

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5957536号
(P5957536)

(45) 発行日 平成28年7月27日(2016. 7. 27)

(24) 登録日 平成28年6月24日(2016. 6. 24)

(51) Int. Cl. F 1
H O 1 M 4/58 (2010.01) H O 1 M 4/58

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544407 (P2014-544407)	(73) 特許権者	000005049
(86) (22) 出願日	平成25年10月10日(2013. 10. 10)		シャープ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/077606		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
(87) 国際公開番号	W02014/069207	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成26年5月8日(2014. 5. 8)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成27年2月16日(2015. 2. 16)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	特願2012-240908 (P2012-240908)		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成24年10月31日(2012. 10. 31)	(74) 代理人	100103115
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 北原 康廣
		(72) 発明者	吉江 智寿
			大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	上村 雄一
			大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
			シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質および正極並びに非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるリン酸鉄リチウム化合物であって、



MはZr、SnおよびYからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、XはSiおよびAlから選択される少なくとも1種の元素であり、aは $0 < a < 1$ 、bは $0 \leq b < 1$ 、cは $0 \leq c < 1$ であり、

線源にCu-K α 線を用いた粉末X線回折測定において、 $2\theta = 35.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度を100としたとき、 $2\theta = 17.2 \pm 0.5$ 度、 $2\theta = 20.8 \pm 0.5$ 度および $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が、それぞれ29～35、70～71および85～91である回折ピークを有する該リン酸鉄リチウム化合物、を含む正極活物質。

【請求項2】

さらに、 $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が85～94である請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】

上記の $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピークの半値幅が0.31～0.48である請求項2記載の正極活物質。

【請求項4】

上記の $2\theta = 35.6 \pm 0.5$ 度における回折ピークの半値幅が0.35～0.46で

ある請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 5】

上記の $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度と $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度をそれぞれ α と β としたとき、 β/α が $0.870 \sim 0.895$ の範囲にある請求項 2 記載の正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 記載の正極活物質と、導電材と、バインダーとを少なくとも含む正極。

【請求項 7】

請求項 1 記載の正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質および正極並びに非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が実用化されており、広く普及している。更に近年、リチウム二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用、あるいは太陽光発電システム用や夜間電力貯蔵用等の電力貯蔵用の大容量のデバイスとしても注目されている。そのため、安全性やコスト、寿命等の要求がより高くなっている。

【0003】

一般に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) に代表される層状遷移金属酸化物が用いられている。しかしながら、層状遷移金属酸化物は、満充電状態において、 150°C 前後の比較的低温で酸素脱離を起こし易く、当該酸素脱離により電池の熱暴走反応が起こり得る。従って、このような正極活物質を有する電池をポータブル電子機器に用いる場合、電池の発熱、発火等の事故が発生する恐れがある。

【0004】

このため、構造が安定し異常時に酸素を放出せず、 LiCoO_2 より安全なオリビン型構造を有するリチウム含有複合酸化物、例えばリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) が期待されている。リン酸鉄リチウムは、地殻存在度が低いコバルトを含まないため、比較的安価であるという利点もある。また、リン酸鉄リチウムは、層状遷移金属酸化物よりも、構造的に安定であるという利点もある。

【0005】

しかし、リン酸鉄リチウム自身は電子伝導性が低いため、活物質に用いた場合、十分に電流を取り出すことができないという問題がある。これに対し、リン酸鉄リチウムに導電性を付与する方法として、例えば、炭素を含むリン酸鉄リチウムを固相法により焼成して製造し、さらに得られたリン酸鉄リチウム粒子の表面に熱 CVD 法で炭素を析出させる 2 段階の熱プロセスを用いて、リン酸鉄リチウム粒子の内部と表面に導電性を付与する方法が提案されている (特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2006-302671 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 の方法で製造したリン酸鉄リチウム粒子を正極活物質として用いても、電力貯蔵用途に用いるにはレート特性や放電容量が不十分であるという問題がある。

10

20

30

40

50

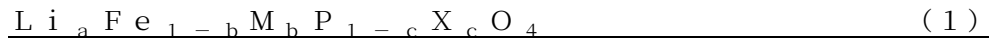
【0008】

そこで、本発明は、より高いレート特性と放電容量を与える正極活物質およびそれを用いた正極並びに非水電解質二次電池を提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、粉末X線回折測定において、特定の回折ピーク強度を有するリン酸鉄リチウム化合物が、優れたレート特性と放電容量を有することを見出して本発明を完成させたものである。すなわち、本発明の正極活物質は、下記一般式（1）で示されるリン酸鉄リチウム化合物であって、



