

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4597666号
(P4597666)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 G 9/058 (2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 A
H O 1 G 9/016 (2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 F
H O 1 G 9/025 (2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 G
H O 1 G 9/00 (2006.01)	H O 1 G 9/24 Z
H O 1 M 4/02 (2006.01)	H O 1 M 4/02 C
請求項の数 40 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-520232 (P2004-520232)	(73) 特許権者	597164909
(86) (22) 出願日	平成15年7月10日(2003.7.10)		イドローケベック
(65) 公表番号	特表2005-533373 (P2005-533373A)		Hydro-Quebec
(43) 公表日	平成17年11月4日(2005.11.4)		カナダ国アッシュ2ゼッド 1ア4 ケベック、モントリオール、ブルヴァール・レーヌールヴェスク・ウエスト 75
(86) 国際出願番号	PCT/CA2003/001050	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02004/008560		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年7月7日(2006.7.7)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	2,394,056	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成14年7月12日(2002.7.12)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)	(74) 代理人	100080137
前置審査			弁理士 千葉 昭男
		最終頁に続く	

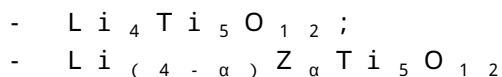
(54) 【発明の名称】 ハイブリッド導電性層で被覆された、非導電性コア又は半導電性コアを含む粒子とその製造方法、及び電気化学的デバイスにおけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

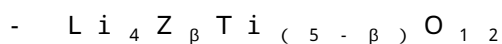
【請求項 1】

非導電性コア又は半導電性コアを含む粒子の混合物であって、前記粒子のコアは導電性ハイブリッドコーティングにより少なくとも部分的に被覆されており、前記粒子は導電性ネットワークをつくるハイブリッド導電性鎖と少なくとも部分的に連結しており、

前記粒子のコアが、少なくとも1種の金属酸化物で主として形成されており、前記少なくとも1種の金属酸化物が、次式：



(式中、 α はゼロより大きく 0.33 以下であり、Z は少なくとも1種の金属の供給源を示す)；及び、



(式中、 β はゼロより大きく、及び/又は、0.5 以下であり、Z は少なくとも1種の金属の供給源を示す)

の酸化物からなる群から選択される酸化リチウムであり、

該導電性ハイブリッドコーティング及び該ハイブリッド導電性鎖が各々、少なくとも2種の異なる導電性形態の炭素(炭素1及び炭素2と称する)を含むハイブリッドカーボン混合物であり、

炭素1が、X線回折法及び/又はラマン分光法により測定して、 d_{002} が 3.39 オングストロームより大きいことを特徴とする、結晶化度の低い粒子からなり、前記炭素1

10

20

が、BET法により測定して、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有し、炭素1の粒子が $10 \sim 999$ ナノメートルの平均サイズを有し、そして、

炭素2が、X線回折法により測定して、 d_{002} が 3.36 オングストロームより小さいことを特徴とする、結晶化度の高い黒鉛粒子及び/又は炭素粒子からなり、炭素2の粒子がBET法により測定して、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の比表面積を有し、炭素2の粒子が $2 \sim 10$ マイクロメートルの平均サイズを有し、

前記炭素混合物が、粉末状の炭素からなる、
前記混合物。

【請求項2】

該コーティングが、粒子の形態の少なくとも2種の異なる導電性材料を含み、第一のコアのコーティングの粒子が、前記第一のコアの付近の粒子混合物中に位置する第二のコアのコーティングの粒子と内部連結している、請求項1に記載の混合物。

10

【請求項3】

該コーティングが：

前記コアの表面の $50 \sim 90\%$ を覆う第一の導電性材料；及び

その粒子が $10 \sim 50\%$ であり、粒子の間で連結して導電性ネットワークを形成する、第二の導電性材料

を含む、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項4】

該コーティングが：

前記コアの表面の少なくとも 80% を覆う第一の導電性材料；及び

その粒子が約 20% であり、粒子の間で連結して導電性ネットワークを形成する、第二の導電性材料

を含む、請求項1又は2に記載の混合物

20

【請求項5】

前記粒子のコアが、少なくとも 70 重量%の量の少なくとも1種の酸化リチウムで主として形成されている、請求項1記載の混合物。

【請求項6】

前記粒子のコアが、少なくとも 65 重量%の量の少なくとも1種の酸化リチウムで主として形成されている、請求項1に記載の混合物。

30

【請求項7】

該酸化リチウムが炭素で被覆されている、請求項6記載の混合物。

【請求項8】

該粒子のコアが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ 、又はこれらの1種以上の混合物から形成される（ α 及び β は請求項1に定義する値をもつ）、請求項1記載の混合物。

