

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376894号
(P5376894)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F I

CO1B 25/45 (2006.01)
 HO1M 4/58 (2010.01)
 HO1M 4/36 (2006.01)
 HO1M 10/0566 (2010.01)
 HO1M 10/052 (2010.01)

CO1B 25/45 Z
 HO1M 4/58
 HO1M 4/36 A
 HO1M 10/0566
 HO1M 10/052

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2008-270091 (P2008-270091)
 (22) 出願日 平成20年10月20日(2008.10.20)
 (65) 公開番号 特開2010-95432 (P2010-95432A)
 (43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)
 審査請求日 平成21年12月15日(2009.12.15)

(出願人による申告)平成18年度独立行政法人科学技術振興機構革新技術開発研究事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000005382
 古河電池株式会社
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号
 (74) 代理人 110001737
 特許業務法人スズエ国際特許事務所
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子、その製造方法及びこれを正極材料に用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子表面付近の金属元素M2濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素M2の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $Li_yM1_{1-z}M2_zPO_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、0.9 < y < 1.2、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素でかつM1で選択した以外の金属元素、0 < z < 0.1）で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子。

【請求項2】

一般式 Li_xM1PO_4 （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、0.9 < x < 1.2）で表されるオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物と、1種以上の一般式 Li_xM2PO_4 （但し、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素、0.9 < x < 1.2）で表されるオリビン構造を有するリン酸M2リチウム化合物の前駆体と、炭素または炭素源とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行なうことによって得られた、粒子表面付近の金属元素M2濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素M2の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $Li_yM1_{1-z}M2_zPO_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、0.9 < y < 1.2、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素でかつM1で選択した以外の金属元素、0 < z < 0.1）で表されるオリビン

10

20

構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子。

【請求項 3】

一般式 $Li_x M_1 P O_4$ (但し、 M_1 は Fe , Mn , Co からなる群から選択される 1 種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$) で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_1 リチウム化合物と、一般式 $Li_x M_2 P O_4$ (但し、 M_2 は Mn , Co , Mg , Ti , Al からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$) で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行ない、粒子表面付近の金属元素 M_2 濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素 M_2 の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $Li_y M_1_{1-z} M_2_z P O_4$ (但し、 M_1 は Fe , Mn , Co からなる群から選択される 1 種の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、 M_2 は Mn , Co , Mg , Ti , Al からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素でかつ M_1 で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$) で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子を得ることを特徴とするオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子の製造方法。

10

【請求項 4】

一般式 $Li_x M_1 P O_4$ (但し、 M_1 は Fe , Mn , Co からなる群から選択される 1 種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$) で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_1 リチウム化合物と、1 種以上の一般式 $Li_x M_2 P O_4$ (但し、 M_2 は Mn , Co , Mg , Ti , Al からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$) で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体と、炭素または炭素源とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行なうことによって得られた、粒子表面付近の金属元素 M_2 濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素 M_2 の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $Li_y M_1_{1-z} M_2_z P O_4$ (但し、 M_1 は Fe , Mn , Co からなる群から選択される 1 種の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、 M_2 は Mn , Co , Mg , Ti , Al からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素でかつ M_1 で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$) で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

リン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体として、リン酸 M_2 リチウムの化学量論を満足するリン酸リチウム及び M_2 リン酸塩を使用することを特徴とする請求項 3 に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子の製造方法。

30

【請求項 6】

リン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体として、リン酸 M_2 リチウムの化学量論を満足するリン酸リチウム及び M_2 リン酸塩を使用することを特徴とする請求項 4 に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子の製造方法。

【請求項 7】

正極、負極及びリチウム塩を含む電解液を備えたりチウム二次電池において、正極材料に請求項 1 に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子または請求項 2 に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子を少なくとも含むことを特徴とするリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、オリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子及びその製造方法、これを正極材料に用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とするリチウム二次電池は高い電圧と優れた可逆性を特徴としている。特に正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用い

50

たリチウムイオン二次電池は従来の鉛二次電池やニッケル - カドミウム二次電池などに比較し、軽量で放電容量も大きいことから、電子機器に広く使用されている。

【 0 0 0 3 】

現在、一般的に用いられているリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、主に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、あるいは LiMn_2O_4 が用いられている。しかし、コバルトやニッケルは埋蔵量が少なく、しかも限られた地域でしか産出しない。そのために、これらは今後より一層の需要増加が見込まれるリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、価格の面からも原料の安定供給の面からも制約されている。また、安全性の面からも、これらの活物質では反応性が高いために問題になることがある。またマンガン系は比較的安価な材料ではあるが、サイクル特性の安定性に問題がある。

10

【 0 0 0 4 】

このために、産出量が多く安価で安定な供給が見込まれる鉄を原料に用いたリン酸鉄リチウムあるいはリン酸鉄リチウムの鉄の一部を他元素で置換した材料が、リチウム二次電池の正極活物質として用いることが特開平 9 - 1 3 4 7 2 4、特開平 9 - 1 3 4 7 2 5、特開 2 0 0 1 - 0 8 5 0 1 0 などで提案されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらのオリビン構造を有するリン酸型リチウム化合物は、従来用いられてきた LiCoO_2 などのリチウム金属酸化物に比べて電気抵抗が非常に大きいため、充放電を行った場合に抵抗分極が増大し、十分な放電容量が得られないことや充電では入れ性が悪いといった問題があった。特にその傾向は大電流の充放電では顕著であった。

