

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年11月13日 (3.11.2014)



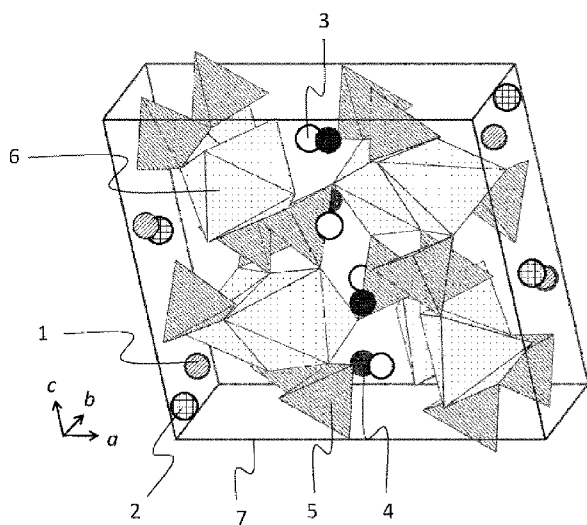
(10) 国際公開番号
WO 2014/181436 A1

- (51) 国際特許分類 : H01M 4/58 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 13/063073
 - (22) 国際出願日 : 2013年5月9日 (09.05.2013)
 - (25) 国際出願の言語 : 日本語
 - (26) 国際公開の言語 : 日本語
 - (71) 出願人 : 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者 : 浅利 裕介 (ASARI Yusuke); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人 : ポレール特許業務法人 (POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1号 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERIES AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称 : 二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池

図 1



(57) Abstract: For the purpose of providing a positive electrode active material for secondary batteries, which has a crystal structure that comprises a pyrophosphate-type P₂O₇ structure having high thermal stability as the basic skeleton, and which has improved discharge capacity, and a secondary battery which uses the positive electrode active material for secondary batteries, a positive electrode active material for secondary batteries of the present invention, which contains Li_{2-x}M_{A0.5}M_{B0.5}P₂O₇ (wherein 0 ≤ x ≤ 2) as a main component, is configured so that M_A and M_B are transition metals, which are specifically (V and Ti), (V and Mn), (V and Fe), (Ni and Mn) or (V and Cu).

(57) 要約 : 熱安定性の高いピロリン酸型 P₂O₇ 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供するために、Li_{2-x}M_{A0.5}M_{B0.5}P₂O₇ (x は 0 ≤ x ≤ 2 の範囲) を主成分とする二次電池用正極活物質において、M_A および M_B は遷移金属であり、その組合せを (V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Ni、Mn)、或いは (V、Cu) とする。



2014/181436 A1

V

明 細 書

発明の名称 : 二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池
技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池などの二次電池（再充電可能電池）用正極活物質およびそれを用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属、あるいはこれらの合金、化合物などを負極活物質とする非水電解質二次電池は、負極金属イオンを正極活物質へインサーションもしくはインターカレーションする事により、その電気容量と充電可逆性を確保している。正極活物質および負極活物質をホストと呼び、ホストに対してインサーションまたはインターカレーションする可動金属イオンをゲストと呼ぶ。このようなホスト・ゲスト型の非水電解質二次電池の代表例がリチウムイオン二次電池である。

[0003] リチウムイオン二次電池は、従来型の二次電池に比べてエネルギー密度が高く、電池の安全性を確保する事が重要である。特に、正極活物質の熱安定性は、リチウムイオン二次電池における安全性を決定する要因のひとつである。加熱、圧壊、短絡などの外的要因により温度が上昇し、正極活物質の熱分解温度を超えると、発熱あるいは酸素放出が起きる。放出された酸素は、可燃性の有機電解質あるいは負極活物質と反応し、電池の安全性が損なわれる虞がある。

[0004] 熱安定性の問題は特に充電状態において顕著となる。充電状態では、リチウムイオンは負極活物質に蓄積されており、正極活物質は脱リチウム化されている。脱リチウム化された正極活物質は化学的にエネルギーの高い状態であり、熱分解温度はリチウム化された状態より低い。このため、正極活物質は高温保存時に劣化しやすく、また温度上昇に伴って熱分解する可能性がある。

[0005] 金属酸化物型の正極活物質である層状岩塩型 $LiMO_2$ (ただしMは遷移金属) においては、例えば $LiCoO_2$ においては過充電状態において構造の不安定性が増加するために熱分解温度が下降し、具体的には 200°C 以上の温度において熱分解反応が発生し、自己発熱する事により安定な構造へ相転移する事により、酸素が放出される可能性がある。また、スピネル型金属酸化物 $LiM\eta_2O_4$ においては、高温保存時にマンガンが電解液中に溶出し、溶出したマンガンがセパレータの目詰まりをおこしたり、負極上に被膜を形成したりして電池抵抗の上昇を招き、電池容量が減少する虞がある (特許文献1を参照)。以上のような正極群を用いたリチウムイオン二次電池では、信頼性および安全性の確保のため、保護回路によって過充電を防止する必要がある。このような保護回路および機械的諸機構は、現在の電池パックの相当体積を占めている。

[0006] オリビン型化合物 $LiFePO_4$ は熱安定性が高い事が知られている。 $LiFePO_4$ の充電相である $FePO_4$ (Heterosite) は加熱に対して極めて安定であり、 620°C 以上に加熱しても、熱力学的により安定であるQuartz相に相転移するだけであり、酸素を放出しない。このように高い熱安定性を示す理由は、オリビン型化合物がリン酸骨格を有しているためである。リン酸型構造においてはリン (P) と酸素 (O) が強固な共有結合で結ばれている。すなわち、酸素はリンによって固定化されており、発熱による酸素放出が起こりづらく、熱に対する安定性が高い。

[0007] 従って、リンと酸素との共有結合は、正極活物質の熱安定性を確保するために有効である。リン酸型構造 (P_xO_y) を含有する正極活物質をポリアニオン正極群という。ポリアニオン正極活物質としては、オリビン酸化合物 $LiMP_4O_4$ (例えば、非特許文献1を参照)、ピロリン酸化合物 $Li_2MP_2O_7$ (例えば、特許文献2および非特許文献2を参照) などが提案されている。

[0008] 上記リン酸型正極活物質に関する詳細を以下に説明する。オリビン酸化合物 $LiMP_4O_4$ は、ポリアニオン (化学式 $(XO_4)_{y-}$) で表される一連の正極活物質群の一部として知られる。オリビン酸化合物は $X = P$ (リン) であ

る。化学組成式 $LiMP_2O_7$ に対して、 $M = Fe, Mn, Co, Ni$ 等が用いられる。中でもオリビン型含リチウムリン酸鉄 ($Li_xFeP_2O_7$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、以下オリビン Fe) は、化学組成式あたりリチウムが 1 原子を含んでおり理論電気容量は 160 mA h/g である。実験でもその理論電気容量のほぼ全てを利用することができる (非特許文献 1 を参照)。

