

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508669

(P2004-508669A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

|                                    |               |             |
|------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>         | F I           | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 6/16                        | HO 1 M 6/16 A | 4 C O 5 3   |
| A 6 1 N 1/362                      | A 6 1 N 1/362 | 4 G O 4 8   |
| A 6 1 N 1/39                       | A 6 1 N 1/39  | 5 H O 2 4   |
| CO 1 G 31/00                       | CO 1 G 31/00  | 5 H O 2 9   |
| HO 1 M 4/02                        | HO 1 M 4/02 C | 5 H O 5 0   |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 157 頁) 最終頁に続く |               |             |

(21) 出願番号 特願2002-524243 (P2002-524243)  
 (86) (22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月28日 (2003.2.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/041902  
 (87) 国際公開番号 W02002/019448  
 (87) 国際公開日 平成14年3月7日 (2002.3.7)  
 (31) 優先権主張番号 09/649,752  
 (32) 優先日 平成12年8月28日 (2000.8.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR

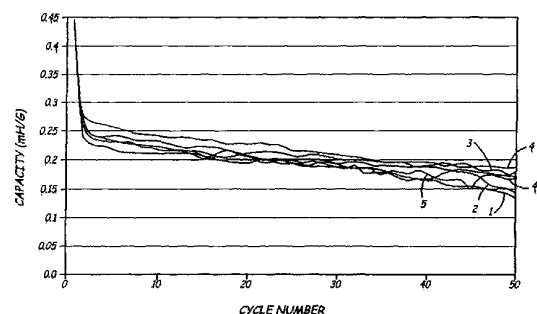
(71) 出願人 500030666  
 ネオフォトニクス・コーポレーション  
 NeoPhotonics Corporation  
 アメリカ合衆国94538カリフォルニア  
 州 フレモント、ミルモント・ドライブ4  
 9040番  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100086405  
 弁理士 河宮 治  
 (74) 代理人 100091465  
 弁理士 石井 久夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高率電池

(57) 【要約】

銀バナジウム酸化物を用いた改良された高率電池 (650) は、優れたパルス性能を示す。特に、電池 (650) は、リチウムイオンを含む電解質と銀バナジウム酸化物を含むカソード (654) を備えている。改良された電池 (650) は、電流密度が  $25 \text{ mA/cm}^2$  で、パルス間隔が15秒である4つの10秒パルスで構成されるグループを用い、各グループの間隔を30分として1.5Vのパルス放電電圧までパルス放電する条件において、少なくとも約  $575 \text{ mWh/g}$  のパルス比エネルギーを有している。また、改良された電池 (650) は、パルスモードにおいて、高い最大比出力、高電流密度、そして電圧遅れがない、という特性を有している。電池 (650) は、特に埋込み式の医療装置、例えば、細動除去器、ペースメーカー又はそれらを組合わせたものに好適に用いることができる。改良された処理方法が記載されている。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオンを含む電解質と銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードを有する電池であって、

電流密度が  $25 \text{ mA/cm}^2$  で、パルス間隔が 15 秒である 4 つの 10 秒パルスで構成されるグループを用い、各グループの間隔を 30 分として 1.5 V のパルス放電電圧までパルス放電する条件において、パルス比エネルギー、少なくとも約  $575 \text{ mWh/g}$  を有する電池。

## 【請求項 2】

銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約  $1000 \text{ nm}$  以下である請求項 1 記載の電池。 10

## 【請求項 3】

銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約  $500 \text{ nm}$  以下である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 4】

銀バナジウム酸化物粒子が、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  と約 0.5 重量% 以下のメタバナジン酸銀を含む請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 5】

パルス比エネルギーが少なくとも約  $600 \text{ mWh/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 6】

パルス比エネルギーが少なくとも約  $625 \text{ mWh/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 7】

パルス比エネルギーが少なくとも約  $640 \text{ mWh/g}$  である請求項 1 記載の電池。 20

## 【請求項 8】

パルス比容量が少なくとも約  $275 \text{ mAh/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 9】

パルス比容量が 1.5 V まで少なくとも約  $300 \text{ mAh/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 10】

パルス比出力が 1.5 V まで少なくとも約  $1.5 \text{ W/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 11】

パルス比出力が 1.5 V まで少なくとも約  $2.1 \text{ W/g}$  である請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 12】

上記アノードがリチウム金属箔を含む請求項 1 記載の電池。 30

## 【請求項 13】

上記アノードがリチウム金属粒子を含む請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 14】

パルス列が約  $50 \text{ mA/cm}^2$  以上の電流密度で供給される請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 15】

1 V まで  $0.309 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で継続して放電するに際し、少なくとも約  $375 \text{ mAh/g}$  の比容量を有する請求項 1 記載の電池。

## 【請求項 16】

請求項 1 記載の電池を備えた細動除去器。 40

## 【請求項 17】

細動機構及びモニター機構が請求項 1 記載の電池により電力を供給される請求項 16 記載の細動除去器。

## 【請求項 18】

細動機構及びペースメーカー機構を有し、請求項 1 記載の電池を含む埋込用医療装置。

## 【請求項 19】

細動機構及びペースメーカー機構が請求項 1 記載の電池により電力を供給される請求項 18 記載の埋込用医療装置。

## 【請求項 20】

請求項 1 記載の電池を備えたペースメーカー。 50

## 【請求項 2 1】

銀バナジウム酸化物粒子を含み、1.5 V まで約 1.5 W/g 以上のパルス比出力を有する電池。

## 【請求項 2 2】

1.5 V まで約 2.1 W/g 以上のパルス比出力を有する請求項 2 1 記載の電池。

## 【請求項 2 3】

銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約 1000 nm 以下である請求項 2 1 記載の電池。

## 【請求項 2 4】

容器内の酸化バナジウム粉末と銀化合物を、反応物を攪拌しながら加熱する、銀バナジウム酸化物粒子の製造方法。

## 【請求項 2 5】

上記酸化バナジウムが結晶性  $V_2O_5$  を含む請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 6】

上記酸化バナジウムが、 $V_6O_{13}$ 、 $VO_2$  又は非晶質の  $V_2O_5$  を含む請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 7】

上記酸化バナジウム粉末の平均径が約 1000 nm 以下である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 8】

上記酸化バナジウム粉末の平均径が約 500 nm 以下である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 9】

上記銀化合物が硝酸銀を含む請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 0】

攪拌容器が、ジャーと、ジャーを囲む加熱マントル、そしてモーターに接続された機械的攪拌装置を備える請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 1】

約 50 rpm から約 200 rpm で攪拌を行う請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 2】

加熱温度が 400 °C 以下である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 3】

加熱温度が約 250 °C から 375 °C である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 4】

加熱時間が約 4 時間以下である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 5】

加熱時間が約 30 分から約 2 時間である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 6】

製造された銀バナジウム酸化物が、約 0.5 重量% 以下のメタバナジン酸銀を含む請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 7】

銀バナジウム酸化物粒子と、導電性粒子と、バインダーと溶媒とを含む組成物をホモジナイザー中で低せん断力で混合し、該組成物を電極に成形する、電極の製造方法。

## 【請求項 3 8】

上記銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約 1000 nm 以下である請求項 3 7 記載の製造方法。

## 【請求項 3 9】

上記銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約 500 nm 以下である請求項 3 7 記載の製造方法。

## 【請求項 4 0】

上記導電性粒子が導電性カーボンを含む請求項 3 7 記載の製造方法。

## 【請求項 4 1】

上記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレン、ポ

10

20

30

40

50

リプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリレート、エチレンー（プロピレンー）ジエンモノマー）共重合体（EPDM）、そしてそれらの混合物及び共重合体からなる群から選択されたポリマーである請求項 37 記載の製造方法。

【請求項 42】

上記溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、エチレンカーボネート、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、ジグライム、トリグライム、メチルエチルカーボネート、そしてそれらの混合物からなる群から選択された溶媒である請求項 37 記載の製造方法。

10

【請求項 43】

せん断力が、約 8000 rpm から約 24000 rpm の回転速度によるホモジナイザー混合によるものである請求項 37 記載の製造方法。

【請求項 44】

キャストイングにより、カソード膜厚が約 1 mm 以下のシートを成形する請求項 37 記載の製造方法。

【請求項 45】

さらに、金属集電体を電極に一体化する請求項 37 記載の製造方法。

【請求項 46】

請求項 37 記載の電極を含む電池。

20

【請求項 47】

リチウム金属箔を含むアノードと、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、アルキレンカーボネートと少なくとも約 25 体積%の 1, 2-ジメトキシエタンを含む溶媒を含む電解質とを有する電池。

【請求項 48】

上記銀バナジウム酸化物粒子の平均直径が約 500 nm 以下である請求項 47 記載の電池。

【請求項 49】

上記アルキレンカーボネートがエチレンカーボネートである請求項 47 記載の電池。

【請求項 50】

上記アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネートである請求項 47 記載の電池。

30

【請求項 51】

上記溶媒が、約 33 体積%から約 66 体積%の 1, 2-ジメトキシエタンを含む請求項 47 記載の電池。

【請求項 52】

上記アノードがリチウム金属箔からなる請求項 47 記載の電池。

【請求項 53】

バナジウム酸化物を生成させるための酸素を十分存在させないで、バナジウム前駆体と水を含む反応物の流れを反応させる方法を含む酸化バナジウム粒子の製造方法。

【請求項 54】

上記バナジウム前駆体がバナジウムオキシトリクロライドである請求項 53 記載の製造方法。

40

【請求項 55】

反応を電磁波放射により行う請求項 53 記載の製造方法。

【請求項 56】

反応の間は酸素が存在しない請求項 53 記載の製造方法。

【請求項 57】

銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、バインダーと、少なくとも約 10 重量%の、導電性で電気化学的に不活性な粒子とを含み、カソードの厚さが少なくとも約 0.8 mm である電池。

50

## 【請求項 58】

上記カソードが少なくとも約 15 重量 % の、導電性で電気化学的に不活性な粒子を含む請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 59】

少なくとも約 20 重量 % の、導電性で電気化学的に不活性な粒子を含む請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 60】

アノードがリチウム金属を含み、電池が約 2.6 V でのパルスモードにおいて電圧遅れを示さない請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 61】

上記の導電性で電気化学的に不活性な粒子が、平均直径 500 nm 以下の銀粒子を含む請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 62】

上記の導電性で電気化学的に不活性な粒子がグラファイト粒子を含む請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 63】

上記カソードの密度が約 1.8 g/cc から約 2.8 g/cc である請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 64】

少なくとも 70 mA/cm<sup>2</sup> のレートで電流パルスを供給する請求項 57 記載の電池。 20

## 【請求項 65】

銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、バインダーと、少なくとも約 10 重量 % の、導電性で電気化学的に不活性な粒子とを含み、カソードの密度が約 1.8 g/cc から約 2.8 g/cc である電池。

## 【請求項 66】

上記カソードが少なくとも約 15 重量 % の、導電性で電気化学的に不活性な粒子を含む請求項 57 記載の電池。

## 【請求項 67】

上記カソードの密度が約 2.4 g/cc から約 2.8 g/cc である請求項 57 記載の電池。 30

## 【請求項 68】

リチウムイオンを含む電解質と、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードとを含み、少なくとも約 50 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度のパルス列を発生させることのできる電池。

## 【請求項 69】

少なくとも約 70 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度のパルス列を発生させることのできる請求項 68 記載の電池。

## 【請求項 70】

少なくとも約 90 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度のパルス列を発生させることのできる請求項 68 記載の電池。

## 【請求項 71】

リチウムイオンを含む電解質と、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードとを含み、パルスモードにおいて 2.6 V 付近で電圧遅れのない電池。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(技術分野)

本発明は、高率性能 (high rate capabilities) を有する電池に関する。さらに、詳しくは、本発明は、かなりの高電流密度を発生可能な金属バナジウム酸化物を含む電池に関する。これらの電池は埋込み用の医療装置、特に細動除去器に好適に用いることができる。

## 【0002】

10

20

30

40

50

## (背景技術)

リチウム系電池は、高エネルギー密度を有しているため、広く使用されている。リチウム系電池に適した正極材料は、その格子の中にリチウム原子をインターカレートすることができる。負極には、リチウム金属、リチウム合金又は化合物を用いることができ、リチウム原子をその格子の中にインターカレートすることができる。従来、リチウム金属又はリチウム合金を負極に用いるリチウム系電池がリチウム電池と呼ばれており、リチウムイオンをインターカレートできるアノード（負極）活物質を用いる電池はリチウムイオン電池と呼ばれている。

## 【0003】

性能の優れた電池を製造するため、リチウム系電池のカソード（正極）活物質用に多くの材料が研究されている。種々の材料、中でも概してカルコゲナイドはリチウム系電池に適している。例えば、特定の酸化状態にある酸化バナジウムは、リチウム系電池の正極の大量生産に適した材料である。また、金属バナジウム酸化物組成物は、それをリチウム系電池の正極に用いると、高エネルギー密度と高パワー密度を有することが確認されている。銀バナジウム酸化物は、それをリチウム系電池に用いると、特に高いエネルギー密度とパワー密度を有している。銀バナジウム酸化物は、連続して大きなパルスエネルギーを供給するため、電池によりキャパシタを再充電する必要がある、埋込式の心臓用細動除去器の生産に適していることが知られている。

## 【0004】

## (発明の開示)

第1の態様によれば、本発明に係る電池は、リチウムイオンを含む電解質と、銀バナジウム酸化物を含むカソードを有している。本発明の電池は、電流密度が  $25 \text{ mA/cm}^2$  で、パルス間隔が15秒である4つの10秒パルスで構成されるグループを用い、各グループの間隔を30分として1.5Vのパルス放電電圧までパルス放電する条件において、パルス状の比エネルギー、少なくとも約  $575 \text{ mWh/g}$  を有している。本発明の電池は、細動除去器、ペースメーカー、又はそれら組合せに用いることができる。

## 【0005】

別の態様によれば、本発明に係る電池は、銀バナジウム酸化物粒子を含むものである。本発明の電池は、1.5Vまで約  $1.5 \text{ W/g}$  以上の最大パルス比出力を有する。

## 【0006】

さらに、本発明に係る銀バナジウム酸化物粒子の製造方法は、酸化バナジウム粉末と銀化合物とを容器中で反応物を攪拌しながら加熱する工程を含むものである。

## 【0007】

また、本発明に係る電極の製造方法は、電池用組成物をホモジナイザー中で低せん断速度で混合し、その組成物を電極に成形するものである。電池用組成物は、銀バナジウム酸化物粒子と、導電性粒子と、バインダーと溶媒とを含む。

## 【0008】

別の態様によれば、本発明に係る電池は、リチウム金属箔を含むアノードと、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、アルキレンカーボネートと少なくとも約25体積%の1,2-ジメトキシエタンを含む溶媒を含む電解質とを有する。

## 【0009】

さらに、別の態様によれば、本発明に係る酸化バナジウム粒子の製造方法は、酸化バナジウム生成物を生成させるための酸素を十分存在させない状態で、バナジウム前駆体と水を含む反応物の流れを反応させるものである。

## 【0010】

さらに、本発明に係る電池は、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、バインダーと、少なくとも約10重量%の、導電性で電気化学的に不活性な粒子とを含む。カソードの厚さは少なくとも約  $0.8 \text{ mm}$  である。

## 【0011】

別の態様によれば、本発明に係る電池は、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードと、バ

インダーと、少なくとも約10重量%の、導電性で電気化学的に不活性な粒子とを含む。カソードの密度は、約1.8 g/ccから約2.8 g/ccである。

【0012】

さらに、本発明に係る電池は、リチウムイオンを含む電解質と、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードとを含み、少なくとも約50 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度のパルス列を発生させることのできるものである。

【0013】

また、本発明に係る電池は、リチウムイオンを含む電解質と、銀バナジウム酸化物粒子を含むカソードとを含み、パルスモードにおいて2.6 V付近で電圧遅れ (voltage delay) のないものである。

10

【0014】

(発明を実施するための最良の形態)

顕著な高率特性を有する電池の作製に、サブミクロンの銀バナジウム酸化物粒子が用いられている。特に、改良された電池は、非常に高い連続容量のみならず、非常に高いパルス比エネルギーと非常に高い最大比出力を有している。好ましい態様によれば、銀バナジウム酸化物は概ねAg<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>で示される化学量論組成を有し、メタバナジン酸銀AgVO<sub>3</sub>は検出されない。換言すると、銀バナジウム酸化物のAg<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>活性型は相的に純粋であり、AgVO<sub>3</sub>は影響のないトレース量が存在するに過ぎない。処理方法の改良により、いずれからでも優れた特性を有する金属バナジウム酸化物、例えば、銀バナジウム酸化物を得ることができ、電池の性能を向上させることができる。性能の向上した電池は、埋込式の医療装置、例えば、細動除去器に好適に用いることができる。

20

【0015】

金属バナジウム酸化物粒子、特に銀バナジウム酸化物粒子の合成は、同時係属しており、一般譲渡された、ホルンらの米国特許出願第09/246,076号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」と、レイツらの米国特許出願第09/311,506号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、いずれも出典を明示することにより明細書の一部となる。これらの出願は、これらの粒子を性能の優れた電池、特にリチウム系電池に適用することについても記載している。ここで、金属バナジウム酸化物の改良された合成方法として、出発物質にサブミクロンの酸化バナジウムを用いることが記載されている。さらに、サブミクロンの金属バナジウム酸化物粒子から電池を構成するための改良された方法を用い、高率容量を向上させた電池が得られている。

30

【0016】

種々の化学量論組成と結晶構造を有する酸化バナジウムのナノ粒子は、レーザ熱分解法単独で又はそれに付加的な処理法を組合せた方法で製造することができる。これら種々の形状を持つサブミクロンの酸化バナジウム粒子、好ましくは、サブミクロンのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、金属バナジウム酸化物のナノ粒子を調製するための出発物質として用いることができる。多成分からなる金属組成物粒子は、酸化バナジウムのナノ粒子と、酸化バナジウムの中に導入すべき金属化合物とを混合して調製する。ここで、その金属化合物は、格子中にいずれの金属をも含む材料を形成するために導入するものである。適正に選択された処理条件を用いることにより、両方の金属を取り込んだサブミクロン粒子を、最初の酸化バナジウム粒子のサブミクロン特性に基いて調製することができる。

40

【0017】

金属バナジウム酸化物粒子の好ましい集合体は、平均径がミクロン以下で、粒径分布が狭く粒径に関し高い均一性を有している。出発材料からサブミクロンの酸化バナジウム粒子を生成させ、金属バナジウム酸化物を調製するためのさらなる処理を行うには、レーザ熱分解法をそれ単独で、あるいは別の処理と組合せて用いることができる。特に、レーザ熱分解法は、狭い粒径分布を有し、サブミクロンの(平均径約1 μm以下)又はナノスケールの(平均径が約100 nm以下)酸化バナジウム粒子を効率的に製造するのに優れた方法であることが知られている。また、レーザ熱分解法により製造されたサブミクロンの酸化バナジウム粒子を、酸素雰囲気又は不活性雰囲気で穏やかな条件で加熱処理することに

50

より、酸化バナジウム粒子の結晶特性及び／又は化学量論組成を変化させることができる。このように、これらの方法を用いることにより、広い範囲で異なるタイプの酸化バナジウム粒子を製造することができる。

#### 【0018】

酸化バナジウム粒子の製造にレーザ熱分解法をうまく適用するための基本的な条件は、バナジウム前駆体と放射線吸収体とを含む反応物の流れを作製することにある。原子状酸素のソースが必要である。原子状酸素はバナジウム前駆体の内部に結合させることができ、及び／又は酸素源、例えば分子状酸素として別に供給することもできる。反応物の流れは強力なビーム、例えばレーザビームにより熱分解される。レーザビームは便利なエネルギー源であるが、他の強力な光源もレーザ熱分解法に用いることができる。レーザ熱分解法は、熱力学的な平衡状態では作製困難な相状態の材料を作製することができる。反応物の流れが光線を通過すると、酸化バナジウム粒子は速やかにクエンチされる。レーザ熱分解法による酸化バナジウムの製造に関しては、同時係属しており、一般譲渡された、カムベラの米国特許出願第08/897,778号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

10

#### 【0019】

フレイムレスのレーザ熱分解法が酸化バナジウム粒子の合成のために開発された。酸素源には、水素と酸素を含む分子が好ましい。なぜなら、水素が反応物の流れに含まれるハロゲンをHX、ここでXはハロゲンである、の形で除去するからである。酸素源として水を用いることが好ましい。反応物の流れに反応を誘起させるための光エネルギーを吸収させるため、赤外線吸収剤を用いることができる。このプロセスに用いるバナジウム前駆体には、バナジウムオキシトリクロライド（バナジルトリクロライド）、 $\text{VOCl}_3$ が好ましい。バナジウムオキシトリクロライドは、水と速やかに反応し、酸化バナジウム類とHClを生成し、2つの反応物は2つのノズルを有する反応物送出システムを通して送出される。このフレイムレスプロセスは、酸化バナジウムの低エネルギー相、例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5$ や $\text{V}_6\text{O}_{13}$ の合成に特に適している。この方法で製造される非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5$ を熱処理することにより、結晶性で大面積の $\text{V}_2\text{O}_5$ を製造することができる。

20

#### 【0020】

狭く均一な粒径分布を与えるので、レーザ熱分解法は、金属バナジウム酸化物を得るためのサブミクロンの酸化バナジウムの製造方法として好ましい方法である。しかしながら、金属バナジウム酸化物及びそれを用いた電池を製造するため、改良された製造方法を用いてサブミクロンの酸化バナジウム粒子を製造するに際し、別の方法を用いることもできる。好ましい別の方法には、例えば、フレイム熱分解法や加熱熱分解法がある。フレイム熱分解法には、水素-酸素炎を用いることができ、炎が熱分解を起こさせるためのエネルギーを供給する。フレイム熱分解法によれば、ここで説明したレーザ熱分解法によるのと同様の材料を作製することができるが、フレイム熱分解法では一般的に狭く均一な粒径分布を得ることはできない。好ましいフレイム熱分解法は、ヘルブル（Helble）らの米国特許第5,447,708号、名称「ナノスケールのセラミック粒子の製造装置」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。さらに、例えば、イノウエらの米国特許第4,842,832号、名称「超微粒の金属酸化物粒子及びその製造方法」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

30

40

#### 【0021】

合成当初の粒子を熱処理することにより、酸化バナジウム粒子の性質を変化させることができる。例えば、熱処理により、酸化バナジウム粒子の結晶性及び／又は化学量論組成を変化させることができる。また、ナノスケールの酸化バナジウム粒子を出発物質とすることにより、熱プロセスにより銀バナジウム酸化物粒子を作製することができる。第2の金属前駆体は、酸化バナジウム粒子に添加するバナジウム以外の遷移金属を含むことができる。第2の金属前駆体には、銅、銀、金、又はそれらの組合せを用いることができる。

#### 【0022】

第2の金属前駆体化合物を酸化バナジウム粒子の集合体と混合し、加熱することにより両

50

方の金属を取り込んだ複合体を作製することができる。適切な穏やかな条件下では、当初のナノスケールの酸化バナジウム粒子を破壊することなく、粒子を製造する上で、熱処理は有効な方法である。金属バナジウム酸化物の合成には、種々の化学量論組成を有する酸化バナジウム粒子を用いることができるが、結晶性の $V_2O_5$ 粒子が好ましい。なぜなら、 $V_2O_5$ の結晶構造は $Ag_2V_4O_{11}$ の結晶構造と類似しているからである。特に、結晶性の $V_2O_5$ 粒子を硝酸銀と混合し、 $300 \sim 400^\circ C$ の低温で1～4時間の短時間加熱することにより、結晶性の銀バナジウム酸化物粒子を作製することができる。

#### 【0023】

好ましい態様によれば、熱処理は、容器中で反応物を攪拌しながら行うことができる。特に、容器内での攪拌により、これにより他の加熱方法の場合に比べより均一な条件となるため、粒子を複数金属含有組成物に完全に変換させることができる。この攪拌加熱方法により、メタバナジン酸銀、 $AgVO_3$ を実質的に含まない(0～0.5重量%) $Ag_2V_4O_{11}$ のサブミクロン粒子を得ることができる。メタバナジン酸銀は電池に用いても電気化学的に活性でないので、銀バナジウム酸化物の好ましくない形態の指標とすることができる。

#### 【0024】

上述のように、電界に置かれた場合、リチウムイオンは、種々の形態の酸化バナジウムや金属バナジウム酸化物の中にインターカレートすることができる。セルの放電時にカソードとして機能する正極を作製する場合、金属バナジウム酸化物は、例えばポリマーからなるバインダーを用いて、電極に組み込まれる。電極は、さらに、金属バナジウム酸化物とともにバインダーにより保持される導電性粒子を組み込むことが好ましい。電極はリチウム電池又はリチウムイオン電池の正極としても用いることができる。サブミクロンの銀バナジウム酸化物を含むカソードを用いたリチウム系電池は、バルクの金属バナジウム酸化物から推定される理論値よりも高いエネルギー密度を有している。特に、高比容量と高エネルギー密度を有する金属バナジウム酸化物、特に銀バナジウム酸化物が製造されている。

#### 【0025】

本発明の電池は高率特性を有している。これらの高率特性を向上させる過程において、分散媒中で金属バナジウム酸化物粒子と、導電性粒子と、バインダーとをホモジナイザー等を用いせん断力の下で混合することにより、優れた結果が得られることを見出した。混合物を減圧口過して溶媒を除く。残部のペーストを混練し圧延して練粉状の混合物に成形する。次いで、練粉を型を用いて所望の面積に切断しカソードペレットを作製する。さらに、銀バナジウム酸化物の速度特性を向上させるべく、改良された溶媒を用いて電解質を調製する。

#### 【0026】

細動除去器に用いる場合、電池は遅い連続放電の条件下で高い比容量を有するだけでなく、パルス時においても高い出力特性を有することが必要である。特に、銀バナジウム酸化物を含み、約1.5ワット/グラム( $W/g$ )以上の最大比出力を有する電池が好ましい。電池は、また同様に、高いパルス比エネルギーと高いパルス比容量を有している。好ましい態様において、電流密度が $25 mA/cm^2$ で、パルス間隔が15秒である4つのパルスで構成されるグループを用い、各グループの間隔を30分として1.5Vのパルス放電電圧までパルス放電する条件において、電池がパルス時の比エネルギー密度として、少なくとも約 $575 mWh/g$ を有している。

#### 【0027】

改良された電池は低負荷において高い比容量を有するとともに、向上したパルス特性を有しており、埋込式の長寿命の医療装置の製造において電池の多用性を向上させた。特に、心臓の細動除去器に使用される埋込式の医療装置には、別の機能、心臓機能のモニタリングや心臓のペースングが必要とされる。銀バナジウム酸化物を含む電池は、埋込に適した長寿命でコンパクトな電池であり、細動除去機能に加え、さらに1以上の別の機能を実行するのに使用することができる。

## 【0028】

## A. レーザ熱分解法を用いた粒子の製造

上述のように、レーザ熱分解法は、サブミクロンの金属バナジウム酸化物のさらなる処理を行う上で、サブミクロンやナノスケールの前駆体粒子を製造するための重要な手段である。前駆体の酸化バナジウム粒子は、一般的に、続く処理によりサブミクロンの金属バナジウム酸化物粒子、特に銀バナジウム酸化物粒子を作製するのに適した種々の結晶性及び／又は非晶質の粒子を含むことができる。特に、好ましい前駆体粒子は、以下の実施例に示す非晶質の  $V_2O_5$  粒子を挙げることができる。

## 【0029】

反応条件が、レーザ熱分解法により製造される粒子の性質を決定する。レーザ熱分解法の反応条件は、所望の特性を有する粒子を製造するため、比較的厳密に制御することができる。特定のタイプの粒子を製造するための適切な反応条件は、個々の装置のデザインに依存する。ある装置を用いて酸化バナジウム粒子を製造するのに用いられる特別の条件は、以下の実施例において説明する。さらに、反応条件と得られた粒子との間の関係についてのいくつかの大まかな観察結果についても説明する。

## 【0030】

光のパワーを増加させると、クエンチ速度が速くなるだけでなく、反応領域の反応温度が増加する。クエンチ速度が速くなると高エネルギー相が生成し易くなる。この相は、熱平衡付近でのプロセスでは得られないものである。同様に、チャンバ圧を大きくすると、高エネルギー相のものが生成し易くなる。また、反応物の流れの中で酸素源として働く反応物の濃度を高くすると、酸素量の増加した粒子を製造することができる。

## 【0031】

反応物の流速と反応ガス流の速度は、粒径に関しては逆の関係を有しており、反応ガスの流速又は速度を増加させると、同程度の粒径の粒子が得られる。また、光のパワーは粒径に影響を与え、光のパワーを増加させると、低融点材料では大きな粒子が生成し易く、高融点材料では小さな粒子が生成し易い。また、粒子の成長動力学が、得られる粒子の大きさに大きな影響を与える。換言すると、生成する化合物の形態が異なると、比較的似た条件の下であっても、他の相のものとは異なる粒径を有する傾向がある。同様に、異なる組成を有する粒子の母集団群が形成される多相領域においては、粒子の各母集団が、粒径分布を狭くしようとする特性を有している。

## 【0032】

レーザ熱分解法は、強力な光放射により駆動され、光により規定される狭い反応領域を通過した後は急速に生成物がクエンチされる反応に対する標準的な用語である。しかしながら、強力な非コヒーレント、しかし集光された光線がレーザの代わりになるという意味では、名称は誤っている。また、熱的な分解という意味においては、反応は熱分解ではない。レーザ熱分解反応は、反応物の発熱的な燃焼によって熱的に駆動されるものではない。事実、「レーザ熱分解法」は、反応による炎が観測されない条件で実施される。

## 【0033】

レーザ熱分解法は、通常、ガス／蒸気相の反応物を用いて行う。多くの金属前駆体化合物が、ガスとして反応チャンバ内に供給される。ガス状で供給するのに適した金属前駆体化合物には、一般的に、適度な蒸気圧、例えば、反応物の流れの中において所望量の前駆体ガス／蒸気を得るために必要な蒸気圧、を有する金属化合物が含まれる。液体又は固体の前駆体化合物を保持する容器を、金属前駆体の蒸気圧を増加させるため、必要により加熱することができる。固体の前駆体は、通常、十分な蒸気圧を得るために加熱する。

## 【0034】

キャリアガスを液体前駆体の中に吹込んで、所望量の前駆体蒸気を得られるように供給量を増加させることもできる。同様に、キャリアガスを固体前駆体の上に流して、所望量の前駆体蒸気を得られるように供給量を増加させることもできる。蒸気の状態で供給するのに適したバナジウム前駆体には、例えば、 $VC l_4$ 、 $VOCl_2$ 、 $V(CO)_6$ 、そして  $VOCl_3$  が挙げられる。これらの代表的な前駆体化合物に含まれる塩素に代えて他のハ

10

20

30

40

50

ロゲン、例えば、臭素、ヨウ素、そしてフッ素を含むものを用いることもできる。

#### 【0035】

ガス相のみからなる反応物を用いることは、使いやすい前駆体化合物の種類に関し、いささかの制限を加えることになる。そこで、反応物の前駆体を含むエアロゾルをレーザー熱分解チャンバに導入するための技術が開発された。反応システム用の改良されたエアロゾル供給装置は、同時係属しており、一般譲渡された、出願日が1998年11月9日である、ガードナーらの米国特許出願第09/188,670号、名称「反応物供給装置」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

#### 【0036】

エアロゾル供給装置を用いると、溶媒中に溶解することにより、固体の前駆体化合物を供給することが可能となる。また、エアロゾルで供給するため、粉末の前駆体化合物を、液体又は溶媒に分散させることもできる。液体前駆体化合物の場合、液体自身、多成分の液体分散体又は溶液をエアロゾルとして供給することができる。エアロゾルの反応物を用いると、反応物の処理量を大幅に増加させることができる。得られる溶液又は分散体に所望の特性を付与するように、溶媒又は分散剤を選択することができる。好ましい溶媒又は分散剤には、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、他の有機溶媒、そしてそれらの混合物を挙げることができる。溶媒は、得られる粒子が所望の純度を有するようにするため、所定の純度を有する必要がある。いくつかの溶媒、例えば、イソプロピルアルコールはCO<sub>2</sub> レーザからの赤外線を顕著に吸収する。そのため、CO<sub>2</sub> レーザを光源に用いる場合には、反応物の流れの中に別にレーザー吸収化合物を添加する必要はない。

#### 【0037】

溶媒を存在させた状態でエアロゾル前駆体を調製する場合、反応チャンバ内で光線により溶媒を速やかに蒸発させ、気相反応が起こり易くする必要がある。これにより、レーザー熱分解法の基本的な特性は、エアロゾルの存在によっても変化するものではない。しかしながら、反応条件はエアロゾルの存在により影響を受ける。以下の実施例には、特別のレーザー熱分解用反応チャンバ内で、エアロゾル前駆体を用いてサブミクロンの酸化バナジウム粒子を製造する時の条件が記載されている。エアロゾル反応物の供給に関するパラメータは、以下の記載に基きさらに詳しく検討する。

#### 【0038】

多くの適切な固体及び金属の前駆体化合物をエアロゾル溶液として供給することができる。エアロゾルの製造に適したバナジウム前駆体には、例えば、酸化硫酸バナジウム三水合物(VOSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O)、メタバナジン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)、酸化バナジウム化合物(例えば、酸水溶液に可溶なV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、そして二塩化酸化バナジウム(VOCl<sub>2</sub>)を挙げることができる。

#### 【0039】

エアロゾルの供給に用いる前駆体化合物は、約0.5モル(molar)以上の濃度となるように溶液に溶解させることが好ましい。一般に、溶液中の前駆体の濃度が大きくなると、反応チャンバを通過する反応物の処理量も増加する。しかし、濃度が増加するにつれ、溶液の粘度が高くなるため、液滴の大きさが所望の大きさよりも大きくなる。そのため、所望の溶液濃度を選択する際には、いくつかのファクターをバランスさせるように選択する必要がある。

#### 【0040】

酸素源として働く第2の反応物として好ましいものには、例えば、O<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、そしてそれらの混合物を挙げることができる。分子状の酸素として空気を供給することができる。第2の反応物には、反応領域に入る前に金属前駆体と激しく反応するものは好ましくない。なぜなら、大きな粒子が生成し易いからである。もし反応物が自然に反応するものである場合、バナジウム前駆体と第2の反応物を別々のノズルで反応チャンバ内に導入し、光線に到達する直前にそれらが結合するようにすることができる。もしバナジウム前駆体が酸素を含む場合、酸素を供給する目的では第2の反応物は不要である。

10

20

30

40

50

## 【0041】

レーザ熱分解法は、レーザ又は他の強力な集束光源を用い、種々の光学周波数で行うことができる。好ましい光源は、電磁波スペクトルにおいて赤外線領域で動作するものである。CO<sub>2</sub>レーザは、特に好ましい光源である。反応物の流れの中に混入させる赤外線吸収剤には、例えば、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、イソプロピルアルコール、NH<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub>、O<sub>3</sub>を用いることができる。O<sub>3</sub>は、赤外線吸収剤としても酸素源としても機能する。放射線吸収剤、例えば、赤外線吸収剤は、放射ビームからのエネルギーを吸収し、そのエネルギーを熱分解を駆動するために他の反応物に分配する。

## 【0042】

光線から吸収されたエネルギーは、非常に大きな速度で温度を上昇させることが好ましく、多くの場合、その非常に大きな速度は、制御された条件で発熱反応により生成する熱によるものである。本プロセスは一般的に非平衡状態におけるものであるが、吸収領域のエネルギーに基いて温度を概ね推測することができる。レーザ熱分解プロセスは、エネルギー源が反応を開始させる、燃焼反応器におけるプロセスとは質的に異なるものである。しかし、反応は発熱反応により放出されたエネルギーにより駆動される。そのため、この光プロセスはレーザ熱分解法と呼ばれるが、従来の熱分解法が熱プロセスであるとしても、この光プロセスは熱プロセスではない。

## 【0043】

反応チャンバの構成部材と接触する反応物及び生成分子の量を減らすため、不活性な遮蔽ガスを用いることができる。不活性ガスは、キャリアガス及び／又は反応調節剤として反応物の流れの中に導入することができる。不活性な遮蔽ガスには、例えば、Ar、He及びN<sub>2</sub>が好ましい。

## 【0044】

レーザ熱分解装置は、周囲環境から分離された反応チャンバを備えることが好ましい。反応物供給装置に接続された反応物用の導入口が、反応チャンバを通過する反応物の流れを形成する。光線の光路は反応領域で反応物の流れを横切る。反応物及び生成物の流れは、反応領域から出口まで連続して流れ、出口で反応物及び生成物は反応チャンバの外に排出されて、回収装置に至る。一般に、光源、例えばレーザは、反応チャンバの外側に配置されており、光線は適当な窓を通過して反応チャンバ内に到達する。

## 【0045】

図1に示すように、レーザ熱分解システムの一実施例100は、反応物供給装置102、反応チャンバ104、遮蔽ガス供給装置106、回収装置108、そして光源110を備えている。以下に説明する第1の反応物供給装置は、気体状の反応物のみを供給するのに用いることができる。別の反応物供給装置は、1以上の反応物をエアロゾルとして供給するためのものである。

## 【0046】

図2に示すように、反応物供給装置102の第1の実施例112は、前駆体化合物のソース120を備えている。液体又は固体の反応物の場合、1以上のキャリアガスのソース122からのキャリアガスは、前駆体ソース120に導入されて、反応物の供給を促進する。前駆体ソース120には、液体保管容器、固体前駆体供給装置又は他の適当な容器を用いることができる。キャリアガスのソース122からのキャリアガスには、赤外線吸収剤及び／又は不活性ガスを用いることが好ましい。

## 【0047】

前駆体のソース120からのガスは、赤外線吸収剤のソース124、不活性ガスのソース126及び／又は第2の反応物のソース128からの複数のガスと、チューブ130の1点で混合することができる。反応チャンバ104に導入する前に十分に混合するため、複数のガスを反応チャンバ104から十分離れた位置で混合する。チューブ130で混合されたガスは、ダクト132を通りチャンネル134に入る。チャンネル134は、反応物用の導入口206と連通している。

## 【0048】

10

20

30

40

50

第2の反応物は、第2の反応物ソース138から供給することができる。そのソースには、液体反応物供給装置、固体反応物供給装置、ガスシリンダー又は他の適当な容器あるいは容器群を用いることができる。図2に示すように、第2の反応物ソース138は、チューブ130を通してダクト132に第2の反応物を供給することができる。あるいは、マスフローコントローラ146を用い、図2の反応物供給システム内のガスの流れを調節することもできる。第2の反応物を、反応チャンバへの供給用の第2のダクトと第2のチャンネルとを通過させて供給することもできる。これにより、反応チャンバに到達する前に反応物が混合するのを抑制することができる。

#### 【0049】

上述のように、反応物の流れは1以上のエアロゾルを含むことができる。エアロゾルは、反応チャンバ104内で、あるいは反応チャンバ104内に注入する前に反応チャンバ104の外側で調製することができる。もしエアロゾルを反応チャンバ104内に注入する前に調製する場合、図2に示す反応物用導入口134のような気体状反応物に用いられているのと同様な反応物用の導入口を用いることができる。

#### 【0050】

図3に示すように、反応物供給システム102の一実施例210を用いて、エアロゾルをダクト132に供給することができる。反応物供給システム210は、外側ノズル212と内側ノズル214を備えている。外側ノズル212は、図3の挿入図に示すように、外側ノズル212の上面にある矩形の出口218に続く上部チャンネル216を備えている。矩形のノズルは、反応物の流れが反応チャンバ内で所定の広がりを持つように選択された大きさを有している。外側ノズル212は、基板222内に配設されたドレインチューブ220を備えている。ドレインチューブ220は、外側ノズル212から濃縮されたエアロゾルを除去するのに用いられる。内側ノズル214は、取付部材224により外側ノズル212に固定されている。

#### 【0051】

ノズルの上部には、一対のオリフィスを有する内部混合型アトマイザー226を用いることが好ましい。液体は、チューブ228を通してアトマイザーに供給され、反応チャンバへ導入される気体はチューブ230を通してアトマイザーに供給される。気体が液体と反応することにより、液滴が生成し易くなる。

#### 【0052】

図1に示すように、反応チャンバ104は、メインチャンバ250を備えている。反応物供給システム102は、注入ノズル252でメインチャンバに接続する。反応チャンバ104は、反応物と不活性成分との混合物の装置内の圧力における露点以上の表面温度に加熱する。

#### 【0053】

注入ノズル252の端部には、不活性な遮蔽ガスを通過させる環状開口部254と、反応物を通過させ反応物の流れを反応チャンバ内に形成するための反応物用導入口256（左下の挿入図）が設けられている。反応物用導入口256は、図1の下部の挿入図に示すようにスリットが好ましい。環状の開口部254は、例えば、直径が約1.5インチ、半径方向の幅が約1/8から約1/16インチである。環状開口部254に遮蔽ガスを流すことにより、反応ガスと生成粒子が広がらないようにして反応チャンバ104を通過させることができる。

#### 【0054】

管状部260、262は、注入ノズル252の片側に配設されている。管状部260、262は、ZnSeからなる窓264、266をそれぞれ備えている。窓264、266は、直径が約1インチである。窓264、266は円筒状のレンズであり、かつ光線をノズル開口部の中心の少し下に収束させるため、チャンバの中心とレンズの表面との間の距離に等しい焦点距離を有することが好ましい。窓264、266は、反射防止コーティングを有することが好ましい。適当なZnSe製レンズを、カルフォルニア州サンディエゴのレーザ・パワー・オプティックスから入手することができる。管状部260、262は、

10

20

30

40

50

窓 2 6 4, 2 6 6 をメインチャンバ 2 5 0 から離間させる役割を果たし、これにより、窓 2 6 4, 2 6 6 が反応物及び／又は生成物により汚染されるのを防止することができる。窓 2 6 4, 2 6 6 は、例えば、メインチャンバ 2 5 0 の端から約 3 c m 離間させることができる。

#### 【0055】

窓 2 6 4, 2 6 6 は、ゴム製 O リングを用いて管状部 2 6 0, 2 6 2 に封止され、周囲の空気が反応チャンバ 1 0 4 内へ流れ込むのを防止する。管状導入口 2 6 8, 2 7 0 により、管状部 2 6 8, 2 7 0 の中に遮蔽ガスが流れるので、窓 2 6 4, 2 6 6 の汚染を減らすことができる。管状導入口 2 6 8, 2 7 0 は、遮蔽ガス供給装置 1 0 6 に接続される。

#### 【0056】

図 1 に示すように、遮蔽ガス供給システム 1 0 6 は、不活性ガスのダクト 2 8 2 に接続された不活性ガスのソース 2 8 0 を備えている。不活性ガスのダクト 2 8 2 は環状チャンネル 2 8 4 内に流れ、環状開口部 2 5 4 に達する。マスフローコントローラ 2 8 6 は、不活性ガスの不活性ガスダクト 2 8 2 への流れを調節する。図 2 の反応物供給システム 1 1 2 を用いる場合、不活性ガスのソース 1 2 6 は、必要によりダクト 2 8 2 のための不活性ガスソースとしても機能する。図 1 に示すように、不活性ガスのソース 2 8 0 又は別の不活性ガスのソースを、管状部 2 6 8, 2 7 0 に不活性ガスを供給するのに用いることができる。管状部 2 6 8, 2 7 0 への流れをマスフローコントローラ 2 8 8 により制御するのが好ましい。

10

#### 【0057】

光源 1 1 0 は、光線 2 0 0 が窓 2 6 4 に入射し、窓 2 6 6 から出射するように位置合わせされている。窓 2 6 4, 2 6 6 は、メインチャンバ 2 5 0 を通過し、反応領域 3 0 2 で反応物の流れを横切るように光路を規定している。窓 2 6 6 を出射すると、光線 3 0 0 は、光線の廃棄場所としても機能するパワーメータ 3 0 4 に衝突する。パワーメータは、カルフォルニア州サンタクララのコヒーレント社から入手することができる。光源 1 1 0 には、レーザ又はアークランプ等の従来の強力な光源を用いることができる。光源 1 1 0 には赤外線レーザを用いることが好ましく、特に、C W の C O<sub>2</sub> レーザであり、例えば、最大パワー出力 1 8 0 0 W のものを、ニュージャージー州ランディングの P R C 社から入手することができる。

20

#### 【0058】

反応物用導入口 2 5 6 を通り、注入ノズル 2 5 2 に到達した反応物により反応物の流れが形成される。反応物の流れは反応領域 3 0 2 を通過するが、そこで、金属前駆体化合物を含む反応が起こる。反応領域 3 0 2 におけるガスの加熱は非常に急激であり、条件にもよるが概して 1 0 5 °C / s e c のオーダーである。反応領域 3 0 2 を通過すると、反応は速やかにクエンチされ、粒子 3 0 6 が反応物及び生成物の流れの中に生成する。非平衡状態でのプロセスであるので、非常に均一な粒径分布と構造の均質性を持ったナノ粒子の製造が可能となる。

30

#### 【0059】

反応物の流れの流路は、回収ノズル 3 1 0 まで続く。回収ノズル 3 1 0 は、図 1 の上部の挿入図に示すように円状開口部 3 1 2 を有している。円状開口部 3 1 2 は、回収システム 1 0 8 へと続く。

40

#### 【0060】

チャンバ内の圧力は、メインチャンバに取付けられた圧力ゲージ 3 2 0 によりモニターすることができる。所望の酸化物を製造するのに好ましいチャンバ圧力は、約 8 0 T o r r ~ 約 6 5 0 T o r r の範囲である。

#### 【0061】

回収システム 1 0 8 は、回収ノズル 3 1 0 から延在する湾曲チャンネル 3 3 0 を備えることが好ましい。粒子の大きさが小さいため、生成粒子が曲面付近のガスの流れに付随して移動するからである。回収システム 1 0 8 は、ガス流内にフィルター 3 3 2 を有しており、生成した粒子を回収することができる。湾曲部 3 3 0 があるため、フィルターはチャン

