

(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11月8日(08.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/150636 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060557
- (22) 国際出願日: 2011年5月2日(02.05.2011)
- (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): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 淳 (YOSHIDA, Jun) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47K T
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

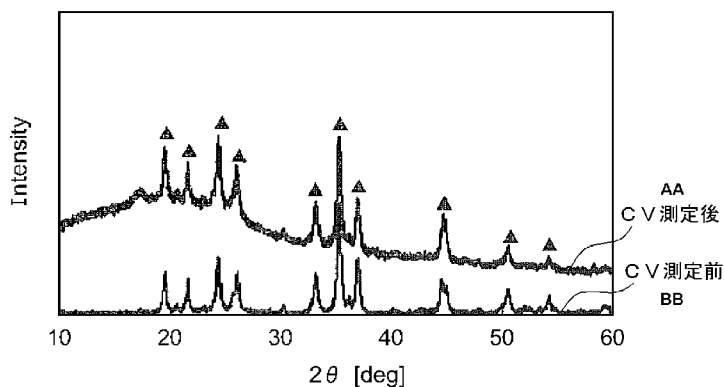
[続葉有]

(54) Title: LITHIUM TYPE-II BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

[図5]

FIG.5



AA AFTER CV MEASUREMENT
BB BEFORE CV MEASUREMENT

(57) Abstract: An objective of the present invention is to provide a lithium type-II battery, comprising a lithium nickel phosphate compound on the cathode, with which cycle deterioration does not easily arise, and a crystal structure does not collapse even at a high potential. The lithium type-II battery according to the present invention comprises a cathode active material. The cathode active material includes a lithium nickel phosphate compound having a prismatic crystal structure belonging to a space group Cmcm and is represented by the general formula $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (where $0 < x \leq 0.15$).

(57) 要約: 本発明は、リチウムニッケル含有リン酸化合物を正極に備え、高電位でも結晶構造が崩れることなくサイクル劣化が生じにくいリチウム二次電池を提供することを目的とする。本発明に係るリチウム二次電池は、正極活物質を有するリチウム二次電池である。この正極活物質は、一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (ただし $0 < x \leq 0.15$) で表され、空間群 Cmcm に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を含む。



WO 2012/150636 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池及び該リチウム二次電池に用いられる正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 充放電可能ないわゆる二次電池は、車両搭載用電源として或いはパソコンおよび携帯端末の電源として近年益々重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）は、車両搭載用大型電源として好ましく用いられるものとして期待されている。この種のリチウム二次電池は、その構成材料である正極と負極との間をリチウム（Li）イオンが行き来することによって充電および放電を行うが、電池性能を決定付けるうえで最も重要な部材が正極材料（正極活物質）である。例えば、正極活物質がLiイオンをどれほど吸蔵・放出できるかで放電容量が決定され、また、使われる材料や結晶構造によって得られる電池電圧が相違する。

[0003] 現在、リチウム二次電池の正極材料として空間群Pnmaに属する結晶構造を有するオリビン型 LiMPO_4 （M：Fe，Ni，Mn，Co等）が注目されている。中でも LiNiPO_4 は5V以上の高電位を示すため、高電位正極材料として期待されている。この種のオリビン型 LiNiPO_4 に関する従来技術としては特許文献1、2が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開平11-025983号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2004-063270号公報

発明の概要

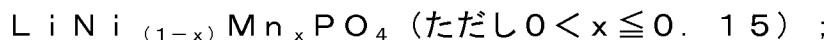
[0005] しかしながら、オリビン型 LiNiPO_4 は、高電位での結晶構造が不安定

であり、充電状態が高電位になると、Niの溶出などによって結晶構造が崩れ、サイクル劣化が生じやすいという問題があった。

[0006] 本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、リチウムニッケル含有リン酸化合物を正極に備え、高電位でも結晶構造が崩れることなくサイクル劣化が生じにくいリチウム二次電池を提供することを目的とする。また、そのような性能を有するリチウム二次電池を好適に製造する方法を提供することを他の目的とする。

[0007] 本発明に係るリチウム二次電池に用いられる正極活物質は、これまでに報告のない結晶構造を有する新規な材料である。

即ち、上記正極活物質は、以下の一般式：

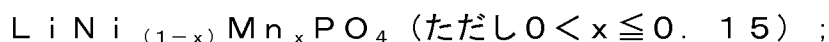


で表され、空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を含む。

[0008] 空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、従来の空間群Pnmaに属するオリビン型構造に比べて、高電位での結晶構造が安定であり、例えば6Vまで充電しても結晶構造が崩れにくい。そのため、該リチウムニッケル含有リン酸化合物を正極活物質に用いたリチウム二次電池のサイクル特性を向上することができる。

[0009] ここに開示されるリチウム二次電池の好ましい一態様では、上記正極活物質は、該正極活物質の粒子表面の少なくとも一部が炭素材で被覆されている。正極活物質の粒子表面を炭素材で被覆することにより、リチウムニッケル含有リン酸化合物の低い導電性を補うことができる。

[0010] また、本発明によると、ここで開示される何れかのリチウム二次電池に用いられる正極活物質の製造方法を提供する。この製造方法は、以下の一般式：



で表されるリチウムニッケル含有リン酸化合物からなる正極活物質の出発原料を溶媒中で混合して原料混合液を調製する工程、ここで、該出発原料は

、マンガン（Mn）とニッケル（Ni）のモル比が $0 < Mn / (Ni + Mn) \leq 0.15$ となるように調製される；を包含する。また、上記原料混合液を加熱して析出物を得る工程を包含する。また、上記析出物を仮焼成して前駆体を得る工程を包含する。また、上記前駆体の粒子表面の少なくとも一部を炭素材で被覆する工程を包含する。そして、上記炭素被覆仮焼成物を $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度域で本焼成する工程を包含する。

