

(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
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/122686 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/45 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/001374
- (22) 国際出願日: 2009年3月26日(26.03.2009)
- (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 2008-094056 2008年3月31日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三島祐司(MISHIMA, Yuji) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 本田晋吾(HONDA, Shingo) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河野芳輝(KONO, Yoshiteru) [JP/JP]; 〒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事業所内 Yamaguchi

(JP). 佐藤幸太(SATO, Kouta) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 岡崎精二(OKAZAKI, Seiji) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 片元勉(KATAMOTO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

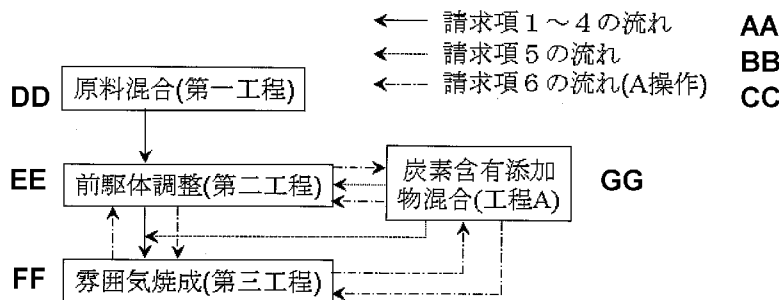
- (74) 代理人: 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勧業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM IRON PHOSPHATE POWDER MANUFACTURING METHOD, OLIVINE STRUCTURED LITHIUM IRON PHOSPHATE POWDER, CATHODE SHEET USING SAID LITHIUM IRON PHOSPHATE POWDER, AND NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法、オリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末、該リン酸鉄リチウム粒子粉末を用いた正極材シート及び非水溶媒系二次電池

[図1]



- AA Flow for claims 1-4
- BB Flow for claim 5
- CC Flow for claim 6 (A operation)
- DD Mix starting materials (first step)
- EE Regulate precursor (second step)
- FF Sinter in an atmosphere (third step)
- GG Mix carbon-containing additive (step A)

(57) Abstract: Disclosed is an olivine structured lithium iron phosphate powder manufacturing method that uses iron oxide or an aqueous oxide as the iron starting material, and that comprises a first step in which the iron oxide aqueous oxide that comprises 0.1 to 2 mol% each of at least one of elemental Na, Mg, Al, Si, Cr, Mn, Ni per Fe, and comprises 5 to 10 mol% of elemental C per Fe, and wherein there is 40 mol% or less of Fe²⁺ per the quantity of Fe, and the mean primary particle size of 5 to 300 nm, is mixed together with a lithium starting material and a phosphorous starting material, a second step to adjust the aggregate particle size in the resulting mixture to 0.3 to 5.0 μm, and a third step in which the mixture obtained in the second step is sintered at a temperature of 250 to 750°C in an inert gas or reducing gas atmosphere with 0.1% or less oxygen concentration.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/122686 A1



(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, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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、鉄原料として鉄酸化物又は含水酸化物を用い、元素 Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Ni のうち少なくとも 1 種を Fe に対し各々 0.1~2 mol% 含み、且つ、元素 C が Fe に対して 5~10 mol% 含み、Fe 量に対し Fe^{2+} が 40 mol% 以下で、平均一次粒子径が 5~300 nm の鉄酸化物又は含水酸化物を、リチウム原料及びリン原料とともに混合する第一工程、得られた混合物の凝集粒子径が 0.3~5.0 μm となるように調整する第二工程、次いで、第二工程を経た混合物を酸素濃度 0.1% 以下の不活性ガス、又は還元性ガス雰囲気下で、温度 250~750 °C で焼成を行う第三工程からなるオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法に関する。

明 細 書

リン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法、オリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末、該リン酸鉄リチウム粒子粉末を用いた正極材シート及び非水溶媒系二次電池

技術分野

[0001] 低コストで、安易に製造でき、且つ、二次電池として充放電容量が大きく、充填性及び充放電繰返し特性に優れたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末、それを用いた正極材シート、及び二次電池を提供する。

背景技術

[0002] 近年、AV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、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として充放電繰返し特性の優れたリチウムイオン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、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、3.5V級の電圧をもつ高エネルギー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、オリビン型 LiFePO_4 が高い充放電容量を有する電池として注目されてきている。しかし、この材料は、電気抵抗率が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と本質的に大きく、電極としての充填性が悪い為、特性改善が求められている。

[0004] 即ち、オリビン型構造の LiFePO_4 は強固なリン酸4面体骨格と酸化還元に寄与する鉄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。この結晶構造ため、充放電反応を繰り返すことによっても結晶構造は安定であり、充放電を繰り返しても特性は他のリチウムイオン正極材に比べ、劣化しにくい特長がある。一方、リチウムイオンの移

動経路が一次元的であることや自由電子が少ないことによる高い電気抵抗を有するという欠点がある。これらの課題を解決する為に、生産性は考慮せず、オリビン型 LiFePO_4 の一次粒子の $200 \sim 300 \text{ nm}$ 以下への微粒子化と、異種元素置換した材料の研究が行われてきた（非特許文献 1～5）。

[0005] 上記のような、 LiFePO_4 は粉末を構成する一次粒子径が小さいほど、高い電流負荷での充放電特性がよい傾向があるため、優れた特性のオリビン型 LiFePO_4 複合酸化物正極を得るにはそれらが適度に凝集した二次粒子で、且つよりグラファイト化したカーボン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。しかしながら、多量のカーボン等と複合化された正極は嵩高く、単位体積当たり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、電気抵抗の小さなオリビン型 LiFePO_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。

[0006] また、オリビン型構造の LiFePO_4 の製造方法において、充填性が高く非晶質部分が少なく、小さな一次粒子を得るためには、固相反応性の高い微粒子で、不純物量を制御した、特に湿式合成で得られる鉄酸化物、或いは含水酸化物系粒子を原料として用い、低温且つ短時間で、中性から還元性雰囲気下の条件で焼成を行う必要がある。

[0007] 即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質粉末としては、充填性が高く不純物結晶相が少なく、電気抵抗の小さなオリビン型構造の LiFePO_4 を環境負荷が小さな工業的な方法で生産することが要求されている。

[0008] 従来、オリビン型 LiFePO_4 複合酸化物の諸特性改善のために、種々の改良が行われている。例えば、オリビン型構造の LiFePO_4 の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 1）、オリビン型 LiFePO_4 の製造時にタップ密度を向上させ、カーボンとの複合体を形成する技術（特許文献 2）、価数 3 を含む鉄原料を使用して異種金属元素を添加して優れた正極活物質を得る技術（特許文献 3）、価数 3 の鉄化合物を原料とする

技術（特許文献4）等が知られている。

[0009] 特許文献1：特開2005-514304号公報

特許文献2：特開2006-032241号公報

特許文献3：特表2003-520405号公報

特許文献4：特開2006-347805号公報

非特許文献1：A. Yamada等、J. Electrochem. Soc.、2001、Vol. 148、p. A224-229.

非特許文献2：H. Huang等、Electrochem. and Solid-State Lett.、2001、Vol. 4、p. A170-172.

非特許文献3：Zhaohui Chena等、J. Electrochem. Soc.、2002、Vol. 149、p. A1184-1189.

非特許文献4：D. Morgan等、Electrochem. and Solid-State Lett.、2004、Vol. 7、p. A30-32.

非特許文献5：M. Saiful Islam等、Chem. Mater.、2005、Vol. 17、p. 5085-5092.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 非水電解質二次電池用の正極活物質として前記諸特性を満たすオリビン型構造の LiFePO_4 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。

[0011] 即ち、前記非特許文献1～5に記載された技術では、充填性が高く非晶質部分が少なく、しかも、小さな一次粒子からなるオリビン型 LiFePO_4 を工業的に得られるものではない。

[0012] また、特許文献1記載の技術は、オリビン型 LiFePO_4 の複合酸化物の構造安定化や電気抵抗を提言するために他種金属を添加するという技術であ

り、電極への充填性や2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。

[0013] また、特許文献2記載の技術は、オリビン型 LiFePO_4 の複合酸化物の製造にカーボンとの集合体を形成する技術であるが、電池性能が高いとはいえない。

[0014] 更に、特許文献3記載の技術は、原料として使用する酸化鉄の固相反応性が十分でないので、微細な1次粒子を合成することが困難である。

[0015] また、特許文献4記載の技術は、汎用で安価な3価の鉄化合物を原料として、粒子形状を保持しながら、合成反応を遂行できる技術であるが、使用する酸化鉄粒子が大きく固相反応時のイオン拡散効率が低い。

[0016] そこで、本発明は、充填性が高く不純物結晶相が少ないオリビン型 LiFePO_4 の環境負荷が小さな効率的な工業的手法を確立することを、及び充填性の高い正極材を含有する二次電池として、電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ十分に繰返し使えることを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] 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。

[0018] 即ち、本発明は、鉄原料として鉄酸化物又は含水酸化物を用い、元素 Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Ni のうち少なくとも1種を Fe に対し各々0.1~2mol%含み、且つ、元素 C が Fe に対して5~10mol%含み、 Fe 量に対し Fe^{2+} が40mol%以下で、平均一次粒子径が5~300nmの鉄酸化物又は含水酸化物を、リチウム原料及びリン原料とともに混合する第一工程、得られた混合物の凝集粒子径が0.3~5.0 μm となるように調整する第二工程、次いで、第二工程を経た混合物を酸素濃度0.1%以下の不活性ガス、又は還元性ガス雰囲気下で、温度250~750 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行う第三工程からなるオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法である（本発明1）。

[0019] また、本発明は、用いる鉄原料が、元素 Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Ni のうち少なくとも1種を Fe に対し各々0.1~2mol%の量

で含み、且つ当該7種の元素合計量がFeに対して1.5~4mol%となるように含み、且つ、元素CがFeに対して5~10mol%含み、且つ、平均一次粒子径が5~300nmの Fe_3O_4 、 $\alpha-FeOOH$ 、 $\gamma-FeOOH$ 、 $\delta-FeOOH$ のうち少なくとも1種を含む本発明1記載のオリビン型構造のリチウム粒子粉末の製造方法である（本発明2）。

