

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年12月27日(27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/176907 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) C01G 49/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066071
- (22) 国際出願日: 2012年6月22日(22.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-138850 2011年6月22日(22.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 重人(OKADA Shigeto) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 喜多條 鮎子(KITAJOU Ayuko) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 小松 秀行(KOMATSU Hideyuki) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). イリーナ ディ ゴチェヴァ(Irina D. Gocheva) [BG/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 智原 久仁子(CHIHARA Kuniko) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 平井 安雄, 外(HIRAI Yasuo et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目20-1 大博多ビル9階 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IRON OXYFLUORIDE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE AND IRON OXYFLUORIDE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE

(54) 発明の名称: オキシフルオロライト系正極活物質の製造方法およびオキシフルオロライト系正極活物質

(57) Abstract: Provided is technology for the simple production, in a short amount of time, of a positive electrode active substance the primary component of which is FeOF having an adequate charge-discharge capacity. Also provided is a positive electrode active substance the primary component of which is FeOF. The method for producing a positive electrode active substance the primary component of which is FeOF comprises a step for mixing iron oxide Fe₂O₃ and iron fluoride FeF₃ while both are in solid form and then melting and rapidly cooling in an inert gas atmosphere. The positive electrode active substance the primary component of which is FeOF is formed from 50% or more of FeOF and iron fluoride FeF₃ and/or iron oxide Fe₂O₃ as the balance.

(57) 要約: 短時間で簡便に製造することができ、十分な放充電容量を有するFeOFを主成分とする正極活物質の製造技術およびFeOFを主成分とする正極活物質を提供する。FeOFを主成分とする正極活物質の製造方法は、酸化鉄Fe₂O₃とフッ化鉄FeF₃とを共に固体状態で混合し、不活性ガス雰囲気下で熔融急冷する工程を含む。FeOFを主成分とする正極活物質は、FeOFが50%以上であり、残部がフッ化鉄FeF₃および/または酸化鉄Fe₂O₃から成る。

WO 2012/176907 A1

明 細 書

発明の名称：

オキシフルオロライト系正極活物質の製造方法およびオキシフルオロライト系正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の技術分野に属し、特に、非水電解質二次電池用の正極活物質を低コストで効率よく製造する新規な製造方法および新規な正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車用搭載電源やスマートグリッド等への応用を目指して、大容量且つ経済的な大型のリチウムイオン二次電池の開発が求められている。このような中、高い電圧とエネルギー密度を同時に達成できる二次電池として、非水電解液（電解質を有機溶媒等の非水溶媒に溶かした電解液）を用いる非水電解質二次電池が盛んに研究されている。

[0003] 非水電解質二次電池の正極としてはフッ化物または酸化物から成る正極活物質が広く使用されている。例えば、鉄をベースにした低コストで安全性の高い FeF_3 （非特許文献1参照）や Fe_2O_3 （非特許文献2参照）が、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として提案されている。

[0004] FeF_3 はリチウム負極に対して約1.7Vという高い平均放電電圧を有し、3電子反応で 712mAh/g の理論容量（理論エネルギー密度 1210mWh/g ）を示すのに対し、 Fe_2O_3 は平均放電電圧こそ1Vどまりであるが、6電子反応で理論容量は 1007mAh/g （理論エネルギー密度 1006mWh/g ）もの値を示す。これら FeF_3 および Fe_2O_3 に対して、 FeOF は、平均放電電圧約1.4V、理論容量は3電子反応で 885mAh/g というこれらの中間の値であるが、平均放電電圧と理論容量の積算値、すなわち電池として利用可能なエネルギー密度はこれらのうちで最も高い 1239mWh/g となる。そのため、これらの有意な特徴を併せ持つ興味深い正極活物質とし

て、フッ素元素と酸素元素を共に含有するオキシフルオロライト系の鉄化合物である FeOF から成る正極活物質が注目されている。

[0005] オキシフルオロライト系の鉄化合物から成る正極活物質としては、リチウム元素を含有するものが開示されている（特許文献1参照）が、 FeOF を正極活物質とする例は少ない。特に、 FeOF をその構成元素を含む化合物から従来より一般的に用いられているような固相焼成で合成すると、加熱炉および FeOF 自体への損傷を招いてしまうため、 FeOF を固相焼成で合成するという報告例はこれまでのところ見当たらない。さらに、非水電解質二次電池に用いられ、充放電特性に優れた FeOF を主成分とする正極活物質は見当たらない。正極活物質としての FeOF を得るための固相焼成に代替する方法として、例えば、 FeOCl の塩素元素をフッ素元素に置換するイオン交換法（非特許文献3参照）や、酸素雰囲気下でのケイ素含有化合物（ $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）の熱分解を用いる熱分解法（非特許文献4参照）が提案されている。この他に、単に FeOF を得るために高温高压下で FeOF の単結晶を得る方法（非特許文献5参照）が見出される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009?64707号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：F.Badway, F.Cosandey, N.Pereira, G.G.Amatucci, Journal of The Electrochemical Society, 150(10) A1318-A1327(2003).

非特許文献2：Hao Liu, Guoxiu Wang, Jinsoo Park, Jiazhao Wang, Huakun Liu, and Chao Zhang, Electrochimica Acta 54, (2009) 1733-1736.

非特許文献3：Nadir Recham, Lydia Laffont-Dantras, Michel Armand & Jean-Marie Tarascon, ECS Meeting Abstracts 802, 594 (2008).

非特許文献4：N.Pereira, F.Badway, M.Wartelsky, S.Gunn, G.G.Amatucci, Journal of The Electrochemical Society, 156(6) A407-A416(2009).

