

(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
2013年3月14日(14.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/035633 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072109
- (22) 国際出願日: 2012年8月31日(31.08.2012)
- (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 2011-192578 2011年9月5日(05.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭栄化学工業株式会社 (SHOEI CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1630443 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 根本 淳史 (NEMOTO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1980025 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP). 佐々木 洋和(SA-

SAKI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒1980025 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP). 宮原 雅彦(MIYAHARA, Masahiko) [JP/JP]; 〒1980025 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 荒船 博司, 外 (ARAFUNE, Hiroshi et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 光陽国際特許法律事務所内 Tokyo (JP).

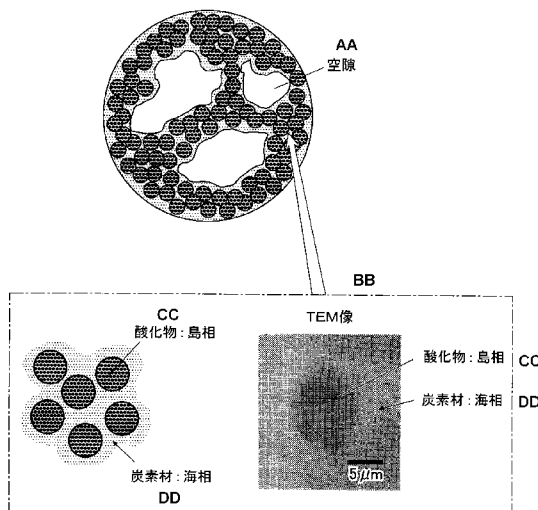
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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.

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, POSITIVE ELECTRODE MEMBER FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池

[図1]



AA Pore
BB TEM image
CC Oxide: island phase
DD Carbon material: sea phase

(57) Abstract: A positive electrode active material for lithium ion secondary batteries, which contains an oxide that is represented by a composition formula $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ (wherein M represents one or more elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Co and Ni, and M^{A} and M^{B} respectively represent elements each of which compensates the electrical charge equivalent to x of Li^+ by substituting some of M or Si, and M^{A} and/or M^{B} is contained), and which is characterized in that $0 < x \leq 0.25$ is satisfied in the composition formula of the oxide; a positive electrode member for lithium ion secondary batteries, which uses the positive electrode active material; and a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: 組成式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ (ここで、Mは、Fe、Mn、Co、及びNiよりなる群から選ばれる1つ以上の元素であり、また M^{A} 及び M^{B} は、それぞれM及びSiの一部を置換して Li^+ のx分の電荷を補償する元素であって、少なくともそのどちらかを含有する。)で表される酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極材料であって、前記酸化物の組成式において $0 < x \leq 0.25$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料、当該正極材料を用いたリチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池である。



(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 (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正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の鉛二次電池やニッケル-カドミウム二次電池などに比べ軽量で容量も大きいため携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの電子機器の電源として広く用いられている。最近では、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、電動二輪車等の電池としても利用され始めている。

リチウムイオン二次電池は、基本的に、正極、負極、電解質、セパレータで構成されている。

通常、負極は、金属リチウム、リチウムイオンを挿入脱離できる炭素やチタン酸リチウム等が使用されている。電解質は、リチウム塩とそれを溶解できる有機溶媒やイオン性液体（イオン液体）が使用されている。セパレータは、正極と負極の間に置かれその間の絶縁を保つとともに、電解質が通過できる細孔を有するもので多孔質の有機樹脂やガラス繊維等が使用されている。

正極は、基本的には、リチウムイオンが脱離挿入できる活物質、集電体への電気伝導経路（電子伝導経路）を確保するための導電助剤、活物質と導電助剤をつなぎ合わせる結着剤で構成されている。導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等の炭素材料が用いられている。また、正極材料である前記活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 などのリチウムと遷移金属の金属酸化物が一般的に用いられてい

る。その他にも、 LiMPO_4 及び当該リン酸金属塩リチウムを基本構造として元素置換や組成変化させた誘導体、 Li_2MSiO_4 や当該ケイ酸金属塩リチウムを基本構造として元素置換や組成変化させた誘導体、 LiMBO_3 や当該ホウ酸金属塩リチウムを基本構造として元素置換や組成変化させた誘導体がある。ここで、Mは、Fe、Mn、Ni、Co等の価数変化する遷移金属元素が主として含まれる。

[0003] このような金属酸化物は一般に電子伝導度が低いので、金属酸化物を活物質とする正極では、上述のように導電助剤が混合されている。また、導電助剤を混合するとともに、金属酸化物活物質の表面を炭素被覆したり、当該表面に炭素粒子や炭素繊維を付着させたりすることで更に正極内の電子伝導性を改善することも行われている（特許文献1～6、非特許文献1参照）。

特に電子伝導性が著しく乏しい金属酸化物では、単に導電助剤を共存させて正極を構成するだけでは不十分であり、優れた電池特性が得られないので、金属酸化物の表面に炭素被覆して使用される。

また、上記酸化物の中で、ケイ酸鉄リチウムやケイ酸マンガンリチウムに代表される Li_2MSiO_4 や当該ケイ酸金属塩リチウムを基本構造として元素置換や組成変化させた誘導体は、1つの組成式中に2つのリチウムイオンを含んでいるために、理論的には高い容量が期待できる（特許文献7～11、非特許文献2参照）。但し、電子伝導度が特に低いので、電極中に導電助剤を混合するだけでなく、炭素被覆も試みられている（非特許文献3～5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2003-34534号公報
特許文献2：特開2006-302671号公報
特許文献3：特開2002-75364号公報
特許文献4：特開2003-272632号公報
特許文献5：特開2004-234977号公報
特許文献6：特開2003-59491号公報
特許文献7：特開2007-335325号公報

特許文献8：特表2005-519451号公報

特許文献9：特開2001-266882号公報

特許文献10：特開2010-108678号公報

特許文献11：特開2009-170401号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：J. Moskon, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Power Sources 174, (2007)638-688.
- 非特許文献2：R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, Electrochem. Commun. 8, (2006)217-222.
- 非特許文献3：邵斌、谷口泉、第50回電池討論会講演要旨集、(2009)111.
- 非特許文献4：邵斌、谷口泉、第51回電池討論会講演要旨集、(2010)211.
- 非特許文献5：Yi-Xiao Li, Zheng-Liang Gong, Yong Yang, J. Power Sources 174, (2007)528-532.
- 非特許文献6：小島晶、小島敏勝、幸琢寛、奥村妥絵、境哲男、第51回電池討論会要旨集、(2010)194.
- 非特許文献7：上村雄一、小林栄次、土井貴之、岡田重人、山木準一、第50回電池討論会講演要旨集、(2009)30.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述のように、ケイ酸鉄リチウム ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) やケイ酸マンガンリチウム ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$)、及びそれらを基本構造として元素置換や組成変化させた誘導体は、理論上又は組成上高い容量 (330mAh/g) が期待できる。実際には、1Li 以上の実容量 (165mAh/g) が得られたという例はまだ数少なく、1.5Li の実容量 (247mAh/g) にまではまだ達成されていないが、特許文献7では、60~130 mAh/gの容量となっており、非特許文献6では190mAh/gの実容量、非特許文献7では225mAh/gの実容量が報告されている。

しかしながら、実際には、高い実容量が得られたとしても内部抵抗が高くと、電池としては高い電圧が得られないので、実質のエネルギー密度が低く

なる。また、内部抵抗が高いと、電池の発熱が大きくなるので電池ユニットの熱設計等が難しくなる。従来、ケイ酸鉄リチウムやケイ酸マンガンリチウムでは、理論容量が高いので実容量を高める努力がなされてきたが、本発明者らは、実容量を高くするだけでは十分ではなく、内部抵抗を低減しなければならないという問題があるということを明らかにした。

本発明では、上記問題点に鑑みてなされたものであり、 2Li 以上の理論容量の酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極材料であって、低い内部抵抗が得られるリチウムイオン二次電池用正極材料、それを用いたリチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池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

[0007] 本発明者らは、ケイ酸鉄リチウムやケイ酸マンガンリチウム等に代表される、組成式 Li_2MSiO_4 で表される酸化物に対して、リチウムイオンの割合を過剰にすることで内部抵抗を低減できることを見出した。

