

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 23 年 2 月 17 日 (2011.2.17)

【公表番号】特表 2006-516803 (P2006-516803A)

【公表日】平成 18 年 7 月 6 日 (2006.7.6)

【年通号数】公開・登録公報 2006-026

【出願番号】特願 2006-503129 (P2006-503129)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 10/05 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/02 D

H 0 1 M 10/40 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 22 年 12 月 27 日 (2010.12.27)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ホスフェートである第一成分、並びに金属窒化物、金属酸窒化物、及びその組み合わせからなる群から選択される第二成分を含むリチウムイオン電池の陽極材料用複合材料であって、前記複合材料は以下の工程を含む方法により製造され、

・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、

・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、

・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び

・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、

前記金属が Fe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の金属は第二成分の金属と同一である、複合材料。

【請求項 2】

前記金属ホスフェートが、リチウム化金属ホスフェートである、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】

前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 4】

前記第二成分が、前記第一成分のバルクの少なくとも一部に配置されている、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 5】

前記第一成分が、オリビン又はナジコン構造を有する、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 6】

前記第二成分が、遷移金属窒化物、遷移金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる

群から選択される、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 7】

さらにドーパントを含む、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 8】

前記ドーパントが、炭素、+2価の金属イオン、+3価の金属イオン、 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 記載の複合材料。

【請求項 9】

前記第一成分が、ハロゲン、 $(SO_4)^{2-}$ 、 $(SiO_4)^{4-}$ 、 $(TiO_4)^{4-}$ 、 $(AlO_3)^{3-}$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される要素によって、ホスフェートサイトに代わりにドーパされる、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 10】

複合材料を含むリチウムイオン電池用の陽極であって、前記複合材料が、金属ホスフェートである第一成分、並びに金属窒化物、金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される第二成分を含み、前記複合材料は以下の工程を含む方法により製造される

- ・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、
- ・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、
- ・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び
- ・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、
前記金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の金属は第二成分の金属と同一である、陽極。

【請求項 11】

前記金属ホスフェートが、リチウム化金属ホスフェートである、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 12】

前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 13】

前記第二成分が、前記第一成分のバルクの少なくとも一部に分散されている、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 14】

前記第一成分が、遷移金属ホスフェートである、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 15】

前記第二成分が、遷移金属窒化物、遷移金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 14 記載の陽極。

【請求項 16】

前記金属ホスフェートが、オリビン又はナジコン構造を有する、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 17】

前記複合材料が、ドーパントを含む、請求項 10 記載の陽極。

【請求項 18】

以下の工程を含む、リチウムイオン電池の陽極材料用複合材料の製造方法。

- ・金属含有化合物、リチウム含有化合物、及びリン含有化合物を含む、複数の前駆体化合物を用意する工程、
- ・前記複数の前駆体化合物を混合し、それらの混合物を形成する工程、
- ・前記混合物を焼成し、前記金属のリチウム化ホスフェートを製造する工程、及び
- ・前記金属の前記リチウム化ホスフェートを、前記金属の前記リチウム化ホスフェートの

一部を前記金属の窒化物又は酸窒化物に転化する窒化プロセスであって、窒化雰囲気中で前記金属の前記リチウム化ホスフェートが高温で処理される窒化プロセスに付す工程、ここで、前記金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【請求項 19】

前記混合工程が、ミリングを含む、請求項 18記載の方法。

【請求項 20】

前記ミリング工程が、ボールミリングを含む、請求項 19記載の方法。

【請求項 21】

前記金属の化合物が、少なくとも1種の遷移金属の化合物を含む、請求項 18記載の方法。

【請求項 22】

前記遷移金属が、Fe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 21記載の方法。

【請求項 23】

前記複数の前駆体化合物を用意する工程が、ドーパント前駆体化合物を用意する工程をさらに含む、請求項 18記載の方法。

【請求項 24】

前記ドーパント前駆体化合物が、Nb、Mg、Zr、Ti、Al、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される要素を含む、請求項 23記載の方法。

