

(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2010-44890

(P2010-44890A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58 1 O 1	5 H O 5 O
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 A	
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45 Z	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-206552 (P2008-206552)	(71) 出願人	000005382
(22) 出願日	平成20年8月11日 (2008.8.11)		古河電池株式会社
(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			神奈川県横浜市保土ケ谷区星川2丁目4番1号
		(71) 出願人	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
		(71) 出願人	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28
		(74) 代理人	100064322
			弁理士 北村 和男
		(72) 発明者	阿部 英俊
			福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
			古河電池株式会社いわき事業所内
			最終頁に続く

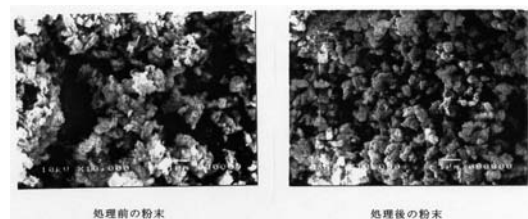
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造法、正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 種類の異なる2価の金属を組成成分として含む正極材料から成る正極活物質を製造するに必要な出発原料である各種の金属塩を液相法や固相法により反応させて得られた前駆体を焼成する工程を不要とし、簡単に合成し得られると共に、従来の正極活物質粉末の粒径に比し、粒径の大きな正極活物質粉末を製造し得られ、これを正極として用いて充放電特性の向上した長期安定したリチウム二次電池をもたらす正極活物質の製造法を提供する。

【解決手段】 オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属)のMの種類を異にする複数種類のオリビン型リン酸Mリチウムの粉末を混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理することにより固溶体化を行い、該異種の2価金属が組成成分として含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、これを粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属元素)から成る化合物のMが異なる複数種類の化合物の粉末を混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理することにより固溶体化を行い、該複数種の金属元素を多元成分として含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、その塊状物を粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項2】

該2価の金属元素が異なる複数種類のオリビン型リン酸Mリチウムから成る化合物の粉末に少なくとも1種の炭素源を添加、混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理により固溶体化を行い、該複数種の金属を多元成分として含むと共に炭素を含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、これを粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の製造法により合成した該正極材料の上記の粉末から成るリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法で製造したリチウム二次電池用正極活物質を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】

請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法により製造した正極活物質粉末と炭素の複合体から成る粒径20ミクロン以下の粉末を用いて作製した正極を具備した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の製造法、正極活物質及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正極活物質として、オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属)を用いて作製した正極と、負極活物質として炭素系材料などリチウム金属、リチウム合金或いはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を用いた負極とを組み合わせ、電解液として非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池(以下、単にリチウム二次電池と称する)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し、軽量で放電容量も大きいことから、各種の電子機器に広く用いられている。この場合、2価の金属のうち、特に、産出量が多く安価で安定した鉄を原料として用いて製造したオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)系を正極活物質を用いて製造した正極を具備したリチウム二次電池が好ましく使用されている。また、公知文献には、オリビン型リン酸Mリチウムの製造法及びこれを用いたリチウム二次電池に関する発明、リン酸鉄リチウムの鉄の一部を他の金属元素で置換するなど、複数種の2価の金属元素を多元成分として含む正極材料、即ち、多元系オリビン型リン酸リチウムの製造法及び該正極材料を用いて作製した正極を具備したリチウム二次電池に関する発明などが開示されている。これに関連する特許文献1~9を以下に例示する。

特許文献1には、アルカリ金属元素と遷移金属元素とリン酸化合物とを焼成してオリビン型リン酸Mリチウムから成る正極活物質を製造することと、これを正極として用いて、放電電圧が高く、充放電特性の優れたリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献2には、アルカリ金属元素と周期表第IV族~第VII族の元素とアルカリ金属含有鉄複酸化物を窒素ガス中で或いは鉄が3価の場合は還元雰囲気下で焼成して LiFePO_4 などオリビン型リン酸Mリチウムを含む正極活物質を製造すること、これを正極として用いて、

10

20

30

40

50

充放電特性に優れた低コストのリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献3には、一般式 LiFeXPO_4 で与えられるオリビン型リン酸化合物(但し、Xはリン酸化合物を構成している状態では、リチウム金属の標準電位に対し3~4Vの電位領域で電気化学的に安定なコバルト、ニッケルなどの金属元素)から成る正極活物質を焼成により製造することと、これを正極として用い、安価で4V以下の電圧で充放電可能なリチウム二次電池が開示されている。

特許文献4には、オリビン型リン酸鉄リチウム系材料粉末上に、導電性で、且つ該リン酸鉄リチウム系材料の正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な金属粒子を担持せしめた一般式 LiFeXPO_4 (但し、Xはマグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種)で表される正極活物質を焼成により製造することと、これを正極として用いて安価なリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献5には、リチウム塩と鉄塩とを含有するリン酸水溶液に水溶性有機還元剤を混合して混合水溶液を調整し、当該混合水溶液にアルカリ溶液を混合してリチウムと鉄との複合リン酸化合物の共沈体を生成させ、次いで、該共沈体を焼成することにより、 LiFePO_4 から成る正極活物質を合成する方法とこれを正極として用いて、製造コスト安価で且つ簡便なリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献6には、 LiFePO_4 の粒子表面を炭素質物質で被覆して成り且つ平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ としたリチウム系鉄リン系複合酸化物炭素複合体から成る正極活物質の製造法とこれを正極として用いて、特に放電容量が高いリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献7には、 LiFe(II)PO_4 から成る正極活物質を、その成分原料であるLi源、Fe源、P源、C源、O源を含有する溶液、分散液又は懸濁液を高温雰囲気中に噴霧して前駆体とし、この前駆体を還元性雰囲気又は不活性雰囲気中で $80\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理して製造すること、これを正極として用いて高い充放電容量(特に放電容量)、安定した充放電サイクル性能を有し、高出力のリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献8には、リン酸又はリン酸を含む溶液中で、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、銅及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種又は複数種の化合物と、リチウムを含有する1種又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2次電池用正極材料の製造方法とこの正極材料を用いて電圧効率、電池容量等の電気化学的特性に優れた2次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献9には、一般式 $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ (茲でMは遷移金属又はその化合物、M'は2価のMg, Ca, Al, Zn元素又はこれらの混合物、XはS, P及びSiから選択されたもの)で表される化合物の合成法と該化合物を正極材料として用いた2次電池に関する発明が開示されている。

【特許文献1】特開平9-134724号公報

【特許文献2】特開平9-134725号公報

【特許文献3】特開2001-85010号公報

【特許文献4】特開2001-110414号公報

【特許文献5】特開2002-117831号公報

【特許文献6】特開2003-292309号公報

【特許文献7】特開2005-116392号公報

【特許文献8】特開2003-157845号公報

【特許文献9】特表2004-509058号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし乍ら、特許文献1~3に開示のオリビン型リン酸Mリチウムから成る正極活物質は、従来正極活物質として用いられてきた 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。また、充電受け入れ性が悪いなどの問題がある。特に、大電流の充放電では顕著