[0011] 本発明の製造方法によれば、マンガン（Mn）とニッケル（Ni）とのモル比が $0 < Mn / (Ni + Mn) \leq 0.15$ となるように各供給源を調製し、かつ前駆体の粒子表面を炭素材で被覆した状態で本焼成を行うので、前駆体を $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度域で本焼成した際に、空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を好適に製造することができる。

[0012] ここに開示される正極活物質製造方法の好ましい一態様では、上記本焼成を不活性ガス雰囲気下で行う。本焼成を不活性ガス雰囲気下で行うことによって、空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物をより安定して製造することができる。

[0013] ここに開示される正極活物質製造方法の好ましい一態様では、上記炭素材の被覆を、ボールミル処理により行う。この場合、ボールミル処理の過程で生じる摩擦熱によってメカノケミカル反応が起こり、反応不十分のため残存していた不純物相（出発原料や反応副生成物等）を分解することができる。そのため、仮焼成と本焼成を経て、目的化合物の均質化が一層進み、リチウムニッケル含有リン酸化合物の純度をより高めることができる。

[0014] ここに開示される正極活物質製造方法の好ましい一態様では、上記炭素材の被覆量は、前記前駆体の全質量に対して10質量%～40質量%である。この範囲よりも少なすぎると、空間群Cmcmに属するリチウムニッケル含有リン酸化合物を安定して得られない場合がある。また、本焼成後に得られたリチウムニッケル含有リン酸化合物－炭素材複合体（正極活物質）の電子伝導性が低下することがある。一方、この範囲よりも多すぎると、正極活物

質中のリチウムニッケル含有リン酸化合物の割合が低下するため、この正極活物質を用いて構築されたりチウム二次電池のエネルギー密度が低下傾向になることがある。

- [0015] このようにして得られたリチウムニッケル含有リン酸化合物－炭素材複合体を正極活物質に備えたりチウム二次電池は、高電位まで充電しても結晶構造の変化によるサイクル劣化が生じにくく、車両に搭載される電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、ここに開示されるリチウム二次電池（複数のリチウム二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1] 図 1 は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す図である。
- [図2] 図 2 は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の電極体を模式的に示す図である。
- [図3] 図 3 は、例 1～5に係るリチウムニッケル含有リン酸化合物の X 線回折パターンを示す図である。
- [図4] 図 4 は、試験用コインセルを模式的に示す図である。
- [図5] 図 5 は、例 1に係るリチウムニッケル含有リン酸化合物の CV 測定前後における X 線回折パターンの変化を示す図である。
- [図6] 図 6 は、例 4に係るリチウムニッケル含有リン酸化合物の CV 測定前後における X 線回折パターンの変化を示す図である。
- [図7] 図 7 は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し

ている。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータや電解質の構成および製法、リチウム二次電池その他の電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

[0018] 本実施形態のリチウム二次電池に用いられる正極活物質は、空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物である。この空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、従来の空間群 $Pnma$ に属するオリビン型構造に比べて、高電位での結晶構造が安定であり、例えば 6 V まで充電しても結晶構造が崩れにくい。そのため、該リチウムニッケル含有リン酸化合物を正極活物質に用いたリチウム二次電池のサイクル特性を向上することができる。

[0019] 本実施形態のリチウム二次電池に用いられる空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、具体的には、一般式 $LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$ （ただし $0 < x \leq 0.15$ ）で表される。このリチウムニッケル含有リン酸化合物が空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有することは、例えば X 線回折測定により確認することができる。

[0020] ここで、上記一般式において x の値は、このリチウムニッケル含有リン酸化合物において Ni が Mn によって置き換えられた割合を示す値であり、その x の取り得る範囲は、上記 $LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$ の結晶構造を崩すことなく該構造を維持し得る限りにおいて $0 < x \leq 0.15$ の範囲内であればいずれの実数をとってもよいが、 x の値が 0.15 を超えると、空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物が得られないことがある。空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造の相をより確実に得るためには、 $0 < x \leq 0.15$ が適当であり、好ましくは

$0 < x \leq 0.1$ であり、より好ましくは $0 < x \leq 0.05$ であり、さらに好ましくは $0 < x \leq 0.03$ であり、特に好ましくは $0 < x \leq 0.01$ (例えば $0.0001 \leq x \leq 0.01$) である。

[0021] 本実施形態のリチウム二次電池に用いられる空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、粒子状であることが好ましく、その平均粒径は、 $1 \mu m \sim 10 \mu m$ (特に $2 \mu m \sim 4 \mu m$) であることが好ましい。ここで平均粒径はメジアン径 (d_{50}) をいい、市販されている種々のレーザー回折/散乱法に基づく粒度分布測定装置によって容易に測定することができる。

[0022] 本実施形態のリチウム二次電池に用いられる空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、その電子伝導性を補うため、炭素材との複合体を形成することができる。この実施形態では、リチウムニッケル含有リン酸化合物は、該リチウムニッケル含有リン酸化合物の粒子表面の少なくとも一部 (好ましくは表面積の 50% 以上、より好ましくは 70% 以上) が炭素材で被覆されている。上記炭素材としては、例えば、カーボンブラック (アセチレンブラック (AB) 等) やカーボンファイバー等が例示される。特に限定されるものではないが、炭素材の好ましい量は、リチウムニッケル含有リン酸化合物の全質量に対して、凡そ $1 \sim 40$ 質量% であり、通常は $5 \sim 30$ 質量% にすることが好ましい。

[0023] 本実施形態のリチウム二次電池に用いられる空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、液相法により得られた前駆体の粒子表面を炭素材で被覆 (コーティング) したうえで、所定温度で焼成することにより合成することができる。具体的には、上記リチウムニッケル含有リン酸化合物は、原料混合液調製工程と、加熱工程と、仮焼成工程と、炭素材被覆工程と、本焼成工程を経て製造され得る。以下、各プロセスについて詳細に説明する。

