

(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  
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/133566 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
C01B 25/45 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058203
- (22) 国際出願日: 2012年3月28日(28.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-071143 2011年3月28日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 兵庫県(HYOGO PREFECTURE) [JP/JP]; 〒6508567 兵庫県神戸市中央区下山手通り五丁目10番1号 Hyogo (JP). 三井造船株式会社(MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048439 東京都中央区築地5丁目6番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村 龍哉(NAKAMURA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒6712201 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学姫路書写キャンパス内 Hyogo (JP). 八田 直樹(HATTA, Naoki) [JP/JP]; 〒2908531 千葉県市原市八幡海岸通1番

地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 下村 則之(SHIMOMURA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒2908531 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 吉田 悠佑(YOSHIDA, Yusuke) [JP/JP]; 〒2908531 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 宮内 啓成(MIYAUCHI, Hironari) [JP/JP]; 〒2908531 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石井 博樹(ISHII, Hiroki); 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5番地22号 キムラヤビル6階 Tokyo (JP).

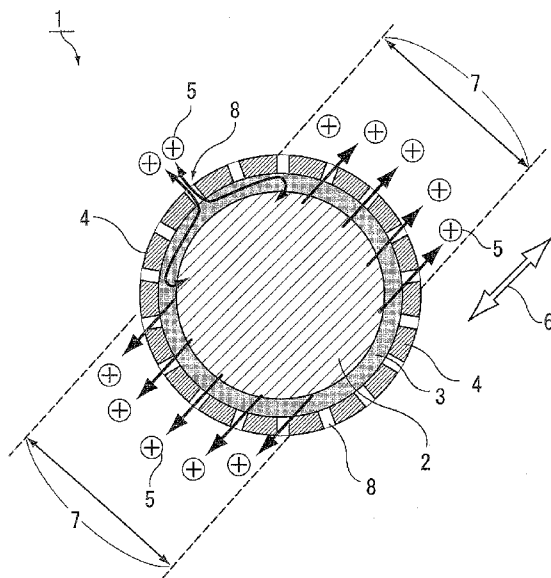
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電極材料、二次電池用電極材料の製造方法および二次電池

[図1]



(57) Abstract: In order to resolve the problem of low diffusivity of lithium ions and low conductivity derived from the one-dimensional ion diffusion crystal structure of an electrode active material, this electrode material for a secondary battery releases or absorbs the cation of a univalent or bivalent metal during electrochemical oxidation or reduction and is provided with the primary crystal grains of an electrode active material in which the aforementioned cation is capable of moving within the crystal lattice in only the one-dimensional allowable movement direction during the aforementioned oxidation or reduction process and with an ion-conductive material and conductive carbon which coexist on the surface of the aforementioned primary grains, wherein the ion-conductive material exerts the property of allowing the aforementioned cation to move in two- or three-dimensions, and the aforementioned cation is capable of moving via the coexisting layer in which the ion-conductive material and the conductive carbon coexist.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/133566 A1



(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, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

電極活物質の一次元イオン拡散性の結晶構造に由来する低導電性およびリチウムイオンの低拡散性の問題を改善するため、当該二次電池用電極材料は、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、前記一次粒子の表面に共存するイオン伝導性物質と導電性炭素とを備え、前記イオン伝導性物質は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有するものであり、前記カチオンは、前記共存するイオン伝導性物質と導電性炭素の共存層を介して移動可能である。

## 明 細 書

発明の名称：

### 二次電池用電極材料、二次電池用電極材料の製造方法および二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に用いる二次電池用電極材料、その製造方法および前記二次電池用電極材料を用いた二次電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] 金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等に代表される二次電池の正極材料としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) 等のリチウム遷移金属化合物が挙げられる。

[0003] ここで、前記リン酸鉄リチウムはオリビン型結晶構造を持つ正極材料である。オリビン型結晶構造を持つ正極材料は、その化学式が  $\text{LiMPO}_4$  で表され、Mは前記鉄 (Fe) の他、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 等の遷移金属である。

[0004] 前記  $\text{LiMPO}_4$  は正極材料として用いた場合の理論容量が大きく (例えばリン酸鉄リチウムの場合、 $170\text{mAh/g}$ )、比較的高い起電力 [リン酸鉄リチウムの場合、対  $\text{Li} / \text{Li}^+$  負極にて約  $3.4 \sim 3.5\text{V}$ 、リン酸マンガンリチウム ( $\text{LiMnPO}_4$ ) では約  $4.1\text{V}$ ] を有する。更に熱力学的に安定であり (リン酸鉄リチウムの場合、 $400^\circ\text{C}$  程度まで酸素放出や発熱がほとんどない)、安全性の観点からも好ましい正極材料であると言える。

[0005] また、リン酸鉄リチウムやリン酸マンガンリチウムは、資源的に豊富な鉄、マンガン、リン等から安価に製造できるため、有力な正極材料として期待されている。

[0006] 一方で、例えば前記リン酸鉄リチウムは、導電性が低く ( $25^\circ\text{C}$  において

導電率  $\sigma \leq 10^{-8} \text{ S/cm}$  程度)、リチウムイオンの拡散性が低い (25°Cにおいて拡散係数  $D \leq 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  程度) ため、このままでは良好な出力特性が得られない。また、リン酸マンガンリチウムでは、導電率、自己拡散係数ともリン酸鉄リチウムより更に数桁低いと見積もられている。

尚、前記リチウムイオンの拡散性の低さは、オリビン型結晶構造 (斜方晶系、空間群  $Pnma$ ) の電極活物質の結晶構造にも由来する。オリビン型電極活物質は、図3に示すような空間群  $Pnma$  型の結晶格子構造をとり、その結晶格子内部において  $Li$ 、 $Na$ 、及び  $Mg$  等のカチオンが結晶  $b$  軸方向のリチウムイオンサイトをつなぐ一次元トンネル内の許容移動方向のみを移動し得る構造となっている。そのため、前記カチオンの移動方向が一方向のみに限られるため、イオン拡散の自由度が低いことが知られている。

[0007] また、コバルト酸リチウム等の酸化物系活物質に比べて密度が低い (3400~3800  $\text{kg}/\text{m}^3$  程度) ため、体積エネルギー密度が低くなる。そのため、前記の低い導電性および低いリチウムイオンの拡散性を改善するための技術が提案されている。

[0008] 特許文献1では、熱分解により導電性炭素を生成する炭素前駆体を用い、加熱分解により導電性炭素をリン酸鉄リチウム等の電極材料の粒子表面に被覆する、という技術が提案されている。特許文献1では、前記導電性炭素被覆によって電極材料として十分な電子伝導性を付与することは記載されているが、前述した低いリチウムイオンの拡散の自由度を改善することについての対策については記載されていない。

[0009] 特許文献2には、前記一次元イオン拡散性を有するオリビン系電極活物質粒子の表面に、リチウムイオン伝導性物質層をコートした電極材料が開示されている。

特許文献2では、前記リチウムイオン伝導性物質層によりリチウムイオンの拡散の自由度が向上し、出力特性が改善されることが記載されているが、活物質粒子の導電性炭素被覆については言及されていない。

[0010] 特許文献2中の段落 [0011] および [0012] には、リチウム源及

びリン酸源が過剰な非化学量論組成 ( $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 0.9 : 0.95$ ) の混合原料から  $700^\circ\text{C}$  での固相焼成により得た、およそ  $50\text{ nm}$  径のリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) の活物質の上に、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  から  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の範囲の組成を持つ、不定形もしくは結晶性物質 (= リチウムイオン伝導層) をコーティングした正極材料と、その  $60^\circ\text{C}$  (注: 「NC」は  $1/N$  時間で全容量を定電流充/放電する電流条件) までの放電特性 (図 12C ~ 12E) が開示されている。そこでは、 $44^\circ\text{C}$  および  $60^\circ\text{C}$  における初期放電容量として、それぞれおよそ  $135\text{ mAh/g}$  および  $100\text{ mAh/g}$  超の値が示されている。

[0011] これに対し、特許文献 2 中の段落 [0014] および [0015] に、比較例として、化学量論組成 ( $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 1 : 1$ ) の原料化合物から、上記と同条件での固相焼成により得た、およそ  $150\text{ nm}$  径のリン酸鉄リチウムの正極材料とその放電レート特性が記載されている。この比較例では  $20^\circ\text{C}$  での放電が行えず、上記のリチウムイオン伝導層コーティング正極材料に比べ放電レート特性が劣っていた。しかし、特許文献 2 において、上記のリチウムイオン伝導層コーティング正極材料のレート特性は、一見、非常に高いと見なされるものであるが、充放電試験に通例用いられる正極合剤中の導電性助剤の添加割合など、重要な測定条件が同文献中にはほとんど記載されておらず、正確な評価ができない。

[0012] これに対し、特許文献 2 の発明者と同一の著者による非特許文献 1 には、焼成温度を  $600^\circ\text{C}$  とした以外はほとんど同一条件での固相焼成により得られた、不定形のリチウムイオン伝導層をコーティングしたリン酸鉄リチウム正極材料が開示され、その  $50^\circ\text{C}$  まで、および約  $200^\circ\text{C}$  までの放電レート特性が示されている。上記の特許文献 2 での  $60^\circ\text{C}$  までの放電レート特性は、非特許文献 1 の  $50^\circ\text{C}$  までのそれに近く、両者の測定条件は同様であったと推察される。同非特許文献では、 $50^\circ\text{C}$  までの特性評価では  $15\text{ 質量}\%$ 、また約  $200^\circ\text{C}$  までの特性評価では  $65\text{ 質量}\%$  もの導電性助剤のカーボンブラックを添加した正極合剤が用いられた。これらのカーボンブラックの添加

量は、一般の実用電池に用いられる量（3～10質量%程度）に比べると著しく多い。このことから、特許文献2および非特許文献1に開示された、導電性炭素による被覆を行わずにリチウムイオン伝導層のみをコーティングしたリン酸鉄リチウム正極材料では、高レートでの充放電追随性を求めるには導電性が不足しているという実情が、強く示唆される。

[0013] 一方、特許文献3には、その表面にリチウムイオン導電性ポリマーを被覆した活物質と、電子電導剤を混合して作製された電極材料が開示されている。

特許文献4には、活物質の表面に部分的にリチウムイオン伝導性ポリマーが被覆され、前記リチウムイオン伝導性ポリマーが被覆されていない部分には、導電剤あるいは導電剤とリチウムイオン伝導性無機固体電解質により部分的あるいは全面的に被覆されている電極材料が開示されている。

また、特許文献5には、活物質の表面に、導電剤とリチウムイオン伝導性無機固体電解質を含む被覆層を備えた電極材料が開示されている。

[0014] これらの特許文献3～5に記載の発明は、いずれもリチウム二次電池の充放電に伴う活物質の膨張及び収縮に起因する、充放電容量の低下を改善することを目的としたものであり、活物質自体の低い導電性および低いリチウムイオンの拡散の自由度の改善を目的としてなされたものではなく、またこれらに相当する効果についても何らの記載もない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2001-015111号公報  
特許文献2：特表2010-517240号公報  
特許文献3：特開平11-7942号公報  
特許文献4：特開2002-373643号公報  
特許文献5：特開2003-59492号公報

### 非特許文献

- [0016] 非特許文献1：Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, Nature(英国), Vol.458, p.

190-193 (2009)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0017] 本発明の目的は、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム等のオリビン型電極活物質のように、結晶構造に由来するリチウムイオンの一次元拡散性と低イオン拡散性の問題、及び低導電性の問題を共に改善し、二次電池にしたときに優れた電池性能を発揮する二次電池用電極材料とその製造方法、および前記二次電池用電極材料を用いた二次電池を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0018] 上記目的を達成するため、本発明の第1の態様に係る二次電池用電極材料は、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、前記一次粒子の表面に共存するイオン伝導性物質と炭素前駆体を熱分解することにより生じた導電性炭素と、を備え、前記イオン伝導性物質は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有するものであり、前記カチオンは、前記共存するイオン伝導性物質と導電性炭素の共存層を介して移動可能であることを特徴とする。

ここで、イオン伝導性物質と導電性炭素の共存層は、前記一次粒子の表面を全部覆っていないなくてもよい。少なくとも全表面の5割以上を覆っていればよい。5割以上の場合、一次粒子の表面に偏りなく散在することが好ましい。

- [0019] 本態様によれば、当該イオン伝導性物質は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有するので、これによりカチオンの移動方向の自由度が向上する。更に、前記カチオンは、イオン伝導性物質と導電性炭素の共存層を介して移動可能であるので、カチオンの移動経路が確保できてイオン伝導性が向上すると共に、前記導電性炭素によって良好な電子伝導性が得られる。以って、二次電池としたときの充放電の際にリチウムイオン

の通過がし易くなり、電極活物質の充放電利用率やレート特性が向上する。

ここで、前記イオン伝導性物質と導電性炭素の共存層の厚さは、総体として約1～30nm程度、好ましくは約1～10nm程度である。

[0020] 本発明の第2の態様に係る二次電池用電極材料は、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層と、炭素前駆体を熱分解することにより形成され、少なくとも前記イオン伝導性物質層の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層とを備え、前記イオン伝導性物質層は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有し、前記カチオンは、前記イオン伝導性物質層と導電性炭素層を介して移動可能に構成されていることを特徴とする。

ここで、「一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層」における「少なくとも一部」の割合としては、全表面の5割以上であることが好ましい。5割以上の場合、一次粒子の表面に偏りなく散在することが好ましい。

本態様によれば、前記第1の態様とほぼ同様の作用効果が得られる。

[0021] 本発明の第3の態様に係る二次電池用電極材料は、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層と、炭素前駆体を熱分解することにより形成され、少なくとも前記イオン伝導性物質層の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層とを備え、前記イオン伝導性物質層は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有し、前記導電性炭素層は、該導電性炭素層の厚み方向に前記カチオンを通過し得る通過孔を有し

、前記カチオンの許容移動方向と交差する前記一次粒子の端面と前記導電性炭素層の通過孔とが、前記イオン伝導性物質層を介して繋がるように構成されていることを特徴とするものである。

[0022] ここで、「一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層」とは、イオン伝導性物質層が一次粒子の表面の全部を覆っている構成と、全部ではなく一部を覆っている構成の両方を含む意味で使われている。

また、「少なくとも前記イオン伝導性物質層の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層」において、「少なくとも前記イオン伝導性物質層」とは、イオン伝導性物質層の表面だけに導電性炭素が存在する構成の他に、イオン伝導性物質層が存在しない電極活物質の表面にも更に導電性炭素層が存在する構成を含む意味である。

[0023] 本態様の二次電池用電極材料の一例について図1を用いて説明する。図1に記載の二次電池用電極材料（符号1）は、電極活物質（符号2）の一次粒子と、該電極活物質の一次粒子の表面を被覆するイオン伝導性物質層（符号3）と、前記イオン伝導性物質層を更に被覆する導電性炭素層（符号4）を備えている。

ここで、前記電極活物質2は、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向（符号6）のみを前記カチオンが移動し得る結晶構造を有している。すなわち、前記カチオンは、電極活物質における前記カチオンの許容移動方向と交差する2つの端面（符号7）側からのみ放出または吸蔵される。

[0024] このような電極活物質の一次粒子の表面を、前記イオン伝導性物質層が被覆するように設けられている。当該イオン伝導性物質層は、電極活物質の充放電に対し、十分な前記カチオンのイオン伝導性を有する。また、該イオン伝導性物質層は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有している。

前記イオン伝導性物質層は、前記カチオンの許容移動方向と交差する前記

一次粒子の端面を被覆しているため、該端面から放出されるカチオンはイオン伝導性物質層に取り込まれ、該イオン伝導性物質層においては二次元または三次元的な内部移動が可能となる。結果として、前記カチオンはイオン伝導性物質層の表面のどこからでも放出されることになる。

[0025] また、前記イオン伝導性物質層を被覆する導電性炭素層は、電極活物質の充放電に対し、十分な導電性を有し、該導電性炭素層の厚み方向に前記カチオンを通過し得る通過孔を有している。前述のように、前記端面から放出されるカチオンは、イオン伝導性物質層において自由に移動するので、当該イオン伝導性物質層内に取り込まれたカチオンは前記通過孔に到達することができる。そして、前記カチオンは該通過孔を通過して放出され、前記電極材料に接する外部の電解質（電解液、固体電解質等）との間でイオン伝導経路が作られる。電極活物質によるカチオンの吸蔵は、前記放出過程の逆の移動経路を辿ればよい。

[0026] 以上のように、本態様によれば、前記導電性炭素層によって良好な電子伝導性が得られると共に、カチオンの移動経路が確保できるため、そのイオン伝導性が向上する。以って、二次電池としたときの充放電の際にリチウムイオンの通過がし易くなり、電極活物質の充放電利用率やレート特性が向上する。