[0009] ピロリン酸化合物 $Li_2MP_2O_7$ (非特許文献 2 を参照) は M として Fe, Mn, Co 等を用いた正極活物質である。 $M = Mn$ で合成されたが、充放電はほとんどできないことが知られている (非特許文献 3 を参照)。初めての充放電は、 $M = Fe$ で測定された (非特許文献 2 を参照)。 $M = Fe$ は $M = Mn$ よりも充放電特性が良く、電気容量の実験値は $80 \sim 110 \text{ mA h/g}$ に達する (非特許文献 2 および 4 を参照)。しかしながら、この値は 1 電子反応に相当する容量であって、化学組成式 $Li_2MP_2O_7$ におけるリチウムイオン 1 つしか利用できていない事を意味する。ピロリン酸化合物が全てのリチウムイオンを充放電に利用できた場合の電気容量を理論電気容量と言い、それは 220 mA h/g である。

[001 0] 以上から、電気容量についてまとめると以下の通りである。オリビン型正極の理論電気容量は 160 mA h/g であって実験でもその容量を利用する事が可能である。一方、ピロリン酸型正極の理論電気容量は 220 mA h/g であるが、実験ではその半分の 110 mA h/g しか利用する事ができていない。電気容量が大きいほど、リチウムイオン電池の小型化・軽量化が可能になるため、もしピロリン酸型正極の容量を最大限に引き出す事ができれば、オリビン型正極を上回る正極活物質となり得る。

[001 1] まず、高容量を実現するための電気化学反応について、オリビン型正極活物質 $LiFeP_2O_7$ を例にして説明する。オリビン型 $LiFeP_2O_7$ に対して電圧を印加することにより、脱リチウム化反応させると、 FeP_2O_7 が形成される。電気的中性原理により、このようなリチウムの脱離反応を通して、系は全イオン種の形式電荷の総和がゼロである状態を保持する必要がある。各イオンの形式電荷を考える。リチウムはイオン化しており形式電荷は 1 価の

陽イオンである。リン酸基 P O_4 は3価の陰イオンである。従って L i F e P O_4 における F e は2価の陽イオンである。一方、脱リチウム化された状態である F e P O_4 における F e は3価の陽イオンである。すなわち脱リチウム化によって F e イオンが2価の陽イオンから3価の陽イオンへ状態が遷移している事が分かる。このようにリチウム脱離に伴う電気的中性原理を保持するために価数を変えるイオンを酸化還元中心と言い、リチウム電池における電荷補償機構となっている。

[001 2] 次に、ピロリン酸型正極活物質 $\text{L i}_2\text{F e P}_2\text{O}_7$ を脱リチウム化した場合に関する電気化学反応を説明する。本活物質においてリチウムはイオン化しており形式電荷1価の陽イオンとなっている。 P_2O_7 基は4価の陰イオンである。従って F e は2価の陽イオンであり、オリビン型正極活物質における F e と等しい形式価数を持つ。この状態から1モルのリチウムを脱離させると、化学式 $\text{L i F e P}_2\text{O}_7$ で表される状態となる。 $\text{L i F e P}_2\text{O}_7$ においてはリチウム脱離のため F e が3価の陽イオンとなっている。この電気化学反応はオリビン型正極活物質における F e の価数変化と同等であり、ピロリン酸型正極活物質が1電子反応をしている事を裏付ける。非特許文献2では $\text{L i F e P}_2\text{O}_7$ における F e イオンのメスバウアスペクトルを解析する事により、 F e が3価である事を実験的に観測している。

[001 3] 次に、もしも $\text{L i F e P}_2\text{O}_7$ からリチウムをさらに1モル脱離させる事ができた場合の電気化学反応について説明する。このリチウム脱離により、正極活物質の化学式は $\text{F e P}_2\text{O}_7$ となる。 P_2O_7 基は4価の陰イオンであるから、電気的中性原理により、この状態における F e の価数は4価の陽イオンである事が分かる。しかしながら F e は4価の陽イオンにはなりづらい事が知られている。 F e^{4+} が出現する物質で現在知られているものは、生体酵素であるペルオキシダーゼ、水酸化酵素であるシトクロム、鉄オキソポリフィリン錯体、固体ではペロプスカイト型の金属酸化物 (S r F e O_3 、または C a F e O_3) であり、極めて限定されている。このため F e における4価の状態は異常原子価と呼ばれており、簡単には出現しない。実際に、ピロリン酸型

正極活物質からの1モル以上のリチウム脱離はこれまで確認されていない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1 :特開2010_232001号公報

特許文献2 :特表2006—523930号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1 :J. Electrochem. Soc. 148, A224 (2001)

非特許文献2 :J. Am. Chem. Soc. 132, 13596 (2010)

非特許文献3 :J. Solid—State Chem. 181, 3110 (2008)

非特許文献4 :Chem. Mater. 23, 293 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明者等は、上記状況を踏まえた上で、課題はあるものの熱安定性に優れた正極活物質としては、リン酸型構造 (P_xO_y) を含有するポリアニオン正極群が最適であると考え、特に未だ放電容量の改善が見込まれるピロリン酸化合物 $Li_2MP_2O_7$ においてMを4価にする方法について検討した。

[0017] この問題に対して、Feを他の元素に置換することで2モルのリチウム脱離を試みることが考えられる。例えば、非特許文献4には、FeをMnに置き換えた事例が開示されている。Mnは多価をとるイオンであることが知られている。具体的には、オリビン型正極活物質 $LiMnPO_4$ においては2価の陽イオンの状態であり、スピネル構造 Mn_3O_4 においては3価の陽イオンの状態であり、二酸化マンガン MnO_2 においては4価の陽イオンの状態となっている。従ってMnはリチウム脱離において酸化還元中心となり、2価から4価までの電気化学反応を担うと期待される。しかしながら、非特許文献

4 においては実験の結果 Mn は全く酸化されず、リチウムはほとんど脱離されない結果となっている。このように Mn が酸化還元中心として働かない理由は分かっていない。

[001 8] もし遷移金属元素が 2 価から 4 価までの価数変化をすることが可能であれば、充放電容量の大容量化が実現できると考えられる。その酸化還元中心として低価格な遷移金属元素を利用できれば、価格競争力が高い正極材料となりうる。ピロリン酸型正極活物質は、オリビン型正極材料に比べて大きい粒径 ($1 \mu\text{m}$) の粒子を用いて充放電が可能である。すなわち、微粒子化の加工プロセスを省略でき、表面修飾処理の制約が大幅に緩和され、電池のコスト低下、行程管理の容易化、性能障害要因の排除につながる。またオリビン正極活物質で必須であった黒鉛等の導電性材料による表面修飾処理が不要であるため、同様にコスト低下、行程容易化に加え、電極結着加工の容易性等の多くの利点がある。以上から、1 モル以上のリチウムが脱離可能なピロリン酸型正極活物質を実用化することの意義は大きいと言える。

