

(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2015-220232

(P2015-220232A)

(43) 公開日 平成27年12月7日(2015.12.7)

(51) Int.Cl.
H01M 4/58 (2010.01)F1
H01M 4/58テーマコード (参考)
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2015-102727 (P2015-102727)
 (22) 出願日 平成27年5月20日 (2015.5.20)
 (31) 優先権主張番号 14/281,924
 (32) 優先日 平成26年5月20日 (2014.5.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 515137037
 ガバメント オブ ザ ユナイテッド ス
 テイツ オブ アメリカ, アズ レプレ
 ゼンテッド バイ ザ セクレタリー オ
 ブ ザ アーミー
 アメリカ合衆国 20310, ワシント
 ン ディストリクト オブ コロンビア,
 アーミー ペンタゴン 101
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (74) 代理人 100181674
 弁理士 飯田 貴敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高電圧リチウムイオン正極材料

(57) 【要約】

【課題】 正極材料を提供すること。

【解決手段】 正極材料であって、該正極材料は、

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$
 の公称化学量論を有する Li イオン正極材料を含有し、ここで M は、Cr、Ti、Al、
 Mn、Ni、V、Sc、La および／または Ga のうちの少なくとも 1 つから選択される
 三価陽イオンであり、M' は、Mn、Ni、Zn、Sr、Cu、Ca および／または Mg
 のうちの少なくとも 1 つから選択される二価陽イオンであり、y は、 $0 < y \leq 0.10$ の
 範囲内であり、x は、 $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲内であり、z は、 $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲
 内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内であり；該 Li イオン正極材料は、少
 なくとも 120 mAh/g の初期容量および 500 サイクル後に少なくとも 100 mAh
 /g の放電容量を有する、正極材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極材料であって、該正極材料は、

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有する Li イオン正極材料を含有し、ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga のうちの少なくとも 1 つから選択される三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg のうちの少なくとも 1 つから選択される二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲内であり、 z は、 $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内であり；

該 Li イオン正極材料は、少なくとも 120 mAh/g の初期容量および 500 サイクル後に少なくとも 100 mAh/g の放電容量を有する、正極材料。

【請求項 2】

$z = 0$ であり、 y は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である、請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 3】

y は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、そして x は、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内である、請求項 2 に記載の正極材料。

【請求項 4】

$y = 0.05$ であり、そして $x = 0.10$ である、請求項 2 に記載の正極材料。

【請求項 5】

$\text{M} = \text{Cr}$ であり、そして前記 Li イオン正極材料は、少なくとも 125 mAh/g の初期容量、および 500 サイクル後に少なくとも 105 mAh/g の放電容量を有する、請求項 4 に記載の正極材料。

【請求項 6】

$\text{M} = \text{Ti}$ である、請求項 4 に記載の正極材料。

【請求項 7】

z は、 $0 < z \leq 0.1$ の範囲内である、請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 8】

前記 Li イオン正極材料が、 $\text{C}/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ のクーロン効率を有する、請求項 7 に記載の正極材料。

【請求項 9】

z は、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内である、請求項 8 に記載の正極材料。

【請求項 10】

z は、 $0 < z \leq 0.02$ の範囲内である、請求項 9 に記載の正極材料。

【請求項 11】

$z = 0.01$ である、請求項 10 に記載の正極材料。

【請求項 12】

高電圧リチウムイオン正極材料であって、該正極材料は、

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有する Li イオン正極材料を含有し、ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga のうちの少なくとも 1 つから選択される三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg のうちの少なくとも 1 つから選択される二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲内であり、 z は、 $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内であり；

該 Li イオン正極材料は、 500 サイクル後に少なくとも 100 mAh g^{-1} の放電容量を有する、正極材料。

【請求項 13】

$z = 0$ であり、 y は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である、請求項 12 に記載の正極材料。

【請求項 14】

y は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、そして x は、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内である、請求項 13 に記載の正極材料。

【請求項 15】

$y = 0.05$ であり、そして $x = 0.10$ である、請求項 14 に記載の正極材料。

【請求項 16】

$M = Cr$ であり、そして前記 Li イオン正極材料は、少なくとも 125 mAh/g の初期容量、および 500 サイクル後に少なくとも 105 mAh/g の放電容量を有する、請求項 15 に記載の正極材料。

10

【請求項 17】

$M = Ti$ である、請求項 15 に記載の正極材料。

【請求項 18】

z は、 $0 < z \leq 0.10$ の範囲内であり、
前記 Li イオン正極材料が、 $C/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ のクーロン効率を有する、
請求項 12 に記載の正極材料。

【請求項 19】

20

z は、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内である、請求項 18 に記載の正極材料。

【請求項 20】

$d = 0$ であり、そして $z = 0.01$ である、請求項 19 に記載の正極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の引用

本願は、2013 年 12 月 4 日に出願された米国仮特許出願第 61/911,700 号の利益を主張する。この米国仮特許出願の完全な開示は、その全体が、本明細書中に参考として援用される。

30

【0002】

政府の利権

本明細書中に記載される発明は、米国政府により、または米国政府のために、製造され得、使用され得、そして認可され得る。

【0003】

発明の分野

本発明は一般に、正極材料に関し、そして特に、高電圧リチウムイオン正極材料に関する。

【背景技術】

【0004】

40

背景

$LiFePO_4$ [1] は、ホスフェート基で結合している酸素の性質 [2] に起因する、酷使に対するその強い耐性のために支持されている、 Li イオン正極材料である。また、より多くのエネルギーを貯蔵する材料において、ホスフェートベースのカソードの、酷使に対する耐性を利用することが望ましい。1つの可能性は、 $LiMnPO_4$ [1] (4.1 V)、 $LiCoPO_4$ [3] (4.8 V)、または $LiNiPO_4$ [4] (5.1 V) などの、より高い電圧の橄欖石に関心を向けることである。なぜなら、貯蔵されたエネルギーが、その電圧に比例するからである。特に、 $LiCoPO_4$ は、 $LiFePO_4$ と比較して、エネルギーを約 40% 増大させる可能性がある。さらに、その電子構造は、ポーラロン伝導 (polaronic conductivity) およびポーラロンを形

50

成する能力の観点で、それぞれ LiMnPO_4 および LiNiPO_4 より都合がよい [5]。

【0005】

しかし、 LiCoPO_4 に関する最初の研究は、放電のレートの改善をもたらしたにもかかわらず、容量の衰えが、さらなる進歩を遮断している [6~10]。従って、高い放電容量および低い容量の衰えを有する改善された Li イオン正極材料が望まれる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、例えば、以下を提供する：

10

(項目1)

正極材料であって、該正極材料は、

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有する Li イオン正極材料を含有し、ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga のうちの少なくとも1つから選択される三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg のうちの少なくとも1つから選択される二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲内であり、 z は、 $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内であり；

該 Li イオン正極材料は、少なくとも 120 mAh/g の初期容量および 500 サイクル後に少なくとも 100 mAh/g の放電容量を有する、正極材料。

20

(項目2)

$z = 0$ であり、 y は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である、上記項目に記載の正極材料。

(項目3)

y は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、そして x は、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目4)

$y = 0.05$ であり、そして $x = 0.10$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

30

(項目5)

$\text{M} = \text{Cr}$ であり、そして上記 Li イオン正極材料は、少なくとも 125 mAh/g の初期容量、および 500 サイクル後に少なくとも 105 mAh/g の放電容量を有する、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目6)

$\text{M} = \text{Ti}$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目7)

z は、 $0 < z \leq 0.1$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目8)

上記 Li イオン正極材料が、 $C/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ のクーロン効率を有する、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

40

(項目9)

z は、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目10)

z は、 $0 < z \leq 0.02$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目11)

$z = 0.01$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目12)

高電圧リチウムイオン正極材料であって、該正極材料は、

50

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有する Li イオン正極材料を含有し、ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga のうちの少なくとも 1 つから選択される三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg のうちの少なくとも 1 つから選択される二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲内であり、 z は、 $0 \leq z \leq 0.10$ の範囲内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内であり；

該 Li イオン正極材料は、500 サイクル後に少なくとも 100 mAh g^{-1} の放電容量を有する、正極材料。

(項目 13)

10

$z = 0$ であり、 y は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 14)

y は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、そして x は、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 15)

$y = 0.05$ であり、そして $x = 0.10$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 16)

20

$\text{M} = \text{Cr}$ であり、そして上記 Li イオン正極材料は、少なくとも 125 mAh/g の初期容量、および 500 サイクル後に少なくとも 105 mAh/g の放電容量を有する、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 17)

$\text{M} = \text{Ti}$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 18)

z は、 $0 < z \leq 0.10$ の範囲内であり、

上記 Li イオン正極材料が、 $\text{C}/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ のクーロン効率を有する、

上記項目のいずれかに記載の正極材料。

30

(項目 19)

z は、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

(項目 20)

$d = 0$ であり、そして $z = 0.01$ である、上記項目のいずれかに記載の正極材料。

【0007】

本開示の摘要

公称化学量論 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ を有する正極材料。ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga のうちの少なくとも 1 つから選択される三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg のうちの少なくとも 1 つから選択される二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲内である。 LiCoPO_4 に対する二重の組成修飾を使用することにより、その放電容量は、約 100 mAh/g から約 130 mAh/g まで上昇し、一方で、 Fe のみで置換された LiCoPO_4 の放電容量保持を保持する。 Si を含めるといふさらなる組成修飾は、そのサイクル寿命を増大させ、そしてそのクーロン効率を、 $\text{C}/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ まで、大いに改善させた。

40

【0008】

要旨

Li イオン正極材料が提供される。この材料は、 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有し、ここで M は、 C

50

r、Ti、Al、Mn、Ni、V、Sc、Laおよび／またはGaなどの三価陽イオンであり、M'は、Mn、Ni、Zn、Sr、Cu、Caおよび／またはMgなどの二価陽イオンであり、yは、 $0 < y \leq 0.10$ の範囲内であり、xは、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲内であり、zは、 $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲内であり、そしてdは、 $0 \leq d \leq 0.20$ の範囲内である。いくつかの例において、dは、 $0 \leq d \leq 0.10$ の範囲内であり、そして好ましくは、 $0 \leq d \leq 0.05$ の範囲内である。このLiイオン正極材料は、少なくとも120mAh/gの初期容量、および500サイクル後に少なくとも100mAh/gの放電容量を有する。

【0009】

いくつかの例において、この正極材料は、yが、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、xが、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そしてMが、CrまたはTiである、組成を有する。他の例において、yは、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、xは、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内であり、そしてMは、CrまたはTiである。さらに他の例において、 $y = 0.05$ であり、 $x = 0.10$ であり、そしてMは、CrまたはTiである。

【0010】

1つの実施形態において、zおよびdは、0に等しく、そしてこのLiイオン正極材料は、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の公称化学量論、少なくとも125mAh/gの初期容量、および500サイクル後に少なくとも105mAh/gの放電容量を有する。

【0011】

別の実施形態において、dは、0に等しく、zは、0に等しくなく、この正極材料は、Siを含有し、そしてこのLiイオン正極材料は、 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有し、ここでxおよびyは、上で与えられた値を有し、そしてzは、 $0 < z \leq 0.1$ の範囲内、好ましくは、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内、そしてより好ましくは、 $0 < z \leq 0.02$ の範囲内である。いくつかの例において、 $z = 0.01$ である。また、Siの添加は、この材料のクーロン効率を改善し、そしていくつかの例において、このクーロン効率は、C/3サイクルレートで97%～100%である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、組成 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ (M=Cr、Ti、Al、およびGa)のサンプルについての、サイクル数の関数としての放電容量のグラフプロットである。ここで10Ti10Feは、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ を表し、5Ti10Feは、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ を表す、などである。

【図2】図2は、本発明の実施形態による材料についての、サイクル数の関数としての放電容量のグラフプロットである。

【図3】図3は、本発明の実施形態による材料についての、サイクル数の関数としての長期間放電容量のグラフによる図示である。

【図4】図4は、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ (上)および $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ (下)についてのX線粉末回折パターンのグラフプロットであり、ピークに、リン酸橄欖石構造のPnma空間群のミラー指数で標識を付けている。

【図5】図5は、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ (上)、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ (中)および $\text{Li}_{1.0125}\text{Co}_{0.875}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.025}(\text{PO}_4)_{1.0125}$ (下)のX線粉末回折パターンのグラフプロットであり、ピークに、リン酸橄欖石構造のPnma空間群のミラー指数で標識を付けている。

【図6】図6は、レートの関数としての、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}$

10

20

30

40

50

$\text{Li}_{1.025}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の電圧対放電容量のグラフプロットである。

【図 7】図 7 は、(A) $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 対 (B) $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の容量およびクーロン効率のグラフプロットである。

【図 8】図 8 は、(A) $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 対 (B) $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の容量およびクーロン効率のグラフプロットである。

【図 9】図 9 は、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の X 線粉末回折パターンのグラフプロットである。

【図 10】図 10 は、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ の X 線粉末回折パターンのグラフプロットである。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

詳細な説明

少なくとも 120mAh/g の初期容量および 500 サイクル後に少なくとも 100mAh/g の放電容量を有する、改善された Li イオン正極材料が提供される。いくつかの例において、この改善された Li イオン正極材料は、少なくとも 125mAh/g の初期容量および 500 サイクル後に少なくとも 105mAh/g の放電容量を有する。さらに、この材料は、 Si を含有し得、これにより、 $C/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ のクーロン効率が提供される。