非特許文献5：Marcus Vlasse, Jean Claude Massies, Gerard Demazeau, Jou

Journal of Solid State Chemistry, 2(8) 109-113(1973).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、イオン交換法（非特許文献3）を用いて正極活物質としての $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ を製造する場合には、合成時間に10時間以上という長時間を要することから製造コストが高くなるという課題がある。さらに、得られる合成物については、原料である LiFeOCl が不純物として残留してしまい、歪んだルチル相の $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ （ $a \approx b \approx 4.65 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.046 \text{ \AA}$ ）が生成されてしまう。このような不純物の残留により電極としての性能が低下し、電気化学特性も約2.5Vの電圧値（対 $\text{Li}^+ : \text{Li}^0$ ）において $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ の理論容量の高々80%に止まっている。
- [0009] また、熱分解法（非特許文献4）を用いて正極活物質としての $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ を製造する場合にも、合成時間に10時間以上という長時間を要することから製造コストが高くなるという課題がある。さらに、得られる合成物については、酸素元素とフッ素元素の配合比率がまばらなオキシフルオロライト（ $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ ）（ $0 < x < 1$ ）が生成され、純粋な $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ を製造できるまでには至っていない。また、原料である FeSiF_6 が不純物として合成物に残留してしまい、電極としての性能が低下してしまう。例えば、非特許文献4のFigure 6に示されるサイクル数に対する放充電容量の実験結果（対金属 Li ；1.5~4.5V；定電流50mA/g；60℃）からも示されるように、一般式 $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ が純粋な $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ に最も近いケース（250℃、8時間の焼成； $c = 3.03 \text{ \AA}$ ）の場合であっても、上記不純物 FeSiF_6 の残留により電極としての性能が低下しており、放充電容量は、サイクル数が増加するとともに低下する一方で、最大でも初回の380mAh/g程度に止まっている。
- [0010] また、高温高压法（非特許文献5）で $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ を製造する場合は、酸化鉄 Fe_2O_3 とフッ化鉄 FeF_3 を出発原料とするが、原料に含まれるフッ素原子由来のフッ素ガスが揮発することを防ぐために、6GPa（60kbar）

という極めて高いガス圧が要求され、とても量産に向くものではない。さらに当該方法は専ら FeO の単結晶の作製を目的とするものであり、単結晶 FeO を非水電解質二次電池の正極活物質として使用することの当否については何ら言及されておらず、正極活物質としての電池特性に関して立証されたデータも示されていない。

[0011] 本発明は、上記課題を解決するために提案されたものであり、従来の方法よりも短時間で簡便に製造することができ、十分な放充電容量を有する FeO を主成分とする正極活物質の製造技術および FeO を主成分とする正極活物質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意研究の結果、非水電解液を用いる二次電池に好適な FeO を主成分とする正極活物質を製造する方法ならびに FeO を主成分とする正極活物質を新たに見出した。さらに、負極活物質を選択して、この FeO を主成分とする正極活物質と組み合わせることにより、稼働安定性の高い非水電解質二次電池を構築できることを見出した。

[0013] すなわち、本発明に従えば、 FeO を主成分とする正極活物質の製造方法であって、酸化鉄 Fe_2O_3 とフッ化鉄 FeF_3 とを共に固体状態で混合し、不活性ガス雰囲気下で熔融急冷する工程を含むことを特徴とする正極活物質の製造方法が提供される。さらに、本発明に従えば、 FeO が 50% 以上であり、残部がフッ化鉄 FeF_3 および／または酸化鉄 Fe_2O_3 から成る FeO を主成分とすることを特徴とする正極活物質も提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 本発明に係る高周波誘導加熱／単ロール急冷装置装置、ペレット電極、および塗布電極の概略図を示す。

[図2] $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeF}_3 = 1 : 2.33$ の原料モル比で本発明により製造された FeO を主成分とする正極活物質の XRD パターン結果と放充電結果を示す。

[図3] $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeF}_3 = 1 : 2.33$ の原料モル比で本発明により製造された FeO

FeOを主成分とする正極活物質の電流密度に対する容量の関係、およびサイクル数に対する容量の関係を示す。

[図4] $Fe_2O_3 : FeF_3 = 1 : 1.86, 1 : 2.13, 1 : 2.33, 1 : 5, 1 : 10$ の原料モル比で本発明により製造されたFeOを主成分とする正極活物質のXRDパターン結果を示す。

[図5] $Fe_2O_3 : FeF_3 = 1 : 1.86, 1 : 2.13, 1 : 2.33, 1 : 10$ の原料モル比で本発明により製造されたFeOを主成分とする正極活物質の放充電結果を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に従えば、酸化鉄とフッ化鉄とを共に固体状態で混合し、不活性ガス雰囲気下で溶融急冷することによりFeOを主成分とする正極活物質を製造することができる。すなわち、原料となる酸化鉄とフッ化鉄とを混合して不活性ガス雰囲気下で溶融急冷することにより、フッ素を可及的に固体状態の酸化鉄と結合させ、目的となる酸素元素およびフッ素元素を含む正極活物質FeOを含有する生成物を得る。

[0016] このように、不活性ガス雰囲気下で溶融急冷することにより、気化しやすいフッ素を含むフッ化鉄を酸化鉄と溶融状態で結合させ、目的となる酸素元素およびフッ素元素を含む正極活物質FeOを得ることができる。

[0017] 本発明に従えば、溶融急冷（法）により目的の正極活物質を製造する。すなわち、原料となる酸化鉄とフッ化鉄とが溶融して混合している状態から、構成成分（特にフッ素）の揮散がないように可及的速やかに冷却を行うことにより、目的となるFeOを主成分とする生成物を得る。このような溶融急冷には、従来から知られている各種の溶融（加熱）手段と急冷手段とを組み合わせ用いることができる。

[0018] 例えば、溶融手段としては、高周波誘導加熱法またはアーク溶解法等の公知の溶解法を使用することができる。急冷手段としては、単ロール急冷法、

双ロール急冷法、アトマイズ急冷法またはスプラット急冷法等の公知の急冷法を使用することができる。このうち特に、本発明の目的を達成するのに好ましいのは、高周波誘導加熱／単ロール急冷を使用することであるが、この他、上記に示した公知の溶解法および急冷法を組み合わせてもよい。

[0019] 例えば、高周波誘導加熱／単ロール急冷を使用する場合には、反応容器に予め投入された原料金属を誘導コイルで溶融した後、溶融された原料金属を溶融ノズルから単ロール表面上に射出することで急冷して生成物を得ることができる。加熱温度としては、原料の酸化鉄が溶融する温度（例えば1300℃）であればよい。本発明に係る溶融急冷処理は、生成物の純度を高める観点から、特に、原料金属からのフッ素の気化による脱離を抑制するために、可及的速やかに冷却する。このような操作により、本発明に従えば、目的とするFeOを主成分とする生成物を極めて短時間（一般的には1分以内、例えば40秒）に生成することができる。

[0020] 一例として、本発明で用いられる高周波誘導加熱／単ロール急冷装置は、図1(a)に示すように、石英管1と、石英管1の内部に載置された下穴付き坩堝2と、石英管1の周囲を巻く銅製の銅チューブコイル3と、固体冷却媒体としての銅ロール4とから構成することができる。

[0021] 石英管1の内部に載置された下穴付き坩堝2の中に原料を入れ、下穴付き坩堝の下穴から落下する原料金属が銅チューブコイル3により誘導加熱（図中のAで示される）され、この誘導加熱された原料金属がガラスリボン状試料Bとなって金属製水冷ロールとしての銅ロール4に接触することにより急冷される。

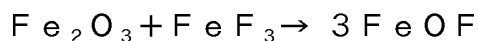
[0022] 本発明に従う溶融急冷処理は、一般に、窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気下で行うが、取扱いの容易さからアルゴンガスを用いることが好ましい。

