

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6066289号  
(P6066289)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/58	(2010.01)
CO 1 B 25/45	(2006.01)
HO 1 M 4/36	(2006.01)
HO 1 M 4/40	(2006.01)
HO 1 M 4/62	(2006.01)
HO 1 M	4/58
CO 1 B	25/45
HO 1 M	4/36
HO 1 M	4/40
HO 1 M	4/62

請求項の数 23 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-550278 (P2012-550278)
(86) (22) 出願日	平成23年1月28日(2011.1.28)
(65) 公表番号	特表2013-518372 (P2013-518372A)
(43) 公表日	平成25年5月20日(2013.5.20)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2011/000108
(87) 國際公開番号	W02011/091525
(87) 國際公開日	平成23年8月4日(2011.8.4)
審査請求日	平成26年1月23日(2014.1.23)
審判番号	不服2015-10450 (P2015-10450/J1)
審判請求日	平成27年6月3日(2015.6.3)
(31) 優先権主張番号	2,691,265
(32) 優先日	平成22年1月28日(2010.1.28)
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)

(73) 特許権者	309005766 バシウム・カナダ・インコーポレーテッド カナダ・ケベック・ジェイ4ピー・7ズイ ー7・ブーシエヴィル・リュ・ドゥ・クー ロン・1560
(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(72) 発明者	デニス・ジョフロア カナダ・ケベック・H4G・3M5・ヴェ ルダン・アレ・デ・ブリーズ・デュ・フル ーヴ・20・ナンバー・407

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カソード材料の最適化方法および強化された電気化学的特性を備えるカソード材料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム金属アノードと、カソードと、高分子電解質とを備える電池であって、該カソードは、式  $A_x M (XO_4)_y$  を有する化合物の粒子からなる  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料を含み、前記粒子は、その表面の少なくとも一部上に炭素堆積物を含み、前記炭素堆積物は非粉末状であり、式中、

- A が Li のみ、または原子百分率最大 10 % の Na または K で部分的に置き換えられた Li を表し、

- M が Fe (II) もしくは Mn (II) またはこれらの混合物のみを、あるいは原子百分率最大 30 % の、Ni および Co から選択される 1 種もしくは複数種の他の金属の原子で、かつ / または原子百分率最大 10 % の、Ni もしくは Co 以外の 1 種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ / または原子百分率最大 5 % の Fe (III) で部分的に置き換えられた Fe (II) もしくは Mn (II) またはこれらの混合物を表し、

-  $XO_4$  が、 $PO_4$  のみ、またはモル百分率最大 10 % の、 $SO_4$ 、 $SiO_4$  および  $MoO_4$  の中から選択される少なくとも 1 種の基で部分的に置き換えられた  $PO_4$  を表し、

-  $0 < x < 2$  および  $0 < y < 2$  であり、係数 x および y が、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択され、

前記材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が 1000 ppm より低いことを特徴とし、また、不純物として存在する前記カルシウムが、前記  $C - A_x M (XO_4)_y$

10

20

材料の表面上にあることを特徴とする、電池。

**【請求項 2】**

MがFe(II)のみを、あるいは原子百分率最大30%の、Mn、NiおよびCoから選択される1種もしくは複数種の他の金属の原子で、かつ/またはMg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Cu、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、BおよびWから選択される、原子百分率最大10%の1種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ/または原子百分率最大5%のFe(III)で部分的に置き換えられたFe(II)を表すことを特徴とする、請求項1に記載の電池。

**【請求項 3】**

炭素堆積物が、均一であり、前記炭素堆積物が存在する粒子のそれぞれの表面に付着する堆積物であることを特徴とする、請求項1に記載の電池。

10

**【請求項 4】**

炭素堆積物が、前記材料の総重量に対して0.03乃至15重量%に相当することを特徴とする、請求項1に記載の電池。

**【請求項 5】**

不純物として存在する前記カルシウムが主に、任意選択でリチウムを含有するリン酸カルシウムの形態であることを特徴とする、請求項1に記載の電池。

**【請求項 6】**

前記C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>材料がC-LiFePO<sub>4</sub>であることを特徴とする、請求項1に記載の電池。

20

**【請求項 7】**

前記C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>材料が、基本粒子および該基本粒子の凝集体から構成されることを特徴とする、請求項1に記載の電池。

**【請求項 8】**

前記基本粒子の大きさが10nm乃至3μmの範囲であり、前記凝集体の大きさが100nm乃至30μmの範囲であることを特徴とする、請求項7に記載の電池。

**【請求項 9】**

前記C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>材料が5m<sup>2</sup>/g乃至50m<sup>2</sup>/gの比表面積を有することを特徴とする、請求項8に記載の電池。

**【請求項 10】**

30

前記基本粒子の大きさが1μm乃至5μmの範囲であることを特徴とする、請求項7に記載の電池。

**【請求項 11】**

前記凝集体の大きさが1μm乃至10μmの範囲であることを特徴とする、請求項7に記載の電池。

**【請求項 12】**

前記C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>材料が、基本粒子および該基本粒子の凝集体によって構成され、該基本粒子の粒子径分布D<sub>50</sub>が1μm乃至5μmの範囲であり、該凝集体の粒子径分布D<sub>50</sub>が1μm乃至10μmの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の電池。

40

**【請求項 13】**

前記カソードは、集電体を形成する導体基板上に堆積された複合材料膜によって構成され、該複合材料が、前記C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>材料と、バインダと、電子伝導性化合物とを含むことを特徴とする、請求項1に記載の電池。

**【請求項 14】**

前記バインダが、エチレンオキシド由来の繰り返し単位-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O-少なくとも60%で構成され、リチウム塩が任意選択でその中に溶解しているポリマーであることを特徴とする、請求項13に記載の電池。

**【請求項 15】**

前記リチウム塩がLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を含むことを特徴とする、請求項14に記

50

載の電池。

**【請求項 1 6】**

リチウム金属アノードと、カソードと、高分子電解質とを備えるリチウム金属ポリマー( L M P )テクノロジー電池の電気化学的特性を改良するための方法であって、該カソードが  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料を含み、前記方法が、前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料の前駆体を用いて前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料を製造するステップを含み、前記製造するステップは、

前記前駆体中に不純物として存在するカルシウムの濃度を決定し、前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料の製造において前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料が前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料の表面上に 1000 ppm より低い濃度で不純物として存在するカルシウムを有するように、1000 ppm より低い濃度の、不純物として存在するカルシウムを含有する前駆体を選択するステップを含み、