[0027] 尚、図1では、イオン伝導性物質層3が電極活物質2の一次粒子の全表面を被覆しているが、前記端面7以外の電極活物質2の一次粒子表面においては、イオン伝導性物質層3で覆われていない部分があってもよい。前記カチオン5の許容移動方向6と交差する前記電極活物質2の一次粒子の端面7の少なくとも一部が前記イオン伝導性物質層3によって被覆され、前記端面7と前記導電性炭素層4の通過孔8とが、前記イオン伝導性物質層3を介して繋がるように構成されており、前記カチオン5がイオン伝導性物質層3内を移動して前記端面7のすぐ近傍の前記通過孔8を通過するならば、外部の電解質（電解液、固体電解質等）と電極材料1との間にイオン伝導経路が形成され、前記電極活物質2の充放電利用率やレート特性が向上する。

[0028] また、上記のイオン伝導性物質層3で覆われていない部分は、前記導電性炭素層4によって直接被覆されていてもよい。

即ち、電極活物質2の一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層3と、炭素前駆体を熱分解することにより形成され、少なくとも前記イオン伝導性物質層3の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層4とを備え、前記イオン伝導経路が形成される構造であればよい。

[0029] 本発明の第4の態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第3の態様のいずれか一つの態様において、前記電極活物質は、一般式 $AMDO_4$ で表される物質であり、ただし、前記一般式 $AMDO_4$ において、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、Dは、P、または、Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、前記 $AMDO_4$ 全体として電気的中性が保持されていることを特徴とするものである。

[0030] 前記一般式 $AMDO_4$ は、例えば、 $LiMPO_4$ を含む一般式 $Li_aMPO_4$ （ここでaは1以下の正の数）で表わされるオリビン型の結晶構造（斜方晶系、空間群 $Pnma$ ）を持つ電極材料が挙げられる。前記一般式中のMは、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル等の遷移金属、またはこれらの内の複数の組み合わせである。

[0031] また、前記一般式 $AMDO_4$ は前記 $Li_aMPO_4$ の他、例えば、前記オリビン型の結晶構造を持つ一般式 $A_aM'_{1-x}M''_xP_{1-y}Y_yO_4$ で表される結晶性化合物を主成分として含む電極活物質を用いることができる。ここで、Aはカチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せである。また、一般式 $AMDO_4$ のMは $M'_{1-x}M''_x$ でもよく、M'は

Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せであり、M''はMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せである。

また、一般式AMDO<sub>4</sub>のDは、P（リン）と後述するYで構成されていてもよい。YはAl、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、xおよびyは0以上0.4以下で、且つどちらか一方は0でない数であり、またaは1以下の正の数で、かつ該化合物が電気的中性を保持するように選ばれるものである。

[0032] また、前記一般式A<sub>a</sub>M'<sub>1-x</sub>M''<sub>x</sub>P<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>4</sub>で表される結晶性化合物のうち、前記カチオンがLiイオンであり、かつ前記電極活物質が一般式Li<sub>a</sub>(Fe<sub>1-x-z</sub>Mn<sub>z</sub>)M''<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>（ここで、zは0以上1-x以下の数である）で表される化合物を主成分として含むことが、望ましい態様の一例として挙げられる。

[0033] 本態様によれば、上述の電極活物質AMDO<sub>4</sub>を含む電極材料に対し、前記イオン伝導性物質層において良好なイオン伝導性が得られ、二次電池用電極材料として好適な充放電利用率やレート特性が得られる。

[0034] 本発明の第5の態様に係る二次電池用電極材料は、第4の態様において、前記イオン伝導性物質層は、前記AMDO<sub>4</sub>におけるAとDを少なくとも含むオキソ酸塩の層を備え、前記カチオンのイオン伝導性機能を有することを特徴とするものである。

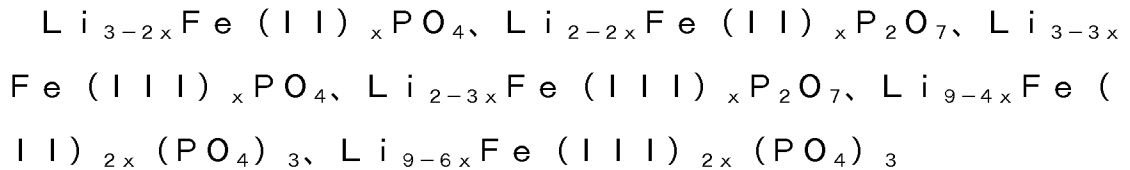
[0035] また、本態様における前記イオン伝導性物質層の好ましい一例は、AとDを含むオキソ酸塩の層であり、当該層中は、前記カチオンのイオン伝導性機能を維持しながら、導電性（電子伝導性）も付与する状態で、前記Mを含んでいる。ここで、多くの場合、該Mは、前記イオン伝導性物質層中の前記Aの一部に置換した状態で含まれる。

また、これらの前記AとD、またはA、D及びMも含む該イオン伝導性物質層は、少なくとも部分的に非晶質状態にあることが好ましい。

例えば、前記電極活物質AMDO<sub>4</sub>がオリビン型構造を有するLiFePO

4である場合、前記イオン伝導層物質層の好ましい一例は、前記 $\text{AMDO}_4$ におけるAとDを含む（ポリ）リン酸塩として、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ または $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、乃至はそれらの中間的組成の化合物を含んでいる。

また、好ましい態様では、前記イオン伝導性物質層に含まれ、前記カチオン（ここではLi）のイオン伝導性機能を維持しながら、導電性（電子伝導性）も付与する、前記Mとしての2価および／または3価のFeが、上記 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ または $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、乃至はそれらの中間的組成の化合物中のLiの一部と置換した状態で含まれる。具体例を挙げると、前記イオン伝導層物質層は、例えば、以下の組成の化合物の内の少なくともいずれか一種を含む：



上記において、 $x$ は1以下、好ましくはおよそ0.3以下の正の数であり、Liの係数は正の数である。また、該イオン伝導性物質層は、少なくとも部分的に非晶質状態にあることが好ましい。

[0036] 本態様によれば、第4の態様の前記電極材料は、好適なイオン伝導性を有する。さらに前記Mも含む好ましい態様では、前記イオン伝導性物質層において良好なイオン伝導性及び導電性（電子伝導性）も有する。これらの効果により、二次電池用電極材料として好適な充放電利用率やレート特性が得られる。

[0037] 本発明の第6の態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第5の態様のいずれか一つの態様において、前記イオン伝導性物質層を形成するイオン伝導性物質は、

(A) 1価または2価金属のカチオンを含有した酸化物、硫化物、リン酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの窒化物の群から選ばれる一種、または

(B) 前記(A)群から選ばれる複数の物質の複合体

であることを特徴とするものである。

[0038] 本態様によれば、第1の態様から第5の態様のいずれか一つの態様と同様の作用効果に加え、イオン伝導性物質として（A）1価または2価金属の前記カチオン5（図1）と共通のカチオンを含有した酸化物、硫化物、リン酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの窒化物の群から選ばれる一種、または（B）前記（A）群から選ばれる複数の物質の複合体を用い、二次電池の電極材料として必要十分な電子伝導性およびリチウムイオン伝導性を得ることが可能となる。

[0039] 本発明の第7態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第6の態様のいずれか一つの態様において、前記イオン伝導性物質層は、少なくとも一部に非晶質構造を有することを特徴とするものである。

[0040] 本態様によれば、第1の態様から第6の態様のいずれか一つと同様の作用効果に加え、イオン伝導性物質層が少なくとも一部に非晶質構造を有することにより、当該イオン伝導性物質層の電極活物質粒子との密着性が増す。更に、一般に非晶質構造の物質は、イオン拡散において等方的であることから、前記イオン伝導性物質層に対し、前記カチオンの3次元的イオン伝導性を付与することができる。

[0041] 本発明の第8の態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第7の態様のいずれか一つの態様において、前記電極活物質中の前記カチオンのモル分配率と、前記イオン伝導性物質中の前記カチオンのモル分配率との比の値は、以下の式（1）の範囲で表されることを特徴とするものである。

[0042] [数1]

$$0.01 \leq \frac{(\text{イオン伝導性物質中のカチオンのモル分配率})}{(\text{電極活物質中のカチオンのモル分配率})} \leq 0.2 \quad \dots (1)$$

[0043] ここで、上式の分子の「イオン伝導性物質中のカチオンのモル分配率」とは、前記導電性炭素層および前記イオン伝導性物質層によって被覆された前

記電極活物質からなる、前記正極材料中に含まれる前記カチオンのモル数の総和に対する、前記イオン伝導性物質層を形成する前記イオン伝導性物質中に含まれる前記カチオンのモル数の総和の割合を表す。また、上式の分母の「電極活物質中のカチオンのモル分配率」とは、前記正極材料中に含まれる前記カチオンのモル数の総和に対する、前記電極活物質中に含まれる前記カチオンのモル数の総和の割合を表す。

[0044] 本態様によれば、前記電極活物質中の前記カチオンのモル分配率と、前記イオン伝導性物質中の前記カチオンのモル分配率との比の値を0.01以上とすることによって、イオン伝導性物質層に対し、十分なイオン伝導性を付与することができる。また、前記比の値が0.2より大きくなると前記電極活物質中のカチオンが少なくなり、充放電容量の低下の虞がある。前記比の値を0.2以下とすることによって、二次電池用電極材料として好ましい充放電特性を有する電極活物質とすることができる。

[0045] 本発明の第9の態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第8の態様のいずれか一つの態様において、前記イオン伝導性物質層の少なくとも一部が、前記導電性炭素層の前記通過孔の内側に貫入していることを特徴とするものである。

[0046] 本態様によれば、図2に示されるように、イオン伝導性物質層の少なくとも一部（符号13a）が、前記導電性炭素層の前記通過孔の内側に貫入していることによって、より効果的に前記カチオンのイオン伝導性を得ることができる。

[0047] 本発明の第10の態様に係る二次電池用電極材料は、第1の態様から第9の態様のいずれか一つの態様において、複数の前記一次粒子同士が、前記イオン伝導性物質および／または前記導電性炭素層の少なくとも一部を介して結着し、二次粒子を構成していることを特徴とするものである。

[0048] 本態様によれば、当該二次電池用電極材料を二次電池に用いたときに、当該二次電池の充放電に対して十分な電子伝導性およびイオン伝導性を有する電極材料とすることができる。

- [0049] 本発明の第11の態様に係る二次電池は、第1の態様から第10の態様のいずれか一つの態様の二次電池用電極材料を、正極または負極の構成部材として含むことを特徴とするものである。
- [0050] 例えば、一次元の許容移動方向のみをカチオンが移動し得る電極活物質として例示した前記のリン酸鉄リチウムは、一般には正極活物質として用いられるが、その酸化還元電位より高い酸化還元電位を持つ別の電極活物質（例えばコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）等）を正極活物質とし、リン酸鉄リチウム（ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ）を負極活物質として用いる事例が、特許第3906944号公報に開示されている（電解質には「ゲル電解質」を使用）。このような場合、前述のようにイオン伝導性物質層および導電性炭素層によって被覆された該リン酸鉄リチウムを負極材料として用いれば、充放電利用率やレート特性が向上する。また、こうした負極材料への適用は、リン酸鉄リチウムに限らず、一次元の許容移動方向のみをカチオンが移動し得る負極活物質であれば、一般に、同様な特性向上の効果を奏し得る。
- [0051] 本態様によれば、第1の態様から第10の態様のいずれか一つと同様の作用効果を得て、優れた電池性能を有する二次電池とすることができる。
- [0052] 本発明の第12の態様に係る二次電池用電極材料の製造方法は、一般式  $\text{AMDO}_4$  で表される電極活物質を、A源となる原料、M源となる原料、D源となる原料を混ぜた焼成前駆体を一次焼成し、その後に熱分解することにより導電性炭素を生じる炭素前駆体を加えて二次焼成し、導電性炭素層を有する二次電池用電極材料を製造する方法であって、ただし、前記一般式  $\text{AMDO}_4$  において、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、Dは、P、または、Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複

数の組合せであり、前記  $AMDO_4$  全体として電気的中性が保持されており、前記一次焼成前の前処理として行われる共存水分量と混合原料の到達粒径の少なくとも一つを規定する第一工程と、前記一次焼成工程及びその前後の各段階の内の少なくとも一つの段階で前記焼成前駆体及び／又は一次焼成による中間生成物を酸化する第二工程と、の少なくとも一つの工程を含むことを特徴とする二次電池用電極材料を製造する方法である。

[0053] ここで、「一次焼成による中間生成物」とは、一次焼成が終わった二次焼成前の処理物の他に、一次焼成途中の処理物も含む意味で使われている。

また、「共存水分量を規定する」とは、前記混合原料中に含まれる水分量が所定の濃度範囲になるよう該混合原料に水分を気相中から又は液相中から添加することである。この水分量は混合原料に対し 0.1～25 質量%の範囲になることが好ましい。

また、「混合原料の到達粒径を規定する」とは、乾式又は湿式での粉碎により混合原料の粒度を調整することであり、その平均粒径が 0.5～10  $\mu\text{m}$  の範囲になることが好ましい。

[0054] 一次焼成前の粉碎及び混合工程等の前処理工程における共存水分量や混合原料の到達粒径等の条件を制御する第一工程、また一次焼成工程及びその前後での焼成前駆体及び／又は一次焼成による中間生成物を酸化する第二工程において大気暴露または空気導入条件等の一連の製造条件を制御することによって、第4の態様の目的の電極活物質と共に、前述の前記カチオンのイオン伝導性機能を有するイオン伝導性物質層を得ることができる。

このとき、後述するMの酸化物（または金属状態のM）やM(III)化学種が上述の一連の工程で生じ、これらが生成した分、全原料中のA及びD由来のリン酸イオンがMに比べ化学量論的に過剰になる。そして、この過剰になったA及びリン酸イオンから、前記イオン伝導性物質層が形成される。

[0055] 本態様によれば、第4の態様に記載の、イオン伝導性物質層を有する電極活物質を備えた二次電池用電極材料を製造することができる。更に、後述する前記Mのカチオンの焼成中におけるイオン伝導性物質層への拡散移行によ

り、電子伝導性も具備するイオン伝導性物質層を有する電極活物質を備えた二次電池用電極材料を製造することもできる。

このとき、A源となる原料、M源となる原料、D源となる原料の混合原料から、電極活物質とイオン伝導性物質層を同時に合成し、表面にイオン伝導性物質層を備えた電極活物質を得ることができる。このことによって、化学量論比、乃至はその近傍の仕込み組成のリチウム(Li)源、リン酸源、Fe源化合物の混合原料からも、目的の前記イオン伝導性物質層を備えた電極活物質が合成され、当該電極材料を製造することが可能となる。さらに、当該電極材料は、前述の第6の態様、第7の態様及び第10の態様も兼ね備える。

[0056] 本発明の第13の態様に係る二次電池用電極材料の製造方法は、一般式 $AMDO_4$ で表される電極活物質を、A源となる原料、M源となる原料、D源となる原料を混ぜた焼成前駆体を一次焼成し、その後に熱分解することにより導電性炭素を生じる炭素前駆体を加えて二次焼成し、導電性炭素層を有する二次電池用電極材料を製造する方法であって、ただし、前記一般式 $AMDO_4$ において、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、Dは、P、または、Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、前記 $AMDO_4$ 全体として電気的中性が保持されており、前記原料の仕込み組成は前記一般式 $AMDO_4$ の理論組成に対してAとDがMに比べ化学量論的に過剰となる組成であり、前記一次焼成では、前記過剰組成の混合原料を焼成してイオン伝導性物質層を表面の少なくとも一部に有する電極活物質を生成する処理を行い、その後に前記炭素前駆体を加えて二次焼成を行うことを特徴とする二次電池用電極材料を製造する方法である。

[0057] 本態様によれば、前記過剰組成の混合原料を焼成して電極活物質の表面の少なくとも一部にイオン伝導性物質層を生じさせることができ、以って第4の態様に記載の電極活物質に対し、イオン伝導機能を備えた二次電池用電極材料を製造することができる。さらに、第12の態様と同様に、本態様においてもイオン伝導性物質層には活物質  $AMDO_4$  から拡散移行したMが浸入することが多く、その効果で該イオン伝導性物質層が電子伝導性も与えることができる。また当該電極材料は、前述の第6の態様、第7の態様及び第10の態様も兼ね備える。

[0058] 本発明の第14の態様に係る二次電池用電極材料の製造方法は、一般式  $AMDO_4$  で表される電極活物質と、ただし、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、Dは、P、または、Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、前記  $AMDO_4$  全体として電気的中性が保持されており、イオン伝導性物質層の原料混合物との混合物を一次焼成し、該一次焼成物と、熱分解により導電性炭素を生じる炭素前駆体の混合物を二次焼成することを特徴とする。

