

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-196934

(P2013-196934A)

(43) 公開日 平成25年9月30日(2013.9.30)

(51) Int.Cl.

H01M 4/58
CO1B 33/32(2010.01)
(2006.01)

F 1

H01M 4/58
CO1B 33/32

1 O 1

テーマコード(参考)

4 G 07 3
5 H 05 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2012-63418(P2012-63418)

(22) 出願日

平成24年3月21日(2012.3.21)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 100096091

弁理士 井上 誠一

(72) 発明者 平山 陽介

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
河電気工業株式会社内

(72) 発明者 風間 吉則

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
河電気工業株式会社内

(72) 発明者 大久保 典雄

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
河電気工業株式会社内

最終頁に続く

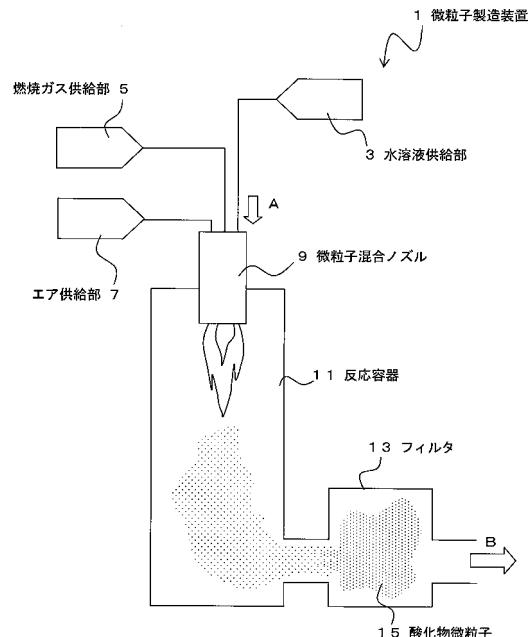
(54) 【発明の名称】微粒子混合物の製造方法、微粒子混合物、リチウムイオン二次電池正極活物質、リチウムイオン
二次電池および微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液

(57) 【要約】

【課題】小粒径であり、元素分布が均一であるケイ酸鉄リチウムを、連続的かつ低成本に合成可能な微粒子混合物の製造方法等を提供する。

【解決手段】シリコン源としては、二酸化ケイ素微粒子が用いられる。二酸化ケイ素は、強塩基の溶液に溶解する。そこで、本発明では、リチウム源として、水酸化リチウムが用いられる。したがって、水酸化リチウム水溶液中に二酸化ケイ素微粒子を混合すると、二酸化ケイ素微粒子が溶液中に溶解する。鉄源としては、二価の鉄を用いることが望ましい。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法であって、微粒子混合物におけるリチウム源、シリコン源、および鉄源を含む水溶液を用い、前記リチウム源は、水酸化リチウムであり、前記シリコン源は、二酸化ケイ素微粒子由来の Si 化合物であり、前記水溶液は、Li イオン、Si 化合物、および二価の Fe イオンを、略 2 : 1 : 1 の比率で含み、前記水溶液を火炎中に噴霧することで微粒子混合物を生成することを特徴とする微粒子混合物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記鉄源は、二価の塩化鉄であることを特徴とする請求項 1 記載の微粒子混合物の製造方法。

【請求項 3】

前記水溶液は、水酸化リチウム水溶液と二酸化ケイ素微粒子とを混合して、二酸化炭素微粒子を溶解した後、硝酸を加えて酸性とし、さらに二価の塩化鉄を加えて生成することを特徴とする請求項 2 記載の微粒子混合物の製造方法。

【請求項 4】

前記二酸化ケイ素微粒子の平均粒径は、20 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の微粒子混合物の製造方法。

20

【請求項 5】

前記水溶液における Li イオンの濃度は、1.0 mol / L 以上、2.0 mol / L 以下であり、Si 化合物の濃度、および Fe イオンの濃度が、0.5 mol / L 以上、1.0 mol / L 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の微粒子混合物の製造方法。

【請求項 6】

前記微粒子混合物は、 Li_2FeSiO_4 の化学両論的組成の近傍の組成を有する微粒子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の微粒子混合物の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の微粒子混合物の製造方法により、製造された Li_2FeSiO_4 の化学両論的組成の近傍の組成を有する微粒子化合物を含む微粒子混合物。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の微粒子混合物の製造方法により得られた微粒子混合物を炭素源とともに焼成することで得ることを特徴とするリチウムイオン二次電池正極活物質。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池。

40

【請求項 10】

リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液であって、

リチウム源として水酸化リチウム、シリコン源として二酸化ケイ素微粒子由来の Si 化合物、鉄源として二価の塩化鉄および硝酸を含み、

前記水溶液は、Li イオン、Si 化合物、および Fe イオンを、略 2 : 1 : 1 の比率で含むことを特徴とする微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法等に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、電子機器のモバイル化と高機能化に伴い、駆動電源である二次電池は最重要部品のひとつになっている。特に、リチウムイオン二次電池は、用いられる正極活物質材料と負極活物質材料の高い電圧から得られるエネルギー密度の高さから、従来の NiCd 電池や Ni 水素電池に替わり、二次電池の主流の位置を占めるに至っている。

10

【0003】

しかしながら、現在のリチウムイオン電池に用いられ、標準となっているコバルト酸リチウム (LiCoO₂) 系正極活物質材料と黒鉛主体のカーボン系負極活物質材料の組み合わせによるリチウムイオン二次電池は、昨今の高機能高負荷電子部品の消費電力量を充分に供給することができず、携帯電源としては要求性能を満たすことができなくなっている。

