(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/098960 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050311

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 11 日(11.01.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-008476 2011 年 1 月 19 日(19.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(**Murata Manufacturing Co., Ltd.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉岡 弥生(**YOSHIOKA, Yayoi**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 甲田 一幸(**KODA, Kazuyuki**); 〒5810038 大阪府八尾市若林町１丁目８４番地の２ 八尾南ガーデンテラス２０８－Ｂ号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

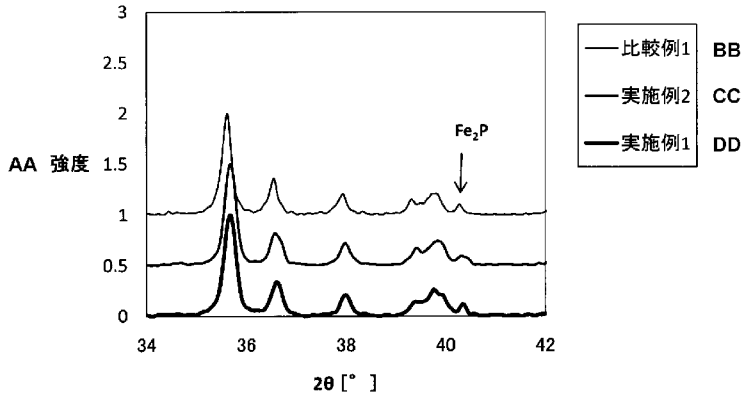
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 正極活物質およびその製造方法、ならびに二次電池

[図2]



AA INTENSITY
BB COMPARATIVE EXAMPLE 1
CC EMBODIMENT 2
DD EMBODIMENT 1

(57) **Abstract**: Provided are a positive electrode active material that can improve cycle characteristics and that contains lithium iron phosphate, and a manufacturing method therefor, as well as a secondary battery comprising a positive electrode containing the positive electrode active material. The positive electrode active material has lithium iron phosphate as a main component, and contains iron phosphide and an oxygen-containing layer formed on the surface of the iron phosphide.

(57) 要約: サイクル特性を改善することが可能な、リン酸鉄リチウムを含む正極活物質およびその製造方法、ならびにその正極活物質を含む正極を備えた二次電池を提供する。リン酸鉄リチウムを主成分とする正極活物質であって、リン化鉄と、リン化鉄の表面に形成された酸素含有層とを含む。

WO 2012/098960 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 正極活物質およびその製造方法、ならびに二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には正極活物質およびその製造方法、ならびに二次電池に関し、特定的には、オリビン型構造を有する正極活物質およびその製造方法、ならびにその正極活物質を含む正極を備えた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 高いエネルギー密度を有する二次電池として、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させることにより、充放電を行うようにした二次電池が用いられている。

[0003] このような二次電池において、一般的に正極活物質としてコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏO_2）などのリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている。近年、コスト、資源などの観点から、コバルト酸リチウムに代わる安価な正極材料が求められている。そこで、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物が正極材料として注目されている。

[0004] オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物のうち、リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰO_4）は、化学的安定性に優れていること、環境負荷が低いこと、コストが低いことなどの特徴を備えているため、近年活発に研究されている正極材料である。しかし、リン酸鉄リチウムは、電子伝導性が低いことと、イオン伝導性が低いことが欠点である。そのため、リン酸鉄リチウムは、電子伝導性を高めるためにカーボンで被覆して用いること、イオン導電性を高めるために微粒化して用いること、等という対策が必要不可欠とされている。

[0005] 近年、リン酸鉄リチウムを含む第一の相と、第一の相よりも電子伝導性とイオン伝導性が高い第二の相とを含む正極材料が検討されている。

[0006] たとえば、特表２００８－５１８８８０号公報（特許文献１）、特表２００８－５２８４３７号公報（特許文献２）には、リン酸鉄リチウムを含む第

一の相と、リン化鉄（Fe_2P）等を含む第二の相とを含有する正極活物質が記載されている。

[0007] しかしながら、特開２０１０－２７６０４号公報（特許文献３）に記載されているように、正極活物質がリン酸鉄リチウムとともに第二の相としてFe_2P相を含んでいると、Fe_2P相が電解液中に溶出し、特に負極側に影響を与え、高温保存性能（サイクル特性）を低下させる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表２００８－５１８８８０号公報

特許文献2：特表２００８－５２８４３７号公報

特許文献3：特開２０１０－２７６０４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 発明者は、正極活物質がリン酸鉄リチウムとともに第二の相としてFe_2P相を含むことにより、サイクル特性が悪くなるということを見出した。

[0010] そこで、本発明の目的は、サイクル特性を改善することが可能な、リン酸鉄リチウムを含む正極活物質およびその製造方法、ならびにその正極活物質を含む正極を備えた二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に従った正極活物質は、リン酸鉄リチウムを主成分とする正極活物質であって、リン化鉄と、リン化鉄の表面に形成された酸素含有層とを含む。

