

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5529286号
(P5529286)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 25/45 (2006. 01)

C O 1 B 25/45 Z

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 B

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-538197 (P2012-538197)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月10日 (2009. 11. 10)
 (65) 公表番号 特表2013-510069 (P2013-510069A)
 (43) 公表日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/008016
 (87) 国際公開番号 W02011/057646
 (87) 国際公開日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19)
 審査請求日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(73) 特許権者 509127550
 ロックウッド イタリア スパ
 イタリア国 トリノ アイー 10148,
 ビア レイス ロモーリ 44/12
 (73) 特許権者 506075182
 ポリテクニコ ディ トリノ
 イタリア国、10129 トリノ、コルソ
 デュカ デグリ アブルッツィ、24
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L i F e P O ₄ 粉末の製造のための水熱方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L i F e P O ₄ 粉末の製造方法であって、

- a) 有機界面活性剤の水溶液を提供する工程と、
 b) 鉄 (I I) 塩の水溶液を提供し、前記鉄 (I I) 塩水溶液をリン酸塩の水溶液と混合して、1 : 1 の F e ²⁺ : リン酸塩の化学量論比を有する混合鉄 (I I) 塩 / リン酸塩溶液を提供する工程と、
 c) 一定攪拌下で、混合鉄 (I I) 塩 / リン酸塩溶液を、前記界面活性剤溶液に添加する工程と、
 d) リチウム塩を含む水溶液を提供し、リチウム塩を含む前記水溶液を、前記混合鉄 (I I) 塩 / リン酸塩溶液に添加して、1 : 1 : 3 の F e ²⁺ : リン酸塩 : リチウム塩の化学量論比を有する混合物を提供し、得られた混合物を攪拌する工程と、
 e) 得られた混合物を 80 ~ 200 で加熱する工程と、
 f) 得られた沈殿物を洗浄して過剰の界面活性剤を除去し、前記沈殿物を濾過および乾燥させる工程と、
 g) 前記乾燥した沈殿物を、不活性雰囲気中、550 ~ 850 で少なくとも2時間焼成することにより加熱処理する工程と
 を含み、工程 (a) から (d) のいずれか1つの工程中、またはその後に、共溶媒が添加され、該共溶媒がアルコールである、製造方法。

【請求項 2】

10

20

前記有機界面活性剤が、式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$ のカチオンを含み、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、炭化水素鎖である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記有機界面活性剤が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB)、または塩化ベンザルコニウムから選択される、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記共溶媒が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコールである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記共溶媒が、工程 (d) において得られた最終溶液の全体積を基準として、0 体積%を超え 40 体積%までの量で使用される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】

水および共溶媒の混合物中の有機界面活性剤の溶液を提供するために、工程 (a) において前記共溶媒が添加される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

工程 (a) の前記有機界面活性剤の溶液が、0.3 M から 1 M の濃度を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記乾燥した沈殿物を加熱処理する工程が、600 ~ 700 で焼成することにより行われる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】

焼成が、少なくとも 10 時間行われる、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記有機界面活性剤が、CTAB であり、CTAB の総量： LiFePO_4 の化学量論比が、0.5 ~ 3 : 1 である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の製造方法を使用することにより得られる LiFePO_4 粉末。

【請求項 12】

前記粉末の炭素含量が、1 ~ 5 重量%であり、その調製に使用される前記有機界面活性剤が、CTAB である、請求項 11 に記載の LiFePO_4 粉末。

【請求項 13】

前記粉末の BET 表面積が $15 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 11 または 12 に記載の LiFePO_4 粉末。

【請求項 14】

請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載の LiFePO_4 粉末を含む、 Li イオン電池用カソード材料。

【請求項 15】

導電体および結合剤をさらに含む、請求項 14 に記載のカソード材料。

【請求項 16】

アノードと、セパレータと、請求項 14 または 15 に記載のカソード材料を含むカソードとを備える、 Li イオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 LiFePO_4 粉末の製造のための水熱方法、該方法を使用することにより得られる LiFePO_4 粉末、 LiFePO_4 粉末を含む Li イオン電池のカソード材料

10

20

30

40

50

、および、アノードと、セパレータと、上記カソード材料を含むカソードとを備える Li イオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

Li イオンシステムの開発における主要な取組みは、携帯電話、カムコーダおよびラップトップコンピュータ等の携帯電子デバイスに関連しており、電池出力密度の増加を目指している。さらに、特に電気自動車 (EV) およびハイブリッド電気自動車 (HEV) の巨大市場において、低コストで低公害ながらも特定性能の高い電池が必要とされている (B. Scrosati, Nature 373 (1995)、557およびM. Pianaら、Ionics 8 (2002)、17を参照されたい)。特に、陽極用材料の開発が、基本的な研究方向の1つである。

10

【0003】

混合オルトリン酸塩 LiMPO_4 (式中、 $M = \text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni である) が、当技術分野において知られている (A. K. Padhiら、J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188を参照されたい)。これらの混合オルトリン酸塩は、かんらん石と同形であり、次世代 Li イオン二次電池用のリチウム挿入カソード材料として集中的に研究されている (S. F. Rangerら、J. Power Sources 119~121 (2003)、252を参照されたい)。これらの化合物のうち、式 LiFePO_4 を有し、かんらん石型秩序構造を示す鉱物トリフィライトは、近年にわたり試験されたポリアニオン化合物の中でも最も有望な材料の1つであることが証明されている (例えば、A. Yamadaら、J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224を参照されたい)。

20

【0004】

この化合物は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 および LiMnO_2 等の従来のカソード材料と比較していくつかの利点を示し、つまり毒性が低く比較的安価である。さらに、 LiFePO_4 は、2相抽出/挿入プロセスにより、約 170 mAh g^{-1} という興味深い理論比容量、良好なサイクル安定性、および、 3.45 V 対 Li^+/Li という技術的に魅力のある平坦な電圧対電流プロファイルを有する。この材料のさらなる利点は、その安定性のために、過充電時に酸素を失う遷移金属酸化物 (これは、より高い温度での電解質分解の可能性を増加させる) と比較して、高温での安定性が改善されることである。

【0005】

最初の充電時、リチウム鉄リン酸塩は、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化に対応して、式単位当たり1個の Li^+ イオンを脱挿入することができる。 Li^+ イオンの抽出によって、新たな相 FePO_4 (ヘテロサイト) が生じるが、これはほぼ同じ構造を維持し、格子定数 a および b が若干減少するとともに c が増加する (M. Pianaら、Ionics 8 (2002)、17およびA.K. Padhiら、J.B. Goodenough、J. Electrochem. Soc. 144 (1997)、1188)。この特徴は、プロセスが極めて可逆的および反復可能であることを保証するものである。

