

(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2013-157260
(P2013-157260A)

(43) 公開日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 3	
CO 1 B 25/45 (2006.01)	CO 1 B 25/45 Z	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-18112 (P2012-18112)
(22) 出願日 平成24年1月31日 (2012.1.31)

(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 100089037
弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
(74) 代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料と電極板及びリチウムイオン電池並びに電極材料の製造方法、電極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電解液または水溶液への金属不純物の溶出を抑制することにより、安定した充放電サイクル特性及び高い耐久性を実現することが可能な電極材料と電極板及びリチウムイオン電池並びに電極材料の製造方法、電極板の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の電極材料は、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子からなり、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子は、pH4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200ppm以上かつ700ppm以下、P溶出量が500ppm以上かつ2000ppm以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子からなり、

この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子は、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200ppm以上かつ700ppm以下、P溶出量が500ppm以上かつ2000ppm以下であることを特徴とする電極材料。

10

【請求項2】

$Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、

この凝集粒子は、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200ppm以上かつ700ppm以下、P溶出量が500ppm以上かつ2000ppm以下であることを特徴とする電極材料。

20

【請求項3】

請求項1または2記載の電極材料を含む正極材層を集電体上に形成してなることを特徴とする電極板。

【請求項4】

請求項3記載の電極板を備えてなることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項5】

$Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、40℃以上かつ500℃以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理することを特徴とする電極材料の製造方法。

30

【請求項6】

$Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を含む正極材層を集電体上に形成し、次いで、この正極材層を集電体上に形成した電極板を、非酸化性雰囲気下、40℃以上かつ500℃以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理することを特徴とする電極板の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料と電極板及びリチウムイオン電池並びに電極材料の製造方法、電極板の製造方法に関し、特に、リチウムイオン電池用の正極に用いて好適な電極材料と電極板、及び、この電極板を備えたリチウムイオン電池、並びに、この電極材料の製造方法、この電極板の製造方法に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

近年、クリーンエネルギーの技術開発が急速に進展する中、脱石油、ゼロエミッション、省電力製品の普及等、地球に優しい社会を目指して技術開発が進んでいる。特に、最近脚光を浴びているのが、電気自動車、有事災害が発生した際にエネルギーを供給することのできる大容量の蓄電池、携帯用電子機器等に用いられている二次電池であり、例えば、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウムイオン電池等が知られている。

【0003】

特に、非水電解液系の二次電池であるリチウムイオン電池は、小型化、軽量化、高容量化が可能であり、しかも、高出力、高エネルギー密度であるという優れた特性を有していることから、電気自動車を始め、電動工具等の高出力電源としても商品化されており、次世代のリチウムイオン電池用材料の開発が世界中で活発化している。

また、最近では、エネルギー技術と住宅とのコラボレーションとしてHEMS（ホームエネルギー・マネジメントシステム）が知られており、スマート家電や電気自動車、あるいは太陽光発電等、家庭の電気に関わる情報と制御システムを集約することで、自動制御、電力需給の最適化等を管理し、賢くエネルギーを消費するシステムが注目されている。

【0004】

ところで、現在実用化されているリチウムイオン電池の正極材料活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 が一般的である。しかしながら、 Co は地球上に偏在し、かつ稀少な資源であること、正極材料として大量に必要になること等を考慮すると、製品とした場合の製造コストが高くなり、かつ安定供給が難しいという懸念がある。そこで、 LiCoO_2 に代わる正極活物質として、スピネル系の結晶構造を有する LiMn_2O_4 、三元系の材料組成の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、鉄系化合物である鉄酸リチウム (LiFeO_2) あるいはリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等の正極活物質の研究開発が盛んに進められている。

【0005】

これらの正極活物質の中でも、オリビン構造を有する LiFePO_4 が、安全性はもちろん、資源的及びコスト的にも問題がない正極活物質として注目されている。

この LiFePO_4 で代表されるオリビン系正極活物質は、リンを構成元素に含み、かつ酸素と強く共有結合していることから、 LiCoO_2 等の正極活物質と比較して高温時に酸素を放出することなく、電解液の酸化分解による発火の危険性が生じる虞もなく、安全性に優れた材料である。

しかしながら、このような利点を有する LiFePO_4 においても、電子伝導性が低いという問題点がある。電子伝導性が低い理由は、構造に由来する電極活物質内部のリチウムイオン拡散の遅さと電子導電性の低さにあると考えられている。

【0006】

そこで、電子伝導性を向上させた電極材料として、例えば、式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ (但し、 A は Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu から選択された少なくとも1種、 D は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Zn 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sc 、 Y 、希土類元素から選択された少なくとも1種、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$) からなる1次粒子を複数個集合して2次粒子とし、かつ、これら1次粒子間に、炭素等の電子伝導性物質を介在させた電極材料やその製造方法(特許文献1、2等)、遷移金属や非遷移金属を含む複合酸化物の表面に伝導性炭質材料が均一に堆積した電極材料(特許文献3)、 LiFePO_4 と炭素との複合体からなる正極材料(特許文献4)、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸塩を用いた正極活物質(特許文献5)等が提案されている。

また、高容量で充放電サイクルに優れた電極材料としては、リチウムを含む複合酸化物粒子の表面に、硫黄(S)、リン(P)およびフッ素(F)の少なくとも一種が凝集した正極活物質(特許文献6)、リチウム二次電池の活物質または活物質を構成する原料中の

10

20

30

40

50

Fe不純物を磁力により除去する活物質の製造方法(特許文献7)等も提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-014340号公報

【特許文献2】特開2004-014341号公報

【特許文献3】特開2001-015111号公報

【特許文献4】特開2006-032241号公報

【特許文献5】特開2009-048958号公報

【特許文献6】特開2011-082133号公報

【特許文献7】特開2009-038013号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、特許文献1~5の電極材料では、確かに初期容量の向上は認められるが、充電状態の長期間維持や充放電を繰り返し行うサイクル特性において電池容量が劣化するという問題点があった。そこで、これらの電極材料では、耐久性を向上させることが求められていた。

一方、特許文献6の正極活物質では、複合酸化物粒子の表面に硫黄(S)、リン(P)およびフッ素(F)の少なくとも一種を凝集させているので、耐久性は向上するものの、添加した化合物が原因となってガスが発生して電池が膨張してしまったり、あるいは化合物が電極表面を覆って導電性を阻害したり等の不具合が生じ、耐久性の改善方法としては好ましいものではない。

