

(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 10 月 13 日(13.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/125834 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/50 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058205
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)
- (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 2010-079938 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 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): 橋場 裕司(HASHIBA, Yuji) [JP/JP]; 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸 1 番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 吉村 圭(YOSHIMURA, Kei) [JP/JP]; 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸 1 番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 立蘭 信一(TACHIZONO, Shinichi) [JP/JP]; 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸 1 番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 内藤 孝(NAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 青柳 拓也(AOYAGI, Takuya) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目

1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 藤枝 正(FUJIEDA, Tadashi) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

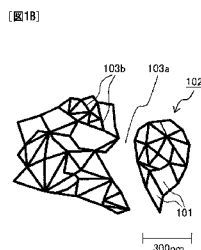
- (74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, 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.
- (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(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:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 正極活物質



(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode active material which enables a lithium ion secondary battery to have high cycle retention rate and improved battery capacity. Specifically disclosed is a positive electrode active material which contains powder particles each containing a crystalline phase that has a structure wherein a plurality of crystallites (101) gather together and amorphous phases (103a, 103b) that are formed between the crystallites (101). The amorphous phases (103a, 103b) contain one or more metal oxides selected from the group consisting of vanadium oxide, iron oxide, manganese oxide, nickel oxide and cobalt oxide. Lithium ions can be intercalated into and deintercalated from the crystalline phase and the amorphous phases (103a, 103b).

(57) 要約: リチウムイオン二次電池において高いサイクル維持率を有するとともに、電池容量を増加させる。複数個の結晶子 101 が集合して形成された構造を有する結晶相と、結晶子 101 同士の間形成された非晶質相 103 a、103 b とを含む粉末粒子を含み、非晶質相 103 a、103 b は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される 1 種類以上の金属酸化物を含み、結晶相及び非晶質相 103 a、103 b は、リチウムイオンの挿入及び脱離を可能とした正極活物質を用いる。

WO 2011/125834 A1

明 細 書

発明の名称：正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 電気自動車用の電源は、その特性として、電池容量が大きいこと、サイクル劣化が少ないこと、高速充放電が可能であること等が求められており、リチウムイオン二次電池（以下、 Li イオン二次電池とも呼ぶ。）が有力視されている。

[0003] Li イオン二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウムの電池容量が 150mAh/g 程度と比較的大容量である。しかし、コバルト酸リチウムは、活性度が高く、高温時や過充電時における安全性に問題が残っているため、電気自動車の用途においては使用されていない。

[0004] このため、安全性の高い材料としてオリビン構造の鉄燐酸リチウム及びマンガン燐酸リチウム、置換型のスピネル構造リチウムマンガン酸化物、酸化バナジウム、バナジン酸リチウム等の更なる特性向上の検討がなされている。

[0005] 特許文献1には、大容量で、かつ、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池を提供することを目的として、正極活物質に非晶質の V_2O_5 — P_2O_5 を用いる技術が開示されている。

[0006] 特許文献2には、良好な充放電容量及び良好な負荷特性を得ることを目的として、オリビン型結晶構造を有する鉄燐酸リチウム、マンガン燐酸リチウム等の結晶の平均結晶子サイズを 140nm 以下にする技術が開示されている。

[0007] 特許文献3には、高い放電レート特性、放電電流及び電池出力を得ることを目的として、 Co 、 Mn 及び Ni の少なくとも1種を含むリチウム含有鉄バナジウム燐酸塩からなるガラス及びガラスセラミックスの少なくともい

れかを主体としてなる電極活物質を用いる技術が開示されている。

[0008] 特許文献4には、高温環境下、4 V以上の充電電圧で連続使用した場合でも良好な正極性能が維持される正極活物質を提供することを目的として、Co、Ni、Fe、V、Cr、Tiより選ばれる少なくともいずれか一種の遷移金属によってMnが置換されているスピネル型リチウムマンガン酸化物を用いる技術が開示されている。

[0009] 特許文献5には、充放電容量の大きく、高エネルギー密度で、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を構成することを目的として、正極活物質中にバナジウムとリチウム又は第一遷移金属の複合酸化物の非晶質相と結晶質相とを共存させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平5-47386号公報

特許文献2：特許4058680号公報

特許文献3：特開2009-16277号公報

特許文献4：特開平9-35712号公報

特許文献5：特許2973830号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、リチウムイオン二次電池に用いた場合に安全性が高く、充放電サイクル維持率が高く、かつ、容量が大きい正極活物質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の正極活物質は、複数個の結晶子で形成された結晶相と、前記結晶子と接して形成された非晶質相とを含み、前記非晶質相は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される1種類以上の金属酸化物を含み、前記結晶相及び前記非晶質相は、

リチウムイオンの挿入及び脱離が可能であることを特徴とする。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池において高いサイクル維持率を有するとともに、電池容量を増加させる正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1A]実施例の正極活物質の微細構造を示す模式図である。
[図1B]図1Aの正極活物質の微細構造を更に拡大して示す模式図である。
[図2A]実施例の正極活物質No. 1-3のSEM画像である。
[図2B]図2Aに示す正極活物質の拡大SEM画像である。
[図2C]図2AのSEM画像の模式図である。
[図2D]図2Bの拡大SEM画像の模式図である。
[図3]実施例に係るNo. 1-3の非晶質相のEDX分析結果である。
[図4]実施例のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面図である。
[図5]リチウムイオンドープ装置を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明の一実施形態に係る正極活物質について説明する。
- [0016] 前記正極活物質は、複数個の結晶子が集合して形成された構造を有する結晶相と、前記結晶子と接して形成された非晶質相とを含み、前記非晶質相は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される1種類以上の金属酸化物を含み、前記結晶相及び前記非晶質相は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能である。
- [0017] 非晶質相は、結晶子と接して形成され、更に具体的には、正極活物質の粉末粒子において、この粉末粒子の表面領域、すなわち粉末粒子と外界（気相又は液相）とが接する領域や、後述の実施例に示すように結晶子の粒界領域に形成されている。
- [0018] ここで、粒界領域とは、結晶子同士の間挟まれた領域をいい、非晶質相は、粒界領域に形成されているといえることができる。また、この場合、粒界

とは、結晶子の界面をいう。

[0019] なお、本発明の実施形態には、結晶子同士の間には非晶質相を含まない正極活物質であって、上記の粉末粒子の表面領域にだけ非晶質相を有するものも含むものとする。

