

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/073634 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/007137
- (22) 国際出願日: 2009年12月22日(22.12.2009)
- (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 2008-334485 2008年12月26日(26.12.2008) 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): 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). 荻須謙二 (OGISU, Kenji) [JP/JP]; 〒1056123 東京都港区浜松町2丁目4番1号世界貿易センタービル23

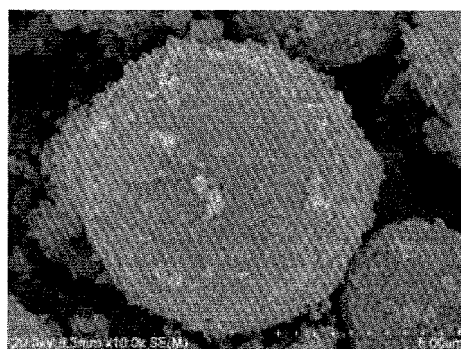
階戸田工業株式会社東京OFFICE内 Tokyo (JP). 博多俊之 (HAKATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 三島祐司 (MISHIMA, Yuji) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 岩見勝司 (IWA-MI, Katsuji) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 沖中健二 (OKINAKA, Kenji) [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). 山崎実 (YAMASAKI, Minoru) [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). 梶山亮尚 (KAJIYAMA, Akihisa) [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). 貞村英昭 (SADAMURA, Hideaki) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町1-26戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYANIONIC POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用ポリアニオン系正極活物質及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode active material for a secondary battery, which comprises a polyanionic compound and carbon, wherein the carbon is produced by forming a complex of the polyanionic compound and a thermosetting phenolic resin or a thermosetting epoxy resin in an amount of 0.01 to 30% by weight relative to the amount of the polyanionic compound and heating the complex in a reductive atmosphere at a temperature of 400°C or higher to cause the carbonization of the resin. The positive electrode active material is characterized in that the total carbon content in particles of the active material is 2.0 to 15% by weight, the crystallite diameter of the polyanionic compound is 1 to 1000 nm, and the average particle diameter (D50) of the positive electrode active material is 1.0 to 30 μm. The positive electrode active material has excellent electrical conductivity, can be filled and dispersed in a resin satisfactorily, and has good coatability on a sheet.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/073634 A1



- (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 九段勤業ビル6階岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、ポリアニオン系化合物と、該ポリアニオン系化合物に対し 0.01～30 重量%の熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とを用いて複合体とした後、該複合体を還元性雰囲気下、400℃以上の温度範囲で熱処理して前記樹脂を炭化させた炭素とからなる正極活物質であって、粒子中の全炭素量が 2.0～15 重量%であり、前記ポリアニオン系化合物の結晶子サイズが 1～1000 nm であり、正極活物質の平均粒径 (D50) が 1.0～30 μmであることを特徴とする二次電池の正極活物質である。本発明の正極活物質は、電気伝導度が優れていると共に樹脂への充填性及び分散性が優れ、シートへの塗工性が良好である。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用ポリアニオン系正極活物質及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電気伝導性が優れていると共に樹脂への充填性及び分散性が優れたポリアニオン系正極活物質およびその製造方法ならびにそれを利用した非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ＡＶ機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、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、大型用途として保存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、ポリアニオン系化合物が高い充放電容量を有する材料として注目されてきている。しかし、この材料は、電気抵抗が本質的に大きく、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] 例えば、ポリアニオン系化合物であるオリビン型 LiFePO_4 は強固なりん酸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、サイクル特性は劣化しない特長がある。しかし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という欠点が存在する。

[0005] またポリアニオン系化合物は、粉末を構成する一次粒子径が小さいほど、

高レートでの充放電特性がよい特徴があるので、優れた特性のポリアニオン系正極活物質を得るにはそれらが密に凝集した二次粒子で、かつ炭素のような低電気抵抗物質でネットワークを形成するように集合状態を制御する必要がある。しかし、炭素等と複合化された正極はかさ高く、単位体積あたりに充填できる実質的なリチウムイオン密度が低くなるといった欠点がある。そこで、単位体積あたりの充放電容量を確保するためには、小さな結晶子サイズの一次粒子が電気抵抗の小さな導電性補助剤を介して高い密度を持った二次集合体を形成することが必要とされている。

[0006] 従来、正極活物質の電気伝導性を高めるために、種々の改良が行われている。例えば、活物質に炭素混合物を混在または被覆させる技術として、原料と炭素源を混合した溶液／懸濁液を噴霧熱分解させる技術（特許文献１）、活物質、導電助剤、結着剤を混合しスラリー化、造粒後に焼結、粉碎して塊状多孔質体を形成させる技術（特許文献２）等が知られている。

[0007] 特許文献１：特開２００４－１４３４０号公報

特許文献２：特開２００７－１０９６３１号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 非水電解質二次電池用の正極活物質として電気伝導性が優れていると共に樹脂への充填性及び分散性が優れている正極活物質は、現在最も要求されているところであるが、未だこれら諸特性を満足する正極活物質は得られていない。

