

(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2018-92958

(P2018-92958A)

(43) 公開日 平成30年6月14日 (2018. 6. 14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	4 G O O 2
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
C O 1 G 39/00 (2006.01)	C O 1 G 39/00	Z
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A

審査請求 有 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-58306 (P2018-58306)	(71) 出願人	596060697
(22) 出願日	平成30年3月26日 (2018. 3. 26)		マサチューセッツ インスティテュート
(62) 分割の表示	特願2015-534827 (P2015-534827)		オブ テクノロジー
原出願日	平成25年10月2日 (2013. 10. 2)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州02 1
(31) 優先権主張番号	61/708, 963		39ケンブリッジ, マサチューセッツ・ア
(32) 優先日	平成24年10月2日 (2012. 10. 2)	(74) 代理人	100078282
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高容量正極活物質

(57) 【要約】

【課題】カチオン無秩序に関して非感受性である、高い可逆容量を有するリチウム二次電池のための、組成 $L i_x M_y O_2$ ($0.6 < y < 0.85$ かつ $0 < x + y < 2$) を有する正極活性リチウム過剰型金属酸化物を提供すること。

【解決手段】本物質は、初回サイクル中の過充電を要求することなく、高い容量を呈する。本開示は、本明細書に記載する電極物質を含むリチウム電池およびリチウムイオンセルも提供する。本開示はさらに、そのようなリチウム電池およびリチウムイオンセルを含む機器を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $Li_x M_y O_2$ によって特徴づけられるリチウム金属酸化物を含むカソード材料であって、式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$ 、かつ M は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn および Sb からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種であり、前記酸化物は、XRD によって測定した場合に、岩塩構造の酸素配置中に Li カチオンと M カチオンのランダムなまたは部分的にランダムな分布を有する、カソード材料。

【請求項 2】

前記酸化物が、XRD で特徴づけた場合に、

a. $16 \sim 22$ 度 (2θ) の範囲内で最大になる強度 I' を有するピークと、

b. $42 \sim 46$ 度 (2θ) の範囲内で最大になる強度 I'' を有するピーク

とを示し、前記酸化物が $0.0 < I' / I'' < 0.58$ の比を特徴とする、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 3】

$I' / I'' < 0.01$ である、請求項 2 に記載のカソード材料。

【請求項 4】

前記金属酸化物中の酸素酸化の非存在下で、潜在的に全理論容量 C_{max} を 20 時間で利用する速度である $C / 20$ レートで室温において充電した時に、少なくとも 150 mAh/g の初回充電容量を特徴とする、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 5】

前記酸化物を少なくとも 1 回のリチウム挿入 - 脱離サイクルに付した場合に、任意の 2 つの隣接酸素面間の距離が、どの格子方向でも、 $2.55 \text{ \AA}$ 未満である、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 6】

M は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn および Sb からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種である、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 7】

M は、Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Mn、Zr、Sb および Mo からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種である、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 8】

M は、Ti、V、Cr、Mn および Ni からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種である、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 9】

M は、Ti、V および Cr からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種である、請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 10】

前記酸化物は、化学量論量未満のリチウムを有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のカソード材料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの カソード材料 を含む電極。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の 電極 を含むリチウム電池。

【請求項 13】

可搬型電子機器、自動車、またはエネルギー貯蔵システムである、請求項 12 に記載のリチウム電池を含む 機器。

【請求項 14】

請求項 11 に記載の 電極 を含むリチウムイオンセル。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

関連出願の引用

本願は、2012年10月2日に出願された米国仮特許出願第61/708,963号の優先権を主張する。この米国仮特許出願の全内容は、本明細書中に参考として援用される。

技術分野

本開示は、大きな可逆容量を呈し、初回サイクル中に過充電（理論容量限界を超えた充電）を必要としないリチウム二次電池用の放電正極（カソードともいう）、およびそれを生産するための合成経路に関する。

10

【背景技術】

【0002】

背景

Li電池カソード物質：正極（カソード）物質は、高容量・高エネルギー密度リチウムイオン電池の生産における制限因子である。二次リチウム電池用カソード物質の重要な種類は一般組成 $LiMO_2$ （式中、Mは金属種または数種類の金属種の混合物である）の岩塩型層状リチウム金属酸化物によって構成される。そのような層状酸化物では、 $<111>$ 方向（F-3m立方晶系から）に一つおきの面が、リチウムカチオンまたは種Mのカチオンを交互に含有している（M. S. Whittingham, Science 192 (1976) 1126 - 1127; M. S. Whittingham, Chemical Reviews 104 (2004) 4271 - 4302）。電池分野では、LiカチオンとMカチオンとが別個の（111）層によく隔離されている高秩序層状カソードを探究することが通例であった。例えば $LiNiO_2$ における容量劣化は、ニッケルカチオンがリチウム層に移動するせいであると考えられる（C. Delmasら、Journal of Power Sources 68 (1997) 120 - 125）。この化合物にMnを導入するとその層状性が改良され、容量保持性が著しく向上する（K. Kangら、Science 311 (2006) 977 - 980）。また、カチオンミキシングは $Li(Li, Ni, Mn, Co)O_2$ の電気化学的性能に強い悪影響を有すると考えられている（X. Zhangら、J. Power Sources 195 (2010) 1292 - 1301）。大半の高秩序層状カソード物質の容量は、 $LiMO_2$ 式量単位あたり約0.5~0.65個のLiイオンに相当する150~180mAh/gにとどまっている（T. Ohzuku, Y. Makimura, Chemistry Letters 30 (2001) 744 - 745; J. Choi, A. Manthiram, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1714 - A1718）。容量を高めるために、複雑な過充電スキームが開発されているが、電池の製造においてこれらを実施することは困難である。例えば、いくつかの $Li(Li, Ni, Co, Mn)O_2$ 化合物は、酸素を放出させ、後続のサイクルにおける容量を高めるために、初回サイクルにおいて4.7Vを上回る電圧で過充電される（M. M. Thackerayら、J. Mater. Chem. 17 (2007) 3112 - 3125; A. R. Armstrongら、J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8694 - 8698）。しかし、この過充電プロセスは、その実施に多くの費用がかかり、また得られるカソード物質は長期安定性が制限されると共に、充放電レート性能も低下することになる。したがって過充電は、酸素の発生につながる場合があって潜在的な安全性リスクを提起し、電池製造のコストと複雑さを増加させる。

20

30

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】M. S. Whittingham, Science 192 (1976) 1126 - 1127

