

(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
2014年9月12日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136177 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/52 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055836
- (22) 国際出願日: 2013年3月4日(04.03.2013)
- (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: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河野 一重(KOUNO Kazushige); 〒3191292
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会
社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 春名
博史(HARUNA Hiroshi); 〒3191292 茨城県日立市
大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所
日立研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒
1056232 東京都港区愛宕2丁目5番1号 愛宕
グリーンヒルズMORIタワー32階 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質

[図2]

図 2

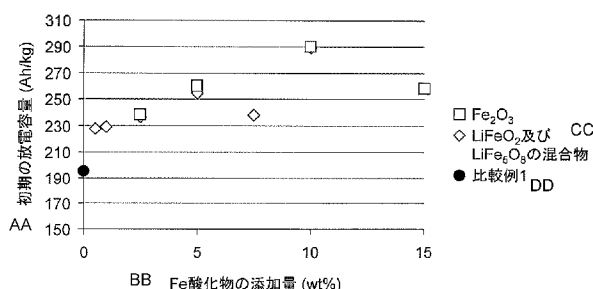


FIG. 2:
AA Initial discharge capacity (Ah/kg)
BB Fe oxide addition amount (wt%)
CC Mixture of LiFeO₂ and LiFe₅O₈
DD Comparative example 1

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a negative electrode active material which is capable of increasing the capacity, and improving the cycle characteristic of a lithium ion secondary battery. In order to solve said problem, this negative electrode active material for a lithium ion secondary battery is characterised by being formed by combining lithium titanate, and an iron-containing oxide. The amount of the iron-containing oxide by weight ratio relative to the total amount of the negative electrode active material is preferably 0.5-10% inclusive.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池において、高容量化とサイクル特性の向上とを実現可能な負極活物質を提供することを目的とする。上記課題を解決するため、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、チタン酸リチウムと、鉄を含む酸化物とを配合してなることを特徴とする。鉄を含む酸化物の量は、負極活物質の全体量に対して重量比で0.5%以上10%以下とすることが好ましい。

WO 2014/136177 A1



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).

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19
条(1)）

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池用負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用の負極活物質、及びその負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の電源として、小型化・軽量化が可能な二次電池であるリチウムイオン二次電池が期待されている。リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）や非晶質炭素に代表される炭素系材料、あるいはケイ素やスズ等を主成分とする合金材料等が検討され、実用化が進められている。

[0003] 近年、電気自動車等の大型製品へ応用するために、電池の高エネルギー密度化への要求が高まっている。それに伴い、単位重量当たりの容量が高い材料の技術開発が求められている。また、電池が高エネルギー密度化することに伴い、高安全性との両立も求められている。

[0004] リチウムイオン二次電池の充電時において、上述の従来の負極活物質（炭素系材料や合金材料）は、 Li 金属に対する電位が 0 V 近くであるために、電池が劣化した場合や過充電状態に陥った場合に、 Li 金属デンドライトが発生する恐れがあった。そこで、新しい負極活物質として、充電時における電位が 1 V より高く、 Li 金属のデンドライトが発生しないチタン酸リチウム等の種々の材料が注目されている。

[0005] （特許文献 1）には、充放電サイクルにおいて Li 金属デンドライトが発生する危険性を低減させるために、 Li 金属に対する電位を 1 V 以上とする負極活物質を用いる技術が開示されている。そして、その際に用いる負極活物質としては、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （式中、 x は $-1 \sim 3$ である）やラムスデライト構造を有する $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ （式中、 y は $-1 \sim 3$ である）等、チタン酸リチウム系の酸化物が挙げられている。また、（

非特許文献１）には、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （式中、 x は $-1 \sim 3$ である）を用いることにより、 Li 金属に対して 1.5 V 程度高い電位で充放電することが示されている。

