

(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2018-160383

(P2018-160383A)

(43) 公開日 平成30年10月11日(2018.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/58 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/58	5HO50
<b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/36	C
<b>CO 1 B 25/45 (2006.01)</b>	CO 1 B 25/45	
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/62	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2017-56987(P2017-56987)  
 (22) 出願日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(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 100094400  
 弁理士 鈴木 三義  
 (72) 発明者 大野 宏次  
 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、一般式  $Li_a A_x B O_4$  (但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ) で表わされる正極活物質の一次粒子と、その一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆する炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に負極に溶解または析出するAで表わされる元素の量は、活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $Li_a A_x B O_4$  (但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ) で表わされる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、

前記活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に前記負極に溶解または析出する前記Aで表わされる元素の量は、前記活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

10

## 【請求項 2】

ガス吸着法によって測定される、前記炭素質被膜における細孔径が0.8nm以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積が、前記炭素質被膜の質量1g当たり0.15cm<sup>3</sup>以上かつ0.35cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

## 【請求項 3】

電極集電体と、該電極集電体上に形成された正極合剤層と、を備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、

前記正極合剤層は、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

20

## 【請求項 4】

請求項3に記載のリチウムイオン二次電池用正極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 5】

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材料の製造方法であって、炭素源となる有機化合物と、正極活物質および加熱により正極活物質となる前駆体の少なくとも一方を含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを、非酸化性雰囲気下、400以上かつ650以下で熱処理する工程と、を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、小型、軽量、高容量の電池として、リチウムイオン二次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。リチウムイオン二次電池は、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および負極と、非水系の電解質とから構成されている。

40

## 【0003】

リチウムイオン二次電池は、鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の従来の二次電池と比べて、軽量かつ小型であるとともに、高エネルギーを有している。そのため、リチウムイオン二次電池は、携帯用電話機およびノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器に用いられる小型電源として用いられている。また、近年、リチウムイオン二次電池は、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。

## 【0004】

高出力電源として用いられるリチウムイオン二次電池の電極活物質には、高速の充放電

50

特性が求められている。また、リチウムイオン二次電池は、発電負荷の平滑化や、定置用電源、バックアップ電源等の大型電池への応用も検討されており、長期の安全性、信頼性と共に、資源量の問題がないことも重要視されている。

【0005】

リチウムイオン二次電池の正極は、正極活物質といわれるリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するLi含有金属酸化物、導電助剤およびバインダー樹脂を含む電極材料ペーストから構成されている。この電極材料ペーストを、電極集電体と称される金属箔の表面に塗布することにより、リチウムイオン二次電池の正極が形成される。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、一般的に、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)が用いられている。その他にも、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、ニッケル酸リチウム(LiNiO<sub>2</sub>)、マンガ酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)等のリチウム(Li)化合物が用いられている。これらの中でも、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムは、元素の毒性や資源量の問題、充電状態の不安定性等の問題を抱えている。また、マンガ酸リチウムは、高温下での電解液中への溶解の問題が指摘されている。そこで、長期の安全性、信頼性に優れたリン酸鉄リチウムに代表される、オリビン構造を有するリン酸塩系電極活物質が注目されている(例えば、特許文献1参照)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2001-015111号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

リン酸塩系電極活物質は、電子伝導性が十分ではない。そのため、リン酸塩系電極活物質を含む電極を備えたリチウムイオン二次電池に大電流の充放電を行うためには、リン酸塩系電極活物質粒子の微細化、リン酸塩系電極活物質と導電性物質との複合化等、様々な工夫が必要である。これまでに、これらの工夫に関して多くの試みがなされている。

【0008】

しかしながら、多量の導電性物質を用いた複合化は電極密度の低下を招くため、電池の密度低下、すなわち、単位容積当たりの容量低下を引き起こす。このような課題を解決する方法としては、例えば、導電性物質である炭素前駆体としての有機化合物を含む溶液を用いる炭素質被膜法が挙げられる。このような炭素質被膜法としては、例えば、有機化合物を含む溶液と、電極活物質粒子とを混合し、その混合物を乾燥した後、その乾燥物を非酸化性雰囲気下で熱処理することにより、有機化合物を炭化させる方法が挙げられる。この方法によれば、極めて効率的に、電極活物質粒子の表面を必要最低限の導電性物質で被覆することができる。その結果、電極密度を大きく低下させることなく、電極活物質粒子と導電性物質とを含む電極材料の導電性を向上することができる。

30

【0009】

一方、リチウムイオン二次電池では、一般的に負極材料として炭素系材料が用いられている。炭素系材料は、電解液との界面において、電解液の還元分解によってSEI(solid-electrolyte interphase)膜と呼ばれる被膜を生成する。これにより、安定なリチウムイオンの挿入脱離が実現するとともに、電解液の過剰な分解を抑制することができ、良好なサイクル性能を実現することができる。しかしながら、SEI膜は、電解液の組成はもとより、充放電温度、充放電電位等の様々な因子によって構造が変化するばかりではなく、安定性も様々である。

40

電池の寿命を低下させる原因は様々であるが、電解液中に溶出する金属イオンは、SEI膜の破壊や、金属の析出による短絡等、電池の寿命に特に深刻な影響を及ぼすと考えられている。

【0010】

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、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】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、一般式  $Li_a A_x B O_4$  (但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ) で表わされる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に負極に溶解または析出するAで表わされる元素の量を、活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下とすることにより、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極材料を提供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。

10

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、一般式  $Li_a A_x B O_4$  (但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ) で表わされる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、前記活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に前記負極に溶解または析出する前記Aで表わされる元素の量は、前記活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下であることを特徴とする。

20

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、電極集電体と、該電極集電体上に形成された正極合剤層と、を備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、前記正極合剤層は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有することを特徴とする。