[0024] <原料混合液調製工程>

原料混合液調製工程では、上記空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構

造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物の構成元素に応じて適宜選択されるリチウムニッケル含有リン酸化合物を構成するための出発原料（Li供給源、Ni供給源、Mn供給源、P供給源）を、所定の溶媒と混合して原料混合液を調製する。

[0025] 上記出発原料としては、少なくともLi供給源、Ni供給源、Mn供給源およびP供給源を包含する一種または二種以上の化合物を適宜選択して用いることができる。Li供給源、Ni供給源、Mn供給源およびP供給源としては、最終的な焼成により目的のリチウムニッケル含有リン酸化合物を形成し得るものであれば特に限定されない。例えば、これらを構成元素とする各種の塩（例えば酢酸塩）、水酸化物、酸化物、等が選択され得る。これらを単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を併用して用いてもよい。

[0026] 特に好ましい例として、Li供給源としての酢酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム等、Ni供給源としての酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、酸化ニッケル、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等、Mn供給源としての酢酸マンガン、炭酸マンガン、酸化マンガン、硝酸マンガン、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン等、P供給源としてのリン酸アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、亜リン酸トリエチル（ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ ）等が例示される。

[0027] 上述のとおり、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物は、空間群 Cmcm に属する斜方晶系の結晶構造を有するものであり、かかる空間群 Cmcm に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を生成する好適な条件の一つとして、マンガン（Mn）とニッケル（Ni）のモル比が $0 < \text{Mn} / (\text{Ni} + \text{Mn}) \leq 0.15$ となるように各供給源を混合して調製することが挙げられる。好ましくは、マンガン（Mn）とニッケル（Ni）のモル比が $0 < \text{Mn} / (\text{Ni} + \text{Mn}) \leq 0.1$ となるように、Mn供給源を少量に添加して各供給源と混合するとよい。これにより、各供給源の混合物（即ち出発原料）を焼成した際に、空間群 Cmcm に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を好

ましく製造することができる。一方、 $Mn / (Ni + Mn)$ が 0.15 を大幅に上回るように Mn 供給源を大量に添加すると、従来のオリビン構造に帰属される空間群 $Pnma$ の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物が生成しやすいため好ましくない。

[0028] 原料混合液に用いられる溶媒としては、上記出発原料を均一に溶解または分散し得る溶媒であればよい。例えば、水または水を主体とする混合溶媒が好ましく用いられる。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒成分としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。例えば、該水系溶媒の 80 質量%以上（より好ましくは 90 質量%以上、さらに好ましくは 95 質量%以上）が水である水系溶媒の使用が好ましい。特に好ましい例として、実質的に水からなる水系溶媒が挙げられる。水の沸点は約 100°C であるため、過剰な溶媒の蒸発を抑止しつつ原料混合液を所定の温度域に加熱することを容易に行うことができる。

[0029] 上記のように $Mn / (Ni + Mn)$ が 0.15 以下となるように各供給源を秤量して上記溶媒中で混合することにより原料混合液を調製する。該原料混合液を調製するときには、必要に応じて攪拌を行ってもよい。上記攪拌する操作は、例えばマグネチックスターラー等の適当な攪拌手段を用いて行うことができる。この攪拌により原料混合液の調製を短時間で行うことができる。なお、本構成においては Mn 供給源が他の供給源（Li 供給源、Ni 供給源および P 供給源）よりも少量であるので、他の供給源を先に溶媒中で均一に混合した後、Mn 供給源を攪拌させながら溶解することが望ましい。原料混合液中には、上記出発原料が完全に溶解していてもよいし、出発原料の一部または全部が未溶解の状態分散していてもよい。また、必要に応じて、グリコール酸やカルボン酸などの添加剤を投入することもできる。これらの添加剤は、例えば粒子成長の抑制剤として機能する。

[0030] <加熱工程>

加熱工程では、上記調製した原料混合液を加熱し溶媒を揮発させることに

よって、ゲル状の析出物を得る。原料混合液を加熱する手段としては特に限定されず、オイルバス等の任意の手段を採用することができる。加熱温度は、使用する溶媒によっても異なるが、例えば溶媒として水を用いる場合、水の揮発が十分に進行する温度で加熱することが必要であり、通常は70℃以上（例えば70～90℃、好ましくは75℃～85℃程度、特に好ましくは80℃程度）にすることが好適である。加熱温度の上限は、使用する溶媒の沸点を下回る温度であればよい。加熱時間は、出発原料が液相を介して十分に拡散または浸透してゲル状析出物の生成が十分に進行するまでの時間とすればよく、通常は5～48時間程度であり、好ましくは10～24時間程度である。このような加熱処理によって、原料混合液からゲル状析出物が生成する。

[0031] <仮焼成工程>

仮焼成工程では、上記得られたゲル状析出物を仮焼成して前駆体（仮焼成物の粉末）を得る。仮焼成温度は、後述する本焼成温度よりも比較的lowな温度域であってゲル状析出物中の各成分が十分に反応する温度域であればよく、通常は200℃～400℃であり、例えば200℃～380℃（例えば350℃）程度にすることが好適である。仮焼成時間は、ゲル状析出物中の各成分（典型的には各種イオン）が均一に拡散して混ざり合うまでの時間とすればよく、通常は5～48時間程度であり、好ましくは10～24時間程度である。焼成手段としては特に限定されず、電気加熱炉等の任意の手段を採用することができる。焼成雰囲気としては特に限定されず、例えば、大気雰囲気中で焼成してもよいし、必要に応じてArガス等の不活性ガス雰囲気中で焼成してもよい。

