

(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
2012年11月29日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/160738 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/JP2012/001841
- (22) 国際出願日: 2012年3月16日(16.03.2012)
- (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 2011-117854 2011年5月26日(26.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP). 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一丁目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): 小島 晶(KOJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 小島 敏勝(KOJIMA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター

内 Osaka (JP). 竹内 友成(TAKEUCHI, Tomonari) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 幸 琢寛(MIYUKI, Takuhiro) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 丹羽 淳一(NIWA, Junichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 川澄 一仁(KAWASUMI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, JP, 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,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, VEHICLE, AND METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池、車両、および非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

[図3]

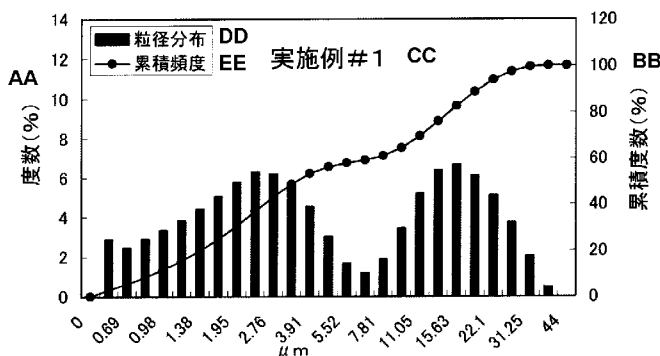


FIG. 3:
AA Degree (%)
BB Cumulative degree (%)
CC Example #1
DD Grain size distribution
EE Cumulative frequency

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is providing a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery that contains a lithium silicate compound and has superior conductivity, a method for manufacturing the same, and a nonaqueous electrolyte secondary battery that uses this positive electrode active material. The lithium silicate compound and a carbon material are made to adhere by mixing the lithium silicate compound and carbon material for 1 minute - 10 hours at 450 - 16,000 rpm and thereafter heating and pressurizing for 1 minute - 15 hours at 500 - 750°C and 1 - 500 MPa.

(57) 要約: リチウムシリケート系化合物を含み導電性に優れる非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法と、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を提供することを課題とする。リチウムシリケート系化合物と炭素材料とを、450~16000rpmで1分~10時間混合し、その後、500~750°C、1~500MPaで1分~15時間加熱・加圧することで、リチウムシリケート系化合物

と炭素材料とを密着させる。

QA, RO, RS, RU, RW, 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.

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).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池、車両、および非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池の正極活物質およびその製造方法、当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池、当該非水電解質二次電池を搭載した車両に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の一種として、リチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池が知られている。これらの非水電解質二次電池は、小型でエネルギー密度が高く、ポータブル電子機器の電源として広く用いられている。近年、その正極活物質として、リチウムシリケート系化合物が注目されている。リチウムシリケート系化合物は、安価で、資源量の豊富な金属元素のみから構成されているために環境負荷が低く、リチウムイオンの理論充放電容量が $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 系等と比べて高く、かつ高温時に酸素を放出しない材料であることから、次世代リチウムイオン二次電池正極材料として注目されている（例えば、特許文献1～5参照）。

[0003] しかし、リチウムシリケート系化合物は、上述したように優れた特性を持つ一方、導電性が低い。このため、このようなリチウムシリケート系化合物を正極材料として用いた非水電解質二次電池の活物質利用率は低いという問題があった。この正極活物質の導電性を向上させることで、非水電解質二次電池の容量をさらに向上させ得ると考えられる。正極活物質の導電性を向上させるためには、炭素（C）等の導電助剤を配合するのが有効だと考えられる（例えば、非特許文献1参照）。しかし、単に炭素（C）等の導電助剤をリチウムシリケート系化合物と混合するだけでは両者の接合が弱く、導電性の著しい向上はみられなかった。

[0004] このため、リチウムシリケート系化合物を含み導電性に優れる正極活物質が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2008-218303号公報
特許文献2：特開2007-335325号公報
特許文献3：特開2001-266882号公報
特許文献4：特開2008-293661号公報
特許文献5：国際公開2010/089931号

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：「ケイ酸鉄リチウムとカーボンの複合体微粒子の合成とそのリチウム二次電池特性」邵 斌・谷口泉 化学工学会 第75年会 研究発表講演要旨集

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、リチウムシリケート系化合物を含み導電性に優れる非水電解質二次電池用正極活物質、および、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池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

- [0008] 上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム(Li)、ケイ素(Si)、酸素(O)および2価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素(C)を含む炭素材料と、からなり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による粒径分布において2つのピークを持つことを特徴とする。
- [0009] 上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池は、本発明の正極活物質を正極に含むことを特徴とする。
- [0010] 上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

は、リチウム (Li)、ケイ素 (Si)、酸素 (O) および2価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素 (C) を含む炭素材料と、を450～16000rpmで1分～10時間混合する混合工程と、

該混合工程後の混合物を、500～750℃、1～500MPaで1分～15時間加熱および加圧する加熱加圧工程と、を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は導電性に優れる。また本発明の非水電解質二次電池の充放電容量は大きい。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]一般的なメカノフュージョン装置を表す概略図である。

[図2]一般的な放電プラズマ焼結装置を表す概略図である。

[図3]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による実施例(#1)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図4]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による実施例(#2)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図5]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による実施例(#3)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図6]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による比較例(#1)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図7]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による比較例(#2)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図8]レーザー回折散乱式粒度分布測定法による比較例(#3)の正極活物質の粒度分布を表すグラフである。

[図9]実施例の正極活物質のSEM像である。

[図10]実施例の正極活物質のSEM像である。

[図11]比較例の正極活物質のSEM像である。

[図12]比較例の正極活物質のSEM像である。

[図13]実施例および比較例のリチウム二次電池を充電させた状態の内部抵抗

を表すグラフである。

[図14]実施例のリチウム二次電池の充放電曲線である。

[図15]比較例のリチウム二次電池の充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0013] 導電性向上のためには、リチウムシリケート系化合物に対する炭素量を増やすのが良いと考えられるが、炭素量を増やすことで正極活物質の嵩密度が小さくなる（正極活物質が嵩高くなる）。正極活物質の嵩密度が小さいと、電極を形成し難くなるとともに、正極合材中の正極活物質量が少なくなるために非水電解質二次電池の充放電容量が低下する問題もある。

[0014] 本発明の発明者等は、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とをよく混合した後に加熱・加圧することで、嵩密度が大きく導電性に優れる複合体を得ることができることを見出した。そして、この複合体を正極活物質として用いることで、非水電解質二次電池の充放電容量を向上させ得ることを見出した。さらに、このように充放電容量が向上した非水電解質二次電池を搭載することで、車両の各種特性を向上させ得ることを見出した。リチウムシリケート系化合物と炭素材料とを混合する工程を混合工程と呼び、混合工程後に加熱・加圧する工程を加熱加圧工程と呼ぶ。

[0015] <正極活物質およびその製造方法>

混合工程においては、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とをよく混合する。具体的には、これらの材料を、450～16000rpmで1分～10時間混合する。ここでいう回転数とは、攪拌子の回転数である。この工程によって、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とに機械的エネルギーが作用し、これらの材料が互いに摩擦したり圧縮したりして（或いはその他の作用を受けて）複合化することで、粒子状の混合物が得られる。この工程で得られたリチウムシリケート系化合物と炭素材料との混合物を混合物粒子と呼ぶ。

[0016] 混合工程に用いる混合装置としては、メカノフュージョン（表面融合）装置と呼ばれるものを用いるのが好ましい。以下、メカノフュージョン装置を

用いた混合工程（メカノフュージョン処理）について具体的に説明する。

[0017] 《メカノフュージョン処理》

メカノフュージョン処理は、複数の異なる粒子間に機械的エネルギー（機械的歪力）を加えて狭い隙間に繰り返し高速で通過させることにより、複数の異なる粒子が結着した混合物粒子を作製する処理方法である。本発明においては、リチウムシリケート系化合物（すなわち電極活物質）と炭素材料（すなわち導電材）とを含む原料混合物に少なくとも圧縮力と剪断力とを加えることによって、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とを結着させ、混合物粒子を得る処理をいう。図1に一般的なメカノフュージョン装置の概略図を示す。以下、図1を基に、メカノフュージョン装置を説明する。