50

バの直上に保持されていない。材料が不活性であり、かつ粒子を捕捉可能な微細なメッシュを有している限り、例えば、テフロン（登録商標）（ポリテトラフルオロエチレン）やガラスファイバー等の種々の材料をフィルターに用いることができる。フィルターに好ましい材料には、例えば、ニュージャージー州バインランドのACEガラス社のガラスファイバー、カルフォルニア州サニーベイルのAF・イクウィップメント社の円筒状のNomex（登録商標）を用いることができる。

#### 【0062】

回収システム108を所望の圧力に維持するためポンプ334を用いることができる。ポンプの排ガスをスクラバー336を通して排気することが好ましい。これにより、大気中に排出される前に残留する反応性の化学物質を除去することができる。

10

#### 【0063】

排気速度は、ポンプ334とフィルター332との間に挿入された手動のニードルバルブ又は自動のスロットバルブを調整することにより行うことができる。フィルター332の上に粒子が堆積してチャンバ圧力が増加すると、手動バルブ又は自動バルブを調整して、排気速度とチャンバ圧力を維持する。

#### 【0064】

装置はコンピュータ350により制御される。一般に、光源を制御し、反応チャンバ内の圧力をモニターする。コンピュータは、反応物及び／又は遮蔽ガスの流れを制御するのに使用される。

#### 【0065】

反応は、十分な量の粒子がフィルター332上に回収され、フィルター332の抵抗により、ポンプ334が反応チャンバ104内を所定の圧力に維持できなくなるまで続けることができる。反応チャンバ104内の圧力を所定の値に維持できない場合、反応を停止し、フィルター332を取除く。本実施例では、チャンバ圧力を維持できなくなるまで、1回の反応で約1～300gの粒子を回収することができた。1回の反応は、反応物供給システム、製造する粒子の種類、そして用いるフィルターの種類にもよるが、約10時間継続して行う。

20

#### 【0066】

レーザ熱分解装置の別の実施例を図4に示す。レーザ熱分解装置400は、反応チャンバ402を備えている。反応チャンバ402の形状は、矩形の平行六面体である。反応チャンバ402は、レーザ光に沿って、その長手方向に延在している。反応チャンバ402は、観測用窓404を側面に備えており、動作中に反応領域を観測することができる。

30

#### 【0067】

反応チャンバ402は、反応チャンバを通過する光路を規定する管状延在部408、410を備えている。管状延在部408は、シールを用いて円筒状レンズ412に接続されている。チューブ414は、レーザ416又は他の光学ソースとレンズ412とを接続する。同様に、管状延在部410は、シールを用いてチューブ418に接続され、さらに光線の廃棄部を兼ねる光メータ420へと続く。これにより、レーザ416から光線廃棄部420までのすべての光路が密閉される。

#### 【0068】

導入ノズル426は、反応チャンバ402とその下側表面428で接続する。導入ノズル426は、下側表面428にボルト締めされ導入ノズル426を固定するプレート430を備えている。図5と6の断面図に示すように、導入ノズル426は、内側ノズル432と外側ノズル434を備えている。内側ノズルは、ノズルの上部に1対のオリフィスを有する内部混合型のアトマイザー436を有することが好ましい。ガスアトマイザーは、イリノイ州ホイートンのスプレイング・システム社から入手することができる。1対のオリフィスを有する内部混合型のアトマイザー436は、エアロゾルと気体状前駆体の薄いシートを作製できるように扇形状である。液体は、チューブ438を通過してアトマイザーに供給され、反応チャンバへ導入するガスはチューブ440を通過してアトマイザーに供給される。ガスと液体との相互作用により液滴が生成し易くなる。

40

50

## 【0069】

外側ノズル434は、チャンバ部450、漏斗部452、そして供給部454を備えている。チャンバ部450は、内側ノズル432のアトマイザーを保持している。漏斗部452は、エアロゾルと気体状の前駆体を供給部454の方向に向ける。図5の挿入図に示すように、供給部454は、約3インチ×0.5インチの矩形の出口456に続いている。外側ノズル434は、外側ノズルに回収されたすべての液体を除去するためのドレイン458を備えている。外側ノズル434は、遮蔽ガス用開口部462を形成し出口456を包囲する外壁460により保護されている。不活性ガスは入口464を通して導入される。

## 【0070】

図4に示すように、出口ノズル470は、反応チャンバ402の上面で装置400と接続する。出口ノズル470は、フィルターチャンバ472に続いている。フィルターチャンバ472は、ポンプに続くパイプ474に接続する。円筒状のフィルターがパイプ474の開口部に取付けられる。円筒状のフィルターには上述のものをを用いることが好ましい。

## 【0071】

レーザ熱分解装置の別のデザインが、同時係属しており、ビーらの米国特許第5,958,348号、名称「化学反応による粒子の効率的製造」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。この別のデザインは、レーザ熱分解法による工業生産を目的としたものである。別の実施例及び工業生産可能なレーザ熱分解装置についての好ましい特徴については、同時係属しており、一般譲渡されたモッソらの米国特許出願第09/362,631号、名称「粒子製造装置」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

## 【0072】

工業生産可能なレーザ熱分解装置の一実施例においては、反応チャンバと反応物導入口が光線に沿って長く延在しており、反応物の処理量を増加させて、生成物を増加させる。装置の元のデザインは、純粋な気体状反応物を導入するものであった。エアロゾルの反応物を供給する上述の実施例を、延長された反応チャンバのデザインに適合させることができる。1以上のエアロゾル発生剤とともにエアロゾルを延長された反応チャンバに導入する別の実施例は、同時係属しており、一般譲渡されたガードナーらの米国特許出願第09/188,670号、名称「反応物供給装置」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

## 【0073】

延長した反応チャンバ及び反応物用導入口を備えたレーザ熱分解装置は、チャンバ壁の汚染を減らし、製造能力を増加させ、そして資源の有効活用を図るようにデザインされている。これらの目的を達成するため、延長された反応チャンバは、チャンバ内の死容積を増加させることなく、反応物の処理量及び生成物の量を増加させることができる。チャンバの死容積は、未反応の化合物及び／又は反応生成物の汚染の原因となる。さらに、遮蔽ガスを流すことにより、反応チャンバを通過する流体の流れの中に反応物と生成物を閉じ込めることができる。反応物の処理用を増加させると、レーザのエネルギーを効率的に使用することができる。

## 【0074】

改良された反応システムは、ナノ粒子を反応物の流れから除去するための回収装置を備えている。回収システムは、製造を終了させる前に大量の粒子を回収するバッチ式で回収することができるようにデザインすることもできる。フィルター等を用いて、バッチ方式で粒子を回収することができる。バッチ方式による回収法に適した実施例について以下に説明する。あるいは、回収装置内の異なる粒子回収器を切替えて使用する、又は回収システムを周囲雰囲気曝露ことなく粒子を除去することにより連続製造方式で運転可能なようにデザインすることもできる。連続粒子製造に用いる好ましい実施例が、同時係属しており、一般譲渡されたガードナーらの米国特許出願第09/107,729号、名称「粒子回収装置及びその方法」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部とな

10

20

30

40

50

る。

#### 【0075】

図7は、改良した反応チャンバ470のデザインを示す模式図である。反応物導入口472はメインチャンバ474に接続している。反応物導入口472は、メインチャンバ474の形状と概ね一致している。メインチャンバ474は、反応物及び生成物の流れに沿って延在し、粒子状生成物や未反応のガスや不活性ガスを除去する出口476を備えている。遮蔽ガス用導入口478は、反応物用導入口472の両面に配設されている。遮蔽ガス用導入口は、反応物の流れの側面に不活性ガスのガスシールを形成するのに使用され、チャンバ壁と反応物又は生成物とが接触するのを防止する。延長された反応チャンバ474及び反応物用導入口472の大きさは、効率良く粒子を製造できるようにデザインされている。セラミックのナノ粒子の製造における反応物用導入口472の適正な大きさは、1800ワットのCO<sub>2</sub>レーザを用いた場合、約5mmから約1mである。

10

#### 【0076】

管状部480、482は、メインチャンバ474から延在している。管状部480、482は、窓484、486を保持しており、反応チャンバ470を通過する光路488を規定している。管状部480、482は、不活性ガスを管状部480、482に導入するための不活性ガス用導入口490、492を備えることもできる。

#### 【0077】

図8から10に示すように、エアロゾル反応物供給装置を備えたレーザ熱分解反応システム500の特別な実施例は、反応チャンバ502、粒子回収システム504、レーザ506、そして反応物回収システム508（以下に示す）を備えている。反応チャンバ502は、その底面に反応物用導入口514を有しており、そこでは、反応供給システム508が反応チャンバ502と接続している。本実施例では、反応物は反応チャンバの底面から供給され、生成物は反応チャンバの上面から回収される。この配置は、必要により、上面から反応物を供給し、底面から生成物を回収するように、逆にすることもできる。

20

#### 【0078】

遮蔽ガス用導管516は、反応物用導入口514の前面及び背面に配設されている。不活性ガスは、ポート518を通り遮蔽ガス用導管516に供給される。遮蔽ガス用導管516は、反応チャンバ502の壁に沿って流れるように遮蔽ガスを規制し、反応ガスと生成物が壁と接触するのを防止する。

30

#### 【0079】

反応チャンバ502は、図8の"W"で示す方向に沿って延在している。レーザの光路520は、チューブ524に沿ってメインチャンバ526から離間する窓522を通過して反応チャンバに入射し、反応チャンバ502の延在方向を通過する。レーザ光はチューブ528を通り、窓530から出射する。一実施例において、チューブ524と528は、窓522と530を約11インチの距離だけメインチャンバから離間させる。レーザ光線は、ビーム廃棄部532で停止する。動作時には、レーザ光線は、反応物用導入口514を通過して形成された反応物の流れを横切る。

#### 【0080】

メインチャンバ526の上面は、粒子回収システム504に対して開放している。粒子回収システム504は、メインチャンバ526の上面と接続し、メインチャンバ526からの流れを受け入れる出口用ダクト534を備えている。出口ダクト534は、反応物の流れの面内から外側に生成粒子を移動させ、円筒状不ルター536まで移動させる。フィルター536は、その一端にキャップ538を有している。フィルター536の他端はディスク540に係止されている。ベント542は、ディスク540の中心に固定されており、フィルター536の中心への出入が可能となっている。ベント542は、ダクトを介してポンプに接続されている。これにより、反応チャンバ502からポンプへ流れる間にフィルター536の上に生成粒子が捕捉される。好ましいポンプは上述のものが挙げられる。好ましいポンプには、例えば、自動車サーブ9000用のエアクリーナーフィルター（Purilator part A44-67）であり、これはワックスを含浸させたペ

40

50

ーパーであり、Plasticol又は末端をキャップしたポリウレタンを含んでいる。

#### 【0081】

好ましい一態様においては、反応物供給システム508は、図11に示す反応物用ノズル550を備えている。反応物用ノズル550は、取付板552を備えている。メインチャンバ526の底面に取付板552をボルト締めすることにより、反応物用ノズル550を反応物用導入口514に取付けることができる。好ましい一態様においては、ノズル550は、4つのスリット554、556、558、560で終わる4つのチャンネルを有している。スリット558と560は、バナジウム前駆体及び反応物の流れの他の所望の成分を供給するのに用いることができる。スリット554、556は、不活性な遮蔽ガスを供給するのに用いることができる。もし第2の反応物がバナジウム前駆体と自然に反応するようなものである場合、それはスリット554、556を通して供給することができる。酸化バナジウム粒子の製造に使用される一の装置は、スリット554、556、558、560が3インチ×0.04インチの大きさを有している。

#### 【0082】

### B. 熱処理

#### 1. 酸化バナジウム粒子

サブミクロン及びナノスケールの粒子の重要な特性を熱処理により改質することができる。熱処理のための出発材料には、レーザ熱分解法により製造した粒子も含まれる。さらに、熱処理用の出発材料について、前処理として1以上の熱処理を異なる条件下で行うこともできる。レーザ熱分解法で調製した粒子の熱処理として、さらに熱処理を行うと、結晶性の向上、元素状炭素等の汚染物の除去、及び／又は、酸素の取込み量をさらに増やす又は酸素を除去する等の化学量論性を変化させること、が可能となる。

#### 【0083】

特に重要なことは、酸化バナジウム粒子をレーザ熱分解法により調製できることである。続く熱処理により、これらの粒子を改質し、所望形態で高特性の酸化バナジウム粒子を調製することができる。好ましい態様において、熱処理は、レーザ熱分解により得られた粒子のサブミクロン又はナノスケールの大きさ及び大きさの均一性を実質的に維持するものである。換言すると、粒径は熱処理に妥協させられることはない。

#### 【0084】

出発材料の粒径や形状は特に限定されないが、サブミクロン及びナノスケールの粒子が好ましい。ナノスケールの粒子の平均直径は約1000nm以下、好ましくは約5nmから約500nm、より好ましくは約5nmから約150nmである。ナノスケールの出発材料には、レーザ熱分解法で製造したものが好ましい。

#### 【0085】

粒子は、概ね均一に加熱することができる炉を用いて加熱することができる。処理条件は、大量に粒子が焼結しないような穏やかなものが好ましい。加熱温度は、出発材料及び生成材料の融点よりも低いことが好ましい。

#### 【0086】

粒子上の雰囲気は静的であること、又はガスをシステムを通過するように流すこともできる。熱処理の雰囲気には、酸化性雰囲気、還元性雰囲気又は不活性雰囲気を用いることができる。特に、非晶質粒子を結晶性粒子に変換する時、又は一の結晶構造から、同じ化学量論組成の別の結晶構造に変換する時には、不活性雰囲気が好ましい。

#### 【0087】

好ましい酸化性ガスには、例えば、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、そしてそれらの組合せを用いることができる。 $O_2$ は空気として供給することができる。還元性ガスには、例えば、 $H_2$ を用いることができる。酸化性ガス又は還元性ガスは、必要により、Ar、He、 $N_2$ 等の不活性ガスと混合して用いることができる。不活性ガスを酸化性ガス又は還元性ガスと混合する場合、その混合ガスは、酸化性ガス又は還元性ガスを、約1%から約99%、好ましくは約5%から約99%含むことが好ましい。あるいは、必要により、実質的に純粋な酸化性ガス、純粋な還元性ガス又は純粋な不活性ガスを用いることもできる。高

濃度の還元性ガスを用いる場合には、爆発を防止すべく注意しなければならない。

#### 【0088】

具体的な条件は、製造する酸化バナジウム粒子の種類に応じて変更することができる。例えば、温度、加熱時間、加熱及び冷却時間、周囲ガスおよびガスに対する暴露条件は、所望の生成粒子の製造のために変更することができる。一般に、酸化性雰囲気中で加熱している間は、平衡に達するまでの間は、加熱時間が長くなると、材料に取り込まれる酸素の量が増える。しかし、一旦、平衡状態になると、すべての条件が粉末の結晶相を決定する。

#### 【0089】

加熱には、種々の炉等を用いることができる。この処理を行うための装置500についての一例を図12に示している。装置600はジャー602を備えており、これはガラス又は他の不活性な材料でできており、その中に材料を配置することができる。好ましいガラスジャーを、ニュージャージー州バイナランドのエース・ガラス社から入手することができる。ガラスジャーの代わりに高温用の合金性ジャーを用いることもできる。ガラスジャー602の上面は、ガラスキャップ604で密封されており、ジャー602とキャップ604との間には、テフロン製ガスケット606が用いられている。キャップ604は、1以上のクランプにより所定の位置に支持されている。キャップ604は、それぞれブッシュを有する多数のポート608を備えている。多羽根のステンレス鋼製の攪拌器610を中央ポート608を通してキャップ604の中に差込むことが好ましい。攪拌器610は適当なモータに接続される。

10

#### 【0090】

1以上のチューブ612が、ガスを供給するため、ポート608を通してジャー602の中に差込まれる。チューブ612は、ステンレス鋼製又は他の不活性な材料からなるものを用いることができる。チューブ612の先端にディフューザ614を設けて、ガスをジャー602内に放出することができる。ヒータ又は炉616は、通常、ジャー602の周囲に配置する。好ましい抵抗式ヒータを、インディアナ州テルオートのGlassco社から入手することができる。1コのポートにはT字コネクタ618を用いることが好ましい。ジャー602内部の温度は、T字コネクタ618を通して差込まれた熱電対618により測定することができる。T字コネクタ618をさらにベント620に接続することができる。ベント620は、ジャー602を循環するガスを排気する。ベント620は、ヒュームフード又は別の排気装置へ排気する。

20

30

#### 【0091】

所望のガスをジャー602の中を通過させることが好ましい。チューブ612は、通常、酸化性ガスのソース及び／又は不活性ガスのソースに接続されている。所望の雰囲気を調製するための酸化性ガス、不活性ガス又はそれらの組合せを、適当なガスソースからジャー602の中へ導入する。流速は特に限定されない。流速は、約1標準立方センチメートル／分(sccm)から約1000 sccm、より好ましくは約10 sccmから約500 sccmである。流速は、通常、処理工程を通じて一定であるが、必要により、流速とガス組成を処理の間、系統的に変化させることができる。

#### 【0092】

レーザ熱分解法により製造される酸化バナジウム粒子の製造においては、温度は約50℃から約1200℃である。好ましい温度範囲は、出発材料と目標とする酸化バナジウム生成物に依存する。ナノスケールのVO<sub>2</sub>を結晶性V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に変換させるには、温度は約400℃から約1200℃が好ましい。レーザ熱分解法により製造されたV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の処理は、温度が300℃から約750℃が好ましい。加熱は、通常、約5分以上継続して行い、代表的には、約10分から約120時間、多くの場合、約10分から約5時間である。好ましい加熱温度及び時間は、出発材料と目標とする生成物に依存する。所望の材料を生成させるための条件を見出すには、経験も必要である。典型的には、サブミクロン及びナノスケールの粉末を、所望の反応を達成させながら低温で処理することも可能である。穏やかな条件を用いることにより、大量に粒子間の焼結が進み、粗大な粒子が生成することを防止することができる。粒子の成長を抑制するには、粒子を高温で短時間加熱するか、又

40

50

は低温で長時間加熱する方法がある。粒子の焼結を制御するには、若干高い温度で、若干平均直径の大きな粒子を生成させることにより行う。

#### 【0093】

上述のように、熱処理により、ナノ粒子に対し所望の変換を行うことができる。例えば、結晶性の  $\text{VO}_2$  を斜方晶系の  $\text{V}_2\text{O}_5$  及び 2-D の  $\text{V}_2\text{O}_5$  に、そして非晶質の  $\text{V}_2\text{O}_5$  を斜方晶系の  $\text{V}_2\text{O}_5$  及び 2-D の  $\text{V}_2\text{O}_5$  に変換することが、ビーラの米国特許第 5,989,514 号、名称「酸化バナジウム粒子の熱処理」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。金属酸化物ナノ粒子から炭素皮膜を除去する条件は、同時係属し、一般譲渡された米国特許出願第 09/123,255 号、名称「金属（シリコン）酸化物／カーボン複合体粒子」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。熱処理プロセスにおける、リチウム塩から金属酸化物ナノ粒子へのリチウムの取り込みについては、同時係属し、一般譲渡されたライツ（Reitz）らの米国特許出願第 09/311,506 号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」と、クマー（Kumar）らの米国特許出願第 09/334,203 号、名称「三元粒子を製造するための反応方法」とに記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

10

#### 【0094】

##### 2. 銀バナジウム酸化物の合成

熱処理が、サブミクロンの酸化バナジウム粒子からナノスケールの金属バナジウム酸化物粒子を作製するための有効な方法であることが明らかにされている。金属バナジウム酸化物粒子を熱プロセスで作製するための好ましい方法としては、まず、酸化バナジウムのサブミクロンの粒子を非バナジウム金属の化合物と混合することである。得られた混合物を、炉等の加熱装置中で加熱して、金属バナジウム酸化物複合粒子を作製する。金属を酸化バナジウムの格子の中に取り込ませるための加熱処理は、酸化性雰囲気又は不活性雰囲気で行うことができる。いずれのタイプの雰囲気でも、通常、酸素／バナジウムの比を変化させることができる。しかし、バナジウムの酸化状態は必ずしも変化しない。さらに、熱処理により、結晶格子の変化及び／又は粒子上の吸着化合物を除去して粒子の特性を改良することができる。

20

#### 【0095】

十分に穏やかな条件を用いることにより、例えば、酸化バナジウム粒子の融点よりもかなり低い温度を用いることにより、大量に焼結して粒子が粗大化することなく、酸化バナジウム粒子に金属を取り込ませることができる。しかし、若干の焼結は起きるため、粒子の形態は変化する。このプロセスにはサブミクロンの酸化バナジウム粒子を用いることが好ましい。金属バナジウム酸化物組成物は、+5 又は +5 以下の酸化状態の酸化バナジウムから作製できることが見出された。特に、+2 ( $\text{VO}$ ) から +5 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) の酸化状態の酸化バナジウムを、金属バナジウム酸化物粒子を作製するのに用いることができる。好ましいバナジウムとしては、バナジン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$  又は  $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7$ 、 $\text{V}_4\text{O}_9$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{14}$ 、これらの混合物、そして他の酸化バナジウムを挙げることができる。しかしながら、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  を作製するための出発材料には結晶性の  $\text{V}_2\text{O}_5$  粒子が好ましい。なぜなら、結晶構造が似ているからである。

30

40

#### 【0096】

一般に、金属バナジウム酸化物に取り込まれる金属は、非バナジウム金属であれば特に限定されない。酸化バナジウムに取り込まれる金属には、例えば、マンガン、コバルト、リチウム、ニッケル、ナトリウム、鉄、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、銅、銀、金、そしてそれらの組合せを用いることができる。最も好ましい金属は、貨幣金属である、銅、銀、金そしてこれらの組合せである。酸化バナジウムとともに処理するのに好ましい銀化合物には、例えば、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ )、炭酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )、シアニ化銀 ( $\text{AgCN}$ )、酸化銀 (I) ( $\text{AgO}$ )、酸化銀 (II) ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )、チオシアン酸銀 ( $\text{AgSCN}$ )、そしてそれらの混合物である。好ましい銅化合物には、例えば、硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) を挙げることができる。あるいは、銀の金属粉、銅の金属粉、

50

又は金の金属粉を各金属のソースとして用いることができる。

#### 【0097】

酸化性ガスには、例えば、酸素又は空気を用いることができる。反応ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>、そしてそれらの混合物からなる不活性ガスで希釈することができる。あるいは、ガス雰囲気完全に不活性ガスにすることもできる。銀バナジウム酸化物は、以下の実施例に示すように不活性雰囲気又は酸化性雰囲気のいずれかを用いて作製することができる。

#### 【0098】

サンプルの熱処理を行うのに種々の装置を用いることができる。レーザ熱分解法により製造された酸化バナジウムの熱処理に用いる好ましい装置600の一例が、図12を用いて上述されている。高速で攪拌すると、非常に均一な銀バナジウム酸化物が生成することを見出した。粉末を、好ましくは少なくとも約50rpm、より好ましくは少なくとも約100rpm、さらに好ましくは約150rpmから約200rpmで攪拌するのが好ましい。高速で攪拌すると、均一な生成物が得られるとともに、Ag<sub>2</sub>OやAgVO<sub>3</sub>等の電気化学的に不活性な材料からなる凝集体を除去することができる。温度と時間もまた、銀の格子への取り込みに影響を与える。この均一な材料は、高率電池の特性を向上させる。

10

#### 【0099】

いくつかの好ましい態様において、酸化バナジウムの格子に金属を取り込ませるために炉の中でさらに加熱する前に、金属化合物の溶液を酸化バナジウムのナノ粒子と混合し、蒸発乾固することが好ましい。あるいは、蒸発と加熱とを同時に行って、金属バナジウム酸化物組成物を調製することもできる。例えば、硝酸銀と硝酸銅を水溶液として酸化バナジウム粒子に適用する。あるいは、酸化バナジウム粒子を、金属化合物の乾燥粉末又は元素状金属の粉末と混合することにより、蒸発工程を省略することができる。酸化バナジウムの格子に所望量の金属を取り込ませるためには、金属化合物又は元素状金属の粉末を十分量添加する必要がある。酸化バナジウムの格子への金属の取り込みは、例えば、以下に説明するX線回折法によりチェックすることができる。

20

#### 【0100】

酸化性ガスのタイプ（含有する場合）、酸化性ガスの濃度、ガスの圧力又は流速、温度そして処理時間の具体的な条件は、所望のタイプの生成物を作製すべく選択することができる。温度は、通常、温和であり、例えば、材料の融点よりもかなり低い温度である。穏やかな条件を用いることにより、粒子間の焼結を抑制して粒子の粗大化を防止することができる。いくらかでも粒子の焼結を防ぐには、炉の温度を若干高くして、若干平均直径の大きな粒子を調製することである。

30

#### 【0101】

酸化バナジウムの中に金属を取り込ませるために、温度は、概ね、約200℃から約500℃、好ましくは約200℃から約400℃、より好ましくは約250℃から約375℃である。加熱時間は、約5分から約100時間、好ましくは約1時間から約4時間である。所望の材料を得るための好ましい条件を得るには、経験による調整が必要である。

#### 【0102】

##### C. 粒子の特性

粒子の集合体における、一次粒子の平均直径は、概ね、約1ミクロン以下、あるいは約500nm以下、別の実施例では約2nmから約100nm、あるいは約5nmから約75nm、さらに別の実施例では約5nmから約50nmである。粒子の直径は通常、透過型電子顕微鏡により測定される。非対称な粒子の直径を測定する場合には、粒子の主軸方向の長さを平均することにより行う。

40

#### 【0103】

レーザ熱分解法により製造された一次粒子は、通常、概ね球状の形態を有している。特に、結晶性の一次粒子は、3次元方向に概ね均等に成長するので、概ね球状の形態を与える。非晶質の粒子は、一般に、さらに球状の形態を有している。熱処理により、結晶格子を反映して粒子は非球形の形態をとる。詳細に検討すると、結晶粒子は、通常、下にある結

50

晶格子に対応するファセットを有している。特に、 $V_2O_5$  と  $Ag_2V_4O_{11}$  は、棒状、針状、板状又はそれらの組合せを形成し易い。

#### 【0104】

粒径が小さいため、一次粒子は、近接する粒子間に働くファンデルワールス力や他の電磁力によりゆるやかな凝集体を形成しやすい。これらの凝集体は、必要によりある程度まで分散させることができる。粒子がゆるやかな凝集体を形成したとしても、透過型電子顕微鏡により、サブミクロン又はナノメートルの大きさの一次粒子をはっきりと観測することができる。さらに、粒子は、その小さな粒径及び材料の重量当りの大きな面積により、ユニークな特性を示す。例えば、酸化バナジウムのナノ粒子は、リチウム電池において驚くべき大きなエネルギー密度を有しており、これは、ビーラの米国特許第5,952,125号、名称「電気活性ナノ粒子を用いた電池」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

10

#### 【0105】

一次粒子は、大きさに関し非常に高い均一性を有していることが好ましい。上述のようにレーザ熱分解法は、一般に直径の分布の狭い粒子が得られる。さらに、好ましい穏やかな条件での熱処理によれば、その狭い粒径分布を変化させることがない。レーザ熱分解のためにエアロゾルを供給すると、粒子の直径の分布は反応条件の影響を受け易くなる。しかし、反応条件が適正に制御されれば、エアロゾル供給システムを用いた場合においても、狭い粒径分布の粒子を得ることができる。透過型電子顕微鏡による観察結果から決定されたように、一次粒子の少なくとも約95%、好ましくは99%が、平均直径の約40%以上で、平均直径の約225%以下の直径を有している。一次粒子は、その少なくとも約95%、好ましくは99%が、平均直径の約45%以上で、平均直径の約200%以下の直径を有していることが好ましい。

20

#### 【0106】

さらに、好ましい態様によれば、平均直径の約5倍以上、好ましくは4倍以上、さらに好ましくは3倍以上の直径を有する一次粒子が存在しないことが好ましい。換言すると、数は少ないが大きな粒径を有する粒子の存在を示す粒径分布の裾の部分が、実質的に存在しないことを示している。これは、微小な反応領域及びそれに伴う粒子の急速なクエンチによるものである。粒径分布の裾部分が実質的にカットオフされたことは、平均直径より大きい特定のカットオフ値よりも大きな直径を持った粒子が、106個のうち1個以下であることを示している。分布に裾部分がなく粒径分布が狭いことは、多くの用途を提供するものである。

30

#### 【0107】

また、本発明の技術を用いて製造されたサブミクロンの粒子は、一般に純度が高い。上述の方法により製造された粒子は、反応物よりも高い純度が期待できる。なぜなら、レーザ熱分解反応、そして適用可能であれば、結晶形成プロセスは粒子から汚染物を排除する特性を有するからである。さらに、レーザ熱分解法により製造された結晶性粒子は、結晶性が高い。同様に、熱処理により製造された結晶性粒子も結晶性が高い。粒子の表面の特定の不純物は、加熱により取除くことができ、これにより、高い結晶性及び高い純度が得られる。

40

#### 【0108】

酸化バナジウムは、バナジウムが多くの酸化状態をとるため、複雑な相図を有する。バナジウムは、+5まで種々の酸化状態をとることが知られている。異なる酸化状態にあるバナジウムの酸化物のエネルギー差は大きくない。そのため、化学量論組成の混合原子価化合物をつくることが可能である。酸化バナジウムの知られている種類は、例えば、 $VO$ 、 $VO_{1.27}$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_3O_5$ 、 $VO_2$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $V_4O_9$ 、 $V_3O_7$ 、そして $V_2O_5$ である。レーザ熱分解単独又はさらに熱処理を行うことにより、多くの異なる酸化状態を有する単相の酸化バナジウムを生成させることができ、これはX線回折の結果からも確認されている。これらの単相の材料は、通常結晶性であるが、いくつかの非晶質のナノ粒子も製造されている。熱処理は、酸化バナジウム粒子の酸化数を大きくする、ある

50

いはさらに規則性の高い状態に酸化バナジウム粒子を変換するのに有効な方法である。

#### 【0109】

酸化バナジウムの相図には、混合相領域も存在している。混合相領域では、異なる酸化状態のドメインを有する粒子を調製することができ、あるいは異なる酸化状態にあるバナジウムを含む異なる粒子を同時に調製することもできる。換言すると、特定の粒子又は粒子の特定部分は一の化学量論組成を有するのに対し、他の粒子又は粒子の他の部分は別の化学量論組成を有している。混相のナノ粒子を調製することができた。また、非化学量論組成の材料も調製された。

#### 【0110】

酸化バナジウムは、通常、八面体配位又は歪んだ八面体配位の結晶を形成する。特に、 $\text{VO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、そして $\text{V}_3\text{O}_7$ は八面体配位の結晶を形成する。さらに、 $\text{V}_3\text{O}_7$ は三方両錐配位の結晶を形成する。 $\text{V}_2\text{O}_5$ は正方錐結晶構造の結晶を形成する。 $\text{V}_2\text{O}_5$ は、最近、2次元結晶構造を有するものも形成されている。ヒビノラの「Solid State Ionics 79: 239-244 (1995)」を参照されたい。なお、これは出典を明示することにより明細書の一部となる。適切な条件で製造することにより、非晶質の酸化バナジウムのナノ粒子を得ることができる。酸化バナジウムの結晶格子はX線回折測定により算出することができる。

#### 【0111】

種々の化学量論組成を有する金属バナジウム酸化物を作製することができる。Liangらの米国特許第4,310,609号、名称「高エネルギー密度電池用金属酸化物複合カソード」には、 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ 、 $\text{AgV}_2\text{O}_{5.5}$ 、 $\text{Cu}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ が記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。酸素欠陥銀バナジウム酸化物 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ は、タケウチらの米国特許第5,389,472号、名称「 $\text{Ag}(0)$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ を出発材料に用いる銀バナジウム酸化物カソードの調製」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。一般式、 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_y$ 、 $0.3 \leq x \leq 2.0$ 、 $4.5 \leq y \leq 6.0$ で示され、化学量論組成の添加物 $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{AgV}_2\text{O}_5$ を含む銀バナジウム酸化物の相図は、ヨーロッパ特許出願0689256A号、名称「非水電気化学電池用カソード材料」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

#### 【0112】

##### D. 電池

図13に示すように、電池650は、負極652、正極654、そして負極652と正極654の間のセパレータ656を備えている。1個の電池は、複数の正極及び／又は複数の負極を有している。電解質は、以下に説明するように、種々の方法で供給することができる。電池650は、負極652と正極654にそれぞれ取付けられた集電体658、660を有している。必要により、複数の集電体を各電極に取付けることもできる。

#### 【0113】

リチウムは、一次電池及び二次電池に広く用いられている。金属リチウムには、それが最も陽性な金属であるという魅力がある。特定の金属、金属酸化物、そして混合金属酸化物が、インターカレーション又はトポケミカルな吸着と同様な機構によりその構造中にリチウムイオンを取り込むことができることが知られている。リチウムイオンのインターカレーションは、好ましい形態を有する、金属バナジウム酸化物組成物の格子及び酸化バナジウムの格子において起こる。電池への取り込みに適した金属バナジウム酸化物のナノ粒子は、酸化バナジウムのナノ粒子を金属化合物と熱処理するか、又は金属バナジウム酸化物のナノ粒子を直接レーザ熱分解法により作製し付加的に熱処理を行うあるいは行わないで作製することができる。

#### 【0114】

特に、電池の放電時に、リチウムは酸化バナジウムの格子又は金属バナジウム酸化物の格子の中にインターカレートする。再充電時に、リチウムは格子から放出される。例えば、外部電源を用いて、正極に電流が流れ込むようにセルに電圧を印加する。正極654は放

電時にはカソードとして働き、負極 6 5 2 はセルの放電時にはアノードとして働く。金属バナジウム酸化物粒子をリチウム系電池の正極に直接用いることにより、高エネルギー密度の電池が得られる。特定の金属バナジウム酸化物粒子は、リチウム電池又はリチウムイオン電池における正極の有効な活物質である。

#### 【0115】

正極 6 5 4 は、ポリマーバインダー等のバインダーにより保持された、活物質ナノ粒子である金属バナジウム酸化物粒子を有している。正極 6 5 4 に用いられる粒子は、通常、その形状は特に限定されず、例えば、概ね球状の粒子又は板状、針状又は長方形等の伸びた形状を有する。酸化バナジウムのナノ粒子は非常に大きなエネルギー密度を有することが知られており、例えば、米国特許第 5, 9 5 2, 1 2 5 号、名称「電気活性ナノ粒子を用いた電池」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。マンガンの酸化物のナノ粒子の製造は、クマーらの、出願日が 1 9 9 8 年 1 1 月 9 日である米国特許出願第 0 9 / 1 8 8, 7 7 0 号、名称「金属酸化物粒子」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。

10

#### 【0116】

いくつかの活物質はかなりの導電性を有しているが、正極は、通常、活物質ナノ粒子に加え導電性粒子を含んでいる。これらの補助的な導電性粒子は、通常、バインダーにより保持されている。好ましい導電性粒子には、カーボンブラック等の導電性カーボン、銀粒子等の金属粒子、ステンレス鋼ファイバー等の金属ファイバー等を挙げることができる。

20

#### 【0117】

バインダーにより、粒子を大量に保持させることができる。粒子を正極の約 8 0 重量%、より好ましくは約 9 0 重量%以上保持させることが好ましい。晩にダーは特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリレート、エチレンー（プロピレンージエンモノマー）共重合体（E P D M）、そしてそれらの混合物又は共重合体を用いることができる。

#### 【0118】

電極を製造するためのプロセスが、得られる電池の率特性を向上させるのに有効であることを見出した。銀バナジウム酸化物を含むカソードの製造方法についての以前の方法は、銀バナジウム酸化物粉末と、導電性粉末とポリマーとを混合し、次いで、その混合した材料を高圧で成形してカソードを作製するものである。以下の実施例に記載したように、銀バナジウム酸化物粉末と、導電性粉末と、ポリマーバインダーと、溶媒とを混合して混合物を作製することにより、率挙動の向上が認められた。混合物を混合するために十分量の溶媒を添加する。その混合物をホモジナイザー等で混合する。好ましいホモジナイザーの例は、カルフォルニア州サンフランシスコの V W R ・サイエンティフィック社から入手可能な I K A ・ワークス社の、T 2 5 B a s i c U l t r a - T U R R A X L a b o r a t o r y D i s p e n s e r / H o m o g e n i z e r である。

30

ホモジナイザーは、当業者の間では、他の混合方法に比べ低いせん断力で動作することが知られている。ホモジナイザーを用い、低せん断力で混合すると、粒子の分散性が向上することを見出した。高速での混合は、約 1 分から約 2 0 分、好ましくは約 2 分から約 1 0 分、さらに好ましくは約 2 分から約 5 分である。低せん断力のホモジナイザーを用いる混合は、約 5 0 0 0 r p m 以上、そして通常約 8 0 0 0 r p m から約 2 4 0 0 0 r p m であり、これは標準的なホモジナイザーの低速のセッティングに対応する。回転数をより高くしても同様の結果である。ホモジナイザーによる混合では、成分の分散混合を極めて分散性良く行うことができる。ホモジナイザーによる混合に続いて、混合物を口過し、混連し、カソードシートに圧延する。カソードを所望の形状に切断し、乾燥して溶媒を除去する。乾燥後、カソードを加圧するが、約 3 ～ 約 3 . 5 トン / c m <sup>2</sup> の圧力で加圧することが好ましい。カソード材料を加圧した後、カソードを乾燥雰囲気中で保存することが好ましい。

40

#### 【0119】

50

リチウム電池の場合、負極は、リチウム金属又はリチウム合金を有しており、箔、グリッド形状で、又はバインダーに金属粒子を保持させて用いている。リチウムイオン電池は、リチウムをインターカレートできる組成物の粒子を用いている。好ましいインターカレーション化合物には、例えば、グラファイト、人工グラファイト、コーク、メソカーボン、ドープカーボン、フラーレン、スズ合金、 $\text{SnO}_2$ 、そしてそれらの混合物又は複合体がある。

#### 【0120】

集電体658, 660は、電池650からの電気の流れを促進させる。集電体658, 660は導電性で、通常、ニッケル、ステンレス鋼、アルミニウム、そして銅等から成り、金属箔あるいは好ましくは金属グリッドを用いることができる。集電体658, 660は、それぞれ取り付ける電極の上に載置するか、取り付ける電極に埋め込んで用いる。

#### 【0121】

セパレータ部材656は、電気絶縁性であり、イオンの通路を提供する。セパレータを介してのイオンの移動は、セルに電気的中性を付与する。セパレータは、短絡の原因となる正極の活物質と負極の活物質との接触を防止する。

#### 【0122】

セパレータには種々の材料を用いることができる。例えば、多孔質のマトリックスを構成するガラスファイバーからなるものを用いることもできる。好ましいセパレータは、ポリエチレンやポリプロピレンから成るものである。好ましい市販のポリマーセパレータには、ノースカロライナ州シャルロットのヘキスト・セラニーズ社のセルガードがある。ポリマーセパレータは、多孔性でイオン伝導が可能である。あるいは、ポリマーセパレータに、ポリエチレンオキサイド等のポリマーからなる固体電解質を用いることもできる。固体電解質は、ポリマーマトリックスに電解質を保持させたものであり、液体溶媒を共存あるいは共存させることなく、イオン導電性を付与するものである。

#### 【0123】

リチウム電池又はリチウムイオン電池の電解質はリチウム塩であれば特に限定されない。化学的に不活性なアニオンを含むリチウム塩が好ましい。好ましいリチウム塩には、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミド)リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリス(トリフルオロメチル)スルホニル)メチドリチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラクロロアルミン酸リチウム、塩化リチウム、そしてそれらの組合せが含まれる。

#### 【0124】

電解質に液体溶媒を用いる場合、不活性で活物質を溶解しない溶媒が好ましい。一般に、好ましい溶媒には、例えば、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トリグライム(トリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル)、ジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、DME(グライム又は1, 2-ジメトキシエタン又はエチレングリコールジメチルエーテル)、ニトロメタン、そしてそれらの混合物が含まれる。

#### 【0125】

好ましい実施例には、高率電池の製造が含まれる。電解質に高いイオン導電性の溶媒を用いることにより、レート性能(rate performance)が向上することを見出した。好ましい溶媒には、DMEと別の溶媒、特にアルキレンカーボネートとの混合物が含まれる。例えば、好ましい混合物は、DMEとエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートとの体積比が約1:1の混合物である。通常、DMEが約25体積%から約75体積%、より好ましくは約33体積%から約66体積%、残部がアルキレンカーボネートである。

## 【0126】

電池部材の形状は、最終的な所望の製品の形状、例えば、コインセル、矩形構造又はシリンドラ状構造、に合わせて調整することができる。電池は、通常、集電体及び／又は電極と電気接触可能な部分を有するケーシングを有している。液体電解質を用いる場合、ケーシングが電解質の漏れを防ぐ必要がある。ケーシングは、電池の構成要素を互いに近接して保持することを可能にし、これにより、電池内の抵抗を減少させる。多数の電池セルを、セル同士が直列又は並列に接続された状態で1個のケースの中に収容することができる。

## 【0127】

銀バナジウム酸化物電池の放電の間、リチウムイオンは、カソードのホスト材料の中に挿入される。約2.6Vまで放電する第1の電圧平坦領域では、銀イオンは金属銀へと還元され、系外に排除される。また、第1の平坦領域では、バナジウムは $V^{+5}$ は $V^{+4}$ へと還元される。第2の平坦領域では、バナジウムは $V^{+4}$ は $V^{+3}$ へと還元される。第2の平坦領域におけるリチウムの挿入は、銀が還元され排除されているので、リチウムバナジウム酸化物の中へ効率的に挿入される。第1の平坦領域の終期では、銀の生成により、初期に比べ電気抵抗が低下する。次に、さらにリチウムの $Li_xV_yO_z$ への挿入が進むと電気抵抗は増加する。この電気抵抗の増加により電圧が低下する現象、これはよく電圧遅れと呼ばれるが、パルス条件において、約2.6Vで開始する第2の電圧平坦領域の初期において発生する。

## 【0128】

電圧遅れは、また、アノード及びカソードの効果により影響を受ける。アノードに関し、多くの金属はその表面に保護層を形成して金属表面への接近を防止する。有機溶媒とリチウム塩を含む電解質は、低電圧で還元されると、金属表面にリチウム塩、すなわち絶縁層を形成する。その層が厚くなると、その層を通過する時間が長くなり電圧降下が大きくなる。さらに、カソード中に適当な導電性材料が十分存在しないと、 $Li^+ - Li^+$ 間の相互作用によりカソードの電気抵抗が大きくなり、第2の平坦領域で電圧が急激に低下する。

## 【0129】

さらに、理論に制限されることを欲するものではなく、ナノスケールの銀バナジウム酸化物はレート性能に関し望ましい特性を有している。ナノスケールの銀バナジウム酸化物粒子は、より短い拡散時間でリチウムとインターカレートすることを可能とする。粒径の大きな銀バナジウム酸化物は、 $Li_xV_yO_z$ 組成物へのリチウムイオンの挿入に時間がかかり、速度律速となる。ナノスケールの粒子は拡散時間が短いので、 $Li^+ - Li^+$ 間の反発を減らすことができる。また、リチウムイオンをホストである $Li_xV_yO_z$ の格子へ挿入するための通路は、ミクロンサイズあるはそれ以上の大きな粒子の場合、サブミクロン又はナノスケールの粒子の場合に比べ曲りくねっている。

## 【0130】

ナノスケールの銀バナジウム酸化物を用いることに加え、電気化学的に不活性な導電性粒子、例えば、グラファイト又は銀粒子を高いパーセンテージで含有させることにより、電圧遅れを減らすあるいは防止することができる。導電性粒子を含有させることにより、電圧降下を防止することはできるが、全容量は減る。しかし、高い比容量を有する粒子を用いることにより、容量を所望の値から下げることなく、導電性粒子を用いることができる。カソードにおいて不活性な導電性粒子を少なくとも8重量%、より好ましくは少なくとも約10重量%、さらに好ましくは少なくとも約15重量%、さらにより好ましくは少なくとも約20重量%含有することが好ましい。

## 【0131】

本発明の高率電池は、医療装置、特に細動除去器の製造に好適に使用できる。細動除去器は、患者の心臓に規則的な鼓動を誘起するため電気パルスを与える。銀バナジウム酸化物を含むリチウム電池は、埋込み式の細動除去器の製造において、広く使用され重要な役割を果たしている。細動除去器においては、電池セルは、高電流パルスを高速連続状態で供

10

20

30

40

50

給する。

#### 【0132】

電池を細動除去器に用いた場合の特性を試験するには、電池をパルスモードで試験するのが好ましい。電池放電に好ましいパルスシーケンスは、4つのパルスからなるグループが間隔30分で配列されたパルス列である。各パルスグループは、10秒の $25\text{ mA/cm}^2$ パルス4個が間隔15秒で配列されている。このパルスパターンを用いることにより、電池を1.5Vまで放電させる。このパルスパターンにおいて、電池のパルス比容量が少なくとも $275\text{ mAh/g}$ 、より好ましくは少なくとも $285\text{ mAh/g}$ 、さらに好ましくは少なくとも $300\text{ mAh/g}$ 、さらにより好ましくは少なくとも $320\text{ mAh/g}$ であることが好ましい。 $50\text{ mA/cm}^2$ 、 $60\text{ mA/cm}^2$ 、 $70\text{ mA/cm}^2$ 、 $80\text{ mA/cm}^2$ 、 $90\text{ mA/cm}^2$ のより高い電流密度では、電流密度が大きくなるにつれて、全比容量はわずかに減少する。同様に、電池のパルス比エネルギーが少なくとも約 $575\text{ mWh/g}$ 、より好ましくは少なくとも約 $600\text{ mWh/g}$ 、さらに好ましくは少なくとも約 $625\text{ mWh/g}$ 、さらにより好ましくは少なくとも約 $640\text{ mWh/g}$ であることが好ましい。本発明の高率電池は、また最大比出力も優れている。いくつかの実施例においては、電池は、少なくとも約 $1.5\text{ W/g}$ 又は、少なくとも約 $2.1\text{ W/g}$ の最大比出力を有している。比出力は、レートに依存し、電流が大きくなると出力も大きくなる。