[0023] 溶融急冷処理の条件、例えば、処理時間、金属製水冷ロール（銅ロール）の回転速度、誘導加熱速度、冷却速度などは、XRDなどにより生成物を分析・確認して、可及的に不純物が少なく且つ目的の正極活物質の結晶が多く

生成し得るように定めればよい。

[0024] 本発明に従えば、以下の反応により、非水電解質二次電池用の正極活物質の主成分となる FeOF が生成されるものと考えられる。

[0025] [化1]



[0026] かくして、本発明に従えば、原料となるフッ化鉄 FeF_3 と酸化鉄 Fe_2O_3 の割合を化学量論比（等モル比）とすることにより FeOF を得ることができ。しかしながら、実際には、熔融急冷の際にフッ素が、フッ化鉄から気化して脱離しやすい性質をもつため、フッ化鉄と酸化鉄の割合は、化学量論比よりもフッ素過剰となるようにすることが好ましい。その割合は、採用する熔融（加熱）手段と急冷手段およびその実験条件に依る。例えば、実施例に示すような、高周波誘導加熱／単ロール急冷を用いて熔融急冷を行った場合は、酸化鉄に対するフッ化鉄のモル比（フッ化鉄／酸化鉄）は、酸化鉄に対するフッ化鉄のモル比（フッ化鉄／酸化鉄）を、1（化学量論比）以上であるが10以下とすることが好ましい。但し、フッ化鉄を過剰に入れ過ぎた場合には、得られた正極活物質の初回の放電容量が低下する傾向がある。

[0027] さらに、本発明に従えば、例えば上述の方法によって製造され、 FeOF を主成分とする正極活物質が提供される。本発明者が見出したところによれば、 FeOF を主成分として50%以上含有していれば残部がフッ化鉄（ FeF_3 ）および／または酸化鉄（ Fe_2O_3 ）であっても、非水電解質二次電池用正極活物質として十分な電池特性を有するものが得られる。前述したように、電池として利用可能なエネルギー密度を増大させるという観点から、 FeOF の含有量が多い程、電池特性が良好になるので、60%以上が好ましいが、100%でなくても優れた電池特性を発揮する正極活物質が得られている。すなわち、本発明の態様に従えば、 FeOF が50%以上、好ましくは60%以上であって、99%以下、特に好ましくは96%以下であり、残部が FeF_3 および／または Fe_2O_3 から成る正極活物質が提供され。

[0028] さらに、 FeOF を主成分とする本発明の正極活物質は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用

いるX線回折測定において、FeOFの(110)面の(101)面に対する回折ピークの強度比が2以上となっていることによっても特徴づけられる、当該回折ピークの強度比は、好ましくは2以上20以下であり、より好ましくは2以上10以下である。

[0029] 如上の本発明に係るFeOFを主成分とする正極活物質は、初回の放電容量が900mAh/gものほぼ理論容量に匹敵する放充電特性を有するものである(後述の実施例参照)。

[0030] 本発明に係るFeOFを主成分とする正極活物質は、非水電解質二次電池の正極としてそのまま用いてもよいが、電極のレート特性を向上させるために、公知の導電材との複合体を形成させてもよい。

[0031] すなわち、本発明に従えば、レート特性を向上させる観点から、本発明に係るFeOFを主成分とする正極活物質を、不活性ガス雰囲気下で炭素微粒子と共に粉碎・混合することにより、カーボンコートすることができる。該炭素微粒子としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等を使用することができるが、電極として使用する際の導電性の高さからアセチレンブラックが好適である。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス等を用いることができ、例えば、アルゴンガスを用いることができる。

[0032] カーボンコートの際の粉碎・混合に適用される具体的手段は、特に限定されるものではなく、固形物質の粉碎・混合の目的で従来から用いられている各種の手段が適用可能であるが、好ましいのは、ボールミルであり、そのうち特に、原料を十分に粉碎・混合することができる点から遊星型ボールミル(planetary ball milling)を用いることが好ましい。

[0033] 本発明に従えば、非水電解質二次電池用のFeOFを主成分とする正極活物質、該正極活物質を含む二次電池正極、および該正極に負極を組み合わせた二次電池が提供される。

[0034] 本発明に従う正極を作製する際には、上記の正極活物質を用いるほかは公知の電極の作製方法に従えばよい。例えば、上記活物質の粉末を必要に応じ

てポリエチレン等の公知の結着材、さらに必要に応じてアセチレンブラック等の公知の導電材と混合した後、得られた混合粉末をステンレス鋼製等の支持体上に圧着成形したり、金属製容器に充填したりすることができる。このような正極の例として、ペレット電極がある。ペレット電極としては、例えば、図1(b)に示すように、ペレット電極10aと、スペーサー11aと、コインセル容器(下蓋)12と、ニッケル製のニッケルメッシュ13とから構成することができる。ペレット電極10aは、例えば、10mmの厚さとすることができる。スペーサー11aは、ニッケルメッシュ13を載置し、このニッケルメッシュ13上にペレット電極10aを載置する。

[0035] また、例えば、上記混合粉末をトルエン等の有機溶剤と混合して得られたスラリーをアルミニウム、ニッケル、ステンレス、銅等の金属基板上に塗布する等の方法によっても本発明の正極を作製することができる。このような正極の例として、塗布電極がある。塗布電極としては、例えば、図1(c)に示すように、塗布電極10bと、スペーサー11bと、コインセル容器(下蓋)12とから構成することができる。塗布電極10bは、例えば、10mmの電極径とすることができる。スペーサー11bは、上面中央部に塗布電極10bがスポット溶接される。

[0036] 以上の正極と組み合わせて用いられる負極(負極活物質)としては、リチウムの化合物またはその合金などを用いることができる。

[0037] 負極の作製は公知の方法に従えばよく、例えば、正極に関連して上述した方法と同様にして作製することができる。すなわち、例えば、負極活物質の粉末を必要に応じて、既述の公知の結着材、さらに必要に応じて、既述の公知の導電材と混合した後、この混合粉末をシート状に成形し、これをステンレス、銅等の導電体網(集電体)に圧着すればよい。また、例えば、上記混合粉末を既述の公知の有機溶剤と混合して得られたスラリーを銅等の金属基板上に塗布することにより作製することもできる。

[0038] その他の構成要素としては、公知の非水電解質二次電池に使用されるものを構成要素として使用できる。例えば、以下のものが例示できる。

[0039] 電解液は通常、電解質及び溶媒を含む。電解液の溶媒としては、非水系であれば特に制限されず、例えば、カーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの例としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロロエタン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等を挙げることができる。これらは1種または2種以上で用いることができ、例えば、ジメチルカーボネート (DMC) およびエチレンカーボネート (EC) を使用することができる。