20

【 0 0 0 6 】

こうした問題を解決する方法として、オリビン構造を有するリン酸型リチウム系材料の粒子を微細化し、反応面積を増やし、リチウムイオン拡散を容易にして電子がリン酸鉄リチウム系材料粒子内部を流れる距離を短くすることが考えられている。しかし、オリビン構造を有するリン酸型リチウム系材料の微細粒子は電極作製時にカーボンブラック等の導電材と混合する際に二次凝集を起こしやすい特性を有している。この二次凝集を起こすと凝集粒内部ではリン酸鉄リチウム系材料粒子同士、および導電剤が点で接触しているために、十分な集電効果が得られずに電気抵抗が非常に大きくなるといった問題があった。そのために凝集粒子中央部の活物質は電池の充放電を行っても電子伝導が起らず、充放電容量が低下していた。

30

【 0 0 0 7 】

更に、微細粒子は大きな表面積を持つために、電解液への溶解量が増大しやすくなり、長期安定性に問題があった。また、大きな表面積のために電極作製時のスラリー調製では必要な分散媒の量が多くなり、必要塗工量が得られ難いことや、乾燥時にひび割れが生じやすいこと、十分な圧縮が困難な為に高容量化し難い等の問題もあった。

【 0 0 0 8 】

このため、特開 2 0 0 1 - 1 1 0 4 1 4 ではリン酸鉄リチウム系材料の微細粒子上に導電性で酸化還元電位よりも貴な銀、炭素、白金、パラジウム等の微粒子を担持することが提案されている（例えば、特許文献 1）。

【 0 0 0 9 】

40

また、特開 2 0 0 5 - 1 1 6 3 9 2 では、導電剤としてカーボンを使用し、 Li 源と、 Fe 源と、 P 源と C 源と O 源を含有する溶液、分散液、懸濁液を高温雰囲気中に噴霧して前駆体とし、これを還元性雰囲気または不活性雰囲気中で熱処理して、炭素が粒子表面に均一に分散する方法が提案されている（例えば、特許文献 2）。

【 0 0 1 0 】

また、粒子間の導電性を更に向上させる方法として、特開 2 0 0 3 - 2 9 2 3 0 9 では LiFePO_4 の粒子表面を炭素質物質で被覆してなるリチウム鉄リン系複合酸化物炭素複合体で、炭素複合体が平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の物性を持つものが公知である（例えば、特許文献 3）。

【 0 0 1 1 】

50

さらに、リン酸リチウム中の鉄の酸化還元電位は他元素より低く、例えば一般的なコバルト酸リチウムと比較すると0.2Vも低いことが知られている。そこで、抵抗低減と電位上昇を目的として、特開2003-157845号では、リン酸またはリン酸を含む溶液中で鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、銅およびバナジウムからなる群より選ばれる金属を含有する1種または複数種の化合物と、リチウムを含有する1種または複数種の化合物を反応させ、その後所定の温度に焼成することが記載されている（例えば、特許文献4。）。

【0012】

また、Journal of Power sources 146 (2005) 580-583 等では、リン酸鉄リチウムの鉄の一部をコバルトで置換する方法が提案されている（例えば、非特許文献1）。 10

【特許文献1】特開2001-110414号公報

【特許文献2】特開2005-116392号公報

【特許文献3】特開2003-292309号公報

【特許文献4】特開2003-157845号公報

【非特許文献1】Journal of Power sources 146 (2005) 580-583

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、上記の先行技術の特許文献1の技術では、金属粒子の担持であるために化学的な変性も受けやすく安定性に問題があった。さらに粒子同士の接続なので集電性の問題も十分に解決されなかった。特許文献2の技術では導電剤としてカーボンを使用し、これを粒子表面に均一に分散する方法であるが、この方法でも分散効果が不十分で十分な集電効果は期待できなかった。 20

【0014】

また、粒子間の導電性を更に向上させる方法としての特許文献3の技術は、電池活物質としては高度な粒度制御を必要としこれを原料へ添加するものであり著しく制御が困難であるといった問題があった。

【0015】

また、特許文献4及び非特許文献1の技術は、数種類の金属塩水溶液または各原料粉を均一混合してから前駆体を作製し、これを焼成することにより多元系のオリビン型化合物を製造する方法である。しかしこれらの方法では、純粋なオリビン型化合物を得るために前駆体組成制御が複雑であり、また結晶性が高まり易く十分な導電性が得られ難いことや、粒度制御が困難であるなどの問題点を有している。 30

【0016】

オリビン型リン酸Mリチウム系材料の粒子表面は、バルクと比較して結晶性が低いためアモルファス状になっていると考えられている。このために空気中での放置により二価の金属が酸化され、より抵抗の大きな三価のリン酸塩に変化する。これにより、初充電時に大きな分極を発生するので、放置条件が厳しいことや活性化が複雑になることや、抵抗成分が残留する問題もある。この問題は活物質の粒子径が小さく表面積が大きいほど顕著になる。 40

