

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5011518号
(P5011518)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl. F 1
H O 1 M 4/58 (2010.01) H O 1 M 4/58 I O 1

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-193301 (P2005-193301)	(73) 特許権者	504145342
(22) 出願日	平成17年7月1日(2005.7.1)		国立大学法人九州大学
(65) 公開番号	特開2007-12491 (P2007-12491A)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(43) 公開日	平成19年1月18日(2007.1.18)	(74) 代理人	100099634
審査請求日	平成20年6月20日(2008.6.20)		弁理士 平井 安雄
		(74) 代理人	100087675
			弁理士 筒井 知
		(72) 発明者	岡田 重人
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
			国立大学法人九州大学内
		(72) 発明者	白土 友透
			福岡県大野城市下大利2-5-3
		(72) 発明者	山木 準一
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
			国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極材料の製造方法、および二次電池

(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の水溶液を摺潰、攪拌することなく、静置することだけで、反応させた後、焼成を行うことを特徴とする、二次電池用正極材料 $FePO_4$ の製造方法。

【請求項2】

請求項1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、リン酸水素ニアンモニウム、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二次電池用正極材料 $FePO_4$ の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の方法により製造された正極活物質 $FePO_4$ を有する正極を構成要素とすることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次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二次電池に関し、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二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二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

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二次電池は、容量が大きく近年脚光を浴びている。このような二次電池の高機能化、高容量化、低コスト化等の観点から、レアメタルフリーの正極活物質として種々の材料が検討されている。例えば特許文献1には、一般式 LiFePO_4 で表されるオリビン型鉄リン酸錯体を主体とする正極活物質が記載されているが、この材料は大気中で合成できないという欠点があり、不活性雰囲気もしくは還元性雰囲気下で焼成する必要がある。一方、大気中で合成可能なレアメタルフリー正極として、特許文献2に、リン酸鉄(FePO_4)が提案されている。リン酸鉄を簡便に合成する方法としては、特許文献3に鉄と五酸化リンの水溶液を遊星ボールミルを用いて1日混合後、アニールする極めて原料コストの安価な製造方法が開示されているが、遊星ボールミルの混合過程がその量産性を著しく阻害するという問題があった。

10

【0003】

【特許文献1】特許第3523397号公報

【特許文献2】特許第3126007号公報

【特許文献3】特願2002-303932号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、二次電池用正極材料に適したリン酸鉄を容易簡便に量産できる製造方法、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二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の二次電池用正極材料の製造方法の発明は、リン酸イオンを遊離する化合物と金属鉄の水溶液を搗潰、攪拌することなく、静置することだけで反応させ、その後、焼成することを特徴とする。

【0006】

この二次電池用正極材料の製造方法によれば、正極材料としてのリン酸鉄を化学量論的組成比の原料から容易簡便に大気中で合成することができる。

30

【0007】

この二次電池用正極材料の製造方法によれば、遊星ボールミルの工程での水素ガス発生による水溶液の混合容器内圧の上昇噴出の危険を回避できるだけでなく、ボールの摩耗による不純物の混入を防ぐことができ、工程を減らせることによる、量産性の向上効果が大きい。

【0008】

また、請求項3に記載の二次電池の発明は、請求項1または請求項2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。本発明方法によって製造された正極材料を有する二次電池は、正極材料の電気化学的特性が優れているために、二次電池として高性能な電池特性を発現することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の二次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2週間静置後、焼成を行うことを特徴とする。

【0010】

本発明における正極材料としては、原料を反応させたのち、反応生成物を大気中で焼成することによって合成できる一般式 FePO_4 で示されるリン酸鉄が好ましい。リン酸鉄は三方晶 P321 の空間群を持ち、 FeO_4 四面体と PO_4 四面体が頂点共有骨格を形成しているため、ゲストカチオンの拡散のボトルネックが大きく、リチウムイオンのみならず、それより2

