

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4151210号
(P4151210)

(45) 発行日 平成20年9月17日 (2008. 9. 17)

(24) 登録日 平成20年7月11日 (2008. 7. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/58 (2006. 01)	HO 1 M 4/58 1 O 1
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 10/36 (2006. 01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 O
	HO 1 M 10/00 1 1 1
請求項の数 14 (全 24 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-261277 (P2000-261277)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成12年8月30日 (2000. 8. 30)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2002-75364 (P2002-75364A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成14年3月15日 (2002. 3. 15)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成16年8月27日 (2004. 8. 27)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	細谷 守
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		(72) 発明者	高橋 公雄
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びその製造方法、並びに非水電解質電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $\text{Li}_x \text{FePO}_4$ (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、

単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、

上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A (D/G)$ が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、

密度が 2.2 g/cm^3 以上であること

を特徴とする正極活物質。

【請求項 2】

正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備え、

上記正極活物質が、一般式 $\text{Li}_x \text{FePO}_4$ (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、

単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、

上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、

上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、

密度が 2.2 g/cm^3 以上であること
を特徴とする非水電解質電池。

【請求項 3】

上記非水電解質が、液系非水電解質であること
を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

上記非水電解質が、ポリマー系非水電解質であること
を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

10

【請求項 5】

一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が 3 質量% 以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質の製造方法であって、

上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加すること
を特徴とする正極活物質の製造方法。

20

【請求項 6】

上記炭素材料が、ミリングを施す前に添加されること
を特徴とする請求項 5 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

上記炭素材料が、焼成後に添加され、さらに上記炭素材料添加後にミリングが施されること
を特徴とする請求項 5 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

上記焼成が、 $400 \sim 900$ の範囲の温度で行われること
を特徴とする請求項 5 記載の正極活物質の製造方法。

30

【請求項 9】

一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が 3 質量% 以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、

40

上記正極活物質を作製する際に、上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加すること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項 10】

上記炭素材料が、ミリングを施す前に添加されること
を特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 11】

上記炭素材料は、焼成後に添加され、さらに上記炭素材料添加後にミリングが施されること

50

を特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 12】

上記焼成が、400 ～ 900 の範囲の温度で行われること
を特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 13】

上記非水電解質として、液系非水電解質を用いること
を特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 14】

上記非水電解質として、ポリマー系非水電解質を用いること
を特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質及びその製造方法、並びにこの正極活物質を用いた非水電解質電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

20

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

ここで、負極活物質としては、一般に金属リチウム、Li-Al合金等のリチウム合金、ポリアセチレンやポリピロール等のリチウムをドーブした導電性高分子、リチウムイオンを結晶中に取り込んだ層間化合物や炭素材料等が用いられている。また、電解液としては、非プロトン性有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液が用いられている。

30

【0005】

一方、正極活物質には、金属酸化物、金属硫化物、或いはポリマが用いられ、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等が知られている。これらの材料を用いた非水電解質二次電池の放電反応は、負極においてリチウムイオンが電解液中に溶出し、正極では正極活物質の層間にリチウムイオンがインターカレーションすることによって進行する。逆に、充電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムがインターカレーションする。すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活物質に出入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0006】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度、高電圧を有すること等から、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等が用いられている。しかし、これらの正極活物質は、クラーク数の低い金属元素をその組成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

40

【0007】

これに対し、オリビン構造を有する $LiFePO_4$ を、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。 $LiFePO_4$ は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。また、 $LiFePO_4$ は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な Li を、Fe 原子 1 個当

50

たりに１個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。しかも LiFePO_4 は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いため環境に与える影響も小さい。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 LiFePO_4 は、電子伝導率が低いため、正極活物質として用いた場合に電池の内部抵抗が増大してしまう。そして、電池の内部抵抗の増大に起因して電池の閉回路時の分極電位が大きくなるため、電池容量が減少してしまうという問題がある。また、 LiFePO_4 は、真密度が従来の正極材料と比較して低いため、正極活物質として用いた場合に、活物質充填率が低くなる、すなわち、電池容量が低くなり、また LiFePO_4 が本来有する優れたサイクル特性を引き出すことができない。

10

【０００９】

したがって、本発明は、従来の実情に鑑みて創案されたものであり、電子導電性、充填率に優れた正極活物質及びその製造方法、並びに当該正極活物質を用いた、電池容量、サイクル特性に優れた非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成するために、本発明に係る正極活物質は、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が３質量％以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \leq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴とするものである。

20

【００１１】

以上のように構成された本発明に係る正極活物質は、 Li_xFePO_4 の粒子表面に炭素粒子が多数個付着した状態とされてなるため、優れた電子導電性を有する。さらに、この正極活物質は、単位質量当たりの炭素含有量が３質量％以上、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上と規定されているため、電子導電性、充填率に優れる。

30

【００１２】

上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備え、上記正極活物質が、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が３質量％以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \leq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴とするものである。

40

【００１３】

以上のような本発明に係る非水電解質電池は、 Li_xFePO_4 の粒子表面に炭素粒子が多数個付着した状態とされてなるとともに、単位質量当たりの炭素含有量が３質量％以上であり、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を備えるため、電池容量及びサイクル特性に優れる。

【００１４】

上述した目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が３

50

質量%以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をDとし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をGとしたとき、上記Dと上記Gとの強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) = 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質の製造方法であって、上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加することを特徴とするものである。

【0015】

以上のような本発明に係る正極活物質の製造方法では、炭素材料を添加するため、電子導電性に優れた正極活物質を作製することができる。また、この正極活物質の製造方法では、ミリングを施すため、正極活物質の密度を確実に 2.2 g/cm^3 以上とすることができる。

