

(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
2014年5月15日(15.05.2014)

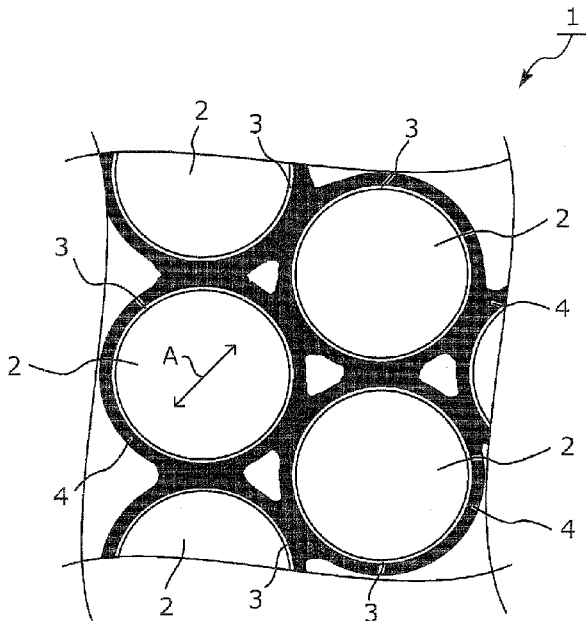


(10) 国際公開番号
WO 2014/073652 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080293
 - (22) 国際出願日: 2013年11月8日(08.11.2013)
 - (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 2012-248859 2012年11月12日(12.11.2012) JP
 - (71) 出願人: 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: 吉田 悠佑(YOSHIDA, Yusuke); 〒2908531 千葉縣市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 八田 直樹(HATTA, Naoki); 〒2908531 千葉縣市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 柴田 尚人(SHIBATA, Naoto); 〒2908531 千葉縣市原市八幡海岸通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); 〒2908531 千葉縣市原市八幡海岸通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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
 - (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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL AND PROCESS FOR MANUFACTURING ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 電極材料及び電極材料の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve both electron conductivity and lithium ion conductivity in an electrode using a lithium metal phosphate and thereby attain excellent electrode characteristics and inhibit the deterioration of coating properties and the degradation of a coated layer. This electrode material is characterized by comprising dense secondary particles, in each of which multiple primary particles that consist of an electrode-active material represented by a general formula LiMPO_4 (wherein $\text{M}=[\text{Fe}, \text{Mn}_{1-t}]$, and t is a number of 0 to 1) and that are each provided with a layer on the surface aggregate and are bounded to each another with the layer lying thereamong. The layer contains both a Li ion conductive substance and a conductive carbon (C), while the Li ion conductive substance contains: Li; Fe and/or Mn; P; and O. The electrode material is further characterized by exhibiting an equivalent area diameter of 45nm or more as determined on the basis of the specific surface area determined by nitrogen adsorption according to the multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/073652 A1



リン酸金属リチウムを使用した電極において、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性を向上し、優れた電極特性を得ると共に、塗工性の悪化や塗工層の劣化を抑制することを目的とする。そして、一般式 $LiMPO_4$ (ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、 t は 0 以上 1 以下の数である) で表される電極活物質の一次粒子の表面に、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか 1 つと、 P 及び O と、を含む Li イオン伝導性物質と、導電性炭素 C と、を含む層を備え、複数の前記一次粒子が凝集し、前記 Li イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を介して該一次粒子同士が結着されてなる緻密な二次粒子を含み、窒素吸着ブルナウアー・エメット・テラー (BET) 多点法による比表面積から求められる面積相当径が 45 nm 以上であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：電極材料及び電極材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等に使用可能な電極材料及び電極材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、リチウムイオン二次電池等の電極として、オリビン型結晶構造（空間群 $Pnma$ ）を有する $LiFePO_4$ 等のリン酸金属リチウムが使用されている。リン酸金属リチウムは、コスト、安全性、耐久性などの観点において優れている一方、電子伝導性及び Li イオン伝導性に乏しい。リン酸金属リチウムを電極材料として使用する場合、電子伝導性を補うために該電極活物質の表面に炭素コート処理をしなければならない場合がある。また、 Li イオン伝導性については、リン酸金属リチウムは一次元的なイオン伝導方向しか持ち得ず、拡散方向の自由度が低い上に、 Li 拡散性自体も低い。このため、該電極活物質の表面に Li イオン伝導層をコートして Li イオンの伝導性（拡散性）を補うことが試みられたこともあった。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、一般式 $LiMnPO_4$ で表される電極活物質において $LiFePO_4$ からなる被膜層及び炭素を含む被膜層で被膜した電極活物質が開示されている。

また、特許文献 2 には、 Li 、 M 、 P 及び O （ただし、 M は Fe 、 Mn 、 Co 及び Ni の少なくともいずれか 1 つ）を含むコアを、 N と C の少なくとも一方と、 Li 、 M 、 P 及び O とを含む酸化物コーティングでコーティングした粒子が開示されている。この事例では、該酸化物コーティングによって Li イオン伝導性（拡散性）が補われ、高い入出力特性を発現させる態様が表示されている。

一方、特許文献 3 には、導電性炭素と Li イオン伝導性物質とからなる複合コート層を前記電極活物質の表面にコートした電極材料が開示されている

。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2011-181375号公報
特許文献2：特表2010-517240号公報
特許文献3：国際公開第2012/133566号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、リン酸金属リチウムを使用した電極に炭素コート処理を行うと、二次電池の電極として使用したときの充放電の際に、電子伝導性は向上するが、リチウムイオン伝導性は低下することがある。すなわち、リン酸金属リチウムを使用した電極において、電子伝導性とリチウムイオン伝導性とはトレードオフの関係になることがあった。

特許文献1及び特許文献2で開示されている電極活物質を使用しても、電子伝導性とリチウムイオン伝導性とはトレードオフの関係にあり、この両者を両立することは困難な場合があった。

一方、特許文献3で開示されている電極活物質では、導電性炭素とLiイオン伝導性物質とからなる複合コート層を前記電極活物質の表面にコートすることにより、電子伝導性とLiイオン伝導性の両方を向上させている。

- [0006] また、リン酸金属リチウム電極活物質の充放電特性（特にレート特性）を高めるためには、電極活物質の電子伝導性とLiイオン伝導性が低いため、電極活物質の一次粒径を小さくすることにより、電子伝導性を補う炭素コート及びLiイオン伝導性物質と電極活物質の接触面積を増大させると共に、Liイオンの電極活物質内の拡散距離を制限させる必要がある。しかしながら、一般的には電極活物質の一次粒子径を小さくするとその二次粒子径も小さくなり、該電極活物質を電極材料として使用するための塗工用分散液の粘度は高くなる。このため、塗工用分散液の電極活物質の含有量を少なくする

必要があり、塗工性の悪化や塗工層の劣化を招きやすくなる場合があった。

特許文献1、特許文献2及び特許文献3には塗工性の悪化や塗工層の劣化に関する記載はなく、これらを解決する手段についての記載はない。

[0007] そこで、本発明の目的は、リン酸金属リチウムを使用した電極において、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性を向上し、優れた電極特性を得ると共に、塗工性の悪化や塗工層の劣化を抑制することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための本発明の第1の態様に係る電極材料は、一般式 $LiMPO_4$ (ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、 t は0以上1以下の数である) で表される電極活物質の一次粒子の表面に、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか1つと、 P 及び O と、を含む Li イオン伝導性物質と、導電性炭素 C と、を含む層を備え、複数の前記一次粒子が凝集し、前記 Li イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を介して該一次粒子同士が結着されてなる緻密な二次粒子を含み、窒素吸着ブルナウアー・エメット・テラー (BET) 多点法による比表面積から下記式 (1) によって求められる面積相当径が 45 nm 以上であることを特徴とする。

式 (1)

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0009] ここで、「結着」とは、化学的な結合及び物理的な結合の両方を含む意味である。

本明細書では、一般式 $LiMPO_4$ とは、 $Li : M : P : O$ が大凡 $1 : 1 : 1 : 4$ となる数の割合で各成分を含有していることを意味する。すなわち、厳密に $1 : 1 : 1 : 4$ の割合で各成分を含有していることや不純物を全く含まないことまでは要求していない。

[0010] 本態様によれば、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか1つと、

P及びOと、を含むLiイオン伝導性物質を含む層を備えるので、Liイオンは該層を二次元または三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性を高くすることができる。また、導電性炭素Cを含む層を備えるので、電子伝導性を高くすることができる。すなわち、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性を向上可能である。

また、本態様によれば、前記一次粒子が前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を介して結着され、緻密な二次粒子を形成しているので、Liイオンは該層を介してある一次粒子から別の一次粒子へと二次元または三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性を高くすることができる。また、導電性炭素Cを含む層を介してある一次粒子から別の一次粒子へと電子が移動可能となるので、電子伝導性を高くすることができる。すなわち、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性をさらに向上可能である。

[0011] また、上記面積相当径45nmに対応する比表面積は、例えば $M = Fe$ （この時、電極活物質の真密度は 3.60 g/cm^3 ）に対しては、 $37.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、 $M = Mn$ （この時、電極活物質の真密度は 3.43 g/cm^3 ）に対しては、 $38.9 \text{ m}^2/\text{g}$ である。本態様においては、該電極材料を構成する一次粒子の外部に露出する表面が上記の比表面積以下に限られることに相当する。このような限られた比表面積は、前記二次粒子が緻密に形成されていることにより可能となる。このため、該電極材料を電池の電極に用いる場合、集電金属箔上への塗工用分散液を作製する際に、該電極材料の量比を多くしても、塗工用分散液中に添加されたポリビニリデンフルオライド（PVDF）等の極性ポリマーバインダーとの相互作用を抑制でき、その結果と工用分散液の粘度を低く抑えることができる。これにより、塗工性の悪化や塗工層の劣化を抑制することができる。

[0012] 本発明の第2の態様に係る電極材料は、前記第1の態様において、平板ペレット状に圧縮成形された際の平板面に単結晶分光 $Al-K\alpha$ のX線を照射し、該平板面に対し鉛直及び水平方向をそれぞれ0及び90度とした場合の取出し角度が 53 ± 10 度にて得られるX線光電子分光測定において、C1

s、Li 1s、Fe 2p 3/2、Mn 2p 3/2、P 2p及びO 1sの各電子軌道のナロースキャン結果から算出される表層組成が、一般式 $C_c L i_a F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ で表されることを特徴とする。

(ただし、cは0.5以上4以下の数、aは2以上4以下の数、xは0以上1以下の数、yは1以上3以下の数である。また、zは下記式(2)で表される数である。さらに、 δ は、FeおよびMnの平均価数 N_{Fe} 及び N_{Mn} が共に2であると仮定した場合に、下記式(3)を満たす数である)

式(2)

$$z = [\{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} / 2] - \delta$$

式(3)

$$0.1 \geq \delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} \geq 0$$

[0013] 本態様に係る電極材料においては、前記Liイオン伝導性物質が、高いLiイオン伝導性を発現するのに有効な量のLiイオンと、(ポリ)リン酸イオンとを含む。また、該Liイオン伝導性物質が電子伝導性を発現するのに有効な量の遷移金属元素であるFe及びMnの少なくともいずれか一方を含む。また、前記Liイオン伝導性物質の酸素欠損に相当する δ の量はゼロであってよいが、酸素欠損率の範囲を示す上記式(3)の範囲で正の量になる場合は、該Liイオン伝導性物質がn型半導性を持ち得るため、より高い電子伝導性を兼ね備える場合がある。なお、 δ が上記式(3)の範囲より多くなる場合は、物質としての構造安定性が損なわれる場合がある。

さらに本態様においては、導電性炭素Cも電子伝導性の付与に有効な量比で含まれる。

これらのため、こうしたLiイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備える前記電極材料は、良好な充放電特性を示す。

