

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128215 A1

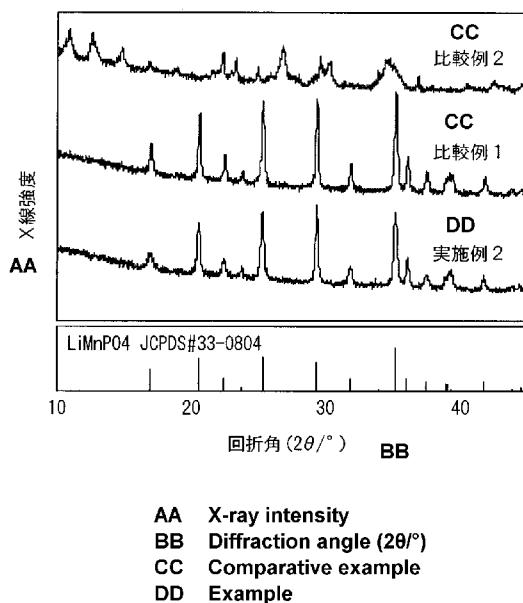
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *C01G 45/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056881
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-064895 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野 宏次(OONO Kouji) [JP/JP]; 〒1028465 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 Tokyo (JP). 忍足 暁(OSHITARI Satoru) [JP/JP]; 〒1028465 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, LITHIUM ION BATTERY ELECTRODE, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法及びリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a positive electrode active material for a lithium ion battery which, by controlling the crystal shape of LiMnPO_4 particles having a crystal structure well-suited for Li diffusion and controlling the average primary particle size, is stable and safe in terms of high voltage, high energy density, high load characteristics and long-term cycle characteristics, and also provides a manufacturing method therefor, as well as a lithium ion battery electrode and a lithium ion battery. According to the present invention, a positive electrode active material for a lithium ion battery comprises LiMnPO_4 , wherein the value of lattice constants a , b , and c calculated from an X-ray diffraction pattern satisfy $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$, $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$, and $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$, and the average particle size ranges from 10 nm to 100 nm.

(57) 要約: 本発明は、Li拡散に好適な結晶構造の LiMnPO_4 粒子の結晶形状を制御、さらには平均一次粒子径を制御することにより、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性を実現することが可能なりチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法及びリチウムイオン電池用電極並びにリチ

ウムイオン電池を提供する。本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質であり、X線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たしており、平均粒子径は10 nm以上かつ100 nm以下である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法及びリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法及びリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池に関する。特に詳しくは、本発明は、 Li 拡散に好適な結晶構造の LiMnPO_4 粒子の結晶形状を制御、さらには平均一次粒子径を制御することにより、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性が期待できるリチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法、及びこのリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池に関するものである。

本願は、2011年3月23日に日本に出願された特願2011-064895号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 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。このリチウムイオン電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有する正極及び負極と、非水系の電解質とにより構成されている。

リチウムイオン電池は、従来の鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の二次電池と比べて、軽量かつ小型で高エネルギーを有しており、携帯用電話機、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の電源として用いられている。また、近年では、電気自動車、ハイブリッド自動車、電動工具等の高出力電源としても検討されている。これらの高出力電源として用いられる電池の電極活物質には、高速の充放電特性が求められている。

[0003] そこで、上記のような二次電池の高機能化、高容量化、低コスト化、レアメタルフリー等の観点から、正極活物質として様々な材料が検討されている。これらの中でも LiFePO_4 に代表されるオリビン系リン酸塩系電極活物質は、安全性はもちろんのこと、高資源量及び低コストの電極活物質として注目されている。

このようなリン酸塩系電極活物質のうちでも、アルカリ金属が Li であり、遷移金属が Mn であるリン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4) は、 LiFePO_4 とほぼ同じ約 170mAh/g の理論容量を持ちながら、低レート放電条件下にあっても LiFePO_4 と比べて材料の利用率が非常に悪いという問題点が多く文献で指摘されてきた（非特許文献1等参照）。

[0004] 材料の利用率が悪くなる問題点の1つとして、 LiMnPO_4 のようなリン酸塩系電極活物質の構造に由来する、活物質内部の Li 拡散の遅さが挙げられる。

このリン酸塩系電極活物質では、活物質内部の Li 拡散は、 LiMnPO_4 と MnPO_4 の二相の変換を伴いながら結晶格子の b 軸方向のみに起こることが知られており（非特許文献2）、リン酸塩系電極活物質は高速の充放電には不利だとされている。

