

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-530124

(P2010-530124A)

(43) 公表日 平成22年9月2日(2010.9.2)

(51) Int.Cl.
H01M 4/58 (2010.01)F I
H01M 4/58 I O Iテーマコード (参考)
5H050

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-512498 (P2010-512498)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月8日 (2008.7.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年12月16日 (2009.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2008/071574
 (87) 国際公開番号 W02009/039735
 (87) 国際公開日 平成21年4月2日 (2009.4.2)
 (31) 優先権主張番号 200710154685.5
 (32) 優先日 平成19年9月25日 (2007.9.25)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 505327398
 ビーワイディー カンパニー リミテッド
 BYD COMPANY LIMITED
 中華人民共和国, 518118 グアンドン
 プロヴィンス, シェンゼン, ロンガ
 ン, ピンシャン, ヘンピン ロード, ナン
 バー 3001
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 ダイ, クアン
 中華人民共和国, 518118 シェンゼ
 ン, ロンガン, ピンシャン, ヘンピン
 ロード, ナンバー 3001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の正極材料の調製方法

(57) 【要約】

リチウム二次電池用のリチウムリン酸鉄正極材料及びその調製方法。複数回のアニーリング及び/又は焼結ステップにより、より良い正極材料が得られるであろう。優れた電気性能の正極材料を得るために、アニーリング工程は、焼結工程の前又は後に行うことができる。

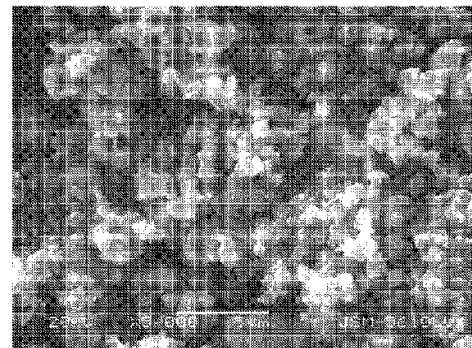


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのリチウム化合物、少なくとも一つの二価鉄化合物、少なくとも一つのリン化合物、及び少なくとも一つの炭素添加剤の混合物を提供し、

前記混合物を酸化雰囲気中でアニーリングし、

前記混合物を不活性雰囲気中で焼結すること、を含むリチウム二次電池用の正極材料の調製方法。

【請求項 2】

前記焼結が第一焼結と第二焼結を含み、そのアニーリングステップが第一焼結の前に行われる、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記焼結が第一焼結と第二焼結を含み、そのアニーリング処理ステップが第一焼結と第二焼結の間に行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記焼結が第一焼結と第二焼結を含み、前記アニーリング処理は第一アニーリング処理と第二アニーリング処理を含み、その第一アニーリング処理が第一焼結の前に行われ、その第二アニーリング処理が第一焼結と第二焼結の間に行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記アニーリングステップが60～250 で、1～10時間行われてもよく、前記酸化雰囲気量が少なくとも21体積%の酸素含有量を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

第一アニーリングと第二アニーリングステップがそれぞれ、60～250 で1～10時間行われてもよく、前記酸化雰囲気量が少なくとも21体積%の酸素含有量を含む、請求項4に記載の方法。

【請求項 7】

前記焼結ステップが300 ～900 で3～20時間行われてもよい、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

第一焼結が300 ～600 で3～12時間行われても良く、第二焼結が700 ～900 で5～20時間行われてもよい、請求項2～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記リチウム化合物と二価鉄化合物とリン源化合物が、Li : Fe : Pのモル比1～1.05 : 1 : 1を与え、前記二価鉄化合物と炭素添加剤が、Fe : Cのモル比1 : 0.5～1.5を与える、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記アニーリングの前又は後に、当該混合物を研磨することをさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

第一アニーリングの前又は後に、当該混合物を研磨することをさらに含む、請求項4に記載の方法。

【請求項 12】

混合物に少なくとも一つの金属Mの化合物をさらに加え、前記金属Mの化合物はMg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上を含み、前記リチウム化合物と、金属Mの化合物と、二価鉄化合物とリン化合物が、Li : M : Fe : Pのモル比1～1.05 : x : 1～x : 1を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか一項に記載の方法により調製されるリチウム二次電池用の正極材料。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

