

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5819782号
(P5819782)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 B
CO 1 G 49/14 (2006.01) CO 1 G 49/14

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-126460 (P2012-126460)	(73) 特許権者	000004226
(22) 出願日	平成24年6月1日(2012.6.1)		日本電信電話株式会社
(65) 公開番号	特開2013-251207 (P2013-251207A)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(43) 公開日	平成25年12月12日(2013.12.12)	(74) 代理人	110001243
審査請求日	平成26年6月20日(2014.6.20)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	エリ セティアワティ
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	小林 隆一
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	林 克也
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Fe_2(SO_4)_3$ (硫酸鉄)、ポリマー、およびカーボンを混合して $Fe_2(SO_4)_3$ /
ポリマー/カーボン混合物を得る工程と、

得られた混合物を熱処理する工程とを含み、

熱処理する工程が、ポリマーを熱分解させてカーボン化させる熱処理であることを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項2】

ポリマーが、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリ塩化ビニル (PVC)、およびポリ酢酸ビニル (PVAc) からなる群から選択され、ポリマーの分子量が 50000 g/mol 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】

$Fe_2(SO_4)_3$ に対するポリマーの添加量が、0.1重量%以上50重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項4】

混合が、少なくとも1時間ボールミル処理で行われることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項5】

熱処理が、 $100 \sim 500$ の温度範囲で1~10時間の熱処理時間で行われることを

特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 6】

混合物においてカーボンが少なくとも 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法ならびに同正極材料を用いたリチウム二次電池に関し、特に大きな放電容量と優れたサイクル特性を有するリチウム二次電池に用いられる正極材料およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、3 - 4 V 級の高電圧、高エネルギー密度で長期のサイクル寿命を有するため、モバイル端末電源、電気自動車用電源、バックアップ電源として使用されている。

【0003】

本電池は、正極または負極でリチウムイオンが挿入/脱離もしくはインターカレーション反応することで、負極/正極間をリチウムイオンが移動することによって、二次電池として利用できるようになっている。従来のリチウム二次電池は、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム) を正極材料として利用することで、4 V 級の高い放電電圧を発現することができ、広く実用化された。

20

【0004】

しかし、コバルトは資源量が乏しいため価格が高く、また安全性の確保が難しいという問題点があった。そのため今後の普及が期待される電気自動車などに用いられる大型リチウム二次電池では、 LiCoO_2 の使用は望ましくない。そこで、大型リチウム二次電池の普及のために、 LiCoO_2 に代わる新規正極材料が期待されている。ここ数年、高安全性を有する安価な代替材料として、 LiFePO_4 (リン酸鉄リチウム) が注目されている。 LiFePO_4 は、3.5 V 程度の放電電圧を示し、さらに安全性の観点から優れた正極材料であり、大型リチウム二次電池に適した材料として開発が進められている。

【0005】

このように有望な LiFePO_4 であるが、空気中ではない特殊な雰囲気 (多くの場合、水素流通下) での焼成が必要であるため、合成コストが上昇する傾向があった。

30

【0006】

一方、同様な鉄系材料として、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (硫酸鉄) を含有する正極材料が、空気中での焼成による合成が可能で、低コストが期待できる材料として報告されている (特許文献 1)。また、電圧についても、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含有する正極材料は LiFePO_4 の場合よりも高い 3.6 V の電圧を有し、正極材料として有望である (非特許文献 1)。

【0007】

しかし、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の充放電サイクル性能については、その充電容量と放電容量の差である不可逆容量が徐々に増加するため、20 回程度のサイクルしか実現できていない。これは、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の低導電性が主たる原因であると考えられている。

40

【0008】

一般的に、このような低導電性正極材料の導電性を改善する方法として、導電性の高い材料と混合し複合化する方法、粒子表面をカーボンでコートする方法、粒子のナノサイズ化を行う方法、あるいは正極材料と導電材料とを混合してボールミルを行う方法が知られている。そのなかでも、正極材料と導電材料とを混合してボールミルを行う方法は、シンプルかつ低コストで行えるため、導電性を改善する方法として広く行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0009】

【特許文献1】特開平6-119926号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, Solid State Ionics 92 (1996) 1-10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、 $Fe_2(SO_4)_3$ をカーボン導電材料と混合することは、 $Fe_2(SO_4)_3$ のかさ密度が低いため他の材料と比較して混合が非常に困難であった。特に、導電材料との混合の際、 $Fe_2(SO_4)_3$ 粒子とカーボン粒子が吸着しやすいため、混合を行っても凝集し均一に分散できないという課題があった。また、 $Fe_2(SO_4)_3$ は低コスト材料であるが、導電性が低いため、充放電サイクル時に不可逆容量が大きく、また大電流放電が難しいという課題があった。

10

【0012】

本発明は、前述した従来の課題を解決するためになされたものであり、 $Fe_2(SO_4)_3$ の不可逆容量を減少させ、さらにサイクル特性を改善することを目的としたものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の課題は、 $Fe_2(SO_4)_3$ 粒子に導電材料であるカーボンを混合して複合化する際に、本発明特有の手法を用いることによって克服できる。