MはZr、SnおよびYからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、XはSiおよびAlから選択される少なくとも1種の元素であり、aは $0 < a < 1$ 、bは $0 \leq b < 1$ 、cは $0 \leq c < 1$ であり、

線源にCu-K α 線を用いた粉末X線回折測定において、 $2\theta = 35.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度を100としたとき、 $2\theta = 17.2 \pm 0.5$ 度、 $2\theta = 20.8 \pm 0.5$ 度および $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が、それぞれ29～35、70～71および85～91である回折ピークを有することを特徴とする。

【0010】

また、本発明の正極は、上記の正極活物質と、導電材と、バインダーとを少なくとも含むことを特徴とする。

【0011】

また、本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、セパレータとを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、導電性を有し、より高いレート特性と放電容量を与える正極活物質、正極および非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】実施例1の正極活物質のX線回折図である。

【図1B】比較例1の正極活物質のX線回折図である。

【図2】実施例2の正極活物質のX線回折図である。

【図3】実施例3の正極活物質のX線回折図である。

【図4】実施例4の正極活物質のX線回折図である。

【図5】実施例5の正極活物質のX線回折図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

（正極活物質）

本発明の正極活物質は、以下の一般式（1）で表すことができるリン酸鉄リチウム化合物を含む。



ここで、MはZr、SnおよびYからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。Mの一部を上記の元素で置換することにより、充放電の繰り返し（リチウム挿入脱離）時に生じるリン酸鉄リチウム化合物の体積変化を抑制できる。特に、Zrを選択することで、より一層体積変化を抑制することができる。なお、FeとZrは種々の価数を取り得るが、一般式（1）中のbを規定するための価数は、平均値を意味する。

【0015】

また、Xは、SiおよびAlから選択される少なくとも1種の元素である。Pの一部を上記の元素で置換することにより、充放電の繰り返し時に生じるリン酸鉄リチウム化合物

10

20

30

40

50

の体積変化を抑制できる。特に、 S_i を選択することで、より一層体積変化を抑制することができる。

【0016】

一般式(1)中の b は $0 \leq b < 1$ 、 c は $0 \leq c < 1$ である。リチウムの挿入・脱離に伴うリチウム含有複合金属酸化物の体積変化率をより小さくする観点から、好ましくは b は $0.05 \leq b < 1$ 、 c は $0.05 \leq c < 1$ 、より好ましくは b は、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ および／または c は $0.10 \leq c \leq 0.50$ 、さらに好ましくは b は $0.075 \leq b \leq 0.25$ および／または c は $0.15 \leq c \leq 0.5$ である。ここで、 b の値が大きい(FeサイトのM元素の置換量が多い)および／または c の値が大きい(PサイトのX元素の置換量が多い)場合、体積変化率が小さくなり、放電容量が小さくなる傾向がある。従って、選択したMについて、放電容量を大きくするように、 b 及び c の値を決めることができる。

10

【0017】

また、 a は、充放電の状態に応じて $0 < a < 1$ の範囲の数値をとることができる。

【0018】

本発明の正極活物質は、線源にCu-K α 線を用いた粉末X線回折測定において、 $2\theta = 35.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度を100としたとき、 $2\theta = 17.2 \pm 0.5$ 度、 $2\theta = 20.8 \pm 0.5$ 度および $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が、それぞれ29~37、70~80および85~94である回折ピークを有するものである。好ましくは、 $2\theta = 17.2 \pm 0.5$ 度、 $2\theta = 20.8 \pm 0.5$ 度および $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が、それぞれ29~35、70~71および85~91であり、さらに好ましくは、29~31、70.5~70.7、85~91である。これらの範囲内であれば、高いレート特性と放電容量を有する。

20

【0019】

また、 $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が85~94であることが好ましい。これは、 $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度に帰属されるオリビン構造の(211+202)面方向に結晶構造を配向させることで、活物質内部のリチウム拡散性が向上するためと考えられる。

【0020】

また、 $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピークの半値幅が0.31~0.48であることが好ましい。一般的に、半値幅は結晶子サイズの大きさを反映していることが知られており、半値幅が0.48より大きい場合(つまりは粒子径が大きい場合)には活物質粒子内部のリチウム拡散距離が増加するためレート特性が悪くなると考えられ、半値幅が0.31未満の場合(つまりは粒子径が小さい場合)には、リチウム挿入脱離に適したオリビン構造が不十分であり放電容量が小さくなると考えられる。

