

(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2010-521797

(P2010-521797A)

(43) 公表日 平成22年6月24日 (2010.6.24)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 M	4/58	(2010.01)	H O 1 M	4/58	1 O 1
H O 1 M	4/136	(2010.01)	H O 1 M	4/02	1 O 6
H O 1 M	4/1397	(2010.01)	H O 1 M	4/02	1 1 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-500113 (P2010-500113)	(71) 出願人	509126003
(86) (22) 出願日	平成20年3月19日 (2008.3.19)		ユミコア ソシエテ アノニム
(85) 翻訳文提出日	平成21年11月20日 (2009.11.20)		Umicore S. A.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/002195		ベルギー国 ブリュッセル リュ デュ
(87) 国際公開番号	W02008/113570		マレ 31
(87) 国際公開日	平成20年9月25日 (2008.9.25)		Rue du Marais 31, B
(31) 優先権主張番号	07290328.9		-1000 Brussels, Bel
(32) 優先日	平成19年3月19日 (2007.3.19)		gium
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	60/907,732		
(32) 優先日	平成19年4月16日 (2007.4.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Liベースの電池に使用するための室温単相Li挿入／抽出材料

(57) 【要約】

本発明はLiベースの電池の製造用の活性材料に関する。式 $\text{Li}_x(\text{M}, \text{M}')\text{PO}_4$ 、特に Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) を有する結晶性ナノメータ粉末状材料が開示されており、該材料はLiベースの電池において正極材料として使用される際に室温において単相Li挿入／抽出機構を示す。目下の LiFePO_4 と比較して、新規の材料は、円滑な、勾配のある充電／放電の電圧曲線をもたらし、電池の充電状態の監視を大幅に簡略化している。Feの混合原子価状態の共存（即ち、 $\text{Fe}^{\text{I I I}}\text{VFe}^{\text{I I}}$ ）は、従来技術の2相材料と比較して、室温の単相 Li_xFePO_4 材料における電子伝導性を向上させると考えられる。これは、ナノメータサイズの粒子及びそれらの鋭い単峰性のサイズ分布と共に、電池において示された例外的な高速の能力に寄与している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性成分として $Li_x(M, M')PO_4$ (式中、 $0 < x < 1$ 、M は Mn、Fe、Co、Ni、Cu からなる群から選択される 1 つ以上のカチオンであり、M' は Na、Mg、Ca、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Zn、B、Al、Ga、Ge、Sn からなる群から選択される任意の置換カチオンである) を含む Li 挿入 / 抽出粉末状材料であって、前記活性成分は、0.2 未満から 0.8 を上回るまで変化する x に対して、Li 挿入 / 抽出の間 25 において熱力学的に安定な単相材料であることを特徴とする、活性成分として $Li_x(M, M')PO_4$ を含む Li 挿入 / 抽出粉末状材料。

【請求項 2】

10

M が Fe であることを特徴とする、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】

M' に対する M のモル比が 5 を上回ることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の材料。

【請求項 4】

$291 \text{ } ^3$ より低い、有利には $290 \text{ } ^3$ 以下、更に有利には $289 \text{ } ^3$ 以下の結晶セル体積によって特徴付けられる、請求項 2 又は 3 記載の材料。

【請求項 5】

50 nm 未満の、有利には 10 ~ 50 nm の間の d_{50} を有する粒度分布を特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 6】

20

300 nm 未満の、有利には 200 nm 未満の d_{99} を有する粒度分布を特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 7】

比 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ が 1.5 未満、有利には 1.2 未満である単峰性の粒度分布を特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 8】

式 $Li_x(M, M')PO_4$ (式中、 $0 < x < 1$ 、M は Mn、Fe、Co、Ni、Cu からなる群から選択される 1 つ以上のカチオンであり、M' は Na、Mg、Ca、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Zn、B、Al、Ga、Ge、Sn からなる群から選択される任意の置換カチオンである) による粉末状 Li 挿入 / 抽出材料の製造方法であって：

30

- 6 ~ 10 の間の pH を有し、二極性非プロトン性添加剤、並びに $Li(I)$ 及び $P(V)$ として導入された Li 及び P 前駆体を含有する第 1 の水ベース混合物を提供する工程；
 - $M(I, I)$ としての M 前駆体、及び M' 前駆体を前記第 1 の水ベース混合物に添加し、それによって第 2 の水ベース混合物を得る工程；
 - 前記第 2 の水ベース混合物を大気圧においてその沸点以下の温度に加熱し、それによって粉末状 Li 挿入 / 抽出材料を沈殿させる工程
- を含む、粉末状 Li 挿入 / 抽出材料の製造方法。

【請求項 9】

少なくとも $Li(I)$ の部分を $LiOH \cdot H_2O$ として導入することを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

40

【請求項 10】

少なくとも $P(V)$ の部分を H_3PO_4 として導入することを特徴とする、請求項 8 又は 9 記載の方法。

【請求項 11】

第 1 の水ベース混合物の pH が H_3PO_4 に対する $LiOH \cdot H_2O$ の比を調整することによって得られることを特徴とする、請求項 9 又は 10 記載の方法。

【請求項 12】

M = Fe であり、M' が不在であり、且つ前記第 1 の水ベース混合物の pH が 6.5 ~ 8 の間、有利には 6.5 ~ 7.5 の間である、請求項 8 から 11 までのいずれか 1 項記載

