

【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3月31日(2011.3.31)

【公開番号】特開2007-294461(P2007-294461A)

【公開日】平成19年11月8日(2007.11.8)

【年通号数】公開・登録公報2007-043

【出願番号】特願2007-114024(P2007-114024)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/136 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/58 1 0 1

H 0 1 M 4/36 Z N M B

H 0 1 M 4/02 1 0 6

H 0 1 M 4/62 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成23年2月14日(2011.2.14)

【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】

正極材料であって、オリビン構造及びNASICON構造のうちの 1 つを有し且つ粒径範囲が10乃至500nmの金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群と、各々が前記結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群から構成された粒径範囲が1乃至50 μmのミクロンサイズの二次粒子群と、前記結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の表面に付着するカーボン粒子群と、からなることを特徴とする正極材料。

【請求項 2】

前記正極材料は5乃至100 m<sup>2</sup>/gの範囲のBET比表面積を有することを特徴とする請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 3】

炭素質成分を更に有することを特徴とする請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 4】

前記金属化合物はA<sub>3x</sub>M<sub>2y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の組成式を有し、ここにおいてAはIA、IIA及びIIIA族、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの第 1 金属成分を表わしており、MはIIA及びIIIA族、遷移元素、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 金属成分を表わしており、0<x 1.2、0<y 1.6であることを特徴とする請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの第 1 金属成分はLi、Na、K、Be、Mg、B、Al、及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記少なくとも 1 つの第 2 金属成分はSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Be、Mg、Ca、Sr、B、Al、Ge、Sn、Ga、及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載の正極材料。

【請求項 6】

電極プレート(1)と前記電極プレート(1)上にコーティングされる正極材料のコーティング剤(2)とからなる充電式バッテリー用の正極であって、前記正極材料はオリビン構造及びNASICON構造のうちの1つを有し且つ粒径範囲が10乃至500nmである金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群と、各々が前記結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群から構成された粒径範囲が1乃至50 μmのミクロンサイズの二次粒子群と、前記結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の表面に付着するカーボン粒子群と、からなることを特徴とする充電式バッテリー用の正極。

【請求項7】

前記正極材料は更に炭素質成分を含むことを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項8】

前記金属化合物は $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ の組成式を有し、ここにおいてAはIA、IIA及びIIIA族、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1金属成分を表わしており、MはIIA及びIIIA族、遷移元素、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2金属成分を表わしており、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.6$ であることを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項9】

前記少なくとも1つの第1金属成分はLi、Na、K、Be、Mg、B、Al、及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記少なくとも1つの第2金属成分はSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Be、Mg、Ca、Sr、B、Al、Ge、Sn、Ga、及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項8に記載の正極。

【請求項10】

前記正極材料は5乃至100  $m^2/g$ の範囲のBET比表面積を有することを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項11】

前記正極材料は更に水性バインダを含むことを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項12】

前記水性バインダはスチレンブタジエンゴム(SBR)であることを特徴とする請求項11に記載の正極。

【請求項13】

前記正極材料は更に増粘剤を含むことを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項14】

前記増粘剤はカルボキシメチルセルロース(CMC)であることを特徴とする請求項13に記載の正極。

【請求項15】

前記正極材料は更に非水性バインダを含むことを特徴とする請求項6に記載の正極。

【請求項16】

前記非水性バインダはポリフッ化ビニリデン(PVDF)であることを特徴とする請求項15に記載の正極。

【請求項17】

前記非水性バインダはNメチルピロリドン(NMP)であることを特徴とする請求項15に記載の正極。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】充電式バッテリー製造用の正極材料

【技術分野】

【0001】

本発明は充電式バッテリー製造用の正極材料に関し、特に結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群とミクロンサイズの二次粒子群とを含んだ充電式バッテリーの製造用の正極材料に関し、ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群からなる。本発明は更にかかる正極材料を含む充電式バッテリーの正極に関する。

【背景技術】

【0002】

電気製品が多様に発展していくことに伴って、携帯電源に対する需要が増加している。例えば、電子民生品、医療機器、単車、自動車、及び動力工具等はそれらの電源に携帯電源を必要とする。現在の携帯電源としては、充電式バッテリーが比較的出回っている。リチウム充電式バッテリーは体積対容量の比が高く、汚染がなく、再利用可能な充電/放電特性を有し、更にメモリ効果がないので、将来大きく発展する可能性がある。