【非特許文献2】M. S. Whittingham, Chemical Reviews

50

104(2004)4271-4302

【非特許文献3】C. Delmasら、Journal of Power Sources 68(1997)120-125

【非特許文献4】K. Kangら、Science 311(2006)977-980

【非特許文献5】X. Zhangら、J. Power Sources 195(2010)1292-1301

【非特許文献6】T. Ohzuku、Y. Makimura、Chemistry Letters 30(2001)744-745

【非特許文献7】J. Choi、A. Manthiram、J. Electrochem. Soc. 152(2005)A1714-A1718

【非特許文献8】M. M. Thackerayら、J. Mater. Chem. 17(2007)3112-3125

【非特許文献9】A. R. Armstrongら、J. Am. Chem. Soc. 128(2006)8694-8698

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

要旨

本明細書には、とりわけ、 150mAh/g を上回る大きな可逆容量を呈する、リチウム二次電池用の放電正極物質を記載する。いくつかの実施形態において、本物質は、組成 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0.6 < y < 0.85$ かつ $0 < x+y < 2$ であり、式中、Mは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sbのうちの少なくとも1つを含む金属元素の混合物である）を有する（岩塩型）リチウム金属酸化物である。本物質はカチオンミキシングを起こしうる。既存のリチウム過剰型金属酸化物活物質とは対照的に、ここに提示する物質は、初回サイクル中に過充電を必要としない。

【0005】

いくつかの実施形態では、提供される物質が、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x+y < 2$ 、かつMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、SnおよびSbからなる群より選ばれる1つまたは1つより多くの金属種である）によって特徴づけられるリチウム金属酸化物であり、前記酸化物は、XRDで特徴づけた場合に、

a. $16 \sim 22$ 度（ 2θ ）の範囲内で最大になる強度 I' を有するピーク、例えば空間群がR-3mである構造における（003）ピーク、および空間群がP-3m1である構造における（001）ピークと、

b. $42 \sim 46$ 度（ 2θ ）の範囲内で最大になる強度 I'' を有するピーク、例えば空間群がR-3mである構造における（104）ピーク、および空間群がP-3m1である構造における（011）ピーク

とを示し、本酸化物は、前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付すことで I'/I'' の比が低下することを特徴とする。

いくつかの実施形態では、本酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した時に、強度 I' が、少なくとも10%（例えば少なくとも10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%）は低下する。いくつかの実施形態では、本酸化物を10回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した時に、強度 I' が少なくとも10%（例えば少なくとも10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%）は低下する。いくつかの実施形態では、本酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した時に、比 I'/I'' が、少なくとも10%（例えば少なくとも10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%）は低下する。いくつかの実施形態では、本酸化物を10回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した時に、比 I'/I'' が、

少なくとも 10 % (例えば少なくとも 10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、または 50 %) は低下する。

【0006】

いくつかの実施形態では、酸化物を少なくとも 1 回のリチウムイオン脱離 - 挿入サイクルに付した時に、カチオンの分布が、カチオン層間で、よりランダムかつ / またはより無秩序になる。いくつかの実施形態では、酸化物を少なくとも 1 回のリチウムイオン脱離 - 挿入サイクルに付した時に、カチオンの分布が、(Li 層と M 層への厳密な分離ではなく) カチオン層全体に、より均一に分布した状態になる。

【0007】

いくつかの実施形態では、提供される物質が、一般式 $Li_x M_y O_2$ (式中、 $0.6 < x < 0.85$ 、 $0 < y < 2$ 、かつ M は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn および Sb からなる群より選ばれる 1 つまたは 1 つより多くの金属種である) によって特徴づけられるリチウム金属酸化物であり、前記酸化物は、合成直後の状態で、XRD によって測定できるとおり、岩塩構造の酸素配置中に Li カチオンと M カチオンのランダムなまたは部分的にランダムな分布を示す。いくつかの実施形態では、そのような酸化物が、XRD で特徴づけた場合に、 $16 \sim 22$ 度 (2θ) の範囲内で最大になる強度 I' を有するピークと、 $42 \sim 46$ 度 (2θ) の範囲内で最大になる強度 I'' を有するピークとを示す。いくつかの実施形態では、 I' が本質的にゼロであり、したがって $I' / I'' = 0.01$ である。

【0008】

提供される酸化物の一定の実施形態では、酸素酸化の欠如が、潜在的に全理論容量 C_m を C_x を 20 時間で利用する速度である $C / 20$ レートで室温において充電した時に、少なくとも 150 mAh/g の初回充電容量を特徴とする。

【0009】

提供される酸化物の一定の実施形態では、本酸化物を少なくとも 1 回のリチウム挿入 - 脱離サイクルに付した時に、任意の 2 つの隣接酸素面間の距離が、どの格子方向でも、 $2.55 \text{ \AA}$ 未満である。

【0010】

一定の実施形態では、酸化物が、 $Li_{1+x} Mo_{2-x} Cr_{1-3x} O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.333$) である。一定の実施形態では、酸化物が、 $Li_{1+x} Ni_{(2-4x)/3} M_{(1+x)/3} O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.3$ 、かつ M は Sb または Nb である) である。一定の実施形態では、酸化物が、 $Li_{1+x} Ni_{(3-5x)/4} Mo_{(1+x)/4} O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.3$) である。いくつかの実施形態では、酸化物が、 $Li_{1+x} Ru_{2-x} M_{1-3x} O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.333$ 、かつ M は Co、Ni、または Fe である) である。一定の実施形態では、酸化物が、 $Li_{1+x} Fe_{1-y} Nb_y O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.3$ かつ $0 < y < 0.3$) である。いくつかの実施形態では、酸化物が、 $Li(Li_{0.233} Mo_{0.467} Cr_{0.3}) O_2$ である。

【0011】

いくつかの実施形態では、酸化物が化学量論量未満 (substoichiometric amount) のリチウムを有する。一定の実施形態では、酸化物が、式 $Li_{(4-x)/3-w} (Mo_{(2-2x)/3} Cr_x) O_2$ (式中、

$0 < x < 0.5$ 、かつ

$0 < w < 0.2$ であり、

w はリチウム欠損を表す)

を有する。いくつかの実施形態では、酸化物が、式 $Li_{(1.233-w)} Mo_{0.467} Cr_{0.3} O_2$ を有する。

【0012】

いくつかの実施形態において、本開示は、本明細書に開示する少なくとも 1 つの酸化物

を含む電極を提供する。いくつかの実施形態において、本開示は、少なくとも1つの本明細書に開示する酸化物を含む被覆電極物質を提供する。一定の実施形態では、被覆電極物質が、炭素、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ ガラス、リン酸塩、およびそれらの組合せからなる群より選択される要素を含む被覆を有する。いくつかの実施形態では、被覆が、 $AlPO_4$ 、 $Li_4P_2O_7$ 、および Li_3PO_4 からなる群より選択されるリン酸塩を含む。いくつかの実施形態では、被覆が炭素を含む。

