

(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2017-182906  
(P2017-182906A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
CO 1 B 25/45 (2006.01)	CO 1 B 25/45	Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-63910 (P2016-63910)	(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
(22) 出願日	平成28年3月28日 (2016.3.28)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(11) 特許番号	特許第6156537号 (P6156537)	(74) 代理人	100153866 弁理士 滝沢 喜夫
(45) 特許公報発行日	平成29年7月5日 (2017.7.5)	(74) 代理人	100154391 弁理士 鈴木 康義
		(72) 発明者	休石 紘史 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内
		(72) 発明者	山屋 電太 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極材料、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】低温下でのハイレート特性を改善することができる電極材料、その電極材料を含む電極およびその電極を有するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】本発明の電極材料は、一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  で表される無機粒子と、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含み、2~10nmの細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \sim 11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である。本発明の電極材料の製造方法は、上記無機粒子を、水溶液に浸漬した無機粒子と、炭素質被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程、スラリーを乾燥してスラリーの乾燥物を作製する工程、および乾燥物を  $500 \sim 1000$  の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程を含み、無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの炭素質被膜前駆体の配合量が、1.0~5.0質量部である。本発明の電極は本発明の電極材料を含む。本発明のリチウムイオン二次電池は正極、負極および非水電解質を有し、正極が本発明の電極を有する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $0.05 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.1$ )  
 4、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子と、前記無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含み、  
 2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3\text{cm}^3/\text{g}$  以上  $11\text{cm}^3/\text{g}$  以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料。

## 【請求項 2】

炭素量が 0.5質量%以上3.5質量%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。 10

## 【請求項 3】

粉体抵抗が  $1000\ \Omega\cdot\text{cm}$  以下である請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

## 【請求項 4】

一般式  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $0.05 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.1$ )  
 4、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子を、  
 7.0以上10.0以下のpHを有する水溶液に浸漬させる工程、

前記水溶液に浸漬した前記無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程、 20

前記スラリーを乾燥して前記スラリーの乾燥物を作製する工程、および

前記乾燥物を  $500\ \text{nm}$  以上  $1000\ \text{nm}$  以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程を含み、

前記炭素皮膜前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、アラビノース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、2価アルコールおよび3価アルコールからなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの前記炭素被膜前駆体の配合量が、1.0質量部以上5.0質量部以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法。 30

## 【請求項 5】

請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料を含むリチウムイオン二次電池用電極。

## 【請求項 6】

正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用電極を有するリチウムイオン二次電池。 40

## 【発明の詳細な説明】 40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極材料、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、クリーンエネルギーの技術開発が急速に進む中、脱石油、ゼロエミッション、および省電力製品の普及など、地球に優しい環境作りが必要となっている。とくに最近脚光を浴びているのが電気自動車に電気エネルギーを供給する大容量の蓄電池、有事の場合や災害が発生した場合に電気エネルギーを供給する大容量の蓄電池、携帯用情報機器や携帯 50

用情報端末などに電気エネルギーを供給する二次電池である。二次電池としては、たとえば、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池およびリチウムイオン電池などが知られている。とくに、リチウムイオン電池は、小型化、軽量化、および高容量化が可能であり、しかも、高出力かつ高エネルギー密度であるという優れた特性を有している。このことから、電気自動車をはじめ、電動工具などの高出力電源としても商品化されており、次世代のリチウムイオン二次電池用材料の開発が世界中で活発化している。

#### 【0003】

また、最近では、電気エネルギーを供給する大容量の蓄電池と住宅とのコラボレーションとしてHEMS（ホームエネルギー・マネージメント・システム）が脚光を浴びている。HEMSは、スマート家電や電気自動車あるいは太陽光発電など、家庭の電気に関わる情報と制御システムとを集約することで、自動制御、電力需給の最適化などを管理し、賢くエネルギーを消費するシステムである。

10

#### 【0004】

現在実用化されているリチウムイオン電池の正極に用いられる電極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiMnO}_2$  が一般的である。しかしながら、Coは地球上に偏在し、かつ稀少な資源であることから、大量に使用した場合には、製品コストが高くなり、かつ安定供給が難しくなるという問題点がある。そこで、 $\text{LiCoO}_2$  に代わる正極活物質として、スピネル系の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、三元系の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、鉄酸リチウム ( $\text{LiFeO}_2$ )、リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) などの正極活物質の研究開発が盛んに進められている。これら正極材料の中でも、オリビン構造を有する  $\text{LiFePO}_4$  が、安全性はもちろんのこと、資源的およびコスト的にも問題がない正極材料として注目されている。この  $\text{LiFePO}_4$  で代表されるオリビン系正極材料は、リンを構成元素に含みかつ酸素と強く共有結合している。したがって、オリビン系正極材料は、 $\text{LiCoO}_2$  などの正極材料と比較して高温時に酸素を放出するおそれがなく、電解液の酸化分解による発火の危険性も生じるおそれがなく、安全性に優れた材料である。