【請求項9】

該粒子が 7 マイクロメートルの D_{50} を有する、請求項1記載の混合物。

【請求項10】

Zが、Mg、Nb、Al、Zr、Ni及びCoからなる群から選択される金属を示す、請求項1記載の混合物。

40

【請求項11】

$1 \sim 6$ 重量%の炭素を含有する、請求項1記載の混合物。

【請求項12】

約 2 重量%の炭素を含有する、請求項11記載の混合物。

【請求項13】

炭素2が、天然黒鉛、人工黒鉛、又は葉片状黒鉛のタイプである、請求項1記載の混合物。

【請求項14】

炭素1の質量パーセントが、炭素1及び炭素2から構成されるコーティングの全質量の

50

1 ~ 10 %である、請求項1記載の混合物。

【請求項15】

炭素1の量が、炭素2の量とおおよそ等しい、請求項1記載の混合物。

【請求項16】

前記粒子のコアの平均径が50ナノメートル~50マイクロメートルである、請求項1記載の混合物。

【請求項17】

前記粒子のコアの平均径が50ナノメートル~30マイクロメートルである、請求項16記載の混合物。

【請求項18】

前記コアの平均径が2マイクロメートルのオーダーであることを特徴とする、請求項16に記載の混合物。

【請求項19】

前記粒子の平均径が、走査型電子顕微鏡により測定して、4~30マイクロメートルである、請求項1記載の混合物。

【請求項20】

前記粒子の平均径が、走査型電子顕微鏡により測定して、4~10マイクロメートルである、請求項1記載の混合物。

【請求項21】

四電極法により測定して、 10^{-6} ($\Omega \cdot m$) より大きい局部導電率を示す、請求項18記載の混合物。

【請求項22】

四電極法により測定して、 10^{-5} ($\Omega \cdot m$) 以上である局部導電率を示す、請求項18記載の混合物。

【請求項23】

四極法により測定して、 $2.6 \times 10^{-3} \sim 6.2 \times 10^{-3}$ ($\Omega \cdot m$) のネットワークの導電率を示す、請求項21又は22記載の混合物。

【請求項24】

四極法により測定して、 6.0×10^{-3} ($\Omega \cdot m$) より小さいネットワークの導電率を示す、請求項21又は22記載の混合物。

【請求項25】

請求項1記載の粒子の混合物を製造するための方法であって、次の工程：

a) 少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料と導電性材料との混合物を調製し、次いで、得られる混合物に第二の導電性材料を添加する工程；

b) 少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料と少なくとも2種の導電性材料との混合物を調製する工程；及び

c) 導電性材料の混合物を調製し、次いで、この混合物を少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料と混合物する工程

のうち少なくとも1つを含み、

該導電性材料が粉末であり、

該非導電性材料又は半導電性材料は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ ； $Li_{(4-\alpha)}Z_\alpha Ti_5O_{12}$ （式中、 α はゼロより大きく0.33以下であり、Zは少なくとも1種の金属の供給源を示す）；及び、 $Li_4Z_\beta Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ （式中、 β はゼロより大きく、及び/又は、0.5以下であり、Zは少なくとも1種の金属の供給源を示す）から選択され、

導電性材料の一方は、炭素1と称し、X線回折法及び/又はラマン分光法により測定して、 d_{002} が3.39オングストロームより大きいことを特徴とする、結晶化度の低い粒子からなり、前記炭素1が、BET法により測定して、 $50 m^2/g$ 以上の比表面積を有し、炭素1の粒子が10~999ナノメートルの平均サイズを有し、そして、

炭素2と称する他方の導電性材料が、X線回折法により測定して、 d_{002} が3.36

10

20

30

40

50

オングストロームより小さいことを特徴とする、結晶化度の高い黒鉛粒子及び／又は炭素粒子からなり、炭素 2 の粒子が B E T 法により測定して、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の比表面積を有し、炭素 2 の粒子が $2 \sim 10$ マイクロメートルの平均サイズを有し、

該混合物が、高エネルギーボールミルにより調製される、前記方法。

【請求項 26】

300 より低い温度で行う、請求項 25 記載の粒子の混合物を製造するための方法。

【請求項 27】

20 ~ 40 の温度で行う、請求項 25 記載の粒子の混合物を製造するための方法。

【請求項 28】

大気温度で行う、請求項 25 記載の粒子の混合物を製造するための方法。

10

【請求項 29】

請求項 1 記載の粒子の混合物及び／又は請求項 25 記載の方法により製造することができる粒子の混合物を含む、電気化学的発電機のカソード。

【請求項 30】

請求項 1 記載の粒子及び／又は請求項 25 記載の方法により製造することができる粒子を含む、電気化学的発電機のアノード。

【請求項 31】

少なくとも 1 つの金属リチウムタイプのアノード及び少なくとも 1 つの請求項 29 記載のカソードを含む、リチウムタイプの電気化学的発電機。

20

【請求項 32】

充電可能なタイプ及び／又はリサイクル可能なタイプである、請求項 31 記載の電気化学的発電機。

【請求項 33】

少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの請求項 30 記載のアノード、及び少なくとも 1 つのカソードを含む、リチウムイオン電気化学的発電機。

【請求項 34】

少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの請求項 30 記載のアノード（該アノードは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプである）、及び少なくとも 1 つの LiFePO_4 タイプ、 LiCoO_2 タイプ、 LiMn_2O_4 タイプ、及び／又は LiNiO_2 タイプのカソードを含む、請求項 33 記載のリチウムイオン電気化学的発電機。

