

(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 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/153487 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002902
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012)
- (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 2011-103765 2011 年 5 月 6 日(06.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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). 国立大学法人岩手大学(Incorporated National University Iwate University) [JP/JP]; 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目 1 8 番 8 号 Iwate (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 明 承澤(MYUNG, Seung-Taek) [KR/JP]; 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目 1 8 番 8 号 国立大学法人岩手大学内 Iwate (JP). 安田 直人(YASUDA, Naoto) [JP/JP]; 〒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). 村瀬

仁俊(MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒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: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

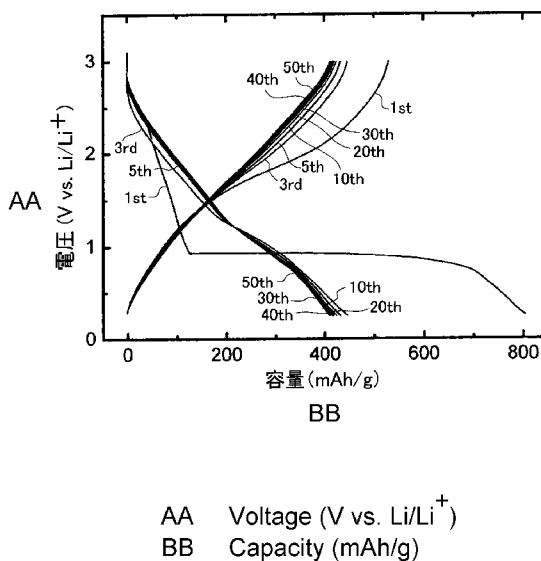
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM ION BATTERY AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND RECHARGEABLE LITHIUM ION BATTERY AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質およびその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a negative active material for a rechargeable lithium ion battery that can impart high capacity and high-speed charge and discharge to the rechargeable lithium ion battery. In this manufacturing method, a mixed material containing a mixture of anatase-type TiO_2 and fluorine acid is heated at 70°C or more to yield titanium oxide fluoride (heating process). This mixed material contains over 2 mol of hydrogen fluoride (HF) per mol of the anatase-type TiO_2 . If the titanium oxide fluoride obtained by this manufacturing method is used as a negative active material for a rechargeable lithium ion battery, a rechargeable lithium ion battery for which high capacity and boost charge are possible will be obtained.

(57) 要約: 本発明の目的はリチウムイオン二次電池を高容量にでき、かつ、高速充放電可能にできるリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供することである。本発明の製造方法においては、アナターゼ型 TiO_2 とフッ酸との混合物を含む混合原料を 70°C 以上で加熱して酸化フッ化チタンを得る(加熱工程)。この混合原料は、アナターゼ型 TiO_2 が 1 モル

たり 2 モルを超えるフッ化水素 (HF) を含む。この製造方法で得られた酸化フッ化チタンをリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いると、高容量かつ急速充電可能なリチウムイオン二次電池が得られる。

WO 2012/153487 A1

WO 2012/153487 A1



(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))

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およびその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法、および、この製造方法で製造された負極活物質、並びに、この負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池の製造方法、および、こ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、携帯電話やノートパソコン等の二次電池として広く用いられている。近年では、電気自動車やハイブリッド自動車等のバッテリーとしての用途も提案されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、リチウム (Li) を挿入および脱離できる活物質を正極と負極とに持つ。リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの両極間の移動によって動作する。

[0004] リチウムイオン二次電池には高容量化、高出力化が要求されている。これらの特性を向上させるため、リチウムイオン二次電池の負極活物質として、スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、 170mAh/g 程度とあまり大きくない。このため、リチウムイオン二次電池を更に高容量化できる負極活物質が望まれている。 TiO_2 は、チタン (Ti) を含む負極活物質のなかでは、安価でありかつ高速充放電が可能であるため、近年、大きな注目を浴びている。

[0005] TiO_2 の結晶構造としては、ルチル型、アナターゼ型等の複数が知られている。このうちアナターゼ型の TiO_2 は比較的可逆性に優れ、高容量であるとされている。しかし、単にアナターゼ型 TiO_2 を負極活物質として用いる

だけでは、高容量かつ高速充放電可能なリチウムイオン二次電池を製造することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-199793号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記した事情に鑑みてなされたものであり、Tiを含み、負極活物質として用いたときにリチウムイオン二次電池をさらに高容量・高速充放電可能とするリチウムイオン二次電池用負極活物質およびその製造方法、並びに、この負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の発明者等は、鋭意研究の結果、フッ酸を用いてアナターゼ型TiO₂をフッ化し、得られた酸化フッ化チタンを負極活物質として用いることで、高容量であり、かつ、高速充放電可能なリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。

[0009] すなわち、上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法は、アナターゼ型TiO₂とフッ酸との混合物を含む混合原料を70℃以上で加熱して酸化フッ化チタンを得る加熱工程を備え、

該混合原料は、該アナターゼ型TiO₂が1モルあたり2モルを超えるフッ化水素(HF)を含むことを特徴とする。

[0010] 上記課題を解決する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(Ti)と、フッ素(F)と、を含み、

チタン(Ti)1モルあたりのフッ素(F)の含有量は1モルを超えることを特徴とする。

[0011] また、上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質

は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法で製造され、
チタン（Ti）と、フッ素（F）と、を含み、
チタン（Ti）１モルあたりのフッ素（F）の含有量は１モルを超えることを特徴とする。

[0012] また、上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の負極活物質を負極に含むことを特徴とする。

[0013] また、上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法で製造された酸化フッ化チタンを負極活物質として用いることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法を、単に本発明の製造方法と略する。また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質を、単に本発明の負極活物質と略する。

[0015] 本発明の製造方法によると、リチウムイオン二次電池を高容量かつ高速充放電可能にできる負極活物質を製造できる。また、本発明の負極活物質によると、リチウムイオン二次電池を高容量化でき、かつ、高速充放電可能にできる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、高容量であり、かつ、高速充放電可能である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を表すグラフである。
[図2]実施例のリチウムイオン二次電池のサイクル特性を表すグラフである。
[図3]比較例１のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を表すグラフである。
[図4]実施例のリチウムイオン二次電池のレート特性を表すグラフである。
[図5]比較例１のリチウムイオン二次電池のレート特性を表すグラフである。
[図6]実施例の負極活物質のSEM像である。
[図7]実施例の負極活物質をXRD分析した結果を表すグラフである。
[図8]初回放電時の各段階において実施例の負極活物質をXRD分析した結果を表すグラフである。

[図9]図8の要部拡大図である。

[図10]初回充電時の各段階において実施例の負極活物質をXRD分析した結果を表すグラフである。

[図11]初回放電時の各段階において実施例の負極活物質をXPS分析した結果を表すグラフである。

[図12]初回充電時の各段階において実施例の負極活物質をXPS分析した結果を表すグラフである。

[図13]2回目放電時の各段階において実施例の負極活物質をXPS分析した結果を表すグラフである。

[図14]2回目充電時の各段階において実施例の負極活物質をXPS分析した結果を表すグラフである。

[図15]初回放電時の各段階における実施例の負極活物質の構造変化を表す説明図である。

[図16]放電初期A(3V)、放電中期B(0.93V)、放電終期C(0.25V)の各段階における負極活物質の電子回折像である。

[図17]放電終期Cにおける負極活物質のTEM像である。

[図18]放電終期Cにおける負極活物質のTEM像である。

[図19]図17に示す放電終期Cにおける負極活物質をEDX分析した結果を表すグラフである。

[図20]図18に示す放電終期Cにおける負極活物質をEDX分析した結果を表すグラフである。

[図21]負極活物質中の TiO_2 の結晶構造を模式的に表す図である。

[図22]負極活物質中の $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 、 $\text{LiTi}^{\text{III}}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}^{\text{II}}\text{O}$ の結晶構造をそれぞれ模式的に表す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の製造方法は、アナターゼ型 TiO_2 と、フッ酸（フッ化水素酸）を用いる。以下、特に断りのない場合、アナターゼ型 TiO_2 を単に TiO_2 と略する。

[0018] アナターゼ型 TiO_2 としては、既知の方法で製造されたものを用いれば良い。例えば、アナターゼ型 TiO_2 は、均一沈殿法および水熱合成法と呼ばれる方法を用いて製造できることが知られている。均一沈殿法とは、化学反応により反応液全体に均一に沈殿を生成させる方法であり、陽イオン放出法（酸化還元法、錯体分解法）、陰イオン放出法（尿素加水分解法、アミド加水分解法、エステル加水分解法、酸化還元法）等が知られている。このうち尿素加水分解法は、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細なアナターゼ型 TiO_2 を製造できるため、負極活物質の原料となるアナターゼ型 TiO_2 を製造するのに適している。参考までに、尿素加水分解法とは、尿素を加熱し加水分解をおこなうことで、反応液中にアンモニアを発生させ、反応液の pH を緩やかに変化させて対象物を沈殿させる方法である。なお、本発明で用いるアナターゼ型 TiO_2 は、この方法で製造されたものに限定されず、如何なる方法で製造されたものであっても良い。

[0019] フッ酸は、アナターゼ型 TiO_2 をフッ化出来れば良いが、後述するように、混合原料中のフッ化水素の濃度には好ましい範囲が存在する。具体的には、混合原料中のフッ化水素（ HF ）は、 TiO_2 が 1 モルあたり 2 モルを超える量含まれれば良い。混合原料中のフッ化水素量がこの範囲内であれば、 TiOF_2 が十分にフッ化され、酸化フッ化チタンを得ることができる。なお、混合原料中のフッ化水素（ HF ）は、 TiO_2 が 1 モルあたり 2 モル以上であるのが好ましく、10 モル以上であるのがさらに好ましい。この方法で得られた酸化フッ化チタンは粒子状である。負極活物質としての酸化フッ化チタン粒子の粒径は、小さい方が好ましい。負極活物質の粒径が小さいと、充放電時における Li の移動距離が短くて済むため、リチウムイオン二次電池に急速充電可能な特性を付与できる。好ましくは、酸化フッ化チタンは、粒径 $1\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ 程度の微細な粒子状であるのが良い。

[0020] 本発明のリチウムイオン二次電池の負極は、上述した負極活物質を含む。この負極は、集電体と、集電体上に結着された活物質層と、を有する。活物質層は、負極活物質の他に、導電助剤、バインダー樹脂等の負極材料を構成

する既知の材料を含み得る。本発明のリチウムイオン二次電池における負極は、これらの材料に有機溶剤を加えて混合しスラリーにしたものを、ロールコート法、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方法で負極活物質上に塗布し、バインダー樹脂を硬化させることによって作製することができる。

