

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5056823号
(P5056823)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58 I O 1
 CO 1 B 25/45 (2006.01) CO 1 B 25/45 Z

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-221770 (P2009-221770)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成21年9月28日 (2009.9.28)		T D K 株式会社
(62) 分割の表示	特願2000-382950 (P2000-382950) の分割		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
原出願日	平成12年11月10日 (2000.11.10)	(74) 代理人	100088155
(65) 公開番号	特開2009-302067 (P2009-302067A)		弁理士 長谷川 芳樹
(43) 公開日	平成21年12月24日 (2009.12.24)	(74) 代理人	100113435
審査請求日	平成21年10月23日 (2009.10.23)		弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(74) 代理人	100145012
			弁理士 石坂 泰紀
		(72) 発明者	樋口 章二
			京都府京都市下京区中堂寺南町134番地
			株式会社KR
			I 内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄リン酸リチウム及びこれを用いた二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成がLiFePO₄で示される鉄リン酸リチウムであって、そのレーザ回折・散乱方式により測定した粒度分布が、数学的に正規分布であり、前記粒度分布の中央値が5.2 μmであり、かつ、最小粒径から10%までの粒子粒径が2.1 μmであることを特徴とする鉄リン酸リチウム。

【請求項2】

請求項1記載の鉄リン酸リチウムが、正極材料の少なくとも一部として用いられていることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繰り返し充放電可能な二次電池用の正極材料として、特に好適に用いられる鉄リン酸リチウム、及びその製造方法、並びに、該鉄リン酸リチウムを用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

化学組成がLiFePO₄で示される鉄リン酸リチウム及びこれを正極材料とする二次電池については、例えば、米国特許第5910382号及び、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルサイエティ、144巻、1188頁、1997年(J. Electrochem.

Soc., 144, 1188, 1997)、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサイエティー、144巻、1609頁、1997年(J. Electrochem. Soc., 144, 1609, 1997)等に記載されている。また、上記リチウム化合物の類縁化合物についても、特開平9-134724号公報や、特開平9-171827号公報等に開示されている。

【0003】

上記公報等によれば、炭酸リチウム等のリチウム化合物と、2価の鉄化合物、例えばシユウ酸鉄や酢酸鉄、及びリン酸二水素アンモニウム等のリン酸化合物を原料として、窒素やアルゴン等の不活性ガス気流下、650～800程度の高温度で焼成することによって、 LiFePO_4 で示されるリチウム化合物を得る方法が記載されている。また、得られた前記リチウム化合物を正極材料の一部として、二次電池を構成する技術についても記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第5910382号

【特許文献2】特開平9-134724号公報

【特許文献3】特開平9-171827号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサイエティー、144巻、1188頁、1997年(J. Electrochem. Soc., 144, 1188, 1997)

【非特許文献2】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサイエティー、144巻、1609頁、1997年(J. Electrochem. Soc., 144, 1609, 1997)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来の方法では、焼成温度を管理していても、得られた鉄リン酸リチウムの粒径や粒度分布が製造ロットごとにばらつくという問題点を有している。このため、上記従来の製造方法では、所望する鉄リン酸リチウムを再現性良く製造することが困難であり、大量生産には不適である。従って、上記製造方法により得られた LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムは、二次電池の正極材料としては、実用に耐え得ないものであるという問題点を有している。

30

【0007】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、製造ロット間で粒径や粒度分布のばらつきが少なく、二次電池の正極材料の少なくとも一部として、特に好適に用いられる特性を有する鉄リン酸リチウム、及び、これを再現性良く合成できる製造方法、並びに、高容量かつ安定した二次電池特性を示す二次電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本願発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した。その結果、化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムについて、その粒度分布が所定範囲内であるとき、二次電池の正極材料として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記〔1〕及び〔2〕に記載の事項をその特徴とするものである。

【0010】

50

〔 1 〕 化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムであって、そのレーザ回折・散乱方式により測定した粒度分布が、数学的に正規分布であり、前記粒度分布の中央値が $5.2 \mu\text{m}$ であり、かつ、最小粒径から10%までの粒子粒径が $2.1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする鉄リン酸リチウム。