30

【0006】

電極材料としての LiFePO_4 に関する最初の調査では、室温で達した容量が理論的容量を大幅に下回ることが明らかとなった。さらに、充電-放電サイクル全体にわたり可逆的な容量損失が存在し、電流密度とともに増加する (A. K. Padhi、J. Electrochem. Soc. 144 (1997)、1188およびA. Yamadaら、J. Electrochem. Soc. 148 (2001)、A224)。この容量損失は、 Li^+ 抽出/挿入が生じる LiFePO_4 相間の界面の限定された面積に関連すると思われる。 LiFePO_4 から FePO_4 への完全な変換を制限する因子は、低いリチウムイオン拡散速度および低い電子伝導率の組合せに基づくと考えられる (A. S. Andersson、J. O. Thomas、J. Power Sources 97~98 (2001)、498)。

40

【0007】

高電流容量損失を最小限化するためには、粒度が重要な問題であることが容易に認識されており、例えば、 $20 \mu\text{m}$ の粒径を有する試料を使用して、室温および 0.1 mA/cm^2 を超える電流密度で理論容量の95%が得られた (A. Yamadaら、J. Electrochem. Soc. 148 (2001)、A224)。

【0008】

50

好ましい影響を有し得るが広範な市場に向けた LiFePO_4 イオン電池には実用的でない昇温の他に、 LiFePO_4 性能を改善する別の可能な手法は、粒を炭素でコーティングし、それにより導電性の増加を介して容量を改善すること (N. Ravetら、Proceedings of the ECS Meeting, Abstracts 99-2 (1999)、127、およびN. Ravet、Abstract of IMLB-10 (2000)、166)、または、調製中に添加されるショ糖等の有機材料を使用することによるものである (N. Ravetら、J. Power Sources 97~98 (2001)、503、およびS. Yang、P.Y. Zavaliy、M.S. Whittingham、Electrochem. Commun. 3 (2001)、505)。リン酸 - かんらん石化合物に関して、炭素質添加剤としてアスコルビン酸およびクエン酸を使用したさらなる調査が行われた (M. Pianaら、Ionics 8 (2002)、17、およびN. Penazzi、J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004)、1381)。合成中にカーボンブラックの微粒子を添加することにより、興味深い結果が得られた (P. P. Prosiniら、Electrochim. Acta 46 (2001)、3517)。 LiFePO_4 の力学的特性は、合成中に銅または銀を溶液中に分散させることにより改善され得る (F. Croceら、Electrochem. Solid State Lett. 5 (3) (2002)、A47)。微細に分散した金属粉末は、粒径の低減および材料導電性の増加を促進した。また、 LiFePO_4 の電子伝導率は、 Li^+ より多価の金属 (すなわち、 M^{2+} 、 Al^{3+}) をドーピングすることにより増加させることができることが主張されている (S. Chungら、Nat. Mater. 1 (2002)、123)。

【0009】

次の論理的段階は、微細化された粒度および密接した炭素接触を有する均質活性材料を調製することにより、効率的な電荷輸送を得る試みであった。より高い電流密度容量は、15%の炭素を含有し粒径100~200nmである LiFePO_4/C 複合材から得られた (H. Huangら、Electrochem. Solid State Lett. 4 (10) (2001)、A170)。かんらん石型カソードの設計における進展は、材料の前駆体に添加される、最小量3%の「不規則導電性炭素」の追加、およびナノスケール均質化粒子を得るための後続の高エネルギーボールミリング段階を含む、カソード材料調製により例示される (A. Yamadaら、J. Power Sources 119~121 (2003)、232)。

【0010】

この分野における経験は、合成中に前駆体に添加される炭素質材料が、 LiFePO_4 性能の向上における根本的な重要性を有することを明確に示した。炭素質材料は、焼成中の三価Feイオンの形成を回避するための還元剤として機能し、粒子同士の隔離を維持してその凝集を防止し、粒子内および粒子間の導電性を高めることができる。したがって、添加剤の選択が極めて重要であり、以前に従った合成経路の場合等、それ自体がプロセスに関与し得る限り、前述の深い影響を及ぼす (H. Huangら、Electrochem. Solid State Lett. 4 (10) (2001)、A170)。

【0011】

これに関して、使用される合成の種類もまた重要となる。まず、 LiFePO_4 を合成する最も一般的な手法は、固相経路であった (A. Yamada、J. Electrochem. Soc. 148 (2001)、A224、およびA. S. Anderssonら、Electrochem. Solid State Lett. 3 (2) (2000)、66、M. Pianaら、Ionics 8 (2002)、17、およびN. Penazziら、J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004)、1381)。それにもかかわらず、より高い性能の LiMPO_4 (式中、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 Mn である) 材料が、ゾル - ゲル合成経路を介して得られた (M. Pianaら、Solid State Ionics 175 (2004)、233)。使用された非晶質前駆体は、固相経路を介して調製されたものより小さい、マイクロメートル以下の凝集体の生成を可能とし、リン酸塩相中の非常に均質な炭素分散物を生成した。より最近では、実行が迅速かつ容易であり、エネルギー的に低コストであり、また容易に拡張可能であるという利点から、水熱調製が優先的に選択されている。固相反応により、A. Yamadaら、J. Electrochem. Soc. 148 (2001)、A224に記載される20 μm の LiFePO_4 粒よりも小さい、3 μm の LiFePO_4 粒子が得られた。

【0012】

最近の調査は、合成中に添加されるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (G.