#### 【0133】

細動除去器は、通常別の機能も有している。例えば、埋込み式の細動除去器は、モニター機能を有しており、患者の心臓に細動が起きているときはそれを検知する機能も有している。さらに、ペースメーカーと細動除去器の両方の機能を持つ複合型のものを構成することもできる。複合型の埋込み式医療装置は、例えば、リチウムヨウ素電池又はカーボンモノフッ化物電池等の別の電池を備えており、それが進行中のペース動作を実行する一方、高率の銀バナジウム酸化物電池は消耗することなくパルスモードのために保存されている。

#### 【0134】

本発明の高率電池は、低電流放電でも高い容量を有する。そのため、細動除去機能を損なうことなく、モニター用途やペーシング用途等の他の用途にも用いることができる。銀バナジウム酸化物を、これらの他の用途に使用される電池の代わりに用いることもできる。特に、モニター用途とパルス細動除去用途のためには、銀バナウム酸化物を用いることが好ましい。

#### 【0135】

好ましい実施例においては、低電流モードにおいて、約 $340\text{ mAh/g}$ 以上の比容量を有する銀バナジウム酸化物電池を製造することができた。銀バナジウム酸化物粒子は、2Vまでの放電において、約 $275\text{ mAh/g}$ 以上、より好ましくは約 $280\text{ mAh/g}$ 以上の比容量を有することが好ましい。同様に、銀バナジウム酸化物粒子は、1.5Vまでの放電において、約 $315\text{ mAh/g}$ 以上、より好ましくは約 $325\text{ mAh/g}$ 以上の比容量を有することが好ましい。さらに、銀バナジウム酸化物粒子は、1.0Vまでの放電において、約 $360\text{ mAh/g}$ 以上、より好ましくは約 $370\text{ mAh/g}$ 以上の比容量を有することが好ましい。以下の実施例に記載の通り、より薄い電極を用いることにより、1.0Vまでの放電において、約 $425\text{ mAh/g}$ の比容量を得ることができた。

#### 【0136】

##### 【実施例】

実施例1—酸化バナジウム及びバナジウムカーバイド粒子のレーザ熱分解法による合成  
結晶性の $\text{VO}_2$ 、非晶性の $\text{V}_2\text{O}_5$ 及び $\text{V}_8\text{C}_7$ をレーザ熱分解法により製造した。反応は、図8～11に示したと同様のチャンバを用いて行った。 $\text{VOCl}_3$ （マサチューセッツ州ニューベリーポートのストレム化学社製）前駆体の蒸気を、容器内に $40^\circ\text{C}$ で保持した液体 $\text{VOCl}_3$ にアルゴンガスをバブリングすることにより、又は、 $400\text{ g/h}$ までのより高い製造速度にはアルゴンのキャリアガスを流しながらフラッシュ・ベイパライザー（ATMI-ADCS）を $175^\circ\text{C}$ で用いることにより、反応チャンバ内に導入した。

$\text{VOCl}_3$ 、窒素、そしてエチレンを含む混合反応ガスを、反応ガス用ノズルに導入して反応チャンバに注入した。エチレンガスは、レーザ吸収用ガスとして用いた。窒素は、反応を調節するための不活性ガスとして用いた。

#### 【0137】

酸化バナジウムの製造においては、いくつかの反応には水を酸素源（第2の反応物）として用い、それ以外の反応には $\text{O}_2$ を酸素源として用いた。第2の反応物として、 $\text{O}_2$ を用いる場合、 $\text{O}_2$ を $\text{VOCl}_3$ とともに導入し、窒素とエチレンは図11のノズルの中央の2つのスリットから導入した。水を第2の反応物として用いる場合、水を窒素とともに図11のノズルの外側の2つのスリットから導入する一方、 $\text{VOCl}_3$ 、窒素、そしてエチレンを中央の2つのスリットから導入し、 $\text{VOCl}_3$ と水が反応領域に到達する前に混合しないようにした。

#### 【0138】

酸化バナジウム粒子とバナジウムカーバイド粒子の代表的な反応条件を表1に示す。

#### 【0139】

【表1】

| 相                          | $\text{V}_8\text{C}_7$ | $\text{VO}_2$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ |
|----------------------------|------------------------|---------------|------------------------|
| BET表面積                     | 81                     | 45            | 18                     |
| 圧力 (Torr)                  | 150                    | 150           | 150                    |
| $\text{N}_2$ -Win (slm)    | 10                     | 10            | 10                     |
| $\text{N}_2$ -Sld (slm)    | 2.5                    | 2.5           | 2.5                    |
| エチレン (slm)                 | 2.5                    | 2.5           | 2.5                    |
| キャリアガス- $\text{N}_2$ (slm) | 1.4                    | 1.4           | 1.4                    |
| 水 (g/min)                  | 0                      | 0             | 0.3-1.2                |
| 酸素 (slm)                   | 1.84                   | 0.67          | 0                      |
| レーザパワー入力 (ワット)             | 780                    | 780           | 780                    |

s s c m = 標準立方センチメートル/分

s l m = 標準リットル/分

$\text{N}_2$ -Win. 入口490, 492からの窒素供給

$\text{N}_2$ -Sld. スロット554, 556からの窒素供給

#### 【0140】

表1の条件で製造したナノ粒子生成物のX線回折図を図14に示す。非晶質の $\text{V}_2\text{O}_5$ は、 $\text{V}_2\text{O}_5$ の予想される非晶質プロファイル、元素分析、そして特徴的な緑黄色に基いて確認された。純粋なバナジウム化合物を合成できる条件を見出すため、処理条件を系統的に変化させた。特に、本実施例に記載した反応システムを用いることにより、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_8\text{C}_7$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7$ 、そして $\text{V}_2\text{O}_5$ を製造した。 $\text{V}_2\text{O}_3$ を製造する場合、 $\text{VO}_2$ の場合よりもエチレンの割合を高くし、エチレン/ $\text{O}_2$ 比を1程度にした。カーバイド $\text{V}_8\text{C}_7$ は、エチレンの割合が高くなり過ぎない範囲で、エチレン/ $\text{O}_2$ 比を1から1.5程度にした。エチレン/バナジウム比も重要である。エチレンの流量を増やすと $\text{V}_2\text{O}_3$ が生成する。明らかに、エチレン/ $\text{O}_2$ 比を1から1.5程度にし、エチレンの流量を高過ぎないようにすると、 $\text{H}_2$ の生成量が減る。 $\text{H}_2$ はバナジウム前駆体から $\text{C}_1$ を抜取り、酸化バナジウムの製造に必要なVOを生成させる。 $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{V}_6\text{O}_{13}$ は低温相であり、水を酸素源として製造される。酸素源として水を用いると、高いレ

ーザ出力（600－800W）を用いると主成分が $V_6O_{13}$ で $VO_2$ が微量生成し、低いレーザー出力（400－600W）を用いると非晶質の $V_2O_5$ が生成する。

#### 【0141】

##### 実施例2－酸化バナジウム粒子の熱処理

熱処理の出発材料には、表1の条件で製造した酸化バナジウム又はバナジウムカーバイド粒子を用いた。熱処理により、すべての粒子がサブミクロンの結晶性 $V_2O_5$ へと変化した。

#### 【0142】

図12に示す炉の中で攪拌しながらナノ粒子を熱処理した。ガラス製ジャーの中にワンバッチ約80gの粒子を導入した。酸素は、1/8"のステンレス鋼製のチューブを用い、流量155cc/minで供給した。150－200rpmの混合速度で、熱処理の間定期的に粉末を混合した。非晶質の $V_2O_5$ 粉末を除き、粉末を350－400℃で4時間～16時間加熱した。非晶質の $V_2O_5$ 粉末は、結晶性の $V_2O_5$ に変換するため、30分から2時間だけ加熱した。目標温度にするための加熱速度には4℃/分を用いた。

#### 【0143】

得られたナノ粒子は、単相の、結晶性 $V_2O_5$ 粒子であった。これらの材料の代表的なX線回折図を図15に示す。一番上の回折図は、市販の $V_2O_5$ を用いて製造したものである。上から2番目、3番目、4番目は、それぞれ、非晶質の $V_2O_5$ 、 $VO_2$ 、 $V_8C_7$ を熱処理して調製した結晶性 $V_2O_5$ を用いて製造したものである。一番下の回折図は、実施例1の装置を用いて製造した酸化バナジウムのいくつかの最初のサンプルから製造した結晶性 $V_2O_5$ を用いた製造したものである。X線回折図から、得られた粒子が斜方晶系の $V_2O_5$ であることを確認した。

#### 【0144】

熱処理を行った代表的なナノ粒子について、透過型電子顕微鏡（TEM）写真を得た。 $V_8C_7$ から製造した $V_2O_5$ の形態は、ロッド状、針状、板状の混合物であった。 $VO_2$ から製造した粒子の形態は、ロッド状と板状の混合物であった。 $V_2O_5$ から製造した粒子の形態は、 $a+b+c$ の板状であった。これらすべての材料は、平均直径が、約500nm以下、概ね250nm又はそれ以下のオーダである。非対称の粒子は、長い方向の平均が500nmのオーダ、一方短い方向の平均が100nm以下のオーダである。したがって、穏やかな熱処理条件の下では、出発材料の特性が得られる $V_2O_5$ に大きな影響を与える。

#### 【0145】

##### 実施例3－結晶性 $V_2O_5$ 粒子からの銀バナジウム酸化物粒子の製造

本実施例は、酸化バナジウム粒子を出発材料に用いた時のサブミクロンの銀バナジウム酸化物の製造に関するものである。銀バナジウム酸化物は、熱処理により製造される。銀バナジウム酸化物粒子は、実施例1の $VO_2$ から製造した実施例2の結晶性 $V_2O_5$ 粒子を用いて製造した。銀バナジウム酸化物は、非晶質の $V_2O_5$ から製造した結晶性 $V_2O_5$ を用いて製造することもできる。この銀バナジウム酸化物は、本実施例で得られたものと同様に優れた電池特性を有する。

#### 【0146】

各サンプルについて、約50gの硝酸銀（ $AgNO_3$ ）（ニューヨーク州ホーソンのEM産業製）を、実施例2に記載した方法で製造した $V_2O_5$ のナノ粒子約50gと混合した。得られた混合物を、自動の電動乳棒で5から7分間混合した。次に、混合粉末のサンプルを、図12の攪拌炉の中に別々に配置する。酸素をチューブの中に100標準立方センチメートル/分（sccm）の流速で吹き込んだ。熱処理の間、150から200rpmの混合速度で定期的に混合粉末を混合した。サンプルを、約5℃/分の速度で加熱し、約5℃/分の速度で冷却した。サンプルは、350～400℃で2時間から4時間加熱した。

#### 【0147】

比較のため、管状炉でいくらかの銀バナジウム酸化物を製造した。酸化バナジウムと硝酸

銀の混合物を約 4 g、管状炉内の 2 と 1 / 4 インチのボートの中に配置した。O<sub>2</sub> を 1 2 0 s c c m の流量でチューブ内に流した。加熱速度は 2 0 °C / 分である。サンプルを 3 5 0 ~ 4 0 0 で 2 時間から 4 時間加熱した。

#### 【0148】

続く熱処理を行った粒子の構造を、理学製のミニフレックス X 線回折装置を用い、Cu-K $\alpha$  線で行うことにより、またデラウェア州ニューカッスルの T A インスツルメント社製の示差走査熱量計 (D S C)、モデル ユニバーサル V 2 . 3 C D S C を用いることにより調べた。管状炉で熱処理したサンプルの D S C プロットによれば、銀バナジウム酸化物には完全に变化していなかった。攪拌容器の場合の D S C プロットによれば、銀バナジウム酸化物は、約 5 5 8 °C の包晶転移と約 5 4 5 °C の共融点に対応する 2 つの等温式のみを有していた。銀バナジウム酸化物 A g<sub>2</sub> V<sub>4</sub> O<sub>11</sub> のこれらの転移に関しては、P . F l e u r y らの「R e v . C h i m . M i n e r . , 6 ( 5 ) 8 1 9 ( 1 9 6 9 )」に詳しく記載されている。管状炉で熱処理したサンプルと、攪拌容器のサンプルについての D S C スキャンの比較を図 1 6 に示す。管状炉で熱処理したサンプルの場合、メタバナジン酸銀の存在を示す約 4 6 0 °C のピークが認められた。

10

#### 【0149】

攪拌容器 (A) と管状炉 (B) で製造した銀バナジウム酸化物の代表的な X 線回折図を図 1 7 に示す。熱処理したサンプルは、すべて、A g<sub>2</sub> V<sub>4</sub> O<sub>11</sub> の存在を示すピークを有していた。回折図は、単一相の存在を示していた。これは、A g V<sub>3</sub> は微量であり、X 線回折では検出されないためである。

20

#### 【0150】

##### 電池の実施例

上述の実施例のいずれかに基いて製造した酸化バナジウム粉末又は銀バナジウム酸化物粉末を含む試験セルを作製するため、その粉末をカソード構造体の中に保持させた。所望量の銀バナジウム酸化物粒子を秤量し、グラファイト粉末 (日本の大阪のチュウエツ・グラファイト工業製)、導電性の希釈剤としてアセチレンブラック粉末 (シェブロン社製、カタログ No. 5 5)、そしてバインダーとして 6 0 重量% のテフロンディスパーション水溶液 (ワイオミング州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社製、カタログ No. 4 4, 5 0 9 - 6) を所定量混合した。グラファイトの B E T 表面積は、少なくとも 5 0 m<sup>2</sup> / g、より好ましくは 1 0 0 m<sup>2</sup> / g、さらに好ましくは 1 5 0 m<sup>2</sup> / g、さらにより好ましくは 2 0 0 m<sup>2</sup> / g である。アセチレンブラックは、5 5 % 以上が圧縮されていること、より好ましくは 1 0 0 % が圧縮されていることである。処理において、分散剤としてイソプロピルアルコールを用い、成分を混合し易くした。固体を覆うに十分なイソプロピルアルコールを添加した。以下に示すいくつかの実施例では、グラファイト粉末に代えて銀のナノ粒子を用いた。これについては、ライツらの米国特許出願第 0 9 / 3 1 1, 5 0 6 号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。乾燥後の銀バナジウム酸化物のカソード組成物は、銀バナジウム酸化物のナノ粒子 7 0 重量%、グラファイト 1 0 重量%、アセチレンブラック 1 0 重量%、テフロン 1 0 重量% を含んでいる。

30

#### 【0151】

バインダーにポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いた以外は、酸化バナジウム粒子の場合と同様にしてセルを作製した。1 0 % P V D F 溶液は、P V D F (ペンシルベニア州フィラデルフィアのエルフ・アトケム・ノースアメリカ製のタイプ 7 1 4) を 1 - メチル - 2 - ピロリドン (ワイオミング州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社製) に溶解したものである。乾燥後の酸化バナジウムカソード組成物は、銀バナジウム酸化物のナノ粒子 8 0 重量%、グラファイト 5 重量%、アセチレンブラック 5 重量%、そして P V D F 1 0 重量% を含んでいる。

40

#### 【0152】

活物質粉末、導電性粉末、バインダーそして液体を含む配合物を、ホモジナイザー、I K A 工業製の T 2 5 ・ ベーシック ・ U L t r a - T U R R A X ・ ラボラトリ ・ ディスペンサ

50

／ホモジナイザー（No. 27950-01）と、直径が概ね18mmの分散用ツール（No. 0593400）を用いて十分に混合した。ホモジナイザーは約5分間用いた。以下に示すように、比較のため、ホモジナイザーに代えてブレンダーを用いて行った。ブレンダーは、ステンレス鋼のミニ容器、モデルMC-2を備えた、WARNINGブレンダー、モデル34BL97である。以下の実施例は、ホモジナイザーを用いた低せん断力の攪拌によれば、ブレンダーを用いた高せん断力の攪拌よりも、組成物中に微粒子を分散できることを示している。

#### 【0153】

ホモジナイザーで処理した後、混合物を口過し、混練し、所定の厚さのシートに圧延した。そのシートから概ね $2\text{ cm}^2$ の面積のディスクを切断した。そのディスクを乾燥し、1.6cmの直径の型を用い12000ポンドで45秒から60秒加圧し、高密度のペレットを作製した。その加圧したペレットを乾燥し、秤量した。特に限定しない限り、乾燥後の厚さは0.46～0.5mmである。

#### 【0154】

##### 酸化バナジウム電池の実施例

酸化バナジウム粉末から作製したカソードを用いて、試験用セルを作製した。酸化バナジウムのサンプルは、図18に示す気密性の2電極配置のセル700を用いて試験した。試験電池用のケーシング702は、日本の大阪の宝泉社から入手した。ケーシングは、上部704と底部706を有し、それらは4つのネジで固定されている。図18に図示されていない2つのネジは、図示されている2つのネジの裏側にある。リチウム金属（マサチューセッツ州ワードヒルのAlfa/Aesar社製）を負極712に用いた。負極712は、底部706の内部に配置した。セパレータ714は、セルガード2400（ノースカロライナ州シャルロットのヘキスト・セラニーズ社製）をリチウム金属の上に配置した。テフロンリング716をセパレータ714の上に配置した。正極718は、メッシュ側を上にしてテフロンリング716の内部に配置した。アルミニウムペレット720を、正極718の上に配置し、電解質を加えた。EM産業製（ニューヨーク州ホーソン）の電解質は、 $1\text{ M LiPF}_6$ を含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート1：1である。テフロンリングは、上部704と底部706との間に配置され、2つの電極を電氣的に絶縁する。同様に、ネジ708は、テフロンのスリーブの内部に配置され、ネジ708を上部704と底部706とから電氣的に絶縁する。電池テスターとセル700との間の電氣的接続は、上部704と底部706とを介して行われる。

#### 【0155】

サンプルの試験は、放電率 $0.11\text{ mA/cm}^2$ と充電率 $0.08\text{ mA/cm}^2$ で、25℃、1.8V～3.4Vの間をサイクルさせて行った。測定は、マコール（Maccor）社（オクラホマ州タルサ）のマコール・バッテリー・テスト・システムのシリーズ4000を用いて行った。充電／放電のプロフィールを記録し、各サイクルにおける活物質の放電容量を算出した。

#### 【0156】

電圧を放電時間で積分し、それに電流をかけたものを活物質の重量で割ることにより、エネルギー密度を算出した。試験における放電電流は0.2mAで、電流密度 $0.11\text{ mA/cm}^2$ に対応し、試験における充電電流は0.16mAで、電流密度 $0.08\text{ mA/cm}^2$ に対応する。活物質の重量は約7mg～約10mgである。

#### 【0157】

##### 実施例4－サブミクロンの $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いて作製したリチウム電池の放電結果

本実施例では、上述の実施例2に記載の方法で製造した結晶性の $\text{V}_2\text{O}_5$ のエネルギー密度及び比容量を評価した。

#### 【0158】

実施例2に記載の方法で製造した4つの $\text{V}_2\text{O}_5$ （それぞれ、サンプル1～4と表示する。）と、ワイオミング州ミルウォーキーのセラック社の市販の $\text{V}_2\text{O}_5$ （サンプル5と表示する。）を用いて電池を作製した。5個のセルは、封止直後の開放電圧が約3.4Vで

あった。セルについて、室温で上述の条件で定電流放電を行った。

#### 【0159】

電圧と容量、そしてエネルギーとの関係を、それぞれ図19と20に示す。2個の電池サンプルは、サンプル4の $V_2O_5$ 粒子を用いて、比較のために作製した。5個のセルの最初の放電時の比容量は、1) 0.4156、2) 0.4316、3) 0.4388、4) 0.4454、そして5) 0.4073 Ah/g 酸化バナジウムであった。同様に、5個のセルの最初の放電時のエネルギー密度は、1) 0.1018、2) 0.1073、3) 0.1092、4) 0.1114、そして5) 0.1012 Wh/g 酸化バナジウムであった。

#### 【0160】

実施例5—サブミクロンの $V_2O_5$ を用いて作製したリチウム電池のサイクル結果

5つの $V_2O_5$ を用いて作製したセルのサイクル特性について検討した。充電及び放電試験は、上述のように定電流で行った。各電極は、約7mg~10mgのナノ粒子を含有している。電流は、放電時約0.2mA、充電時約0.15mAである。セルをまず1.8Vまで放電した後、3.4Vまで充電した。

#### 【0161】

充電／放電プロフィールを記録し、比容量を算出した。比容量は、放電容量を活物質の重量で割ることにより算出した。図21は、サンプル1から4の放電曲線であり、市販の $V_2O_5$ （サンプル5）の放電曲線を比較している。すべてのサンプルが、1.8Vまで放電すると、リチウムの $V_2O_5$ マトリックスへの不可逆的な挿入により、第1回目のサイ 20  
クルでかなりの容量を損失する。レーザ熱分解法により製造した酸化バナジウムから製造した $V_2O_5$ 粉末を用いた電池は、50サイクルまで、市販の酸化バナジウムと同等又はそれ以上の良好なサイクル特性を示した。

#### 【0162】

銀バナジウム酸化物粒子を用いた実施例

以下の実施例は、サブミクロンの銀バナジウム酸化物粒子をリチウム系電池に用いた場合の、向上した電池特性の成果を示している。

#### 【0163】

カソード材料は、実施例3に記載の銀バナジウム酸化物粉末を用い、上述のカソード製造プロセスにより製造した。加圧し乾燥したディスクを2025コインセルのカソードとして用いた。コインセルの作製に際し、厚さ3ミルで1.6cm<sup>2</sup>のニッケルのエキスパンドメタル（Deiker社製、3Ni5-077）を打抜き、集電体として、2025コインセルのハードウェアのステンレス鋼製カバー（日本の大阪の宝泉社のカタログNo. 10769）の内側に抵抗溶接した。電池グレードのリチウム箔（厚さ0.75mm、）はAlfa/Aesar社（マサチューセッツ州ワードヒル）より入手し2cm<sup>2</sup>に打抜き、ニッケルのエキスパンドメタルに冷間溶接した。多孔性のポリプロピレン製セパレータ（セルガード2400、ノースカロライナ州シャルロットのヘキスト・セラニーズ社製）は適当な大きさ（約3/4インチで厚さ1ミル）のものを、リチウムのディスクの上に配置した。セパレータは、用いる電解質に前もって浸漬した。

#### 【0164】

所定量の電解質を、このセパレータ／リチウムのアセンブリに添加した。電解質溶液は1M LiPF<sub>6</sub>を含んでいる。実施例8を除き、電解質の溶媒は体積比1:1のエチレンカーボネート／DMEの混合溶媒である。実施例8では、電池特性への溶媒の影響を評価するように、電解質溶液の溶媒を選択した。厚さ3ミルで1.6cm<sup>2</sup>のステンレス鋼のエキスパンドメタル（Deiker社製、3SS-（316L）7-077）を打抜き、2025コインセルのハードウェアのステンレス鋼製の缶の内側に抵抗溶接した。カソードペレットをステンレス鋼のエキスパンドメタルの上に配置し、上記のセパレータ／リチウムのアセンブリと組合せた。ステンレス鋼製の缶とステンレス鋼製のカバーは、プロピレン製のグロメットを介して互いに離間配置されている。組合わせたアセンブリをククリンプして一体化し、試験用のコインセルとして用いた。セルを雰囲気制御可能なチャンバ 40

10

20

30

40

50

中に配置し、試験前に  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  で 3 ～ 4 時間放置し、平衡状態とした。

#### 【0165】

平衡状態のセルについて、連続放電時の特性と、パルスモード時の特性を評価した。マコーン社製（オクラホマ州タルサ）のマコーン・バッテリー・テスト・システムのシリーズ 4000 を用いて測定を制御した。連続放電測定は、セルに定電流放電  $0.309\text{ mA/cm}^2$  を行うことにより測定した。電圧が  $1.0\text{ V}$  に達すると、電圧を  $1.0\text{ V}$  に 5 時間維持するように放電電流を減らした。 $1.0\text{ V}$  での放電により、有限の電流値による放電を原因とする分極効果の影響を受けないようにして容量の測定を行うことができる。これにより、無限にゆっくりと放電させることにより得られる最大値に非常に近い容量の測定が可能となる。

10

#### 【0166】

パルス測定は、カットオフ電圧を  $1.5\text{ V}$  とし、30 分毎にパルス列を与えることにより行った。ここで、各パルス列は、15 秒間隔の 10 秒パルス 4 個からなり、4 個のパルスはそれぞれ電流密度が  $25\text{ mA/cm}^2$  である。いくつかの実施例では、以下のようにレートの影響について詳しく検討した。各測定において、放電プロフィールを記録し、活物質の放電容量及びエネルギー密度を算出した。

#### 【0167】

実施例 6 - サブミクロンの銀バナジウム酸化物粒子を用いたリチウム電池

本実施例では、異なる条件で製造した銀バナジウム酸化物粒子を用いた電池の特性を示す。異なる反応条件で製造した銀バナジウム酸化物粒子を用い、一連のセルを作製した。さらに、銀バナジウム酸化物の合成における混合速度の電池特性への影響について検討した。さらに、銀／バナジウム比を変化させ、その影響も検討した。

20

#### 【0168】

$\text{VO}_2$  を出発材料として用い、実施例 3 に記載の異なる方法で製造した銀バナジウム酸化物粉末を用いて一連のセルを作製した。特に、7 つのサンプルについては、銀バナジウム酸化物を製造するに際し、異なる処理時間および処理温度、すなわち、1)  $300^\circ\text{C}$  で 2 時間、2)  $300^\circ\text{C}$  で 4 時間、3)  $350^\circ\text{C}$  で 1.5 時間、4)  $350^\circ\text{C}$  で 2 時間、5)  $350^\circ\text{C}$  で 4 時間、6)  $375^\circ\text{C}$  で 1.5 時間、7)  $375^\circ\text{C}$  で 2 時間で製造した。コインセルを作製するため、カソードペレットを、 $140\text{ mg} \sim 150\text{ mg}$  のナノスケールの銀バナジウム酸化物を用いて成形した。7 個のセルのクリンプ直後の開放電圧は  $3.4\text{ V} \sim 3.6\text{ V}$  であった。セルに対し、有効な界面電極面積  $\text{cm}^2$  当たり  $0.309\text{ mA}$  を流す定電流放電を行った。同じセルについてパルスモードの試験も行った。

30

#### 【0169】

バックグラウンド電圧（実線）と各列の第 1 パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図 22 と 23 に示す。パルス試験は、電流密度  $25\text{ mA/cm}^2$  でカットオフ電圧  $1.5\text{ V}$  で行った。バックグラウンド電圧は、各パルス列の第 1 パルスの前の開放電圧である。パルスモードにおける高率電池においては、バックグラウンド電圧とパルス電圧との差が材料のレート性能を表わす。バックグラウンド電圧とパルス電圧との差（デルタ電圧）が小さければ、材料は高率特性を示す。高温・短時間で製造された銀バナジウム酸化物は、低いデルタ電圧を示す。最良のデルタ電圧は、 $350^\circ\text{C}$  で 2 時間の処理の場合であった。しかし、パルスモードに基く限り、すべての処理条件は良好な結果であった。

40

#### 【0170】

また、攪拌炉の中で  $\text{V}_2\text{O}_5$  と硝酸銀の組合わせを  $150 \sim 200\text{ rpm}$  の高速で混合することにより（セル 1）、 $50\text{ rpm}$  で混合した場合（セル 2）に比べ優れた結果が得られた。クリンプ直後の 2 つのセルの開放電圧は、 $3.4 \sim 3.6\text{ V}$  であった。それらのセルに対し、有効な界面電極面積  $\text{cm}^2$  当たり  $0.309\text{ mA}$  を流す定電流放電を行った。同じセルについてパルスモードの試験も行った。

#### 【0171】

バックグラウンド電圧（実線）と各列の第 1 パルスの低パルス電圧（破線）についての電

50

圧と時間の関係を図 24 に示す。より高速で混合して調製した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードの方がより優れた特性が得られた。パルス条件では、高速の混合速度で合成した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードは、比出力が  $861 \text{ mW/g}$  であるのに対し、低速の混合速度で合成した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードでは  $863 \text{ mW/g}$  であった。パルスモードでは、電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$  で電圧  $1.5 \text{ V}$  までパルス放電した場合、高速の混合速度で合成した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードは約  $10\%$  パルス列が多かった。また、電圧  $1.5 \text{ V}$  までパルス放電した場合、高速の混合速度で合成した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードは、パルス比容量が  $296 \text{ mAh/g}$ 、そしてパルス比エネルギーが  $664 \text{ mWh/g}$  であるのに対し、低速の混合速度で合成した銀バナジウム酸化物を用いて作製したカソードでは、パルス比容量が  $283 \text{ mAh/g}$ 、そしてパルス比エネルギーが  $623 \text{ mWh/g}$  であった。

#### 【0172】

別のセルのグループを、実施例 3 に記載のように銀／バナジウム比を変化させた銀バナジウム酸化物を用いて、上述の方法により作製した。銀バナジウム酸化物は、 $\text{VO}_2$  を出発材料とし、 $350^\circ\text{C}$  で 4 時間の熱処理により製造した。5 個のセルのバナジウム／銀の比は、それぞれ、1)  $1:1$ 、2)  $1:0.95$ 、3)  $1:0.9$ 、4)  $1:0.875$ 、5)  $1:0.85$  である。それらのカソードは、 $140 \text{ mg} \sim 150 \text{ mg}$  のナノスケールの銀バナジウム酸化物粒子を含有している。クリンプ直後の 2 つのセルの開放電圧は、 $3.4 \sim 3.6 \text{ V}$  であった。それらのセルに対し、有効な界面電極面積  $\text{cm}^2$  当たり  $0.309 \text{ mA}$  を流す定電流放電を行った。同じセルについてパルスモードの試験も行った。

#### 【0173】

バックグラウンド電圧（実線）と各列の第 1 パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図 25 に示す。銀の含有量の高いカソードの方が、電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$  で電圧  $1.5 \text{ V}$  までパルス放電するパルスモードでは、優れた特性を示した。特に、銀の含有量の高くなると、バックグラウンド電圧とパルス電圧との差であるデルタ電圧が小さくなる傾向が認められた。デルタ電圧が小さいことは、より高率の材料であることを示す。 $1.5 \text{ V}$  までのパルスモードでは、約  $280 \sim 290 \text{ mAh/g}$  の比容量が得られた。

#### 【0174】

実施例 7ーブレンドー混合されたカソード材料組成物とホモジナイズドされたカソード材料組成物との対比

本実施例は、ホモジナイズドされたカソード材料組成物の優れた特性を示す。さらに、カソード成分をホモジナイザーで混合することにより優れた結果が得られた。銀バナジウム酸化物は、 $\text{VO}_2$  を出発材料とし、攪拌容器中で  $350^\circ\text{C}$  で 4 時間熱処理を行うことにより製造した。

#### 【0175】

上述のように、ホモジナイザー又はブレンドーを用いて混合したカソード組成物を用いてセルを作製した。ホモジナイズドされたカソード材料とブレンドー混合されたカソード材料の、クリンプ直後の開放電圧は  $3.4 \sim 3.6 \text{ V}$  であった。それらのセルに対し、有効な界面電極面積  $\text{cm}^2$  当たり  $0.309 \text{ mA}$  を流す定電流放電を行った。同じセルについてパルスモードの試験も行った。

#### 【0176】

バックグラウンド電圧（実線）と各列の第 1 パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図 26 に示す。ここで、ホモジナイズドされたカソード材料の結果は I と表示し、ブレンドー混合されたカソード材料の結果は II と表示した。ホモジナイズドされたカソード材料の場合、特性が顕著に向上した。パルスモードでは、電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$  で  $1.5 \text{ V}$  までパルス放電した場合、ホモジナイズドされたカソードは約  $20\%$  パルス列が多かった。 $1.5 \text{ V}$  までパルス放電した場合、ホモジナイズドされたカソードの場合、パルス比容量が  $292 \text{ mAh/g}$ 、そしてパルス比エネルギーが  $650 \text{ mWh}$

／gであるのに対し、ブレンダー混合されたカソードでは、パルス比容量が276 mAh／g、そしてパルス比エネルギーが580 mWh／gであった。

#### 【0177】

#### 実施例8－電解質溶媒の影響

本実施例では、電解質に高イオン導電性の溶媒を用いることによるレート性能の向上の可能性について検討した。

#### 【0178】

異なる3種の電解質溶媒を用い同様のセルを作製した。第1の溶媒は体積比1：1のエチレンカーボネート（EC）／DMEであり、第2の溶媒は体積比1：1：1のエチレンカーボネート／DME／トリグリム（3G）であり、第3の溶媒は体積比1：1のエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート（DMC）である。塩は1モル濃度のLiPF<sub>6</sub>である。同じセルについて連続電流モードとパルスモードで試験を行った。

#### 【0179】

バックグラウンド電圧（実線）と各列の第1パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図27に示す。パルスモードでは、電流密度25 mA／cm<sup>2</sup>で1.5 Vまでパルス放電した場合、エチレンカーボネートとDMEの混合物は、その高イオン導電性により、優れたパルス特性を示した。特に、エチレンカーボネートとDMEの混合物は、時間とともにデルタ電圧が低下した。電圧と容量の関係を図28に示す。エチレンカーボネートとDMEの混合物は、エチレンカーボネート－DME－トリグリムの混合物よりも顕著に高い容量を有し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合物と同等の容量を有していた。

#### 【0180】

エチレンカーボネートとDMEの混合物のパルス比容量とパルス比エネルギーも、表2に示すように顕著に高い値が得られた。表2の値は、パルスモードの場合、電流密度25 mA／cm<sup>2</sup>で1.5 Vまでパルス放電した時の値、連続放電モードの場合、電流密度0.309 mA／cm<sup>2</sup>で1.0 Vまで放電した時の値である。

#### 【0181】

#### 【表2】

|                        | EC+DMC | EC+DME | EC+DME+3G |
|------------------------|--------|--------|-----------|
| パルス比容量 (mAh/g)         | 283    | 285    | 280       |
| パルス比エネルギー (mWh/g)      | 612    | 646    | 575       |
| 最大比出力 (mW/g)           | 828    | 884    | 783       |
| 平均比出力 (mW/g)           | 696    | 763    | 688       |
| 平均電圧 (パルスモード)          | 2.157  | 2.279  | 2.054     |
| 2 Vまでの比容量 (mAh/g)      | 276    | 282    | 222       |
| 2 Vまでの比エネルギー (mWh/g)   | 690    | 738    | 582       |
| 1.5 Vまでの比容量 (mAh/g)    | 316    | 315    | 250       |
| 1.5 Vまでの比エネルギー (mWh/g) | 792    | 797    | 630       |
| 1 Vまでの比容量 (mAh/g)      | 362    | 372    | 310       |
| 1 Vまでの比エネルギー (mWh/g)   | 838    | 862    | 702       |

#### 【0182】

### 実施例 9－種々の導電性粒子

本実施例は、導電性希釈剤としてグラファイト粒子に代えて銀粒子を用いた場合の結果を示す。以下に示す2つの電流密度とともに、種々の電流密度についての結果も得られた。

#### 【0183】

標準的な導電性グラファイト粒子（A）、レーザ熱分解法により製造した銀粒子（B）、そして市販の銀粒子（C）を用いてセルを作製した。銀粒子の製造方法は、ライツらの米国特許出願第09／311,506号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており、出典を明示することにより明細書の一部となる。市販の銀粒子（平均粒径が1ミクロンで表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ ）は、ワイオミング州ミルウォーキーのアルドリッチ社から入手した。バックグラウンド電圧（実線）と、電流密度 $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図29に示す。市販の銀粒子のパルス特性は非常に悪かった。ナノ粒子の銀及びグラファイトは、電流密度 $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまでパルス放電で同等の特性を示した。

10

#### 【0184】

バックグラウンド電圧（実線）と、電流密度 $60\text{ mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧（破線）についての電圧と時間の関係を図30に示す。高い電流密度でも、いずれの導電媒体も同等の特性を示した。

#### 【0185】

### 実施例 10－カソードの厚さの影響

20

本実施例は、カソードの厚さの電池特性への影響を検討したものである。

#### 【0186】

銀バナジウム酸化物70重量%、グラファイト10重量%、アセチレンブラック10重量%、そしてテフロン10重量%を含む、同じカソード組成物を用いてセルを作製した。厚いカソードは、銀バナジウム酸化物と導電性粒子の量を多くし、薄いカソードは、銀バナジウム酸化物とカーボンの量が少なくなるようにした。それらのセルに対し、1Vまで、有効な界面電極面積 $\text{cm}^2$ 当たり $0.309\text{ mA}$ を流す定電流放電を行った。同じセルについてパルスモードの試験も行った。

#### 【0187】

図31は、連続電流モードでの放電時間をプロットしたものである。カソードが薄くなると放電時間が短くなり、カソードが厚くなると放電時間が長くなった。対応する比容量をプロットしたものを図32に示す。厚さ $0.2\text{ mm}$ と $0.3\text{ mm}$ の薄い電極は、1Vまで非常に高い比容量 $424\text{ mAh}/\text{g}$ を有していた。同様に、厚い電極は、その放電時間が長いことにより、比容量 $410\text{ mAh}/\text{g}$ を有しており、より多くのリチウムイオンをカソードのマトリックスの中にインターカレートさせることができる。カソードの厚さと比エネルギーとの関係をプロットしたものを図33に示す。 $0.2\text{ mm}$ のカソードの4倍の厚さを持つ $0.8\text{ mm}$ のカソードだけが、比エネルギーが8%減少した。

30

#### 【0188】

バックグラウンド電圧（上側の線）と、電流密度 $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧（下側の線）についての電圧と時間の関係を図34に示す。厚いカソードは放電時間が長いので、その曲線は、薄いカソードに対応する曲線よりも上方にある厚いカソードに対応する曲線と連続している。バックグラウンド電圧（上側の線）と、電流密度 $70\text{ mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまでパルス放電した時の第1パルスの低パルス電圧（下側の線）についての電圧と時間の関係を図35に示す。この高電流密度では、厚いカソードが高率を維持していた。1.5Vまでの比エネルギーと比出力と、レート及び厚さとの関係を、それぞれ図36と37に示す。厚さ $0.6\text{ mm}$ のカソードは、すべてのレートで高い比エネルギーを有していた。カソードの厚さを増加させると、すべてのパルス放電レートで比出力が減少した。これは、厚い電極は活物質を多く含有しているからである。

40

#### 【0189】

50

### 実施例 1 1 - カソード密度の影響

3つの異なるカソード密度の電池特性への影響について検討した。カソードを異なる圧力で加圧し、異なる密度を得た。

#### 【0190】

密度の異なる3個のカソードを作製した。2.2 g / 立方センチメートル (cc) は、他の実施例の場合と同じ密度である。また、密度1.8 g / ccと2.6 g / ccのカソードも作製した。通常、好ましい高密度カソードの密度は、約2.4 g / cc ~ 約2.8 g / ccである。バックグラウンド電圧 (実線) と、電流密度25 mA / cm<sup>2</sup> で1.5 Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧 (破線) についての電圧と時間の関係を図38に示す。このパルス電流密度では、すべて同様の結果が得られた。バックグラウンド電圧 (上側の線) と、電流密度60 mA / cm<sup>2</sup> で1.5 Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧 (下側の線) についての電圧と時間の関係を図39に示す。これらの結果は、高密度のカソードが、高いパルスレートを達成できることを示している。 10

#### 【0191】

比エネルギーと、パルス電流密度及びカソード密度との関係を図40に示す。中間の密度は、高レート以外では高い比エネルギーを有しており、高レートでは、高密度のカソードが高い比エネルギーを有している。比出力と、パルス電流密度及びカソード密度との関係をプロットしたものを図41に示す。中間の密度は、すべての評価したレートで高い比出力を有していた。高密度のカソードは、低レート及び高レートにおいて、中間の密度のカソードと同等の比出力を有していた。 20

#### 【0192】

また、厚い電極についても、カソード密度の影響を検討した。バックグラウンド電圧 (上側の線) と、電流密度25 mA / cm<sup>2</sup> で1.5 Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧 (下側の線) についての電圧と時間の関係を、厚さ0.6 mmで密度が2種類の場合、そして厚さ0.46 mmで密度が1種類の場合について、図42に示す。このパルス電流密度では、すべての厚さ及び密度に関し、同様のデルタ電圧が得られた。バックグラウンド電圧 (上側の線) と、電流密度70 mA / cm<sup>2</sup> で1.5 Vまでパルス放電した時の各列の第1パルスの低パルス電圧 (下側の線) についての電圧と時間の関係を、上記と同じ厚さと密度の場合について、図43に示す。これらの結果は、高密度の厚いカソードが、高パルスレートを達成できることを示している。 30

#### 【0193】

### 実施例 1 2 - 種々のパルス電流における放電

本実施例は、本発明の改良されたセルにおいて、非常に高い高率性能が達成可能であることを示すものである。

#### 【0194】

バックグラウンド電圧 (実線) と、第1パルスの低パルス電圧 (破線) についての電圧と時間の関係を、図44に示す。図44におけるパルス電流密度は、1.5 Vまで、25 mA / cm<sup>2</sup>、40 mA / cm<sup>2</sup>、50 mA / cm<sup>2</sup>、60 mA / cm<sup>2</sup>、70 mA / cm<sup>2</sup>、80 mA / cm<sup>2</sup>、90 mA / cm<sup>2</sup> である。この結果によれば、サブミクロンの銀バナジウム酸化物粒子をカソードに用いると、90 mA / cm<sup>2</sup> mでのパルス電流密度まで高率性能を有することがわかる。ここで、カソード組成物は銀バナジウム酸化物70重量%、グラファイト10重量%、アセチレンブラック10重量%、そしてテフロン10重量%を含むものである。 40

#### 【0195】

### 実施例 1 3 - 電圧遅れの評価

本実施例は、本発明の電池が、パルスモードにおいて、電圧遅れがほとんどないことを示すものである。

#### 【0196】

電圧遅れは、電圧低下又は電圧降下であり、銀バナジウム酸化物電池のパルスモードにお 50

いて、約 2.6 V で通常観測される。電圧遅れについては、すでに説明されている。電圧遅れを評価するため、3つの試験を別々に行った。第1の試験では、電池を  $1\text{ mA/cm}^2$  の電流密度で 2.6 V まで定電流放電した。ここで、2.6 V は、銀が金属銀へと還元され、カソードマトリックスから排除される電圧である。2.6 V に達すると、上述のパルス列を用いる標準加速パルス試験を行った。そのパルス試験を、第1パルスの低パルス電圧が 1.5 V に達するまで行った。バックグラウンド電圧（上側の線）と、第1パルスの低パルス電圧（下側の線）についての電圧と時間の関係を、図 45 に示す。ここで、4つのパルス電流密度は、 $25\text{ mA/cm}^2$ 、 $50\text{ mA/cm}^2$ 、 $60\text{ mA/cm}^2$ 、そして  $70\text{ mA/cm}^2$  である。電圧遅れは認められなかった。

#### 【0197】

10

第2の試験の条件は、2.5 V まで定電流放電を行わなかった以外は、第1の試験と同じである。第2の試験における、バックグラウンド電圧（上側の線）と、第1パルスの低パルス電圧（下側の線）についての電圧と時間の関係を、図 46 に示す。ここで、1.5 V までの4つのパルス電流密度は、 $25\text{ mA/cm}^2$ 、 $50\text{ mA/cm}^2$ 、 $60\text{ mA/cm}^2$ 、そして  $70\text{ mA/cm}^2$  である。この場合も、電圧遅れは認められなかった。

#### 【0198】

第3の試験は、電池に  $100\text{ k}\Omega$  の抵抗を直列に接続し、電流密度  $60\text{ mA/cm}^2$  で加速パルス試験を行った。抵抗は、電圧遅れの影響を強くするために用いた。第1パルスの低パルス電圧が 1.5 V に達した時、試験を終了した。バックグラウンド電圧（上側の線）と、第1パルスの低パルス電圧（下側の線）についての電圧と時間の関係を、図 47 に示す。なお、抵抗を接続しない比較試験の結果も示した。この場合も、電圧遅れは認められなかった。

20

#### 【0199】

他の銀バナジウム酸化物電池においては、電圧遅れの影響を低減すべくいくつかの添加物が用いられている。例えば、米国特許第 6,096,447 号を参照されたい。なお、これは出典を明示することにより明細書の一部となる。本発明の銀バナジウム酸化物電池の場合、添加物は不要である。

#### 【0200】

上述の実施例は例示であり、限定的に解釈されるべきではない。さらなる実施例も以下の特許請求の範囲に含まれる。本願発明は、好ましい実施例を参照して説明したが、当業者は、本願発明の精神及び範囲から逸脱することなく、形式及び細部における変更が可能であることを明白に理解するであろう。

30

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】レーザ熱分解装置の一実施例の模式断面図であり、その断面はレーザ照射路の中央における断面である。上部の挿入図は排気ノズルの底面図であり、下部の挿入図は導入ノズルの上面図である。

【図2】蒸気状反応物を図1のレーザ熱分解装置に供給するための反応物供給装置の模式側面図である。

【図3】エアロゾル反応物を図1のレーザ熱分解装置に供給するための反応物供給装置の模式側面図である。

40

【図4】レーザ熱分解装置の別の実施例の斜視図である。

【図5】図4の別のレーザ熱分解装置の導入ノズルの断面図であり、その断面はノズルの中心を通るノズルの長手方向の断面である。

【図6】図4の別のレーザ熱分解装置の導入ノズルの断面図であり、その断面はノズルの中心を通るノズルの幅方向の断面である。

【図7】レーザ熱分解用の延長された反応チャンバの一実施例を示す斜視図である。

【図8】レーザ熱分解用の延長された反応チャンバの一実施例を示す斜視図である。

【図9】図8の反応チャンバの一部切欠側面図である。

【図10】図8の反応チャンバの10-10線における部分断面図を含む側面図である。

【図11】図8のチャンバに用いる反応物用ノズルの一実施例を示す部分斜視図である。

50

【図 1 2】ナノ粒子の熱処理に用いる装置の模式断面図であり、その断面は装置の中心を通る断面である。

【図 1 3】本発明に係る電池の模式斜視図である。

【図 1 4】レーザ熱分解法により製造したバナジウム組成物粒子の X 線回折図のプロットである。

【図 1 5】レーザ熱分解法により製造したバナジウム組成物粒子を熱処理して得た  $V_2O_5$  の X 線回折図のプロットである。

【図 1 6】銀バナジウム酸化物の 2 つのサンプルの示差走査熱量測定のプロットである。

【図 1 7】銀バナジウム酸化物のサンプルの 2 つの X 線回折図のプロットである。

【図 1 8】一試験セルの模式断面図であり、装置の 2 つのネジの切断面に沿った断面図である。 10

【図 1 9】 $V_2O_5$  を用いて作製した 5 個の電池の 1 回目の放電サイクルにおける、電圧と比容量の関係を示すプロットである。

【図 2 0】 $V_2O_5$  を用いて作製した 5 個の電池の 1 回目の放電サイクルにおける、電圧と比エネルギーの関係を示すプロットである。

【図 2 1】 $V_2O_5$  を用いて作製した 5 個の電池のサイクル数と比容量の関係を示すプロットである。

【図 2 2】異なる条件で製造した銀バナジウム酸化物を用いて作製した複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 20