[0006] また、（特許文献２）には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるチタン酸リチウムの比容量が 175 Ah/kg であることが示されており、この比容量は黒鉛の理論容量である 372 Ah/kg と比較して低いという問題が指摘されている。そこで、（特許文献２）では、チタン酸リチウムと同じ電位で動作し、重量比容量が 210 Ah/kg である二酸化モリブテンを重量比で $50\% \sim 90\%$ 混合することで、高容量化を図っている。本手法によれば、若干の容量向上が期待できるが、二酸化モリブテンの容量が 210 Ah/kg であるために、チタン酸リチウムとの混合電極において 210 Ah/kg を超えることは困難であった。さらに、（特許文献３）には、酸化鉄にジルコニアや酸化タングステンを混合して高容量化を図る技術が開示されている。本手法によれば、初期容量として、 250 Ah/kg を超えるような値が得られるが、 100 サイクル後の容量維持率が 71% 以下であり、サイクル寿命の面で課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開 $2010-153258$ 号公報

特許文献２：特開 $2008-159418$ 号公報

特許文献３：特開平 $6-338324$ 号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献１：セラミックス， 45 ，No.3，P.135（ 2010 ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記従来状況に鑑み、リチウムイオン二次電池において、高容量化とサイクル特性の向上とを実現可能な負極活物質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

[0010] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、負極活物質として、チタン酸リチウムにFe系酸化物を添加した材料を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、チタン酸リチウムと、鉄を含む酸化物とを配合してなることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、負極活物質として、チタン酸リチウムと鉄を含む酸化物とを配合した材料を用いることにより、高容量化とサイクル特性とが両立したりチウムイオン二次電池を得ることができる。また、鉄を含む酸化物の量を所定の範囲内とすることにより、初期の放電容量が 210 Ah/kg を超えるような負極活物質を得ることができる。上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態の断面を模式的に示す図である。

[図2]実施例1～9及び比較例1における初期の放電容量を評価した結果を示すグラフである。

[図3]実施例1～9及び比較例1における100サイクル後の放電容量を評価した結果を示すグラフである。

[図4]実施例1～9及び比較例1における600サイクル後の放電容量を評価した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、実施の形態に基づき、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用の負極活物質は、チタン酸リチウムと、鉄を含む酸化物とを配合してなることを特徴とする。

[0016] チタン酸リチウムとしては、 Li_yTiO_2 、 $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$ （式中、 y は $-1 \sim 3$ である）等が適用可能である。これらのチタン酸リチウムは、いずれか一種を単独で用いても良いし、複数種を組み合わせ用いても良い。

[0017] また、鉄を含む酸化物としては、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化鉄や LiFeO あるいは LiFe_5O_8 で表されるリチウム含有鉄酸化物が適用可能である。これらの鉄を含む酸化物は、いずれか一種を単独で用いても良いし、複数種を組み合わせ用いても良い。このようなリチウム含有鉄酸化物の混合物は、例えば、 Li 原料としての水酸化リチウム水和物と、 Fe 原料としてのオキシ水酸化鉄又は3酸化2鉄とを所定の割合で配合し、水とともに反応容器内で水熱反応させることにより形成することができる（水熱法）。水熱反応は、例えば、原料を仕込んだ反応容器を電気炉中に設置し、 200°C で20時間保持することにより得ることができる。反応後の材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、例えば 80°C で4時間以上乾燥させる。なお、上記の反応条件は一例であり、これらに限定されるものではない。例えば、ろ過後の乾燥工程を、真空乾燥機等を用いて減圧条件下で実施することができる。上記のリチウム含有鉄酸化物は、 Li を含むため、充放電効率に優れており特に好ましい。

[0018] また、負極活物質における鉄を含む酸化物の量は、特に限定されるものではないが、鉄を含む酸化物の割合が少な過ぎると鉄を含む酸化物を用いる利点である高容量化の効果が低下し、逆に多過ぎると動作電位が低下し、電解液等の分解によるサイクル寿命の低下等が考えられ、これらのバランスを考慮して適宜設定される。具体的には、負極活物質の全体量に対して重量比で0.5%以上10%以下、特に2.5%以上7.5%以下とすることが好ましい。0.5%以上10%以下の範囲内に設定することにより、負極活物質の単位重量当たりにおける初期の放電容量について、 210Ah/kg を超える値を得ることができる。

