(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 5 月 8 日(08.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/069207 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077606

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 10 日(10.10.2013)

(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 2012-240908 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP

(71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 吉江 智寿(YOSHIE, Tomohisa). 上村 雄一(KAMIMURA, Yuichi). 大平 耕司(OHIRA, Koji). 西島 主明(NISHIJIMA, Motoaki).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IR, 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.

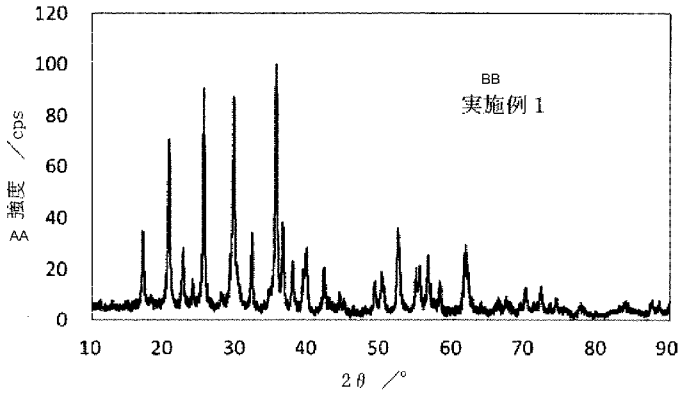
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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**: POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE, POSITIVE ELECTRODE, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : 正極活物質および正極並びに非水電解質二次電池



AA Intensity/cps
BB Example 1

(57) **Abstract**: This positive-electrode active substance contains a lithium iron phosphate compound in which the diffraction peak intensity ratio for 2θ=17.2±0.5°, 2θ= 20.8±0.5°, and 2θ=25.6±0.5° has a diffraction peak of 29-37, 70-80, and 85-94, respectively, when the diffraction peak intensity for 2θ=35.6±0.5° is set as 100 in powder x-ray diffractometry using Cu-Kα rays at the radiation source. The present invention makes it possible to provide a positive-electrode active substance and a positive electrode using same, and a non-aqueous electrolyte secondary cell for providing superior rate characteristics and discharge capacity.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/069207 A1

本発明の正極活物質は、線源にＣｕ－Ｋα線を用いた粉末Ｘ線回折測定において、２θ＝３５．６±０．５度における回折ピーク強度を１００としたとき、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３７、７０～８０および８５～９４である回折ピークを有するリン酸鉄リチウム化合物を含む。より高いレート特性と放電容量を与える正極活物質およびそれを用いた正極並びに非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

明　細　書

発明の名称 ： 正極活物質および正極並びに非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質および正極並びに非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が実用化されており、広く普及している。更に近年、リチウム二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用、あるいは太陽光発電システム用や夜間電力貯蔵用等の電力貯蔵用の大容量のデバイスとしても注目されている。そのため、安全性やコスト、寿命等の要求がより高くなっている。

[0003] 一般に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ$_2$）に代表される層状遷移金属酸化物が用いられている。しかしながら、層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、１５０℃前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易く、当該酸素脱離により電池の熱暴走反応が起こり得る。従って、このような正極活物質を有する電池をポータブル電子機器に用いる場合、電池の発熱、発火等の事故が発生する恐れがある。

[0004] このため、構造が安定し異常時に酸素を放出せず、ＬｉＣｏＯ$_2$より安全なオリビン型構造を有するリチウム含有複合酸化物、例えばリン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）が期待されている。リン酸鉄リチウムは、地殻存在度が低いコバルトを含まないため、比較的安価であるという利点もある。また、リン酸鉄リチウムは、層状遷移金属酸化物よりも、構造的に安定であるという利点もある。

[0005] しかし、リン酸鉄リチウム自身は電子伝導性が低いため、活物質に用いた場合、十分に電流を取り出すことができないという問題がある。これに対し、リン酸鉄リチウムに導電性を付与する方法として、例えば、炭素を含むリン酸鉄リチウムを固相法により焼成して製造し、さらに得られたリン酸鉄リチウム粒子の表面に熱ＣＶＤ法で炭素を析出させる２段階の熱プロセスを用

いて、リン酸鉄リチウム粒子の内部と表面に導電性を付与する方法が提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－３０２６７１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、特許文献１の方法で製造したリン酸鉄リチウム粒子を正極活物質として用いても、電力貯蔵用途に用いるにはレート特性や放電容量が不十分であるという問題がある。

[0008] そこで、本発明は、より高いレート特性と放電容量を与える正極活物質およびそれを用いた正極並びに非水電解質二次電池を提供することを目的とした。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、粉末Ｘ線回折測定において、特定の回折ピーク強度を有するリン酸鉄リチウム化合物が、優れたレート特性と放電容量を有することを見出して本発明を完成させたものである。すなわち、本発明の正極活物質は、線源にＣｕ－Ｋα線を用いた粉末Ｘ線回折測定において、２θ＝３５．６±０．５度における回折ピーク強度を１００としたとき、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３７、７０～８０および８５～９４である回折ピークを有するリン酸鉄リチウム化合物を含むことを特徴とする。

[0010] また、本発明の正極は、上記の正極活物質と、導電材と、バインダーとを少なくとも含むことを特徴とする。

[0011] また、本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有することを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、導電性を有し、より高いレート特性と放電容量を与える正極活物質、正極および非水電解質二次電池を提供することできる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]実施例１の正極活物質のＸ線回折図である。

[図1B]比較例１の正極活物質のＸ線回折図である。

[図2]実施例２の正極活物質のＸ線回折図である。

[図3]実施例３の正極活物質のＸ線回折図である。

[図4]実施例４の正極活物質のＸ線回折図である。

[図5]実施例５の正極活物質のＸ線回折図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

（正極活物質）

本発明の正極活物質は、以下の一般式（１）で表すことができるリン酸鉄リチウム化合物を含む。

$$Li_aFe_{1-b}M_bP_{1-c}X_cO_4 \quad (1)$$

ここで、ＭはＺｒ、ＳｎおよびＹからなる群から選択される少なくとも１種の元素である。Ｍの一部を上記の元素で置換することにより、充放電の繰り返し（リチウム挿入脱離）時に生じるリン酸鉄リチウム化合物の体積変化を抑制できる。特に、Ｚｒを選択することで、より一層体積変化を抑制することができる。なお、ＦｅとＺｒは種々の価数を取り得るが、一般式（１）中のｂを規定するための価数は、平均値を意味する。