である。

このような問題を解決する方法として、オリビン型リン酸Mリチウムの粉末粒子を微細化し、反応面積を増やし、リチウムイオン拡散を容易にすること、正極作製に当たり、該正極活物質粉末にカーボンブラックなどの導電剤粉を混合すること、電子がリン酸Mリチウムの粉末粒子内部を流れる距離を短くすることなどが考えられている。

しかし乍ら、オリビン型リン酸Mリチウム系材料の微細な一次粒子は、正極作製時にカーボンブラック等の導電剤粉と混合する際に二次凝集を起こし易い。凝集粒の内部では、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。その結果、凝集粒の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こらず、充放電容量が低下する。一方、微細な一次粒子は大きな表面積となるため、正極作製のスラリー調製では必要な分散媒の量が多くなり、集電基材に対し必要な塗工量が得られ難いこと、乾燥時にひび割れが生じ易いこと、十分な圧縮が困難なために高容量の正極が得られない、電解液に正極活物質の金属の溶出が増大し、リチウム二次電池の寿命が短くなる等の長期安定性に問題がある。

また一般に、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、結晶性が低いために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、活性化が煩雑になることや、抵抗成分が残留する問題もある。

このため、特許文献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が、酸化還元電位よりも貴な金属粒子は酸化還元を伴う化学的な変性を受け易く、リチウム二次電池として安定性に問題がある。また、粒子同士の接続なので、集電性の問題は十分に解決されていない。

特許文献5では、 LiFePO_4 炭素複合体から成る正極活物質は、リチウム塩と鉄塩とを含有するリン酸水溶液にカーボン源として、カーボンブラックまたは水溶性有機還元剤を混合した混合水溶液にアルカリ溶液を混合してリチウムと鉄との複合リン酸化物の共沈体を焼成して製造するため、 LiFePO_4 粒子の表面に対するカーボン粒子の分散効果は不十分であり、十分な集電効果が得られない。また、その製造工程が複雑である。

特許文献6では、オリビン系化合物の合成原料であるリチウム化合物、二価の金属化合物及びリン酸化合物へ炭素質前駆体や水溶性有機物を添加し、焼成後に炭素コンポジットを作製するので、特許文献6と同様に製造工程が煩雑となり、また、電池活物質としては高度な粒度制御が必要になるが、上記の製造法では、粒度制御が著しく困難となるなどの問題がある。

特許文献7では、 LiFe(II)PO_4 から成る化合物を主成分とする電極材料粉体の製造は、Li源と、 Fe(III) 源と、P源と、C(炭素)源とO(酸素)源を含有する液体を高温雰囲気中で噴霧して前駆体とした後、該前駆体を熱処理して製造するので、製造工程に手間がかかりすぎ、製造製が非能率である。

更に、特許文献8及び9では、異種の金属の2種以上を組成成分として含む多元正極材料或いは正極化合物を製造するには、複数種類の金属塩水溶液又は各種の原料粉を混合して前駆体を作製し、次いで、これを焼成して単一の化合物から成る正極材料を製造するため、純粋な化合物を得るために前駆体組成制御が煩雑となり、また、焼成時に部分的にリン酸塩が析出すること、粒度制御が困難であり、更には、特許文献7と同様に製造作業が面倒であり、その生産性が非能率となるなどの問題がある。

本発明は、上記従来の正極活物質の製造法や正極として用いられる正極活物質の微細粒子の上記の課題を解決し、上記の特許文献7のように、オリビン型リン酸Mリチウムの各種成分源を用いたり、特許文献6及び9のように、製造工程における中間物として前駆体を一旦製造したりして、Mが複数種の金属を組成成分として含む化合物から成る正極材料を合成する方法に比し、簡素化した製造工程で高能率に且つ低製造コストで正極材料、即ち、リチウム二次電池用正極活物質を合成することができる正極活物質の製造法を提供すること、更には、該正極活物質をリチウム二次電池の正極として用いて、率放電性能や電池容

量維持率が向上した長期安定性を有し、大電流による充放電特性が向上したり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】

【0004】

本発明は、オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属元素)から成る化合物のMが異なる複数種類の化合物の粉末を混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理することにより固溶体化を行い、該複数種の金属元素を多元成分として含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、その塊状物を粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法に存する。

更に本発明は、請求項2に記載の通り、該2価の金属元素が異なる複数種類のオリビン型リン酸Mリチウムから成る化合物の粉末に少なくとも1種の炭素源を添加、混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理により固溶体化を行い、該複数種の金属を多元成分として含むと共に炭素を含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、これを粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法に存する。

更に本発明は、請求項1又は2に記載の製造法により合成した該正極材料の上記の粉末から成るリチウム二次電池用正極活物質。

更に本発明は、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法で製造したりチウム二次電池用正極活物質を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池に存する。

更に本発明は、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法により製造した正極活物質粉末と炭素の複合体から成る粒径20ミクロン以下の粉末を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【発明の効果】

【0005】

請求項1に係る発明によれば、Mの2価の遷移金属元素が異なる複数種のオリビン型リン酸Mリチウムから成る化合物の粉末の混合粉末を焼成処理することにより、固溶体化が行われ、夫々の化合物の粒子同士が融合して大きな粒子に成長した無数の固溶体粒子全体が結着した塊状物として得られる。この各固溶体粒子は、後述する該複数種の金属元素を多元成分として含む単一の化合物から成る正極材料、換言すれば、多元素オリビン型リン酸リチウムとでも称する二次電池用正極活物質である。而して、次いでこの正極材料の塊状物を粉砕するときは、平均粒径1ミクロン以上の正極活物質粉末が得られる。このように、従来のような複数種の金属元素を多元成分として含む化合物から成る正極材料を製造に当たり、各種の金属水溶液を反応させたり、各種の成分原料粉を混合し、焼結して前駆体を作製し、更に該前駆体を焼結する工程をとる必要がなく、簡単且つ安価に正極材料を製造することができる。

而も、この正極材料を粉砕することにより、平均粒径1ミクロン以上の粉末が得られるので、この得られた正極活物質粉体を用い正極を作製するときは、導電剤と混合するとき、二次凝集を起こすことがないので、充放電特性の良い正極をもたらす。

請求項2,3に係る発明によれば、炭素を含有した正極材料が得られるので、これを粉砕した正極活物質粉体を用い正極を作製するときは、導電性など電池特性を向上せしめる正極をもたらす。

請求項4に係る発明によれば、容量維持率の向上した長期安定性を有し、更には高率放電性能の向上したりチウム二次電池をもたらす。

請求項5に係る発明によれば、更に電池特性の向上したりチウム二次電池をもたらす。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の実施の形態例を以下詳述する。

本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造法は、従来公知の任意の方法である液相反応又は固相反応法を用いて合成したオリビン型リン酸Mリチウムから成る正極活物質の

