

(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2月11日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/016545 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063945
- (22) 国際出願日: 2009年8月6日(06.08.2009)
- (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 2008-202754 2008年8月6日(06.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 周 豪慎 (ZHOU Haoshen) [CN/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 王 永剛 (WANG Yonggang) [CN/JP]; 〒3058568 茨城県つく

ば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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:

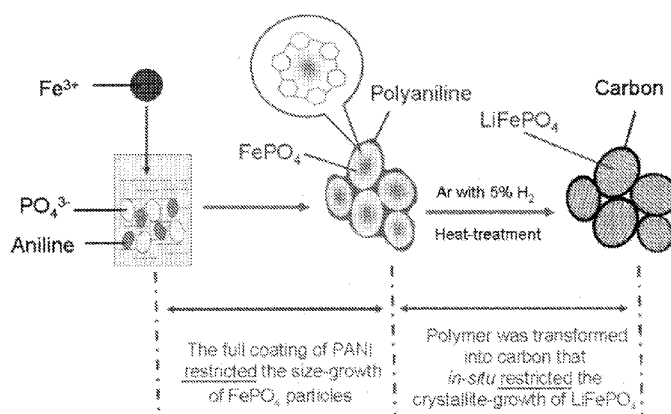
- 国際調査報告(条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE MATERIAL PRECURSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE MATERIAL USING THE OBTAINED ELECTRODE MATERIAL PRECURSOR

(54) 発明の名称: 電極材料前駆体の製造方法及び得られた電極材料前駆体を用いる電極材料の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A method for manufacturing an electrode material precursor that has a core/shell structure, the particle size of which is extremely small and the particle diameter of which is uniform, and a method for efficiently manufacturing an electrode material using the obtained precursor. The method is for manufacturing an electrode material precursor having a core/shell structure of an active material core covered with polyaniline and is characterized in that an oxidizing agent is added to a solution containing aniline and an active material starting to produce fine active material particles, and in that aniline is polymerized at the surface of said fine particles. An electrode material having a core/shell structure of an active material core covered with carbon is manufactured by heat-treating the electrode material precursor obtained with this method in a reduction atmosphere of 300-900°C.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/016545 A1

粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法、及び得られた前駆体を用いる電極材料の効率的な製造方法を提供するものであって、アニリンと活物質原料を含有する溶液に、酸化剤を加えて活物質微粒子を生成させるとともに、該微粒子の表面でアニリンを重合させることを特徴とする、活物質コアがポリアニリンで被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法である。この製造方法で得られた電極材料前駆体を、還元雰囲気中300～900℃で熱処理することにより、活物質コアが炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を製造する。

明 細 書

発明の名称：

電極材料前駆体の製造方法及び得られた電極材料前駆体を用いる電極材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池等に用いられるコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法、及び得られた電極材料前駆体を用いる電極材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウム二次電池等、各種の二次電池に用いられる電極材料として、リチウム、マンガン等の金属の酸化物からなる活物質コアの表面に、導電性物質からなる被膜を形成したコア・シェル構造を有する電極材料が種々提案されている。また、導電性物質からなる被膜として、活物質コア粒子の表面で重合性化合物を重合させることにより、ポリアニリン等のポリマーで被覆された電極材料を製造することも知られている。（例えば、特許文献1～3参照）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-118570号公報
特許文献2：特開2002-358959号公報
特許文献3：特表2007-522619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、これらの特許文献に記載された技術は、予め作製した活物質コア粒子を分散させた液体中で、重合性化合物を酸化重合させるものであり、活物質コア粒子のサイズが小さくなると液体中に均一に分散させること

が困難となり、また粒子が凝集・成長してサイズが大きくなることから、粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極材料或いはその前駆体を得ることは、極めて困難であった。

[0005] したがって、本発明はこれら従来技術の問題点を解消して、粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法、及び得られた前駆体を用いる電極材料の効率的な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

[0006] 本発明者等は鋭意検討した結果、アニリンと活物質原料を含有する溶液に、酸化剤を加えて活物質微粒子を生成させるとともに、該微粒子の表面でアニリンを重合させることにより、上記課題が解決されることを発見し本発明を完成させた。