[0019] 以上のような負極活物質は、リチウムイオン二次電池の負極に用いること

ができる。図 1 に、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態の断面図を示す。図 1 の電池は、コイン型リチウムイオン二次電池であり、正極 11、多孔質なセパレータ 12、及び負極 13 を備えている。これらを電池ケース 14 に納めて非水電解液を注液し、ガスケット 15 を介して、負極端子を兼ねる上蓋 16 をかしめることにより、リチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0020] 負極 13 は、負極活物質としてチタン酸リチウムと鉄を含む酸化物との配合物を用いる以外は、従来知られた方法により作製することができる。例えば、まず、所望の合剤組成となるように負極活物質、P V D F 等のバインダを溶解した溶液、及び必要に応じてカーボンブラック等の導電剤を秤量して混合し、負極合剤スラリーを作製する。負極活物質の粒径は、合剤層の厚さ以下になるように規定される。負極活物質粉末中に合剤層の厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級等により粗粒を除去し、合剤層の厚さ以下の粒子を作製する。

[0021] この負極合剤スラリーを銅箔等の負極集電体に塗布し乾燥させた後、プレス等の成型や所望の大きさにする裁断等を行うことにより、負極を作製することができる。スラリーの塗布には、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等の既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。

[0022] 正極 11 は、正極活物質、バインダ及び集電体から構成される。正極活物質を例示すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。正極活物質の粒径は、合剤層の厚さ以下になるように規定される。正極活物質粉末中に合剤層の厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級等により粗粒を除去し、合剤層の厚さ以下の粒子を作製する。

[0023] 導電剤としては、黒鉛、非晶質炭素、易黒鉛化炭素、デンカブラック等のカーボンブラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の公知の材料を用いることができる。導電性繊維には、気相成長炭素、又はピッチ（石油、石炭、コールタール等の副生成物）を原料として高温で炭化して製造し

た繊維、アクリル繊維（ポリアクリロニトリル）から製造した炭素繊維等がある。

[0024] 正極活物質、バインダ、及び導電剤の混合物を攪拌、混合しながら、溶媒を添加して正極合剤スラリーを調製し、そのスラリーを正極集電体に塗布し、溶媒を蒸発させ乾燥することによって正極 11 を製造することができる。正極集電体には、厚さが 10 ～ 100 μm 程度のアルミニウム箔、アルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等が用いられ、材質もアルミニウムの他に、ステンレス鋼、チタン等が適用可能である。なお、正極合剤スラリーの塗布には、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等の既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。

[0025] また、非水電解液は、リチウム塩を非水溶媒に溶解させたものであり、従来知られた非水電解液が適用可能である。

[0026] リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等のいずれかを単独でもしくは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0027] 非水溶媒としては、各種環状カーボネートや鎖状カーボネート等を用いることができる。例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等、あるいはそのフッ素等を置換した誘導体が適用可能である。さらに、本発明の目的を妨げない範囲で、非水電解液に各種の添加剤を加えることができ、例えば、難燃性を付与するためにリン酸エステル等を添加することができる。

[0028] さらに、図1のコイン型リチウムイオン二次電池の他にも、円筒型、角型、ラミネート型等の種々の形状を有するリチウムイオン二次電池を作製することができる。

[0029] 円筒型のリチウムイオン二次電池は、次のようにして作製することができる。すなわち、まず帯状に裁断した正極と負極の各々の未塗工部に電流を取り出すための端子を設ける。正極と負極との間にセパレータを挟み、これを

円筒状に捲回して電極群を作製し、SUSやアルミニウム製の容器に収納する。この電極群を収納した容器に、乾燥空气中又は不活性ガス雰囲気中で非水電解液を注入し、容器を封止して円筒型リチウムイオン二次電池を作製することができる。