[0009] 即ち、特許文献１に記載の技術は、正極活物質が噴霧熱分解によって得られるため、正極活物質の二次粒子中に空隙が存在して粒子内密度が低いという問題があり、充填性及び高容量化に不十分であるという問題がある。

[0010] また、特許文献２に記載の技術は、正極活物質が塊状多孔質体であって、球状粒子に比べて充填性が低く、集電体上に塗布したときに塗工性が悪く、電極シート表面が滑らかでないという問題がある。

[0011] そこで、本発明は、電気伝導度が優れていると共に樹脂への充填性及び分

散性が優れ、シートへの塗工性のよい正極活物質を得ることを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 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。
- [0013] 即ち、本発明は、ポリアニオン系化合物と炭素とからなる正極活物質であって、炭素量が2.0～15重量%であり、前記ポリアニオン系化合物の結晶子サイズが1～1000nmであり、正極活物質の平均粒径(D50)が1.0～30μmであることを特徴とする二次電池の正極活物質である(本発明1)。
- [0014] また、本発明は、ポリアニオン系化合物が一般式 $Li_xM_bXO_c$ で表されるリチウム化合物であり、MはFe、Co、Mn等の少なくとも1種以上の遷移金属、XはSi、P等の1種以上の元素を表し、酸素の一部をFで置換したものであってもよく、MはMg、Zr、Mn、Ti、Ce及び/又はCrで置換されていてもよい本発明1に記載の正極活物質(本発明2)。
- [0015] また、本発明は、タップ密度が1.5～3.6g/ccである本発明1又は2に記載の正極活物質である(本発明3)。
- [0016] また、本発明は、ポリアニオン系化合物と、該ポリアニオン系化合物に対し0.01～30重量%の熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とを用いて複合体とした後、該複合体を還元性雰囲気下、400℃以上の温度範囲で熱処理して前記樹脂を炭化させることを特徴とする本発明1～3の何れかに記載の正極活物質の製造方法である(本発明4)。
- [0017] また、本発明は、ポリアニオン系化合物と熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とからなる複合体が球状または楕円状である本発明4記載の正極活物質の製造方法である(本発明5)。
- [0018] また、本発明は、本発明1～3の何れかに記載の正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池である(本発明6)。

発明の効果

- [0019] 本発明に係る正極活物質は、ポリアニオン系化合物を樹脂で造粒、複合化

ししたものであることに起因して炭素がしっかりとポリアニオン系化合物に固定されているため電気伝導度が優れており、正極を調製する際のストレスによっても炭素が容易に脱離せず正極活物質の電気伝導度を維持できるとともに、電極シートを作成する際に樹脂への充填性及び分散性が優れているので塗工性に優れた電極シートを得ることができ、非水電解質二次電池の正極活物質として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0021] まず、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質について述べる。

[0022] 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、ポリアニオン系化合物と炭素とからなる。

[0023] 本発明におけるポリアニオン系化合物とは、リン酸イオンやケイ酸イオン等のポリアニオンを有する化合物であって、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{XO}_4$ (MはFe、Co、Mn等の少なくとも1種以上の遷移金属、XはSi、P等の1種以上の元素) で表されるリチウム化合物である。また、酸素の一部をF等の他元素で置換したものであってもよい。例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等が挙げられる。また、前記M元素はMg、Zr、Mn、Ti、Ce、Cr等の他の元素で置換されていてもよい。

[0024] 例えば、本発明におけるポリアニオン系化合物の一種である LiFePO_4 は下記式で表されるものが好適に用いられる。

[0025] $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$
 ($0.90 < x < 1.30$ 、 $0 \leq y < 0.3$ 、M: Mg、Zr、Mn、Ti、Ce、Cr、Co、Ni)

[0026] xが前記範囲外の場合には、高い電池容量の LiFePO_4 複合酸化物を得ることができない。より好ましくは $0.98 \leq x \leq 1.10$ である。

[0027] yが前記範囲外の場合には、初期充放電容量の低下が著しくなる。置換元素Mは、Mg、Zr、Mn、Ti、Ce、Coがより好ましい。より好まし

くは $0.001 < x \leq 0.25$ であり、更により好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.20$ である。

[0028] 本発明に係る正極活物質の粒子形態は、球状または楕円状の粒子が好ましく、集電体に塗工する際のペーストの粘度を下げることができる。

[0029] 本発明に係る正極活物質の粒子形態は、球形度（平均粒径／体積換算平均粒径）が $0.5 \sim 1.5$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $0.7 \sim 1.2$ である。

[0030] 本発明に係る正極活物質におけるポリアニオン系化合物の結晶子サイズは、 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ である。結晶子サイズが 1000 nm を超える場合には、高充放電レートにおける充放電容量が小さくなる。好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。

