

(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
2011年9月9日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108464 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054350
- (22) 国際出願日: 2011年2月25日(25.02.2011)
- (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 2010-044185 2010年3月1日(01.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP). 古河電池株式会社(THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大久保 典雄(OHKUBO, Michio) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千

代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 島田 道宏(SHIMADA, Michihiro) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 宇野 直樹(UNO, Naoki) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 平山 陽介(HIRAYAMA, Yosuke) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 谷 俊夫(TANI, Toshio) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 英俊(ABE, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号 古河電池株式会社内 Kanagawa (JP). 相田 美優(AITA, Miyu) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号 古河電池株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 井上 誠一(INOUE, Seichi); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-12 新宿曙橋ビル5F Tokyo (JP).

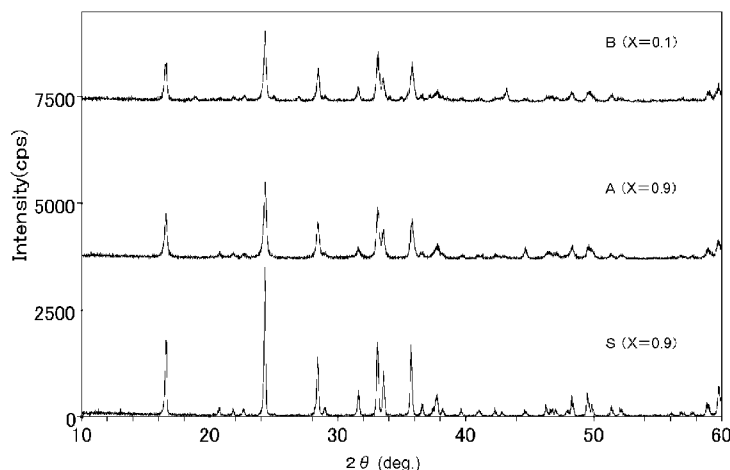
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL SUBSTANCE, CATHODE, SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHODS FOR SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質材料、正極、2次電池及びこれらの製造方法

[図5]



(57) Abstract: Disclosed is a cathode active material substance and the like which demonstrates a charge/discharge reaction at room temperature and contains a small particle, low-crystalline lithium transition metal silicate. Also disclosed is a cathode active material substance for a non-aqueous electrolyte secondary battery, containing a lithium transition metal silicate, with the results of powder X-ray diffractometry of $2\theta = 5-50^\circ$ showing diffraction peaks with a full width at half maximum value of 0.175-0.6.

(57) 要約: 本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、小粒径・低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを含み、室温環境で充放電反応ができる正極活物質材料などを提供することを目的とする。リチウム遷移金属シリケートを含み、粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる回折ピーク半値幅値が $0.175 \sim 0.6^\circ$ の範囲内であることを特徴とする非水電解質2次電池用正極活物質材料である。

WO 2011/108464 A1



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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

正極活物質材料、正極、２次電池及びこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非晶質か低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを含み、非水電解質２次電池の正極に用いられる活物質材料の前駆体となる微粒子混合物などに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器のモバイル化と高機能化に伴い、電源である２次電池は最重要部品のひとつになっている。特に、Ｌｉイオン２次電池は、用いられる正極活物質材料と負極活物質材料の高い電圧から得られるエネルギー密度の高さから、従来のＮｉＣｄ電池やＮｉ水素電池に替わり、２次電池の主流の位置を占めるに至っている。しかしながら、現在のＬｉイオン電池に標準的に用いられるコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）系正極活物質材料と黒鉛主体のカーボン系負極活物質材料の組み合わせによるＬｉイオン２次電池は、昨今の高機能高負荷電子部品の消費電力量を十分に供給することができず、携帯電源としては要求性能を満たすことができなくなっている。

[0003] 正極活物質材料の理論電気化学比容量は、一般に小さく、コバルト酸系リチウム以外で使用されているマンガン酸系リチウムやニッケル酸系リチウム、或いは次の実用化を目指し検討されるリン酸鉄系リチウムにしても、現在のカーボン系負極活物質材料の理論比容量よりも小さい値にとどまる。しかし、年々性能を少しずつ向上させてきたカーボン系負極活物質材料も理論比容量に近付きつつあり、現用の正極と負極の活物質系統の組み合わせでは、もはや大きな電源容量の向上は見込めなくなっている。今後の更なる電子機器の高機能化と長時間モバイル駆動化の要求や、採用が広がる電動工具、無停電電源、蓄電装置などの産業用途、並びに電気自動車用途への搭載には限界が出ている。

- [0004] このような状況で、現状より飛躍的に電気容量を増加させ得る方法として、カーボン（C）系負極活物質材料にかわる金属系負極活物質材料の適用検討が行われている。これは現行のカーボン系負極の数倍から十倍の理論比容量を有する、ゲルマニウム（Ge）やスズ（Sn）、シリコン（Si）系物質を負極活物質材料に用いるものである。特にSiは、実用化が難しいとされる金属Liに匹敵する比容量を有するので、検討の中心となっている。
- [0005] しかしながら、組み合わされる他方の正極活物質材料側の比容量が低いために、Siの大きな理論比容量を、実際には電池で実用化できていないのが現状である。当面正極活物質材料に実用化を検討されている、Liのインターカレーションホストとなり得る、層状またはトンネル状の複合酸化物の単位質量あたりの理論比容量は、せいぜい150mAh/gを超える程度であり、現行のカーボン系負極活物質材料の比容量の2分の1以下であり、Si理論比容量に対しては実に20分の1以下である。このため、正極活物質材料の高容量化を目指した物質系統の検討も必要である。新たな正極活物質材料の候補として、成分によっては従来の2倍の300mAh/gを超えると見込まれているリチウム遷移金属シリケート系化合物の検討が始められている（例えば、特許文献1、非特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-266882号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：安富実希、外4名、「リチウムイオン電池用 $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ （ $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ ）正極活物質の水熱反応による合成とその電気化学特性」、GS Yuasa Technical Report、株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション、平成21年6月26日、第6巻、第1号、p21～26

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところが、リチウム遷移金属シリケート系化合物に関する従来の検討では、高い電気化学比容量が得られるどころか、通常使用される室温環境で電池充放電反応ができず、非特許文献1において昇温環境にして初めて充放電反応を達成するにとどまっている。

[0009] 本発明者らは、従来用いられてきた正極活物質材料と従来のリチウム遷移金属シリケート系化合物とを鋭意比較検討したところ、従来のリチウム遷移金属シリケート系化合物は、結晶サイズが大きいため、絶縁性に近いリチウム遷移金属シリケート系化合物を、導電性を付与するために導電材と共存させたり、導電性物質を担持やコーティングしたりしても、 Li^+ イオンのインターカレーションホストに用いるには不利であることを見出した。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とすることは、小粒径・低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを含み、室温環境で充放電反応ができる正極活物質材料を提供することを目的とする。

[0011] すなわち、本発明は、以下の発明を提供するものである。

(1) リチウム遷移金属シリケートを含み、粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる回折ピークの半値幅値が $0.175 \sim 0.6^\circ$ の範囲内であることを特徴とする非水電解質2次電池用正極活物質材料。

(2) リチウム遷移金属シリケートを含み、粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる結晶子の大きさが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする非水電解質2次電池用正極活物質材料。

(3) 透過型電子顕微鏡像により測定した粒度分布が $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲に存在し、粒度平均値が $25 \sim 100 \text{ nm}$ に存在することを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(4) 非晶質成分で少なくとも一部が覆われた結晶を有する微結晶状態であることを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(5) 粒子形状が略球形であることを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(6) 少なくとも一部がカーボンコートされるか、表面の少なくとも一部にカーボンが担持されることを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(7) 前記リチウム遷移金属シリケートの遷移金属が、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Zr、Mo、W、のうち少なくとも2元素を含むことを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(8) 前記リチウム遷移金属シリケートのシリケートの一部を、酸素を放出しない金属酸、リン酸またはホウ酸により置換することを特徴とする(1)または(2)に記載の正極活物質材料。

(9) 集電体と、前記集電体の少なくとも片面に形成された、(1)または(2)に記載の正極活物質材料を含む正極活物質層と、を有することを特徴とする非水電解質2次電池用正極。

(10) 前記集電体がアルミニウムを含む箔であり、前記集電体と前記正極活物質層との界面において、前記集電体を構成する元素の少なくとも1つが前記正極活物質層へ拡散した混成界面を有していることを特徴とする(9)に記載の非水電解質2次電池用正極。

(11) 前記集電体の少なくとも前記正極活物質層を形成する表面の表面粗さ R_z (JIS B 0601-1994十点平均粗さ)が $0.5\mu m$ 以上であることを特徴とする(10)に記載の非水電解質2次電池用正極。

(12) (9)に記載の非水電解質2次電池用正極を用いたことを特徴とする非水電解質2次電池。

(13) 前記非水電解質2次電池における電解液にフッ素を含む非水溶媒を含有する電解液を用いたことを特徴とする(12)に記載の非水電解質2次電池。

(14) リチウム源、遷移金属源、シリコン源を、純水と共に反応容器へ供給して、 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の密閉耐圧環境内にて、正極活物質を合成し、前記正極活物質に、さらに $300 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 10$ 時間の熱処理を実施することにより活物質凝集体を製造し、前記活物質凝集体を粉砕して、リチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料を製造し、前記リチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料は、粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^{\circ}$ 範囲の回折結果から得られる回折ピークの半値幅値が $0.175 \sim 0.6^{\circ}$ の範囲内である、または、粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^{\circ}$ 範囲の回折結果から得られる結晶子の大きさが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とするリチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料の製造方法。

(15) リチウム源、遷移金属源およびシリコン源を、反応容器中の火炎に供給して、活物質前駆体を合成し、前記活物質前駆体に、さらに $300 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 10$ 時間の熱処理を実施することにより活物質凝集体を製造し、前記活物質凝集体を粉砕することを特徴とするリチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料の製造方法。

