

(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5月2日(02.05.2013)



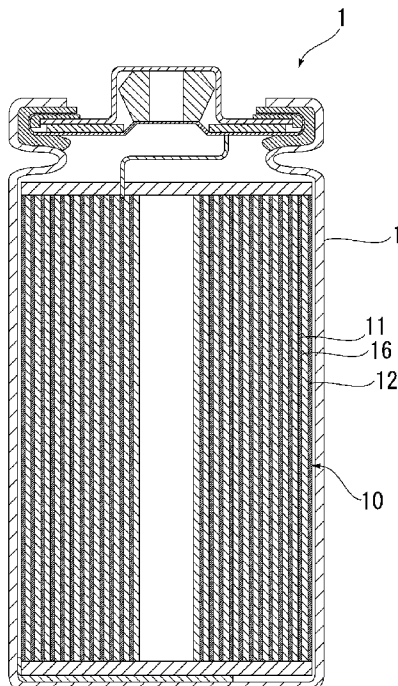
(10) 国際公開番号
WO 2013/061922 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077233
- (22) 国際出願日: 2012年10月22日(22.10.2012)
- (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 2011-236284 2011年10月27日(27.10.2011) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ユ デニス ヤウワイ (YU, Denis Yau Wai); 637553 50 ナンヤンドライブ レベルファイブ エックスフロンティアブロック リサーチテクノプラザ エナジーリサーチインスティテュート ナンヤン テクノロジカル ユニバーシティ Singapore (SG). 草地 美紀 (KUSACHI, Miki); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, 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).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の正極活物質、その製造方法、及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for non-aqueous electrolyte rechargeable battery, with which it is possible to impart a large initial charging capacity to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. The positive electrode active material for nonaqueous electrolyte rechargeable battery (1) contains lithium-manganese oxide particles. The lithium-manganese oxide particles are represented by the general formula : $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ [in the formula, x satisfies the requirement $0 < x < 1.1$, y satisfies the requirement $0 \leq y < 0.1$, and M is at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Co, Ni, Fe, Mg, Al, Nb, W and Ti]. The lithium-manganese oxide particles include a rhombic structure. The surface portion of the lithium-manganese oxide particles includes a spinel structure and a layer structure.

(57) 要約: 非水電解質二次電池に大きな初期放電容量を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供する。非水電解質二次電池1の正極活物質は、リチウムマンガ산화物粒子を含む。リチウムマンガ산화物粒子は、一般式: $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ [式中、xは、 $0 < x < 1.1$ であり、yは、 $0 \leq y < 0.1$ であり、Mは、B、P、S、Co、Ni、Fe、Mg、Al、Nb、W及びTiからなる群から選択される少なくとも一種である。]で表される。リチウムマンガ산화物粒子は、斜方晶構造を含む。リチウムマンガ산화物粒子の表面部分は、スピネル構造及び層状構造を含む。



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：

非水電解質二次電池の正極活物質、その製造方法、及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質、その製造方法、及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器などの電源として非水電解質二次電池が広く用いられるようになってきている。非水電解質二次電池の正極活物質として、斜方晶系の結晶構造を有する LiMnO_2 が知られている（例えば、特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-86180号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] LiMnO_2 の理論容量は、約 280 mAh/g であるが、非水電解質二次電池の初期充電時に LiMnO_2 の相転移が生じる。このため、斜方晶系の結晶構造を有する LiMnO_2 からなる正極活物質を用いた非水電解質二次電池では、十分に大きな初期放電容量が得られない場合がある。

[0005] 本発明は、非水電解質二次電池に大きな初期放電容量を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の非水電解質二次電池の正極活物質は、リチウムマンガン酸化物粒子を含む。リチウムマンガン酸化物粒子は、一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [

式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。] で表される。リチウムマンガン酸化物粒子は、斜方晶構造を含む。リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、スピネル構造及び層状構造を含む。

[0007] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液と、セパレータとを備える。

[0008] 本発明の非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法は、リチウムマンガン酸化物粒子を、酸化雰囲気下で熱処理する工程を含む。リチウムマンガン酸化物粒子は、一般式： $Li_x Mn_{1-y} M_y O_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。] で表される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、非水電解質二次電池に大きな初期放電容量を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、本発明の一実施形態におけるリチウム二次電池の略図的断面図である。

