

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5736865号
(P5736865)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年5月1日 (2015. 5. 1)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/58 (2010. 01)
 HO 1 M 4/36 (2006. 01)
 HO 1 M 4/62 (2006. 01)
 CO 1 B 25/45 (2006. 01)

HO 1 M 4/58
 HO 1 M 4/36 C
 HO 1 M 4/62 Z
 CO 1 B 25/45 Z

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2011-58113 (P2011-58113)
 (22) 出願日 平成23年3月16日 (2011. 3. 16)
 (65) 公開番号 特開2012-195157 (P2012-195157A)
 (43) 公開日 平成24年10月11日 (2012. 10. 11)
 審査請求日 平成25年10月28日 (2013. 10. 28)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ S Cホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (72) 発明者 長嶺 有花
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 金田 潤
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 伊藤 崇倫
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 八手又 彰彦
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法、及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用正極活物質材料が、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面の一部または全部が導電性炭素で被覆されてなるものであり、前記導電性炭素が、天然アスファルトの精製画分の加熱分解物であって、天然アスファルトの精製画分が、天然アスファルトの溶剤抽出により製造される樹脂であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 2】

オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物に含まれる遷移金属が、Fe及び/またはMnであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 3】

導電性炭素の含有率は、リチウム二次電池用正極活物質全体に対して、0.1重量%以上かつ20重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 4】

リチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法であって、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物のリン酸塩と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を300～1000℃で加熱する工程とを含むことを特徴とする請求項1～3いずれか記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

10

20

【請求項 5】

リチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法であって、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物と、リン含有化合物と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を 300 ~ 1000 で加熱する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 6】

リチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法であって、リチウム遷移金属リン複合酸化物と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を 300 ~ 1000 で加熱する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

10

【請求項 7】

遷移金属含有化合物のリン酸塩が、リン酸鉄(III)であることを特徴とする請求項 4 記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 8】

天然アスファルトが、ギルソナイトであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 いずれか記載のリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 いずれか記載の製造方法を用いてなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料。

【請求項 10】

20

請求項 9 記載のリチウム二次電池用正極活物質材料を用いてなることを特徴とする電極。

【請求項 11】

請求項 10 記載の電極を正極として備えてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質材料として好適である導電性炭素で被覆されたリチウム遷移金属リン複合酸化物の製造方法、及び該複合酸化物を用いたリチウム二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラや携帯電話のような小型携帯型電子機器が広く用いられるようになってきた。これらの電子機器には、容積を最小限にし、かつ重量を軽くすることが常に求められてきており、搭載される電池においても、小型、軽量かつ大容量の電池の実現が求められている。又、自動車搭載用等の大型二次電池においても、従来の鉛蓄電池に代えて、大型の非水電解質二次電池の実現が望まれている。

【0003】

そのような要求に応えるため、リチウム二次電池の開発が活発に行われている。リチウム二次電池の電極としては、リチウムイオンを含む正極活物質、導電助剤、及び有機バインダー等からなる電極合剤を金属箔の集電体の表面に固着させた正極、及び、リチウムイオンの脱挿入可能な負極活物質、導電助剤、及び有機バインダー等からなる電極合剤を金属箔の集電体の表面に固着させた負極が使用されている。

40

【0004】

一般的に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、及びニッケル酸リチウム等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられているが、これらのリチウム遷移金属複合酸化物は、熱安定性、充放電時における組成変化による性能低下、希少金属を使用することによる高価格などの問題があり、これらの改善策として、リチウム遷移金属リン複合酸化物が期待されている。

特に、資源的に豊富でかつ安価な鉄を含んだリチウム鉄リン複合酸化物は注目されてい

50

る。リチウム鉄リン複合酸化物の中でも LiFePO_4 で表される、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウムは、金属リチウムに対して 3.5 V 程度の電位を有することから実用性の高い材料として期待されている。

【0005】

しかし、 LiFePO_4 で表される、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウムは、他の正極活物質などと比べて非常に電子伝導性が乏しい結晶であり、結晶内のリチウムイオンの伝導性も悪く、電池での高い放電容量は期待できないものであった。

上記のような課題を解決させるために、これまでに様々な対策が取られてきた。具体的には、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウムの一次粒子を微粒子化する（特許文献 1、2、3、4）、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウム粒子表面を導電性成分で被覆する（特許文献 5、6、7、8、9、10）、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウム結晶内に異種金属をドーピングする（特許文献 11）などの対策が報告されている。いずれの方法も、オリビン構造を持ったリン酸鉄リチウムの電子伝導性の向上、及び / 又はリチウムイオンの伝導性の向上を行い、電池で理論値に近い良好な放電容量や、高負荷時の良好な充放電特性が得られるものである。

【0006】

その中でも、特に、容易で効果的に正極活物質の電子伝導性を向上させる方法として、正極活物質粒子表面を導電性成分で被覆する方法が数多く提案されている。

導電性成分として具体的には、導電性微粒子であるカーボンブラック（特許文献 5）、加熱分解することで導電性炭素被膜を形成可能な有機化合物（特許文献 6、7、8、9）、及び導電性金属酸化物（特許文献 10）などが報告されている。その中でも、正極活物質の一次粒子表面を少量の安価な導電性成分で均一に被覆する方法として、導電性成分に、有機化合物である糖類が加熱分解した導電性炭素被膜を使用した例が多く報告されている。

【0007】

しかし、加熱分解することで導電性炭素被膜を形成可能な有機化合物として糖類を使用した場合、電子伝導性の向上による放電容量の向上は可能であったが、リン酸鉄リチウムの粒子表面を少量の炭素で均一に被覆し電子伝導性を向上させることは難しく、高レート（短時間での充放電試験）において高い放電容量は得られにくいものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特許第 4058680 号公報

【特許文献 2】特許第 4190912 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 015735 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 159495 号公報

【特許文献 5】特許第 4151210 号公報

【特許文献 6】特許第 4297406 号公報

【特許文献 7】特開 2004 - 063386 号公報

【特許文献 8】特開 2007 - 250417 号公報

【特許文献 9】特開 2008 - 034306 号公報

【特許文献 10】特開 2003 - 300734 号公報

【特許文献 11】国際公開 WO 2005 041327 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面の一部または全部が導電性炭素で被覆されてなり、前記導電性炭素が、天然アスファルトの精製画分の加熱分解物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法と、その製造方法にて合成されたりチウム二次電池用正極活物質材料を用い、高い放電容量

10

20

30

40

50

と優れた充放電特性を持ったリチウム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】

【0010】

前記課題は、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面の一部または全部が導電性炭素で被覆されてなり、前記導電性炭素が、天然アスファルトの精製画分の加熱分解物であって、天然アスファルトの精製画分が、天然アスファルトの溶剤抽出により製造される樹脂であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法をとることにより解決される。

