

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4403244号
(P4403244)

(45) 発行日 平成22年1月27日(2010.1.27)

(24) 登録日 平成21年11月13日(2009.11.13)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 1	
CO 1 B 25/37	(2006.01)	CO 1 B 25/37	Z	
HO 1 M 6/16	(2006.01)	HO 1 M 6/16	Z	

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-544984 (P2004-544984)	(73) 特許権者	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(86) (22) 出願日	平成15年10月17日(2003.10.17)	(73) 特許権者	000005902 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/013315	(74) 代理人	100095452 弁理士 石井 博樹
(87) 国際公開番号	W02004/036672	(72) 発明者	岡田 重人 福岡県福岡市中央区薬院4-1-18-1 51
(87) 国際公開日	平成16年4月29日(2004.4.29)	(72) 発明者	山木 準一 福岡県春日市春日公園4-1-2 春日公園住宅103
審査請求日	平成18年5月2日(2006.5.2)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-303932 (P2002-303932)		
(32) 優先日	平成14年10月18日(2002.10.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極材料の製造方法、およびリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄とを混合し、前記金属鉄を溶解させて反応させた後、焼成を行うことによりリン酸第二鉄を合成することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法。

【請求項2】

溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄とを水溶液中で播漬しながら反応させた後、焼成を行うことによりリン酸第二鉄を合成することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2において、前記溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物が、リン酸、五酸化リン、またはリン酸二水素アンモニウムであることを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法。

【請求項4】

請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の方法により製造された正極材料に導電性炭素を混合し、粉碎混合することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法。

【請求項5】

請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の方法により製造された正極材料を構成要素とすることを特徴とする、リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、リチウム電池用正極材料の製造方法、およびその正極材料を構成要素とするリチウム電池（１次電池または２次電池）に関し、より詳しくは、金属リチウム等のアルカリ金属やその合金および化合物等を負極活物質に有する金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等の１次電池や２次電池に用いられる正極材料（ FePO_4 ）の製造方法、およびその方法によって製造される正極材料を有するリチウム１次電池またはリチウム２次電池に関する。

【背景技術】

金属リチウム等のアルカリ金属やその合金および化合物等を負極活物質に有する金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等の１次電池や２次電池は、容量が大きく近年脚光をあびている。これらの１次電池や２次電池に用いられる正極材料は、放電および充電の過程でリチウム等のアルカリ金属イオンのドーブ/脱ドーブを伴い電極酸化還元反応が進行する。この正極材料として、三方晶 P_{321} の結晶構造を有するリン酸第二鉄（ FePO_4 ）が知られている（特許第3126007号公報）。

上記特許第3126007号には、リン酸第二鉄水和物（ $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を熱処理することによって無水リン酸第二鉄を得る合成法が記載されているが、このリン酸第二鉄水和物の合成法については示されていない。

また、 P_{321} 三方晶の FePO_4 正極活物質としては、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ および $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とした650 での合成例が報告されているが[P. P. Prosinira, J. Electrochem. Soc., 140, A297(2002)]、その容量は僅か40mAh/gに過ぎない。

従来、焼成前駆体となるリン酸第二鉄水和物は、硫酸第二鉄や塩化第二鉄等（水和物を含む）の3価鉄含有溶液に、リン酸水素二ナトリウム等のリン酸イオン含有アルカリ性化合物を混合し、加温保持後に沈殿としてろ別する等によって合成されていたが、ナトリウムイオンなどの不揮発性元素が不純物として混入しやすいため、２次電池用の正極材料としては適していない。すなわち、この合成方法においては、ろ過工程によりナトリウムイオン等を焼成前駆体から除去する必要があり、その作業が煩雑であるとともに、不純物混入の要因となる。また、ろ過を完全に行い純度を上げるためには、沈殿として得られるリン酸第二鉄水和物の結晶を十分成長させ、大粒径（例えば、10 μm 程度以上）とすることが好ましいが、一般に大粒径のリン酸第二鉄水和物を焼成すると、得られるリン酸第二鉄も大粒径となるため正極として活性が低くなるという問題がある。電極材料は、その粒径、粒子形状、比表面積、不純物等が電極としての性能に大きな影響を及ぼすことが知られている。

本発明の目的は、リチウム電池、すなわち、リチウム１次電池やリチウム２次電池の正極材料に適したリン酸第二鉄を確実、かつ、容易に合成可能な正極材料の製造方法、およびこの方法により得られる正極材料を有する高性能なリチウム電池（１次電池または２次電池）を提供することにある。

【発明の開示】

上記課題を解決するため、本発明の第１の態様は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄とを混合し、前記金属鉄を溶解させて反応させた後、焼成を行うことによりリン酸第二鉄を合成することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法である。

このリチウム電池用正極材料の製造方法によれば、正極材料（すなわち、正極活物質としてのリン酸第二鉄）を化学量論的組成比の原料から確実に、かつ容易に合成することができる。また、「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」と金属鉄との反応過程は水溶液中で行えるので取扱いが容易である。また、類縁の正極材料として知られるオリビン型（結晶構造 Pnma ）リン酸鉄（ II ）リチウム等と異なり、本正極材料では焼成過程において鉄を+3価まで酸化させることから空気存在下で行うことができるので、例えば水素等を用いて還元雰囲気下とするなどの特別な条件を設定することを要さず簡易である。

