

(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2004-14341

(P2004-14341A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 4/58

C O 1 B 25/45

H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/58

C O 1 B 25/45

H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

5 H O 5 0

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-167164 (P2002-167164)

(22) 出願日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(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 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】安価で資源的に豊富な元素を用い、高い放電容量、安定した充放電サイクル性能、高い充填性、高出力等を実現することが可能な電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池を提供する。

【解決手段】本発明の電極材料の製造方法は、Liと、A（但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種）と、B（但し、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種）と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $\text{Li}_x \text{A}_y \text{B}_z \text{PO}_4$ (但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$) からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に電子導電性物質を介在させてなる電極材料の製造方法であって、Liと、A(但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種)と、B(但し、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種)と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成することを特徴とする電極材料の製造方法。

10

【請求項 2】

前記電子導電性物質は、炭素単体であることを特徴とする請求項 1 記載の電極材料の製造方法。

【請求項 3】

前記電子導電性物質の前駆体は、有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の電極材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 記載の電極材料の製造方法により得られた電極材料を用いた正電極を備えてなることを特徴とするリチウムイオン電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池に関し、特に、電池用の電極材料、さらにはリチウムイオン電池用の正極材料に用いて好適な電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、小型化、軽量化、高容量化が期待される電池として、リチウムイオン電池等の非水電解液系の二次電池が提案され、実用に供されている。

30

このリチウムイオン電池は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等の正極活物質を正極材料として用いたもので、小型でありながら起電力が 4 V を超えるという優れた特徴がある。

一方、リチウムイオン電池用の正極材料として、資源的に豊富で安価である Fe が注目されている。例えば、 LiFePO_4 で示されるリン酸化合物は、金属 Li に対して 3.3 V 程度の電位を有することから、充放電可能な正極材料として用いることが可能である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のリチウムイオン電池では、用いる正極材料に様々な問題点があった。

40

例えば、 LiCoO_2 は、Co の埋蔵量が少なく高価であるという問題点の他、Co の毒性等の問題点が指摘されている。

また、 LiNiO_2 は、優れた充放電特性を有するものの決して安価ではなく、また、高温での安定性、定比からの組成ずれによる急激な特性低下等、問題点も多い。

また、 LiMn_2O_4 は、高温で Mn が溶出するという問題点や、 Mn^{3+} のヤーン・テラー歪によるサイクル劣化の問題点等が指摘されている。

【0004】

一方、 LiFePO_4 は、人体や環境に対する毒性の問題が無いという優れた点はあるものの、 LiCoO_2 等のリチウム化合物に比べて、起電力や高容量化の点でいまだ不十分

50

である。

このように、これまでの各種正極材料は、上述した様な様々な問題点を有する上に、電池の充放電時に流せる電流密度が低く、そのため高出力化が困難であるという共通の問題点があり、実用化を妨げている一因になっている。

【0005】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、安価で資源的に豊富な元素を用い、高い放電容量、安定した充放電サイクル性能、高い充填性、高出力等を実現することが可能な電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池を提供することを目的とする。

【0006】

10

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、正極材料として用いられるリチウム化合物の電子導電性が低いことが、充放電時に流せる電流密度が低く、高出力化が困難である原因の一つであると考え、正極材料として用いられるリチウム化合物の電子導電性を高めるために、リチウム化合物からなる1次粒子を複数個集合させて2次粒子とし、かつ、これらの1次粒子間に炭素等の電子導電性物質を介在させれば、電子導電性の優れた複合正極材料が得られることを見出した。

【0007】

この技術的思想について更に説明すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （ただし、MはCo、Mn、Ni）等のLi化合物をリチウムイオン電池の正極材料に用いた場合、電池の充電によって正極材料から Li^+ が脱離され、逆に放電時には正極材料に Li^+ が添加される。この Li^+ の脱離、添加は粒子の表面から起こるが、同時に電極材料内ではCo、Ni、Mn、Fe等の遷移金属イオンの還元と酸化が起こる。

20

【0008】

すなわち、正極材料の表面の反応点においては、正極材料、電解質からの Li^+ 、電子の三者の存在が必要であるが、従来のリチウムイオン電池では、材料自体の電子導電性が低く、電子の供給が追いつかないことが高出力化を妨げている一因になっているので、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できれば、電池の高出力化が可能になる。

30

特に、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 系材料の場合は材料自体の電子導電性が低いので、本発明による効果は極めて高いものとなる。

【0009】

次に、本発明の電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池の特徴を示す。

すなわち、本発明の電極材料の製造方法は、式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{PO}_4$ （但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$ ）からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に電子導電性物質を介在させてなる電極材料の製造方法であって、Liと、A（但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種）と、B（但し、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種）と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成することを特徴とする。