【0013】

いくつかの実施形態では、提供される電極組成物が、カーボンブラック、バインダー、および本明細書に記載する被覆電極物質を含む。

10

【0014】

一定の実施形態において、本開示は、 $Li_{1+x}Mo_2xCr_{1-3x}O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.333$) を調製する方法であって、前駆体 Li_2CO_3 、 MoO_2 、および $Cr_3(OH)_2(OOCH_3)_7$ を高温で接触させることを含む方法を提供する。いくつかの実施形態では、 $Li(Li_{(1-x)/3}Mo_{(2-2x)/3}Cr_x)O_2$ が $Li(Li_{0.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3})O_2$ である。一定の実施形態では、前記高温が約800 ~ 1200 である。一定の実施形態では、前記高温が約800 ~ 1000 である。いくつかの実施形態において、本方法は、前記前駆体を粉砕することを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、粉砕に先立って前記前駆体を適切な溶媒に分散させ、その結果得られる混合物を乾燥することを含む。

20

【0015】

どの特定理論にも束縛されることは望まないが、いくつかの実施形態では、一定の酸化物の合成中に、ある量のリチウムが失われうると考えられる。例えば酸化物のいくつかの実施形態において、例えば $Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ (この式は理論的化学量論を表している) では、実験的化学量論が、およそ $Li_{1.211}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ になる場合がある。いくつかの実施形態において、提供される方法では、所望の最終化合物を生産するのに必要な化学量論量より過剰な Li_2CO_3 が利用される。

【0016】

一定の実施形態において、本開示は、 $Li_{1+x}Mo_2xCr_{1-3x}O_2$ (式中、 $0.15 < x < 0.333$) を被覆する方法であって、適切な被覆材料を高温で $Li_{1+x}Mo_2xCr_{1-3x}O_2$ と接触させることを含む方法を提供する。いくつかの実施形態において、本方法は、適切な被覆材料を $Li(Li_{(1-x)/3}Mo_{(2-2x)/3}Cr_x)O_2$ と共に粉砕することを含む。一定の実施形態では、 $Li(Li_{(1-x)/3}Mo_{(2-2x)/3}Cr_x)O_2$ 対前記適切な被覆材料の重量比が、約90:10 ~ 約70:30 (例えば約90:10、85:15、80:20、75:25、または70:30) である。いくつかの実施形態では、前記高温が約400 ~ 約800 である。一定の実施形態では、前記適切な被覆材料が炭素である。いくつかの実施形態では、前記適切な被覆材料が炭素前駆体である。いくつかの実施形態では、前記炭素前駆体が高温で炭素に転化する。いくつかの実施形態では、前記炭素前駆体が炭水化物である。いくつかの実施形態では、前記炭素前駆体がスクロースである。

30

40

【0017】

本開示は、本明細書に記載する電極物質を含むリチウム電池およびリチウムイオンセルも提供する。本開示はさらに、そのようなリチウム電池およびリチウムイオンセルを含む機器を提供する。いくつかの実施形態では、機器が、可搬型電子機器、自動車、またはエネルギー貯蔵システムである。

【0018】

本開示の他の特徴、目的、および利点は、以下の詳細な説明において明らかになる。ただし、この詳細な説明は、本開示の実施形態を示すものであるが、その目的は限定ではなく例示にすぎないことを理解すべきである。この詳細な説明から、当業者には、本開示の

50

範囲内にあるさまざまな改変および変更が明らかになるであろう。

(項目1)

一般式 $Li_x M_y O_z$ によって特徴づけられるリチウム金属酸化物であって、式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$ 、かつMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、SnおよびSbからなる群より選ばれる1つまたは1つより多くの金属種であり、前記酸化物は、XRDで特徴づけた場合に、 $c. 16 \sim 22$ 度(2θ)の範囲内で最大になる強度I'を有するピーク、例えば空間群がR-3mである構造における(003)ピーク、および空間群がP-3m1である構造における(001)ピークと、
 $d. 42 \sim 46$ 度(2θ)の範囲内で最大になる強度I''を有するピーク、例えば空間群がR-3mである構造における(104)ピーク、および空間群がP-3m1である構造における(011)ピーク
 とを示し、

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付すことでI'/I''の比が低下することを特徴とする、酸化物。

(項目2)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記強度I'が少なくとも10%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目3)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記強度I'が少なくとも20%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目4)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記強度I'が少なくとも50%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目5)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記比I'/I''が少なくとも10%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目6)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記比I'/I''が少なくとも20%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目7)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、前記比I'/I''が少なくとも50%は低下する、項目1に記載の酸化物。

(項目8)

前記酸化物を少なくとも1回のリチウムイオン脱離-挿入サイクルに付した場合に、カチオンの分布が、カチオン層間で、よりランダムまたは無秩序になる、項目1に記載の酸化物。

(項目9)

一般式 $Li_x M_y O_z$ によって特徴づけられるリチウム金属酸化物であって、式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$ 、かつMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、SnおよびSbからなる群より選ばれる1つまたは1つより多くの金属種であり、合成直後の状態で、XRDによって測定できるとおり、岩塩構造の酸素配置中にLiカチオンとMカチオンのランダムなまたは部分的にランダムな分布を示す、酸化物。

(項目10)

XRDで特徴づけた場合に、

a. $16 \sim 22$ 度(2θ)の範囲内で最大になる強度I'を有するピークと、

b. $42 \sim 46$ 度(2θ)の範囲内で最大になる強度I''を有するピーク

とを示し、 $0.0 < I'/I'' < 0.58$ の比を特徴とする、項目9に記載の酸化物。

(項目11)

10

20

30

40

50

I' が本質的にゼロであり、したがって $I' / I'' = 0.01$ である、項目 10 に記載の酸化物。

(項目 12)

酸素酸化の非存在下で、潜在的に全理論容量 C_{max} を 20 時間で利用する速度である $C / 20$ レートで室温において充電した時に、少なくとも 150 mAh/g の初回充電容量を特徴とする、上記項目のいずれか一項に記載の酸化物。

(項目 13)