又、本発明は、前記製造方法において、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物に含まれる遷移金属が、Fe及び/またはMnであることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

10

又、本発明は、導電性炭素の含有率がリチウム二次電池用正極活物質全体に対して、0.1重量%以上かつ20重量%以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

又、本発明は、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物のリン酸塩と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を300～1000で加熱する工程とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

又、本発明は、前記製造方法において、遷移金属含有化合物のリン酸塩が、リン酸鉄(III)であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

20

又、本発明は、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物と、リン含有化合物と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を300～1000で加熱する工程とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

又、本発明は、リチウム遷移金属リン複合酸化物と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を300～1000で加熱する工程とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

又、本発明は、前記製造方法において、天然アスファルトが、ギルソナイトであることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法に関する。

又、本発明は、前記製造方法を用いてなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料に関する。

30

又、本発明は、前記リチウム二次電池用正極活物質材料を用いてなる電極に関する。

又、本発明は、前記電極を正極として備えてなるリチウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の好ましい実施態様によれば、安価に入手可能な材料である天然アスファルトの精製画分を導電性炭素源として用い、リチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面を処理することにより、導電性がより向上したリチウム二次電池用正極活物質材料を安価に製造することができる。更に、本発明の好ましい実施態様に係るリチウム二次電池用正極活物質材料を、リチウム二次電池の正極に使用することにより、リチウム二次電池の放電容量や充放電特性を向上させることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法は、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面の一部または全部が導電性炭素で被覆されてなり、前記導電性炭素が、天然アスファルトの精製画分の加熱分解物であることを特徴とするが、以下にその詳細を説明する。

【0013】

<リチウム遷移金属リン複合酸化物>

本発明のオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物としては特に限定はさ

50

れないが、少なくともリチウムとリンと遷移金属とを含有したオリビン構造を有する金属酸化物である。例えば、遷移金属としては、Fe、Co、Ni、及びMn等が挙げられ、1つのリチウム遷移金属リン複合酸化物中に2種類以上の遷移金属を含有してもよい。特に、コストや資源の豊富さの観点から、Fe及びMnがより好ましい。

【0014】

具体的には、一般式 $LiM(PO_4)$ （Mは遷移金属から選択される一種以上の元素）で表されるオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物であるリン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、リン酸鉄マンガンリチウム等が挙げられる。特に、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウムは、コストや安全性、資源の豊富さの観点から好ましい材料である。

10

【0015】

<天然アスファルトの精製画分>

本発明における製造方法では、導電性炭素を加熱分解により生成する材料として、天然アスファルトの精製画分が好ましい。天然アスファルトの精製画分は、溶剤、水等の媒体中に溶解または分散させて用いることもできる。また、天然アスファルトの精製画分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明における製造方法において用いられる天然アスファルトとは、天然に産出する炭化水素鉱物であって、天然において原油中の軽質分が揮発または変質することにより生じるものである。天然アスファルトとしては、具体的には、ギルソナイト、グランスピッチ、及びグラハマイト等のアスファルタイト、レーキアスファルト、ロックアスファルト、サンドアスファルト等が挙げられる。又、天然アスファルトの精製過程において得られる精製画分も使用できる。

20

【0016】

市販の天然アスファルトとしては、例えば、ギルソナイトセレクト300、ギルソナイトセレクト325、ギルソナイトセレクト350等のAMERICAN GILSONITE COMPANY製の天然アスファルトが挙げられる。

市販の天然アスファルトの精製画分としては、例えば、ER-125等のAMERICAN GILSONITE COMPANY製の天然アスファルトの精製画分；トリニダード・エピュレ等のCARL UNGEWITTER TRINIDAD LAKE ASPHALT製の天然アスファルトの精製画分が挙げられる。

30

本発明における製造方法において用いられる天然アスファルトの精製画分は、非常に安価な炭素含有化合物であり、化合物中の炭素含有量も高い。又、以下に述べる様に、不活性ガス雰囲気下、または還元性ガス雰囲気下での加熱分解により高い収率で炭化して効率的に電子伝導性をもった炭素を生成しやすく、無秩序な結晶成長を抑制し、粒子同士の融着を防ぐ効果が高いという特性を持つ。

【0017】

加熱分解により導電性炭素を生成する材料として、天然アスファルトの精製画分が良好な特性を持つ理由について、以下に説明する。

一般に、長い炭素鎖を有する化合物ほど、昇華性が低く、加熱分解時に生成する中間体の揮発性も低いため、高い収率で炭化する傾向がある。さらに、広い温度範囲で熔融状態となるため、加熱工程において原料粒子表面均一に広がり、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面に均一な導電性炭素の被膜を生成しやすく、高い結晶成長抑制効果を持つ。具体的には、炭素数10以上の炭素鎖を有する場合、生成する導電性炭素量が多く、結晶成長抑制効果が高く、優れた電池特性が得られる。ここで、天然アスファルトの精製画分は、主に炭素数が10以上の炭化水素からなる混合物であるから、導電性炭素を生成する材料として好適である。

40

【0018】

又、本発明の製造方法における混合物を加熱する工程において、天然アスファルトの精製画分は、導電性炭素を生成する材料としての機能と、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子成長を抑制する機能とのほかに、原料中の遷移金属化合物を

50

還元する機能を有する。たとえば、原料としてリン酸鉄(III)を使用する場合、天然アスファルトの精製画分がリン酸鉄(III)中の3価の鉄を2価に還元すると同時に、リン酸鉄の結晶中にリチウムが挿入される。この際、天然アスファルトの精製画分は、酸化され、リン酸鉄(III)が存在しない場合と比較して高い収率で炭化する。そのため、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法において、使用される遷移金属含有化合物の中でも、安価で保存安定性の高いリン酸鉄(III)は、導電性炭素を生成する材料である天然アスファルトの精製画分との相性が良く、電池性能が良好なリチウム二次電池用正極活物質材料を製造可能である。

加熱工程において、目的のオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物が生成される反応には時間を要するため、導電性炭素を生成する材料が狭い温度範囲、すなわち短時間で加熱分解して揮発する場合、上記反応に寄与することなく揮発してしまい、十分な導電性炭素の生成や粒子成長抑制効果が得られないことがある。ここで、天然アスファルトの精製画分は、様々な融点、軟化点、分解点を有する化合物を含む混合物であるため、純物質と比較して広い温度範囲で融解または軟化し、広い温度範囲で熱分解反応を起こす。そのため、天然アスファルトの精製画分は、導電性炭素を生成する材料として好適である。