すなわち、本発明ではつぎの1～11の構成を採用する。

1. アニリンと活物質原料を含有する溶液に、酸化剤を加えて活物質微粒子を生成させるとともに、該微粒子の表面でアニリンを重合させることを特徴とする、活物質コアがポリアニリンで被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法。
2. 前記電極材料前駆体の平均粒径が5～1,000nmであることを特徴とする1に記載の電極材料前駆体の製造方法。
3. 前記活物質原料として磷酸塩を使用し、前記酸化剤として三価の鉄の塩を使用することにより、活物質コアが FePO_4 磷酸鉄(III)である電極材料前駆体を得ることを特徴とする1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。
4. 前記活物質原料として $\text{Ti}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$ を使用し(式中、 $n=1\sim 5$ の整数を表す)、前記酸化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 又は三価の鉄の塩を使用することにより、活物質コアが TiO_2 である電極材料前駆体を得ることを特徴とする1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。
5. アニリンを含有する有機溶媒溶液に、過マンガン酸塩の水溶液を加える

ことにより、活物質コアが MnO_2 である電極材料前駆体を得ることを特徴とする1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。

6. 1～5のいずれか1項に記載された製造方法で得られた電極材料前駆体を、還元雰囲気中 $300\sim 900^\circ C$ で熱処理することを特徴とする、活物質コアが炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料の製造方法。

7. 前記熱処理を、0.1～10%（容量%）の水素を含有する還元雰囲気中で行うことを特徴とする6に記載の電極材料の製造方法。

8. 3に記載された製造方法で得られた電極材料を、リチウム塩及び砂糖の存在下に、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが $LiFePO_4$ である電極材料を得ることを特徴とする6又は7に記載の電極材料の製造方法。

9. 4に記載された製造方法で得られた電極材料を、リチウム塩の存在下に、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが $Li_4Ti_5O_{12}$ である電極材料を得ることを特徴とする6又は7に記載の電極材料の製造方法。

10. 5に記載された製造方法で得られた電極材料を、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが Mn_3O_4 である電極材料を得ることを特徴とする6又は7に記載の電極材料の製造方法。

11. 前記電極材料の平均粒径が $5\sim 1,000\text{ nm}$ であることを特徴とする6～10のいずれか1項に記載の電極材料の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明では、上記の構成を採用することによって、つぎのような顕著な効果を奏することができる。

(1) 活物質コアを分散させた液体を用いるのではなく、活物質コアの原料物質を溶解した溶液を用いて、活物質コア微粒子を溶液中で生成させると同時に得られた微粒子の表面でアニリンを重合させることによりポリアニリン被膜を形成するので、活物質コア微粒子の成長や凝集が抑制され、粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極材料

前駆体を効率よく得ることができる。

(2) 得られたポリアニリンで被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料前駆体を還元雰囲気中300~900℃で熱処理することによって、活物質コアが炭素で被覆された粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極特性が優れた電極材料を、効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の第1の実施形態で電極材料前駆体及び電極材料を製造する反応プロセスを説明する図である。

[図2]実施例1で得られた電極材料前駆体の透過電子顕微鏡による映像である。

[図3]実施例2で得られた電極材料の電子顕微鏡による映像、X線回折図である。

[図4]実施例2で得られた電極材料の電極特性を示す図である。

[図5]実施例4で得られた電極材料の透過電子顕微鏡による映像である。

[図6]実施例6で得られた電極材料の透過電子顕微鏡による映像である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明では、アニリンと活物質原料を含有する溶液に、酸化剤を加えて活物質微粒子を生成させるとともに、該微粒子の表面でアニリンを重合させることにより、活物質コアがポリアニリンで被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料前駆体を製造する。

ついで、得られた電極材料前駆体を、還元雰囲気中300~900℃で熱処理することによってポリアニリン被膜を炭化させて、活物質コアが炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を得る。

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について順次説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

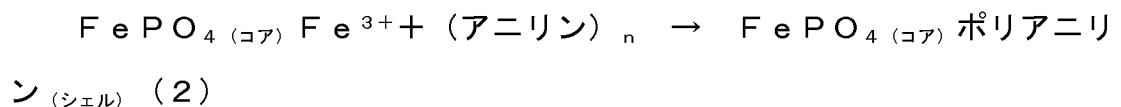
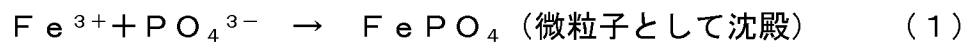
(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態では、活物質原料として磷酸塩を使用し、酸化剤

として三価の鉄の塩を使用することにより、活物質コアが FePO_4 磷酸鉄 (I I I) で、薄いポリアニリンの被膜 (シェル) を有する電極材料前駆体を得る。

活物質原料となる磷酸塩としては、例えば磷酸一アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸三アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) 等が挙げられる。また、酸化剤となる三価の鉄の塩としては、例えば FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、等が挙げられる。

