

(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2010-219048

(P2010-219048A)

(43) 公開日 平成22年9月30日(2010.9.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/58 (2010.01)	HO 1M 4/58 1 O 1	5 H O 5 O
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 A	
HO 1M 4/48 (2010.01)	HO 1M 4/48 1 O 1	
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38 Z	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/36 E	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-56747 (P2010-56747)
 (22) 出願日 平成22年3月12日 (2010. 3. 12)
 (31) 優先権主張番号 61/159, 722
 (32) 優先日 平成21年3月12日 (2009. 3. 12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09157137.2
 (32) 優先日 平成21年4月1日 (2009. 4. 1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 510010894
 ベレノス・クリーン・パワー・ホールディング・アーゲー
 スイス国・シイエイチー2502・ビエル・ゼーフォーシュタット・6
 (74) 代理人 100064621
 弁理士 山川 政樹
 (74) 代理人 100098394
 弁理士 山川 茂樹
 (72) 発明者 レインハルト・ネスパー
 スイス国・8873・アムデン・マーゲン・1026
 (72) 発明者 ラハル・フォテダー
 スイス国・8046・チューリッヒ・ベルゲッカー・52

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 開放多孔質電気伝導性ナノ複合材料

(57) 【要約】

【課題】アノードおよびカソードの双方、好ましくはカソード用の電極材料を提供すること。

【解決手段】導電性ナノ粒子状ポリマーおよび電子活性材料、特にPEDOTおよびLiFePO₄のナノ複合材は、カーボンブラックおよびグラファイト充填非導電性結合剤中の裸または炭素被覆LiFePO₄と比較して、極めてより良好であることが判明した。導電性ポリマーを含有する複合材は、他の2つの試料よりも性能が優れていた。特にPEDOT複合材の性能は、高電流領域においてより良好であり、200サイクル後82%の容量保持を示した。したがって、導電性ナノ粒子状ポリマーおよび電子活性材料、特にLiFePO₄およびPEDOTナノスタブで作製された複合材をベースとした電極は、そのより高いエネルギー密度および厳しい充電条件に対する増加した耐性により、LiFePO₄等の材料の高電力の適用性を劇的に拡張することが判明した。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充電式リチウム電池の陽極または陰極用の電極材料であって、前記電極材料はナノ複合材であり、前記ナノ複合材は、一様に分布したナノ粒子状電子活性材料と、ナノ粒子状電子伝導性結合剤材料とを備える開放多孔質材料であり、電子活性材料のナノ粒子の平均粒径およびナノ粒子状電子伝導性結合剤材料の平均粒径は、

ともに 2 倍以下で異なり、および / または

ともに 5 nm から 500 nm の範囲内である、電極材料。

【請求項 2】

電極が陽極であり、電気活性材料が、遷移金属および主族金属の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ酸塩、リン酸塩、硫化物、ハロゲン化物等、ならびにこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載のナノ複合材の電極材料。

10

【請求項 3】

電気活性材料が $LiFePO_4$ である、請求項 2 に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 4】

電極が陰極であり、電子活性アノード材料が、ケイ素、 Li_xAlSi_n 、 Li_xSiS_n 等の合金、および Li_xVN 等の窒化物から選択される、請求項 1 に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 5】

電子活性ナノ粒子が、導電層、特に炭素またはグラファイト / グラフェン層で被覆されている、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

20

【請求項 6】

電気伝導性ポリマーが、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンから選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 7】

結合剤が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 8】

平均粒径が、5 nm から 400 nm の範囲内、より好ましくは 20 nm から 300 nm の範囲内である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

30

【請求項 9】

電気伝導性ナノ粒子が、ナノ複合材の重量を基準として 4 % から 10 % の量で存在する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 10】

少なくとも 1 種のナノ粒子状導電性材料、例えば炭素材料を、好ましくは 2 % から 10 %、より好ましくは約 5 % の量で含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のナノ複合材の電極材料。

【請求項 11】

圧力下で前駆体塩の水溶液をソルボサーマル法により処理するステップを含む、ナノ粒子状電子活性材料を生成する方法。

40

【請求項 12】

電子活性材料を糖溶液中に分散させるステップと、糖を熱的に分解して炭素および / またはグラファイト被覆を形成するステップとを含む、ナノ粒子状電子活性材料を被覆する方法。

【請求項 13】

ナノ粒子状電子活性材料が、炭素被覆の前および / または後に粉碎される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

乳化された粒子中に酸化剤および粒子形成物質、特に $FeCl_3$ およびビス(2-エチルヘキシル)スルホスクシネートを含む逆マイクロエマルジョンを調製するステップを含

50

む、ナノ粒子状導電性結合剤を生成する方法。

【請求項 15】

ナノ粒子状電子活性材料と、ナノ粒子状導電性結合剤とを含むナノ複合材を生成する方法であって、ナノ粒子状電気伝導性結合剤およびナノ粒子状電子活性材料を十分混合するステップと、混合物を圧力および熱、好ましくは 0.5 パールから 2 パール、すなわち $5 \cdot 10^4$ から $2 \cdot 10^5$ Pa および室温に曝露するステップとを含む、ナノ複合材を生成する方法。

【請求項 16】

電極、特に充電式 Li 電池のカソードの製造における結合剤としてのナノ粒子状電気伝導性結合剤の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ複合材に組み込まれたナノ粒子状リチウム化合物をベースとした、充電式リチウム電池の電極用の電極材料に関する。本発明はまた、そのような電極材料の製造のための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

充電式リチウム電池は、特に、電話、コンピュータおよびビデオ機器等の携帯型電子機器に使用され、最近では電気自転車および自動車等の車にも使用されている。これらの用途では、これらの電池に対する要求が厳しい。特に、それらは所与の体積または重量当たり最大のエネルギー量を貯蔵する必要がある。それらはまた、信頼性があり、環境適合性である必要がある。したがって、高いエネルギー密度および高い比エネルギーが、特にそのような電池の電極材料に課せられる 2 つの基本要件である。

【0003】

そのような電極材料に対するさらなる重要な要件は、サイクル耐性である。ここで、各サイクルは、1 回の充電および放電プロセスを含む。サイクル耐性は、いくつかのサイクルの後に利用可能な比電荷を実質的に決定する。サイクル毎に 99% のサイクル耐性を仮定したとしても、100 サイクル後の利用可能な比電荷は、最初の値のわずか 37% となる。したがって、そのような 99% という比較的高い値であっても、概して不十分である。したがって、好適な上述の種類の高性能電池は、可能な限り少ない重量および体積で特定量のエネルギーを貯蔵できる必要があるだけでなく、このエネルギーを数百回放電および充電する能力を有する必要がある。ここで重大な要因は、かなりの程度まで電極材料である。

【0004】

そのような電池の大きな経済的重要性のため、上述の要件を最大限に満たす電極材料を発見するべく数々の取り組みがなされてきた。

【0005】

現在まで、充電式リチウム電池の陽極に使用される材料は、特に遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、有機分子およびポリマーであった。特に、遷移金属酸化物および硫化物は、実用に成功していることが示されている。そのような材料は、挿入電極材料と言われ、室温で充電可能な多くの電池に見られる。そのような材料がより広く普及している理由は、電気化学的挿入反応がトポケミカルであり、したがって部分的に構造保持的であるという事実にある。

【0006】

リチウム挿入反応に基づく充電式電池の考えは、1970 年代に発達した。その間、この原理に基づく数々の電極が提案され、実装されてきた。リチウムセルの充電能力は、主に、 Li^+ の挿入および除去の間のゲスト材料の寸法安定性に基づく。

【0007】

上述したように、いくつかの遷移金属酸化物、硫化物、リン酸塩およびハロゲン化物が

10

20

30

40

50

、可逆性の高い陽極用材料として知られている。それらは、特に、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物およびリチウムバナジウム酸化物、オキシリン酸銅、硫化銅、硫化鉛および硫化銅、硫化鉄、塩化銅等を含む。しかし、これらの材料は幾分不適當である。つまり、例えばリチウムコバルト酸化物は比較的高価であり、特に環境適合性ではない。環境適合性の観点から、リチウムマンガン酸化物が特に好適である。しかしながら、これらの酸化物は一般にスピネル構造を有し、そのためそれらはより低い比電荷を有することとなるか、またはリチウム交換に関するサイクル下での安定性が低くなることが判明している。また、リチウムの除去により、斜方晶系リチウムマンガン酸化物はスピネル構造をとることが試験により示されている。従来技術に関しては、Martin Winter、Juergen O.Besenhard、Michael E.SparhおよびPetr Novakによる、

10

【0008】

したがって、特に高い比エネルギーおよび大電力密度の点で改善された電池が依然として大いに求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】WO 01 / 4 1 2 3 8

【特許文献2】国際公開 WO 2005/051840 A1

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Martin Winter、Juergen O.Besenhard、Michael E.SparhおよびPetr Novakによる、出版物「Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries」、ADVANCED MATERIALS 1998、10、11月、no. 10、725～763頁

30

【非特許文献2】M.E.Spahrによる論文ETH no. 12281、「Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide, Kohlenstoffverbindungen, Silicide sowie nanostrukturierter Materialien und deren elektro- und magnetochemische Untersuchung」(「Synthesis and characterization of new types of oxides, carbon compounds, silicides and nano-structured materials and their electro- and magneto-chemical analysis」)

【非特許文献3】Yong-Jun Li, Wei-Jun Huang, and Shi-Gang Sun. Angew. Chem. 118, 2599, (2006)

【非特許文献4】Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. J. Electrochem. Soc., 144, 1188 (1997)

40

【非特許文献5】S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon and H. Rouault, Electrochem. Solid-State Lett., 5, A231 (2002)

【非特許文献6】S. Yang, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, Electrochem. Commun., 3, 505(2001).

