

(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  
2019年5月16日(16.05.2019)



(10) 国際公開番号

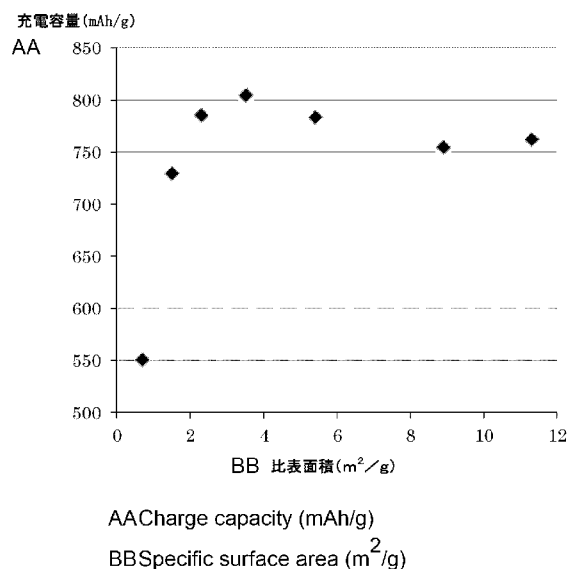
WO 2019/093094 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C01G 49/00* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038913
- (22) 国際出願日: 2018年10月19日(19.10.2018)
- (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 2017-216262 2017年11月9日(09.11.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 江口 達哉 (EGUCHI, Tatsuya); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 阿部 友邦 (ABE, Tomokuni); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 間瀬 浩平 (MASE, Kohei); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 君島 健之 (KIMIJIMA, Takeshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 新村 和寛 (NIIMURA, Kazuhiro); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 田崎 智之 (TASAKI, Tomoyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 大川 侑久 (OKAWA, Yukihisa);

(54) Title: CARBON-COATED  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$

(54) 発明の名称: 炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a novel  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ -related material. A carbon-coated  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  which contains  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  and a carbon film that covers the surface of the  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ , and which is characterized in that the BET specific surface area thereof is within the range of 1-12  $\text{m}^2/\text{g}$ .

(57) 要約: 新たな  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  関連材料を提供すること。  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  と前記  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の表面を被覆する炭素膜とを含有する炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  であって、BET比表面積が1~12  $\text{m}^2/\text{g}$  の範囲内であることを特徴とする炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 。

[続葉有]



WO 2019/093094 A1

〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地  
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU  
INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋  
市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の正極材料等に用いられる炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ に関するものである。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は小型で大容量であるため、携帯電話やノート型パソコンなどの種々の機器の電池として用いられている。リチウムイオン二次電池は、主な構成要素として、正極、負極及び電解液を備える。正極は、集電体と、該集電体の表面に形成され、正極活物質を含有する正極活物質層とを有する。

[0003] リチウムイオン二次電池の正極活物質として、種々のリチウム金属複合酸化物が用いられることが知られており、その一種として、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ が知られている。また、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ は可逆容量が小さいことや、充電に伴いガスを発生することも知られており、負極の不可逆容量を補うためのリチウムイオン供給剤としての用途や、正極の添加剤としての用途で用いられることも知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ とを質量比95：5で用いた正極を具備するリチウムイオン二次電池が具体的に記載されており、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の添加により、負極活物質の初期容量ロスを補うことができた旨が記載されている。

[0005] 特許文献2には、正極活物質として $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ のみを具備するリチウムイオン二次電池、及び、正極活物質として $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 及び $\text{Li}$ を含まない金属酸化物を具備するリチウムイオン二次電池が、具体的に記載されている。

[0006] 特許文献3には、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ と $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ とを質量比91：9～97：3で用いた正極を具備するリチウムイオン二次電池が具体

的に記載されており、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の添加により、初期充電容量を向上させることができた旨が記載されている。

[0007] 特許文献4には、初回充電時にガス発生する正極添加剤として $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を正極活物質層に添加することが記載されており、初回充電時のガス発生により、正極活物質層内に空孔を形成し得ることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2007-287446号公報  
特許文献2：特開2012-99316号公報  
特許文献3：特開2014-157653号公報  
特許文献4：国際公開第2014/118834号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、産業界からは、電池特性に優れるリチウムイオン二次電池や、リチウムイオン二次電池を製造する際の優れた材料が求められており、それを実現するための新たな技術が求められている。

[0010] 本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、新たな $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 関連材料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

[0011] 本発明者が、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ についての検討を行ったところ、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を具備する電池が、十分に容量を発現しない現象を知見した。本発明者は、かかる現象は、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の低導電性、すなわち高抵抗との性質に因ると推定した。そして、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の導電性を増加させる目的で、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面を炭素膜で被覆させた炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を製造し、これを試験したところ、炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ であっても、必ずしも容量を十分に発現しない場合があることを知見した。

[0012] また、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を合成する際の混合装置や合成装置に対する粉末の付

着を抑制する目的で、有機添加剤を添加したところ、有機添加剤の添加を経て合成された $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を炭素膜で被覆した炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ が特性に優れることを、本発明者は知見した。さらに、炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の特性と炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の比表面積とに関連があること、及び、炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の比表面積は、有機添加剤の添加量に影響されることを、本発明者は知見した。

本発明は、本発明者のかかる知見に基づき、完成されたものである。

[0013] 本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ は、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ と前記 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面を被覆する炭素膜とを含有する炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ であって、BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0014] 本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ は、正極材料として十分な容量を発現する。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]評価例2の結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「 $a\sim b$ 」は、下限 $a$ 及び上限 $b$ をその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに、これらの数値範囲内から任意に選択した数値を、新たな上限や下限の数値とすることができる。

[0017] 本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ は、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ と前記 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面を被覆する炭素膜とを含有する炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ であって、BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることを特徴とする。

BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることにより、正極材料として十分な容量（リチウムイオン放出量）を発現する。

[0018] 容量の点から、本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ のBET比表面積として、

