

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164246号
(P5164246)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 1	
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44		A
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 1	

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-94502 (P2007-94502)	(73) 特許権者	504145342 国立大学法人九州大学
(22) 出願日	平成19年3月30日(2007.3.30)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(65) 公開番号	特開2008-251481 (P2008-251481A)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(43) 公開日	平成20年10月16日(2008.10.16)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
審査請求日	平成22年3月24日(2010.3.24)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	岡田 重人 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極活物質およびリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解液分解電位 V_e の電解液と共に用いられる電極活物質であって、
一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表され(式中、 x および y は独立に $1 < x \leq 2.5$ 、 $0 < y \leq 3$ を満たし、 z は化学量論を満たすように $z = (x + (Fe \text{ の価数}) + (M \text{ の価数}) \times y) / 2$ で表される。 M は1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素を表し、 M の平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。)、かつ非晶質であり、
前記 M が B (ホウ素) であることを特徴とする電極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載の電極活物質を正極活物質として含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸された電解液分解電位 V_e の電解液と、を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】

正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸された電解液分解電位 V_e の電解液と、を有するリチウム二次電池の充電方法であって、

前記正極活物質が、電解液分解電位 V_e の電解液と共に用いられ、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表され(式中、 x および y は独立に $1 < x \leq 2.5$ 、 $0 < y \leq 3$ を満たし、 z は化学量論を満たすように $z = (x + (Fe \text{ の価数}) + (M \text{ の価数}) \times y) / 2$ で表される

10

20

。Mは1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素を表し、Mの平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。)、かつ非晶質であり、

前記リチウム二次電池を4.5Vまで充電することを特徴とするリチウム二次電池の充電方法。

【請求項4】

前記Mの平均電気陰性度が、2.07以下であることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池の充電方法。

【請求項5】

前記MがB(ホウ素)であることを特徴とする請求項3または請求項4に記載のリチウム二次電池の充電方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、充放電特性に優れた非晶質の電極活物質、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

20

【0003】

現在、リチウム二次電池に用いられる電極活物質として、非晶質の電極活物質が知られている。例えば特許文献1においては、一般式 $M_{2-2x}B_{2x}O_3$ で表され、非晶質である金属錯体を主体とする電極活物質が開示されている。特許文献2においては、7A族および8A族の少なくとも1種の遷移金属の酸化物により構成され、その一部がアモルファス構造を有する正極活物質が開示されている。また、特許文献3においては、7A族および8A族の少なくとも1種の遷移金属をMeとし、 $LiMeO_2$ の構造を有する一部又は全部がアモルファス金属酸化物からなる正極活物質が開示されている。

30

【0004】

非晶質の電極活物質は、結晶質の電極活物質と比較して、組成を自由に設定することができるという利点を有している。さらに、非晶質の電極活物質は、高容量な電極活物質として期待されているが、実容量は小さい値にとどまっているのが現状であり、そのため、高容量な非晶質の電極活物質が求められていた。なお、特許文献4および5においては、非晶質ではないものの、鉄錯体 $FeBO_3$ 等を主体とする電極活物質等が開示されている。

【特許文献1】特開2005 135866号公報

【特許文献2】特開平8 78002号公報

【特許文献3】特開平10 74515号公報

【特許文献4】特開平10 134813号公報

【特許文献5】特開平9 22695号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電特性に優れた非晶質の電極活物質を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討したところ、一般式 $Li_xFeM_yO_z$

50

(Mは1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素である。)で表される非晶質の電極活物質において、Feの酸化電位と、Mの平均電気陰性度との間に相関関係があることを見出した。具体的には、Mの平均電気陰性度が下がると、Feの酸化電位も下がることを見出し、Feの2価-3価のレドックスのみならず、Feの3価-4価のレドックスを活用できることを見出した。通常、Feの3価から4価への酸化電位は、電解液の分解電位よりも高く、電位を上昇させていくと電解液の分解が先に起こるため、3価-4価のレドックスを活用することはできなかった。ところが、Mの平均電気陰性度をコントロールすることにより、Feの3価から4価への酸化電位を下げることができ、その結果、3価-4価のレドックスを積極的に活用することが可能となることが明らかになった。本発明者らは、これらの知見に基づき本発明を完成させるに至った。