【0003】

更に、正極の製造に使用する正極材料は充電式バッテリーの性能において重要な役割を担っている。既知の正極材料の中で、リン酸鉄リチウム化合物、及び $\text{LiFePO}_4$ 化合物に類似する特性を有する $\text{LiMPO}_4$ 等の関連する化合物は環境を汚染することがなく、比較的安定であり、豊富にあり、更に例えば高い比容量、良好な充放電サイクル特性、及び良好な耐熱性等の比較的良好的電気化学的特性を有しているため、大きく発展する可能性を備えた正極材料であると評価されてきた。尚、上記においてMは、例えば、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、及びニッケル(Ni)等の遷移元素を示している。

【0004】

しかしながら、現段階においては、既知の $\text{LiFePO}_4$ 化合物及び関連する化合物の理論的な電気化学的特性と実際の特性との間には差がある。例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 化合物及び関連する化合物の理論的な比容量は約170mAh/gであり、一方、米国特許第5,910,382号に開示されている $\text{LiFePO}_4$ 化合物は約95mAh/gの比容量を有しており、これは理論的な比容量をはるかに下回っている。 $\text{LiFePO}_4$ 化合物の容量特性を改善するために、オリビン構造及びNASICON構造のいずれかを有する $\text{LiFePO}_4$ 化合物に他の元素を添加することが提案されており、これによって $\text{LiFePO}_4$ 化合物の容量特性が向上する。これについては米国特許第6,716,372号及び第6,815,122号を参照されたい。しかしながら、鉄に替えて使用する元素は容易に入手できないので、製造コストが比較的高くなってしまう。

【0005】

加えて、米国特許第6,632,566号(以下'566特許と称する)には、粉末内におけるリチウムイオンの拡散に有利なように $\text{LiFePO}_4$ 化合物粉末の比表面積を増加することが開示されており、これによって $\text{LiFePO}_4$ 化合物粉末から生成される正極材料の容量が増大している。特に、'566特許に記載されている正極材料は、形成される正極材料が10 $\mu\text{m}$ 以下のグレインサイズを有する分離した単相の結晶構造粒子から構成されるように、 $\text{LiFePO}_4$ 化合物粉末を好適な温度で焼結することによって生成されている。'566特許の実施例に示されている正極材料の容量は約163mAh/gとなり得るが、正極材料に含まれる $\text{LiFePO}_4$ 化合物粉末は比較的大きな粒径を有し且つ不均一に分布している。従って、'566特許の正極材料は、正極の製造に適用するときは、水性バインダ及び水性溶媒と共に使用することができない。更に、'566特許の正極材料を備えたバッテリーの、'566特許の実施例に示されるデータに基づいて計算した充放電速度は約C/37であり、かかる充放電速度は実用には遅すぎるため、改善する必要がある。

【0006】

出願人は、日本国特許出願第2005-279737号(以下'737出願と称する)に、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム化合物等のリチウムが混合された金属化合物の製法を提案した。'737出願に開示されている方法は、リン酸鉄リチウム化合物のイオン源からなる反応混合物を調製するステップと、該反応混合物を浮遊したカーボン粒子の存在する非酸化雰囲気に晒すステップと、からなる。このように生成されたリン酸鉄リチウム化合物は粉末状であり、比較的小さな粒径を有し、均一に分布している。

【発明の開示】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は同時係属の'737出願に基づいて発展されたものである。本発明の発明者の着想したものは、オリビン構造及びNASICON構造のうちの1つを有する金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群及びミクロンサイズの二次粒子群を含んだ正極材料であり、ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなる。本発明の発明者が見出したものは、各々が金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなるミクロンサイズの二次粒子群を含んだ正極材料が、'737出願にて提唱されている方法を変更することによって作成されることである。