2～10 m<sup>2</sup>/gの範囲内が好ましく、3～7 m<sup>2</sup>/gの範囲内がより好ましい。

BET比表面積が過小であれば、容量に劣る場合がある。他方、BET比表面積が過大であれば、大気中の水分や二酸化炭素と反応して、Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>が劣化する場合や、正極製造時のスラリーの物性などに悪影響を及ぼす場合がある。容量及びスラリー物性の両者の観点からは、本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>のBET比表面積は、2～5 m<sup>2</sup>/gの範囲内が特に好ましい。

[0019] 炭素膜は、Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の粒子の表面全体を被覆しているのが好ましい。炭素膜の厚みとしては、1 nm～100 nmの範囲内が好ましく、5 nm～50 nmの範囲内がより好ましく、10 nm～40 nmの範囲内がさらに好ましく、15 nm～35 nmの範囲内が特に好ましい。

[0020] 炭素の質量% (W<sub>c</sub>) としては、1 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 6の範囲内が好ましく、1.1 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 5.4の範囲内がより好ましく、1.3 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 4の範囲内がさらに好ましく、1.5 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 3.5の範囲内がさらにより好ましく、1.7 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 3の範囲内が特に好ましく、1.9 ≤ W<sub>c</sub> ≤ 2.5の範囲内が最も好ましい。

[0021] 本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>は、粉末状態であるものが好ましい。本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の粉体抵抗値としては、0.5～20 Ωcm、1～13 Ωcm、1.5～10 Ωcm、2～7 Ωcmを例示できる。

なお、本明細書における粉体抵抗値とは、測定試料に4 kNの荷重をかけた際の体積抵抗値を意味する。

[0022] 本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の製造方法について説明する。

本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の製造方法は、Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>を準備する工程、及び、Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>を炭素で被覆する工程、を有する。

[0023] Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>を準備する方法としては、市販のLi<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>を購入してもよいし、また、Li源及びFe源を原料として、Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>を合成してもよい。

[0024] Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の合成方法としては、Li源及びFe源を加熱条件下で反応

させて合成すればよい。Li源としては、リチウム単体、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、フッ化リチウムを例示できる。Fe源としては、鉄単体、酸化鉄、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄を例示できる。Li源及びFe源の組成において、理論量よりも酸素が少ない場合には、反応系内に酸素を導入してもよい。

生成物の純度の点から、リチウム単体と酸化鉄を反応させる、酸化リチウムと鉄単体を反応させる、又は、酸化リチウムと酸化鉄を反応させるのが好ましい。

[0025] 加熱前に、Li源及びFe源を粉砕及び混合しておくのが好ましい。さらには、加熱前に、Li源及びFe源を一体化しておくのが好ましい。

[0026] 加熱前のLi源及びFe源に対して、粉砕、混合又は一体化させる装置としては、ボールミル、遊星型ボールミル、株式会社奈良機械製作所のハイブリダイゼーションシステム（NHS）及びミラーロ（MIRALO）、ホソカワミクロン株式会社のメカノフュージョン及びノビルタ、株式会社徳寿工作所のシータ・コンポーザを挙げることができる。

[0027] 加熱温度としては、400～1000℃が好ましく、450～900℃がより好ましく、500～800℃がさらに好ましく、550～700℃が特に好ましい。なお、Li源として酸化リチウムを用い、Fe源として鉄単体を用いて、400℃での加熱で $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を合成可能であることは、本発明者により確認済みである。

$\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の合成においては、特別な事情がある場合を除き、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス雰囲気下で加熱するのが好ましい。

[0028]  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の合成方法としては、Li源及びFe源に、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、N, N' -エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩及び硬化油から選択される有機添加剤を添加した上で、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を合成するのが特に好ましい。

有機添加剤の添加により、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子が粗大化するのを抑制できる。なお、有機添加剤は、その添加量が少量であり、かつ、反応系内で気化

又は分解するため、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の組成には大きな影響を与えない。

有機添加剤の添加量を制御することにより、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子サイズをコントロールできるため、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 及び炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ のBET比表面積も、有機添加剤の添加量でコントロールできる。

有機添加剤の添加量としては、Li源及びFe源の全体に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましく、1～3質量%がさらに好ましい。

[0029] ショ糖脂肪酸エステルは、ショ糖と脂肪酸から製造されるエステルであって、リョートーシュガーエステルなどの商品名として知られる粉末状の非イオン型界面活性剤である。

[0030] ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、及び、N, N'-エチレンビス脂肪酸アミドにおける脂肪酸としては、炭素数12～24の飽和又は不飽和脂肪酸が好ましく、炭素数16～20の飽和又は不飽和脂肪酸がより好ましい。また、上記の脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸を例示できる。

[0031] 脂肪酸塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛を例示できる。脂肪酸塩における塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属が、飛散しやすく装置を汚染しがたい点から好ましい。

[0032] 脂肪酸塩の具体例としては、パルミチン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、アラキジン酸リチウム、パルミトレイン酸リチウム、オレイン酸リチウム、リノール酸リチウム、アラキドン酸リチウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム、パルミトレイン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、リノール酸ナトリウム、アラキドン酸ナトリウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、アラキジン酸マグネシウム、パルミトレイン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシ

ウム、リノール酸マグネシウム、アラキドン酸マグネシウム、パルミチン酸、ステアリン酸カルシウム、アラキジン酸カルシウム、パルミトレイン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、リノール酸カルシウム、アラキドン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸亜鉛、パルミトレイン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、リノール酸亜鉛、アラキドン酸亜鉛を例示できる。

[0033] 脂肪酸アミドの具体例としては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド、パルミトレイン酸アミド、オレイン酸アミド、リノール酸アミド、アラキドン酸アミドを例示できる。

[0034] N, N' -エチレンビス脂肪酸アミドの具体例としては、N, N' -エチレンビスパルミチン酸アミド、N, N' -エチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -エチレンビスアラキジン酸アミド、N, N' -エチレンビスパルミトレイン酸アミド、N, N' -エチレンビスオレイン酸アミド、N, N' -エチレンビスリノール酸アミド、N, N' -エチレンビスアラキドン酸アミドを例示できる。