【課題を解決するための手段】

【0017】

この発明は、粒子表面付近の金属元素M2濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素M2の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $Li_y M1_{1-x} M2_z PO_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、0.9 < y < 1.2、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素でかつM1で選択した以外の金属元素、0 < z < 0.1）で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子（請求項1）、一般式 $Li_x M1 PO_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、0.9 < x < 1.2）で表されるオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物 50

と、１種以上の一般式 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体と、炭素または炭素源とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行なうことによって得られた、粒子表面付近の金属元素 M_2 濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素 M_2 の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $\text{Li}_y\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_1 は Fe 、 Mn 、 Co からなる群から選択される１種の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素でかつ M_1 で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$ ）で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子（請求項２）、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{PO}_4$ （但し、 M_1 は Fe 、 Mn 、 Co からなる群から選択される１種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_1 リチウム化合物と、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行ない、粒子表面付近の金属元素 M_2 濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素 M_2 の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $\text{Li}_y\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_1 は Fe 、 Mn 、 Co からなる群から選択される１種の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素でかつ M_1 で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$ ）で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子を得ることを特徴とするオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子の製造方法（請求項３）、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{PO}_4$ （但し、 M_1 は Fe 、 Mn 、 Co からなる群から選択される１種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_1 リチウム化合物と、１種以上の一般式 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表されるオリビン構造を有するリン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体と、炭素または炭素源とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行なうことによって得られた、粒子表面付近の金属元素 M_2 濃度が粒子中心部の濃度よりも高く、かつ金属元素 M_2 の濃度が粒子中心部へ向かって連続的に低下している、一般式 $\text{Li}_y\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{PO}_4$ （但し、 M_1 は Fe 、 Mn 、 Co からなる群から選択される１種の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、 M_2 は Mn 、 Co 、 Mg 、 Ti 、 Al からなる群から選択される少なくとも１種の金属元素でかつ M_1 で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$ ）で表されるオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子の製造方法（請求項４）、リン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体として、リン酸 M_2 リチウムの化学量論を満足するリン酸リチウム及び M_2 リン酸塩を使用することを特徴とする請求項３に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子の製造方法（請求項５）、リン酸 M_2 リチウム化合物の前駆体として、リン酸 M_2 リチウムの化学量論を満足するリン酸リチウム及び M_2 リン酸塩を使用することを特徴とする請求項４に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子の製造方法（請求項６）及び正極、負極及びリチウム塩を含む電解液を備えたリチウム二次電池において、正極材料に請求項１に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物粒子または請求項２に記載のオリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物 - カーボン複合体粒子を少なくとも含むことを特徴とするリチウム二次電池（請求項７）である。

【発明の効果】

【００１８】

この発明によると、リチウム二次電池正極活物質を容易に製造することができ、しかも活物質粒子内部および粒子間での導電性が向上するとともにリチウムイオンの移動を円滑にすることができ、高率充放電性能に優れた正極活物質およびリチウム二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

この発明は、オリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物（但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素）と、オリビン構造を有するリン酸M2リチウム化合物（但し、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属で、かつM1で選択した以外の金属元素）の前駆体とを混合し、これを不活性雰囲気または真空中で熱処理を行ない、オリビン構造を有する多元系リン酸型リチウム化合物を製造するものである。リン酸M1リチウム化合物は、一般式 $Li_x M_1 P O_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表される化合物であり、リン酸M2リチウム化合物は、一般式 $Li_x M_2 P O_4$ （但し、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属で、かつM1で選択した以外の金属元素、 $0.9 < x < 1.2$ ）で表される化合物である。

10

【0020】

ここで得られる多元系リン酸型リチウム化合物は、一般式 $Li_y M_1 z M_2 1-z P O_4$ （但し、M1はFe, Mn, Coからなる群から選択される1種以上の金属元素、 $0.9 < y < 1.2$ 、M2はMn, Co, Mg, Ti, Alからなる群から選択される少なくとも1種の金属でかつM1で選択した以外の金属元素、 $0 < z < 0.1$ ）で表される。これを粉碎分級して活物質粒子とする。このときの粒径は20 μm以下であることが好ましい。

20

【0021】

金属種M1としてはFe, Mn, Co、M2としてはMn, Co, Mg, Ti, Alを選択するが、例えばM1がFeのときにはM2をFeよりも酸化を受け難い元素、例えばMn, Co, Mg, Ti, Alなどを選択することにより、これらの表面濃度が高いためにFeの酸化が抑制され、活物質や電極の長期保存が可能となりFe成分の溶出を抑制しやすくなり長期間安定な電池が得られるようになる。

【0022】

リン酸M2リチウム化合物前駆体としては、各化学量論比を合わせたリン酸塩混合物や各種金属塩とリン酸の混合物などを使用することができる。各種原料の投入後の混練は、水系または有機系分散媒中で十分に混合する。これらの混合はビーズミルなどのメディア分散法で行うことができる。

30

【0023】

これらの混合物は乾燥後不活性ガス雰囲気または真空中で加熱して焼結する。乾燥は例えば100℃で2時間行なう。不活性ガスは例えばアルゴンガス、窒素ガスを用いる。焼結は例えば600℃で焼結時間は約3時間とする。