40

【0010】

前記電子導電性物質は、炭素単体であることが好ましい。

前記電子導電性物質の前駆体は、有機化合物であることが好ましい。

【0011】

本発明のリチウムイオン電池は、本発明の電極材料の製造方法により得られた電極材料を用いた正電極を備えてなることを特徴とする。

50

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の電極材料の製造方法及びリチウムイオン電池の一実施の形態について説明する。本実施形態の電極材料の製造方法は、Liと、A（但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種）と、B（但し、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種）と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成する。

【0013】

Aについては、Mn、Fe、Co、Niが、また、Bについては、Mg、Ca、Sr、Ti、Zn、Alが、高い放電電位、豊富な資源量、安全性等の点から好ましい。ここで、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられる。

【0014】

A、Bとしては、例えば、Aの塩、Bの塩等を用いることができる。Liとしては、例えば、LiCl、LiCH₃COO、LiOH等のLi塩を用いることができる。また、Feとしては、例えば、FeCl₂、FeBr₂、Fe(CH₃COO)₂等のFe塩を用いることができる。また、Mn、Co、Ni等としては、例えば、MnCl₂、Mn(CH₃COO)₂、NiCl₂等の塩を用いることができる。また、Alとしては、例えば、AlCl₃等の塩を用いることができる。また、Pとしては、例えば、H₃PO₄、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄等を用いることができる。

【0015】

特に、均一に混合後、反応・共沈させるためには、LiOHとH₃PO₄を混合した後、FeCl₂、MnCl₂等の塩を含む溶液と反応させるのが好ましい。この際、いずれかの溶液に電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体を添加しておくのが良い。

【0016】

電子導電性物質としては、化学的安定性、安全性及びコストの点から炭素が最も好ましいが、炭素以外では、金属が好ましく、特にAu、Pt、Ag、Pd、Ru、Rh、Ir等の貴金属が好ましい。これらのなかでも好ましいのはAgである。ここで、電子導電性物質の前駆体とは、不活性雰囲気下または還元性雰囲気下での加熱により電子導電性物質となるものであり、電子導電性物質の前駆体としては、有機化合物の他、金属塩、金属のアルコキシド、金属の錯体等が好適に用いられる。

【0017】

炭素としては、炭素単体、あるいは炭素化合物が用いられる。炭素単体としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等を用いることができるが、カーボンブラック、アセチレンブラックのいずれかが好ましい。これら炭素単体の粒子の一次粒子径としては、1～1000nmが好ましく、さらには10nm～200nmが好ましい。

【0018】

これらの原料を溶媒中に溶解あるいは分散させて、得られた溶液あるいは懸濁液を混合し、反応、共沈させる。得られた沈殿物を不活性雰囲気下または還元性雰囲気下にて熱処理（焼成）し、電極材料を得る。

前記溶媒としては、例えば、水、アルコール類、ケトン類等を用いることができるが、使い易さ、安全性の点から水が好ましい。

この溶液あるいは懸濁液中の原料成分の濃度は、特に限定されるものではないが、均一に反応させ、良好な混合状態を得るためには、1～30重量%が好ましい。

【0019】

また、沈殿物の乾燥方法としては、凝集を防ぎ、かつ、球状の粒子とするために、噴霧乾燥法を用いることが好ましい。また、熱処理温度（焼成温度）は、使用する原料により異なるが、500～1000が好ましく、より好ましくは600～900である。その

理由は、熱処理温度（焼成温度）が500より低いと、反応が十分進行せず、未反応物が残り、また結晶性も低下してしまい、非晶質化してしまう可能性もあるからであり、また、1000より高いと、生成物が融解しガラス化する虞があるからである。

【0020】

熱処理（焼成）する際の雰囲気としては、特に、AがFeの場合は、 N_2 、Ar等の不活性雰囲気が好ましく、より酸化を抑えたい時は、 N_2 、Ar等の不活性ガスに H_2 等の還元性ガスを混入して得られる還元性雰囲気が好ましい。

【0021】

本実施形態の製造方法では、各成分の原料が溶液中あるいは懸濁液中に均一に分散された状態で混合され、反応が起こるため、式 $Li_x A_y B_z PO_4$ （但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$ ）で示される均一性の高い1次粒子が得られる。

