(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 3 月 11 日(11.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/026627 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/52* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065828

(22) 国際出願日: 2008 年 9 月 3 日(03.09.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町６番地２８ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 宏次 (ONO, Koji) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町６番地２８ 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 本多 敦 (HONDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町６番地２８ 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 松下 忠史 (MATSUSHITA, Tadashi) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町６番地２８ 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 光正 (SAITO, Mitsumasa) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町６番地２８ 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

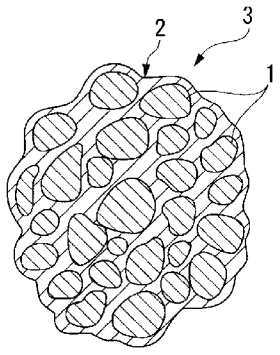
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE MATERIAL, ELECTRODE MATERIAL, ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 発明の名称 : 電極材料の製造方法と電極材料および電極並びに電池

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing an electrode material which has high discharge capacity at high charge/discharge rate and enables to realize sufficient charge/discharge rate performance. Also disclosed are an electrode material, an electrode and a lithium ion battery. Specifically disclosed is a method for producing an electrode material, which is characterized in that a slurry containing an electrode active material or a precursor of the electrode active material, and organic compounds each selected from at least two groups among the group A, group B and group C is sprayed and dried for forming a granule, and the thus-formed granule is fired at a temperature not less than 500°C but not more than 1000°C in a non-oxidizing atmosphere.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/026627 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

高速充放電レートにおける放電容量が高く、充分な充放電レート性能を実現することが可能な電極材料の製造方法と電極材料および電極並びにリチウムイオン電池が提供される。本発明の電極材料の製造方法は、電極活物質または電極活物質の前駆体と、Ａ群、Ｂ群およびＣ群のうち少なくとも２群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を５００℃以上かつ１０００℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成することを特徴とする。

明 細 書

電極材料の製造方法と電極材料および電極並びに電池

技術分野

[0001] 本発明は、電極材料の製造方法と電極材料および電極並びに電池に関し、特に、電池用の正極材料、さらにはリチウムイオン電池用の正極材料に用いて好適な電極材料の製造方法、この製造方法により製造された電極材料、およびこの電極材料を用いて形成された正電極、並びにこの正電極を備えた電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、小型化、軽量化、高容量化が期待される電池として、リチウムイオン電池などの非水電解液系の二次電池が提案され、実用に供されている。

このリチウムイオン電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有する正極および負極と、非水系の電解質により構成されている。

[0003] リチウムイオン電池の負極材料としては、負極活物質として、一般に炭素系材料またはチタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)などの、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含有金属酸化物が用いられている。

一方、リチウムイオン電池の正極材料としては、正極活物質として、鉄リン酸リチウム($LiFePO_4$)などの、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含有金属酸化物や、バインダーなどを含む電極材料合剤が用いられている。そして、集電体と呼ばれる金属箔の表面に、この電極材料合剤を塗布することにより、リチウムイオン電池の正極が形成されている。

[0004] このようなリチウムイオン電池は、従来の鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などの二次電池に比べて、軽量かつ小型であるとともに、高エネルギーを有しているので、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどの携帯用電子機器の電源として用いられている。また、近年、リチウムイオン電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車、電動工具などの高出力電源としても検討されており、これらの高出力電源として用いられる電池には、高速の充放電特性が求められている。しかしながら、電極活物質、例えば、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含

有金属酸化物を含む電極材料は、電子伝導性が低いという問題点がある。

[0005] そこで、電極材料の電子伝導性を向上させる方法として、例えば、式Li_xAByPO_4（ただし、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される少なくとも1種、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 1.5$、$0 \leqq z < 1.5$）からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に、電子伝導性物質として炭素を介在させることが開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。

特許文献1：特開2004－014340号公報

特許文献2：特開2004－014341号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記の式Li_xAByPO_4からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に炭素を介在させる方法では、充分な電子伝導性を付与するためには炭素量を高含有量とせざるを得なかった。その結果、電極活物質であるLi_xAByPO_4と、電子伝導性を付与する導電助剤である炭素からなる電極材料、ひいては、電極材料やバインダーなどを含む電極材料合剤中における電極活物質の含有量が低下し、高速充放電レートにおける放電容量が高く、十分な充放電レート性能を備えた電池を製造することができないという問題があった。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高速充放電レートにおける放電容量が高く、充分な充放電レート性能を実現することが可能な電極材料の製造方法と電極材料および電極並びに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] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、電極活物質の1次粒子を複数個集合させて2次粒子とするとともに、1次粒子の表面を薄膜状の炭素で被覆し、1次粒子間に炭素を介在させることにより、電子の供給能力を高めて、充分な充放電レート性能を実現可能な電極材料を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明者等は、性状の異なる複数種の有機化合物を混合して用いることにより、同一の炭素量でも特異的に導電性の高い

