条件で、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、混合物を得た。

[0127] 次いで、得られた混合物に、スクロース 1.3 kg を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0128] ＜加圧成型工程＞

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、 44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0129] ＜焼成工程＞

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、 600°C で5時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉砕し、次いで、分級して、複合体 (B1) を得た。得られた複合体 (B1) をXRD分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0130] ＜造粒工程＞

複合体 (B1) を、ホソカワミクロン社製ノビルタ (型式: NOB-130) に投入し、メカノケミカル処理を行い、凝集体 (B2) を得た。なお、メカノケミカル処理の条件は、実施例1と同じである。

[0131] (実施例3)

＜原料混合工程＞

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 $10.1 \mu\text{m}$) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が40質量%のスラリーを調製した

。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、実施例 1 と同じ条件で、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、混合物を得た。

[0132] 次いで、得られた混合物に、でんぷん 1. 17 kg 及び実施例 1 で用いたケッチェンブラック 650 g を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0133] <加圧成型工程>

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0134] <焼成工程>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、700℃で5時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉碎し、次いで、分級して、複合体 (C1) を得た。得られた複合体 (C1) を XRD 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0135] <造粒工程>

複合体 (C1) を、ホソカワミクロン社製ノビルタ (型式: NOB-130) に投入し、メカノケミカル処理を行い、凝集体 (C2) を得た。なお、メカノケミカル処理の条件は、実施例 1 と同じである。

[0136] (実施例 4)

<原料混合工程>

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 10.1 μm) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 5.5 μm) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が 40 質量%のスラリーを調製し、次いで、該スラリーにスクロース 1.3 kg を添加した。次いで、得られたスラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、実施例 1 と同じ条件で、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、第 1 原料混合物を得た。

[0137] 次いで、得られた第 1 原料混合物に、実施例 1 で用いたケッチェンブラッ

ク 6 5 0 g を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、第 2 原料混合物を得た。

[0138] <加圧成型工程>

得られた第 2 原料混合物 1 0 g を、ハンドプレス機により、4 4 M P a でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0139] <焼成工程>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、6 5 0 °C で 5 時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉碎し、次いで、分級して、複合体 (D 1) を得た。得られた複合体 (D 1) を X R D 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0140] <造粒工程>

複合体 (D 1) を、ホソカワミクロン社製ノビルタ (型式: NOB-130) に投入し、メカノケミカル処理を行い、凝集体 (D 2) を得た。なお、メカノケミカル処理の条件は、実施例 1 と同じである。

[0141] (比較例 1)

<原料混合>

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 1 0 . 1 μm) 1 0 k g と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 5 . 5 μm) 2 . 4 k g とを、水に分散させ、固形分濃度が 4 0 質量%のスラリーを調製した。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、混合物を得た。なお、湿式ビーズミル装置での処理条件は、以下の通りである。

- ・流動媒体: ジルコニアビーズ (平均粒子径 0 . 5 mm)
- ・充填容積: 8 5 容積%
- ・周速度: 1 0 . 0 m / s

[0142] 次いで、得られた混合物に、実施例 1 で用いたケッチェンブラック 1 k g を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0143] <加圧成型>

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0144] <焼成>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、600℃で5時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉砕し、次いで、分級して、複合体 (a1) を得た。得られた複合体 (a1) を XRD 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0145] (比較例 2)

<原料混合>

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 10.1 μm) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 5.5 μm) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が 40 質量%のスラリーを調製した。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、実施例 1 と同じ条件で、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、混合物を得た。

[0146] 次いで、得られた混合物に、スクロース 1.3 kg を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0147] <加圧成型>

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0148] <焼成>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、600℃で5時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉砕し、次いで、分級して、複合体 (b1) を得た。得られた複合体 (b1) を XRD 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0149] (比較例 3)

<原料混合>

リン酸第一鉄含水塩 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒子径 $10.1 \mu\text{m}$) 10 kg と、リン酸リチウム (Li_3PO_4 平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$) 2.4 kg とを、水に分散させ、固形分濃度が 40 質量%のスラリーを調製した。次いで、該スラリーを湿式ビーズミル装置に入れ、湿式混合処理を行った。次いで、該スラリー中の水を蒸発させ、乾燥して、混合物を得た。なお、湿式ビーズミル装置での処理条件は、実施例 1 と同じである。

