

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5961361号
(P5961361)

(45) 発行日 平成28年8月2日(2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日(2016.7.1)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

C O 1 B 33/32 (2006.01)

C O 1 B 33/32

C

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-226405 (P2011-226405)
 (22) 出願日 平成23年10月14日 (2011.10.14)
 (65) 公開番号 特開2012-104477 (P2012-104477A)
 (43) 公開日 平成24年5月31日 (2012.5.31)
 審査請求日 平成26年9月3日 (2014.9.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-232203 (P2010-232203)
 (32) 優先日 平成22年10月15日 (2010.10.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 山梶 正樹
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 奈良 航司
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 岸野 真子
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電装置用正極活物質の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを含む化合物と、マンガン、鉄、コバルト、またはニッケルから選ばれる金属元素を含む化合物と、珪素を含む化合物と、を混合してなる混合材料に対して、650以上1000以下で1回目の第1の熱処理をし、前記1回目よりも高温の800以上1500以下で2回目の第1の熱処理をし、

前記2回目の第1の熱処理後に前記混合材料を粉碎処理し、

前記粉碎処理を行った前記混合材料に炭素系材料を添加して混合した後、前記第1の熱処理よりも低温の400以上900以下で第2の熱処理をすることを特徴とする、 Li_2MSiO_4 (Mは、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれた一以上の金属元素)で表されるケイ酸リチウム化合物粒子の表面に炭素が担持された蓄電装置用正極活物質の作製方法。 10

【請求項 2】

請求項1において、前記炭素系材料は、グルコース、環状单糖類、直鎖单糖類、または多糖類のいずれかであることを特徴とする、 Li_2MSiO_4 (Mは、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれた一以上の金属元素)で表されるケイ酸リチウム化合物粒子の表面に炭素が担持された蓄電装置用正極活物質の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置用正極活物質の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、小型軽量で信頼性を有することから、携帯可能な電子機器の電源として広く用いられている。また、環境問題やエネルギー問題の認識の高まりからリチウムイオン二次電池を搭載した電気推進車両の開発も急速に進んでいる。

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、オリビン構造を有するリン酸化合物(LiFePO4、LiMnPO4、LiCoPO4、LiNiPO4など)が知られている。しかし、リン酸化合物は、その構造から充電容量が制限され、動作電圧が高いという問題がある。そのため、同じオリビン構造を有しつつも、理論充電容量が高いことからシリケート系(ケイ酸)化合物(LiFeSiO4、LiMnSiO4など)を正極活物質として用いることが提案されている。10

【0004】

リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることができるシリケート系(ケイ酸)リチウム化合物(LiFeSiO4、LiMnSiO4など)の合成方法としては、水熱合成法と固相反応法が知られている。水熱合成法は、化合物の微粒子化を図ることが可能であるが、量産が可能であり、低コスト化を図ることが可能な固相反応法が好ましい。

【0005】

しかしながら、固相反応法の場合において、通常では反応性を高めるために正極活物質の材料を混合してなる混合材料の高温での長時間処理が必要となるが、その結果、合成された化合物の結晶粒径が大きくなり、正極活物質として重要である電子伝導性の低下、及び容量特性の低下などの問題を有しており、さまざまな研究がなされている。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-218303号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記問題を鑑み、開示される発明の一態様では、固相反応法を用いた蓄電装置用正極活物質であるシリケート系リチウム化合物の作製方法であって、容量特性、及び電子伝導性の向上を図ることができる蓄電装置用正極活物質であるシリケート系リチウム化合物の作製方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、蓄電装置用正極活物質の材料を混合してなる混合材料を高温で熱処理した後、粉碎処理を行い、炭素系材料を加えて再度熱処理を行うことにより、混合材料に含まれる物質間の反応性を高め、結晶性を良好にすると共に、高温処理により大きく成長した結晶粒径の微粒子化、および結晶性の回復を図りつつ、結晶化した混合材料の粒子表面に炭素を担持させることができる蓄電装置用正極活物質の作製方法である。40

【0009】

本発明の一態様は、リチウムを含む化合物と、マンガン、鉄、コバルト、またはニッケルから選ばれる金属元素を含む化合物と、珪素を含む化合物と、を混合してなる混合材料に第1の熱処理をし、第1の熱処理後に混合材料を粉碎処理し、混合材料に炭素系材料を添加して混合し、第1の熱処理よりも低温で第2の熱処理をすることを特徴とする蓄電装置用正極活物質の作製方法である。