すなわち、本発明は、以下を要旨とするものである。

(1) 組成式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ （ここで、 M は、 Fe 、 Mn 、 Co 、及び Ni よりなる群から選ばれる1つ以上の元素であり、また M^{A} 及び M^{B} は、それぞれ M 及び Si の一部を置換して Li^+ の x 分の電荷を補償する元素であって、少なくともそのどちらかを含有する。）で表される酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極材料であって、当該酸化物の組成式において $0 < x \leq 0.25$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(2) 前記 x の値が、 0.03125 の倍数であることを特徴とする(1)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(3) 前記 M^{A} が Li 、 Na 、 K から選ばれる1つ以上の元素であり、前記 M^{B} が B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Na 、 K から選ばれる1つ以上の元素であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(4) 前記酸化物が組成式 $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 又は $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ で表されるもの

であり、M^Bが、B、Al、Gaから選ばれる1つ以上の元素であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(5) 前記酸化物と炭素材との複合体であって、当該複合体は、当該炭素材に対して当該酸化物が島状に点在する海島構造を呈し、当該海島構造の島の円換算径の平均値が3 nm以上15 nm以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(6) 前記複合体が1 μm以上20 μm以下のサイズを有する粒子であって、当該粒子の内部には空隙が存在することを特徴とする(5)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(7) 前記粒子の内部に200nm以上前記粒子サイズ未満のサイズを有する空隙が存在することを特徴とする(6)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(8) 前記空隙の存在量が、前記粒子断面における面積率で20%以上80%以下であることを特徴とする(7)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料である。

(9) (1)～(8)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料、及び、結合剤を含む正極層を有する金属箔を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極部材である。

(10) (1)～(8)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料、又は(9)に記載のリチウムイオン二次電池用正極部材を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、内部抵抗が低減され、優れたリチウムイオン二次電池用正極材料とすることができる。また、低い内部抵抗を有するリチウムイオン二次電池用正極部材、リチウムイオン二次電池とすることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の複合体の内部構造を示した模式図及び破断部のTEM像である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、組成式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ （ここで、Mは、Fe、Mn、Co、及びNiよりなる群から選ばれる1つ以上の元素であり、また M^{A} 及び M^{B} は、それぞれM及びSiの一部を置換して Li^+ のx分の電荷を補償する元素であって、少なくともそのどちらかを含有する。）で表される酸化物を含有するものであり、当該酸化物の組成式において $0 < x \leq 0.25$ である。

即ち、ケイ酸鉄リチウム、ケイ酸マンガンリチウム、ケイ酸コバルトリチウム、ケイ酸ニッケルリチウム等の一般的な組成式 Li_2MSiO_4 における化学量論比よりも特定の範囲で過剰のリチウム（2を超えるリチウム）にすることで、内部抵抗を低減することができる。

[0011] ケイ酸鉄リチウムやケイ酸マンガンリチウムに代表される組成式 Li_2MSiO_4 で表される酸化物は、Mの酸素四面体とSiの酸素四面体が頂点共有してできる MSiO_4 シート（層）と同シート（層）のシート間（層間）にリチウムイオンが入った構造である。各シートは、リチウムイオンが入っている状態では負に帯電しており、各シート間はリチウムカチオンを介して静電引力が働いていると考えられる。

充電によってリチウムイオンが脱離（delithiation）していくと、各シート間に存在していたリチウムイオンが無くなるとともに、各シートの負の帯電は無くなってゼロ電荷に近づいていく。このことによって、各シート間の静電引力が無くなっていく（又は、弱くなっていく）ので、各シート間でズレが生じやすくなる。このような各シート間のズレが大きくなると、各シート間を移動するリチウムイオンの経路が複雑になって、リチウムイオンが移動し難くなって内部抵抗が高くなるという結果を生じさせていると推測できる。

また、このような層状構造の場合には、リチウムイオンの脱挿入に伴う電子の移動は、主にシート面内に限られており、各シート間を電子が移動し難いと考えることができる。しかしながら、各シート間に更に（過剰に）リチ

ウムイオンが入った構造においては、充放電によって脱挿入するリチウムイオン以外に各シート間に残っているリチウムイオンの量が多くなり、各シート間を静電引力で固定されて各シート間でズレが生じ難くなる。即ち、リチウムイオンの拡散経路が確保でき、内部抵抗が低減する。また、過剰に入ったりチウムイオンは、面共有することになるので、当該リチウムイオン又は当該リチウムイオンの酸素配位多面体を介して各シート間で電子が移動し易くなり、内部抵抗が低減する。

このような技術思想のもと、リチウムイオンの過剰量 x が $0 < x \leq 0.25$ であると、内部抵抗を低減できることを見出した。したがって、 x がゼロ以下では、内部抵抗が低減できない。また、 x が 0.25 を超えるようにはリチウムイオンが各シート間に入らないので、結果として 0.25 を超えても内部抵抗の低減が進まない。

[0012] 前記過剰量 x の値は、上記範囲内で 0.03125 の倍数であるのが、より好ましい。前記倍数であると、副格子を形成して構造がより安定しやすい。したがって、充放電を繰り返しても構造変化し難くなって放電容量の低下や内部抵抗の増大が進み難くなる。

[0013] 過剰になったリチウムイオンの電荷補償は、(i) M を M^A で置換する、(ii) Si を M^B で置換する、又は(i)と(ii)の両方を組み合わせるという方法で行う。

M^A としては、1価の元素である。例えば、 Li 、 Na 、 K 等が挙げられる。中でも、 Li がより好ましい。 M^B としては、3価、2価、1価の元素である。例えば、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cu 、 Na 、 K 等が挙げられる。前記 M^A が Li 、 Na 、 K から選ばれる1つ以上の元素であり、前記 M^B が B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Na 、 K から選ばれる1つ以上の元素であるのがより好ましい。

前記電荷補償は、(ii)で行うのが更により好ましい。即ち、 $Li_{2+x}Fe(Si, M^B)_4O_4$ 又は $Li_{2+x}Mn(Si, M^B)_4O_4$ であり、 Si を M^B で置換する。更に、 M^B は、 B 、 Al 、 Ga のいずれか1つ以上であるのが、内部抵抗の低減が効果的に行われる点でより好ましい。

[0014] また、本発明は、前記酸化物と炭素材との複合体であって、当該複合体が、図1に示すように、前記炭素材に対して前記酸化物が島状に点在する海島構造を呈し、当該海島構造の島の円換算径の平均値が3nm以上15nm以下であるのがより好ましい。

前記複合体中で酸化物である領域が複数存在することによって、即ち、前記複合体では炭素材がマトリックス（連続体）となり前記酸化物である領域が分散された（非連続体）構造とすることによって、リチウムイオンが前記各領域から挿入・脱離に伴って起こる前記各領域からの電子の移動が炭素材を経由できるので、全ての前記領域が活物質として作用する。よって、より高い実容量が実現できる。更に、前記領域の大きさが小さいとリチウムイオンの固体内拡散する距離が小さくなって実容量が高くなる傾向になる。前記酸化物では電気伝導度が非常に小さいので、現実的な充放電時間で高い実容量を得るには充放電時間に追隨してリチウムイオンの固体内拡散ができる距離以下の結晶粒サイズである必要がある。

具体的には、前記複合体中の前記酸化物である領域の投影面積の円換算直径が15nm以下であると、より高い実容量が得られる。前記直径が15nmを超えるとリチウムイオンの固体内拡散距離が大きくなり現実的な充放電時間内にリチウムイオンが拡散できず、その結果、高い実容量が得られない場合がある。一方、前記直径の下限値は、リチウムイオンを酸化物構造内に保持し易い最小サイズである。よって、前記直径が3nm未満になるとリチウムイオンを酸化物構造内に保持し難くなる場合がある。

[0015] ここで、前記複合体の前記酸化物である領域は、透過型電子顕微鏡を用いて観察することができる。投影面積の円換算直径は、透過型電子顕微鏡で観察し、画像処理することによって算出することができる。

具体的には、透過型電子顕微鏡像を2値化し、円の面積として置き換えた場合の直径の平均値で円換算直径を算出することができる。円換算直径とは、20個以上の前記直径の数平均値である。通常は、50個の数平均値を、円換算直径とする。

