

(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
2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/065117 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
C01B 31/04 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077435
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 9 日(09.10.2013)
- (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 2012-233003 2012 年 10 月 22 日(22.10.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 末木 俊次(SUEKI, Toshitsugu). 西島 主明(NISHIJIMA, Motoaki). 吉江 智寿(YOSHIE, Tomohisa).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

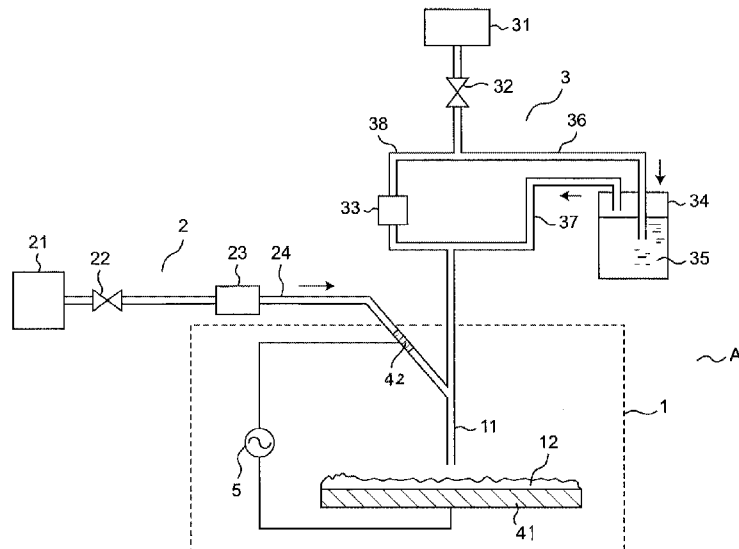
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING CARBON-COATED ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING SYSTEM TO BE USED THEREIN

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法およびそれに用いる製造装置



(57) Abstract: In this process for manufacturing a carbon-coated active material for a lithium secondary battery, an organic substance is decomposed with an inert gas plasma produced at an atmospheric pressure or a pressure falling in the vicinity thereof, and the carbon material thus formed is deposited on the surface of an electrode active material. The process makes it possible to minimize the specific surface area decrease of an active material.

(57) 要約: 本発明のリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で生成させた不活性ガスプラズマにより有機物を分解して炭素材料を生成せしめ、その炭素材料を電極活物質の表面に堆積させる。活物質の比表面積の低下を抑制することが可能となる。

WO 2014/065117 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法およびそれに用いる製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法およびそれに用いる製造装置に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が実用化されており、広く普及している。更に近年、リチウム二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用、あるいは太陽光発電システム用や夜間電力貯蔵用等の電力貯蔵用の大容量のデバイスとしても注目されている。そのため、安全性やコスト、寿命等の要求がより高くなっている。

[0003] 一般に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) に代表される層状遷移金属酸化物が用いられている。しかしながら、層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、 150°C 前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易く、当該酸素脱離により電池の熱暴走反応が起こり得る。従って、このような正極活物質を有する電池をポータブル電子機器に用いる場合、電池の発熱、発火等の事故が発生する恐れがある。

[0004] このため、構造が安定し異常時に酸素を放出せず、 LiCoO_2 より安全なオリビン型構造を有するリチウム含有複合酸化物、例えばリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) が期待されている。リン酸鉄リチウムは、地殻存在度が低いコバルトを含まないため、比較的安価であるという利点もある。また、リン酸鉄リチウムは、層状遷移金属酸化物よりも、構造的に安定であるという利点もある。

[0005] しかし、リン酸鉄リチウム自身は電子伝導性が低いため、活物質に用いた場合、十分に電流を取り出すことができないという問題がある。これに対し

、リン酸鉄リチウムに導電性を付与する方法として、リン酸鉄リチウム粒子の表面に炭素皮膜を形成する方法が検討されている。例えば、一次焼成によりリン酸鉄リチウム粒子を製造し、第2の焼成工程により、炭素前駆物質とリン酸鉄リチウム粒子の混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して、炭素被覆電極材料を製造する方法が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-210649号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の方法では、第2の焼成工程で、リン酸鉄リチウムの結晶構造の再配列が起こることにより比表面積が低下するという問題がある。比表面積の低下は、電解液との接触面積を減少させ、放電容量の低下をもたらす。

[0008] そこで、本発明は、活物質の比表面積の低下を抑制することの可能なリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法およびそれに用いる製造装置を提供することを目的とした。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべき鋭意検討した結果、大気圧または大気圧近傍の圧力下で生成させたプラズマを用いる、いわゆる常圧プラズマ法を用いることにより、有機物が分解して生成する炭素材料により、常温で正極活物質や負極活物質の表面を被覆することが可能なことを見出して本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明のリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で生成させた不活性ガスプラズマにより有機物を分解して炭素材料を生成せしめ、該炭素材料を電極活物質の表面に堆積させることを特徴とするものである。

[0010] また、本発明のリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造装置は、配設された 1 対の電極に高周波電源から電界を印加してプラズマを発生させるとともに、電極活物質が移動可能に配置されたプラズマ発生部と、該プラズマ発生部に不活性ガスからなるプラズマ生成ガスを供給するプラズマ生成ガス供給手段と、該プラズマ発生部に有機物を供給する有機物含有ガス供給手段とを有し、大気圧または大気圧近傍の圧力下で該プラズマ発生部に生成させた不活性ガスプラズマにより有機物を分解して炭素材料を生成せしめ、該炭素材料を該電極活物質の表面に堆積させることを特徴とするものである。

発明の効果

[0011] 本発明のリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法によれば、従来のように炭素前駆物質とリン酸鉄リチウム粒子の混合物を焼成することなく、常温で正極活物質や負極活物質の表面を炭素材料で被覆することができるので、活物質の比表面積の低下を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の製造装置の一例の構成を示す模式図である。

[図2]本発明の製造装置の別の例の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係るリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法およびそれに用いる製造装置の実施の形態について図面を参照して説明する。

[0014] 実施の形態 1.