【0009】

このような耐久性劣化の要因としては、金属不純物の電解液への溶出が挙げられる。例えば、電解液中へ金属不純物が溶出した場合、この金属不純物が負極表面に電析し、負極の表面に存在する堆積層(SEI: Solid Electrolyte Interphase)の破壊、その後のSEI再構成による容量劣化を引き起こし、また、セパレーターを突き破り、電池がショートする一因になる。

特許文献6のリチウム二次電池用活物質の製造方法は、活物質または活物質を構成する原料中のFe不純物を磁力により除去する方法であるから、鉄やニッケル等の磁性金属化合物を除去するには有効であるが、例えば、マンガン等の非磁性化合物、あるいは鉄やニッケルの金属化合物であっても非磁性化合物の形態で存在する不純物は除去することができない。さらに、この方法は、製造工程が複雑化することから製造コストの上昇を招き、好ましい方法ではない。

【0010】

このように、従来のリチウムイオン電池用の電極材料では、LiFePO₄に代表されるリン酸金属リチウムの更なる耐久性向上が求められており、それには劣化の要因となる金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制した電極材料が要求されており、特に耐久性を向上させるためには正極からのFe溶出を抑制することが必要であるが、Fe溶出が多い正極材料は耐久性が悪く、負極カーボンに正極材料由来のFeが溶出し、SEIの破壊、Liの挿入脱離の阻害等により、十分な電池特性を発現させることができないという問題点があった。

【0011】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、電解液または水溶液への金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することにより、安定した充放電サイクル特性及び高い耐久性を実現することが可能な電極材料と電極板及びリチウムイオン電池並びに電極材料の製造方法、電極板の製造方法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】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、 $400^\circ C$ 以上かつ $500^\circ C$ 以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理すれば、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子または凝集粒子を水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量を200 ppm以上かつ700 ppm以下、P溶出量を500 ppm以上かつ2000 ppm以下に抑制することができ、その結果、Feの溶出量を抑制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

【0013】

すなわち、本発明の電極材料の1つは、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子からなり、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子は、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200 ppm以上かつ700 ppm以下、P溶出量が500 ppm以上かつ2000 ppm以下であることを特徴とする。

20

【0014】

本発明の電極材料の他の1つは、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、この凝集粒子は、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200 ppm以上かつ700 ppm以下、P溶出量が500 ppm以上かつ2000 ppm以下であることを特徴とする。

30

【0015】

本発明の電極板は、本発明の電極材料を含む正極材層を集電体上に形成してなることを特徴とする。

【0016】

本発明のリチウムイオン電池は、本発明の電極板を備えてなることを特徴とする。

【0017】

本発明の電極材料の製造方法は、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、 $400^\circ C$ 以上かつ $500^\circ C$ 以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理することを特徴とする。

40

【0018】

本発明の電極板の製造方法は、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D$

50

z PO_4 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を含む正極材層を集電体上に形成し、次いで、この正極材層を集電体上に形成した電極板を、非酸化性雰囲気下、40以上かつ500以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理することを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明の電極材料によれば、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、または、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子を、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量を200ppm以上かつ700ppm以下、P溶出量を500ppm以上かつ2000ppm以下としたので、Li及びPを含む化合物が上記の表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面に被着していることにより、これらの粒子からの金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる。

10

したがって、この電極材料を用いてリチウムイオン電池の電極板を作製することにより、リチウムイオン電池におけるLiの脱離及び挿入が良好となり、リチウムイオン電池の耐久性を向上させることができる。

20

【0020】

本発明の電極材料の製造方法によれば、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、40以上かつ500以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理するので、金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる電極材料を、容易に作製することができる。

30

【0021】

本発明の電極板の製造方法によれば、 $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を含む正極材層を集電体上に形成し、次いで、この正極材層を集電体上に形成した電極板を、非酸化性雰囲気下、40以上かつ500以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理するので、金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる電極板を、容易に作製することができる。したがって、この電極板を用いてリチウムイオン電池を作製することにより、リチウムイオン電池の耐久性を向上させることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の電極材料と電極板及びリチウムイオン電池並びに電極材料の製造方法、電極板の製造方法を実施するための形態について説明する。

なお、この形態は、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。

【0023】

[電極材料]

50

本実施形態の電極材料は、次の(1)、(2)のいずれかからなる電極材料である。

(1) $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子からなり、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子は、水素イオン指数(pH)4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200ppm以上かつ700ppm以下、好ましくは300ppm以上かつ600ppm以下、P溶出量が500ppm以上かつ2000ppm以下、好ましくは1000ppm以上かつ1500ppm以下である。

10

【0024】

(2) $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、この凝集粒子は、水素イオン指数(pH)4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量が200ppm以上かつ700ppm以下、好ましくは300ppm以上かつ600ppm以下、P溶出量が500ppm以上かつ2000ppm以下、好ましくは1000ppm以上かつ1500ppm以下である。

20

【0025】

なお、(2)の電極材料は、上記の(1)の電極材料と「表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子」とした点が異なるのみであり、その他の点については、全く同様である。

ここでは、上記の(1)の電極材料について説明し、上記の(2)の電極材料については、上記の(1)の電極材料と異なる点について適宜説明することとする。

【0026】

この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の主成分である $Li_x A_y D_z PO_4$ (但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$)のうち、Aについては、Co、Mn、Ni、Feが、Dについては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、Alが、高い放電電位、豊富な資源量、安全性などの点から好ましい。

30

ここで、希土類元素とは、ランタン系列であるLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの15元素のことである。

【0027】

表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子または凝集粒子のLi溶出量及びP溶出量は、これらの粒子を、これらの粒子の10倍の質量の25%に保持したpH4の硫酸溶液に投入して攪拌することにより、25%にて24時間浸漬し、この24時間後に、これらの粒子から硫酸溶液に溶出してきたLi溶出量及びP溶出量を測定することで求めることができる。

40

このLi溶出量及びP溶出量の測定は、誘導結合高周波プラズマ分光分析(Inductively Coupled Plasma spectrometry)(IPC分光分析)が、検出感度が高く、かつ高感度の多元素同時定量を行うことができる点で好ましい。

【0028】

ここで、Li溶出量を200ppm以上かつ700ppm以下と限定した理由は、この範囲が、Liが表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面に良好に被着していることを示す範囲だからである。

