

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4991706号  
(P4991706)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 8
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-515353 (P2008-515353)	(73) 特許権者 502141050
(86) (22) 出願日 平成18年6月2日 (2006.6.2)	ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号 特表2008-543025 (P2008-543025A)	エルシー
(43) 公表日 平成20年11月27日 (2008.11.27)	アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号 PCT/IB2006/051781	, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号 W02006/131873	O
(87) 国際公開日 平成18年12月14日 (2006.12.14)	(74) 代理人 100099759
審査請求日 平成21年5月15日 (2009.5.15)	弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号 05104908.8	(74) 代理人 100077517
(32) 優先日 平成17年6月6日 (2005.6.6)	弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人 100087413
	弁理士 古賀 哲次
	(74) 代理人 100128495
	弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム再充電可能電気化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非電子導電性の陰極リチウム挿入物質または陽極リチウム挿入物質を含む少なくとも 1 つの電極を含む再充電可能電気化学セルであって、該電極が、該陰極リチウム挿入物質の上に化学吸着によって層を形成する p 型導電性化合物または該陽極リチウム挿入物質の上に化学吸着によって層を形成する n 型導電性化合物をさらに含み、該 p 型導電性化合物および該 n 型導電性化合物が炭化水素部分を含有し、該 p 型導電性化合物の酸化還元電位が該陰極リチウム挿入物質のフェルミ準位と一致し、該 n 型導電性化合物の酸化還元電位が該陽極リチウム挿入物質のフェルミ準位と一致することを特徴とする再充電可能電気化学セル。

【請求項 2】

該層が厚み 5 nm 以下の単分子層である、請求項 1 に記載の再充電可能電気化学セル。

【請求項 3】

a . ドープされたまたはノンドープの酸化物の、LiMO<sub>2</sub>であってMがM = Co , Ni , Mn , Fe , W , および V から選択される 1 種以上の元素であるものならびに LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、  
b . LiMPO<sub>4</sub>としての蛍光体 - オリピンであってMがM = Fe , Co , Mn , Ni , V , Cr , Cu , および Ti から選択される 1 種以上の元素であるもの、ならびに  
c . Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>または Li<sub>2</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>8</sub>としてのスピネルおよび混合スピネル

から選択される陰極リチウム挿入物質を含む、請求項 1 または 2 に記載の再充電可能電気化学セル。

【請求項 4】

カーボン、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、および Si から選択される陽極リチウム挿入物質を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の再充電可能電気化学セル。

【請求項 5】

リチウム挿入物質の粒子サイズが  $10\text{ nm}$  から  $10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲内である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の再充電可能電気化学セル。

【請求項 6】

(a) バインダー、導電性添加剤、およびナノメートルサイズまたはサブマイクロメートルサイズの陰極リチウム挿入物質であって、これに化学吸着した該 p 型導電性化合物を有するかまたは有さず、該 p 型導電性化合物の酸化電位が陰極リチウム挿入物質のフェルミ準位と一致しているもの、を含む第 1 の電極、

(b) バインダー、導電性添加剤、および陽極リチウム挿入物質であって、これに化学吸着した該 n 型導電性化合物を有するかまたは有さず、該 n 型導電性化合物の還元電位が陽極リチウム挿入物質のフェルミ準位と一致しているもの、を含む第 2 の電極、

を含み、

(c) 上記の該電極物質の少なくとも一方に導電性化合物が化学吸着しており、かつ

(d) 上記の該電極の間に電解質が存在している、

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の再充電可能電気化学セル。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の再充電可能電気化学セルを作製する方法であって、该方法が以下の工程、

- 電極シートを、炭化水素部分を含有する p 型導電性化合物または炭化水素部分を含有する n 型導電性化合物の溶液中に数時間浸漬する工程、

- 上記の表面修飾された電極シートを溶媒で洗浄して、結合していない導電性化合物をすべて除去する工程、

を含み、

該電極シートが、リチウム挿入物質、バインダー ( $0 \sim 15\text{ wt}\%$ )、ならびに導電性添加剤 ( $0 \sim 10\text{ wt}\%$ ) を含む方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の再充電可能電気化学セルを作製する方法であって、该方法が以下の工程、

- リチウム挿入物質の粉末を、炭化水素部分を含有する p 型導電性化合物の溶液と数時間混合する工程、

- 上記の表面修飾された粉末を分離および洗浄して、結合していない導電性化合物をすべて除去する工程、

- 上記の表面修飾された粉末で電極シートを作製する工程、

を含み、

該電極シートが、陰極リチウム挿入物質、バインダー ( $0 \sim 15\text{ wt}\%$ )、ならびに導電性添加剤 ( $0 \sim 10\text{ wt}\%$ ) を含む方法。

