

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-239036

(P2014-239036A)

(43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------|--------------|-------------|
| HO1M 4/58 (2010.01) | HO1M 4/58 | 5H050 |
| HO1M 4/36 (2006.01) | HO1M 4/36 C | |
| CO1B 25/45 (2006.01) | CO1B 25/45 Z | |

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-109484 (P2014-109484)
 (22) 出願日 平成26年5月27日 (2014.5.27)
 (62) 分割の表示 特願2009-535101 (P2009-535101) の分割
 原出願日 平成19年10月30日 (2007.10.30)
 (31) 優先権主張番号 2566906
 (32) 優先日 平成18年10月30日 (2006.10.30)
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 507366175
 フォステック リチウム インコーポレイテッド
 PHOSTECH LITHIUM INC.
 カナダ・J5R・6X1・ケベック・カンディアク・アヴニユ・リベルテ・280
 (71) 出願人 307044529
 ユニヴェルシテ ドゥ モントリオール
 カナダ国 ケベック アッシュュ3テ 1ジ4、
 モントリオール、ブルバール エドワール・モンブティ 2900
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人

最終頁に続く

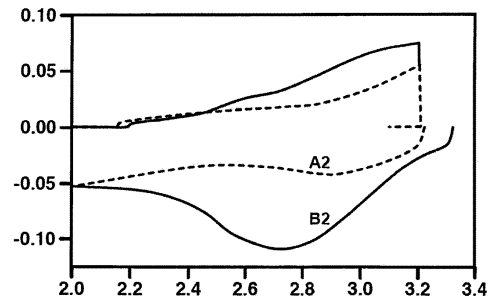
(54) 【発明の名称】 炭素処理複合酸化物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水分含有量が小さく、不純物の形成及び劣化の小さい炭素処理複合酸化物及びその製造方法の提供。

【解決手段】 かんらん石の構造を備え、少なくとも表面に熱分解による炭素の付着層を備える化学式 $AMXO_4$ に対応する化合物の粒子である炭素処理複合酸化物。Aは、Li単独又はその一部が最大10%のNa又はKで置き換えられ、Mは、Fe(II)単独又はその一部が最大50%のMn、Ni及びCo等から選択される1以上の他の金属で置き換えられ及び/又は一部が最大5%のFe(III)で置き換えられ、 XO_4 は、 PO_4 単独又はその一部が最大10モル%の SO_4 及び SiO_4 から選択される少なくとも1つで置き換えられたものであり、炭素付着層を得る熱分解工程と冷却工程の後すぐに、露点-30未満の酸化性雰囲気又は非酸化性雰囲気において、C- $AMXO_4$ 電極材料をジェットミル等で処理する工程を含む電極材料の製造方法。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

かんらん石の構造を備え、少なくとも表面の一部に、均一で、粘着性で、且つ、非粉末状である炭素の付着層を備える化学式 $AMXO_4$ に対応する化合物の粒子からなる C - $AMXO_4$ 電極材料の製造方法であり、

化学式 $AMXO_4$ において；

- A は、Li 単独、又は、そのうちの一部が最大 10% の Na 又は K で置き換えられたものであり；

- M は、Fe (II) 単独、又は、そのうちの一部が最大 50% の Mn、Ni 及び Co から選択される 1 又はそれ以上の他の金属で置き換えられたもの、及び / 又は、そのうちの一部が最大 10% の 1 又はそれ以上の Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、Ca 及び W から選択される等価又は異種原子価の金属で置き換えられたもの、及び / 又は、一部が最大 5% の Fe (III) で置き換えられたものであり；

- XO_4 は、 PO_4 単独、又は、そのうちの一部が最大 10 モル % の SO_4 及び SiO_4 から選択される少なくとも 1 つで置き換えられたものであり；

前記方法が、

(a) 前記 C - $AMXO_4$ 電極材料を準備する工程であって、前記準備工程が前記炭素の付着層を得るための熱分解工程と冷却工程とを含み；及び、

(b) 前記工程 (a) の後すぐに、制御された雰囲気中に設ける工程であって、前記制御雰囲気は、露点が -30 未満の酸化性雰囲気であるか、又は、非酸化性雰囲気である工程

を含む方法。

【請求項 2】

さらに前記 C - $AMXO_4$ 電極材料を前記制御された雰囲気下で粉挽きする工程を備える請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記粉挽きがジェットミルである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸化性雰囲気において露点が -50 未満である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化性雰囲気において露点が -70 未満である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法によって作製された C - $AMXO_4$ 電極材料

。

【請求項 7】

水分含有量が 1000 ppm 未満である請求項 6 に記載の材料。

【請求項 8】

水分含有量が 500 ppm 未満である請求項 6 に記載の材料。

【請求項 9】

水分含有量が 200 ppm 未満である請求項 6 に記載の材料。

【請求項 10】

前記炭素の付着層は、前記材料全体に対して、0.03 ~ 15 重量%である請求項 6 に記載の材料。

【請求項 11】

10000 ppm 未満の Fe_2O_3 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFeP_2O_7$ 、又は、電気化学的に検出される Fe^{3+} 化合物を含む請求項 6 に記載の材料。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

個々の粒子及び個々の粒子の塊で構成されている請求項 6 に記載の材料。

【請求項 13】

前記個々の粒子径の大きさが $10\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ であり、前記塊の径の大きさが $100\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ である請求項 11 に記載の材料。

【請求項 14】

比表面積が $5 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 12 に記載の材料。

【請求項 15】

500 ppm 未満の LiOH 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、リチウムポリリン酸塩、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、 Li_2CO_3 を含む請求項 6 に記載の材料。

10

【請求項 16】

200 ppm 未満の LiOH 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、リチウムポリリン酸塩、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、 Li_2CO_3 を含む請求項 6 に記載の材料。

【請求項 17】

5000 ppm 未満の Fe_2O_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、又は、電気化学的に検出される Fe^{3+} 化合物を含む請求項 6 に記載の材料。

【請求項 18】

2000 ppm 未満の Fe_2O_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、又は、電気化学的に検出される Fe^{3+} 化合物を含む請求項 6 に記載の材料。

20

【請求項 19】

前記 C-AMXO_4 材料が C-LiFePO_4 である請求項 6 ~ 17 のいずれか一項に記載の材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分含有量が極めて小さい炭素処理複合酸化物の製造方法及び該複合酸化物のカソード材料としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

この 20 年間で、リチウムイオン電池は、エネルギー密度及びサイクル寿命が良好であるという理由で携帯電子機器の主要なエネルギー源となった。しかしながら、 LiCoO_2 をカソードとして用いる際の安全上の問題により、信頼性のあるリチウムイオン電池の大規模な発達が制限されている。カソード材料として LiCoO_2 をリチウムイオンリン酸塩で置き換えることは以前から提案されている（例えば、米国特許第 5910382 号明細書、米国特許第 6391493 号明細書及び米国特許第 6514640 号明細書）。このように、安全上の問題は、酸素除去に関し、完全に帯電したカソードを安定化させる P-O 共有結合によって解決される。かんらん石構造を有するリン酸塩 LiFePO_4 は、固有の低電気伝導性によって誘導された非最適動態を示す。これは、 PO_4 多価陰イオンが共有結合されるという事実起因している。しかしながら、ナノメートル以下の微粒子（米国特許第 5910382 号明細書で提案）の、好ましくは、表面に炭素の薄層が形成された微粒子状（米国特許第 6855273 号明細書、米国特許第 6962666 号明細書、国際公開第 02/27823A1 号明細書及び国際公開第 02/27824A1 号明細書に記載）での使用により、大容量で大電力を供給する電池品位の炭素を蓄積したリン酸塩 LiFePO_4 を発達させ、市場に出すことが可能となった。リチウムイオンリン酸塩は、さらに、例えば、Mn、Ni、Co、Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、Ca 及び W 等の等価又は異種原子価金属カチオンで Fe カチオンを部分置換することによって、又は、 SiO_4 、 SO_4 又は MO_4 による PO_4 オキシアニオンの部分置換によって変性させることができる（米国特許第 6514640 号明細書に記載）。

