

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/103558 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01G 11/46 (2013.01)
C01B 25/45 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 25/455 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005670
- (22) 国際出願日: 2015年11月13日(13.11.2015)
- (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 2014-261986 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗野 英和(AWANO, Hidekazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-1-0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 加茂 博道(KAMO, Hiromichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-1-0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 廣瀬 貴一(KIROSE, Takakazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-1-0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 吉川 博樹

(YOSHIKAWA, Hiroki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-1-0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第一下谷ビル8F Tokyo (JP).

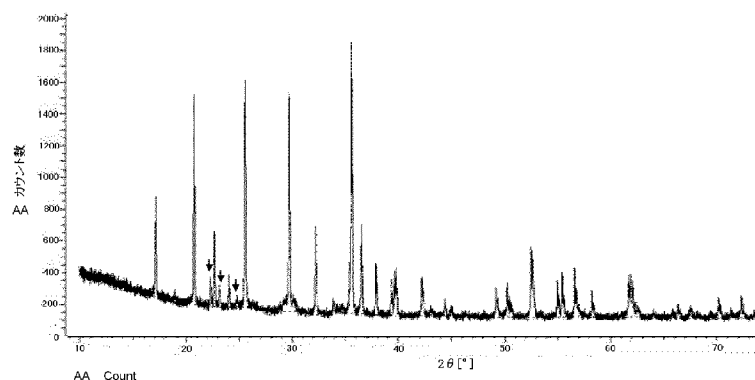
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-PHOSPHORUS COMPOSITE OXIDE CARBON COMPOSITE, PRODUCTION METHOD THEREFOR, ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND LITHIUM ION 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及びその製造方法並びに、電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The present invention is a lithium-phosphorus composite oxide carbon composite that is for use in a positive electrode active substance for an electrochemical device and that comprises a lithium-phosphorus composite oxide having the surface thereof coated with carbon. The lithium-phosphorus composite oxide carbon composite is characterized in that: fluorine ions eluted in an eluant in which the lithium-phosphorus composite oxide carbon composite is dispersed in ultrapure water are present in a range of 500-15,000 ppm by mass ratio with respect to the lithium-phosphorus composite oxide carbon composite; and the composition of the lithium-phosphorus composite oxide carbon composite is represented by formula (1), namely, $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4\text{F}_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$), wherein M represents at least one metal element selected from the group consisting of Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, and Zn. As a result, a lithium-phosphorus composite oxide carbon composite is provided that makes it possible to obtain high charge/discharge capacity when used as a positive electrode active substance for an electrochemical device even if a starting material comprising trivalent iron is used.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/103558 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、電気化学デバイスの正極活物質に用いられる、リチウムリン系複合酸化物の表面が炭素被覆されたリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であって、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で 500 ppm 以上 15000 ppm 以下であり、リチウムリン系複合酸化物の組成が一般式 (1) : $Li_{1-x}Fe_{1-z}M_zPO_{4-a}F_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1) (式中、M は Mn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn の群から選ばれる 1 種以上の金属元素を示す。) で表わされるもの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である。これにより、3 価を含む原料を用いても、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに高い充放電容量が得られるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体が提供される。

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及びその製造方法並びに、電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池

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及びその製造方法並びに、そのリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を用いた電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

[0003] 中でも、リチウムイオン二次電池は小型かつ高容量化が行いやすく、大いに期待されている。鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるからである。

[0004] リチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、セパレータと共に電解液を備えている。この正極、負極は充放電反応に関わる正極活物質、負極活物質を含んでいる。

[0005] 近年ではリチウムイオン二次電池の正極電極活物質として、オリビン型結晶構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) が注目されている。

[0006] この LiFePO_4 は、リン (P) を構成元素に含み、すべての酸素がリンと強固に共有結合している。このため、高温になっても酸素を放出することなく、熱安定性に優れており、高出力、大容量の二次電池電極活物質への応用に適している。また、充放電によって脱挿入可能なリチウムを、Fe原子

1 個あたりに 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検討されてきた。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開 2 0 0 5 - 1 0 8 6 8 1 号公報
特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 9 5 1 5 8 号公報
特許文献3：特開 2 0 1 3 - 0 5 8 3 9 1 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 0 - 0 1 5 2 1 6 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 0 - 2 3 1 9 4 1 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 4 - 3 4 9 2 1 0 号公報
特許文献7：特開平 0 8 - 0 2 2 8 4 6 号公報
特許文献8：特開平 1 0 - 3 3 0 8 5 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、従来の方法で製造されるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 炭素複合体は導電性炭素材料との複合物であり、製造工程が複雑化して、加工費が高くなるという問題があった。加工費を安価にするためには、合成の容易な 3 価の鉄からなる原料を用いて、リン酸鉄リチウムを合成するのが好ましい。しかしながら、3 価の鉄の原料を用いると、還元工程が必要で、十分な充放電容量が得られないという問題があった。
- [0009] 特許文献 1 で提案されているリチウムリン系複合酸化物炭素複合体では、2 価の鉄原料と 3 価の鉄原料を用いられているが、3 価の鉄原料はリチウムを含んでおり、リチウム化合物を加えて焼成しただけでは、結晶化度が十分に上がらず、リチウムの出し入れに関する充放電容量の点でまだ十分とは言えない。
- [0010] 特許文献 2 で提案されているリチウムリン系複合酸化物炭素複合体では、3 価の $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 原料から合成することが記載されているが、これ

もまた充放電容量の点でまだ十分とは言えない。

[0011] 特許文献3で提案されている方法では、3価の鉄を構成元素として含む結晶を含有する無機化合物を粉碎するとあるが、高結晶で充放電容量の高いオリビン鉄は得られない。