[図2] 図2は、実施例、比較例及び参考例で作製した正極を作用極として用いた三電極式試験用セルの模式図である。

[図3] 図3は、実施例1～5、比較例1のX線回折法による分析結果を示すグラフである。

[図4] 図4は、実施例1～5、比較例1のラマン分析法による分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定

されない。

[0012] また、実施形態において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0013] 図1に示されるように、非水電解質二次電池1は、電池容器17を備えている。本実施形態では、電池容器17は、円筒型である。但し、本発明において、電池容器の形状は、円筒型に限定されない。電池容器の形状は、例えば、扁平形状であってもよい。

[0014] 電池容器17内には、非水電解質を含浸した電極体10が収納されている。

[0015] 非水電解質としては、例えば、公知の非水電解質を用いることができる。非水電解質は、溶質、非水系溶媒などを含む。

[0016] 非水電解質の溶質としては、例えば、 $LiXF_y$ （式中、Xは、P、As、Sb、B、Bi、Al、GaまたはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である）、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、及び $Li_2B_{12}Cl_{12}$ などが挙げられる。溶質としては、これらの中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ などが好ましい。

[0017] 非水電解質は、1種類の溶質を含んでいてもよいし、複数種類の溶質を含んでいてもよい。

[0018] 非水電解質の非水系溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カー

ボネートまたは環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などが挙げられる。環状カーボネートの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。なかでも、低粘度且つ低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が好ましく用いられる。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒においては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）は、体積比で、1：9～5：5の範囲内にあることが好ましい。

[0019] 非水系溶媒は、環状カーボネートと、1，2－ジメタキシエタン、1，2－ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒であってもよい。

[0020] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもできる。イオン性液体のカチオン種、アニオン種は、特に限定されない。低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、例えばピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンが好ましく用いられる。アニオンとしては、例えばフッ素含有イミド系アニオンを含むイオン性液体が好ましく用いられる。

[0021] また、非水電解質は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質などであってもよい。

[0022] 電極体10は、負極11と、正極12と、負極11及び正極12の間に配置されているセパレータ16とが巻回されてなる。

[0023] セパレータ16は、負極11と正極12との接触による短絡を抑制でき、かつ非水電解質を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータ16は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピ

レン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

[0024] 負極 11 は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された負極活物質層とを有する。負極集電体は、例えば、Cu などの金属や、Cu などの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。

[0025] 負極活物質層には、負極活物質が含まれる。負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、炭素材料、リチウムと合金化する材料、酸化スズなどの金属酸化物などが挙げられる。炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維（MCF）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。リチウムと合金化する材料としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた 1 種以上の金属、またはシリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた 1 種以上の金属を含む合金からなるものが挙げられる。

[0026] 負極活物質層には、グラファイトなどの公知の炭素導電剤、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

[0027] 正極 12 は、正極集電体と、正極集電体の上に配された正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、Al などの金属、Al などの金属を含む合金により構成することができる。

[0028] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤、導電剤などの適宜の材料を含んでいてもよい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。好ましく用いられる導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

[0029] 正極活物質は、一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1$ 、

1であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。]で表されるリチウムマンガン酸化物粒子を含む。

[0030] 正極活物質は、一般式： $Li_x MnO_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ である。]で表されるリチウムマンガン酸化物粒子を含むことが好ましく、 $Li MnO_2$ で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0031] リチウムマンガン酸化物粒子は、斜方晶構造を含む。リチウムマンガン酸化物粒子において、斜方晶構造は、空間群 $Pmmn$ に帰属される。すなわち、リチウムマンガン酸化物粒子は、空間群 $Pmmn$ に帰属される構造を含む。リチウムマンガン酸化物粒子において、斜方晶構造は、中央部分及び表面部分のいずれに含まれていてもよく、中央部分に含まれていることが好ましい。リチウムマンガン酸化物粒子の中央部分においては、斜方晶構造の存在量が多いことがより好ましい。

