

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6861208号  
(P6861208)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/131	(2010.01)	HO 1 M 4/131	
CO 1 G 53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00	A

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2018-526069 (P2018-526069)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成28年11月29日 (2016.11.29)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2019-504437 (P2019-504437A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成31年2月14日 (2019.2.14)		フランス国 エフー75015 パリ、
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/053133		パテイマン ル ポナン、 リュ ルブラ
(87) 国際公開番号	W02017/098113		ン 25
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)	(74) 代理人	100108453
審査請求日	令和1年10月10日 (2019.10.10)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	1562097	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成27年12月9日 (2015.12.9)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	ジャン-フランソワ・コラン
			フランス・38240・メラン・アレ・デ
			ユ・プレ・ブラン・18
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池のためのカソード材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式  $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$  の電極材料であって、ここで、

$0 < x < 0.3$ 、

$u > 0$  及び  $w > 0$ 、

$x + u + v + w = 2$ 、

$x + 2u + 4v + 5w = 6$  であり、

不規則な NaCl 型の結晶構造を有する、電極材料。

【請求項2】

$u$  は  $0.9$  から  $4/3$  の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の電極材料。

10

【請求項3】

$v$  は  $0$  から  $0.6$  の範囲であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の電極材料。

【請求項4】

$w$  は  $0.3$  から  $0.77$  の範囲であることを特徴とする、請求項1から3の何れか1項に記載の電極材料。

【請求項5】

$Li_{2.1}NiTi_{0.6}Nb_{0.3}O_4$ ;  $Li_{2.05}NiTi_{0.8}Nb_{0.15}O_4$ ; 及び  $Li_{2.2}NiTi_{0.2}Nb_{0.6}O_4$  を含む群から選択されることを特徴とする、請求項1、2、又は4に記載の電極材料。

【請求項6】

20

30から100ナノメートルの範囲である平均直径を有する粒子から形成された、1から5マイクロメートルの凝集体から形成されることを特徴とする、請求項1から5の何れか1項に記載の電極材料。

【請求項7】

請求項1から6の何れか1項に記載の材料を電子的活物質として有するカソード。

【請求項8】

請求項7に記載のカソードを含むリチウムイオン電池。

【請求項9】

溶解塩合成によって形成されることを特徴とする、請求項1から6の何れか1項に記載の材料の調製方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式 $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$ を有するリチウムから構成される材料、並びにカソード材料としてのその使用及びその調製方法に関する。

【0002】

本発明の使用分野は、電気エネルギー貯蔵に関し、より具体的には、リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度及び充放電サイクルの観点におけるその時間安定性により、携帯電子機器に特に良く適している。

20

【0004】

リチウムイオン電池は一般的に、以下のアセンブリを含む：

- リチウムベースの材料を含む正極（カソード）、
- 炭素、例えばグラファイトから通常構成される負極（アノード）。

【0005】

カソードとアノード間の $Li^+$ イオンの可逆的交換が、その作用を確実にする。カソードレベルにおいて、最も強いエネルギーを有する材料は、超化学量論的（superstoichiometric）層状酸化リチウムである。それらは、適切な比容量（250

30

$mAh/g$ ）に達することを可能にする。しかしながら、それらは、主に電気化学的プロセスにおける酸素の関与により多くの欠点を有し、それには、

- 最初のサイクルにおける強い不可逆性；
- 構造的不安定性；
- サイクリング潜在的損失；

が含まれる。

【0006】

これらの問題を解決するために、（NaCl型の）岩塩型構造の材料を使用することが想定されており、例えば：

- 特許文献1には、 $C/20$ 、60、3.9Vから1.9Vの間で130- $mAh/g$ の容量を有する $Li_2FeTiO_4$ 材料が開示されており、
- 特許文献2には、 $C/30$ 、5Vから1.5Vの間で200- $mAh/g$ の容量を有する、グラファイトコーティングを有する $Li_2FeTiO_4$ 材料が開示されており、
- 特許文献3には、 $C/20$ 、4Vから2Vの間で120- $mAh/g$ の容量を有する $Li_2NiSi_{1-x}Ti_xO_4$ 材料（ $0 < x < 1$ ）が開示されており、
- 特許文献4には、 $C/100$ 、4.8Vから2Vの間で230- $mAh/g$ の容量を有する $Li_2Ni_{(1-x-y)}Co_xMn_yTiO_4$ 材料（ $x > 0$ 、 $y > 0$ ）が開示されている。

