

(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5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

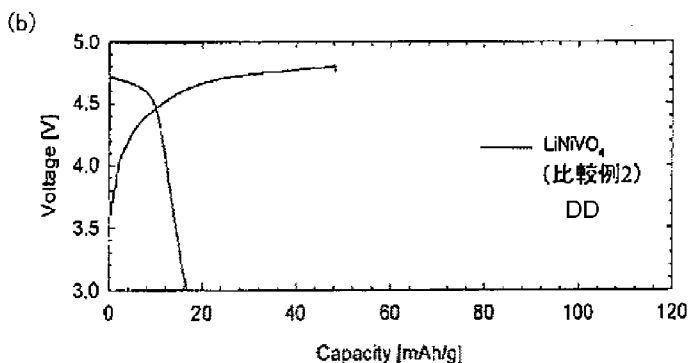
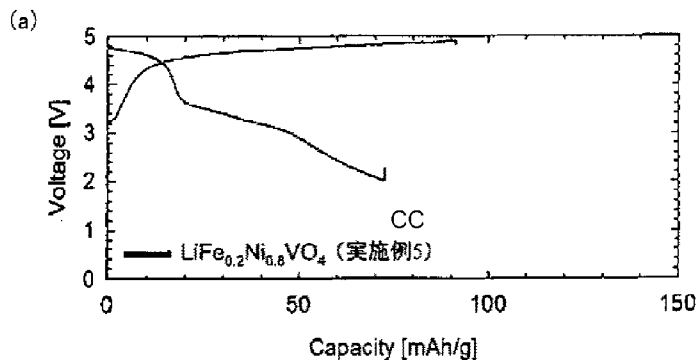
WO 2014/073701 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080562
- (22) 国際出願日: 2013年11月12日(12.11.2013)
- (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 2012-248701 2012年11月12日(12.11.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP). トヨタ自動車株式会社(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (71) 出願人(米国についてののみ): 岡田 重人(OKADA, Shigeto) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 喜多條 鮎子(KITAJOU, Ayuko) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 吉田 淳(YOSHIDA, Jun) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 中西 真二(NAKANISHI, Shinji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 正極活物質、リチウム電池および正極活物質の製造方法



CC Example 5
DD Comparative example 2

(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a positive electrode active material that exhibits excellent discharge capacity. The present invention resolves the above issue by providing a positive electrode active material that is characterised by comprising an inverse spinel structure crystal phase represented by $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (M being Co or Ni, and x satisfying $0 < x < 1$).

(57) 要約: 本発明は、良好な放電容量を発揮する正極活物質を提供することを課題とする。本発明においては、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (MはCoまたはNiであり、xは $0 < x < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とする正極活物質を提供することにより、上記課題を解決する。



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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

正極活物質、リチウム電池および正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、良好な放電容量を発揮する正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] リチウム電池は、通常、正極層と、負極層と、正極層および負極層の間に形成された電解質層とを備える。また、正極層および負極層は、通常、それぞれ正極活物質および負極活物質を有する。活物質は電池の性能を決定する重要な部材であり、種々の研究が行われている。例えば、特許文献1においては、正極の一部が逆スピネル型構造を有するリチウム遷移金属酸化物で構成されているリチウム電池が開示されている。さらに、リチウム遷移金属酸化物として、 LiNiVO_4 、 LiCoVO_4 、 LiCuVO_4 が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-192768号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 逆スピネル型構造の活物質は高い電位を有するため、正極活物質として有用である。しかしながら、逆スピネル型構造の活物質を正極活物質として用

いた場合、十分な放電容量が得られないという問題がある。

[0006] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、良好な放電容量を発揮する正極活物質を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明においては、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (M は Co または Ni であり、 x は $0 < x < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とする正極活物質を提供する。

[0008] 本発明によれば、逆スピネル型構造を構成する Co または Ni の一部を Fe で置換することにより、良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。

[0009] 上記発明においては、上記 x が、 $0 < x \leq 0.3$ を満たすことが好ましい。

[0010] また、本発明においては、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とする正極活物質を提供する。

[0011] 本発明によれば、逆スピネル型構造を構成する Co の一部を、 Ni および Mn で置換することにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。別の表現を用いると、逆スピネル型構造を構成する遷移金属を、 Co 、 Ni 、 Mn の三元とすることにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。

[0012] 上記発明においては、上記 x および上記 y が、ともに $1/3$ であることが好ましい。

[0013] 上記発明においては、正極活物質が、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (a は $1 \leq a \leq 1.3$ を満たす) の組成を有することが好ましい。

[0014] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された電解質層とを有するリチウム電池であって、上記正極活物質が、上述した正極活物質であることを特徴とするリチウム電池を提供する。

[0015] 本発明によれば、上述した正極活物質を用いることで、良好な放電容量を有するリチウム電池とすることができる。

[0016] また、本発明においては、L i 源、M 源（M はC o またはN i である）、F e 源およびV 源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $L i M_{1-x} F e_x V O_4$ （ x は $0 < x < 1$ を満たす）で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、を有することを特徴とする正極活物質の製造方法を提供する。

[0017] 本発明によれば、逆スピネル型構造を構成するC o またはN i の一部をF e で置換することにより、良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。

[0018] また、本発明においては、L i 源、C o 源、N i 源、M n 源およびV 源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $L i C o_{1-x-y} N i_x M n_y V O_4$ （ x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす）で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、を有することを特徴とする正極活物質の製造方法を提供する。

[0019] 本発明によれば、逆スピネル型構造を構成するC o の一部を、N i およびM n で置換することにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。別の表現を用いると、逆スピネル型構造を構成する遷移金属を、C o、N i、M n の三元とすることにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。

発明の効果

[0020] 本発明の正極活物質は、良好な放電容量を発揮できるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のリチウム電池の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]本発明の正極活物質の製造方法の他の例を示すフローチャートである。

[図4]実施例1～6および比較例1、2で得られた正極活物質に対するXRD測定の結果である。

[図5]実施例1～3および比較例1で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

[図6]実施例5および比較例2で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

[図7]実施例1～6および比較例1、2で得られた正極活物質に対する充放電測定の結果である。

[図8]実施例7～9および比較例1で得られた正極活物質に対するSEM観察の結果である。

[図9]実施例7～9で得られた正極活物質に対するXRD測定の結果である。

[図10]実施例7～9および比較例1で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の正極活物質、リチウム電池、および正極活物質の製造方法について、詳細に説明する。

[0023] A. 正極活物質

本発明の正極活物質は、2つの実施態様に大別することができる。本発明の正極活物質の製造方法について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0024] 1. 第一実施態様

第一実施態様の正極活物質は、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (MはCoまたはNiであり、 x は $0 < x < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とするものである。

[0025] 第一実施態様によれば、逆スピネル型構造を構成するCoまたはNiの一部をFeで置換することにより、良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。従来、逆スピネル型構造の活物質は、電位が高いが、十分

な放電容量を発揮することができなかった。その理由について、正スピネル型構造の活物質と比較することで説明する。正スピネル型構造の活物質として、例えば LiMn_2O_4 が知られている。結晶の空間群の観点に基づくと、 LiMn_2O_4 には、8aにLi原子があり、16dにMn原子があり、32eにO原子がある空間群Fd3-mがある。 LiMn_2O_4 には、中央部にMnを有し、頂点にO原子を有する八面体構造のトンネルが形成され、そのトンネル内をLiイオンが移動すると考えられる。