[0020] また、本発明は、用いる鉄原料が、元素Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Niのうち少なくとも1種をFeに対し各々0.1~2mol%の量で含み、且つ当該7種の元素合計量がFeに対して1.5~4mol%となるように含み、且つ、元素CがFeに対して5~10mol%含み、且つ、平均一次粒子径が5~300nmで長軸と短軸のアスペクト比が2以上の針状鉄原料である本発明2記載のオリビン型構造のリチウム粒子粉末の製造方法である（本発明3）。

[0021] また、本発明は、用いる鉄原料における添加元素Cが、酸素濃度0.1%以下の不活性ガス雰囲気下で Fe^{3+} を Fe^{2+} へ還元することが可能な有機物である本発明1~3の何れかに記載されたオリビン型構造のリチウム粒子粉末の製造方法（本発明4）。

[0022] また、本発明は、第二工程の途中、或いは、第三工程の直前に、導電性カーボン、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力のある有機物および有機系結着剤から選択される少なくとも1種を、生成するリチウム粒子粉末の電子伝導補助剤、鉄原料に含まれる Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元剤又は0.3~30 μ mの前駆体凝集粒子径制御剤として混合する工程Aを含む本発明1~4の何れかに記載のオリビン型構造のリチウム粒子粉末の製造方法である（本発明5）。

[0023] また、本発明は、第三工程の後、得られたリチウム、鉄およびリン主含有物を再粉碎し、再精密混合した後、当該再精密混合物に、導電性カーボン、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力のある有機物および有機系結着剤から選択される少なくとも1種を再混合し、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250~750 $^{\circ}C$ で再焼成を行う本発明1~5の何

れかに記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法である（本発明6）。

[0024] また、本発明は、本発明1～6の何れかに記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法の原料を混合する第一工程において、原料の固形分濃度が30wt%以上となるようにスラリーを調整し、アスコルビン酸又はショ糖を生成する LiFePO_4 に対し1～25wt%添加して、50℃以下で混合を行い、原料スラリーのpHを4～8に調整するオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法である（本発明7）。

[0025] また、本発明は、オリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末であって、リチウムとリンの含有量が鉄に対するmol比で各々0.95～1.05であり、Fe量に対し Fe^{3+} が5mol%未満であり、BET比表面積が6～30 m^2/g であり、残存カーボン量が0.5～8wt%であり、残存硫黄量が0.08wt%以下であり、オリビン構造以外の不純物結晶相 Li_3PO_4 の量が5wt%以下であり、結晶子サイズが25～300nmであり、凝集粒子径が0.3～20 μm であり、圧縮成型体密度が2.0～2.8 g/cc であり、粉体電気抵抗率が1～ $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とするオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末である（本発明8）。

[0026] また、本発明は、本発明8記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末、0.1～10wt%の導電補助剤のカーボン及び1～10wt%の結着剤を複合化させた1.8 g/cc 以上の密度の二次電池正極材シートである（本発明9）。

[0027] また、本発明は、本発明9記載の二次電池正極材シートを用いて作製した二次電池である（本発明10）。

発明の効果

[0028] 本発明に係るオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法は低コストで、環境負荷が小さく製造でき、その方法で得られる粉末は添加元素が均一に固溶、或いは表面修飾により欠陥構造を持つため電子と Li イオンの移動を容易にし、且つ、凝集粒子が制御されているため充填性の高いもの

である。また、それを正極活物質として用いた二次電池は電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ十分に充放電を繰返し使える。

[0029] また、具体的には、本発明に係るオリビン型 LiFePO_4 の複合酸化物粉末は、 0.5 t/cm^2 以上での圧縮成型体密度が 2.0 g/cc 以上であるので充填性が向上し、体積あたりのエネルギー密度を向上させることができる。

[0030] 更に、本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末は、リチウムとリンの含有量が鉄に対して各々 $0.95 \sim 1.05$ の mol 比、 Fe 量に対し Fe^{3+} が $5 \text{ mol}\%$ 未満、 BET 比表面積 $6 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、残存カーボン量 $0.5 \sim 8 \text{ wt}\%$ 、残存硫黄量 $0.08 \text{ wt}\%$ 以下、オリビン構造以外の不純物結晶相 Li_3PO_4 の量が $5 \text{ wt}\%$ 以下、結晶子サイズ $25 \sim 300 \text{ nm}$ 、凝集粒子径 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、圧縮成型体密度 $2.0 \sim 2.8 \text{ g/cc}$ 、粉体電気抵抗率 $1 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の粉体特性を有し、また、二次電池充放電時の電流負荷特性と充放電繰返し特性を向上させることが出来る。

[0031] 従って、本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末は、非水溶媒系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

[0032] [図1] 本発明におけるオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法のフローチャートである。

[図2] 表 1 記載の Fe_3O_4 鉄原料の走査型電子顕微鏡による二次電子像である。

[図3] 実施例 1 で得られた第二工程後のリチウム、リン、鉄元素含有前駆体の走査型電子顕微鏡による反射電子像である。

[図4] 実施例 1 で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の走査型電子顕微鏡による二次電子像である。

[図5] 実施例 5 で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の高分解能 TEM 明視野像である。

[図6] 実施例 5 で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウムの粒子内部の制

限視野電子線回折パターンである。

[図7]実施例5で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウムの粒子表面の局所元素分析EDSスペクトルである。

[図8]実施例7で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末のX線回折パターンのRietveld解析結果である。

[図9]表5記載のシート番号2の放電特性である。

発明を実施するための最良の形態

[0033] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0034] まず、本発明に係る正極活物質の製造法について述べる。

[0035] 本発明に係るオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末は、元素Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Ni（以下、「異種金属元素」という）の添加元素を固溶、或いは吸着させた鉄原料と、リチウム原料及びリン原料と均一に精密混合し、適切な熱処理で得ることができる。

[0036] 本発明において、異種金属元素（Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Ni）を固溶させた鉄原料は、 $0.1 \sim 1.8 \text{ mol/l}$ の硫酸第一鉄、或いは硫酸第二鉄と、異種金属元素を含有硫酸塩、硝酸塩、塩化物、或いは有機物を、所定のmol比となるように混合溶液を作製する。該混合溶液に $0.1 \sim 18.5 \text{ mol/l}$ のアルカリ水溶液を攪拌された反応槽へゆっくり供給し、反応槽のpHが8以上、温度が室温 $\sim 105^\circ\text{C}$ になるように保持しながら、必要により空気酸化反応を行うことで得ることができる。

[0037] また、場合により、生成した鉄酸化物、或いは含水酸化物に、添加元素含有硫酸塩、硝酸塩、塩化物、或いは有機物を、所定のmol比となるように吸着させても構わない。

有機物としては、生成する鉄酸化物又は含水酸化物に取り込まれやすい若しくは吸着しやすいカルボン酸塩、アルコール類、糖類等がある。

[0038] 一方、アルカリ源として、NaOH、 Na_2CO_3 、 NH_4OH 、エタノールアミン等が用いられ、不純物硫酸イオンの除去と該添加物のFeに対する組成比制御のため濾過洗浄、或いはデカンテーション洗浄を行う。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。
- [0039] 得られる鉄酸化物、或いは含水酸化物の粒径制御の手段として、反応濃度、温度、pH、時間、空気酸化の程度等を制御すればよい。得られる平均一次粒子径が5~300nmの Fe_3O_4 、 $\alpha-FeOOH$ 、 $\gamma-FeOOH$ 、 $\delta-FeOOH$ のうち少なくとも1種を含むものを鉄原料とする。
- [0040] 本発明におけるリチウム原料、及びリン原料は $LiOH$ 、 $LiOH \cdot nH_2O$ （主に $n=1$ ） Li_2CO_3 、 H_3PO_4 、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 等である。 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ は H_3PO_4 との NH_4OH による共沈法、 LiH_2PO_4 は H_3PO_4 溶液の $LiOH$ 又は $LiOH \cdot nH_2O$ 水溶液の混合溶液の蒸発乾固、 Li_3PO_4 は H_3PO_4 溶液の $LiOH$ 又は $LiOH \cdot nH_2O$ 水溶液の混合による共沈法で得られる。
- [0041] これらリチウム原料、及びリン原料の平均粒径は $10\mu m$ 以下であることが好ましく、上記記載の鉄原料と所定のオリビン構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末が得られるよう所定量混合する（第一工程）。
- [0042] 装置として、ヘンシェルミキサー、らいかい機、ハイスピードミキサー等がある。
- [0043] 第一工程で得られた混合物を、その凝集粒子径が $0.3\sim 5.0\mu m$ となるように混合物を調整する（第二工程）。好ましくは、混合物を電子顕微鏡で観察した場合、Fe元素が空隙を除いた $2\mu m \times 2\mu m$ の視野内に19/20以上の割合で存在することである。
- [0044] 第二工程の調整方法は、主としてリチウム原料及びリン含有原料の粉碎を伴う鉄原料との精密混合であり、ボールミル、振動ミル、媒体攪拌型ミルが用いられる。この場合乾式に比べ湿式による調整が好ましい前駆体を作製しやすいが、主原料、及び添加物が溶媒に溶解しないよう選択する必要がある。
- [0045] 混合物の凝集粒子径が $0.3\sim 5.0\mu m$ の範囲外となる場合、第三工程後に得られる $LiFePO_4$ は粒成長を行い、満足する電池特性は得られない

- 。
- [0046] 混合物を電子顕微鏡で観察した場合、Fe元素が空隙を除いた $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の視野内に19/20以上の割合で存在するよう精密混合しない場合、第三工程後に得られるLiFePO₄は粒成長を行い、満足する電池特性は得られない。また、19/20以上の割合の場合、経験的に、好ましいLiFePO₄が作製される。一方、凝集粒子径は第一工程で添加された有機物と適度な乾式の圧粉により制御される。
- [0047] Fe元素が空隙を除いた $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の視野内に19/20以上の割合で存在することの判定に、例えば、走査型電子顕微鏡による二次電子像と反射電子像によるFe原料の確認が行われる。Fe原料の形状は第二工程の前後でほとんど変化が無く、二次電子像の鉄原料形状と反射電子像による輝度の高い部分をFe元素とした。
- [0048] 本発明による、オリビン型構造のLiFePO₄粉末の凝集粒子径は、焼成前後、即ち、第二工程と第三工程を経た後、得られるオリビン型構造のリチウム酸鉄リチウム粒子粉末の凝集粒子径の変化はほとんどなく、第二工程で調整する必要がある。
- [0049] 第二工程で得られた前駆体を、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250~750°Cで焼成を行う（第三工程）。
- [0050] 装置として、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、N₂、Ar、H₂O、CO₂或いはその混合ガスが用いられる。還元性ガスとして、H₂、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。
- [0051] Fe原料中に含まれるFe³⁺は添加元素C、或いは還元性ガスによりFe²⁺へと変化し、LiFePO₄が生成するため、酸素濃度0.1%以下の雰囲気焼成を行う必要がある。経験的にLiFePO₄は350°C以上で十分に生成するが、より固相反応を簡潔させ、且つ、添加元素Cの電子伝導性の高いグラファイト相を形成させるため、400~700°Cで数時間熱処理を行うことが好ましい。