30

【0021】

また、 $2\theta = 35.6 \pm 0.5$ 度における回折ピークの半値幅が0.35~0.46であることが好ましい。

【0022】

また、 $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度と $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度をそれぞれ α と β としたとき、 β/α が0.870~0.895の範囲にあることが好ましい。前記ピーク強度比(β/α)が1に近い場合は、結晶構造に歪みがほとんどなくいずれのLi元素も隣接する元素に対して等しい結合エネルギーを有しているため、特異的にLiイオンが伝導するLi伝導パスがないと考えられる。前記ピーク強度比(β/α)が0.870~0.895の場合は、特定の面に対して結晶構造が歪むことで、優先的にLi拡散しやすい伝導パスが形成されるため、高い容量およびレート特性が得られたと考えられる。前記ピーク強度比(β/α)が0.870を下回ると、結晶構造に更なる歪みが生じ、Liイオンパスが十分に確保されなくなると考えら得る。

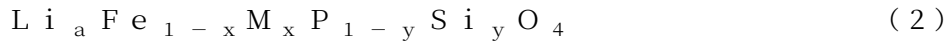
40

【0023】

本発明に用いるリン酸鉄リチウム化合物の具体例としては、例えば、以下の一般式で表

50

されるものを用いることができる。



上記組成比 a、x、y の具体例としては下記の表 1 にあらわされるものを用いることができる。

【0024】

【表 1】

	a	x	y
組成比 1	1	0	0
組成比 2	1	0.01	0.02
組成比 3	1	0.025	0.05
組成比 4	1	0.0375	0.075
組成比 5	1	0.05	0.10
組成比 6	0.95	0.05	0.05
組成比 7	0.9625	0.0375	0.0375
組成比 8	0.975	0.025	0.025

10

【0025】

(正極活物質の製造方法)

20

上記一般式 (1) のリン酸鉄リチウム化合物を製造する方法は、原料物質となるリチウム源、鉄源およびリン源、必要に応じて上記の M 元素および／または X 元素を固相状態で混合する工程 (以下、混合工程という。)、得られた混合粉に炭素源となる物質を混合する工程 (以下、炭素源混合工程という。)、および得られた炭素源含有混合粉を焼成する工程 (以下、焼成工程) を少なくとも含む。この方法によれば、1 回の焼成で導電性を有するリン酸鉄リチウム化合物を製造することができるので、特許文献 1 のように焼成と熱 CVD の 2 段階の熱プロセスが不要となり、製造コストの低減が可能となる。なお、原料物質となるリチウム源、鉄源、リン源、M 元素および／または X 元素の選択については、上記の通り、 $2\theta = 17.2 \pm 0.5$ 度、 $2\theta = 20.8 \pm 0.5$ 度および $2\theta = 25.6 \pm 0.5$ 度における回折ピーク強度比が、それぞれ 29~37、70~80 および 85

30

【0026】

(リチウム源)

リチウム源となる物質には、リチウムの無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。具体的には、無機塩としては、弱酸との塩 (以下、弱酸塩という。) である炭酸リチウム (Li_2CO_3)、強酸との塩 (以下、強酸塩という。) である硝酸リチウム (LiNO_3)、塩化リチウム (LiCl) を挙げることができる。また、有機塩としては、弱酸塩である、酢酸リチウム (CH_3COOLi)、シュウ酸リチウム ($(\text{COOLi})_2$) を挙げることができる。また、金属アルコキシドとしては、リチウムメトキシド (LiOCH_3)、リチウムエトキシド (LiOC_2H_5)、リチウム-n-プロポキシド ($\text{LiO-n-C}_3\text{H}_7$)、リチウム-i-プロポキシド ($\text{LiO-i-C}_3\text{H}_7$)、リチウム-n-ブトキシド ($\text{LiO-n-C}_4\text{H}_9$)、リチウム-t-ブトキシド ($\text{LiO-t-C}_4\text{H}_9$)、リチウム-sec-ブトキシド ($\text{LiO-sec-C}_4\text{H}_9$) 等を挙げることができる。無機塩および有機塩については、水合物であってもよい。酢酸リチウムまたは硝酸リチウムが好ましい。

40

【0027】

(鉄源)

鉄源となる物質には、鉄の無機塩、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。鉄源としては、無機塩として、弱酸塩である炭酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$)、強酸塩である硝酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸鉄 (III)