電極材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の電極材料の製造方法は、電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成することを特徴とする。

A群:ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群:グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群:A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[0010] 前記電極活物質は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、チタン酸リチウム、式$Li_xA_yB_zPO_4$(但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択された1種または2種以上、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択された1種または2種以上、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 1.5$、$0 \leqq z < 1.5$)で示される化合物の群から選択された1種を主成分とすることが好ましい。

[0011] 本発明の電極材料は、電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなることを特徴とする。

A群:ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群:グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラ

クトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[0012] 本発明の電極は、電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなる電極材料を用いて形成してなることを特徴とする。

A群：ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群：グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[0013] 本発明の電池は、電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなる電極材料を用いて形成してなる電極を正電極として備えてなることを特徴とする。

A群：ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群：グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

発明の効果

[0014] 本発明の電極材料の製造方法によれば、電極活物質または電極活物質の前駆体と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成するので、高速充放電レートにおける放電容量が高く、充分な充放電レート性能を実現することが可能な電極材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の電極材料の製造方法の第一および第二の実施形態により得られた電極材料を示す断面図である。

[図2]本発明の実施例1～3および比較例1、2各々のリチウムイオン電池における充放電試験の結果を示すグラフである。

符号の説明

[0016] 1 1次粒子、

2 炭素、

3 2次粒子

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の電極材料の製造方法と電極材料および電極並びに電池の最良の形態について説明する。

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0018] 「電極材料の製造方法の第一の実施形態」

本発明の電極材料の製造方法の第一の実施形態は、電極活物質と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、この造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成することにより、電極材料を合成する方法である。

ここで、A群、B群、C群の各群に含まれる有機化合物は、それぞれの群から1種ま

たは2種以上が選択される。

[0019] A群の有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの有機化合物の中でも、特に、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸は、造膜性に優れているので、少量の添加で好適な炭素皮膜を形成することができるため好適である。

[0020] B群の有機化合物としては、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロースなどが挙げられる。

C群の有機化合物としては、A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類が用いられ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、グリセリンなどが挙げられる。

[0021] 電極活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、チタン酸リチウム、式$Li_xA_yB_zPO_4$（但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択された1種または2種以上、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択された1種または2種以上、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 1.5$、$0 \leqq z < 1.5$）で示される化合物の群から選択された1種を主成分とすることが好ましい。

[0022] AについてはMn、Fe、Co、Niが、BについてはMg、Ca、Sr、Ti、Zn、Alが、高い放電電位、豊富な資源量、安全性などの点から好ましい。

ここで、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられる。

[0023] 式$Li_xA_yB_zPO_4$で示される化合物（$Li_xA_yB_zPO_4$粉末）としては、固相法、液相法、気相法などの従来の方法により製造したものを用いることができる。

式$Li_xA_yB_zPO_4$で示される化合物としては、例えば、酢酸リチウム（$LiCH_3COO$）、塩化リチウム（LiCl）などのリチウム塩、および、水酸化リチウム（LiOH）からなる群から選択されたLi源と、塩化鉄（II）（$FeCl_2$）、酢酸鉄（II）（$Fe(CH_3COO)_2$）などの2価

の鉄塩と、リン酸（H_3PO_4）、リン酸2アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）、リン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）などのリン酸化合物と、水とを混合して得られたスラリー状の混合物を、耐圧密閉容器に入れて水熱合成し、得られた沈殿物を水洗してケーキ状の前駆体物質を生成し、このケーキ状の前駆体物質を焼成して合成したものを好適に用いることができる。

[0024] また、$Li_xA_yB_zPO_4$粉末は、結晶質粒子であっても非晶質粒子であってもよく、結晶質と非晶質の混合粒子であってもよい。非晶質粒子でもよいとする理由は、500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて熱処理する際、非晶質の$Li_xA_yB_zPO_4$粉末は結晶化するからである。

[0025] また、$Li_xA_yB_zPO_4$粉末の大きさは、特に限定されないが、1次粒子の平均粒径は0．01μm～20μmであることが好ましく、より好ましくは0．02μm～5μmである。