【図 2 3】別の一連の条件で製造した銀バナジウム酸化物を用いて作製した複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 2 4】異なる混合条件で製造した銀バナジウム酸化物を用いて作製した 2 個のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 2 5】異なる銀／バナジウム比で製造した銀バナジウム酸化物を用いて作製した複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 2 6】銀バナジウム酸化物を用いて作製し、異なる条件でカソード材料を処理した 2 個のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 30

【図 2 7】銀バナジウム酸化物を用いて作製し、異なる電解質溶媒を用いた複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 2 8】図 2 7 のセルについて、 $0.309 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で 1.0 V まで放電させた時の電圧と比容量の関係を示すプロットである。

【図 2 9】銀バナジウム酸化物を用いて作製し、異なる導電性増量剤を用いた複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 40

【図 3 0】銀バナジウム酸化物を用いて作製し、異なる導電性増量剤を用いた 2 個のセルを、1.5 V まで  $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 3 1】銀バナジウム酸化物ペレットの厚さと電圧との関係を示すグラフである。

【図 3 2】銀バナジウム酸化物ペレットの厚さと比容量との関係を示すグラフである。

【図 3 3】銀バナジウム酸化物ペレットの厚さと比エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図 3 4】銀バナジウム酸化物を用いて作製し、カソードの厚さの異なる複数のセルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 50

【図 3 5】カソードの厚さの異なる 6 個のセルを、1.5 V まで  $70 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 3 6】銀バナジウム酸化物ペレットを用い厚さの異なる複数のカソードについての、パルス電流密度と比エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図 3 7】銀バナジウム酸化物ペレットを用い厚さの異なる複数のカソードについての、パルス電流密度と比出力との関係を示すグラフである。

【図 3 8】密度の異なるカソードを用いて作製した 3 個の銀バナジウム酸化物セルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 3 9】密度の異なるカソードを用いて作製した 3 個の銀バナジウム酸化物セルを、1.5 V まで  $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 10

【図 4 0】銀バナジウム酸化物ペレットを用いた厚さの異なる 3 個のカソードの、パルスモード速度と比エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図 4 1】銀バナジウム酸化物ペレットを用いた厚さの異なる 3 個のカソードの、パルスモード速度と比出力との関係を示すグラフである。

【図 4 2】密度と厚さの異なるカソードを用いて作製した 3 個の銀バナジウム酸化物セルを、1.5 V まで  $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 4 3】密度と厚さの異なるカソードを用いて作製した 3 個の銀バナジウム酸化物セルを、1.5 V まで  $70 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードした時の時間と電圧の関係を示すプロットである。 20

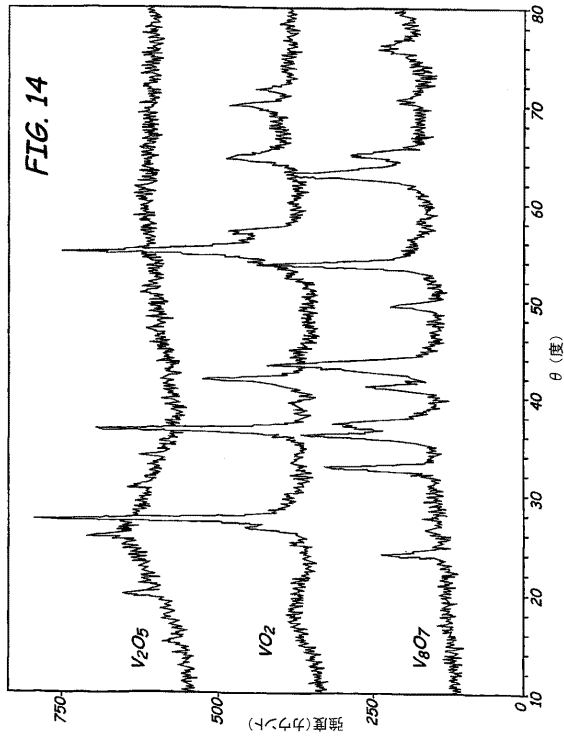
【図 4 4】銀バナジウム酸化物セルについて、1.5 V まで複数のパルス電流密度でパルスモードさせた時の時間と電圧の関係を示すプロットである。

【図 4 5】銀バナジウム酸化物セルについて、最初に 2.6 V まで連続放電で放電し、次いで 1.5 V まで 4 つの異なるパルス電流密度でパルスモードさせた時の、時間と電圧の関係を示すプロットである。

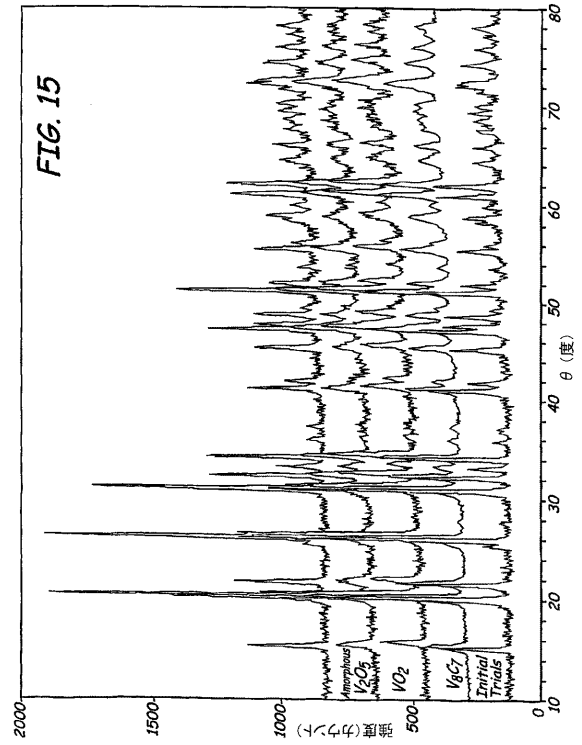
【図 4 6】銀バナジウム酸化物セルについて、最初に 2.5 V まで連続放電で放電し、次いで 1.5 V まで 4 つの異なるパルス電流密度でパルスモードさせた時の、時間と電圧の関係を示すプロットである。 30

【図 4 7】1.5 V まで  $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のパルス電流密度でパルスモードさせた時の、銀バナジウム酸化物セルの加速パルス試験のプロットであり、セルに  $100 \text{ k} \Omega$  の負荷を設けた場合と設けない場合の結果を示している。

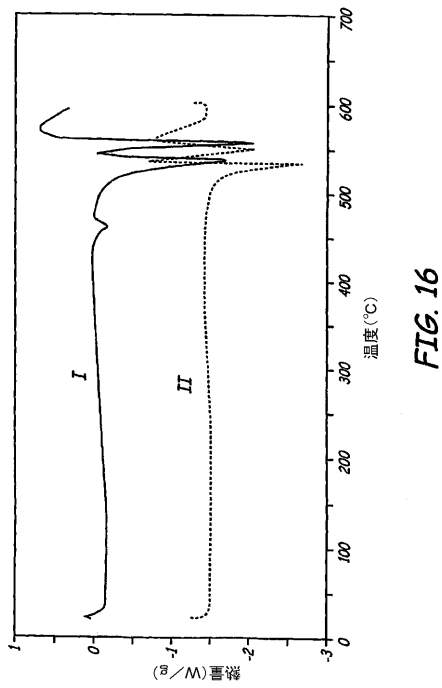
【図 1 4】



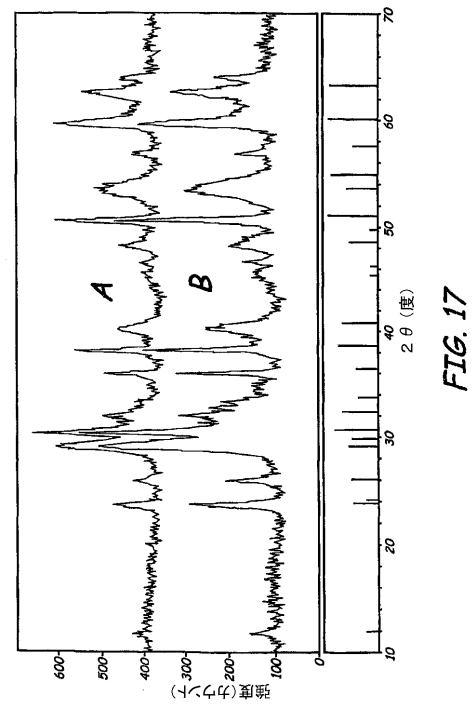
【図 1 5】



【図 1 6】



【図 1 7】



【図 19】

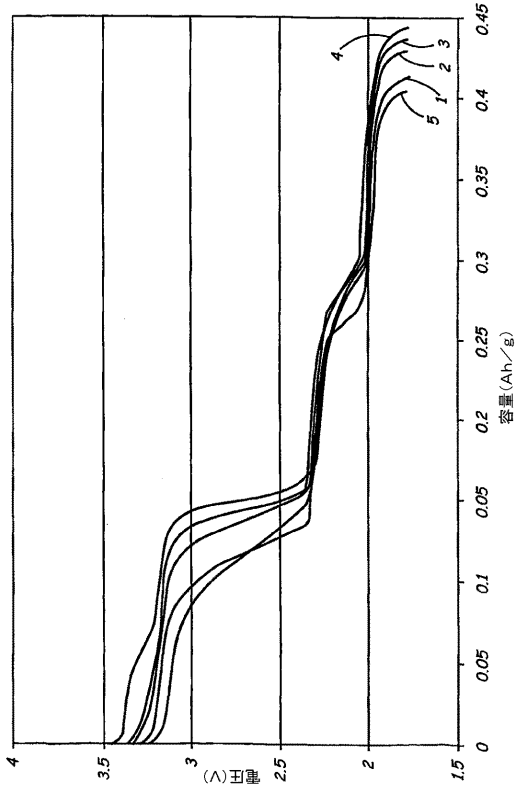


FIG. 19

【図 20】

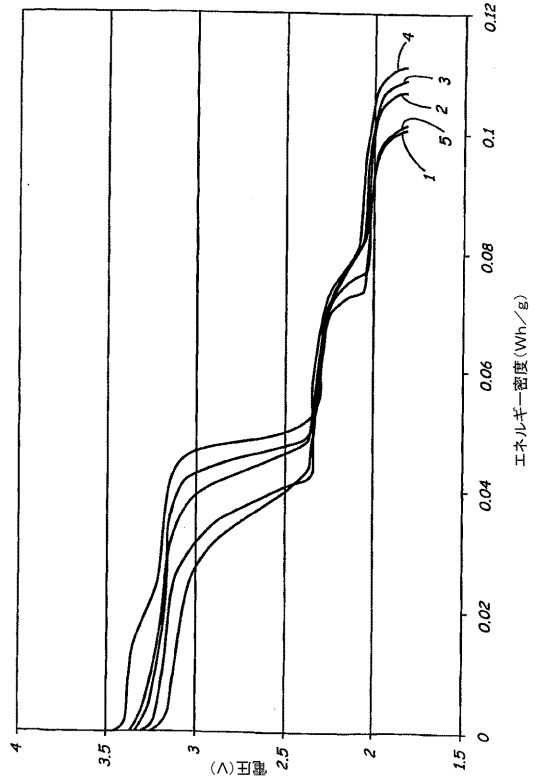


FIG. 20

【図 21】

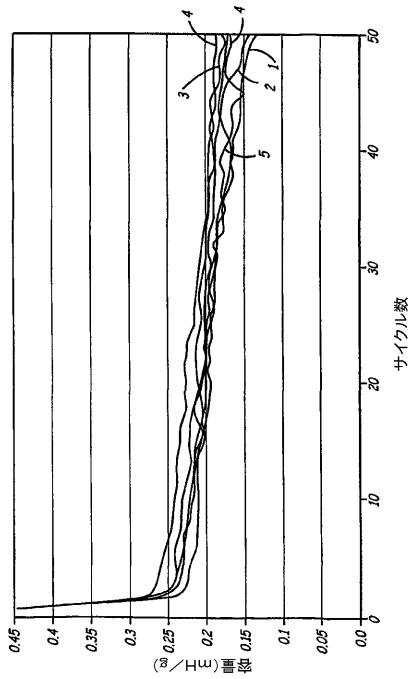


FIG. 21

【図 22】

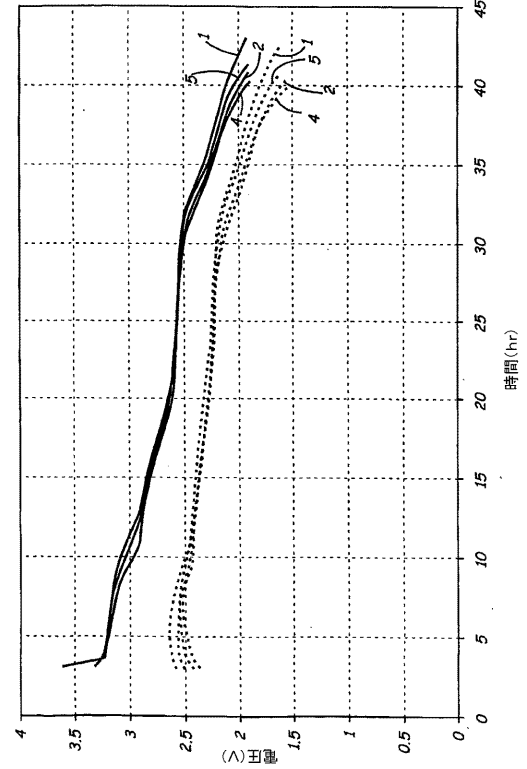


FIG. 22

【図 2 3】

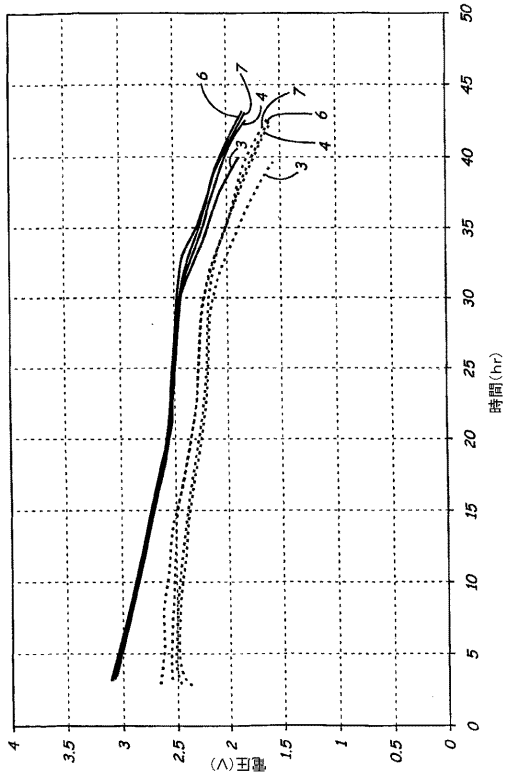


FIG. 23

【図 2 4】

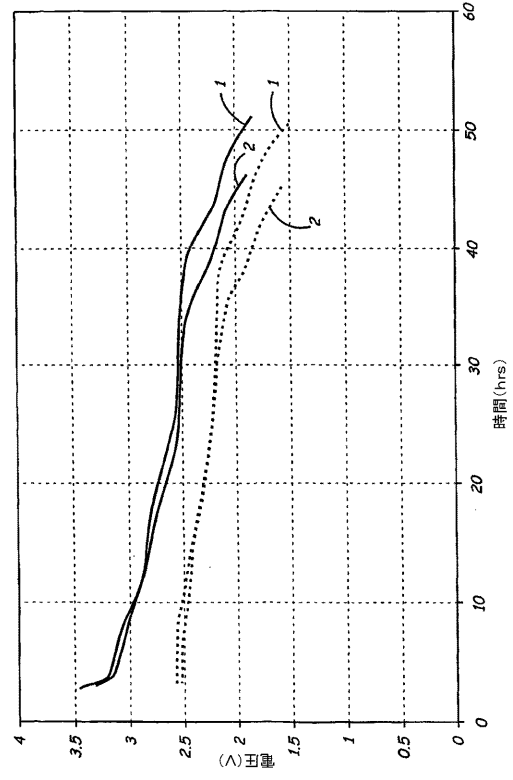


FIG. 24

【図 2 5】

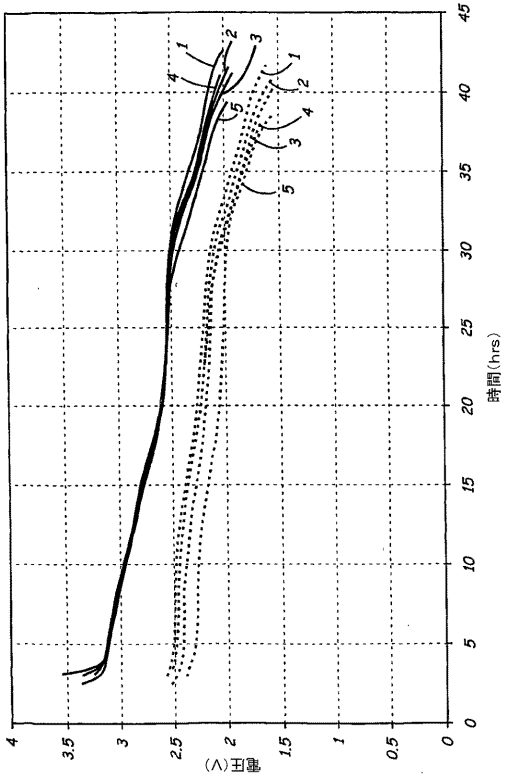


FIG. 25

【図 2 6】

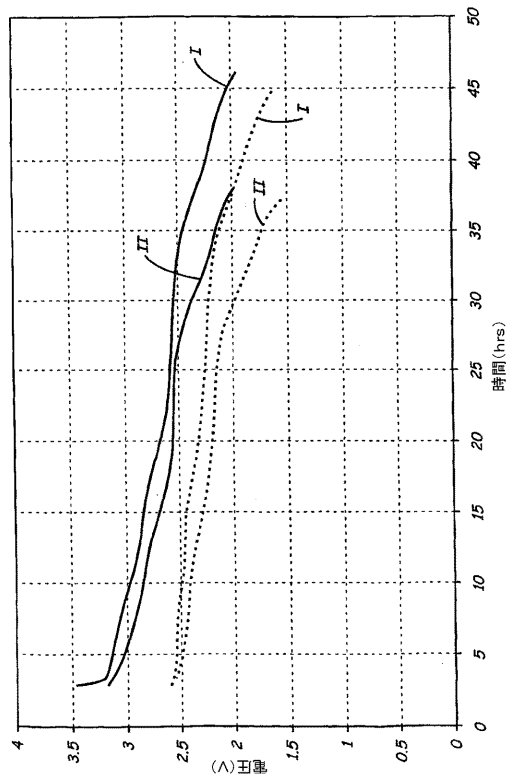


FIG. 26

【図 27】

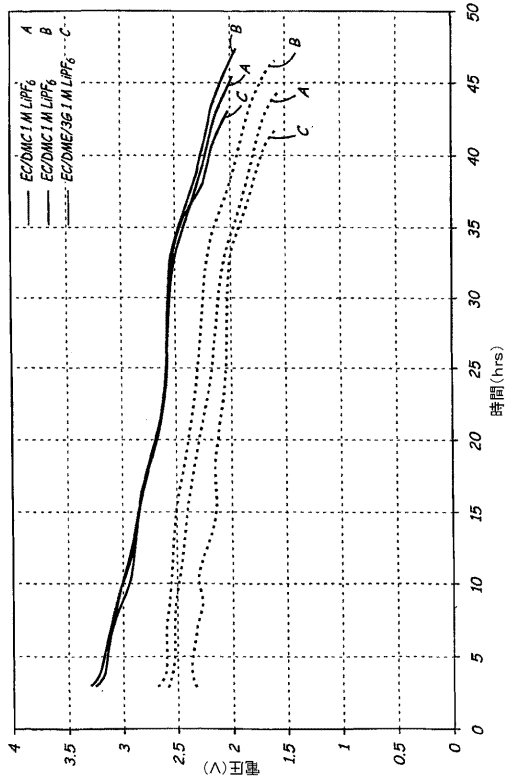


FIG. 27

【図 28】

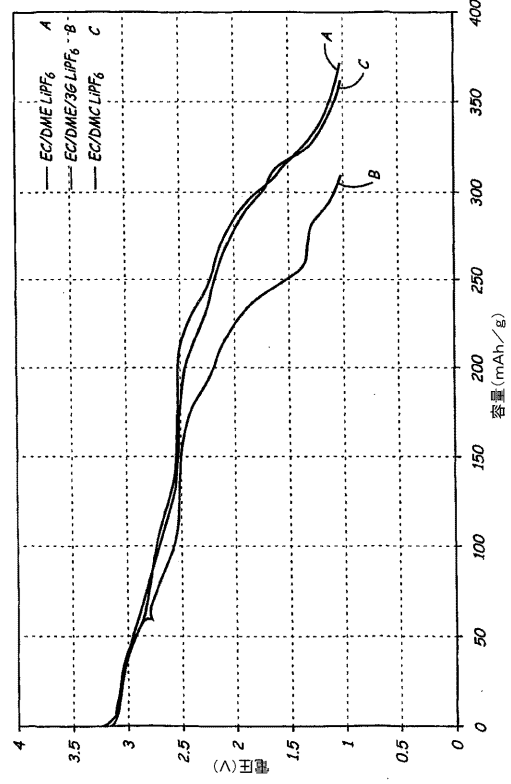


FIG. 28

【図 29】

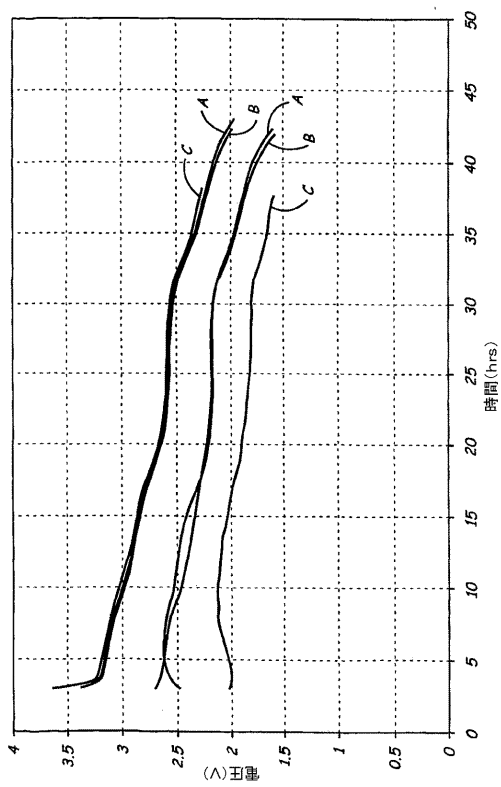


FIG. 29

【図 30】

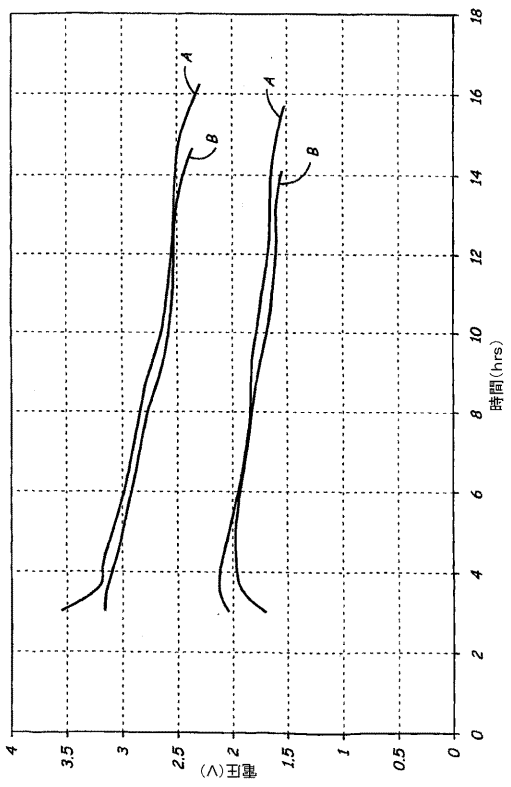


FIG. 30

【図 3 1】

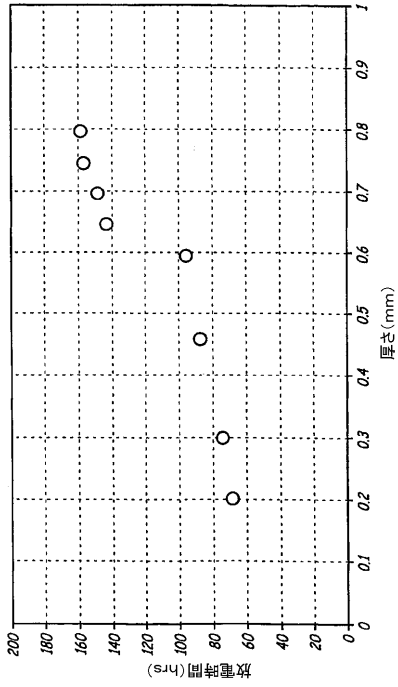


FIG. 31

【図 3 2】

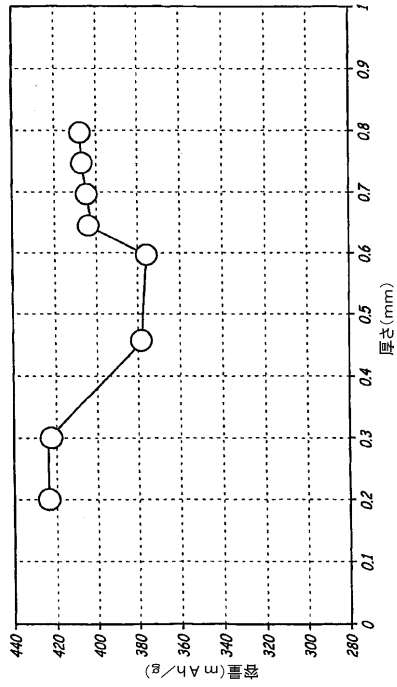


FIG. 32

【図 3 3】

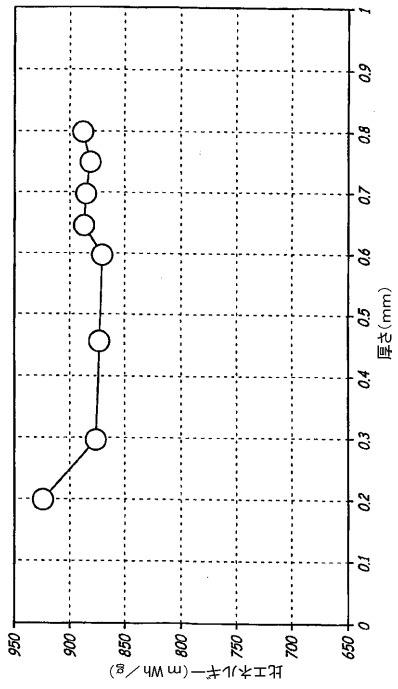


FIG. 33

【図 3 4】

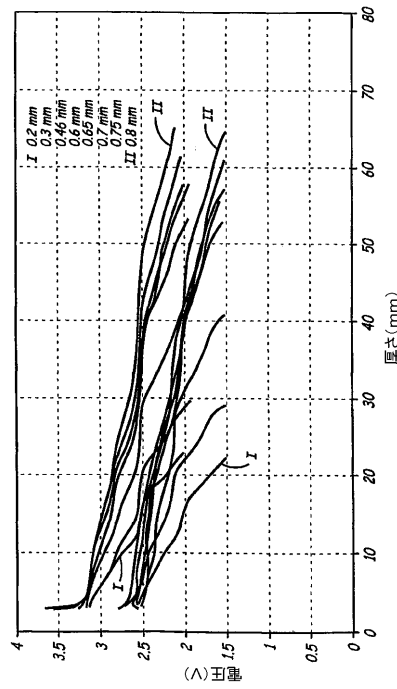


FIG. 34

【図 35】

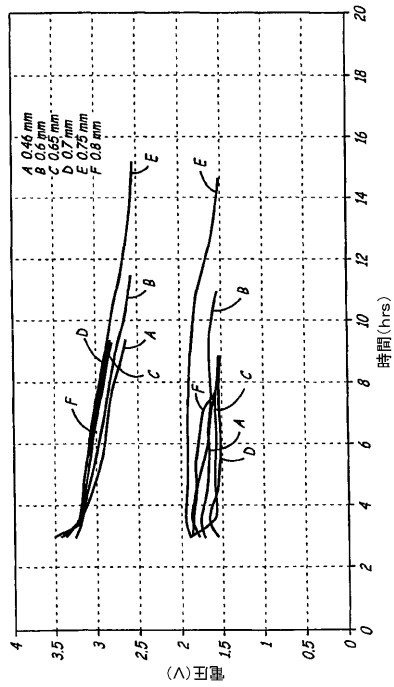


FIG. 35

【図 36】

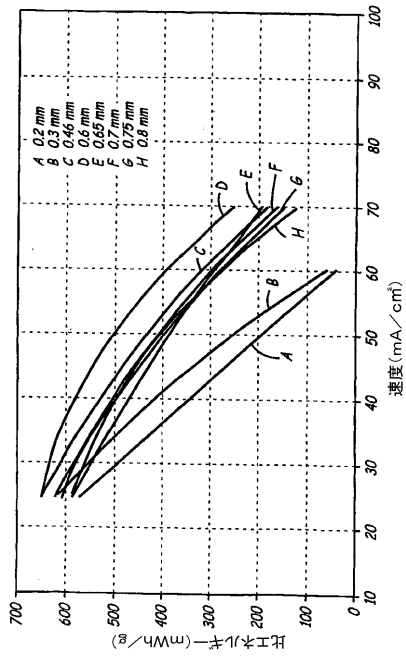


FIG. 36

【図 37】

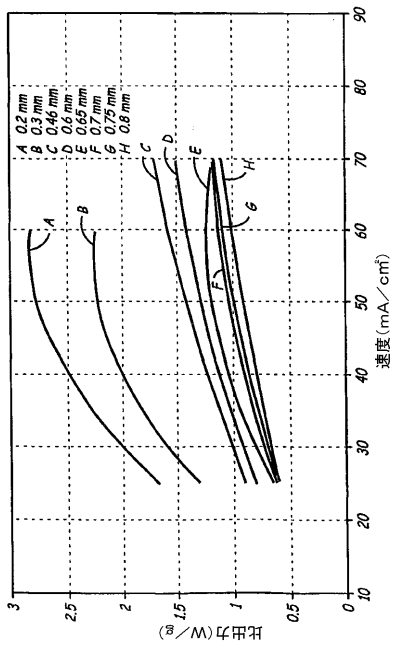


FIG. 37

【図 38】

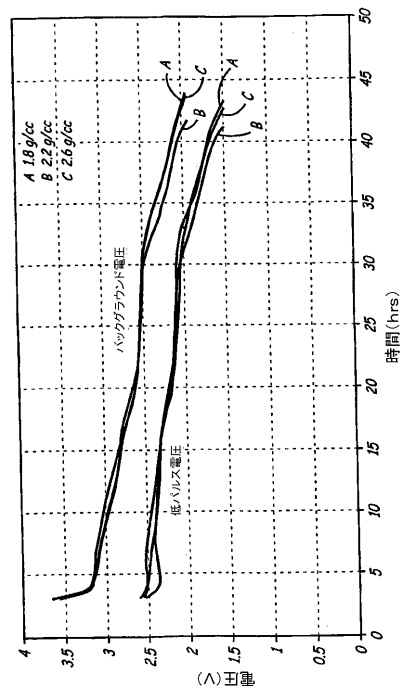


FIG. 38

【図 39】

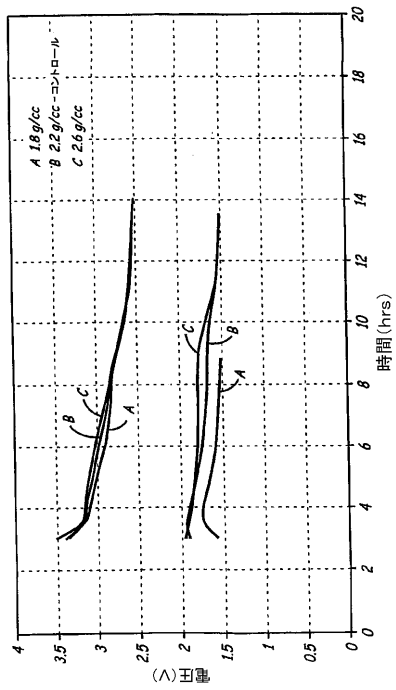


FIG. 39

【図 40】

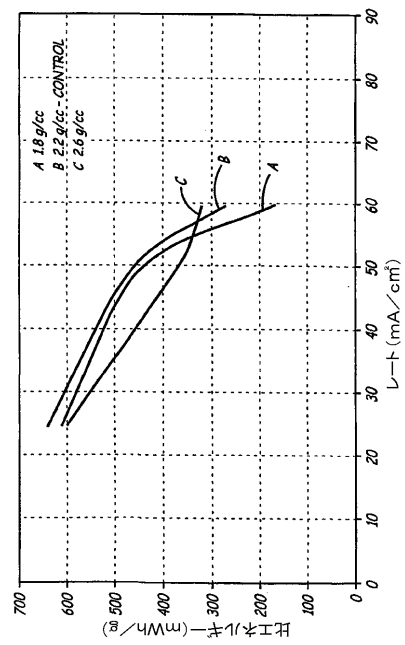


FIG. 40

【図 41】

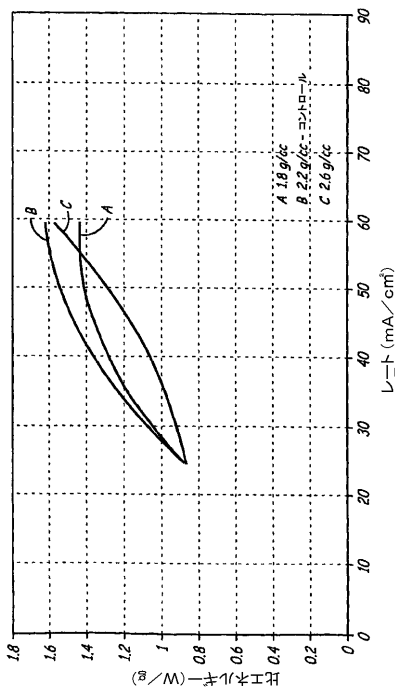


FIG. 41

【図 42】

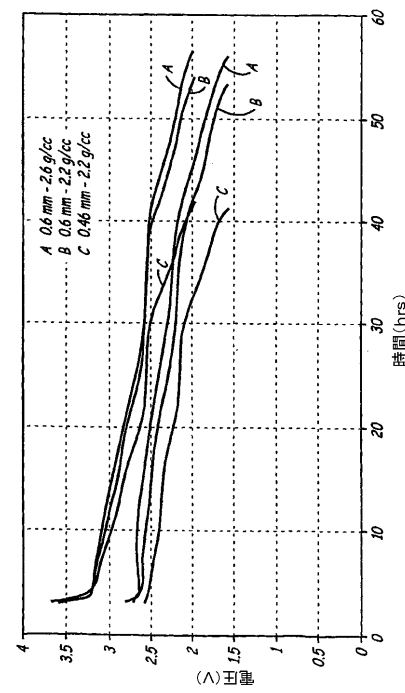


FIG. 42

【図 4 3】

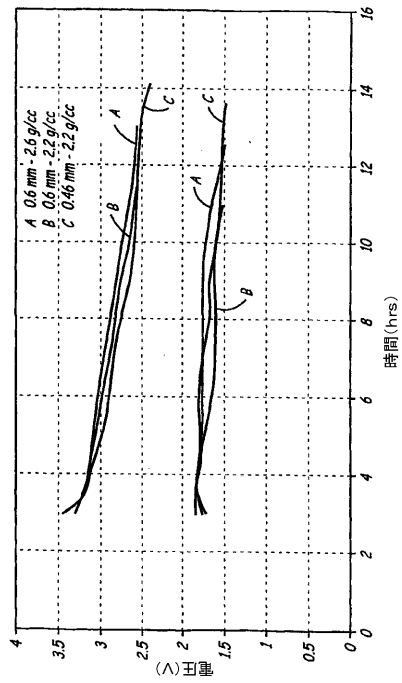


FIG. 43

【図 4 4】

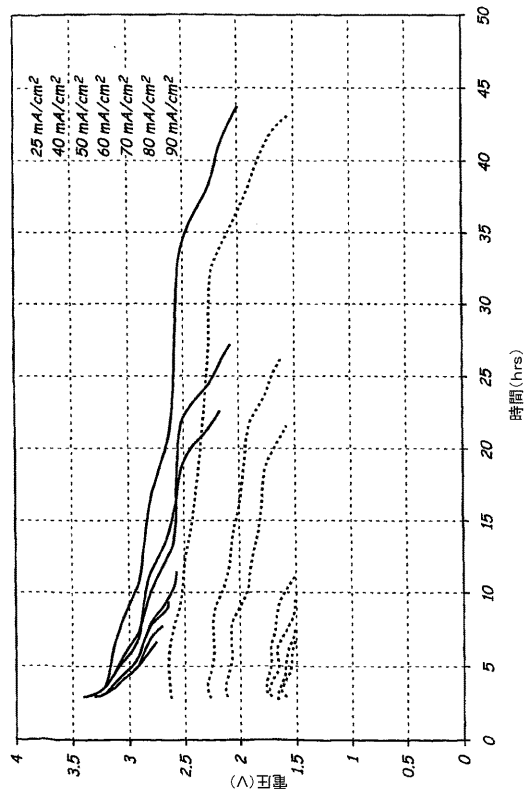


FIG. 44

【図 4 5】

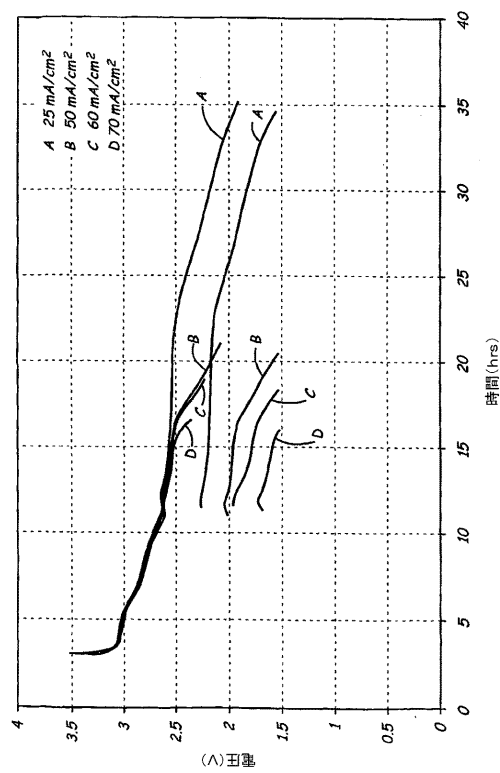


FIG. 45

【図 4 6】

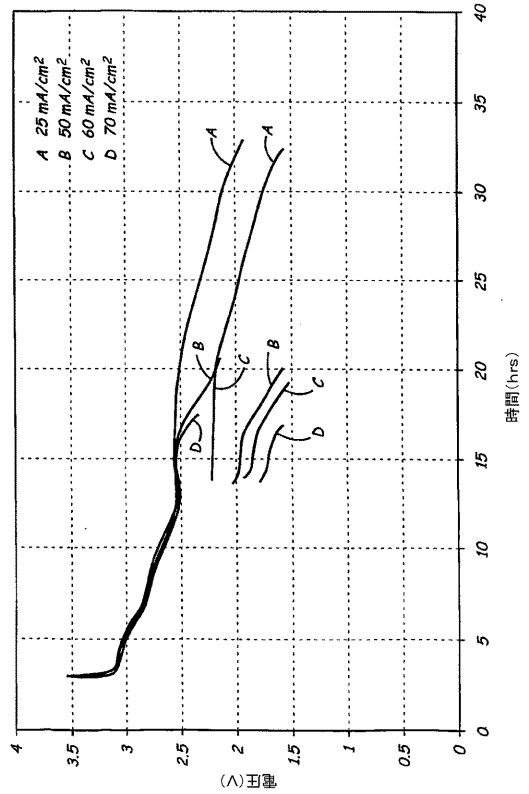


FIG. 46

【図 47】

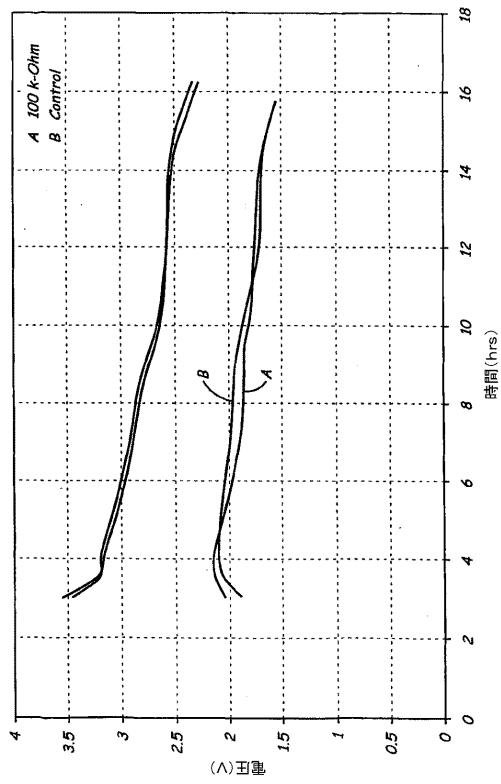


FIG. 47

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/19448 A1

(51) International Patent Classification: H01M 4/34

(US). MCGOVERN, William, E.; 1346 Martino Road, Lafayette, CA 94549 (US). CORNELL, Ronald, M.; 320 El Caminito, Livermore, CA 94550 (US). HOANG, Khanh; 411 Lewis Road 274, San Jose, CA 95111 (US). PINOLI, Allison, A.; 550 Gail Avenue, Sunnyvale, CA 94086 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/41902

(22) International Filing Date: 28 August 2001 (28.08.2001)

(25) Filing Language: English

(74) Agents: DARDI, Peter, S. et al.; Patterson, Thuen, Skaar &amp; Christensen, P.A., 4800 IDS Center, 80 South 8th Street, Minneapolis, MN 55402-2100 (US).

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/649,752 28 August 2000 (28.08.2000) US

(81) Designated States (national): CN, JP, KR.

(71) Applicant: NANOGRAM CORPORATION [US/US]; 46774 Lakeview Boulevard, Fremont, CA 94538 (US).

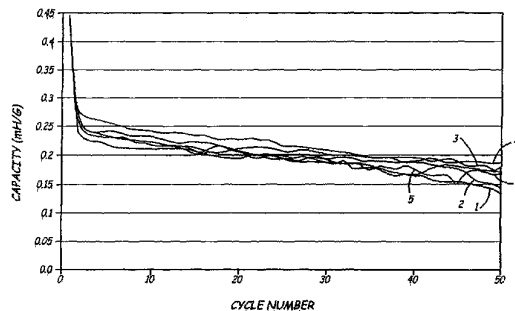
(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(72) Inventors: GHANTOUS, Dania, L.; 1109 Yarwood Court, San Jose, CA 95122 (US). CHALONER-GILL, Benjamin; 79 South 16th Street, San Jose, CA 95112 (US). CHIRUVOLU, Shivkumar; 1235 Wildwood Avenue, Apartment 90, Sunnyvale, CA 94089 (US). BANFOL, Devendra, R.; 36585 Herford Street, Fremont, CA 94536

Published:  
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: HIGH RATE BATTERIES

(57) Abstract: Improved high rate batteries (650) based on silver vanadium oxide yield improved pulsed performance. In particular, batteries (650) comprise an electrolyte having lithium ions and a cathode (654) comprising silver vanadium oxide. Improved batteries (650) have a pulsed specific energy of at least about 575 mWh/g when pulsed in groups of four-10 second pulses at a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> spaced by 15 seconds between pulses and with 30 minutes between pulse groups down to a discharge voltage of 1.5 volts. In addition, improved batteries (650) can achieve high maximum specific powers, high current densities and no voltage delay in pulsed operation. The batteries (650) are particularly suitable for use in implantable medical devices, such as, defibrillators, pacemakers or combinations thereof. Improved processing approaches are described.

WO 02/19448 A1

WO 02/19448

PCT/US01/41902

**HIGH RATE BATTERIES****BACKGROUND OF THE INVENTION**

The invention relates to batteries having very high rate capabilities. More particularly, the invention relates to batteries having metal vanadium oxides that can produce extremely high current densities. These batteries are particularly useful for implantable medical devices, especially defibrillators.

Lithium-based batteries have become commercially successful due to their relatively high energy density. Suitable positive electrode materials for lithium-based batteries include materials that can intercalate lithium atoms into their lattice. The negative electrode can be lithium metal, lithium alloys or compounds that can reversibly intercalate lithium atoms into their lattice. In conventional terminology, lithium-based batteries formed from lithium metal or lithium alloy negative electrodes are referred to as lithium batteries while batteries formed with an anode (negative electrode) active material that can intercalate lithium ions are referred to as lithium ion batteries.