[0021] 集電体としては、箔、板等の形状を採用することが出来るが、目的に応じた形状であれば特に限定されない。集電体として、例えば銅箔やアルミニウム箔等を好適に用いることができる。

[0022] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。導電助剤として、炭素質微粒子であるカーボンブラック（CB）、黒鉛、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF）等を単独でまたは二種以上組み合わせて添加することが出来る。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、一般的には、負極活物質100質量部に対して、20～100質量部程度とすることができる。

[0023] バインダー樹脂は、負極活物質及び導電助剤を集電体に結着するための結着剤として用いられる。バインダー樹脂はなるべく少ない量で負極活物質等を結着させることが求められる。バインダー樹脂の配合量は、負極活物質、導電助剤、及びバインダー樹脂の合計量を100質量%としたときに、0.5～50質量%であるのが好ましい。バインダー樹脂量が0.5質量%未満では電極の成形性が低下し、50質量%を超えると電極のエネルギー密度が低くなる。バインダー樹脂の種類は限定的ではないが、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系ポリマー、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム、ポリイミド等のイミド系ポリマー、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリアクリル酸（PAA）、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸などが例示される。

[0024] 上記した負極を用いる本発明のリチウムイオン二次電池は、特に限定されない公知の正極、電解液、セパレータを用いることが出来る。正極は、リチ

ウムイオン二次電池で使用可能なものであれば良い。正極は、集電体と、集電体上に結着された正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質と、バインダーとを含み、さらには導電助剤を含んでも良い。正極活物質、導電助材およびバインダーは、特に限定はなく、リチウムイオン二次電池で使用可能なものであれば良い。

[0025] 正極活物質としては、金属リチウム、 LiMO_2 （但し、MはNi、Co、Mnからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mがこの群から選ばれる複数を含む場合にはその総和が1である）、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x-y\text{MyO}_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼等、リチウムイオン二次電池の正極用集電体として一般的なものを用いれば良い。導電助剤およびバインダーは、上記の負極で記載したものと同様のものを使用できる。

[0026] 電解液は、特に限定されないが、有機溶媒に電解質であるLi金属塩を溶解させたものを用いるのが好ましい。有機溶媒として、非プロトン性有機溶媒、たと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）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の有機溶媒に可溶なLi金属塩を用いることができる。

[0027] 例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの有機溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等のLi金属塩を $0.5\text{ mol/L} \sim 1.7\text{ mol/L}$ 程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0028] セパレータは、リチウムイオン二次電池に使用されることが出来るものであれば特に限定されない。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用い

ることができる。

[0029] 本発明のリチウムイオン二次電池は、形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。何れの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

[0030] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

実施例

[0031] (実施例1)

＜リチウムイオン二次電池の作製＞

〔アナターゼ型 TiO_2 の合成〕

蒸留水、四塩化チタン、尿素、硫酸アンモニウム、エタノールを4 : 0.99 : 1 : 0.01 : 4 (質量比) で混合した混合物を、水槽中で2時間攪拌した。

[0032] 攪拌後の混合物を120℃で5時間水熱処理した。熱水処理後、固形分を蒸留水で洗浄し、80℃で12時間乾燥して、アナターゼ型 TiO_2 を得た。得られたアナターゼ型 TiO_2 はナノ粒子 (平均粒径約30nm程度) であった。

[0033] 〔酸化フッ化チタンの合成〕

上記の工程で得られた TiO_2 ナノ粒子と、46質量% HF 溶液とを、 $\text{TiO}_2 : \text{HF} = 1 : 10$ (モル比) で混合し、混合原料を得た。この混合原料を80℃で24時間攪拌した。攪拌後の混合原料を減圧下、80℃で加熱した (加熱工程)。この加熱工程は、溶媒 (水) 等の揮発成分が揮発するまで行った。なお加熱工程を80℃以下 (例えば、70℃) で行う場合は加熱時間を長くすればよい。加熱工程により、混合原料中の TiO_2 と HF とが反応し酸化フッ化チタンが生成した。この酸化フッ化チタンは、後述するように TiOF_2 であると考えられる。その後、固形分を蒸留水で洗浄し、80℃で1

2時間乾燥することで、粒子状の酸化フッ化チタンを得た。この粒子状の酸化フッ化チタンもまたナノ粒子（粒径約5 nm～40 nm程度）であった。この工程で得られた酸化フッ化チタンは、実施例の負極活物質である。

[0034] [負極]

上記の工程で得られた実施例の負極活物質80質量部と、導電助剤としてのCB（ティムカル・グラファイト・アンド・カーボン社製、Super P）7.5質量部と、導電助剤としてのグラファイト（KS6）7.5質量部と、バインダーとしてのPAA5質量部とを、混合し、負極合材を調製した。この負極合材を厚さ20 μmのアルミニウム箔表面に厚さ50 μmとなるように塗布し、120℃で8時間乾燥させた。乾燥後、所定の形状に打ち抜いて、10×10 mm角、厚さ70 μmの負極を得た。

[0035] [その他の構成]

対極（正極）には金属リチウム箔（2×2 mm角、厚さ70 μm）を用いた。電解液にはEC（エチレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）＝1：1：1（体積比）の混合溶液にLiBETI（リチウムイミド電解質、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）を1 mol/Lとなる濃度で溶解したものをを用いた。なお、LiBETIは、アルミ箔中のアルミニウムとリチウムとの合金化を防ぐ為に添加した。

[0036] [リチウムイオン二次電池]

上記の正極および負極を用いて、ラミネート角セルを製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン樹脂からなる矩形状シート（40×40 mm角、厚さ30 μm）を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに上記の電解液を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉されたラミネートセルを得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネートセルの外側に延出している。以上の工程で、ラミネートセル（2極ポーチセル）状のリチウムイ

オン二次電池を得た。

[0037] (比較例 1)

実施例で用いたものと同じと TiO_2 を負極活物質として用いたこと以外は、実施例と同様にリチウムイオン二次電池を製作した。

[0038] (比較例 2)

比較例 2 の製造方法は、混合原料中の HF 濃度以外は実施例と同じ方法である。詳しくは、比較例 2 においては、負極活物質である酸化フッ化チタンを合成する際に、実施例と同じ TiO_2 ナノ粒子と、46 質量% HF 溶液とを、 $\text{TiO}_2 : \text{HF} = 1 : 2$ (モル比) で混合し、混合原料を得た。その他の製造方法は実施例と同じである。また、比較例 2 のリチウムイオン二次電池は、負極活物質以外は実施例と同じものである。

[0039] <リチウムイオン二次電池の充放電特性>

上述した実施例および比較例 1～2 のリチウムイオン二次電池について充放電試験を行った。充放電条件は、定電流 (20 mA/g)、電圧範囲 $0.25 - 3.0 \text{ V}$ 、測定温度 30°C であった。「放電」は評価極の活物質が Li を吸蔵する方向、「充電」は評価極の活物質が Li を放出する方向、である。充放電試験の結果を図 1～3 に示す。なお、図 1 は実施例のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を表すグラフである。図 2 は実施例のリチウムイオン二次電池のサイクル特性を表すグラフである。図 3 は比較例 1 のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を表すグラフである。

[0040] 図 1 に示すように、実施例のリチウムイオン二次電池の充放電曲線は、1 サイクル目と 2 サイクル目以降とで大きく異なっている。具体的には、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) は 800 mAh/g 、充電容量 (初期充電容量) は 535 mAh/g であった。2 サイクル目の放電容量および充電容量は約 450 mAh/g であり、3 サイクル目以降もほぼ同じ値であった。また、1 サイクル目に限り、 1.0 V 付近に長いプラトー (高水準安定) が発生した。この結果から、実施例のリチウムイオン二次電池の負極活物質には、初回放電時に何らかの反応が生じていると考えられる。そして、2

サイクル目以降の放電時には容量の大きな変化が見られないことから、この反応はコンバージョン反応を含むと推測される。

[0041] しかしながら、実施例のリチウムイオン二次電池の充放電容量は、2サイクル目以降にも400mAh/g程度と十分に大きかった。したがって、実施例のリチウムイオン二次電池は高容量であるといえる。そして、実施例の負極活物質によると、リチウムイオン二次電池を高容量化できるといえる。

[0042] また、図2に示すように、実施例のリチウムイオン二次電池は、50サイクル後にも容量が殆ど低下せず（約400mAh/g）、サイクル特性にも優れていた。

[0043] これに対して、比較例1のリチウムイオン二次電池の容量は200mAh/g程度であり、比較例2のリチウムイオン二次電池の容量は350mAh/g程度であった。実施例および比較例2のリチウムイオン二次電池の容量は、比較例1のリチウムイオン二次電池の容量に比べて大きい。この結果から、単なるアナターゼ型 TiO_2 を負極活物質として用いるのではなく、アナターゼ型 TiO_2 をフッ化した酸化フッ化チタンを負極活物質として用いることで、リチウムイオン二次電池を高容量化できることがわかる。また、混合原料において、 TiO_2 とフッ化水素（HF）とを1：10（モル比）で含んでいた実施例のリチウムイオン二次電池は、 TiO_2 とフッ化水素（HF）とを1：2（モル比）で含んでいた比較例2のリチウムイオン二次電池に比べて、遙かに高容量である。この結果から、混合原料として、1モルの TiO_2 あたり2モルを超えるフッ化水素（HF）を含むものを用いることで、リチウムイオン二次電池を高容量化できる負極活物質を製造できることがわかる。また、好ましくは、混合原料として、1モルの TiO_2 あたり5モル以上のフッ化水素（HF）を含むものを用いるのが良く、より好ましくは10モル以上のフッ化水素（HF）を含むものを用いるのが良いこともわかる。なお、混合原料中のフッ化水素の量が過小（0.01～2モル）であれば、 TiO_2 が十分にフッ化されず、負極活物質中に酸化フッ化チタンと TiO_2 とが混在した状態となるため、リチウムイオン二次電池を十分に高容量化し難い

と考えられる。

[0044] 〔レート特性評価試験〕

実施例および比較例1のリチウムイオン二次電池のレート特性を測定した。詳しくは、 $1\text{ C} = 400\text{ mA/g}$ としたときに、 0.05 C (20 mA/g)、 0.125 C (50 mA/g)、 0.25 C (100 mA/g)、 0.5 C (200 mA/g)、 1 C (400 mA/g)、 2 C (800 mA/g)、 3 C (1200 mA/g)、 4 C (1600 mA/g)、 6 C (2400 mA/g)、 8 C (3200 mA/g)と変化させ、繰り返し充放電を行った。このときのカットオフ電圧は $0.25\text{ V} \sim 3.0\text{ V}$ であった。温度は 30°C であった。レート特性試験の結果を図4、図5に示す。なお図4は実施例のリチウムイオン二次電池のレート特性を表し、図5は比較例1のリチウムイオン二次電池のレート特性を表す。