【0010】

なお、上記構成において、第1の熱処理は800以上1500以下であり、第2の熱処理は400以上900以下であることを特徴とする。

50

【0011】

また、上記構成において、第1の熱処理は異なる温度での複数回の熱処理を行い、かつ熱処理の温度は、熱処理を行う毎に順に高温とすることを特徴とする。

【0012】

さらに、上記構成において、炭素系材料は、グルコース、環状単糖類、直鎖単糖類、または多糖類のいずれかであることを特徴とする。

【発明の効果】**【0013】**

本発明の一態様によれば、高温での熱処理を含む固相反応法を用いて蓄電装置用正極活物質であるシリケート系リチウム化合物を作製するにもかかわらず、得られたシリケート系リチウム化合物の微粒子化を図ることが可能である。また、微粒子化されたシリケート系リチウム化合物の結晶性の回復を図ると共に結晶化した混合材料の粒子表面に炭素を担持させることができ。これにより、蓄電装置用正極活物質におけるリチウムの脱挿入を容易にすると共に電子伝導性を向上させることができるため、容量特性および電子伝導性に優れた蓄電装置用正極活物質を提供することができる。10

【図面の簡単な説明】**【0014】**

【図1】蓄電装置用正極活物質の作製方法の一態様を示す図。

【図2】蓄電装置の一態様を示す図。

【図3】蓄電装置の応用例を示す図。20

【図4】蓄電装置の応用例を示す図。

【図5】実施例で作製した蓄電装置用正極活物質の特徴を示す写真。

【図6】実施例で作製した蓄電装置用正極活物質の特性を示す図。

【発明を実施するための形態】**【0015】**

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることが可能である。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0016】

30

(実施の形態1)

本実施の形態では、蓄電装置用正極活物質の作製方法の一例について説明する。より具体的には、本実施の形態では、固相反応法による一般式 $L_i_2MSiO_4$ で表されるケイ酸リチウム化合物を含む蓄電装置用正極活物質の作製方法の一例について説明する。

【0017】

なお、上記の一般式において、Mは、例えば、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等の遷移金属から選ばれた一以上を示す。

【0018】

まず、一般式 $L_i_2MSiO_4$ 中の、 L_i の供給源となるリチウムを含む化合物と、 Si の供給源となるシリコンを含む化合物と、Mの供給源となる遷移金属、例えばマンガン、鉄、コバルトまたはニッケルから選ばれる遷移金属元素を含む化合物とを混合し、混合材料を形成する。40

【0019】

リチウムを含む化合物としては、例えば、炭酸リチウム($L_i_2CO_3$)、酸化リチウム(L_i_2O)、および過酸化リチウム($L_i_2O_2$)等のリチウム塩を用いることができる。

【0020】

また、シリコンを含む化合物としては、例えば、酸化シリコン(SiO_2 または SiO 等)を用いることができる。また、シリコン(Si)を用いることもできる。

【0021】

50

なお、ケイ酸リチウム(Li_2SiO_3)等は、上述したリチウムを含む化合物、およびシリコンを含む化合物を兼ねる物質として用いることができる。

【0022】

また、遷移金属元素を含む化合物としては、例えば、酸化鉄(FeO)、酸化マンガン(MnO)、酸化コバルト(CoO)、及び酸化ニッケル(NiO)等の酸化物、または、シュウ酸鉄(II)二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸マンガン(II)二水和物($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸コバルト(II)二水和物($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、及びシュウ酸ニッケル(II)二水和物($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等のシュウ酸塩、または、炭酸鉄(II)(FeCO_3)、炭酸マンガン(II)(MnCO_3)、炭酸コバルト(II)(CoCO_3)、及び炭酸ニッケル(II)(NiCO_3)等の炭酸塩等を用いることができる。10

【0023】

上述の各化合物を混合する方法には、例えば、ボールミル処理がある。具体的な方法は、化合物に揮発性の高いアセトン等の溶媒を加え、金属製またはセラミック製のボール(ボール径 1 mm 以上 10 mm 以下)を用い、遊星回転ボールミルを用いて回転数 50 rpm 以上 500 rpm 以下、回転時間 30 分間以上 5 時間以下、の処理を行うというものである。ボールミル処理を行うことにより、各化合物を混合するのと同時に、各化合物の微粒子化を行うことができ、作製後の蓄電装置用正極活物質(ケイ酸リチウム化合物)の微粒子化を図ることができる。また、ボールミル処理を行うことにより、各化合物を均一に混合することができ、作製後の蓄電装置用正極活物質の結晶性を高めることができる。20
なお、溶媒としてアセトンを示したが、エタノール、メタノール等の、原料が溶解しない溶媒を用いることができる。

【0024】

得られた混合材料を加熱し、溶媒を蒸発させた後、ペレットプレスで圧力をかけてペレットを成型し、成型したペレットに対して第 1 の熱処理(本焼成)を行う。第 1 の熱処理は、800 以上 1500 以下(好ましくは 900 程度)の温度で、1 時間以上 20 時間以下(好ましくは 10 時間程度)行えばよい。なお、800 以上の高温で第 1 の熱処理(本焼成)を行うことにより、混合材料内部の反応性を高めることができ、短時間で結晶化させることができる。また、混合材料の反応性を高めるために高温での熱処理が望ましいが、急速に加熱することにより目的物と異なる副生成物ができてしまうため、第 1 の熱処理として温度の異なる複数回の熱処理を行ってもよい。すなわち、図 1 のスキームで示すように、はじめに低温での熱処理(熱処理 1 回目)を行った後、高温での熱処理(熱処理 2 回目)を行ってもよい。30