[0011] この実施形態の具体的な手順としては、例えば磷酸塩とアニリンを含む水溶液を攪拌しながら、三価の鉄の塩を含む水溶液を滴下する。反応は、以下の化学式 (1)、(2) にしたがって進行するが、式 (1) の反応速度の方が式 (2) の反応速度よりも速いために、はじめに FePO_4 が微粒子として沈殿し、ついで生成した FePO_4 微粒子の表面でアニリンの酸化重合が進行する。ここで、三価の鉄の塩は、式 (1) における沈殿剤及び式 (2) における酸化剤として作用するものである。



FePO_4 微粒子の表面に形成されたポリアニリン被膜は、該微粒子のサイズが成長子、或いは凝集するのを効果的に抑制するので、粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア・シェル構造を有する電極材料前駆体を効率よく得ることができる。

[0012] 得られた FePO_4 微粒子の表面にポリアニリン被膜が形成された、コア・シェル構造を有する電極材料前駆体を、例えば0.1~10% (容量%) の水素を含有する還元雰囲気中で、リチウム塩及び砂糖の存在下に300~900°C程度の温度で熱処理することによって、活物質コアが LiFePO_4 であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を得ることができる。この電極材料は、粒子のサイズが極めて小さくしかも粒径が揃ったコア

・シェル構造を有することから、リチウム二次電池を構成する電極材料として極めて優れた性状を示す。

[0013] 上記の、電極材料前駆体及び電極材料を製造する反応プロセスを図1に示す。また、具体的な手順を下記の実施例に記載した。

(実施例1)

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2.62g及びアニリン1mlを200mlの蒸留水に溶解した水溶液を攪拌しながら、この水溶液に FeCl_3 3.7gを100mlの蒸留水に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で5時間攪拌した。得られた FePO_4 微粒子の表面にポリアニリン(PANI)被膜が形成された、コア・シェル構造を有する複合粒子を濾過し、蒸留水で7回洗浄して平均粒子径が20~40nmの電極材料前駆体を得た。得られた FePO_4 (コア)/PANI(シェル)電極材料前駆体の透過電子顕微鏡による映像を図2に示す。

[0014] (実施例2)

上記実施例1で得られた FePO_4 (コア)/PANI(シェル)電極材料前駆体を、 FePO_4 と等モル量の CH_3COOLi 及びこれらの原料の約25重量%の砂糖と混合し、1時間ミリングを行って均一化した。ついで、5容量%の水素を含有するAr雰囲気中400°Cで4時間加熱することによって水分を除去し、さらに5容量%の水素を含有するAr雰囲気中700°Cで15時間加熱処理をすることによって、平均粒子径が20~40nmで、活物質コアが LiFePO_4 であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を得た。

[0015] 得られた電極材料の電子顕微鏡による映像、X線回折図を図3に示す。

図3のaは走査型電子顕微鏡(SEM)の映像、同図のb~dは透過型電子顕微鏡(TEM)の映像、そして同図のeはX線回折図である。

図3のaは、1次粒子が多数凝集した構造を示す。同図のb及びcによれば、これらの1次粒子の粒子径は20~40nmであり、各1次粒子はポリアニリンの炭化により形成された炭素被膜によって完全に覆われていることが判明した。

また、図2と図3を対比すれば、実施例1で得られた電極材料前駆体を熱処理して得られた、実施例2の活物質コアが LiFePO_4 であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料では、 LiFePO_4 の成長が効果的に抑制されていることが判る。

[0016] (電極材料の電極特性)

上記実施例2で得られた電極材料の電極特性をつぎのようにして測定した。

上記実施例2で得られたコアが LiFePO_4 であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を導電助剤アセチレンブラック (Acetylene Black) 12%、バインダ (PTFE=Polytetrafluoroethylene) 5%と混合して、リチウムイオン電池の正極として、EG/DMC (1/1 volume ratio) を電解液として、金属リチウムを負極として、リチウムイオン電池を作製した。得られた電池の性能を評価した結果を図4に示す。

図4に示しているように、0.1A/g (0.6Cに相当) の電流で放電すると、ほぼ理論容量値168mAh/gの容量が得られた、また、被覆しているカーボンシェルのお陰で、10A/g (60Cに相当) の大電流で放電しても、90mAh/gの容量が得られた、これは、今まで、世界で LiFePO_4 の最高のレート特性である。更に、SOC・DOD (充電・放電深度) ほぼ100%で、1100充電・放電サイクルしても、容量の劣化がほとんど観察されない。