【0024】

これによって、最初に合成されたオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物粒子表面から、粒子中のM1が徐々にM2と置換する反応が起こり、M2濃度がオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物の粒子内部の中心部へ向けて連続的に低下する現象が起こると考えられる。この状態を模式的に示したのが図1である。これに対して、従来の各濃度が均一なオリビンリン構造を有する多元系リン酸リチウム化合物を同じように模式的に示すと図2の通りである。このために、従来の均一溶液から作られたオリビン構造を有する多元系リン酸リチウム化合物と比較して、結晶性が変化しておりバルクの導電性やリチウムイオン移動性が円滑となり高率充放電性能が向上するものと推定されている。

40

【0025】

さらに、リン酸M2リチウム化合物前駆体と同時に炭素または炭素源を混合し、これにオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物を融合することで、粒子間の導電性も向上するために更に良好な高率充放電特性を得ることができる。また、電極製造時の活物質スラリー塗工性の改善や充填密度向上の効果を有するようになる。ここに用いる炭素はアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどが好ましい。また、炭

50

素源としては有機化合物が使用される。

【0026】

上記のオリビン構造を有するリン酸型リチウム化合物の活物質を用いる正極板は、活物質に導電剤、水溶性増粘剤、結着剤及び分散媒としての水を混練分散した水性ペーストを、集電体上に塗布乾燥して製造される。

【0027】

正極活物質のオリビン構造を有するリン酸型リチウム化合物は、一次粒子が1 μm以下であり、より好ましくは0.5 μm以下が好ましい。ペーストに含有される導電剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、炭素繊維、グラファイトなどの導電性カーボンや、導電性ポリマー、金属粉末などがあげられるが、導電性カーボンが特に好ましい。これら導電剤は正極活物質100重量部に対して、20重量部以下で

10

【0028】

水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイドなどである。これら水溶性増粘剤は正極活物質100重量部に対して、0.1～4.0重量部以下で使用することが好ましい。より好ましい使用量は、0.5～3.0重量部以下である。水溶性増粘剤の量が、前記範囲を超えると得られる二次電池の電池抵抗が増大してレート特性が低下し、逆に前記範囲未満であると水性ペーストが凝集してしまう。前記水溶性増粘剤は水溶液の状態でもよく、その際は0.5～3重量%の水溶液にして用いることが好ましい。

20

【0029】

また、結着剤としては、例えばフッ素系結着剤やアクリルゴム、変性アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリル系重合体、ビニル系重合体の単独或いはこれらの二種以上の混合物、または共重合体として用いることができる。より好ましいのは耐酸性、少量で十分な密着性、極板に柔軟性が得られるためアクリル系重合体を用いることが好ましく、その配合割合は、正極活物質100重量部に対して、1重量部以上10重量部以下とすることが好ましく、更には2重量部以上7重量部以下とすることがより好ましい。

【0030】

本発明では、分散媒として水を用いるが、水の他に、活物質層の乾燥性や集電体との濡れ性を改良する目的で、アルコール系溶剤、アミン系溶剤、カルボン酸系溶剤、ケトン系溶剤などの水溶性溶剤を含んでいてもよい。

30

【0031】

本発明では、水性ペーストに、オリビン構造を有するリン酸型リチウム系材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒の他に、塗工性やレベリング性を改良する目的で、界面活性剤、水溶性オリゴマーなどのレベリング剤を含んでいてもよい。ペースト分散は、プラネタリーミキサー、ディスパーミキサー、ビーズミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー、ヘンシルミキサーなどの公知の分散機を用いて行うことができる。1 μm以下の粒径のリン酸鉄リチウム系材料を好適に用いるため、ビーズミル、サンドミル等小粒径の分散メディアを用いることが出来るメディア分散法がより好ましい。このようにして作製されたペーストは塗布乾燥して成形された塗膜に好適な多孔性を維持できる。

40

【0032】

このようにして調整された正極活物質合剤の塗工用水性ペーストは、金属箔からなる集電体上に塗工するが、その際に集電体には銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属箔が用いられ、中でも正極用集電体にはアルミニウムが好ましい。

【0033】

水性ペーストの集電体金属箔への塗工は、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマートコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコートなどから選択した公知の塗工方法を用いることができる。

【0034】

50

本発明においては、乾燥重量で $2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$, より好ましくは $3 \sim 8 \text{ mg/cm}^2$ の範囲となるように水性ペーストを均一に塗布する。乾燥方法としては特に限定されるものではないが、例えば、温風、熱風による乾燥、真空乾燥、遠赤外線ヒーターなどで乾燥することができ、乾燥温度も $30 \sim 130$ 程度の範囲で行うことができ、例えば、 100 の温風乾燥機内で1時間放置した後の重量変化が 0.1 重量%以下になった時点で乾燥終了とする。その後、これを平板プレスもしくはロールプレスでプレスすることが好ましい。

