

(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
2019年9月12日(12.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/171994 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/006972

(22) 国際出願日: 2019年2月25日(25.02.2019)

(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 2018-042684 2018年3月9日(09.03.2018) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 川村博昭 (KAWAMURA, Hiroaki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池用正極材料およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The present invention is the production of an olivine-type positive electrode active material having high safety and a high energy density. The present invention is a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries, which comprises lithium manganese phosphate or lithium manganese iron phosphate represented by formula 1. $\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Me}_1\text{cMe}_2\text{dPO}_4$ (formula 1) (In formula 1, Me1 and Me2 are independently selected from the group consisting of Cu, Ag₂, Mg, Co and Ni; and a to d meet the requirements represented by the following formulae: $a+b+c+d=1$, $0.5 \leq a < 1.0$, $0 \leq b < 0.5$, $0 < c+d \leq 0.03$, $0 < c$ and $0 < d$.)

(57) 要約: 本発明は、安全性が高く、かつ高いエネルギー密度を有するオリビン系正極活物質を得る。本発明は、下記式1で表されるリン酸マンガンリチウムもしくはリン酸マンガン鉄リチウムからなるリチウムイオン二次電池用正極活物質である。 $\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Me}_1\text{cMe}_2\text{dPO}_4$ (式1) (式1において、Me1及びMe2は、Cu、Ag₂、Mg、CoおよびNiからなる群より重複することなく選択され、 $a \sim d$ は、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.5 \leq a < 1.0$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c+d \leq 0.03$ 、 $0 < c$ 、 $0 < d$ を満たす。)

WO 2019/171994 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池用正極材料およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池用正極材料およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車の電動化や非常用電源の確保を目的として、リチウムイオン二次電池の採用と大型化が進んでいる。

[0003] リチウムイオン二次電池は莫大なエネルギーを貯蔵できる反面、不具合が生じると貯蔵されているエネルギーが短時間に放出され、電池が発火・炎上する危険性がある。そのためリチウムイオン二次電池にとってエネルギー密度を高めることも重要であるが、安全性の向上も同様に重要な課題である。

[0004] リチウムイオン二次電池の安全性を大きく左右するのが正極材料であることはよく知られている。特にスマートフォンや電気自動車などに用いられることが多い層状酸化物系と呼ばれる正極材料は、リチウムイオン二次電池の正極材料の中でも高エネルギー密度を有する材料であるが、例えば過充電によって電池内で酸素を放出し、発火に至る危険性があるため安全性に課題がある。

[0005] 一方で、定置用電池などに用いられることが多いオリビン系正極材料の1つリン酸鉄リチウムは酸素がリンと共有結合しているために容易には酸素を放出せず、高温でも比較的安定であることが知られている。しかしながら、そのエネルギー密度は層状酸化物系に対して劣るために、電気自動車などへの採用は限定的である。

[0006] 高温でも比較的安定なオリビン系結晶構造を有するリン酸鉄リチウムを高エネルギー密度化したオリビン系正極材料として、リン酸マンガンリチウム

が知られているが、リチウムイオンと電子の伝導性が共に低いリン酸マンガ
ンリチウムは理論値から期待されるエネルギー密度を発現させることは困難
であった。

[0007] リン酸マンガンリチウムのエネルギー密度を向上させる手法の1つとして
、マンガンの一部を充放電反応に直接は寄与しない他の金属元素で置換する
ことが検討されている。ドーピングとも呼ばれるこの手法は、詳細なメカニ
ズムについては必ずしも明らかではないが、異元素が入ることで結晶の格子
定数が部分的に変化し、充放電時に生じるリン酸マンガンリチウムとリン酸
マンガンの格子不整合が緩和されることが想定される。この緩和効果によっ
て充放電反応の活性化エネルギーが低減し、結果としてエネルギー密度が向
上していると考えられる。

[0008] さらに、リン酸マンガンリチウムにおけるマンガンの一部を鉄に置換した
、リン酸マンガン鉄リチウムも検討されている。マンガンを鉄に置き換えた
場合、理論的な放電容量 (mAh/g) は変わらないが、鉄に相当する部分
の放電の電圧が低下するために理論的なエネルギー密度 (Wh/kg) は低
下する。しかしながら鉄に置換することによって導電性が向上するため、より
理論値に近いエネルギー密度が発現しやすい。