【非特許文献7】S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon and H. Rouault, J. Power Sources, 119, 252 (2003)

【非特許文献8】Chung, S.-Y., Bloking, J. T. & Chiang, Y.-M. Nature Mater., 1, 123 (2002)

【非特許文献9】S. Y. Chung and Y.-M. Chiang, Electrochem. Solid-State Lett., 6, A278 (2003)

50

【非特許文献 1 0】F. Croce, A. D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, J. Olczac, and B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A47 (2002)

【非特許文献 1 1】A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224, (2001)

【非特許文献 1 2】Zhaohui Chen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1184 (2002)

【非特許文献 1 3】Prosini, P. P., Zane, D. & Pasquali, M. *Electrochim. Acta.*, 46, 3517 (2001)

【非特許文献 1 4】G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Mater.*, 4, 116 (1992)

【非特許文献 1 5】L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater. Weinheim, Ger.*, 12, 481 (2000)

【非特許文献 1 6】H. Yamato, M. Ohwa and W. Wernet. *J. Electroanal. Chem.*, 397, 136 (1995)

【非特許文献 1 7】I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang and F. Jonas. *Chem. Phys.*, 194, 207 (1995)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、サイクル中の分極がより低いかまたは分極を示さず、好ましくは良好な電気化学応答/高放電容量を有し、また好ましくは比較的環境適合性でもある、アノードおよびカソードの双方、しかし好ましくはカソード用の電極材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この課題は、ナノ複合材である電極材料により解決され、前記ナノ複合材は、
 - - 開放多孔質材料であり、
 - - 電子伝導性である。

【0013】

一実施形態において、ナノ複合材電極材料は、充電式リチウム電池の陽極または陰極用であり、前記電極材料はナノ複合材であり、前記ナノ複合材は、一様に分布したナノ粒子状電子活性材料と、ナノ粒子状電子伝導性結合剤材料とを備える開放多孔質材料であり、電子活性材料のナノ粒子の平均粒径およびナノ粒子状電子伝導性結合剤材料の平均粒径は、
 とともに好ましくは + 100% / - 50% (2倍) 以下で異なり、および/またはともに好ましくは 500 nm 未満の範囲内である。

【0014】

開放多孔質材料とは、電解質および Li^+ の拡散が容易に可能となるほど細孔が大きく、また相互接続されていることを意味する。

【0015】

現在、驚くべきことに、電子活性材料 (EAM)、例えば電子および Li^+ 放出または電子および Li^+ 受容材料が、ほぼ同じ粒径の電子伝導性結合剤 (CB) のナノ粒子により相互接続されたナノ粒子の形態である場合、開放多孔質材料を容易に得ることができることが判明している。

【0016】

ナノ粒子の形態 (以降ナノ粒子状と呼ばれる) で使用される限り、粗大粒子の形態では導電性が低い、またはさらに絶縁体である材料も、本発明のカソード用 EAM として使用することができる。唯一の必須要件は、材料が電子および Li^+ イオンを放出することができることである。

【0017】

好適な EAM は、 Li^+ イオンをすでに備えている、または第 1 の負荷サイクル中に L

10

20

30

40

50

i 含有化合物を形成し得る、すべての化合物である。負荷中の Li 含有化合物の生成は、安定性が不十分な、またはさらに不安定な Li 含有化合物の場合には有利である。

【0018】

EAMの例は、遷移金属および主族金属の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ酸塩、リン酸塩、硫化物、ハロゲン化物等、ならびにこれらの混合物だけでなく、最新技術において、例えばW001/41238に挙げられているすべてのEAMである。

【0019】

本明細書において使用されるナノ粒子は、一般に、5nmから500nmの範囲内、好ましくは5nmから400nmの範囲内、より好ましくは20nmから300nmの範囲内の平均一次粒径を有する。

【0020】

好ましいEAMは、 $Li_xV_3O_8$ 、 $Li_xH_nV_3O_8$ であり、 $LiFePO_4$ が現在特に好ましい。

【0021】

アノード材料に好適なEAMは、ケイ素、 Li_xAlSi_n 、 Li_xSiSn_n 等の合金、および Li_xVN 等の窒化物である。

【0022】

本発明によれば、ナノ粒子状形態のこれらのEAMが、これもまたナノ粒子状形態であり同様の平均粒径を有する電気伝導性結合剤(CB)、および任意選択で同様の粒径を有する導電性充填剤と混合される。繊維、ナノチューブ等の形態のCBを有することが可能であるが、費用上の理由から、現在ナノスタブまたは略球状のナノ粒子が好ましい。

【0023】

本発明のナノ複合材は、互いに十分に混合され、好ましくは混合貯蔵および使用温度での結合剤の十分な粘性により、加熱ありもしくはなしでの圧力処理により、または溶媒蒸発により安定化された、EAMおよびCBナノ粒子、ならびに任意選択で導電性充填剤粒子を含む。導電性結合剤のガラス転移点が高い熱可塑性材料が、粒子の結合だけでなく、導電体、通常はアルミニウム電極/基板へのナノ複合材の結合にとっても好ましい。

【0024】

電気伝導性ポリマーは、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンを包含する。これらのポリマーは、所望の特徴に依存して置換されていても置換されていなくてもよい。現在好ましい結合剤は、以下でPEDOTと呼ばれるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である。このポリマーは導電性であり、好適な粘性を有し、容易にナノ粒子状形態で生成され得る。

【0025】

ある特定の実施形態において、CBナノ粒子は、ナノ複合材の重量を基準として、4%から10%の量で存在する。

【0026】

ナノ粒子に電導性を付与する、またはその導電性を改善するためには、ナノ粒子は有利には導電層、特に炭素/グラファイト/グラフェン層で被覆され得る。

【0027】

ナノ粒子状EAMを生成するための方法、ナノ粒子状EAMを被覆するための方法、ナノ粒子状CBを生成するための方法、ならびに本発明のナノ複合材を生成するための方法を、以下に説明する。

【0028】

EAMは、酸化物、窒化物等の場合は熱分解により、または特に $LiFePO_4$ の場合はソルボサーマル合成により調製することができる。ソルボサーマルプロセスは、合成された粒子の形態および粒度分布の改変の制御等、多くの利点を提供する。物質を保護するために必要な不活性ガスは、ソルボサーマル合成においては不要であるかまたは無視することができ、プロセスは一般に、通常の簡便な合成よりもずっと迅速でエネルギー効率的であり、ナノ粒子形成に関して良好である。 $LiFePO_4$ 試料は、好ましくは、以下の

10

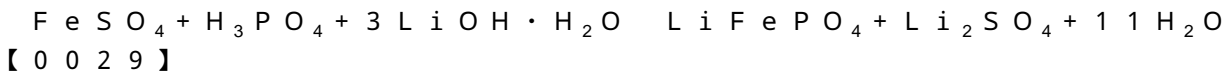
20

30

40

50

反応を使用して、Nusplらの特許文献2のにより説明されるような最適化されたソルボサーマル合成により調製される。



ナノ粒子状EAMの炭素被覆は、例えば糖またはケトン等の様々な有機前駆体の熱分解による炭素堆積により行うことができる。

【0030】

PEDOT等のナノ粒子状電気伝導性ポリマーは、Sunら[2]により説明されるような逆マイクロエマルジョン技術を使用して調製することができる。PEDOT合成の場合、重合補助剤としての FeCl_3 /ビス(2-エチルヘキシル)スルホスクシネート粒子等の粒子/液滴を含む乳化された酸化剤を含むマイクロエマルジョンが調製される。