40

【0007】

しかしながら、たとえ不規則なNaCl構造を有する $Li_2NiTiO_4$ 型材料が、N

50

$i^{2+}$  の  $Ni^{4+}$  への酸化のみに基づく高い理論容量 (290 mAh/g) を有するとしても、これらの材料は低すぎるイオン伝導度を有するため、材料の性能を制限する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2009/120156号

【特許文献2】中国特許出願公開第104269520号明細書

【特許文献3】特開2013-206746号公報

【特許文献4】国際公開第2014/73700号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本出願人は、 $Li_2NiTiO_4$  型の材料よりも大きいイオン伝導度及び250 mAh/g以上に達することができる理論的比容量を有する新規のリチウム含有材料を開発した。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、式  $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$  の電極材料に関し、ここで、  
 $0 < x < 0.3$ 、  
 $u > 0$  及び  $w > 0$ 、  
 $x + u + v + w = 2$ 、  
 $x + 2u + 4v + 5w = 6$

20

である。

【0011】

この式で、 $u$  及び  $w$  は0とは異なる。しかしながら、 $v$  は0と等しくてもよい；この場合、チタンは完全にニッケル又はニオブウムで置換される。

【0012】

有利には、上記式は、以下のパラメータの少なくとも1つを含む：

- $u$  は0.9から4/3の範囲であり得る；
- $v$  は0から0.6の範囲であり得る；
- $w$  は0.3から0.77の範囲であり得る。

30

【0013】

式  $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$  の材料は、特にリチウムイオン電池におけるカソード材料としての使用に特に適している。

【0014】

一般的に、この材料は、不規則な (disordered) NaCl 型の結晶構造を有する。

【0015】

NaCl 型の構造は、2つの面心立方副格子 (原子が立方体の8つの頂点及び立方体の各面の中心に分布している) に対応する。2つの副格子は、メッシュの辺長の半分だけオフセットされている。

40

【0016】

不規則な構造は、サイトにおいて規則的に配置された原子を有するが、不規則な原子分布も有する結晶に対応する。

【0017】

上記のように、本発明による材料は、 $Ni^{2+}/Ni^{4+}$  対により、格子の酸素の電気化学的活性を伴わずに、250 mAh/g以上に達することができる理論的比容量を有する。さらに、リチウム及び金属 (ニッケル及び/又はニオブウム) でのチタンの置換により、そのイオン伝導度、故にその性能を向上することができる。

【0018】

50

一般的に、リチウム豊富層状酸化物は、それらを形成する酸素の一部が金属のように充電中に酸化することによって電気化学反応に参加するため、優秀な容量を得ることを可能にするが、そのことは構造的不安定性を生成する。本発明による材料は、 $Ni^{2+}/Ni^{4+}$ 対が十分な電子を提供するため、構造中の酸素を酸化することなしに  $250\text{mAh/g}$  に達することを可能にする。

## 【0019】

本発明による材料は、 $Li_{2-x}NiTi_{0.6}Nb_{0.3}O_4$ ;  $Li_{2-x}NiTi_{0.8}Nb_{0.15}O_4$ ; 及び  $Li_{2-x}NiTi_{0.2}Nb_{0.6}O_4$  を含む群から選択され得る。

## 【0020】

本発明による材料の例として、

-  $Li_{2-x}NiTi_{0.2}Nb_{0.6}O_4$  ( $x = 0.2$ ;  $u = 1$ ;  $v = 0.2$ ;  $w = 0.6$ ) は、酸素の介入なしに、 $263\text{mAh/g}$  の理論的容量を有し、

-  $Li_{2-x}NiTi_{0.6}Nb_{0.3}O_4$  ( $x = 0.1$ ;  $u = 1$ ;  $v = 0.6$ ;  $w = 0.3$ ) は、酸素の介入なしに、 $276\text{mAh/g}$  の理論的容量を有する。