- [0052] 従来、或いは経験的に、 Fe^{3+} を含む原料は焼成の過程で Fe^{2+} を含む原料に比べて粒成長しやすい傾向がある。一方、 Fe 原料として固相反応性の高い微細なものをを用いることが望ましく、また、精密混合のしやすさを考慮して、好ましい平均一次粒子径は30~250nmである。
- [0053] Li 、 Fe 、 P 原料組成比、及び Fe に対する該添加物元素の組成比は、添加元素Cを除いて、熱処理前後で変化することはほとんどなく、第一工程で得られたものと同等の組成比である。添加元素Cは Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元熱処理により50%未満に減少することがあり、予め、各焼成条件で残存するCの量を測定し、第一工程で調整する必要がある（本発明1から3）。
- [0054] 本発明における原料を混合する第一工程において、原料を水溶媒中で混合することが好ましく、原料の固形分濃度が30wt%以上となるようにスラリー濃度を調整することがより好ましい。
- [0055] また、前記第一工程において、アスコルビン酸又はショ糖を、生成する $LiFePO_4$ に対し1~25wt%添加することが好ましい。アスコルビン酸又はショ糖をスラリー中に添加することによって Li 、 Fe 、 P の反応を促進し、乾燥時に組成偏析が少なくなり、焼成後、異相を生成しにくくなる。アスコルビン酸又はショ糖の添加量が1wt%未満の場合、添加する効果が現れない。25wt%を超える場合、効果的に異相析出低減できない。より好ましくは2~10wt%である。
- [0056] また、前記第一工程の反応温度は、50℃以下が好ましい。混合時の温度が50℃を超える場合、オリビン単相が得られにくい。より好ましくは室温から45℃であり、さらにより好ましくは25~43℃である。
- [0057] また、前記第一工程のスラリーのpHを4~8に調整することが好ましい。pHが4未満の場合、溶液中にPイオンが存在し、乾燥中偏析し、焼成後、異相を生成しやすくなる。pHが8を超える場合、原理的に難しく、より好ましくは4.5~6.5である。
- [0058] 本発明において、第三工程の熱処理で酸素濃度0.1%以下の不活性ガスを用いる場合、積極的に Fe^{3+} の Fe^{2+} への有機還元を促進させるために、

還元能力の高い有機物を含む鉄原料を用いることが可能であり、その量は生成するリン酸鉄リチウム粒子粉末に対して、残存カーボン量が0.5~8.0wt%以下となるよう調整する。還元能力の高い有機物としては、鉄酸化物、或いは含水酸化物に取り込まれやすい、或いは吸着しやすいカルボン酸塩、アルコール類、糖類が好ましい。但し、前記還元能力の高い有機物は鉄原料を還元させること無く、焼成で還元させるよう取り扱いに注意が必要である（本発明4）。

[0059] 第三工程で低温焼成を行うために、第二工程中、或いは第三工程の前に添加元素Cに関して導電性の高いカーボンブラックを混合することも可能である。使用可能なカーボンブラックとして、例えば、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）がある。これにより、400~500℃といった低温焼成でも、得られるオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の圧縮成型体は $1 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を満たし、性能の高い二次電池特性を示す。

[0060] 本発明において、第三工程の熱処理で酸素濃度0.1%以下の不活性ガスを用いる場合、積極的に Fe^{3+} の Fe^{2+} への有機還元を促進させるために、第二工程中、或いは第三工程の前に前記還元能力の高い有機物を添加することが可能である。その量は生成するリン酸鉄リチウム粒子粉末に対して、残存カーボン量が0.5~8wt%以下となるよう調整することが可能である。鉄原料に対する溶液反応中の取り込み易さや吸着といった制限は無いものの、前記有機還元を促進させるために、Li、Fe、P前駆体中に微細で均一に存在する必要がある。その有機物として、例えばポリエチレン等の樹脂粉末が用いられる。

[0061] 本発明で得られるオリビン型 LiFePO_4 複合酸化物粉末の凝集粒子径は、前述の記述どおり、第三工程、即ち、焼成前後でほとんど変化することがない。そのため、第二工程中、或いは第三工程の前に有機系結着剤を添加することにより前駆体の凝集粒子径を0.3~30 μm に調整し、焼成後、0.3~30 μm の凝集粒子径の LiFePO_4 を得ることが可能である。

- [0062] 本発明において、 $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ の前駆体凝集粒子径制御剤としては、例えば、有機系結着剤であるポリビニルアルコール、ショ糖等である。
- [0063] また、本発明において、第二工程中、或いは第三工程の前に前記導電性カーボン、前記焼成中の還元剤、前記前駆体凝集粒子径制御剤の少なくとも1種を添加することもでき、生成するリン酸鉄リチウム粒子粉末に対して、残存カーボン量が $0.5 \sim 8 \text{wt}\%$ となるよう調整する（本発明5の工程Aの説明）。
- [0064] 本発明において、熱処理の際、水蒸気発生、及び、前駆体 Fe^{3+} 還元に伴う酸化性ガスの発生に伴い、局所的なガス濃度分布が品質に影響を与えることもある。そのため、所謂仮焼を経て、前記炭素含有添加剤混合と粉砕と混合再び行い、再度、熱処理（本焼成）を行うことも可能である。その際、仮焼温度は $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度と低く、本焼成温度は $400 \sim 750^\circ\text{C}$ と高温で行うことが好ましい。仮焼と本焼成の間の操作の順序は特に限定はしない。
- [0065] また、本発明において、二回目も熱処理の前に添加される炭素含有添加剤は、導電性カーボン、有機還元剤、前駆体凝集粒子径制御用結着剤であり、これら少なくとも1種を混合することも可能である（本発明6の工程Aの説明）。
- [0066] 本発明におけるオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法のフローチャートを図1に示す。
- [0067] 次に、本発明に係る非水電解質二次電池用オリビン型構造の LiFePO_4 粉末について述べる。
- [0068] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の組成は、 $\text{Li}_x\text{FeP}_y\text{O}_4$ ($0.95 < x, y < 1.05$) である。 x, z が前記範囲外の場合には、異相を形成しやすく、場合によっては粒成長を促進し、性能の高い電池特性の LiFePO_4 を得ることができない。より好ましくは $0.98 \leq x, y \leq 1.02$ である。また、異種金属元素（ Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Ni ）の含有量は、 Fe に対して、各々、 $0.1 \sim 2 \text{mol}\%$ である

ことが好ましい。

- [0069] 本発明に係るオリビン型 LiFePO_4 複合酸化物粉末の Fe^{3+}/Fe の m の 1% は 5% 未満である。焼成後に生成した LiFePO_4 は空気暴露により酸化され、 Fe^{3+} のアモルファス相を形成することが知られている。形成された Fe^{3+} 化合物は二次電池の充放電に寄与することなく、負極でデンドライトを形成し、電極内部短絡を促進させる可能性が高く、極力低減する必要がある。
- [0070] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の BET 比表面積は $6 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET 比表面積値が $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、 LiFePO_4 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。 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。好ましくは $8 \sim 28 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $9 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である
- [0071] 本発明に係るオリビン型 LiFePO_4 複合酸化物粉末の残存カーボン量は $0.5 \sim 8.0 \text{ wt}\%$ である。炭素含有率が 0.5% 未満の場合、熱処理時の粒子成長を抑制できず、また、得られた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% 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 $0.6 \sim 6.0\%$ である。
- [0072] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 複合酸化物粉末は、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、高温保存時の電解液との反応が促進され保存後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。
- [0073] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末は、オリビン構造以外、 Li_3PO_4 の結晶相が $5 \text{ wt}\%$ 以下で検出されてもよい。 Li_3PO_4 が検出される場合、時として、固相反応で得られた LiFePO_4 粒子が微細である

場合もあり、結果として放電容量も高くなる場合がある。一方、 Li_3PO_4 自身充放電に寄与しないため5wt%以下が望ましい。

[0074] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の結晶子サイズは25~300nmである。他の粉体特性を満たしながらの25nm以下の粉末を該製造法で量産することは極めて困難であり、また、300nmの結晶子サイズではLiが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。好ましくは30nm~200nm、より好ましくは40nm~150nmある。

[0075] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の凝集粒子径は0.3~30 μm である。0.3 μm 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、他の粉体特性を満たしながらの30 μm を超える粉末を該製造法で量産することは極めて困難である。好ましくは0.5~15 μm である。

[0076] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の圧縮成型体密度は、2.0g/cc以上であることが好ましい。汎用品の層状化合物 LiCoO_2 の真密度は5.1g/ccであるのに対して、 LiFePO_4 の真密度は3.6g/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%以上の2.0g/cc以上であり、真密度に近づけば近づくほど充填性は良い。一方、他の粉体特性を満たしながらの2.8g/cc以下の粉末を該製造法で量産することは極めて困難である。本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末は残存カーボン量が少なく、一次粒子同士が凝集しており、圧縮成型体密度が高いと考えられる。

[0077] 本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 粉末の粉体電気抵抗率1~ $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ であり、より好ましくは $10\sim 5\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ である。

[0078] 次に、本発明に係るオリビン型構造の LiFePO_4 を正極活物質として用いた正極シートと非水電解質二次電池について述べる。

[0079] 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。導電剤としてはアセチレンブラ

ック、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、 $45 \sim 105 \mu\text{m}$ 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 $25 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 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 $60 \text{cm}/\text{sec}$ で、集電体として、通常約 $20 \mu\text{m}$ のAl箔を用いる。溶媒除去と結着剤軟化のため、乾燥は $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で、 Fe^{2+} の非酸化性雰囲気で行う。該シートを $1 \sim 3 \text{t}/\text{cm}^2$ 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。