(16) 前記火炎が酸水素火炎であり、前記反応容器内が不活性ガス充填雰囲気であることを特徴とする(15)に記載の正極活物質材料の製造方法。

(17) 前記火炎が酸素を含む炭化水素の火炎であり、前記反応容器内が不活性ガス充填雰囲気であることを特徴とする(15)に記載の正極活物質材料の製造方法。

(18) 前記火炎へ供給される前記リチウム源、前記遷移金属源および前記シリコン源が塩化物であり、前記火炎の原料が少なくとも水素ガスと酸素ガスを含むことを特徴とする(15)に記載の正極活物質材料の製造方法。

(19) 前記火炎へ、前記リチウム源、前記遷移金属源および前記シリコン源を供給する際に、気体で供給する、または、液体または溶液を気化器に通して供給することを特徴とする(15)に記載の正極活物質材料の製造方法。

(20) 前記活物質凝集体を製造する際に、炭素源を加えて前記熱処理を行

うことを特徴とする（１４）または（１５）に記載の正極活物質材料の製造方法。

（２１）前記活物質凝集体が多孔質であり、前記活物質凝集体の、表面から観察できる空隙の大きさが $0.01 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることを特徴とする（１４）または（１５）に記載の正極活物質材料の製造方法。

（２２）（１４）または（１５）に記載の正極活物質材料の製造方法により製造された正極活物質材料を含有するスラリーを、集電体に塗布することを特徴とする非水電解質２次電池用正極の製造方法。

（２３）前記スラリーが、前記正極活物質材料を加えて造粒した粒径 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の２次粒子を含有することを特徴とする（２２）に記載の非水電解質２次電池用正極の製造方法。

発明の効果

- [0012] 本発明により、小粒径・低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを含み、室温環境で充放電反応ができる正極活物質材料を提供することができる。
- [0013] また、本発明に係る正極活物質材料を用いると、活物質材料の粒子自体のＬｉイオン拡散性や電子伝導性が向上する。その結果、Ｌｉイオンのデインターカレートおよびインターカレートを容易にし、通常の室温環境でも充放電可能なリチウム遷移金属シリケート系化合物を得ることができる。本発明は、リチウム遷移金属シリケート系化合物が本来有する高い充放電容量を将来実現する基礎となるものである。
- [0014] また、本発明に係る正極活物質材料は、従来の材料に比べて、Ｘ線回折測定による回折ピーク半値幅が大きく、結晶子の大きさが小さいので、或いは粒子の大きさが小さいので、Ｌｉイオンまたは電子の、単結晶や多結晶粒子中の導電パスが短く、イオン導電性と電子伝導性が優れ、充放電反応の障壁を低下させることができる。さらに、導電助剤や導電性カーボンをコーティングしたり担持したりすると、電気伝導性と導電パス網による集電体までのマクロの集電性が向上し、室温などの低温環境でも充放電できるリチウム遷移金属シリケート系化合物を提供することができる。

[0015] また、本発明に係る正極活物質材料は、従来の正極活物質材料に比較して、非晶質成分が周囲の一部に存在する結晶を有する微結晶状態であることも特徴である。これらの正極活物質材料は、従来一般に用いられてきた固相法による製造法では得られず、正極活物質材料の材料源となる原料を同一反応系に供給して火炎中で反応させる方法などにより、主に非晶質な活物質前駆体を生成させた後に、熱処理を行うことで得られる。このような製造法によれば、多孔質な活物質凝集体が容易に得られるので、これを細かく粉砕することで、粒径が小さく、略球形状微粒子など均質な正極活物質材料を得ることができる。これにより、集電体上に塗工し易い大きさの２次粒子へ造粒することも可能になり、集電体と活物質材料との密着性に優れる、集電体成分が拡散した正極活物質層を得ることができる。本発明の正極活物質材料に含まれるリチウム遷移金属シリケート系化合物の成分に、充放電反応において２電子反応が得られる複数の遷移金属を含む場合には、さらに高容量を得ることができる。また、酸素を放出しないシリケート系化合物であるので、高温環境においても発火燃焼することがなく、安全な２次電池を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明に係る活物質凝集体 a' のSEM写真。
[図2]本発明に係る活物質凝集体 a' の他のSEM写真。
[図3]本発明に係る正極活物質材料AのTEM写真。
[図4]本発明に係る正極活物質材料Aの他のTEM写真。
[図5]本発明に係る正極活物質材料A、Bと、比較例に係る正極活物質材料SのXRDパターン。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に本発明に係る微粒子混合物や正極活物質材料などの好ましい実施態様を説明する。なお、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

[0018] 本発明の正極活物質材料は、粉体材料として提供される。さらに、正極活

物質材料は、そのままの状態、または造粒処理してサイズを大きくした２次粒子に、分散剤や増粘剤または導電材等を所定割合加えた水系溶媒または有機溶剤のスラリーとしても提供される。また、集電体基材上にこれらスラリーを塗布して正極活物質材料を皮膜状形成した電極形態としても提供される。そして、本発明に係る２次電池は、本発明の２次電池用正極を用い、負極やセパレータ、電解液など他の公知の構成材料と共に２次電池として組み立てられ、提供される。

[0019] 本発明に係る正極活物質材料は、同一反応系へ構成原料を供給することにより活物質前駆体または活物質を合成し、これを加熱処理することにより合成される。活物質前駆体である微粒子混合物は、火炎加水分解法や熱酸化法などの火炎法により合成され、活物質は、水熱合成法により合成される。

[0020] (火炎法による微粒子混合物の製造方法)

火炎法は、塩化物などの原料気体を供給する方法や、気化器を通して原料液体を供給する方法により、構成原料を火炎中へ供給し、構成原料を反応させ、目的物質を得る方法である。火炎法として、VAD (Vapor-phase Axial Deposition) 法などが好適な例として挙げられる。

[0021] また、火炎加水分解法は、火炎中で構成原料が加水分解される方法である。火炎加水分解法では、火炎として酸水素火炎が一般に用いられる。水素ガスと酸素ガスが供給された火炎の元に正極活物質材料の構成原料を供給するか、構成原料と火炎原料（酸素ガスと水素ガス）を同時にノズルから供給して目的物質を合成する。火炎加水分解法では、不活性ガス充填雰囲気中、ナノスケールの極微小な、主として非晶質からなる目的物質の微粒子を得ることができる。

[0022] また、熱酸化法とは、火炎中で構成原料が熱酸化される方法である。熱酸化法では、火炎として炭化水素火炎が一般に用いられ、炭化水素ガス（例えばプロパンガス）と酸素ガス供給火炎の元に構成原料を供給するか、構成原料と火炎原料（例えば、プロパンガスと酸素ガス）を同時にノズルから供給

しながら目的物質を合成する。

[0023] 本発明の微粒子混合物を得るための構成原料は、リチウム源、遷移金属源、シリコン源である。例えば、リチウム源として塩化リチウム、遷移金属源としての遷移金属の塩化物、シリコン源として四塩化ケイ素、などの気体や液体、溶液が用いられる。原料が固体の場合は、溶媒に溶かして溶液とし、気化器を通じて、火炎に供給する。原料が溶液の場合には、気化器を通じるほかに、供給ノズル前に加熱または減圧およびバブリングによって蒸気圧を高めて気化供給することもできる。

[0024] リチウム源としては、塩化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、リン酸リチウム、硫酸リチウムなどのリチウム無機酸塩、シュウ酸リチウム、酢酸リチウム、ナフテン酸リチウムなどのリチウム有機酸塩、リチウムエトキシドなどのリチウムアルコキシド、リチウムの β -ジケトナト化合物などの有機リチウム化合物、酸化リチウム、過酸化リチウム、などを用いることができる。なお、ナフテン酸とは、主に石油中の複数の酸性物質が混合した異なるカルボン酸の混合物で、主成分はシクロペンタンとシクロヘキサンのカルボン酸化合物である。

[0025] 遷移金属源としては、塩化第二鉄、塩化マンガン、四塩化チタン、塩化バナジウムなどの各種遷移金属の塩化物、シュウ酸鉄、シュウ酸マンガンなど遷移金属のシュウ酸塩、酢酸マンガンなどの遷移金属の酢酸塩、硫酸第一鉄や硫酸マンガンなどの遷移金属の硫酸塩、硝酸マンガンなどの遷移金属の硝酸塩、オキシ水酸化マンガンや水酸化ニッケルなど遷移金属の水酸化物、2-エチルヘキサン酸第二鉄、2-エチルヘキサン酸第二マンガンなどの遷移金属のエチルヘキサン酸塩、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ナフテン酸鉄、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸クロム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルトなどのナフテン酸遷移金属塩、ヘキサエートマンガンなどのヘキサエートの遷移金属塩、遷移金属のシクロペンタジエニル化合物、チタンテトライソプロポキシド(TTIP)、チタンアルコキシドなどの遷移金属アルコキシド等を用いることができる。さら

に、ステアリン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、アセチルアセトネート、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの遷移金属の有機金属塩、酸化鉄や酸化マンガンほか各種遷移金属の酸化物なども条件により使用される。

後述のように、2種以上の遷移金属をリチウム遷移金属シリケート化合物に用いる場合は、2種以上の遷移金属の原料を火炎中に供給するようにする。

[0026] シリコン源としては、四塩化ケイ素、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）、二酸化ケイ素や一酸化ケイ素またはこれら酸化ケイ素の水和物、オルトケイ酸やメタケイ酸、メタニケイ酸等の縮合ケイ酸、テトラエチルオルトシリケート（テトラエトキシシラン、TEOS）、テトラメチルオルトシリケート（テトラメトキシシラン、TMOS）、メチルトリメトキシシラン（MTMS）、メチルトリエトキシシラン（MTES）、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、テトラメチルシクロテトラシロキサン（TMCTS）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）、オクタメチルトリシロキサン（OMTSO）、テトラ-*n*-ブトキシシラン、等々を用いることができる。

また、リチウム遷移金属シリケート化合物のシリケートの一部を他のアニオンにより置換する場合は、アニオン源として、遷移金属の酸化物、リン酸の原料、ホウ酸の原料を加える