[0016] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料では、炭素材の含有量が2質量%以上25質量%以下であるのがより好ましい。

前記炭素材の含有量が2質量%未満であると、集電体までの電子伝導経路が十分確保できない場合があり、優れた電池特性が得られない場合がある。一方、前記炭素材の含有量が25質量%を超えると、電極を作製した際の活物質の割合が少なくなるので、電池設計の仕方や目的によっては高い電池容量が得られなくなる場合がある。したがって、上記範囲内であると、優れた電池性能を容易に確保でき、電池設計の選択幅を広くできることになる。

[0017] 本発明における炭素材は、元素状炭素を含むものであり、複合体粒子中の炭素材に含まれるグラファイト骨格炭素の含有率は20~70%であることが好ましい。グラファイト骨格炭素の含有率が20%未満であると、炭素材の電気伝導率が低くなり、高い容量が得られ難くなる。一方、グラファイト骨格炭素の含有率が70%を超えると疎水性が強まり、電解質溶液が浸透し難くなるため、高容量が得られ難くなる場合がある。

[0018] 前記複合体は1 μ m以上20 μ m以下のサイズを有する粒子であって、図1に示すように、当該粒子の内部には空隙が存在するのがより好ましい。

このようにすることで、容量を低下させることなく、即ち、高い容量で良好な塗工性が得られる。粒子サイズが大きいことによって、塗工スラリー中に正極材料を均一に分散し易くなり、スラリーの流動性も良くなるので塗工斑が生じ難くなる。よって、塗工過程や乾燥過程で起こる塗膜の収縮も小さく均一に起こり、クラックが発生するということも抑制される。特に、塗布量を多くした際には、前記効果が顕著に発揮される。即ち、前記粒子のサイズが1 μ m未満になると、塗工性が悪くなる場合がある。一方、前記粒子のサイズが20 μ mを超えると、塗膜表面が粒子による凹凸によって均一でなくなる場合がある。粒子形状は球状が特に好ましい。

[0019] ここで、粒子のサイズとは、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope ;TEM) 又は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) を用いて観察できる粒子の投影面積の円換算直径である。円換算直径は

、TEM像又はSEM像を用いて、観測される粒子を円の面積として置き換えた場合の直径の平均値で算出する。円換算直径とは、20個以上の前記直径の数平均値である。通常は、50個の数平均値を、円換算直径とする。TEM又はSEMのいずれか1つの像が、本発明の範囲内に入っていれば、上記効果が得られるものである。

[0020] 前記粒子の内部に200nm以上粒子径未満のサイズを有する空隙が存在するのがより好ましい。

前記粒子の内部に前記空隙が存在することによって、高い放電レートでも高い容量が得られる。前記空隙には、電解質溶液が浸透して十分な量を保持できるので、高いレートでも粒子内部で電解質溶液との間で Li^+ イオンのやり取りが容易にできるためである。一方、空隙が無い場合には、電解質溶液は粒子内部まで十分な量を浸透できないので、 Li^+ イオンは固体内を粒子表面まで拡散しないといけなくなり、高いレートでは効率良く Li^+ イオンの挿入脱離が出来なくなる場合がある。即ち、高いレートで高い容量が得られない場合がある。

[0021] 前記空隙の存在量が、前記粒子断面における面積率で20%以上80%以下であるのが、より好ましい。前記面積率を20%以上80%以下としたのは、20%未満であると、高い放電レートで高い容量が得られない場合があり、一方、80%を超えると、高い放電レートでも高い容量が得られるが電極中に占める活物質の含有量を高くすることが難しくなる場合があるためである。

[0022] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、少なくとも結合剤を含む正極層とすることができ、当該正極層は集電体となる金属箔表面に施されてリチウムイオン二次電池用正極部材にできるものである。

[0023] 前記結合剤（結着剤やバインダーとも呼ばれる。）は、活物質や導電助剤を結着する役割を担うものである。

本発明に係る結合剤としては、通常、リチウムイオン二次電池の正極を作製する際に使用されるものである。また、結合剤としては、リチウムイオン二次電池の電解質及びその溶媒に対して、化学的および電気化学的に安定な

ものが好ましい。

結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂；スチレンブタジエンゴム（SBR）；エチレンーアクリル酸共重合体または当該共重合体のNa⁺イオン架橋体；エチレンーメタクリル酸共重合体または当該共重合体のNa⁺イオン架橋体；エチレンーアクリル酸メチル共重合体または当該共重合体のNa⁺イオン架橋体；エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または当該共重合体のNa⁺イオン架橋体；カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、これらを併用することもできる。これらの材料の中でも、PVDF、PTFEが特に好ましい。

前記結合剤は、通常、正極全量中の1～20質量%程度の割合で用いられる。

[0024] また、前記リチウムイオン二次電池用正極部材の正極層に、更に、導電助剤を含んでもよい。

前記導電助剤とは、実質上、化学的に安定な電子伝導性材料であれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラ

ファイト類；アセチレンブラック；ケッチェンブラック；チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料の他、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛；チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を同時に使用しても構わない。これらの中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックといった炭素材料が特に好ましい。

前記導電助剤は、通常、正極全量中の1～25質量%程度の割合で用いられる。

[0025] 前記正極層とは、少なくとも、正極活物質と結合剤を含むものであり、電解質溶液が侵入できる隙間を有する組織構造である。尚、前記正極層には、正極活物質と結合剤に加えて、導電助剤を含んでいてもよい。

[0026] 前記金属箔とは、導電性金属箔であり、例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の箔を用いることができる。その厚みは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ とすることができる。

[0027] 前記リチウムイオン二次電池用部材を用いてリチウムイオン二次電池とすることができる。例えば、前記リチウムイオン二次電池用部材に加えて、少なくとも、負極、セパレータ、及び非水電解液の構成でリチウムイオン二次電池になる。

[0028] 前記負極は、負極活物質に必要なに応じて結合剤（結着剤やバインダーとも呼ばれる。）を含むものである。

負極に係る負極活物質としては、金属リチウム、又はLiイオンをドーピング・脱ドーピングできるものであればよく、Liイオンをドーピング・脱ドーピングできるものとしては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料が挙げられる。また、Si、Sn、Inなどの合金、ま

たはLiに近い低電位で充放電できるSi、Sn、Tiなどの酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ などのLiとCoの窒化物などの化合物も負極活物質として用いることができる。さらに、黒鉛の一部をLiと合金化し得る金属や酸化物などと置き換えることもできる。

負極活物質として黒鉛を用いた場合には、満充電時の電圧をLi基準で約0.1Vとみなすことができるため、電池電圧に0.1Vを加えた電圧で正極の電位を便宜上計算することができることから、正極の充電電位が制御しやすく好ましい。

[0029] 前記負極は、集電体となる金属箔の表面上に負極活物質と結合剤を含む負極層を有する構造としてもよい。

前記金属箔としては、例えば、銅、ニッケル、チタン単体またはこれらの合金、またはステンレスの箔が挙げられる。本発明で用いられる好ましい負極集電体の材質のひとつとして銅またはその合金が挙げられる。銅と合金化する好ましい金属としてはZn、Ni、Sn、Alなどがあるが、他にFe、P、Pb、Mn、Ti、Cr、Si、Asなどを少量加えても良い。

[0030] 前記セパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良い。材質としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられる。形態としては、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。

特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の混合体、ポリエチレンとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。

また、特に、孔径が0.01~1 μm 、厚みが5~50 μm の微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合

わせた複合フィルムを挙げることができる。

[0031] 前記非水電解液としては、一般に電解質（支持塩）と非水溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。

本発明で使用出来るリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で表されるフルオロスルホン酸（ n は6以下の正の整数）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ で表されるイミド塩（ m 、 n はそれぞれ6以下の正の整数）、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})(\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1})$ で表されるメチド塩（ p 、 q 、 r はそれぞれ6以下の正の整数）、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの Li 塩を上げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。中でも LiBF_4 及び／あるいは LiPF_6 を溶解したものが好ましい。

支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

[0032] 非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、炭酸トリフルオロメチルエチレン、炭酸ジフルオロメチルエチレン、炭酸モノフルオロメチルエチレン、六フッ化メチルアセテート、三フッ化メチルアセテート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、ホウ酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-アルキルシドノン（ア