10

20

30

40

50

Meligranaら、Journal of Power Sources 160 (2006)、516～522)を使用した、 LiFePO_4 粉末の水熱合成に関連している。

【0013】

参考文献では、直接的で穏やかな水熱合成によるリチウム鉄リン酸塩試料の調製が説明されている。出発材料は、化学量論比1：1：3の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 LiOH 、およびヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB)であった。まず最初に、CTAB水溶液を調製したが、完全に溶解するために白色粉末を蒸留水中で35℃で約30分間攪拌した。 FeSO_4 および H_3PO_4 水溶液を調製し、互いに混合した。次いで、得られた溶液を一定攪拌下で界面活性剤溶液に添加し、最後にのみ LiOH を添加し、 Fe^{3+} に容易に酸化され得る $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の形成を回避した。pHが7.2から7.5の範囲である混合物を、1分間激しく攪拌し、次いで速やかにテフロン被覆ステンレススチールオートクレーブ内に移し、120℃で5時間加熱した。次いでオートクレーブを室温に冷却し、過剰の界面活性剤が確実に完全排除されるように、得られた緑色の沈殿物を標準的手順により洗浄し、濾過し、40℃で一晩乾燥させた。 Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化を回避するために、不活性雰囲気中で加熱処理を行った：粉末を200℃で前処理し(5.0 min⁻¹の加熱速度)、次いで、結晶相を得るとともに界面活性剤を炭化し、均質に粒を被覆する炭素フィルムを得るために、純粋 N_2 中で12時間、600℃(2.0 min⁻¹)で焼成した。

10

【0014】

当技術分野において、有利な電気化学的特性を有する LiFePO_4 粉末の水熱合成のための改善された方法が、依然として必要とされている。特に、高い放電率で向上した性能を有する LiFePO_4 粉末が、依然として必要とされている。例えば、自動車分野において、高容量を有するだけでなく、高い放電率を提供する電池が望まれている。しかしながら、従来技術は、高放電領域で向上した性能を有する電気化学的に活性な粉末を提供するために、 LiFePO_4 の水熱合成を修正する方法を開示していない。本発明は、上記問題を解決する。

20

【0015】

本出願者らは、驚くべきことに、 LiFePO_4 の水熱合成中の、水および共溶媒の混合物中の有機界面活性剤の使用が、特に高放電率で改善された電気化学的特性を有する粉末をもたらすことを見出した。本発明は、この所見に基づくものである。

30

【発明の概要】

【0016】

本発明は、 LiFePO_4 粉末の水熱合成のための改善された方法に関する。本発明の方法は、有機界面活性剤を使用した LiFePO_4 粉末の水熱合成中の、水および共溶媒の混合物の存在を特徴とする。水および共溶媒の混合物の使用は、特に高放電率での改善された電気化学的特性をもたらす。一方、従来技術において開示されるように、水溶液のみの使用は、高放電領域での改善をもたらさない。

【0017】

したがって、本発明は、 LiFePO_4 粉末の製造のための方法であって、a)有機界面活性剤の水溶液を提供する工程と、b)鉄(II)塩の水溶液を提供し、前記鉄(II)塩水溶液をリン酸塩の水溶液と混合して、約1：1の Fe^{2+} ：リン酸塩の化学量論比を有する混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液を提供する工程と、c)一定攪拌下で、混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液を、界面活性剤溶液に添加する工程と、d)リチウム塩を含む水溶液を提供し、リチウム塩を含む前記水溶液を、前記混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液に添加して、約1：1：3の Fe^{2+} ：リン酸塩：リチウム塩の化学量論比を有する混合物を提供し、得られた混合物を攪拌する工程と、e)得られた混合物を80～200℃で加熱する工程と、f)得られた沈殿物を洗浄して過剰の界面活性剤を除去し、沈殿物を濾過および乾燥させる工程と、g)乾燥した沈殿物を、不活性雰囲気中、550～850℃で少なくとも2時間焼成することにより加熱処理する工程とを含み、工程(a)から(d)のいずれか1つの工程中、またはその後に、共溶媒が添加される方法を提供する。

40

50

【0018】

界面活性剤の使用は、合成を、極めて微細な粉末の形成へと傾ける根本的役割を有する。さらに、界面活性剤は有機テンプレートであるため、不活性雰囲気中で処理されると還元されて粒子表面上に炭素コーティングを形成し、最終的カソードの全体的導電性を増加させる。

【0019】

特定の理論に束縛されることを望まないが、水熱合成中に使用される水溶液に共溶媒を添加することにより、洗浄後により大量のテンプレートが維持され、炭素層中またはカソード粉末中により多くの炭素が導入されるようになると考えられる。

【0020】

本発明の合成手順における共溶媒として、例えばアルコールを使用することは、異なる役割を担い得ると考えられる。まず最初に、アルコール等の共溶媒は、SEM観察により観察され得るように、 LiFePO_4 粉末の表面形態を大きく変化させる。例えば、アルコールの存在は、より大きな粒子の形成をもたらし得る。さらに、アルコール等の共溶媒の使用は、焼成前に有機界面活性剤等のより大量の炭素源の存在をもたらすため、恐らくは粒子表面上により厚い炭素層が得られる。

【0021】

好ましい実施形態において、有機界面活性剤は、式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$ のカチオンを含み、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、炭化水素鎖である。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アリールまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{24}$ アラルキルから独立して選択され、より好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの1個または2個の基は、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アラルキルから独立して選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの他の2個または3個の基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、さらにより好ましくは、 R_1 は、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ アルキルであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルである。さらに好ましい実施形態において、有機界面活性剤は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB)、または塩化ベンザルコニウムから選択され、さらに好ましくは CTAB または塩化ベンザルコニウムであり、最も好ましくは CTAB である。

【0022】

好ましい実施形態において、有機界面活性剤の水溶液は、0.3 M から 1 M の濃度を有し、炭素系および/または有機界面活性剤は、好ましくは CTAB である。

【0023】

好ましい実施形態において、共溶媒は、アルコールであり、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコールであり、より好ましくはエタノールまたはイソプロパノールである。

【0024】

好ましい実施形態において、共溶媒は、工程 (d) において得られる最終溶液の全体積を基準として、0 体積% を超え 40 体積% まで、好ましくは 5 体積% から 35 体積% までの量で使用される。

【0025】

さらなる好ましい実施形態において、水および共溶媒の混合物中の有機界面活性剤の溶液を提供するために、工程 (a) において共溶媒が添加される。

【0026】

好ましい実施形態において、乾燥した沈殿物を熱処理する工程は、600 ~ 700 で焼成することにより行われる。

【0027】

好ましい実施形態において、焼成は、少なくとも 10 時間行われる。

【0028】

好ましい実施形態において、有機界面活性剤は、CTAB であり、 LiFePO_4 に対する CTAB の総量の化学量論比は、0.5 対 1 から 3 対 1 の範囲、好ましくは 1.5 対

10

20

30

40

50

1 である。

【0029】

好ましい実施形態において、鉄(II)塩は、 FeSO_4 である。別の好ましい実施形態において、リチウム塩は、 LiOH である。さらなる好ましい実施形態において、リン酸塩は、 H_3PO_4 である。