[0017] (第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態では、活物質原料として $\text{Ti}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$ を使用し (式中、 $n=1\sim 5$ の整数を表す)、酸化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 又は三価の鉄の塩を使用することにより、活物質コアが TiO_2 である電極材料前駆体を得る。

好ましい活物質原料としては、例えば $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ が挙げられる。また、好ましい酸化剤としては $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ が挙げられるが、上記第1の実施形態で用いる三価の鉄の塩を使用してもよい。

[0018] 第2の実施形態により、電極材料前駆体及び電極材料を製造する手順の1

例を、実施例により説明する。

(実施例 3)

$Ti(OCH_2CH_3)_4$ 2.0 g 及びアニリン 1 ml を 200 ml の蒸留水に溶解した水溶液を攪拌しながら、この水溶液に $(NH_4)_2S_2O_8$ 2.3 g を 100 ml の蒸留水に溶解した水溶液を徐々に加え、60°C で 6 時間攪拌した。得られた TiO_2 微粒子の表面にポリアニリン (PANI) 被膜が形成された、コア・シェル構造を有する複合粒子を濾過し、蒸留水で数回洗浄して平均粒子径が 20~80 nm の電極材料前駆体を得た。

[0019] (実施例 4)

上記実施例 3 で得られた TiO_2 (コア) / PANI (シェル) 電極材料前駆体を、 TiO_2 と等モル量の CH_3COOLi と混合し、1 時間ミリングを行って均一化した。ついで、5 容量%の水素を含有する Ar 雰囲気中 400°C で 4 時間加熱することによって水分を除去し、さらに 5 容量%の水素を含有する Ar 雰囲気中 850°C で 24 時間加熱処理をすることによって、平均粒子径が 20~40 nm で、活物質コアが $Li_4Ti_5O_{12}$ であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を得た。得られた $Li_4Ti_5O_{12}$ (コア) / PANI (シェル) 電極材料の透過電子顕微鏡による映像を図 5 に示す。

[0020] (第 3 の実施形態)

本発明の第 3 の実施形態では、アニリンを含有する CCl_4 有機溶媒溶液に、過マンガン酸塩の水溶液を加えることにより、活物質コアが MnO_2 である電極材料前駆体を得る。

[0021] 第 3 の実施形態により、電極材料前駆体及び電極材料を製造する手順の 1 例を、実施例により説明する。

(実施例 5)

アニリン 2 ml を 100 ml の CCl_4 に溶解した溶液を攪拌しながら、0.1 g の $KMnO_4$ を 100 ml の蒸留水に溶解した水溶液を加えると、 CCl_4 と水の界面で MnO_2 微粒子が生成するとともに、該微粒子の表面にポリ

アニリン被膜が形成された、コア・シェル構造を有する複合粒子が得られた。この複合粒子を濾過し、蒸留水で洗浄して平均粒子径が20~40nmの電極材料前駆体を得た。

[0022] (実施例6)

上記実施例5で得られた MnO_2 (コア) / PANI (シェル) 電極材料前駆体を、Ar雰囲気中400°Cで1時間加熱することによって、平均粒子径が20~40nmで、活物質コアが Mn_3O_4 であり炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料を得た。

得られた Mn_3O_4 (コア) / C (シェル) 電極材料の透過電子顕微鏡による映像を図6に示す。

請求の範囲

- [請求項1] アニリンと活物質原料を含有する溶液に、酸化剤を加えて活物質微粒子を生成させるとともに、該微粒子の表面でアニリンを重合させることを特徴とする、活物質コアがポリアニリンで被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料前駆体の製造方法。
- [請求項2] 前記電極材料前駆体の平均粒径が5～1,000nmであることを特徴とする請求項1に記載の電極材料前駆体の製造方法。
- [請求項3] 前記活物質原料として燐酸塩を使用し、前記酸化剤として三価の鉄の塩を使用することにより、コアが $FePO_4$ 燐酸鉄(III)である電極材料前駆体を得ることを特徴とする請求項1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。
- [請求項4] 前記活物質原料として $Ti(OCH_{2n+1})_4$ を使用し(式中、 $n=1\sim 5$ の整数を表す)、前記酸化剤として $(NH_4)_2S_2O_8$ 又は三価の鉄の塩を使用することにより、コアが TiO_2 である電極材料前駆体を得ることを特徴とする請求項1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。
- [請求項5] アニリンを含有する有機溶媒溶液に、過マンガン酸塩の水溶液を加えることにより、活物質コアが MnO_2 である電極材料前駆体を得ることを特徴とする請求項1又は2に記載の電極材料前駆体の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載された製造方法で得られた電極材料前駆体を、還元雰囲気中300～900℃で熱処理することを特徴とする、活物質コアが炭素で被覆されたコア・シェル構造を有する電極材料の製造方法。
- [請求項7] 前記熱処理を、0.1～10%(容量%)の水素を含有する還元雰囲気中で行うことを特徴とする請求項6に記載の電極材料の製造方法。
- [請求項8] 請求項3に記載された製造方法で得られた電極材料を、リチウム塩