ここで、Li溶出量が200ppm未満の場合、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の

50

表面または凝集粒子の表面における Li の被着量が減少し、したがって、この粒子からの金属不純物の溶出、特に主元素の Fe の溶出を抑制することができなくなる。一方、 Li 溶出量が 700 ppm を超えた場合、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面における Li の被着量が多くなり、この粒子の表面を覆う Li の厚みが厚くなりすぎてしまい、その結果、リチウムイオン電池に適用した場合に Li の挿入・脱離が阻害されることとなり、十分な充放電特性を発現することができなくなる。

【0029】

P 溶出量を 500 ppm 以上かつ 2000 ppm 以下と限定した理由は、上記の Li 溶出量と同様、この範囲が、 P が表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面に良好に被着していることを示す範囲だからである。

ここで、 P 溶出量が 500 ppm 未満の場合、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面における P の被着量が減少し、したがって、この粒子からの金属不純物の溶出、特に主元素の Fe の溶出を抑制することができなくなる。一方、 P 溶出量が 2000 ppm を超えた場合、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面または凝集粒子の表面における P の被着量が多くなり、この粒子の表面を覆う P の厚みが厚くなりすぎてしまい、その結果、リチウムイオン電池に適用した場合に Li の挿入・脱離が阻害されることとなり、十分な充放電特性を発現することができなくなる。

【0030】

この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の1次粒子の平均粒子径は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上かつ $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上かつ $5 \mu\text{m}$ 以下である。

ここで、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の1次粒子の平均粒子径を上記の範囲とした理由は、1次粒子の平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、1次粒子の表面を薄膜状の炭素で十分に被覆することが困難となり、高速充放電における放電容量が低くなり、その結果、十分な充放電性能を実現することが困難となるからであり、一方、1次粒子の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、1次粒子の内部抵抗が大きくなり、その結果、高速充放電における放電容量が不十分なものとなるからである。

この1次粒子の平均粒子径とは、個数平均粒子径のことである。この1次粒子の平均粒子径は、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。

【0031】

この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子では、リチウムイオン電池の電極材料として用いる際にリチウムイオンの脱挿入に関わる反応を $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面全体で均一に行うために、 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面の 80% 以上、好ましくは 90% 以上を炭素質被膜にて被覆されていることが好ましい。

炭素質被膜の被覆率は、透過電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) を用いて測定することができる。ここで、炭素質被膜の被覆率が 80% 未満では、炭素質被膜の被覆効果が不十分となり、リチウムイオンの脱挿入反応が電極活物質表面にて行なわれる際に、炭素質被膜が形成されていない箇所においてリチウムイオンの脱挿入に関わる反応抵抗が高くなり、放電末期の電圧降下が顕著になるので、好ましくない。

【0032】

この炭素質被膜の厚みは、 0.1 nm 以上かつ 20 nm 以下であることが好ましい。

この炭素質被膜の厚みを上記の範囲とした理由は、厚みが 0.1 nm 未満であると、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することができなくなり、その結果、導電性が低下し、電極材料としての導電性を確保することができなくなるからであり、一方、厚みが 20 nm を超えると、電池活性、例えば、電極材料の単位質量あたりの電池容量が低下するからである。

【0033】

この炭素質被膜中の炭素量は、 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子 100 質量部に対して 0.5 質量部以上かつ 5 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 1 質量部以上かつ 2 質量部以下である。

ここで、炭素質被膜中の炭素量を上記の範囲に限定した理由は、炭素量が 0.5 質量部

10

20

30

40

50

未満では、炭素質被膜の被覆率が80%を下回ってしまい、電池を形成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り、十分な充放電レート性能を実現することが困難となるからである。一方、炭素量が5質量部を超えると、 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子には導電性を得るために必要最低限となる炭素質被膜を形成するための炭素量を超える量の炭素が含まれることとなり、 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の単位質量あたりのリチウムイオン電池の電池容量が必要以上に低下するからである。

【0034】

この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の形状は特に限定されないが、球状、特に真球状の粒子からなる電極材料を生成し易いことから、その形状も球状であることが好ましい。

10

ここで、球状が好ましい理由としては、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子とバインダー樹脂（結着剤）と溶媒とを混合して正電極作製用ペーストを調製する際の溶媒量を低減させることができるとともに、この正電極作製用ペーストの集電体への塗工も容易となるからである。また、形状が球状であれば、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面積が最小となり、よって、添加するバインダー樹脂（結着剤）の配合量を最小限にすることができ、得られる正電極の内部抵抗を小さくすることができるからである。

【0035】

さらに、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の形状を球状、特に真球状とすることで最密充填し易くなるので、単位体積あたりの正極材料の充填量が多くなり、その結果、電極密度を高くすることができ、リチウムイオン電池の高容量化を図ることができるので、好ましい。

20

【0036】

一方、この表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子とした場合、この凝集体の平均粒子径は、 $0.5 \mu m$ 以上かつ $100 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $1 \mu m$ 以上かつ $20 \mu m$ 以下である。

ここで、凝集体の平均粒子径を上記の範囲とした理由は、平均粒子径が $0.5 \mu m$ 未満では、凝集体が細かすぎるために舞い易くなり、電極塗工用ペーストを作製する際に取り扱いが困難になるからであり、一方、平均粒子径が $100 \mu m$ を超えると、電池用電極を作製した際に、乾燥後の電極の膜厚を超える大きさの凝集体が存在する可能性が高くなり、したがって、電極の膜厚の均一性を保持することができなくなるからである。

30

【0037】

この凝集体の体積密度は、水銀ポロシメーターを用いて測定することができ、この凝集体を中実とした場合の体積密度の40体積%以上かつ95体積%以下が好ましく、より好ましくは60体積%以上かつ90体積%以下である。

このように、この凝集体の体積密度を40体積%以上とすることで、凝集体が緻密化することにより凝集体の強度が増し、例えば、電極活物質をバインダー、導電助剤、溶媒と混合して電極スラリーを調製する際に凝集体が崩れ難くなり、その結果、電極スラリーの粘度の上昇が抑制され、かつ流動性が保たれることにより、塗工性が良くなると共に、電極スラリーの塗膜における電極活物質の充填性の向上をも図ることができる。

40

【0038】

[電極材料の製造方法]