[0015] また、Ｘは、ＳｉおよびＡｌから選択される少なくとも１種の元素である。Ｐの一部を上記の元素で置換することにより、充放電の繰り返し時に生じるリン酸鉄リチウム化合物の体積変化を抑制できる。特に、Ｓｉを選択することで、より一層体積変化を抑制することができる。

[0016] 一般式（１）中のｂは０≦ｂ＜１、ｃは０≦ｃ＜１である。リチウムの挿入・脱離に伴うリチウム含有複合金属酸化物の体積変化率をより小さくする

観点から、好ましくはｂは０．０５≦ｂ＜１、ｃは０．０５≦ｃ＜１、より好ましくはｂは、０．０５≦ｂ≦０．２５および／またはｃは０．１０≦ｃ≦０．５０、さらに好ましくはｂは０．０７５≦ｂ≦０．２５および／またはｃは０．１５≦ｃ≦０．５である。ここで、ｂの値が大きい（ＦｅサイトのＭ元素の置換量が多い）および／またはｃの値が大きい（ＰサイトのＸ元素の置換量が多い）場合、体積変化率が小さくなり、放電容量が小さくなる傾向がある。従って、選択したＭについて、放電容量を大きくするように、ｂ及びｃの値を決めることができる。

[0017] また、ａは、充放電の状態に応じて０＜ａ＜１の範囲の数値をとることができる。

[0018] 本発明の正極活物質は、線源にＣｕ－Ｋα線を用いた粉末Ｘ線回折測定において、２θ＝３５．６±０．５度における回折ピーク強度を１００としたとき、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３７、７０～８０および８５～９４である回折ピークを有するものである。好ましくは、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３５、７０～７１および８５～９１であり、さらに好ましくは、２９～３１、７０．５～７０．７、８５～９１である。これらの範囲内であれば、高いレート特性と放電容量を有する。

[0019] また、２θ＝２９．７±０．５度における回折ピーク強度比が８５～９４であることが好ましい。これは、２θ＝２９．７±０．５度に帰属されるオリビン構造の（２１１＋２０２）面方向に結晶構造を配向させることで、活物質内部のリチウム拡散性が向上するためと考えられる。

[0020] また、２θ＝２９．７±０．５度における回折ピークの半値幅が０．３１～０．４８であることが好ましい。一般的に、半値幅は結晶子サイズの大きさを反映していることが知られており、半値幅が０．４８より大きい場合（つまりは粒子径が大きい場合）には活物質粒子内部のリチウム拡散距離が増

加するためレート特性が悪くなると考えられ、半値幅が０．３１未満の場合（つまりは粒子径が小さい場合）には、リチウム挿入脱離に適したオリビン構造が不十分であり放電容量が小さくなると考えられる。

[0021] また、２θ＝３５．６±０．５度における回折ピークの半値幅が０．３５～０．４６であることが好ましい。

[0022] また、２θ＝２５．６±０．５度と２θ＝２９．７±０．５度における回折ピーク強度をそれぞれαとβとしたとき、β／αが０．８７０～０．８９５の範囲にあることが好ましい。前記ピーク強度比（β／α）が１に近い場合は、結晶構造に歪みがほとんどなくいずれのＬｉ元素も隣接する元素に対して等しい結合エネルギーを有しているため、特異的にＬｉイオンが伝導するＬｉ伝導パスがないと考えられる。前記ピーク強度比（β／α）が０．８７０～０．８９５の場合は、特定の面に対して結晶構造が歪むことで、優先的にＬｉ拡散しやすい伝導パスが形成されるため、高い容量およびレート特性が得られたと考えられる。前記ピーク強度比（β／α）が０．８７０を下回ると、結晶構造に更なる歪みが生じ、Ｌｉイオンパスが十分に確保されなくなると考えら得る。

[0023] 本発明に用いるリン酸鉄リチウム化合物の具体例としては、例えば、以下の一般式で表されるものを用いることができる。

$$Li_aFe_{1-x}M_xP_{1-y}Si_yO_4 \qquad (2)$$

上記組成比ａ、ｘ、ｙの具体例としては下記の表１にあらわされるものを用いることができる。

[0024]

[表1]

	a	x	y
組成比１	１	０	０
組成比２	１	０．０１	０．０２
組成比３	１	０．０２５	０．０５
組成比４	１	０．０３７５	０．０７５
組成比５	１	０．０５	０．１０
組成比６	０．９５	０．０５	０．０５
組成比７	０．９６２５	０．０３７５	０．０３７５
組成比８	０．９７５	０．０２５	０．０２５

[0025] （正極活物質の製造方法）

上記一般式（１）のリン酸鉄リチウム化合物を製造する方法は、原料物質となるリチウム源、鉄源およびリン源、必要に応じて上記のＭ元素および／またはＸ元素を固相状態で混合する工程（以下、混合工程という。）、得られた混合粉に炭素源となる物質を混合する工程（以下、炭素源混合工程という。）、および得られた炭素源含有混合粉を焼成する工程（以下、焼成工程）を少なくとも含む。この方法によれば、１回の焼成で導電性を有するリン酸鉄リチウム化合物を製造することができるので、特許文献１のように焼成と熱ＣＶＤの２段階の熱プロセスが不要となり、製造コストの低減が可能となる。なお、原料物質となるリチウム源、鉄源、リン源、Ｍ元素および／またはＸ元素の選択については、上記の通り、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３７、７０～８０および８５～９４の範囲に入るリン酸鉄リチウム化合物を与える原料を選択する必要がある。