[0032] リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、スピネル構造及び層状構造を含む。リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分において、スピネル構造は、空間群 $Fd\bar{3}m$ に帰属され、層状構造は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される。すなわち、リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、空間群 $Fd\bar{3}m$ 及び空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される構造を有する。リチウムマンガン酸化物粒子の中央部分においては、スピネル構造及び層状構造の存在量が少ないことが好ましい。

[0033] リチウムマンガン酸化物粒子は、表面部分に $Li_2 MnO_3$ 及び $Li_4 Mn_5 O_{12}$ の少なくとも一種を含むことが好ましい。リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分において、 $Li_2 MnO_3$ は層状構造（空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される構造）を有し、 $Li_4 Mn_5 O_{12}$ はスピネル構造（空間群 $Fd\bar{3}m$ に帰属される構造）を有する。

[0034] リチウムマンガン酸化物粒子のX線回折強度の比は、 $0.01 < I(15.4^\circ) / I(18.8^\circ) < 5.0$ の関係を満たすことが好ましく、 $0.01 < I(15.4^\circ) / I(18.8^\circ) < 4.0$ の関係を満たすことが好まし

い。リチウムマンガン酸化物粒子のX線回折強度の比が、この関係を満たす場合、リチウムマンガン酸化物粒子に、斜方晶構造と、スピネル構造及び層状構造とが適度に含まれる。

[0035] リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分のラマン散乱強度の比は、 $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.2$ の関係を満たすことが好ましく、 $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.0$ の関係を満たすことがより好ましい。リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分のラマン散乱強度の比が、この関係を満たす場合、リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分に、スピネル構造及び層状構造が適度に含まれる。

[0036] リチウムマンガン酸化物粒子の粒子径は、 $1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $5 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。

[0037] リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、酸化ホウ素を含むことが好ましい。酸化ホウ素は、リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分において、保護層として機能し得る。

[0038] 正極活物質は、1種類のみから構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。

[0039] 上述の通り、斜方晶系の結晶構造を有する LiMnO_2 が正極活物質として知られている。しかしながら、 LiMnO_2 からなる正極活物質を用いた非水電解質二次電池では、十分に大きな初期放電容量が得られなかった。

[0040] これに対して、本実施形態に係る正極活物質は、一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表され、斜方晶構造を含み、かつ、表面部分にスピネル構造及び層状構造を含む。これにより、本実施形態に係る正極活物質は、非水電解質二次電池に大きな初期放電容量を付与し得る。この理由の詳細は定かではないが、例えば次のように考えることができる。すなわち、本実施形態に係る正極活物質の表面部分には、スピネル構造及び層状構造が含まれる。スピネル構造及び層状構造では、斜方晶構造に比して Li の挿入脱離が容易になると考えられる。結果として、非水電解質二次電池に大きな初期放電容量を付与し得ると考えられる。

[0041] リチウムマンガン酸化物粒子のX線回折強度の比が、 $0.01 < I(15.4^\circ) / I(18.8^\circ) < 5.0$ の関係を満たす場合、リチウムマンガン酸化物粒子に、斜方晶構造と、スピネル構造及び層状構造とが適度に含まれる。よって、正極活物質は、非水電解質二次電池により大きな初期放電容量を付与し得る。

[0042] リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分のラマン散乱強度の比が、 $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.2$ の関係を満たす場合、リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分に、スピネル構造及び層状構造が適度に含まれる。よって、正極活物質は、非水電解質二次電池により大きな初期放電容量を付与し得る。

[0043] 以下、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例について説明する。

[0044] まず、一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。] で表されるリチウムマンガン酸化物粒子を準備する。リチウムマンガン酸化物粒子は、斜方晶構造（空間群 Pmmn に帰属される構造）を有する。

[0045] 次に、このリチウムマンガン酸化物を酸化雰囲気下で熱処理する。この熱処理により、斜方晶構造を含み、かつ、表面部分に、スピネル構造及び層状構造が含まれるリチウムマンガン酸化物粒子が得られる。酸化雰囲気としては、例えば、大気雰囲気が挙げられる。熱処理の温度は、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 程度とすることが好ましい。熱処理の時間は、2時間～20時間程度とすることが好ましい。