20

【0014】

改善された容量および劇的に低下した容量の衰えは、 LiCoPO_4 と比較して顕著であることが理解される。二重の組成修飾の使用は、その最も好ましい場合である、 LiCoPO_4 に対する Ti と Fe とでの修飾、または Cr と Fe とでの修飾において、約 100mAh/g から約 130mAh/g まで、放電容量を増大させ、一方で、 Fe のみで置換された LiCoPO_4 の放電容量保持を保持する。 Si を含めるさらなる組成修飾は、サイクル寿命を増大させ、そして $C/3$ サイクルレートで $97\% \sim 100\%$ まで、そのクーロン効率を大いに改善する。

【0015】

この材料は、 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有し、ここで M は、 Cr 、 Ti 、 Al 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Sc 、 La および／または Ga などの三価陽イオンであり、 M' は、 Mn 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Cu 、 Ca および／または Mg などの二価陽イオンであり、 y は、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲内であり、 x は、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲内であり、 z は、 $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲内であり、そして d は、 $0 \leq d \leq 0.2$ の範囲内である。いくつかの例において、 y は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ の範囲内であり、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である。他の例において、 y は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ の範囲内であり、 x は、 $0.08 \leq x \leq 0.12$ の範囲内であり、そして M は、 Cr または Ti である。さらに他の例において、 $y = 0.05$ であり、 $x = 0.10$ であり、そして M は、 Cr または Ti である。

30

40

【0016】

この正極材料はまた、 Si を含有し得、そしてこの Li イオン正極材料は、 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ の公称化学量論を有し得、ここで x および y は、上で与えられた値を有し、そして z は、 $0 < z \leq 0.1$ の範囲内、好ましくは、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲内、そしてより好ましくは、 $0 < z \leq 0.02$ の範囲内である。いくつかの例において、 $z = 0.01$ である。

【0017】

本発明をよりよく教示する目的であるが、その範囲をどのような方法でも限定せずに、 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 材料を作製するための固相合成方法、および本発明の材料の 1 つまたは 1 つより多くの例が

50

、以下で議論される。

【0018】

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ ($\text{M}=\text{Cr}$ 、 Ti 、 Al 、および/または Ga 、 $0 < y \leq 0.10$ および $0 \leq x \leq 0.2$) のサンプルを、固相経路により調製した。化学量論量の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 LiH_2PO_4 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Ga_2O_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および/またはアセチレンブラック（最終生成物の5重量%）を、ボールミル内で90分間粉碎した。次いで、この混合物を、 700°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で、 N_2 気流下で加熱し、次いでその反応物質混合物を、この温度で12時間保持した。 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ ($\text{M}=\text{Cr}$ または Ti) のサンプルを、 Si 供給源として $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ を使用して、同じ方法により調製した。

10

【0019】

得られた結晶相を、X線粉末回折を使用して同定した。X線データを、*Rigaku Ultima III* 回折計を使用して収集した。格子定数をピーク位置から、平行ビームジオメトリで収集したパターンの*Rietveld*改良を使用して計算した。電気化学試験のために、複合電極を、スラリーコーティング法により製造した。 N -メチルピロリドン（ NMP ）を溶媒として用いるスラリーを使用して、 Al 箔基板をコーティングして、約80重量%の活性材料、10重量%のポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）、8重量%のsuper-Pカーボンおよび2重量%の伝導性カーボンナノチューブ複合材料（*Chaeap Tubes. com*）の複合電極を製造した。この電極フィルムを、 0.97cm^2 の面積の小さい円盤に切断し、そして使用前に、空气中で赤外線ランプ下で乾燥させた。乾燥室（露点 -50°C 未満）内で、 $\text{Li}/$ 活性コイン電池（*Hohsen Al-clad CR2032*）を、3層の*Celgard*（登録商標）2400をセパレータとして使用し、そしてエチレンカーボネート（ EC ）とエチルメチルカーボネート（ EMC ）電解質との3：7（重量%）混合物（1重量%の HFIP を含む）中1.0重量モル濃度の LiPF_6 溶液を使用して、組み立てた。また、1個のコイン電池あたり $100\sim 150\mu\text{L}$ の電解質を使用し、そして*Maccor*シリーズ4000テスターを使用して、電気化学試験を行った。 C レートの計算のために、容量を約 150mAh g^{-1} と仮定した。

20

【0020】

Co の代わりに使用する Fe に加えて、 Cr 、 Ti 、 Al および Ga が挙げられる元素の置換により、 Fe で置換された LiCoPO_4 の放電容量は増大し、一方で、長いサイクル寿命が維持された。理論によって束縛されないが、 Co 部位での置換および陽イオン空格子点に都合がよい公称化学量論 $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ ($\text{M}=\text{Cr}$ 、 Ti 、 Al 、および/または Ga)は、都合がよい性能を示した。なぜなら、 Li 部位での置換は、 Li イオン電導を遮断するからである。さらに、上記化学量論は、 Li イオン電導を増強し得る陽イオン空格子点の存在に都合がよい。

30

【0021】

ここで図1を参照すると、多数の異なる組成についての、サイクルの関数としての容量が示されている。 Ti 、 Fe の二重修飾、および Cr 、 Fe の二重修飾は、最も都合がよい放電容量およびサイクル寿命を示した。さらに、組成レベルは、 Fe については0.10、そして Ti または Cr については0.05であることが発見された。全てのサンプルは、 LiCoPO_4 と比較して優れたサイクル寿命、および Fe のみで置換された LiCoPO_4 （図中で $20\text{Fe}(\text{ARL})$ と標識され、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ の公称化学量論に対応する）と比較して増大した放電容量を示した。

40

【0022】

図2は、 Ti 、 Fe の二重修飾、および Cr 、 Fe の二重組成修飾の、最適ドーパントレベルである 0.10Fe および 0.05Ti または Cr における、容量の衰えに対する効果を実証する。非置換 LiCoPO_4 コントロールサンプルを含めた全てのサンプルを、 3.5V と 5V との間で、重量で3：7のエチレンカーボネート：エチルメチルカーボ

50

ネート電解質（1重量%のHFIP電解質添加剤を含む）中1MのLiPF₆を使用してサイクルさせた。電池を、C/3定電流を使用して5Vまで充電し、その後、その電流がC/15未満になるまで、5Vの定電圧にした。用語「C」、「C/3」、「C/15」などは、バッテリーの充電電流および放電電流を率に応じて決定するためにバッテリー産業により使用されるCレートをいうことが理解される。例えば、1Cレートで放電される1,000mAhのバッテリーは、理想的には、1,000mAの電流を1時間提供し、一方で、1,000mAhのバッテリーについてのC/2放電レートは、理想的には、500mAの電流を2時間提供する。

【0023】

図2に示されるように、非置換LiCoPO₄コントロールサンプルは、激しい容量の衰えを示した。しかし、LiCoPO₄へのFe置換（公称LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄）は、非置換LiCoPO₄と比較して、容量の衰えの有意な低下を有した。また、Feに加えて別の元素でのさらなる組成修飾による、放電容量の増大が示される。例えば、Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}サンプルは、Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Ti_{0.05}(PO₄)_{1.025}よりわずかに小さい初期放電容量を有するにもかかわらず、サイクリングの際のより良好な容量保持を示した。

【0024】

図3は、組成Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}の長期間サイクリングを、LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄と比較する。Fe置換LiCoPO₄は、500サイクル目に、その容量の約80%（初期容量108mAhg⁻¹のうちの89mAhg⁻¹）を保持した。CrおよびFeで二重に置換されたLiCoPO₄は、Fe置換LiCoPO₄より高い初期容量を有したが、これもまた、500サイクル目に、容量の約80%（初期容量131mAhg⁻¹のうちの107mAhg⁻¹）を保持した。

【0025】

図4は、Li_{1+y/2}Co_{0.90-y}Fe_{0.10}Cr_y(PO₄)_{1+y/2}のXRDパターンのy=0.05および0.10の場合の比較である。下のXRDパターンに観察されるように、Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}は、XRDで検出可能な他の相を有さない、リン酸橄欖石構造を形成する。このパターンは、1つの相が存在することを確認する、リン酸橄欖石構造の印を付けられ得る。X線回折データのRietveld分析から、Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}の単位胞体積を、282.9Å³と決定した。また、その格子パラメータを以下の表1に、LiCoPO₄[11]およびLiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO₄[12]と比較して列挙する。LiCoPO₄およびLiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO₄の単位胞体積は、それぞれ284.3Å³および285.1Å³である。Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}についてのこの単位胞体積の減少は、かなり小さい6配位Cr³⁺（有効イオン半径=0.615Å[13]）での、Co²⁺（有効イオン半径=0.745Å[13]）およびFe²⁺（有効イオン半径=0.780Å[13]）の置き換え、ならびに電荷の中性を維持するために必要とされる陽イオン空格子点の存在と矛盾しない。Cr, Fe置換LiCoPO₄についてのこの単位胞体積の減少は、格子パラメータaおよびbが減少し、パラメータcがほとんど変化しないことから生じる。

【0026】

理論によって束縛されないが、改善された放電電気化学的性能はおそらく、増大した電子および/またはイオン伝導率からもたらされ得る。Liイオン伝導率は、もちろん、Liイオン濃度およびLiイオン移動度の関数である。修飾LiCoPO₄と非修飾LiCoPO₄との間でLiイオン濃度の差はほとんどないので、増大したLiイオン移動度がおそらく、LiCoPO₄に対するCr, Fe置換LiCoPO₄の放電容量およびレート能力（図6に示されるレート）の改善のための前提である。

10

20

30

40

50

【0027】

【表1】

表 1

公称組成	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LiCoPO ₄	10.2048	5.9245	4.7017	284.3
LiCo _{0.9} Fe _{0.1} PO ₄	10.2175	5.9335	4.7025	285.1
Li _{1.025} Co _{0.85} Fe _{0.10} Cr _{0.05} (PO ₄) _{1.025}	10.1703	5.9204	4.6991	282.9
Li _{1.025} Co _{0.85} Fe _{0.10} Ti _{0.05} (PO ₄) _{1.025}	10.2019	5.9299	4.6976	284.2
Li _{1.025} Co _{0.84} Si _{0.01} Fe _{0.10} Cr _{0.05} (PO ₄) _{1.025}	10.2009	5.9314	4.6999	284.4
Li _{1.025} Co _{0.84} Si _{0.01} Fe _{0.10} Ti _{0.05} (PO ₄) _{1.025}	10.2060	5.9308	4.6986	284.4

10

【0028】

より高いCr含有量のもの(Li_{1.05}Co_{0.8}Fe_{0.10}Cr_{0.10}(PO₄)_{1.05})が調製される場合、そのXRDパターンは、25°(2θ)の周囲に余分なピークを示し、これは、Li₉Cr₃P₈O₂₉と一致する。これは、0.05Crという最適レベルを示した電気化学的結果と一致する。なぜなら、より高いCr含有量において、電気化学的に活性ではない第二の相(Li₉Cr₃P₈O₂₉)が現れるからである。

【0029】

図5は、Li_{1+y/2}Co_{0.90-y}Fe_{0.10}Ti_y(PO₄)_{1+y/2}のXRDパターンの、 $y=0.025$ 、 0.05 および 0.10 の場合を比較する。このパターンは、およそ24.5°(2θ)の幅広いピーク(これは、全てのTi含有サンプルに存在する、LiTi₂(PO₄)₃様の相に帰属され得る)以外は、LiCoPO₄と一致する。この二次的な相は、Tiレベルが増大すると、成長する。Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Ti_{0.05}(PO₄)_{1.025}の単位胞体積を、284.4 Å³と決定した。その格子パラメータをまた、表1に、LiCoPO₄ [11]およびLiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO₄ [12]と比較して列挙する。LiCoPO₄およびLiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO₄の単位胞体積は、それぞれ284.3 Å³および285.1 Å³である。このわずかに小さい単位胞は、Ti⁴⁺(0.65 Å)またはTi³⁺(0.67 Å)のいずれかでの、Co²⁺(0.745 Å) [13]の置き換えと矛盾しない。

20

30

【0030】

二次的なLiTi₂(PO₄)₃様の相の存在は、Ti, Fe置換LiCoPO₄の電気化学的性能を増大させるための機構が、Cr, Fe置換LiCoPO₄についての機構と異なり得ることを示唆する。先に議論されたように、0.05Cr置換レベルにおいて、Coの大掛かりな置換が得られる。対照的に、Ti, Fe修飾LiCoPO₄サンプルは全て、小さい割合のLiTi₂(PO₄)₃様の相を含む。従って、本発明者らは、Ti, Fe修飾LiCoPO₄についての電気化学的性能の改善は、置換LiCoPO₄のLiイオン伝導率に対してこの相が有する有利な効果から生じ得ると提唱する。

【0031】

このLiTi₂(PO₄)₃様の相は、NASICON構造を有し、そして高いLiイオン伝導率に都合がよいNASICON構造の構造的特徴の結果として、優れたLiイオン伝導体であることが公知である。さらに、2つのLiイオン伝導材料の界面は、相乗効果によって、この界面の両側で数桁増大したLiイオン伝導率をもたらし得る。