例えば、酸化チタン、亜チタン酸鉄や亜チタン酸マンガンなどの亜チタン酸金属塩、チタン酸亜鉛やチタン酸マグネシウム、チタン酸バリウムなどのチタン酸塩、酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、酸化クロム、クロム酸塩や二クロム酸塩、酸化マンガン、過マンガン酸塩やマンガン酸塩、コバルト酸塩、酸化ジルコニウム、ジルコン酸塩、酸化モリブデン、モリブデン酸塩、酸化タングステン、タングステン酸塩、オルトリン酸やメタリン酸などのリン酸、ピロリン酸、リン酸水素2アンモニウムやリン酸2水素アンモニウムなどのリン酸水素アンモニウム塩、リン酸アンモニウム、リン酸ナトリウムなどの各種リン酸塩またはピロリン酸塩、およびリン酸第一鉄

など導入遷移金属のリン酸塩、ホウ酸や三酸化二ホウ素、メタホウ酸ナトリウムや四ホウ酸ナトリウム、ホウ砂などの各種ホウ酸塩を、それぞれ所望のアニオン源と合成条件に応じて用いることができる。

[0027] これらの原料を同一反応系に火炎原料と共に供給して微粒子混合物を合成する。生成した微粒子混合物は、排気中からフィルタで回収することができる。また、以下のように芯棒の周囲に生成させることもできる。反応器の中にシリカやシリコン系の芯棒（種棒とも呼ばれる）を設置し、これに吹き付けている酸水素火炎中やプロパン火炎中に火炎原料と共にリチウム源、遷移金属源、シリコン源を供給し、加水分解または酸化反応させると、芯棒表面に主にナノオーダーの微粒子が生成付着する。これらの生成微粒子を回収し、場合によってはフィルタやふるいに掛けて、不純物や凝集粗大分を除く。このようにして得られた微粒子混合物は、ナノスケールの極微小な粒径を持ち、主として非晶質である微粒子からなる。

[0028] 本発明に係る微粒子混合物の製造方法である火炎法は、製造できる微粒子混合物は、非晶質であり、粒子の大きさも小さい。さらに、火炎法では、従来の水熱合成法や固相法に比べて、短時間で大量の合成が可能であり、低コストで均質な微粒子混合物を得ることができる。

[0029] （火炎法による微粒子混合物の特徴）

微粒子混合物は、主にリチウム、遷移金属、シリコンの酸化物や、リチウム遷移金属シリケートの非晶質な微粒子からなるが、遷移金属の結晶性酸化物も混合生成している場合が多い。さらに、一部にはリチウム遷移金属シリケート系化合物の結晶成分も含まれる。これら微粒子混合物を $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ の範囲の粉末法X線回折を測定すると、少なくとも $2\theta = 33.1^\circ$ 付近と $2\theta = 35.7^\circ$ 付近に回折ピークが得られる。多くの場合には、回折ピークが小さく幅の広い回折角を示し、これらは結晶子の小さい微粒子、または小さな単結晶の集まった多結晶微粒子、並びにこれら微粒子の周囲に非晶質成分が存在する微結晶形態である、それぞれのリチウム遷移金属シリケート系化合物結晶面に由来する回折を示すと思われる。なお、ピークの位

置は、結晶のゆがみや測定誤差の影響で、 $\pm 0.1^\circ \sim \pm 0.2^\circ$ 程度シフトする可能性がある。

[0030] さらに、前記の微粒子混合物のX線回折においては、 $2\theta = 18 \sim 20^\circ$ 、 $26 \sim 28^\circ$ 、 $30 \sim 32^\circ$ 、 $38 \sim 40^\circ$ 、 $42 \sim 44^\circ$ 、の各範囲の少なくともいずれかに低回折ピークが得られる。これらは、シリコン酸化物、遷移金属酸化物、リチウム遷移金属シリケートに由来するピークである。すなわち本発明に係る微粒子混合物は、非晶質のシリコン酸化物の微粒子と、非晶質の遷移金属酸化物と、微結晶状態または非晶質のリチウム遷移金属シリケートの微粒子を含む、微粒子の混合物である。なお、本発明において、非晶質とは、結晶子サイズが約100nm以下であることを意味する。非晶質であるかどうかの判定は、X線回折パターン中のピークの半値幅をシェラーの式に適用することによって得られる。

[0031] 得られた微粒子混合物に含まれるリチウム遷移金属シリケート微粒子は、 Li_2MSiO_4 で表されるリチウム遷移金属シリケート系化合物を含む。Mは、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Zr、Mo、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属である。

[0032] (水熱合成法による活物質の合成)

水熱合成法は、オートクレーブなど耐圧容器内に水、リチウム源、遷移金属源、シリコン源を投入し、臨界または超臨界の中温(100~400℃程度)高圧条件を生じさせて、0.1時間~3日程度反応させることで、目的の微粒子を合成させることができる。ただし、生成粒子は凝集し易いため、2次粒子の粗大化に注意を要する。これら生成した微粒子の混合物をろ過して回収し、場合によってフィルタかふるいなどに掛けて活物質とすることができる。なお、水熱合成法での反応時の圧力は、温度・投入原料の種類と量、および反応経時によるので特定できないが、0.05~100MPa程度である。

また、リチウム遷移金属シリケート化合物のシリケートの一部を他のアニオンにより置換する場合は、アニオン源として、遷移金属の酸化物、リン酸

の原料、ホウ酸の原料を加える

[0033] 水熱合成法で用いるリチウム源、遷移金属源、シリコン源としては、火炎法において列挙したリチウム源、遷移金属源、シリコン源を使用することができる。

[0034] (活物質凝集体の製造)

火炎法による微粒子混合物、または水熱合成法による活物質を熱処理することにより、活物質凝集体が得られる。また、微粒子混合物や活物質に含まれる非晶質な化合物や酸化物形態の混合物が、熱処理により主にリチウム遷移金属シリケート系の結晶形態の化合物に変化する。次いで、熱処理後の生成物の導電性を高めるために、ポリビニルアルコールやショ糖、カーボンブラックなどの導電性カーボン源である有機化合物を熱処理後得られた活物質凝集体に加えて再度焼成する。なお、微粒子混合物や活物質の最初の熱処理時に導電性カーボン源を加えて加熱処理し、結晶化と共にカーボンによるコーティングや担持処理を同一焼成工程で行うこともできる。熱処理条件は温度300～900℃と処理時間0.5～10時間の組み合わせで適宜所望の結晶性と粒径の焼成物を得ることができる。高温や長時間の熱処理による過大な熱負荷は粗大な単結晶を生成させ得るので回避すべきであり、所望の結晶性または微結晶性のリチウム遷移金属シリケート化合物が得られる程度の加熱条件で、結晶子の大きさを極力小さく抑制できる熱処理条件が望ましい。

[0035] このようにして、例えば、図1～図2に示す、本発明の多孔質な活物質凝集体が得られる。多孔質な活物質凝集体のポーラス性や空洞の占める空隙率は、用いる原料、特に遷移金属元素の種類とその含有割合により相違する。例えば、鉄系では比較的大きな空隙サイズと空隙率が見られ3次元的な空隙と生成凝集体による形状と空間を示し、マンガン系ではこれらは比較的小さな値を示し、小さな孔形状が多数偏在する生成状態を示す。本発明の活物質凝集体を表面から電子顕微鏡で観察できる空隙孔の大きさは、概略0.01～0.6 μm である場合が多い。

[0036] (正極活物質材料の製造)

次いで、得られた活物質凝集体を、乳鉢やボールミルほか粉碎手段に掛けることにより、再び微粒子とすることができ、例えば、図3～図4に示す、 Li^+ イオンのインターカレーションホスト足り得る本発明の正極活物質材料が得られる。

[0037] 正極活物質材料を $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ の範囲の粉末法X線回折を測定すると、少なくとも $2\theta = 33.1^\circ$ 付近と $2\theta = 35.7^\circ$ 付近に回折ピークが得られる。これは、結晶性リチウム遷移金属シリケート化合物に由来する回折であると考えられる。ただし、本発明の正極活物質材料に含まれる結晶化リチウム遷移金属シリケート系化合物の大部分は微細結晶であるが、一部には非晶質成分を含む「微結晶」状態も存在する。例えば、結晶子が複数集まって構成される微粒子が非晶質成分で覆われている状態、或いは非晶質成分マトリクス中に微細な結晶が存在する状態、また微粒子周囲と微粒子間に非晶質成分が存在する状態をいう。これらは図3～図4に示されるTEM像に観察される状態に該当する。

[0038] さらに、正極活物質材料を $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ の範囲の粉末法X線回折を測定すると、 $2\theta = 18 \sim 20^\circ$ 、同 $26 \sim 28^\circ$ 、同 $30 \sim 32^\circ$ 、同 $38 \sim 40^\circ$ 、同 $42 \sim 44^\circ$ 、の各範囲の少なくともいずれか一つに回折ピークが得られる。これらは、非晶質または結晶性のシリコン酸化物、非晶質または結晶性の遷移金属酸化物、微結晶性、結晶性または非晶質のリチウム遷移金属シリケートに由来するピークである。

[0039] 本発明に係る正極活物質材料は、粉末法X線回折測定を実施すると、その回折角 $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ の範囲において得られる回折ピークの半値幅の最小値が 0.175° 以上である。X線回折測定によるピークの半値幅が小さいほど測定対象の結晶子の大きさが大きく、半値幅が大きいほど結晶子の大きさが小さくなるという関係がある。結晶子の大きさが小さくなると、結晶子一つ当たりの回折格子の数が少なくなるため、ある回折角度において完全にブラッグの条件を満たす格子の数が減り、入射X線の広がり、回折線の広が

り、半値幅の拡大となって現れるためである。よって、本願において、複数の回折ピークの半値幅の最小値が 0.175° 以上であるという条件は、本発明に係る正極活物質材料の結晶子の大きさが所定の値より小さいことを意味し、本発明で目的とする低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを得ることが可能となる。