図 1 は、本発明に係る製造方法に用いる製造装置 A の構成を示す模式図である。製造装置 A は、配設された 1 対の電極 4 1、4 2 に高周波電源 5 から電界を印加してプラズマを発生させるプラズマ発生部 1 と、該プラズマ発生部 1 に不活性ガスを含むプラズマ発生ガスを供給するプラズマ発生ガス供給手段 2 と、該プラズマ発生部に有機物を供給する有機物含有ガス供給手段 3 とを有している。

[0015] プラズマ発生部 1 は、電極活物質 1 2 を載置するステージを有しており、本実施の形態では、一方の電極である下部電極 4 1 がそのステージを兼ねて

いる。他方の電極は上部電極 4 2 としてプラズマ発生ガスのガス供給管 2 4 に取り付けられている。プラズマ発生ガス供給手段 2 からの不活性ガスと有機物含有ガス供給手段 3 からの有機物含有ガスはガス供給管 1 1 で混合されてプラズマ発生部 1 に供給され、高周波電源 5 から電界を印加することにより、大気圧下または大気圧近傍の圧力下で下部電極 4 1 と上部電極 4 2 との間に不活性ガスプラズマを発生させる。発生した不活性ガスプラズマは有機物を分解して炭素材料を生成させる。生成した炭素材料はガス供給管 1 1 から吹き出され、下部電極 4 1 の上に載置された電極活物質の表面に堆積し、電極活物質の表面は堆積した炭素材料により被覆される（以下、本発明によるプラズマを用いる炭素被覆をプラズマ処理ともいう。）。なお、製造装置 A では、プラズマ発生部 1 を密閉系とはしていないが、発生した不活性ガスプラズマはガス供給管 1 1 から電極活物質に向けて吹き出されて、いわゆるガスカーテンを形成しているので、空気が不活性ガスプラズマと電極活物質との接触領域に流入することはない。

[0016] プラズマ発生ガス供給手段 2 においては、プラズマ発生ガスボンベ 2 2 からのプラズマ発生ガスは、制御バルブ 2 2 によりオンオフ制御され、流量計 2 3 により流量を調整された後、ガス供給管 2 4 を介してプラズマ発生部 1 に供給される。プラズマ発生ガスの流量は、 $0.01 \sim 10.0 \text{ L/min}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ L/min}$ である。

[0017] 一方、有機物含有ガス供給手段 3 においては、キャリアガスボンベ 3 1 からのキャリアガスは、制御バルブ 3 2 によりオンオフ制御され、ガス供給管 3 6 と 3 8 に分流される。ガス供給管 3 6 を通ったキャリアガスは、有機物混合器 3 4 に導入され、有機物 3 5 と接触し、有機物を含むキャリアガスがガス供給管 3 7 を介してプラズマ発生部 1 に供給され、ガス供給管 1 1 で不活性ガスと混合される。キャリアガス中の有機物濃度は、キャリアガスの流量を変化させることにより調整することができる。キャリアガスの流量は、 $0.1 \sim 100 \text{ L/min}$ 、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ L/min}$ である。また、キャリアガスはガス供給管 3 6 と 3 8 に分流されているが、これに

より、流量計 33 によりガス供給管 36 のキャリアガス流量を制御し、有機物混合器 34 に供給されるキャリアガス流量を調整することで、ガス供給管 11 におけるキャリアガス流量を変化させることなく、キャリアガス内の有機物濃度を微調整することが可能となる。

[0018] 本発明のプラズマ処理では、大気圧下または大気圧近傍の圧力下で不活性ガスプラズマを発生させるが、大気圧近傍の圧力下とは、870～1050 hPa の圧力下を指す。

[0019] また、本発明のプラズマ処理に用いるプラズマ生成ガスは不活性ガスからなる。プラズマ生成ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、窒素およびそれらの混合ガスからなる群から選択された 1 種を用いることができる。好ましくはヘリウムである。大気圧下でもプラズマが生成し易いからである。

[0020] また、本発明のプラズマ処理に用いる有機物含有ガスに用いるキャリアガスには、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素およびそれらの混合ガスからなる群から選択された 1 種の不活性ガスをを用いることができる。好ましくはアルゴンまたは窒素である。その理由は、揮発した有機物との反応性が低く、プラズマ処理時に副反応が起こりにくく有機物を効率よく炭素化させることができるためである。

[0021] また、本発明のプラズマ処理に用いる有機物は、大気圧下または大気圧近傍の圧力下で不活性ガスプラズマによって分解され、炭素材料を生成するものであれば特に限定されないが、20℃における蒸気圧が0.1 kPa 以上、好ましくは1 kPa 以上である。具体例としては、メタン、エタン等のパラフィン系炭化水素や、エチレン等のオレフィン系炭化水素、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、アセトン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルおよび酢酸エチルを挙げることができる。酸素含有率が少なくプラズマにより効率的に炭化することができるからである。好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、ア

セトン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルおよびジエチルエーテル、より好ましくは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノールおよび *i* s o -プロパノール、さらに好ましくはメタノールである。

[0022] また、炭素被覆量は、不活性ガスプラズマの吹き付け時間、プラズマ生成ガスの流量、有機物含有ガスの流量等を変化させることにより調整することができ、電極活物質に対して、0.1～10.0重量%、好ましくは1.0～5.0重量%である。0.1重量%より少ないと、電極活物質の導電性が向上せず、10.0重量%より多いと、電極活物質へのリチウムイオンの挿入・脱離が阻害され容量が低下するからである。なお、本発明では、炭素被覆量は、炭素硫黄分析装置（H O R I B A 社製 E M I A - 3 2 0 V 2）を用いて測定を行った。

[0023] また、本発明のプラズマ処理では、アーク放電の発生を防ぐため、一对の電極の少なくとも一方の電極の他方の電極との対向面には、該対向面に密着して固体誘電体を設ける必要がある。固体誘電体には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム等の金属酸化物を用いることができる。電極には、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス等の合金を用いることができるが、好ましくは銅である。電極の形状については、板状、箔状、メッシュ、ワイヤ等、取り付けるプラズマ発生部の形態に応じて選択することができる。製造装置Aでは、上部電極に銅箔を用い、その銅箔をガラス製のガス供給管に巻き付けた例を示している。