## 【0021】

一般的に、本発明による材料の理論的比質量容量 (theoretical specific mass capacity) は、 $240$  から  $285\text{mAh/g}$  の範囲であり得る。

## 【0022】

本発明による材料は、リチウムのための浸透 (percolation) 経路の数の増加により、従来の  $Li_2NiTiO_4$  型材料よりも大きいイオン伝導度を有する。実際、構造中の唯一の可動イオンであるリチウムは、隣接するサイトの1つもまたリチウムイオンによって占有されている場合にのみ拡散することができる。リチウム/金属比の増加は、そのような構成の発生の可能性を高め、従って、可能な浸透経路を増やすことを可能にする。

## 【0023】

本発明による材料は、粒子及び粒子凝集体の形態で出現し得る。

## 【0024】

有利には、それは、粒子から形成される1から5マイクロメートルの凝集体から形成される。粒子は好ましくは、球形である。それらの平均直径は、有利には  $30$  から  $100$  ナノメートルの範囲である。

## 【0025】

本発明はまた、式  $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$  の材料の製造方法に関する。

## 【0026】

それは特に、固体、又はゾル-ゲル、又は水熱 (hydrothermal)、又は溶融 (溶融塩) 合成によることができる。有利には、それは溶融塩合成によって形成される。

## 【0027】

このような合成技術は、当業者の通常の知識に関連し、特定の条件を必要としない。

## 【0028】

一例として、合成は、 $NaCl/KCl$  の混合物において、リチウム、ニッケル、チタン、及びニオブウム前駆体からの溶融塩で実施され得る。

## 【0029】

この場合に使用される前駆体は、特に、 $Li_2CO_3$ 、 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $TiO_2$ 、及び  $Nb_2O_5$  であり得る。

## 【0030】

本発明はまた、電子的活物質が式  $Li_{2+x}Ni_uTi_vNb_wO_4$  の上記の材料であるカソードに関する。

## 【0031】

10

20

30

40

50

本発明はまた、このカソードを含むリチウムイオン電池（又はアキュムレータ）に関する。

【0032】

このようなりチウムイオン電池は、特に、本発明によるカソード、リチウム塩から構成される電解質、及び一般的に炭素（例えばグラファイト）から構成されるアノードのアセンブリを含む。

【0033】

従来の技術を実施するための通常の知識を使用することによって、特に  $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_u\text{Ti}_v\text{Nb}_w\text{O}_4$  材料を含むインクを堆積させることによってこの電池を調製することは、当業者の能力の範囲内であるだろう。

10

【0034】

本発明及び結果として得られる利点は、本発明の例示として提供される以下の非限定的な図面及び実施例から、より明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】  $x = 0.05, 0.10, 0.20$  である  $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$  化合物の回折図である。

【図2】 30 と 50 の間の、 $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$  化合物（ $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ）の回折図の拡大図に相当する図である。

【図3】 サイクル数に応じた、 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$  材料の充放電容量を示す図である。

20

【図4】 サイクル数に応じた、 $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$  材料の充放電容量を示す図である。

【図5】 比容量に応じた、 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$  材料の電圧を示す図である。

【図6】 比容量に応じた、 $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$  材料の電圧を示す図である。

【図7】  $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$  材料（ $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ）の充電容量に応じた電位を示す図である。

【図8】  $\text{Li}_{2,1}\text{NiTi}_{0,6}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_4$  材料の走査型電子顕微鏡によって得られた画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0036】

[合成]

$\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$ （ $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ）材料は、空気下で、以下のプロトコルに従って溶融塩プロセスによって合成した。

【0037】

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、及び  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  前駆体を、化学量論比で、 $\text{NaCl}/\text{KCl}$ （4当量モル（ $\text{eq mol}$ ））の共融混合物に添加する。

【0038】

混合後、アセンブリを2時間にわたって350 にし、次いで3時間にわたって670 にする。

40

【0039】

冷却後、塩混合物を取り除くために、材料を蒸留水で洗浄し、次いで、空気下において80 で乾燥させる。

【0040】

図1及び2の回折図は、Nbで置換された異なる相を示し、置換が固溶体をもたらすことを示す格子パラメータの線形変化を示している。

【0041】

[電気化学的試験]