In order to produce improved batteries, various materials have been examined for use as cathode (positive electrode) active materials for lithium based batteries. A variety of materials, generally chalcogenides, are useful in lithium based batteries. For example, vanadium oxides in certain oxidation states are effective materials for the commercial production of positive electrodes for lithium based batteries. Also, metal vanadium oxide compositions have been identified as having high energy densities and high power densities, when used in positive electrodes for lithium based batteries. Silver vanadium oxide has a particularly high energy density and high power densities, when used in lithium based batteries. Silver vanadium oxide batteries have found particular use in the production of implantable cardiac defibrillators where the battery must be able to recharge a capacitor to deliver large pulses of energy in rapid succession.

**SUMMARY OF THE INVENTION**

In a first aspect, the invention pertains to a battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles. The battery has a pulsed specific energy of at least about 575 mWh/g when pulsed in groups of four-10 second pulses at a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> spaced by 15 seconds between each pulse and with 30 minutes between pulse groups down to a pulse discharge voltage of 1.5 V. The battery can be used in a

WO 02/19448

PCT/US01/41902

defibrillator, a pacemaker or a combination thereof.

In another aspect, the invention pertains to a battery comprising silver vanadium oxide particles. The battery has a maximum pulse specific power of greater than about 1.5 W/g to 1.5 V.

Moreover, the invention pertains to a method for producing silver vanadium oxide particles, the method comprising heating a mixture of vanadium oxide powder and a silver compound in a vessel with agitation of the reactants.

In addition, the invention pertains to a method for producing an electrode, the method including mixing a battery composition with low shear in a homogenizer and forming the mixed composition into an electrode. The battery composition comprises silver vanadium oxide particles, electrically conductive particles, binder and solvent.

In another aspect, the invention pertains to a battery comprising an anode comprising lithium metal foil, a cathode comprising silver vanadium oxide particles and an electrolyte having a solvent comprising alkylene carbonate and at least about 25 percent by volume 1,2-dimethoxyethane.

In a further aspect, the invention pertains to a method of producing vanadium oxide particles, the method comprising reacting a reactant stream comprising a vanadium precursor and water, wherein there is insufficient  $O_2$  to form the vanadium oxide product.

Furthermore, the invention pertains to a battery comprising a cathode having silver vanadium oxide particles, a binder and at least about 10 weight percent electrically conductive, electrochemically inert particles. The cathode has a thickness of at least about 0.8 mm.

In other embodiments, the invention pertains to a battery comprising a cathode having silver vanadium oxide particles, a binder and at least about 10 weight percent electrically conductive, electro-chemically inert particles. The cathode has a silver vanadium oxide density from about 1.8 g/cc to about 2.8 g/cc.

Moreover, the invention pertains to a battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles, the battery being able to produce pulse trains with current densities of at least about 50 mA/cm<sup>2</sup>.

In addition, the invention pertains to a battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles, the battery exhibiting no voltage delay near 2.6 volts in pulse operation.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic, sectional view of an embodiment of a laser pyrolysis apparatus, where the cross section is taken through the middle of the laser radiation path. The upper insert is a bottom view of the exit nozzle, and the lower insert is a top view of the injection nozzle.

Fig. 2 is a schematic, side view of a reactant delivery apparatus for the delivery of vapor reactants to the laser pyrolysis apparatus of Fig. 1.

Fig. 3 is a schematic, side view of a reactant delivery apparatus for the delivery of an aerosol reactant to the laser pyrolysis apparatus of Fig. 1.

Fig. 4 is a perspective view of an alternative embodiment of a laser pyrolysis apparatus.

Fig. 5 is a sectional view of the inlet nozzle of the alternative laser pyrolysis apparatus of Fig. 4, the cross section being taken along the length of the nozzle through its center.

Fig. 6 is a sectional view of the inlet nozzle of the alternative laser pyrolysis apparatus of Fig. 4, the cross section being taken along the width of the nozzle through its center.

Fig. 7 is a perspective view of an embodiment of an elongated reaction chamber for performing laser pyrolysis.

Fig. 8 is a perspective view of an embodiment of an elongated reaction chamber for performing laser pyrolysis.

Fig. 9 is a cut away, side view of the reaction chamber of Fig. 8.

Fig. 10 is a partially sectional, side view of the reaction chamber of Fig. 8, taken along line 10-10 of Fig. 8.

Fig. 11 is a fragmentary, perspective view of an embodiment of a reactant nozzle for use with the chamber of Fig. 8.

Fig. 12 is a schematic, sectional view of an apparatus for heat treating nanoparticles, in which the section is taken through the center of the apparatus.

Fig. 13 is a schematic, perspective view of a battery of the invention.

Fig. 14 is a plot of x-ray diffractogram for vanadium composition particles produced by laser pyrolysis.

Fig. 15 is a plot of an x-ray diffractogram of  $V_2O_5$  produced by heat treatment of vanadium composition particles produced by laser pyrolysis.

Fig. 16 is a plot of differential scanning calorimetry measurements for two silver vanadium oxide samples.

Fig. 17 is a plot of two x-ray diffractograms for silver vanadium oxide samples.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Fig. 18 is a schematic sectional view of a test cell taken two screws of the apparatus.

Fig. 19 is a plot of voltage as a function of specific capacity over the first discharge cycle for five batteries produced with  $V_2O_5$ .

Fig. 20 is a plot of voltage as a function of specific energy over the first discharge cycle for five batteries produced with  $V_2O_5$ .

Fig. 21 is a plot of specific capacity as a function of cycle number for five batteries produced with  $V_2O_5$ .

Fig. 22 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for several cells produced with silver vanadium oxides processed under different conditions.

Fig. 23 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for several cells produced with silver vanadium oxides processed under another set of conditions.

Fig. 24 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for two cells produced with silver vanadium oxides processed under different mixing conditions.

Fig. 25 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for several cells produced with silver vanadium oxides processed with different silver to vanadium ratios.

Fig. 26 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for two cells produced with silver vanadium oxides in which the cathode materials were processed under different conditions.

Fig. 27 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for several cells produced with silver vanadium oxides using different electrolyte solvents.

Fig. 28 is a plot of voltage as a function of specific capacity at a current density of  $0.309 \text{ mA/cm}^2$  to 1.0 V for the cells of Fig. 27.

Fig. 29 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for several cells produced with silver vanadium oxides using different electrically conductive diluents.

Fig. 30 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of  $60 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for two cells produced with silver vanadium oxides using

WO 02/19448

PCT/US01/41902

different electrically conductive diluents.

Fig. 31 is a plot of voltage as a function of cathode thickness for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 32 is a plot of specific capacity as a function of cathode thickness for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 33 is a plot of specific energy as a function of cathode thickness for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 34 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for eight silver vanadium oxide cells produced with different cathode thicknesses.

Fig. 35 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 70 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for six cells produced with different cathode thicknesses.

Fig. 36 is a plot of specific energy as a function of pulse current density for several cathode thicknesses for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 37 is a plot of specific power as a function of pulse current density for several cathode thicknesses for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 38 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for three silver vanadium oxide cells produced with different cathode densities.

Fig. 39 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 60 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for three silver vanadium oxide cells produced with different cathode densities.

Fig. 40 is a plot of specific energy as a function of rate for pulse operation with three different cathode densities for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 41 is a plot of specific power as a function of rate for pulse operation with three different cathode densities for silver vanadium oxide pellets.

Fig. 42 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for three silver vanadium oxide cells produced with different cathode densities and thicknesses.

Fig. 43 is a plot of voltage as a function of time under pulse operation with a pulse current density of 70 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V for three silver vanadium oxide cells produced with different cathode densities and thicknesses.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Fig. 44 is a plot of voltage as a function of time for silver vanadium oxide cells under pulse operation for several values of pulse current densities to 1.5 V.

Fig. 45 is a plot of voltage as a function of time for silver vanadium oxide cells initially discharged under a continuous drain to 2.6 volts followed by pulsed operation at four different pulsed current densities to 1.5 V.

Fig. 46 is a plot of voltage as a function of time for silver vanadium oxide cells initially discharged under a continuous drain to 2.5 volts followed by pulsed operation at four different pulsed current densities to 1.5 V.

Fig. 47 is a plot of an accelerated pulse test of silver vanadium oxide cells performed under a pulse current density of  $60 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V for a cell with a 100 kilo-ohm load and for a cell with no load.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS

Submicron silver vanadium oxide particles are used to produce batteries with extremely high rate capabilities. In particular, the improved batteries have very high pulsed specific energies and very high maximum specific powers along with very high continuous specific capacities. In preferred embodiments, the silver vanadium oxide has a stoichiometry of approximately  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  and is free of detectable silver metavanadate,  $\text{AgVO}_3$ . In other words, the  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  active form of silver vanadium oxide is phase pure with at most insignificant traces of  $\text{AgVO}_3$ . Improved processing approaches lead both to improved metal vanadium oxide particles, such as silver vanadium oxide particles, and to improved battery performance. The improved batteries are particularly suitable for employment in implantable medical devices, especially defibrillators.

The synthesis of submicron metal vanadium oxide particles, in particular silver vanadium oxide particles, is described in copending and commonly assigned U.S. Patent Applications 09/246,076 to Horne et. al, entitled "Metal Vanadium Oxide Particles" and 09/311,506 to Reitz et al., entitled "Metal Vanadium Oxide Particles," both of which are incorporated herein by reference. These applications further describe the incorporation of these particles into improved batteries, especially lithium-based batteries. Herein, improved techniques for the synthesis of metal vanadium oxides are described using submicron vanadium oxides as starting materials. In addition, improved approaches for constructing batteries from submicron metal vanadium oxide particles are described which result in significantly improved

WO 02/19448

PCT/US01/41902

high rate capacity batteries.

Vanadium oxide nanoparticles with various stoichiometries and crystal structures can be produced by laser pyrolysis alone or with additional processing. These various forms of submicron vanadium oxide particles, preferably submicron  $V_2O_5$ , can be used as starting materials for the formation of metal vanadium oxide nanoparticles. The multiple metal composite particles are formed by mixing the vanadium oxide nanoparticles with a compound of the metal to be introduced into the vanadium oxide to form a material with both metals in the lattice. By using appropriately selected processing conditions, submicron particles incorporating both metals can be formed based on the submicron character of the initial vanadium oxide particles.

Preferred collections of metal vanadium oxide particles have an average diameter less than a micron and high uniformity with a narrow distribution of particle diameters. To generate submicron vanadium oxide particles from starting materials for further processing into metal vanadium oxides, laser pyrolysis can be used either alone or in combination with additional processing. Specifically, laser pyrolysis has been found to be an excellent process for efficiently producing submicron (less than about 1 micron average diameter) and nanoscale (less than about 100 nm average diameter) vanadium oxide particles with a narrow distribution of average particle diameters. In addition, submicron vanadium oxide particles produced by laser pyrolysis can be subjected to heating under mild conditions in an oxygen environment or an inert environment to alter the crystal properties and/or the stoichiometry of the vanadium oxide particles. Thus, a large variety of different types of vanadium oxide particles can be produced using these approaches.

A basic feature of successful application of laser pyrolysis for the production of vanadium oxide particles is production of a reactant stream containing a vanadium precursor and a radiation absorber. A source of atomic oxygen is required. The atomic oxygen can be bonded within the vanadium precursor and/or can be supplied by a separate oxygen source, such as molecular oxygen. The reactant stream is pyrolyzed by an intense light beam, such as a laser beam. While a laser beam is a convenient energy source, other intense light sources can be used in laser pyrolysis. Laser pyrolysis provides for formation of phases of materials that are difficult to form under thermodynamic equilibrium conditions. As the reactant stream leaves the light beam, the vanadium oxide particles are rapidly quenched. The production of vanadium oxide particles by laser pyrolysis is described further in copending and commonly assigned U.S.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Patent Application serial no. 08/897,778 to Kambe et al., entitled "Vanadium Oxide Particles," incorporated herein by reference.

A flameless laser pyrolysis approach has been developed for the synthesis of vanadium oxide particles. Preferred oxygen sources include molecules with both hydrogen and oxygen since hydrogen can scavenge halogens from the reactant streams as  $HX$ ,  $X$  being a halogen. Water preferably is available as an oxygen source. An infrared absorber is used to absorb the light energy to induce the reaction of the reactant stream. A preferred vanadium precursor for this process is vanadium oxytrichloride (vanadyl trichloride),  $VOCl_3$ . Since vanadium oxytrichloride reacts spontaneously with water to form vanadium oxide species and  $HCl$ , the two reactants are delivered through a dual nozzle reactant delivery system. This flameless process is particularly convenient for the synthesis of low energy phases of vanadium oxide, such as  $V_2O_5$  and  $V_6O_{13}$ . Amorphous  $V_2O_5$  produced by this process can be heat treated to produce crystalline, high surface area  $V_2O_5$  particles.

Because of the resulting high uniformity and narrow particle size distribution, laser pyrolysis is a preferred approach for producing submicron vanadium oxide for processing into metal vanadium oxide. However, other approaches can be used to supply submicron vanadium oxide particles for the improved production approaches for producing metal vanadium oxides and corresponding batteries. Suitable alternative approaches include, for example, flame pyrolysis and thermal pyrolysis. Flame pyrolysis can be performed with a hydrogen-oxygen flame, wherein the flame supplies the energy to drive the pyrolysis. Such a flame pyrolysis approach should produce similar materials as the laser pyrolysis techniques herein, except that flame pyrolysis approaches generally do not produce high uniformity and a narrow particle size distribution. A suitable flame production apparatus is described in U.S. Patent 5,447,708 to Helble et al., entitled "Apparatus for Producing Nanoscale Ceramic Particles," incorporated herein by reference. Furthermore, submicron particles can be produced with a thermal reaction chamber such as the apparatus described in U.S. Patent 4,842,832 to Inoue et al., "Ultrafine Spherical Particles of Metal Oxide and a Method for the Production Thereof," incorporated herein by reference.

Qualities of the vanadium oxide particles can be altered by heat treating the initially synthesized particles. For example, the crystallinity and/or the stoichiometry of the vanadium oxide particles can be altered by heat treatment. In addition, starting with nanoscale vanadium oxide particles, metal vanadium oxide particles can be formed by a thermal process. A second

WO 02/19448

PCT/US01/41902

metal precursor comprises a non-vanadium transition metal that is added to the vanadium oxide particles. Preferred second metal precursors include compositions with copper, silver, gold or combinations thereof.

The second metal precursor compound is mixed with a collection of vanadium oxide particles and heated to form the composite particles incorporating both metals. Under suitably mild conditions, the heat processing is effective to produce the particles while not destroying the nanoscale of the initial vanadium oxide particles. While vanadium oxide particles with a variety stoichiometries can be used for the synthesis of metal vanadium oxide particles, crystalline  $V_2O_5$  particles are preferred because the crystal structure of  $V_2O_5$  is similar to the crystal structure of  $Ag_2V_4O_{11}$ . In particular, crystalline silver vanadium oxide particles can be formed by heating crystalline  $V_2O_5$  particles mixed with silver nitrate at low temperatures between 300-400°C for short periods of time of 1-4 hours.

In preferred embodiments, the heat treatments are performed in a vessel with agitation of the reactants. In particular, complete transformation of the particles into composite multimetal composites can be obtained in a stirred vessel presumably under more uniform conditions than can be obtained in other heating approaches. This stirred heating approach can be used to obtain submicron particles of  $Ag_2V_4O_{11}$  that is virtually free (0 to 0.5 weight percent) of silver metavanadate,  $AgVO_3$ . Silver metavanadate is not electrochemically active for battery applications, and therefore is indicative of an undesirable form of silver vanadium oxide.

As noted above, lithium ions can intercalate into various forms of vanadium oxide and metal vanadium oxide particles when subjected to electric fields. To form a positive electrode, which acts as a cathode upon discharge of the cell, the metal vanadium oxide particles can be incorporated into an electrode with a binder such as a polymer. The electrode preferably incorporates additional electrically conductive particles held by a binder along with the metal vanadium oxide particles. The electrode can be used as a positive electrode in a lithium battery or a lithium ion battery. Lithium based batteries formed with cathodes including submicron metal vanadium oxides have energy densities higher than theoretical maximum values estimated for corresponding bulk metal vanadium oxides. In particular, metal vanadium oxides, specifically silver vanadium oxides, have been produced with high specific capacities and energy densities.

The batteries described herein have high rate capabilities. To further improve these rate capabilities, it has been discovered that superior results are obtained by mixing the metal

WO 02/19448

PCT/US01/41902

vanadium oxide particles in a dispersant with electrically conductive particles and binder under shear with a homogenizer or the like. The mixture is filtered under vacuum to remove solvents. The remaining paste is kneaded and rolled to form a dough-like mixture. The dough is then cut using a die with the desired area to form the cathode pellets. In addition, improved solvents can be used in forming the electrolyte to improve the rate capability of the silver vanadium oxide.

For defibrillator applications, the batteries preferably have not only high specific capacity under slow continuous drain, but also high power capabilities when pulsed. In particular, preferred batteries with silver vanadium oxide have maximum specific powers greater than about 1.5 Watts/gram (W/g). The batteries also have correspondingly high pulsed specific energies and high pulsed specific capacities. In preferred embodiments, the batteries have a pulsed specific energy of at least about 575 mWh/g down to a pulsed discharge voltage of 1.5 V, when pulsed at 25 mA/cm<sup>2</sup> current densities in groups of four pulses spaced by 15 seconds and with 30 minutes between pulse groups.

Since the improved batteries have high specific capacities under low loads and improved pulsed capabilities, the batteries have improved versatility in producing long lived medical devices for implantation. In particular, implantable medical devices capable of cardiac defibrillation generally have additional functions, including monitoring of heart function and possibly heart pacing. The silver vanadium oxide batteries can be used to carry-out one or more additional functions in addition to the defibrillating function while providing a long lived and compact battery suitable for implantation.

#### A. Particle Production Using Laser Pyrolysis

As described above, laser pyrolysis is a valuable tool for the production of submicron and nanoscale precursor particles for further processing into submicron metal vanadium oxide particles. The precursor vanadium oxide particles generally can include various crystalline and/or amorphous particles that are suitable for subsequent processing into submicron metal vanadium oxide particles, especially silver vanadium oxide particles. In particular, the preferred precursor particles, as described in the examples below, are amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles.

The reaction conditions determine the qualities of the particles produced by laser pyrolysis. The reaction conditions for laser pyrolysis can be controlled relatively precisely in order to produce particles with desired properties. The appropriate reaction conditions to produce a certain type of particles generally depend on the design of the particular apparatus.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Specific conditions used to produce vanadium oxide particles in a particular apparatus are described below in the Examples. Furthermore, some general observations on the relationship between reaction conditions and the resulting particles can be made.

Increasing the light power results in increased reaction temperatures in the reaction region as well as a faster quenching rate. A rapid quenching rate tends to favor production of high energy phases, which may not be obtained with processes near thermal equilibrium. Similarly, increasing the chamber pressure also tends to favor the production of higher energy structures. Also, increasing the concentration of the reactant serving as the oxygen source in the reactant stream favors the production of particles with increased amounts of oxygen.

Reactant flow rate and velocity of the reactant gas stream are inversely related to particle size so that increasing the reactant gas flow rate or velocity tends to result in smaller particle sizes. Light power also influences particle size with increased light power favoring larger particle formation for lower melting materials and smaller particle formation for higher melting materials. Also, the growth dynamics of the particles have a significant influence on the size of the resulting particles. In other words, different forms of a product compound have a tendency to form different size particles from other phases under relatively similar conditions. Similarly, in multiphase regions at which populations of particles with different compositions are formed, each population of particles generally has its own characteristic narrow distribution of particle sizes.

Laser pyrolysis has become the standard terminology of reactions driven by a intense light radiation with rapid quenching of product after leaving a narrow reaction region defined by the light. The name, however, is a misnomer in the sense that a strong, incoherent, but focused light beam can replace the laser. Also, the reaction is not a pyrolysis in the sense of a thermal pyrolysis. The laser pyrolysis reaction is not thermally driven by the exothermic combustion of the reactants. In fact, the "laser pyrolysis" reaction can be conducted under conditions where no visible flame is observed from the reaction.

Laser pyrolysis has been performed generally with gas/vapor phase reactants. Many metal precursor compounds can be delivered into the reaction chamber as a gas. Appropriate metal precursor compounds for gaseous delivery generally include metal compounds with reasonable vapor pressures, i.e., vapor pressures sufficient to get desired amounts of precursor gas/vapor into the reactant stream. The vessel holding liquid or solid precursor compounds can be heated to increase the vapor pressure of the metal precursor, if desired. Solid precursors

WO 02/19448

PCT/US01/41902

generally are heated to produce a sufficient vapor pressure.

A carrier gas can be bubbled through a liquid precursor to facilitate delivery of a desired amount of precursor vapor. Similarly, a carrier gas can be passed over the solid precursor to facilitate delivery of the precursor vapor. Suitable vanadium precursors for vapor delivery include, for example,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_2$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$  and  $\text{VOCl}_3$ . The chlorine in these representative precursor compounds can be replaced with other halogens, e.g., Br, I and F.

The use of exclusively gas phase reactants is somewhat limiting with respect to the types of precursor compounds that can be used conveniently. Thus, techniques have been developed to introduce aerosols containing reactant precursors into laser pyrolysis chambers. Improved aerosol delivery apparatuses for reaction systems are described further in commonly assigned and copending U.S. Patent Application Serial Number 09/188,670 to Gardner et al., entitled "Reactant Delivery Apparatuses," filed November 9, 1998, incorporated herein by reference.

Using aerosol delivery apparatuses, solid precursor compounds can be delivered by dissolving the compounds in a solvent. Alternatively, powdered precursor compounds can be dispersed in a liquid/solvent for aerosol delivery. Liquid precursor compounds can be delivered as an aerosol from a neat liquid, a multiple liquid dispersion or a liquid solution. Aerosol reactants can be used to obtain a significant reactant throughput. A solvent/dispersant can be selected to achieve desired properties of the resulting solution/dispersion. Suitable solvents/dispersants include water, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, other organic solvents and mixtures thereof. The solvent should have a desired level of purity such that the resulting particles have a desired purity level. Some solvents, such as isopropyl alcohol, are significant absorbers of infrared light from a  $\text{CO}_2$  laser such that no additional laser absorbing compound may be needed within the reactant stream if a  $\text{CO}_2$  laser is used as a light source.

If aerosol precursors are formed with a solvent present, the solvent preferably is rapidly evaporated by the light beam in the reaction chamber such that a gas phase reaction can take place. Thus, the fundamental features of the laser pyrolysis reaction are unchanged by the presence of an aerosol. Nevertheless, the reaction conditions are affected by the presence of the aerosol. Below in the Examples, conditions are described for the production of submicron vanadium oxide particles using aerosol precursors in a particular laser pyrolysis reaction chamber. Thus, the parameters associated with aerosol reactant delivery can be explored further based on the description below.

A number of suitable solid, metal precursor compounds can be delivered as an aerosol

WO 02/19448

PCT/US01/41902

from solution. Suitable vanadium precursors for aerosol production include, for example, vanadyl sulfate trihydrate ( $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), vanadium oxide compounds (e.g.,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$ , which are soluble in aqueous acid), and vanadyl dichloride ( $\text{VOCl}_2$ ).

The precursor compounds for aerosol delivery are dissolved in a solution preferably with a concentration greater than about 0.5 molar. Generally, the greater the concentration of precursor in the solution the greater the throughput of reactant through the reaction chamber. As the concentration increases, however, the solution can become more viscous such that the aerosol may have droplets with larger sizes than desired. Thus, selection of solution concentration can involve a balance of factors in the selection of a preferred solution concentration.

Preferred secondary reactants serving as an oxygen source include, for example,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$  and mixtures thereof. Molecular oxygen can be supplied as air. The secondary reactant compound should not react significantly with the metal precursor prior to entering the reaction zone since this generally would result in the formation of large particles. If the reactants are spontaneously reactive, the vanadium precursor and the secondary reactant can be delivered in separate nozzles into the reaction chamber such that they are combined just prior to reaching the light beam. If the vanadium precursor includes oxygen, a secondary reactant may not be needed to supply oxygen.

Laser pyrolysis can be performed with a variety of optical frequencies, using either a laser or other strong focused light source. Preferred light sources operate in the infrared portion of the electromagnetic spectrum.  $\text{CO}_2$  lasers are particularly preferred sources of light. Infrared absorbers for inclusion in the reactant stream include, for example,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , isopropyl alcohol,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SiH}_4$  and  $\text{O}_3$ .  $\text{O}_3$  can act as both an infrared absorber and as an oxygen source. The radiation absorber, such as the infrared absorber, absorbs energy from the radiation beam and distributes the energy to the other reactants to drive the pyrolysis.

Preferably, the energy absorbed from the light beam increases the temperature at a tremendous rate, many times the rate that heat generally would be produced by exothermic reactions under controlled condition. While the process generally involves nonequilibrium conditions, the temperature can be described approximately based on the energy in the absorbing region. The laser pyrolysis process is qualitatively different from the process in a combustion reactor where an energy source initiates a reaction, but the reaction is driven by

WO 02/19448

PCT/US01/41902

energy given off by an exothermic reaction. Thus, while this light driven process is referred to as laser pyrolysis, it is not a thermal process even though traditional pyrolysis is a thermal process.

An inert shielding gas can be used to reduce the amount of reactant and product molecules contacting the reactant chamber components. Inert gases can also be introduced into the reactant stream as a carrier gas and/or as a reaction moderator. Appropriate inert shielding gases include, for example, Ar, He and N<sub>2</sub>.

An appropriate laser pyrolysis apparatus generally includes a reaction chamber isolated from the ambient environment. A reactant inlet connected to a reactant delivery apparatus produces a reactant stream through the reaction chamber. A light beam path intersects the reactant stream at a reaction zone. The reactant/product stream continues after the reaction zone to an outlet, where the reactant/product stream exits the reaction chamber and passes into a collection apparatus. Generally, the light source, such as a laser, is located external to the reaction chamber, and the light beam enters the reaction chamber through an appropriate window.

Referring to Fig. 1, a particular embodiment 100 of a laser pyrolysis system involves a reactant delivery apparatus 102, reaction chamber 104, shielding gas delivery apparatus 106, collection apparatus 108 and light source 110. A first reaction delivery apparatus described below can be used to deliver exclusively gaseous reactants. An alternative reactant delivery apparatus is described for delivery of one or more reactants as an aerosol.

Referring to Fig. 2, a first embodiment 112 of reactant delivery apparatus 102 includes a source 120 of a precursor compound. For liquid or solid reactants, a carrier gas from one or more carrier gas sources 122 can be introduced into precursor source 120 to facilitate delivery of the reactant. Precursor source 120 can be a liquid holding container, a solid precursor delivery apparatus or other suitable container. The carrier gas from carrier gas source 122 preferably is either an infrared absorber and/or an inert gas.

The gases from precursor source 120 are mixed with gases from infrared absorber source 124, inert gas source 126 and/or secondary reactant source 128 by combining the gases in a single portion of tubing 130. The gases are combined a sufficient distance from reaction chamber 104 such that the gases become well mixed prior to their entrance into reaction chamber 104. The combined gas in tube 130 passes through a duct 132 into channel 134, which is in fluid communication with reactant inlet 206.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

A second reactant can be supplied from second reactant source 138, which can be a liquid reactant delivery apparatus, a solid reactant delivery apparatus, a gas cylinder or other suitable container or containers. As shown in Fig. 2, second reactant source 138 delivers a second reactant to duct 132 by way of tube 130. Alternatively, mass flow controllers 146 can be used to regulate the flow of gases within the reactant delivery system of Fig. 2. The second reactant can be delivered through a second duct for delivery into the reactant chamber through a second channel such that the reactants do not mix until they are in the reaction chamber.

As noted above, the reactant stream can include one or more aerosols. The aerosols can be formed within reaction chamber 104 or outside of reaction chamber 104 prior to injection into reaction chamber 104. If the aerosols are produced prior to injection into reaction chamber 104, the aerosols can be introduced through reactant inlets comparable to those used for gaseous reactants, such as reactant inlet 134 in Fig. 2.

Referring to Fig. 3, embodiment 210 of the reactant supply system 102 can be used to supply an aerosol to duct 132. Reactant supply system 210 includes an outer nozzle 212 and an inner nozzle 214. Outer nozzle 212 has an upper channel 216 that leads to a rectangular outlet 218 at the top of outer nozzle 212, as shown in the insert in Fig. 3. Rectangular nozzle has selected dimensions to produce a reactant stream of desired expanse within the reaction chamber. Outer nozzle 212 includes a drain tube 220 in base plate 222. Drain tube 220 is used to remove condensed aerosol from outer nozzle 212. Inner nozzle 214 is secured to outer nozzle 212 at fitting 224.

The top of the nozzle preferably is a twin orifice internal mix atomizer 226. Liquid is fed to the atomizer through tube 228, and gases for introduction into the reaction chamber are fed to the atomizer through tube 230. Interaction of the gas with the liquid assists with droplet formation.

Referring to Fig. 1, the reaction chamber 104 includes a main chamber 250. Reactant supply system 102 connects to the main chamber 250 at injection nozzle 252. Reaction chamber 104 can be heated to a surface temperature above the dew point of the mixture of reactants and inert components at the pressure in the apparatus.

The end of injection nozzle 252 has an annular opening 254 for the passage of inert shielding gas, and a reactant inlet 256 (left lower insert) for the passage of reactants to form a reactant stream in the reaction chamber. Reactant inlet 256 preferably is a slit, as shown in the lower inserts of Fig. 1. Annular opening 254 has, for example, a diameter of about 1.5 inches

WO 02/19448

PCT/US01/41902

and a width along the radial direction from about 1/8 in to about 1/16 in. The flow of shielding gas through annular opening 254 helps to prevent the spread of the reactant gases and product particles throughout reaction chamber 104.

Tubular sections 260, 262 are located on either side of injection nozzle 252. Tubular sections 260, 262 include ZnSe windows 264, 266, respectively. Windows 264, 266 are about 1 inch in diameter. Windows 264, 266 are preferably cylindrical lenses with a focal length equal to the distance between the center of the chamber to the surface of the lens to focus the light beam to a point just below the center of the nozzle opening. Windows 264, 266 preferably have an antireflective coating. Appropriate ZnSe lenses are available from Laser Power Optics, San Diego, California. Tubular sections 260, 262 provide for the displacement of windows 264, 266 away from main chamber 250 such that windows 264, 266 are less likely to be contaminated by reactants and/or products. Window 264, 266 are displaced, for example, about 3 cm from the edge of the main chamber 250.

Windows 264, 266 are sealed with a rubber o-ring to tubular sections 260, 262 to prevent the flow of ambient air into reaction chamber 104. Tubular inlets 268, 270 provide for the flow of shielding gas into tubular sections 260, 262 to reduce the contamination of windows 264, 266. Tubular inlets 268, 270 are connected to shielding gas delivery apparatus 106.

Referring to Fig. 1, shielding gas delivery system 106 includes inert gas source 280 connected to an inert gas duct 282. Inert gas duct 282 flows into annular channel 284 leading to annular opening 254. A mass flow controller 286 regulates the flow of inert gas into inert gas duct 282. If reactant delivery system 112 of Fig. 2 is used, inert gas source 126 can also function as the inert gas source for duct 282, if desired. Referring to Fig. 1, inert gas source 280 or a separate inert gas source can be used to supply inert gas to tubes 268, 270. Flow to tubes 268, 270 preferably is controlled by a mass flow controller 288.

Light source 110 is aligned to generate a light beam 300 that enters window 264 and exits window 266. Windows 264, 266 define a light path through main chamber 250 intersecting the flow of reactants at reaction zone 302. After exiting window 266, light beam 300 strikes power meter 304, which also acts as a beam dump. An appropriate power meter is available from Coherent Inc., Santa Clara, CA. Light source 110 can be a laser or an intense conventional light source such as an arc lamp. Preferably, light source 110 is an infrared laser, especially a CW CO<sub>2</sub> laser such as an 1800 watt maximum power output laser available from PRC Corp., Landing, NJ.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Reactants passing through reactant inlet 256 in injection nozzle 252 initiate a reactant stream. The reactant stream passes through reaction zone 302, where reaction involving the metal precursor compounds takes place. Heating of the gases in reaction zone 302 is extremely rapid, roughly on the order of 10<sup>5</sup> degree C/sec depending on the specific conditions. The reaction is rapidly quenched upon leaving reaction zone 302, and particles 306 are formed in the reactant/ product stream. The nonequilibrium nature of the process allows for the production of nanoparticles with a highly uniform size distribution and structural homogeneity.

The path of the reactant stream continues to collection nozzle 310. Collection nozzle 310 has a circular opening 312, as shown in the upper insert of Fig. 1. Circular opening 312 feeds into collection system 108.

The chamber pressure is monitored with a pressure gauge 320 attached to the main chamber. The preferred chamber pressure for the production of the desired oxides generally ranges from about 80 Torr to about 650 Torr.

Collection system 108 preferably includes a curved channel 330 leading from collection nozzle 310. Because of the small size of the particles, the product particles follow the flow of the gas around curves. Collection system 108 includes a filter 332 within the gas flow to collect the product particles. Due to curved section 330, the filter is not supported directly above the chamber. A variety of materials such as Teflon® (polytetrafluoroethylene), glass fibers and the like can be used for the filter as long as the material is inert and has a fine enough mesh to trap the particles. Preferred materials for the filter include, for example, a glass fiber filter from ACE Glass Inc., Vineland, NJ and cylindrical Nomex® filters from AF Equipment Co., Sunnyvale, CA.

Pump 334 is used to maintain collection system 108 at a selected pressure. It may be desirable to flow the exhaust of the pump through a scrubber 336 to remove any remaining reactive chemicals before venting into the atmosphere.

The pumping rate is controlled by either a manual needle valve or an automatic throttle valve 338 inserted between pump 334 and filter 332. As the chamber pressure increases due to the accumulation of particles on filter 332, the manual valve or the throttle valve can be adjusted to maintain the pumping rate and the corresponding chamber pressure.

The apparatus is controlled by a computer 350. Generally, the computer controls the light source and monitors the pressure in the reaction chamber. The computer can be used to control the flow of reactants and/or the shielding gas.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

The reaction can be continued until sufficient particles are collected on filter 332 such that pump 334 can no longer maintain the desired pressure in the reaction chamber 104 against the resistance through filter 332. When the pressure in reaction chamber 104 can no longer be maintained at the desired value, the reaction is stopped, and filter 332 is removed. With this embodiment, about 1-300 grams of particles can be collected in a single run before the chamber pressure can no longer be maintained. A single run generally can last up to about 10 hours depending on the reactant delivery system, the type of particle being produced and the type of filter being used.

An alternative embodiment of a laser pyrolysis apparatus is shown in Fig. 4. Laser pyrolysis apparatus 400 includes a reaction chamber 402. The reaction chamber 402 has a shape of a rectangular parallelepiped. Reaction chamber 402 extends with its longest dimension along the laser beam. Reaction chamber 402 has a viewing window 404 at its side, such that the reaction zone can be observed during operation.

Reaction chamber 402 has tubular extensions 408, 410 that define an optical path through the reaction chamber. Tubular extension 408 is connected with a seal to a cylindrical lens 412. Tube 414 connects laser 416 or other optical source with lens 412. Similarly, Tubular extension 410 is connected with a seal to tube 418, which further leads to beam dump/light meter 420. Thus, the entire light path from laser 416 to beam dump 420 is enclosed.

Inlet nozzle 426 connects with reaction chamber 402 at its lower surface 428. Inlet nozzle 426 includes a plate 430 that bolts into lower surface 428 to secure inlet nozzle 426. Referring to sectional views in Figs. 5 and 6, inlet nozzle 426 includes an inner nozzle 432 and an outer nozzle 434. Inner nozzle 432 preferably has a twin orifice internal mix atomizer 436 at the top of the nozzle. Suitable gas atomizers are available from Spraying Systems, Wheaton, IL. The twin orifice internal mix atomizer 436 has a fan shape to produce a thin sheet of aerosol and gaseous precursors. Liquid is fed to the atomizer through tube 438, and gases for introduction into the reaction chamber are fed to the atomizer through tube 440. Interaction of the gas with the liquid assists with droplet formation.

Outer nozzle 434 includes a chamber section 450, a funnel section 452 and a delivery section 454. Chamber section 450 holds the atomizer of inner nozzle 432. Funnel section 452 directs the aerosol and gaseous precursors into delivery section 454. Delivery section 450 leads to an about 3 inch by 0.5 inch rectangular outlet 456, shown in the insert of Fig. 5. Outer nozzle 434 includes a drain 458 to remove any liquid that collects in the outer nozzle. Outer nozzle

WO 02/19448

PCT/US01/41902

434 is covered by an outer wall 460 that forms an shielding gas opening 462 surrounding outlet 456. Inert gas is introduced through inlet 464.

Referring to Fig. 4, exit nozzle 470 connects to apparatus 400 at the top surface of reaction chamber 402. Exit nozzle 470 leads to filter chamber 472. Filter chamber 472 connects with pipe 474 which leads to a pump. A cylindrical filter is mounted at the opening to pipe 474. Suitable cylindrical filters are described above.

Another alternative design of a laser pyrolysis apparatus has been described in U.S. Patent 5,958,348 to Bi et al., entitled "Efficient Production of Particles by Chemical Reaction," incorporated herein by reference. This alternative design is intended to facilitate production of commercial quantities of particles by laser pyrolysis. Additional embodiments and other appropriate features for commercial capacity laser pyrolysis apparatuses are described in copending and commonly assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/362,631 to Mosso et al., entitled "Particle Production Apparatus," incorporated herein by reference.

In one preferred embodiment of a commercial capacity laser pyrolysis apparatus, the reaction chamber and reactant inlet are elongated significantly along the light beam to provide for an increase in the throughput of reactants and products. The original design of the apparatus was based on the introduction of purely gaseous reactants. The embodiments described above for the delivery of aerosol reactants can be adapted for the elongated reaction chamber design. Additional embodiments for the introduction of an aerosol with one or more aerosol generators into an elongated reaction chamber is described in commonly assigned and copending U.S. Patent application serial No. 09/188,670 to Gardner et al., entitled "Reactant Delivery Apparatuses," incorporated herein by reference.

In general, the laser pyrolysis apparatus with the elongated reaction chamber and reactant inlet is designed to reduce contamination of the chamber walls, to increase the production capacity and to make efficient use of resources. To accomplish these objectives, the elongated reaction chamber provides for an increased throughput of reactants and products without a corresponding increase in the dead volume of the chamber. The dead volume of the chamber can become contaminated with unreacted compounds and/or reaction products. Furthermore, an appropriate flow of shielding gas confines the reactants and products within a flow stream through the reaction chamber. The high throughput of reactants makes efficient use of the laser energy.

The improved reaction system includes a collection apparatus to remove the

WO 02/19448

PCT/US01/41902

nanoparticles from the reactant stream. The collection system can be designed to collect particles in a batch mode with the collection of a large quantity of particles prior to terminating production. A filter or the like can be used to collect the particles in batch mode. One embodiment suitable for batch collection is described further below. Alternatively, the collection system can be designed to run in a continuous production mode by switching between different particle collectors within the collection apparatus or by providing for removal of particles without exposing the collection system to the ambient atmosphere. A preferred embodiment of a collection apparatus for continuous particle production is described in copending and commonly assigned U.S. Patent application serial number 09/107,729 to Gardner et al., entitled "Particle Collection Apparatus And Associated Methods," incorporated herein by reference.

The design of the improved reaction chamber 470 is shown schematically in Fig. 7. A reactant inlet 472 leads to main chamber 474. Reactant inlet 472 conforms generally to the shape of main chamber 474. Main chamber 474 includes an outlet 476 along the reactant/product stream for removal of particulate products, any unreacted gases and inert gases. Shielding gas inlets 478 are located on both sides of reactant inlet 472. Shielding gas inlets are used to form a blanket of inert gases on the sides of the reactant stream to inhibit contact between the chamber walls and the reactants or products. The dimensions of elongated reaction chamber 474 and reactant inlet 472 preferably are designed for high efficiency particle production. Reasonable dimensions for reactant inlet 472 for the production of ceramic nanoparticles, when used with a 1800 watt CO<sub>2</sub> laser, are from about 5 mm to about 1 meter.

Tubular sections 480, 482 extend from the main chamber 474. Tubular sections 480, 482 hold windows 484, 486 to define a light beam path 488 through the reaction chamber 470. Tubular sections 480, 482 can include inert gas inlets 490, 492 for the introduction of inert gas into tubular sections 480, 482.

Referring to Figs. 8-10, a specific embodiment of a laser pyrolysis reaction system 500 with aerosol reactant delivery includes reaction chamber 502, a particle collection system 504, laser 506 and a reactant delivery system 508 (described below). Reaction chamber 502 includes reactant inlet 514 at the bottom of reaction chamber 502 where reactant delivery system 508 connects with reaction chamber 502. In this embodiment, the reactants are delivered from the bottom of the reaction chamber while the products are collected from the top of the reaction chamber. The configuration can be reversed with the reactants supplied from the top and

WO 02/19448

PCT/US01/41902

product collected from the bottom, if desired.

Shielding gas conduits 516 are located on the front and back of reactant inlet 514. Inert gas is delivered to shielding gas conduits 516 through ports 518. The shielding gas conduits direct shielding gas along the walls of reaction chamber 502 to inhibit association of reactant gases or products with the walls.

Reaction chamber 502 is elongated along one dimension denoted in Fig. 8 by "w". A laser beam path 520 enters the reaction chamber through a window 522 displaced along a tube 524 from the main chamber 526 and traverses the elongated direction of reaction chamber 502. The laser beam passes through tube 528 and exits window 530. In one preferred embodiment, tubes 524 and 528 displace windows 522 and 530 about 11 inches from the main chamber. The laser beam terminates at beam dump 532. In operation, the laser beam intersects a reactant stream generated through reactant inlet 514.

The top of main chamber 526 opens into particle collection system 504. Particle collection system 504 includes outlet duct 534 connected to the top of main chamber 526 to receive the flow from main chamber 526. Outlet duct 534 carries the product particles out of the plane of the reactant stream to a cylindrical filter 536. Filter 536 has a cap 538 on one end. The other end of filter 536 is fastened to disc 540. Vent 542 is secured to the center of disc 540 to provide access to the center of filter 536. Vent 542 is attached by way of ducts to a pump. Thus, product particles are trapped on filter 536 by the flow from the reaction chamber 502 to the pump. Suitable pumps were described above. Suitable pumps include, for example, an air cleaner filter for a Saab 9000 automobile (Purilator part A44-67), which is wax impregnated paper with Plasticol or polyurethane end caps.

In one preferred embodiment, reactant delivery system 508 includes a reactant nozzle 550, as shown in Fig. 11. Reactant nozzle 550 preferably includes an attachment plate 552. Reactant nozzle 550 attaches at reactant inlet 514 with attachment plate 552 bolting to the bottom of main chamber 526. In one preferred embodiment, nozzle 550 has four channels that terminate at four slits 554, 556, 558, 560. Slits 558 and 560 can be used for the delivery of vanadium precursors and other desired components of the reactant stream. Slits 554, 556 can be used for the delivery of inert shielding gas. If a secondary reactant is spontaneously reactive with the vanadium precursor, it can be delivered also through slits 554, 556. One apparatus used for the production of vanadium oxide particles had dimensions for slits 554, 556, 558, 560 of 3 inches by 0.04 inches.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

## B. Heat Processing

### 1. Vanadium Oxide Particles

Significant properties of submicron and nanoscale particles can be modified by heat processing. Suitable starting material for the heat treatment include particles produced by laser pyrolysis. In addition, particles used as starting material for a heat treatment process can have been subjected to one or more prior heating steps under different conditions. For the heat processing of particles formed by laser pyrolysis, the additional heat processing can improve the crystallinity, remove contaminants, such as elemental carbon, and/or alter the stoichiometry, for example, by incorporation of additional oxygen or removal of oxygen.

Of particular interest, particles of vanadium oxide can be formed by laser pyrolysis. Then, a subsequent heat treatment can be used to convert these particles into desired forms of high quality vanadium oxide particles. In preferred embodiments, the heat treatment substantially maintains the submicron or nanoscale size and size uniformity of the particles from laser pyrolysis. In other words, particle size is not compromised by thermal processing.

The starting materials generally can be particles of any size and shape, although submicron and nanoscale particles are preferred starting materials. The nanoscale particles have an average diameter of less than about 1000 nm and preferably from about 5 nm to about 500 nm, and more preferably from about 5 nm to about 150 nm. Suitable nanoscale starting materials have been produced by laser pyrolysis.

The particles are heated in an oven or the like to provide generally uniform heating. The processing conditions generally are mild, such that significant amounts of particle sintering does not occur. Thus, the temperature of heating preferably is low relative to the melting point of the starting material and the product material.

The atmosphere over the particles can be static, or gases can be flowed through the system. The atmosphere for the heating process can be an oxidizing atmosphere, a reducing atmosphere or an inert atmosphere. In particular, for conversion of amorphous particles to crystalline particles or from one crystalline structure to a different crystalline structure of essentially the same stoichiometry, the atmosphere generally can be inert.

Appropriate oxidizing gases include, for example, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and combinations thereof. The O<sub>2</sub> can be supplied as air. Reducing gases include, for example, H<sub>2</sub>. Oxidizing gases or reducing gases optionally can be mixed with inert gases such as Ar, He and N<sub>2</sub>. When

WO 02/19448

PCT/US01/41902

inert gas is mixed with the oxidizing/ reducing gas, the gas mixture can include from about 1 percent oxidizing/reducing gas to about 99 percent oxidizing/reducing gas, and more preferably from about 5 percent oxidizing/reducing gas to about 99 percent oxidizing/reducing gas. Alternatively, either essentially pure oxidizing gas, pure reducing gas or pure inert gas can be used, as desired. Care must be taken with respect to the prevention of explosions when using highly concentrated reducing gases.

The precise conditions can be altered to vary the type of vanadium oxide particles that are produced. For example, the temperature, time of heating, heating and cooling rates, the surrounding gases and the exposure conditions with respect to the gases can all be selected to produce desired product particles. Generally, while heating under an oxidizing atmosphere, the longer the heating period the more oxygen that is incorporated into the material, prior to reaching equilibrium. Once equilibrium conditions are reached, the overall conditions determine the crystalline phase of the powders.