なお、複数の回折ピークの半値幅の最大値は 0.6° 以下であることが好ましい。過度に低結晶性のリチウム遷移金属シリケートを作成することは困難であるうえ、過度に低結晶性であると、結晶内のリチウムのインターカレーションホストが少なくなり、充放電容量が低下することが考えられる。

[0040] また、本発明に係る正極活物質材料を同様に $2\theta = 5 \sim 50^{\circ}$ の範囲のX線回折測定をすると、回折結果から計算される結晶子の大きさは $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内にある。ここで結晶子とは、単結晶とみなせる集まりをいい、通常、一個の粒子は、複数の結晶子によって構成される。本発明に係る正極活物質材料の結晶子の大きさが小さいので、本発明で目的とする低結晶性の正極活物質材料が得られる。

[0041] また、本発明に係る正極活物質材料を、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により粒径を測定して粒度分布を求めると、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲に存在し、平均値が $25 \sim 100 \text{ nm}$ に存在する。これらの粒子は、結晶子が複数集まって構成される。また、粒度分布は、 $10 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲、さらには $10 \sim 145 \text{ nm}$ の範囲に存在し、平均値が $25 \sim 81 \text{ nm}$ に存在することがより好ましい。なお、粒度分布が $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲に存在するとは、得られた粒度分布が $10 \sim 200 \text{ nm}$ の全範囲にわたる必要はなく、得られた粒度分布の下限が 10 nm 以上であり、上限が 200 nm 以下であることを意味する。つまり、得られた粒度分布が $10 \sim 100 \text{ nm}$ であってもよいし、 $50 \sim 150 \text{ nm}$ であってもよい。

本発明に係る正極活物質材料は、粒子の大きさが小さいので、 Li イオンまたは電子の、単結晶や多結晶粒子中の導電パスが短く、イオン導電性と電子伝導性が優れるので、充放電反応の障壁を低下させることができる。

[0042] さらに、本発明に係る正極活物質材料は、少なくとも一部が非晶質成分で覆われた結晶を有する「微結晶」状態を示す。例えば、結晶子が複数集まって構成される粒子が非晶質成分で覆われている状態、或いは非晶質成分マトリクス中に結晶粒子が存在する状態、また粒子周囲と粒子間に非晶質成分が存在する状態をいう。これらは図3～図4に示されるTEM像に観察される状態に該当する。

[0043] 図3～図4に観察されるように、本発明に係る正極活物質材料は、略球形を示す。部分的には角ばった箇所も認められるものの、全体としては概略球形形状を示す。なお、粒子が略球形であるとは、粒子形状が幾何学的に厳密な球形や楕円球形であることまでは意味せず、部分的には角ばった箇所や、わずかな突起部があっても粒子の表面がおおむね滑らかな曲面で構成されていればよい。

[0044] 得られた正極活物質材料は、用いる遷移金属とその種類によって、充放電の容量等の特性が変わってくる。例えば、遷移金属源としてFe原料を用いると低コストで合成も容易であるが、Fe 1種類だけでは容量は従来レベルに止まる。Mn原料の場合も低コストで合成も容易であるが、リチウムマンガンスリケートはLiのインターカレートとデインターカレートにより結晶構造が崩壊し易い欠点があり、充放電サイクル寿命が短い傾向にある。そこで、FeとMnの2原料を用いたリチウム鉄マンガンスリケート ($\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$) のように遷移金属を2元素用いると、前記の低容量と結晶構造崩壊の問題は解決する。Feなど元素によっては高次酸化状態が得られ難いので、2元素を用いることにより、Liとの2電子反応となり、充放電容量が倍増する。他方、Feは結晶構造の安定化に寄与する。Fe、Mn以外のTi、Cr、V、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Zr、Mo、W、についても同様のことが云える。

[0045] 他方、アニオンまたはポリアニオンの $(\text{SiO}_4)_n$ シリケートも同様であり、 $(\text{SiO}_4)_n$ の一部を他のアニオンにより置換させることもできる。例えば、前記の遷移金属の酸であり、チタン酸 (TiO_4) やクロム酸 (CrO

4)、バナジウム酸(VO_4 、 V_2O_7)、ジルコン酸(ZrO_4)、モリブデン酸(MoO_4 、 Mo_7O_{24})、タングステン酸(WO_4)、等々であり、或いはリン酸(PO_4)やホウ酸(BO_3)による置換である。ポリケイ酸イオンの一部をこれらのアニオン種により置換することにより、 Li^+ イオンの脱離と復帰の繰り返しによる結晶構造変化の抑制と安定化に寄与し、サイクル寿命を向上させる。また、これらのアニオン種は、高温においても酸素を放出し難いので、発火につながることもなく安全に用いることができる。

[0046] (非水電解質2次電池用正極)

微粒子混合物を熱処理した活物質凝集体を粉砕することにより得られた、正極活物質材料を用いて正極電極を形成するには、カーボンにコーティングしたり担持したりした正極活物質材料の粉末に、必要に応じてさらにカーボンブラックなどの導電材料を加えると共に、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデン、ポリイミドなどの結着剤、またはブタジエンゴムなどの分散剤、またはカルボキシメチルセルロースほかセルロース誘導体などの増粘剤を加えた混合物を、水系溶媒か有機溶媒中に加えてスラリーとしたものを、アルミニウムを95重量%以上含むアルミニウム合金箔などの集電体上に、片面ないしは両面に塗布し、焼成して溶媒を揮発乾固する。これにより、本発明の正極が得られる。

[0047] この際に、スラリーの塗布性や集電体と活物質材料との密着性、集電性を上げるために、前記正極活物質材料とカーボン源等を用いてスプレードライ法により造粒して焼成した2次粒子を、前記の活物質材料に替えてスラリー中に含有させて用いることができる。造粒した2次粒子の塊は概略0.5～20 μm 程度の大きな塊になるが、これによりスラリー塗布性が飛躍的に向上して、電池電極の特性と寿命もさらに良好となる。スプレードライ法に用いるスラリーは水系溶媒または非水系溶媒のいずれも用いることができる。

[0048] さらに、前記正極活物質材料を含むスラリーをアルミニウム合金箔等の集電体上に塗工形成した正極において、活物質層形成面の集電体表面粗さとして日本工業規格(JIS B 0601-1994)に規定される十点平均

粗さ R_z が $0.5 \mu m$ 以上であることが望ましい。形成した活物質層と集電体との密着性に優れ、 Li イオンの挿入脱離に伴う電子伝導性および集電体までの集電性が増し、充放電のサイクル寿命が向上する。

[0049] また、前記の集電体と集電体上形成した活物質層の界面において、集電体の主成分が少なくとも活物質層へ拡散した混成状態を示すと、集電体と活物質材料との界面接合性が向上し、充放電サイクルにおける体積や結晶構造の変化に対して耐性が増すので、サイクル寿命が向上する。前記の集電体表面粗さ条件も満たす場合さらに良好である。

[0050] (非水電解質 2 次電池)

本発明の正極を用いた高容量な 2 次電池を得るには、従来公知の負極活物質材料を用いた負極や電解液、セパレータ、電池ケース等の各種材料を、特に制限なく使用することができる。

[0051] 本発明に係る正極を用いた 2 次電池は、容量が高く、良好な電極特性が得られるが、2 次電池を構成する非水溶媒を用いる電解液に、フッ素を含有する非水溶媒を用いるか、または添加すると、充放電による繰返しを経ても容量が低下し難く長寿命となる。例えば、特にはシリコン系の高容量な負極活物質材料を含む負極を用いる場合には、 Li イオンのドーピング・脱ドーピングによる大きな膨張収縮を抑制するために、電解液にフッ素を含有するか、フッ素を置換基として有する非水溶媒を含む電解液を用いることが望ましい。フッ素含有溶媒は充電時、特に初めての充電処理の際の Li イオンとの合金化によるシリコン系皮膜の体積膨張を緩和するので、充放電による容量低下を抑制することができる。フッ素含有非水溶媒にはフッ素化エチレンカーボネートやフッ素化鎖状カーボネートなどを用いることができる。フッ素化エチレンカーボネートにはモノテトラフルオロエチレンカーボネート（4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、FEC）が、フッ素化鎖状カーボネートにはメチル 2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、エチル 2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートなどがあり、これらを単一または複数併用して電解液に添加して用いることができる。フッ素基はシリ

コンと結合し易く強固でもあるので、 Li イオンとの充電合金化による膨張の際にも皮膜を安定化させ膨張の抑制に寄与することができるとみられる。

[0052] (本発明の効果)

本発明の２次電池用正極活物質材料は、従来にないナノスケールの小さな結晶や１次粒子を有しており、さらに結晶性が低いために Li イオンや電子が移動する距離が小さいために、イオン導電性や電子伝導性が優れるので、本来シリケート系リチウム遷移金属化合物が有する高い容量を充放電に際して得ることができる。

[0053] 以上に示した、本発明の正極活物質材料を用いた正極を用いた２次電池は、本来有する比容量が大きなりチウム遷移金属シリケート系化合物を使用して、従来達成されなかった室温条件で充放電を果たすことができ、良好な電極特性を得ることができる。このように、本発明に係る正極活物質材料を用いた非水電解質２次電池は、将来、従来にない高容量が期待されるリチウム遷移金属シリケート系化合物を用いた２次電池を実現することができる。そのような高容量な２次電池はモバイル電子機器や電動工具、電気自動車などの駆動電源に用いることができるものである。

実施例

[0054] 以下に、本発明を実施例により説明するが、本実施例に本発明が何ら限定されることはない。

なお、以下の実施例では、リチウム鉄マンガンシリケート化合物の合成を行ったが、その他の遷移金属を用いる場合や、その他のアニオンを組成材料に加える場合でも同様に、合成、提供できる。

[0055] (１) 微粒子混合物の合成

まず、試験評価用のリチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料を製造するための微粒子混合物または活物質を以下のように作製した。