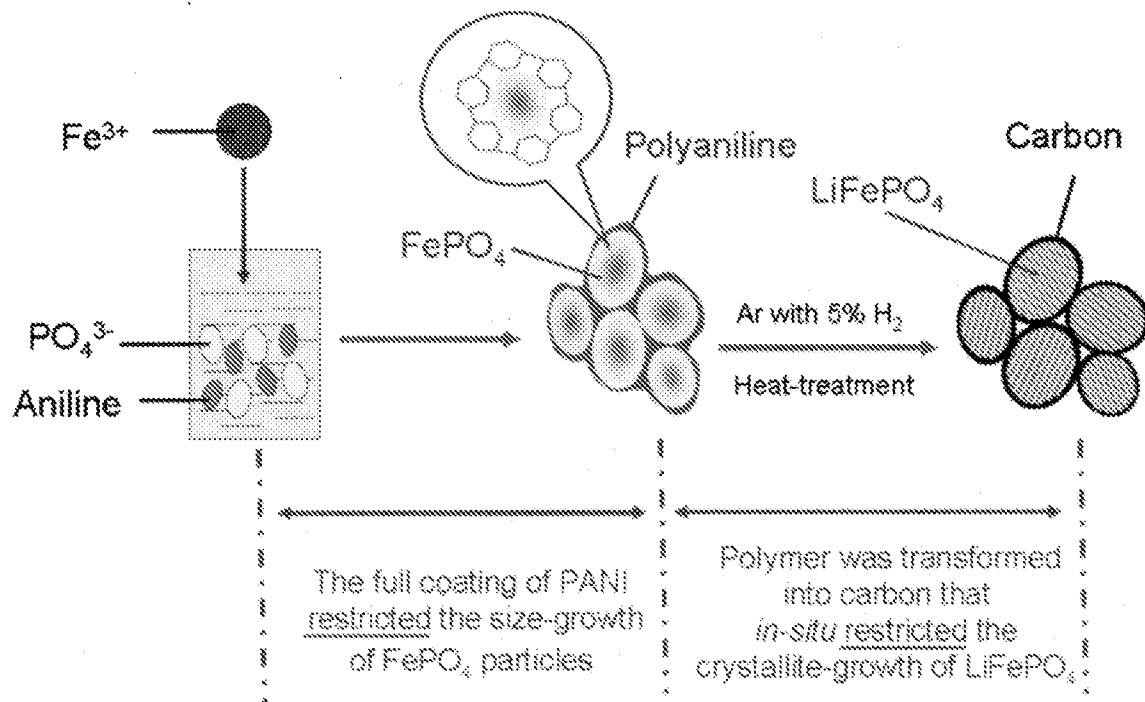
及び砂糖の存在下に、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが LiFePO_4 である電極材料を得ることを特徴とする請求項6又は7に記載の電極材料の製造方法。

[請求項9] 請求項4に記載された製造方法で得られた電極材料を、リチウム塩の存在下に、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である電極材料を得ることを特徴とする請求項6又は7に記載の電極材料の製造方法。