50

【 0 0 0 1 】

〔 技術分野 〕

本発明の実施形態は、電池の正極材料の調製方法に関し、より具体的には、リチウム二次電池用の正極材料の調製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

〔 背景技術 〕

リチウム二次電池は、ラップトップコンピュータ、カメラ、ビデオカメラ、PDA、携帯電話、iPOD（登録商標）及びその他の携帯式電子デバイス等の分野で見ることができ、幅広く使用されている。これらの電池は、それらの高いエネルギー密度により、防御施設、自動車及び空間電源への応用が一般的になりつつある。

10

【 0 0 0 3 】

電池工業分野において、リン酸リチウムに基づく、二次電池のための正極材料は長く知られている。人間は金属インターカレーション化合物を利用してリン酸リチウムの電気的特性を向上してきた。一つの評判の良いインターカレーション化合物はリチウムリン酸鉄（ LiFePO_4 ）である。その無毒性、熱的安定性、安全性、及び優れた電気化学特性から、 LiFePO_4 を正極材料とした再充電可能なリチウム二次電池に対する需要は、ますます増えている。

【 0 0 0 4 】

本発明はリチウムリン酸金属塩と他の金属インターカレーション化合物を用いた正極材料を提供する、より好ましい方法を教示する。従来技術の方法は、粒子の大きさが一致しておらず、粒度分布も不均一な電池という結果になることがある。それらの不均一な正極材料粒子は電池の電気性能を悪くさせる恐れがあり、特に、電動自動車に用いられる電池に対しては、そのような要求が必要である。

20

【 0 0 0 5 】

そこで、電気的性能が増強されたりリチウム電池のための、より好ましい正極材料及びそれを製造する方法が望まれている。

【 0 0 0 6 】

〔 発明の開示 〕

本発明は、少なくとも一つのリチウム化合物、少なくとも一つの二価鉄化合物、少なくとも一つのリン化合物、及び少なくとも一つの炭素添加剤を含む混合物を提供し、前記混合物を酸化雰囲気中でアニーリングし、前記混合物を不活性雰囲気中で焼結することを含むリチウム二次電池用の正極材料の調製方法、を提供する。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含み、前記アニーリングは第一焼結の前に行われる。

【 0 0 0 8 】

本発明のもう一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含み、前記アニーリングは第一焼結と第二焼結の間で行われる。

【 0 0 0 9 】

本発明のもう一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含み、前記アニーリングは第一アニーリングと第二アニーリングを含み、第一アニーリングが第一焼結の前に行われ、第二アニーリングが第一焼結と第二焼結の間で行われる。

40

【 0 0 1 0 】

本発明は、本発明の方法により調製されるリチウム二次電池用の正極材料も提供する。

【 0 0 1 1 】

以下、発明を実施するための最良の形態、図面及び特許請求の範囲に基づいて、本発明の他の変化形態、実施形態、及び特徴を明らかにする。

【 0 0 1 2 】

〔 発明を実施するための最良の形態 〕

本発明は、その精神及び本質的な特徴を逸脱しない前提で、他の特定の形態に具体化さ

50

れ得ることを当業者は理解するであろう。したがって、ここに開示された実施態様は全ての点において説明に役立つものとして考慮され、本発明を制限するわけではない。

【0013】

本発明は、リチウム二次電池用の正極材料の調製方法及び当該新規方法に使用される材料の新規組成を提供する。当該方法は一回以上のアニーリング工程を用いて正極材料の電気的性能を向上する。熱処理工程は、炭素添加剤をリチウムリン酸鉄粒子の化学的前駆体中により均一に散布させることができる。熱処理工程は、リチウムリン酸鉄粒子中に電導性炭素材料を散布することに加えて、粒子の均一の分布、所定の粒子サイズ及び望ましい正極材料の均質性を促すことに寄与する。

【0014】

本発明により作られた正極材料は、粒子の優れた均質性、特に大電流放電の際の高い電気容量を示す。このような正極材料は、これに制限されないが、電気自動車やノートパソコンを含む応用に、より適している。