[0045] 実施例のリチウムイオン二次電池は、 8 C と C レートが非常に大きい場合にも、 300 mAh/g 程度と高容量であった。この結果から、実施例の負極活物質によるとリチウムイオン二次電池を高速充放電可能にできることがわかる。これに対して、比較例1のリチウムイオン二次電池は、同じ電流密度であっても実施例のリチウムイオン二次電池に比べて多少小さい容量を示した。この結果から、単なる酸化チタンでなく酸化フッ化チタンを負極活物質に用いることで、リチウムイオン二次電池のレート特性を向上させ得ることがわかる。

[0046] <負極活物質の物性>

実施例の負極活物質（酸化フッ化チタン）を、SEM（Scanning Electron Microscope；走査型電子顕微鏡）、TEM（Transmission Electron Microscope；透過型電子顕微鏡）、XRD（X-ray diffraction；X線回折）を用いて分析した。

[0047] 〔SEM分析〕

実施例の負極活物質をSEMにより20000倍で撮像した。このときの

加速電圧は15KVであり、コーティングには白金を用いた。実施例の負極活物質のSEM像を図6に示す。

[0048] 図6に示すように実施例の負極活物質は略角柱状（略立方体状、矩形の板状）の2次粒子と、球状の1次粒子とを含んでいた。このSEM像中の負極活物質を任意に10個抽出し、図6中1 μ mと記載されている長さを基準とし、定規を用いて各負極活物質の粒径を測定した。そして、得られた長さから、負極活物質の平均値を算出した。その結果、実施例の負極活物質の1次粒子の平均粒径は約30nm、2次粒子の平均粒径は1 μ m未満（すなわちナノ粒子）であった。

[0049] [XRD分析]

実施例の負極活物質をXRD分析した。このときのX線回折装置としては、粉末X線回折装置（MAC Science社製、型番：M06XCE）により、CuK α 線を用いてX線回折測定を行なった。測定条件は、電圧：40kV、電流：100mA、スキャン速度：4°/分、サンプリング：0.02°、積算回数：1回、測定範囲：回折角（2 θ ）15°～80°であった。XRDの結果を図7に示す。図7に示すように、回折角（2 θ ）15～80°の範囲では、23.6°、33.5°、53.4°、59.1°、69.5°、および、74.2°付近にピーク位置を有するブロードなピークが確認された。

[0050] なお、実施例において負極活物質の原料として用いたアナターゼ型TiO₂をXRD分析し、その分析結果をJCPDSカード（#21-1272）に参照した結果、このアナターゼ型TiO₂、すなわち、均一沈殿法と水熱法により得られた合成物は、アナターゼ型TiO₂に帰属することが確認された。

[0051] [電池中の負極活物質の構造変化]

<XRD分析>

XRD（ex-situ XRD）により、実施例のリチウムイオン二次電池における初回放電時および初回充電時の負極活物質の構造の変化を分析した。初回放電時のXRDの結果を図8および図9に示す。初回充電時のX

R Dの結果を図10に示す。

[0052] 図8に示すように、実施例のリチウムイオン二次電池を3.0V→1.30V→0.93V→0.92V→0.88V→0.70V→0.35V→0.25Vと徐々に放電し、各段階における負極活物質の構造をXRD分析した。また、図10に示すように、初回放電後の実施例のリチウムイオン二次電池を0.5V→1.15V→1.60V→2.12V→3.0Vと徐々に充電し、各段階における負極活物質の構造をXRD分析した。そして、これらのXRDの分析結果をJCPDSカード(#21-1272; アナターゼ型TiO₂、#08-0117; TiO、#12-0254; Li₂O)に参照することで、各段階で負極活物質に含まれる化合物を同定した。LiTiOF₂に関しては、空間群R3cにより同定した。

[0053] 図8に示すように、放電初期にはLiTiOF₂のピークが確認されたが、このピークは放電後期には消失した。そのかわりに、放電初期には認められなかったTiOのピークが放電中期から後期にかけて現れた。図10に示すように、このLiTiOF₂のピークは、初回充電時には出現しなかった。さらに、図8に示すように、LiTiO₂に帰属する60°付近のピークが放電終期に出現した。図10に示すように、このLiTiO₂のピークは充電時には増大した。

[0054] さらに、図9に要部拡大図を示すように、負極活物質の半値幅は3.0V→0.93V→0.92V→0.25Vと放電が進行するにつれて大きくなった。このため、放電初期においては結晶であった負極活物質は、放電終期においては、少なくとも一部がアモルファス状になっていると推測される。

[0055] <XPS分析>

XPS(ex-situモード、XPS, ULVAC-PHI 5600)により、実施例のリチウムイオン二次電池における初回放電時、初回充電時、2回目放電時および2回目充電時の負極活物質の構造の変化を分析した。具体的には、XPSによる負極状のTi 2pスペクトルを分析した。初回放電時のXPS分析の結果を図11に示す。初回充電時のXPS分析の結果

を図 1 2 に示す。2 回目放電時の X P S の結果を図 1 3 に示す。2 回目充電時の X P S の結果を図 1 4 に示す。

- [0056] 図 1 1 ～ 1 4 に示されるように、X P S 測定の結果からは、初回放電時に TiO_2 の放電反応が進むにつれて Ti の価数は減少するが (Ti 3 価と 2 価) 放電反応が終点に達しても Ti の価数が 0 にはならないことがわかる。充電反応の終点の Ti の価数は、1 サイクル目と 2 サイクル目とで同じ 4 価であった。
- [0057] 上記したように、X R D の結果 (図 8) から、1 サイクル目の放電において、 TiO_2 固有のピークは放電初期～中期 (3.0 V ～ 0.93 V) にかけて減少し、その後に消失 (あるいはほぼ消失) した。これらを勘案すると、リチウム化の初期にはリチウムのインターカレーション反応が進行し、0.93 V 以下の電位におけるプラトーでコンバージョン反応が進行したと推測された。また、同様に X R D の結果から、 LiTiO_2 に帰属する 60° 付近のピークが放電時の 0.35 V から検出され (図 8)、充電時にはこのピークが増大した (図 10)。これらの結果から、 TiO_2 の反応機構は放電初期にインターカレーション反応が進行し、引き続き LiTiO_2 へのコンバージョン反応が起こり、初期充電反応以降では新たに生成した LiTiO_2 がインターカレーション反応を起こすと推測された。
- [0058] この結果をリチウムイオン二次電池の放電曲線に当てはめると、図 1 5 に示すように、放電初期 1 (3 V ～ 1 V 付近、0 ～ 100 mAh/g 付近) において、負極活物質中の Ti および F は、 $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ の状態で存在している。そして、放電中期 2 (1 V 付近、100 ～ 400 mAh/g 付近) においては、 $\text{LiTi}^{\text{III}}\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ の状態であると考えられる。放電後期 3 (1 V 付近、400 ～ 700 mAh/g 付近) においては、 $\text{Ti}^{\text{II}}\text{O} + 2\text{LiF} + 2\text{Li}^+ + \text{e}^-$ の状態であり、反応終期 4 (1 V 未満、700 ～ 800 mAh/g) においては、少なくとも一部が $\text{Ti}^0 + 2\text{LiF} + \text{Li}_2\text{O}$ の状態にあると考えられる。そして、初回充放電以降は、 $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Ti}^{\text{II}}\text{O} + 2\text{LiF} + 2\text{Li}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Ti}^0 + 2\text{LiF} +$

Li_2O の可逆反応が繰り返されると考えられる。つまり、負極活物質である酸化フッ化チタン (TiOF_2) は、初回放電時に不可逆的に反応し、チタン酸化物 (TiO) が生じると考えられる。これは、上記したXRDの結果から裏づけられる。

[0059] なお、酸化フッ化チタン (TiOF_2) には、チタン (Ti) 1モルに対し2モルのフッ素 (F) が含まれている。 Ti および F のモル比は充放電後にも変化しないため、実施例の負極活物質中には、チタン (Ti) 1モルに対し2モルのフッ素 (F) が含まれているといえる。つまり、実施例の負極活物質は、チタン (Ti) 1モルに対し2モルのフッ素 (F) を含むことで、リチウムイオン二次電池に上述した優れた充放電容量を付与し、かつ高速充放電を可能としていると考えられる。なお、チタン (Ti) 1モルに対し1モルを超えるフッ素 (F) が含まれていれば、負極活物質の少なくとも一部が上記の負極活物質として作用しているといえる。つまり、本発明の負極活物質は、チタン (Ti) 1モルに対し1モルを超えるフッ素 (F) が含まれていれば良い。

[0060] [電池中の負極活物質の結晶構造]

実施例の負極活物質を、初回放電時の各段階においてTEM分析した。この分析により初回放電時の各段階における負極活物質の結晶構造を観察した。

[0061] 詳しくは、初回放電時の放電初期A (3 V)、放電中期B (0.93 V)、放電終期C (0.25 V) の各段階における負極活物質を電子回折法により撮像した。また、放電終期Cにおける負極活物質をTEMにより撮像した。さらに、EDXにより放電終期Cにおける負極活物質を元素分析した。電子回折像を図16に示す。より詳しくは、放電初期A (3 V) における負極活物質の電子回折像を図16の上部に示し、放電中期B (0.93 V) における負極活物質の電子回折像を図16の中部に示し、放電終期C (0.25 V) における負極活物質の電子回折像を図16の下部に示す。また、TEM像を図17、18に示し、EDXの結果を図19、20に示す。

[0062] 図16の上部に示すように、放電初期Aにおいて負極活物質には結晶構造が確認される。上述したように、放電初期Aでは負極活物質は $TiOF_2$ 粒子であると考えられる。図16の中部および下部に示すように、初回放電時に放電が進行すると、負極活物質の結晶構造は徐々に崩れると考えられる。そして図17に示すように、放電終期Cにおいては負極活物質の一部がアモルファス状になると考えられる。放電中期において負極活物質には Li が入るため、負極活物質の酸化フッ化チタンは $LiTiOF_2$ 粒子になっていると考えられる。上述したように、放電終期Cにおいては酸化フッ化チタンからフッ素が脱離するため、負極活物質はフッ素(F)を含まずチタン(Ti)を含む酸化物粒子(図17)と、フッ素(F)を含むフッ化リチウム粒子(図18)と、に分離すると考えられる。図17に示すように、酸化物粒子の表面には、アモルファス層が形成され、酸化物粒子の内部は結晶構造を保っている。この酸化物粒子の内部およびアモルファス層は、主として酸化チタン(TiO および/または TiO_2)で構成されていると考えられる。 Li_2O は、この負極活物質の内部に入り込んでいると考えられる。なお、上述したように、フッ化リチウム粒子が生成する反応はコンバージョン反応すなわち不可逆反応であると考えられるため、負極活物質中のフッ化リチウム粒子は充放電に寄与しないと考えられる。