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第5910382号明細書

【特許文献2】米国特許第6391493号明細書

【特許文献3】米国特許第6514640号明細書

【特許文献4】米国特許第6855273号明細書

【特許文献5】米国特許第6962666号明細書

【特許文献6】国際公開第02/27823A1号明細書

【特許文献7】国際公開第02/27824A1号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

放電状態で処理されたリチオ化カソード材料は、酸素に対して安定であると考えられている。特に、コバルト、ニッケル又はマンガンの元素の少なくとも1つのリチオ化酸化物で構成されたものについてそうである。しかしながら、本発明者らは、驚くべきことに、特に、比表面積の大きい粉末状において又はカソードを形成するためにコレクタをコーティングした状態において、炭素の付着物を有する LiFePO_4 の品質が、空気に晒されている間、処理している間、又は、保管している間に悪化することに気付いた。これによれば、製品に有害な変化をもたらす、又は、製品が不純物を取り込んでしまうこととなり、その後、当該リン酸塩を含む電池の再利用性能や蓄電能力に悪影響を及ぼす可能性がある。製品の悪化又は不純物形成を引き起こす連続する反応は、複雑であり、反応経路、熱分解による炭素層の堆積法、電池の構造や操作形式によって変化する。例えば、当該反応は、それぞれ特定の不純物を生成する、固体状態又は熔融状態における熱水経路によって起こる。よく起こる劣化としては、関連する製品の形成において、 Fe^{2+} が Fe^{3+} へ変化してしまうものがある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、材料の劣化の間に形成された具体的な不純物を特定し、不純物の形成及び複合酸化物の劣化を避けることを可能とする方法を提供することを目的とする。

30

本発明者らによる研究の結果、一方では、炭素の付着物を有する複合酸化物（特に LiFePO_4 ）の劣化は、驚くべきことに、炭素の付着物を有しない複合酸化物より大きいこと、及び、それは本質的に酸化するもの（特に、大気中の酸素）と、周囲媒質又は反応媒質の比較的高レベルの湿気との存在の組み合わせによることが示された。また、当該材料を乾燥空気への暴露では、劣化が起こらず、又は、害を受けない程度に十分低レベルな劣化が起こるのみであることを発見した。

【0006】

本発明者らは、このように、炭素処理複合酸化物の湿度レベルをその準備、保管及び使用の間中ずっと1000ppm未満に保つため、熱分解反応及び導電性カーボンの形成の段階、さらに好ましくは保管及び使用の間をも含む準備プロセスの間中ずっと複合酸化物の周囲の大気を制御する方法を開発した。

40

このような理由で、本発明の主題は、湿度レベルが1000ppm未満である C-AMXO_4 材料、すなわち、長期間酸化に関して安定な材料、その準備方法、それを構成する電極、及び、リチウム電池における電極の使用である。

【0007】

本発明に係る材料（以下「 C-AMXO_4 材料」ともいう）は、かんらん石の構造を備え、少なくとも表面の一部に熱分解による炭素の付着層を備える化学式 AMXO_4 に対応する化合物の粒子からなる。化学式 AMXO_4 において；

- Aは、Li単独、又は、そのうちの一部が最大10%のNa又はKで置き換えられたものであり；

50

- Mは、Fe(II)単独、又は、そのうちの一部が最大50%のMn、Ni及びCoから選択される1又はそれ以上の他の金属で置き換えられたもの、及び/又は、そのうちの一部が最大10%の1又はそれ以上のMn、Ni及びCo以外の等価又は異種原子価の金属で置き換えられたもの、及び/又は、一部が最大5%のFe(III)で置き換えられたものであり；

- XO_4 は、 PO_4 単独、又は、そのうちの一部が最大10モル%の SO_4 及び SiO_4 から選択される少なくとも1つで置き換えられたものであり；

前記材料の水分含有量が1000ppm未満である。

本発明の前記材料において、炭素の付着物は、均一で、粘着性で、且つ、非粉末状の付着物である。その付着物は、前記材料全体に対して、0.03~15重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

10

【0008】

本発明の前記材料は、カソード材料として用いられる際、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 組の特徴であるが、Liに対して約3.4~3.5Vで少なくとも1価の帯電/放電で安定となる。

本発明の方法は、導電性カーボンの原料となる化合物の熱分解の段階を含む方法によるC-AMXO₄材料の準備に係り、前記C-AMXO₄材料は、それが得られるとすぐに制御された雰囲気中にセットされ、続いて前記制御雰囲気中で保持される。前記制御雰囲気は、露点が-30未満、好ましくは-50未満、より好ましくは-70未満の酸化性雰囲気であるか、又は、非酸化性雰囲気である。

以下において、「制御雰囲気」という表現は、非酸化性雰囲気又は露点が-30未満の酸化性雰囲気を示す。

20

【0009】

第1の実施形態において、C-AMXO₄材料は、かんらん石の構造を備え、少なくとも表面の一部に熱分解による炭素の付着層を備える化学式AMXO₄に対応する化合物の粒子からなる。化学式AMXO₄において；

- Aは、Li単独、又は、そのうちの一部が最大10%のNa又はKで置き換えられたものであり；

- Mは、Fe(II)単独、又は、そのうちの一部が最大50%のMn、Ni及びCoから選択される1又はそれ以上の他の金属で置き換えられたもの、及び/又は、そのうちの一部が最大10%の1又はそれ以上のMg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、Ca及びWから選択される等価又は異種原子価の金属で置き換えられたもの、及び/又は、一部が最大5%のFe(III)で置き換えられたものであり；

30

- XO_4 は、 PO_4 単独、又は、そのうちの一部が最大10モル%の SO_4 及び SiO_4 から選択される少なくとも1つで置き換えられたものである。

前記材料は、1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは200ppm未満の水分を含んでいることを特徴としている。

【0010】

第2の実施形態において、前記複合酸化物であるAMXO₄は、水分含有量が1000ppm未満であり、1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは200ppm未満のLiOH、Li₃PO₄、Li₄P₂O₇、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、Li₂CO₃を含んでいる。

40

【0011】

第3の実施形態において、前記複合酸化物であるAMXO₄は、水分含有量が1000ppm未満であり、10000ppm未満、好ましくは5000ppm未満、より好ましくは2000ppm未満のFe₂O₃、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇、又は、電気化学的に検出されるFe³⁺化合物を含んでいる。

本発明の前記材料の湿度レベルは、産業界において一般に用いられる機器により測定することができる。このような機器としては、例えば、Arizona Instrument LLC(米国)で販売されているComputrac Vapor Pro L、

50

又は、Mettler Toledo社（米国）又はBrinkmann社（米国）の湿度測定機がある。

【0012】

本発明の前記材料の特性は、元素又は部分的にFeで置き換えた元素を適切に選択することによって採用することができる。例えば、複合酸化物が化学式 $LiFe_{1-x-y}M'_xM''_yPO_4$ に対応する前記材料において、Mn、Ni及びCoからのM'の選択は、カソード材料の平均放電電位の調整を可能にする。Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ca及びWからのM''の選択は、カソード材料の力学的特性の調整を可能にする。

前記材料の中で、複合酸化物 $AMXO_4$ が化学式 $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ （ここで、 $0 < x < 0.5$ ）に対応するものが特に好ましい。

10

【0013】

特に有利な実施形態において、複合酸化物 $AMXO_4$ は $LiFePO_4$ であり、前記複合酸化物は、水分含有量が1000ppm未満であり、1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは200ppm未満の $LiOH$ 、 Li_3PO_4 、 $Li_4P_2O_7$ 、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、 Li_2CO_3 を含んでいる。また、前記材料は、10000ppm未満、好ましくは5000ppm未満、より好ましくは2000ppm未満の Fe_2O_3 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFeP_2O_7$ 、又は、電気化学的に検出される Fe^{3+} 化合物を含んでいる。

