

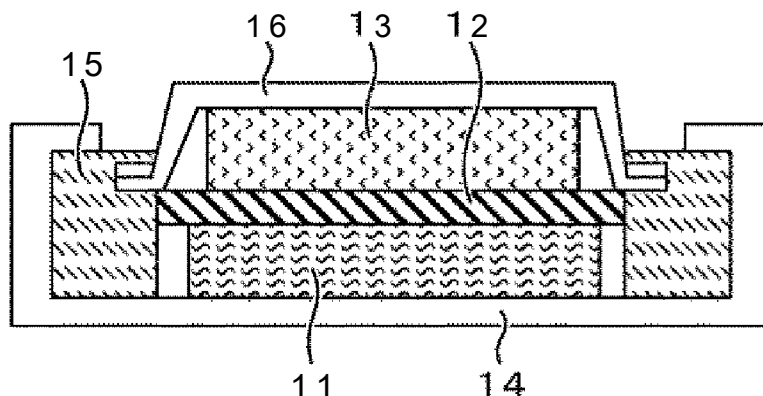


- (51) 国際特許分類 :
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 PCT/JP20 12/08 1440
- (22) 国際出願日 : 2012年12月5日 (05.12.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2011-269521 2011年12月9日 (09.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 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 (KOHNO 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).
- (74) 代理人 : 井上 学 , 外 (NOUE Manabu et al); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
株式会社 日立製作所内 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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, ML, 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,
ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池

図 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lithium ion secondary battery which has achieved higher capacity and high safety at the same time by using an oxide material that contains Li and Fe as a negative electrode active material. A lithium ion secondary battery of the present invention uses, as a negative electrode active material, a material which has a mixed phase of LiFeO_2 and LiFeO_s and wherein the value calculated as the ratio of the height of a peak assigned to the (200) plane of LiFeO_2 to the height of a peak assigned to the (311) plane of LiFeO_s as determined by an X-ray diffraction method is from 0.18 to 20.4.

(57) 要約 : 本発明の目的は、負極活物質にLiとFeを含む酸化物材料を用いることで、高い安全性と同時に、高容量化を実現したリチウムイオン二次電池を提供することにある。本発明のリチウムイオン二次電池は、負極活物質が、 LiFeO_2 と LiFeO_s の混合相であり、X線回折法により得られる LiFeO_2 (200)面に帰属するピーク高さと LiFeO_s (311)面に帰属するピーク高さの比で算出される値が、0.18から20.4である材料を用いる。



明 細 書

発明の名称 : リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、エネルギー密度特性に優れた 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・軽量化が期待される二次電池として リチウムイオン二次電池が期待されている。これらの 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や、珪素やスズなどを主成分とする合金材料など検討され、実用化が進められている。

[0003] しかしながら、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るにつれ、単位重量辺りの容量が高い材料の技術開発が要求されている。また、電池が高エネルギー密度化することに伴い、高安全性の両立が求められている。

[0004] リチウムイオン二次電池の充電時において、前述した従来の材料（炭素系材料や合金材料）は、Li金属に対する電位が0V近くとなるために、電池が劣化した場合や過充電状態に陥った際には、Li金属デンドライドが発生する危険性があった。そのために、新しい負極材料として、充電時における電位が1Vより高く、Li金属のデンドライドが発生しないチタン酸リチウムが注目されている。

[0005] 特許文献1には、充放電サイクルにおいてLi金属デンドライド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1V以上とする負極材料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材料としては、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ $x = -1$ から3）やラムズデナイト構造を有する $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ （ $y = -1$ から3）などチタン酸リチウム系の酸化物であることが示されている。特許文献2には、 NaFeO_2 と黒鉛の

混合物を負極材料に適用することにより、黒鉛の理論容量 372 mA h/g を超える放電容量の技術が開示されている。 NaFeO_2 は、公知の正極材料である LiCoO_2 などと同様に層状岩塩構造を有しているために、 Li の挿入・脱離が容易であることが示されている。また、特許文献3では、 FeO と LiOH などの化合物を、 Li/Fe モル比が $10/1$ から $10/7$ の範囲で混合し、焼成して調製した $\text{LiFe}_{5/8}\text{O}_2$ に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を Li 塩として用いることで、40 サイクルほどの充放電が可能となる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 : 特開2010-153258号公報