[0046] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0047] （実施例1）

〔正極の作製〕

Mn_2O_3 と LiOH とを $0.5 : 1$ のモル比で混合したものを 600°C の

アルゴン雰囲気下で5時間焼成し、 LiMnO_2 で表される正極活物質 a 1 を得た。次に、大気中において、正極活物質 a 1 を 200°C で10時間熱処理した。

[0048] 次に、得られた正極活物質 a 1 を90質量部、導電剤としてのアセチレンブラックを5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5質量部の割合で混合させた後、この混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる集電体の片面に塗布して、これを空気中において 80°C で乾燥させて電極を作製した。得られた電極を圧延し、 $20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさに切り出した。切り出された電極にアルミニウム製の正極タブ1を取り付け、正極を作製した。

[0049] [負極の作製]

リチウム金属にニッケル製の負極タブを取り付け、負極を作製した。

[0050] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で3:7となるように作製した非水系溶媒に、 1 mol/L の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶質として加えて非水電解質を作製した。

[0051] [試験セルの作製]

図2に示されるようにして、上記の正極を作用極21とし、上記の負極を対極22及び参照極23とし、上記の非水電解質を非水電解質24とし、ポリエチレン製のセパレータを用いて、三電極式試験用セル20を作製した。

[0052] [充放電試験]

三電極式試験用セル20を 40 mA/g の定電流で4.6Vになるまで充電し、その後、4.6Vの定電圧で電流値が 4 mA/g になるまで充電した。次に、 40 mA/g の定電流で2Vになるまで放電し、このときの放電容量を初期放電容量とした。初期放電容量を表1に示す。

[0053] [X線回折法による分析]

実施例1の正極活物質 a 1 の結晶構造をX線回折 (XRD) 法により分析した。その結果を図3及び表1に示す。図3において、 $2\theta = 15.4^\circ$ 付

近のピークは、斜方晶構造の LiMnO_2 の(010)面に対応する。また、 $2\theta = 18.8^\circ$ 付近のピークは、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の(111)面及び Li_2MnO_3 の(001)面に対応する。なお、強度 $I(15.4^\circ)$ と強度 $I(18.8^\circ)$ との比(XRD強度の比： $I(15.4^\circ)/I(18.8^\circ)$)は、正極活物質a1の粒子の斜方晶構造(空間群Pmmn)と、スピネル構造(空間群Fd3m)及び層状構造(空間群R-3m)との存在割合を表している。

[0054] [ラマン分光法による分析]

ラマン分光法によって、実施例1の正極活物質a1の粒子表面を分析した。その結果を図4及び表1に示す。図4において、斜方晶構造の LiMnO_2 は、 658 cm^{-1} にメインピークを持つ。一方、スピネル構造及び層状構造の混合層は、 497 cm^{-1} にメインピークを持つ。これらのメインピークにおけるラマン散乱強度の比($I(658\text{ cm}^{-1})/I(497\text{ cm}^{-1})$)は、正極活物質a1の表面部分における斜方晶構造と、層状構造及びスピネル構造との存在割合を表している。

[0055] (実施例2)

熱処理の温度を 225°C としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質a2を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質a2のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1、図3及び図4に示す。

[0056] (実施例3)

熱処理の温度を 250°C としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質a3を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質a3のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1、図3及び図4に示す。

[0057] (実施例4)

熱処理の温度を 275°C としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質a4を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質a

4のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1、図3及び図4に示す。

[0058] (実施例5)

熱処理の温度を300℃としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質a5を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質a5のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1、図3及び図4に示す。

[0059] (比較例1)

熱処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質b1を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質b1のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1、図3及び図4に示す。

[0060] (参考例1)

熱処理の温度を400℃としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質c1を作製し、三電極式試験用セル20の初期放電容量、正極活物質c1のX線回折法による分析、ラマン分光法による分析を行った。これらの結果を表1に示す。

[0061] [表1]

