(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5326567号
(P5326567)
(45)発行日　平成25年10月30日(2013.10.30)　(24)登録日　平成25年8月2日(2013.8.2)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/58	(2010.01)	H01M	4/58	
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	A

請求項の数 6　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2008-515770(P2008-515770)
(86)(22)出願日　平成19年12月28日(2007.12.28)
(86)国際出願番号　PCT/JP2007/075313
(87)国際公開番号　WO2008/081944
(87)国際公開日　平成20年7月10日(2008.7.10)
審査請求日　平成22年7月23日(2010.7.23)
(31)優先権主張番号　特願2006-354193(P2006-354193)
(32)優先日　平成18年12月28日(2006.12.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

特許法第３０条第１項適用　平成１９年１１月１３日～１５日に福岡国際会議場において開催された第４８回電池討論会（講演予稿集第６８～６９頁）で発表

(73)特許権者　507151526
株式会社ＧＳユアサ
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(72)発明者　安永　好伸
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内
(72)発明者　藤井　明博
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用正極材料、それを備えた非水電解質二次電池、及びその製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリアニオンを有する材料からなる多孔体を備えた非水電解質二次電池用正極材料であって、前記多孔体は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、前記多孔体の内部において、複数の一次粒子が、カーボンを介さずに接触すると共に、分離していない一体のカーボン層によって覆われていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料。
【請求項２】
前記カーボン層は、三次元網目状に繋がっている請求項１記載の非水電解質二次電池用正極材料。
【請求項３】
前記ポリアニオンがリン酸鉄リチウムであることを特徴とする請求項１又は２記載の非水電解質二次電池用正極材料。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極材料を備えた非水電解質二次電池。
【請求項５】
請求項１～３のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極材料の製造法であって、一次粒子の少なくとも一部が凝集しているポリアニオンを昇温して、又は、昇温しながら、カーボン源を供給してカーボンを付与することを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料の製造法。

【請求項６】
前記カーボン源がメタノールである請求項５記載の非水電解質二次電池用正極材料の製造法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解質二次電池用正極材料、それを備えた非水電解質二次電池、及びその製造法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器類用および電気自動車用の電源としてエネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池が注目されている。このような非水電解質二次電池の中で、現在最も広く市場に出回っているのが、２Ａｈ以下の携帯電話用を中心とした小型民生用電池である。
【０００３】
現在、非水電解質二次電池用電池の正極材料としては数多くのものが存在するが、最も一般的に知られているのは、作動電圧が４Ｖ付近のコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）やニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、スピネル構造を持つマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）等を基本構成とするリチウム含有遷移金属酸化物である。その中でも、コバルト酸リチウムは、電池容量２Ａｈまでの小容量リチウム二次電池において、充放電特性とエネルギー密度に優れることから正極材料として広く採用されている。
【０００４】
しかしながら、今後の中型・大型、特に大きな需要が見込まれる産業用途への展開を考えた場合、電池の安全性が非常に重要視されるので、現在の小型電池の仕様では要求される安全性を満足させることができない。この原因の一つは、これらの正極材料の熱安定性が低いことである。
【０００５】
そこで最近、リチウム含有複合酸化物の中でも、オリビン構造を有する$LiFePO_4$のような熱安定性の高いポリアニオンを有する正極材料が注目を集めている。この材料は、高温においても酸素を放出することが無く、電池の安全性を飛躍的に高めることができる。
【０００６】
ところが、$LiFePO_4$等のポリアニオンを有する正極材料は、$LiCoO_2$等のリチウム含有遷移金属酸化物に比べて電子電導性が低いため、$LiCoO_2$と同様な処方で電極を作成すると、十分な高率放電特性が得られない電池となる。
【０００７】
この欠点を改善するために、例えば、$LiFePO_4$等のポリアニオン材料の粒子表面にカーボンコートを施す手法が特許文献１～１０に開示されている。
【０００８】
日本の特許文献である特開２００１－０１５１１１号公報（特許文献１）には、ラン鉄鋼（$Fe_3(PO_4)_2\cdot8H_2O$）とリチウムオルトホスフェートとポリプロピレン粉末とをジルコニアボールミルで微粉砕した後、３５０～７００℃で加熱して、炭質堆積物でコーティングされたリン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）を得る技術が開示されている。
【０００９】
日本の特許文献である特開２００２－１１７８３３号公報（特許文献２）には、Li_3PO_4と$Fe_3(PO_4)_2\cdot8H_2O$とを混合し、アセチレンブラック粉末を添加して混合物とし、遊星型ボールミルを用いてミリングした後、６００℃で焼成することにより、$LiFePO_4$／炭素複合体を得る方法が開示されている。
【００１０】
日本の特許文献である特開２００３－０３４５３４号公報（特許文献３）には、リチウ

ム化合物と、鉄化合物と、リン含有アンモニウム塩と、炭素物質微粒子とを混合して混合物とし、この混合物を６００～７５０℃の温度で焼成する、オリビン構造リチウム鉄複合酸化物（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）の粒子に炭素物質微粒子が複合化したリチウム二次電池正極材料用炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法が開示されている。

【００１１】

日本の特許文献である特開２００３－２９２３０８号公報（特許文献４）には、リン酸第一鉄含水塩（Ｆｅ$_3$（ＰＯ$_4$）$_2$・８Ｈ$_2$Ｏ）、リン酸リチウム（Ｌｉ$_3$ＰＯ$_4$）及び導電性炭素材料を混合し、この混合物を乾式で粉砕処理して比容積が１．５ｍｌ／ｇ以下の反応前駆体を得て、この反応前駆体を焼成してＬｉＦｅＰＯ$_4$の粒子表面を導電性炭素材料で被覆し粉砕する、ＬｉＦｅＰＯ$_4$の粒子表面を導電性炭素材料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の製造方法が開示されている。