10

【0007】

すなわち、本発明においては、電解液分解電位 V_e の電解液と共に用いられる電極活物質であって、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表され(式中、 x および y は独立に $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3$ を満たし、 z は化学量論を満たすように $z = (x + (Feの価数) + (Mの価数) \times y) / 2$ で表される。Mは1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素を表し、Mの平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。)、かつ非晶質であることを特徴とする電極活物質を提供する。

【0008】

本発明によれば、Mの平均電気陰性度を、電解液分解電位 V_e を考慮して設定することにより、Feの3価から4価への酸化電位を、電解液分解電位よりも低くすることができる。これにより、3価-4価のレドックスを活用することができるようになり、高容量な電極活物質を得ることができる。

20

【0009】

上記発明においては、上記平均電気陰性度が、 2.07 以下であることが好ましい。より実用的な電極活物質とすることができるからである。

【0010】

上記発明においては、上記MがB(ホウ素)であることが好ましい。電気陰性度が適当な範囲にあり、高容量な電極活物質とすることができるからである。

【0011】

また本発明においては、上述した電極活物質を正極活物質として含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液分解電位 V_e の電解液と、を有することを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

30

【0012】

本発明によれば、上記電極活物質と上記電解液とを組み合わせることにより、高容量なリチウム二次電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明においては、充放電特性に優れた非晶質の電極活物質を得ることができ、リチウム二次電池等の高容量化を図ることができるという効果を奏する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の電極活物質およびリチウム二次電池について詳細に説明する。

【0015】

A. 電極活物質

まず、本発明の電極活物質について説明する。本発明の電極活物質は、電解液分解電位 V_e の電解液と共に用いられる電極活物質であって、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表され(式中、 x および y は独立に $1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 3$ を満たし、 z は化学量論を満たすように $z = (x + (Feの価数) + (Mの価数) \times y) / 2$ で表される。Mは1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素を表し、Mの平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。)

50

4 1 未満である。)、かつ非晶質であることを特徴とするものである。

【0016】

本発明によれば、Mの平均電気陰性度を、電解液分解電位 V_e を考慮して設定することにより、Feの3価から4価への酸化電位を、電解液分解電位よりも低くすることができる。これにより、3価-4価のレドックスを活用できるようになり、高容量な電極活物質を得ることができる。さらに、本発明の電極活物質は、非晶質であることから、電極活物質の組成を自由に設定することができるという利点を有する。なお、本発明の電極活物質は、通常、正極活物質として用いられるものである。また、以下本発明の電極活物質を、「一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表される非晶質の電極活物質」と称する場合がある。

10

【0017】

図1は、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表される非晶質の電極活物質における、Feの酸化電位と、Mの平均電気陰性度との関係を示すグラフである。図1(a)に示されるように、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表される非晶質の電極活物質において、X軸をMの平均電気陰性度とし、Y軸を電位(V vs $Li-Metal$)とすると、Feの3価から4価への酸化電位については、 $Y = 5.41X - 6.74$ という関係を満たし、Feの2価から3価への酸化電位については、 $Y = 5.41X - 8.54$ という関係を満たす。

【0018】

従来、Feの3価から4価への酸化電位は、用いられる電解液の分解電位よりも高く、電位を上昇させていくと電解液の分解が先に起こるため、3価-4価のレドックスを活用することはできなかつた。しかしながら、本発明においては、図1(b)に示すように、電解液分解電位を V_e (V vs $Li-metal$)とした場合に、その V_e に対応するように、Mの平均電気陰性度を設定する。具体的には、Mの平均電気陰性度を $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満とする。これにより、Feの3価から4価への酸化電位が、用いられる電解液の分解電位よりも低くなるため、3価-4価のレドックスを活用できるようになり、高容量な電極活物質を得ることができる。このようにして、本発明におけるMの平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満と定義されるのである。

20

以下、本発明の電極活物質について、電極活物質の構成、電極活物質と共に用いられる電解液、電極活物質の製造方法に分けて説明する。

30

【0019】

1. 電極活物質の構成

本発明の電極活物質は、一般式 $Li_x FeM_y O_z$ で表され(式中、 x および y は独立に $1 < x \leq 2.5$ 、 $0 < y \leq 3$ を満たし、 z は化学量論を満たすように $z = (x + (Feの価数) + (Mの価数) \times y) / 2$ で表される。Mは1種類または2種類以上のガラスフォーマー元素を表し、Mの平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。)、かつ非晶質であることを特徴とする。