なお、「取出し角度が 53 ± 10 度」とは、厳密な意味での「 53 ± 10

度」に限定されずその周辺値をも含む意味である。

- [0014] 本発明の第3の態様に係る電極材料は、前記第2の態様において、前記一般式 $C_c L i_a F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ において、 a は2.0以上3.0以下であり、かつ y は1.5以上1.6以下であることを特徴とする。
- [0015] これらの $L i$ の係数 a 及び P の係数 y を有する電極材料では、前記 $L i$ イオン伝導性物質が特に優れた $L i$ イオン伝導性を有し、かつ有効な電子伝導性も兼ね備えるため、該 $L i$ イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を備える該電極材料は、特に良好な充放電特性を示す。
- [0016] 本発明の第4の態様に係る電極材料は、前記第2の態様において、前記一般式 $C_c L i_a F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ において、 a は2.5以上3.0以下であり、かつ y は1.6を越え2.0以下であることを特徴とする。
- [0017] これらの $L i$ の係数 a 及び P の係数 y を有する電極材料では、前記 $L i$ イオン伝導性物質がさらに一層優れた $L i$ イオン伝導性を有することから、一層良好な充放電特性を示す。
- [0018] 本発明の第5の態様に係る電極材料は、前記第1から第4の態様のいずれか一つにおいて、前記一次粒子の平均粒径は20nm以上であり、かつ前記面積相当径未満であることを特徴とする。
- [0019] この「平均粒径」は、高分解能の電子顕微鏡（透過型及び走査型）等による観察で求められる粒径 d （ここでは、一次粒子の長径と短径の平均値を用いる）及び観察一次粒子の個数 n から式 $(\sum n d^3 / \sum n d^2)$ によって算出される体面積平均径である。ここで視野は適宜選び、十分な n が確保できるようにする。
- [0020] 本態様の電極材料においては、その一次粒子の平均粒径が、窒素吸着 $B E T$ 多点法で得られる比表面積から算出される前記面積相当径より小さい。これは、本態様の電極材料を構成する全一次粒子の全表面において、 $B E T$ 比表面積測定に用いた窒素ガスが接触・吸着できない部位があることを示す。本態様の電極材料を電池の電極として用いる場合には、前記 $B E T$ 比表面積測定に用いる窒素と同様、該結着部位には電極塗工用分散液も浸入・接触で

きない。このため、該結着部位では、塗工用分散液中に添加されるP V D F等の極性ポリマーバインダーとの相互作用が生じにくいので、塗工用分散液の粘度上昇が抑制され、塗工性の悪化や塗工層の劣化を防止できる。また該結着部位は、前述のようにL i イオン伝導性と電子伝導性を共に有することから、本体用の電極材料を電池に用いた場合、該結着部位の活物質一次粒子は電極材料として良好に機能する。

また、本態様の電極材料においては、電極活物質の一次粒子の平均粒径が20nm以上である。これより一次粒子の平均粒径が小さいと電極活物質が変質し、充放電容量が低下する。

[0021] 本発明の第6の態様に係る電極材料は、前記第1から第5の態様のいずれか一つにおいて、請求項1から5のいずれか1項に記載の電極材料において、最大二次粒径が20 μ m以下となるように粉碎後、60MPaにて圧縮した状態における25 $^{\circ}$ Cでの前記電極材料の直流導電率が、10 $^{-6}$ S/cm以上であることを特徴とする。

[0022] 本態様の電極材料は、その電子伝導性が高いことから、良好な充放電特性を示すと共に、電極材料を電池の電極として用いる場合に、平滑で充填密度が高く、剥離しにくい電極材料の塗工層を形成することができる。

なお、「最大二次粒径が20 μ m以下」とは厳密な意味での「20 μ m以下」に限定されずその周辺値をも含む意味である。また、「60MPaにて圧縮した状態における25 $^{\circ}$ Cでの前記電極材料の直流導電率」とは厳密な意味での「60MPa」及び「25 $^{\circ}$ C」に限定されずその周辺値における「前記電極材料の直流導電率」をも含む意味である。

[0023] 本発明の第7の態様に係る電極材料は、前記第1から第6の態様のいずれか一つにおいて、前記M = [F e_t M n_{1-t}]において、tは0.2未満であることを特徴とする。

[0024] 本態様によれば、Mの8割以上がMnとなり、そのため、該電極活物質の8割以上の利用範囲において、金属L i / L i⁺の電極電位基準の酸化還元電位が約4.1Vという高電位を有する電極材料となる。このため、同等の酸

化還元電位を持つ層状結晶構造の LiCoO_2 やスピネル型結晶構造の LiMn_2O_4 等の従来電極材料に対して代替が容易な、高エネルギー密度の電極材料として用いることが可能になる。

[0025] 本発明の第8の態様に係る電極材料は、前記第7の態様において、前記面積相当径が 70nm 以下であることを特徴とする。

[0026] 前記第7の態様のようにMの8割以上がMnである電極活物質 LiMPO_4 を含む電極材料においては、電極活物質内におけるLiイオン伝導性が極めて乏しくなり、その比表面積が小さ過ぎると、該電極材料を電池の構成部材として電池を組んだ場合に、電池内に封入される電解液等のLiイオン伝導媒体と該電極材料との間の接触界面が不足する。その結果、上述のLiイオン伝導性物質を含む層を備えた電極活物質からなる該電極材料をもってしても、良好な電池特性は得られにくくなる。これに対し、本態様においては、前記面積相当径が十分小さく、従って比表面積が十分大きいので、前記接触界面が十分確保できるため、良好な電池特性が得られる。

[0027] 本発明の第9の態様に係る電極材料は、前記第8の態様において、前記面積相当径が 60nm 以下であることを特徴とする。

[0028] 本態様においては、前記面積相当径が更に小さく、従って比表面積が更に大きいので、前記接触界面が更に十分確保できるため、非常に良好な電池特性が得られる。

[0029] 本発明の第10の態様に係る電極材料は、前記第1から第9の態様のいずれか一つにおいて、前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層はアモルファス層であることを特徴とする。

[0030] ここで、アモルファス層とは、アモルファス構造を有する層を意味し、一部に結晶構造を有していてもよい。

本態様によれば、前記層はアモルファス層であるので、Liイオンは該層を三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性がさらに高い。すなわち、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性をさらに向上可能である。

[0031] 本発明の第11の態様に係る電極材料は、前記第1から第10の態様のい

ずれか一つにおいて、前記面積相当径が50nm以上であることを特徴とする。

[0032] ここで、上記面積相当径50nmに対応する比表面積は、例えば $M = Fe$ （この時、電極活物質の真密度は 3.60 g/cm^3 ）に対しては $33.3\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、 $M = Mn$ （この時、電極活物質の真密度は 3.43 g/cm^3 ）に対しては $35.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。本態様においては、比表面積がこれらの値以下に限られるため、塗工用分散液を作成する際、該電極材料の量比を更に多くしても、塗工用分散液の粘度を低く抑えることができる。これにより、塗工性の悪化や塗工層の劣化を一層抑制することができる。

[0033] 本発明の第12の態様に係る電極材料の製造方法は、一般式 $LiMPO_4$ （ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、 t は0以上1以下の数である）で表される微粉体状の電極活物質基体と、 Li イオン源となる原料と、 Fe イオン及び Mn イオンの内の少なくとも何れか1つのイオン源となる原料と、を分散及び混合する混合工程1と、前記混合工程1で得られる混合物と、リン酸イオン源または多価リン酸イオン源となる原料と、を分散及び混合する混合工程2と、前記混合工程2で得られる混合物と導電性炭素C源となる原料とを $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凝集粒径になるように緻密に造粒する混合及び造粒工程と、前記一般式 $LiMPO_4$ で表される微粉状の電極活物質基体の一次粒子の表面に、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか1つと、 P 及び O とを含む Li イオン伝導性物質と、導電性炭素Cと、を含む層が生成するように、前記混合及び造粒工程で得られる混合物を焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする電極材料の製造方法。

[0034] 上記の混合工程1、混合工程2及び混合及び造粒工程においては、電極活物質基体に添加する各原料を乾式にて、あるいは水・アルコール等の適切な溶媒に分散ないし溶解させて分散及び混合させることができる。また必要があれば、これらの工程後に前記溶媒を留去する工程を加えてもよい。また、混合工程1と混合工程2は、同時に単一工程として行うことができる場合もある。

[0035] 本態様の製造方法によれば、上記一般式 $LiMO_4$ (ただし $M = [Fe_tMn_{1-t}]$) であり、ここで t は 0 以上 1 以下の数) で表される電極活物質基体の一次粒子表面に、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか 1 つと、 P 及び O とを含む Li イオン伝導性物質と、導電性炭素 C とを含む層を備えた電極材料を製造可能である。このため、本態様で製造された電極材料においては、 Li イオン及び電子は該層を二次元または三次元的に移動可能となり、 Li イオン伝導性と電子伝導性とを共に高めることができる。すなわち、本態様で製造された電極材料は、電子伝導性と Li イオン伝導性との両立性を向上可能である。

[0036] また、本態様の製造方法によれば、上記の一連の工程に従って原料の分散・混合等を行うことによって、窒素吸着 BET 多点法による比表面積から下記式 (1) によって求められる面積相当径が 45 nm 以上となるような、比表面積が比較的小さい電極材料を製造可能である。該電極材料を集電金属箔上に塗工するための塗工用分散液を作製する際は、該電極材料の量比を多くしても、塗工用分散液の粘度を低く抑えることができる。これにより、塗工性の悪化や塗工層の劣化を抑制することができる。

式 (1)

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0037] なお、本態様の製造方法においては、前記混合工程 1 で加えた Fe イオン及び Mn イオンの内の少なくとも何れか 1 つのイオン源となる原料中の Fe 及び Mn の少なくとも一方の一部ないし大部分が、前記焼成工程中に、前記一般式 $LiMPO_4$ で表される微粉体状の電極活物質基体中の M ($= [Fe_tMn_{1-t}]$) の一部と熱拡散移動により交換し合うことがある。その結果、最終的に得られる電極材料中においては、電極活物質の一次粒子内部の組成が元の組成から変化したり、該一次粒子表面に存在する前記 Li イオン伝導性物質中の Fe 及び Mn の少なくとも一方の含有量が、前記混合工程 1 で加え

たF eイオン及びM nイオンの内の少なくとも何れか1つのイオン源となる原料中のF e及びM nの少なくとも一方の添加組成から変化する場合があります。

また、「前記混合工程2で得られる混合物と導電性炭素C源となる原料とを分散及び混合し、さらに1 μ m以上50 μ m以下の凝集粒径になるように造粒する」とは厳密な意味での「0.1 μ m以下の粒度」及び「1 μ m以上50 μ m以下の凝集粒径」に限定されずその周辺値をも含む意味である。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の一実施例に係る電極材料の模式図である。

[図2]実施例1のX線回折結果を示す図である。

[図3]実施例2のX線回折結果を示す図である。

[図4]実施例1の定電流放電レート特性を示す図である。

[図5]実施例2の定電流放電レート特性を示す図である。

[図6]比較例1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

[0039] 以下に、本発明について実施例に基づき詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に制約されない。

[0040] <電極活物質>

本発明の電極材料における電極活物質は、一般式 $LiMPO_4$ （ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、 t は0以上1以下の数である）で表され、電気化学的酸化又は還元に伴って Li イオンを放出又は吸蔵する。そして、前記酸化又は還元の過程で、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結晶構造を有する。

[0041] このような電極活物質としては、例えば、 $LiMPO_4$ で表わされるオリビン型の結晶構造（斜方晶系、空間群 $Pnma$ ）を持つものが挙げられる。本明細書では、一般式 $LiMPO_4$ とは、 $Li : M : P : O$ が大凡1 : 1 : 1 : 4となる数の割合で各成分を含有していることを意味する。すなわち、厳密に1 : 1 : 1 : 4の割合で各成分を含有していることや不純物を全く含まな