[0024] また、本発明のプラズマ処理では、印加電圧2～10kVかつ周波数は1～100kHzで発生させたプラズマであることが好ましい。

[0025] また、本発明のプラズマ処理では、ステージを兼ねる下部電極を、プラズマの発生領域（あるいはガス供給管11の吹き出し口）に対して相対移動させることができる。例えば、ステージを水平方向に所望の速度で前進および後退させてもよく、あるいは水平方向に回転させてもよい。ステージを移動させることにより、電極活物質全体に繰り返して炭素材料を堆積させること

が可能となる。あるいは、ステージを下部電極と別体として、ステージをベルトコンベア式に水平方向に移動させることもできる。これにより、連続的に電極活物質に炭素材料を堆積させることができるので、炭素材料で被覆された電極活物質を大量に製造することが可能となる。また、電極活物質の表面により均一に炭素材料を堆積させるために、ステージを振動させてもよい。

[0026] (正極活物質)

本発明に用いる正極活物質は、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池に使用されているものであれば特に限定することなく用いることができる。そのような正極活物質としてはリチウム含有複合金属酸化物を挙げることができ、具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 を挙げることができる。好ましくは、 LiFePO_4 （リン酸鉄リチウム）である。安全性が高く、低コストであるからである。なお、リン酸鉄リチウムには、鉄サイトとリンサイトを異種元素で置換した化合物も含まれる。鉄サイトの置換元素としては、 Zr 、 Sn 、 Y および Al からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を挙げることができ、またリンサイトの置換元素としては Si を挙げることができる。

[0027] (正極活物質の製造方法)

リチウム含有金属酸化物は、原料として、各元素の炭酸塩、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等の組合せを用いることにより製造できる。製造方法としては、焼成法、固相法、ゾルゲル法、熔融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱合成法、噴霧熱分解法等の方法を用いることができる。

[0028] 以下、リン酸鉄リチウムの場合について説明する。リン酸鉄リチウムの場合、原料物質となるリチウム源、鉄源およびリン源、必要に応じて置換元素としてのジルコニウム源および／またはケイ素源を用いる。

[0029] (リチウム源)

リチウム源となる物質には、リチウムの無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。具体的には、無機塩としては、弱酸との塩（以下、弱酸塩という。）である炭酸リチウム (Li_2CO_3)、強酸との塩（以下、強酸塩という。）である硝酸リチウム (LiNO_3)、塩化リチウム (LiCl) を挙げることができる。また、有機塩としては、弱酸塩である、酢酸リチウム (CH_3COOLi)、シュウ酸リチウム (COOLi)₂ を挙げることができる。また、金属アルコキシドとしては、リチウムメトキシド (LiOCH_3)、リチウムエトキシド (LiOC_2H_5)、リチウム-*n*-プロポキシド ($\text{LiO}-n-\text{C}_3\text{H}_7$)、リチウム-*i*-プロポキシド ($\text{LiO}-i-\text{C}_3\text{H}_7$)、リチウム-*n*-ブトキシド ($\text{LiO}-n-\text{C}_4\text{H}_9$)、リチウム-*t*-ブトキシド ($\text{LiO}-t-\text{C}_4\text{H}_9$)、リチウム-*sec*-ブトキシド ($\text{LiO}-sec-\text{C}_4\text{H}_9$) 等を挙げることができる。無機塩および有機塩については、水和物であってもよい。酢酸リチウムまたは硝酸リチウムが好ましい。

[0030] (鉄源)

鉄源となる物質には、鉄の無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。鉄源としては、無機塩として、弱酸塩である炭酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$)、強酸塩である硝酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、塩化鉄 (II) (FeCl_2) および塩化鉄 (III) (FeCl_3) を挙げることができる。また、有機塩としては、弱酸塩である、シュウ酸鉄 (II) (FeC_2O_4)、シュウ酸鉄 (III) ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)、酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) および酢酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) を挙げることができる。これらの中でも、シュウ酸鉄 (II) (FeC_2O_4) の水和物が好ましい。

[0031] (ジルコニウム源)

ジルコニウム源となる物質には、ジルコニウムの無機塩、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。ジルコニウム源としては、無機塩として、ジルコニウムハロゲン化物である塩化ジルコニ

ウム ($ZrCl_4$)、臭化ジルコニウム ($ZrBr_4$)、ヨウ化ジルコニウム (ZrI_4)、オキシジルコニウム塩である、オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2$)、オキシ硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$) を挙げることができる。また、金属アルコキシドとしては、ジルコニウムメトキシド ($Zr(OC_2H_5)_4$)、ジルコニウムエトキシド ($Zr(OC_2H_5)_4$)、ジルコニウム-*n*-プロポキシド ($Zr(O-n-C_3H_7)_4$)、ジルコニウム-*i*-プロポキシド ($Zr(O-i-C_3H_7)_4$)、ジルコニウム-*n*-ブトキシド ($Zr(O-n-C_4H_9)_4$)、ジルコニウム-*t*-ブトキシド ($Zr(O-t-C_4H_9)_4$)、ジルコニウム-*sec*-ブトキシド ($Zr(O-t-C_4H_9)_4$) 等を挙げることができる。好ましくはジルコニウムハロゲン化物、その中でも塩化ジルコニウムが好ましい。

[0032] (リン源)

リン源となる物質には、リン酸 (H_3PO_4)、リン酸水素アンモニウム ($(NH_4)_2HPO_4$)、リン酸二水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$) 等を挙げることができる。これらの中でも、リン酸水素アンモニウムが好ましい。

[0033] (シリコン源)

シリコン源となる物質には、シリコンの金属アルコキシドを用いることができる。具体例としては、テトラエトキシシラン ($Si(OC_2H_5)_4$)、テトラメトキシシラン ($Si(OC_2H_5)_4$)、メチルトリエトキシシラン ($CH_3Si(OC_2H_5)_3$)、メチルトリメトキシシラン ($CH_3Si(OC_2H_5)_3$)、エチルメトキシシラン ($C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$)、エチルトリエトキシシラン ($C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$) 等の種々のシリコンアルコキシドを挙げることができる。これらの中でも、テトラエトキシシランあるいはテトラメトキシシランが好ましい。

