

(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
2012年12月20日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172839 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/45 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055487
- (22) 国際出願日: 2012年2月27日(27.02.2012)
- (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 2011-135055 2011年6月17日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J F Eケミカル株式会社(JFE CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目17番4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): 田原 知之(TAHARA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F Eケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎(OCHIALI, Kenichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目1番10号柳屋ビルディング7階 J F Eテクノロジー株式会社特許出願部内 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, 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, 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, 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: METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM IRON PHOSPHATE

(54) 発明の名称: リン酸鉄リチウムの製造方法

(57) Abstract: The method for manufacturing lithium iron phosphate, including an aqueous solution preparation step to prepare an aqueous solution containing phosphoric acid and hydroxycarboxylic acid, a first production step to produce a first reaction solution by adding iron particles containing 0.1 to 2 mass% of oxygen to the aqueous solution and reacting the phosphoric acid, hydroxycarboxylic acid, and iron particles in the aqueous solution in an oxidizing atmosphere, a second production step to produce a second reaction solution by adding a lithium source to the first reaction solution, a third production step to produce a third reaction solution by adding a carbon source to the second reaction solution, a precursor production step to produce an lithium iron phosphate precursor by drying the third reaction solution, and a firing step to obtain lithium iron phosphate by firing the lithium iron phosphate precursor in a non-oxidizing atmosphere.

(57) 要約: リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を準備する水溶液準備工程と、上記水溶液に、0.1~2質量%の酸素を含有する鉄粒子を添加し、酸化雰囲気下で当該水溶液中の上記リン酸および上記ヒドロキシカルボン酸と上記鉄粒子とを反応させて第1反応液を作製する第1の作製工程と、上記第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製する第2の作製工程と、上記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製する第3の作製工程と、上記第3反応液を乾燥させてリン酸鉄リチウム前駆体を生成させる前駆体生成工程と、上記リン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成してリン酸鉄リチウムを得る焼成工程と、を備えるリン酸鉄リチウムの製造方法。



WO 2012/172839 A1

明細書

[発明の名称] リン酸鉄リチウムの製造方法

[技術分野]

[0001]

本発明は、リン酸鉄リチウムの製造方法(method for producing lithium iron phosphate)に関する。

[背景技術]

[0002]

携帯機器を中心に広く普及している二次電池である小型リチウムイオン電池は、負極活物質(negative active material)や電解液等の改良によって、性能向上が達成されてきた。その一方で、正極活物質(cathode active material)については、小型リチウムイオン電池の商品化開始から現在に至るまで大きな技術革新は見られず、高価なレアメタルを含むコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が主に利用されている。このコバルト酸リチウムは、高価な上、熱的安定性や化学的安定性が十分ではなく、約180℃の高温下では酸素を放出して有機電解液を発火させる危険性があり、安全性に問題が残る。

そのため、大型機器を睨んだリチウムイオン電池の用途展開のためには、従前のコバルト酸リチウムよりも安価であり、かつ、熱的、化学的に安定で安全性の高い正極活物質の開発が不可欠である。

[0003]

現在、コバルト酸リチウムに代わる新たな正極活物質として有力視されているのが、資源制約が少なく、毒性が低い上、安全性の高い鉄系活物質のオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO₄、以下、単に「リン酸鉄リチウム」という)である。

このリン酸鉄リチウムは、結晶構造中の強固なP-O結合により約400℃まで酸素を放出しないことから、安全性の高い活物質であり、さらには、長期安定性や急速充電特性も良好な活物質である。

[0004]

正極活物質にリン酸鉄リチウムを適用するに際しては、正極活物質に要求される特性である高速充放電特性(high-speed charge/discharge characteristic)を確保するために、リン酸鉄リチウムの電子伝導性を改善すること、および、リチウムイオンの拡散距離を短

縮することが要求される。

かかる問題の解決策としては、リン酸鉄リチウム粒子の表面に導電性物質を被覆し、かつ、リン酸鉄リチウム粒子を約100nmの粒径に微細化して反応表面積を増大させることが有効とされている。また、他元素をドーピングすることが、電子伝導性の改善や結晶構造の安定化に有効であるという報告もある。

[0005]

そのため、上述したように、表面に導電性物質が被覆された微細なリン酸鉄リチウム粒子を低コストかつ安定的に生産する方法の開発が、正極活物質としてのリン酸鉄リチウムの実用化を図る上で重要となる。

[0006]

低コスト化を目的としたリン酸鉄リチウムの製造方法としては、鉄源として安価な鉄粒子（金属鉄、鉄粉等）を使用した方法が知られている。

例えば、特許文献1には、まず金属鉄とリン酸イオンを遊離する化合物とを水溶液中で反応させ、その後、炭酸リチウムまたは水酸化リチウムを加えてリン酸鉄リチウムの前駆体(precursor)を調製して乾燥し、この乾燥物を300～450℃の温度範囲で一次焼成、ついで熱分解により導電性炭素を生成する物質を加えて500～800℃で焼成する方法が記載されている。

[0007]

また、特許文献2には、鉄粉、リチウム塩、リン酸基化合物をクエン酸水溶液中に溶解して前駆体を調製し、次いでこの前駆体を噴霧乾燥した後、500℃以上の温度で焼成する方法が記載されている。

[0008]

また、特許文献3には、まずリン酸とクエン酸(citric acid)を含む水溶液中で鉄粉末を反応させ、次いで水酸化リチウムを加え、さらに金属酸化物または焼成により導電性酸化物に変化する金属塩を加えて前駆体を調製して乾燥し、最後にこの前駆体の乾燥物を焼成する方法が記載されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0009]

