(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-165018
(P2004-165018A)
(43)公開日　平成16年6月10日(2004.6.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 4/58	H01M 4/58		5H029
C01B 25/42	C01B 25/42		5H050
C01B 25/45	C01B 25/45	H	
H01M 4/02	H01M 4/02	C	
H01M 10/40	H01M 4/02	D	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-329885(P2002-329885)
(22)出願日　平成14年11月13日(2002.11.13)

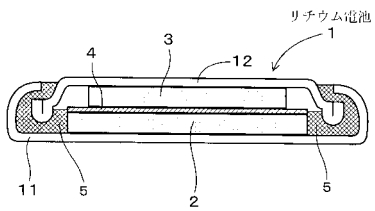
(71)出願人　000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１
(74)代理人　100079142
弁理士　高橋　祥泰
(74)代理人　100110700
弁理士　岩倉　民芳
(72)発明者　竹内　要二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１　株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者　右京　良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１　株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム電池用活物質及びその製造方法，並びにリチウム電池

(57)【要約】
【課題】電池電圧が高く，かつ安定な充放電サイクル特性を有するリチウム電池用活物質及びその製造方法，並びにリチウム電池を提供すること。
【解決手段】一般式MP_2O_7（Mは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有してなることを特徴とするリチウム電池用活物質。また，正極２と，負極３と，Ｌｉを含む電解質を含有してなるＬｉ電解質含有物とを有するリチウム電池１であって，上記正極２又は負極３の一方には，その活物質としてＬｉを吸蔵及び放出可能な一般式MP_2O_7（Mは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有し，他方には，Ｌｉを含む物質を含有していることを特徴とするリチウム電池。
【選択図】　図２

（図２）



【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有してなることを特徴とするリチウム電池用活物質。
【請求項２】
Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる一種以上の金属原子Ｍを含有してなる酸化物と，リン酸とを混合し，焼成することにより，一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を作製することを特徴とするリチウム電池用活物質の製造方法。
【請求項３】
請求項２において，上記酸化物と上記リン酸とは，上記酸化物中の上記金属原子Ｍの合計と上記リン酸中のリン原子Ｐとのモル比Ｍ／Ｐが，１／２となるように混合することを特徴とするリチウム電池用活物質の製造方法
【請求項４】
正極と，負極と，Ｌｉを含む電解質を含有してなるＬｉ電解質含有物とを有するリチウム電池であって，
上記正極又は負極の一方には，その活物質としてＬｉを吸蔵及び放出可能な一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有し，
他方には，Ｌｉを含む物質を含有していることを特徴とするリチウム電池。
【請求項５】
請求項４において，上記正極に正極活物質として上記一般式MP_2O_7で表される化合物を含有し，かつ上記負極には，上記Ｌｉを含む物質としてＬｉ金属を用いることを特徴とするリチウム電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【技術分野】
本発明は，リチウム原子又はリチウムイオンの吸蔵・放出を利用したリチウム電池に用いるリチウム電池用活物質及びその製造方法，並びに上記リチウム電池用活物質を含有するリチウム電池に関する。
【０００２】
【従来技術】
リチウムイオンの吸蔵・放出を利用したリチウム二次電池は，高電圧でエネルギー密度が高いことから，パソコン，携帯電話等の携帯情報端末等を中心に情報機器，通信機器の分野で実用化が進み，広く一般に普及するに至っている。
また他の分野では，環境問題，資源問題から電気自動車の開発が急がれる中，リチウム二次電池を電気自動車用電源として用いることが検討されている。
【０００３】
このようなＬｉ二次電池において，現在市販され広く利用されているものとしては，正極に$LiCoO_2$を用い，負極に黒鉛を用いたＬｉイオン二次電池がある。
ところが，上記のような構成のＬｉイオン二次電池においては，正極活物質である$LiCoO_2$からＬｉが供給される。そのため，電池の充電反応時に利用できるＬｉ量が制限されてしまうという問題があった。そして，このＬｉ量の制限は，二次電池の容量に影響するため，特に高容量電池の設計に対して大きな障壁となってしまう。
【０００４】
このような問題を解決するために，負極に金属Ｌｉを用いて該負極からＬｉを取り出し，正極にはＬｉを取り込むことが可能な正極活物質を用いて構成されるリチウム電池が開発されている。
このようなリチウム電池としては，例えば正極活物質にMnO_2を用いたリチウム電池（特許文献１参照）や，正極活物質に$Li_4Ti_5O_{12}$を用いたリチウム電池等がある（