- [0080] 得られた正極シートの集電体上の正極活物質、カーボン、及び結着剤からなる正極密度は $1.8 \text{g}/\text{cc}$ 以上である。本発明に係る正極シートは、該正極活物質の圧縮成型体密度が $2.0 \text{g}/\text{cc}$ 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 $1 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ と低いためシート作製時のカーボン添加量を抑制でき、また、該正極活物質のBET比表面積が $6 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ と低いため、結着剤添加量を抑制でき、結果として密度の高い正極シートが得られる。
- [0081] 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により負極シートは作製される。
- [0082] 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。
- [0083] 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。

[0084] 本発明に係る正極シートを用いて製造した二次電池は、室温のC/10における放電容量150mAh/g以上で、且つ、その50回の充放電繰り返し特性における容量劣化率が10%未満、室温の1Cにおける放電容量が120mAh/g以上で、且つ、その50回の充放電繰り返し特性における容量劣化率が5%未満、室温の5Cにおける放電容量が80mAh/g以上の特性である。ここで、容量劣化率とは、初めの充放電サイクルで得られる放電容量 C_1 から50回目の充放電サイクルで得られる放電容量 C_{50} とする、 $(C_{50} - C_1) / C_1 \times 100$ で表される。放電容量 C_n から C_{n+1} (nは整数)値は連続的に変化し、妥当性のある評価を確認している。

[0085] C/20とは20時間でLiFePO₄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、また、5Cとは1/5時間でLiFePO₄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。

[0086] 充電時の電流値は特に限定しないが、本発明において、C/20の定電流値を用い、ほぼ、理論容量が得られることを確認した。また、充電と放電時の電圧範囲は特に限定しないが、本発明において、2.0~4.5V間で行った。

[0087] <作用>

本発明に係るオリビン型構造のLiFePO₄粉末は安価で安定なFe³⁺を含む鉄原料を用いるため、低コストで、環境負荷が小さく製造できる。前記二次電池特性を満たすのは、本発明7記載の粉体特性を満たすため、特に、修飾元素と固溶元素制御したため、電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ十分に充放電を繰返し使えたと本発明者は推定している。

実施例

[0088] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

[0089] 本発明の第一工程における、鉄原料のFe濃度は滴定(JIS K5109)により定量化し、結晶相の同定にX線回折装置RINT-2500[(株)リガク製]を用いて、Cu-K α 、40kV、300mAにより行い、

結晶化した添加元素の存在が無いことを確認した。

[0090] 鉄原料中に添加された元素CはEMI A-820 [(株)ホリバ製作所製]を用いて鉄原料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、定量化した。

[0091] Li、Fe、P主元素とC以外に添加された元素Na、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Zn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]を用いて測定した。

[0092] 鉄原料の平均一次粒子径の算出に日立製S-4800型の走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、得られた画像から判断できる約200個の粒子の短軸と長軸を実測し、平均一次粒子径を算出した。 α -FeOOHについてのみ長軸と短軸との比が大きく異なるため、そのアスペクト比を算出した。

[0093] 本発明に用いた鉄原料の特性を表1に記す。 α -FeOOHの鉄原料番号4のアスペクト比(長軸径/短軸径)は5で、鉄原料番号5のアスペクト比(長軸径/短軸径)は2.5であった。

[0094]

[表1]

鉄原料 番号	結晶	平均 粒子径 (nm)	Fe ²⁺ /Fe (mol%)	Na/Fe (mol%)	Mg/Fe (mol%)	Al/Fe (mol%)	Si/Fe (mol%)	Cr/Fe (mol%)	Mn/Fe (mol%)	Ni/Fe (mol%)	Metal/Fe (mol%)	C/Fe (mol%)
鉄原料 1	Fe ₃ O ₄	200	27.5	0.3	0.168	0.06	0.08	0.15	0.75	0.04	1.5	6.2
鉄原料 2	Fe ₃ O ₄	50	11.8	1.1	0.028	0.08	0.07	0.16	0.27	0.14	1.9	10
鉄原料 3	δ-FeOOH	10	11.1	1.5	0.056	0.09	0.35	0.19	0.3	0.04	2.5	8.4
鉄原料 4	α-FeOOH	150	0.03	0.8	0.056	0.12	0.4	0.08	0.31	0.12	1.9	7.6
鉄原料 5	α-FeOOH	35	0	1.5	0.028	0.06	0.2	0.15	0.28	0.04	2.3	9.5
鉄原料 6	γ-FeOOH	50	0	1.5	0.028	0.08	0.12	0.2	0.25	0.04	2.2	6.2
鉄原料 7	FeC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	5000	0	0.09	0.04	0.08	0.09	0.04	0.08	0.06	0.5	50
鉄原料 8	α-Fe ₂ O ₃	350	0	0.09	0.07	0.05	0.05	0.09	0.09	0.03	0.5	1.0

[0095] 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Na

OH試薬を用いた中和滴定により測定した。

- [0096] リチウム、及びリン含有主原料に含まれる不純物元素濃度は前記記載発光プラズマ分析装置を用い、本発明に影響を与えない、或いは、添加量を補正できる濃度であった。
- [0097] 本発明の第二工程における、Fe元素が空隙を除いた $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の視野内に19/20以上の割合で存在することの判定には、前記走査型電子顕微鏡SEMを用いた。
- [0098] 前駆体又はオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の凝集粒子径の測定には、乾式法のレーザー回折・散乱型粒度分布計のHELOS（（株）日本レーザー製）を用い、メジアン径 D_{50} で定量化した。
- [0099] 本発明の製造されたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末において、試料溶解にオートクレーブを用い、 200°C の酸溶液中で溶解させた。鉄に対するリチウムとリンの含有量は前記記載発光プラズマ分析装置を用いた。
- [0100] 添加元素の表面修飾と均一固溶の区別に、前記記載装置によるX線回折パターンのRietveld解析と、JEOL製JEM-2010F高分解能TEMとその付属EDSによる局所元素分析を用いた。X線回折パターンは最高ピーク強度のcount数が5000~8000になるよう、 0.02° のステップで、 $2.5^{\circ}/\text{min}$ で 2θ が $15^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の範囲で測定した。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1.5を切るように解析した。
- [0101] このプログラムは、オリビン構造以外の不純物結晶相の同定、オリビン構造以外の不純物結晶相 Li_3PO_4 の定量化、及び LiFePO_4 粒子の80nm以上の場合の結晶子サイズ定量化に適用した。80nm未満の LiFePO_4 粒子の結晶子サイズ定量化に、(101)面のX線回折パターンの半値幅から算出した。また、EDSによるスペクトルは最高ピーク強度が60を超

えて終了した。

[0102] <参考文献>

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

[0103] Fe量に対しFe³⁺の定量化に前記記載のFe量とFe²⁺滴定（JIS K1462）から算出した。

[0104] 比表面積は試料を窒素ガス下で120°C、45分間乾燥脱気した後、MONOSORB [ユアサイオニックス（株）製] を用いてBET1点連続法により求めた比表面積である。

[0105] 残存硫黄量は前記炭素、硫黄測定装置EMIA-820 [(株)ホリバ製作所製] を用いて定量化し、残存カーボン量にも適用した。

[0106] 圧縮成型体密度は13mmφの治具で1.5t/cm²に圧粉し、重量と体積から算出した。また、同時に2端子法により粉体電気抵抗率を測定した。

[0107] オリビン型LiFePO₄複合酸化物を用いてCR2032型コインセルによる二次電池特性を評価した。

[0108] 用いた導電補助剤のカーボンは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイトKS-6である。用いた結着剤は重合度54万のポリフッ化ビニリデン（Aldrich製）で、N-メチルピロリドン（関東化学（株）製）に溶解した。

[0109] 2cm²に打ち抜いた正極シート、17mmφに打ち抜いた厚さ0.15mm Li負極、19mmφにセパレーター（セルガード#2400）、1mol/lのLiPF₆を溶解したECとDEC（体積比3：7）で混合した電解液（キシダ化学製）を用いて、CR22032型コインセル（（株）宝泉製）を作製した。

[0110] [実施例1]

表1記載の番号1の鉄原料を用いて、10gのリン酸鉄リチウム粒子粉末ができるようLiH₂PO₄を表2記載の仕込み比Li/Fe=1.01、P

／F e = 1. 01で、ライカイ機を用いて混合した（第一工程）。

[0111] 次いで、第一工程で得られた混合粉末と所定量のアセチレンブラックをZrO₂製のボールミル容器にスラリー濃度30wt%になるようエタノールで調整し、5mmφのZrO₂ボールを用いて24時間粉碎、精密混合し、室温での該スラリーを乾燥（溶媒除去）し、前駆体を得た。

[0112] ここで用いた鉄原料の二次電子像を図2に、得られた前駆体の反射電子像を図3に示す。用いた鉄原料は200nmの平均一次粒子径であった。図2の反射電子像に2μm×2μmの正方形を24個書き加え、その正方形内にFe元素が空隙を除いた視野内に存在することの確認がなされた。得られた前駆体の凝集粒子径D₅₀は1.4μmであった（工程A、第二工程）。

[0113] 得られた前駆体をアルミナ製坩堝に入れ、表2記載の熱処理を施した。即ち、昇温速度200°C/h r、到達温度500°C、到達温度保持時間2時間、使用ガス95%N₂－5%H₂、ガス流量1L/minとした（第三工程）。

[0114] 得られた粉末の粉体特性を表3に示す。得られた粉末は微細で、オリビン型構造を有し、第一工程で調整したLi、Fe、Pの組成比と相違なく、また、添加元素Cを除く、すべての添加元素とFeの組成比は測定誤差範囲3%内で一致した。図4に得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末のSEM写真（二次電子像）を示す。

[0115] 以下の実施例、及び比較例の実験条件を表2に、粉体特性を表3に記す。

[0116] [実施例2、3、8]

表2記載の内容で実験を行った。記載の無い部分は実施例1と同様に行った。但し、所定量の炭素含有添加物は、第二工程後、乾式ボールミルにて配合した。得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の粉体特性を表3に示す。微細で、オリビン型構造を有する該粉末において、実施例1と同様、Li、Fe、Pの組成比と添加元素Cを除く、すべての添加元素とFeの組成比は測定誤差範囲3%内で一致した。

[0117] [実施例4、5、7]