[001 9] 本発明者等による以上の検討結果から、安全性および電気容量への要求を満足する正極活物質の条件としては、(1) 潜在的に電気容量が大きいピロリン酸型結晶構造を持つ正極活物質であること、(2) 熱安定性の高いリン酸に基づく骨格を持つこと、(3) 1 モル以上のリチウムが脱離可能であることである。しかしながら、これらの特徴を持つピロリン酸型正極活物質はまだ実現されていない。

[0020] 本発明は、ピロリン酸型正極活物質における放電容量向上のために提案されたものであり、その目的は、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた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

[0021] 上記目的を達成するための一実施形態として、化学組成式が $\text{Li}_{2-x}\text{M}_A\text{O} \cdot 5\text{M}_B\text{O} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_7$ であって、 M_A および M_B はそれぞれ遷移金属元素であり、その組合せが (V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Ni、Mn)、

或いは (V、Cu) であり、 x は $0 \leq x \leq 2$ の範囲にある化合物を主成分とすることを特徴とする二次電池用正極活物質とする。

[0022] また、上記二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池とする。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、熱安定性が高く放電容量を向上可能な二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] ピロリン酸型 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 結晶構造を示す図である。

[図2] ピロリン酸型 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 結晶構造における遷移金属サイトとそれらに配位する酸素原子が作る幾何学構造を示す図である。

[図3] ピロリン酸型 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 結晶構造におけるC層リチウムイオン拡散ネットワークを示す図である。

[図4] ピロリン酸型 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 結晶構造における孤立電子対付き酸素の存在を示した図である。

[図5] 実施の形態の例であるコイン型電池構造の断面図である。

[図6] 第一原理計算により評価した混合型ピロリン酸型正極活物質の安定化エネルギーの表である。

[図7] 遷移金属元素の価数変化を評価した結果を示す表である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明者は、上記の目的を達成するために、ピロリン酸型正極活物質の充放電反応に伴うリチウム脱離構造および酸化還元中心の価数変化について検討を重ねた結果、二種類の遷移金属を用いて化合物を構成することにより1モル以上のリチウム脱離が可能であることを見出した。例えば、遷移金属元素Mの1モルを二種類の元素 M_A の0.5モルおよび M_B の0.5モルとの組み合わせにより置換する。本発明はこの新たな知見に基づいて生まれたものであり、高い安全性を持つピロリン酸型結晶構造を有し、かつ、電気容量が110 mA h/gより高いリチウムイオン二次電池用の正極活物質を提供

することができる。以下に充放電容量向上に至る正極活物質設計の詳細を説明する。

[0026] まずピロリン酸型正極活物質の結晶構造を図1に示す。結晶構造はbc面に沿ったリチウム層および遷移金属層の交互積層構造からなる。遷移金属Mは周囲に酸素原子が配位して MO_x 多面体構造をとる。図1における点描された多面体6が MO_x 構造である。符号1はLi1サイト、符号2はLi2サイト、符号3はLi3サイト、符号4はLi4サイト、符号5はリン酸多面体、符号7は単位胞を示す。 MO_x 多面体構造は、 MO_6 と MO_5 の2種類が存在する。その詳しい構造を図2に示す。多面体の中心に遷移金属元素M(21、22)が位置しており、その周囲を酸素23が配位する。6つの酸素23が配位した金属サイトをM1とし、5つの酸素が配位した金属サイトをM2とする。6配位の多面体 $M1O_6$ と5配位の多面体 $M2O_5$ は、辺共有結合してクラスタを形成する。符号24は遷移金属と酸素の化学結合を示す。図4に示すように、 MO_6 と MO_5 が結合した多面体クラスタの間にはリン酸構造 P_2O_7 が配置されており、クラスタ同士が接合されている。このため遷移金属層は充放電の際に層状構造を維持することができる。符号41は孤立電子対付酸素イオン、符号42は酸素イオン、符号43はリン酸多面体、符号44は酸化鉄多面体(遷移金属酸化物多面体)を示す。リチウムは図3に示すように2次元的ネットワーク構造を形成しており、充放電の際にこのネットワークを通じて活物質から脱離および挿入する事が可能である。符号31はLi3サイト、符号32はLi4サイト、符号33は単位胞を示す。

[0027] 次に、 MO_x 多面体構造について説明する。一般に遷移金属の酸化物では酸素が6配位した MO_6 構造をとる場合が多い。例えば、岩塩型の酸化物構造では遷移金属は酸素が6配位した八面体構造をとる。その構造はピロリン酸型正極活物質における6配位構造と類似しているが、ピロリン酸型正極活物質ではより対称性が低く、遷移金属と酸素の結合長にばらつきがある。従って6配位構造として同じトポロジーを持っていても、遷移金属の安定性は異なると考えられる。 MO_5 多面体構造については、遷移金属の酸化物で5配位を

とる場合は少ないが、 α 相 V_2O_5 においては5配位の MO_5 構造をとることが知られている。よって遷移金属の種類によって安定な配位数・安定な配位状態は一般に一意ではない。ピロリン酸型正極活物質 $Li_2MP_2O_7$ では、異なる配位数を持つ遷移金属サイトM1およびM2に対して同一の遷移金属元素Mを割り当てることで結晶を構成しているため、ふたつのサイトにおけるMの安定性は異なり、価数変化のし易さも異なると考えられる。すなわち、局所構造の違いにより価数変化し難い遷移金属サイトと遷移金属種の組み合わせがあると考えられる。

[0028] 酸化還元中心の価数変化に伴い、酸化還元中心となる遷移金属元素のイオン半径が増減するため、それに伴い遷移金属と酸素イオンとの結合距離が増減し、多面体の構造が変化する。一方、二種類の多面体 MO_6 と MO_5 は辺共有結合をしており、多面体の形状は互いの幾何学構造に強く束縛されている。このように束縛の強い多面体構造を持つ場合、価数変化に伴って構造変化が十分追従できないと考えられる。すなわち、本発明者等は、このように束縛が強い局所構造では、 MO_x 多面体が十分な構造緩和をすることが難しく、その結果、リチウム脱離に対して価数変化ができないと考えた。