1次粒子の平均粒径が0．01μm未満では、1次粒子の表面を薄膜状の炭素で充分に被覆することが困難となり、高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、充分な充放電レート性能を実現することが困難となる。一方、1次粒子の平均粒径が20μmを超えると、1次粒子内部の抵抗が大きくなるため、高速充放電レートにおける放電容量が不充分となる。

[0026] さらに、$Li_xA_yB_zPO_4$粉末の形状は、特に限定されないが、球状、特に真球状の2次粒子からなる電極材料を生成し易いことから、$Li_xA_yB_zPO_4$粉末の形状も球状、特に真球状ものが好適である。

電極材料の形状が球状であることが好ましい理由は、電極材料とバインダー樹脂（結着剤）と溶剤とを混合して正電極作製用ペーストを調製する際の溶剤量を低減させることができるとともに、この正電極作製用ペーストの集電体への塗工も容易となるからである。

また、電極材料の形状が球状であれば、電極材料の表面積が最小となり、電極材料合剤に添加するバインダー樹脂（結着剤）の配合量を最小限にすることができ、得られる正電極の内部抵抗を小さくすることができるからである。さらに、最密充填し易いために、単位体積当たりの正極材料の充填量が多くなり、電極密度を高くすることができるので、高容量のリチウムイオン電池を提供できるからである。

[0027] 電極活物質と、A群、B群およびC群の有機化合物との配合比は、A群、B群およびC群の有機化合物量を炭素量に換算したとき、電極活物質100重量部に対して炭素が0．1重量部以上かつ30重量部以下であることが好ましい。

炭素の配合比が0．1重量部未満では、高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、充分な充放電レート性能を実現することが困難となる。一方、炭素の配合比が30重量部を超えると、電極活物質の配合比が低くなり、電池を形成した場合、その電池の容量が低くなる。

[0028] また、A群に属する有機化合物と、B群に属する有機化合物と、C群に属する有機化合物との配合比を、以下のようにすることが好ましい。

すなわち、A群に属する有機化合物を熱処理して生成する炭素量をC_A、B群に属する有機化合物を熱処理して生成する炭素量をC_B、C群に属する有機化合物を熱処理して生成する炭素量をC_Cとしたとき、炭素量C_A、C_B、C_Cのうち、最も少ない炭素量（重量換算、但し、0ではない。）を全炭素量（＝炭素量C_A＋C_B＋C_C、重量換算）で除した値が0．05以上となるようにすることが好ましい。

配合量が最も少ない群の有機化合物について、上記の値が0．05未満では、性状の異なる複数種の有機化合物を使用することにはならず、実質的に1種の有機化合物を使用することに他ならない。

[0029] これら電極活物質と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを、水に溶解あるいは分散させて、均一なスラリーを調製する。

水に、電極活物質と、A群、B群およびC群の有機化合物とを分散する方法としては、電極活物質が分散し、A群、B群およびC群の有機化合物が溶解または分散する方法であれば、特に限定されないが、例えば、遊星ボールミル、振動ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、アトライタなどの媒体粒子を高速で攪拌できる媒体攪拌型分散装置を用いる方法が好ましい。

この時、電極活物質を1次粒子に分散し、A群、B群およびC群の有機化合物を溶解するように攪拌することが好ましい。このようにすれば、電極活物質の1次粒子の表面がA群、B群およびC群の有機化合物で被覆され、その結果として、電極活物質の

1次粒子の間に、A群、B群およびC群の有機化合物由来の炭素が均一に介在するようになる。

[0030] 次いで、上記のスラリーを、高温雰囲気中、例えば70℃以上かつ250℃以下の大気中に噴霧し、乾燥して造粒体を生成する。

噴霧の際の液滴の粒径を、0．05μm～500μmとすることが好ましい。

[0031] 次いで、この造粒体を500℃以上かつ1000℃以下、好ましくは600℃以上かつ900℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する。これにより、上記のA群、B群およびC群の有機化合物が熱分解して生成した炭素によって電極活物質の1次粒子の表面が被覆され、電極活物質の1次粒子の間に炭素が介在した、2次粒子からなる電極材料が得られる。

造粒体の焼成温度が500℃未満では、上記のA群、B群およびC群の有機化合物の分解・反応が充分に進行せず、有機化合物の炭化が不充分であり、高抵抗の有機物分解物が生成する。一方、造粒体の焼成温度が1000℃を超えると、電極活物質中のLiが蒸発して組成のズレが起こるだけでなく、電極活物質の粒成長が促進され、高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、充分な充放電レート性能を実現することが困難となる。