本実施形態の電極材料の製造方法は、 $Li_x A_y D_z PO_4$ （但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、Cu、Crの群から選択される1種または2種以上、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される1種または2種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$ ）粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子、前記表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、 $400^\circ C$ 以上かつ $500^\circ C$ 以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理する方法である。

【0039】

50

まず、表面被覆 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子を作製する。

例えば、酢酸リチウム ($LiCH_3COO$)、塩化リチウム ($LiCl$) 等のリチウム塩、あるいは水酸化リチウム ($LiOH$) からなる群から選択された Li 源と、塩化鉄 (II) ($FeCl_2$)、酢酸鉄 (II) ($Fe(CH_3COO)_2$)、硫酸鉄 (II) ($FeSO_4$) 等の 2 価の鉄塩と、リン酸 (H_3PO_4)、リン酸 2 水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(NH_4)_2HPO_4$) 等のリン酸化合物と、水とを混合し、均一なスラリー状の混合物とする。

次いで、このスラリー状の混合物を耐圧密閉容器を用いて水熱合成し、得られた沈殿物を水洗してケーキ状の前駆体物質を生成する。

【0040】

次いで、この前駆体物質と、有機化合物とを、溶媒に溶解あるいは分散させて、均一なスラリーとする。この溶解あるいは分散の際には、分散剤を加えるとなお良い。

有機化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、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、多価アルコールが挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、グリセリン等が挙げられる。

【0041】

この前駆体物質と有機化合物とを溶解あるいは分散させる溶媒としては、水が好ましいが、水の外、例えば、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、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、 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、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、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、N-メチルピロリドン等のアミド類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。これらは、1種のみ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。

【0042】

前駆体物質と有機化合物との配合比は、この有機化合物の全質量を炭素量に換算したとき、前駆体物質 100 質量部に対して 0.6 質量部以上かつ 10 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 0.8 質量部以上かつ 4.0 質量部以下である。

ここで、有機化合物の炭素量換算の配合比が 0.6 質量部未満では、この有機化合物を熱処理することにより生じる炭素質被膜の $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の表面における被覆率が 80% を下回ることとなり、電池を形成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り、十分な充放電レート性能を実現することが困難となる。一方、有機化合物の炭素量換算の配合比が 10 質量部を超えると、相対的に $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の配合比が低下し、電池を形成した場合に電池の容量が低くなりとともに、炭素質被膜の過剰な担持により $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子の嵩密度が高くなり、したがって、電極密度が低下し、単位体積あたりのリチウムイオン電池の電池容量の低下が無視できなくなる。

【0043】

10

20

30

40

50

前駆体物質と有機化合物とを溶媒に溶解または分散させる方法としては、前駆体物質が均一に分散し、かつ有機化合物が溶解または分散する方法であれば、特に限定しないが、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、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。

この溶解または分散の際には、前駆体物質を1次粒子として分散させ、その後有機化合物を溶解するように攪拌することが好ましい。このようにすれば、前駆体物質の1次粒子の表面が有機化合物で被覆され、その結果として、前駆体物質の1次粒子の表面に有機化合物由来の炭素が均一に付着するようになる。

【0044】

次いで、噴霧熱分解法を用いて、上記の均一なスラリーを高温雰囲気中に噴霧し、乾燥させ、粒子状乾燥物または造粒体とする。

ここで、粒子状乾燥物、すなわち表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子を得たい場合には、上記の均一なスラリーを高温雰囲気中、例えば100 以上かつ300 以下の大気中に噴霧し、乾燥させる。

【0045】

次いで、粒子状乾燥物または造粒体を、非酸化性雰囲気下、700 以上かつ1000 以下、好ましくは800 以上かつ900 以下の範囲内の温度にて焼成する。

この非酸化性雰囲気としては、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar) 等の不活性雰囲気が好ましく、より酸化を抑えたい場合には水素 (H_2) 等の還元性ガスを含む還元性雰囲気が好ましい。

【0046】

ここで、焼成温度を700 以上かつ1000 以下とした理由は、焼成温度が700 未満では、粒子状乾燥物または造粒体に含まれる有機化合物の分解・反応が十分に進行せず、有機化合物の炭化が不十分なものとなり、生成する分解・反応物が高抵抗の有機物分解物となるので好ましくない。一方、焼成温度が1000 を超えると、粒子状乾燥物または造粒体を構成する成分、例えばリチウム (Li) が蒸発して組成にずれが生じるだけでなく、この粒子状乾燥物または造粒体にて粒成長が促進し、高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、十分な充放電レート性能を実現することが困難となる。

【0047】

焼成時間は、有機化合物が十分に炭化される時間であればよく、特に制限はないが、0.1 時間以上かつ10 時間以下とする。

この焼成過程では、粒子状乾燥物中の前駆体物質は $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子となり、一方、有機化合物は、熱処理の際に分解・反応して炭素を生成し、この炭素は $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子の表面に付着し炭素質からなる被膜を形成する。これにより、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子の表面は炭素質被膜により覆われ、表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子が生成することとなる。

【0048】

同様に、造粒体中の前駆体物質は $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子となり、一方、有機化合物は、熱処理の際に分解・反応して炭素を生成し、この炭素は $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子の表面に付着し炭素質からなる被膜を形成する。これにより、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子の表面は炭素質被膜により覆われることとなる。

この造粒体中には、表面が炭素質被膜により覆われた表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子が複数個生成するので、焼成過程で、これらの表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子は互いに凝集し、表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子が生成することとなる。

【0049】

これらの焼成過程では、粒子状乾燥物または造粒体にリチウムが含まれる場合には、焼成時間が長くなるにしたがって、リチウムが炭素質被膜に拡散して炭素質被膜内にリチウムが存在することとなり、炭素質被膜の導電性がより一層向上するので好ましい。

ただし、焼成時間が長くなり過ぎると、異常な粒成長が生じたり、リチウムが一部欠損

10

20

30

40

50

した表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子または凝集粒子が生成し、したがって、この表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子または凝集粒子自体の性能が低下し、その結果、この表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子または凝集粒子を用いた電池特性が低下する原因となるので好ましくない。

【0050】

このようにして得られた表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子または凝集粒子を、非酸化性雰囲気下、40 以上かつ 500 以下、好ましくは 80 以上かつ 400 以下の温度にて 0.1 時間以上かつ 1000 時間以下、好ましくは 0.5 時間以上かつ 300 時間以下、より好ましくは 0.5 時間以上かつ 200 時間以下、熱処理する。