[0026] これに対して、逆スピネル型構造の活物質として、例えば LiCoVO_4 が知られている。結晶の空間群の観点に基づくと、 LiCoVO_4 には、8aにV原子があり、16dにLi原子およびCo原子があり、32eにO原子がある空間群Fd3-mがあると推測される。 LiCoVO_4 には、Liイオンの移動に適したトンネルが形成されていないと推測される。このように、逆スピネル型構造におけるLi原子は、正スピネル型構造とは異なるサイトに存在し、さらに、逆スピネル型構造では、Liイオンの移動に適したトンネルが形成されていないことから、十分な放電容量を発揮することができなかったと考えられる。第一実施態様の正極活物質が良好な放電容量を発揮できる理由としては、CoまたはNiの一部をFeで置換することにより、おそらく、トンネルの形状が、Liイオンの移動（拡散）に適した形状に変化したためであると考えられる。なお、例えば特許文献1に記載されている LiNiVO_4 、 LiCoVO_4 、 LiCuVO_4 のように、遷移金属（V、Co、Cu等）が一種類だけだと、Liイオンが移動するトンネルの形状を、変化させることはできない。また、第一実施態様においては、Fe元素に特有の効果により、放電容量が向上した可能性もある。

[0027] 第一実施態様の正極活物質は、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ （MはCoまたはNiであり、 x は $0 < x < 1$ を満たす）で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する。この逆スピネル型構造の結晶相の存在は、例えばX線回折（XRD）測定により確認できる。例えば、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ （ $0 < x < 1$ ）結晶相は、通常、 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 30.5° 、 36.5° 、 37.7° 、

43.8°、54.3°、57.9°、63.7° 付近に典型的なピークを有する。なお、このピークの位置は、±1° の範囲内で前後していても良い。例えば、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ($0 < x < 1$) 結晶相は、通常、 $2\theta = 18.7^\circ$ 、 30.7° 、 36.2° 、 37.9° 、 44.0° 、 54.7° 、 58.3° 、 64.1° 付近に典型的なピークを有する。なお、このピークの位置は、±1° の範囲内で前後していても良い。

[0028] また、上記 x の値は、 $x = 0$ の場合よりも高い放電容量が得られる値であることが好ましい。上記 x の値は、例えば 0.3 以下であることが好ましく、0.25 以下であることがより好ましい。 x の値が大きすぎると、他の結晶相の割合が高くなる可能性があるからである。一方、上記 x の値は、通常、0 より大きく、0.05 以上であることが好ましく、0.1 以上であることがより好ましい。 x の値が小さすぎると、放電容量の向上が図れない可能性があるからである。

[0029] また、第一実施態様の正極活物質は、上記逆スピネル型構造の結晶相を少なくとも有すれば良いが、主相として有することが好ましい。「主相として有する」とは、正極活物質に含まれる全結晶相に対して、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合が最も多いことをいう。さらに、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合は、例えば 50 mol% 以上であることが好ましく、70 mol% 以上であることがより好ましく、90 mol% 以上であることがさらに好ましい。放電容量の向上をより図ることができるからである。特に、第一実施態様の正極活物質は、上記逆スピネル型構造の結晶相を単相として有することが好ましい。なお、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合は、リートベルト解析により確認することができる。

[0030] また、第一実施態様の正極活物質は、 $\text{Li}_a\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ の組成を有することが好ましい。 x については、上述した内容と同様である。 a の値は、例えば 0.8 以上であることが好ましく、0.9 以上であることがより好ましい。 a の値が小さすぎると、十分な放電容量が得られない可能性があるからである。一方、 a の値は、例えば 1.2 以下であることが好ましく、1.

1 以下であることがより好ましい。a の値が大きすぎると、十分な放電容量が得られない可能性があるからである。また、正極活物質の作動電位は、リチウム基準で、例えば 4 V 以上であることが好ましい。

[0031] 第一実施態様の正極活物質の形状は、特に限定されるものではなく、粒子状、薄膜状等を挙げることができる。正極活物質の形状が、粒子状である場合、その平均粒径 (D_{50}) は、特に限定されるものではないが、例えば 1 nm ~ 100 μ m の範囲内であり、10 nm ~ 30 μ m の範囲内であることが好ましい。

[0032] また、第一実施態様の正極活物質の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、後述する「C. 正極活物質の製造方法 1. 第一実施態様」に記載する方法を挙げることができる。

[0033] 2. 第二実施態様

第二実施態様の正極活物質は、 $LiCo_{1-x-y}Ni_xMn_yVO_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とするものである。

[0034] 第二実施態様によれば、逆スピネル型構造を構成する Co の一部を、Ni および Mn で置換することにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。別の表現を用いると、逆スピネル型構造を構成する遷移金属を、Co、Ni、Mn の三元とすることにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質とすることができる。上述した第一実施態様に記載したように、逆スピネル型構造を有する活物質である $LiCoVO_4$ において、Li 原子と Co 原子とは同じサイトに存在する。そのため、Li が挿入脱離しにくく、従来は、初期容量が理論容量の半分以下しか得られなかった。一方、第二実施態様においては、後述する実施例に記載するように、逆スピネル型構造における遷移金属のサイトに、イオン半径の異なる特定の金属 (Co、Ni、Mn) を配置することにより、イオン拡散パスが変化し、Li が挿入脱離しやすくなり、放電容量が飛躍的に向上したと考えられる。なお、第二実施態様においても、上述した第一実施態様と同様に、逆スピネ

ル型構造の結晶相中に、 Li イオンの移動に適したトンネルが形成されると推測される。

[0035] 第二実施態様の正極活物質は、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する。この逆スピネル型構造の結晶相の存在は、例えば X 線回折 (XRD) 測定により確認できる。この結晶相は、通常、 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 30.5° 、 36.0° 、 37.7° 、 43.8° 、 54.3° 、 57.9° 、 63.7° 付近に典型的なピークを有する。なお、このピーク的位置は、 $\pm 1^\circ$ の範囲内で前後していても良い。

[0036] また、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ における x および y の値は、 $x = 0$ および $y = 0$ の場合よりも高い放電容量が得られる値であることが好ましい。上記 x は、 Ni の割合を規定するものであり、 Ni は、正極活物質の高電位化に寄与すると考えられる。上記 x の値は、例えば 0.05 以上であり、 0.1 以上であることが好ましい。一方、上記 x の値は、例えば 0.9 以下であり、 0.8 以下であることが好ましく、 0.5 以下であることがさらに好ましく、 0.4 以下であることが特に好ましい。上記 y は、 Mn の割合を規定するものであり、 Mn は、正極活物質の高電位化に寄与すると考えられる。上記 y の値は、例えば 0.05 以上であり、 0.1 以上であることが好ましい。一方、上記 y の値は、例えば 0.9 以下であり、 0.8 以下であることが好ましく、 0.5 以下であることがさらに好ましく、 0.4 以下であることが特に好ましい。なお、逆スピネル型構造の形成という観点からは、 y は 0.5 以下が好ましい。上記 $(1 - x - y)$ は、 Co の割合を規定するものである。上記 $(1 - x - y)$ の値は、例えば 0.1 以上であり、 0.2 以上であることが好ましい。一方、上記 $(1 - x - y)$ の値は、例えば 0.9 以下であり、 0.8 以下であることが好ましく、 0.5 以下であることがさらに好ましく、 0.4 以下であることが特に好ましい。特に、第二実施態様においては、上記結晶相が、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{VO}_4$ 結晶相であることが好ましい。

[0037] また、第二実施態様の正極活物質は、上記逆スピネル型構造の結晶相を少なくとも有すれば良いが、主相として有することが好ましい。「主相として有する」とは、正極活物質に含まれる全結晶相に対して、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合が最も多いことをいう。さらに、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合は、例えば50mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であることがより好ましく、90mol%以上であることがさらに好ましい。放電容量の向上をより図ることができるからである。特に、第二実施態様の正極活物質は、上記逆スピネル型構造の結晶相を単相として有することが好ましい。なお、上記逆スピネル型構造の結晶相の割合は、リートベルト解析により確認することができる。

[0038] また、第二実施態様の正極活物質は、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ の組成を有することが好ましい。 x および y については、上述した内容と同様である。 a の値は、例えば0.8以上であることが好ましく、0.9以上がより好ましく、1以上であることがさらに好ましい。 a の値が小さすぎると、十分な放電容量が得られない可能性があるからである。一方、 a の値は、例えば1.5以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。 a の値が大きすぎると、十分な放電容量が得られない可能性があるからである。また、正極活物質の作動電位は、リチウム基準で、例えば4V以上であることが好ましい。