10

【0022】

この際、溶液中あるいは懸濁液中に均一に分散されていた電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体も反応時に取り込まれ、1次粒子の前駆体の沈殿物内に均一に存在した状態で取り込まれ、1次粒子間に電子導電性物質が介在した2次粒子が得られる。また、1次粒子同士が電子導電性物質を介して接合されると共に、個々の1次粒子が電子導電性物質により被覆され、2次粒子の外部も電子導電性物質により被覆される。

20

【0023】

また、取り込まれる電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体同士は互いに引き合うため、1次粒子の前駆体の沈殿物中には網目上の構造を形成して存在する。よって、この前駆体の沈殿物を熱処理（焼成）して得られた粒子状物質中においても、電子導電性物質は同様の構造を保ったまま存在し、電子導電性物質の前駆体は、熱処理時に電子導電性物質に変化するため、電子導電性物質がやはり同様の構造を保ったまま存在する。

【0024】

この場合、各原料成分は反応前に溶媒中に均一に分散し混合され、均一な反応系を形成するのであれば、各成分が溶媒に溶解しなくても良いが、電子導電性物質以外の原料成分については、溶媒に溶解するものである方が、より好ましい。

30

また、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体も溶媒に溶解するものであれば、溶媒に溶解することにより各成分が分子レベルで均一に混合されるため、組成のズレやバラツキのない粒子状物質が得られ、好ましい。

【0025】

電子導電性物質として炭素単体を用いる場合、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等を用いることができるが、特に、カーボンブラック、アセチレンブラックのいずれかが好ましい。

【0026】

また、電子導電性物質の前駆体として炭素化合物を用いる場合、有機化合物を用いることができる。有機化合物としては、加熱時に揮発しないものであればよく、特に限定されない。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、または、これらの共重合体が好適に用いられる。

40

また、例えば、糖アルコール、糖エステル、セルロース等の糖類、あるいはポリグリセリン、ポリグリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタン、各種水溶性有機界面活性剤等を用いることができる。

また、リン酸エステル、リン酸エステル塩等を用いれば、炭素成分と同時にリン成分として用いることができる。

【0027】

電子導電性物質として炭素成分を用いる場合に、その前駆体として有機化合物を用いた場

50

合には、溶媒に可溶な有機化合物を使用すると、他の成分のみでなく炭素成分も溶液中にて分子レベルで均一に分散し混合されるため、1次粒子が集合して2次粒子となる際に、この1次粒子間に3次元網目状の炭素が均一に存在することとなり、より良好な網目上の構造が形成される。したがって、有機化合物としては、溶媒に可溶なものが好ましく、特に、溶媒が水の場合には水溶性の有機化合物が好ましい。

【0028】

本実施形態の電極材料の製造方法によれば、Liと、A（但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種）と、B（但し、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種）と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成するので、均質な反応系で反応を行わせることができ、噴霧乾燥法を用いることで生成物の凝集を防ぐことができ、1次粒子同士を3次元網目状の電子導電性物質を介して接合した2次粒子を容易に生成することができ、さらに、球状の粒子を形成することができる。

【0029】

本実施形態の製造方法により得られる電極材料は、式 $Li_x A_y B_z PO_4$ （但し、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択された少なくとも1種、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも1種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$ ）からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に電子導電性物質を介在させたことを特徴とするものである。

【0030】

この電極材料は、電子導電性物質にて被覆された1次粒子が複数個集合して2次粒子となっていることが好ましく、2次粒子を構成する1次粒子のうち外側に表出している部分も電子導電性物質にて被覆されていることが好ましい。また、1次粒子同士は、電子導電性物質を介して接合されていることが好ましい。

ここで接合されているとは、1次粒子同士が単なる凝集体の状態で2次粒子となっているのではなく、本材料を用いて電極を形成する際に、少なくとも2次粒子が1つの粒子として挙動する程度に強固に結びついていることをいう。この2次粒子においては、電子導電性物質は3次元網目状になっていることが好ましい。

【0031】

Aについては、Mn、Fe、Co、Niが、また、Bについては、Mg、Ca、Sr、Ti、Zn、Alが、高い放電電位、豊富な資源量、安全性等の点から好ましい。

ここで、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられる。

また、電子導電性物質としては、化学的安定性、安全性及びコストの点から炭素が最も好ましいが、炭素以外では、金属が好ましく、特にAu、Pt、Ag、Pd、Ru、Rh、Ir等の貴金属が好ましい。これらのなかでも好ましいのはAgである。

【0032】

図1は、本実施形態の電極材料の製造方法により得られた電極材料の一例を示す断面図であり、上記の式からなる1次粒子1が複数個集合し、これらの1次粒子1、1、...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2により接合され、全体形状が球状、多角形状等の2次粒子3とされている。