前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料は式  $A_x M (XO_4)_y$  を有する化合物の粒子からなり、前記粒子はその表面の少なくとも一部上に炭素堆積物を含み、前記炭素堆積物は非粉末状であり、

式中、

- A が Li のみ、または原子百分率最大 10 % の Na または K で部分的に置き換えられた Li を表し、

- M が Fe (II) もしくは Mn (II) またはこれらの混合物のみ、あるいは原子百分率最大 30 % の、Ni および Co から選択される 1 種もしくは複数種の他の金属で、かつ / または原子百分率最大 10 % の、Ni もしくは Co 以外の 1 種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ / または原子百分率最大 5 % の Fe (III) で部分的に置き換えられた Fe (II) もしくは Mn (II) またはこれらの混合物を表し、

-  $XO_4$  が、 $PO_4$  のみを、またはモル百分率最大 10 % の、 $SO_4$ 、 $SiO_4$  および  $MoO_4$  の中から選択される少なくとも 1 種の基で部分的に置き換えられた  $PO_4$  を表し、

-  $0 < x \leq 2$  および  $0 < y \leq 2$  であり、係数 x および y が、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択されることを特徴とする方法。

**【請求項 1 7】**

前記製造するステップが、500 ppm より低い濃度の、不純物として存在するカルシウムを含有する前駆体を選択するステップを含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

**【請求項 1 8】**

前記製造するステップが、300 ppm より低い濃度の、不純物として存在するカルシウムを含有する前駆体を選択するステップを含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

前記製造するステップが、100 ppm より低い濃度の、不純物として存在するカルシウムを含有する前駆体を選択するステップを含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

**【請求項 2 0】**

前記材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が 500 ppm より低いことを特徴とする、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 2 1】**

前記材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が 300 ppm より低いことを特徴とする、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 2 2】**

前記材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が 100 ppm より低いことを特徴とする、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 2 3】**

10

20

30

40

50

前記  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料が  $C - LiFePO_4$  であることを特徴とする、請求項 16 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2010年1月28日に出願したカナダ出願第2691265号の優先権の利益を主張するものであり、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、強化された電気化学的特性を備えるカソード材料の最適化方法に関する。本発明はまた、強化された電気化学的特性を享受する材料に関する。

10

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池における  $LiCoO_2$  層間化合物は、非常に優れた電気化学的特性を備える。しかしながら、限られた量、コバルトの価格および安全性の問題が、高い蓄積容量を必要とする用途におけるそのようなリチウムイオン電池使用の一般化を妨げている。リチウムおよび遷移金属酸化物を、オリビン同位体構造を有する、特に  $LiMPO_4$  型（Mは鉄などの金属とすることができる）の材料で置き換えることが提案されている（米国特許第5910382号および米国特許第6514640号参照）。したがって、酸素の放出に対して、完全に充電されたカソードを安定化するP-O共有結合のため、安全性の問題は解決されている。

20

【0004】

$LiFePO_4$  など一部の材料は、本質的に弱い電子伝導性によって誘発される準最適な動態を有するが、これは、 $PO_4$  ポリアニオンが共有結合していることから生じる。一方で、そのような材料の表面上の熱分解炭素の薄層を使用すると（欧洲特許第1049182号、カナダ特許第2307119号、米国特許第6855273号、米国特許第6962666号、米国特許第7344659号、米国特許第7457018号、国際特許出願公開第WO02/27823号および国際特許出願公開第WO02/27824号に記載されているように）、高出力を提供することが可能な高容量電池のグレードで、電子伝導性熱分解炭素堆積物（たとえば  $C - LiFePO_4$  ）を有するリン酸塩生成物を開発し市場に出すことが可能となる。リチウムおよびリン酸鉄という特定の場合には、たとえば、Mn、Ni、Co、Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、B、Ce、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、Ca、Wなど（これらに限定するものではない）の等原子価(isovalent)または異原子価(aliovalent)金属カチオンによるFeカチオンの部分置換によって、あるいは  $SiO_4$ 、 $SO_4$  または  $MO_4$  によるオキシアニオン  $PO_4$  の部分置換によって、この材料を改質することもできる（米国特許第6514640号に記載）。

30

【0005】

$C - LiFePO_4$  の特定の場合においては、 $Li^+ / Li^0$  カソード（実際には、リチオ化金属ポリマー(LMP)テクノロジー電池にとっての理想的な候補でもある）に対する3.5Vの  $C - LiFePO_4$  カソードの電位は、リチウム金属アノードを使用して酸化バナジウムに代わるものである。実際には、これらの電池では、リチウム塩がその中に溶解し、その安定性の電気化学窓が  $Li^+ / Li^0$  に対して約4Vであるイオン伝導性電解質として、ポリエーテル群の乾燥ポリマーを使用する。 $C - LiFePO_4$  を使用すると、優れたサイクル性能および安全性向上をもたらす電気自動車用のLMP電池を設計することが可能となる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【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6514640号明細書