いことまでは要求していない。

- [0042] また、MはFe及びMnのうちの少なくともいずれか一つである。このため、これらを複数含む場合、これらの合計数をMの数としてLi:M:P:Oが大凡1:1:1:4となるように各成分を含有していれば本発明に含まれる。また、Mの8割以上がMnである電極活物質が好ましく、このような電極活物質では、該電極活物質の8割以上の利用範囲において、金属Li/Li⁺の電極電位基準の酸化還元電位が約4.1Vという高電位を有する電極材料となる。このため、同等の酸化還元電位を持つ層状結晶構造のLiCoO₂やスピネル型結晶構造のLiMn₂O₄等の従来電極材料に対して代替が容易な、高エネルギー密度の電極材料として用いることが可能になる。
- [0043] 本発明の電極材料における電極活物質は、一次粒子の平均粒径は20nm以上であり、かつ前記面積相当径未満であることが好ましい。なお、この平均粒径は、高分解能の電子顕微鏡（透過型及び走査型）等による観察で求められる粒径d（ここでは、一次粒子の長径と短径の平均値を用いる）及び観察一次粒子の個数nから式（ $\sum n d^3 / \sum n d^2$ ）によって算出される体面積平均径である。ここで視野は適宜選び、十分なnが確保できるようにする。
- [0044] 本発明の電極材料においては、その電極活物質の一次粒子の平均粒径が、窒素吸着BET多点法で得られる比表面積から算出される前記面積相当径より小さい。これは、本態様の電極材料を構成する全一次粒子の全表面の内、BET比表面積測定に用いた窒素ガスが接触・吸着しない部位があることを示す。本発明の電極材料においては、複数の一次粒子が凝集し、主として前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素とを含む層を介して該一次粒子同士が結着されて緻密な二次粒子を形成している。このため、該結着部分には一次粒子表面に窒素が接触・吸着せず、その分、BET多点法測定によって測定される比表面積が減少する。その結果、比表面積から算出される面積相当径が増大するため、該面積相当径よりも一次粒子の平均粒径は小さくなる。
- [0045] また、本態様の電極材料を電池の電極として用いる場合には、前記BET比表面積測定に用いる窒素と同様、該結着部位には電極塗工用分散液も浸入

・接触しないため、該結着部位では塗工用分散液中に添加されるP V D F等の極性ポリマーバインダーとの相互作用が生じにくいので、塗工用分散液の粘度上昇が抑制され、塗工層の劣化を防止できる。また該結着部位は、前述のようにL i イオン伝導性と電子伝導性を共に有することから、本体用の電極材料を電池に用いた場合、該結着部位の活物質一次粒子は電極材料として良好に機能する。

また、本発明の電極材料においては、一次粒子の平均粒径が20nm以上である。これより一次粒子の平均粒径が小さいと電極活物質が変質し、充放電容量が低下する。

[0046] 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L i M P O₄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。

[0047] <L i イオン伝導性物質>

本発明の材料は、一般式L i M P O₄（ただし、M = [F e_tM n_{1-t}]であり、tは0以上1以下の数である）で表される電極活物質の一次粒子の表面に、L iと、F e及びM nの内の少なくとも何れか1つと、P及びOとを含むL i イオン伝導性物質と、導電性炭素Cと、を含む層を備えるものが用いられる。

[0048] 本発明の電極材料は、L i イオン伝導性物質として、L iと、F e及びM nの内の少なくとも何れか1つと、P及びOとを含む物質が用いられる。そして、該L i イオン伝導性物質は、二次元または三次元的なL i イオンの内部移動を許容する性質を有する。

さらに好ましくは、Liイオン伝導性物質を含む層は、Liイオンの拡散移動に基づく 10^{-8} S/cm 相当以上のイオン伝導性と、 10^{-8} S/cm 以上の電子伝導性を有する。さらに一層好ましくは、 10^{-6} S/cm 相当以上の前記イオン伝導性と、 10^{-6} S/cm 相当以上の電子伝導性を有する。この電子伝導性は、該Liイオン伝導性物質が遷移金属元素（ここではFe及びMnの内の少なくとも何れか1つ）を一定量以上含有することによってもたらされ得る。

[0049] こうした遷移金属元素を構成元素として含むLiイオン伝導性物質は、Liイオンの伝導経路としてのみでなく、前記一般式 LiMPO_4 で表される電極活物質一次粒子と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。

こうしたLiイオン伝導性物質としては、Fe及びMnが部分置換した（ポリ）リン酸塩の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以下のような化合物が挙げられる（以下において、 r 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）。

$\text{Li}_{3-2r}\text{Fe}(\text{II})_r\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-2r}\text{Fe}(\text{II})_r\text{P}_2\text{O}_7$ 、
 $\text{Li}_{3-3r}\text{Fe}(\text{III})_r\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-3r}\text{Fe}(\text{III})_r\text{P}_2\text{O}_7$ 、
 $\text{Li}_{9-4r}\text{Fe}(\text{II})_{2r}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{9-6r}\text{Fe}(\text{III})_{2r}(\text{PO}_4)_3$
 等。

$\text{Li}_{3-2r}\text{Mn}(\text{II})_r\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-2r}\text{Mn}(\text{II})_r\text{P}_2\text{O}_7$ 、
 $\text{Li}_{3-3r}\text{Mn}(\text{III})_r\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-3r}\text{Mn}(\text{III})_r\text{P}_2\text{O}_7$ 、
 $\text{Li}_{9-4r}\text{Mn}(\text{II})_{2r}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{9-6r}\text{Mn}(\text{III})_{2r}(\text{PO}_4)_3$
 等。

[0050] また、Liイオン伝導性物質は、特に、少なくとも一部にアモルファス（非晶質）構造を有することが好ましい。Liイオンは該物質中を三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性がさらに高くなるためである。また、Liイオン伝導性物質は、前記Fe及びMnの内の少なくとも何れか1つと、P及びOの他に、一又は複数の別の元素を含有してもよい。該元素が遷移金

属元素である場合は、電子伝導性がさらに高まる場合がある。

[0051] なお、上記Liイオン伝導性物質の各例における各元素比は、これらの化学式で示される厳密な比率には限定されず、それぞれ、少なくとも部分的に置換または変動し得る。また、特に該Liイオン伝導性物質の少なくとも一部がアモルファス構造をとる場合などには、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。

[0052] <導電性炭素C>

導電性炭素C源となる原料としては、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ビチューメン類、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又はその誘導体等を用いることができる。

[0053] <電極活物質一次粒子の表面層>

本発明の電極材料は、一般式 $LiMPO_4$ （ただし $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、ここで t は0以上1以下の数）で表される電極活物質の一次粒子の表面に、Liと、Fe及びMnの内の少なくとも何れか1つとP及びOとを含むLiイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備える。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、0.6nm以上5nm以下であることが好ましい。

[0054] また、この一次粒子の表面層は、アモルファス層であることが好ましい。Liイオンは該層を三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性がさらに高くなるためである。なお、このアモルファス層とは、アモルファス構造を有する層を意味し、一部に結晶構造を有していてもよい。

なお、この表面層は、高分解能の透過型電子顕微鏡等を用いてアモルファス層になっているか否かを確認することが可能である。

[0055] <電極材料の外観>

次に、本発明の電極材料の外観について模式図及び透過電子顕微鏡写真に基づいて説明する。

図1は、本発明の一実施例に係る電極材料の模式図を示している。

[0056] 本発明の一実施例に係る電極材料1は、電極活物質 LiMPO_4 の一次粒子2同士が Li イオン伝導性物質及び導電性炭素Cを含む複合層としての外層4を介して複数の該一次粒子が凝集し、互いに結着して形成された二次粒子として構成されている。また、一次粒子2と外層4の間には、 Li イオン伝導性物質からなる内層3を有している。なお、内層3及び外層4は、 Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか1つとP及びOとを含む Li イオン伝導性物質を含んでいる。

また、電極活物質 LiMPO_4 の一次粒子2の内部においては、 Li イオンは方向Aの一次元にしか移動することはできない。ただし、内層3及び外層4では、 Li イオンは二次元的または三次元的に移動することが可能である。

[0057] また、図1の電極材料1の模式図においては、一次粒子2の表面に設けられた層が、 Li イオン伝導性物質からなる内層3と Li イオン伝導性物質及び導電性炭素Cを含む複合層としての外層4とに明確に分かれている。しかし、このように内層3と外層4が、互いの明確な境界を持たずに一体となった複合層を形成している場合も、本発明に含まれる。

[0058] 本発明の電極材料は、電極活物質 LiMPO_4 の一次粒子の表面に Li イオン伝導性物質及び導電性炭素Cを含む複合層が設けられている。このような構成により、電解液が電極材料粒子（二次粒子）の内部までしみ込まなくても、 Li イオンは、該層を介して、ある一次粒子から別の隣接する一次粒子へと、移動することが可能になる。別の表現をすると、前記内層3及び外層4、ないしはこれらが一体となった前記複合層が複数の一次粒子に結着し、これらを取り囲む結着部位の存在によって、電解液が染み込めない、閉ざされた一次粒子間の間隙が二次粒子内に多く生じたとしても、 Li イオンは、該層を介して、ある一次粒子から別の隣接する一次粒子へと、移動することが可能になる。特に、該層がアモルファス構造を有している場合はその効果は高くなる。 Li イオンが該層を三次元的に移動することが可能になるため

である。

[0059] 従来、一般的には、 LiMPO_4 を電極活物質とする電極材料は、その充放電特性を向上させるために、電解液との接触面積を大きくすることが行われている。具体的には、比表面積が大きく、二次粒子内の一次粒子間の間隙に電解液がよく浸透し、一次粒子に接触しやすいような電極活物質が用いられている。しかし、このような比表面積の大きい電極材料を電池の電極とする場合には、電極材料及び導電性助剤を、一般に用いられるP V D F等の極性ポリマーバインダーと共に混合分散させた塗工用分散液を作成する際に、電極材料表面と極性ポリマーバインダーとの相互作用が強く、該塗工分散液の粘性が増大し易い。このため、塗工分散液中における該電極材料他の固形分濃度を高めると、塗工用分散液の高粘度化（ゲル化）を起こして塗工性が著しく悪化することがある。また、こうした粘度上昇を防ぐためにN-メチルピロリドン等のP V D Fの溶媒を追加すると、溶媒コストが増大するだけでなく、前記集電箔上への塗工層の定着性が劣化し、実質的に塗工不能になったり、また乾燥・プレス後の塗工層のひび割れや剥離の原因になったりする。

[0060] これに対し、本発明の電極材料は、電極材料の充放電特性を損なうことなく、比表面積から下記式（1）によって求められる面積相当径を比較的大きくすることが可能であり、従って比表面積が比較的小さくなるため、塗工用分散液の作製の際に上述の弊害が起こりにくい。さらに、溶媒の添加量を減らして塗工分散液中における上記電極材料他の固形分濃度を高めたり、バインダーの添加量を減少させたりすることも可能になる。

式（1）

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0061] 本発明の電極材料は、窒素吸着B E T多点法による比表面積から上記式（1）によって求められる面積相当径が45 nm以上、より好ましくは50 n

m以上である。前記一次粒子が前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を介して結着され、緻密な二次粒子を形成しているので、Liイオンは該層を介してある一次粒子から別の一次粒子へと二次元または三次元的に移動可能となり、Liイオン伝導性を高くすることができる。また、導電性炭素Cを含む層を介してある一次粒子から別の一次粒子へと電子が移動可能となるので、電子伝導性を高くすることができる。すなわち、電子伝導性とリチウムイオン伝導性との両立性をさらに向上可能である。

[0062] また、上記面積相当径45nmに対応する比表面積は、例えば $M=Fe$ （この時、電極活物質の真密度は $3.60\text{g}/\text{cm}^3$ ）に対しては、 $37.0\text{m}^2/\text{g}$ である。また、 $M=Mn$ （この時、電極活物質の真密度は $3.43\text{g}/\text{cm}^3$ ）に対しては、 $38.9\text{m}^2/\text{g}$ である。そして、上記面積相当径50nmに対応する比表面積は、 $M=Fe$ に対しては $33.3\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $M=Mn$ に対しては、 $35.0\text{m}^2/\text{g}$ である。