【0030】

本発明はまた、上記方法を使用することにより得られる LiFePO_4 粉末に関する。

【0031】

LiFePO_4 粉末は、好ましくは、1～5重量%の炭素含量を有し、その粉末の調製に使用される有機界面活性剤は、CTABである。

10

【0032】

LiFePO_4 粉末は、好ましくは、 $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。

【0033】

本発明は、さらに、上記 LiFePO_4 粉末を含むLiイオン電池用カソード材料に関する。

【0034】

カソード材料は、好ましくは、導電体および結合剤をさらに含む。好適な導電体は、当技術分野において知られている。その典型例は、アセチレンブラック、スーパーPカーボン、カーボンバルカン、ケッチェンブラック、グラファイト、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)または導電性ポリマー(例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、PEDOT等)を含む。さらに、好適な結合剤は、当技術分野において知られている。その典型例は、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、オレフィンポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)、カルボキシメチルセルロース(CMC)またはゼラチンを含む。

20

【0035】

本発明は、さらに、アノードと、セパレータと、上に定義されるようなカソード材料を含むカソードとを備えるLiイオン電池に関する。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】異なる量の異なる共溶媒の使用により調製された試料のX線回折プロファイル間の比較を示す図である。

30

【図2】共溶媒を添加せずに、および添加して調製された LiFePO_4 試料のSEM顕微鏡写真である。

【図3】アルコールを使用して、ならびに20体積パーセントのエタノールおよびイソプロパノールを使用して調製された LiFePO_4 試料の極めて高い電流領域までの電気化学的挙動を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明は、 LiFePO_4 粉末の製造のための水熱方法に関する。本発明の方法に従い得られる LiFePO_4 粉末は、リチウム二次電池用カソード材料において好適である。本発明による LiFePO_4 粉末を使用したリチウム二次電池は、特に高放電率(高C率)で有利な電気化学的挙動を有する。

40

【0038】

「水熱」という用語は、本発明において、 LiFePO_4 粒子を提供する技術分野において確立されているように使用され、熱処理に加えて主に水系の溶媒を使用した湿式プロセスを指す。

【0039】

「水溶液」という用語は、本発明によれば、その特定溶液に共溶媒が添加されない場合の、溶媒として水を使用した溶液を指す。しかしながら、「水溶液」という用語はまた、本出願によれば、共溶媒を含有する水性溶液を包含する。

50

【0040】

C率は、ある特定の $t(h)$ における電池の電荷 C の完全な抽出(放電)または回復(充電)に関連する($LiFePO_4$ 質量に対する)比電流(mAh/g)である。これは、電荷 C を時間 t で除することにより得られる。本発明において、放電および充電は、それぞれ、電池の電位値が、 $3.45V/Li$ とされる $LiFePO_4$ 電位値の30%を超えて低下した場合、またはその15%を超える値まで上昇した場合に、完全とみなされる。

【0041】

比電流の真に重要な態様は、活性材料の質量に対する正規化である。その表現に関して、比電流は、事実上、放電/充電率という興味深いパラメータで明示される。例えば、 $C/10$ 放電は、長期的な一晚の放電であるが、 $60C$ 充電は、1分で生じる充電である。

10

【0042】

驚くべきことに、上記利点は、有機界面活性剤を使用した $LiFePO_4$ 粉末の水熱合成中に存在する、水および共溶媒の混合物により達成され得ることが判明した。水およびアルコール等の共溶媒の混合物を使用すると、得られる粉末の高C率での放電特性が大きく改善される。一方、水のみを使用すると、高C率での放電特性は不十分である。

【0043】

$LiFePO_4$ 粉末の製造のための本発明による方法は、第1の工程として、有機界面活性剤の水溶液の提供を含む。

【0044】

20

好ましい実施形態において、有機界面活性剤は、式 $NR_1R_2R_3R_4^+$ のカチオンを含み、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、炭化水素鎖である。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{24}$ アラルキルから独立して選択される。より好ましい実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの1個または2個の基は、 $C_8 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ アラルキルから独立して選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの他の2個または3個の基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、さらにより好ましくは、 R_1 は $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである。対アニオンは具体的に限定されず、任意の好適な対アニオンから選択される。好ましい実施形態において、対アニオンは、塩化物または臭化物等のハロゲン化物である。

30

【0045】

本発明による好ましい有機界面活性剤の具体例は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド($CTAB$)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド($DTAB$)または塩化ベンザルコニウムである。好ましい実施形態において、有機界面活性剤は、 $CTAB$ または塩化ベンザルコニウムであり、より好ましくは、有機界面活性剤は、 $CTAB$ である。

【0046】

溶液中の有機界面活性剤の濃度は、具体的に限定されず、当業者により選択され得る。例えば、 $CTAB$ の場合、有機界面活性剤の溶液は、 $0.3 \sim 1.1M$ の濃度を有してもよい。さらに、製造される $LiFePO_4$ に対する $CTAB$ の総量の化学量論比は、好ましくは $0.5:1$ から $3:1$ である。

40

【0047】

本発明による $LiFePO_4$ 粉末の製造のための方法は、鉄(II)塩の水溶液を提供し、前記鉄(II)塩水溶液をリン酸塩の水溶液と混合する工程(b)をさらに含む。得られた鉄(II)塩/リン酸塩の混合水溶液は、約 $1:1$ の Fe^{2+} :リン酸塩の化学量論比を有する(すなわち、 $0.8:1$ から $1.2:1$ 、好ましくは $0.9:1$ から $1.1:1$ 、より好ましくは $1:1$ の Fe^{2+} :リン酸塩の化学量論比を有する)。

【0048】

水溶液を提供するための鉄(II)塩は、水に可溶で $LiFePO_4$ 沈殿物を提供し得る任意の好適な鉄(II)塩から選択される。好ましい例は、 $FeSO_4$ および $FeCl$

50

FeSO_4 である。最も好ましくは、 FeSO_4 は、鉄(II)塩として、すなわちその水和物、つまり $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ として使用される。市販されている本発明の目的に好適な $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の例は、 FeSO_4 TIOXIDE および FeSO_4 FERRO D U O F L である。

【0049】

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等の鉄(II)塩の水溶液の濃度は、好ましくは $0.7 \sim 2.0$ M である。

