

(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2010-3700

(P2010-3700A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1M 4/58 (2010.01)	HO1M 4/58 I O I	5H050
CO1B 25/45 (2006.01)	CO1B 25/45 Z	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-187580 (P2009-187580)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成21年8月12日 (2009. 8. 12)	(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
(62) 分割の表示	特願2000-129000 (P2000-129000) の分割	(72) 発明者	李 国華 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
原出願日	平成12年4月25日 (2000. 4. 25)	(72) 発明者	山田 淳夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 CB02 CB07 CB12 CB20 EA10 EA24 GA02 GA10 HA01 HA02 HA14

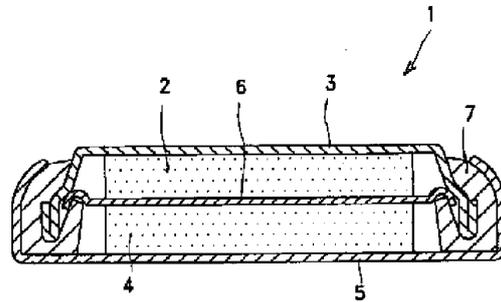
(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】容量を低下させることなく、高い放電電圧を実現し、優れた充放電特性を示す正極活物質を提供する。

【解決手段】非水電解質電池1の正極4を構成する一般式 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ (ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。) で表される化合物を含有する正極活物質の製造方法であって、該化合物の合成原料となるシュウ酸鉄を含む複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、該前駆体を350℃以上790℃以下の温度で焼成して反応させる焼成工程を含むことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ (ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。) で表される化合物を含有する正極活物質の製造方法であって、
 上記化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、
 上記混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを含み、
上記複数の物質は、シュウ酸鉄を含み、
 上記焼成工程における前駆体の焼成温度は、 350 以上、 790 以下の範囲である正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

上記焼成工程における前駆体の焼成温度が、 450 以上、 700 以下の範囲である請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

上記混合工程で、還元剤を添加し混合して前駆体とする請求項 1 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

上記還元剤が鉄粉である請求項 3 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

上記鉄粉は、合成原料のうちの鉄原料中の Fe の総和に対して 1 重量% ~ 30 重量% の範囲で前駆体に添加される請求項 4 に記載の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

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池として、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、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、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】

このリチウム二次電池の正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、あるいはポリマ等が用いられ、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウム非含有化合物や、 $LiMO_2$ ($M = Co$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe 等)、 $LiMn_2O_4$ 等のようなリチウム複合酸化物等が知られている。

【0005】

現在、対リチウム電位で $4V$ の電位を有する正極活物質として、 $LiCoO_2$ が広く実用化されている。この $LiCoO_2$ は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0006】

しかしながら、 Co は地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、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。そのため、 Co に代わり、資源として豊富に存在し、安価な Ni や Mn をベースにした正極材料の開発が望まれている。

【0007】

$LiNiO_2$ を含有する正極は、理論容量が大きく、且つ高放電電位を有するものの、充放電サイクルの進行に伴って $LiNiO_2$ の結晶構造が崩壊してしまう。このため、放

10

20

30

40

50

電容量の低下を引き起こしたり、熱安定性に劣る等の問題がある。

【0008】

Mnをベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群Fd3mを有する LiMn_2O_4 が提案されている。この LiMn_2O_4 は、対リチウム電位で4V級という、 LiCoO_2 と同等の高い電位を有する。さらに、 LiMn_2O_4 は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0009】

しかし、実際に LiMn_2O_4 を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、Mnが電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

10

【0010】

そこで、オリビン構造を有する遷移金属Mのリン酸化合物(MはFe、Mn、Co、Niである。)をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特許文献1において提案されている。また、上述のオリビン構造を有する遷移金属Mのリン酸化合物のうち、例えば LiFePO_4 をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特許文献2において提案されている。

【0011】

LiFePO_4 は、体積密度が $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ と大きく、3.4Vの高電位を発生し、理論容量も $170\text{mAh}/\text{g}$ と大きい。しかも、 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個当たり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。

20

【0012】

しかし、上記の公報で報告されているように、 LiFePO_4 を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60\text{mAh}/\text{g} \sim 70\text{mAh}/\text{g}$ 程度の実容量しか得られていない。その後、非特許文献1において $120\text{mAh}/\text{g}$ 程度の実容量が報告されているが、理論容量が $170\text{mAh}/\text{g}$ であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。また、 LiFePO_4 の放電電圧は3.4Vであり、現行のリチウムイオン電池に用いられている正極材料よりも放電電圧が低いという問題がある。

30

【0013】

そこで、Feよりも酸化還元電位の高い元素である、Mnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物として、 LiMnPO_4 を、リチウムイオン電池の正極に用いることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平9-134724号公報

【0015】

【特許文献2】特開平9-171827号公報

【非特許文献】

40

【0016】

【非特許文献1】Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、 LiMnPO_4 を基本組成とする、従来のMnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物は、Mnのレドックス発生が困難である。前記の非特許文献1によると、Mnを主体とするオリビン構造を有するリン酸化合物のうち、Mnのレドックス発生が可能な例は、Mnの一部をFeで置換した構造を有する $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ のみと報告されている。

50

【0018】

また、前記の非特許文献1によると、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 80mAh/g 程度の実容量が報告されているが、理論容量が 170mAh/g であることを考えると十分な容量を有しているとはいえない。