【 0 0 1 1 】

〔 2 〕 前記〔 1 〕記載の鉄リン酸リチウムが、正極材料の少なくとも一部として用いられていることを特徴とする二次電池。

【 0 0 1 2 】

上記の構成によれば、上記鉄リン酸リチウムを正極材料の少なくとも一部として用いることで、優れた特性を有する二次電池を安定して得ることができる。

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明に係る鉄リン酸リチウムの製造方法の代表例としては、上記の課題を解決するために、リチウム化合物と、2価の鉄化合物と、リン酸化合物とを、少なくとも2価の鉄イオンとリン酸イオンとのモル比が、略1:1となるように混合し、該混合物を、100以上250以下の温度範囲内で、かつ、密封容器中で、極性溶媒と不活性ガスとを封入して反応させることを特徴としている。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

以上述べたように、本発明によれば一定水準以上の特性を示す正極材料を再現性良く得ることができ、動作信頼性の高い二次電池を得られるという効果を奏する。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】合成した化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムのX線回折パターンを示すグラフである。

【図2】本発明の一実施の形態に係る鉄リン酸リチウムの粒度分布を示すグラフである。

【図3】比較用の鉄リン酸リチウムの粒度分布を示すグラフである。

【図4】本発明の二次電池のセルの構成を示す概略図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る鉄リン酸リチウムを用いて作製したリチウムイオン二次電池の充放電特性を示すグラフである。

【図6】比較用の鉄リン酸リチウムを用いて作製したリチウムイオン二次電池の充放電特性を示すグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

本発明の一実施形態について、図面に基づいて説明すれば以下のとおりである。

【 0 0 1 7 】

本発明の鉄リン酸リチウムは、化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムであって、そのレーザ回折・散乱方式により測定した粒度分布が数学的に正規分布であり、前記粒度分布における中央値が $5.3 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、最小粒径から10%までの粒子粒径が $2.2 \mu\text{m}$ 以下である。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の鉄リン酸リチウムは、化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムであって、そのレーザ回折・散乱方式により測定した粒度分布における最小粒径から10%までの粒子粒径が $0.7 \mu\text{m}$ 以下である。

40

【 0 0 1 9 】

本発明に係る、化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムの合成原料としては、各種のリチウム化合物と、2価の鉄化合物とリン酸化合物とが適宜組み合わせ用いられる。

上記リチウム化合物としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、リン酸リチウム等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

50

2価の鉄化合物としては、例えば、フッ化鉄、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、リン酸鉄、シュウ酸鉄、酢酸鉄等が挙げられる。

上記リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸リチウム、リン酸鉄等が挙げられる。

【0021】

化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムを製造する方法としては、上記例示のリチウム化合物と、2価の鉄化合物と、リン酸化合物とを適宜組み合わせ用い、用いるリチウム化合物と、2価の鉄化合物と、リン酸化合物とを、当該目的物質である鉄リン酸リチウムの化学量論比となるように混合し、密封容器（耐圧容器）中に入れて反応させる等の方法が挙げられる。より具体的には、リチウム化合物と、2価の鉄化合物と、リン酸化合物とを、少なくとも2価の鉄イオンとリン酸イオンとのモル比が、略1：1となるように混合する。

10

【0022】

その際、各種の極性溶媒及び不活性ガスを、ともに上記密封容器中に封入し、反応が高圧下で行われるようにすることが特に好ましい。極性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトン、シクロヘキサノン、2-メチルピロリドン、エチルメチルケトン、2-エトキシエタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォオキシド；等を単独で用いた、あるいは2種

20

【0023】

より具体的には、上記3種の合成原料の適当な組み合わせ、極性溶媒及び不活性ガスを充填した耐圧容器を密封し、100 以上250 以下の温度で、12時間以上100時間以下、望ましくは12時間以上50時間以下の間さらして内容物を反応させる。次いで、前記耐圧容器を室温まで放冷した後内容物を取り出すと、粒度分布が上記所定の範囲内であって、化学組成が LiFePO_4 で示される鉄リン酸リチウムが得られる。