[0031] 本発明に係る正極活物質の平均粒径（ D_{50} ：体積基準の平均二次粒子径）は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、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。また、平均粒径が $30 \mu\text{m}$ を超えると電極化する上で樹脂への分散性が悪化するため好ましくない。好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0032] 本発明に係る正極活物質の粒子中の全炭素量は $2 \sim 15$ 重量%である。 2 重量%未満の場合には、得られる正極活物質の電気伝導度を高める効果が不十分となる。 15 重量%を超える場合には、得られる正極活物質の樹脂への充填性及び分散性が不十分となる。好ましくは $2 \sim 10$ 重量%である。

[0033] 本発明に係る正極活物質の粒子中の炭素は、正極活物質の表面を被覆しているものであってもよく、粒子内部に内包されたものであってもよい。

[0034] 本発明に係る正極活物質のタップ密度は $1.5 \text{ g/cc} \sim 3.6 \text{ g/cc}$ であることが好ましい。 1.5 g/cc 未満の場合には、シート化する際の樹脂への充填量を高くすることが困難となる。より好ましくは $1.7 \text{ g/cc} \sim 3.5 \text{ g/cc}$ である。

[0035] 本発明に係る正極活物質は、体積固有抵抗値が $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、電気伝導度を高める効

果が不十分であるため、二次電池としての充放電容量を高めることが困難となる。体積固有抵抗値の下限値は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。より好ましくは $1 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0036] 本発明に係る正極活物質の BET 比表面積は、 $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET 比表面積値が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、充放電レートが低下する。 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。より好ましくは $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0037] 次に、本発明に係る正極活物質の製造方法について述べる。

[0038] 本発明に係る正極活物質は、ポリアニオン系化合物と熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とを用いて、造粒して複合体とした後、還元性雰囲気中で熱処理することにより製造することができる。

[0039] 本発明におけるポリアニオン系化合物は、常法に従って製造できるものであればよく、例えば LiFePO_4 は、リチウム化合物、鉄化合物及びリン化合物とを混合して焼成する方法、鉄化合物とリン酸リチウム化合物と還元性化合物とを混合して焼成する方法など、いずれの方法で製造したものでも良い。

[0040] 本発明におけるポリアニオン系化合物は、炭素等の低電気抵抗物質を含んだものでも良い。

[0041] 本発明に用いるポリアニオン系化合物は、あらかじめ粒子表面を親油化処理しておくことが望ましい。親油化処理することによって、より容易に球形を呈した正極活物質を得ることが可能となる。

[0042] 親油化処理は、ポリアニオン系化合物をシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、アルミカップリング剤等のカップリング剤で処理する方法や界面活性剤を含む水性溶媒中にポリアニオン系化合物を分散させて、粒子表面に界面活性剤を吸着させる方法が好適である。

[0043] 先ず、熱硬化性フェノール樹脂を用いる場合について述べる。

[0044] シランカップリング剤としては、疎水性基、アミノ基、エポキシ基を有するものが挙げられ、疎水性基を有するシランカップリング剤としては、ビニ

ルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル・トリス（ β -メトキシ）シラン等がある。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシノプラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -グリシドオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン等がある。

[0045] チタネートカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート等を用いればよい。

[0046] 界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができ、ポリアニオン系化合物や該粒子表面に有する水酸基と結合が可能な官能基を有するものが望ましく、イオン性はカチオン性又はアニオン性のものが好ましい。

[0047] 前記いずれの処理方法によっても本発明の目的を達成することができるが、フェノール樹脂との接着性を考慮するとアミノ基あるいはエポキシ基を有するシランカップリング剤による処理が好ましい。

[0048] 前記カップリング剤又は界面活性剤の処理量はポリアニオン系化合物に対して0.1～10重量%が好ましい。

[0049] 本発明においてポリアニオン系化合物と熱硬化性フェノール樹脂とからなる複合体の製造方法は以下のとおりである。

[0050] 本発明に用いるフェノール類としては、フェノールのほか、m-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール等のアルキルフェノール類や、アルキル基の一部又は全部が塩素原子、臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類等のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。

