

(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
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/082338 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/06 (2006.01) H01G 11/86 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01G 11/46 (2013.01) H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083352
- (22) 国際出願日: 2016年11月10日(10.11.2016)
- (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 2015-223529 2015年11月13日(13.11.2015) JP
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.)
[JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町1-23 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 河瀬 俊介(KAWASE, Syunsuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).
河合 一誠(KAWAI, Kazushige); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 本田 知広(HONDA, Tomohiro); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 小田 亙(ODA, Wataru); 〒

7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).
片山 美和(KATAYAMA, Miwa); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 岡崎 精二(OKAZAKI, Seiji); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

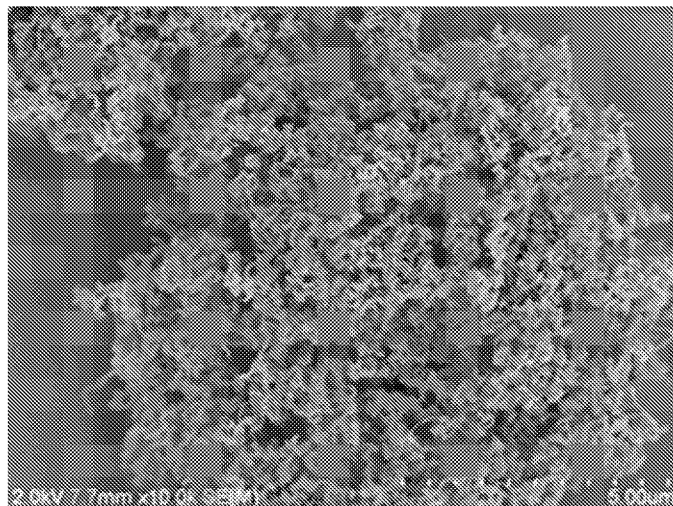
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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,

[続葉有]

(54) Title: IRON OXIDE-CARBON COMPOSITE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides an iron oxide-carbon composite particle powder in which electroconductivity and mechanical strength are imparted to an iron oxide particle powder, and a method for producing the iron oxide-carbon composite particle powder. An iron oxide-carbon composite particle powder including at least one type of iron oxide particle powder represented by FeO_x ($0 < x \leq 1.6$), wherein the iron oxide content is 25-96% by weight, part of the carbon comprises carbon nanotubes, and the α -Fe content is 3% by weight or less, the iron oxide-carbon composite particle powder being obtainable via a step for causing carbon nanotubes to form a composite with the iron compound particle powder that serves as the matrix through heat treatment.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/082338 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、鉄酸化物粒子粉末に導電性と機械的強度を付与した鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末及びその製造方法を提供するものである。 FeO_x ($0 < x \leq 1.6$) で表わされる鉄酸化物粒子粉末を少なくとも 1 種を含む鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末において、鉄酸化物の含有量が 2.5 ~ 9.6 重量%であり、炭素の一部がカーボンナノチューブであり、 $\alpha\text{-Fe}$ の含有量が 3 重量%以下である鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末は、母材となる鉄化合物粒子粉末に熱処理でカーボンナノチューブを複合化させる工程を経て得ることができる。

明 細 書

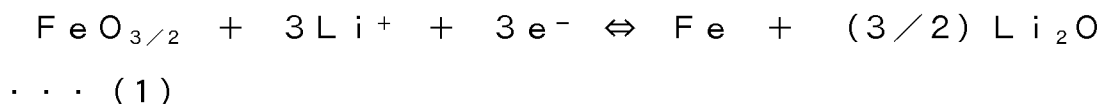
発明の名称：鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末及びその製造方法 技術分野

[0001] 本明細書に開示された技術は、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末及びその製造方法に関する。より詳しくは、炭素複合化に伴った導電性の高い鉄酸化物粒子粉末を用いる技術分野に適用される。同時に、炭素の一部はカーボンナノチューブであり、これと複合化した鉄酸化物粒子は機械的強度にも優れている。

背景技術

[0002] 鉄酸化物粒子粉末において、マグネタイト (Fe_3O_4 、便宜上、 Fe を基準とした $\text{FeO}_{4/3}$ で記載) やマグヘマイト ($\gamma\text{-FeO}_{3/2}$) 等の強磁性を有する材料もあるが、全般として、電気抵抗は高い。従って、前記粒子粉末は導電性に優れた材料であるとは言い難い。そのため、該粒子表面に導電性の高い材料で改質することで、導電性が付与されている。応用例として、磁気記録媒体の非磁性層に適応される高導電性の炭素粒子含有ヘマタイト粒子粉末等がある。一方、カーボンナノチューブは導電性に優れ、且つ、機械的強度にも優れているため、リチウムイオン二次電池やキャパシターの導電補助剤或いは活物質として該電極材料に適用されている。

[0003] ところで、酸化鉄粒子粉末もまた、二次電池やキャパシターの電極活物質として検討されている。中でも、ヘマタイト ($\alpha\text{-FeO}_{3/2}$) 粒子粉末は、リチウムイオン二次電池の負極活物質粒子粉末として、安価で環境負荷が小さく、安全性が高い、という長所を有している。ヘマタイト粒子粉末で構成される電極を作用極として対極リチウムからなる非水電解質二次電池は、リチウムの吸蔵・放出を行う作用極において、次式 (1) に示すコンバージョン (分解・再生型) の電極反応を行うことが知られている。



[0004] 課題の一つとして、前記作用極における活物質粒子粉末は、リチウム吸蔵－放出に伴う該粒子粉末の体積変化により応力を発生させることがある。応力により該粒子粉末で構成された電極は、それ自身の電気抵抗を増大させ、結果として、二次電池の充放電サイクル特性を劣化させてしまう。

[0005] 特許文献1には、負極活物質粒子粉末としての鉄酸化物粉末の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶子サイズが $354\text{\AA}$ 以上 $660\text{\AA}$ 以下であるリチウム二次電池用負極及び二次電池が挙げられている。さらに、特許文献2には、炭素系材料により水熱法を用いて被覆されている鉄を含む酸化物、又は鉄及びリチウムを含む酸化物が、リチウムイオン二次電池用負極活物質として挙げられている。

[0006] 特許文献3には、導電材表面に金属酸化物ナノ粒子を強結合させた金属酸化物ナノ粒子－導電剤複合体が挙げられている。特許文献4には、気相法炭素繊維の表面に無機微粒子を複合化させた材料が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-029139公報

