

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4164573号
(P4164573)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 25/45 (2006.01) C O 1 B 25/45 Z
H O 1 M 4/58 (2006.01) H O 1 M 4/58

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-294057 (P2003-294057)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成15年8月18日 (2003.8.18)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2005-60181 (P2005-60181A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成17年3月10日 (2005.3.10)	(72) 発明者	周 豪慎
審査請求日	平成17年3月15日 (2005.3.15)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	本間 格
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		審査官	西山 義之
		(56) 参考文献	特開2004-079276 (JP, A)
			)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポーラスリン酸鉄リチウム粉末及びその製造法並びにエネルギー貯蔵デバイス、リチウム電池又はリチウムインタカレーション電気デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とする式 $[LiFe(PO_4)]$ で示されるメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末。

【請求項 2】

規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とする式 $[Li_3Fe_2(PO_4)_3]$ で示されるメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末。

【請求項 3】

六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型の三次元構造を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

【請求項 4】

ポーラス構造のフレームワークの中にリン酸鉄リチウム微細結晶を備えていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

【請求項 5】

$100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を備えていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

【請求項 6】

界面活性化剤を鋳型とし、鉄(II)の塩、リチウム塩及びリン酸の水溶液に HF 酸を加え、水熱合成法によってリン酸鉄(II)リチウム粉末を製造し、次に、それを不活性雰囲気下若しくは還元性雰囲気下で加熱処理することによって界面活性化剤を除去することを特徴

10

20

とする請求項 1 に記載のメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末の製造方法。

【請求項 7】

界面活性化剤を鑄型とし、鉄(II)の塩、リチウム塩及びリン酸の水溶液に H F 酸を加え、水熱合成法によってリン酸鉄(II)リチウム粉末を製造し、次に、それを空気中で加熱処理することによって界面活性化剤を除去することを特徴とする請求項 2 に記載のメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末の製造方法。

【請求項 8】

溶液に HF 酸で pH を調整しながら水熱合成を行い、ゾル溶液を調整することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

【請求項 9】

加熱処理を $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行うことを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

【請求項 10】

鑄型として界面活性化剤 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NMe}_3\text{X}$ ($n: 10 \sim 22$ 、Me: メチル基、X: Cl、Br、I などアニオン) を用いることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載されたメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末を用いることを特徴とするエネルギー貯蔵デバイス、リチウム電池又はリチウムインタカレーション電気デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は規則正しく整列したメソ細孔を有する三次元構造を備えたメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 $[\text{LiFe}(\text{PO}_4)]$ 、メソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ 及びその製造方法並びにそれを用いたエネルギー貯蔵デバイス、リチウム貯蔵デバイス、リチウム電池、充電型リチウム電池、リチウム電極、充電型リチウム電極、リチウムインタカレーション電気デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、世界で 10 兆円規模のリチウム電池、特に充電型 (2 次) リチウム電池の正極として、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 が良く使われている。しかし、最近、低コスト及び低環境負荷の面から、鉄系の酸化物、特にリン酸鉄リチウム材料に注目が集まっている。

電池の性能をアップするためには、粒子の微細化及び高比表面積化が要求されるが、リン酸鉄リチウム粉末も例外ではない。しかしながら、今日提案されているリン酸鉄リチウム粉末はこの目的のためには十分でないという問題がある。

すなわち、実用的な材料となり得る材料としては、粉末のサイズが小さく、比表面積が大きく、且つ微細結晶を含んでいるメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末が要求されている。

【0003】

特に、これまでのリン酸鉄リチウム微粒子を利用した多孔質材料の場合、細孔のサイズと構造の整列が制御されていないという問題がある。

表面活性剤を鑄型として MCM41 (ヘキサゴナル) や MCM48 (キュービック) のメソポーラスシリカ (SiO_2) 粉末の合成が成功されている (文献 1、2 参照)。同じの方法を用いて、三次元構造を有するメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ の合成が注目されているが、成功されている例が世界にない。

【0004】

【非特許文献 1】C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 1992, 359, 710.