[0040] 電解液に含まれる電解質としては、上記の溶媒に、負極活物質中のリチウムイオンが、上記正極活物質又は正極活物質及び負極活物質と電気化学反応するための移動を行うことができる電解質物質、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等を使用することができ、例えば LiPF_6 を使用することができる。

[0041] 本発明に係る非水電解質二次電池は、セパレータ、電池ケース他、構造材料等の要素についても従来公知の各種材料を使用することができ、特に制限はない。本発明に係る非水電解質二次電池は、上記の電池要素を用いて公知の方法に従って組み立てればよい。この場合、電池形状についても特に制限

されることはなく、例えば円筒状、角型、コイン型等種々の形状、サイズを適宜採用することができる。

[0042] 以下に、本発明の特徴をさらに具体的に示すために実施例を記すが、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

[0043] (実施例 1)

溶融急冷法による FeOFe を主成分とする正極活物質の合成

出発物質には、酸化鉄 Fe_2O_3 (添川理化学) とフッ化鉄 FeF_3 (添川理化学) を使用した。出発物質はグローブボックス内で、 Fe_2O_3 と FeF_3 がモル比で 1 : 2.33 (Fe_2O_3 : FeF_3) になるよう秤量し、瑪瑙乳鉢により充分に混合した。混合した前駆体出発物質は下穴付き白金坩堝 (高さ 50 mm, 穴直径 12 mm) の高さ約 1/3 となるまで入れた後、当該白金坩堝を石英管 (高さ約 100 mm, 直径約 15 mm) の内壁と約 1 mm のギャップ (壁間隔) で、石英管の内部に導入し、単ロール溶融急冷装置にセットした。石英管内部の空気を約 10 分間脱気して圧力を 10^{-3} torr とした後、アルゴンガス雰囲気として封鎖した。誘導加熱し、約 5 秒間で約 1300°C (石英管の長手方向に長さ 15 mm で石英管の周囲に巻かれたチューブコイルの隙間から石英管に光を照射することで測定) に昇温させた。この温度を約 40 秒間維持した。原料が溶融した後上記下穴から滴下したのを見計らって、アルゴンガスを石英管に約 1 分間追加注入し、2000rpm で回転する銅ロール上に上記下穴から射出させてガラスリボン状のサンプルを得た。試料の大気暴露を避けるため、得られたサンプルはグローブボックス内で瑪瑙乳鉢を用いて粉末状にして正極活物質とした。なお、試料の合成における大気暴露は単ロール急冷装置への白金坩堝の設置およびその後の試料回収時のみとした。

[0044] XRD測定

(測定の方法)

得られた正極活物質サンプルを $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて X 線回折測定 (リガクト TTR III を使用) した。

(測定の結果)

XRD回折測定により得られた結果を図2(a)に示す。サンプルは、既に報告されている空間群 $P4_2/mnm$ （ルチル型正方晶系構造）の $FeOF$ に帰属された。この結果から、溶融急冷法によって $FeOF$ が合成されたことが示された。

[0045] 電極の作製

溶融急冷により得られた正極活物質サンプルを瑪瑙乳鉢で粉碎後、重量比で $FeOF$ ：アセチレンブラック：PTFE結着剤を70：25：5で秤量し、 $\phi 10\text{mm}$ ディスク（約30mg）に収納してペレットに成型して正極とした。この正極に、リチウム金属を負極として、電解液に 1mol dm^{-3} ヘキサフルオロリン酸リチウム／エチレンカーボネート＋ジメチルカーボネート $[LiPF_6/EC+DMC]$ （体積比 $EC:DMC=1:1$ ）を用いてステンレス製の2032型コインセル（直径 $20 \times 3.2\text{mm}$ ）を作成し、以下の放充電試験を行った。

[0046] 充放電試験

充放電測定モードはCCVモードで行った。測定条件は、 $1Li$ 脱離の理論容量を1時間で充放電する電流密度を1Cレートとし、電流密度 0.2mA/cm^2 、電圧範囲 $1.3\text{V} \sim 4.0\text{V}$ で行った。第1サイクルと第2サイクルにおける放充電特性の結果を図2(b)に示す。同図の結果から、放電能力は 404mAh/g に達したことが示された。

[0047] 図3(a)に、リチウム金属に対する $FeOF$ の電流密度と放電容量の結果を示す。同図(a)の結果から、電流密度が $1/4\text{C}$ （図中の横軸 0.25 ）の場合にも 350mAh/g を維持していることが示された。さらに、同図(b)に、電圧ごとに測定した充放電容量の結果を、サイクル数を横軸にして示す。同図(b)中の(A)電圧（ $1.3 \sim 4.0\text{V}$ ）で測定した充放電容量の結果から、 $FeOF$ の放電容量は、 $FeOF$ あたり $1.8Li$ に相当する 550mAh/g に達しており、さらに10サイクル経過後も、 431mAh/g を維持していることが示された。また、同図(b)における(B)および(C)は、それぞれ $1Li$ 定電流放電（定電流 60mA/g ；電流密度 0.11mA/cm^2 ）で測定した充放電容量の結果および電圧（ $2.0 \sim 4.0\text{V}$ ）で測定した充放電

容量の結果を示したものであるが、これらの結果から、10サイクル経過後も、放充電によって容量が低下することなく一定の容量が維持されたことが示された。

[0048] (実施例2)

異なる原料比でのFeOFを主成分とする正極活物質の合成

上述の実施例1と原料のモル比を変えて正極活物質を作製した。すなわち、 Fe_2O_3 と FeF_3 のモル比を変えて（具体的には、酸化鉄 Fe_2O_3 ：フッ化鉄 $\text{FeF}_3 = (1:2.13)$ 、 $(1:1.86)$ 、 $(1:5)$ 、 $(1:10)$ を選定)秤量し、上記の実施例1と同様の手順でFeOFを主成分とする正極活物質を作製した。

[0049] また、実施例1と溶融時間を変えて、45秒の溶融時間で得られた正極活物質サンプルに対してもX線回折測定を行った

[0050] 組成の算出および回折ピークの強度比の算出

(算出の方法)

得られた正極活物質サンプルの組成および回折ピークの強度比は、上述のCuK α 線を用いたX線回折測定の結果から算出した。

すなわち、得られた正極活物質サンプルにおけるFeOFおよび残部成分(FeF_3 および Fe_2O_3)の組成(%)は、得られた正極活物質サンプルをCuK α 線を用いてX線回折測定した際に現れるFeOF、 FeF_3 および Fe_2O_3 のそれぞれに由来するメインピークの強度比(ピークハイト比)から算出した(後述の表1参照)。

