

(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2017-154944  
(P2017-154944A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO1G 49/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G 49/00	A	4G002
<b>HO1M 4/58</b>	<b>(2010.01)</b>	HO1M 4/58		5H050

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 17 頁)

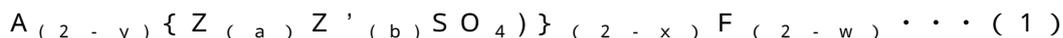
<p>(21) 出願番号 特願2016-41468 (P2016-41468)</p> <p>(22) 出願日 平成28年3月3日 (2016.3.3)</p> <p>特許法第30条第2項適用申請有り 平成27年9月7日、2015年電気化学会秋季大会予稿集 平成27年11月10日、第56回電池討論会予稿集、公益社団法人電気化学会電池技術委員会</p>	<p>(71) 出願人 000010076 ヤマハ発動機株式会社 静岡県磐田市新貝2500番地</p> <p>(71) 出願人 504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号</p> <p>(74) 代理人 110000154 特許業務法人はるか国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 喜多條 鮎子 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</p> <p>(72) 発明者 山下 貴央 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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 非晶質材料及びその製造方法、結晶質材料及びその製造方法、正極、電池、電池パックならびに車両

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制された電池を製造することができる非晶質及び結晶質材料、該非晶質材料の製造方法、該結晶質材料の製造方法、該非晶質材料及び/又は該結晶質材料を含む正極、該正極を備えた電池、ならびに、該電池を備える電池パック及び車両を提供する。

【解決手段】 非晶質材料は、下記式(1)で表される。



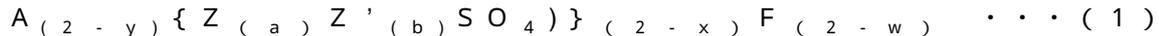
(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(1)で表される非晶質材料。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

## 【請求項 2】

DS C曲線において、270 における最も大きな発熱ピークと、320 における発熱ピークと、400 における発熱ピークとを有する、請求項1に記載の非晶質材料。

10

## 【請求項 3】

平均粒子径が30nm以上500nm以下である、請求項1又は2に記載の非晶質材料。

## 【請求項 4】

下記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 22^\circ$ にピークを有さない、タボライト型の結晶質材料。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

20

## 【請求項 5】

下記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 33^\circ$ にピークを有するトリプライト型の結晶質材料。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

## 【請求項 6】

前記結晶質材料を正極に用いた電池について、電流密度 $0.2 \text{ mA/g}$ 、電圧範囲 $2.5 - 4.3 \text{ V}$ 、測定温度 $25^\circ\text{C}$ で行われた充放電測定における可逆容量が $30 \text{ mAh/g}$ 以上である、請求項4に記載のタボライト型の結晶質材料。

30

## 【請求項 7】

前記結晶質材料を正極に用いた電池について、電流密度 $0.2 \text{ mA/g}$ 、電圧範囲 $2.5 - 4.3 \text{ V}$ 、測定温度 $25^\circ\text{C}$ で行われた充放電測定における可逆容量が $30 \text{ mAh/g}$ 以上である、請求項5に記載のトリプライト型の結晶質材料。

## 【請求項 8】

下記式(2)で表される無水物と、下記(3)で表される化合物とを、不活性雰囲気中で $300 \text{ rpm}$ 以上 $1,500 \text{ rpm}$ 以下の回転数で混合する工程を含む、下記式(1)で表される非晶質材料の製造方法。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

40



(式中、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)



(式中、AはLi又はNaである。)

## 【請求項 9】

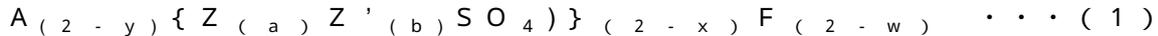
前記混合する工程において、前記式(2)で表される無水物と、前記(3)で表される

50

化合物の配合比（モル比）が 0.5 以上 2 以下である、請求項 8 に記載の非晶質材料の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の非晶質材料を、300 以上 350 未満の温度に加熱する工程を含む、下記式（1）で表されるタボライト型結晶質材料の製造方法。



（式中、A は Li 又は Na であり、Z は Fe, Mn, 又は Co であり、Z' は Mg 又は Ca であり、x, y 及び z は、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$  を満たす数であり、a 及び b は、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$  を満たす数である。）

10

【請求項 11】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の非晶質材料を、350 以上 400 未満の温度に加熱する工程を含む、下記式（1）で表されるトリプライト型結晶質材料の製造方法。



（式中、A は Li 又は Na であり、Z は Fe, Mn, 又は Co であり、Z' は Mg 又は Ca であり、x, y 及び z は、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$  を満たす数であり、a 及び b は、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$  を満たす数である。）

【請求項 12】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の非晶質材料及び / 又は請求項 4 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の結晶質材料を含む、正極。

20

【請求項 13】

請求項 12 に記載の正極を備えた、電池。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の電池を備えた、電池パック。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の電池を備えた、車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非晶質材料及びその製造方法、結晶質材料及びその製造方法、正極、電池、電池パックならびに車両に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の二次電池は、小型携帯機器用途で幅広く使用されている（特許文献 1）。近年、低コストでかつ充放電効率に優れた二次電池の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 134758 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者は、充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制された電池の製造に使用することができる、新規な非晶質材料及び結晶質材料ならびにこれらの製造方法を見出した。