[0029] そこで本発明者等は、2種類存在する遷移金属サイト、すなわちM1およびM2に対して、それぞれの配位構造と最も良く適合し、所望の酸化還元が可能となる元素が存在すると考えた。そこで、まず、(M1、M2)の遷移金属サイトに対して、遷移金属元素を適用した結晶構造を計算機シミュレーションにより探索した。具体的には、遷移金属としてTi、V、Mn、Fe、Ni、Cuの6種類を考え、それらを総当たりで(M1、M2)サイトに当てはめて、結晶構造の安定性を高精度な第一原理密度汎関数法を用いることにより理論予測した。遷移金属として以上の6種類を選んだ理由は、リチウムイオン電池の正極材料として用いる際に重量エネルギー密度で不利にならないために、Y以降の重い遷移金属元素を避け、第4周期の遷移金属、すなわちScからZnのうちで、4価にならないScを除き、環境負荷対応コストが予想されるCrを除き、価格競争力で劣るCoを除き、安定元素で酸化

還元が見込めないZnを除いたためである。

[0030] 以上のように (M 1、M 2) にそれぞれ遷移金属元素M_A、M_Bを当てはめて作成した化学式Li₂M_{A0.5}M_{B0.5}P₂O₇の結晶構造を理論予測し、その結果得られた全工エネルギーをE_{AB}とする。また、(M 1、M 2) に対して単一種類の遷移金属元素M_Aのみを適用して作成した化学式Li₂M_AP₂O₇の結晶構造を理論予測し、その結果得られた全工エネルギーをE_Aとする。また、(M 1、M 2) に対して単一種類の遷移金属元素M_Bのみを適用して作成した化学式Li₂M_BP₂O₇の結晶構造を理論予測し、その結果得られた全工エネルギーをE_Bとする。Li₂M_{A0.5}M_{B0.5}P₂O₇の安定性を評価するため、混合工エネルギーをE_{mix} = E_{AB} - (E_A + E_B) / 2と定義する。このように定義した混合エネルギーは、Li₂M_AP₂O₇とLi₂M_BP₂O₇が分離して存在する場合と、Li₂M_{A0.5}M_{B0.5}P₂O₇が存在する場合の工エネルギーの比較であり、E_{mix} > 0であれば分離して存在したほうが安定であることを示し、またE_{mix} < 0であれば混合して存在したほうが安定であることを示す。

[0031] 理論的に計算された混合工エネルギーE_{mix}の結果を図6に示す。E_{mix}の値が負である組み合わせ(M 1、M 2)は混合により安定化し、化合物を形成できることを示す。従って(M 1、M 2) = (Ti、Cu)、(V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Fe、Mn)、(Ni、Mn)、(Ni、Fe)、(Cu、Ti)、(Cu、V)の組み合わせが形成可能であることが分かる。

[0032] 次に本発明者は、多電子反応により1モル以上のリチウムを正極材料から引き抜くことができるかどうかを調べた。具体的には、高精度な第一原理密度汎関数法を用いて、遷移金属の磁気モーメント変化を調べた。この方法で多電子反応が可能かどうか分かる理由は、遷移金属の価数により磁気モーメントが異なるためである。Fe²⁺からFe³⁺への酸化反応を例として説明する。Feは価電子数が8でありその電子配置は(4s)²(3d)⁶である。Feから電子が2つ脱離して2価の陽イオンになると、その電子配置は(3d)⁶となる。鉄が高スピン状態になっている場合、5つのd軌道のうち4つ

はスピンにより磁気モーメントが発生し、その結果 $4 \mu_B$ の磁気モーメントが発生する。鉄が更に酸化されて Fe^{3+} になったとすると、電子配置は $(3d)^5$ となるため、高スピン状態の場合 $5 \mu_B$ の磁気モーメントが発生する。以上から、鉄の2価から3価への価数変化が発生する場合は、鉄の磁気モーメントが $4 \mu_B$ から $5 \mu_B$ へと変わることから、磁気モーメントを計測することにより鉄の価数変化が発生しているかどうかを判定する事が可能である。

[0033] この方法を用いて、組み合わせ (V, Fe) に関して遷移金属元素の価数変化を調べた。まずリチウム化された状態 $Li_2V_{0.5}Fe_{0.5}P_2O_7$ における磁気モーメントを調べた。すると V は $3 \mu_B$ 、 Fe は $4 \mu_B$ になっていることが分かった。中性状態である V の電子配置は $(2s)^2(3d)^3$ であるから、2価の陽イオン V^{2+} となることで電子配置 $(3d)^3$ となり、磁気モーメントが $3 \mu_B$ になることが分かる。従ってこの状態では V は2価の陽イオンになっている。また Fe についても上の議論から、 V と同様に2価の陽イオンになっていることが分かる。次に、この正極材料から2モルのリチウムを全て脱離させた構造 $V_{0.5}Fe_{0.5}P_2O_7$ を作成し、その磁気モーメントを調べた。すると V は $0 \mu_B$ 、 Fe は $5 \mu_B$ になっていることが分かった。 $0 \mu_B$ の V は全ての価電子が脱離していることを意味しており、5価の陽イオン V^{5+} である。また Fe は磁気モーメントから3価の陽イオン Fe^{3+} であることが分かる。

[0034] 上の価数変化についてまとめると、リチウムの2モル脱離に伴い、0.5モルの V が2価から5価へ価数変化し、また0.5モルの Fe が2価から3価へ価数変化する。従って V と Fe が合計2モルの電子を放出しており、リチウム脱離に伴って正極活物質の電気的中性条件が保持されるように電荷が補償されている。このようにして、全てのリチウムを充放電に利用できる優れた正極活物質 $Li_2V_{0.5}Fe_{0.5}P_2O_7$ を実現できる。

[0035] 他の組み合わせに関しても同様に遷移金属元素の価数変化を計算した。その結果、 (V, Ti) も同様に2モルのリチウム脱離が可能であることが分かった。 (V, Mn) 、 (Ni, Mn) 、 (Cu, V) については1.5モ

ルのリチウム脱離が可能であることが分かった。(Ti、Cu) および (Fe、Mn)、(Ni、Fe) については1.0モルのリチウムのみが脱離可能であり、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の電気容量を超えることはない。以上から、遷移金属元素の価数変化が大きく、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の電気容量を超えるものについては○で、そうでないものについてはXとして図7に示した。即ち、 $\text{Li}_2\text{M}_{A0.5}\text{M}_{B0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ における M_A と M_B の組合せとしては、(V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Ni、Mn)、(Cu、V)が有望との見通しが得られた。

[0036] 上記正極活物質である化合物は、公知の一般的方法を用いて製造することができ、その方法も、種々の方法が採用できる。具体的には、例えば $\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ の場合は、酸化鉄(Fe_2O_3)とリン酸リチウム化合物および酸化バナジウム(V_2O_5)を混合し、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成して合成される。リン酸リチウム化合物としては、例えば Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 からなる群より選択される一つである。