50

．5倍イオン体積の大きなナトリウムイオンに対してもインターカレーションホストとして機能しうることが期待できる理想的なレアメタルフリー正極材料である。

【0011】

本発明の正極材料であるリン酸鉄の原料としては、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になるように、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、五酸化リン、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等を挙げることができる。この中では、鉄を溶解する過程で比較的強い酸性条件下に保たれ、余計な副生成物であるアンモニアガスの発生が少ないことが好ましいため、リン酸や五酸化リンが好適である。

10

【0012】

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）を滴定等によって性格に求めた後に使用することが好ましい。金属鉄は攪拌なしでも反応を促進するために、少しでも表面積を稼ぎ、酸に溶けやすくした微粉末状態（粒径100ミクロン以下）であるものが好ましい。これらを原料として水溶液状態で2週間放置後、水分を飛ばすため、加熱焼成することによって不純物のないリン酸鉄を合成することが可能である。水溶液中には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、攪拌だけでなく、濾過や分留などの煩雑な工程が一切不要であることが特徴である。

【0013】

焼成は、例えば、常温～焼成完了温度（100～800、より好ましくは300から650）までの1段階の昇温および保持過程にて行うことができる。また、低温域（常温～300）での焼成過程（仮焼成）と高温域（300～800）での焼成過程（本焼成）の2段階に分けて行うこともできる。焼成では、前駆体を上記温度域において数時間～1日間程度保持することが好ましい。

20

【0014】

以上のようにして得られる本発明に係る正極材料は、二次電池の構成材料として好適に用いることができる。本発明により提供される一つの非水電解質二次電池は、上述した正極材料を備える。また、リチウムイオンやナトリウムイオンなどのアルカリ金属やアルカリ土金属イオンを吸蔵放出する材料を有する負極を備える。また、この二次電池は非水系電解質を備えることができる。このような二次電池は、充放電特性の改善された電極活物質を備えることから、電池性能のよいものとなり得る。

30

【0015】

本発明に係る正極活物質は、各種カチオンの挿入・脱離により二次電池の電極活物質として機能し得る。挿入・脱離するカチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、バリウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン等のアンモニウムイオン類、イミダゾリウムイオン、エチルメチルイミダゾリウムイオン等のイミダゾリウムイオン類、ピリジニウムイオン、水素イオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン等が挙げられる。これらのうち好ましいものはアルカリ金属やアルカリ土金属イオンであり、特にリチウムイオン、ナトリウムイオンが好ましい。

40

【0016】

この正極活物質を電池に用いる場合、その対極である負極の活物質としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属またはその合金、あるいはカチオンを吸蔵放出可能な炭素材料等を用いることができる。

【0017】

50

本発明に係る正極活物質を有する電極は、コイン型、円筒型、角型等の各種形状の二次電池の電極として好適に用いることができる。例えば、この電極活物質を圧縮成形してペレット状等の電極を形成することができる。また、金属等の導電性材料からなる集電体上に上記電極活物質を付着させることによって、板状またはシート状の電極を形成することができる。このような電極は、本発明に係る電極活物質の他に、一般的な電極活物質を用いた電極と同様の一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の代表例としては導電材および結着剤が挙げられる。導電材としてはアセチレンブラック等の炭素材料を用いることができる。また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)等を用いることができる。

10

【0018】

二次電池に用いる非水系電解質としては、非水系溶媒と、電極活物質に挿入・脱離し得るカチオンを含む化合物(支持電解質)とを含むものを使用することができる。

非水系電解質を構成する非水系溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性の溶媒を特に限定なく用いることができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。このような非水系溶媒から選択される一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

20

また、非水系電解質を構成する支持電解質としては、電極活物質に挿入・脱離するカチオンを含む化合物、例えばリチウムイオン二次電池の場合であれば $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiClO_4$ 等のリチウム化合物(リチウム塩)から選択される一種または二種以上を用いることができる。