【請求項 25】

前記窒化雰囲気が、アンモニアを含む、請求項 18記載の方法。

【請求項 26】

複合材料からなる陽極を有するリチウム電池であって、前記複合材料が、オリビン又はナジコン構造を有するリチウム化遷移金属ホスフェートである第一成分、並びに遷移金属窒化物、遷移金属酸窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される第二成分を含み、前記複合材料は請求項 18 に記載の方法により製造され、前記遷移金属がFe、V、Mn、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、第一成分の遷移金属は第二成分の遷移金属と同一である、電池。

【請求項 27】

前記複合材料が、ドーパントをさらに含む、請求項 26記載の電池。

【請求項 28】

前記複合材料の前記第一成分が、コアを含み、且つ前記第二成分が、前記コアの表面の少なくとも一部に存在する、請求項 26記載の電池。

【請求項 29】

前記複合材料の前記第二成分が、前記複合材料の前記第一成分のバルクの少なくとも一部に配置されている、請求項 26記載の電池。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0001

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0001】

本発明は概して、材料に関する。さらに明確には、本発明は、電気化学的デバイスの陽極材料としての有用性を有する複合材料に関する。最も詳細には、本発明は、高出力リチウムイオン電池の陽極材料として、特別な有用性を有する材料に関する。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0002

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 0 2 】

多くの努力が、ハイブリッド電気自動車及び他の高出力用途に使用するための高出力蓄電池の開発に費やされた。リチウムイオン電池は、比較的多量の電力を安定して蓄積することができ、リチウムイオン技術を用いる実用的な高出力電池を製造するための努力が企てられている。しかし、その電池技術の全潜在能力は、適切な電極材料、特に陽極材料の不足のために実現されていない。

いくつかの材料が、例えばハイブリッド電気自動車に用いられる高出力リチウム電池の陽極としての使用のため、現在研究されており、その材料群は、リチウム化遷移金属ホスフェート、例えば LiFePO_4 を含む。しかし、これらの材料は、比較的低い導電率を有し、それによって電極材料としての使用が制限される。

先行技術において、金属、又はドーパント又は材料の第二成分のいずれかである他成分を含むことによって、その材料の導電率を増やすためのいくつかの試みが行われた。他の例では、先行技術の材料は、それらの低導電率を適応させるための特殊な構成で用いられた。いくつかの先行技術材料及び構成は、米国特許6,514,640、6,391,493、5,910,382及び5,871,866、及び米国特許出願2002/0195591及び2003/0064287に示されている。それらの先行技術の材料における導電率の増加は概して、高出力電池におけるこれらの材料の有用性を制限する容積蓄積電荷容量の損失を伴う。

従って、リチウムイオン電池のための陽極成分として用いることができる改良材料が必要である。それらの材料は、良好な導電率を有し、安定であり、製造し易く、低費用であり、且つ高効率であるべきである。以下に詳細に記載されるように、本発明は、これらの要求を満たす材料と方法とを提供する。

【 誤訳訂正 4 】

【 訂正対象書類名 】 明細書

【 訂正対象項目名 】 0 0 0 3

【 訂正方法 】 変更

【 訂正の内容 】

【 0 0 0 3 】

ここで開示されるのは、金属ホスフェートである第一成分と、金属窒化物、金属酸窒化物、又は窒化物及び酸窒化物の組み合わせである第二成分とからなる複合材料である。金属ホスフェートはリチウム化金属ホスフェートでもよく、特殊な態様では、オリビン (olivine) 又はナジコン (nasicon) 構造を有していてもよい。特殊な態様では、その材料は、第一成分がコアを含み、且つ第二成分がコアの表面の少なくとも一部に存在するように構成する。他の態様では、第二成分は、第一成分のバルクの少なくとも一部に配置する。第一成分は、遷移金属ホスフェートを含んでもよく、及びその際用いられるいくつかの特殊な遷移金属は、Fe、V及びMnを含んでもよい。ホスフェートは、混合金属ホスフェートでもよい。第二成分の金属は、第一成分の金属と同一でも異なってもよい。複合材料はドーブされてもよい。さらにここで開示されるのは、複合材料から製造される電極、並びに複合材料からなる陽極を有するリチウムイオン電池である。