本発明の第２の態様は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄とを水溶液

10

20

30

40

50

中で搗潰しながら反応させた後、焼成を行うことによりリン酸第二鉄を合成することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法である。

このリチウム電池用正極材料の製造方法によれば、正極材料（正極活物質）としてのリン酸第二鉄を化学量論的組成比の原料から確実に、かつ容易に合成することができる。また、「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」と金属鉄との反応過程は水溶液中で行えるので取扱いが容易である。また、原料混合物を搗潰しながら反応させることにより、反応を促進させることができる。

また、類縁の正極材料として知られるオリビン型リン酸鉄（ II ）リチウム等と異なり、本正極材料では焼成過程において鉄を $+3$ 価まで酸化させることから空気存在下で行うことができるので、例えば水素等を用いて還元雰囲気下とするなどの特別な条件を設定することを要さず簡易である。

10

また、本発明の第3の態様は、前記第1または第2の態様において、前記溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物が、リン酸、五酸化リン、またはリン酸二水素アンモニウムであることを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法である。

このリチウム電池用正極材料の製造方法によれば、第1または第2の態様の作用効果に加え、原料にナトリウムなどの不揮発性元素を含まないため焼成過程において不純物を除去することができ、不純物をほとんど含有しないリン酸第二鉄を化学量論的な仕込み組成の原料混合物から合成することができる。従って、この方法により製造されるリン酸第二鉄はリチウム電池用の正極材料として好適に使用することができる。また、これらの原料はリン酸及び鉄の最も基本的な1次原料またはこれに類する原料であるので比較的安価であり、また極めて高純度のものが容易に入手でき、しかも取扱いが容易であるため、量産性に優れている。

20

また、本発明の第4の態様は、第1から第3のいずれか1つの態様により製造された正極材料に導電性炭素を混合し、粉碎混合することを特徴とする、リチウム電池用正極材料の製造方法である。この第4の態様によれば、正極材料であるリン酸第二鉄の粒子表面に炭素を被覆複合化することにより、この正極材料を用いるリチウム電池の放電容量を大幅に改善し、性能向上を図ることができる。

また、本発明の第5の態様は、前記第1から第4のいずれかの態様により製造された正極材料を構成要素とすることを特徴とする、リチウム電池である。本発明方法によって製造された正極材料を有するリチウム電池は、正極材料の電気化学的特性が優れているために、リチウム電池として高性能な電池特性を発現することができる。

30

【図面の簡単な説明】

図1は、実施例1で得た正極材料のX線回析結果図面である。

図2は、実施例1で得た2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図3は、実施例1で得た2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図4は、実施例1で得た2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図5は、実施例2で得た正極材料のX線回析結果を示す図面である。

図6は、実施例3で得た正極材料のX線回析結果を示す図面である。

図7は、実施例4における各温度で焼成された正極材料のX線回析結果を示す図面である。

40

図8は、実施例4における各温度で焼成された正極材料を使用した2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図9は、実施例5で得た2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図10は、実施例6で得た正極材料のX線回析結果を示す図面である。

【発明を実施するための最良の形態】

本発明のリチウム電池用正極材料の製造方法は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と金属鉄を水溶液中で搗潰しながら反応させた後、焼成を行うことによって実施される。

<正極材料>

本発明方法によって得られる正極材料は、一般式 $FePO_4$ で示されるリン酸第二鉄で

50

ある。リン酸第二鉄は、原料を反応させたのち、反応生成物を空気存在下（酸化雰囲気下）において焼成することによって合成されるものであり、結晶点群 P_{321} 三方晶の構造をとり、リチウムイオン等の負極金属イオンの挿入・脱離反応によって繰り返し充放電可能なリチウム電池用正極材料として用いることができる。

本発明の正極材料であるリン酸第二鉄の原料としては、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物および金属鉄が用いられる。これらの原料は、 $P : Fe$ のモル比が $1 : 1$ となるように、化学量論組成比に沿って調整することが好ましい。

「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」としては特に限定されないが、リン酸 (H_3PO_4)、五酸化リン (P_2O_5)、リン酸二水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$)、リン酸水素ニアンモニウム [$(NH_4)_2HPO_4$] 等を挙げることができる。この中
10

では、鉄を溶解する過程で比較的強い酸性条件を保つことが好ましいため、リン酸、五酸化リン、リン酸二水素アンモニウムが好ましい。

原料としてリン酸を用いる場合には、通常リン酸は水溶液の状態では市販されているために、その含有率（純度）を滴定等により正確に求めた後に使用することが好ましい。金属鉄は、反応を促進させるため微粉末状態（粒径 $200 \mu m$ 以下、より好ましくは $150 \mu m$ 以下、望ましくは $100 \mu m$ 以下）であるものが好ましい。

このように、本発明では、金属鉄のような1次原料またはこれに類する原料を仕込むことによって、容易にリチウム電池用正極材料としてのリン酸第二鉄を得ることができる。また、ナトリウム等の不揮発性元素が原料に含まれていないためにろ過などの煩雑な工程を経る必要がなく、単に焼成することによって不純物が完全に除去されるので、不純物を
20

ほとんど含まないリン酸第二鉄を合成することができる。

「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」と、金属鉄との反応は、例えば「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」に必要な応じて水を加えた水溶液に、金属鉄を添加することによって行うことができる。この反応に際しては、まず金属鉄を十分に溶解させることが重要である。金属鉄を溶解させるための操作として、例えば、搗潰および/または加熱（還流など）を行うことができる。