【0015】

本発明の一般的な手順は、リチウム二次電池用のリチウムリン酸鉄正極活物質を調製する方法を必要とし、当該方法は、少なくとも一つのリチウム化合物、少なくとも一つの二価鉄化合物、少なくとも一つのリン化合物、及び少なくとも一つの炭素添加剤を混合し、前記混合物を酸化雰囲気中でアニーリングし、前記混合物を不活性雰囲気中で焼結することを含む。前記アニーリングは、60～250 で1～10時間行われてもよく、前記酸化雰囲気は少なくとも21体積%の酸素含有量を含む。前記焼結は300～900 で3～20時間でもよい。該方法は、前記アニーリングの前又は後に、混合物を研磨することをさらに含んでもよい。また、該方法は、混合物に少なくとも一つの金属化合物を添加することを含んでもよく、前記金属化合物はMg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上であり、前記リチウム化合物、金属Mの化合物、二価鉄化合物とリン化合物は、Li:M:Fe:Pのモル比1～1.05:x:1-x:1を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である。

【0016】

本発明の一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含んでもよく、前記アニーリング処理は第一焼結の前に行われる。前記アニーリングは約60～250 で約1～10時間行ってもよく、前記酸化雰囲気は少なくとも21体積%の酸素含有量を含む。第一焼結は300 ～600 で3～12時間焼結してもよく、第二焼結は約700 ～900 で5～20時間焼結してもよい。好ましくは、第一焼結が約350～550 で4～8時間であってもよく、一方第二焼結が約750 ～850 で8～15時間であってもよい。該方法は、前記アニーリングの前又は後に、混合物を研磨することをさらに含んでもよい。また、該方法は、混合物に少なくとも一つの金属化合物を添加することを含んでもよく、前記金属化合物はMg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上を含み、ここで、前記リチウム化合物、金属Mの化合物、二価鉄化合物とリン化合物は、Li:M:Fe:Pのモル比1～1.05:x:1-x:1を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である。

【0017】

本発明のもう一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含んでもよく、前記アニーリングは第一焼結と第二焼結の間に行われる。前記アニーリングは約60～250 で約1～10時間行ってもよく、前記酸化雰囲気は少なくとも21体積%の酸素含有量を含む。第一焼結は300 ～600 で3～12時間でもよく、第二焼結は約700 ～900 で5～20時間でもよい。好ましくは第一焼結が約350～550 で4～8時間であってもよく、第二焼結が約750 ～850 で8～15時間であってもよい。該方法は、前記アニーリングの前又は後に、混合物を研磨することをさらに含んでもよい。また、該方法は、混合物に少なくとも一つの金属化合物を添加することを含んでもよく、前記金属化合物はMg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上を含み、前記リチウム化合物、金属Mの化合物、二価鉄化合物とリン化合物は、Li:M:Fe:P

10

20

30

40

50

のモル比 $1 \sim 1.05 : x : 1 - x : 1$ を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である。

【0018】

本発明のもう一つの実施形態によれば、前記焼結は第一焼結と第二焼結を含み、前記アニーリングは第一アニーリングと第二アニーリングを含み、ここで、第一アニーリングが第一焼結の前に行われ、その第二アニーリングが第一焼結と第二焼結の間に行われる。第一アニーリングと第二アニーリングはそれぞれ約 $60 \sim 250$ で $1 \sim 10$ 時間行ってもよく、前記酸化雰囲気は少なくとも 21 体積%の酸素含有量を含む。第一焼結は $300 \sim 600$ で $3 \sim 12$ 時間でもよく、第二焼結は約 $700 \sim 900$ で $5 \sim 20$ 時間行われてもよい。好ましくは第一焼結が約 $350 \sim 550$ で $4 \sim 8$ 時間であってもよく、一方第二焼結は約 $750 \sim 850$ で $8 \sim 15$ 時間であってもよい。該方法は、前記アニーリングの前又は後に、混合物を研磨することをさらに含んでもよい。また、該方法は、混合物に少なくとも一つの金属化合物を添加することを含んでもよく、前記金属化合物はMg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上を含み、前記リチウム化合物、金属Mの化合物、二価鉄化合物とリン化合物は、 $Li : M : Fe : P$ のモル比 $1 \sim 1.05 : x : 1 - x : 1$ を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である。