【請求項 9】

(a) ナノメートルサイズの電氣的に絶縁性の陰極リチウム挿入物質粒子およびバインダーを含み、導電性添加剤を任意に含み、該陰極リチウム挿入物質粒子の表面に化学吸着した分子電荷移動性の p 型導電性化合物の単分子層を任意に含む第 1 の電極、

(b) ナノメートルサイズの電氣的に絶縁性の陽極リチウム挿入物質粒子およびバインダーを含み、導電性添加剤を任意に含み、該陽極リチウム挿入物質粒子の表面に化学吸着した分子電荷移動性の n 型導電性化合物の単分子層を任意に含む第 2 の電極、

(c) 該 p 型導電性化合物および該 n 型導電性化合物が炭化水素部分を含有すること、

(d) 該電極の少なくとも 1 つが該導電性添加剤を実質的に含まないこと、ならびに

10

20

30

40

50

( e ) 該電極の間の電解質

を含み、

該電極の少なくとも1つが、該分子電荷移動性の導電性化合物が該リチウム挿入物質の表面に化学吸着して単分子層を形成している該リチウム挿入物質を含む、再充電可能電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水性有機電解質、準固体ゲル電解質、固体高分子電解質等を用いた電気化学セルのための電気化学的に処理可能なリチウム挿入電極に関し、特に、多孔質電極物質、すなわち、導電性化合物を取り込むリチウム挿入物質のドーブされたまたはノンドーブのナノ粒子またはサブマイクロ粒子と組み合わせた該電解質の使用に関する。

10

【0002】

該導電性化合物はリチウム挿入物質の表面に化学吸着によって付着する。これは電極系全体の体積のごく一部を占めるため、電気化学セルの優れたエネルギー密度を与える。

【0003】

本発明はまた、電気化学的に処理可能な電極系を得るための方法に関する。

【背景技術】

【0004】

図1に示すように、電気化学セルは電極膜の電子導電性を改善するために導電性添加剤、すなわちカーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、またはこれらの混合物を添加することによってリチウム挿入物質を用いてきた。業務用の電気化学セルにおけるリチウム挿入物質は、2～25wt%、典型的には10wt%の導電性添加剤を含む。これらの導電剤は酸化還元反応にあずからないため、電極の所定のエネルギー貯蔵能力を低減させる不活性容量とされる。リチウム挿入物質またはその脱挿入状態のものの電子導電性は極めて乏しいためこの状況は特に深刻である。

20

【0005】

例えば、Padhiら(J. Electrochem. Soc., 144, 1188 (1997).)による先駆的な取り組みにより、オリビン構造の $\text{LiFePO}_4$ からのLiの可逆的な引拔がまず示されたが、25wt%のアセチレンブラックが添加されていた。このことはJP2000-294238 A2にも示されており、ここで $\text{LiFePO}_4$ /アセチレンブラックの比は70/25が用いられている。

30

【0006】

米国特許番号第6235182および国際特許出願WO92/19092は、基体誘発凝集によってカーボン粒子で絶縁体を被覆するための方法を開示する。この方法は、ポリ電解質化合物の吸着および続いてカーボン粒子が基体上で凝集して吸着カーボン被膜を形成することを含む。高品質のカーボン被覆のためにカーボン粒子のサイズは基体の寸法に大きく依存し、そして用いられるカーボンの量は未だ顕著である。

【0007】

国際特許出願WO2004/001881は、カーボンの前駆体および前記の物質を混合し、そして続いて焼成することによってオリビン構造またはNASICON構造を有するカーボン被覆された粉末を合成するための新たなルートを開示する。それでもなお、発明を完全に有効利用するためには被覆されたカーボンを4～8wt%有することが未だ必要である。ヨーロッパ特許出願EP1244168および米国特許第6870657は電気化学装置を開示し、ここで、電気活性化合物の化学吸着によって修飾されたメソスコピック金属酸化物膜が含まれる。付着した電気活性化合物は、可逆的な酸化還元反応にあずかり、かつ特定の電位でエレクトロクロミズムを示す。ここで基体は不活性な透明支持体に過ぎない。

40

【0008】

ヨーロッパ特許出願EP1548862は、リチウム二次電池用の炭素質(すなわち電

50

子導電性)陽極材料のためのSEI添加剤としてフラーレン誘導体を開示する。

【0009】

日本国特許出願JP2002117830は、リチウムイオン電池の高温特性を改善するための種々の添加剤の半導体特性を開示している。これらの添加剤は酸化還元化合物であることができるが、これらによっては電極の表面上での効率的な電荷伝播を可能にすることができない。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

リチウム挿入物質の粒子上の導電性化合物の層の化学吸着によって、電気化学的に処理可能な電極系が形成されることを見出した。図2に示すように、陰極リチウム挿入物質とp型導電性化合物との組み合わせに対しては、正の分極で電荷(正孔)が表面を通過する浸透により導電層を通して電流コレクタからリチウム挿入物質まで運搬されることができる。吸着された化合物の酸化還元電位は、リチウム挿入物質のフェルミ準位と密接に一致するため、バッテリー充電中に電子とリチウムイオンとをここから取り出すことができる。逆に、放電プロセス中にはリチウムイオンおよび電子が固体中に注入される。

