

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-505143

(P2012-505143A)

(43) 公表日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.

CO 1 G 49/12

HO 1 M 4/58

(2006.01)

(2010.01)

F 1

CO 1 G 49/12

HO 1 M 4/58 1 O 1

テーマコード(参考)

4 G 0 4 8

5 H 0 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-530569 (P2011-530569)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009.10.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年5月30日 (2011.5.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2009/051314
 (87) 國際公開番号 WO2010/043886
 (87) 國際公開日 平成22年4月22日 (2010.4.22)
 (31) 優先権主張番号 0818758.5
 (32) 優先日 平成20年10月14日 (2008.10.14)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)
 (31) 優先権主張番号 0906601.0
 (32) 優先日 平成21年4月17日 (2009.4.17)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 507194084
 アイティーアイ・スコットランド・リミテッド
 イギリス国グラスゴー・ジー2・6エイチ
 キュー、ウォータールー・ストリート・
 50, アトリウム・コート
 (74) 代理人 110001302
 特許業務法人北青山インターナショナル
 (72) 発明者 バーカー, ジェレミー
 イギリス オックスフォードシャー州 オ
 ーエックス7 6イーエイチ, チッピング
 ノートン, シップストン-アンダーウィッ
 チウッド, ホームファームクロース 10

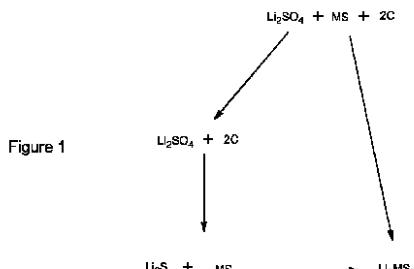
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムを含む遷移金属の硫化物化合物

(57) 【要約】

本発明は、還元反応条件下で少なくとも1の遷移金属の硫化物を、硫酸リチウム又は硫酸リチウムの前駆物質である任意の物質と共に加熱するステップを具え、遷移金属の酸化状態が反応プロセス中に還元されない、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する有用な方法を提供する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法であって、溶剤が存在しない状態で、かつ還元反応条件の下で、少なくとも1の遷移金属の硫化物及び硫酸リチウムが650ないし950の温度で加熱され、硫酸リチウムが前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 2】

請求項1に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、炭素が存在する状態で、硫酸リチウムあるいは前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質とともに、少なくとも1の遷移金属の硫化物を加熱するステップを具えることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。
10

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記リチウムを含む遷移金属の硫化物が、式 $L_{i_2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ であり、 x が0ないし0.5であり、 y が0ないし1であり、 z が0ないし1であり、 A が銀(Ag)、ナトリウム(Na)、銅(Cu(I))、及びカリウム(K)のうちの1以上から選択され、 M が1以上の遷移金属に対する一般的表現であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。
20

【請求項 4】

請求項1ないし3に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも1の遷移金属の硫化物が、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛のうちの1以上を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 5】

請求項4に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも1の遷移金属の硫化物が、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルのうちの1以上を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。
30

【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれかに記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも1の遷移金属の硫化物が1以上の一硫化物を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 7】

請求項1ないし6のいずれかに記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、遷移金属の硫化物、硫酸リチウム又はその前駆物質、及び1以上の還元剤のモル比が1:0.5ないし4:0.25ないし5であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 8】

請求項2に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、遷移金属の硫化物、硫酸リチウム又はその前駆物質、及び炭素のモル比が1:1:2であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。
40

【請求項 9】

請求項1ないし8のいずれかに記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも1の遷移金属の硫化物、及び前記硫酸リチウムあるいは前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質が粉末形状及び/又はペレット形状であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。
50

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の固体状態での方法が、総量で出発物質の最大 5 重量パーセントの 1 以上の鉱化剤を添加するステップを更に具えることを特徴とする、固体状態での方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の固体状態での方法において、前記 1 以上の鉱化剤がアルカリ金属のハロゲン化物を含むことを特徴とする、固体状態での方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の固体状態での方法において、前記 1 以上の鉱化剤が、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、及び塩化リチウムのうちの 1 以上を含むことを特徴とする、固体状態での方法。10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はリチウムを含む遷移金属の硫化物化合物、リチウムを含む遷移金属の硫化物化合物の生成方法、リチウムイオン電池又はバッテリーの製造時の電極材料におけるリチウムを含む遷移金属の硫化物化合物の使用、及び商業上の製品におけるこのような電池又はバッテリーの使用に関する。10

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン電池は陰極（負極）、陽極（正極）、及び電解質材料を含む二次電池である。リチウムイオン電池は陰極と陽極との間のリチウムイオンの移動によって動作し、リチウム電池が金属リチウムを含むことによって特徴づけられているのと混乱すべきではない。リチウムイオン電池は現行で最も通常に用いられている蓄電池の型であり、一般的には陰極は挿入式の材料、例えばコークス又はグラファイトの形態の炭素を含む。電気活性のある結合は挿入式のリチウム含有材料を含む陽極を用いて形成される。一般的には、挿入式のリチウム含有材料はコバルト酸リチウム（LiCoO₂）、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）、及びマンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）である。初期状態においては、この型式の電池は充電されておらず、従って電気化学的エネルギーを送達するためには、電池を充電して、リチウムを含む陽極から陰極にリチウムを移動させなければならない。放電時に、リチウムイオンは陰極から移動して陽極に戻る。以降の充電及び放電動作によって、電池の寿命期間にわたってリチウムイオンは陽極と陰極との間を往復移動する。リチウム蓄電池の近年の開発及び有望な利点の概説は「Journal of Power Sources 2007.06.154」でTsutomu OhzukuとRalph Broddとによって提供されている。30