30

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極を備えたことを特徴とする。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、炭素源となる有機化合物と、正極活物質および加熱により正極活物質となる前駆体の少なくとも一方とを含むスラリーを調製する工程と、前記スラリーを、非酸化性雰囲気下、400以上かつ650以下で熱処理する工程と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料によれば、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極材料を提供できる。

40

【0017】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有しているため、高エネルギー密度であり、入出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0018】

本発明のリチウムイオン二次電池によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用正極を備えているため、高エネルギー密度であり、入出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

50

## 【0019】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法によれば、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なりチウムイオン二次電池用正極材料を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】実施例および比較例において、熱処理に用いられる熱処理用容器を示す斜視図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、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。

## 【0022】

## [リチウムイオン二次電池用正極材料]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料（以下、単に「正極材料」と言うことがある。）は、一般式  $Li_a A_x B O_4$ （但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ）で表わされる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に負極に溶解または析出するAで表わされる元素（イオン）の量は、活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下である。

## 【0023】

活物質粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験とは、本実施形態における活物質粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の60におけるサイクル充放電特性を評価する試験である。

このサイクル充放電試験の条件は、下記の通りである。

まず、充電/放電の電流を0.1Cとして、3サイクル充放電を行い、電池を活性化する。

その後、充電/放電の各電流を2Cとして、500サイクルの充放電サイクル試験を実施する。

充放電電圧は、2.5V - 4.4Vとする。

試験は全て60で実施する。

## 【0024】

負極に溶解または析出する、上記のAで表わされる元素（イオン）の量の測定方法は、下記の通りである。

充放電サイクル試験後にセルを解体し、負極を炭酸ジエチルで洗浄した後、JAE RI - M 93 - 013「高純度黒鉛の分析法」に準じて、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置により、負極における元素（イオン）の定量分析を行う。

## 【0025】

本実施形態における正極活物質の一次粒子の平均一次粒子径は、0.01μm以上かつ20μm以下であることが好ましく、0.03μm以上かつ0.5μm以下であることがより好ましい。

正極活物質の一次粒子の平均一次粒子径が0.01μm以上であると、正極活物質の一次粒子の比表面積が増えることで必要になる炭素の質量の増加を抑制し、リチウムイオン二次電池の充放電容量が低減することを抑制できる。一方、正極活物質の一次粒子の平均一次粒子径が20μm以下であると、正極材料内でのリチウムイオンの移動または電子の

10

20

30

40

50

移動にかかる距離が長くなることを抑制できる。これにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が増加して出力特性が悪化することを抑制できる。

【0026】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料（活物質二次粒子）の平均二次粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上かつ $60\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

正極材料の平均二次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると、リチウムイオン二次電池用正極を作製する際に、バインダー樹脂の量を過剰に必要としない。一方、正極材料の平均二次粒子径が $60\ \mu\text{m}$ 以下であると、二次粒子内への電解液の浸透不良の発生を抑制することができる。また、塗工時の筋や斑の発生等を抑制することができる。

10

【0027】

ここで、平均粒子径とは、体積平均粒子径のことである。正極活物質の一次粒子の平均一次粒子径、および正極材料（活物質二次粒子）の平均二次粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。また、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）で観察した一次粒子または二次粒子を任意に複数個選択し、その一次粒子または二次粒子の平均粒子径を算出してもよい。

【0028】

リチウムイオン二次電池用正極材料に含まれる炭素量、すなわち、炭素質被膜を形成する炭素量は、中心粒子100質量部に対して $0.6$ 質量部以上かつ $2.0$ 質量部以下であることが好ましく、 $0.8$ 質量部以上かつ $1.5$ 質量部以下であることがより好ましい。

20

炭素量が $0.6$ 質量部以上であると、リチウムイオン二次電池の高速充放電レートにおいても電子電導を確保できるため、十分な充放電レート性能を実現することができる。一方、炭素量が $2.0$ 質量部以下であると、正極材料の単位質量当たりのリチウムイオン二次電池の電池容量が必要以上に低下することを抑制できる。

【0029】

リチウムイオン二次電池用正極材料を構成する正極活物質の一次粒子の表面積に対する炭素担持量（「 $[\text{炭素担持量}] / [\text{正極活物質の一次粒子の表面積}]$ 」；以下「炭素担持量割合」と言う。）は、 $0.5\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以上かつ $1.2\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.55\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以上かつ $1\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。

30

炭素担持量割合が $0.5\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以上であると、リチウムイオン二次電池の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できる。一方、炭素担持量割合が $1.2\ \text{mg} / \text{m}^2$ 以下であると、電極材料の単位質量当たりのリチウムイオン二次電池の電池容量が必要以上に低下することを抑制できる。

【0030】

リチウムイオン二次電池用正極材料のBET比表面積は、 $5\ \text{m}^2 / \text{g}$ 以上かつ $20\ \text{m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

BET比表面積が $5\ \text{m}^2 / \text{g}$ 以上であると、正極材料の粗大化を抑制して、その粒子内におけるリチウムイオンの拡散速度を速くすることができる。これにより、リチウムイオン二次電池の電池特性を改善することができる。一方、BET比表面積が $20\ \text{m}^2 / \text{g}$ 以下であると、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む正極内の電極密度を高くすることができる。そのため、高エネルギー密度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。

40

【0031】

本実施形態の正極材料における炭素質被膜の構造は、必ずしも明確ではないが、ガス吸着法によって測定される、炭素質被膜における細孔径が $0.8\ \text{nm}$ 以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積が、炭素質被膜の質量 $1\ \text{g}$ 当たり $0.15\ \text{cm}^3$ 以上かつ $0.35\ \text{cm}^3$ 以下である構造をなしている。

正極材料における炭素質被膜のマイクロ孔は、ガス吸着法により測定される。HK（Horvath-Kawazoe）法による解析から、炭素質被膜における細孔径が $0.8$

