

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5850923号
(P5850923)

(45) 発行日 平成28年2月3日 (2016. 2. 3)

(24) 登録日 平成27年12月11日 (2015. 12. 11)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/58 (2010. 01)

HO 1 M 4/36 (2006. 01)

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/36

C

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-511680 (P2013-511680)	(73) 特許権者	512200572
(86) (22) 出願日	平成23年5月26日 (2011. 5. 26)		ジューター・ヒュミー アイピー ゲゼルシ
(65) 公表番号	特表2013-527576 (P2013-527576A)		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(43) 公表日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)		ツング ウント コムパニー コマンデッ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/058626		トゲゼルシャフト
(87) 国際公開番号	W02011/147907		ドイツ連邦共和国、80333 ミュンヘ
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011. 12. 1)		ン、レンバッハプラッツ 6
審査請求日	平成25年1月26日 (2013. 1. 26)	(74) 代理人	100064012
(31) 優先権主張番号	102010021804.9		弁理士 浜田 治雄
(32) 優先日	平成22年5月27日 (2010. 5. 27)	(74) 代理人	100173587
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 西口 克
		(74) 代理人	100173602
			弁理士 赤津 悌二
		(74) 代理人	100183139
			弁理士 田辺 稜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低い炭素含有率を有する炭素リチウム遷移金属磷酸塩合成材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム遷移金属磷酸塩の粒子と炭素を含んでなり、総炭素含有率が 1 . 4 重量 % 以下であり、BET比表面積は 1 2 . 5 m² / g 以下であり、タップ密度および粉末抵抗が、それぞれ 6 0 0 g / l 超であり、および 7 0 . c m 未満である合成材料。

【請求項 2】

遷移金属は F e , C o , M n , N i , あるいはそれらの混合物である請求項 1 記載の合成材料。

【請求項 3】

リチウム遷移金属磷酸塩が異質元素によってドーピングされる請求項 2 記載の合成材料

10

【請求項 4】

異質元素が M g , Z n , C a , B , B i , N b , T a , Z r , T i , H f , V , W , M o , R u , C u , A g , A u , I r から選択される請求項 3 記載の合成材料。

【請求項 5】

炭素が熱分解炭素および / または元素炭素である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の合成材料。

【請求項 6】

熱分解炭素が被覆の形態でリチウム遷移金属磷酸塩の粒子上に存在する請求項 5 記載の合成材料。

20

【請求項 7】

熱分解炭素の被覆の層厚が 2 ないし 15 nm の範囲となる請求項 6 記載の合成材料。

【請求項 8】

元素炭素がグラファイト、炭素ナノチューブ、フラーレン、ならびにそれらの混合物から選択される結晶質の炭素同素体、または V G C F 炭素である請求項 5 記載の合成材料。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の合成材料を含んだ活性材料を有するリチウムイオン二次電池用の電極。

【請求項 10】

請求項 9 の電極を備えたリチウムイオン二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明はリチウム遷移金属磷酸塩の粒子と 1.4 重量%以下の炭素含有率を有する炭素を含んだ合成材料に関する。本発明はさらに前記の合成材料を含んだリチウム二次電池用の電極に関する。

【背景技術】

【0002】

ドーピングされたあるいはドーピングされていない混合リチウム金属酸化物は近年リチウムイオン電池内における電極材料として特に注目されている。

20

【0003】

カソード材料として、例えばグッドイナフ氏等の研究（米国特許第 5,910,382 号明細書）以来ドーピングされたあるいはドーピングされていない混合リチウム遷移金属磷酸塩が特にリチウムイオン二次電池の電極のカソード材料として使用されている。リチウム遷移金属磷酸塩を製造するために、固形合成物ならびに水性の溶液からなる熱水合成物の両方が提案されている。ドーピング陽イオンとしては、従来の技術によって殆ど全ての金属および遷移金属陽イオンが知られている。

【0004】

国際公開第 02/099913 号パンフレットによって LiMPO_4 の製造方法が開示されており、その際単一相のあるいはドーピングされた LiMPO_4 を製造するために M は鉄の他に 1 つあるいは複数の元素周期表の第 1 族の遷移金属の遷移金属陽イオンとされる。

30

【0005】

欧州特許出願公開第 1195838 号 A2 明細書には、固形方式によるリチウム遷移金属磷酸塩、特に LiFePO_4 の製造が記載されており、その際通常磷酸リチウムと磷酸鉄 (II) が混合され約 600 の温度で焼結される。

【0006】

特にリチウム鉄磷酸塩のさらに別の製造方法が例えばジャーナルオブパワーソース (2003 年) 119 頁ないし 121 頁および 247 頁ないし 251 頁、特開 2002-151082 号公報、ならびに独国特許出願公開第 10353266 号 A1 明細書に記載されている。