【００１２】

日本の特許文献である特開２００４－１８６０７５号公報（特許文献５）には、非水系二次電池用正極材料であるリチウム鉄酸化物の表面を炭素繊維で被覆する技術が開示されている。

【００１３】

日本の特許文献である特表２００４－５０９０５８号公報（特許文献６）および日本の特許文献である特表２００４－５０９４４７号公報（特許文献７）には、元素Ｍ源とリチウム化合物とＰ源となる化合物とを混合し、フルフリルアルコールのポリマーからなる導電性炭素源の存在下で、炭素源を熱分解させる、ＬｉＭＰＯ$_4$からなるコアを炭素で被覆した正極材料の合成方法が開示されている。

【００１４】

ＵＳ２００４０１５７１２６Ａ１（特許文献８）では、炭素源として炭化水素を含む混合ガスの熱分解を用いて、ＬｉＭＰＯ$_4$からなるコアを炭素で被覆した正極材料の合成方法が開示されている。

【００１５】

さらに、日本の特許文献である特開２００５－１１６３９３号公報（特許文献９）には、高率放電特性を向上するための手段として、リン酸鉄リチウム粒子を超微粒化する方法が開示され、均一な組成かつ高純度、しかも平均粒子径が数１０ｎｍ以下のナノ粒子を容易に製造できることが開示されている。

【００１６】

さらに、日本の特許文献である特開２００４－０１４３４０号公報（特許文献１０）には、ＬｉＦｅ$_{1-X}$Ｍ$_X$ＰＯ$_4$系材料などに材料内部に電子導電性を有する物質を含有させることで電子の供給能力を高めることが記載されている。この文献には、さらに、電極材料の一次粒子が複数個集合し、これらの一次粒子同士が３次元網目状とされた薄層状の電子導電性物質層により接合され、全体形状が球状、多角形状等の二次粒子とされることが記載されている。さらに、電子伝導性を有する物質として、炭素が記載されている。

【特許文献１】特開２００１－０１５１１１号公報
【特許文献２】特開２００２－１１７８３３号公報
【特許文献３】特開２００３－０３４５３４号公報
【特許文献４】特開２００３－２９２３０８号公報
【特許文献５】特開２００４－１８６０７５号公報
【特許文献６】特表２００４－５０９０５８号公報
【特許文献７】特表２００４－５０９４４７号公報
【特許文献８】ＵＳ２００４０１５７１２６Ａ１
【特許文献９】特開２００５－１１６３９３号公報
【特許文献１０】特開２００４－０１４３４０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１７】

上記従来技術文献記載の方法でリン酸鉄リチウムなどのポリアニオンを有する材料の粒子表面にカーボンコートを施しても、低率放電時の容量については向上できるものの、その容量は不十分であった。本発明は、ポリアニオンを有する材料を備えた非水電解質二次電池用正極材料の放電容量を向上させるものである。

【課題を解決するための手段】

【００１８】

本発明は、以下のとおりである。

（１）ポリアニオンを有する材料からなる多孔体を備えた非水電解質二次電池用正極材料であって、前記多孔体は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、複数の一次粒子が、カーボンを介さずに接触すると共に、分離していない一体のカーボン層によって覆われていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料。

（２）前記カーボン層は、三次元網目状に繋がっている（１）記載の非水電解質二次電池用正極材料。

（３）前記ポリアニオンがリン酸鉄リチウムであることを特徴とする（１）又は（２）記載の非水電解質二次電池用正極材料。

（４）（１）～（３）のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極材料を備えた非水電解質二次電池。

（５）（１）～（３）のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極材料の製造法であって、一次粒子の少なくとも一部が凝集しているポリアニオンを昇温して、又は、昇温しながら、カーボン源を供給してカーボンを付与することを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料の製造法。

（６）前記カーボン源がメタノールである（５）記載の非水電解質二次電池用正極材料の製造法。

本発明により、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体を備えた非水電解質二次電池用正極材料であって、多孔体の孔の内壁にカーボンが層状に備えられていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料が得られる。

なお、本発明による多孔体とは、一次粒子が凝集してできた二次粒子において、一次粒子間に空隙が残存しているものを含む。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、放電時の容量が大きい非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】実施例１における非水電解質二次電池用正極材料の断面写真である。

【図２】比較例１における非水電解質二次電池用正極材料の断面写真である。

【図３】実施例２における非水電解質二次電池用正極材料の断面の鉄元素の分布を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図４】実施例２における非水電解質二次電池用正極材料の断面の炭素元素の分布を示す透過電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

本発明の非水電解質二次電池用正極材料は、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体に対して、前記多孔体の内壁にカーボンを付与することにより製造することができる。あるいは、あまり凝集していないポリアニオンの一次粒子の表面にカーボン層を形成させると同時に凝集させて、多孔体の二次粒子を形成することによっても製造することができる。

【００２２】

ポリアニオンを有する材料としては、一般式が、$Li_{1+x}MP_{1-x}Si_xO_4$、$Li_{1+x-y}MP_{1-x}Si_xO_{4-y}F_y$、$Li_{3-x+z}M_2(P_{1-x-z}S_xSi_zO_4)_3$、$Li_{3+u-x+z}V_{2-z-w}Fe_uTi_w(P_{1-x-z}S_xSi_z$

O_4）$_3$（以上において、ｗ≦２、０≦ｘ、ｙ≦１、ｚ≦１であり、ＭはＦｅ、Ｃｏ、ＭｎまたはＮｉを含む。）等が挙げられる。

【００２３】

ポリアニオンを有する材料に対して付与するカーボンの原料としては、有機物の熱分解物、ＣＯやＣを含有するガス、ＣＯガス前駆体等を採用することが好ましい。

ナノ粒子にカーボンがコートされた凝集していない正極材料をバインダーで結着させる従来技術では、ナノ粒子間の導電性は、コートしているカーボン同士の接触抵抗によって低下する。それに対して、本発明において、ガス状のカーボン源を用いて多孔体の孔の内壁にカーボンを層状に備えさせた場合には、そのカーボン層が三次元網目状につながった構造となる。従って、多孔体である二次粒子を一次粒子が構成している場合であっても、複数の一次粒子が、分離していない一体のカーボン層によって覆われる。すなわち、複数の一次粒子がカーボン間の接触抵抗が無い状態で電気的に接続されている。その結果、付与するカーボン量が同程度の場合、従来のナノ粒子と比較して、本発明ではポリアニオン材料の一次粒子間の接触抵抗を低減させることができる。