- [0051] 本発明に用いるアルデヒド類としては、ホルマリン又はパラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド及びグルタルアルデヒド等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが最も好ましい。
- [0052] アルデヒド類はフェノール類に対してモル比で1.0～4.0が好ましく、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1.0未満の場合には、粒子の生成が困難であったり、樹脂の硬化が進行し難いために、得られる粒子の強度が弱くなる傾向がある。4.0を超える場合には、反応後に水性媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。より好ましくは1.2～3.0である。
- [0053] 本発明に用いる塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂の製造に使用されている塩基性触媒が使用できる。例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミン等のアルキルアミンが挙げられ、特にアンモニア水が好ましい。塩基性触媒はフェノール類に対してモル比で0.05～1.50が好ましい。0.05未満の場合には、硬化が十分に進行せず造粒が困難となる。1.50を超える場合には、フェノール樹脂の構造に影響するため造粒性が悪くなり、粒子径の大きな粒子を得ることが困難となる。
- [0054] 本発明における反応は水性媒体中で行われるが、水性媒体中の固形分濃度が30～95重量%になるようにすることが好ましく、特に、60～90重量%となるようにすることが好ましい。
- [0055] 塩基性触媒を添加した反応溶液は60～95℃の温度範囲まで昇温し、この温度で30～300分間、好ましくは60～240分間反応させ、フェノール樹脂の重縮合反応を行って硬化させる。
- [0056] このとき、球形度の高い（＝真球に近い、すなわち球形度（平均粒径／体積換算平均粒径）が1に近い、以下同じ意味）複合体を得るために、ゆるやかに昇温させることが望ましい。昇温速度は0.5～1.5℃／minが好

ましく、より好ましくは0.8～1.2℃/minである。

[0057] このとき、粒径を制御するために、攪拌速度を制御することが望ましい。

攪拌速度は100～1000rpmが好ましい。

[0058] 硬化させた後、反応物を40℃以下に冷却すると、バインダー樹脂中にポリアニオン系化合物が分散し、且つ、粒子表面にポリアニオン系化合物が露出した複合体の水分散液が得られる。

[0059] 前記複合体を含む水分散液を濾過、遠心分離等の常法に従って、固・液を分離した後、洗浄・乾燥して複合体を得る。

[0060] 次に、熱硬化性エポキシ樹脂を用いる場合について述べる。

[0061] 親油化処理剤としては、親油基を有するチタネート系、シラン系等のカップリング剤、シリル化剤、並びにシリコンオイル等を使用することができ、殊に、エポキシ樹脂と反応しうる官能基（ $-NH_2$ 等）を持つものは、複合体自体の強度を高める等の効果を有する為好ましいものである。

[0062] 親油基を有するチタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート等が、親油基を有するシラン系カップリング剤としては、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-（3,4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（以上は、エポキシ樹脂と反応しうる官能基を有するシラン系カップリング剤である。）、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン等が、シリル化剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリアルキルアルコキシシラン、トリメチルエトキシシラン等が、シリコンオイルとしては、ジメチルシリ

コーンオイル、メチル水素シリコンオイル等が挙げられる。

[0063] 前記親油化処理剤の処理量はポリアニオン系化合物に対して0.1～10重量%が好ましい。

[0064] 本発明においてポリアニオン系化合物と熱硬化性エポキシ樹脂とからなる複合体の製造方法は以下のとおりである。

[0065] ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン等フェノール性水素基を2個以上有する化合物を使用することができる。経済性の面からビスフェノールAが好ましい。

[0066] エピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等を使用することができ、エピクロルヒドリンが好ましい。

[0067] ビスフェノール類とエピハロヒドリンとの使用割合は、モル比で0.5～1.0：1.0である。0.5未満の場合には、余剰のエピハロヒドリンに起因する反応副生物等の影響により粒状化が困難となる。1.0を越える場合には、硬化速度が速くなり、複合体が得られ難く、得られたとしても粒度分布の広がりが大きくなる。

[0068] アルカリ性水性媒体は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを水に添加することによって得られる。

[0069] 反応は、ポリアニオン系化合物とビスフェノール類及びエピハロヒドリンとを含むアルカリ性水性媒体を硬化剤の存在下で攪拌しながら60～90℃の範囲の温度まで昇温し、約1～5時間重合反応を進行させるか、又は、ポリアニオン系化合物と未硬化エポキシ樹脂とを含む水性媒体中で硬化剤の存在下で攪拌しながら、60～90℃の範囲の温度まで昇温し、約1～8時間硬化反応を進行させることによって行なわれる。

[0070] 本発明における反応は水性媒体中で行われるが、水性媒体中の固形分濃度が30～95重量%になるようにすることが好ましく、特に、60～90重量%となるようにすることが好ましい。