10

【0016】

上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなる複合体であって、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をDとし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をGとしたとき、上記Dと上記Gとの強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) = 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、上記正極活物質を作製する際に、上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加することを特徴とするものである。

20

【0017】

以上のような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を作製する際に、炭素材料を添加するため、電子導電性に優れた非水電解質電池を作製することができる。また、この非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を作製する際にミリングを施すため、正極活物質の密度を確実に 2.2 g/cm^3 以上とすることができ、容量密度及びサイクル特性に優れた非水電解質電池を作製することができる。

30

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】

本発明を適用して製造される非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0020】

負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

40

【0021】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、炭素材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。

【0022】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

50

【0023】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0024】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。この非水電解液電池1では、正極活物質として後述する方法により製造される、オリビン構造を有する LiFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）と炭素材料とからなる複合体（以下、 LiFePO_4 炭素複合体と称する。）を用いる。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0025】

ここで、正極活物質として含有されるオリビン構造を有する LiFePO_4 は、中心金属に鉄を有することから、低コスト化を実現することができる。また、 LiFePO_4 中のリチウムは、電気化学的に放出することが可能であり、且つ吸収も可逆的に可能となっている。

【0026】

そして、この非水電解質電池1で正極活物質として用いる LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）と、炭素材料とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

【0027】

この正極活物質は、 LiFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）と、炭素材料とからなる LiFePO_4 炭素複合体とされている。具体的には、この正極活物質、すなわち LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 粒子の表面に、当該 LiFePO_4 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素粒子が多数個、付着してなるものである。

【0028】

すなわち、この正極活物質は、炭素粒子を含有し、 LiFePO_4 粒子の表面に炭素粒子が多数個、付着した状態とされる。これによりこの正極活物質は、比表面積が大きいものとされ、正極活物質同士の接触面積が大きくなるため、正極活物質の電子導電性を向上させることができる。ここで、正極活物質における単位質量当たりの炭素含有量は3質量%以上とされる。正極活物質における単位質量当たりの炭素含有量が3質量%未満の場合、 LiFePO_4 粒子の表面に付着する炭素粒子の量が十分でないため、電子導電性向上の効果を十分に得ることができない。正極活物質における単位質量当たりの炭素含有量を3質量%以上とすることにより、 LiFePO_4 が本来有する容量を十分に引き出すことが可能となる。

【0029】

また、上述した正極活物質に含有させる炭素材料としては、ラマン分光法において、Grのラマンスペクトルの波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(D/G)$ が0.3以上であるものを好適に用いることができる。ここで、強度面積比 $A(D/G)$ は、図2に示すようにラマン分光法により測定された波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現するGピークと波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現するDピークとのバックグランドを含まないラマンスペクトル強度面積比 $A(D/G)$ と定義する。また、バックグランドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

【0030】

上述したように、Grのラマンスペクトルの数あるピークの中に波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に現れるGピークと波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に現れるDピークと呼ばれる2つのピークが観察される。このうち、Dピークは、本来Grピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それ故、Dピークは、Grの歪んだ構造の尺度となり、DピークとGrピークとの強

10

20

30

40

50

度面積 $A(D/G)$ は、 G_r の a 軸方向結晶サイズ L_a の逆数と直線的関係を有することが知られている。

【0031】

例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉砕器を用い手粉砕することで容易に構造が破壊されて非晶質化が進み、それにしたがって強度面積比 $A(D/G)$ は増大する。すなわち、粉砕器の運転時間を制御することによって容易に任意の $A(D/G)$ を有する炭素材を得ることが可能となる。

【0032】

また、この正極活物質は、 $LiFePO_4$ の粒径が微小なものとされている。正極活物質は、粒子径が大きい場合には正極活物質の比表面積が小さくなる。そして、正極活物質の比表面積が小さい場合、正極活物質同士の接触面積も小さくなり、その結果、電子伝導率が低くなり、放電容量を減少させる原因となる。

10

【0033】

それに対して、この正極活物質では、密度を 2.2 g/cm^3 以上に規定しているため、 $LiFePO_4$ の粒径は、密度を 2.2 g/cm^3 以上とする程度に十分に微小とされる。そして、この正極活物質は、 $LiFePO_4$ の粒径を、密度が、 2.2 g/cm^3 以上とする程度に微小とされているため、正極活物質の比表面積が大きいものとされ、これにより、正極活物質同士の接触面積が大きくなるため、正極活物質の電子導電性を向上させることができる。

【0034】

20

したがって、この正極活物質は、上記の2つの効果により電子導電性に優れたものとなり、放電容量に優れた正極活物質とされる。

【0035】

また、この正極活物質は、 $LiFePO_4$ の粒径を微小なものとすることにより密度が高いものとされる。これにより、正極活物質は、電池を構成した際に充填率の高いものとなり、 $LiFePO_4$ の本来の優れたサイクル特性と高電池容量を備えた電池を構成することが可能となる。

【0036】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

30

【0037】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0038】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50 \mu\text{m}$ 以下が適当である。

【0039】

40

絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0040】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0041】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジ

50

エチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

【００４２】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 を

10

【００４３】

以上のように構成された本発明を適用した非水電解質電池１は、上述した正極活物質、すなわちオリビン構造を有する LiFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）と炭素材料とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が３質量％以上であり、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴とする LiFePO_4 炭素複合体を備えている。