ルキル基はプロピル、イソプロピル、ブチル基等)、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒、イオン性液体を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

これらの中では、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。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が好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。また、高電位窓や耐熱性の観点からは、イオン性液体が好ましい。

[0033] 電解質溶液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／または LiPF_6 を含む電解質溶液が好ましい。

特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。

これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

[0034] また、電解質溶液の他に次の様な固体電解質を使用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などが挙げられる。中でも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}_{(1-x)}\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

[0035] 有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か当該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは当該誘導体を含むポリ

マー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

[0036] また、前記リチウムイオン二次電池用部材とせずに、前記リチウムイオン二次電池用材料を用いてリチウムイオン二次電池とすることができる。例えば、リチウムイオン二次電池用材料、導電助剤、結合剤を含む正極層を金属メッシュに形成した正極、負極、セパレータ、及び非水電解液の構成でリチウムイオン二次電池となる。

[0037] 本発明のリチウムイオン二次電池正極材料は、一例として以下の方法で製造することができる。

本発明に係る酸化物は、酸化物が合成できる方法であれば、乾式法や湿式法等どのような方法で作製してもよい。例えば、固相法（固相反応法）、水熱法（水熱合成法）、共沈法、ゾル・ゲル法、気相合成法（Physical Vapor Deposition：PVD法、Chemical Vapor Deposition：CVD法）、噴霧熱分解法、火炎法、焙焼法等が挙げられる。

[0038] 以下に、固相法、噴霧熱分解法、焙焼法で作製する例を示す。

固相法で用いる原料は、前記酸化物を構成する元素を含む化合物、例えば、酸化物、炭酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩等の有機酸塩等を使用する。前記化合物を組成比に合わせて秤量して混合する。前記混合には、湿式混合法や乾式混合法等が用いられる。そして、得られた混合物を焼成して前記酸化物を合成する。焼成して得られる酸化物粉末は、必要に応じて粉碎する。未反応物が残っている場合には、粉碎後、更に焼成することもある。

[0039] 具体的な例として、 $\text{Li}_{2.0625}\text{Mn}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ の場合には、例えば、二酸化マンガ、炭酸リチウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムを前記化学組成になるように秤量して混合し、当該混合粉末を還元雰囲気中で700～900℃の温度で5～20時間焼成することで作製することができる。

[0040] また、 $\text{Li}_{2.0625}\text{Fe}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ の場合には、例えば、炭酸リチウム、シュウ酸鉄（II）二水和物、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムを前記化学組成になるように秤量して混合し、当該混合粉末を還元雰囲気中で700～900℃の温度で5～20時間焼成することで作製することができる。

[0041] 噴霧熱分解法で用いる原料は、所望の酸化物を構成する元素を含む化合物であって、水や有機溶媒に溶解する化合物を使用する。前記化合物を溶解した溶液を、超音波、ノズル（一流体ノズル、二流体ノズル、四流体ノズル等）によって液滴とし、次いで前記液滴を400～1200℃の温度の加熱炉中に導入して熱分解することで前記酸化物を作製することができる。必要に応じて、更に、熱処理したり、粉碎したりする。また、原料溶液に有機化合物を含ませることによって、炭素材を含む酸化物を作製することができる。

[0042] 具体的な例として、 $\text{Li}_{2.03125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125})\text{O}_4$ の場合には、例えば、硝酸リチウム、硝酸マンガ（II）六水和物、コロイダルシリカ、硝酸アルミニウムを前記化学組成になるように秤量して水に溶解させる。ここで、前記溶液に、更に、有機化合物を添加してもよく、当該有機化合物としては、アスコルビン酸、単糖（グルコース、フルクトース、ガラクトース等）、二糖（スクロース、マルトース、ラクトース等）、多糖（アミロース、セルロース、デキストリン等）、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、フェノール、ヒドロキノン、カテコール、マレイン酸、クエン酸、マロン酸、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、グリセリン等が挙げられる。そして、前記化合物を溶解した溶液を、例えば、超音波噴霧器で液滴とし、500～1000℃の温度の加熱炉中に窒素をキャリアーガスとして導入して熱分解することで作製することができる。

[0043] また、 $\text{Li}_{2.03125}\text{Fe}(\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125})\text{O}_4$ の場合には、例えば、硝酸リチウム、硝酸鉄（III）九水和物、テトラエトキシシラン、アルミニウムsec-ブトキシドを

前記化学組成になるように秤量して水に溶解させる。ここで、テトラエトキシシランとアルミニウムsec-ブトキシドは、予めメトキシエタノールに溶解し、その溶液を水に溶解させる。前記化合物を溶解した溶液を、例えば、超音波噴霧器で液滴とし、500～1000℃の温度の加熱炉中に窒素をキャリアガスとして導入して熱分解することで作製することができる。

[0044] 次に、焙焼法を利用した作製方法の例を示す。

焙焼法で用いる原料は、所望の酸化物を構成する元素を含む化合物であって、水に溶解する化合物を使用する。鉄の元素を含む酸化物の場合には、前記原料に鉄鋼酸洗廃液又は圧延スケールを塩酸に溶解して調製した水溶液を使用するのが好ましい。前記化合物を溶解した水溶液を、ルスナー型、ルルギー型やケミライト型等の焙焼炉に導入して熱分解することで前記酸化物を作製することができる。必要に応じて、更に、熱処理したり、粉碎したりする。また、原料溶液に有機化合物を含ませることによって、炭素材を含む酸化物を作製することができる。

[0045] 具体的な例として、 $\text{Li}_{2.0625}\text{Mn}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ の場合には、例えば、酢酸リチウム、硝酸マンガン(II)六水和物、コロイダルシリカ、硝酸アルミニウムを前記化学組成になるように秤量して水に溶解させる。前記化合物を溶解した水溶液に更にグルコースを溶解し、当該溶液を、例えば、ケミライト型焙焼炉に導入して500～1000℃の温度で熱分解することで作製することができる。更に、ビーズミルで湿式粉碎して得られた粉碎粒子を不活性雰囲気中で熱処理してもよい。

[0046] また、 $\text{Li}_{2.0625}\text{Fe}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ の場合には、例えば、炭酸リチウム、コロイダルシリカ、塩化アルミニウム(III)六水和物を鉄鋼酸洗廃液(例えば、3.0mol(Fe)/L濃度の塩酸廃液)に溶解させ、前記化学組成比の濃度に調製する。ここで、炭酸リチウムを全て溶解するように、18%塩酸を鉄鋼酸洗廃液に予め適量加えている。前記化合物を溶解した水溶液に更にグルコースを溶解し、当該溶液を、例えば、ルスナー型焙焼炉に導入して500～1000℃の温度で熱分解することで作製できる。更に、ビーズミルで湿式粉碎して得

られた粉碎粒子を不活性雰囲気中で熱処理してもよい。

[0047] 上述の炭素源となる有機化合物としては、例えば、アスコルビン酸、単糖（グルコース、フルクトース、ガラクトース等）、二糖（スクロース、マルトース、ラクトース等）、多糖（アミロース、セルロース、デキストリン等）、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、フェノール、ヒドロキノン、カテコール、マレイン酸、クエン酸、マロン酸、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、グリセリン等が挙げられる。

上述の金属酸化物を構成する元素を含む化合物としては、例えば、金属、水酸化物、硝酸塩、塩化物、有機酸塩、酸化物、炭酸塩、金属アルコキシド等が例示できる。

実施例

[0048] （実施例 1）

出発原料として、硝酸リチウム (LiNO_3)、硝酸鉄 (III) 九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、テトラエトキシシラン（以下、TEOSという）、アルミニウム sec-ブトキシド、硝酸マグネシウム六水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ホウ酸 (H_3BO_3)、硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、イットリウムイソプロポキシド、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を用いた。表 1-1 の各組成比になるように、前記原料を水に溶解して水溶液を調製した。

