

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4786527号
(P4786527)

(45) 発行日 平成23年10月5日(2011. 10. 5)

(24) 登録日 平成23年7月22日(2011. 7. 22)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58 I O 1

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 C

請求項の数 22 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503129 (P2006-503129)	(73) 特許権者	509021384
(86) (22) 出願日	平成16年1月29日 (2004. 1. 29)		エイ 1 2 3 システムズ インコーポレイ
(65) 公表番号	特表2006-516803 (P2006-516803A)		テッド
(43) 公表日	平成18年7月6日 (2006. 7. 6)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/002470		2 4 7 2 ウォータータウン アーセナル
(87) 国際公開番号	W02004/068616		オン ザ チャールズ キングスバリー
(87) 国際公開日	平成16年8月12日 (2004. 8. 12)		アベニュー 1
審査請求日	平成19年1月26日 (2007. 1. 26)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	60/443, 663		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成15年1月30日 (2003. 1. 30)	(74) 代理人	100084009
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小川 信夫
(31) 優先権主張番号	10/766, 385	(74) 代理人	100084663
(32) 優先日	平成16年1月28日 (2004. 1. 28)		弁理士 箱田 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料及びそれから製造される電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ホスフェートである第一成分、並びに金属窒化物、金属酸窒化物、及びその組み合わせからなる群から選択される第二成分を含むリチウムイオン電池の陽極材料用複合材料であって、前記複合材料は以下の工程を含む方法により製造され、

- ・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、
- ・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、
- ・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び
- ・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、前記金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の金属は第二成分の金属と同一である、複合材料。

【請求項 2】

前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 3】

前記第二成分が、前記第一成分のバルクの少なくとも一部に配置されている、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 4】

前記第一成分が、オリビン又はナジコン構造を有する、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 5】

さらにドーパントを含む、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 6】

前記ドーパントが、炭素、+2価の金属イオン、+3価の金属イオン、 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 5 記載の複合材料。

【請求項 7】

前記第一成分が、ハロゲン、 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 、 $(\text{TiO}_4)^{4-}$ 、 $(\text{AlO}_3)^{3-}$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される要素によって、ホスフェートサイトに代わりにドーパ 10
される、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 8】

複合材料を含むリチウムイオン電池用の陽極であって、前記複合材料が、金属ホスフェートである第一成分、並びに金属窒化物、金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される第二成分を含み、前記複合材料は以下の工程を含む方法により製造され、

- ・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、
- ・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、
- ・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び 20
- ・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、前記金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の金属は第二成分の金属と同一である、陽極。

【請求項 9】

前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 8 記載の陽極。

【請求項 10】

前記第二成分が、前記第一成分のバルクの少なくとも一部に分散されている、請求項 8 30
記載の陽極。

【請求項 11】

前記金属ホスフェートが、オリビン又はナジコン構造を有する、請求項 8 記載の陽極。

【請求項 12】

前記複合材料が、ドーパントを含む、請求項 8 記載の陽極。

【請求項 13】

以下の工程を含む、リチウムイオン電池の陽極材料用複合材料の製造方法。

- ・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、
- ・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、 40
- ・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び
- ・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、ここで、前記金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【請求項 14】

前記混合工程が、ミリングを含む、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記ミリング工程が、ボールミリングを含む、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記複数の前駆体化合物を用意する工程が、ドーパント前駆体化合物を用意する工程をさらに含む、請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 7】

前記ドーパント前駆体化合物が、Nb、Mg、Zr、Ti、Al、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される要素を含む、請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記窒化雰囲気、アンモニアを含む、請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 9】

複合材料からなる陽極を有するリチウム電池であって、前記複合材料が、オリビン又はナジコン構造を有するリチウム化遷移金属ホスフェートである第一成分、並びに遷移金属窒化物、遷移金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される第二成分を含み、前記複合材料は請求項 1 3 に記載の方法により製造され、前記遷移金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の遷移金属は第二成分の遷移金属と同一である、電池。