[0032] また、造粒体を焼成する際の非酸化性雰囲気としては、N_2、Arなどの不活性雰囲気が好ましく、より酸化を抑えたい場合、H_2などの還元性ガスを含むような還元性雰囲気が好ましい。

[0033] 「電極材料の製造方法の第二の実施形態」

本発明の電極材料の製造方法の第二の実施形態は、電極活物質の前駆体と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、この造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成することにより、電極材料を合成する方法である。

ここで、電極活物質の前駆体とは、電極活物質の各原料成分の混合物を熱処理するなどして得た中間原料であって、未だ最終的な電極活物質となっていないものをいう。

[0034] 電極活物質の中でも、式$Li_xA_yB_zPO_4$で示される化合物の前駆体としては、Li源、A源（但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択された1種または2種以上）、B源（BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択された1種または2種以上）、PO_4源および水との混合物を熱処理して得られた中間物質が用いられる。

この中間物質を生成する方法としては、例えば、その混合物を耐圧密閉容器に入れて水熱合成し、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の物質を生成する方法、あるいは、その混合物を高温雰囲気中に噴霧し、乾燥して粒状物を生成する方法が挙げられる。

また、電極活物質の前駆体の生成に用いる原料としては、特に限定されず、通常水熱法で目的とする物質が得られる組み合わせであればよいが、水中で反応させることを考慮すると、水に可溶な酢酸塩、硫酸塩、塩化物などが好適である。

[0035] Li源としては、例えば、塩化リチウム（LiCl）、臭化リチウム（LiBr）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、硝酸リチウム（$LiNO_3$）、硫酸リチウム（Li_2SO_4）、リン酸リチウム（Li_3PO_4）、水酸化リチウム（LiOH）などのリチウム無機酸塩；酢酸リチウム（$LiCH_3COO$）、シュウ酸リチウム（$(COOLi)_2$）などのリチウム有機酸塩；リチウムエトキシド（LiC_2H_5O）などのリチウムアルコキシド；（$Li_4(CH_3)_4$）などの有機リチウム化合物などのLi含有有機金属化合物が用いられる。

[0036] A源としては、Co、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択された1種または2種以上の元素を含む化合物が好ましく、特に、Mn、Fe、Co、Niのいずれか1種、または、これらのうち2種以上の元素を含む化合物が、高い放電電位、豊富な資源量、安全性などの点から好ましい。

このような化合物としては、例えば、Fe成分としては、硫酸鉄（II）（$FeSO_4$）、酢酸鉄（II）（$Fe(CH_3COO)_2$）、塩化鉄（II）（$FeCl_2$）などが挙げられる。

[0037] B源としては、A源とは異なる元素であり、かつ、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択された1種または2種以上の元素を含む化合物が好ましく、特に、Mg、Ca、Sr、Ti、Zn、Alのいずれか1種、または、これらのうち2種以上の元素を含む化合物が、高い放電電位、豊富な資源量、安全

性などの点から好ましい。

ここで、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられる。

このような化合物としては、上記の元素のうちA源とは異なる元素の金属塩のうち1種または2種以上が用いられ、例えば、硫酸マグネシウム($MgSO_4$)、硫酸チタン($Ti(SO_4)_2$)などの硫酸塩;酢酸マグネシウム($Mg(CH_3COO)_2$)などの酢酸塩;塩化カルシウム($CaCl_2$)、四塩化チタン($TiCl_4$)などの塩化物などが好適に用いられる。

[0038] PO源としては、例えば、オルトリン酸(H_3PO_4)、メタリン酸(HPO_3)などのリン酸;リン酸水素2アンモニウム($(NH_4)_2HPO_4$)、リン酸2水素アンモニウム($NH_4H_2PO_4$)などのリン酸水素アンモニウム塩などが挙げられる。

中でも、比較的純度が高く、組成制御を行うことが容易な点から、オルトリン酸、リン酸水素2アンモニウム、リン酸2水素アンモニウムなどが好ましい。

[0039] この第二の実施形態では、電極活物質の代わりに、上記の電極活物質の前駆体を用いる以外は、上述の第一の実施形態と同様にして、電極材料を合成する。

[0040] このように、本発明の電極材料の製造方法の第一および第二の実施形態によれば、電極活物質またはその前駆体と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とが水中に均一に分散されたスラリーを、微少な液滴として噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、この造粒体を焼成するので、瞬時に有機化合物の熱分解が起こり、電極活物質の1次粒子間に炭素を介在してなる2次粒子からなる電極材料が形成される。