【００２４】

ポリアニオンを有する材料に対してカーボンを付与する工程は、該工程の温度が高い場合には、カーボンが熱分解により消失することを避けるため、不活性雰囲気又は還元雰囲気下を採用することが好ましく、なかでも、水素ガスを含有する還元雰囲気が好ましい。

【００２５】

前記カーボン源は、熱分解時にＣと共に還元ガスである水素ガスが発生する有機物から選択することが好ましい。なかでも、前記カーボン源としてアルコール類を選択すると、原料価格が安価である点、炭化水素ガス等を用いる場合に比べて原料を収納する容器を簡便なものとできる点、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体の内壁に原料ガスを十分に行き渡らせることができるため前記多孔体の内壁へのカーボンの付与を必要充分なものとすることが容易となる点、等多くの利点があるため、好ましい。

【００２６】

アルコール類としては、高級アルコール（２５℃で固体のアルコール）を用いてもよいが、低級アルコールを用いると、高級アルコールを用いた場合のように融点以上の温度で保持して液体の状態を保つ必要がない点で好ましい。

【００２７】

低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等が挙げられ、特に、メタノール、エタノールは、発火点が４００℃以下と低く、熱分解しやすいので好ましい。

【００２８】

低級アルコールを焼成炉に供給する方法としては、液状のアルコールを直接供給する方法、アルコールを気化して供給する方法等が挙げられる。アルコールを気化して供給する場合には、アルコールをガス状にし、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガスとの混合ガスとして供給することが好ましく、この場合、混合ガス中のアルコールの濃度は０．０１～５０％の範囲が好ましい。アルコール濃度を０．０１％以上とすることにより、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体の孔の内壁にカーボン層を付与する工程にかかる時間を低減できる点で好ましい。また、アルコール濃度を５０％以下とすることにより、未分解のまま残存するアルコールが外部に排出されアルコールの炭化率が小さくなり非効率となることを低減できる点で好ましい。

【００２９】

ポリアニオンを有する材料からなる多孔体の内壁にカーボン源を用いてカーボンを付与する手順としては、ポリアニオンを有する材料を焼成炉に入れた後に、焼成炉を高温に昇温して、カーボン源を供給する方法、ポリアニオンを有する材料を焼成炉に入れた後に、焼成炉を高温に昇温しながらカーボン源を供給する方法、カーボン源の溶液又は液状のカーボン源にポリアニオンを有する材料を分散させ、これを高温に保持した炉に噴霧する方法、等が挙げられる。

【００３０】
高温の焼成炉中では、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体の細孔径の減少や、孔の閉塞という問題が生じる可能性があるが、上記に例示した方法のなかでも、ポリアニオンを有する材料を焼成炉に入れた後に、焼成炉を高温に昇温しながらアルコールを供給する方法を選択すると、前記細孔径の減少や孔の閉塞が生じる前に多孔体の内壁にカーボン層を付与することができるので、前記細孔径の減少や孔の閉塞の結果として正極活物質としての利用率が低下することを低減できるため、好ましい。
【００３１】
焼成炉の温度は、カーボン源が熱分解して炭化する温度以上であって、ポリアニオンを有する材料からなる多孔体の前記細孔径の減少や孔の閉塞が抑制される温度以下であることが好ましい。例えば、カーボン源がメタノール又はエタノールの場合、メタノール及びエタノールの発火点はそれぞれ３８５℃及び３６３℃であるので、少なくともこの温度以下では熱分解が起こらないと考えられる。したがって、これらのカーボン源を用いる場合、焼成炉の温度は発火点以上にする必要がある。また、ポリアニオンを有する材料として例えば$ＬｉＦｅＰＯ_4$を用いた場合には、焼成炉の温度を７５０℃以下とすることにより、前記細孔径の減少や孔の閉塞を避けることができる点で好ましい。
【００３２】
ポリアニオンを有する材料からなる多孔体を得る方法については何ら限定されるものではないが、例えば、ポリアニオン材料からなるナノ粒子を準備し、これを熱処理してポリアニオン材料の粒子同士を焼結することによって多孔体を得る方法を採用してもよい。前記ナノ粒子の平均粒子径は、１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の範囲内で選択することができる。ここで、前記ナノ粒子をそのまま前記焼結工程に供した後に焼結された塊を粉砕して多孔体粒子を製造してもよいが、前記ナノ粒子を造粒工程により例えば数μｍオーダーから数ｍｍオーダーの粒子に凝集させてから前記焼結工程に用いてもよい。この場合、造粒工程によって凝集された一個の二次粒子は、焼結工程を経ることで一個の多孔体粒子となる。
【００３３】
前記ポリアニオン材料からなるナノ粒子を得る方法としては、水熱法(例えば、S.Franger et al.Electrochemand Solid-State Letters、5(10)A231-A233、2002)が好ましい。水熱法を用いてポリアニオン材料からなるナノ粒子を合成すると、一次粒子があまり凝集しない状態でポリアニオン材料を合成することができる。あるいは、一次粒子が凝集したとしても、その凝集体は焼成によって合成した場合と比較して非常に高多孔度の状態となっている。このような一次粒子があまり凝集していないポリアニオン材料にカーボンコートを施すことによって一次粒子同士を凝集させたり、あるいは高多孔度の凝集体に気体からの析出によってカーボンコートを施すと、多孔体の孔の内壁にカーボンが層状に備えられた構造になりやすい。従って、本発明による非水電解質二次電池用正極材料の合成法では、水熱法で合成した正極材料にカーボンコートを施すことが好ましい。
【００３４】
本発明における多孔体としては、一次粒子が凝集して二次粒子となり、一次粒子間に空隙が残存して多孔体となっているものが好ましい。ナノ粒子にカーボンがコートされた凝集していない正極材料の一次粒子をバインダーで結着させる従来技術では、粒子間の結着に多量のバインダーが必要であるという問題点があった。本発明において、一次粒子が凝集して二次粒子となった多孔体状の正極材料を用いた場合には一次粒子間のバインダーが不要となる。従って、ナノ粒子にカーボンがコートされた凝集していない正極材料をバインダーで結着させる従来技術と比較して、バインダーの量を低減できる。
【００３５】
前記造粒方法としては、特開２００５－３２５２３２号公報にも記載されているように、撹拌混合造粒、転動造粒、押し出し造粒、破砕造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒、溶融造粒、圧縮造粒、真空凍結造粒、懸濁凝集造粒、コーティング造粒等が挙げられる。なかでも、噴霧乾燥造粒法を選択すると、焼結後、本発明に適した孔を有する多孔体粒子が得