50

の方法。

【請求項 13】

二極性非プロトン性添加剤が第2の水ベース混合物の大気沸点を、100～150の間、有利には105～120の間に上昇させることを特徴とする、請求項8から12までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 14】

二極性非プロトン性添加剤がジメチルスルホキシドであることを特徴とする、請求項8から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 15】

第1の水ベース混合物が5～50モル%の間、有利には10～30モル%の間のジメチルスルホキシドを含有することを特徴とする、請求項14記載の方法。

10

【請求項 16】

非酸化条件下でのLi挿入/抽出粉末状材料の加熱による該材料の後処理工程が後に続くことを特徴とする、請求項8から15までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 17】

後処理の工程が650以下、有利には少なくとも300の温度で実施されることを特徴とする、請求項16記載の方法。

【請求項 18】

請求項16に記載の後処理工程の前に、電子伝導性物質、又はその前駆体を、1種又は複数種の第1の水ベース混合物、第2の水ベース混合物、及び粉末のいずれかに添加することを特徴とする、請求項8から17までのいずれか1項記載の方法。

20

【請求項 19】

電子伝導性物質が炭素、特に伝導性炭素又は炭素繊維であることを特徴とする、請求項18記載の方法。

【請求項 20】

電子伝導性物質の前駆体が炭素ベースであり且つ重合可能であることを特徴とする、請求項19記載の方法。

【請求項 21】

アノード、電解質及びカソード、請求項1から7までのいずれか1項記載の材料を含む前記カソードを含む、Liベースの二次電池。

30

【請求項 22】

請求項1から7までのいずれか1項記載の材料を含む、Liベースの二次電池用の電極混合物。

【請求項 23】

請求項1から7までのいずれか1項記載の少なくとも80質量%の化合物を含む、非水性液体電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5～4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量の少なくとも75%の可逆的容量によって特徴付けられる、Liベースの二次電池用の電極混合物。

40

【請求項 24】

請求項1から7までのいずれか1項記載の少なくとも80質量%の化合物を含む、非水性ゲル様ポリマー電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5～4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量の少なくとも75%の可逆的容量によって特徴付けられる、Liベースの二次電池用の電極混合物。

【請求項 25】

請求項1から7までのいずれか1項記載の少なくとも70質量%の化合物を含む、非水性乾燥ポリマー電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5～4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量の少なくとも75%の可逆的容量

50

によって特徴付けられる、 Li ベースの二次電池用の電極混合物。

【請求項 26】

活性成分としてナノメートルの粉末状 $\text{Li}_x(\text{M}, \text{M}')\text{PO}_4$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 M は Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu からなる群から選択される 1 つ以上のカチオンであり、 M' は Na 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Cr 、 Zn 、 B 、 Al 、 Ga 、 Ge 、 Sn からなる群から選択される任意の置換カチオンである) を含む電極を有する Li ベースの二次電池であって、25℃での電池の EMF への前記電極の寄与率が、0.2 から 0.8 まで変化する x に対して、0.05 V を上回る充電状態で継続的に変化することを特徴とする、 Li ベースの二次電池。

【請求項 27】

M' に対する M のモル比が 5 を上回ることを特徴とする、請求項 26 記載の二次電池。

【請求項 28】

M が Fe であり、 M' が不在であることを特徴とする、請求項 27 記載の二次電池。

【請求項 29】

ナノメータ粉末状活性成分が 50 nm 未満の d_{50} である粒度分布を有することを特徴とする、請求項 26 から 28 までのいずれか 1 項記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は結晶性ナノメータ材料に関し、特に Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) 粉末に関し、これは Li ベースの電池において陽極材料として使用された時に室温 (25℃) において異常な単相の Li 挿入 / 抽出機構を示す。

【0002】

数年後に Padhi らによる最初の論文 (J. Electrochem. Soc., 144, 1188 (1997)) が刊行され、リン - カンラン石 LiMPO_4 (M は Fe 、 Mn 、 Co ・・・である) は目下、充電可能なリチウム電池用の正極材料として可能な候補であると判明している。例えば、炭素被覆による高度な加工の結果、 Li^+ イオンは LiFePO_4 の外に抜き出されて、約 160 mAh/g の室温容量をもたらし、即ち、これは 170 mAh/g の理論容量に近い。室温の Li 挿入 / 抽出については、 LiFePO_4 と FePO_4 の間の 2 相反応において、 Li^+ / Li に対して 3.45 V で進めるために、例えば、WO 2004/001881 号から公知である。

【0003】

Striebel ら (J. Electrochem. Soc., 152, A664 (2005)) によって提起されたように、種々の炭素被覆された LiFePO_4 化合物の試験を編纂する間、たとえマトリックス伝導率が被覆によって改善されても、今までのところ電池の開発者は一次粒度が 50 ~ 100 nm の存在しない化合物を歓迎しており、概して、より良好な出力効率を出すために、粒度分布を最小にすることを試みるべきであることに留意されたい。

【0004】

WO 2004/056702 号及び WO 2007/00251 号は、平均粒度を 140 ~ 150 nm の範囲に減少させる技術を教示している。それにもかかわらず、粒度をこれらの値よりも下に減少させることによって高出力の性能の更なる向上を可能にすることが当業者に認められている。