【0011】

導電種は、リチウム挿入物質粉末、または調製されたままの状態の電極シートであって導電性化合物の溶液中にこれを浸しもしくは浸漬することによって同物質を含むもの、の上に吸着できる。導電層の厚みは5nm以下である。好適な酸化還元活性化合物の単分子層によっても、固体/電解質界面を通過して、急速に生じるリチウムイオン交換がなお可能である一方で、望ましい電子電荷の運搬をもたらしすることができる。電極系全体と比較して、この電荷運搬層が占める空間は極めて小さい。よって、先行技術に対し、本発明によれば、導電性添加剤の体積を顕著に低減させ、エネルギー貯蔵密度の大幅な改善をもたらすことが可能になる。

【0012】

従って、本発明の対象は、イオン挿入バッテリーの操作のために必要な導電性添加剤の量の回避または最小化をする手段を提供することにある。より高いエネルギー密度を有する再充電可能電気化学セルを提供することもまた本発明の対象である。

【0013】

本発明は、メゾスコピック酸化物膜上の自己集合分子電荷運搬層における、表面を通過する電子および正孔の運搬の最近の発見に基づく。

【0014】

酸化還元活性分子の単分子層は、絶縁ナノ結晶酸化物粒子の表面上に化学吸着されている。正の分極で、電流コレクタに付着した該分子はまず酸化されて空の電子状態を生成する。続いて、近接する分子からの電子が浸透して空状態を埋める。表面の閉じ込められた単分子層内での電荷伝播は、近接する分子間を動き回る熱的に活性化された電子によって進行する。同時に、電解質中の対イオンが拡散して酸化された分子の電荷を補填する。一旦、酸化物ナノ粒子の電気活性種による被覆率が50%を超えると、巨視的な伝導経路が形成される。

【0015】

定義

ここで用いられる用語「リチウム挿入物質」は、リチウムまたは $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等の他の小イオンを可逆的に捕捉および放出できる物質を意味する。充電で該物質が電子を損失する場合にはこれらを「陰極リチウム挿入物質」という。充電で該物質が電子を得る場合にはこれらを「陽極リチウム挿入物質」という。

【0016】

ここで用いられる化学吸着は、反応基質の電子または分子が、化学結合とおおよそ同じ強さを有する静電力で触媒の表面原子に保持されるという吸着に関する現象である。化学反応が起こる吸着は吸着剤の表面のみである。化学吸着は主に結合の強さにおいて物理吸

10

20

30

40

50

着とは異なり、該物理吸着は化学吸着におけるよりも吸着が大幅に低いことに留意すべきである。化学吸着が起こる表面は、通常金属または金属酸化物であり、化学吸着された分子はプロセス中で常に変化し、かつしばしば表面の分子が同様に变化する。水素および炭化水素は、金属表面上に急速に化学吸着され、該炭化水素はこれらが活性開始基（カルボニウムイオン等）をもたらすように修飾される。よって化学吸着は触媒反応に本質的な特徴であって触媒の特殊な活性を大いに左右する。

#### 【0017】

ここに用いられる用語「p型導電性化合物」は、陰極リチウム挿入物質の表面上に吸着され、かつ、充電で、吸着分子電荷運搬層を通る正電荷または「正孔」のラテラル浸透によって酸化される化合物を意味する。一方、用語「n型導電性化合物」は、陽極リチウム挿入物質の表面で吸着された分子電荷運搬層で、かつ、充電で、薄い吸着された層を通過するラテラル電子浸透によって還元されるものを意味する。

#### 【0018】

ここに用いられる用語「電気化学的に処理可能」とは、電極系の挙動であって、電解質中のイオン、および基体電流コレクタから表面を通過する電荷運搬を經由して注入される電子または正孔に界面が接することができることを意味する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

本発明の特徴および利点を、添付の図面を参照した限定しない例によって示される以下の例においてさらに述べる。

#### 【0020】

以下の項では、考え方の紹介、電極系に使用した関連の物質、電極作製の方法、および電気化学セル内での態様を順に記載する。これらに続いて電極系および得られる電気化学セルの例示の説明を行う。