【非特許文献 2】J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kr

10

20

30

40

50

esge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, Journal American Chemical Society. 1992, 114, 10 834.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明で解決しようとする課題は、(1)高い比表面積を有する三次元構造を持つメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 $[LiFe(PO_4)]$ 又はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 $[Li_3Fe_2(PO_4)_3]$ を製造すること、(2)ポーラス構造のフレームワークの中に $[LiFe(PO_4)]$ 又は $[Li_3Fe_2(PO_4)_3]$ 微結晶を有すること(3)その製造プロセスを簡単化すること、(4)これらの材料を、エネルギー貯蔵デバイス、リチウム貯蔵デバイス、リチウム電池、充電型リチウム電池、リチウム電極、充電型リチウム電極の製造に使用することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この出願によれば、以下の発明が提供される。

1 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とする式 $[LiFe(PO_4)]$ で示されるメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末。

2 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とする式 $[Li_3Fe_2(PO_4)_3]$ で示されるメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末。

3 六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型の三次元構造を備えていることを特徴とする 1 又は 2 に記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

4 ポーラス構造のフレームワークの中にリン酸鉄リチウム微細結晶を備えていることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

5 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を備えていることを特徴とする 1 ~ 4 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末。

6 界面活性化剤を鋳型とし、鉄(II)の塩、リチウム塩及びリン酸の水溶液にHF酸を加え、水熱合成法によってリン酸鉄(II)リチウム粉末を製造し、次に、それを不活性雰囲気下若しくは還元性雰囲気下で加熱処理することによって界面活性化剤を除去することを特徴とする 1 に記載のメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末の製造方法。

7 界面活性化剤を鋳型とし、鉄(II)の塩、リチウム塩及びリン酸の水溶液にHF酸を加え、水熱合成法によってリン酸鉄(II)リチウム粉末を製造し、次に、それを空気中で加熱処理することによって界面活性化剤を除去することを特徴とする 2 に記載のメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末の製造方法。

8 溶液にHF酸でpHを調整しながら水熱合成を行い、ゾル溶液を調整することを特徴とする 6 又は 7 に記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

9 加熱処理を $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことを特徴とする 6 ~ 8 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

10 鋳型として界面活性化剤 $C_nH_{2n+1}NMe_3X$ ($n: 10 \sim 22$ 、 Me :メチル基、 $X: Cl, Br, I$ などアニオン)を用いることを特徴とする 6 ~ 9 のいずれかに記載のメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法。

11 1 ~ 5 のいずれかに記載されたメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末を用いることを特徴とするエネルギー貯蔵デバイス、リチウム電池又はリチウムインタカレーション電気デバイス。

【発明の効果】

【0007】

本発明の上記三次元構造を有するメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末の製造方法は極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造が制御することが可能であり、表面積が大きく、規則正しく整列した六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型構造を備えたメソポーラスリン酸鉄リチウム粉末を得ることができるという優れた

特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、セチルトリメチルアンモニウムクロリド ($C_{16}H_{33}NMe_3Cl$) などの界面活性化剤を鑄型として用いる。この界面活性化剤を含有する水溶液の中に、鉄(II)イオンを含有する硫酸鉄(II)等とリン酸の水溶液を加え、攪拌しながら、HF酸とリチウムイオンを含有する酢酸リチウム ($LiOOCCH_3$) などを滴下し、室温で12時間程度攪拌してから、水熱合成容器に入れて45°Cで48時間前処理し、更に150°C程度の温度で処理する。これらの攪拌時間、温度は製造の状況に応じて適宜調節することができる。

10

これによって得られたリン酸鉄(II)リチウム粉末を水で洗浄し、濾過して緑色のリン酸鉄(II)リチウム粉末を得ることができる。

【0009】

次に、空气中又は不活性雰囲気若しくは還元性ガス雰囲気中で250°C~500°Cの範囲の温度で加熱処理することによって、界面活性化剤 ($C_{16}H_{33}NMe_3Cl$) を除去する。これによって、規則正しく整列したメソ細孔を持つ三次元構造を有するメソポーラス黄色リン酸鉄(II)リチウム粉末 [$LiFe(PO_4)$] 又はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] を得ることができる。材料の形態は粉末であることが望ましい。