【0005】

種々の研究者、例えば、Yamada ら (Electrochem. Solid State Let., 8, A409 (2005)) 及び US 2007/0031732 号は、粒度の低減は十分に記載された 2 相の Li 挿入 / 抽出挙動による幾らかの偏差を許容することを示した。実際に、小さい粒度を示す材料は、室温で幾らかの制限された固溶体 (即ち、単相) 領域を示し、これは即ち Li - 不足の Li_xFePO_4 ($x < 0.15$) 及び Li - 過剰の Li_yFePO_4 ($y > 0.85$) のものである。 x 及び y の制限 (2 相領域の境界を表す) は、粒度と特定の合成条件の両方に依存することが認識されたが、極めて広い単相領域を有する材料は決して得られな

10

20

30

40

50

かった。

【0006】

近年、約350の温度における完全な単相 Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) 固溶体が発見され、 Li -イオン電池のカソード材料として LiFePO_4 の作用における役割を評価することに拍車をかけて大きな関心が寄せられている。それにもかかわらず、 x が評価するものが何であっても、固溶体が室温で安定化され得ないことを明確に示しており、従って標準の電池材料としての実際的関心は限定されている (Delacourtら, Nature Mat., 4, 254 (2005); Doddら, Electrochem. Solid State Let., 9, A151 (2006))。

【0007】

単相及び2相の挿入/抽出機構の間の最も明確な違いは、単相系の平衡電位 (EMF) が組成依存性であるが、2相系の平衡電位は全組成範囲にわたり一定であるということである。従って単相の電極は、充電又は放電サイクルの間、勾配のある電圧曲線を示す：これは平坦な電圧曲線を示す系と比較して削減されたコストで充電状態の監視が可能であるため、電池の製造業者に大いに歓迎されている。

【0008】

またここで、2相系 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ において、両端の部材は非常に限定された電子伝導性を示し、 FePO_4 ($\text{Fe}^{(\text{III})}$) 又は LiFePO_4 ($\text{Fe}^{(\text{III})}$) のいずれかにおいて混在の原子価状態が存在しないことが認められている (Delacourtら, Electrochem. Soc., 152, A913 (2005))。US 2007/0031732号においてChiangらによって強調されたように、デインターカレーション範囲内の全ての点において両方のFe種のより大きな母集団は、より高い電子伝導性を材料に与え得る。良好な材料伝導性は高ドレイン用途に対して特に有利である。

【0009】

強化された材料伝導性に対する同じ要求は、未公開の欧州特許出願第06292049号及び第06292048号においてそれぞれ報告されているように、 LiMnPO_4 及び $\text{Li}(\text{Fe}, \text{M})\text{PO}_4$ (MはCo及び/又はMnである) などのLi電池に対して類似の活性材料に適合する。

【0010】

更に、US 2006/0035150 A1号において、被覆された LiFePO_4 の製造のために、 Li 、 Fe 及びリン酸塩の源をポリカルボン酸及び多価アルコールと一緒に水溶液中に溶解させる。水の蒸発時に、ポリエステル化が起こる一方で、 Li 、 Fe 及びリン酸塩を含有する混合沈殿物が形成される。次に樹脂封入混合物が還元雰囲気において700で熱処理される。

【0011】

WO 2007/000251 A1号において、直接的な沈殿法は以下の工程：

- 6 ~ 10の間のpHを有する水ベース混合物を提供し、水混和性沸点上昇添加剤、並びに前駆体成分として $\text{Li}^{(\text{I})}$ 、 $\text{Fe}^{(\text{II})}$ 及び $\text{P}^{(\text{V})}$ を含有する工程；
- 上記水ベース混合物を大気圧でその沸点以下に加熱し、それによって結晶性 LiFePO_4 粉末を沈殿させる工程を含む、結晶性 LiFePO_4 粉末の製造について記載されている。極めて微細な50 ~ 200 nmの粒度が狭い分布で得られる。

【0012】

US 2004/0175614 A1号において、 LiFePO_4 の製造について以下の工程：

- Li^{1+} 、 Fe^{3+} 及び PO_4^{3-} の等モル水溶液を提供する工程、
 - 溶液から水を蒸発させ、それによって固体混合物を生成させる工程、
 - 500を下回る温度で固体混合物を分解して純粋且つ均質なLi及びFeリン酸塩前駆体を形成する工程、及び
 - 還元雰囲気において800未満の温度で前駆体を焼きなまし、それによって LiFePO_4 粉末を形成する工程
- を含む、方法が開示されている。得られた粉末は1µm未満の粒度を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

Delacourtら、Solid State Ionics 173 (2004) 113-118において、Li電池のリン酸塩相の純粋な粉末の沈殿を制御する熱力学及び動力学が記載されている。最適化された電極は、 $\text{Fe}^{\text{I I I}}$ -含有水溶液の蒸発によって製造された LiFePO_4 の表面において化学的導電性炭素被覆を介して合成された。

【 0 0 1 4 】

開示された方法は、従来の材料の伝導性よりも高い伝導性を有する材料を提供し、且つ充電状態の監視の問題を解決することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