特許文献２参照）。
【０００５】
【特許文献１】
特開平０６－１６３０３５号公報
【特許文献２】
特開平１１－３２９４９６号公報
【０００６】
【解決しようとする課題】
しかしながら，正極活物質にMnO_2を用いた上記従来のリチウム電池においては，正極活物質であるMnO_2がＬｉを吸蔵及び放出する際の可逆性が悪いという問題があった。そのため，充放電を繰り返し行うときの容量劣化が著しく大きいという問題があった。それ故，特に二次電池としては，ほとんど利用することができない。
【０００７】
さらに，正極活物質に$Li_4Ti_5O_{12}$を用いた上記従来のリチウム電池においては，電解液として有機電解液を用いている割には，１．５Ｖという比較的小さい電池電圧しか得ることができない。そのため，このようなリチウム電池は，有機電解液を用いたリチウム電池としてはそのメリットが低く，有機電解液を用いない安全なリチウム電池に代用できるものである。
【０００８】
本発明は，かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので，電池電圧が高く，かつ安定な充放電サイクル特性を有するリチウム電池用活物質及びその製造方法，並びにリチウム電池を提供しようとするものである。
【０００９】
【課題の解決手段】
第１の発明は，一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有してなることを特徴とするリチウム電池用活物質にある（請求項１）。
【００１０】
次に，本発明の作用効果につき説明する。
本発明のリチウム電池用活物質は，一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有している。
そのため，上記リチウム電池用活物質は，電池の充放電時に，上記一般式で表される化合物が有する金属原子Ｍの原子価を，４価から３価又は３価から４価に変化させることにより，Ｌｉを吸蔵及び放出することができる。
【００１１】
即ち，上記リチウム電池用活物質にＬｉ原子又は／及びＬｉイオンを吸蔵するときには，上記金属原子Ｍは，その原子価を４価から３価に変化させる。このとき，Ｌｉ原子又はＬｉイオンを吸蔵したMP_2O_7は，$LiMP_2O_7$となる。
一方，Ｌｉ原子又は／及びＬｉイオンを放出するときには，上記金属原子Ｍは，その原子価を３価から４価に変化させると共に，$LiMP_2O_7$は，再びMP_2O_7となる。
このようにして，上記リチウム電池用活物質は，Ｌｉ原子又は／及びＬｉイオンを吸蔵及び放出することができる。そのため，リチウム電池用の活物質として用いることができる。
【００１２】
また，本発明のリチウム電池用活物質は，例えば該リチウム電池用活物質を正極に，Ｌｉ金属を負極に用いて電池を構成したとき，平均電池電圧が約２．５Ｖという高い電池電圧を示すことができる。このように，本発明のリチウム電池用活物質を用いることにより，高い電池電圧のリチウム電池を作製することができる。
【００１３】
さらに，上記リチウム電池用活物質は，Ｌｉ原子又はリチウムイオンの吸蔵及び放出をス

ムーズに行うことができる。そのため，上記リチウム電池用活物質をリチウム二次電池用の活物質として用いたときには，充放電を繰り返し行ったときの容量劣化が小さく，安定性に優れたものとなる。

【００１４】

また，本発明のリチウム電池用活物質は，リチウム電池の正極又は負極のどちらの活物質としても利用することができる。このとき他方の電極には，リチウムを含有する活物質を用いる。

【００１５】

以上のように，本発明によれば，電池電圧が高く，かつ安定な充放電サイクル特性を有するリチウム電池用活物質を提供することができる。

【００１６】

第２の発明は，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる一種以上の金属原子Ｍを含有してなる酸化物と，リン酸とを混合し，焼成することにより，一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を作製することを特徴とするリチウム電池用活物質の製造方法にある（請求項２）。