前記酸化物を少なくとも 1 回のリチウム挿入 - 脱離サイクルに付した場合に、任意の 2 つの隣接酸素面間の距離が、どの格子方向でも、 2.55 未満である、上記項目のいずれか一項に記載の酸化物。

(項目 14)

酸化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_2\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ であって、式中、 $0.15 < x < 0.333$)。

(項目 15)

酸化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(2-4x)/3}\text{M}_{(1+x)/3}\text{O}_2$ であって、式中、 $0.15 < x < 0.3$ 、かつ M は Sb または Nb である)。

(項目 16)

酸化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(3-5x)/4}\text{Mo}_{(1+x)/4}\text{O}_2$ であって、式中、 $0.15 < x < 0.3$)。

(項目 17)

酸化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Ru}_2\text{M}_{1-3x}\text{O}_2$ であって、式中、 $0.15 < x < 0.333$ 、かつ M は Co 、 Ni 、または Fe である)。

(項目 18)

酸化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ であって、式中、 $0.15 < x < 0.3$ および $0 < y < 0.3$)。

(項目 19)

酸化物 $\text{Li}(\text{Li}_{0.233}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3})\text{O}_2$ 。

(項目 20)

前記酸化物は、化学量論量未満のリチウムを有する、上記項目のいずれか一項に記載の酸化物。

(項目 21)

上記項目のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの酸化物を含む電極。

(項目 22)

項目 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の酸化物を含む被覆電極物質。

(項目 23)

炭素、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス、リン酸塩、およびそれらの組合せからなる群より選択される要素を含む被覆を有する、項目 22 に記載の被覆電極物質。

(項目 24)

前記リン酸塩が、 AlPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、および Li_3PO_4 からなる群より選択される、項目 23 に記載の被覆電極物質。

(項目 25)

前記被覆が炭素である、項目 23 に記載の被覆電極物質。

(項目 26)

カーボンブラック、バインダー、および項目 22 に記載の被覆電極物質を含む電極組成物。

(項目 27)

$\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_2\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ を調製する方法であって、式中、 $0.15 < x < 0.333$ であり、前記方法は、前駆体 Li_2CO_3 、 MoO_2 、および $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_7$ を高温で接触させることを含む方法。

10

20

30

40

50

(項目28)前記高温が800 ~ 1200 である、項目27に記載の方法。(項目29)所望の最終化合物を生産するのに必要な化学量論量より過剰な Li_2CO_3 を利用することを含む、項目27または28に記載の方法。(項目30)前記前駆体を粉砕することを含む、項目27、28、または29に記載の方法。(項目31)粉砕に先立って前記前駆体を適切な溶媒に分散させ、その結果得られる混合物を乾燥することを含む、項目27~30のいずれか一項に記載の方法。(項目32)前記高温が800 ~ 1000 である、項目27~31のいずれか一項に記載の方法。(項目33) $\text{Li}(\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mo}_{(2-2x)/3}\text{Cr}_x)\text{O}_2$ が $\text{Li}(\text{Li}_{0.233}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3})\text{O}_2$ である、項目27~32のいずれか一項に記載の方法。(項目34) $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_{2x}\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ を被覆する方法であって、式中、 $0.15 < x < 0.333$ であり、前記方法は、適切な被覆材料を高温で $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_{2x}\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ と接触させることを含む方法。(項目35)前記適切な被覆材料を $\text{Li}(\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mo}_{(2-2x)/3}\text{Cr}_x)\text{O}_2$ と共に粉砕することを含む、項目34に記載の方法。(項目36) $\text{Li}(\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mo}_{(2-2x)/3}\text{Cr}_x)\text{O}_2$ 対前記適切な被覆材料の重量比が約90:10~約70:30である、項目34または35に記載の方法。(項目37)前記高温が約400 ~ 約800 である、項目34~36のいずれか一項に記載の方法。(項目38)前記適切な被覆材料が炭素である、項目34~37のいずれか一項に記載の方法。(項目39)前記適切な被覆材料が炭素前駆体である、項目34~37のいずれか一項に記載の方法。(項目40)前記炭素前駆体が高温で炭素に転化する、項目39に記載の方法。(項目41)前記炭素前駆体が炭水化物である、項目39または40に記載の方法。(項目42)項目21に記載の電極物質を含むリチウム電池。(項目43)項目42に記載のリチウム電池を含む機器。(項目44)前記機器は、可搬型電子機器、自動車、またはエネルギー貯蔵システムである、項目43に記載の機器。(項目45)項目21に記載の電極物質を含むリチウムイオンセル。(項目46)式 $\text{Li}((4-x)/3)-w(\text{Mo}_{(2-2x)/3}\text{Cr}_x)\text{O}_2$ の化合物であって、式中、 $0 < x \leq 0.5$ 、かつ $0 \leq w \leq 0.2$ であり、

10

20

30

40

50

ここで w はリチウム欠損を表す、
化合物。

(項目 47)

前記化合物は、式： $\text{Li}_{(1-2/3-3-w)}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ を有する、項目 46 に記載の化合物。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】カチオンミキシングの概略図。カチオン種 M を含有する層間の距離 d_{M-M} は、無秩序化後に、およそ半分になる。XRD スペクトルでは、この効果が、層状物質の約 2 倍の 2θ におけるブラッグ反射と、O3 型酸化物における (003) ピークの強度減少とをもたらし、図中の破線は、カチオン秩序化に依存しない化学量論を有する結晶面を示す。これらの面に対応する XRD シグナル、例えば O3 型酸化物における (104) ピークを、試料の層状性を定量するためのリファレンスとして使用することができる。

10

【0020】

【図2】 LiCoO_2 におけるカチオンミキシングに関する X 線回折パターンシミュレーション：(A) ミキシング - リチウム層への遷移金属移動が全くない。(B) 33.33% ミキシング - 遷移金属のうちの 25% がリチウム層中にあり、一方、75% は遷移金属層中にある。(C) 100% ミキシング - 遷移金属のうちの 50% がリチウム層中にあり、残り (50%) が遷移金属層中にある。ミキシングレベルが増加するに連れて、(003) ピークの強度は減少し、一方、(104) ピークの強度は同じぐらいにとどまる。100% ミキシングでは、もはや (003) ピークがない。

20

【0021】

【図3】過剰なリチウム含有量の関数としての、いくつかのリチウム金属酸化物の理論 (最大) 容量。理論容量 C_{max} の値は、本文で説明するように計算した。

【0022】

【図4】リチウムイオン (明色の球) だけに囲まれた岩塩系リチウム金属酸化物中の四面体サイト。このような局所的リチウムリッチジオメトリーは、リチウム含有量が過剰な組成物中に存在する。暗色の球は酸素原子である。

