

(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  
2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/108570 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/084035
- (22) 国際出願日: 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012)
- (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 2012-007395 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 大平 耕司(OHIRA, Koji). 西島 主明(NISHIJIMA, Motoaki). 上村 雄一(KAMIMURA, Yuichi).
- (74) 代理人: 米津 潔, 外(YONETSU, Kiyoshi et al.); 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, 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.
- (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, 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, POSITIVE ELECTRODE AND NON-AQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 正極活物質、正極及び非水系二次電池

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a positive electrode active material that not only is excellent in terms of safety and cost, but provides a long-life non-aqueous rechargeable battery. The abovementioned problem is solved by a positive electrode active material characterized by having a composition represented by general formula (1)  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  (where M is at least one type of metal selected from a group comprising titanium (Ti), vanadium (V), zirconium (Zr), tin (Sn) and Yttrium (Y); X is in the range of  $0 < x \leq 0.5$ ; and y is in the range of  $0 < y \leq 0.25$ ).

(57) 要約: 安全性、コスト面において優れているだけでなく、寿命の長い非水系二次電池を与える正極活物質を提供することを課題とする。一般式 (1)  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  (但し、MはTi、V、Zr、Sn及びYからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲であり、yは $0 < y \leq 0.25$ の範囲である) で表される組成を有することを特徴とする正極活物質により上記課題を解決する。

WO 2013/108570 A1

## 明 細 書

発明の名称：正極活物質、正極及び非水系二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質、正極及び非水系二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、高電位でサイクル特性に優れた非水系二次電池を与えうる正極活物質、この正極活物質を用いた正極、及びこの正極を用いた非水系二次電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] ポータブル電子機器用の二次電池として、非水系二次電池（特に、リチウム二次電池、以下単に電池ともいう）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、車載用や電力貯蔵用等の大容量の電池としても注目されている。そのため、この電池には、安全性、製造コスト、寿命等への要求がより高くなっている。

一般に、非水系二次電池を構成する正極用の活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 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、これらの層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、 $150^\circ\text{C}$ 前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易い。この酸素脱離は、熱を発するので、酸素が脱離し続ける熱暴走反応を引き起こすことがある。従って、このような正極活物質を有する非水系二次電池には、発熱、発火等の事故が発生することがある。

[0003] 特に、車載用や電力貯蔵用の大型で大容量の非水系二次電池には、高い安全性が求められる。このため、安定な構造を有し、異常時に酸素を放出しないスピネル型構造を有するマンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、オリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム（ $\text{LiFePO}_4$ ）等を正極活物質として使用することが期待されている。

また、車載用非水系二次電池の普及により、正極活物質の大幅な使用量の

増大が予想される。そのため正極活物質を構成する元素に対応する資源の枯渇が問題となる。特に、資源として、地殻存在度が低いコバルト (C o) の使用を低減することが求められる。このため、ニッケル酸リチウム (L i N i O<sub>2</sub>) 又はその固溶体 (L i (C o<sub>1-x</sub>N i<sub>x</sub>) O<sub>2</sub>)、マンガン酸リチウム (L i M n<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リン酸鉄リチウム (L i F e P O<sub>4</sub>) 等を正極活物質として使用することが期待されている。

[0004] 安全性の向上及び資源の枯渇を防ぐ観点から、L i F e P O<sub>4</sub>が広く研究されている。

研究の結果、L i F e P O<sub>4</sub>からなる粒子の微細化、F eやPの他の元素での置換、粒子表面への炭素被覆等の改善により、L i F e P O<sub>4</sub>は正極活物質として実用化されてきている。

ここで、L i F e P O<sub>4</sub>の問題点として、他の正極活物質と比較して、平均電位が3.