[0063] 図19に示すように、図17の酸化物粒子からは Ti および O のみが検出され、 F は検出されなかった。また、図20に示すように、図18のフッ化リチウム粒子からは、 F のみが検出され、 Ti は検出されなかった。なお、EDXではリチウム(Li)は検出できないが、フッ化リチウム粒には Li が含まれると推測され、完全に充電されない限り酸化物粒子にもまた Li が含まれると考えられる。

[0064] なお、アモルファス層は酸化物粒子の表面の少なくとも一部に形成されていれば良く、酸化物粒子の表面の一部にのみ形成される場合もある。また、本発明の負極活物質においては、全ての酸化物粒子がアモルファス層を持たなくても良い。

[0065] 参考までに、負極活物質中の TiOF_2 は図21に示す結晶構造を持つと考えられる。また、負極活物質中の $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OF}_2$ 、 $\text{LiTi}^{\text{III}}\text{OF}_2$ 、 $\text{Ti}^{\text{II}}\text{O}$ はそれぞれ、図22に示す結晶構造を持つと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] チタン（Ti）と、フッ素（F）と、を含み、
 チタン（Ti）1モルあたりのフッ素（F）の含有量は1モルを超えることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項2] チタン（Ti）1モルあたりのフッ素（F）の含有量は2モル以上である請求項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3] 初回充放電以降に、前記チタン（Ti）を酸化物粒子として含み、前記フッ素（F）をフッ化リチウム粒子として含み、
 少なくとも一部の該酸化物粒子の表面には、アモルファス層が存在する請求項1または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] 初回充放電以降に、酸化チタン（TiO）を含む請求項1または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の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を負極に含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 請求項5に記載のリチウムイオン二次電池を搭載していることを特徴とする車両。
- [請求項7] アナターゼ型TiO₂とフッ酸との混合物を含む混合原料を70℃以上で加熱して酸化フッ化チタンを得る加熱工程を備え、
 該混合原料は、1モルあたりの該アナターゼ型TiO₂につき、2モルを超えるフッ化水素（HF）を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項8] 前記混合原料は、1モルあたりの前記アナターゼ型TiO₂につき、10モル以上のフッ化水素（HF）を含む請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項9] 前記加熱工程は80℃以上でおこなう請求項7または8に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [請求項10] 前記加熱工程前に、前記混合原料を10時間以上攪拌する攪拌工程

を備える請求項 7～9 の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

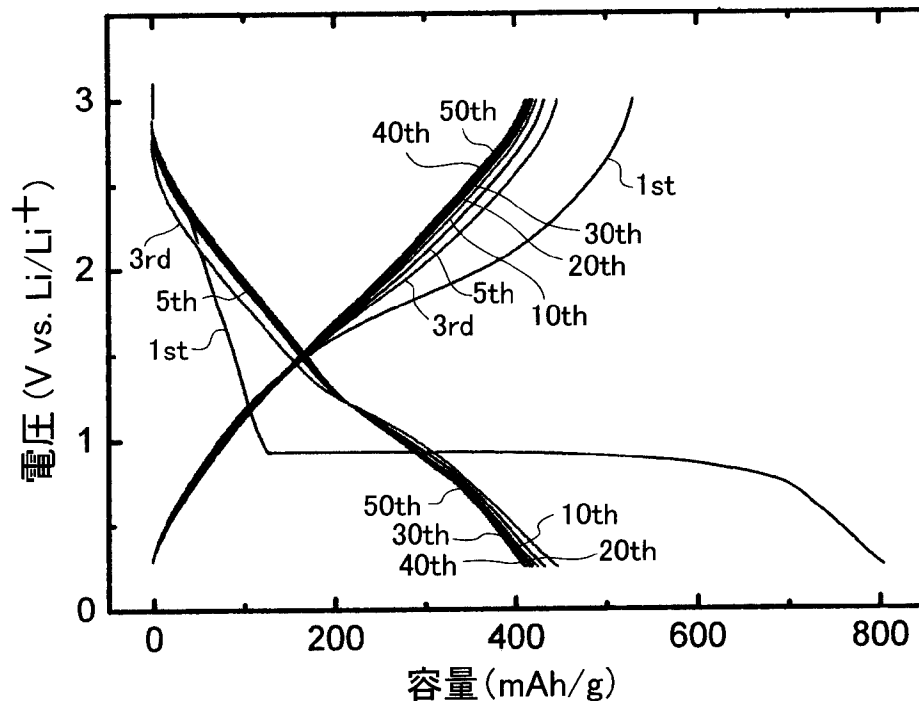
[請求項11] 請求項 7～10 の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法で製造された酸化フッ化チタンを負極活物質として用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項12] 請求項 7～10 の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法で製造され、

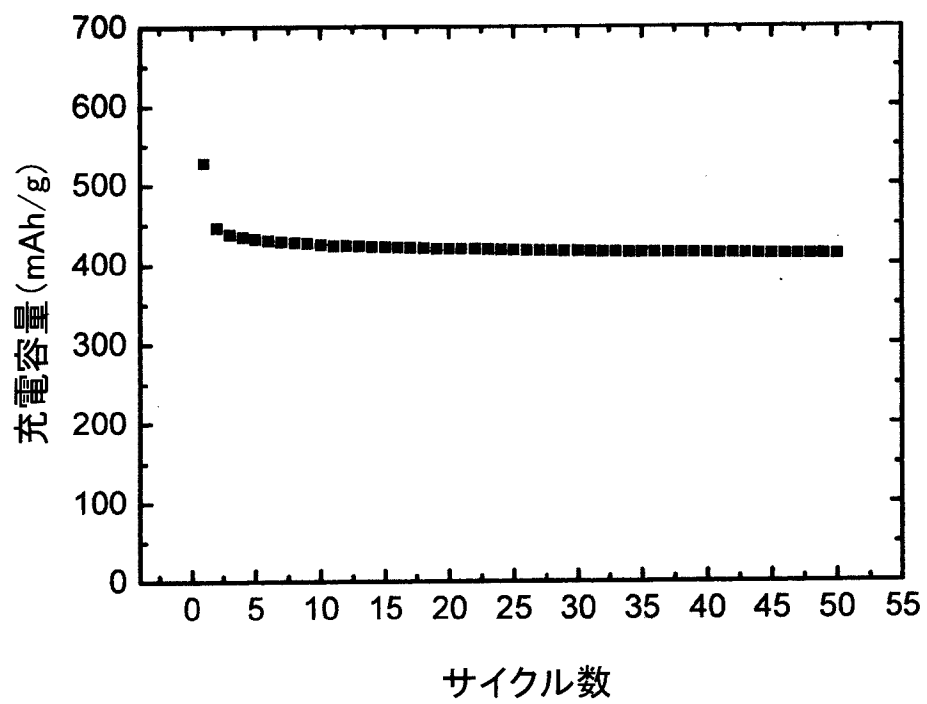
チタン (Ti) と、フッ素 (F) と、を含み、

チタン (Ti) 1 モルあたりのフッ素 (F) の含有量は 1 モルを超えることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

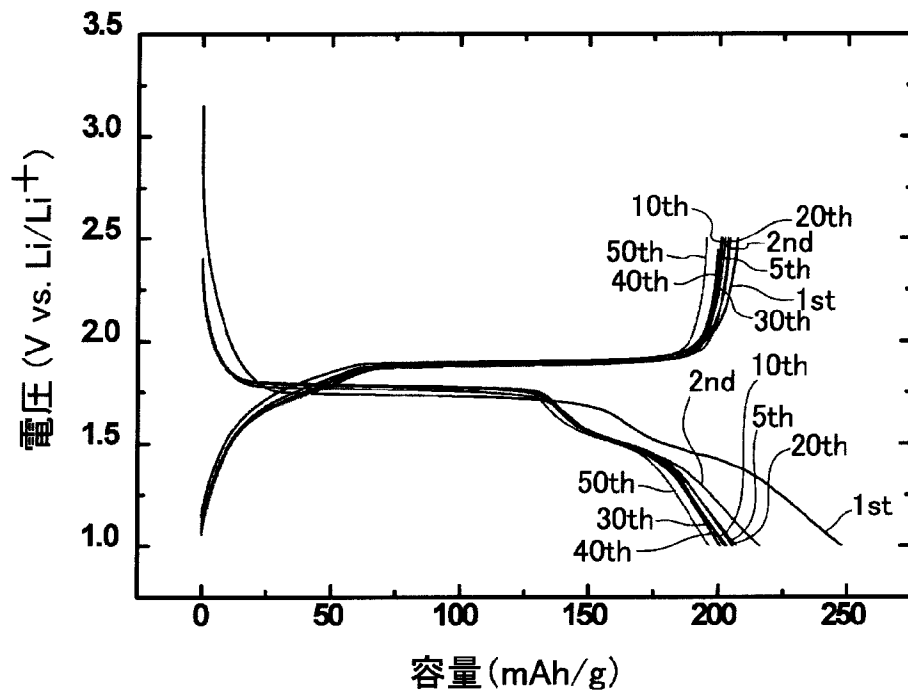
[図1]



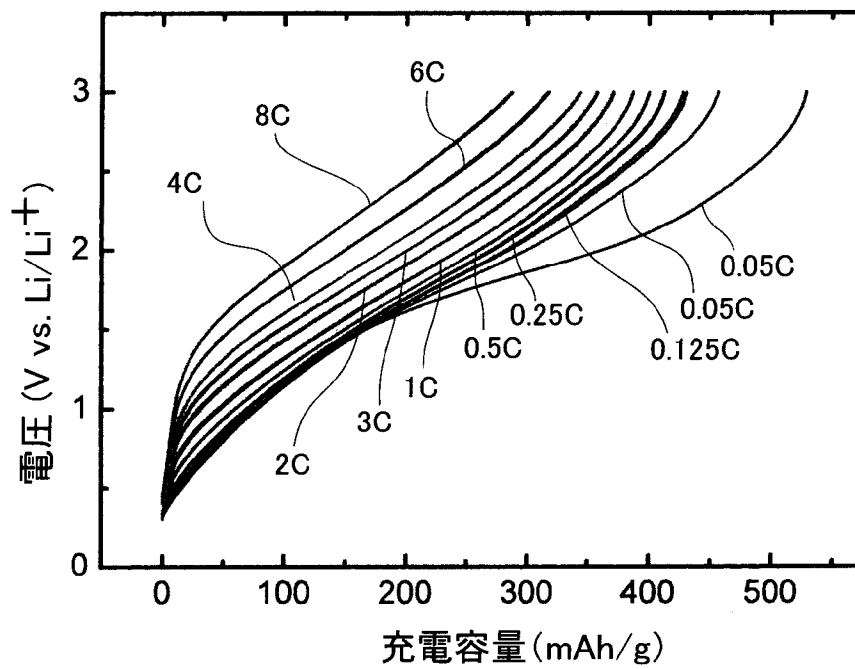
[図2]