【００４４】

これにより、この非水電解質電池１は、正極活物質の充填率が良好であり、また、電子導電性に優れたものとなる。したがって、この非水電解質電池１は、リチウムイオンのドーブ及び脱ドーブが良好に行われるため、高電池容量を有するとともに、 LiFePO_4 が本来有する優れたサイクル特性が十分に引き出されるため、高容量且つサイクル特性に優れた非水電解質電池とされる。

20

【００４５】

また、上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池１は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【００４６】

なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池１を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質を用いた場合にも適用可能である。ここで、固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、ゲル状電解質等の高分子固体電解質の何れも用いることができる。ここで、無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子化合物は、ポリ（エチレンオキシド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独、又は分子中に共重合、又は混合して用いることができる。この場合、例えばゲル状電解質のマトリックスとしては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料を用いることができる。このような高分子材料としては、例えば、ポリ（ピニリデンフルオロライド）や、ポリ（ピニリデンフルオロライド- CO -ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキシド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、またポリ（アクリロニトリル）などを用いることができる。そして、これらの中でも特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子を用いることが好ましい。

30

40

【００４７】

次に、上述したような非水電解液電池１の製造方法について説明する。

【００４８】

まず、正極活物質として用いられる、オリビン構造を有する LiFePO_4 と炭素との複合体である LiFePO_4 炭素複合体を合成する。

【００４９】

50

本実施の形態において、 LiFePO_4 を合成するには、まず、 LiFePO_4 の合成原料を所定比で混合して混合試料を調製する。

【0050】

ここで、代表的な LiFePO_4 の合成原料としては、例えば、炭酸リチウム (LiCO_3) とリン酸二アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})$) とを使用することができる。

【0051】

また、リン酸リチウム (Li_3PO_4) と、リン酸鉄 (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) 又はその水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。)) も有効な出発原料として使用することができる。

10

【0052】

次に、上記で調製した LiFePO_4 の合成原料の混合試料に、炭素材料を添加して、焼成前混合試料を調製する。

【0053】

ここで、炭素材料としては、ラマン分光法において、 G のラマンスペクトルの波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(D/G)$ が 0.3 以上であるものを好適に用いることができる。ここで、強度面積比 $A(D/G)$ は、上述したように、ラマン分光法により測定された波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する G ピークと波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する D ピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比と定義する。

20

【0054】

そして、このような材料、アセチレンブラック等の非晶質系炭素材料を好ましく用いることができる。また、その他にも晶質炭素系材料も用いることができる。

【0055】

上述したような強度面積比 $A(D/G)$ が 0.3 以上である炭素材料は、例えば粉砕器で粉砕する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉砕時間を制御することにより、容易に任意の $A(D/G)$ を有する炭素材を得ることができる。

【0056】

例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉砕器で容易に構造が破壊されて非晶質化が進み、それにしたがって強度面積比 $A(D/G)$ は増大する。そして、粉砕器の運転時間を制御することによって容易に任意の $A(D/G)$ 、すなわち 0.3 以上である炭素材を得ることが可能となる。

30

【0057】

また、炭素材料は、正極活物質における単位質量当たりの炭素含有量が 3 質量% 以上となるように添加する。正極活物質における単位質量当たりの炭素含有量を 3 質量% 以上とすることにより、 LiFePO_4 が本来有する容量及びサイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0058】

次に、炭素材料を添加した焼成前混合試料にミリングを施す。ここで、ミリングとは、粉砕・混合同時に行うことをいう。また、本発明におけるミリングは、ボールミルを用いた強力な粉砕・混合をいい、ボールミルとしては、例えば遊星型ボールミルシェイカー型ボールミル、メカノフュージョン等を好適に用いることができる。

40

【0059】

焼成前混合試料にミリングを施すことにより、焼成前混合試料の粒径を極めて微細にすることで、また、合成原料及び炭素材料を均一に混ぜることができる。これにより、焼成前混合試料同士の接触点が増えるため、引き続く焼成工程における合成反応を速やかに進行することが可能となる。

【0060】

また、ミリングを施すことにより、焼成前混合試料が極めて微細化されるため、焼成後

50

の正極活物質の密度を 2.2 g/cm^3 以上とすることができる。そして、焼成後の正極活物質の密度を 2.2 g/cm^3 以上とすることにより、正極活物質の比表面積を大きくすることができ、これにより、正極活物質同士の接触面積を大きくすることができるため、正極活物質の電子導電性を向上させることが可能となる。したがって、焼成前混合試料にミリングを施すことにより電池容量に優れた正極活物質を作製することができる。

【0061】

また、密度を 2.2 g/cm^3 以上とすることにより、正極活物質は密度が高いものとされる。これにより、電池を構成した際に正極活物質の充填率を高くすることができ、電池容量を高くすることができるとともに、 LiFePO_4 が本来有する優れたサイクル特性が十分に引き出されるため、高容量且つサイクル特性に優れた非水電解質電池を構成す

10

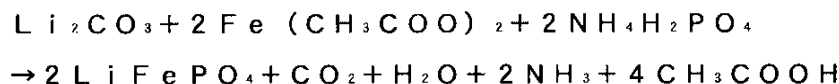
【0062】

次に、ミリングを施した焼成前混合試料を窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中又は水素や一酸化炭素等の還元性ガス雰囲気中で焼成することにより、 LiFePO_4 炭素複合体が合成される。この焼成工程における LiFePO_4 の合成反応は、 LiFePO_4 の合成原料として炭酸リチウム (LiCO_3) と、リン酸二アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) とを使用した場合には、下記化1に示す反応式で表される。