## 【 0 0 0 8 】

従って、本発明の1アスペクトによれば、正極材料はオリビン構造及びNASICON構造のうちの1つを有し且つ粒径範囲が10乃至500nmである金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群、及び粒径範囲が1乃至50  $\mu\text{m}$ であるミクロンサイズの二次粒子群を含んでいる。ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の他のアスペクトによれば、充電式バッテリー用の正極は、電極プレートと電極プレート上にコーティングされた正極材料のコーティング剤とを含んでいる。正極材料は、オリビン構造及びNASICON構造のうちの1つを有し且つ粒径範囲が10乃至500nmである金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群、並びに粒径範囲が1乃至50  $\mu\text{m}$ であるミクロンサイズの二次粒子群を含んでいる。ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の他の特徴及び利点は、以下の本発明の好適な実施例の詳細な説明を添付図面と共に参照することによって明らかになるであろう。

## 【 0 0 1 1 】

本発明による好適な実施例の正極材料は、オリビン構造及びNASICON構造の1つを有し且つ粒径が10乃至500nmの範囲にある金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群と、粒径が1乃至50  $\mu\text{m}$ の範囲にあるミクロンサイズの二次粒子群と、を有している。ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなる。好適には、ミクロンサイズの二次粒子群の各々は結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部を焼結することによって形成される。より好適には、本発明の正極材料は更に炭素質成分を含んでいる。最も好ましくは、本発明の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群の各々の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の表面に付着したカーボン粒子を更に含んでいる。加えて、本発明の正極材料は5乃至100  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のBET比表面積を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

好適には、金属化合物は $\text{A}_{3x}\text{M}_{2y}(\text{PO}_4)_3$ の組成式を有し、ここにおいてAはIA、IIA及びIIIA族並びにそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの第1金属成分を表わしており、MはIIA及びIIIA族、遷移元素、並びにそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの第2金属成分を表わしており、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.6$ である。

## 【 0 0 1 3 】

より好ましくは、少なくとも1つの第1金属成分はLi、Na、K、Be、Mg、B、Al、及びそれらの混合物からなる群から選択され、少なくとも1つの第2金属成分はSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Be、Mg、Ca、Sr、B、Al、Ge、Sn、Ga、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

## 【 0 0 1 4 】

本発明による上記の正極材料は、金属化合物の微粒子前駆物質を形成した後に微粒子前駆物質の金属化合物の結晶化を行なって結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群を形成し、結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群を焼結することが含まれる方法によって作

成される。

【0015】

特に、当該方法は、 $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ の組成式を有する金属化合物を含む反応物質の溶液の調製ステップと、該反応物質の溶液を乾燥して該金属化合物の微粒子前駆物質を形成するステップと、微粒子前駆物質の各々の金属化合物を結晶化して結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群を形成するため、並びに結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部の焼結を生ぜしめてミクロンサイズの二次粒子群の各々を形成するために浮遊したカーボン粒子が存在する非酸化雰囲気において微粒子前駆物質を加熱するステップと、からなる。ここでAはIA、IIA及びIIIA族、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1金属成分を表わしており、MはIIA及びIIIA族、遷移元素、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2金属成分を表わしており、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.6$ である。

【0016】

反応物質の溶液の乾燥操作は、脱水、超音波スプレ乾燥、スプレ乾燥、フリーズドライ、真空乾燥、濾過、若しくはスプレ熱分解技法によって行なわれる。

【0017】

微粒子前駆物質の加熱操作は400乃至900 の範囲の温度において6乃至48時間に亘って行なわれるのが好ましい。

【0018】

代替例としては、本発明による上記した正極材料は、微粒子前駆物質を加熱して結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群を形成するステップと、その後の結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群を造粒してミクロンサイズの二次粒子群を形成するステップと、その後のミクロンサイズの二次粒子群の各々の結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群を焼結するステップと、からなる方法によって作成されても良い。

【0019】

特に、該代替例は $A_{3x}M_{2y}(PO_4)_3$ の組成式を有する金属化合物を含む反応物質の溶液を調製するステップと、反応物質の溶液を乾燥して金属化合物の微粒子前駆物質を形成するステップと、微粒子前駆物質の各々の金属化合物を結晶化して結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群を形成すべく、浮遊したカーボン粒子の存在下で微粒子前駆物質を加熱するステップと、結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群をミクロンサイズの二次粒子群に造粒するステップと、ミクロンサイズの二次粒子群の各々の結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部の焼結を生ぜしめるべく、造粒されたミクロンサイズの二次粒子群を浮遊したカーボン粒子が存在する非酸化雰囲気において加熱するステップと、からなる。ここにおいてAはIA、IIA及びIIIA族、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1金属成分を表わし、MはIIA及びIIIA族、遷移元素、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2金属成分を表わしており、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.6$ である。