【0019】

また、前記の非特許文献1によると、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 Mn の組成 y が 0.5 を上回ると、容量の低下を引き起こすと報告されている。すなわち、前記の論文によると、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 中の Mn の組成を増加させた場合、高電圧は得られるものの容量が低下してしまうため、実用化材料としては不都合であった。一方、高容量を得るために、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 中の Mn の組成を低く抑えた場合、レドックスの主体としての Mn の組成が低少なくなることになり、酸化還元電位が高いという Mn の優れた特性を十分に得られないといった問題がある。さらに、放電電圧が低下すると、現行のリチウムイオン電池との互換性が失われるという不都合があった。

10

【0020】

このように、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ は、高容量と高放電電圧とを両立することが極めて困難であった。

【0021】

そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、容量を低下させることなく、高い放電電圧を実現し、優れた充放電特性を示す正極活物質、及びその正極活物質を用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0022】

上述の目的を達成するために、本発明にかかる正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。）で表される化合物を含有する正極活物質の製造方法であって、化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを含み、複数の物質は、シュウ酸鉄を含み、焼成工程における前駆体の焼成温度は、 350 以上、 790 以下の範囲であることを特徴とする。

30

【0023】

以上のように製造された正極活物質では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、 Mn の一部を Fe で置換してなる。この Fe は、 Mn^{3+} に起因するヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみを抑制することができる。また、 Mn の組成 y が $0.5 < y < 0.95$ の範囲とされているため、容量を落とすことなく高放電電圧を実現できる。

【発明の効果】

【0024】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、正極活物質として用いられる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、 Mn の一部を Fe で置換してなる。この Fe は、 Mn^{3+} に起因するヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみを抑制することができる。また、 Mn の組成 y が $0.5 < y < 0.95$ の範囲とされているため、容量を落とすことなく 4V 付近の高放電電圧領域を広げることができる。したがって、 Mn のレドックス発生が可能であり、高容量及び高放電電圧を実現する正極活物質を提供することが可能である。

40

【0025】

また、以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、非水電解質電池は、正極活物質として、 Mn のレドックス発生が可能であり、高容量及び高放電電圧を実現している $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を用いている。したがって、優れた充放電特性を有し、現行のリ

50

チウム電池との互換性をとることが可能な非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明にかかる非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1において、450、500、600又は700にて加熱、合成された $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ の、それぞれの粉末X線回折パターンを示す図である。

【図3】比較例1において合成された、 LiMnPO_4 の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図4】実施例1において600にて合成された $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

10

【図5】比較例1において合成された LiMnPO_4 を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図6】実施例2において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、及び実施例3において合成された $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図7】実施例2において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図8】実施例3において合成された $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図9】実施例2において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池のサイクル特性を示す図である。

20

【図10】実施例4において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図11】実施例4において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図12】実施例5において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図13】実施例5において合成された $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

30

以下、本発明にかかる正極活物質及び非水電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0028】

本発明において、正極活物質は、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。）で表される化合物を含有している。

【0029】

従来、Mnを主体としたオリビン構造を有する化合物である LiMnPO_4 は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられたときに、電池として作動することが困難であった。この理由は必ずしも明らかではないが、以下に述べるような理由のためではないかと推測される。

40

【0030】

電池が充電状態とされたとき、すなわちオリビン構造を有する LiMnPO_4 からLiを取り出すことに伴い、 Mn^{2+} が Mn^{3+} に酸化される。 Mn^{3+} はヤーン-テラー効果を生じ、 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ の元素間における相互作用を引き起こす。このヤーン-テラー効果による元素間の相互作用が、 LiMnPO_4 の結晶構造全体をひずませるため、Mnのレドックスが困難となり、電池としての作動を妨げてしまう。

【0031】

そこで、本発明にかかる正極活物質は、Mnを主体としたオリビン構造を有する LiMnPO_4 中、Mnの一部をFeで置換してなる構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を含有して

50

いる。

【0032】

そして、Mnの一部を置換しているFeは、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ が充電状態とされたときに生ずる、 $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ の元素間における相互作用を切断することができる。すなわち、 Mn^{3+} によるヤーン-テラー効果が希釈されるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造全体としてのひずみは、Mnのレドックス発生を実現可能なレベルに抑制される。したがって、このオリビン構造を有し $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物を含有する正極活物質は、Mnのレドックス発生を実現し、電池として作動することが可能となる。

【0033】

ところで、この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の充放電特性は、先ず4V付近と次いで3.6V付近とに、特徴的な2つの平坦な放電電圧領域を示している。従来の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ においては、高電圧化のためにMnの占める割合を増加させる、すなわちMnの組成yが0.5を上回ると、電池全体の放電容量が低下してしまっていた。このため、酸化還元電位の高いMnの優れた特性を十分に発揮できず、低い放電電圧しか得られなかった。

【0034】

しかし、後述するような手法によって合成される $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、Mnの組成yが0.5を越えた範囲であっても高い放電容量を維持することが可能となる。したがって、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ において、酸化還元電位の高い元素であるMnの占める割合を、Feに対して相対的に高くすることができるため、より高電圧である4V付近の放電電圧の容量を向上させることができる。すなわち、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、Mnの組成yが0.5を上回る場合に、高容量を維持しつつ、高い放電電圧を実現することが可能である。

【0035】

具体的には、Mnの組成yは、 $0.5 < y < 0.95$ の範囲とされている。すなわち、Mnの組成yが0.5以下である場合、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に占めるMnの割合が少ないために、放電電圧の低下を引き起こしてしまう。一方、Mnの組成yが0.95以上である場合、Feの占める割合が少なすぎるために、Feによるヤーン-テラー効果の希釈効果が不十分となる虞があり、Mnのレドックス発生が困難になる。