[0018] 図1に示すように、メカノフュージョン装置1は、ケーシング11とインナーピース12とスクレーパー13とを備える。ケーシング11は原料混合物2を収容する容器であり、高速回転可能である。インナーピース12は略半円柱状をなす摩擦部材であり、ケーシング11の内部に固定されている。スクレーパー13は掻き取り部材であり、インナーピース12とともにケーシング11の内部に固定されている。ケーシング11は、インナーピース12およびスクレーパー13に対して相対的に回転する。なお、摩擦熱による異常昇温を抑制するために、ケーシング11の外部にケーシング11を取り囲む冷却手段（図略）を設けても良い。

[0019] ケーシング11内に原料混合物2を供給し、ケーシング11を高速回転させると、原料混合物2は遠心力によってケーシング11の内壁面に圧接し、層状に付着する。ケーシング11の回転条件は限定的ではないが、450～16000rpm程度であるのが好ましく、2000～7000rpmであるのがより好ましい。ケーシング11が回転している間、原料混合物2はインナーピース12とケーシング11との隙間（クリアランスW）で機械的歪力（具体的には、少なくとも圧縮力および剪断力）を受ける。機械的歪力を受けた原料混合物2は、スクレーパー13によって掻き取られ、再び原料混合物2に混じる。この処理を連続的に繰り返すことで、リチウムシリケート

系化合物と炭素材料とが均一に分散しかつ強く結合した混合物粒子を得ることができる。

[0020] なお、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とをより均一に分散させ、かつ、より強く結合させるためには、ケーシング11とインナーピース12とのクリアランスWは0.1~10mm程度であるのが好ましく、0.2~8mm程度であるのがより好ましい。

[0021] メカノフュージョン装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報に記載の粉体処理装置が挙げられる。具体的には、ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョンシステムが好適である。

[0022] この装置を用いて混合工程を行うことで、炭素材料がリチウムシリケート系化合物の内部にめり込み、リチウムシリケート系化合物の表面および内部に炭素材料が微細に分散した混合物粒子を得ることができる。混合工程で得られる混合物粒子の粒径は小さい方が好ましい。具体的には、レーザー回折／散乱式粒度分布測定法による体積累積頻度D50の値が、1.6 μ m以上、2.0 μ m以下であるのが好ましい。より好ましくは、D50が1.65 μ m以上、1.9 μ m以下であるのが良い。粒径の小さな混合物粒子は、体積あたりの表面積が大きいため、炭素材料との接点が多く、導電パスを数多く形成できる利点がある。また、混合物粒子の粒径が小さければ、充放電時にLiが活物質粒子内から活物質粒子表面にまで移動する平均行程が短縮されるため、活物質利用率が向上するとともに出力特性も向上する利点がある。

[0023] なお、リチウムシリケート系化合物と炭素材料との密着性が高い微細な混合物粒子を得るためには、メカノフュージョン装置の回転数は1000~10000rpmであるのが好ましく、3000~8000rpmであるのがより好ましい。また、攪拌時間は1分~1時間であるのが好ましく、5~30分であるのがより好ましい。混合時間が短すぎると、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とが十分に密着しない場合がある。混合時間が長すぎると、混合物粒子の角部が脱落し粒径の過小な混合物粒子が生成したり、混合

物粒子から炭素材料が脱落したりする可能性がある。

[0024] 加熱加圧工程においては、混合工程後の混合物粒子を、加熱および加圧する。具体的には、混合物粒子を500～750℃、1～500MPaで1分～15時間程度加熱および加圧する。この工程によって、多数の混合物粒子を焼結・接合し、複数の混合物粒子が一体化してなる二次粒子状の正極活物質が得られる。加熱加圧工程後の粒子（正極活物質）の嵩密度は、混合物粒子の嵩密度よりも大きい。つまり、本発明の正極活物質は、混合物粒子に比べて嵩高くない。その理由としては、加熱とともに加圧を行うことで、混合物粒子同士が密着し強固に接合したことや、混合物粒子に含まれる炭素材料とリチウムシリケート系化合物との密着性が向上したことが考えられる。

[0025] 加熱加圧工程は、加熱加圧装置を用いた通電焼結法により行うことができる。通電焼結法を以下に説明する。

[0026] 《通電焼結法》

通電焼結法（通電接合法）としては、放電プラズマ焼結法（SPS；Spark Plasma Sintering）、放電焼結法、プラズマ活性化焼結法等と称される直流パルス電流を通電する加圧焼結法が知られている。具体的には、通電焼結法は、導電性を有する加熱加圧型に試料（本発明においては混合物粒子）を充填し、試料を加圧しながらパルス状ON-OFF直流電流を通電することによって、加圧下における通電焼結を行うのであれば良い。かかる通電焼結装置およびその作動原理は、例えば、特開平10-251070号公報に開示されている。

[0027] 一般的な放電プラズマ焼結装置を模式的に表す概略図を図2に示す。図2に示す放電プラズマ焼結装置3は、ダイ30および一對のパンチ（上パンチ31、下パンチ32）を備える。ダイ30は混合物粒子4を装填する加熱加圧型であり、上下に開口している。上パンチ31はダイ30の開口上方に配置され、上下動可能である。下パンチ32はダイ30の開口下方に配置され、上下動可能である。ダイ30、上パンチ31および下パンチ32によって、混合物粒子4を装填するキャビティが区画されている。一對のパンチ電極

(上パンチ電極 33、下パンチ電極 34) は各々加圧手段 50 に接続されている。このため、パンチ (31、32) は、各々、パンチ電極 (33、34) を介して加圧手段 50 からの駆動力を受け、ダイ 30 の内部に進入して混合物粒子 4 を加圧する。また、一对のパンチ (31、32) は、各々、パンチ電極 (33、34) に支持されており、パンチ電極 (33、34) を介して焼結用電源 51 からの給電を受け通電する。このとき、パンチ (31、32) に隣接するダイ 30 および混合物粒子 4 もまた通電する。そして、通電したパンチ (31、32) およびダイ 30 は加熱され、キャビティ内部の混合物粒子 4 もまた加熱される。つまり混合物粒子 4 は、一对のパンチ (31、32) およびダイ 30 により通電されかつ加熱される。この加熱および電流により通電焼結体 (すなわち本発明の正極活物質) が得られる。なお、この放電プラズマ焼結装置 1 は、その他、位置計測手段 52、雰囲気制御手段 53、水冷手段 54、温度計測手段 55 および制御手段 56 を備えている。位置計測手段 52 は下パンチ電極 34 の位置を計測する。雰囲気制御手段 53 は図略のガスボンベとキャビティとに接続され、キャビティ内に不活性ガスを供給する。水冷手段 54 はパンチ電極 (33、34) 及び水冷真空チャンバー 36 の内部に設けられている冷却水路 35 に冷却水を供給し、これらの部分の過加熱を抑制する。温度計測手段 55 はダイ 30 の表面近傍の温度を測定する。加圧手段 50、焼結用電源 51、位置計測手段 52、雰囲気制御手段 53 は、水冷真空チャンバー 36 内を減圧した後に不活性ガスを供給するよう、制御手段 56 によって制御されている。水冷手段 54 および温度計測手段は、制御手段 56 に内蔵されており、制御手段 56 により計測および制御される。

[0028] 通電焼結法で加熱加圧工程を行う場合、電流としてはパルス電流を用いるのが好ましい。またこのときの圧力は 1 MPa 以上であれば良いが、30 MPa 以上であるのが望ましい。以下、混合物粒子 (リチウムシリケート系化合物と炭素材料との結着粉末) を 30 MPa 以上の加圧下で通電焼結するための手段を具体的に説明する。

- [0029] 通電焼結法に用いる加熱加圧型（図2においてはダイ30）は、電子伝導性に優れかつ30MPa以上の圧力に耐え得るものであれば良く、その材料や形状は特に限定されないが、例えば、炭素、タングステンカーバイド、および、Al-Cu-Mg系合金に代表されるアルミニウム合金等を好ましく使用できる。
- [0030] 電子伝導性を有する加熱加圧型に直流パルス電流を印加することで、加熱加圧型内に充填された混合物粒子同士の間隙に、放電現象が生じる。この放電現象により、放電プラズマや放電衝撃圧力等による粒子表面の浄化活性化作用、電場により生じる電解拡散作用、ジュール熱による熱拡散作用、および、加圧による塑性変形圧力等が生じる。そして、これらの力が駆動力になり、混合物粒子に含まれるシリケート系化合物同士が炭素材料を介して接合すると考えられる。より具体的には、パルス電流の印加により、導電材である炭素材料の一部が気化してシリケート系化合物の表面に付着（被覆）する。シリケート系化合物の表面に付着した炭素材料に、混合物粒子中の炭素材料が固着する。この反応が連続的に生じることで、シリケート系化合物が炭素材料を介して強固に接合し、シリケート系化合物と炭素材料ともまた、強固に接合すると考えられる。なお、シリケート系化合物の焼結も僅かに生じると考えられるが、隣接したシリケート系化合物同士が焼結する頻度は低く、シリケート系化合物が炭素材料を介して接合する場合は殆どだと考えられる。
- [0031] 本発明の製造方法においては、混合物粒子を加圧しつつ加熱する（加熱加圧工程）ため、混合物粒子への電流の印加は加圧下で行えば良い。このときの圧力は、30MPa以上であるのが好ましい。なお、シリケート系化合物と炭素材料とをより強固に接合させるためには高圧である方が良いが、圧力が過大であれば加熱加圧装置（例えば図2中のダイ30）を破壊する可能性がある。このため加熱加圧工程における圧力の好ましい範囲には上限がある。本発明の製造方法においては、加熱加圧工程における圧力は500MPa以下であるのが好ましい。