[0150] 次いで、得られた混合物に、実施例 1 で用いたケッチェンブラック 1 kg を添加し、ヘンシェルミキサーにより、十分に混合処理して、原料混合物を得た。

[0151] <加圧成型>

得られた原料混合物 10 g を、ハンドプレス機により、 44 MPa でプレス成型し、加圧成型体を得た。

[0152] <焼成>

得られた加圧成型体を、窒素雰囲気中、 600°C で 5 時間焼成し、焼成後、窒素雰囲気のまま冷却した。次いで、得られた焼成物を粉碎し、次いで、分級して、複合体 (c 1) を得た。得られた複合体 (c 1) を XRD 分析したところ、単相の LiFePO_4 が生成していることが確認された。

[0153] <混合>

複合体 (c 1) を、ヘンシェルミキサーにて、混合処理して、複合体の攪拌処理物 (c 2) を得た。

[0154]

[表1]

		原料の仕込みモル比			焼成温度 (°C)
		Li	Fe	P	
実施例 1	ケッチェンブラック	1.060	1.000	1.020	600
実施例 2	スクロース	1.060	1.000	1.020	600
実施例 3	でんぷん ケッチェンブラック	1.060	1.000	1.020	700
実施例 4	ケッチェンブラック	1.060	1.000	1.020	650
比較例 1	ケッチェンブラック	1.060	1.000	1.020	600
比較例 2	スクロース	1.060	1.000	1.020	600
比較例 3	ケッチェンブラック	1.060	1.000	1.020	600

[0155] (物性評価)

(1) 実施例 1～4 及びで得た複合体 (A 1)～(D 1) 及び比較例 1～3 で得た複合体 (a 1)～(c 1) の複合体中のリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径、複合体 (A 1)～(D 1) 及び複合体 (a 1)～(c 1) の B E T 比表面積、タップ密度、炭素原子含有量を求めた。

<複合体中のリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径の測定>

走査型電子顕微鏡 (S E M) により測定した。

<炭素原子含有量>

炭素原子含有量を、T O C 全有機炭素計 (島津製作所製 T O C-5000 A) にて測定することにより求められた。

<タップ密度>

メスシリンダーを完全に乾燥させ、空のメスシリンダーの重量を測定する。薬包紙に試料を約 40 g はかりとる。漏斗を使用し、50 ml メスシリンダー中に試料を移し入れる。メスシリンダーを自動 T. D 測定装置 (ユアサアイオニクス (株) 製、デュアルオートタップ) にセット、タッピング回数を 500 に調整し、タッピングを行い、試料面の目盛りを読み取り、メスシ

リンダーの重量を測定して算出する（タッピング高さ

3. 2 mm、タッピングペース 200 回／分）

[0156] [表2]

	試料	平均粒子径 (nm) ¹⁾	BET比表 面積(m ² /g)	タップ密度 (g/cm ³)	C原子含有 量(質量%)
実施例 1	複合体 A 1	120	55.0	0.62	7.0
実施例 2	複合体 B 1	200	27.0	0.70	2.5
実施例 3	複合体 C 1	70	55.0	0.65	2.2
実施例 4	複合体 D 1	80	62.7	0.72	7.0
比較例 1	複合体 a 1	300	55.0	0.62	5.0
比較例 2	複合体 b 1	210	27.0	0.70	2.7
比較例 3	複合体 c 1	60	55.0	0.65	6.2

1) 複合体中のリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径

[0157] (2) 実施例 1～4 で得た凝集体 (A 2)～(D 2)、比較例 1～2 で得た複合体 (a 1)～(b 1) 及び比較例 3 で得た攪拌処理物 (c 2) の平均粒子径、BET 比表面積、タップ密度、炭素原子含有量を求めた。なお、平均粒子径は、レーザー法粒度分布測定装置により測定された値である。

[0158] 実施例 1 で得られた凝集体 A 2 の電子顕微鏡写真を図 3 に、X 線回折チャートを図 4 に示す。また、比較例 3 で得られた攪拌処理物 (c 2) の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。

[0159]

[表3]