特許文献2：WO2014/136180公報

特許文献3：特開2014-53295公報

特許文献4：特開2005-113363公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら特許文献1に記載された技術は、充放電の可逆性を改善するのみで、活物質粒子粉末の体積変化による応力発生を抑制しているとは言い難い。また、特許文献2に記載された技術では、炭素を被覆させることで初回充放電効率及び充放電サイクル特性の向上を図っているが、改善の余地は十分にある。

[0009] 特許文献3及び4に記載された技術によって得られる複合体は、金属酸化

物ナノ粒子に対する導電剤の割合が多い。そのため、金属酸化物粒子の効果、例えばリチウムの吸蔵・放出の効果が期待できるとは言い難い。

[0010] そこで本発明の目的は、上記課題に鑑み、鉄酸化物粒子粉末に導電性と機械的強度を付与した鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末、及びその製造方法を提供することにある。該複合体粒子粉末の炭素の一部はカーボンナノチューブであり、これを用いた導電性と機械的強度に優れた二次電池用負極及び二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 即ち、本発明は、 FeO_x ($0 < x \leq 1.6$) で表わされる鉄酸化物粒子粉末を少なくとも1種を含む鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末において、鉄酸化物の含有量が25～96重量%であり、炭素の一部がカーボンナノチューブであり、 $\alpha\text{-Fe}$ の含有量が3重量%以下である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末である（本発明1）。

[0012] また、本発明は、本発明1に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末であって、 $1.4 \leq x \leq 1.6$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末である（本発明2）。

[0013] また、本発明は、本発明1又は2に記載の鉄酸化物－炭素複合体粉末であって、凝集粒子径が $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末である（本発明3）。

[0014] また、本発明は、本発明1～3のいずれか1つに記載の鉄酸化物－炭素複合体であって、鉄酸化物相の結晶子サイズが $10 \sim 250 \text{ nm}$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末である（本発明4）。

[0015] また、本発明は、本発明1～4のいずれか1つに記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末を備える二次電池用負極活物質粒子粉末である（本発明5）。

[0016] また、本発明は、本発明1～4のいずれか1つに記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末を電極活物質粒子粉末として備える二次電池である（本発明6）。

[0017] また、本発明は、本発明1～4のいずれか1つに記載の鉄酸化物－炭素複

合体粒子粉末の製造方法であって、母材となる鉄化合物粒子粉末に熱処理でカーボンナノチューブを複合化させる工程を含む鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の製造方法である（本発明 7）。

発明の効果

[0018] 本発明の一実施形態に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末によれば、鉄酸化物粒子粉末の機能を失うことなく導電性と機械的強度を向上させることができる。鉄酸化物粒子の導電性を高めることで、該粒子を二次電池負極活物質として用いた二次電池は、他の導電材を混合することなく負極を構成でき、エネルギー密度を高めることができる。また、鉄酸化物粒子の機械的強度を高めることで、充放電に伴う活物質粒子の膨張収縮で生じる応力を緩和でき、充放電サイクル特性に優れた二次電池負極活物質粒子粉末に好適となり得る。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態のカーボンナノチューブが鉄酸化物粒子粉末を被覆した模式図である。

[図2]実施例 1 で得られた鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の S E M 写真である。

[図3]実施例 1 1 で得られた鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の S E M 写真である。

[図4]実施例 9 及び 1 0 の試料、並びに比較例 6 で作製された粉体に炭素量を調整した試料の、圧縮成型体密度と体積抵抗率の関係である。

[図5]実施例 1 2 及び比較例 6 の試料を電極化し、対極 L i で二次電池を構成して充放電曲線を描いた結果である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0021] まず、本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末について述べる。

[0022] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、 FeO_x ($0 < x \leq 1.6$) で表わされる鉄酸化物粒子粉末の少なくとも 1 種を含んでいる。代表的な

鉄酸化物粒子粉末はヘマタイト ($x = 1.5$)、マグネタイト ($x = 1.3$)、ウスタイト ($x = 1$)、及びマグヘマイト ($x = 1.5$) であり、原子レベルでの鉄や酸素の欠損を含んでも構わない。 x の値は $0.5 \sim 1.6$ が好ましく、より好ましくは $0.7 \sim 1.6$ である。

[0023] 本発明に係る鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末は、鉄酸化物の含有量が $25 \sim 96$ 重量%である。 25 重量%未満であれば該含有量が少なく酸化鉄粒子の機能を十分に発揮することが難しい。また、 96 重量%を超えると導電性を付与させる炭素量が少なくなり、導電性の高い複合体粒子粉末が得られない。好ましくは $27 \sim 95$ 重量%、より好ましくは $30 \sim 93$ 重量%である。

[0024] 本発明に係る鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末は、炭素の一部がカーボンナノチューブである。カーボンナノチューブとはチューブ状の炭素繊維材料であり、チューブ径がナノサイズを有している。 2 つのカーボンナノチューブが交差し、或いは複数が絡み合ってもよい。また、それらの一つ以上が混在する形状であっても良い。加えて、カーボンナノチューブ以外の炭素の状態は単独粒子状態であっても良いし、酸化鉄粒子表面に点在する島状態又は膜状態であっても良い。特に、図1に示すように、複数の鉄酸化物と複合化されたカーボンナノチューブが、導電性を確保するために、該複合体粒子の外部に向かって延伸している形状が好ましい。

[0025] 本発明に係る鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末は、異相としての $\alpha\text{-Fe}$ 相の含有量が 3 重量%以下である。該 $\alpha\text{-Fe}$ 相は充放電に寄与する活物質として働かず、容量低下の要因である。好ましくは 2.5 重量%以下、より好ましくは 2 重量%以下である。結晶相としては本発明の鉄酸化物以外に、 $\alpha\text{-Fe}$ 相及び炭化鉄相として Fe_3C 相等が存在してもよく、更には合金相が存在しても構わない。 Fe_3C 相含有量は 7 重量%以下、合金相含有量は 5 重量%以下であることが好ましい。

[0026] 本発明に係る鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末は、炭素が複合化された鉄酸化物粒子が単独でも、凝集体を形成しても構わない。図1はカーボンナノチ