10

【0019】

ここで、アニーリングは酸化雰囲気中での熱処理を含む。

【0020】

上で議論したように、本方法は第一焼結の前及び/又は後に、酸化雰囲気中で、前記混合物をアニーリングすることを含む；前記アニーリング工程は第一焼結の後に行う必要があるかもしれない。何故ならば、焼結工程の後に、混合物中に気泡が発生することがあるからである。同様に、第一焼結の前に混合物をアニーリングに付すと、気泡が発生して、得られるリチウムリン酸鉄複合体粒子の構造に影響をもたらすことがある。また、第一焼結の後に、不活性雰囲気または保護雰囲気を終止することで、酸化雰囲気下でのアニーリングを行うことができるので、上記焼結工程は混合物が急速な熱降下に付されることがないことを確保する。言い換えると、アニーリングと焼結工程との間の遷移は、急速な熱変化を最小限にするために、穏やかに行うことができる。これによって、製造工程は継続して省エネルギーの目的を達成できる。

20

【0021】

ここに開示された実施態様の温度条件は特に制限されない。高すぎる温度は、炭素源の燃焼を招き、低すぎる温度は、二価鉄化合物の不完全な酸化を招く。そこで、前記条件は、熱処理工程は約 $60 \sim 250$ の温度範囲で、 $1 \sim 10$ 時間行われてもよく、前記酸化雰囲気は少なくとも 21 体積%の酸素含有量を有する。これらのパラメーターは、炭素添加剤が使い尽くされることなく、または時期尚早に消費されることなく、二価鉄を三価鉄に変換または酸化させることができるものである。前記の、酸素の流れを提供して上述の熱処理工程を行うことを含む酸化雰囲気の種類は特に制限されない。

30

【0022】

これらの実施形態において、前記リチウム化合物、二価鉄化合物及びリン化合物は、 $Li : Fe : P$ のモル比 $1 \sim 1.05 : 1 : 1$ を与えることができ、さらに、前記炭素添加剤と二価鉄化合物の量は、 $Fe : C$ のモル比 $1 : 0.5 \sim 1.5$ を与えることができる。前記リチウム化合物は、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 、 $Li_2C_2O_4$ 、 CH_3COOLi 、 LiH_2PO_4 及び Li_3PO_4 から選択される1種以上を含み、前記二価鉄化合物は、シュウ酸第一鉄、酢酸第一鉄、塩化第一鉄、及び硫酸第一鉄から選択される1種以上を含み、前記リン化合物は、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 及び $(NH_4)_3PO_4$ から選択される1種以上を含み、前記炭素添加剤は、ベンゼン・ナフタレン・フェナントレン共重合体、ベンゼン・フェナントレン二元共重合体、ベンゼン・アントラセン二元共重合体、ポリベンゼン、可溶性デンプン、ポリビニルアルコール、ショ糖、ブドウ糖、尿素、フェノール樹脂、フルフラル樹脂、人工黒鉛、天然黒鉛、超伝導アセチレンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラックと中間相炭素マイクロビーズから選択される1種以上を含む。この分野で公知の他のリチウム化合物、二価鉄化合物、リン化合物及び炭素添加剤が組み込まれてもよいことが分かるであろう。