[特許文献1] 特許第4448976号明細書

[特許文献2] 特許第4223463号明細書

[特許文献3] 特開2007-305585号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0010]

しかしながら、特許文献1に記載された方法では、前駆体を調製する際に99.9%以上の純度の高い金属鉄をリン酸と反応させるため、難溶性の2価鉄化合物であるリン酸鉄($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)の凝集粒子が生成・成長し、溶液が白色～淡青色を呈するクリーム状の高粘度物質となる。その結果、溶液の攪拌が不十分となり、未反応の金属鉄が残存しやすい、原料が均一に混合されない等の支障をきたす。

なお、特許文献1には、未反応金属鉄の反応を促進するために、塩酸、シュウ酸等の酸を添加することも開示されている。しかし、塩酸を添加する場合には生成物が酸化されやすく、またシュウ酸を添加する場合には安定なシュウ酸鉄が単体で沈殿物として生成する等、均一な前駆体を調製することが難しい。

そして、特許文献1に記載された方法において導電性炭素として添加するカーボンブラック等は、前駆体中に原子レベルで均一に混合することが難しいため、前駆体が酸化されやすい一次焼成の温度範囲において還元剤としての効果は小さい。

さらに、特許文献1に記載された方法では、焼成を2回行うため工程数が多い。

[0011]

また、特許文献2に記載された方法は、鉄粉の溶解をリチウム塩、リン酸基化合物が共存するクエン酸水溶液中で行う方法であることから、溶解に長時間を要するため経済的ではない。

さらに、特許文献2には、有機酸または混合有機酸で鉄を酸化して有効な2価鉄を生成させると記載されているが、単に原料を混合するだけでは2価鉄を安定して存在させることは難しいという問題がある。

そして、特許文献2に記載された方法において、リチウム塩が硝酸リチウムである場合には硝酸イオンが焼成時に酸化剤として作用し、また、酢酸リチウムである場合には原料が高価であるため、低コスト化を図る上では不適當である。

[0012]

また、特許文献3に記載された方法では、鉄粉末がリン酸と反応する際にクエン酸がキ

レート剤として有効に作用していないため、前駆体中の鉄が3価まで酸化されて3価の鉄化合物であるリン酸第二鉄が生成している。

なお、特許文献3には、導電性酸化物として酸化バナジウム (V_2O_5) を加える例が記載されているが、酸化バナジウムをリン酸鉄リチウムの前駆体が生成した後に加えているため、バナジウムはドーピングされずにリン酸鉄リチウム粒子の周囲に付着する。

[0013]

上述したように、リン酸鉄リチウムの製造方法として鉄源に鉄粒子を使用する場合、従来技術では鉄粒子の反応を十分に制御できない。そのため、未反応の鉄粒子が残存する、または、鉄の酸化が進み過ぎて結晶質の3価の鉄化合物が生成する等の理由により、リン酸鉄リチウムの前駆体を原子レベルで均一に混合、調製することができず、最終的に得られるリン酸鉄リチウムの放電容量を十分に確保することができなかつた。また、他元素で置換してリン酸鉄リチウムの諸特性を改善する場合、従来技術では他元素を均一に置換することができなかつた。

[0014]

本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであり、鉄粒子の反応を制御することにより、原子レベルで均一に混合したリン酸鉄リチウムの前駆体を調製し、安価かつ放電容量の優れたリン酸鉄リチウムの製造方法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]

[0015]

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。その結果、正極活物質として高性能な放電容量の高いリン酸鉄リチウムを安価な鉄粒子原料より製造する上では、該鉄粒子とリン酸とを反応させる際にヒドロキシカルボン酸(hydroxycarboxylic acid)を共存させ、かつ、酸化雰囲気中で反応を行うことで鉄粒子表面に化学結合した酸素を補給し続けることが有効であることを知見した。上記反応により、水溶液中に均一に分散するリン酸鉄のキレート体を得られ、続いてリチウム源を添加することで、原料が原子レベルで均一に混合されたリン酸鉄リチウムの前駆体を得られることを知見した。そして、上記のリン酸鉄リチウム前駆体の溶液に炭素源を加え、乾燥後、非酸化性雰囲気下で焼成することにより放電容量の高いリン酸鉄リチウムを製造できることを知見した。さらに、他元素で置換してリン酸鉄リチウムの諸特性を改善するに際し、リン酸とヒドロキシカルボン酸とを含む水溶液に置換する元素の金属または化合物を加えることにより、均一に置換さ

れたリン酸鉄リチウムが得られることを知見した。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(11)を提供する。

[0016]

(1) リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を準備する水溶液準備工程と、前記水溶液に、0.1～2質量%の酸素を含有する鉄粒子を添加し、酸化雰囲気下で当該水溶液中の前記リン酸および前記ヒドロキシカルボン酸と前記鉄粒子とを反応させて第1反応液を作製する第1の作製工程と、

前記第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製する第2の作製工程と、

前記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製する第3の作製工程と、

前記第3反応液を乾燥させてリン酸鉄リチウム前駆体を生成させる前駆体生成工程と、

前記リン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成してリン酸鉄リチウムを得る焼成工程と、

を備えるリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0017]

(2) 前記水溶液準備工程の水溶液に、鉄と置換する元素の金属または化合物を溶解させる溶解工程を有する、(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0018]

(3) 前記鉄と置換する元素が、チタン、バナジウム、ジルコニウムとマンガンからなるグループから選択された一つである、(2)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0019]

(4) 前記ヒドロキシカルボン酸が3質量%以上の残炭率を有する(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0020]

(5) 前記ヒドロキシカルボン酸が、乳酸、酒石酸、リンゴ酸とクエン酸からなるグループから選択された少なくとも一つである(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0021]