50

- 【特許文献 3】欧洲特許第 1 0 4 9 1 8 2 号明細書  
 【特許文献 4】カナダ特許第 2 3 0 7 1 1 9 号明細書  
 【特許文献 5】米国特許第 6 8 5 5 2 7 3 号明細書  
 【特許文献 6】米国特許第 6 9 6 2 6 6 6 号明細書  
 【特許文献 7】米国特許第 7 3 4 4 6 5 9 号明細書  
 【特許文献 8】米国特許第 7 4 5 7 0 1 8 号明細書  
 【特許文献 9】国際公開第 WO 0 2 / 2 7 8 2 3 号  
 【特許文献 10】国際公開第 WO 0 2 / 2 7 8 2 4 号  
 【特許文献 11】国際公開第 WO 0 5 / 0 5 1 8 4 0 号  
 【特許文献 12】国際公開第 WO 0 5 / 0 6 2 4 0 4 号 10  
 【特許文献 13】米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 1 9 5 5 9 1 号明細書  
 【特許文献 14】米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 1 5 7 1 2 6 号明細書  
 【特許文献 15】特開 2 0 0 6 - 3 0 2 6 7 1  
 【特許文献 16】フランス特許第 2 8 8 1 2 7 5 号明細書  
 【特許文献 17】国際公開第 WO 2 0 0 9 / 0 7 9 7 5 7 号  
 【発明の概要】  
 【発明が解決しようとする課題】  
 【0 0 0 7】  
 熱分解炭素の堆積物をその表面（特に、材料 C - L i F e P O <sub>4</sub> である場合）上に含むリチオ化された、または部分的にリチオ化されたオキサニオン系材料の一部のロットが、たとえば、L M P 電池の特定の場合においてカソードとして使用された場合に、特にその電気化学的な特性に関する特定の問題をもたらすようである。具体的には、これらの問題はまず、電池の面積固有インピーダンス（英語の「A re a S pec if ic I mpedance」から「A S I」と呼ばれる）の増大によって特定されたが、この増大は電池性能にとって不利であった。 20  
 【課題を解決するための手段】  
 【0 0 0 8】  
 これら特定の問題により、本発明者らは、この問題を特定し解決することを可能にするR & D プロジェクトを開始した。様々な実施例である非限定的なC - L i F e P O <sub>4</sub> 材料ロットを用いた多くの実験を受けて、本発明者らは、驚くべきことに、L M P 電池のA S I 増大が、低濃度のカルシウムを含む不純物の存在と相関性があることを見出した。従来技術の文献には、L M P 電池のA S I に対するカルシウムを含む不純物の悪影響について説明も提案もなされていない。 30  
 【0 0 0 9】  
 したがって、この発明は、リチオ化された、または部分的にリチオ化されたオキシアニオン系材料に関し、この材料は、たとえば、L M P テクノロジー電池においてカソードとして使用した場合など、改良された電気化学的特性を示す熱分解炭素堆積物を表面上に備える。  
 【0 0 1 0】  
 非限定的な一態様において、この発明は、上に定義した材料を含有する電極、およびL M P テクノロジー電池におけるこの電極の使用も提案する。 40  
 【0 0 1 1】  
 非限定的な一態様において、この発明は、式 A <sub>x</sub> M ( X O <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> の化合物の粒子からなるC - A <sub>x</sub> M ( X O <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> 材料も提案する。ここで、粒子は、その表面の少なくとも一部に熱分解によって堆積される炭素堆積物を含み、式中、A は L i のみを、または原子百分率最大 1 0 % の N a または K で部分的に置き換えられた L i を表し、M は F e ( I I ) もしくは M n ( I I ) またはこれらの混合物のみを、あるいは原子百分率最大 3 0 % の、N i および C o から選択される 1 種もしくは複数種の他の金属で、かつ / または原子百分率最大 1 0 % の、N i もしくは C o 以外の 1 種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ / または原子百分率最大 5 % の F e ( I I I ) で部分的に置き換えられた F e 50

(II) もしくはMn(II)またはこれらの混合物を表し、 $XO_4$ は、 $PO_4$ のみを、またはモル百分率最大10%の、 $SO_4$ 、 $SiO_4$ および $MoO_4$ の中から選択される少なくとも1種の基で部分的に置き換えた $PO_4$ を表し、 $0 < x < 2$ および $0 < y < 2$ であり、係数xおよびyは、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択され、この材料は、不純物として存在するカルシウム濃度が約1000 ppmよりも低い。

#### 【0012】

別の非限定的態様において、この発明は、リチオ化金属ポリマー(LMP)テクノロジー電池の電気化学的特性を改良するための方法を提案する。ここで電池は、式 $A_xM(XO_4)_y$ を有する化合物の粒子を含むリチオ化された、または部分的にリチオ化されたオキシアニオン系材料を含み、粒子は、その表面の少なくとも一部に熱分解によって堆積される炭素を含み、式中AはLiのみを、または原子百分率最大10%のNaまたはKで部分的に置き換えたLiを表し、MはFe(II)もしくはMn(II)またはこれらの混合物のみを、あるいは原子百分率最大30%の、NiおよびCoから選択される1種もしくは複数種の他の金属の原子で、かつ/または原子百分率最大10%の、NiもしくはCo以外の1種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ/または原子百分率最大5%のFe(III)で部分的に置き換えたFe(II)もしくはMn(II)またはこれらの混合物を表し、 $XO_4$ は、 $PO_4$ のみを、またはモル百分率最大10%の、 $SO_4$ 、 $SiO_4$ および $MoO_4$ の中から選択される少なくとも1種の基で部分的に置き換えた $PO_4$ を表し、 $0 < x < 2$ および $0 < y < 2$ であり、係数xおよびyは、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択される。この方法は、(i)(a)式 $A_xM(XO_4)_y$ を有する化合物の粒子を含むリチオ化された、または部分的にリチオ化されたオキシアニオン系材料の、(b)式 $A_xM(XO_4)_y$ を有する化合物の粒子を含むリチオ化された、または部分的にリチオ化されたオキシアニオン系材料であって、粒子がその表面の少なくとも一部に熱分解によって堆積される炭素を含む材料の、あるいは(c)(a)または(b)の前駆体の、不純物として存在するカルシウムの濃度決定と、(ii)約1000 ppmより低い、好ましくは約500 ppmより低い、さらにより好ましくは約300 ppmより低い、さらにより好ましくは約100 ppmより低い濃度のカルシウムを不純物として含有する材料または前駆体の、(a)、(b)または(c)からの選択を含む。

#### 【0013】

一実施形態において、上で定義した方法は、材料の合成時および(または)洗浄段階中に、不純物として $C-A_xM(XO_4)_y$ 生成物中に存在するカルシウムの濃度が約1000 ppmより低く、好ましくは約500 ppmより低く、さらにより好ましくは約300 ppmより低く、さらにより好ましくは約100 ppmより低くなるように、程度の差はあるが石灰質である水の使用を含む。

#### 【0014】

一実施形態においては、炭素膜が、粉末状ではない均一で付着性の堆積物である。これは、材料の総重量と比較すると、約0.03～約15重量%、好ましくは約0.5～約5重量%に相当する。一実施形態において、この発明の材料は、カソード用の材料として使用した場合、 $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ 対に特有の、 $Li^+/Li^0$ に対する約3.4～3.5Vの充電/放電電圧を少なくとも示す。

#### 【0015】

別の非限定的態様において、この発明は、熱プロセスによる $C-LiMPO_4$ の合成のための、場合により水和されている $MPO_4$ 材料を提案する。ここでこの材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が約1000 ppmより低く、Mは、原子百分率が少なくとも70%のFe(II)を示す金属である。一実施形態において、熱プロセスによる $C-LiMPO_4$ の合成のためのこの $MPO_4$ 材料は、約500 ppmより低い、好ましくは約300 ppmより低い、さらにより好ましくは約100 ppmより低い、不純物として存在するカルシウムの濃度を特徴とする。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