この目的を達成するために、活性成分として $\text{Li}_x(\text{M}, \text{M}')\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x < 1$ 、MはMn、Fe、Co、Ni、Cuからなる群から選択される1つ以上のカチオンであり、M'はNa、Mg、Ca、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Zn、B、Al、Ga、Ge、Snからなる群から選択される任意の置換カチオンである）を含む粉末状Li挿入/抽出材料であって、上記材料は、0.2未満から0.8を上回るまで変化するxに対して、Li挿入/抽出の間25%において熱力学的に安定な単相材料であることを特徴とする、粉末状Li挿入/抽出材料が開示される。上記の式において、Mは有利にはFeであり；更に、M'に対するMのモル比が5を上回り、有利には8を上回ることが教示される。MがFe及び $\text{M}/\text{M}' > 5$ である場合、本発明の材料は、典型的には 291°C より低い、有利には 290°C 以下、更に有利には 289°C 以下の結晶セル体積によって特徴付けられる。この体積はPmna又はPmnb空間群を用いるXRD測定から導き出される。

【 0 0 1 6 】

本発明の材料は、50nm未満の、有利には10~50nmの間のd50の有利な粒度分布を有する粉末である。300nm未満、有利には200nm未満のd99が教示される。更に、 $(d90 - d10)/d50$ が1.5未満、有利には1.2未満である単峰性の粒度分布が教示される。

【 0 0 1 7 】

本発明の別の態様は上述の $\text{Li}_x(\text{M}, \text{M}')\text{PO}_4$ 材料の合成のプロセスに関する。本方法は次の工程：

- 6~10の間のpHを有し、二極性（即ち、水混和性）非プロトン性添加剤、並びに Li^{I} 及び P^{V} として導入されたLi及びP前駆体を含有する、第1の水ベース混合物を提供する工程；
- $\text{M}^{\text{I I}}$ としてのM前駆体、及びM'前駆体を上記第1の水ベース混合物に添加し、それによって第2の水ベース混合物を得る工程；
- 上記第2の水ベース混合物を大気圧においてその沸点以下の温度に加熱し、それによって粉末状Li挿入/抽出材料を沈殿させる工程を含む。

【 0 0 1 8 】

有利な実施態様において、 Li^{I} を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ として導入し、 P^{V} を H_3PO_4 として導入する。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び H_3PO_4 の固有比を用いることによって第1の混合物のpHを調整することが望ましい。この方法はまた合成 $\text{Li}_x(\text{M}, \text{M}')\text{PO}_4$ を含み、その際、 $\text{M} = \text{Fe}$ であり、M'が不在であり、且つ第1の水ベース混合物のpHが6.5~8の間、有利には6.5~7.5の間である。

【 0 0 1 9 】

二極性非プロトン性添加剤は、有利には、第2の水ベース混合物の大気の沸点を100~150°Cの間、有利には105~120°Cの間に上昇させるように選択且つ添加される。ジメチルスルホキシドが有利には添加剤である。第1の水ベース混合物は5~50モル%の間、有利には10~30モル%の間のジメチルスルホキシドを含有する。

【 0 0 2 0 】

更に有利な実施態様において、沈殿している粉末状Li挿入/抽出材料は、650°C、

有利には少なくとも300の温度において、非酸化条件下での加熱による熱後処理に供される。

【0021】

更に有利な実施態様において、熱後処理の前に、電子伝導性物質、又はその前駆体を、1種又は複数種の第1の水ベース混合物、第2の水ベース混合物、及び粉末のいずれかに添加する。電子伝導性物質は有利には炭素、特に伝導性炭素又は炭素繊維であってよく、電子伝導性物質の前駆体は炭素ベースの重合可能な構造であってよい。

【0022】

本発明の別の態様は、アノード、電解質及びカソードを含む、Liベースの二次電池に関し、上記カソードは上述の材料を含む。

10

【0023】

本発明の更に別の態様は、上述の材料を含む、Liベースの二次電池用の電極混合物に関する。

【0024】

第1の実施態様は、少なくとも80質量%の本発明の材料を含む、非水性液体電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5~4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量(約170mAh/g)の少なくとも75%の可逆的容量によって特徴付けられる、Liベースの二次電池用の電極混合物に関する。電極混合物中の添加剤(バインダー及び炭素)の量は20質量%未満、有利には10質量%未満に制限

20

【0025】

第2の実施態様は、少なくとも80質量%の本発明の材料を含む、非水性ゲル様ポリマー電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5~4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量の少なくとも75%の可逆的容量によって特徴付けられる、Liベースの二次電池用の電極混合物に関する。電極混合物中の添加剤の量は、この場合、20質量%程度である。これは、集電装置に積層されるシートの形態でロールされている混合物が、このタイプの電池の組み立ての間、自己支持される必要がある

30

【0026】

第3の実施態様は、少なくとも70質量%の本発明の材料を含む、非水性乾燥ポリマー電解質を有するLiベースの二次電池用の電極混合物であって、25で0.1Cの放電速度の Li^+ / Li に対して2.5~4.5Vの間でサイクルされるカソードにおいて活性成分として使用される際に、理論容量の少なくとも75%の可逆的容量によって特徴付けられる、Liベースの二次電池用の電極混合物に関する。

【0027】

更なる実施態様は、活性成分としてナノメートルの粉末状 $Li_x (M, M') PO_4$ (式中、 $0 < x < 1$ 、MはMn、Fe、Co、Ni、Cuからなる群から選択される1つ以上のカチオンであり、M'はNa、Mg、Ca、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Zn、B、Al、Ga、Ge、Snからなる群から選択される任意の置換カチオンである)を含む電極を有するLiベースの二次電池であって、25での電池のEMFへの上記電極の寄与率が、0.2から0.8まで変化するxに対して、0.05Vを上回る充電状態で継続的に変化することを特徴とする、Liベースの二次電池に関する。上記の式において、Mは有利にはFeであり；更に、M'に対するMのモル比が5を上回り、更に有利には8を上回ることが教示される。MがFe及び $M/M' > 5$ である場合、上記ナノメートルの粉末状活性成分は、典型的には 291^{-3} より低い、有利には 290^{-3} 以下、更に有利には 289^{-3} 以下の結晶セル体積によって特徴付けられる。この体積はPnma又はPmnb空間群を用いるXRD測定から導き出される。