50

n m以下の領域にて観測されるマイクロ孔の容積を求める。求めたマイクロ孔の容積と炭素量から、全てのマイクロ孔が炭素質被膜中に存在すると仮定して、炭素質被膜における細孔径が0.8 nm以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積を算出する。

マイクロ孔の総容積が上記の範囲内であれば、十分な電子伝導性とリチウムイオンの拡散性を確保するとともに、活物質粒子の表面から溶出する金属イオンの溶出を抑制することができる、優れた炭素質被膜が形成されているものと考えられる。その結果、寿命が長く、かつ出力特性に優れた正極材料が得られる。

#### 【0032】

(正極活物質)

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を構成する正極活物質は、一般式  $Li_a A_x B O_4$  (但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ) で表わされる電極活物質からなる。

10

#### 【0033】

一般式  $Li_a A_x B O_4$  で表わされる化合物としては、例えば、リン酸鉄リチウム ( $LiFePO_4$ )、リン酸マンガンリチウム ( $LiMnPO_4$ )、 $Li_2FeSiO_4$ 、 $Li_2MnSiO_4$ 、 $Li_2Fe_2(SO_4)_3$  等が挙げられる。

#### 【0034】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を構成する中心粒子の一次粒子(炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子)の形状は特に限定されないが、球状、特に真球状の凝集体からなる正極材料を生成し易いことから、中心粒子の一次粒子の形状は球状であることが好ましい。

20

中心粒子の一次粒子の形状が球状であることで、リチウムイオン二次電池用正極材料と、バインダー樹脂(結着剤)と、溶剤とを混合して、正極材料ペーストを調製する際の溶剤量を低減することができる。また、中心粒子の一次粒子の形状が球状であることで、正極材料ペーストの電極集電体への塗工が容易となる。さらに、中心粒子の一次粒子の形状が球状であれば、中心粒子の一次粒子の表面積が最小となり、正極材料ペーストにおけるバインダー樹脂(結着剤)の配合量を最小限にすることができる。その結果、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いた正極の内部抵抗を小さくすることができる。また、中心粒子の一次粒子の形状が球状であれば、正極材料を最密充填し易くなるため、正極の単位体積当たりのリチウムイオン二次電池用正極材料の充填量が多くなる。その結果、電極密度を高くすることができ、高容量のリチウムイオン二次電池が得られる。

30

#### 【0035】

(炭素質被膜)

炭素質被膜は、正極活物質の一次粒子の表面を被覆する。

正極活物質の一次粒子の表面を炭素質被膜で被覆することにより、リチウムイオン二次電池用正極材料の電子伝導性を向上させることができる。

#### 【0036】

炭素質被膜の厚みは、0.5 nm以上かつ7.0 nm以下であることが好ましく、0.9 nm以上かつ3.0 nm以下であることがより好ましい。

40

炭素質被膜の厚みが0.5 nm以上であると、炭素質被膜の厚みが薄すぎるために所望の抵抗値を有する膜を形成できなくなることを抑制できる。そして、リチウムイオン二次電池用正極材料としての導電性を確保することができる。一方、炭素質被膜の厚みが7.0 nm以下であると、リチウムイオン二次電池用正極材料の単位質量当たりの電池容量が低下することを抑制できるばかりでなく、リチウムイオンの拡散距離を短くすることで、拡散を妨げることによる抵抗の増加を抑制できる。

また、炭素質被膜の厚みが0.5 nm以上かつ7.0 nm以下であると、リチウムイオン二次電池用正極材料を最密充填し易くなるため、正極における単位体積当たりのリチウムイオン二次電池用正極材料の充填量が多くなる。その結果、電極密度を高くすることができ、高容量のリチウムイオン二次電池が得られる。

50

## 【0037】

正極活物質の一次粒子に対する炭素質被膜の被覆率は80%超であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

炭素質被膜の被覆率が80%超であることで、炭素質被膜の被覆効果が十分に得られる。

## 【0038】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料によれば、一般式 $Li_a A_x B O_4$ （但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ）で表わされる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池の60のサイクル充放電試験において、500サイクル後に負極に溶解または析出するAで表わされる元素（イオン）の量を、活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下とすることにより、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なりチウムイオン二次電池用正極材料を提供することができる。

10

## 【0039】

〔リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法〕

「正極材料の製造方法」

本実施形態における正極材料の製造方法は、例えば、正極活物質および正極活物質の前駆体の少なくとも一方の製造工程（正極活物質製造工程）と、炭素源となる有機化合物と、正極活物質および正極活物質の前駆体の少なくとも一方と、水とを混合し、これらを含むスラリーを調製する工程（スラリー調製工程）と、スラリーを、非酸化性雰囲気下、400以上かつ650以下で熱処理する工程（熱処理工程）と、を有する。

20

## 【0040】

（正極活物質および正極活物質の前駆体の製造工程）

一般式 $Li_a A_x B O_4$ （但し、AはMn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種、BはP、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 4$ 、 $0 < x < 1.5$ ）で表わされる化合物（正極活物質）の製造方法としては、固相法、液相法、気相法等の従来の方法が用いられる。このような方法で得られた $Li_a A_x B O_4$ としては、例えば、粒子状のもの（以下、「 $Li_a A_x B O_4$ 粒子」と言うことがある。）が挙げられる。

30

## 【0041】

$Li_a A_x B O_4$ 粒子は、例えば、Li源と、A源と、B源と、水とを混合して得られるスラリー状の混合物を水熱合成して得られる。水熱合成によれば、 $Li_a A_x B O_4$ は、水中に沈殿物として生成する。得られた沈殿物は、 $Li_a A_x B O_4$ の前駆体であってもよい。この場合 $Li_a A_x B O_4$ の前駆体を焼成することで、目的の $Li_a A_x B O_4$ 粒子が得られる。

