



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I556499 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101132135

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2011/09/05 日本

2011-192578

(71)申請人：昭榮化學工業股份有限公司 (日本) SHOEI CHEMICAL INC. (JP)

日本

(72)發明人：根本淳史 NEMOTO, ATSUSHI (JP)；佐佐木洋和 SASAKI, HIROKAZU (JP)；宮

原雅彥 MIYAHARA, MASAHIKO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 200840121A

TW 201125196A

JP 2006-302671A

JP 2010-257592A

N.Kuganathan, M.S.Islam, "Li₂MnSiO₄ Lithium Battery Material: Atomic-Scale Study of Defects, Lithium Mobility, and Trivalent Dopants" Chem. MATER. vol.21, 2009 年 9 月 15 日, p.5196~5202

審查人員：方玟蓁

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用正極材料、鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池

POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE MEMBER FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

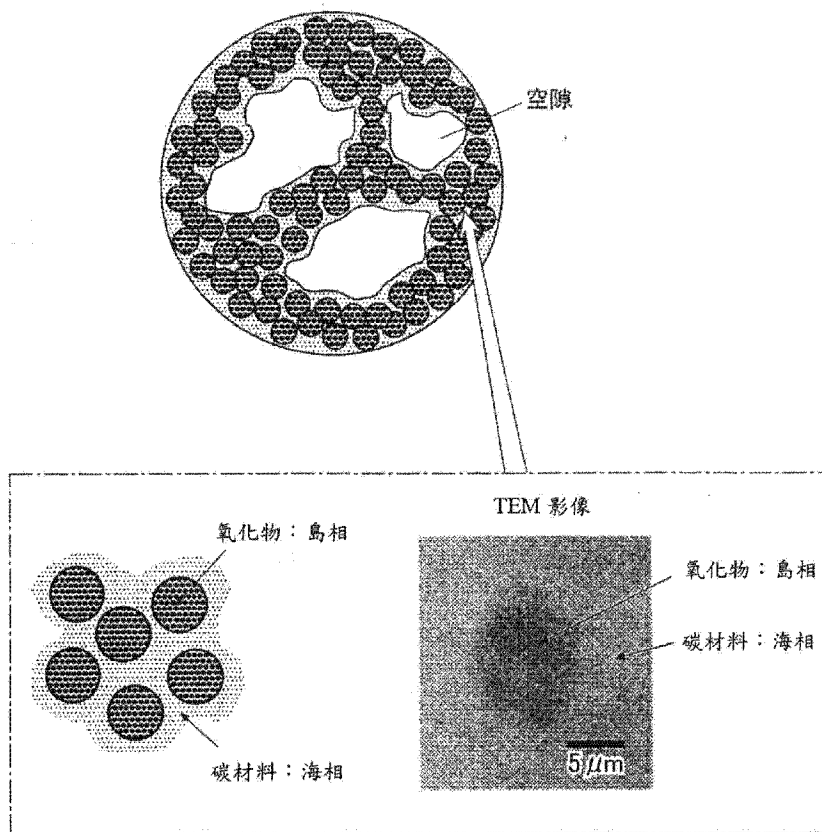
(57)摘要

本發明係提供鋰離子二次電池用正極材料、使用該正極材料之鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池，其中該鋰離子二次電池用正極材料係含有以實驗式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 所表示之氧化物的鋰離子二次電池用正極材料，(其中，M 為選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成的群組中之 1 個以上的元素，又 M^{A} 及 M^{B} 係分別取代 M 及 Si 之一部分，補償 Li^+ 之 x 分的電荷之元素，含有至少其中之一)，其特徵在於該氧化物之實驗式中 $0 < x \leq 0.25$ 。

The present invention provides a positive electrode material for lithium ion secondary battery, a positive electrode member for lithium ion secondary battery and a lithium ion secondary battery. The positive electrode material for lithium ion secondary battery is a positive electrode material for lithium ion secondary battery comprising an oxide represented by empirical formula $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ and is characterized by $0 < x \leq 0.25$ in the empirical formula of the oxide (wherein M is at least one of elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Co and Ni; and M^{A} and M^{B} respectively replace one part of M and Si and they are elements for charge compensation of x part of Li^+ .)

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

PD1129147(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101132135

※申請日：101.9.4

※IPC 分類：H01M 4/58 (2006.1)
H01M 10/052 (2006.1)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池用正極材料、鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池

POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION

SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE MEMBER FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明係提供鋰離子二次電池用正極材料、使用該正極材料之鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池，其中該鋰離子二次電池用正極材料係含有以實驗式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 所表示之氧化物的鋰離子二次電池用正極材料，(其中，M 為選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成的群組中之 1 個以上的元素，又 M^{A} 及 M^{B} 係分別取代 M 及 Si 之一部分，補償 Li^+ 之 x 分的電荷之元素，含有至少其中之一)，其特徵在於該氧化物之實驗式中 $0 < x \leq 0.25$ 。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a positive electrode material for lithium ion secondary battery, a positive electrode member for lithium ion secondary battery and a lithium ion secondary battery. The positive electrode material for lithium ion secondary battery is a positive electrode material for lithium ion secondary battery comprising an oxide represented by empirical formula $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ and is characterized by $0 < x \leq 0.25$ in the empirical formula of the oxide (wherein M is at least one of elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Co and Ni; and M^{A} and M^{B} respectively replace one part of M and Si and they are elements for charge compensation of x part of Li^+ .)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子二次電池用正極材料、鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池。

【先前技術】

與習知之鉛二次電池或鎳-鎘二次電池等相比，由於鋰離子二次電池係重量較輕及容量上較大，故已廣泛用來作為行動電話或筆記型個人電腦等之電子儀器的電源。最近也開始用來作為電動車、插電式混合動力車、電動二輪車等之電池。

基本上，鋰離子二次電池係以正極、負極、電解質、隔板所構成。

通常，負極係使用金屬鋰、能插入脫離鋰離子之碳或鈦酸鋰等。電解質係使用鋰鹽與能溶解其之有機溶劑或離子性液體(離子液體)。隔板係設置於正極與負極之間且確保其間之絕緣，同時係使用具有能通過電解質的細孔者之多孔質的有機樹脂或玻璃纖維等。

基本上，正極係由能脫離插入鋰離子的活性物質、用以確保對集電器之導電路徑(電子傳導路徑)用之導電助劑、使活性物質與導電助劑相結合的結著劑所構成。作為導電助劑係可使用乙炔黑、碳黑、石墨等之碳材料。又，一般可使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等之鋰及過渡金屬的金屬氧化物作為正極材料之該活性物質。另外，也有將 LiMPO_4 及該磷酸鋰金屬鹽作為基本構造而將其元素取代或組成改變之衍生物、將

Li_2MSiO_4 或該矽酸鋰金屬鹽作為基本構造而將其元素取代或組成改變之衍生物、將 LiMBO_3 或該硼酸鋰金屬鹽作為基本構造而將其元素取代或組成改變之衍生物。其中，M 主要包含 Fe、Mn、Ni、Co 等之價數改變的過渡金屬元素。

一般而言，由於此種金屬氧化物的電子傳導度低，就以金屬氧化物作為活性物質的正極而言，其係混合如上述之導電助劑。此外，亦進行藉由混合導電助劑，同時在金屬氧化物活性物質的表面被覆碳，或使碳粒子或碳纖維附著於該表面，進一步改善正極內的電子傳導性（參照專利文獻 1~6、非專利文獻 1）。

尤其，就電子傳導性顯著缺乏的金屬氧化物而言，僅單使導電助劑與之共存而構成正極是不足的，由於無法得到優異的電池特性，故金屬氧化物的表面上被覆碳後而被使用。

再者，上述氧化物中，以矽酸鐵鋰或矽酸錳鋰為代表的 Li_2MSiO_4 或該矽酸鋰金屬鹽作為基本構造而將其元素取代或組成改變之衍生物，由於 1 個實驗式 (empirical formula) 中含有 2 個鋰離子，故理論上可期待高容量（參照專利文獻 7~11、非專利文獻 2）。但，由於電子傳導度特低，故不僅於電極中混合導電助劑，亦有嘗試碳被覆（參照非專利文獻 3~5）。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 特開 2003-34534 號公報

專利文獻 2 特開 2006-302671 號公報

專利文獻 3 特開 2002-75364 號公報

專利文獻 4 特開 2003-272632 號公報

專利文獻 5 特開 2004-234977 號公報

專利文獻 6 特開 2003-59491 號公報

專利文獻 7 特開 2007-335325 號公報

專利文獻 8 特表 2005-519451 號公報

專利文獻 9 特開 2001-266882 號公報

專利文獻 10 特開 2010-108678 號公報

專利文獻 11 特開 2009-170401 號公報

非專利文獻

非專利文獻 1 J. Moskon, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Power Sources 174, (2007)638-688.