[0009] 特許文献1～3に開示される方法においてはオリビン系正極材料への種々
のドーピング元素が検討されており、その効果としてエネルギー密度向上が
得られるとしている。

[0010] また非特許文献1及び2では2元素を同時ドーピングにすることにことでエネ
ルギー密度の向上効果を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2016-190787号公報

特許文献2：国際公開第2005/041327号

特許文献3：特許第5381115号明細書

非特許文献

[0012] 非特許文献1: Materials Letters 173 (2016) P 131

非特許文献2: Journal of Nanomaterials Volume 2015, Article ID 970856, 7 pages.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 特許文献1～3のドーピングにおいても、エネルギー密度向上の効果は限定的に得られるが、そのドーピングはすべて1元素のドーピングに着目したものであり、2元素同時ドーピングによる組み合わせの効果が得られておらず、ドーピングの効果を最大限に引き出しているとはいいがたい。

[0014] 非特許文献1及び2では2元素を同時ドーピングしているものの、そのドーピング量は全遷移金属成分中の8%以上である。ドーピング元素は充放電反応に寄与しないため、8%の遷移金属元素をドーピングすると、正極材料の理論容量 (mAh/g) が8%低下するために、高エネルギー密度化が原理的に達成することが困難である。また、これら非特許文献1及び2においては、ドーピングを施さない状態の正極活物質は理論容量の80% (すなわち 136 mAh/g) 未満の容量しか発現できておらず、高抵抗の課題を全く克服できていない。

[0015] 本発明者の鋭意検討したところによると、このような高抵抗の課題のある正極活物質においては容量の伸びしろが大きいためにドーピングの効果が発現しやすいが、理論容量の80%以上を発現する正極活物質においては同様のドーピングを施しても同じ効果を得られにくい。

[0016] 本発明の目的は、安全性が高く、かつ高いエネルギー密度を有するオリビン系正極活物質を得ることである。すなわち、本発明者らはリチウムイオン二次電池用オリビン系正極材料において、高温でも比較的安定なリン酸マンガシリチウムもしくはリン酸マンガ鉄リチウムを用い、少量のドーピングでエネルギー密度を向上させるため、鋭意検討を重ねたものである。

課題を解決するための手段

[0017] 上記の課題を解決するための本発明は、下記式 1 で表されるリン酸マンガ
ンリチウムもしくはリン酸マンガ鉄リチウムからなるリチウムイオン二次
電池用正極活物質である。



(式 1 において、Me 1 及び Me 2 は、Cu、Ag、Mg、Co および Ni
からなる群より重複することなく選択され、 $a \sim d$ は、 $a + b + c + d = 1$
、 $0.5 \leq a < 1.0$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c + d \leq 0.03$ 、
 $0 < c$ 、 $0 < d$ を満たす。)

発明の効果

[0018] 本発明によれば、安全性が高く、かつ高いエネルギー密度を有するオリビ
ン系正極活物質を得ることができる。また、本発明の正極活物質を用いるこ
とで、リチウムイオン二次電池の安全性およびエネルギー密度を向上させる
ことができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、リン酸マンガ
ンリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムに Cu、Ag、Mg、Co から選択される
2 種類のドーピング元素をドーピングすることでエネルギー密度を向上したもの
である。なお本明細書では、ドーピングをしたリン酸マンガ鉄リチウム及
びリン酸マンガリチウムであっても、便宜上それぞれ単にリン酸マンガ
鉄リチウム及びリン酸マンガリチウムと呼ぶことがある。

[0020] ドーピング元素とは、充放電反応に直接は寄与しない金属元素である。例
えば、リン酸マンガ鉄リチウムにおける鉄は、リン酸マンガリチウムの
充放電範囲の電圧、すなわち 3.0 ~ 4.5 V (Li⁺/Li 基準) の範囲で
酸化・還元し、充放電反応に寄与する。従って、鉄を添加した分だけ正極活
物質の放電容量が低下することがないため、本明細書では鉄をドーピング元
素としては扱わない。一方、Co や Ni は、リン酸マンガリチウムの充放
電範囲の電圧では酸化・還元しないため、充放電反応に寄与しない。従って
Co 及び Ni はドーピング元素として扱う。