【0019】

たとえば、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の一次粒子表面を少量の導電性炭素で被覆する方法として、有機化合物である糖類を用い、加熱分解により導電性炭素被膜を生成させる例が多く報告されている。しかし、糖類は、本発明における製造方法において使用される天然アスファルトの精製画分に比べて、加熱時のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶成長抑制効果が乏しく、一次粒子径に大きなバラツキが生じたり、粒子同士の焼結を起こしたりしやすく、一次粒子レベルで均一に炭素被覆されたリチウム二次電池用正極活物質材料が得られにくい。そのため、より優れた電池特性は得られにくいものであった。

【0020】

また、更に、加熱分解により導電性炭素を生成する材料としては、糖類だけでなく、多くの有機化合物が該当するが、本発明における製造方法において使用される天然アスファルトの精製画分に比べて、同じ添加量、同じ反応条件において比較すると、加熱分解により生成する導電性炭素量は顕著に少なく、生産性の面から効率的でない材料が多い。

【0021】

本発明における製造方法において用いられる天然アスファルトであるギルソナイトは、他の天然アスファルトに比べて、炭化水素以外の成分である金属含有成分や硫黄含有成分等の含有量が極めて少ないため、純度の観点からより好ましい原料である。更に、天然アスファルトであるギルソナイトから溶剤抽出により製造された樹脂も、金属含有成分や硫黄含有成分等の含有量が極めて少ないため、より好ましい原料である。金属含有成分や硫黄含有成分が顕著に含有された天然アスファルトの精製画分を原料として使用した場合、焼成工程において他の原料成分と反応し副生成物が得られ、電池性能を低下させる可能性がある。

【0022】

<リチウム二次電池用正極活物質材料>

本発明における製造方法により得られるリチウム二次電池用正極活物質材料中の導電性炭素の含有率としては、具体的には0.1重量%以上、20重量%以下、好ましくは0.5重量%以上、15重量%以下、更に好ましくは1重量%以上、10重量%以下のものを使用することが望ましい。

導電性炭素の含有率が0.1重量%を下回るリチウム二次電池用正極活物質材料を用いると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、正極の内部抵抗が向上し、高い電池性能が得られにくいことがある。一方、導電性炭素の含有率が20重量%を上回るリチウム二次電池用正極活物質材料を用いると、十分な導電性は得られるが正極合剤中のリチウム遷移金属リン複合酸化物の含有量が少なくなると同時に、リチウムイオンの含有量

10

20

30

40

50

も少なくなるため、重量当たりの放電容量が少なくなる可能性がある。

【0023】

更に、本発明における製造方法により得られるリチウム二次電池用正極活物質材料の特徴としては、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン系複合酸化物の粒子同士の焼結が少なく、一次粒子径ができるだけ均一に揃えられ、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン系複合酸化物の粒子表面を少量の導電性炭素で均一に処理されていることなどが挙げられる。

【0024】

<リチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法>

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法において、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物に、天然アスファルトの精製画分の加熱分解により生成する導電性炭素を被覆する方法としては、一つの方法に限定されるものではない。

【0025】

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法の一つとしては、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物のリン酸塩と天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を加熱し反応させる工程とを含む方法が挙げられる。該製造方法では、加熱時にリチウム遷移金属リン複合酸化物の生成反応と、天然アスファルトの精製画分の熱分解による導電性炭素の生成反応が同時に進行し、最終的に導電性炭素が表面に処理されたオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物が得られる。

【0026】

更に、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法の一つとして、リチウム含有化合物と、遷移金属含有化合物と、リン含有化合物と、天然アスファルトの精製画分とを混合して混合物とする工程と、前記混合物を加熱し反応させる工程とを含む製造方法が挙げられる。

該製造方法では、加熱時にリチウム遷移金属リン複合酸化物の生成反応と、天然アスファルトの精製画分の熱分解による導電性炭素の生成反応が同時に進行し、最終的に導電性炭素が表面に処理されたオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン系複合酸化物が得られる。

【0027】

更に、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法の一つとして、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物を下記に示すような一般的な合成方法で先に合成したあと、天然アスファルトの精製画分と混合して混合物とする工程と、前記混合物を加熱し反応させる工程とを含む方法が挙げられる。

該製造方法では、加熱時に天然アスファルトの精製画分の熱分解による導電性炭素の生成反応が主な反応として進行するが、本発明における天然アスファルトの精製画分は、250 以下の比較的低い温度領域において融解または軟化し、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子表面を被覆するため、天然アスファルトの精製画分が導電性炭素を生成しやすい300 以上の温度範囲でも、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の粒子間の融着、及び粒子成長を抑制することができ、均一に導電性炭素が表面に処理されたオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン系複合酸化物が得られやすい。

【0028】

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法において、天然アスファルトの精製画分と、他の原料成分を混合する工程で使用する装置としては、以下のような乾式処理機や湿式処理機が使用できる。

【0029】

乾式処理機としては、例えば、

2本ロールや3本ロール等のロールミル、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等の

10

20

30

40

50

高速攪拌機、マイクロナイザーやジェットミル等の流体エネルギー粉碎機、アトライター、ホソカワミクロン社製粒子複合化装置「ナウタミキサ」、「サイクロミックス」、「ナノキュア」、「ノビルタ」、「メカノフュージョン」、奈良機械製作所社製粉体表面改質装置「ハイブリダイゼーションシステム」、「メカノマイクロス」、「ミラーロ」等が挙げられる。

【0030】

また、乾式処理機を使用する際、母体となる原料粉体に、他の原料を粉体のまま直接添加しても良いが、より均一な混合物を作成するために、前もって他の原料を少量の溶媒に溶解、又、分散させておき、母体となる原料粉体の凝集粒子を解しながら添加する方法が好ましい。更に、処理効率を上げるために、加温することが好ましい場合もある。

10

【0031】

天然アスファルトの精製画分は、一般に軟化点を有するため、常温で混合するより、加温下で溶融させて混合する方がより均一に混合できる場合もある。

【0032】

湿式処理機としては、例えば、

ディスペー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；

エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはPRIMIX社製「フィルミックス」等のホモジナイザー類；

ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；

20

湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアSS-5」、若しくは奈良機械社製「マイクロス」等のメディアレス分散機；

又は、その他ロールミル、ニーダー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、湿式処理機としては、装置からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

【0033】

例えば、メディア型分散機を使用する場合は、アジテーター及びベッセルがセラミック製又は樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーター及びベッセル表面をタングステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。そして、メディアとしては、ガラスビーズ、又は、ジルコニアビーズ、若しくはアルミナビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。又、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、1種のみを使用しても良いし、複数種の装置を組み合わせ使用しても良い。