[0030] また、角形のリチウムイオン電池は例えば以下のようにして作製する。すなわち、上記の捲回工程において捲回軸を二軸とし、楕円形の電極群を作製する。円筒型リチウムイオン二次電池と同様に、角型容器にこれを収納し非水電解液を注入後、密封して角形リチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0031] また、捲回する代わりに、セパレータ、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層した電極群を用いることもできる。

[0032] また、ラミネート型のリチウムイオン二次電池は例えば以下のようにして作製する。すなわち、上記の積層型の電極群を、ポリエチレンやポリプロピレン等の絶縁性シートで内張りした袋状のアルミラミネートシートに収納する。開口部から電極の端子が突き出た状態として非水電解液を注入後、開口部を封止する。

[0033] 本発明のリチウムイオン二次電池の用途は特に限定されない。例えば、電気自動車やハイブリッド型電気自動車等の動力用電源や、運動エネルギーの少なくとも一部を回収するシステムを有するエレベータ等の産業用機器、各種業務用や家庭用の蓄電システム用の電源等、各種大型電源として用いることができる。

[0034] また、各種携帯型機器や情報機器、家庭用電気機器、電動工具等の各種小型電源としても用いることができる。

実施例

[0035] 次に、実施例及び比較例に基づき、本発明をさらに詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

[0036] (実施例1)

チタン酸リチウムとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均粒径 $17\mu\text{m}$) と、鉄を含

む酸化物として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とを配合して負極活物質を調製した。配合比は、チタン酸リチウムを90重量%、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を10重量%とした。

[0037] (実施例2)

チタン酸リチウムを97.5重量%、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を2.5重量%とした以外は、実施例1と同様にして負極活物質を調製した。

[0038] (実施例3)

チタン酸リチウムを95.0重量%、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を5.0重量%とした以外は、実施例1と同様にして負極活物質を調製した。

[0039] (実施例4)

チタン酸リチウムとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均粒径 $17\mu\text{m}$) と、鉄を含む酸化物として LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物とを配合して負極活物質を調製した。配合比は、チタン酸リチウムを99.5重量%、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を0.5重量%とした。

[0040] なお、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物は、以下の手順により調製した。

[0041] まず、 Li 原料として水酸化リチウム1水和物 (和光純薬工業製) と、 Fe 原料として3酸化2鉄 (Fe_2O_3) を用いた。 Fe_2O_3 と水酸化リチウム1水和物を所定の割合で配合し、密閉型試料反応容器 (三愛科学製) に蒸留水 (和光純薬製) と共に入れた。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、 200°C で所定の時間保持し水熱反応させた。処理した材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、 80°C で5時間乾燥して LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を得た。

[0042] 得られた混合物の結晶状態を、広角X線回折装置 (リガク製、 RU200B) を使用して同定した。結晶の同定における測定条件は次の通りである。

[0043] X線源は Cu であり、その出力は 50kV 、 150mA に設定した。モノクロメータ付の集中法光学系を使用し、ダイバージェンススリットは 1.0° 、レシービングスリットは 0.3mm 、スキャタリングスリットは 1.0° を選択した。X線回折の走査軸は $2\theta/\theta$ 連動式で、連続走査

による $30 \leq 2\theta \leq 50 \text{ deg}$ の範囲を、走査速度 2.0 deg/min 、サンプリング 0.02 deg の条件で測定を行った。結晶の同定は、X線回折標準データ集である ICDD データを用いて材料中に析出している結晶を同定した。その結果、得られた材料は、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物であることを確認した。

[0044] (実施例 5)

チタン酸リチウムを 99.0 重量%、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を 1.0 重量%とした以外は、実施例 4 と同様にして負極活物質を調製した。

[0045] (実施例 6)

チタン酸リチウムを 92.5 重量%、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を 7.5 重量%とした以外は、実施例 4 と同様にして負極活物質を調製した。

[0046] (実施例 7)

チタン酸リチウムを 95.0 重量%、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を 5.0 重量%とした以外は、実施例 4 と同様にして負極活物質を調製した。

[0047] (実施例 8)

チタン酸リチウムを 97.5 重量%、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物を 2.5 重量%とした以外は、実施例 4 と同様にして負極活物質を調製した。