ここで、熱処理条件を上記の範囲とした理由は、この範囲の条件にて熱処理することで室温以上の熱エネルギーを付与することにより、粒子状乾燥物または造粒体中の粒子に含まれる Li 及び P が粒子内部から溶出し、これら溶出した Li 及び P が粒子の表面を覆い、この粒子からの A 元素の溶出、特に主元素の Fe の溶出を抑制することができるからである。

以上により、所望の平均粒子径の表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子、または、この表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子を得ることができる。

【0051】

[電極板]

本実施形態の電極板は、本実施形態の電極材料を含む正極材層を金属箔等の集電体の一方の面に形成している。

この電極板は、リチウムイオン電池の正極に用いられるものであり、本実施形態の電極材料を含む正極材層を集電体上に形成し、次いで、この正極材層を集電体上に形成した電極板を、非酸化性雰囲気下、40 以上かつ 500 以下の温度にて 0.1 時間以上かつ 1000 時間以下熱処理することにより、作製することができる。

【0052】

この電極板の製造方法について詳細に説明する。

上述した(1)、(2)のいずれかからなる電極材料と、バインダー樹脂からなる結着剤と、溶媒とを混合して、電極形成用塗料または電極形成用ペーストを調整する。この際、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。

【0053】

この結着剤、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。

上記の電極材料とバインダー樹脂との配合比は、特に限定されないが、例えば、電極材料 100 質量部に対してバインダー樹脂を 1 質量部以上かつ 30 質量部以下、好ましくは 3 質量部以上かつ 20 質量部以下とする。

【0054】

この電極形成用塗料または電極形成用ペーストに用いる溶媒としては、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、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、 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、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、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、N-メチルピロリドン等のアミド類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。これらは、

1種のみ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。

【0055】

次いで、この電極形成用塗料または電極形成用ペーストを、金属箔の一方の面に塗布し、その後、乾燥し、上記の電極材料とバインダー樹脂との混合物からなる塗膜が一方の面に形成された金属箔を得る。

次いで、この塗膜を加圧圧着し、乾燥して、電極材料を含む正極材層が集電体上に形成された電極板を得る。

【0056】

次いで、この正極材層が集電体上に形成された電極板を、非酸化性雰囲気下、40以上かつ500以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理する。熱処理の条件は、上述した電極材料の製造方法の熱処理条件と全く同様である。

このようにして、本実施形態の電極板を作製することができる。

この電極板では、正極材層の電子伝導性を向上させることが可能である。

【0057】

[リチウムイオン電池]

本実施形態のリチウムイオン電池は、本実施形態の電極板を正極とした電池である。

このリチウムイオン電池は、本実施形態の電極板(正極)と、負極と、電解液により構成されている。

【0058】

負極は、黒鉛粉末と、バインダー樹脂からなる結着剤と、溶媒と、必要に応じてカーボンブラック等の導電助剤とを混合し、得られた電極形成用塗料または電極形成用ペーストを金属箔の一方の面に塗布し、その後、乾燥し、上記の電極材料とバインダー樹脂との混合物からなる塗膜が一方の面に形成された金属箔を得、この塗膜を加圧圧着し、乾燥して、金属箔の一方の面に電極材料を含む負極材層を有する電極を形成することで作製することができる。

電解液は、エチレンカーボネート(EC)と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(LiPF₆)を、例えば、濃度1モル/dm³となるように溶解することで作製することができる。

【0059】

本実施形態のリチウムイオン電池では、本実施形態の電極板を正極としたことにより、Liの脱離・挿入が良好となり、よって、安定した充放電サイクル特性や高い安定性が実現可能である。

【0060】

以上説明したように、本実施形態の電極材料によれば、Li_xA_yD_zPO₄粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆Li_xA_yD_zPO₄粒子、または、この表面被覆Li_xA_yD_zPO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子を、水素イオン指数4の硫酸溶液に24時間浸漬させたときのLi溶出量を200ppm以上かつ700ppm以下、P溶出量を500ppm以上かつ2000ppm以下としたので、金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる。

したがって、この電極材料を用いてリチウムイオン電池の電極板を作製することにより、リチウムイオン電池におけるLiの脱離及び挿入が良好となり、リチウムイオン電池の耐久性を向上させることができる。

【0061】

本実施形態の電極材料の製造方法によれば、表面被覆Li_xA_yD_zPO₄粒子、この表面被覆Li_xA_yD_zPO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を、非酸化性雰囲気下、40以上かつ500以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理するので、金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる電極材料を、容易に作製することができる。

【0062】

10

20

30

40

50

本実施形態の電極板の製造方法によれば、表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子、この表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子、のうちいずれか1種を含む正極材層を集電体上に形成し、次いで、この正極材層を集電体上に形成した電極板を、非酸化性雰囲気下、40 以上かつ500 以下の温度にて0.1時間以上かつ1000時間以下熱処理するので、金属不純物の溶出、特に主元素のFeの溶出を抑制することができる電極板を、容易に作製することができる。したがって、この電極板を用いてリチウムイオン電池を作製することにより、リチウムイオン電池の耐久性を向上させることができる。

【実施例】

【0063】

以下、実施例及び比較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によって限定されるものではない。

【0064】

「実施例1」

(電極材料の作製)

水2L(リットル)に、4molの酢酸リチウム(LiCH_3COO)、2molの硫酸鉄(II)(FeSO_4)、2molのリン酸(H_3PO_4)を、全体量が4Lになるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量8Lの耐圧密閉容器に収容し、120 にて1時間、水熱合成を行った。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質の前駆体を得た。

【0065】

次いで、この電極活物質の前駆体60g(固形分換算)と、有機化合物としてポリエチレングリコール3gと、溶媒として水60gとを、ボールミルを用いて、直径5mmのジルコニアボール500gを媒体粒子として12時間分散処理を行い、均一なスラリーを調整した。

次いで、このスラリーを180 の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、表面がポリエチレングリコールにより被覆された LiFePO_4 粒子を得た。

【0066】

次いで、この表面がポリエチレングリコールにより被覆された LiFePO_4 粒子を、窒素(N_2)雰囲気下、700 にて1時間焼成し、表面が炭素質被膜により被覆された表面被覆 LiFePO_4 粒子を得た。