150gのリン酸鉄リチウム粒子粉末ができるよう主原料を所定量湿式（水溶媒）ボールミルにて混合後、70℃、12時間で乾燥した。リチウム及びリン含有主原料 Li_3PO_4 と H_3PO_4 を用いた（第一工程）。

[0118] 5mmφ ZrO_2 乾式ボールミルにて該乾燥物と所定量の炭素含有添加物を24時間粉碎し（工程A、第二工程）、400℃、2時間窒素雰囲気下で仮焼を行った（第三工程）。乾式ボールミルで粉碎、混合後、650℃、2時間窒素雰囲気下で再度熱処理を行った（A操作）。

[0119] 得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の粉体特性を表3に示す。微細で、オリビン型構造を有する該粉末において、実施例1と同様、 Li 、 Fe 、 P の組成比と添加元素 C を除く、すべての添加元素と Fe の組成比は測定誤差範囲3%内で一致した。

[0120] 図5～7に実施例5で得られた高分解能TEM明視野像（図5）、制限視野電子線回折パターン（図6）及び局所元素分析EDSスペクトル（図7）を示す。粒子中央に当てた電子線回折パターンから、明視野像はオリビン構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の晶帯軸 $[u, v, w] = [0, 1, 1]$ 方向に並行に電子線を透過させた像であり、表面はアモルファス相であった。このアモルファス相のEDS分析から C と Si の偏析が確認された（ Cu は試料を乗せたマイクログリッドから検出）。同一サンプルで、他の箇所の粒子も同様に観察したところ、 C と Si の偏析の存在が確認され、他の元素の偏析は確認されなかった。

[0121] 図8に実施例7のX線回折パターンのRietveld解析結果を示す。点線で示されるのは実測値の回折パターンで、曲線で示されるのは計算値の回折パターンで、一番下の横一直線状の波形は回折パターンの実測値と計算値の差で、直線に近いほど、実測値と計算値が一致することを意味する。これらの間にある縦棒は上段が Li_3PO_4 のピーク位置で、下段が LiFePO_4 のピーク位置で、これら以外に回折ピークが観測されず、信頼度因子 $R_{wp} = 11.93$ 、 $S = 1.48$ で比較的信頼性のあるデータであり、他の結晶相は認識できなかった。実施例1～8すべてのサンプルにおいて同解析を

行い、 Li_3PO_4 以外の不純物結晶相は観察されず、添加元素による結晶性の化合物偏析は確認されなかった。

[0122] [実施例 6]

表 2 に記すよう、実施例 4、5、7 と同様の実験を行った。但し、所定量の炭素含有添加物は、第二工程後行い、また、焼成後の仮焼、粉碎、混合（A 操作）を施すことなく、熱処理は 1 度で行った。水素中 400°C 、2 時間保持し、その後、 N_2 に切り替えて、 650°C 、2 時間保持した。微細で、オリビン型構造を有する該粉末において、他の実施例と同様、 Li 、 Fe 、 P の組成比と添加元素 C を除く、すべての添加元素と Fe の組成比は測定誤差範囲 3 % 内で一致した。

[0123] [比較例 1]

表 2 に記す内容で、実施例 1 同様の第一工程、第二工程を経て、仮焼、粉碎、混合、カーボン源添加、再焼成を行った。微細な粒子径のリン酸リチウムが生成したものの、低い成型体密度であった。

[0124] [比較例 2]

表 2 に記す内容で、実施例 4 同様の第一工程を経て、該第二工程を經由せず、所定量の炭素含有添加物をライカイ機で混合後（工程 A）、第三工程の熱処理を行った。得られた粉末はオリビン構造を有するものの、 Fe^{3+} 不純物が多く、微細でなく、電気抵抗が高かった。

[0125] [比較例 3]

表 2 に記す内容で、実施例 1 同様の第一工程を経て、所定量の炭素含有添加物をライカイ機で混合後（工程 A）、第二、第三工程を経て、粉碎、混合後、再焼成を行った（A 操作）。第一工程における Li 、 Fe 、 P 組成比を本発明の範囲外としたため、得られた粉末は比表面積が小さく、残存カーボンが少なく、不純物結晶相 Li_3PO_4 が多く、結晶子サイズも大きかった。

[0126] [比較例 4]

表 2 に記す内容で、実施例 1 同様の第一工程を経て、所定量の炭素含有添加物をライカイ機で混合後、第二工程を經由せず、第三工程を経てリン酸鉄

リチウム粒子粉末を作製した。その粉体特性は残存硫黄が高く、粗大な粒子であった。

[0127]

[表2]

	鉄原料	リチウム、リン原料	Li/Fe (mol ratio)	Li/P (mol ratio)	第二工程後の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 内のFe元素の存在	前駆体凝集 粒子径D ₅₀ (μm)	仮焼		本焼成		工程Aの炭素含有添加物
							温度	雰囲気	温度	雰囲気	
実施例1	鉄原料1	LiH ₂ PO ₄	1.01	1.01	有	1.4	--	--	500	H ₂	アセチレンブラック
実施例2	鉄原料2	LiH ₂ PO ₄	1.01	1.01	有	1.9	--	--	550	H ₂	ケッチェンブラック、ポリエチレン
実施例3	鉄原料3	LiH ₂ PO ₄	1.02	1.03	有	2.6	--	--	400	N ₂	ポリエチレン
実施例4	鉄原料4	Li ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄	1.00	1.00	有	2.8	400	N ₂	650	N ₂	ショ糖
実施例5	鉄原料5	LiOH · H ₂ O, H ₃ PO ₄	1.00	1.00	有	2.6	400	N ₂	650	N ₂	ポリビニルアルコール
実施例6	鉄原料5	LiOH · H ₂ O, H ₃ PO ₄	1.00	1.00	有	13.0	--	--	500→650	95%N ₂ -5%H ₂ →H ₂	デキストリン
実施例7	鉄原料5	Li ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₄	1.05	1.02	有	2.2	400	N ₂	650	N ₂	ポリビニルアルコール
実施例8	鉄原料6	LiH ₂ PO ₄	0.98	0.98	有	3.1	--	--	650	N ₂	ポリエチレン
比較例1	鉄原料7	LiH ₂ PO ₄	1.00	1.00	有	1.6	400	N ₂	650	N ₂	ポリエチレン
比較例2	鉄原料5	Li ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄	1.02	1.02	無	14.0	--	--	550	H ₂	アセチレンブラック
比較例3	鉄原料2	LiH ₂ PO ₄	1.08	1.08	有	2.4	400	N ₂	550	H ₂	ポリエチレン
比較例4	鉄原料8	LiH ₂ PO ₄	1.05	1.02	無	33	--	--	650	N ₂	ショ糖

[0128] [表3]

	Fe ³⁺ /Fe (mol%)	BET比表面積 (m ² /g)	残存カーボン量 (wt%)	残存硫黄量 (wt%)	不純物結晶相Li ₃ PO ₄ (wt%)	結晶子サイズ (nm)	凝集粒子径D ₅₀ (μm)	圧縮成型体密度 (g/cc)	粉体電気抵抗率 (Ω·cm)
実施例1	3	17.7	2.4	0.04	0	110	1.5	2.0	4.6×10 ⁴
実施例2	4	10.3	0.7	0.02	0	165	1.8	2.1	3.0×10 ³
実施例3	2	15.0	1.0	0.07	1	180	2.6	2.1	6.0×10 ⁴
実施例4	1	27.3	3.0	0.03	0	71	2.8	2.0	1.0×10 ²
実施例5	3	16.3	1.5	0.05	0	95	2.4	2.6	1.3×10 ⁴
実施例6	2	28.0	4.5	0.05	0	56	11.9	2.1	7.2×10 ²
実施例7	1	23.2	2.5	0.05	4	101	2.0	2.0	8.0×10 ²
実施例8	4	13.0	1.5	0.04	0	120	3.0	2.0	5.0×10 ¹
比較例1	2	21.9	1.4	0.005	0	76	1.3	1.9	4.0×10 ³
比較例2	6	8.0	1.4	0.06	0	290	16.0	2.6	1.3×10 ⁵
比較例3	2	5.7	0.3	0.05	7	270	2.6	2.3	5.0×10 ⁴
比較例4	4	7.7	8.6	0.10	3	381	35.0	2.2	5.7×10 ⁰

[0129] 次に、本発明における実施例と比較例で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末を正極活物質として用い、活物質：Ketjen Black：PVdF＝9：1：1（wt%）になるよう調整して、ギャップ100μmのドクターブレードで電極スラリーをAl箔集電体上に塗布した。シート乾燥後、3t/cm²に加圧し、2cm²に打ち抜いた。この集電体上の正極の密度を表4に示す。また、このシートを正極として用いた二次電池の特性も表4に示す。

[0130]

[表4]

	正極密度	25°C放電容量(mAh/g)		
	(g/cc)	0.1C	1C	5C
実施例 1	1.8	155	131	91
実施例 2	1.9	155	125	90
実施例 3	2.0	150	121	80
実施例 4	1.8	158	120	81
実施例 5	2.3	151	121	88
実施例 6	1.8	152	122	98
実施例 7	1.9	168	152	123
実施例 8	1.8	153	130	101
比較例 1	1.7	152	132	41
比較例 2	2.3	87	40.8	2
比較例 3	2.1	117	85	0
比較例 4	1.9	136.3	113.7	88

[0131] 表 4 記載の実施例の電池特性において、本発明に係るオリビン型構造のリチウム酸鉄リチウム粒子粉末は、高い正極密度と二次電池特性を満たすことがわかった。

[0132] 表 4 記載の比較例の電池特性において、正極活物質粉末の圧縮成型密度が低い比較例 1 は正極密度も低かった。5 C における放電容量が低かったのは添加物の影響が現れなかったためと考えている。結晶子サイズの大きい比較例 2 ~ 4 はほとんどすべての放電容量が低かった。比較例 4 は容量劣化率も高く、添加元素の表面修飾と均一固溶が不十分であったと考えている。

[0133] なお、実施例 1 を用いた電池の 0.1 C 容量劣化率 (%) は 3 % であり、1 C 容量劣化率 (%) は 1 % であった。一方、比較例 4 を用いた電池の 0.1 C 容量劣化率 (%) は 12 % であり、1 C 容量劣化率 (%) は 6 % であった。従って、本発明に係る二次電池は、優れた容量維持率を有することがわかった。

