

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164858号
(P5164858)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/505
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/1397	(2010.01)	HO 1 M	4/1397

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-550472 (P2008-550472)
(86) (22) 出願日	平成19年3月2日(2007.3.2)
(65) 公表番号	特表2009-523309 (P2009-523309A)
(43) 公表日	平成21年6月18日(2009.6.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/005354
(87) 國際公開番号	W02007/103179
(87) 國際公開日	平成19年9月13日(2007.9.13)
審査請求日	平成20年7月11日(2008.7.11)
(31) 優先権主張番号	11/371,259
(32) 優先日	平成18年3月8日(2006.3.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	503364722 チャン、チュン-チエ アメリカ合衆国、14850 ニューヨー ク州、イサカ、サレム ドライブ 30 2
(74) 代理人	100098464 弁理士 河村 利
(74) 代理人	100149630 弁理士 藤森 洋介
(74) 代理人	100154449 弁理士 谷 征史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン電池用の正極材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$L_i F e_{(1-x)} M_x P_{(1-x)} O_{2(2-x)}$ 構造の、実質上欠陥構造を有する結晶性リチウム遷移金属酸化物を有し、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ であるとともに、Mは、ニッケル、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムからなる遷移金属の群から選ばれる1つまたはそれ以上の元素であり、前記欠陥構造を有する結晶性リチウム遷移金属酸化物が、リンと酸素について空孔を有することを特徴とするリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 2】

Mは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる二価陽イオンを有する群から選ばれる1つまたはそれ以上の元素をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。 10

【請求項 3】

$L_i_{(1-x/2)} M_x F e_{(1-x)} P_{(1-x)} O_{2(2-x)}$ 構造の、実質上欠陥構造を有する結晶性リチウム遷移金属酸化物を有し、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ であるとともに、Mは、ニッケル、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムからなる遷移金属の群から選ばれる1つまたはそれ以上の元素であることを特徴とするリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 4】

Mは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる二価陽 20

イオンを有する群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素をさらに含むことを特徴とする請求項 3 記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 5】

不完全に反応した層状構造またはスピネル型構造の物質をさらに有することを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 6】

不完全に反応した層状構造またはスピネル型構造の物質をさらに有することを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 7】

不完全に反応した層状構造またはスピネル型構造の物質をさらに有することを特徴とする請求項 3 記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。 10

【請求項 8】

不完全に反応した層状構造またはスピネル型構造の物質をさらに有することを特徴とする請求項 4 記載のリチウムイオン電池用の一群の正極材料。

【請求項 9】

リチウムイオン電池用の正極材料を生成する方法において、

a) 結晶性リチウム遷移金属酸化物を準備する工程と、

b) Li : Fe : P : C がモル比で 1 : 1 : 1 : 2 となる混合された材料の開始物質を準備する工程と、

c) 工程 a) および b) の前記物質の粒子状混合物を生成するために、工程 a) および b) の前記物質を混合して粉碎する工程と、 20

d) 結晶性の $\text{Li}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ または $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ が欠陥結晶構造を有するように正極材料を生成するまで、工程 c) の前記物質を加熱する工程とを有し、

前記 x は 0.01 ~ 0.3 であり、前記 M は、ニッケル、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムからなる遷移金属の群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素であり、

前記加熱は、空気中で容器内において 550 ~ 650 の間の温度で行なわれ、前記物質の空気に接する面は、通気および前記加熱によって生じたガスの逸散を可能にする多孔性である不活性被覆の層によって覆われることを特徴とする方法。 30

【請求項 10】

前記 M は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる二価陽イオンを有する元素の群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素をさらに含むことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) の前記開始材料は Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 、 H_3PO_4 および C を含み、 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 および H_3PO_4 は化学量論的な量で準備され、さらに、C は化学量論的な量を超える量が準備されることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 12】

工程 b) は、 40

前記開始物質のスラリーを生成・混合することと、

前記スラリーを乾燥させることと、

工程 c) における粉碎に好適な製品を得るために、前記乾燥させたスラリーを加熱することをさらに含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 13】

前記スラリーは、空気中で 150 の下で乾燥させられるとともに、前記乾燥させたスラリーは、400 で加熱されることを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記被覆は、層の厚さが 1 ~ 3 インチであるセラミック繊維の被覆であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の方法。 50

【請求項 15】

工程 c) の前記混合物は、1 ~ 5 重量 % の結晶性リチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 16】

前記結晶性リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 17】

リチウムイオン電池用の正極材料を生成する方法において、

a) $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ の結晶性リチウム遷移金属酸化物を準備する工程と、

b) 開始物質 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 、 H_3PO_4 および C を、モル比で 1 : 1 : 2 : 2 の割合で準備する工程と、

c) 前記開始物質のスラリーを生成・混合すること、

前記スラリーを 150 の空気中で乾燥させること、

および、粉碎に好適な製品が得られるまで前記乾燥させたスラリーを 400 で加熱する工程と、

d) 工程 a) の物質と粒子状の工程 c) の物質との、3 重量 % の結晶性リチウム遷移金属酸化物を含む混合物を生成するまで、工程 a) および c) の前記物質を混合して粉碎する工程と、

e) 結晶性 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ または $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ が欠陥結晶構造を有するように正極材料を生成するために工程 d) の前記物質を加熱する工程とを有し、

前記 x は 0.01 ~ 0.3 であり、前記 M は、ニッケル、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムからなる遷移金属の群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素であり、前記加熱は、空気中で、容器内において 550 から 650

の間の温度で行われ、また、物質の空気に接する面は、通気および前記加熱によって生じたガスの逸散を可能にする多孔性である不活性被覆の層によって覆われることを特徴とする方法。

【請求項 18】

前記 M は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる二価陽イオンを有する元素の群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素をさらに含むことを特徴とする請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

リチウムイオン電池用の正極を生成する方法において、

a) 結晶性リチウム遷移金属酸化物を準備する工程と、

b) $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} : \text{C}$ がモル比で 1 : 1 : 1 : 2 となる混合された材料の開始物質を準備する工程と、

c) 工程 a) および b) の物質の粒子状混合物を生成するために、工程 a) および b) の前記物質を混合して粉碎する工程と、

d) 結晶性 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ または $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ が欠陥結晶構造を有するように正極材料を生成するまで、工程 c) の前記物質を加熱する工程と、