本発明において、「粒子」という表現は、個々の粒子及び個々の粒子の塊の両方を包含する。前記個々の粒子径の大きさは、好ましくは、10nm～3μmである。前記塊の径の大きさは、好ましくは、100nm～30μmである。これらの粒子サイズ及び炭素付着物の存在が、前記材料に典型的には5～100m²/gの高比表面積を与える。

20

C- $AMXO_4$ 材料は、上述した制御雰囲気にセットする前に、様々な方法で準備することができる。例えば、熱水経路、固体熱経路、又は、熔融経路によって得ることができる。

【0014】

好ましい実施形態において、本発明の方法は、熱力学的又は動的平衡なガス雰囲気において、以下の原料化合物a)、b)、c)、d)及びe)を所定の比率で混合した混合物と反応させることによって行われる。

- a) Aを形成する元素又は元素群の原料である1又はそれ以上の化合物
- b) Mを形成する元素又は元素群の原料又はいくつかの原料
- c) 元素又は元素群Xの原料である化合物
- d) 酸素の原料である化合物
- e) 導電性カーボンの原料である化合物

30

前記合成反応は、 $AMXO_4$ 型の化合物の構造に望ましい価数に遷移金属の酸化状態を処理するために、前記ガス雰囲気構成、反応温度、及び、他の原料化合物a)、b)、d)及びe)に対する原料化合物c)のレベルを制御している間、回転炉内で連続して行われる。前記合成反応は、化合物e)の熱分解の段階を含む。

【0015】

当該実施形態において、ガス流及び固体生成物流は対向する。前記制御ガス雰囲気が乾燥室素であれば、炉の出口で回収されるC- $AMXO_4$ 材料の水分含有量は200ppm未満である。上述のように得られるC- $AMXO_4$ 材料は、すぐに上記のような制御雰囲気に変化する。

40

一方、最終材料の水分量は制御雰囲気的水分量により、他方で前記雰囲気保持時間による。前記材料の水分量は、制御雰囲気における保持時間が増加するとき、及び、制御雰囲気的水分量が増加するとき、増加する。

【0016】

本発明の方法は、水分が10000ppm未満のC- $LiFePO_4$ 材料の準備における特別な使用に係る。この材料の準備として、原料化合物a)は、例えば、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、中性リン酸塩 Li_3PO_4 、リン酸水素 LiH_2PO_4 、

50

オルト -、メタ - 又はポリケイ酸リチウム、硫酸リチウム、シュウ酸リチウム、酢酸リチウム、及び、それらの混合物の1つを含む群から選択されるリチウム化合物である。原料化合物 b) は、鉄の化合物、例えば、酸化鉄 (III) 又は磁鉄鉱、リン酸鉄 (III)、ヒドロキシリン酸鉄リチウム又は硝酸鉄 (III)、リン酸第1鉄、水和又は無水和藍鉄鉱 $Fe_3(PO_4)_2$ 、酢酸鉄 $(CH_3COO)_2Fe$ 、硫酸鉄 $(FeSO_4)$ 、リン酸鉄アンモニウム (NH_4FePO_4) 、又は、それらの混合物の1つである。原料化合物 c) は、リンの化合物、例えば、リン酸、リン酸エステル、中性リン酸塩 Li_3PO_4 、リン酸水素 LiH_2PO_4 、リン酸1アンモニウム又はリン酸2アンモニウム、リン酸鉄 (III) 又はリン酸マンガンアンモニウム (NH_4MnPO_4) である。さらに、これらの化合物全ては酸素の原料であり、それらのいくつかは、Li、Fe 及び P から選択される少なくとも2つの元素の原料である。複合酸化物 $AMXO_4$ の粒子表面の炭素付着物は、原料化合物 e) の熱分解によって得られる。

10

【0017】

化合物 e) の熱分解は、化合物 $AMXO_4$ を形成するため化合物 a) ~ d) 間の反応と同時に行うことができ、さらに、前記合成反応に続く段階で行うことができる。

複合酸化物 $AMXO_4$ の前記粒子表面の導電性カーボンの付着物層は、非常に多岐にわたる原料化合物 e) の熱分解によって得ることができる。適切な原料化合物は、複合酸化物の粒子をほぼ完全に覆うため、液体又はガス状態における化合物、液体溶剤における液剤の構成に用いることのできる化合物、又は、熱分解の間に液体又はガス状態に変化する化合物である。

20

【0018】

原料化合物 e) は、例えば、液体、固体又はガス状の炭化水素及びそれらの誘導体 (特に、タールやピッチ等の多環芳香族体)、ペリレン及びその誘導体、多水酸基の化合物 (例えば、砂糖及び炭水化物、及びその誘導体)、ポリマー、セルロース、スターチ及びそれらのエステル及びエーテル、及び、それらの混合物から選択される。また、ポリマーの例として、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリビニルアルコール、フェノールの縮合生成物 (アルデヒドとの反応で得られるものを含む)、フルフリルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼン、ナフタレン、ペリレン、アクリロニトリル及び酢酸ビニル由来のポリマーがある。

前記化合物 e) が CO 又はガス状炭化水素であるとき、前駆体 a) ~ c) の少なくとも1つに存在する遷移金属元素、又は、前駆体の混合物に添加された遷移金属の化合物によって、有利に触媒されて、不均化される。

30

前記原料化合物 e) が、エチレン、プロピレン、アセチレン、ブタン、1,3-ブタジエン又は1-ブテン等のガス又はガスの混合物であるとき、熱分解は、100~1300、より詳細には400~1200の温度において、好ましくは不活性キャリアガスの存在下で、加熱炉中のクラッキングによって行われる (例えば、米国特許出願公開第2002/195591A1号明細書及び第2004/157126A1号明細書を参照)。

また、炭素の付着は、日本国特開2006-302671号明細書で示されるように、炭化水素から出発するCVDによって行うことができる。

【0019】

炭素処理複合酸化物 $C-AMXO_4$ の準備のための様々な方法において、いくつかの段階は、粒子の焼結又は凝集を生じることがある。そのため、最終生成物の均質性を保証するため、及び、大きさ及び随意的にその解凝集の程度を制御するために、前記合成で得られた複合酸化物を粉挽きすることが強く推奨される。ジェットミルは、前記粒子及び塊の大きさを制御するのに便利な手段である。しかしながら、いくつかのケースでは、それが致命的なダメージを製品に与えることが発見された。本発明に係る方法は、カソードの活性材料を形成することを意図した前記複合酸化物の準備が、最適な粒子サイズとなるように粒子を粉挽きする段階を含むとき、このように特別な使用を備える。上述の粒子を粉挽きする工程は、上述したような制御雰囲気下で、熱分解段階の最後に得られるような1000ppm未満の水分を含む材料に対して行われる。

40

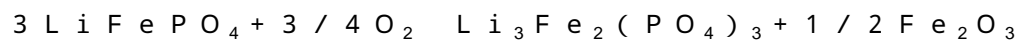
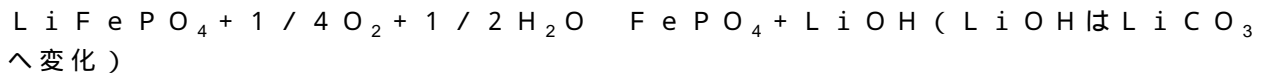
50