#### 【0021】

図2(A)に示すように、p型導電性化合物は、ナノメートルサイズまたはサブマイクロメートルサイズの陰極リチウム挿入物質の表面上に化学吸着されている。セルの充電で、吸着された導電性化合物は酸化することになる。正電荷（正孔）は、ラテラル浸透によって、リチウム挿入化合物の粒子上に吸着された分子電荷運搬層内を表面に沿って流れ、リチウム挿入物質が電子的に絶縁性で導電を促進するためにカーボン添加剤が用いられなくても、粒子ネットワーク全体の電気化学的な分極が電流コレクタによって可能になる。導電性化合物の酸化還元電位がリチウム挿入化合物のそれと一致する場合、電子電荷（適用された電位に左右される電子または正孔）は分子膜から粒子中に注入され、これはリチウムの挿入または放出と連結する。より詳細には、バッテリーの充電中に、電子およびリチウムイオンはリチウム挿入化合物から取り出され、一方放電プロセス中にはこれらが同物質中に再挿入される。図2(B)に示すように、陽極として機能するリチウム挿入物質の放電中または充電中に類似の機構が作用し、この場合分子電荷運搬層は電子を伝導させる。

#### 【0022】

陰極の電極系で使用される関連の物質は、陰極リチウム挿入物質およびこれに吸着されるp型導電性化合物を含む。

#### 【0023】

陰極リチウム挿入物質は、

a. ドーブされたまたはノンドーブの酸化物の、 $\text{LiMO}_2$ であってMが $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{W}$ , およびVから選択される1種以上の元素であるものならびに $\text{LiVO}_3$ 、

b.  $\text{LiMPO}_4$ としての蛍光体 - オリピンであってMが $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}$ , およびTiから選択される1種以上の元素であるもの、ならびに

c.  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_8$ としてのスピネルおよび混合スピネル

10

20

30

40

50

から選択されることができる。

ここで使用される好ましい陰極リチウム挿入物質は、

ドーブされたまたはノンドーブの  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  のナノ粒子またはサブマイクロ粒子である。粒子サイズは、5 nm から 10 マイクロメートル、好ましくは 10 ~ 500 nm の範囲内である。

【0024】

好ましい p 型導電性化合物は、以下の構造を有する。

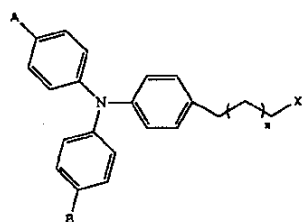
【0025】

トリアリールアミン誘導体 (スキーム 1)

10

【0026】

【化 1】



20

【0027】

$n = 0$  から 20

$X = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

$A = \text{F}$  または  $\text{Cl}$  または  $\text{Br}$  または  $\text{I}$  または  $\text{NO}_2$  または  $\text{COOR}$  またはアルキル ( $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{20}$ ) または  $\text{CF}_3$  または  $\text{COR}$  または  $\text{OCH}_3$  または  $\text{H}$

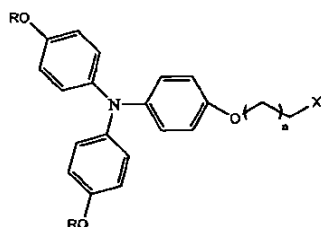
$B = \text{F}$  または  $\text{Cl}$  または  $\text{Br}$  または  $\text{I}$  または  $\text{NO}_2$  または  $\text{COOR}$  またはアルキル ( $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{20}$ ) または  $\text{CF}_3$  または  $\text{COR}$  または  $\text{OCH}_3$

$A = B$  または  $A \neq B$

30

【0028】

【化 2】



40

【0029】

$R = \text{H}$  または  $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{20}$

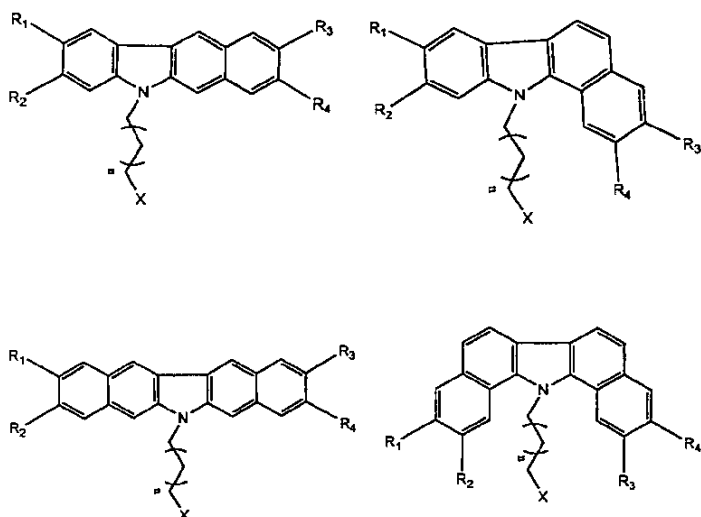
$X = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

【0030】

フェノチアジン誘導体、カルバゾール誘導体 (スキーム 2)