ここで、前記 x は 0.01 ~ 0.3 であり、前記 M は、ニッケル、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムからなる遷移金属の群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の元素であり、前記加熱は、空気中で、容器内において 550 から 650 の間の温度で行われ、また、物質の空気に接する面は、通気および前記加熱によって生じたガスの逸散を可能にする多孔性である不活性被覆の層によって覆われる、

e) 85 ~ 95 重量 % の工程 d) の前記物質、2 ~ 7 重量 % の炭素、2 ~ 7 重量 % の溶解性結合剤、および前記溶解性結合剤のための溶剤を含有するスラリーを調製する工程と、

f) 前記スラリーを箔の少なくとも一方の側に塗布する工程と、

10

20

30

40

50

g) 前記塗布されたスラリーを乾燥させる工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項 20】

前記Mは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる二価陽イオンを有する元素の群から選ばれる1つまたはそれ以上の元素をさらに含むことを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項 21】

リチウムイオン電池を製造する方法において、

a) 複数の正極を請求項19または20記載の方法によって生成する工程と、

b) 複数の陰極を生成する工程と、

c) 複数の正極と陰極を交互の順序で配列する工程と、

d) 前記交互の順序で配列された正極と陰極の間に電解液を充填する工程とを有することを特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な一群の正極材料およびリチウムイオン電池用に該材料を合成するための独特な加工方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学量論的 LiFePO_4 の正極材料は、(コバルトを鉄によって置換することによって)コストを低減させる可能性があることおよび使用時に材料の安全性が高い(充電時に材料の分解が生じない)という理由のために、リチウムイオン電池用の LiCoO_2 系正極材料を代替するために議論されてきた。しかし、現行の加工方法によると、化学量論的 LiFePO_4 の材料は高価になり、作製も困難である。現在、リチウムイオン電池への使用に好適な LiFePO_4 の材料は、不活性雰囲気中での高温加熱処理(>600)によって合成する必要がある。また、材料の導電率を高めるために、つまりは合成材料の電気化学的特性を向上させるために、導電性カーボンが一般に用いられる。不活性雰囲気を用いることは、材料中の残留炭素に関して重要であるために、良好な品質の材料を確実に得るための主な要因である。先行技術は、保護雰囲気を用いることなく空気中で LiFePO_4 の材料を合成する方法、および、材料に良好な導電率、つまりは該材料を用いて形成した正極に良好な電気化学的特性を与える方法をどれも教示していない。

20

【0003】

米国特許第5910382号に示されているように、電池正極の活物質としてオリビン構造材を用いることは周知である。米国特許第6723470号、米国特許第6730281号、米国特許第6815122号、米国特許第6884544号および米国特許第6913855号は、一般に化学量論的 LiFePO_4 の合成または鉄による陽イオンの置換に用いられる方法と前駆体について教示している。上述の出版物は、異なる陽イオン置換が行われた化学量論的オリビン構造材を合成する方法だけを示している。先行技術は、欠陥結晶構造を有するとともに、リチウムイオン電池の正極に活物質として用いるための、本質的に良好な電気化学的特性を備えるリン酸塩を空気中で合成する方法をどれも教示していない。

30

【0004】

一般に、材料の結晶構造の欠陥は、合成材料の電気化学的特性に大きい影響を与える。古典的な例は、化学量論的 LiNiO_2 の合成である。リチウムの不足は、 Li の位置に Ni が誤って配置されることに繋がるために、 Li の拡散性が大きく阻害されるとともに、特定のレートにおいて容量損失が生じる。 Ni の Li 位置への誤った配置が電気化学的特性にもたらす影響は、Changその他によって研究されている(Changその他著Solid State Ionics, 112 (1998) 329-344)が、その内容を参考として本明細書に引用した。さらには、異なる加工前駆体と加工手順によって欠陥が集中する。たとえば、溶液から作製した前駆体は、一般に従来技術のように固体の状態で加工した場合より大きい反応速度を有し、

40

50

それ故に小さい欠陥の集中を示す。その理由は、 LiNiO_2 が加熱処理時に Li の減耗を生じる分解反応を生じるという事実に帰すことができる。その結果、大きい形成速度を示す適切な前駆体は、合成材料に欠陥の集中を低下させることになるが (Changその他著 Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) A331-A338; 149 (2002) A1114-A1120 参照)、その内容を参考として本明細書に引用した。この例において、欠陥は Li の拡散性を物理的に阻害するが、材料の電子構造、よって結果としての材料の導電率も、また、欠陥の存在によって影響を受ける。このように、前駆体、加工環境、加工手順、およびこの材料への反応速度のような要因が、結果としての材料における欠陥が集中し、その特性に影響を与えることが示されている。本発明においては、低温の大気中で合成可能であるとともに優れたレートとサイクル能力を備えた、欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の一群が作製される。欠陥の形成は、異なる化学量論の種々のリチウム遷移金属酸化物を配合することによって行われる。

【0005】

発明の目的

本発明の目的は、欠陥を有するリチウム遷移元素リン酸塩基の正極材料の新しい一群を、不活性ガス雰囲気を備える炉を用いる必要性なく作製することである。

【0006】

本発明の目的は、欠陥を有するリチウム遷移元素リン酸塩基の正極材料を、不活性ガス雰囲気を備える炉を用いる必要性なく作製する方法を提供することである。

【0007】

本発明の別の目的は、商用アプリケーションのために容易に規模拡大できる製造方法を提供することである。

【0008】

本発明のさらに別の目的は、正極材料を用いて形成した電池において、サイクル特性と充放電レート能力が優れる均質な正極材料を確実に作製できる製造方法を提供することである。

【発明の開示】

【0009】

本発明は、低温度の大気中で容易に合成可能であるとともに、優れた均質性、レート能力およびサイクル能力を備えた、欠陥を有するリチウム遷移元素リン酸塩の一群を開発することに焦点を当てている。該方法は、a) 結晶性リチウム遷移金属酸化物（層状構造またはスピネル型構造）を準備する工程、b) モル比 1 : 1 : 1 : 2 の開始物質 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} : \text{C}$ からなる中間の合成されたままの物質を準備する工程、c) 物質の粒子状混合物を作製するために上記物質を混合して粉碎する工程、および d) 欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩結晶の正極材料を生成するために、工程 c) の物質を加熱する工程を含む。加熱処理は、空気中で容器内において行なわれ、物質の空気に接する面は、通気および加熱によって生じたガスを逸散させる不活性被覆の層によって覆われる。

【0010】

本発明は、例示だけを目的とする添付図面に示した好ましい実施の形態についての以下の説明から、より容易に明白になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図 1 は、ここに開示する物質を合成するための炉の構造と加熱処理環境を示す。図 1 は、炉 2 内の空気に解放されている反応容器 1 を示す。炉は、炉内をほぼ大気圧に維持するために、位置 3a、3b において大気に解放されている。炉に流入または流出するガスは、炉の 加熱と冷却のサイクルおよび炉内の物質に起きている化学反応に依存する。空気は、炉内に自由に流入することができ、また、空気および / または反応容器 1 内の物質の化学反応による生成物は、炉から自由に流出することができる。容器 1 内の物質 4 は、本発明の正極材料を生成する加熱工程中に化学反応を起こす。炉内に存在する空気に接触する容器 1 内の物質 4 は、空気を通すとともに加熱工程中に生じたガスを逸散させる高温時に