30

【0034】

また、各原料の溶媒への濡れ性、分散性を向上させるために、一般的な顔料分散剤と一緒に添加し、分散、混合することができる。

本発明における製造方法では、使用するリチウム含有化合物、遷移金属含有化合物、リン含有化合物、リチウム遷移金属リン複合酸化物、天然アスファルトの精製画分等に応じて、最適な混合装置又は分散装置を選択することにより、電池性能の優れたリチウム二次電池用正極活物質材料を得ることができる。

40

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法において、加熱工程における加熱温度に関しては、リチウム含有化合物、遷移金属含有化合物、リン含有化合物、リチウム遷移金属リン複合酸化物、天然アスファルトの精製画分等によって異なるものであるが、300～1000、好ましくは450～800であることが望ましい。

【0035】

加熱工程における加熱温度が300を下回る場合、天然アスファルトの精製画分の加熱分解が生じにくく、導電性炭素を生成しにくいことがある。一方、加熱温度が1000を超える場合、天然アスファルトの精製画分の熱分解により生成された導電性炭素が消

50

失し易くなり、更に目的とするオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物以外の、電池性能を低下させる不純物が生成されやすくなることもある。更に、加熱工程における雰囲気に関して、効率的に目的とする粒子表面の一部または全部が導電性炭素で被覆されてなるオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物を生成させるためには、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気、水素が含有された還元性ガス雰囲気などが好ましい。これは、目的とするオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物中の遷移金属が加熱時に酸素により容易に酸化され、目的と異なる化合物が生成される可能性があり、また、本発明における天然アスファルト¹の精製画分は酸素により容易に燃焼し、消失しやすいためである。

【0036】

本発明における製造方法において用いられるリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであればいずれの化合物でも使用可能である。しかし、保存安定性や取扱い易さ等の観点から、酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩などの有機酸塩などが好ましい。

本発明における製造方法において用いられる遷移金属含有化合物としては、遷移金属であるコバルト、ニッケル、マンガン、鉄等を含有するものであればいずれの化合物でも使用可能である。特に、遷移金属のなかでも、鉄、マンガンは安価な金属であり、オリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物を製造しやすいため好ましい。また、遷移金属含有化合物として、保存安定性や取扱い易さ等の観点から、酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩などの有機酸塩などが好ましく、特に、鉄含有化合物としては、安価で保存安定性の良いリン酸鉄(III)がより好ましい。リン酸鉄(III)としては、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの水和物や、結晶性 FePO_4 などの無水和物が挙げられる。

【0037】

本発明における製造方法において用いられるリン含有化合物としては、保存安定性や取扱い易さの観点から、リン酸塩が好ましく、具体的には、リン酸、リン酸鉄、リン酸リチウム、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸エステル化合物などが挙げられる。

【0038】

本発明の製造方法における加熱工程において、目的のオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物が生成されるためには、異なる原料が接触し、物質が粒子内部を拡散によって移動することで、化学反応が進行する必要がある。ここで、目的のオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物が生成されるには、遷移金属とリチウムとリンと酸素とが必要であるが、粒子内部での物質の拡散速度がきわめて遅いため、一般に、短時間で反応を完了させるのは困難であり、長時間の加熱が必要である。しかし、遷移金属とリチウムとリンのうち2種以上の元素を同時に含む原料を用いることで、遷移金属とリチウムとリンとが接触する頻度が増加し、反応性が向上するため、より短時間で反応を進行させることができる。

【0039】

特に、リン酸鉄(III)は、保存安定性や取扱い易さ、反応性の観点から好ましい。リン酸鉄(III)を使用すると、リン酸鉄中の3価の鉄が2価に還元されると同時に、リン酸鉄の結晶中にリチウムが挿入されるという比較的単純な反応機構でオリビン構造を有するリン酸鉄リチウムが生成されるため、物質移動の観点からも反応性の向上が期待される。

【0040】

本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料の製造方法において、導電性炭素を処理する前のオリビン構造を有するリチウム遷移金属リン複合酸化物の具体的な製造方法としては、固相法、水熱法、共沈法など様々な方法が挙げられる。特に限定されるものではないが、特許第4187523号公報、及び特許第4187524号公報等を参考に製造することができる。

10

20

30

40

50

【0041】

例えば、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) の場合、リン酸第一鉄八水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) とリン酸リチウム (Li_3PO_4) とを、リチウムと鉄の元素比率が 1 : 1 となるように混合し、乾式粉碎機等で粉碎混合処理を行ったあと不活性ガス雰囲気下、600 で数時間焼成を行い、その焼成物を粉碎することにより得られる。

【0042】

< 電極 >

次に、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料を用いてなる電極について説明する。

10

電極に関しては、集電体上に、少なくとも本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料と、バインダーで構成される電極合剤が塗工されたものである。更に、電極の導電性を向上させるために、電極合剤中に導電助剤を添加することもできる。ちなみに、集電体としては、正極にアルミニウム箔を用いることが好ましい。

【0043】

本発明における電極を構成する電極合剤中の組成比率は、以下の通りである。

【0044】

リチウム二次電池用正極活物質材料の組成比率は、電極合剤中 70 重量%以上、99.0 重量%以下、好ましくは 80 重量%以上、95 重量%以下で使用することが望ましい。リチウム二次電池用正極活物質材料の組成比率が 70 重量%を下回ると、十分な導電性、放電容量を得ることが難しくなる場合があり、98.5 重量%を超えると、バインダーの割合が低下するため、集電体への密着性が低下し、リチウム二次電池用正極活物質材料が脱離しやすくなる場合がある。

20

【0045】

バインダーの組成比率は、電極合剤中 1 重量%以上、10 重量%以下、好ましくは 2 重量%以上、8 重量%以下で使用することが望ましい。バインダーの組成比率が 1 重量%を下回ると、結着性が低下するため、集電体からリチウム二次電池用正極活物質材料や導電助剤が脱離しやすくなる場合があり、10 重量%を超えると、リチウム二次電池用正極活物質材料の割合が低下するため、電池性能の低下に繋がる場合がある。

【0046】

導電助剤の組成比率は、電極合剤中 0.5 重量%以上、25 重量%以下、好ましくは 1.0 重量%以上、15 重量%以下で使用することが望ましい。導電助剤の組成比率が、0.5 重量%を下回ると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、25 重量%を超えると、電池性能に大きく関与するリチウム二次電池用正極活物質材料の割合が低下するため、放電容量が低下する等の問題が発生する場合がある。

30

【0047】

< バインダー >

本発明における電極を構成する電極合剤に使用されるバインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース等のセルロース樹脂、スチレン・ブタジエンゴムやフッ素ゴム等の合成ゴム、ポリアニリンやポリアセチレン等の導電性樹脂等が挙げられる。又、これらの樹脂の変性体、混合物、又は共重合体でも良い。