【0003】

残念なことに、コバルト酸リチウムは比較的高価な材料であり、ニッケル化合物は合成するのが困難である。それだけでなく、コバルト酸リチウム及びニッケル酸リチウムから生成される陽極は実際の電池の充電容量が有意に理論上の容量未満であるという弱点がある。この理由は 1 未満の原子単位のリチウムが電気化学的反応に関与するからである。加えて、初期容量は初期の充電動作中に減少し、更に各々の充電サイクル中に減少する。従来技術の米国特許第 4,828,834 号は、主に LiMn₂O₄ からなる陽極の使用を通して容量の喪失を制御することを目的とする。一方、米国特許第 5,910,382 号は、LiMPO₄ といったリチウムを混合した金属材料を用いた別のアプローチについて記載しており、M は少なくとも 1 の第 1 段の遷移金属である。好適な化合物は LiFePO₄、LiMnPO₄、LiCoPO₄、及び LiNiPO₄、ならびに Li_{1-x}Fe_{1-x}Mn_xPO₄ といった混合した遷移金属化合物を含み、0 < x < 1 である。40

【0004】

リチウムイオン蓄電池の使用は、特にコバルト酸リチウムの場合にリチウム電極の材料

10

20

30

40

50

を提供する高額なコストによって制限される。従って、現行の商業化はポータブルコンピュータや携帯電話といった高価な用途に限定されている。しかしながら、更に広範な市場、例えば電気車両の動力に利用されることが高く所望され、研究は近年、リチウムイオン電池の性能の高さを維持すると同時に、生成が非常に廉価な材料を生成するように進行中である。この目的を達成するために、硫化物は陽極材料として酸化物の代わりに用いられることが、例えば、日本国特開平10-208782号公報や、「Solid State Ionics 117 (1999) 273-276」に示唆されている。多くの硫化物の使用は対応する酸化物のリチウムに対して測定された電圧に達しないが、1gあたりのミリアンペアアワーで測定されたいつかの硫化物による陽極の容量は約3倍ほど大きかった。これによると、いくつかの硫化物による陽極は、リチウム金属の陰極に対して測定された電池の陽極エネルギー密度の点で、酸化物の対応物と比較して全体で約1.5倍の利点を達成し、このことによってこれらの硫化物の利用は非常に魅力的な課題となつた。例えば、硫化鉄リチウムの場合においては、 400 mAh g^{-1} の理論上の容量はリチウム金属の陰極に対する2.2Vの平均動作電圧とともに取得できる。

10

20

30

40

【0005】

従って、リチウムを含む遷移金属の硫化物は、上述の金属酸化物のリチウムに替わる便利な材料であり、特許文献、例えば米国特許第7,018,603号に既に記載されている硫化鉄リチウムとともに、二次電池の有用な陽極材料となりうる。リチウムを含む遷移金属の硫化物の商業化は生成物のコストに大きく依存する。硫化鉄リチウムを特定の実施例とした場合、この物質を生成する従来のプロセスは、硫化リチウム(Li_2S)及び硫化鉄(II)(FeS)が一緒に密接混合され、約800の温度で不活性雰囲気の下で加熱される固体状態の反応を介している。出発物質である硫化鉄(II)(FeS)及び二硫化鉄(FeS_2)は天然物質として発見され、地中から採掘されるので比較的廉価である。しかしながら、その反応プロセスの顕著な弱点は他の出発物質である Li_2S は高価ではないが、感湿性が高いことである。特に後者の問題は、特に大規模な商業上の生産に関して出発物質を保管及び処理する複雑性ひいてはコストと明確に関連する。更に、この反応の動力学は米国特許第7,018,603号に非常に緩速であると報告されており、明らかに反応を完了させるのに最大1ヶ月かかりうる。従って、この経路はエネルギーコストの面で不都合性が高いと考えられ、電極材料の生成については商業上実行不可能である。

30

【0006】

リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成するための代替的な経路として、米国特許第7,018,603号は、高温(450ないし700の温度が例示されている)で、溶融塩又は溶融塩の混合物を含む反応媒体中で、 FeS などの遷移金属の硫化物を硫化リチウムと反応させることを開示している。好適な溶融塩はハロゲン化リチウムである。この反応は良好な速度で進行するが、理想を下回るいくつかの更なる問題がある。第1に、 Li_2S を出発物質として用いるという事実によって、上述の処理及び保管の問題が生じる。第2に、反応媒体(1.5モルを超えて用いられる溶融したハロゲン化リチウム)を溶剤抽出以外によって所望の反応生成物から分離することは非常に困難であり、この型の抽出法は高価である。更に、反応媒体の8%程度の正確な精製後であっても、塩は反応生成物中に存在し、この不純物濃度が硫化鉄リチウム1gあたりの充電容量に弊害を与える。