[0039] 第二実施態様の正極活物質の形状は、特に限定されるものではなく、粒子状、薄膜状等を挙げることができる。正極活物質の形状が、粒子状である場合、その平均粒径(D_{50})は、特に限定されるものではないが、例えば1nm~100 μm の範囲内であり、10nm~30 μm の範囲内であることが好ましい。

[0040] また、第二実施態様の正極活物質の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、後述する「C. 正極活物質の製造方法 2. 第二実施態様」に記載する方法を挙げることができる。

[0041] B. リチウム電池

次に、本発明のリチウム電池について説明する。本発明のリチウム電池は、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された電解質層とを有するリチウム電池であって、上記正極活物質が、上述した正極活物質であることを特徴とするものである。

[0042] 図1は、本発明のリチウム電池の一例を示す概略断面図である。図1に示されるリチウム電池10は、正極層1と、負極層2と、正極層1および負極層2の間に形成された電解質層3と、正極層1の集電を行う正極集電体4と、負極層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有するものである。なお、例えば電解質層3が液体電解質から構成される場合、電解質層3はセパレータを備えていても良い。一方、電解質層3が固体電解質から構成される場合、通常、電解質層3はセパレータを備える必要はない。また、本発明のリチウム電池は、正極層2に含まれる正極活物質が、上述した正極活物質であることを大きな特徴とする。

[0043] 本発明によれば、上述した正極活物質を用いることで、良好な放電容量を有するリチウム電池とすることができる。

以下、本発明のリチウム電池について、構成ごとに説明する。

[0044] 1. 正極層

本発明における正極層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極層は、正極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。本発明における正極活物質については、上記「A. 正極活物質」に記載した内容と同様である。

[0045] 導電化材の材料としては、例えば炭素材料を挙げることができる。さらに、炭素材料としては、具体的には、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、コークス、炭素繊維、黒鉛等を挙げることができる。また、結着材の材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系結着材、および、スチレンブタジエンゴム等のゴム系結着材等を挙げることができる。また、

固体電解質材料については、「3. 電解質層」に記載する固体電解質材料等を挙げることができる。

[0046] 正極層における正極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましく、例えば60重量%～99重量%の範囲内、中でも70重量%～95重量%の範囲内であることが好ましい。また、導電化材の含有量は、所望の電子伝導性を確保できれば、より少ないことが好ましく、例えば1重量%～30重量%の範囲内であることが好ましい。正極層の厚さは、リチウム電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば0.1 μm ～1000 μm の範囲内であることが好ましい。

[0047] 2. 負極層

本発明における負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。また、負極層は、負極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。負極活物質としては、 In 、 Al 、 Si および Sn 等の金属活物質、およびメソカーボンマイクロビーズ (MCMCB)、高配向性グラファイト (HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等のカーボン活物質等を挙げることができる。また、負極層に用いられる、導電化材、結着材および固体電解質材料の種類および割合については、上述した正極層に記載した内容と同様である。

[0048] 負極層における負極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましく、例えば60重量%～99重量%の範囲内、中でも70重量%～95重量%の範囲内であることが好ましい。また、負極層の厚さは、リチウム電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば0.1 μm ～1000 μm の範囲内であることが好ましい。

[0049] 3. 電解質層

本発明における電解質層は、上記正極層および上記負極層の間に形成される層である。電解質層を介して、正極活物質と負極活物質との間のイオン伝導を行う。電解質層の形態は、特に限定されるものではなく、液体電解質層、ゲル電解質層、固体電解質層等を挙げることができる。

[0050] 液体電解質層は、非水電解液を用いてなる層であることが好ましい。非水電解液は、通常、リチウム塩および非水溶媒を含有する。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等の無機リチウム塩、および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ブチレンカーボネート (BC)、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシメタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびこれらの混合物等を挙げることができる。非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば $0.5 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ の範囲内である。

[0051] ゲル電解質層は、例えば、非水電解液にポリマーを添加してゲル化することと得ることができる。具体的には、非水電解液に、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリルニトリル (PAN) またはポリメチルメタクリレート (PMMA) 等のポリマーを添加することにより、ゲル化を行うことができる。

[0052] 固体電解質層は、固体電解質材料を用いてなる層である。固体電解質材料としては、例えば、酸化物固体電解質材料および硫化物固体電解質材料を挙げることができる。Li イオン伝導性を有する酸化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)、 LiLaTiO (例えば、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$)、 LiPON (例えば、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$)、 LiLaZrO (例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 等を挙げることができる。一方、Li イオン伝導性を有する硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 化合物等を挙げることができる。

[0053] 電解質層の厚さは、電解質の種類およびリチウム電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0054] 4. その他の構成

本発明のリチウム電池は、上述した正極層、負極層および電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および負極層の集電を行う負極集電体を有する。集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。本発明のリチウム電池は、正極層および負極層の間に、セパレータを有していても良い。より安全性の高い電池を得ることができるからである。

[0055] 5. リチウム電池

本発明のリチウム電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。また、本発明のリチウム電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、リチウム電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、一般的なりチウム電池における製造方法と同様である。

[0056] C. 正極活物質の製造方法

次に、本発明の正極活物質の製造方法について説明する。本発明の正極活物質の製造方法は、2つの実施態様に大別することができる。本発明の正極活物質の製造方法について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0057] 1. 第一実施態様

第一実施態様の正極活物質の製造方法は、Li源、M源（MはCoまたはNiである）、Fe源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ （ x は $0 < x < 1$ を満たす）で

表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、を有することを特徴とするものである。

[0058] 図2は、第一実施態様の正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図2においては、Li源として水酸化リチウム一水和物、V源としてバナジン酸アンモニウム、キレート剤として尿素を準備する。これらの原料および攪拌子に水を加え、所定の条件で攪拌する。その後、Co源（またはNi源）およびFe源として、それぞれ硝酸コバルト六水和物（硝酸ニッケル六水和物）および硝酸鉄九水和物を添加し、原料溶液を得る。次に、原料溶液に含まれる水を除去し、得られた組成物に熱処理を行う。これにより、正極活物質が得られる。

[0059] 第一実施態様によれば、逆スピネル型構造を構成するCoまたはNiの一部をFeで置換することにより、良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。また、第一実施態様によれば、いわゆる単純な固相法ではなく、一度原料溶液を作製し、その後溶媒を除去することで、分散性の高い組成物が得られる。その組成物に対して熱処理を行うことで、逆スピネル型構造が形成されやすくなるという利点がある。

以下、第一実施態様の正極活物質の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0060] (1) 調製工程

第一実施態様における調製工程は、Li源、M源（MはCoまたはNiである）、Fe源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する工程である。

[0061] 原料溶液は、Li源、M源（Co源またはNi源）、Fe源およびV源が、溶媒に溶解または分散した溶液である。Li源、M源、Fe源およびV源の種類は、それぞれ特に限定されるものではなく、例えば無機塩、錯体、酸化物、水酸化物等を挙げることができる。上記無機塩としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。Li源としては、具体的には、LiOH、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 CH_3C

$\text{OOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。 Co 源としては、具体的には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。 Ni 源としては、具体的には、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。 Fe 源としては、具体的には、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeC_2O_4 等を挙げることができる。 V 源としては、具体的には、 NH_4VO_3 、 V_2O_3 、 V_2O_5 等を挙げることができる。なお、 O 源は、特に限定されるものではなく、各原料に含まれる酸素であっても良く、熱処理時の雰囲気中存在する酸素であっても良い。

[0062] また、原料溶液は、溶媒を含有する。溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール等を挙げることができる。さらに、原料溶液は、得られる正極活物質の粒径を小さく制御するために、キレート剤を含有していても良い。このようなキレート剤としては、例えば尿素およびクエン酸等を挙げることができる。