【0014】

具体的には、以下のような手法を用いることにより本課題を解決するために有効な導電性を向上させたりリチウム二次電池用正極材料を得ることができる。

【0015】

すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法は、 $Fe_2(SO_4)_3$ (硫酸鉄)、ポリマー、およびカーボンを混合して $Fe_2(SO_4)_3$ /ポリマー/カーボン混合物を得る工程と、得られた混合物を熱処理する工程とを含むことを特徴とする。このとき、ポリマーが、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ塩化ビニル(PVC)、およびポリ酢酸ビニル(PVAc)からなる群から選択され、ポリマーの分子量が50000g/mol以下であることが好ましい。また、 $Fe_2(SO_4)_3$ に対するポリマーの添加量が、0.1重量%以上50重量%以下であることが好ましい。さらに、混合が、少なくとも1時間ボールミル(BM)処理で行われることが好ましい。さらに、熱処理が、100~500の温度範囲で1~10時間の熱処理時間で行われることが好ましい。さらに、混合物においてカーボンが少なくとも5重量%であることが好ましい。

30

【0016】

あるいは、本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な正極材料を含有する正極と、リチウムイオンの挿入脱離が可能な負極材料を含有する負極または金属リチウムを負極として用い、正極と負極との間にリチウムイオン導電性電解質を配置するリチウム二次電池であって、前述のリチウム二次電池用正極材料の製造方法によって得られた $Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体が正極材料に含まれていることを特徴とする。

40

【0017】

あるいは、本発明のリチウム二次電池用正極材料は、前述のリチウム二次電池用正極材料の製造方法によって得られた $Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体を含むことを特徴とする。

50

【0018】

このように、例えば簡易な手法として乾燥ポリマーを混合するBM処理を用いて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子の表面処理を行うことにより、リチウムイオンの材料内での拡散性が改善され、不可逆容量が小さく、優れたサイクル特性が実現できる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、例えば従来のオリビン型リン酸鉄リチウム系正極材料よりも高い作動電圧3.6Vを用いて、優れたサイクル特性を有し大きな放電容量を有するリチウム二次電池用正極材料を供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】(a)はポリマー処理なしの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末のXRDパターンであり、(b)はポリマー処理ありの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末のXRDパターンである。

【図2】(a)は実施例で使用されたリチウム二次電池テストセルの構成を表す概略断面図であり、(b)は比較例で使用されたリチウム二次電池コインセルの構成を表す概略断面図である。

【図3】(a)PVP未添加(第1表No.1)、(b)PVP10重量%添加試料(第1表No.5)で処理を行った試料の3サイクル目での充放電曲線である。縦軸は電圧、横軸は充放電容量を示す。

【図4】実施例1~5により得られた最適条件で作製されたリチウム二次電池の結果と、比較例のリチウム二次電池の結果とを、それぞれ「(本発明)硫酸鉄」および「(比較例)リン酸鉄」として、100サイクルまでの放電容量のサイクル依存性として示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に本発明を実施するための形態について説明する。

【0022】

本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (硫酸鉄)、ポリマー、およびカーボンを混合して $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /ポリマー/カーボン混合物を得る工程を含む。例えば、導電性向上のため得られた $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ とカーボンを混合すると同時に、粉末状態のポリマーの混合を行い、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /ポリマー/カーボンの均一混合物を得ることができる。

【0023】

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は、固相反応法、ゾルゲル法や、沈殿法などの手法を用いて、硫酸鉄化合物を400~700℃で熱処理を行うことにより作製できる。例えば固相反応法では、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物を400~700℃温度で加熱することで、脱水及び分解反応が起こり、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を合成できる。

【0024】

ポリマーは、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ塩化ビニル(PVC)、およびポリ酢酸ビニル(PVAc)からなる群から選択されることが好ましく、ポリマーの分子量が50000g/mol以下であることが好ましい。また、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に対するポリマーの添加量は、0.1重量%以上50重量%以下であることが好ましい。

【0025】

カーボンとしては、ケッチェンブラックやアセチレンブラックなどを用いることができる。以下に示す実施例においては、カーボンとしてケッチェンブラックを使用した。硫酸鉄に対して不活性であれば他のカーボンブラック類、活性炭類、グラファイト類などを用いることができる。また、カーボンの粒子径は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子と電池ケース間の導電性を十分確保するために適した粒子径であれば特に限定されない。一般的には、硫酸鉄粒子表面全体でカーボン粒子と接触することが、導電性パスの確保の観点からは好ましく、カーボン粒子径は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子径よりも小さいものが望ましい。BE

10

20

30

40

50

T比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子であるものが好適である。

【0026】

混合物においてカーボンが少なくとも5重量%であることが好ましい。カーボンが5重量%未満であると導電性が低い硫酸鉄の抵抗が下がらず、Liイオンが出入りし難いため、正極材料の容量が小さくなるという不都合がある。

【0027】

混合は、少なくとも1時間行われることが望ましい。混合は、BM処理で行われることが望ましいが、他の混合方法でもかまわない。

【0028】

本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法は、更に、得られた混合物を熱処理する工程を含む。

10

【0029】

熱処理は、 $100\sim 500$ の温度範囲で $1\sim 10$ 時間加熱を行うことが好ましい。この熱処理により、ポリマーが熱分解し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体を得ることができる。加熱雰囲気としては不活性ガスの窒素またArガス中や還元ガスが好ましい。あるいは、水素中や活性炭カーボン雰囲気でも熱処理することも可能である。なお、活性炭カーボン雰囲気は、混合物を小さいるつぼに入れ、そのるつぼを活性炭ペレットを入れた大きいるつぼに設置することにより得られる。