【0063】

【化1】

20



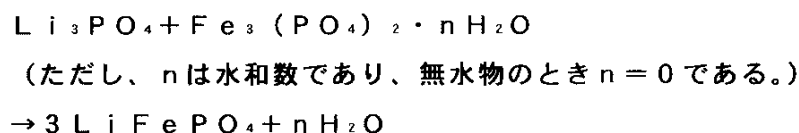
【0064】

また、 LiFePO_4 の合成原料としてリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、リン酸鉄 (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) 又はその水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。)) を使用した場合には、焼成工程における LiFePO_4 の合成反応は、下記化2に示す反応式で表される。

30

【0065】

【化2】



【0066】

ここで、上記焼成を行う際の焼成温度は、 $400 \sim 900$ の範囲であることが好ましい。焼成工程を上述の範囲内の温度で行うことで、従来の製造方法で得られた LiFePO_4 に比べて、放電容量を向上させることができる。焼成温度が 400 未満であると、化学反応及び結晶化が十分に進まず、不純物である3価の鉄化合物等、即ち Fe^{3+} を含む相が存在し均一な LiFePO_4 を得られない虞がある。一方、焼成温度が 900 を上回ると、結晶化が過剰に進行してしまい、 LiFePO_4 の粒子が大きくなり、また、不純物の析出が抑えられないため十分な放電容量を得られない虞がある。

40

【0067】

ここで、上記においては、炭素材料の添加を混合試料にミリングを施す前に行っているが、炭素材料は、焼成後に添加しても良い。この場合には、焼成により合成された生成物は、 LiFePO_4 炭素複合体ではなく、 LiFePO_4 である。そこで、焼成により合

50

成された LiFePO_4 に炭素材料を添加して LiFePO_4 炭素複合体を作製する。このとき、 LiFePO_4 に炭素材料を添加した後に、再度ミリングを施す。ここで、ミリングを行うことにより、添加した炭素材料の粒径を微細化し、 LiFePO_4 の表面に付着しやすくするとともに、 LiFePO_4 と炭素材料とを十分に混合することで微細化された炭素材料を LiFePO_4 の表面に均一に付着させることができる。したがって、焼成後に炭素材料を添加した場合においても、ミリングを施す前に炭素材料を添加した場合と同様の生成物、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を得ることが可能であり、また、同様の効果を得ることが可能である。

【0068】

そして、以上のようにして得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解液電池 1 は、例えば次のようにして製造される。

10

【0069】

負極 2 としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極 2 が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極 2 として用いることもできる。

【0070】

正極 4 としては、まず、正極活物質となる LiFePO_4 炭素複合体と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極 4 が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

20

【0071】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0072】

そして、負極 2 を負極缶 3 に収容し、正極 4 を正極缶 5 に収容し、負極 2 と正極 4 との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ 6 を配する。負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液を注入し、絶縁ガasket 7 を介して負極缶 3 と正極缶 5 とをかしめて固定することにより、非水電解液電池 1 が完成する。

30

【0073】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。ここでは、本発明の効果を調べるべく、 LiFePO_4 炭素複合体を合成し、得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した。

【0074】

< 実施例 1 >

まず、 LiFePO_4 炭素複合体を合成した。

【0075】

LiFePO_4 炭素複合体を合成するには、まず、リン酸リチウム (Li_3PO_4) とリン酸鉄 (II) ・八水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) とを、リチウムと鉄との元素比率が 1 : 1 となるように混合し、さらに非晶質系炭素材料であるアセチレンブラック粉末を焼成物全体の 3 質量% となるように添加して混合試料とした。次に、この混合試料をアルミナ製容器に投入し、遊星型ボールミルを用いてミリングを施した。遊星型ボールミルは、実験用遊星回転ポットミル「LA-PO₄」(伊藤製作所製)を使用した。

40

【0076】

ここで、遊星型ボールミルでのミリングは、直径 100 mm のアルミナ製ポットに混合試料と直径 10 mm のアルミナ製ボールとを、質量比を混合試料 : アルミナ製ボール = 1 : 2 として投入して以下の条件で行った。

【0077】

50

遊星型ボールミルミリング条件

公転半径 : 200 mm

公転回転数 : 250 rpm

自転回転数 : 250 rpm

運転時間 : 10 h

上記においてミリングを施した混合試料を、セラミックるつぽに入れ、窒素雰囲気中の電気炉にて600の温度で5時間焼成することにより LiFePO_4 炭素複合体を得た。

【0078】

次に、上述のようにして得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いて電池を作製した。

10

【0079】

まず、正極活物質として乾燥した LiFePO_4 炭素複合体を95重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド)5重量部とを混合した後、加圧成形して直径15.5 mm、厚み0.1 mmのペレット状の正極とした。

【0080】

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0081】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を1 mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

20

【0082】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径20.0 mm、厚み1.6 mmの2016型のコイン型テストセルを作製した。

【0083】

<実施例2>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0084】

30

<実施例3>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の7.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0085】

<実施例4>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の10質量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0086】

<実施例5>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の20質量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

40

【0087】

<実施例6>

以下のようにして LiFePO_4 炭素複合体を作製したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0088】

LiFePO_4 炭素複合体を合成するに際し、まず、リン酸リチウム(Li_3PO_4)とリン酸鉄(III)・八水和物($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)とを、リチウムと鉄との元素比率が1:1となるように混合し、セラミックるつぽに入れ、窒素-水素混合雰囲気中の電気炉にて600の温度で5時間焼成してリチウム鉄リン酸酸化物を得た。

