

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6497461号
(P6497461)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(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 C
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136

請求項の数 7 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2018-66577 (P2018-66577)	(73) 特許権者	000183266
(22) 出願日	平成30年3月30日 (2018.3.30)		住友大阪セメント株式会社
審査請求日	平成30年6月13日 (2018.6.13)		東京都千代田区六番町6番地28
早期審査対象出願		(74) 代理人	100161207
			弁理士 西澤 和純
		(74) 代理人	100196058
			弁理士 佐藤 彰雄
		(74) 代理人	100206999
			弁理士 萩原 綾夏
		(72) 発明者	北川 高郎
			東京都千代田区六番町6番地28 住友大
			阪セメント株式会社内
		(72) 発明者	中別府 哲也
			東京都千代田区六番町6番地28 住友大
			阪セメント株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極材料、リチウムイオン二次電池用電極材料造粒体、リチウムイオン二次電池用電極、リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質と、該正極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、

前記正極活物質は、一般式 $Li_a A_b D_c PO_4$ (但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$) で表わされる化合物であり、

前記炭素質被膜における前記正極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が導入され、

前記炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比が0.001以上かつ10.000以下、

前記炭素質被膜の被覆率が40%以上かつ90%以下、

前記炭素質被膜は、前記炭素質被膜100平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項2】

前記炭素質被膜の平均膜厚に対する、前記貫通孔における前記炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比が0.5以上かつ10.0以下であることを特徴とする請求項1に

10

20

記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項3】

前記炭素質被膜の平均膜厚が1.0nm以上かつ7.0nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項4】

前記正極活物質は、前記一般式 $Li_aA_bD_cPO_4$ で表わされる化合物と、該一般式 $Li_aA_bD_cPO_4$ で表わされる化合物の表面に存在する一般式 $Li_eC_fPO_4$ （但し、CはFeおよびMnから選択される少なくとも1種、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < f < 1.5$ 、前記一般式 $Li_aA_bD_cPO_4$ で表わされる化合物とは異なる化合物である。）で表わされる化合物と、を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

10

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料が複数凝集して造粒されてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体。

【請求項6】

電極集電体と、該電極集電体上に形成された電極合剤層と、を備えたリチウムイオン二次電池用電極であって、

前記電極合剤層は、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

20

【請求項7】

正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極として、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用電極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極材料、リチウムイオン二次電池用電極材料造粒体、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

30

近年、小型化、軽量化、高容量化、高出力化が期待される電池として、リチウムイオン二次電池等の非水電解液系の二次電池が提案され、実用に供されている。

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有する正極および負極と、非水系の電解質とを備える。

【0003】

リチウムイオン二次電池の負極材料としては、負極活物質として、一般に炭素系材料またはチタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)等のリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含有金属酸化物が用いられている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の正極材料としては、正極活物質として、層状酸化物系のコバルト酸リチウム(LCO)やコバルトの一部を、マンガンおよびニッケルで置換した三元系層状酸化物(NCM)、マンガン酸リチウム化合物であるスピネルマンガンリチウム(LMO)、リン酸鉄リチウム(LFP)、リン酸鉄マンガンリチウム(LFMP)等のリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含有金属酸化物や、バインダー等を含む電極材料合剤が用いられている。そして、この電極材料合剤を電極集電体と称される金属箔の表面に塗布することにより、リチウムイオン二次電池の正極が形成されている。

40

【0005】

このようなリチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の二次電池と比べて、軽量かつ小型であるとともに、高エネルギーを有し

50

ている。そのため、リチウムイオン二次電池は、携帯用電話機、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器に用いられる小型電源のみならず、定置式の非常用大型電源としても用いられている。また、近年、リチウムイオン二次電池は、電力貯蔵用蓄電池、自動二輪車、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、アイドリングストップシステム、電動工具等の高出力電源としても検討されている。これらの高出力電源として用いられるリチウムイオン二次電池には、高速の充放電特性が求められている。

【0006】

しかしながら、電極活物質、例えば、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するリチウムリン酸塩化合物を含む電極材料は、電子伝導性が低いという問題がある。そこで、電極材料の電子伝導性を高めるために、電極活物質の粒子表面を炭素源である有機分で覆い、その後有機分を炭化して、電極活物質の粒子表面に炭素質被膜を形成し、この炭素質被膜の炭素を電子伝導性物質として介在させた電極材料が知られている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0007】

また、電極材料の電子伝導性は高い程好ましい。電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の厚さにムラが生じると、正電極中で局所的に電子伝導性の低い箇所が生じる。そのため、リチウムイオン二次電池が、定置式の非常用大型電源として用いられる場合、特に低温下で使用される場合、リチウムイオン二次電池には、放電末期の電圧降下に伴う容量低下の問題が生じる。そこで、従来、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の厚さのムラを低減する目的とした電極材料が知られている。すなわち、電極材料を凝集してなる凝集体（電極材料凝集粒子）の体積密度を制御することによって、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の厚さのムラを軽減し、低温特性を改善した電極材料が知られている（例えば、特許文献2参照）。

20

【0008】

一方、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜は、電極活物質に導電性を付与する効果とともに、リチウムイオン二次電池電解液中のフッ素系電解質と電解液に混入する水分との反応で生成するフッ化水素と電極活物質が接触する頻度を減らす効果を備えていることが一般に知られている。フッ化水素と電極活物質が接触する頻度を減らすことにより、電極活物質のフッ化水素による溶解を抑制してリチウムイオン二次電池の電池寿命を改善することができる。

30

また、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の膜厚が厚い程、フッ化水素と電極活物質が接触する頻度が低下して電池寿命が改善する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-015111号公報

【特許文献2】特開2012-133888号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

しかしながら、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の膜厚が厚過ぎると、電荷移動抵抗として一般に知られるリチウムイオンが、電極活物質の表面で脱挿入して、炭素質被膜中にリチウムイオンが拡散してしまう。そのため、電解液と電極活物質との間でリチウムイオンを受け渡しする反応の抵抗が増加する。一方、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜の膜厚が薄過ぎると、電荷移動抵抗は低下するとともに、電極材料の電子伝導が不十分となり、電子伝導が電池反応を律速する因子となるという課題があった。また、フッ化水素と電極活物質が接触する頻度が増加することによって、電池寿命が損なわれるという課題があった。

【0011】

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料およびそのリチウムイオン二次電池用電極材料が複数凝集して造粒されてなるリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体、そのリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有するリチウムイオン二次電池用電極、並びに、そのリチウムイオン二次電池用電極を備えたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、正極活物質と、その正極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、前記正極活物質は、一般式 $Li_aA_bD_cPO_4$ （但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ ）で表わされる化合物であり、炭素質被膜における正極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が導入され、炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比が 0.001 以上かつ 10.000 以下、炭素質被膜の被覆率が 40% 以上かつ 90% 以下とし、炭素質被膜が、炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有することにより、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料を得ることができ、その電極材料を含むリチウムイオン二次電池用電極が電子伝導性、リチウムイオン拡散性に優れ、その電極材料をリチウムイオン二次電池として使用した際に、電池の入出力特性、充放電サイクル特性、低温特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料は、正極活物質と、該正極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、前記正極活物質は、一般式 $Li_aA_bD_cPO_4$ （但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ ）で表わされる化合物であり、前記炭素質被膜における前記正極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が導入され、前記炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比が 0.001 以上かつ 10.000 以下、前記炭素質被膜の被覆率が 40% 以上かつ 90% 以下、前記炭素質被膜は、前記炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有する。

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体は、本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料が複数凝集して造粒されてなる。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、電極集電体と、該電極集電体上に形成された電極合剤層と、を備えたリチウムイオン二次電池用電極であって、前記電極合剤層は、本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有する。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、前記電極として、本発明のリチウムイオン二次電池用電極を備え

る。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料を提供することができる。

【0018】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体によれば、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を提供することができる。

【0019】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有するため、入出力特性に優れ、室温における充放電レート性能に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0020】

本発明のリチウムイオン二次電池によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用電極を備えているため、高速の充放電が可能なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料、リチウムイオン二次電池用電極材料造粒体、リチウムイオン二次電池用電極、およびリチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0022】

[リチウムイオン二次電池用電極材料]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料（以下、「電極材料」と略すこともある。）は、電極活物質と、電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、炭素質被膜における電極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が導入され、炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比が0.001以上かつ10.000以下、炭素質被膜の被覆率が40%以上かつ90%以下、炭素質被膜は、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有する。

【0023】

本実施形態の電極材料は、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、TOF-SIMS）により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比（以下、「官能基比率」と言うこともある。）が0.001以上かつ10.000以下であり、0.050以上かつ5.000以下であることが好ましく、0.020以上かつ1.000以下であることがより好ましい。

ここで、官能基比率を上記の範囲とした理由は、次の通りである。官能基比率が0.001未満では、電解液中に存在する水（ H_2O ）、フッ化水素（ HF ）等の双極子モーメントを有する極性分子を炭素質被膜側に引き付ける力が弱過ぎて、リチウムイオン二次電池の寿命の悪化が生じる。一方、官能基比率が10.000を超えると、炭素質被膜の導電性が低くなり過ぎて、リチウムイオン二次電池の入出力特性が低下する。

【0024】

官能基化率は、アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置（商品名

10

20

30

40

50

：PHI nano TOF)を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧30kV、イオン電流約0.1nA、分析面積100 μm 、分析時間30分の条件で分析された結果に基づいて算出される。この分析において、ヒドロキシ基(—OH)のカウント数は、質量数17で得られるカウント数である。また、カルボキシル基(—COOH)、ニトロ基(—NO₂)およびスルホ基(—SO₃H)から選択される少なくとも1種のカウント数の総和とは、それぞれの質量数45、46、80をピークとする一連の検出の総和として得られるカウント数である。カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和を、ヒドロキシ基のカウント数で除した値を、官能基化率とする。

ここで、カウント数とは、分析時間30分の間に、イオン銃でスパッタされた飛散物質を飛行時間型二次イオン質量分析装置で検出する際に、各官能基に相当する質量の検出回数を表す。

【0025】

なお、炭素質被膜の表面のカウント数に対する、ヒドロキシ基のカウント数と、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和との和の比が、0.01以上かつ1.00以下であることが好ましく、0.10以上かつ0.50以下であることがより好ましく、0.15以上かつ0.20以下であることがさらに好ましい。

ここで、炭素質被膜の表面のカウント数とは、例えば、C、CH、C₂H等の炭素を主体的に含む検出成分のカウント数の総和のことである。

【0026】

本実施形態の電極材料は、炭素質被膜の被覆率が40%以上かつ90%以下であり、50%以上かつ85%以下であることが好ましく、60%以上かつ80%以下であることがより好ましい。

ここで、炭素質被膜の被覆率を上記の範囲とした理由は、次の通りである。炭素質被膜の被覆率が40%未満では、電極材料の電子伝導性が不十分となる。一方、炭素質被膜の被覆率が90%を超えると、炭素質被膜における電荷移動抵抗が増加して、リチウムイオン二次電池の入出力特性が低下する。

