

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188685号
(P4188685)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 G 49/12 (2006.01)	CO 1 G 49/12
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 106
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58 101
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-547846 (P2002-547846)	(73) 特許権者	501352882 キネティック・リミテッド イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・ 1・6・ティ・デイ、バッキンガム・ゲー ト・85
(86) (22) 出願日	平成13年11月27日(2001.11.27)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(65) 公表番号	特表2004-522674 (P2004-522674A)	(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(43) 公表日	平成16年7月29日(2004.7.29)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(86) 國際出願番号	PCT/GB2001/005209	(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真
(87) 國際公開番号	W02002/046102	(74) 代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(87) 國際公開日	平成14年6月13日(2002.6.13)		
審査請求日	平成16年11月12日(2004.11.12)		
(31) 優先権主張番号	0029958.6		
(32) 優先日	平成12年12月8日(2000.12.8)		
(33) 優先権主張国	英國(GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硫化遷移金属リチウムの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化リチウム Li_2S および硫化鉄 FeS からなる反応物を、不活性雰囲気下、溶融ハロゲン化リチウム塩、または溶融ハロゲン化リチウム塩の混合物からなる溶媒中で溶媒が液化する温度で所定時間反応させて反応混合物における主要生成物として Li_2FeS_2 を製造し、冷却した粉末状反応混合物を、ハロゲン化リチウム塩またはそれらの混合物を溶解する少なくとも 1 つの有機液体で還流することにより、反応混合物からハロゲン化リチウム塩またはそれらの混合物を除去する、硫化鉄リチウム Li_2FeS_2 を合成するプロセス。

【請求項 2】

溶融ハロゲン化リチウム塩または溶融ハロゲン化リチウム塩の混合物がフッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、またはヨウ化リチウムの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の合成プロセス。

【請求項 3】

硫化鉄リチウム Li_2FeS_2 を請求項 1 または 2 に記載のプロセスによって製造し、続いてそのように製造した硫化物を使用してカソードを製造することを含む、カソードを製造するプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化物、詳細にはバッテリーの製造に有用な硫化遷移金属リチウムの製造プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

1980年代に、カソード材料として特に硫化物だけではなくセレン化物を使用する再充電型リチウム金属バッテリーの研究が広範囲に行われた。多くのリチウム金属／二硫化モリブデン（Li / MoS₂）バッテリーが生産されたが、このバッテリーの機能不良に起因する火災事故によって製造が中止された。特に、二硫化鉄FeS₂、二硫化チタンTiS₂、など他の硫化物、および三セレン化ニオブNb₃Seなどのセレン化物が代替のカソード材料として研究してきた。

10

【0003】

再充電型リチウム金属バッテリーの使用は安全上の理由で現在制限されているが、今でも材料の実験室試験では使用されている。二硫化鉄カソードを用いるリチウム金属一次バッテリーが製造されている。

【0004】

実際、現代のすべての再充電型リチウムバッテリーはリチウム・イオン型であって、負極（アノード）はカーボン支持体に吸収されたリチウムを含む。これらはリチウム含有カソード材料を使用しており、酸化ニッケルリチウムLiNiO₂、酸化マンガンリチウムLiMn₂O₄、および混合酸化物が使用されてきたことも知られているが、通常は酸化コバルトリチウムLiCoO₂である。

20

【0005】

そのコストが高いことによって、再充電型リチウムバッテリーは現在、主として携帯型コンピュータまたは電話器など高級な用途に限定されている。より広い市場、たとえば電気自動車の動力などの用途を獲得するにはコストを下げなければならない。したがって、もっと経済的な価格でリチウム・イオンバッテリーから高性能を得ることが強く要求されている。

【0006】

調査したところ、硫化物をカソード材料として使用することは、酸化物の使用よりも魅力的ではなかった。この理由は、通常硫化物から得られる電圧がその対応する酸化物を使用して得られるものの約半分に過ぎないからである。しかし、硫化物ベースのカソードを組み込んだバッテリーの容量は、材料グラム当たりのアンペア時で測定して、対応する酸化物ベースのカソードを組み込んだバッテリーよりも約3倍大きい。これは硫化物ベースカソードのバッテリーが、カソードエネルギー密度に関して全体的に約1.5倍有利であることにつながる。さらに有利なことは、硫化鉄、特に硫化第一鉄（FeS）および二硫化鉄（FeS₂）は安価な材料であって、地面から天然産生の鉱物として採掘することができる。対照的に、酸化コバルトリチウムは高価な材料であり、これは主としてコバルト金属のコストが高いことによる。