ここで、TEOSは、予めメトキシエタノールに溶解し、その溶液を水に溶解させた。また、アルミニウム sec-ブトキシド、イットリウムイソプロポキシドを使用する場合には、アセト酢酸エチルで化学改質したものを、TEOSを溶解したメトキシエタノールに添加して溶解し、その溶液を水に溶解させた。更に、前記水溶液に炭素材となる有機化合物としてグルコースを添加した。試料 No. 1-20、No. 1-21、No. 1-26 を除くこれらの水溶液を、それぞれ、窒素ガ

スからなるキャリアガスを用いて800℃に加熱した加熱炉中で噴霧熱分解することにより、試料を作製した。また試料No. 1-20については、500℃の加熱炉中に噴霧し、試料No. 1-21については、400℃の加熱炉中に噴霧した。

試料No. 1-1～No. 1-17は、更に、湿式粉碎し、その後、1% H_2 /Ar中で500℃、10h熱処理を行った。試料No. 1-18は、湿式粉碎後、前記熱処理を、1% H_2 /Ar中で600℃、3h行った。試料No. 1-19は、湿式粉碎後、前記熱処理を、1% H_2 /Ar中で800℃、5h行った。試料No. 1-20～No. 1-25は、前記粉碎も熱処理も行っていない。試料No. 1-26は、試料No. 1-22を粉碎した後、造粒したものである。

なお、溶液中の金属イオンの濃度は、酸化物組成モル換算で0.1～0.35mol/Lの範囲で溶液を調製した。前記グルコースは、グルコース/酸化物のモル比2～2.4の範囲で添加した。また、粉碎していない試料は球状粒子であり、液滴中の金属イオン濃度、グルコース含有量によって、球状粒子のサイズを制御した。

各試料の、溶液中の金属イオンの濃度、グルコース添加量は表1-1に示す通りである。

[0049] <各試料の分析>

上述のようにして得られた各試料について、以下の分析を行った。

粉末X線回折装置（リガク製Ultima II）を用いて、相の確認を行った。試料No. 1-1～No. 1-19は、熱処理をしているので、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 結晶相と類似の回折パターンであった。但し、Li過剰や元素置換している試料では、回折ピークにシフトが見られた。試料No. 1-20、No. 1-22～No. 1-26は、Cu K α 線で $2\theta = 15 \sim 18^\circ$ には回折ピークが現れないが、 $2\theta = 33 \pm 2^\circ$ にはブロードな回折ピークが現れる結晶質ものであった。試料No. 1-21は、全く回折ピークが現れず、非晶質であった。

透過型電子顕微鏡（日立製H-9000UHR III）を用いて、試料No. 1-1～試料No. 1-26を観察した。これらの試料は全て海島構造の複合体であり、既出の方法により、島（酸化物）の円換算径を算出し、得られた各試料の円換算径を表1-2に併記した。

走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製のJSM-7000F）を用いて、試料No. 1-20～No. 26の粒子を観察し、その画像から球状粒子のサイズとして円換算径を算出した。表1-2の「粒子サイズ」欄に示したような値であった。尚、試料No. 1-1～No. 1-19は、 $0.1\mu\text{m}$ サイズに粉砕したものであるので、粒子ではなく、同サイズの異形微粒子である。また、試料No. 1-26は、試料No. 1-22を粉砕して造粒したものであるため、球状に造粒された粒子のサイズである。尚、透過型電子顕微鏡によっても粒子を観察できるが、粒子のサイズは、透過型電子顕微鏡によっても同様の値が得られた。

また、粒子である試料No. 1-20～No. 26は、それらの断面も走査型電子顕微鏡で観察した。その画像から、粒子内の200nm以上の空隙を選定し、該空隙の存在量として、面積率を求めた。試料No. 1-20～No. 25は、表1-2の「粒子内の空隙」の「面積率」欄に示したような値であった。試料No. 1-26は、試料No. 1-22を粉砕して造粒した粒子であるため、粒子内は緻密であり、200nmサイズのような大きな空隙は存在しなかった。

各試料中に含まれる炭素材の含有量を、堀場製作所製の炭素・硫黄分析装置EMIA-320Vを用いて測定し、表1-2に併記した。

[0050] <電池特性の評価>

各試料の電池特性評価は、以下のようにして行った。

まず、それぞれの試料を、アセチレンブラック粉末及びポリテトラフルオロエチレン粉末と70:25:5の重量比で乳鉢で混合した後、チタンメッシュに圧着して正極を作製した。

負極には金属リチウム箔を用い、負極集電体に厚さ $20\mu\text{m}$ のニッケル箔を使用した。

また、電解液としては、エチルカーボネートとジメチルカーボネートの体積比で1:2の混合溶媒に 1.0mol/L の LiPF_6 を溶解させた非水電解液を用い、セパレータには厚さ $25\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用いてCR2032型コイン電池をアルゴングローブボックス内で組み立てた。

各試料にコイン電池をそれぞれ5個作製し、 25°C の恒温槽でそれぞれ充放電

試験を行い、初期充放電容量を測定した。初期充放電試験は、先ず、電圧範囲1.5～5.0V、0.1CのCC-CV条件で4回予備充放電を繰り返した後に0.1CでCC-CV条件で1.5Li充電し、その放電容量を測定した結果を初期充放電容量とした。表1-2の「初期充放電容量」の欄には、各試料毎に5個のコイン電池の初期充放電容量を測定し、その最大値と最小値を除いた3個のコイン電池の初期充放電容量の平均値を記載している。

内部抵抗の低減効果については、前記初期放電容量を求めた放電曲線から100mAh/gでの電圧を求めて、該電圧が高くなるのが内部抵抗が低減されたと判断した。該電圧についても、各試料に5個のコイン電池の放電曲線から求め、その最大値と最小値を除いた3個のコイン電池の電圧の平均値を表1-2に記載している。

更に、充放電を20サイクルまで繰り返して、20サイクルから25サイクル間の放電曲線における100mAh/gでの電圧変化の傾き（1サイクル当たりの電圧変化）を求め、内部抵抗の低減効果の安定性として表1-2に各試料の値を記載している。

表1-1及び表1-2において、x値がゼロである試料No.1-1、No.1-3の100mAh/gでの電圧に比べて、x値がゼロを超える試料No.1-2、No.1-4～No.1-11、No.1-13～1-20、No.1-22～No.1-26は、該電圧が高くなり、内部抵抗の低減効果が見られた。試料No.1-12は、x値が0.25を超えているので、内部抵抗の低減効果が見られなかった。試料No.1-21は、十分な酸化物が形成されておらず、充放電が殆ど起こらなかった。

また、x値が0.03125の倍数である場合と0.03125の倍数でない場合について、電荷補償をAlで行った組成の結果が表1-1及び表1-2に示されており、x値が0.03125の倍数である場合には内部抵抗の低減効果の安定性に優れることが示されている。電荷補償の元素がAl以外の他の元素であっても、同様の傾向があるという結果が得られている。

また、試料No.1-20～No.1-26で、塗工性の評価を行った。各試料をそれぞれ90質量%と、ポリフッ化ビニルデン（PolyVinylidene DiFluoride、PVDF）

4質量%、アセチレンブラック6質量%とを分散媒（N-methylpyrrolidone、NMP）に混合してスラリーを調製する。前記スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にクリアランス $300\mu\text{m}$ としたベーカー式アPLICエーターを用いて塗布し、 100°C の乾燥器で乾燥させた。乾燥後の塗膜の表面を目視観察して、表面の凹凸が顕著なものやクラックが発生したものを「塗工性不良」、表面が平坦でクラックが発生しなかったものを「塗工性良」と評価した。

試料No. 1-20～No. 1-22、No. 1-24～No. 1-26が、「塗工性良」という結果であった。試料No. 1-23は、サブミクロン粒子であるので、「塗工性不良」という結果であった。

また、粒子内に適度な空隙が有するものは、高いレートでも優れた放電容量を示すものであった。

[0051]

[表1-1]