【００１７】

本発明のリチウム電池用活物質の製造方法においては，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる一種以上の金属原子Ｍを含有してなる酸化物と，リン酸とを混合し，焼成する。この焼成時に，上記の酸化物とリン酸とが反応し，MP_2O_7で表される化合物を生成する。

したがって，本発明の製造方法によれば，上記第一の発明（請求項１）のリチウム電池用活物質を容易に製造することができる。

【００１８】

第３の発明は，正極と，負極と，Ｌｉを含む電解質を含有してなるＬｉ電解質含有物とを有するリチウム電池であって，

上記正極又は負極の一方には，その活物質としてＬｉを吸蔵及び放出可能な一般式MP_2O_7（Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上の金属原子）で表される化合物を含有し，

他方には，Ｌｉを含む物質を含有していることを特徴とするリチウム電池にある（請求項４）。

【００１９】

本発明のリチウム電池においては，上記正極又は負極の一方に，その活物質として上記一般式で表される化合物を含有している。即ち，上記リチウム電池は，上記第１（請求項１）の発明のリチウム電池用活物質を正極又は負極に含有するものである。

そのため，本発明のリチウム電池においては，上記一般式で表される化合物を活物質として含有する正極又は負極と，Ｌｉを含む物質を含有してなるもう一方の電極や上記Ｌｉ電解質含有物との間で，Ｌｉ原子又は／及びＬｉイオンの受け渡しを行うことができる。

【００２０】

上記一般式で表される化合物が，Ｌｉ原子又は／及びＬｉイオンを受け取るときには，上記一般式MP_2O_7で表される化合物は，その金属原子Ｍの原子価を３価から４価に変化させると共に，$LiMP_2O_7$に変化する。

また，この$LiMP_2O_7$で表される化合物は，その金属原子Ｍの原子価を３価から４価に変化させることにより，Ｌｉ電解質含有物又は／及びもう一方の電極にＬｉ原子又は／及びＬｉイオンを渡すと共に，再びMP_2O_7となる。

このようなＬｉ原子又は／及びＬｉイオンの受け渡しを繰り返すことにより，本発明のリチウム電池は，充放電を繰り返し行うことができる。

【００２１】

また，上記MP_2O_7で表される化合物は，上述のようにその金属原子の原子価を変化させることにより，Ｌｉ原子又は／及びＬｉイオンの吸蔵及び放出をスムーズに行うことができる。そのため，本発明のリチウム電池は，充放電を繰り返し行っても容量劣化が起こり難く，充放電サイクルの安定性に優れている。