【0036】

また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含むことが好ましい。正極活物質が含有する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ として、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含まない場合には、結晶化が過度に進行して巨大粒子となったものが大部分を占めている虞がある。このため、電荷担体であるリチウムが、正極活物質の粒子内において円滑に拡散することができない虞がある。

【0037】

粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含むことで、正極活物質におけるリチウムイオンの拡散を円滑なものとすることができる。

【0038】

さらに、この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、ブルナウアー・エメット・テラー(BET)比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。粒子径の大きな正極活物質の場合、表面積が小さくなる。このような状況下で大電流を流す場合、すなわち短時間に大量のリチウムイオンを活物質に導入する場合、活物質中のリチウムの拡散が外部からのリチウムの供給に追いつかなくなり、見かけ上容量が減少する。従って、大電流下でも十分な容量を確保するためには、比表面積を大きくする、ひいては上述したように、粒径を小さくするべく技術的な施策が必要となってくる。

【0039】

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ のBET比表面積を $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、活物質中でのリチウムの拡散を速やかにし、大電流下でも十分な容量を確保することができる。

10

20

30

40

50

【0040】

ところで、上述の一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物は、Mnの一部を、Feと、Ti又はMgから選ばれる少なくとも一種の金属元素Aとを併用して置換した構造であっても構わない。すなわち、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ (ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ であり、 $0.5 < y + z < 1$ であり、AはTi、Mgから選ばれる少なくとも一種の金属元素である。) で表される化合物を含有していてもよい。

【0041】

この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ において、置換元素Aは、上述のFeと同様に、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ が充電状態とされたときに生ずる、 $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ の元素間における相互作用を切断することができる。すなわち、 Mn^{3+} によるヤーン-テラー効果が希釈されるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ の結晶構造全体としてのひずみは、Mnのレドックス発生を実現可能なレベルに抑制される。したがって、このオリビン構造を有し $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ で表される化合物を含有する正極活物質は、Mnのレドックス発生を実現し、電池として作動することが可能となる。

10

【0042】

つぎに、上述したような、Mnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物の合成方法について、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物を例に挙げて説明する。

【0043】

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成するには、まず、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行う。

20

【0044】

混合工程では、合成原料であるシュウ酸鉄と (FeC_2O_4) と、炭酸マンガ (MnCO_3) と、リン酸水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを所定比で混合して前駆体とする。

【0045】

混合工程において、合成原料の混合は十分に行う。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することが可能になる。

30

【0046】

焼成工程では、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で、所定の温度で加熱する。これにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ が合成される。

【0047】

合成原料として用いられるシュウ酸鉄は、合成原料として従来用いられていたリン酸鉄等に比べて分解温度が低い。そのため、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成反応を迅速に進めることができる。また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料としてシュウ酸鉄を用いることで、焼成時に、酸性ガス等、周囲に影響を与えるようなガスが発生しないため、反応装置等を傷めることがない。

40

【0048】

上述したような合成方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用い、窒素気流中で前駆体の焼成を行うことにより、例えば300 という、従来の800 に比べてはるかに低い温度でも $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することが可能となった。言い換えると、従来に比べてより広い温度範囲で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することが可能となり、前駆体を焼成する温度 (以下、焼成温度と称する。) の選択の幅が広がった。従来のように焼成温度が800 と高い場合、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0049】

本発明者らは、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に前駆体を焼成する温度と、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を活物質として用いた電池の容量との関係に着目し、高容量を実現す

50

る $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成するのに最適な焼成温度について検討した。

【0050】

その結果、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の前駆体を焼成する焼成温度は 350 以上、790 以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。焼成温度が 350 よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進行しない虞があり、均一な $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができない可能性がある。また、焼成温度が 790 よりも高いと、結晶化が過剰に進行する虞があり、リチウムの拡散が妨げられる可能性がある。従って、350 以上、790 以下の範囲で前駆体を焼成して $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することで、均一な $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができ、従来の製造方法で合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の容量である 120 mAh/g を上回る高容量を実現することができる。

10

【0051】

また、焼成温度は、450 以上、700 以下の範囲であることがより好ましい。450 以上、700 以下の範囲で前駆体を焼成して $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の理論容量である 170 mAh/g に迫る高い実容量を得ることができる。

【0052】

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に、合成原料としてシュウ酸鉄を用いているので、合成反応が迅速に進むほか、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。これにより、従来よりも低い温度で単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。したがって、この正極活物質の製造方法によれば、高容量を実現する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

20

【0053】

ところで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に、前駆体中に空気が残存していると、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の Fe^{2+} は、空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} となることがある。このため、不純物である3価の鉄化合物が、合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に混入することがある。

【0054】

このため、上記混合工程では、合成原料であるシュウ酸鉄と (FeC_2O_4) と、炭酸マンガンを (MnCO_3) と、リン酸水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを所定比で混合したものに、還元剤として例えば鉄粉 (Fe) を添加し、これらの物質を十分に混合して前駆体とすることが好ましい。

30

【0055】

前駆体中に含有される鉄粉は、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の Fe^{2+} が前駆体中に含まれる空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} となった場合、この Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する。これにより、3価の鉄化合物が合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