50

【0089】

次に、このリチウム鉄リン酸酸化物に非晶質系炭素材料であるアセチレンブラック粉末を全体質量の3質量%となるように添加して混合試料とした。

【0090】

さらに、この混合試料をアルミナ製容器に投入し、遊星型ボールミルを用いてミリングを施し、 LiFePO_4 炭素複合体を得た。遊星型ボールミルは、実験用遊星回転ポットミル「LA- PO_4 」（伊藤製作所製）を使用した。

【0091】

ここで、遊星型ボールミルでのミリングは、直径100mmのアルミナ製ポットに混合試料と直径10mmのアルミナ製ボールとを、質量比を混合試料：アルミナ製ボール = 1 : 2として投入して以下の条件で行った。

10

【0092】

遊星型ボールミルミリング条件

公転半径 : 200mm

公転回転数 : 250rpm

自転回転数 : 250rpm

運転時間 : 10h

<実施例7>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の5質量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

20

【0093】

<実施例8>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の7.5質量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0094】

<実施例9>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の10質量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0095】

<実施例10>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の20質量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

30

【0096】

<比較例1>

遊星型ボールミルによるミリングを施さないこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0097】

<比較例2>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の代わりに晶質炭素材料である黒鉛を焼成物全体の10質量%となるように添加したこと以外は、実施例4と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

40

【0098】

<比較例3>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末を添加しないこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0099】

<比較例4>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の1質量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0100】

50

< 比較例 5 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の 2 質量 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 6 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の 3 0 質量 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 2 】

< 比較例 7 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の 1 質量 % としたこと以外は、実施例 6 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

10

【 0 1 0 3 】

< 比較例 8 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の 2 質量 % としたこと以外は、実施例 6 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 4 】

< 比較例 9 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラック粉末の添加量を焼成物全体の 3 0 質量 % としたこと以外は、実施例 6 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 5 】

20

以上のようにして作製されたコイン型テストセルについて、以下のようにして充放電試験を行い、初期放電容量密度及び初期体積容量密度を評価した。また、以下のようにして、各テストセルの正極活物質として用いた LiFePO_4 炭素複合体粉末の密度を測定した。

【 0 1 0 6 】

< 充放電試験 >

各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4 . 2 V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4 . 2 V に保ったまま充電を行った。そして、電流が 0 . 0 1 m A / c m ² 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2 . 0 V まで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電時、放電時とも

30

【 0 1 0 7 】

また、初期放電容量密度は、 LiFePO_4 炭素複合体の質量当たりの初回放電容量を表しており、初期体積容量密度は、正極活物質の密度と初期放電容量密度との積で表している。

【 0 1 0 8 】

< 正極活物質の密度測定 >

各テストセルの正極活物質として用いた LiFePO_4 炭素複合体粉末を 5 0 0 m g 評取り、直径 1 5 . 5 m m のステンレスダイスを用いて 2 t / c m ² での加圧を 2 回繰り返してペレットを成型した。そして、このペレットの厚みを測定し、ペレットの質量 (5 0 0 m g) A、ペレットの厚み B 及びペレットの直径 (1 5 . 5 m m) C から 正極活物質の密度 (4 A / π B C ²) を算出した。

40

【 0 1 0 9 】

以上により求めた 正極活物質の密度、初期放電容量密度、初期体積容量密度、電池評価及び炭素含有量を表 1 に示す。ここで、電池評価は、初期体積容量が 3 5 0 m A h / c m ³ 以上のものに ○ を、3 5 0 m A h / c m ³ 未満のものに × を記した。ここで、3 5 0 m A h / c m ³ は、電池特性として好ましい初期体積容量密度の目安である。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

	炭素含有量 (%)	正極活物質の密度 (g/cm ³)	初期容量密度 (mAh/g)	初期体積容量密度 (mAh/cm ³)	電池評価
実施例 1	3.0	2.41	147	354	○
実施例 2	5.0	2.38	155	369	○
実施例 3	7.5	2.35	160	376	○
実施例 4	10.0	2.31	161	372	○
実施例 5	20.0	2.23	161	359	○
実施例 6	3.0	2.41	146	352	○
実施例 7	5.0	2.38	154	367	○
実施例 8	7.5	2.36	159	375	○
実施例 9	10.0	2.30	160	368	○
実施例 10	20.0	2.22	160	355	○
比較例 1	10.0	2.15	125	269	×
比較例 2	10.0 (黒鉛)	2.34	132	309	×
比較例 3	0	2.46	0	0	×
比較例 4	1.0	2.45	8	20	×
比較例 5	2.0	2.43	88	214	×
比較例 6	30.0	2.11	160	338	×
比較例 7	1.0	2.46	12	30	×
比較例 8	2.0	2.44	95	232	×
比較例 9	30.0	2.12	159	337	×

10

20

【 0 1 1 1 】

実施例 1 乃至実施例 5 と、実施例 6 乃至実施例 10 とにおいて、炭素含有量が同じもの同士、すなわち、実施例 1 と実施例 6、実施例 2 と実施例 7、実施例 3 と実施例 8、実施例 4 と実施例 9 及び実施例 5 と実施例 10 との正極活物質の密度、初期放電容量密度及び初期体積容量密度を比較すると、ほぼ同等の値を示しており、差は認められなかった。

30

【 0 1 1 2 】

これにより、実施例 1 乃至実施例 5 と実施例 6 乃至実施例 10 との工程の違い、すなわち、 LiFePO_4 炭素複合体を作製する際に非晶質系炭素材料であるアセチレンブラックの添加とミリング工程を焼成工程の前に行うか、後に行うかという工程の違いによる正極活物質の密度、初期放電容量密度及び初期体積容量密度の差は生じないことが判った。