[0041] また、電極活物質またはその前駆体と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを混合することにより、これらの有機化合物に由来する炭素により、電極活物質を被覆する炭素被膜の厚みや形態、導電性を設計することが容易となる。

すなわち、電極活物質またはその前駆体と前記の複数種の有機化合物を混合することにより、特異的に導電性が向上する理由は必ずしも明確ではないものの、例えば、A群に属する有機化合物は、造膜性に優れることから、電極活物質の表面に炭素被膜を形成し易く、少量の炭素量で電極材料中に広範囲に亘って導電パスを形成

することができると考えられる。また、B群に属する有機化合物は、より低温における熱分解反応でも炭素を生成し易く、良好な導電性を示すと考えられる。また、C群に属する有機化合物は、電極活物質表面の濡れ性を向上し、A群に属する有機化合物に由来する炭素および／またはB群に属する有機化合物に由来する炭素と、電極活物質との密着性を向上するとともに、その分子形態の作用により、A群に属する有機化合物に由来する炭素および／またはB群に属する有機化合物に由来する炭素を、電極活物質の表面に最適な形態（被膜の厚み、被覆率、被覆面積、被覆部・開口部間距離など）で配置することができると考えられる。したがって、複数の群から選ばれた有機化合物を混合することにより、これらの有機化合物による効果が相まって、単独で用いた場合に比べて、特異的に電極材料の導電性が向上する。

[0042] また、得られた電極材料は、厚みが50nm以下の薄膜状の炭素にて被覆された電極活物質の1次粒子が複数個集合して2次粒子をなしており、個々の1次粒子が炭素により被覆されているので、2次粒子を構成する1次粒子のうち外側に表出している部分も薄膜状の炭素に被覆されており、1次粒子同士は薄膜状の炭素を介して接合している。ここで、1次粒子同士が接合しているとは、1次粒子同士が単なる凝集体の状態で2次粒子となっているのではなく、少なくとも2次粒子が1つの粒子として挙動する程度に強固に結合している状態をいう。

[0043] 図1は、本発明の電極材料の製造方法の第一および第二の実施形態により得られた電極材料を示す断面図であり、電極活物質の1次粒子が複数個集合して、これらの1次粒子1、1、・・・同士が3次元網目構造の薄層状の炭素2により接合され、全体形状が球状の2次粒子3をなしている。

このような電極材料は、他の製造方法で製造された同一の電子伝導性を有する電極材料に比較して、式Li_xAByPO_4で示される化合物などからなる電極活物質の1次粒子間に介在する（1次粒子表面を被覆する）炭素量が少なくなっている。したがって、電極活物質である式Li_xAByPO_4で示される化合物と、電子伝導性を付与する導電助剤である炭素からなる電極材料、ひいては、電極材料とバインダー樹脂からなる電極材料合剤に含まれる電極活物質量を多くすることができるので、この電極材料合剤を用いて製造したリチウムイオン電池は、高速充放電レートにおける放電容量

が高く、充分な充放電レート性能を有する。

[0044] 「電極」

本発明の電極は、本発明の電極材料を用いて形成してなる電極である。

本発明の電極を製造するには、本発明の電極材料と、バインダー樹脂(結着剤)と、溶剤とを混合して、正電極作製用塗料またはペーストを調製する。この際、必要に応じてカーボンブラックなどの導電助剤を添加してもよい。

次いで、金属箔の一方の面に、この正電極作製用塗料またはペーストを塗布した後、乾燥して、正極活物質が一方の面に保持された金属箔を得る。

次いで、金属箔の一方の面に保持された正極活物質などを加圧圧着し、乾燥して、電極材料層を有する集電体(正電極)を作製する。

[0045] バインダー樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂などが用いられる。

電極材料とバインダー樹脂との配合比は、特に限定されないが、例えば、電極材料100重量部に対してバインダー樹脂を3重量部～20重量部程度とする。

[0046] 「電池」

本発明の電池は、本発明の電極を正電極として備えてなる電池である。

本発明の電池において、負電極、電解質、セパレータおよび電池形状などは特に限定されるものではない。

本発明の電池は、その正電極が、高純度であり、粒径が揃った微細な球状粉体である本発明の電極材料によって形成されたものであるから、高速充放電レートにおける放電容量が高く、安定した充放電サイクル性能を有し、かつ、高出力化が達成されたものである。