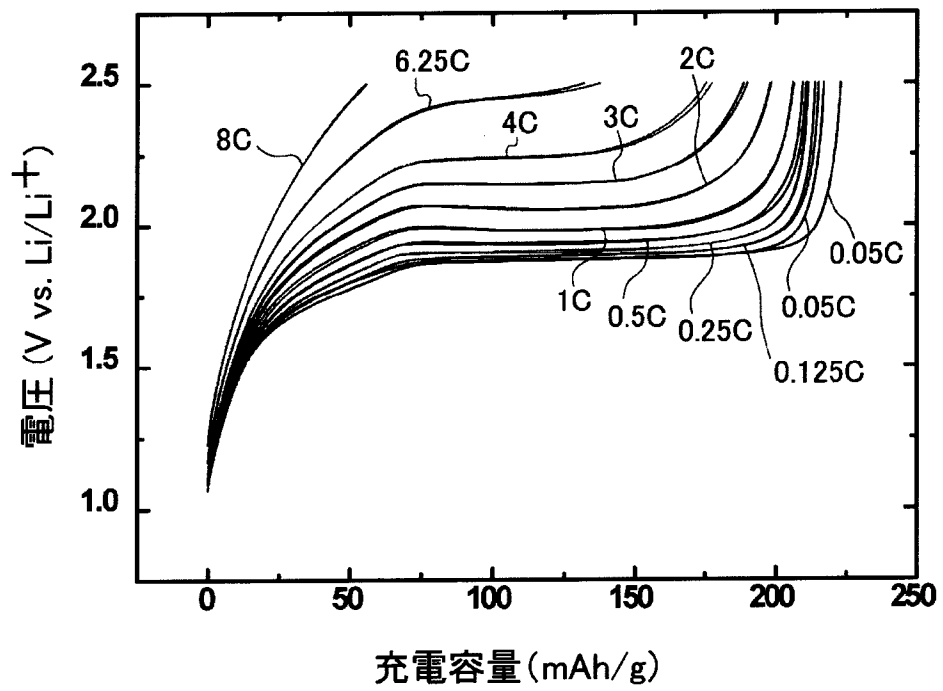
[図3]



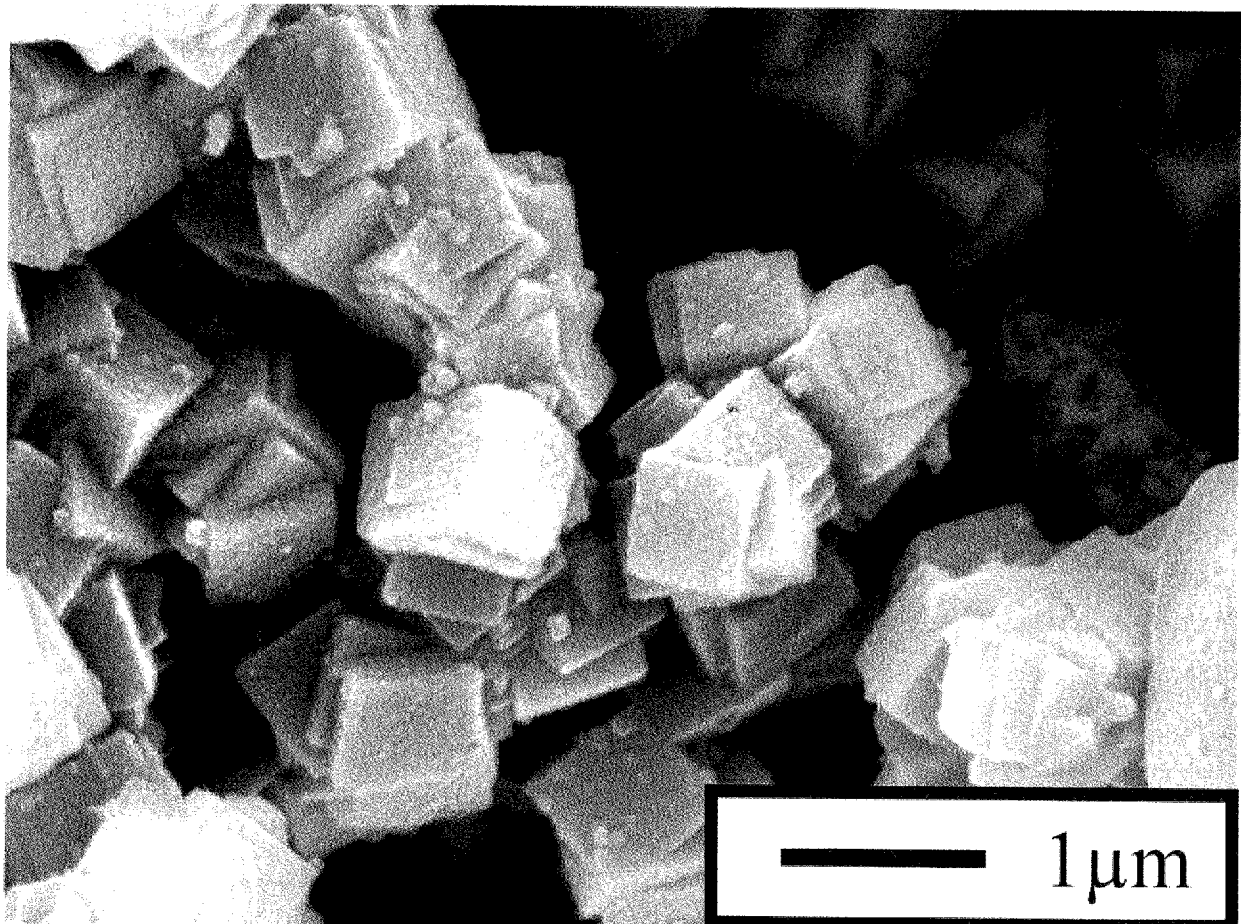
[図4]



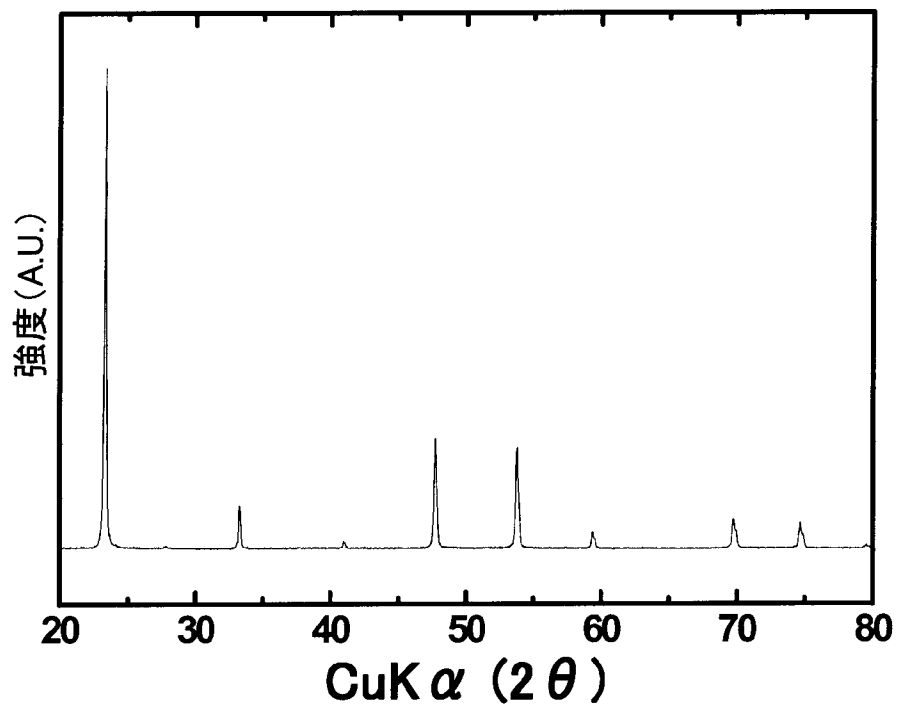
[図5]



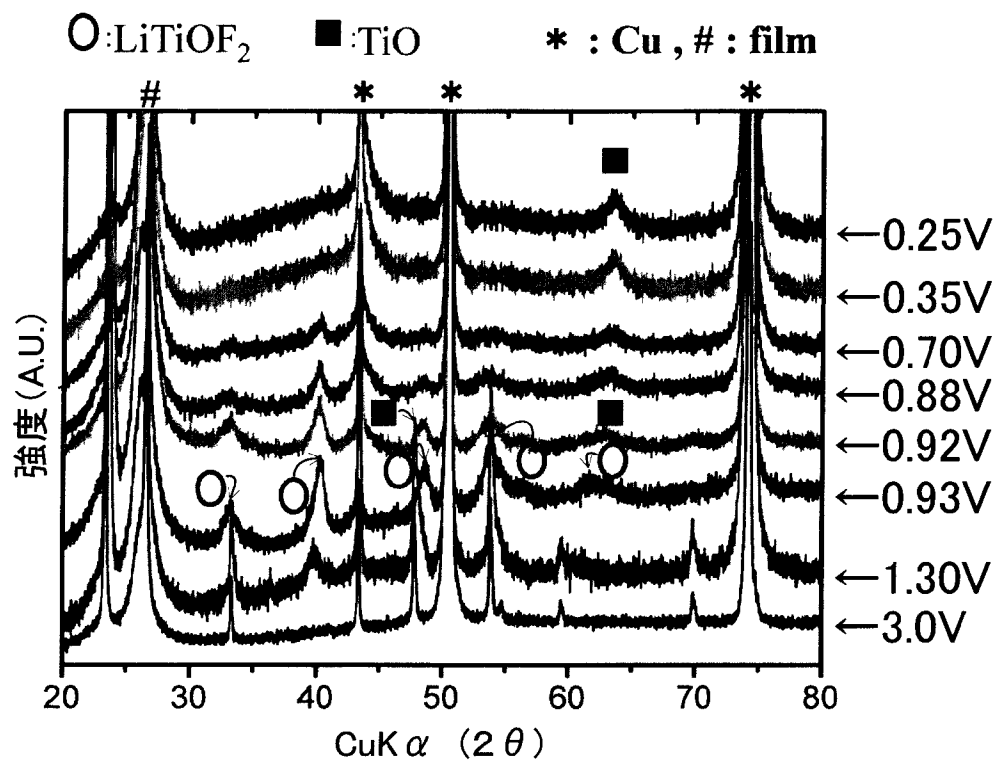
[図6]