【００２２】
また，本発明のリチウム電池においては，正極又は負極の一方に上記一般式で表される化合物よりなる活物質を含有し，他方の電極にＬｉを含む物質を含有している。そのため，上記リチウム電池は，高い電池電圧を示すことができる。
【００２３】
【発明の実施の形態】
上記第１の発明（請求項１），第２の発明（請求項２），及び第３の発明（請求項４）において，上記一般式で表される化合物中の金属原子Ｍは，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる１種以上である。
ここで，上記一般式から明らかなように，上記金属原子Ｍとリン原子Ｐとは，上記化合物中にモル比が１：２で含まれている。
したがって，金属原子Ｍが例えば一種類の金属原子Ｔｉからなるとき，上記一般式は，TiP_2O_7で表される。
【００２４】
一方，金属原子Ｍが，例えばＴｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる２種類以上の金属原子からなるときは，これら複数の金属原子の合計とリン原子とのモル比が１：２で含まれる。具体的には，例えば金属原子Ｍとして，ＴｉとＺｒとを９：１で含有するとき，上記一般式は，$Ti_{0.9}Zr_{0.1}P_2O_7$で表される。
【００２５】
次に，上記第１の発明（請求項１）において，上記リチウム電池用活物質は，リチウム電池の正極又は負極のいずれか一方に用いることができる。
上記リチウム電池用活物質は，これをリチウム電池の正極又は負極のいずれか一方に用いて，もう一方の電極にリチウムを含有してなる活物質を用い，さらにリチウムを含む電解質を含有する電解液等のＬｉ電解質含有物を用いることにより，リチウム電池として機能させることができる。
なお，本明細書中において，リチウム電池は，リチウム一次電池及びリチウム二次電池を含む概念である。
【００２６】
また，上記一般式MP_2O_7は，上述したように，組成の異なる複数の化合物を表すものである。上記リチウム電池用活物質は，上記一般式MP_2O_7で表される化合物のうち１種類を含有してなるものでもよく，また２種以上を含有してなるものでもよい。
【００２７】
次に，上記第２の発明において，Ｔｉ，Ｚｒ，及びＨｆから選ばれる一種以上の金属原子Ｍを含有してなる酸化物としては，例えばTiO_2，ZrO_2，HfO_2等がある。
【００２８】
また，上記酸化物と上記リン酸とは，上記酸化物中の上記金属原子Ｍの合計と上記リン酸中のリン原子Ｐとのモル比Ｍ／Ｐが，１／２となるように混合することが好ましい（請求項２）。
この場合には，一般式MP_2O_7で表される化合物を簡単に製造することができる。
【００２９】
また，上記酸化物と上記リン酸との混合物を焼成するときの焼成温度は，６００℃～９００℃にて行うことができる。
焼成温度が６００℃未満の場合には，目的物質である上記一般式で表される化合物が生成しないおそれがある。
一方，９００℃を超える場合には，目的物質である上記一般式で表される化合物が分解するおそれがある。
【００３０】
次に，上記第３の発明（請求項４）において，上記リチウム電池は，上記第１の発明のリチウム電池用活物質を正極又は負極の活物質に用いたものである。上記第１の発明のリチウム電池用活物質は，上述したように，上記一般式で表される一種又は２種以上の化合物

を含有してなるものがある。上記第３の発明のリチウム電池においては，その活物質として，上記リチウム電池用活物質のうち，１種類又は２種以上を混合して用いるものであってもよい。

【００３１】

また，上記のＬｉを含む物質としては，例えばリチウム金属，リチウム合金，$Li_4Ti_5O_{12}$等から選ばれる１種以上を含有してなる活物質がある。

【００３２】

また，上記正極に正極活物質として上記一般式MP_2O_7で表される化合物を含有し，かつ上記負極には，上記Ｌｉを含む物質としてＬｉ金属を用いることが好ましい（請求項５）。

この場合には，上記正極と負極との間に大きな起電力が発生し，上記リチウム電池を更に電池電圧の高いものとすることができる。

【００３３】

また，上記Ｌｉ電解質含有物としては，後述するごとく，Ｌｉを含む電解質を含有する電解液，高分子固体電解質，又はゲル電解質等がある。

【００３４】

次に，上記リチウム電池は，例えばＬｉイオン又は／及びＬｉ原子を吸蔵・放出する正極及び負極と，この正極と負極との間に狭装されるセパレータと，正極と負極との間でリチウムイオンを移動させる非水電解液等を主要構成要素として構成することができる。

【００３５】

正極又は負極のいずれか一方は，例えば上記第一の発明のリチウム電池用活物質に導電材及び結着剤を混合し，適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材又は負極合材としたものを，アルミニウム等の金属箔製の集電体の表面に塗布して乾燥し，必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【００３６】

導電材は，正極又は負極の電気伝導性を確保するためのものであり，例えばカーボンブラック，アセチレンブラック，黒鉛等の炭素物質粉状体の１種又は２種以上を混合したものを用いることができる。

【００３７】

結着剤は，活物質粒子及び導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり，例えばポリテトラフルオロエチレン，ポリフッ化ビニリデン，フッ素ゴム等の含フッ素樹脂，或いはポリプロピレン，ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等を用いることができる。

これらの活物質，導電材，結着剤を分散させる溶剤としては，例えばＮ－メチル－２－ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【００３８】