[0037] 上記正極活物質を用いて非水電解質二次電池用正極を作製する場合、上記活物質は通常粉末状で用いればよく、その平均粒径は0.1~1 μm 程度とすればよい。平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置で測定される値である。また、正極中における上記活物質の含有量は、用いる活物質の種類、結着材(バインダー)、導電剤の使用量等に応じて適宜設定すればよい。また、正極の作製においては、正極活物質として所定の正極特性が得られる限りは、上記活物質単独、又は他の従来から知られている正極活物質との混合物であつてもよい。

[0038] 上記正極活物質を用いての正極の作製に際しては、上記正極活物質を用いるほかは公知の正極の作製方法に従って行えばよい。例えば、上記活物質の粉末を必要に応じて公知の結着材(ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニト

ロセルロース等)、さらに必要に応じて公知の導電材(アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェンナノシート等)と混合した後、得られた混合粉末をステンレス鋼製等の支持体上に圧着成形したり、金属製容器に充填すればよい。あるいは、例えば、上記混合粉末を有機溶剤(N-メチルピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等)と混合して得られたスラリーをアルミニウム、ニッケル、ステンレス、銅等の金属基板上に塗布する等の方法によっても上記電極を作製することができる。

[0039] 負極は、銅等からなる集電体に負極合剤を塗布して形成される。負極合剤は、活物質、導電材、結着材などを有する。負極の活物質としては、金属リチウムや、炭素材料、リチウムを挿入もしくは化合物の形成が可能な材料を用いることができ、炭素材料が特に好適である。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛類及び石炭系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系コークス、石油系ピッチの炭化物、ピッチコークスの炭化物などの非晶質炭素がある。好ましくは、これら上記の炭素材料に種々の表面処理を施したものをを用いることが望ましい。これらの炭素材料は一種類で用いるだけでなく、二種類以上を組み合わせて用いることもできる。また、リチウムを挿入もしくは化合物の形成が可能な材料としては、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム等の金属およびこれらの元素を含む合金、スズ、ケイ素等を含む金属酸化物が挙げられる。さらにまた、前述の金属や合金や金属酸化物と黒鉛系や非晶質炭素の炭素材料との複合材が挙げられる。

[0040] 図5は、上記正極活物質を用いた電池の一例であるコイン型リチウム二次電池の縦断面図である。ここでは、直径6.8mm、厚さ2.1mmの寸法を有する電池を作製した。図5において、正極缶51は正極端子を兼ねてお

り、耐食性の優れたステンレス鋼からなる。負極缶 5 2 は負極端子を兼ねており、正極缶 5 1 と同じ材質のステンレス鋼からなる。ガスケット 5 3 は正極缶 5 1 と負極缶 5 2 を絶縁しており、ポリプロピレン製である。正極缶 5 1 とガスケット 5 3 との接面および負極缶 5 2 とガスケット 5 3 との接面にはピッチが塗布されている。正極成形体 (ペレット) 5 4 と負極成形体 (ペレット) 5 6 との間には、ポリプロピレン製の不織布からなるセパレータ 5 5 が配されている。セパレータ 5 5 の設置の際に電解液を浸透させている。

[0041] 二次電池の形状はコイン型に限らず、電極の巻回による円筒形、例えば 18650 型による実施でもよい。また電極を積層させ角形として実施してもよい。

[0042] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製および測定は、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。電池は、一回目は放電から開始し、次いで充放電を行った。

実施例 1

[0043] 本実施例では、原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、リン酸 2 水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、酸化鉄 Fe_2O_3 、および酸化バナジウム (V_2O_5) を 2 : 2 : 1 : 1 所定モル比で混合し、キレート化剤として、クエン酸を添加して混合する。その後、加熱・攪拌しながら水分を蒸発させる。水分蒸発後、残った物質を回収して先駆体とし、雰囲気炉 (アルゴンガス気流) を用いてこの先駆体を 800℃ の焼成雰囲気中で熱処理を 4 時間行い、ピロリン酸正極活物質 ($\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$) を作製する。

[0044] クエン酸の代わりに、他の有機酸、例えば、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸等を用いることもできる。また、この有機酸は、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸等のうち、複数種の有機酸を混合したものでもよい。

[0045] 焼成後の試料を流星型ボールミル (FRITSCH製、PLANETARY micro MILL pulverisette 7) を用いて 1 時間粉碎した。その後、ふるいにより 50 μm 以上の粗粒を除去する。

- [0046] 自動X線回折装置（リガク社製：RINT-U Lt imall）を用い、いわゆる $2\theta/\theta$ 測定において、X線源：CuX α 、出力40kV X 40mAにてX線回折プロファイルを測定した。ピロリン酸型正極に特徴的な回折ピークが得られ、 $Li_2V_{0.5}Fe_{0.5}P_2O_7$ が確認できる。
- [0047] 本正極活物質を用いカットオフ電位を4.8V また 1.0Vとして充放電試験を実施すると、180mAh/gの放電容量が確認できる。この放電容量は、従来確認されていた放電容量110mAh/gより63%の容量増大に相当する。本正極活性物質を正極成形体に用いることにより、電気容量の大きな二次電池を作製することができる。
- [0048] なお、(Fe、Mn) や (Ni、Fe) の組合せでは、放電容量110mAh/gを超える性能を得ることはできなかった。
- [0049] 以上本実施例によれば、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

実施例 2

- [0050] 本実施例では、正極活物質作成の原料として Li_3PO_4 、酸化銅 (CuO)、酸化バナジウム (V_2O_5) を使用する。原料比でLi : Cu : V : Pが4 : 1 : 1 : 4となるよう秤量し、粉碎機で湿式粉碎混合する。粉末を乾燥させ、アルゴン気流下650℃にて焼成する。得られた試料は $Li_2V_{0.5}Cu_{0.5}P_2O_7$ であることが確認できる。
- [0051] 高精度に物性予測が可能な第一原理密度汎関数法を用いて磁気モーメントを調べた結果、リチウム化された状態 $Li_2V_{0.5}Cu_{0.5}P_2O_7$ ではVが3個の陽イオンであり、またCuは1個の陽イオンである事が分かった。また、この結晶から2モルのリチウムを脱離させた $V_{0.5}Cu_{0.5}P_2O_7$ では、Vが5個の陽イオンであり、またCuは2個の陽イオンである事が分かった。すなわち2モルのリチウム脱離に伴い1.5モルの電子までは電荷補償が可能である事から、1.5モルに相当する大容量になると予測される。
- [0052] 本正極活物質を用いカットオフ電位を4.7V また 1.0Vとして充放電

試験を実施すると、 150mAh/g の放電容量が確認できる。この放電容量は、従来確認されていた放電容量 110mAh/g より36%の容量増大に相当する。本正極活性物質を正極成形体に用いることにより、電気容量の大きな二次電池を作製することができる。