[0034] これらの原料を用い、固相法、ゾルゲル法、溶融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱合成法等により、前駆体を調製する。

[0035] 前駆体の焼成は、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $1 \sim 24$ 時間を行って行う。焼成時の雰囲気は、不活性雰囲気（アルゴン、窒素、真空等の雰囲気）

）又は還元性雰囲気（水素含有不活性ガス、一酸化炭素等の雰囲気）を用いることができる。均一に焼成を行うため、混合粉を攪拌してもよく、焼成時に NO_x や SO_x 、塩素などの有毒なガスが発生する場合は、除去装置を設けてもよい。

[0036] また、得られたリン酸鉄リチウムは、必要に応じて、粉碎工程及び／又は分級工程に付すことで、所望の粒径に調製してもよい。

[0037] （負極活物質）

負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの堆積／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカ状、球状、粉碎粒子状等）の天然黒鉛もしくは人造黒鉛である。人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛を挙げることができる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるため好ましい。

[0038] また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいため好ましい。

[0039] 上記の正極活物質や負極活物質に対して本発明の製造方法を適用して製造した炭素被覆活物質は、以下に記載するように、正極または負極に、および二次電池に用いることができる。

[0040] （正極の製造方法）

正極は、公知の方法を用いて作製することができる。例えば、炭素被覆正極活物質と導電材とバインダーとを有機溶剤を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体に塗布することによって作製できる。なお、得られた炭素被覆正極活物質が十分に高い導電性を有する場合には、導電材は必ずしも添加する必要はない。

- [0041] バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、スチレンーブタジエンゴム等を用いることができる。必要に応じてカルボキシメチルセルロース等の増粘材を使用することもできる。
- [0042] 導電材としては、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等を用いることができる。
- [0043] 集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、孔開きの板、箔等を用いることができる。
- [0044] 有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。バインダーに水溶性のものを使用する場合は溶媒として水を用いることもできる。
- [0045] 正極の厚さは、0.01～20mm程度が好ましい。厚すぎると導電性が低下し、薄すぎると単位面積当たりの容量が低下するので好ましくない。なお、塗布並びに乾燥によって得られた正極は、活物質の充填密度を高めるためローラープレス等により圧密してもよい。
- [0046] また、集電体の単位面積当りに存在する炭素被覆正極活物質の量は30mg/cm²以上、好ましくは30mg/cm²～60mg/cm²である。30mg/cm²より少ないとヒビ割れが発生し易くなり好ましくない。
- [0047] （負極の製造方法）
- 負極は公知の方法により作製できる。例えば、炭素被覆負極活物質とバインダーと導電材とを混合し、得られた混合粉末をシート状に成形し、得られた成形体を集電体、例えばステンレスまたは銅製のメッシュ状集電体に圧着

して作製できる。また、正極の場合と同様に水スラリーを用いて作製することができ、その場合、少なくとも、負極活物質と導電材とバインダーを水を用いて混練分散してスラリーを得、該スラリーを集電体に塗布することによって作製できる。必要に応じて、導電材を添加してもよい。

[0048] (非水電解質)

非水電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。

[0049] 有機電解液を構成する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0050] また、PC、EC及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は高沸点溶媒であるため、GBLと混合する溶媒として好適である。

[0051] 有機電解液を構成する電解質塩としては、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、トリフルオロ酢酸リチウム（ LiCF_3COO ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）等のリチウム塩を挙げることができ、これらの1種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、 $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ が好適である。

[0052] (セパレータ)

セパレータとしては、多孔質材料や不織布等の公知の材料を用いることができる。セパレータの材質としては、電解液中の有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラス繊維等を挙げることができる。

[0053] （他の部材）

電池容器のような他の部材についても公知の各種材料を使用でき、特に制限はない。

[0054] （二次電池の製造方法）

二次電池は、例えば、正極と負極と、それらの間に挟まれたセパレータとからなる積層体を備えている。積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取って巻回体としてもよい。

[0055] 積層体は、その1つ又は複数が電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後に、正極、負極及びセパレータを外気より遮断するために電池容器を密封する。

[0056] 密封の方法は、円筒電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、電池容器と蓋とをかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取り付け、溶接を行う方法を使用できる。これらの方法以外に、結着剤で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。有機電解液を用いる場合、その開口部から有機電解液を注入し、その後でその開口部を封止する。封止の前に通電し発生したガスを取り除いてもよい。

[0057] 本実施の形態によれば、従来のように炭素前駆物質とリン酸鉄リチウム粒子の混合物を焼成することなく、常温で正極活物質や負極活物質の表面を炭素材料で被覆することができるので、活物質の比表面積の低下を抑制するこ

とが可能となる。これにより、二次電池の正極または／または負極に用いた場合には放電容量をさらに向上させることが可能となる。

[0058] 実施の形態 2.

図 2 は、本発明に係る製造方法に用いる製造装置 B の構成を示す模式図である。プラズマ発生部が、流動床型の反応容器を有している以外は、実施の形態 1 の製造装置 A と同様の構成を有している。

[0059] 製造装置 B では、プラズマ発生部 1 が、ガス導入口 1 4 とガス排出口 1 5、1 5 を有する反応容器 1 3 を有している。反応容器 1 3 の内部の上面には、上部電極 4 4 が取り付けられ、他方の電極は下部電極 4 3 としてプラズマ発生ガスのガス供給管 2 4 に取り付けられている。また、反応容器 1 3 の内部は逆円錐形の傾斜面を有しており、電極活物質 1 2 はガス導入口 1 4 を覆う状態をとっている。ガス導入口 1 4 には、ガス供給管 1 1 が接続されており、プラズマ生成ガスと有機物含有ガスとの混合ガスをガス導入口 1 4 から上向きに噴出させて電極活物質を流動化させる。過剰の混合ガスはガス排出口 1 5、1 5 から排気される。高周波電源 5 から電界を印加すると、大気圧下または大気圧近傍の圧力下で下部電極 4 3 と上部電極 4 4 との間に不活性ガスプラズマが発生する。発生した不活性ガスプラズマは有機物を分解して炭素材料を生成させる。生成した炭素材料は流動化した電極活物質の表面に堆積し、電極活物質の表面は堆積した炭素材料により被覆される。