【0020】

上記一般式において、 x の値については、通常 $1 < x \leq 2.5$ であるが、中でも $1.5 \leq x \leq 2.5$ 、特に $1.75 \leq x \leq 2.5$ であることが好ましい。 x の値が1以下であると、理論上、Feが4価を取ることができず、逆に、 x の値が大きすぎると非晶質の電極活物質を得ることができない可能性があるからである。

40

【0021】

上記一般式において、 y の値については、通常 $0 < y \leq 3$ であるが、中でも $1.5 \leq y \leq 3$ 、特に $1.5 \leq y \leq 2.5$ であることが好ましい。 y の値が小さすぎると、非晶質の電極活物質を得ることができない可能性があり、 y の値が大きすぎると、容量が小さくなり、実用的な電極活物質を得ることができない可能性があるからである。

【0022】

上記一般式において、 z の値は、 x の値、Feの価数、Mの価数および y の値により変動するものであり、通常、化学量論を満たすように $z = (x + (Feの価数) + (Mの価$

50

数) × y) / 2 で表される。すなわち、本発明においては、電気的中性を満たすように、z の値が規定される。なお、本発明において、Fe の価数は充放電に伴い 2 価 ~ 4 価まで変化するが、例えば後述する溶融急冷法を用いて本発明の電極活物質を合成した場合は、Fe の価数は通常、2 価または 3 価となる。

【0023】

上記一般式において、M は 1 種類または 2 種類以上のガラスフォーマー元素を表す。上記 M としては、ガラスを形成する元素であれば特に限定されるものではないが、具体的には、ホウ素 (B)、リン (P)、ケイ素 (Si) およびスズ (Sn) 等を挙げることができ、中でも、ホウ素 (B) が好ましい。電気陰性度が適当な範囲にあり、高容量な電極活物質とすることができるからである。

10

【0024】

上記一般式において、M の平均電気陰性度は $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満である。なお、電解液分解電位 V_e については、「2. 電極活物質と共に用いられる電解液」で説明する。本発明における「電気陰性度」とは、Pauling の電気陰性度をいう。具体的には、ホウ素 (B) は 2.04 であり、リン (P) は 2.19 であり、ケイ素 (Si) は 1.90 であり、スズ (Sn) は 1.96 である。また、本発明における「平均電気陰性度」とは、M を構成する各元素の電気陰性度の加重平均をいう。例えば、M が、ホウ素 (B) およびリン (P) で構成され、 $M = B_{1.5}P_{0.5}$ である場合は、その平均電気陰性度は、 $((2.04 \times 1.5) + (2.19 \times 0.5)) / (1.5 + 0.5) = 2.08$ となる。

20

【0025】

ここで、M の平均電気陰性度が $(V_e + 6.74) / 5.41$ と等しい場合、Fe の 3 価から 4 価への酸化電位と、電解液の分解電位とが等しくなり、Fe の酸化と同時に電解液の分解が生じてしまう。そのため、M の平均電気陰性度は、 $(V_e + 6.74) / 5.41$ 未満であれば良いが、中でも、 $((V_e + 6.74) / 5.41) - 0.05$ 以下であることが好ましく、 $((V_e + 6.74) / 5.41) - 0.1$ 以下であることがより好ましい。より安全性の高い電極活物質とすることができるからである。

【0026】

上記 M の平均電気陰性度の範囲は、電解液の分解電位等により異なるものであるが、具体的には 2.17 以下、中でも 2.07 以下であることが好ましい。

30

【0027】

本発明の電極活物質は、非晶質であることを一つの特徴とする。本発明の電極活物質は、例えば、以下の条件：

(1) 平均結晶子サイズが約 1000 以下 (より好ましくは約 100 以下、さらに好ましくは 50 以下) である；

(2) 完全に結晶質である場合の比重 (理論値) に比べて、該電極活物質の比重が約 3% 以上 (より好ましくは約 5% 以上) 大きい；および

(3) X 線回折パターンにおいて結晶質であることを裏付けるピークが観察されない；

のうち一または二以上の条件を満たす程度に非晶質であることが好ましい。すなわち、ここで開示される電極活物質は、上記 (1) ~ (3) のうち一または二以上を満たす電極活物質であることが好ましい。中でも、少なくとも上記 (3) を満たす電極活物質であることが好ましい。なお、上記 X 線回折パターンは、例えば理学電機株式会社から入手可能な X 線回折装置 (型番「Rigaku RINT 2100HLR/PC」) 等を用いて得ることができる。本発明の適用効果は、より非晶質性の高い (結晶性の低い) 電極活物質であることによって、よりよく発揮される傾向にある。