(a) 正極の調製

50

式  $\text{Li}_{2+x}\text{NiTi}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) の活物質を、80重量%で、カーボンブラック (Super P carbon、10%) 及び N-メチル-2-ピロリドンに溶解された PVDF バインダー (ポリフッ化ビニリデン 10%) と混合する。

【0042】

その混合物を次いでアルミ箔 (100マイクロメートル) 上に塗布し、次いで 60 で乾燥させる。

【0043】

(b) アキュムレータの実装

こうして形成された電極を、フォーマット 2032 である「ボタンセル」型のセル内に導入する。負極は、金属リチウムから構成される。

10

【0044】

2つのタイプのセパレータが使用される：ポリプロピレンフィルム (Celgard (登録商標) 2400) 及びポリオレフィンフィルム (Viledon (登録商標))。

【0045】

使用される電解質は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、及びヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) の化合物 (電解質 LP100) である。

【0046】

(c) 定電流サイクリング

室温において、C/50 レート、すなわち 50 時間以内のリチウムイオンの抽出 / 挿入を得るために、システムに電流を印加する。

20

【0047】

(d) 結果

図 3 及び 4 は、リチウム及びニオブウムでのチタンの置換が、4.8 V と 2 V の間の C/50 でのサイクリング中に、より大きい容量 (80 mAh/g 対 91 mAh/g) 及びより高い安定性をもたらすことを示す (図 5 及び 6)。

【0048】

このような向上は、材料のより良好なイオン伝導度に帰されるが、なぜなら、置換に伴って分極が減少するからである。

30

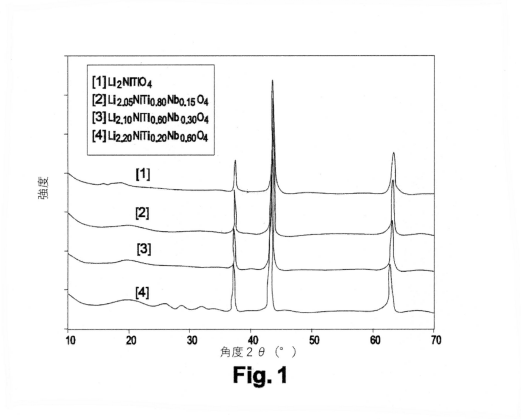
【0049】

図 7 は、充電容量に応じた電位に対応する。これは、チタン原子をリチウム及びニオブウム原子で置換することの重要性を示している。置換率が大きいほど、初回充電時により大きな容量に達することができる。最も高い置換率 ( $x = 0.2$ ) では、理論容量の 87% が室温で達成され、55 では 95% が達成される。

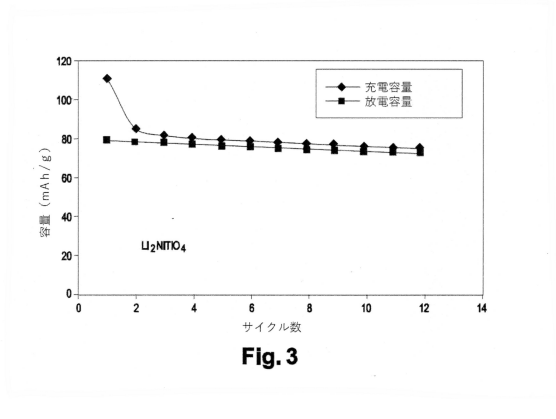
【0050】

図 8 は、 $\text{Li}_{2.1}\text{NiTi}_{0.6}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_4$  材料の走査型電子顕微鏡によって得られた画像に対応する。これは、通常球形である粒子の凝集体の存在を示す。