すなわち、「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」と、金属鉄との反応過程は、原料混合物を例えば自動搗潰機、ボールミルやビーズミル等を用いて十分に混合・搗潰する操作、および/または、原料混合物を還流などの手段で加熱する操作によって実施することが好ましい。
30

原料混合物を搗潰することにより、金属鉄にせん断力が付与され表面が更新されて、反応を促進させることができる。搗潰に際しては、水素が発生するため適宜これを除去しながら搗潰を行うことが好ましい。最終的に反応が完了した後、これを乾燥させると極めて微細（約 $1 \mu m$ 以下）のリン酸第二鉄水和物が得られ、これを焼成することにより微細で高活性なリン酸第二鉄正極材料が得られる。さらに、反応を完結させるには、超音波照射を行うこともできる。また、搗潰過程は初期の水素発生が弱まり、反応が遅くなった後は空気存在下または酸素を添加した酸化雰囲気下で行い、これらにより水素を追い出しながら反応させることが好ましい。

また、加熱操作により、金属鉄の溶解反応が促進されるので、正極材料の収率を向上させ得る。還流などによる加熱は、鉄の酸化を促す目的で、空気中で行うことが好ましい。
40

還流操作では、比較的大型化が困難な機械的微粉碎操作が不要になるため、大量生産を行う上で特に有利であると考えられる。

また、反応過程において、過酸化水素、酸素、臭素・塩素などのハロゲン、さらし粉・次亜塩素酸などのハロゲン酸化物等からなる揮発性酸化剤、またはシュウ酸、塩酸等からなる揮発性酸等の反応促進剤を存在させることによって、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄との反応が促進され、反応を短時間で完結させることができる場合がある。ただし、酸素や酸化剤を添加する場合、発火等の危険性があるため、防爆、気相の防爆限界組成管理に留意することが好ましい。

ここで酸化剤の添加は、金属鉄を溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と反応・溶解（通常は2価鉄イオンとして溶解）させるだけでなく、生じた2価鉄イオンをさらに3価
50

鉄イオンまで変化させる効果があり、後の焼成過程で生成するリン酸第二鉄正極材料中の2価鉄の残留を防止できる。また、塩酸、シュウ酸等の酸性反応促進剤は、鉄の水素発生溶解反応を促進させる効果を有する。さらに、硝酸等の揮発性で酸化力及び酸性を兼ね備える反応促進剤を加えることも効果的である。なお、これらの酸化剤・反応促進剤は焼成過程において取り除かれるため、正極材料に残存する虞はない。

溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄との反応によって生成される反応生成物を焼成することによって、正極材料としてのリン酸第二鉄が製造される。焼成は、一般に採用されるような100～900に至る焼成過程において、適切な温度範囲および処理時間等の焼成条件を選択して実施することができる。この焼成は、鉄の酸化を促すために空気などの酸素存在下である酸化雰囲気下で行うことが好ましい。

10

焼成は、例えば、常温～焼成完了温度（例えば100～900程度、正極材料中の水分除去の観点からは、好ましくは500～700程度、より好ましくは650程度）までの一段階の昇温及び保持過程にて行うことができる。

原料から100～500程度の低温で焼成を行う場合（以下、「低温焼成」と記す）には、500までの焼成温度ではリン酸第二鉄の大部分が非晶質である。一方、600～900程度の高温で焼成を行う場合（以下、「高温焼成」と記す）においては、リン酸第二鉄の大部分が結晶点群 P_{321} 構造をとるようになる。焼成温度が500～600の範囲（以下、「中温焼成」と記す）は、前記非晶質から結晶点群 P_{321} 構造に移行する温度域であり、焼成温度の上昇に伴い非晶質の比率が減少し、徐々に結晶点群 P_{321} 構造のリン酸第二鉄が増加していき、焼成温度が600を超えると、前記したように結晶点群 P_{321} 構造が優勢になる。

20

低温焼成によって得られる非晶質のリン酸第二鉄、高温焼成によって得られる結晶点群 P_{321} 構造のリン酸第二鉄、さらに中温焼成によって得られる、非晶質と結晶点群 P_{321} 構造が混在するリン酸第二鉄について、電気化学的特性を比較すると、後記実施例4に示すように、いずれも比較的良好な放電特性を示すことが確認されている。低温焼成や中温焼成のリン酸第二鉄中には、非晶質が存在するにもかかわらず、高温焼成の放電曲線とほぼ近似した軌跡を示すことから、局所的微細構造としては結晶点群 P_{321} 構造と同様の構造を有していることが示唆される。

従って、本発明では、低温焼成、中温焼成または高温焼成のいずれを選択してもよく、あるいは、低中温（例えば100～600）または中高温（例えば500～900）の温度範囲で目的とするリン酸第二鉄に応じた焼成温度を設定できる。なお、後にリチウム電池等の非水系電解質電池に適用する場合は、正極材料中には水分の残留がないことが望ましく、水分を完全に除去する観点からは高温焼成が好ましい。

30

また、焼成は一段階焼成に限るものではなく、低温域での焼成過程（常温～300ないし400の温度範囲；以下、「仮焼成」と記すときがある。）と、高温域での焼成過程〔常温～焼成完了温度（500～800程度、好ましくは500～700程度、より好ましくは650程度）；以下、「本焼成」と記すときがある。〕の2段階に分けて行うこともできる。係る場合においては、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、金属鉄との反応生成物を仮焼成し、本焼成では焼成前駆体を上記温度域において5～24時間程度維持することが好ましい。なお、反応生成物は必要に応じて仮焼成を行う前に乾燥、粉碎することができ、また、焼成前駆体は必要に応じて本焼成を行う前に粉碎・播潰することができる。また、一段階による焼成及び仮焼成と本焼成とを含めて単に「焼成」と記すときがある。