【0035】

負極には活物質としてリチウムをドーブ、脱ドーブできるものを使用すればよい。例えば、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなどのコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合異物焼結体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼結して炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などの炭素繊維、或いは金属リチウム、リチウム合金やSn系化合物などの合金系材料、その他ポリアセチレン、ポリビニール等のポリマーも使用することが出来る。これらの負極活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を分散媒に混練分散させて得られる負極ペーストを集電体に塗布し、乾燥・圧延して負極板を作製する。負極用集電体としては、例えば銅、ニッケル、ステンレスなどがあるが銅箔が好ましい。電解液は、特に制限されないが、非水電解液が好ましい。

【0036】

非水電解液は、従来から一般的にリチウム二次電池に使用されているものが制限なく使用される。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、 LiBOB 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 等の有機リチウム塩の少なくとも一種を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、アルキル-1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサラン等の環状エーテル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等の鎖状エステル類から選択した少なくとも一種の溶媒に溶解したものがあげられる。特に、 LiBF_4 、 LiPF_6 または LiBOB 、或いはこれらの混合物を上記の少なくとも一種以上の有機溶媒に溶解したものが好ましい。

【0037】

また、セパレータは上記の電解液成分に不溶であれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系の微多孔性フィルムの単層体、或いは多層体が用いられるが、特に多層体が好ましい。上記した本発明の正極板を用い、これに非水電解液用の公知の負極、電解液、セパレータなどを組み合わせることで非水電解液二次電池を製作する。電池の形状は特に限定されるものではなく、コイン型、ボタン型、ラミネート型、円筒型、角型、扁平型など何でもよい。

【実施例】

【0038】

(実施例1)

以下に、本発明の実施例を説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0039】

オリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物を水熱法で合成した。M1をFeとして合成した。リン酸リチウム486g、及び2価の鉄化合物としての2価の塩化鉄4水和物795gを耐圧容器に蒸留水2000mlとともに入れ、アルゴンガスで置換した後に密閉した。この耐圧容器を180のオイルバス中で、48時間反応させた。その後、室温まで放冷したのち内容物を取り出し、100で乾燥させて粉末試料を得た。得られた粉末はX線回折パターンによりリン酸鉄リチウムであることが確認された。また、走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、20nmから200nmの粒径を有していることが確認された。

【0040】

次にM2をMnとしたときのオリビン構造を有するリン酸M2リチウム化合物前駆体を合成した。2000mlのビーカー中で、72.3gの硫酸第一マンガン5水和物を500mlのイオン交換水に溶解したのち、23.1gの85%リン酸を投入して十分に攪拌した。攪拌しながら24gの水酸化ナトリウムを100mlのイオン交換水に溶解した溶液を分液漏斗に入れて30分間で滴下し沈殿を得た。滴下量は反応液の液性が $6.5 < \text{pH} < 7.0$ の範囲に入るように調整した。結晶をろ過して採取後、イオン交換水で十分に洗浄し、100で5時間の乾燥を行なった。ICP発光分光分析を用いてMn量の測定したところ、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ として79.1%含有していることがわかった。走査型電子顕微鏡(SEM)観察から粒径は1 μm 以下であり、不定形の結晶であることが確認された。

【0041】

次に50gの水酸化リチウム1水塩を2000mlのビーカーで200mlのイオン交換水に溶解して、攪拌しながら46gの85%リン酸を200mlのイオン交換水に溶解した溶液を分液漏斗に入れて30分間で滴下し沈殿を得た。結晶をろ過して採取後、イオン交換水で十分に洗浄し、100で5時間の乾燥を行なった。ICP発光分光分析を用いてLi量を測定したところ、 Li_3PO_4 として99.3%含有していることがわかった。走査型電子顕微鏡(SEM)観察から粒径は1 μm 以下であり、針状結晶であることが確認された。

【0042】

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ と Li_3PO_4 を純度換算後に、モル比でMn:Li=1:1となるように各粉体を秤量してから、乾式ボールミルによって十分に粉碎混合した。この混合粉を LiMnPO_4 前駆体とした。

【0043】

上記で得られた LiFePO_4 と LiMnPO_4 前駆体をLi:Fe:Mn=1.0:0.9:0.1になるように混合した。即ち、5.12gの LiFePO_4 と0.67gの LiMnPO_4 前駆体を10mlのイオン交換水と混ぜて、乳鉢で十分に混合してスラリー状の混合物を得た。このスラリーを黒鉛坩堝に投入して100で2時間の乾燥を行なった後、真空ガス置換炉に投入した。次いで窒素ガスで十分に置換後真空状態にして、600で3時間の焼結処理を実施した。その後これを室温まで放冷して坩堝を取出して中の試料を採取した。試料は脆い塊状であった。これをコーヒーミルで粉碎後に篩で20 μm の粒子に分級した。これを粉体Aとした。これをX線回折装置で分析したところ単相のオリビン型化合物であった。更にICP発光分析により、各元素が投入時の組成と同じであることを確認した。SEMによる粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約0.7から3 μm であることを確認した。

【0044】

(実施例2)