【0024】

上記鉄リン酸リチウムは、例えば、0.5重量%ヘキサメタリン酸ナトリウムを含む水を分散媒として、レーザ回折・散乱方式により粒径及び粒度分布測定すると、その粒度分布が数学的に正規分布であり、中央値が5.3mm以下かつ最小粒径から10%までの粒子粒径が2.2mm以下の化学組成が LiFePO_4 で示されるリチウム化合物であることが確認できる。レーザ回折・散乱方式による粒径及び粒度分布測定は、例えば、堀場製作所製 LA-910を用いて行うことができる。

30

【0025】

本発明の二次電池（リチウムイオン二次電池）は、例えば、以下に述べる方法により得ることができる。すなわち、上記のようにして得られた、本発明の鉄リン酸リチウムを、二次電池用正極材料の少なくとも一部として用いる。この場合、まず、通常の二次電池電極製造法に従って、本発明の鉄リン酸リチウムと、必要に応じて各種の導電性助剤及び結着剤（導電バインダ）を混合して正極とする。上記正極に加えて、金属リチウムあるいは黒鉛等の層状炭素化合物等、通常用いられる負極材料と、 LiBF_4 や LiPF_6 等のリチウム塩を含むプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等、通常用いられる非水系二次電池用電解液を主構成要素として、二次電池を作製することができる。

40

【0026】

図4は、本発明の一実施の形態に係る二次電池である、リチウムイオン二次電池セルの構成を示した概略図である。図4に示すように、リチウムイオン二次電池セルは、セル容器304、セルふた305、絶縁部材306から構成されるSUS製のセルと、セル中に作製された正極301、金属リチウム箔からなる負極302、及び、1mol/Lの LiBF_4 を含むプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（1：1体積比

50

) を含浸させたガラス濾紙 303 を配置した構成である。正極 301 は、本発明の鉄リン酸リチウム粉末を例えば、50 重量%と、導電バインダとしてのケッチンブラック 50 重量%とを乳鉢で混合後、SUS 網上加圧成形して直径 13 mm の正極として作製することができる。

【実施例】

【0027】

以下において、実施例を示して本発明をさらに説明するが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0028】

〔実施例 1〕

本発明に係るリチウム化合物及びリン酸化合物としての、リン酸リチウム 1.158 g、及び本発明に係る 2 価の鉄化合物としての、2 価の塩化鉄 4 水和物 1.988 g を、耐圧容器中に蒸留水 100 ml とともに入れ、アルゴンガス置換した後密閉した。この耐圧容器を 180 のオイルバスに入れ、48 時間反応させた。室温まで放冷した後、内容物を取り出し、100 で乾燥させて粉末試料を得た。得られた粉末試料の X 線回折パターンを図 1 に示した。この X 線回折パターンから、得られた粉末試料は斜方晶系オリビン構造を有する LiFePO_4 であることが同定できた。

【0029】

前記粉末試料を 0.5 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウムを含む水に分散させて、その粒度分布を堀場製作所製 LA-910 で測定した。結果を図 2 に示した。前記粉末試料の中央値及び最小粒径から 10% までの粒子粒径を表 1 に示した。

【0030】

前記粉末試料 50 重量%、導電バインダとしてのケッチンブラック 50 重量%を乳鉢で混合後、SUS 網上加圧成形して直径 13 mm の正極を作製した。次に、SUS 製のセルの中に前記作製した正極、負極としての金属リチウム箔、及び 1 mol/L の LiBF_4 を含むプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒 (1:1 体積比) を含浸させたガラス濾紙を配置し、本発明の二次電池を作製した。作製した二次電池に 0.2 mA/cm² で充放電させたときの充放電特性を、Cell Voltage (V) を縦軸とし、Time (hr) を横軸として図 5 に示した。また、放電容量 (mAh) を表 1 に示した。

【0031】

〔比較例 1〕

炭酸リチウム 0.370 g と、シュウ酸鉄 1.799 g と、リン酸二水素アンモニウム 1.150 g とを、アルゴンガス気流下、650 ~ 800 の温度範囲内で焼成した。焼成後得られた化合物を比較用の粉末試料とした。