	熱処理条件	XRD強度の比 $I(15.4^\circ)/I(18.8^\circ)$	ラマン散乱強度の比 $I(658\text{ cm}^{-1})/I(497\text{ cm}^{-1})$	初期放電容量 (mA h/g)
実施例1	200℃ 10時間	4.2	3.15	189.6
実施例2	225℃ 10時間	2	2.11	207.4
実施例3	250℃ 10時間	0.2	1.66	221.4
実施例4	275℃ 10時間	0.05	1.64	205.9
実施例5	300℃ 10時間	0.02	1.61	193.6
比較例1	-	15.1	4.57	170.3
参考例1	400℃ 10時間	0.01	1.39	121.4

[0062] 表1のXRD強度の比： $I(15.4^\circ)/I(18.8^\circ)$ 及びラマン散乱強度の比： $I(658\text{ cm}^{-1})/I(497\text{ cm}^{-1})$ の結果から、熱処

理の温度を上昇させるにつれて、正極活物質粒子中の斜方晶構造の割合が少なくなり、スピネル構造及び層状構造の割合が多くなることが分かる。

[0063] 実施例 1～5 及び参考例 1 の正極活物質 a 1～a 5, c 1 では、ラマン散乱強度の比が $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.2$ を満たした。正極活物質 a 1～a 5 の粒子の表面部分には、スピネル構造及び層状構造が多く存在することが分かる。一方、比較例 1 の正極活物質 b 1 は、斜方晶構造を有することが分かる。また、参考例 1 の正極活物質 c 1 では、斜方晶構造がほとんど存在せず、スピネル構造及び層状構造の割合が多いことが分かる。XRD 強度の比が $0.01 < I(15.4^\circ) / I(18.8^\circ) < 5.0$ であり、ラマン散乱強度の比が $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.2$ である実施例 1～5 では、比較例 1 及び参考例 1 よりも初期放電容量が大きかった。

[0064] (実施例 6)

1. 2 g のホウ酸 (H_3BO_3) を 6 ml の水に溶かし、そこへ 10 g の LiMnO_2 (斜方晶構造) を加えてスラリーを作製した。このスラリーを 80°C で乾燥させ、得られた粉末を 200°C で 10 時間熱処理して正極活物質 a 6 を得た。この熱処理により、 H_3BO_3 が分解し、正極活物質 a 6 の粒子の表面部分に酸化ホウ素の層が形成される。正極活物質 a 6 を用い、実施例 1 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0065] (実施例 7)

熱処理の温度を 225°C としたこと以外は、実施例 6 と同様にして正極活物質 a 7 を作製し、三電極式試験用セル 20 の初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0066] (実施例 8)

熱処理の温度を 250°C としたこと以外は、実施例 6 と同様にして正極活物質 a 8 を作製し、三電極式試験用セル 20 の初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0067] (実施例 9)

熱処理の温度を 275℃としたこと以外は、実施例 6 と同様にして正極活物質 a 9 を作製し、三電極式試験用セル 20 の初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0068] (実施例 10)

熱処理の温度を 300℃としたこと以外は、実施例 6 と同様にして正極活物質 a 10 を作製し、三電極式試験用セル 20 の初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0069] (参考例 2)

熱処理の温度を 400℃としたこと以外は、実施例 6 と同様にして正極活物質 c 2 を作製し、三電極式試験用セル 20 の初期放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0070] [表2]

	熱処理条件	初期放電容量 (mAh/g)
実施例 6	200℃ 10時間	188.6
実施例 7	225℃ 10時間	200.1
実施例 8	250℃ 10時間	219.1
実施例 9	275℃ 10時間	213.8
実施例 10	300℃ 10時間	198.3
参考例 2	400℃ 10時間	144.9