【0025】

なお、第 1 の熱処理は、水素雰囲気下、あるいは、希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等)または窒素等の不活性ガス雰囲気下において行うのが好ましい。

【0026】

なお、図 1 に示すように第 1 の熱処理(本焼成)として、熱処理を 2 回行う場合には、650 以上 1000 以下(好ましくは 900 程度)の温度で、1 時間以上 20 時間以下(好ましくは 10 時間程度)で 1 回目の熱処理を行えばよい。40

【0027】

1 回目の熱処理後、混合材料にアセトン等の溶媒を加え、これらを混合処理する。なお、混合処理の際には、乳鉢や上述したボールミル等を用いることができる。遊星回転ボールミルを用いて混合処理する場合のボールミルの処理条件としては、ボール径 1 mm 以上 10 mm 以下のボールを用い、回転数 300 rpm 以上 500 rpm 以下(好ましくは 400 rpm 程度)、回転時間 30 分間以上 3 時間以下で行えばよい。

【0028】

次に、混合材料を加熱して溶媒を蒸発させ、ペレットプレスで圧力をかけてペレットを成型し、成型したペレットに対して第 1 の熱処理(本焼成)のうちの 2 回目の熱処理を行う。50

【0029】

第1の熱処理(本焼成)のうちの2回目の熱処理は、800以上1500以下(好ましくは1000程度)の温度で、1時間以上20時間以下(好ましくは10時間程度)行えばよい。なお、2回目の熱処理温度は、上記1回目の熱処理温度よりも高くすることが好ましい。

【0030】

次に、第1の熱処理(本焼成)を終えた混合材料にアセトン等の溶媒を加え、粉碎処理を行う。なお、粉碎処理の方法としては、上述した遊星回転ボールミルを用いた粉碎が好ましい。このときのボールミルの処理条件としては、ボール径1mm以上10mm以下のボールを用い、回転数300rpm以上500rpm以下(好ましくは400rpm程度)、回転時間10時間以上60時間以下(好ましくは20時間程度)で行えばよい。10

【0031】

次に、粉碎処理を行った混合材料に炭素系材料としてグルコースなどの有機化合物を添加し、さらにアセトン等の溶媒を加え、混合処理を行う。なお、ここでの混合処理は、上述した遊星回転ボールミルを用いることにより行う。このときのボールミルの処理条件としては、ボール径1mm以上10mm以下のボールを用い、回転数300rpm以上500rpm以下(好ましくは400rpm程度)、回転時間30分間以上3時間以下(好ましくは2時間程度)で行えばよい。

【0032】

次に、第2の熱処理を行う。なお、第2の熱処理の処理条件としては、400以上900以下(好ましくは600程度)の温度で、1時間以上5時間以下(好ましくは3時間程度)行えばよい。20

【0033】

なお、第2の熱処理は、水素雰囲気下、あるいは、希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等)または窒素等の不活性ガス雰囲気下において行うのが好ましい。

【0034】

第2の熱処理を行うことにより、上述した粉碎処理により生じた混合材料の結晶性を回復させると共に、混合処理において添加された炭素系材料に含まれる炭素を混合材料の粒子表面に担持させることができる。なお本明細書中では、ケイ酸リチウム化合物粒子の表面に炭素が担持されることを、ケイ酸リチウム化合物粒子がカーボンコートされるとも言う。30

【0035】

なお、混合材料の結晶性を回復させることにより、リチウムの拡散が容易になり、電子伝導性を向上させることができる。また、ケイ酸リチウム化合物粒子の表面に炭素を担持することで、ケイ酸リチウム化合物粒子表面の導電率を上昇させることができる。また、ケイ酸リチウム化合物粒子同士が、表面に担持された炭素を介して接すれば、ケイ酸リチウム化合物粒子同士が導通し、導電率を高めることができる。なお、表面に担持される炭素(炭素層)の厚さは、0nmより大きく100nm以下、好ましくは5nm以上10nm以下が好ましい。

【0036】

なお、グルコースはケイ酸基と容易に反応するため、炭素の供給源として好適である。また、グルコースに代えて、ケイ酸基との反応性のよい環状单糖類、直鎖单糖類、または多糖類を用いてもよい。40

【0037】

以上の工程より、蓄電装置用正極活物質として適用可能なケイ酸リチウム化合物を作製することができる。

【0038】

なお、本実施の形態に示す作製方法において得られた蓄電装置用正極活物質は、混合材料を高温で熱処理した後、粉碎処理を行い、炭素系材料を加えて再度熱処理を行うため、混合材料に含まれる物質間の反応性を高め、結晶性を良好にすると共に、高温処理により50

大きく成長した結晶粒径の微粒子化、および結晶性の回復を図りつつ、結晶化した混合材料の粒子表面に炭素を担持させることができる。これにより、得られた蓄電装置用正極活物質におけるリチウムの脱挿入を容易にすると共に、電子伝導性を向上させることができる。よって、この蓄電装置用正極活物質を用いた蓄電装置において、放電容量を向上させ、充放電の速度、すなわちレート特性を向上させることができる。