前記比較用の粉末試料を、0.5 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウムを含む水に分散させて、その粒度分布を堀場製作所製 LA-910 で測定した。結果を図 3 に示した。前記比較用の粉末試料の中央値及び最小粒径から 10% までの粒子粒径を表 1 に示した。

【0032】

前記比較用の粉末試料 50 重量%、導電バインダとしてのケッチンブラック 50 重量%を乳鉢で混合後、SUS 網上加圧成形して直径 13 mm の正極を作製した。次に、SUS 製のセルの中に前記作製した正極、負極としての金属リチウム箔、及び 1 mol/L の LiBF_4 を含むプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒 (1:1 体積比) を含浸させたガラス濾紙を配置し、比較用の二次電池を作製した。作製した二次電池に 0.2 mA/cm² で充放電させたときの充放電特性を図 6 に示した。また、放電容量 (mAh) を表 1 に示した。

【0033】

10

20

30

40

【表 1】

	中央値	10%粒径	放電容量
実施例 1	5.2	2.1	3.38
比較例 1	5.4	2.6	1.53

【0034】

図 5 及び表 1 に示す放電容量の結果から明らかなように、本発明の鉄リン酸リチウムを用いた正極により作製した二次電池が、高容量であり、3.4 ~ 3.5 V 付近に平坦な動作電圧を有し、可逆的に充放電可能な安定した二次電池特性を示すことがわかる。

10

また、図 2 および表 1 の中央値、10%粒径値の結果より、実施例 1 で得られた鉄リン酸リチウムが、粒度分布が、数学的に正規分布であり、前記粒度分布の中央値が 5.3 μ m 以下であり、かつ、最小粒径から 10%までの粒子粒径が 2.2 μ m 以下の範囲内であることがわかる。