30

【請求項 35】

少なくとも 1 つのアノード及び／又は少なくとも 1 つのカソードが、固体アルミニウム又は Exmet（エキスパンデッドメタル）タイプでつくられた集電体を備えている、請求項 31 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の電気化学的発電機。

【請求項 36】

該電解質が、乾燥ポリマー、ゲル、液体又はセラミック質である、請求項 31 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の電気化学的発電機。

【請求項 37】

少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの請求項 30 記載のアノード、及び大きい比表面積を有する少なくとも 1 つの黒鉛タイプ又は炭素タイプのカソードを含み、スーパーキャパシタの予備的形成を必要としない、ハイブリッドタイプのスーパーキャパシタ。

40

【請求項 38】

少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの請求項 30 記載のアノード（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプである）、及び大きい比表面積を有する少なくとも 1 つの黒鉛タイプ又は炭素タイプのカソードを含み、スーパーキャパシタの予備的形成を必要としない、ハイブリッドタイプのスーパーキャパシタ。

【請求項 39】

少なくとも 1 つのアノード及び／又は少なくとも 1 つのカソードが、固体アルミニウム

50

又はExmet（エキスパンデッドメタル）タイプでつくられた集電体を備えている、請求項37記載のスーパーキャパシタ。

【請求項40】

該電解質が、乾燥ポリマー、ゲル、液体又はセラミック質である、請求項37記載のスーパーキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

発明の分野

本発明は、非導電性コア又は半導電性コア、及びハイブリッド導電性コーティング、並びにハイブリッド導電性鎖の連結を含む粒子の混合物に関する。 10

【0002】

また、本発明は、前記粒子を調製するための方法、及び、特に、充電可能な電気化学的発電機などの電気化学デバイスの分野における前記粒子の使用に関する。

本発明の目的は、かかる粒子を含むアノード及びカソードにより、またそのようにして製造される電気化学系、特にスーパーキャパシタにより達成される。

【0003】

背景技術

US-A-5,521,026特許の譲受人であるHydro-Quebec社は、炭素を酸化物により共粉砕する分野における先駆者の一人である。この特許文献によれば、溶媒の存在下での炭素の共粉砕は、ポリマーリチウム電池においてカソードの導電率を高める材料を調製するために使用することができる。例えば、Voxタイプの酸化物をカーボンブラックにより共粉砕する。 20

【0004】

WO 02/46101 A2として発行されたPCT特許出願によれば、炭素の存在下で $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料の合成を行うことができる。その場合において、炭素の役割は、主として、ナノ粒子を製造することであり、塊状物の形成を防ぐことである。

【0005】

発明の要旨

本発明は、非導電性コア又は半導電性コアを含む粒子の混合物に関する。これらの粒子のコアは、導電性ハイブリッドコーティングにより被覆されており、この混合物の粒子の間に位置するハイブリッド導電性鎖は混合物中で導電性ネットワークを形成する。 30

【0006】

この粒子の混合物は、少なくとも：少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料と導電性材料との混合物を調製し、次いで、得られる混合物に第二の導電性材料を添加する工程；又は、少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料と少なくとも2種の導電性材料との混合物を調製する工程；又は、導電性材料の混合物を調製し、次いで、この混合物と少なくとも1種の非導電性材料又は半導電性材料とを混合する工程：を含む方法により調製することができる。

【0007】

電気化学的発電機のアノード及びカソード中に組み込むと、そのネットワークの非常に高い導電率、低い抵抗、高電流にて非常に高い容量及び／又は高いエネルギー密度のために、これらの粒子は、電気化学的発電機のアノード及びカソードに有利に組み込まれ、最終的に高性能の電気化学系をつくる。 40

【0008】

本発明の説明

本発明の第一の目的は、非導電性コア又は半導電性コアを含む粒子の混合物を提供することである。前記粒子のコアは、導電性ハイブリッドコーティングにより少なくとも部分的に被覆されており、前記粒子は、ハイブリッド導電性鎖により、言い換えれば、異なる性質をもつ少なくとも2つのタイプの導電性粒子で形成され、導電性ネットワークをつく 50

る鎖により、粒子間で少なくとも部分的に連結している。

【0009】

導電率、すなわち、物質が電流を伝導する能力は、次式：

$$\sigma = 1 / \rho$$

により、抵抗の逆数と定義することができる。

【0010】

材料における電界強度は次式 $E = V / I$ で表すことができるので、オームの法則は電流密度 $J (= I / A)$ によって書き直すことができ、次式 $J = \sigma E$ が得られる。

導電率が使用される材料によって27桁にわたって変化することは周知である。したがって、材料は3つの主要なグループに分けられる：

- 導電性材料 $\sigma > 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$;
- 半導体 $10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$;
- 絶縁体 $\sigma < 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$

本発明の範囲内において、これらの主要なグループを参照することができる。

【0011】

しかし、本発明の範囲内において、“導電性ハイブリッドコーティング” (“ハイブリッド混合物”ともいう)とは、少なくとも2種の異なる導電性材料でつくられたすべてのコーティングを意味することは理解すべきである。“コーティング”という用語は、特に、粒子の表面上にほぼ完全に形成された層の堆積物と、それら粒子の間で少なくとも部分的に連結した導電性粒子からほぼ均一に形成されている粒子の周囲を包含する。