[0020] 前記正極活物質において、結晶相の粒界領域は、結晶子同士の間形成された非晶質相で充たされていることが好ましい。すなわち、結晶相は、非晶質相で覆われた構造になっていることが好ましい。なお、本発明においては、結晶子同士が直接接触して粒界を形成している部分があってもよい。

[0021] また、非晶質相は、結晶子同士の間挟まれた粒界領域に形成されているということもできる。さらに、非晶質相は、結晶相と非晶質相とを含む正極活物質の粉末粒子の表面、すなわち、粉末粒子と気相との界面に形成されていてもよい。

[0022] 結晶相だけでなく、非晶質相においてもリチウムイオンの挿入及び脱離が可能である構成、及び、結晶相が非晶質相に覆われている構成により、充放電に伴うリチウムイオンの結晶相への挿入及び脱離が非晶質相を経由して行われ、結晶相が電池の容量として寄与するとともに、非晶質相も電池の容量として寄与する。このため、リチウムイオンの挿入及び脱離による結晶相の劣化が抑制され、充放電サイクル維持率を向上させることができる。

[0023] 以下、本発明の正極活物質の様々な実施の形態について例示する。

[0024] 前記正極活物質においては、結晶相及び非晶質相が粉末粒子を形成している。

[0025] 前記正極活物質において、非晶質相は、酸化リンを含む。

[0026] 前記正極活物質において、前記非晶質相は、酸化バナジウムを含む。

[0027] 前記正極活物質において、前記非晶質相は、酸化鉄及び酸化マンガンのうち少なくともいずれか1種類の金属酸化物を含む。

[0028] 前記正極活物質においては、前記粉末粒子における前記非晶質相の含有量が6体積%以上である。

[0029] 前記正極活物質においては、前記非晶質相におけるバナジウム、鉄、マン

ガン、ニッケル及びコバルトの含有量が、非晶質相におけるリンの含有量に対してアトミック比で0.5～9.0である。

[0030] 前記正極活物質において、前記結晶子は、鉄、マンガン及びバナジウムからなる群から選択される1種類以上の金属の酸化物を含む。

[0031] 前記正極活物質において、前記結晶子は、 $X_y V_2 O_5$ （ただし、Xは、Li、Na、K、Cu、Ag及びFeからなる群から選択される1種類の金属であり、yは、0.26～0.41である。）である。

[0032] 前記正極活物質においては、前記結晶子の平均結晶子サイズが300nm以下である。

[0033] 前記正極活物質において、前記粉末粒子は、バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選択される1種類の金属と、リンとを含む酸化物ガラスの熱処理による結晶化工程によって得られる。

[0034] 前記正極活物質において、前記酸化物ガラスは、一価の陽イオン元素を含む。

[0035] 前記正極活物質は、前記結晶化工程の後、前記粉末粒子にリチウムイオンを挿入することによって形成されたものである。

[0036] 前記正極活物質は、さらに、カーボンを含む。

[0037] 以下、図を用いて説明する。

[0038] （正極活物質）

図1Aは、実施例の正極活物質（導電性材料）の微細構造を示す模式図である。また、図1Bは、図1Aの正極活物質の微細構造を更に拡大して示す模式図である。

[0039] 図1Aにおいて、正極活物質の結晶は、二次粒子102及び非晶質相103a（非晶質酸化物相とも呼ぶ。）を含む構成を有し、相隣る二次粒子102の隙間に非晶質相103aが形成されている。ここで、「相隣る」とは、「互いに隣接する」の意である。

[0040] 図1Bにおいては、結晶の一次粒子101が凝集してぶどうの房のような形状の二次粒子102を形成している。この二次粒子102の周囲には、非

晶質相 103a が形成されている。また、図 1B においては、相隣る一次粒子 101 の隙間に微細な非晶質相 103b（非常に狭い領域であるため、実線で表している。）が形成されている。

[0041] 非晶質相 103a、103b においては、相を構成する原子間の距離が大きくなっているため、充放電における Li イオンの出入りが結晶子（結晶の一次粒子 101）の内部に比べて容易であり、高い充放電サイクル維持率（サイクル維持率とも呼ぶ。）を示す。

[0042] このため、結晶子の粒界領域が、原子間の距離の大きい構造を有する非晶質相 103 で充たされている場合、充放電時において粒界領域と結晶子とを行き来する Li イオンの拡散速度を上げる役割を果たし、Li イオン二次電池用正極活物質のサイクル維持率を向上させることができる。

[0043] 一般に、非晶質相 103 は、電池容量が低いことが知られていた。

[0044] これに対して、実施例の正極活物質において、非晶質相 103 は、充放電時において粒界領域と結晶子とを行き来する Li イオンの拡散速度を上げる役割を果たすだけでなく、非晶質相 103 の構造内に挿入できる Li イオンの数が多い。そのため、正極活物質のサイクル維持率を向上させるだけでなく、電池容量も向上させることができる。

[0045] Li イオン二次電池用正極活物質の非晶質相の割合は 6 体積%以上であることが好ましい。

[0046] サイクル維持率を向上させるためには、上記の非晶質相 103 が多いほど望ましく、非晶質相 103 の割合が 6 体積%未満の場合、正極活物質のサイクル維持率が低下してしまう。

[0047] 正極活物質は、カーボンを含ませることも可能である。添加するカーボンは、粉末状のほか、正極活物質の粉末表面にコーティングすることができ、いずれも正極活物質の電気抵抗を調整するために添加される。

[0048] （非晶質相）

正極活物質の非晶質相は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される少なくとも一種類の金

属酸化物を含む。

[0049] 酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物は、非晶質相を形成する成分であり、リチウムとの複合酸化物結晶の成分として正極活物質に検討されている。

[0050] 非晶質相の成分としては、さらに、酸化リン又は酸化ケイ素を含ませることが出来る。

[0051] バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトは、リン及びリチウムとの複合酸化物結晶の成分として正極活物質に検討されており、この複合酸化物結晶が非晶質状態であっても高い充放電特性を示す。

[0052] 鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトは、ケイ素及びリチウムとの複合酸化物結晶の成分として正極活物質に検討されており、この複合酸化物結晶が非晶質状態であっても高い充放電特性を示す。

[0053] バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトは、リンと共に非晶質相に含ませると、電池容量が大きく、サイクル特性が高い電池を得ることができる。すなわち、高い電池特性を得ることができる。

[0054] 鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトは、ケイ素と共に非晶質相に含ませると、電池容量が大きく、サイクル特性が高い電池を得ることができる。すなわち、高い電池特性を得ることができる。