本態様によれば、第13の態様とほぼ同様の作用効果が得られる。

[0059] 本発明の第15の態様に係る二次電池用電極材料の製造方法は、一般式  $AMDO_4$  で表される電極活物質と、ただし、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方

を含むものであり、Dは、P、または、Pと、Al、Si、S、VおよびMの内のいずれか1種または複数の組合せであり、前記 $AMDO_4$ 全体として電気的中性が保持されており、イオン伝導性物質層の原料混合物と、熱分解により導電性炭素を生じる炭素前駆体とを混ぜた焼成前駆体を焼成することにより二次電池用電極材料を製造する方法である。

[0060] 本態様によれば、一般式 $AMDO_4$ で表される電極活物質と、イオン伝導性物質層の原料混合物と、熱分解により導電性炭素を生じる炭素前駆体とを混ぜた焼成前駆体を焼成することにより、電極活物質の表面にイオン伝導性物質層と導電性炭素層が同時に生成する。この同時生成によって、本態様によれば、第14の態様の作用効果に加えて、イオン伝導性物質層と導電性炭素層との前記貫入構造を容易に形成することができ、以って貫入構造を有する第9の態様も備えた二次電池用電極材料を製造することができる。

なお、第14の態様と第15の態様を比較すると、後者の方が高特性の電極材料が得られる場合が多い。

[0061] 本発明の第16の態様に係る二次電池用電極材料の製造方法は、第12の態様から第14の態様のいずれか一つの態様において、前記二次焼成時にガスを発生する炭素前駆体を用い、前記ガスによって前記通過孔を形成することを特徴とするものである。

[0062] 本態様によれば、二次焼成時に炭素前駆体から発生するガスによって通過孔を有する導電性炭素層を設けることができ、以って第4の態様に記載の二次電池用電極材料を製造することができる。

なお、第13の態様乃至第16の態様においては、カチオンAの量が、想定されるイオン伝導性物質層の組成において、第8の態様の式(1)を満たすように、各材料の仕込み組成が調整される。

### 図面の簡単な説明

[0063] [図1]本発明に係る二次電池用電極材料の一次粒子の構成の一例を示す概略図である。

[図2]本発明に係る二次電池用電極材料の二次粒子の構成の一例を示す概略図

である。

[図3]一次元イオン伝導性オリビン型電極材料（例として $\text{LiFePO}_4$ ）の結晶構造を示す模式図である。

[図4]実施例1の正極材料の粉末X線回折結果である。

[図5]比較例1の正極材料の粉末X線回折結果である。

[図6]実施例1の正極材料を用いて作成したコイン電池に対し、充放電特性評価を行った放電レート特性試験の結果である。

[図7]比較例1の正極材料を用いて作成したコイン電池に対し、充放電特性評価を行った放電レート特性試験の結果である。

[図8]実施例2および参考例1のX線回折結果を示す図である。

[図9]実施例2の定電流放電レート特性を示す図である。

[図10]参考例1の定電流放電レート特性を示す図である。

[図11]実施例3の正極材料のX線回折結果を示す図である。

[図12]実施例3の定電流放電レート特性を示す図である。

[図13]参考例2の定電流放電レート特性を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0064] 以下において、本発明について実施例に基づき詳細に説明する。尚、本発明はこれらの実施例の説明によって制約されるものではない。

[0065] <電極活物質>

本発明に係る二次電池用電極材料における電極活物質としては、その結晶一次粒子が、電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化／還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る結晶構造を有するものが用いられる。ここで、前記カチオンとしては、例えばLi、Na、及びMgが用いられる。

[0066] このような電極活物質としては、例えば、 $\text{LiMPO}_4$ を含む一般式 $\text{Li}_a\text{MPO}_4$ （ここでaは1以下の正の数）で表わされるオリビン型の結晶構造（斜方晶系、空間群 $Pnma$ ）を持つ電極材料が挙げられる。前記一般式中の

Mは、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル等の遷移金属、またはこれらの内の複数の組み合わせである。

[0067] また、前記 $Li_aMPO_4$ の他、例えば、前記オリビン型の結晶構造を持つ一般式 $A_aM'_{1-x}M''_xP_{1-y}Y_yO_4$ で表される結晶性化合物を主成分として含む電極活物質を用いることができる。ここで、Aはカチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、M'はFe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せであり、M''はMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せであり、YはAl、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、xおよびyは0以上0.4以下で、且つどちらか一方は0でない数であり、またaは1以下の正の数で、かつ該化合物が電気的中性を保持するように選ばれるものである。

[0068] また、前記一般式 $A_aM'_{1-x}M''_xP_{1-y}Y_yO_4$ で表される結晶性化合物のうち、前記カチオンがLiイオンであり、かつ前記電極活物質が一般式 $Li_a(Fe_{1-x-z}Mn_z)M''_xPO_4$ （ここで、zは0以上1-x以下の数である）で表される化合物を主成分として含むことが、望ましい態様の一例として挙げられる。

また、前記一般式 $Li_a(Fe_{1-x-z}Mn_z)M''_xPO_4$ で表される化合物の一次粒子においては、Liイオンの許容移動方向の平均径が、約20nm以上かつ約300nm以下であることが好ましい。特に、 $z/(1-x)$ の値が0.8以上である場合は、該平均径が約20nm以上、且つ約70nm以下であることが好ましい。

[0069] 前記電極活物質は、公知の湿式製法、固相焼成製法、あるいは湿式合成による反応中間体の固相焼成製法（例えば所謂ゾルーゲル製法）等の方法に基づき合成することができ、その製法は特に限定されない。例を挙げると、オリビン型結晶構造を持つ $LiMPO_4$ や $LiM'_{1-x}M''_xPO_4$ （これらにおいて、M'はFe、Co、Ni、Mn等、またはこれらの内のいずれかの組

合せであり、M' はMに置換した遷移金属または典型金属元素で、xは1未満の正の数)に相当する電極活物質乃至それを含む電極材料の製法は、特開2002-151082号(湿式製法)、特開2004-095385号(湿式製法)、特開2007-119304号(湿式製法)、特開平9-134724号(固相焼成製法)、特開2004-63386号(固相焼成製法)及び特開2003-157845号(ゾルーゲル製法)等の公報に記載されている。

[0070] <イオン伝導性物質層>

イオン伝導性物質層に用いられるイオン伝導性物質は、二次元または三次元的な前記カチオンの内部移動を許容する性質を有する。より好ましくはそれに加えて電子伝導性を有する。さらに好ましくは、前記イオン伝導性物質層は、前記カチオンの拡散移動に基づく $10^{-8} \text{ S/cm}$ 相当以上のイオン伝導性と、電子伝導に基づく $10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上の導電性(電子伝導性)を有する。さらに一層好ましくは、 $10^{-6} \text{ S/cm}$ 相当以上の前記イオン伝導性と、 $10^{-6} \text{ S/cm}$ 相当以上の導電性(電子伝導性)を有する。

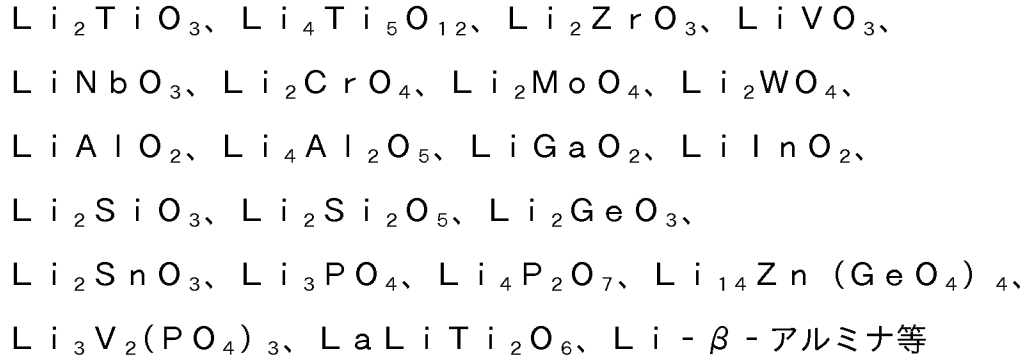
[0071] イオン伝導性物質としては、例えば、1価または2価金属のカチオンを含有した酸化物、硫化物、リン酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの窒化物の群から選ばれる一種、または前述の群から選ばれる複数の物質の複合体を用いることができる。ここで、「リン酸塩」、「ケイ酸塩」としては、オルトリン酸イオン、オルトケイ酸イオンがそれぞれ複数縮合したポリリン酸塩、ポリケイ酸塩も含むものとする。

[0072] 更に、イオン伝導性物質層は、特に、少なくとも一部に非晶質構造を有する前記カチオン5を含むカチオン含有オキソ酸塩または複合酸化物を用いることが好ましい。また、前記カチオン含有オキソ酸塩または複合酸化物は、Fe、Mn、Mg、Ca、Sc、La、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、In、Sn、P、Al、Si、S、及びNの内のいずれか、または複数の元素を含有することが望ましい。

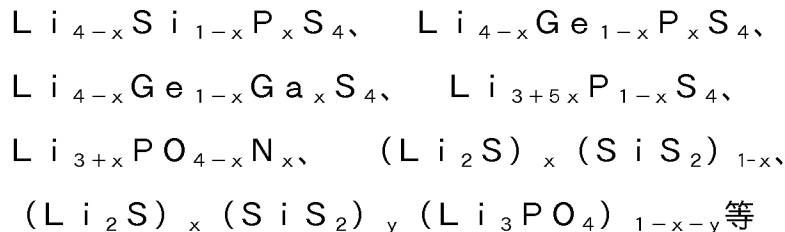
[0073] 例えば、具体的には、前記カチオンがリチウムイオンである場合、本発明

の前記イオン伝導性物質層に適用可能なリチウムイオン伝導性物質としては、以下のような基本組成を有する物質、及びこれらの内の複数が複合した化合物等が挙げられる（以下において、 $x$ 及び $y$ は1以下の正の数）：

[酸化物、ケイ酸塩、リン酸塩系]



[硫化物、窒化物系]



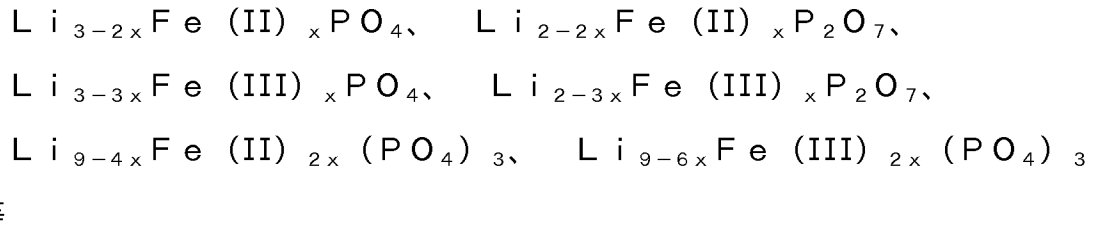
[0074] これらは、その結晶状態または非晶質状態において、常温でおよそ $10^{-8}$  S/cm程度以上（一部については $10^{-6}$  S/cm程度以上）のリチウムイオン伝導性、及び2次元以上のリチウムイオン伝導の自由度を有する。また、前述のように、好ましい態様として、その少なくとも一部が非晶質状態をとる場合は、該リチウムイオン伝導性物質層と電極活物質一次粒子との密着性が向上すると共に、該リチウムイオン伝導性物質層全体として、3次元的なリチウムイオン伝導性を示す。

[0075] 上記の結晶状態または少なくとも一部が非晶質化した状態のリチウムイオン伝導性物質の内、遷移金属元素を構成元素として含むものでは、その導電性（電子伝導性）も一般に高まる場合が多い。こうしたリチウムイオン伝導性及び導電性を兼ね備えた物質をリチウムイオン伝導性物質層として用いた場合、該物質層は、リチウムイオンの伝導経路としてのみでなく、後述する導電性炭素層と電極活物質一次粒子との間の電子伝導経路としても機能し、

電極材料全体として、充放電における分極を低減できる。本発明に用いるリチウムイオン伝導性物質層の導電性（電子伝導性）としては、好ましくは常温でおよそ  $10^{-8}$  S/cm 程度以上、更に好ましくは  $10^{-6}$  S/cm 程度以上である。

[0076] また、上記の2次元以上のリチウムイオン伝導性を有する物質において、含有するリチウムイオンの一部を、Fe、Co、Ni、Mn、Ti、V等の遷移金属元素の内的一种または複数種の組合わせのイオンで置換した、結晶状態または少なくとも一部が非晶質化した状態の物質は、一般に、イオン伝導性に加えてその導電性（電子伝導性）も向上し、本発明に用いるリチウムイオン伝導性物質層として有利な場合が多い。

[0077] こうした一例として、Fe、Mn及びVが部分置換した（ポリ）リン酸塩について、基本組成を有する物質、及びこれらの内の複数種が複合した化合物の例を以下に挙げる（以下において、xは1以下、好ましくはおよそ0.3以下の正の数であり、Liの係数は正の数）。



[0078]  $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn (II)}_x\text{PO}_4, \quad \text{Li}_{2-2x}\text{Mn (II)}_x\text{P}_2\text{O}_7,$   
 $\text{Li}_{3-3x}\text{Mn (III)}_x\text{PO}_4, \quad \text{Li}_{2-3x}\text{Mn (III)}_x\text{P}_2\text{O}_7,$   
 $\text{Li}_{9-4x}\text{Mn (II)}_{2x}(\text{PO}_4)_3,$   
 $\text{Li}_{9-6x}\text{Mn (III)}_{2x}(\text{PO}_4)_3, \quad \text{Li}_{9-4x}\text{V (II)}_{2x}(\text{PO}_4)_3,$   
 $\text{Li}_{9-6x}\text{V (III)}_{2x}(\text{PO}_4)_3$  等

[0079] なお、上述のリチウムイオン伝導性物質の各構成元素種、及びそれらの組成比は、上記の組成式には必ずしも限定されず、それぞれ、少なくとも部分的に置換、及び変動し得る。また、O、P、Si、S、N等の構成元素の一部は、化学量論的に欠損ないし過剰となる場合もある（特に、該リチウムイオン伝導性物質の少なくとも一部が非晶質構造をとる場合等）。

- [0080] また、以上においては、前記カチオンとしてリチウム (Li) イオンを用いた場合のみを示したが、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) 等のイオンを用いた場合にも、そのイオン価数 (Li、Naは1価、Mgは2価) に応じた類似の組成を有し、結晶状態または少なくとも一部が非晶質化した状態の、2次元以上のイオン伝導性を持つイオン伝導性物質層を設けることができる。
- [0081] 上記イオン伝導性物質層の層厚は約0.6~30nm、好ましくは1~10nmの範囲とするが、そのイオン伝導性及び電子伝導性の高さに応じて、適宜設計、被覆施工される。この層厚は、高分解能透過型電子顕微鏡またはそれと同等の分解能を有する構造評価手段、例えば高分解能のエネルギー分散型X線分析、電子エネルギー損失分光等による観察によって、実視確認できる。
- [0082] 前記カチオン含有複合酸化物は、原料として酸素を除く該カチオン含有複合酸化物の構成元素それぞれの単体、または該構成元素を少なくとも一つ以上含む水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、カルボン酸塩、アルコキシド、オキシアルコキシド、フェノキシド、アセチルアセトン錯体、ないしはそれらの水和物または無水物のいずれか、またはこれらを組合せたものを用い、当該複数の原料間の湿式反応および加熱焼成反応、または湿式反応か加熱焼成反応のいずれかにより、形成することができる。
- [0083] 更には、上記のイオン伝導性物質の内的一种または複数種、または該イオン伝導性物質の前駆体となる酸化物、硫化物、リン酸塩、ケイ酸塩、及びそれらの窒化物等から、プラズマスパッタリング等の気相析出法、または所謂メカノケミカル法 (例えば、遊星ボールミルやビーズミル様の微粉碎機使用による、乾式での機械的な高エネルギー付与粉碎混合等) 等を用いて、電極活物質の一次粒子表面に目的のイオン伝導性物質層を析出させることができる。
- [0084] 前記イオン伝導性物質層は、予め準備した電極活物質に対し、イオン伝導性物質の原料を混合し、該電極活物質表面にイオン伝導性物質層を形成させ

てもよい。また、例えば、電極活物質として  $\text{LiFePO}_4$  を合成する場合には、活物質原料を焼成して  $\text{LiFePO}_4$  を生成させる際に、リチウム源及びリン酸源を所定の度合いで  $\text{Fe}$  源に対して過剰に含む原料から前記イオン伝導性物質（例えば、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）を生成し、イオン伝導性物質層を形成することもできる。