【0012】

また、コーティングとは、粒子形態の少なくとも2種の異なる導電性材料の混合物を含むものであって、第一のコアのコーティングの粒子が、その第一のコアの付近の粒子混合物中に位置する第二のコアのコーティングの粒子と内部連結しているものと例示することもできる。

【0013】

さらに、コーティングとは、少なくとも2種の異なる導電性材料の粒子の層でつくられた導電性ハイブリッドコーティングと例示することもできる。この導電性ハイブリッドコーティングは、一部分が少なくとも導電性材料の一つの粒子であり、それら粒子は、第一のコアを被覆しており、粒子混合物中の第一のコア付近に位置する第二のコアを被覆する導電性粒子と内部連結している。

【0014】

例として、そのような導電性ハイブリッドコーティングは、

- 第一の導電性材料の粒子の第一の層 (前記第一の層は、前記コアの表面の少なくとも一部分、好ましくは50~90%、より好ましくは少なくとも80%を被覆している) ; 及び

- 第二の導電性材料の粒子の第二の層 (前記第二の導電性材料の粒子は、好ましくは、10~50% (より好ましくは約20%) であり、それら粒子の間で連結して導電性ネットワークを形成する)

を含むハイブリッドコーティングにより、本発明の範囲内に例示することができる。

【0015】

有利なことには、それら粒子のコアは、リン酸塩、窒化物、酸化物、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される材料を含む。

有利な態様にしたがえば、本発明の混合物を構成する粒子のコアは、65重量%より多い酸化リチウムから構成される金属酸化物などの少なくとも1種の金属酸化物を、少なくとも70重量%含むことが好ましい。

【0016】

酸化リチウムは、炭素により、好ましくは、スピネル構造と想定される酸化リチウムにより、被覆されていても被覆されていなくてもよい。

特に魅力的な粒子の混合物は、酸化リチウムが、次式：

— $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

— $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (式中、 α はゼロより大きいが、0.33 以下である) 及び

— $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ (式中、 β はゼロより大きく、及び / 又は 0.5 以下である)

の酸化物からなる群から選択される、混合物である。

【0017】

Z は、好ましくは Mg、Nb、Al、Zr、Ni 及び Co からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の供給源を示す。

好ましくは、これら粒子のコアは、少なくとも 65% の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ 、又はこれらの混合物 (パラメータ α 及び β は先に定義したとおりである) から形成される。

【0018】

本発明にしたがった粒子の混合物の特に魅力的なサブグループは、粒子のコアが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ 、又はこれらの 1 種以上の混合物 (α 及び β は先に定義したとおりである) から形成されている混合物からなる。

【0019】

有利なことには、これらの粒子において、粒子のコアを構成する材料は、半導電性タイプであり、Si、好ましくは Ge をドープした Si、Ge、InSb、及びこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素から形成される。

【0020】

別の態様にしたがえば、粒子のコアは、非導電性であり、ガラス、雲母、 SiO_2 、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の材料から形成される。

本発明にしたがった粒子において、コアは、有利なことには、説明した、及び / 又は PCT WO 02/46101 A2 (参照によりその内容を本明細書中に援用する) に記載された方法の一つにより製造された、炭素で被覆されている少なくとも 1 種の酸化リチウムを含む。

【0021】

特性、特に非常に魅力的な電気化学的特性は、次式: $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiCO_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、又はこれらの混合物の金属酸化物を使用することにより得られる。

【0022】

本発明にしたがった粒子の混合物において、炭素含量は、存在する全炭素が粒子の混合物の全重量の 1 ~ 6%、好ましくは約 2% であるような量である。

好ましい態様においては、本発明にしたがった粒子のコーティングは、炭素ハイブリッド混合物、及び / 又はハイブリッド炭素 - 金属混合物で形成される。

【0023】

ハイブリッド炭素 - 金属混合物の場合、金属は、銀、アルミニウム及びそれらの対応する混合物からなる群から特に選択されてもよい。

ハイブリッドコーティングが炭素タイプであるとき、少なくとも 2 種の異なる形態の炭素を含むことが有利である。これらの炭素を以下では炭素 1 及び炭素 2 と示す。

【0024】

炭素 1 は、有利なことには、結晶化度が低い。本発明の目的にしたがった粒子の混合物中に存在する炭素 1 の粒子の結晶化度は、 d_{002} が、X 線回折法又はラマン分光法により測定して、3.39 オングストロームより大きいことを特徴とする。

【0025】

炭素 2 は、通常は、結晶化度の高い黒鉛タイプ及び / 又は炭素タイプである。炭素 2 の粒子の結晶化度は、X 線回折法又はラマン分光法により測定して、 d_{002} が 3.36 オ

10

20

30

40

50

ングストロームより小さいことを特徴とする。好ましくは、炭素 2 は、天然黒鉛、人工黒鉛又は葉片状黒鉛のタイプである。

【 0 0 2 6 】

炭素 2 は、有利なことには、B E T 法により測定して $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である比表面積、及び / 又は $2 \sim 10$ マイクロメートルの平均サイズを提供するように選択される。