【0039】

以上、本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などを適宜組み合わせて用いることができる。

【0040】

(実施の形態2)

10

本実施の形態では、上記実施の形態1に示す作製工程によって得られた蓄電装置用正極活物質を用いた蓄電装置の一態様として、リチウムイオン二次電池について説明する。リチウムイオン二次電池の概要を図2に示す。

【0041】

図2に示すリチウムイオン二次電池は、正極102、負極107、及びセパレータ110を外部と隔離する筐体120の中に有し、筐体120中に電解液111が充填されている。また、正極102及び負極107との間にセパレータ110を有する。なお、本明細書では、正極活物質層101と、それが形成された正極集電体100を合わせて正極102と呼ぶ。また、負極活物質層106と、それが形成された負極集電体105を合わせて負極107と呼ぶ。正極集電体100には第1の電極121が、負極集電体105には第2の電極122が接続されており、第1の電極121及び第2の電極122より、充電や放電が行われる。また、正極活物質層101及びセパレータ110の間と負極活物質層106及びセパレータ110との間とはそれぞれは一定間隔をおいて示しているが、これに限らず、正極活物質層101及びセパレータ110と負極活物質層106及びセパレータ110とはそれぞれが接していても構わない。また、正極102及び負極107は間にセパレータ110を配置した状態で筒状に丸めても構わない。

20

【0042】

正極集電体100上に正極活物質層101が形成されている。正極活物質層101には、正極活物質が含まれるが、本実施の形態では、正極活物質として実施の形態1で作製した蓄電装置用正極活物質が含まれている。一方、負極集電体105の上には負極活物質層106が形成されている。

30

【0043】

正極集電体100としては、アルミニウム、ステンレス等の導電性の高い材料を用いることができる。正極集電体100は、箔状、板状、網状等の形状を適宜用いることができる。

【0044】

正極活物質層101には、正極活物質、導電助剤、バインダなどが含まれる。

【0045】

なお、正極活物質としては、実施の形態1で示したケイ酸リチウム化合物を用いる。すなわち、実施の形態1で示した第2の熱処理(カーボンコート)後、得られたケイ酸リチウム化合物を再度ボールミルで粉碎して、微粉体とし、得られた微粉体に、導電助剤やバインダ、溶媒を加えてペースト状に調合して用いる。

40

【0046】

また、導電助剤は、その材料自身が電子導電体であり、電池装置内で他の物質と化学変化を起こさないものであればよい。例えば、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、V G C F(商標登録)などの炭素系材料、銅、ニッケル、アルミニウムもしくは銀など金属材料またはこれらの混合物の粉末や繊維などがそれに該当する。導電助剤とは、活物質間の導電性を助ける物質であり、離れている活物質の間に充填され、活物質同士の導通をとる材料である。

【0047】

50

バインダとしては、澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースなどの多糖類や、ポリビニルクロリド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、E P D M (Ethylene Propylene Diene Monomer) ゴム、スルホン化 E P D M ゴム、ステレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴムなどのビニルポリマー、ポリエチレンオキシドなどのポリエーテルなどがある。

【 0 0 4 8 】

正極活物質層 1 0 1 において、正極活物質（実施の形態 1 で示したケイ酸リチウム化合物）、導電助剤、及びバインダは、それぞれ 8 0 ~ 9 6 重量%、2 ~ 1 0 重量%、2 ~ 1 0 重量% の割合で、且つ全体で 1 0 0 重量% になるように混合する。更に、正極活物質、導電助剤、及びバインダの混合物と同体積程度の有機溶媒を混合し、スラリー状に加工する。なお、正極活物質、導電助剤、バインダ、及び有機溶媒をスラリー状に加工して得られたものを、スラリーと呼ぶ。溶媒としては、N メチル - 2 ピロリドンや乳酸エステルなどがある。成膜した時の正極活物質および導電助剤の密着性が弱い時にはバインダを多くし、正極活物質の抵抗が高い時には導電助剤を多くするなどして、正極活物質、導電助剤、バインダの割合を適宜調整するとよい。

【 0 0 4 9 】

ここでは、正極集電体 1 0 0 としてアルミ箔を用い、その上にスラリーを滴下してキャスト法により薄く広げた後、ロールプレス機で更に延伸し、厚みを均等にした後、真空乾燥 (1 0 P a 以下) や加熱乾燥 (9 0 ~ 2 8 0) して、正極集電体 1 0 0 上に正極活物質層 1 0 1 を形成する。正極活物質層 1 0 1 の厚さは、2 0 ~ 1 0 0 μ m の間で所望の厚さを選択する。クラックや剥離が生じないように、正極活物質層 1 0 1 の厚さを適宜調整することが好ましい。さらには、電池の形態にもよるが、平板状だけでなく、筒状に丸めた時に、正極活物質層 1 0 1 にクラックや剥離が生じないようにすることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

負極集電体 1 0 5 としては、銅、ステンレス、鉄、ニッケル等の導電性の高い材料を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