【0020】

好適には、微粒子前駆物質の加熱操作は550 乃至600 の温度範囲で2乃至24時間に亘って行なわれる。好適には、造粒されたミクロンサイズの二次粒子群の加熱操作は400乃至900 の温度範囲で6乃至48時間に亘って行なわれる。

【0021】

加えて、本発明の正極材料の好適な実施例の上記した方法による作成の際、反応物質の溶液の乾燥操作の前に炭素質成分がオブションとして反応物質の溶液に添加される。炭素質成分は、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、乳酸、テレフタル酸、エチレンジアミン四酢酸、及び酢酸からなる群から選択される有機酸、スクロース、乳酸、ブドウ糖、及びオリゴース(oligose)からなる群から選択される炭水化物、並びにアセチレン・カーボンブラック、カーボンブラック、中間相炭素マイクロビーズ(MCMB)、サパー(supper)P及びグラファイトからなる群から選択される材料から作成される炭素粉末の1つである。

【0022】

図10を参照すると、本発明による好適な実施例の充電式バッテリー用の正極は、電極プレート1と、電極プレート1上にコーティングされた前記した本発明の正極材料のコーティング剤2と、を含んでいる。

【0023】

好適には、正極材料は、水性溶媒に加えて水性バインダを更に含んでいる。より好適には、水性バインダはスチレンブタジエンゴム（SBR）である。より好ましくは、水性溶媒は脱イオン水である。

【0024】

代替例としては、正極材料は更に非水性バインダを含んでも良い。好適には、非水性バインダはポリフッ化ビニリデン（PVDF）である。好適には、非水性溶媒はNメチルピロリドン（NMP）である。

【0025】

好適には、正極材料は更に増粘剤（thickener）を有しても良い。より好適には、増粘剤はカルボキシメチルセルロース（CMC）である。

【0026】

更に、このように作成された正極の好適な実施例は負極及び電解質と共に組み合わせられても良く、よって充電式バッテリーが形成される。

実験例

分析装置

1. 走査型電子顕微鏡（SEM）：日立、型番S-3500V
2. 粒径分布アナライザ：堀場、LA-910
3. 充放電サイクルテスタ：Maccorシリーズ4000及び3200の自動化試験システム（米国オクラホマ州タルサのマッコール社（Maccor））
4. 促進された表面及びポロシメトリ（porosimetry）システム：ASAP2010、米国のマイクロメリティクス社（Micromeritics）

実験例A

0.2モルの硝酸鉄（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ）を200ミリリットルの脱イオン水に添加した。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を完全に脱イオン水に溶解した後、0.2モルのリン酸及び100ミリリットルの2規定の水酸化リチウム（ $\text{LiOH}$ ）溶液を順に添加して、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+:\text{PO}_4^{3-}$ の化学量論比が1:1:1である混合物を形成した。100ミリリットルの0.252gシュウ酸溶液を $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、及び $\text{PO}_4^{3-}$ イオンを有する混合物に添加した。このように形成された反応物質溶液を乾燥して $\text{LiFePO}_4$ ベースの金属化合物の微粒子前駆物質を形成した。

【0027】

次に、微粒子前駆物質を酸化アルミニウムのるつぽに設置した。該るつぽを木炭と共に管状炉内に設置し、炉内を流れるアルゴンキャリアガスの存在下で700℃で12時間に亘って加熱した。木炭から形成されるカーボン粒子はアルゴンキャリアガス内に浮遊してミクロの微粒子前駆物質と混合し、よって微粒子前駆物質の各々の金属化合物を結晶化して結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群を形成し、更に結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部での焼結を生ぜしめてミクロンサイズの二次粒子群の各々を形成する。オリビン構造及びNASICON構造の1つを有し且つ1乃至50 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有するミクロンサイズの二次粒子群を含む正極材料が得られた。特に、ミクロンサイズの二次粒子群の各々は $\text{LiFePO}_4$ ベースの金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなり、これは10乃至500nmの範囲の粒径を有し且つその表面に固着したカーボン粒子を有し、結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部を焼結することによって形成される。