また、炭素 2 が、人工黒鉛、天然黒鉛、葉片状黒鉛及びこれらの黒鉛の混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の黒鉛で形成されている粒子の混合物について、非常に魅力的である電気化学的特性も得られる。

【 0 0 2 7 】

炭素 1 は、有利なことには、B E T 法により測定して $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である比表面積を提供するように選択される。

本発明にしたがった粒子の混合物の好ましいサブグループは、そのサイズが $10 \sim 99$ ナノメートルである炭素 1 の粒子を含む混合物からなる。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、炭素 1 及び炭素 2 でつくられたコーティング中の炭素 1 の質量パーセントは、 $1 \sim 10\%$ であり、好ましくは、おおよそ炭素 2 の量に等しい。

電気化学系における応用の視野からは、粒子のコアの平均径が、走査型電子顕微鏡を利用して測定して、 50 ナノメートル ~ 50 マイクロメートルであり、好ましくは $4 \sim 10$ マイクロメートルであり、更により好ましくは粒子の平均径が 2 マイクロメートルのオーダーである粉末混合物からなるサブグループが特に魅力的である。

【 0 0 2 9 】

これらの粒子の混合物は、次の特性のうち少なくとも 1 つを有することを特徴とする：非常に高い局部導電率、非常に高いネットワークの導電率、低い抵抗、高電流にて非常に高い容量、及び高いエネルギー密度。

【 0 0 3 0 】

加えて、本発明にしたがった粒子の混合物の局部導電率は、四電極法により測定して、通常 $10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})$ より大きく、好ましくは $10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})$ 以上である。

ネットワークの導電率は、四電極法により測定して、通常 $2.6 \times 10^{-3} \sim 6.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})$ であり、好ましくは $6.0 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})$ より小さい。

【 0 0 3 1 】

一の有利な態様においては、本発明の粉末は約 7 マイクロメートルの D_{50} を有する。本発明の第二の目的は、本発明の第一の目的にしたがった粒子の混合物を調製する方法を提供することである。この方法は、有利なことには、次の工程：

a) 少なくとも 1 種の非導電性材料又は半導電性材料と導電性材料との混合物を調製し、次いで、得られる混合物に第二の導電性材料を添加する工程；

b) 少なくとも 1 種の非導電性材料又は半導電性材料と少なくとも 2 種の導電性材料との混合物を調製する工程；及び

c) 導電性材料の混合物を調製し、次いで、この混合物を少なくとも 1 種の非導電性材料又は半導電性材料と混合物する工程のうち少なくとも 1 つを含む。

【 0 0 3 2 】

本発明の方法を実施する有利な態様にしたがえば、材料の混合物は、H E B M、ボールミル、又は蒸気ジェットミルなどの機械的粉碎により調製する。H E B M が好ましい。この方法は、通常 300 より低い温度、好ましくは $20 \sim 40$ の温度、更により好ましくは大気温度で行う。

【 0 0 3 3 】

実際、過度に高温の合成は、粒子の構造を分解する傾向があり、特定的には、とりわけ反応性炭素から CO_2 を生成することにより粒子を不可逆的に変形させる傾向がある。

別の態様にしたがえば、炭素の混合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の合成の段階の前に化学的なやり方によって調製する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

別の態様にしたがえば、導電性材料のうち一つ（炭素 1）は、ポリマータイプ前駆体の熱処理により生成する。ポリマーは天然ポリマー及び変性天然ポリマー、並びにこれらの混合物からなる群から選択することができる。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の粒子の混合物を調製するために使用することができるポリマーは、糖類、化学的に変性させた糖類、デンプン、化学的に変性させたデンプン、糊化デンプン、化学的に変性させたデンプン、化学的に変性させた糊化デンプン、セルロース、化学的に変性させたセルロース、及びこれらの混合物により例示することができる。好ましい例はセルロースアセテートである。

10

【 0 0 3 6 】

また、反応媒体中に導入されている炭素の混合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の合成後に物理的混合により調製することができる。

本発明の第三の目的は、本発明の第一の目的の範囲内に定義されるような粒子の混合物及び／又は本発明の第二の目的にしたがった方法により製造することができる粒子の混合物を含むカソード、特に、電気化学的発電機（好ましくは再利用可能な電気化学的発電機）のカソードを提供することである。

【 0 0 3 7 】

本発明の第四の目的は、本発明の第一の目的の範囲内に定義されるような粒子及び／又は本発明の第三の目的にしたがった方法により製造することができる粒子の混合物を含む、電気化学的発電機（好ましくは再利用可能な電気化学的発電機）のアノードを提供することである。

20

【 0 0 3 8 】

本発明の第五の目的は、少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの金属リチウムタイプのアノード及び少なくとも 1 つの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプのカソードを含む、リチウムタイプの電気化学的発電機であって、前記発電機中のカソードが、本発明の第三の目的の範囲内に定義されたものである前記発電機を提供することである。

【 0 0 3 9 】

これらの発電機は、有利なことには、充電可能なタイプ及び／又は再利用可能なタイプである。

30

これらの電気化学的発電機の中で特に魅力的であるのは、本発明の第四の目的の範囲内に定義したアノード、好ましくは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプのアノードと、 LiFePO_4 タイプ、 LiCoO_2 タイプ、 LiMn_2O_4 タイプ、及び／又は LiNiO_2 タイプのカソードとを含むリチウムイオンタイプである。