- [0032] 混合物粒子に電流を供給するための加熱加圧型（例えば図2中のダイ30）の温度は、シリケート系化合物および炭素材料の種類や粒径などに応じて適宜選択することができるが、100℃未満では、シリケート系化合物と炭素材料との接合が不十分になる場合がある。また、800℃を超えると、炭素材料や加熱加圧型の還元によるシリケート系化合物の分解が生じる可能性がある。このため、加熱加圧工程における加熱温度は、100～800℃程度であるのが良く、150～700℃程度であるのがより好ましい。
- [0033] 加熱のために印加するパルス電流は、例えば、パルス幅2～3ms程度、周期3Hz～500Hz程度のパルス状ON-OFF直流電流を用いれば良い。電流値は加熱加圧型の材料および大きさに応じて適宜設定すれば良い。例えば、内径10mmのタングステンカーバイド製の加熱加圧型を用いる場合には電流値は300～1000A程度であるのが好ましく、内径20mmのものを用いる場合には500～3000A程度であるのが好ましい。電流印加時には、加熱加圧型の温度をモニターしながら電流値を増減し、温度を所定範囲に管理できるように電流値を制御するか、または、投入電気エネルギー量（Wh値）を制御すれば良い。通電焼結法における焼結時間については、混合物粒子の量や焼結温度によって異なるので一概には規定できないが、通常、上述した加熱温度の範囲に1～2分間程度保持すれば良い。
- [0034] 通電焼結法による加熱加圧工程後の混合物粒子（すなわち正極活物質）は、冷却後に加熱加圧型から取り出し、乳鉢等で軽く粉砕した後に、非水電解質二次電池用の正極活物質として用いるのが好ましい。なお、多量の混合物粒子を同時に通電焼結法による加熱加圧工程に供する場合には、大型の加熱加圧型を用い、上記の工程をスケールアップすれば良い。圧力、温度、電流値および加熱時間は、混合物粒子の量、加熱加圧の種類、加熱加圧の大きさに応じて適宜設定すれば良い。
- [0035] 上記の方法を用いて焼結することで、リチウムシリケート系化合物と炭素材料との密着性が向上する。また、混合物粒子に含まれる炭素材料と、この混合物粒子に隣接する他の混合物粒子に含まれる炭素材料と、が密着し、数

多くの導電パスを形成する。このため導電性に優れる正極活物質を得ることができる。

[0036] また上記の通電焼結法以外にホットプレス装置を用いた加熱加圧方法を適用することもできる。ホットプレス装置を用いた加熱加圧工程を行う場合には、加熱加圧時間は30分～30時間であるのが好ましい。加熱加圧工程における圧力は10～500MPaであるのが好ましく、20～50MPaであるのがより好ましい。

[0037] 上述した混合工程および加熱加圧工程により、本発明の正極活物質が得られる。この正極活物質の少なくとも一部は、混合物粒子が複数結合した二次粒子状をなす。このため、本発明の正極活物質は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による粒径分布において2つのピークを持つ。粒径の小さな方のピークが一次粒子（混合物粒子）のピークだと考えられ、粒径の大きな方のピークが二次粒子（混合物粒子の凝集体）のピークだと考えられる。複数の混合物粒子が凝集し二次粒子を形成することで、各混合物粒子に含まれる炭素材料により形成される導電パスの数が多くなり、これらの粒子で構成される正極活物質の導電性が向上する。また、二次粒子が形成されることで、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とが密着する。なお二次粒子が形成されると、混合物粒子の嵩密度（タップ密度）が高くなる。

[0038] 混合工程および加熱・加圧工程は、副反応の生じ難い雰囲気下で行うのが好ましく、具体的には、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス等の不活性雰囲気でおこなうのが良い。

[0039] 本発明の正極活物質は、リチウムシリケート系化合物と、炭素材料とを材料とする。リチウムシリケート系化合物とは、Li、Si、O、および2価の遷移金属元素を含む化合物である。2価の遷移金属元素としては、Mn、Fe、Coからなる群から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。本発明の正極活物質におけるリチウムシリケート系化合物は、例えば $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ や $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のように、Li、Si、O、および2価の遷移金属元素のみを含んでも良いが、他の元素を含んでも良い。また、2価の

遷移金属元素を2種以上含んでも良い。

[0040] 例えば、2価の遷移金属元素としてFeおよびMnを含むリチウムシリケート系化合物として、組成式： $Li_2Fe_{1-x}Mn_xSiO_4$ （式中xは、0、0.3、0.5、0.7および1の何れかである）で表されるケイ酸鉄リチウム系のリチウムマンガンシリケート系化合物が知られている。また、2価の遷移金属元素として鉄以外の元素とMnとを含むリチウムシリケート系化合物として、組成式： $Li_{2+a-b}A_bMn_{1-x}M_xSi_{1+\alpha}O_{4+c}$ （式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字については、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$ である）で表されるリチウムマンガンシリケート系化合物が知られている。本発明の正極活物質には、これらのリチウムマンガンシリケート系化合物を用いることもできる。

[0041] 炭素材料は特に限定しないが、非水電解質二次電池の電極に用いられる導電助剤と同様のものを用いるのが好ましい。例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、気相法炭素繊維（VGCF；Vapor Grown Carbon Fiber）等が好ましく用いられる。

[0042] リチウムシリケート系化合物に対する炭素材料の配合割合は特に限定しないが、リチウムシリケート系化合物100質量部に対して2～50質量部であるのが好ましく、5～30質量部であるのがより好ましい。上述したように、炭素材料の配合割合が過大であると、非水電解質二次電池の容量が低下し、体積エネルギー密度が低下する可能性がある。また、炭素材料の配合割合が過小であると、導電性を充分に向上できず、活物質利用率が充分に向上しない可能性がある。

[0043] <非水電解質二次電池用正極>

本発明の正極活物質は、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とを含み、非水電解質二次電池正極用活物質として有効に使用できる。この正極活物

質を含む正極は、通常の水電解質二次電池用正極と同様の構造にできる。

[0044] 例えば、上述した本発明の正極活物質に加えて、ポリフッ化ビニリデン (PVdF; Poly Vinylidene Di Fluoride)、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等のバインダー、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶媒を加えてペースト状として、これを集電体に塗布することによって正極を製作することができる。導電助剤は添加しても良いが、正極活物質に炭素材料が含まれているため添加しなくても良い。バインダーの使用量は、特に限定的ではないが、例えば、本発明の正極活物質100質量部に対して、5~20質量部とすることができる。また、その他の方法として、本発明の正極活物質と、上記のバインダー (必要に応じてさらに導電助剤等) を混合したものを、乳鉢やプレス機を用いて混練してフィルム状とし、これを集電体へプレス機で圧着する方法によっても正極を製造することもできる。

[0045] 集電体としては、特に限定はなく、従来から水電解質二次電池用正極に用いられる材料、たとえば、アルミ箔、アルミメッシュ、ステンレスメッシュ等を用いることができる。その他、カーボン不織布、カーボン織布等の炭素材料系集電体を用いても良い。

[0046] 本発明の正極活物質を用いた正極は、その形状、厚さなどについては特に限定的ではないが、たとえば、活物質を充填した後、圧縮することによって、厚さを10~200 μm 、より好ましくは20~100 μm とすることが好ましい。従って、使用する集電体の種類、構造等に応じて、圧縮後に上記した厚さとなるように、活物質の充填量を適宜決めれば良い。

[0047] <水電解質二次電池>

上記した正極活物質を含む正極を用いる水電解質二次電池は、公知の手法により製造することができる。例えば水電解質二次電池がリチウム二次電池やリチウムイオン二次電池であれば、正極材料として上記した正極を使用し、負極材料 (負極活物質) としてリチウムイオンを吸蔵および放出可能であってリチウムと合金化可能な元素および/またはリチウムと合金化可能