別の非限定的な態様において、カルシウムを含む不純物は、MPO<sub>4</sub>材料の表面に本質的に存在する。

**【0017】**

特定の一実施形態においては、MがFe(II)を表し、熱プロセスによるC-LiFePO<sub>4</sub>の合成のための、おそらく水和されているFePO<sub>4</sub>材料は、約1000 ppmより低い、好ましくは約500 ppmより低い、好ましくは約300 ppmより低い、さらにより好ましくは約100 ppmより低い、不純物として存在するカルシウムの濃度を特徴とする。

**【0018】**

別の非限定的な態様において、カルシウムを含む不純物は、FePO<sub>4</sub>材料の表面に本質的に存在する。 10

**【0019】**

この発明のこれらの態様および他の特性は、本発明の特定の諸実施形態についての以下の説明を考察することによって当業者には明らかとなるであろう。

**【発明を実施するための形態】**

**【0020】**

以下の膨大な実験を受けて、本発明者らは、驚くべきことに、LMP電池におけるASIの増大は、カルシウムを含む不純物の存在と相関があることを見出した。

**【0021】**

この概念の非限定の一実施形態において、本発明者らは、固体熱プロセスによって合成したC-LiFePO<sub>4</sub>を使用した。この固体熱プロセスは、Li、FeおよびPO<sub>4</sub>源を有機化合物と混合することから構成される。より具体的には、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、リン酸鉄(FePO<sub>4</sub>)およびポリマーを混合し、その後、回転炉内の還元性雰囲気中で加熱し、そこから出すと、C-LiFePO<sub>4</sub>カソード材料が得られる。この具体例において、本発明者らは、第1の材料FePO<sub>4</sub>からの不純物として存在するカルシウムの起源を、カルシウムを含む不純物、特に水性溶媒に溶解しにくいリン酸カルシウムまたは炭酸カルシウムを含有することが可能であると関連付けた。これらカルシウムを含む不純物は、結局のところC-LiFePO<sub>4</sub>中に見られる。 20

**【0022】**

この非限定的実施形態において、本発明者らは、LMP電池のサイクル中にASIの増大を観測した。これらC-LiFePO<sub>4</sub>のロットは、不純物として存在するカルシウムを少量のみ含有しており、すなわち、化学的微量分析(プラズマ銃等)によってわかる数百ppmだけ含有していた。この驚くべき効果に対する説明を、この効果が本発明に対する限定因子となることなく進めることができる。一定のFePO<sub>4</sub>ロットの製造中に、合成中および/または洗浄相中で鉛水を使用することが可能であるが、これにより生成物C-LiFePO<sub>4</sub>を合成するための原料として使用するFePO<sub>4</sub>の表面上に、水に溶解しにくいカルシウム塩、特に炭酸カルシウムおよびリン酸カルシウム(たとえば、CaHPO<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>等)の堆積物がもたらされる。不純物として存在するこのカルシウムは、制限はないが、リチウムを含有していてもしないでよいリン酸カルシウムの形態で、全体的または部分的にC-LiFePO<sub>4</sub>の表面上に見られると想定される。不純物として存在するカルシウムを含有するC-LiFePO<sub>4</sub>の表面のXPS分析により、材料の表面上におけるその存在が確認された。 30 40

**【0023】**

LMP技術における不純物としてのカルシウムの存在の悪影響の所見は、電解質とカソードとの間のイオンの移動を制限する界面の形成を伴う液体電解質とは対照的に、電解質の非常に強い粘度によって説明することができる。さらに、ポリエーテル系の高分子電解質は溶媒として強い能力を有するため、カルシウム系不純物が相互に作用する、またはそれにより少なくとも部分的に可溶化することが、何ら本発明に対する制限となることなく想定される。この作用は、LMP電池における電解質として現在使用されているビス(トリフルオロ-メタンスルホニル)イミド(「LiTFSI」と呼ばれる)のリチウム塩を 50

使用することによって増強することができ、実際には、TFSIアニオンは、カルシウムなど二価のカチオンを含めた、溶液中の多くのカチオンを取り込むことができる。高分子電解質は導体であるが、これは、非晶質構造、すなわち、無秩序(disorganized)構造を有する場合には、塩を電離および溶解させることができる唯一の構造となる。任意の結晶成長プライマーにより、ポリマーの凝集エネルギーの増大が生じることとなるが、材料のイオン伝導率にとって有害な結果がもたらされる。そのような非晶質構造は、ガラス転移温度  $T_g$  よりも高い温度に置くことによってのみ得られ、したがってガラス転移温度  $T_g$  は可能な限り低くなければならない。 $T_g$  の値は、ポリマー中の塩溶媒和物の量に応じて、また所与のアニオンに対するカチオンの性質に応じて変化し得る。したがって、材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  の表面上に存在する二価のカルシウムを含有する不純物が、微結晶と定義される化合物が高融点で形成されるように、電解質との界面で局所的に電解質のガラス転移温度を増大させることができ、その結果、界面の抵抗が増大し、したがってASIが増大する。

#### 【0024】

これは、特定の一実施形態において、本発明の方法が、材料の合成中および(または)洗浄段階中に、不純物として  $C - A_x M (XO_4)_y$  生成物中に存在するカルシウムの濃度が約1000 ppmより低く、好ましくは約500 ppmより低く、より好ましくは約300 ppmより低く、さらにより好ましくは約100 ppmより低くなるように、程度の差はあるが石灰質である水の使用を含むからである。当業者は、過度の努力をせずに、弱く石灰質または石灰質でない水を得ることが可能であろう。

#### 【0025】

ここで報告されている多くの実験の目的は、したがって、原則として類似の  $C - LiFePO_4$  ロットを用いた電池性能における予期しない劣化の原因を突き止めること、および材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  を含有するリチオ化金属ポリマーテクノロジー電池について最適化された化合物を特定することであった。

#### 【0026】

特定の一実施形態において、本明細書中で「 $C - A_x M (XO_4)_y$  材料」と指定されている本発明の材料は、オリビン構造を有し、熱分解によって堆積される炭素をその表面の少なくとも一部に有する式  $A_x M (XO_4)_y$  を有する化合物の粒子によって構成され、

- AはLiのみを、または原子百分率最大10%のNaまたはKで部分的に置き換えたLiを表し、

- MはFe(II)もしくはMn(II)またはこれらの混合物のみを、あるいは原子百分率最大30%の、NiおよびCoから選択される1種もしくは複数種の他の金属で、かつ/または原子百分率最大10%の、NiもしくはCo以外の1種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ/または原子百分率最大5%のFe(III)で部分的に置き換えたFe(II)もしくはMn(II)またはこれらの混合物を表し、