[0012] 本発明の正極活物質において、酸素含有層が鉄の酸化物を含むことが好ましい。

[0013] 本発明に従った二次電池は、上記の正極活物質を含む正極を備える。

[0014] 上記の特徴を有する本発明の正極活物質の製造方法は、以下の工程を備える。

[0015] （Ａ）リチウム含有原料と鉄含有原料とリン含有原料とを含む出発原料を混合する混合工程

[0016] （Ｂ）混合工程で得られた混合物を大気中で乾燥させる乾燥工程

[0017] （Ｃ）乾燥工程で得られた乾燥物を焼成する焼成工程

[0018] 混合工程が、出発原料に水を加える工程を含む。

[0019] 本発明の正極活物質の製造方法において、混合工程が、出発原料の合計質量に対して質量比で１．５以上３．０以下の水を加える工程を含むことが好ましい。

[0020] また、本発明の正極活物質の製造方法において、混合工程が、出発原料に有機酸を加える工程を含むことが好ましい。この場合、有機酸はアスコルビン酸であることが好ましい。

[0021] さらに、本発明の正極活物質の製造方法において、リチウム含有原料が、水酸化リチウム、炭酸リチウム、および、酢酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0022] さらにまた、本発明の正極活物質の製造方法において、鉄含有原料が、シュウ酸鉄を含むことが好ましい。

[0023] 本発明の正極活物質の製造方法において、リン含有原料が、リン酸水素二アンモニウム、および、リン酸二水素アンモニウムの少なくともいずれかを含むことが好ましい。

発明の効果

[0024] 本発明の正極活物質は、リン化鉄の表面に形成された酸素含有層を備えることにより、電解液中への鉄の溶出を抑制することができるので、サイクル特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の一つの実施の形態としてのコイン型非水電解質二次電池、ならびに本発明の実施例および比較例で作製されたコイン型非水電解質二次電池を示す図である。

[図2]本発明の実施例および比較例で合成されたリン酸鉄リチウムのＸ線回折

測定結果を示す図である。

[図3]本発明の実施例１で合成されたリン酸鉄リチウムの走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図4]本発明の実施例２で合成されたリン酸鉄リチウムの走査透過型電子顕微鏡写真である。

[図5]本発明の比較例１で合成されたリン酸鉄リチウムの走査透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の正極活物質の一つの実施の形態は、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物として、ＬｉＦｅＰＯ$_4$で表わされるリン酸鉄リチウムと、Ｆｅ$_2$Ｐで表わされるリン化鉄と、リン化鉄の表面に形成された酸素含有層とを含む。リン化鉄は酸素含有層で被覆されていることが好ましい。酸素含有層は鉄の酸化物を含むことが好ましい。

[0027] 本発明の正極活物質は、リン酸鉄リチウムよりも電子伝導性が高いリン化鉄を含むことにより、レート特性を改善することができるとともに、リン化鉄の表面に形成された酸素含有層を備えることにより、電解液中への鉄の溶出を抑制することができるので、サイクル特性を改善することができる。正極活物質中のリン化鉄の含有量は、多くても１０質量％程度以下であることが好ましい。正極活物質中のリン化鉄の含有量は、５質量％程度以下であることがより好ましい。リン化鉄が過剰に含まれると、正極容量が低下する。

[0028] 本発明の二次電池の一つの実施の形態は、上記の正極活物質を含む正極を備える。

[0029] 本発明の正極活物質の製造方法の一つの実施の形態は、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物として、ＬｉＦｅＰＯ$_4$で表わされるリン酸鉄リチウムを含む正極活物質の製造方法である。本発明の正極活物質は、オリビン型構造を有しているのであれば、Ｆｅの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｎｂなどで置換してもよい。また、Ｐの一部をＢ、Ｓｉなどで置換してもよい。

[0030] 本発明の正極活物質の製造方法の一つの実施の形態では、まず、正極活物質の出発原料としてリチウム含有原料と鉄含有原料とリン含有原料とを混合する（混合工程）。

[0031] リチウム含有原料としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムなどを用いることができる。

[0032] 鉄含有原料としては、シュウ酸鉄（FeC_2O_4）、酸化鉄（Fe_2O_3）、リン酸鉄（$Fe_3(PO_4)_2$）、金属鉄（Ｆｅ）などを用いることができる。

[0033] リン含有原料としては、リン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）、リン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）などを用いることができる。

[0034] リチウム含有原料とリン含有原料とを兼ねる原料としては、リン酸リチウム（Li_3PO_4）、メタリン酸リチウム（$LiPO_3$）、リン酸二水素リチウム（LiH_2PO_4）などを用いることができる。

[0035] 上記の混合工程では、出発原料に水を加える。好ましくは、出発原料の合計質量に対して、出発原料に加える水の質量の比率（注水比）が１．５以上３．０以下になるように、水を出発原料に加える。

[0036] このように、溶媒として水を出発原料に加えて混合工程が行われるため、溶媒として有機溶媒を用いる場合に比べて、安全性を高めることができる。

[0037] また、上記の混合工程において、出発原料の合計質量に対して質量比で１．５以上３．０以下の水を出発原料に加えることにより、出発原料の分散性を向上させることができる。これにより、リン酸鉄リチウムの合成反応を促進させることができる。その結果、電池特性に悪影響を及ぼす三価の鉄が発生することを抑制することができると考えられる。したがって、後工程である乾燥工程において混合物を大気中で乾燥しても、良好な電池特性を示す、特に高い充放電容量を示す正極活物質を得ることができる。なお、出発原料の合計質量に対して質量比が３．０を超える水を出発原料に加えると、出発原料に対して溶媒の比率が大きくなるので、混合物のハンドリングが悪くなり、生産性が低下し、その結果、製造コストが高くなる。