ューブと複合した一次粒子径からなる鉄酸化物粒子であり、4つの該鉄酸化物粒子が一つの凝集粒子を形成している模式図である。また、鉄酸化物粒子と炭素の複合化の度合いは、電極体を製造する際の塗料化工程で、各々が分離しない程度であればよい。

[0027] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、上記の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の特性を満たす範囲であり、鉄酸化物の結晶構造を保つのであれば、鉄以外の異種金属成分が原子比で鉄に対して0.0005～0.1含まれていてもよい。異種金属成分としては、種類を問わないが、例えばニッケル、コバルト、アルミニウム、及びマグネシウムが挙げられる。異種金属成分を含有することによって、例えば負極材として用いた場合に、コンバージョン反応における膨張・収縮を緩和することが期待される。異種金属成分が0.1原子比を超えると、鉄と異種金属との固溶体（所謂合金）の占める割合が多くなり、鉄酸化物の特性を十分に得られなくなるので好ましくない。異種金属成分が0.0005原子比未満に異種金属を抑えることは工業的に困難である。

[0028] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、カーボンナノチューブを構成する以外の炭素の状態として、黒鉛、グラフェン、ハードカーボン、ソフトカーボン、非晶質炭素、ガラス状炭素、繊維状炭素およびフラーレンからなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

[0029] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、カーボンナノチューブの層が多層であることが好ましい。工業的な観点から単層カーボンナノチューブの製造が難しいためである。

[0030] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、 FeO_x （ $1.4 \leq x \leq 1.6$ ）で表わされる鉄酸化物粒子粉末であることが好ましい。ヘマタイト粒子又は欠陥構造を有するヘマタイト粒子に導電性及び機械的強度を向上させることで、二次電池負極活物質粒子粉末として有望になりうるためである。

[0031] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の凝集粒子径は体積基準のメジアン径（ D_{50} ）で表わされ、該凝集粒子径が0.01～30 μm であるこ

とが好ましい。0.01 μm 未満の該粒子粉末を製造することは工業的に困難であり、30 μm を超えるものは、例えば負極を作製するために行うスラリー化が困難になる場合があるので、好ましくない。より好ましくは0.015～25 μm であり、特に好ましいのは0.02～20 μm である。

[0032] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の鉄酸化物相の結晶子サイズは10～250 nmであることが好ましい。該結晶子サイズは前記鉄酸化物で最も質量分率の高い相（主相）の結晶子サイズである。10 nm未満の鉄酸化物相を生成させることは工業的に困難であり、250 nmを超えると負極用途としては不適當になる場合もある。より好ましくは15 nm～230 nmであり、特に好ましいのは20 nm～200 nmである。

[0033] 次に、本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の製造方法について述べる。

[0034] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末は、鉄含有粒子を含む母材粒子上に熱処理により炭素を複合化させることで得られる。ここで、母材粒子とは該複合体粒子粉末の鉄酸化物粒子となり得るものである。同時に、熱処理を伴った化学気相成長（CVD）法によって該母材粒子上にカーボンナノチューブを直接堆積させることも可能である（製法X）。また、別の方法として、母材粒子とカーボンナノチューブと炭素前駆体を室温付近で混合して、不活性ガス雰囲気下で熱処理して炭化することも可能である（製法Y）。該炭素前駆体としては、熱処理後に所定量の炭素を残すことによってカーボンナノチューブと母材粒子とを複合化するものであれば特に限定はしない。例えば、タールピッチ類や高分子樹脂などが挙げられる。

[0035] 該母材粒子は鉄含有化合物であり、特に限定はしないが、鉄単体、鉄酸化物、鉄水酸化物、鉄炭化物、鉄塩化物、鉄硫化物、鉄錯体化合物、などを含むものが挙げられる。特に鉄単体、鉄酸化物、鉄炭化物、鉄錯体化合物が好ましい。本発明の複合体粒子粉末を構成するのであれば、鉄の一部を異種金属で置換しても構わない。異種金属としてのニッケル及びコバルトはCVD法における触媒としても働き、また、マグネシウム及びアルミニウムは熱処

理時の助触媒・焼結防止剤としても働くためである。また、該母材粒子の形状は一般的な粉体の形状であればよく、球状、鱗片状、板状、繊維状、針状、紡錘状、多面体状などが挙げられる。母材粒子の平均一次粒子径は $0.005 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.005 \mu\text{m}$ 未満の母材粒子を製造することは工業的に困難であり、 $25 \mu\text{m}$ を超えて製造することもまた工業的に困難である。より好ましい母材粒子の平均一次粒子径は $0.007 \sim 23 \mu\text{m}$ であり、特に好ましいのは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0036] 鉄酸化物-炭素複合体粒子を製造するための一つの熱処理方法であって、化学反応により母材粒子上に直接カーボンナノチューブを含む炭素を堆積させるCVD法（製法X）は、必要に応じてカーボンナノチューブを生成させる触媒を使用する。使用する触媒としては特に限定はしないが、例えば鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属が挙げられる。母材粒子表面に触媒を付着させる方法は特に限定はしないが、母材粒子と触媒粒子に対し剪断・圧縮・衝突などの応力を同時にかけるメカノケミカル処理によって互いに固着させても良いし、触媒の溶液もしくは分散液に母材粒子を含浸・乾燥させることによって付着させても良い。該触媒を蒸着法などで母材粒子上に薄膜状に形成させても構わない。CVD処理に使用する炭素源としては、熱処理後に所定量の炭素を残すものであれば特に限定はしないが、例えばメタン、エチレン、アセチレン、液化石油ガス（LPG）、都市ガス、アルコールなど炭素含有材料が挙げられる。炭素源の分子中に硫黄や窒素、酸素を含有するものでも問題ない。

[0037] 炭素を形成するためのCVD処理の温度は 500°C から 800°C の範囲で行うことが好ましい。反応の制御のために水素や、窒素などの不活性ガス、酸素などの酸化性ガスを混合しても問題ない。前記熱処理温度の保持時間は5分間から最大15時間程度であり、昇温・降温速度は $50 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 程度である。熱処理炉としては、ガス流通式管状炉、ガス流通式箱型マッフル炉、ガス流通式回転炉、ローラーハースキルン等を用いることができる。