[0012] 特許文献4で提唱されている、リチウムイオン二次電池から、正極を取り出し、溶液にする方法では、一度正極を溶解させなければならず、生産性の点から不利である。

[0013] 特許文献5で提唱されている劣化後のアモルファス化した正極を焼成し、これを所定の速度で冷却することにより再結晶化させる方法では、再生に用いられる正極のリチウム含有量が不均一で、再生時に一部正極表面に不活性な酸化物の層ができてしまい、十分な充放電容量が得られない。

[0014] 特許文献6で提唱されているような、正極を750℃以上1000℃以下の焼成温度で焼成する焼成工程と、該焼成温度から所定温度まで0.2～2.0℃/分の速度で冷却する冷却工程とを有する再生方法では、リチウムが不均一に出し入れされている状態で再焼成するだけでは、元の活物質に戻ることは難しく、高い充放電容量が再現されにくい。

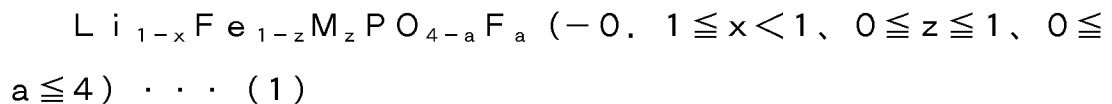
[0015] 特許文献7、8に開示された方法では、正極活物質から含有される元素を回収することはできるものの、回収した材料をそのまま正極活物質に再生することは困難であった。つまり、特許文献7、8に開示された方法では詳細な処理条件について記載されておらず、開示されていない条件を通常条件に従い処理したとしても、正極活物質としての機能（正極容量）を回復させることは困難であった。

[0016] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、3価を含む原料を用いても高い充放電容量が得られるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 上記目的を達成するために、本発明は、電気化学デバイスの正極の活物質

に用いられる、リチウムリン系複合酸化物の表面が炭素被覆されたりリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であって、前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下であり、前記リチウムリン系複合酸化物の組成が下記一般式（1）：



（式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。）で表わされるもの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。

[0018] このようなりチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、充放電容量を高くすることができる。

[0019] このとき、前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、5000ppm以下であることが好ましい。

[0020] 超純水で分散させたときに溶出液に溶出するリチウムイオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

[0021] このとき、前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンと前記フッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）が、0.1以上、10以下であることが好ましい。

[0022] 溶出するリチウムイオンとフッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量

／リチウムイオンの質量)が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより確実に高くすることができる。

[0023] このとき、X線回折測定により、 2θ の値が 20° 以上、 25° 以下の範囲にリン酸リチウムに相当するピークが見られることが好ましい。

[0024] このようなX線回折パターンを有するリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより確実に高くすることができ、電気化学デバイスの正極活物質に好適に用いることができる。

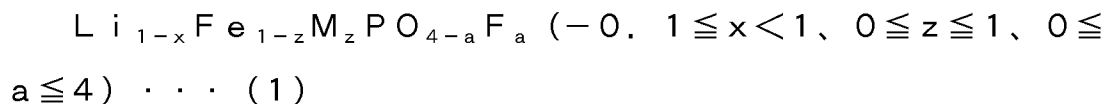
[0025] このとき、平均粒子径が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $30.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0026] リチウムリン系複合酸化物炭素複合体の平均粒子径が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

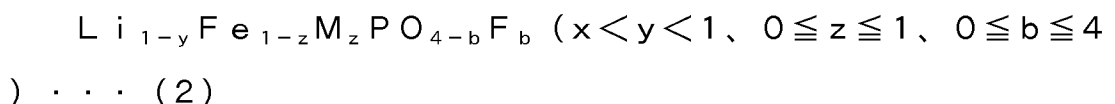
[0027] このとき、BET比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0028] リチウムリン系複合酸化物炭素複合体のBET比表面積が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

[0029] また、本発明は、組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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の表面が炭素被覆されたりリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造する方法であって、組成が下記一般式(2)：



(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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が引き抜かれたリチウムリン系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体として炭素被覆されたものを用いるか、又は、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体若しくは前記リチウムリン系複合酸化物に対して炭素被覆する工程を有し、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体、又は、前記リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造された前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体が、超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンを前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下とするもの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の製造方法を提供する。

[0030] このような製造方法であれば、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で所定の範囲になるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を確実に製造することができる。

[0031] このとき、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体が、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0032] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。

[0033] このとき、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体が、厚みが1.0mm以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0034] リチウムを引き抜く方法として、このような方法も好適に用いることができる。

[0035] このとき、前記リチウム化合物は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を含んでいることが好ましい。

[0036] リチウムリン系複合酸化物前駆体と反応させるリチウム化合物として、六

フッ化リン酸リチウムを含むものを用いることで、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体にフッ素を含ませることができる。

[0037] このとき、前記リチウム化合物は、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を含んでいることが好ましい。

[0038] リチウムリン系複合酸化物前駆体と反応させるリチウム化合物として、四フッ化ホウ酸リチウムを含むものを用いることで、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体にフッ素を含ませることができる。

[0039] このとき、前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、前記焼成する段階において、焼成温度が 500°C 以上、 1000°C 以下であることが好ましい。

[0040] リチウムリン系複合酸化物前駆体とリチウム化合物とを反応させる方法として、上記の温度範囲で焼成を行う方法を好適に用いることができる。

[0041] このとき、前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、前記焼成する段階において、窒素雰囲気中で焼成することが好ましい。

[0042] 窒素雰囲気中で焼成を行うことで、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体の酸化を防止することができる。

[0043] このとき、前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、前記焼成する段階において、アルゴン雰囲気中で焼成することが好ましい。

[0044] アルゴン雰囲気中で焼成を行うことで、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体の酸化を防止することができる。