[0071] 硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として広く知られている酸

無水物、アミン類等を使用することができる。

- [0072] 未硬化エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAの両末端グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールの両末端グリシジルエーテル等の分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ系化合物が使用できる。
- [0073] このとき、球形度の高い複合体を得るために、ゆるやかに昇温させることが望ましい。昇温速度は $0.5 \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ が好ましく、より好ましくは $0.8 \sim 1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。
- [0074] このとき、粒径を制御するために、攪拌速度を制御することが望ましい。攪拌速度は $100 \sim 1000 \text{ rpm}$ が好ましい。
- [0075] 硬化させた後、反応物を 40°C 以下に冷却すると、バインダー樹脂中にポリアニオン系化合物が分散し、且つ、粒子表面にポリアニオン系化合物が露出した複合体の水分散液が得られる。
- [0076] アルカリ性水性媒体中又は水性媒体中に生成した複合体は、濾過、遠心分離等の通常の方法によって固液分離し、次いで、水洗後加熱乾燥すればよい。
- [0077] 複合体におけるポリアニオン系化合物粉末の全含有量は、複合体に対して $80 \sim 99$ 重量%が好ましく、 80 重量%未満の場合には樹脂分が多くなり、大粒子が出来やすくなる。 99 重量%を越える場合には樹脂分が不足して十分な強度が得られない。より好ましくは $85 \sim 99$ 重量%である。
- [0078] 次に、前記複合体の熱処理について述べる。
- [0079] 前記複合体を熱処理することにより熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂の炭化を行う。熱処理は還元性雰囲気下で行う。還元性雰囲気としては、窒素、水素などの雰囲気とすればよい。
- [0080] 不活性雰囲気下で熱処理を行うと、正極材粒子が有している Li^{+} が還元されることによって、正極材粒子の組成自体が変化してしまい、電池特性に悪影響を与えるので、本発明においては還元性雰囲気中で加熱することが肝要である。
- [0081] 熱処理温度としては、 400°C 以上であり、好ましくは $400 \sim 1000$

℃の範囲であり、より好ましくは400～800℃の範囲である。400℃未満である場合には、樹脂が十分に炭化されず、正極材粒子の電気伝導度を高めることができない。一方、1000℃を越える場合には、正極材粒子の組成自体が変化してしまい、電池特性に悪影響を与えることがある。

[0082] 使用する熱処理機としては、固定式のものや、回転式のもの等いずれでもよいが、粒子同士の凝集を防ぐためには、回転式のものが好ましい。

[0083] 熱処理を行う時間は、0.5～10時間の処理で十分である。

[0084] 次に、本発明に係る正極活物質を用いた正極について述べる。

[0085] 本発明に係る正極活物質を用いて正極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、黒鉛等が好ましく、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。

[0086] 本発明に係る正極活物質を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

[0087] 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、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] <作用>

本発明において最も重要な点は、ポリアニオン系化合物を熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂によって造粒した複合体を還元性雰囲気中で熱処理した場合には、炭素がポリアニオン系化合物にしっかりと固定されている正極活物質を得ることができ、該炭素が容易に脱離しないため、電

気伝導性を高めることができるという事実である。

[0091] ポリアニオン系化合物から炭素が脱離しにくい理由について、本発明者は、ポリアニオン系化合物を熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂で造粒した後に、還元性雰囲気中で熱処理して樹脂を炭化したものであることに起因して、炭素がしっかりとポリアニオン系化合物に固定されているものと考えている。

[0092] そして、本発明に係る二次電池の正極活物質は球形度が高く、正極活物質の樹脂への充填量を高めることが可能である。

[0093] 発明者らは、正極活物質の電気抵抗を下げ、尚且つ微細化による電極への活物質の充填性を改善するという両者を同時に満たす正極活物質を作り出すには、熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂による被覆造粒を行い、その被覆した樹脂を炭化させることで、挙動粒子である二次粒子の粒子サイズを大きくでき、充填率が向上することを確認し、しかも、炭素を存在させることによって電気抵抗が低下することを見出した。

実施例

[0094] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるわけではない。

[0095] 結晶子サイズは、株式会社リガク製 RAD-I I Aを用いて測定した。結晶子サイズの計算は、X線回折パターンのRietveld解析を用いた。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°/minで2θが15~120°の範囲で測定した。Rietveld解析プログラムにRIETAN 2000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。

[0096] 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80n

m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。

[0097] 正極活物質の平均粒径(D50:体積基準の平均二次粒子径)は、日機装(株)MICROTRAC HRA-9320型 粒度分布計を用いて測定した。

[0098] 球形度の測定は、日機装(株)MICROTRAC HRA-9320型 粒度分布計により正極活物質の平均粒径(D50)及び体積換算平均粒径(MV)を求め、下記式によって算出した。

[0099] 球形度 = $D50 / MV$

D50: 平均粒径 (μm)

MV: 体積換算平均粒径 (μm)

[0100] 炭素量は、炭素・硫黄測定装置 EMI A-520FA [(株)堀場製作所製]を用いて測定した。

[0101] タップ密度は、(株)セイシン企業製 タップデンサーKYT-3000を用いて測定した。

[0102] 体積固有抵抗値は、ホィーストンブリッジ2768 [横河電機(株)製]を用いて測定した。

[0103] 比表面積は試料を窒素ガス下で120℃、45分間乾燥脱気した後、MONOSORB [ユアサイオニックス(株)製]を用いてBET1点連続法により求めた比表面積である。

[0104] 実施例1:

1リットルの円筒型ポリボトル瓶に $\alpha\text{-FeOOH}$ 88g、水酸化リチウム水和物40g、リン酸110g、ポリビニルアルコール5g入れ、5mmのZrボールを用いて混合・解砕を行った。上記で得られたスラリーの乾燥を行い、その乾燥物を平均粒径(D50)が $2\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎を行い、還元性雰囲気中(N_2)で650℃、2時間焼成を行って LiFePO_4 粒子粉末を得た。

