

(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 2 月 6 日(06.02.2014)



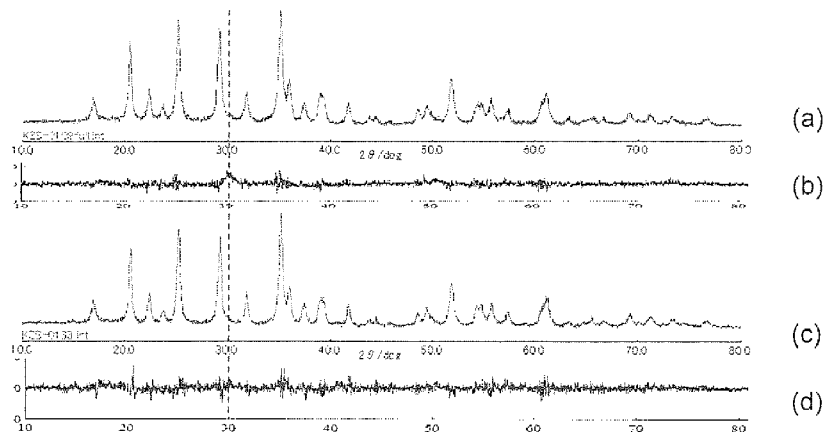
(10) 国際公開番号

WO 2014/021395 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070796
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013)
- (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 2012-169694 2012 年 7 月 31 日(31.07.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 上村 雄一(KAMIMURA, Yuichi). 西島 主明(NISHIJIMA, Motoaki). 吉江 智寿(YOSHIE, Tomohisa). 大平 耕司(OHIRA, Koji). 末木 俊次(SUEKI, Toshitsugu).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外(NOGAWA, Shintaro et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1 6-3 西天満ファイブビル 野河特許事務所 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has high capacity even with respect to high rates. The problem is solved by a positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which contains a metal oxide and a phosphate wherein a manganese site is substituted by at least one element selected from among Zr, Sn, Y and Al and a phosphorus site is substituted by at least one element selected from among Si and Al, said phosphate containing lithium and manganese.

(57) 要約: 高いレートに対しても容量を示す非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを課題とする。マンガンサイトが Zr、Sn、Y 及び Al から選択される少なくとも 1 つの元素で置換され、リンサイトが Si 及び Al から選択される少なくとも 1 つの元素で置換されたリチウム及びマンガンを含有したリン酸塩と、金属酸化物を含む、非水電解質二次電池用正極活物質により課題を解決する。

WO 2014/021395 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質に関する。更に詳しくは、本発明は、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を与えうる正極活物質に関する。

背景技術

[0002] ポータブル電子機器用の二次電池として、非水電解質二次電池（特に、リチウム二次電池、以下単に電池ともいう）が実用化されており、広く普及している。更に近年、リチウム二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用や電力貯蔵用等の大容量のデバイスとしても注目されている。そのため、安全性、製造コスト、寿命等への要求がより高くなっている。

一般に、非水電解質二次電池を構成する正極用の活物質として、 LiCoO_2 に代表される層状遷移金属酸化物が用いられている。しかしながら、これらの層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、 150°C 前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易い。この酸素脱離は、熱を発するので、更に酸素を脱離させる。そのため、酸素が脱離し続ける熱暴走反応が起こり得る。従って、このような正極活物質を有する非水電解質二次電池には、発熱、発火等の事故が発生することがある。

[0003] 特に、車載用や電力貯蔵用の大型で大容量の非水電解質二次電池には、高い安全性が求められる。このため、安定な構造を有し、異常時に酸素を放出しないスピネル型構造を有するマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、オリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）等を正極活物質として使用することが期待されている。

また、車載用非水電解質二次電池の普及により、正極活物質の大幅な使用量の増大が予想される。そのため正極活物質を構成する元素に対応する資源

の枯渇が問題となる。特に、資源として、地殻存在度が低いコバルト (Co) の使用を低減することが求められる。このため、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 又はその固溶体 ($\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等を正極活物質として使用することが期待されている。

[0004] 安全性の向上及び資源の枯渇を防ぐ観点から、 LiFePO_4 が広く研究されている。研究の結果、 LiFePO_4 からなる粒子の微細化、 Fe や P の他の元素での置換、粒子表面への炭素被覆等の改善により、 LiFePO_4 は正極活物質として実用化されてきている。

ここで、 LiFePO_4 の問題点として、他の正極活物質と比較して、平均電位が3.4Vと低い値であることが挙げられる。平均電位の観点から、 LiMnPO_4 のような高電位のオリビン型構造を有する正極活物質も研究されている。しかし、 LiMnPO_4 は、 LiFePO_4 よりも導電性（電子伝導性）が低く、 Li の挿入脱離が困難であるため、高いレートに対して容量を示しにくいことが知られている（特許文献1参照）。

また充電時に Mn は3価のヤンテラーイオンとなり、正極活物質の構造を歪ませ、十分に放電させることができないことも知られている（特許文献2）。

そのため、この文献2では、充放電特性の改善により充放電の容量を増加させることを目的として、 Mn の一部を他の元素で置換することが提案されている。また、この文献2では、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （但し、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、 A は、 Ti 、 Zn 、 Mg 、 Co から選ばれる一種の金属元素、又は、 Ti 、 Fe 、 Zn 、 Mg 、 Co から選ばれる複数の金属元素である）の正極活物質により、充電時に発生する Mn^{3+} ヤンテラーイオン濃度を希釈し、構造歪みを抑制し、容量向上を達成している。

[0005] 更に、特許文献3では、一般式 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ （但し、 M は Zr 、 Sn 、 Y 及び Al からなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、 x は $0 < x \leq 0.5$ の範囲であり、 y は $0 < y \leq 0.5$ の範囲である）の

正極活物質が提案されている。

この文献3では、 Li の挿入脱離に伴う体積変化が小さく、長寿命の正極活物質が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2000-509193号公報

特許文献2：特開2001-307731号公報

特許文献3：国際公開WO2012/002327号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] LiMnPO_4 は、それ自体の導電性だけでなく、 LiMnPO_4 からなる粒子近傍の導電性も、レート特性や充放電特性に大きく影響する。そこで、 LiMnPO_4 自体の導電性を向上させることと同時に、 LiMnPO_4 粒子近傍の導電性を向上させることで、高いレートに対しても更に高い容量が得られるようになる、と発明者等は考え、本発明を見出した。

課題を解決するための手段

[0008] かくして本発明によれば、マンガンサイトが Zr 、 Sn 、 Y 及び Al から選択される少なくとも1つの元素で置換され、リンサイトが Si 及び Al から選択される少なくとも1つの元素で置換されたリチウム及びマンガンを含むリン酸塩と、金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。