[0085] 一方、化学量論比、乃至はその近傍の仕込み組成のリチウム（ $\text{Li}$ ）源、リン酸源、 $\text{Fe}$  源化合物の混合原料からも、目的のイオン伝導性物質層として、少なくとも部分的に非晶質構造を有する  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  または  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、乃至はそれらの中間的組成の化合物を層状析出させた  $\text{LiFePO}_4$  を、焼成により、 $\text{LiFePO}_4$  と共に同時に合成することができる。

[0086] この場合、化学量論比原料の焼成前の粉碎及び混合工程における共存水分量や混合原料の到達粒径等の条件、また焼成工程及びその前後での反応中間生成物の大気暴露または空気導入条件等、一連の製造条件を制御することによって、目的の電極活物質  $\text{LiFePO}_4$  と共に副生成する不純物の極微細粒の酸化鉄（または金属鉄）及び  $\text{Fe}$ （III）化学種を、意図的に少量生じさせる。この一連の過程では、混合原料の吸湿酸化に伴うオキシ水酸化鉄（III）の生成、及び混合原料中の  $\text{Fe}$  源と  $\text{Li}$  源の粗度や混合分散の程度に起因した一次焼成中における  $\text{Fe}$  源及び  $\text{Li}$  源の相互接触の不完全さ等により、これらの不純物の形成が起こる。このとき、前記  $\text{Fe}$  酸化物（または金属鉄）が副生成した分、全原料中の  $\text{Li}$  及びリン酸イオンが過剰になる。

[0087] また、前記  $\text{Fe}$ （III）化学種は、電極活物質の  $\text{LiFe}(\text{II})\text{PO}_4$ 、または後出のイオン伝導性物質層に固溶した  $\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$ 、またはこれらの両方と推定され、これが副生成した分、更に  $\text{Li}$  が過剰になる。またそれと同時に、イオン伝導性物質層に固溶した  $\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$  は、それ自体がイオン伝導性物質として機能する。

以上から、これらの過程で余剰になった  $\text{Li}$  及びリン酸イオンから、目的のイオン伝導性物質層として、少なくとも部分的に非晶質構造を有する  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  または  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、乃至はそれらの中間的組成の化合物を層状析出さ

せることができる。

[0088] 前記副生成物の内、酸化鉄は、電極活物質原料の焼成前の粉碎・混合中の環境による水酸化物の形成、及び原料の粉碎混合不足に伴うFe源化合物の焼成工程中の自己熱分解等によって生じ、焼成中に後述の導電性炭素層による還元を受けて、焼成工程の保持温度により $Fe_3O_4$ （約650℃未満：強磁性体）、 $FeO$ （約650～680℃：ネール温度約198Kの反強磁性体で、室温では常磁性）、または金属鉄（約680℃超：強磁性体）に還元され、最終生成物中に残留する（この内、 $FeO$ は不安定なため、炭化物等に変性する可能性がある）。

[0089] これらの酸化鉄及び金属鉄の残留量は、室温及び所定の冷却温度（例えば50～200K）におけるSQUID磁束計等を用いた強磁性成分及び反強磁性成分の飽和磁化測定により、求めることができる。

また、前記Fe(III)化学種は、電極活物質の原料粉碎・混合過程、及び粉碎後原料、反応中間体や最終生成物の焼成工程、及び大気中での取り扱い過程における、原料Fe(II)源、反応中間体Fe(II)種、及び最終生成物 $LiFePO_4$ の空気酸化によって生じる。前記Fe(III)化学種（通例、常温では常磁性を示す）は、焼成工程中に後述の導電性炭素層による還元を受け、約700～720℃以上では、その一部がリン化物（主に $Fe_2P$ ：キュリー温度約210Kの強磁性体で、室温では常磁性）に変性して、最終生成物中に残留する。

[0090] これらのFe(III)化学種及びリン化物（主に $Fe_2P$ ）の残留量は、室温及び所定の冷却温度（例えば液体窒素温度77K近傍）におけるメスバウア分光測定により、求めることができる。また、 $Fe_2P$ の残留量は、粉末X線回折測定によって求めることも可能である。例えば、X線源として $Cu-K\alpha$ 線源を用いた場合、 $2\theta =$ 約40.3度における $Fe_2P$ の回折ピーク強度と、電極活物質 $LiFePO_4$ の主要回折ピークとの強度比較により、概算が可能である。

[0091] なお、これらの例において、該電極活物質 $LiFePO_4$ 中の少量のFe（

II) のイオンが、焼成工程中の高温拡散により、イオン伝導性物質層（少なくとも部分的に非晶質構造を有する  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  または  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  乃至はそれらの中間的組成の化合物）に移動し、 $\text{Li}$  の一部に置換しており、それが該イオン伝導性物質層に一定の電子伝導性を付与していると推定される。

[0092] 更に、上記と同様のイオン伝導性物質層は、前記  $\text{M}$  が  $\text{Fe}$  以外の  $\text{LiMP O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ ) 等、他のオリビン型電極材料においても、上記と同様の製造条件制御によって形成させることが可能である。ただし、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  の場合は、原料中の 2 価の  $\text{M}$  源化合物や反応中間体、及び最終生成物が空気酸化を受けないため、 $\text{M}$  (III) 化学種及びリン化物の生成は起こり難いので、それらの副生成については考慮する必要がない。また、電極活物質からの中心遷移金属の焼成中における拡散により、該イオン伝導性物質層に電子伝導性を与えることもできる。

[0093] 以上では、固相焼成製法における前記イオン伝導層の形成方法を示したが、所謂水熱合成法等の湿式製法においても、こうしたイオン伝導性物質層を形成できる。特に、湿式合成反応工程での副生成物として、反応溶液中の水素イオン濃度 ( $\text{pH}$ ) を塩基性側へわずかにシフトさせること等により、結晶質または非晶質のリチウム含有リン酸塩化合物や  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等を、電極活物質  $\text{LiFePO}_4$  と共に析出させることができる。その後の導電性炭素層析出焼成工程中において、該副生成物は一部加熱変性を受け、電極活物質の一次粒子表面に焼結することで、本発明における前記リチウムイオン伝導層として機能する。

[0094] これらと同様に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  及び  $\text{Mg}$  等の前記カチオンを有する一次元的な前記カチオン伝導性を持つその他の電極活物質においても、該カチオンを含むイオン伝導性物質層を、上述した前記電極活物質原料中の該カチオン源等の過剰仕込み、及び／または電極活物質原料から副生成する不純物に伴う余剰分として生じる該カチオン等から、電極活物質の合成と同時に形成させることが可能である。また前記電極活物質中の構成遷移金属イオンを該イオン伝導性物質層に拡散させて前記カチオンの一部を置換することにより、そ

の電子伝導性を上昇させ得る。

[0095] 上述した一次元的なカチオン伝導性を持つ前記電極活物質中の前記カチオンのモル分配率と、前記イオン伝導性物質中の前記カチオンのモル分配率との比の値は、以下の式の範囲となることが好ましい（前記カチオンのモル分配率で記載）。

[0096] [数1]

$$0.01 \leq \frac{\text{(イオン伝導性物質中のカチオンのモル分配率)}}{\text{(電極活物質中のカチオンのモル分配率)}} \leq 0.2 \quad \dots (1)$$

[0097] <導電性炭素層>

導電性炭素層は、熱分解によって導電性炭素を生じ得る炭素前駆体を用い、該炭素前駆体と電極活物質、またはその原料ないしその反応中間体とを混合し、主として不活性ガスからなる雰囲気下において焼成することにより設けることができる。

[0098] 好ましくは、前記導電性炭素層は  $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上の導電性（電子伝導性）を有する。また、該導電性炭素層の前記通過孔（図1における符号8）は、少なくとも1個の電解液溶媒分子が配位した前記カチオンが通過し得る大きさ（およそ  $7 \text{ \AA}$  以上）を有する。尚、この通過孔は「ひび割れ」ないし「亀裂」状であってもよく、その場合は「ひび割れ」、「亀裂」の幅を前記大きさと考えてよい。

[0099] 熱分解によって導電性炭素を生じ得る炭素前駆体としては、少なくとも部分的な溶融状態から加熱分解を受けて導電性炭素を生じるタール及び石炭ピッチなどのピチューメン類、芳香族化合物、鎖状炭化水素、またはそれらの誘導体、デキストリン等の糖類またはその誘導体等を用いることができる。

[0100] また、該炭素前駆体の揮発性が高い場合、例えば、平均分子量約200以下の芳香族化合物またはその誘導体、平均分子量約250以下の鎖状炭化水素（アルカン、アルケンまたはアルキン）乃至はそれらの誘導体、あるいは

一酸化炭素等からも、あるいは必要があれば予熱により予気化された状態で、前記電極活物質またはその原料乃至はその反応中間体に供給あるいは添加しながら焼成することにより、前記導電性炭素層を形成させることができる。

[0101] 尚、特にこうした揮発性が高い炭素前駆体を用いる場合には、熱分解炭素を形成する触媒能を前記電極活物質が有していない場合、該炭素前駆体からの析出炭化率が非常に低下したり、前記導電性炭素層を良好に形成できない虞がある。また、揮発性が低く炭化率が高い炭素前駆体、例えばピッチなどのビチューメン類を用いた場合でも、形成される前記導電性炭素層と電極活物質の表面との密着性が低下し、充放電サイクル特性が低下する等の弊害が生じ得る。

こうした問題を回避するためには、炭化触媒能を持つ物質を電極活物質の表面近傍に共存させる必要があるが、通例、それは容易ではない。この時、前記電極活物質の表面を被覆する前記イオン伝導性物質層が該触媒能を有していれば、こうした問題は非常に効果的に解消される。

[0102] 一般に、このような炭化触媒能を持つ物質としては、鉄族金属（Fe、CoまたはNi）乃至はそれらの化合物が知られている（前記電極活物質の内では、例えばLiFePO<sub>4</sub>には該触媒能がある）。同様に、前記イオン伝導性物質層がその構成元素としてこれら鉄族金属元素を含む場合は、良好な炭化触媒能を効果的に与えることができ、導電性炭素層形成時の炭化率やその電極活物質表面への密着性を向上できる。同時に、遷移金属であるこれらの鉄族金属元素の含有は、上述したように、前記イオン伝導性物質層の導電性（電子伝導性）も向上させるため、好ましい。

[0103] 本発明において、導電性炭素層は、当該導電性炭素層の厚み方向にLiイオン等のカチオンを通過し得る通過孔を有している。前記炭素前駆体として、タール及び石炭ピッチなどのビチューメン類、芳香族化合物またはその誘導体、デキストリン等の糖類またはその誘導体等を用いた場合、前記通過孔は、前記炭素前駆体を熱分解して導電性炭素層を形成する際に形成すること

ができる。これは、前記炭素前駆体の分子形状、分子量のいずれか、またはその両方に起因して炭素の構造欠陥が生じるためである。

[0104] 前記炭素前駆体が比較的大きな分子量（例えば平均分子量約700程度）を持つ場合（例えば、200～300℃程度の軟化温度を有するピッチ）には、導電性炭素が敷き詰められずに分子間の隙間を生じやすく、それが前記構造欠陥として残りやすいと考えられる。また、焼成中に歪みが生じ、導電性炭素層に前記構造欠陥が発生する場合がある。このように構造欠陥を多く有する導電性炭素層が形成される場合は、その層厚は、高分解能透過型電子顕微鏡またはそれと同等の分解能を有する構造評価手段、例えば高分解能のエネルギー分散型X線分析、電子エネルギー損失分光等による観察において、約1～5 nmであることが望ましい。

[0105] 一方、炭素前駆体が比較的小きな分子量（例えば平均分子量約400程度）を持つ場合（例えば、100℃程度の軟化温度を有するピッチ）には、分子量がより小さいため、該炭素前駆体が焼成時に融解する際に、液晶にならずに分子運動の自由度が高く、流動性が高いことと相俟って、より緻密で構造欠陥の少ない導電性炭素層が形成されることが考えられる。このように緻密な導電性炭素層が形成される場合には、その層厚は、高分解能透過型電子顕微鏡、または前述したこれと同等の分解能を有する構造評価手段による観察において、約1～3 nmであることが望ましい。

[0106] また、揮発性の高い炭素前駆体（例えば、平均分子量約250以下のタール、芳香族炭化水素、及びその誘導体や、平均分子量約250以下の鎖状炭化水素（アルカン、アルケン、またはアルキン）ないしそれらの誘導体、あるいは一酸化炭素等）を用いることによって、前記焼成時に炭素前駆体がガス化して導電性炭素層が穿孔され、前記通過孔が形成され易くなる。

[0107] 前記導電性炭素層に存在する前記通過孔（または「ひび割れ」ないし「亀裂」）は、フィールドエミッション型高分解能走査型電子顕微鏡、高分解能透過型電子顕微鏡、または前述したこれと同等の分解能を有する構造評価手段による観察によって、実際にその前記大きさ（幅）が把握できる。また、

前記電極活物質の表面の極性は一般に大きく、導電性炭素層表面の極性は小さいことから、前記導電性炭素層における前記通過孔の貫通（開孔）の程度は、前記電極活物質の表面極性の評価手段によって把握することが可能である。

例えば、高極性溶媒（例えば水、融解エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド等）に対する前記電極活物質表面の濡れ性は、前記通過孔の貫通（開孔）が大きく、数が多いほど高まるため、該濡れ性評価に用いられる一般的評価手段（例えば前記電極材料の充填層へのこれら高極性溶媒の染み上がり速度の評価）により、前記通過孔の貫通（開孔）の程度を相対的に評価することができる。また、例えば、前記電極活物質の表面のゼータ電位測定等によっても、表面の極性評価が可能であり、前記通過孔の貫通（開孔）の程度を相対的に評価できる。

[0108] 尚、前記導電性炭素層は、前記高分解能透過型電子顕微鏡等による観察において、電極活物質の一次粒子の外表面輪郭に対する被覆率が、少なくとも5割以上であることが、一次粒子間の接触抵抗低減の点で望ましく、8割以上であることが更に好ましい。

[0109] <二次電池用電極材料の一次粒子>

次に、本発明に係る二次電池用電極材料の一次粒子について図に基いて説明する。図1は、本発明に係る二次電池用電極材料の一次粒子の構成を示す概略図である。図2は、本発明に係る二次電池用電極材料の二次粒子の構成の一例を示す概略図である。

[0110] 図1に記載の二次電池用電極材料1は、電極活物質2の一次粒子と、該電極活物質2の一次粒子の表面を被覆するイオン伝導性物質層3と、前記イオン伝導性物質層3の上を更に被覆する導電性炭素層4を備えている。

[0111] 前記電極活物質2は、電気化学的酸化または還元に伴って放出または吸蔵する1価または2価金属のカチオン5を、結晶格子内部で一次元の許容移動方向6のみを前記カチオン5が移動し得る結晶構造を有している。したがっ

て、前記カチオン5は、電極活物質2における前記カチオン5の許容移動方向6と交差する2つの端面7側からのみ放出または吸蔵される。

[0112] 前記イオン伝導性物質層3は、前記カチオン5の許容移動方向6と交差する前記一次粒子の端面7の少なくとも一部を含む、当該一次粒子の表面を被覆するように設けられている。当該イオン伝導性物質層3は、前述のように、電極活物質の充放電に対し、十分な前記カチオン5のイオン伝導性を備えている。それに加えて導電性（電子伝導性）を有すると一層好ましい。また、該イオン伝導性物質層3は、二次元または三次元的な前記カチオン5の移動を許容する性質を有している。

[0113] 前記イオン伝導性物質層3が前記端面7の少なくとも一部を被覆しているので、例えば、前記端面7から放出されるカチオン5はイオン伝導性物質層3に取り込まれ、該イオン伝導性物質層3においては二次元または三次元的な内部移動が可能となる。結果として、前記カチオン5はイオン伝導性物質層3の表面のどこからでも放出され得る。

[0114] また、前記イオン伝導性物質層3を被覆する導電性炭素層4は、電極活物質2の充放電に対し、十分な導電性を有し、該導電性炭素層の厚み方向に前記カチオン5を通過し得る通過孔8を有している。前述のように、前記端面7から放出されるカチオン5は、イオン伝導性物質層3において自由に移動するので、当該イオン伝導性物質層3内に取り込まれたカチオン5は前記通過孔8に到達することができる。

そして、前記カチオン5は該通過孔8を通過して放出され、前記電極材料1に接する外部の電解質9（電解液、固体電解質等）との間でイオン伝導経路ができる。電極活物質2によるカチオン5の吸蔵は、前記放出過程の逆の移動経路を辿ればよい。