4 Vと低い値であることが挙げられる。平均電位の観点から、L i M n P O<sub>4</sub>のような高

電位のオリビン型構造を有する正極活物質も研究されている。しかし、L i M n P O<sub>4</sub>は

、L i F e P O<sub>4</sub>よりも導電性が低いため、L iの挿入脱離が困難であることが知られて

いる (特許文献1 参照)。

[0005] そのため、充放電特性の改善により充放電の容量を増加させることを目的として、M nの一部を他の元素で置換することが提案されている (例えば、特許文献2 参照)。また、一般式A<sub>a</sub>M<sub>b</sub>(X Y<sub>4</sub>)<sub>c</sub>Z<sub>d</sub>(式中、Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、X Y<sub>4</sub>はP O<sub>4</sub>等、ZはO H等)で表される活物質が提案されている (例えば、特許文献3 参照)。

また、一般式  $\text{LiMP}_{1-x}\text{AxO}_4$ （式中、Mは遷移金属、Aは酸化数 $\leq +4$ の元素であ

り、 $x$ は $0 < x < 1$ の範囲である）で表される、Pサイトを元素Aにより置換した活物質も提案されている（例えば、特許文献4参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特表2000-509193号公報

特許文献2：特開2001-307731号公報

特許文献3：特表2005-522009号公報

特許文献4：特表2008-506243号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007]  $\text{LiMnPO}_4$ では、理論容量となる充放電容量を得るのが困難であるという課題があ

る。この課題は、導電性の低さであることがこれまで指摘されてきていた。

しかしながら発明者等は、 $\text{LiMnPO}_4$ が充放電に伴うLiの挿入脱離に起因する膨張又は収縮が大

きいことから、Liの挿入脱離に伴う構造変化が大きくなるために電池の長寿命化を実現できないと考えた。

そこで、発明者等は、Liの挿入脱離に伴う体積変化率が小さく、充放電容量を向上することが可能な正極活物質を鋭意検討することで、本発明を見出した。

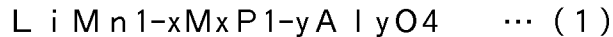
## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明では、オリビン構造を有する $\text{LiMnPO}_4$ を基本構造とし、Mn及びPを一部

他の元素に置換することにより、Liの挿入脱離に伴う体積変化を抑制し、電池の高容量化を実現する。

具体的には、PサイトをAlで置換すると共に、Mnサイトを3価又は4価の元素で、電荷補償を行いつつ置換した正極活物質は、Liの挿入脱離に伴う体積変化が抑制されることを発明者等は見出すことで本発明に至った。

[0009] かくして本発明によれば、下記一般式(1)



(但し、MはTi、V、Zr、Sn及びYからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲であり、yは $0 < y \leq 0.25$ の範囲である)

で表される組成を有することを特徴とする正極活物質が提供される。

[0010] また、本発明によれば、上記記載の正極活物質と、導電材と、バインダーとを含むことを特徴とする正極が提供される。

更に、本発明によれば、上記正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有することを特徴とする非水系二次電池が提供される。

### 発明の効果

[0011] 本発明に係る正極活物質は、その充放電に伴う体積変化を抑制することが可能であるため高い充放電容量を得ることが可能である。また、充放電の電位としてMnの価数変化に伴う電位が得られるため、 $\text{LiFePO}_4$ よりも高い平均電位を得ることができる。更に

、体積変化が小さいため、電池の長寿命化を実現することが可能である。

[0012] また、正極活物質が、8%以下のLiの挿入脱離に伴う体積変化率を有する場合、より体積変化が抑制されているので、より長寿命の正極活物質を提供できる。

更に、MがZrであり、前記xが $0.01 \leq x \leq 0.25$ の範囲である場合、より体積変化が抑制されているので、より長寿命の正極活物質を提供できる。

### 発明を実施するための形態

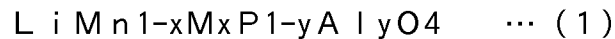
[0013] 以下、本発明について詳しく説明する。なお、本明細書では、範囲を示す「A～B」は、A以上B以下であることを示す。また、本明細書で挙げられ

ている各種物性は、特に断

りの無い限り後述する実施例に記載の方法により測定した値を意味する。

# (I) 正極活物質

本実施の形態に係る正極活物質は、下記一般式 (1)



(但し、MはTi、V、Zr、Sn及びYからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲であり、yは $0 < y \leq 0.25$ の範囲である)