40

50

【0028】

「EMFを継続的に変化させる」とは、継続的に勾配のある充電／放電の電圧曲線を意味する。本発明によるこの勾配は、挿入／抽出Li当たり少なくとも5mV、有利には挿入／抽出Li当たり少なくとも15mVにのぼり、これは全ての充電／放電サイクルに沿う。

【0029】

上記ナノメータ粉末状活性成分は50nm未満、有利には10～50nmのd50で有利な粒度分布を有する。300nm未満、有利には200nm未満のd99が教示される。更に、比(d90-d10)/d50が1.5未満、有利には1.2未満である単峰性の粒度分布が教示される。

10

【0030】

本発明の材料において、M及びM'は少なくとも部分的に互いに交換できると考えられるが、しかしながら、電気的中性の規則に関してLi(I)、M(II)、M'(I)-(V)、及びP(V)を仮定していることに留意するべきである。

【0031】

10nmよりも微細な生成物は、電極を製造する間に加工性の問題をもたらし得るため、特に望ましくない。

【0032】

本発明の方法に従って、第1の水ベース混合物は、不純物としてのLi₃PO₄の沈殿を避けるために6～10、有利には6～8のpHを有する。

20

【0033】

沈殿物の核形成速度を上昇させる共溶媒として二極性添加剤が使用される。従って、室温の単相Li挿入／抽出Li_xFePO₄(0<x<1)ナノメートル粒子のサイズを小さくする。二極性、即ち、水と混和性であることに加えて、有用な共溶媒は非プロトン性でなければならず、即ち、水素イオンの放出に伴う解離がほんの少しであるか又は完全でないことを示す。エチレングリコールなどの錯化又はキレート化特性を示す共溶媒は、Li_xMPO₄の沈殿の速度を低下させ、従ってより大きな粒度をもたらすので好適であると思われる。好適な二極性非プロトン性溶媒は、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-(C₁-C₁₈-アルキル)ピロリドン、エチレングリコールジメチルエーテル、；脂肪族C₁-C₆-カルボン酸のC₁-C₄-アルキルエステル、C₁-C₆-ジアルキルエーテル、脂肪族C₁-C₄-カルボン酸のN,N-ジ-(C₁-C₄-アルキル)アミド、スルホラン、1,3-ジ-(C₁-C₈-アルキル)-2-イミダゾリジノン、N-(C₁-C₈-アルキル)カプロラクタム、N,N,N',N'-テトラ-(C₁-C₈-アルキル)尿素、1,3-ジ-(C₁-C₈-アルキル)-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミドン、N,N,N',N'-テトラ-(C₁-C₈-アルキル)スルファミド、4-ホルミルモルホリン、1-ホルミルピペリジン又は1-ホルミルピロリジン、特にN-(C₁-C₁₈-アルキル)ピロリドン、脂肪族C₁-C₄-カルボン酸のN,N-ジ-(C₁-C₄-アルキル)アミド、4-ホルミルモルホリン、1-ホルミルピロリジンの1-ホルミルピペリジン、有利にはN-メチルピロリドン(NMP)、N-オクチルピロリドン、N-ドデシルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ホルミルモルホリン、1-ホルミルピペリジン又は1-ホルミルピロリジン、特に有利にはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド又はヘキサメチルホスホルアミドである。テトラアルキル尿素などの他の代替物もまた可能である。上述の二極性非プロトン性溶媒の混合物もまた使用してよい。有利な実施態様において、ジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として使用する。

30

40

【0034】

新規な室温の単相挿入／抽出材料が、25℃を大きく下回る、例えば、10℃未満の温度において2相システムをもたらし得ることは、排除することができない。しかしながら、この相転移は可逆性でなければならない。従ってこの効果は最も実用的な環境において

50

電池の動作にほんのわずかな影響を及ぼす。

【0035】

開示された方法は、微量の $\text{Fe}(\text{III})$ を含有する初期の材料をもたらす。ナノメートルの粒度のために、 $\text{Fe}(\text{III})$ の一部は材料の表面で化学量論による偏差から生じ得る。 $\text{Fe}(\text{III})$ の存在もまた、第2の非晶相のためであり、結晶の表面又は粒状境界における、 $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ 又は $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が最も可能性が高い。当業者であれば、還元性雰囲気下での加工によって又はヒドラジンもしくは SO_2 などの還元剤によって $\text{Fe}(\text{III})$ を最小限にする。その上、初期の材料において予想される Li 欠損は、環境が必要な Li を与えることが可能である場合、電池の最初の完全な放電サイクルの間に補われる（これはおそらく多くの実用的な電池において事実であるため）。