(6) 前記ヒドロキシカルボン酸が、前記鉄粒子中の鉄1molに対して0.1～0.5molの添加量を有する(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0022]

(7) 前記第3の作製工程は、焼成後のリン酸鉄リチウムに含まれる炭素量が1～5質

量%になるように前記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製することからなる、(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0023]

(8) 前記炭素源は、焼成時に熱分解して炭素を精製する物質、または、導電性炭素である、請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0024]

(9) 前記炭素源が、グルコース、フルクトース、マルトース、スクロース、アスコルビン酸とエリソルビン酸からなるグループから選択された少なくとも一つである(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0025]

(10) 前記炭素源が、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノファイバー、グラファイトとフラーレンからなるグループから選択された少なくとも一つである(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0026]

(11) 前記リン酸鉄リチウムが、二次電池用正極活物質である、(1)に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[0027]

[発明の効果]

[0028]

本発明によれば、安価かつ放電容量の優れたリン酸鉄リチウムの製造方法を提供することができる。

[発明を実施するための形態]

[0029]

本発明のリン酸鉄リチウムの製造方法(以下、「本発明の製造方法」ともいう)は、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を準備する水溶液準備工程と、上記水溶液に、0.1~2質量%の酸素を含有する鉄粒子を添加し、酸化雰囲気下で当該水溶液中の上記リン酸および上記ヒドロキシカルボン酸と上記鉄粒子とを反応させて第1反応液を作製する第1の作製工程と、上記第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製する第2の作製工程と、上記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製する第3の作製

工程と、上記第3反応液を乾燥させてリン酸鉄リチウム前駆体を生成させる前駆体生成工程と、上記リン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成してリン酸鉄リチウムを得る焼成工程と、を備えるリン酸鉄リチウムの製造方法である。

以下、本発明の製造方法について、詳細に説明する。

[0030]

[水溶液準備工程]

水溶液準備工程は、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を準備する工程である。水溶液準備工程で準備される水溶液に含まれるリン酸およびヒドロキシカルボン酸の詳細は後述する。なお、当該水溶液に含まれる水としては、特に限定されず、例えば、イオン交換水、蒸留水が好適に用いられる。

[0031]

[第1の作製工程]

第1の作製工程は、水溶液準備工程で準備された水溶液に、0.1～2質量%の酸素を含有する鉄粒子(iron particles)を添加し、酸化雰囲気下で当該水溶液中のリン酸およびヒドロキシカルボン酸と鉄粒子とを反応させて第1反応液を作製する工程である。

第1の作製工程においては、0.1～2質量%の酸素を含有する鉄粒子を、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に添加し、酸化雰囲気中で反応させることにより、リン酸鉄のキレート体が形成される。

[0032]

鉄粒子としては、例えば、鉄粉を用いることができ、鉄粉の具体例としては、ミルスケール(酸化鉄)をコークスで還元した還元鉄粉；溶鋼を高圧水で粉化、冷却したアトマイズ鉄粉；鉄塩水溶液を電気分解して陰極に析出させた電解鉄粉；等が挙げられる。

[0033]

鉄粉の平均粒径は、後に続くリン酸およびヒドロキシカルボン酸との反応を促進してリン酸鉄のキレート体を形成する上で有利であることから、100 μm 以下であることが好ましく、30～80 μm であることがより好ましい。なお、平均粒径は、JIS M 8706に準拠して求めた。

通常的一般工業用鉄粉の平均粒径は70～80 μm であるが、最大粒径が150～180 μm の粒子も含まれるため、必要に応じて篩いにより粗粒を除去したり、機械式粉碎で粗粒を微細化する等、反応面積を大きくして使用したほうがよい。

[0034]

なお、本明細書においては、本発明で用いられる「鉄粒子」を適宜、「鉄」、「金属鉄」または「鉄粉」等と呼ぶ場合がある。

[0035]

本発明において、鉄粒子が含有する酸素とは、鉄に化学結合した酸素を意味する。鉄粒子の酸素含有量を0.1～2質量%、好ましくは0.6～2質量%とすることにより、反応初期におけるリン酸鉄キレート体の形成が促進される。

これに対して、鉄粒子の酸素含有量が0.1質量%未満である場合は、金属鉄とリン酸との直接反応が優先して難溶性の2価鉄化合物であるリン酸鉄 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) の凝集粒子が生成・成長しやすくなる。そのため、水溶液が、白色～淡青色を呈するクリーム状の高粘度物質となる場合がある。その結果、水溶液の攪拌が不十分となり、未反応の金属鉄が残存し易い、原料が均一に混合されない等の支障をきたす。

また、鉄粒子の酸素含有量が2質量%を超えると、鉄粉表面に酸化鉄のスケールが偏析するため、リン酸とヒドロキシカルボン酸の水溶液との反応が妨げられる。

鉄粒子の酸素含有量は、例えば、ミルスケール（酸化鉄）をコークスで還元しただけの還元鉄粉や、溶鋼を高圧水で粉化、冷却後の乾燥しただけのアトマイズ鉄粉の場合、0.5～1.5質量%である。また、この鉄粒子を水素還元した場合の酸素含有量は0.1～0.4質量%となる。

本発明に使用する鉄粒子は、高価な水素還元処理した鉄粒子を特に必要としない。

なお、鉄粒子の酸素含有量は、JIS Z 2613（1992年）真空融解赤外線吸収法に準拠し、LECO社製TC436を用いて定量したものである。

[0036]

リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に鉄粒子を添加して反応させる際の雰囲気は、酸化雰囲気とする必要がある。