で表される組成を有する。

[0014] 一般にオリビン型の $\text{LiMnPO}_4$ の場合、初期の結晶構造の体積は、充電によるLi

の脱離の際に収縮する。この体積の収縮は、初期の結晶構造のa軸とb軸とが収縮し、c軸が膨張することにより生じる。このため、本発明者等は、 $\text{LiMnPO}_4$ の構成元素の

何らかの置換により、a軸とb軸との収縮率を低減し、c軸の膨張率を増大させることによって、体積収縮を抑制できると考えた。

そして、本発明者等は、具体的に検討した結果、Pサイトの一部をAlで置換し、かつMnサイトの一部を結晶構造内の電荷補償を行いつつ他の元素で置換することで、Li脱離時に生じる体積変化を抑制でき、その結果、充放電の繰り返しによる容量低下を抑制できることを見出した。

[0015] なお、上記一般式 (1) の組成を有するほとんどの正極活物質はオリビン型構造を有する。しかしながら、本発明の範囲には、上記一般式 (1) の組成していても、オリビン型構造を有さない正極活物質も含まれる。このような正極活物質も本発明に含まれる。

本発明においてオリビン型構造とは、カンラン石の結晶構造によって代表され、酸素原子がほぼ六方細密充填構造を有し、他の原子が六方細密充填構造の隙間に入る構造を意味する。

[0016] 本発明の正極活物質では、PサイトをAlで置換している。ここで、Pと

A l との価数が異なるため、結晶構造内の電荷補償を行う必要がある。このため、M n サイトをMで置換している。

ここで、上記一般式（1）におけるPの価数は+5、A l の価数は+3である。結晶構造内の電荷の合計がゼロであるという原理によると、A l の置換量yは、 $y \times 2 = x \times (M \text{の価数} - 2)$  という式を満たすようになる。

また、M n には+3価のM n が少量含まれていてもよい。この場合、A l の置換量yが $x \times (M \text{の価数} - 2) - 0.05 < y \times 2 < x \times (M \text{の価数} - 2) + 0.05$  の範囲であれば、電荷補償を行うことができる。

[0017] また、一般式（1）における単位格子の体積に対する、L i 脱離後のL i A M n 1-xM x

P 1-yA l yO 4（式中、Aは0～x）における単位格子の体積の変化率が8%以下である

ことが好ましい。体積変化率が8%以下であれば、500サイクルにおける容量維持率を80%以上とすることができる。

M n サイトを置換する元素Mは、T i、V、Z r、S n及びYからなる群から選択される少なくとも1種である。従って、Mは、5種の元素のいずれか1つであっても、2つ以上の組み合わせでもよい。また、M n サイトを置換する元素Mとしては+3価又は+4価の元素が好ましい。特に体積変化率の抑制効果が大きいため、M n サイトを+4価の元素で置換することがより好ましい。なお、Mは複数の価数の元素の混合物であってもよい。この場合、上記yを規定する際の価数は、平均価数である。

[0018] M n サイトを置換しうる+3価の元素Mとしては、合成時に価数変化が起これないYが好ましい。合成時に価数変化が起これないことにより、正極活物質を安定して合成できる。

M n サイトを置換しうる+4価の元素Mとしては、合成時に価数変化が起これないZ r

、S n が好ましい。合成時に価数変化が起これないことにより、正極活物質を安定して合成できる。

Mnサイトにおける置換量 $x$ は、0より大きく、0.5以下の範囲内である。上記範囲内であれば、非水系二次電池とした場合の放電容量を大きく減少させることなく、Li挿入脱離時に生じる体積変化を抑制できる。

Mnサイトの置換量が多いほど、体積変化率を抑制できる。言い換えると、Mnサイトの置換量が多いほど、100サイクルでの容量維持率は向上する。体積変化率が8%以下であれば、容量維持率を80%以上とすることができる。

[0019] Mnサイトを+3価の元素Mで置換した場合は、電気的中性を保つためにAl量はMnサイトの置換量の半分となる。この場合、置換量 $x$ としては、0.1以上が好ましい。

Mnサイトを+4価の元素Mで置換した場合は、電気的中性を保つためにAl量はMnサイトの置換量と等しくなる。この場合、置換量 $x$ としては、0.05以上が好ましい。