[0038] また、上記の混合工程では、出発原料に有機酸を加えることが好ましい。

好ましくは、有機酸はアスコルビン酸である。これにより、リン酸鉄リチウム中に導電成分（炭素）を付与することができる。なお、リン酸鉄リチウム中に導電成分を付与する目的で出発原料にスクロースを加えると、酸素含有層がリン化鉄の表面に形成されない。

[0039] 次に、混合工程で得られた出発原料の混合物を大気中で乾燥させる（乾燥工程）。

[0040] この乾燥工程においては、混合物を大気中で乾燥することができるため、不活性雰囲気中または真空中で混合物を乾燥させる場合に比べて、製造コストを抑えることができる。

[0041] また、上述したように溶媒として水を出発原料に加えて混合工程が行われることに加えて、混合物を大気中で乾燥することに起因して、出発原料中の鉄が酸化して、リン化鉄の表面に酸素含有層が形成されるものと考えられる。このため、酸素含有層は鉄の酸化物を含むものと考えられる。

[0042] そして、乾燥工程で得られた乾燥物を焼成する（焼成工程）。焼成温度は、結晶質の$LiFePO_4$で表わされるオリビン型構造のリン酸鉄リチウムが得られる温度であり、具体的には５５０℃～１０００℃であることが好ましい。なお、加熱温度と加熱時間は、二次電池の要求特性、生産性などを考慮し、任意に設定することができる。

[0043] 上記の混合工程における混合方法と混合条件、上記の乾燥工程における乾燥方法と乾燥条件、および、上記の焼成工程における焼成方法と焼成条件は、二次電池の要求特性、生産性などを考慮して任意に設定することができる。たとえば、本発明の正極活物質の製造方法として、溶媒として水を加えて、リチウム含有原料と鉄含有原料とリン含有原料とを混合して分散させることにより得られたスラリーを大気中で噴霧乾燥した後、窒素ガス雰囲気などの不活性ガス雰囲気中で焼成することが好ましい。

[0044] 次に、本発明の正極活物質を用いた場合の非水電解質二次電池の製造方法の一例を以下で詳細に説明する。

[0045] まず、正極を形成する。たとえば、正極活物質を導電剤および結着剤とと

もに混合し、水を加えて正極スラリーとし、この正極スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより正極を形成する。

[0046] 次に、負極を形成する。たとえば、負極活物質を導電剤および結着剤とともに混合し、有機溶剤または水を加えて負極スラリーとし、この負極スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより負極を形成する。

[0047] 本発明において、負極活物質は特に限定されるものではないが、リチウムチタン複合酸化物（たとえば、スピネル型構造のチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$））などを使用することができる。基準電位の高いリチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いても、上記の本発明の効果を得ることができる。

[0048] 本発明において結着剤は特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロースなどの各種樹脂を使用することができる。

[0049] また、有機溶剤についても、特に限定されるものではなく、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ－ブチロラクトンなどの塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトンなどの非水溶媒、メタノール、エタノールなどのプロトン性溶媒などを使用することができる。また、有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量などは、二次電池の要求特性、生産性などを考慮し、任意に設定することができる。

[0050] 次いで、図１に示すように、上記で得られた正極１４を電解質に浸漬し、この正極１４に電解質を含浸させた後、正極端子を兼ねたケース１１の底部中央の正極集電体上に正極１４を載置する。その後、電解質を含浸させたセパレータ１６を正極１４上に積層し、さらに負極１５と集電板１７を順次積層し、内部空間に電解質を注入する。そして、集電板１７上に金属製のばね部材１８を載置すると共に、ガスケット１３を周縁に配し、かしめ機などで

負極端子を兼ねた封口板１２をケース１１に固着して外装封止することによってコイン型非水電解質二次電池１が作製される。

[0051] なお、電解質は、正極１４と対向電極である負極１５との間に介在して両電極間の荷電担体輸送を行う。このような電解質としては、室温で10^{-5}～10^{-1}Ｓ／ｃｍのイオン伝導度を有するものを使用することができる。たとえば、電解質塩を有機溶剤に溶解させた電解液を使用することができる。ここで、電解質塩としては、たとえば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、Ｌｉ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ、Ｌｉ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ、Ｌｉ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$Ｃ、Ｌｉ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_3$Ｃなどを使用することができる。

[0052] 上記の有機溶剤としては、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、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどを使用することができる。

[0053] また、電解質には、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－エチレン共重合体、フッ化ビニリデン－モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン三元共重合体などのフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル－メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル－エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸共重合体、アクリロニトリル－ビニルアセテート共重合体などのアクリルニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド－プロピレンオキサイド共重合体、および、これらのアクリレート体、メタクリレート体の重合体などを

挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質として使用してもよい。あるいは電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質に使用してもよい。なお、電解質として、$Li_2S-P_2S_5$系、$Li_2S-B_2S_3$系、Li_2S-SiS_2系に代表される硫化物ガラスや、ナシコン型構造を有する酸化物などの無機固体電解質を用いてもよい。

[0054] 上記の実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないのはいうまでもなく、円筒型、角型、シート型などにも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケース、モールド樹脂、アルミニウムラミネートフイルムなどを使用してもよい。

[0055] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0056] 以下の実施例１～２と比較例１で説明するように、オリビン型構造の$LiFePO_4$で表わされるリン酸鉄リチウムを合成し、それを用いたコイン型非水電解質二次電池を作製した。

[0057] （実施例１）

[0058] 上記のリン酸鉄リチウムの合成を以下の方法で行った。

[0059] リチウム（Ｌｉ）含有原料として水酸化リチウム一水和物（$LiOH\cdot H_2O$）、鉄（Ｆｅ）含有原料としてシュウ酸鉄二水和物（$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$）、リン（Ｐ）含有原料としてリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）を準備した。これらの原料を、モル比でＬｉ：Ｆｅ：Ｐ＝１：１：１となるように、かつ、焼成後の質量が１００ｇになるように秤量した。さらに、焼成後の質量に対して炭素が３質量％残存するようにアスコルビン酸を出発原料に加えて、１リットルの容器内で、秤量した出発原料の合計質量に対して、出発原料に加える水の質量の比率が１．５になるように、純水を出発原料に加え、２５時間湿式混合してスラリーを作製した。得られたスラリーを大気雰囲気中で噴霧乾燥し、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、窒素ガス雰囲

気中で７００℃の温度にて１０時間焼成することにより、上記のリン酸鉄リチウムを合成した。

[0060] 得られたリン酸鉄リチウムについて、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定とエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）による元素マッピング分析を行った。また、得られたリン酸鉄リチウムの組織を走査透過型電子顕微鏡で観察した。

[0061] 得られたリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いて、図１に示すようなコイン型非水電解質二次電池を作製した。

[0062] 図１に示すように、コイン型非水電解質二次電池１は、正極端子を兼ねたケース１１と、負極端子を兼ねた封口板１２と、ケース１１と封口板１２とを絶縁するガスケット１３と、正極１４と、負極１５と、正極１４と負極１５との間に介在したセパレータ１６と、負極１５の上に配置された集電板１７と、集電板１７と封口板１２との間に配置されたばね部材１８とから構成され、ケース１１の内部には電解液が充填されている。

[0063] 具体的には、上記で作製されたリン酸鉄リチウムとアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを８８：６：６の質量比率で混合して正極合材を作製した。この正極合材を溶媒（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）中に分散させて正極スラリーを作製した。この正極スラリーを厚みが２０μｍのアルミニウム箔の表面上に１０ｍｇ／ｃｍ^{2}の塗布量で塗布して１４０℃の温度で乾燥させた後、１トン／ｃｍ^{2}の圧力でプレスすることにより正極シートを作製した。この正極シートを直径１２ｍｍの円板に打ち抜くことにより、正極１４を作製した。対極としての負極１５には、直径が１５．５ｍｍの金属リチウム箔からなる円板を用いた。この負極１５に集電板１７を張り合わせた。セパレータ１６には、直径が１６ｍｍの円板状のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比３：７で混合した溶媒に、溶媒１リットル当たり１モルの六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を溶解した有機電解液を用いた。このようにして、直径が２０ｍｍ、厚みが３．２ｍｍのコイン型非水電解質二次電池１を作製した

。

[0064] 以上のようにして作製されたコイン型非水電解質二次電池１を用いて充放電特性を評価した。２５℃の恒温槽内にて、０．１５ｍＡの電流値、２．０～４．２Ｖの電圧範囲で３回充放電させた。その後、上記と同じ電圧範囲で、０．１５ｍＡ、０．７５ｍＡ、２．２５ｍＡ、３．７５ｍＡの各電流値で１回ずつ充放電させた。

[0065] （実施例２）

[0066] Ｐ含有原料としてリン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法でリン酸鉄リチウムを合成した。得られたリン酸鉄リチウムについて、ＸＲＤ測定とＥＤＸによる元素マッピング分析を行った。また、得られたリン酸鉄リチウムの組織を走査透過型電子顕微鏡で観察した。

[0067] 得られたリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いて、実施例１と同様の方法でコイン型非水電解質二次電池１を作製した。作製されたコイン型非水電解質二次電池１を用いて実施例１と同様の方法で電池の充放電特性を評価した。

[0068] （比較例１）

[0069] 出発原料にアスコルビン酸を加えなかったこと以外は、実施例１と同様の方法でリン酸鉄リチウムを合成した。得られたリン酸鉄リチウムについて、ＸＲＤ測定とＥＤＸによる元素マッピング分析を行った。また、得られたリン酸鉄リチウムの組織を走査透過型電子顕微鏡で観察した。

[0070] 得られたリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いて、実施例１と同様の方法でコイン型非水電解質二次電池１を作製した。作製されたコイン型非水電解質二次電池１を用いて実施例１と同様の方法で電池の充放電特性を評価した。