【0020】

具体的な実施形態において、本発明の材料の準備の方法は、 $C - AMXO_4$ 材料の例えば60 超の温度の熱水による洗浄の段階を含む。続いて水媒体からの抽出（例えば過又は遠心分離による）及び乾燥によって得られた材料は、リチウムイオン電池において、カソードの活性材料として用いられるときに高い安定性を示すことがわかった。具体的な容量は、1000 ppm未満の水分を含み洗浄しない同一の材料から得られたものと比べて、同等か、実にさらに高いものとなる。

【0021】

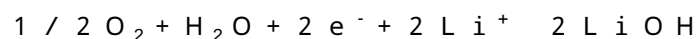
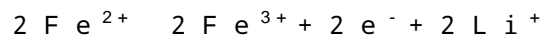
湿った空気、すなわち、酸素及び水分の両方に晒されるとき、 $C - LiFePO_4$ への致命的なダメージは様々な化学的工程の結果として生じ得る。以下のメカニズムは、限定されず、与えられる。



【0022】

劣化のメカニズムもまた、 $LiFePO_4$ の合成から生じる不純物、又は、粒子の中心又は表面に導電性カーボンを付着するために行われる熱分解段階の間に生成された又は変化した不純物を含むことがある。

本発明者らは、炭素被覆層を有する $C - LiFePO_4$ 材料は、特に高比表面積を有するとき、炭素を有しない $LiFePO_4$ 材料より湿った空気による劣化に敏感であることを発見した。 $C - LiFePO_4$ 材料にとって、いくつかの劣化の電気化学的メカニズムが予想される。これは、ガス相、導電性カーボン及び Fe^{2+} を含む化合物（複合酸化物 $LiFePO_4$ 及び/又は $LiFePO_4$ の合成経路による様々な不純物、例えば、 Fe_2P 又は $Fe_2P_2O_7$ ）間の3重の接触のためである。これらのメカニズムは、以下の式に代表される。



【0023】

Fe^{3+} の形成及び $LiOH$ の形成は同時に生じる。分解生成物の実際の特性は、これらの生成物がお互いに、又は、 $C - LiFePO_4$ 材料を含む電池の他の元素と反応し得るという事実から、不明である。しかしながら、それらの存在及び電気化学的活性は、後述の実施例で示される。

言い換えれば、 $C - LiFePO_4$ 材料が酸素及び水分と接触させられるとき、短絡した炭素- $LiFePO_4$ 電池、 $LiFePO_4$ の粒子表面が完全に炭素で覆われていないという事実により電解質として作用する水、及び、酸化剤として作用する酸素と見なすことができる。

高比表面積及び炭素による表面の活性化に係るいくつかの電気化学的な組み合わせにより、湿った空気の存在下における $C - LiFePO_4$ の保管及び使用の間に起こる特定の問題を説明することができる可能性がある。

【0024】

潜在的な $LiOH / Li_2CO_3$ の放出は、容量における致命的な損失だけでなく、 $LiPF_6$ 又は電池の他の元素を含む電解質の劣化も引き起こす可能性がある。

特に実験室の試験において、これらの特定の問題が不利なものであるとしても、適切な技術手段、特に、前記材料の酸素及び湿気への暴露の条件を制御することにより産業上のスケールで解決することができる。

本発明の $C - AMXO_4$ 材料は、特にリチウム電池のカソードとして利用される。リチウム電池は、電解質が可塑化又は非可塑化されたポリマー電解質である固体電解質電池、電解液が浸透性のセパレータで支持された電池、又は、電解質がゲルである電池とすることができる。

10

20

30

40

50

【0025】

カソードは、好ましくは、コレクタに適用された複合材料で構成されている。前記複合材料は $C - AMXO_4$ 、結合剤及び電子伝導性を促進させる材料を含んでいる。電子伝導性を促進させる材料は、カーボンブラック、グラファイト又はカーボンファイバー（例えば、カーボンナノチューブ状又はV G C F（気相成長炭素繊維）ファイバー状であり、それらの成長はガス相において行われる）から有利に選択される。

カソードの容量は、一般に、電気活性材料（mg）/カソード表面積（ cm^2 ）で表される。

カソードが高分子電解質電池を意図しているとき、結合剤は、好ましくは溶媒和ポリマーであり、好ましくは電解液を形成するポリマーである。

カソードが液体電解質電池を意図しているとき、結合剤は、非溶媒和ポリマー、例えば、P V d F - H F P コポリマー又はスチレン - ブタジエン - スチレンコポリマーである。

カソードは、合成の直後に用いられる、又は、制御雰囲気において保管される、及び/又は、制御雰囲気において処理される1000ppm未満の水分を含む $C - AMXO_4$ 材料から準備される。カソード複合材料に組み込む前に、 $C - AMXO_4$ の粒子を粉挽きする必要があれば、制御雰囲気下で粉挽きすると良い。特に有用な前記粒子を粉挽きする技術として、ジェットミルがある。

$C - LiFePO_4$ 材料及び $C - LiMPO_4$ 材料（Mは部分的にMn又はMgで置換されたFeを示す）は、カソード活性材料として特に好ましい。

【0026】

本発明に係る方法は、湿度のレベルをとて低い値に制限することがリチウム電池のカソード材料として用いられる $C - AMXO_4$ 材料の性能に好ましい影響を与えるように、先行技術と比較することにより採用された。

全ての試験において、前記材料の水分量は、Arizona Instruments LLCのCompuTrac Vapor Pro Lを用いて測定された。

その結果は、図1～8に再現される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、約1.8%の炭素量を有し、且つ、 $13m^2/g$ の比表面積を有する $C - LiFePO_4$ 材料の、相対湿度20%の大気への異なった暴露時間に関する水分量を示す。ppmで表される水分量は縦軸に記載され、秒で表される暴露時間は横軸に記載されている。

【図2】図2は、 $Li/1M LiPF_6$ EC:DEC 3:7/ $C - LiFePO_4$ 型の2つの電池A2及びB2の、大気温度スローボルタンメトリー図を示す。標準化した電流（mAh/g）が縦軸に記載され、潜在する電圧比 Li^+/Li （V）が横軸に記載されている。第1の精査は、還元において行われ（上方の曲線A2及びB2）、第2の精査は、酸化において行われている（下方の曲線A2及びB2）。電池B2の陽極は、得られた後、8日間空气中に放置された $C - LiFePO_4$ 材料から準備した。電池A2の陽極は、得られた直後の $C - LiFePO_4$ 材料から準備した。

【図3】図3は、 $Li/1M LiPF_6$ EC:DEC 3:7/ $C - Li_{1-x}FePO_4$ 型の電池A3、B3、C3、D3、E3及びF3の、大気温度スローボルタンメトリー図を示す。標準化した電流（mAh/g）が縦軸に記載され、潜在する電圧比 Li^+/Li （V）が横軸に記載されている。第1の精査は、還元において行われ（上方の曲線A3～F3）、第2の精査は、酸化において行われている（下方の曲線A3～F3）。電池A3～E3の陽極の $C - Li_{1-x}FePO_4$ 材料は、アセトニトリル中、フェニルヨードソジアセテートにより $C - LiFePO_4$ の化学酸化により準備した。電池とxの様々な値との対応を、以下に示す。x = 0.1（A3）、x = 0.08（B3）、x = 0.06（C3）、x = 0.04（D3）、x = 0.02（E3）及び、x = 0（F3）。x = 0に制御された電池F3の陽極の $C - Li_{1-x}FePO_4$ 材料は、コレクタへの付着の前に、純粋なアセトニトリル中の他のものと同様に処理した。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、 $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$ EC:DEC 3:7/ C-LiFePO_4 型の3つの電池A4、B4及びC4の、大気温度60 スローボルタンメトリー図を示す。標準化した電流(mAh/g)が縦軸に記載され、潜在する電圧比 Li^+/Li (V)が横軸に記載されている。第1の精査は、還元において行われ(上方の曲線A4、B4及びC4)、第2の精査は、酸化において行われている(下方の曲線A4、B4及びC4)。各電池について、陽極は、得られた直後に C-LiFePO_4 材料の粉末から準備した。新たに準備した電極は、電池A4に搭載した。電池B4及びC4について、電極はそれぞれ8日間及び31日間大気中で保管した後に搭載した。