[0045] さらに、本発明は、電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が 80% 以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とする電気化学デバイスを提供する。

[0046] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

[0047] また、本発明は、組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化

珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極と

を有することを特徴とする電気化学デバイスを提供する。

[0048] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

[0049] また、本発明は、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

[0050] このようなりチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

[0051] また、本発明は、組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

[0052] このようなりチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

発明の効果

[0053] 以上のように、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、充放電容量を高くすることができる。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によれば、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で所定の範囲になるリチウ

ムリン系複合酸化物炭素複合体を確実に製造することができる。さらに、本発明の電気化学デバイスであれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

図面の簡単な説明

[0054] [図1]実施例1のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0055] 以下、本発明について、実施態様の一例として、詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

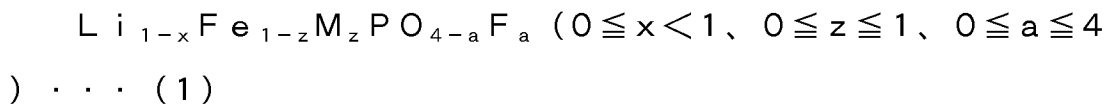
[0056] 前述のように、従来の方法で製造されるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 炭素複合物は導電性炭素材料との複合物であり、製造工程が複雑化して、加工費が高くなるという問題があった。加工費を安価にするためには、合成の容易な3価の鉄からなる原料を用いて、リン酸鉄リチウムを合成することが好ましいが、3価の鉄の原料を用いると、還元工程が必要で、高い充放電容量が得られないという問題があった。

[0057] そこで、本発明者らは、3価の鉄の原料を用いても、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに高い充放電容量が得られるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体について鋭意検討を重ねた。その結果、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下であるようなリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、3価の鉄の原料を用いても、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに高い充放電容量が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

[0058] まず、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体について説明する。

[0059] 本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、電気化学デバイスの正極の活物質に用いられる、リチウムリン系複合酸化物の表面が炭素被覆され

たりチウムリン系複合酸化物炭素複合体であって、超純水で分散させたときに濾過した溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下、より好ましくは1000ppm以上、15000ppm以下、さらに好ましくは、1500ppm以上、15000ppm以下であり、リチウムリン系複合酸化物の組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるものである。ここで、xは $0 \leq x < 0.5$ であることがより好ましく、 $0 \leq x < 0.3$ であることがさらに好ましい。また、zは $0 < z < 0.7$ であることがより好ましく、 $0 < z < 0.4$ であることがさらに好ましい。

[0060] このようなりチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、充放電容量を高くすることができる。溶出するフッ素イオンは、複合体表面にLiFの形で含まれていると考えられる。ただし、本発明において重要なのは、フッ素イオンを上記のように溶出させた際の量が上記規定の範囲内にあることである。フッ素は母材に固溶している場合もある。

[0061] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、超純水で分散させたときに濾過した溶出液に溶出するリチウムイオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、5000ppm以下であるものであることが好ましく、600ppm以上、5000ppm以下であることがより好ましく、1000ppm以上、5000ppm以下であることがさらに好ましい。

[0062] 超純水で分散させたときに濾過した溶出液に溶出するリチウムイオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で上記の範囲であれば、

電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

[0063] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、超純水で分散させたときに濾過した溶出液に溶出するリチウムイオンとフッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）が、0.1以上、10以下であることが好ましく、0.5以上、8以下であることがより好ましい。

[0064] 溶出するリチウムイオンとフッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより確実に高くすることができる。ここで、フッ素イオンの溶出量は、例えば、リチウムリン系複合酸化物前駆体とリチウム化合物を反応させる際にフッ素を含有した電解液量を制御することで、制御できる。すなわち、フッ素が不足する場合には、電解液を足して再生し、フッ素が過剰な場合には、遠心分離等で電解液を放出させれば、フッ素イオンの溶出量を制御することができる。リチウムイオンの溶出量は、例えば、フッ素イオンの溶出量が決まれば、電解液以外のリチウム源の量、焼成温度、等で制御することができる。

[0065] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、X線回折測定により、 2θ の値が 20° 以上、 25° 以下の範囲にリン酸リチウムに相当するピークが見られるものであることが好ましく、また、得られるリン酸リチウムに相当するピーク強度が小さいことがより好ましい。

[0066] このようなX線回折パターンを有するリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより確実に高くすることができ、電気化学デバイスの正極活物質に好適に用いることができ、得られるリン酸リチウムのピーク強度が検出限界程度に小さければ、充放電容量の減少を防止することができる。

[0067] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の平均粒子径（メジアン径）が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで、平均粒子径の基準は体積基

準である。

[0068] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の平均粒子径が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

[0069] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体のBET比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。ここで、BET比表面積とは、BET法（窒素等の気体粒子を固体粒子に吸着させ、吸着した量から表面積を測定する方法）で求めた単位質量当たりの表面積を意味する。

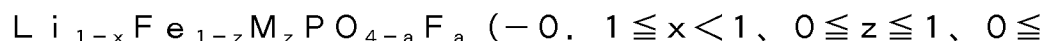
[0070] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体のBET比表面積が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより効果的に高くすることができる。

[0071] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、導電性炭素材料の含有量が0質量%より大きく、20質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上、20質量%以下であることがより好ましく、2質量%以上、20.0質量%以下であることがさらに好ましい。これは電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量をより確実に高くすることができるからである。

[0072] 上記で説明したリチウムリン系複合酸化物炭素複合体であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、充放電容量を高くすることができる。

[0073] 次に、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ついて説明する。

[0074] 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は、組成が下記一般式（1）：



$a \leq 4$) . . . (1)