これらの電極材料においては、該電極材料を構成する一次粒子の外部に露出する表面が上記の比表面積以下に限られることに相当する。このため、該電極材料を電池の電極に用いる場合、集電金属箔上への塗工用分散液を作成する際に、該電極材料の量比を多くしても、塗工用分散液中に添加されたPVDF等の極性ポリマーバインダーとの相互作用を抑制でき、その結果と工用分散液の粘度を低く抑えることができる。これにより、塗工性の悪化や塗工層の劣化を抑制することができる。

[0063] 一方、本発明の電極材料は、前述のようにLiイオン伝導性と電子伝導性を共に有することから、本体用の電極材料を電池に用いた場合、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層、及びそれを介した複数の一次粒子間の結着部位の存在によって、Liイオン伝導経路が維持されるため、一次粒子間の間隙に電解液が染み込めなくても、該結着部位の活物質一次粒子は電極材料として良好に機能する。

[0064] さらに、本発明の電極材料は、平板ペレット状に圧縮成形された際の平板面に単結晶分光 $Al-K\alpha$ のX線を照射し、該平板面に対し鉛直及び水平方

向をそれぞれ0及び90度とした場合の取出し角度が約 53 ± 10 度にて得られるX線光電子分光測定において、C 1 s、Li 1 s、Fe 2 p 3/2、Mn 2 p 3/2、P 2 p及びO 1 sの各電子軌道のナロースキャン結果から算出される表層組成が、一般式 $C_c Li_a Fe_x Mn_{1-x} P_y O_z$ で表される。

(ただし、cは0.5以上4以下の数、aは2以上4以下の数、xは0以上1以下の数、yは1以上3以下の数である。また、zは下記式(2)で表される数である。さらに、 δ は、FeおよびMnの平均価数 N_{Fe} 及び N_{Mn} が共に2であると仮定した場合に、下記式(3)を満たす数である)

式(2)

$$z = [\{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} / 2] - \delta$$

式(3)

$$0.1 \geq \delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} \geq 0$$

[0065] この電極材料において、前記X線光電子分光測定から算出される前記表層組成は、X線照射で励起された後に前記電極材料の外表面から脱出し得る、前記電極材料の表層構成元素の内殻電子の平均自由行程に等しい深さまでの平均的組成である。具体的には、前記電極材料を構成する前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備えた電極活物質一次粒子における、最外表面下およそ6～7 nm程度以内の深さまでの平均的組成に相当する。即ちこれは、前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層、及びその下層の電極活物質の表層部位とを合わせた、およそ6～7 nmまでの深さ範囲内の平均的組成と考えられる。

[0066] 本発明の電極材料においては、前記Liイオン伝導性物質が、高いLiイオン伝導性を発現するのに有効な量のLiイオンと、(ポリ)リン酸イオンとを含み、また該Liイオン伝導性物質が電子伝導性を発現するのに有効な量の遷移金属元素であるFe及びMnの少なくとも一方を含む。また、前記

L i イオン伝導性物質の酸素欠損に相当する δ の量はゼロであってよいが、上記式 (3) の範囲で正の量になる場合は、該 L i イオン伝導性物質が p 型半導性を持ち得るため、より高い電子伝導性を兼ね備える場合がある。なお、 δ が上記式 (3) の範囲より多くなる場合は、物質としての構造安定性が損なわれる場合がある。

[0067] さらに本発明の電極材料においては、導電性炭素 C も電子伝導性の付与に有効な量比で含まれる。これらのため、こうした L i イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を備える前記電極材料は、良好な充放電特性を示す。

また、上記電極材料の好ましい態様では、前記前記 X 線光電子分光測定から算出される前記表層組成の一般式 $C_a L i_b F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ において、 a は 2.0 以上 3.0 以下であり、 y は 1.5 以上 1.6 以下である。さらに好ましくは、 a は 2.5 以上 3.0 以下であり、かつ y は 1.6 を越え 2.0 以下である。

これらの a 及び y を有する電極材料では、前記 L i イオン伝導性物質が特に優れた L i イオン伝導性を有し、かつ有効な電子伝導性も兼ね備えるため、該 L i イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を備える該電極材料は、特に良好な充放電特性を示す。

[0068] また、本発明の電極材料は、その電極活物質の一次粒子の平均粒径は 20 nm 以上で、かつ前記面積相当径未満である。この「平均粒径」は、高分解能の電子顕微鏡（透過型及び走査型）等による観察で求められる粒径 d （ここでは、一次粒子の長径と短径の平均値を用いる）及び観察一次粒子の個数 n から式 $(\sum n d^3 / \sum n d^2)$ によって算出される「体面積平均径」である。ここで視野は適宜選び、十分な n が確保できるようにする。

[0069] 本発明の電極材料においては、その一次粒子の平均粒径が、窒素吸着 B E T 多点法で得られる比表面積から算出される前記面積相当径より小さい。これは、本態様の電極材料を構成する全一次粒子の全表面の中で、B E T 比表面積測定に用いた窒素ガスが接触・吸着しない部位があることを示す。本発

明の電極材料においては、複数の一次粒子が凝集し、主として前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素とを含む層を介して該一次粒子同士が結着されて緻密な二次粒子を形成している。このため、該結着部分には一次粒子表面に窒素が接触・吸着せず、その分、BET多点法測定によって測定される比表面積が減少する。

その結果、比表面積から算出される面積相当径が増大するため、該面積相当径よりも電極活物質の一次粒子の平均粒径は小さくなる。また、本電極材料を電池の電極として用いる場合には、前記BET比表面積測定に用いる窒素と同様、該結着部位には電極塗工用分散液も浸入・接触しないため、該結着部位では塗工用分散液中に添加されるPVDf等の極性ポリマーバインダーとの相互作用が生じにくいので、塗工用分散液の粘度上昇が抑制され、塗工層の劣化を防止できる。

[0070] また、本態様の電極材料においては、電極活物質の一次粒子の平均粒径が20nm以上である。これより一次粒子の平均粒径が小さいと電極活物質が変質し、充放電容量が低下する。

なお、本発明の電極材料においては、前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素とを含む層を介さずに、電極活物質の一次粒子同士が直接互いに接合・結着した部位を含む場合もある。こうした結着部位においても、前述のBET比表面積測定に用いた窒素ガスは接触・吸着せず、その分、BET多点法測定によって測定される比表面積が減少し、面積相当径が増大するため、該面積相当径よりも一次粒子の平均粒径は小さくなる。しかし、こうした結着部位ではLiイオン伝導性及び電子伝導性は付与されないため、電極材料としては機能しにくい。このため、前記一次粒子同士が互いに直接接合・結着した部位は、本発明の電極材料において存在してもよいが、前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素とを含む層を介した結着部位より少ないことが好ましい。その具体的な判断基準としては、例えば、高分解能透過型電子顕微鏡による該電極材料における一次粒子間の結着部位を複数箇所について観察し、これらの観察像において、前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素とを含

む層を介した結着部位の投影長さの総和より、前記一次粒子同士が互いに直接接合・結着した部位の投影長さの総和が短くなることが好ましい。

[0071] また、本発明の電極材料は、その最大二次粒径が約 $20 \mu\text{m}$ 以下となるように粉碎後、約 60MPa にて圧縮した状態における 25°C での前記電極材料の直流導電率が、 10^{-6}S/cm 以上であることが好ましい。さらに、 10^{-4}S/cm 以上であることがより好ましい。こうした電極材料は、その電子伝導性が高いことから、良好な充放電特性を示す。こうした電極材料を得るには、電極活物質（またはその前駆体）への十分な量の導電性炭素の前駆物質の添加混合と、その後の不活性ガス雰囲気中における十分な焼成温度及び焼成保持時間での焼成により、熱分解で生じる導電性炭素Cに十分な電子伝導性を持たせることが重要である。なお、本発明の電極材料中における導電性炭素Cの含有量は、およそ1質量%以上10質量%以下であり、好ましくは1.2質量%以上6質量%以下である。また、焼成後に必要があれば粉碎を行ない、電極材料の最大二次粒径を $20 \mu\text{m}$ 以下とすることで、平滑で充填密度が高く、剥離しにくい電極材料の塗工層を形成することができる。

[0072] また、本発明の電極材料の特に有利な態様においては、前記 $M = [\text{Fe}_t \text{Mn}_{1-t}]$ の係数 t が0.2未満である。こうした電極材料では、Mの8割以上がMnとなり、そのため、該電極活物質の8割以上の利用範囲において、金属 Li/Li^+ の電極電位基準の酸化還元電位が約4.1Vという高電位を有する電極材料となる。このため、同等の酸化還元電位を持つ層状結晶構造の LiCoO_2 やスピネル型結晶構造の LiMn_2O_4 等の従来電極材料に対して代替が容易な、高エネルギー密度の電極材料として用いることが可能になる。

ただし、上記 t が0.2未満の場合は、前記面積相当径が 70nm 以下であることが必要であり、より好ましくは 60nm 以下である。上記 t が0.2未満の場合、電極活物質内におけるLiイオン伝導性が極めて乏しくなり、その比表面積が小さ過ぎると、該電極材料を電池の構成部材として電池を

組んだ場合に、電池内に封入される電解液等のLiイオン伝導媒体と該電極材料との間の接触界面が不足する。その結果、上述のLiイオン伝導性物質を含む層を備えた電極活物質からなる該電極材料をもってしても、良好な電池特性は得られにくくなる。これに対し、面積相当径が上記の値以下となる電極材料においては、前記面積相当径が十分小さく、従って比表面積が十分大きいので、前記接触界面が十分確保できるため、良好な電池特性が得られる。

なお、上記Mの係数tが0.2以上0.8以下、すなわちMの2割以上8割以下がFeである場合は、良好な電池特性を得るためには、前記面積相当径が85nm以下であることが好ましい。また、上記Mの係数tが0.8を超える、すなわちMの8割を超える割合がFeである場合は、良好な電池特性を得るためには、前記面積相当径が130nm以下であることが好ましい。

[0073] [実施例1]

以下に、実施例1の製造方法を説明する。

なお、下記の実施例1では、電極活物質 LiMPO_4 のMは、 $M = [\text{Fe}_t \text{Mn}_{1-t}]$ であり、その係数tは推算で約0.03、また、実施例2及び比較例1では0であり、いずれもMはMn単独か、またはそれに近い。

[0074] 初めに、微細粒径の LiMnPO_4 基体を、特許文献の特許4465412号公報及び特表2010-500113号公報を参考に、以下の要領で作製した。

まず、試薬 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の室温で飽和に近い水溶液（以下、Li源水溶液）と、試薬 MnSO_4 の室温で飽和に近い水溶液（以下、Mn源水溶液）と、試薬85%リン酸と試薬ジメチルスルホキシド（DMSO）及び水の混合溶液（以下、P源DMSO水溶液）と、を総括のLi、Mn、Pの元素モル比が3:1:1となるように、それぞれ所定量ずつ調製した。ここで、前記P源DMSO水溶液中のDMSO及び水の量は、これらの原料溶液を全て混合した後の溶液中の水:DMSOの割合が1:1程度となるように定めた。

[0075] 次に、室温にて、P源DMSO水溶液中にLi源水溶液をpHが7程度に達するまで攪拌しながら加え、その後、このpHを維持するよう、Mn源水溶液と残りのP源DMSO水溶液を交互に添加し、全量を混合した後、析出沈殿を含む原料混合溶液を得た。この原料混合溶液を105℃にて18時間加熱反応させ、冷却後、沈殿を遠心分離で回収し、水添加洗浄及び遠心分離を3回繰り返し、80℃にて真空乾燥することにより、 LiMnPO_4 の電極活物質基体を得た。Cu-K α 線源によるX線回折結果からは、 LiMnPO_4 結晶のブロードな回折ピーク、及び微量の Li_3PO_4 結晶の回折ピークが認められた。