【請求項 2 0】

前記複合材料が、ドーパントをさらに含む、請求項 1 9 記載の電池。

【請求項 2 1】

前記複合材料の前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 1 9 記載の電池。

【請求項 2 2】

前記複合材料の前記第二成分が、前記複合材料の前記第一成分のバルクの少なくとも一部に配置されている、請求項 1 9 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して、材料に関する。さらに明確には、本発明は、電気化学的デバイスの陽極材料としての有用性を有する複合材料に関する。最も詳細には、本発明は、高出力リチウムイオン電池の陽極材料として、特別な有用性を有する材料に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの努力が、ハイブリッド電気自動車及び他の高出力用途に使用するための高出力蓄電池の開発に費やされた。リチウムイオン電池は、比較的少量の電力を安定して蓄積することができ、リチウムイオン技術を用いる実用的な高出力電池を製造するための努力が企てられている。しかし、その電池技術の全潜在能力は、適切な電極材料、特に陽極材料の不足のために実現されていない。

いくつかの材料が、例えばハイブリッド電気自動車に用いられる高出力リチウム電池の陽極としての使用のため、現在研究されており、その材料群は、リチウム化遷移金属ホスフェート、例えば LiFePO_4 を含む。しかし、これらの材料は、比較的低い導電率を有し、それによって電極材料としての使用が制限される。

先行技術において、金属、又はドーパント又は材料の第二成分のいずれかである他成分を含むことによって、その材料の導電率を増やすためのいくつかの試みが行われた。他の例では、先行技術の材料は、それらの低導電率を適応させるための特殊な構成で用いられた。いくつかの先行技術材料及び構成は、米国特許6,514,640、6,391,493、5,910,382及び5,871,866、及び米国特許出願2002/0195591及び2003/0064287に示されている。それらの先行技術の材料における導電率の増加は概して、高出力電池におけるこれらの材料の有用性を制限する容積蓄積電荷容量の損失を伴う。

従って、リチウムイオン電池のための陽極成分として用いることができる改良材料が必要である。それらの材料は、良好な導電率を有し、安定であり、製造し易く、低費用であり、且つ高効率であるべきである。以下に詳細に記載されるように、本発明は、これらの要求を満たす材料と方法とを提供する。

【発明の開示】

【0003】

ここで開示されるのは、金属ホスフェートである第一成分と、金属窒化物、金属酸窒化物、又は窒化物及び酸窒化物の組み合わせである第二成分とからなる複合材料である。金属ホスフェートはリチウム化金属ホスフェートでもよく、特殊な態様では、オリビン (olivine) 又はナジコン (nasion) 構造を有していてもよい。特殊な態様では、その材料は、第一成分がコアを含み、且つ第二成分がコアの表面の少なくとも一部に存在するように構成する。他の態様では、第二成分は、第一成分のバルクの少なくとも一部に配置する。第一成分は、遷移金属ホスフェートを含んでもよく、及びその際用いられるいくつかの特殊な遷移金属は、Fe、V及びMnを含んでもよい。ホスフェートは、混合金属ホスフェートでもよい。第二成分の金属は、第一成分の金属と同一でも異なってもよい。複合材料はドーピングされてもよい。さらにここで開示されるのは、複合材料から製造される電極、並びに複合材料からなる陽極を有するリチウムイオン電池である。

10

さらにここで開示されるのは、本発明の複合材料の製造方法である。本方法では、第一成分の複数の前駆体化合物を一緒に混合する。これらの前駆体化合物は、金属含有化合物、リチウム含有化合物及びリン含有化合物を含むことができる。その混合物を焼成して、金属のリチウム化ホスフェートを製造し、及びこのリチウム化ホスフェートを窒化工程に付して、金属のリチウム化ホスフェートの一部を金属の窒化物又は酸窒化物に転化する。