特許文献2 : 特開2010-218834号公報

特許文献3 : 特開平11-025977号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、電気自動車用リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質は高い安全性と同時に、高容量化の両立が求められている。また、 Na は Li と比較して分子量が大きいため、重量あたりの容量を大きくするためには不利になる可能性がある。また、従来の Li イオン電池では、電解液の Li 塩として、 LiPF_6 や LiBF_4 が一般的に用いられており、製品として入手の容易さなどから、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ではなく、 LiPF_6 を用いても充放電できる負極材料であることが望ましい。

[0008] 本発明の目的は、負極活物質に Li と Fe を含む酸化物材料を用いることで、初回の充放電効率を高くして、高容量化を実現したリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、正極と負極がセパレーターを介して対面させてなるリチウムイ

オン二次電池において、負極活物質が、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 の混合相であり、X線回折法により得られる LiFeO_2 (200)面に帰属するピーク高さと LiFe_5O_8 (311)面に帰属するピーク高さの比で算出される値が、0.18から20.4である材料からなることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明では、負極活物質は、 Li と Fe を含む酸化物材料であり、前記酸化物の主成分が LiFeO_2 あるいは LiFe_5O_8 で表される材料の混合物を用いることにより、負極材料の初回充放電効率が77%を超える値を達成でき、高い安全性と高容量化を両立したリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 発明を適用したモデル電池の断面模式図。

[図2] 実施例3に関するX線回折の結果。

[図3] 比較例1に関するX線回折の結果。

発明を実施するための形態

[0012] (LiFeO_2 および LiFe_5O_8 酸化物の作製)

LiFeO_2 および LiFe_5O_8 酸化物混合物の作製は、以下の手順で行った。 Li 原料としては水酸化リチウム1水和物(和光純薬工業製)を、 Fe 原料としてはオキシ水酸化鉄(高純度化学製)又は3酸化2鉄(Fe_2O_3)を用いた。まず、原料化合物を Li と Fe のモル比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)と共に入れる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃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℃で5時間乾燥して作製した。

[0013] 上記示した本発明に関わる前記材料の合成条件は一例であり、記述した数値に限定されるものではない。たとえば、ろ過後の試料乾燥も真空乾燥機などによる減圧条件で実施しても構わない。

[0014] (結晶相の同定)

調製した試料の結晶状態を広角X線回折装置（リガク製、RU200B）を使用して同定を行った。結晶の同定の測定条件は次の通りである。

[001 5] X線源はCuであり、その出力は50 kV、150 mAと設定した。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 deg、レシービングスリットは0.3 mm、スキヤッタリングスリットは1.0 deg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 $30 \leq 2\theta \leq 50$ 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。

[001 6] 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。

[001 7] 以下に、本発明の実施例を示す。

実施例 1

[001 8] Li原料としては水酸化リチウム1水和物（和光純薬工業製）を、Fe原料としては α -オキシ水酸化鉄（高純度化学製）を用いた。まず、原料化合物をLiとFeのモル比3.0/1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）と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で20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℃で5時間乾燥し、得られた材料のX線回折測定を行った。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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 2

[001 9] Li原料としては水酸化リチウム1水和物（和光純薬工業製）を、Fe原料としては α -3酸化2鉄「 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）を用いた。まず、原料化合物をLiとFeのモル比1.5/1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）と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で20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℃で5時間

乾燥した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 3

[0020] 原料化合物をLiとFeのモル比2.5/1で配合した以外は、実施例2に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 Li_6O_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 4

[0021] Fe原料としてアークシ水酸化鉄（高純度化学製）を用いた以外は、実施例1に準じて水熱合成を行った。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 Li_6O_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 5

[0022] 原料化合物をLiとFeのモル比5.0/1で配合した以外は、実施例4に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 Li_6O_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 6

[0023] Li原料としては水酸化リチウム1水和物（和光純薬工業製）を、Fe原料としては Fe_2O_3 （高純度化学製）を用いた。まず、原料化合物をLiとFeのモル比3.0/1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）と共に入れる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で10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℃で5時間乾燥した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 7

[0024] Fe 原料としてアークシ水酸化鉄（高純度化学製）を用いた以外は実施例 6 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_2FeO_4 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 8

[0025] 原料化合物を Li と Fe のモル比 5.0 / 1 で配合した以外は、実施例 2 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_2FeO_4 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 9

[0026] 原料化合物を Li と Fe のモル比 3.0 / 1 で配合した以外は、実施例 2 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_2FeO_4 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 10

[0027] 原料化合物を Li と Fe のモル比 1.5 / 1 で配合した以外は、実施例 7 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_2FeO_4 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 11