[0032] <炭素材被覆工程>

炭素材被覆工程では、前駆体（仮焼成物粉末）の粒子表面の少なくとも一部を炭素材で被覆する。炭素材の被覆は、例えば仮焼成により得られた前駆体と炭素材とを混合して適当な粉砕装置（例えばボールミル装置）を用いて粉砕することにより行うことができる。この粉砕処理によって前駆体（仮焼

成物粉末)の粒子表面に炭素材が圧着し、粒子表面が炭素材で被覆される。この炭素材の被覆により導電性を付与できる。また、粉碎の過程で生じる摩擦熱によってメカノケミカル反応が起こり、反応不十分のため残存していた不純物相(例えば出発原料や反応副生成物)を分解できるというメリットもある。粉碎時間としては特に限定されないが、概ね10時間以上にすることが適当であり、通常は15~30時間(例えば25時間)程度にすることが好ましい。

[0033] ここで、前駆体(仮焼成物粉末)の粒子表面を炭素材で被覆することは、リチウムニッケル含有リン酸化合物の結晶構造を従来にない空間群 $Cmcm$ に制御するという観点から一つの重要なファクターである。即ち、本構成においては、前駆体(仮焼成物粉末)の粒子表面を炭素材で被覆した状態で本焼成を行うので、炭素による還元作用によってリチウムニッケル含有リン酸化合物の結晶構造を従来にない空間群 $Cmcm$ に制御できると考えられる。

[0034] 上記炭素材の被覆量は、前駆体(仮焼成物粉末)の全質量に対して10質量%~40質量%である。この範囲よりも少なすぎると、空間群 $Cmcm$ に属するリチウムニッケル含有リン酸化合物を安定して得られない場合がある。また、本焼成後に得られたリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体(正極活物質)の電子伝導性が低下することがある。一方、この範囲よりも多すぎると、正極活物質中のリチウムニッケル含有リン酸化合物の割合が低下するため、この正極活物質を用いて構築されたリチウム二次電池のエネルギー密度が低下傾向になることがある。

[0035] <本焼成工程>

本焼成工程では、上記得られた炭素材被覆前駆体を 600°C ~ 900°C で本焼成する。この本焼成によって、前駆体は空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物になる。

[0036] 上記焼成温度は、目的化合物を合成し得る温度であればよく特に制限されないが、反応を十分に進行させるためには、焼成温度は 600°C 以上であることが必要であり、その一方で、焼成温度が 900°C を超えると、昇華する

傾向がみられるため好ましくない。焼成温度は、通常は600～900℃が適当であり、好ましくは600～800℃であり、より好ましくは700～800℃である。焼成時間は、前駆体中の各成分が均一に反応するまでの時間とすればよく、通常は1～10時間であり、好ましくは3～6時間であり、特に好ましくは4～5時間である。焼成手段としては特に限定されず、電気加熱炉等の任意の手段を採用することができる。焼成雰囲気としては、例えばArガス等の不活性ガス雰囲気中であることが好ましい。本焼成を不活性ガス雰囲気下で行うことによって、空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物をより安定して製造することができる。

[0037] 上記のような本焼成により得られたリチウムニッケル含有リン酸化合物—炭素材複合体を、好ましくは冷却後、ミルがけ等により粉碎し適当に分級することによって、平均粒径が1～10μm程度の微粒子形態のリチウムニッケル含有リン酸化合物—炭素材複合体を得ることができる。

[0038] ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物は、マンガン(Mn)とニッケル(Ni)のモル比が $0 < Mn / (Ni + Mn) \leq 0.15$ となるように各供給源を調製し、かつ、前駆体の粒子表面を炭素材で被覆した状態で本焼成を行うので、前駆体を600℃～900℃で本焼成した際に、リチウムニッケル含有リン酸化合物の結晶構造が従来にない空間群Cmcmに制御される。かかる空間群Cmcmの結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、従来の空間群Pnmaに属するオリビン型構造に比べて、高電位での結晶構造が安定であり、例えば6Vまで充電しても結晶構造が崩れにくい。そのため、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物は、リチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）の正極活物質として好適に使用することができる。

[0039] そして、ここで開示される正極活物質を使用する以外は、従来と同様の材料とプロセスを採用してリチウム二次電池を構築することができる。

[0040] 例えば、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物—炭素材複

合体から成る粉末（粉末状正極活物質）に、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックやその他（グラファイト等）の粉末状カーボン材料を混合することができる。また、正極活物質と導電材の他に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の結着材（バインダ）を添加することができる。これらを適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状（スラリー状またはインク状を含む。以下同じ。）の正極活物質層形成用組成物（以下、「正極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくはアルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金から構成される正極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用正極を作製することができる。

[0041] 他方、対極となるリチウム二次電池用負極は、従来と同様の手法により作製することができる。例えば負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵且つ放出可能な材料であればよい。典型例として黒鉛（グラファイト）等から成る粉末状の炭素材料が挙げられる。そして正極と同様、かかる粉末状材料を適当な結着材（バインダ）とともに適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状の負極活物質層形成用組成物（以下、「負極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくは銅やニッケル或いはそれらの合金から構成される負極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用負極を作製することができる。

[0042] ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、従来と同様のセパレータを使用することができる。例えばポリオレフィン樹脂から成る多孔質のシート（多孔質フィルム）等を使用することができる。

[0043] また、電解質としては従来からリチウム二次電池に用いられる非水系の電

解質（典型的には電解液）と同様のものを特に限定なく使用することができる。典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成である。上記非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等からなる群から選択された一種又は二種以上を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等から選択される一種または二種以上のリチウム化合物（リチウム塩）を用いることができる。

