

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5034141号  
(P5034141)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.

H01M 4/52 (2010.01)

F 1

H01M 4/52 101

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-106822 (P2001-106822)  
 (22) 出願日 平成13年4月5日 (2001.4.5)  
 (65) 公開番号 特開2002-208399 (P2002-208399A)  
 (43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)  
 審査請求日 平成20年4月4日 (2008.4.4)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-342359 (P2000-342359)  
 (32) 優先日 平成12年11月9日 (2000.11.9)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 507151526  
 株式会社 G S ユアサ  
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
 1番地  
 (72) 発明者 船引 厚志  
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
 1番地 日本電池株式会社内

審査官 山下 裕久

(56) 参考文献 特開平10-233215 (JP, A)  
 特開平05-258774 (JP, A)  
 特開平05-258772 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用正極活物質およびその製造方法並びにそれを備えた非水電解質二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒子のアスペクト比が5以下の  $\text{FeOOH}$  であって、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.12wt%以上含み、さらにCuK線を用いたX線回折法で、半値幅Yが0.3° < Y (2) の (110) 面回折ピークを示す正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

異種元素を含む  $\text{FeOOH}$  を正極活物質とする非水電解質二次電池に関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、非水電解質二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ等の小型電源としてすでに広く用いられているが、さらにその高いエネルギー密度から、将来、電気自動車、電力平準化用等の大型電源への用途が期待されている。

## 【0003】

非水電解質二次電池の正極活物質にはリチウム遷移金属酸化物が、負極活物質には黒鉛、非晶質炭素、酸化物、リチウム合金およびリチウム金属が提案されている。

## 【0004】

20

現在、正極活物質として主に用いられているコバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）は高価であり、将来予測される非水電解質二次電池の大量消費に対応するためには、より安価な正極活物質の開発が重要である。さらに、環境問題への関心が日々高まる中で、活物質の環境負荷が極力低いことが望まれる。

【0005】

現在、マンガンやニッケル、鉄を含む化合物が非水電解質二次電池用正極活物質として精力的に研究されているが、中でも鉄は最も安価で環境負荷が低い材料であるため、鉄化合物は次世代非水電解質二次電池用正極活物質として極めて魅力的である。

【0006】

非水電解質二次電池用鉄含有正極活物質として、これまで種々の鉄化合物が提案されてきたが、アモルファス状 - FeOOH (J. Electrochem. Soc.、142-360 (1995))、- FeOOH (J. Power Sources、81-82-221 (1999))、非晶質含銅水酸化鉄（第40回電池討論会講演要旨集、3C08）を始めとするオキシ水酸化鉄（FeOOH）が高容量活物質として近年注目されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】  
FeOOHには種々の結晶系が存在するが、中でも<sup>10</sup> 型は特に優れた電池特性を示すことが知られている（J. Power Sources、81-82、221 (1999)）。しかし、従来、非水電解質二次電池の正極活物質として適用されてきた - FeOOHは高結晶性化合物であり、その粒子形状はアスペクト比が大きな針状であった。

【0008】

しかし、高結晶性の - FeOOHを電池活物質として用いた場合、その粒子形状がアスペクト比の大きな針状であるために、粒子間接触面積が小さい。したがって、従来、粒子間の電子導電性を良好とするために大量の導電剤が必要であり、その結果、活物質密度が低くなる欠点があった。

【0009】

さらに、従来の高結晶 - FeOOHを非水電解質二次電池用正極活物質に適用した場合、その粒子形状は前述したように針状であるために、リチウムの挿入・脱離に伴うわずかな結晶格子の膨張・収縮で、粒子間の接触が不良となり、その結果サイクル性能が著しく低下するという課題があった。

【0010】

そこで、本発明者はかかる課題を解決するために鋭意努力した結果、従来の高結晶性の針状 - FeOOHと比べて、正極中の導電剤量が少量で高い放電容量を示し、さらに良好なサイクル性能を示す非晶質 - FeOOHを初めて見出した。

【0011】

本発明は、従来にない新規な鉄化合物を正極活物質として適用することにより、活物質密度が高く、サイクル性能に優れ、安価で環境負荷が低い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】  
請求項1の発明は、非水電解質二次電池において、粒子のアスペクト比が5以下のFeOOHであって、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.12wt%以上含み、さらにCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅Yが0.3° < Y (2θ) の(110)面回折ピークを示す正極活物質を備えたことを特徴とする。