【0005】

本発明は、充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制された電池の製造に使用することができる非晶質材料及び結晶質材料、該非晶質材料の製造方法、該結晶質

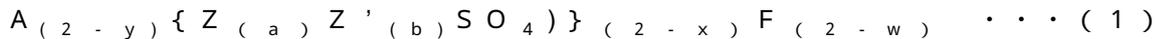
50

材料の製造方法、該非晶質材料及び／又は該結晶質材料を含む正極、該正極を備えた電池、ならびに、該電池を備えたパック及び車両を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

1. 本発明の一態様に係る非晶質材料は、下記式(1)で表される。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

【0007】

2. 上記1に記載の非晶質材料において、DSC曲線において、270 における最も大きな発熱ピークと、320 における発熱ピークと、400 における発熱ピークとを有することができる。

【0008】

3. 上記1または2に記載の非晶質材料において、平均粒子径が30nm以上500nm以下であることができる。

【0009】

4. 本発明の一態様に係るタボライト型の結晶質材料は、下記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 22^\circ$ にピークを有さない。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

【0010】

5. 本発明の一態様に係るトリプライト型の結晶質材料は、下記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 33^\circ$ にピークを有する。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

【0011】

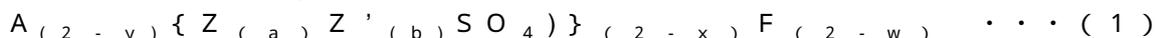
6. 上記4に記載のタボライト型の結晶質材料において、該結晶質材料を正極に用いた電池について、電流密度0.2mA/g、電圧範囲2.5 - 4.3V、測定温度25 で行われた充放電測定における可逆容量が30mAh/g以上であることができる。

【0012】

7. 上記5に記載のトリプライト型の結晶質材料において、該結晶質材料を正極に用いた電池について、電流密度0.2mA/g、電圧範囲2.5 - 4.3V、測定温度25 で行われた充放電測定における可逆容量が30mAh/g以上であることができる。

【0013】

8. 本発明の一態様に係る下記式(1)で表される非晶質材料の製造方法は、下記式(2)で表される無水物と、下記(3)で表される化合物とを、不活性雰囲気下で300rpm以上1,500rpm以下の回転数で混合する工程を含む。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)



(式中、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)



10

20

30

40

50

(式中、AはLi又はNaである。)

【0014】

9. 上記8に記載の非晶質材料の製造方法において、前記混合する工程において、前記式(2)で表される無水物と、前記(3)で表される化合物の配合比(モル比)が0.5以上2以下であることができる。

【0015】

10. 本発明の一態様に係る下記式(1)で表されるタボライト型結晶質材料の製造方法は、上記1ないし3のいずれかに記載の非晶質材料を、300以上350未満の温度に加熱する工程を含む。

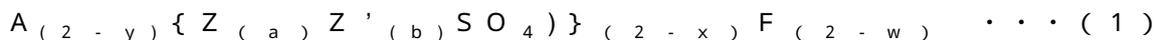


(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

10

【0016】

11. 本発明の一態様に係る下記式(1)で表されるトリプライト型結晶質材料の製造方法は、上記1ないし3のいずれかに記載の非晶質材料を、350以上400未満の温度に加熱する工程を含む。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

20

【0017】

12. 本発明の一態様に係る正極は、上記1ないし3のいずれかに記載の非晶質材料及び/又は請求項4ないし7のいずれか1項に記載の結晶質材料を含む。

【0018】

13. 本発明の一態様に係る電池は、上記12に記載の正極を備える。

【0019】

14. 本発明の一態様に係る電池パックは、上記13に記載の電池を備える。

【0020】

15. 本発明の一態様に係る車両は、上記13に記載の電池を備える。

30

【発明の効果】

【0021】

上記1ないし3のいずれかに記載の非晶質材料及び/又は上記4ないし7のいずれかに記載の結晶質材料を用いることにより、充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制された電池を形成することができる。

【0022】

上記8及び9に記載の非晶質材料の製造方法ならびに上記10及び11に記載の結晶質材料の製造方法によれば、簡便な方法にて、上記非晶質材料及び上記結晶質材料を得ることができる。また、原料として、上記(2)で示される無水物を使用して、該非晶質材料又は該結晶質材料を製造することができる。これにより、充放電特性が優れた非晶質材料又は結晶質材料を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のDSC曲線である。

【図2】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

【図3】本発明の実施例1の対照例である、6時間粉碎後のLiF及びFeSO<sub>4</sub>のXRDプロファイルである。

【図4】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のTEM像及びEDS測定結果である。

50

【図5】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図6】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のサイクル特性である。

【図7】本発明の実施例2に係る非晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

【図8】本発明の実施例2に係る非晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図9】本発明の実施例3に係る結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

【図10】本発明の実施例3に係る、LiF:FeSO<sub>4</sub>の組成比の異なる非晶質試料より得られた結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

10

【図11】本発明の実施例3に係る結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図12】本発明の実施例3に係る、LiF:FeSO<sub>4</sub>の組成比の異なる非晶質試料より得られた結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図13】本発明の実施例4に係る結晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