[0115] 尚、図1ではイオン伝導性物質層3が電極活物質2の一次粒子の全表面を被覆しているが、該イオン伝導性物質層3は、前記カチオン5の許容移動方向6と交差する前記電極活物質2の一次粒子の端面7を含む前記電極活物質2の表面の少なくとも一部を被覆しており、前記端面7と前記導電性炭素層

4の通過孔8とが、前記イオン伝導性物質層3を介して繋がるように構成されていればよい。

[0116] このことによって、前記導電性炭素層によって良好な電子伝導性が得られると共に、カチオンの移動経路が確保できるため、そのイオン伝導性が向上する。以って、二次電池としたときの充放電の際にリチウムイオンの通過がし易くなり、電極活物質2の充放電利用率やレート特性が向上する。

[0117] また、別の望ましい態様においては、前記イオン伝導性物質層は、図2に示されるように、電極活物質12の一次粒子を被覆するイオン伝導性物質層13の少なくとも一部13aが、前記導電性炭素層14の前記通過孔18の内側に貫入している。このことによって、より効果的にリチウムイオン伝導性と導電性（電子伝導性）の両方を共に得ることができる。

本発明者等は、前記貫入構造の有無により充放電特性に差があり、これがある方が充放電特性が向上する場合が多い（後述）。

[0118] こうした前記通過孔18の内側への前記イオン伝導成分質層13aの貫入を伴う構造は、上述の焼成環境（焼成温度および雰囲気）において前記イオン伝導性物質層を形成し得るその前駆物質と、前記導電性炭素層を形成し得る炭素前駆体とを、前記イオン伝導性物質層13を表面に予め形成させた前記電極活物質12に共に加え、強力な機械的手段により十分に混合した後、上述の焼成を行うことにより、形成させることができる。

[0119] また、前記イオン伝導性物質層13を前記電極活物質12の表面に予め形成させることなく、単に前記電極活物質12またはその原料、乃至はその反応中間体に、前記イオン伝導性物質層を形成し得るその前駆物質と、前記導電性炭素層を形成し得る炭素前駆体とを共に加え、強力な機械的手段により十分に混合した後、上述の焼成を行うことによっても、同様な構造を形成させることができることを確認した。

[0120] このような電極活物質12の一次粒子同士が、図2のように前記イオン伝導性物質13または前記導電性炭素層14、またはその両方の少なくとも一部を介して結着し、二次粒子を形成した二次電池用電極材料10は、二次電

池に用いた際に、その充放電に対して十分な電子伝導性およびイオン伝導性を有する。尚、符号 11 は二次電池用電極材料の一次粒子である。

[0121] [実施例 1]

試薬  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を、 $\text{Fe}$  に対して  $\text{Li}$  および  $\text{P}$  が化学量論比、すなわち  $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P}$  のモル比 1 : 1 : 1 の仕込み比率で十分に粉碎及び混合した後、混合物（粉末）を  $\text{N}_2$  ガス気流下で  $400^\circ\text{C}$  にて 10 時間一次焼成した。この一次焼成中間体 100 質量部に対し、JFE ケミカル製  $250^\circ\text{C}$  軟化ピッチ MCP-250D を約 7 質量部加えて十分に粉碎及び混合し、その混合物を  $\text{N}_2$  ガス気流下で  $780^\circ\text{C}$  にて 10 時間二次焼成した。

この実施例 1 においては、粉碎及び混合した後の原料、及び一次焼成後の反応中間体を、大気（約  $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度約 60%）に約 1 日ずつ暴露させた。これにより、混合原料中に約 1 質量%の水分を大気中から吸収した。また一次焼成後に大気暴露した反応中間体中には、含有量にして約 20000 質量 ppm 相当の酸化鉄  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が含まれていることが、メスバウア分光及び飽和磁化測定より判明した。これらの酸化鉄は、前述の大気暴露で生じたと見なすことができる。

前記二次焼成物を、粗粉碎して解砕し、 $\text{Li}$  イオン伝導層、および更にもその上層にピッチ熱分解による導電性炭素層を積層析出させた  $\text{LiFePO}_4$  正極材料を得た。この正極材料の比表面積は約  $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均径は約  $70 \text{ nm}$  であり、また炭素析出量は 5.6 質量%であった。これを実施例 1 とする。

[0122] 上記の実施例 1 で得られた正極材料試料においては、 $25^\circ\text{C}$  及び  $60 \text{ K}$  で実施した SQUID 磁束計による磁化測定によって、強磁性成分が正極材料中に約 5000 質量 ppm 含まれていることを確認した（強磁性成分が金属鉄であると仮定した場合の換算値）。また、この試料に対して  $25^\circ\text{C}$  及び約  $85 \text{ K}$  で実施したメスバウア分光測定を実施したところ、3 価  $\text{Fe}$  化合物及び  $\text{Fe}_2\text{P}$  に相当する同位体ピークシフト (IS) 値約  $-0.5 \sim -1 \text{ mm/s}$

の範囲に分裂幅の狭いダブルレット（二重）様のピークの存在を確認した（正確には、 $\text{Fe}_2\text{P}$ のメスバウア分光ピークはダブルレットではないが、ダブルレットに近い形状のピークを示す）。

[0123] これらの両温度でのピークの比較から、この実施例1の試料中には、 $\text{Fe}$ 原子のモル分配率にして、3価 $\text{Fe}$ 化合物及び $\text{Fe}_2\text{P}$ が共に約3%ずつ存在していることが判明した。なお、別途、原料を十分に粉砕せず、更に大気暴露を増し、同様の780℃二次焼成条件で製造した正極材料においては強磁性成分が増加し、その含有量約1原子モル%以上の試料においては、25℃でのメスバウア分光測定において、強磁性副生成物として金属鉄（ $\alpha\text{-Fe}$ ）に相当するセクステット（6重）のピークが認められている。

このため、本実施例1の正極材料においても、前記強磁性成分は金属鉄であると考えられる。この金属鉄は、前記二次焼成前の反応中間体中に存在した酸化鉄が、二次焼成中に、共に生じる炭素またはその前駆体のピッチにより還元され生じたものである。

なお、二次焼成温度が約700℃未満の場合、前記金属鉄は金属状態までは還元されず、 $\text{FeO}$ やその関連物質の形で正極材料中に残存することが多い。

[0124] 実施例1で得られた正極材料の粉末X線回折結果を図4に示す。同図の実施例1の回折結果では、主成分の $\text{LiFePO}_4$ の他に、 $2\theta = \text{約}40.3$ 度の位置に $\text{Fe}_2\text{P}$ の結晶回折ピークが見られ、また $2\theta = \text{約}22.9$ 度及び $24.8$ 度の位置には $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の結晶回折ピークがわずかに認められた。以上から、上記実施例1の正極材試料は、不純物として、強磁性 $\text{Fe}$ 成分（金属鉄）、3価 $\text{Fe}$ 化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 結晶、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 結晶を含む熱分解炭素層析出 $\text{LiFePO}_4$ 正極材料となっており、これらの副生成物の生成によって仕込み原料中の $\text{Li}$ 及びリン酸が過剰となったことが判る。

この正極材料を1～2ヶ月大気暴露しても、含まれる前記金属鉄は空気酸化されなかった。従って、共存する金属鉄や、これと同時に形成された $\text{Li}$ イオン伝導層は、ピッチの熱分解で生じた導電性炭素層の下層に存在すると

考えられる。

その結果、活物質  $\text{LiFePO}_4$  に  $\text{Li}$  イオン伝導層物質層、更にその上に導電性炭素層が形成された正極材料となっているとすることができる。

[0125] [比較例 1]

一方、上記実施例 1 に対し、原料および中間体の取扱いを水分及び酸素の混入を極力避けて行い、二次焼成後に試料を取り出すまで大気に触れさせなかった以外は、上記と同一の条件にて、比較例 1 の正極材料を製造した。この正極材料の比表面積は  $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均径は約  $90 \text{ nm}$  であり、また炭素析出量は  $5.6 \text{ 質量}\%$  であった。

[0126] 上記の比較例 1 で得られた正極材料試料においては、 $25^\circ\text{C}$  及び  $60 \text{ K}$  で実施した  $\text{SQUID}$  磁束計による磁化測定によって、強磁性および反強磁性成分は共に検出下限界未満 ( $0.001 \text{ emu/g}$  未満、金属鉄に換算して正極材料中に約  $5 \text{ ppm}$  未満) であることを確認した。

また、この試料に対して  $25^\circ\text{C}$  および約  $85 \text{ K}$  で実施したメスバウア分光測定においても、3価  $\text{Fe}$  化合物や  $\text{Fe}_2\text{P}$  に相当する同位体ピークシフト ( $\text{IS}$ ) 値  $-0.5 \sim 1 \text{ mm/s}$  の範囲には、ピークおよびショルダーは全くなく、またそれ以外の副生成  $\text{Fe}$  化合物に相当するピークも全く認められなかった。

[0127] 比較例 1 で得られた正極材料の粉末 X 線回折結果を図 5 に示す。比較例 1 の正極材料の場合、実施例 1 で見られた  $2\theta = \text{約} 40.3$  度の位置の  $\text{Fe}_2\text{P}$  の結晶回折ピーク、並びに  $2\theta = \text{約} 22.9$  度及び  $24.8$  度の位置の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の結晶回折ピーク、およびその他の結晶性物質の回折ピークが、いずれも全く認められなかった。

以上のことから、比較例 1 の正極材試料は、不純物が殆どなく、 $\text{Li}$  イオン伝導性物質層が形成されていない、熱分解炭素層のみが形成された  $\text{LiFePO}_4$  正極材料となっていると考えられる。

[0128] 上記の実施例 1 及び比較例 1 の正極材料に対し、 $\text{N}$ -メチルピロリドン ( $\text{NMP}$ ) を分散溶媒として、導電性助剤のアセチレンブラック、バインダー

のポリビニリデンフルオライド（PVDF）を、正極材料：導電性助剤：バインダー量比＝91：4：5で添加、混合分散させた塗工液を調製し、アルミ箔上に塗工、乾燥、プレスして、正極材料担持量約 $8\text{ mg/cm}^2$ 、塗工層厚約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の正極合剤を作成した。さらに、これらの正極合剤を、多孔質ポリオレフィン製セパレータを介して金属Li箔負極に対向させて組込み、 $1\text{ M-LiPF}_6$ /エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝3：7の電解液を加えた2032型コイン電池を作成した。

[0129] 実施例1および比較例1のコイン電池に対し、定電流充電（0.2C、終止電圧4.0V）一定電流放電（終止電圧2.0V）の条件で、充放電特性評価を行った放電レート特性試験の結果を、それぞれ図6及び図7に示す。

図6より、化学量論比組成から固相焼成で得られた導電性炭素層析出LiFePO<sub>4</sub>正極材の内、制御した一定の条件において粉碎後原料及び反応中間体を大気暴露して副生成物を生じさせ、その結果Liイオン伝導性物質層が形成されたと考えられる実施例1の正極材料は、良好な放電レート特性を示すことが判る。

[0130] それに対し、図7より、化学量論比組成から固相焼成で得られた導電性炭素層析出LiFePO<sub>4</sub>正極材の内、副生成物を生じさせず、その結果Liイオン伝導性物質層が形成されなかったと考えられる比較例1の正極材料は、低い放電レート条件においても、殆ど放電ができなかった。これは、実施例1ではLiイオン伝導性物質層が形成されることにより、前記導電性炭素層内の通過孔と前記電極活物質端面の間を繋ぐLiイオン伝導経路が形成されているのに対し、比較例1では該経路が形成されなかったためと考えられる。

[0131] 尚、この実施例1の正極材料を用いた電池を、雰囲気温度25℃及び40℃において、充放電レート1Cの条件で100サイクル充放電したところ、いずれの温度でも特に充放電容量の低下などの劣化は認められなかった。

一般に、LiFePO<sub>4</sub>正極材料中に混在する金属鉄や酸化鉄等の強磁性成分は、常温より高い温度での充放電中に溶出して負極側に移行し、金属鉄と

して負極上に再析出して電解液を電気分解するため、サイクル特性を劣化させると言われている。

[0132] しかし、上述のように本実施例1の正極材料においては、それが認められない。これは、前述のように実施例1の正極材料中の強磁性成分（金属鉄と推定）が、熱分解で生じた導電性炭素層によって混在している金属鉄が完全に被覆・包埋されて外界から遮断されており、電解液に接触しないためと考えられる。

発明者らの評価では、実施例1と同様の構成を持つ、化学量論比の原料から焼成によって得た導電性炭素析出 $\text{LiFePO}_4$ 正極材料においては、鉄酸化物・金属鉄等の強磁性成分として、約1質量%（10000質量ppm）までは上述した高温充放電サイクル特性への顕著な悪影響が見られないことが認められている。

[0133] また、実施例1の正極材料を、二次焼成温度を700℃に下げた以外、同一の条件で製造した正極材料においては、メスバウア分光測定及びX線回折結果で $\text{Fe}_2\text{P}$ の生成が認められず、その相当量分、メスバウア分極測定で3価Fe化合物の含有量が増加した。この正極材料の放電レート特性結果は、図6に示したものと大差ない高レート追従性を示した。従って、上述の実施例1における放電特性向上は、 $\text{Fe}_2\text{P}$ の副生成自体の効果によるものではないと言えることができる。

[0134] [実施例2]

LiおよびPの原料が活物質オリビン型 $\text{LiFePO}_4$ の理論組成に対して過剰となる原料仕込み組成の採用により、Liイオン伝導性物質層として $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を、更にその上層に気相析出熱分解炭素層を積層析出させた $\text{LiFePO}_4$ 正極材料（活物質：イオン伝導層の組成比=0.9 $\text{LiFePO}_4$ :0.025 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）を、以下の要領で合成した。

[0135] 試薬 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、化学量論比に対してLiおよびPをそれぞれ所定量比で $\text{LiFePO}_4$ の理論組成比より過剰になるよう添加し、混合及び粉碎後、窒素ガスを500ml/分で流

通しながら、石英ガラス製試料加熱管を有する回転炉中で回転昇温し、500°Cで5時間保持した。続いて700°Cまで昇温し、炭素層前駆体としてブタンガスを、100ml/分で5分間、試料加熱管内に添加することにより、焼成中のLiイオン伝導層を析出させた活物質粒子の表面に、導電性炭素層を積層析出させた。

[0136] 以上で得られた正極材料中の炭素含有量は1.8質量%であった。また、この正極材料の比表面積は約8m<sup>2</sup>/g（面積相当径は約110nm）であった。また、この正極材料のCu-K $\alpha$ 線源による粉末X線回折結果を図8に示す。この図から、活物質LiFePO<sub>4</sub>の他に、Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶における第2強度の回折ピーク位置に相当する2 $\theta$ =約28度に弱くブロードな回折ピークが存在し、極微細粒であるか、および/または構造の乱れたLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶が析出していることがわかる。

このLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶の回折ピーク強度は、上記正極材料中にLi元素の分配率で1割存在するものとしてはかなり弱いことから、LiおよびPの過剰仕込原料分は全量がLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶には変化してはおらず、これに近い組成の非晶質化合物も共存して析出していることが推察される。

[0137] [参考例1]

以上と同一の合成手順にて、化学量論比仕込み組成の採用により、余剰分のLi及びP原料からのLiイオン伝導性物質層の形成がない正極材料を「参考例1」として合成した。この正極材料の炭素含有量は前記実施例2とほぼ同等の1.7質量%であり、図8に示すように、また粉末X線回折結果では、2 $\theta$ =約28度にはLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶の回折ピークは認められなかった。

[0138] 得られた各正極材料に対し、N-メチルピロリドン（NMP）を分散溶媒として、導電性助剤のアセチレンブラック、バインダーのポリビニリデンフルオライド（PVDF）を、正極材料：導電性助剤：バインダー量比=86：7：7で添加、混合分散させた塗工液を調製し、アルミ箔上に塗工、乾燥、プレスして、正極材料担持量約6mg/cm<sup>2</sup>、塗工層厚約40 $\mu$ mの正極合剤を作成した。さらに、これらの正極合剤を、多孔質ポリオレフィン製セ

パレータを介して金属Li箔負極に対向させて組込み、1M-LiPF<sub>6</sub>/エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=5：5の電解液を加えた2032型コイン電池を作成した。

[0139] 実施例2および参考例1のコイン電池に対し、定電流充電（終止電圧4.0V）一定電流放電（終止電圧2.5V）の条件で、充放電特性評価を行った。図9および図10に、実施例2および参考例1それぞれの定電流放電レート特性（電流レートは活物質理論容量基準）を示す。