また、リンを含有する非晶質相については、非晶質相に含まれるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトが、非晶質に含まれるリンに対してアトミック比（原子数比）で0.5～9.0であることが好ましい。アトミック比が0.5～9.0の場合、電池容量及びサイクル維持率を向上させる効果が強く現れる。アトミック比が0.5未満の場合、若しくは9.0よりも大きい場合、非晶質相の構造が充放電に対して不安定になり、電池容量及びサイクル維持率を向上させる効果が低下する。

[0055] （結晶子）

正極活物質の結晶子は、遷移金属を含む酸化物相である。

- [0056] 電池容量の向上には、正極活物質へのリチウムイオンの挿入及び脱離が容易に行われることが必要である。結晶子は、それに加えて大容量を有することが要求される。
- [0057] そのため、遷移金属は、バナジウム、鉄、マンガン、コバルト及びニッケルを含むことが望ましい。
- [0058] バナジウムを含む結晶子は、単斜晶の $X_yV_2O_5$ 結晶を含むことが好ましい。
- [0059] 単斜晶の $X_yV_2O_5$ 結晶は、バナジウム酸化物の層状構造の層間を陽イオン(X)が規則的に結合した、筒状の構造である。Xは、安全性や入手のし易さから、Li、Na、K、Cu、Ag及びFeのうちのいずれかが好ましい。yは、0.26~0.41である。yが小さすぎると結晶の構造が弱くなりサイクル維持率が低下する。また、yが大きくなるとLiイオンの入る空間が少なくなり、電池容量が小さくなる。
- [0060] また、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトを含んだ結晶は、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoVO_4$ 、 $LiNiVO_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoSiO_4 、 Li_2NiSiO_4 等が望ましい。
- いずれの結晶も、Liイオンを挿入可能な構造であり、高い電池特性を有する結晶である。
- [0061] 上記の結晶の平均結晶子サイズは300nm以下であることが望ましい。結晶子サイズが大きすぎるとLiイオンの移動距離が大きくなるため、充放電速度が遅くなる。また、平均結晶子サイズは、5nm以上であることが望ましく、10nm以上であることが更に望ましい。
- [0062] (結晶子及び非晶質相の生成)
- 正極活物質は、バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトのうち1種類以上の金属を含む酸化物ガラスを熱処理することにより得られる。
- [0063] リンを含む非晶質相は、バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバル

トのうち一種以上金属と、リン粉末とを混合し、溶融急冷法により酸化物ガラスを形成することができる。これらの金属のうち、充放電に対して安定な非晶質相を形成することができるバナジウム、鉄及びマンガンからなる群から選択される１種類以上の金属元素であることが好ましい。ケイ素を含む非晶質相は、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトのうち一種以上金属と酸化ケイ素粉末とを混合し、同様に作製することができる。

[0064] 酸化物ガラスは、更に一価の陽イオン元素を添加することもできる。一価の陽イオンは、熱処理により結晶子を作るための成分である。

[0065] 酸化物ガラスを結晶化開始温度以上で熱処理することにより、酸化物ガラス中に結晶子を生成させることができる。この結晶子は、結晶核の生成及び結晶の成長の２段階で生成するため、熱処理条件により生成する結晶状態が異なる。

[0066] 結晶子の直径（結晶子径）を小さくする場合は、結晶核生成温度で長く保持し、十分に結晶核を析出させ、その後、成長させる。

[0067] また、結晶子径を大きくする場合は、結晶核生成温度を速く通過させ、結晶核の数を少ない状態で高温に保持して結晶を成長させる方法が一般的である。

[0068] 非晶質相は、結晶子の析出及び成長を制御することにより、熱処理後も酸化物ガラスの構造内に存在させることができる。非晶質相の組成は、結晶子として析出した成分の比率が少なくなっているため、熱処理前の酸化物ガラスとは組成が異なっている。

[0069] 以下、実施例を用いて更に詳細に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施例の記載に限定されることはなく、適宜組み合わせてもよい。

実施例

[0070] （酸化物ガラスの作製）

表１は、作製・検討したガラス組成を示したものである。

[0071] いずれの成分も酸化物換算の質量％（質量パーセント）で表示した。各成分の原料は、五酸化バナジウム、五酸化リン、酸化第二鉄、二酸化マンガン

、酸化第一銀、酸化第一銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ホウ素及び酸化ケイ素である。リチウム、ナトリウム、カリウムについては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いた。

[0072] 酸化物ガラスの作製は、以下の手順で行った。

[0073] 原料化合物を表 1 の組成となるように配合・混合した混合粉末 300 g を白金ルツボに入れ、電気炉を用いて $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$) の昇温速度で表 1 に記載の加熱温度までそれぞれ加熱して 2 時間保持した。保持中は均一なガラスとするために攪拌した。次に、白金ルツボを電気炉から取り出し、予め $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に加熱しておいたステンレス板上に流し込み、酸化物ガラスを得た。

[0074]

[表1]

表 1

No.	ガラス組成 (wt.%)															加熱温度	
	V ₂ O ₅	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	Cu ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CoO	NiO	WO ₃	MO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂		
1-1	78	3					9	10								1000	比較例
1-2	77	4					8	11								1000	比較例
1-3	80	2					8	10								1000	実施例
1-4	81	2					8	9								1000	実施例
1-5	79	2					9	10								1000	実施例
1-6	83	2					9		6							1000	実施例
1-7	80	2					8		10							1000	実施例
1-8	72	1					13	10	4							1000	実施例
1-9	77	3					12	8								1000	実施例
1-10	68	2					14	16								1000	実施例
1-11	76		2				10	10	2							1000	実施例
1-12	66				11		12	8	3							1000	実施例
1-13	72			9			7	10								1000	実施例
1-14	74					9	8	9								1000	実施例
1-15	59					15	12	14								1000	実施例
1-16	72						10	14	4							1000	実施例
1-17	78.6	2.3					9	10.1								1000	実施例
1-18		5					25					70				1350	比較例
1-19	83.8	2.2					8	4		2						1050	実施例
1-20	83.8	2.2					8	4			2					1050	実施例
1-21	78	2					10		10							1100	実施例
1-22	78	2					12				8					1100	実施例
1-23		5					20						75			1150	比較例
1-24		8					30		62							1200	実施例
1-25		15						15						10	60	1600	実施例

(結晶子の析出)

表 1 に示す酸化物ガラスを $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ のサイズに加工して試料片とした。この試料片をアルミナ基板に載せて、No. 1-4、No. 1-18 及び No. 1-23 の酸化物ガラスは 250°C の電気炉で 50 時間加熱し、No. 1-4、No. 1-18 及び No. 1-23 を除く酸化物ガラスは 420°C で 50 時間加熱し、酸化物ガラス中に結晶子を析出させた。