これらの問題点を解決する有効な方法としては、 LiMnPO_4 粒子における Li 拡散距離を短縮する目的で、この粒子の b 軸方向の結晶格子長さを短縮すること、 Li 拡散スペースを広く確保する目的で、結晶格子の a 軸の長さ及び c 軸の長さを拡大すること、 Li と LiMnPO_4 粒子の反応面積を増大させる目的で、 LiMnPO_4 粒子を微粒子化すること、等が挙げられる。

[0005] この LiMnPO_4 粒子を微粒子化する方法としては、この LiMnPO_4 粒子を機械的な粉碎により微粒子化する方法が一般的である（特許文献1等参照）。

また、他の方法としては、グリコールやポリオール等の高沸点の多価アルコールを用いた微粒子化方法が提案されている（特許文献2等参照）。

この方法は、十分な量の前駆体をグリコールやポリオール等の高沸点の多

価アルコール中で加熱しながら、 LiMnPO_4 粒子を沈澱させる方法である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：再公表WO2007/034823号公報

特許文献2：特表2009-532323号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, 130 pp188-1193 (1997)

非特許文献2：A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, Nature Materials 5, pp357-360 (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の機械的な粉碎により微粒子化する方法では、粒子のb軸方向の結晶格子長さを短縮することは難しく、また、機械的な粉碎では微粒子化に限度があり、目的とする粒子径にまで十分に微粒子化することが難しいという問題点があった。

さらに好ましくないことには、機械的な粉碎が LiMnPO_4 粒子に歪みや割れ等のダメージを与えてしまうことにより、充放電に不活性な LiMnPO_4 を生成してしまい、その結果、十分な充放電特性が得られないという問題点があった。

[0009] 一方、高沸点の多価アルコールを用いた微粒子化方法では、機械的な粉碎と比べて微粒子化がなされているものの、得られた粒子は、結晶格子の格子

定数 b が $6.101 \text{ \AA}$ と大きくなる。したがって、粒子の b 軸方向の結晶格子長さの短縮化を行うことが難しく、十分な充放電特性を得ることができないという問題点があった。

さらに、リン酸塩系電極活物質の低コスト化の観点から、大量に効率良く生産可能なリン酸塩系電極活物質の製造方法が望まれている。

[0010] 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、 Li 拡散に好適な結晶構造の LiMnPO_4 粒子の結晶形状を制御、さらには平均一次粒子径を制御することにより、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性を実現することが可能なリチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法、及びこのリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン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

[0011] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質の X 線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たすこととすれば、結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さが特異的に短い LiMnPO_4 粒子が実現可能であること、および、この LiMnPO_4 粒子を用いることで、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性に優れたリチウムイオン電池を実現することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] また、 Li 源、 P 源及び Mn 源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成することとすれば、結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さが特異的に短い LiMnPO_4 粒子を容易に製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質であって、X線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たすことを特徴とする。

[0014] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の平均粒子径は 10 nm 以上かつ 100 nm 以下であることが好ましい。

[0015] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質を水熱合成法にて製造する方法であって、 Li 源、 P 源及び Mn 源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成することを特徴とする。

[0016] 本発明のリチウムイオン電池用電極は、本発明のリチウムイオン電池用正極活物質を含有してなることを特徴とする。

本発明のリチウムイオン電池は、本発明のリチウムイオン電池用電極を備えてなることを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質によれば、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質のX線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値を、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たすこととしたので、 LiMnPO_4 粒子の結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さを特異的に短縮することができる。したがって、 Li 拡散に好適な b 軸方向の長さを特異的に短縮した LiMnPO_4 粒子を用いることで、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性に優れたリチウムイオン電池を実現することができる。

[0018] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法によれば、 Li 源、 P 源及び Mn 源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを

100℃以上かつ150℃以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成するので、結晶格子のa軸方向及びc軸方向の長さを大きく保ったままで、b軸方向の長さが特異的に短い LiMnPO_4 粒子を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例2及び比較例1、2各々の粉体のX線回折図形を示す図である。

[図2]本発明の実施例2の粉体の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

[図3]比較例1の粉体の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

[図4]比較例2の粉体の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

[図5]本発明の実施例2及び比較例1各々の0.1C/Aの充放電曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質とその製造方法及びリチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池を実施するための形態について説明する。