【0050】

リン酸塩源に関しては、水に可溶で LiFePO_4 沈殿物を提供し得る任意のリン酸塩源を、工程(b)において使用されるリン酸塩の水溶液を提供するために本発明に従い使用することができる。例えば、好ましくは、 H_3PO_4 および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ がリン酸塩源として使用される。最も好ましくは、 H_3PO_4 が使用される。鉄(II)塩の水溶液との混合前のリン酸塩源の水溶液中のリン酸塩の濃度は、好ましくは $0.7 \sim 2.0$ M の範囲である。

10

【0051】

続いて、一定攪拌下で、混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液が、界面活性剤溶液に添加される。混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液を界面活性剤溶液に添加する工程が完了した後、得られた溶液は、好ましくは、さらに数分間攪拌されてもよい。

【0052】

本発明の方法は、リチウム塩を含む水溶液を提供し、リチウム塩を含む前記水溶液を、前記混合鉄(II)塩/リン酸塩溶液に添加して、約 $1:1:3$ の Fe^{2+} :リン酸塩:リチウム塩の化学量論比を有する混合物を提供し、得られた混合物を攪拌する工程(d)をさらに含む。

20

【0053】

本発明に従い使用され得る好適なリチウム塩は、水に可溶で使用される残りの化合物に干渉しない、すなわち LiFePO_4 沈殿物を提供し得る任意のリチウム塩である。例えば、リチウム塩は、 LiOH 、 LiNO_3 および Li_2SO_4 、例えば $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ から選択され得る。好適な Li 源を選択する際、リン酸塩源の選択を考慮する必要がある。例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等の中性リン酸塩源を選択する際、好ましくは、中性 Li 源または中性および塩基性 Li 源の混合物が使用される。中性 Li 源は、 LiNO_3 または Li_2SO_4 であり、 LiOH は、塩基性 Li 源の例である。好ましい実施形態において、リチウム源 LiOH と組み合わせて、リン酸塩源として H_3PO_4 が使用される。あるいは、Li 源としての Li_2SO_4 およびいくらかの LiOH の混合物と組み合わせて、リン酸塩源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が使用されてもよい。得られる溶液の pH 値は、塩基(例えば NH_3 または好適な水酸化物)の添加により、 $6.5 \sim 9$ の間に調整され得る。典型的には、得られる溶液の pH は、約 $6.9 \sim 7.5$ 、好ましくは $7.2 \sim 7.5$ である。

30

【0054】

水溶液中のリチウム塩の濃度は、好ましくは $1.5 \sim 5$ M である。組み合わせた後の溶液中の各種イオンの最終濃度は、 Fe^{2+} および PO_4^{3-} の濃度が 0.15 M から 1.0 M の範囲であり、 Li^+ の濃度が 0.4 M から 3 M の範囲である。好ましい実施形態において、 Fe^{2+} および PO_4^{3-} の濃度は 0.22 M であり、 Li^+ の濃度は 0.66 M であり、CTAB 等の有機界面活性剤の濃度は 0.25 M である。

40

【0055】

各溶液を組み合わせた後、得られた混合物は、約 1 分間激しく攪拌される。

【0056】

本発明は、特に、工程(a)から(d)のいずれか1つの工程中、またはその後、共溶媒が添加されることを特徴とする。すなわち、成分(有機界面活性剤、鉄(II)塩、リン酸塩、およびリチウム塩)が水溶液中にまだ溶解している間に、つまり工程(e)における加熱後に沈殿が生じる前に、本発明に従い共溶媒が添加される。共溶媒は、例えば

50

、水および共溶媒の混合物中の有機界面活性剤の溶液を提供するために、工程（a）中に一度に添加されてもよく、または、工程（a）から（d）のいずれか1つの工程中に、いくつかに分けて添加されてもよい。

【0057】

水に加えて使用される共溶媒は、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコールである。例えば、特に好ましい共溶媒は、エタノールおよびイソプロパノールである。

【0058】

共溶媒の量は、0体積％超（すなわち、検出可能な量の共溶媒の存在）から40体積％までの範囲である。データは、工程（d）において得られる最終溶液の全体積に対するものである。好ましい実施形態において、共溶媒の量の下限は、約1体積％、好ましくは5体積％、より好ましくは10体積％または15体積％である。共溶媒の最大量は、好ましくは40体積％から20体積％の間である。例えば、共溶媒の最大量は、35体積％、30体積％、または25体積％であってもよい。

【0059】

さらなる好ましい実施形態において、水および共溶媒の混合物中の有機界面活性剤の溶液を提供するために、工程（a）中に共溶媒が添加される。

【0060】

溶液を合わせた後、 $LiFePO_4$ の沈殿物を提供するために、混合物は加熱処理される。この目的のために、水性混合物は、好適な容器内に速やかに移される。その例は、テフロン被覆ステンレススチールオートクレーブ、テフロンボトルまたはParr反応器である。加熱処理は、80 ~ 200 で、好ましくは80 ~ 130 で行われる。最も好ましくは、特に有機界面活性剤としてCTABを使用する場合、加熱処理は120 で行われる。好ましい実施形態において、加熱処理は、約4時間から約12時間またはそれ以上行われる。より好ましくは、加熱処理は、約8時間から約12時間行われる。最も好ましくは、加熱処理は、約12時間行われる。加熱処理中、薄緑色の沈殿物が形成される。室温に冷却後、過剰の界面活性剤が確実に完全排除されるように、得られた $LiFePO_4$ 沈殿物は水で洗浄される。典型的には、沈殿物は、脱イオン水で数回洗浄される。続いて、洗浄された沈殿物は、濾過および乾燥される。例えば、乾燥は、一晚40 に維持することにより達成され得る。

【0061】

本発明の方法は、乾燥した沈殿物を、不活性雰囲気中、550 ~ 850 で少なくとも2時間焼成することにより加熱処理する工程（g）をさらに含む。加熱処理は、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化を回避するために、不活性雰囲気中で行われる。したがって、本発明における意味での不活性雰囲気は、非酸化性雰囲気である。例えば、本発明に従い、 N_2 を使用することができる。

【0062】

あるいは、沈殿物を加熱処理（焼成）する工程は、本発明に従い、弱還元性雰囲気中で行われてもよい。例えば、焼成中、純粋 N_2 流の代わりに Ar/H_2 （3%）流が使用されてもよい。