【0030】

本発明によるリチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な正極材料を含有する正極と、リチウムイオンの挿入脱離が可能な負極材料を含有する負極または金属リチウムを負極として用い、正極と負極との間にリチウムイオン導電性電解質を配置したものである。この場合、上記リチウム二次電池用正極材料の製造方法によって得られたポリマー添加カーボン処理した複合体($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン粉末)が正極材料に含まれている。

20

【0031】

また、本発明のリチウム二次電池用正極材料は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (硫酸鉄)、ポリマー、およびカーボンを熱処理して得られたポリマー添加カーボン処理複合体($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン)と、バインダーとの組成が、一般的に知られた重量比で、($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー:カーボン):バインダー=95:5である。

30

【0032】

バインダーは、以下に示す実施例において使用されたものに特に限定されるものではなく、実施例において使用されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)など通常のリチウム二次電池で用いられているバインダーを用いることができる。更に、以下に示す実施例において使用された非水電解液やセパレータに関しても通常のリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液やセパレータが利用可能であり、特に限定されるものではない。

【0033】

本発明により得られたリチウム二次電池用正極材料は、従来の正極材料と同様に、ペレット状、あるいはシート状に成形し、負極として金属リチウム、リチウム過剰にした、リチウム含有物質であるスピネル型チタン酸リチウム($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、あるいはコバルト窒化物($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)などを用いて、既知の有機電解液と組み合わせて、コイン型、円筒型、角型、シート型等の形状のリチウム二次電池を作製することができる。

40

【実施例】

【0034】

以下に、本発明のリチウム二次電池用正極材料およびその製造方法ならびに同正極材料を用いたリチウム二次電池についての実施例を詳細に説明する。

【0035】

50

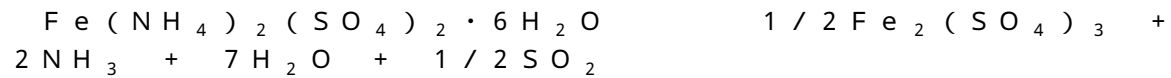
なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更および組み合わせにより実施できるものである。

【0036】

[実施例1]

$Fe_2(SO_4)_3$ は、 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を出発原料にし、以下に示した化学反応に則り合成した。

【0037】



【0038】

硫酸鉄の合成としては、水和物に熱処理（500、5時間、空气中）を行った。得られた粉末は、図1(a)のポリマー処理なしであるXRD(X-ray diffraction)パターンに示すように、下部に示した公知のNASICON構造を有する $Fe_2(SO_4)_3$ の回折パターン(データベース番号はPDF No. 33-0679)と一致し、本手法で $Fe_2(SO_4)_3$ が合成できることを確認した。

【0039】

上記で合成した $Fe_2(SO_4)_3$ に、カーボン材料としてケッチェンブラック(以下KB)と混合させると同時にポリビニルピロリドン(分子量: 40000 g/mol、以下PVP)を添加し、24時間のボールミル(BM)処理を行った。PVPの添加量(重量%)は、添加なし(0)、0.05、0.1、5、10、50、75重量%とした。実施例1の実験条件を第1表に示す。なお、実施例1 No. 5の「実施例1・2・3」の記載は、No. 5のポリマー成分および重量を有する正極材料が、実施例1だけでなく実施例2、3でも使用されていることを意味する。

【0040】

【表1】

No.	実施例(対照例)	ポリマー	重量(wt%)	3サイクル目の放電容量(mAh/g)	5%容量減少時のサイクル回数
1	対照例	PVP	0	110	20
2	実施例1	PVP	0.05	125	50
3	実施例1	PVP	0.1	125	80
4	実施例1	PVP	5	130	80
5	実施例1・2・3	PVP	10	155	100
6	実施例1	PVP	50	125	80
7	実施例1	PVP	75	120	50

【0041】

BM処理後の $Fe_2(SO_4)_3$ /ポリマー/カーボン混合物を、300、5時間で活性炭カーボン雰囲気により加熱することで、ポリマーは分解し、ポリマー添加カーボン処理硫酸鉄複合体($Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン)が得られた。なお、以下に示す実施例において用いられた $Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボンの重量比は、 $Fe_2(SO_4)_3$:ポリマー:カーボン=67:6.7:26.3である。このポリマー添加カーボン処理した硫酸鉄複合体($Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン)粉末のXRD(X-ray diffraction)パターンを図1(b)に示した。これは試料が単層のNASICON構造を有することを示すものであり、BM処理により $Fe_2(SO_4)_3$ の変性が起こっていないこ

とが確認された。

【0042】

このポリマー添加カーボン処理した複合体 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ / カーボン化したポリマー / カーボン) 粉末をさらにバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン (以下 PTFE) と混合し、ロールプレスを行うことによりペレットを作製し、正極とした。このとき、ポリマー添加カーボン処理した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ とカーボン導電材の混合比は、重量比で 95 : 5 であった。また、金属リチウムを負極として用いて、リチウム二次電池として 2320 サイズのコインセル (以下、テストセル) を作製し、電極特性の評価を行った。