40

以上述べたように、本発明方法によれば、焼成前駆体（リン酸第二鉄水和物）の合成において煩雑なる過工程が不要であり、かつ、原料の焼成後に不純物が残留する虞が無く、不純物をほとんど含まない正極材料を確実に合成できる。また、原料は1次原料またはこれに類する原料であり、取扱いが容易であり、しかも安価あるため、量産化に適している。

また、上記のようにして得られた正極材料に導電性炭素を混合し、例えばボールミルなどを用いて12時間～36時間程度粉碎混合を行うことによって、正極材料粒子表面に炭

50

素を被覆させた炭素複合化正極材料を得ることができる。導電性炭素としては、例えばアセチレンブラックなどに代表されるカーボンブラック等が挙げられる。

FePO_4 正極材料に炭素を複合化することにより、後記実施例 5 に示すように、炭素を複合化しない場合に比べて放電容量が大幅に改善される。つまり、炭素複合化によって正極活物質としての FePO_4 正極材料の表面導電性を改善することが可能になり、正極活物質の利用率が格段に向上する。従って、炭素複合化は、適切に適用されるならば FePO_4 を正極材料として用いるリチウム電池の性能向上に有効である。

< リチウム電池 >

以上のようにして得られる本発明に係る正極材料を使用したリチウム電池としては、例えば、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等の 2 次電池を挙げることができる。また、本発明のリチウム電池は、放電のみを行う 1 次電池としても用いられる。

ここで、負極材料に金属リチウムを使用した金属リチウム電池を例にとり、その基本構成を説明する。金属リチウム電池は、充放電に伴い負極の金属リチウムの電解質中への溶解と負極への析出により、リチウムイオンが正極、負極間を往復することを特徴とする、2 次電池である。

負極材料としては、金属リチウム電池に用いられる金属リチウムの他に、リチウムアルミニウム合金等のリチウム含有合金、リチウムチタン複合酸化物 ($\text{Li}[\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ 等)、リチウム遷移金属複合窒化物 (Li_7MnN_4 , Li_3FeN_2 等) などからなる、リチウムを初期状態から含み、中心元素が還元態である化合物を使用することができる。

電解質としては、例えば、溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状有機溶媒と、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン等の鎖状有機溶媒とを混合した混合溶媒に、溶質として LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の電解質物質を溶解させた液状電解質、これらの液状電解質をポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリピニリデンフルオライド等の高分子ゲル物質とともに存在させたゲルポリマー電解質、これらのゲルポリマー電解質を化学架橋した架橋ポリマー電解質等が用いられる。負極材料が金属リチウムである場合には、充電時に析出するデンドライトの生長を抑制可能なゲルポリマー電解質または架橋ポリマー電解質が好ましい。電解質が液状電解質である場合には、正極と負極との短絡を防止するためにポリエチレン・ポリプロピレンなどのポリオレフィン製等のセパレータをそれらの間に配置することにより、正極と負極とを隔離することが好ましい。

正極および負極は、その効果を損なわない範囲で正極材料および負極材料にカーボンブラック等の導電性付与剤を存在させ、また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリイミド、ポリオレフィン等の結着剤、さらに必要な場合には極性有機液体を加えた混合物を混合・混練した後、シート状に成形したものをを用いることができる。そして、金属箔や金属網等で集電して電池が構成される。なお、負極に金属リチウムを使用した場合には、充放電により $\text{Li}(0)/\text{Li}^+$ の変化が起こり、電池が形成される。

上記方法によって製造された本発明の 2 次電池は、正極材料の電気化学的特性が優れているために、高性能な電池特性を発現できる 2 次電池である。特に、負極に金属リチウムを用いた金属リチウム電池に対して使用した場合に、良好な電池特性を得ることが可能である。

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって制約されるものではない。

【実施例 1】

(1) 正極材料の調製

正極材料 (FePO_4) を以下の手順で合成した。

10

20

30

40

50

鉄粉 6 g (和光純薬工業株式会社製; 150 μm アンダー、純度 85% 以上)、リン酸 12.385 g (和光純薬工業株式会社製; 85% 水溶液)、水 50 cc からなる原料混合物をボールミル (回転数は 200 rpm) を用いて 1 日混合・搗潰した後、95 で 1 日乾燥することにより焼成前駆体を生成した。得られた焼成前駆体を粉碎後、アルミナ製るつぼに入れ、空気存在下において 550 ~ 775 で 8 時間焼成を行った。650 で焼成して得た正極材料は、図 1 に示す X 線回析結果より結晶点群 P_{321} 三方晶構造である単一相のリン酸第二鉄 ($FePO_4$) であると同定された。なお、不純物に係る回析ピークは確認されなかった。

(2) 2 次電池の調製および充放電特性

前記正極材料と、導電性付与剤としてのアセチレンブラック [デンカブラック (登録商標); 電気化学工業株式会社製、50% プレス品] と、結着剤としての PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を重量比 70 : 25 : 5 となるように調整し、まず正極材料とアセチレンブラックをボールミル (回転数は 200 rpm) を用いて 1 日混合・搗潰した後に残りの PTFE と共に混合・混練して、厚さ 0.7 mm のシート状に成形し、これを直径 1 cm (面積 0.7854 cm²) に打ち抜いてペレット化したものを正極とした。