10

20

30

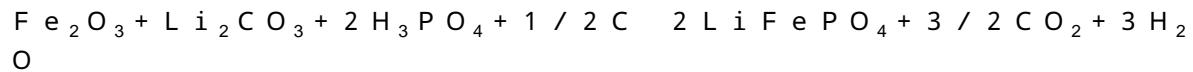
40

50

も不活性な被覆 5 の層によって覆われる。炉の加熱用コイルは、符号 6 で示されている。

【0012】

本発明において、 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 および H_3PO_4 が、リチウム遷移金属リン酸塩合成の開始物質として特に選ばれた。この選択の理由は、開始物質が比較的低成本であることと、 CO_2 と H_2O を放出する下記の化学反応を起こすこととを含む。



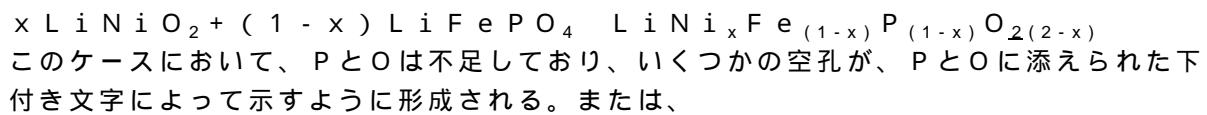
放出された副生成ガスは、高温時にも不活性で多孔性の被覆の孔を通して透過することができる。

【0013】

化学量論的 LiFePO_4 は、リチウムイオン電池に用いられる正極の「活物質」として従来から知られている。しかし、化学量論的 LiFePO_4 の導電性は良好ではなく、また、 LiFePO_4 とともに良好な導電性を有する物質を用いることによって電池の性能を向上できることが見出された。炭素は、正極の導電性を向上させるための良い物質である、と知られている。上記反応の開始物質に、化学量論的量より大きい、ある量の C を配合して、作製された化学量論的 LiFePO_4 の正極材料に C の残量を生じさせることが知られている。しかし、商業生産にふさわしい反応を起こさせるためには、約 600 以上の温度が必要である。そのような温度においては、炭素（たとえばカーボンブラック）の分解が生じるために、残留 C の量を良好に制御することができる。合成を制御下の不活性雰囲気中で実施することが知られているが、そのような方法で物質を商業的に作製する場合、製造コストが大幅に上昇する。本発明においては、上述した制御雰囲気装置を用いず、また、処理も行うことなく、新規な一群の正極物質を作成する方法が見出された。

【0014】

本発明においては、高温での加熱処理と不活性雰囲気状態を必要とすることなく、欠陥結晶構造を持つ有欠陥リチウム遷移金属リン酸塩を作製する方法が提供される。欠陥構造を作製する方法は、化学量論的な量ではない別のリチオ化物質を LiFePO_4 構造に溶解されることである。化学反応は、以下のように提示される。



このケースにおいて、Li、P および O は不足しており、いくつかの空孔が、先の反応についての説明と同様の方法で形成される。提示した反応は、欠陥構造材料の発生を説明するためだけに用いられる。しかし、本発明において、目標は、化学量論的 LiFePO_4 を合成することではない。従って、層状構造またはスピネル型構造のリチウム遷移金属酸化物は、Li : Fe : P : C のモル比が 1 : 1 : 1 : 2 である中間の合成されたままの物質と反応を起こす。

【0015】

通常の空气中で、上述した欠陥材料を容易に作製するために、合成には低温加熱処理が用いられる。低温とは、所望の材料を生成するためにちょうど必要となる温度を意味する。本発明において、この温度は、550 ~ 650 から選ばれ、好ましくは 600 である。高すぎる温度はエネルギー消費を増大させるだけでなく、合成された物質の均質性を維持するときの困難さを増す。

【0016】

本発明の特徴は、

A . 不活性雰囲気の不使用。この特徴は、

i . 生産のための容易な規模拡大

ii . 気密の炉が不要になるために、炉のコストが大幅に低下。また、不活性ガスのコストも節約できる。

10

20

30

40

50

iii. 合成手順に要する総コストが低減される。

iv. 得られた物質の品質の容易な制御。

B. 合成した物質の良好な性能。以下の実施例で詳細に説明するように、優れたサイクル特性（サイクル寿命）とレート能力（> 20°C のレート能力）が達成された。

C. 性能の均一性。このことは、性能の均一性が電池に使用したときにきわめて重要であるために、物質の合成にはきわめて重要である。欠陥を有する結晶構造物質が作製できるために、とりわけ空気中で熱処理を行ったとき、合成されたままの物質の導電性が向上するだけでなく、合成されたままの物質のバッチ間の均一性が得られる。

【0017】

低温熱処理を選ぶことにより、欠陥を有する所望の物質が分解する可能性を最小にすることができる。その他に、（カーボンブラックの分解温度である約 600 より低い）低温で熱処理を行うことによって、残留炭素の含有量と熱処理中の分散の変動を小さくすることもできる。本発明における最終製品中の炭素含有量の変動は、従来技術による物質のように重要ではないが、欠陥を有する物質が高い導電性を備えることに鑑み、不必要的変動を最小にするために低温加熱処理を依然推奨する。

10

【0018】

本発明において、合成時に層状構造またはスピネル型構造の物質を添加する目的は、結果として得られる物質に欠陥結晶構造を形成するためである。欠陥結晶構造を形成することの重要性は、バンド構造の変換を容易に発生させ、よって結果として得られた物質の導電性を向上させることである。計算法を用いる、当発明者による先の出版物（Chang その他著、Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004) J91-J94）には、物質の電気化学的特性が、陰イオンによって大きい影響を受けることが指摘されているが、その内容を参考として本明細書に引用した。欠陥を有する物質の導電性が上述のように向上するために、過剰炭素の使用および得られた物質に炭素が含有されることは重要ではなくなるまたは不要である。

20

【0019】

本発明においては、空气中での加熱処理を用いて得ることができる、欠陥結晶構造のリチウム金属リン酸塩の新規な一群が提供される。優れた電気化学的特性が示されている。高い放電レートは、20°C を超えることが証明された。