[0044] また、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体を正極活物質として採用される限りにおいて、構築されるリチウム二次電池の形状（外形やサイズ）には特に制限はない。外装がラミネートフィルム等で構成される薄型シートタイプであってもよく、電池外装ケースが円筒形状や直方体形状の電池でもよく、或いは小型のボタン形状であってもよい。

[0045] 以下、捲回電極体を備えるリチウム二次電池を例にしてここで開示される正極活物質の使用態様を説明するが、本発明をかかると実施形態に限定することを意図したものではない。

[0046] 図1に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池100は、長尺状の正極シート10と長尺状の負極シート20が長尺状のセパレータ40を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体80を収容し得る形状（扁平な箱型）の容器50に収容された構成を有する。

[0047] 容器50は、上端が開放された扁平な直方体状の容器本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備える。容器50を構成する材質としては、アルミニウム、スチール等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではアルミニウム）。あるいは、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器50であってもよい。容器50

の上面（すなわち蓋体 54）には、捲回電極体 80 の正極と電氣的に接続する正極端子 70 および該電極体 80 の負極 20 と電氣的に接続する負極端子 72 が設けられている。容器 50 の内部には、扁平形状の捲回電極体 80 が図示しない非水電解液とともに收容される。

[0048] 上記構成の捲回電極体 80 を構成する材料および部材自体は、正極活物質としてここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体を採用する以外、従来のリチウム二次電池の電極体と同様でよく、特に制限はない。

[0049] 本実施形態に係る捲回電極体 80 は、通常のリチウム二次電池の捲回電極体と同様であり、図 2 に示すように、捲回電極体 80 を組み立てる前段階において長尺状（帯状）のシート構造を有している。

[0050] 正極シート 10 は、長尺シート状の箔状の正極集電体（以下「正極集電箔」と称する）12 の両面に正極活物質を含む正極活物質層 14 が保持された構造を有している。ただし、正極活物質層 14 は正極シート 10 の幅方向の一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、正極集電体 12 を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部が形成されている。

[0051] 正極活物質層 14 は、一般的なりチウム二次電池において正極活物質層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極活物質層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。

[0052] 負極シート 20 も正極シート 10 と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体（以下「負極集電箔」と称する）22 の両面に負極活物質を含む負極活物質層 24 が保持された構造を有している。ただし、負極活物質層 24 は負極シート 20 の幅方向の一方の側縁（図では上側の側縁部分）には付着され

ず、負極集電体 22 を一定の幅にて露出させた負極活物質層非形成部が形成されている。

[0053] 負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 の上にリチウムイオン電池用負極活物質を主成分とする負極活物質層 24 が付与されて形成され得る。負極集電体 22 には銅箔その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質は従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。

[0054] 捲回電極体 80 を作製するに際しては、正極シート 10 と負極シート 20 とがセパレータシート 40 を介して積層される。このとき、正極シート 10 の正極活物質層非形成部分と負極シート 20 の負極活物質層非形成部分とがセパレータシート 40 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 10 と負極シート 20 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして上げさせることによって扁平状の捲回電極体 80 が作製され得る。

[0055] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82 (即ち正極シート 10 の正極活物質層 14 と負極シート 20 の負極活物質層 24 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分) が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 10 および負極シート 20 の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分 (すなわち正極活物質層 14 の非形成部分) 84 および負極側はみ出し部分 (すなわち負極活物質層 24 の非形成部分) 86 には、正極リード端子 74 および負極リード端子 76 がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 70 および負極端子 72 とそれぞれ電氣的に接続される。

[0056] かかる構成の捲回電極体 80 を容器本体 52 に收容し、その容器本体 52

内に適当な非水電解液を配置（注液）する。そして、容器本体52の開口部を蓋体54との溶接等により封止することにより、本実施形態に係るリチウム二次電池100の構築（組み立て）が完成する。なお、容器本体52の封止プロセスや電解液の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。その後、該電池のコンディショニング（初期充放電）を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってもよい。

[0057] このようにして構築されたリチウム二次電池100は、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体を正極活物質として用いて構築されていることから、より良好な電池特性を示すものであり得る。例えば、充電終止時の正極電位がリチウム基準で6V以上となる高電位で使用した場合でも容量劣化が少ない、サイクル特性に優れたものであり得る。

[0058] 以下の試験例において、ここで開示されるリチウムニッケル含有リン酸化合物-炭素材複合体を正極活物質として使用してリチウム二次電池（サンプル電池）を構築し、その性能評価を行った。

[0059] [正極活物質の作製]

<例1>

本例では、 $LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$ の x が、 $x=0.01$ であるリチウムニッケル含有リン酸化合物を合成した。具体的には、Li供給源としての酢酸リチウム・2水和物（ $Li(CH_3COO) \cdot 2H_2O$ ）と、Ni供給源としての酢酸ニッケル・4水和物（ $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ）と、Mn供給源としての酢酸マンガン・4水和物（ $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ）と、P供給源としてのリン酸アンモニウム（ $NH_4H_2PO_4$ ）とを所定のモル比（ $Mn / (Ni + Mn) = 0.01$ ）となるように秤量し、これを攪拌しながら水に溶かして原料混合液を調製した。なお、原料混合液には、粒子成長抑制剤としてのグリコール酸を合成量に対して5倍量となるように添加した。次いで、原料混合液をオイルバスで約80℃に加熱して水を揮発させることにより、ゲル状の析出物を得た。そして、ゲル状析出物を350℃で仮