40

【0048】

具体的には、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、及びビニルピロリドン等を構成単位として含む共重合体が挙げられる。

特に、耐性面から分子内にフッ素原子を有する高分子化合物、例えば、ポリフッ化ビニ

50

リデン、ポリフッ化ビニル、及びポリテトラフルオロエチレン等の使用が好ましい。

【 0 0 4 9 】

又、バインダーとしてのこれらの樹脂類の重量平均分子量は、10,000～1,000,000が好ましい。分子量が小さいとバインダーの耐性が低下することがある。分子量が大きくなるとバインダーの耐性は向上するものの、バインダー自体の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、凝集剤として働き、合剤成分が著しく凝集してしまうことがある。

【 0 0 5 0 】

< 導電助剤 >

本発明における電極を構成する電極合剤に使用される導電助剤としては、炭素材料が最も好ましい。炭素材料としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー、及びフラーレン等を単独で、若しくは2種類以上併せて使用することができる。導電性、入手の容易さ、及びコスト面から、カーボンブラックの使用が好ましい。

【 0 0 5 1 】

カーボンブラックとしては、気体若しくは液体の原料を反応炉中で連続的に熱分解し製造するファーネスブラック、特にエチレン重油を原料としたケッチェンブラック、原料ガスを燃焼させて、その炎をチャンネル鋼底面に於て急冷し析出させたチャンネルブラック、ガスを原料とし燃焼と熱分解を周期的に繰り返すことにより得られるサーマルブラック、及び、特にアセチレンガスを原料とするアセチレンブラック等の各種のものを単独で、若しくは2種類以上併せて使用することができる。又、通常行われている酸化処理されたカーボンブラックや、中空カーボン等も使用できる。

【 0 0 5 2 】

カーボンの酸化処理は、カーボンを空气中で高温処理したり、硝酸や二酸化窒素、オゾン等で二次的に処理したりすることにより、例えばフェノール基、キノン基、カルボキシル基、カルボニル基の様な酸素含有極性官能基をカーボン表面に直接導入（共有結合）する処理であり、カーボンの分散性を向上させるために一般的に行われている。しかしながら、官能基の導入量が多くなる程カーボンの導電性が低下することが一般的であるため、酸化処理をしていないカーボンの使用が好ましい。

【 0 0 5 3 】

用いるカーボンブラックの比表面積は、値が大きいほど、カーボンブラック粒子どうしの接触点が増えるため、電極の内部抵抗を下げるのに有利となる。具体的には、窒素の吸着量から求められるBET比表面積で、20 m²/g以上、1500 m²/g以下、好ましくは50 m²/g以上、1500 m²/g以下、更に好ましくは100 m²/g以上、1500 m²/g以下のものを使用することが望ましい。BET比表面積が20 m²/gを下回るカーボンブラックを用いると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、1500 m²/gを超えるカーボンブラックは、市販材料での入手が困難となる場合がある。

【 0 0 5 4 】

又、用いるカーボンブラックの粒径は、一次粒子径で0.005～1 μmが好ましく、特に、0.01～0.2 μmが好ましい。ただし、ここでいう一次粒子径とは、SEM（走査型電子顕微鏡）、又はTEM（透過型電子顕微鏡）で測定された粒子径を平均したものである。

【 0 0 5 5 】

市販のカーボンブラックとしては、例えば、

トーカブラック#4300、#4400、#4500、及び#5500等の東海カーボン社製ファーネスブラック；

プリンテックスL等のデグサ社製ファーネスブラック；

Raven 7000、5750、5250、5000 ULTRA III、5000 ULT

10

20

30

40

50

R A、C o n d u c t e x S C U L T R A、9 7 5 U L T R A、P U E R B L A C K 1 0 0、1 1 5、及び2 0 5等のコロンビヤン社製ファーンブラック；

2 3 5 0、# 2 4 0 0 B、# 2 6 0 0 B、# 3 0 0 5 0 B、# 3 0 3 0 B、# 3 2 3 0 B、# 3 3 5 0 B、# 3 4 0 0 B、及び# 5 4 0 0 B等の三菱化学社製ファーンブラック；

M O N A R C H 1 4 0 0、1 3 0 0、9 0 0、V u l c a n X C - 7 2 R、及びB l a c k P e a r l s 2 0 0 0等のキャボット社製ファーンブラック；

E n s a c o 2 5 0 G、E n s a c o 2 6 0 G、E n s a c o 3 5 0 G、及びS u p e r P - L i等のT I M C A L社製ファーンブラック；

キッチンブラックE C - 3 0 0 J、及びE C - 6 0 0 J D等のアクゾ社製キッチンブラック； 並びに、

デンカブラック、デンカブラックH S - 1 0 0、F X - 3 5等の電気化学工業社製アセチレンブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

< 電極の作成 >

電極の作成方法に関しては、何かに限定されるものではないが、例えば、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料と、導電助剤と、バインダーを溶媒中に分散混合させ合剤ペーストを調整したあと、アルミニウム箔などの集電体に塗工し、乾燥することにより作成される。

【 0 0 5 7 】

リチウム二次電池用正極活物質材料と、導電助剤と、バインダーを溶媒中に分散混合させ合剤ペーストを調整する場合、顔料分散等に通常用いられている分散機が使用できる。

【 0 0 5 8 】

例えば、

ディスペー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；

エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはP R I M I X社「フィルミックス」等のホモジナイザー類；

ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「D C Pミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；

湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスP Y」、スギノマシン社製「スターパースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアS S - 5」、若しくは奈良機械社製「マイクロス」等のメディアレス分散機；

又は、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、分散機としては、分散機からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

例えば、メディア型分散機を使用する場合は、アジテーター及びベッセルがセラミック製又は樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーター及びベッセル表面をタンゲステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。そして、メディアとしては、ガラスビーズ、又は、ジルコニアビーズ、若しくはアルミナビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。又、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、1 種のみを使用しても良いし、複数種の装置を組み合わせ使用しても良い。

【 0 0 6 0 】

< 溶剤 >

合剤ペーストを作成する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、アミノアルコール類、アミン類、ケトン類、カルボン酸アミド類、リン酸アミド類、スルホキシド類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、ニトリル類、及び水等が挙げられる。

バインダー樹脂の溶解性や、導電助剤である炭素材料の分散安定性を得るためには、極

10

20

30

40

50

性の高い溶媒を使用することが好ましい。

【0061】

例えば、N，N - ジメチルホルムアミド、N，N - ジエチルホルムアミド、N，N - ジメチルアセトアミド、及びN，N - ジエチルアセトアミド等の様な窒素をジアルキル化したアミド系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、ヘキサメチル燐酸トリアミド、並びに、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されない。二種類以上を併用することもできる。