次いで、この表面被覆 LiFePO_4 粒子を、大気雰囲気中、40 にて0.5時間熱処理し、平均粒子径が85nmの表面被覆 LiFePO_4 粒子からなる実施例1の電極材料(A1)を得た。

【0067】

(電極材料の評価)

この電極材料(A1)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、 LiFePO_4 粒子の表面が薄膜状の炭素にて被覆されていることが観察された。

この電極材料(A1)3gを、25 かつpH4の硫酸溶液30g中に24時間浸漬させ、次いで、固液分離し、得られた溶液中のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量をICP分析装置(セイコーインスツルメンツ社製)を用いて測定した。

測定の結果、電極材料(A1)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は62ppm、Li溶出量は415ppm、P溶出量は1221ppmであった。

また、この溶液のpHを測定したところ8.4であった。

【0068】

(リチウムイオン電池の作製)

上記の電極材料(A1)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、導電助剤としてアセチレンブラック(AB)とを、質量比が90:5:5となるように混

10

20

30

40

50

合し、さらに溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリジノン (N M P) を加えて流動性を付与し、スラリーを作製した。

次いで、このスラリーを厚み $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム (A l) 箔上に塗布し、乾燥した。その後、 $600 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力にて加圧し、実施例 1 のリチウムイオン電池の電極板を作製し正極とした。

【 0 0 6 9 】

このリチウムイオン電池の正極に対し、負極としてリチウム金属を配置し、これら正極と負極の間に多孔質ポリプロピレンからなるセパレーターを配置し、電池用部材とした。

一方、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを 1 : 1 (質量比) にて混合し、さらに 1 M の L i P F 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。

次いで、上記の電池用部材を上記の電解質溶液に浸漬し、実施例 1 のリチウムイオン電池を作製した。

【 0 0 7 0 】

(リチウムイオン電池の評価)

上記のリチウムイオン電池の充放電特性の評価を行った。

ここでは、上記のリチウムイオン電池について、60 にて、1 C 電流値で充電電圧が 4 . 2 V となるまで定電流充電を行った後、定電圧充電に切り替えて電流値が 0 . 0 1 C となった時点で充電を終了した。その後、放電電流 1 C での放電を行い、電池電圧が 2 . 5 V となった時点で放電を終了した。その際の放電容量を測定し初期容量とした。また、同様の条件で充放電を繰り返し 3 0 0 サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を算出した。

その結果、初回容量は 8 . 6 5 m A h 、放電容量維持率は 8 3 % であった。

【 0 0 7 1 】

「実施例 2 」

(電極材料の作製)

実施例 1 に準じて表面被覆 L i F e P O ₄ 粒子を得た。

次いで、この表面被覆 L i F e P O ₄ 粒子を、大気雰囲気中、40 にて 2 0 0 時間熱処理し、平均粒子径が 8 8 n m の表面被覆 L i F e P O ₄ 粒子からなる実施例 2 の電極材料 (A 2) を得た。

【 0 0 7 2 】

(電極材料の評価)

この電極材料 (A 2) の F e 溶出量、L i 溶出量及び P 溶出量を、実施例 1 に準じて測定したところ、電極材料 (A 2) から硫酸溶液中に溶出した F e 溶出量は 2 5 p p m 、L i 溶出量は 4 3 2 p p m 、P 溶出量は 1 3 5 2 p p m であった。また、固液分離した溶液の p H を測定したところ 8 . 9 であった。

【 0 0 7 3 】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料 (A 2) を用い、実施例 1 に準じて、実施例 2 のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は 8 . 9 5 m A h 、放電容量維持率は 8 9 % であった。

【 0 0 7 4 】

「実施例 3 」

(電極材料の作製)

水 2 L (リットル) に、4 m o l の酢酸リチウム (L i C H ₃ C O O) 、2 m o l の硫酸マンガン (II) (M n S O ₄) 、2 m o l のリン酸 (H ₃ P O ₄) を、全体量が 4 L になるように混合し、均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を容量 8 L の耐圧密閉容器に収容し、1 1 0 にて 1 時間、水熱合成を行った。

次いで、得られた沈殿物を水洗し、ケーキ状の電極活物質の前駆体を得た。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

次いで、この電極活物質の前駆体 150 g (固形分換算) と、有機化合物としてポリエチレングリコール 5.5 g と、溶媒として水 60 g とを、ボールミルを用いて、直径 5 mm のジルコニアボール 500 g を媒体粒子として 12 時間分散処理を行い、均一なスラリーを調整した。

次いで、このスラリーを 180 の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、表面がポリエチレングリコールにより被覆された LiMnPO_4 粒子を得た。

【0076】

次いで、この表面がポリエチレングリコールにより被覆された LiMnPO_4 粒子を、窒素 (N_2) 雰囲気下、700 にて 1 時間焼成し、表面が炭素質被膜により被覆された表面被覆 LiMnPO_4 粒子を得た。

次いで、この表面被覆 LiMnPO_4 粒子を、大気雰囲気中、40 にて 0.5 時間熱処理し、平均粒子径が 35 nm の表面被覆 LiMnPO_4 粒子からなる実施例 3 の電極材料 (A3) を得た。

【0077】

(電極材料の評価)

この電極材料 (A3) の Mn 溶出量、Li 溶出量及び P 溶出量を、実施例 1 に準じて測定したところ、電極材料 (A3) から硫酸溶液中に溶出した Mn 溶出量は 82 ppm、Li 溶出量は 621 ppm、P 溶出量は 1652 ppm であった。また、固液分離した溶液の pH を測定したところ 8.3 であった。

【0078】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料 (A3) を用い、実施例 1 に準じて、実施例 3 のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は 8.29 mAh、放電容量維持率は 87% であった。

【0079】

「実施例 4」

(電極材料の作製)

実施例 1 に準じてケーキ状の電極活物質の前駆体を得た。

次いで、この電極活物質の前駆体 150 g (固形分換算) と、有機化合物としてポリエチレングリコール 5.5 g と、溶媒として水 60 g とを、ボールミルを用いて、直径 5 mm のジルコニアボール 500 g を媒体粒子として 12 時間分散処理を行い、均一なスラリーを調整した。

次いで、このスラリーを 180 の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、表面をポリエチレングリコールにより被覆した LiFePO_4 粒子を複数個含む造粒体を得た。