負極活物質層 1 0 6 としては、リチウム、アルミニウム、黒鉛、シリコン、ゲルマニウムなどが用いられる。負極集電体 1 0 5 上に、塗布法、スパッタ法、蒸着法などにより負極活物質層 1 0 6 を形成してもよいし、それぞれの材料を単体で負極活物質層 1 0 6 として用いてもよい。黒鉛と比較すると、ゲルマニウム、シリコン、リチウム、アルミニウムの理論リチウム吸蔵容量が大きい。吸蔵容量が大きいと小面積でも十分に充放電が可能であり、負極として機能するため、コストの節減及び二次電池の小型化につながる。ただし、シリコンなどはリチウム吸蔵により体積が 4 倍程度まで増えるために、材料自身が脆くなる事や爆発する危険性などにも十分に気をつける必要がある。

【 0 0 5 2 】

電解質は、液体の電解質である電解液や、固体の電解質である固体電解質を用いればよい。電解液は、キャリアイオンであるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、このキャリアイオンが電子伝導を担っている。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、若しくはカリウムイオンがある。アルカリ土類金属イオンとしては、例えば、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、若しくはバリウムイオンがある。また、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンを用いてもよい。

【 0 0 5 3 】

電解液 1 1 1 は、例えば溶媒と、その溶媒に溶解する溶質（リチウム塩またはナトリウム塩）とから構成されている。リチウム塩としては、例えば、塩化リチウム (L i C l) 、フッ化リチウム (L i F) 、過塩素酸リチウム (L i C l O 4) 、硼弗化リチウム (L i B F 4) 、 L i A s F 6 、 L i P F 6 、 L i (C 2 F 5 S O 2) 2 N 等がある。ナトリウム塩としては、例えば、塩化ナトリウム (N a C l) 、フッ化ナトリウム (N a F) 、

10

20

30

40

50

過塩素酸ナトリウム (NaClO₄)、硼弗化ナトリウム (NaBF₄) 等がある。

【0054】

電解液 111 の溶媒として、環状カーボネート類（例えば、エチレンカーボネート（以下、ECと略す）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、およびビニレンカーボネート（VC）など）、非環状カーボネート類（ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC））、メチルプロピルカーボネート（MPC）、イソブチルメチルカーボネート、およびジプロピルカーボネート（DPC）など）、脂肪族カルボン酸エステル類（ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、およびプロピオン酸エチルなど）、非環状エーテル類（-ブチロラクトン等の-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、およびエトキシメトキシエタン（EME）等）、環状エーテル類（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等）、環状スルホン（スルホランなど）、アルキルリン酸エステル（ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン等やリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、およびリン酸トリオクチルなど）やそのフッ化物があり、これらの一種または二種以上を混合して使用する。
10

【0055】

セパレータ 110 として、紙、不織布、ガラス纖維、あるいは、ナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系纖維でもあり、ビナロンともいう）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンといった合成纖維等を用いればよい。ただし、上記した電解液 111 に溶解しない材料を選ぶ必要がある
20
。

【0056】

より具体的には、セパレータ 110 の材料として、例えば、フッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子およびこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる一種を単独で、または二種以上を組み合せて用いることができる。
30

【0057】

上記に示すリチウムイオン二次電池に充電をする時には、第 1 の電極 121 に正極端子、第 2 の電極 122 に負極端子を接続する。正極 102 からは電子が第 1 の電極 121 を介して奪われ、第 2 の電極 122 を通じて負極 107 に移動する。加えて、正極からはリチウムイオンが正極活物質層 101 中の活物質から溶出し、セパレータ 110 を通過して負極 107 に達し、負極活物質層 106 内の活物質に取り込まれる。当該領域でリチウムイオン及び電子が合体して、負極活物質層 106 に吸収される。同時に正極活物質層 101 では、活物質から電子が放出され、活物質に含まれる金属 M の酸化反応が生じる。

【0058】

放電する時には、負極 107 では、負極活物質層 106 がリチウムをイオンとして放出し、第 2 の電極 122 に電子が送り込まれる。リチウムイオンはセパレータ 110 を通過して、正極活物質層 101 に達し、正極活物質層 101 中の活物質に取り込まれる。その時には、負極 107 からの電子も正極 102 に到達し、金属 M の還元反応が生じる。
40

【0059】

以上のようにして作製したリチウムイオン二次電池は、本実施の形態 1 に示す作製工程によって得られたケイ酸リチウム化合物を正極活物質として用いている。なお、実施の形態 1 に示す作製工程によって得られたケイ酸リチウム化合物は、高温処理により大きく成長した結晶粒径の微粒子化、および結晶性の回復を図りつつ、結晶化した混合材料の粒子表面に炭素を担持させることができる。これにより、得られた正極活物質におけるリチウムの脱挿入を容易にすると共に、電子伝導性を向上させることができる。そのため、放電
50

