

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4949543号
(P4949543)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58	
CO 1 G 49/00	(2006.01)	CO 1 G 49/00	A
HO 1 M 4/13	(2010.01)	HO 1 M 4/02	I O 1
HO 1 M 10/05	(2010.01)	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-99409	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成11年4月6日(1999.4.6)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2000-294238(P2000-294238A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成12年10月20日(2000.10.20)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成18年1月26日(2006.1.26)		弁理士 小池 晃
審判番号	不服2010-16914(P2010-16914/J1)	(74) 代理人	100096677
審判請求日	平成22年7月27日(2010.7.27)		弁理士 伊賀 誠司
		(74) 代理人	100106781
			弁理士 藤井 稔也
		(74) 代理人	100113424
			弁理士 野口 信博
		(74) 代理人	100150898
			弁理士 祐成 篤哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LiFePO₄の合成方法及び非水電解質電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質電池の正極活物質に用いられるLiFePO₄を合成するに際し、
合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とし、該前駆体を加熱合成する前に該前駆体中に含有される空気を除去する混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を不活性雰囲気中で450 以上700 以下で加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いるLiFePO₄の合成方法。

【請求項2】

上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記前駆体を、300 の温度で加熱する仮焼成工程を有する請求項1記載のLiFePO₄の合成方法。

【請求項3】

リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能なLiFePO₄を正極活物質として有する正極と、

上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、上記LiFePO₄を合成するに際し、

合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とし、該前駆体を加熱合成する前に該前駆

体中に含有される空気を除去する混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を不活性雰囲気中で 450 以上 700 以下で加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシウ酸鉄を用いる非水電解質電池の製造方法。

【請求項 4】

上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記前駆体を、 300 の温度で加熱する仮焼成工程を有する請求項 3 記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池の正極活物質に用いられる LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を正極活物質として用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

20

【0004】

現在、対リチウム電位で 4V の電位を有する正極活物質として LiCoO_2 が広く実用化されている。この LiCoO_2 は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 Co は地球上に偏在し、かつ希少な資源であるため、コストが高かつく他、安定供給が難しいという問題がある。そのため、 Co に代わり、資源として豊富に存在し、安価な Mn をベースにした正極材料の開発が望まれている。

30

【0006】

Mn をベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群 $\text{Fd}3m$ を有する LiMn_2O_4 が提案されている。この LiMn_2O_4 は、対リチウム電位で 4V 級という、 LiCoO_2 と同等の高い電位を有する。さらに、 LiMn_2O_4 は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0007】

しかし、実際に LiMn_2O_4 を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、 Mn が電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

40

【0008】

一方、 Fe をベースにした正極材料についても種々の検討がなされている。 Fe は、 Mn よりも資源的に豊富で安価な材料であり、 Fe をベースにした正極材料が実現できればさらに好ましい。

【0009】

Fe をベースにした正極材料として、例えば LiCoO_2 や LiNiO_2 と類似の構造を有する LiFeO_2 を基本組成とする材料の検討が中心に行われているが、 LiFeO_2 は作製が困難なうえに構造が不安定であり、二次電池用の正極活物質として十分な特性は実現されていない。

【0010】

50

これに対し、 LiFePO_4 をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。 LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。しかも、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な Li を、 Fe 原子1個当たりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この LiFePO_4 は簡便な方法で合成することができる。

【0011】

しかし、上記の公報で報告されているように、 LiFePO_4 を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60\text{ mAh/g} \sim 70\text{ mAh/g}$ 程度の実容量しか得られていない。その後、*Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1188 (1997)において

10

【0012】

例えば、 LiFePO_4 と LiMn_2O_4 とを比較した場合、 LiMn_2O_4 は、平均電圧が 3.9 V であり、 120 mAh/g の容量を有し、さらに体積密度が 4.2 g/cm^3 であるから、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 と比較して電圧、体積密度ともに1割程度小さいことになる。このため、同じ 120 mAh/g の容量を得ようとすると、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまう。

【0013】

20

従って、 LiFePO_4 で LiMn_2O_4 と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 140 mAh/g あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 LiFePO_4 でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0014】

また、 LiFePO_4 は、従来、合成原料を還元環境下にて 800 という比較的高温で加熱されることにより合成されている。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きい。

【0015】

合成原料中の Fe 源としては、リン酸第一鉄($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)や酢酸鉄($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)などの2価の鉄の塩が用いられている。リン酸第一鉄は反応性が