(１－１) 合成実施例１

火炎法により微粒子混合物を製造する製造装置の反応容器は、容器の中央部に微粒子混合物を生成堆積させるシリカ製の芯棒と、芯棒の周囲に配置さ

れ、芯棒表面に火炎原料の酸素と水素ガス、および原料気体を供給する複数のバーナーを有し、他方に、堆積されなかった生成微粒子や塩酸等の反応生成物を排気する排気管を有する。バーナーから供給する原料の種類と供給流量条件は、以下とした。（組成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 、 $X=0.9$ 目標）

H_2 : $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

O_2 : $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

LiCl （4M水溶液） : $0.2 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （1M水溶液） : $0.09 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （1M水溶液） : $0.01 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

SiCl_4 : $0.1 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、

別途、 N_2 ガスを所定量供給し、反応容器中を不活性ガス雰囲気とした。このような条件下で、バーナーからの火炎中で合成した正極活物質前駆体である、シリカ微粒子、酸化鉄や酸化マンガン等の遷移金属酸化物微粒子、リチウム鉄マンガンシリケート化合物の微粒子などの微粒子混合物が芯棒に堆積した。回転させながら引き上げる芯棒の操作により、均質に均一厚さに微粒子混合物を堆積させた。芯棒に堆積した微粒子混合物を剥離して収集した。念のため、不純物除去と微粒子サイズを揃えるために、フィルタに通した。得られた微粒子混合物が微粒子混合物 a である。

[0056] (1-2) 合成実施例 2

また、同じく火炎法として、空気とプロパンガスによるプロパン燃焼火炎中へ下記の所定濃度の原料液体を供給し、熱酸化させることにより微粒子混合物 b を合成して収集した。（組成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 、 $X=0.1$ 目標）

ナフテン酸リチウム（4M溶液） : $0.2 \text{ dm}^3/\text{min}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{FeO}_4$ （2-エチルヘキサン鉄II）（1M溶液） : $0.01 \text{ dm}^3/\text{min}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{MnO}_4$ （2-エチルヘキサンMnII）（1M溶液） : 0.09 d

m^3/min

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ （オクタメチルシクロテトラシロキサン）（1 M溶液）：

$0.1 \text{ dm}^3/\text{min}$

[0057] （1-3）合成実施例 3

活物質 r の作製を実施した。ポリテトラフルオロエチレン内筒製の耐圧容器に、下記の原料を投入して、オートクレーブ中で 170°C 、18 時間の水熱合成を行った。（組成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 、 $X=0.5$ 目標）

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：0.2 mol、

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：0.05 mol、

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：0.05 mol、

SiO_2 微粒粉末：0.1 mol、

別途、微量（0.01 mol 程）の L-アスコルビン酸を溶かしたイオン交換水を加えて、計 0.5 dm^3 とした。

室温まで冷却後、沈殿している反応生成物を回収し、十分に純水洗浄後に、これを 70°C 2 時間真空乾燥させて、活物質 r を得た。

[0058] （1-4）合成比較例 1

さらに、活物質 s の作製を行った。電気炉に下記の原料を混合投入後、焼成して固相法による合成を行った。（組成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 、 $X=0.9$ 目標）

Li_2CO_3 ：0.2 mol、

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：0.09 mol、

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：0.01 mol、

SiO_2 微粒粉末：0.1 mol、

700°C 12 時間の仮焼成後、 1000°C 24 時間の本焼成を 2 回繰り返して、固相法合成の活物質 s を得た。

[0059] （2）活物質凝集体、活物質材料の合成

（2-1）実施例 1、4、5、比較例 3

次に、 N_2 ガス充填の密閉容器に、微粒子混合物 a とポリビニルアルコール

を所定量加えて、表 1 に記載の熱処理の温度と時間を変えた複数条件の加熱処理を行って、カーボンコートまたはカーボン担持を実施し、活物質凝集体 a' 、 $a1'$ 、 $a2'$ 、 q' を得た。これらの活物質凝集体に粉砕処理を行い、実施例または比較例となる火炎法によるリチウム鉄マンガンシリケート系化合物正極活物質材料 A、A1、A2 および Q を得た。

(2-2) 実施例 2

また、微粒子混合物 b について、実施例 1 と同様の条件にて熱処理とカーボンコートを行い、活物質凝集体を得た後、粉砕処理を行い、正極活物質材料 B を得た。

(2-3) 実施例 3、比較例 1

また、実施例 1 と同様に、活物質 r にポリビニルアルコールを混合した後に、 650°C 4 時間で熱処理を行い、カーボンコート又はカーボン担持処理を行って、正極活物質材料 P、R を得た。なお、正極活物質 P、R は、合成後に粒子が凝集した傾向が認められたので、P については乳鉢で粉砕処理を充分に行った。

(2-4) 比較例 2

また、実施例 1 と同様に、活物質 s にポリビニルアルコールを加えた混合物を 650°C 4 時間で熱処理を行い、カーボンコート又はカーボン担持処理を行って正極活物質材料 S を得た。

[0060] (3) 試料の測定観察確認

(3-1) 粉末 X 線回折測定

前記の本発明実施例と比較例の微粒子混合物及び正極活物質材料の粉末 X 線回折測定 ($2\theta = 10 \sim 50^{\circ}$) を以下の測定条件で行い、合成した微粒子の結晶性や回折性と回折角 2θ 、正極活物質材料の結晶性と、結晶の大きさを調べた。

X 線: CuK α 線、出力 1.2 kW、測定装置: RINT2000 (株式会社リガク製)

[0061] (3-2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

得られた活物質凝集体について、SEMにより観察した。また、微粒子混合物の熱処理後の活物質凝集体の空隙の大きさをSEM像観察により調べた。

[0062] (3-3) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

同様に、得られた正極活物質材料について、TEMにより観察とTEM像の画像解析を行い、粒度分布 (範囲と個数平均粒度) と粒子形状などを調べた。

[0063] (4) 活物質試料を用いた試験評価用正極電極と2次電池の作製

実施例及び比較例で得た正極活物質材料粉末A、B、A1、A2、P、Q、R、Sに対して、導電助剤 (カーボンブラック) を10重量%となるように混合し、内部を窒素で置換したボールミルを用いて更に5時間混合した。混合粉末と結着剤であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、重量比95 : 5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて十分混練し、正極スラリーを得た。

[0064] 表2に記載の表面粗さ R_z (JIS B 0601-1994 十点平均粗さ) を有する厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体に、正極スラリーを $50\text{g}/\text{m}^2$ の塗工量で塗布し、 120°C で30分間乾燥した。その後、ロールプレスで $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ の密度になるように圧延加工し、 2cm^2 の円盤状に打抜いて正極とした。

[0065] これらの正極と、負極に金属リチウム、電解液にエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1 : 1の割合で混合した混合溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解したものをを用い、リチウム2次電池を作製した。また、実施例5では、電解液にモノテトラフルオロエチレンカーボネートを、エチレンカーボネートに代えて混合した混合溶媒を用いて作製した同様の電池を用いて行った。なお、作製雰囲気は露点が -50°C 以下とした。各極は集電体の付いた電槽缶に圧着して用いた。上記正極、負極、電解質及びセパレータを用いて直径 25mm 、厚さ 1.6mm のコイン型リチウム2次電池とした。

[0066] (5) 試料の試験評価

次に、前記のコイン型リチウム２次電池により、本発明の正極活物質材料の試験評価を、次のように実施した。

試験温度 25℃、0.01Cの電流レートにて、CC-CV法により、4.5V（対Li/Li⁺）まで充電を行い、その後、0.01Cレートにて、CC法により1.5V（前記に同じ）まで放電を行って、初期の充放電容量を測定した。

[0067] 正極活物質材料の合成条件と試験結果を表１、表２に示した。

[0068] [表1]

No.	合成 活物質 材料 記号	活物質合成条件			合成活物質材料の調査結果							活物質凝集体		
		合成法	熱源	原料	熱処理条件 (温度 時間)	XRD (2θ=5-50°) 回折ピーク 半値幅	結晶子 サイズ	粒度分布 範囲 (nm)	粒度平 均 (nm)	TEM像観察/EDS分析 粒子形状	結晶性	SEM像観察 空隙サイズ	性状	
実施例1	A	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	650	4	0.18-0.35	37-48	50-145	81	略球形	微結晶	平均 約0.3 μm	多孔質
実施例2	B	火炎法	燃焼 火炎	液体	650	4	0.27-0.47	18-32	30-120	59	略球形	微結晶	平均 約0.2 μm	多孔質
実施例3	P	水熱法	—	固体又は液体	650	4	0.20-0.31	28-44	40-140	75	略球形	結晶	(微粒粉末)	
実施例4	A1	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	300	10	0.5-0.6	5-11	10-70	25	略球一 円筒形	微結晶	0.05- 0.1 μm	多孔質
実施例5	A2	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	900	0.5	0.5-0.6	6-14	15-90	30	略球一 円筒形	微結晶	0.05- 0.2 μm	多孔質
比較例1	R	水熱法	—	固体又は液体	650	4	0.12-0.22	40-60	100-800	373	不特定	結晶	(粒子凝集)	
比較例2	S	固相法	—	固体	650	4	0.10-0.14	55-70	110-220	176	棒・ 円筒状	結晶	1 μm前後	多孔質
比較例3	Q	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	900	12	0.14-0.17	48-65	100-200	160	略球一 円筒形	結晶	0.8 μm前後	多孔質

[0069] [表2]

No.	合成 活物質 材料 記号	活物質合成条件			熱処理条件		正極 集電体		活物質膜界 面/集電体成 分拡散 (EPMA)	2次電池室温特性評価結果		
		合成法	熱源	原料	温度 (°C)	時間 (hr)	材質	表面粗さ Rz (μm)		初回充 電容量 (mAh/g)	初回放 電容量 (mAh/g)	電解液の 非水溶媒
実施例1	A	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	650	4	Al合金箔	0.7	有り	160	160	F非含有
実施例2	B	火炎法	燃焼 火炎	液体	650	4	Al合金箔	0.5	有り	163	163	F非含有
実施例3	P	水熱法	—	固体又は液体	650	4	Al合金箔	0.7	有り	155	152	F非含有
実施例4	A1	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	300	10	Al合金箔	1	有り	115	110	F非含有
実施例5	A2	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	900	0.5	Al合金箔	0.7	有り	105	100	F非含有
実施例6	A	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	650	4	Al合金箔	0.7	有り	165	165	F含有
比較例1	R	水熱法	—	固体又は液体	650	4	Al合金箔	0.7	有り	70	45	F非含有
比較例2	S	固相法	—	固体	650	4	Al合金箔	0.7	無し	充電不可	—	F非含有
比較例3	Q	火炎法	酸水素 火炎	気体/塩化物	900	12	Al合金箔	0.7	有り	55	40	F非含有