40

【0007】

通常そのようにして得られるドーピングされたあるいはドーピングされていないリチウム遷移金属磷酸塩に導電性カーボンプラックが添加されてカソード混合物に加工される。すなわち、欧州特許出願公開第 1193784 号 A1 明細書、欧州特許出願公開第 1193785 号 A1 明細書、ならびに欧州特許出願公開第 1193786 号 A1 明細書には LiFePO_4 および非晶質炭素からなる炭素合成材料が記載されており、前記非晶質炭素は硫酸鉄、磷酸水素ナトリウムから磷酸鉄を製造する際に硫酸鉄内の残留 Fe^{3+} の還元剤としてならびに Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化を防止するように機能する。加えて、炭素の添加によってカソード内におけるリチウム鉄磷酸塩活性材料の導電性が高められる。

50

従って特に欧州特許出願公開第 1 1 9 3 7 8 6 号 A 1 明細書によれば、必要な容量と適宜な材料のサイクル特性を達成するためにリチウム鉄リン酸塩炭素合成材料内において炭素含有率が 3 重量%未満とならないようにすべきであることが開示されている。

【 0 0 0 8 】

欧州特許第 1 0 4 9 1 8 2 号 B 1 明細書によれば、同様な課題を非晶質の炭素を有するリチウム鉄リン酸塩によって解決することが提案されている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、今日の自動車に搭載された再充電可能なリチウムイオン電池は特にその放電サイクルならびに容量の点に関して高い性能が要求される。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、従来提案されていた材料あるいは材料混合物は必要な粉末密度を有していないため依然として所要の電極密度を達成していない。その際材料の圧縮密度が電極密度あるいはいわゆる活性材料の密度、さらには電池容量に略相関することが可能である。圧縮密度が高いほど電池の容量も大きくなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

従って本発明の目的は、従来の材料に比べて特に改善された圧縮密度を有する、リチウム二次電池用の改善された電極材料、特に改善されたカソード材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

前記の本発明の課題は、リチウム遷移金属リン酸塩の粒子と炭素を含んでなり、炭素含有率が 1 . 4 重量%以下、より好適な実施形態体によれば 0 . 5 ないし 1 . 3 重量%、さらに好適には 0 . 7 ないし 1 . 3 重量%、さらに好適な実施形態によれば 0 . 9 ないし 1 . 3 重量%である合成材料によって解決される。

【 0 0 1 3 】

意外なことに、本発明に係る合成材料は従来の技術において一般的な電極材料に比べて約 5 % あるいはそれ以上改善された圧縮密度を有する。この効果は言うまでもなくより低い炭素含有率に起因すると考えることができる。

【 0 0 1 4 】

圧縮密度の増大によってより高い電極密度が可能になり、従って本発明に係る合成材料をリチウム二次電池のカソード内の活性材料として使用した場合でも（カソードの容積エネルギー密度で測定して）電池容量が 5 % の単位で高められる。

【 0 0 1 5 】

この発見は、本発明によれば従来の技術において合成材料を含んでいて工業用に利用可能な電極の製造のために不可欠と見られていたものに比べて極めて少量の炭素が合成材料内に含まれていることから非常に驚くべきことである。

【 0 0 1 6 】

本発明の枠内において「リチウム遷移金属リン酸塩」の概念はリチウム遷移金属リン酸塩がドーピングされたものとドーピングされていないものの両方を意味する。

【 0 0 1 7 】

「ドーピングされていない」とは純粋な、特に単一相のリチウム遷移金属リン酸塩が使用されることを意味する。その際遷移金属は Fe , Co , Mn , Ni , あるいはそれらの混合物からなる一群から選択することが好適であり、従って例えば LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , または LiNiPO_4 等の化学式を有する。

【 0 0 1 8 】

ドーピングされた（別の言い方をすれば「混合された物質」）リチウム遷移金属リン酸塩としては $\text{LiM}_y\text{M}_x\text{PO}_4$ の化学式の化合物が理解され、その際 $\text{M} = \text{Fe} , \text{Co} , \text{Ni}$, あるいは Mn で、 M は M と別のものであるとともに $\text{Co} , \text{Ni} , \text{Mn} , \text{Fe}$

10

20

30

40

50

、Nb、Ti、Ru、Zr、B、Mg、Zn、Ca、Cu、Cr、Sr、Ir、あるいはそれらの組み合わせ、中でも好適にはCo、Ni、Mn、Fe、Ti、B、Mg、ZnおよびNbからなる一群である少なくとも1つの金属陽イオンとされ、さらにxが1より小さく0.01より大きな数値であるとともに、yは0.001より大きく0.99より小さな数値とされる。典型的に好適な化合物は例えば $\text{LiNb}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMg}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiB}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_z\text{Co}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ でありその際0 x, y, z 1とされる。