	試料	平均粒子径 (μm) ¹⁾	BET比表 面積(m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	C原子含有 量(質量%)
実施例1	凝集体A2	11.2	60.2	0.85	7.0
実施例2	凝集体B2	12.0	30.1	0.99	2.5
実施例3	凝集体C2	18.2	28.9	0.90	2.2
実施例4	凝集体D2	15.0	52.1	1.10	7.0
比較例1	複合体a1	—	—	—	—
比較例2	複合体b1	—	—	—	—
比較例3	攪拌処理物c2	0.8	52.0	0.65	6.2

1) 実施例1～4は凝集体の平均粒子径、比較例3は複合体中のリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径

[0160] <電池性能試験>

(I) リチウムイオン二次電池の作製；

実施例1～4で得た凝集体(A2)、(B2)、(C2)、(D2)、比較例1～2で得た複合体(a1)、(b1)又は比較例3で得た攪拌処理物(c2)77重量%、ケッチェンブラック粉末8重量%、ポリフッ化ビニリデン15重量%を混合して正極剤とし、これをN-メチルー2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。

この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混練液1リットルに LiPF_6 1モルを溶解したものを使用した。

[0161] (II) 電池の性能評価

作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、レート放電容量を測定して電池性能を評価した。

[0162] (I I I) レート放電容量評価方法

正極に対してCCCV (0.5C) で4.2Vまで充電した後、2.0Vまで(0.1C)放電させて、それを10サイクル繰り返した後に、CCCV (0.5C) で4.2Vまで充電し、2.0Vまで(2.0C)放電させ、その時の放電容量をレート放電容量とした。その結果を表4に示した。

[0163] (I V) 電極密度評価方法

(I) で直径15mmの円盤に打ち抜いて得た正極板の厚さと重量を測り、その電極密度を計算した。

[0164] [表4]

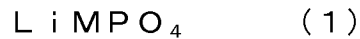
	試料	レート放電容量 (2.0C、mAh/g)	電極密度 (g/cm ³)
実施例1	凝集体A2	142	2.91
実施例2	凝集体B2	144	2.90
実施例3	凝集体C2	148	2.99
実施例4	凝集体D2	152	3.08
比較例1	複合体a1	131	2.69
比較例2	複合体b1	132	2.72
比較例3	攪拌処理物c2	128	2.60

符号の説明

- [0165] 1 リチウムリン系複合酸化物粒子
 2 導電性炭素材料
 3 複合体
 5 導電性炭素材料
 10 凝集体

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：



（式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素を示す。）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、該凝集体のタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上であることを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項2] 前記凝集体中の前記導電性炭素材料の含有量が、炭素原子換算で、 $0.5 \sim 10$ 質量％であることを特徴とする請求項１記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項3] 前記凝集体中の前記一般式（１）で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子の平均粒子径が、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項１又は２いずれか１項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項4] 電極密度が 2.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項１～３いずれか１項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項5] BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項１～４いずれか１項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項6] リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる１種以上の金属元素（M金属元素）源と、導電性炭素材料源と、を混合し、原料混合物（a）を得る原料混合工程（a）と、該原料混合物（a）を加圧成型して、該原料混合物（a）の加圧成型体を得る加圧成型工程（a）と、該原料混合物（a）の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成して、下記一般式（１）：



(式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体(a)を得る焼成工程(a)と、凝集体の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 且つタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上となるまで、該複合体(a)をメカノケミカル処理して、前記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料介して凝集している凝集体(a)を得る造粒工程(a)と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法。

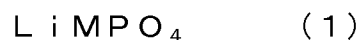
[請求項7]

リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素(M金属元素)源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し、第1原料混合物(b1)を得る第1原料混合工程(b)と、該第1原料混合物(b1)に、導電性炭素材料を混合して、第2原料混合物(b2)を得る第2原料混合工程(b)と、該第2原料混合物(b2)を加圧成型して、該第2原料混合物(b2)の加圧成型体を得る加圧成型工程(b)と、該第2原料混合物(b2)の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成して、下記一般式(1)：



(式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体(b)を得る焼成工程(b)と、凝集体の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 且つタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上となるまで、該複合体(b)をメカノケミカル処理して、下記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体(b)を得る造粒工程(b)と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法。