40

50

【0023】

前記リチウム化合物、二価鉄化合物、リン化合物及び炭素添加剤は、好ましいボールミル器及び本分野で公知の技術により、混合され研磨されてもよい。例えば、前記ボールミルの方法は、リチウム化合物、二価鉄化合物、リン化合物、炭素添加剤を有機溶剤中で混合し、ボールミル器中で混合物を研磨することを含む。前記有機溶剤は、エタノール及び/又はプロパノールであってもよく、有機溶剤と前記混合物との重量比は約1~2:1であってもよい。当業者の理解のように、他の有機溶剤の種類及び使用量を用いてもよいことが理解されよう。一例では、ボールミルの速さは、毎分500から1000回転の範囲であることができ、ボールミルの時間は20~72時間の範囲であってもよい。他の回転数や時間も想到し得る。一つの実施形態によれば、ボールミル器は、高エネルギーボールミル装置、例えば、遊星式ボールミルを含み、それは、より大きい粒子の間においてくっつくことができる小さい粒子を提供することにより、粒子サイズをのより優れた制御を提供し、それにより、材料のタップ密度を向上させることができるかもしれない。いくつかの実施態様では、粒子のサイズ及びそのような粒子の分布を制御できる他のボールミル機もまた使用されてもよい。

10

【0024】

ここに開示された実施形態は、不活性又は還元性の気体又は気体混合物の保護雰囲気で行ってもよい。前記不活性又は還元性雰囲気は、化学反応産物と反応しない、例えば水素ガス、窒素ガス、一酸化炭素、分解されたアンモニア及びヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン及びラドンのような不活性ガスの類を含む気体或いは気体混合物を有する。一つの例では、該不活性又は還元性気体は静止状態であってもよい。また、他の例では、該気体は2~50L/分の速度で流動していてもよい。当業者が理解するように、不活性雰囲気が存在する/存在しない条件で混合物のアニーリング、焼結又は乾燥を行う方法を含む他の研磨技術も組み込むことができることが理解されよう。

20

【0025】

他の実施形態によれば、リチウム化合物、二価鉄化合物、リン化合物、及び炭素添加剤の混合物に、金属Mの化合物を加えてもよい。前記金属Mの化合物は、Mg、Cr、Ca及びZrの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩及び有機塩から選択される一つ以上であってもよい。一つの例では、前記リチウム化合物、金属Mの化合物、二価鉄化合物とリン化合物は、Li:M:Fe:Pのモル比1~1.05:x:1-x:1を与えることができ、ここで、 $0 < x \leq 0.3$ である。さらに、組み込むことのできる二価鉄化合物と炭素添加剤の量は、Fe:Cのモル比1:0.5~1.5を与えることができる。

30

【0026】

以下は、ここに開示された発明のリチウムリン酸鉄(LiFePO₄)複合正極材料の種々の実施態様である。

【0027】

〔実施例1〕

(1) 185 gのLi₂CO₃、900 gのシュウ酸第一鉄、575 gのNH₄H₂PO₄、150 gのブドウ糖及び2000 mLの無水エタノールを、Li:Fe:Pのモル比が1:1:1となるように混合し、その混合物を遊星ボールミルで24時間研磨し、取り出して70℃で乾燥させた；

40

(2) アルゴンガスの保護下で、2℃/minの加熱速度で500℃まで加熱し、その混合物を500℃で4時間焼結した；

(3) その混合物を200℃に冷却し、酸素に暴露し、当該温度で2時間加熱した後、室温まで自然冷却した；

(4) その混合物に1000 mLのエタノールを加え、遊星ボールミルで1.5時間研磨し、取り出して70℃で乾燥させた；

(5) アルゴンガスの保護下で、10℃/minの加熱速度で750℃まで加熱し、その混合物をこの温度で15時間焼結した；室温に自然冷却してタップ密度が1.12 g/mLであるリチウムリン酸鉄複合材料を得た。

【0028】

50

Rigaku社のD/MAX - 2200/PC型X線粉体回折計を用い、そのリチウムリン酸鉄正極材料に対してXRD回折分析を行い、そのXRD回折図を図1に示す。また、島津社（Shimadzu）製のSX - 550で行った走査電子顕微鏡（SEM）イメージをを図2に示す。