【 0 0 4 0 】

好ましくは、これらの発電機中のアノード及び／又はカソードは、固体アルミニウム又は Exmet （エキスパンデッドメタル）タイプでつくられた集電体を備えている。

そのような電気化学的発電機は、一般には、電池の予備的形成を必要としないという利点を提供する。有利なことには、発電機中の電解質は、乾燥ポリマー、ゲル、液体又はセラミック質である。

40

【 0 0 4 1 】

本発明の第六の目的は、少なくとも 1 種の電解質、少なくとも 1 つの本発明の第四の目的の範囲内に定義されるアノード（好ましくは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ、及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプのアノード）、及び大きい比表面積を有する黒鉛タイプ又は炭素タイプのカソードを含む、ハイブリッドタイプのスーパーキャパシタを提供することである。これらのスーパーキャパシタは、通常スーパーキャパシタの予備的形成を必要としない。

【 0 0 4 2 】

50

好ましくは、本発明のスーパーキャパシタは、アノード及び／又はカソードが、固体アルミニウム又はExmet（エキスパンデッドメタル）タイプでつくられた集電体を備えているものである。

【0043】

有利なことには、スーパーキャパシタ中の電解質は、乾燥ポリマー、ゲル、液体又はセラミック質である。

そのうえ、本発明にしたがった電気化学系は、他の炭素を添加することなく製作することができるという利点を提供する。

【0044】

本発明の好ましい態様の説明

10

1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からの合成後にハイブリッドコーティングを構成する炭素粒子の添加

TiO_2 及び Li_2CO_3 の二成分混合物から、850 で18時間か焼することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を生成させる。次いで、得られる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を2種の異なるタイプの炭素と混合する。炭素1はC1と示し、炭素2はC2と示す。

【0045】

炭素1：これは結晶化度の低い炭素であり、好ましくはBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ である。炭素1は、カーボンブラック又は他の任意のタイプの導電性添加物であってもよい。

【0046】

20

炭素2；これは結晶化度の高い炭素であり、好ましくはBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ である。炭素2は、天然黒鉛又は人工黒鉛、場合により葉片状黒鉛であってもよい。

2. 2種の炭素の役割

炭素1：この炭素の役割は2通りに分けられる。第一の役割は、図1に示すように確実に局部導電性を有するようにするため粒子を被覆することである。

【0047】

結晶化度の低い炭素1の第二の役割は、図1に示したタイプの粒子の間に導電性ネットワークを形成することであり、これにより、電極レベルでの導電性が保証される。実際に、炭素を添加することなく、電極を調製することができる。

30

【0048】

電子ネットワークと粒子間導電性は、どちらも図2に明瞭に示すように炭素1により保証される。

炭素2：炭素2は黒鉛タイプであり、まず第一に、電気伝導性を均一に分布させるための部位を提供する節点を形成することにより、驚くべきやり方で、電極の導電性の改良を可能とする。これらの部位は図3に示してある。

【0049】

黒鉛の高い電気伝導性は、電極の抵抗を低減させるのに寄与し、これにより、有利なことに電池を高い電流密度にて機能させることができる。

黒鉛の第二の役割は、プロセスレベルにおいてである。黒鉛は、潤滑性で疎水性の材料という特徴をもっている。電極の伸張の間、黒鉛は、電極の多孔度を制御する助けをする。そのうえ、そのような電極のカレンダリングは、図4に示すように、粒子を底面に向かって、すなわち、電極の支持体表面に平行な方向に配向させることに寄与する；これにより、電極の最大の導電性が誘導される。

40

【0050】

押出プロセスにおいて、黒鉛はその潤滑特性のために押出を容易にし、電極の厚さに均一性をもたらす。そのうえ、黒鉛は押出速度を上昇させる。これらの技術的な利点により、電極の製造コストは低減される。更に、黒鉛は乾燥法により電極を製造するために使用されることから、押出機のノズルを潤滑させるのに役立ち、ノズル表面上での金属の堆積を防ぐのに寄与する。

50

3. 粒子の調製

三成分混合物：

本発明の有利な態様にしたがえば、高エネルギー H E M B（高エネルギーボールミル）により粉碎することにより、三成分混合物（ M_1 ）（ $Li_4Ti_5O_{12} + C1 + C2$ ）が生成される。この目的のために、金属製のつぼを使用する。混合物 M_1 をこのつぼ中に導入し、図 5 に示すように、自由真空空間の $1/3$ 、 $1/3$ 、 $1/3$ の体積割合で鋼球をつぼ中に入れる。

【0051】

H E M B による混合条件は非常に重要であり、最も重要な条件の一つは、炭素 2 の結晶化度をそこなうべきではないということである。実際に、炭素 2 の粒子サイズは、1 マイクロメートル未満まで低減すべきではない。