[0026] （リチウム源）

リチウム源となる物質には、リチウムの無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。具体的には、無機塩としては、弱酸との塩（以下、弱酸塩という。）である炭酸リチウム（Li_2CO_3）、強酸との塩（以下、強酸塩という。）である硝酸リチウム（$LiNO_3$）、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）を挙げることができる。また、

有機塩としては、弱酸塩である、酢酸リチウム（CH_3COOLi）、シュウ酸リチウム（$COOLi)_2$を挙げることができる。また、金属アルコキシドとしては、リチウムメトキシド（$LiOCH_3$）、リチウムエトキシド（$LiOC_2H_5$）、リチウムーｎープロポキシド（$LiO-n-C_3H_7$）、リチウムーｉープロポキシド（$LiO-i-C_3H_7$）、リチウムーｎーブトキシド（$LiO-n-C_4H_9$）、リチウムーｔーブトキシド（$LiO-t-C_4H_9$）、リチウムーｓｅｃーブトキシド（$LiO-sec-C_4H_9$）等を挙げることができる。無機塩および有機塩については、水和物であってもよい。酢酸リチウムまたは硝酸リチウムが好ましい。

[0027] （鉄源）

鉄源となる物質には、鉄の無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。鉄源としては、無機塩として、弱酸塩である炭酸鉄（II）（$Fe(CO_3)$）、強酸塩である硝酸鉄（II）（$Fe(NO_3)_2$）、硝酸鉄（III）（$Fe(NO_3)_3$）、塩化鉄（II）（$FeCl_2$）および塩化鉄（III）（$FeCl_3$）を挙げることができる。また、有機塩としては、弱酸塩である、シュウ酸鉄（II）（FeC_2O_4）、シュウ酸鉄（III）（$Fe_2(C_2O_4)_3$）、酢酸鉄（II）（$Fe(CH_3COO)_2$）および酢酸鉄（III）（$Fe(CH_3COO)_3$）を挙げることができる。これらの中でも、シュウ酸鉄（II）（FeC_2O_4）の水和物が好ましい。

[0028] （ジルコニウム源）

ジルコニウム源となる物質には、ジルコニウムの無機塩、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。ジルコニウム源としては、無機塩として、ジルコニウムハロゲン化物である塩化ジルコニウム（$ZrCl_4$）、臭化ジルコニウム（$ZrBr_4$）、ヨウ化ジルコニウム（ZrI_4）、オキシジルコニウム塩である、オキシ塩化ジルコニウム（$ZrOCl_2$）、オキシ硝酸ジルコニウム（$ZrO(NO_3)_2$）を挙げることができる。また、有機酸塩として、$ZrO(CH_3CO_2)_2$を、金属アルコキシドとしては、ジルコニウムメトキシド（$Zr(OCH_3)_4$）、ジルコニウムエト

キシド（Ｚｒ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$）、ジルコニウム-n-プロポキシド（Ｚｒ（Ｏ-ｎ-Ｃ$_3$Ｈ$_7$）$_4$）、ジルコニウム-ｉ-プロポキシド（Ｚｒ（Ｏ-ｉ-Ｃ$_3$Ｈ$_7$）$_4$）、ジルコニウム-ｎ-ブトキシド（Ｚｒ（Ｏ-ｎ-Ｃ$_4$Ｈ$_8$）$_4$）、ジルコニウム-t-ブトキシド（Ｚｒ（Ｏ-ｔ-Ｃ$_4$Ｈ$_8$）$_4$）、ジルコニウム-ｓｅｃ-ブトキシド（Ｚｒ（Ｏ-ｔ-Ｃ$_4$Ｈ$_8$）$_4$）等を挙げることができる。好ましくはジルコニウムハロゲン化物、その中でも塩化ジルコニウムが好ましい。

[0029] （リン源）

リン源となる物質には、リン酸（Ｈ$_3$ＰＯ$_4$）、リン酸水素アンモニウム（（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$）、リン酸二水素アンモニウム（ＮＨ$_4$Ｈ$_2$ＰＯ$_4$）等を挙げることができる。これらの中でも、リン酸水素アンモニウムが好ましい。

[0030] （シリコン源）

シリコン源となる物質には、シリコンの金属アルコキシドを用いることができる。具体例としては、テトラエトキシシラン（Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$）、テトラメトキシシラン（Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_4$）、メチルトリエトキシシラン（ＣＨ$_3$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$）、メチルトリメトキシシラン（ＣＨ$_3$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$）、エチルメトキシシラン（Ｃ$_2$Ｈ$_5$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$）、エチルトリエトキシシラン（Ｃ$_2$Ｈ$_5$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$）等の種々のシリコンアルコキシドを挙げることができる。また、金属アルコキシドの焼成物であるＳｉＯ$_2$を用いることもできる。これらの中でも、テトラエトキシシランあるいはテトラメトキシシランが好ましい。

[0031] 混合方法は、乾式混合であり、遊星式ボールミル、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ピンミル、アトマイザー、ホモジナイザー、ローターミル、ローラーミル、ハンマーミル、ジェットミル等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、必要に応じて加温、冷却および雰囲気制御をすることもできる。混合粉の平均粒径は、０．０１～１０．０μｍ、好ましくは０．１～１．０μｍである。

[0032] 炭素源混合工程に用いる炭素源には、糖類、油脂類や合成樹脂材料を挙げることができる。糖類としては、スクロース、フルクトース等を用いること

ができる。また、合成樹脂材料としては、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテル類や、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル等を用いることができる。好ましくは、糖類であり、中でもスクロースが好ましい。炭素源の量は、リン酸鉄リチウム化合物の出発原料１００重量部に対して、０．１～１０重量部、好ましくは１～５重量部である。０．１重量部より少ない場合にはリン酸鉄リチウム化合物の導電性が不十分であり、１０重量部より多いとリチウムイオンの挿入・脱離が阻害され容量が低下するからである。