[0028] 原料化合物を Li と Fe のモル比 2.5 / 1 で配合した以外は、実施例 10 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_2FeO_4 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 12

[0029] 水熱合成時間を5時間とした以外は、実施例8に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 13

[0030] 熱合成時間を10時間とした以外は、実施例8に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 14

[0031] Fe原料としてアークシ水酸化鉄（高純度化学製）とアーク酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をモル比で2/1となるように混合し、その混合物をLiとFeのモル比3.0/1で配合した以外は実施例7に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

実施例 15

[0032] Fe原料としてアークシ水酸化鉄（高純度化学製）とアーク酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をモル比で2/1となるように混合し、その混合物をLiとFeのモル比5.0/1で配合した以外は実施例7に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

[0033] 比較例 1)

原料化合物をLiとFeのモル比1/1で配合した以外は、実施例13に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、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結果、 Li_6O_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

[0034] 比較例 2)

原料化合物を Li と Fe のモル比 $0.75/1$ で配合した以外は、実施例 8 に準じて水熱合成を実施した。調製した材料の X 線回折を実施し、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結果、 Li_6O_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

[0035] 比較例 3)

ア—3 酸化 2 鉄 「 $\text{A—Fe}_2\text{O}_3$ 」 (高純度化学製) をそのまま用いた。

[0036] 比較例 4)

ア—オキシ水酸化鉄 (高純度化学製) をそのまま用いた。

[0037] 比較例 5)

特許文献 1 (特開 2010 - 153258 号公報) に準じて、調製した LiFeO_2 を負極活物質として用いた。具体的には、炭酸リチウム (高純度化学製) と ア—3 酸化 2 鉄 「 $\text{A—Fe}_2\text{O}_3$ 」 (高純度化学製) をモル数で等量混合し、ペレット状に仮圧粉し、 900°C で 12 時間焼成して調製した。

[0038] 以上の条件を纏めたものを表 1 に示す。表 1 は、本発明に関する Fe 系原料種と仕込み組成および合成条件を示している。

[0039]

[表 1]

表 1

	Fe系原料種	Li/Fe仕込み モル比	合成方法	処理時間
実施例1	α -FeOOH	3/1	水熱合成	20h
実施例2	γ -Fe ₂ O ₃	1.5/1	水熱合成	20h
実施例3	γ -Fe ₂ O ₃	2.5/1	水熱合成	20h
実施例4	γ -FeOOH	3/1	水熱合成	20h
実施例5	γ -FeOOH	5/1	水熱合成	20h
実施例6	γ -Fe ₂ O ₃	3/1	水熱合成	10h
実施例7	γ -FeOOH	3/1	水熱合成	10h
実施例8	γ -Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	20h
実施例9	γ -Fe ₂ O ₃	3/1	水熱合成	20h
実施例10	γ -FeOOH	1.5/1	水熱合成	20h
実施例11	γ -FeOOH	2.5/1	水熱合成	20h
実施例12	γ -Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	5h
実施例13	γ -Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	10h
実施例14	γ -Fe ₂ O ₃ + γ -FeOOH	3/1	水熱合成	10h
実施例15	γ -Fe ₂ O ₃ + γ -FeOOH	5/1	水熱合成	10h
比較例1	γ -Fe ₂ O ₃	1/1	水熱合成	10h
比較例2	γ -Fe ₂ O ₃	0.75/1	水熱合成	20h
比較例3	γ -Fe ₂ O ₃	処理なし	処理なし	処理なし
比較例4	γ -FeOOH	処理なし	処理なし	処理なし
比較例5	γ -Fe ₂ O ₃	1/1	大気焼成	12h(900℃)

[0040] (ピーク比率算出)

LiFeO₂とLiFe₅O₈比率算出は、上記XRD回折法で得た、回折ピーク高さの比で算出した。

[0041] LiFeO₂(200)面に帰属するピーク高さとLiFe₅O₈(311)面に帰属するピーク値を用いた。

[0042] ピーク比の試算を式1に示す。

(式1)

ピーク比 = LiFeO_2 の (0 0 2) 面ピーク値 / LiFe_5O_8 の (3 1 1)
面ピーク値

[0043] 図 2 に実施例 3 で示す材料の XRD パターンを示す。本結果を元に (式 1)
で算出した結果、ピーク比は 0.23 であった。

[0044] 図 3 に比較例 1 で示す材料の XRD パターンを示す。本結果を元に (式 1)
で算出した結果、ピーク比は 0.16 であった。

[0045] 実施例 1 から 15 及び比較例 1、2 及び 5 のピーク比について、表 2 に示
す。表 2 は、本発明に関する、ピーク比と初回充放電効率の比較結果を示し
ている。