20

#### 【0005】

しかしながら、このような利点を有する  $\text{LiFePO}_4$  においても、電子伝導性が低いという課題がある。この電子伝導性の低さは、構造に由来する活物質内部のリチウムイオンの拡散の遅さと電子導電性の低さにあると考えられている。そこで、電子伝導性を向上させた電極材料として、たとえば、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{PO}_4$  (AはCo、Mn、Ni、Fe、CuおよびCrからなる群から選択された1種または2種以上、BはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Yおよび希土類元素からなる群から選択された1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、5) からなる電極活物質の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、電子伝導性物質として炭素を介在させ、電極活物質の表面を炭素質被膜で被覆した電極材料が提案されている。また、これらの電極材料の製造方法としては、電極活物質または電極活物質の前駆体と、有機化合物とを含むスラリーを噴霧し、乾燥して造粒体を生成し、この造粒体を生成し、この造粒体を500以上かつ1000以下の非酸性雰囲気下にて熱処理する方法が提案されている(たとえば、特許文献1~3参照)。

30

#### 【0006】

また、 $\text{LiFePO}_4$  と炭素との複合体中の炭素の含有量を1~20質量%としたリチウムイオン二次電池用正極材料(特許文献4参照)、平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ 以下のリチウム含有リン酸塩を炭素質からなる結合剤により被覆させて造粒させ、平均粒子径が3 $\mu\text{m}$ 以下のリチウム含有リン酸塩凝集体からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質(特許文献5参照)などが提案されている。これらの正極活物質は、造粒体密度を向上させることで、均一な厚みで炭素質を被覆させることができ、電池特性を向上させることができるとされている。また、密度を向上させることで電極中の正極活物質の密度を高くすることができ、高容量化を図ることができ、さらには高密度になることでリチウムイオンの拡散距離を短縮し、リチウムイオンの拡散性を高め、正極におけるイオン伝導性を向上させることができるとされている。

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2004-014340号公報

【特許文献2】特開2004-014341号公報

【特許文献3】特開2001-015111号公報

【特許文献4】特開2006-032241号公報

【特許文献5】特開2009-048958号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

ところで、近年、リチウムイオン電池の電極材料においても、さらなるハイレート特性およびサイクル特性の向上が求められており、特に低温下でのハイレート特性の向上が求められている。しかしながら、特許文献1～5の電極材料においては、電極活物質の表面に炭素質被膜が多く残存することから、炭素質被膜の厚みが増大し、この厚みのある炭素質被膜がリチウム拡散の際の障害となる。このため、特許文献1～5の電極材料には、ハイレート特性が低下するという問題点があった。

## 【0009】

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、低温下でのハイレート特性を改善することができる電極材料、その電極材料を含む電極およびその電極を有するリチウムイオン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】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった。その結果、電極材料における炭素量および所定の細孔径の細孔容量を制御することによって、リチウムイオン二次電池の低温下でのハイレート特性を改善できることを見出した。そして、その発見に基づき、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

## 【0011】

[1] 一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.14$ 、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種) で表される無機粒子と、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含み、2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料。

[2] 炭素量が0.5質量%以上3.5質量%以下である上記[1]に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

[3] 粉体抵抗が  $1000 \text{ } \cdot \text{ cm}$  以下である上記[1]または[2]に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

[4] 一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.14$ 、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種) で表される無機粒子を、7.0以上10.0以下のpHを有する水溶液に浸漬させる工程、水溶液に浸漬した無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程、スラリーを乾燥してスラリーの乾燥物を作製する工程、および乾燥物を500以上1000以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程を含み、炭素皮膜前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、アラビノース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、2価アルコールおよび3価アルコールからなる群から選択される少なくとも1種であり、無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの炭素被膜前駆体の配合量が、1.0質量部以上5.0質量部以下であるリチウムイ

10

20

30

40

50

オン二次電池用電極材料の製造方法。

[ 5 ] 上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池用電極材料を含むリチウムイオン二次電池用電極。