非專利文獻 2 R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, Electrochem. Commun. 8, (2006)217-222.

非專利文獻 3 邵斌、谷口泉、第 50 回電池討論會講演要旨集、(2009)111.

非專利文獻 4 邵斌、谷口泉、第 51 回電池討論會講演要旨集、(2010)211.

非專利文獻 5 Yi-Xiao Li, Zheng-Liang Gong, Yong Yang, J. Power Sources 174, (2007)528-532.

非專利文獻 6 小島晶、小島敏勝、幸琢寛、奥村妥繪、境哲男、第 51 回電池討論會要旨集、(2010)194.

非專利文獻 7 上村雄一、小林榮次、土井貴之、岡田重人、山木準一、第 50 回電池討論會講演要旨集、(2009)30.

【發明內容】

發明所欲解決之課題

如上所述，將矽酸鐵鋰 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) 或矽酸錳鋰 ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$)、及該等作為基本構造而將其元素取代或組成改變之衍生物係可期待理論上或組成上高容量 (330mAh/g)。實際上，得到 1Li 以上的有效容量 (available capacity) (165mAh/g) 的例子尚少，到 1.5Li 的有效容量 (247mAh/g) 則還沒被達成，而專利文獻 7 係有 $60\sim 130\text{mAh/g}$ 的容量，非專利文獻 6 則為 190mAh/g 之有效容量、非專利文獻 7 則有報告 225mAh/g 之有效容量。

然而，實際上，即使得到高有效容量而內部電阻高時，由於未能得到作為電池之高電壓，實質的能量密度變低。又，內部電阻高時，由於電池的發熱變大，電池單元之熱設計等變難。以往，由於矽酸鐵鋰或矽酸錳鋰的理論容量高，而努力提高有效容量，本發明者們指出光是提高有效容量並不足夠，亦有必須降低內部電阻之問題。

本發明係鑑於上述問題點而完成者，本發明係以提供可得到低內部電阻的鋰離子二次電池用正極材料、使用其之鋰離子二次電池用正極構件、及鋰離子二次電池為目的，其中鋰離子二次電池用正極材料係含有 2Li 以上之理論容量的氧化物之鋰離子二次電池用正極材料。

用以解決課題之手段

本發明者們發現對於以矽酸鐵鋰或矽酸錳鋰等為代表、以實驗式 Li_2MSiO_4 所表示之氧化物，藉由使鋰離子之比例過剩可降低內部電阻。

即，本發明係以下列為要旨者：

(1)一種鋰離子二次電池用正極材料，其係含有以實驗式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 所表示之氧化物的鋰離子二次電池用正極材料(其中，M 為選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成的群組中之 1 個以上的元素，又 M^{A} 及 M^{B} 係分別取代 M 及 Si 之一部分，補償 Li^+ 之 x 分的電荷之元素，含有至少其中之一)，其特徵在於該氧化物之實驗式中 $0 < x \leq 0.25$ 。

(2)如(1)之鋰離子二次電池用正極材料，其中前述 x 之值為 0.03125 之倍數。

(3)如(1)或(2)之鋰離子二次電池用正極材料，其中前述 M^{A} 係選自 Li、Na、K 中之 1 個以上的元素、前述 M^{B} 係選自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Na、K 中之 1 個以上的元素。

(4)如(1)或(2)之鋰離子二次電池用正極材料，其中前述氧化物係以實驗式 $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 表示者， M^{B} 係選自 B、Al、Ga 中之 1 個以上的元素。

(5)如(1)或(2)之鋰離子二次電池用正極材料，其係前述氧化物與碳材料之複合體，其中對於前述碳材料而言，該複合體之該氧化物呈現散布成島狀之海島構造，

該海島構造之島的圓換算徑(equivalent circle diameter)之平均值為 3nm 以上 15nm 以下。

(6)如(5)之鋰離子二次電池用正極材料，其中前述複合體係具有 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之尺寸的粒子，於該粒子之內部係有空隙存在。

(7)如(6)之鋰離子二次電池用正極材料，其中於前述粒子之內部係存在有 200nm 以上小於前述粒子大小之尺寸的空隙。

(8)如(7)之鋰離子二次電池用正極材料，其中按照前述粒子剖面的面積率，前述空隙之存在量為 20% 以上 80% 以下。

(9)一種鋰離子二次電池用正極構件，其特徵在於具有金屬箔，該金屬箔係具有包含如(1)或(2)之鋰離子二次電池用正極材料、及黏結劑的正極層。

(10)一種鋰離子二次電池，其特徵在於使用如(1)或(2)之鋰離子二次電池用正極材料、或如(9)之鋰離子二次電池用正極構件。

發明之效果

根據本發明係可作成降低內部電阻，優異的鋰離子二次電池用正極材料。且，可做成具有低內部電阻的鋰離子二次電池用正極構件、鋰離子二次電池。

【實施方式】

用以實施發明之態樣

本發明之鋰離子二次電池用正極材料，其係含有以實驗式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 所表示之氧化物者(其中，

M 為選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成的群組中之 1 個以上的元素，又 M^A 及 M^B 係分別取代 M 及 Si 之一部分，補償 Li^+ 之 x 分的電荷之元素，含有至少其中之一)，該氧化物之實驗式中 $0 < x \leq 0.25$ 。

即，相較於矽酸鐵鋰、矽酸錳鋰、矽酸鈷鋰、矽酸鎳鋰等之一般的實驗式 Li_2MSiO_4 中之化學計量比，藉由設定成以特定範圍過剩之鋰(超過 2 的鋰)，而可降低內部電阻。

以矽酸鐵鋰或矽酸錳鋰所代表之以實驗式 Li_2MSiO_4 表示之氧化物係為於 $MSiO_4$ 薄片(層)與相同薄片(層)之薄片間(層間)摻入鋰離子而成之構造，該 $MSiO_4$ 薄片為 M 之氧四面體與 Si 之氧四面體係可共有頂點。各薄片係被認為摻有鋰離子之狀態係負帶電，各薄片間透過鋰陽離子而顯現靜電引力。

藉由充電而使鋰離子脫離(delithiation)時，存在於各薄片間之鋰離子失去的同時，各薄片之負帶電失去而接近零電荷。藉此，由於各薄片間之靜電引力的失去(或變弱)，於各薄片間變得容易產生錯位。可推測這樣的各薄片間之錯位變大時，有於各薄片間移動的鋰離子之路徑變得複雜，鋰離子移動變難，而內部電阻變高的結果產生。

再者，此種層狀構造的情形下，可認為伴隨鋰離子之脫離插入的電子移動，主要係限於薄片面內，電子於各薄片間移動困難。然而，於各薄片間更加地(過剩地)摻入鋰離子而成之構造中，藉由充放電而脫離插入之鋰

離子以外，各薄片間殘留的鋰離子量變多，各薄片間以靜電引力固定，而各薄片間錯位的產生變得困難。即，可確保鋰離子之擴散路徑，降低內部電阻。又，過剩地摻入鋰離子係由於變為共有面，透過該鋰離子或該鋰離子之氧配位多面體而使各薄片間電子移動變容易，而減低內部電阻。

此種技術思想下，發現鋰離子之過剩量 x 為 $0 < x \leq 0.25$ 時，可降低內部電阻。因此， x 為 0 以下，則無法降低內部電阻。再者， x 超過 0.25 則由於鋰離子不進入各薄片間，結果即使超過 0.25 也不會進一步降低內部電阻。