この水熱合成には耐圧密閉容器を用いることが好ましい。

40

## 【0042】

ここで、Li源としては、酢酸リチウム（ $LiCH_3COO$ ）、塩化リチウム（ $LiCl$ ）等のリチウム塩、水酸化リチウム（ $LiOH$ ）等が挙げられる。これらの中でも、Li源としては、酢酸リチウム、塩化リチウムおよび水酸化リチウムからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。また、Li源とP源が同一の物質である場合には、例えば、リン酸三リチウム（ $Li_3PO_4$ ）が用いられる。

## 【0043】

A源としては、Mn、Fe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種を含む塩化物、カルボン酸塩、硫酸塩等が挙げられる。例えば、 $Li_a A_x B O_4$ におけるAがFeである場合、Fe源としては、塩化鉄（II）（ $FeCl_2$ ）、酢酸鉄（II）（ $Fe(CH_3COO)_2$ ）、硫酸鉄（II）（ $FeSO_4$ ）等の2価の鉄塩が挙げら

50

れる。また、 $Li_a A_x B O_4$ におけるAがMnである場合、Mn源としては、塩化マンガ  
ン(II)( $MnCl_2$ )、酢酸マンガ  
ン(II)( $Mn(CH_3COO)_2$ )、硫酸  
マンガ  
ン(II)( $MnSO_4$ )等の2価のマンガ  
ン塩が挙げられる。

【0044】

B源としては、P、SiおよびSからなる群から選択される少なくとも1種を含む塩化  
物、カルボン酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

例えば、 $Li_a A_x B O_4$ におけるBがPである場合、P源としては、リン酸( $H_3 P O_4$ )、リン酸二水素アンモニウム( $NH_4 H_2 P O_4$ )、リン酸水素二アンモニウム( $(NH_4)_2 H P O_4$ )等のリン酸化合物が挙げられる。これらの中でも、P源としては、リン酸、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

10

【0045】

(スラリー調製工程)

スラリー調製工程により、正極活物質の一次粒子間に、炭素質被膜の前駆体である有機化合物が介在し、それらが均一に混合するため、正極活物質の一次粒子の表面を有機化合物でムラなく被覆することができる。

【0046】

本実施形態における正極材料の製造方法で用いられる有機化合物としては、正極活物質の表面に炭素質被膜を形成できる化合物であれば特に限定されない。このような有機化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、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、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、エチレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール等が挙げられる。

20

【0047】

スラリー調製工程では、正極活物質原料と、有機化合物とを、水に溶解または分散させて、均一なスラリーを調製する。

30

これらの原料を水に溶解または分散させる際には、分散剤を加えることもできる。

正極活物質原料と、有機化合物とを、水に溶解または分散させる方法としては、水に正極活物質原料を分散させ、水に有機化合物を溶解または分散させる方法であれば、特に限定されない。このような方法としては、例えば、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を用いる方法が好ましい。

【0048】

正極活物質原料と、有機化合物とを、水に溶解または分散させる際には、水に正極活物質原料を一次粒子として分散させ、その後、水に有機化合物を添加して溶解または分散させるように攪拌することが好ましい。このようにすれば、正極活物質原料の一次粒子の表面が有機化合物で被覆され易い。これにより、正極活物質原料の一次粒子の表面に有機化合物が均一に配され、その結果として、正極活物質の一次粒子の表面が、有機化合物由来の炭素質被膜によって被覆される。

40

【0049】

(熱処理工程)

次いで、スラリー調製工程で調製したスラリーを、高温雰囲気中、例えば、70 以上かつ250 以下の大気中に噴霧し、乾燥させる。

次いで、得られた乾燥物を、非酸化性雰囲気下、400 以上かつ650 以下、好ましくは500 以上かつ650 以下の温度にて、1時間以上かつ250時間以下熱処理(焼成)する。

50

## 【0050】

非酸化性雰囲気としては、窒素（ $N_2$ ）、アルゴン（Ar）等の不活性ガスからなる雰囲気が好ましい。乾燥物の酸化をより抑えたい場合には、水素（ $H_2$ ）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。また、焼成時に非酸化性雰囲気中に蒸発した有機分を除去することを目的として、非酸化性雰囲気中に酸素（ $O_2$ ）等の支燃性ガスまたは可燃性ガスを導入してもよい。

## 【0051】

ここで、焼成温度を400以上とすることにより、乾燥物に含まれる有機化合物の分解および反応が十分に進行し易く、有機化合物の炭化を充分に行い易い。その結果、得られた正極材料（活物質二次粒子）中に高抵抗の有機化合物の分解物が生成することを防止し易い。一方、焼成温度を650以下とすることにより、正極活物質原料中のリチウム（Li）が蒸発し難く、また、正極活物質の一次粒子が目的の大きさ以上に粒成長することが抑制される。その結果、本実施形態の電極材料を含む電極を備えたりチウムイオン二次電池を作製した場合に、高速充放電レートにおける放電容量が低くなることを防止でき、十分な充放電レート性能を有するリチウムイオン二次電池を実現することができる。

10

## 【0052】

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（炭素質被膜）により正極活物質の一次粒子の表面が被覆された中心粒子が集合してなる正極材料（活物質二次粒子）が得られる。

20

## 【0053】

## [リチウムイオン二次電池用正極]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極（以下、単に「正極」と言うことがある。）は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む。より詳細には、本実施形態の正極は、金属箔からなる電極集電体と、その電極集電体上に形成された正極合剤層と、を備え、正極合剤層が、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有するものである。すなわち、本実施形態の正極は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いて、電極集電体の一主面に正極合剤層が形成されてなるものである。

## 【0054】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含むため、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度であり、入出力特性に優れる。

30

## 【0055】

## [リチウムイオン二次電池用正極の製造方法]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いて、電極集電体の一主面に正極合剤層を形成できる方法であれば特に限定されない。本実施形態の正極の製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料と、バインダー樹脂からなる結着剤と、溶媒とを混合して、正極材料ペーストを調製する。この際、本実施形態における正極材料ペーストには、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。