[0063] 原料溶液における各原料の割合は、特に限定されるものではなく、所望の正極活物質が得られるように調整することが好ましい。また、原料溶液の調製方法としては、例えば、各原料を溶媒に添加し、攪拌する方法を挙げることができる。この際、溶媒への溶解度を考慮し、溶媒への溶解度が低い原料に対しては、攪拌処理を長時間行うことが好ましい。

[0064] (2) 熱処理工程

第一実施態様における熱処理工程は、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (x は $0 < x < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る工程である。

[0065] 原料溶液に含まれる溶媒を除去する方法は、特に限定されるものではなく、例えば加熱する方法を挙げることができる。溶媒を除去する際の加熱温度

は、例えば60℃～200℃の範囲内であることが好ましく、70℃～130℃の範囲内であることがより好ましい。加熱温度が低すぎると、効率的に溶媒を除去できない可能性があり、加熱温度が高すぎると、不要な副反応が生じる可能性があるからである。また、第一実施態様においては、減圧下で、原料溶液の溶媒を除去しても良い。減圧時の圧力は大気圧よりも低ければ特に限定されるものではなく、効率的に溶媒を除去でき、かつ、突沸の発生を抑制できる程度に、適宜調整することが好ましい。特に、第一実施態様においては、減圧下で、原料溶液を加熱することが好ましい。より効率的に溶媒を除去できるからである。なお、原料溶液の溶媒を除去する処理と、後述する熱処理とは、別工程であっても良く、同じ工程であっても良い。

[0066] 第一実施態様においては、溶媒を除去した組成物に熱処理を行う。熱処理温度としては、目的とする正極活物質を合成することができれば特に限定されるものではないが、例えば200℃～1000℃の範囲内であることが好ましく、250℃～800℃の範囲内であることがより好ましい。熱処理温度が低すぎると、逆スピネル型構造の結晶相が形成されない可能性があり、熱処理温度が高すぎると、不要な結晶相が生じる可能性があるからである。

[0067] 熱処理を行う際の雰囲気は、特に限定されるものではないが、酸素を含有する雰囲気であることが好ましい。具体的には、大気雰囲気で熱処理を行うことが好ましい。熱処理時間は、例えば1時間～25時間の範囲内であることが好ましく、2時間～10時間の範囲内であることがより好ましい。加熱方法としては、例えば焼成炉を用いた方法等を挙げることができる。

[0068] 2. 第二実施態様

第二実施態様の正極活物質の製造方法は、Li源、Co源、Ni源、Mn源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、を有することを特徴とするものである。

[0069] 図3は、第二実施態様の正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図3においては、Li源として水酸化リチウム一水和物、V源としてバナジン酸アンモニウム、キレート剤として尿素を準備する。これらの原料および攪拌子にエタノールを加え、所定の条件で攪拌する。その後、Co源、Ni源およびMn源として、それぞれ硝酸コバルト六水和物、硝酸ニッケル六水和物および硝酸マンガン六水和物を添加し、原料溶液を得る。次に、原料溶液に含まれるエタノールを除去し、得られた組成物に熱処理を行う。これにより、正極活物質が得られる。

[0070] 第二実施態様によれば、逆スピネル型構造を構成するCoの一部を、NiおよびMnで置換することにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。別の表現を用いると、逆スピネル型構造を構成する遷移金属を、Co、Ni、Mnの三元とすることにより、極めて良好な放電容量を発揮する正極活物質を得ることができる。また、第二実施態様によれば、いわゆる単純な固相法ではなく、一度原料溶液を作製し、その後溶媒を除去することで、分散性の高い組成物が得られる。その組成物に対して熱処理を行うことで、逆スピネル型構造が形成されやすくなるという利点がある。

以下、第二実施態様の正極活物質の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0071] (1) 調製工程

第二実施態様における調製工程は、Li源、Co源、Ni源、Mn源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する工程である。

[0072] 原料溶液は、Li源、Co源、Ni源、Mn源およびV源が、溶媒に溶解または分散した溶液である。Li源、Co源、Ni源およびV源については、上述した第一実施態様に記載した内容と同様である。また、Mn源としては、例えば無機塩、錯体、酸化物、水酸化物等を挙げることができる。上記無機塩としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。Mn源としては、具体的には、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)$

2、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。また、他の事項についても、基本的には、上述した第一実施態様に記載した内容と同様である。

[0073] (2) 熱処理工程

第二実施態様における熱処理工程は、上記原料溶液に含まれる上記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る工程である。熱処理工程については、基本的に上述した第一実施態様に記載した内容と同様である。

[0074] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0075] 以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0076] [実施例 1]

(正極活物質の合成)

図2のフローチャートに沿って、正極活物質を合成した。まず、水酸化リチウム水和物、バナジン酸アンモニウム、尿素および攪拌子に水を加え、 70°C 、 200rpm の条件で30分間攪拌した。次に、硝酸コバルト六水和物および硝酸鉄九水和物を添加した。なお、各原料の割合は、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ($x = 0.1$)が得られるように調整した。次に、得られた原料溶液に含まれる水を、エバポレーターにより除去した。この際、原料溶液を 120°C に加熱した。次に、大気雰囲気、 300°C の条件で2時間仮焼成し、その後、大気雰囲気、 700°C の条件で2時間本焼成することにより、正極活物質を得た。

[0077] (評価用電池の作製)

得られた正極活物質と、アセチレンブラック (AB) と、PVDFとを、

正極活物質：A B：P V D F＝7 0：2 5：5の重量比になるように秤量した。この混合物に、分散剤として、N－メチル－2－ピロリドンを追加し、スラリーを作製した。次に、このスラリーをN iメッシュの正極集電体に塗布し、乾燥することで正極層を得た。

[0078] 得られた正極層を用いて、S U S製2 0 3 2型コインセルを作製した。負極活物質として金属リチウムを用い、非水電解液として、E C：D M C＝1：1の体積比で混合した非水溶媒にL i P F₆を1 m o l／Lの割合で溶解させたものを用いた。このようにして、評価用電池を得た。

[0079] [実施例2～3、比較例1]

各原料の割合を、それぞれ、 $x = 0.2$ 、 $x = 0.3$ 、 $x = 0$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。さらに、得られた正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用電池を得た。

[0080] [実施例4]

硝酸コバルト六水和物の代わりに、硝酸ニッケル六水和物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。なお、各原料の割合は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ($x = 0.1$) が得られるように調整した。さらに、得られた正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用電池を得た。

[0081] [実施例5～6、比較例2]

各原料の割合を、それぞれ、 $x = 0.2$ 、 $x = 0.3$ 、 $x = 0$ に変更したこと以外は、実施例4と同様にして正極活物質を得た。さらに、得られた正極活物質を用いたこと以外は、実施例4と同様にして評価用電池を得た。

[0082] [評価1]

(X R D測定)

実施例1～6および比較例1、2で得られた正極活物質に対してX R D測定(C u K α 線使用)を行った。その結果を図4に示す。図4(a)に示すように、実施例1～3で得られた正極活物質は、 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 30.6° 、 36.0° 、 37.7° 、 43.8° 、 54.3° 、 57.9° 、 6

3. 7° に典型的なピークが得られ、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ の結晶相を有することが確認された。図4 (b) に示すように、実施例4～6で得られた正極活物質は、 $2\theta = 18.7^\circ$ 、 30.7° 、 36.2° 、 37.9° 、 44.0° 、 54.7° 、 58.3° 、 64.1° に典型的なピークが得られ、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ の結晶相を有することが確認された。特に、実施例1、2、4、5で得られた正極活物質は、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VO}_4$ の結晶相を単相として有することが確認された。これに対して実施例3、6で得られた正極活物質は、わずかに不純物由来と思われるピークが確認された。

[0083] (充放電試験)