[0035] フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩におけるアルキルとしては、炭素数12~24のアルキル基が好ましく、炭素数16~20のアルキル基がより好ましい。具体的なアルキル基としては、パルミチル、ステアリル、アラキジルを例示できる。アルカリ金属塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウムを例示できる。

[0036] フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩の具体例としては、フマル酸パルミチルリチウム塩、フマル酸ステアリルリチウム塩、フマル酸アラキジルリチウム塩、フマル酸パルミチルナトリウム塩、フマル酸ステアリルナトリウム塩、フマル酸アラキジルナトリウム塩を例示できる。

[0037] また、脂肪酸塩及びフマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩におけるカチオンとしては、リチウムが好ましい。

[0038] 硬化油としては、ラブリワックス（登録商標）などとして知られる粉末状の水素添加硬化油を例示できる。

- [0039] 有機添加剤の添加により、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子が粗大化するのを抑制できること、さらには、有機添加剤の添加量を制御することに因り、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子サイズをコントロールできることの理由は、以下のメカニズムにあると考えられる。
- [0040] 加熱時にLi源及びFe源が反応して $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ が合成される。ここで、有機添加剤の非存在下においては、合成された $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子を核として、さらなる $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 合成反応が進行することが想定されるし、また、合成された $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子同士が固着することも想定される。これらの事項が、粗大な $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子の形成を引き起こすと考えられる。
- [0041] 他方、有機添加剤の存在下においては、有機添加剤又はその気化物若しくは分解物が、合成された $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子に対するLi源及びFe源の接触や他の $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子の接触を抑制する。そのため、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 粒子の粗大化を抑制できると考えられる。
- [0042] 本発明者は、有機添加剤の添加により、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子サイズをコントロール可能であるとの実験事実から、以下の技術思想を創作した。
- [0043] 第1固体無機原料と前記第1固体無機原料とは異なる第2固体無機原料とを加熱して、無機化合物を合成する無機化合物の製造方法において、  
シヨ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、N, N' -エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩及び硬化油から選択される有機添加剤を添加することを特徴とする粉末状の無機化合物の製造方法。
- [0044] 第1固体無機原料と第2固体無機原料とを加熱して無機化合物を合成する無機化合物の製造方法において、有機添加剤を添加することで、上述したメカニズムのとおり、粉末状の無機化合物の粒子サイズや比表面積を制御可能であるといえる。前段落の製造方法は、無機化合物の粒子サイズや比表面積を制御する方法であるともいえる。
- [0045] 合成対象の無機化合物は、合成温度すなわち上記加熱の温度で固体であることを要する。合成対象の無機化合物としては、金属酸化物や金属窒化物を

例示できる。また、合成温度は、有機添加剤が気化又は分解する温度以上であるのが好ましい。

[0046] 第1固体無機原料及び第2固体無機原料は、室温で固体のものであるが、それぞれ、無機化合物の合成温度においても固体の無機物であるものが好ましい。また、第1固体無機原料及び第2固体無機原料としては、合成温度又はそれ以下の温度で分解して、その結果得られる固体分解物が無機化合物の原料となるものでもよい。例えば、加熱して無水物となる水和物や、加熱して酸化物となる水酸化物や炭酸塩を、第1固体無機原料及び第2固体無機原料として採用してもよい。

[0047] 第1固体無機原料及び第2固体無機原料としては、金属単体、合金、元素単体、酸化物、過酸化物、水酸化物、水素化物、ハロゲン化物、ホウ化物、シアン化物、アジ化物、窒化物、炭化物、炭酸塩、硫化物、硫酸塩、亜硫酸塩、二亜硫酸塩、チオ硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、過ハロゲン酸塩、次亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、並びに、これらの水和物を例示できる。

[0048]  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を炭素で被覆する炭素被覆工程について説明する。

$\text{Li}_5\text{FeO}_4$ と炭素源との共存下、炭素源の炭化温度以上の温度で加熱することにより、炭素源は分解及び炭化されて、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面に炭素膜を形成する。炭素被覆工程に供される $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ は、解砕や分級された粉末状態のものが好ましい。

[0049] 炭素源は有機物である。有機物としては、固体、液体、気体のものがある。特に、気体状態の有機物を用いることで、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面に均一な炭素膜を形成できる。気体状態の有機物を用いて炭素膜を生成させる方法は、一般に熱CVD法と呼ばれている方法を応用したものである。熱CVD法を応用して炭素被覆工程を行う場合には、ホットウォール型、コールドウォール型、横型、縦型などの型式の、流動層反応炉、回転炉、トンネル炉、バッチ式焼成炉、ロータリーキルンなどの公知のCVD装置を用いればよい。

[0050] 有機物としては加熱によって熱分解して炭化し得るものが用いられ、例え

ば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和脂肪族炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、安息香酸、サリチル酸、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、ベンゾフラン、ピリジン、アントラセン、フェナントレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、スクロースなどの炭水化物、クエン酸などの有機酸、ポリフッ化ビニリデンなどの樹脂から選択される一種又は混合物が挙げられる。

分解容易性、沸点、及び炭素膜の純度を考慮すると、有機物としては、炭素数5～18の飽和脂肪族炭化水素が好ましく、炭素数5～12の飽和脂肪族炭化水素がより好ましく、炭素数5～8の飽和脂肪族炭化水素がさらに好ましい。

[0051] 炭素被覆工程は、 $Li_5FeO_4$ を流動状態にして行うことが望ましい。このようにすることで、 $Li_5FeO_4$ の全表面を有機物と接触させることができ、より均一な炭素膜を形成することができるし、炭素被覆 $Li_5FeO_4$ 粒子同士の結着を抑制することもできる。 $Li_5FeO_4$ を流動状態にするには、流動床を用いるなど各種方法があるが、 $Li_5FeO_4$ を攪拌しながら有機物と接触させるのが好ましい。例えば、内部に邪魔板をもつ回転炉を用いれば、邪魔板に留まった $Li_5FeO_4$ が回転炉の回転に伴って所定高さから落下することで攪拌され、その際に有機物と接触して炭素膜が形成されるので、 $Li_5FeO_4$ の全体にっそう均一な炭素膜を形成することができる。