[0021] 本発明におけるドーピング元素は、充放電反応には直接は寄与しないため、ドーピングした量に応じて正極活物質の理論容量は低下する。リン酸マンガニリチウム及びリン酸マンガニ鉄リチウムの理論容量は共に 170 mAh/g であるが、酸化還元する Mn 及び Fe をドーピング元素で $X\%$ 置換すると、理論容量は $X\%$ 低下する。しかしながら、実際のリン酸マンガニリチウム及びリン酸マンガニ鉄リチウムが発現する容量は理論容量よりも低いため、理論容量が $X\%$ 低下しても、ドーピングによって $X\%$ 以上の容量が発現するのであれば結果としてドーピングの効果があると言える。

[0022] 本発明は、下記式 1 で表されるリン酸マンガニリチウムもしくはリン酸マンガニ鉄リチウムからなるリチウムイオン二次電池用正極活物質である。



(式 1 において、 Me_1 及び Me_2 は、 Cu 、 Ag 、 Mg 、 Co および Ni からなる群より重複することなく選択され、 $a \sim d$ は、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.5 \leq a < 1.0$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c + d \leq 0.03$ 、 $0 < c$ 、 $0 < d$ を満たす。)

式 1 において、ドーピング元素 Me_1 及び Me_2 は、 Cu 、 Ag 、 Mg 、 Co および Ni からなる群より重複することなく選択される。すなわち、式 1 においては、 $0 < c$ かつ $0 < d$ である。該元素の組み合わせによって特異的にエネルギー密度が向上するメカニズムの詳細は定かではないが、リン酸マンガニリチウム及びリン酸マンガニ鉄リチウムはリチウムの脱挿入に伴う結晶格子の変化が大きいため、ドーピング元素が格子の歪みを緩和するような格子の乱れを誘発していると考えられる。

[0023] 該緩和効果については、ドーピング元素 Me_1 及び Me_2 の結晶中に取り込まれた際のイオン半径及び価数の影響が大きいと考えられる。特に 3 価のイオンとなる元素は格子の乱れを過剰に誘発するため、ドーピング元素 Me_1 及び Me_2 としては 1 価もしくは 2 価のイオンとなれる元素が好適である。ドーピング元素が 2 種類であることは、格子の乱れのランダム化が促進されるため、より緩和効果が高まり、1 種類のドーピングと比較して同じモル

量であっても、高いエネルギー密度を実現していると考えられる。

[0024] リン酸マンガン鉄リチウムの放電は、マンガンの酸化に対応する 4 V での放電と鉄の酸化に対応する 3. 4 V での放電の 2 つから構成されるが、マンガンに対する鉄の割合が過剰であると、放電のほとんどが 3. 4 V となる。より高いエネルギー密度を得るには高電圧で放電する必要があるため、リン酸マンガン鉄リチウムにおいて鉄の割合は一定量以下とする必要があり、 $0.5 \leq a < 1.0$ かつ $0 \leq b < 0.5$ である。

[0025] なお、Ag は 1 価の金属であるため、他の金属と比較して 2 倍のモル量を添加しなければ、電氣的に等価とならない。そこで本発明の説明においては、式 $\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Me}_1\text{Me}_2\text{PO}_4$ において、例えば Me 1 が Ag の場合は $\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Ag}_{2c}\text{Me}_2\text{PO}_4$ と表記することで、c 及び d の係数を決定することとする。

[0026] 本発明におけるドーピング元素の添加量は、式 1 において $0 < c + d \leq 0.03$ である。ドーピング元素は 3 ~ 4. 5 V (Li⁺/Li 基準) の範囲では酸化還元しないために、添加した量だけ理論容量が低下する。従って、過剰な添加は理論容量を低下させ、ドーピングの効果では補えなくなる。そのため理論容量の低下を抑えつつ、ドーピングの効果が得られる添加量として上記の範囲である必要があり、より高いドーピングの効果を引き出すためには $0 < c + d \leq 0.015$ が好適である。また、ドーピングとしての効果を十分に得るために、 $0.005 \leq c + d$ であることはさらに好適である。

[0027] ドーピング量の定量については ICP 発光分光分析法を用いて Mn, Fe, Me 1, Me 2、の測定を行うのが測定精度と再現性の点から好適である。また、Me 1 及び Me 2 が微量であることから、より確からしい精度を得るために測定は 3 回行い、その平均値を採用することが好ましい。また、測定サンプル溶液の濃度を変えて測定を複数回に分けてもよい。尚、a ~ d の係数の決定には、 $a + b + c + d = 1$ となるように規格化して決定することとする。