40

【0007】

米国特許第7,018,603号の著者は更に、その溶融塩で用いられる硫化リチウムが、例えば炭素が存在する状態で860超まで加熱することによって、硫酸リチウムの還元を介して調製できること述べ、硫化リチウムを購入するよりも硫化鉄リチウムの大規模生成に都合の良いことを示唆している。しかしながら上に強調されるように、溶融塩の方法で生じる処理、保管及び精製の困難性の問題は残ったままである。

50

【0008】

遷移金属の硫化物のリチウムを生成する上述の合成経路に関する困難性を前提として、廉価で感湿性のない出発物質に依存し、不純物のない生成物を生成するための簡易で、工

エネルギー効率が良い反応方法を具える更なる代替的な経路を見つけることが非常に所望されている。

【0009】

従って、本発明の第1の態様においては、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する方法が提供され、還元条件下で少なくとも1の遷移金属の硫化物を、硫酸リチウム又は硫酸リチウムの前駆物質である任意の物質と共に加熱するステップを具え、遷移金属の酸化状態が反応プロセス中に還元されないことを特徴としている。還元条件は好適には炭素といった還元剤を含み、及び／又は、還元雰囲気において反応プロセスを行うステップを具える。更に好適には、本方法によって生成される遷移金属の硫化物は式 $L_{i_2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ であり、 x は0ないし1.5であり、好適には x は0ないし1であり、更に好適には x は0ないし0.5であり、特に好適には x は0ないし0.3である。好適には y は0ないし1であり、 z は0ないし1であり、 A は銀(Ag)、ナトリウム(Na)、銅(Cu(I))、及びカリウム(K)のうちの1以上から選択され、 M は1以上の遷移金属に対する一般的表現である。10

【0010】

本発明の方法で用いられる還元条件は公知であってもよく、化学的な還元の分野で用いられるものであってもよい。好適な実施例は、一酸化炭素、水素、改質ガス(水素及び窒素の混合物)、硫化水素、メタン、及び他の気体状のアルカンといった1以上の還元ガスを含む。炭素といった1以上の還元剤は更に単独で用いてもよく、還元ガスと組み合わせて用いてもよい。本発明においては、還元条件は遷移金属イオンの酸化状態を還元しないのが非常に好適である。20

【0011】

本発明で用いられる理想の反応温度は、硫酸リチウムを硫化リチウムに還元させ、その間に遷移金属の硫化物と反応させるのに十分な温度である。反応温度が非常に高い場合、不純物が例えば遷移金属イオンの無酸化又は無金属状態への過還元によって生じ、不純物の数と濃度の増加が見られる。従って、用いられる実際の温度は選択された遷移金属の硫化物に依存する。一般には、反応温度は650ないし950が都合よく、750ないし850が好適である。反応温度が860(硫酸リチウムの熱分解温度)を超える場合に、標的材料の収量が有意に増加しなくなることが観察される。反応時間は反応温度によって変わり、予期されうるように、温度が高くなると反応が速くなる。実施例によると、所望のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する、好適な反応温度／時間の概要は、750で12時間加熱するステップを具える。代替的には、800で9時間、反応混合物を加熱しうる。本発明の方法で用いられる少なくとも1の遷移金属の硫化物は、1以上の遷移金属を含む1以上の硫化物化合物であってもよい。これは硫化物中のいくつかの遷移金属のうちの单一のもの及び／又は混合物の使用を含む。好適には、その反応方法は一硫化物を用いる。特に、好適な遷移金属はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛のうちの1以上を含む。好適には、遷移金属はマグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルから選択される。特に好適には、遷移金属の初期の酸化状態は+2である。鉄を含む硫化物は最も好適な遷移金属の硫化物である。30

【0012】

出発物質は空気又は感湿性ではなく、これらの正の特質はこれらの材料を保管及び処理するのを促進するが、反応生成物自体は水に対して反応性である。従って、アルゴンや窒素といった乾燥し、かつ不活性の雰囲気の下でリチウムを含む遷移金属の硫化物を形成及び処理するのが都合良い。40

【0013】

好適な反応容器は、脱離可能に装着される蓋部を一般的に有するガラス状炭素又はグラファイトのるつぼを具えるが、密封式の加圧容器を更に用いてもよい。商業規模の生産については、連続的なプロセス、例えば管型の回転炉を用いるのが都合良いが、バッチ式レトルトプロセスを更に用いてもよい。

【0014】

10

20

30

40

50

本発明の反応は、現場でのプロセスにおいて固体状態であり、このことは総ての反応物が固体形態であり、溶剤といった反応媒体を用いる必要がないことを示している。このように、本発明の反応プロセスは米国特許第7,018,603号に記載のプロセスと著しく異なり、例えば本発明は出発物質として直接的に硫酸リチウムを用いており、更には溶融塩又は溶融塩の混合物を含まない。反応物は、最初にボールミルを用いて粉碎されて、直接的に用いるか、あるいはまずペレット状にプレス成形するかのいずれかができる微粉を生成する固体材料である。