【0019】

別の実施形態によれば次の化学式：



が含まれ、その際MはSn、Pb、Zn、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、TiおよびCdからなる一群から選択される2価の金属とされ、その際 $x < 1$ 、 $y < 0.3$ かつ $x + y < 1$ が成立する。この化合物種においては2価の金属MとしてZn、Mg、あるいはCaが極めて好適であり、中でもZnおよびMgが特に好適である。

【0020】

前述した全ての混合リチウム遷移金属磷酸塩においてドーピング金属イオンがリチウム遷移金属磷酸塩全体に対して0.05ないし3重量%、特に1ないし3重量%の分量で存在することが好適である。ドーピング金属陽イオンは金属あるいはリチウムの格子サイトを占める。その例外は混合されたFe、Co、Mn、Niの元素のうちの少なくとも2つを含有する混合磷酸塩であり、それにおいては極端な場合50重量%までの大きな分量でドーピング金属陽イオンが存在することも可能である。

【0021】

本発明によれば、合成材料中の炭素は純粋な熱分解炭素および/または元素炭素として存在することができるが、その際熱分解炭素が好適である。

【0022】

ここで「元素炭素」という概念は、粒子が非晶質あるいは結晶質のいずれでもあり得る純粋な炭素であるが独立した粒子（例えば球状グラファイト、フレーク、微粒子等の球体）を形成するものとして使用することができる。非晶質の炭素の例は、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック等である。しかしながら、本発明の枠内において別の実施形態によれば結晶質の元素炭素同素体を使用することが好適ある。その例は、グラファイト、炭素ナノチューブ、ならびにフラーレンの化合物種、およびそれらの混合物である。さらに結晶質の同素体と同様に好適なものが、いわゆるVGCf炭素（気相法炭素繊維）である。

【0023】

本発明の枠内において「熱分解炭素」の概念は、炭素からなる独立した粒子を含まないものである非結晶質炭素製のリチウム遷移金属磷酸塩の粒子の上に連続的で破断の無い層が存在することを意味する。

【0024】

熱分解炭素は加熱によって、すなわち1500 未満、より好適には1200 未満、さらに好適には1000 未満、最も好適には800 未満の温度における熱分解によって前駆化合物から得られる。1000 超の高い温度においてはいわゆる「融着」によってしばしばリチウム遷移金属磷酸塩上への粒子の凝集が発生し、それによって典型的に本発明に係る合成材料の電流負荷特性の悪化がもたらされる。ここで唯一重要なことは、通常気圧下で少なくとも2800 の温度が製造のために必要される、結晶状に構成された合成グラファイトが存在しないことである。

【0025】

典型的な前駆化合物は例えば、ラクトース、スクロース、グルコース、スターチ等の炭水化物、ポリスチレンブタジエンブロックコポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリマー、ベンゼン、アントラセン、トルエン、ペリレン等の芳香族化合物、グリコールおよびポリグリコール等の高級アルコール、ならびに当業者において周知されているそ

10

20

30

40

50

の他の全ての適切な化合物である。

【0026】

正確な温度は被覆する特定の混合リチウム遷移金属燐酸塩に依存し、その理由は個々のリチウム遷移金属燐酸塩が800の温度で既に燐化物に分解されるためである。

【0027】

熱分解炭素からなる被覆の層厚は好適には2ないし15nm、さらに好適には2ないし10nm、さらに極めて好適には2ないし5nmであり、その際層厚は特に前駆材料の種類および初期濃度、ならびに加熱の正確な温度選択および持続時間を通じて適宜に設定することができる。

【0028】

前述したように、本発明の特定の実施形態によれば熱分解炭素ならびに元素炭素のいずれもが本発明に係る合成材料中に存在することが可能である。その際各炭素種の割合は総炭素含有量に対して少なくとも10%であることが好適である。

【0029】

本発明に係る合成材料のタップ密度は600g/l超、別の実施形態によれば650g/l超、さらに別の実施形態によれば700g/l超となる。このことは、本発明に係る合成材料を活性材料として含む電極の圧縮密度を増加させることに寄与し、それによってその容量も増加する。このパラメータが電極活性材料の特徴付けに極めて適していることが判明した。

【0030】

本発明に係る合成材料のBET比表面積は12.5m²/g以下(DINおよびISO 9277:2003-05に従って計測)、その結果より大きなBET比表面積を有する材料に比べて電極への加工に際してより少ない結合剤が必要となる。小さなBET比表面積はさらに圧縮密度をならびに電極密度が高められ、その結果電池容量が増加する。

【0031】

本発明に係る合成材料の圧縮密度は2.2g/cm³超、好適には圧縮密度が2.2ないし3.5g/cm³の範囲となる。これらの圧縮密度の数値によって本発明に係る合成材料を含んだ電極内において従来の技術による材料と比べて著しく高い電極密度がもたらされ、従ってその種の電極を使用すると電極の容量も増加する。