【0019】

以下、実験例により本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1: FePO₄粉末試料の作製>

30

出発原料に鉄源として鉄粉(和光純薬 98%)、リン源として五酸化リン(P₂O₅) (和光純薬 98%)をグローブボックス内で化学量論比に合計で25gになるよう秤量した。その後、ドラフト内にて純水(200ml)を加え、そのまま15日間静置反応させた後、大気中100で24時間乾燥の上、メノウ乳鉢を用いて十分らいかいし、さらに大気中にて100~650で12時間アニール処理を行った。焼成試料は粉末X線回折装置(Rigaku RINT 2100HLR/PC)を用いて同定した。650 12時間の加熱焼成処理で得られた正極材料は図1に示すX線回折結果より三方晶P321のリン酸鉄(ICDD No.29-0715)単相であることが確認された。

【0020】

<比較例1: FePO₄粉末試料の作製>

40

出発原料に鉄源として鉄粉(和光純薬 98%)、リン源として五酸化リン(P₂O₅) (和光純薬 98%)をグローブボックス内で化学量論比に合計で25gになるよう秤量した。その後、ドラフト内にて純水(200ml)を加え、遊星ボールミルにて1日間攪拌らいかいしながら反応させた後は、実施例1と同様にして大気中100で24時間乾燥の上、メノウ乳鉢を用いて十分らいかいし、さらに大気中にて100~650で12時間アニール処理を行った

【0021】

<実施例2: FePO₄正極ペレットの作製>

実施例1と比較例1で得られた正極材料と、導電性付与剤としてのアセチレンブラック(電気化学工業製デンカブラック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、混合混練して0.7mmのシ

50

ート状に成形し、これを直径10mm に打ち抜いて正極ペレットとした。

【0022】

<実施例3：FePO₄正極/リチウム負極コイン電池の作製>

実施例2で得られた正極ペレットの対極として、直径1.5mm、厚さ0.15mmのリチウム箔を用いた。セパレータとしては、直径22mm、厚さ0.02mmの多孔質ポリエチレンシートを用いた。また、非水系電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との体積比1:1の混合溶媒に、約1モル/リットルの濃度でLiPF₆を溶解させたものを使用した。これらの構成要素をステンレス製容器に組み込んで、厚さ2mm、直径32mm(2032型)の図2に示すコイン型測定用セルを作製した。なお、一連の電池組み立て作業はアルゴン精製装置を備えた露点-90以下のドライボックス内で行った。

10

【0023】

<実施例4：FePO₄正極/ナトリウム負極コイン電池の作製>

実施例2で得られた正極ペレットの対極として、直径1.5mm、厚さ0.15mmのナトリウム箔を用いた。また、非水系電解質としては、プロピレンカーボネート(PC)単独溶媒に、約1モル/リットルの濃度でLiClO₄を溶解させたものを使用した。それ以外の構成要素は、表1に示すように実施例3と同様である。なお、一連の電池組み立て作業はアルゴン精製装置を備えた露点-90以下のドライボックス内で行った。

【表1】

20

	Liセル	Naセル
正極	活物質：AB：PTFE＝70：25：5 (wt. %) (直径10mm)	
負極	Liメタル(直径15mm)	Naメタル(直径15mm)
電解液	1M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1 in vol. %)	1M NaClO ₄ in PC

(表1) 実施例3と実施例4で作製したリチウム及びナトリウムコインセルの構成表

【0024】

<実施例5：FePO₄正極の充放電特性の各加熱処理温度依存性>

30

100 から650 の各加熱焼成温度で得られた実施例1のFePO₄正極の初回サイクルの充放電プロファイルを図3～7に示す。むしろ結晶化の進んでいない350 加熱焼成処理FePO₄正極で最も可逆容量が大きいことがわかる。

【0025】

<実施例6：加熱焼成処理FePO₄正極のレート特性の各加熱処理温度依存性>

100 および200 の加熱焼成温度で得られた実施例1のFePO₄正極の各放電電流密度(右から順に1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mA/cm²)での放電プロファイルを図8および図9にそれぞれ示す。また、2週間静置反応させた実施例1のFePO₄正極と一日遊星ボールミルで撹拌しながら反応させた比較例1のFePO₄正極のレート特性結果を図10に比較して示す。2週間静置反応させたFePO₄正極の方がレート特性に優れることがわかる。