【0013】

請求項1の発明によれば、粒子が密に充填され、その結果、粒子間の接触が良好となる。したがって、添加する導電剤の量が少量ですみ、その結果、活物質密度が高くなる。また

10

20

30

40

50

、粒子間で接触する面積が大きいために、活物質の結晶格子が膨張・収縮した場合においても粒子間の良好な接触が保たれる。このような特徴を有する本発明非晶質 - FeOOHを二次電池の正極活物質に用いた場合、正極のサイクル性能が著しく向上する。

【0014】

さらに、本発明は、上記二次電池用正極活物質において、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むことにより、これらの元素が正極活物質内で柱の役割を果たし、非晶質構造を安定化する効果がある。

【0016】

本発明の正極活物質において、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が0.1wt%以上であることが好ましい。

【0017】

そのことにより、非水電解質二次電池のサイクル性能が著しく向上する。

【0018】

本発明の正極活物質の製造方法としては、塩化第二鉄とLi、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素を含む塩とが溶解した水溶液を、40から100の範囲内で加水分解する工程を含むことが好ましい。

【0019】

この製造方法は極めて簡便であり、工業化プロセスとして大変優れている。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池の正極活物質に用いる - FeOOHは、粒子のアスペクト比が5以下であって、さらにCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅Yが0.3° < Y (2) の (110) 面回折ピークを示す非晶質化合物である。ここで (110) 面回折ピークの半値幅が0.3°よりも小さい物質が高結晶性物質、0.3°よりも大きな物質が非晶質物質としてそれぞれ定義される。本発明 - FeOOHの具体的な粒子形状としては、柱状、紡錘状、棒状などが例示される。

【0024】

上述したアスペクト比は、個々の粒子のアスペクト比の平均値を意味する。具体的には、ランダムに選択された50個の粒子を顕微鏡観察し、それについて求められたアスペクト比を50で平均した値を活物質粒子のアスペクト比として定義する。したがって、アスペクト比が5以下の活物質とは、個々の粒子のアスペクト比の平均値が5以下であることを意味する。

【0025】

さらに、本発明の非晶質 - FeOOHは、粒子のアスペクト比が5以下であれば、一次粒子であっても、一次粒子の凝集体であってもかまわない。凝集体のアスペクト比が5以下であれば、その一次粒子の粒子形状が、アスペクト比が5以上の針状であってもかまわない。

【0026】

ここで、個々の粒子のアスペクト比は、 - FeOOH粒子の縦横比を示す。すなわち、粒子の(長軸の長さ / 短軸の長さ)の比を表わす。アスペクト比が大きくなるにしたがって、粒子の形状は細長くなる。特に、粒子のアスペクト比が2以下の場合に、電極のサイクル性能は著しく向上する。したがって、アスペクト比が2以下の非晶質 - FeOOHが活物質として特に好ましい。

【0027】

本発明の非晶質 - FeOOHにおいて、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で得られる (110) 面回折ピークの半値幅が上記値の範囲に限定される理由は、この範囲を越えて半値幅が小さくなると針状の高結晶性化合物となり、前述したように、電極活物質として用い

10

20

30

40

50

た場合、活物質密度が低くなり、さらにサイクル性能が劣るからである。

【0028】

本発明の非晶質 - FeOOHは、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。これは、これらの元素を含むことによって、電極のサイクル性能が向上するからである。この理由はまだ明らかではないが、これらの元素が活物質内で柱の役割を果たし、その結果、非晶質構造を安定化すると推察される。

【0029】

また、本発明の非晶質 - FeOOH中における上記元素の含有量は0.1wt%以上とする必要がある。含有量が0.1wt%以上の時サイクル性能が著しく向上するが、一定以上添加してもサイクル性能向上への効果は変化しない。一方、非晶質 - FeOOH中の上記元素の添加量が多くなると、容量が減少する。したがって、これらの元素の添加量は、0.1wt%以上で、できるだけの少量とすることが好ましい。

【0030】

本発明の非晶質 - FeOOHをリチウム二次電池の正極活物質に適用した場合、リチウムの挿入・脱離に伴い活物質の結晶性がさらに低下し、CuK線のX線回折測定で、約19°、26°、32°、43°、63°に回折ピークが新たに出現する。

【0031】

本発明の非晶質 - FeOOHの製造方法を例示すれば、塩化第二鉄が溶解した水溶液にLi、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む塩を添加し、この水溶液を40から100の範囲内で加水分解することによって得られる。添加する塩としては硫酸塩が特に好ましい。硫酸塩が特に好ましい理由は、収率が著しく向上するからである。なお、加水分解後に、1日以上熟成、濾過、水洗、乾燥することが好ましい。この製造方法は極めて簡便であり、工業化プロセスとして大変優れている。