【0004】

さらに、コバルト酸リチウムは、レアメタルであるコバルトを用いているため、資源的制約が大きく、高価であり、価格安定性に課題がある。また、コバルト酸リチウムは、180 以上 の高温になると、多量の酸素を放出するため、異常発熱時や電池の短絡時には爆発が起きる可能性がある。

20

【0005】

このような、状況において、新たな正極活物質材料としてケイ酸鉄リチウム等のリチウム遷移金属シリケート（ケイ酸遷移金属リチウムとも呼ばれる）系の化合物が注目されている。

【0006】

ケイ酸鉄リチウムを合成する方法として、固相法と呼ばれる方法が知られている。固相法は、まず、出発原料にリチウム源、シリコン源等の粉末を所定の混合比で混合する。得られた混合物を、例えば、大気中で 650 で 12 時間仮焼後、1100 で 24 時間の本焼成を 2 回行うことで、単相の粉末（平均粒径 50 μm）である固溶体化合物を合成する。

30

【0007】

得られた固溶体化合物とアセチレンブラックを 70 : 25 の重量比で混合したものを、遊星ボールミルのジルコニアポットにジルコニア製のボールとともに入れて密封する。その後、密封したポットを遊星型ボールミルにセットし、所定の条件で運転して乾式混合を行う。この方法で、固溶体化合物の表面を炭素成分でコートした正極活物質を得る。得られた正極活物質を、アルゴン気流中、所定の温度でアニールすることで、所望の正極活物質を得ることができる（例えば特許文献 1）。

【0008】

すなわち、固相法とは、リチウム源、鉄源、シリコン源の各粉末を混合し、不活性雰囲気下で焼成処理するという方法である。この方法は、焼成条件をうまく選ばないと生成物の組成が目的通りにならず、かつ粒子径の制御が難しいという問題点を有する。

40

【0009】

また、ケイ酸鉄リチウムを合成する方法として、液相での水熱合成を利用した水熱合成法も知られている。例えば、リチウム化合物と、Fe を含む第一化合物と、Si を含む第二化合物と、炭素粒子と、水と、を含む混合物を加圧下で加熱する水熱合成工程と、水熱合成工程において加圧下で加熱した後の混合物を焼成する焼成工程とから合成することができる。

【0010】

なお、リチウム化合物としては、たとえば LiOH · H₂O を用い、第一化合物として

50

は FeC_2O_4 等を用いることができ、第二化合物としては、 Li_2SiO_3 等を用いることができる。また、炭素粒子としては、活性炭又はカーボンブラックを用いることができる。

【0011】

水熱合成工程では、まず、内部を加熱、加圧する機能を有する反応容器（例えば、オートクレーブ等）内に、上述したリチウム化合物、第一化合物、第二化合物、炭素粒子、及び水を投入して、これらが分散した混合物（水溶液）を調製する。なお、混合物を調製する際は、例えば、最初に、第一化合物、第二化合物及び水を混合したものを使流した後、これにリチウム化合物、及び炭素粒子を加えてよい。この還流により、第一化合物及び第二化合物の複合体を形成することができる。

10

【0012】

次に、反応容器を密閉して、混合物を加圧しながら加熱することにより、混合物の水熱反応を進行させる。これにより、活物質の前駆体が得られる。水熱合成工程において混合物に加える圧力は、例えば、0.2 ~ 1 MPa であり、混合物の温度は、例えば 150 ~ 200 である。焼成工程では、水熱合成工程において加圧下で加熱した後の混合物を焼成する。以上により、所望の正極活物質を得ることができる（例えば特許文献 2）。

【0013】

すなわち、水熱合成法は、高温高圧の熱水の存在下で行われる。固相法に比べてはるかに低温で、純度の高い生成物が得られる。しかし、粒径の制御を反応温度や時間などの調製条件により行うが、粒径の制御の再現性に乏しく、粒径の制御が困難であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】特開 2007 - 335325 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 86772 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

しかしながら、このようにして得られるケイ酸鉄リチウムは、結晶サイズが大きく、電気伝導度が低く、リチウムイオン拡散性が悪いため、充放電の速度が低いという問題点がある。

30

【0016】

そのため、より粒径が小さく、均一なケイ酸鉄リチウムが求められている。粒径が小さければ、ケイ酸鉄リチウム自体の電気伝導度が低くとも、ケイ酸鉄リチウムを経由する導電パスが短くて済む。また、粒径が小さければ、拡散距離が短くなり、高速の充放電にも対応できると考えられている。

【0017】

また、固相法も水熱合成法も、基本的には回分式で小規模な反応器を使用しており、連続式で大規模にケイ酸鉄リチウムを合成可能な方法が求められていた。

40

【0018】

一方、より高温短時間で合成を行う方法として、噴霧燃焼法がある。噴霧燃焼法は、高温（例えば、1000 ~ 3000、通常 2000 前後）であり、燃焼時間も短時間（数ミリ秒）である。このため、得られた微粒子混合物（活物質前駆体）は粒径が小さくなり、さらにそれぞれの粒子が独立する。

【0019】

ここで、噴霧燃焼法は、キャリアガスに可燃性ガスを含み、原料溶液の液滴を燃焼するものである。通常、噴霧燃焼法では、この原料溶液として灯油系の溶液が使用してきた。このような溶液を燃焼することで所望の金属による微粒子混合物が形成される。