前述過剩量 x 之值較佳為於上述範圍內之 0.03125 之倍數。為前述倍數時，形成子晶格而構造容易更安定。因此，即使反覆充放電亦難以產生構造變化，且亦變得難以降低放電容量或增大內部電阻。

變成過剩的鋰離子之電荷補償係以 (i) 以 M^A 取代 M 、(ii) 以 M^B 取代 Si 、或組合 (i) 及 (ii) 兩者之方法來進行。

就 M^A 而言係 1 價之元素。例如可列舉 Li 、 Na 、 K 等。尤其較佳為 Li 。就 M^B 而言係 3 價、2 價、1 價之元素。例如可列舉 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cu 、 Na 、 K 等。前述 M^A 係選自 Li 、 Na 、 K 之 1 個以上之元素，前述 M^B 係選自 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Na 、 K 之 1 個以上之元素較佳。

前述電荷補償進一步較佳係以 (ii) 進行者。即， $Li_{2+x}Fe(Si, M^B)O_4$ 或 $Li_{2+x}Mn(Si, M^B)O_4$ ，以 M^B 取代 Si 。

此外，以有效地進行內部電阻之降低的點來看， M^B 為 B、Al、Ga 任一者之 1 個以上更佳。

又，本發明係前述氧化物與碳材料之複合體，該複合體係如圖 1 所示，對於前述碳材料來說，前述氧化物呈現散布成島狀之海島構造，該海島構造之島的圓換算徑之平均值較佳為 3nm 以上 15nm 以下。

於前述複合體中氧化物之區域係複數存在，即因於前述複合體中碳材料成為基質(連續體)，而前述氧化物之區域係分散(非連續體)之構造時伴隨鋰離子自前述各區域的插入・脫離所引起之從前述各區域的電子移動係可經由碳材料，故全部之前述區域係作為活性物質而作用。因此認為可實現高的有效容量。再者，前述區域之大小小時，鋰離子的固體內擴散的距離變小，而變得有效容量變高的傾向。就前述氧化物而論，由於導電度非常小，故以實際的充放電時間得到高的有效容量，其係需要隨著充放電時間而鋰離子之固體內可擴散的距離以下之結晶粒大小。

具體而言，前述複合體中的前述氧化物之區域投影面積的圓換算直徑為 15nm 以下時，可得到更高的有效容量。前述直徑超過 15nm 時，鋰離子固體內擴散距離變大，在實際的充放電時間內鋰離子無法擴散，其結果，將有無法得到高的有效容量的情形。另一方面，前述直徑之下限值係容易地將鋰離子保持在氧化物構造內之最小尺寸。因此，前述直徑變得小於 3nm 時，會有使鋰離子保持在氧化物構造內變得困難的情形。

其中，前述複合體之前述氧化物的區域係可使用穿透式電子顯微鏡觀察。投影面積的圓換算直徑係以穿透式電子顯微鏡觀察，透過影像處理而可算出。

具體而言，二元化穿透式電子顯微鏡影像，以作為圓的面積取代時之直徑的平均值可算出圓換算直徑。圓換算直徑係 20 個以上之前述直徑之數平均值。通常以 50 個之數平均值作為圓換算直徑。

就本發明之鋰離子二次電池用正極材料而言，碳材料之含量較佳為 2 質量%以上 25 質量%以下。

前述碳材料的含量小於 2 質量%時，會有至集電器的電子傳導路徑無法充分確保的情形，且得不到優異電池特性的情形。另一方面，前述碳材料的含量超過 25 質量%時，由於製作電極時的活性物質之比例變少，根據電池設計的做法或目的而有變成得不到高的電池容量之情形。因此，上述範圍內時，可容易確保優異的電池性能，而變得可夠擴大電池設計之選擇範圍。

本發明之碳材料係含元素碳者，於複合粒子中之碳材料中所含之石墨骨架碳之含有率較佳為 20~70%。石墨骨架碳之含有率小於 20%時，碳材料的導電率變低，而變得難以得到高容量。另一方面，石墨骨架碳之含有率超過 70%時，由於疏水性增強，電解質溶液變得難以浸透，而有變得難以得到高容量的情形。

前述複合體係具有 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之大小的粒子，如圖 1 所示，較佳為於該粒子之內部係存在有空隙者。

如此一來，不降低容量，即可得到高容量且良好的塗布性。由於粒子大小較大，於塗布漿體中均勻地分散正極材料係變得容易，由於漿體之流動性亦變佳，故塗布不均變得不易產生。此，塗布過程或乾燥過程中發生的塗膜的收縮小亦均一地發生，亦可抑制龜裂的產生。尤其，塗布量多時，前述效果更是顯著地發揮。即前述粒子的大小小於 $1\mu\text{m}$ 時，有塗布性變差的情形。另一方面，前述粒子的大小超過 $20\mu\text{m}$ 時，有塗膜表面因粒子所致的凹凸變得不均勻的情形。粒子形狀特佳為球狀。

其中，所謂的粒子的大小係使用穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope ;TEM) 或掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 可觀察到的粒子之投影面積的圓換算直徑。圓換算直徑係使用 TEM 影像或 SEM 影像，以取代觀測到的粒子作為圓面積時之直徑的平均值算出。所謂的圓換算直徑係 20 個以上之前述直徑之數平均值。通常以 50 個之數平均值作為圓換算直徑。TEM 或 SEM 之任一者的影像，若落入本發明之範圍係可得到上述效果。

前述粒子之內部中較佳為存在具有 200nm 以上小於粒徑之大小的空隙。

藉由於前述粒子之內部中存在前述空隙，即使高放電速率也可得到高容量。其原因為由於在前述空隙中，電解質溶液浸透而可保持充分的量，故即使高速率，也可使粒子內部中與電解質溶液之間的 Li^+ 離子易於交換。另一方面，無空隙的情況下，由於電解質溶液無法

浸透充分的量至粒子內部， Li^+ 離子於固體內變得非得擴散到粒子表面不可，就高速率來說，將變得無法效率良好地插入脫離 Li^+ 離子。即，有無法得到高速率且高容量的情形。

按照前述粒子剖面的面積率，前述空隙的存在量較佳為 20%以上 80%以下。其原因為前述面積率設為 20%以上 80%以下，小於 20%時，有得不到高放電速率且高容量的情形，另一方面，超過 80%時，即使高放電速率也可得到高容量，但有電極中所佔的活性物質之含量變得難以提高的情形。

本發明之鋰離子二次電池用正極材料係可作為至少含有黏結劑之正極層，該正極層係被用於形成集電器之金屬箔表面，而可作為鋰離子二次電池用正極構件者。

前述黏結劑(也稱為結著劑或 binder)係扮演結著活性物質或導電助劑之角色。

作為本發明之黏結劑，通常於製作鋰離子二次電池之正極時被使用。又，就黏結劑而言，較佳為對鋰離子二次電池之電解質及其溶劑之化學上及電化學上安定者。

作為黏結劑係可為熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂之任一者。例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-過氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙

烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-過氯甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物等之氟系樹脂；苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)；乙烯-丙烯酸共聚物或該共聚物之 Na^+ 離子交聯物；乙烯-甲基丙烯酸共聚物或該共聚物之 Na^+ 離子交聯物；乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或該共聚物之 Na^+ 離子交聯物；乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或該共聚物之 Na^+ 離子交聯物；羧甲基纖維素等。此外，亦可併用該等。這些材料中，特佳為 PVDF、PTFE。

一般而言，係以正極總量中之 1~20 質量%左右的比例來使用前述黏結劑。

又，於前述鋰離子二次電池用正極構件之正極層中可進一步含有導電助劑。

前述導電助劑實質上只要是化學上安定之電子傳導性材料，則無特別限定。例如可列舉：天然石墨(鱗片狀石墨等)、人造石墨等之石墨類；乙炔黑；高表面超導電碳黑(Ketjen Black)；槽黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等之碳黑類；碳纖維等的碳材料之外、金屬纖維等的導電性纖維類；氟化碳；鋁等之金屬粉末類；氧化鋅；鈦酸鉀等之導電性晶鬚類；氧化鈦等之導電性金屬氧化物；聚苯衍生物等之有機導電性材料等，可單獨使用該等中之 1 種、亦可同時使用 2 種以上。該等當中，特佳為乙炔黑、高表面超導電碳黑、碳黑之碳材料。