(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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の表面が炭素被覆されたりチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造する方法であって、組成が下記一般式(2)：

$$\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b \quad (x < y < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq b \leq 4)$$
 . . . (2)

(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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が引き抜かれたリチウムリン系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、リチウムリン系複合酸化物前駆体として炭素被覆されたものを用いるか、又は、リチウムリン系複合酸化物前駆体若しくはリチウムリン系複合酸化物に対して炭素被覆する工程を有し、リチウムリン系複合酸化物前駆体、又は、リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造されたりチウムリン系複合酸化物炭素複合体が、超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンをリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下とするものである。ここで、 x は $0 \leq x < 0.5$ であることがより好ましく、 $0 \leq x < 0.3$ であることがさらに好ましい。また、 y は $0 < y < 0.8$ がより好ましく、 $0 < y < 0.6$ がさらに好ましい。さらに、 z は $0 < z < 0.7$ であることがより好ましく、 $0 < z < 0.4$ であることがさらに好ましい。

[0075] このような製造方法であれば、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で前述の所定の範囲になるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を確実に製造することができる。また、リチウムが引き抜かれたリチウムリン系複合酸化物炭素複合前駆体は価数が3価の鉄を含んでおり、再生が難しいが、原料として用いれば、電気化学的に使用されたりチウムリン系複合酸化物を再生でき、コスト競争力のあるリチウムリン系複合

酸化物炭素複合体が製造することができる。さらに、このような製造方法であれば、使用されるリチウム化合物の量を少なくすることができるので、安価にリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造することができる。

[0076] 上記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、リチウムが引き抜かれたリチウムリン系複合酸化物前駆体とは、例えば、使用された充放電後の電極から有機溶媒を用いて溶かして取り出したもの、化学的にリチウムを抽出されたもの、高温での焼成によってリチウムイオンが飛散してしまった状態、充放電によって粉体またはペレットからリチウムを引き抜いた後の状態のもの、等である。リチウムリン系複合酸化物前駆体は炭素被覆されたものであってもよい。リチウムが一部抜けたリチウムリン系複合酸化物前駆体を用いれば、リチウムが一部残っているので、共沈体の原料を用いた場合より、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体の生成が容易であり、さらに、使用されるリチウム化合物の量が少なくできて、安価にリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造できる。リチウムリン系複合酸化物前駆体 $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$ は充放電により、元の状態に戻った状態 $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$ ($y=0$) の状態から再生しても良い。

[0077] 上記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、リチウムリン系複合酸化物前駆体が、電気化学的に（具体的には、充放電により）リチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0078] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。これはリチウムの引き抜きが容易であるからである。

[0079] 上記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、リチウムリン系複合酸化物前駆体が、厚みが 1.0 mm 以上、より好ましくは 5.0 mm 以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0080] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。これはリチウムリン系複合酸化物前駆体が上記の厚みで成型されていれば、ハンドリングがよいからである。

- [0081] 上記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、リチウム化合物は、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、等が挙げられるが、好ましくは水酸化リチウム、より好ましくは水酸化リチウムと六フッ化リン酸リチウム、又は、水酸化リチウムと4フッ化ホウ酸リチウムの混合体であり、さらに好ましくは水酸化リチウムと六フッ化リン酸リチウムの混合体である。
- [0082] 水酸化リチウムは、工業的に容易に入手できて、反応性に富み、安価であるので特に好ましい。また、六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム電解液に電解質として含まれている良好なリチウム伝導体であり、優れた充放電容量を得るための理想的なリチウム化合物である。
- [0083] 上記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、反応させる工程が、焼成する段階を含み、焼成する段階において、焼成温度が500℃以上、1000℃以下であることが好ましく、550℃以上、900℃以下であることがより好ましく、550℃以上、800℃以下であることがさらに好ましい。
- [0084] リチウムリン系複合酸化物前駆体とリチウム化合物とを反応させる方法として、上記の温度範囲で焼成を行う方法を好適に用いることができる。また、焼成時間は1時間以上、50時間以下が好ましく、2時間以上、15時間以下がより好ましく、2時間以上、8時間以下がさらに好ましい。さらに、焼成の前に仮焼工程を入れるのが好ましく、仮焼温度は150℃以上、450℃以下であることが好ましく、200℃以上、300℃以下であることがより好ましく、仮焼時間は30分以上、5時間以下であることが好ましく、2時間以上、5時間以下であることがより好ましい。
- [0085] 上記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、焼成をアルゴン又は窒素ガス雰囲気で行うことが好ましい。ここで、アルゴン又は窒素ガス雰囲気とは、アルゴン又は窒素ガスを50%以上含んでいる雰囲気を意味する。また、水素を1～10%含んでいる混合ガスがさらに好ましい。

。これはリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の酸化を防ぐためである。

[0086] 上記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、他のリチウム含有化合物と併用して、焼成することもできる。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これらのリチウム含有化合物の中でも、ニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $\text{Li}_c\text{M1O}_2$ 、又は、 $\text{Li}_d\text{M2PO}_4$ で表される。式中、M1、M2は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示しており、c、dの値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に $0.05 \leq c \leq 1.1$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.1$ で示される。リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物(Li_cCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(Li_cNiO_2)、等が挙げられ、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物(Li_dFePO_4)、又は、リチウム鉄マンガンリン酸化合物($\text{Li}_d\text{Fe}_{1-e}\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($0 < e < 1$))、等が挙げられる。これは高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。

[0087] 上記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、リチウムリン系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる際に、焼成以外の方法を用いてもよいし、焼成と他の方法と併用してもよい。例えば、反応させる際に、水熱処理を施す、焼成回数を増やす、ペレット成型を行い焼成する、等を行ってもよい。