【0015】

本発明においては、プロセス中の還元条件は遷移金属イオンの酸化状態を直接的に還元しないことが非常に所望される。炭素が還元剤として用いられる場合、任意の量を用いてもよいが、反応生成物中の顕著な不純物となり、これによって、特異的な容量が小さくなるのを回避するようあまり多く用いないのが都合良い。とは言え、少量の炭素が反応生成物にあることは、特に標的の材料の伝導性について顕著な利点があるのが見出されている。更には、炭素が本発明における炭素の使用によって残留する場合は、標的のリチウムを含む遷移金属の硫化物の材料のサンプルに後に単に添加されるのは対照的に、得られる更なる特異的な利点があり、プロセス中に炭素はリチウムを含む遷移金属の硫化物の生成物と顕著に密接混合される。「密接（intimate）」と記載される混合の度合は特異的であり、炭素が少なくとも一部に本発明のプロセスにおける還元条件を提供するように用いられる場合に得られる物理的混合とは対照的な化学的混合である。この「密接」混合はボールミル又は他の物理的な混合装置を用いてこれまでに得られた混合の度合と全く異なるものである。特に、炭素はリチウムを含む遷移金属の硫化物の特定の粒子上に顕微鏡レベルで分散している。

10

20

30

30

【0016】

反応の出発物質の、遷移金属の硫化物の分子量と、硫酸リチウムイオンのモル当量と、1以上の還元剤の分子量との比率は、一般的には1:0.5ないし4:0.25ないし5である。出発物質、すなわち遷移金属の硫化物と、硫酸塩によって供給されるリチウムのモル当量数と、1以上の還元剤のモル数との好適な比率は1:0.5ないし1.5:0.5ないし4であり、更に好適には1:0.5ないし1:0.5ないし3である。炭素が還元剤として用いられる場合は、反応物、すなわち遷移金属の硫化物と、硫酸リチウムによって供給されるリチウムのモル当量数と、炭素との最も好適な比率は1:1:2である。

【0017】

一般的には、還元ガス及び／又は別の還元剤が更に用いられる場合は、わずかな量の炭素しか要求されない。

【0018】

存在する場合に、用いられる炭素は好適な形態、例えばグラファイト、木炭、及びカーボンブラックであってもよいが、電極配合物で一般的に用いられる表面積の大きな炭素、例えばSuper P、Denka Black、Ensaconなどを用いることが好適である。

【0019】

代替的な炭素源は、例えば酢酸リチウム、デキストリン、デンプン、粉末状のセルロース性物質、又はスクロースといった有機物質、あるいはポリエチレン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、及びエチレンプロピレンゴムといった高分子材料の熱分解によって、任意の好適な炭質から現場で得てもよい。実際には、ほとんどの炭素含有型の材料は、熱分解が有害な副生成物の生成を含まない場合に用いられる。

40

【0020】

本発明の第1の態様によって生成される、標的のリチウムを含む遷移金属の硫化物化合物は、 $\text{Li}_{1.5-2.0}\text{FeS}_2$ の範囲の式を有するが、加熱するステップの反応温度及び期間が例えば、正確な反応生成物の調合物を決定するであろう。

【0021】

本発明の性能には重要ではないが、出願人は鉱化剤としても知られる融剤を反応混合物

50

に添加することによって、形成される不純物の量を低減し、かつ反応条件を最適化することが可能なことを見出した。融剤又は鉱化剤は反応温度を低下させ、反応時間を短くするためにセラミック産業で一般的に用いられている。塩化ナトリウム、ホウ砂、塩化リチウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、ホウ酸リチウム、及び炭酸ナトリウムといった鉱化剤は既知である。本出願は微量の鉱化剤を用いる場合に、特にアルカリ金属のハロゲン化物が低濃度の不純物とともに結晶化度の増大を呈する、リチウムを含む遷移金属の硫化物の生成物を生じさせることを見出した。任意のアルカリ金属のハロゲン化物を用いてもよいが、塩化リチウム及びヨウ化リチウムが最も好適である。代替的には、炭酸ナトリウム又は塩化ナトリウムを用いてもよいが、この場合においてはリチウムのナトリウムとの置換が標的の生成物に生じる可能性がある。本発明で用いられる鉱化剤の量は出発物質の最大 5 重量パーセント、好適には 0.5 ないし 2 重量パーセント、更に好適には出発物質の 1 重量パーセントである。

10

【0022】

一般的な電極は 94 % のリチウム含有材料と、3 % の結合剤と、3 % の炭素含有材料とを含む。本発明のこの態様においては、リチウム含有材料は好適にはリチウムを含む遷移金属の硫化物であり、更に好適には上述の本発明の方法によって生成されるものである。結合剤は、結合剤として用いるのに好適な当該技術分野で既知の任意の材料にでき、通常はポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、エチレンプロピレンジアミン単量体 (EPDM) の重合体、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリロニトリル、及びフッ化ポリビニリデンといった、不活性度の高い重合体ができる。出願人の好適な結合剤はエチレンプロピレンジエン単量体 (EPDM) である。結合剤の主要な特徴はリチウムを含む遷移金属の硫化物とともにスラリー又はペーストを形成可能なことが必要なことであり、更に集電体の上にコーティングしてもよい。都合の良いことに、結合剤を溶剤と混合することによって、コーティングが促進される。任意の溶剤は、無極性であり、結合剤ともリチウムを含む遷移金属の硫化物とも反応しない場合、更に乾燥している場合には用いてもよい。望ましくは、溶剤は合理的には、室温で除去を促進するように揮発性である。好適な溶剤は低分子量のハロゲン化合物、特に塩化メチレンといったハロゲン化された炭化水素、あるいはシクロヘキサン、トリメチルベンゼン (TMB)、トルエン、及びキシレンといった低分子量の材料、あるいはメタノールといった低分子量のアルコール、及びこれらの化合物の任意の混合物を含んでもよい。トリメチルベンゼンは好適な溶剤である。