10

4. 電極の調製：

M_1 及び P V D F の混合物から電極を調製する。この混合物は、Hydro-Quebec への特許である WO 01/97303 A1（参照によりその内容は本明細書中に援用される）に記載されるように、三成分溶媒系 [N - メチルピロリドン (N M P)、アセトン及びトルエン] において形成する。

【0052】

得られるペーストの導電性は、任意の追加の炭素を添加することなく、本質的に M_1 混合物（ $Li_4Ti_5O_{12} + C1 + C2$ ）により保証される；これにより、電池のエネルギー密度にプラスの影響が与えられ、この場合には、電池は余分な重量の別の炭素源により不利となることはない。

20

5. $Li_4Ti_5O_{12}$ の合成の利点

この場合において、四成分混合物（ M_2 ）は、 TiO_2 、 Li_2CO_3 、炭素 C 2（黒鉛）及び炭素前駆体（ポリマー又は他のもの）からなる。

【0053】

次いで、混合物 M_2 を金属製のつぼ中に導入する。完全な混合物を生成するため、H E B M タイプの共粉碎を行う。その後、得られる混合物を石英管に入れ、そこで加熱する。次いで、ポリマーを炭化するため、不活性雰囲気中で合成を終らせる。

【0054】

合成が終ると、生成物 $Li_4Ti_5O_{12}$ は、結晶化度の低い炭素と結晶化度の高い黒鉛により被覆されている。電極の製作は、上分の段落 4 に記載したとおりである。

30

実施例

以下の実施例は、説明の目的のためだけに提供するものであり、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

実施例 1：

$Li_4Ti_5O_{12}$ 、ケッチェンブラック、及びブラジル産天然黒鉛の容量割合 80 . 77 / 7 . 32 / 2 . 5 の混合物を H E B M により 1 時間粉碎した。このようにして製造した粒子は、平均サイズ 5 μm の $Li_4Ti_5O_{12}$ コアと、黒鉛及びケッチェンブラックのハイブリッドコーティングとを有していた。それらの厚さは 2 マイクロメートルであった。

40

実施例 2：

$Li_4Ti_5O_{12}$ 、ケッチェンブラック、及び黒鉛の容量割合 40 / 2 . 5 / 2 . 5 の混合物を、上述の実施例 1 に記載した方法にしたがって調製した。

実施例 3：

$Li_4Ti_5O_{12}$ 、ケッチェンブラック、及び黒鉛の容量割合 81 . 06 / 3 . 51 / 2 . 5 の混合物を、実施例 1 のように調製した。添加した炭素の全質量は、全混合物の質量の約 6 % を占めていた。

実施例 4：

非導電性 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、ケッチェンブラック、及びブラジル産天然黒鉛の質量割合 94 / 3 / 3 の混合物を H o s o k a w a のメカノフュージョンにより 1 時

50

間粉碎した。作られた粒子は、平均サイズ $7\ \mu\text{m}$ の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ コアと、黒鉛+ケッチェンブラックのハイブリッドコーティングとを有しており、厚さは $3\ \mu\text{m}$ であった。被覆した材料の抵抗は、四電極法により測定して、 $5 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{m}$ であった。

【0055】

調製した粒子の電気化学的性能を測定した。結果を次の表1に示す。

【0056】

【表1】

表1

実施例	粒子サイズ	抵抗 ($\Omega \cdot \text{m}$)	C/24での容量 (mAh/g)
1	7	6×10^{-3}	165
2	7	2×10^{-3}	165
3	7	4×10^{-3}	162
4	10	9×10^{-3}	200

10

【0057】

電気化学的特性のレベルが高いことは実施例から明瞭であり、これらの特性を使用して、高性能の電気化学系を調製することができる。

20

特定の実施例を参照しながら本発明をこれまで説明してきたが、これらの実施例は多くの変更及び修飾が可能であること、そして、本発明はそのような修飾、用法、又は適用、一般には、その原則を包含し、本発明が実施される活動の分野、そして特許請求の範囲に記載した範囲内のこれまで説明した本質的要素の応用を包含する活動の分野において、これから知られるか又は慣用的である本発明のあらゆる変更を含むことを意図することは理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】図1は、WO 02/46101 A2に記載された合成法を用いて製造された、単一の炭素被覆層を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子の概略図である。

30

【図2】図2は、WO 02/46101 A2に記載された合成法を用いて製造された、単一の炭素被覆層を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子の簡単なネットワークの概略図である。

【図3】図3は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ コアと、炭素C1及び黒鉛状炭素C2のハイブリッドコーティングとを含む、本発明にしたがった粒子のネットワークの概略図である。

【図4】図4は、カレンダーリングにより得られた、炭素2のその配向による有益な役割を拡大図で示す。

【図5】図5は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ コアを有する、本発明にしたがった粒子を製造するために使用される高エネルギーボールミルタイプのデバイスを示す。

【図6】図6は、本発明の一態様にしたがってそのコアが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ でつくられ被覆された粒子であって、その導電性ハイブリッド混合コーティングが黒鉛粒子及びケッチェンブラックでつくられている粒子を概略的に示す。

40

【図7】図7は、図6にしたがった粒子の混合物と、黒鉛及びケッチェンブラックをベースとする導電性ハイブリッド鎖によりこれらの粒子と同じ導電性レベルを有するようにつくられている導電性ネットワークとを概略的に示す。