【0056】

また、この鉄粉は、還元剤として添加されるとともに、合成原料の一部となり、最終生成物である $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に合成されている。このように、還元剤を $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料の一部とすると、不純物が混入する虞がなく、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。また、還元剤を $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料の一部とすると、反応終了後に残存している還元剤を除去する必要がなくなり、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を効率的に合成することが可能となる。

40

【0057】

還元剤あるいは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料の一部として鉄粉を用いる場合、この鉄粉は、鉄原料中の Fe の総和に対して 1重量% ~ 30重量% の範囲で前駆体に添加されることが好ましい。鉄粉の添加量が 1重量% よりも少ないと、 Fe^{2+} の酸化を十分に防止することができない虞がある。また、鉄粉 (Fe) は、シュウ酸鉄 (FeC_2O_4) 中の Fe^{2+} に比べて反応性が低いため、鉄粉の添加量が 30重量% よりも多いと、 Li_xMn_y

50

$\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成反応が十分に進行しない虞がある。

【0058】

従って、鉄粉の添加量を、鉄原料中のFeに対して1重量%～30重量%の範囲とすることで、合成反応を妨げることなく、 Fe^{2+} の酸化を防止して、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

【0059】

なお、還元剤としては、焼成工程後において固体生成物が残存しない限り、鉄粉以外にも、シュウ酸、ギ酸、水素等を還元剤として用いることができる。

【0060】

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に前駆体中に還元剤を添加するので、 Fe^{2+} の酸化が防止されており、不純物の混入が無く、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することができる。また、従来よりも低い温度で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することができる。従って、この正極活物質によれば、高容量を実現する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

10

【0061】

そして、上述のようにして合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を正極活物質に用いることにより、リチウムイオンのドーブ/脱ドーブが良好に行われて、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解質電池を製造することができる。

【0062】

また、正極活物質となる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、以下に示すようにして製造することも可能である。まず、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程を行う。そして、脱気工程で空気が除去された上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行うことにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得る。

20

【0063】

混合工程では、合成原料である酢酸鉄($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、炭酸マンガン(MnCO_3)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを所定比で混合して前駆体とする。

【0064】

脱気工程では、この前駆体を十分に均一化するとともに脱空気処理を施して、前駆体中に含有される空気を除去する。脱空気処理としては、例えば、前駆体の雰囲気真空置換後、不活性ガスを導入する。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。また、他の脱空気処理の例としては、例えば、沸点が250以下の溶媒を前駆体と共存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させる。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。上記沸点が250以下の溶媒としては、例えば水、エタノール等が挙げられる。

30

【0065】

焼成工程では、脱空気処理が施された前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で、所定の温度で焼成する。これにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ が合成される。

【0066】

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成時において、前駆体中に空気が残存していると、2価の鉄化合物である酢酸鉄中の Fe^{2+} は、空気中の酸素によって酸化されて、 Fe^{3+} となることがある。このため、3価の鉄化合物が、合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に不純物として混入することがある。

40

【0067】

このため、上記脱気工程において、脱空気処理を施して、前駆体中に含まれる空気を除去して、酢酸鉄中の Fe^{2+} の酸化を防止している。これにより、3価の鉄化合物が合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

【0068】

50

また、この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に前駆体を焼成する温度である焼成温度は、上述した焼成温度の範囲と同様に、350 以上、790 以下の範囲とすることが好ましい。

【0069】

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する際に、前駆体中に含まれる空気を除去するので、 Fe^{2+} の酸化が防止されている。これにより、不純物が混入せず、単相の $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ が得られる。また、低い焼成温度で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成することができる。従って、この正極活物質の製造方法によれば、高容量を実現する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を得ることができる。

【0070】

そして、上述のようにして合成された $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を正極活物質に用いることにより、リチウムイオンのドーブ/脱ドーブが良好に行われて、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解質電池を製造することができる。

【0071】

さらにまた、正極活物質として用いられる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ は、以下に示すようにして製造することも可能である。この場合、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を含有する正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ と導電性材料とからなる複合体試料として合成される。

【0072】

先ず、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行う。この時、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。

【0073】

この導電性材料としては、カーボン、銀、導電性高分子等が挙げられる。また、カーボンとしては、例えばグラファイト、アセチレンブラック等の各種カーボンブラックが挙げられる。

【0074】

また、導電性材料は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の100重量部に対し、0.5重量部～20重量部の範囲で添加されることが好ましい。導電性材料の量が0.5重量%未満である場合、十分な効果を得られない虞がある。一方、導電性材料の量が20重量%を越える場合、酸化の主体となる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ が正極活物質中に占める割合が少なく、非水電解質電池としてはエネルギー密度が小さくなる可能性がある。

【0075】

従って、正極活物質は、導電性材料が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の100重量部に対し、0.5重量部～20重量部の範囲で添加されることにより、負荷特性及び電極成形性の向上を実現し、この複合体試料を正極活物質とする非水電解質電池としては、高容量を有するものとなる。

【0076】

正極活物質として複合体試料を合成する製造方法について、ここでは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ と、導電性材料としてカーボンとからなる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ カーボン複合体を合成する製造方法について説明する。

【0077】

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の前駆体にカーボンを添加する場合、混合工程では、合成原料として、シュウ酸鉄 (FeC_2O_4)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、酢酸マンガン4水和物 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 又は炭酸マンガン (MnCO_3) とを所定比で十分に混合して前駆体とする。次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中において低温で仮焼きする。そして、仮焼き後の前駆体とカーボンとを混合して粉碎する。焼成工程では、窒素等の不活性ガス雰囲気中で所定の温度で焼成し、これにより $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ カーボン複合体を得る。