[0052] 炭素被覆工程の温度としては、650～800℃の範囲内が好ましく、700～780℃の範囲内がより好ましく、720～760℃の範囲内がさらに好ましい。また、炭素被覆工程は、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス雰囲気下で行われるのが好ましい。

[0053] 本発明の炭素被覆 $Li_5FeO_4$ は、正極活物質として、リチウムイオン供

給剤として、又は、各種の添加剤として機能し得る。特に、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  は、リチウムイオン二次電池用正極材料であって、リチウムイオン二次電池の正極において、初回充電時のリチウムイオン供給剤として好適に機能する。以下、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  を具備するリチウムイオン二次電池用正極を「本発明の正極」といい、本発明の正極を具備するリチウムイオン二次電池を「本発明のリチウムイオン二次電池」という。

[0054] 本発明の正極において、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  は、正極活物質が存在する正極活物質層に添加されるのが好ましい。本発明の正極の一態様は、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  を含む正極活物質層、及び、集電体を具備する。正極活物質層は集電体上に形成される。本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  がリチウムイオン供給剤の場合は、正極活物質層における本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の配合量は、負極の不可逆容量に応じて決定すればよい。

[0055] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体の材料は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はない。集電体の材料としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0056] 正極の電位をリチウム基準で4 V以上とする場合には、正極用集電体としてアルミニウムを採用するのが好ましい。

[0057] 具体的には、正極用集電体として、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるものを用いるのが好ましい。ここでアルミニウムは、純アルミニウムを指し、純度99.0%以上のアルミニウムを純アルミニウムと称する。純アルミニウムに種々の元素を添加して合金としたものをアルミニウム合金と称する。アルミニウム合金としては、Al-Cu系、Al-Mn系、Al-

Fe系、Al-Si系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系が挙げられる。

[0058] また、アルミニウム又はアルミニウム合金として、具体的には、例えばJIS A1085、A1N30等のA1000系合金（純アルミニウム系）、JIS A3003、A3004等のA3000系合金（Al-Mn系）、JIS A8079、A8021等のA8000系合金（Al-Fe系）が挙げられる。

[0059] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0060] 正極活物質層には、本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 以外に公知の正極活物質が含まれるのが好ましい。

正極活物質としては、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$  ( $0.2\leq a\leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0\leq e<1$ 、DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Al、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7\leq f\leq 3$ )で表されるリチウム複合金属酸化物、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{D}_e\text{O}_f$  ( $0.2\leq a\leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0\leq e<1$ 、DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7\leq f\leq 3$ )で表されるリチウム複合金属酸化物、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を挙げることができる。また、正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のスピネル構造の金属酸化物、スピネル構造の金属酸化物と層状化合物の混合物で構成される固溶体、LiMP

$O_4$ 、 $LiMVO_4$ 又は $Li_2MSiO_4$ （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうち少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、 $LiFePO_4F$ などの $LiMPO_4F$ （Mは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、 $LiFeBO_3$ などの $LiMBO_3$ （Mは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したのも使用可能である。また、正極活物質として、電荷担体（例えば充放電に寄与するリチウムイオン）を含まないものを用いても良い。例えば、硫黄単体、硫黄と炭素を複合化した化合物、 $TiS_2$ などの金属硫化物、 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ などの酸化物、ポリアニリン及びアントラキノン並びにこれら芳香族を化学構造に含む化合物、共役二酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。リチウム等の電荷担体を含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極及び／又は負極に、公知の方法により、予め電荷担体を添加しておく必要がある。電荷担体は、イオンの状態で添加しても良いし、金属等の非イオンの状態で添加しても良い。例えば、電荷担体がリチウムである場合には、リチウム箔を正極及び／又は負極に貼り付けるなどして一体化しても良い。

[0061] 高容量及び耐久性などに優れる点から、正極活物質として、層状岩塩構造の一般式： $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ （ $0.2 \leq a \leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Al、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$ ）で表されるリチウム複合金属酸化物、又は、 $Li_aNi_bCo_cAl_dD_eO_f$ （ $0.2 \leq a \leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはW、Mo

、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$ )で表されるリチウム複合金属酸化物を採用することが好ましい。

[0062] 高容量及び耐久性などに優れる点から、正極活物質として、スピネル構造の $Li_xMn_{2-y}A_yO_4$  (Aは、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、P、Ga、Geから選ばれる少なくとも1の元素、及び、Niなどの遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素から選択される。 $0 < x \leq 2$ 、 $2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )を例示できる。 $x$ の値の範囲としては、 $0.5 \leq x \leq 1.8$ 、 $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ を例示でき、 $y$ の値の範囲としては、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ を例示できる。具体的なスピネル構造の化合物として、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ を例示できる。

[0063] 具体的な正極活物質として、 $LiFePO_4$ 、 $Li_2FeSiO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $Li_2CoPO_4$ 、 $Li_2MnPO_4$ 、 $Li_2MnSiO_4$ 、 $Li_2CoPO_4F$ を例示できる。他の具体的な正極活物質として、 $Li_2MnO_3-LiCoO_2$ を例示できる。

[0064] 正極活物質層には、結着剤及び導電助剤が含まれているのが好ましい。正極活物質層に含まれる結着剤及び導電助剤としては、後述の負極で説明するものを適宜適切に採用すればよい。

[0065] 本発明のリチウムイオン二次電池は、具体的に、本発明の正極と、負極と、電解液と、セパレータとを具備する。負極は、集電体と集電体上に形成された負極活物質層を具備する。負極活物質層には負極活物質が含まれ、必要に応じて、結着剤や導電助剤も含まれる。負極の集電体としては、本発明の正極で説明したものから適宜適切に選択すればよい。