られるため、好ましい。即ち、多孔体粒子の中心付近の孔径が粒子表面付近と大きさや形状の異なったものとすることができ、これによって孔内の電解液の保持性が優れ、低温特性、出力特性に優れた非水電解質二次電池とすることのできる正極活物質を提供できる。前記噴霧乾燥造粒において、乾燥は不活性雰囲気で行うことが好ましい。

【００３６】

ナノ粒子のポリアニオン材料を熱処理してポリアニオン材料の粒子同士を結合（焼結）することによって製造する方法を採用する場合には、前記「ナノ粒子のポリアニオン材料を熱処理することによってポリアニオン材料の粒子同士を焼結してポリアニオンを有する材料からなる多孔体を得る工程」と、前記「ポリアニオンを有する材料からなる多孔体にカーボンを付与する工程」は、単一の工程として同時に行わせることができ、これにより、前記細孔径の減少や孔の閉塞が生じることを効果的に低減することができる。即ち、ナノ粒子のポリアニオン材料を熱処理することによってポリアニオン材料の粒子同士を焼結する工程において想定される粒子同士の凝集が進行することを低減することができる。

【００３７】

ポリアニオンを有する材料に対して付与されるカーボンの質量比は０．０１～３０質量％であることが好ましい。カーボンの質量比を０．０１質量％以上とすることによって、付与するカーボンの量を十分なものとできるので、正極活物質の電子伝導性を向上させる効果を十分なものとすることができる点で好ましい。また、カーボンの質量比を３０質量％以下とすることにより、カーボン付与工程に要する時間を低減できる点、余剰のカーボンにより正極活物質としてのエネルギー密度が低下することを低減できる点で好ましい。

【００３８】

次に、本発明による非水電解質二次電池の形態を示す。本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極材料を含む正極と、負極材料を含む負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間にセパレータを挟み、積層または巻回して電極群とし、この電極群を包装する外装体が設けられている。

【００３９】

非水電解質は、一般に非水電解質二次電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、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、クロロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；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；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，４－ジブトキシエタン、メチルジグライム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら２種以上の混合物等を挙げることが適しているが、これらに限定されるものではない。

【００４０】

電解質塩としては、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、LiSCN、LiBr、LiI、$Li_2SO_4$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$NaClO_4$、NaI、NaSCN、NaBr、$KClO_4$、KSCN等のイオン性化合物が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは２種類以上混合して用いることが可能である。これらイオン性化合物の中でも、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$は高温安定性に優れ、充電時におけるアルミニウム集電体、および端子の腐食を抑制できることから、好ましい。

【００４１】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、優れた電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、０．５ｍｏｌ／ｌ～５ｍｏｌ／ｌが好ましく、さらに好ましくは、１ｍｏｌ／ｌ～２．５ｍｏｌ／ｌである。

【００４２】
負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金（リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－錫、リチウム－アルミニウム－錫、リチウム－ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金）の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）、金属酸化物、リチウム金属酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$等）、ポリリン酸化合物等が挙げられる。

【００４３】
これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できるため負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから好ましい。

【００４４】
また、$Li_4Ti_5O_{12}$は電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。

【００４５】
正極材料の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子径が１００μｍ以下であることが好ましい。特に、正極材料の粉体は、電子伝導性の観点から５０μｍ以下であることが好ましい。粉体を所定の形状で得るために粉砕機や分級機を用いてもよい。

【００４６】
例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、カウンタージェトミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、ＮＭＰ、あるいはエタノール等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることが適している。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【００４７】
以上、正極および負極の主要構成成分である正極材料および負極材料について詳述したが、前記正極および負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、バインダー、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【００４８】
導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を１種又はそれらの混合物として含ませることが適している。これらの中で、導電剤としては、電子伝導性および塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。

【００４９】
導電剤の添加量は、正極又は負極の総質量に対して０．１質量％～５０質量％が好ましく、特に０．５質量％～３０質量％が好ましい。特にアセチレンブラックを０．１～０．５μｍの超微粒子に粉砕して用いると必要炭素量を削減できるため好ましい。

【００５０】
これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、Ｖ型混合機、Ｓ型混合機、擂かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【００５１】
孔の内壁にカーボンを有する多孔体を備えた本発明の正極活物質を電池の電極に適用するにあたっても、多孔体粒子の最外面には、孔の内壁に付与されているカーボンとは異なる形態のカーボン等を前記導電剤として添加することができる。カーボンの形態としては、繊維状、蛇状、球状、ナノチューブ状、ナノホーン状、ナノコイル状、ナノウォール状、鱗片状等が挙げられる。