通常，前述導電助劑係以正極總量中之 1~25 質量 % 左右的比例使用。

前述正極層係至少含有正極活性物質與黏結劑者，且為具有電解質溶液能滲入之間隙的組織構造。此外，前述正極層除正極活性物質與黏結劑外，亦可含有導電助劑。

所謂前述金屬箔係導電性金屬箔，例如可使用鋁或鋁合金製之箔。其厚度可為作成 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

使用前述鋰離子二次電池用構件可做成鋰離子二次電池。例如除前述鋰離子二次電池用構件外，可以負極、隔板、及非水電解液之構成構成鋰離子二次電池。

前述負極依負極活性物質之需要而含有黏結劑(也稱為結著劑或 binder)。

作為有關負極之負極活性物質而言，只要是可摻雜・去摻雜金屬鋰、或 Li 離子者即可，作為可摻雜・去摻雜 Li 離子者係可列舉例如：石墨、熱分解碳類、焦炭類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物之燒製物、中間相碳微球、碳纖維、活性碳等之碳材料。又，也能夠將 Si、Sn、In 等之合金、或以接近 Li 之低電位而能充放電的 Si、Sn、Ti 等之氧化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 等之 Li 與 Co 之氮化物等之化合物作為負極活性物質使用。還有，也能夠使石墨之一部分可與 Li 合金化之金屬或氧化物等置換。

於將石墨作為負極活性物質使用的情形下，由於能夠以 Li 基準而將充滿電時之電壓設為約 0.1V，因而能夠對電池電壓施加 0.1V 之電壓的方式來方便計算正極之電位，而容易地控制正極之充電電位，故較佳。

前述負極亦可作成在成為集電器之金屬箔的表面上具有包含負極活性物質與黏結劑之負極層的結構。

作為前述金屬箔係可列舉例如：銅、鎳、鈦單質或彼等之合金、或不銹鋼之箔。作為在本發明中所用之較佳的負極集電器材質之一，可舉例：銅或其合金。作為與銅進行合金化之較佳的金屬，為 Zn、Ni、Sn、Al 等，另外亦可少量添加 Fe、P、Pb、Mn、Ti、Cr、Si、As 等。

前述隔板只要是離子穿透度大、具有既定之機械的強度、絕緣性之薄膜的話即可。就材質而言，可使用烯烴系聚合物、氟系聚合物、纖維素系聚合物、聚醯亞胺、耐綸、玻璃纖維、氧化鋁纖維。就形態而言，可使用不織布、織布、微孔性薄膜。

以材質而言，特佳為聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯與聚乙烯之混合物、聚丙烯與聚四氟乙烯(PTFE)之混合物、聚乙烯與聚四氟乙烯(PTFE)之混合物，以形態而言，特佳為微孔性薄膜。

再者，特佳為孔徑 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚度 $5\sim 50\mu\text{m}$ 之微孔性薄膜。該等之微孔性薄膜係可為單獨之膜、亦可為由微孔之形狀或密度等或材質等之性質不同的 2 層以上所構成之複合薄膜。可列舉例如：貼合聚乙烯薄膜與聚丙烯薄膜之複合薄膜。

一般而言，作為前述非水電解液係由電解質(支持鹽)與非水溶劑所構成。在鋰二次電池中之支持鹽主要使用鋰鹽。

作為於本發明所可使用的鋰鹽，可列舉例如：以 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 所表示的氟磺酸鹽 (n 為 6 以下之正整數)、以 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ 所表示的鹽亞胺鹽 (m 、 n 分別為 6 以下之正整數)、以 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})(\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1})$ 所表示的甲基金屬鹽 (p 、 q 、 r 分別為 6 以下之正整數)、低級脂肪族羧酸鋰、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷鋰、四苯基硼酸鋰等之 Li 鹽、可使用彼等中之一種或二種以上混合使用。其中，較佳為溶解 LiBF_4 及/或 LiPF_6 者。

支持鹽之濃度並未予以特別限定，但每 1 公升之電解液較佳為 0.2~3 莫耳。

作為非水溶劑而言，可列舉：碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸氯伸乙酯、碳酸三氟甲基伸乙酯、碳酸二氟甲基伸乙酯、碳酸單氟甲基伸乙酯、六氟化甲基乙酸酯、三氟化甲基乙酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲亞碲、1,3-二氧戊環、2,2-雙(三氟甲基)-1,3-二氧戊環、甲鹽胺、二甲基甲鹽胺、二氧戊環、二噁烷、乙腈、硝基甲烷、二乙氧基乙烷、磷酸三酯、硼酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊環衍生物、環丁碲、3-甲基-2-噁唑啉酮、3-烷基雪梨酮(alkylsydnone)(烷基為丙基、異丙基、丁基等)、碳酸伸丙酯衍生物、四氫呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺內酯等之非質子性有機溶劑、離子性液體，使用彼等中之一種或二種以上混合使用。

於此等之中，較佳為碳酸酯系之溶劑、特佳為環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯混合使用。作為環狀碳酸酯較佳為碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯。又，作為非環狀碳酸酯較佳為碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯。又，從高電位窗或耐熱性之觀點來看，較佳為離子性液體。

作為電解質溶液較佳為於適當混合碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯的電解液中，含有 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 及 / 或 LiPF_6 之電解質溶液。

特佳為在碳酸伸丙酯或碳酸伸乙酯之至少一種與碳酸二甲酯或碳酸二乙酯之至少一種的混合溶劑中，含有由 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 或 LiBF_4 之中所選出的至少一種鹽與 LiPF_6 的電解液。

將此等電解液添加於電池內之量並未予以特別限定，但可根據正極材料或負極材料之量或電池之尺寸而使用。

又，除了電解質溶液之外，也能夠使用如下之固體電解質。作為固體電解質而言，係分為無機固體電解質與有機固體電解質。

無機固體電解質可舉例： Li 之氮化物、鹵化物、含氧酸鹽等。其中， Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 ${}_x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化磷化合物等為有效。

就有機固體電解質而言，聚氧化乙烯衍生物或包含該衍生物之聚合物、聚氧化丙烯衍生物或包含該衍生物

之聚合物、包含離子解離基之聚合物、包含離子解離基之聚合物及上述非質子性電解液之混合物、磷酸酯聚合物、使其含有非質子性極性溶劑之高分子基質材料為有效。還有，也有將聚丙烯腈添加於電解液之方法。又，併用無機及有機固體電解質之方法亦為習知。

又，不作為前述鋰離子二次電池用構件，使用前述鋰離子二次電池用材料而可作為鋰離子二次電池。例如以正極、負極、隔板、及非水電解液之構成而構成鋰離子二次電池，該正極係將包含鋰離子二次電池用材料、導電助劑、黏結劑之正極層形成於金屬網上而成。

本發明之鋰離子二次電池正極材料，係可以作為一例之以下的方法來製造。

本發明之氧化物係可以氧化物可合成的方法如乾式法或濕式法等之方法製作。可列舉例如：固相法(固相反應法)、水熱法(水熱合成法)、共沉澱法、溶膠・凝膠法、氣相合成法(物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition: PVD法)，化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition: CVD法))、噴霧熱分解法、火焰法、焙燒法等。

以下，顯示以固相法、噴霧熱分解法、焙燒法而製作之例。

固相法所使用之原料係包含構成前述氧化物之元素的化合物，例如使用氧化物、碳酸鹽、乙酸鹽或草酸鹽等之有機酸鹽等。配合組成比而秤量前述化合物後混合。前述混合係可使用濕式混合法或乾式混合法等。而

且，燒製所得到之混合物而合成前述氧化物。燒製而得之氧化物粉末係因應需要而粉碎。未反應物有殘留的情形下，粉碎後，再燒製。

作為具體的例子， $\text{Li}_{2.0625}\text{Mn}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ 的情形，係可以例如秤量二氧化錳、碳酸鋰、二氧化矽、氧化鋁而成為前述化學組成後混合，將該混合粉末於還原氣體環境、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 之溫度下燒製 5~20 小時而製作。