40

【0026】

<実施例7：200 加熱焼成処理FePO₄正極のレート特性の各加熱処理温度依存性>

100 および200 の加熱焼成温度で得られた実施例1のFePO₄正極を用いて、実施例4で作製したナトリウム電池の初回サイクルの充放電曲線を図11、12に示す。頂点共有骨格のみからなるFePO₄正極は、狙いとおり、リチウムイオンだけでなく、ナトリウムイオンに対しても可逆性に優れた正極材料として機能しうることが確認された。

【0027】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

50

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは、各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの1つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】実施例1で作製した各加熱焼成温度での合成試料のX線プロファイル

【図2】実施例3で作製したコインセルの構成図

【図3】実施例1で作製した100 加熱焼成処理FePO₄正極の初回充放電プロファイル

10

【図4】実施例1で作製した200 加熱焼成処理FePO₄正極の初回充放電プロファイル

【図5】実施例1で作製した350 加熱焼成処理FePO₄正極の初回充放電プロファイル

【図6】実施例1で作製した500 加熱焼成処理FePO₄正極の初回充放電プロファイル

【図7】実施例1で作製した650 加熱焼成処理FePO₄正極の初回充放電プロファイル

【図8】実施例1で作製した100 加熱焼成処理FePO₄正極のレート特性 (右から順に1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mA/cm²)

【図9】実施例1で作製した200 加熱焼成処理FePO₄正極のレート特性 (右から順に1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mA/cm²)

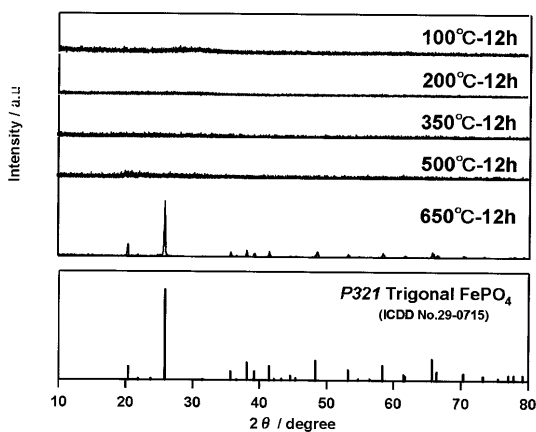
【図10】実施例1で作製した加熱焼成処理FePO₄正極のレート特性 (右から順に1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mA/cm²)

20

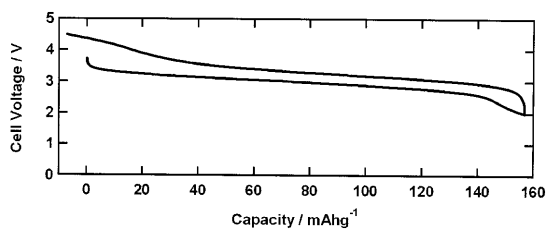
【図11】実施例1で作製した100 加熱焼成処理FePO₄正極のリチウム電池およびナトリウム電池の初回充放電曲線