[0053] 以上本実施例によれば、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

実施例 3

[0054] 本実施例では、正極活物質作成の原料として Li_3PO_4 、酸化チタン (TiO_2)、酸化バナジウム (V_2O_5) を使用する。原料比で $\text{Li}:\text{Ti}:\text{V}:\text{P}$ が $4:1:1:4$ となるよう秤量し、粉碎機で湿式粉碎混合する。粉末を乾燥させ、アルゴン気流下 700°C にて焼成する。得られた試料は $\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ であることが確認できる。本活物質を用いて充放電試験を実施すると、 170mAh/g の放電容量を確認できる。本正極活性物質を正極成形体に用いることにより、電気容量の大きな二次電池を作製することができる。

[0055] 以上本実施例によれば、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

実施例 4

[0056] 本実施例では、正極活物質作成の原料として Li_3PO_4 、酸化マンガン (MnO_2) (Mn_2O_3)、酸化バナジウム (V_2O_5) を使用する。原料比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{V}:\text{P}$ が $4:1:1:4$ となるよう秤量し、粉碎機で湿式粉碎混合する。粉末を乾燥させ、アルゴン気流下 650°C にて焼成する。得られた試料は $\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ であることが確認できる。本活物質を用いて充放電試験を実施すると、 130mAh/g の放電容量を確認できる。本正極活性物質を正極成形体に用いることにより、電気容量の大きな二次電池を作製することができる。

[0057] 以上本実施例によれば、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

実施例 5

[0058] 本実施例では、正極活物質作成の原料として Li_3PO_4 、酸化ニッケル、酸化マンガン (III) (Mn_2O_3) を使用する。原料比で $Li : Ni : Mn : P$ が 4 : 1 : 1 : 4 となるよう秤量し、粉碎機で湿式粉碎混合する。粉末を乾燥させ、アルゴン気流下 $700^\circ C$ にて焼成する。得られた試料は $Li_2Ni_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ であることが確認できる。本活物質を用いて充放電試験を実施すると、 130mAh/g の放電容量を確認できる。本正極活性物質を正極成形体に用いることにより、電気容量の大きな二次電池を作製することができる。

[0059] 以上本実施例によれば、熱安定性の高いピロリン酸型 P_2O_7 構造を基本骨格とした結晶構造を有し、放電容量を向上させた非水電解質の二次電池用正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

符号の説明

- [0060] 1 : Li 1 サイト、
 2 : Li 2 サイト、
 3 : Li 3 サイト、
 4 : Li 4 サイト、
 5 : リン酸多面体、
 6 : 酸化鉄多面体、
 7 : 単位胞、
 2 1 : 遷移金属 1 (M 1) サイト、
 2 2 : 遷移金属 2 (M 2) サイト、
 2 3 : 酸素サイト、
 2 4 : 遷移金属と酸素の化学結合、
 3 1 : Li 3 サイト、

- 3 2 : L i 4 サイト、
- 3 3 : 単位胞、
- 4 1 : 孤立電子対付酸素イオン、
- 4 2 : 酸素イオン、
- 4 3 : リン酸多面体、
- 4 4 : 酸化鉄多面体、
- 5 1 : 正極缶、
- 5 2 : 負極缶、
- 5 3 : ガスケット、
- 5 4 : 正極成形体、
- 5 5 : セパレータ、
- 5 6 : 負極成形体。

請求の範囲

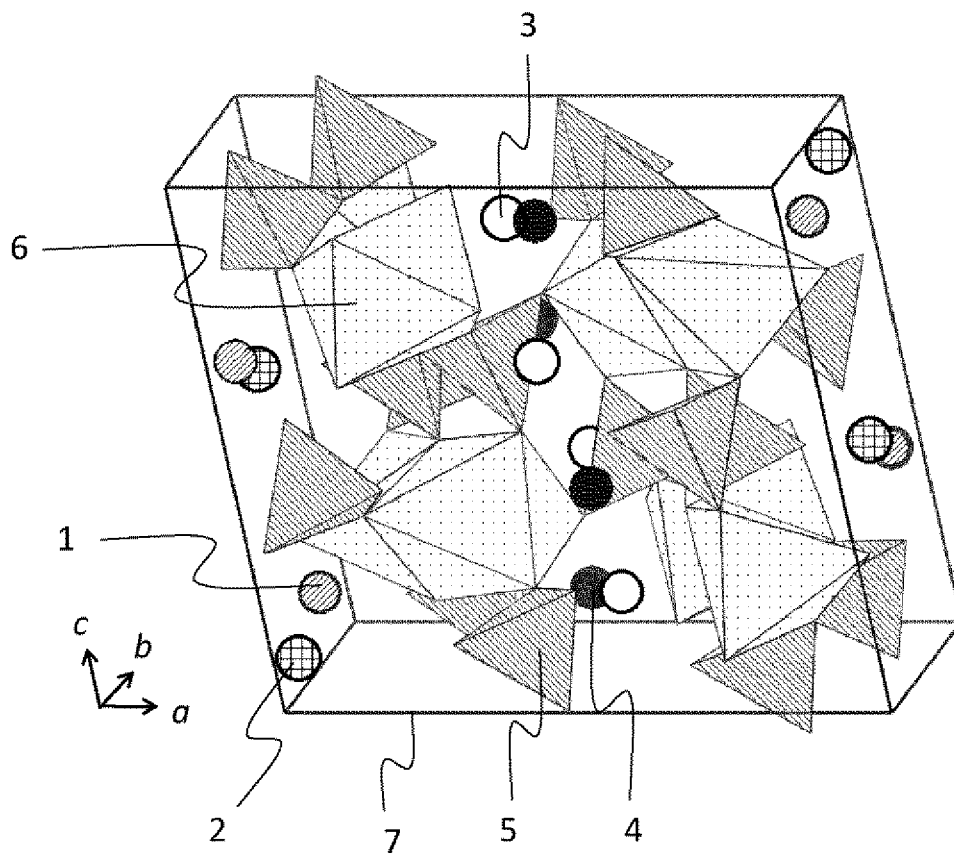
- [請求項 1] 化学組成式が $Li_{2-x}M_A0.5M_B0.5P_2O_7$ であつて、 M_A および M_B はそれぞれ遷移金属元素であり、その組合せが (V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Ni、Mn)、或いは (V、Cu) であり、 x は $0 \leq x \leq 2$ の範囲にある化合物を主成分とすることを特徴とする二次電池用正極活物質。
- [請求項 2] 前記 M_A および M_B の組合せが、(V、Fe) であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項 3] 前記 M_A および M_B の組合せが、(V、Cu) であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項 4] 前記 M_A および M_B の組合せが、(V、Ti) であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項 5] 前記 M_A および M_B の組合せが、(V、Mn) であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項 6] 前記 M_A および M_B の組合せが、(Ni、Mn) であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項 7] 請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。
- [請求項 8] 請求項 2 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。
- [請求項 9] 請求項 3 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。
- [請求項 10] 請求項 4 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。
- [請求項 11] 請求項 5 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。
- [請求項 12] 請求項 6 に記載の二次電池用正極活物質が正極成形体に用いられていることを特徴とする二次電池。