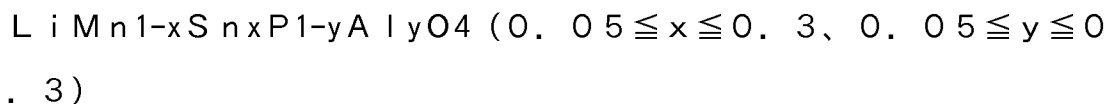
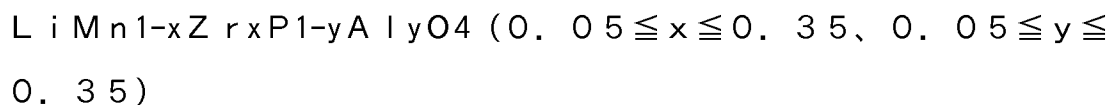
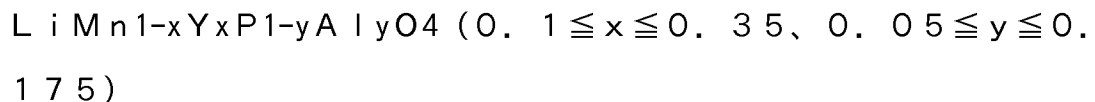
反対にMnサイトの置換量が多いほど、初期容量が減少する。置換元素によって理論容量は異なり、Mnのみが価数変化すると考えると、置換量による理論容量を求めることができる。

[0020] MnをZrで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ は0.35以下であることが好ましい。また、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が0.3以下であることがより好ましい。更に、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が0.25以下であることが特に好ましい。

[0021] MnをSnで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ は0.3以下であることが好ましい。また、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が0.25以下であることがより好ましい。更に、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が0.2以下であることが特に好ましい。

[0022] MnをYで置換する場合、 $100\text{mAh/g}$ 以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ は $0.35$ 以下であることが好ましい。また、 $110\text{mAh/g}$ 以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が $0.3$ 以下であることがより好ましい。更に、 $120\text{mAh/g}$ 以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 $x$ が $0.25$ 以下であることが特に好ましい。

[0023] 好ましい正極活物質としては、以下のものがある。



[0024] 正極活物質は、固相法、ゾルゲル法、溶融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法等により製造できる。原料として、各元素を含む炭酸塩、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、アルコキシド等が挙げられる。これら原料は、任意の組合せでもよい。また、これら原料は、結晶水を含んでいてもよい。

また、オリビン型のリン酸鉄リチウムにおいて一般的に行われている、炭素皮膜を正極活物質に被覆することにより、導電性の向上を行ってもよい。

[0025] (I I) 非水系二次電池

非水系二次電池は、正極と負極と電解質とセパレータとを有する。以下、各構成材料について説明する。

(a) 正極

正極は、上記正極活物質と導電材とバインダーとを含んでいる。

正極は、例えば、正極活物質と導電材とバインダーと有機溶剤とを混合したスラリーを集電体に塗布する方法、バインダーと導電材と正極活物質とを含む混合粉末をシート状に成形し、成形体を集電体に圧着する方法、等の方

法で得られる。

- [0026] 正極活物質としては、上記正極活物質と他の正極活物質（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ ）を混合して用いてもよい。

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、ニトロセルロース等を用いることができる。

導電材としては、アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、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。

- [0027] 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、不織布状金属、金属板、金属箔、孔開きの金属板、金属網等を用いることができる。金属としては、ステンレス、銅等が挙げられる。

有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、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。

- [0028] 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、塗布及び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。

- [0029] (b) 負極

負極は、負極活物質と導電材とバインダーとを含んでいる。

負極は公知の方法により作製できる。具体的には、正極の作製法で説明した方法と同様にして作製できる。

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析出／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、ウィスカー状、球状、粉碎粒子状等）の天然又は人造黒鉛のような炭素材料である。

[0030] 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が挙げられる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。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より好ましい。