[0028] 本発明のドーピング元素の 1 つは Cu または Ag であることが好適である

。すなわち、式 1 において、Me 1 及び Me 2 のいずれかが Cu または Ag₂ であることが好ましい。Cu または Ag は、貴金属特有の電子状態と高い電子伝導性が高いドーピング効果を高めていると考えられる。従って、ドーピング元素の組み合わせが Cu および Ag であること、すなわち式 1 において Me 1 及び Me 2 が Cu 及び Ag₂ の組み合わせであることはより好ましい態様である。

[0029] また、本発明のドーピング元素の組み合わせとしては、式 1 において Me 1 及び Me 2 が Ni 及び Co であることも好適である。該組み合わせにより電池のエネルギー密度が向上するのは、該組み合わせのドーピングがリチウムの脱挿入に伴う結晶格子のギャップを緩和する効果が特異的に高いためと考えられる。

[0030] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質はナノ粒子であることが好ましい。リン酸マンガンリチウム及びリン酸マンガン鉄リチウムはリチウムイオン及び電子の伝導性が低いことが知られており、その影響を最小限にするためには、ナノ粒子化して固体内拡散距離を低減することが有効である。ナノ粒子化していない該粒子は充放電反応が進行しにくいいため、ドーピングの効果が小さくなる傾向にある。ここで、ナノ粒子とは、平均粒子径が 70 nm 以下の粒子である。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は平均粒子径が 70 nm 以下のナノ粒子であることが好ましい。

[0031] 粒子の平均粒子径とは走査型電子顕微鏡を用いて、粒子が 30 個以上 50 個以下だけ含まれるように一視野内に入る倍率で観察したとき、視野内のすべての粒子の粒子径の平均である。また、一個の粒子の粒子径は、粒子の最大径と最小径の平均とする。また、該粒子が炭素被覆してある場合でかつ炭素の重量割合が炭素被覆粒子全体の 5 重量%未満である場合は、炭素被覆層が数 nm と極めて薄層になるため、炭素被覆した状態のままで観察して得られた粒径を該正極活物質の粒径とする。

[0032] また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、表面を炭素で被覆することによって導電処理することもできる。この場合、当該炭素で被覆

した粒子の粉体抵抗値は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であると、電極にした際の集電体から粒子表面に至るまでの電子抵抗が大きくなるため、容量の発現を大きく阻害する場合がある。本明細書においては炭素被覆を施した活物質についても、単に活物質と呼ぶことがある。

[0033] リン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムの容量を十分に引き出すためには、このような炭素被覆状態において、リン酸マンガシリチウム粒子もしくはリン酸マンガ鉄リチウム粒子に対して1重量%以上10重量%未満の炭素で被覆することが好ましく、1重量%以上5重量%未満であることがより好ましい。適量の炭素で被覆することにより、電極としたときの電極内の電子伝導性が向上し、リン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムが容量を発現することに寄与する。一方、多量の炭素で被覆すると炭素がリチウムイオン伝導を阻害し、イオン伝導性が低下する傾向にある。

[0034] 本発明におけるリン酸マンガシリチウムもしくはリン酸マンガ鉄リチウムからなるリチウムイオン二次電池用正極活物質をリチウムイオン二次電池用正極材料として用いるためには、表面を炭素で被覆されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を、該粒子が集合した二次粒子の形態、すなわち造粒体構造とすることが好ましい。リチウムイオン二次電池用正極活物質が集合した造粒体を含むことで、正極材料を塗膜とする過程でのハンドリング性を大幅に向上することができる。該造粒体は、球形に造粒されていることが好ましく、その粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると塗工時の分散媒であるN-メチルピロリジノンが大量に必要になり、乾燥工程に時間とエネルギーが多量に必要になるため好ましくない。また、該粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以上であると、得られる通常 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ に成型される正極塗膜の表面平滑性が失われやすいため好ましくない。ドーピング元素の粒子内への導入については、リン酸マンガシリチウムまたはリン酸マンガ鉄リチウム粒子を合成後にドーピング元素源を該粒

子と混合後に加熱することで達成できる。さらに粒子内に均一にドーピングする手法として、粒子合成時にマンガンの一部としてドーピング元素源を添加しておく方法も好適である。

[0035] ドーピング元素の原料となるドーピング元素源については炭酸塩、りん酸塩、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アセチルアセトン塩を用いることができるが、特に汎用溶媒である水への溶解性を考慮して硫酸塩と酢酸塩が好ましい。