ステンレス製コイン型電池ケース (CR2032) に金属チタン網、金属ニッケル網をそれぞれ正負極集電体としてスポット溶接し、前記正極および金属リチウム負極を多孔質ポリエチレン製セパレータ (セルガード社製; セルガード 3501) を介して組み入れ、電解液としてジメチルカーボネート / エチレンカーボネートの 1 : 1 混合溶媒に LiPF₆ を溶解させた 1 M 溶液を適量注入して封入し、コイン型リチウム 2 次電池を作製した。なお、一連の電池組み立て作業は、乾燥アルゴンで置換したグローブボックス内で行った。

正極材料を組み込んだ 2 次電池に対して、正極ペレットの見かけ面積当たり電流密度 0.127 mA / cm² および 0.5 mA / cm² において、+2.0 V ~ +4.5 V の作動電圧範囲で充放電を繰り返し行った。なお、放電 / 充電切替時には、約 1 時間の開路状態を設けた。

電流密度 0.127 mA / cm² での 1 サイクル目の放電 - 充電特性は図 2 に示すとおりであり、初期放電容量は約 132 mAh / g であった。充放電特性曲線は、2 次電池用正極材料として既知であるオリビン型リン酸鉄 (II) リチウム ($LiFePO_4$) と異なり、平坦な曲線でないことが判った。

また、同電流密度でのサイクル放電 - 充電特性は図 3 に示すとおりであり、サイクル回数の増加に伴い放電容量が減少し、底打ち放電容量は約 90 mAh / g であった。

また、電流密度 0.5 mA / cm² での 1 ~ 3 サイクルの放電 - 充電特性は図 4 に示すとおりであり、初期放電容量は約 112 mAh / g であった。3 サイクル目まで次第に容量が低下し、底打ち放電容量は約 78 mAh / g であった。

なお、550 焼成品、650 焼成品、775 焼成品を比較すると、650 焼成品が最も大きい放電容量を示した。

【実施例 2】

正極材料の調製

正極材料 ($FePO_4$) を以下の手順で合成した。

鉄粉 3 g (和光純薬工業株式会社製; 150 μm アンダー、純度 85% 以上)、リン酸二水素アンモニウム 6.1794 g (和光純薬工業株式会社製)、水 50 cc からなる原料混合物をボールミル (回転数は 200 rpm) を用いて 1 日混合・搗潰した後、100 で 1 日乾燥することにより焼成前駆体を生成した。得られた焼成前駆体を粉碎後、アルミナ製るつぼに入れ、空気存在下において 650 で 1 日焼成を行った。これにより合成された正極材料は、図 5 に示す X 線回析結果より結晶点群 P_{321} 三方晶構造である単一相のリン酸第二鉄 ($FePO_4$) であると同定された。なお、不純物に係る回析ピークは確認されなかった。

【実施例 3】

正極材料の調製

正極材料 (FePO_4) を以下の手順で合成した。

鉄粉 11 g (和光純薬工業株式会社製; 150 μm アンダー、純度 85% 以上)、五酸化リン 13.979 g (和光純薬工業株式会社製)、水 200 cc からなる原料混合物をボールミル (回転数は 200 rpm) を用いて 1 日粉砕・混合した後、100 で 1 日乾燥することにより焼成前駆体を生成した。得られた焼成前駆体を粉砕後、アルミナ製るつぼに入れ、空気存在下において 650 で 1 日焼成を行った。これにより合成された正極材料は、図 6 に示す X 線回折結果より結晶点群 P_{321} 三方晶構造である単一相のリン酸第二鉄 (FePO_4) であると同定された。なお、不純物に係る回折ピークは確認されなかった。

【実施例 4】

正極材料の調製

正極材料 (FePO_4) を以下の手順で合成した。

化学量論比の鉄粉 (和光純薬工業株式会社製; 150 μm アンダー、純度 85% 以上) 11.169 g と五酸化リン (和光純薬工業株式会社製) 14.483 g に純水 200 ml を加え、遊星ボールミルを用いて回転数 200 rpm にて 1 日粉砕・混合した。内容物を取り出して乾燥後、100、200、350、500 および 650 の温度にて大気中で 12 時間焼成した。得られたそれぞれの正極材料をめう乳鉢で粉砕した後、実施例 1 と同様にして、正極を調製し、金属リチウム負極を用いてコイン型リチウム 2 次電池を作製した。

合成されたそれぞれの正極材料の X 線回折結果を図 7 に示す。図 7 より、焼成温度 100 から 500 未満の試料は回折ピークを持たない非晶質であり、500 焼成試料は大部分が非晶質でごく僅かに三方晶 P_{321} の結晶部分を有していた。これに対し、実施例 3 と同様の温度である 650 での焼成試料は、 P_{321} の結晶構造を有することが判る。

それぞれの正極材料を組み込んだコイン型リチウム 2 次電池の第一サイクルにおける放電、および充電の特性を図 8 に示す。測定条件は、25、見かけ面積当たり電流密度 0.2 mA/cm² において、2 V ~ 4 V の折返し充放電とした。これらの正極材料において、結晶質および非晶質試料間の充放電プロファイル上の差異はほとんど認められず、その放電電圧プロファイルは、充放電反応中に酸化態・還元態の 2 相が共存するオリビン型結晶構造 (斜方晶 $Pnma$) のリン酸鉄リチウムが示す平坦なものとは明らかに異なり、均一相反応の場合に見られる単調減少の曲線となった。