[0031] 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より好ましい。

導電材とバインダーは、正極に例示したものをいずれも使用できる。

[0032] (c) 電解質

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。

上記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、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -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、酢酸メチル等が挙げられる。これら有機溶媒は、1種のみ使用してもよく、

2種以上を混合して用いることができる。

[0033] 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。そのため、環状カーボネート類を使用する場合は、GBLと混合することが好適である。

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 ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ

化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロ酢酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{COO}$ )、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 等のリチウム塩が挙げられる。これら

電解質塩は、1種のみ使用してもよく、2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。

[0034] (d) セパレータ

セパレータは、正極と負極間に位置する。

セパレータとしては、多孔質材料又は不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、上述した、電解質中に含まれる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、ガラスのような無機材料等が挙げられる。

[0035] (e) その他

非水系二次電池は、正極、負極、電解質及びセパレータの他、非水系二次電池が通常備える他の構成を使用できる。他の構成としては、電池容器、安全回路等が挙げられる。

[0036] (f) 非水系二次電池の製造方法

非水系二次電池には、例えば、正極と負極とを、それらの間にセパレータを挟んで積層することにより作製できる。作製された正極と負極とセパレータからなる積層体は、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もよい。

積層体の1つ又は複数を電池容器の内部に挿入できる。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、積層体を外気より遮断するために電池容器は、通常密閉される。

[0037] 密閉の方法は、円筒型の電池の場合、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、容器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、溶接を行うことで密閉する方法が使用できる。これらの方法以外に、バインダーで密閉する方法、ガスケットを介してボルトで固定することにより密閉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閉する方法も使用できる。なお、密閉時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。また密閉する前に、正極及び負極間に通電することで発生したガスを取り除いてもよい。

[0038] 本発明は上述の説明に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

## 実施例

[0039] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した試薬等は、特に断りのない限りキシダ化学社製の特級試薬を用いた。

### (I) 正極及び正極活物質の作製

#### 〔実施例1〕

#### <正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源として $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ を使用した。リチウム源である $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を0.25gとして、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 0.875 : 0.$

125 : 0.875 : 0.125となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、400 rpmで1時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース＝100重量%：15重量%）。得られた混合物を550℃12時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $\text{LiMn}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{P}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}_4$ 単相粉末

（正極活物質）を合成した。

#### [0040] <正極の作製>

得られた正極活物質を約1g秤量し、メノウ乳鉢にて粉碎した。粉碎物に、導電材として、正極活物質に対して約10重量%のアセチレンブラック（商品名：「デンカブラック」、電気化学工業社製）と、バインダーとして、正極活物質に対して約10重量%のポリビニリデンフルオライド樹脂粉末（商品名：「デンカブラック」、電気化学工業社製）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とし、これを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法で塗布した。

塗布量は約5mg/cm<sup>2</sup>

とした。塗膜を乾燥した後に、プレスすることで正極を作製した。

#### [0041] [実施例2]

出発原料にリチウム源として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源として $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。リチウム源である $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

を0.25gとして、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 0.95 : 0.05 : 0.95 : 0.05$ となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、400 rpmで1時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース＝100重量%：15重量%）。得られた混合

物を  $550^{\circ}\text{C}$  12時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  単相粉末（正極活物質）を合成した。

[0042] 〔実施例3〕

出発原料にリチウム源として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、マンガン源として  $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、チタン源として  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、リン源として  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源として  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を使用した。リチウム源である  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $0.25\text{g}$  として、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ti}:\text{P}:\text{Al}=1:0.95:0.05:0.95:0.05$  となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、 $400\text{rpm}$  で1時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース＝100重量%：15重量%）。得られた混合物を  $550^{\circ}\text{C}$  12時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  単相粉末（正極活物質）を合成した。

[0043] 〔実施例4〕

出発原料にリチウム源として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、マンガン源として  $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、すず源として  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源として  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を使用した。リチウム源である  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $0.25\text{g}$  として、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Sn}:\text{P}:\text{Al}=1:0.95:0.05:0.95:0.05$  となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、 $400\text{rpm}$  で1時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース＝100重量%：15重量%）。得られた混合物を  $550^{\circ}\text{C}$  12時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $\text{LiMn}_{0.95}\text{S}$