[0060] 本実施の形態によれば、実施の形態 1 と同様の効果が得られるだけでなく、流動状態の電極活物質に炭素材料を堆積させることができるので、より短い時間で電極活物質の表面を炭素材料で被覆できるとともに、より均一の炭素材料で被覆することが可能となる。これにより、製造コストの低減が図れるとともに、二次電池の正極または／または負極に用いた場合には放電容量をより一層向上させることが可能となる。

実施例

[0061] 実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0062] 実施例 1.

電極活物質には正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用い、図 1 の製造装置 A を用いて炭素被覆を行った。

[0063] (リン酸鉄リチウムの合成)

リン酸鉄リチウムは、固相法を用い、以下の手順で合成した。

Li 源である酢酸リチウムを 10 g として、鉄源として $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を、それぞれモル比で $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 1 : 1$ となるように秤量して出発原料とした。出発原料と 10 mm ϕ のジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置 (G o k i n P l a n e t a r i n g 社製) を用い、回転数は 400 rpm で 1 時間混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で 12 時間焼成し、正極活物質を得た。

[0064] (プラズマ処理)

図 1 の製造装置 A を用いてリン酸鉄リチウムの炭素被覆を行った。

製造装置 A において、ステージを下部電極と別体として、ステージをベルトコンベア式に水平方向に移動可能なものを用いた。ベルトコンベア式ステージの上にリン酸鉄リチウムを 10 g / m² 程度に分散させ、ベルトを 1 cm / 分の速度で前進と後進を繰り返し、不活性ガスプラズマの吹き出し口の下を一定時間移動させて、炭素被覆されたリン酸鉄リチウム (以下、炭素被覆リン酸鉄リチウムという。) を得た。炭素被覆量は、3.2 重量%であった。

[0065] プラズマ処理の条件は以下の通りである。

有機物 : メタノール (流量 0.3 L / 分)

キャリアガス : アルゴン (流量 5.6 L / 分)

プラズマ生成ガス : ヘリウム (0.1 L / 分)

ガス供給管の吹き出し口と試料 (電極活物質) との距離 : 1 cm

印加電圧 : 6.5 kV

周波数 : 5 kHz

なお、メタノールの供給速度は、事前にメタノール供給速度と炭素被覆量の検量線を求め、プラズマ処理を1時間行ったときの炭素被覆の増加量が1 wt %前後となるように決定した。

[0066] (単セルによる容量評価)

正極活物質として、炭素被覆したリン酸鉄リチウムを1 g秤量しメノウ乳鉢にて粉碎し、これに導電剤として10重量%のアセチレンブラックと、結着剤として10重量%のポリテトラフルオロエチレン粉末とを混合した。この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに溶解してスラリー状にし、これを厚さ20 μm のアルミニウム箔の片面にドクターブレード法で塗布した。塗布量としては約5 mg / cm^2 となるようにした。この塗膜を乾燥した後に、プレスを行って正極を作製した。

[0067] 上記の正極と、対極および参照極として金属リチウムを用いて3極式の単セルを構成し、50 mlのサンプル瓶に電解液1 mol / Lの LiPF_6 / (EC + DEC) (体積比1 : 2)を充填し、単セルを作製した。

[0068] 単セルの充放電は25℃で行った。充電は、電流量は理論容量に対して0.1 Cとし、それぞれのセル電位が充電カットオフ電圧に到達した時点より、電圧を一定にし、電流を0.01 C電流に減少させ、充電を終了させた。放電に関しては、充電終了後0.1 C電流で放電を行い電池の電位がカットオフ電圧に到達した時点で放電を終了した。カットオフ電圧は、2.0 Vとした。初期効率、電解液に浸漬後の初めての充電及び放電を行った際の放電容量を充電容量Bで割りパーセンテージで評価して求めた。結果を表1に示す。

[0069] (導電性評価)

炭素被覆したリン酸鉄リチウムの導電性は、以下の方法で評価した。

理論容量の50%まで正極から Li イオンを脱離させ平衡に達した電位を基準電位として、交流インピーダンスアナライザを用いて基準電位に対して $\pm 10\text{ mV}$ で電位振幅させ、周波数50 mHz ~ 10 kHz範囲でインピーダンス測定を行った。これにより得られた実部インピーダンスと虚部インピ

ーダンスから Cole-Cole Plots の高周波の実部切片を求め、このときの値を内部抵抗とした。結果を表 1 に示す。

[0070] 実施例 2.

電極活物質には負極活物質として天然黒鉛（日立化成社製）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりプラズマ処理を行い炭素被覆された天然黒鉛（以下、炭素被覆天然黒鉛という。）を得た。なお、炭素硫黄分析装置（HORIBA 社製 EMI A-320V2）はサンプル中の炭素成分を酸化させ二酸化炭素の吸着量を検出するため、本試料の炭素被覆量は測定できなかった。

[0071] （単セルによる容量評価）

負極活物質として、炭素被覆天然黒鉛を 1 g 秤量しメノウ乳鉢にて粉碎し、これに導電剤として 10 重量%のアセチレンブラックと、結着剤として 10 重量%のポリテトラフルオロエチレン粉末とを混合した。この混合物を N-メチル-2-ピロリドンに溶解してスラリー状にし、これを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の片面にドクターブレード法で塗布した。塗布量としては約 $5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした。この塗膜を乾燥した後に、プレスを行って負極を作製した。

[0072] 上記の負極と、対極および参照極として金属リチウムを用いて 3 極式のセルを構成し、50 ml のサンプル瓶を用いて電解液 $1\ \text{mol/L}$ の LiPF_6 / (EC + DEC)（体積比 1 : 2）を充填し、単セルを作製した。

[0073] 単セルの充放電は、 25°C で行った。充電は、電流量は理論容量に対して $0.1\ \text{C}$ とし、それぞれのセル電位が充電カットオフ電圧に到達した時点より、電圧を一定にし、電流を $0.01\ \text{C}$ 電流に減少させ、充電を終了させた。放電は、充電終了後 $0.1\ \text{C}$ 電流で放電を行い電池の電位がカットオフ電圧に到達した時点で放電を終了した。カットオフ電圧は、 $2.0\ \text{V}$ とした。初期効率は、電解液に浸漬後の初めての充電及び放電を行った際の放電容量を充電容量 B で割りパーセンテージで評価して求めた。結果を表 1 に示す。

[0074] 実施例 3.