キレート体が形成される反応（以下「キレート反応」ともいう）が進んで鉄粒子表面の酸素が消費されると、キレート反応は持続できず、金属鉄とリン酸イオンとの直接反応が優先して難溶性のリン酸鉄の凝集粒子が生成・成長してしまう。

そこで、本発明では、上記反応時の雰囲気を酸化雰囲気とすることにより、鉄粒子表面を適度に酸化して鉄粒子に化学結合した酸素を補給し、キレート反応を持続させる。

[0037]

本発明における酸化雰囲気とは、水溶液中の鉄粒子の表面を適度に酸化できる状態であり、この状態は、例えば、水溶液の界面を酸素含有ガスと接触させる方法；水溶液中に酸素含有ガスを吹き込む方法；等により実現され、これらの方法における具体的な操作としては、例えば、空気雰囲気下での攪拌；空気のバブリングによる酸素の供給；等が挙げられる。

[0038]

リン酸は、オルトリン酸 (H_3PO_4) の水溶液であるのが好ましいが、高次の縮合リン酸 ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) の水溶液を用いることも可能である。オルトリン酸は、通常、工業製品である75~85質量%の水溶液として、入手できる。

リン酸の添加量は、鉄1molに対して1molが化学量論的当量であるが、0.1mol程度過剰に添加してもよい。

[0039]

ヒドロキシカルボン酸は、水酸基およびカルボキシ基を有するカルボン酸であり、リン酸鉄のキレート体を形成する際のキレート剤として機能する。

本発明において用いられるヒドロキシカルボン酸としては、例えば、鉄に対するキレート力の強い乳酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等が挙げられ、なかでも、キレート力が強く、かつ、酸化されにくいキレート体を形成するクエン酸が好ましい。

[0040]

ヒドロキシカルボン酸は、焼成時に残炭するため、還元剤としても機能する。かかる機能を発揮すべく、本発明においては、ヒドロキシカルボン酸の残炭率を3質量%以上とするのが好ましい。残炭率が3質量%未満であると、得られるリン酸鉄リチウム前駆体が雰囲気中の微量な酸素で酸化されてしまう場合があるからである。また、残炭率が20質量%を超えると焼成後の残炭量が過剰となることから、残炭率は20質量%以下とするのが好ましい。

ヒドロキシカルボン酸の残炭率としては、乳酸：7質量%、酒石酸：7質量%、リンゴ酸：12質量%、クエン酸一水和物：7質量%である。また、カルボン酸のシュウ酸二水和物、酢酸などは1質量%未満であるため、焼成時の還元作用が小さい。

[0041]

なお、本発明における「残炭率」とは、焼成後に残留する炭素をJIS G 1211 (1995年) 高周波誘導加熱炉燃焼—赤外線吸収法に準拠して定量し、元のヒドロキシカ

ルボン酸量で除して得られた値である。

[0042]

ヒドロキシカルボン酸の添加量は、鉄：1molに対して、0.1~0.5molが好ましく、0.15~0.3molがより好ましい。

上記添加量が0.1mol未満の場合は、ヒドロキシカルボン酸によるキレート化の効果が小さくなるため、金属鉄とリン酸イオンとが直接反応して難溶性のリン酸鉄の凝集粒子が生成・成長し、水溶液が白色~淡青色を呈するクリーム状態の高粘度物質となってしまう、その結果、水溶液の攪拌が不十分となり、未反応の金属鉄が残存しやすい、原料が均一に混合されない等の支障をきたす場合がある。

また、上記添加量が0.5molを超える場合には、形成されるリン酸鉄のキレート体が水溶液中に均一に分散する（原料が均一に混合される）が、焼成後の残炭量が過剰となり、その結果、最終的に得られるリン酸鉄リチウムの見かけ上の放電容量が低下する場合がある。

これに対し、上記添加量が上記範囲内であれば、未反応の金属鉄が残存しにくくなり、原料が均一に混合され、また、得られるリン酸鉄リチウムの見かけ上の放電容量が良好になる。

[0043]

第1の作製工程のキレート反応においては、水溶液温度が10~40℃であるのが好ましく、20~30℃がより好ましい。

水溶液温度を10~40℃の範囲に制御すると、上記キレート反応により鉄粒子表面の酸素が消費され、続いて新たに現れた鉄粒子表面が水溶液中の溶存酸素や空気バブル等と接触することにより適度に酸化されることで、連続的にリン酸鉄のキレート体を形成させることが可能となる。

これに対して、水溶液温度が10℃未満である場合には、鉄粒子のキレート反応が遅くなり、完全に反応が終了するまでに長時間を要する場合がある。

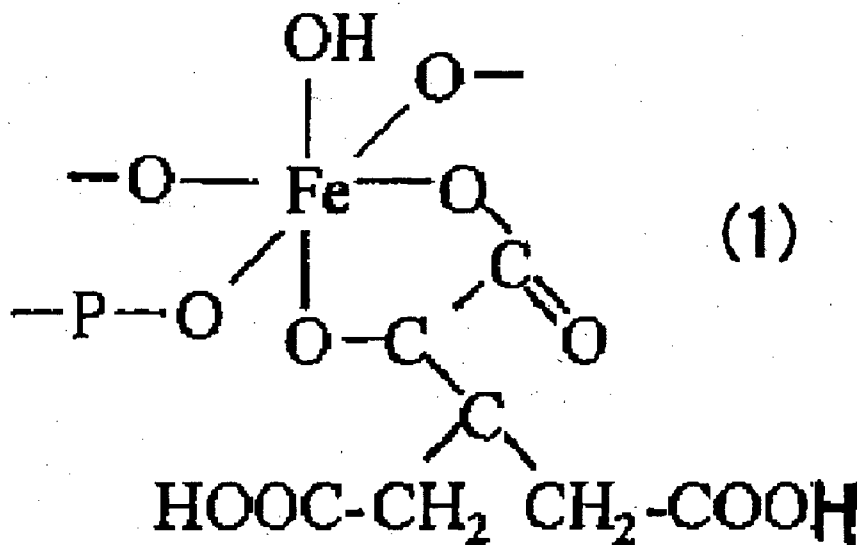
また、水溶液温度が40℃を超える場合には、酸素が消費された鉄粒子表面に酸素を補うための酸化が追いつかず、そのため、金属鉄とリン酸との直接反応が優先して難溶性のリン酸鉄の凝集粒子が生成・成長し、水溶液が白色~淡青色を呈するクリーム状の高粘度物質となってしまう場合がある。