又， $\text{Li}_{2.0625}\text{Fe}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ 的情形，係可以例如秤量碳酸鋰、草酸鐵(II)二水合物、二氧化矽、氧化鋁而成為前述化學組成後混合，將該混合粉末於還原氣體環境、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 之溫度下燒製 5~20 小時而製作。

噴霧熱分解法所用之原料係含有構成所欲之氧化物之元素的化合物，其係使用溶解於水或有機溶劑中之化合物。可藉由超音波、噴嘴(一流體噴嘴、二流體噴嘴、四流體噴嘴等)使溶解前述化合物而成之溶液成為液滴，接著將前述液滴導入 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 之溫度的加熱爐中，藉由熱分解來製作前述氧化物。因應需要，進一步熱處理或粉碎。又，藉由使原料溶液中含有有機化合物，可製作包含碳材料之氧化物。

作為具體的例子， $\text{Li}_{2.03125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125})\text{O}_4$ 的情形，係可以例如秤量硝酸鋰、硝酸錳(II)六水合物、膠質矽石、硝酸鋁而成為前述化學組成後溶解於水中。其中，於前述溶液可進一步添加有機化合物，作為該有機化合物係可列舉：抗壞血酸、單醣(葡萄糖、果糖、半乳糖等)、雙醣(蔗糖、麥芽糖、乳糖等)、多醣(直鏈澱粉、

纖維素、糊精等)、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、酚、氫醌、兒茶酚、馬來酸、檸檬酸、丙二酸、乙二醇、三乙二醇、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、甘油等。而且，例如可以超音波噴霧器使溶解有前述化合物之溶液成為液滴，將氮導入 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度的加熱爐中作為載體氣體，熱分解而製作。

再者， $\text{Li}_{2.03125}\text{Fe}(\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125})\text{O}_4$ 的情形，係可以例如秤量硝酸鋰、硝酸鐵(III)九水合物、四乙氧基矽烷、二級-丁氧化鋁而成為前述化學組成後溶解於水中。其中，四乙氧基矽烷與二級-丁氧化鋁係預先溶解於甲氧基乙醇中，再將該溶液溶解於水中。例如可以超音波噴霧器使溶解有前述化合物之溶液成為液滴，將氮導入 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度的加熱爐中作為載體氣體，熱分解而製作。

接著，顯示利用焙燒法之製作方法的例子。

焙燒法所使用的原料係包含構成所欲的氧化物之元素的化合物，使用溶解於水中之化合物。含鐵元素之氧化物的情況下，使用將鋼鐵酸洗廢液或壓軋銹皮(roll scale)溶解於鹽酸中並調製成前述原料而成之水溶液為佳。可藉由將溶解前述化合物之水溶液導入Ruthner型、Lurigi型或Chemirite型等之焙燒爐熱分解而製作前述氧化物。因應需要，進一步熱處理或粉碎。又，藉由使原料溶液中含有有機化合物，可製作包含碳材料之氧化物。

作為具體的例子， $\text{Li}_{2.0625}\text{Mn}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ 的情形，係可以例如秤量乙酸鋰、硝酸錳(II)六水合物、膠質矽石、硝酸鋁而成為前述化學組成後溶解於水中。可藉由於溶解前述化合物之水溶液中進一步溶解葡萄糖，將該溶液導入例如 Chemirite 型焙燒爐中以 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 之溫度熱分解而製作。可進一步將以珠磨機濕式粉碎而得之粉碎粒子於惰性氣體環境中進行熱處理。

又， $\text{Li}_{2.0625}\text{Fe}(\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625})\text{O}_4$ 的情形，例如將碳酸鋰、膠質矽石、氯化鋁(III)六水合物溶解於鋼鐵酸洗廢液(例如 $3.0\text{mol}(\text{Fe})/\text{L}$ 濃度之鹽酸廢液)中，調製成前述化學組成比之濃度。其中，預先適量添加 18% 鹽酸於鋼鐵酸洗廢液中，以使碳酸鋰全部溶解。可藉由於溶解前述化合物之水溶液進一步溶解葡萄糖，將該溶液導入例如 Ruthner 型焙燒爐中以 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 之溫度熱分解而製作。可進一步將以珠磨機濕式粉碎而得之粉碎粒子於惰性氣體環境中進行熱處理。

作為上述之成為碳源的有機化合物係可列舉例如：抗壞血酸、單糖(葡萄糖、果糖、半乳糖等)、雙糖(蔗糖、麥芽糖、乳糖等)、多糖(直鏈澱粉、纖維素、糊精等)、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、酚、氫醌、兒茶酚、馬來酸、檸檬酸、丙二酸、乙二醇、三乙二醇、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、三丙二醇二甲基醚、甘油等。

作為包含構成上述之金屬氧化物之元素的化合物可列示例如：金屬、氫氧化物、硝酸鹽、氯化物、有機酸鹽、氧化物、碳酸鹽、金屬烷氧化物等。

實施例

(實施例 1)

使用硝酸鋰 (LiNO_3)、硝酸鐵 (III) 九水合物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、四乙氧基矽烷(以下稱為 TEOS)、二級-丁氧化鋁、硝酸鎂六水合物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼酸 (H_3BO_3)、硝酸鎵 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、異丙氧釔 (Yttrium Isopropoxide)、硝酸鈉 (NaNO_3) 作為起始原料。將前述原料溶解於水中以調製水溶液使之成為表 1-1 之各組成比。

其中，TEOS 係預先溶解於甲氧基乙醇中，再將該溶液溶解於水中。此外，使用二級-丁氧化鋁、異丙氧釔的情形下，將以乙醯乙酸乙酯化學改質者添加至溶解有 TEOS 之甲氧基乙醇中而溶解，再將該溶液溶解於水中。進一步，於前述水溶液中添加葡萄糖作為成為碳材料的有機化合物。除了試樣 No.1-20、No.1-21、No.1-26 外，藉由將該等之水溶液分別使用包含氮氣之載體氣體於加熱至 800°C 之加熱爐中，噴霧熱分解而製作試樣。又，關於試樣 No.1-20 係噴霧至 500°C 之加熱爐中、關於試樣 No.1-21 係噴霧至 400°C 之加熱爐中。

試樣 No.1-1~No.1-17 係進一步濕式粉碎，其後於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中，進行 500°C 、10h 之熱處理。試樣 No.1-18 於濕式粉碎後，於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ ，進行 600°C 、3h 之前述熱處理。試樣 No.1-19 於濕式粉碎後，於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中，進

行 800℃、5h 之前述熱處理。試樣 No.1-20~No.1-25 既不進行前述粉碎亦不熱處理。試樣 No.1-26 係粉碎試樣 No.1-22 後，造粒而成者。

又，調製溶液中之金屬離子濃度係以氧化物組成莫耳換算為 0.1~0.35mol/L 之範圍的溶液。前述葡萄糖係以葡萄糖/氧化物之莫耳比 2~2.4 之範圍來添加。再者，未粉碎之試樣為球狀粒子，藉由液滴中之金屬離子濃度、葡萄糖含量控制球狀粒子的大小。

各試樣之溶液中之金屬離子濃度、葡萄糖添加量係如表 1-1 所示。

< 各試樣之分析 >

如上述般進行，針對所得之各個試樣，進行以下列之分析。

使用粉末 X 射線繞射裝置(Rigaku 製 Ultima II)進行相之確認。由於試樣 No.1-1~No.1-19 係進行熱處理，故有與 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 結晶相類似之繞射圖。但，Li 過剩或經元素取代之試樣於繞射峰觀察到偏移。試樣 No.1-20、No.1-22~No.1-26 利用 $\text{CuK}\alpha$ 線於 $2\theta = 15\sim 18^\circ$ 並未出現繞射峰，於 $2\theta = 33\pm 2^\circ$ 出現寬峰的繞射峰之結晶質者。試樣 No.1-21 全然未出現繞射峰之非晶質。

使用穿透式電子顯微鏡(日立製 H-9000UHR III)，觀察試樣 No.1-1~試樣 No.1-26。該等試樣全為海島構造之複合體，藉由前述方法算出島(氧化物)之圓換算徑，所得之各試樣的圓換算徑一併記載於表 1-2。