[0070] また、活物質凝集体 a' のSEM像を図１、図２に示す。また、正極活物質材料AのTEM像を図３、図４に示す。また、正極活物質材料B、A、SについてのXRD測定結果を図５に示す。

- [0071] 以上の試料作製仕様と試験測定、並びに評価結果から以下のことがわかる。火炎法で微粒子混合物を合成した実施例 1, 2, 4, 5 では、初回充放電試験において、従来リチウム遷移金属シリケート系材料では得られていない大きな容量の充放電が、室温域においてはじめて得られた結果であった。
- [0072] 次に、火炎法以外の合成方法のうち、水熱法による実施例 3 は、結晶性が高い点と凝集体としては得られていない点を除き、本発明の規定に合致する範囲の性状が得られた。このため、初回充放電試験においても良好な容量が得られた。しかしながら、他方の比較例 1 では、水熱法合成粒子が、凝集による塊が生成していると見られ、規定外性状を多く示した混合物を呈した。このため、充放電容量は取れたものの、小さな容量に止まった結果であった。
- [0073] さらに、固相による合成材料の比較例 2 では、高温長時間による焼成条件のために、大きな結晶成長を示す性状となっており、室温での充電処理自体ができない結果に終わっている。
- [0074] 火炎法による実施例 1, 2, 4, 5 と比較例 3 における、カーボンコートアニール条件の比較では、規定の温度と時間の範囲内であれば、規定の活物質材料性状が得られるが、比較例 3 の強いアニール条件では、せっかくの非晶質または結晶性、微結晶性の微粒子混合物を得ても、結晶が大きく成長してしまい、充放電容量が不十分な電極と電池となってしまうことがわかる。
- [0075] 電解液溶媒にフッ素を含有する非水溶媒を用いた実施例 6 は、その他条件が同じ実施例 1 と比較して、高い容量が得られている。フッ素含有溶媒や正極の集電体表面粗さ、並びに活物質層界面の集電体成分拡散による混成界面状態の効果については、充放電の繰り返しサイクルをある程度長期間実施する必要があるが、現在のところそれによる問題は示されていない結果になっている。
- [0076] 図 1、図 2 によれば、活物質凝集体 a' は、直径 50 ~ 200 nm 程度の粒子が空隙を有しながら多数凝集している様子が確認される。また、それぞれの粒子間の空隙は平均 0.3 μm 程度であることがわかる。

[0077] 図3、図4によれば、正極活物質材料Aは、直径50～100nm程度の粒子が凝集している様子が確認される。特に、図4においては、黒で観察されるリチウム遷移金属シリケートの周囲に、非晶質炭素がコーティングされている様子が確認される。

[0078] 図5に示す火炎法で合成した正極活物質材料A、BのX線回折ピークは、半値幅が広いなど回折幅が広い傾向を示し、これは結晶子が小さいこと、そして結晶子の集合した個々の粒子が小さな結晶子の集まりであることによる。これに対して、固相合成による正極活物質材料Sの回折ピークは、鋭くしかも回折強度も大きな値を示し、典型的な大きな結晶子の集まり、または単結晶であることがわかり、正極活物質材料A、Bとの相違は明らかである。

[0079] 更に、実施例7～18として、遷移金属の種類を変更した正極活物質材料や、シリケートの一部を他のアニオンに置換した正極活物質材料を、合成実施例1および実施例1と同様の方法で合成した。正極活物質材料の遷移金属やアニオンの組成について、火炎法による合成直後の微粒子混合物をICP-AESにより測定して決定した。また、得られた正極活物質材料を用いた試験評価用正極電極と二次電池を、実施例1と同様の方法で作製した。また、初回放電容量の測定を、実施例1と同様の方法で、つまり試験温度25℃、0.01Cの電流レートにて、CC-CV法で実施した。表3に実施例7～18の測定結果および試験結果を示す。

[0080]

[表3]

	正極活物質材料組成		初回放電容量 (mAh/g)
	遷移金属	アニオン	
実施例7	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$	SiO_4	148
実施例8	$\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$	SiO_4	143
実施例9	$\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5}$	SiO_4	157
実施例10	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$	SiO_4	170
実施例11	$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$	SiO_4	155
実施例12	$\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$	SiO_4	126
実施例13	$\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	SiO_4	120
実施例14	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	SiO_4	118
実施例15	$\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	SiO_4	143
実施例16	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$	SiO_4	165
実施例17	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	$(\text{SiO}_4)_{0.9}(\text{PO}_4)_{0.1}$	161
実施例18	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	$(\text{SiO}_4)_{0.9}(\text{BO}_3)_{0.1}$	144

[0081] 実施例7～16に示すように、本発明では、実施例1～6のような遷移金属が鉄とマンガンの場合だけでなく、様々な遷移金属などの金属元素を用いる場合でも、常温で高い初回放電容量を有する。また、実施例17と18が示すように、本発明では、リチウム遷移金属シリケートを構成するシリケートの一部をリン酸やホウ酸といったシリケート以外のアニオンに置換してもよい。

[0082] 以上に説明したように、本発明の正極活物質材料を、所定の集電体に塗工した正極は、非水電解質を用いるリチウムイオン2次電池をはじめとする充放電可能な2次電池において、優れた充放電特性を示す正極として用いることができる。今後、更なる改良によって、本発明の化合物系統が本来有するさらに高い理論比容量を目標に充放電容量を向上させる基礎となる。これにより、従来の電子機器用途をはじめ、実用化が始まった産業用途や自動車用途の2次電池に、従来にない高エネルギーや高出力を示す特性を付与することができる。しかも、本発明の微粒子混合物の製造法のうち、特に火炎法は量産性に優れ、低コストで製品を提供できることが可能になる。

符号の説明

[0083] a' ……活物質凝集体

A…………正極活物質材料

請求の範囲

- [請求項1] リチウム遷移金属シリケートを含み、
粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる回折ピークの半値幅値が $0.175 \sim 0.6^\circ$ の範囲内であることを特徴とする非水電解質2次電池用正極活物質材料。
- [請求項2] リチウム遷移金属シリケートを含み、
粉末X線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる結晶子の大きさが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする非水電解質2次電池用正極活物質材料。
- [請求項3] 透過型電子顕微鏡像により測定した粒度分布が $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲に存在し、粒度平均値が $25 \sim 100 \text{ nm}$ に存在することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項4] 非晶質成分で少なくとも一部が覆われた結晶を有する微結晶状態であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項5] 粒子形状が略球形であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項6] 少なくとも一部がカーボンコートされるか、表面の少なくとも一部にカーボンが担持されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項7] 前記リチウム遷移金属シリケートの遷移金属が、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Zr、Mo、W、のうち少なくとも2元素を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項8] 前記リチウム遷移金属シリケートのシリケートの一部を、酸素を放出しない金属酸、リン酸またはホウ酸により置換することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質材料。
- [請求項9] 集電体と、

前記集電体の少なくとも片面に形成された、請求項 1 または請求項 2 に記載の正極活物質材料を含む正極活物質層と、

を有することを特徴とする非水電解質 2 次電池用正極。

[請求項 10]

前記集電体がアルミニウムを含む箔であり、

前記集電体と前記正極活物質層との界面において、前記集電体を構成する元素の少なくとも 1 つが前記正極活物質層へ拡散した混成界面を有していることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解質 2 次電池用正極。

[請求項 11]

前記集電体の少なくとも前記正極活物質層を形成する表面の表面粗さ R_z (JIS B 0601-1994 十点平均粗さ) が $0.5 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 10 に記載の非水電解質 2 次電池用正極。

[請求項 12]

請求項 9 に記載の非水電解質 2 次電池用正極を用いたことを特徴とする非水電解質 2 次電池。

[請求項 13]

前記非水電解質 2 次電池における電解液にフッ素を含む非水溶媒を含有する電解液を用いたことを特徴とする請求項 12 に記載の非水電解質 2 次電池。

[請求項 14]

リチウム源、遷移金属源、シリコン源を、純水と共に反応容器へ供給して、 $150 \sim 400^\circ C$ の密閉耐圧環境内にて、正極活物質を合成し、

前記正極活物質に、さらに $300 \sim 900^\circ C$ で $0.5 \sim 10$ 時間の熱処理を実施することにより活物質凝集体を製造し、

前記活物質凝集体を粉砕して、リチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料を製造し、

前記リチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料は、

粉末 X 線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得られる回折ピークの半値幅値が $0.175 \sim 0.6^\circ$ の範囲内である、

または、粉末 X 線回折法の $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 範囲の回折結果から得

られる結晶子の大きさが5～50nmの範囲内である

ことを特徴とするリチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料の製造方法。

[請求項15] リチウム源、遷移金属源およびシリコン源を、反応容器中の火炎に供給して、活物質前駆体を合成し、

前記活物質前駆体に、さらに300～900℃で0.5～10時間の熱処理を実施することにより活物質凝集体を製造し、

前記活物質凝集体を粉砕する

ことを特徴とするリチウム遷移金属シリケート系正極活物質材料の製造方法。

[請求項16] 前記火炎が酸水素火炎であり、

前記反応容器内が不活性ガス充填雰囲気であることを特徴とする請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法。

[請求項17] 前記火炎が酸素を含む炭化水素の火炎であり、

前記反応容器内が不活性ガス充填雰囲気であることを特徴とする請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法。