-  $XO_4$ はオキサニオンであり、 $PO_4$ のみを、またはモル百分率最大10%の、 $SO_4$ 、 $SiO_4$ および $MoO_4$ の中から選択される少なくとも1種の基で部分的に置き換えた $PO_4$ を表し、

-  $0 < x \leq 2$  および  $0 < y \leq 2$  であり、係数xおよびyは、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択され、

この材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が約1000 ppmより低いことを特徴とする。

#### 【0027】

特定の一実施形態において、上記材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、不純物として存在するカルシウムの含有量が約500 ppmよりも低い、好ましくは約300 ppm未満、さらにより好ましくは約100 ppmよりも低いことを特徴とする。

#### 【0028】

第2の特定の実施形態において、本発明の材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、オリビン構

10

20

30

40

50

造を有し、熱分解によって堆積される炭素をその表面の少なくとも一部に有する式  $A_x M (XO_4)_y$  の化合物の粒子によって構成され、

- A は Li のみを、または原子百分率最大 10 % の Na または K で部分的に置き換えられた Li を表し、

- M は Fe (II) のみを、あるいは原子百分率最大 30 % の、 Mn、Ni および Co から選択される 1 種もしくは複数種の他の金属の原子で、かつ / または Mg、Mo、Nb、Ti、Al、Ta、Ge、La、Y、Yb、Sm、Ce、Cu、Hf、Cr、Zr、Bi、Zn、B、Ca および W から選択される、原子百分率最大 10 % の 1 種または複数種の異原子価もしくは等原子価金属で、かつ / または原子百分率最大 5 % の Fe (III) で部分的に置き換えられた Fe (II) を表し、

-  $XO_4$  はオキサニオンであり、  $PO_4$  のみを、またはモル百分率最大 10 % の、 SO<sub>4</sub>、 SiO<sub>4</sub> および MoO<sub>4</sub> の中から選択される少なくとも 1 種の基で部分的に置き換えられた PO<sub>4</sub> を表し、

-  $0 < x < 2$  および  $0 < y < 2$  であり、係数 x および y は、酸化物錯体の電気的中性が確保されるように独立的に選択され、

この材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が約 1000 ppm より低いことを特徴とする。

#### 【0029】

特定の一実施形態において、上記材料 C - A<sub>x</sub> M (XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> は、不純物として存在するカルシウムの含有量が約 500 ppm よりも低い、好ましくは約 300 ppm より低い、さらにより好ましくは約 100 ppm よりも低いことを特徴とする。

#### 【0030】

第 3 の特定の実施形態において、材料 C - A<sub>x</sub> M (XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> は、オリビン構造を有し、熱分解によって堆積される炭素をその表面の少なくとも一部に有する式 LiMPO<sub>4</sub> の化合物の粒子によって構成される C - LiMPO<sub>4</sub> であり、M は、原子百分率が少なくとも 70 % の Fe (II) を表し、この材料は、不純物として存在するカルシウムの濃度が約 1000 ppm より低い、好ましくは約 500 ppm よりも低い、好ましくは約 300 ppm より低い、さらにより好ましくは約 100 ppm よりも低いことを特徴とする。

#### 【0031】

第 4 の特定の実施形態において、材料 C - A<sub>x</sub> M (XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> は、オリビン構造を有し、熱分解によって堆積される炭素をその表面の少なくとも一部に有する式 LiFePO<sub>4</sub> の化合物の粒子によって構成される C - LiFePO<sub>4</sub> であり、不純物として存在するカルシウムの濃度が約 1000 ppm より低い、好ましくは約 500 ppm よりも低い、好ましくは約 300 ppm より低い、さらにより好ましくは約 100 ppm よりも低いことを特徴とする。

#### 【0032】

本発明による材料の不純物として存在するカルシウムの濃度は、当業界で現在使用されている機器、たとえば、堀場製作所製の ICP 分光器のような、特に、化学的微量分析（誘導結合プラズマ分光分析法等）を行うことが可能となるプラズマ銃を使用することによって測定することができる。分析は、試料酸溶解による湿式鉱化 (wet mineralization) で構成されることが多い、その後、得られる溶液をエアロゾルの形態でプラズマに注入する。異なる元素の濃度は、発光分光法または質量分析法に基づく検出器を用いてその後決定する。

#### 【0033】

本発明による材料の特性は、部分的に Fe に置き換わる 1 種または複数種の元素を適宜選択することによって適応させることができる。たとえば、酸化物錯体が式  $LiFe_{1-(x+y)}M'_{x}M''_{y}PO_4$  を有する材料においては、Mn、Ni および Co から M' を選択することにより、カソード材料の放電電位を調整することが可能となる。たとえば、Mg、Mo、Nb、Ti、Al、B、Zr、Ca および W から M'' を選択することにより、調整しようとするカソード材料の動力学的特性を可能とすることができます。

## 【0034】

本発明の材料の中でも、酸化物錯体  $A_x M (XO_4)_y$  が式  $LiFe_{1-(x+y)}M'_{x}M''_y PO_4$  [式中、 $x + y = 0.3$ ] を有する材料が特に好ましい。

## 【0035】

本発明の文脈において、表現「粒子」は、基本粒子 (elementary particle) または基本粒子で構成される凝集体のいずれか、また所謂二次粒子も同様に包含する。基本粒子の大きさは、好ましくは  $10\text{ nm} \sim 3\mu\text{m}$  にあるべきである。凝集粒子の大きさは、好ましくは  $100\text{ nm} \sim 30\mu\text{m}$  にあるべきである。これら粒子径および炭素堆積物の存在により、増大した比表面積、典型的には  $5 \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ 、が材料にもたらされる。

10

## 【0036】

本発明の特定の一実施形態において、材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、ミクロン径の、主に約  $1\mu\text{m}$  よりも大きい、好ましくは約  $1\mu\text{m} \sim 約 5\mu\text{m}$  の一次粒子で構成される。二次粒子の大きさは、好ましくは  $1\mu\text{m} \sim 約 10\mu\text{m}$  であるべきである。

## 【0037】

本発明の別の特定の一実施形態において、 $C - A_x M (XO_4)_y$  材料は、粒子径分布  $D_{50}$  が約  $1\mu\text{m} \sim 約 5\mu\text{m}$  の範囲の一次粒子で構成され、その結果、二次粒子径分布  $D_{50}$  は約  $1\mu\text{m} \sim 約 10\mu\text{m}$  の範囲である。