[ 6 ] 正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、正極が上記 [ 5 ] に記載のリチウムイオン二次電池用電極を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、低温下でのハイレート特性を改善することができる電極材料、その電極材料を含む電極およびその電極を有するリチウムイオン二次電池を提供する電極材料、その電極材料を含む電極およびその電極を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

[ リチウムイオン二次電池用電極材料 ]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料（以下、単に電極材料という）は、一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$ （ $0.05 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.14$ 、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種）で表される無機粒子と、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含み、2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \text{ cm}^3 / \text{ g}$  以上  $11 \text{ cm}^3 / \text{ g}$  以下である。これにより、無機粒子と炭素質被膜との間の界面におけるリチウムイオンの移動を速くことができ、電極材料における電子伝導性およびリチウムイオン伝導性の両方を改善することができる。そして、反応点への高速電子供給とリチウムイオンの高速移動の両立が可能となり、低温下でのハイレート特性を満足する電極材料を実現することができる。

20

【 0 0 1 5 】

（無機粒子）

本発明の電極材料に使用される無機粒子は、一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$ （ $0.05 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.14$ 、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種）で表される無機粒子である。なお、希土類元素とは、ランタン系列であるLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの15元素のことである。また、本発明の電極材料に使用される無機粒子は、一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  で表される1種の無機粒子であってもよいし、2種以上組み合わせた無機粒子であってもよい。

30

【 0 0 1 6 】

無機粒子の比表面積は、好ましくは  $5 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以上  $20 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以下であり、より好ましくは  $9 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以上  $13 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以下である。無機粒子の比表面積が  $5 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以上であると、無機粒子におけるリチウムイオンおよび電子の移動にかかる時間を短くしてリチウムイオン二次電池の出力特性を良好にできる。無機粒子の比表面積が  $20 \text{ m}^2 / \text{ g}$  以下であると、無機粒子の比表面積が増えることともなう炭素質被膜の重量の増加を抑制し、充放電容量を増加させることができる。

40

【 0 0 1 7 】

（炭素質被膜）

炭素質被膜は、無機粒子の表面を被覆し、電極材料の電子伝導性を向上させる。炭素質被膜の被覆率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは70%以上である。炭素質被膜の被覆率が50%以上であると、炭素質被膜からの電子供給が良好になり、無機粒子表面の反応点においてリチウムイオンの挿入脱離反応が速くなり、出力特性も改善され

50

る。

炭素質被膜の被覆率は、透過電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) 等を用いて測定することができる。

【0018】

炭素質被膜の平均膜厚は、好ましくは 0.1 nm 以上 5.0 nm 以下であり、より好ましくは 1.0 nm 以上 5.0 nm 以下である。炭素質被膜の平均膜厚が 0.1 nm 以上であると、電極材料の電子伝導性を十分に確保でき、その結果として電池の内部抵抗が減少し、高速充放電レートにおける電圧低下を抑制できる。炭素質被膜の平均膜厚が 5.0 nm 以下であると、リチウムイオンの拡散速度の遅い炭素質被膜をリチウムイオンが移動する距離が長くなることにより生ずる高速充放電レートにおける電圧低下を抑制できる。

10

【0019】

なお、ここでいう「内部抵抗」とは、主として電荷移動抵抗とリチウムイオン移動抵抗とを合算したものであり、電荷移動抵抗は炭素質被膜の膜厚、炭素質被膜の密度および結晶性に比例し、リチウムイオン移動抵抗は炭素質被膜の膜厚、炭素質被膜の密度および結晶性に反比例する。

この内部抵抗の評価方法としては、たとえば、電流休止法等が用いられる。この電流休止法では、内部抵抗は、配線抵抗、接触抵抗、電荷移動抵抗、リチウムイオン移動抵抗、正負電極におけるリチウム反応抵抗、正負極間距離によって定まる極間抵抗、リチウムイオンの溶媒和、脱溶媒和に関わる抵抗およびリチウムイオンの SEI (Solid Electrolyte Interface) 移動抵抗の総和として測定される。

20

【0020】

(炭素量)

電極材料の炭素量は、好ましくは 0.5 質量% 以上 3.5 質量% 以下であり、より好ましくは 0.7 質量% 以上 2.5 質量% 以下であり、さらに好ましくは 0.8 質量% 以上 1.5 質量% 以下である。

電極材料の炭素量が 0.5 質量% 以上であると、電極材料の電子伝導性を改善でき、高出力特性が良好になる。また、電極材料の炭素量が 3.5 質量% 以下であると、電子伝導性の改善に寄与しない炭素の増加を抑制できる。なお、電子伝導性の改善に寄与しない炭素が増加すると、充放電容量が低減する場合がある。