【0043】

図 2 (a) に、本実施例で用いたテストセルの概略断面図を示す。以下、テストセルの詳細な作製法を説明する。

【0044】

まず、ポリマー添加カーボン処理した硫酸鉄複合体 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ / カーボン化したポリマー / カーボン) 粉末とバインダーである PTFE を、らいかい機で粉碎・混合した後、ロールプレスにより 0.5 mm の厚さになるまでシート状に圧延した。

【0045】

得られたシートを直径 15 mm の円形状に打ち抜き、正極ペレット 2 を作製した。なお、正極ペレット 2 は、一晩の真空乾燥を行った。正極ペレット 2 の組成は、重量比で、ポリマー添加カーボン処理した硫酸鉄複合体 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ / カーボン化したポリマー / カーボン) 粉末 : PTFE = 95 : 5 とした。

【0046】

次に、テストセルの正極ケース 1 の内側に直径 15 mm のチタンメッシュを溶接し、そのメッシュ上に正極ペレット 2 を軽く圧着し、さらに正極ペレット 2 の上を直径 17 mm のチタンメッシュで覆い、チタンメッシュを正極ケース 1 に溶接した後にさらに圧着することにより、正極ペレット 2 を正極ケース 1 に固定した。

【0047】

一方、負極ケース 5 の内側にニッケルメッシュを溶接し、その上に直径 17 mm の金属リチウムシート (厚さ 0.5 mm) を圧着し、負極ケース 5 の外縁部にガスケット 3 をセットした。

【0048】

次に、正極ペレット 2 を固定した正極ケース 1 に、非水電解液 7 として 1 mol / L LiPF₆ / 炭酸エチレン (EC) - 炭酸ジメチル (DMC) を 2 mL 程度注ぎ、ポリエチレン製のセパレータ 6 を浸漬した後に、ガスケット 3 を取り付けした負極ケース 5 を正極ケース 1 の上から覆い、全体をかしめることによりテストセルを作製した。

【0049】

作製したテストセルを用いて、電流密度 1 mA / cm²、電圧範囲 3 ~ 4.2 V の条件で、充放電試験を行なった。

【0050】

3 サイクル目での充放電曲線を、図 3 に示す。図 3 (a) は PVP 未添加 (第 1 表 No. 1)、(b) は PVP 10 重量% 添加試料 (第 1 表 No. 5) で処理を行った試料の充放電曲線である。図 3 に示すように、これらの硫酸鉄材料の充放電電圧はリチウム負極に対して 3.6 V 以上の高い電圧であるため、リチウム二次電池の正極材料として有望な材料である。

【0051】

上記の試料の充放電サイクル試験を行った結果が第 1 表に示されている。PVP 未添加の試料 (第 1 表 No. 1) は 20 サイクル目で 5% の容量減少 (容量が 95% に減少) が見られたが、PVP 添加の試料 (第 1 表 No. 2 ~ 7) は 5% の容量減少のためには少なくとも 50 サイクル以上を要することが分かった。その中でも、PVP 10 重量% 添加の場合 (第 1 表 No. 5) は、100 サイクルで 5% の容量減少となった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

このように、PVP未添加の試料(第1表No. 1)と比較すると、PVPを添加した試料の放電容量が大きく、容量劣化が少なく、5%の容量減少に達するまでのサイクル回数が増加しており、サイクル安定性が改善されていることが分かる。しかし、PVP 75重量%添加(第1表No. 7)の場合では、サイクル安定性は、減少することがわかり、ポリマー添加量には適正範囲があると考えられる。これは、ポリマーの量により硫酸鉄粒子の表面では熱処理により分解しきれないポリマーの残差部分が残っていることを示唆していると考えられる。このようにポリマー添加量が多い場合は、さらに熱処理の条件を最適化することが望ましい。

【 0 0 5 3 】

このような特性改善は、BM処理後に熱処理することにより、硫酸鉄粒子とカーボンが複合化され、正極材料表面の導電性向上により、容量増加とともによりサイクル特性の改善が達成されたと考えられる。

【 0 0 5 4 】

第1表に示したように、所定条件下での処理を行うことにより、不可逆容量が減少し、充放電サイクルの改善につながったと考えられる。特に、第1表No. 5の場合では、100サイクル目での容量維持率は、95%以上と最も高い値を示した。しかし、ポリマー添加の条件(ポリマー添加量(x): 0.1重量% x 50重量%)から逸脱する試料では、容量及びサイクル特性の改善効果が低いことが分かった。

【 0 0 5 5 】

[実施例 2]

実施例2では、 $Fe_2(SO_4)_3$ /ポリマー/カーボン混合物作製後のBM処理時間についての影響を調べた。混合物は、第1表No. 5の成分と同じ成分のポリマーを用いて混合し、BM処理を行った。BM処理時間は0.5時間、1時間、5時間、24時間(実施例1)、48時間とした。その後、この混合物に熱処理を行った。熱処理は実施例1と同じ条件である5時間で行った。