[0071] 上記の実施例１～２、比較例１で得られたリン酸鉄リチウムについてのＸＲＤ測定結果を図２に示す。上記の実施例１～２、比較例１で得られたリン酸鉄リチウムの組織についての走査透過型電子顕微鏡写真を、それぞれ、図

３、図４、図５に示す。

[0072] 図２に示すＸＲＤ測定において２θ＝４１°付近にピークが観測されたことと、ＥＤＸによる元素マッピング分析とから、実施例１～２と比較例１のリン酸鉄リチウムにおいて異相のリン化鉄（Fe_2P）が存在していることが確認された。図３～図５に示すように、実施例１～２と比較例１のリン酸鉄リチウムの組織観察において、リン化鉄粒子（黒色の円形状で示されている）の存在が認められた。また、図３と図４に示すように、実施例１～２では、リン化鉄粒子（黒色の円形状で示されている部分）の表面を被覆するように酸素含有層（リン化鉄粒子よりもわずかに薄い灰色で示されている部分）が存在していることが確認された。また、ＥＤＸによる元素マッピング分析により、酸素含有層が鉄を含んでいることが確認された。なお、図５に示すように、比較例１では、リン化鉄粒子（黒色の円形状で示されている部分）の表面に酸素含有層（リン化鉄粒子よりもわずかに薄い灰色で示されている部分）が存在していないことが確認された。

[0073] 上記の実施例１～２、比較例１で作製された各電池の充放電特性の評価結果として、０．１５ｍＡの電流値での１サイクル目の放電容量に対する３サイクル目の放電容量の比率、すなわち、放電容量維持率［％］（サイクル特性）を表１に示す。

[0074] [表1]

	サイクル特性
	放電容量維持率[%]
実施例1	100.2
実施例2	100.2
比較例1	92.2

[0075] 表１に示す結果から、リン化鉄粒子とその表面に形成された酸素含有層とを含むリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いた実施例１～２の電池では、リン化鉄粒子のみを含むリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いた比較例１の電池よりも、サイクル特性が良好であることがわかる。

[0076] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と

実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いた非水電解質二次電池において、サイクル特性を改善することができるので、本発明は非水電解質二次電池の製造に有用である。

符号の説明

[0078] １：コイン型非水電解質二次電池、１１：ケース、１２：封口板、１３：ガスケット、１４：正極、１５：負極、１６：セパレータ、１７：集電板、１８：ばね部材。

請求の範囲

[請求項1] リン酸鉄リチウムを主成分とする正極活物質であって、リン化鉄と、前記リン化鉄の表面に形成された酸素含有層とを含む、正極活物質。

[請求項2] 前記酸素含有層が鉄の酸化物を含む、請求項１に記載の正極活物質。

[請求項3] 請求項１または請求項２のいずれか１項に記載の正極活物質を含む正極を備えた、二次電池。

[請求項4] 請求項１または請求項２のいずれか１項に記載された正極活物質の製造方法であって、

リチウム含有原料と鉄含有原料とリン含有原料とを含む出発原料を混合する混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を大気中で乾燥させる乾燥工程と、

前記乾燥工程で得られた乾燥物を焼成する焼成工程と、を備え、

前記混合工程が、前記出発原料に水を加える工程を含む、正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記混合工程が、前記出発原料の合計質量に対して質量比で１．５以上３．０以下の水を加える工程を含む、請求項４に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記混合工程が、前記出発原料に有機酸を加える工程を含む、請求項４または請求項５のいずれか１項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記有機酸がアスコルビン酸である、請求項６に記載の正極活物質の製造方法。

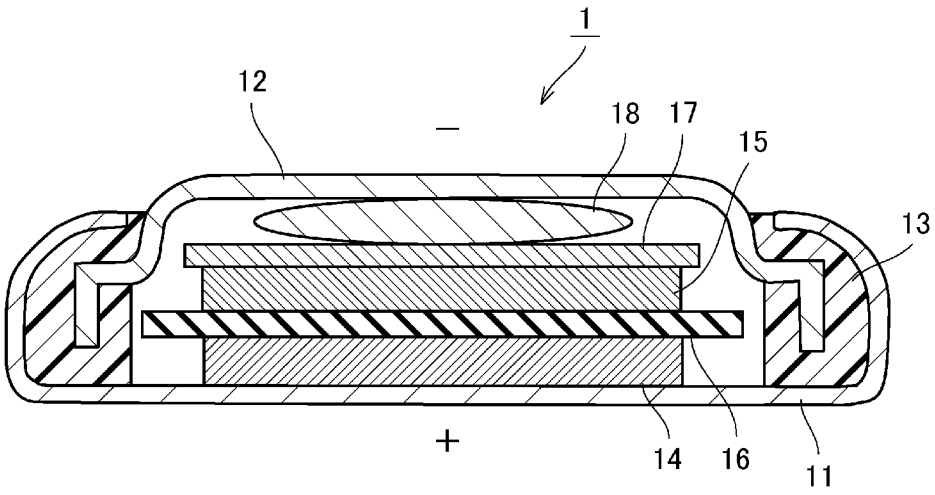
[請求項8] 前記リチウム含有原料が、水酸化リチウム、炭酸リチウム、および、酢酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも１種を含む、請求項４から請求項７までのいずれか１項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項9] 前記鉄含有原料が、シュウ酸鉄を含む、請求項４から請求項８まで