40

【0028】

2. 電極活物質と共に用いられる電解液

次に、電極活物質と共に用いられる電解液について説明する。本発明の電極活物質は、電解液分解電位 V_e の電解液と共に用いられるものである。なお、電解液分解電位 V_e の単位は、(V vs Li-metal) であり、便宜上、単に V で表す場合がある。

50

【0029】

上記電解液分解電位 V_e としては、用いられる電解液の組成により異なるものであり、特に限定されるものではないが、例えば $4.00\text{ V} \sim 5.00\text{ V}$ の範囲内、中でも $4.00\text{ V} \sim 4.50\text{ V}$ の範囲内であることが好ましい。なお、現在用いられている実用的な電解液の中で、最も分解電位が高いものは、約 4.50 V である。しかしながら、本発明においては、 4.50 V を超える分解電位を有する電解液を用いても、十分に本発明の効果を奏する。上記分解電位は、試薬のパフレット等に記載された値により、または実際に電解液の分解実験を行った際の測定結果により、決定することができる。

【0030】

上記電解液は、通常、支持塩および溶媒を含有する。上記支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および LiClO_4 等のリチウム塩等を挙げることができる。上記溶媒としては、例えばカーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類、常温溶融塩等の非プロトン性溶媒等を挙げることができる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMI-BF_4) 等が挙げられる。本発明においては、これらの溶媒を一種のみ用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

【0031】

3. 電極活物質の製造方法

次に、本発明の電極活物質の製造方法について説明する。本発明の電極活物質の製造方法としては、上述した電極活物質を得ることができる方法であれば特に限定されるものではないが、具体的には溶融急冷法等を挙げることができる。上記溶融急冷法としては、具体的には、一般式 $\text{Li}_x\text{FeM}_y\text{O}_z$ を構成する各原料を含む原料組成物を溶融混練し、溶融状態から急冷凝固させる方法等を挙げることができる。上記原料組成物は、通常、 Li 原料、 Fe 原料および M 原料を含有する。

【0032】

上記 Li 原料としては、 Li 元素を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば Li_2O 、 LiOH および Li_2CO_3 等を挙げることができ、中でも Li_2O が好ましい。本発明においては、上記 Li 原料を一種または二種以上用いることができる。

上記 Fe 原料としては、 Fe 元素を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば FeO および Fe_2O_3 等を挙げることができ、中でも FeO が好ましい。本発明においては、上記 Fe 原料を一種または二種以上用いることができる。

【0033】

上記 M 原料としては、上述したガラスフォーマー元素を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、上述したガラスフォーマー元素を有する酸化物、水酸化物等を挙げることができる。具体的には、ガラスフォーマー元素がホウ素 (B) である場合は B_2O_3 等を挙げることができ、ガラスフォーマー元素がリン (P) である場合は P_2O_5 等を挙げることができ、ガラスフォーマー元素がケイ素 (Si) である場合は SiO_2 等を挙げることができる。本発明においては、上記 M 原料を一種または二種以上用いることができる。本発明においては、 M の平均電気陰性度が上述した値未満となるように、 M の種類や使用量を設定する。

【0034】

本発明においては、目的とする元素比となるように原料組成物の組成を調整し、その原

10

20

30

40

50

料組成物を、例えば1200程度で熔融させCuロールを備えた単ロール急冷装置で急冷することにより、非晶質の電極活物質を得ることができる。

【0035】

B. リチウム二次電池

次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。本発明のリチウム二次電池は、上述した電極活物質を正極活物質として含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液分解電位 V_e の電解液と、を有することを特徴とするものである。

【0036】

本発明によれば、上記電極活物質と上記電解液とを組み合わせることにより、高容量なりチウム二次電池を得ることができる。すなわち、上述した図1(b)に示すように、電解液分解電位 V_e に応じて、一般式 Li_xFeMyO_z で表される非晶質の電極活物質におけるMの平均電気陰性度の値を設定することにより、Feの3価4価レドックスを活用でき、高容量なりチウム二次電池を得ることができる。

【0037】

本発明に用いられる電極活物質および電解液については、上記「A. 電極活物質」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本発明のリチウム二次電池の構成は、少なくとも上記電極活物質および上記電解液を有するものであれば、特に限定されるものではなく、任意に設定することができる。