実施例

[0047] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0048] 「実施例1」

水2L(リットル)に、4molの酢酸リチウム($LiCH_3COO$)、2molの硫酸鉄(II)($FeSO_4$)、2molのリン酸(H_3PO_4)を、全体量が4L(リットル)になるように混合し、均一な

スラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8L(リットル)の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質の前駆体を得た。

次いで、この電極活物質の前駆体150g(固形分換算)、および、有機化合物としてポリビニルアルコール4gとポリエチレングリコール1．5gを水150gに溶解し、媒体粒子として直径5mmのジルコニアボール500gを混合し、ボールミルにて12時間分散処理を行い、均一なスラリーを調製した。

次いで、このスラリーを180℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、平均粒径が6μmの造粒体を得た。

得られた造粒体を700℃の窒素雰囲気下にて1時間、焼成し、電極材料(A1)を得た。

この電極材料(A1)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A1)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0049] 「実施例2」

有機化合物としてグルコース4．8gとポリエチレングリコール1．5gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A2)を得た。

この電極材料(A2)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A2)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0050] 「実施例3」

有機化合物としてポリビニルアルコール2gとグルコース2．4gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A3)を得た。

この電極材料(A3)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒

子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A3)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0051] 「実施例4」

有機化合物としてポリビニルアルコール4gとポリグリセリン2．0gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A4)を得た。

この電極材料(A4)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A4)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0052] 「実施例5」

有機化合物としてポリアクリル酸4gとポリグリセリン2．0gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A5)を得た。

この電極材料(A5)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A5)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0053] 「実施例6」

有機化合物としてポリアクリル酸2gとグルコース2．4gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A6)を得た。

この電極材料(A6)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A6)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0054] 「実施例7」

有機化合物としてポリ酢酸ビニル2gとポリエチレングリコール1．5gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A7)を得た。

この電極材料(A7)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒

子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A7)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0055] 「実施例8」

有機化合物としてポリビニルアルコール2gとスクロース2．4gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(A8)を得た。

この電極材料(A8)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A8)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0056] 「実施例9」

水2L(リットル)に、4molの酢酸リチウム($LiCH_3COO$)、2molの硫酸鉄(II)($FeSO_4$)、2molのリン酸(H_3PO_4)を、全体量が4L(リットル)になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8L(リットル)の耐圧密閉容器に収容し、180℃にて3時間、水熱合成し、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質($LiFePO_4$)150g(固形分換算)、および、有機化合物としてポリビニルアルコール4gとポリエチレングリコール1．5gを水150gに溶解し、媒体粒子として直径5mmのジルコニアボール500gを混合し、ボールミルにて12時間分散処理を行い、均一なスラリーを調製した。

次いで、このスラリーを180℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、平均粒径が6μmの造粒体を得た。

得られた造粒体を700℃の窒素雰囲気下にて1時間、焼成し、電極材料(A9)を得た。

この電極材料(A9)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子が複数個集合して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子の表面は薄膜状の炭素で被覆されており、1次粒子間に炭素が介在していることが観察された。また、電極材料(A9)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0057] 「比較例1」

有機化合物としてポリビニルアルコール4gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(B1)を得た。

電極材料(B1)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0058] 「比較例2」

有機化合物としてグルコース4．8gを用いた以外は、実施例1と同様にして、電極材料(B2)を得た。

電極材料(B2)は、平均粒径が5μmの球状体であった。

[0059] [電極材料粉末の評価]

実施例1～9および比較例1、2で得られた電極材料粉末の炭素量を、カーボン分析装置(WC－200、LECO社製)を用いて測定した。

また、電極材料粉末の圧粉体抵抗率(導電性)を、低抵抗率計(Loresta－GP、三菱化学社製)を用い、25℃にて、四端子法により測定した。なお、圧粉体抵抗率の測定用試料を、50MPaの圧力で成形した。

以上の結果を表1に示す。

[0060] [表1]

試料	炭素量(重量%)	圧粉体抵抗率(Ωcm)
実施例１(A1)	1.0	10^2
実施例２(A2)	1.1	10^1
実施例３(A3)	1.0	10^1
実施例４(A4)	1.0	10^2
実施例５(A5)	1.0	10^2
実施例６(A6)	1.1	10^1
実施例７(A7)	1.0	10^2
実施例８(A8)	1.1	10^1
実施例９(A9)	1.0	10^2
比較例１(B1)	1.0	10^4
比較例２(B2)	1.0	10^3