な元素を含む元素化合物を用いれば良い。或いは、公知の金属リチウム、黒鉛等の炭素系材料、チタン酸リチウム等の酸化物材料を使用しても良い。

[0048] リチウムと合金化反応可能な元素としては、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biの少なくとも1種が挙げられる。なかでも、珪素(Si)または錫(Sn)であるのが好ましい。リチウムと合金化反応可能な元素を含む元素化合物は、珪素化合物または錫化合物であることが好ましい。珪素化合物は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$)であるのが好ましい。錫化合物としては、例えば、スズ合金(Cu-Sn合金、Co-Sn合金等)、スズ合金(Cu-Sn合金、Co-Sn合金等)等が挙げられる。なかでも、負極活物質は、珪素(Si)を含むのが好ましく、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$)を含むのがより好ましい。珪素は理論容量が大きい一方で充放電時の体積変化が大きいため、 SiO_x とすることで体積変化を少なくすることができる。

[0049] このとき、電解液としては、公知のエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の非水系溶媒に過塩素酸リチウム、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ などのリチウム塩を $0.5 \text{ mol/L} \sim 1.7 \text{ mol/L}$ の濃度で溶解させた溶液を使用すれば良い。そして、その他の公知の電池構成要素を使用して、常法に従って電池を組立てれば良い。

[0050] 以上、本発明の正極活物質、非水電解質二次電池および正極活物質の製造方法の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0051] 以下、実施例を挙げて本発明の正極活物質、非水電解質二次電池および正極活物質の製造方法を具体的に説明する。

[0052] (実施例)

<正極活物質の製作>

[混合工程]

リチウムシリケート系化合物としての $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 100質量部と、炭素材料としてのAB10質量部とを、メカノフュージョン装置（ホソカワミクロン株式会社製）で混合し、混合物粒子を得た。このときの処理条件は、隙間（クリアランス）1mm、6000rpm、キャリアーガス（ N_2 ）流量0.220L/分、処理時間10分間であった。

[0053] [加熱加圧工程]

混合工程で得た混合物粒子を直径15mmのペレット状に成形した。このペレットをSPS装置（住友石炭鉱業株式会社〔現社名；SPSシンテックス株式会社〕製）を用いて加熱・加圧処理した。このときの処理条件は、処理温度700℃、処理時間5分間、圧力30MPa、通電電流480Aであった。なお、このとき昇温速度200℃/分で700℃まで加熱して、700℃で5分間保持した。この工程で、実施例の非水電解質二次電池用正極活物質を得た。

[0054] <リチウム二次電池の製作>

上記の工程で製造した正極活物質を用い、評価用のリチウム二次電池を製作した。

詳しくは、正極活物質：アセチレンブラック（AB）：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）=17.1：4.7：1（質量比）の混合物を混練した後フィルム状にして、アルミニウム製の集電体に圧着して電極を製作し、140℃で3時間真空乾燥したものを正極として用いた。負極としては、金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）：ジメチレンカーボネート（DMC）=1：1に LiPF_6 を溶解して1mol/Lとした溶液を用いた。

[0055] 上記の正極および負極を用いて、コイン電池を製作した。詳しくは、ドライルーム内で、セパレータ（Celgard社製Celgard2400、厚さ25 μm のポリプロピレン微孔質膜）と、ガラス不織布フィルタ（厚さ

440 μm 、ADVANTEC社製、GA100)と、を正極と負極との間に挟装して、電極体電池とした。この電極体電池を、ステンレス容器からなる電池ケース(CR2032型コイン電池用部材、宝泉株式会社製)に収容した。電池ケースには上記の電解液を注入した。電池ケースをカシメ機で密閉して、リチウム二次電池を得た。

[0056] (比較例)

比較例の正極活物質は、実施例の混合工程で得た混合物粒子であり、加熱加圧工程に供さなかったものである。比較例のリチウム二次電池は、正極活物質以外は実施例のリチウム二次電池と同じものである。

[0057] <正極活物質の分析>

[嵩密度測定試験]

実施例の正極活物質および比較例の正極活物質について、メスシリンダーを用いて嵩密度(タップ密度)を測定した。その際、実施例の正極活物質および比較例の正極活物質について、質量およびメスシリンダーを振動させる回数を等しくした。その結果、混合工程のみを行った比較例の正極活物質のタップ密度は0.48 g/cm^3 であったのに対し、混合工程と加熱加圧工程とを行った実施例の正極活物質のタップ密度は1.39 g/cm^3 と非常に大きかった(約2.9倍)。この結果から、加熱加圧工程により正極活物質の嵩密度を大きくできることがわかる。

[0058] [粒度分布測定試験]

実施例の正極活物質および比較例の正極活物質について、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により粒度分布(粒径分布および累積頻度)を測定した。装置としては日機装株式会社製のAEROTRAC SPR MODEL 7340を用いた。各試料につき3回ずつ粒度分布を測定した。実施例の正極活物質の粒度分布を表すグラフを図3~5に示す。比較例の正極活物質の粒度分布を表すグラフを図6~8に示す。なお、図中左側の縦軸は図中棒グラフの度数(%；横軸に示す粒径を持つ粒子が、それぞれどの程度存在するか)を表す。図中右側の縦軸は図中折れ線グラフの度数(%；横軸に示す

粒径を持つ粒子が存在する頻度の累積値であり、全体で100%となる)を表す。各正極活物質の累積頻度を表1に示す。

[0059] [表1]

	実施例			比較例		
	# 1	# 2	# 3	# 1	# 2	# 3
D10	0.90	0.98	1.12	0.72	0.73	0.73
D20	1.39	1.50	1.76	0.97	1.00	1.01
D30	1.92	2.05	2.46	1.21	1.28	1.29
D40	2.53	2.68	3.44	1.47	1.58	1.58
D50	3.45	3.60	5.69	1.73	1.87	1.87
D60	7.15	5.79	9.17	2.02	2.19	2.18
D70	11.18	9.37	12.10	2.34	2.56	2.54
D80	14.60	12.37	15.68	2.75	3.02	2.99
D90	19.42	16.29	21.82	3.32	3.68	3.65

[0060] 図6～8に示すように、比較例の正極活物質の粒径分布は、粒径1.5～5.5 μm の範囲に一つのみのピークを持つ単分散である。また、比較例の正極活物質の体積累積頻度D50は1.7～1.9 μm 程度であり、2.0～15 μm の範囲外であった。一方、実施例の正極活物質の粒径分布は、粒径1.5～5.5 μm の範囲と、粒径12～30 μm の範囲とにそれぞれ1つずつ、合計2つのピークを持つ多分散である。また、実施例の正極活物質の体積累積頻度D50は3.0～6.0 μm 程度であり、2.0～15 μm の範囲内であった。この結果から、粒径1.5～5.5 μm の範囲にあるピークが混合物粒子のピークであり、粒径12～30 μm の範囲にあるピークが加熱加圧工程により得られた2次粒子のピークであることが推測される。また、実施例の正極活物質においては、加熱加圧工程により混合物粒子が2次粒子を形成することで、D50が大きくなったと考えられる。

[0061] [表面観察試験]

実施例の正極活物質および比較例の正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) による表面観察を行った。実施例の正極活物質のSEM像を図9および10に示し、比較例の正極活物質のSEM像を図11および12に示す。なお

、図9および11の倍率は10000倍であり、図10および12の倍率は20000倍である。

[0062] 図9、10に示す実施例の正極活物質は、図11、12に示す比較例の正極活物質に比べて、粒子同士の凝集が多い。この結果からも、実施例の正極活物質が混合物粒子の凝集体、すなわち2次粒子を含むことがわかる。

[0063] [導電性評価試験]

実施例および比較例のリチウム二次電池について、充電後の内部抵抗（インピーダンス）を測定した。具体的には、電気化学測定装置（Solartron社製S11280B）を用いて、0.1Hz～20000Hz、交流10mVで測定した。測定結果を図13に示す。

[0064] 図13に示すように、実施例のリチウム二次電池は比較例のリチウム二次電池に比べて内部抵抗が小さい。具体的には、比較例のリチウム二次電池の内部抵抗は34.723Ωであったのに対し、実施例のリチウム二次電池の内部抵抗は27.62Ωであった。実施例のリチウム二次電池と比較例のリチウム二次電池との違いは正極活物質のみであるため、実施例の正極活物質は比較例の正極活物質に比べて導電性に優れるといえる。すなわちこの結果から、混合工程と加熱加圧工程とを行うことで、リチウムシリケート系化合物と炭素材料との密着性を向上させることができ、導電性に優れる正極活物質を製造できることがわかる。