10

【0036】

従来技術の LiFePO_4 材料と比較して、本発明の材料の利点は：

- 簡易電位測定によって充電状態の直接的な監視を可能にする、勾配のある充電／放電曲線；
- 粒子内の Li イオン運搬のために運動制限を緩和し、電池の急速な充電／放電を可能にする、ナノメートル粒度；
- 電池内の電流分布を確実に均一にする、狭い粒度分布；これもまた、微細な粒子が粗い粒子よりも劣化する（最終的な粒子の変質及び使用時の電池容量のフェージングをもたらす現象）場合に、高い充電／放電速度において特に重要である；狭い粒度分布は電極の製造を更に容易にする；
- $(1-x)\text{FePO}_4 + x\text{LiFePO}_4$ ($0 < x < 1$) で表された、従来技術の2相材料と比較された室温の単相 Li_xFePO_4 材料の電子伝導性を上昇させると考えられる、 Fe （即ち、 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ ）の混合原子価状態の共存である。

20

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】図1は、勾配のある電圧曲線を示す、25℃及びC/20の速度における本発明の材料の定電流充電／放電曲線を表す。プロットは正規化された容量に応じた電池の電圧を示す；0%充電状態（SOC）は起動 LiFePO_4 材料に対応するが、100%は充電された脱リチウム化 FePO_4 材料に対応する。

30

【図2】図2は、小さい粒度及びシャープな粒度分布を示す、実施例の生成物のFEG-SEM画像を表す。

【図3】図3は、約45nmのd50値を示すが、 $(d90 - d10)/d50$ として定義された相対的なスパンが約1.2（ $d10 = 25\text{nm}$ 、 $d90 = 79\text{nm}$ ）である、実施例の生成物についての容量粒度分布及び累積分布（%対nm）を表す。

【図4】図4は、本発明の材料について異なる充電状態で且つ25℃で記録されたインサイチュXRDを表す；0%充電状態（SOC）は起動 LiFePO_4 材料に対応するが、100%は充電された脱リチウム化 FePO_4 材料に対応する。

【図5】図5は異なる充電状態で且つ25℃での測定において記録されたインサイチュXRDから計算された Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) の電池パラメータの組成物についての変遷を表す。これは明らかに、 LiFePO_4 と FePO_4 の間の連続固溶体を示しており、リチウム濃度が1から0まで変化するので電池パラメータの制限値間の連続変化を伴う。

40

【図6】図6は、定電圧曲線を示す、25℃及びC/20の速度における従来技術の材料の定電流充電／放電曲線を表す。プロットは正規化された容量に応じた電池の電圧を示す；0%充電状態（SOC）は起動 LiFePO_4 材料に対応するが、100%は充電された脱リチウム化 FePO_4 材料に対応する。

【図7】図7は、従来技術の生成物について異なる充電状態で記録されたインサイチュXRDを表す；0%充電状態（SOC）は起動 LiFePO_4 材料に対応するが、100%は充電された脱リチウム化 FePO_4 材料に対応する。

50

【図 8】図 8 は、異なる充電状態で記録されたインサイチュ XRD から計算された $(1-x)\text{FePO}_4 + x\text{LiFePO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) の電池パラメータの組成物についての変遷を表す。これは明らかに慣用の二相系を示しており、各端部材の割合は、材料中のリチウム濃度に従って変化する。

【0038】

実施例

本発明は以下の実施例において更に例示される。

【0039】

第 1 工程において、DMSO を 0.1 M の H_3PO_4 溶液に添加し、攪拌しながら H_2O 中で希釈させる。50 体積 % の水及び 50 体積 % の DMSO の完全な組成物に到達させるために DMSO の量を調整する。

【0040】

第 2 工程において、0.3 M の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水溶液を、25 で pH を 6.5 ~ 7.5 の値まで上昇させるような量で添加すると、 Li_3PO_4 の沈殿がもたらされる。

【0041】

第 3 工程において、0.1 M の Fe(II) の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液を 25 で添加する。これは Li_3PO_4 の再溶解をもたらすと考えられる。溶液中の最終的な $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P}$ の比は 3 : 1 : 1 に近い。溶液の pH を 6.5 ~ 7.5 の間のある値に設定した後、 Fe(II) 前駆体を添加することによって、 Fe 種の制御された沈殿を行うことが可能であり、先行技術において得られたものよりも遥かに低い粒度がもたらされる。

【0042】

第 4 工程において、溶液の温度を溶液の沸点、108 ~ 110 まで上昇させる。6 時間後、得られた沈殿を濾過して水で完全に洗う。

【0043】

粉末状の沈殿は、XRD 測定によると、純粋な結晶の LiFePO_4 である。完全なパターンマッチングの改善を XRD パターン ($\text{Pmn}b$ スペースグループ) において行うとセルのパラメータ $a = 10.294$ 、 $b = 5.964$ 及び $c = 4.703$ が得られて、これは $288.7 \text{ \AA}^3$ の結晶セル体積に相当する。図 2 の FEG-SEM 図は、30 ~ 60 nm 範囲の単分散の小結晶粒子を示す。生成物の容積粒度分布は画像分析を使用して測定した。図 3 に示されるように、 d_{50} 値は約 45 nm であるが、 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ として定義された、相対的なスパンは、約 1.2 ($d_{10} = 25 \text{ nm}$ 、 $d_{90} = 79 \text{ nm}$) である。