【0031】

## 【化3】

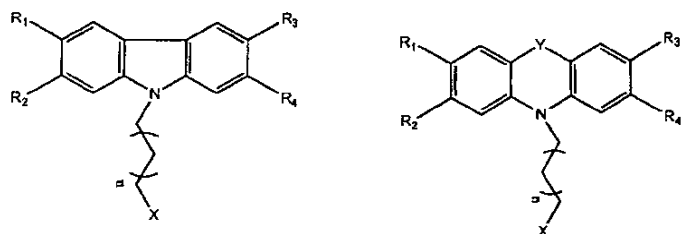


10

## 【0032】

20

## 【化4】



30

## 【0033】

$n = 0$  から  $20$

$X = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

$Y = \text{N}$  または  $\text{O}$  または  $\text{S}$

$R_1, R_2, R_3, R_4$  は、

$\text{F}$  または  $\text{Cl}$  または  $\text{Br}$  または  $\text{I}$  または  $\text{NO}_2$  または  $\text{COOR}$  または アルキル ( $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{20}$ )  
 ) または  $\text{CF}_3$  または  $\text{COR}$  または  $\text{OCH}_3$  または  $\text{H}$   
 であることができる。

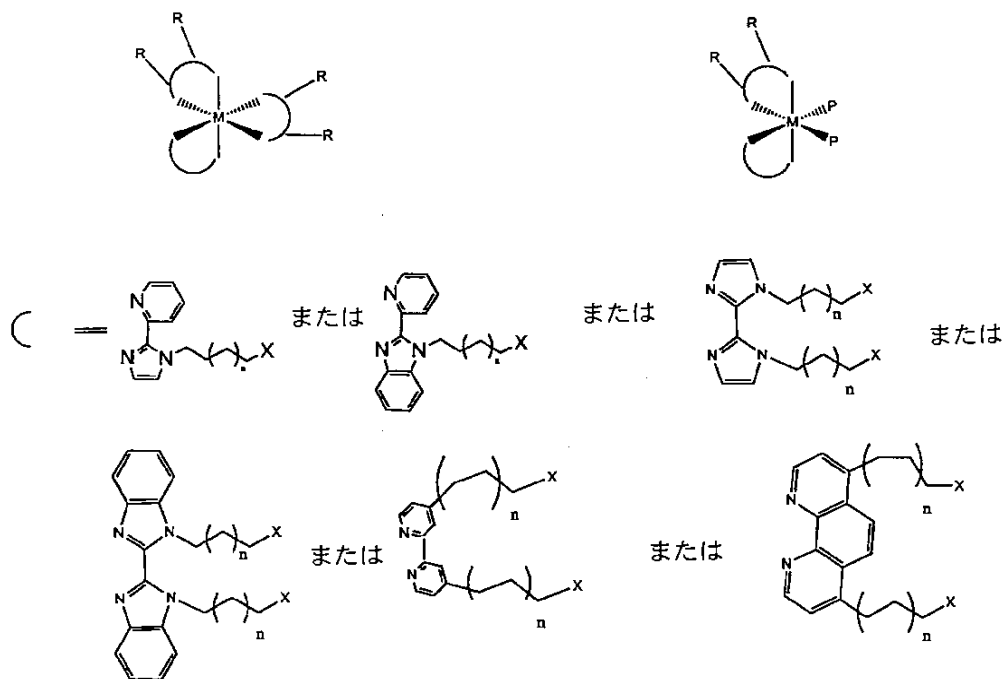
40

## 【0034】

遷移金属錯体 (スキーム3)

## 【0035】

## 【化5】



10

20

## 【0036】

M = Fe または Ru または Os

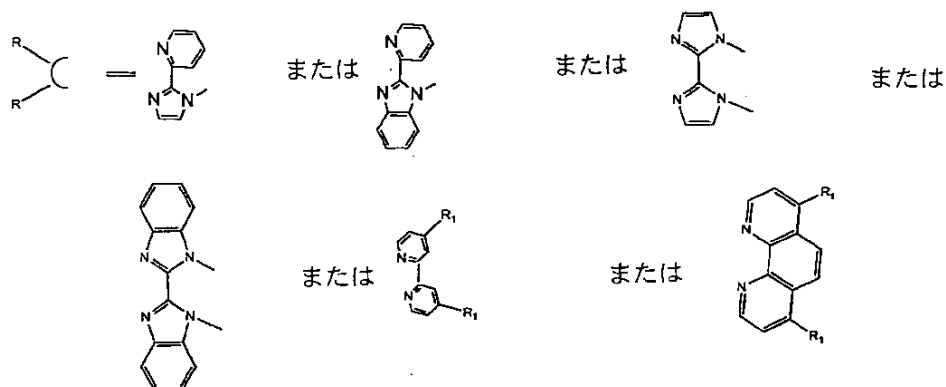
n = 0 から 20

X = PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> または CO<sub>2</sub>H または SO<sub>3</sub>H または CONHOH または PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>P = F または Cl または Br または I または NO<sub>2</sub> または CN または NCSe または NCS または NCO