[0140] 図9および図10から、Liイオン伝導層としてLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を析出させ、更にその上層に導電性熱分解炭素を積層析出させた実施例2のLiFePO<sub>4</sub>正極材料は、熱分解炭素のみ析出させた参考例1のLiFePO<sub>4</sub>正極材料に比べて分極が低減し、より優れた放電レート特性を示すことがわかる。これは、導電性炭素層の下層に析出したLiイオン伝導性物質層としてのLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>により、導電性炭素層中のLiイオンが通過可能な欠陥と、1次元Liイオン伝導性オリビン型LiFePO<sub>4</sub>活物質結晶のb軸方向結晶端面（図3を参照）の間を繋ぐ、Liイオン伝導ルートが増強及び拡大された結果と考えられる。

[0141] 尚、実施例2及び参考例1は、両者とも、室温における試料振動型磁力計による磁化測定において、強磁性成分の含有量は0.01emu/g以下（金属鉄換算でおよそ50質量ppm以下）であった。このように参考例1においては、強磁性成分の含有量は低いものの、上記実施例1の結果を考慮すると、実質的に、前記導電性炭素層内の通過孔と前記電極活物質端面の間を繋ぐLiイオン伝導性物質層によるLiイオン伝導経路が形成されていると考えられる。しかし、Li源及びリン酸源原料を過剰に仕込むことで得られた実施例2では、該Liイオン伝導性物質層が更に増強されたため、参考例1よりも高い放電レート特性が得られたものと推定される。

[0142] [実施例3]

試薬LiOH・H<sub>2</sub>O、MnSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの室温において飽和に近い原料水溶液をそれぞれ作成し、85%リン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）の40%ジメチルスルホ

キシド水溶液に対し、 $Li : Mn : P$ のモル比が $3 : 1 : 1$ となるよう攪拌しながら順次混合した。この混合液を約 $105^{\circ}C$ で加熱反応させ、冷却後、遠心分離機で反応生成物の沈殿を回収した。反応生成物を蒸留水で洗浄後、 $80^{\circ}C$ にて真空乾燥し、 $LiMnPO_4$ の正極活物質基体を得た。

[0143] この $LiMnPO_4$ 基体に対し、想定組成 $Li_2FeP_2O_7$ の非晶質イオン伝導性物質とピッチ熱分解による導電性炭素が共に存在する層（共存層）によって被覆した正極材試料を、以下の要領で作成した。

まず、試薬 $LiOC_2H_5$ 、 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、 $[CH_3(CH_2)_3O]_3P=O$ を $Li : Fe : P$ のモル比 $2 : 1 : 2$ の仕込み比率で混合した。そして前記 $LiMnPO_4$ 基体 $20g$ に対して、該混合物を $2.74g$ 添加、混合した。JFEケミカル株式会社製の $250^{\circ}C$ 軟化ピッチMCP-250Dを、前記 $LiMnPO_4$ 基体と上記3試薬との混合物 $22.74g$ に対して $1.20g$ 加えて混合し、焼成前駆体混合物を得た。

得られた焼成前駆体混合物を $N_2$ 気流下で $710^{\circ}C$ にて焼成し、想定組成 $Li_2FeP_2O_7$ のFe含有ピロリン酸リチウム塩からなるイオン伝導性物質と、ピッチ熱分解による導電性炭素との共存層（複合層）を析出させた $LiMnPO_4$ 正極材料を得た。これを実施例3とする。

[0144] 実施例3の正極材料の窒素吸着BET多点法による比表面積測定値は、 $40m^2/g$ （面積相当径は約 $44nm$ ）であった。

また、この正極材料の粉末X線回折結果を図11に示す。この図において、活物質 $LiMnPO_4$ の他に結晶の回折ピークは認められず、 $LiMnPO_4$ 基体に析出させた前記共存層中において、前記Fe含有ピロリン酸リチウム塩は非晶質状態で存在していると判断することができる。

また、ICP発光分光法によるLi、Fe、Pの元素分析及び炭素量測定により、この正極材中には、 $Li_2FeP_2O_7$ に相当する組成の化合物が含有されていると判断した。この正極材料中の質量組成比は、およそ $LiMnPO_4 : Li_2FeP_2O_7 : C = 91.7 : 3.9 : 4.4$ であった。

[0145] [参考例2]

一方、上記の実施例3に対し、想定組成  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  の Fe 含有ピロリン酸リチウム塩を析出させず、熱分解炭素層のみを析出させた  $\text{LiMnPO}_4$  正極材を以下の要領で作成した。

実施例3と同一の前記  $\text{LiMnPO}_4$  基体 20g に対し、JFEケミカル株式会社製の 250℃軟化ピッチ MCP-250D のみを 1.15g 添加した以外は、上記実施例3と同一の条件にて、熱分解炭素層のみを析出させた  $\text{LiMnPO}_4$  正極材を製造した。これを参考例2とする。

この正極材料中の質量組成比は、 $\text{LiMnPO}_4 : \text{C} = 95.6 : 4.4$  であった。

[0146] この参考例2の正極材料の窒素吸着 BET 多点法による比表面積測定値は、約  $41 \text{ m}^2/\text{g}$  (面積相当径は約  $43 \text{ nm}$ ) であった。また、参考例2の X 線回折結果は実施例3のものと同様であり、 $\text{LiMnPO}_4$  に相当する結晶ピークの位置、強度、相対強度比、および半値幅とも有意な差異はなかった。

実施例3と参考例2の X 線回折結果および比表面積値がほとんど等しいことから、両者においては、活物質  $\text{LiMnPO}_4$  結晶が、互いにほぼ等しい 1 次粒径 (≒結晶子サイズ) を有していると判断された。

[0147] 上記の実施例3及び参考例2の正極材料に対し、N-メチルピロリドン (NMP) を分散溶媒として、導電助剤のアセチレンブラック、バインダーのポリビニリデンフルオライド (PVDF) を、正極材料 : 導電性助剤 : バインダー量比 =  $86.2 : 6.8 : 7$  で添加、混合分散させた塗工液を調製した。これをアルミ箔上に塗工、乾燥、プレスして正極材料担持量約  $7.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、塗工層厚約  $40 \mu\text{m}$  の正極合剤電極を作成した。さらに、これらの正極合剤電極それぞれについて、多孔質ポリオレフィン製セパレータを介して金属 Li 箔負極に対向させて組み込み、1M の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたエチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート =  $3 : 7$  の電解液を加えた 2032 型コイン電池を作成した。

[0148] 上記の実施例3および参考例2のそれぞれのコイン電池に対し、0.01

Cにて4.5Vまで定電流充電後、4.5Vにて定電圧充電（終止電流0.001C）を行い、この後0.01Cにて2.5Vまで定電流放電させ、充放電特性を測定した。

また、定電流充電条件を0.1C、定電圧充電終止電流を0.01C、および定電流放電条件を0.1Cに変更した充放電特性も測定した。

これらの放電試験の結果をそれぞれ図12および図13に示す。これらの図では、非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩と活物質LiMnPO<sub>4</sub>の合計量を基準とした容量を示した。

[0149] 図12より、非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩とピッチ熱分解炭素の共存層を析出させたLiMnPO<sub>4</sub>正極材料は、0.01C放電時では157mAh/g、及び0.1C放電時においても146mAh/gの放電容量を示した。

尚、非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩の含有量を補正し、活物質LiMnPO<sub>4</sub>量を基準とした場合の放電容量は、0.01C放電時では理論容量171mAh/gに迫る164mAh/g、及び0.1C放電時で151mAh/gであった。

[0150] それに対し、図13に示した非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩を析出させず、熱分解炭素層のみ析出させた参考例2の正極材料では、実施例3の正極材料と比べて、同レートでの放電後半において放電曲線の電位降下が早く起こり、活物質LiMnPO<sub>4</sub>量基準の放電容量は0.01C放電時で152mAh/g、0.1C放電時で136mAh/gとなった。

従って、実施例3の非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩とピッチ熱分解炭素の共存層を析出させたLiMnPO<sub>4</sub>正極材料は、非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩の含有量を補正しない場合でも、参考例2の炭素層析出のみのLiMnPO<sub>4</sub>正極材料よりも大きな放電容量を示すことがわかる。

[0151] これらから、1次元イオン伝導性LiMnPO<sub>4</sub>活物質の結晶端面と、非晶質Fe含有ピロリン酸リチウム塩であるイオン伝導性物質層と、熱分解により生成する導電性炭素の共存層を析出させたLiMnPO<sub>4</sub>正極材料が良好な

特性を示すことがわかる。

これは、イオン伝導性物質層（非晶質 Fe 含有ピロリン酸リチウム塩）が Li イオンの伝導経路となった結果と考えられ、低い放電レートにおいて、良好な放電特性を示すことがわかる。

[0152] また、実施例 3 の正極材料においては、イオン伝導性物質層（非晶質 Fe 含有ピロリン酸リチウム塩）の原料と炭素前駆物質のピッチとを混合し焼成することによって、LiMnPO<sub>4</sub> 基体上にイオン伝導性物質層と導電性炭素層を同時に析出させている。このため、実施例 3 の正極材料においては、イオン伝導性物質層の一部が、LiMnPO<sub>4</sub> 正極材基体の Li イオンが拡散可能な結晶端面の少なくとも一部を覆い、さらに残りのイオン伝導性物質層の少なくとも一部が導電性炭素層の厚み方向に貫通した状態になっている。即ち、導電性炭素層内の厚み方向の通過孔に当該イオン伝導性物質層の一部が貫入した状態で両者は電極活物質の表面に存在し、これらのイオン伝導性物質層が総体として Li イオンの伝導経路を形成していると言することができる。

[0153] 尚、これらの実施例 1 乃至実施例 3 においては、形成された Li イオン伝導性物質層中と正極活物質中それぞれの Li イオンの量比は、前出の式（1）の範囲内にあった。また透過型及び走査型電子顕微鏡観察により、一次粒子同士が導電性炭素及び Li イオン伝導性物質により結着し、二次粒子を形成していることが判った。

また、それぞれの実施例の一次粒子の表面においては、いずれもほぼその全面に導電性炭素及び Li イオン伝導性物質の共存層が存在しており、それらの総体としての厚みは、いずれも約 1～3 nm の範囲内であった。

### 符号の説明

[0154] 1 二次電池用電極材料、 2 電極活物質、 3 イオン伝導性物質層、  
4 導電性炭素層、 5 カチオン、 6 カチオンの許容移動方向、  
7 端面、 8 通過孔、

- 10 二次電池用電極材料の二次粒子、 11 二次電池用電極材料の一次粒子、
- 12 電極活物質、 13 イオン伝導性物質層、
- 13 a イオン伝導性物質層の一部、 14 導電性炭素層、 18 通過孔、

## 請求の範囲

- [請求項1] 電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、
- 前記一次粒子の表面に共存するイオン伝導性物質と炭素前駆体を熱分解することにより生じた導電性炭素と、を備え、
- 前記イオン伝導性物質は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有するものであり、
- 前記カチオンは、前記共存するイオン伝導性物質と導電性炭素の共存層を介して移動可能であることを特徴とする、二次電池用電極材料。
- [請求項2] 電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の結晶一次粒子と、
- 前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層と、
- 炭素前駆体を熱分解することにより形成され、少なくとも前記イオン伝導性物質層の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層と、を備え、
- 前記イオン伝導性物質層は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有し、
- 前記カチオンは、前記イオン伝導性物質層と導電性炭素層を介して移動可能に構成されていることを特徴とする、二次電池用電極材料。
- [請求項3] 電気化学的酸化または還元に伴って1価または2価金属のカチオンを放出または吸蔵し、前記酸化または還元の過程で、結晶格子内部で一次元の許容移動方向のみを前記カチオンが移動し得る電極活物質の

結晶一次粒子と、

前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在するイオン伝導性物質層と、

炭素前駆体を熱分解することにより形成され、少なくとも前記イオン伝導性物質層の表面の少なくとも一部に存在する導電性炭素層と、を備え、

前記イオン伝導性物質層は、二次元または三次元的な前記カチオンの移動を許容する性質を有し、

前記導電性炭素層は、該導電性炭素層の厚み方向に前記カチオンを通過し得る通過孔を有し、

前記カチオンの許容移動方向と交差する前記一次粒子の端面と前記導電性炭素層の通過孔とが、前記イオン伝導性物質層を介して繋がるように構成されていることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項4]

請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、

前記電極活物質は、一般式 $AMDO_4$ で表される物質であり、

ただし、前記一般式 $AMDO_4$ において、

Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、

Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、

Dは、P、または、

Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

前記  $AMDO_4$  全体として電気的中性が保持されていることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項5]

請求項4に記載の二次電池用電極材料において、

前記イオン伝導性物質層は、前記  $AMDO_4$  におけるAとDを含むオキソ酸塩の層を備え、前記カチオンのイオン伝導性機能を少なくとも有することを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項6]

請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、

、

前記イオン伝導性物質層を形成するイオン伝導性物質は、

(A) 1価または2価金属のカチオンを含有した酸化物、硫化物、リン酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの窒化物の群から選ばれる一種、または

(B) 前記(A)群から選ばれる複数の物質の複合体であることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項7]

請求項1～6いずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、

前記イオン伝導性物質層は、少なくとも一部に非晶質構造を有することを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項8]

請求項1～7のいずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、

、

前記電極活物質中の前記カチオンのモル分配率と、前記イオン伝導性物質中の前記カチオンのモル分配率との比の値は、以下の式(1)の範囲で表されることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[数1]

$$0.01 \leq \frac{(\text{イオン伝導性物質中のカチオンのモル分配率})}{(\text{電極活物質中のカチオンのモル分配率})} \leq 0.2 \quad \dots (1)$$

[請求項9]

請求項1～8いずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、

前記イオン伝導性物質層の少なくとも一部が、前記導電性炭素層の前記通過孔の内側に貫入していることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項10] 請求項1～9いずれか一項に記載の二次電池用電極材料において、複数の前記一次粒子同士が、前記イオン伝導性物質および／または前記導電性炭素層の少なくとも一部を介して結着し、二次粒子を構成していることを特徴とする、二次電池用電極材料。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の二次電池用電極材料を、正極または負極の構成部材として含むことを特徴とする、二次電池。

[請求項12] 一般式 $AMDO_4$ で表される電極活物質を、A源となる原料、M源となる原料、D源となる原料を混ぜた焼成前駆体を一次焼成し、その後熱分解することにより導電性炭素を生じる炭素前駆体を加えて二次焼成し、導電性炭素層を有する二次電池用電極材料を製造する方法であって、

ただし、前記一般式 $AMDO_4$ において、

Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、

Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、

Dは、P、または、

Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

前記 $AMDO_4$ 全体として電気的中性が保持されており、

前記一次焼成前の前処理として行われる共存水分量と混合原料の到

達粒径の少なくとも一つを規定する第一工程と、

前記一次焼成工程及びその前後の各段階の内の少なくとも一つの段階で前記焼成前駆体及び／又は一次焼成による中間生成物を酸化する第二工程と、

の少なくとも一つの工程を含むことを特徴とする、二次電池用電極材料の製造方法。

[請求項13]

一般式  $AMDO_4$  で表される電極活物質を、A源となる原料、M源となる原料、D源となる原料を混ぜた焼成前駆体を一次焼成し、その後熱分解することにより導電性炭素を生じる炭素前駆体を加えて二次焼成し、導電性炭素層を有する二次電池用電極材料を製造する方法であって、

ただし、前記一般式  $AMDO_4$  において、

Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せ、または、

Fe、Mn、CoおよびNiの内のいずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内のいずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、

Dは、P、または、

Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

前記  $AMDO_4$  全体として電気的中性が保持されており、

前記原料の仕込み組成は前記一般式  $AMDO_4$  の理論組成に対してAとDがMに比べて化学量論的に過剰となる組成であり、

前記一次焼成では、前記過剰組成の混合原料を焼成してイオン伝導性物質層を表面の少なくとも一部に有する電極活物質を生成する処理

を行い、

その後前記炭素前駆体を加えて二次焼成を行うことを特徴とする、二次電池用電極材料の製造方法。

[請求項14]

一般式  $AMDO_4$  で表される電極活物質と、

ただし、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内いずれか1種または複数の組合せであり、

Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内いずれか1種または複数の組合せ、または、

Fe、Mn、CoおよびNiの内いずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内いずれか1種または複数の組合せの両方を含むものであり、

Dは、P、または、

Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内いずれか1種または複数の組合せであり、

前記  $AMDO_4$  全体として電気的中性が保持されており、イオン伝導性物質層の原料混合物との混合物を一次焼成し、該一次焼成物と、熱分解により導電性炭素を生じる炭素前駆体の混合物を二次焼成することを特徴とする、二次電池用電極材料の製造方法。

[請求項15]