【 0 0 5 6 】

次に、実施例2の異なったBM処理時間で作成した粉末を用いて、実施例1と同様の手法でペレットからコインセルを作製し、充放電サイクル測定を行った。その結果を、第2表に示す。なお、実施例2No. 4の「実施例1・2・3・4」の記載は、No. 4のBM処理時間が、実施例2だけでなく実施例1、3、4でも適用されていることを意味する。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

No.	実施例	BM 処理時間 (h)	3 サイクル目の 放電容量 (mAh/g)	5% 容量減少時の サイクル回数
1	実施例 2	0.5	120	30
2	実施例 2	1	150	60
3	実施例 2	5	150	90
4	実施例 1・2・3・4	24	155	100
5	実施例 2	48	155	95

【 0 0 5 8 】

第2表より、0.5時間のBM処理を行った試料以外では、150mAh/gの比較的大きな放電容量を示すことが確認された。0.5時間という短時間のBM処理では、容量

改善及びサイクル特性改善の効果が少ないことがわかった。これは、本発明の条件から逸脱する場合は、ポリマー同士が凝集し、均一な状態となりにくく、導電性の向上に限度があるためと考えられる。

【0059】

また、1時間以上のBM処理を行った場合は、PVP未添加の場合と比較して、40%の放電容量の向上を達成した。しかし、24時間以上の処理を行っても、改善効果は低かった。そこで、コスト面を考慮して、実施例2の条件下では、好適な処理時間を24時間とした。

【0060】

これらの特性改善は、適切な時間の処理を行うことで、 $Fe_2(SO_4)_3$ とポリマーが高い分散度で混合され、熱処理後の $Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体の分散度も改善されるため、 $Fe_2(SO_4)_3$ とカーボンの導電パスが増加し、結果的に充放電サイクルにおけるリチウムイオンの挿入・脱離がより効率的に進行することができるためと考えられる。

10

【0061】

[実施例3]

次に、BM処理後の熱処理条件についての検討を行った。まずは、熱処理温度(50、100、300、500、600)の影響について調べた。

【0062】

熱処理後の $Fe_2(SO_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体を用いて、実施例1、2と同様な手法でコインセルを作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を、第3表にまとめて示す。なお、実施例3 No. 5の「実施例1・2・3・4」の記載は、No. 5の温度、加熱時間、および雰囲気、実施例3だけでなく実施例1、2、4でも使用されていることを意味する。

20

【0063】

【表 3】

No.	実施例	温度(°C)	加熱時間(h)	雰囲気	3サイクル目の放電容量(mAh/g)	5%容量減少時のサイクル回数
1	実施例 3	50	5	活性炭	80	20
2	実施例 3	80	5	活性炭	85	20
3	実施例 3	100	5	活性炭	120	50
4	実施例 3	300	1	活性炭	140	70
5	実施例 1・2・3・4	300	5	活性炭	155	100
6	実施例 3	300	5	窒素	154	99
7	実施例 3	300	5	Ar	154	99
8	実施例 3	300	5	H ²	156	100
9	実施例 3	300	5	空気	154	99
10	実施例 3	300	10	活性炭	155	100
11	実施例 3	300	15	活性炭	155	80
12	実施例 3	500	5	活性炭	70	20
13	実施例 3	600	5	活性炭	60	20

10

20

30

【0064】

熱処理プロセスでは、ポリマーと導電材カーボンを混合した硫酸鉄($Fe_2(SO_4)_3$ /ポリマー/カーボン)混合物の熱処理により、ポリマーは熱分解し、残渣カーボンと導電カーボンであるKBが $Fe_2(SO_4)_3$ 粒子表面もしくは粒子近傍に残存し、導電性の向上に寄与し、その結果として、電池特性も改善されたと考えられる。

40

【0065】

まずは、熱処理時間を5時間に固定し、熱処理温度の影響を調べた。

【0066】

第3表より、低温の80で行った場合は、PVP未添加の場合よりも、放電容量が減少することが分った。このような低温で処理した場合は、添加したポリマーが十分に分解せず、ポリマーが絶縁体として存在することで、導電性を損なうためであると考えられる。

【0067】

50

一方、500 以上の高温で加熱した場合にも、容量の減少が確認された。これは、高温の熱処理で $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が酸化分解され、酸化鉄が混在するためである。実際に熱処理後の粉末を XRD で評価したところ、酸化鉄のピークが確認された。

【0068】

熱処理温度としては、300 が最適であることが分った。これは、300 が、ポリマーの分解温度の付近であり、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子の近傍にカーボン膜が効率的に生成し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の分解もなく、導電性の向上が達成できたためであると考えられる。

【0069】

次に、熱処理温度を最適温度である300 に固定し、処理時間(1、5、10、15 時間)の影響を調べた。その結果が第3表に示されている。加熱時間が5時間までは、サイクル特性の向上が見られたが、10時間では変化はなく、15時間でサイクル特性の若干の低下が見られた。これは、長時間の熱処理によって、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ もしくはカーボンの変性が起こったためであると考えられる。