[0134] 次に、実施例 5 で得られた活物質の電極組成比を変えてシート化したときの正極膜厚、密度、及びその二次電池特性を示す。ここで、正極膜厚は正極シートに含まれる A 1 箔集電体の厚みを差し引いた値であり、塗料化時の溶媒添加量とドクターブレードの溝の深さで調整した。また、添加カーボンはアセチレンブラックと K S - 6 グラファイト重量比 1 : 1 のものを用いた。P V D F、カーボン量が多くなるにつれ、正極密度は低下した。しかしながら、これらすべての電極組成で高い二次電池特性が得られた。

[0135] [表5]

シート番号	正極シート		正極活物質 (wt%)	Carbon (wt%)	PVDF (wt%)	放電容量(mAh/g)	
	膜厚(μm)	密度(g/cc)				1C	5C
1	20	1.9	84.81	8.22	6.97	126	101
2	18	2.0	85.48	7.89	6.63	129	109
3	19	2.1	86.15	7.56	6.29	130	108
4	35	2.0	84.46	8.38	7.14	136	118
5	22	1.9	84.46	8.38	7.14	136	119
6	19	1.9	84.46	8.38	7.14	126	106
7	36	2.0	86.82	7.23	5.95	130	112
8	20	2.2	86.82	7.23	5.95	121	99

[0136] 最後に、表 4 記載のシート番号 2 の放電特性を図 9 に示す。測定は C / 20、C / 10、・・・、10 C の順で放電させ、最後に 2 回目の C / 20 放電を行った。比較的良好な放電曲線を描き、他のシートも同様の曲線を示すのを確認した。

[0137] [実施例 9]

実施例 6 と同一の L i、P、F e 原料スラリー（固形分濃度を 35 w t % に調整）に、アスコルビン酸を生成する L i F e P O₄ に対し 5 w t % 添加し、40 °C、3 時間反応後、p H = 5 のスラリーを得た。70 °C で乾燥後、第

二、第三工程は実施例6と同様に行った。第二工程後の精密混合物はSEM観察で $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 視野内にFe元素の存在は19/20以上であり、前駆体凝集粒子径 D_{50} は $3.5\mu\text{m}$ であった。

[0138] [実施例10]

実施例6と同一のLi、P、Fe原料スラリー（固形分濃度を50wt%に調整）に、アスコルビン酸を生成する LiFePO_4 に対し5wt%、ショ糖を同様に5wt%添加し、室温（ 25°C ）で、1日間反応後、Li、P、Fe含有ペーストを得た。70°Cで乾燥後、第二、第三工程は実施例6と同様に行った。第二工程後の精密混合物はSEM観察で $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 視野内にFe元素の存在は19/20以上であり、前駆体凝集粒子径 D_{50} は $3.1\mu\text{m}$ であった。

[0139] 実施例9と10で得られたオリビン型構造のリン酸鉄リチウムの粉体特性と電池特性を表6に示す。電池特性は表4記載と同様の方法でコインセルを作製し、評価した。

[0140]

[表6]

	Fe ³⁺ /Fe (mol%)	BET比表面積 (m ² /g)	残存カーボ ン量 (wt%)	残存硫黄量 (wt%)	不純物結晶 相Li ₃ PO ₄ (wt%)	結晶子サイ ズ (nm)	凝集粒子径 D ₃₀ (μm)	圧縮成型体 密度 (g/cc)	粉体電気抵 抗率 (Ω·cm)	正極密度			
										(g/cc)	0.1C	1C	5C
実施例9	2	14.2	2.1	0.04	0	170	3.3	2.3	1.6×10 ²	2.0	150	130	95
実施例10	2	20.7	3.5	0.02	0	110	2.9	2.1	3.5×10 ²	1.9	157	135	107

[0141] 以上の結果から本発明に係るオリビン型構造のリ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、本発明に係るオリビン型構造のリン酸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電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ十分に充放電を繰返し使えることが確認された。

産業上の利用可能性

[0142] 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リン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、高電流負荷特性においても高容量が得られ、且つ十分に充放電を繰返し使える非水溶媒系二次電池を得ることができる。

請求の範囲

- [1] 鉄原料として鉄酸化物又は含水酸化物を用い、元素Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Niのうち少なくとも1種をFeに対し各々0.1~2mol%含み、且つ、元素CがFeに対して5~10mol%含み、Fe量に対し Fe^{2+} が40mol%以下で、平均一次粒子径が5~300nmの鉄酸化物又は含水酸化物を、リチウム原料及びリン原料とともに混合する第一工程、得られた混合物の凝集粒子径が0.3~5.0 μ mとなるように調整する第二工程、次いで、第二工程を経た混合物を酸素濃度0.1%以下の不活性ガス、又は還元性ガス雰囲気下で、温度250~750 $^{\circ}$ Cで焼成を行う第三工程からなるオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [2] 用いる鉄原料が、元素Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Niのうち少なくとも1種をFeに対し各々0.1~2mol%の量で含み、且つ当該7種の元素合計量がFeに対して1.5~4mol%となるように含み、且つ、元素CがFeに対して5~10mol%含み、且つ、平均一次粒子径が5~300nmの Fe_3O_4 、 α - $FeOOH$ 、 γ - $FeOOH$ 、 δ - $FeOOH$ のうち少なくとも1種を含む請求項1記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [3] 用いる鉄原料が、元素Na、Mg、Al、Si、Cr、Mn、Niのうち少なくとも1種をFeに対し各々0.1~2mol%の量で含み、且つ当該7種の元素合計量がFeに対して1.5~4mol%となるように含み、且つ、元素CがFeに対して5~10mol%含み、且つ、平均一次粒子径が5~300nmで長軸と短軸のアスペクト比が2以上の針状鉄原料である請求項2記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [4] 用いる鉄原料における添加元素Cが、酸素濃度0.1%以下の不活性ガス雰囲気下で Fe^{3+} を Fe^{2+} へ還元することが可能な有機物である請求項1~3の何れかに記載されたオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [5] 第二工程の途中、或いは、第三工程の直前に、導電性カーボン、 Fe^{3+} の

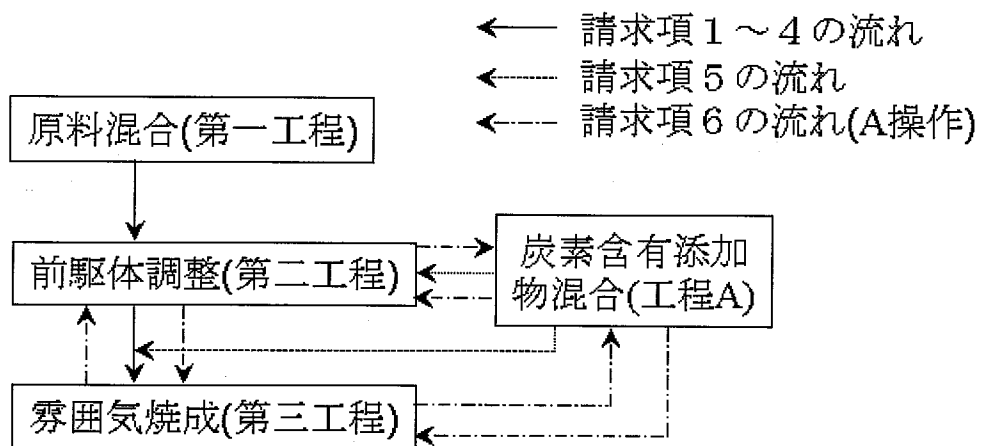
Fe^{2+} への還元能力のある有機物および有機系結着剤から選択される少なくとも1種を、生成するリン酸鉄リチウム粒子粉末の電子伝導補助剤、鉄原料に含まれる Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元剤又は $0.3 \sim 30 \mu m$ の前駆体凝集粒子径制御剤として混合する工程Aを含む請求項1～4の何れかに記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。

- [6] 第三工程の後、得られたリチウム、鉄およびリン主含有物を再粉碎し、再精密混合した後、当該再精密混合物に、導電性カーボン、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力のある有機物および有機系結着剤から選択される少なくとも1種を再混合し、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 $250 \sim 750^\circ C$ で再焼成を行う請求項1～5の何れかに記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [7] 請求項1～6の何れかに記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法の原料を混合する第一工程において、原料の固形分濃度が $30 wt\%$ 以上となるようにスラリーを調整し、アスコルビン酸又はショ糖を生成する $LiFePO_4$ に対し $1 \sim 25 wt\%$ 添加して、 $50^\circ C$ 以下で混合を行い、原料スラリーの pH を $4 \sim 8$ に調整するオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末の製造方法。
- [8] オリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末であって、リチウムとリンの含有量が鉄に対する mol 比で各々 $0.95 \sim 1.05$ であり、 Fe 量に対し Fe^{3+} が $5 mol\%$ 未満であり、 BET 比表面積が $6 \sim 30 m^2/g$ であり、残存カーボン量が $0.5 \sim 8 wt\%$ であり、残存硫黄量が $0.08 wt\%$ 以下であり、オリビン構造以外の不純物結晶相 Li_3PO_4 の量が $5 wt\%$ 以下であり、結晶子サイズが $25 \sim 300 nm$ であり、凝集粒子径が $0.3 \sim 20 \mu m$ であり、圧縮成型体密度が $2.0 \sim 2.8 g/cc$ であり、粉体電気抵抗率が $1 \sim 1.0 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とするオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末。
- [9] 請求項8記載のオリビン型構造のリン酸鉄リチウム粒子粉末、 $0.1 \sim 10 wt\%$ の導電補助剤のカーボン及び $1 \sim 10 wt\%$ の結着剤を複合化させ