また、回折ピークの強度比については、CuK α 線を用いてX線回折測定した際に現れるFeOFの(110)面および(101)面のそれぞれに由来するメインピークの強度比(ピークハイト比)から算出した(後述の表2参照)。

[0051] 上述したXRD測定結果(チャート)を、実施例1の結果(原料の組成比が酸化鉄 Fe_2O_3 ：フッ化鉄 $\text{FeF}_3 = 1:2.33$ の場合)を含めて図4(a)に示す。また、図4(b)には、原料の組成比が酸化鉄 Fe_2O_3 ：フッ化鉄 FeF_3

= (1 : 2.33)、(1 : 1.86) で溶融時間を45秒にした場合に得られた正極活物質サンプルのXRD測定結果(チャート)を示す。

図中、横軸の 2θ の値について、aで示されるピークが FeF_3 に由来するメインピークであり、bで示されるピークが Fe_2O_3 に由来するメインピークであり、cで示されるピークが FeOF の(110)面に由来するメインピークであり、dで示されるピークが FeOF の(101)面に由来するメインピークである。例えば、図4(a)から、原料の組成比が $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeF}_3 = 1 : 10$ の場合については、 FeOF 、 FeF_3 および Fe_2O_3 のそれぞれに由来するメインピークの強度比(ピークハイト比)が $\text{FeF}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeOF} = a : b : c = 4 : 0 : 6$ となっていることから、その組成比については、 FeOF が60%であり FeF_3 が40%であると算出した。また、図4(a)から、当該原料の組成比の場合について、 FeOF の(110)面および(101)面のそれぞれに由来するメインピークの強度比(ピークハイト比)は、 $\text{FeOF}(110) : \text{FeOF}(101) = 5.9 : 1$ を算出した。

[0052] (算出の結果)

上述のように、得られた FeOF を主成分とする正極活物質に含まれる各成分の組成(%)について、XRD回折測定により算出した以下の結果が得られた。

[0053] [表1]

原料の組成比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeF}_3$)	生成物の組成 (%)		
	FeF_3	Fe_2O_3	FeOF
1 : 10	40	-	60
1 : 5	33	-	66
1 : 2.33	9	-	91
1 : 2.13	4	-	96
1 : 1.86	11	11	78

[0054] 上記の結果から、原料の組成比が酸化鉄 Fe_2O_3 : フッ化鉄 $\text{FeF}_3 = 1 : 1.86$ の場合の生成物に Fe_2O_3 の存在が認められた。また、この組成比(酸化

鉄 Fe_2O_3 ：フッ化鉄 FeF_3 =1：1.86) よりもフッ化鉄 FeF_3 の配合割合を増やした場合には、生成物に Fe_2O_3 の存在は認められなかった。このことから、化学量論比よりも過剰のフッ化鉄 FeF_3 を配合することによって、酸化鉄 Fe_2O_3 の残存が抑制されたものと考えられる。

[0055] さらに、上述のように、得られた FeOF を主成分とする正極活物質における FeOF の(110)面の(101)面に対する回折ピークの強度比から以下の結果が得られた。

[0056] [表2]

原料の組成比 (Fe_2O_3 ： FeF_3)	生成物の回折ピークの強度比	
	(110)面	(101)面
1：10	5.9	1
1：5	2.8	1
1：2.33	7.6	1
1：2.13	8.2	1
1：1.86	2.6	1

[0057] 上記の結果から、本発明によれば、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いるX線回折測定において、 FeOF の(110)面の(101)面に対する回折ピークの強度比が高く2以上である FeOF を主成分とする正極活物質が得られたことがわかった。

[0058] また、図4(b)から、実施例1の溶融時間を45秒に変えた場合には、実施例1では残存しなかった原料の酸化鉄 Fe_2O_3 が、生成物に残存する傾向があった。このため、実施例1の実験条件に関しては溶融時間が40秒であることが好適であることがわかった。

[0059] 充放電試験

得られた正極活物質について実施例1と同様に充放電試験を実施した。その結果を図5に示す。

まず、酸化鉄 Fe_2O_3 ：フッ化鉄 FeF_3 = (1：1.86)、(1：2.13)、(1：2.33) から得られた正極活物質に関して、1.3V?4.0V (0.2mA/cm²

、1 M LiPF₆、EC:DMC=1:1)の放充電特性を図5 (a)に示す。同図から、いずれの原料の場合においても二次電池の正極として十分な品質のFeOFを主成分とする正極活物質が得られている。

[0060] また、酸化鉄Fe₂O₃：フッ化鉄FeF₃=1：10から得られた正極活物質に関して、0.7V?4.0V (10mA/g (0.035mA/cm²))、1 M LiPF₆、EC:DMC=1:1)の放充電特性を、図5 (b)に示す。同図 (b)から、初回の放電容量が800mAh/g近傍まで到達しており、二次電池の正極として十分な品質のFeOFを主成分とする正極活物質が得られていることが示された。特にFeF₃由来のインサージョン電位である3.2VとFeOF由来のインサージョン電位である2.5Vで放充電曲線が平坦となっていることがわかった。このことから、FeF₃とFeOFの優れた特性を併せ持つ従来に無い正極活物質が得られることがわかった。

[0061] 上記図5 (a)に示した正極活物質のうち、最も良好な結果を示した酸化鉄Fe₂O₃：フッ化鉄FeF₃=1：2.33から得られた正極活物質に関しては、さらに、0.7V?4.0V (10mA/g (0.035mA/cm²))、1 M LiPF₆、EC:DMC=1:1)における放充電特性を確認した結果を図5 (c)に示す。同図 (c)から、上述した同図 (b)の場合 (原料が酸化鉄Fe₂O₃：フッ化鉄FeF₃=1：10)の場合)と比較して、さらに優れた初回の放電容量900mAh/g (ほぼ理論容量に匹敵)という驚くべき放充電特性が得られたことが分かった。

[0062] 以上のように、FeOFを主成分とし、残部がフッ化鉄FeF₃および/または酸化鉄Fe₂O₃から成る本発明に係る正極活物質は、極めて良好な電池特性を示すことがわかった。