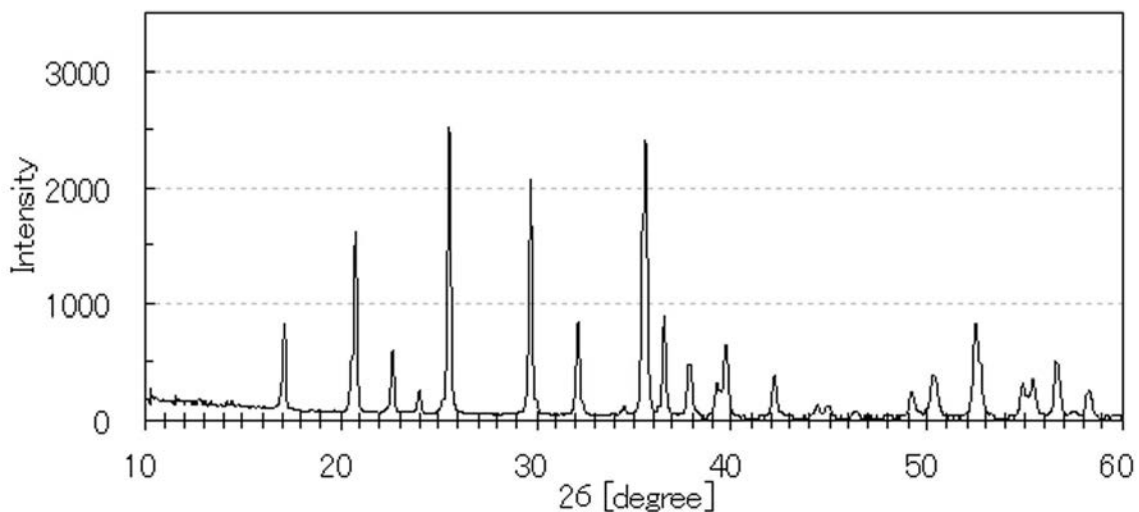
【符号の説明】

【0035】

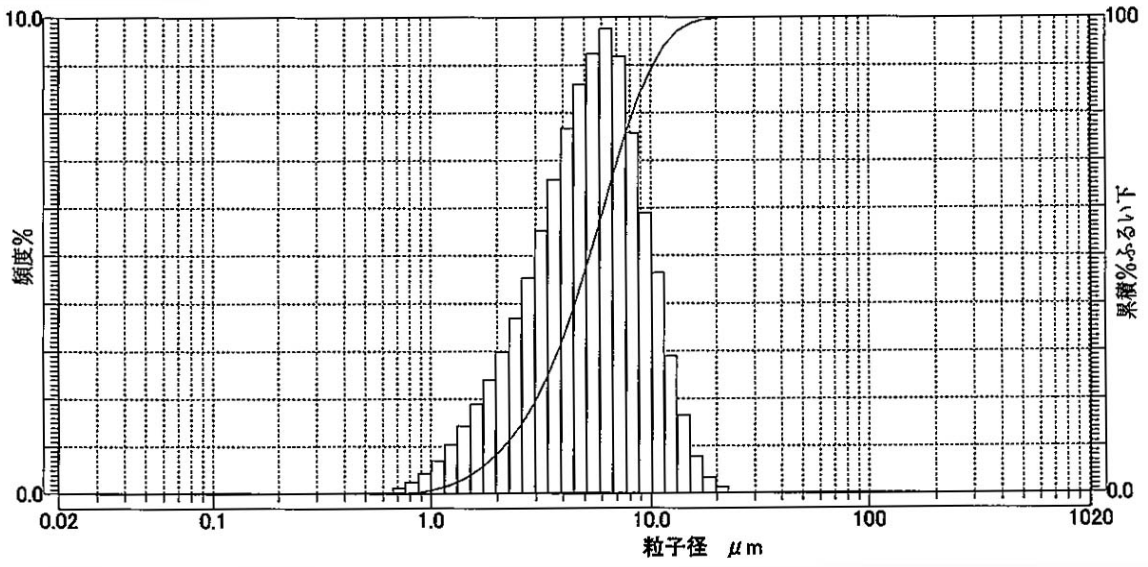
- 301 正極
- 302 負極
- 303 ガラス濾紙
- 304 セル容器
- 305 セルふた
- 306 絶縁部材