【図14】本発明の実施例4に係る結晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図15】本発明の実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)、本発明の実施例3に係る結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)及びLiFePO<sub>4</sub>の過充電試験結果である。

20

【図16】本発明の実施例5に係る非晶質材料(LiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>SO<sub>4</sub>F, LiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>SO<sub>4</sub>F)のXRDプロファイルである。

【図17】本発明の実施例5に係る非晶質材料(LiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>SO<sub>4</sub>F, LiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>SO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図18】本発明の実施例6に係る結晶質材料(LiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>SO<sub>4</sub>F)の充放電曲線である。

【図19】本発明の一実施形態に係る電池を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、格別に断らない限り、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

30

【0025】

1. 非晶質材料及びその製造方法

1.1. 非晶質材料

本発明の一実施形態に係る非晶質材料は、下記式(1)で表される。



(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、0 < y < 1.5、0 < x < 1.5、0 < w < 1.5を満たす数であり、a及びbは、a + b = 1、0 < b < 0.5を満たす数である。)

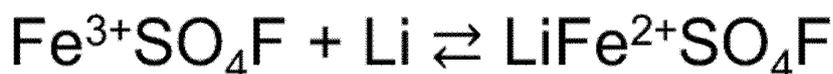
【0026】

40

例えば、上記式(1)で表される非晶質材料がLiFeSO<sub>4</sub>Fである場合、該非晶質材料を用いる正極を有する電池では、該正極及び負極において以下の反応式(A)で示される反応が生じる。

【0027】

【化1】



⋯ (A)

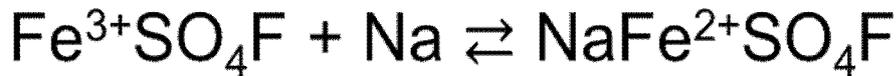
【0028】

50

また、例えば、上記式(1)で表される非晶質材料が $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ である場合、該非晶質材料を用いる正極を有する電池では、該正極及び負極において以下の反応式(B)で示される反応が生じる。

【0029】

【化2】



・・・(B)

10

【0030】

本実施形態に係る非晶質材料は、後述する図1に示されるように、DSC曲線において、270における最も大きな発熱ピークと、320における発熱ピークと、400における発熱ピークとを有することができる。

【0031】

本実施形態に係る非晶質材料では、平均粒子径が30nm以上500nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましい。本実施形態に係る非晶質材料では、平均粒子径が30nm以上500nm以下であることにより、該非晶質材料を用いた正極を有する電池において、充放電容量をより高めることができる。

【0032】

20

本実施形態に係る非結晶材料を正極に用いた電池において、電流密度0.2mA/g、電圧範囲2.5(又は1.8)-4.3V、測定温度25で行われた充放電測定における可逆容量が30mAh/g以上(好ましくは50mAh/g以上)であることができる。すなわち、上記材料を用いた電池は可逆容量が大きいことを特徴とする。

【0033】

#### 1.2. 非晶質材料の製造

本実施形態に係る非晶質材料は、以下の方法にて製造することができる。すなわち、本発明の一実施形態に係る非晶質材料の製造方法は、下記式(2)で表される無水物と、下記(3)で表される化合物とを、不活性雰囲気下で300rpm以上1,500rpm以下(より好ましくは1,000rpm以下)の回転数で混合する工程を含む。

30



(式中、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)



(式中、AはLi又はNaである。)

【0034】

本実施形態に係る非晶質材料の製造方法によれば、不活性雰囲気下(例えばアルゴン雰囲気下)で上記範囲の回転数で混合することにより、本実施形態に係る非晶質材料を簡便な方法で得ることができる。

【0035】

40

この場合、前記回転数が300rpm未満であると、得られる非晶質材料の充放電特性が劣る場合がある。

【0036】

また、前記混合する工程における混合時間は通常1時間以上96時間以下である。

【0037】

前記混合する工程において、不純物が少ないである点で、前記式(2)で表される無水物と、前記(3)で表される化合物の配合比(モル比)は0.5以上2以下であることができ、好ましくは0.8以上、一方、好ましくは1.5以下である。

【0038】

#### 2. 結晶質材料及びその製造方法

50

### 2.1. タボライト型結晶質材料

本発明の一実施形態に係る結晶質材料は、下記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 22^\circ$ にピークを有さない、タボライト型の結晶質材料。

$$A_{(2-y)}\{Z_{(a)}Z'_{(b)}SO_4\}_{(2-x)}F_{(2-w)} \cdots (1)$$

(式中、AはLi又はNaであり、ZはFe, Mn, 又はCoであり、Z'はMg又はCaであり、x, y及びzは、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < w < 1.5$ を満たす数であり、a及びbは、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 0.5$ を満たす数である。)

【0039】

上記タボライト型結晶質材料のXRDプロファイルでは、さらに、 $28^\circ$ にシングルピークを有さないことを特徴の一つとして挙げることができる。

【0040】

### 2.2. トリプライト型結晶質材料

本発明の一実施形態に係るトリプライト型結晶質材料は、上記式(1)で表され、XRDプロファイルにおいて $2\theta = 33^\circ$ にピークを有する。