【0032】

本発明の正極活物質の製造方法で用いられる塩化第二鉄には水和物を用いることもでき、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む塩には、LiBr、LiCl、LiI、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaClO<sub>3</sub>、NaI、NaClO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaPO<sub>3</sub>、Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KBr、KBrO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、KI、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CaBr<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ScCl<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub>、VOCl<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CrBr<sub>3</sub>、CrCl<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、MnBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、MnSO<sub>4</sub>、CoBr<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、CoI<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CoSO<sub>4</sub>、NiBr<sub>2</sub>、Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>、NiI<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NiSO<sub>4</sub>、CuBr<sub>2</sub>、Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、ZrI<sub>4</sub>、ZrOCl<sub>2</sub>、Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、SnF<sub>2</sub>、SnF<sub>4</sub>、SnSO<sub>4</sub>が例示される。塩にはこれらの水和物を用いることもでき、それぞれの単独あるいは2種以上の混合物を用いることができる。

【0033】

本発明の非水電解質二次電池で用いられる負極材料においては、金属リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵放出することが可能な物質が用いられ、黒鉛、非晶質炭素、酸化物、窒化物およびリチウム合金が例示される。リチウム合金としては、例えばリチウムとアルミニウム、亜鉛、ビスマス、カドミウム、アンチモン、シリコン、鉛、錫との合金を用いることができる。

## 【0034】

本発明の非水電解質二次電池で用いられる非水電解質としては、非水電解液でも、ポリマー電解質、固体電解質であってもかまわない。非水電解液に用いられる溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合溶媒が例示される。

## 【0035】

10

また、その溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{C}\text{F}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COOCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物が例示される。

## 【0036】

## 【実施例】

以下に、本発明の非晶質- $\text{FeOOH}$ を正極活物質に備えた非水電解質二次電池を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。しかし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0037】

20

## 【実施例1】

25 で、 $1\text{dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.1モルの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をともに溶解させた。つぎに、この溶液を $10\text{ / h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、80 で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

## 【0038】

つぎに、上記正極活物質70重量部に、導電剤としてのアセチレンブラック20重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)10重量部を加え、溶剤であるNメチル-2-ピロリドンと湿式混合してスラリーにした。このスラリーを集電体であるアルミニウムメッシュの両面に塗付することによって得られた電極体を80 で乾燥させた。さらに、この電極体を $1\text{t/cm}^2$ で加圧成形し、つぎに真空下にて100 で乾燥することによって、大きさ $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の正極を作製した。

30

## 【0039】

最後に、上記正極を用いて、本発明の正極活物質を備えた本発明電池(A1)を製作した。負極にリチウム金属、非水電解液に、1mol/lの $\text{LiClO}_4$ が溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比率1:1の混合溶媒を用い、フラッデドタイプの電池を製作した。

## 【0040】

40

## 【実施例2】

実施例1と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、上記正極活物質を75重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを15重量部、PVdFを10重量部とした以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本発明電池(A2)を製作した。

## 【0041】

## 【実施例3】

実施例1と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、上記正極活物質を80重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部とした以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本発明電池(A3)を製作した。

## 【0042】

## 【実施例4】

25 で、 $1\text{dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.033モル

50

ルの  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  をともに溶解させた。つぎに、この溶液を 10 / h 程度のゆっくりした速度で加熱し、80 で 2 日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 10 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本発明電池 (A4) を製作した。

【0043】

[実施例 5]

25 で、1dm<sup>3</sup> の水に、0.1 モルの  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.04 モルの  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  をともに溶解させた。つぎに、この溶液を 10 / h 程度のゆっくりした速度で加熱し、80 で 2 日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 10 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本発明電池 (A5) を製作した。

【0044】

[実施例 6]

25 で、1dm<sup>3</sup> の水に、0.1 モルの  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.05 モルの  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  をともに溶解させた。つぎに、この溶液を 10 / h 程度のゆっくりした速度で加熱し、85 で 2 日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 10 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本発明電池 (A6) を製作した。

【0045】

[比較例 1]

25 で、1dm<sup>3</sup> の水に、0.1 モルの  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を溶解させた。つぎに、この水溶液を 10 / h 程度のゆっくりした速度で加熱し、60 で 2 日保った。生成した沈殿物をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより正極活物質を得た。