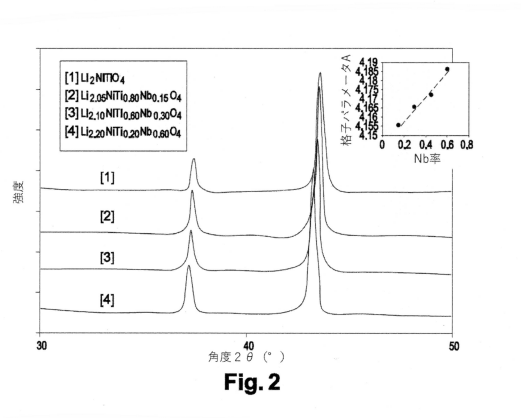
【 図 1 】



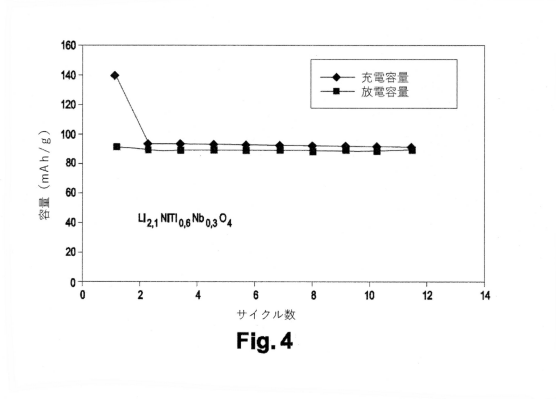
【 図 3 】



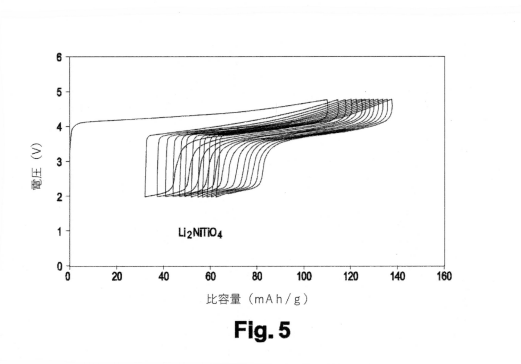
【 図 2 】



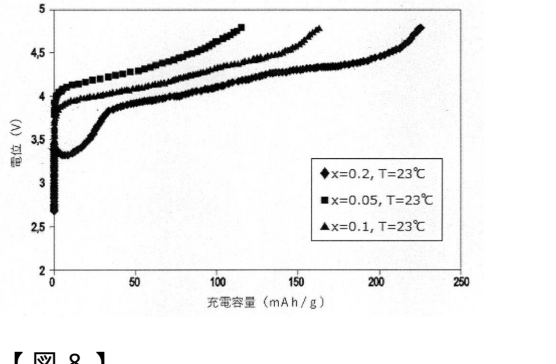
【 図 4 】



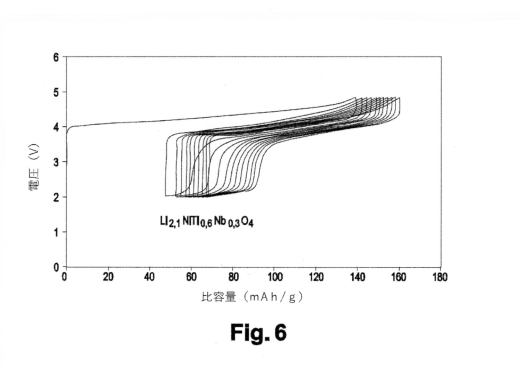
【 図 5 】



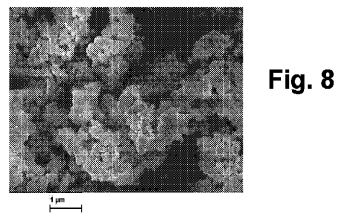
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 キャロル・ブルボン  
フランス・38590・サン・ミシェル・ドゥ・サン・ジョワール・レ・フォルコル・ルート・ド  
ウ・ラ・フォルトレス・2775

(72)発明者 カンタン・ジャケ  
フランス・38100・グルノーブル・ブールバール・マレシャル・フォッシュ・55

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2009/120156(WO, A2)  
中国特許出願公開第102694162(CN, A)  
特開2001-273895(JP, A)  
特開2009-295290(JP, A)  
特開平08-264179(JP, A)  
国際公開第2014/055665(WO, A2)  
特開2001-266871(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

C01G 53/00