10

【0031】

本発明のナノ複合材を形成するために、ナノ粒子状CPは、任意選択でカーボンブラック等のナノ粒子状電子伝導性充填剤とともに、好ましくはアセトニトリル等の好適な溶媒に懸濁され、次いでナノ粒子状のEAMが添加され、混合物が均質化され、乾燥され、任意選択で加熱ありまたはなしで圧縮される(選択肢として、EAMナノ粒子は、前のステップの間に炭素被覆されていてもよい)。

【0032】

以下の本発明の詳細な説明から、本発明がよりよく理解され、また上に記載したもの以外の目的が明らかとなる。そのような説明は添付の図面を参照する。

20

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】炭素被覆ありおよびなしの LiFePO_4 のXRDパターンである。

【図2】炭素被覆および未処理 LiFePO_4 の粒度分布の比較を示す図である。

【図3】炭素被覆 LiFePO_4 、グラファイトおよび標準的結合剤からなる電池複合材のSEM写真である。

【図4】個々のPEDOTナノスタブの凝集から形成される多孔質構造を有するナノサイズメッシュの形成が得られる、PEDOTの逆マイクロエマルジョンによる合成の生成物を示す図である。

【図7】3つの試料、つまり従来の結合剤および充填剤と合わせた LiFePO_4 、従来の結合剤および充填剤と合わせた炭素被覆 LiFePO_4 、ならびに本発明の組成物の、20mA(約0.1C)の比電流でのサイクル後の初期放電容量を示す。

30

【図8】従来(LC)および本発明(LP)の結合剤と合わせた炭素被覆 LiFePO_4 の、135mA(約0.8C)の比電流での性能を比較した図であり、図8aは、LCに対する10回目、50回目および100回目のサイクル後の放電曲線を示し、そして、図8bは、LPに対する10回目、50回目および100回目のサイクル後の放電曲線を示す。

【図9】LCの56mAh/gと比較した、次の100サイクルに対するLC試料およびLP試料の双方を示す。

【図10】様々な電流でのサイクル数の関数としての放電電位を示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0034】

ここで、 LiFePO_4 およびPEDOTの系に関して、本発明をさらに説明する。

【0035】

LiFePO_4 は、安価な前駆体から生成可能であり、非毒性であり、環境に優しく、また卓越した化学的および熱的安定性を有するため、非常に有望なEAMである。この材料は、極めて速いリチウムイオン移動度を促進し、それにより高電力用途に望ましいものとなっている[3]。しかしながら、この材料の低い固有電子伝導性は、電気化学応答を大きく制限する[3]。その粒径の低下[4~6]、極薄炭素による被覆[7]、超多価イオン[8]によるドーピング、電極複合材への金属粒子の添加[9]等、その特性を改

50

善するためのいくつかの試みがなされたが、これらはすべて、良好な結果は言うまでもなく、許容される結果に結びつかなかった方法のいくつかである。

【0036】

LiFePO₄の性能の最も大きな向上は、糖等の各種有機前駆体の熱分解により堆積された炭素でそれを表面被覆することにより得られている。また、電池の定格容量は、電極材料中のリチウムの固体拡散を向上させる結果となる粒径の低下により大きく改善することができる（非特許文献11）ことが知られている。しかしながら、小さい粒径に起因して増加した表面により、電極複合材中の炭素/グラファイトおよび結合剤がさらに多量に必要とされ、これは電池のタップ密度の著しい減少につながるため、ナノ構造化EAMの使用によって問題が生じる（非特許文献11~13）。したがって、最適な電極組成物を設計するには、粒径と、添加される導電性添加剤およびその他の添加剤の量との間をうまく調整する必要がある。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）、ポリイソブテン等のポリマー結合剤が、現在、グラファイト、カーボンブラックおよび活性材料（例えばLiFePO₄）を互いに、および電流コレクタに結合するために採用されている。ナノ球形粒子のための結合剤およびその他の導電性添加剤の正味量は、典型的には、電極中20質量%超までに至る。まして、現在使用されている結合剤は電気化学的および電子的に不活性であり、したがって、さらなる重量の追加、およびカソード複合材の導電性の低下のそれぞれにより、カソードの比エネルギーおよび反応速度を実質的に低下させる。全体として、これは、高電力用途に対する材料の魅力を減退させる結果となる。

10

20

【0037】

本発明者らは、電極複合材中の効果的な導電性添加剤および結合剤として二重に利用することができるナノ構造化ポリマー結合剤が、この問題を軽減し、さらに電池の高率性能を高める可能性があると考えた。そのようなナノ構造化ポリマー結合剤は、現在、いくつかの利点を有することが判明している。好適なナノ粒子径および形状が使用されれば、結合剤はナノ粒子状EAMと一様に混合する。粒子状構造に起因して、Li⁺拡散を促進する細孔が形成され、ナノ粒子または細孔の存在のそれぞれによって、必要とされる結合剤の量が低減され、それにより重量が低減されるとともに電気化学的特性、すなわち電力密度および比エネルギーが向上することとなる。

【0038】

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)は、導電性ポリマー結合剤としての魅力的な候補である。高い化学的および環境的安定性という長所に加え、様々な粒径および形態でのPEDOTの合成が、これまで広範囲にわたり研究されている（非特許文献13~17）。モノマー3,4-エチレンジオキシチオフエンは、ピロールよりも高い疎水性および遅い反応速度を示し、これにより、チューブ状構造の形成とは対照的に、ナノスタブまたはナノ粒子としてのPEDOTの比較的単純な合成がもたらされる。この形態は、同じ粒径および立体構造で合成され、したがって均一な複合材中で互いに混合し得るLiFePO₄粒子等のナノ粒子に有益であることが判明した。

30

【0039】

さらなる利点はPEDOTの粘性であり、0.5パールから2パール、すなわちそれぞれ5・10⁴Paから2・10⁵Paの圧力、および室温で加圧すると良好な粒子間接着および十分な基板接着が得られる。

40

【0040】

微小粒子は高められた表面反応性およびファンデルワールス力により粘着性であるため、所望の安定性に依存して加熱は不必要となり得る。

【0041】

PEDOTおよびLiFePO₄のナノ複合材等のナノ複合材は、逆マイクロエマルジョンの技術を使用してうまく合成することができる。逆マイクロエマルジョンにより合成されたナノ構造化ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の独特の有益な効果およびそのような複合材の構造的特性が研究されており、その電気化学的特性が裸および炭素

50

被覆 LiFePO_4 と比較されている。

【0042】

それにより、ナノ粒子状形態の導電性被覆が施された EAM、つまり LiFePO_4 の、ナノ粒子形態の導電性ポリマー結合剤との複合材によって、さらに改善された特徴が得られることが判明した。

【0043】

特徴のさらなる改善のために、ナノ粒子状結合剤は、カーボンブラック等の電子伝導性ナノ粒子状充填剤と、例えば全電極材料の 2 重量% から 10 重量%、好ましくは約 5% の量で混合することができる。

【実施例】

【0044】

実験

I. 材料調製

I. 1. リチウム鉄リン酸塩

最適化されたソルボサーマル合成によりリチウム鉄リン酸塩試料を調製した。出発材料は、化学量論比 1 : 1 : 3 の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 社製、純度 99%)、 H_3PO_4 (Aldrich 社製、純度 > 85%)、 LiOH (Aldrich 社製、純度 > 98%) であった。まず、 FeSO_4 および H_3PO_4 の水溶液を調製し、互いに混合した。混合物を Parr オートクレーブに移し、これを窒素で数回洗浄する。 LiOH の溶液を徐々に反応混合物中にポンプで注入してから、オートクレーブを封止する。反応混合物を解凝集し、160 で一晩加熱する。得られた沈殿物を濾過し、水で十分洗浄して過剰な塩等をすべて除去する。次いで、湿潤した沈殿物を真空中で一晩乾燥させると、 LiFePO_4 の乾燥したオリブグリーンの固体粉末が形成される。

【0045】

I. 2. 炭素被覆試料

いくつかの炭素含有有機前駆体を使用して、 LiFePO_4 を炭素で被覆した。ポリアクリロニトリル (PAN)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 (ピロメリット酸) および乳糖をそれぞれ使用して、別個のバッチの炭素被覆 LiFePO_4 を合成した。典型的な実験において、特定量の前駆体 (表 1) を液体媒体中で LiFePO_4 100 mg と混合し、高分散懸濁液を形成した。懸濁液を乾燥させ、続いて 2.5 / min の速度で 650 まで加熱して、6 時間該温度に維持することにより焼成した。 Fe^{+2} の Fe^{+3} への酸化を回避するために、熱処理は不活性窒素環境下または真空中で行った。

【0046】

表 1 は、 LiFePO_4 の重量に対する添加した有機前駆体の初期量の重量、および被覆された試料の最終炭素含量を示す。炭素の量は、熱重量分析により決定された。