【0041】

上記タボライト型結晶質材料及び/又は上記トリプライト型結晶質材料を正極に用いた電池について、電流密度 $0.2 \text{ mA/g}$ 、電圧範囲 $2.5 - 4.3 \text{ V}$ 、測定温度 $25^\circ\text{C}$ で行われた充放電測定における可逆容量が $30 \text{ mAh/g}$ 以上(好ましくは $50 \text{ mAh/g}$ 以上)であることができる。すなわち、上記材料を用いた電池は可逆容量が大きいことを特徴とする。

【0042】

本実施形態に係るタボライト型結晶質材料及び上記トリプライト型結晶質材料は、XRDプロファイルにおいて上記ピークを有していることを特徴とし、充放電効率に優れている。

【0043】

本実施形態に係るタボライト型結晶質材料及び上記トリプライト型結晶質材料では、平均粒子径が $30 \text{ nm}$ 以上 $500 \text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $300 \text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。本実施形態に係る結晶質材料では、平均粒子径が $30 \text{ nm}$ 以上 $500 \text{ nm}$ 以下であることにより、該結晶質材料を用いた正極を有する電池において、充放電容量をより高めることができる。

【0044】

### 2.2. 結晶質材料の製造

本実施形態に係る結晶質材料は、以下の方法にて製造することができる。すなわち、本発明の一実施形態に係るタボライト型結晶質材料の製造方法は、上記実施形態に係る非晶質材料を $300^\circ\text{C}$ 以上 $350^\circ\text{C}$ 未満の温度に加熱する工程を含む。

【0045】

後述する実施例において説明するように(図1参照)、上記実施形態に係る非晶質材料のDSC測定結果において、 $320^\circ\text{C}$ に現れる発熱ピークの存在から、 $320^\circ\text{C}$ 付近で該非晶質材料がタボライト型結晶質へと転換されると推測される。このため、上記実施形態に係る非晶質材料を $300^\circ\text{C}$ 以上 $350^\circ\text{C}$ 未満の温度に加熱することにより、タボライト型結晶質材料を簡便に得ることができる。

【0046】

この場合、タボライト型結晶質材料をより確実に得ることができる点で、加熱温度は $310^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましく、 $340^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

【0047】

また、この場合、加熱時間は、通常1時間以上96時間以下である。

【0048】

また、本発明の一実施形態に係るトリプライト型結晶質材料の製造方法は、上記実施形態に係る非晶質材料を、 $350^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 未満の温度に加熱する工程を含む。

【0049】

10

20

30

40

50

後述する実施例において説明するように（図1参照）、上記実施形態に係る非晶質材料のDSC測定結果において、400に現れる発熱ピークの存在から、400付近で該非晶質材料がトリプライト型結晶質へと転換されると推測される。このため、上記実施形態に係る非晶質材料を350以上400未満の温度に加熱することにより、トリプライト型結晶質材料を簡便に得ることができる。

【0050】

この場合、トリプライト型結晶質材料をより確実に得ることができる点で、加熱温度は360以上であることがより好ましく、390以下であることがより好ましい。

【0051】

また、この場合、加熱時間は、通常1時間以上96時間以下である。

10

【0052】

### 3. 電池

図12は、上記実施形態に係る非晶質材料及び/又は上記実施形態に係る結晶質材料を用いた、本発明の一実施形態に係る電池の一例を模式的に示す図である。本実施形態に係る電池は図19に示すように、正極2及び負極3を備え、正極3は、上記実施形態に係る非晶質材料及び/又は結晶質材料を含む。

【0053】

本実施形態に係る電池は、充放電可能である点で二次電池であることが好ましく、非水電解液二次電池であることがより好ましい。本実施形態に係る電池は、上記実施形態に係る非晶質材料及び/又は上記実施形態に係る結晶質材料を正極に含むことができる。

20

【0054】

本実施形態に係る電池の一例として、リチウムイオン二次電池を図19に模式的に示す。図19に示されるように、リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」と称する）1は、正極層（正極）2、負極層（負極）3、セパレータ4、正極側集電体5、及び負極側集電体6を備える。

【0055】

#### 3.1. 正極

正極層2は、上記実施形態に係る非晶質材料及び/又は上記実施形態に係る結晶質材料を含む電極材料（正極材料）21と、正極材料21間を満たす電解液7と、を備える。

【0056】

正極層2は、正極材料21に加えて、導電材を含有してもよい。導電材としては、公知の物質が用いられ、例えば炭素系導電材として、カーボンブラック及びアセチレンブラック等が用いられる。正極層2は、1種又は複数種の導電材を含有することができる。

30

【0057】

正極層2はさらに、バインダを含有してもよい。バインダとしては、従来バインダとして用いられてきた種々のポリマーが適用される。前記ポリマーとしては、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレングリコール、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。正極層2は、1種又は複数種のバインダを含有することができる。

【0058】

#### 3.2. 負極

負極層3は、負極活物質を含有する電極材料（負極材料）31と、その負極材料31の間を満たす電解液7と、を備える。

40

【0059】

負極活物質としては、リチウムイオン二次電池に用いられる物質として公知である物質が適用可能である。具体的には、炭素（黒鉛等）、金属リチウム、Sn、SiO等が挙げられる。