【図 1】

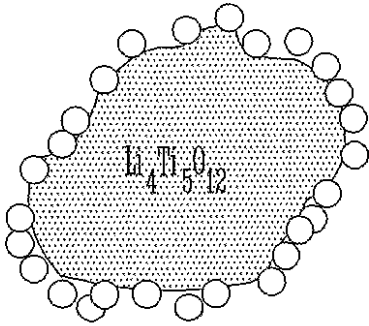


図 1

【図 2】

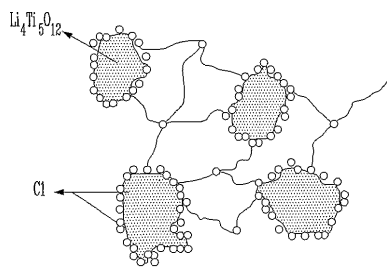


図 2

【図 3】

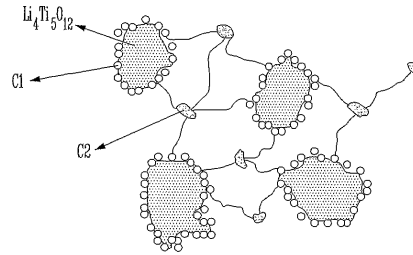
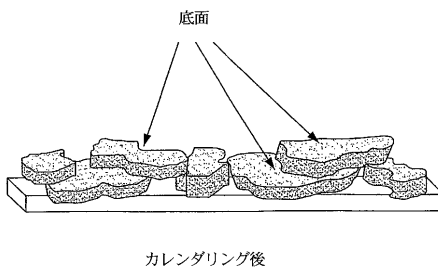
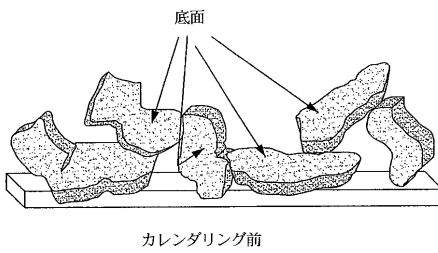
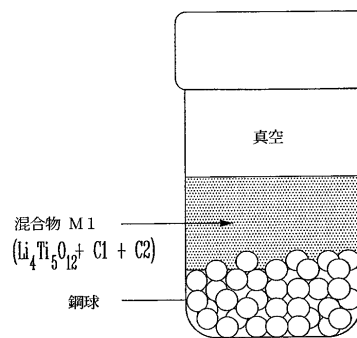


図 3

【図 4】



【図 5】



【図 6】

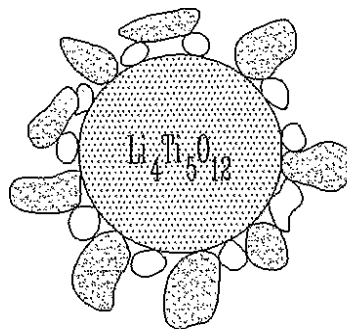


図 6

【図 7】

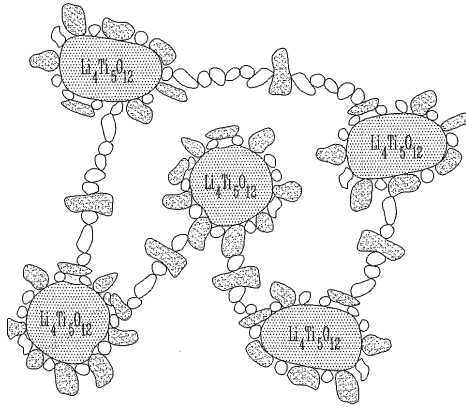


図 7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)		H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 10/05 (2010.01)		H 0 1 M 10/40	Z

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 ザギブ, カリム

カナダ国ケベック ジェイ 4 エム 2 エム 7, ロンギール, ベルコート 3 6 7 2

(72)発明者 シャレスト, パトリック

カナダ国ケベック ジェイ 3 イー 1 ピー 2, サン - ジュリー, リュ・カリグザ - ラバレ 1 6 6 2

(72)発明者 ガーフィ, アブデルバースト

カナダ国ケベック ジェイ 4 エックス 1 ダブリュ 2, プロザード, ブールバード・リバード 8 6 5 5

(72)発明者 ペリエ, ミッシェル

カナダ国ケベック エイチ 1 ティー 3 エイチ 8, モントリオール, 2 8 イー・アベニュー 6 3 2 3

(72)発明者 キノシタ, キミオ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 0 1 4, クパティーノ, ナンシー・コート 2 0 6 4 4

審査官 小池 秀介

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 0 8 6 5 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 9 5 7 4 4 (J P , A)

特開平 0 7 - 3 0 7 1 6 5 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 4 7 1 5 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 1 7 8 3 4 (J P , A)

国際公開第 0 2 / 0 4 6 1 0 1 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 0 1 5 1 1 1 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 3 4 0 2 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01G 9/00

9/016-9/02

9/025

9/038

9/058

9/07

9/10

9/155

9/21

9/26- 9/28

H01M 4/00- 4/62

10/36-10/40