【0023】

【図5】数値パーコレーションシミュレーションによって計算された式量単位あたりのアクセス可能なリチウム原子の数 (黒い実線)。安定化された四面体サイトのパーコレーティングネットワークの一部であるリチウム原子だけが寄与する。破線は式量単位中のリチウム原子の総数に相当する。

30

【0024】

【図6】図3と同じ化合物セットの最小予想比容量。このグラフは、図3に図示した理論容量と図5のアクセス可能なリチウム原子の予想数との組合せとして理解することができる。

【0025】

【図7】10 サイクル、1.5 V - 4.3 V、 $C/10$ ($1C = 327.486 \text{ mA g}^{-1}$) の前および後の C 被覆 $\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ 電極の XRD パターン。

40

【0026】

【図8】10 サイクル、1.5 V - 4.3 V、 $C/20$ ($1C = 327.486 \text{ mA g}^{-1}$) の前および後の C 被覆 $\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の [010] 晶帯軸に沿った STEM。

【0027】

【図9】 $C/20$ レート ($1C = 327.486 \text{ mA g}^{-1}$) で 1.5 V - 4.3 V 間をサイクルした時の C 被覆 $\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ の電圧プロファイル。

【0028】

50

【図10】 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mo}_a\text{Cr}_b)\text{O}_2$ に関する予想容量の領域。実物の比容量は、最大理論容量(図3)と最小予想容量(図5)とによって画定される領域に入ると予想される。

【発明を実施するための形態】

【0029】

特定の実施形態の詳細な説明

本開示では、初回サイクルにおける過充電を必要としない高容量カソード物質が調製された。加えて、電池分野における一般的意見とは対照的に、高秩序カソード物質は必要でないこと、および実際には高度に無秩序なLi過剰型物質が非常に高い可逆Li貯蔵容量を与えうること示す。

10

【0030】

カチオン秩序： LiMO_2 化合物の試料の層状性は、粉末X線回折(XRD)を使って実験的に定量することができる。層状性の高い物質では、カチオン種Mを含有する層間の距離 d_{M-M} が、無秩序物質の約2倍の大きさであり(図1)、それは、例えばR-3m層状酸化物における(003)ピークまたはP-3m1層状酸化物における(001)ピークなど、 $2\theta = \text{約} 16 \sim 22^\circ$ にCu α ブラッグ反射となって現れる。本明細書で使用する場合、「ピークA」は、 $16 \sim 22^\circ$ の範囲内で最大になる強度 I' を有するピークを指す。ピークAの強度は、強いx線散乱体である金属イオンで主に構成される面から生じる。それゆえに、金属イオンの層状配置の損傷はいずれも、金属面が部分的にリチウムイオンまたは空格子点などの弱いx線散乱体で構成されることになるので、ピークAの強度の減少をもたらす。しかし、例えばR-3m層状酸化物における(104)面またはP-3m1層状酸化物における(011)面など、その組成がカチオンミキシングに依存しない結晶面も存在し(図1の破線)、それらは、典型的には、 $2\theta = \text{約} 42 \sim 46^\circ$ に観察される。これらの面は、カチオン秩序化に関して非感受性であるXRDピークを生じさせる。本明細書で使用する場合、「ピークB」は、 $42 \sim 46^\circ$ の範囲内で最大になる強度 I'' を有するピークを指す。それゆえに、試料の層状性は、 $2\theta = \text{約} 16 \sim 22^\circ$ の秩序化感受性XRDピーク(ピークA)と $2\theta = \text{約} 42 \sim 46^\circ$ の秩序化非感受性ピーク(ピークB)との強度の比によって定量される。一例として、R-3m LiCoO_2 の(003)ピーク(ピークA)と(104)ピーク(ピークB)の間の強度比がカチオンミキシング(無秩序化)と共にどのように変化するかを、図2に示す。 LiCoO_2 が完璧に層状(0%ミキシング)である場合、この比は高く、(003)ピークから生じる高い強度が明確に認められる。しかし、カチオンミキシングレベル(リチウム層中の遷移金属イオン/遷移金属層中の遷移金属イオン $\times 100\%$)が33.33%に増加すると、(003)ピークの強度は著しく弱くなり、一方、(104)ピークの強度は、まだ同じくらいである。最後に、ミキシングレベルが100%(完全にカチオン無秩序)まで増加すると、もはや(003)ピークは存在せず、XRDパターンはFm-3m立方晶無秩序岩塩物質のパターンに類似する。上述のように、ピークAとピークBの間の強度比は、カチオンミキシングレベル(すなわちカチオン無秩序性)を決定するために使用することができる。

20

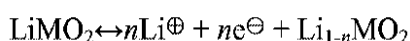
30

【0031】

容量：充電すると、リチウムが酸化物から可逆的に脱離し、金属カチオンは酸化される。

40

【化1】



【0032】

全てのリチウムが脱離すると仮定すると、最大理論容量 $C_{m,a,x}$ は、リチオ化合物の全質量 m あたりの酸化還元を利用可能な電子の数 $n(e)$ に比例する。

【数 1】

$$C_{\max} = \frac{n(e)}{m} F$$

(F はファラデー定数である)。

酸化還元活性電子の数は、リチウム分率によって決まるだけでなく、アクセス可能な種 M の酸化還元対にも依存することに注目されたい。組成 $L i_x A_a B_b O_2$ の、選ばれたいくつかの化合物について、理論容量を図 3 に図示する。

【0033】

$C_{\max}$ は比容量の上限についての目安を与えるにすぎないから、理論容量限界と合成物の比容量との間には、しばしば大きな相違が観察される。対照的に、最も控えめな容量推定値 $C_{\min}$ は、リチオ化合物の質量あたりの確実にアクセス可能なリチウムイオンの数 $n(Li)$ によって決まる。