[0048] (実施例 9)

チタン酸リチウムを 85.0 重量%、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を 15.0 重量%とした以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質を調製した。

[0049] (比較例 1)

100 重量%のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均粒径 $17 \mu\text{m}$) を負極活物質として用いた。

[0050] (充放電効率の評価)

次に、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 の負極活物質を用いて図 1 に示すコイン型リチウムイオン二次電池を作製し、得られた電池について充放電効率の評価を行った。

- [0051] 具体的には、各実施例及び比較例において作製した負極活物質 80 質量%、カーボンブラック（導電剤） 10 質量%、及びバインダ 10 質量%を混合し、ノルマルメチルピロリドンを添加して 15 Pa・s の粘度にした負極合剤スラリーを作製した。調製したスラリーを負極集電体の銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥させて負極合剤層を作製した。負極合剤層及び負極集電体を共にパンチで打ち抜いて、負極 13 を作製した。
- [0052] そして、図 1 に示すように、正極 11（金属 Li 箔を用いた）と負極 13 との間にセパレータ 12 を挟み、コイン型の電池ケース 14 に設置し、ガスケット 15 をセットした後に、上蓋 16 を設置して、コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。
- [0053] 非水電解液としては、LiPF₆ を 1 モル含有したエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒（EC：EMC＝1：2）を用いた。リチウムイオン二次電池の充放電特性は、TSCAT 3000（東洋システム製）を用い、0.3 mA/cm² の電流密度で、2.5 ～ 0.3 V（vs. Li/Li⁺）の範囲で充放電を行い、負極に含まれる負極活物質重量当たりにおける、充電容量（Ah/g）及び放電容量（Ah/g）を測定した。充放電容量の評価は、初回、100 サイクル後、300 サイクル後、及び 600 サイクル後のそれぞれで実施した。
- [0054] 実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 の放電容量を評価した結果を図 2 ～ 4 に示す。図 2 はサイクル試験前に測定した初期の放電容量を示し、図 3 は 100 サイクルの充放電後の放電容量を示し、図 4 は 600 サイクルの充放電後の放電容量を示している。測定の結果、負極活物質としてチタン酸リチウムと鉄を含む酸化物との配合物を用いた実施例 1 ～ 9 では、放電容量が高く、充放電サイクルを繰り返した後の放電容量も高く維持できることが確認された。特に、鉄を含む酸化物の量を、負極活物質の全体量に対して 0.5 重量%以上

10重量%以下とすると、初期の放電容量が210Ah/kgより大きな値を示し、充放電サイクルを繰り返した後の放電容量も高く維持できることが明らかとなった。

[0055] なお、本発明は上記した実施形態に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

[0056] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

符号の説明

- [0057]
- | | |
|-----|--------|
| 1 1 | 正極 |
| 1 2 | セパレータ |
| 1 3 | 負極 |
| 1 4 | 電池ケース |
| 1 5 | ガasket |
| 1 6 | 上蓋 |

請求の範囲

- [請求項1] チタン酸リチウムと、鉄を含む酸化物とを配合してなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 鉄を含む酸化物の量が、負極活物質の全体量に対して重量比で0.5%以上10%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 鉄を含む酸化物が、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 鉄を含む酸化物が、 FeO 、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 からなる群から選択される一種以上である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の負極活物質を含む負極と、正極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 負極活物質の単位重量当たりにおける初期の放電容量が、 210Ah/kg よりも大きい請求項5に記載のリチウムイオン二次電池。

補正された請求の範囲
[2014年7月2日 (02.07.2014) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) チタン酸リチウムと、鉄を含む酸化物とを配合してなり、鉄を含む酸化物の量が、負極活物質の全体量に対して重量比で0.5%以上10%以下であるリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後) 鉄を含む酸化物が、 LiFeO_2 及び LiFe_5O_8 の混合物である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項4] (補正後) 鉄を含む酸化物が、 FeO 、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 からなる群から選択される一種以上である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