30

【0007】

しかし二元硫化遷移金属はそれらがリチウムを含まないのでリチウム・イオン電池に直接使用するのは適さない。硫化モリブデンリチウム、硫化チタンリチウム、硫化ニオブリチウム、および硫化鉄リチウムなどの三元硫化遷移金属リチウムはバッテリーの電極材料として提案してきた（たとえば日本国特許出願公開第10208782号およびSolid State Ionics 117 (1999) 273-276を参照のこと）。従来の硫化鉄リチウムの合成は、硫化リチウム、Li₂S、と硫化第一鉄、FeSを互いによく混合し、不活性雰囲気下で約800℃に加熱する固相反応によるものである。その反応は拡散支配で、反応速度は遅い。したがって反応が完了するのにこの温度で1カ月かかる。これは非常に不便なことであり、エネルギー投入の点でコスト高である。この合成の経済性はバッテリーを製造するのに明らかに好ましくない。

40

【0008】

実験室規模では、硫化鉄リチウムは、リチウム金属／二硫化鉄電池を放電し、リチウム

50

金属を除去してカーボンアノードで置き換える、電気化学的な合成手順によって作ることができる。しかしこのプロセスはスケールアップの影響を受けにくい。さらに研究室での硫化鉄リチウムの合成は、窒化リチウム、 Li_3N と二硫化鉄、 FeS_2 との固相反応であるが、ここでもこの方法は高いコストと窒化リチウムの衝撃感受性によって大規模の使用には適さない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

出願人は大規模に運転して有用な電気化学的特性を有する Li_2FeS_2 を製造するこ¹⁰とのできる経済的な合成を開発した。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は硫化鉄リチウム Li_2FeS_2 を合成するプロセスを提供するものであって、硫化リチウム Li_2S および硫化鉄 FeS からなる反応物を、不活性雰囲気下、本質的に溶融ハロゲン化リチウム塩、または溶融ハロゲン化リチウム塩の混合物からなる溶媒で反応させて主要製品相として Li_2FeS_2 を製造し、溶融塩または溶融塩の混合物を少なくとも1つの有機液体に溶解することによって製品を回収する。

【0011】

硫化第一鉄、 FeS は安価で容易に入手可能な天然の鉱物である。

【0012】

溶融ハロゲン化リチウム塩または溶融ハロゲン化リチウム塩の混合物は、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウムまたはヨウ化リチウムの少なくとも1つを含むことが好ましい。

【0013】

反応温度は、溶融塩または溶融塩の混合物を液化するのに十分な温度でなければならない。反応物の添加によって融点が下がるので、これは必ずしも溶融ハロゲン化リチウム塩または溶融塩の混合物の融点である必要はない。一般に、1000 未満、最も多くは700 未満の反応温度が適しているが、溶媒の選択に応じて300 未満の反応温度を用いることもできる。

【0014】

反応は既に公知のプロセスよりもより速く進行する。実験室規模では、反応は数時間で完了し、実際の反応時間は炉の加熱時間に大きく依存する。

【0015】

硫化リチウムは市場で購入することができるが、大規模製造では硫酸リチウムの還元によって硫化リチウムを製造するのがより経済的である。ひとつの便利な方法は硫化リチウムをカーボンの存在下その融点860 以上に加熱することである。従来技術でよく知られている他の標準的な還元方法も同様に用いることができる。

【0016】

反応が完了し冷却した後で、製品は溶媒から回収しなければならない。本プロセスでは、溶媒を有機液体中に溶解することによって製品を回収する。選択する有機液体は使用した溶媒の組成によるが、いくつかの例には塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムの溶解にそれぞれ適しているピリジン、エーテルおよびアセトニトリルがある。他の多くの適切な液体は当業者には知られているはずである。混合塩溶媒を使用するときは、一回以上の溶解プロセスを実施する必要があり得る。たとえば、溶媒として塩化リチウムと臭化リチウムの混合物を使用する反応では、ピリジンを使用して塩化リチウムを除去する第1の溶解プロセス、続いてエーテルを使用して臭化リチウムを除去する第2の溶解プロセスが必要となろう。

【0017】

上記のプロセスで得られた Li_2FeS_2 はバッテリーに使用する電極の製造に有用である。特に、それらは再充電型バッテリーの電極の製造に有用である。これらの電極は力