【0027】

炭素質被膜の被覆率は、アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置(商品名：PHI nano TOF)を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧30kV、イオン電流約0.1nA、分析面積100 μm 、分析時間30分の条件で分析された結果に基づいて算出される。この分析において、電極活物質と炭素質被膜からなる一次粒子の表面を分析した結果として、全測定面積中、有意な量のリチウムイオンが検出された面積を電極活物質の露出割合とし、有意な量のリチウムイオンが検出されなかった面積を炭素質被膜の割合とみなして、炭素被覆率を算出する。なお、有意な量のリチウムイオン検出については、分析装置の測定精度に依存するが、例えば、前記の測定条件において、リチウムイオンのカウント数が10カウントを超えた箇所について、有意な量のリチウムイオンが検出されたこととする。

なお、有意な量とは、ほぼ全面で検出される微小なカウント(バックグラウンド)を超えた量である。ここでは、10カウント付近をバックグラウンドとする。

【0028】

本実施形態の電極材料は、炭素質被膜は、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有し、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり5個以上の貫通孔を有することが好ましく、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり10個以上の貫通孔を有することがより好ましい。また、炭素質被膜において、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり有する貫通孔の数の上限は10000個以下であってもよく、1000個以下であってもよく、100個以下であってもよい。

【0029】

ここで、炭素質被膜は、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の

10

20

30

40

50

貫通孔を有するとした理由は、次の通りである。

炭素質被膜が、炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも 1 個の貫通孔を有することによって、リチウムイオンおよび電解液と溶媒和したリチウムイオンの少なくとも一方が、炭素質被膜中を容易に移動可能となるからである。炭素質被膜が、炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも 1 個の貫通孔を有しないと、炭素質被膜における電荷移動抵抗が増加して、リチウムイオン二次電池の入出力特性が低下する。

【0030】

炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たりの貫通孔の数は、アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置（商品名：PHI nano TOF）を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧 30 kV、イオン電流約 0.1 nA、分析面積 100 μm 、分析時間 30 分の条件で分析された結果に基づいて算出される。この分析において、電極活物質と炭素質被膜からなる一次粒子の表面を分析した結果として、全測定面積中、有意な量のリチウムイオンが検出された領域を電極活物質が露出しているとみなし、炭素質被膜中で有意な量のリチウムイオンが検出された領域を貫通孔とみなす。なお、有意な量のリチウムイオン検出については、分析装置の測定精度に依存するが、例えば、前記の測定条件において、リチウムイオンのカウント数が 10 カウントを超えた箇所について、有意な量のリチウムイオンが検出されたこととする。

【0031】

なお、炭素質被膜において、貫通孔は電極活物質の表面に対して垂直方向に形成されていることが好ましいが、貫通孔が電極活物質の表面に対して垂直方向から傾いて形成されていてもよく、また貫通孔が屈曲していてもよい。

【0032】

本実施形態の電極材料は、炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比が 0.5 以上かつ 10.0 以下であることが好ましく、1.0 以上かつ 8.0 以下であることがより好ましく、2.0 以上かつ 5.0 以下であることがさらに好ましい。

炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比を上記の範囲とすることによって、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、リチウムイオン二次電池の寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料を得ることができる。

【0033】

ここで、炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比を上記の範囲とした理由は、次の通りである。

炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比が 0.5 以上であれば、リチウムイオンおよび電解液と溶媒和したリチウムイオンの少なくとも一方が、炭素質被膜中を容易に移動可能となり、炭素質被膜における電荷移動抵抗が低下して、リチウムイオン二次電池の入出力特性が向上する。一方、炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比が 10.0 以下であれば、電解液中に存在するフッ化水素と電極活物質が接触する頻度が低下し、電極活物質の劣化が抑えられるため、リチウムイオン二次電池の寿命を改善することができる。

【0034】

貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径は、飛行時間型二次イオン質量分析装置による面分析の結果に基づくリチウムイオンの検出箇所のスポット径として測定される。

【0035】

本実施形態の電極材料において、炭素質被膜の平均膜厚は、1.0 nm 以上かつ 7.0 nm 以下であることが好ましく、3.0 nm 以上かつ 5.0 nm 以下であることがより好ましい。

ここで、炭素質被膜の平均膜厚を上記の範囲とした理由は、次の通りである。炭素質被

10

20

30

40

50

膜の平均膜厚が1.0 nm以上であれば、炭素質被膜における電荷移動抵抗が高くなることがない。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇することがなく、リチウムイオン二次電池の高速充放電レートにおける電圧低下が生じ難い。一方、炭素質被膜の平均膜厚が7.0 nm以下であれば、リチウムイオンが炭素質被膜中を拡散する際に、立体障害による電荷移動抵抗が高くなることがない。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇することがなく、リチウムイオン二次電池の高速充放電レートにおける電圧低下が生じ難い。

【0036】

炭素質被膜の平均膜厚は、電極材料の炭素質被膜を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察し、電極材料における異なる粒子の炭素質被膜厚み100点の平均値から測定される。

10

【0037】

炭素質被膜で被覆された電極活物質の大きさは、特に限定されないが、平均一次粒子径が0.05 μm以上かつ10 μm以下であることが好ましく、0.06 μm以上かつ3 μm以下であることがより好ましい。

平均一次粒子径が上記範囲内であると、電極活物質の結晶粒の表面を炭素質被膜で均一に被覆し易く、高速充放電レートにおいて、実質的にリチウムイオン二次電池の放電容量を高めることができ、リチウムイオン二次電池における十分な充放電性能を実現することができる。

【0038】

20

なお、炭素質被膜で被覆された電極活物質の平均一次粒子径が0.05 μm未満では、電極活物質の結晶粒の表面を炭素質被膜で均一に被覆することが困難となる。これにより、高速充放電レートにおいて、炭素の被覆が均一になされなかった電極活物質の結晶粒の炭素質被膜の表面領域における電荷移動抵抗が高くなる。特に、高速で充放電を行った場合に、炭素質被膜の表面領域における電荷移動抵抗が高い領域にてリチウムイオン挿入脱離が完結する以前に、電池電圧が充放電時の上下限電圧に到達する。これにより、実質的にリチウムイオン二次電池の放電容量が低くなり、リチウムイオン二次電池における十分な充放電性能を実現することが困難となる。また、炭素質被膜で被覆された電極活物質の平均一次粒径が10 μmを超えると、電極活物質の結晶粒内のリチウムイオン拡散抵抗が充放電反応の律速因子となるほどに大きくなる。特に、高速で充放電を行った場合に、炭

30

【0039】

ここで、平均粒子径とは、体積平均粒子径のことである。本実施形態における炭素質被膜で被覆された電極活物質（以下、「炭素被覆電極活物質」と言う。）の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）像によって求められ、無作為に選択した一次粒子百個の長軸径の平均値を平均一次粒子径とする。

40

【0040】

炭素被覆電極活物質の形状は、特に限定されないが、球状、略球状、俵状、米粒状、円柱状、略円柱状、直方体状および略直方体状からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、炭素被覆電極活物質の形状は、全て同一であってもよく、2種以上混在していてもよい。

ここで、炭素被覆電極活物質の形状が、球状、略球状、俵状、米粒状、円柱状、略円柱状、直方体状および略直方体状からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい理由は、炭素被覆電極活物質と、バインダー樹脂（結着剤）と、導電助剤とを混合してリチウムイオン二次電池用電極を形成する際に、電極密度の調整が容易となるからである。

50

【0041】

また、炭素被覆電極活物質の一次粒子（電極材料）を複数凝集して、略球形の二次粒子からなる造粒体を調製する際にも、炭素被覆電極活物質の形状が、球状、略球状、俵状、米粒状、円柱状、略円柱状、直方体状および略直方体状からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。その理由は、二次粒子の充填性を高くすることが可能であるからである。また、電極材料と、バインダー樹脂（結着剤）と、導電助剤と、溶媒とを混合して、電極材料合剤を調製する際の溶媒量を低減させることができる。また、電極材料合剤の電極集電体への塗工も容易となる。

【0042】

本実施形態の電極材料における炭素量は、炭素被覆電極活物質の質量百分率（炭素被覆電極活物質の全量を100質量%とした場合）に対して、0.8質量%以上かつ3.5質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上かつ2.5質量%以下であることがより好ましく、1.1質量%以上かつ1.7質量%以下であることがさらに好ましい。

炭素量が0.8質量%以上であれば、電極活物質の表面における炭素質被膜の被覆率が40%を超えるため、リチウムイオン二次電池を形成した場合に、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の放電容量が高くなる。その結果、リチウムイオン二次電池は十分な充放電レート性能を実現することが可能となる。一方、炭素量が3.5質量%以下であれば、リチウムイオンが炭素質被膜中を拡散する際に、立体障害による電荷移動抵抗が高くなることがない。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇することがなく、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の電圧低下が生じ難い。

【0043】

本実施形態の電極材料における炭素含有量は、炭素分析計（炭素硫黄分析装置：E M I A-810W（商品名）、堀場製作所社製）を用いて測定される。

【0044】

本実施形態の電極材料の比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、本実施形態の電極材料における炭素量が3.5質量%であった場合に炭素質被膜の平均膜厚が7.0nm以下となる。一方、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、本実施形態の電極材料における炭素量が0.8質量%であった場合に炭素質被膜の平均膜厚が1.0nm以上となる。

【0045】

本実施形態の電極材料の比表面積は、比表面積計を用いて、窒素（ N_2 ）吸着によるBET法により測定される。

【0046】

本実施形態の電極材料において、炭素質被膜を構成する炭素分によって計算される、炭素質被膜の密度は $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上かつ $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $0.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上かつ $1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。炭素質被膜を構成する炭素分によって計算される、炭素質被膜の密度とは、炭素質被膜が炭素のみから構成されると想定した場合に、炭素質被膜の単位体積当たりの質量である。

炭素質被膜の密度が $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、炭素質被膜が十分な電子伝導性を示す。一方、炭素質被膜の密度が $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、炭素質被膜における層状構造からなる黒鉛の微結晶の含有量が少ないため、リチウムイオンが炭素質被膜中を拡散する際に、黒鉛の微結晶による立体障害が生じない。これにより、電荷移動抵抗が高くなることがない。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇することがなく、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の電圧低下が生じ難い。

【0047】

本実施形態の電極材料において、炭素質被膜を構成する炭素分の質量は、炭素質被膜の質量全体（100質量%）の50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。

炭素質被膜は、炭素の前駆体である炭素質源の熱分解によって生成したものであって、

炭素の他に水素、酸素等の元素を含んでいる。電極材料を製造する際の焼成温度が500℃以下であると、炭素質被膜の質量全体に占める炭素分の質量が50質量%未満となって、炭素質被膜の電荷移動抵抗が高くなる。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇し、リチウムイオン二次電池の高速充放電レートにおける電圧低下が著しくなる。

【0048】

「電極活物質」

電極活物質としては、一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ （但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ ）で表わされる化合物、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0.5 \leq a + b + y \leq 1.5$ ）等が挙げられる。これらの中でも、高放電容量、高エネルギー密度の観点から点から、一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ （但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ ）で表わされる化合物が好ましい。