【0078】

また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ の合成原料中にカーボンを添加する場合、混合工程では

10

20

30

40

50

、シュウ酸鉄 (FeC_2O_4) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、酢酸マンガン 4 水和物 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 又は炭酸マンガン (MnCO_3) とからなる合成原料にカーボンを初めから添加して混合し、次に窒素等の不活性ガス雰囲気中で低温で仮焼きする。焼成工程では、さらに窒素等の不活性ガス雰囲気中で所定の温度で焼成し、これにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ カーボン複合体を得る。

【0079】

上述したような合成方法では、合成原料の混合を十分に行って前駆体を作製する。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えた前駆体を得ることができる。そして、この前駆体を窒素気流中で焼成して合成を行うことにより、例えば 300 という、従来の方法で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する焼成温度である 800 に比べてはるかに低い温度で、前駆体を焼成して複合体試料を合成することが可能となった。

10

【0080】

言い換えると、広い温度範囲で $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ カーボン複合体を合成することが可能となり、合成時の温度の選択の幅が広がった。この焼成温度は、350 以上、790 以下の範囲とすることが好ましく、450 以上、700 以下の範囲であることがより好ましい。

【0081】

上述したような、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ と導電性材料とからなる複合体試料を合成する正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 単独からなる正極活物質と比較すると、良好な負荷特性及び電極成形性を示す正極活物質を合成することができる。また、このようにして製造された正極活物質は、電極作製時に新たに加える導電剤が少量であっても、良好な負荷特性及び電極成形性が実現されたものとなり、さらに、体積密度の大きい導電剤、例えばグラファイト等の使用が可能なものとなる。

20

【0082】

従って、この複合体試料を正極活物質として含有する非水電解質電池は、電極内での電子の移動が円滑に起こるので、高容量であり、良好なサイクル特性を有するものとなる。また、非水電解質電池としては、正極合剤に新たな導電剤を添加する必要がなくなるので、電極体積を高く維持することが可能となり、エネルギー密度が大きいものとなる。

30

【0083】

なお、上述の説明では、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物の合成方法を例に挙げて説明したが、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ で表される化合物を合成する場合には、金属元素 A の合成原料となる物質を混合し、それ以外は上述した $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成する手法と同様にすることで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ が得られる。

【0084】

つぎに、上述のような正極活物質を用いた非水電解質電池の構成について、図 1 を用いて説明する。

【0085】

この非水電解質電池 1 は、図 1 に示すように、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、絶縁ガスカート 7 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。

40

【0086】

負極 2 は、負極集電体上に、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、銅箔等が用いられる。

【0087】

負極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能なものを用い、具体的には、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、層状化合物(炭素材

50

料や金属酸化物など)等を用いる。

【0088】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質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。

【0089】

また、負極としては、負極活物質となる例えば金属リチウム箔を用いても良い。

【0090】

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

【0091】

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。この非水電解質電池1では、正極活物質として、上述した $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ 又は $Li_xMn_yFe_zA_{1-(y+z)}PO_4$ で表される化合物を含有している。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。

【0092】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質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。

【0093】

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

【0094】

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、この種の非水電解質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 $50\mu m$ 以下が好ましい。

【0095】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7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。

【0096】

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を用いる。

【0097】

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-ジオキサラン、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、ピ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。

【0098】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 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、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0099】

上述のように、この非水電解質電池1は、正極活物質として、 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ 又は $Li_xMn_yFe_zA_{1-(y+z)}PO_4$ で表される化合物を含有している。これらの Li_xM

10

20

30

40

50

$n_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 及び $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ は、Mn の組成 y を、 $0.5 < y < 0.95$ の範囲とされているため、放電容量を低下させることなく、高い放電電圧を実現している。したがって、 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ を正極活物質として用いる非水電解質電池 1 は、4 V 付近の高い放電電圧を実現し、優れた充放電特性を有するものとなる。さらに、4 V 付近の高電圧領域の容量が向上するため、現行のリチウム電池との互換性をとることが可能である。

【0100】

そして、 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解質電池 1 は、例えばつぎのようにして製造される。

【0101】

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。

【0102】

正極 4 としては、まず、正極活物質となる $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ とグラファイト等の導電剤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。

【0103】

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。

【0104】

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、絶縁ガスカート 7 を介して負極缶 3 と正極缶 5 とをかして固定することにより、非水電解質電池 1 が完成する。

【0105】

上述のように、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ (ただし、 $0 < x < 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。) で表される化合物、又は一般式 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ (ただし、 $0 < x < 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ であり、 $0.5 < y + z < 1$ であり、A は Ti、Mg から選ばれる少なくとも一種の金属元素である。) で表される化合物を含有している。このため、この正極活物質は、 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ が充電状態とされたときに生ずる、 Mn^{3+} に起因するヤーン-テラー効果が希釈される。したがって、 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ の結晶構造のひずみが抑制されて、従来の Mn を主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物としては困難であった、Mn のレドックス発生が実現可能となる。また、Mn の組成 y が $0.5 < y < 0.95$ の範囲内とされているため、高容量を維持しつつ、高い放電電圧を実現することが可能である。