## 【0037】

30

## 【化6】



40

## 【0038】

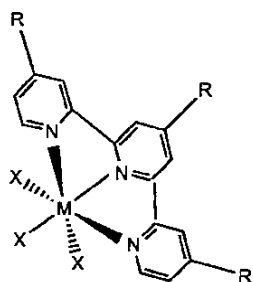
R<sub>1</sub> = COOR または COR または CF<sub>3</sub> または OCH<sub>3</sub> または NO<sub>2</sub> または F または Cl  
 または Br または I または NH<sub>2</sub> または アルキル (C<sub>1</sub> から C<sub>20</sub>) または H

## 【0039】

50



## 【化 7】



10

## 【 0 0 4 0 】

$M = \text{Fe}$  または  $\text{Ru}$  または  $\text{Os}$

$X = \text{F}$  または  $\text{Cl}$  または  $\text{Br}$  または  $\text{I}$  または  $\text{NO}_2$  または  $\text{CN}$  または  $\text{NCSe}$  または  $\text{NCs}$  または  $\text{NCO}$

$R = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

## 【 0 0 4 1 】

陽極の電極系で使用される関連の物質は、陽極リチウム挿入物質およびこれに吸着される  $n$  型導電性化合物を含む。

20

## 【 0 0 4 2 】

ここで使用される好ましい陽極リチウム挿入物質は、

ドーピングされたまたはノンドーピングの  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、ナノ粒子またはサブマイクロ粒子である。粒子サイズは、 $10\text{ nm}$  から  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 500\text{ nm}$  の範囲内である。

## 【 0 0 4 3 】

好ましい  $n$  型導電性化合物は、以下の構造を有する。

## 【 0 0 4 4 】

遷移金属錯体（上記スキーム 3 を参照のこと）

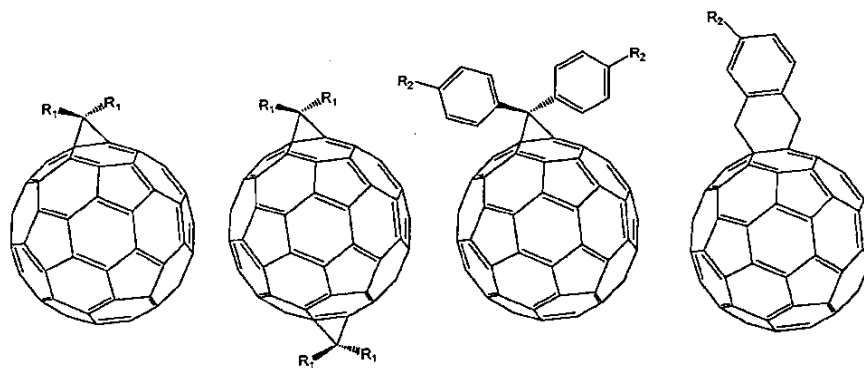
30

## 【 0 0 4 5 】

フラレン誘導体（スキーム 4）

## 【 0 0 4 6 】

## 【化 8】



40

## 【 0 0 4 7 】

$R_1 = \text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$

50

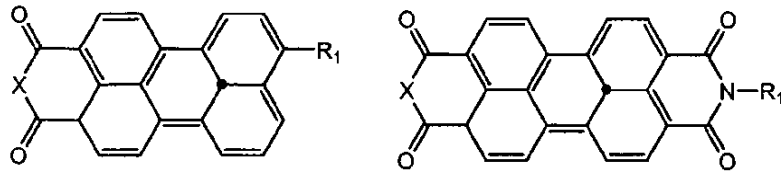
$R_2 = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

【0048】

ペリレン誘導体（スキーム5）

【0049】

【化9】



10

【0050】

$X = \text{O}$  または  $\text{NCH}_2\text{R}$

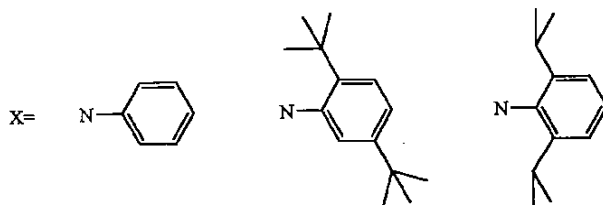
$R_1 = \text{H}$  または  $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{20}$

または

【0051】

【化10】

20



【0052】

$R_1 = \text{NHCH}_2\text{R}$

$R = \text{PO}_3\text{H}_2$  または  $\text{CO}_2\text{H}$  または  $\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CONHOH}$  または  $\text{PO}_4\text{H}_2$

【0053】

本発明は2種類の電極形成工程を含む。

【0054】

(a) リチウム挿入物質、0～15wt%のバインダー、および0～10wt%の、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバー、グラファイトおよびこれらの混合物等の導電性添加剤を含む電極シートを、導電性化合物の溶液に数時間浸漬する。次いで、処理された電極シートを同じ溶媒で洗浄する。

【0055】

(b) リチウム挿入物質の粉末を導電性化合物の溶液と数時間混合する。次いで、処理された粉末を分離、洗浄して電極シートの作製に用いる。最終的な電極は、陰極リチウム挿入物質、0～15wt%のバインダー、0～10wt%の、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、およびこれらの混合物等の導電性添加剤を含む。