【0046】

最後に、前記正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 (B1) を製作した。

【0047】

[比較例 2]

比較例 1 と同様にして、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 75 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 15 重量部、PVdF を 10 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、比較電池 (B2) を製作した。

【0048】

[比較例 3]

比較例 1 と同様にして、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 10 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、比較電池 (B3) を製作した。

【0049】

[比較例 4]

25 で、1dm<sup>3</sup> の水に、0.1 モルの  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.02 モルの  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  をともに溶解させた。つぎに、この溶液を 10 / h 程度のゆっくりした速度で加熱し、80 で 2 日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80 で乾燥させることにより、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 1

10

20

30

40

50

0重量部とした以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B4)を製作した。

【0050】

[比較例5]

25で、 $1\text{dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.025モルの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ をともに溶解させた。つぎに、この溶液を10/h程度のゆっくりした速度で加熱し、80で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80で乾燥させることにより、正極活物質を得た。ぎに、前記正極活物質を80重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部とした以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B5)を製作した。10

【0051】

図1に、本発明電池A1と比較電池B1に用いられた正極活物質のX線回折パターン(CuK線)を示す。図1において、(a)は本発明電池A1に用いられた正極活物質、(b)は比較電池B1に用いられた正極活物質の、それぞれのX線回折パターンである。

【0052】

図1の回折ピークの位置から、本発明電池A1および比較電池B1に用いられた活物質はともに- $\text{FeOOH}$ であることがわかった。また、(110)面回折ピークの半値幅はそれぞれ約0.7°、0.1°であった。したがって、本発明電池A1に用いた正極活物質は非晶質 $\text{FeOOH}$ 、また比較電池B1に用いた正極活物質は高結晶 $\text{FeOOH}$ であることがわかった。20

【0053】

X線回折ピーク位置から求められた正方晶 $\text{FeOOH}$ の格子定数は、本発明電池A1に用いられた非晶質 $\text{FeOOH}$ に関して、 $a = 10.50$ 、 $c = 3.03$ 、比較電池B1に用いられた高結晶 $\text{FeOOH}$ に関して、 $a = 10.54$ 、 $c = 3.03$ であった。従って、本発明の非晶質 $\text{FeOOH}$ の単位格子は高結晶性 $\text{FeOOH}$ と比べて $a$ 軸方向に収縮していることがわかった。

【0054】

図2に、本発明電池A1に用いられた正極活物質の走査電子顕微鏡写真を示す。本発明電池A1に用いられた活物質の平均粒径は約 $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が2以下の粒子であるのに対し、比較電池B1に用いられた活物質は、長軸の長さが約 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、短軸の長さが約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比が約8の針状粒子であることがわかった。30

【0055】

また、ICP発光分光分析によって、本発明電池A1に用いられた- $\text{FeOOH}$ にはCuが0.07wt%含まれることが確認された。

【0056】

[充放電特性]

上記のようにして製作した本発明電池および比較電池について、一定電流で10サイクルの充放電試験を実施した。充電終止電圧を4.3V、放電終止電圧を1.6Vとし、電流値を0.2mA/cm<sup>2</sup>とした。40

【0057】

図3に、本発明電池A1および比較電池B1の各サイクルにおける放電容量(mAh/g)を示す。図3において、記号 $\Delta$ は本発明電池A1の、また記号 $\square$ は比較電池B1の各サイクルにおける放電容量(mAh/g)を示す。図3から、本発明電池の方が比較電池よりも良好なサイクル性能を示すことがわかった。

【0058】

図4は、本発明電池A1、A2、A3および比較電池B1、B2、B3に関して、導電剤であるアセチレンブラックの添加量と10サイクル目における放電容量の関係を示したものである。なお、図4において、記号 $\Delta$ は本発明電池A1、A2、A3についての、また記号 $\square$ は比較電池B1、B2、B3についての関係を示す。図4から、本発明電池の方が50

比較電池と比べて、導電剤の添加量が少量の場合においても高い放電容量を示すことがわかった。

【0059】

次に、アスペクト比の異なる - FeOOHを用いて、実施例1と同様の電池を作製し、上記1と同様の条件で充放電サイクル試験を行った。10サイクル目の放電容量を表1に示す。なお、表1の放電容量の値は10セルの平均値である。

【0060】

【表1】

アスペクト比	放電容量、mA h/g	
1.5	165	10
1.9	161	
2.8	154	
3.5	152	
4.6	151	
5.9	142	
6.4	138	20
7.9	133	