【0033】

ここで、1次粒子の平均粒径は $0.001 \sim 20 \mu m$ であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 2 \mu m$ である。

その理由は、平均粒径が $0.001 \mu m$ より小さいと、充放電による体積変化で結晶構造が破壊される虞があるからであり、また、平均粒径が $20 \mu m$ より大きいと、粒子内部への電子の供給量が不足し、利用効率が低下するからである。

【0034】

10

20

30

40

50

また、電子導電性物質層 2 の厚みは $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。

その理由は、厚みが $0.001 \mu\text{m}$ より薄いと、電子導電性が十分でなく、電子の供給量が不足するからであり、また、厚みが $1 \mu\text{m}$ より厚いと、電極材料中の活物質の割合が減少し、活物質が有効に利用されないからである。

【0035】

また、2 次粒子の平均粒径は $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

その理由は、平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ より小さいと、電極材料合剤を作製する際に、多くの結合剤を必要とし、その結果、電極材料合剤中の活物質の割合が低下し、電極材料合剤の導電性も低下するからであり、また、平均粒径が $200 \mu\text{m}$ より大きいと、電極材料合剤内に空隙が生じ易いからである。

10

【0036】

この 2 次粒子の形状は、球状であることが好ましい。なぜならば、最密充填し易いために、単位体積当たりの正極材料の充填量が多くなり、同じ容量でも電池体積を小さくすることができるからである。

また、一つの 2 次粒子内に含まれる電子導電性物質の含有量は、 $0.1 \sim 30$ 重量% が好ましく、さらに好ましくは、 $1 \sim 20$ 重量% である。電子導電性物質の含有量が 0.1 重量% より少ないと、電子導電性が十分発現しない虞があり、また、 30 重量% より多いと、必要な導電性を得る量以上に電子導電性物質が含有され、粒子中の正極活物質の重量及び体積密度が低下するからである。

20

【0037】

この 2 次粒子に含まれる電子導電性物質は、他の成分と化合物を形成するのではない。また、この電子導電性物質は、式 $\text{Li}_x \text{A}_y \text{B}_z \text{PO}_4$ (但し、A は Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu から選択された少なくとも 1 種、B は Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素から選択された少なくとも 1 種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$) で示される 1 次粒子の外側に存在するものであり、上記の式の 1 次粒子と、電子導電性物質とを、単に混合させたものとは大きく異なる。

この電子導電性物質は、2 次粒子中に均一に存在することが好ましく、また、1 次粒子同士の間にも網目状に存在していることが好ましい。

30

【0038】

本実施形態の電極材料によれば、高い放電容量、安定した充放電サイクル性能、高い充填性、高出力等を実現することができる。

また、この電極材料をリチウムイオン電池の正電極材料として用いれば、得られたリチウムイオン電池は、高い放電容量、安定した充放電サイクル性能、高い充填性、高出力等を有するものとなる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

40

例えば、本実施例では、電極材料自体の挙動をデータに反映させるため、負極に金属 Li を用いたが、炭素材料、Li 合金、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ 等の負極材料を用いてもかまわない。また電解液とセパレータの代わりに固体電解質を用いても良い。

【0040】

(実施例 1)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_3PO_4 を、これらの物質質量比が $1:1$ 、かつ、濃度が 0.1 mol/kg (LiH_2PO_4 として) となるように純水に溶解し、水溶液 A とした。また、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の濃度が 0.1 mol/kg の水溶液 B を作成した。次いで、 1 kg の水溶液 B にアセチレンブラック 2.4 g を分散させた溶液と、 1 kg の水溶液 A を

50

混合し、前駆体スラリーを得た。

【0041】

次いで、得られた前駆体スラリーを噴霧乾燥し造粒した後、 N_2 ガス雰囲気下にて、700 で24時間熱処理（焼成）することで、粒径が0.5～2.0 μm の球状の電極材料粉末（A：2次粒子）を得た。

この電極材料粉末（A）の $LiFePO_4 / C$ 比は重量比で80 / 12であった。

【0042】

（実施例2）

アセチレンブラックの替わりにショ糖を5.7 g溶解して用いた以外は実施例1と同様にして、粒径が0.5～2.0 μm の球状の電極材料粉末（B：2次粒子）を得た。

ここで、ショ糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）を12Cと見なすと、この電極材料粉末（B）の $LiFePO_4 / C$ 比は重量比で80 / 12であった。

【0043】

（比較例）

原料溶液中にアセチレンブラックあるいはショ糖を添加しない他は実施例1と同様にして、電極材料粉末（C）を得た。

【0044】

（リチウムイオン電池の作製）

得られた粉末（A）92 mgと、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）8 mgを混練、圧延し、電極材料合剤フィルム（A）を得た。同様に、得られた粉末（B）92 mgと、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）8 mgを混練、圧延し、電極材料合剤フィルム（B）を得た。