実施例1～3および比較例1で得られた評価用電池に対して充放電試験を行った。充電は $0.011\text{mA}/\text{cm}^2$ で 4.8V まで定電流充電を行った。その後、 2V まで放電を行い、放電容量とした。その結果を図5に示す。また、実施例5および比較例2で得られた評価用電池に対して同様の充放電試験を行った。その結果を図6に示す。さらに、Feの置換量に対する放電容量の変化を図7に示す。図5～図7に示すように、CoまたはNiの一部をFeで置換することにより、放電容量が増加することが確認された。特に、実施例2 (Co-Fe系における $x = 0.2$) の場合、 $100\text{mAh}/\text{g}$ に近い容量が得られた。Fe単独ではスピネル構造を形成できないが、CoまたはNiの一部をFeで置換することにより、放電容量が増加することが確認された。また、実施例1～3で得られた正極活物質は、いずれも 4V 以上の高い電位を有し、電位が高いという逆スピネル型構造の特性を保持していることも確認された。

[0084] [実施例7]

図3のフローチャートに沿って、正極活物質を合成した。まず、水酸化リチウム一水和物、バナジン酸アンモニウム、尿素および攪拌子にエタノールを加え、 70°C 、 200rpm の条件で30分間攪拌した。次に、硝酸コバルト六水和物、硝酸ニッケル六水和物および硝酸マンガン六水和物を添加した。なお、各原料の割合は、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{VO}_4$ ($a = 1$)

が得られるように調整した。次に、得られた原料溶液に含まれるエタノールを、エバポレーターにより除去した。この際、原料溶液を 120°C に加熱した。次に、大気雰囲気、 300°C の条件で2時間仮焼成し、その後、大気雰囲気、 700°C の条件で2時間本焼成することにより、正極活物質を得た。さらに、得られた正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用電池を得た。

[0085] [実施例8、9]

水酸化リチウム－水和物の割合を、それぞれ、 $a = 1.1$ 、 $a = 1.2$ に変更し、溶媒をエタノールから水に変更したこと以外は、実施例7と同様にして正極活物質を得た。さらに、得られた正極活物質を用いたこと以外は、実施例7と同様にして評価用電池を得た。

[0086] [評価2]

(SEM観察)

実施例7～9および比較例1で得られた正極活物質に対してSEM観察を行った。その結果を図8に示す。図8に示すように、いずれも所望の正極活物質が得られたことが確認できた。

[0087] (XRD測定)

実施例7～9で得られた正極活物質に対してXRD測定($\text{Cu K}\alpha$ 線使用)を行った。その結果を図9に示す。図9に示すように、実施例7～9で得られた正極活物質は、 $2\theta = 18.6^{\circ}$ 、 30.7° 、 36.0° 、 37.7° 、 43.7° 、 54.3° 、 57.9° 、 63.5° に典型的なピークが得られ、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ の結晶相を有することが確認された。特に、実施例7、8で得られた正極活物質は、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ の結晶相を単相として有することが確認された。これに対して実施例9で得られた正極活物質は、わずかに不純物由来と思われるピークが確認された。

[0088] (充放電試験)

実施例7～9および比較例1で得られた評価用電池に対して充放電試験を

行った。充電は 0.011 mA/cm^2 で 4.8 V まで定電流充電を行った。その後、 2 V まで放電を行い、放電容量とした。その結果を図10に示す。図10に示すように、遷移金属を3元(Co、Ni、Mn)にすることで、放電容量が比較的に向上することが確認された。特に、実施例7($a=1$)の場合、放電容量が理論容量近くの 140 mAh/g 程度となった。これは、逆スピネル型構造を有する活物質では革新的な容量である。また、実施例8($a=1.1$)および実施例9($a=1.2$)においても、放電容量が 100 mAh/g 以上となり、逆スピネル型構造を有する活物質としては、極めて高い容量が得られた。なお、実施例7～9で得られた正極活物質は、いずれも 4 V 以上の高い電位を有し、電位が高いという逆スピネル型構造の特性を保持していることも確認された。

符号の説明

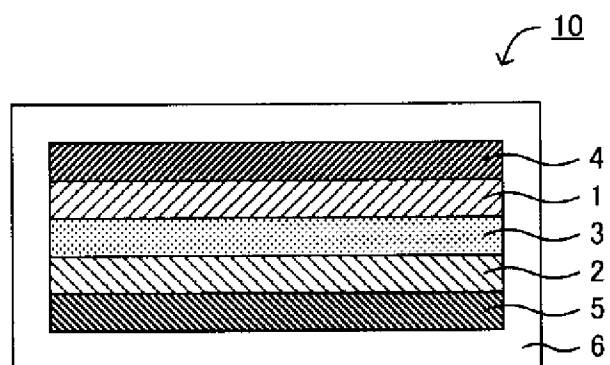
- [0089] 1 … 正極層
 2 … 負極層
 3 … 電解質層
 4 … 正極集電体
 5 … 負極集電体
 6 … 電池ケース
 10 … 電池

請求の範囲

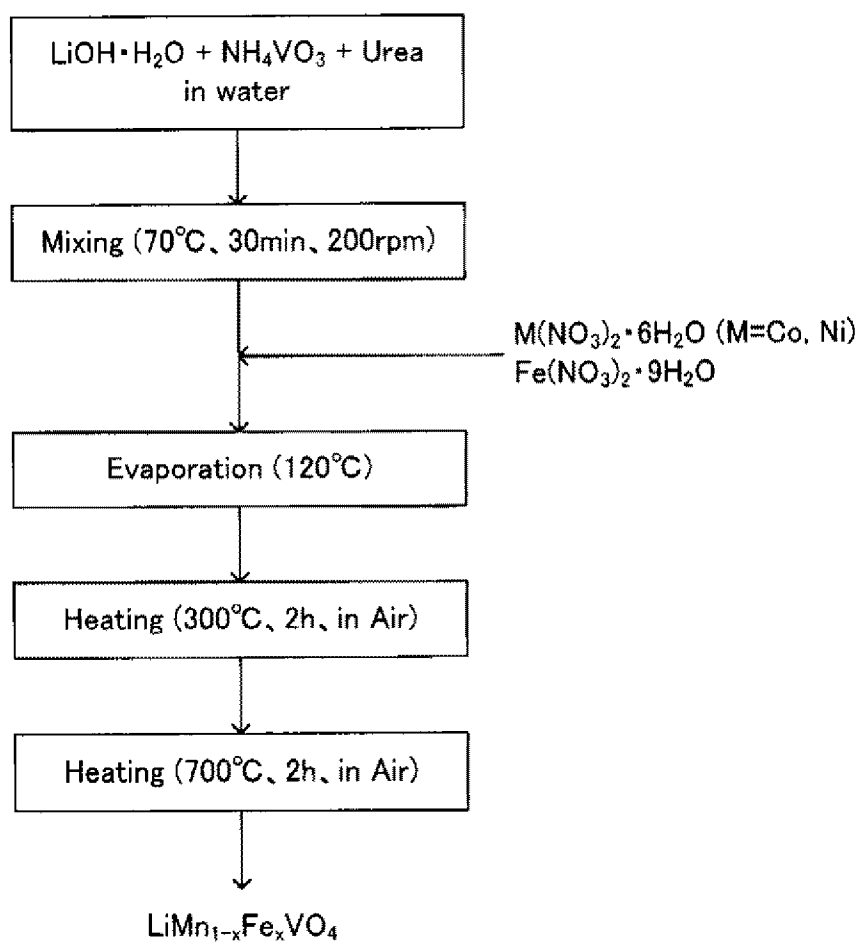
- [請求項1] $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (MはCoまたはNiであり、 x は $0 < x < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とする正極活物質。
- [請求項2] 前記 x が、 $0 < x \leq 0.3$ を満たすことを特徴とする請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項3] $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有することを特徴とする正極活物質。
- [請求項4] 前記 x および前記 y が、ともに $1/3$ であることを特徴とする請求項3に記載の正極活物質。
- [請求項5] $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (a は $1 \leq a \leq 1.3$ を満たす) の組成を有することを特徴とする請求項3または請求項4に記載の正極活物質。
- [請求項6] 正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された電解質層とを有するリチウム電池であって、
前記正極活物質が、請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の正極活物質であることを特徴とするリチウム電池。
- [請求項7] Li源、M源 (MはCoまたはNiである)、Fe源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、
前記原料溶液に含まれる前記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ (x は $0 < x < 1$ を満たす) で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、
を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。
- [請求項8] Li源、Co源、Ni源、Mn源およびV源が、溶媒に溶解または分散した原料溶液を調製する調製工程と、