また，もう一方の電極は，例えば金属リチウム等のＬｉを含む物質をシート状にして形成するか，あるいはシート状にしたものをニッケル，ステンレス等の集電体網に圧着して形成することができる。

【００３９】

正極及び負極に狭装させるセパレータは，正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり，例えばポリエチレン，ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【００４０】

非水電解液としては，例えば電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものを用いることができる。この場合，リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し，リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては，例えば$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiClO_4$，$LiCF_3SO_3$，$LiAsF_6$，$LiN(CF_3SO_2)_2$，$LiN(C_2F_5SO_2)$等が挙げられる。これらのリチウム塩は，それぞれ単独でもよく，又はこれらのうちから２種以上を併用することもできる。

【００４１】

リチウム塩を溶解させる有機溶媒としては，非プロトン性の有機溶媒を用いることができ

る。このような有機溶媒としては，例えば環状カーボネート，鎖状カーボネート，環状エステル，環状エーテル，鎖状エーテル等から選ばれる１種又は２種以上からなる混合溶媒を用いることができる。

【００４２】

上記環状カーボネートとしては，例えばエチレンカーボネート，プロピレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニルカーボネート等がある。上記鎖状カーボネートとしては，例えばジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート等がある。上記環状エステルカーボネートとしては，例えばガンマブチロラクトン，ガンマバレロラクトン等がある。上記環状エーテルとしては，例えばテトラヒドロフラン，２－メチルテトラヒドロフラン等がある。上記鎖状エーテルとしては，例えばジメトキシエタン，エチレングリコールジメチルエーテル等がある。上記有機溶媒としては，これらのもののうちいずれか一種を単独で用いることもできるし，２種以上を混合させて用いることもできる。

【００４３】

また，上記セパレータ及び非水電解液という構成の代わりに，ポリエチレンオキシドなどの高分子ポリマーと$LiClO_4$や$LiN(CF_3SO_2)$等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもできる。また，上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリックスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【００４４】

【実施例】

（実施例１）

次に，本発明の実施例につき図１及び図２を用いて説明する。

本例では，本発明の実施例としての２種類のリチウム電池用活物質（試料Ｅ１及び試料Ｅ２）と，比較用の活物質（試料Ｃ１）とを作製し，さらにこれらの活物質を用いたリチウム電池を作製する。

上記２種類のリチウム電池用活物質のうち，試料Ｅ１はTiP_2O_7を含有してなる活物質であり，試料Ｅ２は$Ti_{0.9}Zr_{0.1}P_2O_7$を含有してなる活物質である。また，比較用の上記試料Ｃ１は$Li_4Ti_5O_{12}$を含有してなる活物質である。

【００４５】

以下，まず上記試料Ｅ１の製造方法につき説明する。

試料Ｅ１の製造方法においては，Ｔｉを含有してなる酸化物と，リン酸とを混合し，焼成することにより，TiP_2O_7で表される化合物を作製する。

【００４６】

具体的には，まずＴｉを含有してなる酸化物としてアナターゼ型TiO_2の粉末と，リン酸の粉末とを準備し，これらをTiO_2中のＴｉとリン酸中のＰとのモル比Ｔｉ／Ｐが１／２となるように混合して，原料粉末の混合物を得た。

この混合物をアルミナ坩堝中で，大気雰囲気，温度７００℃にて１２時間焼成し，焼成後の混合物を解砕してTiP_2O_7よりなるリチウム電池用活物質（試料Ｅ１）を得た。

【００４７】

次に，上記試料Ｅ１について，Ｘ線回折装置を用いて，そのＸ線回折パターンを解析した。その結果を図１に示す。

図１より知られるごとく，試料Ｅ１のＸ線回折パターンには，TiP_2O_7に特有のピークが観察されており，TiP_2O_7が生成していることが確認される。

【００４８】

次に，試料Ｅ２の製造方法につき説明する。

まず，Ｔｉを含有してなる酸化物としてのアナターゼ型TiO_2の粉末と，Ｚｒを含有してなる酸化物としてのZrO_2の粉末と，リン酸の粉末とを準備した。続いて，これら３種類の粉末をTiO_2中のＴｉ原子と，ZrO_2中のＺｒ原子と，リン酸中のＰとのモル比が，それぞれ０．９：０．１：２となるように混合して，原料粉末の混合物を得た。