【 0 1 1 3 】

また、アセチレンブラックは、 LiFePO_4 よりも真密度が低いため、表 1 に示すとおり、アセチレンブラックの添加量と正極活物質の密度との関係は、逆比例の関係となった。

40

【 0 1 1 4 】

一方、初期放電容量密度は、アセチレンブラックの添加量が 7.5 質量%となるまでは増大し、その後は、アセチレンブラックの添加量が増加しても 160 mAh/g でほぼ一定となった。これは、アセチレンブラックの添加量が 7.5 質量%以上において、 LiFePO_4 の有する本来の容量を引き出すのに十分な導電性が得られたためであると考えられる。このため、放電容量が同じでも正極活物質の密度が低下するため、アセチレンブラックの添加量 7.5 質量%以上では、体積密度は徐々に減少する。

【 0 1 1 5 】

ミリング工程を省いた比較例 1 においては、正極活物質の密度が低くなっている。これは、ミリングを行っていないため粉体の粉砕、圧縮が不十分であり、粉体粒子が大きいた

50

めであると考えられる。また、比較例 1 では、初期放電容量密度及び初期体積容量密度も低い値となっている。これは、正極活物質の密度が低い、すなわち、粒子が大きいため、 LiFePO_4 と、導電材であるアセチレンブラックとの接触が不十分となり、結果として LiFePO_4 炭素複合体が十分な電子伝導性が得られていないからであると考えられる。

【0116】

炭素材に晶質系炭素である黒鉛を用いた比較例 2 においては、初期放電容量及び初期体積容量密度が不十分となっている。これは、晶質系炭素である黒鉛は、質量当たりの電子導電性が非晶質系炭素であるアセチレンブラックより劣っており、さらに黒鉛の比表面積がアセチレンブラックよりも小さいこと等による分極増大が主な原因と考えられる。

10

【0117】

アセチレンブラックを添加しなかった比較例 3 においては、電池の充放電が行えず、電池として成立しなかった。

【0118】

アセチレンブラックの添加量が 1 質量% 及び 2 質量% である比較例 4 及び比較例 5 においては、正極活物質の密度は良好な値を示しているが、初期放電容量密度は低い値となっている。これは、導電材であるアセチレンブラックの添加量が少ないため、 LiFePO_4 の有する本来の容量を引き出すのに十分な導電性が得られなかったためであると考えられる。また、初期放電容量が低いため、初期体積容量密度も低い値となっており、電池全体の評価としては良好なものとはいえない。

20

【0119】

アセチレンブラックの添加量が 30 質量% である比較例 6 においては、正極活物質の密度は良好な値を示しているが、初期放電容量密度は不十分となっている。したがって、電池全体の評価としては良好なものとはいえない。

【0120】

アセチレンブラックの添加量が 1 質量% 及び 2 質量% である比較例 7 及び比較例 8 においては、密度は良好な値を示しているが、初期放電容量密度は低い値となっている。これは、導電材であるアセチレンブラックの添加量が少ないため、 LiFePO_4 の有する本来の容量を引き出すのに十分な導電性が得られなかったためであると考えられる。また、初期放電容量が低いため、初期体積容量密度も低い値となっており、電池全体の評価としては良好なものとはいえない。

30

【0121】

アセチレンブラックの添加量が 30 質量% である比較例 9 においては、正極活物質の密度は良好な値を示しているが、初期放電容量密度は不十分となっている。したがって、電池全体の評価としては良好なものとはいえない。

【0122】

以上のことより、 LiFePO_4 炭素複合体の炭素含有量を 3 質量% 以上とし、且つ正極活物質の密度を 2.2 g/cm^3 以上とすることにより、高容量の非水電解質電池を作製することができるといえる。

【0123】

< 実施例 11 >

負極として黒鉛系負極を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

40

【0124】

なお、黒鉛系負極を作製する際には、まず、負極活物質として黒鉛粉末 90 重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド) 10 重量部とを混合し、溶媒である N-メチルピロリドン中に均一に混合してスラリー状にした。次いで、このスラリーを、厚み $15 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、加熱乾燥及び加圧工程を施した後、正極と略同形状に打ち抜くことにより黒鉛系負極を作製した。

【0125】

50

以上のようにして作製した実施例 4 及び実施例 11 のコイン型テストセルの充放電サイクル特性を評価した。

【0126】

<充放電サイクル特性試験>

充放電サイクル特性は、充放電を繰り返した後の容量維持率により評価した。

【0127】

各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4.2 V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4.2 V に保ったまま充電を行った。そして、電流が 0.01 mA/cm^2 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2.0 V まで低下した時点で放電を終了させた。以上の工程を 1 サイクルとして、これを 50 サイクル行い、1 サイクル目及び 50 サイクル目における放電容量を求めた。そして、1 サイクル目の放電容量 (C_1) に対する、50 サイクル目の放電容量 (C_2) の比率 ($(C_2/C_1) \times 100$) を放電容量維持率 (%) として求めた。なお、充電時、放電時ともに常温 (25) で行い、このときの電流密度は 0.1 mA/cm^2 とした。その結果を表 2 に示す。

【0128】

【表 2】

	50 サイクル後の容量維持率 (%)
実施例 4	98.5
実施例 11	99.1

【0129】

表 2 より、負極活物質として黒鉛系炭素を用いた実施例 11 は、負極としてリチウム金属を用いた実施例 4 と同等以上の充放電サイクル特性を有していることが判る。このことから、上記において本発明を適用した LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いたコイン型テストセルは、負極材の種類に依らず、優れた充放電サイクル特性を有するといえる。