[0033] 焼成工程は、４００～７００℃の温度範囲で、１～２４時間をかけて行う。焼成時の雰囲気は、不活性雰囲気（アルゴン、窒素、真空等の雰囲気）又は還元性雰囲気（水素含有不活性ガス、一酸化炭素等の雰囲気）を用いることができる。均一に焼成を行うため、混合粉を攪拌してもよく、焼成時にNO_xやSO_x、塩素などの有毒なガスが発生する場合は、除去装置を設けてもよい。

[0034] また、得られたリン酸鉄リチウムは、必要に応じて、粉砕工程及び／又は分級工程に付すことで、所望の粒径に調製してもよい。

[0035] （正極の製造方法）

正極は、公知の方法を用いて作製することができる。例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを有機溶剤を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体に塗布することによって作製できる。なお、得られたリチウム含有複合酸化物が十分に高い導電性を有する場合には、導電材は必ずしも添加する必要はない。

[0036] バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、スチレンーブタジエンゴム等を用いることができる。必要に応じてカルボキシメチルセルロース等の増粘材を使用することもできる。

[0037] 導電材としては、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等を用いることができる。

[0038] 集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、孔開きの板、箔等を用いることができる。

[0039] 有機溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。バインダーに水溶性のものを使用する場合は溶媒として水を用いることもできる。

[0040] 正極の厚さは、０．０１～２０ｍｍ程度が好ましい。厚すぎると導電性が低下し、薄すぎると単位面積当たりの容量が低下するので好ましくない。なお、塗布並びに乾燥によって得られた正極は、活物質の充填密度を高めるためローラープレス等により圧密してもよい。

[0041] また、集電体の単位面積当りに存在する正極活物質の量は３０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上、好ましくは３０ｍｇ／ｃｍ^2～６０ｍｇ／ｃｍ^{2}である。３０ｍｇ／ｃｍ^{2}より少ないとヒビ割れが発生し易くなり好ましくない。

[0042] 以下、電池の他の構成材料について説明する。

（負極）

負極は公知の方法により作製できる。例えば、負極活物質とバインダーと導電材とを混合し、得られた混合粉末をシート状に成形し、得られた成形体を集電体、例えばステンレスまたは銅製のメッシュ状集電体に圧着して作製できる。また、正極の場合と同様に水スラリーを用いて作製することができ、その場合、少なくとも、負極活物質と導電材とバインダーを水を用いて混練分散してスラリーを得、該スラリーを集電体に塗布することによって作製できる。必要に応じて、導電材を添加してもよい。

[0043] 負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度

電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカー状、球状、粉砕粒子状等）の天然もしくは人造黒鉛のような炭素材料である。

[0044] 人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛を挙げることができる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるため好ましい。

[0045] また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中では、$Li_4Ti_5O_{12}$は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいため好ましい。

[0046] （非水電解質）

非水電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、溶融塩等を用いることができる。

[0047] 有機電解液を構成する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等を挙げることができ、これらの１種または２種以上を混合して用いることができる。

[0048] また、ＰＣ、ＥＣ及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は高

沸点溶媒であるため、ＧＢＬと混合する溶媒として好適である。

[0049] 有機電解液を構成する電解質塩としては、ホウフッ化リチウム（$LiBF_4$）、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（$LiCF_3SO_3$）、トリフルオロ酢酸リチウム（$LiCF_3COO$）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（$LiN(CF_3SO_2)_2$）等のリチウム塩を挙げることができ、これらの１種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、０．５～３ｍｏｌ／Ｌが好適である。

[0050] （セパレータ）

セパレータとしては、多孔質材料や不織布等の公知の材料を用いることができる。セパレータの材質としては、電解液中の有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラス繊維等を挙げることができる。

[0051] （他の部材）

電池容器のような他の部材についても公知の各種材料を使用でき、特に制限はない。

[0052] （二次電池の製造方法）

二次電池は、例えば、正極と負極と、それらの間に挟まれたセパレータとからなる積層体を備えている。積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取って巻回体としてもよい。

[0053] 積層体は、その１つ又は複数が電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後に、正極、負極及びセパレータを外気より遮断するために電池容器を密封する。

[0054] 密封の方法は、円筒電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、電池容器と蓋とをかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取りつけ、溶接

を行う方法を使用できる。これらの方法以外に、結着剤で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。有機電解液を用いる場合、その開口部から有機電解液を注入し、その後でその開口部を封止する。封止の前に通電し発生したガスを取り除いてもよい。

実施例

[0055] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでない。

[0056] 実施例１．

（正極活物質の合成）

Ｌｉ源である酢酸リチウムを０．４ｇとして、鉄源として$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$、リン源として$(NH_4)_2HPO_4$を、それぞれモル比でＬｉ：Ｆｅ：Ｐ＝１：１：１となるように秤量して出発原料とした。出発原料と１０ｍｍφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置（Ｇｏｋｉｎ Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ社製）を用い、回転数は４００ｒｐｍで１時間混合した。水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が５３重量％となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、５５０℃で１２時間焼成し、正極活物質を得た。

[0057] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図１Ａに示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0058] （二次電池特性の評価）

得られた正極活物質を用いて以下の方法で、二次電池を作製した。

得られた正極活物質をメノウ乳鉢にて粉砕した。得られた粉砕物約８０重

量％と、導電材として約１０重量％のアセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）と、結着剤として約１０重量％のポリテトラフルオロエチレン粉末（呉羽化学社製クレハＫＦポリマー）とを混合した。

[0059] 混合物をＮ－メチル－２－ピロリドン（キシダ化学社製）に溶解・分散してスラリー状にし、これを厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法で塗布した。塗布量としては約５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにした。塗膜を乾燥した後に、電極塗布面が２ｃｍ×２ｃｍとなるように切断し、プレスを行って正極（全厚３０μｍ）を作製した。