【0020】

しかしながら、このような灯油系の溶液を用いた方法では、燃焼時の発熱量が大きい。

50

したがって、設備等の冷却が必要であるため、連続した運転が困難であった。また、排気の冷却など、運転コストが増大する。また、灯油系の溶媒は高価であるため、原料コストが増大する。さらに、灯油系の溶媒の粘性が高くなると、微粒子を得ることも困難となる。

【0021】

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、小粒径であり、元素分布が均一であるケイ酸鉄リチウムを、連続的かつ低コストに合成可能な微粒子混合物の製造方法等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】

【0022】

前述した目的を達成するため、第1の発明は、リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法であって、微粒子混合物におけるリチウム源、シリコン源、および鉄源を含む水溶液を用い、前記リチウム源は、水酸化リチウムであり、前記シリコン源は、二酸化ケイ素微粒子由来のSi化合物であり、前記水溶液は、Liイオン、Si化合物、および二価のFeイオンを、略2:1:1の比率で含み、前記水溶液を可燃性ガスと支燃性ガスを混合して燃焼させて形成した火炎中に噴霧することで微粒子混合物を生成することを特徴とする微粒子混合物の製造方法である。その結果、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学量論的組成の近傍の微粒子化合物を得ることができる。

【0023】

前記鉄源は、二価の塩化鉄であることが望ましい。

10

【0024】

前記水溶液は、水酸化リチウム水溶液と二酸化ケイ素微粒子とを混合して、二酸化炭素微粒子を溶解した後、硝酸を加えて酸性とし、さらに二価の塩化鉄を加えて生成することが望ましい。

20

【0025】

前記二酸化ケイ素微粒子の平均粒径は、20nm以下であることが望ましい。

【0026】

前記水溶液におけるLiイオン濃度は、1.0mol/L以上、2.0mol/L以下であり、Si濃度、およびFeイオン濃度が、0.5mol/L以上、1.0mol/L以下であることが望ましい。

30

【0027】

前記微粒子混合物は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学量論的組成の近傍の組成を有する微粒子化合物を含む。

【0028】

第1の発明によれば、微粒子混合物を構成する各元素源を水溶液中に溶解させるため、従来の灯油系の溶液と比較して、燃焼時の発熱量が抑制される。したがって、連続運転が可能となる。また、水溶液であるため、原料のコストも削減することができる。また、水溶液は粘性が低いため、粒度をより小さくすることが可能となる。

【0029】

また、水酸化鉄において、二価の鉄と三価の鉄とでは、三価の鉄の方が鉄イオンと水酸化物イオンとの溶解度積が小さい。このため、三価の鉄は水酸化物の沈殿物を生じさせやすくなる。これに対し、鉄源として、二価の塩化鉄を用いることで、安価であり、水酸化鉄の沈殿を抑制することができる。

40

【0030】

また、二酸化ケイ素微粒子は、中性～塩基性において負に帯電する。これに対し、酸性になると、この極性が消失し、凝縮する恐れがある。一方、二酸化ケイ素は強塩基に溶解することが知られており、一度溶解すると、その後、例えば、硝酸を加えて酸性になつても安定に溶解状態を維持することができる。

【0031】

本発明では、二酸化ケイ素の溶解に対し、リチウム源である水酸化リチウムを用いる。

50

このため、二酸化ケイ素を確実に溶解することができる。この際、二酸化ケイ素の溶解後、硝酸を加えて酸性とすることで、水酸化物の沈殿を抑制することができる。また、二酸化ケイ素微粒子の平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、確実に溶解することができる。

【0032】

また、 Li^+ イオンを 1.0 mol/L 以上、 Si 化合物、二価の Fe^{2+} イオンを、それぞれ 0.5 mol/L 以上とすることで、十分な元素濃度となり、微粒子混合物の製造効率が高い。また、 Li^+ イオンを 2.0 mol/L 以下、 Si 化合物、二価の Fe^{2+} イオンが 1.0 mol/L 以下であるため、水溶液中に固体が残存することを防止することができる。したがって、均一かつ粒度の小さな微粒子混合物を得ることができるとともに、ノズル詰まり等の懼れもない。

10

【0033】

また、得られた微粒子混合物が、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学両論的組成の近傍の組成を有することで、その後の焼成によって、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ リチウムイオン二次電池正極活物質を得ることができる。

【0034】

第2の発明は、第1の発明にかかる製造方法により製造された $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学両論的組成の近傍の組成を有する微粒子化合物を含む微粒子混合物である。化学量論的組成の近傍の組成とは、微粒子化合物の組成が、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学量論的組成からのズレが、化学量論的組成における各元素の組成を 100% とした場合に、 $\pm 5\%$ 以内の $95\sim 105\%$ の範囲を満足する微粒混合物である。

20

【0035】

また、第3の発明は、第1の発明にかかる微粒子混合物の製造方法により得られた微粒子混合物を炭素源とともに焼成することで得ることを特徴とするリチウムイオン二次電池正極活物質である。

【0036】

また、第4の発明は、第3の発明にかかるリチウムイオン二次電池正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池である。

【0037】

第2から第4の発明によれば、焼成工程において還元性のガスである水素ガスを用いることなく、均一かつ粒度の小さなリチウムイオン二次電池正極活物質を得ることができる。したがって、容量の大きな二次電池正極活物質およびこれを用いたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

30

【0038】

第5の発明は、リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液であって、リチウム源として水酸化リチウム、シリコン源として二酸化ケイ素微粒子由来の Si 化合物、鉄源として二価の塩化鉄および硝酸を含み、前記水溶液は、 Li^+ イオン、 Si 化合物、および Fe^{2+} イオンを、略 $2:1:1$ の比率で含むことを特徴とする微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液である。