得られた黄色粉末はエネルギー貯蔵デバイス、リチウム貯蔵デバイス、リチウム電池、充電型リチウム電池、リチウム電極、充電型リチウム電極の作製に用いることができる。

20

【0010】

上記説明において、界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムクロリドの好適な例を示したが、 $C_nH_{2n+1}NMe_3X$ ($n: 10 \sim 22$ 、 Me :メチル基、 X : Cl 、 Br 、 I などアニオン) に含まれる他の界面活性化剤でも有効である。また、鑄型としては、界面活性剤以外の材料を使用できるのは勿論であり、本件発明はこのような鑄型材に拘束されるものではない。

鉄(II)イオンを含有する $Fe(II)$ 塩の代表例としては、硫酸鉄(II)七水和物 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) を挙げることができるが、他の鉄(II)塩を使用することができる。

また、リチウムイオンを含有するリチウム塩の代表例として CH_3COOLi を挙げることができるが、他の $Li(I)$ 塩でも有効である。さらに、上記粉末製造用の溶液として、フッ化水素酸 HF を使用する。

30

【0011】

これによって得られたメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 [$LiFe(PO_4)$] 又はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] は比表面積が大きく、通常 $100 m^2/g$ 以上、特に $150 \sim 180 m^2/g$ に達する比表面積を得ることができる。これは窒素ガス吸着等温曲線で確認することができた。

また、焼結後に三次元構造を有するメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 [$LiFe(PO_4)$] 又はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] が、どのような因子で、六方晶(ヘキサゴナル)又は立方晶(キュービック)型構造となるかについては、必ずしも十分に解明されていない。

40

しかし、結晶を分析すると六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型構造を備えていることが確認することができた。

また、いずれの三次元構造であっても、ポーラス構造のフレームワークの中に [$LiFe(PO_4)$] 又は [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] の微細結晶が存在することが確認することができた。

【実施例】

【0012】

比表面積が大きく、六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型三次元構造を有するメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] を製造する

50

。

製造手順の概略を図 1 に示す。鑄型として界面活性化剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド ($C_{16}H_{33}NMe_3Cl$) を使用した。

セチルトリメチルアンモニウムクロリド ($C_{16}H_{33}NMe_3Cl$) 水溶液の中に、硫酸鉄(II)とリン酸の水溶液を加え、攪拌しながら、HF 酸と酢酸リチウム ($LiOOCCH_3$) を滴下し、室温で 12 時間攪拌してから、水熱合成容器に入れて $45^{\circ}C$ で 48 時間前処理し、更に $150^{\circ}C$ の温度で合成に必要な時間処理した。

化学反応は、 $LiOOCCH_3 + FeSO_4 + H_3PO_4 \rightarrow LiFePO_4$ により進行する。

これによって得られたリン酸鉄(II)リチウム粉末 ($LiFePO_4$) を水で洗浄し、濾過して緑色のリン酸鉄(II)リチウム粉末を得る。

10

【0013】

次に、この緑色のリン酸鉄(II)リチウム粉末 ($LiFePO_4$) を空気中で $350^{\circ}C$ の温度で加熱処理し、界面活性化剤 ($C_{16}H_{33}NMe_3Cl$) を除去した。

この反応は、 $6LiFePO_4 \rightarrow 2Li_3Fe_2(PO_4)_3 + Fe_2O_3$ で進行する。これによって、規則正しく整列したメソ細孔を持った三次元構造を有するメソポーラス黄色リン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] を得ることができた。

窒素ガス吸着等温曲線の結果で、BET プロットによって確認した結果、比表面積は $80 m^2 / g$ であった。これを図 4 に示す。

粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] のキャラクタリゼーションは X 線回折と透過電子顕微鏡により、行った。

20

【0014】

(粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] の構造の制御因子と性質)

焼結する前 (図 2 (a)) と後 (図 2 (b)) の X 線回折から、メソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] の三次元構造が、六方晶 (ヘキサゴナル) であることが確認できた。

また、同様に透過電子顕微鏡の写真 (図 3) は六方晶 (ヘキサゴナル) の構造を示した。

。

また、三次元構造を有するリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] フレームワークの中に、ナノレベルのリン酸鉄(III)リチウム結晶 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] が複合化した粉末であることが確認できた。これは本発明の特徴の一つでもある。

30

。

【0015】

本実施例においては、メソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] の製造を説明したが、水熱合成によって得た緑色のリン酸鉄(II)リチウム粉末 ($LiFePO_4$) を窒素等の不活性雰囲気又は還元性雰囲気で同様に加熱することによって、メソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 [$LiFe(PO_4)$] の製造が可能である。