[0066] 負極活物質としては、電荷担体を吸蔵及び放出し得る材料が使用可能である。したがって、リチウムイオンなどの電荷担体を吸蔵及び放出可能である

単体、合金又は化合物であれば特に限定はない。たとえば、負極活物質としてLiや、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫などの14族元素、アルミニウム、インジウムなどの13族元素、亜鉛、カドミウムなどの12族元素、アンチモン、ビスマスなどの15族元素、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、銀、金などの11族元素をそれぞれ単体で採用すればよい。合金又は化合物の具体例としては、Ag-Sn合金、Cu-Sn合金、Co-Sn合金等の錫系材料、各種黒鉛などの炭素系材料、ケイ素単体と二酸化ケイ素に不均化する $SiO_x$  ( $0.3 \leq x \leq 1.6$ )などのケイ素系材料、ケイ素単体若しくはケイ素系材料と炭素系材料を組み合わせた複合体が挙げられる。また、負極活物質として、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $WO_2$ 、 $MoO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 等の酸化物、又は、 $Li_{3-x}M_xN$  ( $M=Co, Ni, Cu$ )で表される窒化物を採用しても良い。負極活物質として、これらのものの一種以上を使用することができる。

[0067] 高容量化の可能性の点から、好ましい負極活物質として、黒鉛、Si含有材料、Sn含有材料を挙げることができる。特に、負極活物質として、不可逆容量の存在が重要な問題となるSi含有材料を採用した場合に、本発明の炭素被覆 $Li_5FeO_4$ のリチウムイオン供給剤としての効果が顕著に発揮される。

[0068] Si含有材料の具体例として、Si単体や、Si相とケイ素酸化物相との2相に不均化された $SiO_x$  ( $0.3 \leq x \leq 1.6$ )を例示できる。 $SiO_x$ におけるSi相は、リチウムイオンを吸蔵及び放出でき、二次電池の充放電に伴って体積変化する。ケイ素酸化物相はSi相に比べて充放電に伴う体積変化が少ない。つまり、負極活物質としての $SiO_x$ は、Si相により高容量を実現するとともに、ケイ素酸化物相を有することにより負極活物質全体の体積変化を抑制する。なお、 $x$ が下限値未満であると、Siの比率が過大になるため、充放電時の体積変化が大きくなりすぎて二次電池のサイクル特性が低下する。一方、 $x$ が上限値を超えると、Si比率が過小になってエネルギー密度が低下する。 $x$ の範囲は $0.5 \leq x \leq 1.5$ であるのがより好まし

く、 $0.7 \leq x \leq 1.2$ であるのがさらに好ましい。

[0069] なお、上記した $\text{SiO}_x$ においては、リチウムイオン二次電池の充放電時にリチウムと $\text{Si}$ 相のケイ素とによる合金化反応が生じると考えられている。そして、この合金化反応がリチウムイオン二次電池の充放電に寄与すると考えられている。後述する $\text{Sn}$ 含有材料についても、同様に、スズとリチウムとの合金化反応によって充放電できると考えられている。

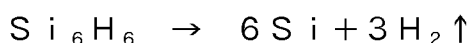
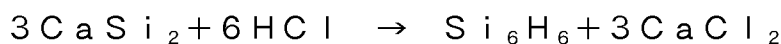
[0070]  $\text{Sn}$ 含有材料の具体例として、 $\text{Sn}$ 単体、 $\text{Cu-Sn}$ や $\text{Co-Sn}$ などのスズ合金、アモルファススズ酸化物、スズケイ素酸化物を例示できる。アモルファススズ酸化物としては $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ を例示でき、スズケイ素酸化物としては $\text{SnSiO}_3$ を例示できる。

[0071]  $\text{Si}$ 含有材料、及び、 $\text{Sn}$ 含有材料は、炭素材料と複合化して負極活物質とすることが好ましい。複合化に因り、特にケイ素及び／又はスズの構造が安定し、負極の耐久性が向上する。上記複合化は、既知の方法で行えば良い。複合化に用いられる炭素材料としては、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン等を採用すればよい。黒鉛は、天然黒鉛でもよく、人造黒鉛でもよい。

[0072]  $\text{Si}$ 含有材料の具体例として、国際公開第2014/080608号などに開示されるシリコン材料（以下、単に「シリコン材料」という。）を挙げることができる。

[0073] シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するものである。シリコン材料は、例えば、 $\text{CaSi}_2$ と酸とを反応させてポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成する工程、さらに、当該層状シリコン化合物を $300^\circ\text{C}$ 以上で加熱して水素を離脱させる工程を経て製造されるものである。

[0074] シリコン材料の製造方法を、酸として塩化水素を用いた場合の理想的な反応式で示すと以下のとおりとなる。



- [0075] ただし、ポリシランである $\text{Si}_6\text{H}_6$ を合成する上段の反応では、副生物や不純物除去の観点から、通常、反応溶媒として水が用いられる。そして、 $\text{Si}_6\text{H}_6$ は水と反応し得るため、上段の反応を含む層状シリコン化合物を合成する工程において、層状シリコン化合物が $\text{Si}_6\text{H}_6$ のみを含むものとして製造されることはほとんどなく、層状シリコン化合物は $\text{Si}_6\text{H}_s(\text{OH})_t\text{X}_u$  ( $\text{X}$ は酸のアニオン由来の元素若しくは基、 $s+t+u=6$ 、 $0<s<6$ 、 $0<t<6$ 、 $0<u<6$ )で表されるものとして製造される。なお、上記の化学式においては、残存し得る $\text{Ca}$ などの不可避不純物については、考慮していない。そして、当該層状シリコン化合物を加熱して得られるシリコン材料も、酸素や酸のアニオン由来の元素を含む。
- [0076] 既述のとおり、シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する。リチウムイオン等の電荷担体が効率的に吸蔵及び放出されるためには、板状シリコン体は厚さが $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ の範囲内のものが好ましく、 $20\text{nm}\sim 50\text{nm}$ の範囲内のものがより好ましい。板状シリコン体の長手方向の長さは、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、(長手方向の長さ) / (厚さ) が $2\sim 1000$ の範囲内であるのが好ましい。板状シリコン体の積層構造は走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。また、この積層構造は、原料の $\text{CaSi}_2$ における $\text{Si}$ 層の名残りであると考えられる。
- [0077] シリコン材料には、アモルファスシリコン及び／又はシリコン結晶子が含まれるのが好ましい。特に、上記板状シリコン体において、アモルファスシリコンをマトリックスとし、シリコン結晶子が当該マトリックス中に点在している状態が好ましい。シリコン結晶子のサイズは、 $0.5\text{nm}\sim 300\text{nm}$ の範囲内が好ましく、 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ の範囲内がより好ましく、 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ の範囲内がさらに好ましく、 $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の範囲内が特に好ましい。なお、シリコン結晶子のサイズは、シリコン材料に対してX線回折測定を行い、得られたX線回折チャートの $\text{Si}(111)$ 面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。