【0039】

第5の発明によれば、安価であり、噴霧燃焼法によって、粒度の小さな、リチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体であるケイ酸鉄リチウムの微粒子混合物を効率良く生成することが可能となる。

40

【発明の効果】

【0040】

本発明により、元素分布が均一で、小粒径であるケイ酸鉄リチウムを、連続的かつ低コストに合成可能な微粒子混合物の製造方法等を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明に係る微粒子混合物を生成するための噴霧燃焼法に用いる微粒子製造装置1の概略図。

50

【図2】噴霧燃焼法に用いる水溶液の製造工程を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下に本発明に係る実施態様を説明する。図1は、噴霧燃焼法により微粒子混合物を製造する微粒子製造装置を示す図である。微粒子製造装置1は、水溶液供給部3、燃焼ガス供給部5、エア供給部7、混合ノズル9、反応容器11、フィルタ13等から構成される。

【0043】

水溶液供給部3は、原料である水溶液を供給する部位である。水溶液供給部3は、水溶液のタンク等を有してもよく、水溶液の製造ラインと連結されて連続して水溶液を供給可能としてもよい。なお、使用される水溶液については、詳細を後述する。

10

【0044】

燃焼ガス供給部5は、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタンなどのパラフィン系炭化水素ガスや、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィン系炭化水素ガスなどの炭化水素系の可燃性ガスを供給する部位である。また、エア供給部7は、支燃性ガスである空気（または酸素）を供給する部位である。

20

【0045】

水溶液供給部3、燃焼ガス供給部5、エア供給部7から供給される各物質は、混合ノズル9に送られ（図中矢印A方向）、混合ノズル9よって混合されるとともに、微粒子が合成される。なお、可燃性ガスと支燃性ガスを用いたバーナに対して、水溶液を別途噴霧してもよい。また、リチウム源、鉄源、シリコン源の混合溶液を、直径20μm以下の霧状の液滴にて供給することが好ましい。

20

【0046】

原料である水溶液が噴霧された反応容器11内では、原料水溶液中の金属同士が反応して微粒子混合物が生成する。なお、このような噴霧燃焼法として、VAD (Vapor-phase Axial Deposition) 法などが好適な例として挙げられる。これらの火炎の温度は、可燃性ガスと支燃性ガスの混合比や、さらに構成原料の添加割合によって変化するが、通常1000~3000の間にあり、特に1500~2500程度であることが好ましい。なお、反応容器11内は、予め不活性ガスが充填される。

30

【0047】

生成した微粒子混合物は、排気中からフィルタ13で回収することができる。また、以下のように芯棒の周囲に生成させることもできる。反応器の中にシリカやシリコン系の芯棒（種棒とも呼ばれる）を設置し、これに吹き付けている酸水素火炎中やプロパン火炎中に火炎原料と共にリチウム源、鉄源、シリコン源を供給し、加水分解または酸化反応させると、芯棒表面に主にナノオーダーの微粒子が生成付着する。これらの生成微粒子を回収し、場合によってはフィルタやふるいに掛けて、不純物や凝集粗大分を除く。このようにして得られた微粒子混合物は、ナノスケールの極微小な粒径を持ち、主として非晶質である微粒子からなる。

30

【0048】

本発明に係る微粒子混合物の製造方法である噴霧燃焼法は、製造できる微粒子混合物が、主に非晶質であり、粒子の大きさも小さい。さらに、噴霧燃焼法では、従来の水熱合成法や固相法に比べて、短時間で大量の合成が可能であり、低コストで均質な微粒子混合物を得ることができる。

40

【0049】

また、得られる微粒子混合物は、主にリチウム、鉄、シリコンの酸化物や、ケイ酸鉄リチウムの非晶質な微粒子からなる。さらに、一部にはケイ酸鉄リチウム系化合物の結晶成分も含まれる。微粒子混合物の組成が均一であり、微粒子混合物の形状が略球形であり、粒子の平均アスペクト比（長径 / 短径）が、1.5以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。また、微粒子混合物の粒径は5~200nmの範囲にある。

50

【0050】

なお、粒子が略球形であるとは、粒子形状が幾何学的に厳密な球形や橢円球形であることをまでは意味せず、わずかな突起部があっても粒子の表面がおおむね滑らかな曲面で構成されていればよい。

【0051】

次に、本発明において用いられる原料溶液である水溶液について説明する。鉄源としては、塩化鉄、水酸化鉄、酸化鉄などを用いることができるが、二価の鉄を用いることが望ましい。

【0052】

水溶液中では、三価の鉄イオンは、水酸化物イオンとの溶解度積が二価の場合と比較して小さくなる。このため、三価の鉄イオンは、水酸化物の沈殿物を生じさせる恐れがある。このような沈殿物は、ノズルの詰まりを引き起こし、また、所望の元素比の微粒子混合物の生成の妨げとなるため望ましくない。したがって、コストおよび取り扱い性を考慮すると、二価のショウ酸鉄（ショウ酸第一鉄）、二価の酢酸鉄（酢酸第一鉄）、二価の酸化鉄（酸化第一鉄）、二価の塩化鉄などを用いることができるが、二価の塩化鉄がコストの点では特に望ましい。