[請求項18] 前記火炎へ供給される前記リチウム源、前記遷移金属源および前記シリコン源が塩化物であり、

前記火炎の原料が少なくとも水素ガスと酸素ガスを含むことを特徴とする請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法。

[請求項19] 前記火炎へ、前記リチウム源、前記遷移金属源および前記シリコン源を供給する際に、

気体で供給する、

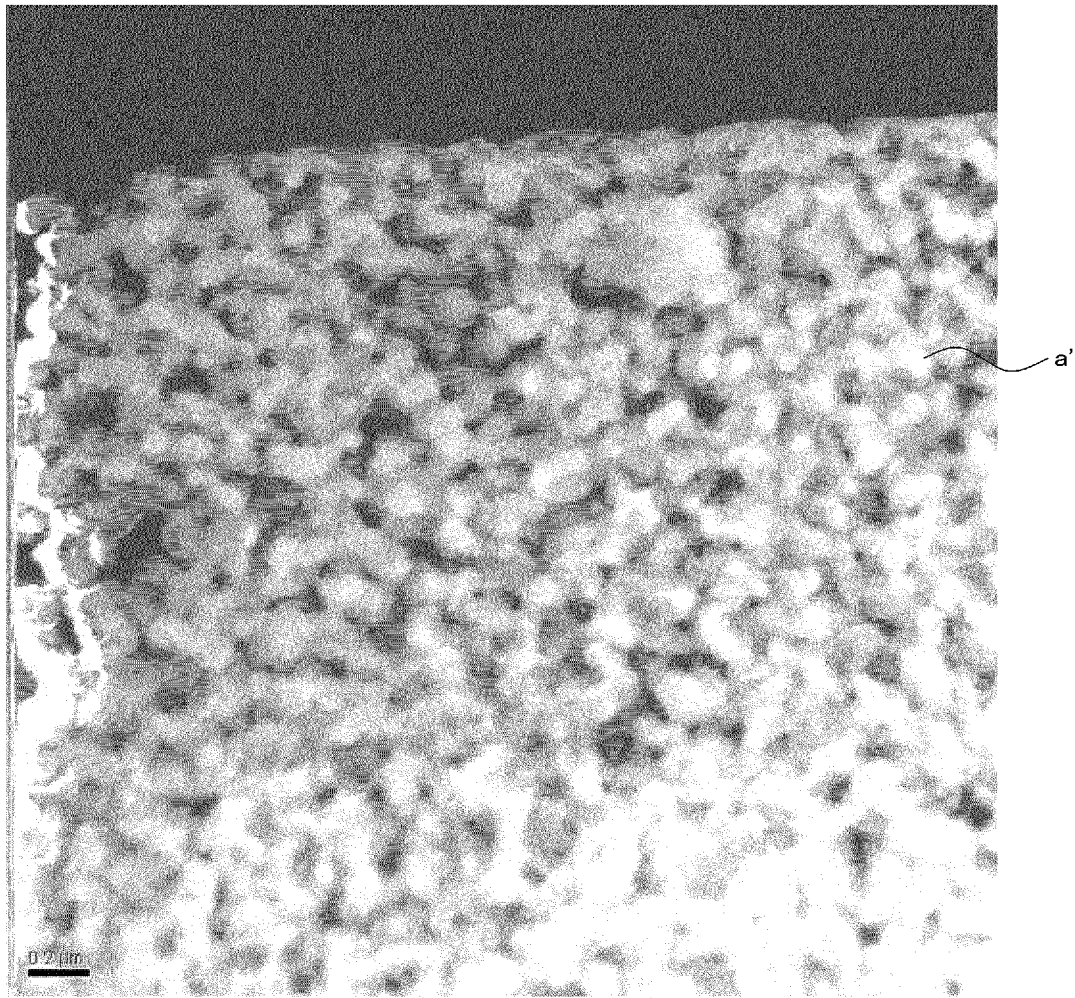
または、液体または溶液を気化器に通して供給することを特徴とする請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法。

[請求項20] 前記活物質凝集体を製造する際に、

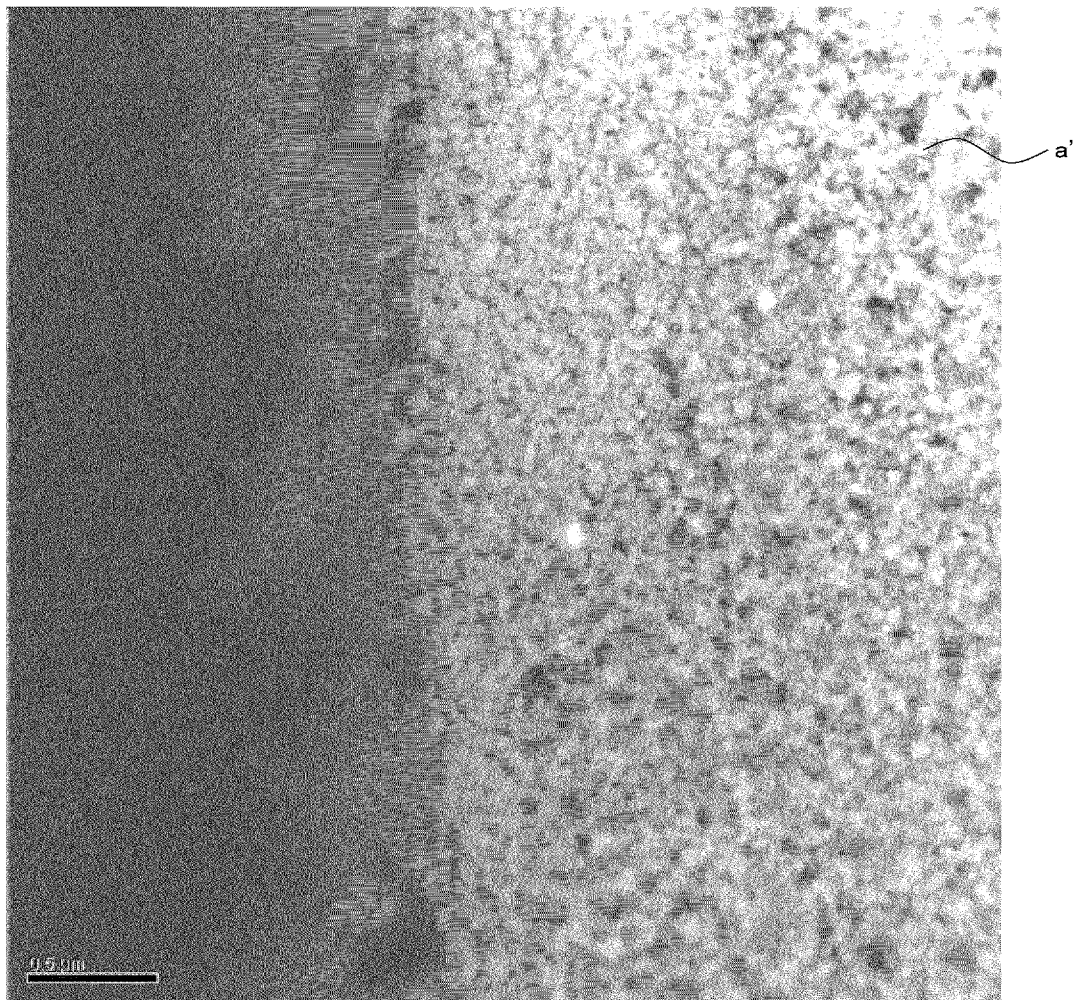
炭素源を加えて前記熱処理を行うことを特徴とする請求項14または請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法。

- [請求項21] 前記活物質凝集体が多孔質であり、
前記活物質凝集体の、表面から観察できる空隙の大きさが0.01
～0.6 μm であることを特徴とする請求項14または請求項15に
記載の正極活物質材料の製造方法。
- [請求項22] 請求項14または請求項15に記載の正極活物質材料の製造方法に
より製造された正極活物質材料を含有するスラリーを、集電体に塗布
する
ことを特徴とする非水電解質2次電池用正極の製造方法。
- [請求項23] 前記スラリーが、前記正極活物質材料を加えて造粒した粒径0.5
～20 μm の2次粒子を含有することを特徴とする請求項22に記載
の非水電解質2次電池用正極の製造方法。

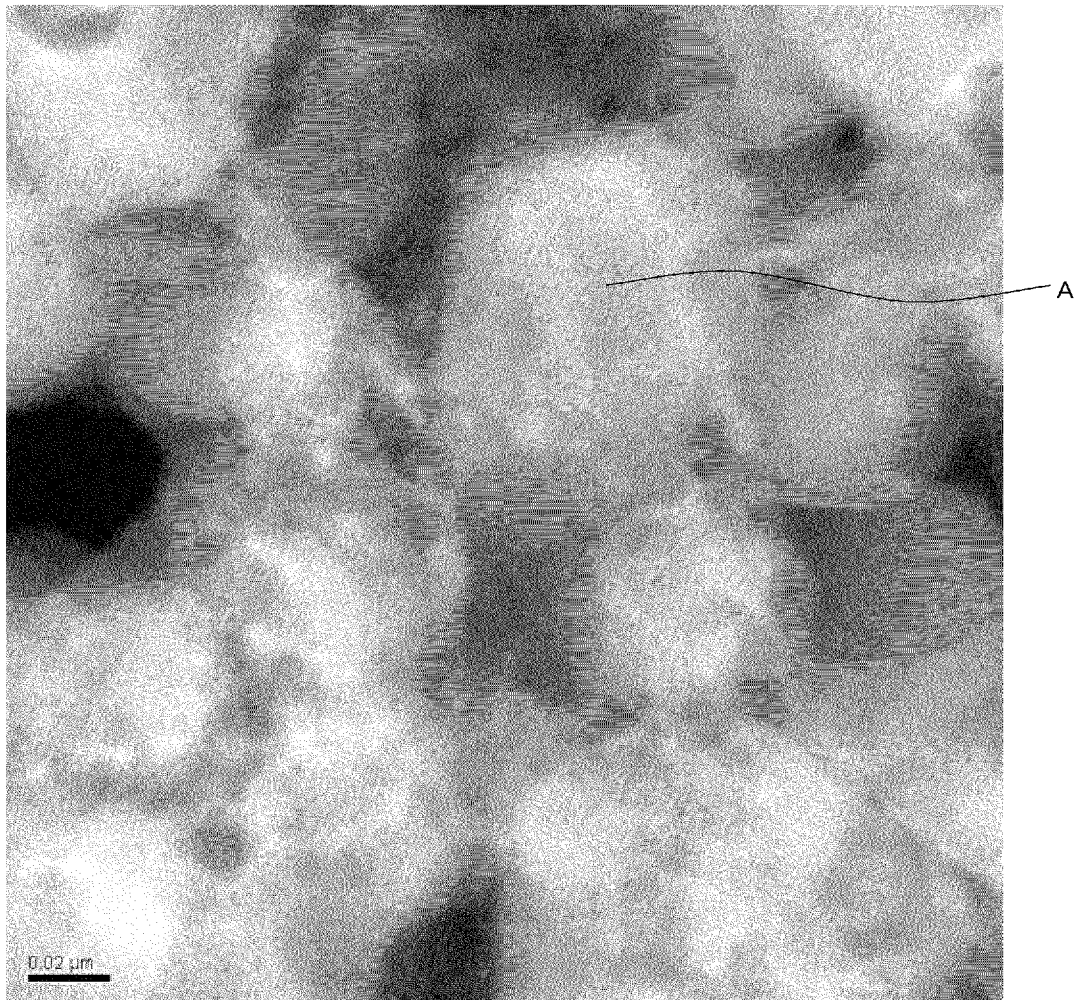
[図1]