【0056】

本発明のある態様において、再充電可能電気化学セルは、

(a) バインダー、導電性添加剤、および陰極リチウム挿入物質であってこれに吸着したp型導電性化合物を有するまたは有さないもの、を含む第1の電極、

(b) バインダー、導電性添加剤、および陽極リチウム挿入物質であってこれに吸着し

30

40

50

た n 型導電性化合物を有するまたは有さないもの、を含む対の第 2 の電極、

(c) 該電極の少なくともいずれかであってこれに吸着した導電性化合物を有するもの

(d) 該電極の中間にある電解質、  
を含む。

【0057】

好ましい態様において、本発明に係る再充電可能電気化学セルは、

(a) バインダー、および陰極リチウム挿入物質であってこれに吸着した p 型導電性化合物を有するもの、を含む第 1 の電極、

(b) バインダー、導電性添加剤、および、カーボン、 $TiO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $SnSb$  合金、 $Si$  等の陽極リチウム挿入物質を含む対の第 2 の電極、

(c) 該電極の中間にある電解質、  
を含む。

【0058】

本発明の再充電可能電気化学セルの特に好ましい態様においては、バインダー、導電性添加剤、およびドーパされたまたはノンドープの  $LiMPO_4$  (ここで  $M = Fe, Mn, Co$ ) であって、これに吸着した p 型導電性化合物を有するものを含む第 1 の電極、ならびに、バインダー、導電性添加剤、および陽極リチウム挿入物質を含む第 2 の電極、を含む。

【0059】

この態様において、陰極リチウム挿入物質の電子導電性は極めて乏しく、そして吸着した導電層によって、処理された電極系は大幅に良く電気化学的に扱えるようになる。同時に、リチウムの挿入 / 引抜の間、これらの体積変化は極めて小さく、吸着した導電層はむしろ安定な状態となる。

【0060】

本発明を以下の例によって説明する。

【0061】

例 1

粒度分布  $200 \sim 700 \text{ nm}$  の  $LiFePO_4$  粉末と PVDF とを質量比 95 : 5 で混合した。次いで、 $10 \mu\text{m}$  厚のそれを含む  $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$  の電極シートを、2 - (10 - フェノチアジル) エチルホスホン酸の 2 mM アセトニトリル溶液に 2 時間浸漬した。

【0062】

洗浄後、処理した電極シートを動作電極として用い、電気化学試験用にリチウム箔を対および基準の電極とした。図 3 B は、電極系の、 $EC + DMC (1:1) / 1 M LiPF_6$  電解質中でのサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。電荷注入が 3.5 V (対  $Li^+ / Li$ ) 付近で起こるため、該 CV は定常状態のようなカーブを示す。限界電流は、充電に対しては  $0.08 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、放電に対しては  $0.06 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であり、導電層を通る電荷の浸透速度によって制御される。図 4 は、定電流  $0.02 \text{ mA}$  での電極系の電圧プロファイルを示す。比較において、 $LiFePO_4$  電極シートであってこれに吸着した p 型導電性化合物を有さないものは、図 3 A に示すようにほぼ不活性である。

【0063】

例 2

粒度分布  $200 \sim 700 \text{ nm}$  の  $LiFePO_4$  粉末と PVDF とアセチレンブラックとを、質量比 94 : 5 : 1 で混合した。次いで、 $10 \mu\text{m}$  厚のそれを含む  $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$  の電極シートを、2 - (10 - フェノチアジル) エチルホスホン酸の 2 mM アセトニトリル溶液に 2 時間浸漬した。

【0064】

例 3

粒度分布  $200 \sim 700 \text{ nm}$  の  $LiFePO_4$  粉末と PVDF とを質量比 95 : 5 で混

10

20

30

40

50

合した。次いで、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚のそれを含む $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$ の電極シートを、3 - (4 - (N, N - dip - アニシルアミノ)フェノキシ) - プロピル - 1 - ホスホン酸の $2\text{ mM}$ アセトニトリル溶液に2時間浸漬した。

【0065】

洗浄後、処理した電極シートを動作電極として用い、電気化学試験用にリチウム箔を対および基準の電極とした。図3Cは、電極系の、 $\text{EC} + \text{DMC} (1:1) / 1\text{ M LiPF}_6$ 電解質中でのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。電荷注入が $3.5\text{ V}$ (対 $\text{Li}^+ / \text{Li}$ )付近で起こるため、該CVは定常状態のようなカーブを示す。

【図面の簡単な説明】

【0066】

10

【図1】図1は、放電プロセス中における先行技術の再充電可能電気化学セルの概略断面図を示す。

【図2】図2は、電気化学的に処理可能な電極系の概略動作原理図を示し、1 背面電流コレクタ、2 陰極リチウム挿入物質、3 陽極リチウム挿入物質、4 p型導電層、5 n型導電層、(A) 陰極、(B) 陽極である。