【００５２】
前記バインダーとしては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを１種又は２種以上の混合物として用いることが適している。バインダーの添加量は、正極又は負極の総質量または総体積に対して１～５０％が好ましく、特に２～３０％が好ましい。

【００５３】
バインダーの量としては、少ない方が、エネルギー密度、利用率、高率放電特性に適している一方、電極の成形性、結着性が低下する。従って、サイクル性能、または保存特性などの点から、ある程度以上の量のバインダーが必要である。

【００５４】
前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を１種又は２種以上の混合物として用いることが適している。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが好ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総質量に対して０．５～１０質量％が好ましく、特に１～２質量％が好ましい。

【００５５】
フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総質量に対して３０質量％以下が好ましい。

【００５６】
正極および負極は、前記材料、導電剤およびバインダーをＮ－メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。

【００５７】
塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【００５８】
集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよく、つぎのような材料を用いることが適している。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【００５９】
正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることが適している。

【００６０】
負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Ａｌ－Ｃｄ合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることが適している。

【００６１】
集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、１～５００μｍのものが用いられる。

【００６２】

これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。

【００６３】

さらに、粗面表面粗さが０．２μｍＲａ以上の箔であることが好ましく、これにより正極材料又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

【００６４】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン－エチレン共重合体、フッ化ビニリデン－プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【００６５】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から９８体積％以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は２０体積％以上が好ましい。また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【００６６】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため好ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面および微孔壁面に厚さ数μｍ以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（ＵＶ）を用いたり、電子線（ＥＢ）等の活性光線等を用いて架橋反応をおこなわせることが可能である。

【００６７】

前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することが適している。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類（酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩）、ポリマー類（ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等）等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常５０質量％以下、好ましくは２０質量％以下である。

【００６８】

本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正

極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【００６９】

リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【００７０】

なお、材料の孔径分布は、水銀圧入法やガス吸着法により測定が可能である。材料の孔径や孔径分布の差により、カーボン層の形態は、異なると予想される。集束イオンビーム加工観察装置（ＦＩＢ）による断面観察は、多孔体材料に対する評価手段として有効である。

【実施例】

【００７１】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【００７２】

［実施例１］

平均粒子径が２００ｎｍの$ＬｉＦｅＰＯ_4$の粉末を管状焼成炉に入れた後に、焼成炉を６００℃まで２０℃／分の昇温速度で昇温させながら、気化したメタノールを１体積％含有する窒素ガスを供給して、本発明によるリン酸鉄リチウムＡ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）を作製した。ここで、前記窒素ガス中のメタノールの含有量は、予備実験により$ＬｉＦｅＰＯ_4$に対する熱分解炭素の付与量が５質量％になるように調整して決定した。なお、$ＬｉＦｅＰＯ_4$に付与されたカーボンの量は、リン酸鉄リチウムＡ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）の空気中における７００℃までの熱重量分析（ＴＧ）によって求めた。

【００７３】

（正極板の作製）

前記リン酸鉄リチウムＡ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを質量比８０：８：１２の割合で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて充分混練して、正極ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体上の両面に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを正極板とした。正極板には正極端子を抵抗溶接により溶接した。

【００７４】

（負極板の作製）

負極材料である人造黒鉛（平均粒径６μｍ、Ｘ線回折分析による面間隔（ｄ００２）０．３３７ｎｍ、ｃ軸方向の結晶の大きさ（Ｌｃ）５５ｎｍ）とバインダーであるＰＶｄＦとを質量比９４：６の割合で混合し、ＮＭＰを加えて充分混練して、負極ペーストを作製した。この負極ペーストを厚さ１５μｍの銅箔集電体上の両面に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを負極板とした。負極板には負極端子を抵抗溶接により溶接した。

【００７５】

（電解液の調製）

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比１：１の割合で混合した溶媒に$ＬｉＰＦ_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させ、非水電解質を作製した。この電解質中の水分量は３０ｐｐｍ未満とした。

【００７６】

（電池の作製）

上述の部材を用いて、露点が－４０℃以下の乾燥雰囲気下において薄型電池を作製した。正極板と負極板とを２０μｍの厚みのポリプロピレン製セパレータを介して長円形状に巻回し、発電要素とした。外装体として、ポリエチレンテレフタレート（１５μｍ）／アルミニウム箔（５０μｍ）／金属接着性ポリプロピレンフィルム（５０μｍ）からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記発電要素を正極端子および負極端子の開放端部が外部露出するように注液孔となる部分を除いて気密封止した。この注液孔から一定量の非水電解質を注液後、真空状態で注液孔部分を熱封口し、本発明に係る実施例１の非水電解質二次電池Ａを作製した。得られた非水電解質二次電池Ａの寸法は４９．３ｍｍ×３３．７ｍｍ×５．１７ｍｍで、設計容量は５００ｍＡｈとした。なお、この容量は、１ｇ当たりのＬｉＦｅＰＯ$_4$の電気量を１６０ｍＡｈとして算出した。

【００７７】

［比較例１］

平均粒子径が２００ｎｍのＬｉＦｅＰＯ$_4$の粉末とアセチレンブラックとを質量比９５：５の割合で均一混合することによって、リン酸鉄リチウムＢ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）を作製した。前記リン酸鉄リチウムＢ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを質量比８０：８：１２の割合で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて充分混練して、正極ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体上の両面に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを正極板とした。正極板には正極端子を抵抗溶接により溶接した。この正極板を用いたこと以外は実施例１と同様の方法により、比較例１の非水電解質二次電池Ｂを作製した。

【００７８】

［比較例２］

平均粒子径が２００ｎｍのＬｉＦｅＰＯ$_4$の粉末とアセチレンブラックとを質量比５０：５０の割合で均一混合することによって、リン酸鉄リチウムＣ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）を作製した。

【００７９】

上記の方法により作製したリン酸鉄リチウムＣ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを質量比７０：８：２２の割合で均一混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて充分混練して、正極ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体上の両面に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを正極板とした。正極板には正極端子を抵抗溶接により溶接した。