【0032】

単峰性の粒子大分布によって合成材料のD₁₀値が0.30μm以下、D₅₀値が0.70μm以下、D₉₀値は5.00μm以下になることが好適である。

【0033】

本発明に係る合成材料の小さな粒子大が電池の電極内の活性材料として使用した場合に前述したように高い電流密度ならびに改善されたサイクル寿命をもたらす。勿論、特定の適用に対して必要であれば、本発明に係る合成材料をさらに微細に粉砕することもできる。その際粉砕工程は当業者において周知の方法で実施される。

【0034】

本発明に係る合成材料の粉末抵抗が70・cm未満、特に好適には50・cm未満となり、その結果本発明に係る合成材料を有する電極を含んだ電池がさらに極めて高い電流負荷性を備える。

【0035】

本発明に係る合成材料は以下のステップを含んだ周知の方法で製造される：

- a) リチウム遷移金属燐酸塩の粒子を製造し、
- b) 必要に応じて熱分解炭素のための前駆化合物を添加し、かつ必要に応じて混合物を形成するために元素炭素の粒子を添加し、
- c) ステップb)の混合物を圧縮し、
- d) 圧縮された混合物を加熱する。

【0036】

前述したように、本発明に係る方法において実施するためにリチウム遷移金属燐酸塩が

10

20

30

40

50

ドーピングされてあるいはドーピングされずに存在することが可能である。

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、本発明に係る方法における使用の前にリチウム遷移金属燐酸塩の合成物をどのように形成するかは重要でない。すなわち、リチウム遷移金属燐酸塩を固形合成物の形態あるいはいわゆる熱水化合物のいずれの形態のいずれかで得るか、あるいはその他の任意の方法によって得ることが可能である。

【 0 0 3 8 】

勿論、熱水方式で得られたリチウム遷移金属燐酸塩が固形合成物によるものと比べてしばしば低い不純物を有するため、本発明に係る方法ならびに本発明に係る合成材料において極めて好適に使用されることが判明した。

10

【 0 0 3 9 】

前述したように、熱分解炭素の前駆化合物としては本発明の方法の反応条件下で炭素に転化可能な殆ど全ての有機化合物が適する。

【 0 0 4 0 】

本発明に係る方法の枠内において好適なものは、特にラクトース、スクロース、グルコース、スターチ等の炭水化物あるいはそれらの混合物、中で極めて好適なものはラクトース、グリコールおよびポリグリコール等の高級アルコール、ポリスチレンブタジエンブロックコポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリマー、ベンゼン、アントラセン、トルエン、ペリレン等の芳香族化合物およびそれらの混合物、ならびに当業者において周知されているその他の全ての適切な化合物である。

20

【 0 0 4 1 】

炭水化物を使用する場合は好適な実施形態において水性の溶液の形態で使用するか、または本発明の好適な追加実施形態によれば炭水化物をリチウム遷移金属燐酸塩および/または元素炭素と混合した後水を添加しそれによってスラリを収得し、その後処理は特に製造技術上および廃棄物の観点から他の方法形態に比べて好適なものとなる。

【 0 0 4 2 】

例えばベンゼン、トルエン、ナフタリン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のその他の前駆物質も純粋材料として直接的にあるいは有機溶媒の溶液として使用することができる。

【 0 0 4 3 】

通常本発明の方法の枠内においてスラリが形成され、その後それを圧縮の前に 1 0 0 ないし 4 0 0 の温度で乾燥させる。

30

【 0 0 4 4 】

乾燥した混合物の圧縮は例えばローラ圧縮機あるいはタブレットプレス機を使用しての機械的な圧縮として実施することができるが、ロール、成形、あるいは湿式顆粒化または当業者が適していると判断するその他の任意の方法によって実施することができる。

【 0 0 4 5 】

ステップ b) による混合物、特に乾燥した混合物を圧縮した後、詳細に前述したようにその混合物を特に好適には 8 0 0 以下、さらに好適には 7 5 0 以下で焼結し、その際焼結を保護ガス環境下で行うことが好適である。選択された条件下において熱分解炭素の前駆化合物からグラファイトは全く発生せず、むしろリチウム遷移金属燐酸塩の粒子を部分的あるいは完全に被覆する連続的な熱分解炭素の層が形成される。

40

【 0 0 4 6 】

より高い温度の場合焼結中になお広い温度領域で前駆化合物から熱分解炭素が生じるが、特にリチウム遷移金属燐酸塩の粒子の粒子大がケーキングによって増大し、それによって前述したような難点がもたらされる。