A variety of ovens or the like can be used to perform the heating. An example of an apparatus 500 to perform this processing is displayed in Fig. 12. Apparatus 600 includes a jar 602, which can be made from glass or other inert material, into which the particles are placed. Suitable glass reactor jars are available from Ace Glass (Vineland, NJ). For higher temperatures alloy jars can be used to replace the glass jars. The top of glass jar 602 is sealed to a glass cap 604, with a Teflon® gasket 606 between jar 602 and cap 604. Cap 604 can be held in place with one or more clamps. Cap 604 includes a plurality of ports 608, each with a Teflon® bushing. A multiblade stainless steel stirrer 610 preferably is inserted through a central port 608 in cap 604. Stirrer 610 is connected to a suitable motor.

One or more tubes 612 are inserted through ports 608 for the delivery of gases into jar 602. Tubes 612 can be made from stainless steel or other inert material. Diffusers 614 can be included at the tips of tubes 612 to disburse the gas within jar 602. A heater/furnace 616 generally is placed around jar 602. Suitable resistance heaters are available from Glas-col (Terre Haute, IN). One port preferably includes a T-connection 618. The temperature within jar 602 can be measured with a thermocouple 618 inserted through T-connection 618. T-connection 618 can be further connected to a vent 620. Vent 620 provides for the venting of gas circulated through jar 602. Preferably vent 620 is vented to a fume hood or alternative ventilation equipment.

Preferably, desired gases are flowed through jar 602. Tubes 612 generally are connected

WO 02/19448

PCT/US01/41902

to an oxidizing gas source and/or an inert gas source. Oxidizing gas, inert gas or a combination thereof to produce the desired atmosphere are placed within jar 602 from the appropriate gas source(s). Various flow rates can be used. The flow rate preferably is between about 1 standard cubic centimeters per minute (sccm) to about 1000 sccm and more preferably from about 10 sccm to about 500 sccm. The flow rate generally is constant through the processing step, although the flow rate and the composition of the gas can be varied systematically over time during processing, if desired. Alternatively, a static gas atmosphere can be used.

For the processing of vanadium oxide particle produced by laser pyrolysis, the temperatures generally range from about 50°C to about 1200°C. Preferred temperature ranges depend on the starting material and the target product vanadium oxide. For the processing of nanoscale  $\text{VO}_2$  into crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$ , the temperature preferably ranges from about 400°C to about 1200°C. For the processing of laser pyrolysis produced  $\text{V}_2\text{O}_5$ , the temperature preferably ranges from 300°C to about 750°C. The heating generally is continued for greater than about 5 minutes, and typically is continued for from about 10 minutes to about 120 hours, in most circumstances from about 10 minutes to about 5 hours. Preferred heating temperatures and times will depend on the particular starting material and target product. Some empirical adjustment may be required to produce the conditions appropriate for yielding a desired material. Typically, submicron and nanoscale powders can be processed at lower temperatures while still achieving the desired reaction. The use of mild conditions avoids significant interparticle sintering resulting in larger particle sizes. To prevent particle growth, the particles preferably are heated for short periods of time at high temperatures or for longer periods of time at lower temperatures. Some controlled sintering of the particles can be performed at somewhat higher temperatures to produce slightly larger, average particle diameters.

As noted above, heat treatment can be used to perform a variety of desirable transformations for nanoparticles. For example, the conditions to convert crystalline  $\text{VO}_2$  to orthorhombic  $\text{V}_2\text{O}_5$  and 2-D crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$  to orthorhombic  $\text{V}_2\text{O}_5$  and 2-D crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  are describe in U.S. Patent 5,989,514, to Bi et al., entitled "Processing of Vanadium Oxide Particles With Heat," incorporated herein by reference. Conditions for the removal of carbon coatings from metal oxide nanoparticles is described in copending and commonly assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/123,255, entitled "Metal (Silicon) Oxide/Carbon Composite Particles," incorporated herein by reference. The incorporation of lithium from a lithium salt into metal oxide nanoparticles in a heat treatment process is

WO 02/19448

PCT/US01/41902

described in copending and commonly assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/311,506 to Reitz et al., entitled "Metal Vanadium Oxide Particles," and copending and commonly assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/334,203 to Kumar et al., entitled "Reaction Methods for Producing Ternary Particles," both of which are incorporated herein by reference.

## 2. Silver Vanadium Oxide Synthesis

Heat processing has been found to be a useful approach to form nanoscale metal vanadium oxide particles from submicron vanadium oxide particles. In a preferred approach to the thermal formation of metal vanadium oxide particles, vanadium oxide submicron particles first are mixed with a non-vanadium metal compound. The resulting mixture is heated in an oven or other heating apparatus to form a metal vanadium oxide composite particles. The heat processing to incorporate metal into the vanadium oxide lattice can be performed in an oxidizing environment or an inert environment. In either type of environment, the heating step generally results in alteration of the oxygen to vanadium ratio, although the oxidation state of vanadium does not necessarily change. In addition, the heat processing can result in an alteration of the crystal lattice and/or removal of adsorbed compounds on the particles to improve the quality of the particles.

The use of sufficiently mild conditions, i.e., temperatures well below the melting point of the vanadium oxide particles, results in metal incorporation into the vanadium oxide particles without significantly sintering the particles into larger particles. However, some sintering may take place, and the particle morphology can change. The vanadium oxide particles used for the process preferably are submicron vanadium oxide particles. It has been discovered that metal vanadium oxide compositions can be formed from vanadium oxides with an oxidation state of +5 or less than +5. In particular, vanadium oxides with an oxidation states from +2 (VO) to +5 ( $V_2O_5$ ) can be used to form metal vanadium oxide particles. Suitable forms of vanadium include ammonium vanadate ( $NH_4VO_3$ ),  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  or  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_6O_{14}$ , mixtures thereof, and other vanadium oxides. However, crystalline  $V_2O_5$  particles are the preferred starting materials for the formation of  $Ag_2V_4O_{11}$  since the crystal structures are similar.

Generally, the metal incorporated into the metal vanadium oxide particle is any non-vanadium transition metal. Preferred metals for incorporation into the vanadium oxide include, for example, manganese, cobalt, lithium, nickel, sodium, iron, potassium, magnesium, zinc,

WO 02/19448

PCT/US01/41902

calcium, copper, silver, gold, and combinations thereof. The most preferred metals are the coinage metals, copper, silver, gold and combinations thereof. Suitable silver compounds for processing with vanadium oxides include, for example, silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), silver carbonate ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ), silver cyanide ( $\text{AgCN}$ ), silver(II) oxide ( $\text{AgO}$ ), silver (I) oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), silver thiocyanate ( $\text{AgSCN}$ ), and mixtures thereof. Suitable copper compounds include, for example, cupric nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Alternatively, silver metal powder, copper metal powder or gold metal powder can be used as sources of the respective metals.

Appropriate oxidizing gases include, for example,  $\text{O}_2$  or air. The reactant gas can be diluted with inert gases such as Ar, He,  $\text{N}_2$ , and mixtures thereof. Alternatively, the gas atmosphere can be exclusively inert gas. Silver vanadium oxide particles have been produced with either an inert atmosphere or an oxidizing atmosphere, as described in the Examples below.

A variety of apparatuses can be used to perform the heat processing of a sample. An embodiment of a suitable apparatus 600 is described above with respect to Fig. 12 for the heat processing of vanadium oxides produced by laser pyrolysis. It has been discovered that stirring at high rates produces the most uniform product silver vanadium oxide. Specifically, the powders are preferably stirred at rates of at least about 50 rpm, preferably at least about 100 rpm, and more preferably from about 150 rpm to about 200 rpm. High mixing speeds leads to a homogenous product and removes agglomerates that can be electrochemically inactive materials, such as  $\text{Ag}_2\text{O}$  and  $\text{AgVO}_3$ . The temperature and time are also significant for incorporation of silver into the lattice. This uniform material has improved performance characteristics in high rate batteries.

In some preferred embodiments, a solution of the metal compound is mixed with the vanadium oxide nanoparticles and evaporated to dryness prior to further heating in the oven to incorporate the metal into the vanadium oxide lattice. Alternatively, the evaporation can be performed simultaneously with the heating to form the metal vanadium oxide composition. For example, silver nitrate and copper nitrate can be applied to the vanadium oxide particles as an aqueous solution. Alternatively, vanadium oxide particles can be mixed with a dry powder of the metal compound or elemental metal powder, thereby avoiding the evaporation step. A sufficient amount of the metal compound or elemental metal powder is added to yield the desired amount of incorporation of the metal into the vanadium oxide lattice. This incorporation of the metal into the vanadium oxide lattice can be checked, for example, through

WO 02/19448

PCT/US01/41902

the use of x-ray diffractometry, as described below.

The precise conditions including type of oxidizing gas (if any), concentration of oxidizing gas, pressure or flow rate of gas, temperature and processing time can be selected to produce the desired type of product material. The temperatures generally are mild, i.e., significantly below the melting point of the materials. The use of mild conditions avoids interparticle sintering resulting in larger particle sizes. Some controlled sintering of the particles can be performed in the oven at somewhat higher temperatures to produce slightly larger, average particle diameters.

For the metal incorporation into vanadium oxide, the temperature generally ranges from about 200°C to about 500°C, preferably from about 200°C to about 400°C, and more preferably from about 250°C to about 375°C. The particles preferably are heated for about 5 minutes to about 100 hours and preferably from about 1 hour to about 4 hours. Some empirical adjustment may be required to produce the conditions appropriate for yielding a desired material.

#### C. Properties of the Particles

A collection of particles of interest generally has an average diameter for the primary particles of less than about 1 micron, alternatively less than about 500 nm, in other embodiments from about 2 nm to about 100 nm, alternatively from about 5 nm to about 75 nm, and in further embodiments from about 5 nm to about 50 nm. Particle diameters generally are evaluated by transmission electron microscopy. Diameter measurements on particles with asymmetries are based on an average of length measurements along the principle axes of the particle.

The primary particles produced by laser pyrolysis usually have a roughly spherical gross appearance. Specifically, crystalline primary particles tend to exhibit growth that is roughly equal in the three physical dimensions to give a gross spherical appearance. Amorphous particles generally have an even more spherical aspect. After heat treatment the particles may take non-spherical shapes reflecting the crystal lattice. Upon closer examination, crystalline particles generally have facets corresponding to the underlying crystal lattice. Specifically,  $V_2O_5$  and  $Ag_2V_4O_{11}$  tend to form rods, needles, plates or combinations thereof.

Because of their small size, the primary particles tend to form loose agglomerates due to van der Waals and other electromagnetic forces between nearby particles. These agglomerates can be dispersed to a significant degree, if desired. Even though the particles form loose

WO 02/19448

PCT/US01/41902

agglomerates, the submicron or nanometer scale of the primary particles is clearly observable in transmission electron micrographs of the particles. Furthermore, the particles can manifest unique properties due to their small size and large surface area per weight of material. For example, vanadium oxide nanoparticles can exhibit surprisingly high energy densities in lithium batteries, as described in U.S. Patent No. 5,952,125 to Bi et al., entitled "Batteries With Electroactive Nanoparticles," incorporated herein by reference.

The primary particles preferably have a high degree of uniformity in size. Laser pyrolysis, as described above, generally results in particles having a very narrow range of particle diameters. Furthermore, heat processing under suitably mild conditions does not alter the very narrow range of particle diameters. With aerosol delivery of reactants for laser pyrolysis, the distribution of particle diameters is particularly sensitive to the reaction conditions. Nevertheless, if the reaction conditions are properly controlled, a very narrow distribution of particle diameters can be obtained with an aerosol delivery system. As determined from examination of transmission electron micrographs, the primary particles generally have a distribution in sizes such that at least about 95 percent, and preferably 99 percent, of the primary particles have a diameter greater than about 40 percent of the average diameter and less than about 225 percent of the average diameter. Preferably, the primary particles have a distribution of diameters such that at least about 95 percent, and preferably 99 percent, of the primary particles have a diameter greater than about 45 percent of the average diameter and less than about 200 percent of the average diameter.

Furthermore, in preferred embodiments no primary particles have an average diameter greater than about 5 times the average diameter and preferably 4 times the average diameter, and more preferably 3 times the average diameter. In other words, the particle size distribution effectively does not have a tail indicative of a small number of particles with significantly larger sizes. This is a result of the small reaction region and corresponding rapid quench of the particles. An effective cut off in the tail of the size distribution indicates that there are less than about 1 particle in 106 have a diameter greater than a specified cut off value above the average diameter. Narrow size distributions, lack of a tail in the distributions can be exploited in a variety of applications.

In addition, the submicron particles produced by the techniques described herein generally have a very high purity level. The particles produced by the above described methods are expected to have a purity greater than the reactants because the laser pyrolysis reaction and,

WO 02/19448

PCT/US01/41902

when applicable, the crystal formation process tends to exclude contaminants from the particle. Furthermore, crystalline particles produced by laser pyrolysis have a high degree of crystallinity. Similarly, the crystalline particles produced by heat processing have a high degree of crystallinity. Certain impurities on the surface of the particles may be removed by heating the particles to achieve not only high crystalline purity but high purity overall.

Vanadium oxide has an intricate phase diagram due to the many possible oxidation states of vanadium. Vanadium is known to exist in various oxidation states up to V+5. The energy differences between the oxides of vanadium in the different oxidation states is not large. Therefore, it is possible to produce stoichiometric mixed valence compounds. Known forms of vanadium oxide include, for example, VO, VO<sub>1.27</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Laser pyrolysis alone or with additional heating can successfully yield single phase vanadium oxide in many different oxidation states, as evidenced by x-ray diffraction studies. These single phase materials are generally crystalline, although some amorphous nanoparticles have been produced. The heat treatment approaches are useful for increasing the oxidation state of vanadium oxide particles or for converting vanadium oxide particles to more ordered phases.

There are also mixed phase regions of the vanadium oxide phase diagram. In the mixed phase regions, particles can be formed that have domains with different oxidation states, or different particles can be simultaneously formed with vanadium in different oxidation states. In other words, certain particles or portions of particles have one stoichiometry while other particles or portions of particles have a different stoichiometry. Mixed phase nanoparticles have been formed. Non-stoichiometric materials also can be formed.

The vanadium oxides generally form crystals with octahedral or distorted octahedral coordination. Specifically, VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> can form crystals with octahedral coordination. In addition, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> can form crystals with trigonal bipyramidal coordination. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> forms crystals with square pyramidal crystal structure. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recently also has been produced in a two dimensional crystal structure. See, M. Hibino, et al., Solid State Ionics 79:239-244 (1995), incorporated herein by reference. When produced under appropriate conditions, the vanadium oxide nanoparticles can be amorphous. The crystalline lattice of the vanadium oxide can be evaluated using x-ray diffraction measurements.

Metal vanadium oxide compounds can be formed with various stoichiometries. U.S. Patent 4,310,609 to Liang et al., entitled "Metal Oxide Composite Cathode Material for High Energy Density Batteries," incorporated herein by reference, describes the formation of

WO 02/19448

PCT/US01/41902

$\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ ,  $\text{AgV}_2\text{O}_{5.5}$ , and  $\text{Cu}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ . The production of oxygen deficient silver vanadium oxide,  $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ , is described in U.S. Patent 5,389,472 to Takeuchi et al., entitled "Preparation of Silver Vanadium Oxide Cathodes Using Ag(O) and  $\text{V}_2\text{O}_5$  as Starting Materials," incorporated herein by reference. The phase diagram of silver vanadium oxides of the formula  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_y$ ,  $0.3 \leq x \leq 2.0$ ,  $4.5 \leq y \leq 6.0$ , involving stoichiometric admixtures of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{AgVO}_3$ , are described in published European Patent Application 0 689 256A, entitled "Cathode material for nonaqueous electrochemical cells," incorporated herein by reference.

#### D. Batteries

Referring to Fig. 13, battery 650 has a negative electrode 652, a positive electrode 654 and separator 656 between negative electrode 652 and positive electrode 654. A single battery can include multiple positive electrodes and/or multiple negative electrodes. Electrolyte can be supplied in a variety of ways as described further below. Battery 650 preferably includes current collectors 658, 660 associated with negative electrode 652 and positive electrode 654, respectively. Multiple current collectors can be associated with each electrode if desired.

Lithium has been extensively used in primary and secondary batteries. An attractive feature of metallic lithium is that it is the most electropositive metal. Certain forms of metal, metal oxides and mixed metal oxides are known to incorporate lithium ions into its structure through intercalation or similar mechanisms such as topochemical absorption. Intercalation of lithium ions can take place in suitable forms of a vanadium oxide lattices as well as the lattice of metal vanadium oxide compositions. Suitable metal vanadium oxide nanoparticles for incorporation into batteries can be produced by thermal processing of vanadium oxide nanoparticles with a metal compound or by direct laser pyrolysis synthesis of metal vanadium oxide nanoparticles with or without additional heat processing.

In particular, lithium intercalates into the vanadium oxide lattice or metal vanadium oxide lattice during discharge of the battery. The lithium leaves the lattice upon recharging, i.e., when a voltage is applied to the cell such that electric current flows into the positive electrode due to the application of an external EMF to the battery. Positive electrode 654 acts as a cathode during discharge, and negative electrode 652 acts as an anode during discharge of the cell. Metal vanadium oxide particles can be used directly in a positive electrode for a lithium based battery to provide a cell with a high energy density. Appropriate metal vanadium oxide particles can be an effective electroactive material for a positive electrode in either a lithium or

WO 02/19448

PCT/US01/41902

lithium ion battery.

Positive electrode 654 includes electroactive nanoparticles, metal vanadium oxide particles held together with a binder such as a polymeric binder. Particles for use in positive electrode 654 generally can have any shape, e.g., roughly spherical particles or elongated particles, such as plate shaped, needle shaped or oblong shaped particles. Vanadium oxide nanoparticles are known to exhibit surprisingly high energy densities, as described in U.S. Patent 5,952,125, entitled "Batteries With Electroactive Nanoparticles," incorporated herein by reference. The production of manganese oxide nanoparticles is described in copending and commonly assigned U.S. Patent Application serial no. 09/188,770 to Kumar et al. filed on November 9, 1998, entitled "Metal Oxide Particles," incorporated herein by reference.

While some electroactive materials are reasonable electrical conductors, a positive electrode generally includes electrically conductive particles in addition to the electroactive nanoparticles. These supplementary, electrically conductive particles generally are also held by the binder. Suitable electrically conductive particles include conductive carbon particles such as carbon black, metal particles such as silver particles, metal fibers such as stainless steel fibers, and the like.

High loadings of particles can be achieved in the binder. Particles preferably make up greater than about 80 percent by weight of the positive electrode, and more preferably greater than about 90 percent by weight. The binder can be any of various suitable polymers such as polyvinylidene fluoride, polyethylene oxide, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, polyacrylates, ethylene-(propylene-diene monomer) copolymer (EPDM) and mixtures and copolymers thereof.

It has been discovered that the processing to produce the electrode can be effective to improve the rate performance of the resulting battery. Previous approaches for the production of cathodes incorporating silver vanadium oxides have involved the mixing together of the silver vanadium oxide powders, the electrically conductive powders and the polymer and subsequent pressing of the materials at high pressure to form a cathode. Improved rate behavior was obtained, as described below in the examples, by blending silver vanadium oxide powder, the electrically conductive powder, a polymer binder and a solvent to form a mixture. Sufficient solvent is added to provide for blending of the mixture. The mixture is mixed in a homogenizer or the like. An example of a suitable homogenizer is a T25 Basic Ultra-TURRAX Laboratory Dispenser/Homogenizer from IKA Works, available from VWR Scientific, San Francisco, CA.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Homogenizers are known in the art to operate at low shear compared with other mixing approaches. Under low shear mixing using a homogenizer, it has been observed that better dispersion of the particles is obtained. Preferably, the mixture is blended at high speeds for about 1 minute to about 20 minutes, preferably for about 2 minutes to about 10 minutes, and even more preferably from about 2 minutes to about 5 minutes. Low shear homogenizing can be conducted at greater than about 5000 rpm, and generally at about 8000 rpm to about 24,000 rpm, which correspond to low settings on standard homogenizers. Homogenizing at higher rpm would be expected to yield similar results. Mixing in the homogenizer provides an extremely well dispersed blend of the components. Following mixing in the homogenizer, the mixture is filtered, kneaded and rolled into a cathode sheet. The cathode is cut into a desired shape and then dried to removed the solvent. The drying can be performed in an oven, preferably a vacuum oven. After drying, the cathode is pressed, preferably under pressures of about 3 to about 3.5 tons per cm<sup>2</sup>. Following pressing of the cathode material, the cathode is preferably stored in a dry environment.

In the case of lithium batteries, the negative electrode can include lithium metal or lithium alloy metal either in the form of a foil, grid or metal particles in a binder. Lithium ion batteries use particles of a composition that can intercalate lithium. The particles are held with a binder in the negative electrode. Suitable intercalation compounds include, for example, graphite, synthetic graphite, coke, mesocarbons, doped carbons, fullerenes, tin alloys, SnO<sub>2</sub> and mixtures and composites thereof.

Current collectors 658, 660 facilitate flow of electricity from battery 650. Current collectors 658, 460 are electrically conductive and generally made of metal such as nickel, stainless steel, aluminum and copper and can be metal foil or preferably a metal grid. Current collector 658, 660 can be on the surface of their associated electrode or embedded within their associated electrode.

Separator element 656 is electrically insulating and provides for passage of ions. Ionic transmission through the separator provides for electrical neutrality throughout the cell. The separator prevents electroactive compounds in the positive electrode from contacting electroactive compounds in the negative electrode, which would result in a short circuit.

A variety of materials can be used for the separator. For example, the separator can be formed from glass fibers that form a porous matrix. Preferred separators are formed from polymers such polyethylene and polypropylene. Suitable commercial polymer separators

WO 02/19448

PCT/US01/41902

include Celgard from Hoechst Celanese, Charlotte, NC. Polymer separators are porous to provide for ionic conduction. Alternatively, polymer separators can be solid electrolytes formed from polymers such as polyethylene oxide. Solid electrolytes incorporate electrolyte into the polymer matrix to provide for ionic conduction with or without the need for liquid solvent.

Electrolytes for lithium batteries or lithium ion batteries can include any of a variety of lithium salts. Preferred lithium salts have chemically inert anions. Suitable lithium salts include, for example, lithium hexafluorophosphate, lithium hexafluoroarsenate, lithium bis(trifluoromethyl sulfonyl imide), lithium trifluoromethane sulfonate, lithium tris(trifluoromethyl sulfonyl) methide, lithium tetrafluoroborate, lithium perchlorate, lithium tetrachloroaluminate, lithium chloride and combinations thereof.

If a liquid solvent is used to dissolve the electrolyte, the solvent preferably is inert and does not dissolve the electroactive materials. Generally appropriate solvents include, for example, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 2-methyl tetrahydrofuran, dioxolane, tetrahydrofuran, methyl ethyl carbonate, dipropyl carbonate, ethylene carbonate,  $\beta$ -butyrolactone, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, formamide, dimethyl formamide, triglyme (tri(ethylene glycol) dimethyl ether), diglyme (diethylene glycol dimethyl ether), DME (glyme or 1,2-dimethoxyethane or ethylene glycol dimethyl ether), nitromethane and mixtures thereof.

Preferred embodiments involve the production of high rate batteries. Improved rate performance has been found with the use of highly ion conductive solvents for forming the electrolytes. Particularly preferred solvents include a mixture of DME with another solvent, in particular an alkylene carbonate. For example, one preferred mixture is a approximate 1:1 volume ratio of DME and ethylene carbonate or propylene carbonate. Generally, preferred solvents include from about 25 volume percent DME to about 75 percent DME and more preferably from about 33 volume percent to about 66 volume percent DME with the remainder being an alkylene carbonate.

The shape of the battery components can be adjusted to be suitable for the desired final product, for example, a coin cell, a rectangular construction or a cylindrical battery. The battery generally includes a casing with appropriate portions in electrical contact with current collectors and/or electrodes of the battery. If a liquid electrolyte is used, the casing should prevent the leakage of the electrolyte. The casing can help to maintain the battery elements in close proximity to each other to reduce resistance within the battery. A plurality of battery cells can be placed in a single case with the cells connected either in series or in parallel.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

During the discharge of the silver vanadium oxide battery, lithium ions are inserted into the cathode host matrix. Over a first voltage plateau discharging down to about 2.6 volts, silver ions are reduced to silver metal and are expelled from the system. Also, over the first plateau, vanadium is reduced from  $V^{+5}$  to  $V^{+4}$ . Over a second voltage plateau, vanadium is reduced from  $V^{+4}$  to  $V^{+3}$ . Lithium insertion over the second plateau is effectively an insertion into lithium vanadium oxide since the silver has been reduced and expelled. At the end of the first plateau, the electrical resistance decreases relative to the initial resistance because of the production of silver metal. Then, the electrical resistance increases because of further lithium intercalation into  $Li_xV_yO_z$ . This increase in resistance results in a voltage drop, often termed a voltage delay, at the beginning of the second voltage plateau starting at about 2.6 volts under pulse conditions.

Voltage delay also is a function of additional anode and cathode effects. With respect to the anode, most metals form a protective layer on the surface that blocks access to the surface of the metal. Electrolytes with organic solvents and lithium salts are reduced to low potentials to form lithium salts on the surface of the metal, i.e., a passivating layer. As the layer becomes thicker, it takes longer to penetrate the layer and the voltage drop is greater. In addition to a shortage of suitable electrically conductive material in the cathode,  $Li^+-Li^+$  interactions contribute to the cathode becoming more electrically resistive, therefore, causing the steep drop in voltage at the second plateau.

In addition, while not wanting to be limited on theory, nanoscale silver vanadium oxide has desirable properties regarding rate properties. The nanoscale silver vanadium oxide particles allow the intercalation of lithium with shorter diffusion times. Large particle silver vanadium oxide is rate limited due to longer diffusion times of the lithium into the  $Li_xV_yO_z$  composition. Shorter diffusion times in the nanoscale particles lead to reduced  $Li^+-Li^+$  repulsions. Also, the path to insert lithium ions into the host  $Li_xV_yO_z$  lattice is much more tortuous in large micron size or larger particles than in submicron or nanoscale particles.

Besides the use of preferred nanoscale silver vanadium oxide, voltage delay can be reduced or avoided by including a higher percentage of electrochemically inert, electrically conductive particles, such as graphite or silver particles. While the inclusion of conductive particles can avoid a voltage drop, total capacity is lost. However, by using particles with improved specific capacity, it is possible to use additional electrically conductive particles without decreasing the capacity below desired values. In preferred embodiments, there are at

WO 02/19448

PCT/US01/41902

least 8 weight percent inert electrically conductive particles in the cathode, preferably at least about 10 weight percent, more preferably at least about 15 weight percent and even more preferably at least about 20 weight percent inert electrically conductive particles in the cathode.

The high rate capable batteries described herein are especially useful in the production of medical devices, in particular defibrillators. Defibrillators provide pulses of electricity to a patient's heart to induce regular beating. Lithium batteries incorporating silver vanadium oxide have found important commercial use in the production of implantable defibrillators. For use in defibrillators, the battery cells deliver high current pulses in rapid succession.

In order to test the batteries for their performance in defibrillators, it is desirable to test the batteries in pulse operation. A convenient pulse sequence for the battery discharge is a pulse train with a series of four pulses every 30 minutes. Each series of pulses includes four-10 second-25 mA/cm<sup>2</sup> pulses spaced 15 seconds apart. Using this pulse pattern, the battery is drained to a voltage of 1.5 V. Using this pulse pattern, preferred batteries have a pulsed specific capacity of at least 275 mAh/g, preferably at least about 285 mAh/g, more preferably at least about 300 mAh/g and even more preferably at least about 320 mAh/g. At higher current densities of 50 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup>, 70 mA/cm<sup>2</sup>, 80 mA/cm<sup>2</sup> and 90 mA/cm<sup>2</sup>, the total specific capacity decreases slightly as the current densities increases. Similarly, the batteries preferably have a pulsed specific energy of at least about 575 mWh/g, more preferably at least about 600 mWh/g, even more preferably at least about 625 mWh/g, and even more preferably at least about 640 mWh/g. The high rate capabilities of the batteries described herein are also reflected in maximum specific powers. In some embodiments, the batteries can have a maximum specific power of at least about 1.5 W/g and, alternatively, at least about 2.1 W/g. The specific power depends on the rate with higher rates yielding more power since the current is higher.

Defibrillators generally have other functions. For example, an implantable defibrillator has a monitoring function such that it can sense when a patient's heart undergoes fibrillation. In addition, combination pace makers and defibrillators can be constructed. Combination implantable devices can include a separate battery, such as a lithium iodide battery or carbon monofluoride battery, to perform the ongoing pacing operations such that the high rate silver vanadium oxide battery could be reserved for pulsed operation without depleting the battery.

Using preferred high rate batteries described herein, the batteries also have high capacities under low amperage drain. Thus, these batteries can be used effectively for other functions, such as the monitoring function or a pacing function, without impairing the

WO 02/19448

PCT/US01/41902

defibrillating function. The silver vanadium oxide can replace other batteries used for these other functions. In particular, it is desirable to use a silver vanadium oxide battery for both monitoring functions and pulse defibrillating operation.

In preferred embodiments, the silver vanadium oxides batteries in low amperage operation exhibit an specific capacity greater than about 340 milliampere hours per gram have been produced. Preferred silver vanadium oxide particles exhibit an specific capacity upon discharge to 2 volts greater than about 275 milliampere hours per gram, and preferably greater than about 280 milliampere hours per gram. Similarly, preferred silver vanadium oxide particles exhibit an energy density upon discharge to 1.5 volts greater than about 315 milliampere hours per gram, and preferably greater than about 325 milliampere hours per gram. In addition, preferred silver vanadium oxide particles exhibit an energy density upon discharge to 1.0 volts greater than about 360 milliampere hours per gram, and preferably greater than about 370 milliampere hours per gram. As described in the examples below, specific capacities up to about 425 mAh/g upon discharge to 1 volt have been achieved with thinner electrodes.

#### EXAMPLES

##### Example 1 - Laser Pyrolysis Synthesis of Vanadium Oxide and Vanadium Carbide Particles

Crystalline  $\text{VO}_2$ , amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_8\text{C}_7$  particles were produced by laser pyrolysis. The reaction was carried out in a chamber comparable to the chamber shown in Figs. 8-11. The  $\text{VOCl}_3$  (Strem Chemical, Inc., Newburyport, MA) precursor vapor was carried into the reaction chamber by bubbling Ar gas through the  $\text{VOCl}_3$  liquid stored in a container at  $40^\circ\text{C}$ , or for higher production rate runs up to 400 g/h by a flash vaporizer (ATMI-ADCS) at  $175^\circ\text{C}$  with Argon carrier gas flowing. The reactant gas mixture containing  $\text{VOCl}_3$ , nitrogen and  $\text{C}_2\text{H}_4$  was introduced into the reactant gas nozzle for injection into the reactant chamber.  $\text{C}_2\text{H}_4$  gas was used as a laser absorbing gas. Nitrogen was used as an inert gas to moderate the reaction.

For the production of vanadium oxides, some reactions were performed with water as the oxygen source (secondary reactant) and other reactions were carried out with  $\text{O}_2$  as the oxygen source. For runs using  $\text{O}_2$  as the secondary reactant,  $\text{O}_2$  was introduced with the  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  compounds through the central two slits of the nozzle in Fig. 11. For runs using  $\text{H}_2\text{O}$  as the secondary reactant,  $\text{H}_2\text{O}$  was introduced along with  $\text{N}_2$  in the outer two slits of the nozzle in Fig. 11 while  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  were introduced through the central two slits such that the  $\text{VOCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  were not mixed until they were within the reaction zone.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Representative reaction conditions for the production of vanadium oxide particles and vanadium carbide particles are described in Table 1.

Table 1

| Phase                              | V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> | VO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| BET Surface Area                   | 81                            | 45              | 18                            |
| Pressure (Torr)                    | 150                           | 150             | 150                           |
| N <sub>2</sub> -Win (slm)          | 10                            | 10              | 10                            |
| N <sub>2</sub> -Sld. (slm)         | 2.5                           | 2.5             | 2.5                           |
| Ethylene (slm)                     | 2.5                           | 2.5             | 2.5                           |
| Carrier Gas - N <sub>2</sub> (slm) | 1.4                           | 1.4             | 1.4                           |
| Water (g/min.)                     | 0                             | 0               | 0.3-1.2                       |
| Oxygen (slm)                       | 1.84                          | 0.67            | 0                             |
| Laser Power - Input (watts)        | 780                           | 780             | 780                           |

sccm = standard cubic centimeters per minute

slm = standard liters per minute

Argon - Win. = argon flow through inlets 490, 492

Argon - Sld. = argon flow through slots 554, 556

An x-ray diffractogram of product nanoparticles produced under the conditions in Table 1 are shown in Fig. 14. The amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> could be identified based on an amorphous profile expected for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, an elemental analysis and a characteristic greenish-yellow color. Process conditions were systematically changed to identify conditions where phase pure vanadium compounds are synthesized in the reaction. In particular, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were produced using the reaction system described in this example. To produce V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rather than VO<sub>2</sub>, higher ethylene flows were used with comparable ethylene to O<sub>2</sub> ratios. The carbide V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> was produced by decreasing the ethylene to O<sub>2</sub> ratio values from 1 to 1.5, as long as the ethylene flow rate was not too high. The ethylene to vanadium ration is also significant. At higher ethylene flow rates V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed. Evidently, at ethylene to O<sub>2</sub> ratio values from 1 to 1.5 and ethylene flow rates that are not too high, less H<sub>2</sub> is formed. H<sub>2</sub> can strip C<sub>i</sub> from the vanadium precursor to form VO which leads to vanadium oxide production. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> are lower temperature phases that were produced with water as the oxygen source. With water as the oxygen source, higher laser powers (600-800W) results in a majority V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> with small amounts of VO<sub>2</sub>, and lower laser powers (400-600W) results in amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

#### Example 2 - Heat Treatment of Vanadium Oxide Particles

The starting materials for the heat treatment were vanadium oxide or vanadium carbide particles produced under the conditions described in Table 1. Following heat treatment all of the particles were converted to submicron crystalline  $V_2O_5$ .

The nanoparticles were heat treated at in a stirred oven roughly as shown in Fig. 12. The particles were fed in batches of about 80 grams into the glass jar. Oxygen was fed through a 1/8" stainless steel tube at an oxygen flow rate of 155 cc/min. A mixing speed of 150-200 rpm was used to constantly mix the powders during the heat treatment. Except for the amorphous  $V_2O_5$  powders, the powders were heated for 4 hours to 16 hours at 350-400°C. The amorphous  $V_2O_5$  powders were only heated for 30 minutes to 2 hours to convert them to crystalline  $V_2O_5$ . A heating rate of 4°C/minute was used to heat the samples to the target temperatures.

The resulting nanoparticles were single phase crystalline  $V_2O_5$  particles. A representative x-ray diffractogram of these materials is shown in Fig. 15. The top diffractogram was produced using commercial  $V_2O_5$ . The second, third and fourth from the top were produced with crystalline  $V_2O_5$  made by heat treating amorphous  $V_2O_5$ ,  $VO_2$  and  $V_8C_7$ , respectively. The bottom diffractogram was generated using crystalline  $V_2O_5$  produced from some initial samples of vanadium oxides produced with the apparatus in Example 1. From the x-ray diffractogram, it could be determined that the resulting particles were orthorhombic  $V_2O_5$ .

Transmission electron microscopy (TEM) photographs were obtained of representative nanoparticles following heat treatment. The morphology of the  $V_2O_5$  particles produced from  $V_8C_7$  included a mixture of rods, needles and plates. The morphology of the particles produced from  $VO_2$  was a mixture of rods and plates. The morphology of the particles produced from  $V_2O_5$  was plates with a+b+c. For all three materials, the particles had an average diameter significantly less than about 500 nm and generally on the order of 250 nm or less. The asymmetric particles had an average for the longer dimensions alone on the order of 500 nm, although the averages for the smaller dimensions alone generally were on the order of 100 nm or less. Thus, the character of the starting material significantly effected the morphology of the resulting  $V_2O_5$  particles when produced under mild heating conditions.

#### Example 3 - Production of Silver Vanadium Oxide Particles From Crystalline $V_2O_5$ Particles

WO 02/19448

PCT/US01/41902

This example demonstrates the production of submicron silver vanadium oxide using vanadium oxide particles as starting material. The silver vanadium oxide is produced by heat processing. Silver vanadium oxide particles were produced from the crystalline  $V_2O_5$  particles of Example 2 produced from  $VO_2$  of Example 1. Silver vanadium oxide was also produced from crystalline  $V_2O_5$  produced from amorphous  $V_2O_5$ . This silver vanadium oxide yielded comparable improved battery results to those described in this example.

For each sample, about 50 g of silver nitrate ( $AgNO_3$ ) (EM Industries, Hawthorne, NY) was mixed with about 50 g of  $V_2O_5$  nanoparticles produced as described in Example 2. The resulting mixture was mixed in an automatic mortar & pestle for 5-7 minutes. Then, the samples of the mixed powder were placed separately into the stirred oven shown in Fig. 12. Oxygen gas was flowed through the tube at flow rate of 100 standard cubic centimeters per minute (sccm). A mixing speed of 150-200 rpm was used to constantly mix the powders during the heat treatment. The samples were heated at approximately the rate of  $5^\circ C/min$ . and cooled at the rate of approximately  $5^\circ C/min$ . The samples were heated at  $350-400^\circ C$  for 2 to 4 hours.

For comparison, some silver vanadium oxide was produced in a tube furnace. About 4 grams of the mixed vanadium oxide and silver nitrate was placed in a  $2\frac{1}{4}$  inch boat inside a tube furnace.  $O_2$  was flowed through the tube at a rate of 120 sccm. The heating rate was  $20^\circ C$  per minute. The samples were again heated for 350 to  $400^\circ C$  for two to four hours.

The structure of the particles following heating was examined by x-ray diffraction using the  $Cu(K\alpha)$  radiation line on a Rigaku Miniflex x-ray diffractometer and differential scanning calorimetry (DSC) using a model Universal V2.3C DSC apparatus from TA Instruments, Inc., New Castle, DE. The DSC plot for the tube furnace heat treatment indicates incomplete conversion to silver vanadium oxide. The DSC plot for the stirred vessel silver vanadium oxide shows only two isotherms, corresponding to a peritectic transformation at about  $558^\circ$  and a eutectic point at about  $545^\circ$ . These transitions in silver vanadium oxide  $Ag_2V_4O_{11}$  are described further in P. Fleury, Rev. Chim. Miner., 6(5) 819 (1969). A comparison of the DSC scans for the tube furnace heat treated sample and the stirred vessel sample are shown in Fig. 16. The samples heated in the tube furnace have a peak at about  $460^\circ C$  indicative of silver metavanadate.

The representative x-ray diffractograms for the silver vanadium oxide samples produced in the stirred vessel (A) and the tube furnace (B) are shown in Fig. 17. All of the heated samples produce diffractograms with peaks indicating the presence of  $Ag_2V_4O_{11}$ . The

WO 02/19448

PCT/US01/41902

diffraction patterns indicate a single phase material since the amount of  $\text{AgVO}_3$  is so small that it is not detectable by x-ray diffraction.

#### Battery Examples

To produce a test cell incorporating vanadium oxide powders or silver vanadium oxide powders produced according to one of the Examples above, the powders were incorporated into a cathode structure. A desired quantity of silver vanadium oxide particles was weighed and combined with predetermined amounts of graphite powder (Chuetsu Graphite Works, CO., Osaka, Japan) and acetylene black powder (Catalog number 55, Chevron Corp.) as conductive diluents, and a 60% by weight dispersion of Teflon® (Catalog No. 44,509-6, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) in water as a binder. The graphite preferably has a BET surface area of at least 50 m<sup>2</sup>/g, preferably at least about 100 m<sup>2</sup>/g, more preferably at least about 150 m<sup>2</sup>/g and even more preferably at least about 200 m<sup>2</sup>/g. The acetylene black is preferably over 55 percent compressed and more preferably is 100 percent compressed. For processing, isopropyl alcohol was added as a dispersant to allow mixing of the components. Enough isopropyl alcohol was added to cover the solids. In some examples described below, graphite powder was replaced by silver nanoparticles produced as described in copending and commonly assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/311,506 to Reitz et al., entitled "Metal Vanadium Oxide Particles," incorporated herein by reference. The silver vanadium oxide cathode composition following drying included 70% by weight silver vanadium oxide nanoparticles, 10% by weight graphite, 10% by weight acetylene black, and 10% by weight Teflon®.

Cells were also produced similarly with vanadium oxide particles except using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the binder. A 10 percent PVDF solution included PVDF (type 714, Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA) dissolved in 1-methyl-2-pyrrolidinone (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI). The vanadium oxide cathode composition following drying included 80% by weight silver vanadium oxide nanoparticles, 5% by weight graphite, 5% by weight acetylene black, and 10% by weight PVDF.

The resulting combination of electro-active powders, electrically conductive powders, binder and liquid was mixed well in a homogenizer, T25 Basic ULTRA-TURRAX Laboratory Dispenser/Homogenizer (number 27950-01), from IKA Works, using a coarse 18 mm diameter dispersing tool (number 0593400). The homogenizer was operated for about 5 minutes. Some processing was performed for comparison in a blender rather than in the homogenizer, as

WO 02/19448

PCT/US01/41902

described further below. The blender was a WARING Blender Model 34BL97 with a stainless steel mini-container, model MC-2. The examples below demonstrate that low shear mixing in a homogenizer disperses the small particles in the composition better than high shear mixing in a blender.

After homogenizing, the mixture was filtered, kneaded and rolled into a sheet with a selected thickness. An approximately two-square centimeter area disk was cut from the sheet. The disk was then dried and pressed in a 1.6 cm diameter die set at 12,000 pounds for 45-60 seconds to form a dense pellet. The pressed pellet was vacuum dried and weighed. Unless otherwise specified, the dried thickness was 0.46-0.5 mm.

#### Vanadium Oxide Battery Examples

The cathodes formed from the vanadium oxide powders were formed into cells for testing. The vanadium oxide samples were tested in a cell 700 with an airtight two-electrode configuration shown in Fig. 18. The casing 702 for the sample battery was obtained from Hohsen Co., Osaka, Japan. The casing included a top portion 704 and a bottom portion 706, which are secured with four screws 708. The two other screws not shown in Fig. 18 are behind the two screws shown. Lithium metal (Alfa/Aesar, Ward Hill, MA) was used as a negative electrode 712. Negative electrode 712 was placed within the bottom portion 706. A separator 714, Celgard® 2400 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC), was placed above the lithium metal. A Teflon® ring 716 was placed above separator 714. A positive electrode 718 was placed mesh side up within Teflon® ring 716. An aluminum pellet 720 was placed above positive electrode 718, and electrolyte was added. The electrolyte from EM Industries (Hawthorne, NY) was 1M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 ethylene carbonate/ dimethyl carbonate. A Teflon® o-ring is located between top portion 704 and bottom portion 706 to electrically insulate the two electrodes. Similarly, screws 708 are placed within a Teflon® sleeve to electrically insulate screws 708 from top portion 704 and bottom portion 706. Electrical contact between the battery tester and cell 700 is made by way of top portion 704 and bottom portion 706.

The samples were tested with a discharge rate of 0.11 mA/cm<sup>2</sup> and a charge rate of 0.08 mA/cm<sup>2</sup>, and cycled between 1.8V to 3.4V at 25°C. The measurements were controlled by an Maccor Battery Test System, Series 4000, from Maccor, Inc. (Tulsa, OK). The charging/discharging profiles were recorded, and the discharge capacity of the active material during each cycle was obtained.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

The energy density is evaluated by the integral over the discharge time of the voltage multiplied by the current divided by the mass of the active material. The discharge current during testing was 0.2 mA corresponding to a current density of  $0.11 \text{ mA/cm}^2$ , and the charging current during testing was 0.16 mA corresponding to a current density of  $0.08 \text{ mA/cm}^2$ . The active material mass ranged from about 7 to about 10 mg.

#### Example 4 - Discharge Results With Lithium Batteries Formed With Submicron $\text{V}_2\text{O}_5$

In this example the energy density and the specific capacity of the crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  produced as described above in Example 2 is evaluated.

Cells were produced for the four  $\text{V}_2\text{O}_5$  materials described in Example 2 (labeled samples 1-4, respectively) along with commercial  $\text{V}_2\text{O}_5$  from Cerac, Milwaukee, WI (labeled sample 5). For the five cells, the open circuit voltages immediately after sealing were about 3.4 volts. The cells were tested at room temperature using a constant current discharge, as described above.

The voltage as a function of capacity and energy are plotted in Figs. 19 and 20, respectively. Two battery samples were prepared with the sample 4  $\text{V}_2\text{O}_5$  particles for comparison. The specific capacity of the initial discharge for the five cells were determined as 1) 0.4156, 2) 0.4316, 3) 0.4388, 4) 0.4454 and 5) 0.4073 ampere-hours per gram of vanadium oxide. Similarly, the energy densities of the initial discharge for the five cells were determined as 1) 0.1018, 2) 0.1073, 3) 0.1092, 4) 0.1114 and 5) 0.1012 Watt-hours per gram of vanadium oxide.

#### Example 5 - Cycling Results With Lithium Batteries Formed With Submicron $\text{V}_2\text{O}_5$

The cycling properties of cells produced with the five forms of  $\text{V}_2\text{O}_5$  were also examined. Charge and discharge experiments were conducted at a constant current, as described above. Each electrode contained about 7-10 mg of nanoparticles. Thus, the currents were about 0.2 mA for discharge and about 0.15 for charge. The cells were initially discharged down to 1.8 volts and charged to 3.4 volts.

The charging/discharging profiles were recorded, and the specific capacity was obtained. The specific capacity was evaluated as the discharge capacity divided by the mass of the active material. In Fig. 21, the discharge curves for samples 1-4 are compared with the discharge curve for commercial  $\text{V}_2\text{O}_5$  (sample 5). All of the sample lose considerable capacity over the

WO 02/19448

PCT/US01/41902

first cycles due to the irreversible insertion of Li into the  $V_2O_5$  matrix when discharging to 1.8 V. Batteries with the  $V_2O_5$  powders produced from the laser pyrolysis vanadium oxides had comparable or better cycling properties to the commercial vanadium oxides out to 50 cycles.