[0075] (非晶質相の観察)

次いで、SEM-EDX を用いて結晶子及び非晶質相の観察及び組成分析を行った。ここで、SEM は、Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡の略称であり、EDX は、Energy Dispersive X-ray Spectrometer : エネルギー分散型 X 線分析装置の略称である。

[0076] 図 2 A は、結晶子が析出した No. 1-3 の SEM 画像である。図 2 B は、図 2 A を更に拡大した画像である。また、図 2 C は、図 2 A の SEM 画像の模式図であり、図 2 D は、図 2 B の SEM 画像の模式図である。

[0077] 図 2 A 及び 2 C においては、結晶の一次粒子 101 が凝集してぶどうの房のような形状の二次粒子 102 を形成し、この二次粒子 102 の粒界領域には非晶質相 103 を形成していることが分かる。図 2 B 及び 2 D は、結晶の一次粒子 101 の粒界領域に微細な非晶質相 103 が形成していることが分かる。

[0078] また、図 3 は、図 2 B の SEM 画像に示された非晶質相の一部について SEM-EDX 分析を行って得た組成分析結果である。

[0079] 図 3 から、結晶子が析出した No. 1-3 の非晶質相に含まれる遷移金属は、バナジウム及び鉄であることが分かり、非晶質部に含まれるバナジウム及び鉄のリンに対する比率は、原子数基準（アトミック比）で以下の計算式より求めることができる。

[0080] [数1]

$$\frac{(\text{遷移金属の原子数})}{(\text{リンの原子数})} = \frac{(\text{V の原子数}) + (\text{Fe の原子数})}{(\text{リンの原子数})} = \frac{33.91 + 29.75}{36.35} = 1.75 \approx 1.8 \quad \dots \text{数式 (1)}$$

上記数式より、結晶子が析出したN o. 1-3の非晶質相に含まれるバナジウム及び鉄は、リンに対する比率（アトムック比）で1.8含有していることが分かる。

[0081] 表1に示す試料について同様にSEM-EDX分析を行い、非晶質に含まれる遷移金属を同定した。また、非晶質相にリンが検出された試料については、非晶質相に含まれるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトのリンに対する比率（アトムック比）を測定した。

[0082] （結晶子の評価）

次いで、表1に示す試料を平均粒径5 μ mの粉末に粉砕し、得られた粉末の結晶状態を評価した。広角X線回折装置（リガク製、RINT2500HL）を使用して非晶質率の測定し、結晶の同定及び結晶子径の測定を行った。結晶の同定及び非晶質率の測定条件は次の通りである。

[0083] X線源はCuであり、その出力は50 kV、250 mAと設定した。モノクロメータ付の集中法光学系を使用し、ダイバージェンススリットは0.5 deg、レシービングスリットは0.15 mm、スキャタリングスリットは0.5 degを選択した。X線回折の走査軸は $2\theta/\theta$ 連動式で、連続走査による $5 \leq 2\theta \leq 100$ degの範囲を、走査速度1.0 deg/min、サンプリング0.01 degの条件で測定を行った。

[0084] 非晶質率は、得られた回折パターンの非晶質起因のハローと結晶起因の回折ピークとの割合から算出した。この割合は、非晶質相及び結晶子の体積の割合を表すと考える。

[0085] ただし、結晶に起因する回折ピークは、測定原理上、測定試料に含まれる結晶子が小さすぎると検出されない。実施例の分析に使用した広角X線回折装置は、測定試料に含まれる結晶子の大きさ（結晶子径）が5 nm以下であると、結晶に起因する回折ピークが検出されない。そのため、測定試料の非晶質率が100%であっても、測定試料が結晶子を含まないことを示すものではない。

[0086] 結晶の同定は、X線回折標準データ集であるICDDデータを用いて材料

中に析出している結晶を同定した。同定された主な結晶は、 V_2O_5 結晶、 $Li_{0.3}V_2O_5$ 結晶、 $Na_{0.287}V_2O_5$ 結晶、 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $K_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.261}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.41}V_2O_5$ 結晶、 $Fe_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $LiMnO_2$ 結晶及び Li_2FeSiO_4 結晶であった。

[0087] 結晶子径は、同定した結晶起因の回折ピークの内、最も高いピーク強度の回折ピークを検出メインピークとした。 V_2O_5 結晶については(001)面を用い、 $Li_{0.3}V_2O_5$ 結晶、 $Na_{0.287}V_2O_5$ 結晶、 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $K_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.261}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.41}V_2O_5$ 結晶及び $Fe_{0.33}V_2O_5$ 結晶については(111)面を用い、 $LiMnO_2$ 結晶については(101)面を用い、 Li_2FePO_2 結晶については(011)面を用い、そこから結晶子径を算出した。

[0088] 以下、結晶子径の測定方法である。

[0089] 検出メインピーク近傍の角度でナロースキャンにより詳細な測定を行った。ナロースキャンの測定は、走査法に積算走査を用いた。走査範囲は、検出メインピーク近傍に絞って測定した。ナロースキャンで得られた検出メインピークの半値幅からScherrerの式により結晶子径を算出した。

[0090] 表2に測定結果を示す。

[0091] ここで、表1と表2とで試料番号の下2桁が等しい試料が、原料のガラス組成物と、その原料を用いて作製した正極活物質とに対応している。すなわち、例えば、表1の試料番号1-1と表2の試料番号2-1とが対応している。

[0092]

[表2]

表 2

No.	非晶質酸化物相			結晶子		
	非晶質率	含有遷移金属	(V+Fe+Mn+Ni+Co)/P (アトミック比)	主な析出結晶	結晶子径 (nm)	
2-1	0%	-	-	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	61	比較例
2-2	1%	V,Fe	1.3	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	29	比較例
2-3	10%	V,Fe	1.8	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	69	実施例
2-4	100%	V,Fe	9.0	-	3	実施例
2-5	10%	V,Fe	1.4	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	31	実施例
2-6	12%	V,Mn	1.7	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	260	実施例
2-7	8%	V,Mn	2.3	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	78	実施例
2-8	15%	V,Fe,Mn	1.2	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	300	実施例
2-9	6%	V,Fe	0.5	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	245	実施例
2-10	32%	V,Fe	2.8	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	33	実施例
2-11	17%	V,Fe,Mn	1.9	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	43	実施例
2-12	11%	V,Fe,Mn	1.3	$\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	21	実施例
2-13	19%	V,Fe	1.6	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	51	実施例
2-14	15%	V,Fe	1.7	$\text{Cu}_{0.261}\text{V}_2\text{O}_5$	70	実施例
2-15	18%	V,Fe	1.6	$\text{Cu}_{0.41}\text{V}_2\text{O}_5$	146	実施例
2-16	18%	V,Fe,Mn	1.6	$\text{Fe}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	39	実施例
2-17	9%	Fe	1.0	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	55	実施例
2-18	100%	W	0.0	-	3	比較例
2-19	10%	V,Fe,Co	1.6	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	60	実施例
2-20	10%	V,Fe,Ni	1.6	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	60	実施例
2-21	11%	V,Co	2.0	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	37	実施例
2-22	11%	V,Ni	1.4	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	35	実施例
2-23	100%	Mo	0.0	-	3	比較例
2-24	10%	Mn	0.9	LiMnO_2	10	実施例
2-25	75%	Fe	-	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	12	実施例