【0060】

負極層3はさらに、正極層2に使用可能な材料として上述したバインダを含有してもよい。

50

## 【0061】

電解液7は、溶媒と、溶媒中に溶解した電解質と、を含有する。

## 【0062】

溶媒は、リチウムイオン二次電池に用いられる公知の溶媒が適用可能である。溶媒としては、非水溶媒、すなわち有機溶媒が用いられる。非水溶媒として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類が挙げられ、これらの溶媒のうち、1種又は複数種類が混合されてもよい。

## 【0063】

電解質としては、従来のリチウムイオン二次電池において電解質として用いられる物質が適用可能である。より具体的には、電解質として、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等が挙げられる。電解液7は、1種又は複数種の電解質を含有することができる。

10

## 【0064】

なお、電池の性能の安定性及び電気特性の向上のために、電解液7には過充電防止剤等の種々の添加剤が添加されてもよい。

## 【0065】

## 3.3. セパレータ

セパレータ4は、正極層2及び負極層3の間に配置される。セパレータ4を、電極層2と負極層3との間に配置することにより、正極と負極との間の短絡を防止することができる。また、セパレータ4が多孔性であることで、電解液7及びリチウムイオンを透過させることができる。セパレータ4の材料としては、例えば、樹脂(具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系ポリマー)が挙げられる。

20

## 【0066】

正電極側集電体5としては、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金等の金属箔を用いることができる。また、負極側集電体6としては、例えば、銅又は銅合金等の金属箔を用いることができる。

## 【0067】

電池1は、上述の構成の他に、電池ケース、正極側端子及び負極側端子(いずれも図示しない)等の構成を備え得る。例えば、図19に示される積層体構造が何重にも巻かれることで形成された巻回体が、電池ケース中に収容されていてもよい。また、正極側端子は正極側集電体5と接続され、負極側端子は負極側集電体6と接続される。

30

## 【0068】

## 3.4. 用途

本実施形態に係る電池は、充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制されているため、例えば、電池パックや、小型携帯機器用の電池のみならず、電動自転車、二輪車、三輪車、四輪車等の車両、船舶等の大型機器用電池として好適に使用することができる。

## 【0069】

## 4. 実施例

以下、図面を参照して、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

40

## 【0070】

4.1. 実施例1(非晶質 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ の合成)4.1.1.  $\text{FeSO}_4$ 無水和物の調製

まず、本実施例に係る非晶質材料の原料として用いる $\text{FeSO}_4$ 無水和物を以下の方法で調製した。まず、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を粉碎し、ペレット状に成形したものをアルゴン雰囲気下において300で12時間焼成することで、 $\text{FeSO}_4$ 無水和物を得た。

## 【0071】

4.1.2. 非晶質 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ の調製

50

次に、アルゴン雰囲気下で、 $\text{LiF}$ と $\text{FeSO}_4$ 無水和物を、 $\text{LiF}:\text{FeSO}_4$ 無水和物が1:1、1.2:1、1.5:1(モル比)にて雰囲気制御容器に入れて密閉し、これを600rpmで6時間混合して、本実施例に係る非晶質材料( $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ )を調製した。

#### 【0072】

本実施例に係る非晶質材料についてDSC(Differential Scanning Calorimetry)測定を行った。その結果を図1に示す(横軸:温度( )、縦軸:熱流(mV))。図1に示すDSC測定結果によれば、270 付近にガラス転移とみられる大きな発熱ピークが観測されたことから、この試料が非晶質であることが確認された。さらに、320 及び400 に発熱ピークが確認された。このことから、320 付近においてタボライト型結晶質が生じること、400 付近においてトリプライト型結晶質が生じることが推測される。

10

#### 【0073】

##### 4.1.3. 正極材料の調製

次に、炭素との均一な複合化を行うため、本実施例に係る非晶質材料(70質量%)に対し、アセチレンブラック(AB)を5質量%加え、アルゴン雰囲気下で6時間混合した。その後、20質量%のABを加え、アルゴン雰囲気下で30分間カーボンコートを行い、正極材料を調製した。

#### 【0074】

図2に、組成比が異なる $\text{LiF}$ 及び $\text{FeSO}_4$ を原料として用いて得られた非晶質材料( $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ )のXRD(X-ray diffraction)プロファイルを示す(縦軸:強度)。図2によれば、 $\text{LiF}:\text{FeSO}_4=1:1$ 及び1.2:1である原料を用いた例ではハローパターンのみが観測されたことから、非晶質であることが確認された。一方、 $\text{LiF}:\text{FeSO}_4=1.5:1$ では、出発物質である $\text{LiF}$ のピークが確認されることから、未反応の原料( $\text{LiF}$ )が含まれている可能性が示された。

20

#### 【0075】

また、 $\text{LiF}$ 及び $\text{FeSO}_4$ のみをそれぞれアルゴン雰囲気下で6時間粉碎した場合にはそれぞれ、 $\text{LiF}$ 及び $\text{FeSO}_4$ のXRDパターンが確認された(図3参照)。また、得られた $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ のTEM(Transmission Electron Microscope)及びEDS(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)測定の結果(図4)によれば、Fe、O、S、Fが粒子内に均一に分散していることが確認されたことから、得られた試料は非晶質 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ であると考えられる。また、本実施例で得られた非晶質 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ の平均粒子径は30nm以上500nmであった。