[0036] 本発明のリン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムを炭素被覆する方法は、特に限定されないが、アセチレンブラックなどの炭素とボールミルを用いて混合して複合体化させる方法や、グルコースやスクロースなどの糖類と混合して焼成する方法が挙げられる。この2つの手法のうち、薄層均一なコーティングを粒子に施せるという点において、後者の方法が好ましい。

[0037] 本発明のリン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムを造粒体構造にするにはスプレードライヤーを用いるのが、均一な球形形状と粒度分布が得られる点で好適である。また、さらに粒度分布を狭めるために、スプレードライヤーで得られた造粒体に対し、分級機を用いて分級処理を行っても良い。分級にはメッシュを用いるほか、気流を用いて遠心分離で行う方法があるが、異物の混入を避けやすいという点で気流式が好適である。

[0038] 本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリン酸マンガシリチウムもしくはリン酸マンガ鉄リチウムを正極材料の少なくとも一部に用いたりチウムイオン二次電池である。

[0039] 本発明のリン酸マンガ鉄リチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムは、固相法、水熱法、液相法らの公知の手法によって得ることができるが、ナノサイズの粒子をより簡便に得られる点において水熱法もしくは液相法が好適である。

実施例

[0040] 以下、実施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

例のみに制限されるものではない。

[0041] [測定A] 結晶構造の解析

合成して得られた固体がリン酸マンガシリチウムもしくはリン酸マンガ鉄リチウムであることは、X線回折装置（ブルカー社製 D8 ADVANCE）を用いて LiMnPO_4 以外に相当する結晶ピークがないことを確認することで行った。

[0042] [測定B] 化合物の元素比の決定

合成したリン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムの一部を純水及び希硝酸で分解容器に移し、硫酸を加えて加熱分解したのち、希硝酸および少量の過酸化水素水で加温溶解して定容とした。この溶液を用いて ICP 発光分光分析法（日立ハイテクサイエンス製 PS3520VDDII）を 3 回行い、3 回の平均値から化学式 $\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Me}_1\text{Me}_2\text{PO}_4$ における係数 a 、 b 、 c 、 d を決定した。

[0043] [測定C] 無機金属ナノ粒子の平均粒子径の算出

合成したリン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムの平均粒子径は、粉体の状態で走査型電子顕微鏡（日立ハイテク社製 S-5500）にて測定した。

[0044] [測定D] カーボンコート後の炭素量の測定

カーボンコートしたリン酸マンガシリチウム及びリン酸マンガ鉄リチウムの炭素量は HORIBA 社製の炭素硫黄分析装置 EMI A-810W を用いて測定した。

[0045] [測定E] 造粒体の平均粒子径の測定

造粒後のリン酸マンガ鉄リチウムもしくはリン酸マンガシリチウムの平均二次粒子径は HORIBA 製のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-920 を用いて測定した。

[0046] [測定F] 活物質の放電容量の測定

エネルギー密度は放電容量に比例するため、高エネルギー密度化の効果を放電容量で評価した。

- [0047] アセチレンブラック（デンカ株式会社製 L i - 4 0 0）とバインダー（株式会社クレハKFポリマー L # 9 3 0 5）を混合した後、活物質であるリン酸マンガン鉄リチウムもしくはリン酸マンガンリチウムを添加して乳鉢で固練りを実施した。その際、含まれる各材料の質量比は活物質：アセチレンブラック：バインダーが90：5：5となるようにした。その後、N-メチルピロリジノン添加して固形分が45質量%となるように調整し電極スラリーを得た。得られたスラリーに流動性がない場合には、N-メチルピロリジノンをスラリーに流動性が得られるまで、適宜追加した。
- [0048] 得られた電極スラリーをアルミニウム箔（厚さ18 μm ）にドクターブレード（300 μm ）を用いて塗布し、80℃30分間の乾燥後、プレスを施し電極板を得た。作製した電極板を直径15.9 mmに切り出して正極とし、直径16.1 mm厚さ0.2 mmに切り出したリチウム箔を負極とし、直径20 mmに切り出したセルガード（登録商標）#2400（セルガード社製）セパレータとして、LiPF₆を1M含有するエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=3：7（体積比）の溶液を電解液として、2032型コイン電池を作製し、電気化学評価を行った。
- [0049] 測定は、理論容量を170 mAh/g、カットオフ電位を3.0 V、最大充電電圧4.3 Vとし、充放電を0.1 Cレートで3回行い、3回目の放電におけるコイン電池の放電容量から、リン酸マンガン鉄リチウムもしくはリン酸マンガンリチウムの重量当たりの放電容量（mAh/g）を算出した。
- [0050] [実施例1]
- 純水150 gにジメチルスルホキシド200 gを加え、85%リン酸水溶液を用いてリン酸を120ミリモルさらに添加した。得られた溶液に、水酸化リチウム1水和物を360ミリモル添加したのち、硫酸マンガン1水和物を95.04ミリモル、硫酸鉄（II）7水和物を23.76ミリモル、硫酸銅5水和物を0.6ミリモル、硫酸銀（I）を1.2ミリモル添加した。得られた溶液をオートクレーブに移し、内部が120℃を維持するように4時間加熱保持した。加熱後に溶液の上澄みを捨て、沈殿物としてリン酸マン