表 1 及び 2 において、「実施例」と記載した試料は、本願発明の好ましい具体例であり、非晶質相にバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトの何れか一種類以上の金属を含み、非晶質率は 6 体積%以上である。さらに、リンを含む実施例である No. 2-3 ~ No. 2-17、No. 2-19 ~ No. 2-22 及び No. 2-24 は、非晶質相に含まれるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトがリンに対してアトミック比で 0.5 ~ 9.0 である。

[0093] 試料 No. 2-4、No. 2-18 及び No. 2-23 は、X 線回折で算出した非晶質率が 100% であったが、TEM 観察により平均結晶子径がそれぞれ 3 nm の結晶子が析出していることを確認した。しかし、析出結晶の

同定には至らなかった。

[0094] また、「実施例」と記載した試料に含まれる主結晶（主な析出結晶）は、 V_2O_5 、 $Li_{0.3}V_2O_5$ 、 $Na_{0.287}V_2O_5$ 結晶、 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $K_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.261}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.41}V_2O_5$ 結晶、 $Fe_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $LiMnO_2$ 結晶及び Li_2FeSiO_4 結晶である。結晶子径は300nm以下である。

[0095] 一方、上記の実施例の構成を満たさない試料は、本願発明外又は本願発明中の好ましくない具体例として、「比較例」と記載することにした。

[0096] （電池の評価）

次に、Liイオン二次電池の評価について説明する。

[0097] 図4は、リチウムイオン電池の一例を示す模式図である。以下、本図を参照して説明する。

[0098] 本図において、正極集電体1の表面には、正極活物質2と導電補助剤3とを含む正極層7が形成しており、これらが正極9を構成している。また、負極集電体6の表面には、負極活物質5を含む負極層8が形成しており、これらが負極10を構成している。

[0099] 具体的には、粉碎して平均粒子径5 μ mに調整した粉末（正極活物質2）90質量%、カーボンブラック（導電補助剤3）10質量%、及びバインダー5質量%を混合し、ノルマルメチルピロリドンを添加して15Pa・sの粘度にしたペーストを作製した。作製したペーストを正極集電体1のアルミ箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥させて正極層7を作製した。正極層7及び正極集電体1を共にパンチで打ち抜いて正極9を作製した。

[0100] 負極活物質5を用いて負極集電体6の銅箔上に負極層8を形成し、さらにロールプレスを行い、正極9と同様にパンチで打ち抜いて負極10を作製した。

[0101] 正極電極9と負極電極10との間にセパレータ4を挟んでコイン形セルを3つ作製した。

[0102] ここで、電解液としてホウフッ化リチウム（ $LiBF_4$ ）を1モル含有した

炭酸エチレン（EC）と炭酸ジエチル（DEC）の混合溶媒（EC：DEC＝1：3）を用い、リチウムイオンの供給源としてリチウム箔を用いた。

[0103] No. 2-1～2-23及びNo. 2-25の試料については、0.2 mA/cm²の電流密度で、4.2～1.5 V（vs. Li/Li⁺）の範囲でコインセルの充放電を行い、初期容量、放電平均電圧、エネルギー密度及び100サイクル後の容量維持率を測定した。

[0104] No. 2-24の試料については、0.2 mA/cm²の電流密度で、4.5～2 V（vs. Li/Li⁺）の範囲でコインセルの充放電を行い、初期容量、放電平均電圧、エネルギー密度及び50サイクル後の容量維持率を測定した。

[0105] 表3に電池評価の結果を示す。

[0106] 本表において、エネルギー密度は、700 mAh/g未満を「×」、700 mAh/g以上を「○」とし、サイクル維持率は、70%未満を「×」、70%以上かつ80%未満を「△」、80%以上を「○」とした上で、両方の判定において悪い方の結果を総合判定である「電池特性の判定」として表した。

[0107]

[表3]

表 3

	非晶質相			結晶子		電池特性					
	非晶質率	含有遷移金属	(V+Fe+Mn+Ni+Co)/P (アトム比)	主な析出結晶	結晶子径 (nm)	初期容量 (mAh/g)	放電平均電圧	エネルギー密度 (mWh/g)	サイクル維持率	判定	
2-1	0%	-	-	Li _{0.3} V ₂ O ₅	61	339	2.5V	848	48%	×	比較例
2-2	1%	V,Fe	1.3	Li _{0.3} V ₂ O ₅	29	376	2.5V	940	76%	△	比較例
2-3	10%	V,Fe	1.8	Li _{0.3} V ₂ O ₅	69	377	2.5V	943	91%	○	実施例
2-4	100%	V,Fe	9.0	-	3	326	2.5V	815	100%	○	実施例
2-5	10%	V,Fe	1.4	Li _{0.3} V ₂ O ₅	31	342	2.5V	855	95%	○	実施例
2-6	12%	V,Mn	1.7	Li _{0.3} V ₂ O ₅	260	368	2.5V	920	94%	○	実施例
2-7	8%	V,Mn	2.3	Li _{0.3} V ₂ O ₅	78	378	2.5V	945	92%	○	実施例
2-8	15%	V,Fe,Mn	1.2	Li _{0.3} V ₂ O ₅	300	362	2.5V	905	97%	○	実施例
2-9	6%	V,Fe	0.5	Li _{0.3} V ₂ O ₅	245	386	2.5V	965	92%	○	実施例
2-10	32%	V,Fe	2.8	Li _{0.3} V ₂ O ₅	33	350	2.5V	875	93%	○	実施例
2-11	17%	V,Fe,Mn	1.9	Na _{0.287} V ₂ O ₅	43	313	2.5V	808	97%	○	実施例
2-12	11%	V,Fe,Mn	1.3	Ag _{0.33} V ₂ O ₅	21	309	2.5V	798	98%	○	実施例
2-13	19%	V,Fe	1.6	K _{0.33} V ₂ O ₅	51	306	2.5V	790	92%	○	実施例
2-14	15%	V,Fe	1.7	Cu _{0.281} V ₂ O ₅	70	318	2.5V	820	93%	○	実施例
2-15	18%	V,Fe	1.6	Cu _{0.4} V ₂ O ₅	146	308	2.5V	820	90%	○	実施例
2-16	18%	V,Fe,Mn	1.6	Fe _{0.33} V ₂ O ₅	39	308	2.5V	795	94%	○	実施例
2-17	9%	Fe	1.0	Li _{0.3} V ₂ O ₅	55	300	2.5V	750	90%	○	実施例
2-18	100%	W	0.0	-	3	80	2.5V	200	70%	×	比較例
2-19	10%	V,Fe,Co	1.6	Li _{0.3} V ₂ O ₅	60	353	2.5V	883	90%	○	実施例
2-20	10%	V,Fe,Ni	1.6	Li _{0.3} V ₂ O ₅	60	361	2.5V	903	91%	○	実施例
2-21	11%	V,Co	2.0	Li _{0.3} V ₂ O ₅	37	349	2.5V	873	90%	○	実施例
2-22	11%	V,Ni	1.4	Li _{0.3} V ₂ O ₅	35	351	2.5V	878	91%	○	実施例
2-23	100%	Mo	0.0	-	3	60	2.5V	150	72%	×	比較例
2-24	10%	Mn	0.9	LiMnO ₂	10	260	3.5V	910	80%	○	実施例
2-25	75%	Fe	-	Li ₂ FeSiO ₄	12	271	2.7V	732	85%	○	実施例