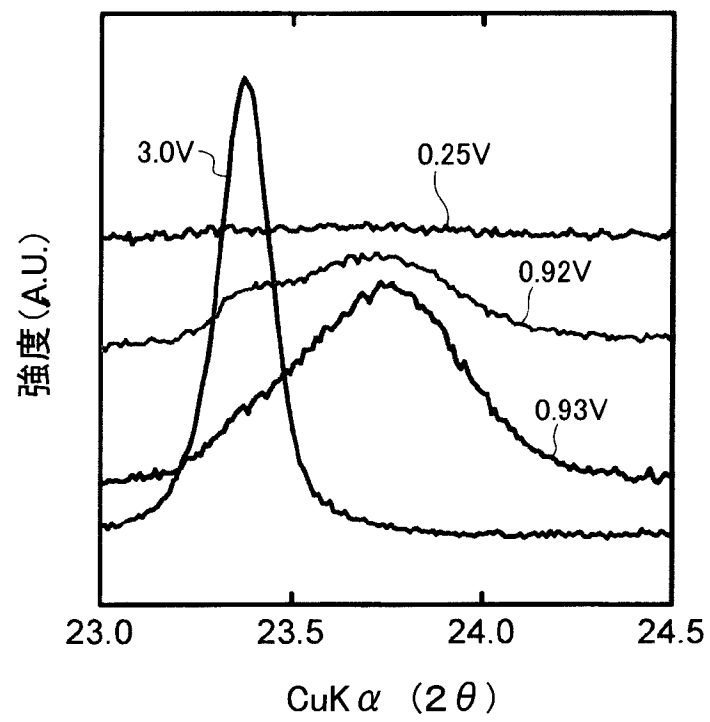
[図7]



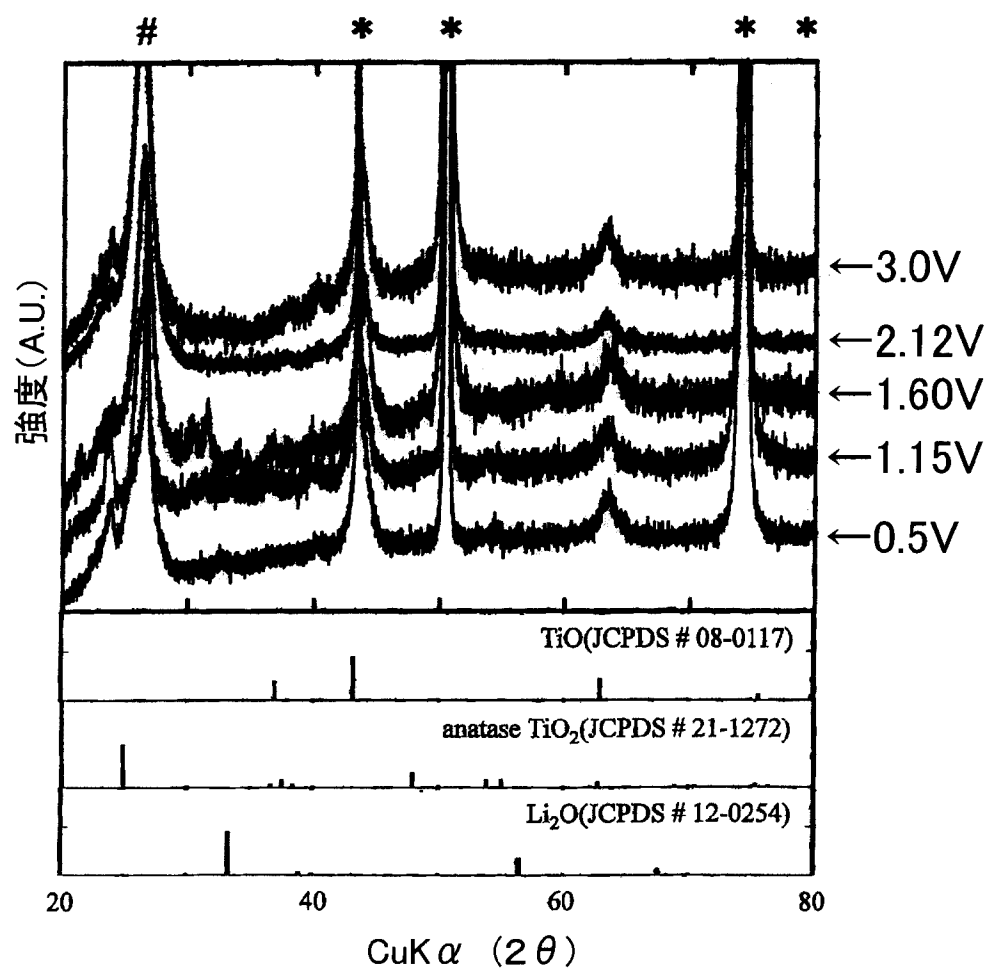
[図8]



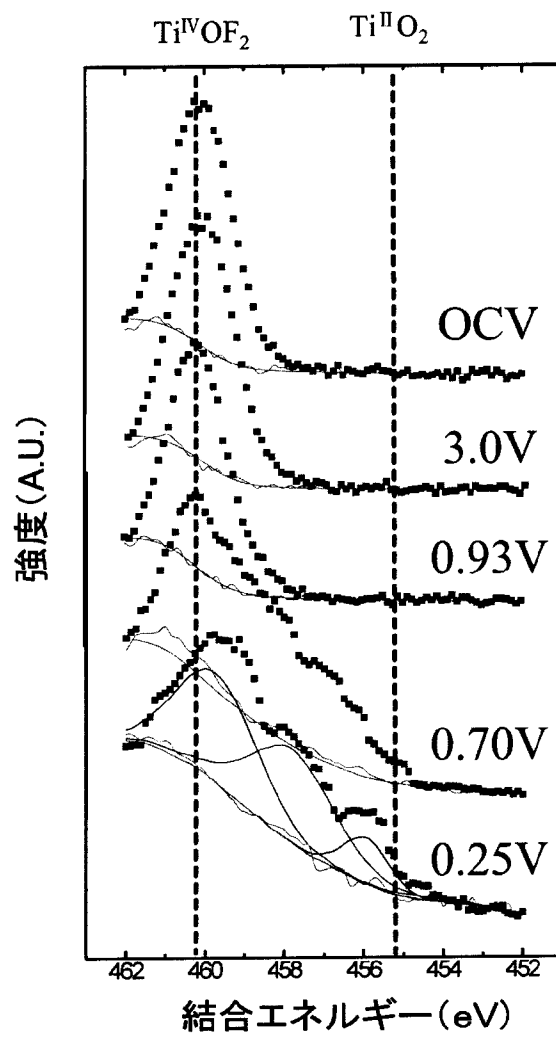
[図9]



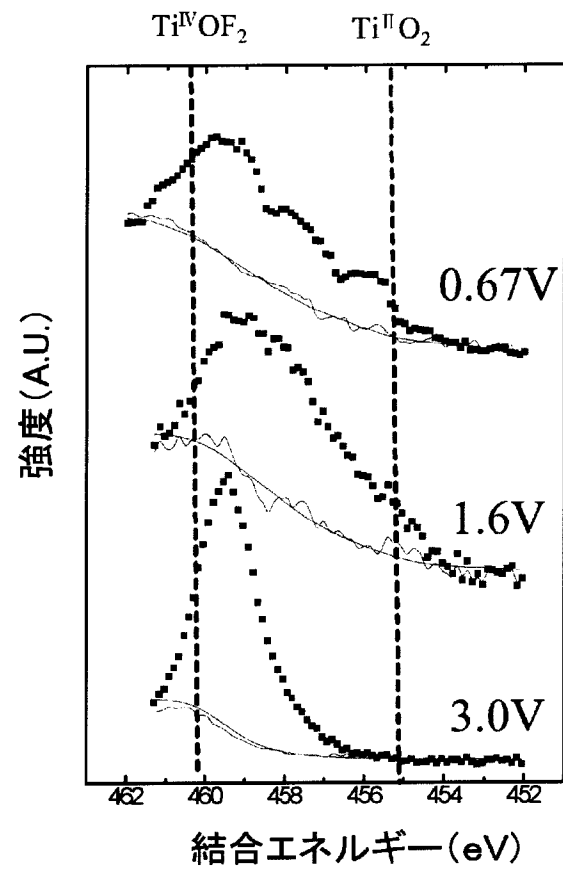
[図10]



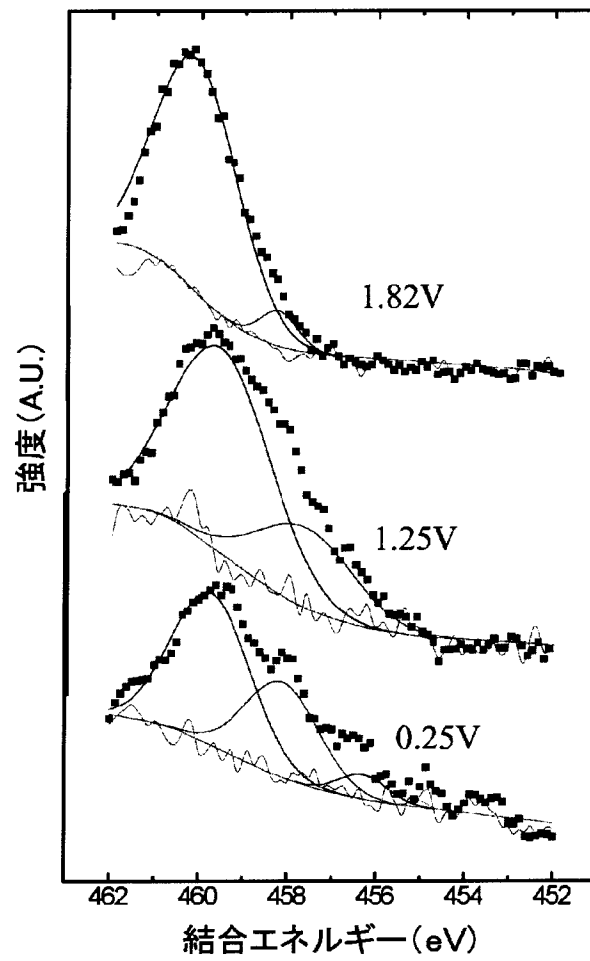
[図11]