また、本発明によれば、上記非水電解質二次電池用正極活物質と、導電材と、バインダーとを含む正極が提供される。

更に、本発明によれば、上記正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有する非水電解質二次電池が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明に係る正極活物質は、金属酸化物を含むことで、リン酸塩近傍の導

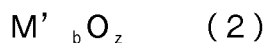
電性を向上することができ、高いレートに対して、高容量の電池を得ることができる。

更に、リチウム及びマンガン含有リン酸塩が、下記一般式（１）



（但し、MはZr、Sn、Y及びAlから選択される少なくとも１つの元素で、XはAl及びSiから選択される少なくとも１つの元素で、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < c \leq 1.1$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 < e \leq 1.1$ 、 $0 < f \leq 0.5$ 、gは電気化学的中性条件を満たすように決定される値である）で表される組成を有し、

金属酸化物が、下記一般式（２）



（但し、式中、M'はZr、Sn、Y、Al及びSiから選択される少なくとも１つの元素であり、 $(\text{M}' \text{の価数}) \times b = 4z$ である）

で表される組成を有する場合、高いレートに対して、より高容量の電池を得ることができる。

金属酸化物が、リチウム及びマンガン含有リン酸塩を構成する金属元素と同一の金属元素の酸化物である場合、高いレートに対して、より高容量の電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]比較例２と実施例２の正極活物質の回折パターンと残渣曲線である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳しく説明する。なお、本明細書では、範囲を示す「A～B」は、A以上B以下であることを示す。また、本明細書で挙げられている各種物性は、特に断りの無い限り後述する実施例に記載の方法により測定した値を意味する。

（１）非水電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に正極活物質）は、リチウム及びマンガン含有リン酸塩（以下、単にリン酸塩）と、金属酸化物

とを含んでいる。リン酸塩は、マンガンサイトが他の金属元素で、リンサイトが他の元素で、それぞれ置換されている。この正極活物質によれば、Liの挿入脱離に伴う体積変化を抑制し、電池の長寿命化が実現できることを発明者等は見い出している。

[0012] (a) リチウム及びマンガン含有リン酸塩

上記リン酸塩において、マンガンサイトを置換する他の金属元素としては、Zr、Sn、Y、Alからなる群から選択される少なくとも1つの元素が挙げられる。マンガンサイトは、これら他の金属元素の1つ又は2つ以上で置換されていてもよい。

リンサイトを置換する他の元素としては、Si、Alからなる群から選択される少なくとも1つの元素が挙げられる。リンサイトは、これら他の元素の1つ又は2つ以上で置換されていてもよい。

Alがマンガンサイト及びリンサイトのいずれを置換しているのかは、例えばSTEM-EDS法で測定できる。また、マンガンサイトのAlでの置換は、例えば、Mnの仕込み量を減らすことで、空いているサイトを作り、そこにAlを入れることで行うことができる。一方、リンサイトのAlでの置換は、例えば、Pの仕込み量を減らすことで、空いているサイトを作り、そこにAlを入れることで行うことができる。

[0013] リン酸塩としては、例えば、下記一般式(1)



(但し、MはZr、Sn、Y及びAlから選択される少なくとも1つの元素で、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < c \leq 1.1$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 < e \leq 1.1$ 、 $0 < f \leq 0.5$ 、gは電気化学的中性条件を満たすように決定される値である)

で表される組成を有するリン酸塩が挙げられる。a、c、d、e、f及びgについてはICP質量分析(ICP-MS)にて定量した値である。aは充放電により変動する値である。aは0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1の値を、cは0

、 1、 0、 2、 0、 3、 0、 4、 0、 5、 0、 6、 0、 7、 0、 8、 0、 9、 1、 0、 1、 1の値を、 dは0、 1、 0、 2、 0、 3、 0、 4、 0、 5の値を、 eは0、 1、 0、 2、 0、 3、 0、 4、 0、 5、 0、 6、 0、 7、 0、 8、 0、 9、 1、 0、 1、 1の値を、 fは0、 1、 0、 2、 0、 3、 0、 4、 0、 5の値をとり得る。

なお、 a、 c、 d、 e、 f及びgは、例えば、分析装置として、 Agilent Technologies社製の ICP-MS 7500csを用い、測定モードをHeモード、アナライザー圧力を 5×10^{-5} Pa以下、使用ガスとしてAr、He、定量方法を検量線法、標準溶液としてXSTC-13B、XSTC-8の2種を用い、無機材料用トーチ・スプレイチャンバーを使用し、ICP-MS分析を行うことで得ることができる。

[0014] 上記リン酸塩は、オリビン構造を有する LiMnPO_4 を基本構造とし、Mn及びPを一部他の元素に置換することにより、Liの挿入脱離に伴う体積変化を抑制できるため、電池の長寿命化を実現できる。

一般にオリビン型の LiMnPO_4 の場合、初期の結晶構造の体積は、充電によるLiの脱離の際に収縮する。この体積の収縮は、初期の結晶構造のa軸とb軸とが収縮し、c軸が膨張することにより生じる。このため、 LiMnPO_4 の構成元素を、a軸とb軸との収縮率を低減し、c軸の膨張率を増大させるように置換すれば、体積収縮を抑制できる。

[0015] 具体的には、Pサイトの一部をSiのような他の元素で置換し、かつMnサイトの一部を結晶構造内の電荷補償を行いつつ他の金属元素で置換することで、Li脱離時に生じる体積変化を抑制でき、その結果、充放電の繰り返しによる容量低下を抑制できる。

なお、上記一般式(1)の組成を有するほとんどの正極活物質はオリビン型構造を有する。しかしながら、本発明の範囲には、上記一般式(1)の組成をしていても、オリビン型構造を有さない正極活物質も含まれる。

[0016] 本発明の正極活物質では、PサイトをSiで置換していることが好ましい。ここで、PとSiとの価数は異なるため、結晶構造内の電荷補償を行うこ

とが好ましい。このため、MnサイトをMで置換することが好ましい。電荷補償は、PサイトのSiでの置換により増加した結晶構造内の電荷の合計を減少させることを意味する。特に、電荷補償により、増加した結晶構造内の電荷の合計がゼロにできるだけ近づくことが好ましい。

ここで、上記一般式(1)におけるPの価数は+5、Siの価数は+4である。例えば、結晶構造内の電荷の合計をゼロにする場合、一般式(1)の一例である $Li_aMn_{1-x}M_xP_{1-y}X_yO_4$ では、Siの置換量yは、 $y = x \times (M \text{の価数} - 2)$ という式を満たすようになる。

また、Mnには+3価のMnが少量含まれていてもよい。この場合、Siの置換量yが $x \times (M \text{の価数} - 2) - 0.05 < y < x \times (M \text{の価数} - 2) + 0.05$ の範囲であれば、電荷補償を行うことができる。