20

【0023】

結合剤 / 溶剤 / リチウムを含む遷移金属の硫化物のスラリー / ペーストは更に結合剤の特性を改質するように構成された添加剤を含んでもよい。選択された添加剤は当然ながら結合剤、リチウムを含む遷移金属の硫化物、及び電解質と適合性がなければならず、最終的な電池の性能に影響を及ぼしてはならない。

30

【0024】

本発明の方法によって生成されるリチウムを含む遷移金属の硫化物の材料は、低電圧蓄電池の電源が用いられる広範な用途に、例えば携帯電話、車両、ラップトップ型コンピュータ、コンピュータゲーム、カメラ、パーソナル CD 及び DVD プレイヤー、ドリル、ねじ回し、及び懐中電灯、ならびに他の手動式ツール及び電気機器に有用である。

40

【0025】

本発明のリチウムを含む遷移金属の硫化物がこのような用途で用いられるように、電気化学的電池に構築することが必要となる。このような電池を生成する様々な方法は文献に記載されているが、特に有用な一実施例は欧州特許第 1,295,355 B1 号に記載されている。この場合においては、電気化学的電池は複数の陰極板と複数の陽極板とを具え、各々が、例えばグラファイトといった各々の挿入材料を陰極板に、及び本発明のリチウムを含む遷移金属の硫化物を陽極板に具える。特に、本方法は分散型の別個の陽極板の積層部と、交互に積層された分散型の別個の陰極板とを形成するステップであって、各々が金属の集電体に結合される各々のイオン型挿入材料の層を含むステップと、連続する板の間に連続する隔離板 / 電解質層をジグザグ形を形成するように交互配置するステップと

50

を具える。

【図面の簡単な説明】

【0026】

本発明は以下の図面と関連する実施例によって詳細に記載されている。

【0027】

【図1】図1は、炭素が還元条件を提供するのに用いられる場合の本発明のプロセスの全体的な反応機構を示す。この場合においては、反応は硫酸リチウムの硫化リチウムへの還元、次いで後者と遷移金属の硫化物との反応と進行して、標的のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する。

【図2】図2は、本発明の実施例1ないし3によって生成される式 $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ を有する化合物の粉末X線回折パターンを示す。

【図3】図3は、本発明の実施例1ないし3によって生成される $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ を有する化合物の第1のサイクルデータを示す。

【図4】図4は、本発明の実施例1ないし3によって生成される $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ を有する化合物の更なるサイクルデータを示す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

A) 式 $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ が還元条件を提供するために還元剤を用いて、化合物を生成するための一般的な実験室規模の方法

硫酸リチウム、遷移金属の硫化物、及び還元剤を検量して、ボールミルのるつぼ内で、前駆物質の混合物の大きさに依存して、200ないし350 rpmの速度で1ないし12時間粉碎する。前駆物質の混合物は次いでペレット化され、蓋を有する、あるいは有しないガラス状炭素のるつぼに配置される。炭素のるつぼは緩やかな不活性ガスの流動下で炉に配置され、1ないし24時間にわたって、1分あたり1ないし10の割合で500ないし1500に加熱する。るつぼは不活性ガスの流動下で冷却可能であり、グローブボックスに直接的に移動させる。得られた生成物は最初に乳棒と乳鉢とを用いて粉碎され、次いでより細かく、ボールミルを用いて粉碎される。リチウムを含む遷移金属の硫化物の生成物は次いで、X線回折及び/又は電気化学的技術を用いて分析できる。上述のプロセスを行うのに好適な炉はグラファイト被覆型の回転炉、レトルト炉あるいは静圧管型の炉であってもよい。

【0029】

B) 式 $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ が還元条件を提供するために還元ガスを用いて、化合物を生成するための一般的な実験室規模の方法

硫酸リチウム及び遷移金属の硫化物を検量して、ボールミルのるつぼ内で、前駆物質の混合物の大きさに依存して、200ないし350 rpmの速度で1ないし12時間粉碎する。前駆物質の混合物は次いでペレット化され、ガラス状炭素のるつぼに配置される。炭素のるつぼは緩やかな不活性ガスの流動下で炉に配置され、静止状態で1ないし20時間、500ないし800に加熱する。るつぼは不活性ガスの流動下で冷却可能であり、グローブボックスに直接的に移動させ、上述のように処理及び分析する。

【0030】

式 $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ (x、y、及びzは上に規定のとおり)を有する化合物は、以下の表1にまとめられた実施例1ないし3によって調製された。