【0062】

< リチウム二次電池 >

次に、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質材料を用いた電極を、正極として備えてなるリチウム二次電池について説明する。

【0063】

リチウム二次電池は、集電体上に正極合剤層を有する正極と、集電体上に負極合剤層を有する負極と、リチウムを含む電解質とを具備する。前記正極合剤層と前記集電体との間や、前記負極合剤層と前記集電体との間には、電極下地層が形成されていてもよい。

【0064】

電極について、使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はステンレス等の金属や合金が用いられるが、特に正極材料としてはアルミニウムが、負極材料としては銅が、好ましい。又、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、及びメッシュ状のものも使用できる。

【0065】

集電体上に電極下地層を形成する方法としては、導電性材料であるカーボンブラックとバインダー成分を溶剤中に分散させた電極下地ペーストを電極集電体に塗布、乾燥する方法が挙げられる。電極下地層の膜厚としては、導電性及び密着性が保たれる範囲であれば特に制限されないが、一般的には0.05 µm以上、20 µm以下であり、好ましくは0.1 µm以上、10 µm以下である。

【0066】

集電体上に電極合剤層を形成する方法としては、集電体上に上述の合剤ペーストを直接塗布し乾燥する方法、及び集電体上に電極下地層を形成した後に合剤ペーストを塗布し乾燥する方法等が挙げられる。又、電極下地層の上に電極合剤層を形成する場合、集電体上に電極下地ペーストを塗布した後、湿潤状態のうちに合剤ペーストを重ねて塗布し、乾燥を行っても良い。電極合剤層の厚みとしては、一般的には1 µm以上、500 µm以下であり、好ましくは10 µm以上、300 µm以下である。

【0067】

塗布方法については、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法、又は静電塗装法等が挙げられる。又、塗布後に平版プレスやカレンダーロール等による圧延処理を行っても良い。

【0068】

< 電解液 >

本発明のリチウム二次電池を構成する電解液としては、リチウムを含んだ電解質を非水系の溶剤に溶解したものを用いる。電解質としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、又は LiBPh_4 等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0069】

非水系の溶剤としては特に限定はされないが、例えば、

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカ

10

20

30

40

50

ーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネート等のカーボネート類；

・ブチロラクトン、・バレロラクトン、及び・オクタノイックラクトン等のラクトン類；

テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等のグライム類；

メチルフォルメート、メチルアセテート、及びメチルプロピオネート等のエステル類；ジメチルスルホキシド、及びスルホラン等のスルホキシド類；並びに、

アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。又、これらの溶剤は、それぞれ単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

10

【0070】

更に上記電解液を、ポリマーマトリクスに保持しゲル状とした高分子電解質とすることもできる。ポリマーマトリクスとしては、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するアクリレート系樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリホスファゼン系樹脂、及びポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリシロキサン等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0071】

本発明のリチウム二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成され、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。

20

【0072】

[実施例]

以下、実施例に基づき本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。実施例中、%は重量%をそれぞれ表す。

【0073】

リチウム二次電池用正極活物質材料の分析は、以下の測定機器を使用した。

【0074】

- ・CHN元素分析；パーキンエルマー社製 2400型CHN元素分析
- ・SEM（走査型電子顕微鏡）；日立製作所社製 SEM S-4300
- ・TEM（透過型電子顕微鏡）；日立ハイテクノロジー製 HF2000

30

【0075】

<リチウム二次電池用正極活物質材料の合成>

[製造例1；結晶性 - FePO₄ (a)]

リンと鉄の元素比率が1：1になるようにリン酸二水素アンモニウム（NH₄H₂PO₄）と、塩化鉄（FeCl₃）を秤量し、両者の水溶液を作成した。リン酸二水素アンモニウム（NH₄H₂PO₄）水溶液を攪拌しながら、塩化鉄（FeCl₃）水溶液及びアンモニア水をそれぞれ同時に滴下し、黄白色の析出物を得たあと、ろ過、水洗浄、乾燥、粉碎を行い、非晶性のFePO₄・nH₂Oを得た。

次に、非晶性のFePO₄・nH₂Oをアルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、500℃で10時間焼成、冷却を行い、結晶性 - FePO₄を得た。

40

得られた結晶性 - FePO₄を、ジェットミルを用い粉碎を行い、結晶性 - FePO₄ (a)を得た。

【0076】

[製造例2；結晶性 - FePO₄ (b)]

リンと鉄の元素比率が1：1になるようにリン酸二水素アンモニウム（NH₄H₂PO₄）と、硝酸鉄（Fe(NO₃)₃）を秤量し、両者の水溶液を作成した。リン酸二水素アンモニウム（NH₄H₂PO₄）水溶液を攪拌しながら、硝酸鉄（Fe(NO₃)₃）水溶液及びアンモニア水をそれぞれ同時に滴下し、黄白色の析出物を得たあと、ろ過、水洗浄、乾燥、粉碎を行い、非晶性のFePO₄・nH₂Oを得た。

50

次に、非晶性の $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をアルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、520 で5時間焼成、冷却を行い、結晶性 FePO_4 を得た。

得られた結晶性 FePO_4 を、ジェットミルを用い粉碎を行い、結晶性 FePO_4 (b) を得た。

【0077】

[実施例1；リチウム二次電池用正極活物質材料(1)]

製造例1で得られた結晶性 FePO_4 (a)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びギルソナイトから抽出された軟化点120～125度の脂肪族系炭化水素樹脂 (AMERICAN GILSONITE COMPANY製ER-125) とを、鉄とリチウムの元素比率が1：1で、原料混合物中の上記脂肪族系炭化水素樹脂の含有率が4.0%となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で5時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(1)を得た。

【0078】

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(1)は、CHN元素分析より、炭素含有率は1.6%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は92nmであった。得られたSEM像を図1に示す。また、TEM(透過型電子顕微鏡)写真を図2に示す。TEM写真より、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物粒子表面に2～3nmの厚みで均一に被覆された炭素層が確認された。

【0079】

[参考例2；リチウム二次電池用正極活物質材料(2)]

製造例1で得られた結晶性 FePO_4 (a)、酢酸リチウム (CH_3COOLi)、及びギルソナイト (AMERICAN GILSONITE COMPANY製ギルソナイトセレクト300) とを、鉄とリチウムの元素比率が1：1で、原料混合物中のギルソナイトの含有率が8.0%となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、750 で5時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(2)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(2)は、CHN元素分析より、炭素含有率は4.2%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は78nmであった。

【0080】

[実施例3；リチウム二次電池用正極活物質材料(3)]