【図12】実施例1で作製した200 加熱焼成処理FePO₄正極のリチウム電池およびナトリウム電池の初回充放電曲線

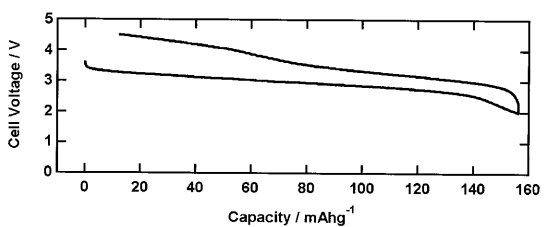
【図1】



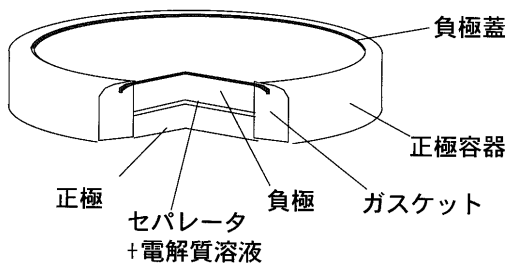
【図3】



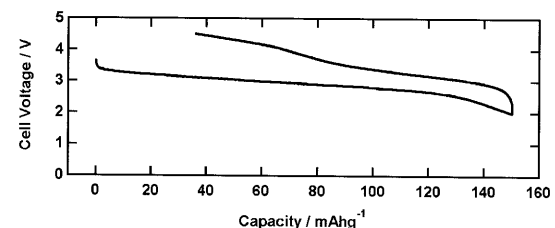
【図4】



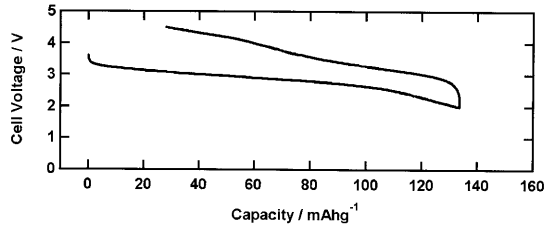
【図2】



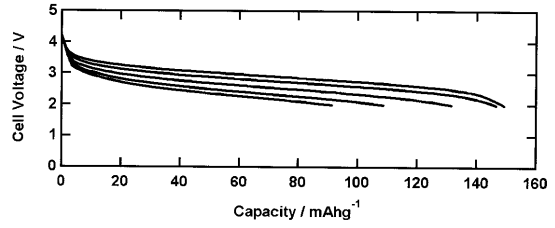
【図5】



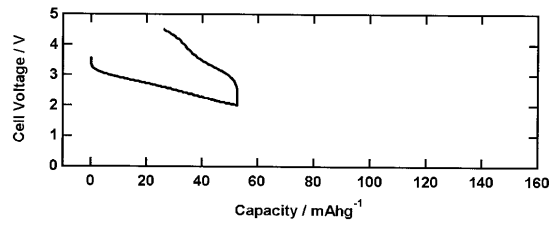
【 6 】



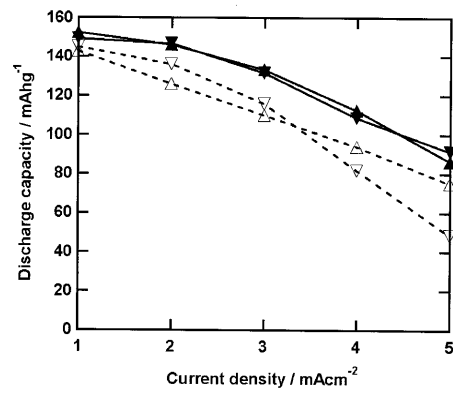
【 9 】



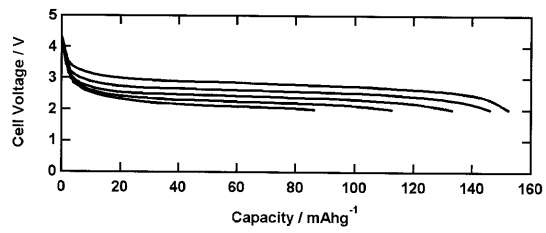
【 7 】



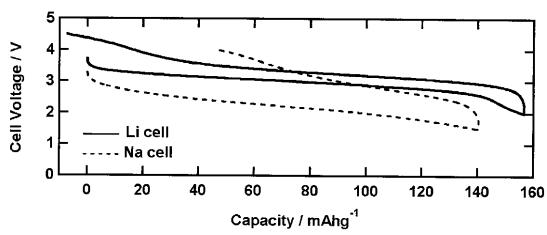
【 10 】



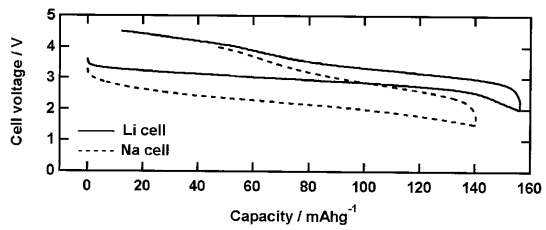
【 8 】



【 11 】



【 12 】



フロントページの続き

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 国際公開第2004/036672(WO, A1)

特開平06-283207(JP, A)

特開平10-312789(JP, A)

特開2005-108826(JP, A)

特開2004-139947(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-587