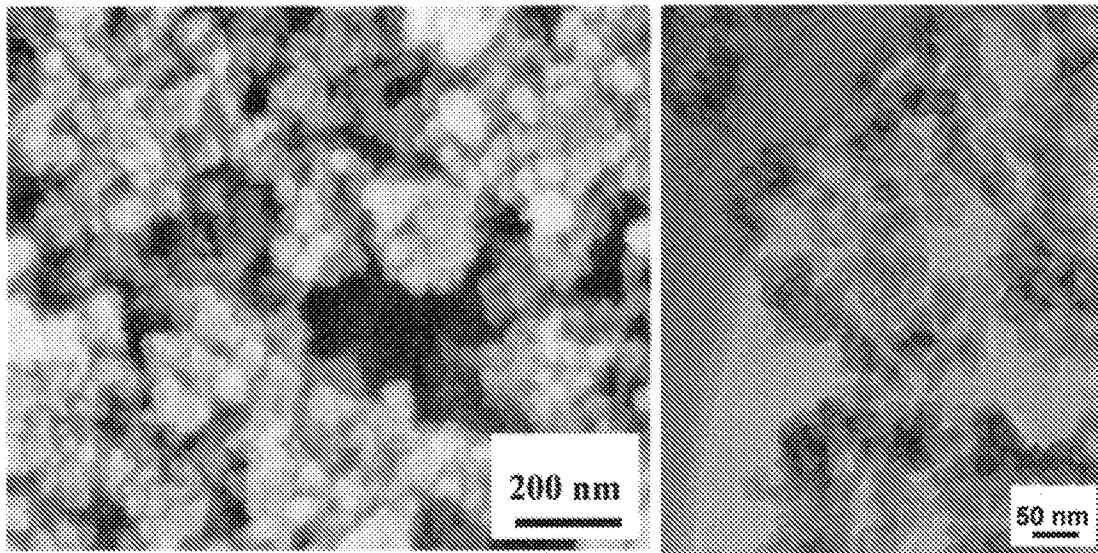
[請求項10] 請求項5に記載された製造方法で得られた電極材料を、前記還元雰囲気中で熱処理することにより、活物質コアが Mn_3O_4 である電極材料を得ることを特徴とする請求項6又は7に記載の電極材料の製造方法。

[請求項11] 前記電極材料の平均粒径が5～1,000nmであることを特徴とする請求項6～10のいずれか1項に記載の電極材料の製造方法。

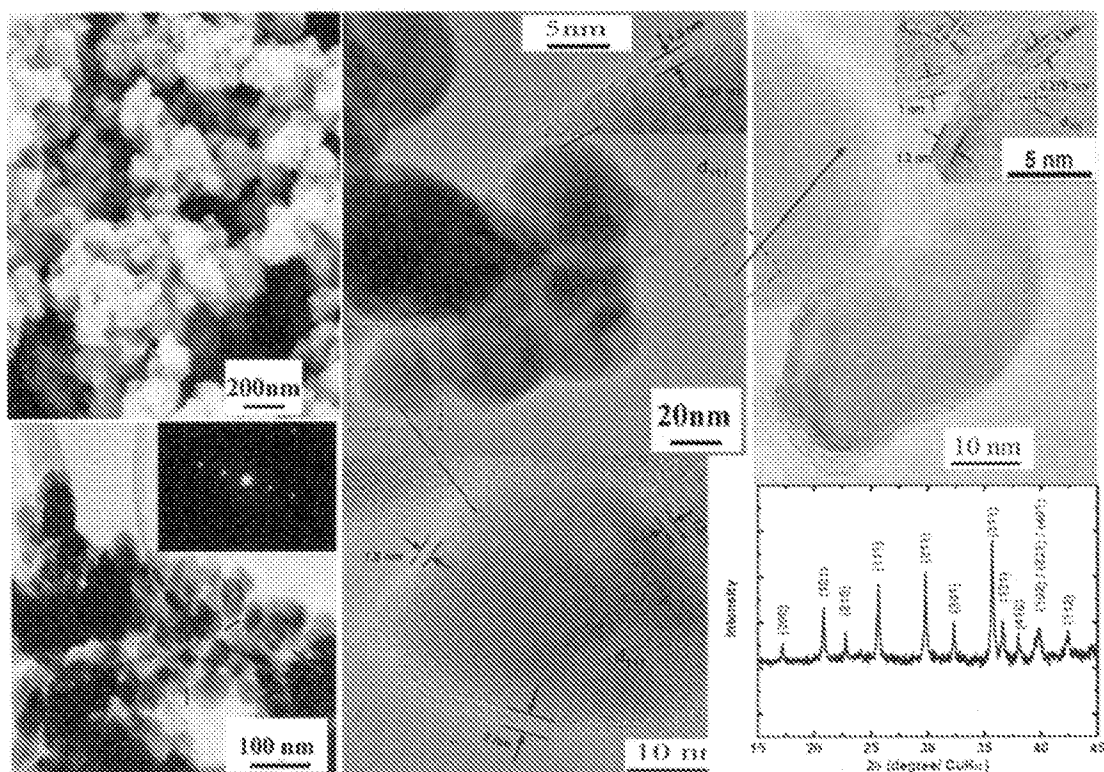
[圖1]