【0031】

10

20

30

40

【表1】

実施例	硫化リチウム	遷移金属の 硫化物	還元条件	鉱化剤	反応条件 (温度/時間)
1	Li_2SO_4 (110g; 1.0モル)	FeS (87.91; 1.0モル)	炭素 Denka Black (24g; 2.0モル)	なし	小さな管型の 炉において、 アルゴン下で 800°C/9時間
2	Li_2SO_4 (110g; 1.0モル)	FeS (87.91g; 1.0モル)	炭素 Denka Black (24g; 2.0モル)	LiCl (1.3g; 1重量%)	小さな管型の 炉において、 アルゴン下で 800°C/9時間
3	Li_2SO_4 (110g; 1.0モル)	FeS (87.91g; 1.0モル)	炭素 Denka Black (24g; 2.0モル)	LiCl (2.6g; 2重量%)	小さな管型の 炉において、 アルゴン下で 800°C/9時間

10

20

30

40

50

【0032】

本発明によって生成される $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ の化合物のためのサイクルデータを得るための一般的手順

多層式の陽極電極は、6%のカーボンブラックと1%のEPDMと93%の活性材料を含む複合材を、円板が切断されたアルミニウム集電体上にコーティングすることによって生成された。電池の積層体はリチウム陰極の円板部と多層式の陽極の円板部との間にガラス濾紙の隔離板を配置することによって構成され、次いで小さなポーチ型の電池に生成される。一方の面のアルミニウムのタグ及び対向面のニッケルのタグはポーチの両側に密封された。電解質は隔離板の上に分注され、ポーチの末端は真空密封された。定電流試験が最初に 10 mA g^{-1} の割合（例えば、図3に示されるように）、次いで後のサイクルで 15 mA g^{-1} の割合（例えば、図4に示されるように）を用いて 2.65Vないし 1.45V の電圧変動で M A C C O R 上で行われた。

【0033】

X線回折データの決定

粉末X線回折データは S I E M A N S D 5 0 0 0 を用いて、モノクロメータに適合した銅 K₁線及び同 K₂線を用いて取得された。サンプルは、サンプルを覆って密封される P e r s p e x ドームからなる空気感応性のホルダに配置され、ひいてはデータ収集中の材料の分解を回避した。位相分析データは4時間にわたって、10ないし80度（2°）で収集されたが、高品質のデータは16時間にわたって10ないし90度（2°）で収集された。

【0034】

実施例1ないし3を用いて生成される $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ 用のサイクルデータ

電池は上述の一般的な方法を用いて生成され、2.65Vないし1.45Vの電圧範囲でリチウムに対してサイクリングを行った。第1のサイクルは 10 mA g^{-1} の割合（図3参照）で行われ、以降のサイクルは 15 mA g^{-1} の充電率（図4参照）と 75 mA g^{-1} の放電率とで行われた。 320 mAh g^{-1} の初期充電容量が観察され、放電容量は約 350 mAh g^{-1} であった。総ての第1のサイクルは同様であったが、鉱化剤なしで

生成されたサンプルは鉛化剤を添加して生成されたものよりも少し高い放電容量を呈示した。

【0035】

$\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ の調整中に 1 重量パーセントの鉛化剤を添加する効果の検討

実施例 2 によって生成された $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ の化合物は、その調合物中に 1 重量パーセントの LiCl 鉛化剤を含んでいる。 $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ の容量に対するこの鉛化剤の効果は図 2 に示される第 1 のサイクルデータ、及び図 3 に示されるサイクルデータで示される。サイクルデータは 10 mA g^{-1} で得られる放電容量が鉛化剤のないサンプルについてわざかに高いが、サイクル中にこの材料の容量は 1 % の鉛化剤を含むものと比較して迅速に減衰する。40 サイクルの後には、鉛化剤のない材料は 17 % の容量低下を示すが、鉛化剤を有するサンプルはわずか 8 % の容量低下を示す。