符号の説明

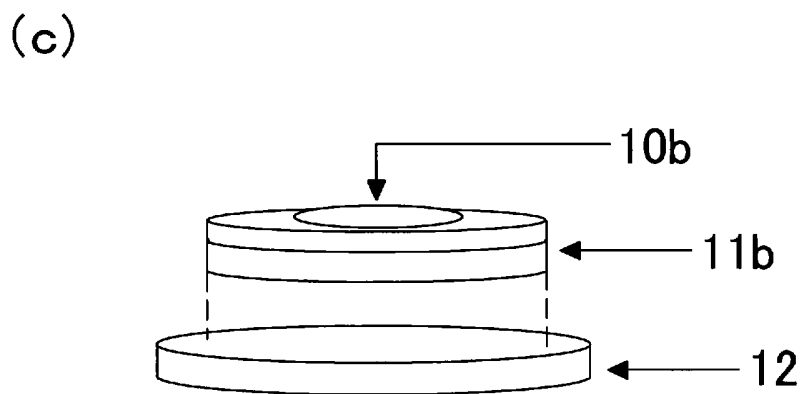
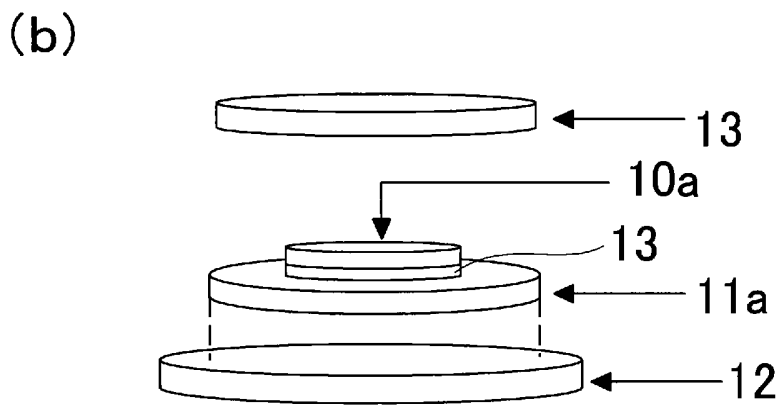
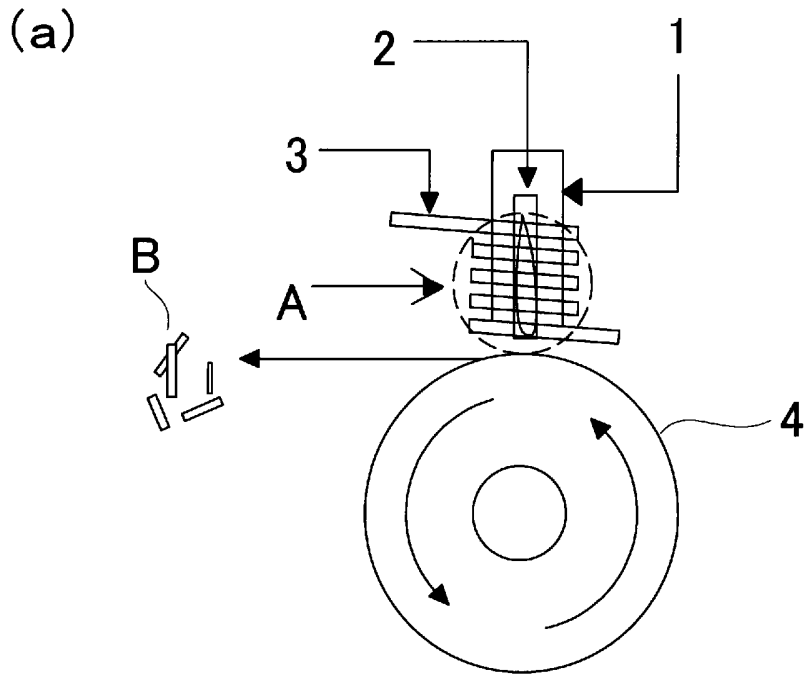
- [0063] 1 石英管
2 下穴付き坩堝
3 銅チューブコイル
4 銅ロール

- 1 0 a ペレット電極
- 1 0 b 塗布電極
- 1 1 a スペーサー
- 1 1 b スペーサー
- 1 2 コインセル容器 (下蓋)
- 1 3 ニッケルメッシュ

請求の範囲

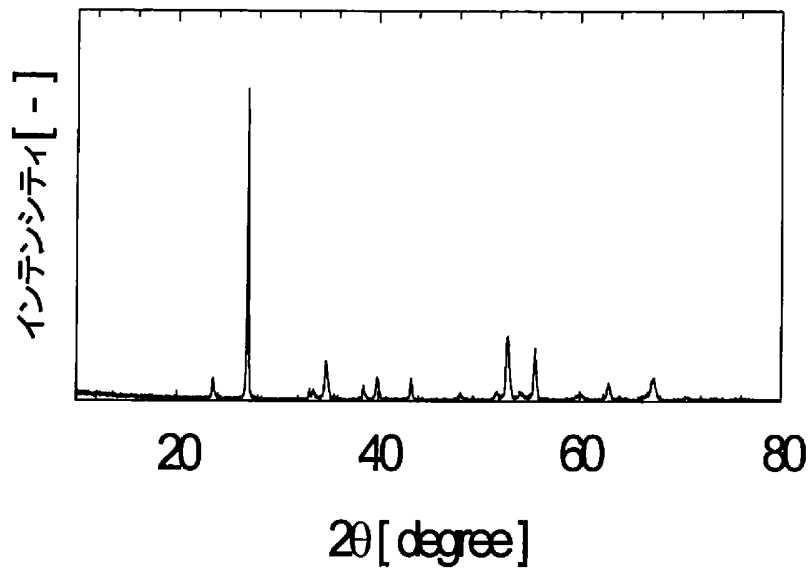
- [請求項1] FeO を主成分とする正極活物質の製造方法であって、酸化鉄 Fe_2O_3 とフッ化鉄 FeF_3 とを共に固体状態で混合し、不活性ガス雰囲気下で熔融急冷する工程を含むことを特徴とする正極活物質の製造方法。
- [請求項2] 高周波誘導加熱と単ロール急冷を用いて熔融急冷を行い、酸化鉄 Fe_2O_3 に対するフッ化鉄 FeF_3 のモル比を1以上10以下とすることを特徴とする請求項1に記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項3] FeO が50%以上であり、残部がフッ化鉄 FeF_3 および／または酸化鉄 Fe_2O_3 から成る FeO を主成分とすることを特徴とする正極活物質。
- [請求項4] FeO が50%以上であり、残部がフッ化鉄 FeF_3 および／または酸化鉄 Fe_2O_3 から成り、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いるX線回折測定において、 FeO の(110)面の(101)面に対する回折ピークの強度比が2以上である、 FeO を主成分とすることを特徴とする正極活物質。

[図1]