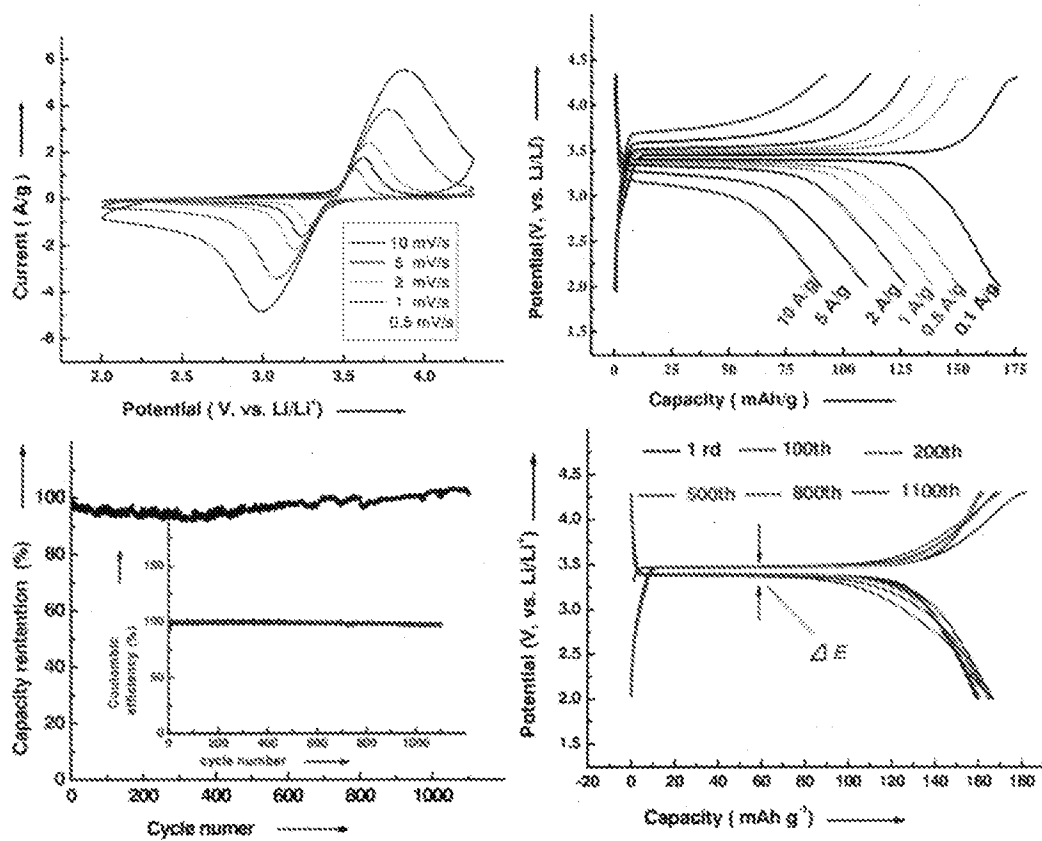
[圖2]



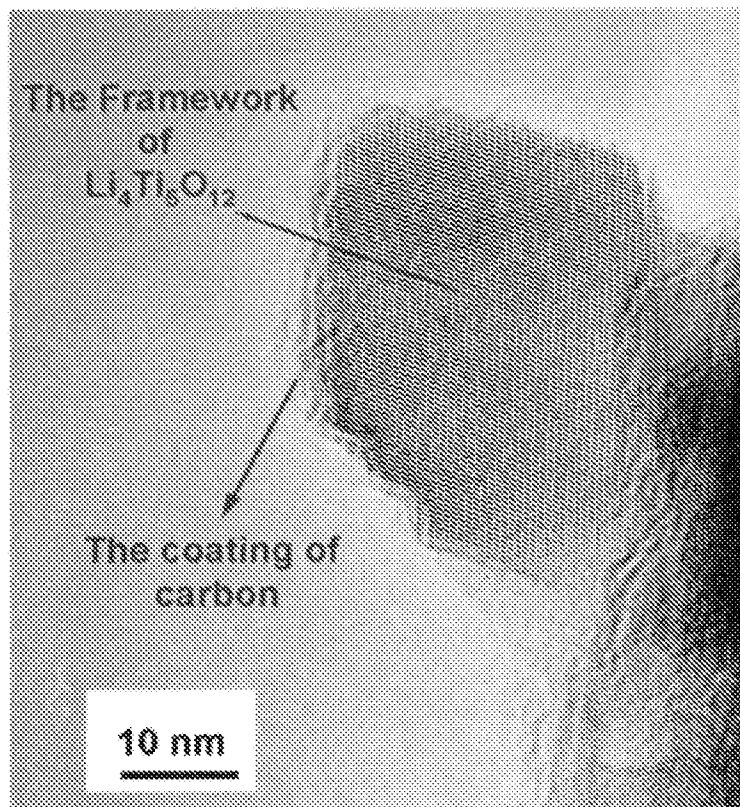
[图3]