40

【0032】

LiCoPO₄の二重の組成修飾に起因する、容量の衰えに関する改善を示したが、レート関数としての、Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}の容量に対する組成修飾の有利な効果を図6に示す。3つのレートC/10、C/2およびCでの代表的な放電曲線がプロットされている。C/10における容量は、約132 mA h/gである。1Cレートにおいて、この容量は約126 mA h/gであるので、この材料は、優れたレート能力を示す。これらの改善は、増強されたLiイオン伝

50

導からもたらされると提唱される。

【0033】

上記のことに加えて、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ ($\text{M}=\text{Cr}$ または Ti)の公称組成のクーロン効率が、 Si を添加することにより改善された。サイクルおよびサイクル寿命の関数としての放電容量を、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ について、その Si を含まないアナログと比較して、図7に示す。この図に示されるように、クーロン効率およびサイクル寿命の有意な改善が観察された。 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ は、図8に示されるように、クーロン効率の類似の改善、およびサイクル寿命のさらに大きい改善を示した。

10

【0034】

公称組成 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ のX線回折パターンを、図9に示す。 25° の周囲に、リン酸橄欖石構造に対応しないピークが存在する。これは、 Si または先に議論されたような $\text{Li}_9\text{Cr}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ の、いずれかに関連し得る。その格子定数(表1を参照のこと)は、 $\text{LiFeO}_{1.0}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ と比較して、単位胞体積の減少を示すが、この単位胞体積は、 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ より大きく、このことは、出発組成への Si の含有が、 LiCoPO_4 内に置換され得る Cr の量を減少させることを示唆する。しかし、 $\text{LiFeO}_{1.0}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ と比較して減少した単位胞体積は、 Co 格子部位におけるいくつかの置換が、依然として起こっていることを示す。結晶化学の観点から、 Cr (有効半径 $=0.615\text{ \AA}$ [13])は、 Si (有効イオン半径 $0.40\text{ \AA}$ [13])よりも、 Co (有効イオン半径 $0.745\text{ \AA}$ [13])とより置き換わりやすい。公称組成 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_1$ のX線回折パターンを、図10に示す。 $24.6^\circ(2\theta)$ の周囲に、リン酸橄欖石構造に対応しないピークが存在する。このピークは、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ に起因し得るが、決定的な帰属は行わなかった。なぜなら、1個のみのピークが明らかであり、これは、 Ti 含有サンプルについて先に議論された $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 様の相と同じ領域内にあるからである。このサンプルについての単位胞体積(表1)は、 $284.41\text{ \AA}^3$ であることが分かった。このことは、測定の不確定さの範囲内で、 Si を含まないアナログから変化していないことを示す。

20

30

【0035】

本明細書中に開示された教示に対する変更および改変は、当業者に明らかであり、そして依然として、本発明の範囲内に入る。従って、本発明の範囲は、特許請求の範囲およびその全ての均等物によって規定される。

【図 1】

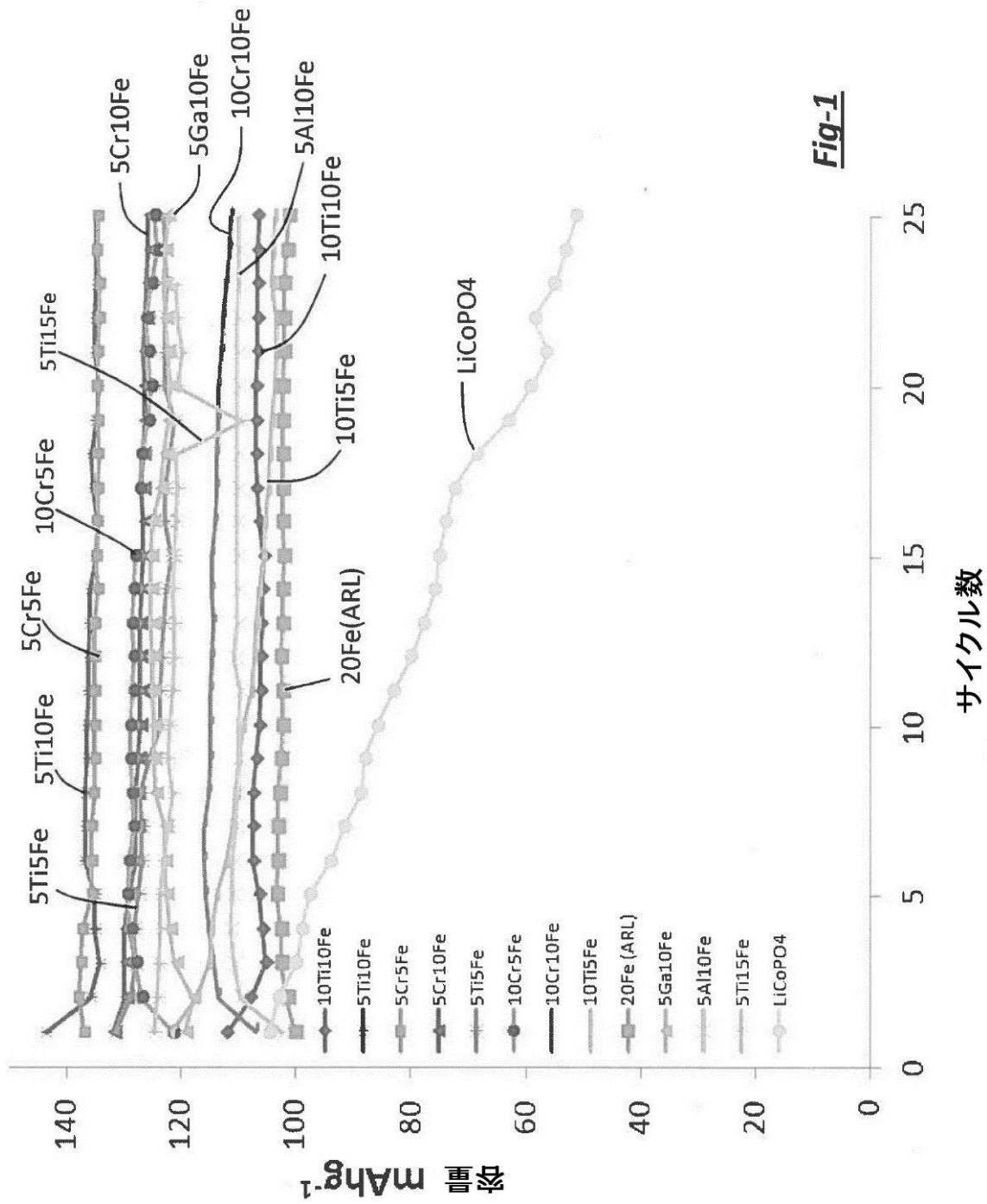
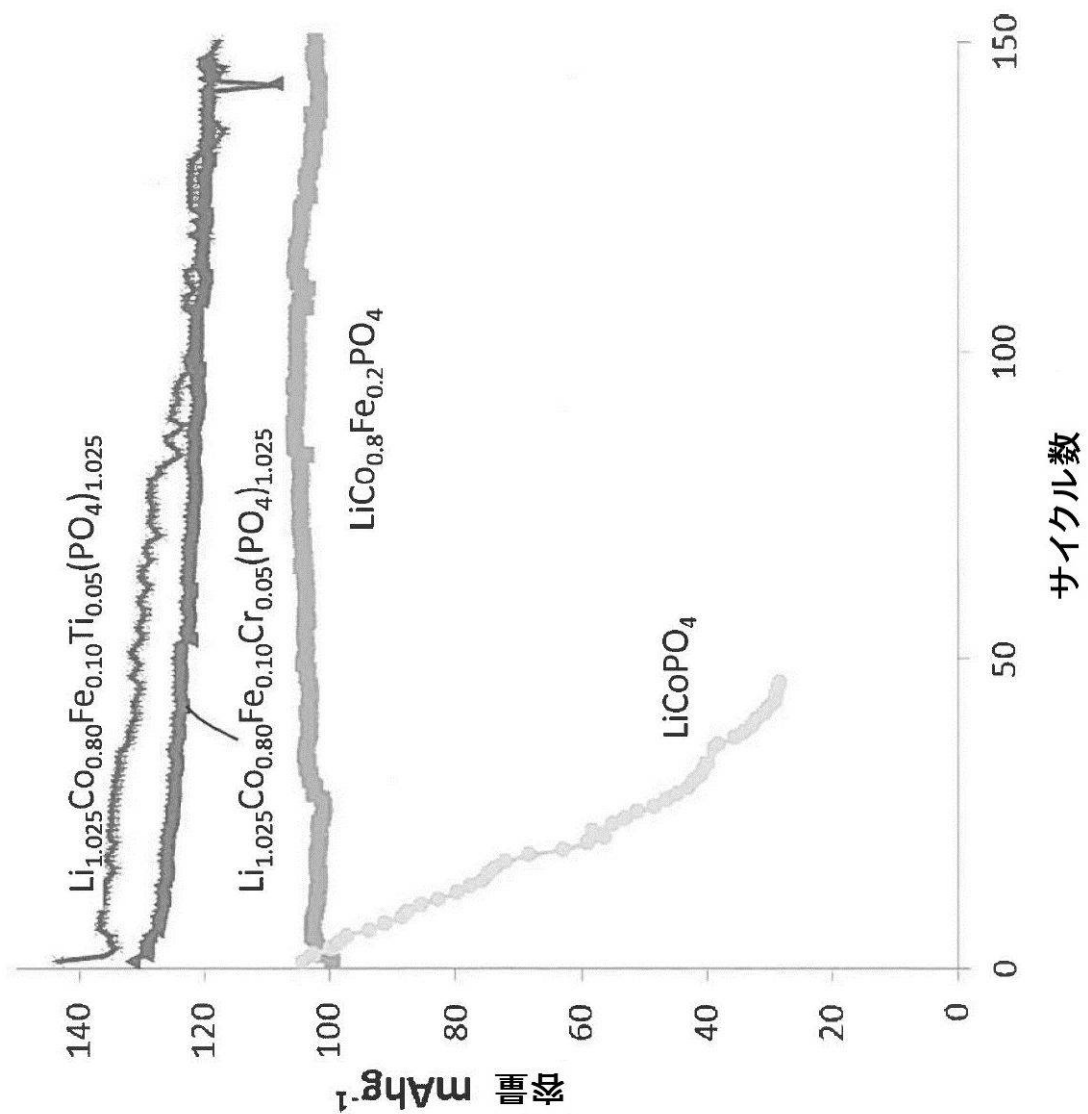