【図3A】図3Aは、むき出しの $\text{LiFePO}_4$ 電極の、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ $1\text{ M LiPF}_6$ 電解質中でのサイクリックボルタモグラムを示す。対のおよび基準の電極はリチウム箔である。スキャン速度は $5\text{ mV/秒}$ である。

【図3B】図3Bは、 $\text{LiFePO}_4$ 電極に付着した2 - (10 - フェノチアジル)エチルホスホン酸の、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ $1\text{ M LiPF}_6$ 電解質中でのサイクリックボルタモグラムを示す。対のおよび基準の電極はリチウム箔である。スキャン速度は $5\text{ mV/秒}$ である。

20

【図3C】図3Cは、 $\text{LiFePO}_4$ 電極に付着した3 - (4 - (N, N - dip - アニシルアミノ)フェノキシ) - プロピル - 1 - ホスホン酸の、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ $1\text{ M LiPF}_6$ 電解質中でのサイクリックボルタモグラムを示す。対のおよび基準の電極はリチウム箔である。スキャン速度は $5\text{ mV/秒}$ である。

【図4】図4は、 $\text{LiFePO}_4$ 電極に付着した2 - (10 - フェノチアジル)エチルホスホン酸の、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート/ $1\text{ M LiPF}_6$ 電解質中での電圧プロファイルを示す。電流は $0.02\text{ mA}$ である。

【図 1】

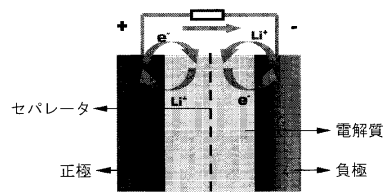


FIG.1

【図 3 A】

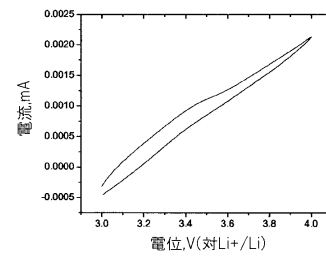


FIG.3A

【図 2】

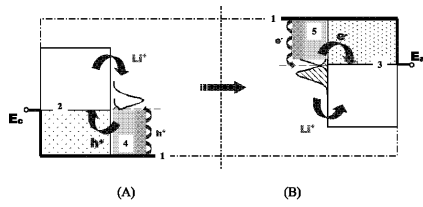


FIG.2

【図 3 B】

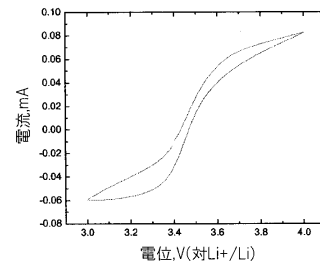


FIG.3B

【図 3 C】

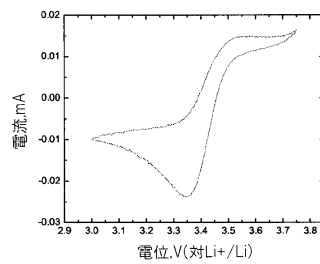


FIG.3C

【図 4】

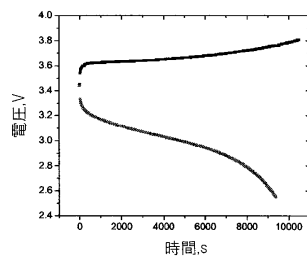


FIG.4

---

フロントページの続き

- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (74)代理人 100142387  
弁理士 齋藤 都子
- (72)発明者 グレーツェル, ミハエル  
スイス国, セアッシュ - 1 0 2 5 サン - シュルピス, シュマン デュ マルクイサ 7アー
- (72)発明者 エクスナー, イワン  
スイス国, ツェーハー - 4 4 5 2 イティンゲン, ビュボイメートシュトラッセ 1 6
- (72)発明者 ワン, チン  
スイス国, セアッシュ - 1 0 2 4 エキュブラン, シュマン デュ スタン 4

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 特開2 0 0 4 - 1 7 2 1 0 9 ( J P , A )  
特開平1 0 - 1 4 4 3 4 7 ( J P , A )  
特開2 0 0 3 - 1 1 5 2 9 8 ( J P , A )  
特開平0 5 - 2 7 5 0 7 8 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 1 7 3 5 9 8 ( J P , A )  
特開平1 0 - 1 3 4 8 4 5 ( J P , A )  
特開平1 1 - 0 8 6 9 0 3 ( J P , A )  
特開2 0 0 2 - 1 1 7 8 3 0 ( J P , A )  
特開2 0 0 5 - 1 1 6 3 2 7 ( J P , A )  
特開2 0 0 6 - 1 9 0 9 9 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/00- 4/62  
H01M 10/05-10/0587