正極活物質に水熱合成で合成したリン酸鉄リチウムを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でプラズマ処理、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0075] (リン酸鉄リチウムの合成)

1 mol/L の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液と、1 mol/L の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と、 H_3PO_4 とをモル比が $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 3.0 : 1.0 : 1.0$ になるように混合し、微粒子化促進剤としてポリエチレングルコールを LiFePO_4 用原材料液の $1/3$ の体積になるように加えた。さらに界面活性剤としてアセトン LiFePO_4 用原材料液と同体積になるように加えて 24 時間攪拌混合した。得られた混合物を耐圧容器に入れて 200°C で 4 時間水熱合成を行い LiFePO_4 を得た。

[0076] 比較例 1.

リン酸鉄リチウムに対してプラズマ処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0077] 比較例 2.

天然黒鉛に対してプラズマ処理を行わなかった以外は、実施例 2 と同様の方法により、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0078] 比較例 3.

炭素被覆リン酸鉄リチウムとして、実施例 1 で合成したリン酸鉄リチウムに対して炭素源を混合して熱処理（以下、熱処理炭素被覆という。）を行って得たものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0079] (熱処理炭素被覆)

炭素源にはスクロースを用いた。実施例 1 で合成したリン酸鉄リチウム 1 g に対して、水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対してスクロースに含まれる炭素量が 10 重量%となるように添加し、乾燥後、

乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で12時間焼成して、熱処理により炭素被覆されたリン酸鉄リチウムを得た。

[0080] 比較例4.

炭素被覆天然黒鉛として、実施例2で用いた天然黒鉛に対して炭素源を混合して熱処理を行って得たものを用いた以外は、実施例2と同様の方法により、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表1に示す。

[0081] 比較例5.

炭素被覆リン酸鉄リチウムとして、実施例3で合成したリン酸鉄リチウムに対して炭素源を混合して熱処理（以下、熱処理炭素被覆という。）を行って得たものを用いた以外は、実施例1と同様の方法により、導電性評価および単セルによる容量評価を行った。結果を表1に示す。

[0082] （熱処理炭素被覆）

炭素源にはスクロースを用いた。実施例3で合成したリン酸鉄リチウム1gに対して、水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対してスクロースに含まれる炭素量が10重量%となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で12時間焼成して、熱処理により炭素被覆されたリン酸鉄リチウムを得た。

[0083] [表1]

	比表面積 (m^2/g)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	炭素被覆率 (重量%)	0.1C放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例1	12.2	650	3.2	143.8	98.6
実施例2	—	—	—	358.3	88.4
実施例3	21.1	432	3.3	163.2	98.8
比較例1	—	—	0	32.1	68.3
比較例2	—	—	—	360.1	86.5
比較例3	9.7	811	3.3	128.9	69.8
比較例4	—	—	—	342.2	82.5
比較例5	10.2	712	3.2	142.3	98.1

[0084] （結果）

本発明の方法で製造した炭素被覆リン酸鉄リチウムは、固相法で合成したリン酸鉄リチウムを用いた場合（実施例1）でも水熱合成法で合成したリン酸鉄リチウムを用いた場合（実施例3）でも、熱処理による炭素被覆リン酸

鉄リチウム（比較例３と比較例５）に比べ、大きな比表面を有しており、従来の熱処理による炭素被覆の方法に比べ、正極活物質の比表面の低下を抑制できることがわかった。また、本発明の方法で製造した炭素被覆リン酸鉄リチウムは、従来の熱処理による炭素被覆の方法で製造したものに比べ、低い電気抵抗を示した。また、本発明の方法で製造した炭素被覆リン酸鉄リチウムを二次電池の正極に用いた場合、従来の熱処理による炭素被覆の方法で製造したものに比べ、高い放電容量が得られた。すなわち、実施例１の 143.8 mAh/g に対して、比較例３は 128.9 mAh/g 、および実施例３の 163.2 mAh/g に対して、比較例５は 142.3 mAh/g であった。また、本発明の方法で製造した炭素被覆リン酸鉄リチウムは高い初期効率も有していた。なお、炭素被覆を行わなかったリン酸鉄リチウムを正極に用いた場合（比較例１）は、放電容量も低く、初期効率も低い値であった。

[0085] 一方、天然黒鉛の場合、本発明の方法で炭素被覆を行った場合（実施例２）、炭素被覆を行わなかった場合（比較例２）に比べ、初期効率が向上した。これに対し、熱処理で炭素被覆を行った場合（比較例４）には、炭素被覆を行わなかった場合（比較例２）に比べ、初期効率が低下した。リチウム二次電池の炭素材料負極では、非水電解液中での初回充電時に炭素材料と電解液の間で不可逆反応を起し、電解液と炭素材料との間にSEI（Solid Electrolyte Interface）が形成され、このSEIを介して炭素材料の層間へリチウムイオンが挿入・脱離できることが知られている。しかし、初回充電時の不可逆容量が大きくなると、次サイクル以降の放電容量が低下するため、初回充電時の不可逆容量の低減が必要とされている。実施例２の結果から、本発明によれば、炭素材料負極の初回充電時の不可逆容量の低減が可能となることを示している。この理由については検討中である。