Fig-1

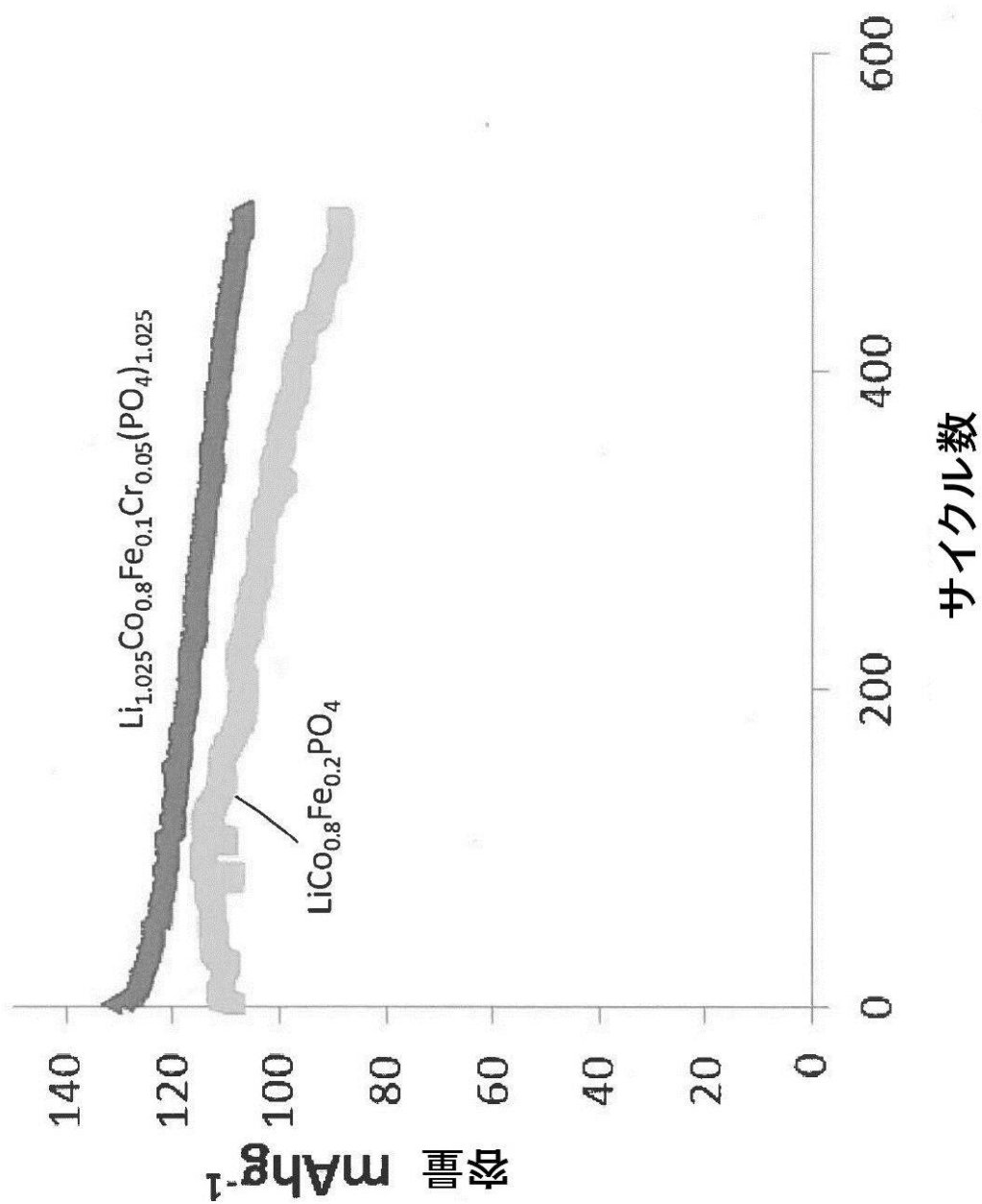
【 図 2 】



サイクル数

Fig-2

【図 3】

Fig-3

【 図 4 】

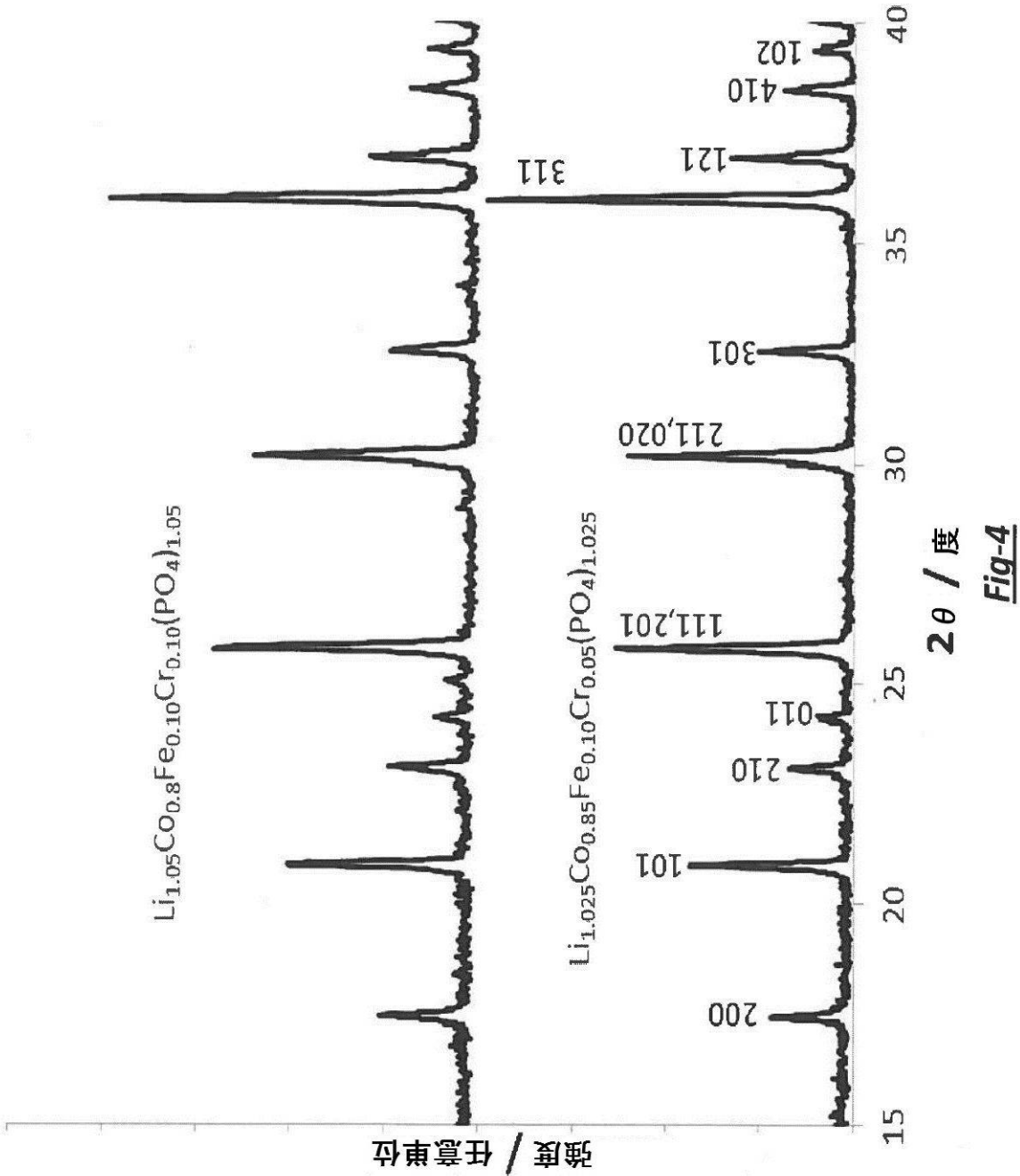


Fig-4

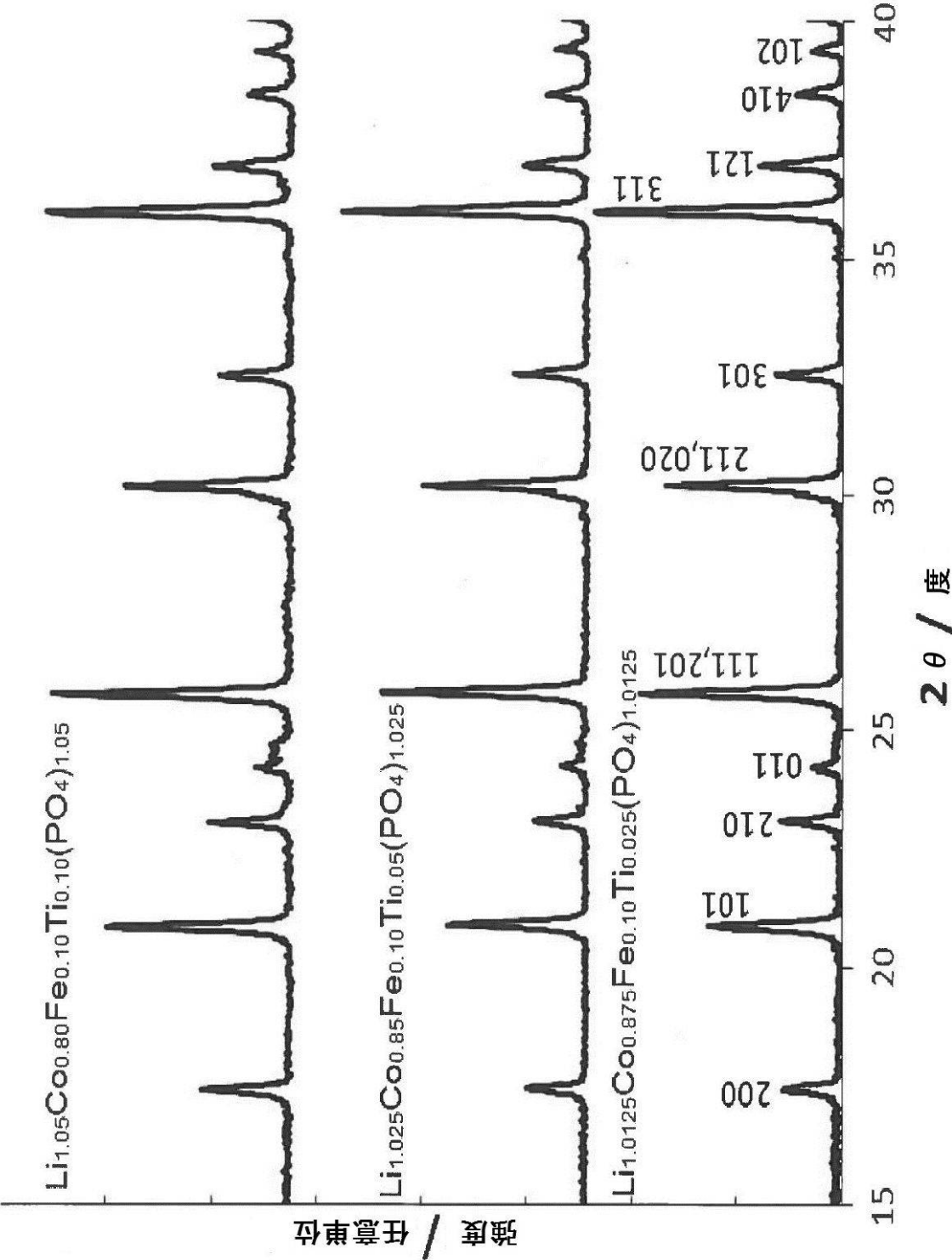
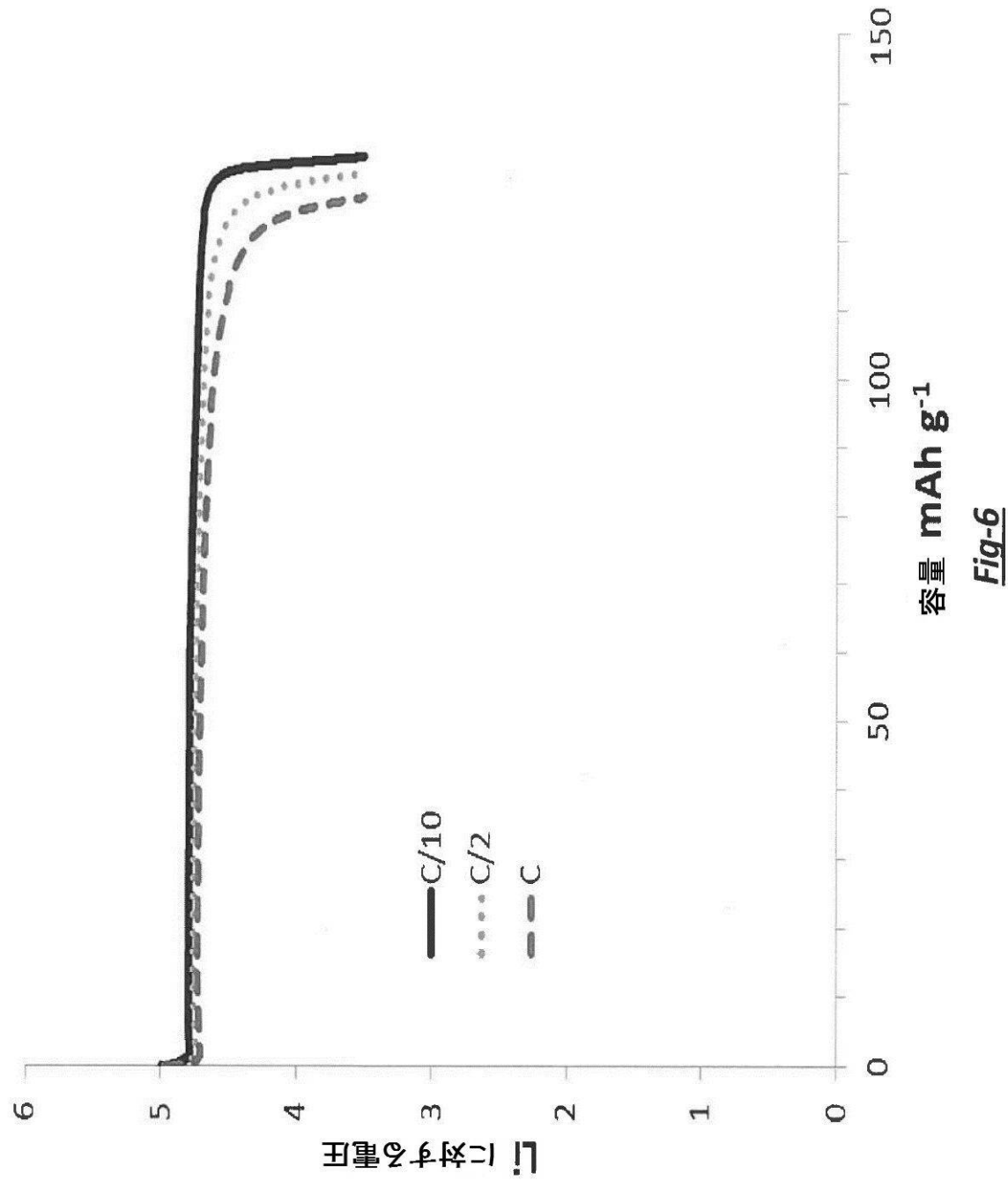