この混合物をアルミナ坩堝中で，大気雰囲気，温度７００℃にて１２時間焼成し，焼成後

の混合物を解砕して$Ti_{0.9}Zr_{0.1}P_2O_7$よりなるリチウム電池用活物質（試料Ｅ２）を得た。
なお，図示していないが，試料Ｅ２についても，上記試料Ｅ１と同様にＸ線回折装置により，$Ti_{0.9}Zr_{0.1}P_2O_7$が生成していることを確認した。
【００４９】
次に，比較用の試料Ｃ１として，$Li_4Ti_5O_{12}$を含有してなる活物質を以下のようにして準備する。
まず，水酸化リチウム一水和物と，アナターゼ型のTiO_2とを準備し，これらを水酸化リチウム一水和物中のＬｉとTiO_2中のＴｉとのモル比Ｌｉ／Ｔｉが４／５となるように混合して，原料粉末の混合物を得た。
この混合物をアルミナ坩堝中で，大気雰囲気，温度９００℃にて１２時間焼成し，焼成後の混合物を解砕して$Li_4Ti_5O_{12}$よりなるリチウム電池用活物質（試料Ｃ１）を得た。
なお，図示していないが，試料Ｃ１についても，上記試料Ｅ１と同様にＸ線回折装置により，$Li_4Ti_5O_{12}$が生成していることを確認した。
【００５０】
次に，上記試料Ｅ１，試料Ｅ２又は試料Ｃ１を，それぞれ正極活物質として用いた３種類のコイン型のリチウム電池を作製する。
本例で作製するリチウム電池１は，図２に示すごとく，正極２と，負極３と，Ｌｉを含む電解質を含有してなるＬｉ電解質含有物とを有するリチウム二次電池である。
【００５１】
このリチウム電池１は，２０１６型コインセルの電池ケース１１内に，正極２と負極３と，これら正極２と負極３との間に狭装されたセパレータ４を有している。さらに，電池ケース１１の端部にはガスケット５を有しており，封口板１２により密封されている。
また，正極２は，上記の試料Ｅ１，Ｅ２又はＣ１を正極活物質として含有してなり，また，負極３にはＬｉ金属を用いている。
【００５２】
次に，リチウム電池１の製造方法につき，図２を用いて説明する。
まず，上記正極活物質（試料Ｅ１，Ｅ２又はＣ１）７５重量部に，導電剤としてのケッチェンブラック（登録商標）２５重量部と，結着剤としてのテフロン（登録商標）５重量部と，溶剤としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えてペースト状の正極合材を得た。続いて，この正極合材を厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体の両面に，塗工して加圧し，正極合材の厚さを９５μｍとして正極１を作製した。
また，負極２としては，Ｌｉ金属を準備した。
【００５３】
セパレータ４には２５μｍ厚の多孔性ポリエチレンシートを用い，セパレータに含浸させる，上記電解質含有媒体としての非水電解液としては，エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比３：７に混合した溶媒に電解質として$LiPF_6$を１Ｍの濃度となるように溶解させたものを用いた。
【００５４】
次に，図２に示すごとく，上記のようにして作製した正極２と負極３とを，セパレータ４により隔てる形で電池ケース１１内に配置した。
そして，上記電池ケース１１内の端部にガスケット５を配置し，さらに上記電池ケース１１内に上記非水電解液を適量注入して含浸させた。
続いて，電池ケース１１の上部に封口板１２を配置し，電池ケース１１の端部をかしめ加工することにより，電池ケース１１を密封して，３種類のリチウム電池１（電池Ｅ１，Ｅ２，及び電池Ｃ１）を作製した。ここで，電池Ｅ１，Ｅ２，及び電池Ｃ１は，正極を構成する正極活物質として，それぞれ上記試料Ｅ１，Ｅ２，及び試料Ｃ１を含有するものである。
【００５５】