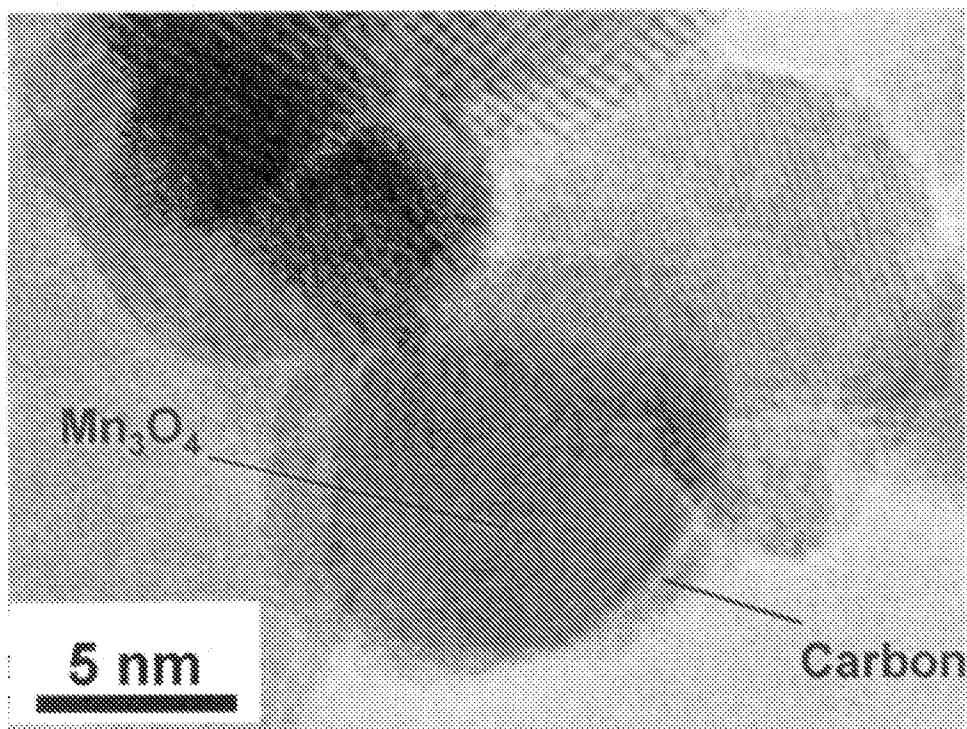
[图4]



[圖5]



[圖6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/063945
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2006.01)i, H01M4/50(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/36, H01M4/48, H01M4/50, H01M4/58, H01M4/62

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 2003-292309 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-11
A	JP 2005-530676 A (Umicore le Centre National de la Recherche Scientifique), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; Detailed Explanation of the Invention & WO 2004/001881 A2	1-11
A	JP 2004-509447 A (HYDRO-QUEBEC, Universite de Montreal), 25 March 2004 (25.03.2004), claims; Detailed Explanation of the Invention & WO 2002/027823 A1 & WO 2002/027824 A1	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 20 October, 2009 (20.10.09)	Date of mailing of the international search report 02 November, 2009 (02.11.09)
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Katsutoshi ABIKO, "Suiyoekiho ni yoru Olivine-gata LiFePO ₄ no Gosei to Tanso Hifuku Koka", Dai 48 Kai Battery Symposium in Japan Koen Yoshishu, 13 November 2007 (13.11.2007), 56-57(2A04)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/36(2006.01) i, H01M4/48(2006.01) i, H01M4/50(2006.01) i, H01M4/58(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/36, H01M4/48, H01M4/50, H01M4/58, H01M4/62

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 2003-292309 A (日本化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-530676 A (ユミコア、レ センター ナショナル デ ラ レチューチェ サイエントフィック) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明 & WO 2004/001881 A2	1-11

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 20. 10. 2009	国際調査報告の発送日 02. 11. 2009
----------------------------	----------------------------

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) 守安 太郎	4 X	4 4 9 3
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-509447 A (ハイドロケベック、ユニヴェルシテ ド モントリオール) 2004. 03. 25, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明 & WO 2002/027823 A1 & WO 2002/027824 A1	1 - 1 1
A	安孫子勝寿, 水溶液法によるオリビン型 LiFePO_4 の合成と炭素被覆効果, 第48回 電池討論会 講演要旨集, 2007. 11. 13, 56-57 (2A04)	1 - 1 1