粉体をリチウム二次電池用正極活物質製造法の出発原料として用意する。

茲で、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Baなどの2価の金属の群から選んだ少なくとも1種を表す。特に、オリビン型リン酸Mリチウム合成用金属素材として、3価の遷移金属を用いた場合は、前記の加熱反応時には、水素ガスなどの還元雰囲気下で焼成し、これを2価の金属Mとする。

【0007】

本発明によれば、出発原料として用意した各種の上記の合成法によりオリビン型リン酸Mリチウム化合物の中から、Mで表される2価の金属の種類が異なる複数種の、即ち、2種以上のオリビン型リン酸Mリチウムの粉末を混合する。次いで、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理する。不活性ガスとしては、一般に、アルゴンガスを使用する。然るときは、複数種のオリビン型リン酸Mリチウムの化合物粉末の無数の粒子同士は、固溶反応により融合して焼結処理前の上記出発原料粉末の粒子の粒径より大きな固溶体粒子に成長する。無数の固溶体粒子は、後記に明らかにするように、複数種の2価の金属を多元成分として含む単一の化合物から成る正極材料を合成することができる。合成された正極材料は、無数の固溶体粒子全体が結着した塊状物の状態で得られる。従って、次いで、該塊状物を粉砕する。然るときは、平均粒径1ミクロン以上の粒子から成る本発明の正極活物質粉末が得られる。

この正極活物質粉末を用いて好ましい正極を作製するには、後記に明らかにするように、これを篩分して1~20 μm の範囲の粒径を主体とする正極活物質粉末を選択し、これを正極の作製に用いることが好ましい。

【0008】

本発明の上記の正極材料から成る正極活物質を合成法に用いられる焼結処理により上記の正極材料を合成するには、出発原料として用いるオリビン型リン酸Mリチウムとしては、一般の従来の製造法で正極作製用正極活物質として平均粒径1ミクロン未満の微細粒子から成るものを用いる。

従って、従来の所望の合成法で合成した該正極活物質粉末の全てが1ミクロン未満の粒子であれば、これをそのまま原料として用い、或いは1ミクロン以上の粒子と混在している場合は、該粉末を篩分けして1ミクロン未満の粉末のみを分取してこれを出発原料として用い、その残余の1ミクロン以上の粒子のものはボールミルなどにより1ミクロン未満の粒子になるまで粉砕して原料とし、該粉末の全てが1ミクロン以上の粒子から成るときは、その全てをミリングして1ミクロン未満の粒子に粉砕して、これを原料とする。また、固相反応法で合成した場合は、通常団塊状で合成されるので、これをボールミルなどで1ミクロン未満になるまで粉砕して出発原料とする。

尚、また、本発明では、該焼結処理における固溶体化に用いる焼結温度は400℃~900℃の範囲で3~7時間の範囲、一般に500℃~800℃の範囲が好ましい。

【0009】

本発明の上記の正極材料の合成法に当たり、上記の混合粉に炭素源として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイトカーボン、カーボンブラック、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボナノチューブなどの無機質炭素源、ショ糖などの炭水化物、その他の有機質炭素源を混合し、その混合粉を上記と同様に焼結処理するときは、析出した炭素を含む導電性の向上した正極材料から成る正極活物質を製造することができる。

【0010】

Mの2価の金属元素が異なる複数種類のオリビン型リン酸Mリチウムを出発原料として用いる場合、市販のものを用いてもよいことは勿論であるが、以下は、本発明の正極材料から成る正極活物質を製造する出発原料の製造からの実施態様例を説明する。

先ず、2種類のオリビン型リン酸Mリチウムとして、例えば、リン酸鉄リチウムとリン酸コバルトリチウムの2種類のオリビン型リン酸リチウムを従来の合成法により製造し、これらを出発原料として用い、本発明の正極材料から成る正極活物質、即ち、リン酸鉄コバルトリチウム($\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$)を合成する場合につき以下説明する。

【0011】

オリビン型リン酸MリチウムのMで表される2価の金属の種類を異にする2種類のオリビン型リン酸鉄リチウム及びオリビン型リン酸コバルトリチウムを夫々次のように合成した。

出発原料の作製：

リン酸リチウム486gと2価の鉄化合物として2価の塩化鉄4水和物795gを耐圧容器(オートクレーブ)内に蒸留水2000mlと共に入れ、該容器内をアルゴンガスで置換した後に密閉した。該容器を180℃のオイルバス中で、48時間反応させた。次いで、室温まで放冷した後該容器から反応物を取り出し、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(LiFePO_4)の化合物であること及び走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、約20nm～200nmの粒径を有していることが確認された。

一方、リン酸リチウム486gと2価のコバルト化合物として2価の塩化コバルト6水和物952gを、耐圧容器(オートクレーブ)内に蒸留水2000mlと共に入れ、該容器内をアルゴンガスで置換した後に密閉した。該容器を180℃のオイルバス中で、48時間反応させた。次いで、室温まで放冷した後該容器から反応物を取り出し、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、リン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4)の化合物であること及び走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、約20nm～200nm迄の粒径を有していることが確認された。

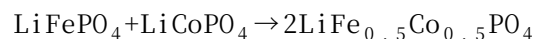
【0012】

次に、上記に得られたリン酸鉄リチウム粉末161gとリン酸コバルトリチウム粉末158gを配合した。(即ち、モル比1:1)で配合し、ボールミルで混合して混合粉末を調製し、これをルツボに入れた後、炉内に入れ、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下で、或いは真空下で300℃で5時間、次いで、750℃で5時間焼結処理により固溶体化を行った。室温まで放冷後、該炉からルツボを取り出し、該ルツボ内に得られた塊状の焼結処理物の本発明の試料を得た。次いで、該試料を粉砕した。

【0013】

図1は、前記の焼結処理前の上記の出発原料の混合粉末と該混合粉末の焼結処理後に得られた上記の塊状物を粉砕した粉末を同倍率(10,000倍)で観察したときの走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。このことは、前記の約20nm～200nmの微細粒子から成る焼結処理前の上記の出発原料の混合粉末は、焼結処理により複数の粒子毎に融合し、一体化した粒径約0.3ミクロン～3ミクロンの大きな固溶体粒子に成長したものであることを示し、同時に、無数の固溶体粒子全体が結着して塊状の焼結処理物現象が見られる。このようにして得られた個々の固溶体粒子は、後記に明らかにするように、FeとCoを組成成分として含む $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ から成る単一の化合物、二元オリビン型リン酸Mリチウムから成る正極材料であることが確認された。従って、該塊状物を粉砕することにより、平均粒径1ミクロン以上の無数の固溶体粒から成る正極活物質粉末として製造することができる。

焼結処理後に得られた上記の成長した固溶体の結晶粒子は、焼結処理前の LiFePO_4 と LiCoPO_4 (Fe:Coのモル比1:1)から成る2種類の混合粉末が下記反応式に示すように、固相拡散及び固溶化反応により2モルの単一の化合物 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ から成る正極材料が合成されたものと推定される。



【0014】

更に、上記の本発明の化合物から成る正極材料の該結晶粒子につき、結晶断面でのエネルギー分散型X線分析(EDX)を行った。図2にその結果を示す。これにより、結晶の同じ位置にFe、Co、Pが存在することを確認した。