容量が大きく、充放電の速度が大きいリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0060】

以上、本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせて用いることができる。

【0061】

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置の応用形態について説明する。

【0062】

蓄電装置は、さまざまな電子機器に搭載することができる。例えば、デジタルカメラやビデオカメラ等のカメラ類、携帯電話機、携帯情報端末、電子書籍用端末、携帯型ゲーム機、デジタルフォトフレーム、音響再生装置等に搭載することができる。また、蓄電装置は、電気自動車、ハイブリッド自動車、鉄道用電気車両、作業車、カート、車椅子、又は自転車等の電気推進車両に搭載することができる。10

【0063】

本発明の一態様に係る蓄電装置は、高容量化、充放電速度の向上などの特性向上が図られている。蓄電装置の特性を向上させることで、蓄電装置の小型軽量化にも結びつけることができる。このような蓄電装置を搭載することで、電子機器や電気推進車両などの充電時間の短縮、使用時間の延長、小型軽量化などが可能となり、利便性やデザイン性の向上も実現できる。

【0064】

図3(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機3010は、筐体3011に表示部3012が組み込まれている。筐体3011は、さらに操作ボタン3013、操作ボタン3017、外部接続ポート3014、スピーカー3015、及びマイク3016等を備えている。このような携帯電話機に、本発明の一態様に係る蓄電装置を搭載することで、利便性やデザイン性を向上させることができる。20

【0065】

図3(B)は、電子書籍用端末の一例を示している。電子書籍用端末3030は、第1の筐体3031及び第2の筐体3033の2つの筐体で構成されて、2つの筐体が軸部3032により一体にされている。第1の筐体3031及び第2の筐体3033は、軸部3032を軸として開閉動作を行うことができる。第1の筐体3031には第1の表示部3035が組み込まれ、第2の筐体3033には第2の表示部3037が組み込まれている。その他、第2の筐体3033に、操作ボタン3039、電源3043、及びスピーカー3041等を備えている。このような電子書籍用端末に、本発明の一態様に係る蓄電装置を搭載することで、利便性やデザイン性を向上させることができる。30

【0066】

図4は、電気自動車の一例を示している。電気自動車3050には、蓄電装置3051が搭載されている。蓄電装置3051の電力は、制御回路3053により出力が調整されて、駆動装置3057に供給される。制御回路3053は、コンピュータ3055によって制御される。

【0067】

駆動装置3057は、直流電動機若しくは交流電動機単体、又は電動機と内燃機関と、を組み合わせて構成される。コンピュータ3055は、電気自動車3050の運転者の操作情報(加速、減速、停止など)や走行時の情報(登り坂や下り坂等の情報、駆動輪にかかる負荷情報など)の入力情報に基づき、制御回路3053に制御信号を出力する。制御回路3053は、コンピュータ3055の制御信号により、蓄電装置3051から供給される電気エネルギーを調整して駆動装置3057の出力を制御する。交流電動機を搭載している場合は、直流を交流に変換するインバータも内蔵される。40

【0068】

蓄電装置3051は、プラグイン技術による外部からの電力供給により充電することができる。蓄電装置3051として、本発明の一態様に係る蓄電装置を搭載することで、充50

電時間の短縮化などに寄与することができ、利便性を向上させることができる。また、充放電速度の向上により、電気自動車の加速力向上に寄与することができ、電気自動車の性能向上に寄与することができる。また、蓄電装置3051の特性向上により、蓄電装置3051自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与することができ、燃費向上にも結びつけることができる。

【0069】

なお、電気推進車両として鉄道用電気車両に蓄電装置を搭載させる場合、架線や導電軌条からの電力供給により充電することも可能である。

【0070】

以上、本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせて用いることができる。10

【実施例】

【0071】

本実施例では、本発明の一態様に係る作製方法を用い、蓄電装置用正極活物質であるケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)を作製する例を示す。

【0072】

ケイ酸マンガンリチウムの原料として、ケイ酸リチウム(LiSiO_2)およびシュウ酸マンガン(II)(MnC_2O_4)を用い、アセトンを溶媒として加えて、ボールミルによる混合処理を行った。ボールミルによる混合処理は、セラミック製のボール(ボール径3mm)を用い、回転数400rpm、回転時間2時間で行った。20

【0073】

次に、混合処理により得られた混合材料をペレットプレス機で150kgf/cm²の圧力で5分間加圧して、ペレットに成型した。

【0074】

次に、ペレットに成型した混合材料をアルミナ坩堝へ入れ、窒素雰囲気中で、900、10時間加熱して、第1の熱処理(本焼成)のうちの1回目の熱処理を行った。

【0075】

1回目の熱処理後、焼成した混合材料にアセトンを加えて混合した後、再度ペレットプレス機により、150kgf/cm²の圧力で5分間加圧して、ペレットに成型した。30

【0076】

次に、ペレットに成型した混合材料をアルミナ坩堝へ入れ、窒素雰囲気中で、1000、10時間加熱して、第1の熱処理(本焼成)のうちの2回目の熱処理を行った。

【0077】

次に、ボールミルを用いて粉碎処理を行った。粉碎処理の際、アセトンを溶媒として加え、セラミック製のボール(ボール径3mm)を用いて、回転数400rpm、回転時間20時間で処理を行った。