【0106】

また、この非水電解質電池 1 は、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ (ただし、 $0 < x < 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ である。) で表される化合物、又は一般式 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_z \text{A}_{1-(y+z)} \text{PO}_4$ (ただし、 $0 < x < 2$ であり、 $0.5 < y < 0.95$ であり、 $0.5 < y + z < 1$ であり、A は Ti、Mg から選ばれる少なくとも一種の金属元素である。) で表される化合物を含有している。このため、この非水電解質電池 1 は、高容量を維持しつつ、4 V 付近の高い放電電圧を実現し、優れた充放電特性を有するものとなる。さらに、4 V 付近の高電圧領域の容量が向上するため、現行のリチウム電池との互換性をとることが可能である。

10

20

30

40

50

【0107】

上述したような本実施の形態にかかる非水電解質電池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。

【0108】

なお、上述した実施の形態では、非水電解質として電解質塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた場合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、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。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。

10

【0109】

また、正極活物質の合成方法において、 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ 又は $Li_xMn_yFe_zA_{1-(y+z)}PO_4$ の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する固相反応による方法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、固相反応又は固相反応以外の種々の化学合成法を適用して一般式 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ 又は $Li_xMn_yFe_zA_{1-(y+z)}PO_4$ で表される化合物を合成することができる。

【実施例】

【0110】

本発明の効果を調べるべく、 $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ を合成した。そして、得られた $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ 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。

20

【0111】

実施例1

まず、正極活物質として $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を合成した。

【0112】

$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を合成するために、まず、炭酸マンガン($MnCO_3$)と、シュウ酸鉄2水和物($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$)と、リン酸二水素アンモニウム($NH_4H_2PO_4$)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が1.2:0.8:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物とアセチレンブラックとを、重量比が90:10になるように混合し、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、450、500、600又は700にて、24時間加熱することにより、 $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を合成した。

30

【0113】

そして、上述のようにして得られた $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を正極活物質として用いて電池を作製した。なお、ここでは、600にて加熱することにより得られた $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を用いて電池を作製した。

【0114】

まず、正極活物質として乾燥した $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ を85重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の#1300を用いた。

40

【0115】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100で1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0116】

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0117】

50

次に、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。

【0118】

次に、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 1mol/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。

【0119】

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て固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0120】

比較例 1

まず、正極活物質として、 LiMnPO_4 を合成した。

【0121】

LiMnPO_4 を合成するために、まず、炭酸マンガン(MnCO_3)とリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が2:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600にて、24時間加熱することにより、 LiMnPO_4 を合成した。

【0122】

次に、得られた LiMnPO_4 を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0123】

つぎに、上述したような方法により合成された実施例1の $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 及び比較例1の LiMnPO_4 について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0124】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極X線： CuK ，40kV，100mAゴニオメータ：縦型標準、半径185mmカウンタモノクロメータ：使用フィルタ：使用しないスリット幅：ダイバージェントスリット(DS)=1°レシービングスリット(RS)=1°スキャタリングスリット(SS)=0.15mm計数装置：シンチレーションカウンタ測定法：反射法、連続スキャン走査範囲：2θ=10°~80°スキャンスピード：4°/分実施例1において、450、500、600又は700にて加熱、合成された $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ のそれぞれの粉末X線回折パターンを、図2に示す。図2から、生成物中に $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 以外の不純物の存在は確認されず、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。

【0125】

一方、比較例1で合成された LiMnPO_4 の粉末X線回折パターンを図3に示す。図3から、単相の LiMnPO_4 が得られていることがわかる。

【0126】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。

【0127】

まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5V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4.5Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 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2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23)で行った。

【0128】

実施例1において、600にて加熱、合成された $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図4に示す。また、比較例1において、合成された LiMnPO_4 を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図

10

20

30

40

50

5 に示す。

【0129】

図4から明らかなように、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、放電領域の前半に4V付近の平坦な電位を、放電領域の後半に3.4V付近の平坦な電位を有しており、約146mAh/gの可逆充放電容量を発生している。一方、図5から明らかなように、正極活物質として単相のオリビン構造を有する LiMnPO_4 を用いているものの、この電池には平坦な放電領域が存在せず、Mnのレドックスが起こらないことがわかる。これらのことから、Mnの一部をFeで置換した $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧及び高容量を有する正極活物質として利用できることがわかった。

10

【0130】

つぎに、Mnの組成yを増加させた $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を合成した。そして、得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 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。

【0131】

実施例2

まず、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を合成した。

【0132】

$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を合成するために、まず、炭酸マンガン(MnCO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が1.4:0.6:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物とアセチレンブラックとを、重量比が90:10になるように混合し、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を合成した。

20

【0133】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0134】

実施例3

まず、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を合成した。

【0135】

$\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を合成するために、まず、炭酸マンガン(MnCO_3)と、シュウ酸鉄2水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が1.5:0.5:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物とアセチレンブラックとを、重量比が90:10になるように混合し、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を合成した。

40

【0136】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0137】

上述したような方法により合成された実施例2の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 及び実施例3の $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。実施例2の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 及び実施例3の $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを、併せて図6に示す。

【0138】

50

また、作製されたテストセルについて、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。実施例 2 の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図 7 に示す。また、実施例 3 の $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図 8 に示す。

【0139】

また、実施例 2 の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池について、充放電サイクル試験を行った。実施例 2 の電池についてのサイクル特性を、図 9 に示す。

【0140】

図 6 から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 及び $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。