[0046]

[表2]

表 2

	XRDピーク比	初回効率 (%)
実施例1	20.40	80.1
実施例2	0.18	77.0
実施例3	0.23	77.6
実施例4	0.74	83.3
実施例5	8.47	83.9
実施例6	1.01	82.2
実施例7	1.04	82.0
実施例8	1.50	83.6
実施例9	0.25	78.9
実施例10	0.29	78.7
実施例11	0.47	78.9
実施例12	1.54	80.8
実施例13	2.20	82.8
実施例14	0.79	79.6
実施例15	1.67	80.3
比較例1	0.16	74.7
比較例2	0.03	72.5
比較例3	—	71.0
比較例4	—	75.5
比較例5	29.94	51.4

[0047] (充放電効率の評価)

次に、これらの負極材料の充放電評価について説明する。

[0048] 図1は、モデル電池の一例を示す模式図である。以下、本図を参照して説明する。

[0049] 本図において、負極集電体の表面には、負極活物質と導電補助剤とを含む負極層が形成しており、これらが負極13を構成している。また、今回の評価においては対極11には金属Li箔を用いた。

[0050] 具体的には、負極粉末（負極活物質 2）80 質量％、カーボンブラック（導電補助剤 3）10 質量％、及びバインダー 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（25℃）の粘度にしたペーストを作製した。作製したペーストを負極集電体の銅箔上にドクタープレートを用いて塗布し、乾燥させて負極層を作製した。負極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。

[0051] そして、図 1 に示すように、対極 11（今回は金属 Li 箔を用いた）と負極 13 との間にセパレーター 12 を挟んで、コイン電池の電池ケース 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、コイン形セルを作製した。

[0052] ここで、電解液として LiPF_6 を 1 モル含有した炭酸エチレン（EC）と炭酸エチルメチル（EMC）の混合溶媒（EC：EMC = 1：2）を用いた。モデル電池の充放電特性は、TSCAT3000（東洋システム製）も使い、電池充放電評価は 0.3 mA/cm^2 の電流密度で、 $3.0 \sim 0.1 \text{ V}$ （vs. Li / Li^+ ）の範囲で充放電を行い、電極に含まれる活物質重量あたりにおける、初回の充電容量（ mAh/g ）及び放電容量（ mAh/g ）を測定した。そして、初回の充放電効率は以下に示す（式 2）で算出した。

（式 2）

$$\text{初回効率 (\%)} = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$$

[0053] 実施例 1 から 15 及び比較例 1 から 5 の初回効率を算出した結果を表 2 に示す。

[0054] その結果、ピーク比が $0.18 \sim 20.4$ である材料においては、初回の充放電効率が 77% 以上と高くなることが確認された。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明で得られた負極活物質は、従来から用いられている炭素系と比較して重量辺りの容量が大きく、充電電位が貴であるためデンドライドの発生が抑制されることから、安全性に優れた大型リチウムイオン二次電池を必要とされる、移動体や定置型電力貯蔵の電源への適用が期待できる。

符号の説明

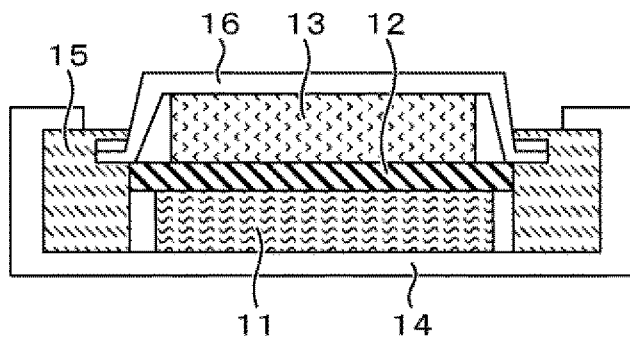
- [0056] 1 1 対極
1 2 セパレーター
1 3 負極
1 4 電池ケース
1 5 ガasket
1 6 上蓋

請求の範囲

- [請求項1] 正極と負極がセパレーターを介して対面させてなるリチウムイオン二次電池において、負極活物質が、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 の混合相であり、X線回折法により得られる LiFeO_2 (200) 面に帰属するピーク高さとは LiFe_5O_8 (311) 面に帰属するピーク高さの比で算出される値が、0.18から20.4である材料からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 請求項1において、前記負極活物質は、初期充放電のクーロン効率が77%以上を示す材料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 請求項1または2において、前記負極活物質は、水熱合成により得られることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