50

)($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、塩化鉄(II)(FeCl_2)および塩化鉄(III)(FeCl_3)を挙げることができる。また、有機塩としては、弱酸塩である、シュウ酸鉄(II)(FeC_2O_4)、シュウ酸鉄(III)($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)、酢酸鉄(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)および酢酸鉄(III)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)を挙げることができる。これらの中でも、シュウ酸鉄(II)(FeC_2O_4)の水和物が好ましい。

【0028】

(ジルコニウム源)

ジルコニウム源となる物質には、ジルコニウムの無機塩、有機酸塩、金属アルコキシドおよびこれら塩の水和物を用いることができる。ジルコニウム源としては、無機塩として、ジルコニウムハロゲン化物である塩化ジルコニウム(ZrCl_4)、臭化ジルコニウム(ZrBr_4)、ヨウ化ジルコニウム(ZrI_4)、オキシジルコニウム塩である、オキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl_2)、オキシ硝酸ジルコニウム($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)を挙げることができる。また、有機酸塩として、 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ を、金属アルコキシドとしては、ジルコニウムメトキシド($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$)、ジルコニウムエトキシド($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、ジルコニウム-n-プロポキシド($\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$)、ジルコニウム-i-プロポキシド($\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$)、ジルコニウム-n-ブトキシド($\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_8)_4$)、ジルコニウム-t-ブトキシド($\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_8)_4$)、ジルコニウム-sec-ブトキシド($\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_8)_4$)等を挙げることができる。好ましくはジルコニウムハロゲン化物、その中でも塩化ジルコニウムが好ましい。

【0029】

(リン源)

リン源となる物質には、リン酸(H_3PO_4)、リン酸水素アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)等を挙げることができる。これらの中でも、リン酸水素アンモニウムが好ましい。

【0030】

(シリコン源)

シリコン源となる物質には、シリコンの金属アルコキシドを用いることができる。具体例としては、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、テトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、メチルトリエトキシシラン($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、メチルトリメトキシシラン($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)、エチルメトキシシラン($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)、エチルトリエトキシシラン($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)等の種々のシリコンアルコキシドを挙げることができる。また、金属アルコキシドの焼成物である SiO_2 を用いることもできる。これらの中でも、テトラエトキシシランあるいはテトラメトキシシランが好ましい。

【0031】

混合方法は、乾式混合であり、遊星式ボールミル、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ピンミル、アトマイザー、ホモジナイザー、ローターミル、ローラーミル、ハンマーミル、ジェットミル等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、必要に応じて加温、冷却および雰囲気制御をすることもできる。混合粉の平均粒径は、 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0032】

炭素源混合工程に用いる炭素源には、糖類、油脂類や合成樹脂材料を挙げることができる。糖類としては、スクロース、フルクトース等を用いることができる。また、合成樹脂材料としては、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテル類や、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル等を用いることができる。好ましくは、糖類であり、中でもスクロースが好ましい。炭素源の量は、リン酸鉄リチウム化合物の出発原料100重量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 重量部、好ましくは1～5重量部である。 0.1 重量部より少ない場合にはリン酸鉄リチウム化合物の導電性が不十分であり、 10 重量部より多いとリチウムイオンの挿入・

脱離が阻害され容量が低下するからである。

【0033】

焼成工程は、400～700℃の温度範囲で、1～24時間をかけて行う。焼成時の雰囲気は、不活性雰囲気（アルゴン、窒素、真空等の雰囲気）又は還元性雰囲気（水素含有不活性ガス、一酸化炭素等の雰囲気）を用いることができる。均一に焼成を行うため、混合粉を攪拌してもよく、焼成時に NO_x や SO_x 、塩素などの有毒なガスが発生する場合は、除去装置を設けてもよい。

【0034】

また、得られたリン酸鉄リチウムは、必要に応じて、粉碎工程及び／又は分級工程に付すことで、所望の粒径に調製してもよい。

10

【0035】

（正極の製造方法）

正極は、公知の方法を用いて作製することができる。例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを有機溶剤を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体に塗布することによって作製できる。なお、得られたリチウム含有複合酸化物が十分に高い導電性を有する場合には、導電材は必ずしも添加する必要はない。

【0036】

バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、スチレンーブタジエンゴム等を用いることができる。必要に応じてカルボキシメチルセルロース等の増粘材を使用することもできる。

20

【0037】

導電材としては、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等を用いることができる。

【0038】

集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、孔開きの板、箔等を用いることができる。

【0039】

有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。バインダーに水溶性のものを 사용하는場合は溶媒として水を用いることもできる。