[0088] 上記で説明したリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の製造方法によれば、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で前述の所定の範囲になるリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を確実に製造することができる。

[0089] 上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、各種の電気化学デバイス

(例えば、電池、センサ、電解槽等)の正極活物質として利用することができる。ここで、「電気化学デバイス」とは、電流を流す極板材料を含むデバイス、すなわち、電気エネルギーを取り出し可能なデバイス一般を指す用語であって、電解槽、一次電池、及び、二次電池を含む概念である。また、「二次電池」とは、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する概念である。上記のリチウム複合酸化物は、特に、リチウムイオン二次電池、電解槽の電極材として好適である。電解槽の形状はどのような形状でもよく、電流を流す極板材料を含んでいればよい。リチウムイオン二次電池の形状は、コイン、ボタン、シート、シリンダー、角型のいずれにも適用できる。なお、本発明のリチウム複合酸化物が適用されるリチウムイオン二次電池の用途は、特に制限されないが、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、コードレス電話機、ポータブルCD、ラジオなどの電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器などの民生用電子機器などが挙げられる。

[0090] 以下、上記のリチウム複合酸化物が適用される電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池の構成要素について説明する。

[0091] [正極活物質層]

正極活物質層は、本発明のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を50～100質量%含むものとすることができる。また、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極活物質のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。

[0092] [正極]

正極は、例えば、集電体の両面または片面に正極活物質層を有している。集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されているものでも良い。

[0093] [負極活物質層]

負極活物質は、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)で表される酸化珪素の

いずれか、又はこれらのうち2以上の混合物とすることが好ましい。負極活物質層は、上記の負極活物質を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。

[0094] [負極]

負極は、上記した正極と同様の構成を有し、例えば、集電体の片面もしくは両面に負極活物質層を有している。この負極は、リチウム複合酸化物活物質剤から得られる電気容量（電池として充電容量）に対して、負極充電容量が大きくなる事が好ましい。負極上でのリチウム金属の析出を抑制するためである。

[0095] [結着材]

結着剤として、例えば高分子材料、合成ゴムなどのいずれか1種類以上を用いることができる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル酸、あるいはポリアクリル酸リチウム、カルボキシメチルセルロース等である。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、エチレンプロピレンジエン等である。

[0096] [導電助剤]

リチウム複合酸化物導電助剤、負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどの炭素材料のいずれか1種以上を用いることができる。

[0097] [電解液]

活物質層の少なくとも一部、またはセパレータには液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでいても良い。溶媒は、例えば非水溶媒が挙げられる。非水溶媒として、例えば次の材料が挙げられる。炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1, 2-ジメトキシエタンあるいはテトラヒドロ

フランである。その中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上が望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせるとより優位な特性を得ることができる。電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

[0098] 特に溶媒としてハロゲン化鎖状炭酸エステルまたはハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。充放電時、特に充電時において負極活物質表面に安定な被膜が形成されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。ハロゲン化環状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

[0099] ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。またハロゲン数は、多いほど望ましく、これは得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられる。

[0100] 溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば炭酸ビニレンまたは炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。また、溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることも好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えば、プロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

[0101] さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

[0102] 電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) 等が挙げられる。電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.5 mol/kg 以上、 2.5 mol/kg 以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

[0103] [集電体]

電極の集電体は、構成されたりチウムイオン二次電池、電気化学デバイス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はないが、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をカーボン、ニッケル、銅、チタンまたは銀で表面処理したものが用いられ、負極にはステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケル、チタンまたは銀などで処理したもの、Al-Cd合金などが用いられる。

[0104] [セパレータ]

セパレータは、正極と負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば、合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0105] 次に、本発明の電気化学デバイスについて説明する。

[0106] 本発明の電気化学デバイスは、電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素

複合体を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有する電気化学デバイスである。また、本発明の電気化学デバイスは、組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極と、を有する電気化学デバイスであってもよい。なお、上記の負極及び正極は、集電体を含まない構成としてもよい。

[0107] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

[0108] なお、再生したリチウムリン系複合酸化物炭素複合体は、粉体抵抗が増加する傾向にあり、粉体抵抗が増加すると充放電効率が減少するので、充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を用いた場合に、正極と負極の充放電効率のバランスの点で良く、安定した充放電電流が得られ、好ましい。

[0109] 次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。

[0110] 本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極と、を有するリチウムイオン二次電池である。また、本発明のリチウム二次電池は、組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極と、を有するリチウムイオン二次電池であってもよい。なお、上記の負極及び正極は、集電体を含まない構成としてもよい。

[0111] このようなりチウム二次電池であれば、高い充放電容量を有するものとすることができる。

実施例

[0112] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発

明はこれらに限定されるものではない。

[0113] (実施例 1-4)

ペレット成型した LiFePO_4 (炭素被覆あり) から、一定電流で 50% までリチウムを引き抜いた $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ をフッ素を含む電解液を含んだまま、乾燥し、軽く粉砕した粉末に水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を Li/Fe の当量比が 1.05/1.00 になるようにして混合した。この混合物を窒素-水素混合ガス (水素濃度 3%) 中で焼成した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き $75\ \mu\text{m}$ の篩で分級し、リン酸リチウムに相当するピークを有する LiFePO_4 の組成をもち、表面が炭素で被覆されたりチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造した。ただし、焼成条件は、実施例 1-2 では 650°C 、8 時間、実施例 3 では 650°C 、10 時間、実施例 4 では 600°C 、10 時間とした。実施例 1 で得られた粉体について X 線回折測定を行った。得られた X 線回折パターンを図 1 に示す。図 1 から実施例 1 で得られたリチウムリン系複合酸化物炭素複合体において、 2θ の値が 20° 以上、 25° 以下の範囲にリン酸リチウムに相当するピーク (図 1 中の印を付けたピーク) が見られることが確認された。実施例 2-4 についても実施例 1 と同様にして X 線回折測定を行い、リン酸リチウムに相当するピークが見られることが確認された。