前記 LiMnPO_4 の電極活物質基体の比表面積は $59\text{ m}^2/\text{g}$ （面積相当径 30 nm ）で、透過型電子顕微鏡観察では細長い一次粒子結晶が認められ、その長径は約 50 nm 内外、短径は約 15 nm 内外だった。

[0076] この LiMnPO_4 基体に対し、アモルファス構造を有する、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む複合層を被覆した電極材料を、以下の要領で作製した。

まず、Liイオン伝導性物質の原料として、 0.23 g の試薬酢酸リチウムを含有する 0.1 M 水溶液と、 1.51 g の試薬シュウ酸鉄(III)アンモニウム三水和物を含有する 0.1 M 水溶液とを調製した。次に、 20 g の前記 LiMnPO_4 基体に、前記酢酸リチウム水溶液及びシュウ酸鉄(III)アンモニウム三水和物水溶液を添加・混合し、水を留去した後、 1.87 g の試薬リン酸トリブチルを少量のエタノールと共に添加・混合し、エタノールを乾燥除去することにより、Liイオン伝導性物質の原料混合物を得た。次に、この混合物 23.55 g に対して、導電性炭素の前駆物質として、 1.08 g のJFEケミカル(株)製 250°C 軟化ピッチMCP-250Dを添加した後、(株)シンキー製自転・公転ミキサーARE-310を用いて混合・造粒し、約 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 程度の範囲の二次粒径を有するこれらの混合物を得た。これを窒素気流下で約 710°C にて焼成し、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む複合層を被覆した電極材料を得た。

[0077] 実施例1の電極材料中の炭素含有量は4.7質量%であった。また、窒素吸着BET多点法による比表面積は $33\text{ m}^2/\text{g}$ 、前述の下記式(1)より求められた面積相当径は 53 nm であった。走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡観察では、一次粒子径約 50 nm 以下で、前述の体面積平均径の算出方法から算出された平均粒径が約 38 nm の、球状に近い複数の一次粒子が凝集・結着した二次粒子(二次粒子径は数 μm ~10数 μm 程度)が見られた。従って実施例1の電極材料は、前述した本発明の好ましい態様に相当する、「 $20\text{ nm} \leq \text{一次粒子径} \leq \text{面積相当径}$ 、及び $45\text{ nm} \leq \text{面積相当径} \leq 60\text{ nm}$ 」の関係を満たしている。また、透過型電子顕微鏡による高分解能観察では、一次粒子の表面に、結晶格子縞が認められない約 2 nm の厚さの被覆層が、ほぼ一次粒子像のほぼ全周に亘って認められた。

式(1)

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0078] また、Cu-K α 線源によるこの電極材料の粉末X線回折結果を図2に示す。この図において、電極活物質基体としてのLiMnPO₄結晶の比較的ブロードな回折ピークが見られたが、前述の複合層被覆前のLiMnPO₄電極活物質基体において認められた不純物Li₃PO₄の結晶の回折ピークは痕跡程度に減少しており、これら以外には結晶の回折ピークは認められなかった。以上から、LiMnPO₄基体の被覆層は、アモルファス状態で存在していると考えられる。

また、この電極材料を最大二次粒径が約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎後、かつ約 60 MPa にて圧縮した状態における $25\text{ }^\circ\text{C}$ での前記電極材料の直流導電率は、 $4.8 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であり、電子伝導性を有していた。

[0079] さらに、この電極材料に対し、X線光電子分光(XPS)測定を以下の要領で行った。

測定装置には、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製のVG

Theta-Probeを用いた。実施例1の電極材料を平板ペレット状に圧縮成形し、該ペレット状の平板面に単結晶分光Al-K α を線源とするX線を照射し、該ペレット状の平板面に対し鉛直及び水平方向をそれぞれ0及び90度とした場合の取出し角度約53度（固定角モード）にて、X線光電子分光測定を行った。測定においては、C1s、Li1s、Fe2p3/2、Mn2p3/2、P2p及びO1sの各電子軌道のナロースキャンを実施し、これらの分光結果から算出される前記電極材料の表層の元素組成を算出した。この結果を表1に示す。

なお、Fe2p3/2軌道のピークは痕跡程度であり、その濃度は、Mnに対しおよそ0.1モル%オーダーの量であると見なされた。大半のFeは、おそらくは焼成工程中に電極活物質基体内部に拡散移行し、Mnの一部と置換したと思われる。

[0080] X線光電子分光測定から算出される前記表層組成は、X線照射で励起された後に前記電極材料の外表面から脱出し得る、前記電極材料の表層構成元素の内殻電子の平均自由行程に等しい深さまでの平均的組成である。具体的には、前記電極材料を構成する前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備えた電極活物質一次粒子における、最外表面下およそ6~7nm程度以内の深さまでの、表層の平均的組成に相当する。

表1から、実施例1の電極材料の表層組成（一般式C_cLi_aFe_xMn_{1-x}P_yO_z）は、C_{2.45}Li_{2.70}MnP_{1.70}O_{6.23}となった。

なお、表1には、併せて、下記の実施例2の電極材料の表層組成を示すとともに、参考用試料として、前記複合層を被覆する前のLiMnPO₄基体に対するX線光電子分光結果から算出された、LiMnPO₄基体の表層組成も示す。

[0081]

[表1]

X線光電子分光測定による実施例1及び実施例2の表層原子組成（単位：モル）

ピーク	C (1s)	Li (1s)	Mn(2p3/2)	P (2p)	O (1s)
実施例1	2.45	2.70	1.00	1.70	6.23
実施例2	1.73	2.38	1.00	1.55	5.85
参考（被覆前LiMnPO ₄ ）	0.23	1.89	1.00	1.44	5.65

[0082] 表1より、前記複合層を被覆する前のLiMnPO₄基体においても、X線光電子分光測定から得られた表層組成は、LiMnPO₄結晶のバルク組成（Liの係数a、Pの係数yは共に1）とは異なり、Liの係数aは1.89、Pの係数yは1.44となり、Mnに比べ共に過剰に存在している。しかし、実施例1においては、Liの係数aは2.70、Pの係数yは1.70となり、複合層を被覆する前のLiMnPO₄基体と比較すると、電極材料の表層におけるこれらの割合は、大幅に増加していることがわかる。

[0083] 従って、実施例1の電極材料は、高いLiイオン伝導性を発現するのに有効な量のLiイオンと、（ポリ）リン酸イオンとを含み、また電子伝導性を発現するのに有効な量の遷移金属元素Mnも含んでいると考えられる。さらに、本実施例の電極材料は、高い電子伝導性を有する導電性炭素Cも表層に含むことから、結局その一次粒子表面に、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む複合層を備えていることになり、これがアモルファス状態で存在する前記被覆層に該当する。

[0084] なお、本実施例の電極材料の表層組成においては、前述した本発明の好ましい態様に相当する、「Liの係数aは2.5以上3.0以下であり、かつPの係数yは1.6を越え2.0以下」を満たしている。

また、前述の下記式（2）から、 $z = 6.23$ とし、 x が略0でMnの平均価数 N_{Mn} が2であると仮定して、Oの欠損に相当する δ を求めると $\delta = 0.37$ となる。

式（2）

$$z = [\{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} / 2] - \delta$$

これより、前述の下記式（3）における、酸素欠損率に相当する「 $\delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \}$ 」の値は0.056と算出され、下記式（3）の範囲内にあった。

式（3）

$$0.1 \geq \delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} \geq 0$$

[0085] 上記の電極材料に対し、分散溶媒としてのN-メチルピロリドン（NMP）、導電性助剤としてのアセチレンブラック、バインダーとしてのPVDF（（株）クレハ製#9130）を、電極材料：導電性助剤：バインダー＝86.2：6.8：7の質量比で加え、分散溶媒で希釈混合した塗工液を調製した。この塗工液を、宝泉（株）製自動塗工装置（アプリケーション）を用いてアルミ箔上に塗工し、乾燥させ、プレスして、電極担持量約7.0mg/cm²、塗工層厚約40μmの正極合剤電極を作製した。さらに、この正極合剤電極について、多孔質ポリオレフィン製セパレータを介して金属Li箔負極に対抗させて組み込み、1MのLiPF₆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量比3：7の電解液を加えた2032型コイン電池を作製した。

[0086] なお、実施例1の電極材料は、比較的高い固形分濃度（＝（電極材料＋導電性助剤＋バインダー質量）／（塗工液質量））の塗工液としても、粘度の上昇が少なく、良好に塗工することができた。本実施例では、塗工液の固形分濃度は48ないし50%で塗工することが可能であった。また、塗工により作製された正極合剤電極の塗工層も良好なものであり、ひび割れ、剥離等は全く起こらなかった。塗工層密度は1.93g/cm³（電極活物質基準では1.60g/cm³）であった。

なお、前述の混合・造粒条件のみ調整し、面積相当径を変化させた場合、

面積相当径が50nm以下では前述の良好な塗工性を概ね維持できた。

[0087] [実施例2]

以下に、実施例2の電極材料の製造方法を説明する。

実施例1と同様に作製したLiMnPO₄基体に対し、導電性炭素Cと共に、Liイオン伝導性物質をLiMnPO₄基体の表層において自己組織的に形成させることにより、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備えた電極材料を以下の要領で作製した。

[0088] まず、実施例1と同様に作製した20gのLiMnPO₄基体に、導電性炭素の前駆物質として、1.15gのJFEケミカル(株)製250℃軟化ピッチMCP-250Dを添加した。その後、(株)シンキー製自転・公転ミキサーARE-310を用いて混合・造粒し、約1~30μm程度の範囲の二次粒径を有するこれらの混合物を得た。これを窒素気流下で約710℃にて焼成し、導電性炭素Cを含む層を被覆した電極材料を得た。

[0089] 実施例2の電極材料中の炭素含有量は4.0質量%であった。また、窒素吸着BET多点法による比表面積は32m²/g、前述の下記式(1)より求められた面積相当径は55nmであった。

走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡観察では、実施例1と同様に、一次粒子径約50nm以下で、前述の体面積平均径の算出方法から算出された平均粒径が約39nmの、球状に近い複数の一次粒子が凝集・結着した二次粒子(二次粒子径は数μm~10数μm程度)が見られた。従って実施例2の電極材料も、一次粒子径及び面積相当径の観点からは、前述した本発明の特に好ましい態様に相当する、「20nm≦一次粒子径≦面積相当径、及び45nm≦面積相当径≦60nm」の関係を満たしている。

また、透過型電子顕微鏡による高分解能観察でも、実施例1と同様に、一次粒子の表面に、結晶格子縞が認められない約2nmの厚さの被覆層が、ほぼ一次粒子像のほぼ全周に亘って認められた。

式(1)

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0090] また、Cu-K α 線源によるこの電極材料の粉末X線回折結果を図3に示す。この図において、電極活物質基体としてのLiMnPO₄結晶の比較的ブロードな回折ピークが見られたが、実施例1と同様に、前述の複合層被覆前のLiMnPO₄電極活物質基体において認められた不純物Li₃PO₄の結晶の回折ピークは痕跡程度に減少しており、これら以外には結晶の回折ピークは認められなかった。以上から、本実施例においても、LiMnPO₄基体の被覆層は、アモルファス状態で存在していると考えられる。

また、実施例1と同様に測定した25℃での前記電極材料の直流導電率は、 $5.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

[0091] さらに、この電極材料に対し、Fe2p3のナローキャンを省略した以外は、X線光電子分光(XPS)測定を、実施例1と同様の要領で行った。この結果を、前述の表1に示している。

表1から、実施例2の電極材料の表層組成(一般式C_cLi_aFe_xMn_{1-x}P_yO_z)は、C_{1.73}Li_{2.38}Mn_{1.55}O_{5.85}となり、Liの係数aは2.38、Pの係数yは1.55であった。従って実施例2の電極材料の表層においても、実施例1ほどではないが、前記複合層を被覆する前のLiMnPO₄基体の表層よりも明らかに高いLi及びPの割合を有している。