表3において、非晶質部にバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトを含まないNo. 2-18及びNo. 2-23はエネルギー密度及びサイクル維持率が低い。また、非晶質率0%のNo. 2-1、非晶質率1%のNo. 2-2は、エネルギー密度は大きい、サイクル維持率が低い。これに対して、表3に記載された実施例（No. 2-3～2-17、No. 2-19～No. 2-22及びNo. 2-24～No. 2-25）は、いずれもエネルギー密度が700mWh/g以上であり、サイクル維持率は80%以上であった。特に、試料No. 2-24は、放電平均電圧が高い。

[0108] 一般に、結晶相は、充放電容量（初期容量）は大きい、充放電の繰返しによって結晶相が非晶質相に変化するため、充放電サイクル維持率が低い。このため、結晶相の充放電サイクル維持率を高めることが課題となっていた。

[0109] 一方、非晶質相は、従来、充放電容量が低いと考えられていたが、表4のNo. 2-4に示すように、初期容量及びエネルギー密度が大きいことがわかった。つまり、実施例に示すような特定の構成を有する非晶質相は、初期容量及びエネルギー密度が大きいことがわかった。

[0110] これは、本発明に至る検討過程において判明した新たな知見である。

[0111] 以上からわかるように、実施例は、結晶子の粒界領域の非晶質相に特徴があり、結晶の種類を選択しない。このため、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoVO_4 、 LiNiVO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 等、非晶質から作製できる結晶についても、同様の効果を得られることは明らかである。

[0112] (リチウムイオンドープ)

図5にリチウムイオンドープ装置を示す。

[0113] 本図において、リチウムイオンドープ装置11は、SUS製であり、内部を真空に引きながら反応容器14の左右を独立に加熱できるようになっている。

[0114] 本装置の操作手順は次の通りである。

[0115] リチウムイオンドープ装置11を窒素ガスでパージしたグローブボックス内に設置し、No. 2-3の正極活物質(符号12) 10g及び金属リチウム(符号13) 5gを互いに接触しないように反応容器14に挿入した。正極活物質12を挿入した反応容器14の左側部分をリボンヒーターで加熱して3時間真空引きした。次いで、反応容器14のバルブを閉じて真空ラインより外し、マントルヒーターで350℃に加熱し2週間反応させた。

[0116] 露点-90℃のグローブボックス内で反応容器14から取り出し、リチウムイオンの供給源としてリチウム箔を用いずに、表3の実施例であるNo. 2-3と同様に初期容量及び高速充放電の評価を実施した。

[0117] その結果、初期容量は353mAh/g、作動平均電圧は2.5V、エネルギー密度は883mWh/g、サイクル維持率は91%であり、高い特性

を示すことを確認した。

符号の説明

[0118] 1 : 正極集電体、2 : 正極活物質、3 : 導電補助剤、4 : セパレータ、5 : 負極活物質、6 : 負極集電体、7 : 正極層、8 : 負極層、9 : 正極、10 : 負極、11 : リチウムドープ装置、12 : 正極活物質、13 : 金属リチウム、14 : 反応容器、101 : 一次粒子、102 : 二次粒子、103 : 非晶質相。

請求の範囲

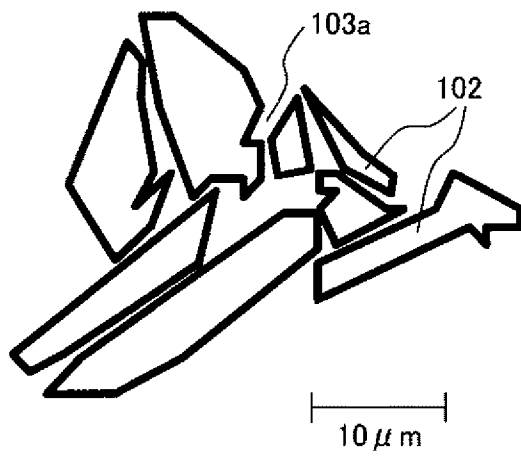
- [請求項1] 複数個の結晶子で形成された結晶相と、前記結晶子と接して形成された非晶質相とを含み、前記非晶質相は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトからなる群から選択される1種類以上の金属酸化物を含み、前記結晶相及び前記非晶質相は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能であることを特徴とする正極活物質。
- [請求項2] 前記結晶相及び前記非晶質相が粉末粒子を形成していることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。
- [請求項3] 前記非晶質相は、酸化リンを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の正極活物質。
- [請求項4] 前記非晶質相は、酸化バナジウムを含むことを特徴とする請求項3記載の正極活物質。
- [請求項5] 前記非晶質相は、酸化鉄及び酸化マンガンのうち少なくともいずれか1種類の金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項6] 前記粉末粒子における前記非晶質相の含有量が6体積%以上であることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項7] 前記非晶質相におけるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトの含有量が、非晶質相におけるリンの含有量に対してアトミック比で0.5～9.0であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項8] 前記結晶子は、鉄、マンガン及びバナジウムからなる群から選択される1種類以上の金属の酸化物を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項9] 前記結晶子は、 $X_yV_2O_5$ （ただし、Xは、Li、Na、K、Cu、Ag及びFeからなる群から選択される1種類の金属であり、yは、0.26～0.41である。）であることを特徴とする請求項8記