[0060] 負極活物質として、天然黒鉛粉末（日立化成社製リチウムイオン電池負極材ＭＡＧ）を使用した。この負極活物質に結着剤として約１０重量％のテフロン樹脂粉末を混合した。この混合物をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解・分散してスラリー状にし、これを厚さ２０μｍの銅箔の両面に塗布し、乾燥した後に、プレスを行って負極（全厚３０μｍ）を作製した。

[0061] 上記のようにして作製した正極と負極をそれぞれ３０ｍｍ×３０ｍｍに大きさに切り抜き、二次電池の電流導入端子として正極には幅３ｍｍ、長さ５０ｍｍのアルミニウム製タブを、負極には幅３ｍｍ、長さ５０ｍｍ銅製タブを溶接し正極と負極を作製した。

[0062] これらの正極と負極との間にポリオレフィン系樹脂製微多孔膜のセパレータ（旭化成社製ハイポア）を挟んだ。得られた積層体を、電池外装として２枚の金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜の間に挟み、次いで電解質注入用の開口部を除いて周囲を熱溶着することにより電池外装を密封した。

[0063] ５０体積％のエチレンカーボネートと５０体積％のジエチルカーボネートに１ｍｏｌ／ｌのＬｉＰＦ$_6$を溶解させた電解質を開口部から電池外装内に導入することで、電解質を積層体に含浸させた。

[0064] 含浸後、開口部を封止することで二次電池を得た。

[0065] このように作製した電池を２５℃の環境下で充放電した。電池の容量は、０．１Ｃ定電流で３．６Ｖまで充電を行い、０．１Ｃ定電流で２Ｖまで放電

を行って求めた（以下、０．１Ｃ容量という）。レート特性は、[（１．０Ｃ容量／０．１Ｃ容量）×１００（％）]で定義した。１．０Ｃ容量は、０．１Ｃ定電流で３．６Ｖまで充電を行い、１．０Ｃ定電流で２Ｖまで放電を行って求めた。結果を表３に示す。

[0066] 実施例２．

（正極活物質の合成）

ボールミル混合において、１ｍｍφのジルコニアボールを用いた以外は、実施例１と同様の方法により正極活物質を合成した。

[0067] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図２に示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0068] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0069] 実施例３．

（正極活物質の合成）

Ｌｉ源である酢酸リチウムを０．４ｇとして、鉄源として$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$、リン源として$(NH_4)_2HPO_4$を、ジルコニウム源として$Zr(CH_3CO_2)_2$、シリコン源としてSiO_2を、それぞれモル比でＬｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉ＝１：０．９５：０．０５：０．９：０．１となるように秤量して出発原料とした。出発原料と１０ｍｍφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置（Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ社製）を用い、回転数は４００ｒｐｍで１時間混合した。水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が５３重量％となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、５５０℃で１２時間焼成し、正極活物質を得た。

[0070] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図３に示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0071] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0072] 実施例４．

ボールミル混合において、１ｍｍφのジルコニアボールを用いた以外は、実施例３と同様の方法により正極活物質を合成した。

[0073] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図４に示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0074] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0075] 実施例５．

（正極活物質の合成）

Ｌｉ源である酢酸リチウムを０．４ｇとして、鉄源として$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$、リン源として$(NH_4)_2HPO_4$を、ジルコニウム源として$Zr(CH_3CO_2)_2$、シリコン源としてSiO_2を、それぞれモル比でＬｉ：Ｆｅ：Ｚｒ：Ｐ：Ｓｉ＝１：０．９５：０．０５：０．９：０．１となるように秤量して出発原料とした。出発原料と１０ｍｍφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置（Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ社製）を用い、回転数は４００ｒｐｍで１時間混合した。水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が５３重量％となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、５５０℃で１２時間焼成し、正極活物質を得た。得られた正極活物質１０

０重量部対してアセチレンブラック（電気化学工業社製）を１０重量部混合し、ボールミル装置（Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ社製）を用いて、４００ｒｐｍで１時間混合し、アセチレンブラックを表面に担時させた正極活物質を得た。

[0076]（結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図５に示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0077]　また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0078]比較例１．

（正極活物質の合成）

Ｌｉ源である酢酸リチウムを０．４ｇとして、鉄源として$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$、リン源として$(NH_4)_2HPO_4$を、それぞれモル比でＬｉ：Ｆｅ：Ｐ＝１：１：１となるように秤量して出発原料とした。出発原料と１０ｍｍφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置（Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ社製）を用い、回転数は４００ｒｐｍで１時間混合した。得られた出発原料の混合粉を、窒素雰囲気下、５５０℃で１２時間焼成して焼成粉を得た。水に溶かしたスクロースを、得られた焼成粉に対して固形分が５３重量％となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた混合粉を、窒素雰囲気下、５５０℃で１２時間焼成し、正極活物質を得た。

[0079]（結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。結果を図１Ｂに示す。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0080] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0081] 参考例１.

出発原料に、Li_2CO_3、Fe_3O_4および$(NH_4)H_2PO_4$を用いた以外は、実施例１と同様の方法により正極活物質を合成した。

[0082] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0083] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0084] 参考例２.