【 0 0 2 9 】

〔 実施例2 〕

- (1) 520 g の LiH_2PO_4 、900 g のシュウ酸第一鉄、745 g の $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、90 g のアセチレンブラック及び2000mLの無水エタノールを混合してLi : Fe : Pのモル比が1 : 1 : 1となるように混合し、その混合物を遊星ボールミル機で35時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた；
- (2) アルゴンガスの保護下で、2 /minの加熱速度で350 まで加熱し、その混合物を350 10
で8時間焼結した；
- (3) その混合物を150 に冷却し、酸素に暴露して5時間加熱した後、室温まで自然冷却した；
- (4) その混合物に1000mLのエタノールを加え、遊星ボールミル機で1時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた；
- (5) アルゴンガスの保護下で、10 /minの加熱速度で850 まで加熱し、その混合物をこの温度で8時間焼結した；室温に自然冷却してタップ密度が1.08 g / mLであるリチウムリン酸鉄複合材料を得た。

【 0 0 3 0 】

〔 実施例3 〕

- (1) 520 g の LiH_2PO_4 、873 g のシュウ酸第一鉄、745 g の $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、150 g の CaCO_3 、30 g の天然黒鉛及び2000mLの無水エタノールを混合してLi : Ca : Fe : Pのモル比が1 : 0.03 : 0.97 : 1となるように混合し、その混合物を遊星ボールミルで30時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた；
- (2) アルゴンガスの保護下で、2 /minの加熱速度で450 まで加熱し、その混合物を該温度で7時間焼結した；
- (3) その混合物を100 に冷却し、酸素に暴露して8時間加熱した後、室温まで自然冷却した；
- (4) その混合物に1000mLのエタノールを加え、遊星ボールミルで1時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた； 30
- (5) アルゴンガスの保護下で、10 /minの加熱速度で800 まで加熱し、その混合物をこの温度で10時間焼結した；室温に自然冷却してタップ密度が1.10 g / mLであるリチウムリン酸鉄複合材料を得た。

【 0 0 3 1 】

〔 実施例4 〕

- (1) 120 g の LiOH 、891 g のシュウ酸第一鉄、660 g の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、2.9 g の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、130 g のショ糖及び2000mLの無水アルコールを混合してLi : Mg : Fe : Pのモル比が1 : 0.01 : 0.99 : 1となるように混合し、その混合物を遊星ボールミル機で25時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた；
- (2) 100 に加熱し、酸素に暴露して8時間加熱した後、室温まで自然冷却した； 40
- (3) アルゴンガスの保護下で、2 /minの加熱速度で450 まで加熱し、その混合物を該温度で7時間焼結した；
- (4) その混合物に1000mLの無水エタノールを加え、遊星ボールミルで1時間研磨し、取り出して70 で乾燥させた；
- (5) アルゴンガスの保護下で、10 /minの加熱速度で800 まで加熱し、その混合物をこの温度で10時間焼結した；室温に自然冷却してタップ密度が1.11 g / mLであるリチウムリン酸鉄複合材料を得た。

【 0 0 3 2 】

〔 比較例1 〕

- (1) 185gの Li_2CO_3 、720gのシュウ酸第一鉄、575g の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、150gのブドウ糖及び200 50

0 mLの無水エタノールをLi : Fe : Pのモル比が1 : 1 : 1となるように混合し、その混合物を遊星ボールミル機で24時間研磨し、取り出して70 °Cで乾燥させた；

(2) アルゴンガスの保護下で、2 °C/minの加熱速度で500 °Cまでに加熱し、その混合物をこの温度で4時間焼結した；室温に自然冷却してタッブ密度が0.78 g/mLであるLiFePO₄複合材料を得た。

【0033】

〔実施例1～4及び比較例の測定〕

(1) 電池の調製

(a) 正極活物質

実施例1～4と比較例1により調製された正極活物質LiFePO₄ 100 gをそれぞれ、粘着剤であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3 g、アセチレンブラック2 gをN-メチルピロリドン (NMP) 50 gに加えた後、真空攪拌機で攪拌し、均一なスラリーを形成し、アルミニウム箔の両側に厚さ20 μmで均一に塗布した後、150 °Cで乾燥し、ロールプレスを行い、裁断してサイズを540 × 43.5 mm²とし、約2.8 gの正極活物質としてのLiFePO₄を得た。