【0020】

30

以下は、従来技術による材料と本発明の正極材料である、正極材料の実施例である。

【0021】

実施例 1

不活性雰囲気中で過剰炭素を用いての従来の化学量論的 LiFePO_4 の合成

モル比 1 : 1 : 2 の Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 およびスーパー P（カーボンブラック）に適量の水を添加して互いに混合し、スラリーを調製した。完全に混合した後に、リン酸の適切な化学量を溶液に添加して長時間攪拌を行った。最後に、スラリーを空气中で 150 の下、10 時間乾燥させた後に、大きい塊の物質が得られるまで、400 の下、5 時間さらなる加熱処理を行った。次いで、調製したままの物質を破碎し約 12 時間ボールミル粉碎を行った。

40

【0022】

合成のための加熱処理は、窒素ガスが流入する金属製の密封箱の中で行った。物質は、窒素ガス流の下、650 で 10 時間加熱処理された。

【0023】

XRD データは図 2 に示されている。説明した従来技術による加熱処理を行うことによって、相純度の高い物質が得られることが判る（3つの電極構造の試験用電池と基準電極にリチウムを用いて得られた）。電池に関するデータは、図 3 に示されている。図 3 (a) から、最初の充放電サイクル（約 C / 5 レート、0.23 mA / cm²）の間は、容量が大きいことが判る。最初のサイクル後は、約 2°C の試験条件（充電工程中は電流 < 200 μA になるよう定電圧を印加、定電流充放電において 2.3 mA / cm²）で試験した

50

。図3(b)から、サイクル寿命は良好ではなかったことが判る。容量は、15サイクル後には約80mA h / g から約65mA h / g に漸減する。この容量の漸減は、物質の導電性が不十分であることを表しており、大きい電流によるサイクルに耐えることができないために、サイクルを行う間に容量の漸減が生じるのである。この結果は、米国特許第6723470号に開示された先行技術との間に矛盾を生じない。

【0024】

実施例2

$\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ の合成

化学量の LiOH 、 H_2O 、 Ni(OH)_2 および Mg(OH)_2 をブレンダーで混合した。3時間の攪拌後、混合したままの前駆体を空気中で600 の下、10時間加熱処理を行った。静かに破碎してふるいに掛けた後に、物質を酸素中で700 の下、24時間再度加熱処理した。

【0025】

合成したままの物質のXRDパターンは、図4に示されている。図4から、合成したままの物質の相純度は、本質的に高いことが判る。このことは、すべてのMgの陽イオンが、 LiNiO_2 構造に溶解していることを意味する。上述した当発明者の先の出版物によると、Mgの陽イオンは、遷移金属の位置で置換している。

【0026】

実施例3

3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を配合して空気中で加熱処理することにより得られる、欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の合成

モル比1:1:2の Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 およびスーパーP(カーボンブラック)に適量の水を添加して互いに混合し、スラリーを調製した。完全に混合した後に、リン酸の適切な化学量を混合物に添加して長時間攪拌を行った。最後に、スラリーを空気中で150 の下、10時間乾燥させた後に、大きい塊の物質が得られるまで、400 の下、5時間さらなる加熱処理を行った。次いで、調製したままの中間物質を破碎し、実施例2で説明したように調製した3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を添加して約12時間ボールミル粉碎を行った。

【0027】

物質の合成は、空気中で、図1に示した炉の中で600 の下、10時間加熱処理することによって実行した。

【0028】

XRDデータは、図5に示されている。合成物質の本質的に高い相純度は、当XRDデータを図2に示したXRDデータと比較することによって確認した。層状構造の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ の LiFePO_4 への完全な溶解が可能であることは明白である。完全溶解は、加工中のリンと酸素の空孔の形成を説明する。電気化学的データは、図6(a)および図6(b)に示されている。図6(a)から、サイクル特性は、実施例3として図3(a)および図3(b)に示したデータより大幅に向上的に改善している。サイクル曲線が重なり合っており、容量の漸減は見られない(図6(b)参照)。この結果は、物質の良好な導電性がサイクルの間維持され、よって物質は漸減する特性を備えないことを意味する。サイクル特性の向上の外に、平均放電電圧が、2Cの放電レートにおいて3.28Vから3.33Vに増加したことが判る。この増加は、欠陥結晶を有する物質は、従来の化学量論的 LiFePO_4 と比較した場合、異なる構造と特性を有することを意味する。さらなる根拠が、実施例6と7に示されている。

【0029】

実施例4

本発明の実施例3で合成した物質を用いての、1.5Ahの電池の製造

正極の調製。溶剤としてNMPを用いて、5重量%のスーパーP(500g)と5重量%のPVDF(500g)とを本発明の90重量%の物質(9kg)と完全に混合した。約12時間の攪拌混合の後に、均質なスラリーを得た。スラリーは、塗布前に約20,0

10

20

40

50

0.0 c p の粘度を有した。スラリーは、コンマ塗工機を用いてアルミ箔に塗布された。塗布膜は、対流炉の中で 140 の下、約 10 分間乾燥させた。同様に、アルミ箔の他方の面にも同一の物質が塗布された。乾燥後に、被覆された箔は圧延された。圧縮して得られた膜と箔は、厚さが $160 \pm 5 \mu\text{m}$ であった。

【0030】

陰極の調製。溶剤として NMP を用いて、8 重量 % の PVDF と 92 重量 % の天然グラファイト材とを完全に混合した。約 12 時間の攪拌混合の後に、均質なスラリーを得た。スラリーは、塗布前に約 15,000 c p の粘度を有した。スラリーは、コンマ塗工機を用いて銅箔に塗布された。塗布膜は、対流炉の中で 140 の下、約 10 分間乾燥させた。同様に、銅箔の他方の面にも同一の物質が塗布された。乾燥後に、被覆された箔には、当出願人の先の米国特許第 6,727,017 号に開示したポリマー溶液が塗布された。被覆されたままの陰極は、圧延して厚さが $210 \pm 5 \mu\text{m}$ にされた。

10

【0031】

電池の組立て。28 対の正極 ($4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) と陰極 ($4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) を用いて電池を製造した。電極は、A B A B A B のように交互に配置した。電解液 (EC : DMC = 1 : 1) に約 12 時間浸漬後、電池は、サイクルが開始された。

【0032】

表 1 は、得られた電池のサイクル特性を示す。電池は、充放電電流が 1.5 A のとき約 1200 mAh の容量を示す。充放電時の電池の平均電圧も、また、表 1 に示されている。

20

【0033】

【表 1】

表 1. 実施例 5 の電池のサイクル特性

エイジングのない(4サイクルだけ)生成時のサイクル特性						
サイクル番号	充電容量 (Ah)	放電容量 (Ah)	充電 エネルギー (Wh)	放電 エネルギー (Wh)	平均充電電圧 (V)	平均放電電圧 (V)
1	1.2719	1.1872	4.5453	3.6899	3.57E+00	3.11E+00
2	1.1730	1.1676	4.1588	3.6294	3.55E+00	3.11E+00
3	1.1535	1.1549	4.0825	3.5912	3.54E+00	3.11E+00
4	1.1391	1.1505	4.0269	3.5791	3.54E+00	3.11E+00