[0061] 表1の結果から、実施例1～9の電極材料（A1～A9）と、比較例の電極材料1、2（B1、B2）では圧粉体抵抗率が大きく相違しており、実施例1～9の電極材料（A1～A9）の導電性が高いことが分かった。

[0062] ［電池の作製］

実施例1～3および比較例1、2で得られた電極材料を用いてリチウムイオン電池を作製した。

電極材料90重量％と、導電助剤としてカーボンブラック5重量％と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製）5重量％と、溶剤としてN－メチル－2－ピロリドンとを混合して、正電極作製用ペーストを調製した。

次いで、アルミニウム（Al）箔の一方の面に、この正電極作製用ペーストを塗布した後、乾燥して、正極活物質が一方の面に保持されたアルミニウム箔を得た。

次いで、アルミニウム箔の一方の面に保持された正極活物質などを加圧圧着した後、このアルミニウム箔を直径16mmの円盤状に打ち抜き、それを真空乾燥して、厚み60μm、密度2．2g／cm^2の電極材料層を有する集電体（正電極）を作製した。

次いで、乾燥アルゴン（Ar）雰囲気下、ステンレススチール（SUS）製の2016コイン型セルを用いてリチウムイオン電池を作製した。

なお、負極としては金属リチウム（Li）を、セパレータとしては多孔質ポリプロピレン膜を、電解質溶液としては1mol／Lの$LiPF_6$溶液（溶媒：炭酸エチレン／炭酸ジエチル＝1／1（体積比））を、それぞれ用いた。

[0063] ［電池充放電試験］

実施例1～3および比較例1、2各々のリチウムイオン電池について充放電試験を実施した。

この充放電試験において、環境温度を室温（25℃）、カットオフ電圧を2．0～4．2V、充電レートを0．2Cの定電流、放電レートを0．1C～8Cとした。

結果を図2に示した。

[0064] 図2の結果から、実施例1～3の電極材料を用いたリチウムイオン電池では、比較例1、2の電極材料を用いたリチウムイオン電池と比べて、0．1Cという低速充放電レートから8Cという高速充放電レートの範囲にわたって放電容量が高く、充分な充放電レ

ート性能を実現できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の電極材料の製造方法は、電極活物質またはその前駆体と、上記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とが水中に均一に分散されたスラリーを、微少な液滴として噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、この造粒体を焼成することにより、電極活物質の1次粒子間に炭素を介在してなる2次粒子からなる電極材料を得ることができるものであるから、リチウムイオン電池のさらなる充放電容量(特に、放電容量)の向上、充放電サイクルの安定化、高出力化が可能なのはもちろんのこと、より小型化、軽量化、高容量化が期待される次世代の二次電池に対しても適用することが可能であり、次世代の二次電池の場合、その効果は非常に大きなものである。

請求の範囲

[1] 電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成することを特徴とする電極材料の製造方法。

A群:ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群:グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群:A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[2] 前記電極活物質は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、チタン酸リチウム、式$Li_xA_yB_zPO_4$(但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択された1種または2種以上、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択された1種または2種以上、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 1.5$、$0 \leqq z < 1.5$)で示される化合物の群から選択された1種を主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の電極材料の製造方法。

[3] 電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなることを特徴とする電極材料。

A群:ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群:グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラ

クトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[4] 電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなる電極材料を用いて形成してなることを特徴とする電極。

A群：ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

B群：グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

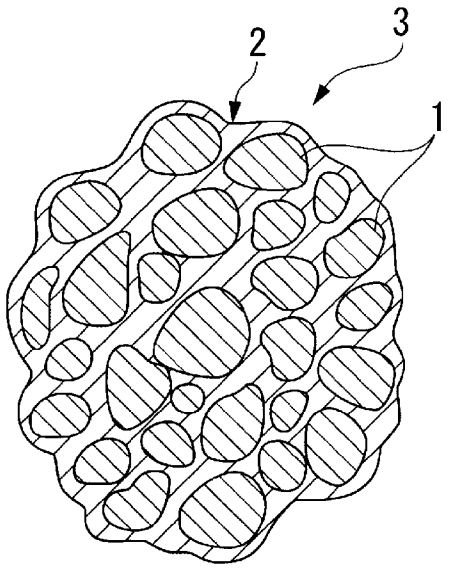
[5] 電極活物質または電極活物質の前駆体と、下記のA群、B群およびC群のうち少なくとも2群からそれぞれ選択された有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、該造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて焼成してなる電極材料を用いて形成してなる電極を正電極として備えてなることを特徴とする電池。