[0071] 表 2 に示されるように、200℃～300℃で熱処理した実施例 6～10 では、参考例 2 よりも初期放電容量が大きくなった。

符号の説明

[0072] 1…非水電解質二次電池

10…電極体

11…正極

1 2…負極

1 6…セパレータ

1 7…電池容器

2 0…三電極式試験用セル

2 1…作用極

2 2…対極

2 3…参照極

2 4…非水電解質

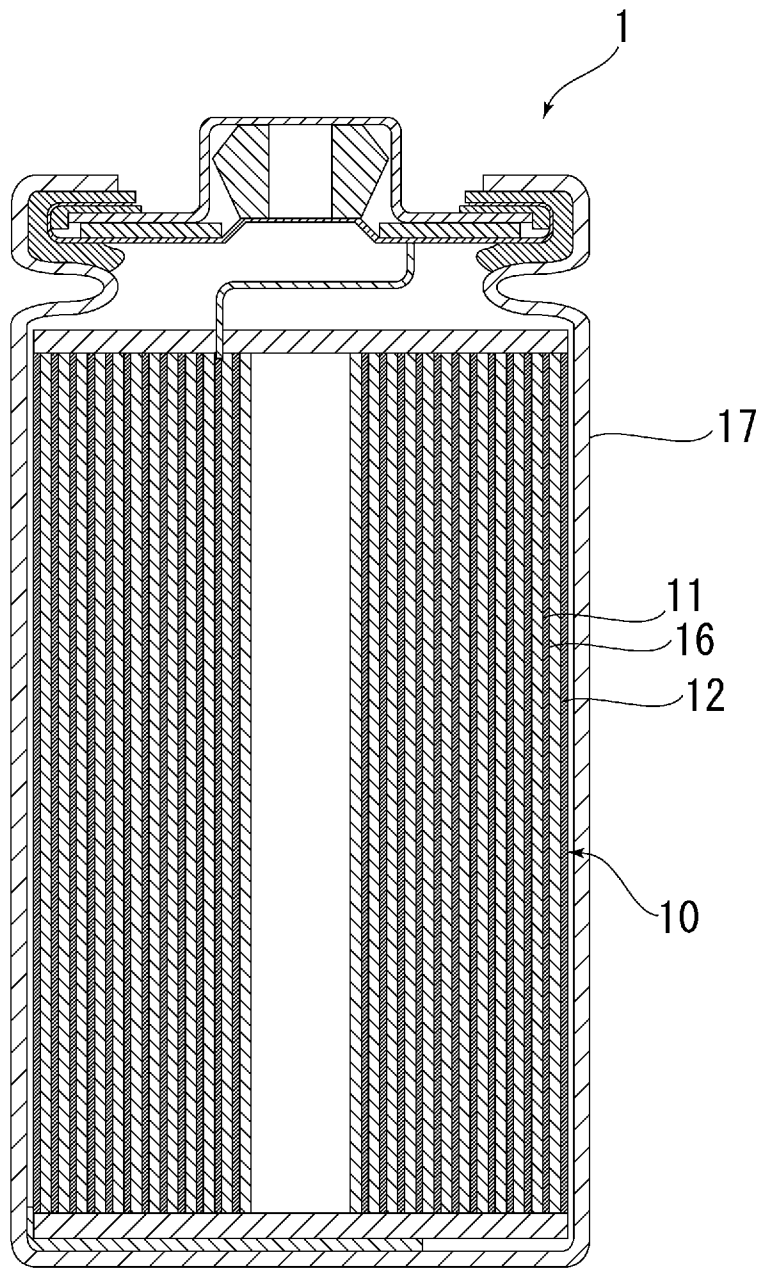
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。] で表されるリチウムマンガン酸化物粒子を含み、
- 前記リチウムマンガン酸化物粒子は、斜方晶構造を含み、
- 前記リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、スピネル構造及び層状構造を含む、非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項2] 前記リチウムマンガン酸化物粒子のX線回折強度の比が、 $0.01 < I(15.4^\circ) / I(18.8^\circ) < 5.0$ の関係を満たす、請求項1に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項3] 前記リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分のラマン散乱強度の比が、 $1.6 < I(658\text{ cm}^{-1}) / I(497\text{ cm}^{-1}) < 3.2$ の関係を満たす、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウムマンガン酸化物粒子は、空間群 Pmmn に帰属される構造と、空間群 $\text{Fd}3m$ に帰属される構造と、空間群 $\text{R}\bar{3}m$ に帰属される構造とを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項5] 前記リチウムマンガン酸化物粒子の前記表面部分は、 Li_2MnO_3 及び $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の少なくとも一種を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項6] 前記リチウムマンガン酸化物粒子の表面部分は、酸化ホウ素を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液と、セパレータとを備える、