10

【0049】

Aについては、Fe、MnおよびCoが好ましく、Feがより好ましい。

Dについては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、ZnおよびAlが好ましく、Mgがより好ましい。

20

【0050】

また、希土類元素とは、ランタン系列であるLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの15元素のことである。

【0051】

一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物（以下、「化合物A」と言うこともある。）としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.265}\text{Co}_{0.005}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

30

【0052】

また、電極活物質は、一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物と、その一般式 $\text{Li}_e\text{C}_f\text{PO}_4$ （但し、CはFeおよびMnから選択される少なくとも1種、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < f < 1.5$ 、前記一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物とは異なる化合物である。）で表わされる化合物と、を含有することが好ましい。

【0053】

Cについては、Feが好ましい。

【0054】

電極活物質がこれらの元素を含む場合、入出力特性に優れ、エネルギー密度が高く、さらに高い安全性を実現可能な電極合剤層を形成することができる。また、これらの元素は、資源量が豊富であるため、選択する材料として好ましい。

40

【0055】

一般式 $\text{Li}_e\text{C}_f\text{PO}_4$ で表わされる化合物（以下、「化合物B」と言うこともある。）としては、例えば、 LiFePO_4 、 Li_2FePO_4 、 LiMnPO_4 、 Li_2MnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

50

$\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。但し、化合物 B は化合物 A と異なる化合物である。

【0056】

電極活物質が、化合物 A と、化合物 A の表面に存在する化合物 B とを含むことにより、例えば、化合物 A が LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 のような電極活物質の表面に炭素質被膜を形成し難い材料である場合にも、化合物 B が介在することによって、電極活物質の表面に炭素質被膜を形成することが可能となる。すなわち、電極活物質が、化合物 A と化合物 B を含む場合、炭素質被膜は、化合物 A の表面、化合物 B の表面、または、化合物 A と化合物 B の表面に形成される。

【0057】

電極活物質が、化合物 A と化合物 B を含む場合、化合物 A と化合物 B の比は、モル比で、 $99.9:0.1 \sim 90.0:10.0$ であることが好ましく、 $99.5:0.5 \sim 5.0:5.0$ であることがより好ましい。

10

【0058】

電極活物質の大きさは、特に限定されないが、平均一次粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上かつ $9 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.04 \mu\text{m}$ 以上かつ $3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

電極活物質の平均一次粒子径が上記範囲内であれば、電極活物質の結晶粒の表面を炭素質被膜で均一に被覆しやすい。その結果、高速充放電レートにおいて実質的にリチウムイオン二次電池の放電容量を高めることができ、リチウムイオン二次電池における十分な充放電性能を実現することができる。

20

【0059】

なお、電極活物質の平均一次粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、電極活物質の結晶粒の表面を炭素質被膜で均一に被覆することが困難となる。その結果、リチウムイオン二次電池の高速充放電レートにおいて、炭素質被膜が均一に被覆されなかった電極活物質の結晶粒の炭素質被膜の表面領域における電荷移動抵抗が高くなる。特に、高速で充放電を行った場合に、電荷移動抵抗が高い領域におけるリチウムイオン挿入脱離が完結する以前に、電池電圧が充放電時の上下限電圧に到達する。これにより、実質的に放電容量が低くなり、十分な充放電性能を実現することが困難となる。また、電極活物質の平均一次粒子径が $9 \mu\text{m}$ を超えると、電極活物質の結晶粒内のリチウムイオン拡散抵抗が充放電反応の律速因子となるほどに大きくなる。特に、高速で充放電を行った場合に、炭素質被膜の表面領域における電荷移動抵抗が高い領域にてリチウムイオン挿入脱離が完結する以前に、電池電圧が充放電時の上下限電圧に到達する。これにより、実質的に放電容量が低くなり、十分な充放電性能を実現することが困難となる。

30

【0060】

ここで、平均粒子径とは、体積平均粒子径のことである。本実施形態における電極活物質の一次粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) 像によって求められ、無作為に選択した一次粒子百個の長軸径の平均値を平均一次粒子径とする。

【0061】

また、結晶粒とは、単一の結晶子からなる粒子、すなわち、単結晶粒子のことである。電極活物質または電極材料の大部分が単結晶粒子の集合体からなる場合には、結晶粒は一次粒子と等しくなり、結晶子径が一次粒子径と等しくなる。

40

【0062】

結晶子径は、X線回折測定 (X-ray Diffraction: XRD) の結果からリートベルト法 (Rietveld 法) またはシェラーの式を用いて算出できる。ただし、結晶子径が $0.2 \mu\text{m}$ を超える粒子については、X線回折測定結果に基づく結晶子径の算出精度が低くなるため、便宜上、走査型電子顕微鏡像に基づく平均一次粒子径と結晶子径が等しいものとする。

【0063】

電極活物質の形状は、特に限定されないが、球状、略球状、俵状、米粒状、円柱状、略

50

円柱状、直方体状および略直方体状からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、球状であることがより好ましく、真球状であることが特に好ましい。電極活物質の形状が真球状であれば、炭素質被膜で被覆された電極活物質が二次粒子を形成してなる電極材料が、球状の二次粒子を形成し易い。

【0064】

ここで、電極活物質の形状が球状であることが好ましい理由は、電極材料と、バインダー樹脂（結着剤）と、溶媒とを混合して電極材料合剤を調製する際の溶媒量を低減することができるとともに、この電極材料合剤の電極集電体への塗工も容易となるからである。

また、電極活物質の形状が球状であれば、電極活物質の表面積が最小となり、電極材料合剤に添加するバインダー樹脂（結着剤）の配合量を最小限にすることができる。その結果、得られる電極の内部抵抗を小さくすることができる。

10

さらに、電極活物質の形状が球状であると、電極材料合剤を電極集電体へ塗工した際に、電極材料を最密充填し易くなるため、単位体積当たりの電極材料の充填量が多くなる。したがって、電極密度を高くすることができ、その結果、リチウムイオン二次電池の高容量化を図ることができる。

【0065】

「炭素質被膜」

炭素質被膜の原料となる炭素源は、炭素の純度が42.00%以上かつ60.00%以下の有機化合物由来であることが好ましい。

【0066】

20

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料における炭素質被膜の原料となる炭素源の「炭素の純度」の算出方法としては、複数種類の有機化合物を用いる場合、各有機化合物の配合量（質量%）と既知の炭素の純度（%）から、各有機化合物の配合量中の炭素量（質量%）を算出、合算し、その有機化合物の総配合量（質量%）と総炭素量（質量%）から、下記の式（1）に従って算出する方法が用いられる。

$$\text{炭素の純度（\%）} = \text{総炭素量（質量\%）} / \text{総配合量（質量\%）} \times 100 \cdots (1)$$

【0067】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料において、電極活物質が、化合物Aと、その表面に存在する化合物Bとを含む場合、化合物Aの表面と化合物Bの表面が炭素質被膜で被覆されていることがある。この場合、少なくとも電極活物質を構成する化合物Aの表面の30%以上が炭素質被膜で被覆されていることが好ましく、少なくとも電極活物質を構成する化合物Aの表面の35%以上が炭素質被膜で被覆されていることがより好ましい。また、電極活物質を構成する化合物Bの表面の50%以上が炭素質被膜で被覆されていることが好ましく、電極活物質を構成する化合物Bの表面の70%以上が炭素質被膜で被覆されていることがより好ましい。

30

【0068】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料によれば、電極活物質と、その電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、炭素質被膜における電極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が導入され、炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比が0.001以上かつ10.000以下、炭素質被膜の被覆率が40%以上かつ90%以下とし、炭素質被膜が、炭素質被膜100平方ナノメートル当たり、少なくとも1個の貫通孔を有することにより、このリチウムイオン二次電池用電極材料を用いてリチウムイオン二次電池を構成した場合に、双極子モーメントを有する分子間で働く引力の一種である分子間力により、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種が電解液中に存在する水（ H_2O ）、フッ化水素（ HF ）等の双極子モーメントを有する極性分子を引き付け、フッ化水素と電極活物質が接触する頻度を低減して電極活物質の劣化を抑制することができる。その結果、リチウムイオン二次電池の

40

50

寿命の改善を可能とするとともに、電子伝導性とリチウムイオンの拡散性の両特性のさらなる向上が可能となる。

【0069】

[リチウムイオン二次電池用電極材料造粒体]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体（以下、「電極材料造粒体」と略すこともある。）は、本実施形態の電極材料が複数凝集して造粒されてなる造粒体である。

【0070】

本実施形態の電極材料造粒体は、上記の電極活物質からなる結晶粒（一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物のみからなる結晶粒、および一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物と一般式 $\text{Li}_e\text{C}_f\text{PO}_4$ で表わされる化合物とからなる結晶粒の少なくとも一方）、または、上記の電極活物質からなる一次粒子（一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物のみからなる粒子、および一般式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$ で表わされる化合物と一般式 $\text{Li}_e\text{C}_f\text{PO}_4$ で表わされる化合物とからなる粒子の少なくとも一方）と、これらの表面を被覆する炭素質被膜と、を含むリチウムイオン二次電池用電極材料が、炭素質被膜を介して複数凝集して造粒されてなる造粒体（二次粒子）であることが好ましい。

10

【0071】

本実施形態の電極材料造粒体の平均粒子径（平均二次粒子径）は、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

20

電極材料造粒体の平均二次粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムイオン二次電池用電極を形成する際に、電極集電体と、炭素質被膜で被覆された電極活物質との十分な密着強度が得られ、バインダー樹脂の配合量が過剰となることを防ぎ、リチウムイオン二次電池の放電容量を高めることができる。一方、電極材料造粒体の平均二次粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、リチウムイオン二次電池用電極を形成した場合に、電極内において、電極材料の粗密の分布を生じ難くすることができる。これにより、電極の微視的領域において、電極材料の劣化速度に差が生じることを防ぐことができる。

【0072】

ここで、電極材料造粒体の平均二次粒子径は、電極材料造粒体の個数平均粒子径を意味している。電極材料造粒体の平均二次粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。

30

【0073】

本実施形態の電極材料造粒体の体積密度は、電極材料造粒体を中実と仮定した場合の体積密度の30体積%以上かつ70体積%以下であることが好ましい。

ここで、中実な電極材料造粒体とは、空隙が全く存在しない造粒体のことであり、この中実な電極材料造粒体の密度は電極材料の理論密度に等しいものとする。

【0074】

また、本実施形態の電極材料造粒体は、炭素被覆電極活物質同士が、炭素質被膜を介して点接触の状態に凝集し、炭素被覆電極活物質同士の接触部分が断面積の小さい頸部状となって強固に接続された状態の凝集体のことである。このように、炭素被覆電極活物質同士の接触部分が断面積の小さい頸部状となることにより、本実施形態の電極材料造粒体は、凝集体内部にチャンネル状（網目状）の空隙が三次元に広がった構造となる。