【数 2】

$$C_{\min} = \frac{n(Li)}{m} F$$

【0034】

秩序層状物質の実用容量はそれぞれの理論容量よりはるかに低いので、物質中の全ての Li イオンが実用的にアクセス可能なわけではないことは明白である。 Li イオンがアクセス可能であるためには、それらが結晶構造の内外に拡散することができる必要がある。というのも、それが、それぞれ充電過程および放電過程だからである。層状岩塩型リチウム金属酸化物におけるリチウムイオンの拡散を決定する因子はよくわかっている [1] : 層間物質を通るリチウムイオン拡散に関する活性化状態は、四面体ジオメトリのサイトである。リチウム活性に必要なエネルギー、すなわちリチウム拡散障壁は、(i) これらの四面体サイトの面共有種の酸化状態 (酸化状態が高いほど、静電反発力が大きい)、および (ii) 四面体サイトのサイズ (さらにこれは、層状酸化物では、主に、(111) 方向のリチウム層を囲む酸素層距離 (スラブ距離) によって決まる) に依存する。2 つ目のパラメータ、すなわちスラブ距離を、化合物の実際の合成に先立って予測することは困難である。というのも、充電 - 放電サイクリング時のカチオンミキシング (すなわちリチウム層への金属カチオンの移動およびその逆) がスラブ距離を劇的に低減し、大部分のリチウムをアクセス不可能にする場合があるからである。しかし、1 つ目のパラメータ、すなわち面共有カチオンの酸化状態は、過剰のリチウムを化合物に導入して化学量論を一般組成式 $Li_{1+x} M_y O_2$ (リチウム過剰量 x) へと効果的に変化させることによって、体系的に制御することができる。過剰のリチウムは、局所的にリチウムリッチな環境につながり、そこではリチウムが四面体サイトの唯一の面共有種となって (図 4)、低いリチウム拡散障壁をもたらすことになる。リチウム過剰量が十分に大きければ、そのような容易な Li ホッピング経路のパーコレーションネットワークが形成され、そのネットワーク中の全てのリチウムイオンが脱離に関してアクセス可能になるであろう。図 5 は、数値パーコレーションシミュレーションにおいて計算された式量単位あたりのアクセス可能なリチウムイオンの数をリチウム過剰量の関数として示している。

【0035】

利用可能なリチウム含有量、アクセス可能な種 M の酸化還元対、および式量単位あたりのアクセス可能なリチウム原子の推定数に関する情報を組み合わせれば、最小予想容量 $C_{\min}$ を計算することが可能になる。図 3 において使用したものと同一化合物セットに関する結果を図 6 に示す。任意の活物質の現実の容量は、リチウム過剰量 x がどの量であっても $C_{\min}(x)$ と $C_{\max}(x)$ とによって画定される領域内にあると予想される。この推定量は、正極活物質の標的合成のための極めて強力なツールである。

【0036】

予想最小容量 C_{min} はカチオンミキシングに関して非感受性であることに注目されたい。さまざまなカチオンミキシングの程度についてのアクセス可能ナリチウム含有量の数値計算により、無秩序がアクセス可能ナリチウムの量をわずかに増加さえさせることが示された。

【実施例】

【0037】

実施例 1

$Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$, $[0.15 < x < 0.333]$

$Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$ を調製するために、 Li_2CO_3 、 MoO_2 、および $Cr_3(OH)_2(OOCCCH_3)_7$ を前駆体として使用した。高温固相反応中の考える Li 損失を補償するために、 $Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$, $[0 < x < 0.333]$ を合成するのに必要な化学量論量より約 5% 超過過剰の Li_2CO_3 を使用した。前駆体をアセトン中に分散させ、24 時間にわたってボールミルにかけ、終夜乾燥することで、前駆体混合物を調製した。その混合物を 1050 で 15 時間、 Ar ガス下で焼成し、手作業で摩砕することで、最終生成物を得た。

10

【0038】

1) Mo および Cr の溶解を防ぐため、2) 炭素被覆プロセス時に粒度を減少させることによって $Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$ のサイクリング性能を改良するため、および 3) 化合物の電子伝導性を改良するために、炭素被覆を適用することができる。スクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) を炭素前駆体として使用し、活物質対スクロースの重量比を 90:10 ~ 70:30 にして、遊星型ボールミル中で $Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$ と混合した。次に、その混合物を、400 ~ 800 で 2 ~ 6 時間、 Ar ガス下で焼鈍した。

20

【0039】

電気化学的試験のために、スウェージロックセルを、グローブボックス中、 Ar 雰囲気下で組み立てた。カソード製作のために、約 70 wt % の活性化合物と、約 20 wt % のカーボンブラックと、約 10 wt % の PTFE バインダーとを、手で、または遊星型ボールミルで、十分に混合した。

【0040】

上記の化合物は、サイクリング中に、カチオンミキシングによって、層状岩塩型リチウム金属酸化物から無秩序岩塩型リチウム金属酸化物へと転移する。図 7 の XRD パターンは、1.5 V - 4.3 V 間を $C/10$ ($1C = 327.486 \text{ mA g}^{-1}$) でサイクルした場合の、炭素被覆 $Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ [$Li_{1+x}Mo_2Cr_{1-3x}O_2$ における $x = 0.233$] の構造進化を示している。サイクリング前には層状 Li -TM-酸化物の代表的パターンが見られ、10 サイクル後は、無秩序 Li -TM-酸化物の代表的パターンが見られる。層状性の尺度である (003) ピーク対 (104) ピークの強度比の著しい減少は、カチオンミキシングが層状岩塩型リチウム金属酸化物から無秩序岩塩型リチウム金属酸化物への転移の引き金を引くことを示している。

30

【0041】

図 8 において、サイクリング前の炭素被覆 $Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ 粒子の STEM 像は、明るい列と暗い列を示しており、これらはそれぞれ、($Li^+ / Mo^{4+} / Cr^{3+}$) イオンと Li^+ イオンの原子列に相当する。Z コントラストは 10 サイクル後に劇的に減少する。これもまたカチオンミキシングの増加を示している。Z コントラスト情報から、本発明者らは、 $C/20$ での 10 サイクル後に、44% の Mo イオンが Li 層内にあると計算している。XRD と STEM は共に、 $Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ が、サイクリング中のカチオンミキシングによって、層状 Li -TM-酸化物から無秩序 Li -TM-酸化物へと転移することを裏付けている。

40

【0042】

図 9 は、1.5 V - 4.3 V 間を $C/20$ でサイクルした場合の、炭素被覆 $Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O_2$ の電圧プロファイルを示している。このプロファイル

50

は初回充電後に変化し、約 2.8 V の平均電圧で高い可逆容量を示している [初回放電 = 284 mAh g⁻¹ (1.07 Li)、2 回目の放電 = 265 mAh g⁻¹ (1 Li)、および 10 回目の放電 = 262 mAh g⁻¹ (0.99 Li)]。電圧プロファイル変化は、電極物質の構造進化を示す。したがって、初回充電後のプロファイルの著しい変化は、本発明者らが XRD および STEM で観察した初回サイクルにおける激しいカチオンミキシングと合致している。炭素被覆 Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O₂ の高い容量は、直観的に理解できるものではない。カチオンミキシングを起こした層状 Li-TM-酸化物および無秩序 Li-TM-酸化物は、スラブ距離が小さく、それが Li 拡散を制限するので、サイクル性能は低いことが知られていた。