30

【0040】

正極の厚さは、0.01～20mm程度が好ましい。厚すぎると導電性が低下し、薄すぎると単位面積当たりの容量が低下するので好ましくない。なお、塗布並びに乾燥によって得られた正極は、活物質の充填密度を高めるためローラープレス等により圧密してもよい。

【0041】

また、集電体の単位面積当りに存在する正極活物質の量は 30 mg/cm^2 以上、好ましくは $30\text{ mg/cm}^2 \sim 60\text{ mg/cm}^2$ である。 30 mg/cm^2 より少ないとヒビ割れが発生し易くなり好ましくない。

40

【0042】

以下、電池の他の構成材料について説明する。

（負極）

負極は公知の方法により作製できる。例えば、負極活物質とバインダーと導電材とを混合し、得られた混合粉末をシート状に成形し、得られた成形体を集電体、例えばステンレスまたは銅製のメッシュ状集電体に圧着して作製できる。また、正極の場合と同様に水スラリーを用いて作製することができ、その場合、少なくとも、負極活物質と導電材とバイ

50

ンダーを水を用いて混練分散してスラリーを得、該スラリーを集電体に塗布することによって作製できる。必要に応じて、導電材を添加してもよい。

【0043】

負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカー状、球状、粉碎粒子状等）の天然もしくは人造黒鉛のような炭素材料である。

【0044】

人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛を挙げることができる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるため好ましい。

10

【0045】

また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいため好ましい。

【0046】

（非水電解質）

非水電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。

20

【0047】

有機電解液を構成する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチ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（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。

30

【0048】

また、PC、EC及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は高沸点溶媒であるため、GBLと混合する溶媒として好適である。

【0049】

有機電解液を構成する電解質塩としては、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、トリフルオロ酢酸リチウム（ LiCF_3COO ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）等のリチウム塩を挙げることができ、これらの1種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、0.5～3 mol/Lが好適である。

40

【0050】

（セパレータ）

セパレータとしては、多孔質材料や不織布等の公知の材料を用いることができる。セパレータの材質としては、電解液中の有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラス繊維等を挙げることができる。

【0051】

（他の部材）

電池容器のような他の部材についても公知の各種材料を使用でき、特に制限はない。

50

【0052】

(二次電池の製造方法)

二次電池は、例えば、正極と負極と、それらの間に挟まれたセパレータとからなる積層体を備えている。積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取って巻回体としてもよい。

【0053】

積層体は、その1つ又は複数が電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後に、正極、負極及びセパレータを外気より遮断するために電池容器を密封する。

【0054】

密封の方法は、円筒電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、電池容器と蓋とをかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取り付け、溶接を行う方法を使用できる。これらの方法以外に、結着剤で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。有機電解液を用いる場合、その開口部から有機電解液を注入し、その後でその開口部を封止する。封止の前に通電し発生したガスを取り除いてもよい。

【実施例】

【0055】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでない。

【0056】

実施例1.

(正極活物質の合成)

Li源である酢酸リチウムを0.4gとして、鉄源として $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を、それぞれモル比でLi:Fe:P=1:1:1となるように秤量して出発原料とした。出発原料と10mmφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置(Gokin Planetaring社製)を用い、回転数は400rpmで1時間混合した。水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が53重量%となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で12時間焼成し、正極活物質を得た。

【0057】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末X線回折装置MiniFlex IIを用いて粉末X線回折測定を行った。結果を図1Aに示す。原料物質や ZrO_2 等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表2に示す。

【0058】

(二次電池特性の評価)

得られた正極活物質を用いて以下の方法で、二次電池を作製した。

得られた正極活物質をメノウ乳鉢にて粉碎した。得られた粉碎物約80重量%と、導電材として約10重量%のアセチレンブラック(電気化学工業社製デンカブラック)と、結着剤として約10重量%のポリテトラフルオロエチレン粉末(呉羽化学社製クレハKFポリマー)とを混合した。

【0059】

混合物をN-メチル-2-ピロリドン(キシダ化学社製)に溶解・分散してスラリー状にし、これを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法で塗布した。塗布量としては約5mg/cm²となるようにした。塗膜を乾燥した後に、電極塗布面が2cm×2cmとなるように切断し、プレスを行って正極(全厚30μm)を作製した。