## 【0038】

本発明の別の特定の一実施形態において、材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、基本粒子の大きさが  $10\text{ nm} \sim 3\mu\text{m}$  の範囲であり、凝集粒子の大きさが  $100\text{ nm} \sim 30\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする。

20

## 【0039】

材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、いくつかの方法を用いて調製することができる。この材料は、たとえば、水熱処理（国際特許出願公開第WO05/051840号参照）によって、固体熱処理（国際特許出願公開第WO02/027823号および国際特許出願公開第WO02/027824号参照）によって、または融解（国際特許出願公開第WO05/062404号参照）によって得ることができる。

## 【0040】

材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  合成の好ましい一形態においては、以下の化合物源 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) からの必要な割合のバランスのとれた熱力学的および動力学的混合物をガス雰囲気中に置くことにより反応を生じさせることによって、合成が実施される。

30

- a ) A を構成する元素の 1 種または複数種の化合物源、
- b ) M を構成する元素の 1 種または複数種の源、
- c ) 元素 X の原料化合物 (source compound)、
- d ) 酸素の原料化合物および
- e ) 導体炭素の原料化合物

$A_x M (XO_4)_y$  型の化合物を構成するために望まれる原子価の程度まで遷移金属の酸化状態を設定するために、合成は、気体雰囲気の組成、合成反応の温度ならびに他の原料化合物 a )、b )、d ) および e ) に対する原料化合物 c ) の濃度を制御しながら炉内で連続的に行い、この方法は化合物熱分解段階 e ) を含む。

40

## 【0041】

この実施形態において、ガス流および逆に循環する固体生成物の流れ、最適条件下で、炉から出ると回収される材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、約  $200\text{ ppm}$  未満の水を含有する。

## 【0042】

合成の特定の一形態において、原料化合物 a ) は、たとえば、酸化リチウムまたは水酸化リチウム、炭酸リチウム、中性リン酸塩  $Li_3PO_4$ 、酸性リン酸塩  $LiH_2PO_4$ 、リチウムのオルトケイ酸塩、メタケイ酸塩またはポリケイ酸塩、硫酸リチウム、シュウ酸

50

リチウムおよび酢酸リチウム、ならびにこれらのいずれかの混合物によって構成される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、たとえば、酸化鉄( III ) またはマグネタイト、リン酸鉄( III ) 、ヒドロキシリンドライトおよびヒドロキシリンドライトまたは硝酸鉄( III ) 、リン酸鉄、ビビアナイト、水和  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  または水和していない  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  、酢酸鉄(  $\text{CH}_3\text{COO}$  )<sub>2</sub> $\text{Fe}$  、硫酸鉄(  $\text{FeSO}_4$  ) 、シュウ酸鉄、リン酸アンモニウム鉄(  $\text{NH}_4\text{FePO}_4$  ) 、ならびにこれらのいずれかの混合物によって構成される群から選択される鉄化合物である。原料化合物 c ) は、たとえば、リン酸およびそのエステル、中性リン酸塩  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  、酸性リン酸塩  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  、リン酸ーアンモニウムまたはリン酸二アンモニウム、鉄リン酸鉄( III ) 、リン酸アンモニウムマンガン(  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$  ) によって構成される群から選択されるリン化合物である。これらの化合物はすべて酸素源でもあり、これらの一部は、  $\text{Li}$  、  $\text{Fe}$  および  $\text{P}$  の中の少なくとも 2 種の元素の源である。酸化物錯体  $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  の粒子表面上の炭素の堆積物は、原料化合物 e ) の源から熱分解によって得られる。化合物 e ) の熱分解は、化合物  $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  を形成するための化合物 a ) ~ d ) 間の合成反応と同時に進行ことができる。また、この熱分解は、合成反応に続く段階で行うこともできる。

## 【 0043 】

酸化物錯体粒子  $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  の表面上の導電性炭素層の堆積物は、非常に幅広い原料化合物 e ) 熱分解によって得ることができる。適切な原料化合物が、液体または気体状態にある化合物、液体溶媒中で溶液の形態で使用することができる化合物、あるいはその熱分解の過程で液体または気体状態に移る化合物であり、その結果、ほぼ完全に酸化物錯体粒子によって覆うことができる。

## 【 0044 】

原料化合物 e ) は、たとえば、液体、固体または気体炭化水素およびそれらの誘導体(特に、タールやピッチなどの多環芳香族種)、ペリレンおよびそれらの誘導体、多価化合物(たとえば、糖類および炭水化物ならびにそれらの誘導体)、ポリマー、セルロース、でんぶんならびにこれらのエステルおよびエーテル、ならびにこれらのいずれかの混合物によって構成される群から選択することができる。ポリマーの例として、ポリブタジエン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、フェノールの縮合生成物(アルデヒド反応により得られる生成物を含む)、フルフリルアルコールから得られるポリマー、スチレン、ジビニルベンゼン、ナフタレン、ペリレン、アクリルニトリルおよび酢酸ビニルに加え、ポリオレフィンを挙げることができる。

## 【 0045 】

化合物 e ) が  $\text{CO}$  または気体炭化水素である場合、不均化され、前駆体 a ) ~ c ) の少なくとも 1 つの中に存在する遷移金属元素によって、または前駆体混合物に添加される遷移金属化合物によって有利に触媒される。

## 【 0046 】

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、または 1 - ブタンなどの気体または気体混合物である場合、好ましくは不活性キャリアガスの存在下、約 100 ~ 約 1300 、特に約 400 ~ 約 1200 の温度のオープンにおけるクラッキングによって、熱分解を行う(たとえば、米国特許出願公開第 2002 / 195591 号および米国特許出願公開第 2004 / 157126 号参照)。

## 【 0047 】

炭素堆積は、特開 2006 - 302671 に記載されているように、炭化水素から CV D によって行うこともできる。

## 【 0048 】

合成の特定の一形態において、材料 C -  $\text{LiFePO}_4$  は、リン酸鉄(  $\text{FePO}_4$  )、炭酸リチウム(  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ) および有機炭素源化合物から固体熱プロセスによって調製する。

## 【 0049 】

10

20

30

40

50

本発明による材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  は、金属リチウムアノードおよびプラスチックであってもなくてもよい固体高分子電解質を用いたリチオ化金属ポリマーテクノロジー電池（LMP）におけるカソードとして特に有用である。