40

【0075】

なお、本実施形態の電極材料造粒体の体積密度が、電極材料造粒体を中実と仮定した場合の体積密度の30体積%以上であれば、電極材料造粒体が緻密化することにより、電極材料造粒体の機械的強度が増す。例えば、電極材料造粒体と、バインダー樹脂（結着剤）と、導電助剤と、溶媒とを混合して電極材料合剤を調製する際に、電極材料造粒体が崩れ難くなる。その結果、電極材料合剤の粘度の上昇が抑制され、かつ流動性が保たれる。これにより、電極材料合剤の塗工性を向上することができるとともに、電極材料合剤からな

50

る塗膜における電極活物質の充填性の向上を図ることもできる。電極材料合剤を調製する際に電極材料造粒体が崩れる場合には、電極活物質同士を結着するためのバインダー樹脂の配合量が増える。そのため、電極材料合剤の粘度上昇、電極材料合剤における固形分濃度の低下、および電極材料合剤を用いて形成された電極合剤層に占める電極材料の比率が低下する。

【0076】

また、本実施形態の電極材料造粒体の体積密度が、電極材料造粒体を中実と仮定した場合の体積密度の70体積%以下であれば、リチウムイオン二次電池を作製した際に、電極材料造粒体内部に、電池として駆動するのに十分な程度のリチウムイオンの伝導経路が形成される。

10

【0077】

本実施形態の電極活物質が、化合物Aと、その表面に存在する化合物Bとを含む場合、化合物Aの表面と化合物Bの表面が炭素質被膜で被覆されていることがある。この場合、少なくとも電極活物質を構成する化合物Aの表面の30%以上が炭素質被膜で被覆されていることが好ましく、少なくとも電極活物質を構成する化合物Aの表面の35%以上が炭素質被膜で被覆されていることがより好ましい。また、電極活物質を構成する化合物Bの表面の50%以上が炭素質被膜で被覆されていることが好ましく、電極活物質を構成する化合物Bの表面の70%以上が炭素質被膜で被覆されていることがより好ましい。

【0078】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体によれば、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を提供することができる。

20

【0079】

[電極活物質または電極活物質の前駆体の製造方法]

本実施形態で用いられる電極活物質または電極活物質の前駆体の製造方法としては、例えば、一般式 $Li_a A_b D_c PO_4$ (但し、AはFe、Mn、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$) で表わされる化合物(化合物A) からなる電極活物質またはその前駆体を製造する方法、一般式 $Li_e C_f PO_4$ (但し、CはFeおよびMnから選択される少なくとも1種、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < f < 1.5$ 、前記一般式 $Li_a A_b D_c PO_4$ で表わされる化合物とは異なる化合物である。) で表わされる化合物(化合物B) と、を含む電極活物質またはその前駆体を製造する方法等が挙げられる。

30

【0080】

電極活物質の前駆体としては、後述するリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法における最終工程にて、化合物Aからなる電極活物質、または、化合物Aと化合物Bを含む電極活物質となるものであれば特に限定されない。

【0081】

化合物Aの製造方法としては、固相法、液相法、気相等の従来の方法が用いられる。

40

化合物Aの製造方法は、例えば、Li源と、A源と、D源と、P源と、水とを混合して調製したスラリー状の混合物を、耐圧密閉容器を用いて水熱合成する工程と、得られた沈殿物を水洗して化合物Aからなる電極活物質またはその前駆体を得る工程とを有する。

【0082】

この場合、Li源としては、例えば、水酸化リチウム($LiOH$)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、塩化リチウム($LiCl$)、リン酸リチウム(Li_3PO_4)等のリチウム無機酸塩、酢酸リチウム($LiCH_3COO$)、蓚酸リチウム($(COOLi)_2$)等のリチウム有機酸塩の群から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの中でも、塩化リチウムと酢酸リチウムは、均一な溶液相が得られやすいため好ましい。

50

【0083】

ここで、A源としては、鉄化合物からなるFe源、マンガン化合物からなるMn源、コバルト化合物からなるCo源、ニッケル化合物からなるNi源の群から選択される少なくとも1種が好ましい。また、D源としては、マグネシウム化合物からなるMg源、カルシウム化合物からなるCa源、ストロンチウム化合物からなるSr源、バリウム化合物からなるBa源、チタン化合物からなるTi源、亜鉛化合物からなるZn源、ホウ素化合物からなるB源、アルミニウム化合物からなるAl源、ガリウム化合物からなるGa源、インジウム化合物からなるIn源、ケイ素化合物からなるSi源、ゲルマニウム化合物からなるGe源、スカンジウム化合物からなるSc源、イットリウム化合物からなるY源、希土類元素の化合物からなる希土類元素源の群から選択される少なくとも1種が好ましい。

10

【0084】

Fe源としては、例えば、塩化鉄(II) (FeCl_2)、硫酸鉄(II) (FeSO_4)、酢酸鉄(II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)等の2価の鉄化合物またはその水和物や、硝酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、塩化鉄(III) (FeCl_3)、クエン酸鉄(III) ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)等の3価の鉄化合物や、リン酸鉄リチウム等が用いられる。

【0085】

Mn源としては、Mn塩が好ましく、例えば、塩化マンガン(II) (MnCl_2)、硫酸マンガン(II) (MnSO_4)、硝酸マンガン(II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸マンガン(II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの中でも、硫酸マンガンは、均一な溶液相が得られやすいため好ましい。

20

【0086】

Co源としてはCo塩が好ましく、例えば、塩化コバルト(II) (CoCl_2)、硫酸コバルト(II) (CoSO_4)、硝酸コバルト(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸コバルト(II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。

【0087】

Ni源としてはNi塩が好ましく、例えば、塩化ニッケル(II) (NiCl_2)、硫酸ニッケル(II) (NiSO_4)、硝酸ニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸ニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも1種が好ましい。

30

【0088】

Mg源としては、例えば、塩化マグネシウム(II) (MgCl_2)、硫酸マグネシウム(II) (MgSO_4)、硝酸マグネシウム(II) ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸マグネシウム(II) ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、および、これらの水和物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0089】

Ca源としては、例えば、塩化カルシウム(II) (CaCl_2)、硫酸カルシウム(II) (CaSO_4)、硝酸カルシウム(II) ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸カルシウム(II) ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、および、これらの水和物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

40

【0090】

Sr源としては、例えば、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、硫酸ストロンチウム (SrSO_4)、水酸化ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0091】

Ba源としては、例えば、塩化バリウム(II) (BaCl_2)、硫酸バリウム(II) (BaSO_4)、硝酸バリウム(II) ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸バリウム(II) ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、および、これらの水和物が挙げられ、これらからなる群か

50

ら選択される少なくとも1種が好ましい。

【0092】

Ti源としては、例えば、塩化チタン(TiCl_4 、 TiCl_3 、 TiCl_2)、酸化チタン(TiO)、および、これらの水和物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0093】

Zn源としては、Zn塩が好ましく、例えば、塩化亜鉛(II)(ZnCl_2)、硫酸亜鉛(II)(ZnSO_4)、硝酸亜鉛(II)($\text{Zn(NO}_3)_2$)、酢酸亜鉛(II)($\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$)、および、これらの水和物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

10

【0094】

B源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物、酸化物等のホウ素化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0095】

Al源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物等のアルミニウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0096】

Ga源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物等のガリウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

20

【0097】

In源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物等のインジウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0098】

Si源としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、四塩化珪素(SiCl_4)、ケイ酸塩、有機ケイ素化合物等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0099】

Ge源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物、酸化物等のゲルマニウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

30

【0100】

Sc源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物、酸化物等のスカンジウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0101】

Y源としては、例えば、塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物、酸化物等のイットリウム化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

40

【0102】

希土類元素源としては、例えば、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの塩化物、硫酸化物、硝酸化物、酢酸化物、水酸化物、酸化物等の希土類元素の化合物が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。

【0103】

P源としては、例えば、オルトリン酸(H_3PO_4)、メタリン酸(HPO_3)等のリン酸、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム(Li_2HPO_4)、リン酸二水素リチウム(L

50

$i\text{H}_2\text{PO}_4$) およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも1種が好ましい。特に、オルトリン酸は、均一な溶液相を形成しやすいので好ましい。

【0104】

上記の製造方法によって得られる化合物Aは、結晶質粒子であっても非晶質粒子であってもよく、結晶質粒子と非晶質粒子が共存した混晶粒子であってもよい。

ここで、化合物Aが非晶質粒子でもよいとする理由は、非晶質の化合物Aは、例えば、後述する電極材料の製造方法において、500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて熱処理すると、結晶化するからである。

【0105】

電極活物質が、化合物Aと、その表面に存在する化合物Bとを含む場合、化合物Bの製造方法としては、固相法、液相法、気相等の従来の方法が用いられる。

化合物Bの製造方法は、例えば、Li源と、C源と、P源と、水とを混合して調製したスラリー状の混合物を、化合物Aと混合、乾燥して得られた複合粉末を焼成する工程を有する。これにより、化合物Aと、その表面に存在する化合物Bとを含有してなる電極活物質またはその前駆体を得られる。

【0106】

この場合、Li源としては、例えば、水酸化リチウム (LiOH)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、塩化リチウム (LiCl)、リン酸リチウム (Li_3PO_4) 等のリチウム無機酸塩、酢酸リチウム (LiCH_3COO)、蓚酸リチウム ($(\text{COOLi})_2$) 等のリチウム有機酸塩の群から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの中でも、塩化リチウムと酢酸リチウムは、均一な溶液相が得られやすいため好ましい。

【0107】

ここで、C源としては、鉄化合物からなるFe源、マンガン化合物からなるMn源の群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0108】

P源としては、例えば、オルトリン酸 (H_3PO_4)、メタリン酸 (HPO_3) 等のリン酸、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム (Li_2HPO_4)、リン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも1種が好ましい。特に、オルトリン酸は、均一な溶液相を形成しやすいので好ましい。

【0109】

上記の製造方法によって得られる化合物Bは、結晶質粒子であっても非晶質粒子であってもよく、結晶質粒子と非晶質粒子が共存した混晶粒子であってもよい。

ここで、化合物Bが非晶質粒子でもよいとする理由は、非晶質の化合物Bは、例えば、後述する電極材料の製造方法において、500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて熱処理すると、結晶化するからである。

【0110】

また、電極活物質が、化合物Aと、その表面に存在する化合物Bとを含む場合、電極活物質を次のように製造する。

化合物Aまたは化合物Aの前駆体と、化合物Bまたは化合物Bの前駆体とを含み、かつ化合物Aまたは化合物Aの前駆体の粒度分布において、この粒度分布のD90のD10に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) が5以上かつ30以下、かつ化合物Bまたは化合物Bの前駆体の粒度分布において、この粒度分布のD90のD10に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) が7以上かつ25以下であるスラリー状の混合物を乾燥 (焼成) することにより、電極活物質を得る。また、化合物Aおよび化合物Bを含むスラリー状の混合物において、化合物Aおよび化合物Bの粒度分布のD90のD10に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) を5以上かつ30以下となるように調製してもよい。