[0114] (実施例 5-8)

ペレット成型した LiFePO_4 から、一定電流で 50% までリチウムを引き抜いた $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ を DMC (ジメチルカーボネート) で洗浄して、濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と六フッ化リチウム (LiPF_6 、添加した総リチウムの 5%) を Li/Fe の当量比が 1.05/1.00 になるようにして混合し、さらにスクロース (ショ糖: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) を混合した。この混合物を窒素ガス中で焼成した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き $75\ \mu\text{m}$ の篩で分級し、リン酸リチウムに相当するピークを有する LiFePO_4 の組成をもち、表面が炭素で被覆されたりチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造した。ただし、焼成条

件は、実施例5では700℃、3時間、実施例6では580℃、4時間、実施例7では750℃、4時間、実施例8では550℃、5時間とした。実施例5－8についても実施例1と同様にしてX線回折測定を行い、リン酸リチウムに相当するピークが見られることが確認された。

[0115] (実施例9－11)

ペレット成型した LiFePO_4 から、一定電流で50%までリチウムを引き抜いた $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ をフッ素を含む電解液を含んだまま、乾燥し、軽く粉砕した粉末に水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)と四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4 、添加した総リチウムの5%)を Li/Fe の当量比が1.05/1.00になるようにして混合し、さらにスクロース(ショ糖： $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)を混合した。この混合物をアルゴンガス中で焼成した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 μm の篩で分級し、リン酸リチウムに相当するピークを有する LiFePO_4 の組成をもち、表面が炭素で被覆されたリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造した。ただし、焼成条件は、実施例9では780℃、4時間、実施例10では650℃、4時間、実施例11では650℃、4時間とした。実施例9－11についても実施例1と同様にしてX線回折測定を行い、リン酸リチウムに相当するピークが見られることが確認された。

[0116] (比較例1－5)

ペレット成型した LiFePO_4 から、一定電流で50%までリチウムを引き抜いた $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ をフッ素を含む電解液を含んだまま、乾燥し、軽く粉砕した粉末に水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を Li/Fe の当量比が1.05/1.00になるようにして混合した。この混合物をアルゴンガス中で焼成した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 μm の篩で分級し、リン酸リチウムに相当するピークを有する LiFePO_4 の組成をもつリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造した。ただし、焼成条件は、比較例1では500℃、10時間、比較例2では900℃、10時間、比較例3－5では650℃、5時間とした。比較例1－5についても実施例1

と同様にしてX線回折測定を行ったが、リン酸リチウムに相当するピークは見られなかった。

[0117] (平均粒子径 (メジアン径) の測定)

実施例 1-11、比較例 1-5 のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の粒度分布の測定は、イオン交換水を分散媒とし、マイクロトラック MK-1 (SRA) (LEED & NORTHRUP、レーザー散乱光検出型) を用いて行った。

なお、粒度分布の測定における分散剤、環流量、超音波出力を以下に示す。

分散剤 : 10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液 2 ml

環流量 : 40 ml / sec

超音波出力 : 40 W 60 秒

平均粒子径の測定結果を表 1 に示す。

[0118] (BET 比表面積の測定)

実施例 1-11、比較例 1-5 のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体の BET 比表面積の測定は、フローソープ 2300 型 (島津製作所製) を用いて行った。

BET 比表面積の測定結果を表 1 に示す。

[0119] (溶出フッ素イオンの質量の測定)

実施例 1-11、比較例 1-5 のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンの質量を ICP 法 (高周波誘導結合プラズマ法) により測定し、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比を算出した。得られた質量比を表 1 に示す。

[0120] (溶出リチウムイオンの質量の測定)

実施例 1-11、比較例 1-5 のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンの質量を測定し、リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比を ICP 法 (高周波誘導結合プラズマ法) により算出した。得られた質量比を表 1 に示す。また、この

ときの溶出フッ素イオンと溶出リチウムイオンの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）も表1に示す。

[0121] （含有炭素量の測定）

実施例1-11、比較例1-5のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体について、含有炭素量を、炭素分析装置（HORIBA EMIA-110）を用いて測定した。

測定結果を表1に示す。

[0122] < 電池性能試験 >

（正極の作製）

上記のように製造した実施例1-11、比較例1-5のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を用いて、正極を作製した。製造したリチウムリン系複合酸化物炭素複合体88質量%、黒鉛粉末4.0質量%、及び、ポリフッ化ビニリデン8.0質量%を混合して正極材とし、これをN-メチル-2-ピロリジノン（以下、NMPと称する）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（集電体）に塗布したのち乾燥し、プレスして直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。

[0123] （負極の作製）

次にSiO負極を作成した。SiO負極は金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉へ設置し、10Paの真空度中で堆積し、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉碎した。粒径を調整した後、必要に応じて熱分解CVDを行うことで炭素層を得た。作成した粉末はプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの1:1混合溶媒（電解質塩1.3mol/kg）中で電気化学法を用いバルク改質を行った。得られた材料は必要に応じて炭酸雰囲気下で乾燥処理を行っている。続いて、負極活物質粒子と、負極結着剤の前駆体と、導電助剤1（ケッチェンブラック）と、導電助剤2（アセチレンブラック）とを80:8:10:2の乾燥重量比で混合して負極剤とし、NMPで希釈してペースト状の負極合剤スラリーとした。この場合には、ポリアミク酸の溶媒としてNMPを用いた。続いて、コーテ