30

#### 【0076】

図5は、本実施例に係る非晶質材料( $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ )の充放電曲線を示す(横軸:容量, 縦軸:電圧)。充放電測定において、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲2.5-4.3V、測定温度25 で測定を行った。その結果、図5に示されるように、 $\text{LiF}$ の組成比が増加するにつれて、初回充放電容量が増加する傾向がみられた。また、図5のいずれの例においても可逆容量は90mAh/g以上であった。特に、 $\text{LiF}:\text{FeSO}_4=1.5:1$ では、初回充電容量107mAh/g、初回放電容量125mAh/gであった。

40

#### 【0077】

図6は、本実施例に係る非晶質材料( $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ )のサイクル特性試験結果を示す(横軸:サイクル数, 縦軸:容量)。図6によれば、30サイクル後の容量維持率が90%以上であり、良好なサイクル特性を有することが確認された。

#### 【0078】

##### 4.2. 実施例2(非晶質 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ の合成)

実施例1で調製された $\text{FeSO}_4$ 無水和物を用いて、 $\text{LiF}$ の代わりに $\text{NaF}$ を使用したほかは実施例1に記載の方法と同様の方法にて、非晶質 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ を調製した。本実施例で得られた非晶質 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ の平均粒子径は

50

30 nm以上500 nmであった。また、カーボンコートのを時間を3時間に変更したほかは実施例1に記載の方法と同様の方法にて、本実施例に係る正極材料を調製した。

【0079】

図7は、組成比の異なる原料(NaFとFeSO<sub>4</sub>)から得られたNaFeSO<sub>4</sub>FのXRDプロファイルを示す。その結果、NaF:FeSO<sub>4</sub>=1:1の原料から得られた試料ではハローピークのみが観測されたことから、該試料は非晶質NaFeSO<sub>4</sub>Fであることが確認された。一方、NaF:FeSO<sub>4</sub>=1.2:1, 1.5:1の原料から得られた試料では、出発物質であるFeSO<sub>4</sub>が若干残っていることが確認された。

【0080】

図8は、本実施例で得られた非晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線を示す。測定条件は、電流密度0.2 mA/g、電圧範囲1.8 - 4.3 V、測定温度25で行った。その結果、Liの結果と同様に、原料におけるNaFの組成比が増加するとともに、可逆容量が増加する傾向がみられた。また、図8のいずれの例においても可逆容量は80 mAh/g以上であった。特に、NaF:FeSO<sub>4</sub>=1:1の原料から得られた非晶質材料(NaFeSO<sub>4</sub>F)では、初回充電容量101 mAh/g、初回放電容量114 mAh/gであった。

10

【0081】

4.3. 実施例3 (結晶質LiFeSO<sub>4</sub>Fの合成)

上述したように、図1に示すDSC測定結果において、270 付近に大きなガラス転移とみられる発熱ピークが観測され、320 及び400 に発熱ピークが確認されたことに基づいて、実施例1に係る非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)を300 及び380 にて10時間焼成して、タボライト(tavolite)型(焼成温度300 )及びトリプライト(triplite)型(焼成温度380 )の結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)を得た。

20

【0082】

図9は、実施例1で得られた非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F, 原料としてLiF:FeSO<sub>4</sub>=1:1の混合物を使用)を300、350 及び380 にてそれぞれ10時間焼成した試料のXRDプロファイルを示す。

【0083】

図9によれば、300 で焼成した試料は、タボライト型LiFeSO<sub>4</sub>Fの単相であり、380 で焼成した試料は、トリプライト型LiFeSO<sub>4</sub>Fの単相であることが明らかとなった。

30

【0084】

また、図10のXRDプロファイルに示すように、実施例1で得られた、LiF:FeSO<sub>4</sub>=1.2:1, 1.5:1を原料として用いて得られた試料(非晶質LiFeSO<sub>4</sub>F)を380 で10時間焼成した試料(実施例3)についても、トリプライト型結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)が得られることが明らかとなったが、LiF:FeSO<sub>4</sub>=1.5:1の試料は、不純物を含有することが明らかとなった。

【0085】

図11は、本実施例に係るタボライト型結晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F)及びトリプライト型結晶質(LiFeSO<sub>4</sub>F)の充放電曲線を示す。また、比較対照のため、実施例1で得られた非晶質材料(LiFeSO<sub>4</sub>F, LiF:FeSO<sub>4</sub>=1:1を原料として用いた例)の充放電曲線をあわせて図11に示す。充放電測定は、電流密度0.2 mA/cm<sup>2</sup>、電圧範囲2.5 - 4.3 V、測定温度25で行った。また、図11のいずれの例においても可逆容量は90 mAh/g以上であった。その結果、平均放電電圧は、タボライト型結晶質材料が3.6 V、トリプライト型結晶質材料が3.7 Vを示した。

40

【0086】

図12は、本実施例に係るトリプライト型結晶質材料(LiF及びFeSO<sub>4</sub>の組成が異なる原料から得られた非晶質LiFeSO<sub>4</sub>Fを380 で焼成して得られた。)について充放電測定を行った結果を示す。