産業上の利用可能性

[0086] 以上の通り、本発明によれば、熱処理を行うことなく炭素被覆電極活物質を製造することができるので、活物質の比表面積の低下を抑制することが可

能となり、これにより、より優れた放電特性を有するリチウム二次電池を提供することが可能となる。

符号の説明

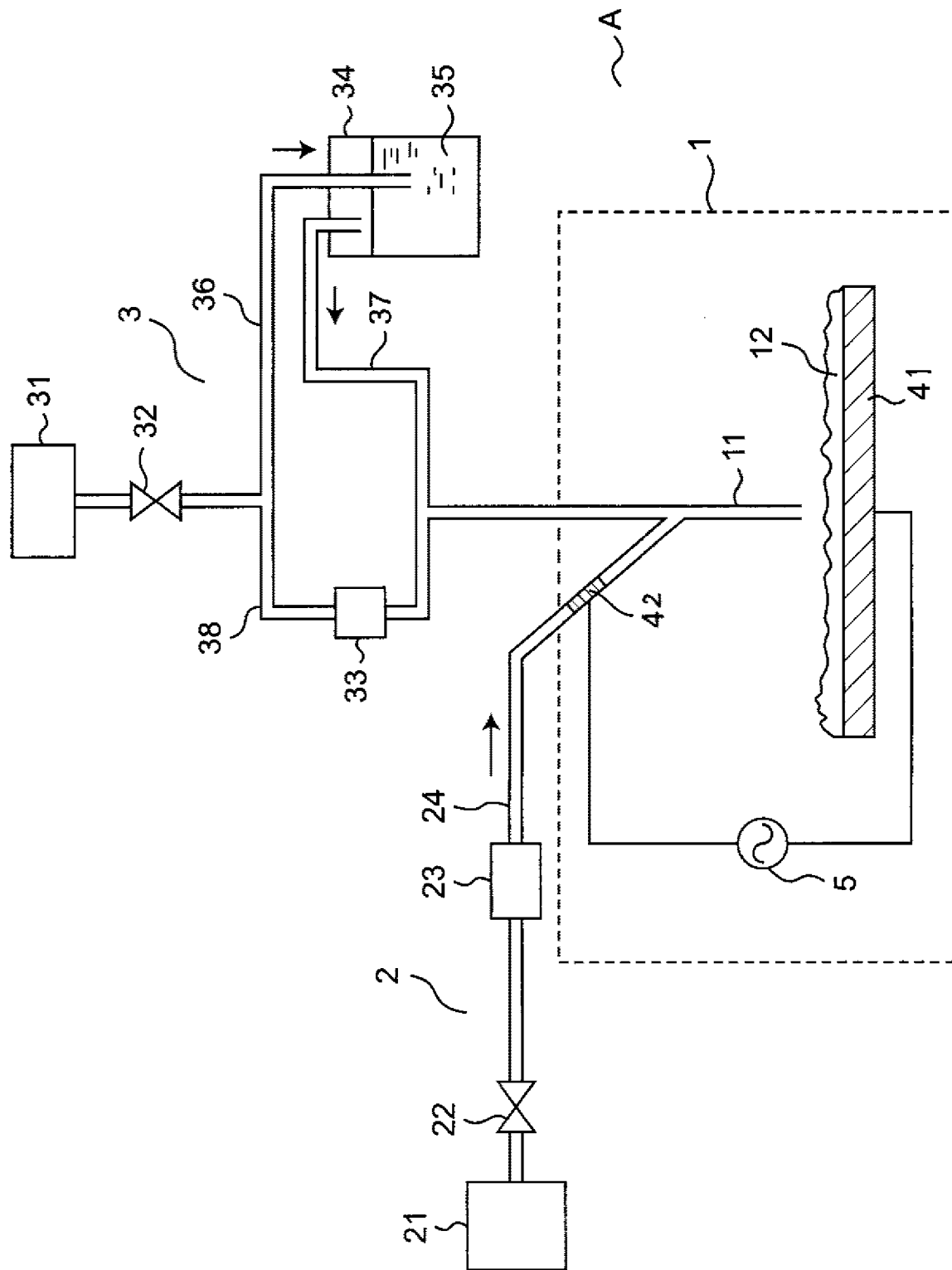
- [0087]
- | | |
|-----|--------------|
| 1 | プラズマ発生部 |
| 2 | プラズマ発生ガス供給手段 |
| 3 | 有機物含有ガス供給手段 |
| 5 | 高周波電源 |
| 1 1 | ガス供給管 |
| 1 2 | 電極活物質 |
| 1 3 | 反応容器 |
| 1 4 | ガス導入口 |
| 1 5 | ガス排出口 |
| 2 1 | プラズマ発生ガスポンペ |
| 2 2 | 制御バルブ |
| 2 3 | 流量計 |
| 2 4 | ガス供給管 |
| 3 1 | キャリアガスポンペ |
| 3 2 | 制御バルブ |
| 3 3 | 流量計 |
| 3 4 | 有機物混合器 |
| 3 5 | 有機物 |
| 3 6 | ガス供給管 |
| 3 7 | ガス供給管 |
| 3 8 | ガス供給管 |
| 4 1 | 下部電極 |
| 4 2 | 上部電極 |
| 4 3 | 下部電極 |
| 4 4 | 上部電極 |