10

【0141】

そして、図 7 から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4 V 付近の平坦な放電領域が、図 4 に示す $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ を用いた電池よりも広がっており、約 146 mAh/g の可逆充放電容量を発生している。また、図 8 から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4 V 付近の平坦な放電領域が、図 7 に示す $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池よりも広がっており、約 146 mAh/g の可逆充放電容量を発生している。これらのことから、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ において、Mn の組成 y が大きい値をとるほど、すなわち Fe に対して Mn の組成を相対的に増加させるほど、高い放電電圧を実現できることがわかった。しかも、Mn の組成 y を増加させたとしても、容量の低下を引き起こさないこともわかった。

20

【0142】

また、図 9 から明らかなように、実施例 3 の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、充放電を繰り返したとしても約 146 mAh/g の放電容量を維持しており、良好なサイクル特性を有することがわかった。

【0143】

つぎに、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中の Mn 及び Fe の一部を、Fe と、Ti 又は Mg から選ばれる少なくとも一種の金属元素 A とを併用して置換した化合物である、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ を合成した。そして、得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{A}_{1-(y+z)}\text{PO}_4$ 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。

30

【0144】

実施例 4

まず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を合成した。

【0145】

$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を合成するために、まず、炭酸マンガン (MnCO_3) とシュウ酸鉄 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と酸化チタン (TiO_2) とリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 1.4 : 0.4 : 0.2 : 2 : 1 になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300 °C にて、3 時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600 °C にて、24 時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を合成した。

40

【0146】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

【0147】

上述したような方法により合成された実施例 4 の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ について、実施例 1 と同様の測定条件にて粉末 X 線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ の粉末 X 線回折パターンを図 10 に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{P}$

50

O_4 を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図11に示す。

【0148】

図10から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。そして、図11から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mn及びFeの一部をTiで置換した $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0149】

また、FeとTiとを併用して、Mnを置換することにより、155mAh/gという高い放電容量を得られることがわかった。 10

【0150】

実施例5先ず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を合成した。

【0151】

$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を合成するために、先ず、炭酸マンガン(MnCO_3)とシュウ酸鉄($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とシュウ酸マグネシウム($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が1.4:0.5:0.1:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を合成した。 20

【0152】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0153】

上述したような方法により合成された実施例5の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを図12に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図13に示す。 30

【0154】

図12から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。そして、図13から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mn及びFeの一部をMgで置換した $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0155】

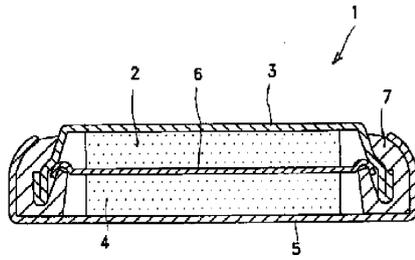
また、FeとMgとを併用して、Mnを置換することにより、Mg単独でMnを置換した実施例2よりも、高い放電容量を得られることがわかった。 40