一般式  $AMDO_4$  で表される電極活物質と、

ただし、Aは、カチオンであって、かつLi、NaおよびMgの内いずれか1種または複数の組合せであり、

Mは、Fe、Mn、CoおよびNiの内いずれか1種または複数の組合せ、または、

Fe、Mn、CoおよびNiの内いずれか1種または複数の組合せとMg、Ca、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Cu、Zn、Al、Ga、InおよびSnの内いずれか1種ま

たは複数の組合せの両方を含むものであり、

Dは、P、または、

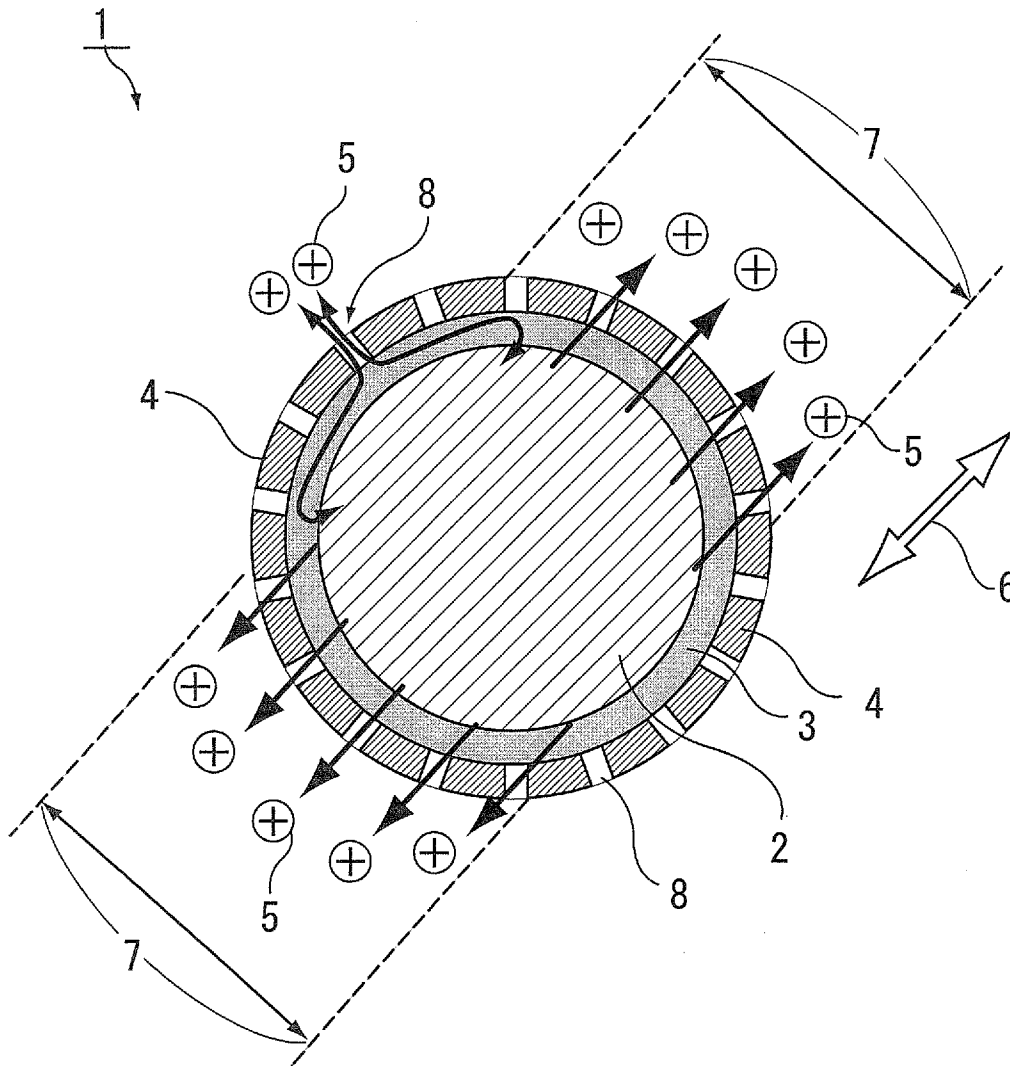
Pと、Al、Si、S、VおよびMoの内のいずれか1種または複数の組合せであり、

前記AMDO<sub>4</sub>全体として電気的中性が保持されており、  
イオン伝導性物質層の原料混合物と、  
熱分解により導電性炭素を生じる炭素前駆体と、  
を混ぜた焼成前駆体を焼成することを特徴とする、二次電池用電極材料の製造方法。

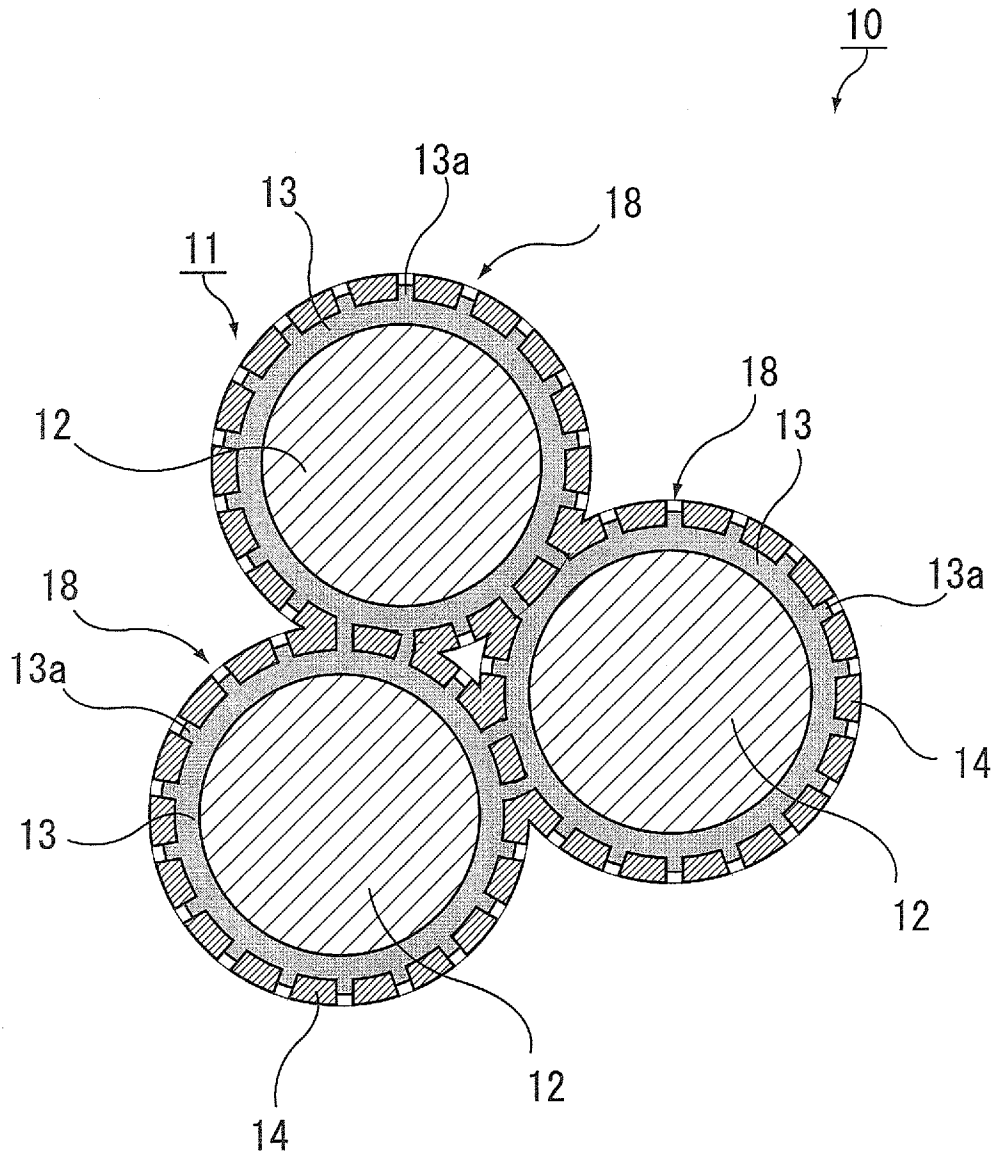
[請求項16] 請求項10から15のいずれか一項に記載の二次電池用電極材料の製造方法において、

前記二次焼成時にガスを発生する炭素前駆体を用い、前記ガスによって前記通過孔を形成することを特徴とする、二次電池用電極材料の製造方法。

[図1]

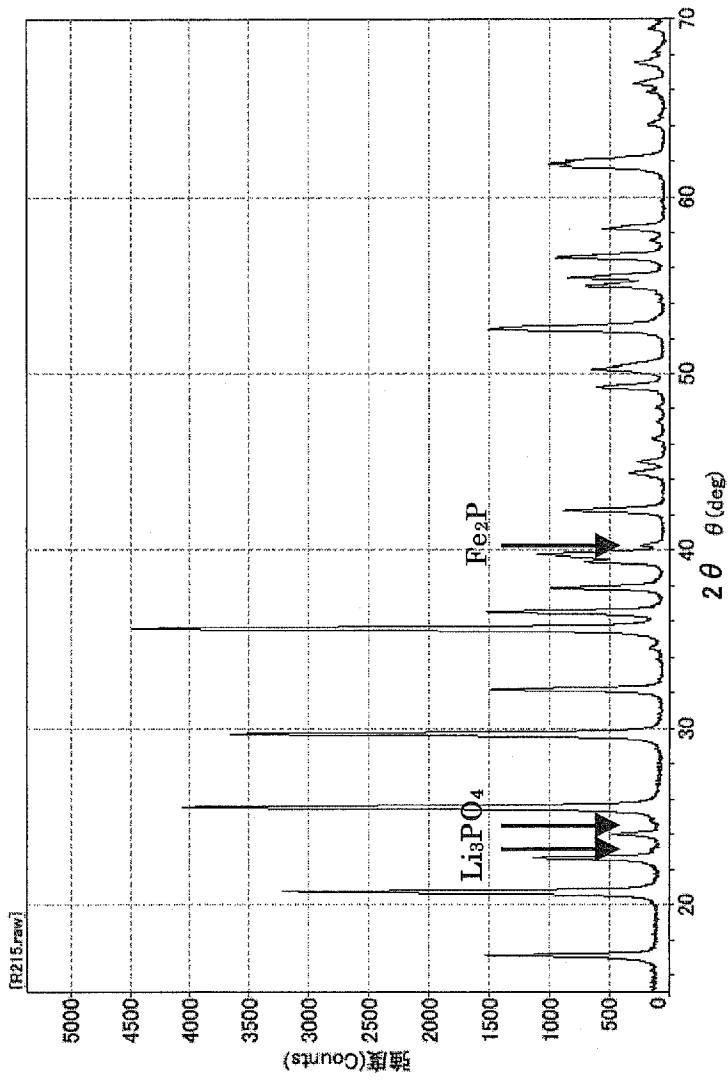


[図2]

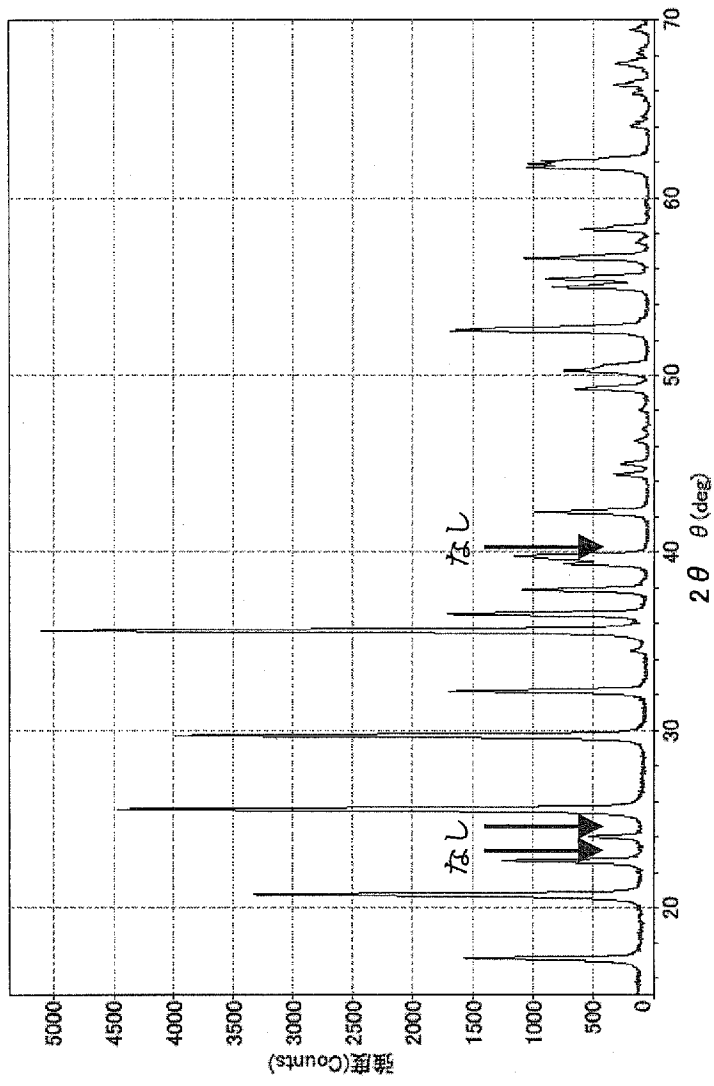




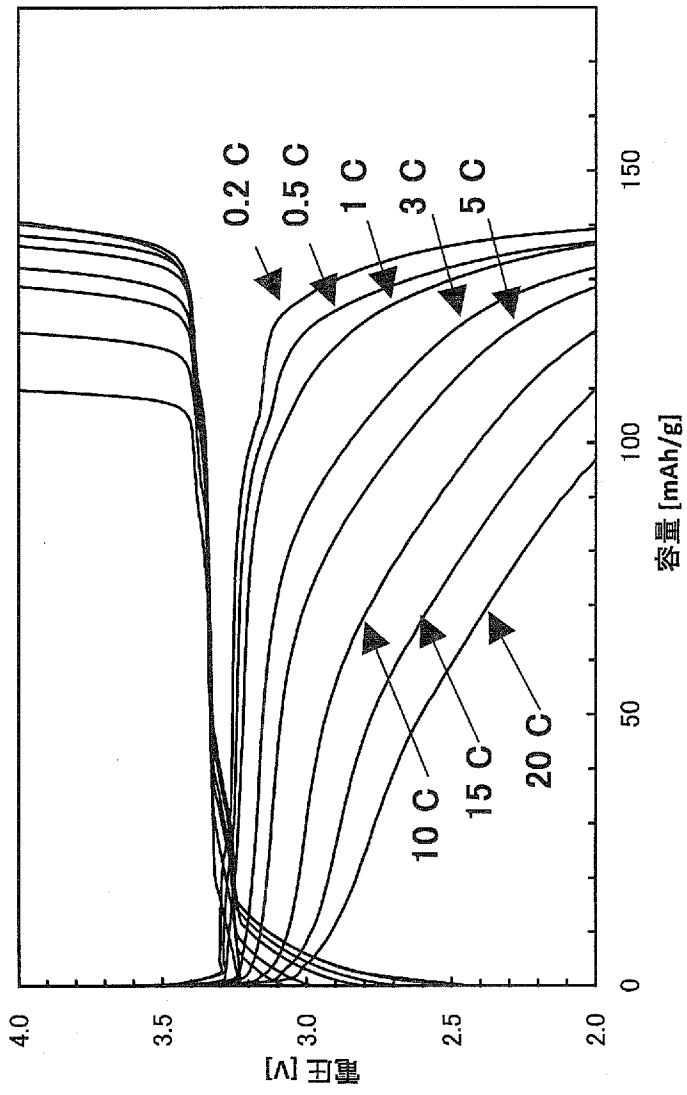
[図4]