【0080】

次いで、この造粒体を窒素 (N_2) 雰囲気下、700 にて 1 時間焼成し、表面が炭素質被膜により被覆された表面被覆 LiFePO_4 粒子を複数個凝集した凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、40 にて 0.5 時間熱処理し、平均粒子径が 6 μm の凝集粒子からなる実施例 4 の電極材料 (A4) を得た。

【0081】

(電極材料の評価)

この電極材料 (A4) を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察したところ、1 次粒子 (LiFePO_4 粒子) が複数個凝集して 2 次粒子となり、かつ、これら 1 次粒子 (LiFePO_4 粒子) の表面が薄膜状の炭素質にて被覆されており、1 次粒子 (LiFePO_4 粒子) 間に炭素質が介在していることが観察された。

この電極材料 (A4) の Fe 溶出量、Li 溶出量及び P 溶出量を、実施例 1 に準じて測定したところ、電極材料 (A4) から硫酸溶液中に溶出した Fe 溶出量は 58 ppm、Li 溶出量は 450 ppm、P 溶出量は 1250 ppm であった。また、固液分離した溶液の pH を測定したところ 8.5 であった。

【0082】

10

20

30

40

50

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A4)を用い、実施例1に準じて、実施例4のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.75mAh、放電容量維持率は85%であった。

【0083】

「実施例5」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、200にて0.5時間熱処理し、平均粒子径が11.4μmの凝集粒子からなる実施例5の電極材料(A5)を得た。

10

【0084】

(電極材料の評価)

この電極材料(A5)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A5)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は20ppm、Li溶出量は520ppm、P溶出量は1340ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.6であった。

【0085】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A5)を用い、実施例1に準じて、実施例5のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

20

その結果、初回容量は8.68mAh、放電容量維持率は86%であった。

【0086】

「実施例6」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、500にて0.5時間熱処理し、平均粒子径が10.9μmの凝集粒子からなる実施例6の電極材料(A6)を得た。

【0087】

(電極材料の評価)

この電極材料(A6)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A6)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は12ppm、Li溶出量は495ppm、P溶出量は1290ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.6であった。

30

【0088】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A6)を用い、実施例1に準じて、実施例6のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.96mAh、放電容量維持率は89%であった。

【0089】

「実施例7」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、40にて24時間熱処理し、平均粒子径が10.7μmの凝集粒子からなる実施例7の電極材料(A7)を得た。

40

【0090】

(電極材料の評価)

この電極材料(A7)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A7)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は35ppm、Li溶出量は525ppm、P溶出量は1320ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.7であった。

50

【0091】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A7)を用い、実施例1に準じて、実施例7のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.61mAh、放電容量維持率は87%であった。

【0092】

「実施例8」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、40℃にて200時間熱処理し、平均粒子径が10.8μmの凝集粒子からなる実施例8の電極材料(A8)を得た。 10

【0093】

(電極材料の評価)

この電極材料(A8)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A8)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は24ppm、Li溶出量は556ppm、P溶出量は1450ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.8であった。

【0094】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A8)を用い、実施例1に準じて、実施例8のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。 20

その結果、初回容量は8.47mAh、放電容量維持率は90%であった。

【0095】

「実施例9」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、500℃にて200時間熱処理し、平均粒子径が10.4μmの凝集粒子からなる実施例9の電極材料(A9)を得た。

【0096】

(電極材料の評価)

この電極材料(A9)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A9)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は9ppm、Li溶出量は528ppm、P溶出量は1390ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.7であった。 30

【0097】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A9)を用い、実施例1に準じて、実施例9のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.54mAh、放電容量維持率は89%であった。

【0098】

「実施例10」

(電極板の作製)

実施例4に準じて表面被覆LiFePO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子を得た。次いで、この凝集粒子を用い、実施例1に準じて電極板を作製した。

次いで、この電極板を、大気雰囲気中、120℃にて0.5時間熱処理し、実施例10の電極板(B1)を得た。

この電極板(B1)から正極材層を削り取り、実施例10の電極材料(A10)とした。

【0099】

(電極材料の評価)

50

この電極材料(A10)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(A10)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は22ppm、Li溶出量は487ppm、P溶出量は1298ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.9であった。

【0100】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(A10)を用い、実施例1に準じて、実施例10のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.69mAh、放電容量維持率は86%であった。

【0101】

「実施例11」

(電極材料の作製)

実施例3に準じてケーキ状の電極活物質の前駆体を得た。

次いで、この電極活物質の前駆体150g(固形分換算)と、有機化合物としてポリエチレングリコール5.5gと、溶媒として水60gとを、ボールミルを用いて、直径5mmのジルコニアボール500gを媒体粒子として12時間分散処理を行い、均一なスラリーを調整した。

次いで、このスラリーを180の大気雰囲気中に噴霧し、乾燥して、表面がポリエチレングリコールにより被覆されたLiMnPO₄粒子を複数個含む造粒体を得た。

【0102】

次いで、この造粒体を窒素(N₂)雰囲気下、700にて1時間焼成し、表面が炭素質被膜により被覆された表面被覆LiMnPO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子を得た。

次いで、この凝集粒子を、大気雰囲気中、40にて0.5時間熱処理し、平均粒子径が10.5µmの凝集粒子からなる実施例11の電極材料(C1)を得た。

【0103】

(電極材料の評価)

この電極材料(C1)を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察したところ、1次粒子(LiMnPO₄粒子)が複数個凝集して2次粒子となり、かつ、これら1次粒子(LiMnPO₄粒子)の表面が薄膜状の炭素質にて被覆されており、1次粒子(LiMnPO₄粒子)間に炭素質が介在していることが観察された。

この電極材料(C1)のMn溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(C1)から硫酸溶液中に溶出したMn溶出量は74ppm、Li溶出量は643ppm、P溶出量は1621ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ8.1であった。

【0104】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(C1)を用い、実施例1に準じて、実施例11のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.26mAh、放電容量維持率は88%であった。

【0105】

「比較例1」

(電極材料の作製)

実施例4に準じて表面被覆LiFePO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子を得、この凝集粒子を熱処理することなく、比較例1の電極材料(D1)とした。

【0106】

(電極材料の評価)

この電極材料(D1)のFe溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(D1)から硫酸溶液中に溶出したFe溶出量は250ppm、Li溶出量は125ppm、P溶出量は425ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ6.8であった。

10

20

30

40

50

【0107】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(D1)を用い、実施例1に準じて、比較例1のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