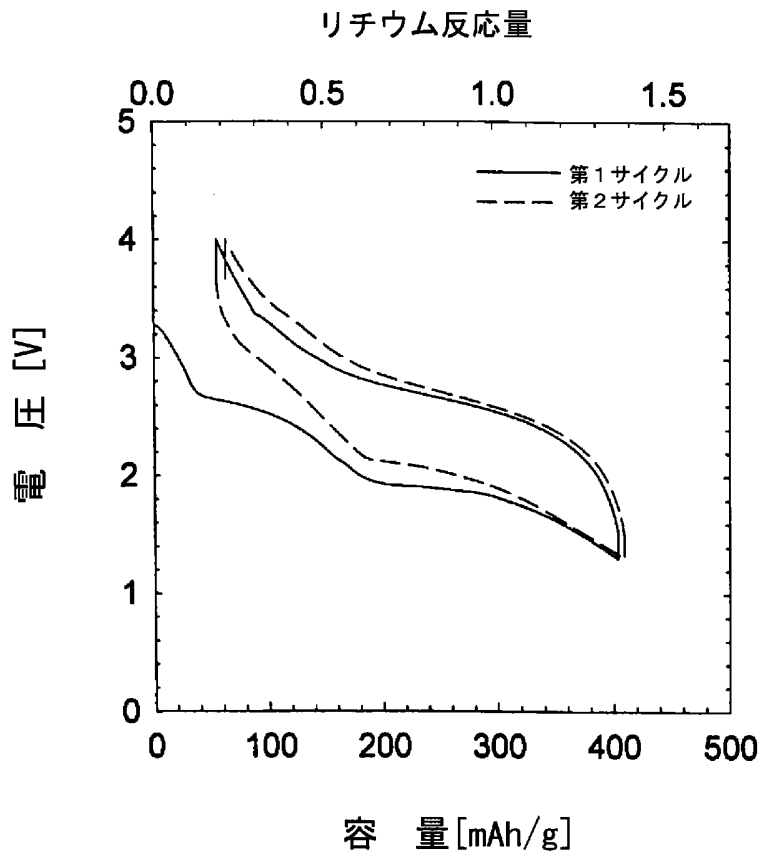


[図2]

(a)

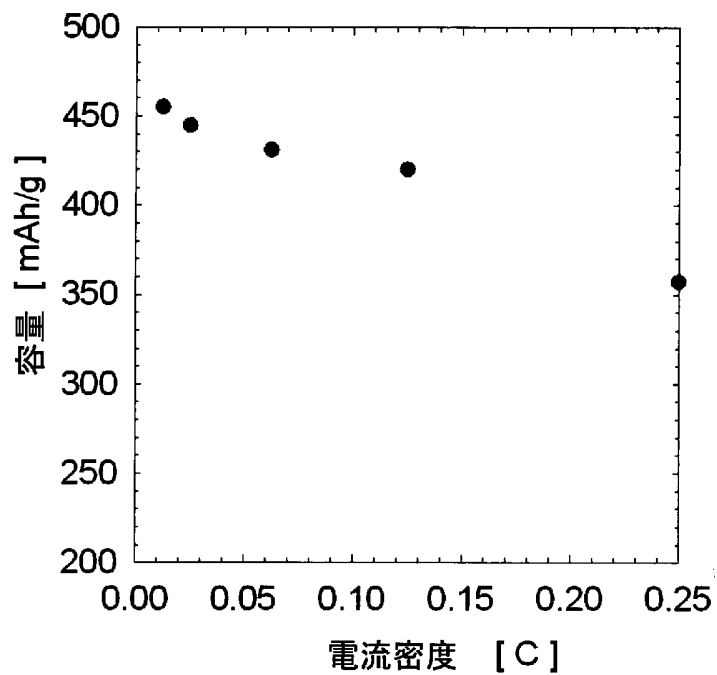


(b)

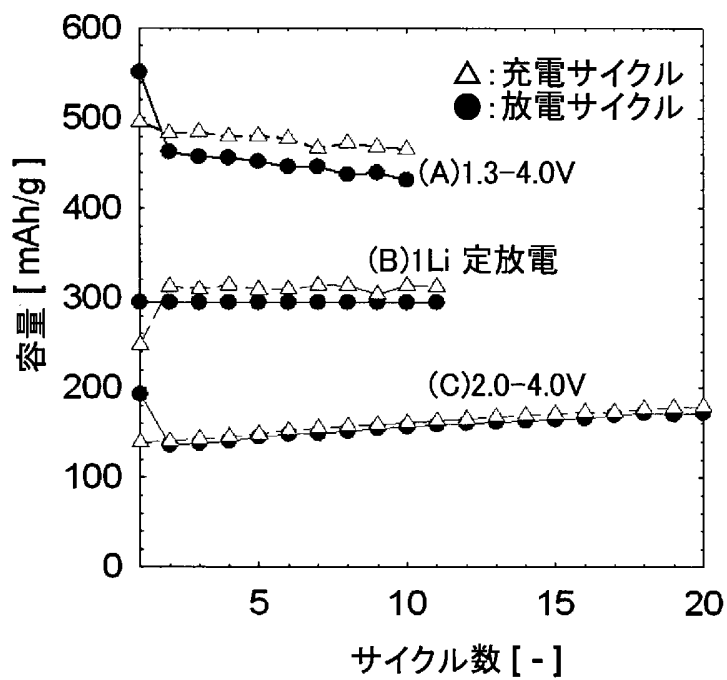


[図3]