ィング装置で負極集電体に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔（厚さ＝ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。最後に、真空雰囲気中で 400°C 、1時間焼成した。この焼成により、負極結着剤（ポリイミド）が形成された。プレスして直径 16 mm の円盤に打ち抜いて負極板を得た。

[0124] （コイン型非水電解質二次電池の作製）

作製した正極板及び負極版、セパレータ、取り付け金具、外部端子、及び、電解液等の各部材を使用して非水電解質二次コイン電池を製作した。このうち、電解液には、エチレンカーボネートとジジエチルカーボネートとフルオロエチレンカーボネートの $2:7:1$ 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。

[0125] （正極放電容量の測定）

上記のようにして作製したコイン型リチウムイオン二次電池を 0.5 C に相当する電流で定電流定電圧で 4.00 V まで5時間充電し、次いで 0.1 C に相当する電流で 2.5 V まで放電する充放電試験を行い、正極初回放電容量（ mAh/g ）を測定した。測定結果を表1に示す。

[0126]

[表1]

	平均 粒子径 (μm)	BET 比 表面積 (m^2/g)	放電 容量 (mAh/g)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼成時間 (時間)	焼成雰囲気	溶出 F (ppm)	溶出 Li (ppm)	F/Li	含有 炭素量 (質量%)	リン酸リチウ ムのピーク
実施例1	10.2	26.20	162	650	8	窒素+水素(3%)	5350	1500	3.57	6.00	有り
実施例2	15.2	24.50	161	650	8	窒素+水素(3%)	6200	1800	3.44	5.40	有り
実施例3	13.8	31.00	155	650	10	窒素+水素(3%)	2700	620	4.35	3.20	有り
実施例4	12.1	21.00	158	600	10	窒素+水素(3%)	5800	1270	3.75	9.10	有り
実施例5	10.4	15.10	154	700	3	窒素	12580	4500	2.80	2.00	有り
実施例6	14.6	12.80	157	580	4	窒素	3250	3000	1.08	2.10	有り
実施例7	12.1	7.20	155	750	4	窒素	1450	3540	0.41	2.5	有り
実施例8	0.6	48.20	144	550	5	窒素	14500	2010	7.21	15.7	有り
実施例9	29.5	8.35	138	780	4	アルゴン	510	4800	0.11	1.10	有り
実施例10	13.8	18.00	142	650	4	アルゴン	8900	920	9.67	2.10	有り
実施例11	16.8	20.50	144	650	4	アルゴン	9500	2000	4.75	2.20	有り
比較例1	0.4	50.50	121	500	10	アルゴン	16700	1650	10.12	21.00	無し
比較例2	31.5	4.20	125	900	10	アルゴン	350	5200	0.07	1.00	無し
比較例3	16.1	20.20	123	650	5	アルゴン	120	8500	0.01	3.10	無し
比較例4	12.8	23.50	125	650	5	アルゴン	480	400	1.20	1.80	無し
比較例5	15.2	27.60	121	650	5	アルゴン	15500	2800	5.54	2.00	無し

[0127] 表1からわかるように、超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下である実施例1～11のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を用いて作製された非水電解質二次コイン電池では、超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm未満、又は、15000ppmより大きい比較例1～5のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を用いて作製された非水電解質二次コイン電池と比較して高い放電容量が得られている。

[0128] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

【請求項1】 電気化学デバイスの正極の活物質に用いられる、リチウムリン系複合酸化物の表面が炭素被覆されたりチウムリン系複合酸化物炭素複合体であって、

前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、15000ppm以下であり、

前記リチウムリン系複合酸化物の組成が下記一般式(1)：

$$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a \quad (-0.1 \leq x < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a \leq 4) \cdots (1)$$

(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)

で表わされるもの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】 前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンが前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対する質量比で500ppm以上、5000ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

【請求項3】 前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンと前記フッ素イオンとの質量比(フッ素イオンの質量/リチウムイオンの質量)が、0.1以上、10以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

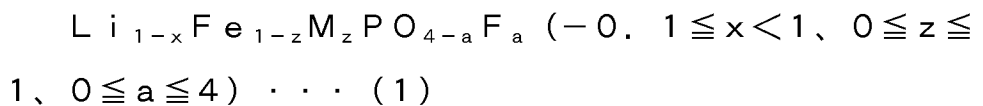
【請求項4】 X線回折測定により、 2θ の値が 20° 以上、 25° 以下の範囲にリン酸リチウムに相当するピークが見られることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭

素複合体。

[請求項5] 平均粒子径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $30.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

[請求項6] BET比表面積が $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項5いずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体。

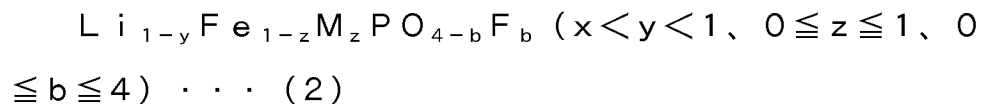
[請求項7] 組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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の表面が炭素被覆されたりリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を製造する方法であって、

組成が下記一般式(2)：



(式中、MはMn、Ni、Co、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Zn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が引き抜かれたリチウムリン系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、

前記リチウムリン系複合酸化物前駆体として炭素被覆されたものを用いるか、又は、前記リチウムリン系複合酸化物前駆体若しくは前記リチウムリン系複合酸化物に対して炭素被覆する工程を有し、

前記リチウムリン系複合酸化物前駆体、又は、前記リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造された前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体が、超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンを前記リチウムリン系複合酸化物炭素複合体に対

する質量比で500ppm以上、15000ppm以下とするもの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の製造方法。