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0021] [リチウムイオン電池用正極活物質]

本実施形態のリチウムイオン電池用正極活物質は、Li拡散に好適な結晶構造の LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質のX線回折図形から算出した格子定数a、b及びcの値が、 $10.41\text{ \AA} < a \leq 10.43\text{ \AA}$ 、 $6.070\text{ \AA} < b \leq 6.095\text{ \AA}$ 、 $4.730\text{ \AA} < c \leq 4.745\text{ \AA}$ を満たす正極活物質である。

[0022] ここで、 LiMnPO_4 の格子定数a、b及びcの値を、 $10.41\text{ \AA} < a \leq 10.43\text{ \AA}$ 、 $6.070\text{ \AA} < b \leq 6.095\text{ \AA}$ 、 $4.730\text{ \AA} < c \leq 4.745\text{ \AA}$ を満たすこととした理由は、この範囲が、 LiMnPO_4 粒子の結晶格子のa軸方向及びc軸方向の長さが長く、かつb軸方向の長さが特異的

に短い LiMnPO_4 粒子を実現可能な範囲だからである。

[0023] この LiMnPO_4 粒子の平均粒子径は 10 nm 以上かつ 100 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 nm 以上かつ 60 nm 以下である。

ここで、平均粒子径を 10 nm 以上かつ 100 nm 以下とした理由は、平均粒子径が 10 nm 未満では、微細になり過ぎて結晶性を良好に保つことが難しくなり、その結果、結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さを特異的に短縮した LiMnPO_4 粒子が得られなくなるからである。一方、平均粒子径が 100 nm を超えると、この LiMnPO_4 粒子の微細化が不十分なものとなり、その結果、非常に微細かつ結晶性の良好な LiMnPO_4 粒子が得られないので、好ましくない。

[0024] [リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法]

本実施形態のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質を水熱合成法にて製造する方法であり、 Li 源、 P 源及び Mn 源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成する方法である。

[0025] Li 源としては、例えば、水酸化リチウム (LiOH) 等の水酸化物、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、塩化リチウム (LiCl)、硝酸リチウム (LiNO_3)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム (Li_2HPO_4)、リン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) 等のリチウム無機酸塩、酢酸リチウム (LiCH_3COO)、蓚酸リチウム ($(\text{COOLi})_2$) 等のリチウム有機酸塩、及びこれらの水和物が挙げられ、これらの中から選択された1種または2種以上が好適に用いられる。

[0026] P 源としては、オルトリン酸 (H_3PO_4)、メタリン酸 (HPO_3) 等のリン酸、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム (Li_2HPO_4)、リ

ン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) 等のリン酸塩、及びこれらの水和物の中から選択された1種または2種以上が好適に用いられる。

[0027] Mn源としては、Mn塩が好ましく、例えば、塩化マンガン(II) (MnCl_2)、硫酸マンガン(II) (MnSO_4)、硝酸マンガン(II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、酢酸マンガン(II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 及びこれらの水和物の中から選択された1種または2種以上が好ましい。

[0028] 水を主成分とする溶媒とは、水単独、あるいは水を主成分とし必要に応じてアルコール等の水性溶媒を含む水系溶媒、のいずれかである。

水性溶媒としては、Li源、P源及びMn源を溶解させることのできる溶媒であればよく、特に制限されないが、例えば、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、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、 γ -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種のみ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。

[0029] これらLi源、P源及びMn源を、これらのモル比（Li源：P源：Mn源）が3：1：1となるように水を主成分とする溶媒に投入し、攪拌・混合して原料スラリーとする。

これらLi源、P源及びMn源は、均一に混合する点を考慮すると、Li源、P源及びMn源を一旦水溶液の状態とした後、混合することが好ましい。

この原料スラリーにおけるLi源、P源及びMn源のモル濃度は、高純度で結晶性が高くかつ非常に微細な LiMnPO_4 粒子を得る必要があることから、 1.5 mol/L 以上かつ 4 mol/L 以下が好ましい。

[0030] 次いで、この原料スラリーを耐圧容器に入れ、 100°C 以上かつ 150°C 以下、好ましくは 120°C 以上かつ 145°C 以下の範囲の温度に加熱し、1時間以上かつ48時間以下、水熱処理を行い、 LiMnPO_4 粒子を得る。