No.	Li _{2-x} (Fe _{1-y} M ^A _y)(Si _{1-z} M ^B _z)O ₄					噴霧炉温 [°C]	グルコース添加量 モル比(グルコース / 酸化物)	金属イオンの濃度		粉砕・熱処理
	x	M ^A	y	M ^B	z			酸化物モル / L		
1-1	0	-	0	-	0	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-2	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-3	0	Fe(III)	0.0625	Al	0.0625	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-4	0.0625	-	0	B	0.0625	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-5	0.0625	-	0	Ga	0.0625	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-6	0.0625	-	0	Y	0.0625	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-7	0.0625	-	0	Mg	0.03125	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-8	0.0625	-	0	Na	0.02083	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-9	0.0625	Li	0.0625	-	0	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-10	0.0625	Na	0.0625	-	0	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-11	0.0625	Li	0.03125	Al	0.03125	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-12	0.26	-	0	Al	0.26	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-13	0.25	-	0	Al	0.25	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-14	0.2	-	0	Al	0.2	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-15	0.125	-	0	Al	0.125	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-16	0.03125	-	0	Al	0.03125	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-17	0.02	-	0	Al	0.02	800	2	0.35		粉砕・500°C10h熱処理
1-18	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35		粉砕・600°C3h熱処理
1-19	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35		粉砕・800°C5h熱処理
1-20	0.0625	-	0	Al	0.0625	500	2	0.35		粉砕・熱処理無し
1-21	0.0625	-	0	Al	0.0625	400	2	0.35		粉砕・熱処理無し
1-22	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35		粉砕・熱処理無し
1-23	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.1		粉砕・熱処理無し
1-24	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2.2	0.3		粉砕・熱処理無し
1-25	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2.4	0.25		粉砕・熱処理無し
1-26	0.0625	-	0	Al	0.0625	1-22を粉砕・造粒	2	0.35		-

[表1-2]

No.	炭素含有量 [mass%]	複合体中の酸化物の 円換算径 [nm]	粒子の サイズ [μm]	粒子内の空隙 (200nm以上)		内部抵抗の低減効果 (100mAh/gでの電圧) [V]	初期放電 容量 [mAh/g]	内部抵抗の低減 効果の安定性 [V/サイクル]	備考
				有	無				
1-1	10	12	-	-	-	2.25	250	-0.18	比較例
1-2	10	12	-	-	-	2.45	250	-0.05	実施例
1-3	10	12	-	-	-	2.15	240	-0.20	比較例
1-4	10	12	-	-	-	2.45	250	-0.05	実施例
1-5	10	12	-	-	-	2.43	250	-0.05	実施例
1-6	10	12	-	-	-	2.40	250	-0.05	実施例
1-7	10	12	-	-	-	2.40	250	-0.05	実施例
1-8	10	12	-	-	-	2.40	250	-0.08	実施例
1-9	10	12	-	-	-	2.35	250	-0.05	実施例
1-10	10	12	-	-	-	2.33	250	-0.10	実施例
1-11	10	12	-	-	-	2.35	250	-0.05	実施例
1-12	10	12	-	-	-	2.20	245	-0.09	比較例
1-13	10	12	-	-	-	2.35	250	-0.06	実施例
1-14	10	12	-	-	-	2.35	250	-0.09	実施例
1-15	10	12	-	-	-	2.45	250	-0.05	実施例
1-16	10	12	-	-	-	2.43	250	-0.06	実施例
1-17	10	12	-	-	-	2.40	250	-0.10	実施例
1-18	10	15	-	-	-	2.45	250	-0.05	実施例
1-19	10	17	-	-	-	2.35	248	-0.06	実施例
1-20	13	3	5	有	43	2.45	250	-0.04	実施例
1-21	12	2(非晶質)	6	有	35	-	20	-	比較例
1-22	10	6	5	有	46	2.45	250	-0.05	実施例
1-23	7	6	0.8	有	20	2.40	250	-0.05	実施例
1-24	9	6	5	有	80	2.45	250	-0.05	実施例
1-25	9	6	5	有	90	2.45	250	-0.05	実施例
1-26	10	6	20	無	-	2.45	250	-0.05	実施例

[0052] (実施例2)

出発原料として、硝酸リチウム (LiNO_3)、硝酸マンガン (II) 六水和物 (M

$n(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、コロイダルシリカ、硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸マグネシウム六水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ホウ酸 (H_3BO_3)、硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硝酸イットリウム六水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を用いた。表 2-1 の各組成比になるように、前記原料を水に溶解して水溶液を調製した。更に、前記水溶液に炭素材となる有機化合物としてグルコースを添加した。試料No. 2-21を除くこれらの水溶液を、それぞれ、窒素ガスからなるキャリアガスを用いて600℃に加熱した加熱炉中で噴霧熱分解することにより、試料を作製した。

試料No. 2-1～No. 2-17は、更に、湿式粉碎し、その後、1% H_2 /Ar中で700℃、5h熱処理を行った。試料No. 2-18は、湿式粉碎後、前記熱処理を、1% H_2 /Ar中で800℃、5h行った。試料No. 2-19は、湿式粉碎後、前記熱処理を、1% H_2 /Ar中で950℃、3h行った。試料No. 2-20は、前記粉碎も熱処理も行っていない。試料No. 2-21については、試料No. 2-20を粉碎した後、造粒したものである。

尚、前記溶液中の金属イオンの濃度は、酸化物組成モル換算で0.35mol/L溶液を調製した。前記グルコースは、グルコース/酸化物のモル比2で添加した。また、粉碎していない試料は球状粒子である。

[0053] <各試料の分析>

上述のようにして得られた試料No. 2-1～No. 2-21のそれぞれについて、実施例 1 と同様に分析を行った。

試料No. 2-1～No. 2-21をX線回折したところ、試料No. 2-1～No. 2-19は、熱処理をしているので、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 結晶相と類似の回折パターンであった。但し、Li過剰や元素置換している試料では、回折ピークにシフトが見られた。試料No. 2-20、No. 2-21は、Cu K α 線で $2\theta = 15 \sim 18^\circ$ には回折ピークが現れないが、 $2\theta = 33 \pm 2^\circ$ にはブロードな回折ピークが現れる結晶質であった。

TEM観察より、試料No. 2-1～No. 2-21は全て海島構造の複合体であり、既出の方法により、島（酸化物）の円換算径を算出し、得られた各試料の円換算径を表 2-2 に併記した。

SEMを用いて、試料No. 2-20～No. 2-21の球状粒子を観察し、その画像から粒子のサイズとして円換算径を算出した。表 2-2 の「粒子サイズ」欄に示したような値であった。尚、試料No. 2-1～No. 2-19は、 $0.1\mu\text{m}$ サイズに粉碎したものであるので、球状粒子ではなく、同サイズの異形微粒子である。また、試料No. 2-21は、試料No. 2-20を粉碎して造粒したもののなので、球状に造粒された粒子のサイズである。

また、粒子である試料No. 2-20～No. 2-21は、それらの断面もSEMで観察した。その画像から、粒子内の200nm以上の空隙を選定し、該空隙の存在量として、面積率を求めた。試料No. 2-20は、表 2-2 の「粒子内の空隙」の「面積率」欄に示したような値であった。試料No. 2-21は、試料No. 2-20を粉碎して造粒した粒子であるので、粒子内はち密であり、200nmサイズのような大きな空隙は存在しなかった。

[0054] <電池特性の評価>

電池特性評価については、次の点のみが実施例 1 と異なる点である。

初期充放電試験は、先ず、電圧範囲1.0～5.0V、0.1CのCC-CV条件で1回予備充放電を繰り返した後に0.1CでCC-CV条件で250mAh/g充電し、その放電容量を測定した結果を初期充放電容量とした。

内部抵抗の低減効果については、前記初期放電容量を求めた放電曲線から140mAh/gでの電圧を求めて、該電圧が高くなるのが内部抵抗が低減されたと判断した。更に、充放電を10サイクルまで繰り返して、5サイクルから10サイクル間の放電曲線における140mAh/gでの電圧変化の傾き（1サイクル当たりの電圧変化）を求め、内部抵抗の低減効果の安定性とした。

表 2-1 及び表 2-2 において、x値がゼロである試料No. 2-1、No. 2-2の140mAh/gでの電圧に比べて、x値がゼロを超える試料No. 2-3～No. 2-8、No. 2-10～No. 2-21は、該電圧が高くなり、内部抵抗の低減効果が見られた。試料No. 2-9は、x値が0.25を超えているので、内部抵抗の低減効果が見られなかった。