更にまた、上記化合物の元素組成を求めるために、ICPによる分析を行った。その結果、略 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の組成を持つことを確認した。

【0015】

上記と同様の方法で、上記の出発原料である LiFePO_4 粉末と LiCoPO_4 粉末をFe:Coの組成比が0.7:0.3になるように配合混合したものを、上記と同様の方法で焼結処理し、その焼結処理後に得られる固溶体の粉末の結晶粒子につき、エネルギー分散型X線分析を行い、結晶の同じ位置にFe、Co、Pが存在することを確認した。更に、ICPによる分析を行い、該

結晶粒子から成る該化合物の元素組成を求め、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の組成を持つことを確認した。

尚また、該 LiFePO_4 粉末、 LiCoPO_4 粉末、本発明の上記の焼結処理により得た $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ 粉末及び $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 粉末につき、夫々X線回折を行った。その夫々の粉末の回折パターンを図3に示す。いずれの試料も単一の化合物の回折パターンを示し、特に、本発明の焼結処理により、2種類のオリビン型リン酸Mリチウム化合物 LiFePO_4 と LiCoPO_4 の融合、固溶体化が円滑に行われ、Fe:Coの組成比に夫々対応してFeとCoの二元成分を組成成分として含む二元系オリビン型リン酸Mリチウムから成る正極材料を含む単一化合物が夫々確実に合成されることを確認した。

【0016】

更に、 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ のxの値と(020)面回折角について、詳細に調査したところ、図4に示す関係が得られた。同図に示すように、Co比の増加と共に回折角が略線形的に高角側にシフトすることが認められた。この結果により、本発明の合成法により粒径1ミクロン以上の固溶体粒子から成る正極活物質が形成されることを確認した。

【0017】

本発明につき、更に詳細な実施例を以下に詳述する。

実施例1

出発原料として、前記の水相法で合成した粒径約20nm~200nmを有する LiFePO_4 粉末と粒径約20nm~200nmを有する LiCoPO_4 粉末とを前者の粉末と後者の粉末のモル比が0.95:0.05、0.7:0.3及び0.5:0.5となるように夫々混合し、3種類の混合粉末を調製した。混合は、

ボール径10mmのボールミルで1時間行った。

次いで、各混合粉末10gを磁性ルツボ内に収容し、これを真空ガス置換炉に入れ、窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして、600℃で3時間焼結処理した。次いで、室温まで放冷後に、該炉から各ルツボを取り出し、各ルツボ内の焼結処理物である塊状物を試料として採取した。次いで、夫々の塊状物をコーヒーミルで粉砕し、夫々の粉末を得た。夫々の粉末を篩分し、粒径20ミクロン以下の粒子から成る3種類の試料粉体A,B,Cを得た。夫々の粉体につき、SEMにより粒度分布を測定したところ、焼結処理前の混合粉末の粒子同士が融合し、粒径が成長した粒径約0.7~3ミクロンの固溶体粒子が大部分を占めていることを確認した。また、X線回折装置で分析した後、単一の化合物であることを確認した。更に、ICPにより、夫々の粉体A,B,Cは、出発原料の夫々の混合粉末の夫々の組成比と同じ、 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 及び $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の単一の化合物であることを確認した。

【0018】

実施例2

実施例1で使用したと同じ粒径を有する LiFePO_4 粉末と LiCoPO_4 粉末とをモル比が0.95:0.05、0.7:0.3及び0.5:0.5となるように夫々混合して3種類の混合粉末を調製した。混合は、ボール径10mmのボールミルで1時間行った。

次いで、各混合粉末10gに炭素源としてショ糖を主成分とし、これに転化糖が少量添加されている市販の砂糖1gを混合し、得られた各混合粉末に蒸留水を10ml投入して、充分混練した後、100℃で2時間乾燥した。

次いで、各混合粉末を磁性ルツボ内に収容し、これを真空ガス置換炉に入れ、窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして、300℃で2時間、600℃で3時間焼結処理した。次いで、室温まで放冷後に、該炉から各ルツボを取り出し、各ルツボ内の焼結処理物である塊状物を試料として採取した。次いで、夫々の該塊状物をコーヒーミルで粉砕した夫々の粉末を得た。夫々の粉末を篩分し、粒径20ミクロン以下の粒子から成る3種類の試料粉体D,E,Fを得た。夫々の粉体につき、SEMにより粒度分布を測定したところ、焼結前の混合粉末の粒子同士が融合し粒径が成長した粒径約0.7~3ミクロンの固溶体粒子が大部分を占めていることを確認した。また、夫々の粉体D,E,Fにつき、X線回折装置で分析した結果、単一の化合物であることを確認した。更に、ICPにより、夫々の粉体D,E,Fは、出発原料の夫々の混合粉末の夫々の組成比と同じ、 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の

単一の化合物であることを確認した。また、熱重量分析による含有炭素量を測定した。その結果、夫々の粉体D,E,Fには、1.5%の炭素を含有していることを確認した。

【0019】

実施例3

実施例1で使用したと同じ微細な粒径を有する LiFePO_4 粉末と LiCoPO_4 粉末とをモル比が0.95:0.05、0.7:0.3及び0.5:0.5となるように夫々混合すると共に、該混合物に、重量比で3.8%のアセチレンブラックを添加混合して3種類の混合粉末を調製した。混合は、ボールミルで1時間行った。

次いで、各混合粉末10gに、更に、炭素源としてショ糖を主成分とし、これに転化糖が少量添加されている市販の砂糖1gを混合し、得られた各混合物に蒸留水を10ml注入して、充分混練後、100℃で2時間乾燥した。

次いで、各混合粉末を磁性ルツボ内に収容し、これを真空ガス置換炉に入れ、窒素ガスで十分に置換後、真空状態にして、300℃で2時間、600℃で3時間焼結処理した。次いで、室温まで放冷後に、該炉から各ルツボを取り出し、各ルツボ内の焼結処理物である塊状物を試料として採取した。次いで、夫々の該塊状物をコーヒーミルで粉砕し、夫々の粉末を得た。次いで、夫々の粉末を篩分し、粒径20ミクロン以下の粒子から成る3種類の試料粉体G,H,Iを得た。夫々の各粉体につき、SEMにより粒度分布を測定したところ、焼結前の混合粉末の粒子同士が融合し粒径が成長した粒径約0.7~3ミクロンの固溶体粒子が大部分を占めていることを確認した。また、夫々の粉体G,H,Iにつき、X線回折装置で分析した結果、単一の化合物であることを確認した。更に、ICPにより、夫々の粉体G,H,Iは、出発原料の夫々の混合粉末の組成比と同じ、 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ であることを確認した。また、熱重量分析による含有炭素量を測定した。その結果、夫々の粉体G,H,Iには、5.0%の炭素を含有していることを確認した。

【0020】

比較例1

従来の固相法により、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ で表される単一の化合物から成る正極材料粉末を次のように合成した。