【0060】

負極活物質として、天然黒鉛粉末（日立化成社製リチウムイオン電池負極材MAG）を使用した。この負極活物質に結着剤として約10重量%のテフロン樹脂粉末を混合した。この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに溶解・分散してスラリー状にし、これを厚さ20 μ mの銅箔の両面に塗布し、乾燥した後に、プレスを行って負極（全厚30 μ m）を作製した。

【0061】

上記のようにして作製した正極と負極をそれぞれ30mm $\times$ 30mmに大きさに切り抜き、二次電池の電流導入端子として正極には幅3mm、長さ50mmのアルミニウム製タブを、負極には幅3mm、長さ50mm銅製タブを溶接し正極と負極を作製した。

10

【0062】

これらの正極と負極との間にポリオレフィン系樹脂製微多孔膜のセパレータ（旭化成社製ハイポア）を挟んだ。得られた積層体を、電池外装として2枚の金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜の間に挟み、次いで電解質注入用の開口部を除いて周囲を熱溶着することにより電池外装を密封した。

【0063】

50体積%のエチレンカーボネートと50体積%のジエチルカーボネートに1mol/lのLiPF₆を溶解させた電解質を開口部から電池外装内に導入することで、電解質を積層体に含浸させた。

【0064】

含浸後、開口部を封止することで二次電池を得た。

20

【0065】

このように作製した電池を25 $^{\circ}$ Cの環境下で充放電した。電池の容量は、0.1C定電流で3.6Vまで充電を行い、0.1C定電流で2Vまで放電を行って求めた（以下、0.1C容量という）。レート特性は、 $[(1.0C容量/0.1C容量) \times 100 (\%)]$ で定義した。1.0C容量は、0.1C定電流で3.6Vまで充電を行い、1.0C定電流で2Vまで放電を行って求めた。結果を表3に示す。

【0066】

実施例2.

（正極活物質の合成）

30

ボールミル混合において、1mm ϕ のジルコニアボールを用いた以外は、実施例1と同様の方法により正極活物質を合成した。

【0067】

（結果）

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末X線回折装置MiniFlex IIを用いて粉末X線回折測定を行った。結果を図2に示す。原料物質やZrO₂等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表2に示す。

【0068】

また、実施例1の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表3に示す。

40

【0069】

実施例3.

（正極活物質の合成）

Li源である酢酸リチウムを0.4gとして、鉄源としてFeC₂O₄·2H₂O、リン源として(NH₄)₂HPO₄を、ジルコニウム源としてZrO(CH₃CO₂)₂、シリコン源としてSiO₂を、それぞれモル比でLi:Fe:Zr:P:Si=1:0.95:0.05:0.9:0.1となるように秤量して出発原料とした。出発原料と10mm ϕ のジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置(Gokin Planetaring社製)を用い、回転数は400rpmで1時間混合した。水に溶か

50

したスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が53重量%となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で12時間焼成し、正極活物質を得た。

【0070】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末X線回折装置MiniFlex IIを用いて粉末X線回折測定を行った。結果を図3に示す。原料物質やZrO₂等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表2に示す。

【0071】

また、実施例1の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表3に示す。

【0072】

実施例4.

ボールミル混合において、1mmφのジルコニアボールを用いた以外は、実施例3と同様の方法により正極活物質を合成した。

【0073】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末X線回折装置MiniFlex IIを用いて粉末X線回折測定を行った。結果を図4に示す。原料物質やZrO₂等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表2に示す。

【0074】

また、実施例1の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表3に示す。

【0075】

実施例5.

(正極活物質の合成)

Li源である酢酸リチウムを0.4gとして、鉄源としてFeC₂O₄・2H₂O、リン源として(NH₄)₂HPO₄を、ジルコニウム源としてZrO(CH₃CO₂)₂、シリコン源としてSiO₂を、それぞれモル比でLi:Fe:Zr:P:Si=1:0.95:0.05:0.9:0.1となるように秤量して出発原料とした。出発原料と10mmφのジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置(Gokin Planetaring社製)を用い、回転数は400rpmで1時間混合した。水に溶かしたスクロースを、得られた出発原料の混合粉に対して固形分が53重量%となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた前駆体を、窒素雰囲気下、550℃で12時間焼成し、正極活物質を得た。得られた正極活物質100重量部に対してアセチレンブラック(電気化学工業社製)を10重量部混合し、ボールミル装置(Gokin Planetaring社製)を用いて、400rpmで1時間混合し、アセチレンブラックを表面に担時させた正極活物質を得た。

【0076】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末X線回折装置MiniFlex IIを用いて粉末X線回折測定を行った。結果を図5に示す。原料物質やZrO₂等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表2に示す。

【0077】

また、実施例1の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表3に示す。

【0078】

比較例 1.