[請求項5] (補正後) 請求項1、3、4のいずれかに記載の負極活物質を含む負極と、正極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 負極活物質の単位重量当たりにおける初期の放電容量が、 $210\text{Ah}/\text{kg}$ よりも大きい請求項5に記載のリチウムイオン二次電池。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、第2項を組み入れることにより、鉄を含む酸化物の量が、負極活物質の全体量に対して重量比で0.5%以上10%以下であることを明確にした。鉄を含む酸化物とチタン酸リチウムとを上記重量比で配合することにより、高容量化とサイクル特性の向上とを両立させることができる（本願明細書の段落[0012]等を参照）。

国際調査報告で引用された文献1には、スピネル型リチウムチタン酸化物に、充電状態でスピネル型リチウムチタン酸化物より低い電位を有し、電気化学的に可逆性を有する物質として Fe_2O_3 、 LiFe_5O_8 等を添加しても良い旨が開示されている（請求項3等）。しかしながら、チタン酸リチウムと Fe_2O_3 、 LiFe_5O_8 等との重量比の範囲については記載も示唆もされていない。

また、文献1において、 Fe_2O_3 、 LiFe_5O_8 等の添加は、本願発明と異なり耐過充電特性の強化を目的としており（段落0011を参照）、本願発明の課題は認識されていない。さらに、本願発明では、鉄を含む酸化物の配合量が多量になると放電容量やサイクル特性等の性能が低下することが実施例の記載から明らかであるが、文献1の実施例2では、「充電状態でスピネル型リチウムチタン酸化物より低い電位を有し、電気化学的に可逆性を有する物質」としての天然黒鉛を、本願発明の「0.5%以上10%以下」の範囲よりも多く、16.7重量%（ $=15/(15+75)$ ）添加している（段落0016を参照）。このような文献1に基づき、本願発明の効果は当業者にとって予測不可能である。

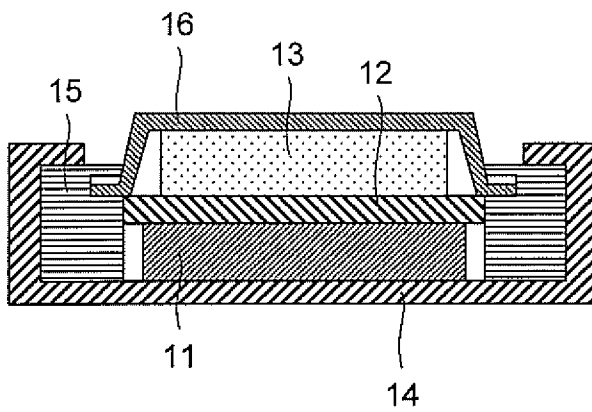
文献2及び3には、リチウム鉄複合酸化物を含む電極活物質等が開示されているが、チタン酸リチウムを配合することについては記載も示唆もされていない。