A群：ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル

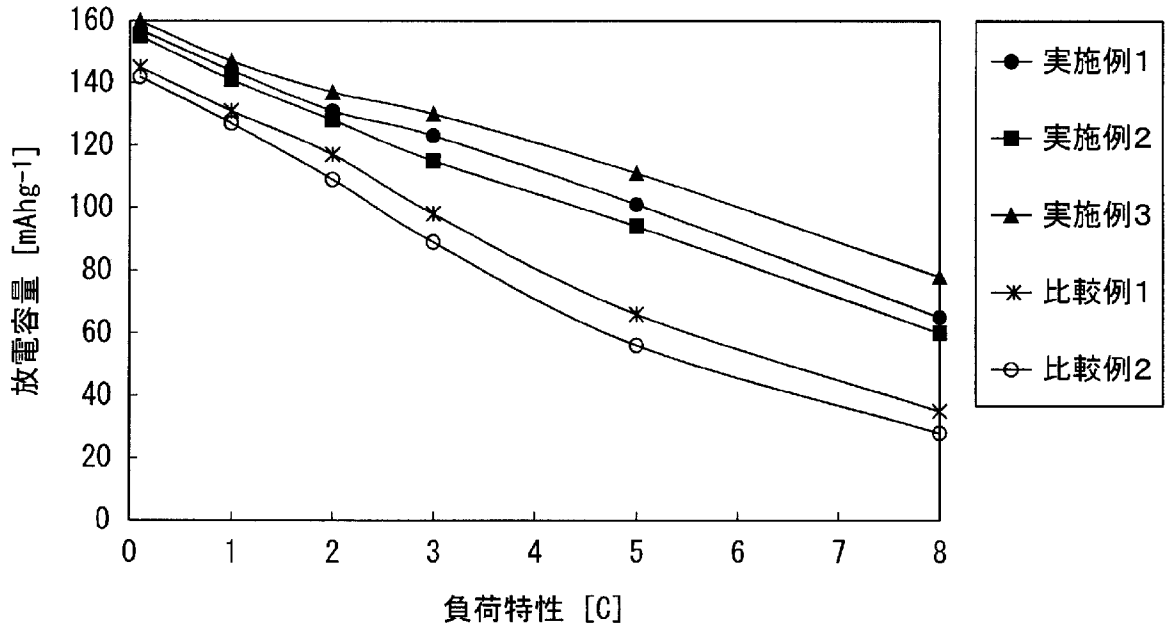
B群：グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース

C群：A群、B群に含まれる有機化合物を除くポリエーテルまたは多価アルコール類

[図1]


2
3
1

[図2]


160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
放電容量 [mAhg-1]
負荷特性 [C]
実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
比較例2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/065828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/50*(2006.01)i, *H01M4/52*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/58, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-14340 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; all descriptions (Family: none)	1-5
A	JP 2004-14341 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; all descriptions (Family: none)	1-5
A	JP 2005-285382 A (Toyota Motor Corp., Kabushiki Kaisha Konpon Kenkyusho), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims; all descriptions (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 November, 2008 (29.11.08)	16 December, 2008 (16.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/065828

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-276609 A (TDK Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims; all descriptions & US 2005/0285080 A1 & CN 1674321 A	1-5
A	JP 2007-48692 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 22 February, 2007 (22.02.07), Claims; all descriptions (Family: none)	1-5
A	WO 2007/94240 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 August, 2007 (23.08.07), Claims; all descriptions & US 2008-166474 A1	1-5
A	JP 2008-186732 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 14 August, 2008 (14.08.08), Claims; all descriptions (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６５８２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/50(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2004-14340 A (住友大阪セメント株式会社) 2004.01.15, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2004-14341 A (住友大阪セメント株式会社) 2004.01.15, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-285382 A (トヨタ自動車株式会社,、株式会社コンポン研究所) 2005.10.13, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．１１．２００８	１６．１２．２００８

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

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）　４Ｘ　９４４５

植前　充司

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2005-276609 A（ＴＤＫ株式会社）2005.10.06, 特許請求の範囲、明細書全体 & US 2005/0285080 A1 & CN 1674321 A	1-5
A	JP 2007-48692 A（日立ビークルエナジー株式会社）2007.02.22, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-5
A	WO 2007/94240 A1（松下電器産業株式会社）2007.08.23, 請求の範囲、明細書全体 & US 2008-166474 A1	1-5
A	JP 2008-186732 A（日本カーボン株式会社）2008.08.14, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-5