40

## 【0056】

## 「結着剤」

結着剤、すなわち、バインダー樹脂としては、例えば、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、フッ素ゴム等が好適に用いられる。

## 【0057】

正極材料ペーストを調製するに当たり用いられる結着剤の配合量は特に限定されないが、例えば、リチウムイオン二次電池用正極材料100質量部に対して、1質量部以上かつ30質量部以下であることが好ましく、3質量部以上かつ20質量部以下であることがよ

50

り好ましい。

結着剤の配合量が1質量部以上であると、正極合剤層と電極集電体との間の結着性を十分に高くすることができる。これにより、正極合剤層の圧延形成時等において正極合剤層の割れや脱落が生じることを抑制できる。また、リチウムイオン二次電池の充放電過程において、正極合剤層が電極集電体から剥離し、電池容量および充放電レートが低下することを抑制できる。一方、結着剤の配合量が30質量部以下であると、リチウムイオン二次電池用正極材料の内部抵抗が低下し、高速充放電レートにおける電池容量が低下することを抑制できる。

【0058】

「導電助剤」

導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック、ファーネスブラックの粒子状炭素や、気相成長炭素繊維（VGCF；Vapor Grown Carbon Fiber）およびカーボンナノチューブ等の繊維状炭素からなる群から選択される少なくとも1種が用いられる。

【0059】

「溶媒」

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む正極材料ペーストに用いられる溶媒は、結着剤の性質に応じて適宜選択される。溶媒を適宜選択することにより、正極材料ペーストを、電極集電体等の被塗布物に対して塗布し易くすることができる。

溶媒としては、例えば、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および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および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）、アセチルアセトンおよび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およびN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；並びに、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、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。

【0060】

正極材料ペーストにおける溶媒の含有率は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料と結着剤と溶媒との合計質量を100質量%とした場合に、50質量%以上かつ70質量%以下であることが好ましく、55質量%以上かつ65質量%以下であることがより好ましい。

正極材料ペーストにおける溶媒の含有率が上記の範囲内であると、電極形成性に優れ、かつ電池特性に優れた正極材料ペーストを得ることができる。

【0061】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料と、結着剤と、導電助剤と、溶媒とを混合する方法としては、これらの成分を均一に混合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、プラネタリー（遊星式）ミキサー、ペイントシェーカーおよびホモジナイザー等の混練機を用いた混合方法が挙げられる。

【0062】

正極材料ペーストを、電極集電体の一主面に塗布して塗膜とし、その後、この塗膜を乾燥し、上記の正極材料と結着剤との混合物からなる塗膜が一主面に形成された電極集電体を得る。

その後、塗膜を加圧圧着し、乾燥して、電極集電体の一主面に正極合剤層を有する正極

10

20

30

40

50

を得る。

【0063】

[リチウムイオン二次電池]

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、を備え、正極が、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極である。具体的には、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極としての本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、セパレータと、非水電解質と、を備えてなる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、負極、非水電解質およびセパレータは特に限定されない。

【0064】

「負極」

負極としては、例えば、金属Li、天然黒鉛、ハードカーボン等の炭素材料、Li合金および $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Si(Li_{4.4}Si)$ 等の負極材料を含むものが挙げられる。

【0065】

「非水電解質」

非水電解質としては、例えば、炭酸エチレン(エチレンカーボネート; EC)と、炭酸エチルメチル(エチルメチルカーボネート; EMC)とを、体積比で1:1となるように混合し、得られた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )を、例えば、濃度1モル/ $dm^3$ となるように溶解したものが挙げられる。

【0066】

「セパレータ」

セパレータとしては、例えば、多孔質プロピレンを用いることができる。

また、非水電解質とセパレータの代わりに、固体電解質を用いてもよい。

【0067】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極として、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極を備えているため、高エネルギー密度であり、入出力特性に優れる。

【実施例】

【0068】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0069】

[実施例1]

「リチウムイオン二次電池用正極材料の合成」

Li源およびP源として $Li_3PO_4$ 、Fe源として $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を用い、これらを質量比で $Li:Fe:P=3:1:1$ となるように純水に混合して、均一な前駆体スラリーを調製した。ここで用いたFe量は30mol、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 量は8.34kgである。

次いで、この前駆体スラリーを耐圧密閉容器に収容し、210℃にて15時間、水熱合成した。

この反応後に室温になるまで冷却して、沈殿しているケーキ状態の反応生成物を得た。

この反応生成物を蒸留水で複数回十分に水洗し、乾燥しないように含水率を30%に保持しケーキ状物質とした。

このケーキ状物質を若干量採取し、70℃にて2時間、真空乾燥して得られた粉末をX線回折装置(商品名: X'Pert、パナリティカル社製)で分析した。その結果、単相の $LiFePO_4$ が形成されていることが確認された。

次いで、得られた $LiFePO_4$ を4kgと、炭素源としての乳糖0.2kgと、水とを総量が20kgとなるように混合し、これらの混合物を、媒体粒子としての直径5mmのジルコニアボール30kgを用いて、ボールミルにて粉碎混合して、均一なスラリーを調製した。

10

20

30

40

50

次いで、このスラリーを、スプレードライヤーを用いて乾燥し、造粒した。

次いで、得られた造粒体を、窒素雰囲気下で熱処理した。

熱処理には、図1に示すような熱処理用容器を用いた。この熱処理用容器を用いて、昇温速度  $20 / \text{min}$ 、 $500$  にて5時間熱処理を行うことにより、 $\text{LiFePO}_4$  の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料 (A1-500) を得た。また、同様にして、熱処理温度を  $400$ 、 $550$ 、 $600$ 、 $650$  として、正極材料 (A1-400, A1-550, A1-600, A1-650) を得た。