即ち、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ を合成するため、出発原料として、その各組成元素について、化学量論的に秤量したシュウ酸鉄・二水和物、酢酸コバルト(II)・四水和物、リン酸二水素アンモニウム及びフッ化リチウム粉末を配合し、これらをボールミルで3時間混合した。次いで、該混合粉をルツボに収容し、これを電気炉に入れ、アルゴン-水素(92:8 v/v)の雰囲気中で400℃、8時間、焼成処理した。室温まで冷却後、該炉から取り出したルツボ内に前駆体の塊状物を得た。次いで、該塊状物をコーヒーミルで粉砕した後、その粉末を再びルツボ内に収容し、再び該電気炉に入れ、前記と同じ雰囲気中で600℃、24時間焼成処理した。室温まで冷却した後、該炉から取り出したルツボ内の塊状物をコーヒーミルで粉砕し、試料粉体Jを得た。該粉体JをSEMにより粒度分布を測定したところ、大部分が粒径約20~100nmであることを確認した。また、該粉体JをX線回折装置で分析した結果、単一の化合物であること、更に、ICPにより該化合物は、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ であることを確認した。

【0021】

比較例2

従来の液相法により、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ で表される単一の化合物から成る正極材料粉末を次のように合成した。

出発原料として、 CH_3COOLi を69.29g、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を121.77g、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を53.11g、 H_3PO_4 (85%)を115.29g秤量し、これらをイオン交換水1000mlに添加、溶解した。ついで、該水溶液を150℃で乾燥した後、得られた乾燥物をルツボに入れた後、これを電気炉に投入し、アルゴン-水素(92:8 v/v)の雰囲気中で400℃、8時間、焼成処理した。室温まで冷却した後、該炉から取り出したルツボ内に前駆体の塊状物を得た。次いで、該塊状物をコーヒーミルで粉砕して、その粉末を再びルツボ内に収容した後、再び該電気炉に入れ、前記と同じ雰囲気中で600℃、24時間焼成処理した。室温まで冷却後、該炉から取り出したル

ツボ内の塊状物をコーヒーマルで粉砕し、試料粉体Kを得た。該粉体KをSEMにより粒度分布を測定したところ、大部分が粒径約20～100nmの微細粒子であることを確認した。また、該粉体KをX線回折装置で分析した結果、単一の化合物であること、更に、ICPにより該化合物は、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ であることを確認した。

【0022】

上記の本発明の実施例1～3と従来の比較例1,2の同じFe,Coの組成比をもつ正極材料である二元リン酸Mリチウムを合成する場合、実施例1～3では、比較例1,2のような前駆体の製造と再焼成、粉砕工程を経ることなく、簡単で低コストで目的とする二元リン酸Mリチウムが合成できる点で有利である効果をもたらし、而も、得られる正極活物質粉体の粒径は焼結処理前の粒径より大きいものに得られるので、その結果、その表面積は低下するので、これを用いてリチウム二次電池の正極の活物質として用いるときは、その組成成分であるFe,Coの電解液への溶出が減少し、以下に明らかにするように、充放電特性の向上、電池寿命の延長などの効果をもたらす。

【0023】

正極の作製：

実施例1～3及び比較例1,2で合成した正極活物質粉体A～Kの夫々に、導電剤としてアセチレンブラックを添加し、全炭素量として10%となるように混合した。次いで、各混合粉体に結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比95:5の配合割合で混合し、更に、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて充分混練し、正極スラリーを夫々調製した。次いで、各正極スラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔から成る集電体に100g/m²の塗工量で塗布し、120℃で30分間乾燥した。その後、ロールプレスで2.0g/ccの密度になるように圧延加工し、2cm²の円盤状に打ち抜いて各正極を作製した。

実施例1～3で合成した9種類の本発明の正極活物質粉体A,B,C,D,E,F,G,H,Iを用いて作製した9種類の正極を正極A,B,C,D,E,F,G,H,Iと夫々称し、比較例1,2の正極活物質粉体J,Kを用いて作製した夫々の正極J,Kと夫々称する。夫々の正極に対応する粉体の特性を下記表1にまとめて示した。

【0024】

【表1】

正極	粉末	組成比		析出カーボン量 %	アセチレンブラック 析出カーボン量 %	粒径
		Fe	Co			
A	A	95	5	0	0	約0.7～3 μm
B	B	70	30	0	0	同上
C	C	50	50	0	0	同上
D	D	95	5	1.5	0	約0.5～2 μm
E	E	70	30	1.5	0	同上
F	F	50	50	1.5	0	同上
G	G	95	5	0	5	約0.4～4 μm
H	H	70	30	0	5	同上
I	I	50	50	0	5	同上
J	J	70	30	0	0	約20～100nm
K	K	70	30	0	0	同上

【0025】

尚、上記の夫々の正極の作製において、上記比較例1,2の正極活物質粉体J,Kは、その正極活物質スラリーを集電体に塗布、乾燥後に、その極板表面にひび割れを生じたり、取り扱い時に塗工層が容易に脱落するなどの不都合をしばしば生じたが、これらの不都合を生じないで作製されたものを正極J,Kとした。この不都合が生ずる原因は、粉体の粒径が非常に小さいため、乾燥時の塗工面の結晶が大きくなるからであると推定される。これに対

し、上記実施例の正極活物質粉体A~Iを用いた場合は、その上記正極活物質スラリーにより、上記の不都合を生ずることなく、確実に安定良好な塗工層が得られ、充填密度の向上した正極A~Iが作製できた。

【0026】

正極の電気化学的特性の確認:

上記の化学組成式 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ を有する化合物から成る正極活物質を用いて作製した正極Bの夫々について、サイクリックボルタンメトリーにより電気化学的特性を次のように確認した。即ち、負極及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用いた。電位走査範囲は金属リチウムに対して、2.7V~5.2Vとし、走査速度は0.5mV/sec.で温度は25℃とした。その結果を図5に示す。同図から明らかなように、充電、放電共に卑側の鉄と貴側のコバルトの電位ピークを示し、クーロン量は略7:3を示すことを確認した。また、正極Bの正極活物質と同じ化学組成式を有する正極活物質を用いて作製した正極E,H,J,Kについても、上記の方法でその電気化学的特性を調べたが、該正極Bと同様に夫々の組成比に相当するクーロン量の比をもつ電気化学的特性が得られた。

また、同じ化学組成式 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{PO}_4$ を有する正極活物質を用いて作製した正極A,D及びG及び同じ化学組成式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ を有する正極活物質を用いて作製された正極C,F及びIについても、その夫々のFeとCoの組成比に相当する夫々のクーロン量を示すことを確認した。

【0027】

リチウム二次電池の製造:

正極には、上記の正極A~Kを用いた。負極には、次のように作製したものをを用いた。即ち、人造黒鉛(平均粒径5 μm 、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、 $L_c=58\text{nm}$)及び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)を添加し、充分混練して負極ペーストを調製した。次いで、該負極ペーストを厚さ15 μm の銅箔集電体上に塗布し、25℃の常温中で自然乾燥後、更に減圧下130℃で12時間乾燥した。その後、ロールプレスで圧延加工し、2 cm^2 の円盤状に打ち抜いて負極とした。