文献4～6は、一般的技術水準を示すものであって、本願発明と特に関連のある文献ではない。

よって、本願の請求の範囲第1項とそれに従属する第3項から第6項に係る発明は、文献1～6に対し新規性及び進歩性を有する。

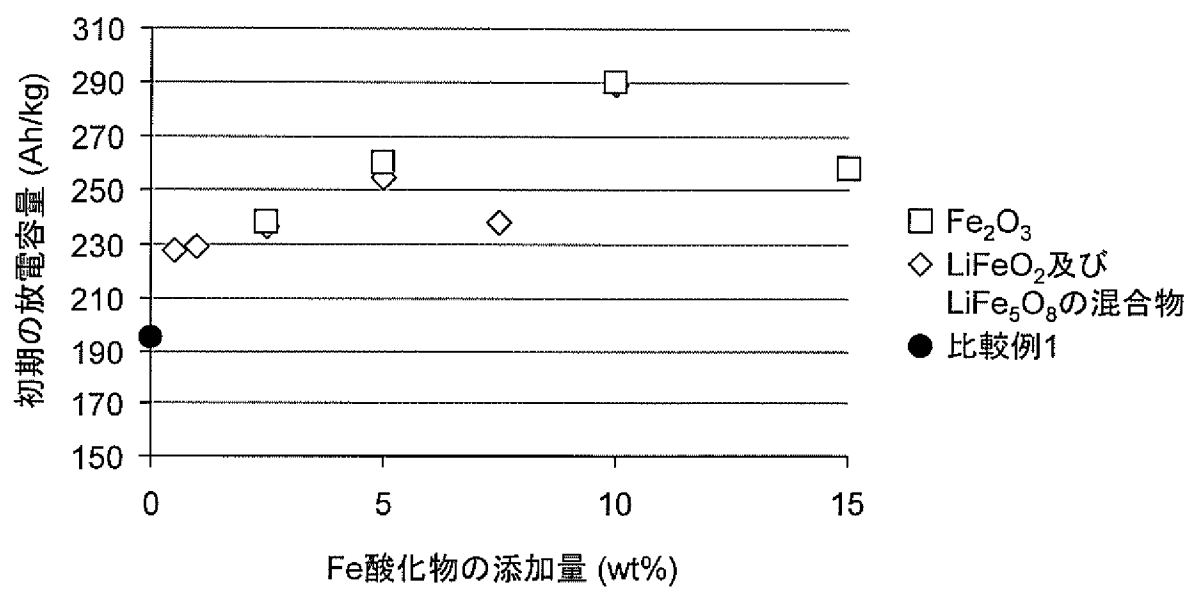
[図1]

図 1



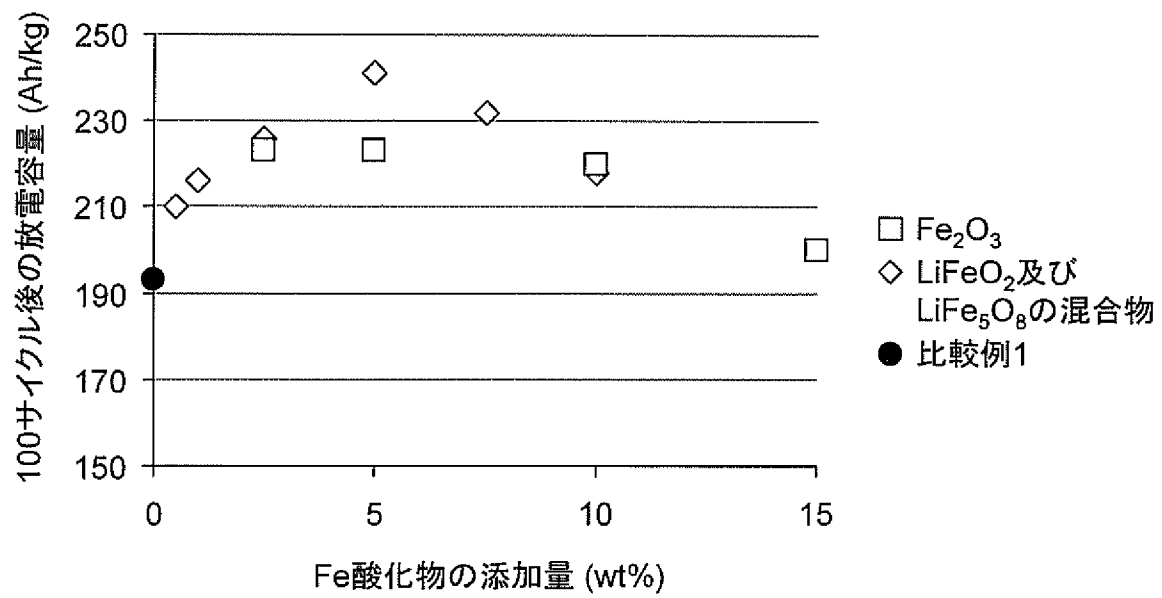
[図2]