この 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に到達したときの耐圧容器内の圧力は、例えば 0.1 MPa 以上かつ 0.7 MPa 以下となる。

この場合、水熱処理時の温度及び時間を調整することにより、 LiMnPO_4 粒子の粒子径を所望の大きさに制御することが可能である。

以上により、格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たす LiMnPO_4 粒子を得ることができる。

[0031] 以上説明したように、本実施形態のリチウムイオン電池用正極活物質によれば、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質のX線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たすこととしている。このため、 LiMnPO_4 粒子の結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さを特異的に短縮することができる。したがって、Li拡散に好適となるように b 軸方向の長さを特異的に短縮し、しかも非常に微細な LiMnPO_4 粒子を用いることで、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性に優れたリチウムイオン電池を実現することができる。

[0032] 本実施形態のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法によれば、Li源、P源及びMn源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリー

一を 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成する。これにより、結晶格子の a 軸方向及び c 軸方向の長さを大きく保ったままで、 b 軸方向の長さが特異的に短く、しかも非常に微細な LiMnPO_4 粒子を容易に製造することができる。

実施例

[0033] 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。

[0034] 「粉体の作製」

(実施例 1)

LiMnPO_4 の合成は以下のようにして行った。

Li 源及び P 源として Li_3PO_4 を、 Mn 源として MnSO_4 水溶液を用い、これらをモル比で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{P} = 3 : 1 : 1$ となるように混合して 200ml の原料スラリーを作製した。

次いで、この原料スラリーを耐圧容器に入れ、その後、 100°C にて 1 時間、水熱合成を行った。このときの耐圧容器内の圧力は 0.1MPa であった。

反応後、室温になるまで冷却し、ケーキ状態の反応生成物の沈殿物を得た。この沈殿物を蒸留水にて計 5 回十分に水洗し、乾燥しないように含水率 30% に保持し、実施例 1 のケーキ状物質を得た。

[0035] 次いで、上記の沈殿物から試料を若干量採取し、この試料を 70°C にて 2 時間真空乾燥させ、実施例 1 の粉体を得た。

この粉体の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2100J (島津製作所社製) を用いて測定したところ、 17nm であった。

この粉体を X 線回折装置を用いて同定したところ、単相の LiMnPO_4 が生成していることが確認された。また、この粉体の X 線回折図形から算出した格子定数の値は、 $a = 10.419\text{\AA}$ 、 $b = 6.086\text{\AA}$ 、 $c = 4.734\text{\AA}$ であった。

また、この粉体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から観察される LiMn

PO_4 粒子の形状は、特徴的な板状結晶であった。

さらに、X線回折図形に見られるX線強度のピークのうち、b軸の反射に由来するピークが大きく現れており、板状結晶の厚さ方向はb軸方向であることが分かった。

[0036] (実施例2)

原料スラリーの水熱合成の条件を 130°C にて1時間とした他は、実施例1に準じて実施例2のケーキ状物質及び粉体を得た。

この粉体の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2100J (島津製作所社製)を用いて測定したところ、 39 nm であった。

この粉体をX線回折装置を用いて同定したところ、単相の LiMnPO_4 が生成していることが確認された。また、この粉体のX線回折図形から算出した格子定数の値は、 $a = 10.429\text{ \AA}$ 、 $b = 6.085\text{ \AA}$ 、 $c = 4.735\text{ \AA}$ であった。

また、この粉体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から観察される LiMnPO_4 粒子の形状は、特徴的な板状結晶であった。

[0037] さらに、X線回折図形に見られるX線強度のピークのうち、b軸の反射に由来するピークが大きく現れており、板状結晶の厚さ方向はb軸方向であることが分かった。

実施例2の粉体のX線回折図形を図1に、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図2に、それぞれ示す。なお、図1の最下段に、JCPDSカードNo. 33-0804に記載されている LiMnPO_4 の回折線の位置を示している。

[0038] (実施例3)

原料スラリーの水熱合成の条件を 150°C にて1時間とした他は、実施例1に準じて実施例3のケーキ状物質及び粉体を得た。

この粉体の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2100J (島津製作所社製)を用いて測定したところ、 78 nm であった。

この粉体をX線回折装置を用いて同定したところ、単相の LiMnPO_4 が

生成していることが確認された。また、この粉体のX線回折図形から算出した格子定数の値は、 $a = 10.424 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.088 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.739 \text{ \AA}$ であった。