20

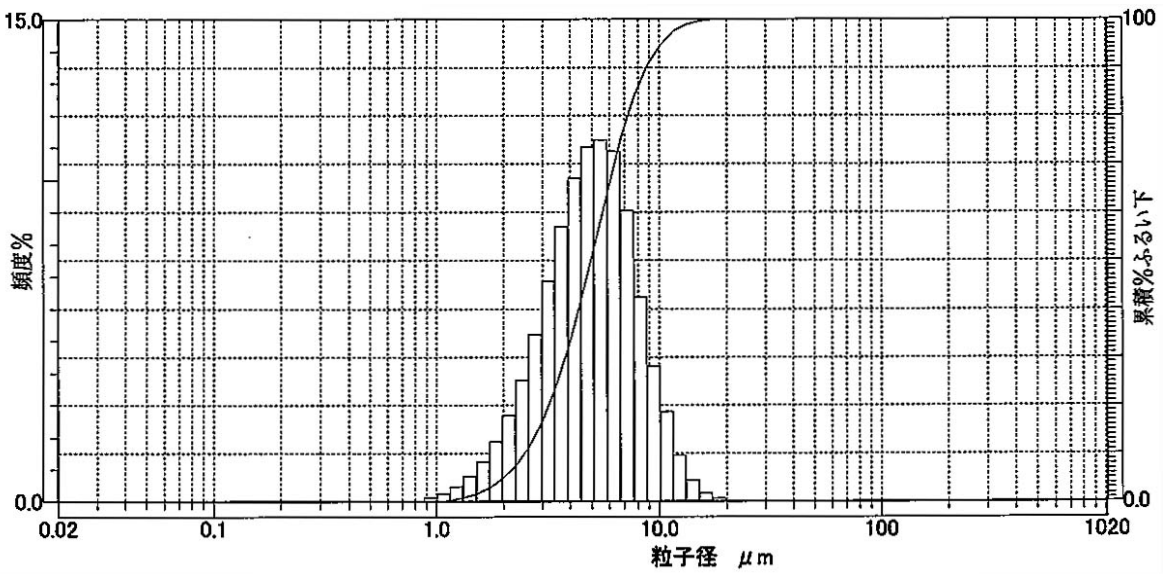
【図 1】



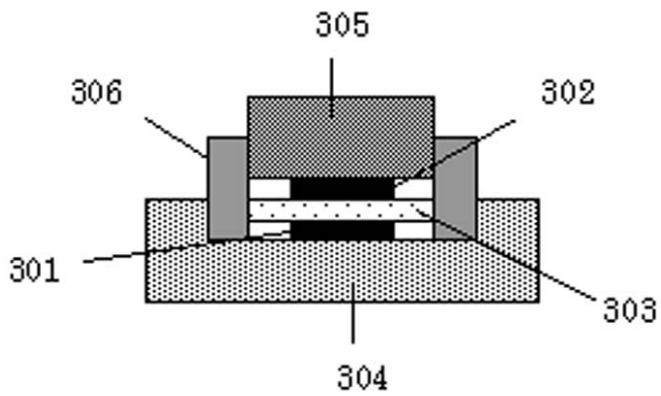
【 図 2 】



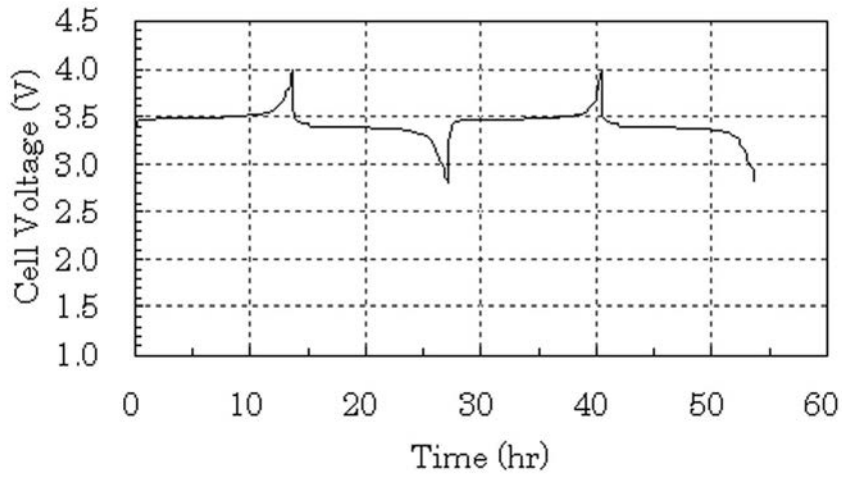
【 図 3 】



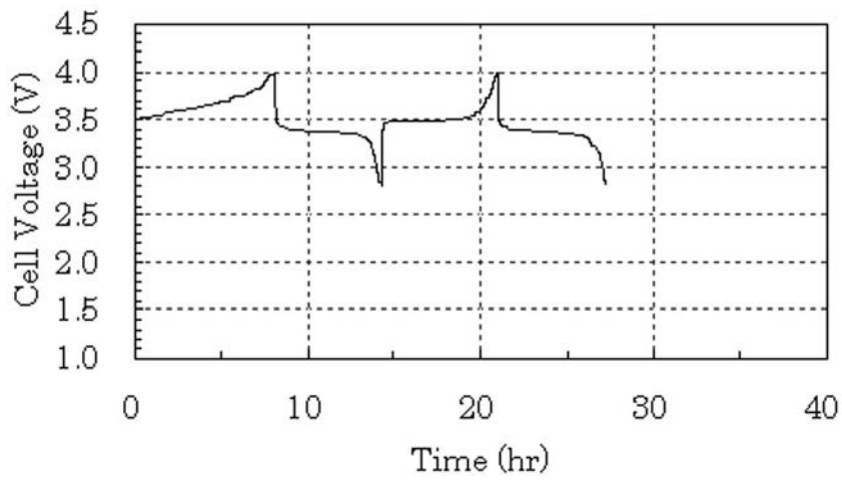
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 上垣内 寿和
京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KRI内
- (72)発明者 福井 俊巳
京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KRI内
- (72)発明者 古林 眞
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 国際公開第00/60680(WO, A1)
特開2002-015735(JP, A)
特開平06-325791(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 4/58 |
| C01B | 25/45 |