（実験例１）
本例では，実施例１にて作製した電池Ｅ１及び電池Ｃ１の平均電圧及び放電容量を測定し，その結果を比較する。
まず，電池Ｅ１及び電池Ｃ１を充電電流密度０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で充電上限電圧３Ｖまで充電を行い，次いで，放電電流密度０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で放電下限電圧１．５Ｖまで放電を行う充放電を行った。そして，この時の電池Ｅ１及び電池Ｃ１の電圧及び放電容量をそれぞれ測定した。
放電容量は，放電電流値（ｍＡ）を測定し，この放電電流値に放電に要した時間（ｈｒ）を乗じて得られた値を，電池内の正極活物質の重量（ｇ）で除することにより算出した。その結果を図３に示す。

【００５６】
図３は，横軸に放電容量（ｍＡｈ／ｇ），縦軸に電圧（Ｖ）をとったものである。そして，同図には電池Ｅ１の結果をＥ１，電池Ｃ１の結果をＣ１として示してある。

【００５７】
図３より知られるごとく，電池Ｅ１は，電池Ｃ１に比べて，平均的に高い電池電圧を有していた。このとき，電池Ｅ１の電池電圧は，電池Ｃ１の電池電圧の約１．６倍であった。このように，電池Ｅ１は，電池Ｃ１よりも高いエネルギー密度を有するものであった。

【００５８】
（実験例２）
本例では，上記実施例１にて得られた３種類の電池Ｅ１，Ｅ２，及びＣ１について，温度６０℃における充放電サイクル試験を行った。
上記充放電サイクル試験は，電池の実使用温度範囲の上限と目される６０℃の温度条件下にて，充放電電流密度０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で充電上限電圧３．５Ｖまで充電を行い，次いで，充放電電流密度０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で放電下限電圧１．０Ｖまで放電を行う充放電を１サイクルとし，このサイクルを合計５０サイクル行うものとした。そして，各サイクル毎に，それぞれのリチウムイオン二次電池（Ｅ１，Ｅ２，及びＣ１）の放電容量を測定した。

【００５９】
上記放電容量は，各サイクル毎の放電電流値（ｍＡ）を測定し，この放電電流値に放電に要した時間（ｈｒ）を乗じて得られた値を，電池内の正極活物質の重量（ｇ）で除することにより算出した。
そして，初期放電容量に対する各サイクル毎の容量維持率（％）を，下記の式により算出し，その結果を図４に示す。
容量維持率（％）＝｛（各サイクル毎の放電容量）／（初期放電容量）｝×１００

【００６０】
図４は，横軸にサイクル数（回），縦軸に容量維持率（％）をとったものである。そして，同図には，上記正極活物質として試料Ｅ１を用いて構成したリチウム電池（電池Ｅ１）をＥ１，試料Ｅ２を用いて構成したリチウム電池（電池Ｅ２）をＥ２，試料Ｃ１を用いて構成したリチウム電池（電池Ｃ１）をＣ１として示してある。
また，上記電池Ｅ１，Ｅ２及びＣ１について，平均電池電圧，初回放電容量，５０サイクル後の容量維持率を表１に示す。

【００６１】
【表１】

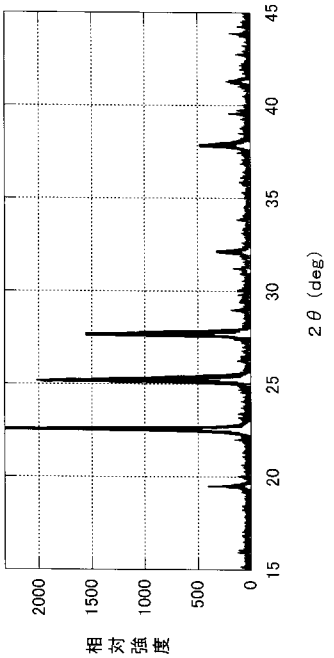
（表１）

電池Ｎｏ．	電池電圧	初期放電容量	５０サイクル後の容量維持率
	（Ｖ）	（ｍＡｈ／ｇ）	（％）
電池Ｅ１	２．５	１００	９４
電池Ｅ２	２．５	９０	９９
電池Ｃ１	１．５	９５	８０