前記原料溶液に含まれる前記溶媒を除去し、さらに熱処理を行うことにより、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{VO}_4$ (x および y は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ を満たす)で表される逆スピネル型構造の結晶相を有する正極活物質を得る熱処理工程と、
を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

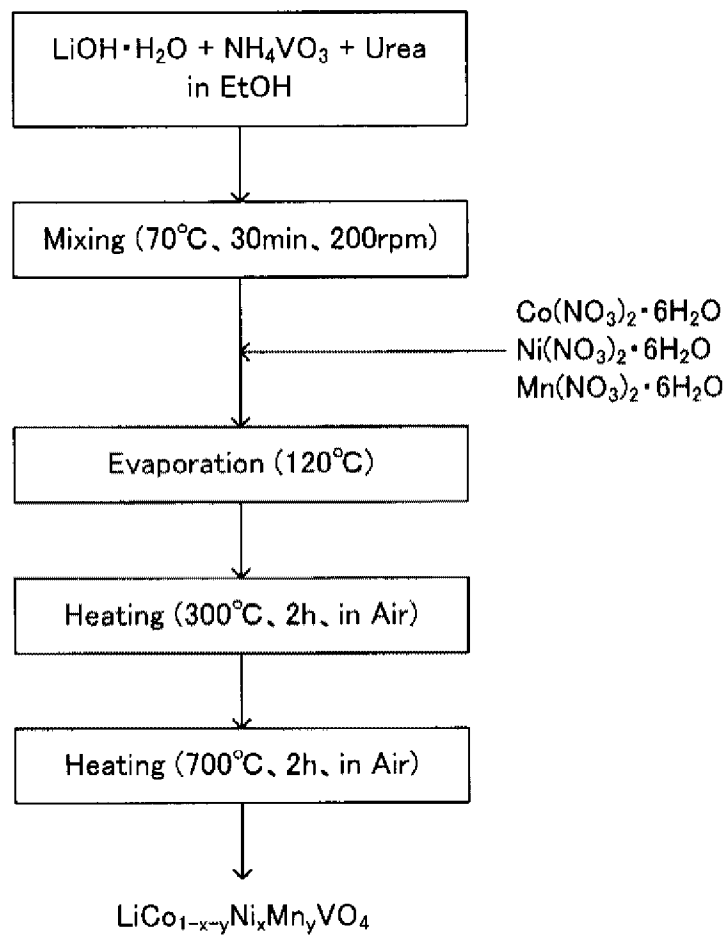
[図1]



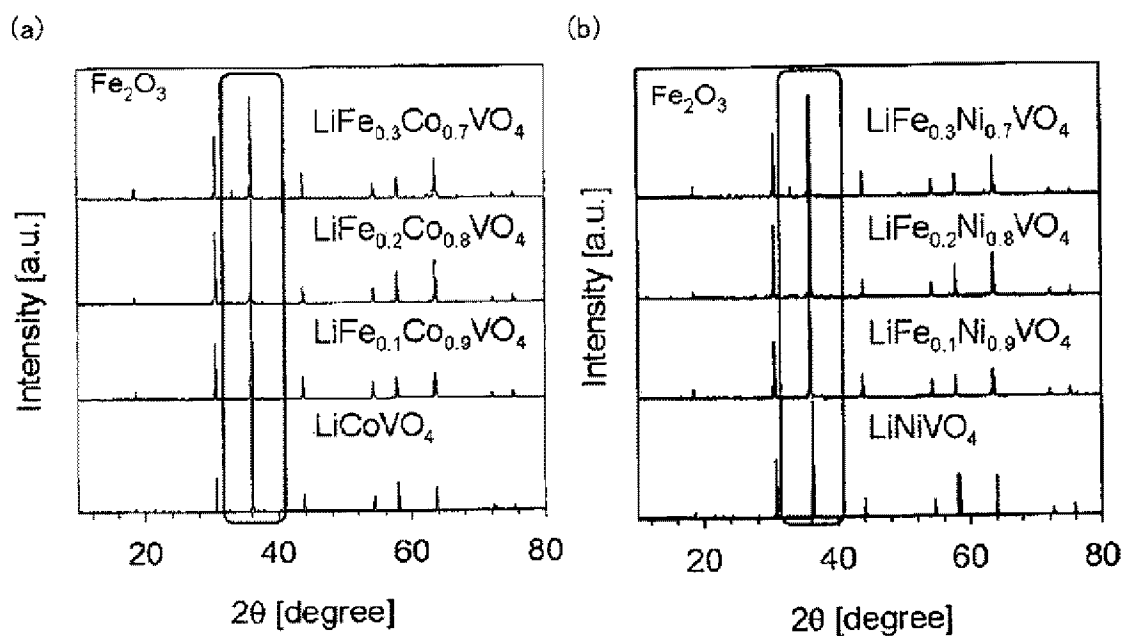
[図2]



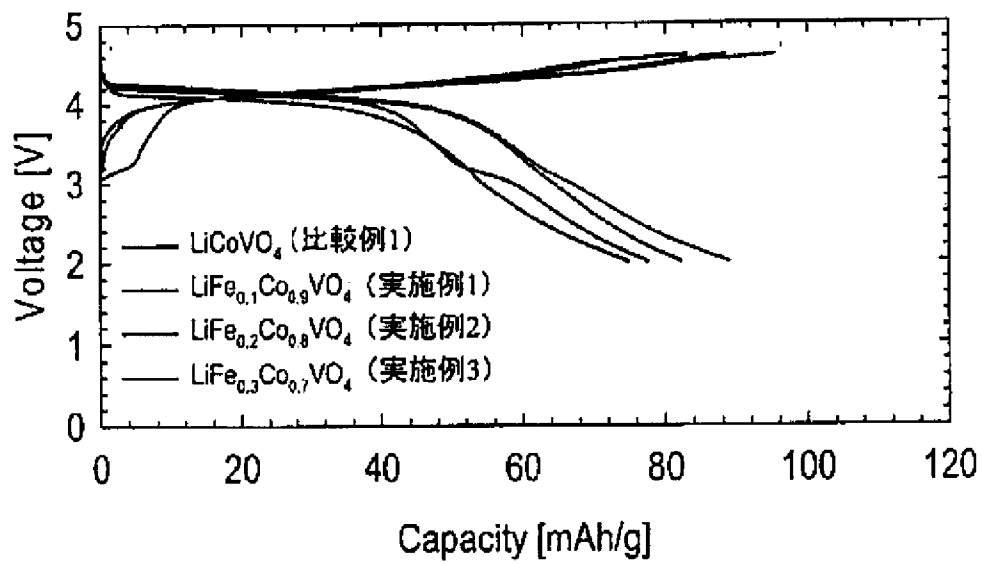
[図3]