[請求項8] 前記リチウムリン系複合酸化物前駆体が、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることを特徴とする請求項7に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9] 前記リチウムリン系複合酸化物前駆体が、厚みが1.0mm以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることを特徴とする請求項7に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] 前記リチウム化合物は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を含んでいることを特徴とする請求項7から請求項9のいずれか一項に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] 前記リチウム化合物は、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を含んでいることを特徴とする請求項7から請求項10のいずれか一項に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12] 前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、
前記焼成する段階において、焼成温度が500℃以上、1000℃以下であることを特徴とする請求項7から請求項11のいずれか一項に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13] 前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、
前記焼成する段階において、窒素雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項7から請求項12のいずれか一項に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14] 前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、
前記焼成する段階において、アルゴン雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項7から請求項12のいずれか一項に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15] 電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極と

を有することを特徴とする電気化学デバイス。

[請求項16] 組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極と

を有することを特徴とする電気化学デバイス。

[請求項17] リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極と

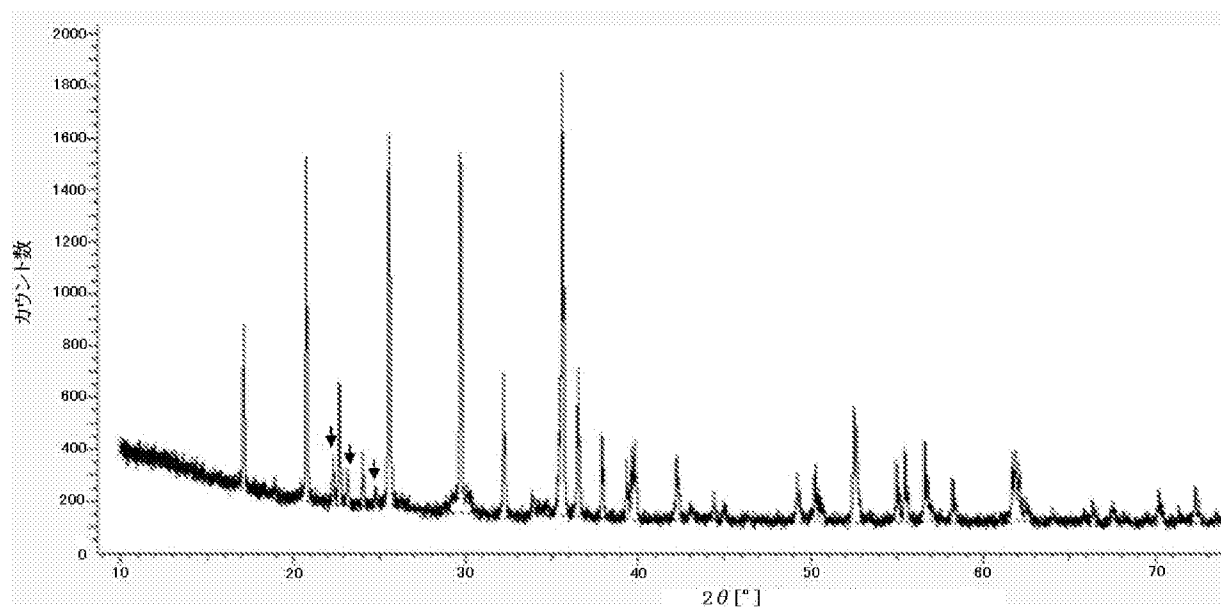
を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項18] 組成式が SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のリチウムリン系複合酸化物炭素複合体を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極と

を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B25/455(2006.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(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, C01B25/45, C01B25/455, H01G11/46, H01M4/36, H01M10/052

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013-157260 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims 1 to 6 & US 2015/0118558 A1 claims 1 to 6 & WO 2013/115013 A1	1-18
A	JP 2013-211116 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), entire text (Family: none)	4, 7-14
A	JP 2012-204307 A (Kyushu University), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text (Family: none)	4, 7-14

☒ 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
05 February 2016 (05.02.16)

Date of mailing of the international search report
16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005670

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 2009-18989 A (Valence Technology, Inc.), 29 January 2009 (29.01.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0066] to [0072]; fig. 1, 4, 7 & US 6645452 B1 column 15, line 12 to column 19, line 11; fig. 1, 4 to 6 & WO 2002/044084 A2 & EP 1574477 A2 & CN 1703370 A & KR 10-0851484 B1	7-14
A	JP 2011-113822 A (GS Yuasa International Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0025] to [0027], [0054] (Family: none)	5, 6
A	JP 2014-143078 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 August 2014 (07.08.2014), paragraphs [0052] to [0063], [0097] (Family: none)	15-18

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, C01B25/45(2006.01)i, C01B25/455(2006.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(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, C01B25/45, C01B25/455, H01G11/46, H01M4/36, H01M10/052

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2013-157260 A（住友大阪セメント株式会社）2013.08.15, 請求項1-6 & US 2015/0118558 A1, 請求項1-6, & WO 2013/115013 A1	1-18
A	JP 2013-211116 A（富士重工業株式会社）2013.10.10, 全文（ファミリーなし）	4, 7-14
A	JP 2012-204307 A（国立大学法人九州大学）2012.10.22, 全文（ファミリーなし）	4, 7-14

☑ 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

05.02.2016

国際調査報告の発送日

16.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3559

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 2009-18989 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2009.01.29, 請求項1-6、段落0066-0072、図1、4、7 & US 6645452 B1, 第15欄第12行目-第19欄第11行目, 図1, 4-6, & WO 2002/044084 A2 & EP 1574477 A2 & CN 1703370 A & KR 10-0851484 B1	7-14
A	JP 2011-113822 A (株式会社G Sユアサ) 2011.06.09, 段落0025-0027、0054 (ファミリーなし)	5, 6
A	JP 2014-143078 A (電気化学工業株式会社) 2014.08.07, 段落0052-0063、0097 (ファミリーなし)	15-18