また、一般式(1)における単位格子の体積に対する、Li脱離後の $Li_A Mn_c M_d P_e X_f O_g$ (例えば、 $Li_A Mn_{1-x} M_x P_{1-y} Si_y O_4$ (式中、Aは0~x))における単位格子の体積の変化率が8%以下であることが好ましい。体積変化率が8%以下であれば、500サイクルにおける容量維持率を80%以上とできる。変化率の下限は0%である。

[0017] Mnサイトを置換する元素Mとしては、Zr、Sn、Y及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの元素である。従って、Mは、4種の元素のいずれか1つであっても、2つ以上の組み合わせでもよい。また、Mnサイトを置換する元素Mとしては+3価又は+4価の元素が好ましい。特に体積変化率の抑制効果が大きいため、Mnサイトを+4価の元素で置換することがより好ましい。なお、Mは複数の価数の元素の混合物であってもよい。この場合、上記yを規定する際の価数は、平均価数である。

Mnサイトを置換しうる+3価の元素Mとしては、合成時に価数変化が起こらないY又はAlが好ましい。合成時に価数変化が起こらないことにより、正極活物質を安定して合成できる。

Mnサイトを置換しうる+4価の元素Mとしては、合成時に価数変化が起こらないZr、Snが好ましい。合成時に価数変化が起こらないことにより

、正極活物質を安定して合成できる。

[0018] Mnサイトにおける置換量 x は、0より大きく、0.5以下の範囲内である。上記範囲内であれば、非水電解質二次電池とした場合の放電容量を大きく減少させることなく、Li挿入脱離時に生じる体積変化を抑制できる。 x は、例えば、0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5をとり得る。

Mnサイトの置換量が多いほど、体積変化率を抑制できる。言い換えると、Mnサイトの置換量が多いほど、500サイクルでの容量維持率は向上する。体積変化率が8%以下であれば、容量維持率を80%以上とすることができる。

Mnサイトを+3価の元素Mで置換した場合は、電気的中性を保つためにSi量はMnサイトの置換量と同量となる。この場合、置換量 x としては、0.05以上が好ましく、0.1以上がより好ましい。

[0019] Mnサイトを+4価の元素Mで置換した場合は、電気的中性を保つためにSi量はMnサイトの置換量の2倍となる。この場合、置換量 x としては、0.05以上が好ましく、0.1以上がより好ましい。

反対にMnサイトの置換量が多いほど、初期容量が減少する。置換元素によって理論容量は異なり、Mnのみが価数変化すると考えると、置換量による理論容量を求めることができる。

[0020] MnをZrで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 x は0.35以下であることが好ましい。また、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 x が0.3以下であることがより好ましい。更に、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 x が0.25以下であることが特に好ましい。

MnをSnで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 x は0.3以下であることが好ましい。また、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量 x が0

、25以下であることがより好ましい。更に、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xが0.2以下であることが特に好ましい。

[0021] MnをYで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xは0.35以下であることが好ましい。また、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xが0.3以下であることがより好ましい。更に、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xが0.25以下であることが特に好ましい。

MnをAlで置換する場合、100mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xは0.45以下であることが好ましく、110mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xが0.4以下であることがより好ましく、120mAh/g以上の初期容量を得る観点から、Mnサイトの置換量xが0.3以下であることが更に好ましい。

[0022] (b) 金属酸化物

金属酸化物に含まれる金属元素としては、例えば、リン酸塩において、マンガンサイトを置換しうる金属元素が挙げられる。具体的には、Zr、Sn、Y、Alからなる群から選択される少なくとも1つの元素が挙げられる。

金属酸化物は、下記一般式(2)



(但し、式中、M'はZr、Sn、Y、Al及びSiから選択される少なくとも1つの元素であり、(M'の価数)×b=4zである)

で表される組成を有する酸化物が挙げられる。

[0023] 上記式中、M'は、一般式(1)中のMが1種の金属元素の場合、Mと同一金属元素であることがより好ましく、Mが2種以上の金属元素の場合、その2種以上の金属元素から選択される金属元素であることがより好ましい。つまり、一般式(1)中のMがZrであれば、一般式(2)中のM'もZrとなることが好ましい。一般式(1)中のMに複数種の金属元素、例えばZ

r と S_n を使用した場合、一般式(2)中の M' は、 Z_r と S_n 、 Z_r のみ、又は S_n のみとなることが好ましい。一般式(2)の M' に一般式(1)の M と同一金属元素を含むことで、別金属元素を含むよりも、充放電による容量劣化を防ぐことができるのでより好ましい。

z は M の価数に応じて決まる数である。従って、例えば4価の Z_r を使用した場合は、 z は2であり、金属酸化物は Z_rO_2 となる。また、4価の S_n を使用した場合 S_nO_2 ($z=2$)、3価の Y や Al を使用した場合 $YO_{3/2}$ (即ち Y_2O_3)や $AlO_{3/2}$ (即ち Al_2O_3) ($z=3/2$)となる。

金属酸化物は、どのような結晶構造を有していてもよい。例えば、 Z_rO_2 の場合、単斜晶、正方晶等の結晶構造をとりえる。

M' は4価である Z_r 、 S_n 、 Si が好ましい。また、体積当たりの重量が少ない Z_r 、 Si がより好ましい。これは、粒子近傍に存在する金属酸化物が多すぎると、イオン拡散を阻害してしまい、レート特性が悪くなってしまう為である。なお、体積当たりの重量は、 Z_rO_2 が 0.046 mol/cm^3 、 SiO_2 が 0.044 mol/cm^3 、 S_nO_2 が 0.042 mol/cm^3 である。

[0024] 金属酸化物 M'_bO_z (但し、 M' は Z_r 、 S_n 、 Y 、 Al 及び Si から選択される少なくとも1つの元素であり、(M' の価数) $\times b=4z$ である)は、リン酸塩1モルに対して、 $0.03\sim0.3$ モル含まれていることが好ましく、例えば 0.03 、 0.06 、 0.09 、 0.12 、 0.15 、 0.18 、 0.22 、 0.25 、 0.28 、 0.3 モル含むうる。 0.03 モル未満の場合、容量劣化を防ぐことができないことがある。 0.3 モルより多い場合、容量劣化が促進されてしまうことがある。より好ましい金属酸化物の使用量は、 $0.03\sim0.2$ モルである。

金属酸化物とリン酸塩とは、 $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折パターンにおいて、 $0.03\sim0.3$ の範囲のピーク強度(A)と(B)との比(A/B) (但し、ピーク強度(A)は 30.4 度付近の金属酸化物由来のピーク強度を、 25.5 度付近のピーク強度(B)はリン酸塩由来のピーク強度を意味

する)を有するように正極活物質中に存在していることが好ましい。比(A/B)は、例えば、0.03、0.06、0.09、0.12、0.15、0.18、0.22、0.25、0.28、0.3の値をとり得る。30.4度付近の金属酸化物(例えば、 ZrO_2)由来のピークは、正方晶構造における(101)面又は、斜方晶における面(111)の存在を表し、25.5度付近のリン酸塩由来のピークは、オリビン構造における(111)面の存在を表す。比 A/B が0.3より大きい場合、容量劣化の原因となることがある。より好ましい比 A/B は、0.05~0.2の範囲である。