10

【図 1】

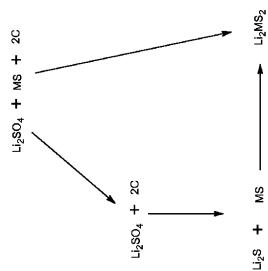


Figure 1

【図 2】

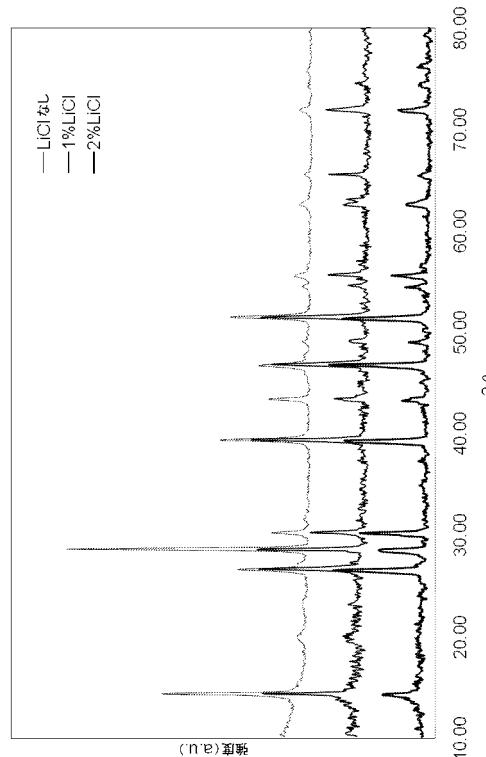


Figure 2

【図3】

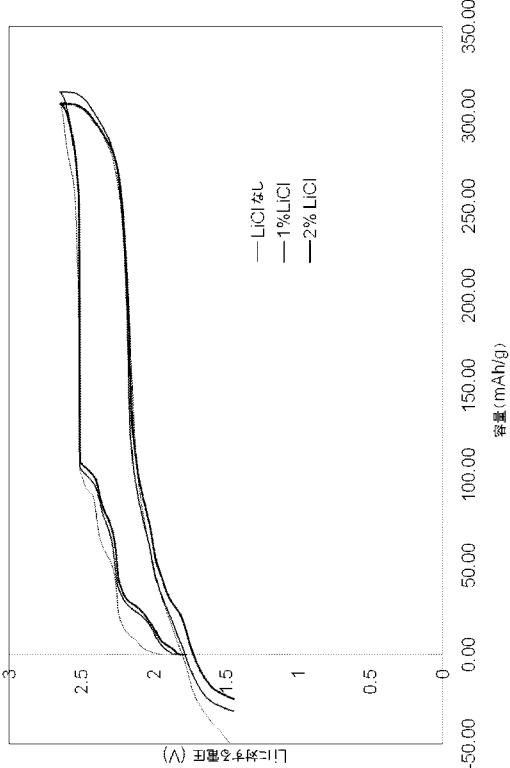


Figure 3

【図4】

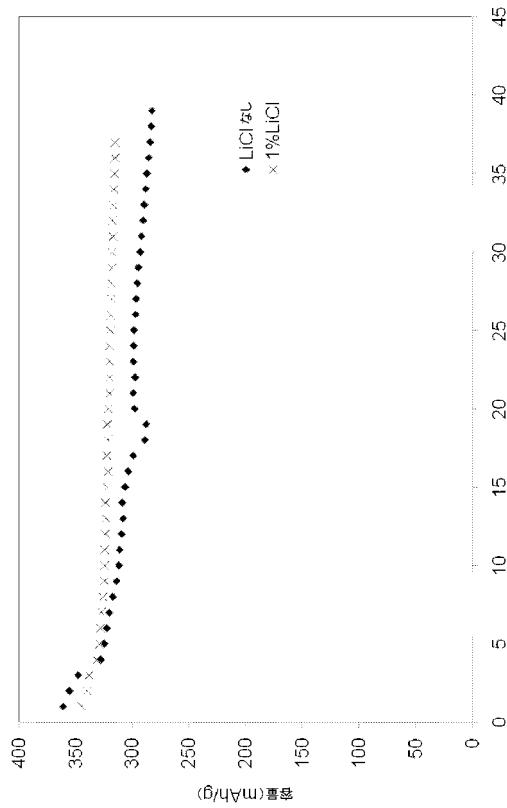


Figure 4

【手続補正書】

【提出日】平成23年6月27日(2011.6.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法であって、溶剤が存在しない状態で、かつ還元反応条件の下で、少なくとも1の遷移金属の硫化物及び硫酸リチウムが650ないし950の温度で加熱され、硫酸リチウムが前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、炭素が存在する状態で、硫酸リチウムあるいは前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質とともに、少なくとも1の遷移金属の硫化物を加熱するステップを具えることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記リチウムを含む遷移金属の硫化物が、式 $L_{i_2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ であり、 x が0ないし0.5であり、 y が0ないし1であり、 z が0ないし1であり、 A が銀(Ag)、ナトリウム(Na)、銅(Cu(I))、及びカリウム(K)のう

ちの 1 以上から選択され、M が 1 以上の遷移金属に対する一般的表現であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも 1 の遷移金属の硫化物が、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛のうちの 1 以上を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも 1 の遷移金属の硫化物が、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルのうちの 1 以上を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも 1 の遷移金属の硫化物が 1 以上の一硫化物を含むことを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、遷移金属の硫化物、硫酸リチウム又はその前駆物質、及び 1 以上の還元剤のモル比が 1 : 0 . 5 ないし 4 : 0 . 2 5 ないし 5 であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 8】

請求項 2 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、遷移金属の硫化物、硫酸リチウム又はその前駆物質、及び炭素のモル比が 1 : 1 : 2 であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 9】

請求項 1 又は 2 に記載のリチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法において、前記少なくとも 1 の遷移金属の硫化物、及び前記硫酸リチウムあるいは前記加熱するステップ中に硫酸リチウムを形成する任意の物質が粉末形状及び / 又はペレット形状であることを特徴とする、リチウムを含む遷移金属の硫化物を生成する固体状態での方法。