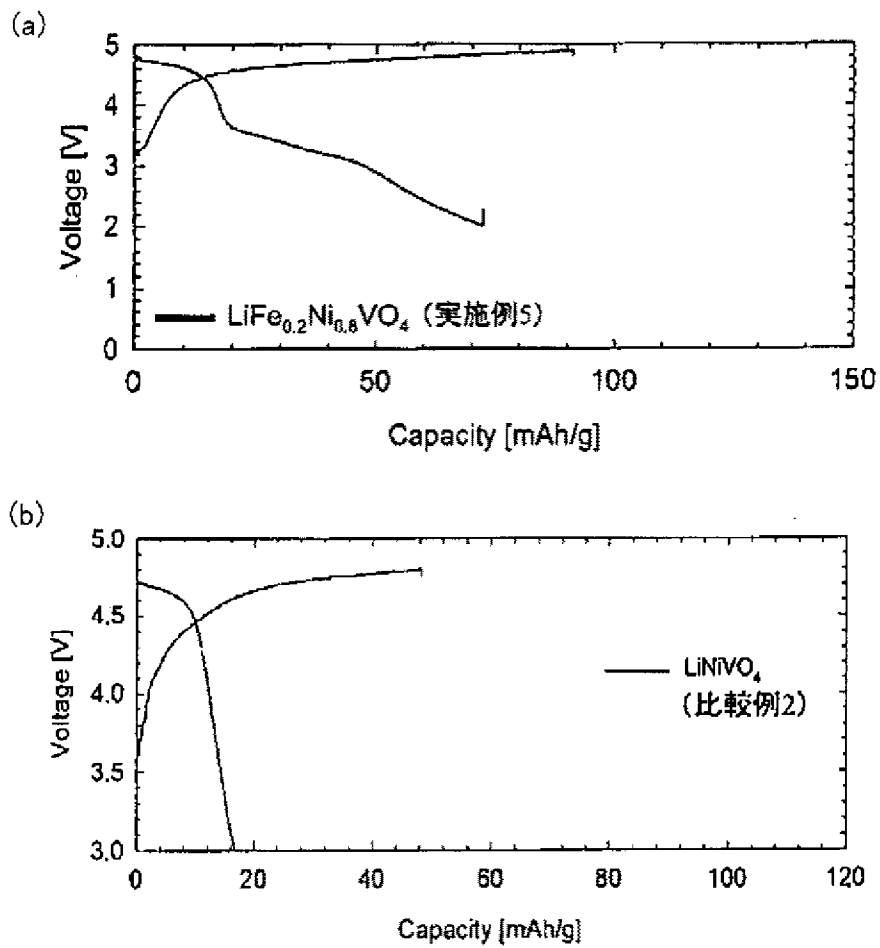
[図4]



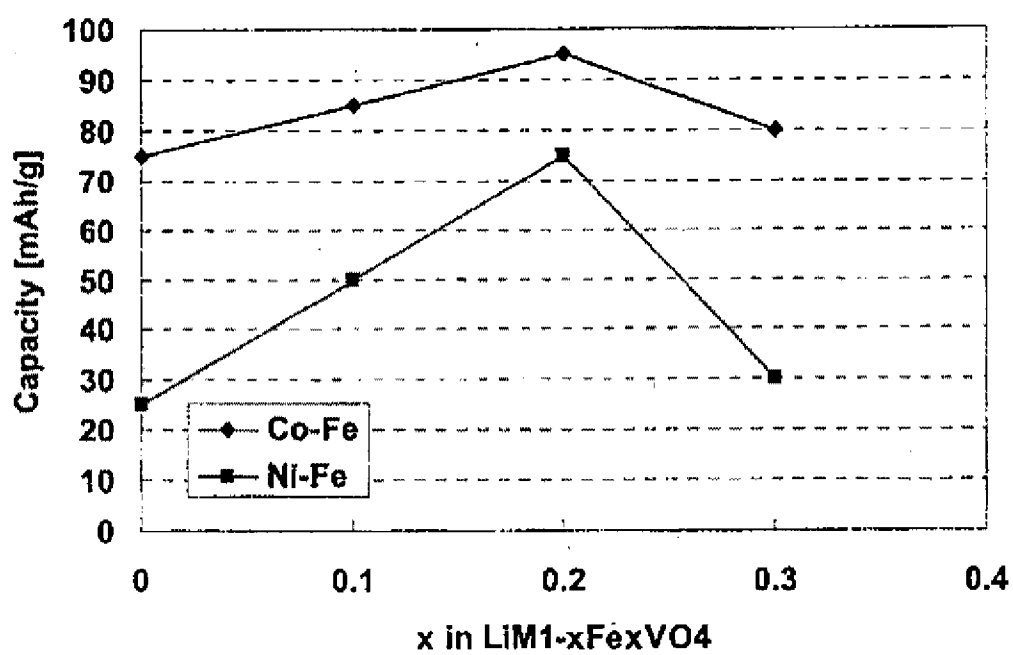
[図5]



[図6]

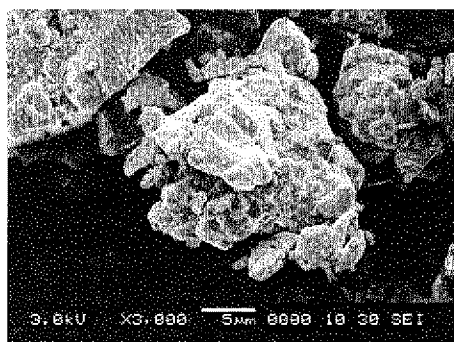


[図7]

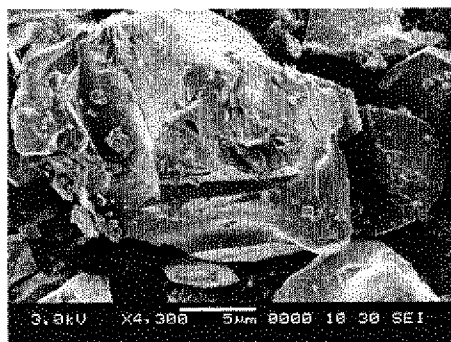


[図8]