【0047】

【表 1】

表1: 有機前駆体使用詳細および最終炭素含量

有機前駆体	溶媒	添加量 (重量%)	炭素含量 (重量%)
ポリアクリロニトリル(PAN)	n-ブタノール	10	2.14
ピロメリット酸	水	1.05	0.85
乳糖	水	15	2.1

【0048】

さらに、フロー・オープン内でプロピレンガスを熱的に分解して炭素を LiFePO_4

10

20

30

40

50

上に堆積させた。オーブンの温度は700 に設定した。ガスの流速は20 ml / 分であり、プロセスは4時間行った。堆積させた炭素の量は、約0.1重量%であった。すべての炭素被覆試料のXRDパターンは、未処理LiFePO₄と完全に一致し、炭素の存在は結晶化度をまったく阻害しない。図1は、乳糖により炭素被覆されたLiFePO₄の、未処理LiFePO₄と比較したRDパターンを示す。アニール後に得られた炭素被覆試料の粒度分布は、合成されたままの未処理LiFePO₄のものよりも広い。これは、高温での一次粒子のオストワルド熟成に起因して生じた可能性がある。しかしながら、粒度分布は、LiFePO₄/FePO₄体積によりリチウムイオンがまだ効果的に拡散し得る程十分狭い状態を保っており、放電容量は高い交換率であっても影響されない。

【0049】

乳糖の組成物により調製された炭素被覆試料の粒度分布の、未処理の被覆なしLiFePO₄との比較を、図2に示す。炭素被覆試料のD80値は、30 μm以下であることが判明したが、これは元の試料と比較して約3倍成長している。

【0050】

炭素被覆LiFePO₄粒子の周囲の炭素の極めて薄いアモルファス層は、高分解能TEM (図示せず)により描写され得る。層の平均厚さは、約2 nmであることが判明した。層は極めて多孔性であるようであったが、これは活性材料への、および該材料からのリチウムイオンの容易な拡散を促進するはずである。また、鮮明なTEM画像において、オリビン型LiFePO₄の[301]分離部分の間の約3 の距離が観察される。

【0051】

好ましい手順において、炭素被覆試料は、不活性環境における乳糖(15重量%)の存在下での熱処理により作製された。乾燥後、粉末を650 で焼成し(2.5 / 分の速度での該温度までの加熱、および該温度での粉末の維持に全体で6時間かけた)、次に粉碎または解凝集プロセスを行った。炭素の量は、熱重量分析により、3重量%未満であると決定された。

【0052】

I.3. 逆エマルジョンによる合成によるPEDOTナノスタブの調製

PEDOTナノ粒子の合成には、Sunらの非特許文献3の記述における逆マイクロエマルジョンの技術を使用した。まず、ビス(2 エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)8.5 g (19.12 mmol)を、100%出力(410 W)の超音波浴中でn-ヘキサン70 mlに溶解した。次いで、蒸留水1 ml中無水FeCl₃1.6 g (10.00 mmol)の混合物を、パストゥールピペットで滴下により添加した。すべての酸化剤を添加したら、得られた溶液を超音波浴から取り出し、白濁した黄色の沈殿物が現れるまで穏やかに手で振盪した。次いでエチレンジオキシチオフェン(EDOT)0.38 mlをエマルジョンに一度に添加した。次いで得られた混合物をロータリーエバポレータ中で1時間、10 に維持した。水浴の温度が約20 となったら重合が開始した。その後、水浴の温度を3時間、30 に維持した。その間、反応混合物は緑色に、続いて黒色に変化した。次いで生成物を吸引濾過してエタノールおよびアセトンで洗浄した。100 で一晩乾燥させると、青/黒色のPEDOTナノ粉末を得た。

【0053】

II. 化学的、電気化学的および構造的な特性決定

鉄の強い蛍光性のため、CuK₁ = 1.54056 照射(40 mA、40 kV)およびゲルマニウム単色光分光器を用いたBragg-Bentano型配置粉末X線回折装置Bruker AXS mod. D8 Advanceを使用した。試料は、回転平板ホルダ上に載せた。石英試料を外部標準物質として使用した。

【0054】

動作電圧1 kVのZeiss Gemini 1530を使用して走査型電子顕微鏡(SEM)分析を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)による測定のために、銅グリッド上に支持された穴の開いた炭素箔上に材料を堆積させた。TEM検査は、C30ST顕微鏡(Philips社製; Lab 6カソード、動作電圧300 kV、点解像度約2)を使用

10

20

30

40

50

して行った。導電性は、4点導電性試験法を使用して測定した。

【0055】

III. 電気化学的測定

分析した3つの試料の組成は表2に要約されるが、表中、L1は未処理の被覆なし LiFePO_4 で得られた参照材料を示し、LCは炭素被覆 LiFePO_4 による参照材料を示し、LPは本発明の材料である炭素被覆 LiFePO_4 およびPEDOTナノ粒子の混合物を示す。

【0056】

電気化学的測定のために、L1およびLCをカーボンブラック、グラファイトおよびポリイソブテン系ポリマー結合剤と混合することにより、それらの電極を作製した。活性材料：Ensaco 250 (TIMCAL社製)：グラファイトSFG6 (TIMCAL社製)：Oppanol (BASF社製) = 75：18：6：2の比率で成分を混合した。活性材料および添加剤は、見た目の機械的均質化が得られるまで(35分)、乳鉢内で手作業により互いに混合および粉碎した。乳鉢を90℃に昇温し、n-ヘキサン中0.2%のOppanol溶液を混合物に添加した。n-ヘキサンが完全に蒸発するまで懸濁液を混合した。次いで、15mgから30mgの試料を丸薬(直径13mm)状に手で圧縮し、次いで作製されたカソードを乾燥させた。電極として使用される混合LPには、5%のみの炭素を使用し、グラファイトは使用しない。

【0057】

【表2】

表2:

試料	LiFePO_4	結合剤	カーボンブラック及びグラファイト充填剤
L1	被覆なし(75%)	ポリイソブテン系結合剤(2%)	24%
LC	炭素被覆(75%)	ポリイソブテン系結合剤(2%)	24%
LP	炭素被覆(85%)	PEDOT (10%)	

【0058】

LP試料の調製のために、PEDOTナノ粒子をアセトニトリル溶液に分散させ、次いで10重量%で未処理 LiFePO_4 と混合した。

【0059】

アルゴン充填グローブ・ボックス内で、対極としてリチウム金属箔を使用してセルを組み立てた。使用した電解質は、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの1：1(重量比)混合物中の LiPF_6 の1M溶液からなる、MERCCK社製Selectipur、LP30であった。

【0060】

電気化学的測定はすべて、Astrol Electronic AG(スイス)により提供されたコンピュータ制御充電システムを使用して行った。セルには、複合材中の活性材料(LiFePO_4)の重量を基準とした比電流における1.5~4.0V対 Li/Li^+ の範囲内での定電流サイクルを課した。

【0061】

結果および考察

I. 構造および形態の影響

図1は、L1のXRDパターンを示しており、これは空間群 $Pnma$ を有する斜方晶系結晶構造と一致する。パターンは、 LiFePO_4 の理論的パターンに完全に対応しており、不純物は検出されなかった。炭素被覆試料LCのXRDパターンは、裸の試料L1と完全に一致し、炭素の存在は結晶化度をまったく阻害しない。一次粒径はScherrer

r の式 $d = 0.9 / \cos$ を用いて計算され、式中 λ は XRD 線の半値幅であり、 d はオングストローム単位の波長である。XRD (020) 線から得られる幅を用いて推定される単結晶径は、31.6 nm である。LC1 の SEM 画像 (図示せず) は、粒子が平均粒径 200 nm の明確な楕円形態を有していたことを示す。LC の形態は、L1 との有意な相違を示さなかった。LC の高分解能 TEM 画像 (図示せず) は、 LiFePO_4 粒子の周りの炭素の極めて薄いアモルファス層を示す。層の平均厚さは、約 2 nm と測定された。層は極めて多孔性であるようであったが、これは活性材料内のリチウムイオンの容易な拡散を促進するはずである。面間距離は約 3 nm と読み取れたが、これはオリビンの [301] 面間隔と極めて類似している。炭素被覆試料は、 10^{-4} S/cm の範囲内の導電性を有していたが、これは未処理 LiFePO_4 (10^{-9} S/cm) よりも数桁高い。