なお、D10は電極活物質の体積粒度分布における累積体積百分率が10体積%の粒子径であり、D90は電極活物質の体積粒度分布における累積体積百分率が90体積%の粒

10

20

30

40

50

子径である。

【0111】

[リチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法は、例えば、上述の電極活物質または電極活物質の前駆体の製造方法によって得られた、電極活物質または電極活物質の前駆体と、炭素質被膜の前駆体（以下、「炭素前駆体」と言う。）を含むスラリーを調製する工程（以下、「スラリー調製工程」と言う。）と、前記のスラリーを噴霧し乾燥することにより、造粒体を作製する工程（以下、「造粒体作製工程」と言う。）と、その造粒体を500℃以上かつ1000℃以下の非酸化性雰囲気下にて熱処理する工程（以下、「熱処理工程」と言う。）と、を有する。

10

以下、本実施形態の電極材料の製造方法について詳細に説明する。

【0112】

「スラリー調製工程」

スラリー調製工程では、上述の化合物A、または化合物Aおよび化合物Bと、炭素前駆体とを、水に溶解または分散させて、均一なスラリーを調製する。ここで、説明を簡単にするために、化合物Aまたは化合物Aの前駆体を「化合物A」とし、化合物Bまたは化合物Bの前駆体を「化合物B」とする。

スラリー調製工程において、化合物A、または化合物Aおよび化合物Bと、炭素前駆体とを、水に溶解または分散させる際に、分散剤を加えることが好ましい。

20

【0113】

スラリー調製工程において、化合物A、または化合物Aおよび化合物Bと、炭素前駆体とを、水に溶解または分散させる方法としては、化合物A、または化合物Aおよび化合物Bが水に分散し、かつ炭素前駆体が水に溶解または分散する方法であれば、特に限定されない。このような方法としては、例えば、遊星ボールミル、振動ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、アトライタ等の媒体粒子を高速で攪拌する媒体攪拌型分散装置を用いる方法が好適に用いられる。

【0114】

スラリー調製工程において、化合物A、または化合物Aおよび化合物Bと、炭素前駆体とを、水に溶解または分散させる際には、水に、化合物Aの一次粒子、または化合物Aおよび化合物Bの一次粒子を分散させ、その後、化合物A、または化合物Aおよび化合物Bを含む水に、炭素前駆体を溶解させることが好ましい。このようにすれば、化合物Aの一次粒子、または化合物Aおよび化合物Bの一次粒子の表面が炭素前駆体で被覆され、その結果として、化合物Aの一次粒子、または化合物Aおよび化合物Bの一次粒子の間に炭素前駆体由来の炭素が均一に介在するようになる。

30

【0115】

また、スラリー調製工程において、スラリー中の化合物A、または化合物Aおよび化合物Bの粒度分布において、この粒度分布のD90のD10に対する比（D90/D10）が5以上かつ30以下となるように、スラリーの分散条件、例えば、スラリー中の化合物A、または化合物Aおよび化合物Bの濃度、スラリー中の有機化合物の濃度、スラリーの攪拌時間等を適宜調整することが好ましい。

40

【0116】

炭素前駆体としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、多価アルコール類等が挙げられる。

【0117】

本実施形態の電極材料において、電極活物質が化合物Aのみを含む場合、化合物Aと炭

50

素前駆体との配合比は、熱処理後に炭素前駆体が炭素として残る割合を勘案して調整を行う必要があり、熱処理後の炭素量として化合物A 100質量部に対して、0.8質量部以上かつ3.5質量部以下であることが好ましく、1.1質量部以上かつ1.7質量部以下であることがより好ましい。

また、本実施形態の電極材料において、電極活物質が化合物Aと化合物Bを含む場合、化合物Aおよび化合物Bと、炭素前駆体との配合比は、熱処理後に炭素前駆体が炭素として残る割合を勘案して調整を行う必要があり、熱処理後の炭素量として化合物Aおよび化合物Bの総量100質量部に対して、0.8質量部以上かつ3.5質量部以下であることが好ましく、1.1質量部以上かつ1.7質量部以下であることがより好ましい。

【0118】

10

本実施形態の電極材料において、炭素前駆体の全量を炭素量に換算した配合比が0.8質量部以上であれば、電極活物質の表面に形成される炭素質被膜の被覆率が40%を上回るため、リチウムイオン二次電池を形成した場合に、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の放電容量が高くなる。その結果、リチウムイオン二次電池における十分な充放電レート性能を実現することができる。一方、炭素前駆体の全量を炭素量に換算した配合比が3.5質量部以下であれば、電極材料における炭素質被膜の厚さの平均値が7nm以下となり、リチウムイオンが炭素質被膜中を拡散する際に、立体障害による電荷移動抵抗が高くなることがない。その結果、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が上昇することがなく、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の電圧低下が生じ難い。

【0119】

20

「造粒体作製工程」

造粒体作製工程では、スラリー調製工程で得られたスラリーを高温雰囲気中、例えば、70℃以上かつ250℃以下の大気中に噴霧し、乾燥することにより、造粒体を作製する。

【0120】

造粒体作製工程において、スラリーを乾燥する際の条件、例えば、スラリー濃度、気体量（スラリーの量とスラリーを噴霧する際に用いられる気体の量）、ノズル形状、乾燥温度等を適宜調整することにより、得られる電極材料に含まれる一次粒子の粒度分布を制御することが可能である。

なお、得られた造粒体は、後述する熱処理工程の前後で粉碎してもよい。造粒体の粉碎方法は、特に限定されないが、例えば、気流式粉碎機を用いた方法が好適に用いられる。

30

【0121】

「熱処理工程」

熱処理工程では、造粒体作製工程で得られた造粒体を、非酸化性ガスと酸化剤の混合雰囲気下、好ましくは500℃以上かつ1000℃以下で焼成することにより、炭素質被膜で被覆された電極活物質の凝集体（以下、「炭素被覆電極活物質凝集体」と言う。）を得る。

焼成温度は、600℃以上かつ900℃以下がより好ましい。

また、熱処理工程では、造粒体作製工程で得られた造粒体を、上記の温度範囲内にて、0.1時間以上かつ40時間以下焼成することが好ましい。

40

【0122】

焼成温度が500℃以上であれば、造粒体に含まれる炭素前駆体の分解反応が十分に進行し、炭素前駆体の炭化が十分なものとなる。その結果、得られた炭素被覆電極活物質凝集体中に高抵抗の有機物分解物が生成しない。一方、焼成温度が1000℃以下であれば、化合物A、または化合物Aおよび化合物B中のリチウムが蒸発することがないため、電極活物質に組成のブレが生じないばかりでなく、電極活物質の粒成長が促進されない。その結果、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の電池容量が高くなり、リチウムイオン二次電池における十分な充放電レート性能を実現することができる。

【0123】

非酸化性ガスと酸化剤の混合雰囲気としては、窒素（N₂）、アルゴン（Ar）等の不

50

活性ガスと硝酸ガス (HNO_3) の混合雰囲気、不活性ガスと一酸化窒素 (NO) の混合雰囲気、不活性ガスとオゾン (O_3) の混合雰囲気、不活性ガスと硫酸ガス (H_2SO_4) の混合雰囲気、不活性ガスと二酸化窒素 (NO_2) の混合雰囲気等が好適に用いられる。非酸化性ガスに酸化剤を混入することによって、例えば、ヒドロキシ基をカルボキシ基に酸化することが可能である。ヒドロキシ基における極性基が1個であるのに対して、カルボキシ基における極性基は2個である。そのため、酸化剤によるヒドロキシ基の酸化によって、炭素質被膜における電極活物質と対向する最表面にカルボキシ基を導入することにより、電池として組み上げた際に電極活物質表面の炭素質被膜が電解液中の水分子およびフッ化水素を誘引する力が強くなる。その結果、フッ化水素と電極活物質とが接触する頻度が低下し、リチウムイオン二次電池の寿命が改善する。また、窒素酸化物、オゾン、硫酸ガス、二酸化窒素等の酸化剤を混入した場合に生成する炭素質被膜表面の官能基についても同様の効果が期待される。

10

【0124】

多くの炭素前駆体には、ヒドロキシ基が含まれる。炭素前駆体を非酸化性雰囲気の下で加熱することにより、炭素前駆体が分解、環化、芳香族化、重縮合することによって炭素化が段階的に進行する。この炭素化の過程で、ヒドロキシ基は揮発成分（低分子パラフィン、低分子オレフィン、低分子芳香族）として揮散するが、一部のヒドロキシ基は残存しており、炭素質被膜の一部を形成する。加熱温度が千数百 $^{\circ}\text{C}$ を超えると炭素化は完了するが、加熱温度が低い程、ヒドロキシ基の残存率が高くなる。一方、炭素前駆体にニトロ基およびスルホ基が元々含まれない場合には、ニトロ基およびスルホ基は炭素質被膜に導入されない。雰囲気ガス中に窒素、窒素含有ガス、硫酸、硫黄含有ガス等を加えることにより、炭素前駆体が炭素化する過程で、炭素質被膜にニトロ基、スルホ基として窒素、硫黄が取り込まれる。

20

【0125】

熱処理工程において、造粒体を焼成する際の条件、例えば、昇温速度、最高保持温度、最高保持温度の保持時間等を適宜調整することにより、得られる炭素質被覆電極活物質凝集体に含まれる一次粒子の粒度分布を制御することが可能である。

【0126】

このようにして得られた本実施形態の電極材料の、51 MPaの圧力を印加した際のペレット密度である圧粉体密度は、 2.3 g/cm^3 以下であることが好ましく、 2.2 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 2.1 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。

30

圧粉体密度が 2.3 g/cm^3 以下であれば、電極合剤層を加圧した際に、電極材料造粒体に内在する空隙が潰れることなく、電極合剤層中の導電助剤の接触点数が充分となり、リチウムイオン二次電池を形成した場合に、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の放電容量が高くなる。その結果、リチウムイオン二次電池の充分な充放電レート性能を実現することができる。

なお、上記圧粉体密度は、粉体抵抗測定システム（例えば、商品名：MCP-PD51型、三菱ケミカルアナリテック社製）を用いて測定することができる。

【0127】

40

[リチウムイオン二次電池用電極]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極（以下、「電極」と略することもある。）は、電極集電体と、その電極集電体上に形成された電極合剤層（電極）と、を備え、電極合剤層が、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有するものである。すなわち、本実施形態の電極は、本実施形態の電極材料造粒体を用いて、電極集電体の一主面に電極合剤層が形成されてなるものである。

【0128】

本実施形態の電極の製造方法は、本実施形態の電極材料造粒体を用いて、電極集電体の一主面に電極合剤層を形成できる方法であれば特に限定されない。本実施形態の電極の製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

50

まず、本実施形態の電極材料造粒体と、バインダー樹脂（結着剤）と、溶媒とを混合して、電極材料合剤を調製する。この際、本実施形態における電極材料合剤には、必要に応じて、カーボンブラック等の導電助剤を添加してもよい。

【0129】

「バインダー樹脂」

バインダー樹脂、すなわち、結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、酢酸ビニル共重合体や、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、アクリロニトリル・ブタジエン系ラテックス、フッ素系ラテックス、シリコン系ラテックス等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0130】