この正極板を用いたこと以外は実施例１と同様の方法により、比較例２の非水電解質二次電池Ｃを作製した。

【００８０】

［参考例］

リン酸鉄リチウムＣ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを実施例１と同様の質量比である８０：８：１２の割合で均一混合して作製を試みたが、プレス加工時に集電体からＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃを含む混合物が剥離して、正極板を作製することができなかった。

【００８１】

［比較例３］

平均粒子径が５μｍのＬｉＦｅＰＯ$_4$を用いたこと以外は実施例１と同様の方法により、リン酸鉄リチウムＤ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$／Ｃ）を作製した。さらに、このリン酸鉄リチウムを用いたこと以外は実施例１と同様の方法により、比較例３の非水電解質二次電池Ｄを作製した。

【００８２】

［比較例４］

対照実験として、平均粒子径が２００ｎｍのＬｉＦｅＰＯ$_4$の粉末を焼成炉に入れた後に、焼成炉を６００℃に昇温してから、その温度で保持することによってリン酸鉄リチウムＥ（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）を作製した。なお、その保持時間は、実施例１において、メタノールの熱分解により生成する炭素質量がＬｉＦｅＰＯ$_4$の５質量％になるように、メタノールと窒素との混合ガス（メタノール１ｖｏｌ％含有）を供給した時間と同じとした。さらに、このリン酸鉄リチウムを用いたこと以外は実施例１と同様の方法により、比較例４の非水電解質二次電池Ｅを作製した。

【００８３】

［電池性能試験］

まず、非水電解質二次電池Ａ～Ｅの放電容量を調査した。その調査は、０．１ＩｔｍＡ（１０時間率、５０ｍＡ）定電流で３．７Ｖまで、さらに３．７Ｖの定電圧で、合計１５時間充電し、つぎに、０．１ＩｔｍＡ（１０時間率、５０ｍＡ）定電流で２．０Ｖまで放電をおこなったときに得られた容量を測定することによっておこなった。

その結果を表１に示す。

【００８４】

【表１】

電池の種類	放電容量
非水電解質電池Ａ	４９５ｍＡｈ
非水電解質電池Ｂ	２０５ｍＡｈ
非水電解質電池Ｃ	４９１ｍＡｈ
非水電解質電池Ｄ	４２０ｍＡｈ
非水電解質電池Ｅ	２０５ｍＡｈ

【００８５】

表１から、本発明による非水電解質二次電池Ａおよび非水電解質Ｃの放電容量は、非水電解質電池Ｂ、ＤおよびＥのものと比較して大きいことが分かる。

【００８６】

この原因を調べるために、大きな容量の得られた本発明による非水電解質二次電池Ａに用いたリン酸鉄リチウムＡの断面と、小さな容量であった非水電解質二次電池Ｂに用いたリン酸鉄リチウムＢの断面とを集束イオンビーム加工観察装置（ＦＩＢ）を用いて観察した。ＦＩＢでは、一個の二次粒子にガリウムイオンビームを照射して、その二次粒子の断面を露出させた。そののちに、再びその断面にガリウムイオンビームを照射して、発生する二次電子またはイオンを使ってその断面状態を撮影した。つまり、図１および図２は、一個の二次粒子の断面の一部を撮影したものである。図１は、リン酸鉄リチウムＡを観察した結果であり、図２は、リン酸鉄リチウムＢを観察した結果である。図１及び図２は、共に、写真の横幅が６．０８μｍに相当し、縦の高さが７．４２μｍに相当する。

【００８７】

図１の下半分が、リン酸鉄リチウムＡの断面を示し、図２の中央部分が、リン酸鉄リチウムＢの断面を示している。またＦＩＢの特性上、観察した多孔体の最外面と電子伝導性

において十分に接続された部分は光って見える。すなわち、本発明のカーボン層が備わった部分である。

【００８８】

図１から、本発明によるリン酸鉄リチウムＡは、その孔の内壁にカーボン層が備わっていることが分かる。そして、そのカーボン層は$LiFePO_4$ナノ粒子の表面に集中的に分布している。つまり、$LiFePO_4$ナノ粒子の表面から離れた孔の部分にはあまりカーボンが存在せず、その部分が大きな空孔となっている様子がわかる。本願明細書に記載の「多孔体の孔の内壁にカーボンが層状に備えられている」とは、このようにカーボン層が孔の内壁に集中的に分布していることを意味し、孔の全体にカーボンが分布しているものは含まない。従って、孔の全体に３次元網目状の電子導電性物質を配置した特開２００４－０１４３４０号公報（特許文献１０）の記載は、本願発明には含まれない。

【００８９】

カーボン層が上記のように形成されることは、$LiFePO_4$ナノ粒子を６００℃で熱処理しながら、メタノールガスを供給することによって、そのナノ粒子が凝集するのと並行してカーボンが備わったことに起因すると考えられる。また、カーボンの存在を示す明るい像が一面に細かく広がっていることから、そのカーボンは$LiFePO_4$内を途切れることなく繋がっていると示唆される。その結果、この$LiFePO_4$の利用率は高くなり、大きな容量が得られたものと考えられる。

【００９０】

一方、図２からわかるように、リン酸鉄リチウムＢは、そのような形態のカーボンは観察されなかった。これは、カーボンを$LiFePO_4$と機械的にボールミルで混合しているだけなので、少量のカーボンでは充分に分散せず偏在しているためであると考えられる。その結果、この$LiFePO_4$の利用率は低くなり、小さな容量しか得られなかったものと考えられる。