【 0 0 4 7 】

製造技術上の理由から焼結あるいは熱分解に際して保護ガスとして窒素が使用されるが、例えばアルゴン等のその他の全ての既知の保護ガスならびにその混合物も使用可能である。また、僅かな酸素分を含んだ工業窒素を使用することもできる。加熱後に得られた生

50

成物をさらに微細に粉碎して、その後に電極製造の原材料として使用し得るようにする。

【0048】

さらに本発明の課題は、活性材料として本発明に係る合成材料を含んだ電極、特にリチウムイオン二次電池のカソードによって解決される。本発明に係る合成材料の高められた圧縮密度によって成形後の電極内でより高められた電極活性材料密度が達成される。

【0049】

活性材料の他の典型的な電極の構成成分は、導電性カーボンブラックと結合剤である。結合剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリ弗化ビニリデン (PVDF)、ポリ弗化ビニリデン - 六弗化プロピレン共重合体 (PVDF - HFP)、エチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、テトラフルオロエチレン - 六弗化プロピレン共重合体、酸化ポリエチレン (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアクリルメタクリレート (PMMA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ならびにそれらの派生物および混合物等の当業者において周知である任意の結合剤を使用することができる。

10

【0050】

本発明の枠内において電極材料の各構成成分の典型的な割合は、80ないし95重量%の活性材料すなわち本発明に係る合成材料と2.5ないし10重量%の導電性カーボンブラックと2.5ないし10重量%の結合剤である。

【0051】

既に炭素を含んだものである本発明に係る合成材料によって、特に電極形成に際しての導電性カーボンブラックの分量を従来の技術によるリチウム遷移金属磷酸塩電極に比べて著しく削減することができる。

20

【0052】

本発明のさらに別の実施形態によれば、合成材料の驚くほど少ない炭素含有率にもかかわらず電極形成に際しての導電性カーボンブラックの添加を完全に排除することもできる。この場合に典型的な電極形成は、90ないし95重量%の活性材料と5ないし10重量%、好適には5重量%の結合剤を含むものである。

【0053】

本発明に係る電極は典型的に 1.9 g/cm^3 超、好適には 2.2 g/cm^3 超、特に好適には 2.3 g/cm^3 超の圧縮密度を有する。ここで、本発明に係る電極の容量密度は約 150 mA/g でその際体積放電容量が 300 mAh/cm^3 超、好適には 350 mAh/cm^3 超となる。本発明によって 390 mAh/cm^3 までの数値も得られる。

30

【0054】

本発明の課題はさらに本発明に係る電極をカソードとして含んだリチウムイオン二次電池によって解決され、すなわちより高い電極密度 (すなわち活性材料の密度) を有して従来知られていたリチウムイオン二次電池に比べてより大きな容量を有する電池が得られ、その結果その種のリチウムイオン電池の特に自動車における使用を電極寸法あるいは電池全体の寸法をより小さくして可能にすることができる。

【0055】

活性材料として本発明に係る合成材料 (以下においてはリチウム遷移金属磷酸塩の化学式のみとして記述する) を含んだカソードを有するカソード - アノードペアは、それらに限定されるものではないが、例えば鉛電池の代替として適したものである 1.9 V の個別セル電圧を有する $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ か、またはより高めたセル電圧と改善されたエネルギー密度を有する $\text{LiCo}_z\text{Mn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4 // \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。

40

【0056】

次に、本発明の実施例について添付図面を参照しながらさらに詳細に説明するが、本発明がそれらに限定されることなく、単に本発明の概念を理解すべきためのものである。

【図面の簡単な説明】

【0057】

50

【図 1】従来の電極と比べた場合の本発明に係る電極の C レートに関する容量密度を示した説明図である。

【図 2】従来の電極と比べた場合の本発明に係る電極の体積放電容量を示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

1. 測定方法

BET 比表面積の測定は DIN ISO 9277 : 2003 - 05 に従って実施された。

【0059】

粒子大分布の測定は ISO 13320 : 2009 に従ってマルバーンマスターサイザ 2000 を使用してレーザグラニュロメトリによって実施された。

【0060】

圧縮密度と粉末抵抗の測定は、三菱製 MCP - PD51 タブレットプレス装置とロレッタ GP MCP - 610 抵抗測定器によって実施し、可能性のある酸素および湿気による悪影響を防止するために窒素を充填したグローブボックス内にそれらを設置した。タブレットプレス装置の液圧付勢は、手動液圧プレス装置エナパック PN80 - APJ (最大 10.000 psi / 68.95 MPa) によって実施した。