実験例B

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はナノメータサイズの一次粒子群からなり、0.2モルの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ が0.2モルの塩化鉄（ $\text{FeCl}_3$ ）に代替される以外は実験例Aと同様の方法によって調製される。

実験例C

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、0.2モルの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ が0.2モルの鉄(Fe)粉末に代替される以外は実験例Aと同様の方法によって調製される。

#### 実験例D

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、100ミリリットルの0.252gシュウ酸溶液が100ミリリットルの0.42gクエン酸溶液に代替される以外は実験例Cと同様の方法によって調製される。

#### 実験例E

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、クエン酸溶液の添加の後に0.1gのブドウ糖が反応物質の溶液に添加される以外は実験例Dと同様の方法によって調製される。

#### 実験例F

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、クエン酸溶液の添加の後に0.1gのスクロースが反応物質の溶液に添加される以外は実験例Dと同様の方法によって調製される。

#### 実験例G

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、0.2モルの鉄粉末が0.196モルの鉄粉末、0.002モルの塩化マグネシウム( $\text{MgCl}_2$ )、及び0.002モルの塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ )の混合物に代替される以外は実験例Dと同様の方法によって調製される。粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を含み、該二次粒子群の各々はカーボン粒に付着したナノメータサイズの一次粒子群の $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{PO}_4$ からなる。

#### 実験例H

本実験例においては、粉末状の正極材料はミクロンサイズの二次粒子群を有し、該二次粒子群の各々はカーボン粒子に付着したナノメータサイズの一次粒子群からなり、反応物質の溶液が乾燥されて微粒子前駆物質を形成する以外は実験例Dと同様の方法によって調製される。微粒子前駆物質は酸化アルミニウムのるつぼ内に設置され、該るつぼはその後微粒子前駆物質の $\text{LiFePO}_4$ ベースの金属化合物の結晶化のために管状炉内に設置され、よって結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群が形成される。管状炉は600℃に5/分の割合で加熱され、この温度で4時間維持される。管状炉はその後室温まで冷却される。結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群は、3時間に亘る造粒工程においてボールミル内で2wt%のポリビニレンアルコール溶液(40:60の固液比において)に混合されて分散され、スラリが形成される。該スラリはスプレ乾燥されてミクロンサイズの二次粒子群が形成される。ミクロンサイズの二次粒子群はその後酸化アルミニウムのるつぼ内に設置され、そこに木炭が設置される。るつぼは炉内を流通する窒素キャリアガスの存在下で800℃で8時間に亘って加熱される。木炭から形成されるカーボン粒子は窒素キャリアガス内に浮遊してミクロンサイズの二次粒子群と混合し、よってミクロンサイズの二次粒子群の各々の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部の焼結を生ぜしめる。該炉はその後室温まで冷却される。オリビン構造及びNASICON構造の1つを有し且つ1乃至50 $\mu\text{m}$ の粒径範囲を有するミクロンサイズの二次粒子群を含んだ粉末状の正極材料が得られた。特に、ミクロンサイズの二次粒子群の各々は $\text{LiFePO}_4$ ベースの金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなり、これは10乃至500nmの粒径範囲を有し且つその表面に付着したカーボン粒子を有し、結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群の隣接するもの同士の表面の接触部を焼結することによって形成される。

評価試験の結果

#### 直径分析

図1及び2は、実験例Dから得られた粉末状の正極材料の走査型電子顕微鏡を使用して観察したSEM写真を示しており、倍率は各々5000倍及び10000倍である。図1及び2に示す結果から、実験例Dから得られた粉末状の正極材料は10  $\mu\text{m}$ より大きな粒径を有するミクロンサイズの二次粒子群を含んでおり、該二次粒子群の各々は50乃至100nmの粒径範囲を有する結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群からなる。