[0038] 鉄酸化物－炭素複合体粒子を製造するためのもう一つの熱処理方法（製法 Y）であって、予め準備したカーボンナノチューブを利用する方法において、該カーボンナノチューブ及び炭素前駆体と母材粒子の混合度を高めるために、メカノケミカル処理を用いてもよい。得られたカーボンナノチューブ、炭素前駆体、及び母材粒子の混合物を熱処理する条件は、該熱処理後に所定量の炭素を残すものであれば特に限定はしないが、例えば窒素などの不活性ガスを使用し、200℃から600℃の範囲で行う方法が挙げられる。得られる鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の炭素含有量の調整のために、CVD処理に使用する炭素源ガス或いは酸素などの酸化性ガスを使用しても問題ない。該熱処理温度の保持時間は5分～12時間程度であり、昇温・降温速度は50～200℃/時間程度である。熱処理炉としては、管状炉、ガス流通式箱型マッフル炉、ガス流通式回転炉、ローラーハースキルン等を用いることができる。

[0039] 炭素と母体粒子を複合化させるための熱処理の後、母体粒子中の一部は還元された金属相、合金相、及び炭化金属相となっている場合がある。これら低価数の相を再酸化させて目的とする鉄酸化物相を得るために、安定化処理として、再度熱処理を行っても良い。例えば酸素と窒素の混合ガス中200℃から600℃の範囲において1分以上12時間以下で熱処理を行うことが可能である。該安定化処理は、炭素と母材粒子を複合化させるための熱処理に引き続いて行っても良い。

[0040] 上記熱処理或いは安定化処理により得られた複合体粒子粉末を粉砕、分級しても構わない。粉砕装置として、らいかい機、衝撃式微粉砕機、流体粉砕機等がある。粉砕、分級をすることで、該粒子粉末の凝集粒子径を制御することが可能である。

[0041] 次に、本発明に係る二次電池について述べる。

[0042] 本発明に係る二次電池は、正極、負極、非水電解液及びセパレーターから構成される。

[0043] 本発明に係る負極活物質粒子粉末を含有する負極を製造する場合には、常

法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、黒鉛等の炭素材料が適応できる。しかしながら、本発明に係る負極活物質粒子粉末はカーボンナノチューブを含有する粒子粉末であるため、必ずしも該導電材を混合する必要はない。結着剤としてはポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、アクリル系樹脂等が好ましい。

[0044] 正極活物質としては、一般的な非水電解質二次電池用の正極材であるコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム等を用いることができる。

[0045] また、溶媒としては、非水電解液用として使用しうるものであれば特に制限はない。一般にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性高誘電率溶媒や、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、メチルアセテート等の酢酸エステル類あるいはプロピオン酸エステル類等の非プロトン性低粘度溶媒が挙げられる。これらの非プロトン性高誘電率溶媒や非プロトン性低粘度溶媒を適当な混合比で併用することが望ましい。更には、イミダゾリウム、アンモニウム、及びピリジニウム型のカチオンを用いたイオン性液体を使用することができる。対アニオンは特に限定されるものではないが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられる。イオン性液体は前述の非水電解液溶媒と混合して使用することができる。

[0046] さらに、電解質塩としては、例えばリチウム塩である LiPF_6 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$

、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 、 $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ などが挙げられ、これらのうちのいずれか1種又は2種以上が混合して用いられる。

実施例

[0047] 以下、本発明の具体的な実施の例を以下に示すが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0048] 本発明の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の粉体評価は以下のように行った。

[0049] (a) 炭素含有量の測定

試料中の炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置E M I A－2 2 0 0型(株式会社堀場製作所製)を用いて測定した。

[0050] (b) 鉄酸化物及び $\alpha\text{-Fe}$ の含有量の測定

X線回折(XRD)装置D 8 A D V A N C E (B R U K E R社製)で測定を行い、リートベルト解析によって試料中の結晶相の同定を行った。炭素はアモルファス相として存在するものと、カーボンナノチューブやグラファイト起因の結晶相として存在するものがあった。炭素以外の結晶相である鉄酸化物、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3C 、及び NiFe (テトラテーナイト)の重量分率を算出した。100重量%から試料中の炭素含有量を引いた値を前記結晶相の含有量とみなし、得られた重量分率から試料中の各相の含有量を見積もった。最も高い質量分率の鉄酸化物を主相とし、該結晶子サイズを算出した。

[0051] (c) メジアン径 D_{50} の測定

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置L M S－2 0 0 0 e ((株)セイン企業製)を用いて試料の D_{50} を測定した。

[0052] (d) 形状・一次粒子径観察

試料の凝集粒子同士が積層しないようにシート上に分散・固定させ、電界放射型走査型電子顕微鏡S－4 8 0 0 ((株)日立ハイテクノロジー製)を用いて、該試料を観察した。

[0053] (f) 圧縮成型体密度及び体積抵抗率

粒子粉末の圧縮成型体密度は、 2.00 g の試料を直径 $20\text{ mm } \phi$ の治具で、 $2 \sim 20\text{ kN}$ の加圧範囲内で、 2 kN ずつ変えて圧粉し、各圧力に対して成型体厚さを測定し、得られた成型体の体積から算出した。前記加圧状態で、体積抵抗率を、抵抗率計測器ロレスタGP（三菱化学アナリテック（株））で4端子法、 10 V で計測した。

[0054] 下記の実施例及び比較例において、母材粒子の鉄含有粒子として用いた平均一次粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のマグネタイト（ $\text{FeO}_{1.33}$ ）をA、平均一次粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のヘマタイト（ $\alpha\text{-FeO}_{1.5}$ ）をBとして表1に記載した。また、CV処理に使用する炭素源のメタンガスをC、LPGをDとして表1に記載した。

[0055] [表1]