【0061】

4 g の試料の計測は製造者によって推奨された設定で実施した。

【0062】

続いて粉末抵抗を以下の数式で計算した：

粉末抵抗 [/ cm] = 抵抗 [] × 厚み [cm] × RCF

RCF 数値は装置に依存した数値であり、この場合製造者の数値設定に従って 2.758 とした。

【0063】

圧縮密度は以下の数式で計算した：

【0064】

【数 1】

$$\text{圧縮密度} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{試料の質量(g)}}{\pi \times r^2 (\text{cm}^2) \times \text{試料の厚み(cm)}}$$

r=試料タブレットの半径

【0065】

一般的な許容誤差は最大 3 % である。

【0066】

電極内の活性材料の厚みの測定

活性材料（すなわち本発明に係る合成材料）の材料厚を測定するために、90%の活性材料と 5 重量%の導電性カーボンプラックと 5 重量%の結合剤の組成からなる電極（厚み約 60 μm）を製造した。

【0067】

そのため、MNP（N - メチルピロリドン）中の 10% P V D F 溶液 2.0 g と 5.4 g の MNP と 0.20 g のカーボンプラック スーパー P Li（ティミカル社製）と 3.6 g の例 1 および 2 の本発明に係る合成材料あるいは比較例 1 ないし 5 の比較材料を 50 ml の蓋付きガラス容器内に計量して入れ、5 分間 600 rpm で混合し、ヒールシャ UP 200 S 超音波装置によって 1 分間分散させ、続いて直径 4 mm のガラスビーズを 2

10

20

30

40

50

0個添加してガラス容器を閉じた後10rpmの回転数をもって回転テーブル上で少なくとも15時間回転させた。電極被覆のために、そのようにして得られた均一な懸濁物を実験用コーティングナイフによって200 μ mの塗付幅と20mm/秒の推進速度でアルミニウム製基板フィルム上に塗付した。減圧乾燥庫内において80で乾燥させた後、13mmの直径の電極をフィルムから打ち抜き、室温下でスペカーク社製の単軸液圧実験用プレス装置上において10tの負荷で60秒間機械的に後圧縮した。密度測定のために、正味電極重量を総重量と既知の基板フィルムの面積重量から判定し、マイクロメータねじを使用し基板フィルムの既知の厚みを減算して正味電極厚を判定した。

【0068】

電極内の活性材料厚[g/cm^3]が以下のように計算される：

電極組成の活性剤含有率(90%) \times 電極正味重量[g]/($(0.65\text{cm})^2 \times$ 正味電極厚[cm])

【0069】

例1： LiFePO_4 を含有した本発明に係る合成材料

283.4kgの熱水合成(国際公開第2005/051840号パンフレット)によって製造された新鮮なリチウム鉄燐酸塩のフィルタケーキ(66.2%の固形物含有率で187.6kgの乾燥重量)と1kgのリチウム鉄燐酸塩当たりそれぞれ52.5gで合計9.84kgの一水和ラクトースを、カッターヘッドを備えたEMT社製の水平な550リットルのプロシエアミキサ内に収容する。続いて内部噴射ヘッドを介して80リットルの脱イオン水を添加し、15分間にわたって140rpmの水平軸の回転数と1500rpmのカッターヘッドの回転で混合を実施した。

【0070】

続いて、凝集を防止するためにプロブスト&クラス社製超微粉碎機/コーンミルを介してスラリを通過させ、ストルク&ボエン社製の噴霧ノズル付乾燥器内で350のガス流入温度と125のガス排出温度かつ6.0バールの噴霧圧力で噴霧乾燥させた。その後乾燥生成物を機械的に粒状化した。そのため、アレクサンダーヴェルク社製のローラ圧碎機WP50N/75を35バールのローラ圧力と8rpmのローラ回転速度かつ30rpmの供給スクリー回転数で使用した。圧縮した試料を2.5mmの篩流入口を有する水平篩ロータミル内で粒状化し、0.6mmの目幅を有する振動篩上で埃成分から分離した。

【0071】

その後得られた薄灰色の顆粒を気密性のリン社製室窯内において窒素からなる保護ガス中で750の温度かつそれぞれ3時間の昇温および保温時間をもって焼結した。合計で合成材料全体に関して1.14重量%の最終炭素含有率が得られた。

【0072】

ここで黒くなった顆粒のその後の粉碎は、アルパイン社製AFG200粉碎装置を使用し5.0mmの粉碎ノズルかつ2.5バールの粉碎圧力によって実施した。

【0073】

例2： LiFePO_4 を含んだ本発明に係る合成材料

本発明に係る合成材料の合成は例1と同様に行うが、但し1.27重量%の全体炭素含有率を有する製品を得るために10.96kgの一水和ラクトースを添加した。

【0074】

比較例1

283.4kgの熱水合成(国際公開第2005/051840号パンフレット)によって製造された新鮮なリチウム鉄燐酸塩のフィルタケーキ(66.2%の固形物含有率で187.6kgの乾燥重量)と1kgのリチウム鉄燐酸塩当たりそれぞれ78.3gで合計14.67kgの一水和ラクトースあるいは約1.7重量%を成すものである熱分解炭素を、カッターヘッドを備えたEMT社製の水平な550リットルのプロシエアミキサ内に収容する。続いて内部噴射ヘッドを介して80リットルの脱イオン水を添加し、15分間にわたって140rpmの水平軸の回転数と1500rpmのカッターヘッドの回転で