30

【0034】

電池は、下記のとおり、“> 20 C” という大きい放電レートでの試験が行われた。

【0035】

試験装置と構成。7 つの電球（各々が 12 V、50 W）が、電圧と電流を測定するための 1 つの電圧計と 1 つの電流計に直列に接続された。また、実施例 4 の電池 4 つが、直列に接続され、合計電圧は 13.2 V であった（回路閉鎖前）。回路を開鎖したとき、電流計の “> 30 Amp” の初期表示と、電圧計の 10.5 V（計 315 W）の初期表示が観察された。10 秒後に、電流計の表示は 28 A に低下し、電圧の表示は 10.2 V（計 286 W）に低下した。その後、それに続く 20 秒間、両表示は安定していた。

40

【0036】

上述した大きい放電レートでの試験結果から、電池は、大きい放電容量である “> 20 C”（1 C を 1.5 A に設定したため、20 C のレートは 30 A）を有すると結論付けることができた。この結果は、高いレート能力を有する良好な正極材料が空気中で得られることを明らかにしたために重要である。そのような電池の考えられる用途は、電動工具、車両および家庭用の大型動力用電池である。

【0037】

実施例 5

10 重量 % および 20 重量 % の LiNi_{0.92}Mg_{0.08}O₂ を配合して空気中で加熱処理して得られる、欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の合成を示す別の実施例

実施例 3 と同じ処理手順が、実施例 3 の 3 重量 % に替えて 10 重量 % と 20 重量 % の添

50

加物を含む、欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の合成に用いられた。

【0038】

XRDデータは、図7(a)および図7(b)に示されている。10重量%および20重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が添加されたサンプルについては、純粋な LiFePO_4 と3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を配合した物質(各々図2および図5)について示されたXRDデータとの比較において、より強い不純物相パターンが見られる。このことは、合成時に $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が存在することが、非反応性 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ と部分溶解物質とを含むいくつかの不純物相を生じることを意味する。

【0039】

電気化学的データは、図8(a)～図8(d)に示されている。図8から、容量は75mA h/gから50～60mA h/gの範囲に低下したが、サイクル特性は、3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が配合された物質と同等なほど良好であることが判る。より多くの $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を添加することによって、物質について良好な電導性が確実に得られるが、欠陥結晶構造が存在するために、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ の量が多くなると、加熱処理時間を追加した場合または不十分な場合、容量をまったく有しない非反応性 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が存在するようになる。そのため、空气中で合成される欠陥を有するリチウムイオンリン酸塩型物質の特性を上手く制御するためには、物質についての最良の導電性と容量を達成するように、適切な量の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を配合しなければならない。このように、合成時に配合される $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ の量は、電池に最良の電気化学的性能をもたらすために非常に重要である。

【0040】

実施例6

(異なる量の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を配合して得られた)欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩と、異なる重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を単純に混合した LiFePO_4 との比較研究

図9(a)は、従来技術により合成した LiFePO_4 (実施例1に示したように調製)、3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (実施例3に示したように調製)を含む欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩、および10重量%と20重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (実施例5に示したように調製)を含む欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩のXRDパターンの積層図である。

【0041】

図9bは、従来技術による化学量論的 LiFePO_4 に、機械的に単純に添加・混合された0重量%、3重量%、10重量%および20重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ のXRDパターンの積層図である。図9(b)から、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を僅かに(3重量%)添加することにより、明確な $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ のピークが現れる((003)については約18.6°と(104)については44.4°)が判る。これは、3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ と反応した試料(実施例3)が高い相純度の特性を有することは、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が LiFePO_4 構造に完全に溶解した結果であり、それ故に、先に説明したようにリンと酸素の空孔が存在することをこのことは意味する。また、いずれのケース(図9(a)の物質と図9(b)の物質)においても、同量の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が添加された場合、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が添加された(無反応)試料は、より高い(003)と(104)ピーク強さ(約18.6°と44.4°)を常時示す。このことは、欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩は、(実施例3と5で説明した)合成されたままの前駆体との反応の結果であることを意味する。特性は、異なる重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ を機械的に単純に混合した物質とは相異する。

【0042】

実施例7

従来技術による LiFePO_4 (実施例1で作製した物質)と、3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (実施例3で作製した物質)を配合して合成した欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の化学分析

10

20

30

40

50

従来技術による LiFePO_4 (実施例1で作製した物質) と、3重量%の $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (実施例3で作製した物質) を配合した欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の両方についての化学分析の結果は、表2に示されている。2つの試料についての化学量の計算値は、Feと($\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Mg}$)の化学量を1にして、各々の原子について重量%をモル%に変換することにより得られる。従来技術による LiFePO_4 の場合、化学量の計算比は、 $\text{Fe} : \text{P} = 1 : 0.9805$ である。同様に、3重量%を配合した物質の化学量比は、 $\text{Li} : (\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Mg}) : \text{P} = 1 : 0.9534$ である。リン不足が、提示した反応時の空孔の形成を裏付ける。なお、酸素含有量は、化学的に分析不可能である。しかし、試料の100重量%について分析するとした場合、3重量%を配合した物質についての化学量は、従来技術による物質より依然小さい。このことは、提示した合成時の酸素空孔の形成と依然矛盾するものではない。

【0043】

【表2】

表2. 実施例1と実施例3で合成した物質の化学分析^{*†}

元素	実施例1の物質	モル分率	元素	実施例3の物質	モル分率
Li(重量%)	4.3	0.61951	Li(重量%)	4.14	0.59646
Fe(重量%)	32	0.57299	Fe(重量%)	31.0	0.55509
P(重量%)	17.4	0.56183	P(重量%)	17.3	0.55861
C(重量%)	5.7	0.47460	C(重量%)	4.45	0.37052
			Ni(重量%)	1.67	0.028455
			Mg(重量%)	0.57	0.00234
モル比、 Fe:P	1:0.9805		モル比、 (Fe+Mg+Ni):P	1:0.9534	

* Li、Fe、P、NiおよびMgは、ICP-OESを用いて分析した。

Cは、ASTM D5373に従って分析した。

† 比較的高い金属濃度のために、酸素含有量は、直接測定が不可能である。

【0044】

実施例8

空気中でスピネル型構造 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ (3重量%) が配合された欠陥を有するリチウム遷移金属リン酸塩の合成

モル比1:1:2の Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 およびスーパーP(カーボンブラック)に適量の水を添加して互いを混合した。完全に混合した後に、化学量のリン酸を溶液に添加して長時間攪拌を行った。最後に、スラリーを空気中で150°の下、10時間乾燥させた後に、大きい塊の物質が得られるまで、400°の下、5時間さらなる加熱処理を行った。