【0087】

50

図12によれば、原料において  $\text{LaF} : \text{FeSO}_4 = 1.2 : 1, 1.5 : 1$  である非晶質材料から得られたトリプライト型結晶質  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  では、原料が  $\text{LaF} : \text{FeSO}_4 = 1 : 1$  である非晶質材料から得られたトリプライト型結晶質  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  と比較して、充放電過電圧が大きく、可逆容量も減少することが明らかとなった。

【0088】

#### 4.4. 実施例4 (結晶質 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ の合成)

原料として、実施例1で得られた非晶質材料 ( $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ) の代わりに、実施例2で得られた非晶質材料 ( $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ ) を用いたほかは、実施例3と同様の方法により、タポライト型 (焼成温度  $300^\circ\text{C}$ ) 及びトリプライト型 (焼成温度  $380^\circ\text{C}$ ) の結晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  を得た。

10

【0089】

図13は、実施例2の非晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  ( $\text{NaF} : \text{FeSO}_4 = 1 : 1$  の原料から調製) を  $380^\circ\text{C}$  で焼成して得られた本実施例に係る試料のXRDプロファイルを示す。図13によれば、空間群  $C2/c$  を有する結晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  の単相が得られたことが確認された。

【0090】

図14は、本実施例に係る結晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  の充放電曲線を示す。また、比較対象として、実施例2で調製した非晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  ( $\text{NaF} : \text{FeSO}_4 = 1 : 1$  の原料から調製) の結果を示す。充放電測定は、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲  $2.5 - 4.3\text{V}$ 、測定温度  $25^\circ\text{C}$  で行った。また、図14のいずれの例においても可逆容量は  $70\text{mAh}/\text{g}$  以上であった。図14によれば、本実施例に係る結晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  の可逆容量は、既報 (Prabeer Barpanda et al., Inorganic Chemistry, 2010, 49, 7401-7413) の結晶質  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  よりも約10倍程度の大きいことが確認された。

20

【0091】

図15は、実施例1に係る非晶質  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  (原料が  $\text{LiF} : \text{FeSO}_4 = 1.2 : 1, 1.5 : 1$  である。) 、実施例3に係る結晶質  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 、ならびに、比較対象としてリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) について過充電試験を行った結果を示す。

【0092】

図15によれば、リン酸鉄リチウムを用いた場合、6Vまで電圧上昇したのに対し、実施例1に係る非晶質材料及び実施例3に係る結晶質材料では、 $5.2\text{V}$  以上に電圧が上昇せず、一定時間経過後、電圧が低下する傾向がみられた。このことから、実施例1に係る非晶質材料及び実施例3に係る結晶質材料では、過充電を抑制できることが確認された。

30

【0093】

#### 4.5. 実施例5

実施例1において非晶質材料を調製するための原料として使用した  $\text{FeSO}_4$  の一部を  $\text{MgSO}_4$  に置き換えた以外は実施例1に記載の方法と同様の方法にて、非晶質  $\text{LiMg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SO}_4\text{F}$  ( $x = 0.8 \sim 0.9$ ) を調製した。図16は、本実施例に係る非晶質材料のXRDプロファイルである。その結果、図16に示すすべての試料においてハローピークのみが観測されたことから、これらの試料はいずれも非晶質であることが確認された。

40

【0094】

また、図17は、本実施例に係る非晶質材料の充放電測定結果を示す。その結果、Mgを10モル%ドーブした試料 ( $\text{LiMg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{SO}_4\text{F}$ ) を用いた場合、ドーブなし試料 (非晶質  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ) とほとんど可逆容量に変化がなかったものの、Mgを20モル%ドーブした試料 ( $\text{LiMg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{SO}_4\text{F}$ ) では、可逆容量が減少することが明らかとなった。

【0095】

#### 4.6. 実施例6

次に、実施例5で得られた非晶質試料を、実施例3と同様の方法にて  $380^\circ\text{C}$  で焼成さ

50

せて結晶化させて試料を得た。図18は、本実施例で得られた試料のXRDプロファイルを示す。図18によれば、トリプライト型結晶質 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{SO}_4\text{F}$ の単相ではなく、不純物相が多くみられることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明の非晶質材料及び結晶質材料は、充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ、過充電が抑制された電池の製造に使用することができ、電池は例えば、小型携帯機器のみならず、電動自転車、二輪車、三輪車、四輪車等の車両、船舶等の大型機器用の電池、ならびに電池パック内の電池として好適に使用することができる。

【符号の説明】

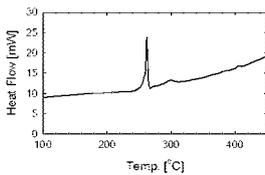
10

【0097】

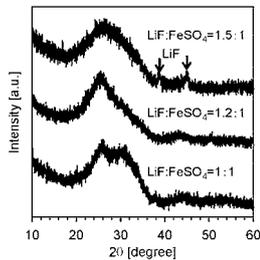
- 1 リチウムイオン二次電池（電池）
- 2 正極層（正極）
- 2 1 電極（正極）活物質
- 3 負極層（負極）
- 3 1 電極（正極）活物質
- 4 セパレータ
- 5 正極側集電体
- 6 負極側集電体
- 7 電解液