【0061】

表1から明らかなように、- FeOOHのアスペクト比が5以下の場合に放電容量は150mA h/gを越え、特にアスペクト比が2以下の場合に放電容量は160mA h/gを越えることがわかった。

【0062】

ICP発光分光分析から、本発明電池A4、A5、A6、及び比較電池B4、B5に用いられた活物質中にA1が含まれていることが確認された。そこでつぎに、A1含有量と充放電特性との関係を調べた。なお、走査電子顕微鏡観察から、本発明電池A4、A5、A6、及び比較電池B4、B5に用いられた活物質のアスペクト比が5以下であることが確認された。

【0063】

図5は、10サイクル目における本発明電池A4、A5、A6、及び比較電池B4、B5の放電容量維持率と、活物質中のA1含有量との関係を示したものである。ここで、「放電容量維持率」を、初期放電容量に対する10サイクル目の放電容量の比として定義し、百分率で表した。図5から明らかなように、活物質中のA1含有量が0.1wt%以上のとき、放電容量維持率が著しく高くなることがわかった。

【0064】

本発明電池A1を4.3Vで充電または1.6Vで放電後、それぞれの電池を解体し、用いた正極活物質のX線回折測定(CuK $\alpha$ 線)を行なった。その結果を図6に示す。図6において、(a)は充電生成物のX線回折パターンを、(b)は放電生成物のX線回折パターンを、また(c)は充放電前のX線回折パターンを示す。なお図6において、\*印は、充放電によって新たに出現した回折ピークを示す。

【0065】

図6において、(a)、(b)、(c)を比較すると、充放電を行うことによって活物質の回折ピーク強度が著しく低下し、さらに、約19°、26°、32°、43°、63°

に新たに回折ピークが出現することがわかった。したがって、本発明非晶質  $\text{FeOOH}$  を非水電解質二次電池正極活物質に用いた場合、リチウム挿入・脱離反応によって、その結晶性がさらに低下し、構造も大きく変化することが明らかとなった。なお、図6の(a)および(b)において、約38°、45°、65°に観察される強度の大きなピークは、集電体として用いたアルミニウムによるものである。

#### 【0066】

本実施例ではCu、またはAlを含む $\text{-FeOOH}$ について述べたが、Li、Na、K、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Zr、Pb、Snを含む該活物質に関しても同様にして、比較電池と比べて、正極中の導電剤量が少量で高い放電容量を示し、さらに良好なサイクル性能を示した。

10

#### 【0067】

また、本実施例では負極材料に金属リチウムを用いた。しかし、本発明正極活物質にリチウムを含有した化合物を用いた場合、負極材料として、黒鉛、非晶質炭素、酸化物、窒化物およびリチウム合金等を用いることができる。本発明活物質にリチウムを含有させる方法としては、電気化学的、化学的手法が例示される。化学的手法には、本発明活物質をn-ButLiやLiIに代表される還元剤と反応させる方法が例示される。

#### 【0068】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、粒子のアスペクト比が5以下である本発明の非晶質  $\text{-FeOOH}$  を二次電池用正極活物質として用いた場合、粒子が密に充填され、その結果、粒子間の接触が良好となる。したがって、添加する導電剤の量が少量ですみ、その結果、活物質密度が高くなる。また、粒子間で接触する面積が大きいために、活物質の結晶格子が膨張・収縮した場合においても粒子間の良好な接触が保たれる。このような特徴を有する本発明非晶質  $\text{FeOOH}$  を正極活物質に用いた二次電池は、正極中の導電剤量が少量で高い放電容量を示し、さらに良好なサイクル性能を示す。

20

#### 【0069】

本発明は、従来にない新規な鉄化合物を正極活物質として適用することにより、活物質密度が高く、良好なサイクル性能を示し、さらに安価で環境負荷が低い二次電池用正極活物質およびそれを用いた非水電解質二次電池を提供することができるものである。