[0092] 従って、高いLiイオン伝導性を発現するのに有効な量のLiイオンと、(ポリ)リン酸イオンとを含み、また電子伝導性を発現するのに有効な量の遷移金属元素Mnも含んでいると考えられる。さらに、本実施例の電極材料は、高い電子伝導性を有する導電性炭素Cも表層に含むことから、結局その一次粒子表面には、導電性炭素Cのみではなく、Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む複合層を備えていることになり、これがアモルファス状態で存在する前記被覆層に該当する。

以上において、Liイオン伝導性物質の形成要因は明らかではないが、実施例2の電極活物質製造の際の焼成中に、LiMnPO₄基体と、その表面上

に形成される導電性炭素Cの層との間で何らかの加熱誘発反応を生じた結果、これらの界面で自己組織化的に形成されたと推定される。

[0093] なお、本実施例の電極材料の表層組成においては、前述した本発明の好ましい態様に相当する、「Liの係数aは2.0以上3.0以下であり、かつPの係数yは1.5以上1.6以下」を満たしている。

また、前述の下記式(2)から、 $z = 5.85$ とし、xが0でMnの平均価数 N_{Mn} が2であると仮定して、Oの欠損に相当する δ を求めると $\delta = 0.215$ となる。

式(2)

$$z = [\{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} / 2] - \delta$$

これより、前述の下記式(3)における、酸素欠損率に相当する「 $\delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \}$ 」の値は0.018と算出され、下記式(3)の範囲内にあった。

式(3)

$$0.1 \geq \delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} \geq 0$$

[0094] 上記の電極材料に対し、分散溶媒としてのN-メチルピロリドン(NMP)、導電性助剤としてのアセチレンブラック、バインダーとしてのPVDF((株)クレハ製#9130)を、電極材料:導電性助剤:バインダー=86.2:6.8:7の質量比で加え、分散溶媒で希釈混合した塗工液を調製した。この塗工液を、宝泉(株)製自動塗工装置(アプリケーション)を用いてアルミ箔上に塗工し、乾燥させ、プレスして、電極担持量約7.0mg/cm²、塗工層厚約40 μ mの正極合剤電極を作製した。さらに、この正極合剤電極について、多孔質ポリオレフィン製セパレータを介して金属Li箔負極に対抗させて組み込み、1MのLiPF₆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量比3：7の電解液を加えた2032型コイン電池を作製した。

[0095] 実施例2の電極材料においても、比較的高い固形分濃度（＝（電極材料＋導電性助剤＋バインダー質量）／（塗工液質量））の塗工液としても、粘度の上昇が少なく、良好に塗工することができた。本実施例でも、塗工液の固形分濃度は48ないし50％で塗工することが可能であった。また、塗工により作製された正極合剤電極の塗工層も良好なものであり、ひび割れ、剥離等は全く起こらなかった。塗工層密度は 2.00 g/cm^3 （電極活物質基準では 1.66 g/cm^3 ）であった。

[0096] [比較例1]

以下に、比較例1の電極材料の製造方法を説明する。

実施例2と同様のLiイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層を備えるが、面積相当径が本発明の態様よりも大きく、二次粒子が無定形な電極材料を以下の要領で作製した。

[0097] まず、実施例1と同様に作製した20gの LiMnPO_4 基体に、導電性炭素の前駆物質として、1.15gのJFEケミカル（株）製 250°C 軟化ピッチMCP-250Dを添加した。その後、（株）石川工場製のメノウ乳鉢製自動播潰機AGBを用いて十分に分散・混合し、これらの混合物を得たが、実施例1及び実施例2で用いたような自転・公転ミキサーによる造粒は施さなかった。これを窒素気流下で約 710°C にて焼成し、導電性炭素Cを含む層を被覆した電極材料を得た。

[0098] 比較例1の電極材料中の炭素含有量は4.4質量％であった。また、窒素吸着BET多点法による比表面積は $41\text{ m}^2/\text{g}$ 、前述の下記式（1）より求められた面積相当径は43nmであった。すなわち、実施例1及び実施例2に比べ比表面積がより大きく、従って面積相当径は小さかった。また、比較例1の電極材料は、嵩高く無定形で、明確な輪郭の二次粒子を形成していないことが、走査型X線観察で認められたことから、本発明の態様からは外れている。

式 (1)

$$(\text{面積相当径}) = 6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$$

[0099] なお、この電極材料の粉末のX線回折結果は実施例2と略同一であり、 LiMnPO_4 に相当する結晶ピークの位置、強度、相対強度比及び半値幅等に有意差はなかった。

実施例2及び比較例1のX線回折結果及び比表面積が略同一であることから、両者における一次粒子の平均粒径は略同一であると判断された。

[0100] なお、比較例1の電極材料においては、実施例1や実施例2に比べて塗工液の粘度の上昇が顕著であり、より低い固形分濃度(=(電極材料+導電性助剤+バインダー質量)/(塗工液質量))の塗工液としなければ、塗工自体が困難であった。実施例1や実施例2を同様の塗工のし易さを求める場合、固形分濃度を40%程度以下とする必要があったが、乾燥・プレス後にひび割れ・剥離が発生した。このため、固形分濃度46%において塗工を行ったが、塗工液は非常に粘稠で、実施限界に近かった。塗工層密度は 1.82 g/cm^3 (電極活物質基準では 1.51 g/cm^3)であった。

[0101] <実施例1、実施例2及び比較例1のコイン電池のレート特性評価>

上記の実施例1のコイン電池に対し、25℃において、0.1Cにて4.5Vまで低電流充電後、4.5Vで低電圧充電を行い(終止電流0.01C)、その後0.1Cにて2.5Vまで放電させた。これに続けて、上記と同様の条件で定電流充電及び定電圧充電を行い、1C、5C及び10Cにて逐次定電流放電させ、レート特性を測定した。

これらの結果を図4に示す。

[0102] 上記の実施例2のコイン電池に対し、実施例1のコイン電池と同様の条件にて、レート特性を測定した。

これらの結果を図5に示す。

[0103] 上記の比較例1のコイン電池に対しては、実施例1及び実施例2のコイン

電池より充放電の分極特性が劣ったため、0.01Cにて4.5Vまで低電流充電後、4.5Vで低電圧充電を行い（終止電流0.001C）、その後0.01Cにて2.5Vまで放電させた。これに続けて、上記と同様の条件で定電流充電及び定電圧充電を行い、0.1Cにて定電流放電させ、レート特性を測定した。

これらの結果を図6に示す。

[0104] 図4より、実施例1のコイン電池は、0.1C放電時において158mAh/gを示した。また、1C放電時においても147mAh/g、5C放電時においても127mAh/g、さらには10C放電時においても111mAh/gという非常に高い値を示した。

また図5より、実施例2のコイン電池は、0.1C放電時において146mAh/gを示した。また、1C放電時において126mAh/g、5C放電時において93mAh/g、10C放電時において67mAh/gという、実施例1のコイン電池よりは劣るが、高い値を示した。

一方、図6より、比較例1のコイン電池は、0.1C放電時において136mAh/gに留まった。なお、0.01C放電時においては、152mAh/gを示した。

[0105] また、図4～5を比較すると、0.1Cでの充放電における充電側と放電側の放電曲線の対称性が、実施例1のコイン電池では、実施例2及び比較例1のコイン電池と比べて向上しており、特に放電側が改善されている。

これらの結果から、実施例1のコイン電池及び実施例2のコイン電池は、比較例1のコイン電池よりもレート特性に優れており、特に実施例1では非常に優れた結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 $LiMPO_4$ (ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ であり、 t は 0 以上 1 以下の数である) で表される電極活物質の一次粒子の表面に、

Li と、 Fe 及び Mn の内の少なくとも何れか 1 つと、 P 及び O と、を含む Li イオン伝導性物質と、

導電性炭素 C と、を含む層を備え、

複数の前記一次粒子が凝集し、前記 Li イオン伝導性物質と導電性炭素 C とを含む層を介して該一次粒子同士が結着されてなる緻密な二次粒子を含み、

窒素吸着ブルナウアー・エメット・テラー (BET) 多点法による比表面積から下記式 (1) によって求められる面積相当径が 45 nm 以上であることを特徴とする電極材料。

式 (1)

(面積相当径) = $6 / \{ (\text{電極活物質の真密度}) \times (\text{比表面積}) \}$

[請求項2] 請求項 1 に記載の電極材料において、

平板ペレット状に圧縮成形された際の平板面に単結晶分光 $Al-K\alpha$ の X 線を照射し、該平板面に対し鉛直及び水平方向をそれぞれ 0 及び 90 度とした場合の取出し角度が 53 ± 10 度にて得られる X 線光電子分光測定において、 $C1s$ 、 $Li1s$ 、 $Fe2p_{3/2}$ 、 $Mn2p_{3/2}$ 、 $P2p$ 及び $O1s$ の各電子軌道のナローズキャン結果から算出される表層組成が、一般式 $C_cLi_aFe_xMn_{1-x}P_yO_z$ で表されることを特徴とする電極材料。

(ただし、 c は 0.5 以上 4 以下の数、 a は 2 以上 4 以下の数、 x は 0 以上 1 以下の数、 y は 1 以上 3 以下の数である。また、 z は下記式 (2) で表される数である。さらに、 δ は、 Fe および Mn の平均価数 N_{Fe} 及び N_{Mn} が共に 2 であると仮定した場合に、下記式 (3) を満たす数である)

式 (2)

$$z = [\{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} / 2] - \delta$$

式 (3)

$$0.1 \geq \delta / \{ a + x N_{Fe} + (1 - x) N_{Mn} + 5 y \} \geq 0$$

[請求項3]

請求項2に記載の電極材料において、

前記一般式 $C_c L i_a F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ において、 a は2.0以上3.0以下であり、かつ y は1.5以上1.6以下であることを特徴とする電極材料。

[請求項4]

請求項2に記載の電極材料において、

前記一般式 $C_c L i_a F e_x M n_{1-x} P_y O_z$ において、 a は2.5以上3.0以下であり、かつ y は1.6を越え2.0以下であることを特徴とする電極材料。

[請求項5]

請求項1から4のいずれか1項に記載の電極材料において、

前記一次粒子の平均粒径は20nm以上であり、かつ前記面積相当径未満であることを特徴とする電極材料。

[請求項6]

請求項1から5のいずれか1項に記載の電極材料において、

最大二次粒径が20 μ m以下となるように粉碎後、60MPaにて圧縮した状態における25 $^{\circ}$ Cでの前記電極材料の直流導電率が、 $10^{-6} S/cm$ 以上であることを特徴とする電極材料。

[請求項7]

請求項1から6のいずれか1項に記載の電極材料において、

前記 $M = [F e_t M n_{1-t}]$ において、 t は0.2未満であることを特徴とする電極材料。

[請求項8]

請求項7に記載の電極材料において、

前記面積相当径は70nm以下であることを特徴とする電極材料。

[請求項9]

請求項8に記載の電極材料において、

前記面積相当径は60nm以下であることを特徴とする電極材料。

[請求項10]

請求項1から9のいずれか1項に記載の電極材料において、

前記Liイオン伝導性物質と導電性炭素Cとを含む層はアモルファ

ス層であることを特徴とする電極材料。

[請求項11] 請求項1から10のいずれか1項に記載の電極材料において、
前記面積相当径は50nm以上であることを特徴とする電極材料。

[請求項12] 一般式 $LiMPO_4$ （ただし、 $M = [Fe_tMn_{1-t}]$ ）であり、 t は0以上1以下の数である）で表される微粉体状の電極活物質基体と、
Liイオン源となる原料と、Feイオン及びMnイオンの内の少なくとも何れか1つのイオン源となる原料と、を分散及び混合する混合工程1と、