また、この粉体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から観察される LiMnPO_4 粒子の形状は、特徴的な板状結晶であった。

さらに、X線回折図形に見られるX線強度のピークのうち、b軸の反射に由来するピークが大きく現れており、板状結晶の厚さ方向はb軸方向であることが分かった。

[0039] (比較例1)

原料スラリーの水熱合成の条件を 170°C にて1時間とした他は、実施例1に準じて比較例1のケーキ状物質及び粉体を得た。

この粉体の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2100J (島津製作所社製) を用いて測定したところ、 132 nm であった。

この粉体をX線回折装置を用いて同定したところ、単相の LiMnPO_4 が生成していることが確認された。また、この粉体のX線回折図形から算出した格子定数の値は、 $a = 10.443 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.102 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.748 \text{ \AA}$ であった。

また、この粉体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から観察される LiMnPO_4 粒子の形状は、柱状の結晶であった。

比較例1の粉体のX線回折図形を図1に、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図3に、それぞれ示す。

[0040] (比較例2)

原料スラリーの水熱合成の条件を 90°C にて1時間とした他は、実施例1に準じて比較例2のケーキ状物質及び粉体を得た。

この粉体の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2100J (島津製作所社製) を用いて測定したところ、 31 nm であった。

この粉体をX線回折装置を用いて同定したところ、単相の LiMnPO_4 は生成しておらず、 Li_3PO_4 と $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 水和物との混合物が生成している

ことが確認された。

比較例 2 の粉体の X 線回折図形を図 1 に、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 4 に、それぞれ示す。

[0041] 「リチウムイオン電池の作製」

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 各々にて得られた各粉体、導電助剤としてアセチレンブラック (AB)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF)、溶媒として N-メチル-2-ピロリジノン (NMP) を用い、これらを混合し、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 各々の正極材料ペーストを作製した。なお、ペースト中の質量比、すなわち粉体 : AB : PVdF は 80 : 10 : 10 であった。

次いで、これらの正極材料ペーストを厚み 30 μm のアルミニウム (Al) 箔上に塗布し、乾燥した。その後、30 MPa の圧力にて圧密し、正電極板とした。

[0042] 次いで、この正電極板を成形機を用いて直径 16 mm の円板状に打ち抜き、試験用正電極とした。

一方、負電極には市販の Li 金属板を、セパレーターには多孔質ポリプロピレン膜を、非水電解質溶液には 1 mol/L の LiPF₆ 溶液を、それぞれ用い、また、この LiPF₆ 溶液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比が 1 : 1 の混合溶液を用い、2032 コイン型セルを用いて、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 各々のリチウムイオン電池を作製した。

[0043] 「電池特性試験」

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 各々のリチウムイオン電池の電池特性試験を行った。この試験では、環境温度 25 °C、充電電流 0.1 C A で、正電極の電位が Li の平衡電位に対して 4.5 V になるまで充電し、1 分間休止の後、0.1 C A の放電電流で 2.0 V になるまで放電を行った。

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 各々の環境温度 25 °C における 0.1 C 放電容量及び 1 C 放電容量を表 1 に示す。また、図 5 に実施例 2 及び比較例 1 各々の 0.1 C A の充放電曲線を示す。

[0044] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
水熱合成の温度 (°C)	100	130	150	170	90
圧力(MPa)	0.1	0.3	0.5	0.8	0.05
結晶相	LiMnPO ₄ 単相	LiMnPO ₄ 単相	LiMnPO ₄ 単相	LiMnPO ₄ 単相	Li ₃ PO ₄ 及び Mn ₂ P ₂ O ₇ 水和物
格子定数 (Å)	a	10.419	10.429	10.443	—
	b	6.086	6.085	6.102	—
	c	4.734	4.735	4.748	—
0.1C放電容量 (mAh/g)	72	73	67	0.8	—
1C放電容量 (mAh/g)	49	46	39	0.01	—

[0045] 表1に示したとおり、実施例1～3及び比較例1各々にて得られたLiMnPO₄粉末のX線回折図形から算出した格子定数を比較してみると、実施例1～3にて得られた粉末のb軸格子定数は、比較例1にて得られた粉末のb軸格子定数に比べて特異的に小さいという結果が得られた。

[0046] なお、実施例1～3では、導電助剤としてアセチレンブラックを用いてい

るが、カーボンブラック、グラファイト、ケッチェンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料を用いてもよい。