【0038】

上記正極層は、正極活物質の他に、通常、導電剤および結着剤を有する。上記導電剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック等を挙げることができる。上記結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を挙げることができる。また、本発明のリチウム二次電池は、上記正極層の集電を行う正極集電体を有していても良い。上記正極集電体の材料としては、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。

【0039】

上記負極層は、通常、負極活物質、導電剤および結着剤を有する。上記負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、およびグラファイト等の炭素材料等を挙げることができ、中でも金属リチウムが好ましい。導電剤および結着剤については、上記正極層と同様のものを用いることができる。また、本発明のリチウム二次電池は、上記負極層の集電を行う負極集電体を有していても良い。上記負極集電体の材料としては、例えば銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。

【0040】

上記セパレータとしては、正極層と負極層とを分離し、電解液を保持する機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜、樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。また、本発明のリチウム二次電池の形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型等を挙げることができる。

【0041】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0042】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[合成例]

Li原料としてLiOH、Fe原料としてFeO、P原料として P_2O_5 、B原料とし

10

20

30

40

50

て B_2O_3 を用意した。これらの原料を用い、構成成分が下記表 1 に示すモル比となるように混合し、原料組成物 A ~ C を得た。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	Li:Fe: P : B
原料組成物A	2 : 1 : 1.5 : 0
原料組成物B	2 : 1 : 1 : 1
原料組成物C	2 : 1 : 0 : 2

【 0 0 4 4 】

次に、原料組成物 A ~ C を Ar 雰囲気中にて 1200 で 1 分間熔融し、Cu ロールを備えた単ロール急冷装置で急冷することにより、電極活物質 A ~ C を得た。得られた電極活物質 A ~ C の結晶性を X 線回折により評価した。測定条件は以下の通りである。

装置：R i g a k u R A D - X

X 線：C u K 、 4 0 k V 、 4 0 m A

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

その結果、電極活物質 A ~ C のいずれも、X 線回折パターンにおいて結晶質であることを裏付けるピークが観察されず、非晶質であることが確認された。

【 0 0 4 5 】

[実施例]

電極活物質 A ~ C を用いて測定用セルを作製し、充放電特性を評価した。

まず、電極活物質 A を 0.4 g 秤量し、ジルコニア製ポットに添加し、300 rpm で 3 時間ボールミル処理を行った。次に、アセチレンブラックを 0.1429 g 添加し、300 rpm で 3 時間さらにボールミル処理を行った。得られた粉末に対して、PTFE を 0.053 g 添加し、SUS メッシュに貼り付けることにより、正極を得た。

【 0 0 4 6 】

次に、対極としての金属リチウムと、ポリエチレン製セパレータ（宇部興産社製）とを用意した。また、電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との体積比 3 : 7 の混合溶媒に、支持塩として $LiPF_6$ を 1 mol / L で溶解させたものを用意した。これらの材料を用いて、2032 型コインセルの測定用セル A を得た。その後、電極活物質 A の代わりに電極活物質 B および C を用いたこと以外は、同様にして測定用セル B および C を得た。

【 0 0 4 7 】

次に、得られた測定用セル A ~ C を用いて、下記の条件で充放電を行った。

充電：4.5 V C C 157 μ A

休止：5 min

放電：1.5 V C C 157 μ A

休止：5 min

【 0 0 4 8 】

得られた充放電カーブを微分容量に変換したグラフを図 2 に示す。図 2 から明らかなように、測定用セル A および B においては、Fe の 2 価 - 3 価のレドックスが確認されたが、Fe の 3 価 - 4 価のレドックスは確認されなかった。一方、測定用セル C においては、2.5 V 付近の Fe 2 価 - 3 価の酸化電位の他に、4.3 V 付近に Fe 3 価 - 4 価の酸化電位が観測された。

【 0 0 4 9 】

[評価]

図 2 の結果のまとめを下記表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

【表 2】

	電極活物質の組成※	Mの平均電気陰性度	Feの酸化電位(V) (2価→3価)	Feの酸化電位(V) (3価→4価)
測定用セルA	$\text{Li}_2\text{FeP}_{1.5}\text{O}_z$	2.19	3.30	観測されず
測定用セルB	$\text{Li}_2\text{FeP}_1\text{B}_1\text{O}_z$	2.12	2.96	観測されず
測定用セルC	$\text{Li}_2\text{FeB}_2\text{O}_z$	2.04	2.49	4.29