(正極活物質の合成)

Li 源である酢酸リチウムを 0.4 g として、鉄源として $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リン源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を、それぞれモル比で $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 1 : 1$ となるように秤量して出発原料とした。出発原料と 10 mmφ のジルコニアボールをジルコニアポットに入れ、ボールミル装置 (Gokin Planetaring 社製) を用い、回転数は 400 rpm で 1 時間混合した。得られた出発原料の混合粉を、窒素雰囲気下、550℃ で 12 時間焼成して焼成粉を得た。水に溶かしたスクロースを、得られた焼成粉に対して固形分が 53 重量% となるように添加し、乾燥後、乳鉢で混合した。得られた混合粉を、窒素雰囲気下、550℃ で 12 時間焼成し、正極活物質を得た。

10

【0079】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末 X 線回折装置 Mini Flex II を用いて粉末 X 線回折測定を行った。結果を図 1 B に示す。原料物質や ZrO_2 等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表 2 に示す。

【0080】

また、実施例 1 の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0081】

20

参考例 1.

出発原料に、 Li_2CO_3 、 Fe_3O_4 および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により正極活物質を合成した。

【0082】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末 X 線回折装置 Mini Flex II を用いて粉末 X 線回折測定を行った。原料物質や ZrO_2 等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表 2 に示す。

【0083】

また、実施例 1 の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表 3 に示す。

30

【0084】

参考例 2.

出発原料に、 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により正極活物質を合成した。

【0085】

(結果)

得られた正極活物質について、株式会社理学社製粉末 X 線回折装置 Mini Flex II を用いて粉末 X 線回折測定を行った。原料物質や ZrO_2 等の不純物に帰属されるピークがないことを確認した。回折ピークの強度、強度比、半値幅を表 2 に示す。

40

【0086】

また、実施例 1 の場合と同様の方法を用いて二次電池を作製し、そのレート特性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0087】

【表 2】

		実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例1	参考例2
(200)	17.2° 付近	強度 278	400	288	205	213	263	383	371
		強度比 34.84	38.95	32.18	32.18	29.50	30.69	37.85	37.62
		半値幅 0.30	0.30	0.38	0.46	0.44	0.34	0.32	0.30
(101)	20.8° 付近	強度 563	825	630	448	510	605	811	803
		強度比 70.55	80.33	70.39	70.33	70.64	70.60	80.13	81.32
		半値幅 0.34	0.28	0.30	0.38	0.32	0.28	0.28	0.31
(210)	22.7° 付近	強度 227	310	255	205	252	257	289	292
		強度比 28.45	30.19	28.49	32.18	34.90	29.99	28.54	29.55
		半値幅 0.38	0.34	0.36	0.44	0.38	0.36	0.36	0.37
(111+201)	25.6° 付近	強度 723	967	783	547	655	730	954	939
		強度比 90.60	94.16	87.49	85.87	90.72	85.18	94.25	95.11
		半値幅 0.30	0.34	0.30	0.38	0.34	0.30	0.34	0.33
(211+020)	29.7° 付近	強度 698	878	705	528	580	637	878	861
		強度比 87.47	85.55	78.78	82.89	80.33	74.33	86.75	87.25
		半値幅 0.32	0.30	0.32	0.48	0.36	0.34	0.29	0.30
(301)	32.2° 付近	強度 273	362	298	243	277	335	370	344
		強度比 34.21	35.25	33.30	38.15	38.37	39.09	36.54	34.89
		半値幅 0.28	0.34	0.34	0.52	0.38	0.30	0.33	0.35
(311)	35.6° 付近	強度 798	1027	895	637	722	857	1012	987
		強度比 100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
		半値幅 0.36	0.34	0.34	0.46	0.40	0.38	0.32	0.34
(121)	36.5° 付近	強度 305	375	330	280	283	297	376	378
		強度比 38.22	36.51	36.87	43.96	39.20	34.66	37.12	38.27
		半値幅 0.30	0.38	0.36	0.54	0.40	0.42	0.39	0.37
(410)	37.9° 付近	強度 183	275	220	168	177	178	263	255
		強度比 22.93	26.78	24.58	26.37	24.52	20.77	25.98	25.88
		半値幅 0.42	0.30	0.30	0.48	0.46	0.36	0.39	0.41
β/α		0.965	0.900	0.965	0.965	0.885	0.873	0.920	0.917