- [0078] シリコン材料に含まれる板状シリコン体、アモルファスシリコン及びシリコン結晶子の存在量や大きさは、主に加熱温度や加熱時間に左右される。加熱温度は、350℃～950℃の範囲内が好ましく、400℃～900℃の範囲内がより好ましい。
- [0079] シリコン材料は炭素で被覆されていてもよい。炭素で被覆されたシリコン材料は導電性に優れる。
- [0080] シリコン材料の平均粒子径は、2～7 μmの範囲内が好ましく、2.5～6.5 μmの範囲内がより好ましい。平均粒子径が小さすぎるシリコン材料を用いると、凝集性や濡れ性の観点から、負極製造が困難になる場合がある。具体的には、負極製造時に調製するスラリー中において、平均粒子径が小さすぎるシリコン材料が凝集する場合がある。他方、平均粒子径が大きすぎるシリコン材料を用いた負極を具備するリチウムイオン二次電池は、好適な充放電ができない場合がある。平均粒子径が大きすぎるシリコン材料においては、リチウムイオンが当該シリコン材料の内部まで十分に拡散し得ないことが原因と推測される。なお、本明細書における平均粒子径とは、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で試料を測定した場合におけるD<sub>50</sub>を意味する。
- [0081] 結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムなどの公知のものを採用すればよい。
- [0082] また、国際公開第2016/063882号に開示される、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸などのカルボキシル基含有ポリマーをジアミンなどのポリアミンで架橋した架橋ポリマーを、結着剤として用いてもよい。
- [0083] 架橋ポリマーに用いられるジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジ

アミン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン等の含飽和炭素環ジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、４，４′-ジアミノジフェニルメタン、４，４′-ジアミノジフェニルエーテル、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、ベンジジン、*o*-トリジン、２，４-トリレンジアミン、２，６-トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

[0084] 活物質層中の結着剤の配合割合は、０．５～２０質量％が好ましく、１～１５質量％がより好ましく、２～１０質量％がさらに好ましく、３～５質量％が特に好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0085] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber）、および各種金属粒子などが例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどが例示される。これらの導電助剤を単独又は二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。活物質層中の導電助剤の配合割合は、０．５～２０質量％が好ましく、１～１５質量％がより好ましく、２～１０質量％がさらに好ましく、２～５質量％が特に好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0086] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質層の成分及び溶剤を混合してスラリーにしてから、当該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、

N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0087] 正極活物質層を製造するための、炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  と溶剤とを具備するスラリー状の正極活物質層製造用組成物においては、固形分の配合量は30～90質量%の範囲内が好ましく、50～75質量%の範囲内がより好ましい。ここで、固形分とは、正極活物質層製造用組成物に含まれる溶剤以外の成分を意味する。

[0088] 正極活物質層製造用組成物における、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の配合量は、本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の用途に応じて適宜決定すればよい。

本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  を、負極の不可逆容量に相当するリチウムイオンを補填するためのリチウムイオン供給剤として用いる場合であれば、正極活物質層製造用組成物における本発明の炭素被覆  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の配合量としては、固形分に対して、1～10質量%の範囲内、3～9質量%の範囲内、5～8質量%の範囲内を例示できる。

[0089] また、正極活物質層製造用組成物における正極活物質の配合量としては、固形分に対して、80～95質量%の範囲内、83～93質量%の範囲内、85～90質量%の範囲内を例示できる。正極活物質層製造用組成物における結着剤の配合量としては、固形分に対して、0.5～10質量%の範囲内、1～5質量%の範囲内、2～4質量%の範囲内を例示できる。正極活物質層製造用組成物における導電助剤の配合量としては、固形分に対して、0.5～5質量%の範囲内、1～4質量%の範囲内、1～3質量%の範囲内を例示できる。

[0090] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、公知のものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド (Aromatic polyamide)、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂

、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0091] 電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。

[0092] 非水溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、鎖状カーボネート、鎖状エステル、エーテル類等が使用できる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートを例示でき、環状エステルとしては、ガンマブチロラクトン、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネートを例示でき、鎖状エステルとしては、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを例示できる。非水溶媒としては、上記具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用しても良い。

[0093] 電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。

[0094] 電解液としては、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などのリチウム塩を0.5 mol/Lから1.7 mol/L程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0095] 本発明のリチウムイオン二次電池の具体的な製造方法について述べる。

例えば、正極と負極とでセパレータを挟持して電極体とする。電極体は、

正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極の積層体を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までを、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。

[0096] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0097] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、例えば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0098] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

## 実施例

[0099] 以下に、各種の具体例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの具体例によって限定されるものではない。

## [0100] (実施例1)

Li源として $\text{Li}_2\text{O}$ 及びFe源として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を、モル比で5:1となるように秤量し、遊星ボールミルに投入した。さらに、有機添加剤であるステアリン酸リチウムを、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して0.5質量%に相当する量を秤量して、遊星ボールミルに投入した。遊星ボールミルを自転速度800rpm及び公転速度800rpmで作動させて、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びステアリン酸リチウムを、得られる粒子の径が $10\mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎混合した。

[0101] 粉碎混合された $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びステアリン酸リチウムの混合物を、ロータリーキルン型の反応器に配置した。次いで、アルゴン雰囲気下、混合物を $600^\circ\text{C}$ で60分間加熱して、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を合成した。続いて、ヘキサールゴン混合ガスの通気下にて、 $700^\circ\text{C}$ 、40分間の条件で熱CVDを行い、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面に炭素膜を形成させて、実施例1の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を製造した。