使用掃描式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製之 JSM-7000F)，觀察試樣 No.1-20~No.26 之粒子，由其影像算出圓換算徑作為球狀粒子的大小。如顯示於表 1-2 之「粒子大小」欄般的值。又，由於試樣 No.1-1~No.1-19 係粉碎成 $0.1\mu\text{m}$ 大小者，非粒子，而是相同大小之不同形狀的微粒子。又，由於試樣 No.1-26 係將試樣 No.1-22 粉碎而造粒而成者，其係造粒成球狀的粒子的大小。再者，藉由穿透式電子顯微鏡亦可觀察粒子，而粒子的大小亦可藉由穿透式電子顯微鏡得到相同的值。

又，粒子之試樣 No.1-20~No.26 之該等之剖面亦以掃描式電子顯微鏡觀察。由其影像選定粒子內 200nm 以上的空隙，作為該空隙的存在量，求得面積率。試樣 No.1-20~No.25 係如顯示於表 1-2 之「粒子內之空隙」的「面積率」欄般的值。由於試樣 No.1-26 係將試樣 No.1-22 粉碎造粒而成者之粒子，粒子內係呈緻密，而不存在 200nm 大小般的大空隙。

各試樣中所含的碳材料之含量係使用堀場製作所製之碳・硫分析裝置 EMIA-320V 來測定，一併記載於表 1-2。

< 電池特性之評估 >

各試樣之電池特性評估係如下述般進行。

首先，將各個試樣與乙炔黑粉末及聚四氟乙烯粉末以 70 : 25 : 5 之重量比利用研鉢混合後，壓著於鈦網上製作正極。

負極係使用金屬鋰箔，於負極集電器使用厚度 $20\mu\text{m}$ 之鎳箔。

又，作為電解液係使用將 1.0mol/L 之 LiPF_6 溶解於碳酸乙酯與碳酸二甲酯之體積比為 $1:2$ 之混合溶劑中而成的非水電解液，隔板係使用厚度 $25\mu\text{m}$ 之多孔質聚丙烯，於氫氣手套箱內裝配 CR2032 型錢幣型電池。

將各個試樣分別製作 5 個錢幣型電池，於 25°C 之恆溫槽中分別進行充放電試驗，測定初期放電容量。首先，初期充放電試驗係以電壓範圍 $1.5\sim 5.0\text{V}$ 、 0.1C 之 CC-CV 條件反覆進行 4 次預備充放電後，以 0.1C 之 CC-CV 條件充電 1.5Li ，測定其放電容量之結果作為初期充放電容量。於表 1-2 之「初期充放電容量」之欄係記載測定各試樣每 5 個錢幣型電池之初期充放電容量，排除其最大值與最小值之 3 個錢幣型電池的初期充放電容量之平均值。

對於內部電阻之降低效果，由求得前述初期放電容量之放電曲線，求取於 100mAh/g 之電壓，該電壓變高者判斷為內部電阻降低。關於該電壓，對各試樣由 5 個錢幣型電池的放電曲線求取，排除最大值與最小值之 3 個錢幣型電池的電壓之平均值記載於表 1-2。

又，反覆充放電至 25 次循環為止，求取從 20 次循環至 25 次循環間的放電曲線之 100mAh/g 的電壓變化的斜率(每 1 次循環之電壓變化)，作為內部電阻之降低效果的安定性，於表 1-2 係記載各試樣之值。

表 1-1 及表 1-2 中，與 x 值為 0 之試樣 No.1-1、No.1-3 之 100mAh/g 的電壓相比， x 值超過 0 之試樣 No.1-2、No.1-4~No.1-11、No.1-13~1-20、No.1-22~No.1-26，該電壓變高，觀察到內部電阻降低效果。試樣 No.1-12 由於 x 值超過 0.25，故未觀察到內部電阻降低效果。試樣 No.1-21 未形成充分之氧化物，幾乎沒發生充放電。

又，對於 x 值為 0.03125 之倍數的情形及非 0.03125 之倍數的情行，以 Al 進行電荷補償之組成結果係顯示於表 1-1 及表 1-2， x 值為 0.03125 之倍數的情形時，係顯示於內部電阻降低效果之安定性優異。電荷補償之元素即使為 Al 以外的其他的元素，亦可得到有同樣傾向的結果。

再者，以試樣 No.1-20~No.1-26 進行塗布性之評估。將各 90 質量%之各試樣、與 4 質量%之聚偏二氟乙烯 (PolyVinylidene DiFluoride、PVDF)、6 質量%之乙炔黑混合於分散溶劑 (N-methylpyrrolidone、NMP) 中以調製漿體。使用形成間隙 $300\ \mu\text{m}$ 之 BAKER 式塗膜器塗布前述漿體於厚 $20\ \mu\text{m}$ 的鋁箔上，以 100°C 之乾燥器進行乾燥。目視觀察乾燥後之塗膜的表面，表面之凹凸顯著者或產生龜裂者評估為「塗布性不良」、表面平坦、不產生龜裂者評估為「塗布性良好」。

試樣 No.1-20~No.1-22、No.1-24~No.1-26 係「塗布性良好」的結果。由於試樣 No.1-23 為次微粒子，為「塗布性不良」的結果。

再者，粒子內具有適度之空隙者，即使高速率亦顯示優異的放電容量。

表 1-1

No.	$\text{Li}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$					噴霧爐溫	葡萄糖添加量		金屬離子之濃度	粉碎・熱處理
	x	M ^A	y	M ^B	z	[°C]	莫耳比 (葡萄糖 / 氧化物)	氧化物 莫耳/L		
1-1	0	-	0	-	0	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-2	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-3	0	Fe(III)	0.0625	Al	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-4	0.0625	-	0	B	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-5	0.0625	-	0	Ga	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-6	0.0625	-	0	Y	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-7	0.0625	-	0	Mg	0.03125	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-8	0.0625	-	0	Na	0.02083	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-9	0.0625	Li	0.0625	-	0	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-10	0.0625	Na	0.0625	-	0	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-11	0.0625	Li	0.03125	Al	0.03125	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-12	0.26	-	0	Al	0.26	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-13	0.25	-	0	Al	0.25	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-14	0.2	-	0	Al	0.2	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-15	0.125	-	0	Al	0.125	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-16	0.03125	-	0	Al	0.03125	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-17	0.02	-	0	Al	0.02	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-18	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理500°C 10h	
1-19	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35	粉碎・熱處理600°C 3h	
1-20	0.0625	-	0	Al	0.0625	500	2	0.35	粉碎・熱處理800°C 5h	
1-21	0.0625	-	0	Al	0.0625	400	2	0.35	無粉碎・熱處理	
1-22	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35	無粉碎・熱處理	
1-23	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.35	無粉碎・熱處理	
1-24	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2	0.1	無粉碎・熱處理	
1-25	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2.2	0.3	無粉碎・熱處理	
1-26	0.0625	-	0	Al	0.0625	800	2.4	0.25	無粉碎・熱處理	
1-26	0.0625	-	0	Al	0.0625	粉碎速率1-22	2	0.35	-	

表 1-2

No.	碳含量 [mass%]	複合物中氧化物之圓換 算直徑		粒子 大小 [μm]	粒子內之空隙 (200nm以上)		內部電阻降低效果 (100mAh/g之電壓)	初期放電 容量 [mAh/g]	內部電阻降低 效果之安定性 [V/循環]	備考
		[nm]			有	無				
1-1	10	12		-	-	-	2.25	250	-0.18	比較例
1-2	10	12		-	-	-	2.45	250	-0.05	實施例
1-3	10	12		-	-	-	2.15	240	-0.20	比較例
1-4	10	12		-	-	-	2.45	250	-0.05	實施例
1-5	10	12		-	-	-	2.43	250	-0.05	實施例
1-6	10	12		-	-	-	2.40	250	-0.05	實施例
1-7	10	12		-	-	-	2.40	250	-0.05	實施例
1-8	10	12		-	-	-	2.40	250	-0.08	實施例
1-9	10	12		-	-	-	2.35	250	-0.05	實施例
1-10	10	12		-	-	-	2.33	250	-0.10	實施例
1-11	10	12		-	-	-	2.35	250	-0.05	實施例
1-12	10	12		-	-	-	2.20	245	-0.09	比較例
1-13	10	12		-	-	-	2.35	250	-0.06	實施例
1-14	10	12		-	-	-	2.35	250	-0.09	實施例
1-15	10	12		-	-	-	2.45	250	-0.05	實施例
1-16	10	12		-	-	-	2.43	250	-0.06	實施例
1-17	10	12		-	-	-	2.40	250	-0.10	實施例
1-18	10	15		-	-	-	2.45	250	-0.05	實施例
1-19	10	17		-	-	-	2.35	248	-0.06	實施例
1-20	13	3		5	有	43	2.45	250	-0.04	實施例
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	實施例
1-23	7	6		0.8	有	20	2.40	250	-0.05	實施例
1-24	9	6		5	有	80	2.45	250	-0.05	實施例
1-25	9	6		5	有	90	2.45	250	-0.05	實施例
1-26	10	6		20	無	-	2.45	250	-0.05	實施例