また、x値が0.03125の倍数である場合と0.03125の倍数でない場合について、電荷補償をAlで行った組成の結果が表 2-1 及び表 2-2 に示されており

、 x 値が0.03125の倍数である場合には内部抵抗の低減効果の安定性に優れることが示されている。電荷補償の元素がAl以外の他の元素であっても、同様の傾向があるという結果が得られている。

また、試料No.2-20～No.2-21で、塗工性の評価を行い、「塗工性良」という結果であった。また、粒子内に適度な空隙が有するものは、高いレートでも優れた放電容量を示すものであった。

[0055]

[表2-1]

No.	$\text{Li}_{2-x}(\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y^{\text{A}})(\text{Si}_{1-z}\text{M}_z^{\text{B}})\text{O}_4$					噴霧炉温 [°C]	グルコース添加量 モル比(グルコース / 酸化物)	金属イオンの濃度		粉碎・熱処理
	x	M ^A	y	M ^B	z			酸化物モル / L		
2-1	0	-	0	-	0	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-2	0	Mn(III)	0.125	Al	0.125	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-3	0.125	-	0	Al	0.125	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-4	0.025	-	0	Al	0.025	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-5	0.03125	-	0	Al	0.03125	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-6	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-7	0.1	-	0	Al	0.1	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-8	0.25	-	0	Al	0.25	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-9	0.3	-	0	Al	0.3	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-10	0.09375	-	0	B	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-11	0.09375	-	0	Ga	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-12	0.09375	-	0	Y	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-13	0.09375	-	0	Mg	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-14	0.09375	-	0	Na	0.09375	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-15	0.09375	Li	0.046875	Al	0.046875	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-16	0.09375	Na	0.046875	Al	0.046875	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-17	0.09375	Li	0.09375	-	0	600	2	0.35		粉碎・700°C5h熱処理
2-18	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35		粉碎・800°C5h熱処理
2-19	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35		粉碎・950°C3h熱処理
2-20	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35		粉碎・熱処理無し
2-21	0.09375	-	0	Al	0.09375	2-20 粉碎・造粒	2	0.35		-

[表2-2]

No.	炭素含有量 [mass %]	複合体中の酸化物の 円換算径 [nm]	粒子の サイズ [μm]	粒子内の空隙 (200nm以上) 有無	面積率(%)	内部抵抗の低減効果 (140mAh/gでの電圧) [V]	初期放電 容量 [mAh/g]	内部抵抗の低減 効果の安定性 [V/サイクル]	備考
2-1	12	11	-	-	-	2.80	240	-0.12	比較例
2-2	12	11	-	-	-	2.70	240	-0.15	比較例
2-3	12	11	-	-	-	3.15	245	-0.08	実施例
2-4	12	11	-	-	-	2.90	243	-0.10	実施例
2-5	12	11	-	-	-	2.95	242	-0.08	実施例
2-6	12	11	-	-	-	3.10	246	-0.08	実施例
2-7	12	11	-	-	-	2.95	241	-0.10	実施例
2-8	12	11	-	-	-	3.10	245	-0.08	実施例
2-9	12	11	-	-	-	2.80	235	-0.13	比較例
2-10	12	11	-	-	-	3.15	246	-0.08	実施例
2-11	12	11	-	-	-	3.10	245	-0.08	実施例
2-12	12	11	-	-	-	3.05	242	-0.09	実施例
2-13	12	11	-	-	-	3.05	245	-0.09	実施例
2-14	12	11	-	-	-	3.00	235	-0.09	実施例
2-15	12	11	-	-	-	3.13	246	-0.08	実施例
2-16	12	11	-	-	-	3.05	235	-0.09	実施例
2-17	12	11	-	-	-	3.05	239	-0.08	実施例
2-18	7	15	-	-	-	3.14	245	-0.08	実施例
2-19	7	20	-	-	-	3.13	245	-0.08	実施例
2-20	13	5	6	有	46	3.15	245	-0.08	実施例
2-21	13	5	30	無	-	3.12	245	-0.08	実施例

[0056] (実施例3)

出発原料として、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸

化コバルト (CoO)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、ホウ酸 (H_3BO_3)、 γ -アルミナ (Al_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)を用いて、固相反応法で、表3の組成欄に記載されている各酸化物粉末を調製した。

先ず、表3の組成欄に記載の組成比になるように、上記各原料を組合せて秤量し、メタノールを使用してボールミルで12時間、湿式混合した。但し、ホウ酸を使用する場合には乾式混合を行った。それぞれ得られた混合物を窒素雰囲気下 800°C で24時間焼成を行い、その後、遊星ボールミルによる粉砕を行った。更に、前記粉砕粉末を窒素雰囲気下 950°C で12時間焼成を行って表3の酸化物粉末を調製した。

上記調製した各酸化物粉末には、予め、アセチレンブラックを10質量%混合した。アセチレンブラックの混合方法は、各酸化物粉末とアセチレンブラックを、メタノールを使用したボールミルで12時間、湿式混合した。得られた混合物を窒素雰囲気下 400°C で5時間焼成した。

[0057] <各試料の分析>

上述のようにして得られた試料No. 3-1~No. 3-17のそれぞれについて、実施例1と同様に分析を行った。

試料No. 3-1~No. 3-17をX線回折したところ、表3の試料No. 3-1~No. 3-17は、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 結晶相と類似の回折パターンを主相とするものであった。但し、Li過剰や元素置換している試料では、回折ピークにシフトが見られた。

[0058] <電池特性の評価>

電池特性評価については、次の点のみが実施例1と異なる点である。

初期充放電試験は、先ず、電圧範囲 $1.0\sim 5.0\text{V}$ 、 0.1C のCC-CV条件で4回予備充放電を繰り返した後に 0.1C でCC-CV条件で 200mAh/g 充電し、その放電容量を測定した結果を初期充放電容量とした。

内部抵抗の低減効果については、前記初期放電容量を求めた放電曲線から 100mAh/g での電圧を求めて、該電圧が高くなるのが内部抵抗が低減されたと判断した。更に、充放電を20サイクルまで繰り返して、15サイクルから20サイ

クル間の放電曲線における100mAh/gでの電圧変化の傾き（1サイクル当たりの電圧変化）を求め、内部抵抗の低減効果の安定性とした。

表3において、x値がゼロである試料No. 3-1、No. 3-2の100mAh/gでの電圧に比べて、x値がゼロを超える試料No. 3-3～No. 3-8、No. 3-10～No. 3-17は、該電圧が高くなり、内部抵抗の低減効果が見られた。試料No. 3-9は、x値が0.25を超えているので、内部抵抗の低減効果が見られなかった。

また、x値が0.03125の倍数である場合と0.03125の倍数でない場合について、電荷補償をAlで行った組成の結果が表3に示されており、x値が0.03125の倍数である場合には内部抵抗の低減効果の安定性に優れることが示されている。電荷補償の元素がAl以外の他の元素であっても、同様の傾向があるという結果が得られている。

尚、シュウ酸鉄(II)二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、炭酸マンガン (MnCO_3)、又は、酸化ニッケル (NiO) を出発原料として、上述と同様の固相反応法で、 $\text{Li}_{2+x}(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y^{\text{A}})(\text{Si}_{1-z}\text{M}_z^{\text{B}})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y^{\text{A}})(\text{Si}_{1-z}\text{M}_z^{\text{B}})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y^{\text{A}})(\text{Si}_{1-z}\text{M}_z^{\text{B}})\text{O}_4$ の試料も作製したが、同様の効果を確認している。

[0059]

[表3]