10

【0053】

シリコン源としては、二酸化ケイ素微粒子が用いられる。なお、二酸化ケイ素微粒子は、溶液中において、そのpHによって挙動が変わる。例えば、中性から塩基性である溶液中に分散させれば、二酸化ケイ素微粒子は僅かに負の極性を有するため互いに反発しあい、凝集することはない。一方、酸性の所定のpHにおいては、二酸化ケイ素微粒子の極性が消滅する。したがって、二酸化ケイ素微粒子が凝集して沈殿する。

20

【0054】

一方、二酸化ケイ素は、強塩基の溶液に溶解する。そこで、本発明では、リチウム源として、水酸化リチウムが用いられる。水酸化リチウムは、価格が安く、塩化物などの腐食性物質を含まない。また、水酸化リチウム水溶液は、それ自体が強塩基である。したがって、水酸化リチウム水溶液中に二酸化ケイ素微粒子を混合すると、二酸化ケイ素微粒子が溶液中に溶解する。

20

【0055】

なお、溶解した二酸化ケイ素は、溶液中では単体または化合物の状態で溶解するが、本発明では、溶解した状態のシリコンを、二酸化ケイ素微粒子由来のシリコン化合物と称するものとする。すなわち、ここでいうシリコン化合物には、シリコンのイオン等をも含むもので、溶解したシリコンには、二酸化ケイ素、酸化ケイ素の両者を含めるものとする。

30

【0056】

なお、二酸化ケイ素微粒子は、平均粒径20nm以下のものであることが望ましく、例えば、平均粒径が $8.7 \pm 1\text{ nm}$ 程度のものを用いることができる。二酸化ケイ素微粒子の径が大きくなると、強塩基溶液に対しても十分に溶解せず、固体が残存する恐れがあるためである。

【0057】

なお、平均粒径は、例えばBET法（JIS Z 8830）等によって求めることができる。BET（Brunauer, Emmett and Teller's equation）法は、粉体粒子の表面に占有面積の分かった分子（通常N₂ガス）を吸着させ、その量から試料粉体の比表面積を求める方法である。BET法では、圧力pと吸着量vの関係からBET式によって、単分子吸着量v_mを測定し比表面積を求めることができる。

40

【0058】

得られた表面積を基に、二酸化ケイ素の真比重2.4g/cm³を考慮して平均粒径が算出される。例えば、上述の $8.7 \pm 1\text{ nm}$ 程度の平均粒径である二酸化ケイ素微粒子の、BET法によって計測される比表面積としては、 $300 \pm 30\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であればよい。なお、通常、5nm以下の二酸化ケイ素微粒子を安定して製造することは困難であり、取り扱い性も悪いため、二酸化ケイ素微粒子の粒径は5nm以上であることが望まし

50

い。

【0059】

図2は、本発明のリチウムイオン二次電池正極活物質の前駆体である微粒子混合物の製造方法に用いられる水溶液を製造する一例を示す図である。まず、水酸化リチウム水溶液に二酸化ケイ素微粒子を加える(ステップ101)。

【0060】

二酸化ケイ素微粒子が十分に細かければ、強塩基である水酸化リチウム水溶液に二酸化ケイ素微粒子を溶解することができる。すなわち、水酸化リチウムは、リチウム源であるとともに、二酸化ケイ素微粒子を溶解するための溶液として機能する。なお、二酸化ケイ素微粒子を溶解するためには、水溶液を約60℃程度に加熱し、確実に二酸化ケイ素微粒子が溶解することを確認する。

10

【0061】

次に、硝酸を加える(ステップ102)。硝酸は、水溶液を酸性にするものである。これは、水酸化物イオンが過剰に存在すると、水酸化物の沈殿が生じる恐れがあるためである。なお、二酸化ケイ素微粒子が完全に溶液に溶解している状態であれば、酸性にしても、微粒子同士の凝集による沈殿が生じることはない。

20

【0062】

次に、二価の塩化鉄水溶液を混合する(ステップ103)。この際、水溶液は酸性であるため、鉄の水酸化物の生成が抑制される。したがって、鉄による沈殿物の生成を抑制することができる。

20

【0063】

なお、リチウム源、鉄源、シリコン源によるLiイオン、Si化合物、および二価のFeイオンの比率は、略2:1:1となるように調整される。これは、目的とする $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の金属比である。これに対し、Liが過剰に存在すると、重量当たりの容量が低下し、また、コスト増となる。一方、Liが不足すれば、リチウムイオン二次電池としての初回充電容量が低下する。

【0064】

また、Feが過剰であると、鉄単体または目的とする化合物以外の鉄リッチな化合物や鉄の酸化物などが生成することで、充放電反応を阻害する恐れがある。一方、Feが不足すると、活物質の生成量が低下する。

30

【0065】

また、Siが過剰であると、原料コストが増加する。一方、Siが不足すると、活物質生成量が低下する。また、相対的にFeおよびLiが過剰である場合と同様の弊害が生じる。

【0066】

したがって、各元素の比は略2:1:1であることが望ましい。なお、各元素の化学両論比(同一モル比)に対して、それぞれの元素が、95%~105%の範囲であれば、若干の元素の増減はあったとしても、上述した弊害は小さい。

【0067】

また、Liイオンは1.0mol/L以上、Si化合物、二価のFeイオンは、それぞれ0.5mol/L以上であることが望ましい。溶液に対する各元素の濃度がこれ以上薄くなると、製造効率が劣る。また、Liイオンは2.0mol/L以下、Si、二価のFeイオンは1.0mol/L以下であることが望ましい。これを超えると、溶解不足などにより、固体成分が残存する恐れがある。固体成分が残存することで、ノズルの詰まりを生じ、また、前述の元素比が変化するため望ましくない。各金属イオンの濃度が上記範囲を下回ると、Li、Feイオン、Si化合物が不足し、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 化合物を含む微粒子混合物の生成効率が低下する。