#### 【0070】

熱処理用容器10は、容器本体11と、容器本体11の内底面11aに突設され、円柱状をなす中実体からなる伝熱体12, 12, 12, 12とを備えている。

伝熱体12は、容器本体11の内底面11aに対して垂直に設けられ、容器本体11の高さ方向(容器本体11内部の深さ方向)に沿って配置されている。

伝熱体12, 12, 12, 12の配置は特に限定されないが、例えば、容器本体11内に収容した上記の乾燥物(造粒体)30に対して、伝熱体12, 12, 12, 12を介して均一に熱を伝えることができるように、伝熱体12, 12, 12, 12が配置されている。

伝熱体12は、乾燥物(造粒体)30よりも熱伝導率の高い素材からなる。また、容器本体11と伝熱体12は、同一の素材からなることが好ましい。加工の容易さ、価格の安さ、熱伝導率の高さの点から、容器本体11と伝熱体12は、炭素系材料を用いることが好ましい。

また、容器本体11の内部において、乾燥物(混合物)30に接する容器本体11および伝熱体12の見かけ面積の総和をA、乾燥物(造粒体)30の見かけ体積をVとした場合、その総和Aと体積Vとの比( $V/A$ )が2.5以下である。前記の総和Aと体積Vとの比( $V/A$ )が2.5を超えると、容器本体11内に収容した乾燥物(造粒体)30全体に対して、伝熱体12を介して均一に熱を伝えることができなくなる。

#### 【0071】

##### 「リチウムイオン二次電池の作製」

溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)に、正極材料(A1-400, A1-500, A1-550, A1-600, A1-650)と、結着剤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、質量比で、正極材料:PVdF:AB=90:5:5となるように加えて、これらを混合し、混練機(商品名:あわとり練太郎、シンキー社製)を用いて、正極材料ペースト(正極用)を調製した。

この正極材料ペースト(正極用)を、厚さ $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔(電極集電体)の表面に塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥し、アルミニウム箔の表面に正極合剤層を形成した。

その後、正極合剤層を、所定の密度となる様に圧着して、実施例1の正極を作製した。この正極を、縦 $3 \text{cm}$ ×横 $3 \text{cm}$ (塗布面)+電極タブの取り付け代を有する板状に打ち抜いた後、取り付け代に電極タブを溶接して、実施例1の試験用電極を作製した。

この試験用電極に対し、多孔質ポリプロピレン膜からなるセパレータを介して、負極として塗布電極を配置し、電池用部材とした。

塗布電極は、天然黒鉛と、アセチレンブラック(AB)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)と、カルボキシメチルセルロース(CMC)とを、質量比で、天然黒鉛:AB:SBR:CMC=92:4:3:1となるように混合した混合物を、セパレータに塗布して形成した。

一方、炭酸エチレンと炭酸エチルメチルとを3:7(体積比)にて混合し、さらに $1 \text{mol/L}$ の $\text{LiPF}_6$ 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。

以上のようにして作製した試験電極(正極)、負極および電解質溶液を用いて、ラミネート型のセルを作製し、実施例1のリチウムイオン二次電池(a)とした。

また、上記の電解質溶液における含有量が2体積%となるように、炭酸ビニレン(VC)を添加した電解質溶液を用いたこと以外は、上述と同様にして、実施例1のリチウムイオン二次電池(b)を作製した。

【0072】

[実施例2]

熱処理の条件を、昇温速度20/min、500にて10時間としたこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{LiFePO}_4$ の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料(A2)を得た。

正極材料(A2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2のリチウムイオン二次電池(a),(b)を作製した。

【0073】

[実施例3]

熱処理の条件を、昇温速度20/min、400にて10時間としたこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{LiFePO}_4$ の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料(A3)を得た。

正極材料(A3)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3のリチウムイオン二次電池(a),(b)を作製した。

【0074】

[実施例4]

Li源およびP源として $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、Fe源として $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、Mn源として $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用い、これらを質量比でLi:Fe:Mn:P=3:0.25:0.75:1となるように純水に混合して、均一な前駆体スラリーを調製した。ここで用いたFeとMnの総量は30mol、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量は2.1kg、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量は3.8kgである。

次いで、この前駆体スラリーを耐圧密閉容器に収容し、210にて15時間、水熱合成した。

この反応後に室温になるまで冷却して、沈殿しているケーキ状態の反応生成物を得た。

この反応生成物を蒸留水で複数回十分に水洗し、乾燥しないように含水率を30%に保持しケーキ状物質とした。

このケーキ状物質を若干量採取し、70にて2時間、真空乾燥して得られた粉末をX線回折装置(商品名:X'Pert、パナリティカル社製)で分析した。その結果、 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ が形成されていることが確認された。

この $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料(A4)を得た。

正極材料(A4)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4のリチウムイオン二次電池(a),(b)を作製した。

【0075】

[比較例1]

熱処理温度を350,725,775,800としたこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{LiFePO}_4$ の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料(B1-350,B1-725,B1-775,B1-800)を得た。

正極材料(B1-350,B1-725,B1-775,B1-800)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1のリチウムイオン二次電池(a),(b)を作製した。

【0076】

[比較例2]

熱処理の条件を、昇温速度20/min、800にて5時間としたこと以外は実施例4と同様にして、 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ の表面が炭素質被膜で被覆された正極材料(B2)を得た。

10

20

30

40

50

正極材料 ( B 2 ) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 のリチウムイオン二次電池 ( a ) , ( b ) を作製した。

【 0 0 7 7 】

[ 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の評価 ]

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 の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ついて、以下の通り、評価を行った。

【 0 0 7 8 】

( 1 ) 炭素量

リチウムイオン二次電池用正極材料の炭素量は、炭素硫黄分析装置 ( 商品名 : E M I A - 8 1 0 W、堀場製作所製 ) を用いて測定した。

10

【 0 0 7 9 】

( 2 ) 細孔径分布

リチウムイオン二次電池用正極材料の炭素質被膜のマイクロ孔は、ガス吸着法により測定した。HK法による解析から、炭素質被膜における細孔径が 0 . 8 n m 以下の領域にて観測されるマイクロ孔の容積を求めた。求めたマイクロ孔の容積と炭素量から、全てのマイクロ孔が炭素質被膜中に存在すると仮定して、炭素質被膜における細孔径が 0 . 8 n m 以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積を算出した。