No.	$\text{Li}_{2+x}(\text{Co}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$					内部抵抗の 低減効果 (100mAh/gでの 電圧)	初期放電 容量	内部抵抗の 低減効果の 安定性	備考
	x	M^{A}	y	M^{B}	z	[V]	[mAh/g]	(V/サイクル)	
3-1	0	-	0	-	0	3.00	160	-0.10	比較例
3-2	0	Co(III)	0.125	Al	0.125	2.75	155	-0.12	比較例
3-3	0.125	-	0	Al	0.125	3.30	175	-0.05	実施例
3-4	0.025	-	0	Al	0.025	3.20	170	-0.08	実施例
3-5	0.03125	-	0	Al	0.03125	3.30	174	-0.05	実施例
3-6	0.09375	-	0	Al	0.09375	3.30	180	-0.05	実施例
3-7	0.1	-	0	Al	0.1	3.20	170	-0.08	実施例
3-8	0.25	-	0	Al	0.25	3.30	173	-0.05	実施例
3-9	0.3	-	0	Al	0.3	3.00	160	-0.08	比較例
3-10	0.09375	-	0	B	0.09375	3.28	174	-0.06	実施例
3-11	0.09375	-	0	Ga	0.09375	3.27	172	-0.07	実施例
3-12	0.09375	-	0	Y	0.09375	3.10	173	-0.09	実施例
3-13	0.09375	-	0	Mg	0.09375	3.15	178	-0.04	実施例
3-14	0.09375	-	0	Na	0.09375	3.05	170	-0.07	実施例
3-15	0.09375	Li	0.046875	Al	0.046875	3.32	178	-0.05	実施例
3-16	0.09375	Na	0.046875	Al	0.046875	3.12	171	-0.06	実施例
3-17	0.09375	Li	0.09375	-	0	3.10	172	-0.06	実施例

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、リチウムイオン二次電池の分野で利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ （ここで、Mは、Fe、Mn、Co、及びNiよりなる群から選ばれる1つ以上の元素であり、また M^{A} 及び M^{B} は、それぞれM及びSiの一部を置換して Li^+ のx分の電荷を補償する元素であって、少なくともそのどちらかを含有する。）で表される酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
前記酸化物の組成式において $0 < x \leq 0.25$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項2] 前記xの値が、0.03125の倍数であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項3] 前記 M^{A} がLi、Na、Kから選ばれる1つ以上の元素であり、前記 M^{B} がB、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Na、Kから選ばれる1つ以上の元素であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項4] 前記酸化物が組成式 $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 又は $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ で表されるものであり、 M^{B} が、B、Al、Gaから選ばれる1つ以上の元素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項5] 前記酸化物と炭素材との複合体であって、
当該複合体は、前記炭素材に対して前記酸化物が島状に点在する海島構造を呈し、当該海島構造の島の円換算径の平均値が3 nm以上15 nm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項6] 前記複合体が1 μm 以上20 μm 以下のサイズを有する粒子であって、当該粒子の内部には空隙が存在することを特徴とする請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項7] 前記粒子の内部に200nm以上前記粒子サイズ未満のサイズを有する空隙が存在することを特徴とする請求項6に記載のリチウムイオン二

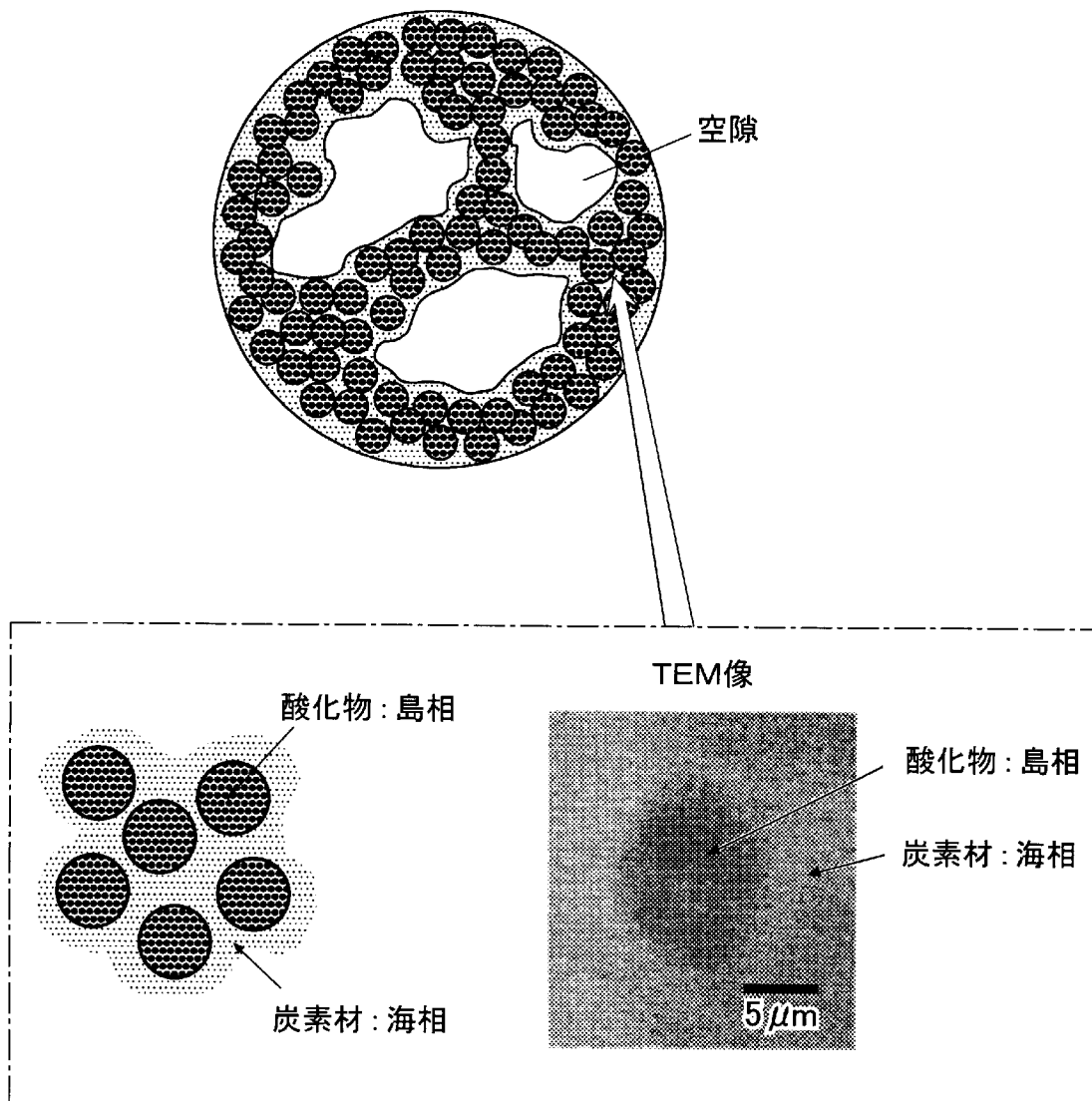
次電池用正極材料。

[請求項8] 前記空隙の存在量が、前記粒子断面における面積率で20%以上80%以下であることを特徴とする請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料、及び、結合剤を含む正極層を有する金属箔を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極部材。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料、又は請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用正極部材を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, H01M4/136(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, H01M4/136, H01M4/36

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

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

Kokai Jitsuyo Shinan 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)

JSTPlus (JDreamII), (PORIANION, SiO₄, FUNMU) (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	N.Kuganathan and M.S.ISlam, Li ₂ MnSiO ₄ Lithium Battery Material: Atomic-Scale Study of Defects, Lithium Mobility, Trivalent Dopants, Chem. Mater., 2009, 21, p.5196-5202	1, 3-4, 9-10 2, 5-8
A	WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text & EP 2394956 A1 & CN 102300811 A & KR 10-2011-0111433 A	1-10
P, A	Tatsuya TOYAMA, Shin TAKAHASHI, "V Chikan Li ₂ Fe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄ no Denki Kagaku Tokusei", Dai 52 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 2011 Nen 10 Gatsu, page 161	1-10

☐ 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 October, 2012 (18.10.12)Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/136, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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）

JSTPlus(JDreamII) (ポリアニオン、S i O 4、噴霧)

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	N. Kuganathan and M. S. ISlam, Li ₂ MnSiO ₄ Lithium Battery Material: Atomic-Scale Study of Defects, Lithium Mobility, Trivalent Dopants, Chem. Mater., 2009, 21, p.5196-5202	1, 3-4, 9-10 2, 5-8
A	WO 2010/089931 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.08.12, 全文 & EP 2394956 A1 & CN 102300811 A & KR 10-2011-0111433 A	1-10
P, A	遠山達哉, 高橋心, V 置換 Li ₂ Fe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄ の電気化学特性, 第52回 電池討論会 講演要旨集, 2011年10月, p.161	1-10

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

18.10.2012

国際調査報告の発送日

06.11.2012

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）

山下 裕久

4 X

3951

電話番号 03-3581-1101 内線 3477