。

また、このようにして得られた粉末はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] と同様の特性を得ることが可能である。

40

【産業上の利用可能性】

【0016】

本発明の、三次元構造を有するメソポーラスリン酸鉄(II)リチウム粉末 [$LiFe(PO_4)$] 又はメソポーラスリン酸鉄(III)リチウム粉末 [$Li_3Fe_2(PO_4)_3$] の製造方法は極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造を容易に制御できるという特徴を有する。

この特性に基づき、エネルギー貯蔵デバイス、リチウム貯蔵デバイス、リチウム電池、充電型リチウム電池、リチウム電極、充電型リチウム電極、リチウムインタカレーション電気デバイスなど、エネルギー貯蔵と変換技術に適用できる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 7 】

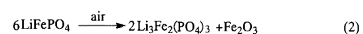
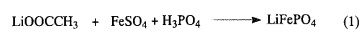
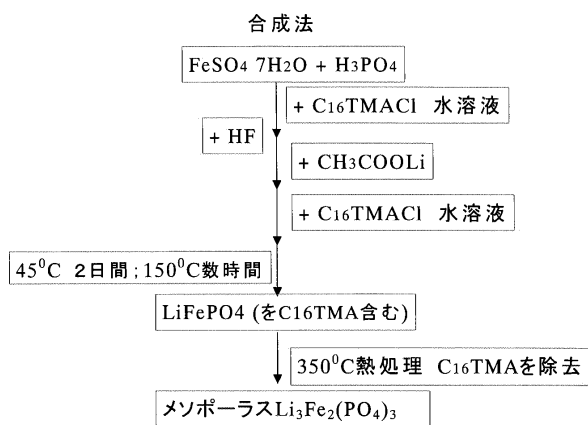
【図 1】リン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ を製造する手順を示す図である。

【図 2】リン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ を焼結する前(a)と後(b)の X 線回折図である。

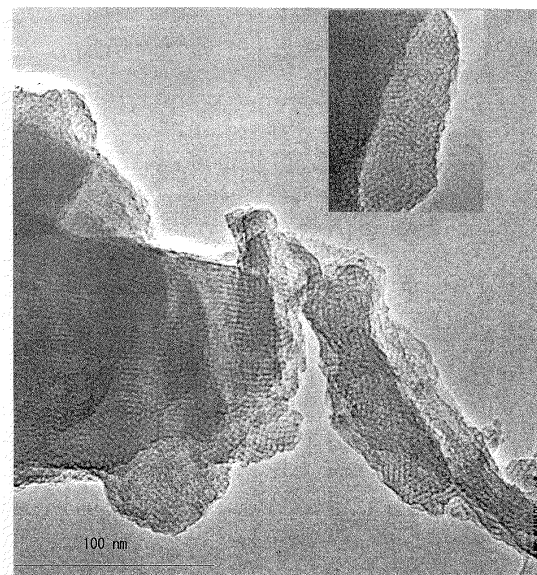
【図 3】三次元構造を有するリン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ を焼結した後の、透過電子顕微鏡写真である。

【図 4】リン酸鉄(III)リチウム粉末 $[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ を焼結した後の、窒素ガス吸着等温曲線である。

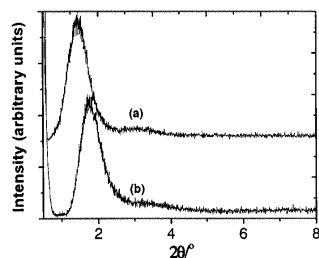
【 図 1 】



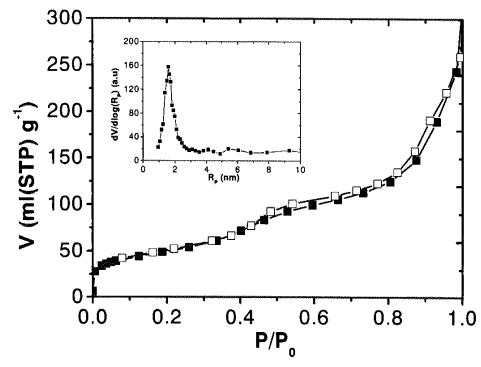
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 1 B 2 5 / 4 5

H 0 1 M 4 / 5 8

C A (S T N)

J S T P l u s (J D r e a m I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)