【 0 0 8 0 】

( 3 ) 充放電サイクル試験

以下のように、充放電サイクル試験を実施した。

20

まず、充電 / 放電の電流を 0 . 1 C として、3 サイクル充放電を行い、電池を活性化した。

その後、充電 / 放電の各電流を 2 C として、5 0 0 サイクルの充放電サイクル試験を実施した。充放電電圧を、 $\text{LiFePO}_4$  の場合には 2 . 5 V - 4 . 1 V ( A 1、A 2、A 3、B 1 )、 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$  の場合には 2 . 5 V - 4 . 4 V ( A 4、B 2 ) とした。

試験は全て 6 0 で実施した。

活性化後の 2 C 放電容量 ( C 1 ) に対する 5 0 0 サイクル後の 2 C 放電容量 ( C 5 0 0 ) の比 ( C 5 0 0 / C 1 ) を容量維持率とした。

【 0 0 8 1 】

30

( 4 ) 溶出金属の定量

充放電サイクル試験後にセルを解体し、負極を炭酸ジエチルで洗浄した後、J A E R I - M 9 3 - 0 1 3 「高純度黒鉛の分析法」に準じて、誘導結合プラズマ ( I C P ) 発光分光分析装置 ( 型式名 : I C P E - 9 8 2 0 型、島津製作所社製 ) により、負極における鉄 ( F e ) およびマンガン ( M n ) の定量分析を行った。

【 0 0 8 2 】

「評価結果」

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 のリチウムイオン二次電池用電極材料およびリチウムイオン二次電池の評価結果を表 1 に示す。なお、表 1 に示す炭素量は、正極活物質 1 0 0 質量部に対する、炭素質被膜を形成する炭素の量 ( 質量部 ) を示す。

40

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	正極材料	BET比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	炭素量 [質量部]	放電容量 (C1) [mAh/g]	容量維持率 (C500 / C1) [%]	負極上 Fe+Mn [ppm]	放電容量 (C1; VC 含) [mAh/g]	容量維持率 (C500/ C1; VC含) [%]	炭素被覆中における細孔径が 0.8nm以下の領域にて観測され るマイクログ孔の総容積(炭素質 被覆の質量1g当たり) [cm <sup>3</sup> /g]
実施例1	A1-400	14.7	1.4	127	88	185	127	93	0.200
	A1-500	14.5	1.4	129	88	318	128	93	0.277
	A1-550	14.4	1.3	129	89	358	128	94	0.298
	A1-600	13.9	1.2	130	88	430	130	93	0.301
	A1-650	13.3	1.2	132	88	508	132	93	0.313
実施例2	A2	14.2	1.3	133	88	320	133	92	0.289
実施例3	A3	14.7	1.4	128	89	166	129	94	0.222
実施例4	A4	14.8	1.5	127	84	225	125	91	0.303
比較例1	B1-350	15.0	1.5	100	66	159	96	86	0.118
	B1-725	12.0	1.2	133	69	1096	130	80	0.361
	B1-775	11.0	1.1	133	68	1450	124	77	0.371
	B1-800	10.2	1.0	133	59	1552	119	68	0.395
比較例2	B2	10.9	1.0	111	65	2010	104	66	0.406

10

20

30

40

## 【0084】

表1の結果から、実施例1～4のリチウムイオン二次電池は、高レート充放電における容量が高い。また、正極からの金属イオン(Fe、Mn)の析出量が少なく、500サイクル試験後の容量維持率が84%以上と高いことが分かった。このことは、電解質溶液に、安定なSEI膜を生成する添加剤としてよく知られている炭酸ビニレン(VC)を加えない場合と、電解質溶液に炭酸ビニレン(VC)を加えた場合とにおいて同様の結果とな

50

った。このような結果が得られる原因は必ずしも明確ではないが、炭素質被膜中における細孔径が $0.8\text{ nm}$ 以下の領域において観測されるマイクロ孔の総容積を、炭素質被膜の質量 $1\text{ g}$ 当たり $0.15\text{ cm}^3$ 以上かつ $0.35\text{ cm}^3$ 以下とすることにより、十分な電子伝導性とリチウムイオンの拡散性を維持しつつ、金属イオンの溶出を抑制する構造が得られたためであると考えられる。

一方、比較例1, 2のリチウムイオン二次電池は、高レート特性が不十分であるか、正極からの金属イオン(Fe, Mn)の析出量が多く、500サイクル試験後の容量維持率が69%以下と低いことが分かった。比較例1, 2では、炭素質被膜中における細孔径が $0.8\text{ nm}$ 以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積を、炭素質被膜の質量 $1\text{ g}$ 当たり $0.15\text{ cm}^3$ 未満としたことにより、リチウムイオンの拡散性が不十分となったため、高レート特性が低下したと考えられる。一方、炭素質被膜中における細孔径が $0.8\text{ nm}$ 以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積を、炭素質被膜の質量 $1\text{ g}$ 当たり $0.35\text{ cm}^3$ 超としたため、遷移金属イオンの溶出量が大幅に増加したことが、金属イオン(Fe, Mn)の析出量が増加した原因であると考えられる。

10

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度、入出力特性、および耐久性に優れるため、移動体用途を初めとするリチウムイオン二次電池の信頼性の進歩に大きく貢献することができる。