【図5】図5は、 $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$ EC:DEC 3:7/ C-LiFePO_4 型の3つの電池A5、B5及びC5の、大気温度スローボルタンメトリー図を示す。標準化した電流(mAh/g)が縦軸に記載され、潜在する電圧比 Li^+/Li (V)が横軸に記載されている。第1の精査は、還元において行われ(上方の曲線A5、B5及びC5)、第2の精査は、酸化において行われている(下方の曲線A5、B5及びC5)。各電池について、陽極は、得られた直後に C-LiFePO_4 材料の粉末から準備した。新たに準備した電極は、電池A5に搭載した。電池B5及びC5について、電極はそれぞれ31日間乾燥アルゴン中(電池B5)及び乾燥空気中(電池C5)で保管した後に搭載した。

【図6】図6は、 $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$ EC:DEC 3:7/ C-LiFePO_4 型の3つの電池A6、B6及びC6の、60 のC/4定電流循環曲線を示す。スローボルタンメトリーにおける第1放電サイクルの間に得られたものと比較して%で標準化した容量を縦軸に記載し、サイクル数を横軸に記載している。各電池について、陽極は、得られた直後に C-LiFePO_4 材料の粉末から準備した。このように準備した電極を、電池A6については大気中で、電池B6については乾燥アルゴン中で、電池C6については乾燥空気中で31日間保管した後に用いた。

【図7】図7は、 $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$ EC:DEC 3:7/ C-LiFePO_4 型の電池A7及びB7の、大気温度スローボルタンメトリー図を示す。標準化した電流(mAh/g)が縦軸に記載され、潜在する電圧比 Li^+/Li (V)が横軸に記載されている。第1の精査は、還元において行われ(上方の曲線A7及びB7)、第2の精査は、酸化において行われている(下方の曲線A7及びB7)。陽極は、得られた直後の C-LiFePO_4 材料のコレクタへの付着により準備した。ここで、電池A7の電極については、材料を粉挽きせず、電池B7の電極については、材料を露点-6 で3分間圧縮空気下でジェットミルにより粉挽きした。

【図8】図8は、循環ボルタンメトリー後に得られた電池A7及びB7の、60 のC/4定電流循環曲線を示す。電池の容量(C-LiFePO_4 1g当たりのmAh)を縦軸に記載し、サイクル数を横軸に記載している。

【発明を実施するための形態】

【0028】

(実施例1a)

C-LiFePO_4 の合成

化学量において、1モルの $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (Budenheim社製、等級E53-81)及び1モルの Li_2CO_3 (Limtech社製、純度99.9%)を含む混合物と、Aldrich社製の50%のエチレンオキドを含む5%のポリエチレン-プロック-ポリ(エチレングリコール)とを準備し、イソプロピルアルコール中へ導入し、約10時間攪拌した後、溶媒を除去した。このようにして得られた材料において、ポリマーがリン酸塩及び炭酸塩の粒子をまとめている。

混合物は、電池グレードの C-LiFePO_4 材料を得るために、窒素流下で、700で2時間処理した。その後、100で真空引きにより乾燥を行い、最終材料を、露点-90のアルゴン雰囲気下、グローブボックスで保管した。

前記材料は比表面積が $13.6\text{ m}^2/\text{g}$ であり、炭素含有量が1.8重量%である。

【0029】

(粉挽きした C-LiFePO_4 材料の水に対する感応性)

得られた材料を、露点 - 70 の圧縮空気下で3分間、ジェットミルで処理し、続いてこのようにして得られた材料をいくつかに分けた。

分離した材料を(完全に乾燥した試料を得るために)120 で1時間真空引きにより乾燥し、続いて相対水分量が20%である大気に暴露した。暴露時間は、その作用としての水分量の変化の確認が可能ないように、分離した材料ごとに個となっている。測定のために、各試料を栓をしたフラスコに密閉状態で設ける。図1は、湿った大気への接触時間の作用として、材料の水分量における変化を示している。

驚くべきことに、疎水性の炭素の表面層の付着があるにもかかわらず、 $C-LiFePO_4$ 材料が大量の水分を吸収することが明らかとなっている。水分量は、このように、30秒後に約200ppm、約10分後に約500ppm、3時間後に2000ppm超となっている。

これらの結果は、 $C-LiFePO_4$ が水分の再摂取という特定の驚くべき問題を提供すること、及び、電池の性能を守るために乾燥及び処理状態は完全に制御されなければならないことを示している。

【0030】

(実施例1b)

$C-LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ の合成

化合物 $C-LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ を、化学量において、前駆体 LiH_2PO_4 、 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 及び $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ を混合することにより準備した。混合物をヘプタン中で連続して粉挽きし、その後、酢酸塩及びシュウ酸塩を分解するために、空気下で乾燥して徐々に40まで加熱し、温度を8時間保持した。この処理の間、鉄(II)は、鉄(III)に酸化している。

この混合物を、39.7重量%のアセチル基を有し、混合物に対して5重量%の酢酸セルロース(炭素前駆体)を含むアセトン溶液中でさらに粉挽きした。

乾燥後、この混合物を管状炉で1分間に6のレートで700まで加熱した。この温度を1時間保持し、その後、試料を40分間以上冷却、すなわち、1分間に約15の冷却レートで冷却した。管状炉は、加熱処理の間中(約3.5時間)、還元ガス($CO/CO_2: 1/1$)流下に置いた。

【0031】

このようにして、電池グレードの $C-LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ 材料を得、100で真空乾燥し、その後露天-90のアルゴン雰囲気下においてグローブボックスで保管した。

この材料の比表面積は $16.2m^2/g$ であり、炭素含有量は1.2重量%である。

実施例1aと同様な条件下で粉挽きした材料は、相対含水比20%の雰囲気中に15分間暴露した後、500ppm超の湿度レベルを示す。

【0032】

(実施例1c)

$C-LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO_4$ の合成

$LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO_4$ 化合物を溶融プロセスにより準備した。化合物 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 及び $MgHPO_4$ を、モル比0.49/0.5/0.98/0.02で混合し、続いて、この混合物をアルゴン雰囲気下、980の黒鉛坩堝へ設け、この温度を1時間保ち、溶融させた。その後、3時間かけて約50まで冷却した。

続いて、このようにして得られた $LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO_4$ 化合物を、 $90cm^3$ のイソプロパノール下で10分間、12gの直径20mmの酸化ジルコニウムビーズを用いて粉挽きし、さらに90分間、440gの直径3mmの酸化ジルコニウムビーズを用いて粉挽きし、平均粒子サイズ $1.12\mu m$ の粉末を得た。

上述のように粉挽きして得られた $LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO_4$ の粉末を7重量%の酢酸セルロースと混合し、続いてアルゴン雰囲気下、700で1時間の乾燥処理により、1.32重量%の炭素付着物を含み、比表面積が $19.2m^2/g$ の $C-LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO_4$ 材料を得た。

10

20

30

40

50

実施例 1 a と同様な条件下で粉挽きした材料は、相対含水比 20% の雰囲気中に 15 分間暴露した後、500 ppm 超の湿度レベルを示す。

【0033】

(実施例 1 d)

熱水プロセスによる $C - LiFePO_4$ の合成

$LiFePO_4$ 化合物を、前駆体としての $FeSO_4$ 、 H_3PO_4 及び $LiOH$ から、米国特許出願第 2007/054187 号明細書の実施例 4 に記載されたような熱水プロセスにより準備した。このようにして得られた $LiFePO_4$ 粉末を、米国特許出願第 2007/054187 号明細書の実施例 5 に記載されたようなラクトース水和物と混合した。続いて、ラクトース水和物を熱分解するために、米国特許出願第 2007/054187 号明細書の実施例 5 に従い、熱処理を行った。解凝集の後、 $C - LiFePO_4$ 材料はこのように平均粒子サイズが $0.6 \mu m$ 未満で比表面積が $17.4 m^2/g$ の粒子状で得られた。