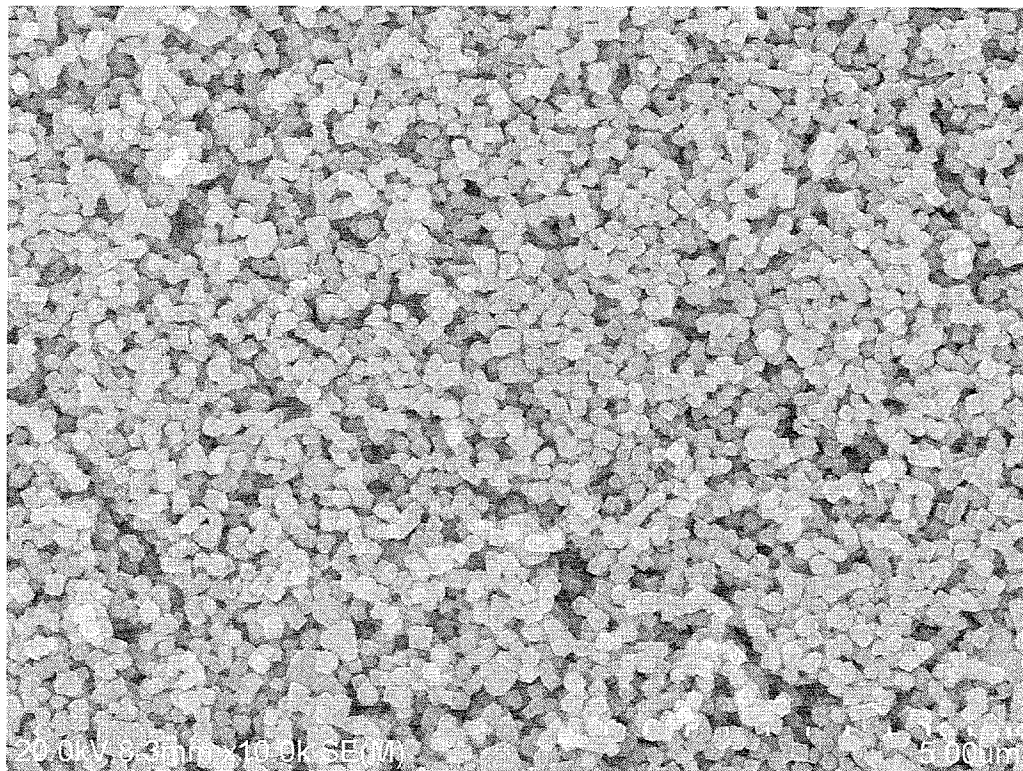
た密度 1.8 g/cc 以上の二次電池正極材シート。

[10] 請求項 9 記載の二次電池正極材シートを用いて作製した二次電池。

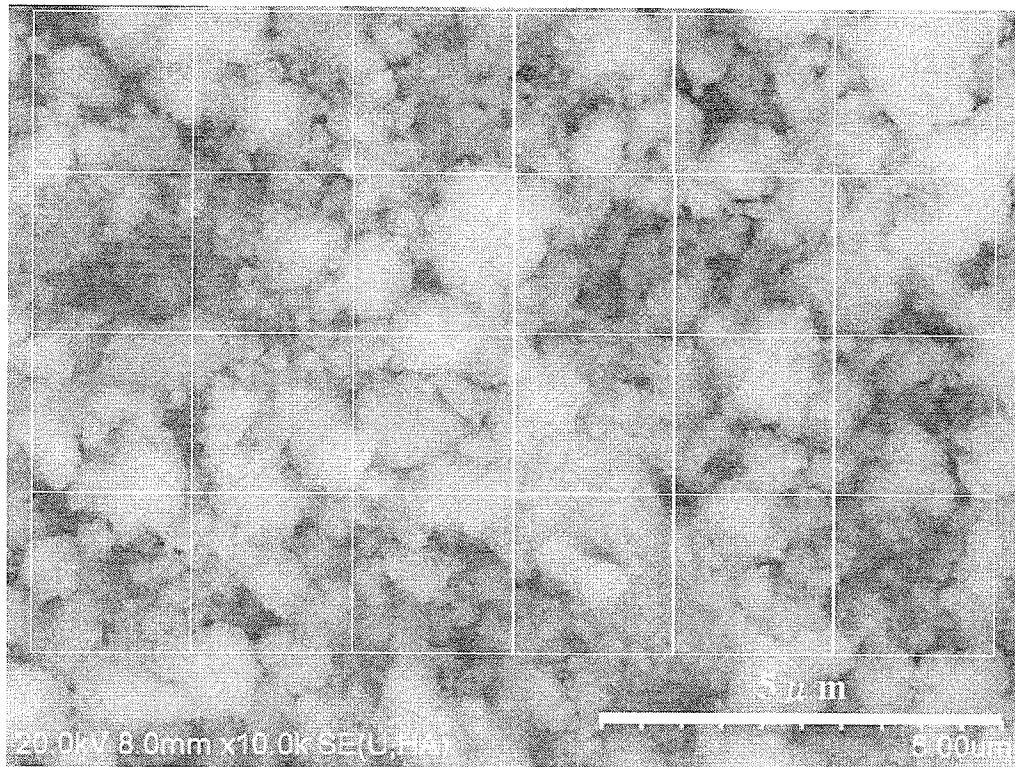
[図1]



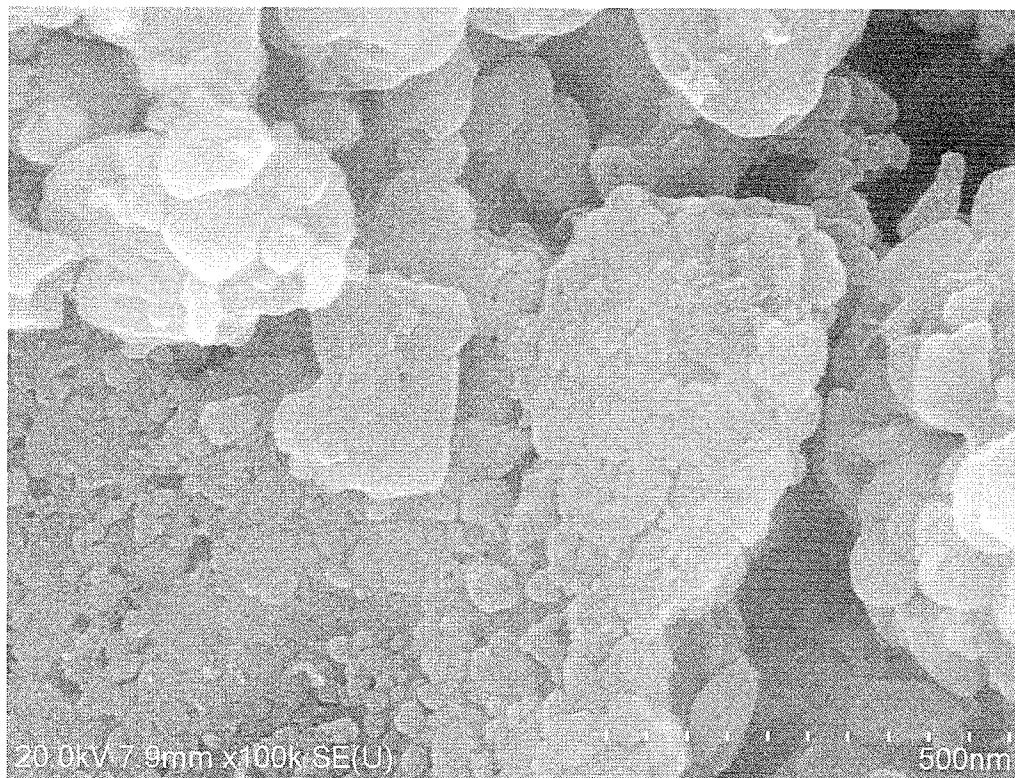
[図2]



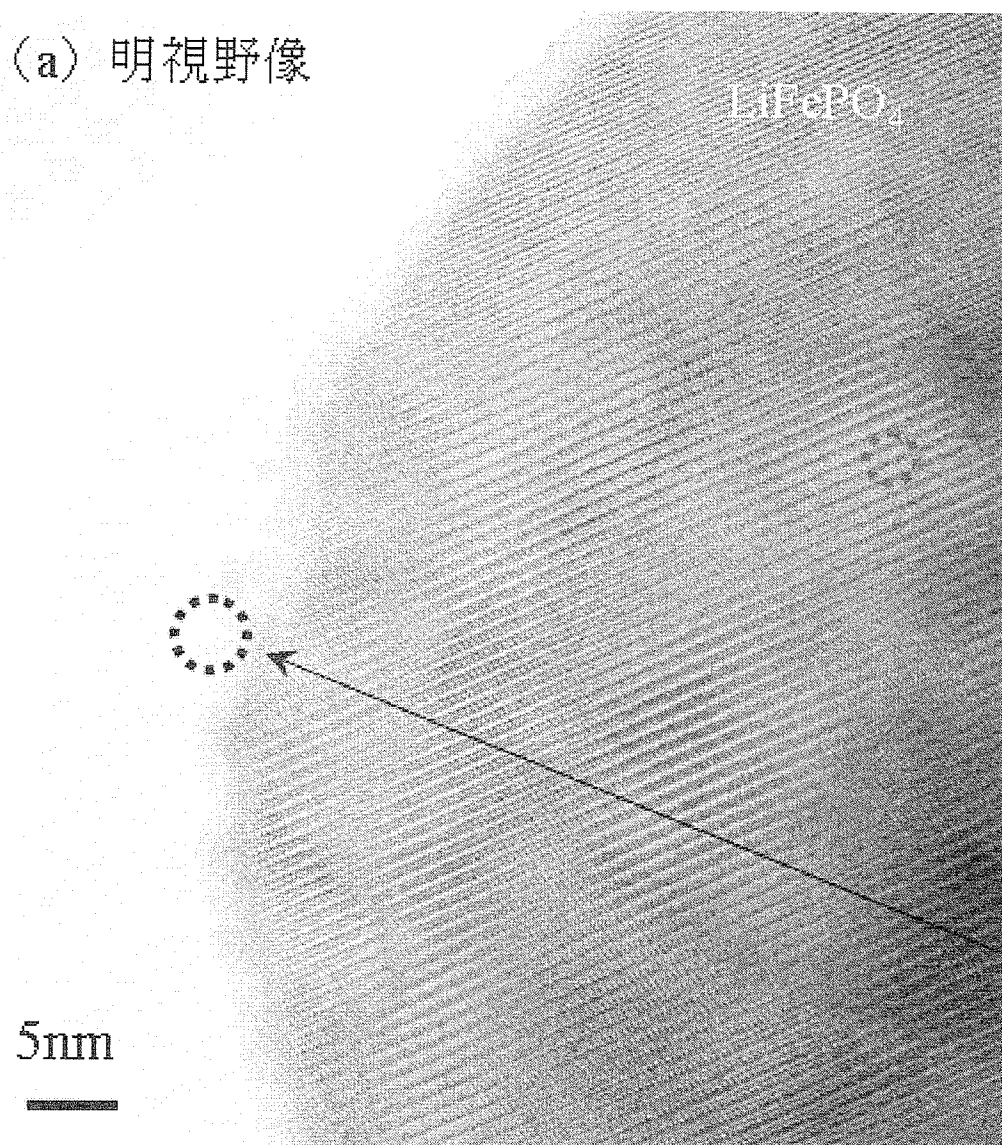
[圖3]