30

【0021】

(細孔容積)

電極材料の 2 nm 以上 10 nm 以下の細孔径の範囲における細孔容積は、 $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であり、好ましくは  $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $10 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であり、より好ましくは  $4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $7.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であり、さらに好ましくは  $4.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $7 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下である。

電極材料の 2 nm 以上 10 nm 以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  未満または  $11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  よりも大きいと、ハイレート特性およびサイクル特性の少なくとも一方が悪くなる。

【0022】

(粉体抵抗)

電極材料の粉体抵抗は、好ましくは  $1000 \cdot \text{cm}$  以下であり、より好ましくは  $500 \cdot \text{cm}$  以下であり、さらに好ましくは  $450 \cdot \text{cm}$  以下である。電極材料の粉体抵抗は、この電極材料を金型に投入して  $16 \text{ kN}$  の圧力にて加圧して成形体を作製し、その成形体の表面に 4 本のプローブを接触させるという四端子法にて測定することができる。

40

電極材料の粉体抵抗が  $1000 \cdot \text{cm}$  以下であると、この電極材料を適用したリチウムイオン二次電池用電極の電子伝導性を向上させることができるとともに、低温下でのハイレート特性を良好にすることができる。

【0023】

[電極材料の製造方法]

本発明の電極材料の製造方法は、一般式  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $0.0$

50

5  $x$  1.0、0  $y$  0.14、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子を、7.0以上10.0以下のpHを有する水溶液に浸漬させる工程(A)、水溶液に浸漬した無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程(B)、スラリーを乾燥してスラリーの乾燥物を作製する工程(C)、および乾燥物を500以上1000以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程(D)を含む。

【0024】

(工程(A))

工程(A)では、一般式 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  (0.05  $x$  1.0、0  $y$  0.14、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子の無機粒子を、7.0以上10.0以下のpHを有する水溶液に浸漬させる。

10

【0025】

電極材料の製造方法に使用する無機粒子は、一般式 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  (0.05  $x$  1.0、0  $y$  0.14、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される。

たとえば、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ は、Li源と2価の鉄塩とリン酸化合物と水とを混合して得られるスラリー状の混合物を、耐圧密閉容器を用いて水熱合成して得られる。Li源は、たとえば酢酸リチウム( $\text{LiCH}_3\text{COO}$ )および塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )等のリチウム塩ならびに水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )からなる群から選択されるものである。2価の鉄塩には、たとえば塩化鉄(II)( $\text{FeCl}_2$ )、酢酸鉄(II)( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )および硫酸鉄(II)( $\text{FeSO}_4$ )等が挙げられる。リン酸化合物には、たとえばリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )およびリン酸水素二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )等が挙げられる。

20

【0026】

(溶液)

無機粒子を浸漬させる水溶液のpHは、7.0以上10.0以下であり、好ましくは7.5以上10.0以下であり、より好ましくは7.7以上9.5以下であり、さらに好ましくは7.9以上9.2以下である。

30

無機粒子を浸漬させる水溶液のpHが7.0未満もしくは10.0よりも大きいと、無機粒子の表面に微小な酸化鉄を生成させることが難しい場合がある。なお、後述の乾燥物の焼成時に、炭素被膜前駆体から放出される水素により、工程(B)で生成した酸化鉄が還元され、酸化鉄が電極材料から除去され、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜に細孔が形成され、これにより、電極材料の2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積を、 $3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $11\text{cm}^3/\text{g}$ 以下に制御することができる。

【0027】

無機粒子を浸漬させる水溶液は、pHが7.0以上10.0以下であり、好ましくは7.5以上10.0以下であり、より好ましくは7.7以上9.5以下であり、さらに好ましくは7.9以上9.2以下である水溶液であればとくに限定されない。たとえば、LiOHおよび $\text{NH}_3$ からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液である。

40

【0028】

無機粒子を浸漬させる浸漬時間は、無機粒子から酸化鉄を十分に生成させるという観点から、好ましくは1時間以上24時間以下であり、より好ましくは2時間以上12時間以下である。

【0029】

(工程(B))

工程(B)では、水溶液に浸漬した無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリー

50

ーを作製する。

【0030】

無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの炭素被膜前駆体の配合量は、1.0質量部以上5.0質量部以下であり、好ましくは2.5質量部以上10質量部以下である。無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの炭素被膜前駆体の配合量が1.0質量部以上5.0質量部以下であると、電極材料の炭素量を、およそ、0.5質量%以上3.5質量%以下にすることができる。