40

【0068】

次に、得られた微粒子混合物から、正極活物質材料の製造方法について説明する。上記の方法で得られた微粒子混合物は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学両論的組成の近傍の組成を

50

有する微粒子化合物を含むものである。この微粒子混合物を、不活性ガス充填雰囲気下で、焼成することにより、活物質凝集体が得られる。また、微粒子混合物や活物質に含まれる非晶質な化合物や酸化物形態の混合物が、焼成によりケイ酸鉄リチウムの結晶形態の化合物に変化する。不活性ガス雰囲気は、焼成時に炭素源が燃焼してしまうこと、および正極活物質材料が酸化してしまうことを防ぐことができる。

【0069】

不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ネオンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガスなどを使用することができる。また、熱処理後の生成物の導電性を高めるために、ポリビニルアルコールなどの多価アルコールやショ糖などの糖類、カーボンブラックなどの導電性カーボン源である有機化合物を、熱処理前に活物質凝集体に加えて焼成することもできる。ポリビニルアルコールは、焼成前の微粒子混合物のバインダとしての役割を果たすうえ、焼成中に鉄成分を還元できるので、特に好ましい。

10

【0070】

微粒子混合物の結晶化と共にカーボンによるコーティングまたは担持処理が同一焼成工程で行われる。熱処理条件は温度300～900と処理時間0.5～10時間の組み合わせで適宜所望の結晶性と粒径の焼成物を得ることができる。高温や長時間の熱処理による過大な熱負荷は粗大な単結晶を生成させ得るので回避すべきである。所望の結晶性または微結晶性のケイ酸鉄リチウム化合物が得られる程度の加熱条件で、結晶子の大きさを極力小さく抑制できる熱処理条件が望ましい。

20

【0071】

得られた活物質凝集体は、次いで乳鉢やボールミルほか粉碎手段に掛けることにより、再び微粒子とすることができる、Liイオンのインターカレーションホスト足り得る本発明の正極活物質材料が得られる。

【0072】

得られた正極活物質材料に含まれる結晶化ケイ酸鉄リチウム化合物の大部分は微細結晶であるが、一部には非晶質成分を含む「微結晶」状態も存在する。微結晶とは、例えば、結晶子が複数集まって構成される微粒子が非晶質成分で覆われている状態、或いは非晶質成分マトリクス中に微細な結晶が存在する状態、また微粒子周囲と微粒子間に非晶質成分が存在する状態をいう。

30

【0073】

本発明に係る正極活物質材料は、粒子の大きさが小さいので、単結晶や多結晶粒子中におけるLiイオンまたは電子の導電パスが短く、イオン導電性と電子伝導性が優れるので、充放電反応の障壁を低下させることができる。

【0074】

なお、本発明においては、前述した通り、正極活物質であるケイ酸鉄リチウム微粒子が、少なくとも一部にカーボンコートされるか、少なくとも一部にカーボンが担持されていることが好ましい。カーボンコートとは、粒子の表面を炭素で被覆することであり、カーボン担持とは、粒子内に炭素を含有させることである。カーボンコートやカーボン担持により、材料としての導電率が上昇し、ケイ酸遷移金属リチウム微粒子への導電パスが得られ、正極に用いる際の電極特性が向上する。

40

【0075】

以上により得られた正極活物質材料から、以下のようにして正極電極を形成することができる。まず、カーボンをコーティングまたは担持した正極活物質材料の粉末を、水系溶媒か有機溶媒マトリクス中に加えてスラリーとする。これを、アルミニウムを95重量%以上含むアルミニウム合金箔などの集電体上に、片面ないしは両面に塗布し、乾燥して溶媒を揮発乾固する。

【0076】

なお、正極活物質材料の粉末には、必要に応じてさらにカーボンブラックなどの導電材料を加えると共に、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデン、ポリイミドなどの接着剤、またはブタジエンゴムなどの分散剤、またはカルボキシメチルセルロースほ

50

かセルロース誘導体などの増粘剤を加えてよい。この場合にはこの混合物水系溶媒か有機溶媒マトリクス中に加えてスラリーとする。以上により、正極を得ることができる。

【0077】

この際に、スラリーの塗布性や集電体と活物質材料との密着性、集電性を上げるために、正極活物質材料とカーボン源等を用いてスプレードライ法により造粒して焼成した二次粒子を、活物質材料に替えてスラリー中に含有させて用いることができる。造粒した二次粒子の塊は概略 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の大きな塊になるが、これによりスラリー塗布性が飛躍的に向上して、電池電極の特性と寿命もさらに良好となる。スプレードライ法に用いるスラリーは水系溶媒または非水系溶媒のいずれも用いることができる。

【0078】

さらに、正極活物質材料を含むスラリーをアルミニウム合金箔等の集電体上に塗工形成した正極において、活物質層形成面の集電体表面粗さとして日本工業規格（JIS B 0601-1994）に規定される十点平均粗さ R_z が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。形成した活物質層と集電体との密着性に優れ、Liイオンの挿入脱離に伴う電子伝導性および集電体までの集電性が増し、充放電のサイクル寿命が向上する。