10

20

30

40

50

ソードを形成し、適切なアノードは従来技術で公知のようにリチウムイオンアノードである。適切な電解質もまたよく知られており、無機炭酸塩、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルまたはジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートと、リチウム塩、通常ヘキサフルオロ磷酸リチウム、LiPF₆、またはトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(トリフレート)、LiCF₃SO₃またはテトラフルオロホウ酸リチウム、LiBF₄と共に混合した混合物を含む。

【0018】

溶融塩および溶融塩の混合物は従来の溶媒ではなく、硫化物の製造でそれらを溶媒のように働かせて使用することは、本発明の重要な部分である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0019】

本発明を以下の図面を参照しながら特に例として説明する。

【0020】

硫化鉄リチウム、Li₂FeS₂を以下の式によって合成した。

【0021】



化学量論的な硫化リチウム、Li₂S、および硫化鉄、FeSを、ほぼ等しい重量の、溶媒を構成する塩または塩の混合物とよく混合した。得られた混合物をニッケル製るつぼに入れ、不活性雰囲気中で加熱して反応させた。反応が完了した後、るつぼとその内容物を不活性雰囲気のグローブボックスに移す前に、不活性雰囲気中のまま冷却した。次いでるつぼの粉状内容物を有機液体で還流することによって、塩または塩の混合物を所望の製品から除去した。ろ過および乾燥の後、得られた製品をPhilips PW1830回折装置およびCuK α 放射を使用してX線粉末回折(XRD)で分析した。

20

【0022】

電池のサイクル試験は製品に関して以下のように実施した。カソードシートはドクターブレード法によって作成した。製品をグラファイトおよびシクロヘキサン中エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)の溶液と混合してスラリーを形成した。これを次いでアルミニウムのベーキングシート上にコーティングした。活性材料が少量のカーボンブラックを加えたグラファイトの形態のカーボンであり、バインダーがN-メチルピロリジノン(NMP)に溶解したポリフッ化ビニリデンであり、金属のベーキングシートが銅であること以外は同じ方法で負極を作成した。電解質はエチレンカーボネート(EC) / ジエチルカーボネート(DEC) / 1モーラーのヘキサフルオロ磷酸リチウム(LiPF₆)であった。電池を室温でサイクルさせた。この電池のサイクル手順は、Journal of Power Sources, volume 65, page 219-224の中でA. Gilmour, C.O. Giwa, J.C. LeeおよびA.G. Ritchieによって詳細に記述されている。

30

【実施例1】

【0023】

Li₂SとFeSを塩化リチウム、LiClの溶融塩溶媒と共にアルゴン雰囲気中で650で約2時間反応させた。完了の後、ピリジン中で8時間還流させてLiClを除去した。図1は得られた製品のXRD線を示している。縦線1はJCPDSデータベースから取った純粋なLi₂FeS₂の標準線である。主ピークはこれらの線1と一致しかつこれと同様な比強度を有しており、得られた主要な製品相がLi₂FeS₂であることを示している。残るピークは少量の未反応出発材料に対応する。

40

【0024】

得られた製品は上述のようにカソードを製造するのに使用した。図2は3つの循環曲線を示しており、カソードが繰り返し充電と放電を行うことができるることを示している。これは製品が再充電型リチウムバッテリーのカソード材料として使用するのに適していることを立証している。

【実施例2】

50

【0025】

Li_2S と FeS を臭化リチウム、 LiBr の溶融塩溶媒と共にアルゴン雰囲気中で550で約2時間反応させた。完了の後、ジエチルエーテル中で8時間還流させて LiBr を除去した。図3は得られた製品のXRD線を示している。縦線1はJCPDSデータベースから取った純粋な Li_2FeS_2 の標準線である。主ピークはこれらの線1と一致しあつこれと同様な比強度を有しており、得られた主要な製品相が Li_2FeS_2 であることを示している。残るピークは少量の未反応出発材料に対応する。

【実施例3】

【0026】

Li_2S と FeS をヨウ化リチウム、 LiI の溶融塩溶媒と共にアルゴン雰囲気中で450で約2時間反応させた。完了の後、アセトニトリル中で8時間還流させて LiI を除去した。図4は得られた製品のXRD線を示している。縦線1はJCPDSデータベースから取った純粋な Li_2FeS_2 の標準線である。主ピークはこれらの線1と一致しあつこれと同様な比強度を有しており、得られた主要な製品相が Li_2FeS_2 であることを示している。残るピークは少量の未反応出発材料に対応する。

【0027】

得られた製品は上述のようにカソードを製造するのに使用した。図5は3つの循環曲線を示しており、カソードが繰り返し充電と放電を行うことができるることを示している。これは製品が再充電型リチウムバッテリーのカソード材料として使用するのに適していることを実証している。