また、得られた粉末（C）80 mgと、導電助剤としてアセチレンブラック12 mgと、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）8 mgを混練、圧延し、電極材料合剤フィルム（C）を得た。

【0045】

これらのフィルム（A）～（C）をステンレスメッシュ集電体上に圧着後、面積2 cm^2 の円板状に打ち抜き、実施例1、2及び比較例の正極とした。

得られた正極を真空乾燥後、乾燥 Ar 雰囲気下で、HS標準セル（宝泉株式会社製）を用いて実施例1、2及び比較例の電池を作製した。

負極には金属 Li を、セパレーターには多孔質ポリプロピレン膜を、電解液には1 Mの $LiPF_6$ 溶液（溶媒：炭酸エチレン / 炭酸ジエチル = 1 / 1）を、用いた。

【0046】

（電池充放電試験）

実施例1、2及び比較例の電池に対して、電池充放電試験を行った。

充放電試験は、カットオフ電圧：3～4 V、電流密度：0.5 mA/cm^2 の定電流で室温で行った。

初期充放電特性を図1に、充放電サイクル試験結果を図2に、示す。

この電池充放電試験の結果によれば、電流密度：0.5 mA/cm^2 の高出力においても、本実施例の電極材料は約150 mAh/g の高い初期容量と優れたサイクル特性が得られている。

【0047】

【発明の効果】

本発明の電極材料の製造方法によれば、 Li と、A（但し、Aは Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu から選択された少なくとも1種）と、B（但し、Bは Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Zn 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sc 、 Y 、希土類元素から選択された少なくとも1種）と、Pと、電子導電性物質または電子導電性物質の前駆体とを、溶液中または懸濁液中にて反応させて合成するので、均質な反応系で反応を行わせることができ、1次粒子間に電子導電性物質を介在させてなる平均粒径が0.01～200 μm の2次粒子を生成することができ、さらに、球状の2次粒子を生成することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明のリチウムイオン電池によれば、本発明の電極材料の製造方法により得られた電極材料を用いた正電極を備えたので、高い放電容量、安定した充放電サイクル性能、高い充填性、高出力等を有するリチウムイオン電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態の電極材料の製造方法により得られた電極材料を示す断面図である。

【図 2】本発明の実施例 1、2 及び比較例の初期充放電特性を示す図である。

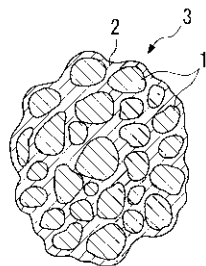
【図 3】本発明の実施例 1、2 及び比較例の充放電サイクル試験結果を示す図である。

【符号の説明】

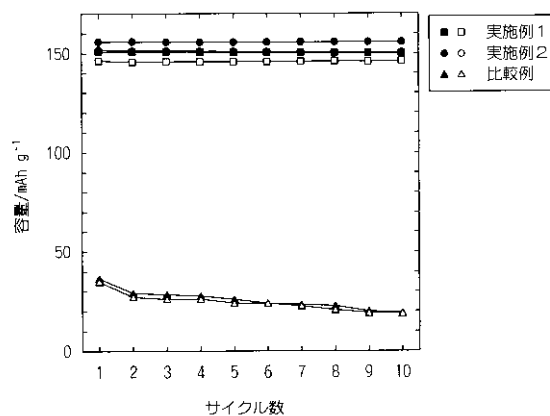
10

- 1 1 次粒子
- 2 電子導電性物質層
- 3 2 次粒子

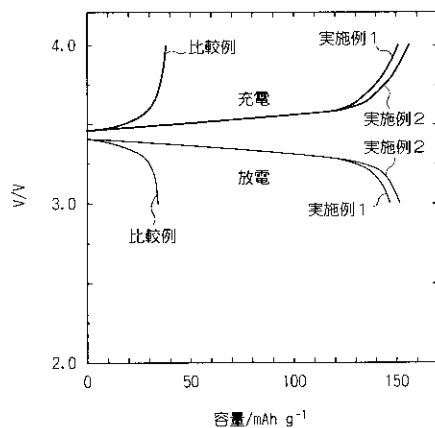
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 大野 宏次

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

(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) 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL03 AL06 AL12 AM03 CJ11 DJ08
EJ04 EJ11 HJ02
5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 BA18 CA07 CB03 CB07 CB12 DA02
DA08 DA10 EA29 HA02