また、30.4度付近の金属酸化物由来のピークは、0.6~1.2の半値幅を有していることが正極活物質のサイクル特性をより改善する観点から好ましい。半値幅は、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2の値をとり得る。より好ましい半値幅の範囲は0.7~1.1である。

SnO_2 の場合、29~32°付近のピーク、 Al_2O_3 の場合は42~44°付近のピーク、 SiO_2 の場合、18~20°付近のピークを(A)として、(A)と(B)との比(A/B)を算出する。

[0025] (c) 正極活物質の製造方法

リン酸塩は、原料として、各元素の炭酸塩、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等の組合せを用いることにより製造できる。製造方法としては、焼成法、固相法、ゾルゲル法、溶融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法等の方法を用いることができる。これら方法の内、不活性雰囲気(例えば、窒素雰囲気)下での焼成法(焼成条件は、400~800℃で1~48時間)が簡便である。

金属酸化物は、市販物を使用でき、また上記リン酸塩の製造方法と同様にして得られたものを使用してもよい。

[0026] リン酸塩と金属酸化物を、別々に製造した後で混合することで正極活物質を得てもよく、両者の原料の混合物から両者を一度に製造することで正極活物質を得てもよい。後者の方法では、リン酸塩と金属酸化物とをより均一に

混合できるので、体積変化率の抑制及びサイクル特性の向上をより効果的に発揮できるという利点がある。

後者の方法では、リン酸塩と金属酸化物との両方に金属Mが共通して含まれるから、リン酸塩の原料に、所望する金属酸化物の量に対応する量の金属Mの原料を追加し、得られた原料混合物から上記方法により、リン酸塩と金属酸化物とを一度に製造することで正極活物質を得ることができる。

[0027] (d) その他

正極活物質は、導電性を向上するために、その表面が炭素で被覆されていてもよい。被覆は、正極活物質全面でもよく、一部でもよい。リン酸塩のみ、金属酸化物のみが被覆されていてもよく、リン酸塩及び金属酸化物の両方が被覆されていてもよい。

被覆する炭素の割合は、正極活物質100重量部に対して、1～10重量部の範囲であることが好ましい。1重量部未満の場合、炭素を被覆する効果が十分に得られないことがある。10重量部より多い場合、正極活物質と電解液界面でのリチウムの拡散を阻害するために、電池の容量が低下することがある。より好ましい割合は、1.5～7重量部の範囲である。

炭素の被覆方法は、特に限定されず、公知の方法を利用できる。例えば、リン酸塩及び／又は金属酸化物の原料に、炭素源となる化合物を混合し、得られた混合物を不活性雰囲気下で焼成することにより被覆する方法が挙げられる。炭素源となる化合物は、原料がリン酸塩及び／又は金属酸化物に変化することを妨げない化合物を使用する必要がある。そのような化合物としては、スクロース、フルクトース等の糖類、ポリエチレングリコールのようなグリコール類、ラウリン酸のような脂肪類、ピッチ、タール等が挙げられる。

[0028] (11) 非水電解質二次電池

非水電解質二次電池は、正極と負極と電解質とセパレータとを有する。以下、各構成材料について説明する。

(a) 正極

正極は、上記正極活物質と導電材とバインダーとを含んでいる。

正極は、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを有機溶剤と混合したスラリーを集電体に塗布する方法、バインダーと導電材と正極活物質とを含む混合粉末をシート状に成形し、成形体を集電体に圧着する方法、等が挙げられる。

[0029] 正極活物質としては、上記正極活物質と他の正極活物質（例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 ）、や MnO_2 を混合して用いてもよい。

バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

導電材としては、アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等を用いることができる。

[0030] 集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布状金属、金属板、金属箔、孔開きの金属板、金属網等を用いることができる。金属としては、ステンレス、銅等が挙げられる。

有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

正極の厚さは、0.01～20mm程度が好ましい。厚すぎると導電性が低下し、薄すぎると単位面積当たりの容量が低下することがある。なお、塗布及び乾燥によって得られた正極は、活物質の充填密度を高めるためローラープレス等により圧密してもよい。

[0031] (b) 負極

負極は、負極活物質と導電材とバインダーとを含んでいる。

負極は公知の方法により作製できる。具体的には、正極の作製法で説明した方法と同様にして作製できる。

負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカ状、球状、粉碎粒子状等）の天然又は人造黒鉛のような炭素材料である。

[0032] 人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛が挙げられる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるためより好ましい。

また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいためより好ましい。

導電材とバインダーは、正極に例示したものをいずれも使用できる。

[0033] (c) 電解質

電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。

上記有機電解液を構成する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、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、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエ

タン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられる。これら有機溶媒は、1種のみ使用してもよく、2種以上を混合して用いることができる。

[0034] また、PC、EC及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は高沸点溶媒である。そのため、環状カーボネート類を使用する場合は、GBLと混合することが好適である。

有機電解液を構成する電解質塩としては、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、トリフルオロ酢酸リチウム (LiCF_3COO)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 等のリチウム塩が挙げられる。これら電解質塩は、1種のみ使用してもよく、2種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、0.5～3 mol/l が好適である。

[0035] (d) セパレータ

セパレータは、正極と負極間に位置する。

セパレータとしては、多孔質材料又は不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、上述した、電解質中に含まれる有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラスのような無機材料等が挙げられる。

[0036] (e) その他

非水電解質二次電池は、正極、負極、電解質及びセパレータの他、非水電解質二次電池が通常備える他の構成を使用できる。他の構成としては、電池容器、安全回路等が挙げられる。

[0037] (f) 非水電解質二次電池の製造方法

非水電解質二次電池は、例えば、正極と負極とを、それらの間にセパレータを挟んで積層することにより作製できる。作製された正極と負極とセパレ

一タからなる積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取ってもよい。

積層体は、その1つ又は複数が電池容器の内部に挿入できる。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後、積層体を外気より遮断するために電池容器は、通常密閉される。

密閉の方法は、円筒型の電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、容器をかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取り付け、溶接を行うことで密閉する方法が使用できる。これらの方法以外に、バインダーで密閉する方法、ガスケットを介してボルトで固定することにより密閉する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密閉する方法も使用できる。なお、密閉時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。また密閉する前に、正極及び負極間に通電することで発生したガスを取り除いてもよい。

[0038] 本発明は上述の説明に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0039] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した試薬等は、特に断りのない限りキシダ化学社製の特級試薬を用いた。

比較例 1

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{P}$ がモル比で1:1:1となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合