【0028】

(比較例4)

比較として、さらなる実験を行った。 Li_2S と FeS_2 を塩化リチウム、 LiCl の溶融塩溶媒と共にアルゴン雰囲気中で700で約2時間反応させた。完了の後、ピリジン中で8時間還流させて LiCl を除去した。図6は得られた製品のXRD線を示している。主ピークは硫化鉄リチウム、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 、 Li_2FeS_2 、 $\text{Li}_{2.33}\text{Fe}_{0.67}\text{S}_2$ に対応する。他の実施例とは異なり、単一の純粋な製品は得られなかった。この比較例は本発明外のものであるが、これらの製品はバッテリーカソード材料として適していることが知られている(A. G. RitchieおよびP. G. Bowles, Process for Producing a Lithium Transition Metal Sulphide, WO 00/78673 A1, 2000年12月28日)。

【0029】

上述の実施例1～3は本発明のプロセスが Li_2FeS_2 の製造に用いるのに適しており、このようにして得た製品が再充電型リチウムバッテリーの製造にカソード材料として使用できることを実証している。本プロセスは従来の硫化鉄リチウムの固相合成よりもはるかに高速であり、要求されるエネルギー投入が比較的少ない。このことによって材料のコストが顕著に下がる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明によるプロセスの第1の実施例を用いて得た製品のX線回折線図である。

【図2】本発明によるプロセスの第1の実施例を用いて得た製品のサイクル曲線図である。

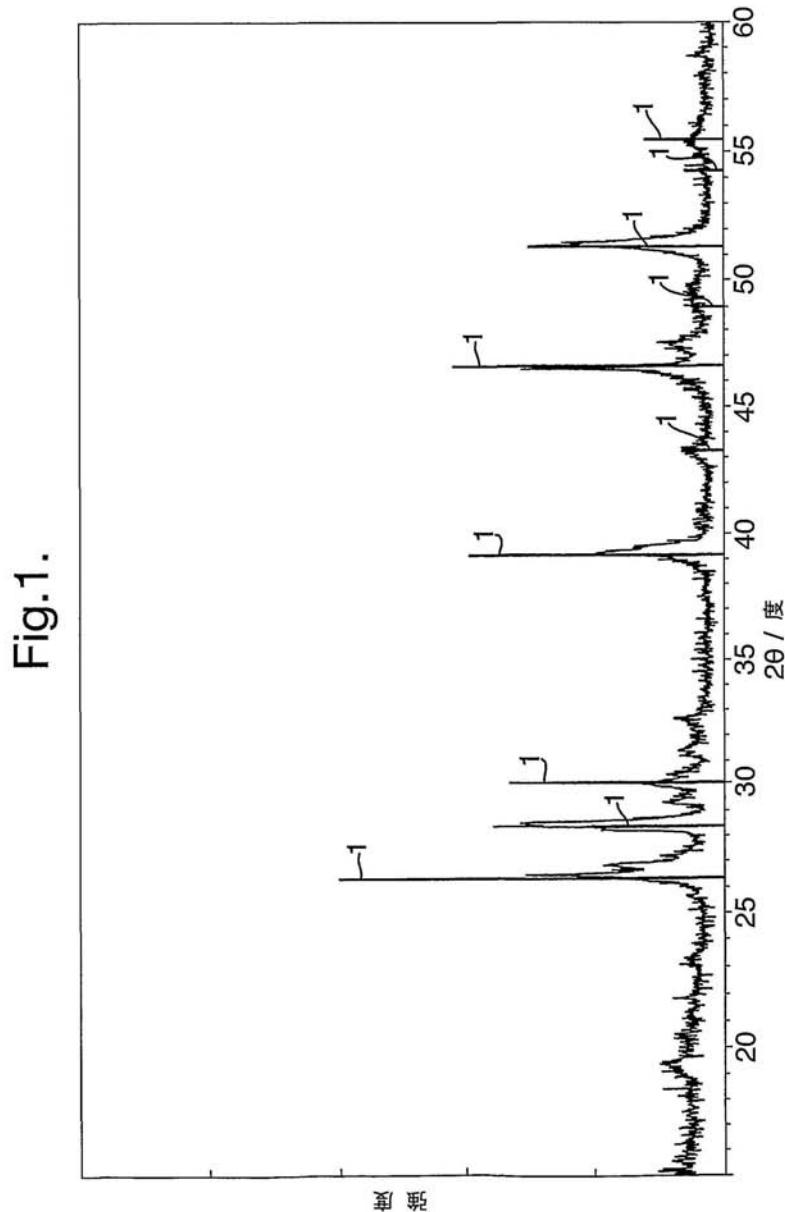
【図3】本発明によるプロセスの第2の実施例を用いて得た製品のX線回折線図である。