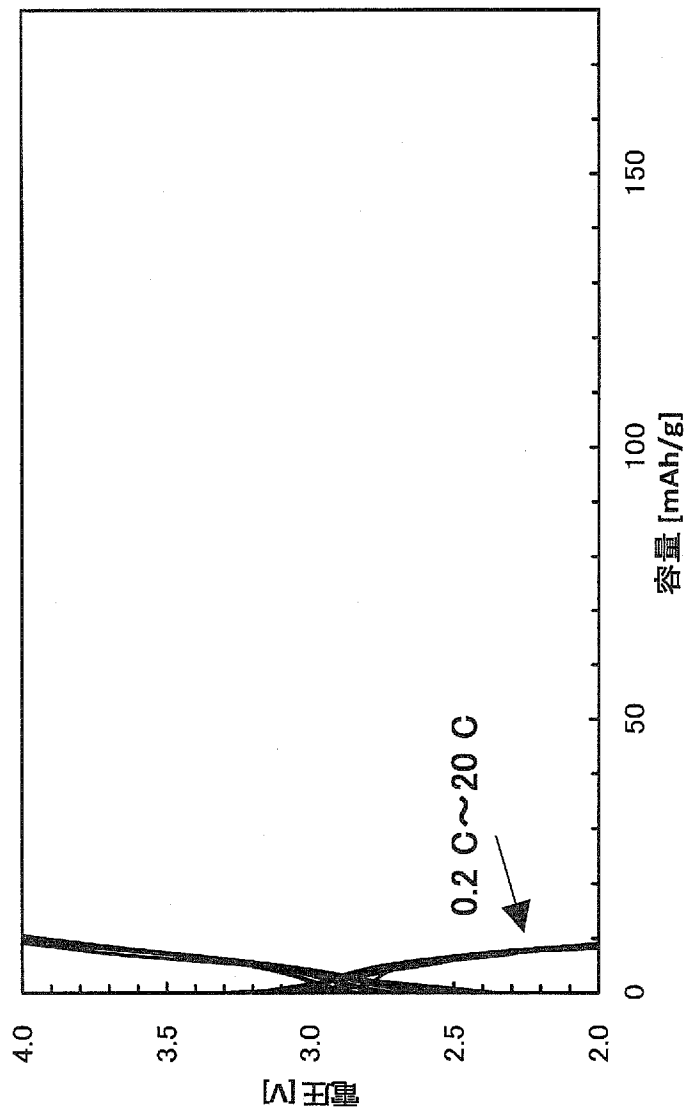
[図5]



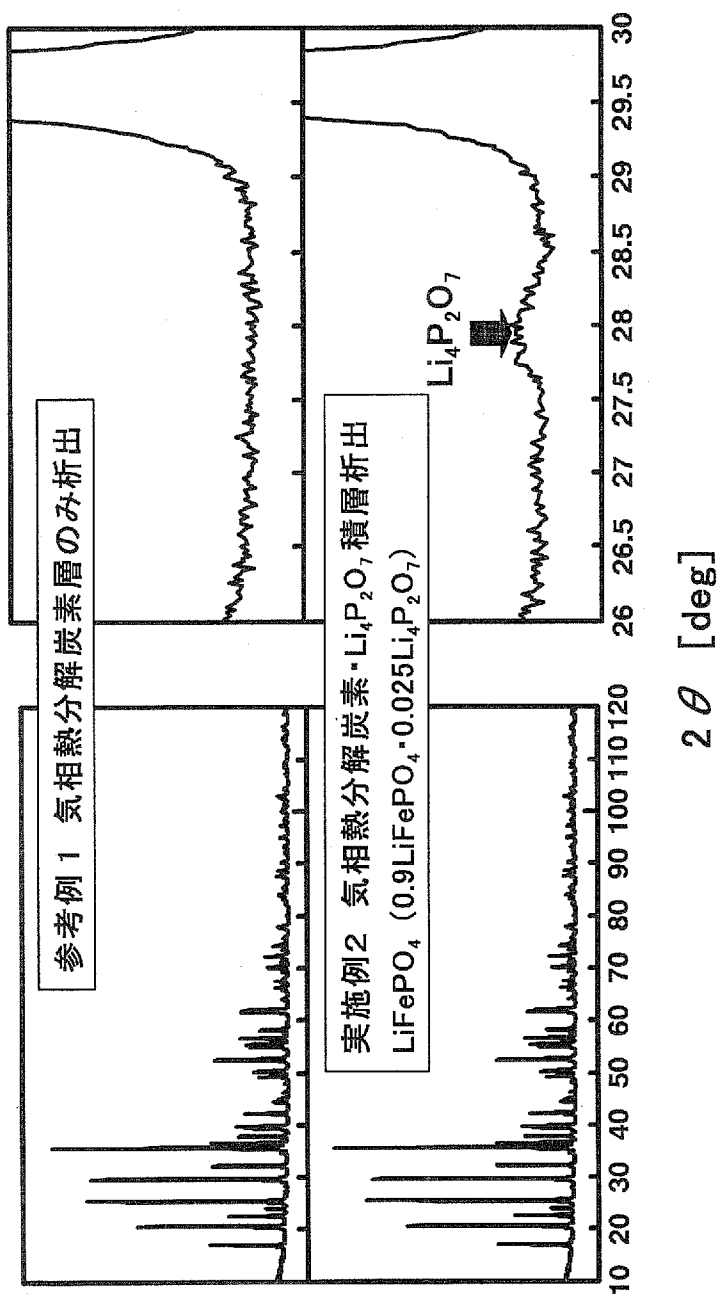
[図6]



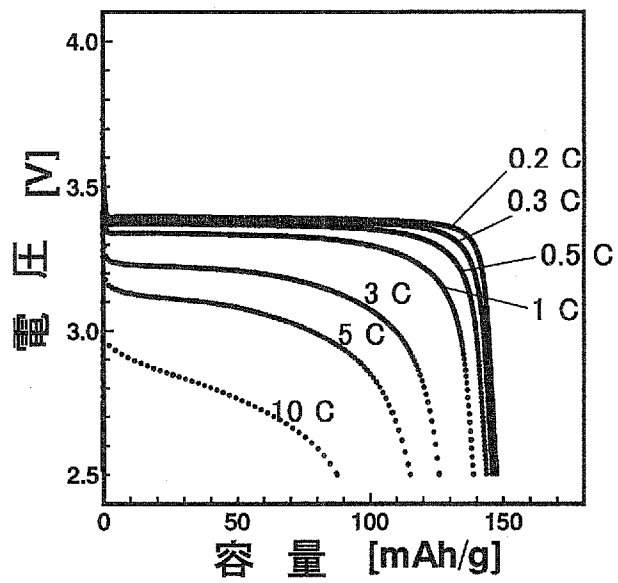
[図7]



[図8]

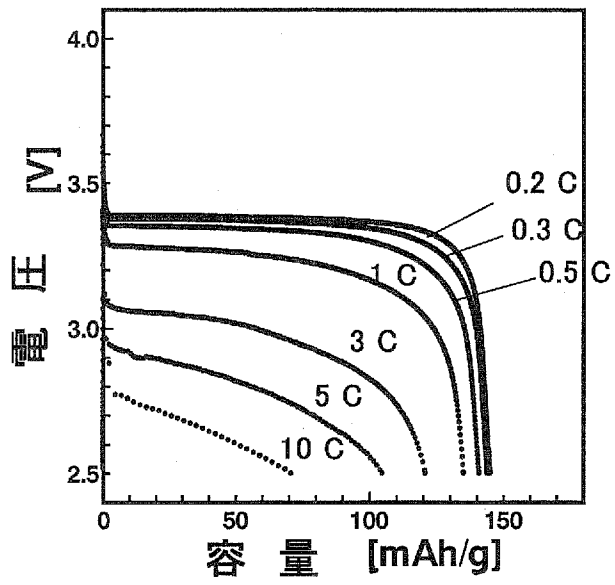


[図9]



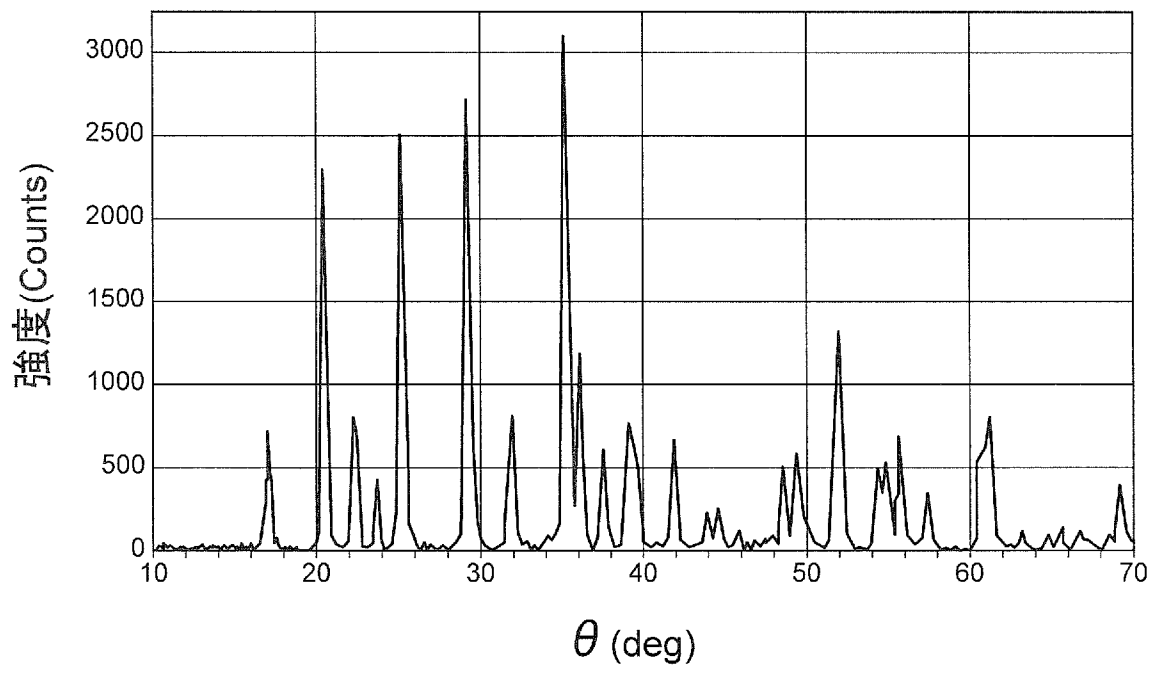
実施例2 気相熱分解炭素・ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
積層析出  $\text{LiFePO}_4$   
( $0.9\text{LiFePO}_4 \cdot 0.025\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )

[図10]

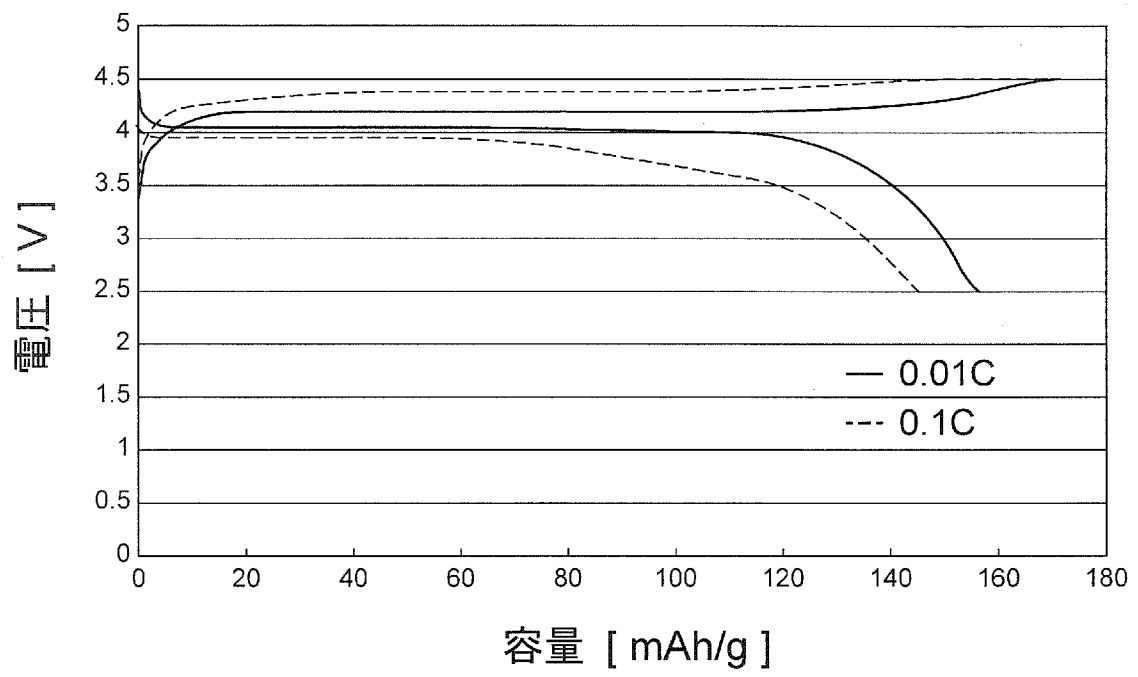


参考例 1 気相熱分解炭素層  
のみ析出  $\text{LiFePO}_4$

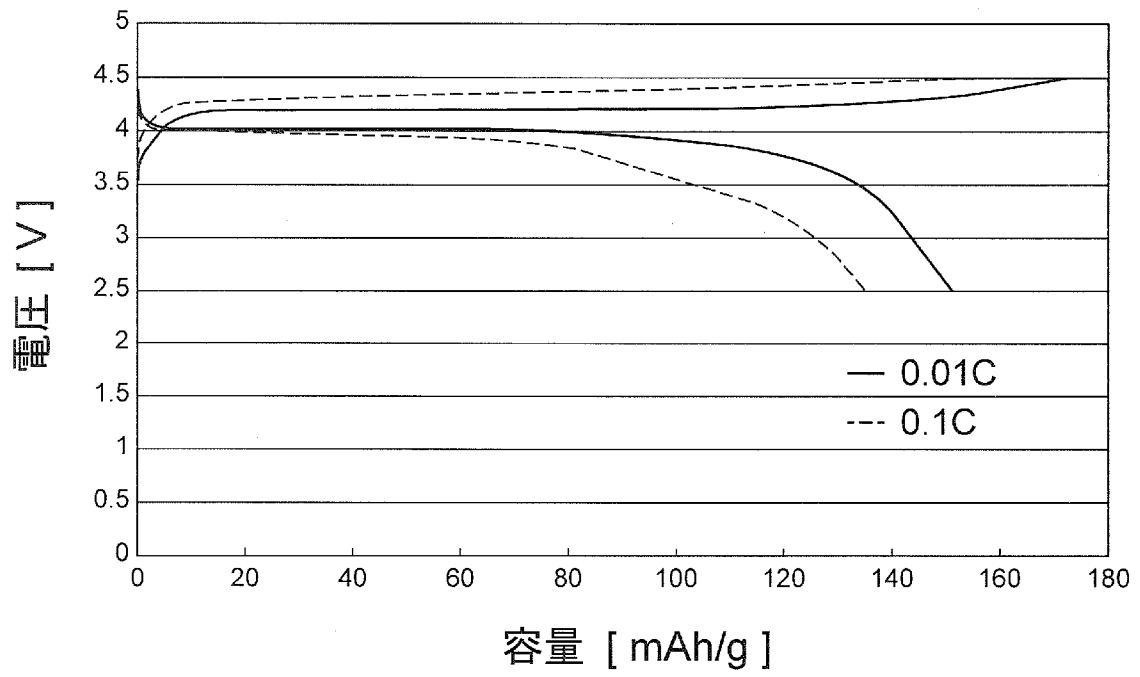
[図11]



[図12]



[図13]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/058203

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M4/58(2010.01) i, C01B25/45(2006.01) i, H01M4/36(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, C01B25/45, H01M4/36

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-210701 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims 1 to 6; examples & US 2008/0203363 A1 & KR 10-2008-0079588 A & CN 101257111 A	1-4, 6, 9-11, 15, 16 5, 7, 8, 12-14
P, X	JP 2011-213587 A (Toda Kogyo Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1 to 9; paragraphs [0033] to [0059]; examples & WO 2011/115211 A1	1-16
P, X	JP 2011-238523 A (Toyota Motor Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0024] to [0042]; examples (Family: none)	1-12, 15, 16

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  
22 June, 2012 (22.06.12)

Date of mailing of the international search report  
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-192499 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2006-66081 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1 to 14; paragraphs [0030] to [0033]; examples (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01M4/36(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（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/58, C01B25/45, H01M4/36

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A P, X P, X	JP 2008-210701 A（三洋電機株式会社）2008.09.11, 請求項 1-6、実施例 & US 2008/0203363 A1 & KR 10-2008-0079588 A & CN 101257111 A JP 2011-213587 A（戸田工業株式会社）2011.10.27, 請求項 1-9、【0033】－【0059】、実施例 & WO 2011/115211 A1 JP 2011-238523 A（トヨタ自動車株式会社）2011.11.24, 請求項 1-5、【0024】－【0042】、実施例（ファミリーなし）	1-4, 6, 9-11, 15, 16 5, 7, 8, 12-14 1-16 1-12, 15, 16

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 22.06.2012	国際調査報告の発送日 03.07.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 植前 充司 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
P, A	JP 2011-192499 A (住友電気工業株式会社) 2011. 09. 29, 請求項 1, 2、実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2006-66081 A (日産自動車株式会社) 2006. 03. 09, 請求項 1-14、【0030】 - 【0033】、実施例 (ファミリーなし)	1-16