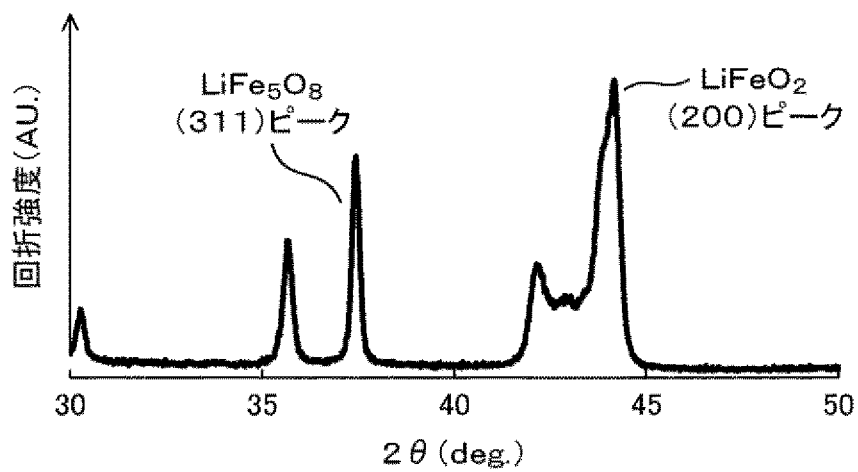
[図1]

図 1



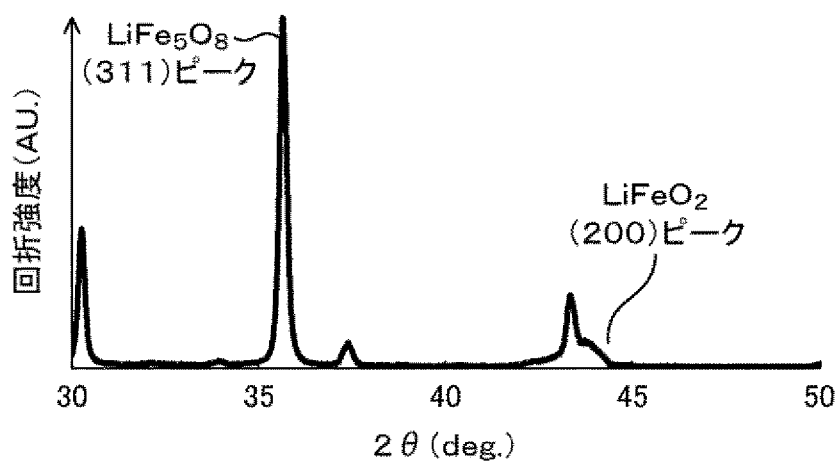
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 485 {2010.01}i, C01G49/00 (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 / 485, C01G49/00, 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	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	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.
X Y	J P 10 - 2 4 1 6 6 7 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 September 1998 (11.09.1998), claim 1; paragraphs [0024] to [0078]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1, 2 3
Y	J P 8 - 2 1 7 4 5 3 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 27 August 1996 (27.08.1996), paragraphs [0015] to [0048] (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

"I" 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

28 December, 2012 (28.12.12)

Date of mailing of the international search report

15 January, 2013 (15.01.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081440

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 11-25977 A (Mat sushi ta El ectri c Indus trial Co., Ltd.), 29 January 1999 (29.01.1999), entire text ; all drawings (Family : none)	1- 3
A	wo 2011/125202 AI (Toyota Motor Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text ; all drawings (Family : none)	1- 3
A	JP 10-241689 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 September 1998 (11.09.1998), entire text ; all drawings (Family : none)	1- 3

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 , C01G49/00 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485, C01G49/00, 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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 2 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 Y	JP 10- 241667 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 09. 11, 請求項 1,段落 【024】 - 【078】 , 図 1-4 (ファミリーなし)	1, 2 3
Y	JP 8-217453 A (工業技術院長) 1996. 08. 27 , 段落 【015】 - 【048】 (ファミリーなし)	3
A	JP 11-25977 A (松下電器産業株式会社) 1999. 01. 29 , 全文 ,全図 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

IA 「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」

IE 「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」

IL 「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)」

IO 「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

「」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

rx 「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」

IY 「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」

I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 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)

長谷山 健

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 8 6 3

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	wo 2011/125202 AI (トヨタ自動車株式会社) 2011. 10. 13, 全文 ,全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-241689 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 9. 11 , 全文 ,全図 (ファミリーなし)	1-3