した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度400rpm、回転時間1時間、ボールは直径10mmのジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0040] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製のつぼに入れ、焼成温度550℃、焼成時間12時間、昇降温速度200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 LiMnPO_4 からなる試料を得た。この試料の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。

[0041] <電池の作製法>

正極活物質として200g秤量し、自動乳鉢にて10gずつ粉碎し、これに導電剤として、正極活物質に対して約10重量%のアセチレンブラック（商品名：「デンカブラック」、電気化学工業社製）と、結着剤として、正極活物質に対して約10重量%のポリビニリデンフルオライド樹脂粉末とを混合した。

この混合物をN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に溶解してスラリー状にし、これを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法で塗布した。片面を塗布した後、同じスラリーを裏面にも塗布することで金属箔の両面に塗膜を形成した。なお、塗布量が片面あたり約15mg/cm²となるようにスラリーを塗布した。

この塗膜を、乾燥した後に、アルミニウム箔を含んだ厚みが約150μmとなるように約130μmの間隔に調整された二本の金属ロール間を通過させることでプレスを行い、正極を作製した。

なお、得られた上記正極は、正極活物質、導電材及びバインダーを含有している。

[0042] 次に、負極活物質として、平均粒径約5μm程度の天然黒鉛粉末を約500g秤量し、結着剤として、負極活物質に対して約10重量%のポリビニリ

デンフルオライド樹脂粉末と混合した。

この混合物をN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に溶解してスラリー状にし、これを厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の両面にドクターブレード法で塗布した。片面を塗布した後、同じスラリーを裏面にも塗布することで金属箔の両面に塗膜を形成した。なお、塗布量としては片面あたり約 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした。

この塗膜を、乾燥した後に、銅箔を含んだ厚みが約 $140\mu\text{m}$ となるように約 $120\mu\text{m}$ の間隔に調整された二本の金属ロール間を通過させることでプレスを行い、負極を作製した。

[0043] このようにして得られた正極を切断して、幅 10cm 、高さ 15cm の大きさの正極を 10 枚作製した。同様に、負極を切断して、幅 10.6cm 、高さ 15.6cm の大きさの負極を 11 枚作製した。なお、正極及び負極の短辺側に幅 10mm 、長さ 25mm の未塗工部分を集電タブとして作製した。

セパレータとしては、厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅 11cm 、高さ 16cm のポリプロピレン製多孔質膜（セルガード社製）を 20 枚用いた。セパレータを正極の両面に配置し、その両面に 11 枚の負極と 9 枚の正極とが直接接触しないようにセパレータを介して積層し、積層体を得た。この積層体をカプトン樹脂からなる粘着テープで固定した。固定した積層体の全ての正極タブに、幅 10mm 、長さ 30mm 、厚み $100\mu\text{m}$ のアルミニウムからなる正極集電リードを超音波溶接した。同様に、負極タブに、幅 10mm 、長さ 30mm 、厚み $100\mu\text{m}$ のニッケルからなる負極集電リードを超音波溶接した。

[0044] このようにして作製した積層体を、二枚のアルミニウムラミネート樹脂フィルムの上に配置してフィルムの3辺を熱融着した。この状態で約 80°C の温度下、ロータリーポンプで減圧したチャンバー中で 12 時間加熱することで水分を除去した。

乾燥を終えた積層体を、Ar雰囲気下のドライボックス中で、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとが体積比で $7:3$ となるように混合し

た溶媒に、濃度が 1.4 mol/l になるように LiPF_6 を溶解した電解液（キシダ化学社製）を約 50 ml 注入し、減圧下で開口部を封止することで平板型ラミネート電池を作製した。

[0045] 実施例 1

＜正極活物質の作製＞

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{P}$ がモル比で $1:1:0.03:1$ となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度 400 rpm 、回転時間1時間、ボールは直径 10 mm のジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0046] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、 60°C で乾燥させた。得られた粉末を石英製のつぼに入れ、焼成温度 650°C 、焼成時間12時間、昇降温速度 200°C/h 、窒素雰囲気下で焼成を行い、 LiMnPO_4 と 0.03 ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。この試料の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。

得られた試料について、理学社製粉末X線回折装置MiniFlex I Iを用いて粉末X線回折パターンの測定を行った。得られた結果から、 30.4° 付近の金属酸化物由来のピーク強度（A）と、 25.5° 付近のリン酸塩由来のピーク強度（B）との比（ A/B ）を算出したところ、約0.12であった。

以降比較例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0047] 比較例 2

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として MnCO_3

・ $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ がモル比で $1 : 0.97 : 0.03 : 0.94 : 0.06$ となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度 400 rpm 、回転時間 1 時間、ボールは直径 1 mm のジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0048] 得られた粉末に対して 15 重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、 60°C で乾燥させた。得られた粉末を石英製のつぼに入れ、焼成温度 550°C 、焼成時間 12 時間、昇降温速度 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ の単層粉末からなる試料を得た。この試料の表面には、試料 100 重量部に対して 2.0 重量部の炭素が付着していることを確認した。

得られた試料について、理学社製粉末 X 線回折装置 MiniFlex I I を用いて粉末 X 線回折パターンの測定を行った。得られた結果を図 1 (c)、図 1 (c) から $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ 由来の回折パターンを除いた残渣曲線を図 1 (d) に示す。図 1 (d) から、 $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ 由来のピークと異なるピークは見られない。

以降比較例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0049] 実施例 2

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ がモル比で $1 : 0.97 : 0.06 : 0.94 : 0.06$ となるように上記各物質

を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度400rpm、回転時間1時間、ボールは直径1mmのジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0050] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製のつぼに入れ、焼成温度550℃、焼成時間12時間、昇降温速度200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ と 0.03ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。この試料の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。

得られた試料について、理学社製粉末X線回折装置MiniFlex I Iを用いて粉末X線回折パターンの測定を行った。得られた結果を図1(a)、図1(a)から $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ 由来の回折パターンを除いた残渣曲線を図1(b)に示す。図1(b)から、 $\text{LiMn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ 由来のピークと異なるピークが30.4度付近に見られる。このピークは、 ZrO_2 由来のピークであると発明者等は考えている。また、30.4度付近の金属酸化物由来のピーク強度(A)と、25.5度付近のリン酸塩由来のピーク強度(B)との比(A/B)は、約0.11であった。

以降比較例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0051] 実施例3

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{P}:\text{Si}$ がモル比で1:0.9375:0.0925:0.875:0.125となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体

を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度 400 rpm、回転時間 1 時間、ボールは直径 1 mm のジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0052] 得られた粉末に対して 15 重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製のつぼに入れ、焼成温度 550℃、焼成時間 12 時間、昇降温速度 200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{LiMn}_{0.9375}\text{Zr}_{0.0625}\text{P}_{0.875}\text{Si}_{0.125}\text{O}_4$ と 0.03ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。この試料の表面には、試料 100 重量部に対して 2.2 量部の炭素が付着していることを確認した。