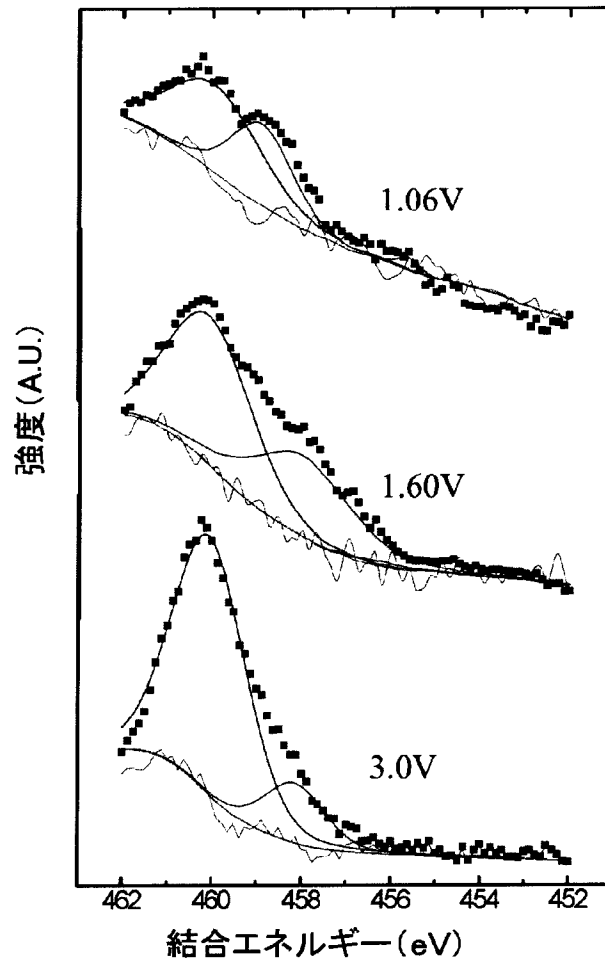
[図12]



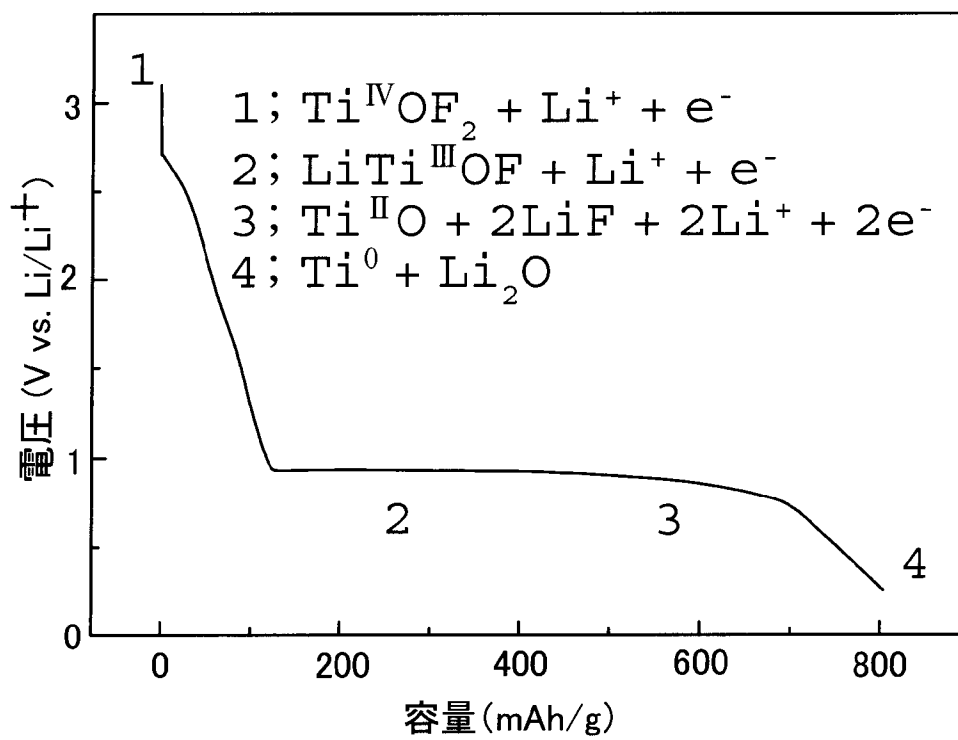
[図13]



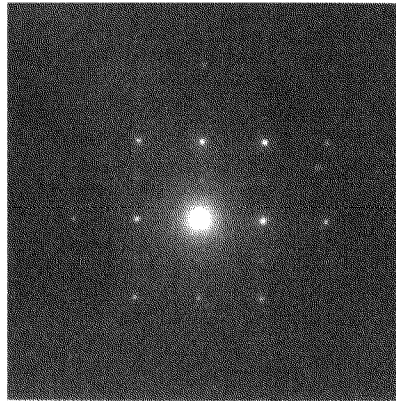
[図14]



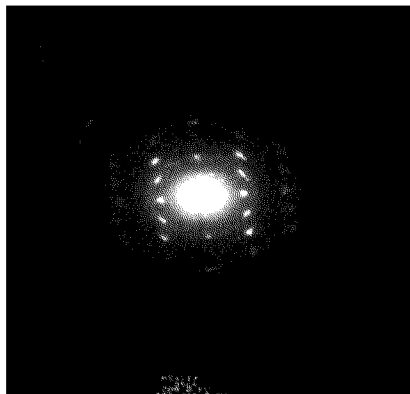
[図15]



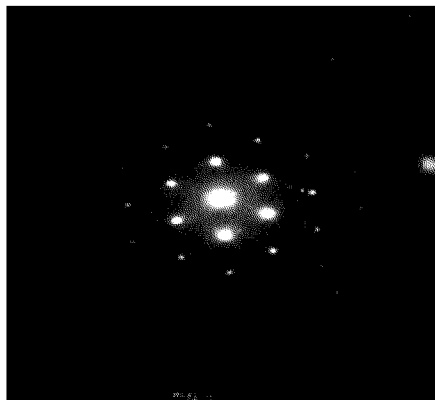
[図16]