LC、グラファイトおよび標準的結合剤からなる電池複合材の SEM 写真 (図示せず、または図 3) は、理想的には絶縁性 LiFePO_4 粒子間の導電的相互接続としての役割を果たすべきであるマイクロサイズのグラファイトが、ナノサイズの活性材料と比較して完全に範囲外であることを示す。これはマトリクス内の隔離されたアイランドとして残留し、電子パーコレーション・ネットワークに有益となり難く、一方で電極複合材の重量に大きく寄与する。この問題は LP において無事に解決された。PEDOT の逆マイクロエマルジョンによる合成は、ナノサイズのメッシュ (図示せず、または図 4 に示される) の形成をもたらす。個々の PEDOT ナノスタブの凝集から、多孔質構造が形成されている。PEDOT 粒子の導電性多孔質ナノメッシュは LiFePO_4 粒子を完全に包み込んでおり、これにより複合材全体がさらにより導電性となる。PEDOT 粒子はまた、電極成分を互いに、および電流コレクタに結合する結合剤として機能する。これにより、任意の別個の結合剤の使用が不要となり、したがって電極のバルクから不活性分が削減される。

【0062】

II. 電気化学に関する結果

すべての試料のこの電気化学的特性を系統的に調査した。図 7 は、20 mA (約 0.1 C) の比電流でサイクルに課した 3 つすべての試料の初期放電容量を示す。試料はすべて、著しい平坦な電圧水平域を有する。この比較的低い電流では、炭素被覆試料 (LC) およびポリマー複合材試料 (LP) の双方が、 LiFePO_4 の理論容量 170 mAh/g に非常に近い、約 166 mAh/g の容量を有する。被覆なし試料 (L1) は、他の 2 つの試料より極めて低い 110 mAh/g の開始容量を有する。3 つすべての試料において、この電流での放電容量は、非常に多くのサイクル数に対し安定性を維持している。この性能の相違は、電極の性能に対する導電性の影響を明確に示す。

【0063】

被覆ありおよび被覆なしの活性材料の性能の差が明瞭かつ顕著であったため、本発明者らは LC および LP のより高い電流での試験のみを進めた。図 8 a および図 8 b は、135 mA (約 0.8 C) の比電流での LC および LP の性能を比較している。LP の初期放電容量は 158.5 mAh/g である。図 8 a は、10 回目、50 回目および 100 回目のサイクル後の放電曲線を示す。これらのサイクルにおける容量は、それぞれ、 158 mAh/g 、 159 mAh/g および 141 mAh/g である。これはサイクル当たり約 0.17 mAh/g の降下を表しており、100 サイクル後に初期放電容量の 90% が維持されることを示唆している。一方、試料 LC は、 145 mAh/g の初期放電容量を有するが、これは 10 回目、50 回目および 100 回目のサイクルに対し、それぞれ 128 mAh/g 、 112 mAh/g および 97 mAh/g となっている。これはサイクル当たり約 0.33 mAh/g の降下を表しており、100 サイクル後には元の容量の 67% しか維持されない。したがって、LP の場合、開始容量および容量保持の双方が LC よりも著しく良好である。図 9 に示されるように、次の 100 サイクルに対しては、両試料とも同じ割合でほぼ直線的な低下を示す。2100 サイクル後の LP の最終放電容量は、LC の 56 mAh/g に対し、 130 mAh/g である。

【0064】

図 8 a の挿入図は、対応する 10 回目、50 回目および 100 回目の放電サイクルにお

けるこれら両試料の微分比容量プロット(DSCP)を示す。これらの微分比容量プロットのピークは、活性材料からのリチウム・インターカレーション/脱インターカレーションのアノードおよびカソードの水平域に対応する。アノードおよびカソード双方のピークが、 LiFePO_4 におけるリチウム抽出/挿入電位である3.4V近傍で生じている。2つのプロット間の主な差は、アノードおよびカソードピーク間の分極ギャップおよびピークの強度である。LPの場合、間隔は約0.1Vであり、一方LCでは0.6Vである。この間隔は、電極ミックス内での過電位の量を示し、LCにおけるより高い電極抵抗を主に示唆している。ポリマー複合材LPのピーク強度はLCよりも非常に高く、これは後者よりも良好なLi挿入反応速度を示す。

【0065】

LPに対するさらに厳しい条件の影響を調べるために、ある範囲の電流密度において試料を試験した。図10は、様々な電流でのサイクル数の関数としての放電電位を示す。C/5では、試料はほぼ理論容量である170mAh/gを示す。この値は、電流の増加と共に徐々に減少するが、10Cに対応する高電流下であっても、比較的安定した約130mAh/gの放電容量が観察される。電流がその初期値まで降下した後は、元の容量のほとんどが保持される。

【0066】

PEDOTおよび LiFePO_4 の複合材の性能は、裸のおよび炭素被覆 LiFePO_4 と比較して著しく良好であった。導電性ポリマーを含有する複合材は、他の2つの試料よりも性能が優れていると同時に、電極の重量に対するその総添加剤含量はわずか50%である。

【0067】

本発明の現在好ましい実施形態を示し説明してきたが、本発明はこれらに制限されず、以下の特許請求の範囲内において、その他様々な様式で具現化され実践され得ることを明確に理解されたい。

【符号の説明】

【0068】

L1 未処理の被覆なし LiFePO_4 で得られた参照材料；

LC 炭素被覆 LiFePO_4 による参照材料；

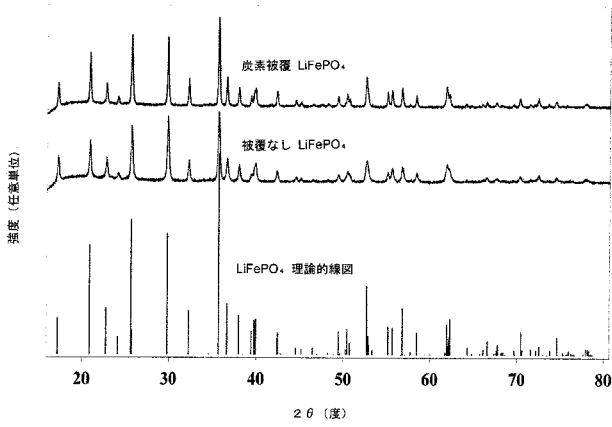
LP 本発明の材料である炭素被覆 LiFePO_4 およびPEDOTナノ粒子の混合物。