Fig-5

【図 6】



【図 7】

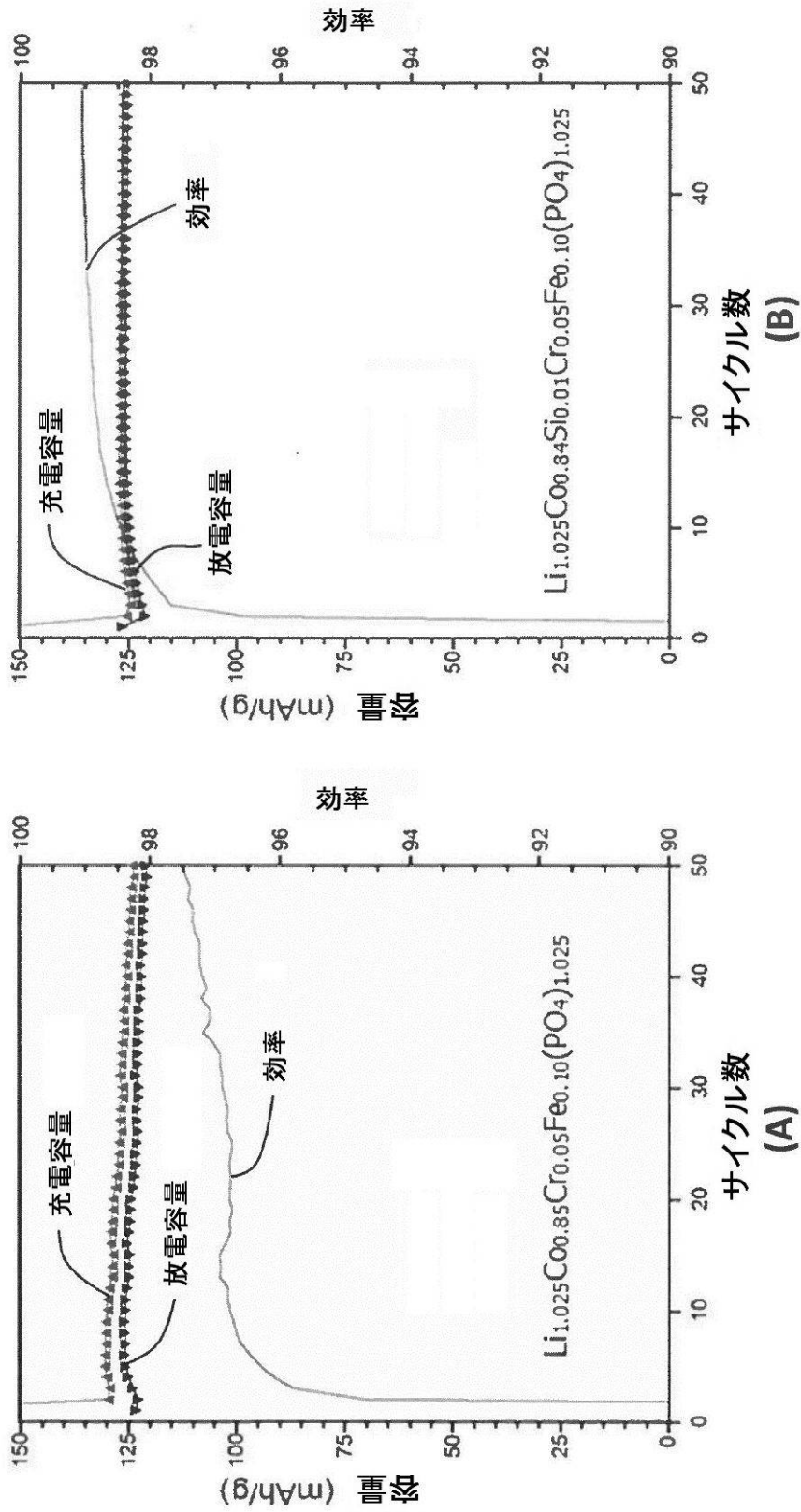


Fig-7

【図 8】

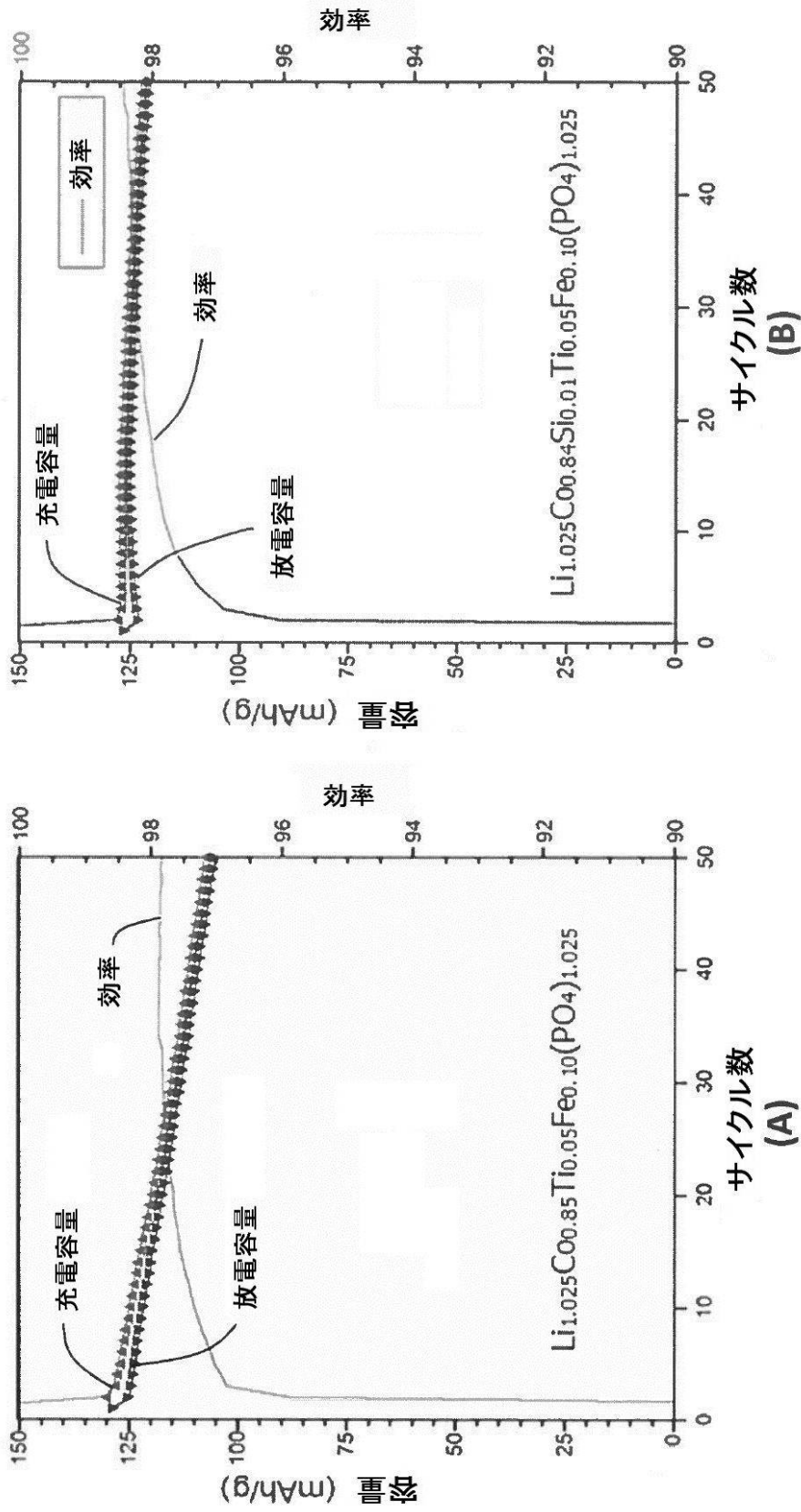


Fig-8

【図 9】

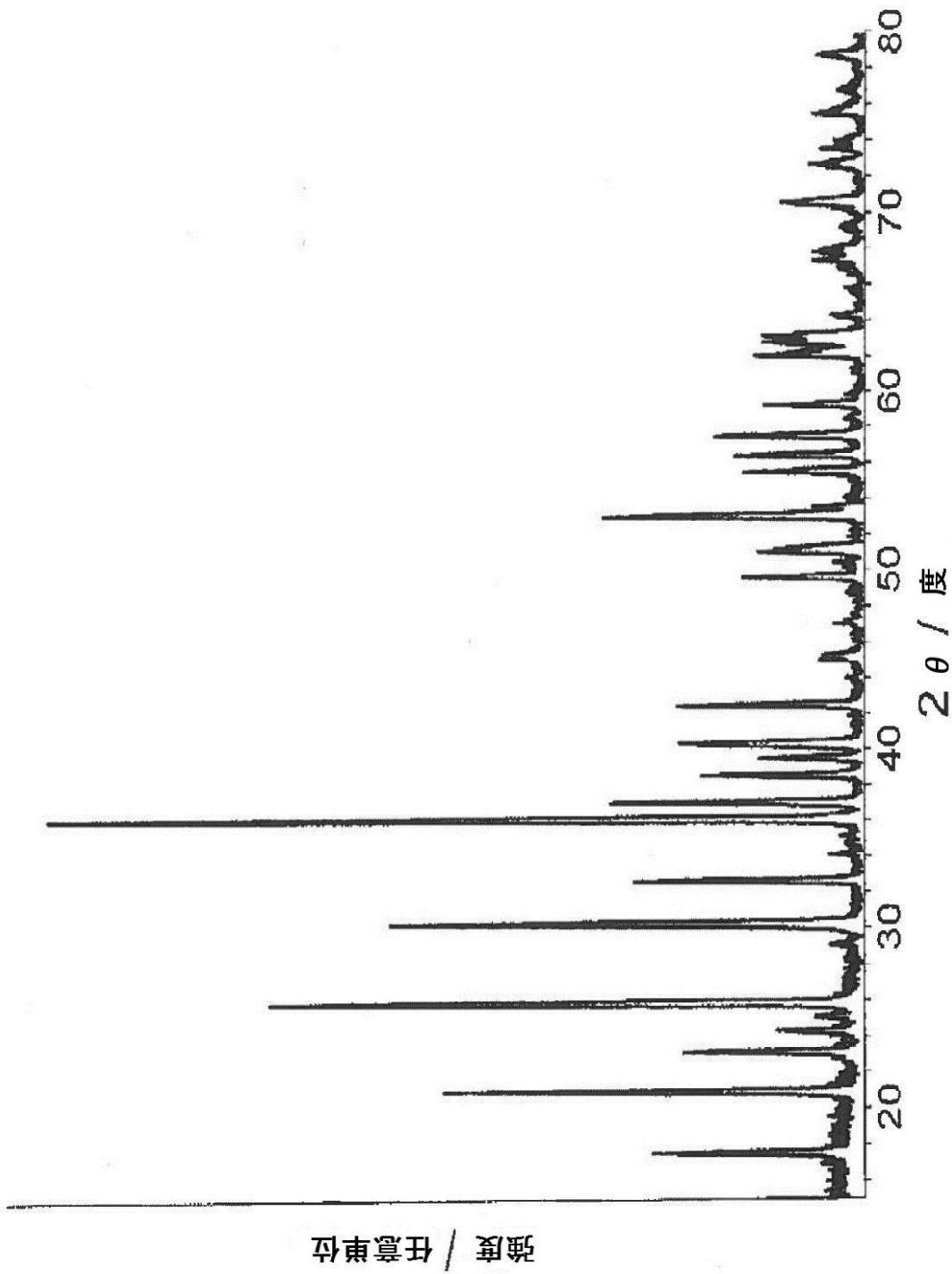
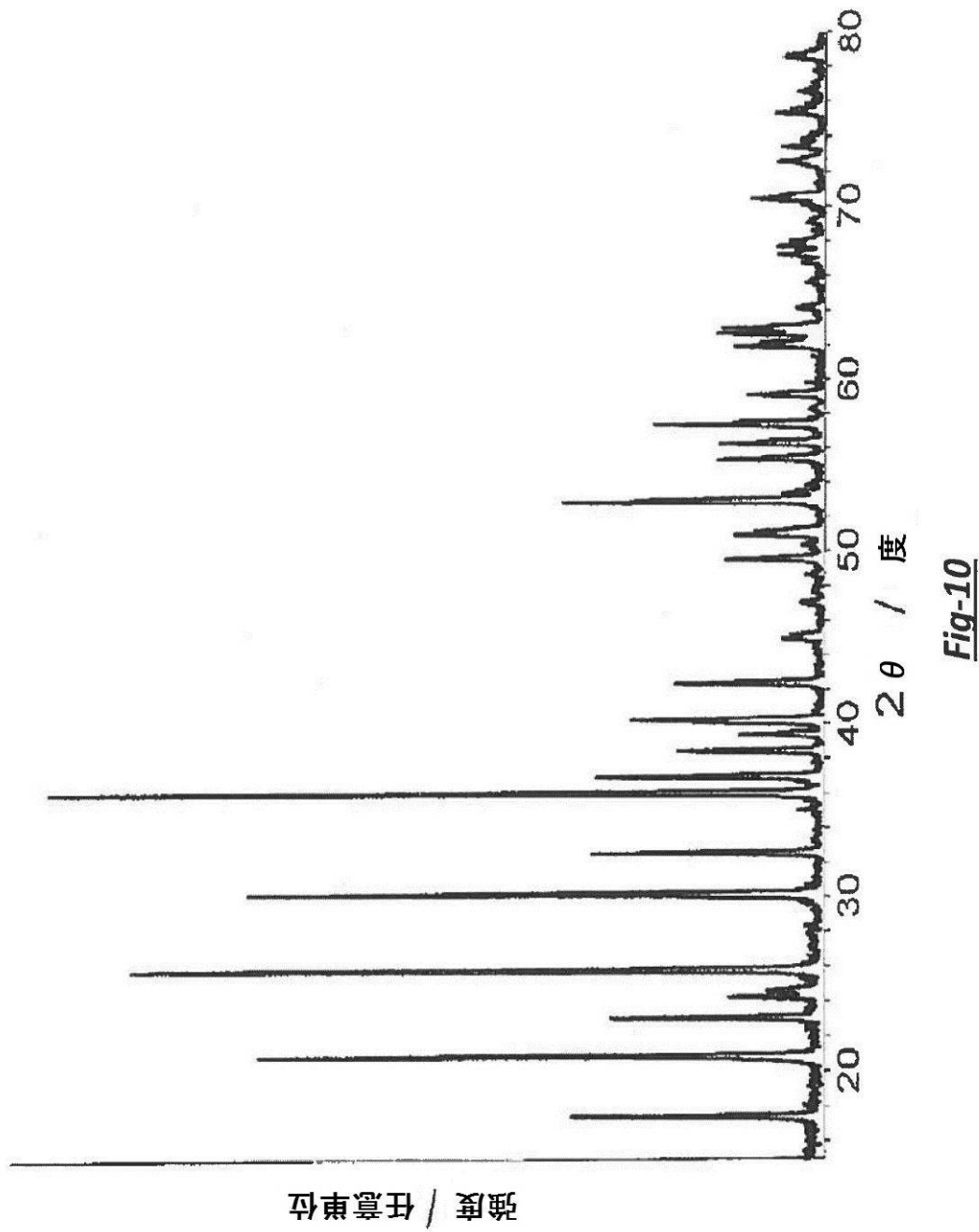