#### Examples Using Silver Vanadium Oxide Particles

The following example demonstrates the attainability of improved battery performance using submicron silver vanadium oxide particles for the production of lithium based batteries.

Cathode materials were produced using the silver vanadium oxide powders described in Example 3 using the cathode production process above. The pressed and dried disk was used as the active cathode in a 2025 coin cell. To form the coin cell, a 1.6 square centimeter disk of 3 mils thick nickel expanded metal (Delker, 3Ni5-077) was punched and resistance welded as a current collector to the inside of the stainless steel cover of the 2025 coin cell hardware (catalog No. 10769, Hohsen Corp., Osaka Japan). Battery grade lithium foil (0.75mm thick) from Alfa Aesar, Inc. (Ward Hill, MA) was punched into a two-square centimeter disk and cold welded to the nickel expanded metal. A microporous polypropylene separator disk (Celgard® 2400, Hoechst-Celanese, Charlotte, NC) of appropriate dimensions (about 3/4 inch diameter and 1 mil thickness) was placed over the lithium disk. The separator was presoaked in the electrolyte of choice.

A predetermined amount of electrolyte was added to this separator/lithium assembly. The electrolyte solution was composed of 1M LiPF<sub>6</sub> salt. Except for Example 8, the solvent for the electrolyte was a 1:1 by volume mixture of ethylene carbonate/DME. In Example 8, the solvent for the electrolyte solution was selected to evaluate the properties of the battery resulting from the solvent. A second 1.6 square centimeter disk of 3 mil thick stainless steel expanded metal (Delker, 3SS-(316L)7-077) was punched and resistance welded to the inside of the stainless steel can of the 2025 coin cell hardware. The active cathode pellet was placed on the stainless steel expanded metal and mated with the above separator/lithium assembly. The stainless steel can and stainless steel cover are separated from each other by a polypropylene grommet. The mated assembly was crimped together and employed as a test coin cell. The cells were placed in a controlled atmosphere chamber at  $37 \pm 1$  degrees C and allowed to equilibrate for 3-4 hours prior to electrochemical testing.

The performance of the equilibrated cells under continuous drain was evaluated as well as the performance under pulsed operation. The measurements were controlled by a Maccor

WO 02/19448

PCT/US01/41902

Battery Test System, Series 4000, from Maccor, Inc. (Tulsa, OK). The continuous drain measurements were made by subjecting the cells to a constant current discharge of 0.309 mA/cm<sup>2</sup>. When the voltage reached 1.0 volt, the discharge current was allowed to decay as the cell voltage was held at 1.0 volt for five hours. The 1.0 volt discharge allows for a capacity measurement independent of polarization effects that result from discharge at finite values of current. This yields a capacity measurement that more closely approximates the maximum value that would be obtained with by discharging the battery at infinitely slow discharge.

The pulse measurements were made by providing a pulse train every thirty minutes, in which each pulse train had four-ten second pulses spaced by 15 seconds, with each of the four pulses corresponding to a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to a cutoff voltage of 1.5 volts. In some of the examples, the effect of the rate was explored more fully, as described below. For each measurement, the discharge profile was recorded, and the discharge capacity and energy density of the active material were obtained.

#### Example 6 - Lithium Batteries Formed With Submicron Silver Vanadium Oxide Particles

In this example, the battery performance of cells with silver vanadium oxide particles produced under different conditions is presented. One set of cells were produced with silver vanadium oxides produced under different reaction conditions. In addition, the mixing speed during the synthesis of the silver vanadium oxide on the battery performance is examined. Furthermore, the effect of varying the silver to vanadium ratio is examined.

A set of cells were constructed with silver vanadium oxides powders produced under different processing conditions as described above in Example 3 from VO<sub>2</sub> starting material. In particular, seven samples were produced using different processing times and temperatures for reacting the materials to produce silver vanadium oxide: 1) 300°C for 2 hours, 2) 300°C for 4 hours, 3) 350°C for 1.5 hours, 4) 350°C for 2 hours, 5) 350°C for 4 hours, 6) 375°C for 1.5 hours and 7) 375°C for 2 hours. To form the coin cells, a cathode pellet was formed with 140 milligrams (mg) to 150 mg of nanoscale silver vanadium oxide. The open circuit voltage of the seven cells immediately after crimping were 3.4 to 3.6 volts. The cells were subjected to a constant current discharge of 0.309 milliamperes per square centimeter of active interfacial electrode surface area. Equivalent cells were also tested under pulse operation.

The voltage-time results for background voltage (solid lines) and the lower pulse voltage of the first pulse of each train (dashed lines) are illustrated in Figs. 22 and 23. Pulse tests were

WO 02/19448

PCT/US01/41902

performed at a current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to a cutoff voltage of 1.5V. Background voltage is the open circuit voltage before the first pulse of each pulse train. In high rate capable batteries under pulse operation, the difference between the background voltage and the pulse voltage indicates the rate capability of the material. If the difference between the background voltage and the pulse voltage (the delta voltage) is small, the material shows high rate capability. Silver vanadium oxide produced at higher temperatures and shorter time have lower delta voltages. The best delta voltage is obtained with  $350^\circ\text{C}$  processing for two hours. However, based on the pulse performances overall processing conditions are versatile.

In addition, improved results were obtained by mixing in the stirred oven the combination  $\text{V}_2\text{O}_5$  and silver nitrate at a higher rate of 150 - 200 rpm (cell 1) compared with mixing rates of 50 rpm (cell 2). The open circuit voltage of the two cells immediately after crimping was 3.4-3.6 volts. The cells were subjected to a constant current discharge of 0.309 milliamperes per square centimeter of active interfacial electrode surface area. Equivalent cells were also tested under pulse operation.

The voltage-time results for background voltage (solid lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) are illustrated in Fig. 24. Significantly improved performance was obtained with the cathodes formed with silver vanadium oxide formed at higher mixing speeds. Under pulse conditions, the cathodes produced with silver vanadium oxide synthesized at a fast mixing speed had a specific power of 861 mW/g compared with a specific power of 863 for the battery produced with silver vanadium oxide synthesized at a slower mixing speed. In pulse operation, the cathode with silver vanadium oxide formed at a higher mixing speed had about 10 percent more pulse trains when pulsed at a current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 volts. In addition, a pulse specific capacity of 296 mAh/g and a pulse specific energy of 664 mWh/g were obtained with silver vanadium oxide synthesized at high mixing speeds compared with values of 283 mAh/g pulse specific capacity and 623 mWh/g pulsed specific energy from silver vanadium oxide synthesized at a slow mixing speed to 1.5 V.

Another set of cells were constructed as described above with silver vanadium oxides powders with varying silver to vanadium ratios, as described above in Example 3. The silver vanadium oxide was produced at  $350^\circ\text{C}$  for four hours from a  $\text{VO}_2$  starting material. The five cells, respectively, had silver vanadium oxide powders synthesized with vanadium to silver ratios of 1) 1:1, 2) 1:0.95, 3) 1:0.9, 4) 1:0.875, 5) 1:0.85. The cathodes contained 140 mg to 150 mg of nanoscale silver vanadium oxide particles. The open circuit voltage of the five cells

WO 02/19448

PCT/US01/41902

immediately after crimping was 3.4 to 3.6 volts. The cells were subjected to a constant current discharge of 0.309 milliamperes per square centimeter of active interfacial electrode surface area. Equivalent cells were also tested under pulse operation.

The voltage-time results for the background voltage (solid lines) and the lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) are illustrated in Fig. 25. The cathodes with higher silver content resulted in better performance during pulse operation at a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V. In particular, the delta voltage represented by the difference in the background voltage and the pulsed voltages was smaller for the higher silver materials. A smaller value of delta V indicates a better high rate material. The resulting specific capacities during pulse operation to 1.5 volts were approximately equal to 280-290 mAh/g.

#### Example 7 - Blended Versus Homogenized Cathode Material Compositions

In this example the improved performance of homogenized cathode materials are presented. Furthermore, improved results are also obtained by mixing the cathode components in a homogenizer. The silver vanadium oxide was produced in a stirred vessel at 350°C for 4 hours from a VO<sub>2</sub> starting material.

Cells were produced from cathode compositions that were mixed by a homogenizer or with a blender, as described above. The open circuit voltage of the two cells immediately after crimping were 3.4 - 3.6 volts for the homogenized cathode materials and for the blended cathode materials. The cells were subjected to a constant current discharge of 0.309 milliamperes per square centimeter of active interfacial electrode surface area. Equivalent cells were also tested under pulse operation.

The voltage-time results for background voltage (solid lines) and the lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) are illustrated in Fig. 26, in which homogenized cathode results are labeled I and blended cathode results are labeled II. Significantly improved performance was obtained with the cathodes formed with the homogenizer. In pulsed operation, the homogenized cathode had about 20 percent more pulse trains when pulsed at a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 volts. For the homogenized cathode, a pulsed specific capacity of 292 mAh/g and a pulsed specific energy of 650 mWh/g were obtained compared with values for the blended cathodes of 276 mAh/g pulsed specific capacity and 580 mWh/g pulsed specific energy to 1.5 V.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

**Example 8 - Effects of Electrolyte Solvents**

This example explores the potential of improved rate capabilities obtainable through the use of higher ionic conductivity solvents for the electrolyte.

Equivalent cells were produced using three different electrolyte solvents. The first solvent was a 1:1 by volume mixture of ethylene carbonate (EC) and DME, the second solvent was a 1:1:1 by volume mixture of ethylene carbonate, DME and triglyme (3G) and the third solvent was a 1:1 by volume mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (DMC). The salt was  $\text{LiPF}_6$  which was at a one molar concentration. Equivalent cells were tested under continuous current and under pulse operation.

The voltage-time results for background voltage (solid lines) and lower pulse voltage of first pulse (dashed lines) are illustrated in Fig. 27. The results under pulse operation at a current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V showed that the mixture of ethylene carbonate and DME yielded better pulse performance due to higher conductivity. In particular, the mixture of ethylene carbonate and DME had a lower delta voltage as a function of time. The voltage as a function of capacity is plotted in Fig. 28. The mixture of ethylene carbonate and DME yielded significantly higher capacity than the mixture of ethylene carbonate - DME - triglyme, and comparable capacity to the mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate.

The pulse specific capacity and pulse specific energy are significantly higher also for the ethylene carbonate and DME mixture, as summarized in Table 2. The values in Table 2 for pulse operation are at a current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V, while the values under continuous drain were obtained under a current density of  $0.309 \text{ mA/cm}^2$  to 1.0 V.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

TABLE 2

|                                             | EC+DMC | EC+DME | EC+DME+3G |
|---------------------------------------------|--------|--------|-----------|
| Pulsed Specific Capacity (mAh/g)            | 283    | 285    | 280       |
| Pulse Specific Energy (mWh/g)               | 612    | 646    | 575       |
| Maximum Specific Power (mW/g)               | 828    | 884    | 783       |
| Average Specific Power (mW/g)               | 696    | 763    | 688       |
| Average Voltage (Pulse Operation)           | 2.157  | 2.279  | 2.054     |
| Specific Capacity Down to 2 volts (mAh/g)   | 276    | 282    | 222       |
| Specific Energy Down to 2 volts (mWh/g)     | 690    | 738    | 582       |
| Specific Capacity Down to 1.5 volts (mAh/g) | 316    | 315    | 250       |
| Specific Energy Down to 1.5 volts (mWh/g)   | 792    | 797    | 630       |
| Specific Capacity Down to 1 volt (mAh/g)    | 362    | 372    | 310       |
| Specific Energy Down to 1 volt (mWh/g)      | 838    | 862    | 702       |

#### Example 9 - Different Electrically Conductive Particles

This example presents results obtained with silver particles as a replacement for the graphite particles as an electrically conductive diluent. Results were obtained at a variety of current densities, with values at two current densities reported below.

Cells were formed with standard graphite electrically conductive particles (A), with silver nanoparticles produced by laser pyrolysis (B) and with commercial silver particles (C). The silver nanoparticles were produced as described in U.S. Patent Application Serial No. 09/311,506 to Reitz et al., entitled "Metal Vanadium Oxide Particles," incorporated herein by reference. The commercial silver particles (1 micron average size with a surface area of 1 m<sup>2</sup>/g) were obtained from Aldrich, Milwaukee, WI. The voltage-time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of first pulse (dashed lines) with a pulse current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V are illustrated in Fig. 29. The commercial silver particles provided significantly worse pulse performance. The nanoparticulate silver and the graphite produced comparable results at 25 mA/cm<sup>2</sup> pulse current to 1.5V.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

The voltage versus time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) at a current density of  $60 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V are illustrated in Fig. 30. Results for both types of conductive media are comparable at high rates.

#### Example 10 - Effect of Cathode Thickness

This example provides an evaluation of battery performance as a function of cathode thickness.

The cells were formed with the same cathode composition with 70 weight percent silver vanadium oxide, 10 weight percent graphite, 10 weight percent acetylene black and 10 weight percent Teflon®. Thus, thicker cathodes included higher weights of silver vanadium oxide and electrically conductive particles, while thinner cathodes included lower weights of silver vanadium oxide and carbon. The cells were subjected to a constant current discharge to 1 volt with a current density of 0.309 milliamperes per square centimeter of active interfacial electrode surface area. Equivalent cells were also tested under pulse operation.

The discharge time under continuous current is plotted in Fig. 31. Thinner cathodes had shorter discharge times while thicker cathodes had longer discharge times. The corresponding specific capacities are plotted in Fig. 32. Thin electrodes with thicknesses of 0.2 mm and 0.3 mm showed extremely high specific capacities of 424 mAh/g to 1 V. Similarly, thicker cathodes had capacities of 410 mAh/g due to the longer discharge times, thereby allowing more Li ions to intercalate through the cathode matrix. Specific energies as a function of cathode thickness are plotted in Fig. 33. A 0.8 mm cathode with a thickness 4 times the 0.2 mm cathode only had a loss of 8 percent in specific energy.

The voltage-time results for background voltage (upper lines) and lower voltage of first pulse (dashed lines) with a pulse current density of  $25 \text{ mA/cm}^2$  to 1.5 V are illustrated in Fig. 34. Since thicker cathodes had longer discharge times, the curves are sequential with the curves corresponding to thicker cathodes being above the corresponding curves for thinner cathodes. The voltage-time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of first pulse (dashed lines) with a pulse current density of  $70 \text{ mA/cm}^2$  are illustrated in Fig. 35. At these high currents, thicker electrodes were able to sustain high rates. The specific energies and specific powers down to voltages of 1.5 V as a function of rate and thickness are plotted in Figs. 36 and 37, respectively. The cathode with 0.6 mm thickness had the highest specific energy at all rates. An increase in cathode thickness results in lower specific power at all pulse discharge

WO 02/19448

PCT/US01/41902

rates since thicker electrodes have higher active mass.

#### Example 11 - Effect of Cathode Density

The performance of batteries with three different cathode densities were evaluated. Cathodes were pressed at different pressures to obtain the different densities.

Cathodes were produced with three densities. The 2.2 g/cubic centimeter(cc) density was the same density used in the other examples. In addition, cathodes were produced with densities of 1.8 g/cc and 2.6 g/cc, respectively. Generally, suitable higher density cathodes can be produced with densities from about 2.4 g/cc to about 2.8 g/cc. The voltage versus time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) with current densities of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V are illustrated in Fig. 38. Comparable results were obtained for all densities at this pulse current density. The voltage versus time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) with current densities of 60 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V are illustrated in Fig. 39. These results demonstrate that cathodes with high densities could achieve high pulse rates.

Specific energies as a function of pulse current densities and cathode density are summarized in Fig. 40. Moderate densities have higher specific energies except at very high rates at which higher density cathodes yield higher specific energies. Specific powers as a function of pulse current densities and cathode density are plotted in Fig. 41. Moderate densities have higher specific powers at all rate evaluated. Cathodes with higher density yielded similar specific powers to the moderate density cathodes at a lower rate and higher rates.

In addition, the effect on cathode density was examined for thicker electrodes also. The voltage versus time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) with current densities of 25 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V are illustrated in Fig. 42 for two densities at 0.6 mm thickness and one density at 0.46 mm thickness. Comparable delta voltage results were obtained for all densities and thicknesses at this pulse current density. The voltage versus time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) with current densities of 70 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V are illustrated in Fig. 43 for the same densities and thicknesses. These results demonstrate that thick cathodes with high densities could achieve high pulse rates.

#### Example 12 - Discharge at Different Pulse Currents

WO 02/19448

PCT/US01/41902

This example discloses that very high rate capabilities are achievable with the present improved cells.

The voltage as a function of time results for background voltage (solid lines) and lower pulse voltage of the first pulse (dashed lines) are illustrated in Fig. 44. The pulse current densities in Fig. 44 are 25 mA/cm<sup>2</sup>, 40 mA/cm<sup>2</sup>, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup>, 70 mA/cm<sup>2</sup>, 80 mA/cm<sup>2</sup>, and 90 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5 V. This demonstrates that submicron silver vanadium oxide particles result in cathodes that are highly rate capable up to pulse current densities of 90 mA/cm<sup>2</sup> with a cathode composition of 70 weight percent silver vanadium oxide, 10 weight percent graphite, 10 weight percent acetylene black and 10 weight percent Teflon®.

#### Example 13 - Evaluation of Voltage Delay

This example provides a demonstration that the batteries described herein exhibit insignificant voltage delay in pulse operation.

Voltage delay is a voltage drop or depression of voltage that generally is observed for silver vanadium oxide batteries at about 2.6 volts during pulse operation. Voltage delay is described in detail above. Three separate tests were performed to evaluate voltage delay. In a first test, the battery was discharged under a constant current at a current density of 1 mA/cm<sup>2</sup> to 2.6 V, which is the voltage at which silver is reduced to silver metal and expelled from the cathode matrix. When 2.6 volts was reached, a standard accelerated pulse test was performed using the pulse trains described above. The pulse testing was performed until the lower pulse voltage of the first pulse reached 1.5V. The voltage as a function of time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (lower lines) are illustrated in Fig. 45 for four pulsed current densities, 25 mA/cm<sup>2</sup>, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup> and 70 mA/cm<sup>2</sup>. There is no evidence of a voltage delay.

The second test was identical to the first test except that the constant current discharge was performed down to 2.5 volts. For the second test, the voltage as a function of time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (lower lines) are illustrated in Fig. 46 for four pulsed current densities, 25 mA/cm<sup>2</sup>, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup> and 70 mA/cm<sup>2</sup> to 1.5V. Again, no evidence of a voltage delay was observed.

The third test involved an accelerated pulse test at a current density of 60 mA/cm<sup>2</sup> with a 100 kilo-ohm resistor connected in series with the battery. The resistor is used to accentuate any effect of voltage delay. When the lower pulse voltage of the first pulse reached 1.5 volts the test

WO 02/19448

PCT/US01/41902

was terminated. The voltage as a function of time results for background voltage (upper lines) and lower pulse voltage of the first pulse (lower lines) are illustrated in Fig. 47 along with control results without the resistor. Again, no evidence of a voltage delay is observed.

In other silver vanadium oxide batteries, additives have been used to try to reduce the effect of voltage delay. For example, see U.S. Patent 6,096,447, incorporated herein by reference. With the silver vanadium oxide batteries described herein, no additives would be needed.

The embodiments described above are intended to be illustrative and not limiting. Additional embodiments are within the claims below. Although the present invention has been described with reference to preferred embodiments, workers skilled in the art will recognize that changes may be made in form and detail without departing from the spirit and scope of the invention.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles, the battery having a pulsed specific energy of at least about 575 mWh/g when pulsed in groups of four-10 second pulses at a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> spaced by 15 seconds between each pulse and with 30 minutes between pulse groups down to a pulse discharge voltage of 1.5 V.
2. The battery of claim 1 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 1000 nm.
3. The battery of claim 1 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 500 nm.
4. The battery of claim 1 wherein the silver vanadium oxide particles comprise Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and less than about 0.5 percent by weight silver metavanadate.
5. The battery of claim 1 having a pulse specific energy of at least about 600 mWh/g.
6. The battery of claim 1 having a pulse specific energy of at least about 625 mWh/g.
7. The battery of claim 1 having a pulse specific energy of at least about 640 mWh/g.
8. The battery of claim 1 having a pulse specific capacity of at least about 275 mAh/g.
9. The battery of claim 1 having a pulse specific capacity of at least about 300 mAh/g to 1.5 volts.
10. The battery of claim 1 having a maximum pulse specific power of at least about 1.5 W/g to 1.5 V.
11. The battery of claim 1 having a maximum pulse specific power of at least about 2.1 W/g to 1.5 V.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

12. The battery of claim 1 wherein the anode comprises lithium metal foil.
13. The battery of claim 1 wherein the anode comprises lithium metal particles.
14. The battery of claim 1 wherein pulse trains can be supplied at current densities greater than about 50 mA/cm<sup>2</sup>.
15. The battery of claim 1 having a specific capacity of at least about 375 mAh/g upon discharge to 1 volt under a continuous current density of 0.309 mA/cm<sup>2</sup>.
16. A defibrillator comprising a battery of claim 1.
17. The defibrillator of claim 16 wherein the monitoring functions as well as the defibrillating functions are powered by the battery of claim 1.
18. An implantable medical device capable of defibrillating and pacemaking functions comprising a battery of claim 1.
19. The implantable medical device of claim 18 wherein the defibrillating function and pacemaking function are powered by the battery of claim 1.
20. A pacemaker comprising a battery of claim 1.
21. A battery comprising silver vanadium oxide particles, the battery having a maximum pulse specific power of greater than about 1.5 W/g to 1.5 V.
22. The battery of claim 21 having a maximum pulse specific power of greater than about 2.1 W/g to 1.5 V.
23. The battery of claim 21 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 1000 nm.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

24. A method for producing silver vanadium oxide particles, the method comprising heating a mixture of vanadium oxide powder and a silver compound in a vessel with agitation of the reactants.
25. The method of claim 24 wherein the vanadium oxide comprises crystalline  $V_2O_5$ .
26. The method of claim 24 wherein the vanadium oxide comprises  $V_6O_{13}$ ,  $VO_2$ , or amorphous  $V_2O_5$ .
27. The method of claim 24 wherein the vanadium oxide powder has an average size of no more than about 1000 nm.
28. The method of claim 24 wherein the vanadium oxide powder has an average size of no more than about 500 nm.
29. The method of claim 24 wherein the silver compound comprises silver nitrate.
30. The method of claim 24 wherein the stirred vessel comprises a jar, a heating mantle around the jar, and a mechanical stirrer connected to a motor.
31. The method of claim 24 wherein the stirring is performed at from about 50 rpm to about 200 rpm.
32. The method of claim 24 wherein the heating is performed at a temperature no more than about 400°C.
33. The method of claim 24 wherein the heating is performed at a temperature from about 250°C to about 375 °C.
34. The method of claim 24 wherein the heating is performed for no more than about 4 hours.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

35. The method of claim 24 wherein the heating is performed from about 30 minutes to about 2 hours.
36. The method of claim 24 wherein the silver vanadium oxide produced comprises less than about 0.5 weight percent silver metavanadate.
37. A method for producing an electrode, the method comprising:  
mixing with low shear in a homogenizer, a composition comprising silver vanadium oxide particles, electrically conductive particles, binder and solvent; and  
forming the mixed composition into an electrode.
38. The method of claim 37 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 1000 nm.
39. The method of claim 37 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 500 nm.
40. The method of claim 37 wherein the electrically conductive particles comprise conductive carbon.
41. The method of claim 37 wherein the binder comprises a polymer selected from the group consisting of polyvinylidene fluoride, polyethylene oxide, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoro ethylene, polyacrylates, ethylene-(propylene-diene monomer) copolymer (EPDM) and mixtures and copolymers thereof.
42. The method of claim 37 wherein the solvent is selected from the group consisting of propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 2-methyl tetrahydrofuran, dioxolane, tetrahydrofuran, 1, 2-dimethoxyethane, ethylene carbonate,  $\alpha$ -butyrolactone, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, formamide, dimethyl formamide, nitromethane, diglyme, triglyme, methyl ethyl carbonate and mixtures thereof.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

43. The method of claim 37 wherein shear is provided by a homogenizer mixing at a rate from about 8000 rpm to about 24,000 rpm.
44. The method of claim 37 wherein the casting is performed by forming a sheet with a cathode thickness less than about 1 mm.
45. The method of claim 37 further comprising incorporating a metal current collector into the electrode.
46. A battery comprising the electrode of claim 37.
47. A battery comprising an anode comprising lithium metal foil, a cathode comprising silver vanadium oxide particles and an electrolyte having a solvent comprising alkylene carbonate and at least about 25 percent by volume 1,2-dimethoxyethane.
48. The battery of claim 47 wherein the silver vanadium oxide particles have an average diameter less than about 500 nm.
49. The battery of claim 47 wherein the alkylene carbonate comprises ethylene carbonate.
50. The battery of claim 47 wherein the alkylene carbonate comprises propylene carbonate.
51. The battery of claim 47 wherein the solvent comprises from about 33 percent by volume 1,2-dimethoxyethane to about 66 percent by volume 1,2-dimethoxyethane.
52. The battery of claim 47 wherein the anode comprises lithium metal foil.
53. A method of producing vanadium oxide particles, the method comprising reacting a reactant stream comprising a vanadium precursor and water, wherein there is insufficient O<sub>2</sub> to form the vanadium oxide product.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

54. The method of claim 53 wherein the vanadium precursor is vanadium oxytrichloride.
55. The method of claim 53 wherein the reaction is driven by electromagnetic radiation.
56. The method of claim 53 wherein there is no O<sub>2</sub> present during the reaction.
57. A battery comprising a cathode having silver vanadium oxide particles, a binder and at least about 10 weight percent electrically conductive, electro-chemically inert particles, wherein the cathode has a thickness of at least about 0.8 mm.
58. The battery of claim 57 wherein the cathode comprises at least about 15 weight percent electrically conductive, electrochemically inert particles.
59. The battery of claim 57 wherein the cathode comprises at least about 20 weight percent electrically conductive, electrochemically inert particles.
60. The battery of claim 57 wherein the anode comprises lithium metal and the battery exhibits no voltage delay under pulsed operation at about 2.6 volts.
61. The battery of claim 57 wherein the electrically conductive, electrochemically inert particles comprise silver particles with an average diameter less than 500 nm.
62. The battery of claim 57 wherein the electrically conductive, electrochemically inert particles comprise graphite particles.
63. The battery of claim 57 wherein the cathode has a density from about 1.8 g/cc to about 2.8 g/cc.
64. The battery of claim 57 wherein the battery can supply current pulses at a rate of at least 70 mA/cm<sup>2</sup>.

WO 02/19448

PCT/US01/41902

65. A battery comprising a cathode having silver vanadium oxide particles, a binder and at least about 10 weight percent electrically conductive, electro-chemically inert particles, wherein the cathode has a density from about 1.8 g/cc to about 2.8 g/cc.

66. The battery of claim 65 wherein the cathode comprises at least about 15 weight percent electrically conductive, electrochemically inert particles.

67. The battery of claim 65 wherein the cathode has a density from about 2.4 g/cc to about 2.8 g/cc.

68. A battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles, the battery being able to produce pulse trains with current densities of at least about 50 mA/cm<sup>2</sup>.

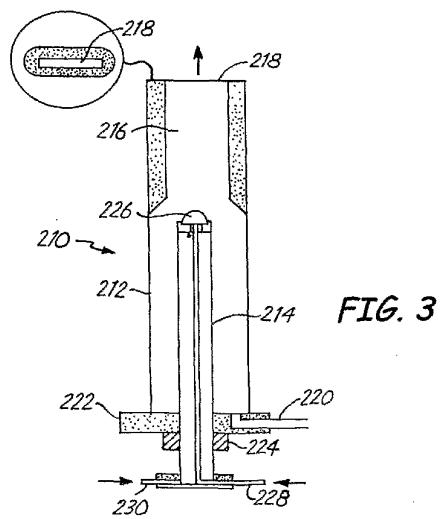
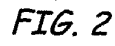
69. The battery of claim 68 wherein the battery can produce pulse trains with current densities of at least about 70 mA/cm<sup>2</sup>.

70. The battery of claim 68 wherein the battery can produce pulse trains with current densities of at least about 90 mA/cm<sup>2</sup>.

71. A battery comprising an electrolyte having lithium ions and a cathode comprising silver vanadium oxide particles, the battery exhibiting no voltage delay near 2.6 volts in pulse operation.

**FIG. 1**

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



3/44

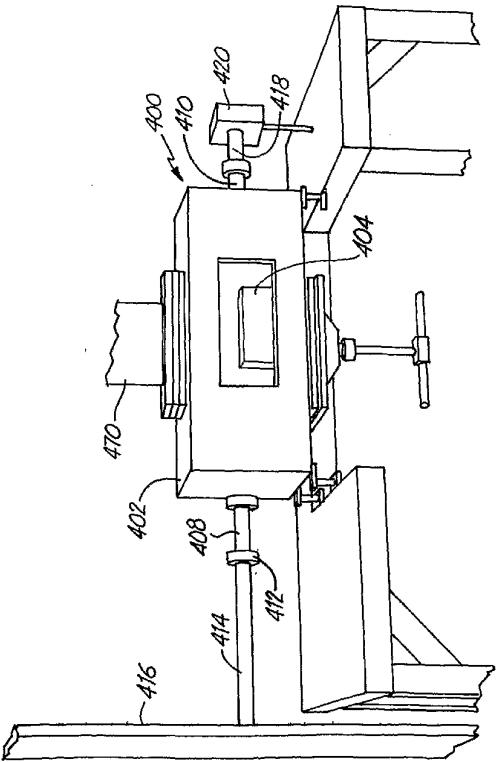
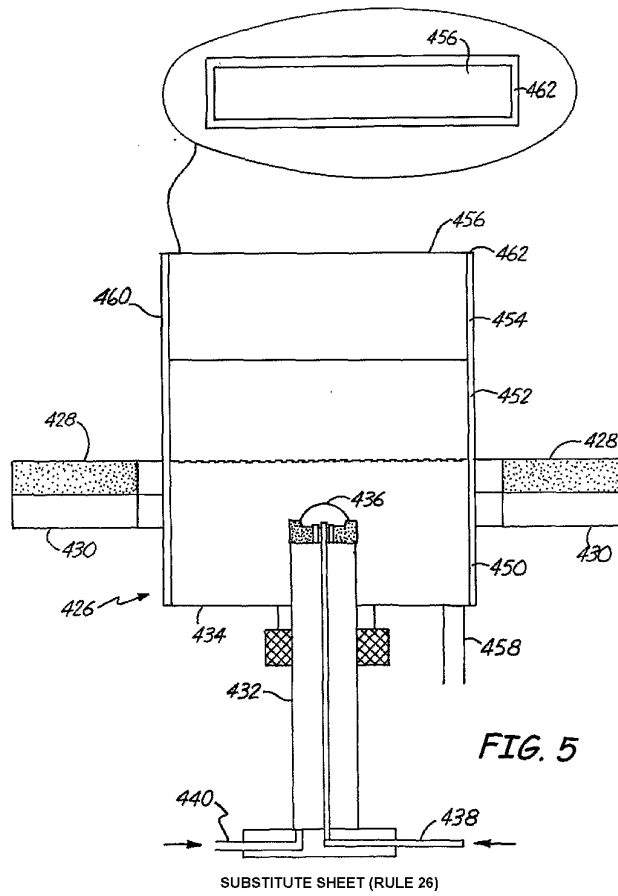


FIG. 4

WO 02/19448

PCT/US01/41902

4/44



WO 02/19448

PCT/US01/41902

5/44

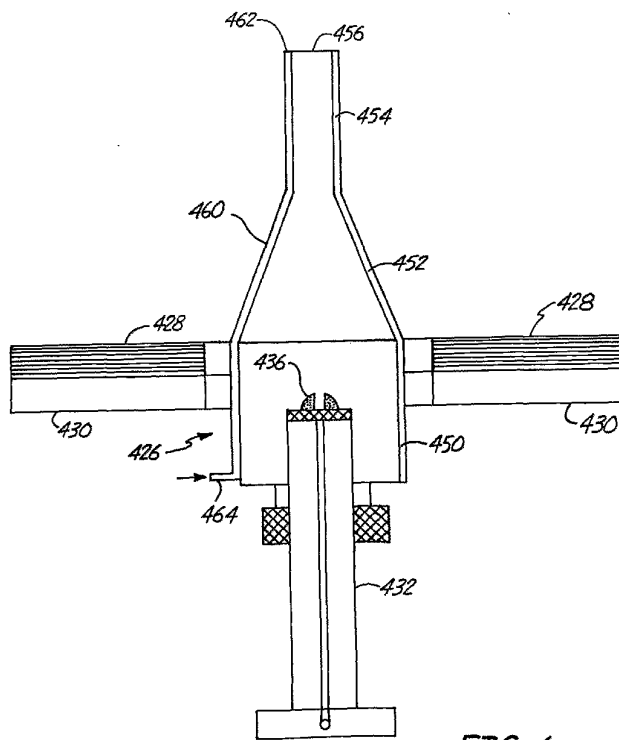


FIG. 6

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

6/44

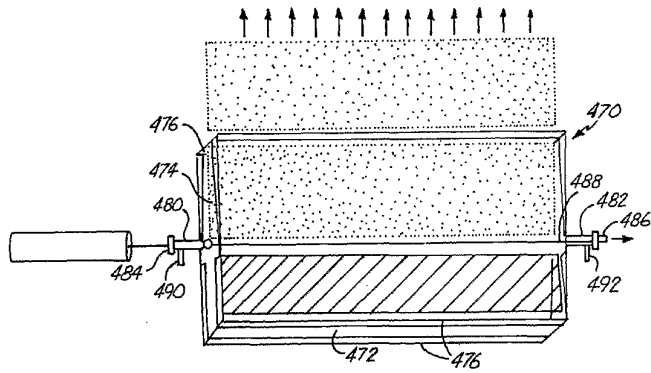


FIG. 7

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



WO 02/19448

PCT/US01/41902

8/44

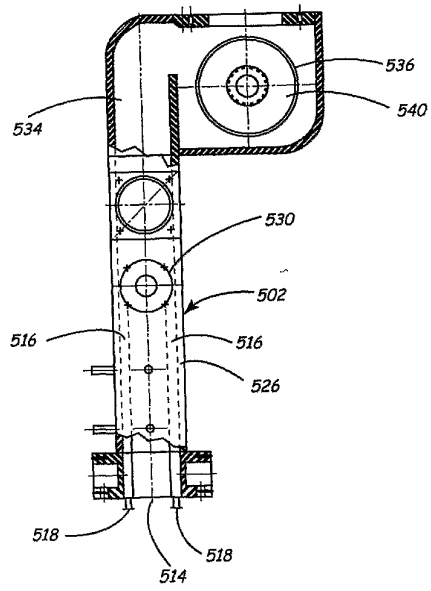
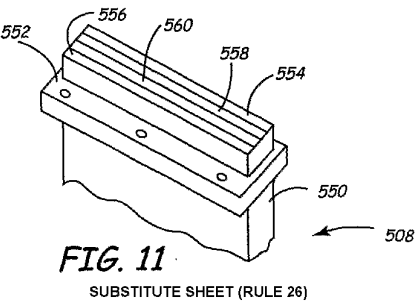
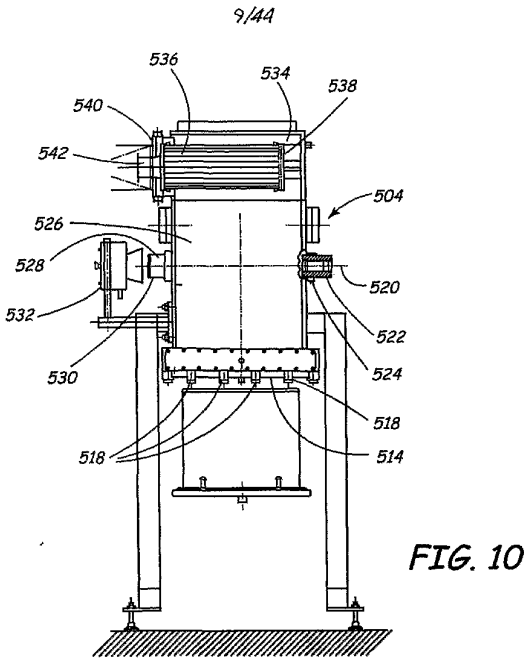


FIG. 9

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

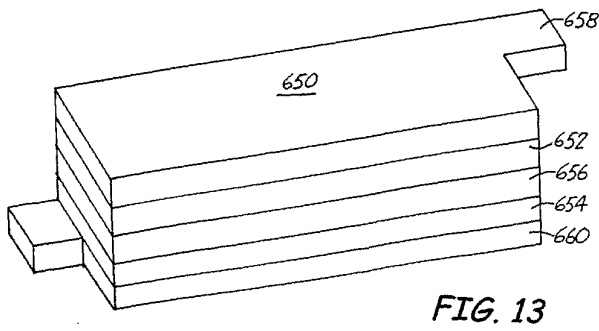
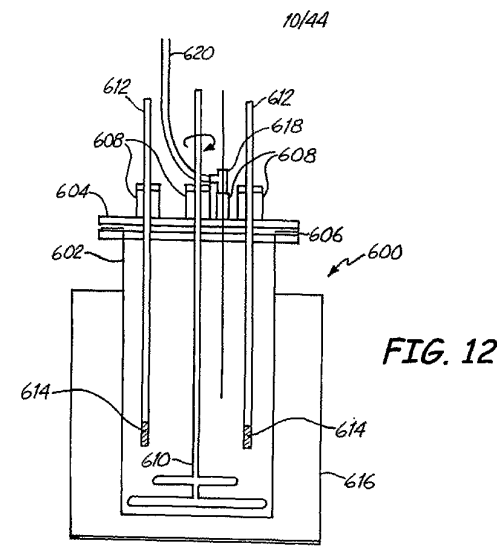
WO 02/19448