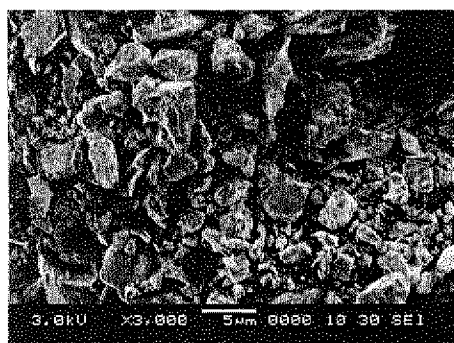
(a) 実施例7



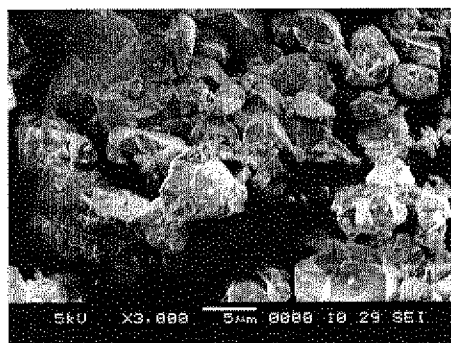
(c) 実施例9



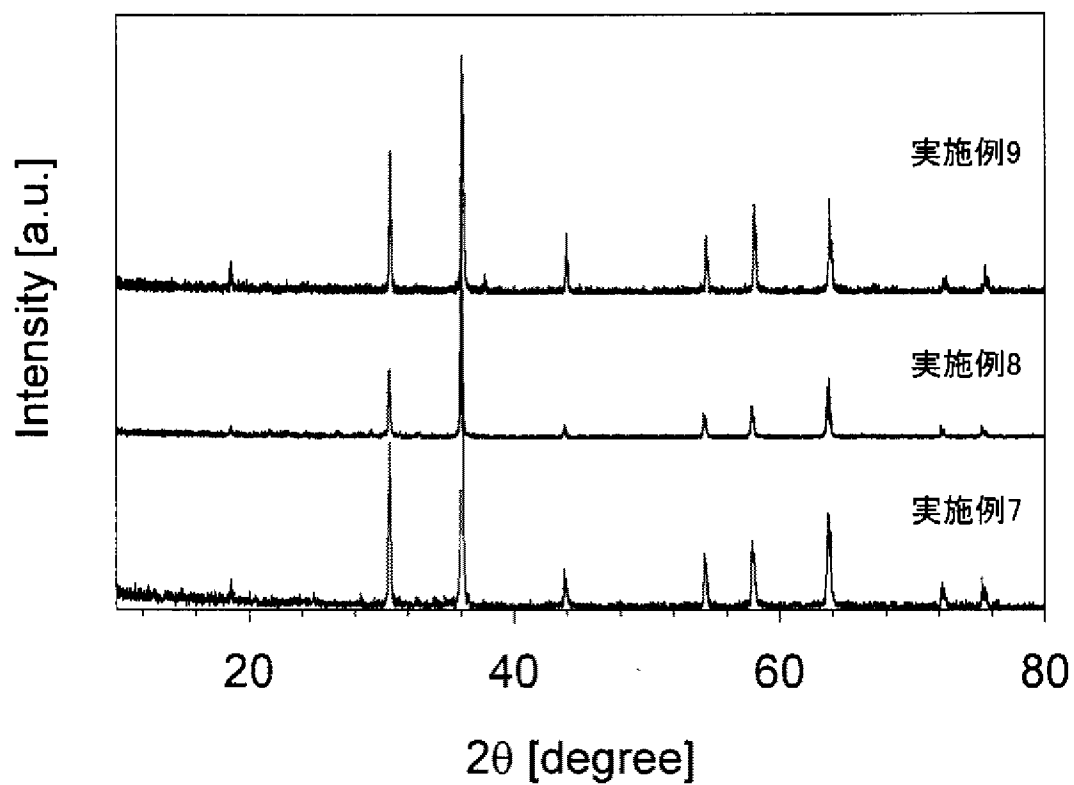
(b) 実施例8



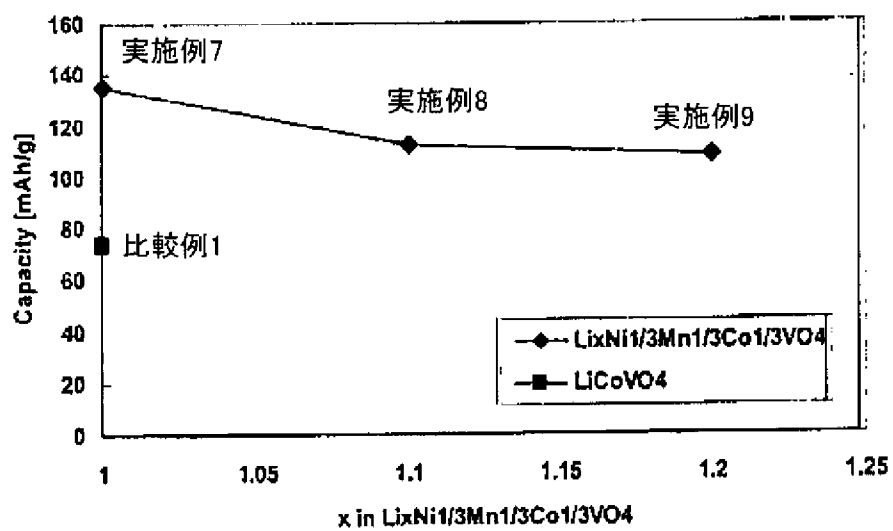
(d) 比較例1



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01) i, H01M4/505(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)

H01M4/525, H01M4/505

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	George Ting-Kuo Fey, P. Muralidharan, Yung-Da Cho, Pai-Ching Chan, Hsien-Ming Kao, Electrochemical performance and ⁷ LiNMR studies on an inverse spinel LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} VO ₄ for Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 2007.12.06, Vol.174 No.2, p.1142-1146	3-6 1-2, 7-8
X A	Gerge Ting-Kuo Fey, P. Muralidharan, Cheng-Zhang Lu, Synthesis and characterization of a new inverse spinel LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} VO ₄ for lithium-ion batteries, materials letters, 2006.05, Vol.60 No.9-10, p.1209-1212	3-6 1-2, 7-8

☒ 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
15 January, 2014 (15.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-192768 A (Moli Energy (1990) Ltd.), 28 July 1995 (28.07.1995), claim 3 & US 5518842 A & EP 656667 A1 & DE 69408419 C & CA 2102738 A1	1-8
A	JP 2009-272041 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claim 7 (Family: none)	1-8
A	JP 9-69363 A (Sony Corp.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims 1, 2 (Family: none)	1-8
A	JP 11-354117 A (FDK Corp.), 24 December 1999 (24.12.1999), paragraph [0023] (Family: none)	1-8
A	JP 6-318457 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 November 1994 (15.11.1994), claim 1; paragraph [0040] (Family: none)	1-8
A	JP 6-223831 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 August 1994 (12.08.1994), examples (Family: none)	1-8
A	JP 2004-47180 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claim 1; example 49 (Family: none)	1-8
A	JP 2008-251497 A (Toyota Motor Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 10-188976 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 July 1998 (21.07.1998), claims 3, 4 (Family: none)	1-8
P,X P,A	Ayuko KITAJO, Ken IHARA, Ryuichi TSUJI, Shigeto OKADA, Jun YOSHIDA, Shinji NAKANISHI, Yasuaki MATSUDA, Ryoji KANNO, "Gyaku Spinel-kei LiMVO4 (M=Ni, Co, Mn) eno Ishu Kinzoku Dope Koka", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 13 November 2012 (13.11.2012), vol.53rd, page 100	3-6,8 1-2,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	Ayuko KITAJI, Ken IHARA, Eiichi KOBAYASHI, Ryuichi TSUJI, Shigeto OKADA, Jun YOSHIDA, Shinji NAKANISHI, Isao FURUMOTO, Tetsuaki NISHIDA, "Gyaku Spinel-gata LiMVO ₄ (M=Ni, Co) Seikyoku eno Fe Oyobi, Mn Dope Koka", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 13 November 2012 (13.11.2012), vol.53rd, page 99	1-2, 6-7 3-5, 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/505(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/505

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	George Ting-Kuo Fey, P. Muralidharan, Yung-Da Cho, Pai-Ching Chan, Hsien-Ming Kao, Electrochemical performance and 7LiNMR studies on an inverse spinel LiNi1/3Co1/3Mn1/3V04 for Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 2007. 12. 06, Vol. 174 No. 2, p. 1142-1146	3-6 1-2, 7-8

☒ 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

1 5 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

結城 佐織

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 1 3 2

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
X A	Gerge Ting-Kuo Fey, P. Muralidharan, Cheng-Zhang Lu, Synthesis and characterization of a new inverse spinel LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} V _{0.4} for lithium-ion batteries, materials letters, 2006.05, Vol.60 No.9-10, p.1209-1212	3-6 1-2, 7-8
A	JP 7-192768 A (モリ・エナジー(1990)リミテッド) 1995.07.28, 請求項3 & US 5518842 A & EP 656667 A1 & DE 69408419 C & CA 2102738 A1	1-8
A	JP 2009-272041 A (三菱マテリアル株式会社) 2009.11.19, 請求項7 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-69363 A (ソニー株式会社) 1997.03.11, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-354117 A (富士電気化学株式会社) 1999.12.24, 【0023】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-318457 A (富士写真フイルム株式会社) 1994.11.15, 請求項1、【0040】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-223831 A (富士写真フイルム株式会社) 1994.08.12, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-47180 A (日本電池株式会社) 2004.02.12, 請求項1、実施例49 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-251497 A (トヨタ自動車株式会社) 2008.10.16, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-188976 A (三菱化学株式会社) 1998.07.21, 請求項3, 4 (ファミリーなし)	1-8
P, X P, A	喜多條鮎子, 井原健, 辻竜一, 岡田重人, 吉田淳, 中西真二, 松田泰明, 菅野了次, 逆スピネル系 LiMV _{0.4} (M=Ni, Co, Mn) への異種金属ドーブ効果, 電池討論会講演要旨集, 2012.11.13, Vol.53rd, p.100	3-6, 8 1-2, 7
P, X P, A	喜多條鮎子, 井原健, 小林栄次, 辻竜一, 岡田重人, 吉田淳, 中西真二, 古本功, 西田哲明, 逆スピネル型 LiMV _{0.4} (M=Ni, Co) 正極への Fe 及び, Mn ドーブ効果, 電池討論会講演要旨集, 2012.11.13, Vol.53rd, p.99	1-2, 6-7 3-5, 8