実施例 及び 比較例	鉄酸化物- 炭素複合体 粒子粉末番 号	製造方法		粉体特性								
		母材粒 子の鉄 含有粒 子	炭素源	鉄酸化物の結晶相	鉄酸化物 含有量	炭素 含有量	α -Fe 含有量	Fe ₃ C 含有量	NiFe 含有量	カーボン ナノ チューブ	凝集粒 子径D ₅₀	主相の 結晶子 サイズ
				[]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[]	[μ m]	[μ m]
実施例1	1	B	C	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	31.3	58.7	0.0	0.0	0.0	有	16.0	35
実施例2	2	B	C	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	87.0	13.0	0.0	0.0	0.0	有	8.3	42
実施例3	3	A+B	D	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	30.3	59.7	0.0	0.0	0.0	有	27.2	89
実施例4	4	A+B	D	α -FeO _{1.5}	45.9	54.1	0.0	0.0	0.0	有	11.9	98
実施例5	5	B	C+水素	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	88.5	11.5	0.0	0.0	0.0	有	5.8	25
実施例6	6	B	C+水素	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	92.1	7.9	0.0	0.0	0.0	有	6.9	24
実施例7	7	B	C+水素	α -FeO _{1.5} , γ -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	82.1	14.7	1.8	0.0	1.4	有	7.8	19
実施例8	8	B	C+水素	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	91.5	8.5	0.0	0.0	0.0	有	3.8	20
実施例9	9	A	D	FeO _{1.33} , α -FeO _{1.5}	55.5	33.8	3.0	5.2	2.5	有	9.5	155
実施例10	10	A	D	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	82.9	10.8	0.8	2.8	2.7	有	8.7	121
実施例11	11	A	D	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	61.8	38.2	0.0	0.0	0.0	有	6.1	99
実施例12	12	A	D	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	79.6	20.4	0.0	0.0	0.0	有	3.9	94
実施例13	13	A+B	D	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	55.1	19.0	0.8	25.1	0.0	有	21.6	47
比較例1	21	B	C	FeO _{1.33}	1.4	80.4	18.2	0.0	0.0	有	20.2	39
比較例2	22	A+B	D	-	0.0	80.4	7.1	12.5	0.0	有	48.5	-
比較例3	23	A+B	D	FeO _{1.33} , FeO	3.0	47.7	3.9	45.4	0.0	有	17.5	93
比較例4	24	A+B	D	FeO _{1.33} , α -FeO _{1.5}	22.0	44.6	0.0	33.4	0.0	有	9.3	73
比較例5	25	B	C+水素	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	98.8	1.2	0.0	0.0	0.0	無	6.4	19
比較例6	26	A	-	α -FeO _{1.5} , FeO _{1.33}	99.5	0.5	0.0	0.0	0.0	無	10.3	126
比較例7	27	A	D	FeO _{1.33} , α -FeO _{1.5}	42.7	31.3	13.8	9.7	2.5	有	7.3	99

*鉄酸化物の結晶相は重量%の高い値から順に、左から記載した。

[0056] <実施例 1>

母材粒子の鉄含有粒子 B を 600℃で炭素源 C と 120 分間接触させた後、400℃で安定化処理を行い（製法 X）、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 1 を得た。表 1 に粉体特性を示すように、鉄酸化物粒子の結晶相はヘマタイトとマグネタイトの混相であり、鉄酸化物として 31.3 重量%含んでおり、 α -Fe の相は検出されず、残りの 68.7 重量%は炭素であった。また、図 2 に示すように、SEM 観察でカーボンナノチューブが該鉄酸化物粒子と複合化しているのを確認した。凝集粒子径は 16.0 μ m であった。

[0057] <実施例 2>

母材粒子の鉄含有粒子 B を 600℃で炭素源 C と 120 分間接触させた後、450℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 2 を得た。

[0058] <実施例 3>

鉄含有粒子 A と B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃で炭素源 D と 60 分間接触させた後、400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 3 を得た。

[0059] <実施例 4>

鉄含有粒子 A と B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃－60 分間で炭素源 D と接触させた後、450℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 4 を得た。

[0060] <実施例 5>

母材粒子の鉄含有粒子 B を 600℃で炭素源 C と水素との混合ガス（体積比 1 : 1）に 60 分間接触させた後、400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 5 を得た。

[0061] <実施例 6>

母材粒子の鉄含有粒子 B を 600℃で炭素源 C と水素との混合ガスに 45 分間接触させた後、400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 6 を得た。

[0062] <実施例 7>

母材粒子の鉄含有粒子Bを600℃で炭素源Cと水素との混合ガスに90分間接触させた後、250～350℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末7を得た。

[0063] <実施例8>

母材粒子の鉄含有粒子Bを600℃で炭素源Cと水素との混合ガスに80分間接触させた後、350℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末8を得た。

[0064] <実施例9>

鉄含有粒子Aを、ポリビニルアルコール500、完全けん化型（和光純薬工業株式会社製）、及び酢酸ニッケル（関西触媒化学株式会社製）と分散させ、スプレードライで造粒して母材粒子を作製した。650℃で炭素源Dと20分間接触させた後、250℃～400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末9を得た。

[0065] <実施例10>

鉄含有粒子A、ポリビニルアルコール及び酢酸ニッケルを水に分散させ、スプレードライで造粒して母材粒子を作製した。650℃で炭素源Dと10分間接触させた後、250℃～400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末10を得た。

[0066] <実施例11>

鉄含有粒子A、ポリビニルアルコール及び酢酸ニッケルを水に分散させ、スプレードライで造粒して母材粒子を作製した。650℃で炭素源Dと30分間接触させた後、250℃～400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末11を得た。図3に示すSEM写真から分かるように、鉄酸化物とカーボンナノチューブが複合化されていた。

[0067] <実施例12>

鉄含有粒子A、ポリビニルアルコール及び酢酸ニッケルを水に分散させ、スプレードライで造粒して母材粒子を作製した。650℃で炭素源Dと20分間接触させた後、250℃～400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭

素複合体粒子粉末 12 を得た。得られた該試料の XRD によるヘマタイトとマグネタイトの重量比は 90.9 : 9.1 であった。

[0068] <実施例 13>

鉄酸化物粒子 A と鉄酸化物粒子 B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃で40分間炭素源 D と接触させた後、250℃～350℃で安定化处理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 13 を得た。XRD により 25 重量%の Fe_3C の相も確認された。

[0069] <比較例 1>

母材粒子の鉄含有粒子 B を、600℃で120分間炭素源 C と接触させ、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 21 を得た。

[0070] <比較例 2>

鉄含有粒子 A と B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃で60分間炭素源 D と接触させ、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 22 を得た。

[0071] <比較例 3>

鉄含有粒子 A と B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃で45分間炭素源 D と接触させて、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 23 を得た。

[0072] <比較例 4>

鉄含有粒子 A と B とを混合し、圧縮剪断応力の印加を行うことによって母材粒子を作製した。600℃で45分間炭素源 D と接触させた後、250～350℃で安定化处理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 24 を得た。

[0073] <比較例 5>

母材粒子の鉄含有粒子 B を、600℃で炭素源 C と水素との混合ガスに70分間接触させた後、350℃で安定化处理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末 25 を得た。