PCT/US01/41902



WO 02/19448

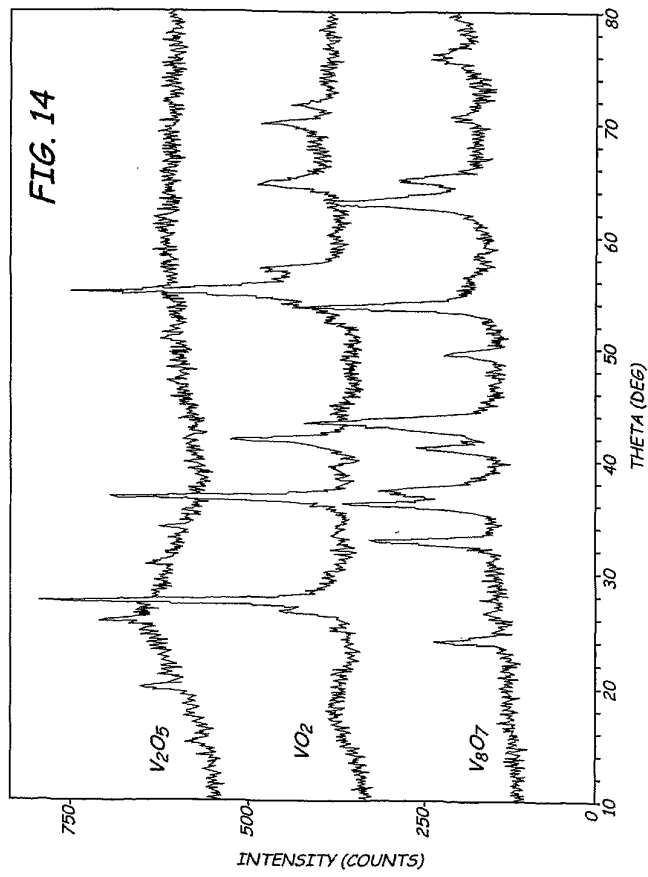
PCT/US01/41902



WO 02/19448

PCT/US01/41902

11/44

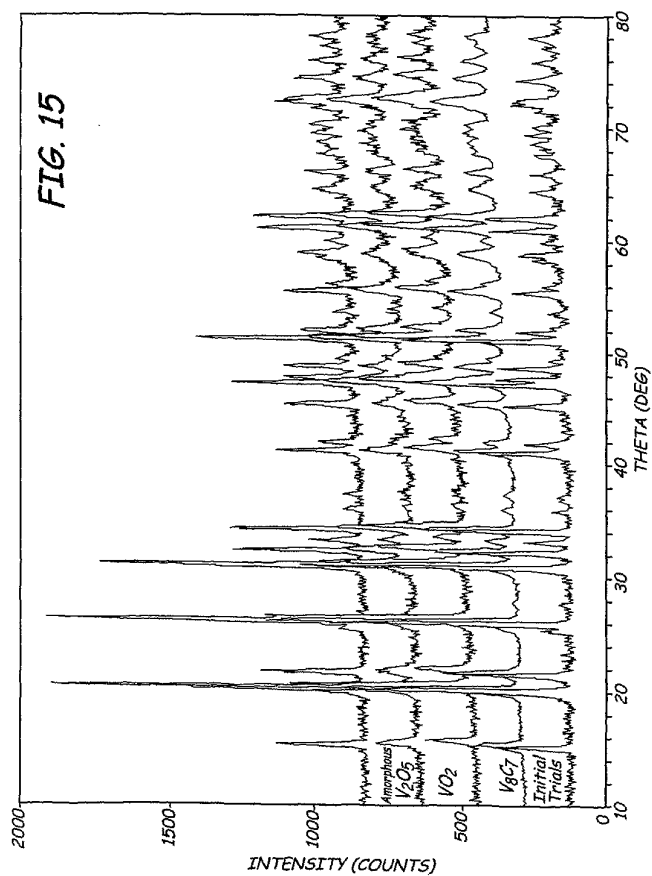


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

12/44



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

13/44

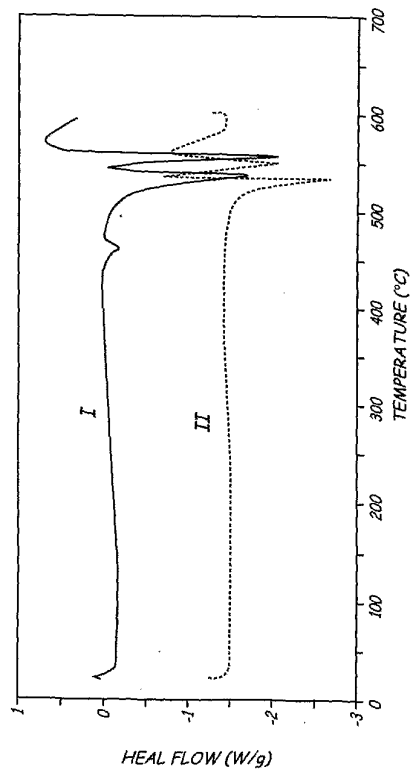


FIG. 16

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

14/44

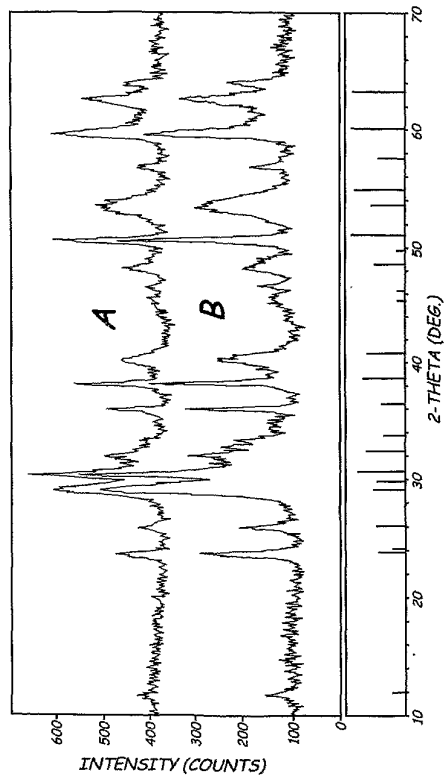


FIG. 17

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

15/44

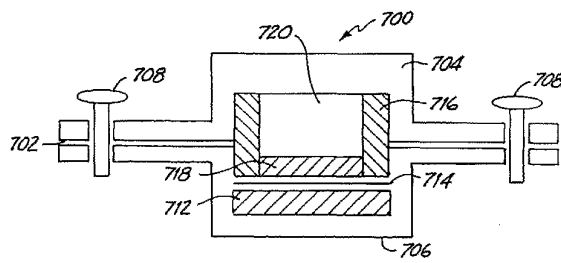


FIG. 18

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

16/44

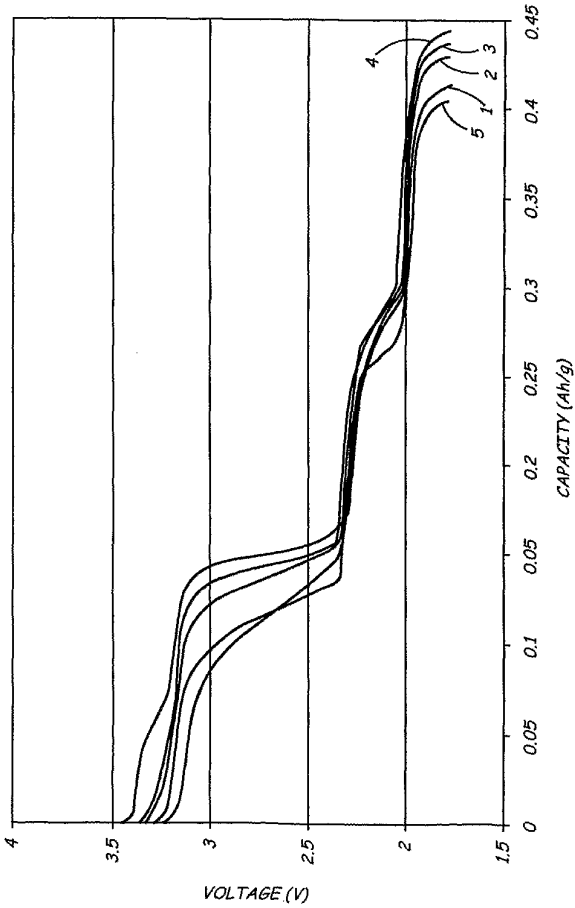


FIG. 19

WO 02/19448

PCT/US01/41902

17/44

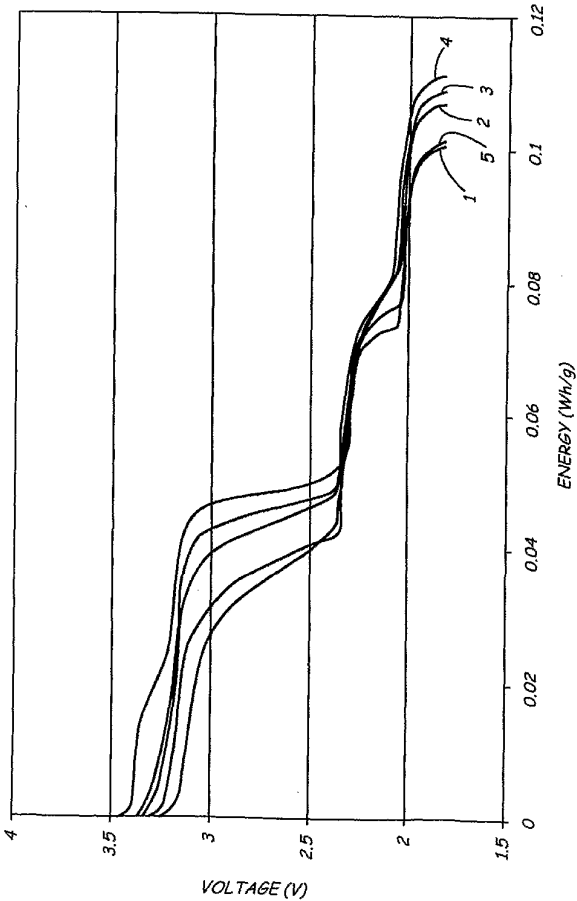


FIG. 20

WO 02/19448

PCT/US01/41902

18/44

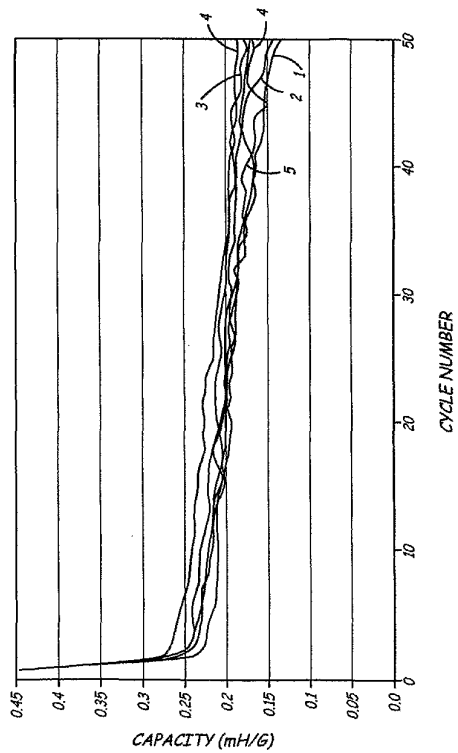


FIG. 21

WO 02/19448

PCT/US01/41902

19/44

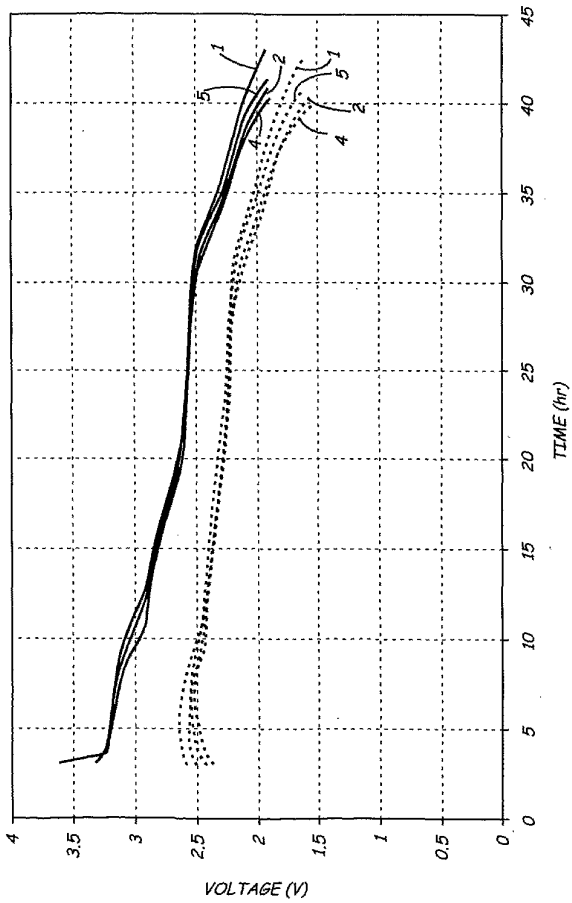


FIG. 22

WO 02/19448

PCT/US01/41902

20/44

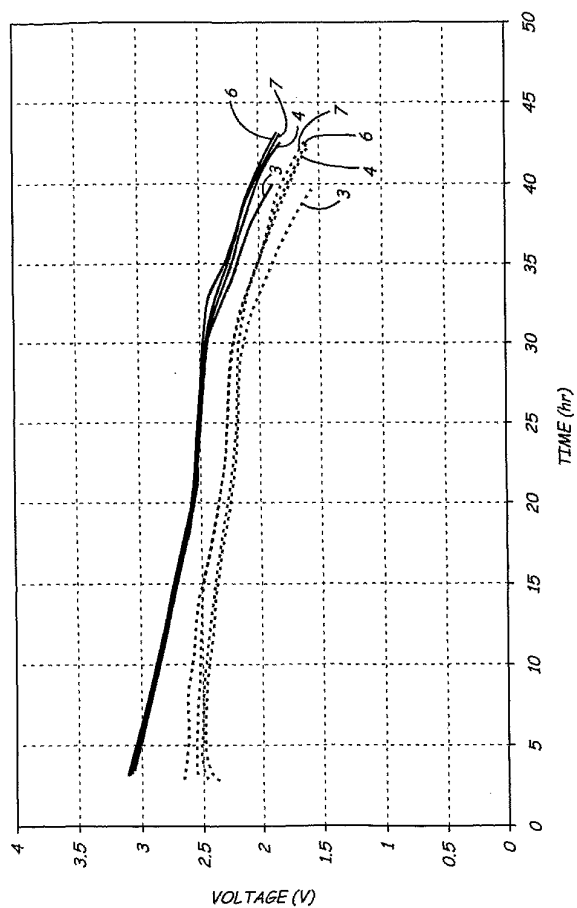


FIG. 23

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

21/44

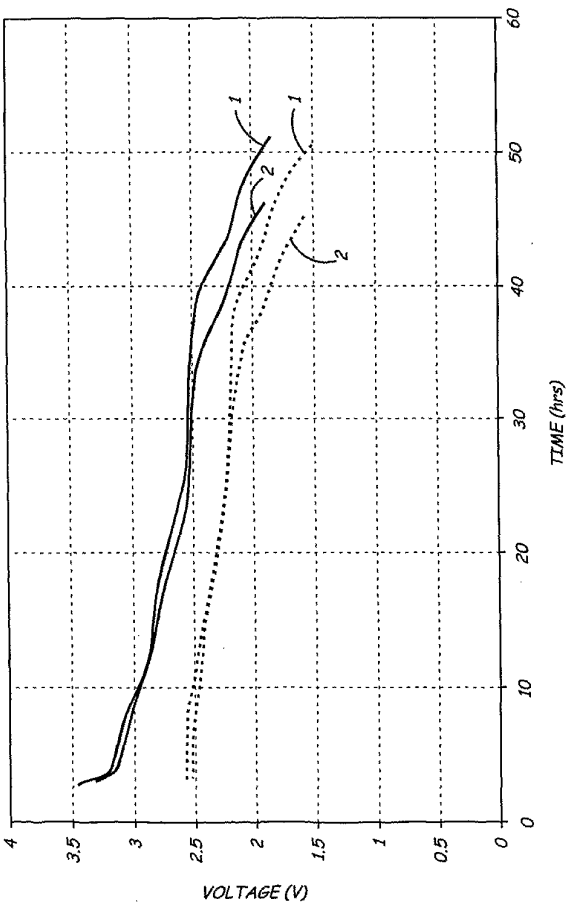


FIG. 24

WO 02/19448

PCT/US01/41902

22/44

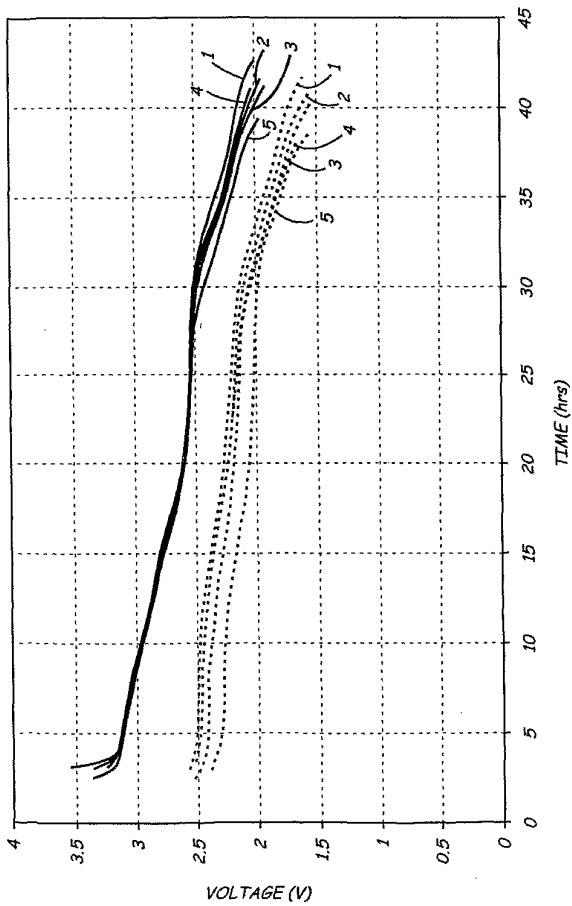


FIG. 25

WO 02/19448

PCT/US01/41902

23/44

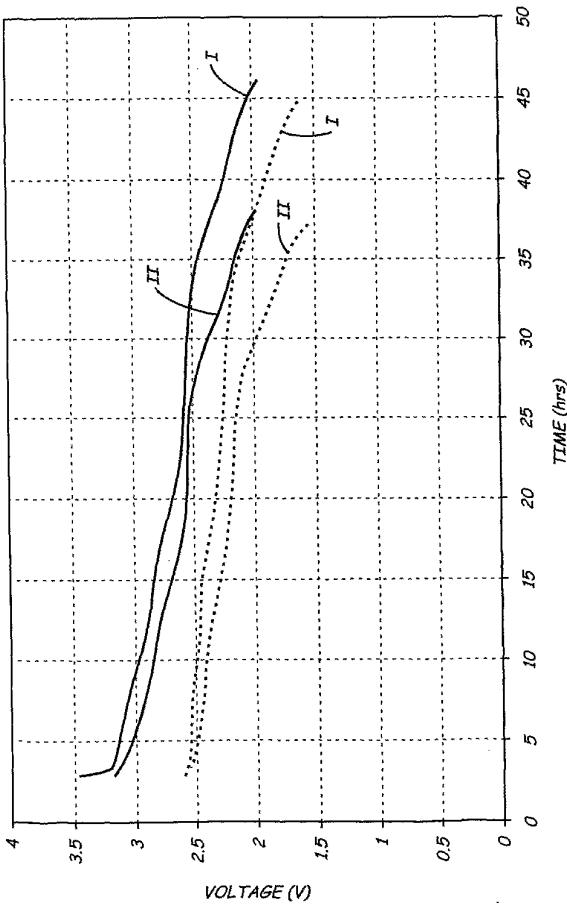


FIG. 26

WO 02/19448

PCT/US01/41902

24/44

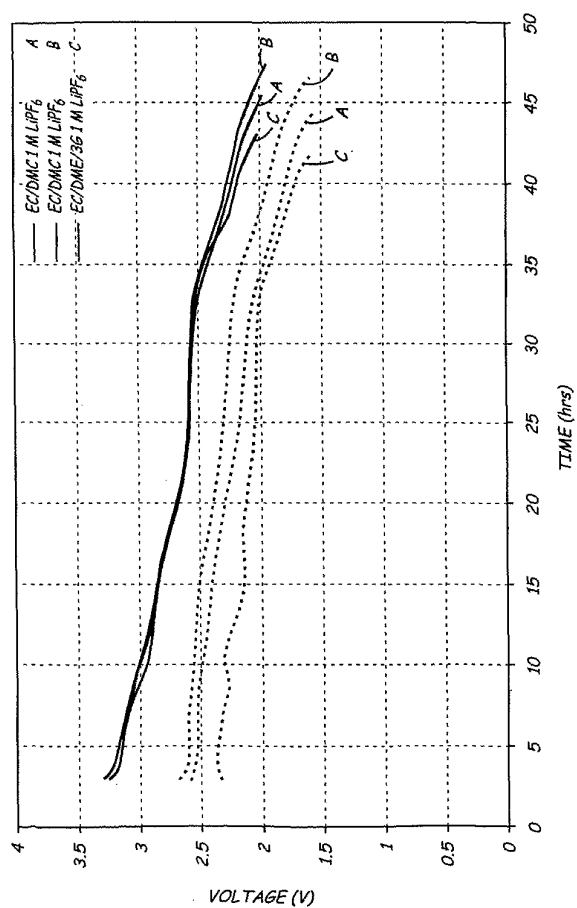


FIG. 27

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

25/44

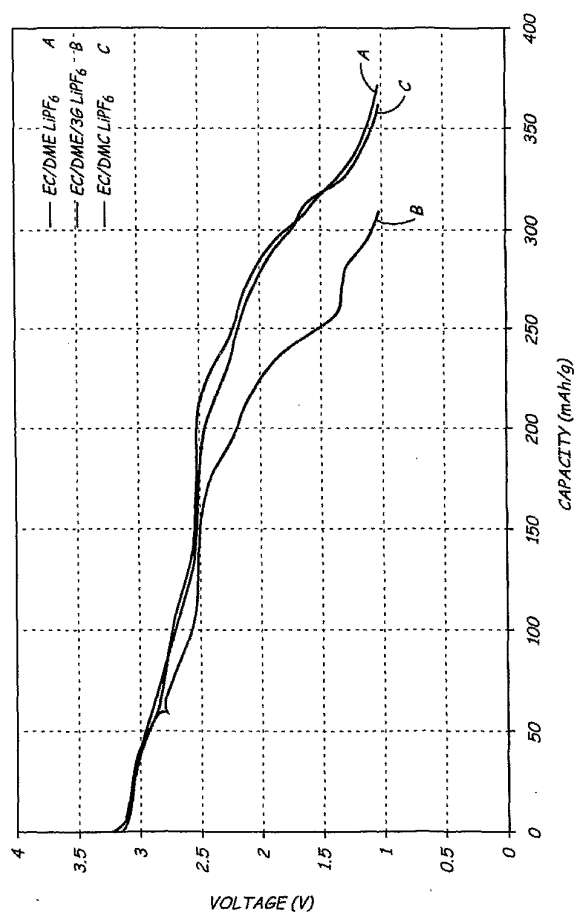


FIG. 28

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

26/44

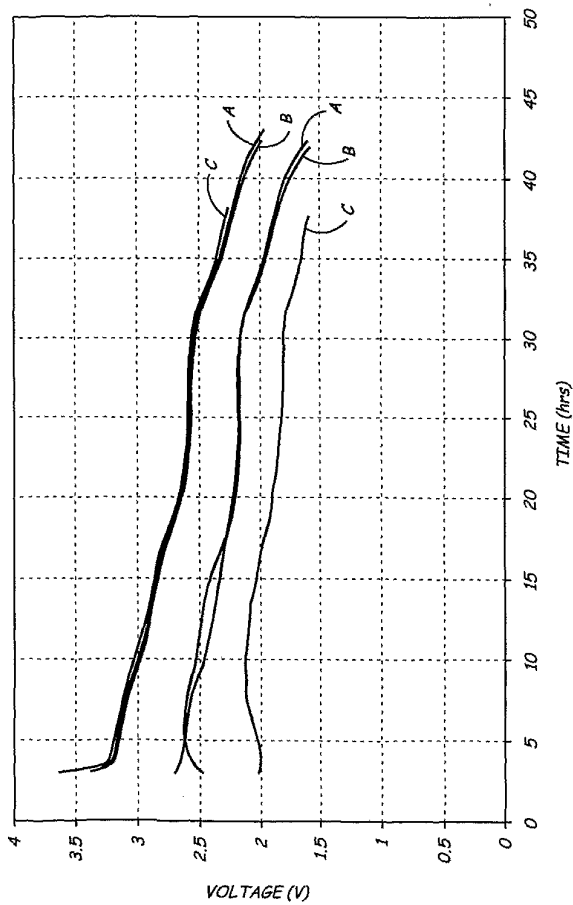


FIG. 29

WO 02/19448

PCT/US01/41902

27/44

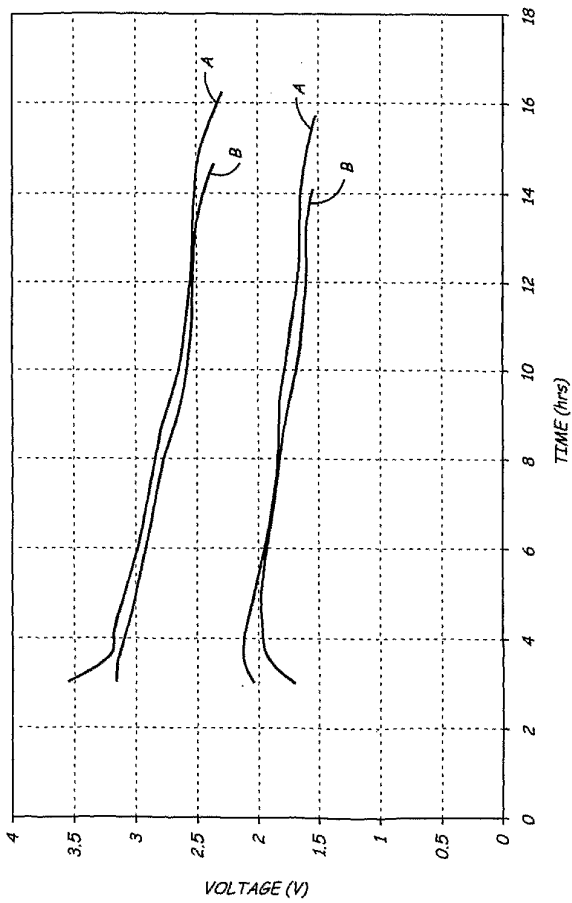


FIG. 30

28/44

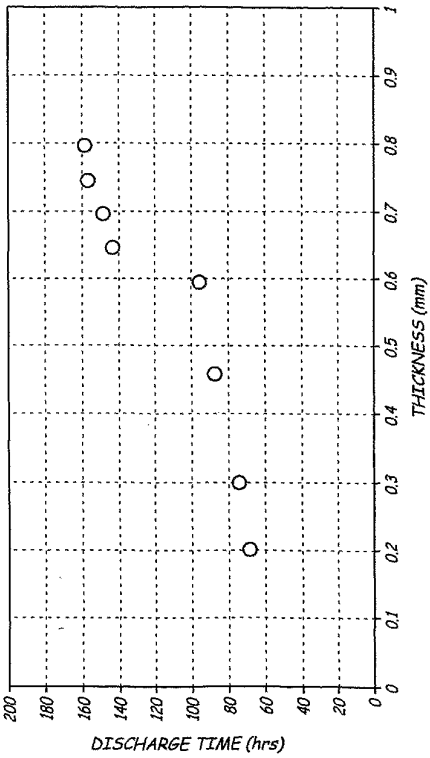


FIG. 31

WO 02/19448

PCT/US01/41902

29/44

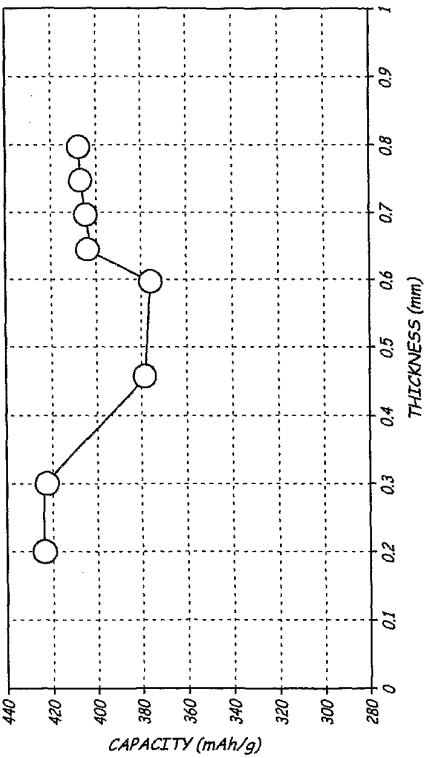


FIG. 32

WO 02/19448

PCT/US01/41902

30/44

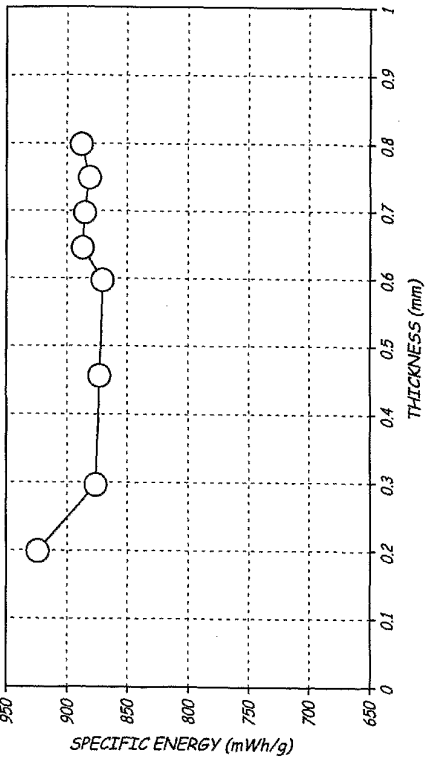


FIG. 33

31/44

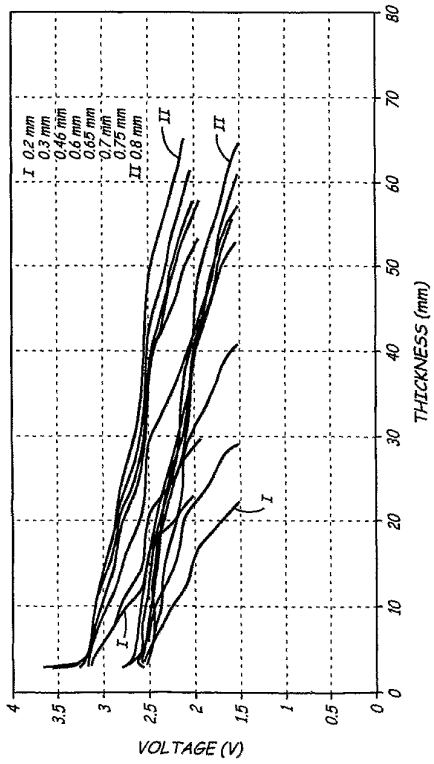


FIG. 34

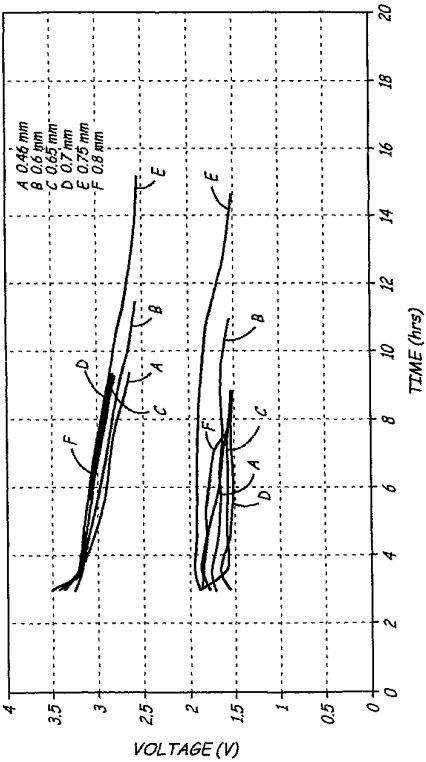


FIG. 35

33/44

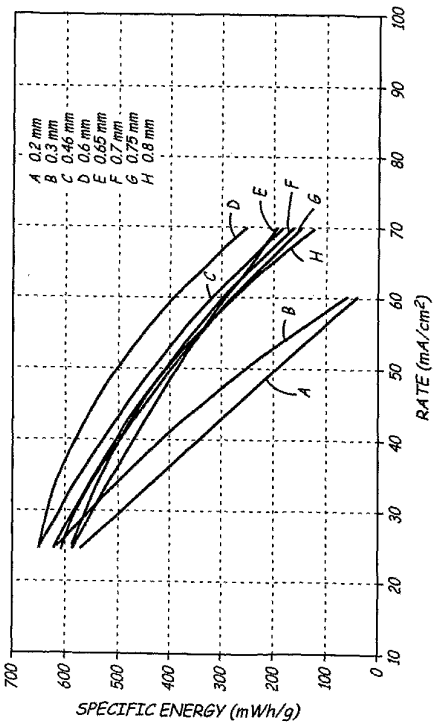


FIG. 36

WO 02/19448

PCT/US01/41902

34/44

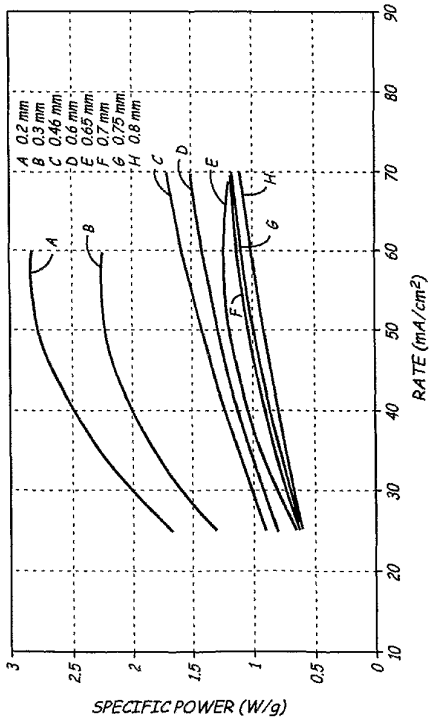


FIG. 37

WO 02/19448

PCT/US01/41902

35/44

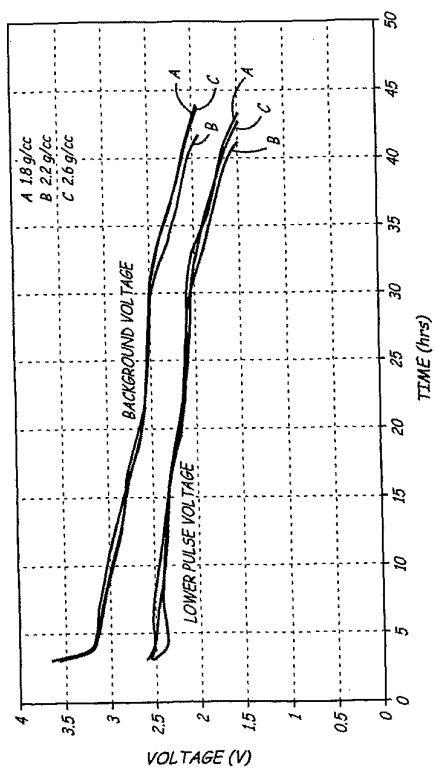


FIG. 38

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

36/44

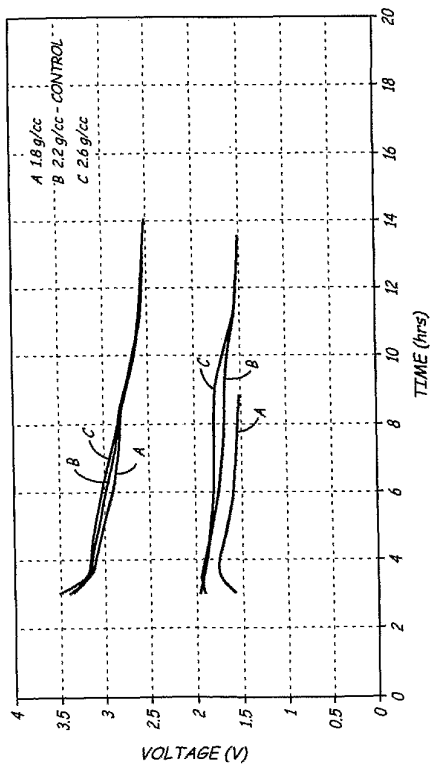


FIG. 39

WO 02/19448

PCT/US01/41902

37/4A

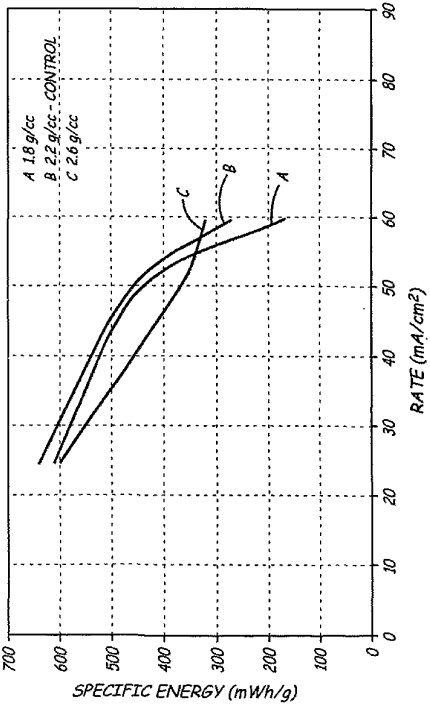


FIG. 40

WO 02/19448

PCT/US01/41902

38/44

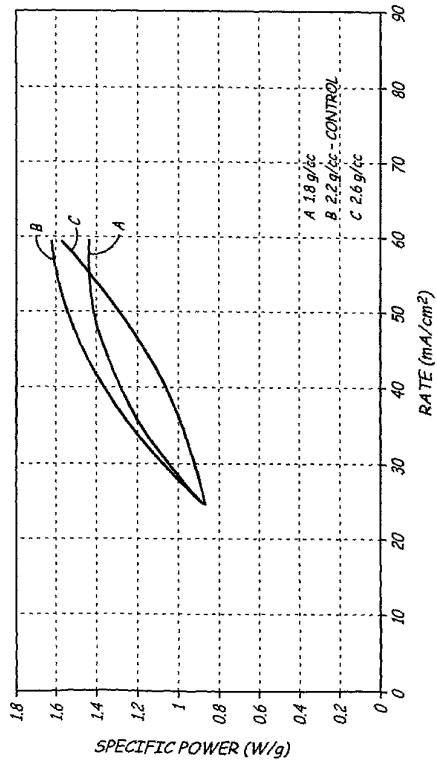


FIG. 41

WO 02/19448

PCT/US01/41902

39/44

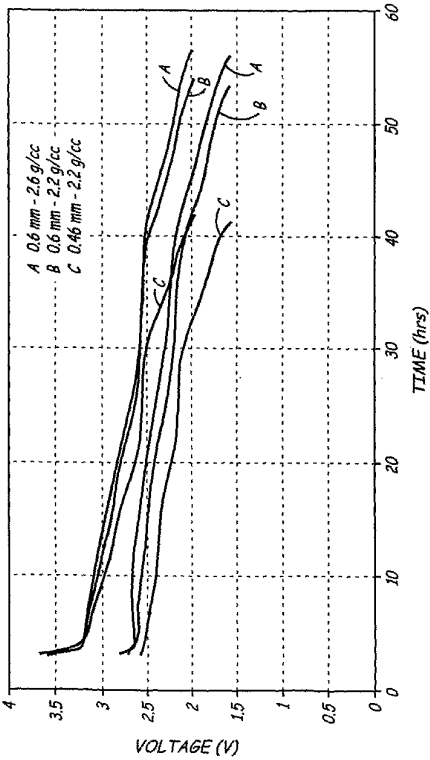


FIG. 42

40/44

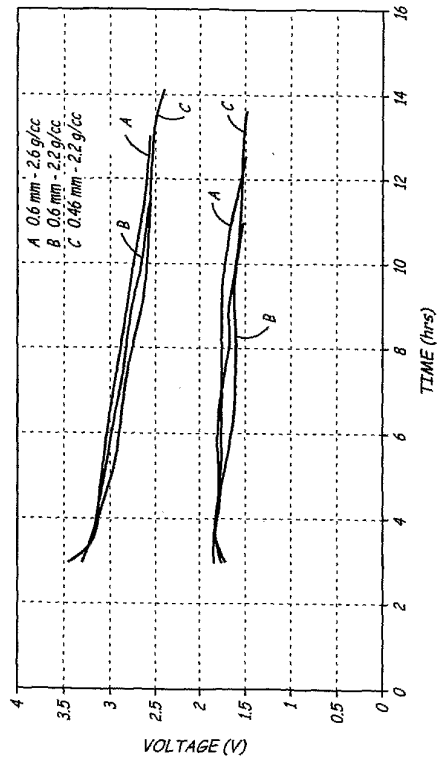


FIG. 43

WO 02/19448

PCT/US01/41902

41/44

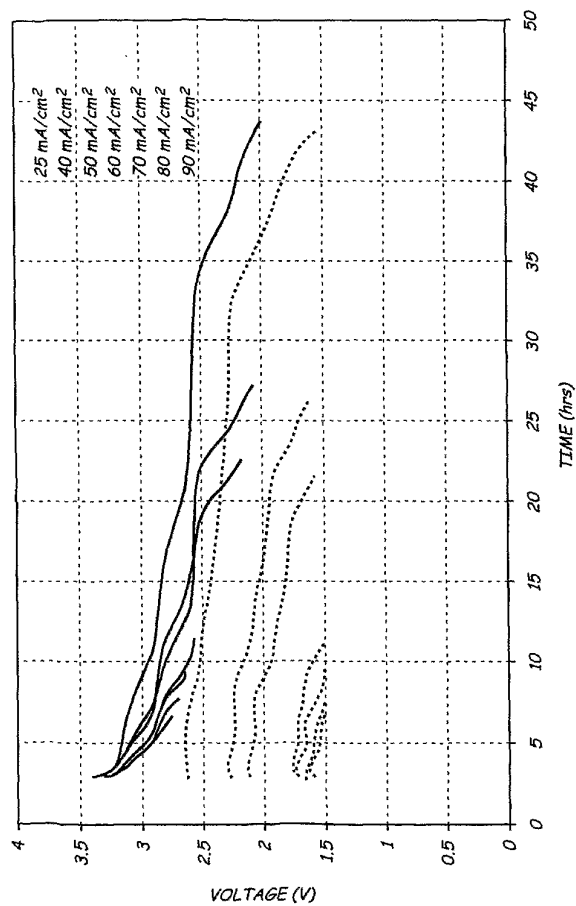


FIG. 44

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

42/44

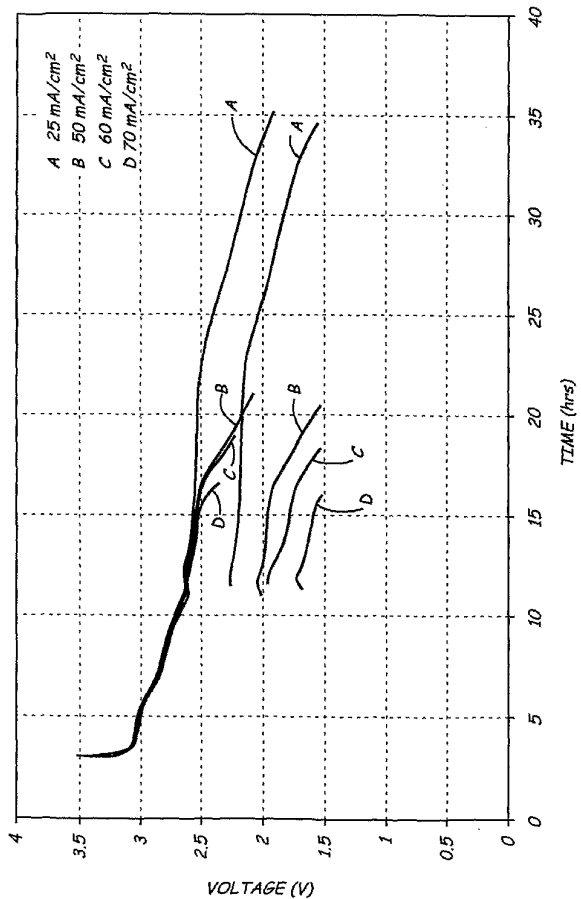


FIG. 45

WO 02/19448

PCT/US01/41902

43/44

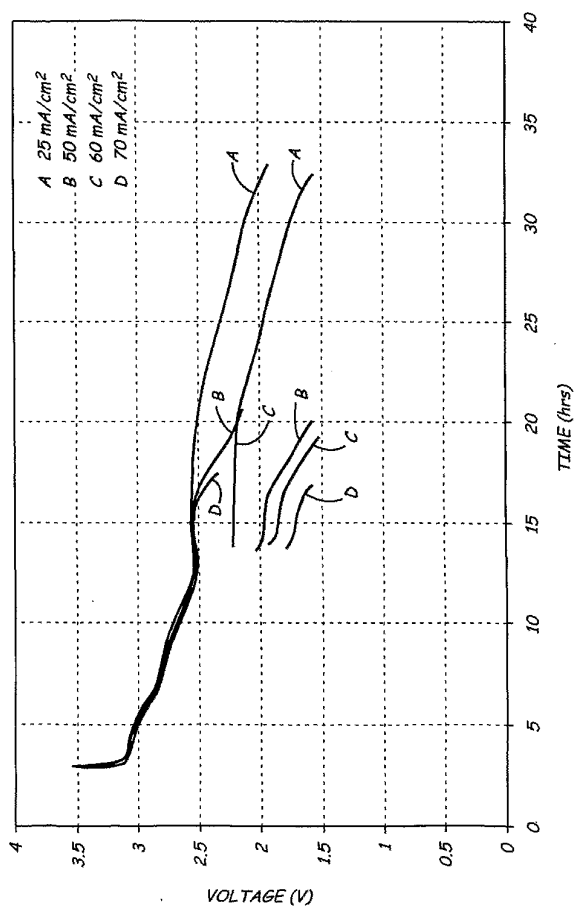


FIG. 46

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/19448

PCT/US01/41902

44/44

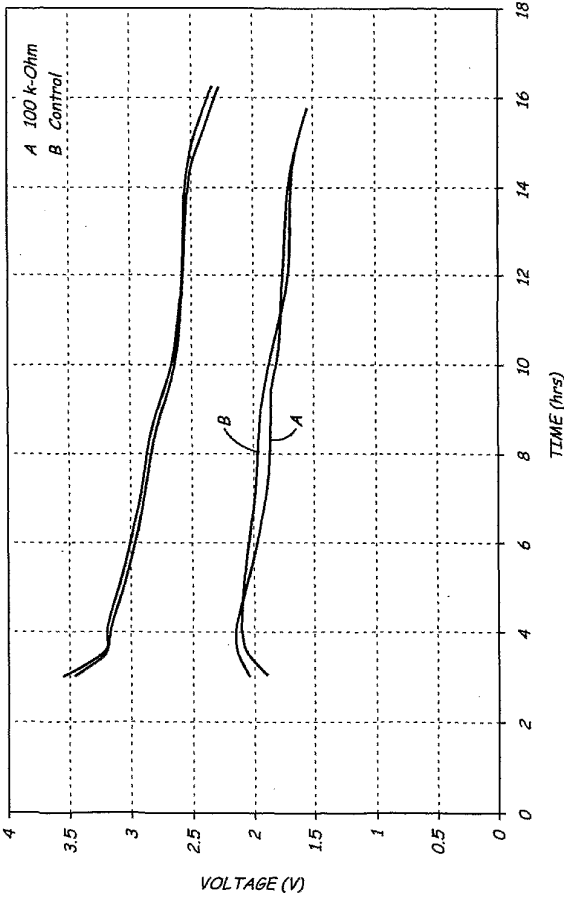


FIG. 47

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  | .....national application No.<br>PCT/US01/41902                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(7) :H01M 4/54<br>US CL :429/219<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 429/219, 251.5<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>WEST<br>search terms: pulse, specific energy, battery, current density, silver vanadium                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                               | Relevant to claim No.                                                                                       |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 5,498,494 A (TAKEUCHI ET AL.) 12 March 1996, col. 4, lines 8-31; col. 5, lines 21-30, Example 1.                                                                                                                                              | 1, 5-13, 21-22                                                                                              |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 5,766,797 A (CRESPI ET AL.) 16 June 1998, Abstract, col. 3, lines 47-57, col. 5, lines 37-47.                                                                                                                                                 | 4, 16-19                                                                                                    |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 5,221,453 A (CRESPI) 22 June 1993, col. 2, line 41-col. 3, line 9.                                                                                                                                                                            | 4                                                                                                           |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 5,389,472 A (TAKEUCHI ET AL.) 14 February 1995                                                                                                                                                                                                | 1-23, 68-70                                                                                                 |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"A" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             | * Special categories of cited documents: | "Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | "E" earlier document published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "A" document member of the same patent family | "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means |  | "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  |
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | "Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention                                            |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| "E" earlier document published on or after the international filing date                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | "A" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>14 NOVEMBER 2001                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br>12 DEC 2001                                           |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-3280                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                  | Authorized officer<br>JOHN S. MAPLES DEBORAH THOMAS<br>PARALEGAL SPECIALIST<br>Telephone No. (703) 308-0061 |                                          |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          |                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                               |                                                                              |  |                                                                                                        |  |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                               | International application No.<br>PCT/US01/41902 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 1. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Claims Nos.:<br>because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:                                                                                                                  |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 2. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Claims Nos.:<br>because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 3. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Claims Nos.:<br>because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 64(a).                                                                                        |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| <b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| Please See Extra Sheet.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 1. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.                                                                                      |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 2. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.                                                                          |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 3. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:                          |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 4. <input checked="" type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:              |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| 1-25, 66-70                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 20%; vertical-align: top;"><b>Remark on Protest</b></td> <td style="padding-left: 20px;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.<br/> <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                               |                                                 | <b>Remark on Protest</b> | <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.<br><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. |
| <b>Remark on Protest</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.<br><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.                                    |                                                 |                          |                                                                                                                                                                                            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US01/41902BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING  
This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 1.8.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claims 1-23, 68-70 drawn to a first battery.

Group II, claims 24-36, drawn to a first method for making particles.

Group III, claims 37-46, drawn to an electrode and method of making the electrode.

Group IV, claims 47-56, drawn to a second battery.

Group V, claims 57-66, drawn to a second method for making particles.

Group VI, claims 67-67, 71, drawn to a third battery.

The species listed above do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 1.8.1 because, under PCT Rule 1.8.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the Group I battery has a specific energy of at least 575mWh/g, which feature is not part of any of the other groups. Also, the battery of Group IV includes a solvent comprising ethylene carbonate and at least 25% 1,5-dimethoxyethane, which solvent is not present in the other groups. The third battery of Group VI comprises electro-chemically inert particles and these particles do not form part of any of the other groups. The different method Groups II and V disclose two different methods for making silver vanadium oxide and are thus distinct from each other. Finally, the method for making the electrode of Group III is different than the other groups because the same includes mixing the materials in an homogenizer and then forming the electrode, which step is not part of the other groups.

## フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------|---------------|-------------|
| H O 1 M 4/04             | H O 1 M 4/04  | A           |
| H O 1 M 4/06             | H O 1 M 4/06  | K           |
| H O 1 M 4/08             | H O 1 M 4/08  | K           |
| H O 1 M 4/58             | H O 1 M 4/58  |             |
| H O 1 M 4/62             | H O 1 M 4/62  | Z           |
| H O 1 M 10/40            | H O 1 M 10/40 | A           |

- (72)発明者 ダニア・アイ・ギャンタウス  
アメリカ合衆国 9 5 1 2 2 カリフォルニア州サンノゼ、ヤーウッド・コート 1 1 0 9 番
- (72)発明者 ベンジャミン・チャロナー・ジル  
アメリカ合衆国 9 5 1 1 2 カリフォルニア州サンノゼ、サウス・1 6 ストリート 7 9 番
- (72)発明者 シブクマー・チルボル  
アメリカ合衆国 9 4 0 8 9 カリフォルニア州サニーベイル、アパートメント 9 0、ワイルドウッド・アベニュー 1 2 3 5 番
- (72)発明者 デベンドラ・アール・バンフォル  
アメリカ合衆国 9 4 5 3 6 カリフォルニア州フレモント、ヘレフォード・ストリート 3 6 5 8 5 番
- (72)発明者 ウィリアム・イー・マガバン  
アメリカ合衆国 9 4 5 4 9 カリフォルニア州ラフィエット、マルティノ・ロード 1 3 4 6 番
- (72)発明者 ロナルド・エム・コーネル  
アメリカ合衆国 9 4 5 5 0 カリフォルニア州リバーモア、エル・カミニト 3 2 0 番
- (72)発明者 カーン・ホアン  
アメリカ合衆国 9 5 1 1 1 カリフォルニア州サンノゼ、ルイス・ロード 2 7 4、4 1 1 番
- (72)発明者 アリソン・エイ・ピノリ  
アメリカ合衆国 9 4 0 8 6 カリフォルニア州サニーベイル、ゲール・アベニュー 5 5 0 番

F ターム(参考) 4C053 JJ03 JJ04 JJ23 KK07  
4G048 AA02 AA03 AB01 AC06 AD04 AE05 AE06 AE07  
5H024 AA02 AA12 BB19 DD14 DD15 EE03 EE09 FF15 FF16 FF17  
FF18 HH01 HH04 HH11 HH13  
5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 CJ08 HJ00 HJ01 HJ05 HJ14 HJ17  
HJ18 HJ19  
5H050 AA08 BA17 CA07 CB12 DA02 DA03 EA24 EA26 GA29 HA01  
HA02 HA05 HA08 HA14 HA17 HA18 HA19 HA20