さらにここで開示されるのは、本発明の複合材料の製造方法である。本方法では、第一成分の複数の前駆体化合物を一緒に混合する。これらの前駆体化合物は、金属含有化合物、リチウム含有化合物及びリン含有化合物を含むことができる。その混合物を焼成して、金属のリチウム化ホスフェートを製造し、及びこのリチウム化ホスフェートを窒化工程に付して、金属のリチウム化ホスフェートの一部を金属の窒化物又は酸窒化物に転化する。

【 誤訳訂正 5 】

【 訂正対象書類名 】 明細書

【 訂正対象項目名 】 0 0 0 6

【 訂正方法 】 変更

【 訂正の内容 】

【 0 0 0 6 】

前述の方法の特定の態様では、リチウム含有化合物は、リチウムカルボナート、リチウ

ムヒドロキシド、又は有機リチウム化合物を含んでもよい。遷移金属は、オキサレート塩、酸化物、又は他の類似化合物として存在してもよい。鉄が材料の成分である例では、 Fe^{2+} オキサレートが一つの好ましい化合物である。ホスフェートは、種々のホスフェート塩の形態で存在してもよく、アンモニアホスフェートは、ホスフェートの一つの特に好ましい群である。特に、アンモニア2水素ホスフェートは、本発明の実施における有用性が見出された。いくつかの例では、前駆体化合物は、そこにあるいくつかの種を含んでもよいと理解されるべきである。例えば、リチウムホスフェートを、リチウム及びホスフェートイオン両方の供給源として用いてもよい。

多くの例では、1種以上のドーパント要素を、本発明の材料に含むのが利点であり、そのドーパント材料は、リチウム化金属ホスフェートの合成に用いられる混合物に最も都合よく導入される。そのドーパントはまた、上記の金属化合物の形態で用いることもできる。ドーパントの存在は、完成材料の伝導性、反応性又は電気化学的特性を変えることができる。ドーパントは、化合物の形態か、又は遊離要素として混合物に含むことができる。いくつかの例では、ドーパントを、本発明の複合材料の合成後、そこに加えてもよい。これは、その後に続く化学反応によって、又はイオン注入などの物理的技術によって達成することができる。

本発明の材料は、一般的な電気化学的デバイスのための電極の成分、及び特に充電可能リチウムイオン電池のための陽極として優れた有用性を有することが見出された。本発明の陽極は、低費用、安定及び高効率であり、且つハイブリッド電気自動車に使用するために熟慮された型の高出力リチウムイオン電池における著しい有用性を有する。本発明の陽極は良好な導電率を有し、且つ高蓄積電荷容量を示し、高エネルギー及び出力密度を導く。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0008

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0008】

この材料を陽極に形成し、次に、これをリチウムイオン電池に導入した。電極を調製するために、陽極材料をカーボンブラック及び結合剤溶液（PVDFのn-メチルピロジノン溶液）と混合し、ペーストを形成した。活性材料：結合剤：カーボンブラックの質量比は、77:15:8であった。このペーストを、ブレードキャストによって、Cu箔基板上に被覆した。次に、電極を、110℃で夜通し真空下で乾燥した。典型的な電極寸法は、2cm×2cm×40μmで、質量荷重5mg/cm²であった。

このように調製された陽極を、試験のためリチウム電池に導入した。これに関して、対極及び参照電極としてLiを用いる2電極ポーチ電池を、Ar充填乾燥ボックス中で組み立てた。電極は、2枚のPPD種フィルム（Shield Pack社製）間に、作用電極（陽極）、隔離板、及び対極の順で置いた。電解質溶液（1:1EC/DEC中、1MのLiPF₆）で満たした後、ポーチ電池を、PPD種フィルムの端で、完全に加熱密閉した。ポーチ電池を2枚のプラスチック板間にC-クランプで締め、乾燥ボックスの外で試験した。

このように製造された電池の定格可能出力を試験するために、それぞれの半電池を、25℃、電流密度13.5、275、850、2200、及び4200mA/gで、2、5、5、10、及び30周期でそれぞれサイクルした。充電及び放電のためのカットオフ電流は、Li参照電極に対し、4.2及び2.0ボルトであった。異なる電流密度におけるエネルギー蓄積容量を測定し、C-率を実際の充電/放電時間（単位は時間）で計算した。図1は、複合陽極材料の定格可能出力を説明している。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0010

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の材料から製造されるリチウムイオン陽極の能率を示すグラフ。