【0031】

炭素質被膜前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、アラビノース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、2価アルコールおよび3価アルコールからなる群から選択される少なくとも1種であり、好ましい炭素質被膜前駆体は、フルクトースおよびラクトースからなる群から選択される少なくとも1種である。これらの炭素質被膜前駆体は構造中に酸素を比較的多く含む。このため、これらの炭素質被膜前駆体を用いることにより、焼成中にカーボン層が開裂される箇所が多くなり、カーボン層中の細孔を形成しやすくなる。そして、2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積が $3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $11\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料を得ることが可能となる。

10

【0032】

スラリーを作製する際に配合する有機化合物全体の無機粒子に対する配合比は、有機化合物の全量を炭素量に換算したとき、無機粒子100質量部に対して0.5質量部以上かつ5.0質量部以下であることが好ましい。

20

ここで、有機化合物の炭素量換算の配合比が0.5質量部以上であると、二次電池を形成した場合に高速充放電レートにおける放電容量が高くなり、十分な充放電レート性能を実現することが可能になる。有機化合物の炭素量換算の配合比が5.0質量部以下であると、炭素質被膜の平均膜厚を5nm以下にすることができる。

【0033】

これら無機粒子と炭素質被膜前駆体とを、水に溶解あるいは分散させて、均一なスラリーを調製する。この溶解あるいは分散の際には、分散剤を加えてもよい。

【0034】

無機粒子と炭素質被膜前駆体とを水に溶解あるいは分散させる方法としては、無機粒子が分散し、炭素質被膜前駆体が溶解または分散する方法であれば、とくに限定されない。炭素質被膜前駆体を溶解または分散させる装置には、たとえば、遊星ボールミル、振動ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカーおよびアトライタ等の媒体粒子を高速で攪拌する媒体攪拌型分散装置が挙げられる。

30

【0035】

この溶解あるいは分散の際には、無機粒子を1次粒子として分散し、その後、炭素質被膜前駆体を添加して溶解するように攪拌することが好ましい。このようにすれば、無機粒子の1次粒子の表面が炭素質被膜前駆体で被覆され、その結果として、無機粒子の1次粒子の間に炭素質被膜前駆体由来の炭素が均一に介在するようになる。

40

【0036】

(工程(C))

工程(C)では、スラリーを乾燥してスラリーの乾燥物を作製する。たとえば、このスラリーを高温雰囲気中、たとえば70 以上250 以下の大気中に噴霧し、乾燥させる。

【0037】

(工程(D))

工程(D)では、500 以上1000 以下、好ましくは600 以上900 以下の範囲内の焼成温度で乾燥物を焼成する。焼成時間は、たとえば0.1時間以上40時間以下である。

50

上述したように、この工程で、有機化合物から放出される水素により、工程(B)で生成した酸化鉄が還元され、酸化鉄が電極材料から除去される。そして、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜に細孔が形成され、これにより、電極材料の2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積を、 $3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $11\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下に制御することができる。

#### 【0038】

焼成温度が500未満であると、スラリーを乾燥させた乾燥物に含まれる有機化合物の分解および反応を十分に進行せず、有機化合物を十分に炭化させることができない場合がある。その結果、得られた電極材料中に高抵抗の有機化合物の分解物が生成する場合がある。焼成温度が1000よりも大きいと、無機粒子中のLiが蒸発して無機粒子に組成のズレが生じる場合がある。組成のズレが生じると、無機粒子の粒成長が促進され、その結果、高速充放電レートにおける放電容量が低減し、十分な充放電レート性能を実現することが難しい場合がある。

10

#### 【0039】

この非酸化性雰囲気としては、窒素( $\text{N}_2$ )およびアルゴン(Ar)等の不活性雰囲気が好ましく、より酸化を抑えたい場合には水素( $\text{H}_2$ )等の還元性ガスを数体積%程度含む還元性雰囲気が好ましい。

#### 【0040】

この焼成過程では、スラリーの乾燥物を焼成する際の条件、たとえば、昇温速度、最高保持温度、保持時間等を適宜調整することにより、得られる電極材料の細孔径分布を制御することが可能である。

20

以上により、乾燥物中の有機化合物が熱分解して生成した炭素により無機粒子の1次粒子の表面が被覆され、よって、この無機粒子の1次粒子の間に炭素が介在した2次粒子からなる電極材料が得られる。