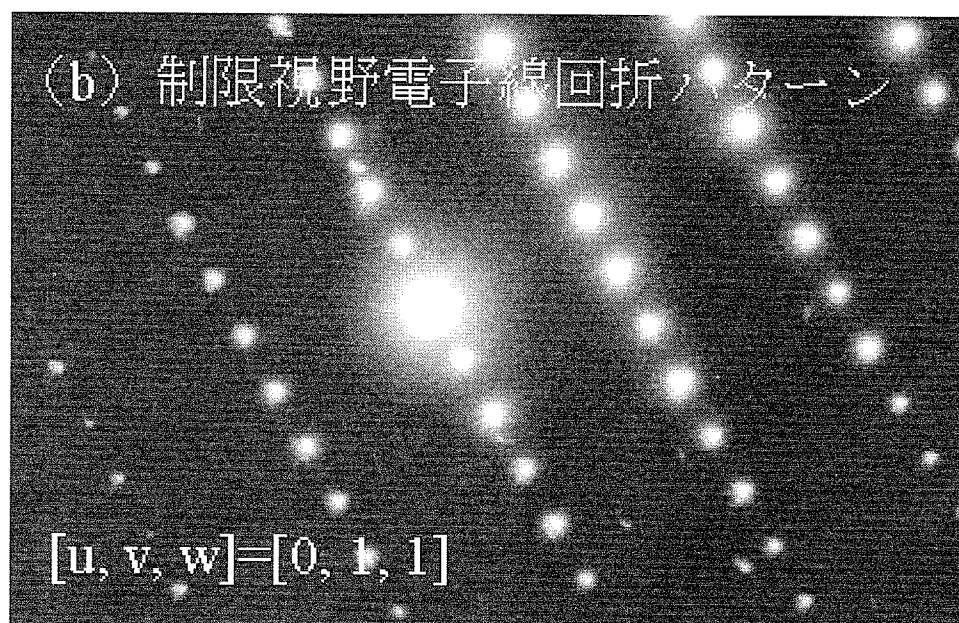
[圖4]



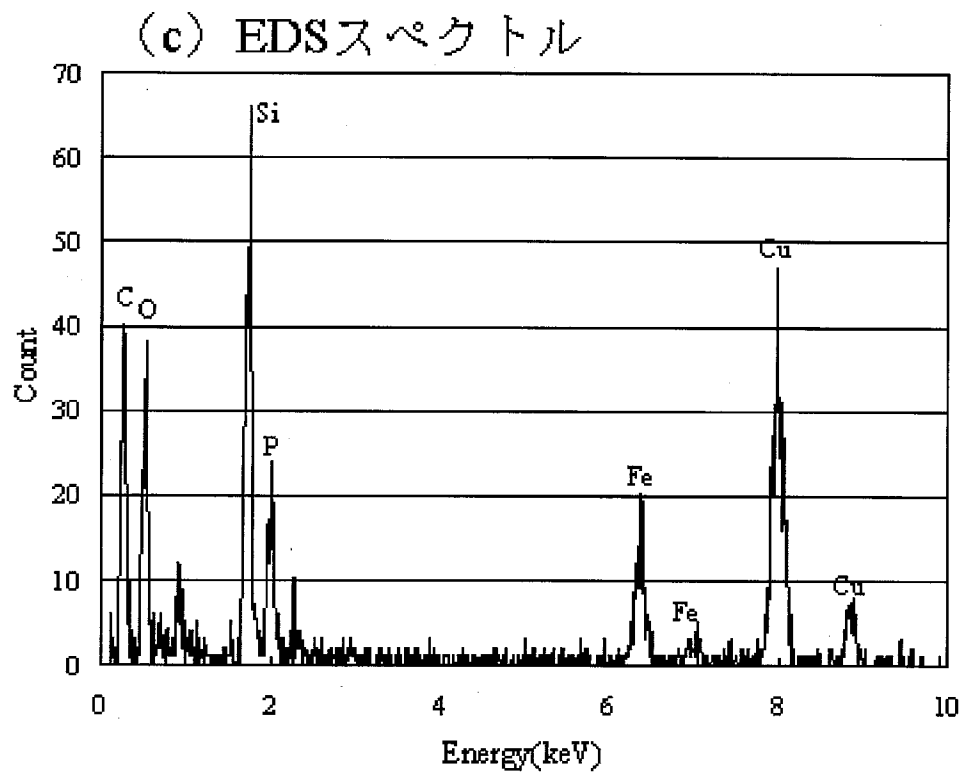
[図5]



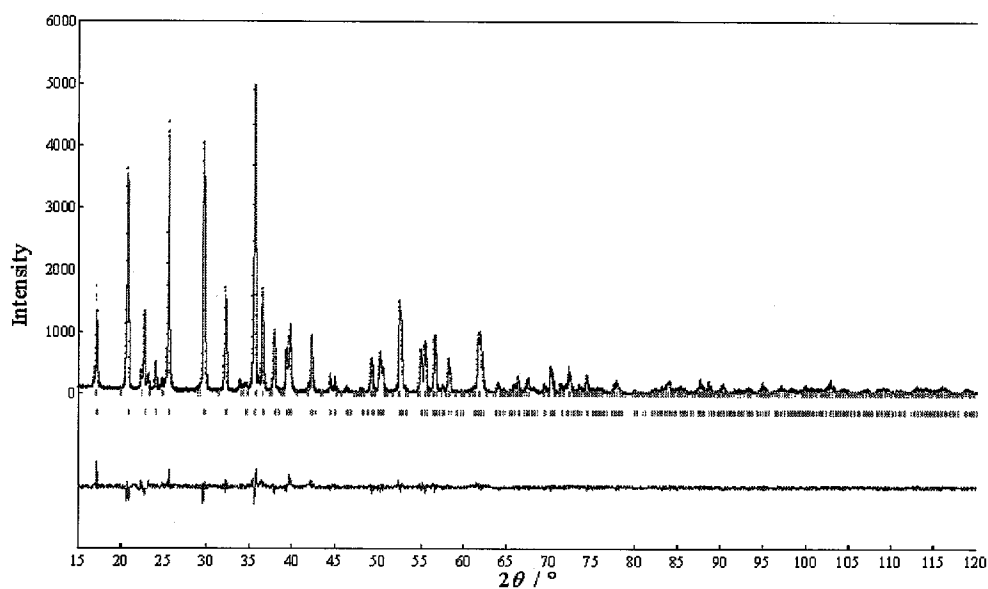
[図6]



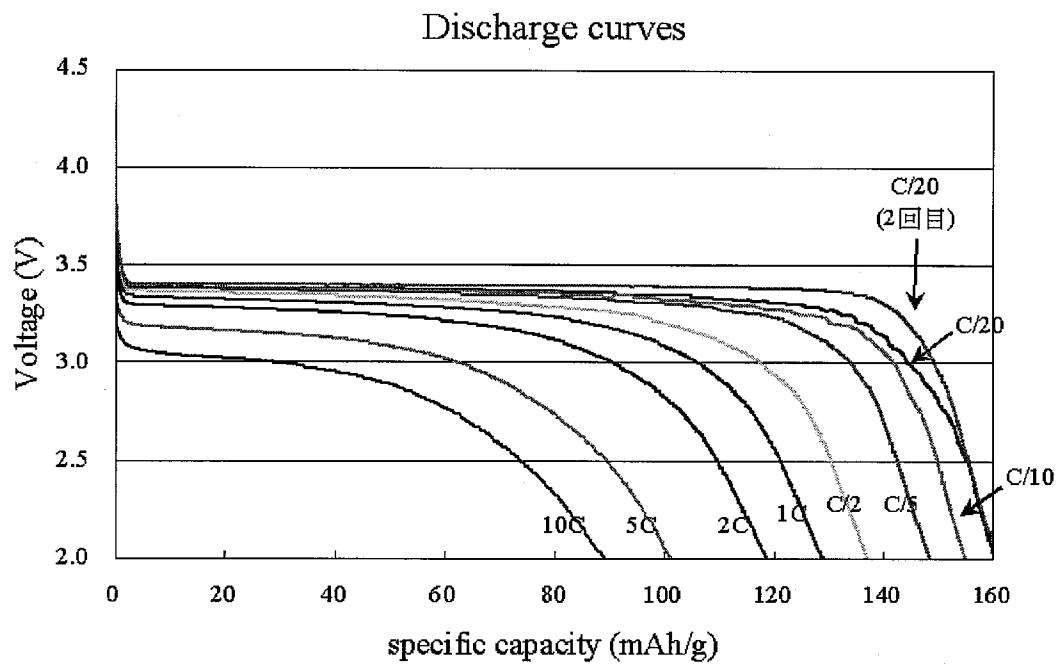
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/001374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B25/45(2006.01) i, H01M4/02(2006.01) i, H01M4/58(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)
C01B25/45, H01M4/02, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2007-230784 A (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 13 September, 2007 (13.09.07), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021], [0033], [0036], [0037]; examples & WO 2005/095273 A1	1-10
A	JP 2007-022894 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), Claims; Par. Nos. [0019], [0038], [0039]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2004-079276 A (Sony Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claim 1; examples (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 June, 2009 (22.06.09)	Date of mailing of the international search report 30 June, 2009 (30.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C01B25/45(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(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 (IPC))
 Int.Cl. C01B25/45, H01M4/02, 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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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 2007-230784 A (AGCセイミケミカル株式会社) 2007.09.13, 【特許請求の範囲】、【0018】 - 【0021】、 【0033】、【0036】、【0037】、【実施例】 & WO 2005/095273 A1	1-10
A	JP 2007-022894 A (セイミケミカル株式会社) 2007.02.01, 【特許請求の範囲】、【0019】、【0038】、 【0039】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-10

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、一般的な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 22.06.2009	国際調査報告の発送日 30.06.2009
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) 佐藤 哲 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
A	JP 2004-079276 A (ソニー株式会社) 2004.03.11, 【請求項1】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10