電解液としては、次のように調整したものをを用いた。即ち、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1Mの濃度で溶解して電解液とした。尚、電解液中の水分量は15ppm未満とした。

また、セパレータとしては、ポリプロピレンなどの高分子多孔フィルムなど、公知のものをを用いた。

これらの電池部品を用いてコイン型リチウム二次電池を下記のように製造した。尚、製造時の雰囲気は露点が-50℃以下とした。各正極及び負極は集電体の付いた電槽缶に圧着して用いた。該正極A~Kの夫々、該負極、上記の電解液及びセパレータを電槽缶内に常法により組み込み収容し、直径25mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム二次電池を夫々製造した。本発明の該正極A~Iを具備した電池を電池A~Iとし、比較用正極J,Kを具備した電池を電池J,Kとした。

【0028】

リチウム二次電池の電池試験:

電池A~Kの各電池を各々多数個用意した。電池A~Kの夫々につき、低率での充放電を10サイクル行った。このときの充電条件は、電流0.1CA、電圧4.1Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.1CA、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。温度は全て25℃とした。11サイクル目は5CAの高率放電試験を実施した。試験温度は全て25℃とした。下記表2は、0.1CAの低率放電容量と、5CAの高率放電容量と5c/0.1比の容量を示す。

【0029】

10

20

30

40

【表 2】

電池	0.1CA (mAh/g)	5CA (mAh/g)	5C/0.1A比 (%)
A	147	113	77
B	109	84	77
C	78	60	77
D	152	119	78
E	112	87	78
F	80	62	78
G	157	124	79
H	116	91	79
I	83	65	79
J	105	79	75
K	103	76	74

10

【0030】

表1及び表2から明らかなように、本発明の電池B、電池E、電池Hは、これら電池と同じ組成を持つ比較電池J及び電池Kと比較すると、本発明の正極活物質粉体B,E,Hが大きな粒径を持つものにも拘らず、5c/0.1C比が大きく、高率放電性能が良いことが分かった。これは、本発明の正極活物質粉体B,E,Hのリン酸塩へのCo固溶状態が異なり導電性が向上したこと、及び比較正極活物質J,Kを用いて電極J,Kを作製するときに生ずるひび割れにより集電体箔との接触が悪化したことによると推定される。

20

【0031】

リチウム電池の高温フロート充電特性:

次に、電池A~Kの各電池につき、高温フロート充電特性を次のように試験した。充電設定電圧4.1Vとし、60℃で3ヶ月の試験を実施した。試験後に常温に戻してから0.1CAで放電して残存容量を測定した。10サイクル目容量を基準とした容量維持率を下記表3に示す。

【0032】

30

【表 3】

電池	容量維持率 (%)
A	99
B	98
C	99
D	98
E	98
F	98
G	98
H	99
I	98
J	60
K	59

40

【0033】

表3から明らかなように、本発明の電池A~Iの全ての電池は、比較例の電池J,Kよりも優れた容量維持率を示した。この理由は、本発明の電池A~Iに夫々用いた本発明の正極活物

50

質粉体A~Iの粒径は、比較電池J,Kに用いた正極活物質粉体J,Kの粒径より著しく大きな粒径のものが得られ、従って、その表面積の低下により組成金属成分であるFeやCoの電解液による溶出が抑制され、負極への移動量が減少し、SEIの機能阻害を抑制されるからであると推定される。

【0034】

上記の実施例1~3では、オリビン型リン酸MリチウムのMの種類、即ち、2価の金属の種類を異にする2種類のオリビン型リン酸Mリチウムを出発原料とした場合を示したが、3種類又はそれ以上のオリビン型リン酸Mリチウムを出発原料としても同様に3種類又はそれ以上の2価の金属を多元成分として含む単一の多元リン酸Mリチウムから成る正極材料、即ち、正極活物質を合成することができる。例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 及び LiMnPO_4 を用いて上記の実施例と同様の手段でFe、Co、Mnを多元成分として含む単一の化合物から成る正極活物質を合成することができる。

10

【0035】

以上から明らかなように、本発明によれば、極めて容易に種類を異にする2価の金属を組成成分とする多元成分系のオリビン型リン酸Mリチウムから成る正極活物質を極めて容易に製造することができ、且つ該正極活物質を用いて長期安定性に優れたリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の正極活物質の製造法の実施の例において出発原料として用いるオリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属)のMが異なる2種類のオリビン型リン酸Mリチウムの混合粉末の焼結処理前と焼結処理後の図面代用走査電子顕微鏡(SEM)写真。

20

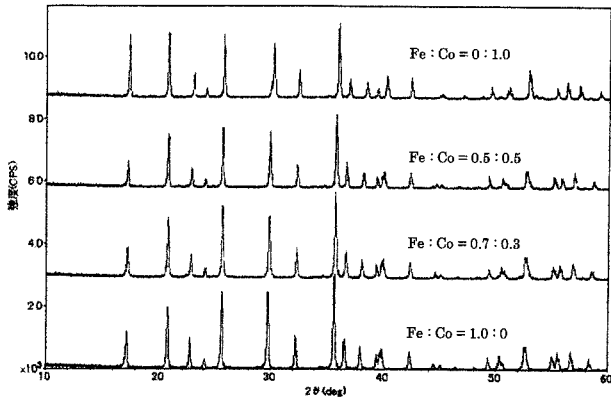
【図2】本発明の製造法で得られた単一化合物から成る正極活物質粉末の結晶断面のエネルギー分散型X線分析(EDX)の結果を示す図面代用電子顕微鏡写真。

【図3】 LiFePO_4 と LiCoPO_4 のFe:Coの組成比を変えて焼結処理して得られた夫々の正極活物質のX線回析パターン。

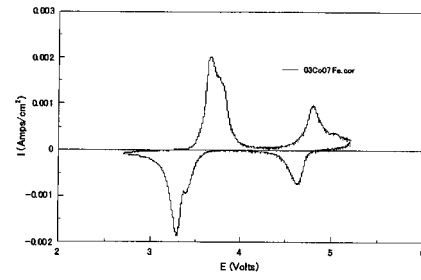
【図4】本発明の製造法で得られる $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}$ のx値の(020)面回析角との関係を示す図。

【図5】サイクリックボルタンメトリーによる本発明の $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ を用いて作製した正極のCV曲線を示す図。