10

実施例 1 a と同様な条件下で粉挽きした材料は、相対含水比 20% の雰囲気中に 15 分間暴露した後、800 ppm 超の湿度レベルを示す。

【0034】

(実施例 2)

$C - Li_{1-x}FePO_4$ の準備

実施例 1 で得られた材料で構成された 4 つのサンプルを準備し、乾燥アセトニトリル中、それぞれ異なった量のフェニルヨードソジアセートで 3 時間の処理を行った。リン酸塩と二酢酸塩との相対量は、 $C - Li_{1-x}FePO_4$ 材料 (x は、それぞれ約 0.02、0.04、0.06、0.08 及び 0.1) が得られるように選択した。ろ過及び乾燥アセトニトリルで洗浄後、生成物を 80 で 3 時間、真空引き乾燥した。

20

【0035】

(実施例 3)

液体電解質電池の準備

液体電解質電池を、以下の方法によって得た。

$PVdF - HFPP$ / グラファイト / NMP の混合重量比が 80 / 10 / 10 である分散体を得るために、 $PVdF - HFPP$ コポリマー (Atochem 社製) 及び $EBN - 1010$ グラファイトパウダー (Superior Graphite 社製) を、Turbulla (登録商標) ミキサーで、1 時間、酸化ジルコニウムビーズを用いて慎重に N -メチルピロリドンで混合した。続いて、得られた混合物を、Gardner (登録商標) 装置を用いて、炭素処理層を設けたアルミニウムシート (Intellicoat 社製) に附着させ、当該シートを 80 で 24 時間真空引き乾燥し、その後グローブボックスで保管した。

30

グローブボックス内で、「ボタン」型の電池を形成し、封止した。これは、カソードとしての $C - LiFePO_4$ 材料を含む層で被覆された、炭素処理されたアルミニウムシート、アノードとしてのリチウムフィルム、及び、 $LiPF_6$ が 1M の $EC/DEC : 3/7$ 混合液を浸透させた $25 \mu m$ の厚さのセパレータ (Celgard 社製) で構成されている。

40

【0036】

本プロセスで形成される様々な電池において、カソード材料は、実施例 1 の工程で直接得られる $C - LiFePO_4$ 材料 ($x = 0$, fresh)、保管後の実施例 1 の $C - LiFePO_4$ 材料、又は、実施例 2 の $C - Li_{1-x}FePO_4$ 材料で構成されている。それぞれの材料の特性を、以下の表 1 に示す。用語「fresh」は、実施例 1 で合成された後、すぐに用いられることを示す。用語「New」は、カソードが準備された後、直ちに電池に設けられることを意味する。電池のカソードの容量 C も表 1 に示す。前記容量は、カソードの表面の面積 (cm^2) 当たりの電気活性材料 $C - Li_{1-x}FePO_4$ の質量 (mg) で表されている。

【0037】

50

【表 1】

| 電池 | $C-Li_{1-x}FePO_4$ | カソード | C (mg/cm ²) |
|-----|--------------------|------|-------------------------|
| A 2 | x=0、fresh | New | 5.51 |
| B 2 | x=0、空気雰囲気下で8日間保管 | New | 4.43 |
| A 3 | x=0.1 | New | 4.96 |
| B 3 | x=0.08 | New | 3.51 |
| C 3 | x=0.06 | New | 5.12 |
| D 3 | x=0.04 | New | 4.66 |
| E 3 | x=0.02 | New | 5.01 |
| F 3 | x=0、fresh | New | 5.12 |

10

【0038】

循環ボルタンメトリーによる分析

循環前に、上記新しい電池に、残留電位から2Vまで、還元電位走査(20mV/80s)を行う。この技術により、開始材料C-LiFePO₄中のFe(III)不純物の電気化学的活性を探知することが可能となる。還元電位走査の後、3.2Vまで酸化電位走査を行う。酸化電位走査により、当該組の可逆性を検討することができる。

20

電池A2及びB2については、大気温度で、VMP2多重チャンネル定電位電解装置(Biologic Science Instruments社製)を用いて、20mV/80sのレートで循環ボルタンメトリー走査を行った。走査は、まず、残留電位から2Vまでの還元走査を行い、続いて、2~3.2Vまでの間で酸化走査を行った。対応するボルタンメトリー図を、図2に示す。電池B2については、Fe(III)を含む不純物のレベルがA2より大きく、還元及び酸化のピークがより強烈である。不純物の再酸化が3.2Vになる前に部分的に生じることを知ることは重要である。電池B2の動作は、リン酸塩を空气中で保管した間のFe(III)不純物の形成が原因であると考えられる。

化学的に脱リチオ化された電池A3~F3については、電池A2及びB2と同様の条件下で、循環ボルタンメトリーを行った。対応するボルタンメトリー図を、図3に示す。再酸化のピークは、全ての電池で同一である。これは、3.2Vとなる前に観察される再酸化のピークはC-LiFePO₄の活性に対応しないことを示している。さらに、前記材料が受けた部分化学的酸化は、不純物のピークの活性を増加させなかった。これは、前記不純物が開始材料において還元型で存在せず、実際はC-LiFePO₄の劣化で発生することを示している。

30

【0039】

(実施例4)

固体電解質電池の準備

本実施例で形成された様々な電池において、カソードを実施例1のプロセスで得られた直後のC-LiFePO₄を含む前記カソード材料で準備する。続いて、カソードを(新しく)準備した直後に電池に設ける。または、カソードを、所定の条件で保管した後に電池に設ける。以下の表2において、「Fe(III)」は、Fe(II)の量に対する形成されたFe(III)の含有量を示す。「Fe(III)」は、保管の間のFe(III)の増加レベルを示す。Cは、カソード表面の面積(cm²)当たりの電気活性材料の質量(mg)で表した電池のカソードの容量を示す。

40

【0040】

【表 2】

| 電池 | カソード | Fe (III) | ΔFe (III) | C (mg/cm ²) |
|-----|----------------------------------|----------|-----------|-------------------------|
| A 4 | New | 0.9 | — | 5.51 |
| B 4 | 大気下で8日間保管 | 2.4 | 166% | 4.76 |
| C 4 | 大気下で31日間保管 | 4.6 | 411% | 4.49 |
| A 5 | New | | | 5.51 |
| B 5 | 乾燥アルゴン下で31日間保管 | | | 4.80 |
| C 5 | 乾燥空気下で31日間保管 | | | 3.81 |
| A 6 | 大気下で31日間保管 | | | 5.11 |
| B 6 | 乾燥アルゴン下で31日間保管 | | | 5.8 |
| C 6 | 乾燥空気下で31日間保管 | | | 3.81 |
| A 7 | 準備段階から用いられたC-LiFePO ₄ | | | 3.01 |
| B 7 | 粉挽き後のC-LiFePO ₄ | | | 4.73 |

10

【0041】

固体電解質電池を、以下の方法により準備した。

C-LiFePO₄ 2.06gと、分子量400000のポリ(エチレンオキシド) 1.654g (Aldrich社製)とケッチェンブラックカーボンパウダー334mg (Akzo-Nobel社製)とを慎重に、Turbula(登録商標)ミキサーで、1時間、酸化ジルコニウムビーズを用いてアセトニトリルで混合した。続いて、得られた混合物を、Gardner(登録商標)装置を用いて、炭素処理層を設けたアルミニウムシート(Intellicoat社製)に付着させ、当該シートを80℃で12時間真空引き乾燥し、その後グローブボックスで保管した。