【図4】本発明によるプロセスの第3の実施例を用いて得た製品のX線回折線図である。

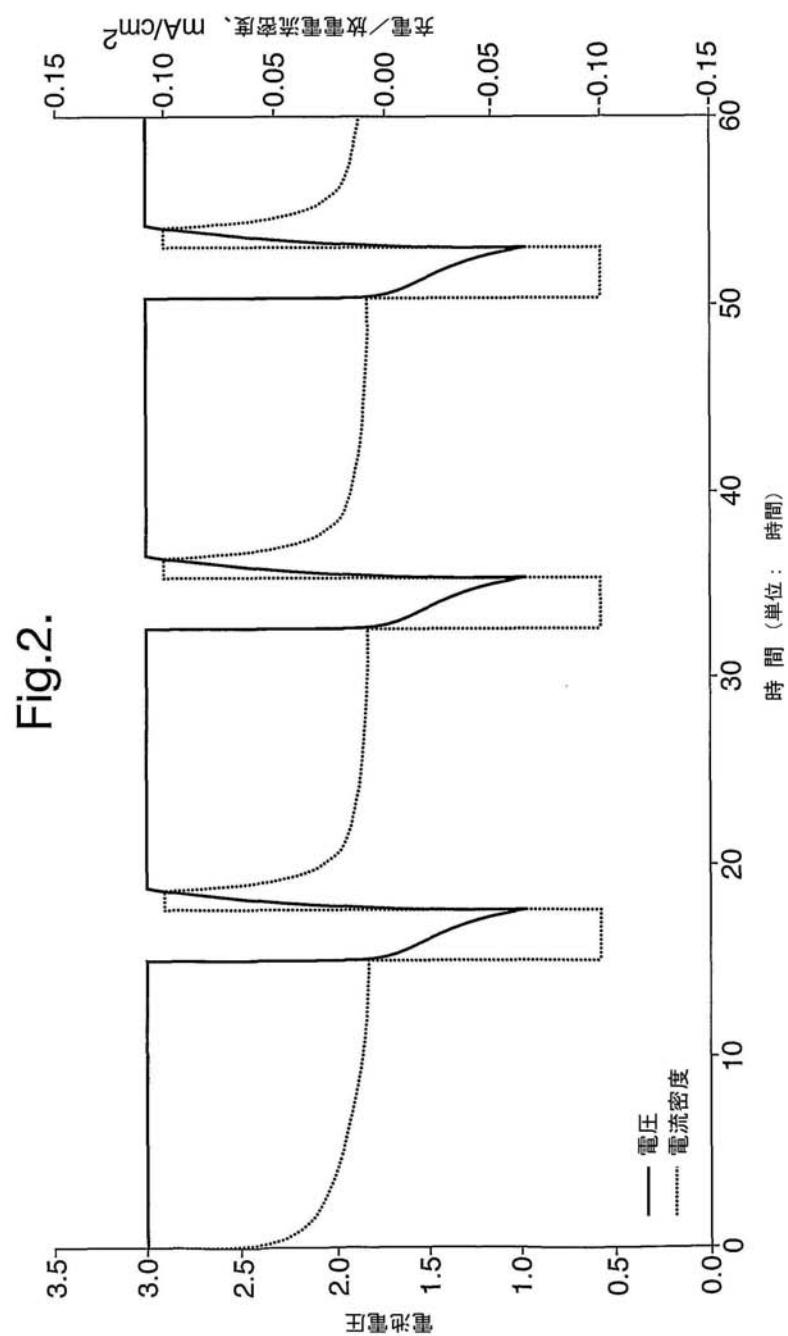
【図5】本発明によるプロセスの第3の実施例を用いて得た製品のサイクル曲線図である。