【0078】

次に、粉碎処理を行った混合材料に炭素系材料としてグルコースを添加し、さらにアセトンを溶媒として加え、ボールミルを用いて混合処理を行った。なお、ここでは、グルコース10wt%を添加し、セラミック製のボール(ボール径3mm)を用いて、回転数400rpm、回転時間2時間で処理を行った。40

【0079】

混合処理後、混合材料をアルミナ坩堝に入れ、窒素雰囲気中で、600、10時間加熱して、第2の熱処理を行った。これにより、混合材料の表面を炭素でコーティング(カーボンコート)することができる。

【0080】

以上の方法により、本実施例の蓄電装置用正極活物質であるケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)を作製した。

【0081】

図5(A)には、本実施例で得られたケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)の50

S E M写真を示す。なお、図5(B)には、本実施例において第1の熱処理(本焼成)後に行なった粉碎処理を行わずに作製し、得られたケイ酸マンガンリチウムのS E M写真を示す。これにより、図5(B)に示す粉碎処理を行わずに作製されたケイ酸マンガンリチウムよりも、図5(A)に示す粉碎処理を行なったケイ酸マンガンリチウムの方が、ケイ酸マンガンリチウムの粒子の粒径が小さくなっていることがわかる。

【0082】

また、本実施例で得られたケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)を用いてリチウムイオン二次電池を作製し、放電容量を測定した。

【0083】

ここで作製したリチウムイオン二次電池の正極は、本実施例において作製された蓄電装置用正極活物質であるケイ酸マンガンリチウムに、導電助剤およびバインダを混合して作製した。なお、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用い、混合比を重量比(wt%)で、80:15:5($=\text{LiMnPO}_4$:アセチレンブラック:PTFT)とした。混合した材料をロールプレス機により圧延してペレット状の電極とした後、該電極にアルミニウムの正極集電体を圧着して、リチウムイオン二次電池の正極を作製した。

10

【0084】

また、リチウムイオン二次電池の負極としてはリチウム箔、セパレータとしてはポリブロピレン(PP)を用いた。そして、電解液としては、溶質に六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、溶液にエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)を用いた。なお、電解液はセパレータに含浸させた。

20

【0085】

以上のようにして、正極、負極、セパレータ、及び電解液を有するコイン型のリチウムイオン二次電池を得た。正極、負極、セパレータ、及び電解液等の組立ては、アルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

【0086】

得られたリチウムイオン二次電池の放電容量を図6(A)に示す。また、図6(B)には、本実施例において第1の熱処理(本焼成)後に行なった粉碎処理を行わずに作製し、得られたケイ酸マンガンリチウムを用いて作製したリチウムイオン二次電池の放電容量を示す。なお、図6(A)(B)において、横軸は単位質量あたりの放電容量(mAh/g)を示し、縦軸は電圧(V)を示す。

30

【0087】

図6(A)(B)を比較することにより、本実施例において作製されたケイ酸マンガンリチウムを正極活物質として用いた場合、すなわち第1の熱処理(本焼成)後に粉碎処理を行なって作製されたケイ酸マンガンリチウムを正極活物質として用いた場合、リチウムイオン二次電池の放電容量の向上が確認された。これは、混合材料を高温で熱処理した後、粉碎処理を行い、再度熱処理を行うため、混合材料に含まれる物質間の反応性を高め、結晶性を良好にすると共に、高温処理により大きく成長した結晶粒径の微粒子化、および結晶性の回復を図り、さらに結晶化した混合材料の粒子表面に炭素を担持させることができると共に、得られた正極活物質におけるリチウムの脱挿入を容易にすると共に、電子伝導性が向上したためと示唆される。

40

【0088】

以上示したように、ケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)の作製において、原料を高温で熱処理した後、粉碎処理を行い、再度熱処理を行うことにより、結晶性を良好にすると共に、微粒子化されたケイ酸マンガンリチウム(LiMnSiO_4)を得ることができるので、電子伝導性の向上した蓄電装置用正極活物質を作製することが可能である。また、蓄電装置用正極活物質を用いてリチウムイオン二次電池を作製することにより、放電容量の高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