得られた試料について、理学社製粉末 X 線回折装置 Mini Flex I I を用いて粉末 X 線回折パターンの測定を行った。得られた結果から、30.4 度付近の金属酸化物由来のピーク強度 (A) と、25.5 度付近のリン酸塩由来のピーク強度 (B) との比 (A/B) を算出したところ、約 0.10 であった。

以降比較例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0053] 実施例 4

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム源として $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g とし、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ がモル比で 1 : 0.75 : 0.155 : 0.125 : 0.625 : 0.375 となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度 400 rpm、回転時間 1 時間、ボールは直径 1 mm のジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0054] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製るつぼに入れ、焼成温度550℃、焼成時間12時間、昇降温速度200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Zr}_{0.125}\text{Al}_{0.125}\text{P}_{0.625}\text{Si}_{0.375}\text{O}_4$ と 0.03ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。この試料の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。

得られた試料について、理学社製粉末X線回折装置MiniFlex I Iを用いて粉末X線回折パターンの測定を行った。得られた結果から、30.4度付近の金属酸化物由来のピーク強度（A）と、25.5度付近のリン酸塩由来のピーク強度（B）との比（A/B）を算出したところ、約0.10であった。

以降比較例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0055] 実施例5

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、ジルコニウム源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{P}:\text{Si}$ がモル比で1:0.9375:0.0625:0.875:0.125となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉砕・混合した。ボールミル条件は回転速度400rpm、回転時間1時間、ボールは直径1mmのジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0056] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製るつぼに入れ、焼成温度550℃、焼成時間12時間、昇降温速度200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{LiMn}_{0.9375}\text{Zr}_{0.0625}\text{Al}_{0.0625}\text{P}_{0.0625}\text{Si}_{0.0625}\text{O}_4$ と 0.03ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。

$\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.875}\text{Si}_{0.125}\text{O}_4$ を得た。 $\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.9375}\text{Zr}_{0.0625}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。 $\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.9375}\text{Zr}_{0.0625}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ に ZrO_2 を1:0.03のモル比で混合して、 $\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.9375}\text{Zr}_{0.0625}\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4$ と0.03 ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。

得られた試料について、理学社製粉末X線回折装置MiniFlex I Iを用いて粉末X線回折パターンの測定を行った。得られた結果から、30.4度付近の金属酸化物由来のピーク強度（A）と、25.5度付近のリン酸塩由来のピーク強度（B）との比（A/B）を算出したところ、約0.16であった。

以降比較例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0057] 実施例6

<正極活物質の作製>

出発原料にリチウム源として LiCH_3COO 、マンガン源として $\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム源として $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、シリコン源として SiO_2 を使用した。リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{P}:\text{Si}$ がモル比で1:0.85:0.15:0.85:0.15となるように上記各物質を秤量した。これらをメノウ乳鉢でよく混合した。この混合体を遊星式のボールミルを用いて粉碎・混合した。ボールミル条件は回転速度400rpm、回転時間1時間、ボールは直径1mmのジルコニア製ボールを用い、またミルポットもジルコニア製ポットを用いた。

[0058] 得られた粉末に対して15重量%のスクロースを水溶液に溶解させ、その溶液に得られた粉末を混合し、メノウ乳鉢でよく混合し、60℃で乾燥させた。得られた粉末を石英製るつぼに入れ、焼成温度550℃、焼成時間12時間、昇降温速度200℃/h、窒素雰囲気下で焼成を行い、 $\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.9375}\text{Al}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$ を得た。 $\text{Li}_{0.0625}\text{Mn}_{0.9375}\text{Al}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$ の表面には、試料100重量部に対して2.2量部の炭素が付着していることを確認した。

$\text{LiMn}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$ に ZrO_2 を1 : 0.03のモル比で混合して、 $\text{LiMn}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$ と0.03 ZrO_2 との混合物からなる試料を得た。

得られた試料について、理学社製粉末X線回折装置MiniFlex I Iを用いて粉末X線回折パターンの測定を行った。得られた結果から、30.4度付近の金属酸化物由来のピーク強度（A）と、25.5度付近のリン酸塩由来のピーク強度（B）との比（A/B）を算出したところ、約0.15であった。

以降比較例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0059] 実施例7

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表1のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表1に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0060] 実施例8

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表1のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表1に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例1と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0061] 実施例9

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を0.6599gとして、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表1のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表1に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0062] 実施例 1 0

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0063] 実施例 1 1

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0064] 実施例 1 2

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0065] 実施例 1 3

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0066] 実施例 1 4

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0067] 実施例 1 5

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0068] 実施例 1 6

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0069] 実施例 1 7

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 1 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 1 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0070] 実施例 1 8

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0071] 実施例 1 9

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0072] 実施例 2 0

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0073] 実施例 2 1

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0074] 実施例 2 2

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{P} : \text{Al}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0075] 実施例 2 3

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Sn} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0076] 実施例 2 4

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Sn} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0077] 実施例 2 5

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} :$

S n : P : S i が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0078] 実施例 2 6

<正極活物質の作製>

リチウム源である L i C H ₃ C O O を 0. 6 5 9 9 g として、L i : M n : S n : P : S i が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0079] 実施例 2 7

<正極活物質の作製>

リチウム源である L i C H ₃ C O O を 0. 6 5 9 9 g として、L i : M n : A l : P : S i が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0080] 実施例 2 8

<正極活物質の作製>

リチウム源である L i C H ₃ C O O を 0. 6 5 9 9 g として、L i : M n : A l : P : S i が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0081] 実施例 2 9

<正極活物質の作製>

リチウム源である L i C H ₃ C O O を 0. 6 5 9 9 g として、L i : M n :

A l : P : S i が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0082] 実施例 3 0

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Sn} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0083] 実施例 3 1

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Sn} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0084] 実施例 3 2

＜正極活物質の作製＞

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Sn} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0085] 実施例 3 3

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0086] 実施例 3 4

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Zr} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0087] 実施例 3 5

<正極活物質の作製>

リチウム源である LiCH_3COO を 0.6599 g として、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Sn} : \text{Al} : \text{P} : \text{Si}$ が表 2 のモル比となるように上記各物質を秤量した以外は実施例と同様の手順で表 2 に記載の、各元素の組成比の粉末を合成した。

得られた粉末を用いて、以降実施例 1 と同様にして平板型ラミネート電池を作製した。

[0088] (電池の評価)