10

20

30

40

50

混合を実施した。

【0075】

続いて、凝集を防止するためにプロブスト&クラス社製超微粉碎機/コーンミルを介してスラリを通過させ、ストルク&ボエン社製の噴霧ノズル付乾燥器内で350のガス流入温度と125のガス排出温度かつ6.0バールの噴霧圧力で噴霧乾燥させた。その後乾燥生成物を機械的に粒状化した。そのため、アレクサンダーヴェルク社製のローラ圧碎機WP50N/75を35バールのローラ圧力と8rpmのローラ回転速度かつ30rpmの供給スクリー回転数で使用した。圧縮した試料を2.5mmの篩流入口を有する水平篩ロータミル内で粒状化し、0.6mmの目幅を有する振動篩上で埃成分から分離した。

10

【0076】

その後得られた薄灰色の顆粒を気密性のリン社製室窯内において窒素からなる保護ガス中で750の温度かつそれぞれ3時間の昇温および保温時間をもって焼結した。合計で合成材料全体に関して1.14重量%の最終炭素含有率が得られた。

【0077】

ここで黒くなった顆粒のその後の粉碎は、アルパイン社製AFG200粉碎装置を使用し5.0mmの粉碎ノズルかつ2.5バールの粉碎圧力によって実施した。

【0078】

比較例2

例1の本発明に係る合成材料に対する別の参考例として、リチウム鉄燐酸塩を例1および比較例1のように処理したが、但し焼結後に生じる全体炭素含有率が2.25重量%(熱分解炭素として)となるようにリチウム鉄燐酸塩乾燥材料1kg当たり105gの一水和ラクトースを混合した。

20

【0079】

比較例3-5

比較例3ないし5は前述の各例および比較例の合成材料の合成と同様に実施したが、但し各合成材料が表1に示された炭素含有率をそれぞれ有するように添加する一水和ラクトースの分量を変化させた。

【0080】

例1の本発明に係る合成材料ならびに比較例の合成材料の物理パラメータは、それらの合成材料を活性材料として含んだ電極の電気特性と共に表1に示した。

30

【0081】

【表 1】

表 1

例	炭水化物 [重量%]	タップ 密度 [g/l]	d10 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	BET [m ² /g]	粉末 抵抗 [Ω・cm]	圧縮 密度 [g/cm ³]	容量 密度 C/12, 25°C 2.9 -4.0V [mAh/g]	体積放電 容量 [mAh/cm ³]
比較例 4	0.70	493	0.19	0.39	1.29	10.1	>10 ⁷	1.77	97	172
比較例 5	0.87	501	0.19	0.59	2.21	10.4	1035.84	1.79	149	267
例 1	1.14	711	0.21	0.56	2.03	11.4	44.47	2.40	150	360
例 2	1.27	737	0.22	0.63	2.01	11.8	40.21	2.34	151	353
比較例 3	1.44	666	0.20	0.46	1.96	12.5	27.61	2.31	151	349
比較例 1	1.70	653	0.19	0.46	2.13	12.8	24.97	2.15	152	327
比較例 2	2.25	528	0.18	0.39	3.06	16.2	21.84	2.11	153	323

【0082】

表 1 から理解できるように、例 1 および 2 の本発明に係る合成材料は比較例と比べて著しく増加したタップ密度を有する。目立つのは、本発明による炭素含有率の最大をより高いものとあるいはより低いものと比較した場合である。さらに、圧縮密度（電極の活性材料と相関して）の顕著な増加が見られる。