#### 【0041】

##### [リチウムイオン二次電池用電極]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極(以下、単に電極という)は、本発明の電極材料を含む。

本実施形態の電極を作製するには、上記の電極材料と、バインダー樹脂からなる結着剤と、溶媒とを混合して、電極形成用塗料または電極形成用ペーストを調製する。この際、必要に応じてカーボンブラック等の導電助剤を添加してもよい。

30

上記の結着剤、すなわちバインダー樹脂としては、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂およびフッ素ゴム等が好適に用いられる。

上記の電極材料に対するバインダー樹脂の配合量は、とくに限定されないが、たとえば、電極材料100質量部に対してバインダー樹脂を1質量部以上30質量部以下、好ましくは3質量部以上20質量部以下とする。

#### 【0042】

この電極形成用塗料または電極形成用ペーストに用いる溶媒としては、水；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール(イソプロピルアルコール：IPA)、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびジアセトンアルコール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチロラクトン等のエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；エチレングリコール、ジエチレ

40

50

ングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0043】

次いで、この電極形成用塗料または電極形成用ペーストを、金属箔の一方の面に塗布し、その後、乾燥し、上記の電極材料とバインダー樹脂との混合物からなる塗膜が一方の面に形成された金属箔を得る。

次いで、この塗膜を加圧圧着し、乾燥して、金属箔の一方の面に電極材料層を有する集電体（電極）を作製する。

このようにして、本実施形態のリチウムイオン伝導性を損なうことなく、電子伝導性を向上させることができる電極を作製することができる。

10

【0044】

[リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の電極を正極として有する。

このリチウムイオン二次電池は、本発明の電極を正極として用いることにより、内部抵抗を低く抑えることができる。その結果、電圧が著しく低下するおそれもなく、高速の充放電を行うことができるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。

20

【0046】

実施例1～6および比較例1～6の試料を以下のようにして作製した。

「実施例1」

(電極材料の作製)

水2L(リットル)に、4molの酢酸リチウム( $\text{LiCH}_3\text{COO}$ )、2molの硫酸鉄(II)( $\text{FeSO}_4$ )、2molのリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )を、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、120℃にて1時間、水熱合成を行った。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質(無機粒子)を得た。

30

【0047】

次いで、pHが7.6になるように調製した水酸化リチウム水溶液に、電極活物質を浸漬させ、表面処理した。

【0048】

次いで、この電極活物質の電極活物質75g(固形分換算)と、水175gとメディアとして直径0.1mmのジルコニアビーズ250gとをボールミルに投入し、分散処理を行い、スラリーを得た。

【0049】

次いで、得られたスラリーにラクトースを3.4g投入して12h攪拌し、180℃の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、乾燥物を得た。

40

【0050】

次いで、得られた乾燥物を、窒素雰囲気下にて、800℃で0.5時間焼成して、実施例1の試料を得た。

【0051】

「実施例2」

pHが8.5になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の試料を作製した。

【0052】

「実施例3」

pHが9.2になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例1と同様に

50

して、実施例 3 の試料を作製した。

【 0 0 5 3 】

「実施例 4 」

pH が 7 . 6 になるように水酸化リチウム水溶液を調製し、フルクトースをカーボン原料として 3 . 4 g 投入したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の試料を作製した。

【 0 0 5 4 】

「実施例 5 」

pH が 8 . 5 になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 5 の試料を作製した。

10

【 0 0 5 5 】

「実施例 6 」

pH が 9 . 2 になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 6 の試料を作製した。

【 0 0 5 6 】

「比較例 1 」

実施例 1 の試料の作製で使用した水酸化リチウム水溶液の pH を 7 . 6 にし、ポリビニルアルコール 2 . 7 g を投入した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の試料を作製した。

【 0 0 5 7 】

20

「比較例 2 」

実施例 1 の試料の作製で使用した水酸化リチウム水溶液の pH を 8 . 5 にし、ポリビニルアルコール 2 . 7 g を投入した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の試料を作製した。

【 0 0 5 8 】

「比較例 3 」

実施例 1 の試料の作製で使用した水酸化リチウム水溶液の pH を 9 . 2 にし、ポリビニルアルコール 2 . 7 g を投入した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の試料を作製した。

【 0 0 5 9 】

30

「比較例 4 」

実施例 1 の試料の作製で使用した水酸化リチウム水溶液の pH を 8 . 5 にし、フェノール 1 . 9 g を投入した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の試料を作製した。

【 0 0 6 0 】

「比較例 5 」

pH が 1 0 . 5 になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の試料を作製した。

【 0 0 6 1 】

「比較例 6 」

pH が 1 2 になるように水酸化リチウム水溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 6 の試料を作製した。