(1) 利用率及びレート特性

電池を 25℃ の環境下で充電した。充電レートは 0.1 C とし、電池の電位が 4.5 V に到達した時点で充電を終了させて充電容量を得た。充電が終

了後0.1Cの放電レートで放電を行い電池の電位が2.25Vに到達した時点で放電を終了させて放電容量を得た。

上記1回目の充放電に続いて、放電レート1Cの充放電を行った（充電レートは同一の0.1C）。

得られた結果から、利用率及びレート特性を以下の式により算出した。

利用率（％）＝放電容量／理論容量×100

レート特性（％）＝1Cでの放電容量／0.1Cでの放電容量×100

[0089] (2) 平均放電電位

平均放電電位とは、電池を放電させた場合に、一定電流において示す電圧を一定間隔で検出した値の平均値とした。

[0090] (3) サイクル特性

電池を25℃の環境下で初回充電した。充電レートは1.0Cとし、電池の電位が4.5Vに到達した時点で充電を終了させた。充電が終了後、0.1Cの放電レートで放電を行い、電池の電位が2.25Vに到達した時点で放電を終了し、この電池の初回の放電容量とした。以降、初回と同様に充放電を繰返し、500回目の放電容量を計測し、下記式にてサイクル特性を求めた。

サイクル特性＝500回目の放電容量／初回の放電容量×100

表1及び2に実施例及び比較例の正極活物質の物性、表3及び4に上記評価を示す。

[0091]

[表1]

		第1相										第2相 M' b0z	第2相の ピーク 強度比	添加形態
		Li		Mn	M		P		X					
		Zr	Sn		Al	d	e	f	Si	Al				
				a							c			
比較例	1	1.01	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	
	2	1.01	0.97	0.03	-	-	0.94	0.06	-	-	-	-	-	
実施例	1	1.03	1.01	-	-	-	1	-	-	-	0.03ZrO2	0.12	同時焼成	
	2	1.02	0.98	0.03	-	-	0.94	0.06	-	-	0.03ZrO2	0.11	同時焼成	
	3	1.03	0.9375	0.0625	-	-	0.885	0.125	-	-	0.03ZrO2	0.1	同時焼成	
	4	1.04	0.74	0.125	-	0.125	0.625	0.375	-	-	0.03ZrO2	0.1	同時焼成	
	5	1.08	0.9375	0.0625	-	-	0.875	0.125	-	-	0.03ZrO2	0.16	焼成後混合	
	6	0.98	0.85	-	-	0.15	0.85	0.15	-	-	0.03ZrO2	0.15	焼成後混合	
	7	0.97	0.9825	0.0175	-	-	0.965	0.035	-	-	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	8	0.99	0.975	0.025	-	-	0.965	0.025	-	-	0.03ZrO2	0.12	同時焼成	
	9	1.02	0.975	0.025	-	-	0.95	0.05	-	-	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	10	1.02	0.965	0.035	-	-	0.95	0.04	-	-	0.03ZrO2	0.09	同時焼成	
	11	0.96	0.97	0.05	-	-	0.95	0.06	-	-	0.03ZrO2	0.11	同時焼成	
	12	0.94	0.95	0.06	-	-	0.955	0.05	-	-	0.06ZrO2	0.18	同時焼成	
	13	1.08	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	-	0.15ZrO2	0.27	同時焼成	
	14	1.02	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	-	0.015ZrO2, 0.015SnO2	0.05, 0.04	同時焼成	
	15	1.02	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	-	0.015ZrO2, 0.015Al2O3	0.06, 0.04	同時焼成	
16	1.02	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	-	0.015ZrO2, 0.015SiO2	0.05, 0.02	同時焼成		
17	1.03	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	-	0.03SnO2	0.07	同時焼成		

[0092]

[表2]

	第1相										第2相 M' bOz	第2相の ピーク強度比	添加形態
	Li	Mh	M			P	X						
			Zr	Sn	Al		Si	Al					
a	c	d	e	f									
実施例	18	1.01	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	0.03Al2O3	0.08	同時焼成	
	19	1.01	0.95	0.05	-	-	0.95	0.05	-	0.03SiO2	0.03	同時焼成	
	20	1.05	0.95	0.05	-	-	0.9	0.1	-	0.03ZrO2	0.07	同時焼成	
	21	1.01	0.975	0.025	-	-	0.975	-	0.025	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	22	1.02	0.95	0.05	-	-	0.95	-	0.05	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	23	1.03	0.975	0.0083	0.0083	0.0083	0.9583	0.0417	-	0.03ZrO2	0.07	同時焼成	
	24	1.03	0.95	0.0167	0.0167	0.0167	0.9167	0.083	-	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	25	1.03	0.9825	-	0.0175	-	0.965	0.035	-	0.03SnO2	0.07	同時焼成	
	26	1.03	0.95	-	0.05	-	0.95	0.05	-	0.03SnO2	0.11	同時焼成	
	27	1.04	0.9825	-	-	0.0175	0.9825	0.0175	-	0.03Al2O3	0.06	同時焼成	
	28	1.05	0.975	-	-	0.025	0.975	0.025	-	0.03Al2O3	0.06	同時焼成	
	29	1.01	0.95	-	-	0.05	0.95	0.05	-	0.03Al2O3	0.05	同時焼成	
	30	1.00	0.95	0.025	0.025	-	0.95	0.05	-	0.03ZrO2	0.12	同時焼成	
	31	1.06	0.95	0.025	0.025	-	0.9	0.1	-	0.03ZrO2	0.08	同時焼成	
	32	1.02	0.95	0.025	0.025	-	0.9	0.1	-	0.03SnO2	0.07	同時焼成	
	33	1.03	0.95	0.025	-	0.025	0.925	0.075	-	0.03ZrO2	0.07	同時焼成	
	34	1.02	0.95	0.025	-	0.025	0.925	0.075	-	0.03Al2O3	0.06	同時焼成	
	35	1.04	0.95	-	0.025	0.025	0.925	0.075	-	0.03SnO2	0.07	同時焼成	

[0093]

[表3]

		利用率(%)	レート特性(%)	サイクル特性(%)	平均放電電位(mV)
比較例	1	34.8	50.4	43.0	3202.6
	2	40.2	60.6	60.1	3348.5
実施例	1	40.7	56.1	64.5	3251.9
	2	54.1	76.4	75.0	3632.0
	3	54.3	84.3	80.5	3625.3
	4	55.8	86.2	77.0	3648.3
	5	47.8	77.2	63.7	3387.5
	6	49.2	80.1	62.9	3406.3
	7	50.2	71.2	69.5	3396.5
	8	51.9	71.9	69.6	3397.2
	9	52.1	74.9	72.5	3405.2
	10	52.3	72	69.9	3369.5
	11	53.6	75.2	70.4	3408.2
	12	52.2	85.2	76.5	3427.5
	13	52.2	78.5	83.2	3412.3
	14	51.6	74.9	76.9	3405.1
	15	51.8	71.7	73.5	3396.9
	16	52.0	75	77.6	3404.8
	17	51.5	73.2	71.5	3405.9

[0094] [表4]