(實施例 2)

作為起始原料係使用硝酸鋰(LiNO_3)、硝酸錳(II)六水合物($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、膠質矽石、硝酸鋁九水合物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸鎂六水合物($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼酸(H_3BO_3)、硝酸鎵($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硝酸釔六水合物($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸鈉(NaNO_3)。將前述原料溶解於水中以調製水溶液，使成為表 2-1 之各組成比。進一步，於前述水溶液中添加葡萄糖作為成為碳材料的有機化合物。除了試樣 No.2-21 外，藉由將該等水溶液分別使用包含氮氣之載體氣體於加熱至 600°C 之加熱爐中，噴霧熱分解而製作試樣。

試樣 No.2-1~No.2-17 係進一步濕式粉碎，其後於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中，進行 700°C 、5h 之熱處理。試樣 No.2-18 於濕式粉碎後，於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中，進行 800°C 、5h 之前述熱處理。試樣 No.2-19 於濕式粉碎後，於 $1\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中，進行 950°C 、3h 之前述熱處理。試樣 No.2-20 既不進行前述粉碎亦不熱處理。試樣 No.2-21 係粉碎試樣 No.2-20 後，造粒而成者。

又，調製溶液中之金屬離子濃度係以氧化物組成莫耳換算為 0.35mol/L 的溶液。前述葡萄糖係以葡萄糖/氧化物之莫耳比 2 添加。再者，未粉碎之試樣為球狀粒子。
<各試樣之分析>

如上述般進行，針對所得之各個試樣 No.2-1~No.2-21，與實施例 1 進行同樣的分析。

X 射線繞射試樣 No.2-1~No.2-21 的情形下，由於試樣 No.2-1~No.2-19 係進行熱處理，故有與 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 結晶相類似之繞射圖。但，Li 過剩或經元素取代之試樣於繞射峰觀察到偏移。試樣 No.2-20、No.2-21 利用 $\text{CuK}\alpha$ 線於 $2\theta = 15\sim 18^\circ$ 並未出現繞射峰，於 $2\theta = 33\pm 2^\circ$ 出現寬峰的繞射峰之結晶質者。

透過 TEM 觀察，試樣 No.2-1~No.2-21 全為海島構造之複合體，藉由前述方法算出島(氧化物)之圓換算徑，所得之各試樣的圓換算徑一併記載於表 2-2。

使用 SEM 觀察試樣 No.2-20~No.2-21 之球狀粒子，由其影像算出圓換算徑作為球狀粒子的大小。如顯示於表 2-2 之「粒子大小」欄般的值。又，由於試樣 No.2-1~No.2-19 係粉碎成 $0.1\mu\text{m}$ 大小者，非球狀粒子，而是相同大小之不同形狀的微粒子。又，由於試樣 No.2-21 係將試樣 No.2-20 粉碎而造粒而成者，其係造粒成球狀的粒子的大小。

又，粒子之試樣 No.2-20~No.2-21 之該等之剖面亦以 SEM 觀察。由其影像選定粒子內 200nm 以上的空隙，作為該空隙的存在量，求得面積率。試樣 No.2-20 係如顯示於表 2-2 之「粒子內之空隙」的「面積率」欄般的值。由於試樣 No.2-21 係將試樣 No.2-20 粉碎造粒而成者之粒子，粒子內係呈緻密，而不存在 200nm 大小般的大空隙。

< 電池特性之評估 >

關於電池特性評估，僅下述之點係與實施例 1 不同之點。

首先，初期充放電試驗係以電壓範圍 1.0~5.0V、0.1C 之 CC-CV 條件反覆進行 1 次預備充放電後，以 0.1C 之 CC-CV 條件充電 250mAh/g，測定其放電容量之結果作為初期充放電容量。

對於內部電阻降低效果，由求得前述初期放電容量之放電曲線，求取於 140mAh/g 之電壓，該電壓變高者判斷為內部電阻降低。進而，反覆充放電至 10 次循環為止，求取自 5 次循環到 10 次循環間的放電曲線之 140mAh/g 的電壓變化的斜率(每 1 次循環之電壓變化)，作為內部電阻之降低效果的安定性。

表 2-1 及表 2-2 中，與 x 值為 0 之試樣 No.2-1、No.2-2 之 140mAh/g 的電壓相比，x 值超過 0 之試樣 No.2-3~No.2-8、No.2-10~No.2-21，該電壓變高，觀察到內部電阻降低效果。試樣 No.2-9 由於 x 值超過 0.25，故未觀察到內部電阻降低效果。

又，對於 x 值為 0.03125 之倍數的情形及非 0.03125 之倍數的情行，以 Al 進行電荷補償之組成結果係顯示於表 2-1 及表 2-2，x 值為 0.03125 之倍數的情形時，係顯示於內部電阻降低效果之安定性優異。電荷補償之元素即使為 Al 以外的其他的元素，亦可得到有同樣傾向的結果。

再者，以試樣 No.2-20~No.2-21 進行塗布性之評估，其係「塗布性良好」的結果。再者，粒子內具有適度之空隙者，即使高速率亦顯示優異的放電容量。

表 2-1

No.	Li _{2+x} (Mn _{1-y} M ^A _y)(Si _{1-z} M ^B _z)O ₄					噴霧爐溫 [°C]	葡萄糖添加量		金屬離子之濃度 氧化物 莫耳/L	粉碎・熱處理
	x	M ^A	y	M ^B	z		莫耳比 (葡萄糖 / 氧化物)			
2-1	0	-	0	-	0	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-2	0	Mn(III)	0.125	Al	0.125	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-3	0.125	-	0	Al	0.125	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-4	0.025	-	0	Al	0.025	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-5	0.03125	-	0	Al	0.03125	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-6	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-7	0.1	-	0	Al	0.1	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-8	0.25	-	0	Al	0.25	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-9	0.3	-	0	Al	0.3	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-10	0.09375	-	0	B	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-11	0.09375	-	0	Ga	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-12	0.09375	-	0	Y	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-13	0.09375	-	0	Mg	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-14	0.09375	-	0	Na	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-15	0.09375	Li	0.046875	Al	0.046875	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-16	0.09375	Na	0.046875	Al	0.046875	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-17	0.09375	Li	0.09375	-	0	600	2	0.35	粉碎・熱處理700℃5h	
2-18	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理800℃5h	
2-19	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35	粉碎・熱處理950℃3h	
2-20	0.09375	-	0	Al	0.09375	600	2	0.35	無粉碎・熱處理	
2-21	0.09375	-	0	Al	0.09375	粉碎造粒2-20	2	0.35	-	