#### 【0028】

続いて、実験例Dから得られた10gの粉末状の正極材料が粒径分布アナライザに設置されてミクロンサイズの二次粒子群の粒径分布が評価された。図3に示す結果から、実験例Dの粉末状の正極材料の累積の容積測定直径の10%、20%、30%、50%、80%、及び90%は、各々約33.7  $\mu\text{m}$ 、27.6  $\mu\text{m}$ 、23.8  $\mu\text{m}$ 、18.3  $\mu\text{m}$ 、11  $\mu\text{m}$ 及び7.0  $\mu\text{m}$ にある。累積の容積測定直径の50%の値から、正極材料に含まれる粒子はミクロスケールであることが推論される。更に、図3のプロット図にはただ1つのピークが示されており、これは実験例Dのミクロンサイズの二次粒子群の粒径分布が均一であることを示している。

#### 【0029】

図4は、実験例Hから得られた粉末状の正極材料の走査型電子顕微鏡を使用して観察したSEM写真を示しており、倍率は5000倍である。図1と類似している図4に示す結果より、実験例Hから得られた粉末状の正極材料は10  $\mu\text{m}$ より大きな粒径を有するミクロンサイズの二次粒子群を含んでおり、該二次粒子群の各々は50乃至100nmの粒径範囲を有する結晶構造のナノメートルサイズの一次粒子群からなる。

#### 比表面積分析

実験例Eの粉末状の正極材料の77KにおけるBET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積が窒素等温吸収/脱離曲線から計算され、その値は38.42  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。同様に、実験例Hの粉末状の正極材料のBET比表面積の値は約39  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。'566特許に記載されているバックグラウンド部における従来の正極材料は約2.5  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有していた。明らかに、本発明の正極材料はより高いBET比表面積を有している。

#### 充放電試験

実験例F、G及びHから各々得られる粉末状の正極材料を重量比83:10:7でカーボンブラック及びポリフッ化ビニリデンに均等に混合し、スラリー混合物を形成する。スラリー混合物をその後アルミ箔上にコーティングして乾燥し、正極標本を作製する。該正極標本をリチウム金属と組み合わせて2032タイプボタン充電式バッテリーを形成する。充放電試験がこのように形成されたボタン充電式バッテリーに対してMaccorシリーズ4000の自動化試験システム(米国オクラホマ州タルサのMaccor社)を使用して行なわれる。印加される充放電電圧は2.8V乃至4.0Vの範囲にあり、充放電速度は0.2Cに設定された。充放電試験の結果が図5、6及び7に示されている。

#### 【0030】

図5に示す結果から、実験例Fの粉末状の正極材料から生成される正極の初期の比容量は152mAh/gに達することが可能であり、かかる比容量は10回の充放電サイクルの後100%を維持することが可能である。図6に示される結果から、実験例Gの粉末状の正極材料から生成される正極の充電曲線の初期の比容量は167mAh/gに達することが可能であり、これはリン酸鉄リチウム化合物の理論的な比容量、すなわち、170mAh/gに近い。更に、図7に示す結果から、実験例Hの粉末状の正極材料から生成される正極の充電曲線の比容量は162mAh/gに達することが可能である。

#### 全バッテリーの充電/放電試験

実験例Fから得られた粉末状の正極材料が異なる溶媒群及びバインダ群と混合され、その後電極プレート群上にコーティングされてバッテリー群が形成された。バッテリー群の各々が異なる充放電速度にて試験されて電気的特性が評価された。

#### 【0031】

#### バッテリー1

実験例Fから得られた粉末状の正極材料が、Nメチルピロリドン(NMP)溶媒において重



量比85:12:3でポリフッ化ビニリデン及び炭素粉末と混合され、4000mPa.sの粘度を有する混合物が生成された。その後、該混合物はアルミニウムの電極プレート上にコーティングされて100 で乾燥された。乾燥されたアルミニウムの電極プレートは132  $\mu\text{m}$ の厚みを有し、アルミニウムの電極プレート上にコーティングされた粉末状の正極材料はそこから剥がされなかった。電極プレートはその後切断されて炭素負極及びエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (EC/DEC) の5g内に $\text{LiPF}_6$ が1モル/リットル含まれている電解質溶液と共に組み立てられて角柱 (prismatic) バッテリーが形成された。該角柱バッテリーに対して、Maccorシリーズ4000の自動化試験システム (米国オクラホマ州タルサのMaccor社) を用いて、種々の充放電速度、すなわち、0.2C、0.5C、1C、2C、3C及び5Cで充放電試験が行なわれた。図8において、曲線1、2、3、4、5及び6は、バッテリー1の充放電速度0.2C、0.5C、1C、2C、3C及び5Cにおける電圧対容量の関係に各々対応している。図8に示す結果から、バッテリー1は異なる充放電速度において効果的に充電及び放電可能であることが判る。特に、5Cの充放電速度における放電の容量は0.2Cの充放電速度における放電の容量の約87%である。図8に示す結果は、本発明の粉末状の正極材料が電極プレート上に容易にコーティングされて付着されることが可能であり、よって高い充放電速度が達成されることを示している。