		利用率(%)	レート特性(%)	サイクル特性(%)	平均放電電位(mV)
実施例	18	51.7	71.5	69.5	3396.4
	19	51.0	74.9	71.8	3406.9
	20	54.1	78.5	77.5	3411.0
	21	52.1	72.5	71.4	3398.4
	22	53.5	72.3	70.6	3374.5
	23	50.8	71.8	69.2	3395.8
	24	51.8	72.6	70.9	3403.5
	25	49.5	70.2	68.5	3393.5
	26	50.5	70.9	68.5	3394.6
	27	48.8	69.5	64.2	3393.8
	28	50.2	69.5	68.2	3394.2
	29	50.8	70.3	69.9	3394.5
	30	53.1	74.8	71.5	3403.5
	31	52.4	74.2	72.3	3401.2
	32	52.4	73.5	71.5	3400.4
	33	55.6	86.2	77.2	3415.2
	34	50.2	73.9	70.5	3399.2
	35	51	70.5	70.1	3396.2

[0095] 表3及び4から、実施例1～35の電池は、比較例1、2の電池に比べて

、全ての評価において優れていることが分かる。例えば、レート特性において、実施例2では76.4%であるのに対して、比較例1では50.4%であり、実施例2の方が顕著に高い値である。

また、利用率において、実施例2では54.1%であるのに対して、比較例1では34.8%であり、大きく向上している。

更に、平均放電電位において、実施例2では3632.0mVであるのに対して、比較例1では3202.6mVであり、実施例2の方が顕著に高い値である為、エネルギー密度比較でも顕著に向上している。

実施例2と比較例1のサイクル特性は75%と43%であった。この結果から、金属酸化物を含む正極活物質は、電池のサイクル経過による容量の減少を抑制できることがわかる。

Mサイトの置換元素の傾向としては $Zr-Al > Zr > Zr-Sn > Zr-Sn-Al > Sn > Sn-Al > Al$ の順でレート特性が良いことがわかる。またXサイトは $Si > Al$ の順でレート特性が良い傾向があることがわかる。金属酸化物としては ZrO_2 、 SiO_2 が同等の特性を示しており、 $SnO_2 > Al_2O_3$ という順で特性が良い傾向があることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] マンガンサイトがZr、Sn、Y及びAlから選択される少なくとも1つの元素で置換され、リンサイトがSi及びAlから選択される少なくとも1つの元素で置換されたリチウム及びマンガンを含むリン酸塩と、金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質。

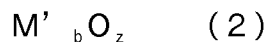
[請求項2] 前記リン酸塩は、下記一般式(1)



(但し、MはZr、Sn、Y及びAlから選択される少なくとも1つの元素で、XはAl及びSiから選択される少なくとも1つの元素で、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < c \leq 1.1$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 < e \leq 1.1$ 、 $0 < f \leq 0.5$ 、gは電気化学的中性条件を満たすように決定される値である)

で表される組成を有し、

前記金属酸化物は、下記一般式(2)



(但し、M'はZr、Sn、Y、Al及びSiから選択される少なくとも1つの元素であり、(M'の価数)×b=4zである)

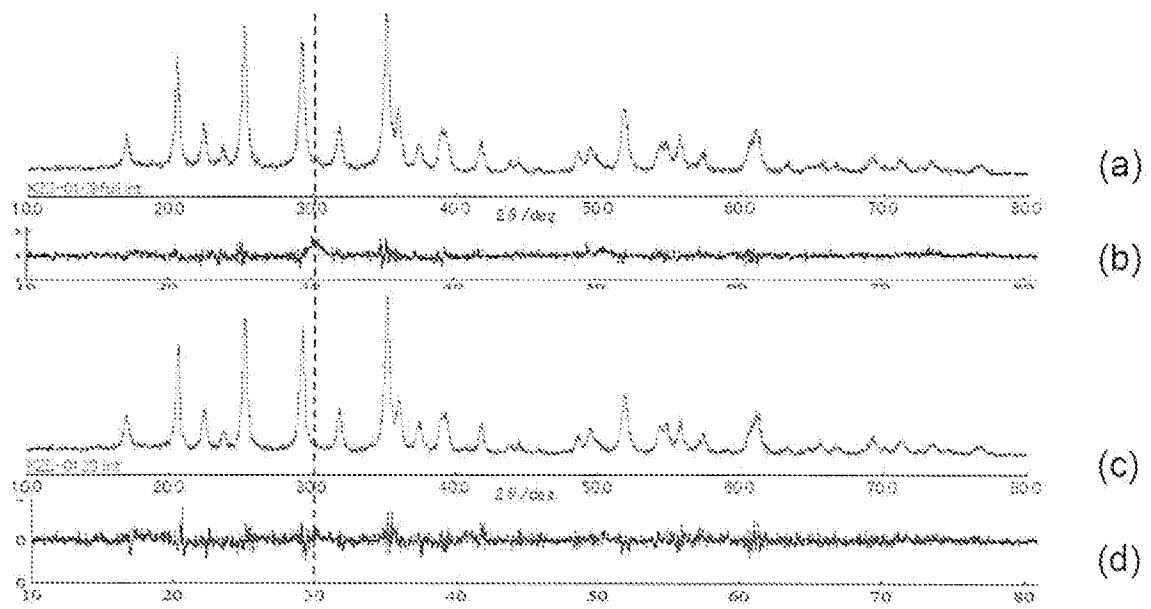
で表される組成を有する請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項3] $0 < d \leq 0.25$ 、 $0 < f \leq 0.375$ である請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記M'がZr及びSiから選択される少なくとも1つの元素である請求項3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項5] 前記MはZrとAlの混合組成であり、前記M'はZrである請求項4に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(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, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62

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)

JSTPlus/JSTChina/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 Y	WO 2012/002327 A1 (Sharp Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims 1 to 7; paragraph [0021]; examples 1, 2, 3 & US 2013/0209886 A & CN 103069624 A	1 1-5
Y	JP 2008-41502 A (Sony Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0007], [0015], [0028], [0034], [0035] (Family: none)	1-5
A	JP 2012-18836 A (Sharp Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
09 October, 2013 (09.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070796

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 2009-170401 A (GS Yuasa Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), entire text (Family: none)	1-5
P, A	WO 2013/108570 A1 (Sharp Corp.), 25 July 2013 (25.07.2013), entire text (Family: none)	1-5

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, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(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, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62

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）

JSTPlus/JSTChina/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 Y	WO 2012/002327 A1（シャープ株式会社）2012.01.05, [請求項1]-[請求項7][0021]実施例1、実施例2、実施例3 & US 2013/0209886 A & CN 103069624 A	1 1 - 5
Y	JP 2008-41502 A（ソニー株式会社）2008.02.21, 【請求項1】-【請求項3】【0007】【0015】【0028】【0034】【0035】 （ファミリーなし）	1 - 5

☒ 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 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2012-18836 A (シャープ株式会社) 2012. 01. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2009-170401 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009. 07. 30, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
P, A	WO 2013/108570 A1 (シャープ株式会社) 2013. 07. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5