【0043】

10

図 10 は、無秩序 (カチオンミキシングを起こした) Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O₂ において、なぜそのような高い容量を達成することができたかを説明している。x = 0.233 では、リチウムイオンだけを面共有する四面体サイトが、岩塩構造中にパーコレーティングネットワークを形成する。パーコレーティングネットワークによるアクセス可能なリチウム原子は、x = 0.233 の場合に約 0.95 Li に達し、これは、Li_{1.233}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O₂ の場合の約 250 mAh / g に相当する (図 10)。

【0044】

実施例 2

Li_{1+x}Ni_{(2-4x)/3}Mo_{(1+x)/3}O₂, [0.15 < x ≤ 0.3], M = Sb または Nb

20

Li_{1+x}Ni_{(2-4x)/3}Mo_{(1+x)/3}O₂ [M = Sb または Nb] を調製するために、Li₂CO₃、NiCO₃、および Sb₂O₅ (または Nb₂O₅) を前駆体として使用した。高温固相反応中の考える Li 損失を補償するために、Li_{1+x}Ni_{(2-4x)/3}Mo_{(1+x)/3}O₂, [0 < x ≤ 0.3] を合成するのに必要な化学量論量より約 5 % 超過過剰な Li₂CO₃ を使用した。前駆体をアセトン中に分散させ、24 時間にわたってボールミルにかけ、終夜乾燥することで、前駆体混合物を調製した。その混合物を 800 °C で 15 時間、O₂ ガス下で焼成し、手作業で摩砕することで、最終生成物を得た。

【0045】

30

1) 炭素被覆プロセス時に粒度を減少させることによって Li_{1+x}Ni_{(2-4x)/3}Mo_{(1+x)/3}O₂ [M = Sb または Nb] のサイクリング性能を改良するため、および 2) 化合物の電子伝導性を改良するために、炭素被覆を適用することができる。スクロース (C₁₂H₂₂O₁₁) を炭素前駆体として使用し、活物質対スクロースの重量比を 90 : 10 ~ 70 : 30 にして、遊星型ボールミル中で Li_{1+x}Ni_{(2-4x)/3}Mo_{(1+x)/3}O₂ [M = Sb または Nb] と混合することができる。次に、その混合物を、400 ~ 800 °C で 2 ~ 6 時間、O₂ ガス下で焼鈍することができる。

【0046】

電気化学的試験のために、スウェージロックセルを、グローブボックス中、Ar 雰囲気下で組み立てた。カソード製作のために、約 80 wt % の活性化合物と、約 15 wt % のカーボンブラックと、約 5 wt % の PTFE バインダーとを、手で、または遊星型ボールミルで、十分に混合した。

40

【0047】

実施例 3

Li_{1+x}Ni_{(3-5x)/4}Mo_{(1+x)/4}O₂, [0.15 < x ≤ 0.3]

Li_{1+x}Ni_{(3-5x)/4}Mo_{(1+x)/4}O₂ の調製には、Li₂CO₃、NiCO₃、および MoO₃ を前駆体として使用することができる。高温固相反応中の考える Li 損失を補償するために、Li_{1+x}Ni_{(3-5x)/4}Mo_{(1+x)/4}O₂ [0 < x ≤ 0.3] を合成するのに必要な化学量論量より約 5 % 超過過剰な Li₂CO₃ を使用することができる。前駆体をアセトン中に分散させ、24 時間にわたってボ

50

ールミルにかけ、終夜乾燥することで、前駆体混合物を調製することができる。その混合物を 800 で 10 時間、 O_2 ガス下で焼成し、手作業で摩砕することで、最終生成物を得ることができる。

【0048】

1) 炭素被覆プロセス時に粒度を減少させることによって $Li_{1+x}Ni_{(3-5x)}/4Mo_{(1+x)}/4O_2$ のサイクリング性能を改良するため、および 2) 化合物の電子伝導性を改良するために、炭素被覆を適用することができる。スクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) を炭素前駆体として使用し、それを、活物質対スクロースの重量比を 90:10~70:30 にして、遊星型ボールミル中で $Li_{1+x}Ni_{(3-5x)}/4Mo_{(1+x)}/4O_2$ と混合することができる。次に、その混合物を、400 ~ 800 で 2 ~ 6 時間、 O_2 ガス下で焼鈍することができる。

10

【0049】

電気化学的試験のために、スウェージロックセルを、グローブボックス中、 Ar 雰囲気下で組み立てることができる。カソード製作のために、約 80 wt % の活性化合物と、約 15 wt % のカーボンブラックと、約 5 wt % の PTFE バインダーとを、手で、または遊星型ボールミルで、十分に混合することができる。

【0050】

$Li_{1+x}Ni_{(3-5x)}/4Mo_{(1+x)}/4O_2$ は、電解質の電圧窓内で十分な電圧を印加することができれば、図 3 に点線曲線で示す最大容量と、図 5 に点線曲線で示す最小容量 (式量単位あたりのアクセス可能なリチウム原子によって決まる) とを呈し得る。

20

【0051】

実施例 4

$Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$, $[0.15 < x < 0.333]$, $M = Co, Ni, Fe$

$Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$ の調製には、 Li_2CO_3 、 RuO_2 、および $M = Co, Ni, Fe$ についてそれぞれ $CoCO_3$ 、 $NiCO_3$ 、 $FeCO_3$ を、前駆体として使用することができる。高温固相反応中の考える Li 損失を補償するために、 $Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$ $[0 < x < 0.333]$ を合成するのに必要な化学量論量より約 5 % 超過剰な Li_2CO_3 を使用することができる。前駆体をアセトン中に分散させ、24 時間にわたってボールミルにかけ、終夜乾燥することで、前駆体混合物を調製することができる。その混合物を 600 で 10 時間、 O_2 ガス下で焼成し、手作業で摩砕することで、最終生成物を得ることができる。

30

【0052】

1) 炭素被覆プロセス時に粒度を減少させることによって $Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$ のサイクリング性能を改良するため、および 2) 化合物の電子伝導性を改良するために、炭素被覆を適用することができる。スクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) を炭素前駆体として使用することができ、それを、活物質対スクロースの重量比を 90:10~70:30 にして、遊星型ボールミル中で $Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$ と混合することができる。次に、その混合物を、400 ~ 800 で 2 ~ 6 時間、 O_2 ガス下で焼鈍することができる。