【0063】

乾燥した沈殿物の加熱処理は、様々な様式で行うことができる。例えば、200 での前処理が約2時間（5.0 /minの加熱速度）行われてもよく、次いで、結晶相を得るとともに界面活性剤を炭化し、均質に粒を被覆する炭素フィルムを得るために、焼成が615 で12時間（2.0 /min）行われてもよい。あるいは、焼成は、特定の加熱速度で開始し、特定の温度で特定の期間、1工程で行われてもよい。例えば、加熱処理は、2 /minの加熱速度で、615 で12時間行われてもよい。焼成時間は、好ましくは4時間から20時間、より好ましくは8時間から14時間、最も好ましくは12時間である。加熱速度は、好ましくは0.5から7.5 /min、より好ましくは1から5 /min、最も好ましくは2 /minである。焼成温度（初期加熱後に達する最終値）は、好ましくは570 から720 、より好ましくは600 から700 、さら

により好ましくは600 から630 、最も好ましくは615 である。

【0064】

本発明による方法において、合成中、任意選択的に補助炭素源が添加されてもよい。追加的炭素源は、最終的な粒子内または粒子上に追加的炭素材料を形成することにより、得られる粉末の電気化学的特性に寄与し得る。補助炭素源は、一般に、有機界面活性剤溶液と混合される。追加的に、または代替として、補助炭素源は、焼成工程前に、乾燥した粉末に添加されてもよい。

【0065】

上記方法により得られる LiFePO_4 粉末は、その電気化学的性能の点で、従来知られている粉末と区別される。特に、高電流領域での電気化学的挙動が大幅に改善される。したがって、本発明はまた、上記方法を使用することにより得られる LiFePO_4 粉末に関する。

10

【0066】

乾燥した沈殿物の加熱処理中に炭化される有機界面活性剤、および任意選択的に追加的炭素源を使用することにより、本発明に従い得られる粉末は、特に有機界面活性剤としてCTABを使用した場合、好ましくは1重量%から5重量%の炭素含量を特徴とする。

【0067】

さらに、本発明に従い得られる粉末は、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ から $60\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を特徴とする。好ましい実施形態において、BET比表面積は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ から $50\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。BET表面積は、Brunauer、EmmettおよびTellerの方法に従い、当技術分野において知られたガス吸着により決定される。

20

【0068】

さらに、本発明に従い得られる粉末は、好ましくは、走査型電子顕微鏡(SEM)により決定される、 100 nm から 300 nm の平均粒径を特徴とする。さらに、結晶子サイズは、好ましくは、リートベルト精密化および透過型電子顕微鏡(TEM)により決定されるように、 20 nm から 50 nm である。

【0069】

本発明による LiFePO_4 粉末は、リチウムイオン電池用カソード材料中に使用され得る。リチウムイオン電池の設計は、原理上は当技術分野において知られており、本発明に従い得られる特定の粉末を使用する点においてのみ、従来技術のリチウムイオン電池と区別される。リチウムイオン電池用カソード材料は、好ましくは、本発明による LiFePO_4 粉末を結合材料および導電体と合わせることににより調製される。好適な導電体は、当技術分野において知られている。その典型例は、アセチレンブラック、スーパーPカーボン、カーボンバルカン、ケッチェンブラック、グラファイト、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)または導電性ポリマー(例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、PEDOT等)を含む。

30

【0070】

さらに、好適な結合剤は、当技術分野において知られている。その典型例は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、オレフィンポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)、カルボキシメチルセルロース(CMC)またはゼラチンを含む。

40

【0071】

さらに、本発明は、アノードと、セパレータと、上記カソード材料を含むカソードとを備えるリチウムイオン電池に関する。

【0072】

本発明のさらなる利点は、以下の実施例から明らかである。

【実施例】

【0073】

G. Meligrana, C. Geribaldi, A. Tuel, S. Bodoardo, N. Penazzi, Journal of Power Sources 160 (2006)、516~522(比較例)の報告に従い、および有機界面活性剤を溶解

50

するための溶媒として水およびエタノール（20重量パーセント）、または水およびイソプロパノール（20重量パーセント）の混合物を使用する修正を加えて、 LiFePO_4 粉末を調製した。

【0074】

ナノ構造化リチウム鉄リン酸塩粉末を調製するための直接的で穏やかな水熱合成の詳細は、以下の通りである。出発材料は、化学量論比1：1：3の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （Aldrich社製、純度99%）、 H_3PO_4 （Aldrich社製、純度>85%）、 LiOH （Aldrich社製、純度>98%）、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（Aldrich社製、 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ 、CTAB）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （Fluka社製、純度>99.8%）、および蒸留 H_2O であった。

10

【0075】

1) PTFEボトル（KARTELL Fluoroware、100mL）内で、水およびエタノールの溶液中の白色粉末（15gの蒸留 H_2O および10gの $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の混合溶液中0.0124molのCTAB）を、完全に溶解して透明溶液を得るために35℃で120分間ゆっくりと攪拌することにより、CTAB溶液を調製する。

【0076】

2) 25mLのビーカー内で、 FeSO_4 水溶液（15gの蒸留 H_2O 中0.0124molの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を調製し、 H_3PO_4 （0.0124mol）と混合する。

【0077】

3) $\text{FeSO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ 混合溶液を、一定攪拌下で界面活性剤溶液（溶液1）に添加する。得られた溶液を数分（2～3分）間ゆっくりと攪拌する。

20

【0078】

4) 最後に、 LiOH 溶液（15gの蒸留 H_2O 中0.0372molの LiOH 、25mLビーカー内で調製）を添加し、容易に Fe^{3+} に酸化され得る $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の形成を回避する。

【0079】

5) pH値が6.9から7.5の範囲である得られた混合物を、1分間激しく攪拌し、次いで速やかに炉（BINDER APT LineモデルED53、容積53L、温度範囲20～300℃）内に移し、120℃で5時間加熱する。

30

【0080】

6) 次いで、ボトルを周囲温度に冷却する。過剰の界面活性剤が確実に完全排除されるように、得られた緑色沈殿物を蒸留水（500mL）で数回洗浄し、濾過して40℃で一晩乾燥させる（BINDER APT LineモデルED53）。

【0081】

7) Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化を回避するために、窒素中で加熱処理を行う：結晶相を得るとともに界面活性剤を炭化し、それにより粒子上に炭素コーティングを生成するために、粉末を、管状炉（CARBOLITEモデルMTF12/38/400、最高温度1200℃）内で、純粋 N_2 流下、615℃で12時間焼する（加熱速度2.0 min^{-1} ）。