【符号の説明】

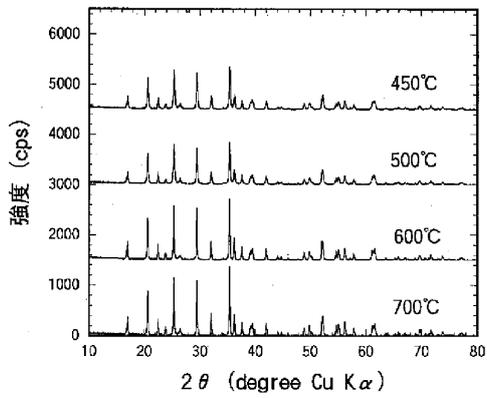
【0156】

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 絶縁ガスカート

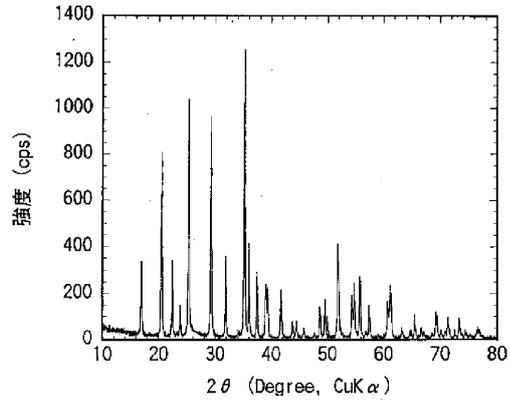
【 図 1 】



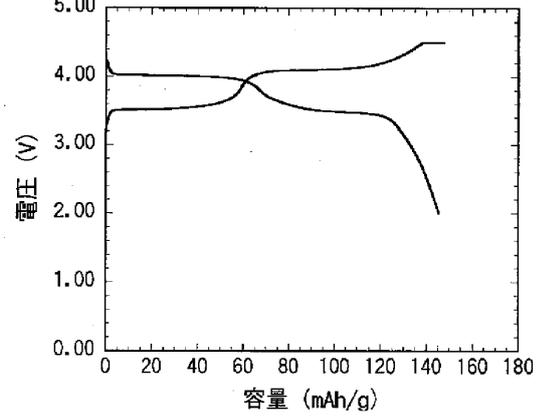
【 図 2 】



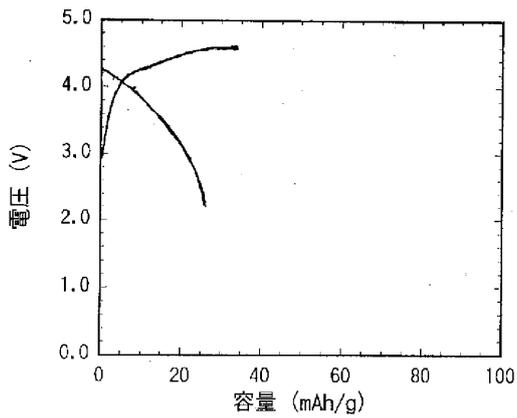
【 図 3 】



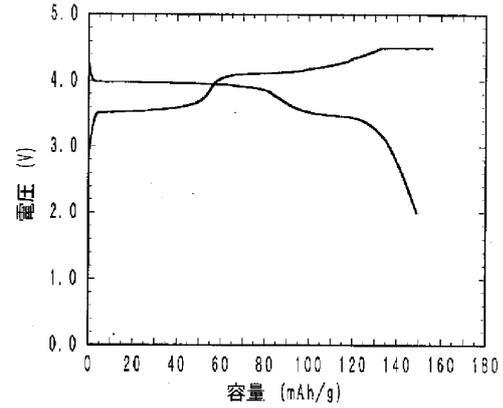
【 図 4 】



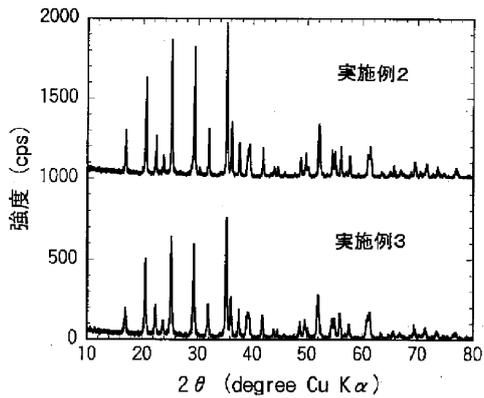
【 図 5 】



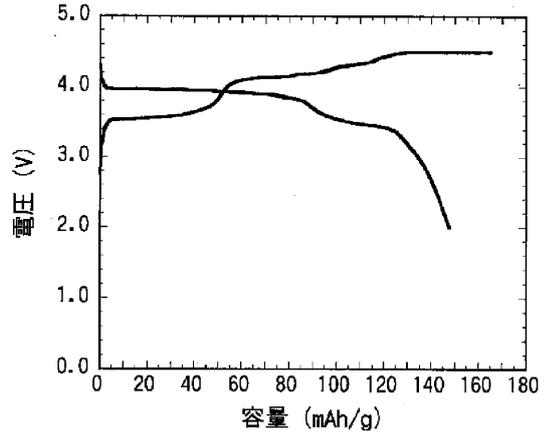
【 図 7 】



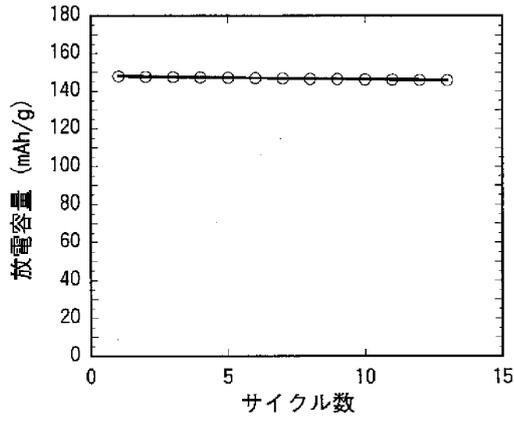
【 図 6 】



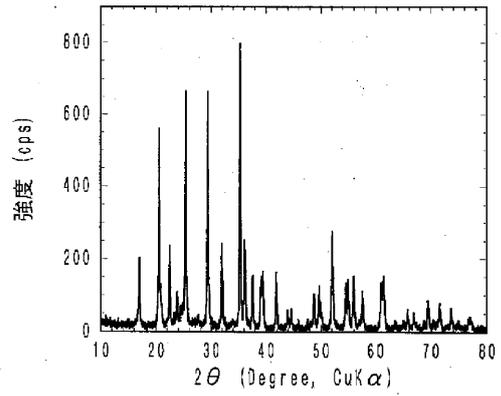
【 図 8 】



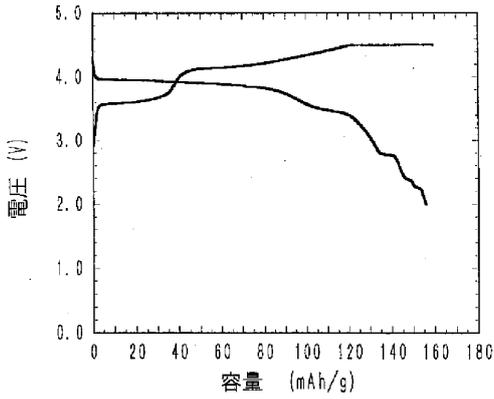
【 図 9 】



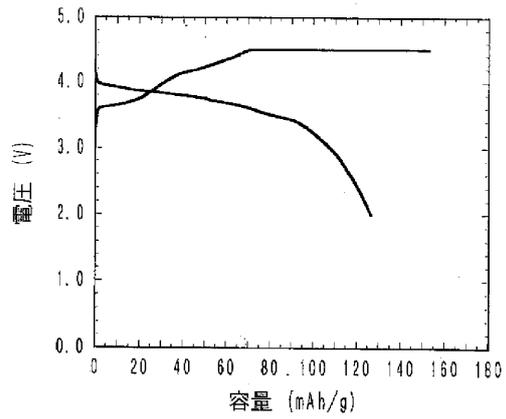
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



【 図 1 2 】