実施例1で得られたものと同じ LiFePO_4 と LiMnPO_4 前駆体を、Li:Fe:Mn=1.0:0.9:0.1になるように、5.12gの LiFePO_4 と0.67gの LiMnPO_4 前駆体を混合した。次に0.512gのショ糖を10mlのイオン交換水に溶解してから、上記の混合粉と混ぜて乳鉢で十分に混合してスラリー状の混合物を得た。このスラリーを黒鉛坩堝に投入してから100で2時間の乾燥を行なった後、真

空ガス置換炉に投入した。次いで窒素ガスで十分に置換した後真空状態にして、600で3時間の焼結処理を実施した。その後室温まで放冷してから坩堝を取出して中の試料を採取した。試料は黒色の脆い塊状であった。これをコーヒーマルで粉碎後に篩で20 μm の粒子に分級した。これを粉体Bとした。この粉体をX線回折装置で分析したところ単相のオリビン型化合物であった。更にICP発光分光分析により、各元素が投入時の組成と同じであることを確認した。また、熱重量分析により、カーボン量は4重量%であることを確認した。SEMによる粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約0.7から3 μm であることが分かった。

【0045】

(実施例3)

実施例1で得られたものと同じ LiFePO_4 と LiMnPO_4 前駆体を $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Mn}=1.0:0.9:0.1$ になるように、5.12gの LiFePO_4 と0.67gの LiMnPO_4 前駆体を混合し、更に0.100gのアセチレンブラックを加えた。これに0.512gのショ糖を10mlのイオン交換水に溶解してから混合粉と混ぜて、乳鉢で十分に混合してスラリー状の混合物とした。このスラリーを黒鉛坩堝に投入してから100で2時間の乾燥を行なった後真空ガス置換炉に投入した。次いで窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして600で3時間の焼結処理を実施した。その後室温まで放冷して坩堝を取出して中の試料を採取した。この試料は黒色の脆い塊状であった。これをコーヒーマルで粉碎後に篩で20 μm の粒子に分級した。これを粉体Cとした。この粉体をX線回折装置で分析したところ単相のオリビン型化合物であった。更にICP発光分光分析により各元素が投入時の組成と同じであることが分かった。また、熱重量分析により、総カーボン量は6重量%であることを確認した。SEMによる粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約0.7から3 μm であった。

【0046】

(比較例1)

65.99gの CH_3COOLi 、156.56gの $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、17.30gの $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、115.29gの85% H_3PO_4 を秤量し、イオン交換水1000mlに加えて溶解させ、十分に攪拌して均一溶液とした。次にこの溶液を150で乾燥させてから、得られた物質を電気炉に入れアルゴン-水素(92:8, v/v)中で400、8時間の焼成を行なった。その後室温まで冷却して前駆体の塊を得た。これを再度粉碎して、また電気炉に入れ、同雰囲気中で600、24時間の焼成をして粉体Dを得た。この粉体をX線回折装置で分析したところ、単相のオリビン型化合物であった。更にICPにより各元素が $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ で表される組成比であることを確認した。SEMによる粒度分布測定では粒径が約20から100nmであった。

【0047】

更に、上記イオン交換水に15gのショ糖を加えた後に同様の操作で得られた粉体を粉体Eとした。粉体Eは熱重量分析により、総カーボン量が6重量%であった。

【0048】

(比較例2)

リン酸リチウム486g、2価の鉄化合物としての2価の塩化鉄4水和物716gを、および2価のマンガン化合物としての2価の塩化マンガン2水和物65gを、鉄耐圧容器(オートクレーブ)中に蒸留水2000mlと入れ、アルゴンガス置換した後に密閉した。この耐圧容器を180のオイルバス中で48時間反応させた。その後室温まで放冷した後内容物を取出し、100で乾燥させて粉末試料を得た。得られた粉末はX線回折パターンにより、単相のオリビン型化合物であった。更にICP発光分光分析により各元素が $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ で表される組成比であることを確認した。

また、SEMによる粒度分布測定では約20から100nmであった。この粉末を粉体Fとした。また10gの粉体Fに1gショ糖をイオン交換水に溶解後、乳鉢で十分に混練してスラリーを得た。このスラリーを黒鉛坩堝に投入してから100で2時間の乾燥を

10

20

30

40

50

行なった後真空ガス置換炉に投入した。次いで窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして 600 で 3 時間の処理を実施した。その後室温まで放冷後に坩堝を取出して中の試料を採取した。試料は黒色の脆い塊状であり、これをコーヒーミルで粉碎後に篩で 20 μm の粒子に分級した。これを粉体 G とした。X 線回折装置で分析したところ、単相のオリビン型化合物であった。また熱重量分析によりカーボン量は 4 重量%であることを確認した。SEM による粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約 0.7 から 3 μm であった。

【0049】

(比較例 3)

LiMnPO₄ 前駆体を適量のイオン交換水と混ぜて、乳鉢で十分に混合してスラリー状の混合物を得た。このスラリーを黒鉛坩堝に投入してから 100 で 2 時間の乾燥を行なった後、真空ガス置換炉に投入した。窒素ガスで十分に置換後真空状態にして、600 で 3 時間処理した。次いで室温まで放冷後に坩堝を取出して中の試料を採取した。試料は脆い塊状であり、これをコーヒーミルで粉碎後に篩で 20 μm の粒子に分級した。これを X 線回折装置で分析したところ LiMnPO₄ であることを確認した。更に ICP 発光分光分析による Li と Mn の定量的結果でも、略純粋な LiMnPO₄ であることを確認した。SEM による粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約 0.7 から 3 μm であった。