[0065] [サイクル試験]

実施例および比較例のリチウム二次電池について30℃で繰り返し充放電を行った。各電池に、正極活物質の単位面積（1cm²）あたり0.05mAに相当する電流値で充放電を行った。その際の放電終止電圧は1.5V、充電終止電圧は4.5V（但し初回のみ4.8V）とした。実施例のリチウム二次電池の充放電曲線を図14に示し比較例のリチウム二次電池の充放電曲線を図15に示す。図14、15に示すように、実施例のリチウム二次電池は、比較例のリチウム二次電池に比べて充放電容量が大きい。実施例のリチウム二次電池と比較例のリチウム二次電池との違いは正極活物質のみである

ため、正極活物質の違いが充放電容量に影響していると考えられる。また、実施例のリチウムイオン二次電池は、比較例に比べて、初期充電時の平均電圧が低い。このため、実施例のリチウムイオン二次電池は、電解液への負荷を低減させる目的で充電電圧を下げた充放電を行う場合に有利になる。したがってこの結果から、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とに混合工程と加熱加圧工程とを施すことで、導電性に優れる正極活物質を製造でき、容量のさらに大きな非水電解質二次電池を製造できることがわかる。換言すると、リチウムシリケート系化合物と炭素材料とを材料とし、粒径分布において2つのピークを持つ本発明の正極活物質は、非水電解質二次電池用正極活物質として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム (L i)、ケイ素 (S i)、酸素 (O) および2価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素 (C) を含む炭素材料と、からなり、
- レーザー回折散乱式粒度分布測定法による粒径分布において2つのピークを持つことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記2価の遷移金属元素は鉄 (F e)、マンガン (M n)、コバルト (C o) から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] レーザー回折／散乱式粒度分布測定法による粒径分布において、 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下の範囲、および、 $12\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲にピークを持つ請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 嵩密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1～請求項3の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] レーザー回折／散乱式粒度分布測定法による体積累積頻度D50の値は $2.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である請求項1～請求項4の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一つに記載の正極活物質を正極に含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項7] 請求項6に記載の非水電解質二次電池を搭載していることを特徴とする車両。
- [請求項8] リチウム (L i)、ケイ素 (S i)、酸素 (O) および2価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素 (C) を含む炭素材料と、を $450\sim 16000\text{rpm}$ で1分～10時間混合する混合工程と、
- 該混合工程後の混合物を、 $500\sim 750^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 500\text{MPa}$ で1分～15時間加熱および加圧する加熱加圧工程と、を備えることを

特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 前記混合工程および／または前記加熱加圧工程は、不活性雰囲気でおこなう請求項8に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

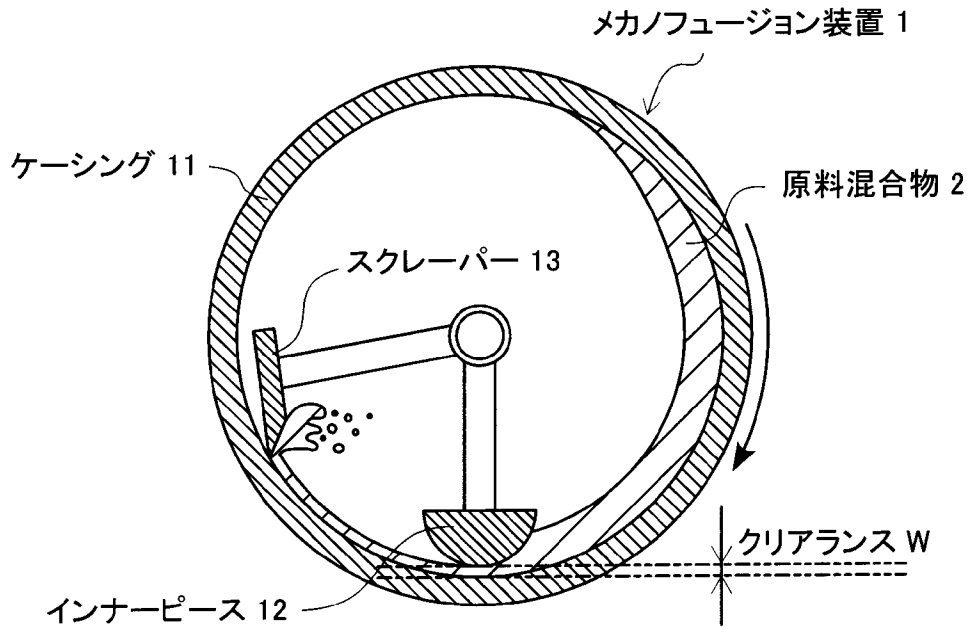
補正された請求の範囲
[2012年9月12日(12.09.2012)国際事務局受理]

- [請求項 1] リチウム (L i)、ケイ素 (S i)、酸素 (O) および 2 価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素 (C) を含む炭素材料と、からなり、
レーザー回折散乱式粒度分布測定法による粒径分布において 2 つのピークを持つことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 2] 前記 2 価の遷移金属元素は鉄 (F e)、マンガン (M n)、コバルト (C o) から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 3] レーザー回折／散乱式粒度分布測定法による粒径分布において、1. 5 μ m 以上 5. 5 μ m 以下の範囲、および、1 2 μ m 以上 3 0 μ m 以下の範囲にピークを持つ請求項 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 4] 嵩密度が 1. 0 g / c m³ 以上である請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 5] レーザー回折／散乱式粒度分布測定法による体積累積頻度 D 5 0 の値は 2. 0 μ m 以上 1 5 μ m 以下である請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 6] 請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載の正極活物質を正極に含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項 7] 請求項 6 に記載の非水電解質二次電池を搭載していることを特徴とする車両。
- [請求項 8] リチウム (L i)、ケイ素 (S i)、酸素 (O) および 2 価の遷移金属元素を含むリチウムシリケート系化合物と、炭素 (C) を含む炭素材料と、を 4 5 0 ~ 1 6 0 0 0 r p m で 1 分 ~ 1 0 時間混合する混合工程と、
該混合工程後の混合物を、5 0 0 ~ 7 5 0 °C、1 ~ 5 0 0 M P a で 1 分 ~ 1 5 時間加熱および加圧する加熱加圧工程と、を備えることを特徴

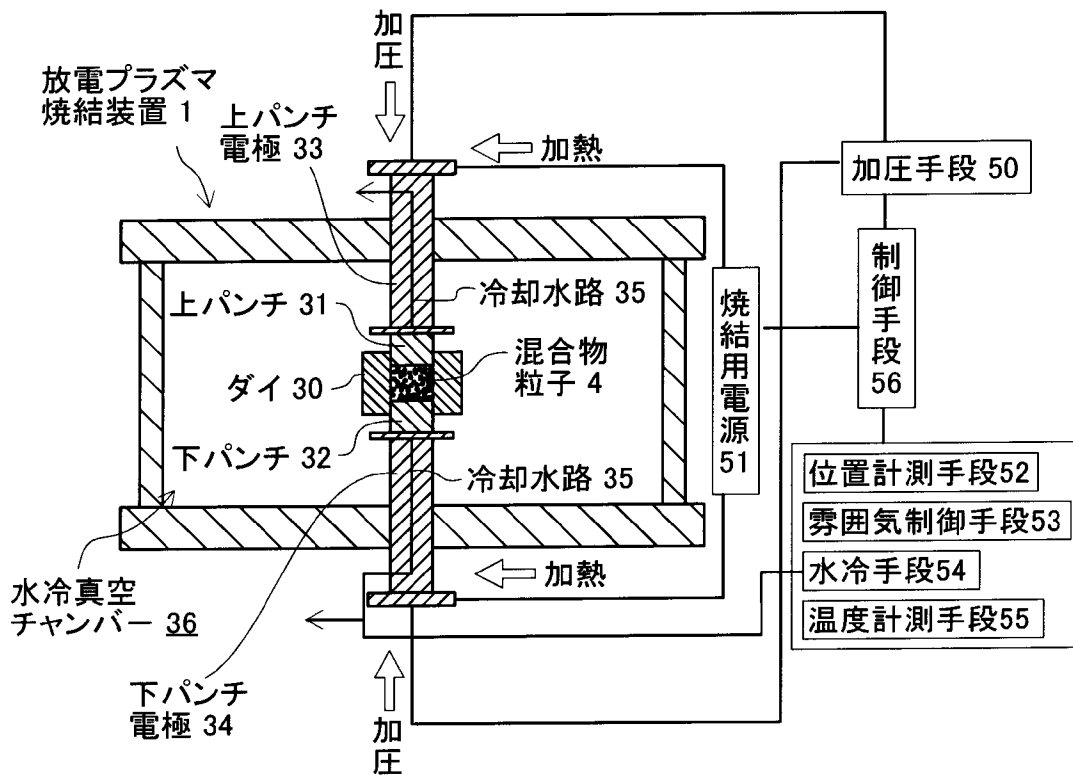
とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