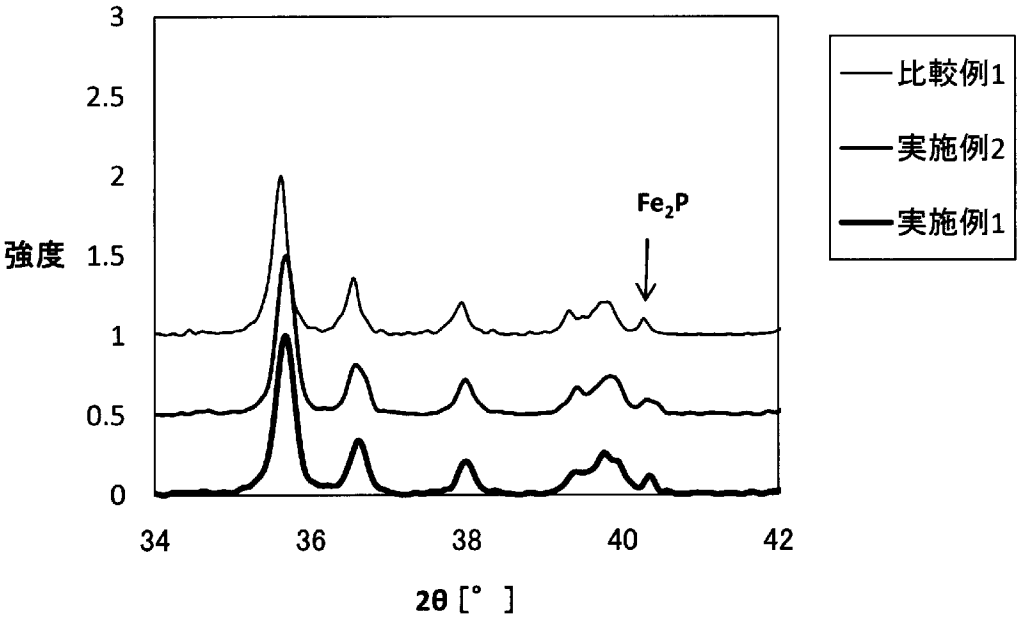
のいずれか１項に記載の正極活物質の製造方法。

［請求項10］ 前記リン含有原料が、リン酸水素二アンモニウム、および、リン酸二水素アンモニウムの少なくともいずれかを含む、請求項４から請求項９までのいずれか１項に記載の正極活物質の製造方法。

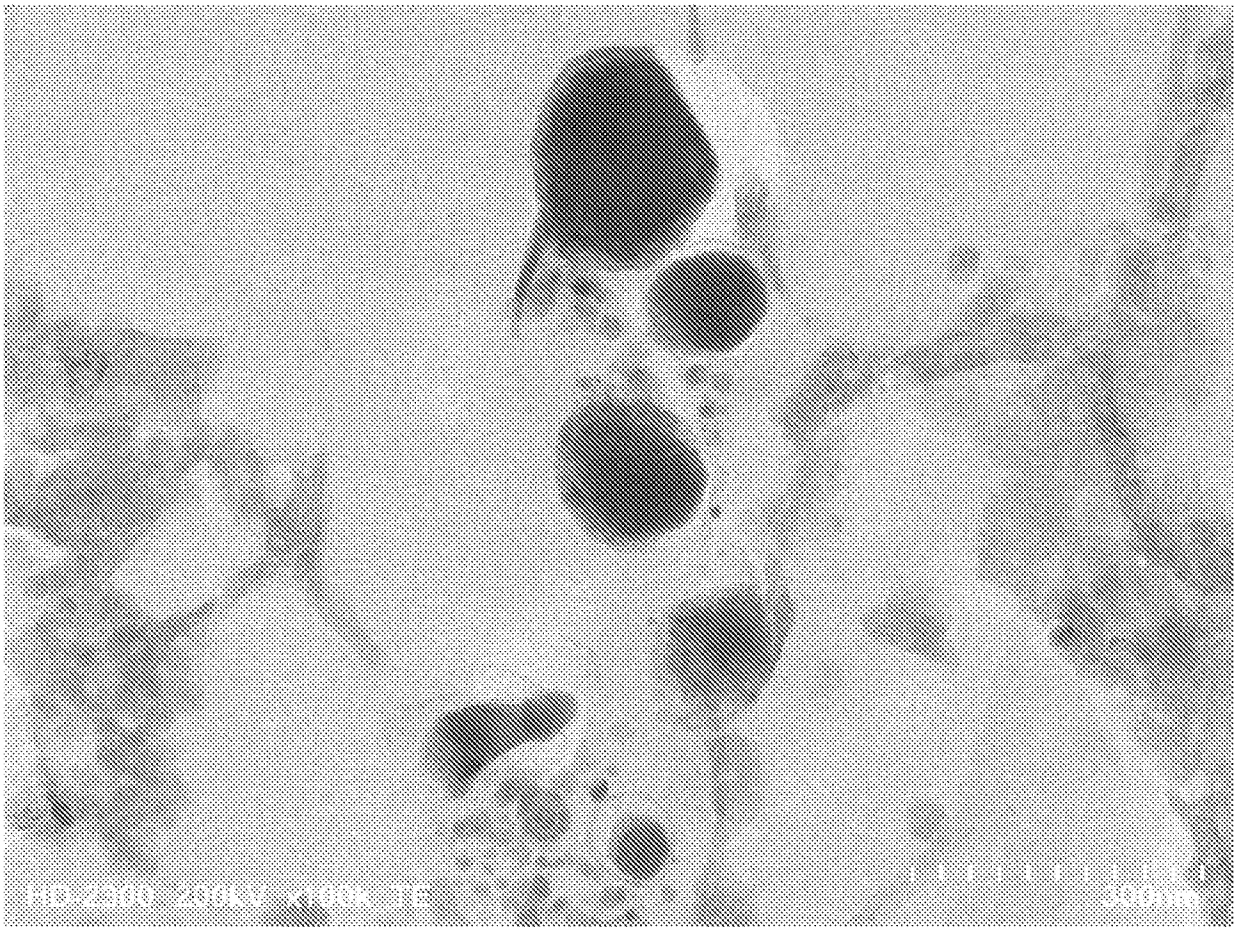
[図1]