【0088】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1	参考例 2
0.1C 容量 (mAh/g)	162.0	121.9	163.1	162.5	164.2	165.1	138.2	142.5
1C 容量 (mAh/g)	150.8	98.7	157.1	157.8	161.2	163.1	52.8	78.3
レート特性 (1C/0.1C)	93.1%	81.0%	96.3%	97.1%	98.2%	98.8%	38.2%	54.9%

【0089】

表 3 に示すように、比較例 1 は、実施例 1 から 5 に比べて 0.1C 容量と 1C 容量のいずれも低く、レート特性も 81% と、93% を越える実施例に比べて低い値であった。なお、参考例 1、2 は、実施例 1 とは出発原料が異なる場合であり、本発明で特定した回折ピークの強度比が本発明の範囲外であり、0.1C 容量と 1C 容量、およびレート特性も実施例 1 に比べて低い値であった。

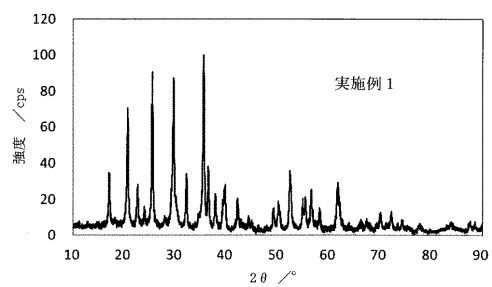
10

20

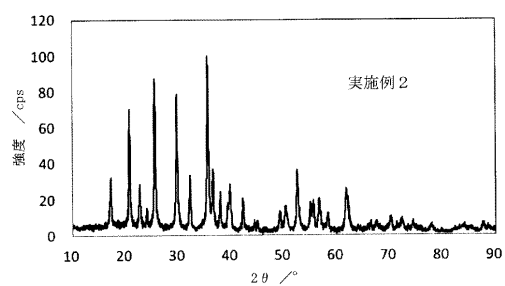
30

40

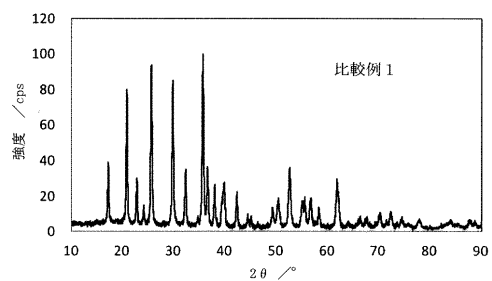
【図 1 A】



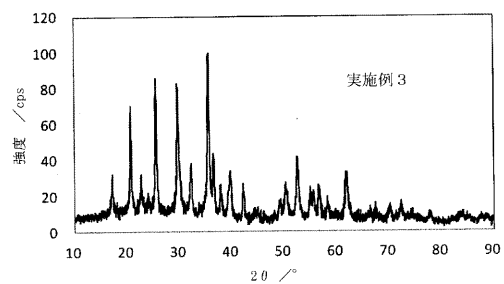
【図 2】



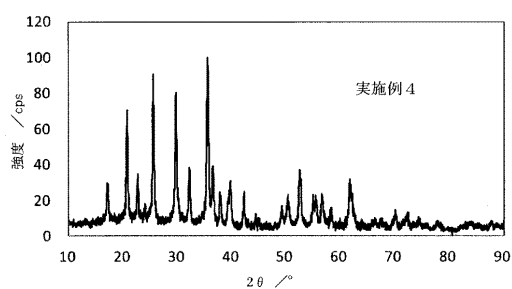
【図 1 B】



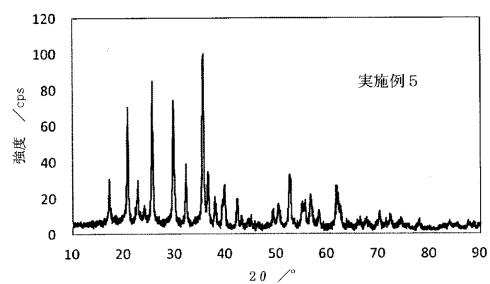
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 大平 耕司
大阪府大阪市阿倍野区長池町２番２号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 西島 主明
大阪府大阪市阿倍野区長池町２番２号 シャープ株式会社内

審査官 ▲辻▼ 弘輔

- (56)参考文献 特開２０１２－０２２７９０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０１４９８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２５３６３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２５３６２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２６３２２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０３２６７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２０７６３７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０８／１０５４９０（ＷＯ，Ａ１）

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4／５８