電極材料合剤におけるバインダー樹脂の含有量は、本実施形態の電極材料造粒体とバインダー樹脂と導電助剤の合計質量を100質量%とした場合に、2質量%以上かつ10質量%以下であることが好ましく、4質量%以上かつ8質量%以下であることがより好ましい。

バインダー樹脂の含有量が2質量%以上であれば、本実施形態の電極材料造粒体を含む電極材料合剤を用いて電極合剤層を形成した場合に、電極合剤層と電極集電体の結着性が充分となり、電極合剤層の圧延形成時等において、電極合剤層の割れや脱落が生じることがない。また、リチウムイオン二次電池の充放電過程において、電極合剤層が電極集電体から剥離することがなく、リチウムイオン二次電池の電池容量や充放電レートが低下することがない。一方、バインダー樹脂の含有量が10質量%以下であれば、電極材料造粒体の内部抵抗が増大することがなく、高速充放電レートにおけるリチウムイオン二次電池の電池容量が低下することがない。

20

【0131】

「導電助剤」

導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック、ファーネスブラック等の粒子状炭素や、気相成長炭素繊維（VGCF；Vapor Grown Carbon Fiber）およびカーボンナノチューブ等の繊維状炭素等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0132】

電極材料合剤における導電助剤の含有量は、本実施形態の電極材料造粒体とバインダー樹脂と導電助剤の合計質量を100質量%とした場合に、2質量%以上かつ10質量%以下であることが好ましく、4質量%以上かつ8質量%以下であることがより好ましい。

導電助剤の含有量が2質量%以上であれば、本実施形態の電極材料造粒体を含む電極材料合剤を用いて電極合剤層を形成した場合に、電極合剤層の電子伝導性が充分となり、リチウムイオン二次電池の電池容量や充放電レートが向上する。一方、導電助剤の含有量が10質量%以下であれば、電極合剤層中に占める電極材料造粒体が相対的に増加し、単位体積当たりのリチウムイオン二次電池の電池容量が向上する。

40

【0133】

「溶媒」

本実施形態の電極材料造粒体を含む電極材料合剤に用いられる溶媒は、バインダー樹脂の性質に応じて適宜選択される。溶媒を適宜選択することにより、電極材料合剤を、電極集電体等の被塗布物に対して塗布し易くすることができる。

【0134】

溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール：IPA）、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびジアセトンアルコール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ

50

ールモノエチルエーテルアセテートおよびγ-ブチロラクトン等のエステル類；ジエチルエーテル、エチレングルコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングルコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングルコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテルおよびジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセチルアセトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアセトアミドおよびN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；並びに、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0135】

電極材料合剤における溶媒の含有量は、本実施形態の電極材料造粒体とバインダー樹脂と溶媒との合計質量を100質量%とした場合に、50質量%以上かつ70質量%以下であることが好ましく、55質量%以上かつ65質量%以下であることがより好ましい。電極材料合剤における溶媒の含有量が上記の範囲内であれば、電極形成性に優れ、かつ電池特性に優れた電極材料合剤を得ることができる。

【0136】

本実施形態の電極材料造粒体と、バインダー樹脂と、導電助剤と、溶媒とを混合する方法としては、これらの成分を均一に混合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、プラネタリー（遊星式）ミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー等の混練機を用いた混合方法が挙げられる。

20

【0137】

次いで、電極材料合剤を、電極集電体の一主面に塗布して塗膜とし、その後、この塗膜を乾燥し、次いで、加圧圧着することにより、電極集電体の一主面に電極合剤層が形成されたリチウムイオン二次電池用電極を得ることができる。

【0138】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極によれば、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極材料造粒体を含有するため、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極を用いたリチウムイオン二次電池は、入出力特性に優れ、室温における充放電レート性能に優れる。

30

【0139】

〔リチウムイオン二次電池〕

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、非水電解質（電解液）と、を備え、正極が、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極である。具体的には、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極としての本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極と、負極と、セパレータと、非水電解質と、を備えてなる。

【0140】

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、負極、非水電解質およびセパレータは特に限定されない。

【0141】

40

「負極」

負極としては、例えば、金属Li、天然黒鉛、ハードカーボン等の炭素材料、Li合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Si}(\text{Li}_{4-x}\text{Si}_x)$ 等の負極材料を含むものが挙げられる。

【0142】

「非水電解質」

非水電解質としては、例えば、炭酸エチレン（エチレンカーボネート；EC）と、炭酸エチルメチル（エチルメチルカーボネート；EMC）とを、体積比で0～1：1となるように混合し、得られた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、例えば、濃度1モル/ dm^3 となるように溶解したものが挙げられる。

【0143】

50

「セパレータ」

セパレータとしては、例えば、多孔質プロピレンを用いることができる。また、非水電解質とセパレータの代わりに、固体電解質を用いてもよい。

【0144】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極として、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極を備えているため、高速の充放電が可能となる。

【実施例】

【0145】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0146】

[実施例1]

(1) リチウムイオン二次電池用電極材料の合成

水2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が4 L になるように混合して、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8 L の耐圧密閉容器に収容し、130 °C にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150 g に、炭素前駆体としてのラクトース15 g を水200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1 mm のジルコニアボール500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比 (D90/D10) が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た (スラリー調製工程)。

【0147】

次いで、得られたスラリーを200 °C の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た (造粒体作製工程)。

次いで、得られた乾燥物を、 HNO_3 を0.1体積%含む窒素雰囲気下、600 °C にて1時間焼成し、平均二次粒子径が10 μm である電極材料造粒体を得た (熱処理工程)。

【0148】

(2) リチウムイオン二次電池用電極の作製

上記の電極材料造粒体と、バインダー樹脂としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) と、導電助剤としてのアセチレンブラック (AB) とを、質量比が90:5:5となるように混合し、さらに溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン (NMP) を加えて流動性を付与し、電極材料合剤を調製した。

次いで、この電極材料合剤を、厚さ15 μm のアルミニウム箔 (電極集電体) の表面に、電極材料質量として目付量8 mg/cm^2 で塗布し、乾燥し、塗膜を形成した。

その後、その塗膜を線圧7トン/250 mmの圧力にて加圧し、実施例1のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

【0149】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用電極に対向するように、対極として天然黒鉛負極を配置し、これらリチウムイオン二次電池用電極と対極の間に多孔質ポリプロピレンからなるセパレータを配置し、電池用部材とした。

一方、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを混合し、さらに、1 mol/L の LiPF_6 溶液を加えて、リチウムイオン伝導性を有する電解質溶液を調製した。なお、上記電極材料に含まれるエチレンカーボネート量を勘案し、電池を組み上げた際に、電池内のエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートが体積比で1:1となるように

10

20

30

40

50

調整し、さらに、 1 mol/L の LiPF_6 溶液を加えて、リチウムイオン伝導性を有する電解質溶液を調製した。

次いで、上記の電池用部材を上記の電解質溶液に浸漬し、実施例1のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0150】

[実施例2]

水2L（リットル）に、 6 mol の水酸化リチウム（ LiOH ）と、 2 mol の酢酸鉄（ II ）（ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）と、 2 mol のリン酸（ H_3PO_4 ）と、 0.100 mol の硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

10

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、 130°C にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース13.2gを水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比（ D90/D10 ）が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200°C の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

20

次いで、得られた乾燥物を、 HNO_3 を0.5体積%含む窒素雰囲気下、 600°C にて1時間焼成し、平均二次粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ である電極材料造粒体を得て、実施例2のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例2のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例2のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例2のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例2のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0151】

[実施例3]

30

水2L（リットル）に、 6 mol の水酸化リチウム（ LiOH ）と、 2 mol の酢酸鉄（ II ）（ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）と、 2 mol のリン酸（ H_3PO_4 ）と、 0.100 mol の硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、 130°C にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース11.4gを水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比（ D90/D10 ）が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

40

次いで、得られたスラリーを 200°C の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 HNO_3 を2.5体積%含む窒素雰囲気下、 600°C にて1時間焼成し、平均二次粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ である電極材料造粒体を得て、実施例3のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例3のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例3のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

50

また、実施例3のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0152】

[実施例4]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、2molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.100molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、130℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース9.0gを水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃を5.0体積%含む窒素雰囲気下、600℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が10μmである電極材料造粒体を得て、実施例4のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例4のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例4のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例4のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0153】

[実施例5]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、2molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.100molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、130℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース12.6gを水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NOを0.1体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が10μmである電極材料造粒体を得て、実施例5のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例5のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例5のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例5のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0154】

[実施例6]

水2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8 L の耐圧密閉容器に収容し、220℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150 g に、炭素前駆体としてのラクトース4.8 g を水200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1 mm のジルコニアボール500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NOを0.5体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が25 μmである電極材料造粒体を得て、実施例6のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例6のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例6のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例6のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例6のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0155】

[実施例7]

水2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8 L の耐圧密閉容器に収容し、280℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質150 g に、炭素前駆体としてのラクトース4.8 g を水200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1 mm のジルコニアボール500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NOを2.5体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が35 μmである電極材料造粒体を得て、実施例7のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例7のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例7のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例7のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、実施例7のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0156】

[実施例8]

10

20

30

40

50

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 4.8 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

10

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NO を 5.0 体積% 含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 0.3 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 8 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 8 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 8 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

20

また、実施例 8 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 8 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0157】

[実施例 9]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、170℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

30

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 10.8 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、O₃ を 0.1 体積% 含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 14 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 9 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

40

実施例 9 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 9 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0158】

[実施例 10]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.10

50

0 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、170℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 9.6 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

10

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 O_3 を 0.5 体積% 含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 14 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 10 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 10 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 10 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 10 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 10 のリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0159】

[実施例 11]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、170℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 8.4 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

30

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 O_3 を 2.5 体積% 含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 14 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 11 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

40

実施例 11 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 11 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 11 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 11 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0160】

[実施例 12]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.100 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

50

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、170℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 7.2 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

10

次いで、得られた乾燥物を、O₃ を 5.0 体積%含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 14 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 12 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 12 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 12 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 12 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 12 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0161】

[実施例 13]

20

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の酢酸鉄 (II) (Fe(CH₃COO)₂) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II) (Co(CH₃COO)₂) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム (Mg(CH₃COO)₂) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) (Mn(CH₃COO)₂) と、2 mol のリン酸 (H₃PO₄) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li₂SO₄) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、110℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) (Fe(CH₃COO)₂) と、0.1 mol のリン酸 (H₃PO₄) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li₂SO₄) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO₄ 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

30

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 11.4 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

40

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃ を 0.1 体積%含む窒素雰囲気下、600℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 20 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 13 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 13 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 13 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 13 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 13 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0162】

50

[実施例 14]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、110℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

10

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 9.6 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 ($\text{D90}/\text{D10}$) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

20

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 HNO_3 を 0.5 体積% 含む窒素雰囲気下、600℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 20 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 14 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 14 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 14 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 14 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 14 のリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0163】

[実施例 15]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、110℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

40

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 7.8 g を、水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D9