焼成し、得られた前駆体（仮焼成物）をいったん解砕した。前駆体（仮焼成物）の解砕は、一般的なボールミル装置を用いて行った。その際、炭素材としてのカーボンブラックを、前駆体（仮焼成物）とカーボンブラックとの質量比が8：2となるように秤量して25時間混合し、前駆体（仮焼成物）粒子の表面にカーボンブラックを付着させた。このカーボンブラック付き前駆体粒子を、Arガス雰囲気下において、さらに本焼成した。その焼成体を適当な粒径までボールミルで粉砕することにより、正極活物質としてのリチウムニッケル含有リン酸化合物と炭素材としてのカーボンブラックとを含む複合材料の粉末（正極活物質－炭素材複合材料粉末）を得た。得られた複合材料粉末をX線回折測定により解析したところ、図3に示すように、空間群Cmcmに属する斜方晶系の結晶構造に起因するピークを確認できた。図中の黒三角が空間群Cmcmのピーク位置を示している。

[0060] <例2>

本例では、 $Mn / (Ni + Mn) = 0.05$ としたこと以外は例1と同様にしてリチウムニッケル含有リン酸化合物を合成した。得られたリチウムニッケル含有リン酸化合物をX線回折測定により解析したところ、図3に示すように、空間群Cmcmと空間群Pnmaの2種類の異なる結晶構造が混在していることが確認できた。

[0061] <例3>

本例では、 $Mn / (Ni + Mn) = 0.10$ としたこと以外は例1と同様にしてリチウムニッケル含有リン酸化合物を合成した。得られた複合材料粉末をX線回折測定により解析したところ、図3の例3に示すように、空間群Cmcmと空間群Pnmaの2種類の異なる結晶構造が混在していることが確認できた。

[0062] <例4>

本例では、 $Mn / (Ni + Mn) = 0.20$ としたこと以外は例1と同様にしてリチウムニッケル含有リン酸化合物を合成した。得られた複合材料粉末をX線回折測定により解析したところ、図3に示すように、従来の空間群

P n m aに属する斜方晶系の結晶構造を取ることが確認できた。図中の黒丸が空間群P n m aのピーク位置を示している。

[0063] <例 5 >

本例では、 $Mn / (Ni + Mn) = 0$ （即ち、Mnを添加しない）としたこと以外は例 1 と同様にしてリチウムニッケル含有リン酸化合物を合成した。得られた複合材料粉末をX線回折測定により解析したところ、図 3 に示すように、オリビン型構造の $LiNiPO_4$ とはならず、 NiO_2 等の不純物相に帰属されるピークが認められた。

[0064] <非水電解質二次電池（サンプル電池）の構築>

例 1 および例 4 に係る複合材料粉末（カーボンブラック付きリチウムニッケル含有リン酸化合物粉末）を用いて非水電解質二次電池の供試体を構築した。かかる供試体は、本例により得られたカーボンブラック付きリチウムニッケル含有リン酸化合物粉末が高電位での使用にも耐え得るかを確認するために作製されたものであり、実際の電池構成とは異なり得る。ここでは、以下のようにして供試体を作製した。まず、上記得られた複合材料粉末と、結着材としてのポリビニリデンフロライド（PVdF）とを、95 : 5 の質量比となるように秤量してN-メチルピロリドン（NMP）中で混合し、ペースト状の正極活物質用組成物を調製した。このペースト状正極活物質層用組成物をアルミニウム箔（正極集電体）の片面に層状に塗布して乾燥することにより、該正極集電体の片面に正極活物質層が設けられた正極シートを得た。

[0065] 上記正極シートを直径 16 mm の円形に打ち抜いて、正極を作製した。この正極（作用極）と、負極（対極）としての金属リチウム（直径 19 mm、厚さ 0.02 mm の金属 Li 箔を使用した。）と、セパレータ（直径 22 mm、厚さ 0.02 mm の PP（ポリプロピレン）/PE（ポリエチレン）/PP（ポリプロピレン）の 3 層構造多孔質シートを使用した。）とを、非水電解質とともにステンレス製容器に組み込んで、直径 20 mm、厚さ 3.2 mm（2032 型）の図 4 に示すコインセル 60（充放電性能評価用のハー

フセル)を構築した。図4中、符号61は正極(作用極)を、符号62は負極(対極)を、符号63は電解液の含浸したセパレータを、符号64はガスケットを、符号65は容器(負極端子)を、符号66は蓋(正極端子)をそれぞれ示す。なお、非水電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを3:3:4の体積比で含む混合溶媒に支持塩としての LiPF_6 を約1mol/リットルの濃度で含有させたものを用いた。

[0066] <サイクリックボルタンメトリー(CV)測定>

以上のようにして得られた非水電解質二次電池(サンプル電池)に対して、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。測定条件については、リチウム金属板に対する作用極の電位走査範囲は3V~5.5V(vs. Li^+/Li)とし、電位走査速度を0.5mV/sとした。かかるCV測定を5サイクル繰り返した後、電池を分解して複合材料粉末(カーボンブラック付きリチウムニッケル含有リン酸化合物粉末)を取り出し、CV測定後の結晶構造の変化をX線回折測定により確かめた。図5(例1)及び図6(例4)に、各々のCV測定前後におけるX線回折パターンの変化を示す。

[0067] 図5に示すように、例1に係るリチウムニッケル含有リン酸化合物は、CV測定後においても結晶構造に大きな変化がなく、空間群 Cmcm の結晶構造を適切に維持していた。これに対し、図6に示すように、例5に係るリチウムニッケル含有リン酸化合物は、CV測定後ではほとんどピークが認められず、空間群 Pnma の結晶構造が大きく崩れていることが分かった。この結果から、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 0.15$)で表され、空間群 Cmcm に属する結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物は、従来の空間群 Pnma に属するオリビン型構造に比べて結晶構造が安定であり、高電位充電状態においても結晶構造の変化に由来するサイクル劣化が少ないことが確認できた。