10

【0034】

(b) 負極活物質

天然黒鉛100 g、粘着剤であるポリフッ化ビニリテン3 g、及び導電剤であるカーボンブラック3 gをN-メチルピロリドン (NMP) 100 gに加えた後、真空攪拌機で攪拌し、均一なスラリーを形成し、厚さ12 μmの被覆を銅箔の両側に塗布した後、90 °Cで乾燥し、ロールプレスを行い、サイズを500 × 44 mm²に裁断して、約2.6 gの負極活性成分としての天然黒鉛を得た。

20

【0035】

(c) 電池の組み立て

それぞれの上述の正、負極活物質を別個にポリプロピレンフィルムで巻いて、角型のリチウム電池のコアとした後、1MのLiPF₆をEC/EMC/DEC = 1:1:1の非水性電解質液混合溶剤に溶解させ、該電解質液を3.8g/Ahの量で電池のコアに注入してシールし、それぞれ実施例1～4及び比較例1に対応する、試料番号1～5のリチウム二次電池を得た。

【0036】

(2) 電池サイクルの測定

(a) 性能の測定

リチウム二次電池1～5をそれぞれ試験装置に入れ、0.2C、上限3.8ボルトで定電流充電によって定電圧で2.5時間充電を行った；20分間放置した後、0.2Cの電流にて3.8ボルトから3.0ボルトに放電させ、電池の初回の放電容量を記録し、また、下記のような式に従い、電池の体積比容量を算出した；

30

体積比容量 = 電池の初回の放電容量 (mAh) / 正極材料の体積 (cm³)

そして、再び0.2C、充電の上限3.8ボルトの定電流充電を用いて定電圧で2.5時間充電を行った；20分間放置した後、別個に1C、2C及び5Cの電流を用いて3.8ボルトから3.0ボルトに放電させ、0.2 Cにおける放電容量に対する電池の放電容量を記録して放電比容量を得た。即ち、

$C_{1C}/C_{0.2C}$: 0.2Cの電流での3.8ボルトから3.0ボルトへの放電容量に対する、1Cの電流での3.8ボルトから3.0ボルトへの放電容量；

40

$C_{2C}/C_{0.2C}$: 0.2Cでの3.8ボルトから3.0への放電容量に対する2Cの電流での3.8ボルトから3.0ボルトへの放電容量；

$C_{5C}/C_{0.2C}$: 0.2Cの電流での3.8ボルトから3.0ボルトへの放電容量に対する5Cの電流での3.8ボルトから3.0ボルトへの放電容量。

【0037】

実施例1～4及び比較例1の測定結果を以下の表1に示す。

【0038】

【表 1】

試料 番号	初期放電容量 (mAh)	体積比容量 (mAh/cm ³)	放電性能		
			C ₁₀ /C _{0.2C} (%)	C ₂₀ /C _{0.2C} (%)	C ₅₀ /C _{0.2C} (%)
1	145	162	98	95	93
2	143	154	98	95	92
3	141	155	98	96	91
4	142	158	98	96	91
5	142	111	98	90	82

表1. LiFePO₄複合材料1~4及び比較試料5の測定結果

10

【0039】

図1は、ここに開示された、オリビン型結晶構造を有し、優れた結晶成長及び発達を有する、実施形態の実施例1によるリチウムリン酸鉄正極材料のX線回折図である。

【0040】

図2は、ここに開示された実施形態の実施例1によるリチウムリン酸鉄正極材料の5000倍に拡大された走査電子顕微鏡（SEM）のイメージである。図から分かるように、LiFePO₄複合正極材料の結晶は大きさが比較的均一であり、粒径分布が比較的均一である。

【0041】

表1のデータから分かるように、本実施形態の実施例1~4のLiFePO₄複合正極材料は比較例1により調製されたリチウムリン酸鉄より高い体積比容量を提供することができる。さらに、実施例1~4の大電流放電性能は平均して、1C、2C及び5Cの放電電流で、それぞれ98%、95%及び91%を保持した。したがって、ここに開示された実施形態によるリチウム二次電池用のリチウムリン酸鉄正極材料及びその製造方法は、比較試料及び市場における現有の類似のリチウムリン酸鉄正極材料に比べて優れた性能を提供することができる。