[請求項 13] 正極形成体と、負極形成体と、前記正極形成体と前記負極形成体との間に配置されたセパレータと、前記正極形成体に接続された正極と、前記負極形成体に接続された負極とを有する非水電解質の二次電池において、

前記正極形成体は、化学組成式が $\text{Li}_{2-x}\text{M}_A0.5\text{M}_B0.5\text{P}_2\text{O}_7$ であり、 M_A および M_B はそれぞれ遷移金属元素であり、その組合せが (V、Ti)、(V、Mn)、(V、Fe)、(Ni、Mn)、或いは (V、Cu) であり、 x は $0 \leq x \leq 2$ の範囲にある化合物を主成分とすることを特徴とする二次電池。

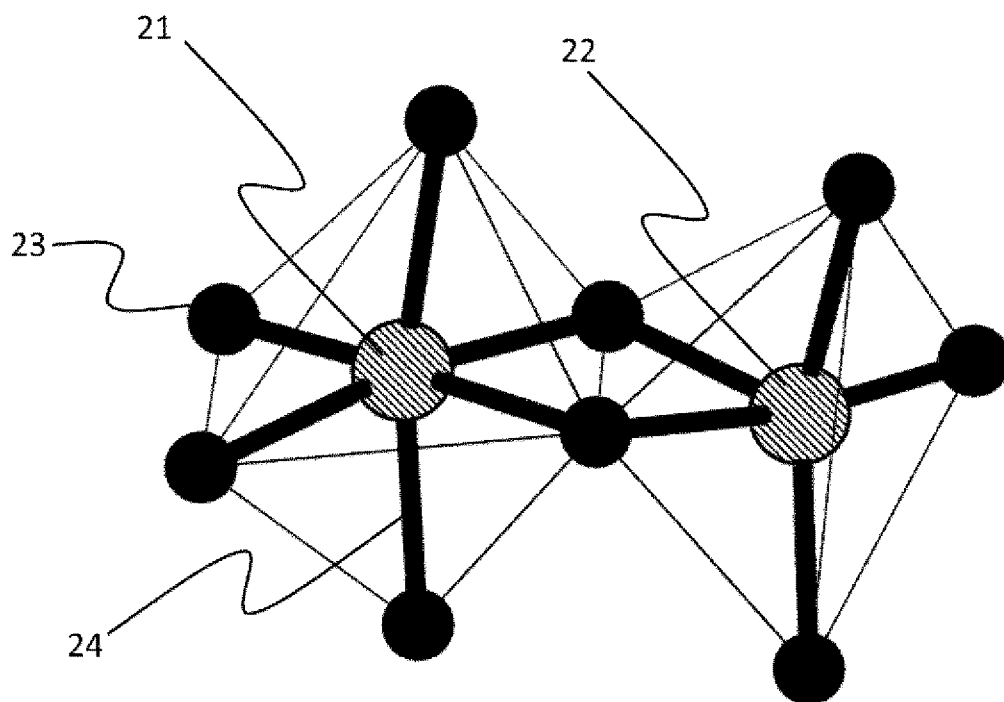
[図1]

図 1



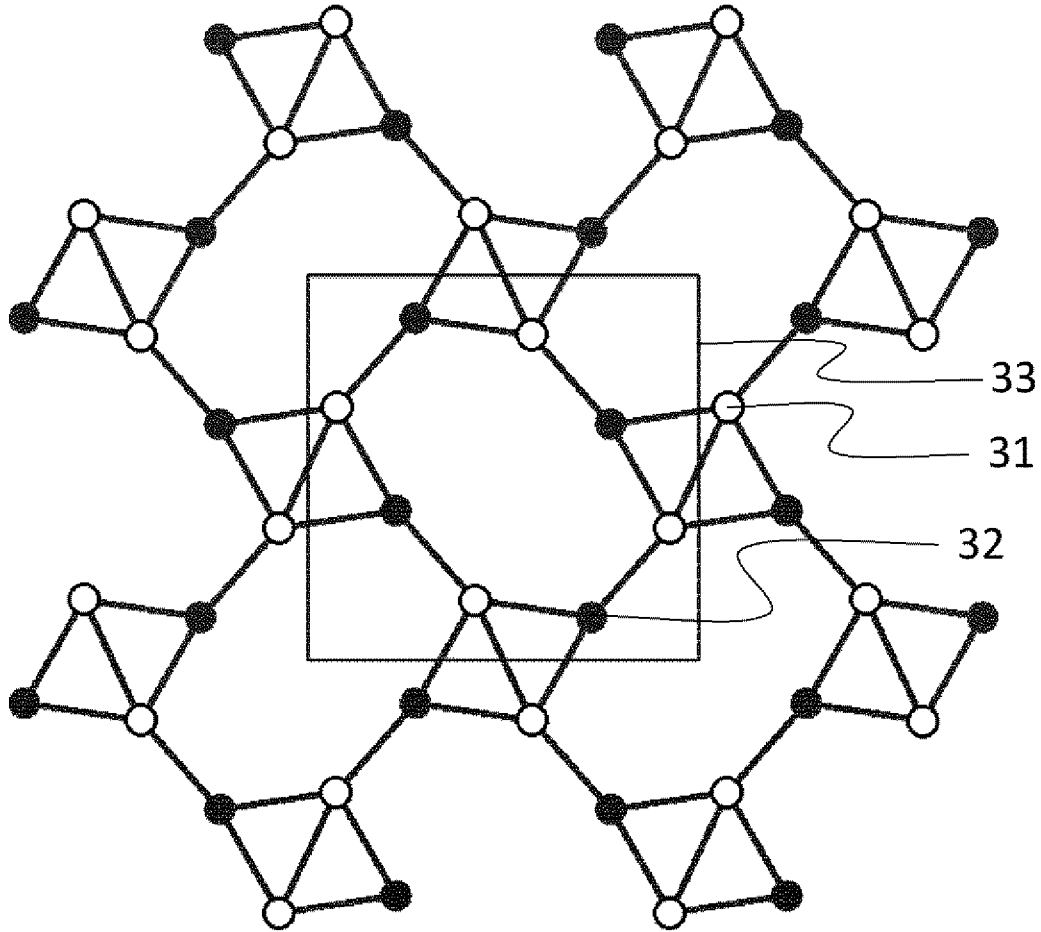
[図2]