40

【 0 0 6 2 】

( 電極材料の評価 )

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 の試料について、以下の評価を行った。

【 0 0 6 3 】

( 1 ) 2 nm 以上 1 0 nm 以下の細孔径の範囲における細孔容積

窒素吸着量測定装置 ( マイクロトラックベル社製、型番 : B E L S O R P - m a x ) を使用して窒素吸着測定を実施し、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 の試料の 2 nm 以上 1 0 nm 以下の細孔径の範囲における細孔分布を I N N E S 法にて解析し、2 nm 以上 1 0 nm 以下の細孔径に対応する相対圧を求め、吸着等温線の窒素の細孔吸着量から 2 nm 以

50

上10nm以下の細孔容積を求めた。

【0064】

(2) 炭素量

炭素分析計(株)堀場製作所製、型番:EMIA-920V)を用いて実施例1~6および比較例1~6の試料の炭素量を測定した。

【0065】

(3) 比表面積

比表面積計(マウンテック社製、型番:Mac sorb HM MODEL 1208)を用いて、実施例1~6および比較例1~6の試料における電極活物質の比表面積をそれぞれ測定した。

10

【0066】

(4) 粉体抵抗

実施例1~6および比較例1~6の試料をそれぞれ金型に投入して16kNの圧力にて加圧して成形体をそれぞれ作製し、その成形体の表面に4本のプローブを接触させるという四端子法にて、実施例1~6および比較例1~6の試料の粉体抵抗を測定した。

【0067】

(5) 0における10C放電容量

0における10C放電容量については、実施例1~6および比較例1~6の試料を使用して作製したリチウムイオン二次電池を用いて評価した。

【0068】

20

(リチウムイオン電池の作製)

電極材料としての実施例1~6および比較例1~6の試料と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、導電助剤としてのアセチレンブラック(AB)とを、質量比が90:5:5となるように混合し、さらに溶媒としてのN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)を加えて流動性を付与し、スラリーを作製した。

次いで、このスラリーを厚み15μmのアルミニウム(Al)箔上に塗布し、乾燥した。その後、600kgf/cm<sup>2</sup>の圧力にて加圧し、2平方センチメートルの電極面積と1.6g/ccの電極密度とを有する、リチウムイオン二次電池の正極を作製した。

【0069】

直径2cm、厚み3.2mmのコインセル容器内に、上記正極と、負極としてのリチウム金属とを配置し、正極と負極の間に25μmの厚さを有する多孔質ポリプロピレンからなるセパレーターを配置し、電池用部材とした。

30

一方、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを1:1(質量比)にて混合し、さらに1MのLiPF<sub>6</sub>溶液を加えて、リチウムイオン伝導性を有する電解質溶液を作製した。

次いで、上記の電池用部材を上記の電解質溶液に浸漬し、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0070】

(充放電容量)

電池充放電装置(北斗電工(株)製、型番:SM8)を使用して、作製したリチウムイオン二次電池における0での10Cの放電容量を算出した。

40

【0071】

【表 1】

表1

	カーボン源	カーボン源 仕込量	表面処理 溶液のpH	2~10nmの 範囲の 細孔容積	C量	BET	粉体抵抗	10C放電容量 @0°C
		%		cm <sup>3</sup> /g	%	m <sup>2</sup> /g	Ω・cm	[mAh/g]
実施例1	ラクトース	2	7.6	4.01	1.45	14.5	782	100
実施例2	ラクトース	2	8.5	6.35	1.38	14.4	814	105
実施例3	ラクトース	2	9.2	8.38	1.32	14.6	863	111
実施例4	フルクトース	2	7.6	4.13	1.46	14.8	806	102
実施例5	フルクトース	2	8.5	6.53	1.38	14.1	853	104
実施例6	フルクトース	2	9.2	8.12	1.31	14.9	867	113
比較例1	PVA	2	7.6	2.04	1.40	14.3	295	83
比較例2	PVA	2	8.5	2.68	1.34	14.6	386	80
比較例3	PVA	2	9.2	2.95	1.28	15.0	521	83
比較例4	フェノール	2	8.5	1.82	1.75	17.5	313	50
比較例5	ラクトース	2	10.5	11.39	1.22	13.6	1062	91
比較例6	ラクトース	2	12.0	11.77	1.20	13.1	1288	81

10

## 【 0 0 7 2 】

実施例 1 ~ 6 と比較例 1 ~ 6 とを比較することにより、2 nm 以上 10 nm 以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下である電極材料を用いると、リチウムイオン二次電池の低温下でのハイレート特性が良好になることがわかった。