【請求項 10】

請求項 1 又は 2 に記載の固体状態での方法が、総量で出発物質の最大 5 重量パーセントの 1 以上の鉱化剤を添加するステップを更に具えることを特徴とする、固体状態での方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の固体状態での方法において、前記 1 以上の鉱化剤がアルカリ金属のハロゲン化物を含むことを特徴とする、固体状態での方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の固体状態での方法において、前記 1 以上の鉱化剤が、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、及び塩化リチウムのうちの 1 以上を含むことを特徴とする、固体状態での方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2009/051314																								
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. CO1G49/00 H01M4/58 ADD.																										
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) C01G H01M																										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Category*</th> <th style="padding-bottom: 5px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: right; padding-bottom: 5px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">X</td> <td>US 7 018 603 B2 (RITCHIE ANDREW G [GB] ET AL) 28 March 2006 (2006-03-28) cited in the application</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">Y</td> <td>column 1, line 61 - column 2, line 10 column 2, line 51 - column 3, line 22 column 3, lines 52-64 column 4, lines 7-41</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">X</td> <td>WO 00/78673 A1 (SECR DEFENCE [GB]; RITCHIE ANDREW GRAHAME [GB]; BOWLES PETER GEORGE [G]) 28 December 2000 (2000-12-28)</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">Y</td> <td>page 1, lines 3-5 page 2, line 25 - page 4, line 19 example</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">X</td> <td>FR 2 493 607 A2 (COMP GENERALE ELECTRICITE [FR]) 7 May 1982 (1982-05-07)</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">14-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding-top: 5px;">Y</td> <td>page 1, line 1 - page 3, line 25</td> <td style="text-align: right; vertical-align: bottom;">1-13</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">----</td> <td style="text-align: center;">----</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 7 018 603 B2 (RITCHIE ANDREW G [GB] ET AL) 28 March 2006 (2006-03-28) cited in the application	1-20	Y	column 1, line 61 - column 2, line 10 column 2, line 51 - column 3, line 22 column 3, lines 52-64 column 4, lines 7-41	1-13	X	WO 00/78673 A1 (SECR DEFENCE [GB]; RITCHIE ANDREW GRAHAME [GB]; BOWLES PETER GEORGE [G]) 28 December 2000 (2000-12-28)	1-20	Y	page 1, lines 3-5 page 2, line 25 - page 4, line 19 example	1-13	X	FR 2 493 607 A2 (COMP GENERALE ELECTRICITE [FR]) 7 May 1982 (1982-05-07)	14-20	Y	page 1, line 1 - page 3, line 25	1-13		----	----
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	US 7 018 603 B2 (RITCHIE ANDREW G [GB] ET AL) 28 March 2006 (2006-03-28) cited in the application	1-20																								
Y	column 1, line 61 - column 2, line 10 column 2, line 51 - column 3, line 22 column 3, lines 52-64 column 4, lines 7-41	1-13																								
X	WO 00/78673 A1 (SECR DEFENCE [GB]; RITCHIE ANDREW GRAHAME [GB]; BOWLES PETER GEORGE [G]) 28 December 2000 (2000-12-28)	1-20																								
Y	page 1, lines 3-5 page 2, line 25 - page 4, line 19 example	1-13																								
X	FR 2 493 607 A2 (COMP GENERALE ELECTRICITE [FR]) 7 May 1982 (1982-05-07)	14-20																								
Y	page 1, line 1 - page 3, line 25	1-13																								
	----	----																								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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																										
Date of the actual completion of the international search 31 March 2010		Date of mailing of the international search report 08/04/2010																								
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040; Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hartlieb, Ariane																								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2009/051314

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 126 666 A (JACOB SUSAN R ET AL) 21 November 1978 (1978-11-21) column 1, lines 6-41 -----	1-13
Y	EP 0 994 071 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP] MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP] 19 April 2000 (2000-04-19) paragraphs [0001], [0007] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2009/051314

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 7018603	B2	28-03-2006	AT 272026 T AU 2389702 A CA 2436600 A1 CN 1489553 A DE 60104561 D1 DE 60104561 T2 EP 1341724 A1 ES 2225655 T3 WO 0246102 A1 JP 4188685 B2 JP 2004522674 T US 2004018141 A1		15-08-2004 18-06-2002 13-06-2002 14-04-2004 02-09-2004 04-08-2005 10-09-2003 16-03-2005 13-06-2002 26-11-2008 29-07-2004 29-01-2004
WO 0078673	A1	28-12-2000	AT 253017 T AU 5234300 A CA 2375195 A1 DE 60006236 D1 DE 60006236 T2 EP 1187790 A1 ES 2207520 T3 GB 2365858 A GB 2351075 A JP 2003502265 T US 6740301 B1		15-11-2003 09-01-2001 28-12-2000 04-12-2003 29-07-2004 20-03-2002 01-06-2004 27-02-2002 20-12-2000 21-01-2003 25-05-2004
FR 2493607	A2	07-05-1982	NONE		
US 4126666	A	21-11-1978	NONE		
EP 0994071	A2	19-04-2000	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ケンドリック , エマ

イギリス ハンブシャー州 ジーユー 12 5イージー , オールダーショット , アッシュベール ,
エレレイコート 64

F ターム(参考) 4G048 AA07 AB01 AC06 AE05 AE06

5H050 AA19 BA15 BA16 CA11 CB07 CB08 CB12 GA02 GA10 GA15
HA01 HA02