【0083】

電極の体積放電容量も、本発明に係る合成材料を電極活性材料として使用した場合に比較例の材料と比較して大きくなる。

【0084】

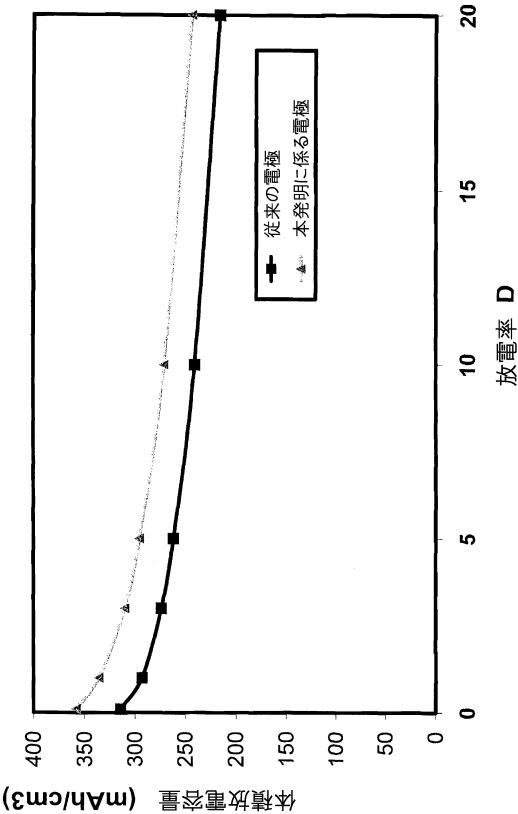
図 1 から理解されるように、例 1 および 2 の本発明に係る合成材料からなる活性材料の容量密度は比較例 1 ないし 3 および 5 の材料からなる電極の活性材料と比較して略等しくなる。容量密度は炭素含有率をさらに低減（比較例 4）させてもなお不変である。他方、電極の体積放電容量（エネルギー密度）は、図 2 あるいは表 1 から理解されるように顕著に異なっている。

【0085】

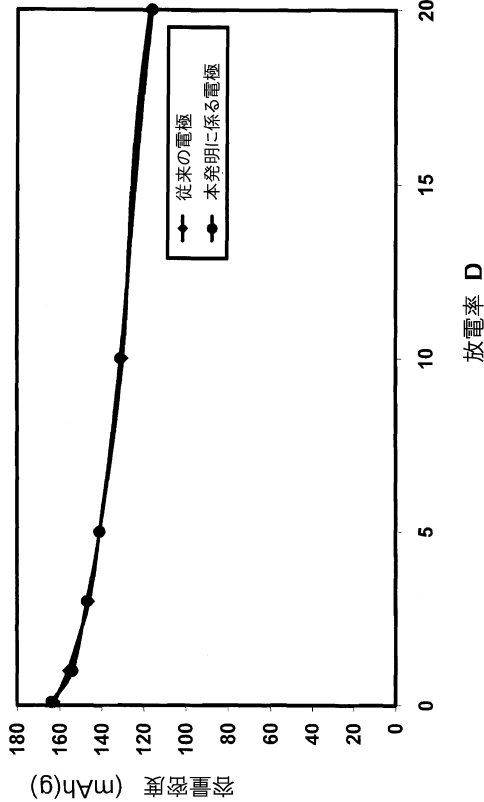
体積放電容量は以下の数式に従って計算される：

粉末圧縮密度 = 電極の活性材料密度（g / cm³）× 容量密度（g / cm³）× 容量密度

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- | | | | |
|---------|---------------------|------------------------------------|-----|
| (72)発明者 | ヌスプル, ゲルハルト | | |
| | ドイツ連邦共和国、 8 1 5 4 3 | ミュンヘン、コロンプスシュトラッセ | 6 |
| (72)発明者 | トラン, ニコラス | | |
| | ドイツ連邦共和国、 8 5 4 0 5 | ナンドルシュタット、ヨゼフ - マリア - ルッツ - シュトラッセ | 7 |
| (72)発明者 | フォグラール, クリスチャン | | |
| | ドイツ連邦共和国、 8 5 3 6 8 | モースブルク、アントン - ナゲル - シュトラッセ | 2 9 |
| (72)発明者 | シュティナー, クリストフ | | |
| | ドイツ連邦共和国、 8 1 7 3 7 | ミュンヘン、マティアス - シュミット - ベーク | 1 0 |

審査官 宮田 透

- (56)参考文献
- 特開 2 0 0 9 - 2 6 3 2 2 2 (J P , A)
- 特開 2 0 0 7 - 2 1 3 9 6 1 (J P , A)
- 特開 2 0 0 4 - 2 5 9 4 7 1 (J P , A)
- 特開 2 0 0 2 - 1 1 7 8 4 8 (J P , A)
- 特開 2 0 0 3 - 0 3 4 5 3 4 (J P , A)
- 特開 2 0 0 3 - 2 0 3 6 2 8 (J P , A)
- 特開 2 0 0 2 - 1 1 0 1 6 2 (J P , A)
- カナダ国特許出願公開第 2 6 1 4 6 3 4 (C A , A 1)
- 特表 2 0 0 4 - 5 0 9 4 4 7 (J P , A)
- 特開 2 0 0 9 - 1 5 8 4 8 9 (J P , A)
- 特開 2 0 0 6 - 0 3 2 2 4 1 (J P , A)
- 国際公開第 2 0 1 0 / 0 4 9 9 7 7 (W O , A 1)
- 特開 2 0 0 6 - 1 9 6 2 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4 / 3 6 - 4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9
H 0 1 M	1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7