ガン鉄リチウムを得た。得られたリン酸マンガン鉄リチウムは純水にて洗浄した後に、遠心分離にて上澄みを除去することを5回繰り返し、最後に再度純水を加えて分散液とした。分散液の一部を80℃で乾燥させて分析用のサンプルを得て、測定A～Cを実施した結果を表1に示す。

[0051] 続いて分散液中のリン酸マンガン鉄リチウムの15重量%と同重量のグルコースを分散液に添加して溶解させた。得られた分散液をスプレードライヤー（藤崎電機社製 MDL-050B）にて200℃の熱風を用いて乾燥・造粒した。得られた粉体をロータリーキルン（高砂工業社製 デスクトップロータリーキルン）にて窒素雰囲気下700℃4時間加熱し、カーボンコートされたリン酸マンガン鉄リチウムを得た。

[0052] 得られたリン酸マンガン鉄リチウムの一部を用いて測定D～Fを実施し、得られた結果を表1に示す。

[0053] [実施例2]

実施例1において、硫酸マンガン1水和物を94.08ミリモル、硫酸鉄(II)7水和物を23.52ミリモル、硫酸銅5水和物を1.2ミリモル、硫酸銀(I)を2.4ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0054] [実施例3]

実施例1において、硫酸マンガン1水和物を93.12ミリモル、硫酸鉄(II)7水和物を23.28ミリモル、硫酸銀(I)を2.4ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0055] [実施例4]

実施例1において、硫酸マンガン1水和物を118.8ミリモル、硫酸鉄(II)7水和物を0ミリモル、硫酸銅5水和物を0.6ミリモル、硫酸銀(I)を1.2ミリモル、合成時のオートクレーブ内の温度を105℃、カーボンコート時のグルコースの重量をリン酸マンガン鉄リチウムの25重量%、カーボンコート時のロータリーキルンの温度を600℃に変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0056] [実施例 5]

実施例 1 において、硫酸マンガン 1 水和物を 7 1. 28 ミリモル、硫酸鉄 (11) 7 水和物を 4 7. 52 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 0. 6 ミリモル、硫酸銀 (1) を 1. 2 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0057] [実施例 6]

実施例 1 において、硫酸銀 (1) 1. 2 ミリモルを硫酸コバルト 7 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0058] [実施例 7]

実施例 1 において、硫酸銀 (1) 1. 2 ミリモルを硫酸ニッケル 6 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0059] [実施例 8]

実施例 1 において、硫酸銀 (1) 1. 2 ミリモルを硫酸マグネシウム 7 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0060] [実施例 9]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0. 6 ミリモルを硫酸コバルト 7 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0061] [実施例 10]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0. 6 ミリモルを硫酸ニッケル 6 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0062] [実施例 11]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0. 6 ミリモルを硫酸マグネシウム 7 水和物 0. 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウム

を合成した。

[0063] [実施例 1 2]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.6 ミリモルを硫酸ニッケル 6 水和物 0.6 ミリモルに、硫酸銀 (I) 1.2 ミリモルを硫酸マグネシウム 7 水和物 0.6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0064] [比較例 1]

実施例 1 において、硫酸マンガン 1 水和物を 9.6 ミリモル、硫酸鉄 (II) 7 水和物を 2.4 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 0 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0065] [比較例 2]

実施例 4 において、硫酸マンガン 1 水和物を 12.0 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 0 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガンリチウムを合成した。

[0066] [比較例 3]