本実施例では、鉄粉と五酸化リンという安価な出発原料を用い、100 ~ 650 の合成温度において充放電測定を行った結果、350 以上の焼成試料において、従来の報告 (前掲) の容量値 40 mAh/g を大きく上回る最高 115 mAh/g という容量値を示した (図 8 参照)。また、100 という極めて低い焼成温度で得られた正極材料においても、100 mAh/g を超える放電容量を示すことが注目される。

さらに、放電後のコイン型リチウム 2 次電池からこれらの正極材料を取り出して測定した X 線回折結果は、それぞれの製造時のものと大差がなく (結果は図示せず)、充放電によって新たな相の生成は認められなかった。このことより、本実施例で得られた正極材料は充放電中においていずれも安定であることが確認できた。

また、各正極材料について、TG (熱重量変化) 測定を行ったところ、加熱脱水による重量減少は 200 以上の焼成温度の正極材料ではほとんど認められなかった。しかし、フーリエ赤外吸光分析では、結晶水の存在に起因する 1600 cm⁻¹ の H-O-H 変角モードの吸収が完全に消滅していたのは、650 焼成の結晶質試料のみであった。長期間に渡ってリチウム電池の性能を安定に維持するためには、電池内部に水分が存在しないことが好ましいことから、長期的性能の観点からは、650 程度の焼成条件が有利であると考えられる。

【実施例 5】

実施例 4 で合成した 650 焼成の P_{321} 結晶構造を有する正極材料 FePO_4 に対し、アセチレンブラック (電気化学工業株式会社製、50% プレス品) を 25 重量% と

10

20

30

40

50

るように加えた後、遊星ボールミルを用いて200rpmにて1日粉碎混合を行い、アセチレンブラックを正極材料粒子の表面に複合化させた正極材料（以下、「炭素複合化正極材料」を記す）を作成した。この正極材料から、実施例1と同様にして、正極を調製し、金属リチウム負極を用いてコイン型リチウム2次電池を作製した。

このコイン型リチウム2次電池について充放電試験を行った。その結果を図9に示す。測定条件は、25℃、見かけ面積当たり電流密度0.2mA/cm²において、2.6V~4Vの折返し充放電とした。なお、図9には、炭素複合化を行わない650℃正極材料の測定結果も併記した（但し、2.0V~4Vの折返し充放電条件とした）。

図9から、FePO₄正極材料に炭素を複合化することにより、炭素を複合化しない場合に比べて放電容量が大幅に改善され、約130mAh/gもの値を示すことが判る。これは、正極活物質としてのFePO₄正極材料の表面導電性が炭素複合化によって改善され、正極活物質の利用率が格段に向上したためであると考えられる。以上のことから、炭素複合化は、FePO₄を正極材料として用いるリチウム電池の性能向上に有効であることが示された。

【実施例6】

正極材料の調製

正極材料（FePO₄）を以下の手順で合成した。

化学量論比の鉄粉（和光純薬工業株式会社製；150μmアンダー、純度85%以上）11.169gと五酸化リン（和光純薬工業株式会社製）14.483gに純水200mlを加え、水冷冷却管を取付けたガラス製三角フラスコに入れ、ホットスターラーで100℃に加熱しながら3日間還流した（以下、本実施例における製法を「還流法」と記す）。内容物を取り出して乾燥後、650℃の温度にて大気中で24時間焼成した。得られた正極材料をめのう乳鉢で粉碎した後、実施例1と同様にして正極を調製し、金属リチウム負極を用いてコイン型リチウム2次電池を作製した。

合成された正極材料のX線回折結果を図10に示す。図10より、還流法によっても、遊星ボールミルで原料を粉碎・反応させた実施例4における650℃焼成試料と同様にP₃₂₁の結晶構造を有するFePO₄が得られることが判る。

この正極材料を組込んだコイン型リチウム2次電池について、実施例4と同様の条件で充放電試験を実施したところ、図8の上段に示した650℃焼成試料と同様の放電電圧プロファイルおよび約115mAh/gの放電容量が得られた（測定結果の図示は省略する）。

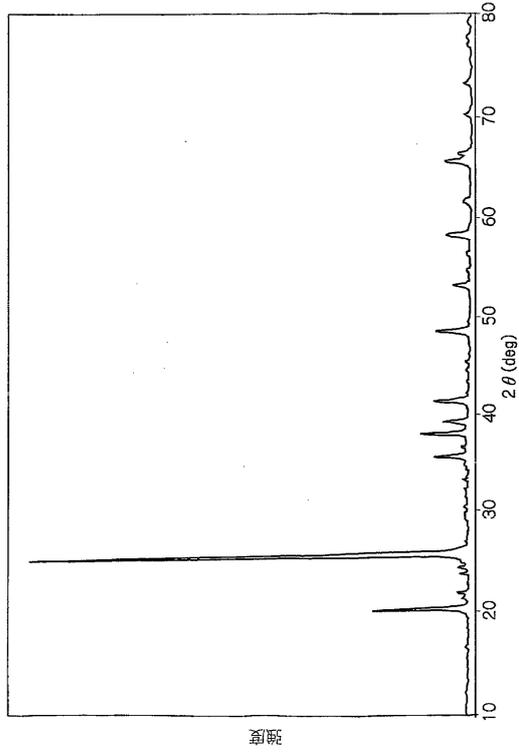
以上のことから、還流法によっても、原料を遊星ボールミル等で搗潰して溶解、反応させた場合と同等の焼成前駆体を合成可能であること、および、この焼成前駆体を焼成することによって、高性能の正極材料が得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