なお、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の合成及び炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の製造の間は、ロータリーキルン型の反応器を回転状態とした。

[0102] 実施例1の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を90質量部、導電助剤としてアセチレンブラックを5質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5質量部、及び、適量のN-メチル-2-ピロリドンを混合して、スラリーとした。集電体としてアルミニウム箔を準備し、これにスラリーを塗布して、乾燥することで実施例1の正極を得た。

[0103] リチウム箔を準備し、これを負極とした。セパレータとしてガラスフィルター(ヘキストセラニーズ社)及び単層ポリプロピレンであるcelgard 2400(ポリポア株式会社)を準備した。また、エチレンカーボネート3体積部、エチルメチルカーボネート3体積部及びジメチルカーボネート4体積部を混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/L}$ の濃度で溶解した電解液を準備した。負極、ガラスフィルター、celgard 2400、実施例1の正極の順に、2種のセパレータを、負極と実施例1の正極で挟持し電極体

とした。この電極体をコイン型電池ケースCR2032（宝泉株式会社）に收容し、さらに電解液を注入して、密閉型のコイン型電池を得た。これを実施例1のリチウムイオン二次電池とした。

[0104] また、実施例1の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を6.7質量部、正極活物質として $\text{LiNi}_{82/100}\text{Co}_{15/100}\text{Al}_{3/100}\text{O}_2$ を69質量部、正極活物質として $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{PO}_4$ を19.3質量部、導電助剤としてアセチレンブラックを2質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3質量部、及び、N-メチル-2-ピロリドンを混合して、固形分64質量%のスラリーとした。これを実施例1のスラリーとした。

[0105] （実施例2）

ステアリン酸リチウムの添加量を、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して1質量%に相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造した。

[0106] （実施例3）

ステアリン酸リチウムの添加量を、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して2質量%に相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造した。

なお、炭素・硫黄分析装置を用いて、実施例3の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ に対して、炭素を対象とした元素分析を行ったところ、炭素の量は2.0質量%であった。また、粉体抵抗率測定システム（株式会社三菱アナリテック）を用いて、実施例3の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ に対して、4kNの荷重をかけた上での体積抵抗値を測定したところ、 $4.3\ \Omega\text{cm}$ であった。

[0107] （実施例4）

ステアリン酸リチウムの添加量を、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して3質量%に相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例4の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造

した。

[0108] (実施例5)

ステアリン酸リチウムの添加量を、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して7質量%に相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例5の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造した。

[0109] (実施例6)

ステアリン酸リチウムの添加量を、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の合計量に対して10質量%に相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例6の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造した。

[0110] (比較例1)

ステアリン酸リチウムを添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法で、比較例1の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、正極、リチウムイオン二次電池及びスラリーを製造した。

[0111] (評価例1)

BET法にて、実施例1～実施例6及び比較例1の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面積を測定した。各炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の比表面積の値を表1に示す。

[0112] (評価例2)

各リチウムイオン二次電池につき、電流0.1mAにて電圧が4.4Vとなるまで充電した。観測された充電容量を図1にグラフで示し、さらに、評価例1の結果と共に表1に示す。

[0113]

[表1]

	有機添加剤の量	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	充電容量(mAh/g)
比較例1	—	0.7	551
実施例1	0.5質量%	1.5	730
実施例2	1質量%	2.3	786
実施例3	2質量%	3.5	805
実施例4	3質量%	5.4	784
実施例5	7質量%	8.9	755
実施例6	10質量%	11.3	763

[0114] 表1から、有機添加剤の添加量と炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の比表面積の値は相関関係にあり、有機添加剤の量が増加するに従い、炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の比表面積の値が大きくなることがわかる。すなわち、有機添加剤の量が増加するに従い、炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の粒子径が小さくなるといえる。

有機添加剤の添加に因り、合成される無機化合物の粒子径のコントロールが可能であることが裏付けられたといえる。

[0115] また、表1及び図1から、比較例1と比較して、各実施例の充電容量が著しく高いことがわかる。BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である本発明の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ が、容量に優れることが裏付けられたといえる。

[0116] (評価例3)

実施例1～実施例6及び比較例1のスラリーにつき、室温密閉状態で製造から24時間経過後に、粘度を測定した。粘度は、ブルックフィールドB型粘度計DV-II + Proにて、スピンドル64を用い、スピンドル回転速度20rpm、室温の条件で測定した。評価例1及び評価例2の結果と共に粘度の値を表2に示す。

[0117]

[表2]

	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	充電容量(mAh/g)	粘度(mPa·s)
比較例1	0.7	551	3479
実施例1	1.5	730	6719
実施例2	2.3	786	7318
実施例3	3.5	805	9208
実施例4	5.4	784	11578
実施例5	8.9	755	17066
実施例6	11.3	763	20966

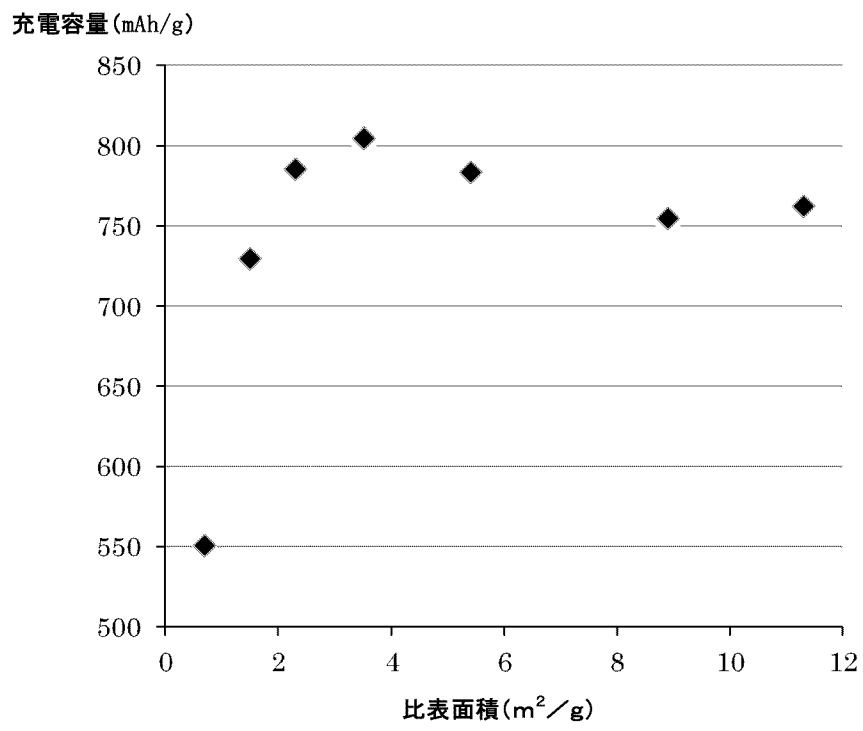
[0118] 表2から、炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の比表面積が大きくなるほど、スラリーの24時間後の粘度は増加するといえるし、スラリーの粘度の経時変化も増大するといえる。スラリーの物性の安定性の面からは、炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>の比表面積は小さい方が好ましいといえる。