40

【0082】

特性決定、電極作製および試験は、以下に記載のように行った。

【0083】

$\text{Cu-K}\alpha$ 放射線（ $V = 40\text{ kV}$ 、 $i = 30\text{ mA}$ ）および湾曲グラファイト二次単色光分光器を装備したPhilips Xpert MPD粉末回折装置を使用して、試料のX線回折プロファイルを得た。10°から80°の2θ範囲において、取得工程0.02°および工程当たりの時間10秒で、回折データを収集した。また、形態特性決定のために、FEI Quanta Inspect 200LV顕微鏡（最大倍率 1.5×10^5 ）を使用した走査型電子顕微鏡（SEM）検査に試料を供した。

【0084】

50

電気化学的特性の評価用の電極は、いわゆる「ドクターブレード」技法に従い、導電体としてアセチレンブラック（Shawinigan Black AB50、Chevron Corp. 製、USA、20重量%）および結合剤としてポリ（フッ化ビニリデン）（PVdF、Solvay Solef 6020、10重量%）を含む、N-メチル-2-ピロリドン（NMP、Aldrich社製）中の LiFePO_4 活性材料（70重量%）のスラリーを、アルミニウム電流コレクタ上に展着することにより作製した。穏やかな加熱により溶媒を蒸発させた後、箔から 0.785 cm^2 のディスクを打ち出し、高真空下、130℃で5時間加熱することにより乾燥させた。Ar充填乾燥グローブボックス（MBraun Labstar、 O_2 および H_2O 含量 0.1 ppm）内に移した後、試験電池における使用前にディスクを秤量し、Alディスクの平均重量を差し引くことにより、コーティング混合物の重量を計算した。複合電極を、対極および基準電極の両方としてリチウム金属（高純度リチウムリボン、Aldrich社製）を有し、セパレータとして2個のガラスウール（Whatman GF/A）ディスクを有する3電極電池に使用した。使用した液体電解質は、エチレンカーボネート（EC）およびジエチルカーボネート（DEC）（Ferro Corp. 製、電池グレード）の1:1混合物中1.0 Mの LiPF_6 であった。

【0085】

Arbin InstrumentsモデルBT2000-Battery Testing System（ $I_{\text{max}} = 10\text{ A}$ 、 $V = \pm 5\text{ V}$ ）を用いたサイクリックボルタンメトリーおよび定電流放電/充電サイクルにより、Li系電池用カソードとして合成された LiFePO_4 試料の電気化学的挙動を試験した。使用した液体電解質は、エチレンカーボネート（EC）およびジエチルカーボネート（DEC）（Ferro Corp. 製、電池グレード）の1:1混合物中1.0 Mの LiPF_6 であった。サイクリックボルタンメトリー（CV）は、対極および基準電極の両方としてリチウム金属を有する3電極電池（3個のステンレススチールSS-316電流コレクタを装備）において、室温で行った。電位は2.50 Vから4.20 V対 Li^+/Li の範囲であり、走査速度は 0.100 mV/s であった。走査は、電位軸の増加方向に向けて開始し、初期値として電池のOCVを選択した。定電流放電/充電サイクル試験は、2個のステンレススチールSS-316電流コレクタを装備し、アノードとしてリチウム金属を有するテフロン製Swagelok電池において、カットオフ電圧を2.50~4.00 V対 Li^+/Li に設定し、室温で行った。室温で、および $C/20$ から 100 C （ 1 C 電流率 = 170 mA/g^{-1} ）の範囲の異なるC率で、電池の周期的充電/放電性能をサイクル数の関数として評価した。C率は、電池の充電または放電のための印加電流を示すものであり、Cの分数または倍数として表現される。1 CのC率は、1時間で電池を完全に放電させるのに必要な電流に相当し、0.5 Cまたは $C/2$ は、2時間で放電させるための電流を、また2 Cは30分で放電させるための電流を指す。

【0086】

得られた結果

1. XRD特性決定

試料の粉末X線回折パターンに関する分析は、標準 LiFePO_4 パターンとの良好な一致を示す（図1）。試料は、十分に結晶化しているようである。より多量のエタノールを用いた試料だけは、いくつかの異質結晶相の存在を示している。

【0087】

2. SEM分析

LiFePO_4 試料の形態を、SEM顕微鏡により検査した（図2）。アルコール等の共溶媒を添加せずに調製した試料の典型的形態は、微小球状粒子を示している。少量のアルコールは、形態を劇的に変化させ、エタノールまたはイソプロパノールの添加により調製した試料は共に、より大きな粒子を示し、より細長く、球形状を失っている。エタノールの量が増加すると、得られる粒はより大きくなり、非常に規則的な菱形粒子を示す。

【0088】

3. 電気化学的試験

アルコールを添加せずに調製した試料は、共溶媒を使用していないG. Meligranaら、J. Power Sources 160 (2006) 516において既に報告されているように、低電流率において興味深い電気化学的性能を示す。しかしながら、この試料の容量は、高C率領域では低下する。共溶媒を使用せずに調製した LiFePO_4 のデータと比較した、アルコールを使用して合成した試料の電気化学的データを、図3に報告する。

【0089】

図3から分かるように、有機界面活性剤を溶解するために共溶媒を使用した場合、非常に高い放電率（すなわち $>50\text{C}$ ）においても、電気化学的挙動は実質的に維持され、一方、有機界面活性剤の水溶液のみを使用した場合、 20C を超える放電率での電気化学的