1
12
18
17
15
13
−
+
14
16
11

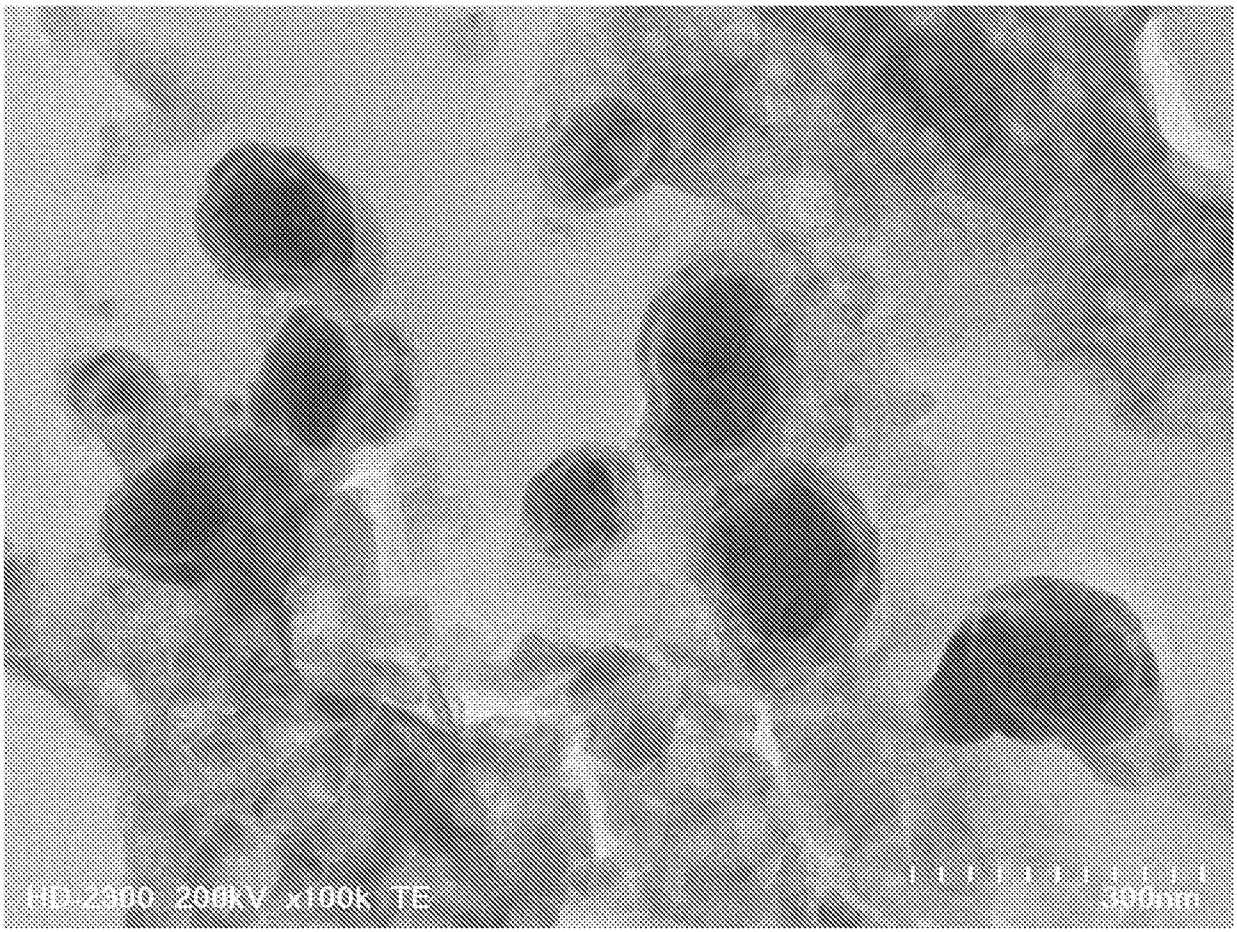
[図2]