10

【0070】

最後に、熱処理を行う際の雰囲気の影響について調べた。最適化した温度や時間条件である300度、5時間を5種類の雰囲気(不活性ガスとして窒素およびAr、還元性ガスとして水素(窒素で5%に希釈)および活性炭(活性炭カーボン雰囲気、カルボサーマル還元法ともいう)、及び空気)で行った。結果は第3表に示した通り、不活性ガスの窒素およびArと空気中の処理では大きな変化が見られなかった。一方、水素及び活性炭で処理した試料ではより安定したサイクルを示すことが分かった。還元性雰囲気である水素および活性炭雰囲気の場合(No. 8およびNo. 5)を比較すると、容量及びサイクル特性はほぼ同程度であった。また、コスト面からは、カルボサーマル還元法の方が望ましいと考えられる。

20

【0071】

第3表に示したように、熱処理条件としては、温度が最も重要なファクターであることがわかった。今回用いたPVPの場合は、300 が最適な条件であった。このように、ポリマーの分解温度に近い条件で熱処理を行うことにより、電池特性の改善が可能であることが確認された。

【0072】

[実施例4]

次に、ポリマーの種類及び分子量に関して検討を行った。まず実施例1~3で得られた最適条件に固定して、ポリマー種による差異を調べた。具体的には、ポリマー添加量は10重量%、BM処理時間は24時間、熱処理条件は300、5時間に固定した。

30

【0073】

次に、得られた複合体(ポリマー添加カーボン処理した硫酸鉄： $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー/KBの複合体)粉末を用いて、実施例1~3と同様に、コインセルを作製し、充放電サイクル試験を行った。

【0074】

その結果を、第4表に示す。なお、実施例4 No. 3の「実施例1・2・3・4」の記載は、No. 3の分子量のポリマーが、実施例4だけでなく実施例1、2、3でも使用されていることを意味する。

40

【0075】

【 表 4 】

No.	実施例（対照例）	ポリマー	ポリマーの分子量 MW(g/mol)	3サイクル目の 放電容量 (mAh/g)	5%容量減少時の サイクル回数
1	対照例	未処理	-	110	20
2	実施例 4	PVP	8000	150	90
3	実施例 1・2・3・4	PVP	40000	155	100
4	実施例 4	PVP	360000	150	80
5	実施例 4	PVP	1300000	135	80
6	実施例 4	PVA	500	160	100
7	実施例 4	PVA	2000	157	100
8	実施例 4	PVA	160000	150	100
9	実施例 4	PVA	950000	140	100
10	実施例 4	PEG	6000	135	80
11	実施例 4	PEG	2000000	135	80
12	実施例 4	PVAc	1700000	140	80
13	実施例 4	PVC		140	80

10

20

30

【 0 0 7 6 】

第 4 表に示すように、ポリマーの種類により、容量及びサイクル特性の改善効果が異なる結果となった。ポリマー未添加の試料と比較すると、少なくとも 20% の容量が改善された。また、サイクル特性も 5% 容量減少時のサイクル回数において少なくとも 4 倍の改善効果が見られた。

40

【 0 0 7 7 】

さらに、同じポリマーで重合度が異なる場合、つまり分子量の影響について調べた。その結果、第 4 表に示すように、PVP の場合も PVA の場合も重合度が低い、つまり低分子量の時、放電容量及びサイクル特性とも優れた性能を示した。

【 0 0 7 8 】

これは、高分子量の場合は、ポリマーが分解しにくいいため、一部が絶縁体として粉末中に残存するためであると考えられる。よって、優れた電池特性を得るためには、使用する

50

ポリマー種によって異なるものの、より低分子量（低重合度）のものを用いることが望ましいことが分かった。

【0079】

[実施例5]

次に、様々なポリマーを用いて、それぞれの最適処理条件の検討を行った。ポリマーとして、実施例4で検討したポリマーのうち、比較的分子量のPEG、PVAc、PVA、PVPを利用し、ポリマーの添加量、BM処理時間、熱処理温度および時間の検討を行った。

【0080】

得られた $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /カーボン化したポリマー/カーボン複合体粉末を用いて、実施例1～4と同様に、コインセルを作製し、充放電サイクル試験を行った。

10

【0081】

その結果をポリマーごとに分けて第5表(a)～(d)に示す。

【0082】

【表 5】

(a) PEG 20000

No.	実施例	添加量 (wt%)	ボールミル時間 (h)	熱処理時間 (h)	熱処理温度 (°C)	3 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	5% 容量減少時のサイクル回数
a1	実施例 5	0.05	3	5	350	110	40
a2	実施例 5	10	0.5	5	350	120	90
a3	実施例 5	10	3	0.5	350	90	50
a4	実施例 5	10	3	5	50	110	50
a5	実施例 5	10	3	5	150	135	80
a6	実施例 5	10	3	5	400	140	100
a7	実施例 5	10	3	5	550	70	20
a8	実施例 5	10	3	15	350	135	90
a9	実施例 5	60	3	5	350	105	30