- [請求項 9] 前記混合工程および／または前記加熱加圧工程は、不活性雰囲気でおこなう請求項 8 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項 10] (追加) 前記 2 つのピークは、一次粒子によるピーク、および、複数の一次粒子が一体化してなる二次粒子によるピークである請求項 1 ～請求項 5 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項 11] (追加) 前記混合工程は、圧縮力と剪断力とを加えることによって混合物を得る工程である請求項 8 または請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項 12] (追加) 前記混合工程においてメカノフュージョン処理を行う請求項 8、請求項 9 および請求項 11 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項 13] (追加) 請求項 8 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法で製造されてなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

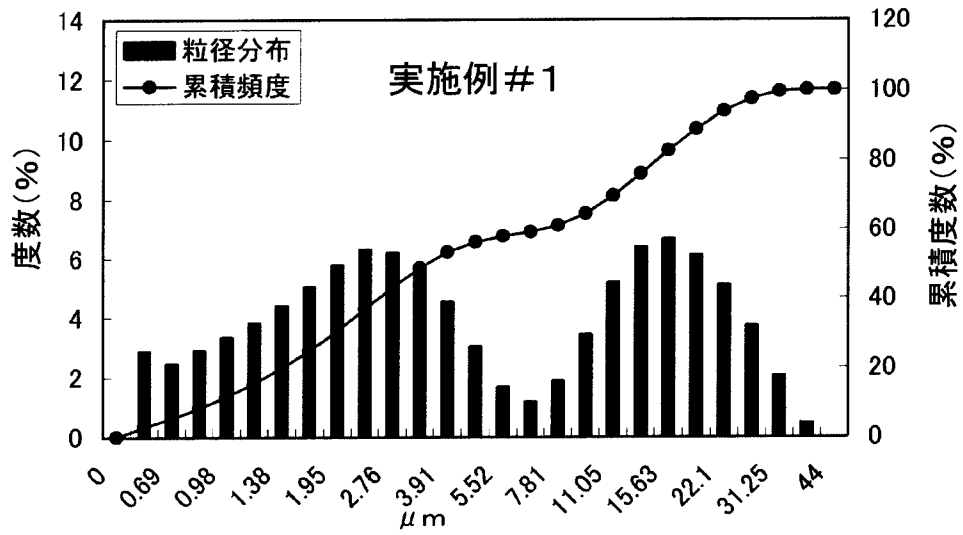
[図1]



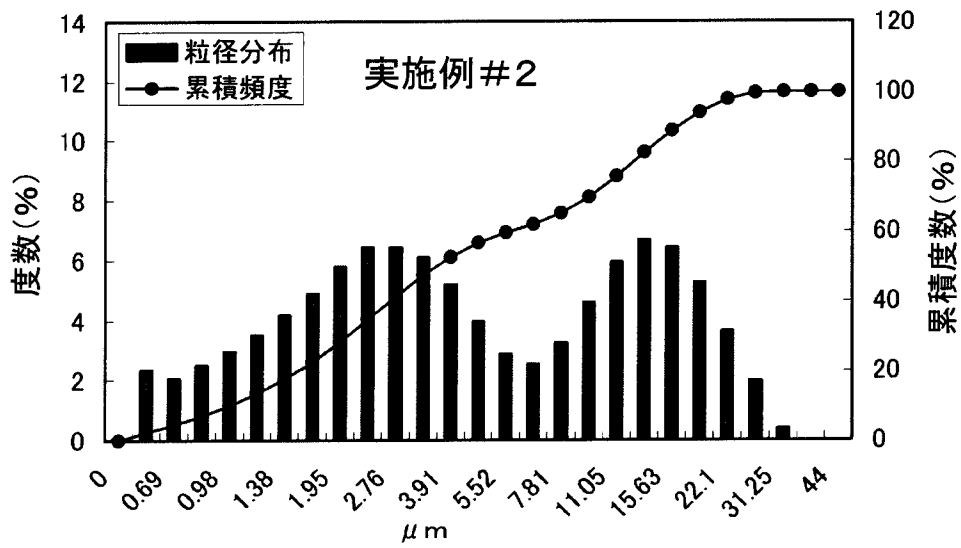
[図2]



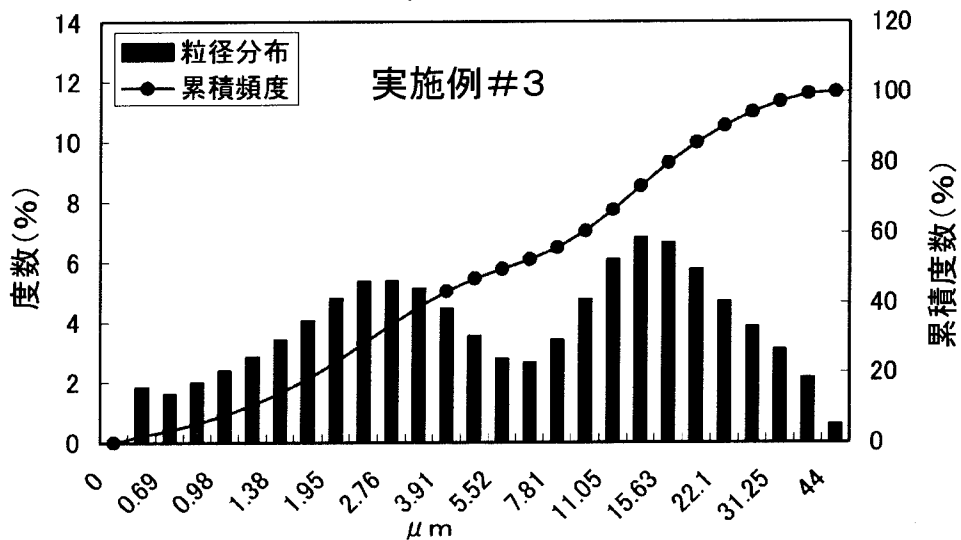
[図3]



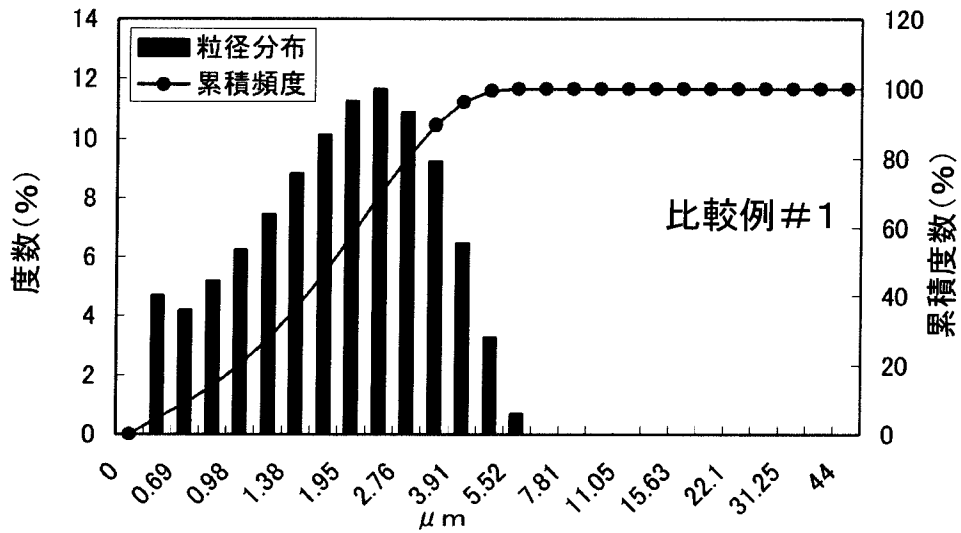
[図4]