[0044]

本発明においては、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に鉄粒子を添加し、酸化雰囲気中に晒すことにより、鉄粒子表面に存在する酸素または水酸基を介してヒドロキシカルボン酸が鉄とキレート化するとともに、リン酸が鉄を酸化して結合することにより、下記式(1)で表されるリン酸鉄のキレート体が形成され、このキレート体が均一に分散した第1反応液が得られるものと推測される。

[0045]

[化1]



[0046]

[第2の作製工程]

第2の作製工程は、第1の作製工程で作製された第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製する工程である。

第2の作製工程では、上記式(1)で表されるキレート体が均一に分散した第1反応液にリチウム源を添加することにより、原料が原子レベルで均一に混合されたリン酸鉄リチウムの前駆体を得られる。

[0047]

第1反応液に添加するリチウム源としては、水溶性のリチウム塩であれば特に限定されないが、焼成時に有害ガスを発生しないという理由から、水酸化リチウム、炭酸リチウムが好ましい。

[0048]

第1反応液にリチウム源を添加すると、反応液は濃緑色に変化し、pH6~7を示す第

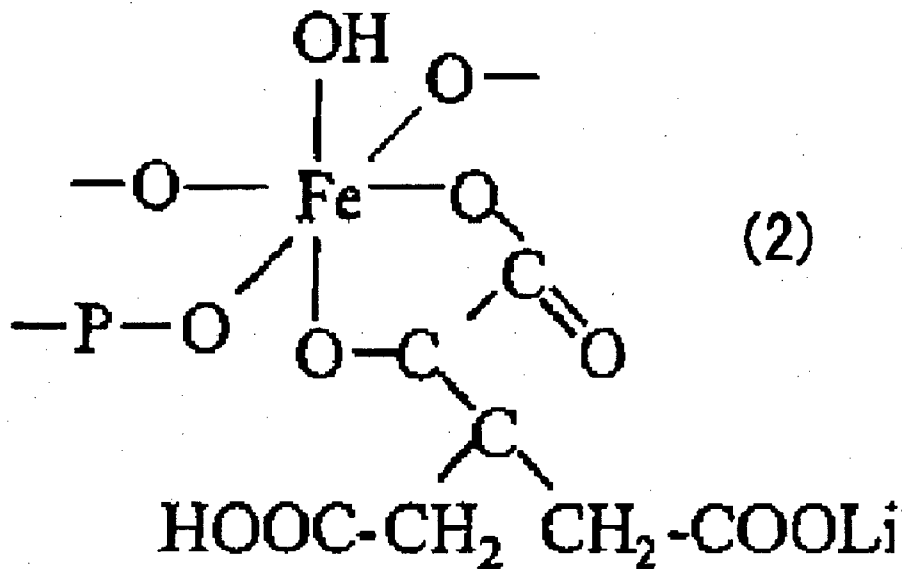
2反応液が得られる。また、この第2反応液を乾燥した乾燥物についてX線回折分析を行うと、結晶質の化合物は検出されず、原子レベルで均一に混合したキレート体に起因するアモルファス相が確認される。

[0049]

第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製すると、上記式(1)で表されるキレート体のカルボキシ基の水素の一部がリチウムに置換され、下記式(2)で表されるリン酸鉄リチウムのキレート体が生成されるものと推測される。

[0050]

[化2]



[0051]

このリン酸鉄リチウムのキレート体は、第2反応液中に分散して存在するが、キレート体の一部が凝集粒子として存在し、沈殿物となってしまう場合がある。

このような場合には、後の工程で行われる乾燥の前に、前駆体溶液の均一化を図るため、凝集粒子を湿式で機械粉碎して微細化することが望ましい。なお、湿式粉碎方法としては、例えば、超音波照射、湿式ジェットミル、ビーズミル等による方法が挙げられる。

[0052]

[第3の作製工程]

第3の作製工程は、第2作製工程で作製された第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製する工程である。

[0053]

第2反応液に添加する炭素源としては、焼成時に熱分解して炭素を生成する物質、または、導電性炭素が好ましい。

焼成時に熱分解して炭素を生成する物質としては、焼成時に溶融してリン酸鉄リチウム粒子の表面を濡らすもの、または、ガス状物質を生成しリン酸鉄リチウム粒子の表面に炭素を析出するものが好ましく、具体的には、例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、スクロース、アスコルビン酸、エリソルビン酸などの糖；ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコールなどの水溶性高分子；等を用いることができる。

導電性炭素としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、カーボンナノファイバー、グラファイト、フラーレン等を用いることができる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054]

第2反応液に添加する炭素源の添加量は、焼成後のリン酸鉄リチウムに含まれる炭素量が1～5質量%になる量が好ましく、1.5～3質量%になる量がより好ましい。

[0055]

上記炭素量が1質量%未満である場合には、リン酸鉄リチウムの導電性が不十分となる場合があり、正極活物質としてのリン酸鉄リチウム粒子の性能を十分に引き出すことができないおそれがある。一方、上記炭素量が5質量%超である場合には、見かけ上の放電容量が低下する場合がある。