出発原料に、Li_2CO_3、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$および$(NH_4)H_2PO_4$を用いた以外は、実施例１と同様の方法により正極活物質を合成した。

[0085] （結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末Ｘ線回折装置ＭｉｎｉＦｌｅｘ　ＩＩを用いて粉末Ｘ線回折測定を行った。原料物質やZrO_2等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表２に示す。

[0086] また、実施例１の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表３に示す。

[0087]

[表2]

			実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例1	参考例2
(200)	17.2°付近	強度	278	400	288	205	213	263	383	371
		強度比	34.84	38.95	32.18	32.18	29.50	30.69	37.85	37.62
		半値幅	0.30	0.30	0.38	0.46	0.44	0.34	0.32	0.30
(101)	20.8°付近	強度	563	825	630	448	510	605	811	803
		強度比	70.55	80.33	70.39	70.33	70.64	70.60	80.13	81.32
		半値幅	0.34	0.28	0.30	0.38	0.32	0.28	0.28	0.31
(210)	22.7°付近	強度	227	310	255	205	252	257	289	292
		強度比	28.45	30.19	28.49	32.18	34.90	29.99	28.54	29.55
		半値幅	0.38	0.34	0.36	0.44	0.38	0.36	0.36	0.37
(111+201)	25.6°付近	強度	723	967	783	547	655	730	954	939
		強度比	90.60	94.16	87.49	85.87	90.72	85.18	94.25	95.11
		半値幅	0.30	0.34	0.30	0.38	0.34	0.30	0.34	0.33
(211+020)	29.7°付近	強度	698	878	705	528	580	637	878	861
		強度比	87.47	85.55	78.78	82.89	80.33	74.33	86.75	87.25
		半値幅	0.32	0.30	0.32	0.48	0.36	0.34	0.29	0.30
(301)	32.2°付近	強度	273	362	298	243	277	335	370	344
		強度比	34.21	35.25	33.30	38.15	38.37	39.09	36.54	34.89
		半値幅	0.28	0.34	0.34	0.52	0.38	0.30	0.33	0.35
(311)	35.6°付近	強度	798	1027	895	637	722	857	1012	987
		強度比	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
		半値幅	0.36	0.34	0.34	0.46	0.40	0.38	0.32	0.34
(121)	36.5°付近	強度	305	375	330	280	283	297	376	378
		強度比	38.22	36.51	36.87	43.96	39.20	34.66	37.12	38.27
		半値幅	0.30	0.38	0.36	0.54	0.40	0.42	0.39	0.37
(410)	37.9°付近	強度	183	275	220	168	177	178	263	255
		強度比	22.93	26.78	24.58	26.37	24.52	20.77	25.98	25.88
		半値幅	0.42	0.30	0.30	0.48	0.46	0.36	0.39	0.41
β/α			0.965	0.900	0.965	0.965	0.885	0.873	0.920	0.917

[0088]

[表3]

	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例1	参考例2
0.1C容量 (mAh/g)	162.0	121.9	163.1	162.5	164.2	165.1	138.2	142.5
1C容量 (mAh/g)	150.8	98.7	157.1	157.8	161.2	163.1	52.8	78.3
レート特性 (1C/0.1C)	93.1%	81.0%	96.3%	97.1%	98.2%	98.8%	38.2%	54.9%

[0089] 表３に示すように、比較例１は、実施例１から５に比べて０．１Ｃ容量と

１Ｃ容量のいずれも低く、レート特性も８１％と、９３％を越える実施例に比べて低い値であった。なお、参考例１，２は、実施例１とは出発原料が異なる場合であり、本発明で特定した回折ピークの強度比が本発明の範囲外であり、０．１Ｃ容量と１Ｃ容量、およびレート特性も実施例１に比べて低い値であった。

請求の範囲

[請求項1] 線源にＣｕ－Ｋα線を用いた粉末Ｘ線回折測定において、２θ＝３５．６±０．５度における回折ピーク強度を１００としたとき、２θ＝１７．２±０．５度、２θ＝２０．８±０．５度および２θ＝２５．６±０．５度における回折ピーク強度比が、それぞれ２９～３７、７０～８０および８５～９４である回折ピークを有するリン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質。

[請求項2] さらに、２θ＝２９．７±０．５度における回折ピーク強度比が８５～９４である請求項１記載の正極活物質。

[請求項3] 上記の２θ＝２９．７±０．５度における回折ピークの半値幅が０．３１～０．４８である請求項２記載の正極活物質。

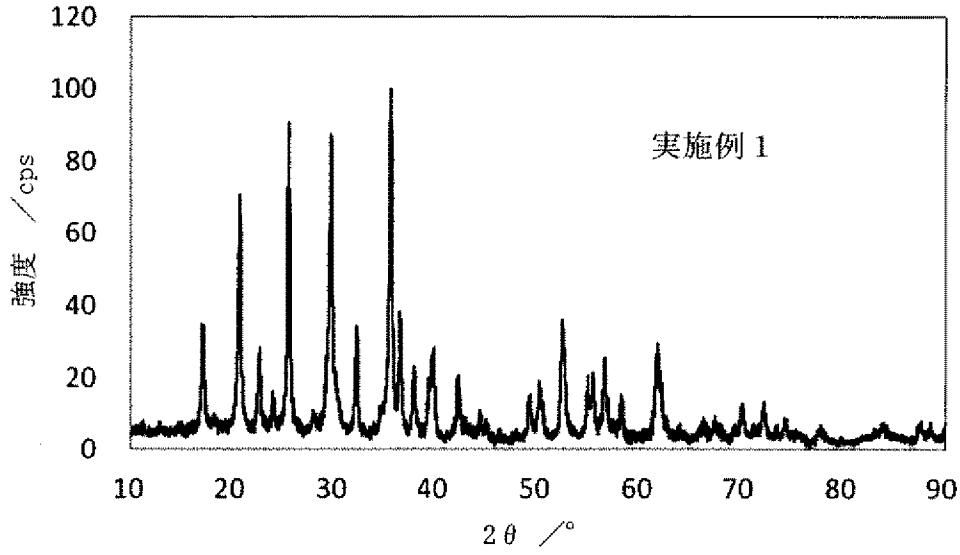
[請求項4] 上記の２θ＝３５．６±０．５度における回折ピークの半値幅が０．３５～０．４６である請求項１記載の正極活物質。

[請求項5] 上記の２θ＝２５．６±０．５度と２θ＝２９．７±０．５度における回折ピーク強度をそれぞれαとβとしたとき、β／αが０．８７０～０．８９５の範囲にある請求項２記載の正極活物質。