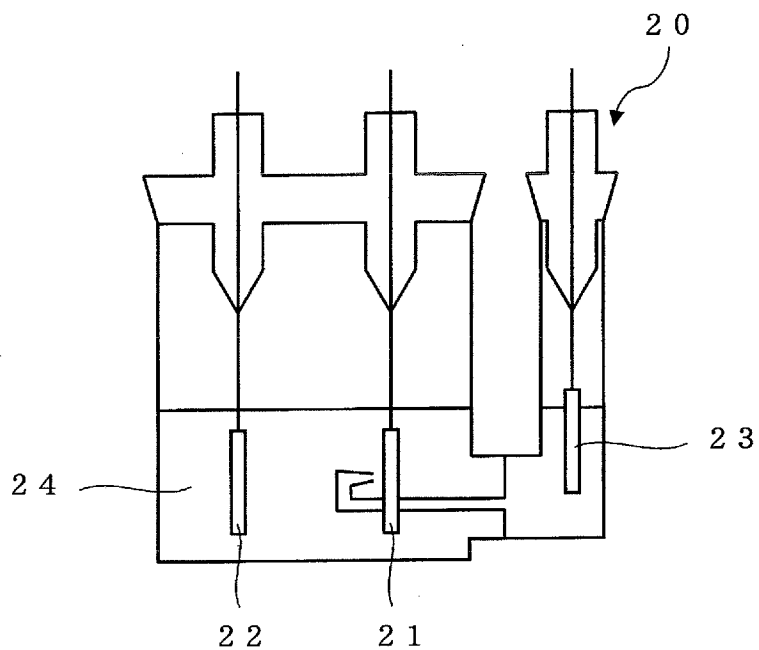
非水電解質二次電池。

- [請求項8] 一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中、 x は、 $0 < x < 1.1$ であり、 y は、 $0 \leq y < 0.1$ であり、 M は、 B 、 P 、 S 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Nb 、 W 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種である。] で表されるリチウムマンガン酸化物粒子を、酸化雰囲気下で熱処理する工程を含む、非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法。
- [請求項9] 前記リチウムマンガン酸化物粒子は、斜方晶構造を有する、請求項8に記載の非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法。
- [請求項10] 前記熱処理の温度が、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ である、請求項8または9に記載の非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法。
- [請求項11] 前記熱処理の時間が、2時間～20時間である、請求項8～10のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法。

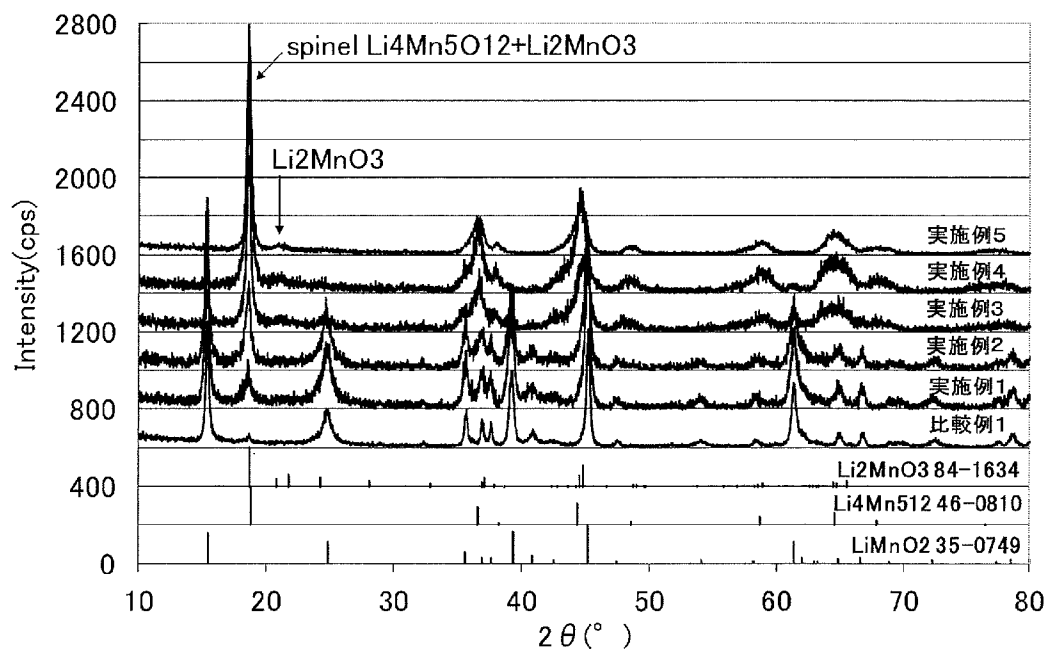
[図1]