【0079】

また、前記の集電体と集電体上形成した活物質層の界面において、集電体の主成分が少なくとも活物質層へ拡散した一種の拡散接合状態を示すが、集電体と活物質材料との界面接合性が向上する。したがって、充放電サイクルにおける体積や結晶構造の変化に対して耐性が増すので、サイクル寿命が向上する。前記の集電体表面粗さ条件も満たす場合さらに良好である。溶媒を揮発させ得る充分な焼成条件によれば、集電体成分が活物質層に拡散するなど相互成分を有する界面状態となり密着性に優れ、充放電を重ねてもLiイオンの出入りによる体積変化にも耐え、サイクル寿命が向上する。

【0080】

また、得られた正極を用いた高容量なリチウムイオン二次電池を得るには、従来公知の負極活物質材料を用いた負極や電解液、セパレータ、電池ケース等の各種材料を、特に制限なく使用することができる。

【0081】

本発明によれば、噴霧燃焼法を用いて、小粒径であり、元素分布が均一であるケイ酸鉄リチウムを、連続的かつ低コストに合成可能である。特に、原料を水溶液とするため、石油系と比較して取り扱い性に優れ、製造時における装置の冷却等の問題もない。また、原料溶液に有機物を含まないため、生成した物質の不純物を低減することができる。

【0082】

また、水溶液は粘度も低いため、得られる微粒子混合物の粒径を小さくすることができる。したがって、リチウムイオンや電子が移動する距離が小さく、イオン導電性や電子伝導性に優れ、活物質を効率よく充放電に参加させることができ、高速に充放電が可能である。

【0083】

また、シリコン源として二酸化ケイ素微粒子を用い、リチウム源として水酸化リチウムを用いるため、二酸化ケイ素を溶解し、二酸化ケイ素微粒子の凝集を抑制することができる。また、二酸化ケイ素微粒子の溶解後に酸性にすることで、塩化鉄を加えた際に、水酸化物の沈殿物が生じることを防止することができる。

【0084】

以上、添付図を参照しながら、本発明の実施の形態を説明したが、本発明の技術的範囲は、前述した実施の形態に左右されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【実施例】

【0085】

(微粒子混合体の製造と、その微粒子混合体の組成の同定)

10

20

30

40

50

リチウム源、鉄源、シリコン源を含む各種の溶液を用い、噴霧燃状法により、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学両論的組成を有する微粒子混合体を生成させた。その結果を表 1 に示す。なお、実施例に用いた水溶液の濃度は、各元素を略 2 : 1 : 1 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学両論的組成であって、95% ~ 105% の範囲でのずれを許容した) で混合した際の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 換算のおおよそのモル濃度である。すなわち、ここでの各イオンを含む水溶液の濃度は、 Li^+ イオンが約 1.6 mol/L、 Si 化合物および Fe^{2+} イオンが約 0.8 mol/L であることを意味する。

【0086】

また、実施例で目的とする球状の微粒子混合体が得られたものについて、ICP 発光分光分析装置（誘導結合プラズマ質量分析装置：プラズマをイオン源として用いて、分析試料にプラズマの高エネルギーを与え、分析対象の成分元素を励起し、励起された成分元素の原子が低いエネルギー状態に戻るときに放出する光子の波長に相当するスペクトル線を分析する高感度な多元素分析を行う元素分析装置）を用いて、その組成比を調べた。

10

【0087】

さらに、活物質材料とスラリーの製造を行い、そのスラリーを用いて試験評価用正極電極と 2 次電池の作製を行い、電池の初期特性の評価を以下のように行った。

【0088】

(正極活物質材料とスラリーの製造)

本発明で得た化学量論的組成の近傍の組成を有する微粒子混合物に対して、ポリビニルアルコールを、ポリビニルアルコールが全体の 10 wt % となるように加えて、混合した。その後、微粒子混合物を N_2 ガス充填の炉に入れ、650 で 32 時間の加熱処理を行って、焼成を行った。焼成時には微粒子混合物の表面がカーボンコートされ、カーボンが担持される。この焼成後の微粒子混合物に粉碎処理を行い、正極活物質材料を得た。

20

【0089】

さらに、前記活物質に導電助剤（カーボンブラック）を 10 重量 % となるように混合し、内部を窒素で置換したボールミルを用いて更に 5 時間混合した。混合粉末と結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を、重量比 95 : 5 の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて十分混練し、正極スラリーを得た。

【0090】

(試験評価用正極電極と 2 次電池の作製)

30

表面粗さ R_z (JIS B 0601-1994 十点平均粗さ) が 0.7 μm の厚さ 1.5 μm のアルミニウム箔集電体に、正極スラリーを 50 g / m^2 の塗工量で塗布し、120 で 30 分間乾燥し、ロールプレスで 2.0 g / cm^3 の密度になるように圧延加工し、2 cm^2 の円盤状に打抜いて正極とした。これらの正極と、負極に金属リチウム、電解液にエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解したものを用い、リチウム 2 次電池を作製した。なお、作製雰囲気は露点が -50 以下とした。各極は集電体の付いた電槽缶に圧着して用いた。上記正極、負極、電解質及びセパレータを用いて直径 25 mm、厚さ 1.6 mm のコイン型リチウム 2 次電池とした。

40

【0091】

(2 次電池の電池特性評価)

次に、前記のコイン型リチウム 2 次電池により、本発明の正極活物質材料の試験評価を、次のように実施した。試験温度 25 、CC-CV 法により、0.1 C の電流レートにて、4.2 V (対 $\text{Li}^+/\text{Li}^{+}$) まで充電を行い、その後電流レートが 0.005 C まで低下した後に充電を停止した。その後、0.1 C レートにて、CC 法により 1.5 V (前記に同じ) まで放電を行って、初期の充放電容量を測定した。