50

0のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃を2.5体積%含む窒素雰囲気下、600℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例15のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例15のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例15のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例15のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例15のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0164】

[実施例16]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)(Co(CH₃COO)₂)と、0.06molの酢酸マグネシウム(Mg(CH₃COO)₂)と、1.4molの酢酸マンガン(II)(Mn(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.123molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、110℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.1molのリン酸(H₃PO₄)と、1.92×10⁻⁵molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が2Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5nmのLiFePO₄0.1molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース6.0gを、水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃を5.0体積%含む窒素雰囲気下、600℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例16のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例16のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例16のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例16のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例16のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0165】

[実施例17]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)(Co(CH₃COO)₂)と、0.06molの酢酸マグネシウム(Mg(CH₃COO)₂)と、1.4molの酢酸マンガン(II)(Mn(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.123molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.1molのリン酸(H₃PO₄)と、 1.92×10^{-5} molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が2Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5nmのLiFePO₄ 0.1molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース15.0gを、水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD₉₀のD₁₀に対する比(D₉₀/D₁₀)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NOを0.1体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例17のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例17のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例17のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例17のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例17のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0166】

[実施例18]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)(Co(CH₃COO)₂)と、0.06molの酢酸マグネシウム(Mg(CH₃COO)₂)と、1.4molの酢酸マンガン(II)(Mn(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.123molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.1molのリン酸(H₃PO₄)と、 1.92×10^{-5} molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が2Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5nmのLiFePO₄ 0.1molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース9.6gを、水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD₉₀のD₁₀に対する比(D₉₀/D₁₀)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NOを0.5体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例18のリチウ

10

20

30

40

50

ムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 18 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様に
して、実施例 18 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 18 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様
にして、実施例 18 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0167】

[実施例 19]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の
酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II)
($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 7.2 g を、水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、NO を 2.5 体積% 含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 20 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 19 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 19 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様に
して、実施例 19 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 19 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様
にして、実施例 19 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0168】

[実施例 20]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の
酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II)
($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え

、全体量が2 Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5 nmの LiFePO_4 0.1 molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質150 gに、炭素前駆体としてのラクトース5.4 gを、水200 gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1 mmのジルコニアボール500 gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

10

次いで、得られた乾燥物を、NOを5.0体積%含む窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20 μmである電極材料造粒体を得て、実施例20のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例20のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例20のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例20のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例20のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0169】

[実施例21]

水2 L(リットル)に、6 molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53 molの酢酸鉄(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、0.01 molの酢酸コバルト(II)($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、0.06 molの酢酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、1.4 molの酢酸マンガン(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、2 molのリン酸(H_3PO_4)と、0.123 molの硫酸リチウム(Li_2SO_4)とを加え、全体量が4 Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

20

次いで、この混合物を容量8 Lの耐圧密閉容器に収容し、150℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1 molの酢酸鉄(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、0.1 molのリン酸(H_3PO_4)と、 1.92×10^{-5} molの硫酸リチウム(Li_2SO_4)とを加え、全体量が2 Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5 nmの LiFePO_4 0.1 molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

30

次いで、この電極活物質150 gに、炭素前駆体としてのラクトース13.2 gを、水200 gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1 mmのジルコニアボール500 gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

40

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 O_3 を0.1体積%含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20 μmである電極材料造粒体を得て、実施例21のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例21のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例21のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例21のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例21のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0170】

50

[実施例 22]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、150℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

10

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 9.6 g を、水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

20

次いで、得られたスラリーを 200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、 O_3 を 0.5 体積% 含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が 20 μm である電極材料造粒体を得て、実施例 22 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例 22 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 22 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例 22 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 22 のリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0171】

[実施例 23]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.53 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.01 mol の酢酸コバルト (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.06 mol の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、1.4 mol の酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、2 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、0.123 mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、180℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

40

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、0.1 mol の酢酸鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、0.1 mol のリン酸 (H_3PO_4) と、 1.92×10^{-5} mol の硫酸リチウム (Li_2SO_4) とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 4.8 g を、水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90

50

0のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、O₃を2.5体積%含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例23のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例23のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例23のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例23のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例23のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0172】

[実施例24]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)(Co(CH₃COO)₂)と、0.06molの酢酸マグネシウム(Mg(CH₃COO)₂)と、1.4molの酢酸マンガン(II)(Mn(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.123molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、200℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.1molのリン酸(H₃PO₄)と、1.92×10⁻⁵molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が2Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5nmのLiFePO₄0.1molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

次いで、この電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース4.8gを、水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、O₃を5.0体積%含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が20μmである電極材料造粒体を得て、実施例24のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

実施例24のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例24のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、実施例24のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例24のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0173】

[比較例1]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、2molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.100molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 24.0 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200℃ の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、窒素雰囲気下、700℃ にて 1 時間焼成し、平均二次粒子径が 20 μm である電極材料造粒体を得て、比較例 1 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

10

比較例 1 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、比較例 1 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0174】

[比較例 2]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) (Fe(CH₃COO)₂) と、2 mol のリン酸 (H₃PO₄) と、0.10 mol の硫酸リチウム (Li₂SO₄) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

20

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、130℃ にて 1 時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 1.2 g を水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D90 の D10 に対する比 (D90/D10) が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

30

次いで、得られたスラリーを 200℃ の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃ を 10.0 体積% 含む窒素雰囲気下、900℃ にて 1 時間焼成し、平均二次粒子径が 10 μm である電極材料造粒体を得て、比較例 2 のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

比較例 2 のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、比較例 2 のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 のリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0175】

[比較例 3]

水 2 L (リットル) に、6 mol の水酸化リチウム (LiOH) と、2 mol の酢酸鉄 (II) (Fe(CH₃COO)₂) と、2 mol のリン酸 (H₃PO₄) と、0.10 mol の硫酸リチウム (Li₂SO₄) とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、200℃ にて 1 時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 0.6

50

gを水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、HNO₃を0.5体積%含む窒素雰囲気下、800℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が70μmである電極材料造粒体を得て、比較例3のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

10

比較例3のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例3のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、比較例3のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例3のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0176】

[比較例4]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)(Co(CH₃COO)₂)と、0.06molの酢酸マグネシウム(Mg(CH₃COO)₂)と、1.4molの酢酸マンガン(II)(Mn(CH₃COO)₂)と、2molのリン酸(H₃PO₄)と、0.123molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

20

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、0.1molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.1molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.1molのリン酸(H₃PO₄)と、1.92×10⁻⁵molの硫酸リチウム(Li₂SO₄)とを加え、全体量が2Lになるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径5nmのLiFePO₄0.1molを均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

30

次いで、この電極活物質150gに、炭素前駆体としてのラクトース22.8gを、水200gに分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径0.1mmのジルコニアボール500gとをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布のD90のD10に対する比(D90/D10)が30となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを200℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

次いで、得られた乾燥物を、窒素雰囲気下、700℃にて1時間焼成し、平均二次粒子径が5μmである電極材料造粒体を得て、比較例4のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

40

比較例4のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例4のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、比較例4のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例4のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0177】

[比較例5]

水2L(リットル)に、6molの水酸化リチウム(LiOH)と、0.53molの酢酸鉄(II)(Fe(CH₃COO)₂)と、0.01molの酢酸コバルト(II)

50

($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、 0.06 mol の酢酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、 1.4 mol の酢酸マンガン(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、 2 mol のリン酸(H_3PO_4)と、 0.123 mol の硫酸リチウム(Li_2SO_4)とを加え、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、 110°C にて 1 時間、水熱合成し、沈殿物を生成した。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質を得た。

次いで、このケーキ状の電極活物質に、 0.1 mol の水酸化リチウム(LiOH)と、 0.1 mol の酢酸鉄(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、 0.1 mol のリン酸(H_3PO_4)と、 $1.92 \times 10^{-5}\text{ mol}$ の硫酸リチウム(Li_2SO_4)とを加え、全体量が 2 L になるように混合した後、乾燥し、前記の電極活物質の表面に平均一次粒子径 5 nm の LiFePO_4 0.1 mol を均一に担持させ、乾燥して、電極活物質を得た。

10

次いで、この電極活物質 150 g に、炭素前駆体としてのラクトース 4.2 g を、水 200 g に分散、溶解したラクトース水溶液と、媒体粒子としての直径 0.1 mm のジルコニアボール 500 g とをボールミルに投入し、スラリー中の電極活物質の粒度分布の D_{90} の D_{10} に対する比(D_{90}/D_{10})が 30 となるように、ボールミルの回転速度、攪拌時間を調整し、分散処理を行った。これにより、電極活物質を含むスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを 200°C の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

20

次いで、得られた乾燥物を、 HNO_3 を 10.0 体積%含む窒素雰囲気下、 900°C にて 1 時間焼成し、平均二次粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ である電極材料造粒体を得て、比較例5のリチウムイオン二次電池用電極材料とした。

比較例5のリチウムイオン二次電池用電極材料を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例5のリチウムイオン二次電池用電極を作製した。

また、比較例5のリチウムイオン二次電池用電極を用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例5のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0178】

[リチウムイオン二次電池用電極材料の評価]

以下の方法により、実施例1～実施例24および比較例1～比較例5のリチウムイオン二次電池用電極材料を評価した。結果を表1に示す。

30

【0179】

(1) 51 MPa 印加時の圧粉体密度

所定量の電極材料を室温(25°C)にて、粉体抵抗測定システム装置(商品名: MCP-PD51型、三菱ケミカルアナリティック製)の円筒形の型に詰めてペレットを作製し、次いで、押し棒を用いて、 51 MPa の圧力を印加した際のペレット厚を測定し、電極材料質量とペレット体積から、 51 MPa 印加時のペレット密度、すなわち圧粉体密度を求めた。

【0180】

(2) 電極活物質炭素量

40

上述の熱処理工程で得られた電極材料造粒体における炭素の含有量を、炭素-硫黄分析装置(商品名: EMIA-320V、堀場製作所社製)を用いて測定した。

【0181】

(3) 炭素質被膜の平均膜厚

炭素質被膜の平均膜厚を、凝集体の炭素質被膜を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、凝集体における異なる粒子の炭素質被膜厚み 100 点の平均値から測定した。

【0182】

(4) 炭素被覆電極活物質の平均一次粒子径

炭素被覆電極活物質を走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)により観察し、得られたSEM像から無作為に 100 個の電

50

極活物質を選んで各々の粒子の長軸径を測定し、これらの測定値から炭素被覆電極活物質の平均一次粒子径を算出した。

【0183】

(5) 電極活物質の結晶子径

電極活物質の結晶子径を、X線回折測定（X線回折装置：X'Pert（商品名）、PANalytical社製）により測定した粉末X線回折図形の（020）面の回折ピークの半値幅、および回折角（ 2θ ）を用いて、シェラーの式により算出した。

【0184】

(6) 電極材料造粒体の平均二次粒子径

ポリビニルピロリドン0.3質量%含有水中に、電極材料造粒体を分散した後、粒度分布測定装置（商品名：SALD-2000J、島津製作所社製）を用いて、電極材料造粒体の平均二次粒子径を測定した。