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
強度
34
36
38
40
42
2θ [°]
Fe2P
比較例1
実施例2
実施例1

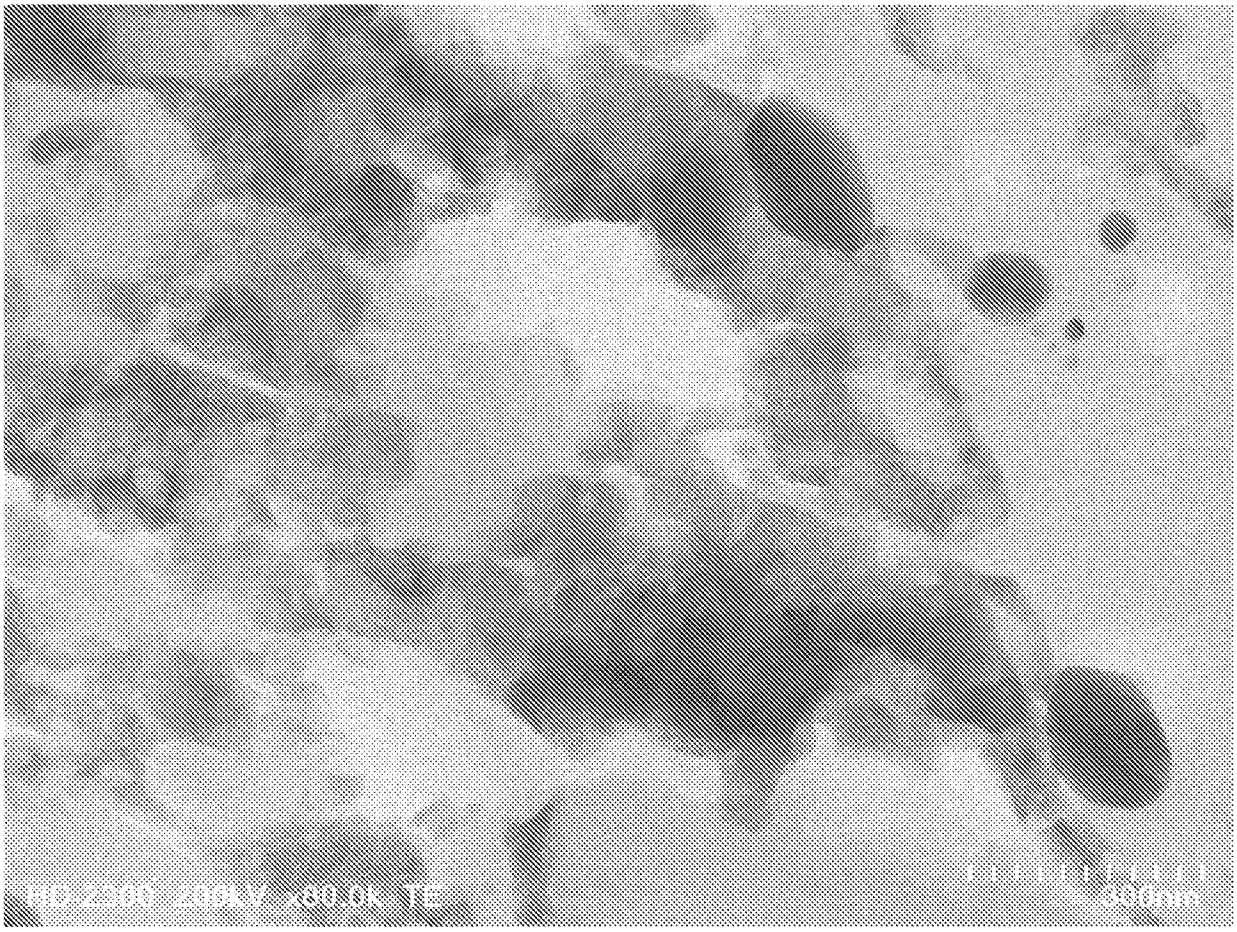
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(2010.01)i, *C01B25/45*(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/58, C01B25/45, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-259471 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; paragraphs [0016] to [0035], [0037] to [0046] (Family: none)	1-10
X	JP 2009-62256 A (Tokyo Institute of Technology), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; paragraphs [0027] to [0045], [0056] to [0058] (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-35358 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraphs [0020] to [0024], [0041] (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５０３１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58, C01B25/45, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-259471 A（住友大阪セメント株式会社）2004.09.16,【特許請求の範囲】,【００１６】－【００３５】,【００３７】－【００４６】（ファミリーなし）	１－１０
X	JP 2009-62256 A（国立大学法人東京工業大学）2009.03.26,【特許請求の範囲】,【００２７】－【００４５】,【００５６】－【００５８】（ファミリーなし）	１－１０

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 １７．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４７６１ 油科　壮一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ	JP 2007-35358 A（株式会社豊田中央研究所）2007.02.08, 【特許請求の範囲】，【００２０】－【００２４】，【００４１】（ファミリーなし）	１－１０