【0050】

水熱法で合成した LiFePO₄ と、この LiMnPO₄ 粉末とモル比で、9 : 1 を混合してから、乳鉢で十分に均一分散させたものを粉体 H とした。

【0051】

(比較例 4)

水熱法で得られた LiFePO₄ を粉体 I とした。また 10 g の粉体 I に 1 g ショ糖をイオン交換水に溶解後、乳鉢で十分に混練してスラリーを得た。このスラリーを黒鉛坩堝に投入してから 100 で 2 時間の乾燥を行なった後真空ガス置換炉に投入した。次いで窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして 600 で 3 時間の処理を実施した。その後室温まで放冷後に、坩堝を取出して中の試料を採取した。試料は黒色の脆い塊状であり、これをコーヒーミルで粉碎後に篩で 20 μm の粒子に分級した。これを粉体 J とした。これを X 線回折装置で分析したところ、単相のオリビン型化合物であることを確認した。また熱重量分析により、カーボン量は 4 重量%であった。SEM による粒度分布の測定では焼結前と比較して粒径が大きくなり、約 0.7 から 3 μm であることが分かった。

【0052】

(得られた各粒子の結晶学的比較)

何れも Fe : Mn = 9 : 1 の組成をもつ粉体 A、粉体 D、粉体 H の X 線回折パターンを図 2 に示した。何れの粉体も基本的なオリビン構造を有するリン酸型リチウム系化合物の特徴的なパターンを示した。LiFePO₄ と LiMnPO₄ の混合粉である粉体 H は明確なピーク分離は見られなかった。(020) 面を示す $2\theta = 30^\circ$ 付近に出現するピークを拡大すると、各々の合成法によりピーク出現位置が異なることが判明した。これは各合成法により結晶形態が変化したことが推定され、同じ組成を持つ本発明による粉体 A と従来の均一合成法による粉体 D は異なることが示唆された。

【0053】

また、この粉体 A - J にサイクリックボルタンメトリーを行った結果、粉体 A - C には Mn に起因するレドックスピークがブロードに見られ、濃度勾配があることが示唆されたが、粉体 D ~ G では Mn に起因するレドックスピークが見られなかった。また、粉体 D では Mn に起因するレドックスピークがシャープに見られた。

【0054】

(正極の作製)

実施例及び比較例で得られた各々の粉体 A ~ J に、導電剤としてアセチレンブラックを全炭素量として 10 重量%になるように混合した。混合粉末と結着剤であるポリフッ化ビ

10

20

30

40

50

ニリデン (P V d F) を、重量比 9 5 : 5 の割合で混合し、さらに N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を加えて十分混練して正極スラリーを得た。

【 0 0 5 5 】

この正極スラリーを厚さ 1 5 μ m のアルミニウム箔集電体に 1 0 0 g / m ² の塗工量で塗布し、 1 2 0 で 3 0 分間乾燥した。その後、ロールプレスで 1 . 8 g / c c の密度になるように圧延加工し、 2 c m ² の円盤状に打抜いて正極とした。各粉体 A ~ J で作製した正極を各々正極 A ~ J とする。各仕様を表 1 にまとめて示した。

【表 1】

【表 1】

正極	粉体	組成比 (重量比)		アセチレンブラック + 析出カーボン (重量%)	化学式 / C 有無
		Fe	Mn		
A	A	0.9	0.1	0	$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$
B	B	0.9	0.1	4	$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$
C	C	0.9	0.1	6	$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C} + \text{AB}$
D	D	0.9	0.1	0	固相 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$
E	E	0.9	0.1	4	固相 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$
F	F	0.9	0.1	0	水熱 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$
G	G	0.9	0.1	4	水熱 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$
H	H	0.9	0.1	0	0.9 LiFePO_4 + 0.1 LiMnPO_4 混合
I	I	1.0	0.0	0	LiFePO_4
J	J	1.0	0.0	4	LiFePO_4/C

【 0 0 5 6 】

(正極の電気化学的特性確認)

電気化学的特性を確認するために、三電極式セル(単極セル)を作製した。正極には作製した正極 A から正極 J、負極および参照電極については金属リチウムを使用し、電解液にはエチレン - カーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合したものをを用いた。

【 0 0 5 7 】

電極評価として、1 から 5 サイクルまでは 0 . 2 C A の充放電を実施し、充電終止電位 4 , 5 V、放電終止電位 2 . 0 V とした。5 サイクル目を 0 . 2 C A 容量確認試験した。次に、充放電の終止電位は前記 0 . 2 C A と同じ条件で、1 , 5 , 1 0 C A で放電した後、放電と同じ電流で充電を行い、各率容量を確認した。尚、電位は金属 L i に対する値である。表 2 に結果を示した。