[請求項8] リチウム源と、リン源と、Fe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素(M金属元素)源と、導電性炭素材料の前駆体と、を混合し、原料混合物(c)を得る原料混合工程(c)と、該原料混合物(c)を加圧成型して、該原料混合物(c)の加圧成型体を得る加圧成型工程(c)と、該原料混合物(c)の加圧成型体を、不活性ガス雰囲気中、500～900℃で焼成して、下記一般式(1)：



(式中、MはFe、Mn、Co、Ni及びVの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料で被覆されている複合体(c)を得る焼成工程(c)と、該複合体(c)に、更に、導電性炭素材料を混合し、次いで、凝集体の平均粒子径が1～30μm且つタップ密度が0.8g/cm³以上となるまで、該複合体(c)と該導電性炭素材料との混合物をメカノケミカル処理して、前記一般式(1)で表わされるリチウムリン系複合酸化物粒子が導電性炭素材料を介して凝集している凝集体(c)を得る造粒工程(c)と、を有することを特徴とするリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法。

[請求項9] 前記導電性炭素材料の前駆体が、糖類であることを特徴とする請求項7又は8いずれか1項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法。

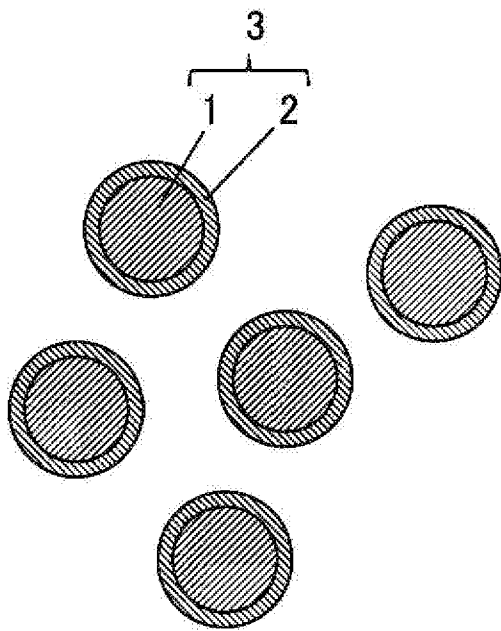
[請求項10] 前記造粒工程のメカノケミカル処理を、被処理物に圧縮力とせん断力とを作用させる機械的手段により行うことを特徴とする請求項6～9いずれか1項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法。

[請求項11] 請求項1～5いずれか1項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

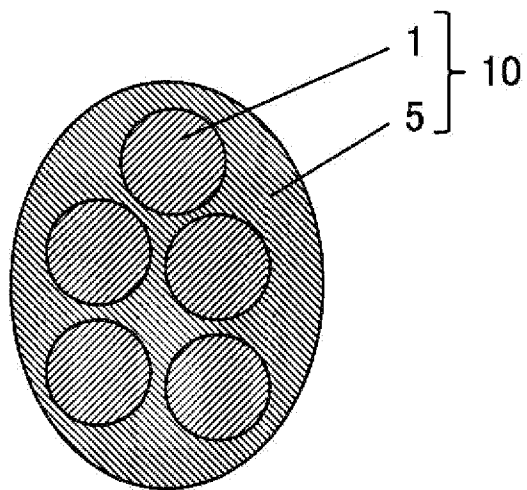
[請求項12] 請求項1～5いずれか1項記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複

合体を、リチウム二次電池用正極活物質として用いることを特徴とするリチウム二次電池。

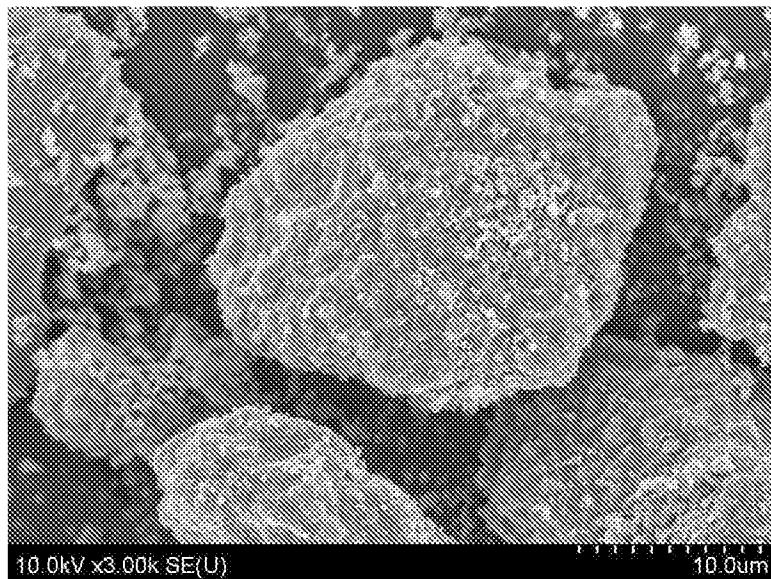
[図1]