[0074] <比較例 6>

鉄含有粒子 A、ポリビニルアルコール及び酢酸ニッケルを水に分散させ、

スプレードライで造粒して母材粒子を作製した。500℃の熱処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末26を得た。得られた該試料のXRDによるヘマタイトとマグネタイトの重量比は91.8:8.2であり、実施例12と同程度の結晶相の重量比であった。

[0075] <比較例7>

母材粒子の鉄含有粒子Aを、600℃で20分間炭素源Dと接触させた後、250℃～400℃で安定化処理を行い、鉄酸化物－炭素複合体27を得た。

[0076] 実施例1～13及び比較例1～7に係る鉄酸化物－炭素複合体についての粉体特性も表1に示す。

[0077] <粉体抵抗率>

鉄酸化物－炭素複合体9（実施例9、炭素含有量33.8重量%）および鉄酸化物－炭素複合体10（実施例10、炭素含有量10.8重量%）の粉体抵抗率を比較する為に、鉄酸化物－炭素複合体26（比較例6）にデンカブラックHS-100（デンカ株式会社製）を加えて、各々炭素含有量が約11重量%、約34重量%となる様にメノウ乳鉢で混合し、鉄酸化物－炭素混合物31及び32を作製した（各々、表2の比較例6-1と6-2で、各々炭素含有量10.3と31.8重量%）。圧縮形成体密度に対する体積抵抗率をプロットした結果を図4に示す。鉄酸化物－炭素複合体9及び鉄酸化物－炭素複合体10は、鉄酸化物－炭素混合物31及び鉄酸化物－炭素混合物32に対して、同程度の圧縮成型体密度に対し良好な導電性を示した。

[0078] 鉄酸化物－炭素複合体9及び10、並びに鉄酸化物－炭素混合物31及び32の炭素含有量、圧縮成型体密度を約1.9g/ccとなるとき荷重及び体積抵抗率を表2に示す。鉄酸化物－炭素複合体10と鉄酸化物－炭素混合物31において、体積抵抗率が2倍以上異なった。鉄酸化物－炭素複合体9と鉄酸化物－炭素混合物32において、該混合物32は圧縮密度を1.9g/ccにするために必要な荷重は該複合体9に対し、約1.5倍の荷重が必要であった。

[0079] [表2]

実施例 及び 比較例	鉄酸化物 －炭素複 合体粒子 粉末番号	鉄酸化物－ 炭素混合物 番号	炭素含有 量	圧縮密度を約1.9g ／ccにするために 必要な荷重	体積抵抗率
			[重量%]	[kN]	[$\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例10	10	－	10.8	4	4.94
比較例6－1	26	31	10.3	4	11.99
実施例9	9	－	33.8	6	0.10
比較例6－2	26	32	31.8	10	0.14

[0080] <鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末12（実施例12）を使用した電極41の作製>

鉄酸化物－炭素複合体12を95質量部に、呉羽化学製KFポリマーL9305（ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）を5質量%含有したN－メチルピロリドン（NMP）溶液品）を5質量部として加え、プラネタリーミキサーにて混練し、固形分濃度を約21重量%に調整した後、高純度銅箔上に200 μm のドクターブレードを用いて塗布した。塗布後の電極シートを乾燥させた後、ロールプレスを用いて、電極に対し線圧15kN／mmでプレスし、さらにこれを120℃、1時間真空乾燥した後、2032コインセル用15mm ϕ に打ち抜くことによって、電極41を作製した。

[0081] <鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末26（比較例6）にデンカブラックを添加した電極42の作製>

鉄酸化物－炭素複合体26を76.1質量部に、呉羽化学製KFポリマーL9305を4.9質量部に、導電剤としてデンカブラックHS－100を19.0質量部にして互いに加え、プラネタリーミキサーにて混練し、固形分濃度を約21重量%に調整した後、高純度銅箔上に200 μm のドクターブレードを用いて塗布した。塗布後の電極シートを乾燥させた後、ロールプ

レスを用いて、電極に対し線圧15 kN/mmでプレスし、さらにこれを120℃、1時間真空乾燥した後、2032コインセル用として15 mmφに打ち抜くことによって、電極42を作製した。

[0082] <鉄酸化物-炭素複合体粒子粉末(比較例6)にカーボンナノチューブを添加した電極43の作製>

鉄酸化物-炭素複合体26を75.4質量部に、呉羽化学製KFポリマーL9305を5質量部に、導電剤としてカーボンナノチューブを19.6質量部にして互いに加え、プラネタリーミキサーにて混練し、固形分濃度を約21重量%に調整した後、高純度銅箔上に200 μmのドクターブレードを用いて塗布した。塗布後の電極シートを乾燥させた後、ロールプレスを用いて、電極に対し線圧15 kN/mmでプレスし、さらにこれを120℃、1時間真空乾燥した後、2032コインセル用として15 mmφに打ち抜くことによって、電極43を作製した。

[0083] 作製した電極41～43を用いて2032コインセルを作製した。以下の操作は露点-80℃以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。2032コインセル内において、前記各電極と金属リチウム箔をセパレータで挟み込み積層した。この積層体に、電解液(EC(エチレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)を1:2の割合で混合したものを溶媒とし、これに電解質としてLiPF₆を1 mol/Lの濃度で溶解したもの)を加えて試験用セルとした。

[0084] 作製した試験用ハーフセルの充放電試験を25℃で行った。充電は0.2 Cで0.1 Vまで定電流充電(CC充電)を行い、0.05 Cまで電流が減衰したところで充電完了とした。放電は0.2 Cで定電流放電(CC放電)を行い、3.0 Vでカットオフした。電極41、42、43の初回の充放電カーブを図5に示す。容量増と共に電圧増を示す曲線を充電、容量増と共に電圧減を示す曲線を放電とすると、電極41は良好な充電容量を示し、充電容量と放電容量の比で表わされる初期効率が高く、優れた電極性能を示した。