【図6】本発明外であるプロセスの第4の比較例を用いて得た製品のX線回折線図である。

【図1】

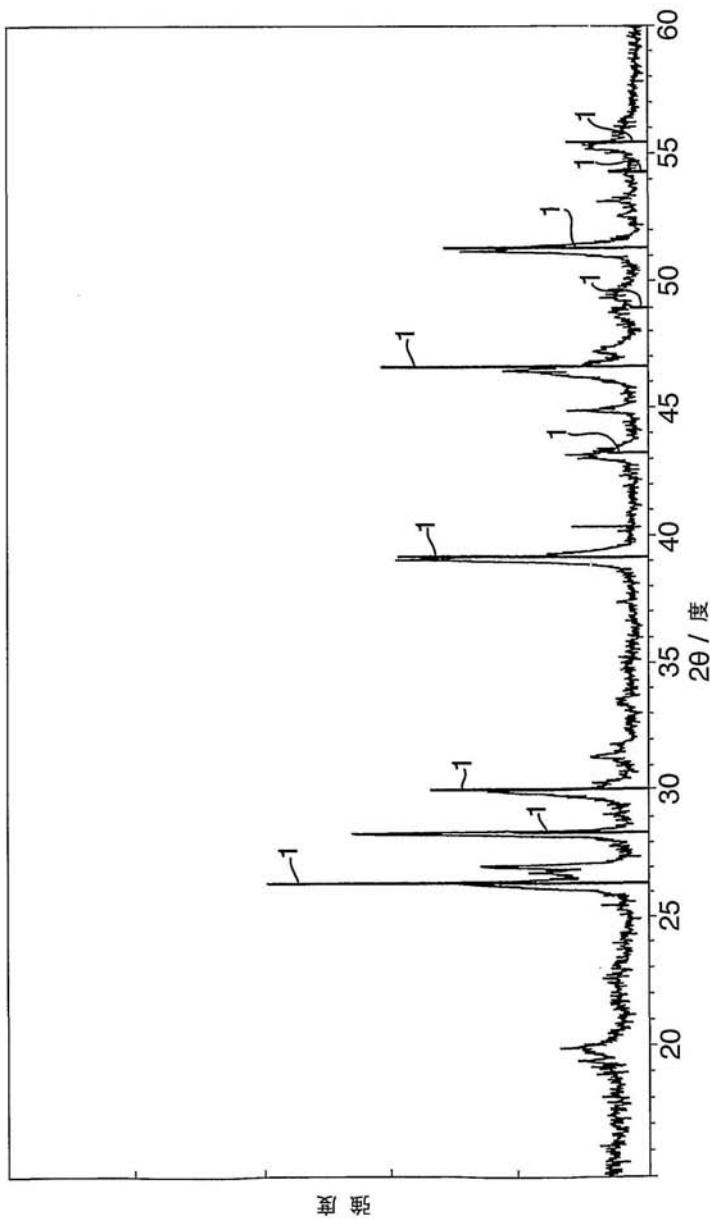


【図2】