Fig-9

【図 10】



【手続補正書】

【提出日】平成27年7月21日(2015.7.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

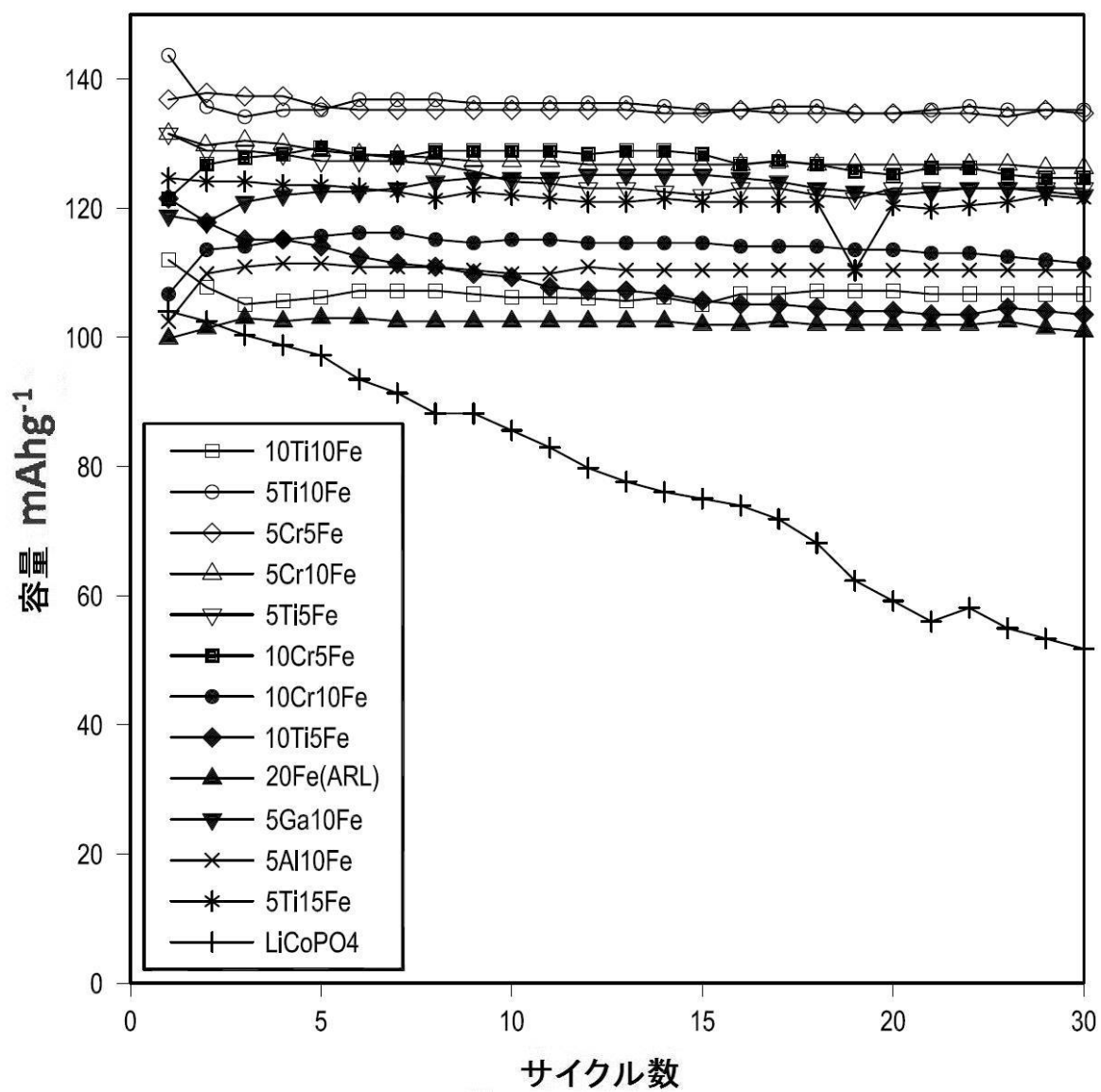
【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正の内容】