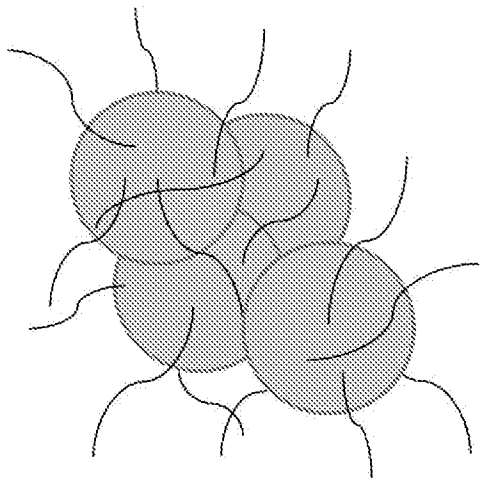
産業上の利用可能性

[0085] 本発明に係る鉄酸化物－炭素複合体は、例えばリチウムイオン二次電池、あるいはリチウムイオンキャパシタの負極材料として有用である。

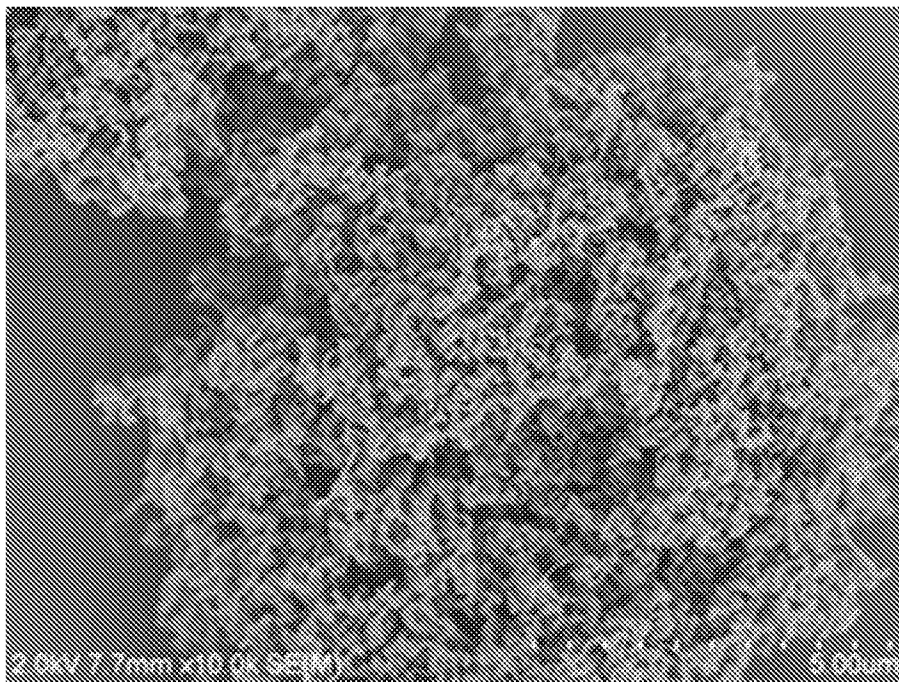
請求の範囲

- [請求項1] FeO_x ($0 < x \leq 1.6$) で表わされる鉄酸化物粒子粉末の少なくとも1種を含む鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末において、鉄酸化物の含有量が25～96重量%であり、炭素の一部がカーボンナノチューブであり、 $\alpha\text{-Fe}$ の含有量が3重量%以下である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末。
- [請求項2] 請求項1に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末であって、 $1.4 \leq x \leq 1.6$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末であって、凝集粒子径が $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末であって、鉄酸化物相の結晶子サイズが $10 \sim 250 \text{nm}$ である鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末を備える二次電池用負極活物質粒子粉末。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末を電極活物質粒子粉末として備える二次電池。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の製造方法であって、母材となる鉄化合物粒子粉末に熱処理でカーボンナノチューブを複合化させる工程を含む鉄酸化物－炭素複合体粒子粉末の製造方法。

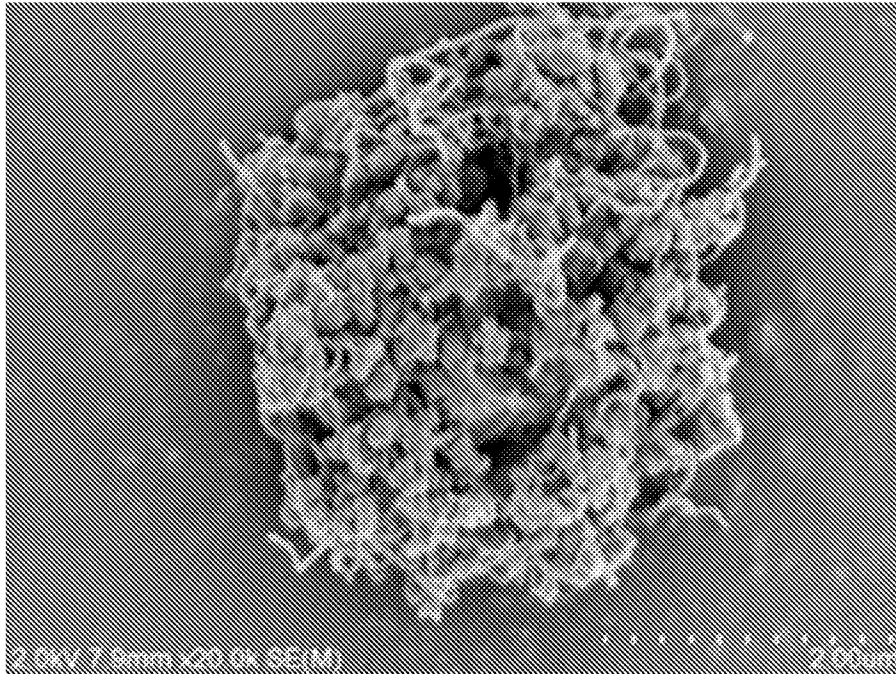
[図1]