20

【0042】

二価鉄化合物を含む、ここに開示された実施形態は、より容易に粉砕されて、均一で均質なリチウムリン酸鉄の粒子を提供する。各種のアニーリング、加熱、焼結工程により、炭素含量はより均一にリチウムリン酸鉄の粒子間に分布されるので、より高いタップ密度、より高い体積比容量及び総合的に電気的性能が増強された正極材料が提供される。

【0043】

一連の実施形態により本発明を詳細に説明したが、追加の変形や変更は以下の請求項に記載され限定された本発明の範囲及び精神の範囲にある。

30

【図面の簡単な説明】

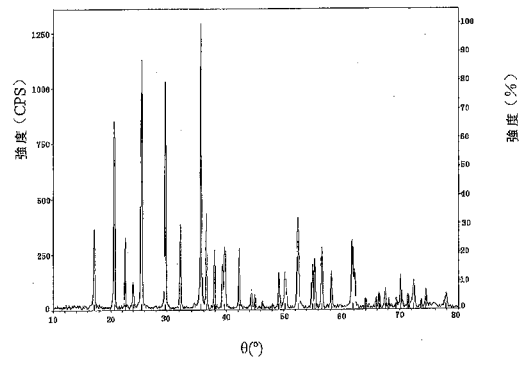
【0044】

【図1】図1は本発明の一つの実施形態に基づくリチウムリン酸鉄正極材料のX線回折図（XRD）である。

【図2】図2は図1のリチウムリン酸鉄正極材料の走査電子顕微鏡（SEM）イメージである。

。

【図 1】



【図 2】

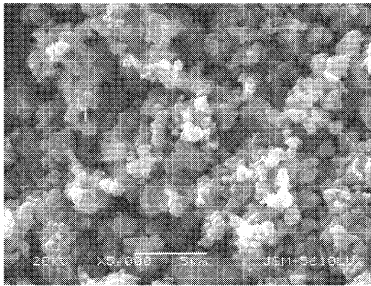


Fig. 2

【 国际調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2008/071574		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
H01M4/04(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)				
IPC:H01M				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
WPLEPODOC,PAI,CNPAT: CATHODE, ANODE, POSITIVE ELECTRODE?, LITHIUM, IRON, FERROUS, PHOSPHOROUS, OXYGEN+, I NERT, ARGON, AR, NITROGEN, N2, FE, CARBON MONOXIDE, H2, HYDROGEN, DIVALENT IRON, BIVALENT IRON, ANNEAL+, SINTER+				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US2002/0182497A1(TOYODA CHUO KENKYUSHO KK), 5 Dec.2002 (05.12.2002), the whole document	1-13		
A	JP2007-22894A(SEIMI CHEM KK), 1 Feb.2007 (01.02.2007), the whole document	1-13		
A	CN1790782A(GUANGZHOU GREAT POWER BATTERY), 21 Jun.2006 (21.06.2006), the whole document	1-13		
A	CN1775665A(UNIV CHONGQING), 24 May 2006 (24.05.2006), the whole document	1-13		
A	CN1982207A(BIYADI CO LTD), 20 Jun.2007 (20.06.2007), the whole document	1-13		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 21 Sep.2008 (21.09.2008)		Date of mailing of the international search report 16 Oct. 2008 (16.10.2008)		
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer WANG,Fang Telephone No. (86-10)62411599		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/CN2008/071574

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US2002/0182497A1	05.12.2002	JP2003034534A	07. 02.2003
		US7025907 B2	11. 04.2006
JP2007-22894A	01.02.2007	NONE	
CN1790782A	21.06.2006	CN100370644C	20. 02.2008
CN1775665A	24.05.2006	CN100385713C□	30. 04.2008
CN1982207A	20.06.2007	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シェン, ジュリン

中華人民共和国, 5 1 8 1 1 8 シェンゼン, ロンガン, ピンシャン, ヘンピン ロード, ナン
バー 3 0 0 1

Fターム(参考) 5H050 AA08 AA19 BA17 CA01 CB08 FA05 GA02 GA05 GA10 GA26
GA27 HA01 HA02 HA14 HA20