- [0105] ミックスマラー内に塊状岩塩型 LiFePO_4 粒子粉末（平均粒径（ D_{50} ） $1.4\ \mu\text{m}$ 、体積固有抵抗 $7.0 \times 10^5\ \Omega\text{cm}$ 、炭素量 $1.8\ \text{wt}\%$ ） $1.5\ \text{kg}$ を、エポキシ基を有するシランカップリング剤 KBM-403（信越化学工業株式会社） $1\ \text{質量}\%$ を用いて親油化処理を行った。
- [0106] $1\ \text{リットル}$ フラスコ内にフェノール $120\ \text{g}$ 、ホルマリン $150.9\ \text{g}$ 、粒子表面がエポキシ基を有するシランカップリング剤で処理されている上記粉末 $300\ \text{g}$ 、アンモニア水 $54\ \text{g}$ 及び水 $6\ \text{g}$ を仕込み、攪拌しながら $30\ \text{分間}$ で 85°C に上昇させた後、同温度で $120\ \text{分間}$ 反応・硬化させることにより、 LiFePO_4 粒子粉末とフェノール樹脂とからなる複合体の生成を行った。
- [0107] 次に、フラスコ内の内容物を 30°C に冷却し、 $1.5\ \text{リットル}$ の水を添加した後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、 80°C に設定した乾燥機中で $12\ \text{時間}$ 乾燥させ、平均粒径（ D_{50} ）が $8.3\ \mu\text{m}$ である LiFePO_4 粒子粉末とフェノール樹脂とからなる球状の複合体の粒子を得た。
- [0108] 上記で得られた乾燥物を還元性雰囲気中（ N_2 ）、 650°C で $8\ \text{時間}$ 熱処理を行って、 LiFePO_4 粒子粉末と炭素とからなる正極活物質を得た。得られた正極活物質は全炭素量が $9.6\ \text{重量}\%$ であり、体積固有抵抗値が $3.2\ \Omega\text{cm}$ であった。また、平均粒径（ D_{50} ）が $8.2\ \mu\text{m}$ であり、球形度（平均粒径／体積換算平均粒径）が 1.10 であり、タップ密度が $2.25\ \text{g/cc}$ であり、BET比表面積が $56.7\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。
- 得られた正極活物質の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1に示すとおり、粒子形状は球状であった。

[0109] <電極シート化試験条件>

本発明における実施例で得られた正極活物質を用い、活物質：アセチレンブラック：PVdF＝ $9:1:1$ （ $\text{wt}\%$ ）になるよう調整して、ギャップ $150\ \mu\text{m}$ 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、 $3\ \text{t/cm}^2$ に加圧しシート表面を目視で観察し、下記3段

階で評価した。

[0110] 良：粗大粒子（粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子）が見られない

可：粗大粒子がシートの $1000\text{ }\mu\text{m}$ 四方に 1～3 個見られる

不可：粗大粒子がシートの $1000\text{ }\mu\text{m}$ 四方に 4 個以上見られる

[0111] 比較例 1：

実施例 1 で用いた塊状岩塩型 LiFePO_4 粒子粉末（平均粒径（ D_{50} ）

$1.4\text{ }\mu\text{m}$ 、体積固有抵抗 $7.0 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 、炭素量 $1.8\text{ wt}\%$ ）を、樹脂との複合化を行わず、還元性雰囲気中（ N_2 ）、 650°C で 8 時間熱処理を行って、 LiFePO_4 粒子粉末からなる正極活物質を得た。

[0112] 実施例 2～4、比較例 2～3：

複合化する樹脂の種類及び量、熱処理条件を種々変化させた以外は、前記実施例 1 と同様にして正極活物質を製造した。このときの主要製造条件を表 1 に、及び正極活物質の諸特性を表 2 に示す。

[0113]

[表1]

実施例及び 比較例	ポリアニオン系 化合物	親油化処理		樹脂被覆		複合体	熱処理条件		
		親油化処理剤	量 (質量%)	樹脂	量 (重量%)		雰囲気	温度	時間
	結晶子サイズ (nm)	種類		種類				(°C)	(h)
実施例1	100	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	18.7	8.3	N ₂	650	8
実施例2	98	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	19.3	10.2	N ₂	650	8
実施例3	95	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	20.7	15.1	N ₂	650	8
実施例4	110	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	21.4	4.2	N ₂	650	8
実施例5	105	シランカップリング剤 KBM-403	1	エポキシ樹脂	19.1	9.0	N ₂	650	8
比較例2	101	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	25.0	25.7	N ₂	650	8
比較例3	99	シランカップリング剤 KBM-403	1	フェノール樹脂	40.0	8.7	N ₂	650	8