10

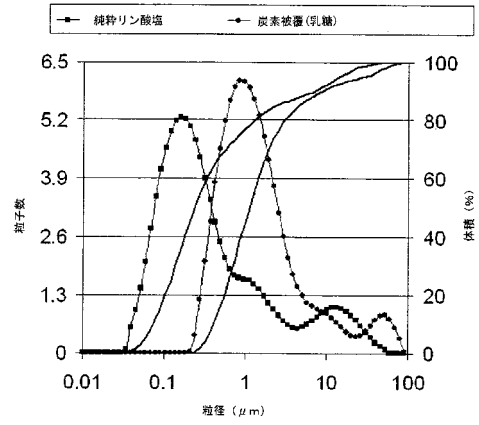
20

30

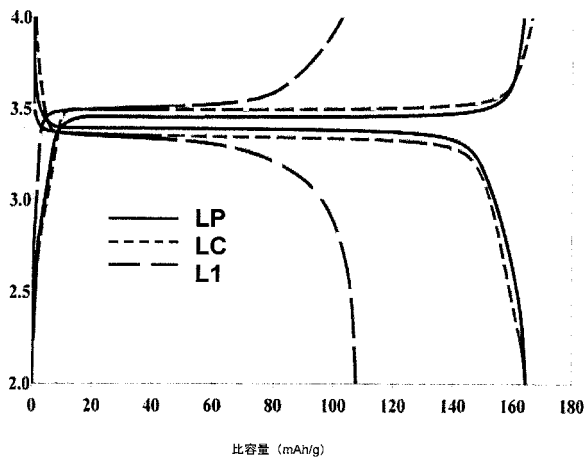
【 図 1 】



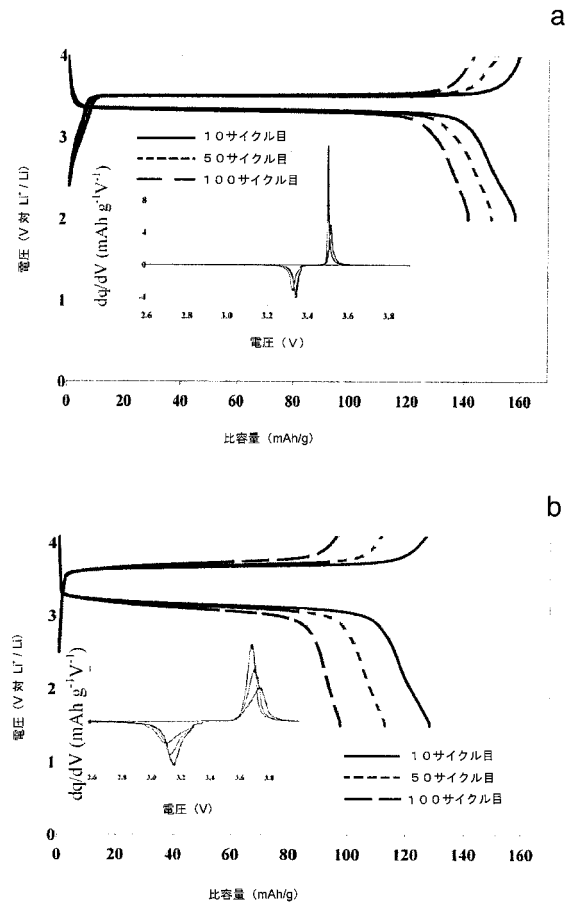
【 図 2 】



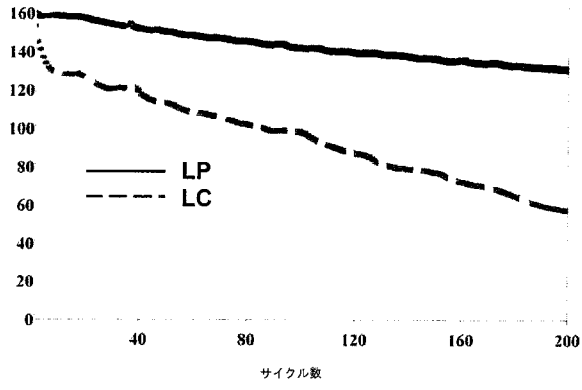
【 図 7 】



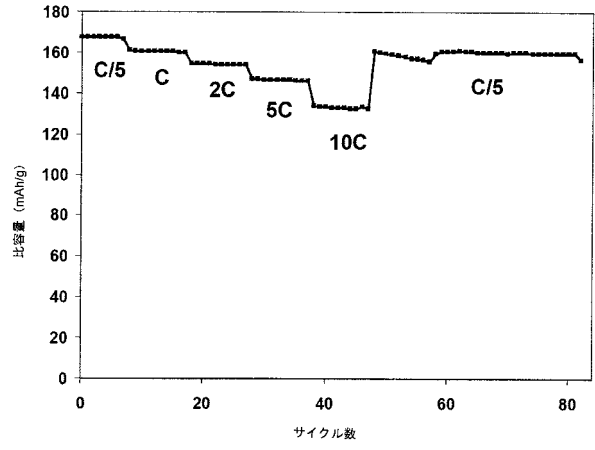
【 図 8 】



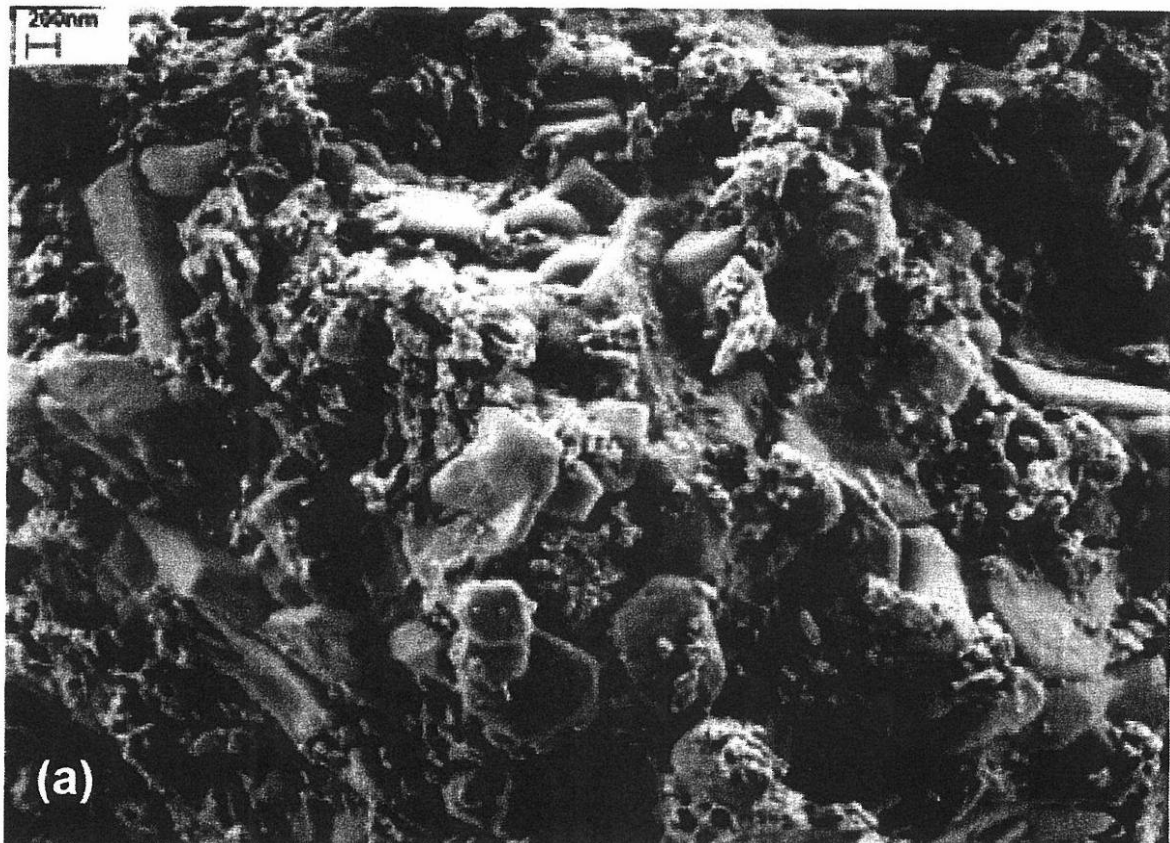
【 図 9 】



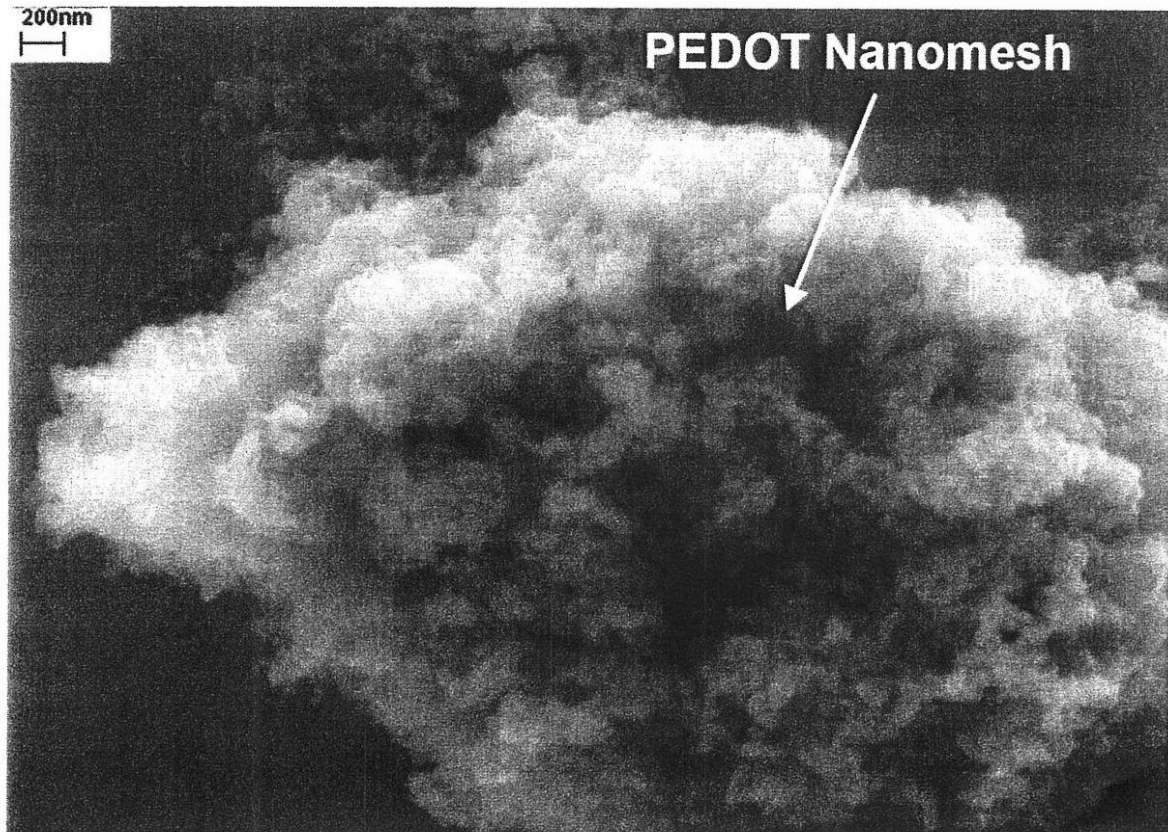
【 図 10 】



【 図 3 】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成22年5月11日(2010.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