しかし、炭素源の添加量が上記範囲内であれば、リン酸鉄リチウムの導電性が十分となり、見かけ上の放電容量も良好となる。

[0056]

[前駆体生成工程]

前駆体生成工程は、第3の作製工程で作製された第3反応液を乾燥させてリン酸鉄リチウム前駆体を生成させる工程である。

第3反応液の乾燥物であるリン酸鉄リチウム前駆体は、粉末状であり、その粒径は特に限定されないが、取り扱いのしやすさの観点から、50～200 μm が好ましい。

[0057]

第3反応液を乾燥させる方法としては、特に限定されないが、乾燥効率が良好であると

いう理由から、スプレードライ法を採用することが好ましい。スプレードライ法は、高温加熱空気中に試料溶液を噴霧して乾燥する方法であるため、形状の揃った粉末を得ることができる。

スプレードライ法を採用する場合には、スプレードライ装置の入口温度（加熱空気温度）を100～250℃とすることが好ましい。入口温度を150～250℃にすれば、生成する乾燥物の到達温度は、送液量とのバランスにも依存するが、100～150℃となる。

[0058]

[焼成工程]

焼成工程は、前駆体生成工程で生成したリン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成してリン酸鉄リチウムを得る工程である。

前駆体生成工程で生成したリン酸鉄リチウム前駆体を、非酸化性雰囲気下で焼成することにより、リン酸鉄リチウム前駆体に含まれる水酸基および有機物が熱分解により H_2O 、 CO_2 、 H_2 および炭化水素として除去され、アモルファス相を有する乾燥物が結晶化しオリビン構造であるリン酸鉄リチウムの結晶体に変化するとともに、熱分解炭素がリン酸鉄リチウムの粒子表面に析出する。

[0059]

なお、非酸化性雰囲気下とは、例えば、酸素濃度が1000ppm以下の窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下；水素、一酸化炭素などの還元性ガスを含む還元性ガス雰囲気下；等のことをいう。焼成を非酸化性雰囲気下で行うのは、酸化を防止するためである。

[0060]

焼成工程における焼成の温度（焼成温度）は、300℃以上が好ましく、500℃以上がより好ましく、600～800℃がさらに好ましい。

焼成温度が300℃未満の場合には、揮発成分である H_2O 、 CO_2 、 H_2 および炭化水素の熱分解除去が不十分となる場合があるうえ、結晶化が生じない場合もある。一方、焼成温度が800℃を超えると、得られる結晶粒子の粗大化が進行し、 Fe_2P などの副生成物が生成する場合がある。

しかし、焼成温度が上記範囲内であれば、揮発成分の熱分解除去および結晶化が十分に進行し、また、結晶粒子の粗大化や Fe_2P などの副生成物の生成も抑制される。

[0061]

リン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成して得られるリン酸鉄リチウムの一次粒径は、リチウムイオンの拡散距離を短縮するという理由から、200 nm以下が好ましく、50~150 nmがより好ましい。

なお、本発明において、リン酸鉄リチウムの一次粒径は、Rigaku社製Ultima IV (X-Ray: Cu-K α 1) を使用して行ったX線回折分析によりScherrer式を用いて求めたものである。一次粒径とは、結晶子径のことで結晶の最小単位である。

[0062]

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、原料が原子レベルで均一に混合されたリン酸鉄リチウム前駆体の溶液(第2反応液)が得られ、この溶液に炭素源を加え、乾燥後、非酸化性雰囲気下で焼成することにより放電容量の高いリン酸鉄リチウムを製造できる。

正極活物質には高速充放電特性が要求されることから、本発明の製造方法により得られるリン酸鉄リチウムは、リチウムイオン電池等の二次電池用正極活物質として好適に用いられる。

なお、本発明においては、安価な鉄粒子が使用されているため、低コスト化も実現されている。

[0063]

また、本発明においては、鉄を他元素に置換したリン酸鉄リチウムを得ることもできる。このようなリン酸鉄リチウムにおいては、放電特性がより優れる場合がある。

この場合、例えば、上述した水溶液準備工程において、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に、鉄と置換する元素の金属または化合物を予め溶解させればよい。これにより、置換する元素を均一に混合することができる。

[0064]

鉄と置換する元素の金属又は化合物としては、例えば、チタンの場合はTi(OH) $_4$ 、TiOSO $_4$ ·H $_2$ O;バナジウムの場合はFeV、V $_2$ O $_5$ 、VO $_2$ ·2H $_2$ O;マグネシウムの場合はMg、MgO、Mg(OH) $_2$;ジルコニウムの場合はZrO(CH $_3$ COO) $_2$;マンガンの場合はMnCO $_3$ ·nH $_2$ O、Mn(CH $_3$ COO) $_2$;等が挙げられる。

[0065]

このとき、リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に予め溶解される置換元素が鉄粒子の添加によって還元されて低酸化状態となる場合は、電子供与体としての作用が期待できる。

[0066]

置換量は、元素の種類にもよるが、置換の効果の発現しやすさの観点から、鉄元素の0.01mol%以上の置換が好ましく、0.05mol%以上がより好ましい。

一方、置換量の上限值については、置換元素のイオン半径、価数、配位数などの要因により大きく変化するため、一概には決められないが、置換量が閾値を超えると、不純物相の生成やバンド構造の変化による電子の局在化などにより特性が悪くなる傾向がある。

[実施例]

[0067]

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0068]

(実施例1)