$n 0.05 P 0.95 A 1 0.05 O 4$  単相粉末（正極活物質）を合成した。

[0044] 〔比較例 1〕

出発原料にリチウム源として  $LiOH \cdot H_2O$ 、マンガン源として  $MnCO_3 \cdot 0.5 H_2O$ 、リン源として  $(NH_4)_2HPO_4$  を使用した。リチウム源である  $LiOH \cdot H_2O$  を

0.25 g として、 $Li : Mn : P$  がモル比で 1 : 1 : 1 となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、400 rpm で 1 時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース = 100 重量% : 15 重量%）。得られた混合物を 600℃ 12 時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $LiMnPO_4$  単相粉末（正極活物質）を合成した。

得られた正極活物質について、実施例 1 と同様の操作を行い、正極を作製した。

[0045] 〔比較例 2〕

出発原料にリチウム源として  $LiOH \cdot H_2O$ 、マンガン源として  $MnCO_3 \cdot 0.5 H_2O$ 、鉄源として  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ 、リン源として  $(NH_4)_2HPO_4$  を使用した

。リチウム源である  $LiOH \cdot H_2O$  を 0.25 g として、 $Li : Mn : Fe : P$  がモル

比で 1 : 0.875 : 0.125 : 1 となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、400 rpm で 1 時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース = 100 重量% : 15 重量%）。得られた混合物を 600℃ 12 時間、窒素雰囲気下で焼成を行うことで、 $LiMn_{0.875}Fe_{0.125}PO_4$  単相粉末（正極活物質）

を合成した。

得られた正極活物質について、実施例 1 と同様の操作を行い、正極を作製した。

[0046] [比較例 3]

出発原料にリチウム源として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、マンガン源として  $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、リン源として  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源として  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  を使用した。リチウム源である  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

を  $0.25 \text{ g}$  として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 0.7 : 0.3 : 0.7 : 0.3$  となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、 $400 \text{ rpm}$  で 1 時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混合した（混合物：スクロース =  $100 \text{ 重量}\% : 15 \text{ 重量}\%$ ）。得られた混合物を  $600^\circ\text{C}$  12 時間、窒素雰囲気下で焼成を行った結果、不純物相が形成し  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$

単相粉末（正極活物質）を得ることができなかった。

単一相が得られなかったため、他の測定は行わなかった。

[0047] [比較例 4]

出発原料にリチウム源として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、鉄源として  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 、ジルコニウム

源として  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、リン源として  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アルミニウム源とし

て  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  を使用した。リチウム源である  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $0.25 \text{ g}$  とし

て、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 0.875 : 0.125 : 0.875 : 0.125$  となるようにそれぞれ量りとった。次に、これらを遊星式のボールミルにて、 $400 \text{ rpm}$  で 1 時間の条件で粉碎混合した。

ボールミル後の混合物にスクロースを添加した後に、メノウ乳鉢でよく混

合した（混合物：スクロース＝１００重量％：１５重量％）。得られた混合物を６００℃１２時間、窒素雰囲気下で焼成を行った結果、不純物相が形成し $\text{LiFe}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{PO}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}_4$ 単相粉末（正極活物質）を合成した。

得られた正極活物質について、実施例１と同様の操作を行い、正極を作製した。

[0048] (I I) 正極活物質の評価

< X線解析 >

このようにして得られた正極活物質をメノウ乳鉢にて粉碎した。粉碎された正極活物質をX線解析装置（製品名：MiniFlex II、理学社製）により粉末X線回折測定パターンを得、得られたパターンから充電前の格子定数を求めた。

[0049] (I I I) 非水系二次電池の評価

(I I I - I) 容量比

５０体積％のエチレンカーボネートと５０体積％のジエチルカーボネートの溶媒に、１モル／リットルの濃度になるように、 $\text{LiPF}_6$ を溶解させることで電解質を得た。得られた電解質約３０ｍｌを５０ｍｌのビーカー中に注入した。電解質中に、各実施例及び比較例で作製した各正極と、負極活物質としての金属リチウムからなる対極を浸すことで、非水系二次電池を得た。