表 2-2

No.	碳含量 [mass%]	複合物中氧化物之圓換 算直徑 [nm]	粒子 大小 [μm]	粒子內之空隙 (200nm以上) 有無	內部電阻降低效果 (140mAh/g之電壓) [V]	初期放電 容量 [mAh/g]	內部電阻降低 效果之安定性 [V/循環]	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	實施例
2-4	12	11	-	-	2.90	243	-0.10	實施例
2-5	12	11	-	-	2.95	242	-0.08	實施例
2-6	12	11	-	-	3.10	246	-0.08	實施例
2-7	12	11	-	-	2.95	241	-0.10	實施例
2-8	12	11	-	-	3.10	245	-0.08	實施例
2-9	12	11	-	-	2.80	235	-0.13	比較例
2-10	12	11	-	-	3.15	246	-0.08	實施例
2-11	12	11	-	-	3.10	245	-0.08	實施例
2-12	12	11	-	-	3.05	242	-0.09	實施例
2-13	12	11	-	-	3.05	245	-0.09	實施例
2-14	12	11	-	-	3.00	235	-0.09	實施例
2-15	12	11	-	-	3.13	246	-0.08	實施例
2-16	12	11	-	-	3.05	235	-0.09	實施例
2-17	12	11	-	-	3.05	239	-0.08	實施例
2-18	7	15	-	-	3.14	245	-0.08	實施例
2-19	7	20	-	-	3.13	245	-0.08	實施例
2-20	13	5	6	有	3.15	245	-0.08	實施例
2-21	13	5	30	無	3.12	245	-0.08	實施例

(實施例 3)

作為起始原料係使用碳酸鋰 (Li_2CO_3)、碳酸鎂 (MgCO_3)、氧化鈷 (CoO)、二氧化矽 (SiO_2)、硼酸 (H_3BO_3)、 γ -氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鎵 (Ga_2O_3)、氧化釔 (Y_2O_3)、碳酸鈉 (Na_2CO_3)，以固相反應法調製記載於表 3 之組成欄的各氧化物粉末。

首先，使成記載於表 3 之組成欄之組成比般，組合秤量上述各原料，使用甲醇以球磨機濕式混合 12 小時。但，使用硼酸的情形下係進行乾式混合。將各個所得之混合物於氮氣環境下以 800°C 進行 24 小時燒製，其後進行藉由行星型球磨機之粉碎。進而，將前述粉碎粉末於氮氣環境下以 950°C 進行 12 小時燒製，調製表 3 之氧化物粉末。

經上述調製而成之各氧化物粉末預先混合 10 質量%之乙炔黑。乙炔黑之混合方法係將各氧化物粉末與乙炔黑以使用甲醇之球磨機濕式混合 12 小時。將所得之混合物於氮氣環境下以 400°C 燒製 5 小時。

< 各試樣之分析 >

如上述般進行，針對所得之各個試樣 No.3-1~No.3-17，與實施例 1 進行同樣的分析。

X 射線繞射試樣 No.3-1~No.3-17 的情形下，表 3 之試樣 No.3-1~No.3-17，係以與 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 結晶相類似之繞射圖作為主相者。但，Li 過剩或經元素取代之試樣於繞射峰觀察到偏移。

< 電池特性之評估 >

關於電池特性評估，僅下述之點係與實施例 1 不同之點。

首先，初期充放電試驗係以電壓範圍 1.0~5.0V、0.1C 之 CC-CV 條件反覆進行 4 次預備充放電後，以 0.1C 之 CC-CV 條件充電 200mAh/g，測定其放電容量之結果作為初期充放電容量。

對於內部電阻降低效果，由求得前述初期放電容量之放電曲線，求取於 100mAh/g 之電壓，該電壓變高者判斷為內部電阻降低。進而，反覆充放電至 20 次循環為止，求取自 15 次循環到 20 次循環間的放電曲線之 100mAh/g 的電壓變化的斜率(每 1 次循環之電壓變化)，作為內部電阻之降低效果的安定性。

表 3 中，與 x 值為 0 之試樣 No.3-1、No.3-2 之 100mAh/g 的電壓相比，x 值超過 0 之試樣 No.3-3~No.3-8、No.3-10~No.3-17，該電壓變高，觀察到內部電阻降低效果。試樣 No.3-9 於 x 值超過 0.25，未觀察到內部電阻降低效果。

又，對於 x 值為 0.03125 之倍數的情形及非 0.03125 之倍數的情行，以 Al 進行電荷補償之組成結果係顯示於表 3，x 值為 0.03125 之倍數的情形時，係顯示於內部電阻降低效果之安定性優異。電荷補償之元素即使為 Al 以外的其他的元素，亦可得到有同樣傾向的結果。

此外，以草酸鐵(II)二水合物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、碳酸錳(MnCO_3)、或氧化鎳(NiO)作為起始原料，亦以與上述

同樣的固相反應法製作 $\text{Li}_{2+x}(\text{Fe}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$ 、
 $\text{Li}_{2+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}(\text{Ni}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$ 之試樣，
確認有同樣之效果。

表 3

No.	$\text{Li}_{2+x}(\text{Co}_{1-y}\text{M}^{\text{A}}_y)(\text{Si}_{1-z}\text{M}^{\text{B}}_z)\text{O}_4$					內部電阻降低效果 (100mAh/g 之電壓)	初期放電容量	內部電阻降低效果之安定性	備考
	x	M^{A}	y	M^{B}	z	[V]	[mAh/g]	(V/ 循環)	
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	實施例
3-4	0.025	-	0	Al	0.025	3.20	170	-0.08	實施例
3-5	0.03125	-	0	Al	0.03125	3.30	174	-0.05	實施例
3-6	0.09375	-	0	Al	0.09375	3.30	180	-0.05	實施例
3-7	0.1	-	0	Al	0.1	3.20	170	-0.08	實施例
3-8	0.25	-	0	Al	0.25	3.30	173	-0.05	實施例
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	實施例
3-11	0.09375	-	0	Ga	0.09375	3.27	172	-0.07	實施例
3-12	0.09375	-	0	Y	0.09375	3.10	173	-0.09	實施例
3-13	0.09375	-	0	Mg	0.09375	3.15	178	-0.04	實施例
3-14	0.09375	-	0	Na	0.09375	3.05	170	-0.07	實施例
3-15	0.09375	Li	0.046875	Al	0.046875	3.32	178	-0.05	實施例
3-16	0.09375	Na	0.046875	Al	0.046875	3.12	171	-0.06	實施例
3-17	0.09375	Li	0.09375	-	0	3.10	172	-0.06	實施例

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示本發明之複合體的內部構造之模式圖及斷裂部的 TEM 影像。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池用正極材料，其係含有以實驗式 $\text{Li}_{2+x}(\text{M}, \text{M}^{\text{A}})(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 所表示之氧化物的鋰離子二次電池用正極材料(其中，M 為選自由 Fe、Mn、Co、及 Ni 所構成的群組中之 1 個以上的元素；又 M^{A} 及 M^{B} 係分別取代 M 及 Si 之一部分，補償 Li^+ 之 x 分的電荷之元素，含有至少其中之一)，其特徵在於該氧化物之實驗式中，該 x 之值係 $0 < x \leq 0.25$ ，且為 0.03125 之倍數。
2. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極材料，其中該 M^{A} 係選自 Li、Na、K 中之 1 個以上的元素、該 M^{B} 係選自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Na、K 中之 1 個以上的元素。
3. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極材料，其中該氧化物係以實驗式 $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}(\text{Si}, \text{M}^{\text{B}})\text{O}_4$ 表示者， M^{B} 係選自 B、Al、Ga 中之 1 個以上的元素。
4. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極材料，其係該氧化物與碳材料之複合體，
其中對於該碳材料而言，該複合體之該氧化物呈現散布成島狀之海島構造，該海島構造之島的圓換算徑之平均值為 3nm 以上 15nm 以下。
5. 如請求項 4 之鋰離子二次電池用正極材料，其中該複合體係具有 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之尺寸的粒子，於該粒子之內部係有空隙存在。

6. 如請求項 5 之鋰離子二次電池用正極材料，其中於前述粒子之內部係存在有 200nm 以上小於該粒子大小之尺寸的空隙。
7. 如請求項 6 之鋰離子二次電池用正極材料，其中按照該粒子剖面的面積率，該空隙之存在量為 20% 以上 80% 以下。
8. 一種鋰離子二次電池用正極構件，其特徵在於具有金屬箔，該金屬箔係具有包含如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極材料、及黏結劑的正極層。
9. 一種鋰離子二次電池，其特徵在於使用如請求項 1 之鋰離子二次電池用正極材料、或如請求項 8 之鋰離子二次電池用正極構件。

八、圖式：

圖 1