【００９１】

また、カーボンを$LiFePO_4$と機械的にボールミルで混合しているだけであるにもかかわらず、非水電解質Ｃの放電容量が大きかった理由は、大量のカーボンを用いてその混合をおこなっているので、$LiFePO_4$粒子の表面に存在するカーボンの割合が増加したことに起因すると考えられる。しかしながら、その場合には、粒子間の接触抵抗が、本発明による正極材料と比較して高くなる結果、高率放電特性が劣るものと考えられる。また、$LiFePO_4$が微粒子の状態のままで存在しているので、粒子間を結着するのに多くのバインダーが必要となるものと考えられる。したがって、非水電解質二次電池Ｃが実施例１と同じバインダー比率で電極板の作製ができなかった理由は、$LiFePO_4$の粒子間をつなぐのに多くのバインダー量を必要とした結果、集電体と$LiFePO_4$混合物との結着に必要なバインダーが足りなかったことによるものと推察される。

【００９２】

また、非水電解質Ｄの放電容量が小さかった理由は、本発明によるリン酸鉄リチウムＡと比べて粒子が多孔体ではないので、粗大粒子の表面層のみにカーボンが備わっている結果、$LiFePO_4$内部とカーボン層との電子伝導経路が長くなり、抵抗が増加したことに起因すると思われる。

【００９３】

さらに、非水電解質Ｅの放電容量が小さかった理由は、熱処理したのちに、カーボンを機械的にボールミルで混合しているので、そのリン酸鉄リチウムは熱処理により凝集し、その結果カーボンが孔の内壁に備わらないことによるものと推定される。したがって、カーボンは充分に分散せず、利用率は低くなり、小さな容量しか得られなかったものと考えられる。

【００９４】

また、仮にナノ粒子の$LiFePO_4$をカーボンで均一にコートした材料を熱処理した場合においても、カーボンが$LiFePO_4$を覆っているので、熱処理により粒子の凝集は生じないと予想されることから、本発明のような多孔体は得られないと考えられる。

【００９５】

［実施例２］

水熱法によって合成した、一次粒子があまり凝集しておらず、その一次粒子の平均粒子径が２００ｎｍの$ＬｉＦｅＰＯ_4$の粉末を管状焼成炉に入れた。その後に、焼成炉を６００℃まで２０℃／分の昇温速度で昇温させながら、気化したメタノールを含有する窒素ガスを供給して、本発明によるリン酸鉄リチウムＦ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）を作製した。そのガスの供給は、容器に封入した液体メタノール中に窒素ガスをバブリングさせることによって得たメタノールガス含有窒素ガスを供給することによって行った。なお、その容器の温度は４５℃とした。ここで、前記窒素ガス中のメタノールの含有量は、予備実験により$ＬｉＦｅＰＯ_4$に対する熱分解炭素の付与量が５質量％になるように調整して決定した。なお、$ＬｉＦｅＰＯ_4$に付与されたカーボンの量は、リン酸鉄リチウムＦ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）の空気中における７００℃までの熱重量分析（ＴＧ）によって求めた。

【００９６】

（正極板の作製）

前記リン酸鉄リチウムＦ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを質量比８０：８：１２の割合で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて充分混練して、正極ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体上に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを正極板とした。正極板には正極端子を抵抗溶接により溶接した。

【００９７】

（負極板の作製）

ニッケル箔上に、厚さ１００μｍのＬｉ箔を圧接したものを負極板とした。負極板には負極端子を抵抗溶接により溶接した。

【００９８】

（電解液の調製）

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比１：１の割合で混合した溶媒に$ＬｉＰＦ_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させ、非水電解質を作製した。この電解質中の水分量は３０ｐｐｍ未満とした。

【００９９】

（電池の作製）

上述の部材を用いて、露点が－４０℃以下の乾燥雰囲気下において電池を作製した。まず、２０μｍの厚みのポリプロピレン製セパレータを介して上述の正極板と負極板とを対向させた。つぎに、これらを金属－樹脂ラミネートフィルム製のケースに入れ、上述の電解液を注入したのちに、そのケースを熱で密封したものを実施例２の非水電解質電池Ｆとした。

【０１００】

［比較例５］

水熱法によって合成した、一次粒子があまり凝集しておらず、その一次粒子の平均粒子径が２００ｎｍの$ＬｉＦｅＰＯ_4$の粉末とアセチレンブラックとを質量比９５：５の割合で均一混合することによって、リン酸鉄リチウムＧ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）を作製した。前記リン酸鉄リチウムＧ（$ＬｉＦｅＰＯ_4$／Ｃ）と導電剤であるアセチレンブラックとバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを質量比８０：８：１２の割合で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて充分混練して、正極ペーストを作製した。この正極ペーストを厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体上に塗布し、乾燥した後に、プレス加工をおこなったものを正極板とした。正極板には正極端子を抵抗溶接により溶接した。この正極板を用いたこと以外は実施例２と同様の方法により、比較例５の非水電解質電池Ｇを作製した。

【０１０１】

［電池性能試験］

まず、非水電解質電池Ｆ、Ｇの放電容量を調査した。その調査は、０．１ＩｔｍＡ定電流で３．８Ｖまで、さらに３．８Ｖの定電圧で、合計１５時間充電し、つぎに、０．１ＩｔｍＡ定電流で２．０Ｖまで放電をおこなったときに得られた容量を測定することによっておこなった。その結果を表２に示す。表２から、本発明による非水電解質電池Ｆの放電容量は、非水電解質電池Ｇのものと比較して大きいことがわかる。

【０１０２】

【表２】

	放電容量
非水電解質電池F	151 mAh/g
非水電解質電池G	136 mAh/g

【０１０３】

さらに、非水電解質電池ＦおよびＧの各率放電特性を調査した。その調査は、０．１ＩｔｍＡ定電流で３．８Ｖまで、さらに３．８Ｖの定電圧で、合計１５時間充電した後に、０．１、０．２、０．５、１、２ＩｔｍＡ定電流でそれぞれ２．０Ｖまで放電をおこなったときに得られた容量を測定することによっておこなった。その結果から得られた容量維持率と電流値との関係を表３に示す。なお、その維持率は、０．１ＩｔｍＡで得た容量を１００％として計算した。表３から、本発明による非水電解質電池Ｆの高率放電特性は、非水電解質電池Ｇのものと比較して優れていることがわかる。