10

【図1】

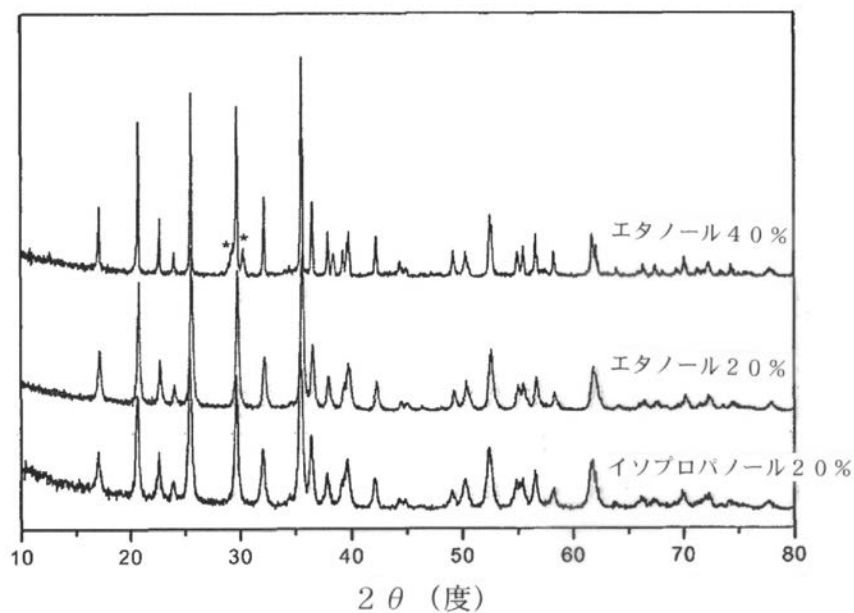


図1 異なる共溶媒の使用により調製された試料のX線回折プロファイル間の比較

【図 2】

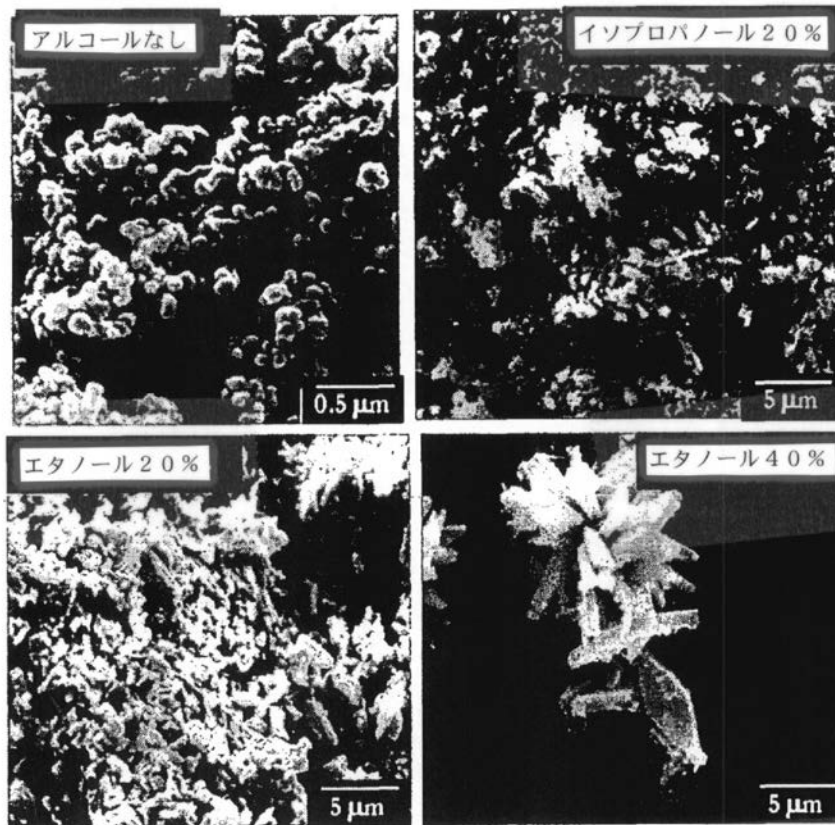


図2 共溶媒を添加せずに、および添加して調製された LiFePO_4 試料のSEM顕微鏡写真

【図 3】

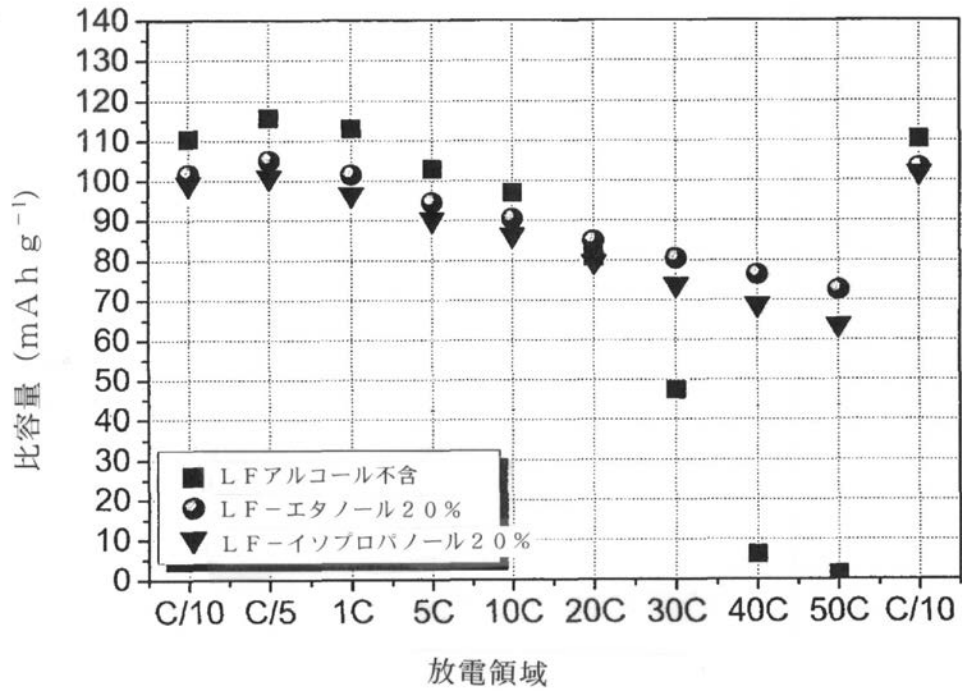


図 3 アルコールを使用せずに、および 20 %のエタノールまたはイソプロパノールを使用して調製された LiFePO_4 試料の極めて高い電流領域までの電気化学的挙動

フロントページの続き

- (72)発明者 ボドアルド, シルヴィア
イタリア国 トリノ アイ - 10141, 105, コルソ ブルネレスキ
- (72)発明者 ゲルバルディ, クラウディオ
イタリア国 トリノ アイ - 10139, 97, ヴィア バルドネッキア
- (72)発明者 メリグラーナ, ジュゼッピナ
イタリア国 トリノ アイ - 10139, 97, ヴィア バルドネッキア
- (72)発明者 ディ ルポ, フランチェスカ
イタリア国 トリノ アイ - 10100, 4, ピアッツァ ベンガジ
- (72)発明者 ペナッツィ, ネリノ
イタリア国 ヴェルチェッリ アイ - 13100, 3, ピアッツァ ローマ
- (72)発明者 フォンタナ, ダニエラ
イタリア国 トリノ アイ - 10137, 2, ヴィア ボンファンテ

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2004-079276(JP, A)
国際公開第2009/071332(WO, A1)
国際公開第2010/046629(WO, A1)
特開2009-263222(JP, A)
特開2004-359538(JP, A)
特開2003-292308(JP, A)
特開2005-276476(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 25/45
H01M 4/36
H01M 4/58
H01M 10/052