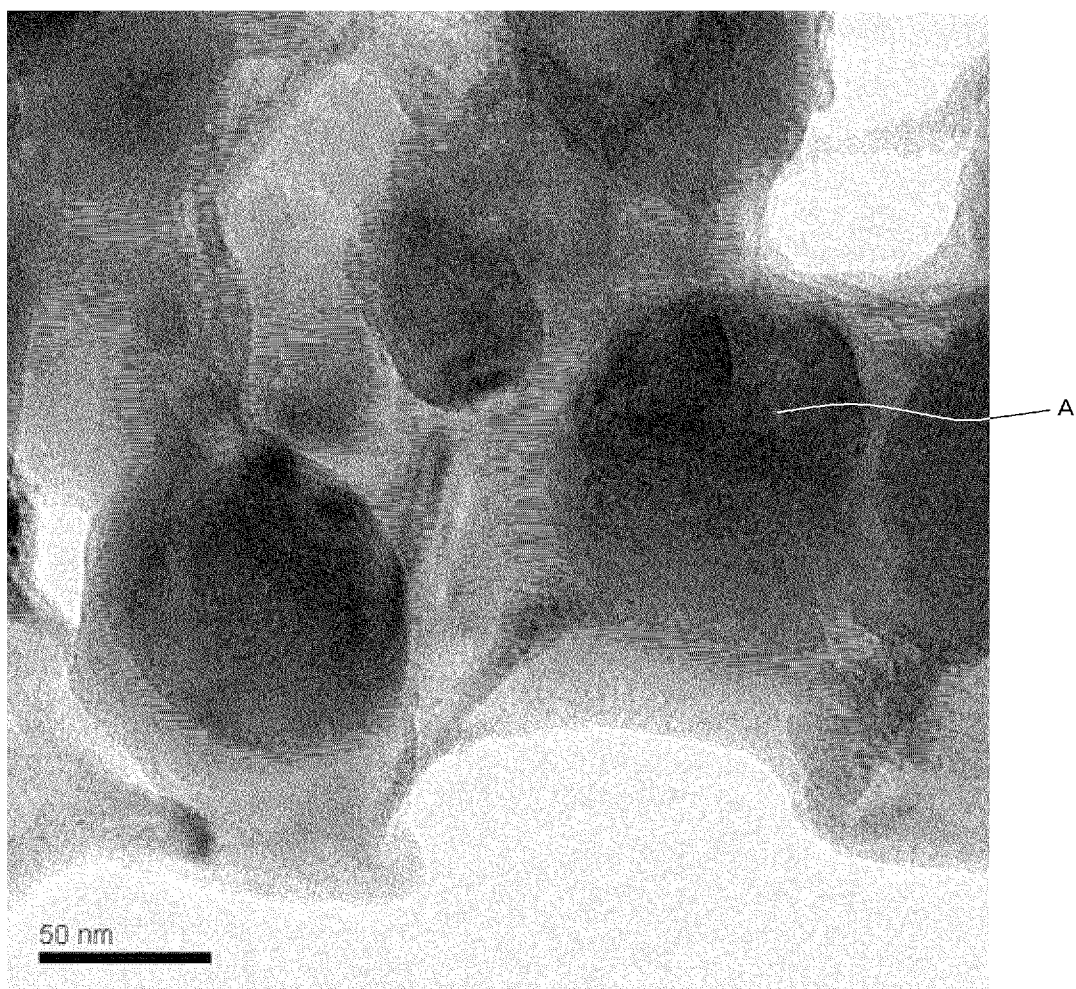
[図2]



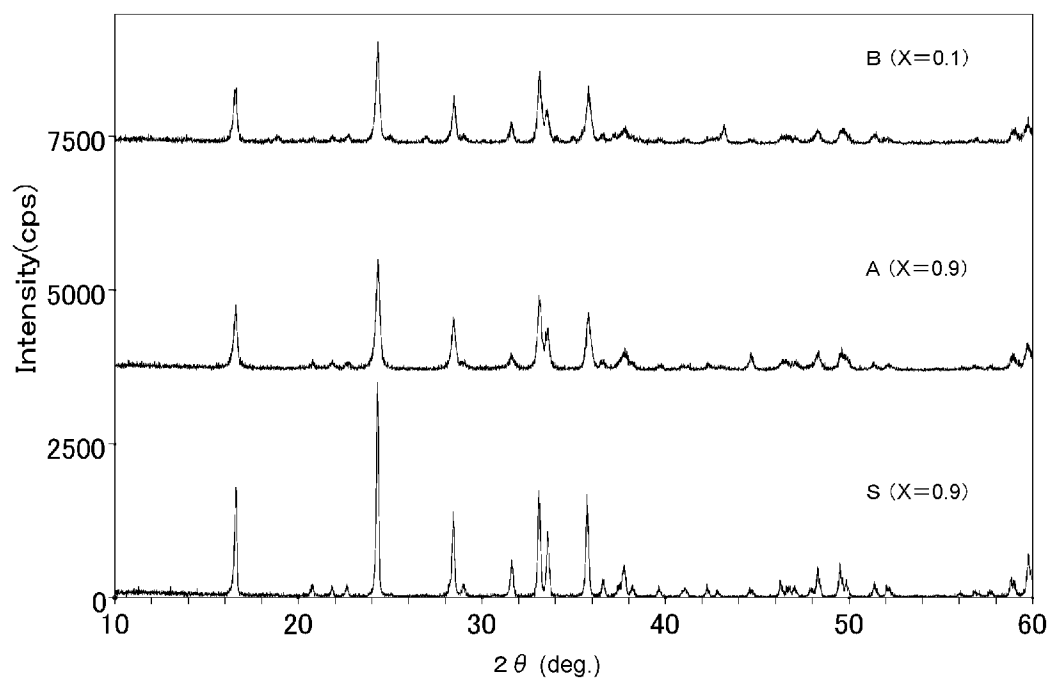
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/36, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/052, H01M10/0569

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	WO 2008/107571 A2 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE),	1, 2, 5, 9, 10, 12
Y	12 September 2008 (12.09.2008), Revendication 23, 30 to 32; page 7, lines 6 to 15; examples 1, 6; fig. 1, 2(c) & JP 2010-517913 A & EP 2118007 A & FR 2912398 A1 & CA 2677711 A & CN 101652321 A	6, 11
X	JP 2009-170401 A (GS Yuasa Corp.),	1, 2, 7-9, 12
Y	30 July 2009 (30.07.2009), claims 1, 3, 4; paragraphs [0053], [0054], [0057]; fig. 3 (Family: none)	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
28 April, 2011 (28.04.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-335325 A (Kyushu University, Sharp Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraph [0015] (Family: none)	6
Y	JP 11-144762 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 May 1999 (28.05.1999), paragraphs [0029], [0030], [0033] (Family: none)	11
A	JP 2009-104794 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 14 May 2009 (14.05.2009), entire text (Family: none)	1-23
P,A	WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text (Family: none)	1-23
E,X	JP 2011-76793 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0016], [0023] to [0039], [0044] to [0047], [0051] to [0054]; fig. 1, 2, 6, 7 (Family: none)	1-3, 6, 9, 12

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, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/36, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/052, H01M10/0569

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	WO 2008/107571 A2 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 2008.09.12, Revendication 23,30-32, 7 頁 6~15 行, EXAMPLE 1,	1, 2, 5, 9, 10, 12
Y	EXAMPLE 6, Fig.1, Fig.2(c) & JP 2010-517913 A & EP 2118007 A & FR 2912398 A1 & CA 2677711 A & CN 101652321 A	6, 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。

* 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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)

青木 千歌子

4 X

9 3 5 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
X Y	JP 2009-170401 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009. 07. 30, 【請求項 1】【請求項 3】【請求項 4】【0053】【0054】【0057】【図 3】 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9, 12 6
Y	JP 2007-335325 A (国立大学法人九州大学、シャープ株式会社) 2007. 12. 27, 【0015】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 11-144762 A (住友電気工業株式会社) 1999. 05. 28, 【0029】【0030】【0033】 (ファミリーなし)	11
A	JP 2009-104794 A (株式会社豊田中央研究所) 2009. 05. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-23
P, A	WO 2010/089931 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 08. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-23
E, X	JP 2011-76793 A (古河電池株式会社) 2011. 04. 14, 【0016】【0023】 - 【0039】【0044】 - 【0047】【0051】 - 【0054】【図 1】 【図 2】【図 6】【図 7】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9, 12