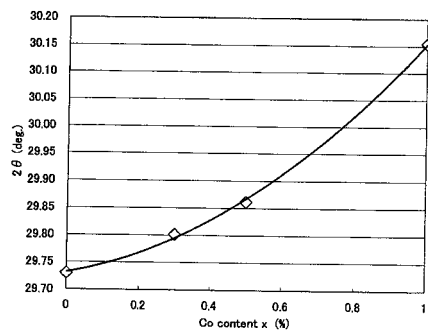
【図 3】



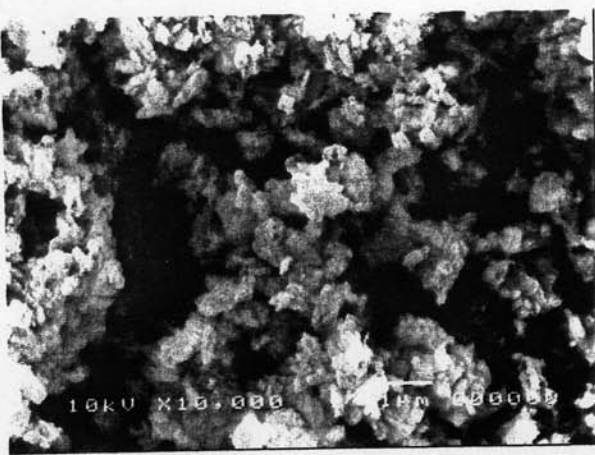
【図 5】



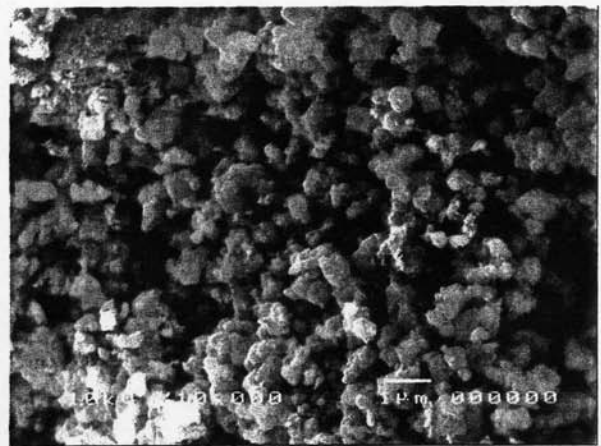
【図 4】



【図 1】

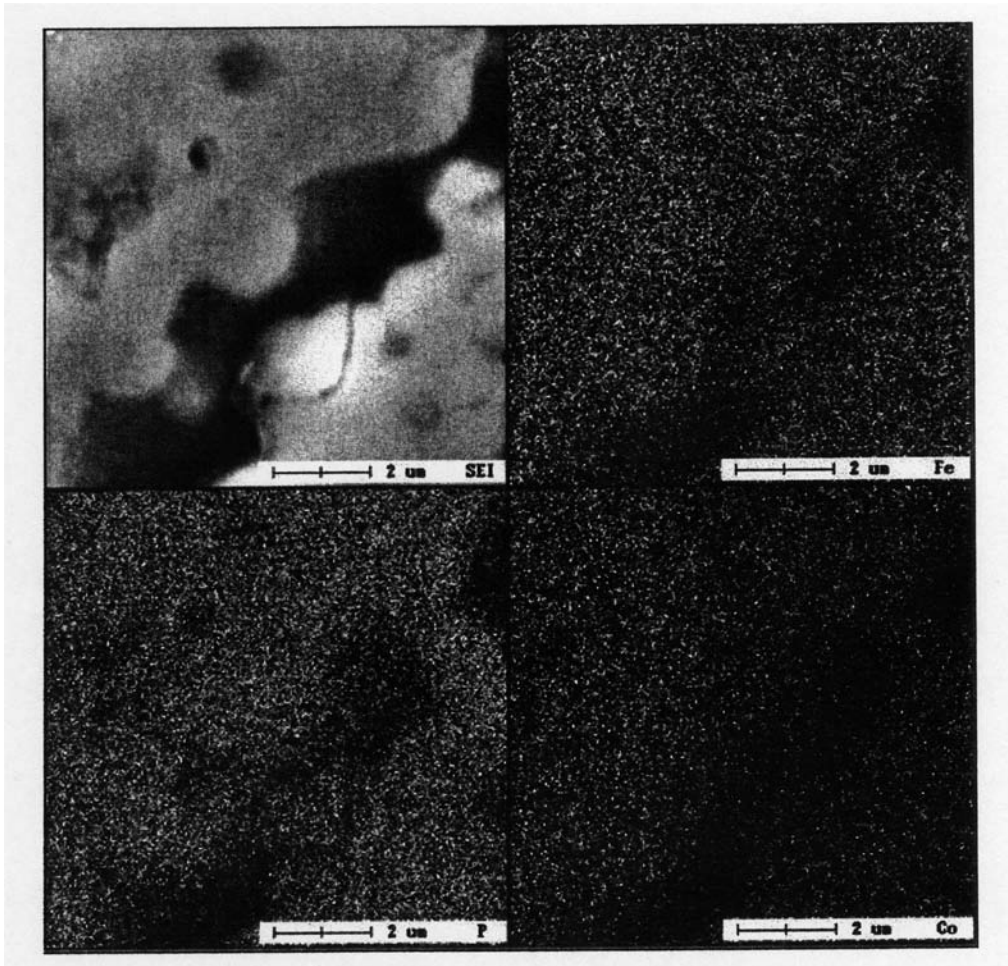


処理前の粉末



処理後の粉末

【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成21年8月7日(2009.8.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 5】

請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法により製造した正極活物質粉末と炭素から成る粒径20ミクロン以下の粉末を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

従来、正極活物質として、オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属)を用いて作製した正極と、負極活物質としてリチウム金属、リチウム合金或いは炭素系材料などリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を用いた負極とを組み合わせ、電解液として非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池(以下、単にリチウム二次電池と称する)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し、軽量で放電容量も大きいことから、各種の電子機器に広く用いられている。この場合、2価の金属のうち、特に、産出量が多く安価で安定した鉄を原料として用いて製造したオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)系

の正極活物質を用いて製造した正極を具備したリチウム二次電池が好ましく使用されている。また、公知文献には、オリビン型リン酸Mリチウムの製造法及びこれを用いたリチウム二次電池に関する発明、リン酸鉄リチウムの鉄の一部を他の金属元素で置換するなど、複数種の2価の金属元素を多元成分として含む正極材料、即ち、多元系オリビン型リン酸リチウムの製造法及び該正極材料を用いて作製した正極を具備したリチウム二次電池に関する発明などが開示されている。これに関連する特許文献1～9を以下に例示する。

特許文献1には、アルカリ金属元素と遷移金属元素とリン酸化合物とを焼成してオリビン型リン酸Mリチウムから成る正極活物質を製造することと、これを正極として用いて、放電電圧が高く、充放電特性の優れたリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献2には、アルカリ金属元素と周期表第IV族～第VII族の元素とアルカリ金属含有鉄複酸化物を窒素ガス中で或いは鉄が3価の場合は還元雰囲気下で焼成して LiFePO_4 などオリビン型リン酸Mリチウムを含む正極活物質を製造すること、これを正極として用いて、充放電特性に優れた低コストのリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献3には、一般式 LiFeXPO_4 で与えられるオリビン型リン酸化合物(但し、Xはリン酸化合物を構成している状態では、リチウム金属の標準電位に対し3～4Vの電位領域で電気化学的に安定なコバルト、ニッケルなどの金属元素)から成る正極活物質を焼成により製造することと、これを正極として用い、安価で4V以下の電圧で充放電可能なりチウム二次電池が開示されている。