【0130】

次に、 LiFePO_4 炭素複合体を作製する際に、アセチレンブラックの代わりにラマンスペクトル強度面積比 $A(D/G)$ が異なる炭素質材料を添加した場合について評価した。ここで、ラマンスペクトル強度面積比 $A(D/G)$ は、下記の測定条件のラマン分光法により測定された $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する G ピークと $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する D ピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比と定義する。なお、実施例 3 において用いたアセチレンブラックのラマンスペクトル強度面積比 $A(D/G)$ は、1.65 である。

測定条件

装置：Renishaw 社 日本電子 JRS-SYS1000 (D)

光源：Ar⁺ レーザ (波長 514.5 nm)

光源出力：2.5 mW

試料上での出力：0.33 mW

レーザービーム径：21 μm

試料条件：室温、大気中

測定波長： $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$

<実施例 12>

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 1.56 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量% となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0131】

< 実施例 1 3 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 1.18 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0132】

< 実施例 1 4 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 0.94 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0133】

< 実施例 1 5 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 0.51 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0134】

< 実施例 1 6 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 0.30 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0135】

< 比較例 1 0 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 0.26 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0136】

< 比較例 1 1 >

混合試料を調製する際に、アセチレンブラックの代わりに、強度面積比 $A(D/G)$ が 0.21 である炭素質材料を焼成物全体の 7.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0137】

以上のようにして作製した実施例 3、実施例 1 2 乃至実施例 1 6、比較例 1 0 及び比較例 1 1 のコイン型テストセルに対して、上述した充放電試験を行い、初期放電容量密度を評価した。その結果を表 3 示す。なお、表 3 における電池評価は、初期放電容量密度が 100 mAh/g 以上のものに○を、100 mAh/g 未満のものに×を記した。ここで、100 mAh/g は、電池特性として好ましい初期放電容量密度である。

【0138】

【表 3】

10

20

30

	A (D/G)	初期放電容量 (mAh/g)	電池評価
実施例 3	1.65	160	○
実施例 12	1.56	160	○
実施例 13	1.18	160	○
実施例 14	0.94	158	○
実施例 15	0.51	135	○
実施例 16	0.30	106	○
比較例 10	0.26	67	×
比較例 11	0.21	21	×

10

【0139】

表3より、実施例3及び実施例12乃至実施例16は、初期放電容量密度が100以上であり、電池として好ましい特性を有することが判った。一方、比較例10及び比較例11は、初期放電容量密度が低く電池としては、実用上不適であることが判った。これらのことより、 LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の混合試料調製時に、ラマンスペクトル強度面積比A(D/G)が0.3以上である炭素質材料を添加することにより、電池特性として好ましい初期放電容量密度を備えた正極活物質及び電池を作製することができるといえる。

20

【0140】

次に、 LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を変化させた場合について電池特性を評価した。

【0141】

<比較例12>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を300としたこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

30

【0142】

<実施例17>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を400としたこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0143】

<実施例18>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を500としたこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0144】

<実施例19>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を700としたこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

40

【0145】

<実施例20>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を800としたこと以外は、実施例3と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0146】

<実施例21>

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を900としたこと以外は、実施

50

例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 4 7 】

< 比較例 1 3 >

LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を 1 0 0 0 としたこと以外は、実施例 3 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 4 8 】

以上のようにして作製した実施例 3、及び実施例 1 7 乃至実施例 2 1、比較例 1 2 及び比較例 1 3 のコイン型テストセルに対して、上述した充放電試験を行い、初期放電容量密度を評価した。その結果を表 4 示す。なお、表 4 における電池評価は、初期放電容量密度が 1 0 0 m A h / g 以上のものに○を、1 0 0 m A h / g 未満のものに×を記した。こ
こで、1 0 0 m A h / g は、電池特性として好ましい初期放電容量密度の目安である。

【 0 1 4 9 】

【表 4】

	焼成温度	初期放電容量 (mAh/g)	電池評価
実施例 3	6 0 0 °C	1 6 0	○
比較例 1 2	3 0 0 °C	9 1	×
実施例 1 7	4 0 0 °C	1 2 9	○
実施例 1 8	5 0 0 °C	1 5 5	○
実施例 1 9	7 0 0 °C	1 5 9	○
実施例 2 0	8 0 0 °C	1 5 0	○
実施例 2 1	9 0 0 °C	1 2 4	○
比較例 1 3	1 0 0 0 °C	8 8	×

【 0 1 5 0 】

表 4 より、実施例 3 及び実施例 1 7 乃至実施例 2 1 は、初期放電容量密度が 1 0 0 であり、電池として好ましい特性を有することが判った。一方、比較例 1 2 及び比較例 1 3 は、初期放電容量密度が低く電池としては、実用上不適であることが判った。これらのことより、 LiFePO_4 炭素複合体を作製する際の焼成温度を 4 0 0 ~ 9 0 0 の範囲とすることで、電池特性として好ましい初期放電容量密度を備えた正極活物質及び電池を作製することができるといえる。次に、電解質としてゲル状電解質を用いたポリマー電池を作製し、特性を評価した。

【 0 1 5 1 】

< 実施例 2 2 >

ゲル状電解質は、まず、ヘキサフルオロプロピレンが 6 . 9 質量%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、溶解させ、ゾル状の電解質溶液を調製した。ここで、非水電解液は、エチレンカーボネート (E C) と、プロピレンカーボネート (P C) とを体積比で 6 : 4 の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 0 . 8 5 m o l / k g の割合で溶解させた。さらに、ビニレンカーボネート (V C) を 0 . 5 質量%の割合で添加してゲル状電解質溶液とした。