【００６２】
表１及び図４より知られるごとく，上記試料Ｅ１及び試料Ｅ２を正極活物質として用いたリチウム電池（電池Ｅ１及び電池Ｅ２）は，５０回のサイクルを繰り返した後も９４％以上という高い容量維持率を示しており，充放電サイクル特性に優れていた。
一方，試料Ｃ１を正極活物質として用いたリチウム電池（電池Ｃ１）は，１０回のサイクルを繰り返した時点で，すでに容量維持率が８５％を下回り，５０回のサイクルを繰り返した後には容量維持率は８０％にまで低下していた。
【００６３】
また，電池Ｅ１及び電池Ｅ２は，平均電池電圧が２．５Ｖという高い値を示し，電池Ｃ１の電池電圧１．５Ｖよりも１。０Ｖも上回っていた。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例１にかかる，リチウム電池用活物質（試料Ｅ１）のＸ線回折パターンを示す説明図。
【図２】実施例１にかかる，リチウム電池の構成を示す説明図。
【図３】実験例１にかかる，電池Ｅ１及び電池Ｃ１の電池電圧と放電容量とを示す説明図。
【図４】実験例２にかかる，電池Ｅ１，電池Ｅ２及び電池Ｃ１の充放電サイクル試験における容量維持率の変化を示す説明図。
【符号の説明】
１．．．リチウム電池，
２．．．正極，
３．．．負極，
４．．．セパレータ，
５．．．ガスケット，

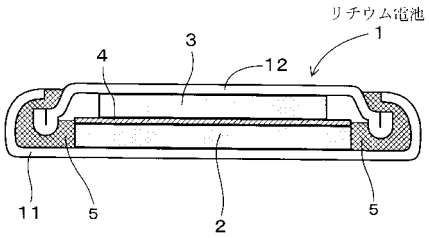
【図１】

(図１)



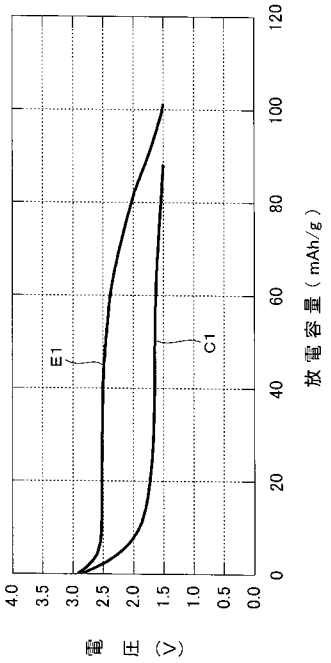
【図２】

(図２)



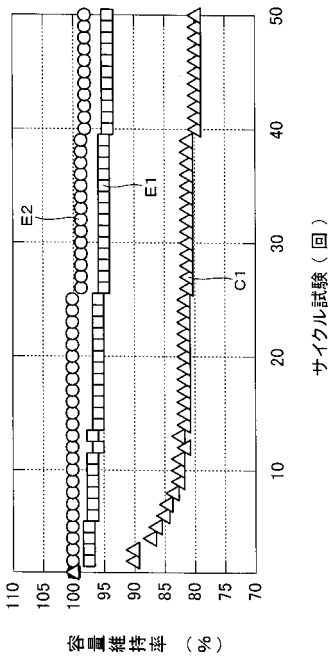
【図３】

(図３)



【図４】

(図４)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
	Ｈ０１Ｍ 10/40 Ｚ	

Ｆターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AK18 AL01 AL12 AL18 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ03 CJ02 CJ08 HJ01 HJ02
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 CA01 CA29 CB01 CB12 CB29 GA02
GA10 HA01 HA02