40

【0053】

電気化学的試験のために、スウェージロックセルを、グローブボックス中、 Ar 雰囲気下で組み立てることができる。カソード製作のために、約 80 wt % の活性化合物と、約 15 wt % のカーボンブラックと、約 5 wt % の PTFE バインダーとを、手で、または遊星型ボールミルで、十分に混合することができる。

【0054】

$Li_{1+x}Ru_{2x}M_{1-3x}O_2$ $[0 < x < 0.333]$ は、電解質の電圧窓内で十分な電圧を印加することができれば、図 3 に一点鎖線の曲線で示す最大容量と、図 5 に一点鎖線の曲線で示す最小容量 (式量単位あたりのアクセス可能なリチウム原子によって決

50

まる)とを呈し得る。

【0055】

実施例5

$\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ ($0.15 < x < 0.3$, $0 < y < 0.3$)
 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.3$, $0 < y < 0.3$)の調製には、 Li_2CO_3 、 FeCO_3 、および Nb_2O_5 を前駆体として使用することができる。高温固相反応中の考える Li 損失を補償するために、 $\text{Li}_{1.125}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.175}\text{O}_2$ を合成するのに必要な化学量論量より約5%超過過剰な Li_2CO_3 を使用することができる。前駆体をアセトン中に分散させ、24時間にわたってボールミルにかけ、終夜乾燥することで、前駆体混合物を調製することができる。その混合物を600で10時間、 O_2 ガス下で焼成し、手作業で摩砕することで、最終生成物を得ることができる。

10

【0056】

1)炭素被覆プロセス時に粒度を減少させることによって $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ のサイクリング性能を改良するため、および2)化合物の電子伝導性を改良するために、炭素被覆を適用することができる。スクロース($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)を炭素前駆体として使用することができる。それを、活物質対スクロースの重量比を90:10~70:30にして、遊星型ボールミル中で、 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ と混合することができる。次に、その混合物を、400~800で2~6時間、 O_2 ガス下で焼鈍することができる。

20

【0057】

電気化学的試験のために、スウェージロックセルを、グローブボックス中、 Ar 雰囲気下で組み立てることができる。カソード製作のために、約80wt%の活性化化合物と、約15wt%のカーボンブラックと、約5wt%のPTFEバインダーとを、手で、または遊星型ボールミルで、十分に混合することができる。

【0058】

$\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ ($0.15 < x < 0.3$, $0 < y < 0.3$)は、電解質の電圧窓内で十分な電圧を印加することができれば、図3に点線曲線で示す最大容量と、図5に点線曲線で示す最小容量(式量単位あたりのアクセス可能なリチウム原子によって決まる)とを呈し得る。

30

【 図 1 】

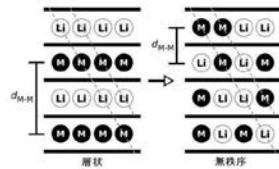


Figure 1

【 図 2 】

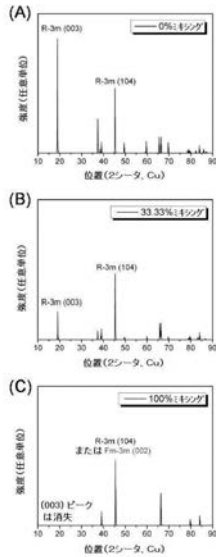


Figure 2

【 図 6 】

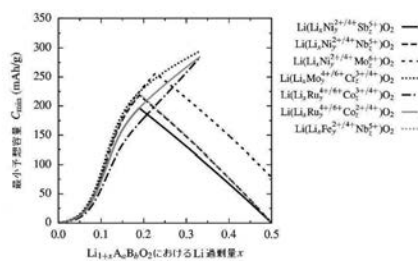


Figure 6

【 図 7 】

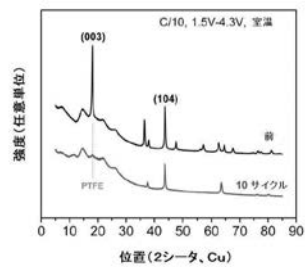


Figure 7

【 図 3 】

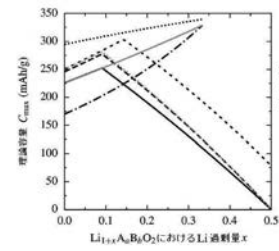


Figure 3

【 図 4 】

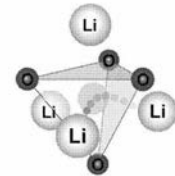


Figure 4

【 図 5 】

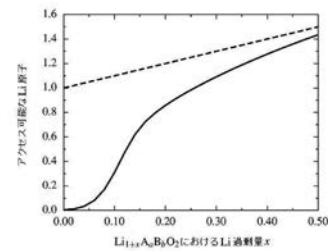


Figure 5

【 図 8 】

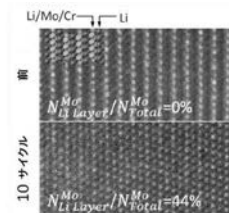


Figure 8

【 図 9 】

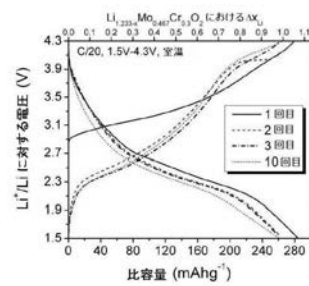


Figure 9

【図 10】

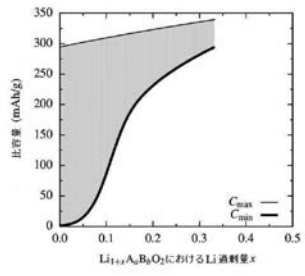


Figure 10

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 1 G 55/00	(2006.01)	C 0 1 G 55/00		
C 0 1 G 49/00	(2006.01)	C 0 1 G 49/00	A	

(72)発明者 ゲルブランド シダー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

(72)発明者 ジンヒュク リー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

(72)発明者 アレクサンダー アーバン
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

(72)発明者 シン リ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

(72)発明者 サンタエ キム
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

(72)発明者 ジェフリー ハーティエー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9 , ケンブリッジ, マサチューセッツ アヴェ
 ニュー 7 7 , マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー 気付

F ターム(参考) 4G002 AA06 AB01 AD04 AE05
 4G048 AA04 AB01 AB04 AC06 AD03 AD06 AE05 AE08
 5H050 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 HA02 HA04 HA13 HA17

【外国語明細書】
2018092958000001.pdf