【0032】

#### バッテリー2

実験例Fから得られた粉末状の正極材料が、脱イオン水内においてスチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、及び炭素粉末に95:1.5:0.5:3の重量比で混合され、4000mPa.sの粘度を有する混合物が生成された。その後、該混合物はアルミニウムの電極プレート上にコーティングされて80 で乾燥された。乾燥されたアルミニウム電極プレートは200  $\mu\text{m}$ の厚みを有し、アルミニウム電極プレート上にコーティングされた粉末状の正極材料はそこから剥がされなかった。電極プレートはその後切断されて炭素負極及びエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (EC/DEC) の5g内に1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を含んだ電解質溶液と共に組み立てられて18650バッテリーを生成した。充放電試験が、Maccorシリーズ3200の自動化試験システム (米国オクラホマ州タルサのMaccor社) を用いて種々の充放電速度、すなわち、0.5C、1C、2C、5C及び8Cにおいて18650バッテリーに対して行なわれた。図9において、曲線1、2、3、4、及び5は充放電速度0.5C、1C、2C、5C、及び8Cにおけるバッテリー2の電圧対容量の関係に各々対応している。図9に示す結果から、バッテリー2は異なる充放電速度において効果的に充電及び放電可能であることが判る。特に、8Cの充放電速度における放電の容量は0.5Cの充放電速度における放電の容量の約90%である。

【0033】

前記した内容を考慮して、従来の正極材料と比較すると、各々が金属化合物の結晶構造のナノメータサイズの一次粒子群からなる粒径範囲が1乃至50  $\mu\text{m}$ のミクロンサイズの二次粒子群を含んだ本発明の正極材料は改良された比表面積及び容量を有している。

【0034】

更に、本発明の正極材料は種々のバインダ、特に水性バインダ、及び水性溶媒、特に脱イオン水に適合し、電極プレートに容易にコーティング可能であって強固に固着する。

【0035】

本発明を最も実用的であって好適な実施例であると考えられるものと関連して説明したが、本発明は開示された実施例に限定されるものではなく、最も広く解釈される思想及び範囲及びその均等内に包含される種々のアレンジメントが含まれることが企図されていることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の実験例Dによって調製された正極材料に含まれるミクロンサイズの二次粒子群の表面形態を示すSEM写真である。

【図2】本発明の実験例Dによって調製された正極材料に含まれるミクロンサイズの二次

粒子群の各々を構成するナノメータサイズの一次粒子群の表面形態を示すSEM写真である。

【図3】本発明の実験例Dによって調製された正極材料の粒径分布を示す粒径分析図である。

【図4】本発明の実験例Hによって調製された正極材料に含まれるミクロンサイズの二次粒子群の表面形態を示すSEM写真である。

【図5】本発明の実験例Fによって得られた正極材料のコーティング剤によってコーティングされた正極の比容量対サイクル数のプロット図である。

【図6】本発明の実験例Gによって得られた正極材料のコーティング剤によってコーティングされた正極の電圧対比容量のプロット図である。

【図7】本発明の実験例Hによって得られた正極材料のコーティング剤によってコーティングされた正極の電圧対比容量のプロット図である。

【図8】本発明の実験例Fによって得られた正極材料のコーティング剤によってコーティングされた正極を備えた正極充電式バッテリーの電圧対容量の異なる充放電速度におけるプロット図である。

【図9】正極充電式バッテリーの電圧対容量のプロット図であり、該正極充電式バッテリーは各々本発明の実験例Fによって得られた正極材料と種々のバインダの内の1つとの混合物のコーティング剤によってコーティングされた正極を有している。

【図10】本発明の充電式バッテリーの正極の構造を示す略断面図である。