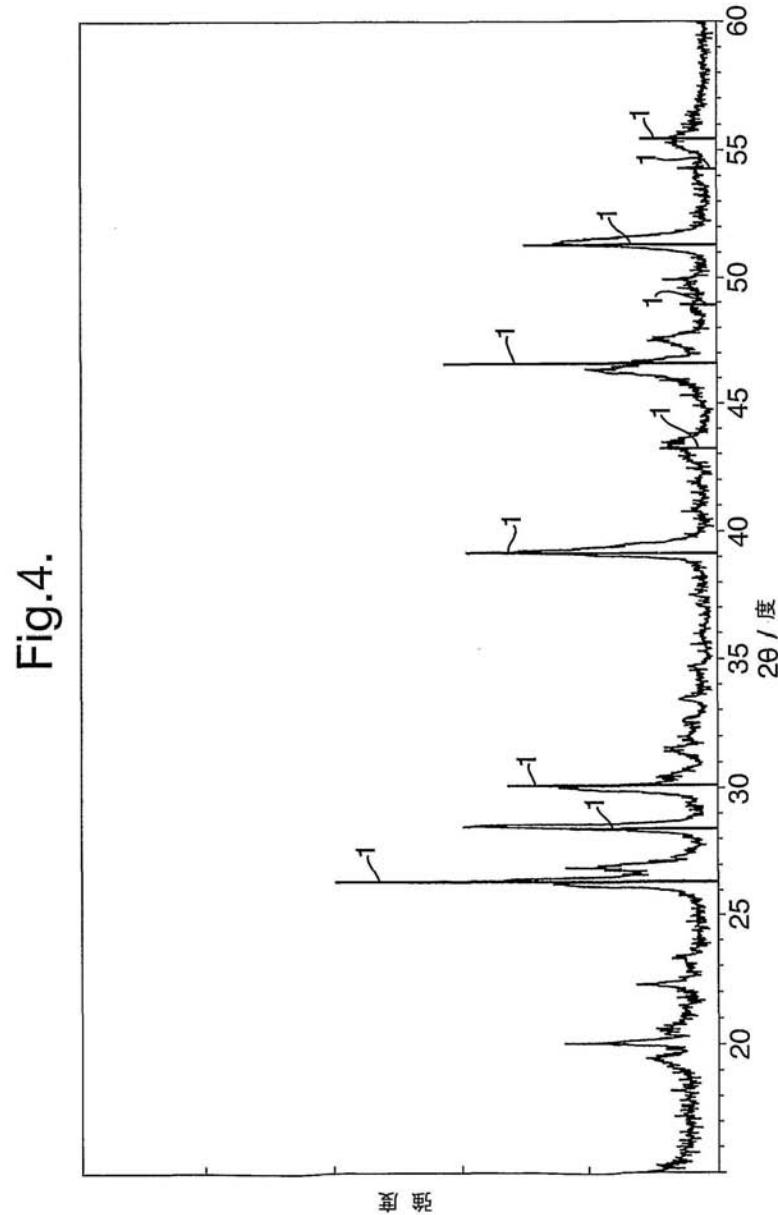


【図3】

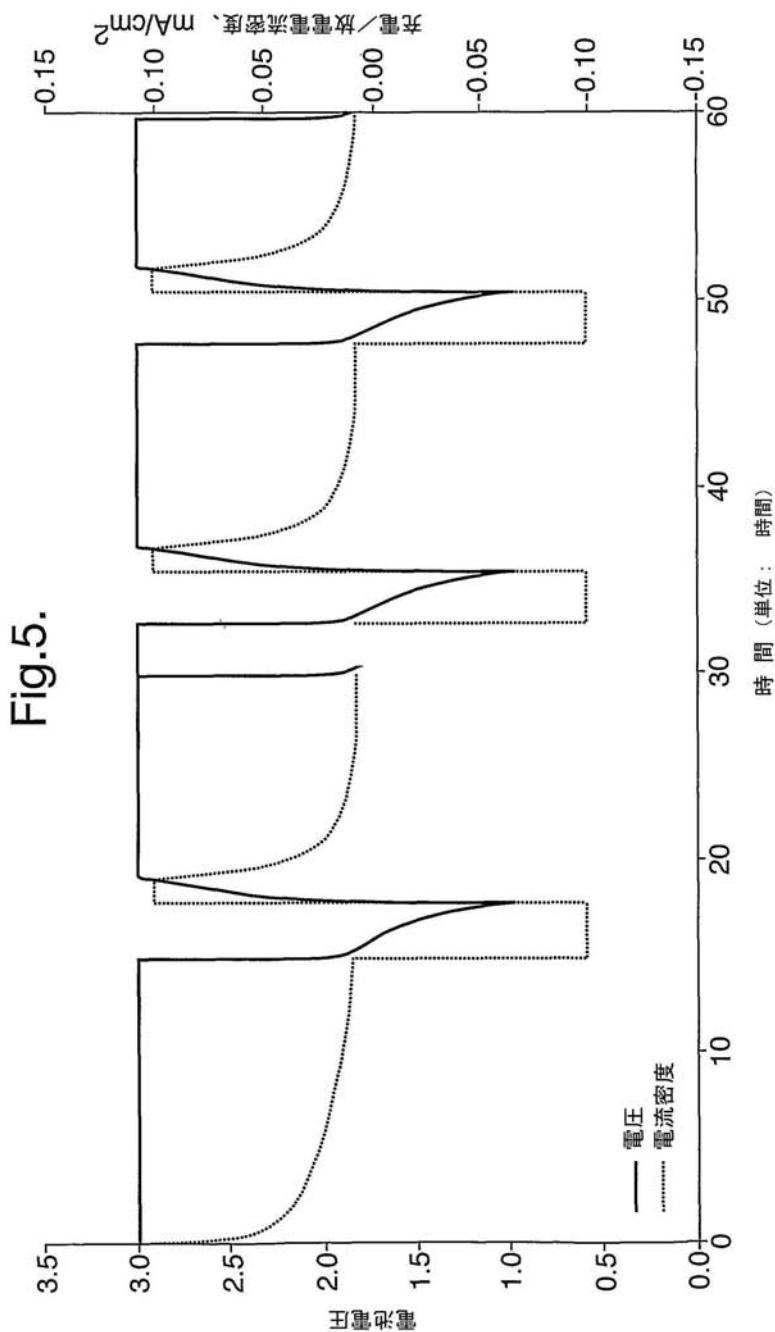
Fig.3.