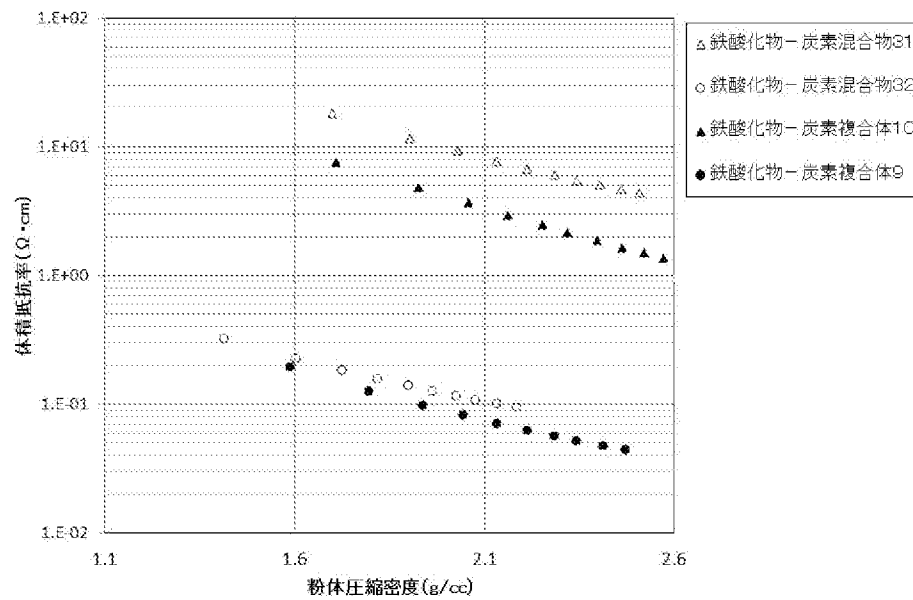
[図2]



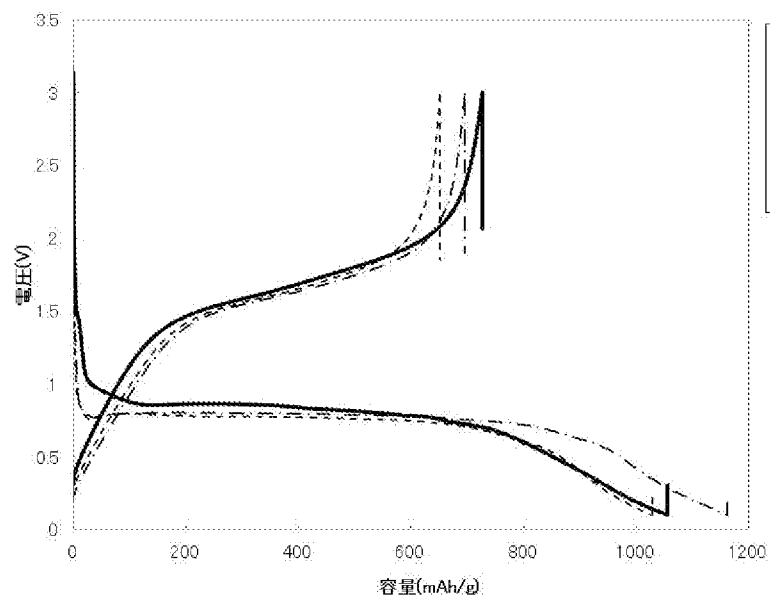
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G49/06(2006.01)i, H01G11/36(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(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)

C01G49/00-49/08, H01G11/36, H01G11/46, H01G11/86, H01M4/36, H01M4/48, C01G31/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2014-526433 A (Pioneer Corp.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims; paragraphs [0003], [0034] & US 2014/0291583 A1 paragraphs [0003], [0048] to [0051]; claims & WO 2013/048095 A1 & KR 10-2013-0034183 A & CN 103842285 A	1-4 5-6 7
A	JP 2014-530280 A (Dow Corning Corp.), 17 November 2014 (17.11.2014), paragraphs [0005], [0026] to [0030] & WO 2013/052838 A1 paragraphs [0005] to [0009], [0030] to [0034] & US 2014/0287247 A1 & EP 2764055 A1 & TW 201335285 A & CN 103917603 A & KR 10-2014-0093674 A	2

☒ 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
26 December 2016 (26.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/136180 A1 (Hitachi, Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claims; paragraph [0016] (Family: none)	5-6
X A	PÓŁROLNICZAK P., et al., Low Resistance, Carbon Black-free Magnetite Anode for Li-ion Batteries Obtained by One-step Attachment of Carbon Nanotubes, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2014.11.25, Vol.17, No.4, PP.225-230, ISSN 1480-2422	1,3,5-6 2,4,7
X A	WU Chao, et al., FACILE SYNTHESIS OF MAGNETITE/ CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITES WITH STABLE AND RATE CAPABILITY AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM- ION BATTERIES, Functional Materials Letters, 2013.08.23, Vol.6, No.6, PP.1350054-1 - 1350054-4, ISSN 1793-6047	1,3,5-6 2,4,7
A	JP 2012-94509 A (Kyushu University), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0077] to [0095] & US 2012/0082922 A1 paragraphs [0115] to [0170]; table 1 & CN 102447104 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G49/06(2006.01)i, H01G11/36(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(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 (IPC))

Int.Cl. C01G49/00 -49/08, H01G11/36, H01G11/46, H01G11/86, H01M4/36, H01M4/48, C01G31/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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 Y A	JP 2014-526433 A (パイオニア コーポレーション) 2014.10.06, [特許請求の範囲], [0003], [0034] & US 2014/0291583 A1, [0003], [0048]-[0051], claims & WO 2013/048095 A1 & KR 10-2013-0034183 A & CN 103842285 A	1-4 5-6 7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 昭

4 G

5794

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2014-530280 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2014.11.17, [0005], [0026] - [0030] & WO 2013/052838 A1, [0005]-[0009], [0030]-[0034] & US 2014/0287247 A1 & EP 2764055 A1 & TW 201335285 A & CN 103917603 A & KR 10-2014-0093674 A	2
Y	WO 2014/136180 A1 (株式会社日立製作所) 2014.09.12, [請求の範囲], [0016] (ファミリーなし)	5-6
X A	PÓŁROLNICZAK P., et al., Low Resistance, Carbon Black-free Magnetite Anode for Li-ion Batteries Obtained by One-step Attachment of Carbon Nanotubes, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2014.11.25, Vol.17, No.4, PP.225-230, ISSN 1480-2422	1, 3, 5-6 2, 4, 7
X A	WU Chao, et al., FACILE SYNTHESIS OF MAGNETITE/CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITES WITH STABLE AND RATE CAPABILITY AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES, Functional Materials Letters, 2013.08.23, Vol.6, No.6, PP.1350054-1 - 1350054-4, ISSN 1793-6047	1, 3, 5-6 2, 4, 7
A	JP 2012-94509 A (国立大学法人九州大学) 2012.05.17, [0077] - [0095] & US 2012/0082922 A1, [0115]-[0170], TABLE 1 & CN 102447104 A	1-7