【表 2】

【表 2】

正極	粉体	放電容量 (mA h / g)				充電容量 (mA h / g)			
		0.2CA	1CA	5CA	10CA	0.2CA	1CA	5CA	10CA
A	A	156	145	126	102	155	144	124	100
B	B	158	149	132	111	158	149	130	110
C	C	161	152	138	125	161	152	137	124
D	D	155	139	108	59	154	137	104	56
E	E	159	142	112	70	159	140	108	66
F	F	156	140	110	63	155	139	105	57
G	G	158	144	115	75	158	143	110	71
H	H	155	140	102	55	153	135	97	45
I	I	160	141	103	61	160	142	107	65
J	J	165	154	125	80	165	148	114	72

【0058】

本発明に係る正極Aから正極Cは、特に5CA以上の高率充放電性能が優れることが判明した。これはFeとMnの二元系活物質のMn濃度が連続的に粒子内部で変化しているため、粒子内部の導電性が向上することと、Liイオン移動が円滑になったためと推定される。

【0059】

更にカーボン源と共に処理した粉末を使用した正極B更には正極Cは粒子間の導電性も向上したために、より良好な特性を得ることができた。

【0060】

FeとMnが均一な組成の二元系活物質を使用した正極Dから正極Gは、カーボンの効果が得られるものの、5C A以上の電流では反応抵抗を含む抵抗が大きく容量低下が顕著に現れた。LiFePO₄とLiMnPO₄の混合正極である正極Hは粒子の抵抗が大きいLiMnPO₄の影響を受け、全体的な性能が低下したと推定される。単一系である正極Iおよび正極Jについては低率では容量が得られやすいが、高率では容量低下が大きい問題を有していた。

【図面の簡単な説明】

10

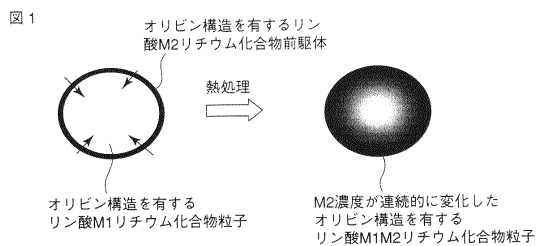
【0061】

【図1】図1は、オリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物粒子中のM1が徐々にM2と反応していき、M2濃度がオリビン構造を有するリン酸M1リチウム化合物の粒子中心方向へ連続的に低下していった状態を模式的に示した説明図である。

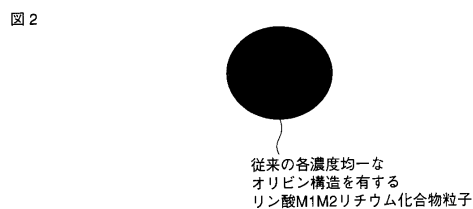
【図2】図2は、従来の各濃度が均一なオリビン構造を有する多元系リン酸M1M2リチウム化合物粒子を模式的に示した説明図である。

【図3】図3は、粉体A、粉体D、粉体HのX線回折パターンである。

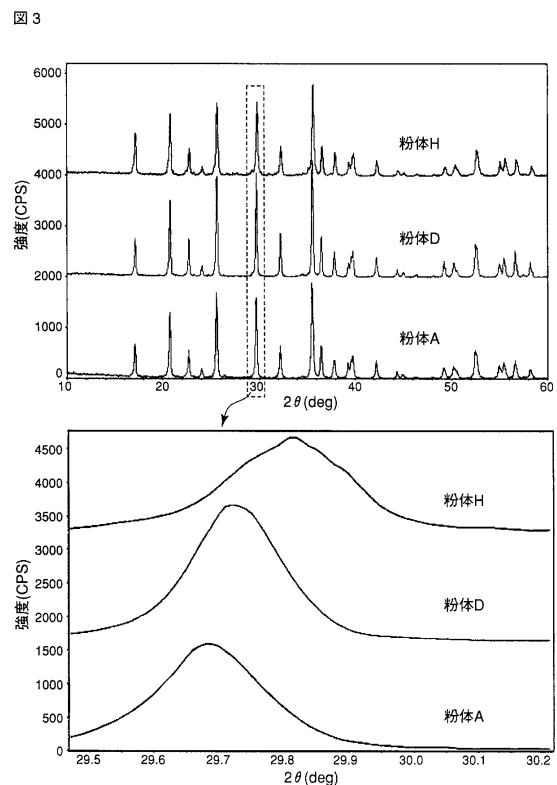
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (73)特許権者 305027401
公立大学法人首都大学東京
東京都新宿区西新宿二丁目 8 番 1 号
- (73)特許権者 000183266
住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区六番町 6 番地 2 8
- (74)代理人 100108855
弁理士 蔵田 昌俊
- (74)代理人 100091351
弁理士 河野 哲
- (74)代理人 100088683
弁理士 中村 誠
- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (72)発明者 阿部 英俊
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 鈴木 智統
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 江黒 高志
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 金村 聖志
東京都八王子市南大沢 1 - 1 公立大学法人首都大学東京南大沢キャンパス内
- (72)発明者 斉藤 光正
東京都千代田区 6 番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 3 4 8 2 1 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 0 6 3 2 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 0 3 2 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 5 0 6 8 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 2 5 / 0 0 - 2 5 / 4 6

H01M 4/36
H01M 4/58
H01M 10/052
H01M 10/0566
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)