その結果、初回容量は8.31mAh、放電容量維持率は65%であった。

【0108】

「比較例2」

(電極材料の作製)

実施例11に準じて表面被覆LiMnPO₄粒子を複数個凝集した凝集粒子を得、この凝集粒子を熱処理することなく、比較例2の電極材料(E1)とした。

10

【0109】

(電極材料の評価)

この電極材料(E1)のMn溶出量、Li溶出量及びP溶出量を、実施例1に準じて測定したところ、電極材料(E1)から硫酸溶液中に溶出したMn溶出量は412ppm、Li溶出量は132ppm、P溶出量は411ppmであった。また、固液分離した溶液のpHを測定したところ6.5であった。

【0110】

(リチウムイオン電池の作製及び評価)

上記の電極材料(E1)を用い、実施例1に準じて、比較例2のリチウムイオン電池を作製し、評価を行った。

20

その結果、初回容量は8.17mAh、放電容量維持率は57%であった。

これら実施例及び比較例各々の評価結果を表1に示す。

【0111】

【表 1】

	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (時間)	金属不純物溶出量		L i 溶出量 (ppm)	P 溶出量 (ppm)	p H	初回放電 容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)
			元素	溶出量 (ppm)					
実施例 1	40	0.5	Fe	62	415	1221	8.4	8.65	83
実施例 2	40	200	Fe	25	432	1352	8.9	8.95	89
実施例 3	40	0.5	Mn	82	621	1652	8.3	8.29	87
実施例 4	40	0.5	Fe	58	450	1250	8.5	8.75	85
実施例 5	200	0.5	Fe	20	520	1340	8.6	8.68	86
実施例 6	500	0.5	Fe	12	495	1290	8.6	8.96	89
実施例 7	40	24	Fe	35	525	1320	8.7	8.61	87
実施例 8	40	200	Fe	24	556	1450	8.8	8.47	90
実施例 9	500	200	Fe	9	528	1390	8.7	8.54	89
実施例 10	120	0.5	Fe	22	487	1298	8.9	8.69	86
実施例 11	40	0.5	Mn	74	643	1621	8.1	8.26	88
比較例 1	—	—	Fe	250	125	425	6.8	8.31	65
比較例 2	—	—	Mn	412	132	411	6.5	8.17	57

以上の結果によれば、実施例 1 ~ 11 の電極材料は、表面被覆粒子またはこの粒子を複数個凝集した凝集粒子の粒子表面に Li、P で構成される化合物が多く被着し、電極材料から硫酸溶液中に溶出した Li 溶出量を 200 ppm 以上かつ 700 ppm 以下、P 溶出量を 500 ppm 以上かつ 2000 ppm 以下に抑制されている結果、Fe 溶出量、Mn 溶出量が良好に抑制されていることが分かった。

また、60 環境下にて充放電サイクルした際の 300 サイクル目の容量維持率が 85 % を超えており、優れた充放電サイクル特性を示していることが分かった。

【0113】

その理由は、サイクル時の Fe 溶出や Mn 溶出が抑制され、SEI 破壊や負極への Fe 系不純物や Mn 系不純物が電析するのを抑えられたことで、容量劣化が抑制されたことによると考えられる。

また、溶出させた後の溶液の pH が 8.1 ~ 8.9 となったのは、溶液中の水素イオン濃度が低下し、アルカリ側へシフトする Li 量が多く溶出したことによると考えられる。

【0114】

一方、比較例 1、2 の電極材料は、凝集粒子の粒子表面に Li、P で構成される化合物の被着量が少なくなり、電極材料から硫酸溶液中に溶出した Li 溶出量が 200 ppm 以下、P 溶出量が 500 ppm 以下となっている。その結果、Fe 溶出量及び Mn 溶出量の抑制がうまく機能せず、60 環境下にて充放電サイクルした際の 300 サイクル目の容量維持率が 80 % 以下となり、充放電サイクル特性が大きく低下していることが分かった。

【0115】

その理由は、サイクル時の Fe 溶出や Mn 溶出が抑制されず、SEI 破壊や負極への Fe 系不純物や Mn 系不純物の電析量が多くなり、容量劣化が著しいことによると考えられる。

また、溶出させた後の溶液の pH が 7.0 以下となったのは、溶液中の水素イオン濃度が低下したものの、アルカリ側へシフトする Li 量が少なかったことによると考えられる。

【0116】

以上の結果によれば、表面被覆 LiFePO_4 粒子、及び表面被覆 LiMnPO_4 粒子を複数個凝集した凝集粒子においては、粒子表面に Li、P で構成される化合物を一定量以上被着していることから、60 という高温環境下にて充放電サイクルを繰り返した場合における容量劣化を抑制し、二次電池の高温使用における充放電サイクル特性を改善することができることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の電極材料は、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ (但し、A は Co、Mn、Ni、Fe、Cu、Cr の群から選択される 1 種または 2 種以上、D は Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y、希土類元素の群から選択される 1 種または 2 種以上、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1.5$) 粒子の表面を炭素質被膜により被覆した表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子または表面被覆 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子を複数個凝集した凝集粒子を、pH 4 の硫酸溶液に 24 時間浸漬させたときの Li 溶出量を 200 ppm 以上かつ 700 ppm 以下、P 溶出量を 500 ppm 以上かつ 2000 ppm 以下としたことにより、これらの粒子からの金属不純物の溶出、特に主元素の Fe または Mn の溶出を抑制することができ、したがって、この電極材料を用いてリチウムイオン電池の電極板を作製することにより、リチウムイオン電池における Li の脱離及び挿入が良好となり、リチウムイオン電池の耐久性を向上させることができるものであるから、リチウムイオン電池のさらなる耐久性の向上が可能なのはもちろんのこと、より小型化、軽量化、高容量化が期待される次世代の二次電池に対しても適用することが可能であり、次世代の二次電池の場合、その効果は非常に大きなものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/583 (2010.01) H 0 1 M 4/58 1 0 2

(72)発明者 山崎 晃範
 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内

(72)発明者 山本 良貴
 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 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 2 8 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 2 8 住友大阪セメント株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AD17 AD23 AD25 BA13 BB04 BB07 BB10 BC03
 BC23 BC33B BC37B BC43 BC44
 5H050 AA07 CA01 CB08 DA09 EA10 EA24 FA17 FA18 GA02 GA22
 GA27 HA01 HA02 HA14 HA20