[0068] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

[0069] ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池100は、上述したように高電位状態においても正極活物質の結晶構造の変化に由来するサイクル劣化が少ないことから、車両に搭載される電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、図7に示すように、ここに開示されるリチウム二次電池100（複数のリチウム二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両1が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明によると、高電位状態においても結晶構造の変化が少ない正極活物質を提供することができる。従って、かかる正極活物質を利用することによって、サイクル特性に優れるリチウム二次電池を提供することができる。特に、高電位で充放電を繰り返してもサイクル劣化が少ないリチウム二次電池（例えば車両を駆動する電源として利用される車載用リチウム二次電池）を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を有するリチウム二次電池であって、
前記正極活物質は、以下の一般式：
$$LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$$
（ただし $0 < x \leq 0.15$ ）；
で表され、空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を含む、リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質は、該正極活物質の粒子表面の少なくとも一部が炭素材で被覆されている、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 以下の一般式：
$$LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$$
（ただし $0 < x \leq 0.15$ ）；
で表され、空間群 $Cmcm$ に属する斜方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケル含有リン酸化合物を含む、リチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] リチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、
以下の一般式：
$$LiNi_{(1-x)}Mn_xPO_4$$
（ただし $0 < x \leq 0.15$ ）；
で表されるリチウムニッケル含有リン酸化合物からなる正極活物質の出発原料を溶媒中で混合して原料混合液を調製する工程、ここで該出発原料は、マンガン（Mn）とニッケル（Ni）のモル比が $0 < Mn / (Ni + Mn) \leq 0.15$ となるように調製される；と、
前記原料混合液を加熱して析出物を得る工程と、
前記析出物を仮焼成して前駆体を得る工程と、
前記前駆体の粒子表面の少なくとも一部を炭素材で被覆する工程と、
、
前記炭素被覆前駆体を $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度域で本焼成する工程と
を包含する、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記本焼成を不活性ガス雰囲気で行う、請求項4に記載の製造方

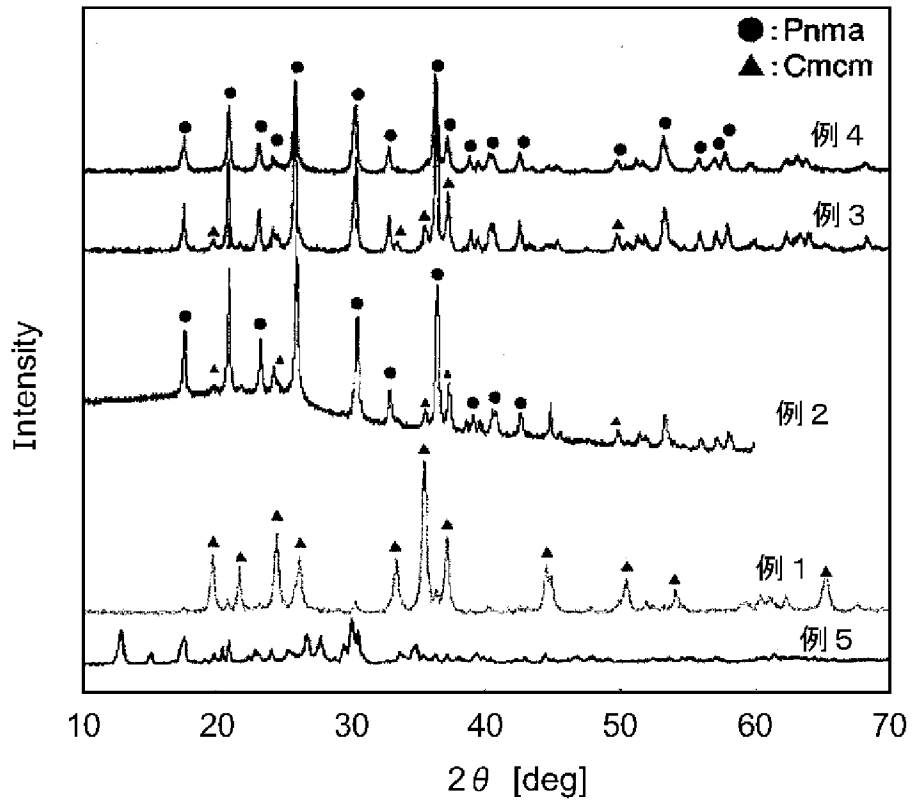
法。

[請求項6] 前記炭素材の被覆を、ボールミル処理により行う、請求項4または5に記載の製造方法。

[請求項7] 前記炭素材の被覆量は、前記仮焼成して得られた前駆体の全質量に対して10質量%～40質量%である、請求項4～6の何れか一つに記載の製造方法。

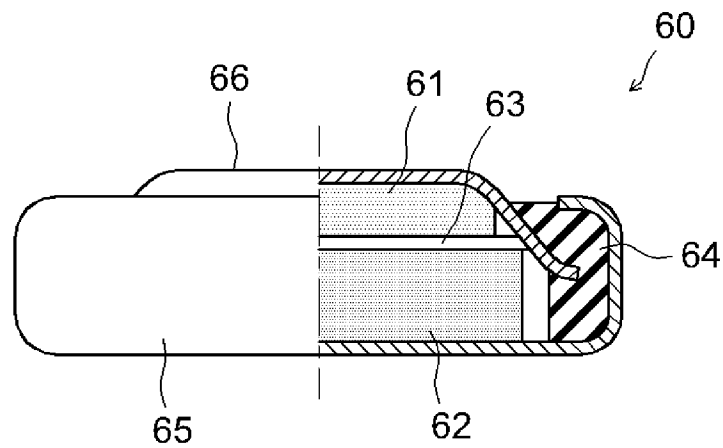
[図3]