請求の範囲

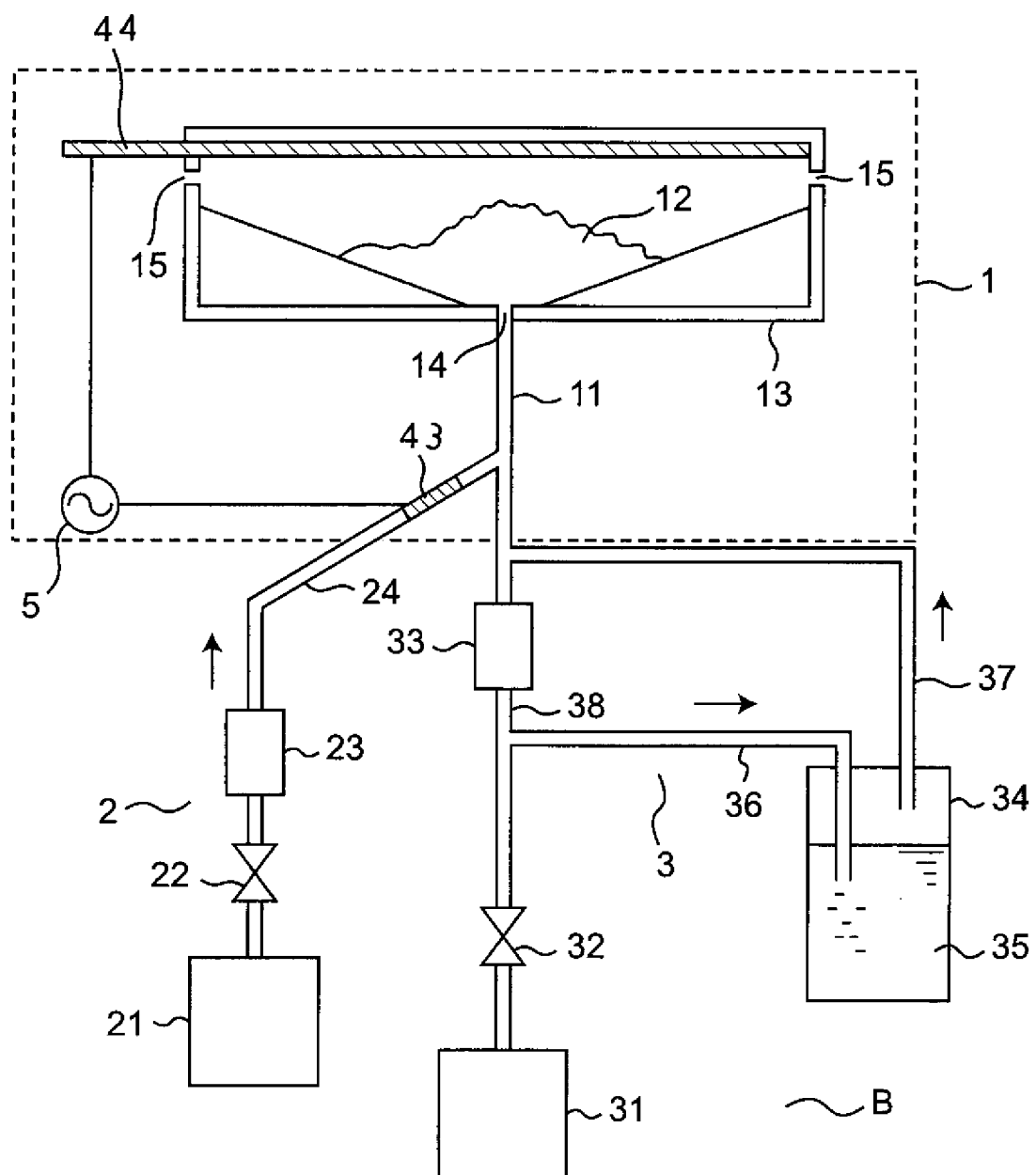
- [請求項1] 大気圧または大気圧近傍の圧力下で生成させた不活性ガスプラズマにより有機物を分解して炭素材料を生成せしめ、該炭素材料を電極活物質の表面に堆積させるリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造方法。
- [請求項2] 不活性ガスが、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、窒素およびそれらの混合ガスからなる群から選択された1種である請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 上記有機物の20℃における蒸気圧が0.1kPa以上である請求項1記載の製造方法。
- [請求項4] 上記電極活物質が正極活物質である請求項1記載の製造方法。
- [請求項5] 上記正極活物質がリン酸鉄リチウムである請求項4記載の製造方法。
- [請求項6] 上記電極活物質が負極活物質である請求項1記載の製造方法。
- [請求項7] 上記負極活物質が黒鉛である請求項6記載の製造方法。
- [請求項8] 配設された1対の電極に高周波電源から電界を印加してプラズマを発生させるとともに、電極活物質が移動可能に配置されたプラズマ発生部と、該プラズマ発生部に不活性ガスからなるプラズマ生成ガスを供給するプラズマ生成ガス供給手段と、該プラズマ発生部に有機物を供給する有機物含有ガス供給手段とを有し、大気圧または大気圧近傍の圧力下で該プラズマ発生部に生成させた不活性ガスプラズマにより有機物を分解して炭素材料を生成せしめ、該炭素材料を該電極活物質の表面に堆積させるリチウム二次電池用炭素被覆活物質の製造装置。
- [請求項9] 上記プラズマ発生部が、上記電極活物質を保持するとともに一方の電極を兼ねるステージを有し、該ステージがプラズマの発生領域に対して相対移動可能である請求項8記載の製造装置。
- [請求項10] 上記プラズマ発生部が、ガス導入口とガス排出口を有する反応容器を有し、該ガス導入口の上に電極活物質を配置し、プラズマ生成ガス

と有機物含有ガスとの混合ガスを該ガス導入口から上向きに噴出させて電極活物質を流動化させるようにした請求項 8 記載の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/1397(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(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)

C01B25/45, C01B31/04, H01M4/00-4/62

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2012-059532 A (Toyota Motor Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0019] to [0041] (Family: none)	1-10
Y	WO 2006/129543 A1 (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraph [0073] & US 2009/0129829 A1	1-10
Y	JP 6-001622 A (Fuji Photo Optical Co., Ltd.), 11 January 1994 (11.01.1994), fig. 3 and explanations thereof (Family: none)	8-10

☐ 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
06 November, 2013 (06.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/1397(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(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. C01B25/45, C01B31/04, H01M4/00 - 4/62

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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2012-059532 A（トヨタ自動車株式会社）2012.03.22, 段落【0019】－【0041】（ファミリーなし）	1－10
Y	WO 2006/129543 A1（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社）2006.12.07, 段落【0073】 & US 2009/0129829 A1	1－10
Y	JP 6-001622 A（富士写真光機株式会社）1994.01.11, 図3及びその説明箇所（ファミリーなし）	8－10

☐ 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

0 6 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

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）

太田 一平

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

4 X

3 8 4 1