【 0 1 5 2 】

正極は、まず、実施例 3 で作製した LiFePO_4 炭素複合体を 9 5 重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ (ビニリデンフルオライド) 5 重量部とを混合した後、N - メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを厚み 2 0 μm のアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した

後、セルの径に準じて直径 15 mm の円形に打ち抜き、正極電極とした。

【0153】

負極は、まず、黒鉛粉末にバインダーとしてフッ素樹脂粉末を 10 質量% 混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを銅箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経てセルの大きさに準じて直径 16.5 mm の円形に打ち抜き、負極電極とした。

【0154】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF₆ を 1 mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0155】

以上のようにして得られた正極を正極缶に收容し、負極を負極缶に收容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径 20 mm、厚み 1.6 mm の 2016 型のコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0156】

以上のようにして作製した実施例 22 のリチウムポリマー電池について、上記と同様にして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び放電容量維持率(%)を求めた。なお、充放電は、30 サイクル行い、30 サイクル後の放電容量維持率を求めた。その結果を表 5 に示す。

【0157】

【表 5】

	初期放電容量 (mAh/g)	30 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 22	158m	95.8

【0158】

表 5 から判るように、初期放電容量密度、30 サイクル後の容量維持率ともに良好な値を示している。このことから、本発明に係る正極活物質は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量の向上、サイクル特性の向上という効果を得られることが確認された。

【0159】

【発明の効果】

本発明に係る正極活物質は、一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が 3 質量% 以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴としてなるものである。

【0160】

したがって、以上のように構成された本発明に係る正極活物質は優れた電子導電性を有する。さらにこの正極活物質は、単位質量当たりの炭素含有量が 3 質量% 以上、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上と規定されているため、電子導電性、充填率に優れる。

【0161】

また、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備え、上記正極活物質が、一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素

粒子とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をDとし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をGとしたとき、上記Dと上記Gとの強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上であることを特徴としてなるものである。

【0162】

したがって、以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池は、 Li_xFePO_4 の粒子表面に炭素粒子が多数個付着した状態とされてなるとともに、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、且つ密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を備えるため、電池容量及びサイクル特性に優れる。

10

【0163】

また、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をDとし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をGとしたとき、上記Dと上記Gとの強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質の製造方法であって、上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加することを特徴としてなるものである。

20

【0164】

したがって、以上のような本発明に係る正極活物質の製造方法では、炭素材料を添加し、またミリングを施すため、電子導電性に優れ、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を確実に作製することができる。

【0165】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、一般式 Li_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と、該化合物の粒子表面に多数個付着する炭素粒子とからなり、単位質量当たりの炭素含有量が3質量%以上であり、上記炭素粒子が、ラマン分光法において波数 $1350 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をDとし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積をGとしたとき、上記Dと上記Gとの強度面積比 $A(D/G)$ が、 $A(D/G) \geq 0.30$ の条件を満たす炭素材料であり、密度が 2.2 g/cm^3 以上である正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、上記正極活物質を作製する際に、上記一般式 Li_xFePO_4 で表される化合物の複数の合成材料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加することを特徴としてなるものである。

30

【0166】

したがって、以上のような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を作製する際に、炭素材料を添加し、またミリングを施すため、電子導電性に優れ、充填性の良い正極活物質を作製することができるため、高電池容量かつサイクル特性に優れた非水電解質電池を作製することができる。

40

【図面の簡単な説明】

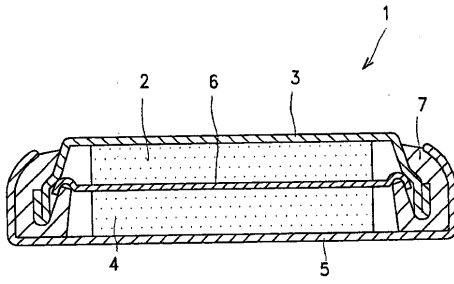
【図1】 本発明を適用した非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】 炭素材料のラマンスペクトルピークを示す特性図である。

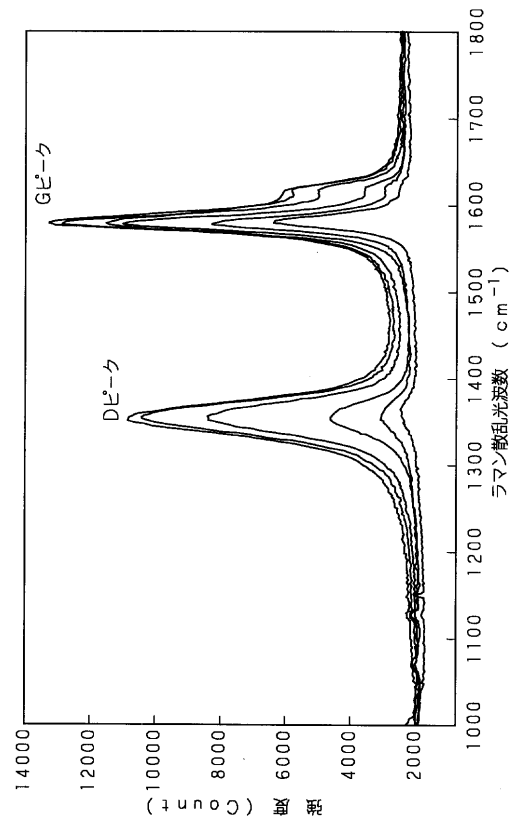
【符号の説明】

1 非水電解質電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガasket

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 Z

(72)発明者 福嶋 弦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 国際公開第00/060679(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 4/00- 4/62

H01M 10/40