[0114] [表2]

実施例及び 比較例	正極活物質の諸特性						
	平均粒径 (D50, μm)	球形度 (平均粒径/ 体積換算平均粒径)	タッブ密度 (g/cc)	炭素量 (重量%)	体積固有抵抗値 (Ωcm)	BET比表面積 (m^2/g)	電極シート化 テスト
実施例1	8.2	1.10	2.25	9.6	3.2	56.7	良
実施例2	10.1	1.02	2.60	10.2	3.5	60.3	良
実施例3	14.9	0.98	2.90	11.1	2.7	69.8	良
実施例4	4.0	0.81	1.97	12.2	2.2	75.6	良
実施例5	8.8	1.19	1.97	12.2	2.2	75.6	良
比較例1	1.4	1.92	1.21	1.8	7×10^5	20.2	可
比較例2	31.2	1.22	3.22	14.7	3.7	80.5	不可
比較例3	8.6	1.15	2.23	29.7	1.2	163.2	良

[0115] 実施例1で得られた正極活物質を用いて作成したシートの表面の電子顕微鏡写真を図2に、シート断面の電子顕微鏡写真を図3に示す。また、比較例

1で得られた正極活物質を用いて作成したシートの表面の電子顕微鏡写真を図4に、シート断面の電子顕微鏡写真を図5に示す。図に示すとおり、実施例1の正極活物質を用いて作成した電極シートは、粗大粒子がなく、充填性に優れることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0116] 本発明に係る正極活物質は、ポリアニオン系化合物を樹脂で造粒、複合化したものであることに起因して炭素がしっかりとポリアニオン系化合物に固定されているため電気伝導度が優れており、正極を調整する際のストレスによっても炭素が容易に脱離せず正極活物質の電気伝導度を維持できるとともに、樹脂への充填性及び分散性が優れているので塗工性に優れた電極シートを得ることができ、非水電解質二次電池の正極活物質として好適である。
- [0117] そして、上記正極活物質を用いた場合には、二次電池の充放電容量を高めることができる。

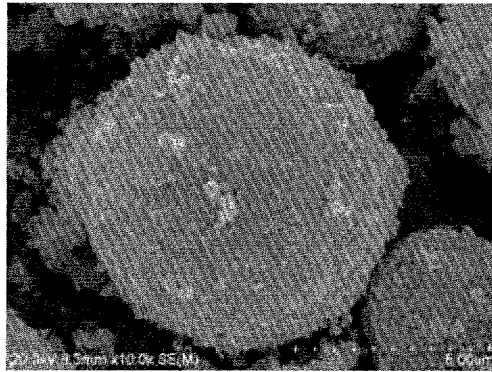
図面の簡単な説明

- [0118] [図1]実施例1で得られた本発明の正極活物質の電子顕微鏡写真である。
- [図2]実施例1で得られた正極活物質を用いた電極シートの表面の電子顕微鏡写真である。
- [図3]実施例1で得られた正極活物質を用いた電極シートの断面の電子顕微鏡写真である。
- [図4]比較例1で得られた正極活物質を用いた電極シートの表面の電子顕微鏡写真である。
- [図5]比較例1で得られた正極活物質を用いた電極シートの断面の電子顕微鏡写真である。

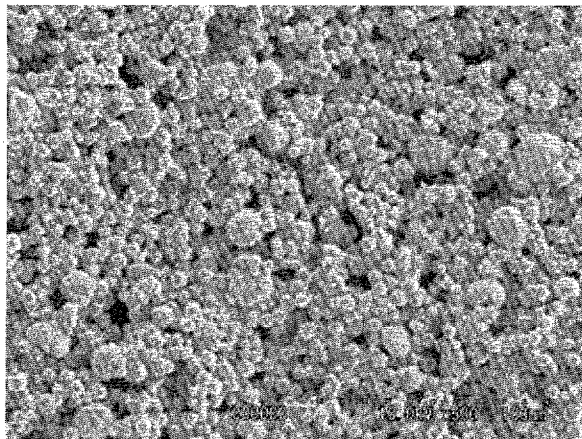
請求の範囲

- [請求項1] ポリアニオン系化合物と炭素とからなる正極活物質であって、正極活物質中の全炭素量が2.0～15重量%であり、前記ポリアニオン系化合物の結晶子サイズが1～1000nmであり、正極活物質の平均粒径(D50)が1.0～30 μ mであることを特徴とする二次電池の正極活物質。
- [請求項2] ポリアニオン系化合物が一般式 $Li_aM_bXO_c$ で表されるリチウム化合物であり、MはFe、Co、Mn等の少なくとも1種以上の遷移金属、XはSi、P等の1種以上の元素を表し、酸素の一部をFで置換したものであってもよく、MはMg、Zr、Mn、Ti、Ce及び／又はCrで置換されていてもよい請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項3] タップ密度が1.5～3.6g/ccである請求項1又は2記載の正極活物質。
- [請求項4] ポリアニオン系化合物と、該ポリアニオン系化合物に対し0.01～30重量%の熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とを用いて複合体とした後、該複合体を還元性雰囲気下、400℃以上の温度範囲で熱処理して前記樹脂を炭化させることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項5] ポリアニオン系化合物と熱硬化性フェノール樹脂又は熱硬化性エポキシ樹脂とからなる複合体が球状または楕円状である請求項4記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～3の何れかに記載の正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池。