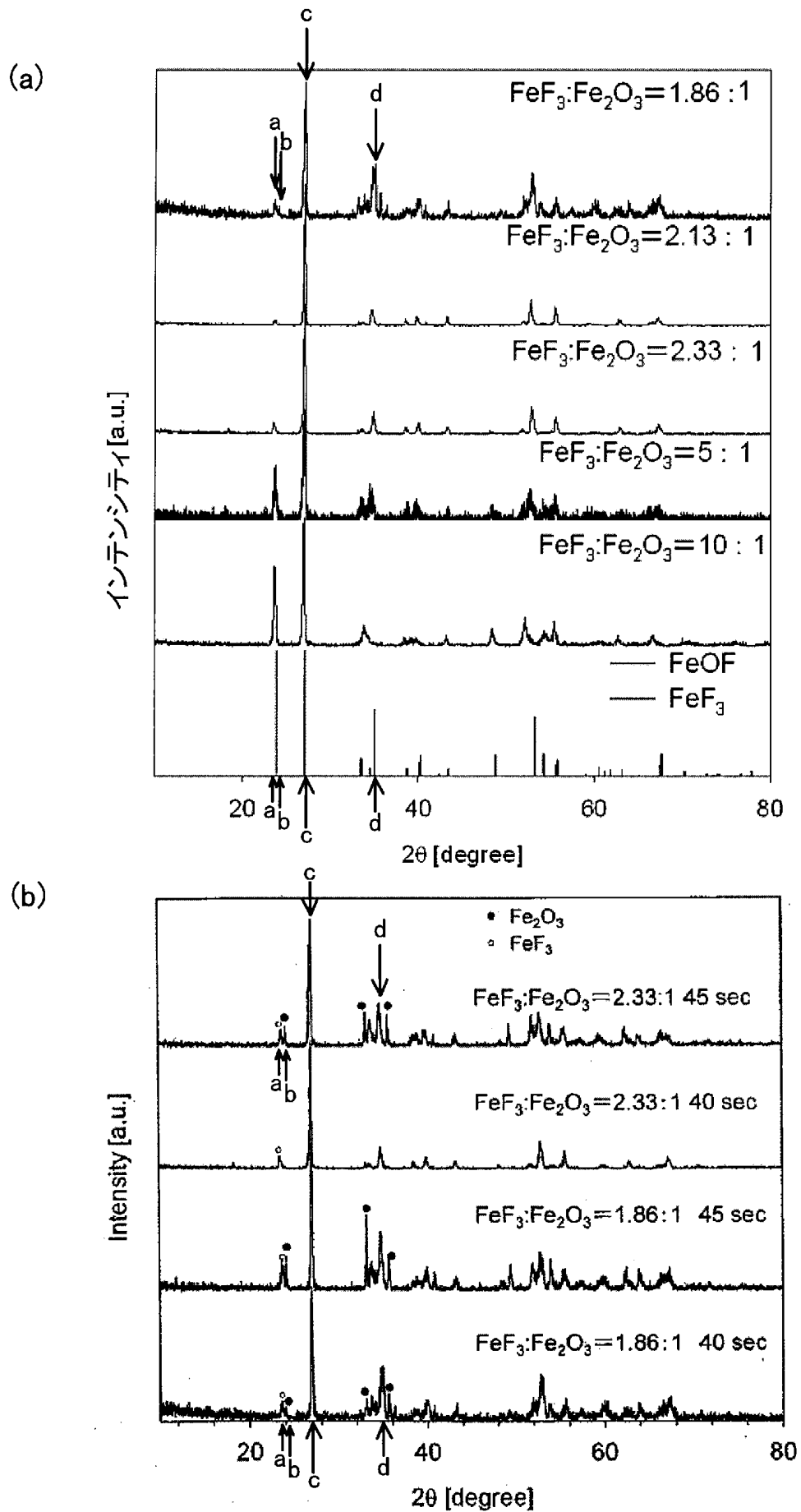
(a)



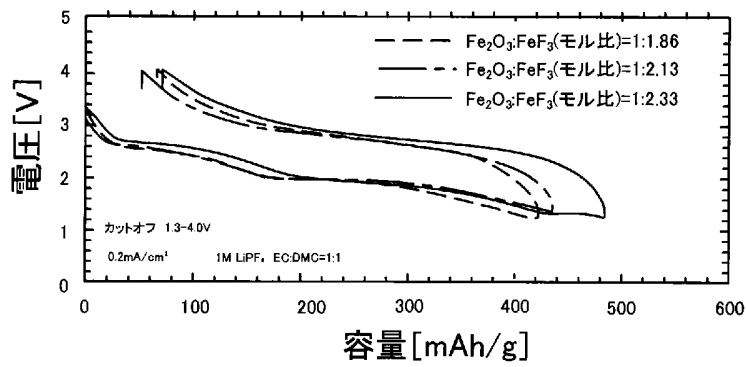
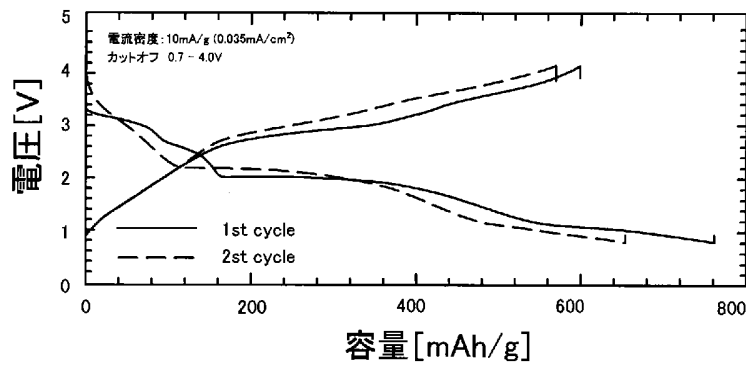
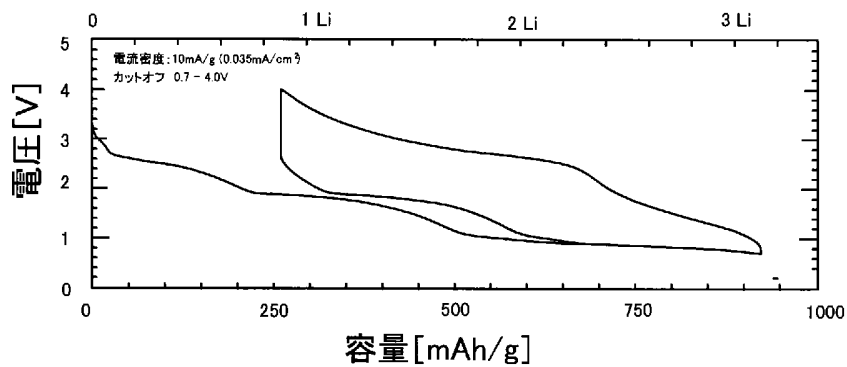
(b)



[図4]



[図5]

(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeF}_3$ (モル比)=1:1.86, 1:2.13, 1:2.33(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeF}_3$ (モル比)=1:10(c) $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeF}_3$ (モル比)=1:2.33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, C01G49/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, C01G49/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/143324 A1 (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0019] to [0075], [0123] to [0128] & JP 2011-523171 A & US 2011/0065001 A1	3, 4 1, 2
A	JP 09-055200 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 25 February 1997 (25.02.1997), claims; paragraphs [0016] to [0025] (Family: none)	1-4
A	WO 2010/114104 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text; all drawings & CN 102378738 A & TW 201100320 A	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2012 (19.07.12)Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01G49/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/58, C01G49/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/143324 A1 (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY) 2009.11.26, 段落[0019]~[0075], 段落[0123]~[0128] & JP 2011-523171 A & US 2011/0065001 A1	3,4 1,2
A	JP 09-055200 A (日本電信電話株式会社) 1997.02.25, 特許請求の範囲, 段落【0016】~【0025】 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2010/114104 A1 (旭硝子株式会社) 2010.10.07, 全文全図 & CN 102378738 A & TW 201100320 A	1-4
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.07.2012	国際調査報告の発送日 31.07.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮部 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3840