30

【0016】

本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、酸性ガスを発生することなく、より低温で合成され、かつ、高容量を有する LiFePO_4 が得られる LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を電池活物質として用いた非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

40

本発明の非水電解質電池の正極活物質に用いられる LiFePO_4 の合成方法は、 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とし、該前駆体を加熱合成する前に該前駆体中に含有される空気を除去する混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を不活性雰囲気中で 450 以上 700 以下で加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いる。

【0018】

上述したような本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。また、本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、シュウ酸鉄を含む前駆体中に含有されて

50

いる空気を除去した後、不活性雰囲気中で前駆体を 450 以上700 以下 で加熱することによって、均一で単相であり、高容量の LiFePO_4 を得ることができる。更に、本願発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、前駆体を加熱する前に、前駆体中に含有されている空気を除去することによって、均一で単相であり、高容量の LiFePO_4 を得ることができる。

【0019】

また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な LiFePO_4 を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配されリチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とし、該前駆体を加熱合成する前に該前駆体中に含有される空気を除去する混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を不活性雰囲気中で 450 以上700 以下 で加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いる。

10

【0020】

上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、 LiFePO_4 を合成するに際し、シュウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。そして、前駆体中に含有されている空気を除去した後、不活性雰囲気中で 450 以上700 以下 で加熱して得られるこの LiFePO_4 は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質電池が実現される。

20

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】

本発明を適用して製造される非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスカート7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

30

【0023】

負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0024】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

【0025】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

40

【0026】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0027】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。この非水電解液電池1では、正極活物質として、後述する方法により合成されるオリビン型の LiFePO_4 を用いる。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0028】

50

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0029】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0030】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば50 μm以下が適当である。

10

【0031】

絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0032】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0033】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ピニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0034】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 を使用することが好ましい。

30

【0035】

つぎに、上述したような非水電解液電池1の製造方法について説明する。

【0036】

まず、正極活物質として用いられるオリビン型 LiFePO_4 を合成する。本実施の形態においては、 LiFePO_4 の合成原料中の鉄源として、シュウ酸鉄を用いる。

【0037】

シュウ酸鉄は、 LiFePO_4 の合成原料として従来用いられてきたリン酸鉄等に比べて分解温度が低い。そのため、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、 LiFePO_4 の合成反応を迅速に進めることができる。また、 LiFePO_4 の合成原料としてシュウ酸鉄を用いることで、反応時に、酸性ガス等、周囲に影響を与えるようなガスが発生しないため、反応装置等を傷めることがない。

40

【0038】

LiFePO_4 を合成するには、まず、合成原料として例えばシュウ酸鉄(FeC_2O_4)と、リン酸水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを所定比で混合して合成前駆体とする。ここで、合成原料の混合は十分に行う必要がある。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能になる。

【0039】

次に、この合成前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより LiFePO_4 が合成される。このとき、シュウ酸鉄を用いているため、合成反応が迅速に進むほか、

50

反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ影響を与えることがない。

【0040】

また、この LiFePO_4 の合成温度は、350 以上、790 以下の範囲とすることが好ましい。

【0041】

従来、 LiFePO_4 は例えば800 という比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0042】

上述したように、 LiFePO_4 の合成に際し、シュウ酸鉄を合成原料として用いること
10
で、例えば300 という、従来の800 に比べてはるかに低い温度でも LiFePO_4 を合成することが可能となった。

【0043】

そして、例えば300 という比較的低い温度でも LiFePO_4 を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で LiFePO_4 を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 LiFePO_4 の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0044】

その結果、 LiFePO_4 の合成温度は350 以上、790 以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 LiFePO_4 の合成温度が350 よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない。また、 LiFePO_4 の合成温度が790 よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 LiFePO_4 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、350 以上、790 以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、均一で単相の LiFePO_4 を得ることができ、従来の非水電解質電池の120mAh/gを上回る高容量を実現することができる。
20

【0045】

さらに、より好ましい LiFePO_4 の合成温度は、450 以上、700 以下の範囲である。450 以上、700 以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、 LiFePO_4 理論容量である170mAh/gに迫る高い実容量を得ることができる。
30

【0046】

以上、説明したような方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用いることにより、従来よりも低い温度で、単相の LiFePO_4 を合成することができる。また、この方法では、合成原料としてシュウ酸鉄を用いるため、合成反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ与える影響がほとんどない。

【0047】

そして、以上のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0048】

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。
40

【0049】

正極4としては、まず、正極活物質となる LiFePO_4 と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。
50