【0092】

【表1】

	Li源	Fe源	Si源	その他	濃度	固体成分の有無		微粒子混合物組成	2次電池初期容量(mAh/g)
						作製直後	3日後		
実施例1	水酸化リチウム	塩化鉄(II)	二酸化ケイ素微粒子	硝酸	0.5mol/L	無	無	○	○
比較例1	水酸化リチウム	塩化鉄(II)	二酸化ケイ素微粒子	アスコルビン酸	0.5mol/L	無	有	×	—
比較例2	水酸化リチウム	塩化鉄(II)	二酸化ケイ素微粒子		0.5mol/L	有	有	×	—
比較例3	水酸化リチウム	塩化鉄(II)	オルトケイ酸テトラエチル	エタノール	0.5mol/L	有	有	—	—
比較例4	ナフтан酸リチウム	2-エチルヘキサン酸鉄	オクタメチルシクロトリシアニサン		0.4mol/L	無	無	△	○
									214

10

20

30

40

【0093】

実施例1は、リチウム源、鉄源、シリコン源として、それぞれ、水酸化リチウム、二価の塩化鉄、二酸化ケイ素微粒子（平均粒径 $8.7 \pm 1\text{ nm}$ ：BET法により算出）を用いた。なお、製造方法は、図2の工程と同様である。

【0094】

比較例1は、実施例1に対し、硝酸に代えてアスコルビン酸をえたものである。また

50

、比較例2は、比較例1に対し、アスコルビン酸を加えないものである。また、比較例3は、実施例1に対し、シリコン源としてオルトケイ酸テトラエチルを用い、硝酸に代えてエタノールを加えたものである。比較例4は、リチウム源、鉄源、シリコン源として、それぞれ、ナフテン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸鉄、オクタメチルシンクロテトラシンロキサンを用いたものである。

【0095】

表1には、製造性と微粒子混合物の組成範囲の評価と、試作した2次電池の初期特性の評価結果とを示した。「製造性」は、製造性が良いものを「」、製造性が悪いが製造可能なものを「」、製造できないもの「×」で示す。「微粒子混合物の組成」は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学量論的組成の組成比の95%～105%の範囲に含まれるものを「」、微粒子混合物を構成する各元素の組成が $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の化学量論的組成の組成比の95%～105%の範囲に含まれないものを「×」で表すことにしたが、製造性が悪く微粒子混合物を製造できなかったものは、微粒子混合物の組成分析と2次電池の容量測定を行わなかった。10

【0096】

結果より、実施例1は、溶液に沈殿物等が生成することなく、噴霧燃焼法により球状の微粒子混合体を得ることができた。一方、比較例1では、3日後には、固体成分が確認された。このため、噴霧を行うことができなかつた。また、比較例2、3は、生成直後においても、固体成分が確認され、噴霧を行うことができなかつた。また、比較例4は、固体成分の生成は見られなかつたものの、燃焼時の熱量が大きすぎるため、連続製造が困難であり製造性が劣っていた。20

【0097】

また、表1に示すように、実施例1で得た球状の微粒子の組成比を調べたところ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を構成する各元素の組成は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の組成比の95%～105%の範囲に入っていた。

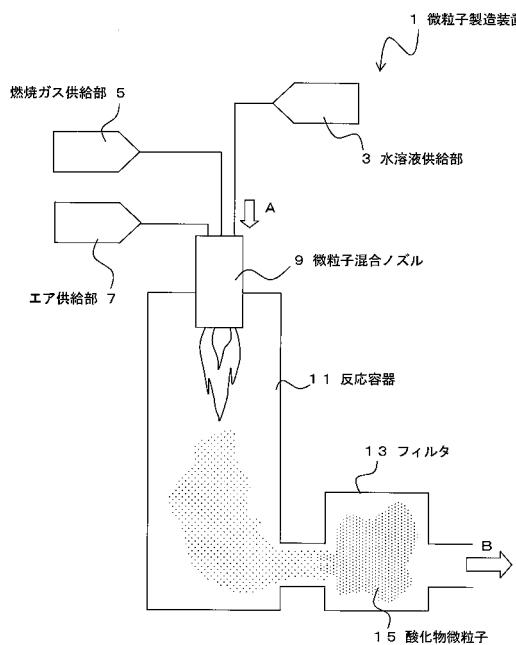
さらに、前述の条件にて本発明の球状の微粒子混合物を用い製造した活物質を使用した正極材料を有する2次電池を試作し、その2次電池の初期特性を評価した結果、実施例1、比較例4の材料の電池特性は、200mA h/gを超えており、実用上問題がないことが確認された。30

【符号の説明】

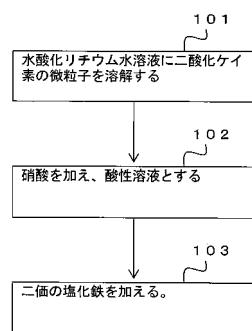
【0098】

- 1 …… 微粒子製造装置
- 3 …… 水溶液供給部
- 5 …… 燃焼ガス供給部
- 7 …… エア供給部
- 9 …… 混合ノズル
- 11 …… 反応容器
- 13 …… フィルタ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G073 BA02 BA03 BA36 BA63 BA69 BA75 BA81 BB08 BB24 BD15
BD21 CD01 FB01 FB04 FB11 FB50 FC13 FC18 FC30 FD01
GA01 GB03 UB11 UB60
5H050 AA19 BA17 CA01 CB12 GA02 GA11 HA02 HA05 HA10