また、負電極に市販のLi金属板を用いたが、このLi金属板の替わりに天然黒鉛、人造黒鉛、コークス等の炭素材料、リチウム合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の負極材料を用いてもよい。

[0047] また、非水電解質溶液に LiPF_6 溶液を、この LiPF_6 溶液の溶媒として炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比が1:1のものを、それぞれ用いたが、 LiPF_6 の替わりに LiBF_4 や LiClO_4 溶液を用いてもよく、炭酸エチレンの代わりにプロピレンカーボネートやジエチルカーボネートを用いてもよい。

また、電解液とセパレーターの代わりに固体電解質を用いてもよい。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質によれば、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質のX線回折図形から算出した格子定数a、b及びcの値を、 $10.41\text{ \AA} < a \leq 10.43\text{ \AA}$ 、 $6.070\text{ \AA} < b \leq 6.095\text{ \AA}$ 、 $4.730\text{ \AA} < c \leq 4.745\text{ \AA}$ を満たすこととしたので、 LiMnPO_4 粒子の結晶格子のa軸方向及びc軸方向の長さを大きく保ったままで、b軸方向の長さを特異的に短縮することができる。また、Li拡散に好適なb軸方向の長さを特異的に短縮した LiMnPO_4 粒子を用いることで、高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性、長期のサイクル特性の安定性及び安全性に優れたリチウムイオン電池を実現することができる。したがって、本発明は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質に好適に利用することができる。また、本発明のリチウムイオン電池用正極活物質を用いてリチウムイオン電池用電極を作製し、このリチウムイオン電池用電極を用いてリチウムイオン電池を作製することにより、本発明は、リチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池に好適に利用することができる。

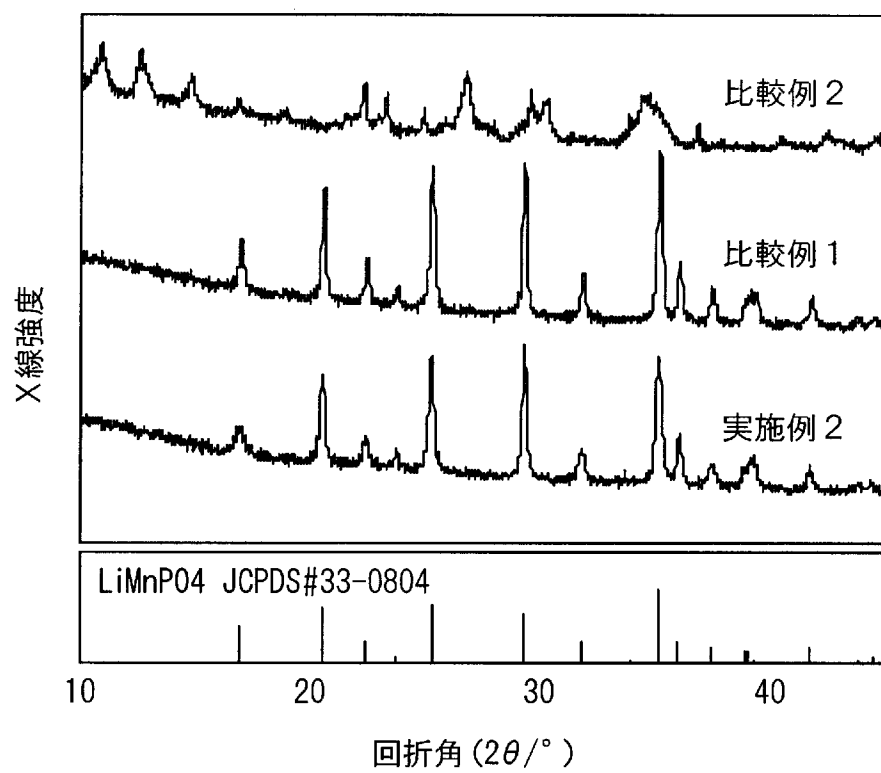
[0049] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法によれば、Li源、

P源及びMn源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを100℃以上かつ150℃以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成するので、結晶格子のa軸方向及びc軸方向の長さを大きく保ったままで、b軸方向の長さが特異的に短い LiMnPO_4 粒子を容易に製造することができる。したがって、本発明は、 LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法に好適に利用することができる。