図 2



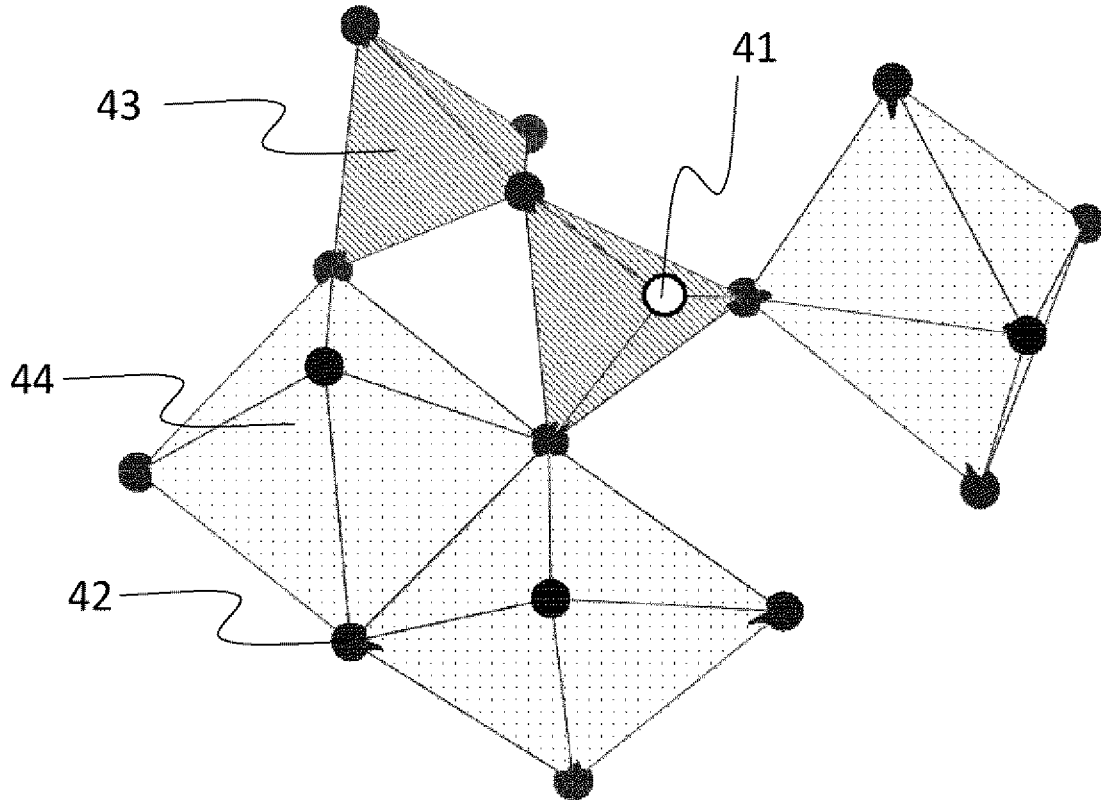
[図3]

図 3



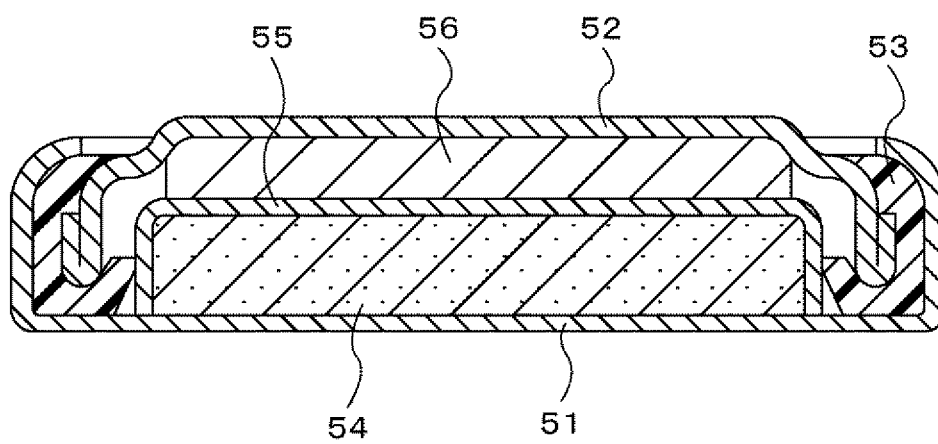
[図4]

図 4



[図5]

図 5



[図6]

図 6

		M2					
		Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu
M1	Ti		0.029	0.232	0.062	0.157	-0.499
	V	-0.029		-0.041	-0.036	0.097	0.103
	Mn	0.263	0.044		0.008	0.022	
	Fe	0.008	0.036	-0.011		0.018	
	Ni	0.249	0.020	-0.025	-0.016		
	Cu	-0.215	-0.077				

[図7]

図 7

		M2					
		Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu
M1	Ti						x
	V	○		○	○		
	Mn						
	Fe			x			
	Ni			○	x		
	Cu		○				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4 / 58 (2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4 / 58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JST Plus (JDreaml I I), (Li 2 * P207 * DENCHI) (in Japanese)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/035572 AI (The University of Tokyo), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2011/068255 AI (The University of Tokyo), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text & US 2012/0235082 A & EP 2508476 AI & CN 102803134 A	1-13
A	WO 2013/035222 AI (Hitachi, Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text (Family: none)	1-13
<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		"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 14 June, 2013 (14.06.13)		Date of mailing of the international search report 25 June, 2013 (25.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/164751 A1 (Hitachi, Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text & US 2012/0308896 A1	1-13
A	JP 2006-523930 A (Valence Technology, Inc.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text & US 2004/0206938 A1 & US 2006/0091363 A1 & EP 1618066 A & WO 2004/092065 A1 & CA 2521366 A & KR 10-2005-0120789 A & CN 1780788 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/58 (2010.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/58

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-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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

JSTPlus (JDream11) (Li2*P207* 電池)

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
A	wo 2013/035572 AI (国立大学法人東京大学) 2013. 03. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	Wo 2011/068255 A1 (国立大学法人東京大学) 2011. 06. 09, 全文 & US 2012/0235082 A & EP 2508476 AI & CN 102803134 A	1-13
A	wo 2013/035222 AI (株式会社日立製作所) 2013. 03. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-13

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
- I 「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)
- Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP 「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
- 「 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

14. 06. 2013

国際調査報告の発送日

25. 06. 2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 裕久

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3951

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 2012/164751 AI (株式会社 日立製作所) 2012. 12. 06, 全文 & US 2012/0308896 AI	1-13
A	JP 2006-523930 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテ ッド) 2006. 10. 19, 全文 & US 2004/0206938 AI & US 2006/0091363 AI & EP 1618066 A & wo 2004/092065 AI & CA 2521366 A & KR 10-2005-0120789 A & CN 1780788 A	1-13