【0004】

ホスフォ-オリビン構造を有する材料は、高出力リチウムイオン電池などの電極材料として研究された。しかし、それらの材料は、良好な蓄積電荷容量を有し、これが材料を電極材料として有用とする一方で、従来はそれらの低導電率が、それらの有用性を制限していた。以下に、より詳細に示されるように、本発明は、オリビン又はナジコン構造を有してもよいリチウム化金属ホスフェート化合物であって、改良された導電率を有することによりさらに特徴づけられる材料を指す。本発明の材料は、第一成分が、金属のリチウム化ホスフェートである化合物によって構成される複合材料である。化合物はさらに、第一成分の少なくとも一部が、その上に被覆されるか、又はそこに分散されるかのいずれかである金属の窒化物又は酸窒化物を含むことによって特徴づけられる。その窒化物又は酸窒化物は、材料の導電率を大いに改良し、第一成分は電荷を蓄積する。

20

【0005】

リチウム化ホスフェート化合物は、好ましくはオリビン又はナジコン構造を有する。その材料の金属成分は、最も好ましくは遷移金属であり、且つ本発明の材料は、金属の混合物を含んでもよく、又は単独の金属に基づいてもよいものと理解されるべきである。本発明に使用するための、いくつかの特に好ましい遷移金属は、単独又は組み合わせのいずれかで用いられるFe、V、及びMnを含む。本発明では、材料をドーピングして修飾してもよく、又はそうでなければその電気的特性を改良してもよいことが見出された。ドーピングは、1種以上のドーパントを材料内に包含することによって達成される。ドーピングは、リチウム又は金属の部位にしてもよい。また、ドーピングは、ハロゲン、 $(SO_4)^{2-}$ 、 $(SiO_4)^{4-}$ 、 $(TiO_4)^{4-}$ 、又は $(AlO_3)^{3-}$ などの種の使用によってアニオン部位にしてもよい。いくつかの特に好ましいドーパント要素は、炭素及び二価又は三価金属イオンを含み、他のドーパントイオンは、 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、又は W^{6+} を含む。それらのドーパントは、単独又は組み合わせて用いてもよい。

30

40

複合材料の第一成分は、“コア”と呼ばれる1種以上の粒子形態でもよい。コア粒子の外表面の少なくとも一部は、金属の窒化物又は酸窒化物で被覆されており、この金属は、典型的にコア部を含む金属である。さらに、又はそれとは別に、窒化物又は酸窒化物成分は、コア材料のバルクに存在してもよい。窒化物又は酸窒化物成分は、最も好ましくは、リチウム化金属ホスフェートの一部が金属の酸化物又は酸窒化物に転化される転化反応によって、現場で形成される。しかし、窒化物又は酸窒化物成分は、スパッター、蒸発、イオンビーム技術などの他の方法によって形成されてもよいことは理解されるべきである。

本発明の材料は、種々の方法によって製造されてもよい。一つの特に好ましい技術群は

50

、前駆体材料と一緒に混合して反応させる転化方法を含む。一つのそのような転化方法では、金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びホスフェート含有化合物を含む前駆体化合物の混合物と一緒に混合して反応させ、金属のリチウム化ホスフェートを製造する。次に、このリチウム化ホスフェート化合物の粒子を、その一部が金属の窒化物又は酸窒化物に転化される、さらなる転化工程に付す。

例えば、本発明の複合材料は、金属含有化合物、リチウム含有化合物及びホスフェート含有化合物の最初の混合物を、強衝撃ミリング(milling)方法、例えばボールミリング、研磨、磨砕機ミリングなどによって混合し、化合物の非常に微細な混合物を製造する方法で調製されてもよい。次に、この前駆体混合物を、高温条件、好ましくは不活性雰囲気下にさらすことによって焼成する。焼成は材料の反応を引き起こし、複合材料の第一成分となるリチウム化金属ホスフェート化合物を製造する。この手法で反応した材料は、それらを電極に使用するのに非常に好適とする高表面積を保持する。次に、リチウム化金属ホスフェートの粒子を、その外表面の少なくとも一部を金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化方法に付す。窒化は、高温において、窒化雰囲気、例えばアンモニア含有雰囲気による材料の処理によって優先的に達成してもよい。好ましい方法では、温度プログラム式反応を窒化のために用い、窒化ガスの雰囲気を材料全体に流すと同時に、温度を上昇させ、指定の高さで保持し、及び前もって選ばれたプロファイルに従って下降させる。窒化反応が終了した後、そのサンプルは典型的には、不活性雰囲気下で冷却され、次に酸素含有雰囲気を用いて不動態化する。