#### 【0050】

特定の一実施形態において、カソードは、好ましくは集電体上に塗布された複合材料から構成され、この複合材料は、 $C - A_x M (XO_4)_y$  と、バインダとして塩化されてもされていなくてもよいポリマー溶媒と、電子伝導を促す材料とを含み、好ましくは電解質溶媒はポリマーからなる。電子伝導を促す材料は、ランプブラック（ケッテンブラック等）、黒鉛、炭素纖維（たとえば、カーボンナノチューブまたはVGF炭素纖維（気相成長炭素纖維）の形態で）含む群の中から有利に選択され、カーボンナノチューブおよびグラフェンの成長は、気相中で行われる。10

#### 【0051】

ポリマー溶媒は、ポリエーテル部分を含むポリマーの中から有利に選択され、このポリマーへのリチウム塩の溶解により、固体高分子電解質を調製することが可能となる。電解質を形成するために、本発明の文脈において使用することができるポリエーテルの例として挙げることができるのは、ポリ（エチレンオキシド）と、エチレンオキシドおよび少なくとも1種の置換オキシランから得られ、エチレンオキシドから得られる $-CH_2 - CH_2 O -$  の繰り返し単位を少なくとも60%含むコポリマーである。置換オキシランから得られる繰り返し単位は、 $-O - CH_2 - CHR -$  単位（オキシラン $CH_2 - CHR - O$  の誘導体）からでよく、 $-O - CH_2 - CHR -$  単位において、Rは、好ましくは炭素数1~16のラジカルアルキルから、より好ましくは炭素数1~8のラジカルアルキルから選択されるラジカルアルキルである。置換オキシランから得られる繰り返し単位は、 $-O - CH_2 - CHR' -$  単位（オキシラン $CH_2 - CHR' - O$  の誘導体）からであってもよく、 $-O - CH_2 - CHR' -$  単位において、R'はラジカル重合が可能な基である。前記基は、二重結合を含む基、たとえば、ビニル、アリル、ビニルベンジルまたはアクリロイル基の中から選択することができる。これらの基の例として、 $1 < q < 6$ かつ $p = 0$ または1である式 $CH_2 = CH - (CH_2)_q - (O - CH_2)_p -$ 、あるいは $0 < x + y < 5$ かつ $p = 0$ または1である式 $CH_3 - (CH_2)_y - CH = CH - (CH_2)_x - (OCH_2)_p -$ を有する基を挙げることができる。この発明において有用であるポリエーテルは、様々な置換オキシランから得られる繰り返し単位を含有することができる。一実施形態においては、本発明に従って使用するポリエーテルが、置換基が重合機能を備える少なくとも1種の置換オキシランから得られる繰り返し単位で構成される。一例として、アリルグリシジルエーテルを挙げることができる。2030

#### 【0052】

高分子電解質は、ポリマーの混合物によって、たとえば、ポリマー溶媒と、非溶媒でありかつ/または少なくとも部分的に高分子溶媒に可溶であるポリマーとの混合物によって構成することもできるが、これに限定されない（フランス特許第2881275号および国際公開第WO2009/079757号参照）。

#### 【0053】

特定の一実施形態において、リチウム塩は、具体的にはLiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li[(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub>]、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>F)およびLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の中から選択することができる。40

#### 【0054】

このようにして形成される高分子電解質は、30重量%以下の液体溶媒、可塑剤または低質量のポリマーによって任意選択で可塑化することができる。

#### 【0055】

カソードの容量は、カソード表面 $1 \text{ cm}^2$ 当たりの電気活性材料のmgで表される。

#### 【0056】

カソードは、不純物として存在するカルシウムの濃度が約1000ppmより低い、好50

ましくは約 500 ppm より低い、好ましくは約 300 ppm より低い、さらにより好ましくは約 100 ppm より低い、この発明による  $C - A_x M (XO_4)_y$  材料から作製する。

#### 【0057】

M が、Mn、Nb または Mg で部分的に置き換えられた原子百分率少なくとも 70% の Fe を表す  $C - LiFePO_4$  材料および  $C - LiMPO_4$  材料は、特にカソードの活性材料として好ましい。

#### 【0058】

上記は、本発明の原理の説明と見なされる。

#### 【0059】

さらに、数多くの修正形態および変更形態が当業者にとっては明らかであるため、示し説明する適確な諸実施例および諸実施形態に本発明を限定することは望ましくない。したがって、あらゆる適切で均等な修正形態を、本発明の範囲に関連するとすることができる。

#### 【0060】

##### (実施例)

不純物として存在するカルシウムの非常に低い濃度が、リチオ化金属ポリマークロノジー電池におけるカソードの材料として使用する材料  $C - A_x M (XO_4)_y$  の性能に好ましい影響をもたらすことを示すために、従来技術の技法を用いて比較するやり方で、本発明による方法を実施した。

#### 【0061】

##### (実施例 1)

固体状態での熱的方法による  $C - LiFePO_4$  の合成

$FePO_4 \cdot (H_2O)_2$  (1モル) および  $Li_2CO_3$  (1モル、純度: 99.9%) と、エチレンオキシドを 50% 含有するポリエチレン・ブロック・ポリ(エチレングリコール) 5% とを含有する混合物を調製し、この混合物をイソプロピルアルコールに導入し、約 10 時間攪拌し、その後溶媒を取り除く。このようにして得られる材料において、ポリマーはリン酸塩および炭酸塩粒子を共に保持する。

#### 【0062】

この混合物を、窒素流下 700 で 2 時間処理して電池グレードの  $C - LiFePO_4$  材料を得た後、この材料 100 で真空乾燥し、最終的な材料を、露点が -90 に設定されたアルゴン雰囲気にあるグローブボックス内で保存する。材料の比表面積は 13.4  $m^2/g$ 、炭素濃度は 1.7 重量 % である。

#### 【0063】

この合成を、程度の差はあるが不純物をカルシウムとして含有する  $FePO_4$  の選択したロットを用いて繰り返す。以下の表に、微量分析(プラズマ銃)によって決定された、最終  $C - LiFePO_4$  生成物中のカルシウム(Ca)濃度を示す。

#### 【0064】

##### (表 1)

C-LiFePO <sub>4</sub> 試料	C-LiFePO <sub>4</sub> 中 Ca 濃度(ppm)
A	52
B	260
C	1100
D	3200

#### 【0065】

これらの合成は、Fe (II) がマグネシウム(Mg) およびマンガン(Mn) に関して原子百分率 5% 置換され、不純物として存在するカルシウムを含有する  $FePO_4$  のロットを用いて繰り返した。以下の表に、微量分析(プラズマ銃)によって決定された、最