本発明方法によれば、確実に、かつ、容易に2次電池用正極材料としてのリン酸第二鉄（FePO₄）を製造することができる。本発明方法によって製造された正極材料は、例えば金属リチウム電池における正極材料として好適に用いることができる。

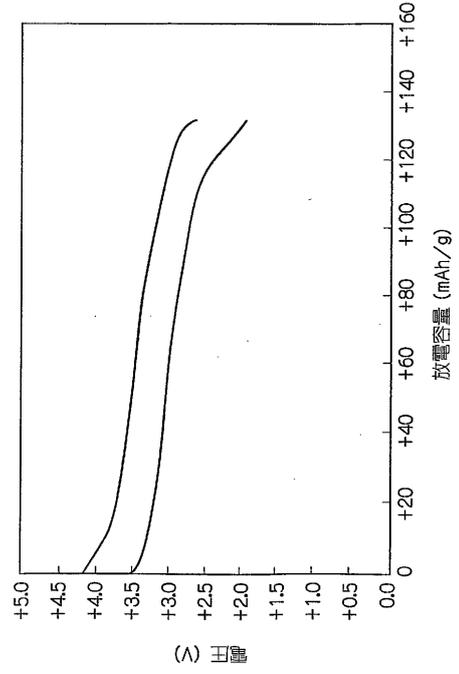
【 図 1 】

FIG. 1



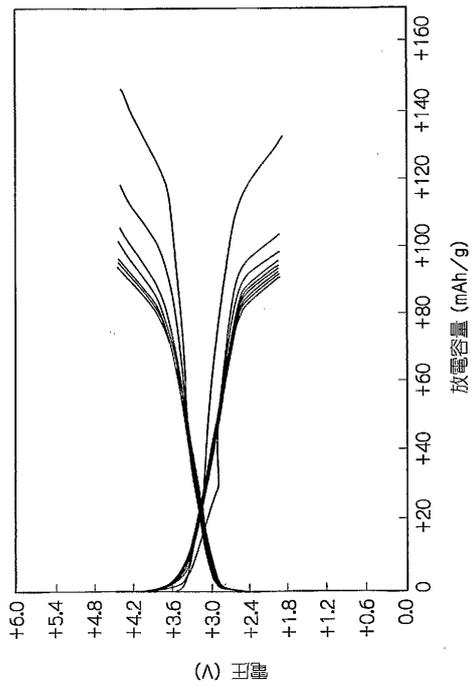
【 図 2 】

FIG. 2



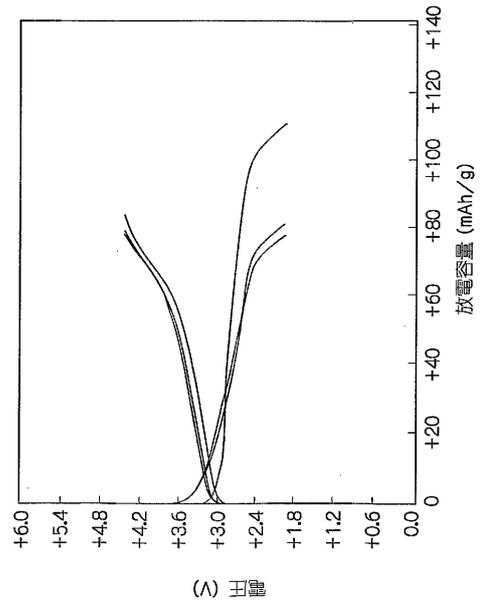
【 図 3 】

FIG. 3

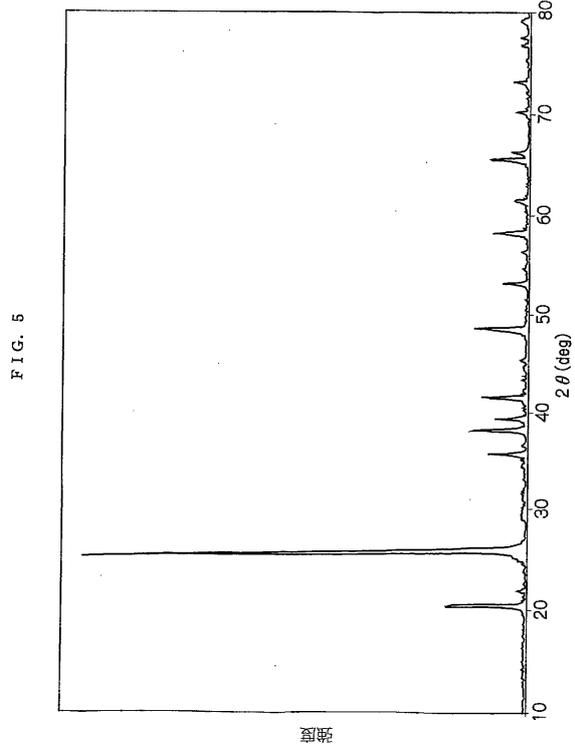


【 図 4 】

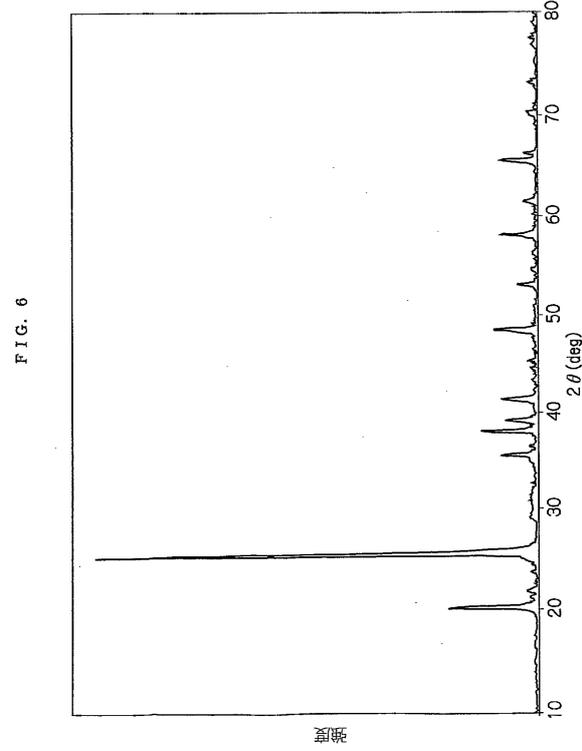
FIG. 4



【 図 5 】

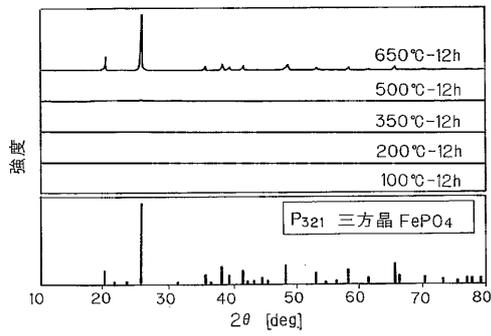


【 図 6 】



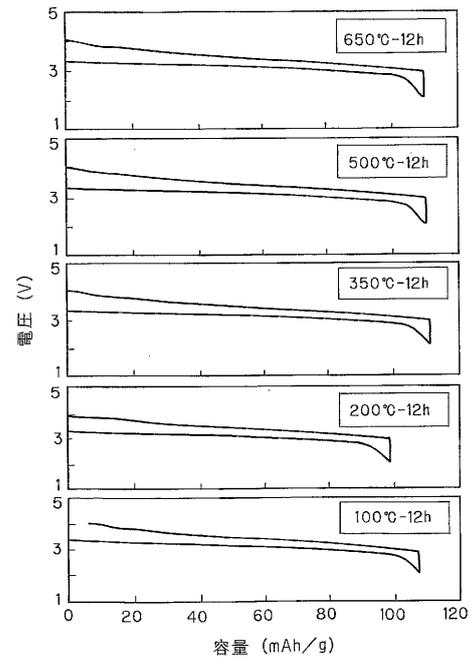