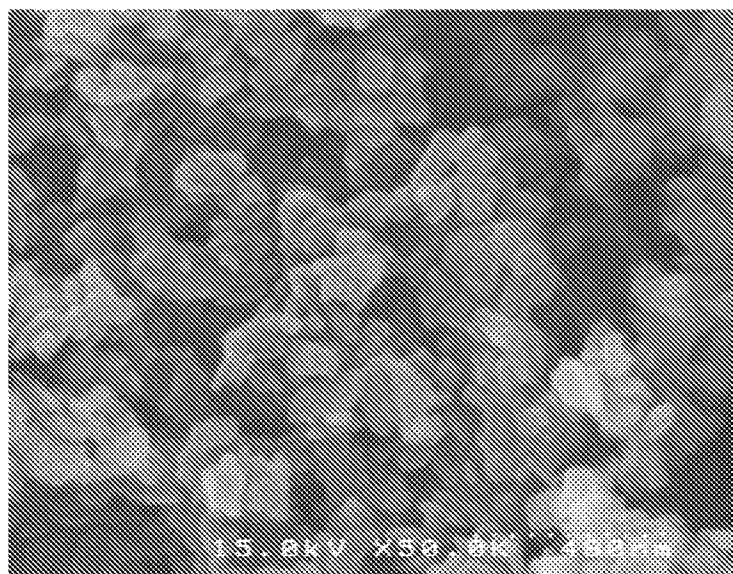
請求の範囲

- [請求項1] LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質であって、
- X線回折図形から算出した格子定数 a 、 b 及び c の値が、 $10.41 \text{ \AA} < a \leq 10.43 \text{ \AA}$ 、 $6.070 \text{ \AA} < b \leq 6.095 \text{ \AA}$ 、 $4.730 \text{ \AA} < c \leq 4.745 \text{ \AA}$ を満たすことを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項2] 平均粒子径は 10 nm 以上かつ 100 nm 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項3] LiMnPO_4 からなるリチウムイオン電池用正極活物質を水熱合成法にて製造する方法であって、
- Li 源、 P 源及び Mn 源を水を主成分とする溶媒と混合して得られた原料スラリーを 100°C 以上かつ 150°C 以下の範囲の温度に加熱することで、加圧下にて合成することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項4] 請求項1または2記載のリチウムイオン電池用正極活物質を含有してなることを特徴とするリチウムイオン電池用電極。
- [請求項5] 請求項4記載のリチウムイオン電池用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。

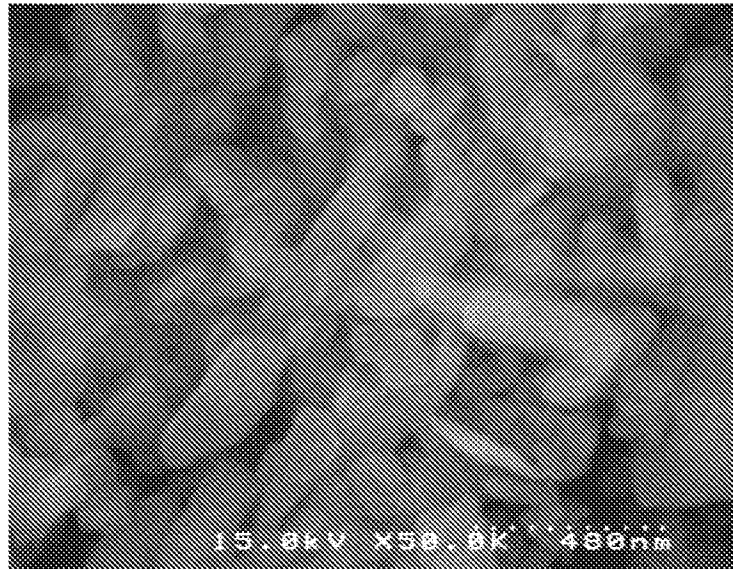
[図1]