【0006】

前述の方法の特定の態様では、リチウム含有化合物は、リチウムカルボナート、リチウムヒドロキシド、又は有機リチウム化合物を含んでもよい。遷移金属は、オキサレート塩、酸化物、又は他の類似化合物として存在してもよい。鉄が材料の成分である例では、 Fe^{2+} オキサレートが一つの好ましい化合物である。ホスフェートは、種々のホスフェート塩の形態で存在してもよく、アンモニアホスフェートは、ホスフェートの一つの特に好ましい群である。特に、アンモニア2水素ホスフェートは、本発明の実施における有用性が見出された。いくつかの例では、前駆体化合物は、そこにあるいくつかの種を含んでもよいと理解されるべきである。例えば、リチウムホスフェートを、リチウム及びホスフェートイオン両方の供給源として用いてもよい。

多くの例では、1種以上のドーパント要素を、本発明の材料に含むのが利点であり、そのドーパント材料は、リチウム化金属ホスフェートの合成に用いられる混合物に最も都合よく導入される。そのドーパントはまた、上記の金属化合物の形態で用いることもできる。ドーパントの存在は、完成材料の伝導性、反応性又は電気化学的特性を変えることができる。ドーパントは、化合物の形態か、又は遊離要素として混合物に含むことができる。いくつかの例では、ドーパントを、本発明の複合材料の合成後、そこに加えてもよい。これは、その後続く化学反応によって、又はイオン注入などの物理的技術によって達成することができる。

本発明の材料は、一般的な電気化学的デバイスのための電極の成分、及び特に充電可能リチウムイオン電池のための陽極として優れた有用性を有することが見出された。本発明の陽極は、低費用、安定及び高効率であり、且つハイブリッド電気自動車に使用するために熟慮された型の高出力リチウムイオン電池における著しい有用性を有する。本発明の陽極は良好な導電率を有し、且つ高蓄積電荷容量を示し、高エネルギー及び出力密度を導く。

【0007】

本発明の複合材料は、以下の方法で調製した。前駆体化合物の混合物を、 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、及び $\text{ZR}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ のモル比0.50:0.95:0.025:0.0003である混合物から調製した。これらの材料をアセトンに懸濁し、高分子ガラス瓶において、ジルコニアミリング媒体を用いておよそ96時間ボールミルした。ミリングに続き、その材料を空気乾燥してアセトンを除去し、モルタル及び乳棒ですりつぶす。

その後、生じた混合物を加熱によって焼成した。これによってリチウム鉄ホスフェート

化合物が製造され、その後、これを環状炉におけるアンモニア流を用いる温度プロフィール反応によって部分的に窒化した。この例において、焼成及び窒化は、別々の方法で行ってもよいものと理解されるべきであるが、単独の方法において連続的に行った。

焼成及び窒化は、環状炉におけるアンモニアとの温度プログラム式反応（TPR）によって行った。窒化反応のための温度プロフィールを以下に記載する。温度を室温から350まで2時間で上昇させ、次に350 から600 まで3時間で上昇させ、次に600 で2時間一定に保った。反応の終わりに、そのサンプルをおよそ90 まで冷却し、一方でアンモニア流は保持した。その後、その材料を酸素/ヘリウム雰囲気下で不動態化し、同時に室温まで冷却した。これによって、高表面積20～30m²/gの本発明の複合材料を製造した。

【0008】

この材料を陽極に形成し、次に、これをリチウムイオン電池に導入した。電極を調製するために、陽極材料をカーボンブラック及び結合剤溶液（PVDFのn-メチルピロジノン溶液）と混合し、ペーストを形成した。活性材料：結合剤：カーボンブラックの質量比は、77:15:8であった。このペーストを、ブレードキャストによって、Cu箔基板上に被覆した。次に、電極を、110 で夜通し真空下で乾燥した。典型的な電極寸法は、2cm×2cm×40 μmで、質量荷重5mg/cm²であった。