20

グローブボックス内で、「ボタン」型の電池を形成し、封止した。これは、カソードとしてのリン酸塩を含む層で被覆された、炭素処理されたアルミニウムシート、アノードとしてのリチウムフィルム、及び、30重量%のLiTFSI(3M社製)を含むポリ(エチレンオキシド)フィルムで構成されている。

【0042】

循環ボルタンメトリーによる分析

上記方法によって形成した電池A4~C4及びA5~C5に、実施例3に示したボルタンメトリーを用いた。対応するボルタンメトリー図を電池A4~C4について図4に、電池A5~C5について図5にそれぞれ示す。

30

上述したように、電池B4及びC4の動作は、「fresh」LiFePO₄から準備されたカソードの空気中での保管の間のFe(III)不純物の生成によることがある。当該不純物は、電池C4についてはFePO₄である。

電池B5及びC5に関しては、酸化の曲線が変化せず、乾燥アルゴン又は乾燥空気下の保管の間に不純物が形成されないことは明らかである。

【0043】

定電流循環

電池A4~C4及びA5~C5と同様に形成した電池A6、B6及びC6に、60℃でC/4定電流循環を用いた。

40

当該曲線を図6に示す。この結果から、Fe(III)不純物の生成に加えて、湿った大気へのカソードの暴露が循環容量の劣化をもたらすことが確認される。100サイクル当たりの容量の損失を%で示すと、当該損失は、電池A6で約4.1%、電池B6で約1.5%、電池C6で約1.6%である。

以下は、電池A6、B6及びC6のそれぞれの準備に用いたプロセスによって得られたものである。

- 電池A6.1、B6.1及びC6.1は、それぞれ実施例1aのC-LiFePO

50

4材料を、実施例1bのC-LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄材料に置き換えて得た。

- 電池A6.2、B6.2及びC6.2は、それぞれ実施例1aのC-LiFePO₄材料を、実施例1cのC-LiFe_{0.98}Mn_{0.02}PO₄材料に置き換えて得た。

- 電池A6.3、B6.3及びC6.3は、それぞれ実施例1aのC-LiFePO₄材料を、実施例1dのC-LiFePO₄材料に置き換えて得た。

100サイクル後の各電池の容量の損失を、以下の表3に示す。

【0044】

【表3】

| | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|
| A6.1 | 4.0% | B6.1 | 1.4% | C6.1 | 1.5% |
| A6.2 | 3.9% | B6.2 | 1.6% | C6.2 | 1.5% |
| A6.3 | 5.2% | B6.3 | 1.3% | C6.3 | 1.4% |

10

【0045】

ジェットミル

電池A7及びB7は、C-LiFePO₄材料が電池A7の準備から、及び、露点-6の圧縮空気下で3分間の粉挽き後に用いられているという点で異なっている。

図7は、上述のようにして得た循環ボルタンメーター曲線を示す。図8についても、上述のようにして得た定電流曲線を示す。

当該ボルタンメーター曲線は、1.3~2.0%のFe(III)相の形成を示し、定電流循環は、露点-6で粉挽きされた材料の100サイクル後の60における容量の損失の顕著な増加を示す(粉挽きされない材料については2%の代わりに6%)。一方、露点-70で行った粉挽きでは、容量の損失は顕著に増加していない。

20

電池A7.1及びB7.1は、実施例1aのC-LiFePO₄材料を実施例1dのC-LiFePO₄材料に置き換えた以外は、電池A7及びB7と同様に準備した。定電流循環は、露点-6で粉挽きされた材料の100サイクル後の60における容量の損失の顕著な増加を示す(粉挽きされない材料については1.8%の代わりに7.8%)。

【0046】

(実施例5)

電池は、実施例3の方法により形成され、カソードの準備の前に様々な処理を行ったC-LiFePO₄化合物で構成されている。2つの電池に各処理を行った。対応する電池の最終比容量について、10時間の当該処理の影響を以下の表4に示す。

30

【0047】

【表4】

| 処理 | 比容量 |
|-------------------------------|-----------|
| 実施例1で得た直後のLiFePO ₄ | 91.7 92.2 |
| 100℃のオートクレーブ内の湿った空気中で保管 | 85.8 85.6 |
| 100℃のアルゴン雰囲気下で水洗 | 94.4 94.8 |
| 60℃の空気雰囲気下で水洗 | 92.1 92.1 |
| 100℃の乾燥空気下で保管 | 92.3 91.9 |
| 100℃のオートクレーブ内の湿ったアルゴン中で保管 | 90.8 90.5 |

40

【0048】

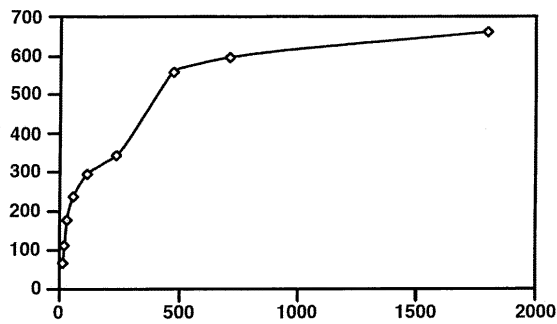
上記結果は、水分(酸化ガス雰囲気によって導かれる)によって、はっきりとは定義されないが電気化学的に活性である形式において、一般的にFe³⁺の形成に影響され、且つ、例えば随意的に溶解性のある水酸化リチウムやリン含有リチウム化合物のような関連する生成物の存在に影響されるC-AMXO₄材料の劣化が生じることを明確に示している。Fe³⁺化合物及び該リチウム化合物は、C-AMXO₄材料が電極材として用いられる

50

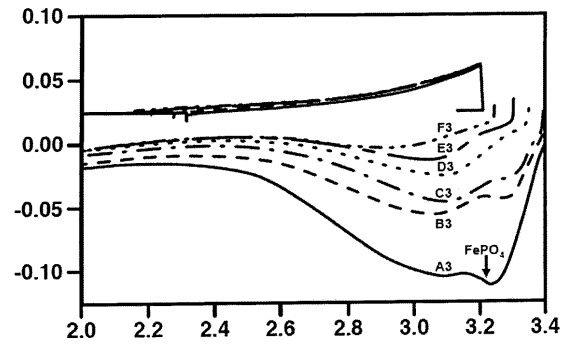
電気化学セルの成分と反応することができる。C - A M X O₄材料は、該セルの作用に影響を与えるものでもある。

一方、驚くべきことに、C - A M X O₄材料の水による洗浄は、それが酸化雰囲気下で行ったときでさえ、C - A M X O₄乾燥材料の比容量に類似の比容量の保持を可能とすることが発見された。