このように作製した非水系二次電池を２５℃の環境下で初回充電を行った。充電電流は０．１ｍＡとし、電池の電位が４．２Ｖに到達した時点で充電を終了させた。次に、０．１ｍＡで放電を行い電池の電位が２．０Ｖに到達した時点で放電を終了し、この電池の実測容量とした。

得られた実測容量を表１に示す。

[0050] (I I I - I I) 体積変化率

「(I I I - I) 容量比」で作製した電池を、更に、１ｍＡの電流で４．２Ｖまで定電流充電を行うことで、正極活物質中のリチウムを脱離させた状

態とした。次いで、取り出した正極を、粉末X線回折測定に付すことで、リチウム脱離後（充電後）の格子定数を求めた。

充電前の格子定数と充電後の格子定数から体積変化率を求めた。体積変化率を表1に示す。

[0051] (111-11) 容量保持率

「(111-1) 容量比」で作製した電池において容量保持率の測定を行った。充電電流は0.1 mAとし、電池の電位が4.2 Vに到達した時点で充電を終了させた。充電が終了後、1 mAで放電を行い、電池の電位が2.0 Vに到達した時点で放電を終了し、この電池の初回の放電容量とした。更に、1 mAの電流にて充放電を繰返し、100回目の放電容量を計測し、下記式にて容量保持率を求めた。

$$\text{容量保持率} = 100 \text{ 回目の放電容量} / \text{初回の放電容量} \times 100$$

[0052] (111-111) 平均放電電位

「(111-1) 容量比」で作製した電池において平均放電電位の測定を行った。充電電流は0.1 mAとし、電池の電位が4.2 Vに到達した時点で充電を終了させた。充電が終了後、1 mAで放電を行い、電池の電位が2.0 Vに到達した時点で放電を終了し、総放電電力量／総放電容量より平均放電電位を求めた。

これらの測定から得られた、体積変化率、初回放電容量、容量保持率、平均放電電位を表1に記載する。

[0053]

[表1]

|       | 正極活物質種                                                                                       | 体積<br>変化率<br>(%) | 初回の<br>放電容量<br>(mAh/g) | 100サイクル後の<br>容量保持率<br>(%) | 平均放<br>電電位<br>(V) |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|
| 実施例 1 | $\text{Li}(\text{Mn}_{0.875}\text{Zr}_{0.125})(\text{P}_{0.875}\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$ | 7.43             | 120.1                  | 88.2                      | 3.85              |
| 実施例 2 | $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})(\text{P}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_4$     | 7.92             | 125.3                  | 86.1                      | 3.87              |
| 実施例 3 | $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})(\text{P}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_4$     | 7.86             | 115.2                  | 86.5                      | 3.86              |
| 実施例 4 | $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})(\text{P}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_4$         | 6.90             | 100.1                  | 89.4                      | 3.88              |
| 比較例 1 | $\text{LiMnPO}_4$                                                                            | 9.05             | 20.1                   | 49.8                      | 3.92              |
| 比較例 2 | $\text{Li}(\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125})\text{PO}_4$                                   | 8.73             | 136.2                  | 70.1                      | 3.83              |
| 比較例 4 | $\text{Li}(\text{Fe}_{0.875}\text{Zr}_{0.125})(\text{P}_{0.875}\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$ | 4.03             | 105.0                  | 90.5                      | 3.25              |

[0054] 表1を見ると、体積変化率が8%より小さい正極活物質において、容量保持率が優れていることが分かる。

実施例1と比較例2の結果から、MnサイトをFeで置換した場合より、Zrで置換した場合の方が、高い初回放電容量が得られた。

実施例1と比較例4の結果から、MnサイトをFeにすることで、容量保持率は向上するものの、放電の平均電位が大幅に減少することが確認された。

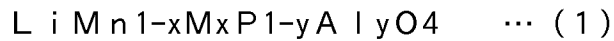
また、比較例3の結果から、Alの置換量が多すぎる場合、不純物が形成され、単一層の結晶が得られないことが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0055] 本発明の正極活物質は、安全性、コスト面において優れているだけでなく、寿命の長い電池を提供できる。このため、リチウムイオン電池のような非水系二次電池における正極活物質として好適に使用できる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）