実施例 1 において、硫酸マンガン 1 水和物を 0 ミリモル、硫酸鉄 (II) 7 水和物を 12.0 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 0 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモル、合成時のオートクレーブ内の温度を 200℃、カーボンコート時のグルコースの重量をリン酸鉄リチウムの 10 重量%、に変えた以外は同様にしてリン酸鉄リチウムを合成した。

[0067] [比較例 4]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物を 1.2 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0068] [比較例 5]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物を 0 ミリモル、硫酸銀 (I) を 2.4 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0069] [比較例 6]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.6 ミリモルを硫酸コバルト 7 水和物 1.2 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0070] [比較例 7]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.6 ミリモルを硫酸ニッケル 6 水和物 1.2 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0071] [比較例 8]

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.6 ミリモルを硫酸マグネシウム 7 水和物 1.2 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0072] [比較例 9]

実施例 1 において、硫酸マンガン 1 水和物を 91.2 ミリモル、硫酸鉄 (II) 7 水和物を 22.8 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 3 ミリモル、硫酸銀 (I) を 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0073] [比較例 10]

比較例 3 において、硫酸鉄 (II) 7 水和物を 118 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 0.6 ミリモル、硫酸銀 (I) を 0.6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸鉄リチウムを合成した。

[0074] [比較例 11]

実施例 1 において、硫酸マンガン 1 水和物を 86.4 ミリモル、硫酸鉄 (II) 7 水和物を 21.6 ミリモル、硫酸銅 5 水和物を 6 ミリモル、硫酸銀 (I) を硫酸アルミニウム (III) n 水和物 6 ミリモルに変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0075] [比較例 12]

比較例 1 において、純水を 300 g、ジメチルスルホキシドを 50 g に変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0076] [比較例 1 3]

比較例 1 1 において、純水を 3 0 0 g、ジメチルスルホキシドを 5 0 g に変えた以外は同様にしてリン酸マンガン鉄リチウムを合成した。

[0077] 実施例 2 ～ 1 2、比較例 1 ～ 1 3 で合成した活物質粒子に対して、実施例 1 と同様に測定 A ～ C を実施した結果、およびそれぞれの活物質粒子に実施例 1 と同様にカーボンコートした粒子に対して測定 D ～ F を実施した結果を表 1 に示す。

[0078]

[表1]

	ドーピング 元素		測定A LiMnPO ₄ 以外の 結晶ピーク	測定B (LiMn ₃ Fe ₃ Me ₁₆ Me ₂ PO ₄)における a, b, c, dの値)				c+d	測定C		測定D 炭素量 (重量%)	測定E 平均二次 粒子径 (nm)	測定F 放電 容量 (mAh/g)
	Me1	Me2		a	b	c	d		平均 粒子径 (nm)	平均 粒子径 (nm)			
実施例1	Cu	Ag	なし	0.800	0.190	0.005	0.005	0.010	54.4	54.4	3.2	15.9	160
実施例2	Cu	Ag	なし	0.775	0.201	0.011	0.013	0.024	53.2	53.2	3.1	17.4	159
実施例3	Cu	Ag	なし	0.782	0.190	0.017	0.011	0.028	52.2	52.2	3.2	17.1	157
実施例4	Cu	Ag	なし	0.990	0	0.006	0.004	0.010	44.5	44.5	3.1	18.6	155
実施例5	Cu	Ag	なし	0.593	0.396	0.005	0.006	0.011	60.1	60.1	3.3	16.9	160
実施例6	Cu	Co	なし	0.793	0.195	0.006	0.006	0.012	55.1	55.1	3.2	18.2	158
実施例7	Cu	Ni	なし	0.792	0.198	0.005	0.005	0.010	53.9	53.9	3.0	18.0	157
実施例8	Cu	Mg	なし	0.786	0.205	0.004	0.005	0.009	54.5	54.5	3.3	17.9	157
実施例9	Ag	Co	なし	0.790	0.199	0.005	0.006	0.011	53.9	53.9	3.4	18.5	157
実施例10	Ag	Ni	なし	0.799	0.191	0.006	0.004	0.010	54.1	54.1	3.2	16.1	156
実施例11	Ag	Mg	なし	0.792	0.198	0.005	0.005	0.010	52.7	52.7	3.1	15.8	157
実施例12	Ni	Mg	なし	0.795	0.194	0.006	0.005	0.011	56.2	56.2	3.3	19.5	159
比較例1	なし	なし	なし	0.800	0.200	0	0	0	55.9	55.9	3.2	18.5	151
比較例2	なし	なし	なし	1	0	0	0	0	45.2	45.2	3.1	16.6	149
比較例3	なし	なし	なし	0	1	0	0	0	88.1	88.1	2.1	27.8	150
比較例4	Cu	なし	なし	0.795	0.194	0.011	0	0.011	54.2	54.2	3.2	19.2	154
比較例5	Ag	なし	なし	0.789	0.198	0.013	0	0.013	55.9	55.9	3.2	18.2	153
比較例6	Co	なし	なし	0.790	0.200	0.010	0	0.010	53.2	53.2	3.3	14.3	153
比較例7	Ni	なし	なし	0.788	0.199	0.013	0	0.013	54.6	54.6	3.1	19.0	152
比較例8	Mg	なし	なし	0.788	0.198	0.014	0	0.014	54.5	54.5	3.2	14.2	152
比較例9	Cu	Ag	なし	0.760	0.190	0.022	0.028	0.050	52.5	52.5	3.1	18.4	146
比較例10	Cu	Ag	なし	0	0.990	0.006	0.006	0.012	85.3	85.3	3.0	25.5	149
比較例11	Cu	Al	なし	0.785	0.202	0.006	0.007	0.013	54.8	54.8	3.0	15.5	147
比較例12	なし	なし	なし	0.799	0.201	0	0	0	210.1	210.1	2.2	19.8	77
比較例13	Cu	Al	なし	0.723	0.187	0.040	0.050	0.090	202.2	202.2	2.4	20.3	98