前記混合工程1で得られる混合物と、リン酸イオン源または多価リン酸イオン源となる原料と、を分散及び混合する混合工程2と、

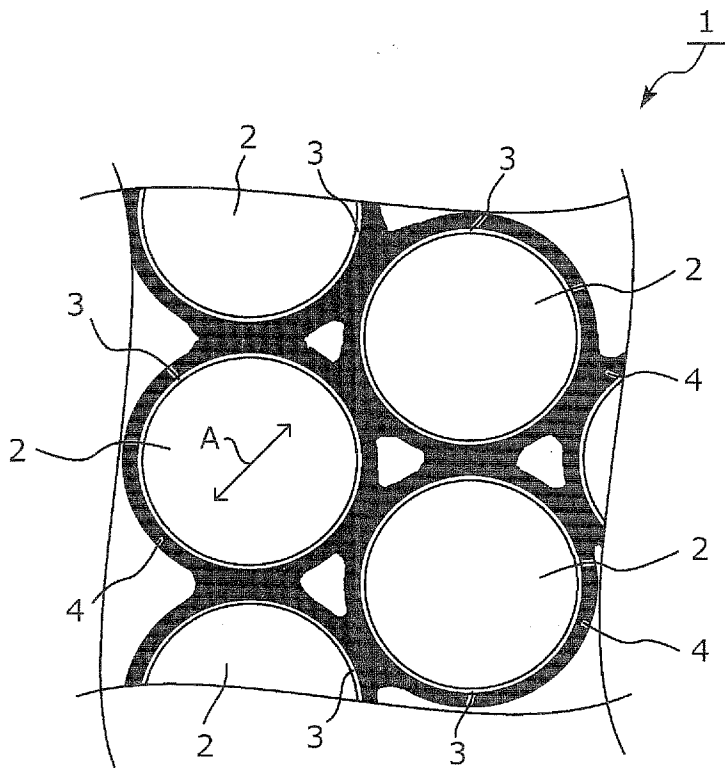
前記混合工程2で得られる混合物と導電性炭素C源となる原料とを分散及び混合し、さらに $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下の凝集粒径になるように緻密に造粒する混合及び造粒工程と、

前記一般式 $LiMPO_4$ で表される微粉状の電極活物質基体の一次粒子の表面に、

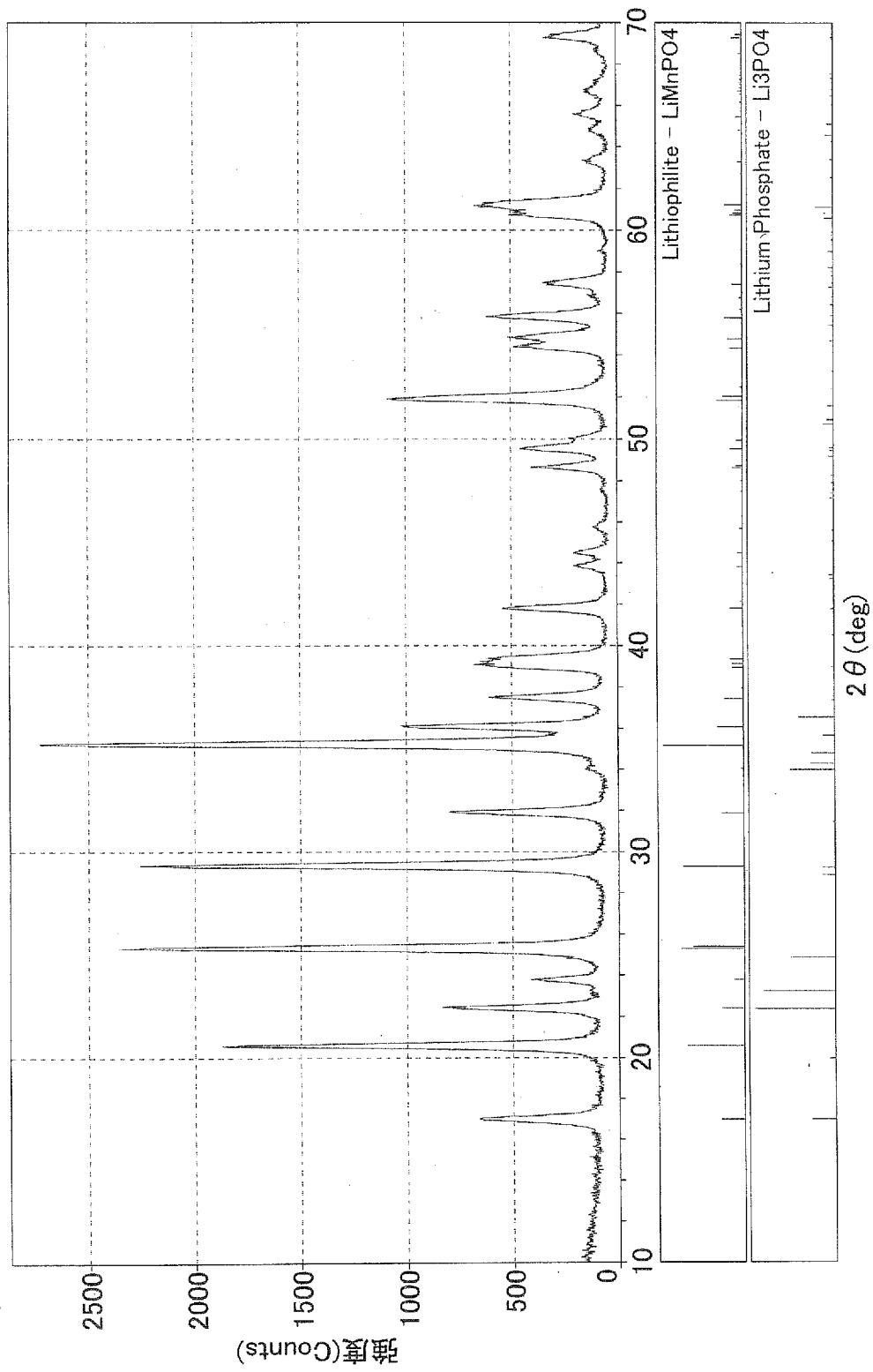
Liと、Fe及びMnの内の少なくとも何れか1つと、P及びOとを含むLiイオン伝導性物質と、

導電性炭素Cと、を含む層が生成するように、前記混合及び造粒工程で得られる混合物を焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする電極材料の製造方法。

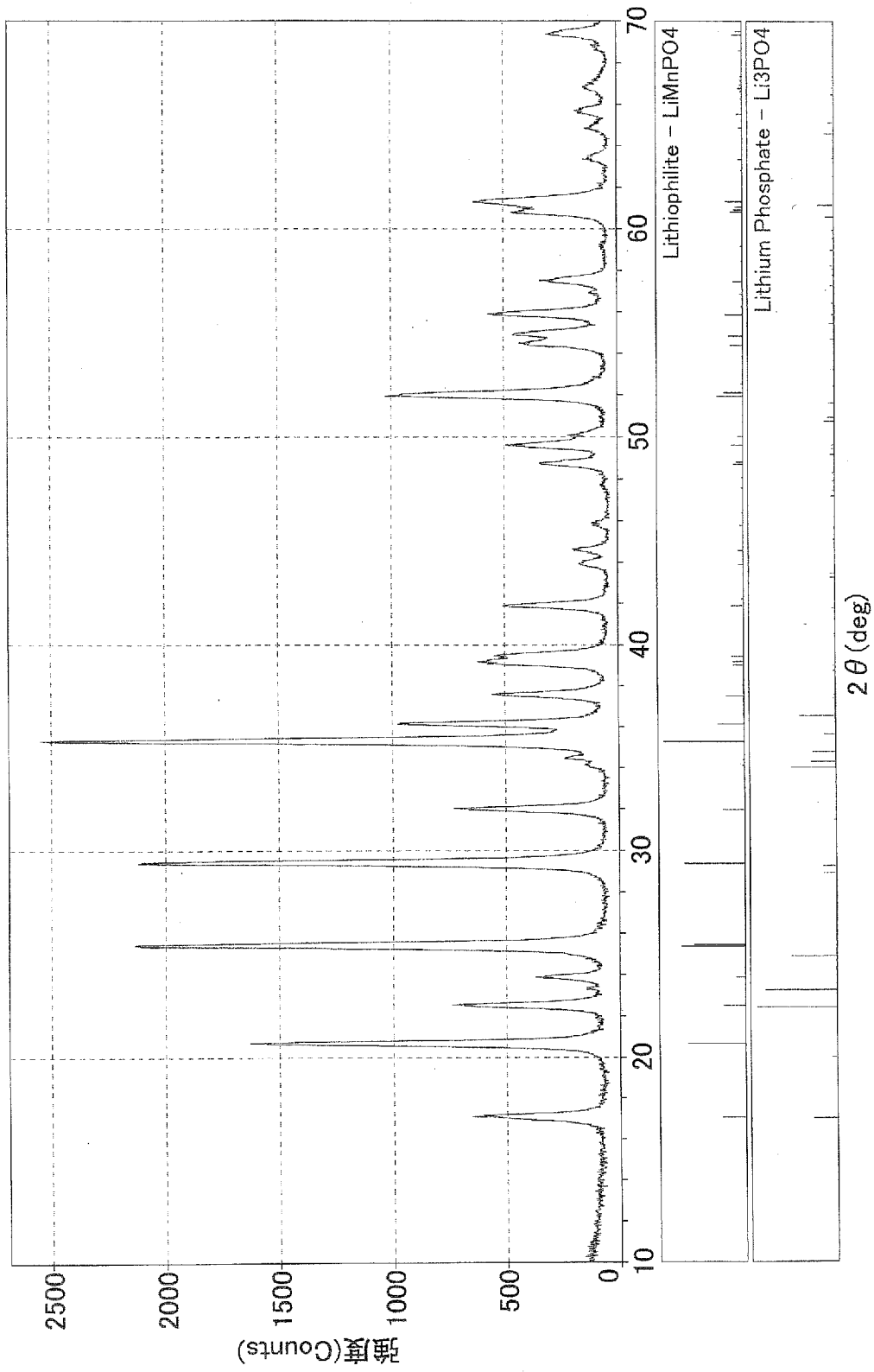
[図1]



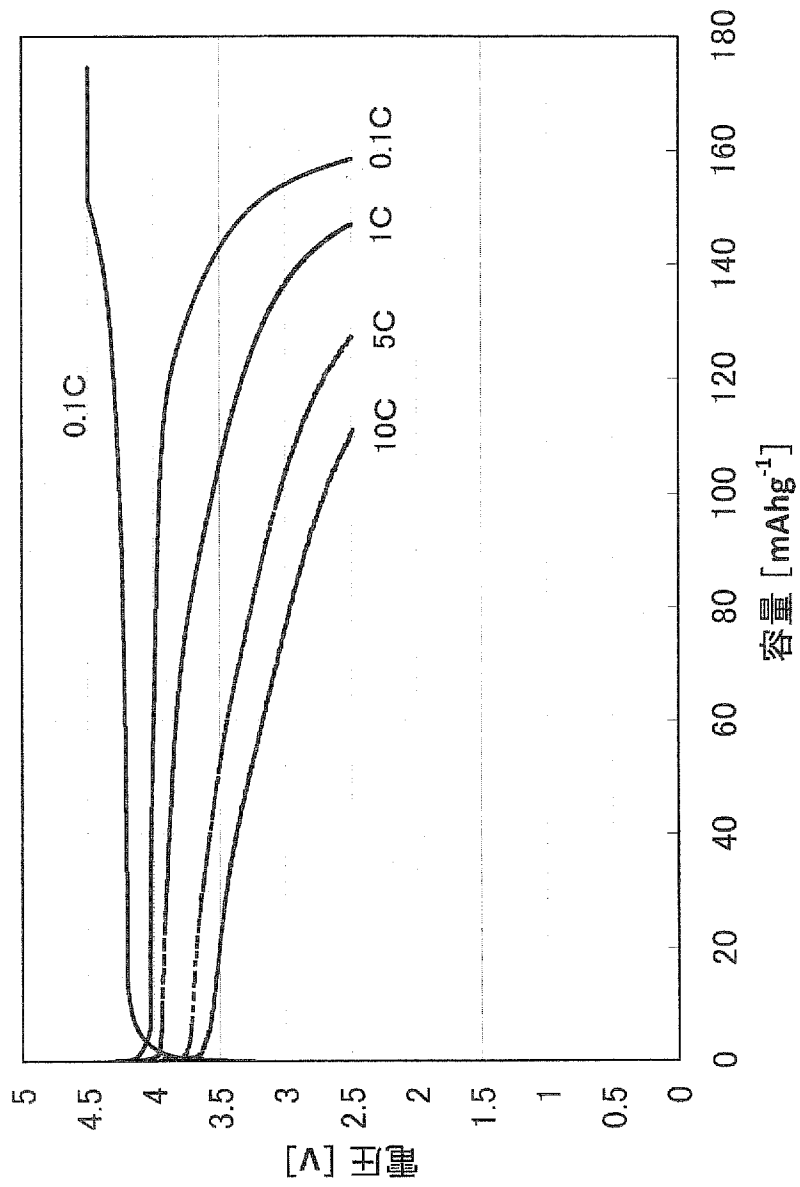
[図2]