評価例2及び評価例3の結果を総合すると、本発明の炭素被覆Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>のBET比表面積は、2~5 m<sup>2</sup>/gの範囲内が特に好ましいといえる。

## 請求の範囲

- [請求項1]  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ と前記 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面を被覆する炭素膜とを含有する炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ であって、BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることを特徴とする炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 。
- [請求項2] 請求項1に記載の炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ を具備する正極。
- [請求項3] 請求項2に記載の正極を具備するリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 第1固体無機原料と前記第1固体無機原料とは異なる第2固体無機原料とを加熱して、無機化合物を合成する無機化合物の製造方法において、  
シヨ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、N, N'-エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩及び硬化油から選択される有機添加剤を添加することを特徴とする粉末状の無機化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記加熱の温度が、前記有機添加剤が気化又は分解する温度以上である請求項4に記載の粉末状の無機化合物の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/038913

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C01G49/00 (2006.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/525 (2010.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C01G49/00, H01M4/36, H01M4/525 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-130359 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 27 July 2017, paragraphs [0019], [0027], [0057]-[0064] (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-273899 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 05 October 2001, paragraphs [0046], [0054]-[0060] & WO 2001/017046 A1	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 21 December 2018 (21.12.2018)		Date of mailing of the international search report 08 January 2019 (08.01.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038913

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-236826 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 08 September 1998, paragraph [0009] (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-007345 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 10 January 2003, paragraphs [0026], [0036]-[0037], [0044] & US 2004/0076883 A1, paragraphs [0067], [0076]-[0077], [0084] & WO 2002/084777 A1 & EP 1381106 A1 & CN 1507667 A	1-3
A	JP 2015-153599 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 August 2015 (Family: none)	1-3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/038913

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-3

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/038913

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1-3

Claims 1-3 have the special technical feature of a "carbon-coated  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  comprising  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  and a carbon film coating the surface of  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ , wherein a BET specific surface area is in the range of 1-12  $\text{m}^2/\text{g}$ ," and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 4-5

Since claims 4-5 pertain to a method for producing an inorganic compound, and do not have the definitions about the inorganic compound and a raw material thereof as well as the definitions about the BET specific surface area and the added amount of an organic additive, it is not recognized that a change in the special technical feature of claim 1 occurs inevitably. Thus, claims 4-5 do not have an identical or corresponding special technical feature to claims 1-3 classified as invention 1.

In addition, claims 4-5 are not dependent on claim 1. In addition, claims 4-5 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 4-5 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 4-5 have the special technical feature of a "method for producing an inorganic compound in which a first solid inorganic raw material and a second solid inorganic raw material different from the first solid inorganic raw material are heated to synthesize the inorganic compound, wherein an organic additive selected from among sucrose fatty acid ester, fatty acid, fatty acid salt, fatty acid amid, N, N'-ethylenebis fatty acid amide, alkali metal salt of fumaric acid alkyl ester, and hydrogenated oil is added," and are thus classified as invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C01G49/00, H01M4/36, H01M4/525

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 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018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 2017-130359 A（株式会社豊田自動織機）2017.07.27, 段落 0019, 0027, 0057-0064（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2001-273899 A（三菱化学株式会社）2001.10.05, 段落 0046, 0054-0060 & WO 2001/017046 A1	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.12.2018	国際調査報告の発送日 08.01.2019
--------------------------	--------------------------

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） 村岡 一磨 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3448
--	---	----	------

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
Y	JP 10-236826 A (堺化学工業株式会社) 1998.09.08, 段落 0009 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2003-007345 A (三菱化学株式会社) 2003.01.10, 段落 0026, 0036-0037, 0044 & US 2004/0076883 A1, par. 0067, 0076-0077, 0084 & WO 2002/084777 A1 & EP 1381106 A1 & CN 1507667 A	1-3
A	JP 2015-153599 A (信越化学工業株式会社) 2015.08.24, (ファミリーなし)	1-3

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 3

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明1) 請求項1-3

請求項1-3は、「 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ と前記 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ の表面を被覆する炭素膜とを含有する炭素被覆 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ であって、BET比表面積が $1\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

(発明2) 請求項4-5

請求項4-5は、無機化合物の製造方法であり、当該無機化合物やその原料についての規定はなく、また、BET比表面積や有機添加剤の添加量についても規定がないため、請求項4の特別な技術的特徴により、請求項1の特別な技術的特徴への変化が必然的にもたらされるとは認められず、したがって、請求項4-5は、発明1に区分された請求項1-3と同一の又は対応する特別な技術的特徴を有していない。

さらに、請求項4-5は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項4-5は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項4-5は発明1に区分できない。

そして、請求項4-5は、「第1固体無機原料と前記第1固体無機原料とは異なる第2固体無機原料とを加熱して、無機化合物を合成する無機化合物の製造方法において、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸アミド、N, N'-エチレンビス脂肪酸アミド、フマル酸アルキルエステルアルカリ金属塩及び硬化油から選択される有機添加剤を添加する」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。