請求の範囲

- [請求項1] 下記式 1 で表されるリン酸マンガンリチウムもしくはリン酸マンガン鉄リチウムからなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- $$\text{LiMn}_a\text{Fe}_b\text{Me}_1\text{Me}_2\text{PO}_4 \quad (\text{式 1})$$
- (式 1 において、Me 1 及び Me 2 は、Cu、Ag₂、Mg、Co および Ni からなる群より重複することなく選択され、a ~ d は、a + b + c + d = 1、0.5 ≤ a < 1.0、0 ≤ b < 0.5、0 < c + d ≤ 0.03、0 < c、0 < d を満たす。)
- [請求項2] 前記式 1 において、c および d が 0 < c + d ≤ 0.015 を満たす、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記式 1 において、Me 1 及び Me 2 のいずれかが Cu または Ag₂ 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正極活物質。
- [請求項4] 前記式 1 において、Me 1 及び Me 2 が Cu 及び Ag₂ の組み合わせである、請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記式 1 において、Me 1 及び Me 2 が Co 及び Ni の組み合わせである、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 平均粒子径が 70 nm 以下のナノ粒子である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の表面をさらに炭素で被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項8] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項9] 請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質が集合した造粒体を含む、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項10] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物

質を正極材料の少なくとも一部に用いてなるリチウムイオン二次電池

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/006972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/58 (2010.01) i, C01B25/45 (2006.01) i, H01M4/36 (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)

Int.Cl. H01M4/58, C01B25/45, H01M4/36

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X Y	US 2011/0052988 A1 (A123 SYSTEMS, INC.) 03 March 2011, paragraphs [0018], [0053], example 2 & WO 2011/025823 A1 & CN 102625959 A & KR 10-2012-0099383 A	1-2, 5, 8-10 6-7
Y	JP 2013-211209 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 10 October 2013, paragraphs [0024]-[0027] (Family: none)	6-7
A	JP 2017-21999 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 26 January 2017 & CN 105958067 A	1-10

☐ 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
15 May 2019 (15.05.2019)

Date of mailing of the international search report
28 May 2019 (28.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01M4/36(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/58, C01B25/45, H01M4/36

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X Y	US 2011/0052988 A1 (A123 SYSTEMS, INC.) 2011.03.03, 段落 0018, 0053, 実施例 2 & WO 2011/025823 A1 & CN 102625959 A & KR 10-2012-0099383 A	1-2, 5, 8-10 6-7

☒ 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

15.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

藤原 敬士

4 X

5079

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2013-211209 A (古河電気工業株式会社) 2013. 10. 10, 段落 0024-0027 (ファミリーなし)	6-7
A	JP 2017-21999 A (住友大阪セメント株式会社) 2017. 01. 26, & CN 105958067 A	1-10