載の正極活物質。

- [請求項10] 前記結晶子の平均結晶子サイズが300nm以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項11] 前記粉末粒子は、バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選択される1種類の金属と、リンとを含む酸化物ガラスの熱処理による結晶化工程によって得られることを特徴とする請求項2～10のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項12] 前記酸化物ガラスは、一価の陽イオン元素を含むことを特徴とする請求項11に記載の正極活物質。
- [請求項13] 前記結晶化工程の後、前記粉末粒子にリチウムイオンを挿入することによって形成されたことを特徴とする請求項11又は12に記載の正極活物質。
- [請求項14] さらに、カーボンを含むことを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の正極活物質。

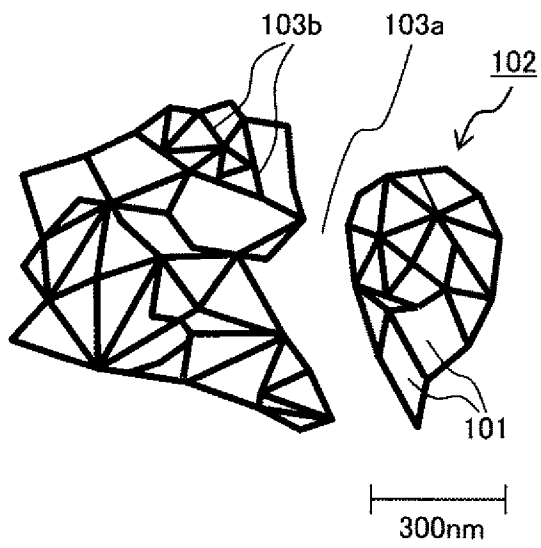
[図1A]

図 1A



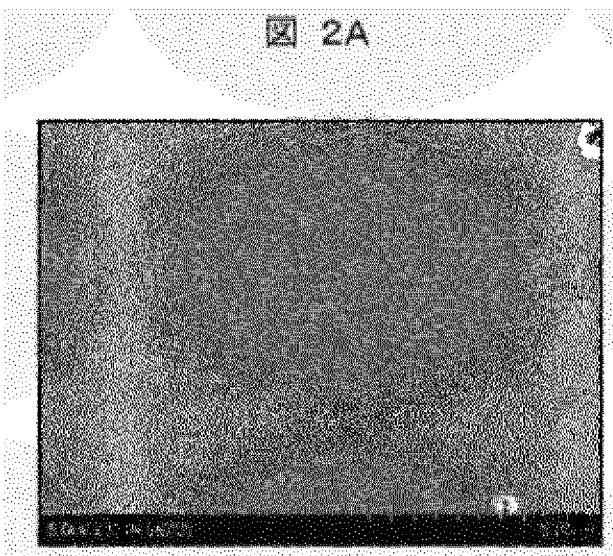
[図1B]

図 1B

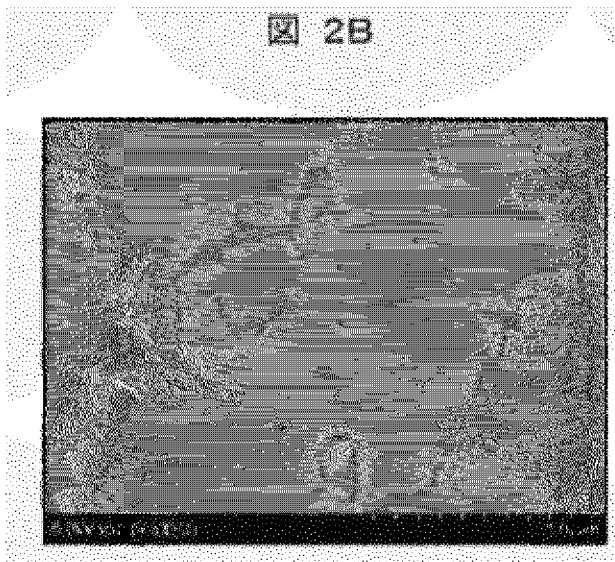


[図2A]

図 2A

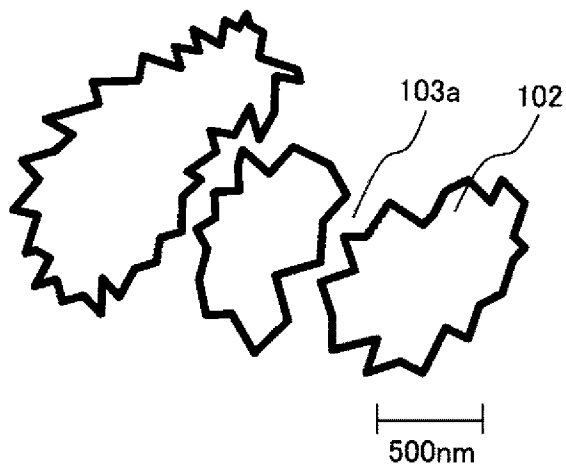


[図2B]



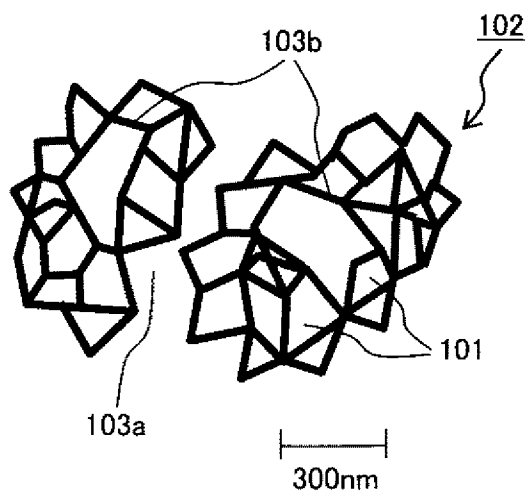
[図2C]

図 2C



[図2D]

図 2D



[図3]