図 2



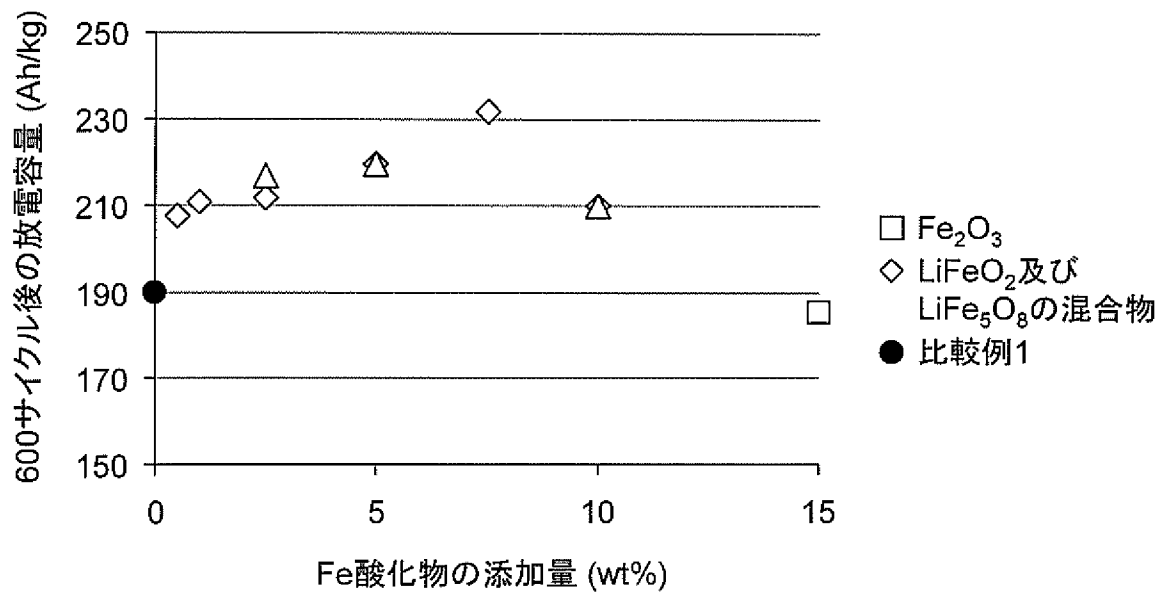
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/485, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/52, H01M4/525, H01M10/0525, H01M10/0566

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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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	JP 10-69922 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 March 1998 (10.03.1998), claims 1 to 3; paragraphs [0016], [0026] & US 6274271 B1 & EP 827231 A3 & DE 69727346 D & CN 1175099 A	1, 2, 4-6 3
Y	JP 10-241667 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 September 1998 (11.09.1998), claims (Family: none)	3
Y	WO 2012/172623 A1 (Hitachi, Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims (Family: none)	3

☒ 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
07 May, 2013 (07.05.13)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055836

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 2010-186734 A (Equos Research Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text & JP 2010-97934 A & JP 2011-71085 A & JP 2011-71084 A & WO 2010/053200 A1 & CN 102171869 A	1-6
A	JP 2011-181229 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2011-216472 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0566(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. H01M4/485, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/52, H01M4/525, H01M10/0525, H01M10/0566

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(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	JP 10-69922 A (松下電器産業株式会社) 1998.03.10, 【請求項1】 - 【請求項3】 【0016】 【0026】 & US 6274271 B1 & EP 827231 A3 & DE 69727346 D & CN 1175099 A	1, 2, 4-6 3
Y	JP 10-241667 A (株式会社豊田中央研究所) 1998.09.11, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	3
Y	WO 2012/172623 A1 (株式会社日立製作所) 2012.12.20, 請求の範囲 (ファミリーなし)	3

☒ 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

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 3 5 1

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 2010-186734 A (株式会社エクォス・リサーチ) 2010.08.26, 全文 & JP 2010-97934 A & JP 2011-71085 A & JP 2011-71084 A & WO 2010/053200 A1 & CN 102171869 A	1-6
A	JP 2011-181229 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2011.09.15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-216472 A (住友化学株式会社) 2011.10.27, 全文 (ファミリーなし)	1-6