【図4】



【図5】



【図 6】

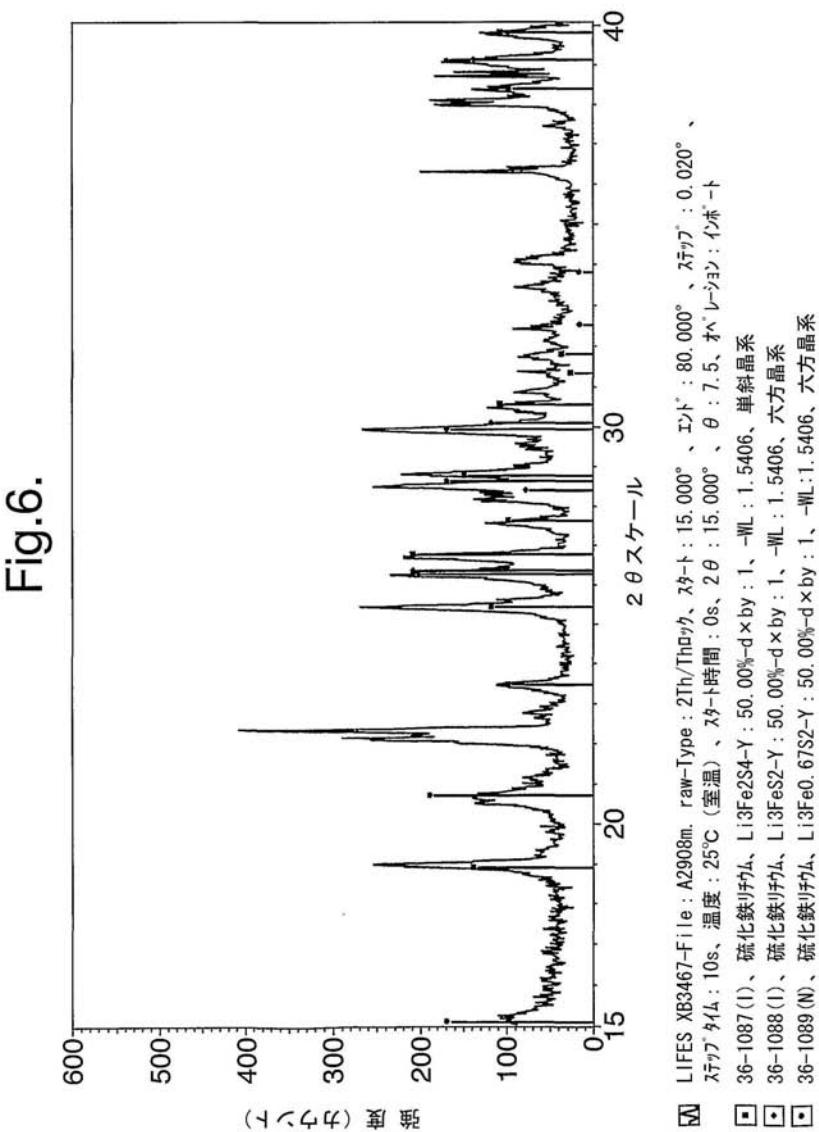


Fig.6.

フロントページの続き

(72)発明者 リツチー, アンドリュー・グラハム
イギリス国、ハンブシャー・ピー・オー・12・2・エイ・ジー、ゴスポート、キネティック・ハ
スラー、イー・エス・ビルディング、ルーム・エフ・11

(72)発明者 ボウルズ, ピーター・ジョージ
イギリス国、ハンブシャー・ピー・オー・12・2・エイ・ジー、ゴスポート、キネティック・ハ
スラー、イー・エス・ビルディング、ルーム・エフ・11

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開昭58-048355(JP, A)
特開平10-199544(JP, A)
特開平11-297359(JP, A)
国際公開第00/078673(WO, A1)
米国特許第04164069(US, A)
米国特許第04731307(US, A)
A. DUGAST et al., Li₂FeS₂, A cathodic material for lithium secondary battery, Solid State Ionics, 1981年, Vol.5, pp.375-378
Marie-Louise SABOUNGI et al., Solubility products of metal sulfides in molten salts, Journal of Electrochemical Society, 1978年10月, Vol.125, No.10, pp.1567-1573
Kazunori TAKADA et al., Lithium iron sulfide as an electrode material in a solid state lithium battery, Solid State Ionics, 1999年 2月 2日, Vol.117, Nos.3-4, pp.273-276

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G49/12
H01M4/02
H01M4/58
H01M10/40
Science Direct