製造例2で得られた結晶性 FePO_4 (b)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びギルソナイトから抽出された軟化点120～125度の脂肪族系炭化水素樹脂 (AMERICAN GILSONITE COMPANY製ER-125) とを、鉄とリチウムの元素比率が1：1で、原料混合物中の上記脂肪族系炭化水素樹脂の含有率が7.0%となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、680 で10時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(3)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(3)は、CHN元素分析より、炭素含有率は3.1%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は77nmであった。

【0081】

[実施例4；リチウム二次電池用正極活物質材料(4)]

リン酸第一鉄八水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、及びギルソナイトから抽出された軟化点120～125度の脂肪族系炭化水素樹

脂 (AMERICAN GILSONITE COMPANY 製 ER - 125) とを、鉄とリチウムの元素比率が 1 : 1 で、原料混合物中の上記脂肪族系炭化水素樹脂の含有率が 5 . 0 % となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、300 で 10 時間焼成、冷却を行ったあと、乳鉢にて混合を行い、700 で 15 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (4) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (4) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 3 . 0 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 210 nm であった。

10

【0082】

[参考例 5 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (5)]

シュウ酸鉄二水和物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、酢酸リチウム (CH_3COOLi)、及びギルソナイト (AMERICAN GILSONITE COMPANY 製 ギルソナイトセレクト 300) とを、鉄とリンとリチウムの元素比率が 1 : 1 : 1 で、原料混合物中のギルソナイトの含有率が 10 . 0 % となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、300 で 10 時間焼成、冷却を行ったあと、乳鉢にて混合を行い、700 で 15 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (5) を得た。

20

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (5) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 4 . 3 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 160 nm であった。

【0083】

[実施例 6 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (6)]

リチウムと鉄の元素比率が 1 : 1 となるようにリン酸第一鉄八水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) とリン酸リチウム (Li_3PO_4) とを秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、600 で 10 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) (c) を得た。

30

次に、得られたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) (c) とギルソナイトから抽出された軟化点 120 ~ 125 度の脂肪族系炭化水素樹脂 (AMERICAN GILSONITE COMPANY 製 ER - 125) とを、混合物中の上記脂肪族系炭化水素樹脂の含有率が 10 . 0 % となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で 15 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (6) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (6) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 3 . 5 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 100 nm であった。

40

【0084】

[実施例 7 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (7)]

酸化マンガン (Mn_3O_4)、五酸化二リン (P_2O_5)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びギルソナイトから抽出された軟化点 120 ~ 125 度の脂肪族系炭化水素樹脂 (AMERICAN GILSONITE COMPANY 製 ER - 125) とを、マンガンとリンとリチウムの元素比率が 1 : 1 : 1 で、原料混合物中の上記脂肪族系炭化水素樹脂の含有率が 30 . 0 % となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、400 で 15 時間焼成、冷却を

50

行ったあと、乳鉢にて混合を行い、800 で20時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸マンガシリチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(7)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(7)は、CHN元素分析より、炭素含有率は6.2%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は420nmであった。

【0085】

[参考例8; リチウム二次電池用正極活物質材料(8)]

マンガとリンとリチウムの元素比率が1:1:1となるようにマンガ(Mn)と五酸化リン(P_2O_5)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを秤量し、純水中で攪拌し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、350 で24時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、オリビン構造を有するリン酸マンガシリチウム($LiMnPO_4$)(d)を得た。

次に、得られたオリビン構造を有するリン酸マンガシリチウム($LiMnPO_4$)(d)とギルソナイト(AMERICAN GILSONITE COMPANY製ギルソナイトセレクト300)とを、混合物中の上記ギルソナイトの含有率が30.0%となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、800 で20時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸マンガシリチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(8)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(8)は、CHN元素分析より、炭素含有率は4.2%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は510nmであった。

【0086】

[比較例1; リチウム二次電池用正極活物質材料(9)]

製造例1で得られた結晶性 - $FePO_4$ (a)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、及び導電性を有する炭素材料であるデンカブラックFX35とを、鉄とリチウムの元素比率が1:1で、原料混合物中のデンカブラックFX35の含有率が4.0%となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で5時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(9)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(9)は、CHN元素分析より、炭素含有率は3.5%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は620nmであった。

【0087】

[比較例2; リチウム二次電池用正極活物質材料(10)]

製造例1で得られた結晶性 - $FePO_4$ (a)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、及び糖類であるスクロースとを、鉄とリチウムの元素比率が1:1で、原料混合物中のスクロースの含有率が4.0%となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつばに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で5時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料(10)を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料(10)は、CHN元素分析より、炭素含有率は0.7%であり、SEM(走査型電子顕微鏡)観察より、平均一次粒子径は240nmであった。得られたSEM像を図3に示す。

【0088】

[比較例3; リチウム二次電池用正極活物質材料(11)]

製造例 1 で得られた結晶性 -FePO_4 (a)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びポリエチレングリコールとを、鉄とリチウムの元素比率が 1 : 1 で、原料混合物中のポリエチレングリコールの含有率が 4 . 0 % となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で 5 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (11) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (11) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 0 . 3 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 310 nm であった。

【0089】

10

[比較例 4 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (12)]

製造例 1 で得られた結晶性 -FePO_4 (a)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びテレフタル酸とを、鉄とリチウムの元素比率が 1 : 1 で、原料混合物中のテレフタル酸の含有率が 4 . 0 % となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で 5 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (12) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (12) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 0 . 04 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 540 nm であった。

20

【0090】

[比較例 5 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (13)]

製造例 1 で得られた結晶性 -FePO_4 (a)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、及びステアリルアルコールとを、鉄とリチウムの元素比率が 1 : 1 で、原料混合物中のステアリルアルコールの含有率が 4 . 0 % となるように秤量し、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、700 で 5 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (13) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (13) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 1 . 2 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 150 nm であった。

30

【0091】

[比較例 6 ; リチウム二次電池用正極活物質材料 (14)]

実施例 8 の中間体として得られたオリビン構造を有するリン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4) (d) とスクロースとを、混合物中のスクロースの含有率が 30 . 0 % となるように秤量し、メタノール中、遊星ボールミルで粉碎混合を行ったあと乾燥粉碎し、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉にて窒素雰囲気下、800 で 20 時間焼成を行い、得られた焼成物を乳鉢にて粉碎し、炭素被覆されたオリビン構造を有するリン酸マンガンリチウム化合物であるリチウム二次電池用正極活物質材料 (14) を得た。

得られたリチウム二次電池用正極活物質材料 (14) は、CHN 元素分析より、炭素含有率は 1 . 2 % であり、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察より、平均一次粒子径は 200 nm であった。

40

【0092】

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6 で作製したリチウム二次電池用正極活物質材料 (1) ~ (14) の炭素含有率、及び平均一次粒子径を表 1 に示した。

【0093】

【表 1】

[表1]