【図1】炭素被覆ありおよびなしの LiFePO_4 のXRDパターンである。

【図2】炭素被覆および未処理 LiFePO_4 の粒度分布の比較を示す図である。

【図3】炭素被覆 LiFePO_4 、グラファイトおよび標準的結合剤からなる電池複合材のSEM写真である。

【図4】個々のPEDOTナノスタブの凝集から形成される多孔質構造を有するナノサイズメッシュの形成が得られる、PEDOTの逆マイクロエマルジョンによる合成の生成物を示す図である。

【図5】3つの試料、つまり従来の結合剤および充填剤と合わせた LiFePO_4 、従来の結合剤および充填剤と合わせた炭素被覆 LiFePO_4 、ならびに本発明の組成物の、 20mA （約 0.1C ）の比電流でのサイクル後の初期放電容量を示す。

【図6】従来（LC）および本発明（LP）の結合剤と合わせた炭素被覆 LiFePO_4 の、 135mA （約 0.8C ）の比電流での性能を比較した図であり、図6aは、LCに対する10回目、50回目および100回目のサイクル後の放電曲線を示し、そして、図6bは、LPに対する10回目、50回目および100回目のサイクル後の放電曲線を示す。

【図7】LCの 56mAh/g と比較した、次の100サイクルに対するLC試料およびLP試料の双方を示す。

【図8】様々な電流でのサイクル数の関数としての放電電位を示す図である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

I I . 電気化学に関する結果

すべての試料のこの電気化学的特性を系統的に調査した。図5は、20 mA (約0.1 C)の比電流でサイクルに課した3つすべての試料の初期放電容量を示す。試料はすべて、著しい平坦な電圧水平域を有する。この比較的低い電流では、炭素被覆試料(LC)およびポリマー複合材試料(LP)の双方が、 LiFePO_4 の理論容量170 mAh/gに非常に近い、約166 mAh/gの容量を有する。被覆なし試料(L1)は、他の2つの試料より極めて低い110 mAh/gの開始容量を有する。3つすべての試料において、この電流での放電容量は、非常に多くのサイクル数に対し安定性を維持している。この性能の相違は、電極の性能に対する導電性の影響を明確に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

被覆ありおよび被覆なしの活性材料の性能の差が明瞭かつ顕著であったため、本発明者らはLCおよびLPのより高い電流での試験のみを進めた。図6aおよび図6bは、135 mA (約0.8 C)の比電流でのLCおよびLPの性能を比較している。LPの初期放電容量は158.5 mAh/gである。図6aは、10回目、50回目および100回目のサイクル後の放電曲線を示す。これらのサイクルにおける容量は、それぞれ、158 mAh/g、159 mAh/gおよび141 mAh/gである。これはサイクル当たり約0.17 mAh/gの降下を表しており、100サイクル後に初期放電容量の90%が維持されることを示唆している。一方、試料LCは、145 mAh/gの初期放電容量を有するが、これは10回目、50回目および100回目のサイクルに対し、それぞれ128 mAh/g、112 mAh/gおよび97 mAh/gとなっている。これはサイクル当たり約0.33 mAh/gの降下を表しており、100サイクル後には元の容量の67%しか維持されない。したがって、LPの場合、開始容量および容量保持の双方がLCよりも著しく良好である。図7に示されるように、次の100サイクルに対しては、両試料ともに同じ割合でほぼ直線的な低下を示す。2100サイクル後のLPの最終放電容量は、LCの56 mAh/gに対し、130 mAh/gである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

図6aの挿入図は、対応する10回目、50回目および100回目の放電サイクルにおけるこれら両試料の微分比容量プロット(DSCP)を示す。これらの微分比容量プロットのピークは、活性材料からのリチウム・インターカレーション/脱インターカレーションのアノードおよびカソードの水平域に対応する。アノードおよびカソード双方のピークが、 LiFePO_4 におけるリチウム抽出/挿入電位である3.4 V近傍で生じている。2つのプロット間の主な差は、アノードおよびカソードピーク間の分極ギャップおよびピークの強度である。LPの場合、間隔は約0.1 Vであり、一方LCでは0.6 Vである。この間隔は、電極ミックス内での過電位の量を示し、LCにおけるより高い電極抵抗を

主に示唆している。ポリマー複合材LPのピーク強度はLCよりも非常に高く、これは後者よりも良好なLi挿入反応速度を示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

LPに対するさらに厳しい条件の影響を調べるために、ある範囲の電流密度において試料を試験した。図8は、様々な電流でのサイクル数の関数としての放電電位を示す。C/5では、試料はほぼ理論容量である170mAh/gを示す。この値は、電流の増加と共に徐々に減少するが、10Cに対応する高電流下であっても、比較的安定した約130mAh/gの放電容量が観察される。電流がその初期値まで降下した後は、元の容量のほとんどが保持される。

【手続補正6】

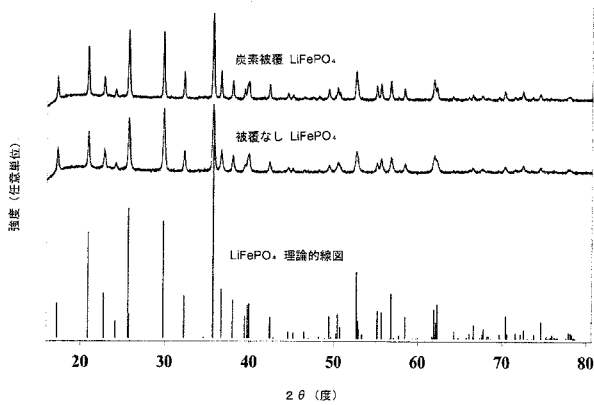
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