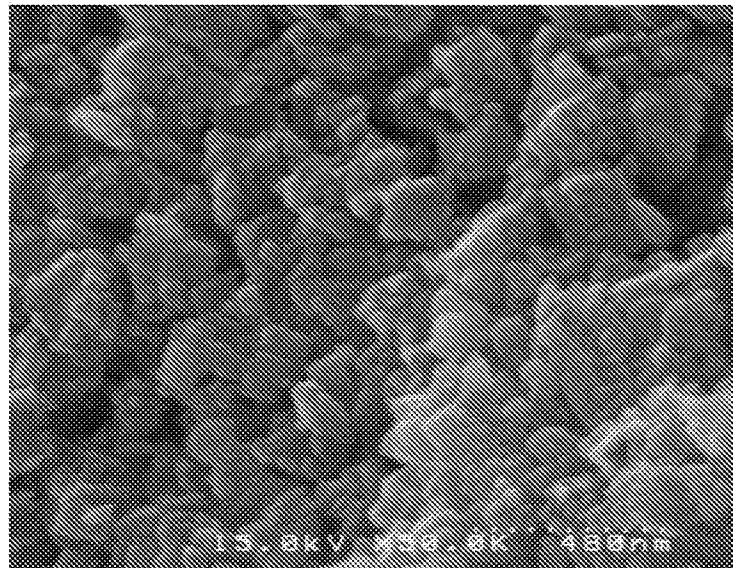
[図2]



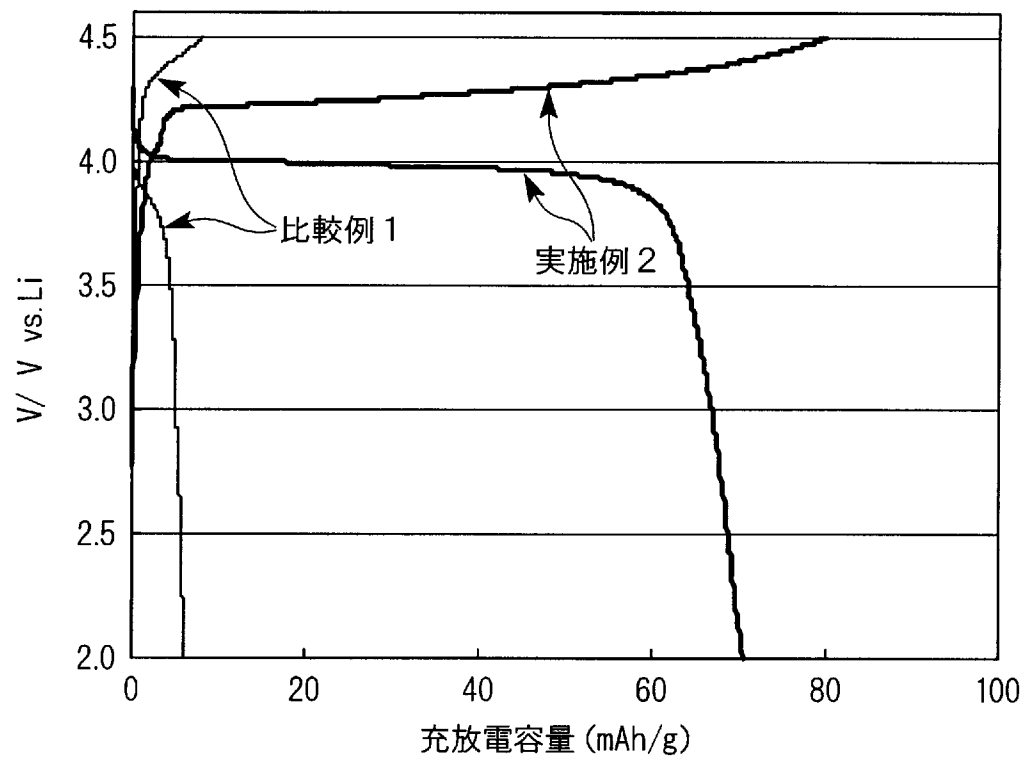
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, C01G45/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, C01G45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-286208 A (Hitachi, Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claim 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2007-119304 A (Toyota Motor Corp., High Power Lithium S.A.), 17 May 2007 (17.05.2007), claim 1 & US 2009/0184296 A1 & EP 1957404 A & WO 2007/049815 A2	1-5
A	JP 2004-039509 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), claim 1 (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2012 (08.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58, C01G45/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-286208 A (株式会社日立製作所) 2006. 10. 19, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-119304 A (トヨタ自動車株式会社, ハイパワーリチウムソシエテアノニム) 2007. 05. 17, 請求項 1 & US 2009/0184296 A1 & EP 1957404 A & WO 2007/049815 A2	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-039509 A (日立マクセル株式会社) 2004. 02. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-5