蒸留水：2000gに、85質量%のリン酸：10molおよびクエン酸一水和物：2molを溶解し、この混合溶液に鉄粉（JFEスチール社製、酸素含有量：0.68質量%、平均粒径：80 μ m）：10molを添加して、液温：25 $^{\circ}$ C、空気雰囲気下で攪拌しながら1日間反応させた。次いで、炭酸リチウム：5molを加えてリン酸鉄リチウムとし、最後に炭素源のアスコルビン酸：80gを加えて前駆体溶液を調製した。この前駆体を、スプレードライヤ（大川原化工機社製FOC16）を用いて、入口温度：200 $^{\circ}$ Cで乾燥し、SEM観察による平均粒径が約50 μ mの乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を窒素気流中にて、700 $^{\circ}$ C \times 5hの焼成を施し、最後に目開き63 μ mで篩い、リン酸鉄リチウムを調製した。

なお、鉄粉の酸素含有量は、LECO社製TC436を用いて定量した。

[0069]

(実施例2)

クエン酸一水和物に代えて乳酸：2molを使用したこと以外は、実施例1と同様にし、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0070]

(実施例3)

クエン酸一水和物に代えてリンゴ酸：2 mol を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0071]

(実施例4)

クエン酸一水和物に代えて酒石酸：2 mol を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0072]

(実施例5)

鉄粉 (JFEスチール社製、酸素含有量：0.41質量%、平均粒径：80 μm) を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0073]

(実施例6)

リン酸およびクエン酸一水和物の混合溶液に、ジルコニウム源のオキシ酢酸ジルコニウム：0.1 mol (鉄元素の1 mol %置換) を加えて溶解させ、この混合溶液に実施例1と同じ鉄粉：9.9 mol を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0074]

(実施例7)

リン酸およびクエン酸一水和物の混合溶液に、マンガン源の炭酸マンガン ($\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) : 7 mol (鉄元素の70 mol %置換) を加えて、この混合溶液に実施例1と同じ鉄粉：3 mol を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0075]

(実施例8)

炭素源のアスコルビン酸：80 g に代えてスクロース：80 g を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0076]

(実施例9)

炭素源のアスコルビン酸：80 g に代えてケッチェンブラックペースト (ライオン社製

W-376R、濃度20質量%) : 80 gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0077]

(実施例10)

炭素源のアスコルビン酸 : 80 gに代えてアスコルビン酸 : 95 gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0078]

(実施例11)

リン酸およびクエン酸一水和物の混合溶液に、バナジウム源の酸化バナジウム (V_2O_5) : 0.05 mol (鉄元素の1 mol%置換) を加えて、この混合溶液に実施例1と同じ鉄粉 : 9.9 mol を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0079]

(比較例1)

鉄粉を添加した後の攪拌を窒素雰囲気下で行ったこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0080]

(比較例2)

鉄粉 (高純度化学研究所社製 FEE04PB、酸素含有量 : 0.1 質量%未満、粒径 : 53 μ m以下) を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0081]

(比較例3)

クエン酸一水和物に代えてシュウ酸二水和物 : 2 mol を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0082]

(比較例4)

蒸留水 : 2000 g に、85 質量%のリン酸 : 10 mol およびクエン酸一水和物 : 2 mol を溶解し、この混合溶液に鉄粉 (JFEスチール社製、酸素含有量 : 0.68 質量%、平均粒径 : 80 μ m) : 10 mol を添加して、液温 : 25°C、空気雰囲気下で攪拌

しながら1日間反応させた。次いで、炭酸リチウム：5molを加えてリン酸鉄リチウムの前駆体溶液を調製した。この前駆体溶液を、スプレードライヤ（大川原化工機社製FOC16）を用いて、入口温度：200℃で乾燥し、SEM観察による平均粒径が約50 μ mの乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を窒素気流中にて、400℃×5hの一次焼成を施し、次いでこの焼成粉に炭素源のアスコルビン酸：80gを加えて湿式ボールミルにて粉碎・混合を行った。得られた混合物を乾燥後、窒素気流中にて700℃×10hの二次焼成を施し、最後に目開き63 μ mで篩い、リン酸鉄リチウムを調製した。

[0083]

実施例1～11および比較例1～4において調製された各々のリン酸鉄リチウムについて、X線回折分析による同定分析（生成相の同定）、および、炭素の定量を行った。また、各々のリン酸鉄リチウムについて、一次粒径を測定した。

X線回折分析は、Rigaku社製Ultima IV（X-Ray：Cu-K α 1）を使用して行った。炭素の定量は、HORIBA社製EMIA620を使用し、リン酸鉄リチウムの炭素含有量を定量した。一次粒径は、X線回折分析よりScherrer式を用いて求めた。

上記同定分析、炭素量および一次粒径の測定結果を、下記第1表に示す。

[0084]

また、実施例1～11および比較例1～4において調製された各々のリン酸鉄リチウムについて、次の方法により放電容量を測定した。

アルミ箔の集電体に、リン酸鉄リチウム：VGCF：ポリフッ化ビニリデン（クレハ社製KFL#1320）＝86：4：10（質量比）のペーストを10mg/cm²塗布して、正極を作製した。負極は金属リチウムを用いてハーフセル（宝泉製）を組み立てた。電解液は、1M-LiPF₆/EC（エチレンカーボネート）：EMC（エチルメチルカーボネート）＝3：7（質量比）を使用した。測定条件は、定電流充電を0.2mA/cm²で4.0Vまで行った後、定電流放電を0.2mA/cm²で2.5Vまで行い、放電容量を求めた。ただし、実施例7のみ定電流充電を4.5Vまで行った。求めた放電容量を下記第1表に示す。

[0085]

[表1]