20

また、実施例 1 ~ 6 と比較例 1 ~ 6 とを比較することにより、カーボン源としてラクトースまたはフルクトースを使用し、無機粒子を、7.0 以上 10.0 以下の pH を有する水溶液に浸漬させることによって、低温下でのハイレート特性を改善することができる電極材料を得られることがわかった。

## 【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】平成28年11月11日(2016.11.11)

## 【 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 】全文

【 補 正 方 法 】変更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

一般式  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ 、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge および希土類元素から選択される少なくとも1種) で表される無機粒子と、前記無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含み、  
2 nm 以上 10 nm 以下の細孔径の範囲における細孔容積が  $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $11 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料。

【 請 求 項 2 】

炭素量が 0.5 質量% 以上 3.5 質量% 以下である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【 請 求 項 3 】

前記リチウムイオン二次電池用電極材料を金型に投入して 16 kN の圧力にて加圧して成形体を作製し、該成形体の表面に 4 本のプローブを接触させるという四端子法にて測定することで得られる粉体抵抗が  $1000 \text{ } \cdot \text{cm}$  以下である請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【 請 求 項 4 】

一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ )、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子を、7.6以上9.2以下のpHを有する水溶液に浸漬させる工程、

前記水溶液に浸漬した前記無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程、

前記スラリーを乾燥して前記スラリーの乾燥物を作製する工程、および

前記乾燥物を500以上1000以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程を含み、

前記炭素被膜前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、アラビノース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、2価アルコールおよび3価アルコールからなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの前記炭素被膜前駆体の配合量が、1.0質量部以上5.0質量部以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料を含むリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項6】

正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用電極を有するリチウムイオン二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

(溶液)

無機粒子を浸漬させる水溶液のpHは、7.5以上10.0以下であり、好ましくは7.7以上9.5以下であり、より好ましくは7.9以上9.2以下である。

無機粒子を浸漬させる水溶液のpHが7.5未満もしくは10.0よりも大きいと、無機粒子の表面に微小な酸化鉄を生成させることが難しい場合がある。なお、後述の乾燥物の焼成時に、炭素被膜前駆体から放出される水素により、工程(B)で生成した酸化鉄が還元され、酸化鉄が電極材料から除去され、無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜に細孔が形成され、これにより、電極材料の2nm以上10nm以下の細孔径の範囲における細孔容積を、 $3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $11\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下に制御することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

無機粒子を浸漬させる水溶液は、pHが7.5以上10.0以下であり、好ましくは7.7以上9.5以下であり、より好ましくは7.9以上9.2以下である水溶液であればとくに限定されない。たとえば、 $LiOH$ および $NH_3$ からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液である。

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月6日(2017.3.6)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ )、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子と、前記無機粒子の表面を被覆する炭素質被膜とを含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、

2 nm以上10 nm以下の細孔径の範囲における前記リチウムイオン二次電池用電極材料の細孔容積が  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $11 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項2】

炭素量が0.5質量%以上3.5質量%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項3】

前記リチウムイオン二次電池用電極材料を金型に投入して16 kNの圧力にて加圧して成形体を作製し、該成形体の表面に4本のプローブを接触させるという四端子法にて測定することで得られる粉体抵抗が  $1000 \text{ } \cdot \text{ cm}$  以下である請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項4】

一般式  $LiFe_xMn_{1-x-y}M_yPO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ )、ただし、Mは、Mg、Ca、Co、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Geおよび希土類元素から選択される少なくとも1種)で表される無機粒子を、7.6以上9.2以下のpHを有する水溶液に浸漬させる工程、

前記水溶液に浸漬した前記無機粒子と、炭素被膜前駆体と、水とを含むスラリーを作製する工程、

前記スラリーを乾燥して前記スラリーの乾燥物を作製する工程、および

前記乾燥物を  $500$  以上  $1000$  以下の非酸化性雰囲気下にて焼成する工程を含み、

前記炭素質被膜前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、アラビノース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、2価アルコールおよび3価アルコールからなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記無機粒子100質量部に対する、炭素元素に換算したときの前記炭素質被膜前駆体の配合量が、1.0質量部以上5.0質量部以下であるリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料を含むリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項6】

正極、負極および非水電解質を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用電極を有するリチウムイオン二次電池。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA06 AA12 BA16 BA17 CA01 CB12 FA18 GA02 GA10 GA13  
GA27 HA01 HA02 HA06 HA09 HA10 HA17