##### 【図面の簡単な説明】

30

【図1】本発明電池A1および比較電池B1に用いられた活物質のX線回折パターンを示す図。

【図2】本発明電池A1に用いられた活物質の走査電子顕微鏡写真を示す図。

【図3】本発明電池A1および比較電池B1の各サイクルにおける放電容量を示す図。

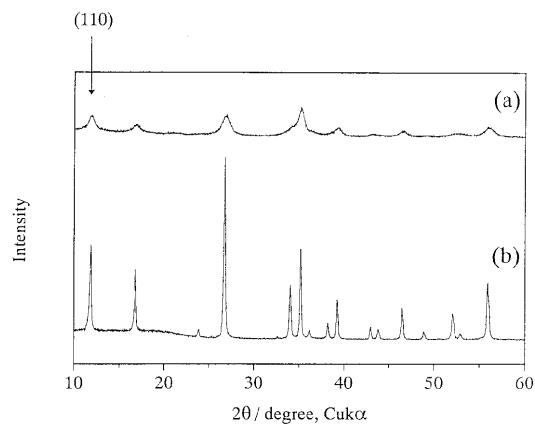
【図4】本発明電池A1、A2、A3および比較電池B1、B2、B3における、導電剤添加量と10サイクル目における放電容量との関係を示す図。

【図5】本発明電池A4、A5、A6、及び比較電池B4、B5の10サイクル目における放電容量維持率と、各電池に用いられた正極活物質粒子中のA1含有量との関係を示す図。

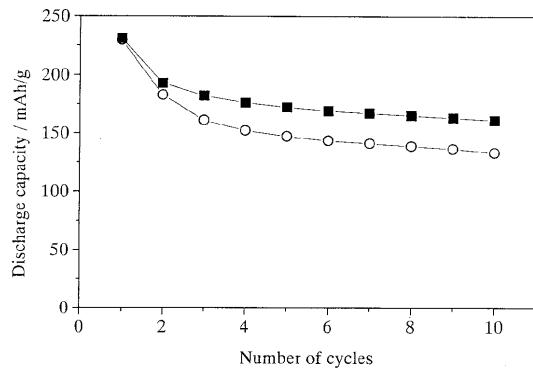
【図6】本発明電池A1に用いられた正極活物質の、充電状態、放電状態および充放電前におけるX線回折パターンを示す図。

40

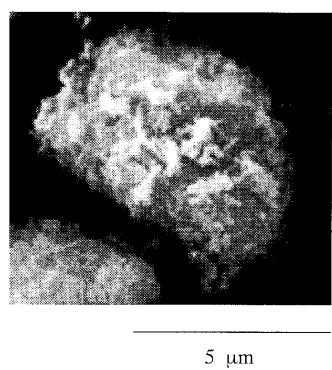
【図1】



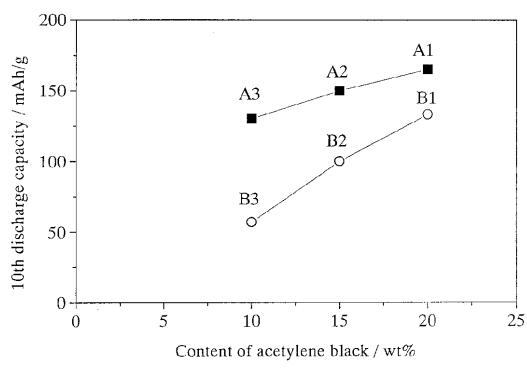
【図3】



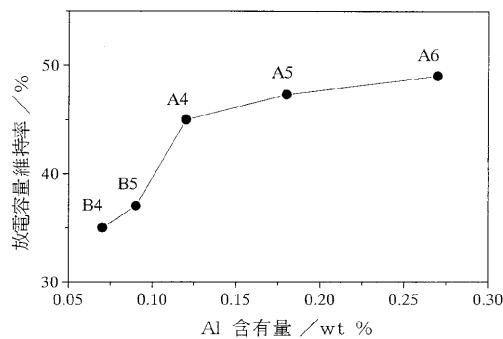
【図2】



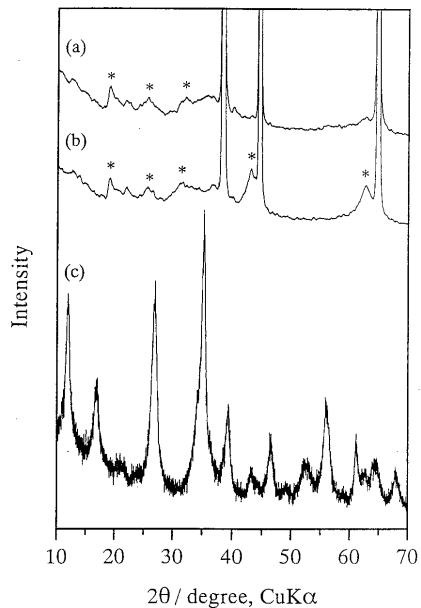
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 4/13-587

H01M 10/05-0587