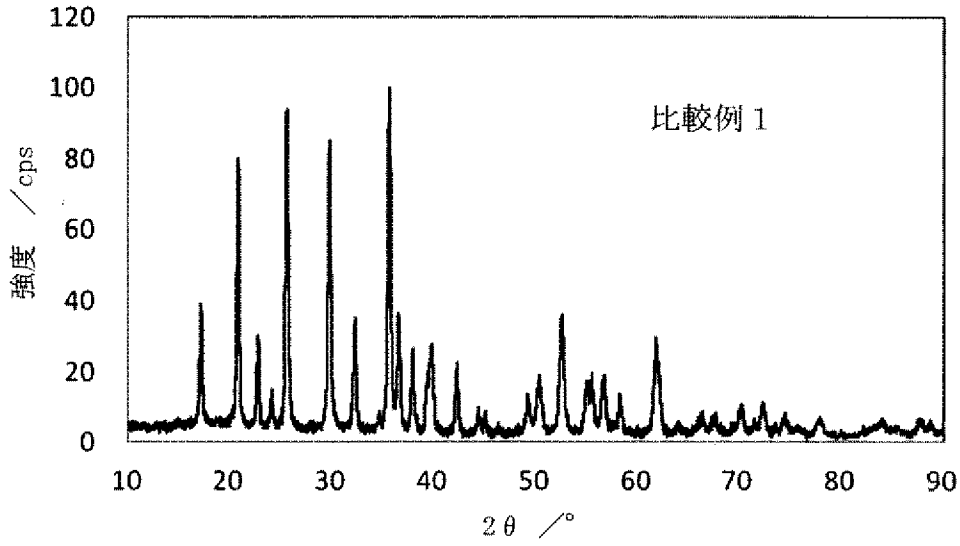
[請求項6] 請求項１記載の正極活物質と、導電材と、バインダーとを少なくとも含む正極。

[請求項7] 請求項１記載の正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有する非水電解質二次電池。

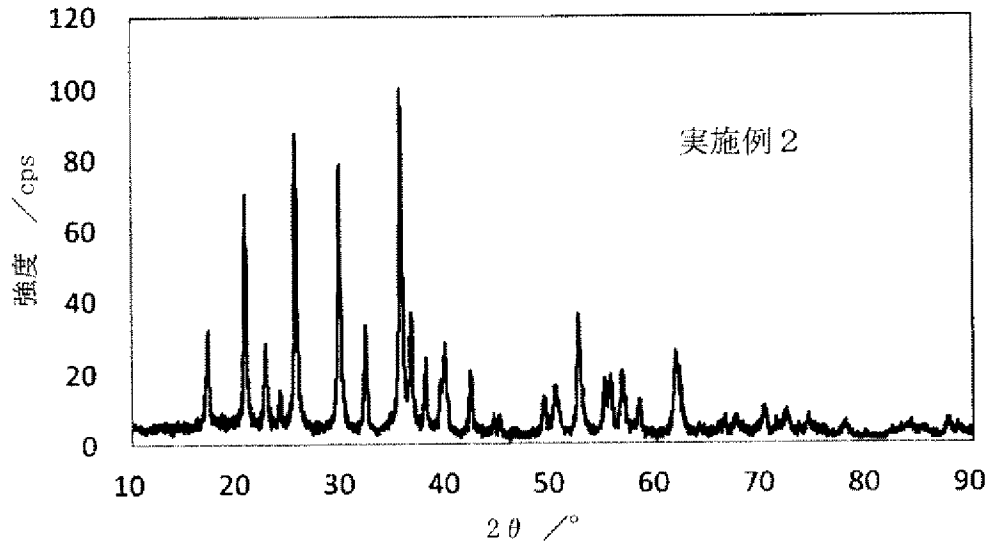
[図1A]


120
100
80
60
40
20
0
強度 ／cps
実施例１
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ ／°

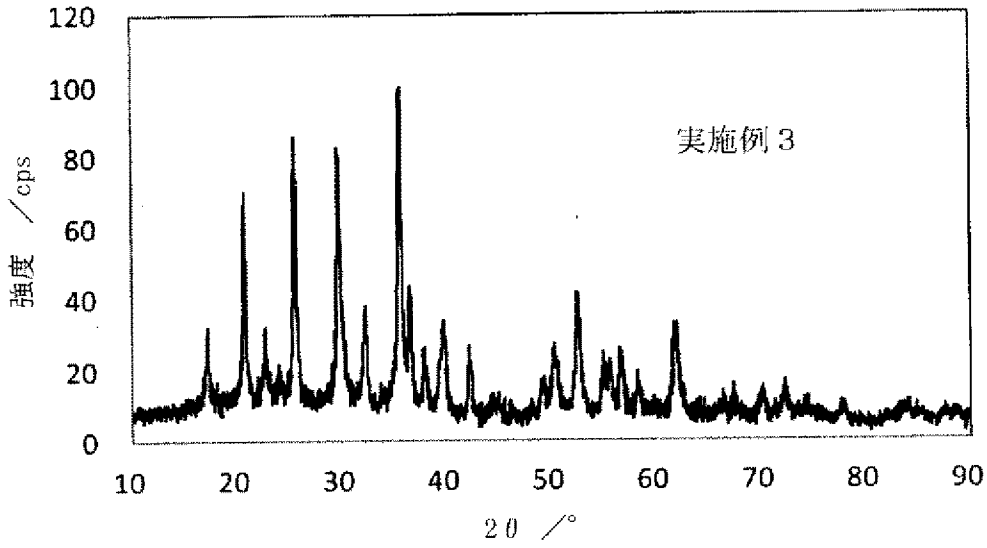
[図1B]


120
100
80
60
40
20
0
強度 ／cps
比較例１
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ ／°