FIG.3



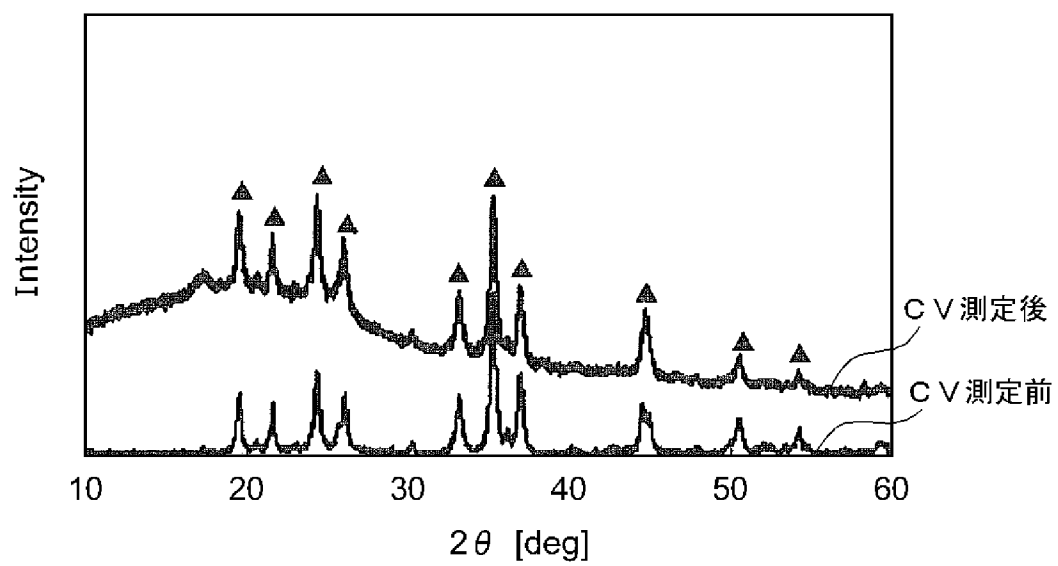
[図4]

FIG.4



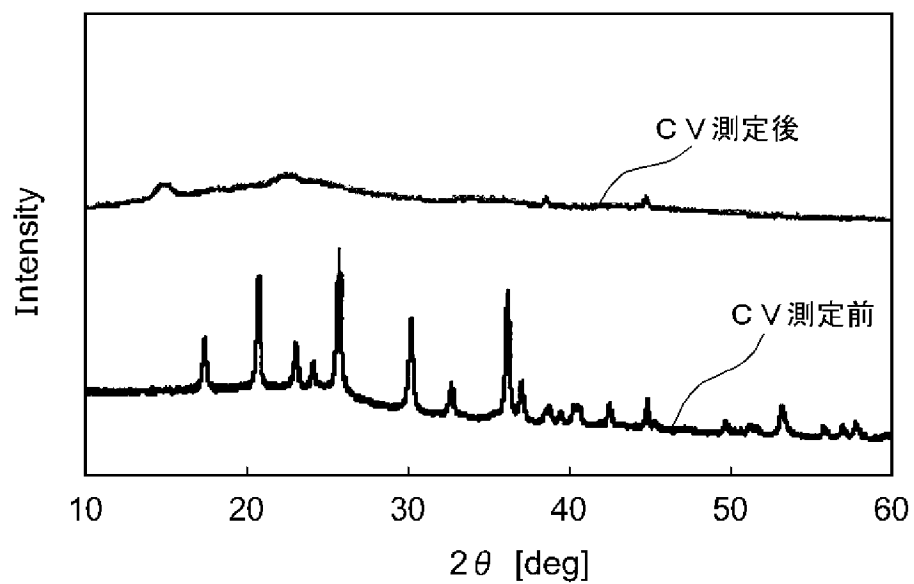
[図5]

FIG.5



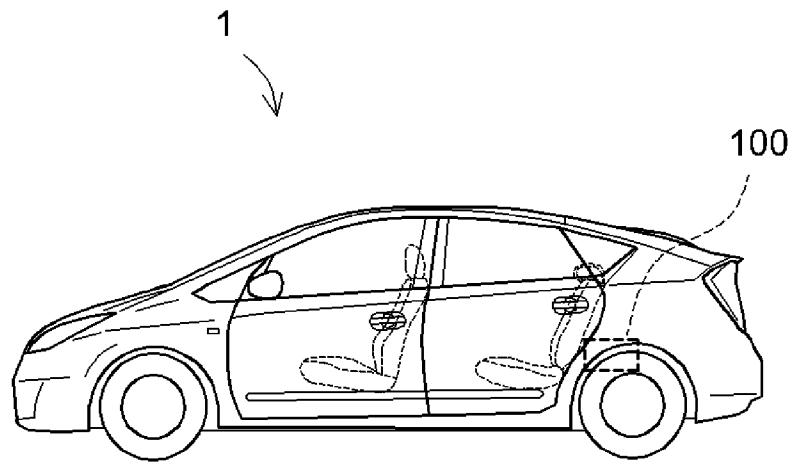
[図6]

FIG.6



[図7]

FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, C01B25/45(2006.01) i, H01M4/36(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, C01B25/45, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/013243 A1 (Toyota Motor Corp.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims 1 to 12; paragraphs [0012], [0015], [0033], [0040] to [0042], [0058], [0059], [0063], [0064]; fig. 6 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-62256 A (Tokyo Institute of Technology), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text (Family: none)	1-7

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
02 August, 2011 (02.08.11)

Date of mailing of the international search report
09 August, 2011 (09.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01M4/36(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, C01B25/45, H01M4/36

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/013243 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011.02.03, [請求項 1] - [請求項 12] [0012] [0015] [0033] [0040] - [0042] [0058] [0059] [0063] [0064] [図 6] (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2009-62256 A (国立大学法人東京工業大学) 2009.03.26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 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、一般的な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
 02.08.2011

国際調査報告の発送日
 09.08.2011

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)
 青木 千歌子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X 9351