【 図 7 】

FIG. 7



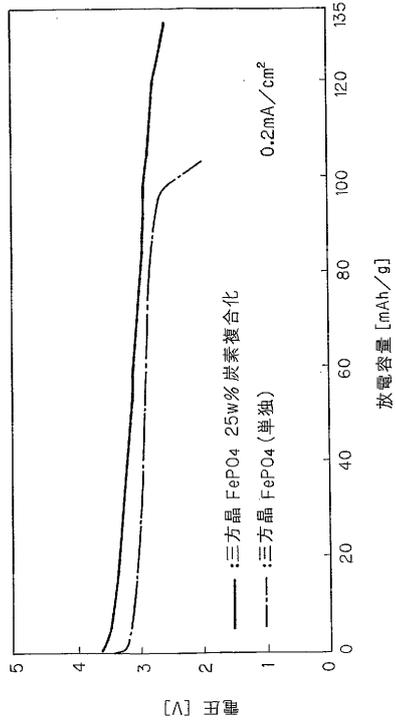
【 図 8 】

FIG. 8



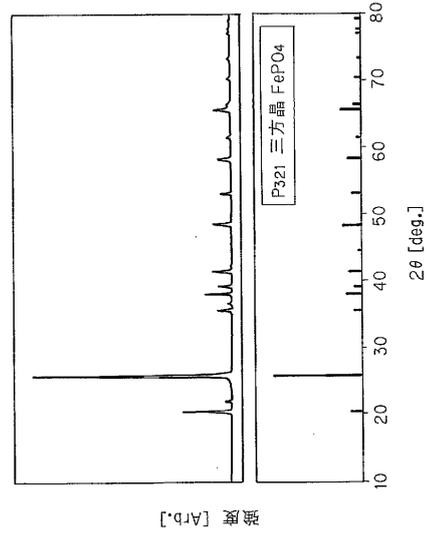
【 図 9 】

FIG. 9



【 図 10 】

FIG. 10



フロントページの続き

- (72)発明者 陳 亦可
中華人民共和国 福建省泉州市 華僑大学 材料科学与工程学院内
- (72)発明者 山元 貴文
福岡県春日市春日原北町5 - 23 203
- (72)発明者 八田 直樹
千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社 千葉事業所内

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平06 - 283207 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00- 4/62

C01B 25/37

JSTPlus(JDreamII)