（但し、MはTi、V、Zr、Sn及びYからなる群から選択される少なくとも１種であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲であり、yは $0 < y \leq 0.25$ の範囲である）

で表される組成を有することを特徴とする正極活物質。

[請求項2] 前記正極活物質が、８％以下のLiの挿入脱離に伴う体積変化率を有する請求項１に記載の正極活物質。

[請求項3] 前記MがZrであり、前記xが $0.01 \leq x \leq 0.25$ の範囲である請求項１又は２に記載の正極活物質。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１つに記載の正極活物質と、導電材と、バインダーとを含むことを特徴とする正極。

[請求項5] 請求項４に記載の正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有することを特徴とする非水系二次電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/084035

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(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)

H01M4/00-4/62

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2010-095432 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.),<br>30 April 2010 (30.04.2010),<br>entire text; all drawings<br>& EP 2360119 A1 & WO 2010/047334 A1                  | 1-5                   |
| A         | JP 2010-510631 A (Valence Technology, Inc.),<br>02 April 2010 (02.04.2010),<br>entire text; all drawings<br>& US 2008/0261113 A1 & EP 2084765 A<br>& WO 2008/061174 A2 | 1-5                   |
| A         | JP 2006-516172 A (Valence Technology, Inc.),<br>22 June 2006 (22.06.2006),<br>entire text; all drawings<br>& US 2002/0168573 A1 & EP 2242134 A1<br>& WO 2001/084655 A1 | 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  
12 February, 2013 (12.02.13)

Date of mailing of the international search report  
19 February, 2013 (19.02.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/084035

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 2005-519451 A (Valence Technology, Inc.),<br>30 June 2005 (30.06.2005),<br>entire text; all drawings<br>& US 2003/0170542 A1 & EP 1490919 A<br>& WO 2003/077335 A1    | 1-5                   |
| A         | JP 2005-522009 A (Valence Technology, Inc.),<br>21 July 2005 (21.07.2005),<br>entire text; all drawings<br>& US 2003/0190527 A1 & EP 1490917 A<br>& WO 2003/085757 A1    | 1-5                   |
| A         | JP 2006-523368 A (Valence Technology, Inc.),<br>12 October 2006 (12.10.2006),<br>entire text; all drawings<br>& US 2004/0197654 A1 & EP 1625596 A<br>& WO 2004/095607 A2 | 1-5                   |
| A         | JP 2006-278256 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>12 October 2006 (12.10.2006),<br>entire text; all drawings<br>& US 2006/0222946 A1 & EP 1724860 A2                           | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i

## 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. H01M4/00 - 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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2013年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2013年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2013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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2010-095432 A (古河電池株式会社) 2010.04.30, 全文、全図 & EP 2360119 A1 & WO 2010/047334 A1                                    | 1-5            |
| A               | JP 2010-510631 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2010.04.02, 全文、全図 & US 2008/0261113 A1 & EP 2084765 A & WO 2008/061174 A2 | 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

12.02.2013

国際調査報告の発送日

19.02.2013

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)

太田 一平

4 X

3841

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-516172 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2006.06.22, 全文、全図 & US 2002/0168573 A1 & EP 2242134 A1 & WO 2001/084655 A1 | 1 - 5          |
| A                     | JP 2005-519451 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2005.06.30, 全文、全図 & US 2003/0170542 A1 & EP 1490919 A & WO 2003/077335 A1  | 1 - 5          |
| A                     | JP 2005-522009 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2005.07.21, 全文、全図 & US 2003/0190527 A1 & EP 1490917 A & WO 2003/085757 A1  | 1 - 5          |
| A                     | JP 2006-523368 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2006.10.12, 全文、全図 & US 2004/0197654 A1 & EP 1625596 A & WO 2004/095607 A2  | 1 - 5          |
| A                     | JP 2006-278256 A (日本碍子株式会社) 2006.10.12, 全文、全図 & US 2006/0222946 A1 & EP 1724860 A2                                    | 1 - 5          |