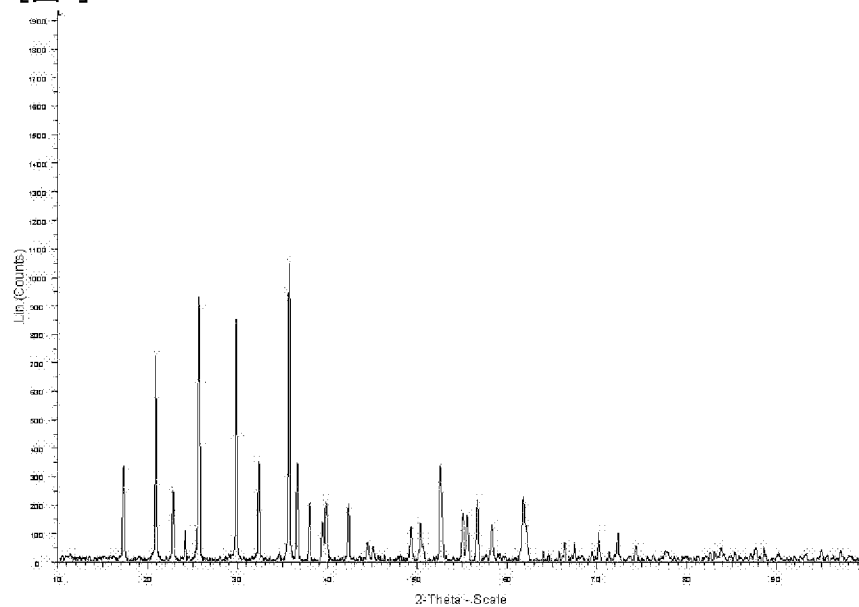
[図2]



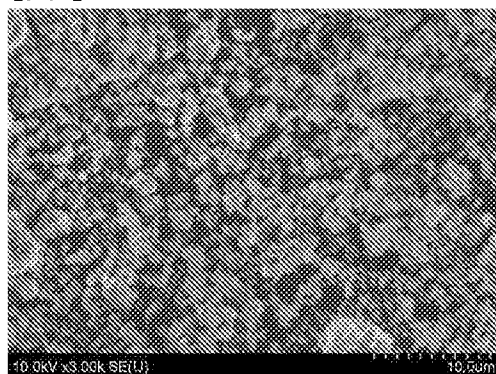
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, C01B25/00-25/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

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 2006-32241 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims 1 to 7; paragraphs [0023], [0059] to [0062], [0088] to [0091], [0099]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-4, 11, 12 5 6-10
Y A	JP 2009-4371 A (Toda Kogyo Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), example 5 (Family: none)	5 1-4, 6-12
A	JP 2007-230784 A (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), entire text & WO 2005/095273 A1	1-12

☒ 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
11 June, 2010 (11.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054486

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 2007-22894 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2006-347805 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2003-292309 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2003-292308 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text (Family: none)	1-12

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, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, C01B25/00-25/46

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-32241 A (三井鉱山株式会社) 2006.02.02, 【請求項1】～ 【請求項7】、【0023】、【0059】－【0062】、【0088】 －【0091】、【0099】、実施例1－5 (ファミリーなし)	1-4, 11, 12 5 6-10
Y A	JP 2009-4371 A (戸田工業株式会社) 2009.01.08, 実施例5 (ファ ミリーなし)	5 1-4, 6-12
A	JP 2007-230784 A (A G Cセイミケミカル株式会社) 2007.09.13, 全 文 & WO 2005/095273 A1	1-12

☒ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧 恭子

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

4 X

3 5 5 9

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 2007-22894 A (セイミケミカル株式会社) 2007. 02. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-347805 A (セイミケミカル株式会社) 2006. 12. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-292309 A (日本化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-292308 A (日本化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-12