【0185】

(7) 官能基化率

アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置（商品名：PHI nano TOF）を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧30kV、イオン電流約0.1nA、分析面積100 μm 、分析時間30分の条件で、電極材料を分析した。その結果に基づいて、電極活物質を被覆する炭素質被膜における、電極活物質と対向する最表面にて、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも1種のカウント数の総和の比（官能基比率）を算出した。

【0186】

(8) 炭素質被膜の被覆率

炭素質被膜の被覆率は、アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置（商品名：PHI nano TOF）を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧30kV、イオン電流約0.1nA、分析面積100 μm 、分析時間30分の条件で、電極材料を分析した。その結果に基づいて、炭素質被膜の被覆率を算出した。この分析において、電極活物質と炭素質被膜からなる一次粒子の表面を分析した結果として、全測定面積中、有意な量のリチウムイオンが検出された面積を電極活物質の露出割合とし、有意な量のリチウムイオンが検出されなかった面積を炭素質被膜の割合とみなして、炭素被覆率を算出した。

【0187】

(9) 炭素質被膜における貫通孔の数

アルバック・ファイ社製の飛行時間型二次イオン質量分析装置（商品名：PHI nano TOF）を用い、一次イオン： Bi_3^{++} 、加速電圧30kV、イオン電流約0.1nA、分析面積100 μm 、分析時間30分の条件で、電極材料を分析した。その結果に基づいて、炭素質被膜に形成された貫通孔の数を算出した。この分析において、電極活物質と炭素質被膜からなる一次粒子の表面を分析した結果として、全測定面積中、有意な量のリチウムイオンが検出された領域を電極活物質が露出しているとみなし、炭素質被膜中で有意な量のリチウムイオンが検出された領域を貫通孔とみなした。

【0188】

(10) 炭素質被膜の平均膜厚に対する、貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径の比

炭素質被膜に形成された貫通孔における炭素質被膜の表面に存在する開口部の直径を、飛行時間型二次イオン質量分析装置による面分析の結果に基づくリチウムイオンの検出箇所のスポット径として測定した。

上記(3)で得られた炭素質被膜の平均膜厚に対する、上記の開口部の直径を算出した。

【0189】

[リチウムイオン二次電池の評価]

以下の方法により、実施例1～実施例24および比較例1～比較例5のリチウムイオン

二次電池を評価した。結果を表1に示す。

【0190】

(11) 充放電レート性能 (入出力特性)

リチウムイオン二次電池の充放電試験を、カットオフ電圧 $2\text{ V} - 4.5\text{ V}$ 、充放電レート 1 C の定電流充放電 (1時間充電の後、1時間放電) を1サイクルとして、3サイクル実施した後、 0.1 C 充電を行った後、 25°C および 0°C の各温度でそれぞれ 0.1 C および 5 C 放電を行って 0.1 C 放電容量および 5 C 放電容量を得た。 5 C 放電容量を、 0.1 C 放電容量を100とした際の100分率で表した値を「充放電レート性能」と定めた。

【0191】

10

(12) 容量維持率 (45°C 、500サイクル後) (サイクル特性)

リチウムイオン二次電池の充放電試験を、カットオフ電圧 $2\text{ V} - 4.5\text{ V}$ 、充放電レート 1 C の定電流充放電 (1時間充電の後、1時間放電) を1サイクルとして、 45°C にて、500サイクル実施した。また、500サイクル後の放電量を、初期放電量を100とした際の100分率で表した値を「 45°C 、500サイクル後容量維持率」と定めた。

なお、リチウムイオン二次電池の初回充電を定電流 (1 C) - 定電圧 (4.5 V 、電流値 0.01 C 相当に到達した時点で充電終了) で行い、初回充電時に負極の SEI (Solid Electrolyte Interface) 形成でリチウムイオンが消費された分を減じた、2回目の定電流充放電 (カットオフ電圧 $2\text{ V} - 4.5\text{ V}$ 、充放電レート 1 C) における 1 C 放電量を初期放電量と定めた。

20

【0192】

【表 1】

電極活物質化合物A組成	電極活物質炭素量B組成	電極活物質炭素量(質量%)	炭素質平均膜厚(nm)	炭素被膜を形成してなる電極活物質平均一次粒径(μm)	炭素被膜を形成してなる電極活物質平均二次粒径(μm)	電極活物質結晶子径(μm)	炭素被膜を形成してなる電極活物質平均三次粒径(μm)	官能基化率(%)	炭素被覆率(%)	炭素質被膜100平方ナノメートルあたりの貫通孔数(個)	貫通孔の開口径(nm)/炭素質被膜の膜厚(nm)	充放電シート性能@25℃5C放電容量/0.1C放電容量(%)	充放電シート性能@0℃50放電容量/0.1C放電容量(%)	45℃、500サイクル後容量維持率(%)
実施例1	LiFePO ₄	2.5	4	0.08	0.05	10	0.002	57	1	0.5	0.5	87	82	88
実施例2	LiFePO ₄	2.2	4	0.09	0.05	10	0.034	56	3	0.8	0.8	88	83	87
実施例3	LiFePO ₄	1.9	3	0.09	0.05	10	0.118	49	5	0.9	0.9	90	84	89
実施例4	LiFePO ₄	1.5	3	0.10	0.06	10	0.257	43	15	1.5	1.5	91	85	89
実施例5	LiFePO ₄	2.1	6	0.15	0.09	10	0.049	90	9	1.0	1.0	93	84	89
実施例6	LiFePO ₄	0.8	7	5	5	25	0.672	90	12	2.4	2.4	80	61	92
実施例7	LiFePO ₅	0.8	7	7	7	35	2.365	90	18	3.8	3.8	73	53	90
実施例8	LiFePO ₆	0.8	2	0.1	0.06	0.3	5.142	23	25	4.9	4.9	70	42	89
実施例9	LiFePO ₄	1.8	9	0.24	0.14	14	0.083	86	58	6.8	6.8	92	83	87
実施例10	LiFePO ₄	1.6	8	0.26	0.15	14	1.142	83	67	7.2	7.2	92	83	87
実施例11	LiFePO ₄	1.4	8	0.28	0.16	14	4.021	78	84	7.8	7.8	93	84	87
実施例12	LiFePO ₄	1.2	7	0.30	0.17	14	8.741	72	98	9.6	9.6	93	84	87
実施例13	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.9	2	0.05	0.03	20	0.001	54	2	0.6	0.6	80	40	85
実施例14	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.6	2	0.06	0.03	20	0.028	55	4	0.9	0.9	80	40	85
実施例15	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.3	2	0.07	0.04	20	0.987	52	7	1.2	1.2	81	41	85
実施例16	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.0	2	0.08	0.05	20	0.364	46	13	1.6	1.6	81	41	85
実施例17	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	2.5	5	0.09	0.05	20	0.049	64	8	1.1	1.1	82	42	85
実施例18	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.6	3	0.10	0.06	20	0.672	46	15	2.5	2.5	82	42	85
実施例19	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.2	3	0.14	0.08	20	2.311	49	19	3.7	3.7	80	40	85
実施例20	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	0.9	3	0.16	0.09	20	6.854	40	28	5.4	5.4	80	40	85
実施例21	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	2.2	7	0.17	0.10	20	0.061	90	100	6.2	6.2	81	41	85
実施例22	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	1.6	6	0.18	0.10	20	1.142	82	300	7.3	7.3	81	41	85
実施例23	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	0.8	7	2.00	0.20	20	3.929	80	600	8.2	8.2	82	42	85
実施例24	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	0.8	7	2.50	0.50	20	9.583	90	1000	9.1	9.1	82	42	85
比較例1	LiFePO ₄	4.0	8	0.10	0.06	20	0.0005	93	0.1	0.2	0.2	69	39	80
比較例2	LiFePO ₄	0.2	0.8	0.20	0.11	10	15	35	12000	30.0	30.0	62	31	84
比較例3	LiFePO ₄	0.1	22.0	11.00	11.00	70	12	38	500	0.4	0.4	30	20	84
比較例4	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	3.8	8	0.10	0.06	5	0.0001	95	0.5	0.3	0.3	67	31	79
比較例5	LiFe _{0.265} Co _{0.095} Mg _{0.03} Mn _{0.7} PO ₄	0.7	0.6	0.04	0.02	10	18	30	9000	13.0	13.0	55	22	78

【 0 1 9 3 】

表 1 の結果から、実施例 1 ～実施例 24 のリチウムイオン二次電池用電極材料の 51 MPa 印加時の圧粉体密度は、いずれも 2.3 g/cm^3 以下であった。

一方、比較例 1～比較例 5 のリチウムイオン二次電池用電極材料の 5 1 M P a 印加時の圧粉体密度は、 $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であった。

すなわち、実施例 1～実施例 24 のリチウムイオン二次電池用電極材料は、比較例 1～比較例 5 のリチウムイオン二次電池用電極材料と比較すると、電極合剤層を形成し、その電極合剤層を加圧した際に、電極材料造粒体に内在する空隙が潰れることなく、電極合剤層中の導電助剤の接触点数が充分となることが分かった。

また、実施例 1～実施例 24 のリチウムイオン二次電池は、比較例 1～比較例 5 のリチウムイオン二次電池と比較すると、充放電レート性能に優れ、500 サイクル後の容量維持率が高く、耐久性に優れることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0194】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料は、電極活物質と、その電極活物質の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、炭素質被膜における電極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも 1 種が導入され、炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも 1 種のカウント数の総和の比が 0.001 以上かつ 10.000 以下、炭素質被膜の被覆率が 40% 以上かつ 90% 以下とし、炭素質被膜が、炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも 1 個の貫通孔を有するため、電子伝導性が高く、かつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善が可能である。したがって、このリチウムイオン二次電池用電極材料を用いて作製したリチウムイオン二次電池用電極を備えたリチウムイオン二次電池は、高速の充放電が可能であるため、より高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性および高速充放電特性が期待される次世代の二次電池に対しても適用することが可能であり、次世代の二次電池の場合、その効果は非常に大きなものである。

【要約】

【課題】電子伝導性が高くかつリチウムイオンの拡散性に優れ、電池寿命の改善を可能とするリチウムイオン二次電池用電極材料を提供する。

【解決手段】本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料は、電極活物質と、その表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、炭素質被膜における電極活物質と対向する最表面に、ヒドロキシ基並びにカルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも 1 種が導入され、炭素質被膜の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した場合に、ヒドロキシ基のカウント数に対する、カルボキシル基、ニトロ基およびスルホ基から選択される少なくとも 1 種のカウント数の総和の比が 0.001 以上かつ 10.000 以下、炭素質被膜の被覆率が 40% 以上かつ 90% 以下、炭素質被膜は、炭素質被膜 100 平方ナノメートル当たり、少なくとも 1 個の貫通孔を有する。

【選択図】なし

フロントページの続き

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開2015-088317 (JP, A)
特許第6288339 (JP, B1)
特表2008-542979 (JP, A)
国際公開第2014/115669 (WO, A1)
特開2014-232725 (JP, A)
国際公開第2014/077274 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/58、4/136、4/36
C01B 25/45