【0050】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0051】

そして、負極2を負極缶3に收容し、正極4を正極缶5に收容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスカート7を介して負極缶3と正極缶5とをかきめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

【0052】

上述したような非水電解液電池1の製造方法では、従来よりも低い温度で、単相の LiFePO_4 を合成することができる。そして、この LiFePO_4 を正極活物質として用いて作製された非水電解液電池1は、リチウムのドーブ・脱ドーブが良好に行われて、高い容量を有し、かつ、サイクル特性にも優れたものとなる。

10

【0053】

なお、上述した本実施の形態においては、 LiFePO_4 を合成するに際し、当該 LiFePO_4 の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する、固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

【0054】

なお、上述した LiFePO_4 の合成方法において、合成前駆体を加熱合成する前に、当該合成前駆体中に対して脱空気処理を施して、当該合成前駆体中に含有される空気を除去することが好ましい。

20

【0055】

合成前駆体中に空気が残存していると、 LiFePO_4 の合成時に、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の Fe^{2+} が、当該空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} となってしまう。その結果、不純物である3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入してしまう。脱空気処理により、合成前駆体中に含まれる空気を除去することで、シュウ酸鉄中の Fe^{2+} の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入せず、単相の LiFePO_4 を得ることができる。

【0056】

また、 LiFePO_4 の構成元素としては LiFePO_4 を基本組成としていればよく、上述したような350 以上、790 以下の温度範囲で反応と結晶化が進行する限り、 LiFePO_4 に Li 、 Fe 、 P 、 O 以外の元素が添加あるいは一部が置換されていても構わない。

30

【0057】

また、 LiFePO_4 の合成原料としては、上述した化合物以外にも、リチウム源として水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム等、種々の原料を用いることができるが、周囲に影響を与えるようなガスが発生せず、かつ比較的低温で合成するためには、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0058】

上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

40

【0059】

なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0060】

【実施例】

つぎに、本発明の効果を調べるべく、 LiFePO_4 を合成し、得られた LiFePO_4 を

50

正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した実験例について述べる。

【0061】

実施例 1

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0062】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を予め十分に粉碎した。次に、シュウ酸鉄二水和物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合した後、さらにアセトン

10

を溶媒とし直径 2 mm のジルコニアボールを用いて 48 時間混合した。

【0063】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120 の電気炉

で加熱することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0064】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300、12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を 600 で 24 時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0065】

そして、上述のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて電池を作製した。

20

【0066】

まず、正極活物質として乾燥した LiFePO_4 を 70 重量% と、導電剤としてアセチレンブラックを 25 重量% と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量% とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の #1300 を用いた。

【0067】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100 で 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0068】

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。

30

【0069】

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0070】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0071】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025 型のコイン型テストセルを作製した。

40

【0072】

参考例 2

反応前駆体の加熱温度を 400 としたこと以外は、実施例と同様にして LiFePO_4 を合成した。

【0073】

参考例 3

反応前駆体の加熱温度を 800 としたこと以外は、実施例と同様にして LiFePO_4 を合成した。

【0074】

50

つぎに、上述したような方法により合成された LiFePO_4 について、粉末 X 線回折パターンを測定した。粉末 X 線回折の測定条件をつぎに示す。

【0075】

使用装置：リガク R I N T 2 5 0 0 回転対陰極

X 線：C u K α , 4 0 k V , 1 0 0 m A

ゴニオメータ：縦型標準、半径 1 8 5 m m

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット (D S) = 1 °

レシーピングスリット (R S) = 1 °

スキャタリングスリット (S S) = 0 . 1 5 m m

係数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スキャンスピード：4 ° / 分

実施例 1、参考例 2、3 で合成された LiFePO_4 粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。図 2 から、実施例 1、参考例 2、3 の LiFePO_4 は、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることがわかる。これにより、反応前駆体の加熱温度を 4 0 0 °、6 0 0 ° 及び 8 0 0 ° と変えたとき、い

10

20

【0076】

また、実施例 1 のテストセルについて、充放電試験を行った。

【0077】

まず、テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4 . 5 V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4 . 5 V に保ったまま充電を行った。そして、電流が 0 . 0 1 m A / c m ² 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2 . 0 V まで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温 (2 3 ° C) で行い、このときの電流密度は 0 . 1 2 m A / c m ² とした。

【0078】

実施例 1 の電池についての充放電特性を図 3 に示す。図 3 より、実施例 1 の電池は、3 . 4 V 付近に平坦な電位を有しており、理論容量である 1 7 0 m A h / g にせまる 1 6 3 m A h / g という大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