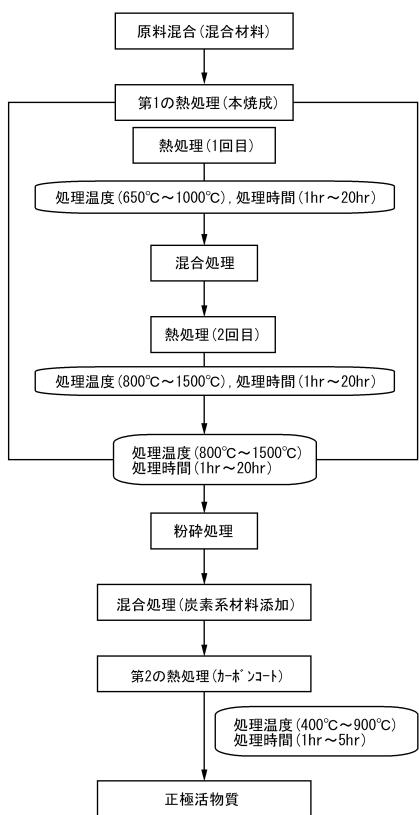
【符号の説明】

【0089】

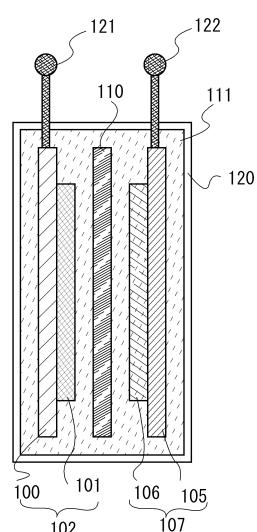
50

1 0 0	正極集電体	
1 0 1	正極活物質層	
1 0 2	正極	
1 0 5	負極集電体	
1 0 6	負極活物質層	
1 0 7	負極	
1 1 0	セパレータ	
1 1 1	電解液	
1 2 0	筐体	10
1 2 1	電極	
1 2 2	電極	
3 0 1 0	携帯電話機	
3 0 1 1	筐体	
3 0 1 2	表示部	
3 0 1 3	操作ボタン	
3 0 1 4	外部接続ポート	
3 0 1 5	スピーカー	
3 0 1 6	マイク	
3 0 1 7	操作ボタン	
3 0 3 0	電子書籍用端末	20
3 0 3 1	筐体	
3 0 3 2	軸部	
3 0 3 3	筐体	
3 0 3 5	表示部	
3 0 3 7	表示部	
3 0 3 9	操作ボタン	
3 0 4 1	スピーカー	
3 0 4 3	電源	
3 0 5 0	電気自動車	
3 0 5 1	蓄電装置	30
3 0 5 3	制御回路	
3 0 5 5	コンピュータ	
3 0 5 7	駆動装置	

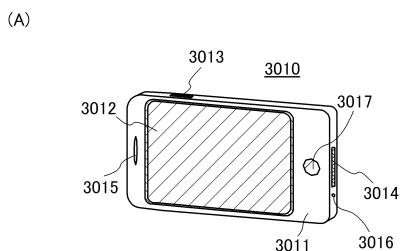
【図1】



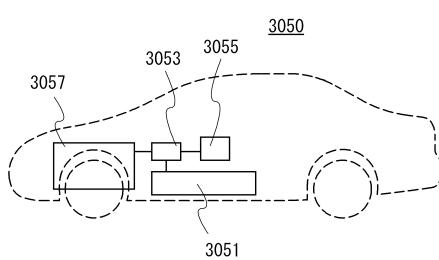
【図2】



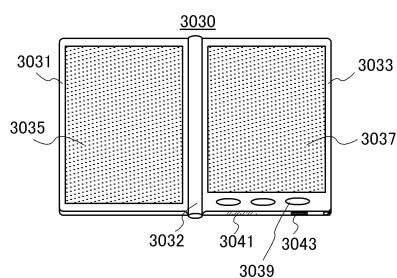
【図3】



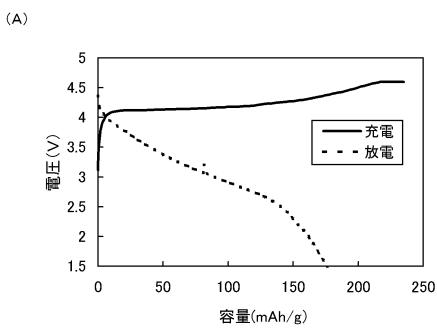
【図4】



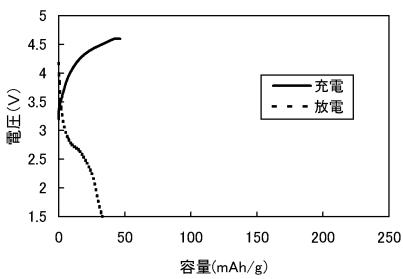
(B)



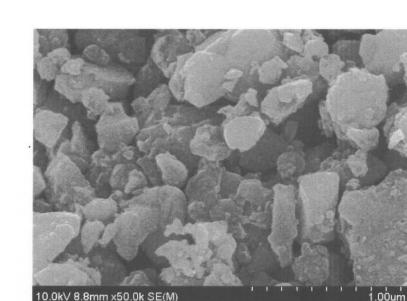
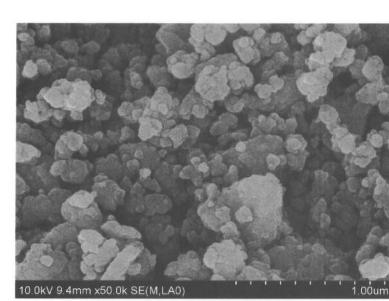
【図6】



(B)



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-335325(JP,A)
特開2009-087682(JP,A)
特開2009-170401(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4 / 58
H01M 4 / 36