【０１０４】

【表３】

	非水電解質電池F	非水電解質電池G
0.2 ItmA での容量維持率	95.8%	93.1%
0.5 ItmA での容量維持率	89.0%	82.4%
1.0 ItmA での容量維持率	83.0%	72.9%
2.0 ItmA での容量維持率	75.5%	62.8%

【０１０５】

実施例１の場合と同様の方法によって、実施例２のリン酸鉄リチウムＦの断面を集束イオンビーム加工観察装置（ＦＩＢ）を用いて撮影した。その結果は、図１と同様のものであった。このことから、リン酸鉄リチウムＦも、その孔の内壁にカーボン層が備わっていることが分かった。そして、そのカーボン層は$LiFePO_4$ナノ粒子の表面に集中的に分布していることが確認された。つまり、$LiFePO_4$ナノ粒子の表面から離れた孔の部分にはあまりカーボンが存在せず、その部分が大きな空孔となっている様子が確認された。

【０１０６】

さらに、実施例２のリン酸鉄リチウムＦについて、集束イオンビーム加工観察装置（ＦＩＢ）を用いて、ガリウムイオンビームを照射して測定サンプルの断面を露出させたのちに、その断面の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）撮影を行った。その結果を図３および図４に示す。図３および図４はＦＩＢを用いて作製した同じ断面を撮影したものである。図３は鉄元素の分布を示すものであり、図において白っぽくなっているところに鉄元素が分布している、つまり$LiFePO_4$の一次粒子が凝集している様子が確認される。図４は炭素元素の分布を示すものであり、図において白くなっているところに炭素元素が分布していることが示されている。図３と図４との対比から、炭素元素は$LiFePO_4$一次粒子の表

面付近に集中的に分布しており、ＬｉＦｅＰＯ$_4$一次粒子から離れた部分には炭素元素があまり存在せず、大きな空孔が存在していることが理解される。

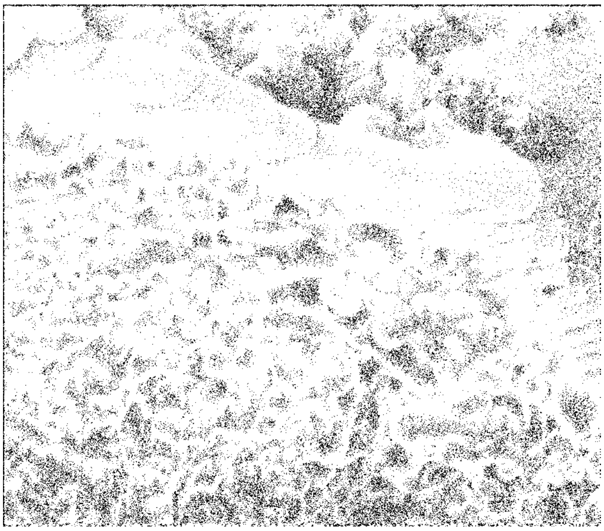
【産業上の利用可能性】

【０１０７】

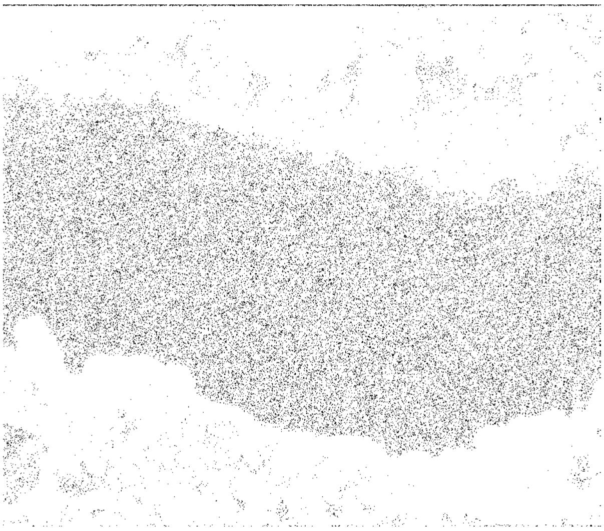
本発明では、多孔体の孔の内壁にカーボンが層状に備えられているので、多孔体の内部にまで十分な電子伝導性が与えられる。さらに、多孔体の孔のうち、カーボン層によって塞がれずに残存した孔を通って多孔体の内部に電解液が浸透できるため、電解液と接触する正極活物質粒子の表面積を大きくできると共に、正極活物質粒子表面から粒子内部へのリチウムイオンの固相内拡散抵抗の電池内部抵抗に対する寄与分を低減できる。その結果、放電時の容量が大きい非水電解質二次電池を提供することができる。

本出願は、2006年12月28日出願の日本特許出願（特願2006-354193）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【図１】

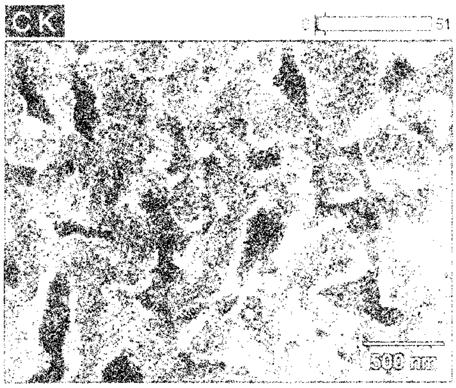


【図２】



【図３】

【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　稲益　徳雄
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内

審査官　山下　裕久

(56)参考文献　特表２００５－５３０６７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２６９３５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２７８０３１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０７８９３５（ＪＰ，Ａ）
Zhaohui Chen and J.R.Dahn, "Reducing Carbon in LiFePO4/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density", Journal of The Eclectrochemical Society, ２００２年, 149(9), A1184-A1189

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　　４／１３－５８７