Pm3m

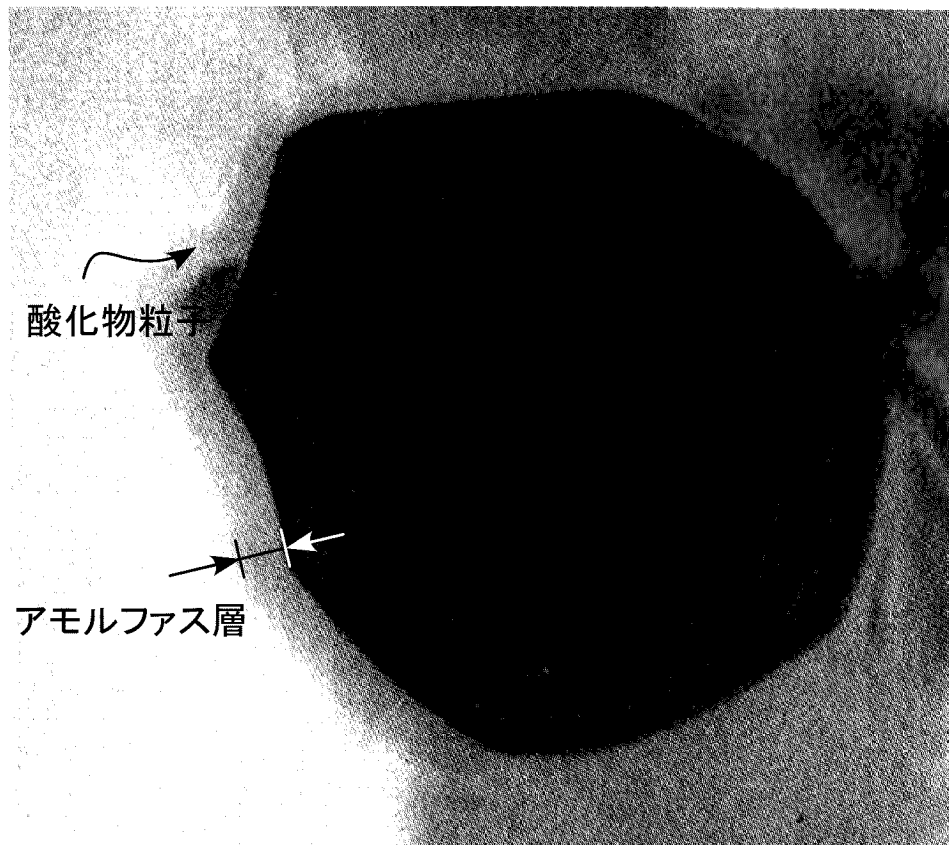


R-3c

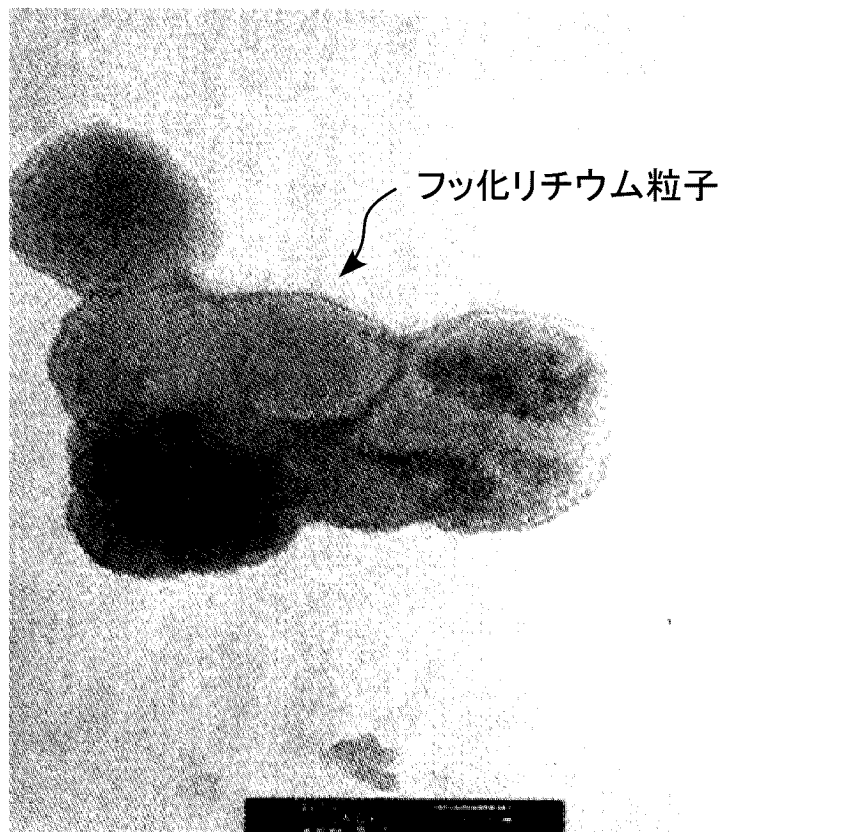


Fm3m

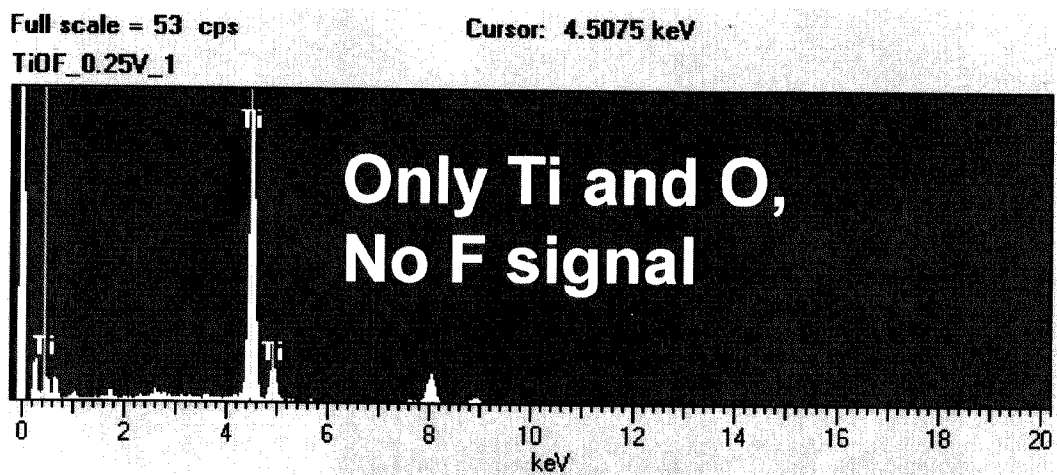
[図17]



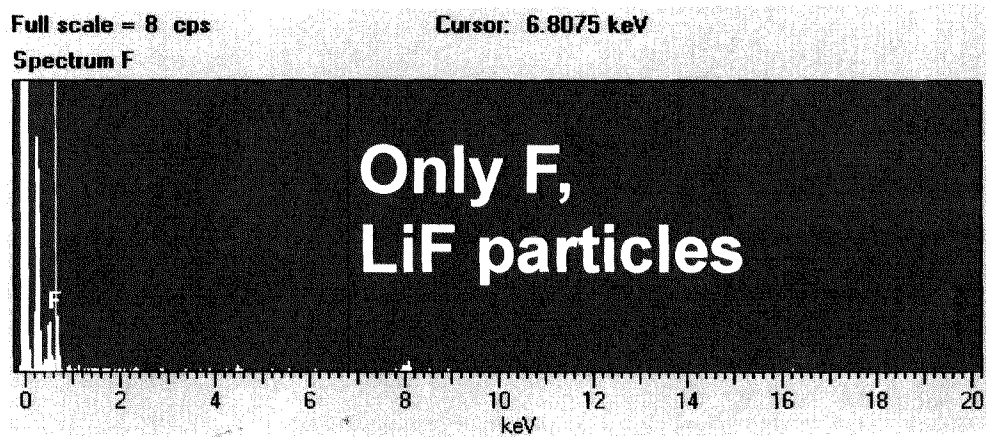
[図18]



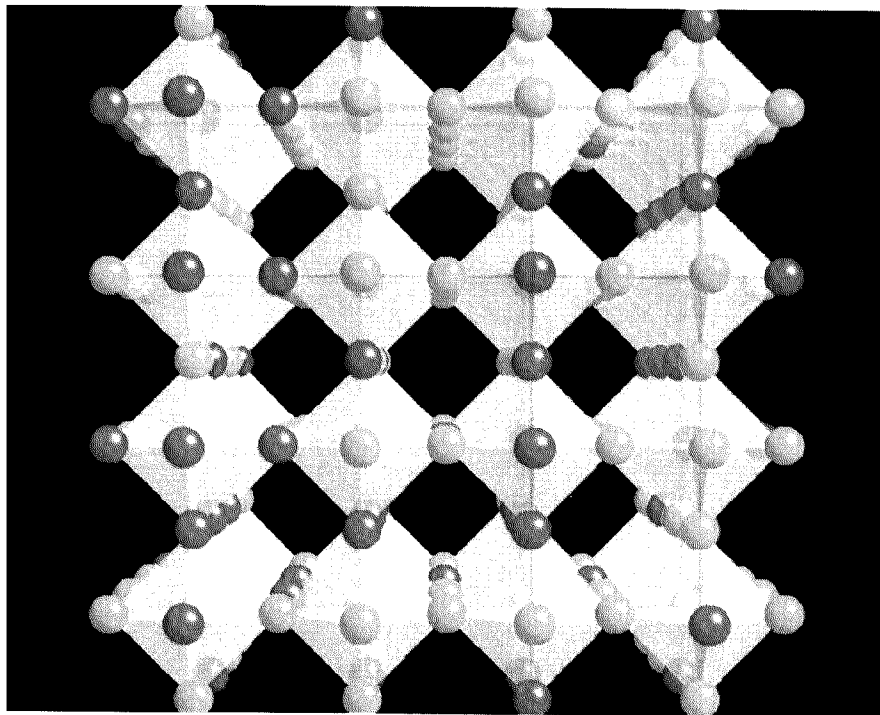
[図19]



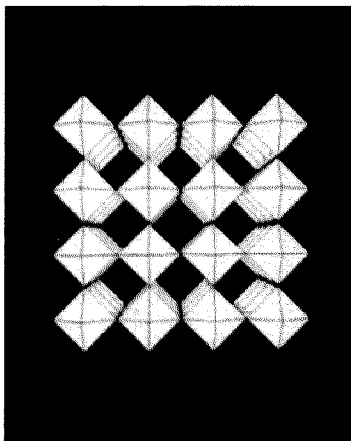
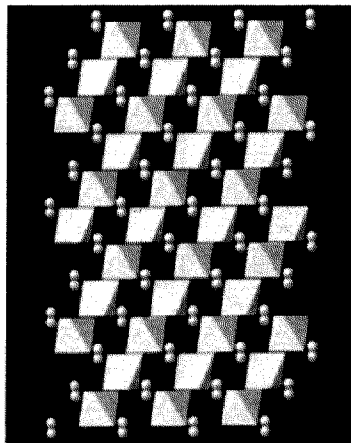
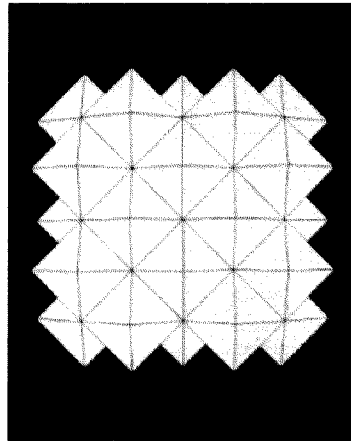
[図20]



[図21]

 TiOF_2

[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, C01G23/00(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, C01G23/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-300205 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 23 October 1992 (23.10.1992), claim 1; examples (Family: none)	1-6 7-12
X A	JP 2005-302601 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims 1 to 10; Best Mode for carrying out the Invention; examples (Family: none)	1, 5, 6 2-4, 7-12
A	JP 2003-187796 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 04 July 2003 (04.07.2003), examples & EP 1321994 A2 & US 2003/0124424 A1	1-12

☒ 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
18 July, 2012 (18.07.12)Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002902

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 2009-64707 A (Panasonic Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims 1 to 4; paragraphs [0023] to [0025]; examples (Family: none)	1-12
P,A	JP 2012-33355 A (Toshiba Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims 1 to 10; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2010-231960 A (Toshiba Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 7; examples; comparative examples (Family: none)	1-12
A	WO 2010/013726 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2009-117259 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 May 2009 (28.05.2009), claims 1 to 8; the entire specification (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002902

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:

After all, the technical feature common to claims 1-6 and claims 7-12 is "a negative electrode active material for lithium ion secondary batteries, which contains titanium and fluorine". This common technical feature, however, cannot be a "special technical feature" since it had been publicly known before the priority date of this international application as disclosed in JP 2005-302601 A.

Consequently, it is obvious that claims 1-12 are lack in unity of invention.

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.:

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01G23/00(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. H01M4/58, C01G23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 4-300205 A (三菱化成株式会社) 1992. 10. 23, 請求項 1、実施例 (ファミリーなし)	1-6 7-12
X A	JP 2005-302601 A (松下電器産業株式会社) 2005. 10. 27, 請求項 1-10、発明を実施するための最良の形態の項及び実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 6 2-4, 7-12
A	JP 2003-187796 A (日亜化学工業株式会社) 2003. 07. 04, 実施例 & EP 1321994 A2 & US 2003/0124424 A1	1-12

☒ 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

18.07.2012

国際調査報告の発送日

31.07.2012

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 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)

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2009-64707 A (パナソニック株式会社) 2009. 03. 26, 請求項 1-4、【0023】－【0025】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2012-33355 A (株式会社東芝) 2012. 02. 16, 請求項 1-10、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-231960 A (株式会社東芝) 2010. 10. 14, 請求項 1-7、実施例及び比較例 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2010/013726 A1 (石原産業株式会社) 2010. 02. 04, 請求項 1-6、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2009-117259 A (三菱化学株式会社) 2009. 05. 28, 請求項 1-8、明細書全体 (ファミリーなし)	1-12

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ころの国際調査機関は認めた。

請求項1-6と請求項7-12は、結局のところ「チタンとフッ素とを含むリチウムイオン二次電池用負極活物質」という点を共通する技術的特徴とするものであるが、当該技術的特徴は、JP 2005-302601 A に記載されているように、本願優先権主張日前において公知であるから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

してみれば、請求項1-12は、発明の単一性が欠如していることは明らかである。

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ため、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ため、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。

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。