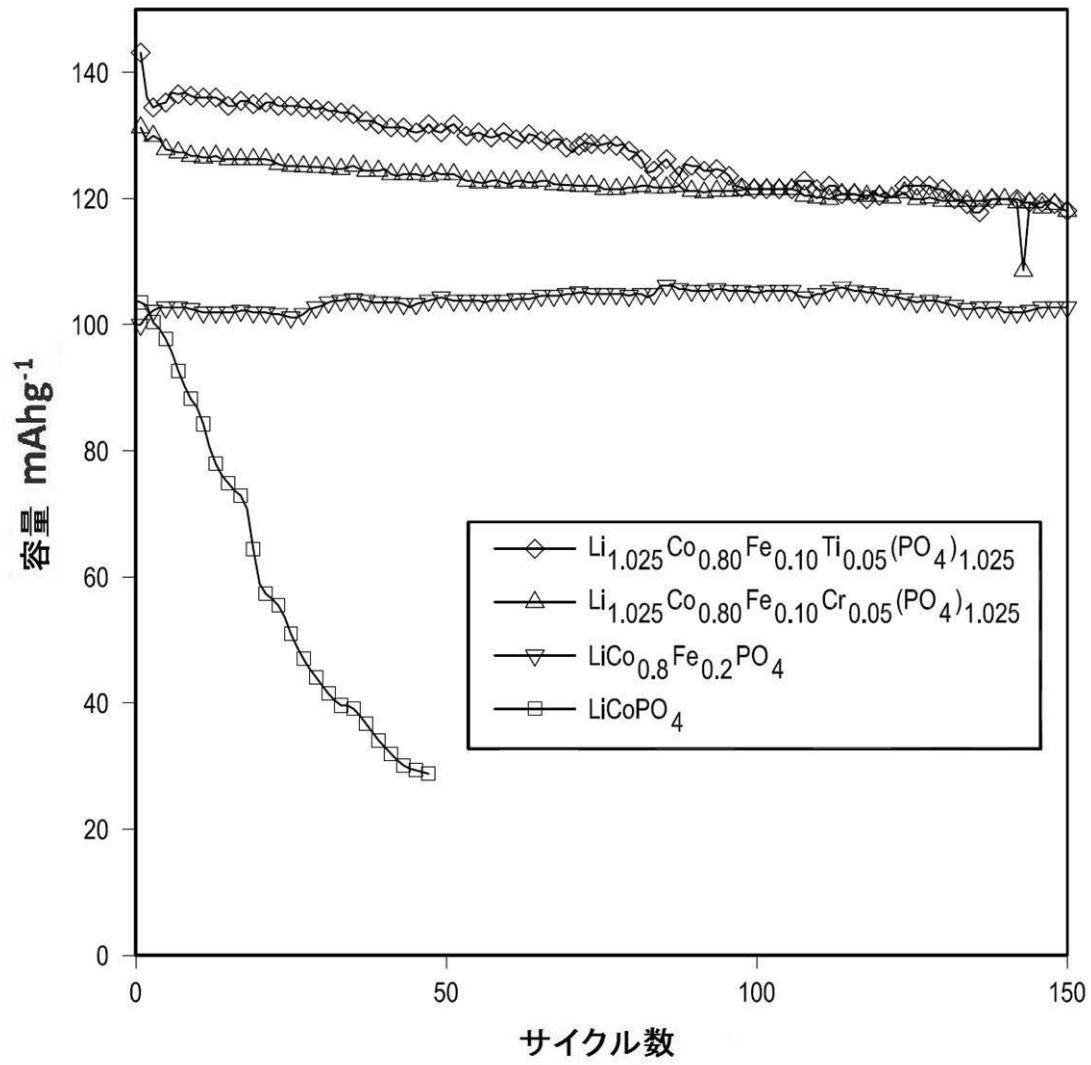
【図 1】

FIG. 1



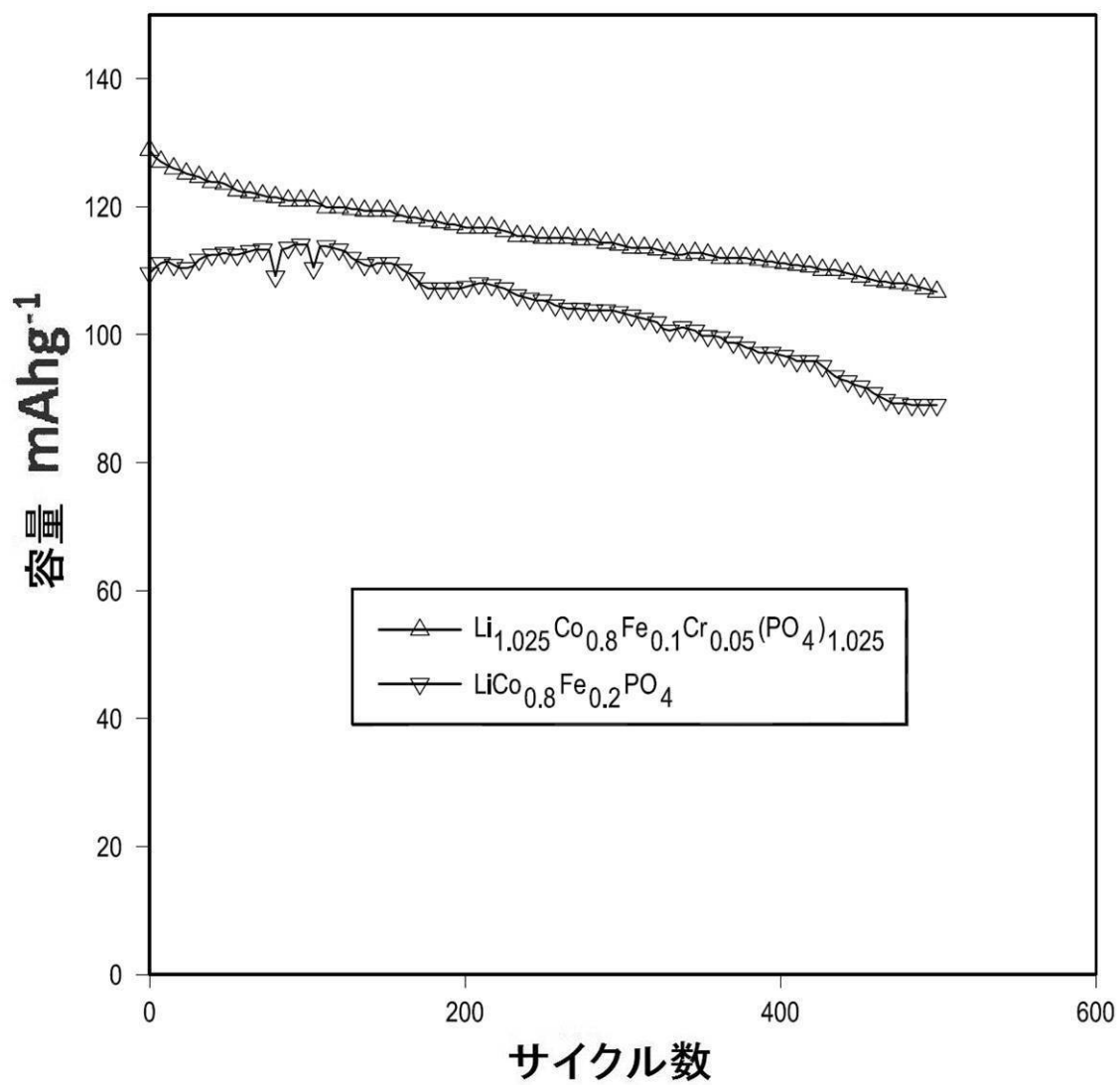
【図 2】

FIG. 2



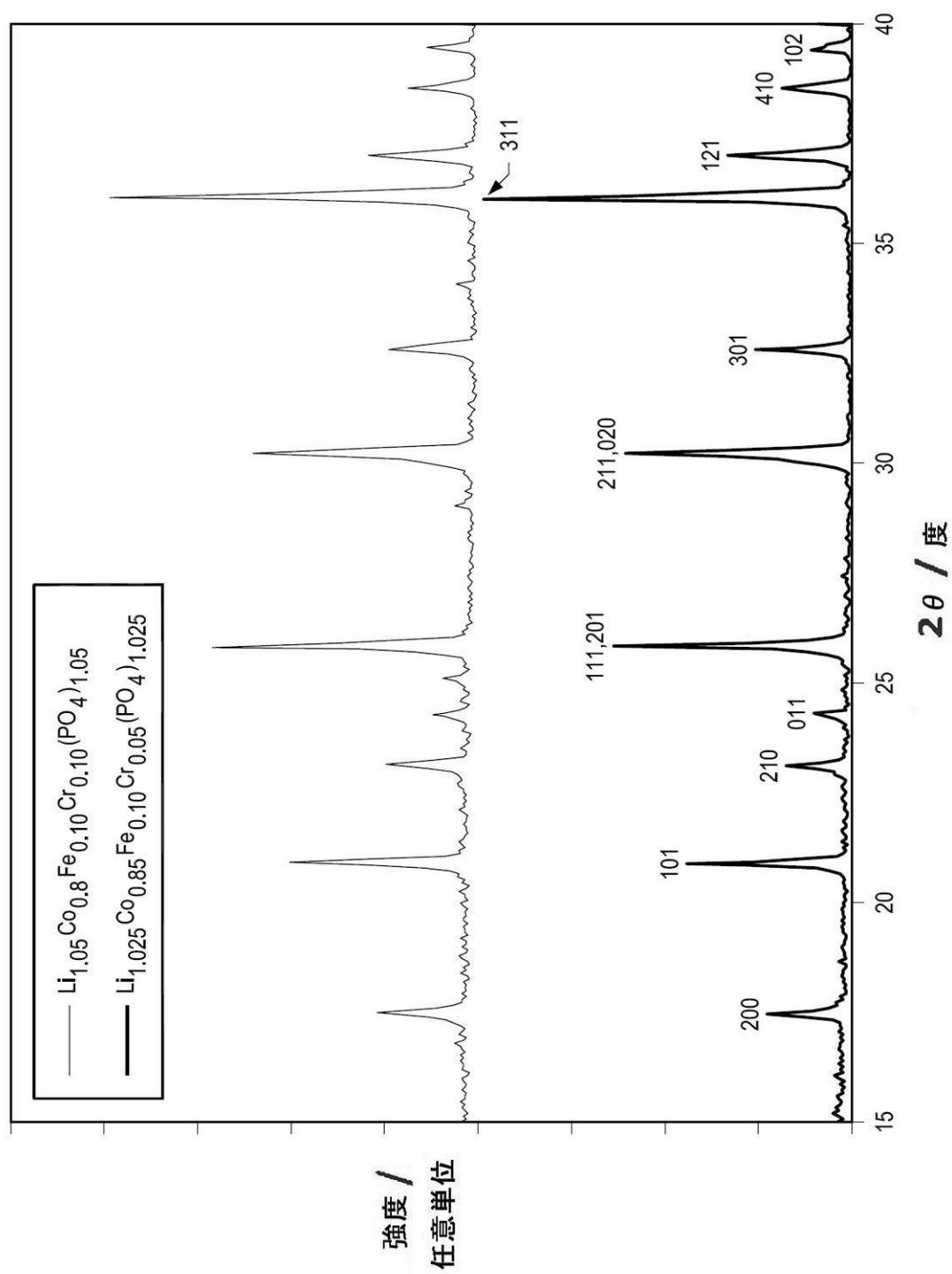
【図 3】

FIG. 3

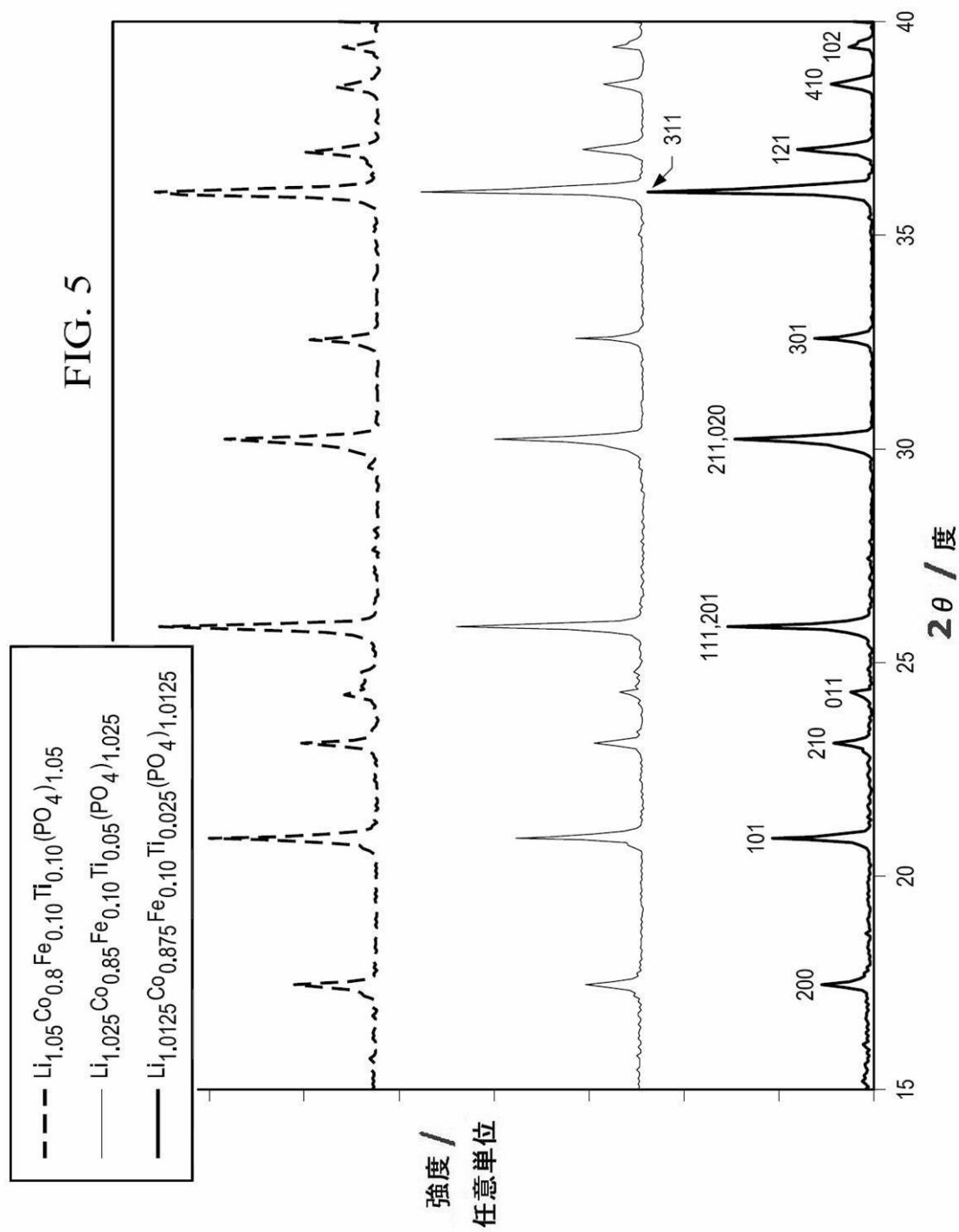


【 図 4 】

FIG. 4

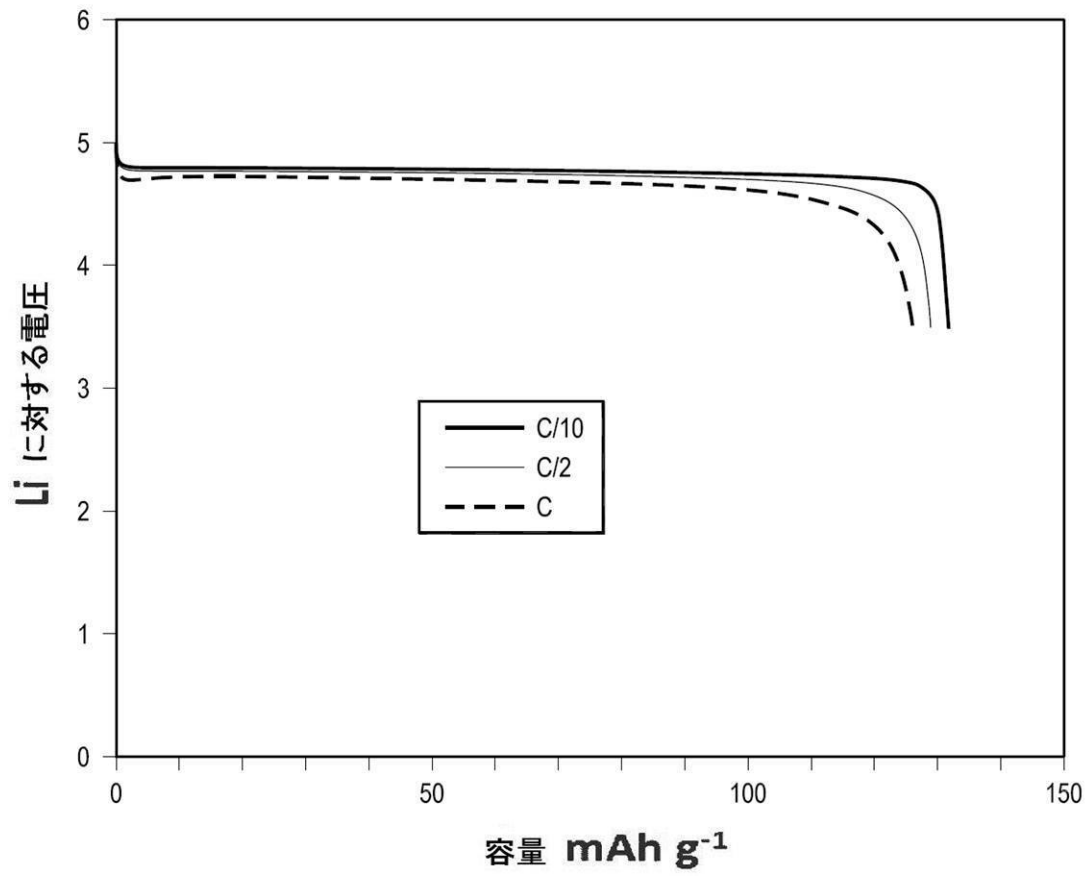


【図 5】

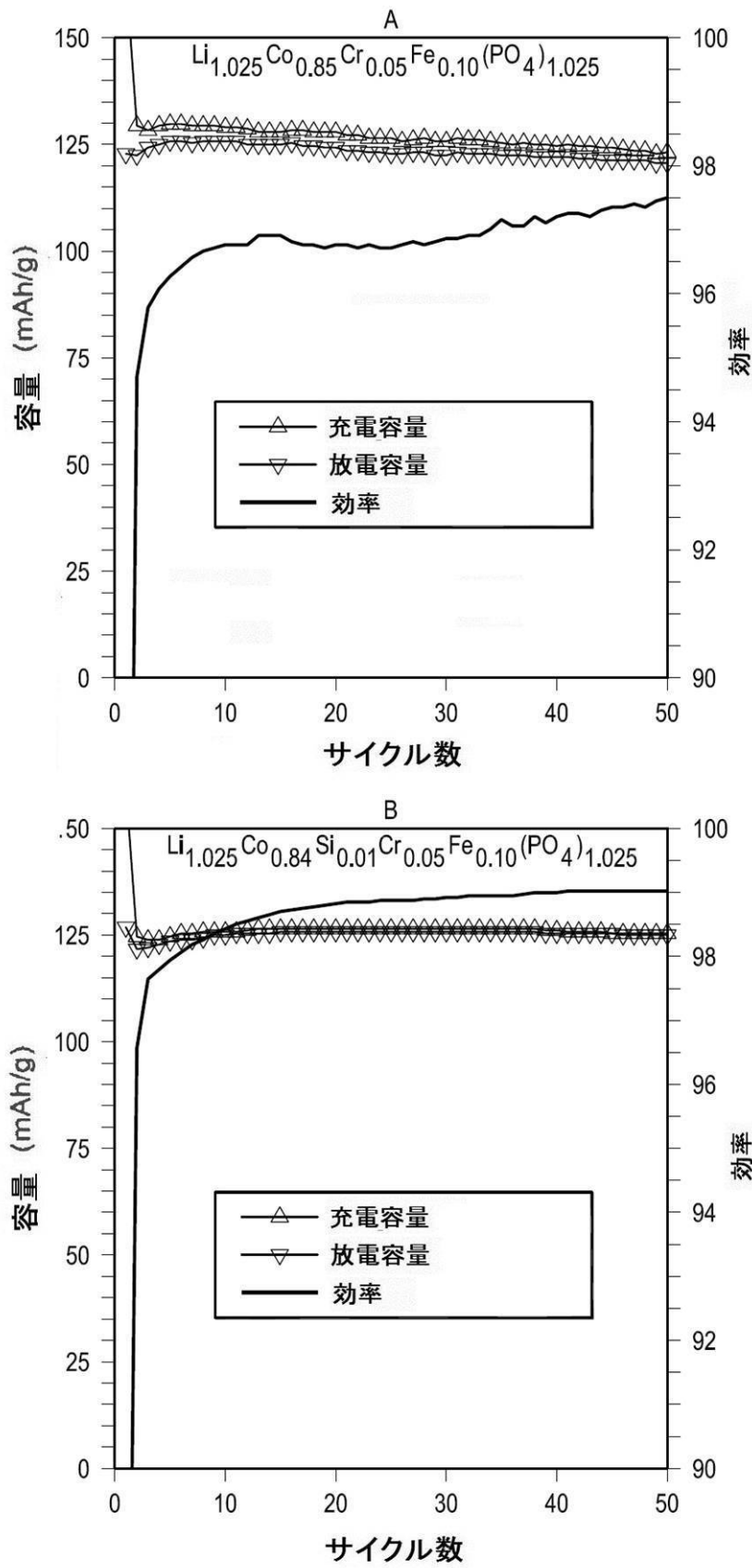


【図 6】

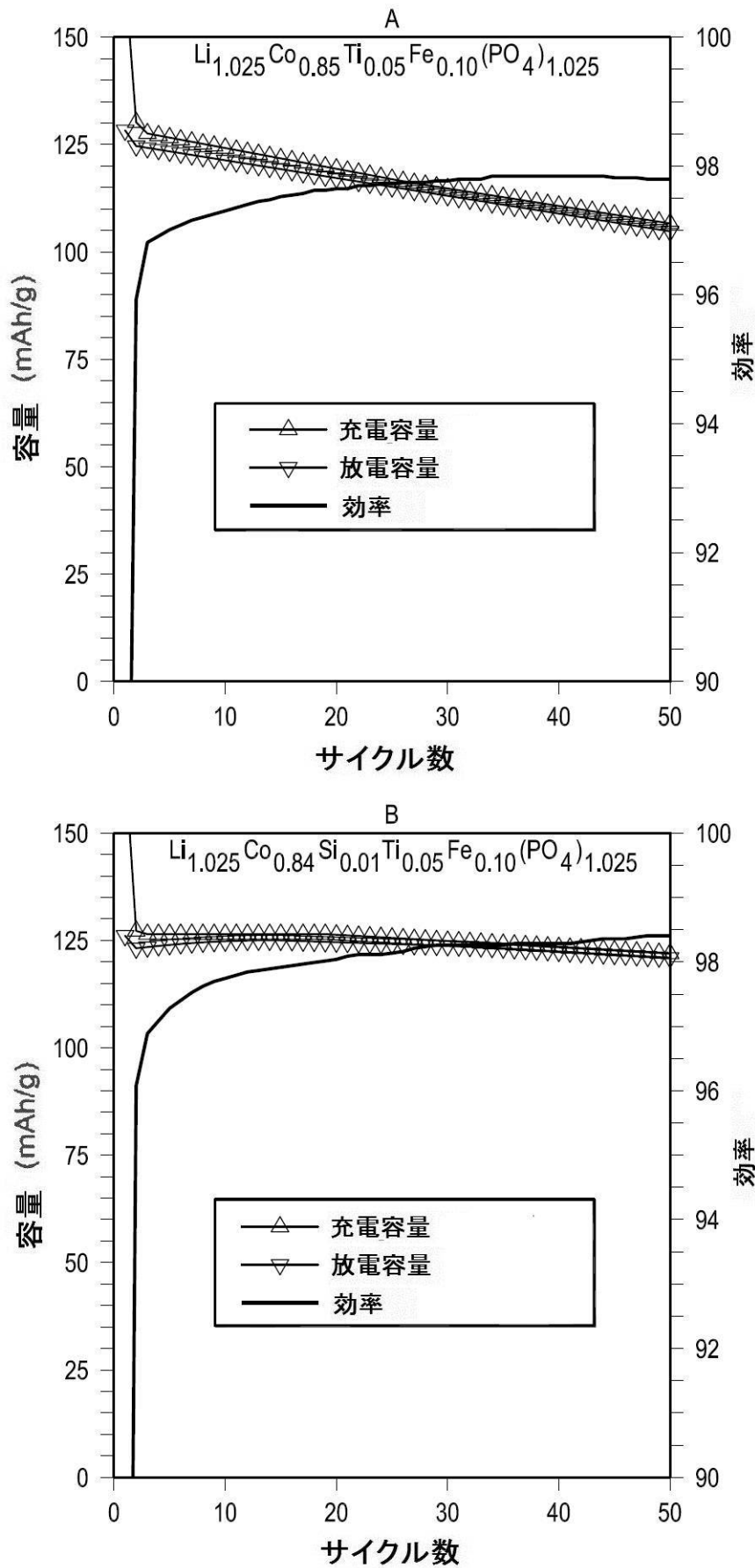
FIG. 6



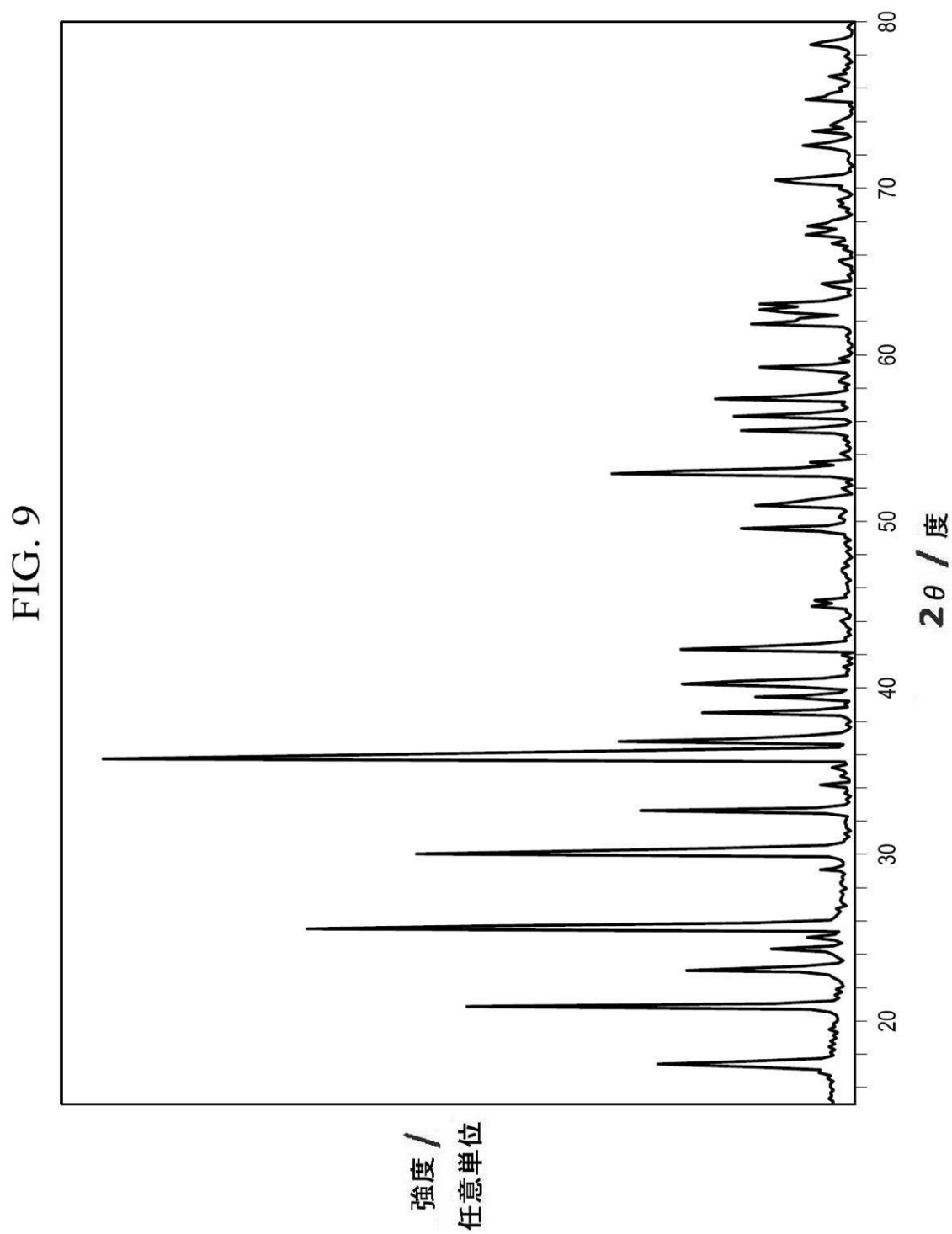
【図 7】



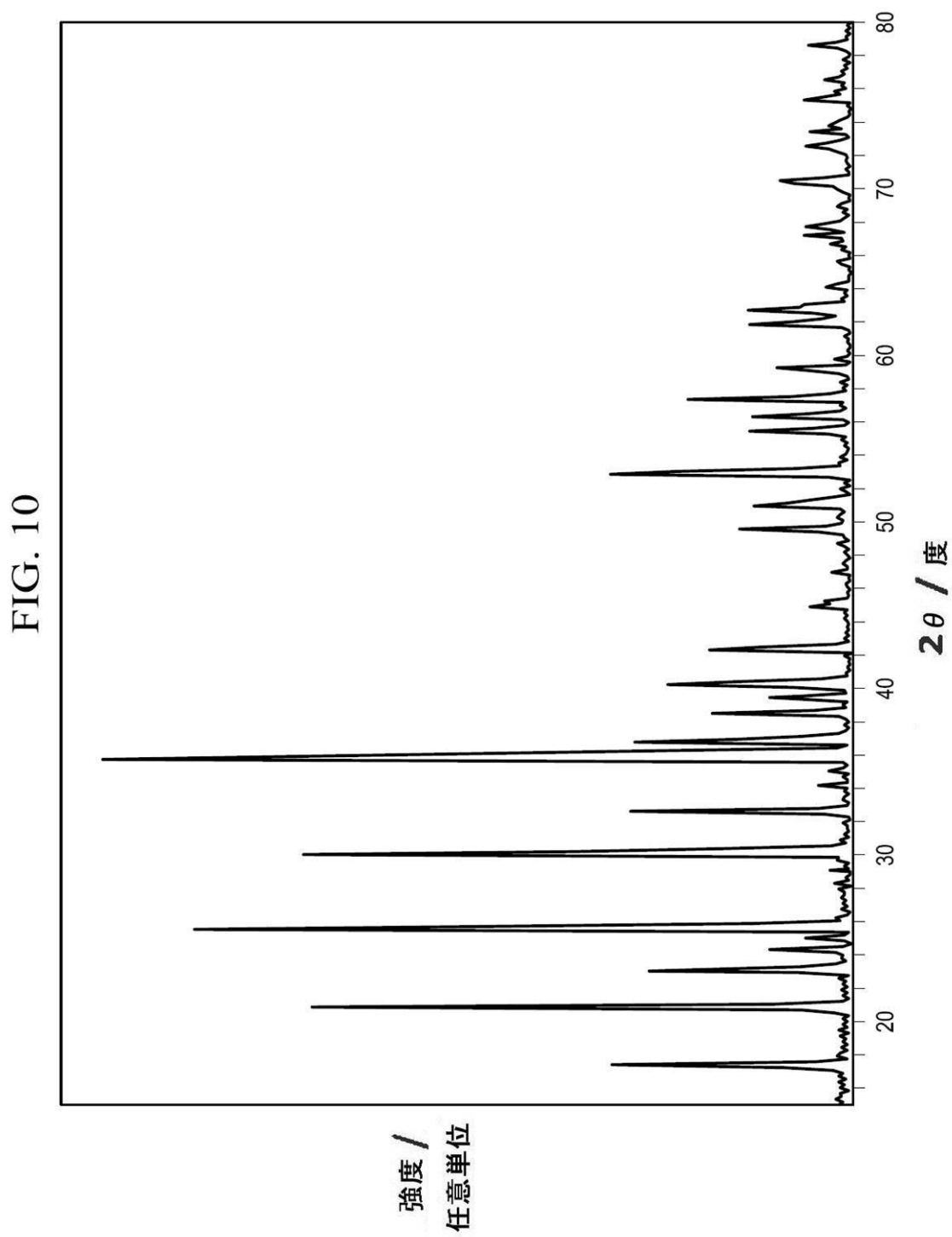
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(74)代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 ジャン エル. アレン

アメリカ合衆国 メリーランド 20910, モンゴメリー カウンティ, シルバー スプリング, エバーグリーン ストリート 9622

(72)発明者 ジョシュア エル. アレン

アメリカ合衆国 メリーランド 21044, ハワード カウンティ, コロンビア, ダブコート ドライブ 6610

(72)発明者 サミュエル エー. デルプ ザ サード

アメリカ合衆国 メリーランド 20910, モンゴメリー カウンティ, シルバー スプリング, ダブリュ. フォークランド レーン 1533, アpartment 235

(72)発明者 ジェフリー ビー. ウォルフエンスタイン

アメリカ合衆国 メリーランド 20902, モンゴメリー カウンティ, シルバー スプリング, ラッド ストリート 1802

(72)発明者 ティー. リチャード ジョー

アメリカ合衆国 メリーランド 20854, モンゴメリー カウンティ, ポトマック, サンドルフット コート 26

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01 HA02 HA19