20

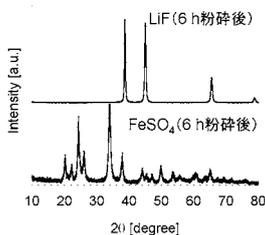
【図1】



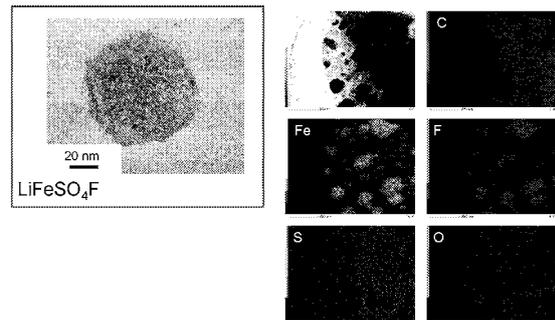
【図2】



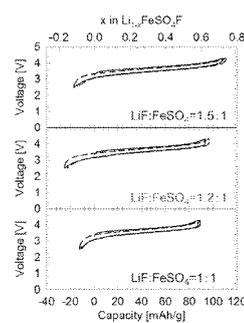
【図3】



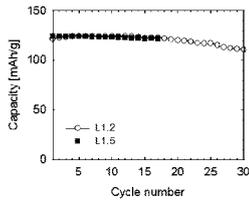
【図4】



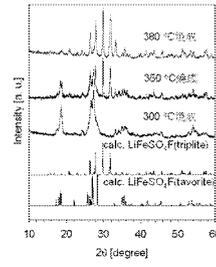
【図5】



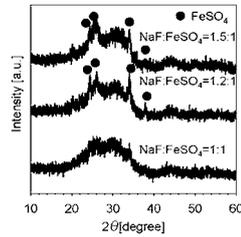
【 図 6 】



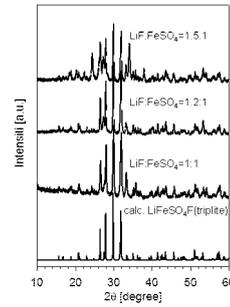
【 図 9 】



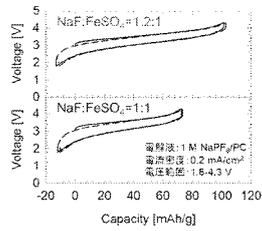
【 図 7 】



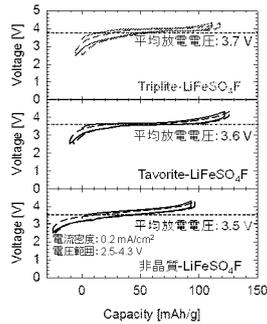
【 図 10 】



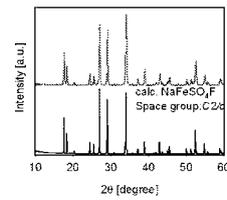
【 図 8 】



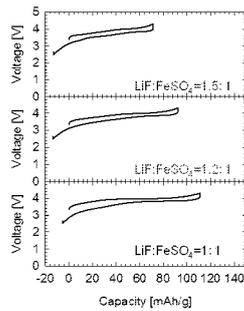
【 図 11 】



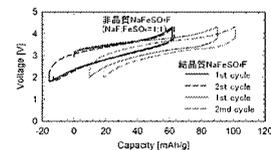
【 図 13 】



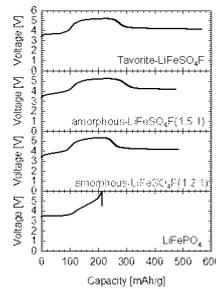
【 図 12 】



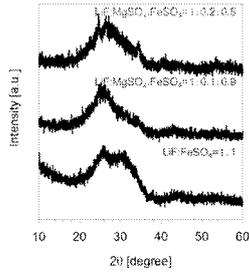
【 図 14 】



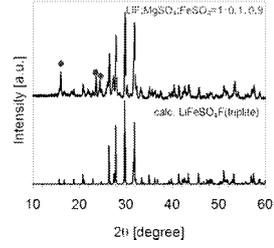
【 図 15 】



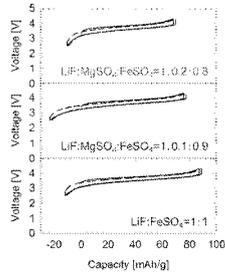
【 図 16 】



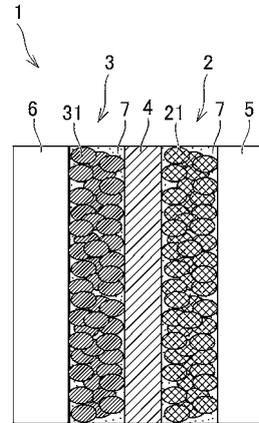
【 図 18 】



【 図 17 】



【 図 19 】



---

フロントページの続き

(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 新井 寿一

静岡県磐田市新貝2500番地 ヤマハ発動機株式会社内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA12 AB01 AD04 AE05

5H050 AA03 AA07 AA08 BA15 CA01 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12

FA17 FA19 FA20 GA02 GA05 GA10 GA27 HA00 HA02 HA05

HA14 HA17 HA18 HA19