【0045】

前駆体中のLi:Mnの化学量比が1.1:2である Li_2CO_3 と Mn_3O_4 を用いて $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ を合成した。開始物質の Li_2CO_3 と Mn_3O_4 を、まず、ボールミルを用いて8時間混合した後に、物質を空気中で800°の下、24時間加熱処理した。次いで、得られた物質を粉碎してふるいに掛けた。

【0046】

次いで、上述のように調製した物質を、 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ の量が3重量%になるようにして破碎後、約12時間ボールミル粉碎した。この物質については、空気中で600°の下、図1に示した炉内で10時間さらなる加熱処理を行った。

【0047】

XRDデータは、図10に示されている。純粋な LiFePO_4 および3重量%の $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ が配合された物質より、僅かに大きい不純物相が見られる。電気化

10

20

30

40

50

学的データは、図11(a)および図11(b)に示されている。図11(a)から、サイクル特性が、実施例1に示したデータより大幅に向上去っていることが判る。サイクル・カーブが重なり合い、容量の漸減は見られなかった(図11(b)参照)。この結果は、物質の良好な導電性がサイクルを通して維持されるために、この物質は、容量漸減の特性を有しないことを意味する。

【0048】

本発明の実施形態を説明するために、特定の物質や加熱処理などを示したが、上述した教示から、当出願人の新規な貢献から逸脱することなく種々の変更を行うことが可能である。従って、本発明の範囲の決定に当たっては、添付クレームが参考されるものとする。

【図面の簡単な説明】

10

【0049】

【図1】本発明の物質を合成するときに用いる炉式反応容器と不活性被覆の断面図である。

【図2】実施例1の従来技術による LiFePO_4 正極材料のX線回折(XRD)パターンである。

【図3(a)】実施例1の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図3(b)】実施例1の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図4】実施例2の $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 正極材料のXRDパターンである。

20

【図5】実施例3の欠陥結晶リチウム遷移金属リン酸塩正極材料のXRDパターンである。

【図6(a)】実施例3の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図6(b)】実施例3の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図7(a)】実施例5に示した $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を10重量%含む欠陥結晶リチウム遷移金属リン酸塩のXRDパターンである。

【図7(b)】実施例5に示した $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を20重量%含む欠陥結晶リチウム遷移金属リン酸塩のXRDパターンである。

30

【図8(a)】10重量%の $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を含む、実施例5の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図8(b)】10重量%の $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を含む、実施例5の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図8(c)】20重量%の $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を含む、実施例5の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図8(d)】20重量%の $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ を含む、実施例5の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図9(a)】ここで説明した実施例に用いられた、種々の正極材料のピーク強さを比較するためのXRDパターンの積層図である。

40

【図9(b)】ここで説明した実施例に用いられた、種々の正極材料のピーク強さを比較するためのXRDパターンの積層図である。

【図10】実施例8で説明したように、3重量%の $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ を溶解させることによって作製した欠陥結晶リチウム遷移金属リン酸塩のXRDパターンである。

【図11(a)】実施例8の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図11(b)】実施例8の正極材料を用いて製造した試験用電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図1】

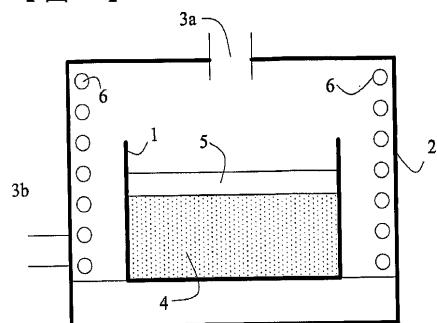
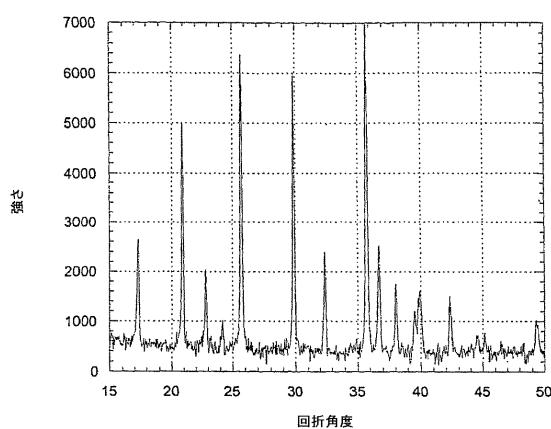