図 3

12-Mar-1996 18:50:31

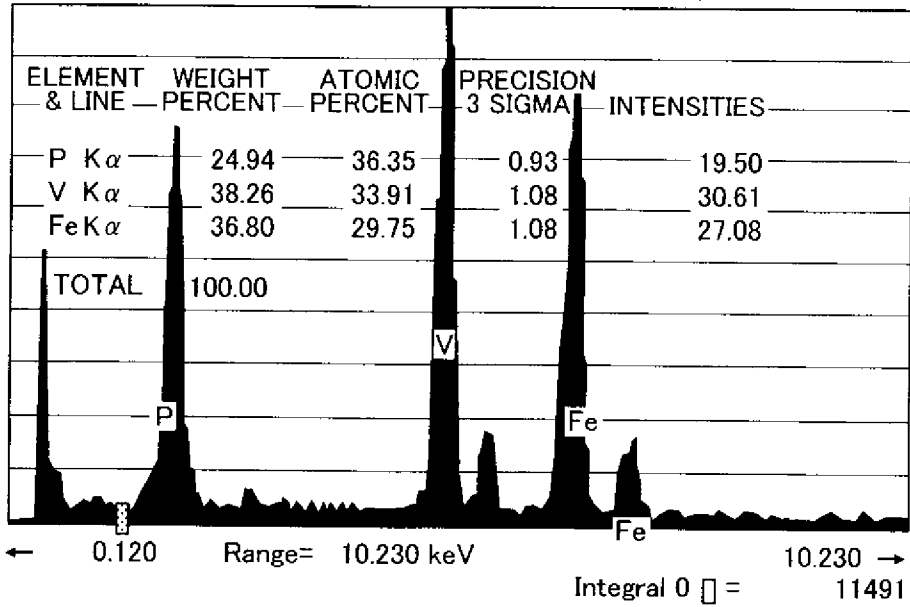
Execution time = 2 seconds

LV18 After2

Vert = 193 counts Disp = 1

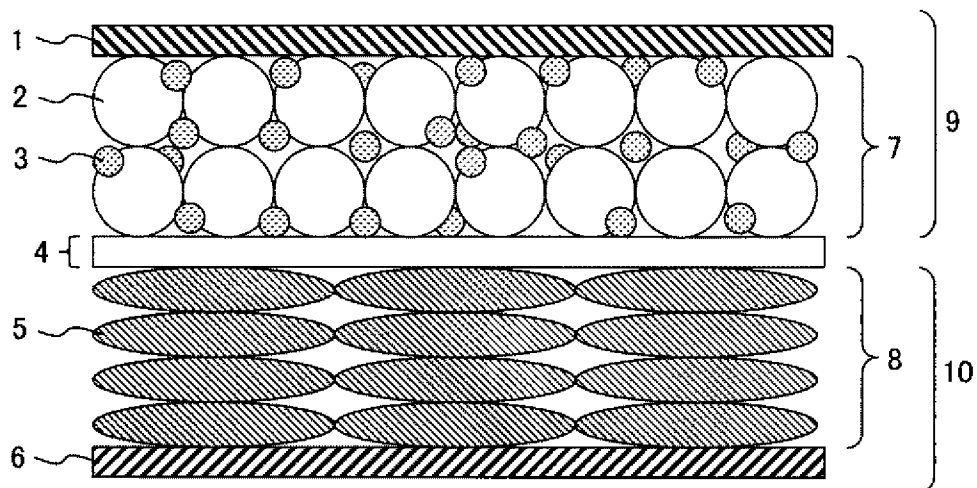
Preset = 100 secs

Elapsed = 100 secs



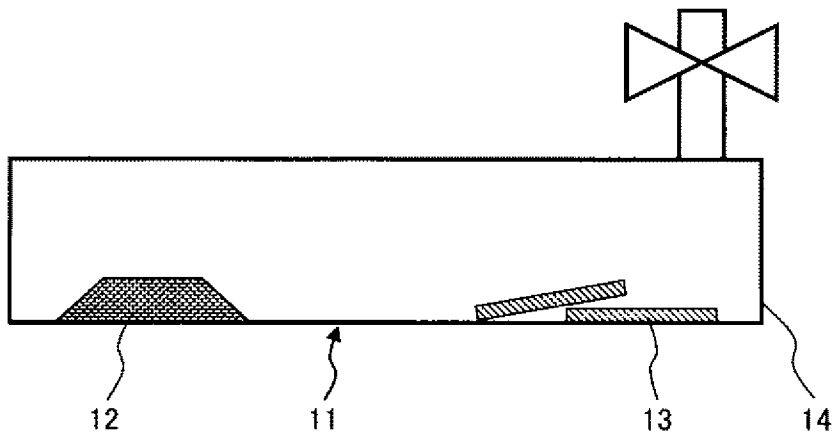
[図4]

図 4



[図5]

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/50
(2010.01)i, H01M4/52(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)

H01M4/485, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/50, H01M4/52

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 A	JP 8-83606 A (Hitachi, Ltd.), 26 March 1996 (26.03.1996), claims; paragraphs [0007] to [0034] (Family: none)	1-4, 6-8, 10-14 5.9
X A	JP 11-283627 A (Canon Inc.), 15 October 1999 (15.10.1999), claims 1 to 2, 9; example 9 & US 2002/0055041 A1 & US 6517974 B1 & US 2003/0211396 A1 & EP 938147 A2 & DE 69933074 D & DE 69933074 T & CN 1225518 A	1-3, 5, 8, 10-11, 14 4, 6-7, 9, 12-13

☒ 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
24 June, 2011 (24.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-76724 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 23 March 2001 (23.03.2001), claims 1 to 4; paragraphs [0019] to [0086] (Family: none)	1-2, 4-6, 8, 10, 14 3, 7, 9, 11-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/50(2010.01)i, H01M4/52(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. H01M4/485, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/50, H01M4/52

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 A	JP 8-83606 A（株式会社日立製作所）1996.03.26, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 7 - 0 0 3 4（ファミリーなし）	1-4, 6-8, 10-14 5.9
X A	JP 11-283627 A（キヤノン株式会社）1999.10.15, 請求項 1 - 2, 9, 実施例 9 & US 2002/0055041 A1 & US 6517974 B1 & US 2003/0211396 A1 & EP 938147 A2 & DE 69933074 D & DE 69933074 T & CN 1225518 A	1-3, 5, 8, 10-11, 14 4, 6-7, 9, 12-13

☒ 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 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 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）

山下 裕久

4 X

3 9 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 A	JP 2001-76724 A (住友金属工業株式会社) 2001. 03. 23, 請求項 1 - 4, 段落 0 0 1 9 - 0 0 8 6 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 8, 10, 14 3, 7, 9, 11-13