第1表

	生成相	炭素量 (質量%)	一次粒径 (nm)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	LiFePO ₄ (オリビン)	2.2	60	154
実施例 2	LiFePO ₄ (オリビン)	2.0	62	150
実施例 3	LiFePO ₄ (オリビン)	2.4	58	153
実施例 4	LiFePO ₄ (オリビン)	2.0	58	151
実施例 5	LiFePO ₄ (オリビン)	2.0	61	154
実施例 6	LiFe _{0.99} Zr _{0.01} PO ₄ (オリビン)	2.0	64	152
実施例 7	LiFe _{0.3} Mn _{0.7} PO ₄ (オリビン)	2.0	52	148
実施例 8	LiFePO ₄ (オリビン)	1.9	60	150
実施例 9	LiFePO ₄ (オリビン)	1.9	60	150
実施例 10	LiFePO ₄ (オリビン)	2.4	55	154
実施例 11	LiFe _{0.99} Zr _{0.01} PO ₄ (オリビン)	2.0	59	154
比較例 1	LiFePO ₄ (オリビン)	1.9	78	140
比較例 2	LiFePO ₄ (オリビン)	1.9	74	142
比較例 3	LiFePO ₄ (オリビン)、不純物相	1.2	90	135
比較例 4	LiFePO ₄ (オリビン)	2.1	60	152

[0086]

第1表から明らかなように、実施例1～11においては、いずれも炭素量が1.9～2.4質量%であって、一次粒径が52～64nmであり、かつ、放電容量の高いオリビン型リン酸鉄リチウムが得られた。

[0087]

一方、比較例1～3においては、十分な放電容量を有するリン酸鉄リチウムが得られなかった。比較例1～3においては、リン、鉄、リチウムが原子レベルで均一に混合されていないものと推測される。

なお、二次焼成まで行う工程の多い比較例4と、工程がより簡略な実施例1～11とを対比すると、得られたリン酸鉄リチウムの放電容量については、実施例1～11は比較例4と同等であることが分かった。

請求の範囲

[請求項1]

リン酸およびヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を準備する水溶液準備工程と、
前記水溶液に、0.1～2質量%の酸素を含有する鉄粒子を添加し、酸化雰囲気下で当該水溶液中の前記リン酸および前記ヒドロキシカルボン酸と前記鉄粒子とを反応させて第1反応液を作製する第1の作製工程と、

前記第1反応液にリチウム源を添加して第2反応液を作製する第2の作製工程と、

前記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製する第3の作製工程と、

前記第3反応液を乾燥させてリン酸鉄リチウム前駆体を生成させる前駆体生成工程と、

前記リン酸鉄リチウム前駆体を非酸化性雰囲気下で焼成してリン酸鉄リチウムを得る焼成工程と、

を備えるリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項2]

前記水溶液準備工程の水溶液に、鉄と置換する元素の金属または化合物を溶解させる溶解工程を有する、請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項3]

前記鉄と置換する元素が、チタン、バナジウム、ジルコニウムとマンガンからなるグループから選択された一つである、請求項2に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項4]

前記ヒドロキシカルボン酸が3質量%以上の残炭率を有する請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項5]

前記ヒドロキシカルボン酸が、乳酸、酒石酸、リンゴ酸とクエン酸からなるグループから選択された少なくとも一つである請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項6]

前記ヒドロキシカルボン酸が、前記鉄粒子中の鉄1molに対して0.1～0.5molの添加量を有する請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項7]

前記第3の作製工程は、焼成後のリン酸鉄リチウムに含まれる炭素量が1～5質量%に

なるように前記第2反応液に炭素源を添加して第3反応液を作製することからなる、請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項8]

前記炭素源は、焼成時に熱分解して炭素を精製する物質、または、導電性炭素である、請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項9]

前記炭素源が、グルコース、フルクトース、マルトース、スクロース、アスコルビン酸とエリソルビン酸からなるグループから選択された少なくとも一つである請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項10]

前記炭素源が、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維 (VGCF)、カーボンナノファイバー、グラファイトとフラーレンからなるグループから選択された少なくとも一つである請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

[請求項11]

前記リン酸鉄リチウムが、二次電池用正極活物質である、請求項1に記載のリン酸鉄リチウムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B25/45 (2006.01) i, 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)

C01B25/45, H01M4/58

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-042553 A (JFE Chemical Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1 to 7; paragraphs [0035], [0039] to [0040] & WO 2010/103821 A1	1-11
Y	JP 2005-116393 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims 1, 4, 6, 9 to 11; paragraphs [0033] to [0038] (Family: none)	1-11
Y	JP 2006-131485 A (Tatung Co.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 1, 7 to 8; example 1 & US 2006/0263286 A1	1-11

 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
23 March, 2012 (23.03.12)Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055487

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 2007-305585 A (Aquire Energy Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text & US 2007/0264567 A1 & US 2008/0107967 A1 & EP 1855334 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B25/45(2006.01)i, 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 (IPC)) Int.Cl. C01B25/45, H01M4/58		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-042553 A (J F Eケミカル株式会社) 2011.03.03, 請求項 1-7, 【0035】, 【0039】 - 【0040】 & WO 2010/103821 A1	1-11
Y	JP 2005-116393 A (住友大阪セメント株式会社) 2005.04.28, 請求 項 1, 4, 6, 9-11, 【0033】 - 【0038】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2006-131485 A (大同股ふん有限公司) 2006.05.25, 請求項 1, 7-8, 実施例 1 & US 2006/0263286 A1	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 23.03.2012	国際調査報告の発送日 03.04.2012	
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) 磯部 香 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3637

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 2007-305585 A (立凱電能科技股ふん有限公司) 2007. 11. 22, 全文 & US 2007/0264567 A1 & US 2008/0107967 A1 & EP 1855334 A2	1-11