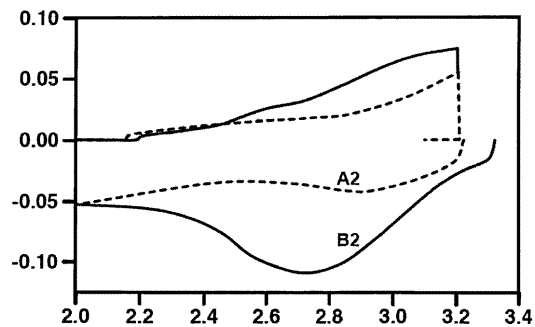
【 図 1 】



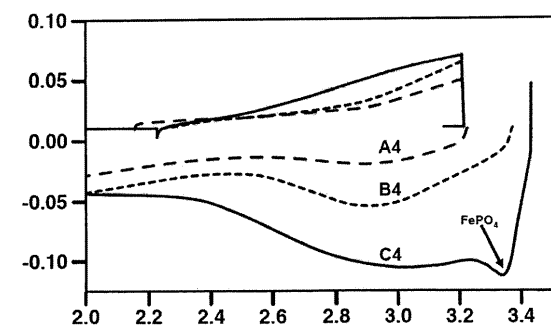
【 図 3 】



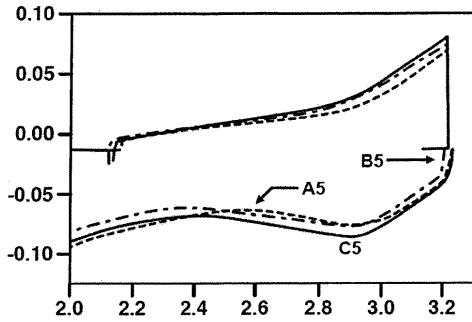
【 図 2 】



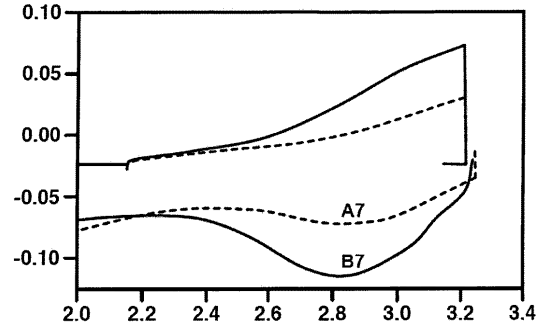
【 図 4 】



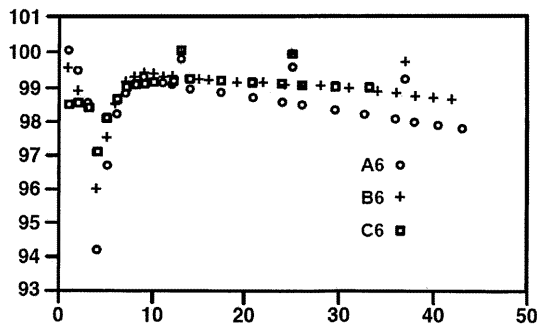
【図5】



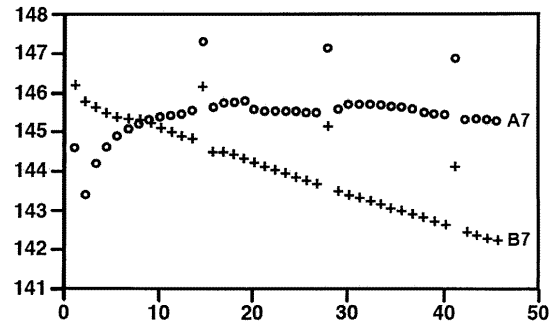
【図7】



【図6】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成26年6月5日(2014.6.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

かんらん石の構造を備え、少なくとも表面の一部に、均一で、粘着性で、且つ、非粉末状である炭素の付着層を備える化学式 $AMXO_4$ に対応する化合物の粒子からなる C - $AMXO_4$ 電極材料の製造方法であり、

化学式 $AMXO_4$ において；

- A は、Li 単独、又は、そのうちの一部が最大 10% の Na 又は K で置き換えられたものであり；

- M は、Fe (II) 単独、又は、そのうちの一部が最大 50% の Mn、Ni 及び Co から選択される 1 又はそれ以上の他の金属で置き換えられたもの、及び / 又は、そのうちの一部が最大 10% の 1 又はそれ以上の Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、Ca 及び W から選択される等価又は異種原子価の金属で置き換えられたもの、及び / 又は、一部が最大 5% の Fe (III) で置き換えられたものであり；

- XO_4 は、 PO_4 単独、又は、そのうちの一部が最大 10 モル% の SO_4 及び SiO_4 から選択される少なくとも 1 つで置き換えられたものであり；

前記方法が、

(a) 前記 C - $AMXO_4$ 電極材料を準備する工程であって、前記準備工程が前記炭素

の付着層を得るための熱分解工程と冷却工程とを含み；及び、

(b) 前記工程(a)の後すぐに、制御された雰囲気中に設ける工程であって、前記制御雰囲気は、露点が - 30 未満の酸化性雰囲気であるか、又は、非酸化性雰囲気である工程

を含む方法。

【請求項2】

さらに前記 $C - A M X O_4$ 電極材料を前記制御された雰囲気下で粉挽きする工程を備える請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記粉挽きがジェットミルである請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記酸化性雰囲気において露点が - 50 未満である請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記酸化性雰囲気において露点が - 70 未満である請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の方法によって作製された水分含有量が1000 ppm未満である $C - A M X O_4$ 電極材料。

【請求項7】

水分含有量が500 ppm未満である請求項6に記載の材料。

【請求項8】

水分含有量が200 ppm未満である請求項6に記載の材料。

【請求項9】

前記炭素の付着層は、前記材料全体に対して、0.03～15重量%である請求項6に記載の材料。

【請求項10】

10000 ppm未満の $F e_2 O_3$ 、 $L i_3 F e_2 (P O_4)_3$ 、 $L i F e P_2 O_7$ 、又は、電気化学的に検出される $F e^{3+}$ 化合物を含む請求項6に記載の材料。

【請求項11】

個々の粒子及び個々の粒子の塊で構成されている請求項6に記載の材料。

【請求項12】

前記個々の粒子径の大きさが10 nm～3 μmであり、前記塊の径の大きさが100 nm～30 μmである請求項11に記載の材料。

【請求項13】

比表面積が5～100 m²/gである請求項12に記載の材料。

【請求項14】

500 ppm未満の $L i O H$ 、 $L i_3 P O_4$ 、 $L i_4 P_2 O_7$ 、リチウムポリリン酸塩、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、 $L i_2 C O_3$ を含む請求項6に記載の材料。

【請求項15】

200 ppm未満の $L i O H$ 、 $L i_3 P O_4$ 、 $L i_4 P_2 O_7$ 、リチウムポリリン酸塩、随意の水和物であるリチウムポリリン酸塩、又は、 $L i_2 C O_3$ を含む請求項6に記載の材料。

【請求項16】

5000 ppm未満の $F e_2 O_3$ 、 $L i_3 F e_2 (P O_4)_3$ 、 $L i F e P_2 O_7$ 、又は、電気化学的に検出される $F e^{3+}$ 化合物を含む請求項6に記載の材料。

【請求項17】

2000 ppm未満の $F e_2 O_3$ 、 $L i_3 F e_2 (P O_4)_3$ 、 $L i F e P_2 O_7$ 、又は、電気化学的に検出される $F e^{3+}$ 化合物を含む請求項6に記載の材料。

【請求項 18】

前記 $C - A M X O_4$ 材料が $C - L i F e P O_4$ である請求項 6 ~ 17 のいずれか一項に記載の材料。

フロントページの続き

- (72)発明者 ナタリー・ラヴェ
カナダ国アッシュュ 2 エル・ 4 ア 5 ケベック州モントリオール、サン - ユベール 3 8 6 0、アパルト
マン 1 6
- (72)発明者 ミシェル・ゴーティエ
カナダ国ジ 5 エール・ 1 ウ 6 ケベック州ラ・プレーリー、サン - イグナス、 2 3 7
- (72)発明者 トルステン・ラース
カナダ国ジ 3 ヴェ・ 6 ベ 7 ケベック州サン - ブルーノ - ド - モンターヴィラ、リュ・マリー - ヴィ
クトリン 1 4 7 5
- (72)発明者 グオシャン・リャン
カナダ国ジ 2 エール・ 2 セ 4 ケベック州サン - イアサント、ブルバール・ローリエ・イースト 5
3 4 0
- (72)発明者 クリストフ・ミシヨ
カナダ国アッシュュ 2 テ・ 2 ゼッド 9 ケベック州モントリオール、アヴニユ・エスプラネード 5 7 1
7

F ターム(参考) 5H050 AA19 BA15 CA01 CB12 DA02 DA09 EA08 EA09 EA10 EA23
EA24 EA28 FA17 FA18 FA19 GA02 GA05 GA22 GA27 HA01
HA02 HA05 HA07 HA14