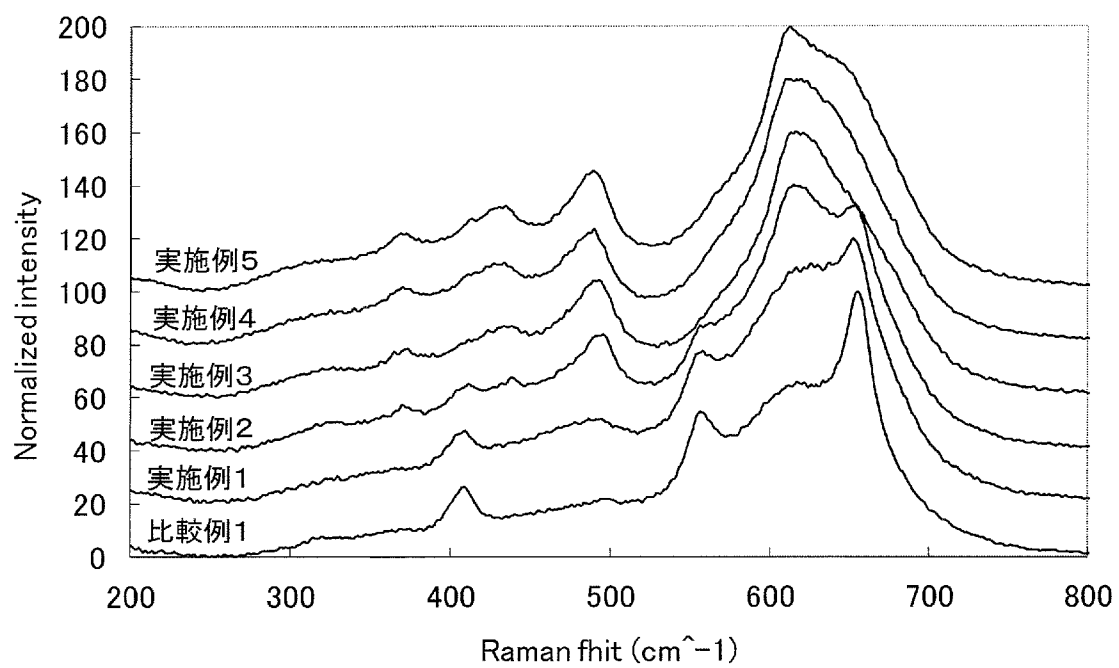
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-171113 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text & CN 102163718 A	1-11
A	JP 2011-96626 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text & US 2011/0076564 A1 & CN 102034976 A	1-11
A	JP 2006-12433 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text (Family: none)	1-11

☒ 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
08 January, 2013 (08.01.13)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2013 (22.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077233

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 2000-30709 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), entire text & US 6287727 B1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0566 (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. H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0566

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-171113 A（三洋電機株式会社）2011.09.01, 全文 & CN 102163718 A	1 - 1 1
A	JP 2011-96626 A（三洋電機株式会社）2011.05.12, 全文 & US 2011/0076564 A1 & CN 102034976 A	1 - 1 1
A	JP 2006-12433 A（日亜化学工業株式会社）2006.01.12, 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 1

☒ 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

0 8 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 1 . 2 0 1 3

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）

佐 武 紀子

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

4 X

4 4 9 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-30709 A (日産自動車株式会社) 2000.01.28, 全文 & US 6287727 B1	1 - 1 1