10

(b) PVAc 170000

No.	実施例	添加量 (wt%)	ボールミル時間 (h)	熱処理時間 (h)	熱処理温度 (°C)	3 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	5% 容量減少時のサイクル回数
b1	実施例 5	0.05	3	5	350	115	45
b2	実施例 5	10	0.5	5	350	125	95
b3	実施例 5	10	3	0.5	350	95	55
b4	実施例 5	10	3	5	50	115	55
b5	実施例 5	10	3	5	150	150	85
b6	実施例 5	10	3	5	250	165	105
b7	実施例 5	10	3	5	550	67	25
b8	実施例 5	10	3	15	350	150	95
b9	実施例 5	60	3	5	350	110	35

20

(c) PVA 2000

No.	実施例	添加量 (wt%)	ボールミル時間 (h)	熱処理時間 (h)	熱処理温度 (°C)	3 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	5% 容量減少時のサイクル回数
c1	実施例 5	0.05	3	5	350	110	40
c2	実施例 5	10	0.5	5	350	120	95
c3	実施例 5	10	3	0.5	350	87	60
c4	実施例 5	10	3	5	50	107	60
c5	実施例 5	10	3	5	150	110	80
c6	実施例 5	10	3	5	300	135	100
c7	実施例 5	10	3	5	550	66	20
c8	実施例 5	10	3	15	350	133	80
c9	実施例 5	60	3	5	350	102	50

30

(d) PVP 8000

No.	実施例	添加量 (wt%)	ボールミル時間 (h)	熱処理時間 (h)	熱処理温度 (°C)	3 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	5% 容量減少時のサイクル回数
d1	実施例 5	0.05	3	5	350	110	40
d2	実施例 5	10	0.5	5	350	115	90
d3	実施例 5	10	3	0.5	350	100	50
d4	実施例 5	10	3	5	50	110	50
d5	実施例 5	10	3	5	150	115	80
d6	実施例 5	10	3	5	350	137	100
d7	実施例 5	10	3	5	550	68	20
d8	実施例 5	10	3	15	350	135	90
d9	実施例 5	60	3	5	350	105	30

40

第5表に示すように、ポリマーの種類により、容量及びサイクル特性の改善効果が異なっていた。検討した条件の中でも、最も充放電特性影響を与えたのは、熱処理温度であった。これは、ポリマーの種類により、分解温度が異なったための理由であると考えられる。ポリマーの分解温度より低い温度で熱処理を行った場合は、ポリマーが分解せず、ポリマーのままで複合体の中に残っている。これらの未反応ポリマーは実施例3と同様に、絶縁体として存在することで、導電性を損なうためであると考えられる。

【0084】

一方、ポリマーの分解温度より高い温度で加熱した場合にも、容量の減少が確認された。これは、ポリマーの分解により得られたカーボン膜が厚くなったり、粒子化したりするため、導電性カーボンであるKBとの混合が不均一になったためと考えられる。PEG200000、PVAc170000、PVA2000、及びPVP8000の最適温度は、それぞれ400、250、300、及び350であることが分かった。さらに、500以上の温度で熱処理を行うと、実施例3で説明した通り、高温の熱処理で $Fe_2(SO_4)_3$ が酸化分解され、酸化鉄が混在する。実際に熱処理後の粉末をXRDで評価したところ、酸化鉄のピークが確認された。

【0085】

以上の熱処理温度の検討に加えて、熱処理時間の検討を行った。しかし、熱処理温度と異なって、熱処理時間の条件は実施例3で行ったPVPとの検討と大きく差がなかったことを確認した。

【0086】

次に、混合時に用いたBM処理の時間についての検討を行った。BM処理の時間はポリマーの種類と大きく関係してないことも確認した。また、高分子量のポリマーを利用する場合は、ポリマーの分子サイズと比較的に大きい(PVA分子量96000g/mol)の場合は、BM処理による混合が困難であることが判明した。これは、活物質材料である硫酸鉄とカーボンが、ポリマー表面に吸着し、均一な混合物が得られなかったためと考えられる。

【0087】

[比較例]

比較例として、正極にオリビン型リン酸鉄リチウムを用いた以外は実施例1と同様な条件でコインセル型リチウム二次電池を作製した。具体的には、オリビン型リン酸鉄リチウムとアセチレンブラックとPTFEとが重量比で $LiFePO_4$: アセチレンブラック : PTFE = 70 : 25 : 5となるように、正極ペレット20を作製し、電解液、負極も実施例1と同様にして、コインセル型リチウム二次電池を作製した。

【0088】

図2(b)に、比較例におけるリチウム二次電池の概略断面図を示す。なお、図2(b)において図2(a)と同一の部材には同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0089】

作製したコインセル型リチウム二次電池について、実施例1と同一の条件で100サイクルの充放電試験を行った結果を、第6表に示す。

【0090】

【表6】

No.	正極材料含有物	電圧(V)	3サイクル目の放電容量(mAh/g)	5%容量減少時のサイクル回数
1	$Fe_2(SO_4)_3$	1.7	100	200
2	$LiFePO_4$	1.5	96	100

【0091】

また、実施例 1 ~ 5 により得られた最適条件で作製されたりチウム二次電池の結果と、比較例のりチウム二次電池の結果とを、それぞれ「(本発明)硫酸鉄」および「(比較例)リン酸鉄」として、100 サイクルまでの放電容量のサイクル依存性として図 4 に示す。