【0044】

スラリーは上述された方法で得られた LiFePO_4 粉末を、N-メチルピロリドン (NMP) 中で 10 質量 % のカーボンブラック及び 10 質量 % の PVP と混合することによって製造され、これを集電装置としての Al ホイル上に堆積させる。得られた電極は、80 質量 % の活性材料を含有し、 6 mg/cm^2 活性材料の装入を用いて、コイン電池を製造するために使用される。陰極は金属 Li で作られている。コイン電池は 2.5 ~ 4.0 V の LiBF_4 ベースの電解液中でサイクルされる。図 1 は高可逆性容量が低速度で得られ、単相 Li 挿入 / 抽出機構の特性のサイクル下で勾配のある電圧曲線を有することを示す。強調されるべきことは、図 1 の曲線は定電流条件において記録されており、そのため、正に電池の EMF に近似していることである。この場合、EMF は Li 挿入 / 抽出に応じて継続的に変化し；従って EMF 曲線の勾配は、図の勾配よりも若干はっきりしないが、明らかにゼロではない。

【0045】

図 4 はサイクル時に電池において集められたインサイチュ XRD データを示す。図 5 において明確に見られることは、挿入 / 抽出が、電池パラメータの継続的な進化と共に、 LiFePO_4 から FePO_4 へと進み、これは単一の Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) 相の存在を証明する。これはまた、この単相機構のサイクル時の良好な可逆性も強調する。

【0046】

10

20

30

40

50

反例

反例として、W O 2 0 0 7 / 0 0 0 2 5 1 号を例示する実施例に従って材料を合成する。本発明による実施例と比較すると、反応物の添加の順序が異なっていることが分かり；この変更は、沈殿材料の最終粒度に関して極めて重要であり、該材料は記載された先行技術によって沈殿した生成物の場合、約 1 3 0 ~ 1 5 0 n m である。本発明と先行技術との間の差は、F e 前駆体を 6 . 5 ~ 7 . 5 の間の既に固定された安定な p H を有する溶液に添加する事実にあるが；先行技術において F e 前駆体を 6 未満の p H を有する溶液に添加し、その後、L i 前駆体の添加によって p H は約 7 まで上昇した。F e 前駆体はまた固体形態で添加できる。

【 0 0 4 7 】

また、得られた反例材料は、X R D パターンからのリートフェルト改良によって特徴づけられるように、 $291.7 \text{ \AA}^3$ の結晶セル体積を示す。

【 0 0 4 8 】

この材料を用いて、電池は上述のように製造される。図 6 は室温における先行技術の材料の充電 / 放電曲線と C / 2 0 サイクル速度を示す。低電圧プラトーが存在しており、これは 2 相の L i 挿入 / 抽出機構の特徴である。強調されるべきことは、図 6 の曲線は定電流条件において記録されており、そのため、この曲線は正に電池の E M F に近似していることである。この場合、E M F は一定であり、L i 挿入 / 抽出に応じた E M F の勾配は殆どゼロである。

【 0 0 4 9 】

図 7 は充電 / 放電の異なる状態で記録されたインサイチュ X R D を示す。図 8 に電池パラメータの進展が例示されている。これは明らかに慣用の二相系を示しており、各端部材 F e P O ₄ と L i F e P O ₄ の割合は、本発明による生成物とは対照的に、材料中のリチウム濃度によって変化する。