Fig. 1

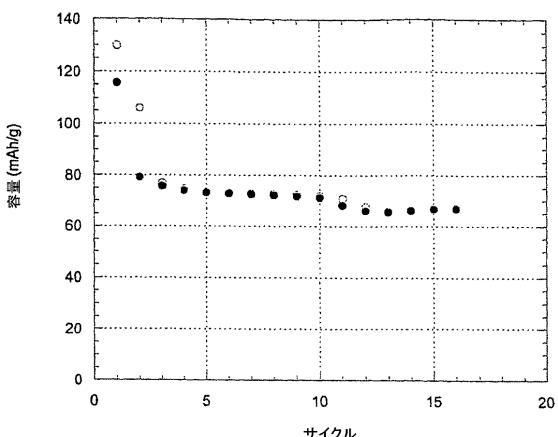
【図2】



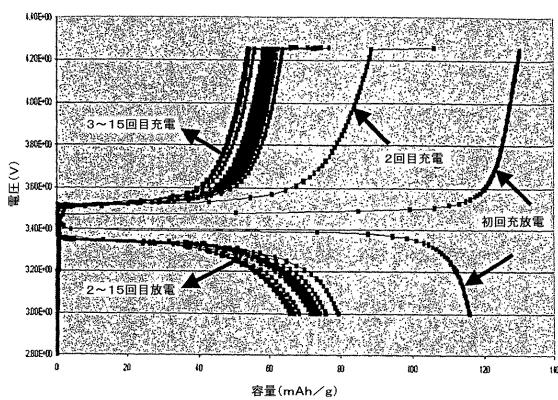
【図3 (a)】

【図3 (a)】

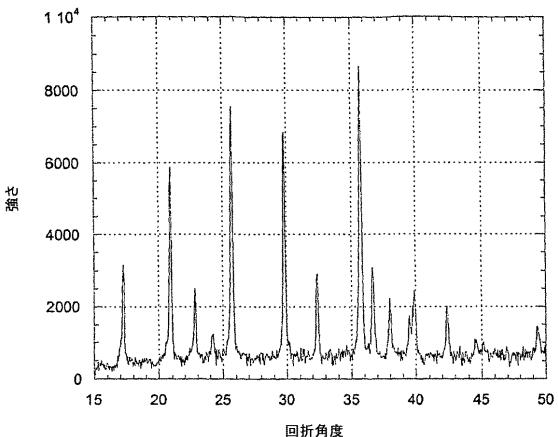
○ 充電容量
● 放電容量



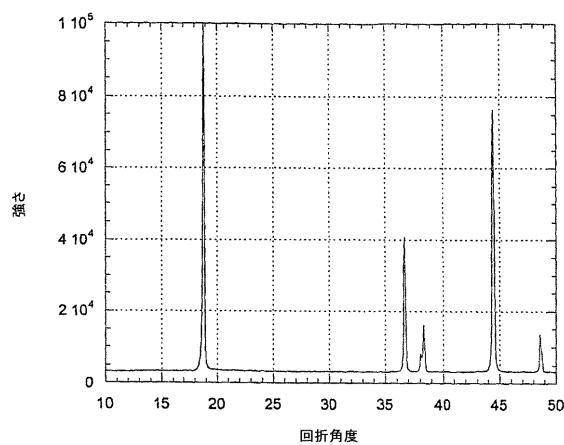
【図3 (b)】



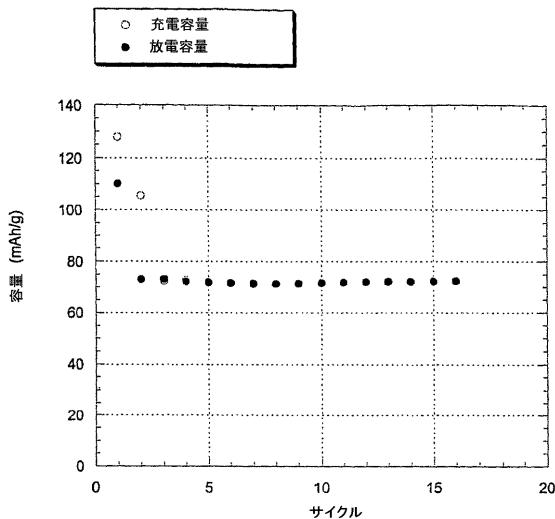
【図5】



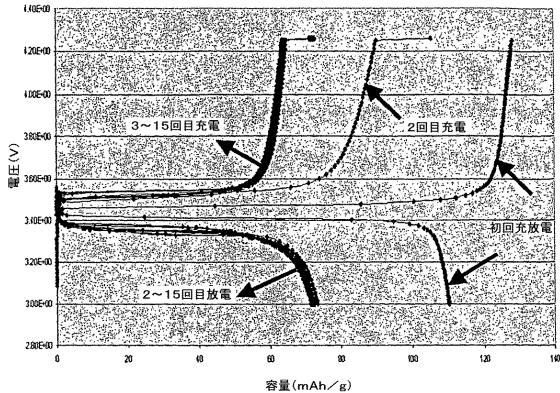
【図4】



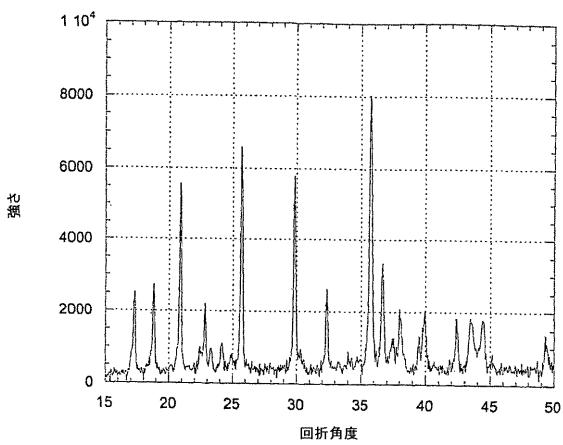
【図 6 (a)】



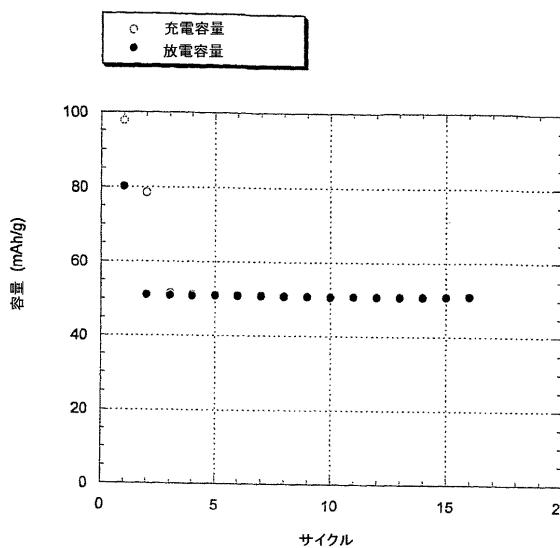
【図 6 (b)】



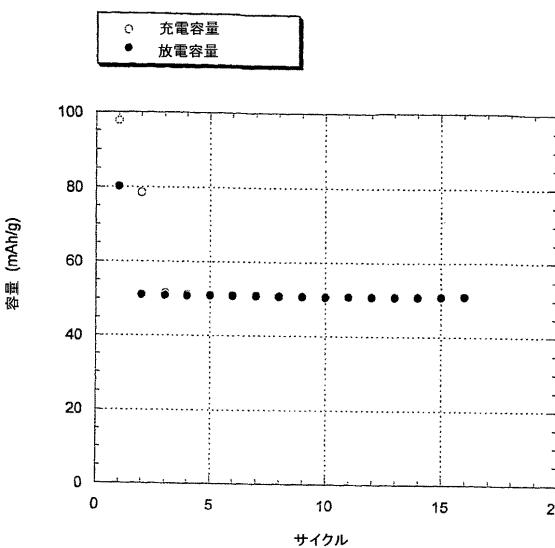
【図 7 (a)】



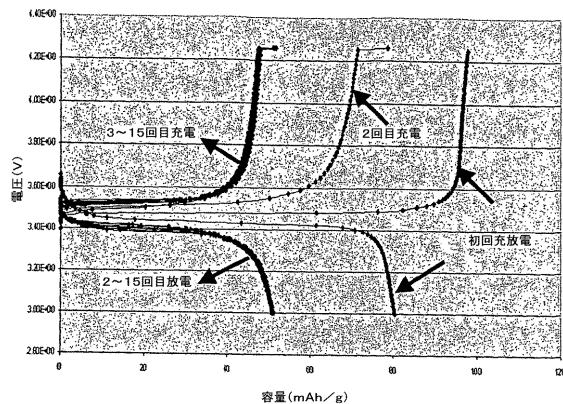
【図 7 (b)】



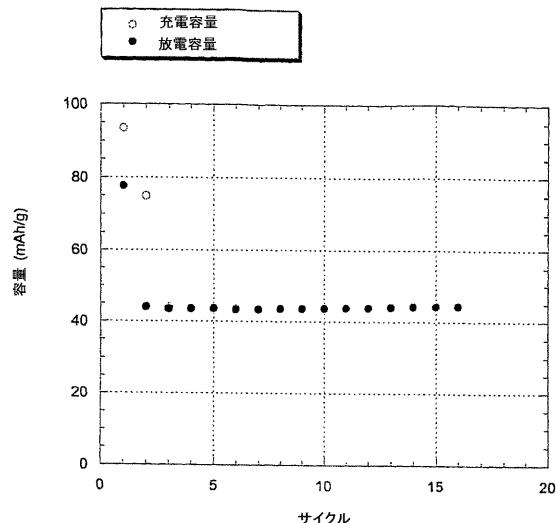
【図 8 (a)】



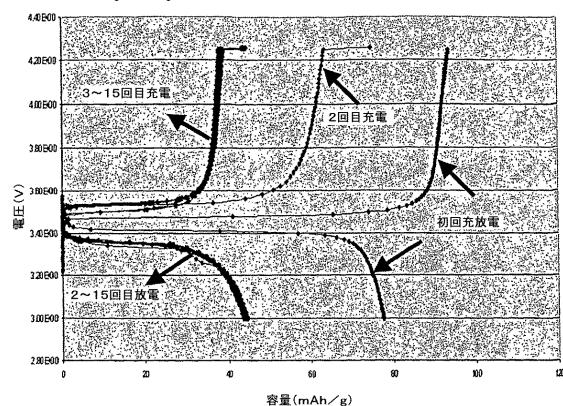
【図 8 (b)】