【符号の説明】

20

【0086】

10・・・熱処理用容器、11・・・容器本体、12・・・伝熱体、30・・・乾燥物(造粒体)。

【図1】

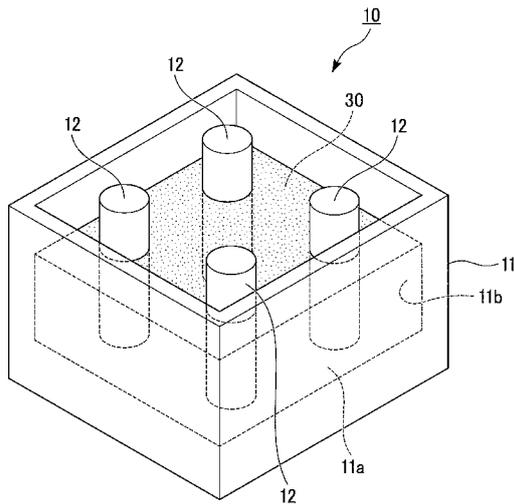


図1

## 【手続補正書】

【提出日】平成30年5月28日(2018.5.28)

## 【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】

LiFePO<sub>4</sub>またはLi[Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>]PO<sub>4</sub>からなる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、

前記活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池に関して、充電/放電の電流を0.1Cとして、3サイクル充放電を行い、前記リチウムイオン二次電池を活性化した後、充電/放電の各電流を2Cとして、前記正極活物質がLiFePO<sub>4</sub>の場合には充放電電圧を2.5V-4.1Vとし、前記正極活物質がLi[Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>]PO<sub>4</sub>の場合には充放電電圧を2.5V-4.4Vとする、500サイクルの充放電サイクル試験を60にて実施した場合に、500サイクル後に前記負極に溶解または析出する前記Fe、または、前記Feおよび前記Mnの量は、前記活物質二次粒子の質量に対して600ppm以下であり、

ガス吸着法によって測定される、前記炭素質被膜における細孔径が0.8nm以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積が、前記炭素質被膜の質量1g当たり0.15cm<sup>3</sup>以上かつ0.35cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項2】

電極集電体と、該電極集電体上に形成された正極合剤層と、を備えたりチウムイオン二次電池用正極であって、

前記正極合剤層は、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項3】

請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法であって、

炭素源となる有機化合物と、正極活物質および加熱により正極活物質となる前駆体の少なくとも一方とを含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを乾燥して、造粒体を生成し、前記造粒体を、非酸化性雰囲気下、容器本体および前記容器本体の内底面に突設された伝熱体を備える熱処理容器を用いて、400以上かつ650以下で熱処理する工程と、を有し、

前記熱処理する工程において、前記容器本体と前記伝熱体の見かけ面積の総和Aと、前記造粒体の見かけ体積Vとの比(V/A)を2.5以下とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、LiFePO<sub>4</sub>またはLi[Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>]PO<sub>4</sub>からなる正極活物質の一次粒子と、該一次粒

子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池に関して、充電/放電の電流を0.1 Cとして、3サイクル充放電を行い、前記リチウムイオン二次電池を活性化した後、充電/放電の各電流を2 Cとして、前記正極活物質が $\text{LiFePO}_4$ の場合には充放電電圧を2.5 V - 4.1 Vとし、前記正極活物質が $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ の場合には充放電電圧を2.5 V - 4.4 Vとする、500サイクルの充放電サイクル試験を60 にて実施した場合に、500サイクル後に負極に溶解または析出するFe、または、FeおよびMnの量を、活物質二次粒子の質量に対して600 ppm以下とし、ガス吸着法によって測定される、炭素質被膜における細孔径が0.8 nm以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積を、炭素質被膜の質量1 g当たり $0.15 \text{ cm}^3$ 以上かつ $0.35 \text{ cm}^3$ 以下とすることにより、電子伝導性を担保しつつ、正極密度の向上が可能なりリチウムイオン二次電池用正極材料を提供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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、 $\text{LiFePO}_4$ または $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ からなる正極活物質の一次粒子と、該一次粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、有機化合物の熱分解により得られた炭素質被膜とを含む中心粒子が集合してなる活物質二次粒子からなり、前記活物質二次粒子を含む正極と、黒鉛からなる負極とを備えるリチウムイオン二次電池に関して、充電/放電の電流を0.1 Cとして、3サイクル充放電を行い、前記リチウムイオン二次電池を活性化した後、充電/放電の各電流を2 Cとして、前記正極活物質が $\text{LiFePO}_4$ の場合には充放電電圧を2.5 V - 4.1 Vとし、前記正極活物質が $\text{Li}[\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{PO}_4$ の場合には充放電電圧を2.5 V - 4.4 Vとする、500サイクルの充放電サイクル試験を60 にて実施した場合に、500サイクル後に前記負極に溶解または析出する前記Fe、または、前記Feおよび前記Mnの量は、前記活物質二次粒子の質量に対して600 ppm以下であり、ガス吸着法によって測定される、前記炭素質被膜における細孔径が0.8 nm以下の領域にて観測されるマイクロ孔の総容積が、前記炭素質被膜の質量1 g当たり $0.15 \text{ cm}^3$ 以上かつ $0.35 \text{ cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、炭素源となる有機化合物と、正極活物質および加熱により正極活物質となる前駆体の少なくとも一方を含むスラリーを調製する工程と、前記スラリーを乾燥して、造粒体を生成し、前記造粒体を、非酸性雰囲気下、容器本体および前記容器本体の内底面に突設された伝熱体を備える熱処理容器を用いて、400 以上かつ650 以下で熱処理する工程と、を有し、前記熱処理する工程において、前記容器本体と前記伝熱体の見かけ面積の総和Aと、前記造粒体の見かけ体積Vとの比( $V/A$ )を2.5以下とすることを特徴とする。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小山 将隆

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 北川 高郎

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

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA16 BA17 CA01 CB03 CB07 CB08  
CB11 CB12 DA02 DA09 EA08 FA13 FA17 FA18 GA02 GA10  
GA27 HA00 HA01 HA02 HA06 HA07 HA14