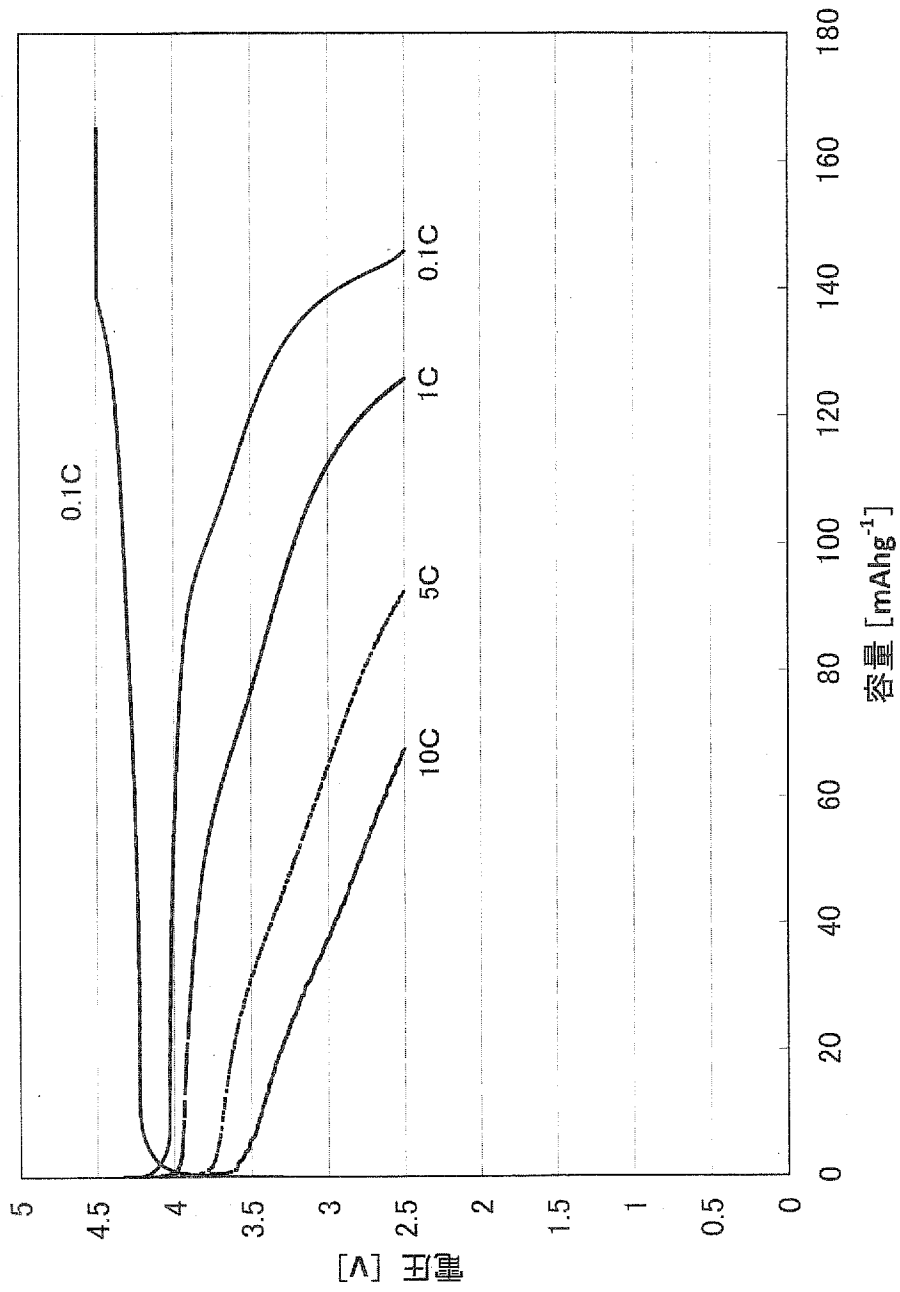
[図3]



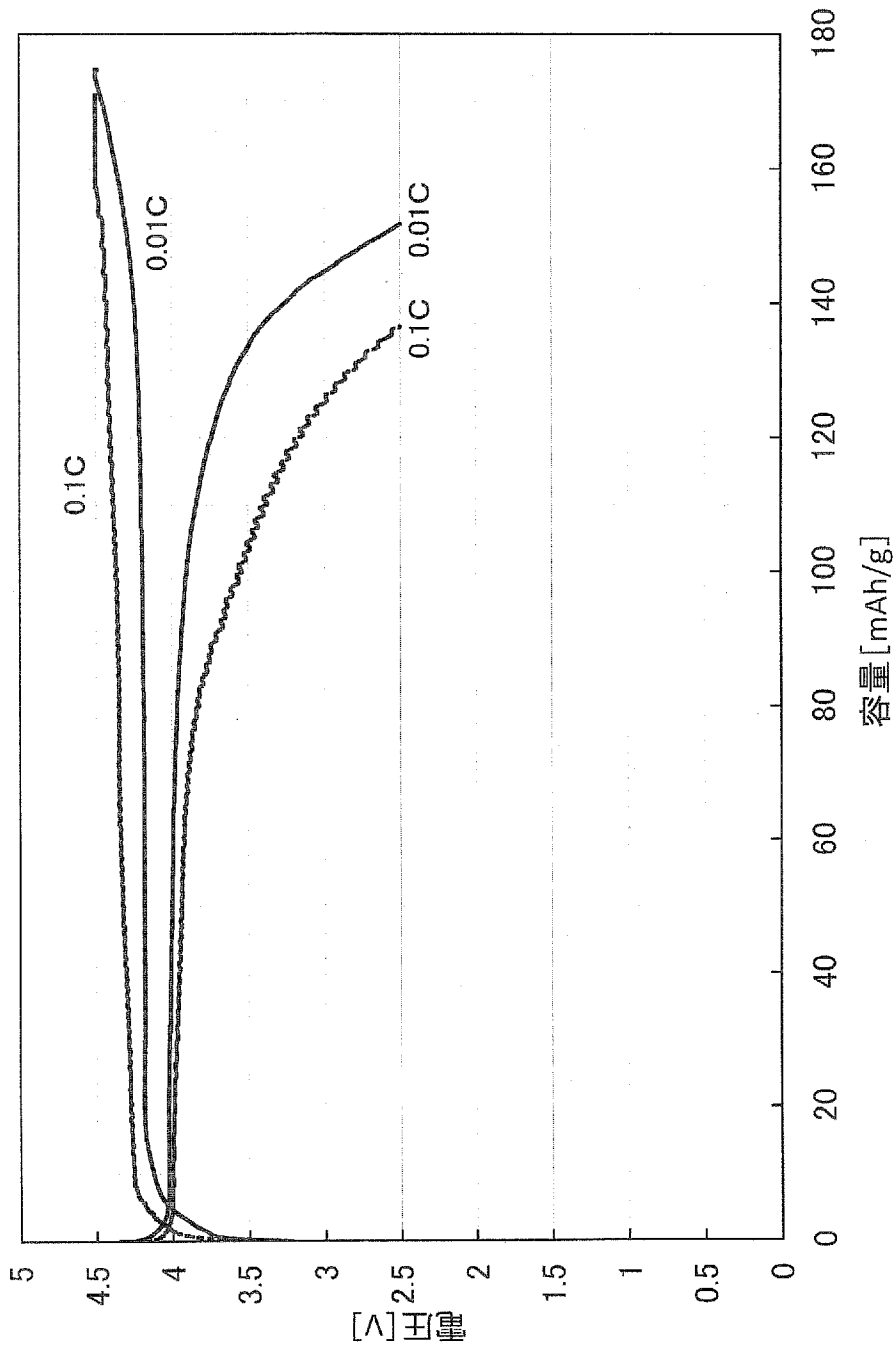
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(2010.01)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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-76820 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text; all drawings & US 2012/0183839 A1 & WO 2011/039921 A1	1-12
A	JP 2007-213961 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text; all drawings & US 2007/0184352 A1 & EP 1826862 A2 & DE 602007010851 D & KR 10-2007-0081080 A & CN 101017915 A & TW 200810182 A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 January, 2014 (15.01.14)	Date of mailing of the international search report 28 January, 2014 (28.01.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/131553 A2 (SUD-CHEMIE AG), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text; all drawings & JP 2013-525964 A & US 2013/0095385 A1 & EP 2561567 A & DE 102010018041 A & CA 2797030 A & CN 102918685 A & KR 10-2013-0045268 A & TW 201205945 A	1-12
A	WO 2011/091525 A1 (PHOSTECH LITHIUM INC.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text; all drawings & JP 2013-518372 A & US 2013/0095390 A1 & EP 2529431 A & CA 2691265 A & TW 201232899 A & CN 102947978 A & KR 10-2013-0002319 A & CA 2817058 A & CA 2691265 A1	1-12
A	WO 2012/052811 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text; all drawings & JP 2013-546126 A & EP 2630685 A	1-12
P,A	JP 2013-152932 A (Hutchinson), 08 August 2013 (08.08.2013), entire text; all drawings & US 2013/0183577 A1 & EP 2618409 A1 & FR 2985857 A & CN 103208610 A & CA 2802199 A & KR 10-2013-0084638 A & CA 2802199 A1	1-12
P,A	JP 2013-77392 A (Panasonic Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

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, 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, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
A	JP 2011-76820 A（日立ビークルエナジー株式会社）2011.04.14, 全文,全図 & US 2012/0183839 A1 & WO 2011/039921 A1	1-12
A	JP 2007-213961 A（三洋電機株式会社）2007.08.23, 全文,全図 & US 2007/0184352 A1 & EP 1826862 A2 & DE 602007010851 D & KR 10-2007-0081080 A & CN 101017915 A & TW 200810182 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の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 15.01.2014	国際調査報告の発送日 28.01.2014	
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） 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 4 1 4 5

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
A	WO 2011/131553 A2 (SUD-CHEMIE AG) 2011. 10. 27, 全文, 全図 & JP 2013-525964 A & US 2013/0095385 A1 & EP 2561567 A & DE 102010018041 A & CA 2797030 A & CN 102918685 A & KR 10-2013-0045268 A & TW 201205945 A	1-12
A	WO 2011/091525 A1 (PHOSTECH LITHIUM INC.) 2011. 08. 04, 全文, 全図 & JP 2013-518372 A & US 2013/0095390 A1 & EP 2529431 A & CA 2691265 A & TW 201232899 A & CN 102947978 A & KR 10-2013-0002319 A & CA 2817058 A & CA 2691265 A1	1-12
A	WO 2012/052811 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 2012. 04. 26, 全文, 全図 & JP 2013-546126 A & EP 2630685 A	1-12
P, A	JP 2013-152932 A (ハッチンソン) 2013. 08. 08, 全文, 全図 & US 2013/0183577 A1 & EP 2618409 A1 & FR 2985857 A & CN 103208610 A & CA 2802199 A & KR 10-2013-0084638 A & CA 2802199 A1	1-12
P, A	JP 2013-77392 A (パナソニック株式会社) 2013. 04. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12