特許文献4には、オリビン型リン酸鉄リチウム系材料粉末上に、導電性で、且つ該リン酸鉄リチウム系材料の正極活物質としての酸化還元電位よりも貴な金属粒子を担持せしめた一般式 LiFeXPO_4 (但し、Xはマグネシウム、コバルト、ニッケル、亜鉛の少なくとも1種)で表される正極活物質を焼成により製造することと、これを正極として用いて安価なりチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献5には、リチウム塩と鉄塩とを含有するリン酸水溶液に水溶性有機還元剤を混合して混合水溶液を調整し、当該混合水溶液にアルカリ溶液を混合してリチウムと鉄との複合リン酸化物の共沈体を生成させ、次いで、該共沈体を焼成することにより、 LiFePO_4 から成る正極活物質を合成する方法とこれを正極として用いて、製造コスト安価で且つ簡便なりチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献6には、 LiFePO_4 の粒子表面を炭素質物質で被覆して成り且つ平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ としたリチウム系鉄リン系複合酸化物炭素複合体から成る正極活物質の製造法とこれを正極として用いて、特に放電容量が高いリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献7には、 LiFe(II)PO_4 から成る正極活物質を、その成分原料であるLi源、Fe源、P源、C源、O源を含有する溶液、分散液又は懸濁液を高温雰囲気中に噴霧して前駆体とし、この前駆体を還元性雰囲気又は不活性雰囲気中で $80\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理して製造すること、これを正極として用いて高い充放電容量(特に放電容量)、安定した充放電サイクル性能を有し、高出力のリチウム二次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献8には、リン酸又はリン酸を含む溶液中で、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、銅及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種又は複数種の化合物と、リチウムを含有する1種又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2次電池用正極材料の製造方法とこの正極材料を用いて電圧効率、電池容量等の電気化学的特性に優れた2次電池を提供する発明が開示されている。

特許文献9には、一般式 $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ (茲でMは遷移金属又はその化合物、M'は2価のMg, Ca, Al, Zn元素又はこれらの混合物、XはS, P及びSiから選択されたもの)で表される化合物の合成法と該化合物を正極材料として用いた2次電池に関する発明が開示されている。

【特許文献1】特開平9-134724号公報

【特許文献2】特開平9-134725号公報

【特許文献3】特開2001-85010号公報

【特許文献4】特開2001-110414号公報
【特許文献5】特開2002-117831号公報
【特許文献6】特開2003-292309号公報
【特許文献7】特開2005-116392号公報
【特許文献8】特開2003-157845号公報
【特許文献9】特表2004-509058号公報

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

本発明は、オリビン型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属元素)から成る化合物のMが異なる複数種類の化合物の粉末を混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理することにより固溶体化を行い、該複数種の金属元素を多元成分として含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、その塊状物を粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法に存する。

更に本発明は、請求項2に記載の通り、該2価の金属元素が異なる複数種類のオリビン型リン酸Mリチウムから成る化合物の粉末に少なくとも1種の炭素源を添加、混合し、該混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で焼結処理により固溶体化を行い、該複数種の金属を多元成分として含むと共に炭素を含む単一の化合物から成る正極材料を合成し、次いで、これを粉砕して平均粒径1ミクロン以上の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造法に存する。

更に本発明は、請求項1又は2に記載の製造法により合成した該正極材料の上記の粉末から成るリチウム二次電池用正極活物質。

更に本発明は、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法で製造したリチウム二次電池用正極活物質を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池に存する。

更に本発明は、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の製造法により製造した正極活物質粉末と炭素から成る粒径20ミクロン以下の粉末を用いて作製した正極を具備したことを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

尚、上記の夫々の正極の作製において、上記比較例1,2の正極活物質粉体J,Kは、その正極活物質スラリーを集電体に塗布、乾燥後に、その極板表面にひび割れを生じたり、取り扱い時に塗工層が容易に脱落するなどの不都合をしばしば生じたが、これらの不都合を生じないで作製されたものを正極J,Kとした。この不都合が生ずる原因は、粉体の粒径が非常に小さいため、乾燥時の塗工面の収縮が大きくなるからであると推定される。これに対し、上記実施例の正極活物質粉体A~Iを用いた場合は、その上記正極活物質スラリーにより、上記の不都合を生ずることなく、確実に安定良好な塗工層が得られ、充填密度の向上した正極A~Iが作製できた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

リチウム二次電池の電池試験：

電池A～Kの各電池を各々多数個用意した。電池A～Kの夫々につき、低率での充放電を10サイクル行った。このときの充電条件は、電流0.1CA、電圧4.1Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.1CA、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。温度は全て25℃とした。11サイクル目は5CAの高率放電試験を実施した。試験温度は全て25℃とした。下記表2は、0.1CAの低率放電容量と、5CAの高率放電容量と $\frac{5CA}{0.1CA}$ 比の容量を示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

【表2】

電池	0.1CA (mAh/g)	5CA (mAh/g)	$\frac{5CA}{0.1CA}$ 比 (%)
A	147	113	77
B	109	84	77
C	78	60	77
D	152	119	78
E	112	87	78
F	80	62	78
G	157	124	79
H	116	91	79
I	83	65	79
J	105	79	75
K	103	76	74

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

表1及び表2から明らかなように、本発明の電池B、電池E、電池Hは、これら電池と同じ組成を持つ比較電池J及び電池Kと比較すると、本発明の正極活物質粉体B,E,Hが大きな粒径を持つものにも拘らず、 $\frac{5CA}{0.1CA}$ 比が大きく、高率放電性能が良いことが分かった。これは、本発明の正極活物質粉体B,E,Hのリン酸塩へのCo固溶状態が異なり導電性が向上したこと、及び比較正極活物質J,Kを用いて電極J,Kを作製するときに生ずるひび割れにより集電体箔との接触が悪化したことによると推定される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

【図1】本発明の正極活物質の製造法の実施の例において出発原料として用いるオリビン

型リン酸Mリチウム(Mは2価の金属)のMが異なる2種類のオリビン型リン酸Mリチウムの混合粉末の焼結処理前と焼結処理後の図面代用走査電子顕微鏡(SEM)写真。

【図2】本発明の製造法で得られた単一化合物から成る正極活物質粉末の結晶断面のエネルギー分散型X線分析(EDX)の結果を示す図面代用電子顕微鏡写真。

【図3】 LiFePO_4 と LiCoPO_4 のFe:Coの組成比を変えて焼結処理して得られた夫々の正極活物質のX線回析パターン。

【図4】本発明の製造法で得られる $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}$ のx値と(020)面回析角との関係を示す図。

【図5】サイクリックボルタンメトリーによる本発明の $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ を用いて作製した正極のCV曲線を示す図。

フロントページの続き

(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 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

東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA19 BA17 CA01 CB08 EA08 FA17 GA02 GA05

GA10 GA27 HA05