【 図 1 】

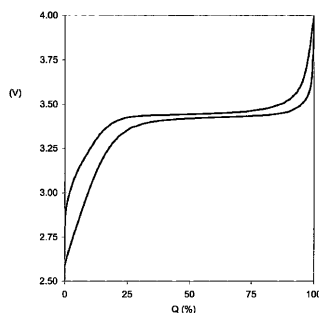


Fig. 1

【 図 2 】

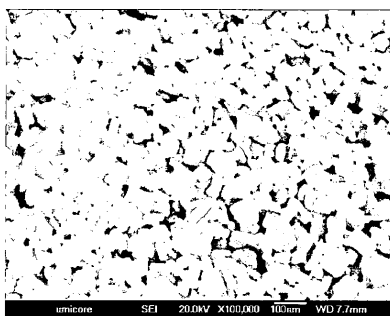


Fig. 2

【 図 3 】

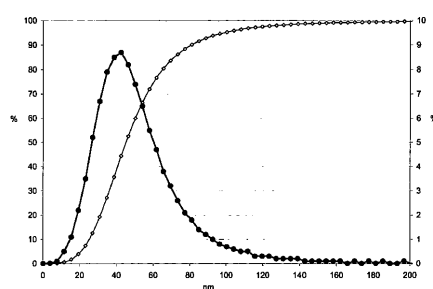


Fig. 3

【 図 4 】

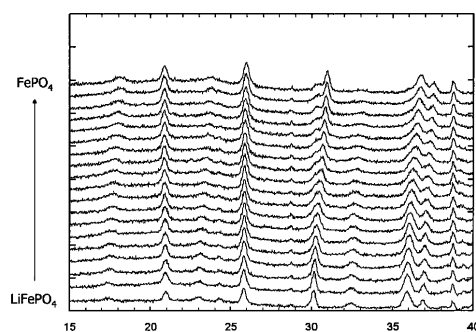


Fig. 4

【 図 5 】

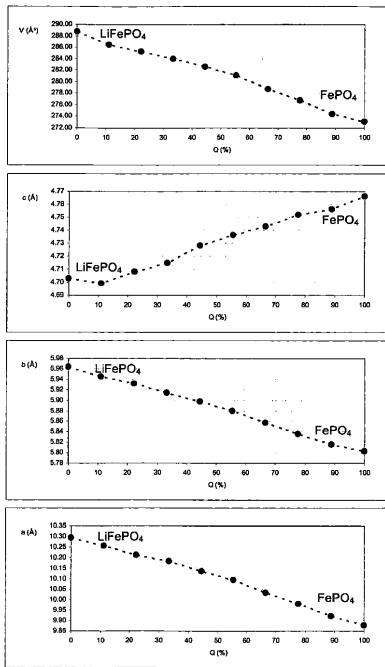


Fig. 5

【 図 6 】

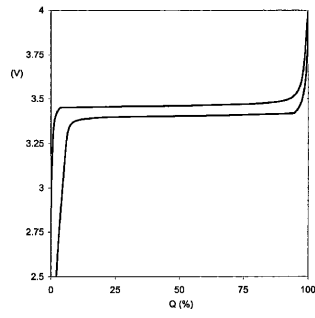


Fig. 6

【 図 7 】

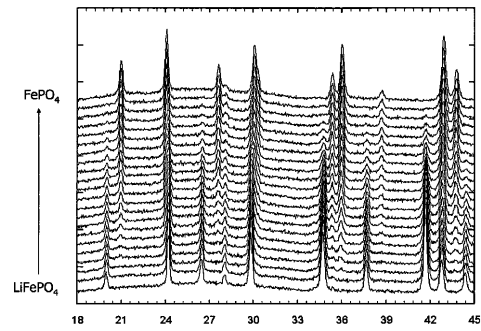


Fig. 7

【 図 8 】

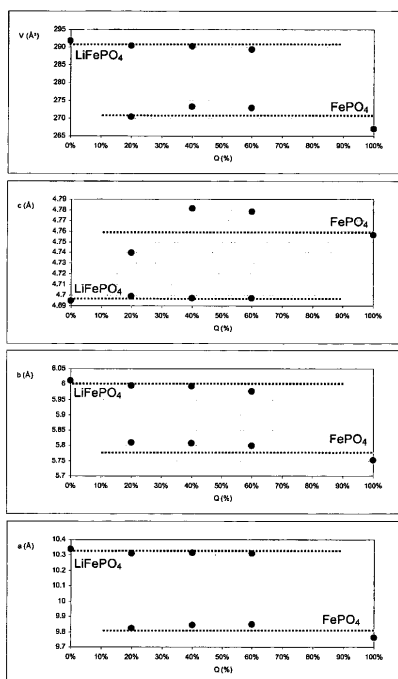


Fig. 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/002195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/58 H01M10/40 ADD. H01M4/02 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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/031732 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 8 February 2007 (2007-02-08) cited in the application paragraph [0078]; figures 4A, 4B	1-28
A	US 2006/035150 A1 (AUDEMER ALBANE [BE] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) figure 4 ----- -/-	1-28
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 July 2008		Date of mailing of the international search report 14/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Koessler, Jean-Luc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/002195

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PADHI A K ET AL: "PHOSPHO-OLIVINES AS POSITIVE-ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 144, no. 4, April 1997 (1997-04), pages 1188-1194, XP001194599 ISSN: 0013-4651 cited in the application figures 3,4	1-28
A	WO 2007/000251 A (UMICORE [BE]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; DELACOURT CHARLES [FR]; POI) 4 January 2007 (2007-01-04) examples	8-19
X	US 2004/175614 A1 (WURM CALIN [FR] ET AL) 9 September 2004 (2004-09-09) figures 4,8	25-27
X	DELACOURT C ET AL: "Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 173, no. 1-4, 30 September 2004 (2004-09-30), pages 113-118, XP004663531 ISSN: 0167-2738 figure 6	25-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007031732 A1	08-02-2007	EP 1938402 A2	02-07-2008
		US 2007292747 A1	20-12-2007
		US 2007190418 A1	16-08-2007
		WO 2008039170 A2	03-04-2008
US 2006035150 A1	16-02-2006	NONE	
WO 2007000251 A	04-01-2007	CA 2613926 A1	04-01-2007
US 2004175614 A1	09-09-2004	CA 2448175 A1	12-12-2002
		CN 1511352 A	07-07-2004
		WO 02099913 A1	12-12-2002
		EP 1261050 A1	27-11-2002
		JP 2004529059 T	24-09-2004
		TW 589758 B	01-06-2004

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,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,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,K
G,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,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 500379381

サントル ナショナル ドゥ ラ ルシャルシュ シアンティフィク
Centre National de la Recherche Scientifique
フランス国 パリ リュウ ミシェル アンジュ 3
3 rue Michel Ange, FR-75016 Paris, France

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ビエール ギボー

フランス国 アミアン リュ デ タンテュリエ 115 バティマン アー - アパルトマン
110

(72)発明者 クリスチャン マスキュリアー

フランス国 ポーヴェ リュ ドゥ コマンダン ジャン 21

(72)発明者 ジャン - マリー タラスコン

フランス国 メヌスィー リュ ロンサール 11

(72)発明者 ステファン ルヴァスール

ベルギー国 ブリュッセル プラス ヴァン ミーネン 29

(72)発明者 フィリップ カーラシュ

ベルギー国 アントウェルペン ロンバルデンヴェスト 63

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA12 AA19 BA16 BA17 BA18 CA01 CB12 FA02 FA17

GA02 GA12 HA01 HA02 HA05 HA10 HA13 HA14 HA15 HA17

HA18 HA19