※式中、zは電気的中性を満たす数である。

【0051】

図3は、X軸をMの平均電気陰性度とし、Y軸を酸化電位としたグラフである。図3から明らかなように、Mの平均電気陰性度が減少すると、Feの2価から3価への酸化電位も減少することが確認された。なお、図3において、Feの2価から3価への酸化電位の直線と、Feの3価から4価への酸化電位の直線とは互いに平行になる。これは、レドックス電位は、Feの価数変化が持つ固有の電位と、Feの周りの元素(Li、M、O)が持つ電気陰性度との関係で決定されるためである。さらに、実施例で用いられた電解液の分解電位が4.50Vであることを考慮すると、Feの3価→4価レドックスを実現するためには、Mの平均電気陰性度が約2.07以下になることが必要である。実際に、測定用セルAおよびBは、Mの平均電気陰性度が約2.07よりも高いため、3価→4価レドックスを活用することができず、測定用セルCは、Mの平均電気陰性度が約2.07よりも低いため、3価→4価レドックスを活用することができた。

10

20

【図面の簡単な説明】

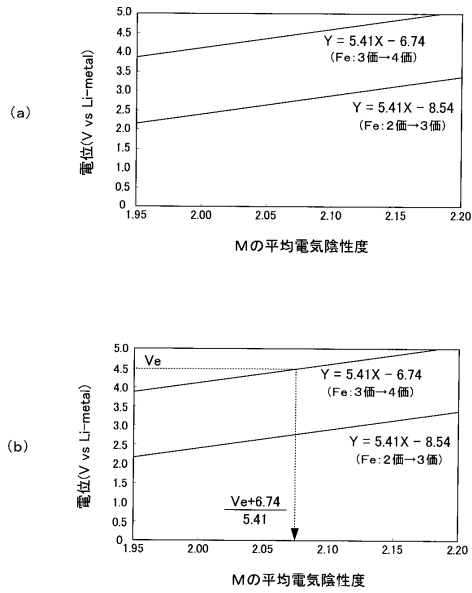
【0052】

【図1】一般式 $\text{Li}_x\text{FeM}_y\text{O}_z$ で表される非晶質の電極活物質における、Feの酸化電位と、Mの平均電気陰性度との関係を示すグラフである。

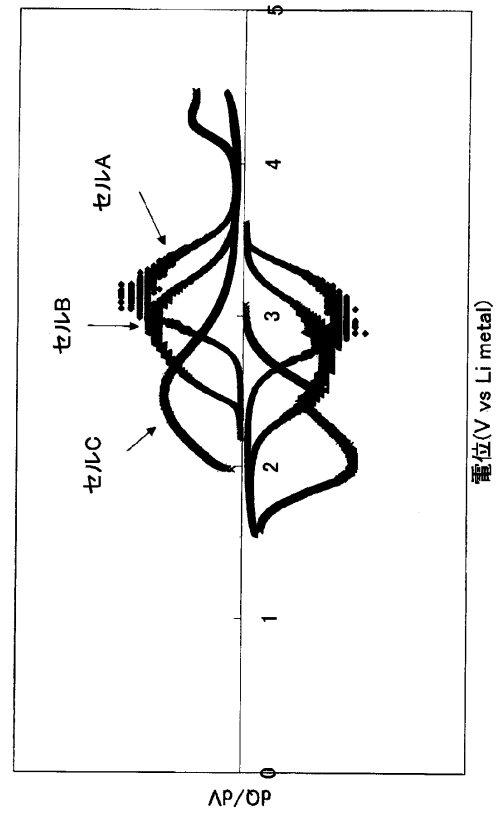
【図2】実施例における、測定用セルの充放電特性を示すグラフである。

【図3】実施例における、Feの酸化電位と、Mの平均電気陰性度との関係を示すグラフである。

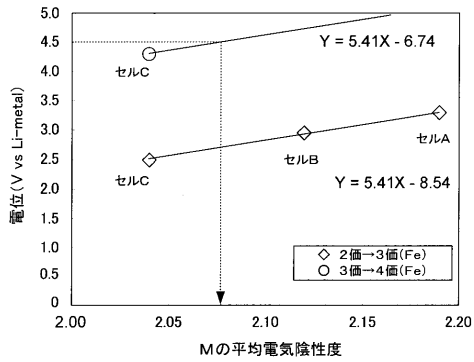
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山木 準一
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
- (72)発明者 早稲田 哲也
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
- (72)発明者 磯野 基史
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 石井 徹

- (56)参考文献 特開2005-158673(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0566
H01M 4/58
H01M 10/052
H01M 10/44