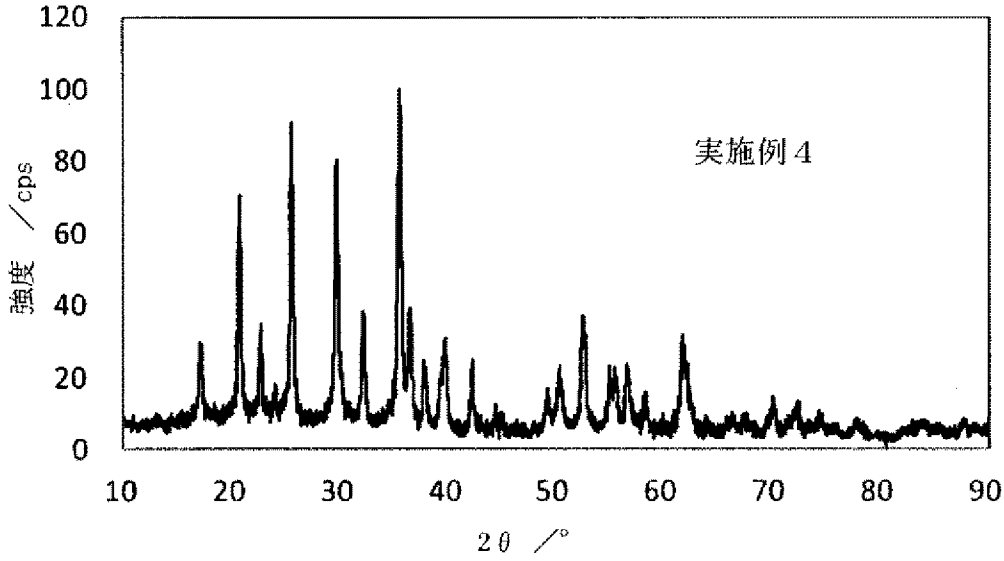
[図2]


120
100
80
60
40
20
0
強度 /cps
実施例２
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ /°

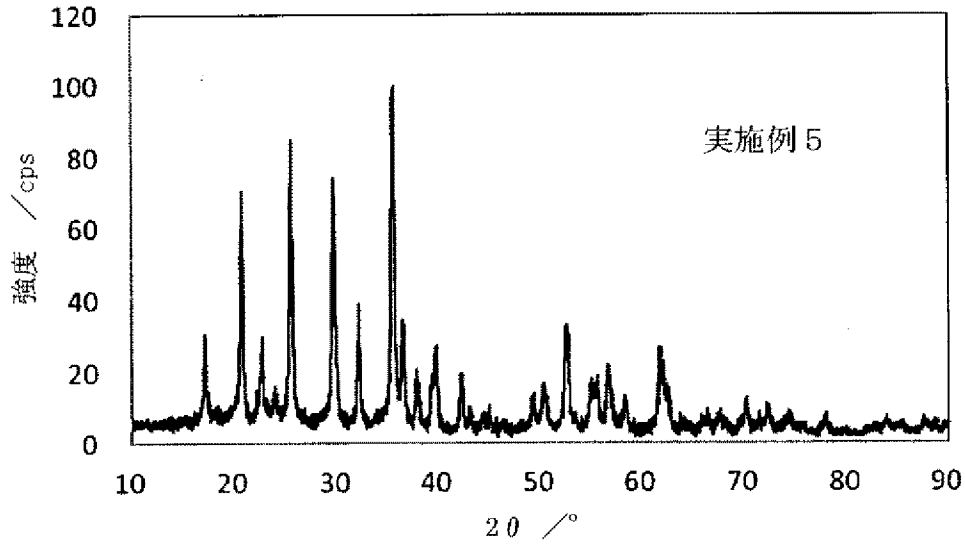
[図3]


120
100
80
60
40
20
0
強度 /cps
実施例３
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ /°

[図4]


120
100
80
60
40
20
0
強度 /cps
実施例４
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ /°

[図5]


120
100
80
60
40
20
0
強度 /cps
実施例５
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ /°

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(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)
H01M4/58

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.
A	JP 2012-022790 A (Sharp Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-014987 A (Sharp Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; examples; fig. 1, 2 & US 2012/0003537 A1	1-7
A	JP 2011-253631 A (Sharp Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7

☒ 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 09 December, 2013 (09.12.13)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2013 (17.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077606

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 2011-253629 A (Sharp Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-263222 A (Toda Kogyo Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; examples; fig. 8 & US 2011/0091772 A1 & EP 2277828 A1 & WO 2009/122686 A1 & CN 101980956 A & KR 10-2011-0007112 A	1-7
A	JP 2009-032678 A (GS Yuasa Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	WO 2008/105490 A1 (Santoku Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; examples; fig. 2 & JP 4388135 B & US 2010/0133467 A1 & CN 101636351 A	1-7
A	JP 2007-207637 A (GS Yuasa Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; examples; drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７６０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2012-022790 A（シャープ株式会社）2012.02.02, 特許請求の範囲、実施例、図１、２等（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2012-014987 A（シャープ株式会社）2012.01.19, 特許請求の範囲、実施例、図１、２等 & US 2012/0003537 A1	１－７
A	JP 2011-253631 A（シャープ株式会社）2011.12.15, 特許請求の範囲、実施例、図１、２等（ファミリーなし）	１－７

☑　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	国際調査報告の発送日
０９．１２．２０１３	１７．１２．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３１２２
井上　能宏
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2011-253629 A（シャープ株式会社）2011.12.15，特許請求の範囲、実施例、図１、２等（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 2009-263222 A（戸田工業株式会社）2009.11.12，特許請求の範囲、実施例、図８等 & US 2011/0091772 A1 & EP 2277828 A1 & WO 2009/122686 A1 & CN 101980956 A & KR 10-2011-0007112 A	１－７
Ａ	JP 2009-032678 A（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション）2009.02.12，特許請求の範囲、実施例、図１、２等（ファミリーなし）	１－７
Ａ	WO 2008/105490 A1（株式会社三徳）2008.09.04，特許請求の範囲、実施例、図２等 & JP 4388135 B & US 2010/0133467 A1 & CN 101636351 A	１－７
Ａ	JP 2007-207637 A（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション）2007.08.16，特許請求の範囲、実施例、図面等（ファミリーなし）	１－７