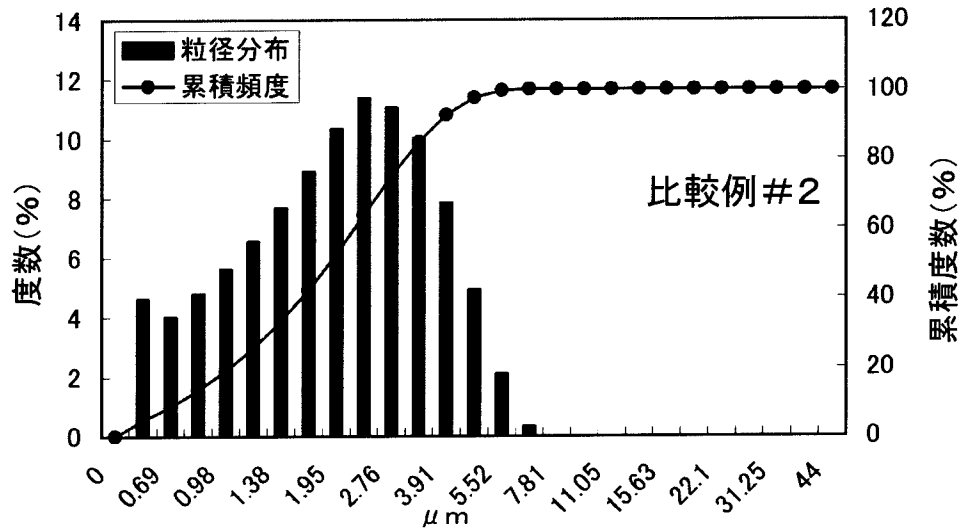
[図5]



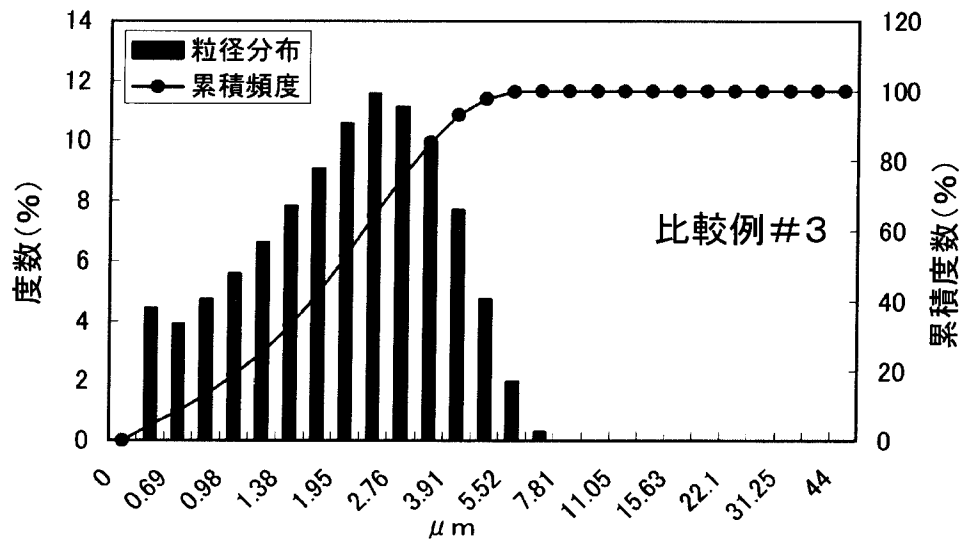
[図6]



[図7]

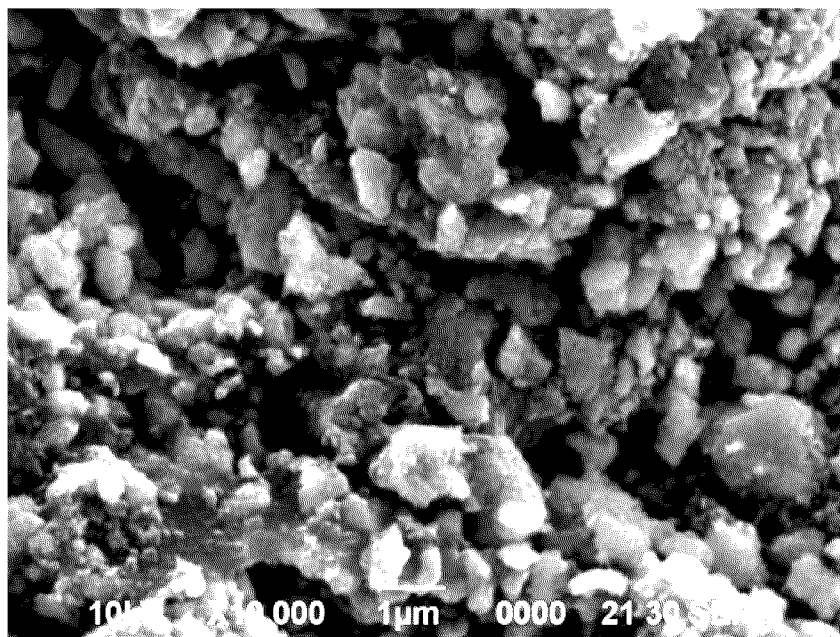


[図8]



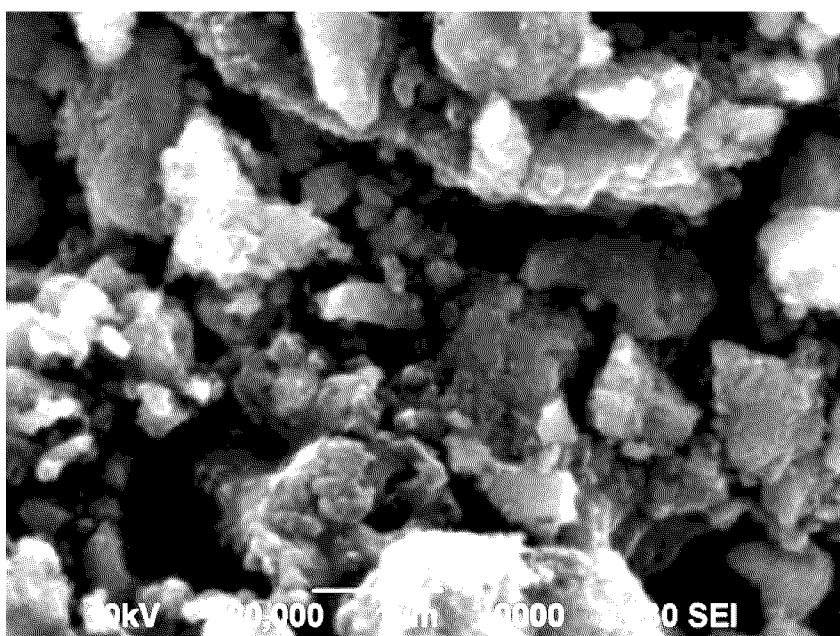
[図9]

メカノフュージョン10分+SPS700°C5分



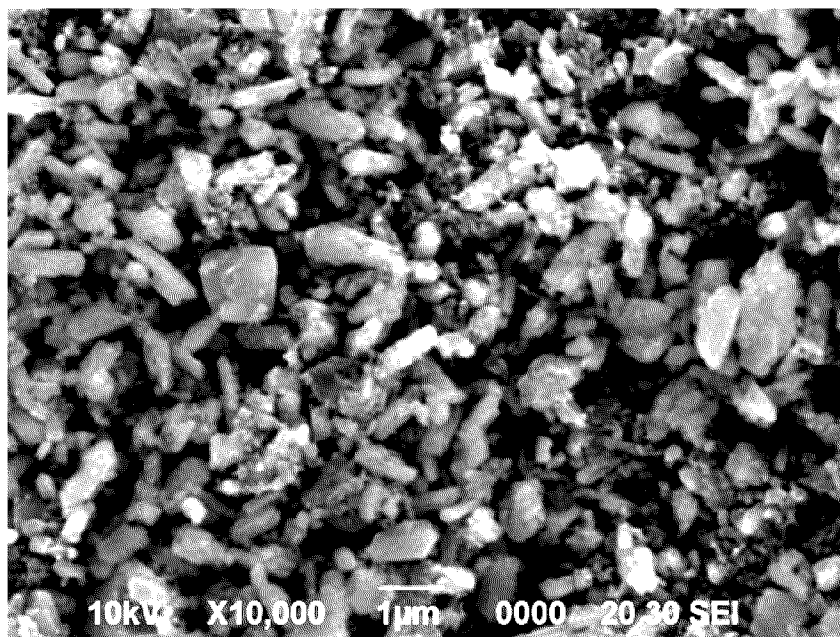
[図10]