10

20

30

40

50

終 C - L i F e <sub>0 . 9 5</sub> M g <sub>0 . 0 5</sub> P O <sub>4</sub> および C - L i F e <sub>0 . 9 5</sub> M n <sub>0 . 0 5</sub> P O <sub>4</sub> 生成物中のカルシウム ( C a ) 濃度を示す。

#### 【 0 0 6 6 】

【表 2 】

試料 C-LiFe <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> PO <sub>4</sub>	C-LiFe <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> PO <sub>4</sub> 中 Ca 濃度(ppm)	試料 C-LiFe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> PO <sub>4</sub>	C-LiFe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> PO <sub>4</sub> 中 Ca 濃度(ppm)
A-Mg	45	A-Mn	66
B-Mg	320	B-Mn	300
C-Mg	1200	C-Mn	1050
D-Mg	2950	D-Mn	3050

10

#### 【 0 0 6 7 】

( 実施例 2 )

#### リチオ化金属ポリマー電池の作製

本実施例における異なる組立電池において、実施例 1 で得られた C - L i F e P O <sub>4</sub> カソード材料を用いてカソードを作製する。下記作業形態に従って L M P 電池を作製した。 C - L i F e P O <sub>4</sub> を 2 . 0 6 g 、分子量 1 0 0 , 0 0 0 のポリ ( エチレンオキシド ) を 1 . 6 5 4 g 、およびケッテンブラック炭素粉末 ( アクゾノーベル社提供 ) 3 3 4 m g を、ジルコンボールを有する T u r b u l a ( 登録商標 ) ミキサを用いて、アセトニトリル中で 1 時間慎重に混合した。この混合物をその後、 G a r d n e r ( 登録商標 ) 装置を用いて炭化コーティング ( E x o p a c k A d v a n c e d C o a t i n g s ( 商標 ) により供給 ) を有するアルミニウム箔シート上に載置し、堆積されたフィルムを 8 0 で 1 2 時間真空乾燥した後、グローブボックス内で保存した。これらカソードは、 C - L i F e P O <sub>4</sub> を 4 m g / c m <sup>2</sup> 含有していた。

20

#### 【 0 0 6 8 】

カソードしてのこれらリン酸塩を含有するコーティングを有するアルミニウム箔の炭酸シートと、アノードとしてのリチウム金属膜と、 L i T F S I ( 3 M 社により供給 ) を 3 0 重量 % 含有するポリ ( エチレンオキシド ) フィルムとを使用することによって、試料 A 、 B 、 C および D それぞれについて電池 A 1 、 B 1 、 C 1 および D 1 ( 「ボタン」型電池 ) をグローブボックス内で組立て、封止した。

30

#### 【 0 0 6 9 】

電池 A 1 、 B 1 、 C 1 および D 1 に、 C / 4 領域において、 8 0 で、 L i <sup>+</sup> / L i <sup>0</sup> に対し 2 ~ 3 . 8 ボルトで定電流サイクル ( i n t e n t i o n a l c y c l i n g ) を行った。電流遮断法により ( この場合 1 秒 ) 、 C / 4 領域において放電開始時に、 5 回目および 1 0 0 回目のサイクルにおいて A S I を測定した。結果を以下の表に示した ( A S I を 0 h m c m <sup>2</sup> で表す ) 。これは、リチオ化金属ポリマー技術電池においてカソードとして使用する C - L i F e P O <sub>4</sub> 中に不純物として存在するカルシウムの弊害を裏付けている。

30

#### 【 0 0 7 0 】

【表 3 】

C-LiFePO <sub>4</sub> 試料	5 サイクル目の ASI	100 サイクル目の ASI
A	161	164
B	162	195
C	161	302
D	163	604

40

#### 【 0 0 7 1 】

カソードしてのこれらリン酸塩を含有するコーティング付きアルミニウム箔の炭酸シテー

50

トと、アノードとしてのリチウム金属膜と、L i T F S I (3M社により供給)を30重量%含有するポリ(エチレンオキシド)フィルムとを使用することによって、試料A - M g、B - M g、C - M gおよびD - M gそれぞれについて、またそれぞれA - M n、B - M n、C - M nおよびD - M nについて、電池A 1 - M g、B 1 - M g、C 1 - M gおよびD 1 - M gを、またそれぞれA 1 - M n、B 1 - M n、C 1 - M nおよびD 1 - M n(「ボタン」型電池)をグローブボックス内で組立て、封止した。

【0072】

これらの電池は、電池A 1、B 1、C 1およびD 1と同一と特徴付けた。不純物として存在するカルシウムの量に相関して同様のASI増大が見られた。

【0073】

本発明をその一部の実施形態に関して詳細に説明したが、本発明の精神から逸脱することなく変形および改良が可能である。ここで説明した、また特許請求の範囲に記載されている材料および(または)方法はすべて、本発明の観点から過度の実験なしで策定および実行することができる。本発明の材料および方法を好みしい諸実施形態に関して説明したが、本発明の概念、精神および範囲から逸脱することなく、材料および(または)段階からなる方法に、あるいは上記方法の段階の順序において変形を適用することはできることは、当業者には明らかであろう。当業者にとって明らかとなり得る同種の置換形態および修正形態はいずれも、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の精神、範囲および概念の範囲内にあると留意すべきである。

本明細書で引用したいずれの文献も参照によりその全体が本明細書中に組み込まれる。

10

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 01M 10/052 (2010.01)	H 01M 10/052
H 01M 10/0565 (2010.01)	H 01M 10/0565

(72)発明者 グオシャン・リアン

カナダ・ケベック・J 2 R・2 C 4・サン - ティアシント・ブルヴァール・ローリエ・エスト・  
5 3 4 0

(72)発明者 ミシェル・ゴーティエ

カナダ・ケベック・J 5 R・1 E 6・ラ・ブレーリー・リュ・サン - ティニヤス・2 3 7

(72)発明者 トルンステン・ラールス

カナダ・ケベック・H 2 L・4 A 5・モントリオール・サン - テュベル・3 8 6 0・アパートメ  
ント・1 6

(72)発明者 ナタリー・ラヴェ

カナダ・ケベック・H 2 J・3 J 6・モントリオール・リュ・ドウ・ラ・ロシュ・4 5 2 6

(72)発明者 ミシェル・パラン

カナダ・ケベック・J 3 B・8 T 6・サン - ジャン - シュル - リシュリュー・リュ・モザール・3  
4 2

## 合議体

審判長 池淵 立

審判官 河本 充雄

審判官 土屋 知久

(56)参考文献 特開2002-117848 (JP, A)

特開2005-47751 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00- 4/62