このように調製された陽極を、試験のためリチウム電池に導入した。これに関して、対極及び参照電極としてLiを用いる2電極ポーチ電池を、Ar充填乾燥ボックス中で組み立てた。電極は、2枚のPPD種フィルム（Shield Pack社製）間に、作用電極（陽極）、隔離板、及び対極の順で置いた。電解質溶液（1:1EC/DEC中、1MのLiPF₆）で満たした後、ポーチ電池を、PPD種フィルムの端で、完全に加熱密閉した。ポーチ電池を2枚のプラスチック板間にC-クランプで締め、乾燥ボックスの外で試験した。

このように製造された電池の定格可能出力を試験するために、それぞれの半電池を、25、電流密度13.5、275、850、2200、及び4200mA/gで、2、5、5、10、及び30周期でそれぞれサイクルした。充電及び放電のためのカットオフ電流は、Li参照電極に対し、4.2及び2.0ボルトであった。異なる電流密度におけるエネルギー蓄積容量を測定し、C-率を実際の充電/放電時間（単位は時間）で計算した。図1は、複合陽極材料の定格可能出力を説明している。

【0009】

本発明に関して、本発明のさらなる他の改良及び変化は、当業者にとって明らかであろう。初めからリチウム化されている材料の製造を前述しているが、材料におけるリチウムのいくらか又は全ては、電気化学的反応においてその後加えられてもよい。例えば、非リチウム化又は部分的にリチウム化された材料を、リチウムイオン電池に配置されている電極に導入してもよく、電池の充電中に、その材料はリチウム化する。また、前述の例で、鉄に基づく材料を記載したが、金属の混合物を含む他の金属を、同様に用いてもよい。特に、バナジウム及びマンガンが、この型の材料において特に都合よく用いられ得ることが予想される。

前述の議論、記載及び例は、本発明の特定の態様を説明しているが、それらはその実施に制限されることを意味するものではない。全ての相当語句を含む請求項が、本発明の範囲を定義する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の材料から製造されるリチウムイオン陽極の能率を示すグラフ。

10

20

30

40

【図 1】

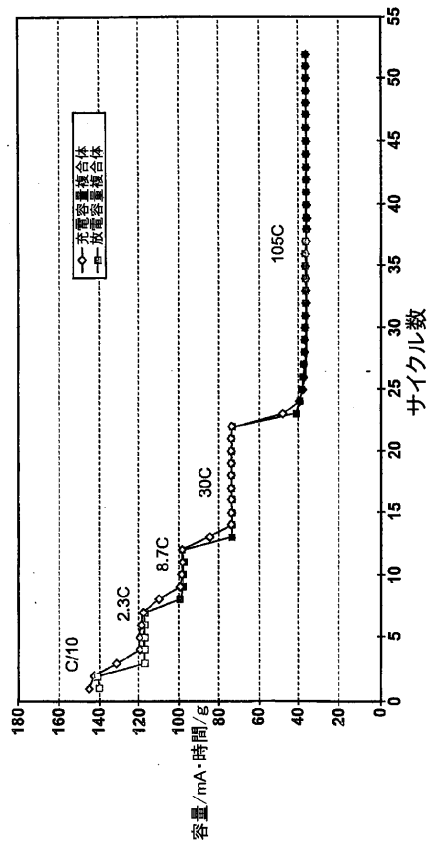


FIG - 1

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ワン リヤ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 5 アン アーバー ヒルウェイ コート 4 8 2 2

(72)発明者 シュー チュアンジン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 4 アン アーバー サウス ジープ ロード 3 3 1

(72)発明者 ミラー ジョン エム

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 4 アン アーバー パークウッド アベニュー 2 8 0
7

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 5 0 9 0 5 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 1 7 8 3 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 5 0 9 4 4 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 9 8 0 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/00-4/62、10/00、10/05-10/0587、10/36-10/39