30

【0079】

また、実施例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図 4 に示す。図 4 から、実施例 1 の電池は、サイクル劣化は 0 . 1 % / サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0080】

従って、シュウ酸鉄を原料とすることで、従来よりも低い温度で、単相の LiFePO_4 を合成できることがわかった。そして、この単相の LiFePO_4 を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

40

【0081】

本発明の非水電解質電池の正極活物質に用いられる LiFePO_4 の合成方法では、原料としてシュウ酸鉄を用いているので、合成反応が迅速に進むほか、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。また、本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、シュウ酸鉄を含む前駆体中に含有されている空気を除去した後、不活性雰囲気中で前駆体を 4 5 0 ° 以上 7 0 0 ° 以下 で加熱することによって、均一で単相であり、高容量の LiFePO_4 を得ることができる。

【0082】

そして、本発明では、原料としてシュウ酸鉄を用い、前駆体中に含有されている空気を

50

除去した後、不活性雰囲気中で450以上700以下で加熱して得られたLiFePO₄を正極活物質として用いることで、大容量を有する非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1～実施例3で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを示す図である。

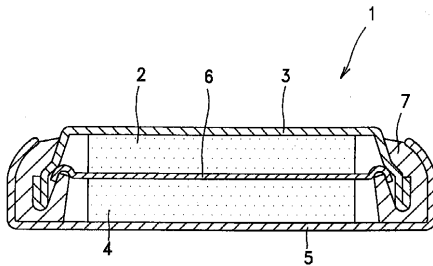
【図3】実施例1の電池についての充放電特性を示す図である。

【図4】実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

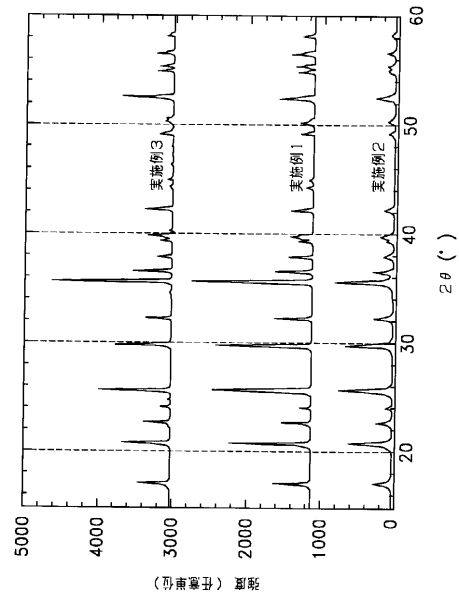
【符号の説明】

- 1 非水電解質電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

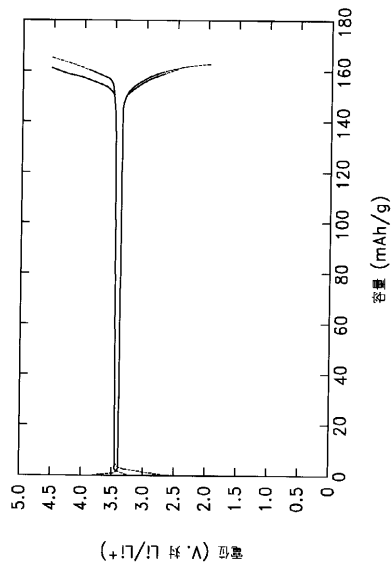
【図1】



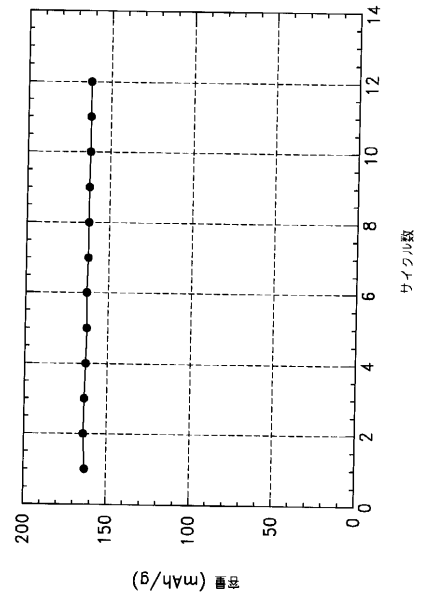
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 李 国華
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 山田 淳夫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

合議体

- 審判長 小柳 健悟
審判官 野田 定文
審判官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開平9 - 134725 (JP, A)
特開平9 - 134724 (JP, A)
特開平11 - 25983 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62, 10/36-10/40