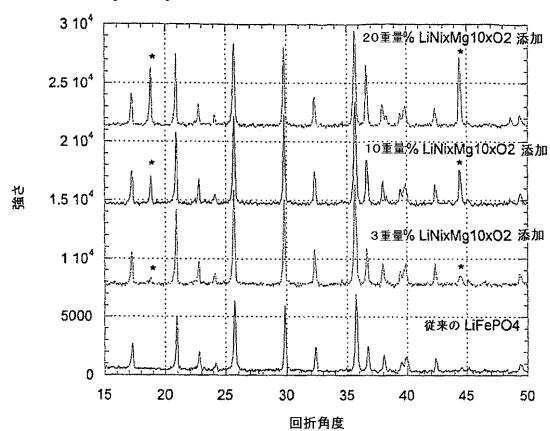
【図 8 (c)】



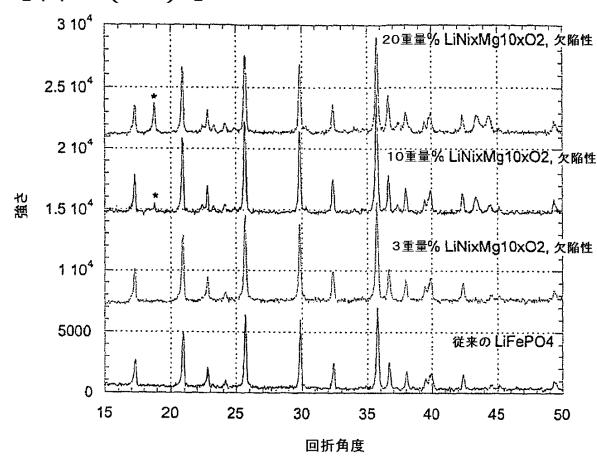
【図 8 (d)】



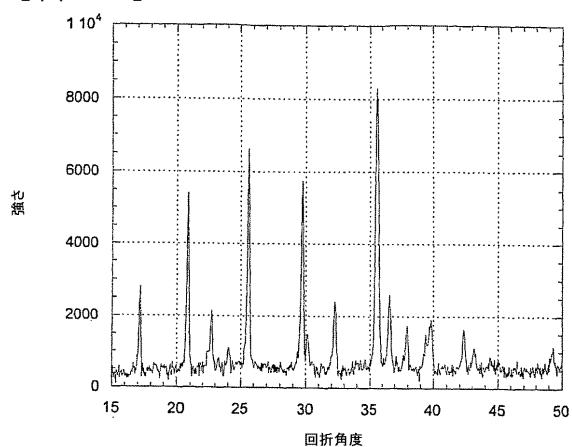
【図 9 (b)】



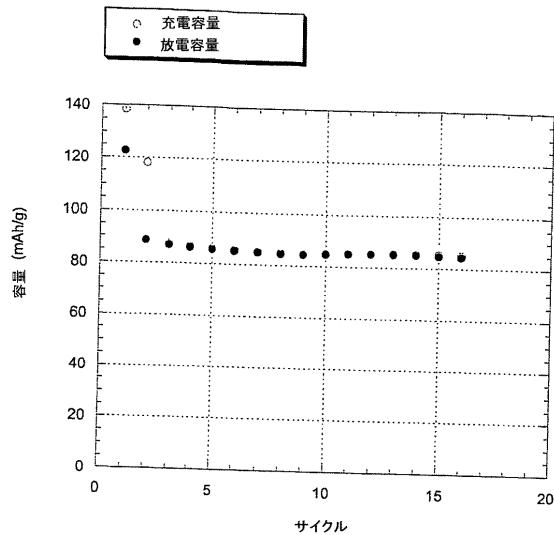
【図 9 (a)】



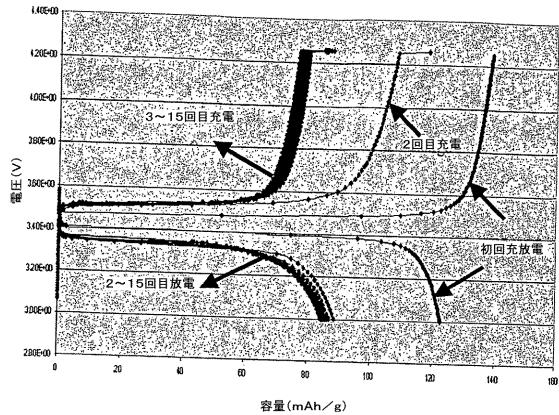
【図 10】



【図 1 1 (a)】



【図 1 1 (b)】



フロントページの続き

(72)発明者 チャン、チュン - チエ

アメリカ合衆国、14850 ニューヨーク州、イサカ、エヌ トライファマー ロード 225
0、エイチ2イー(番地なし)

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開2004-178835(JP,A)

特開2005-322550(JP,A)

特開2002-216770(JP,A)

特表2009-518262(JP,A)

特開2007-214147(JP,A)

特開2007-115709(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58

H01M 4/1397

H01M 4/505

H01M 4/525