	リチウム二次電池用正極活物質材料	正極活物質の諸物性	
		炭素含有率 (重量%)	平均一次粒子径 (nm)
実施例1	(1)	1.6	92
実施例2	(2)	4.2	78
実施例3	(3)	3.1	77
実施例4	(4)	3	210
実施例5	(5)	4.3	160
実施例6	(6)	3.5	100
実施例7	(7)	6.2	420
実施例8	(8)	4.2	510
比較例1	(9)	3.5	620
比較例2	(10)	0.7	240
比較例3	(11)	0.3	310
比較例4	(12)	0.04	540
比較例5	(13)	1.2	150
比較例6	(14)	1.2	520

【0094】

<リチウム二次電池用正極合剤ペーストの調製>

リチウム二次電池用正極活物質材料(1)～(14)36部に対して、カーボンブラック(デンカブラックHS-100;電気化学工業社製)2部、ポリフッ化ビニリデンPVDF(KFポリマーW#1100;クレハ社製)2部、N-メチル-2-ピロリドン60部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、正極合剤ペースト(1)～(14)を調整した。

<リチウム二次電池用正極の作製>

[実施例1～8、比較例1～6]

先に調製した正極合剤ペースト(1)～(14)を、集電体となる厚さ20μmのアルミ箔上にアプリケーターを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥し、ロールプレス等による圧延処理を行い、厚さ50μmの正極合剤層を作製した。

【 0 0 9 5 】

< リチウム二次電池正極評価用セルの組み立て >

先に作製した正極を、直径 9 mm に打ち抜き作用極とし、金属リチウム箔（厚さ 0 . 1 5 mm ）を対極として、作用極及び対極の間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター（セルガード社製 # 2 4 0 0 ）を挿入積層し、電解液（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 に混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解させた非水電解液）を満たして二極密閉式金属セル（宝仙社製 HS フラットセル）を組み立てた。セルの組み立てはアルゴンガス置換したグロー - ボックス内で行い、セル組み立て後、所定の電池特性評価を行った。

【 0 0 9 6 】

10

< リチウム二次電池正極特性評価 >

[充放電サイクル特性 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6]

作製した電池評価用セルを室温（ 2 5 ）で、充電レート 0 . 2 C、2 . 0 C の定電流定電圧充電（上限電圧 4 . 5 V ）で満充電とし、充電時と同じレートの定電流で放電下限電圧 2 . 0 V まで放電を行う充放電を 1 サイクル（充放電間隔休止時間 3 0 分）とし、このサイクルを合計 2 0 サイクル行い、充放電サイクル特性評価（評価装置：北斗電工社製 SM - 8 ）を行った。充電レート 0 . 2 C での初期容量に対する充電レート 2 . 0 C での初期容量の割合を高レート放電容量維持率とした。評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 7 】

【表 2】

[表2]

	電池評価		
	放電 レート	充放電サイクル評価	
		初期放電容量 mAh/g	高レート放電容量 維持率 % (2.0C/0.2C)
実施例 1	0.2C	151	79
	2.0C	120	
実施例 2	0.2C	148	76
	2.0C	113	
実施例 3	0.2C	148	81
	2.0C	120	
実施例 4	0.2C	147	79
	2.0C	116	
実施例 5	0.2C	145	70
	2.0C	102	
実施例 6	0.2C	147	73
	2.0C	108	
実施例 7	0.2C	123	63
	2.0C	78	
実施例 8	0.2C	119	55
	2.0C	65	
比較例 1	0.2C	118	49
	2.0C	58	
比較例 2	0.2C	132	58
	2.0C	76	
比較例 3	0.2C	13	8
	2.0C	1	
比較例 4	0.2C	8	0
	2.0C	0	
比較例 5	0.2C	140	52
	2.0C	73	
比較例 6	0.2C	105	41
	2.0C	43	

【 0 0 9 8 】

表 1、2 から分かるように、実施例では、比較例に比べてリチウム二次電池用正極活物

10

20

30

40

50

質材料の平均一次粒子径が小さく、その粒子径分布も狭い範囲で揃っており、一次粒子間の融着も少ない。又、導電性炭素は、粒子表面に均一に被覆されており、その炭素含有量も平均一次粒子径に合わせて電池性能を引き出せる程度に含有されているため、電極塗膜中の電子伝導性、リチウムイオン伝導性が向上し、0.2Cでの初期放電容量、及び高レート放電容量維持率において高い傾向にあった。更に、実施例のリチウム二次電池用正極活物質材料を用い作製した電極塗膜に関しては、比較例のリチウム二次電池用正極活物質材料を用い作製した電極塗膜に比べて、均一で平滑な塗膜が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】実施例1のリン酸鉄リチウム化合物のSEM観察像（20000倍）である。

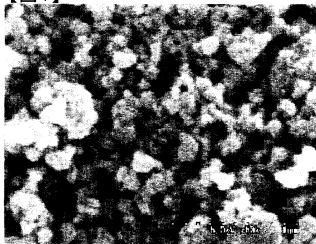
10

【図2】実施例1のリン酸鉄リチウム化合物のTEM観察像（2000000倍）である。

【図3】比較例2のリン酸鉄リチウム化合物のSEM観察像（20000倍）である。

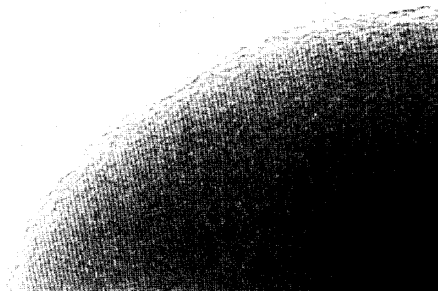
【図1】

【図1】



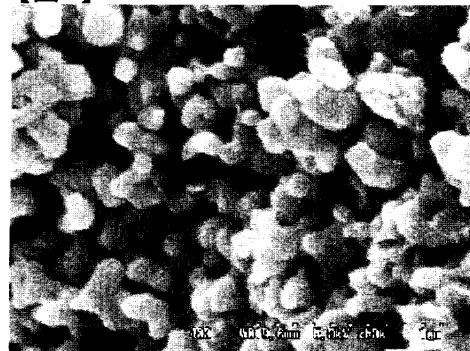
【図2】

【図2】



【図3】

【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 青木 順一
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
- (72)発明者 岡 直人
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
- (72)発明者 加藤 幹也
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
- (72)発明者 尾内 良行
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
- (72)発明者 榊 淳子
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 国際公開第03/012899(WO, A1)
特開平09-134712(JP, A)
特表2010-501454(JP, A)
特開2002-356618(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-----------------|
| H01M | 4/00 - 4/62 |
| H01M | 10/00 - 10/0587 |
| C01B | 25/45 |