【0092】

最適条件で作製されたりチウム二次電池は、第 6 表に示すように、オリビン型リン酸鉄りチウムに比較して 0.2 V 高い作動電圧を示し、200 サイクル後においてもすぐれたサイクル特性(容量維持率は 95%)を示した。

【0093】

このように、本発明による $Fe_2(SO_4)_3$ / カーボン化したポリマー / カーボン複合体を含む正極は、従来のオリビン型リン酸鉄系正極材料よりも、放電容量が改善し、高い作動電圧が得られ、さらにサイクル特性に優れた大容量りチウム二次電池が実現可能な正極材料であることが確認された。

10

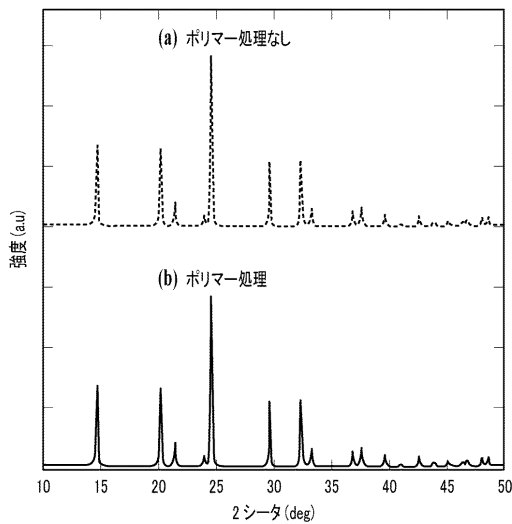
【符号の説明】

【0094】

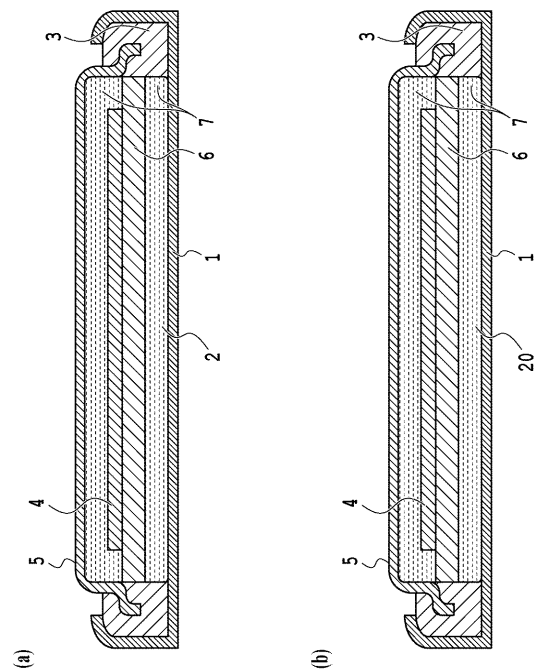
- 1 : 正極ケース
- 2 : 硫酸鉄を含有した正極ペレット
- 3 : ガスケット
- 4 : 金属りチウム
- 5 : 負極ケース
- 6 : セパレータ
- 7 : 非水電解液
- 20 : オリビン型リン酸鉄りチウムを含有した正極ペレット

20

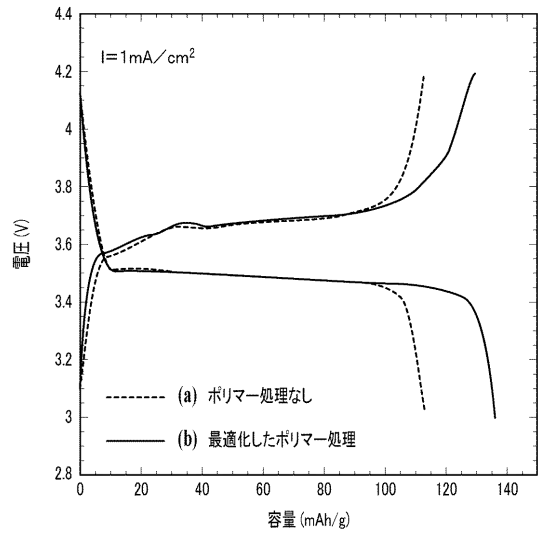
【図 1】



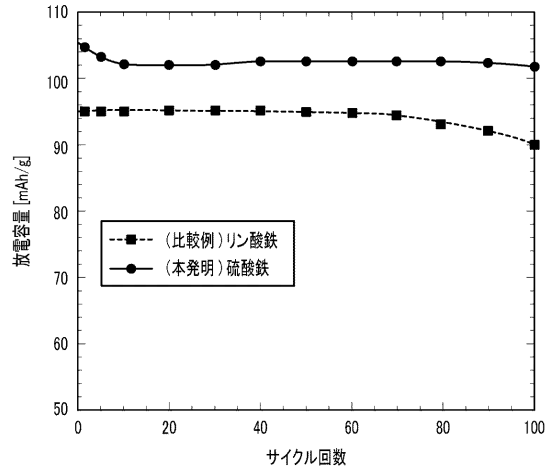
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 林 政彦
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 蓑輪 浩伸
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 由井 悠基
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 津田 昌幸
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

審査官 高 橋 真由

- (56)参考文献 特開2008-186807(JP,A)
特開2010-086955(JP,A)
特開2013-030484(JP,A)
特公平02-047500(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/58
H01M 4/36