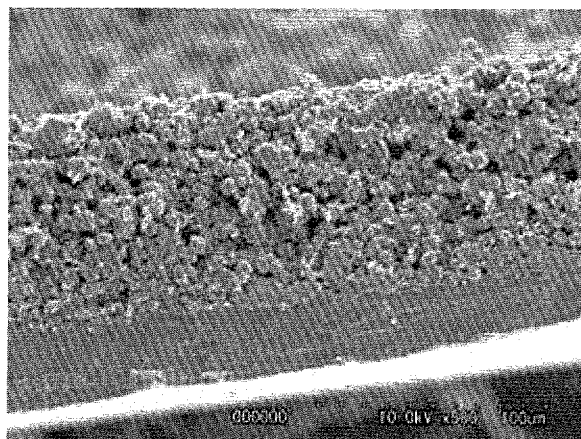
[図1]



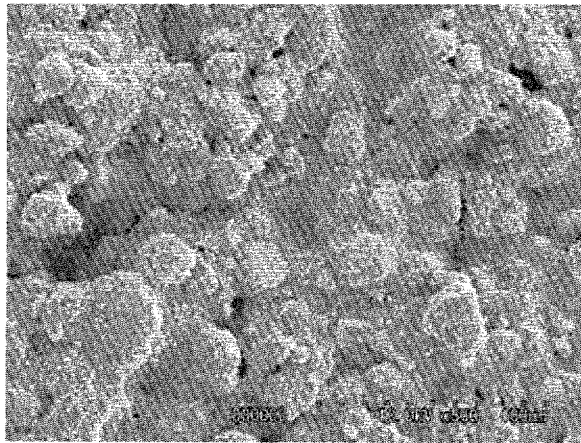
[図2]



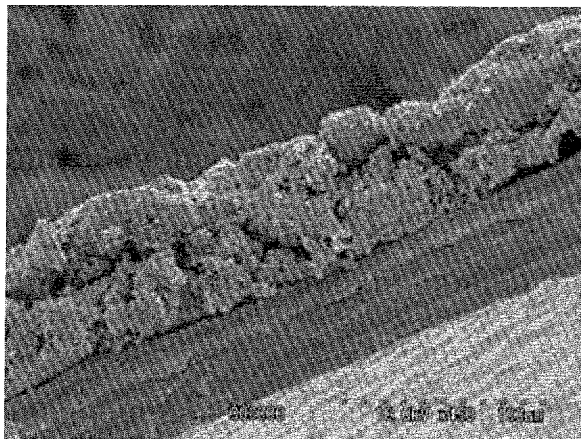
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, H01M4/36

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-32241 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; paragraphs [0023] to [0145] (particularly, examples); fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-159495 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraphs [0004], [0005], [0020], [0054], [0055], [0059], [0061] (Family: none)	1-6

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2010 (10.03.10)Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007137

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 2004-79276 A (Sony Corp.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraphs [0048] to [0051], [0100] to [0109], [0113], [0114], [0122], [0130] to [0139], [0151] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-292309 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2004-63386 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2003/012899 A1 (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), entire text & JP 4297429 B & US 2004/0241546 A1 & EP 1414087 A1 & CA 2456056 A	1-6
P, X P, A	JP 2009-4371 A (Toda Kogyo Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraphs [0017] to [0079] (Family: none)	1, 2 3-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-32241 A（三井鉱山株式会社）2006.02.02, 特許請求の範囲、段落 0023-0145（特に実施例）、図 1-4（ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 2008-159495 A（日立マクセル株式会社）2008.07.10, 段落 0004, 0005, 0020, 0054, 0055, 0059, 0061（ファミリーなし）	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 康

4 X

4 4 9 1

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

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 2004-79276 A (ソニー株式会社) 2004. 03. 11, 段落 0048-0051, 0100-0109, 0113, 0114, 0122, 0130-0139, 0151 (フ ァミリーなし)	1 - 6
A	JP 2003-292309 A (日本化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2004-63386 A (三井造船株式会社) 2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	WO 2003/012899 A1 (三井造船株式会社) 2003. 02. 13, 全文 & JP 4297429 B & US 2004/0241546 A1 & EP 1414087 A1 & CA 2456056 A	1 - 6
P X P A	JP 2009-4371 A (戸田工業株式会社) 2009. 01. 08, 特許請求の範囲、段落 0017-0079 (ファミリーなし)	1 , 2 3 - 6