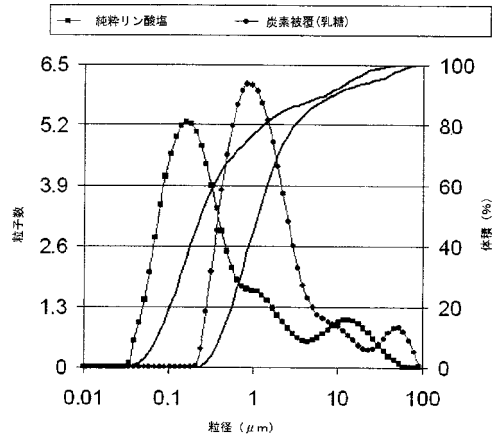
【補正方法】変更

【補正の内容】

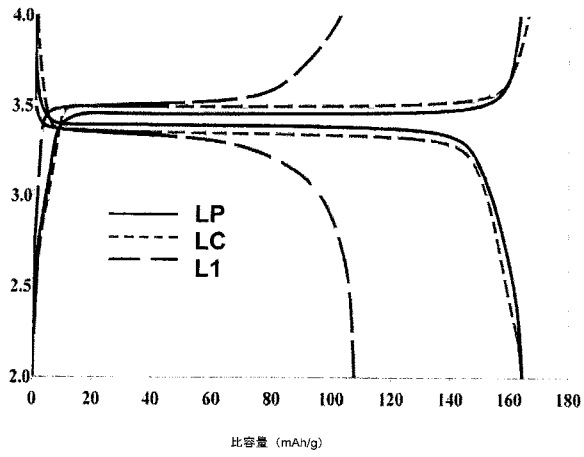
【図1】



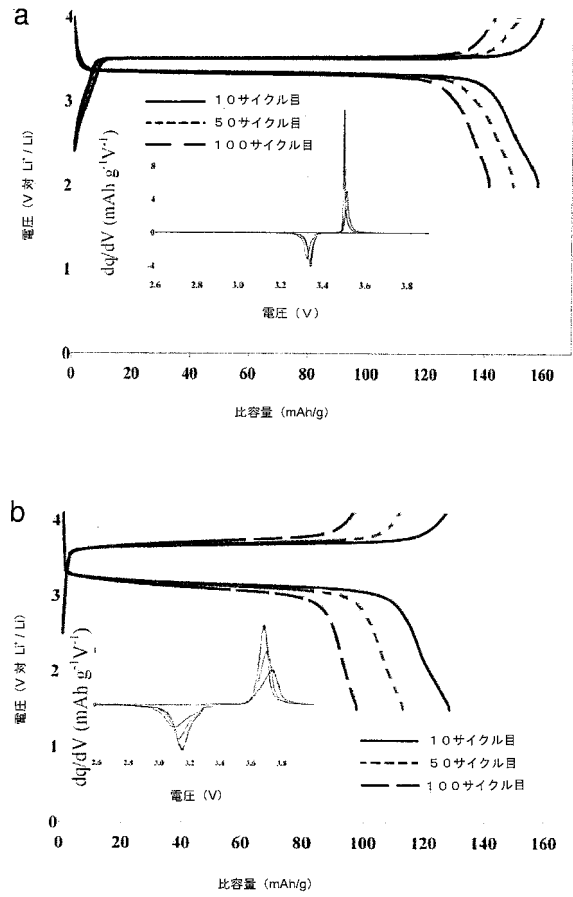
【図2】



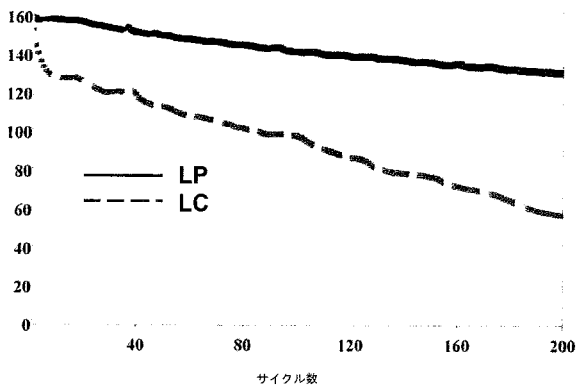
【図 5】



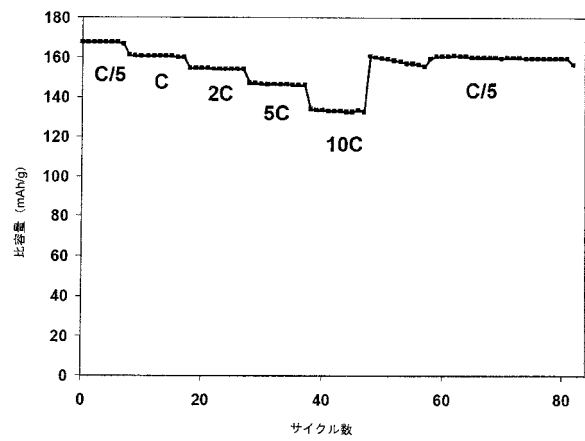
【図 6】



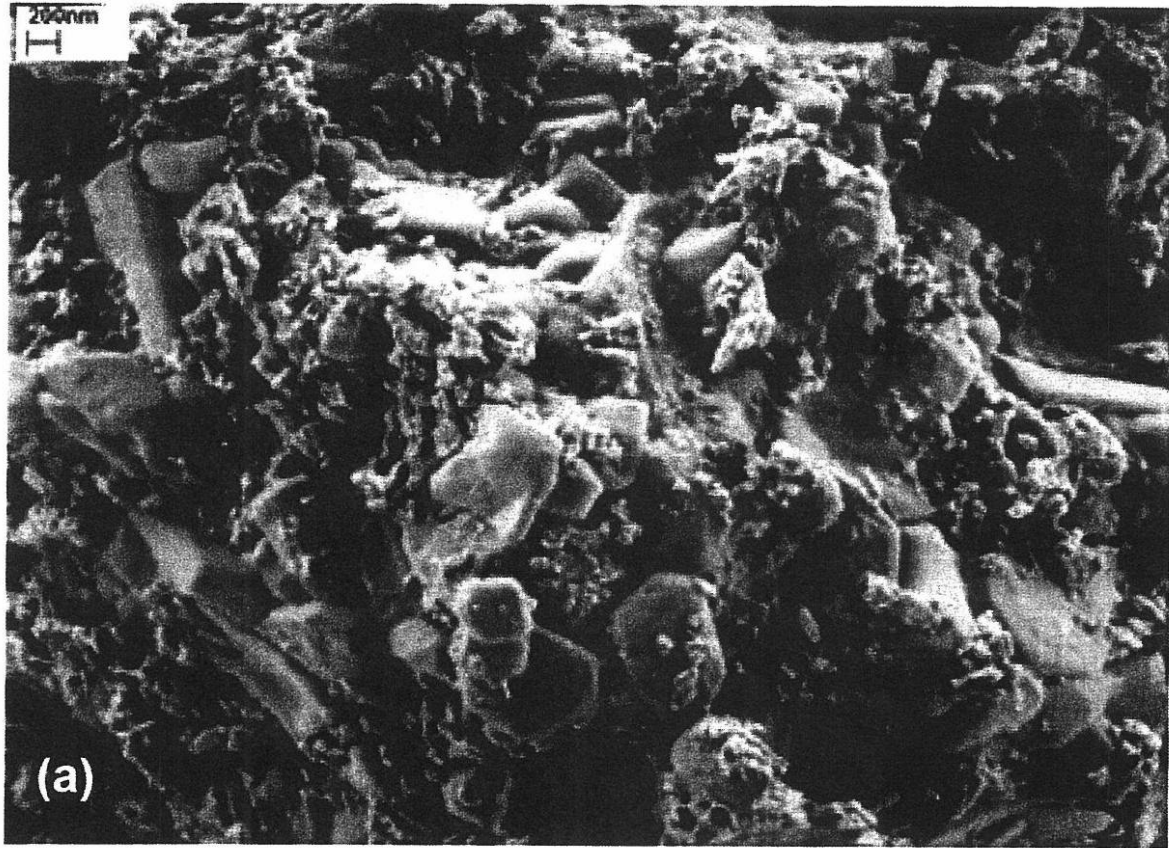
【図 7】



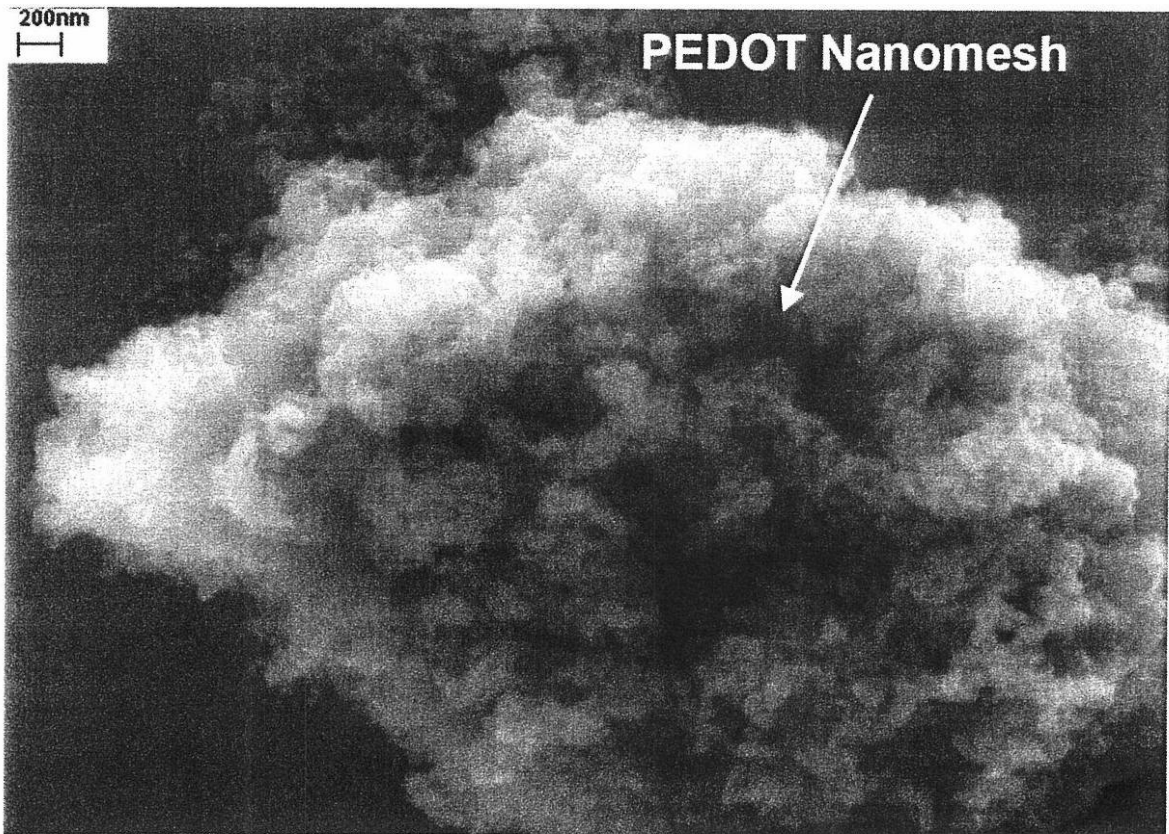
【図 8】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 1 M 4/36	C
	H 0 1 M 4/62	Z

(72)発明者 ヨアン・メッタン

スイス国・8 1 0 5・レゲンスドルフ・オストリング・3 9

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 BA16 CA01 CA02 CA10 CA11 CB01 CB11 DA09
DA11 EA08 EA09 EA23 EA26 EA27 FA18 GA05 GA10 GA11
GA15 GA22 GA27 HA01 HA02 HA05

【外国語明細書】

2010219048000001.pdf

2010219048000002.pdf

2010219048000003.pdf

2010219048000004.pdf