メカノフュージョン10分+SPS700°C5分



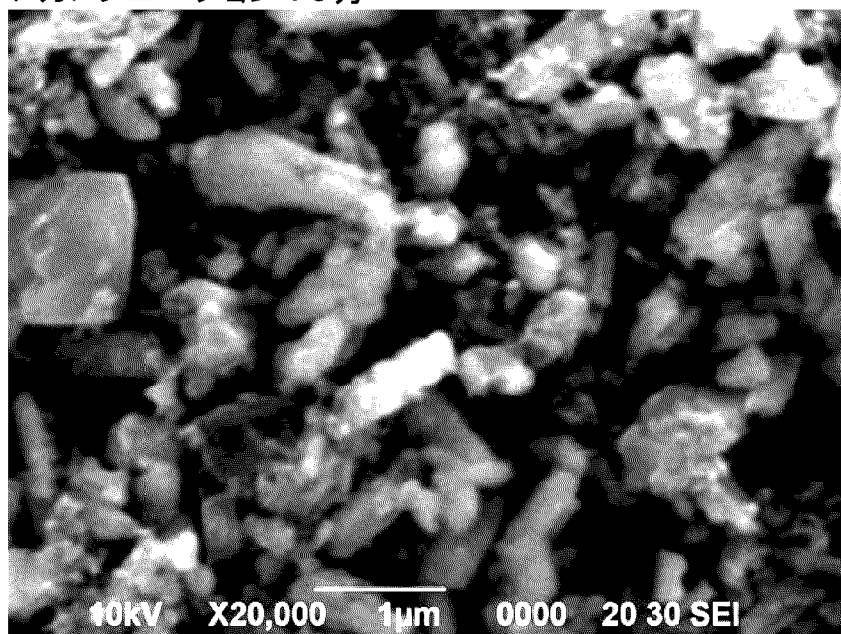
[図11]

メカノフュージョン10分

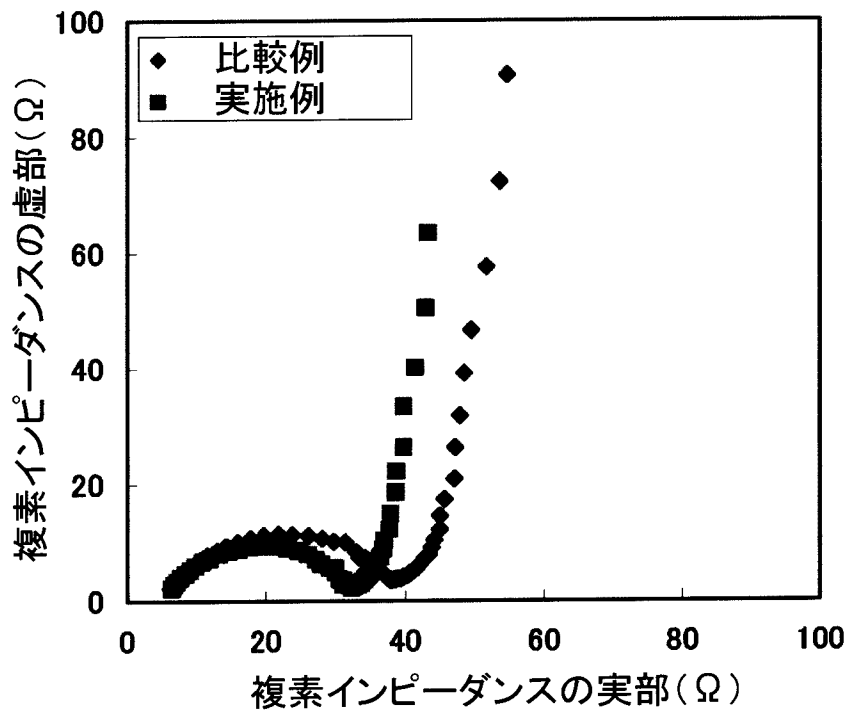


[図12]

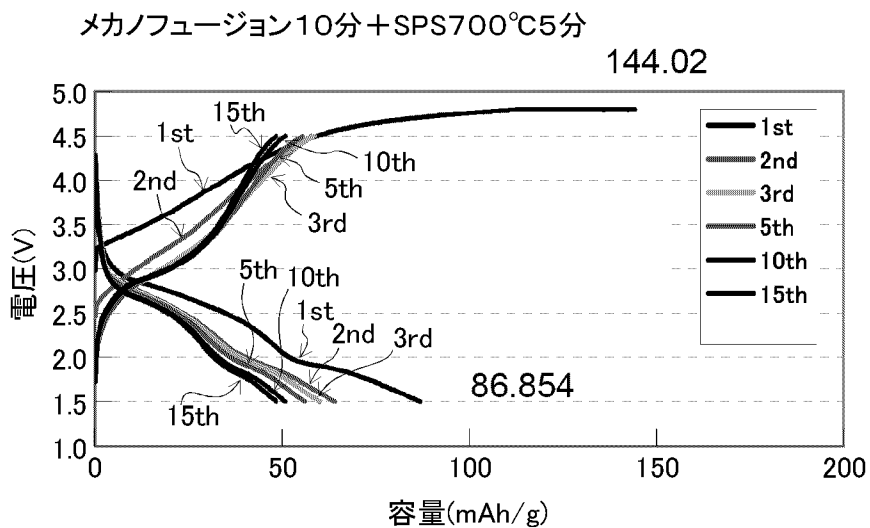
メカノフュージョン10分



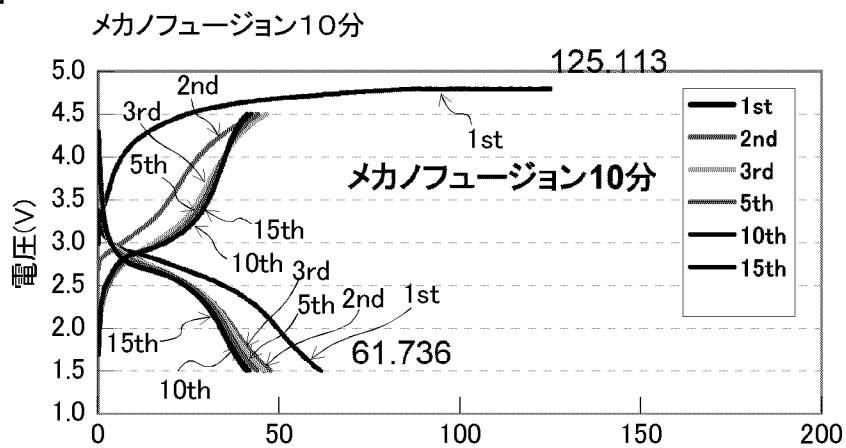
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001841

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y A	JP 2007-335325 A (Kyushu University, Sharp Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims 1 to 7; paragraphs [0031] to [0043] (Family: none)	1-7 8, 9
Y	JP 2008-218303 A (Kyushu University), 18 September 2008 (18.09.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0025] to [0031] (Family: none)	1-7
Y	JP 2008-293661 A (NEC Tokin Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1 to 3, 8; paragraphs [0039] to [0052] (Family: none)	1-7

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
11 June, 2012 (11.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Toyota Industries Corp.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims 1 to 29; paragraphs [0031] to [0066], [0069] to [0088] & EP 2394956 A1 & CN 102300811 A & KR 10-2011-0111433 A	1-7 8,9
Y	JP 2009-283354 A (Panasonic Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraphs [0006] to [0010] & US 2010/0209763 A1 & EP 2296207 A1 & WO 2009/141991 A1 & CN 101816083 A	1-7
Y	JP 2009-76402 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0008], [0009] (Family: none)	1-7

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, 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 (IPC))

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
Y A	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, 【請求項 1】 - 【請求項 7】 【0031】 - 【0043】 (ファミリーなし)	1 - 7 8, 9
Y	JP 2008-218303 A (国立大学法人九州大学) 2008. 09. 18, 【請求項 1】 - 【請求項 5】 【0025】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1 - 7

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

11. 06. 2012

国際調査報告の発送日

19. 06. 2012

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)

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9351

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
Y	JP 2008-293661 A (NECトーキン株式会社) 2008. 12. 04, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 【請求項 8】 【0039】 - 【0052】 (ファミリーなし)	1 - 7
Y A	WO 2010/089931 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社豊田自動織機) 2010. 08. 12, [請求項 1]-[請求項 2 9][0031]-[0066][0069]-[0088] & EP 2394956 A1 & CN 102300811 A & KR 10-2011-0111433 A	1 - 7 8, 9
Y	JP 2009-283354 A (パナソニック株式会社) 2009. 12. 03, 【0006】 - 【0010】 & US 2010/0209763 A1 & EP 2296207 A1 & WO 2009/141991 A1 & CN 101816083 A	1 - 7
Y	JP 2009-76402 A (住友電気工業株式会社) 2009. 04. 09, 【0008】 , 【0009】 (ファミリーなし)	1 - 7