

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331271号
(P4331271)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/48	1 O 1
HO 1 M 4/50 (2006.01)	HO 1 M 4/50	1 O 2
HO 1 M 4/52 (2006.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	1 O 3

請求項の数 23 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-551291
(86) (22) 出願日	平成11年4月14日(1999.4.14)
(65) 公表番号	特表2002-505656(P2002-505656A)
(43) 公表日	平成14年2月19日(2002.2.19)
(86) 国際出願番号	PCT/FR1999/000870
(87) 国際公開番号	W01999/052824
(87) 国際公開日	平成11年10月21日(1999.10.21)
審査請求日	平成18年4月6日(2006.4.6)
(31) 優先権主張番号	98/04626
(32) 優先日	平成10年4月14日(1998.4.14)
(33) 優先権主張国	フランス(FR)

(73) 特許権者	コミッサリア・タ・レネルジー・アトミー ク フランス国・パリ・リュ・ドゥ・ラ・フェ デラシオン・31-33
(74) 代理人	弁理士 志賀 正武
(74) 代理人	弁理士 高橋 詔男
(74) 代理人	弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人	弁理士 青山 正和
(74) 代理人	弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物の調製方法およびこのような酸化物を含有した正極活物質ならびにバッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物の調製方法であって、

- 少なくとも3つの炭素原子を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコールまたは不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコールまたはこれらの混合物の中に、金属リチウムを溶解させることによって、リチウムアルコキシド溶液を調製するステップと、

- 遷移金属酸化物粉末を前記リチウムアルコキシド溶液に対して添加して分散溶液を調製するステップと、

- 前記遷移金属酸化物を前記リチウムアルコキシドによって還元することによって、規定されたLi:金属の化学量論比をもってリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物を得るステップと、

をこの順に行いあるいは同時進行的に行い、さらに、

- 余剰アルコールを蒸発させ、
- これにより得られた粉末を洗浄し、
- 該粉末を乾燥させることを特徴とする方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において、

前記還元操作を、大気圧下かつ50~260の温度で行うことを特徴とする方法。

【請求項3】

請求項 1 記載の方法において、
前記還元操作を、大気圧よりも低い圧力下で行うことを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、
前記アルコールを、3 ~ 10 個の炭素原子を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコールおよびこれらの混合物の中から選択することを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の方法において、
前記アルコールを、1 - ペンタノールまたはイソプロパノールとすることを特徴とする方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法において、
前記リチウムアルコキシド溶液の調製操作を、雰囲気温度においてかつ不活性ガス雰囲気下において、アルコール内に金属リチウムを添加することにより行うことを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の方法において、
前記アルコールを、前記リチウムの量と比べて、過剰なものとすることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 記載の方法において、
前記遷移金属酸化物を、遷移金属酸化物、および、遷移金属と他の金属との混合酸化物の中から選択することを特徴とする方法。

20

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法において、
前記遷移金属を、V、Mn、Co、Ni、および、Tiの中から選択することを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法において、
遷移金属酸化物粉末をリチウムアルコキシド溶液に対して添加するという前記ステップにおいては、前記リチウムアルコキシドを、対応アルコールの量よりも過剰なものとすることを特徴とする方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法において、
前記還元操作を、攪拌を行いながら、不活性ガス雰囲気下において、大気圧下においてまたは大気圧よりも低い圧力下において加熱しつつ還流することによって行い、その後、この還流温度での還流を維持することを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法において、
前記乾燥操作後に、付加的な熱処理操作を行い、この付加的な熱処理操作を、150 ~ 800 の温度で30分間 ~ 3時間にわたって行うものとすることを特徴とする方法。

40

【請求項 13】

リチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物であって、
請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載された方法によって得られたものであるとともに、LiMnO₂とLiMn₂O₄とを備えていることを特徴とするリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物。

【請求項 14】

請求項 13 記載のリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物において、
LiMn₂O₄がスピネル構造を有していることを特徴とするリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物。

50

【請求項 15】

請求項 13 または 14 記載のリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物において、

0.5 以上という Li : 金属の化学量論比を有し、該化学量論比が、リチウムの挿入および脱離に関して安定的かつ可逆的であることを特徴とするリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物。

【請求項 16】

請求項 15 記載のリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物において、前記 Li : 金属化学量論比が、0.5 ~ 2 であることを特徴とするリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物。

10

【請求項 17】

請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載のリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物において、

前記乾燥操作後に熱処理操作を受けた、あるいは、前記乾燥操作後に 150 ~ 800 の温度で 30 分間 ~ 3 時間にわたって熱処理操作を受けたことを特徴とするリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物。

【請求項 18】

請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載されたりチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物の使用方法であって、

電極活物質として使用することを特徴とする使用方法。

20

【請求項 19】

電極であって、

充放電操作を受けていない状態の活物質として、請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載されたりチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物を備えていることを特徴とする電極。

【請求項 20】

請求項 19 記載の電極において、

正電極として使用されることを特徴とする電極。

【請求項 21】

バッテリーであって、

請求項 19 または 20 に記載された電極を備えていることを特徴とするバッテリー。

30

【請求項 22】

バッテリーであって、

請求項 20 に記載された正電極と、複合型負電極と、を備えていることを特徴とするバッテリー。

【請求項 23】

バッテリーであって、

請求項 20 に記載された正電極と、金属リチウムまたはリチウム合金からなる負電極と、を備えていることを特徴とするバッテリー。

【発明の詳細な説明】

40

本発明は、リチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物の調製方法に関するものである。リチウム化されたまたは過リチウム化されたこのような酸化物は、有利には、電極活物質として使用可能であり、より詳細には、正電極として使用可能である。また、本発明は、電極に関するものであり、特に、上記材料を備えた正電極に関するものである。

最後に、本発明は、上記のような正電極と、金属負電極または複合材料負電極と、を備えたりチウムバッテリーに関するものである。

本発明の属する技術分野は、概して、充放電可能なりチウム二次電池セルまたはリチウム二次バッテリーの技術分野である。

充放電可能なりチウム二次バッテリーの開発についての歴史的経緯は、K. BRANDT 氏による “

50

Historical Development of Secondary Lithium Batteries”, Solid State Ionics 69 (1994), 173-183という文献に与えられている。

すべてのリチウムバッテリーシステムの動作原理は、同じである。すなわち、バッテリーが充放電される際には、イオンの形態でのリチウム (Li^+) が、正電極と負電極との間において交換される。各充放電時に交換されるエネルギー量 (放電時にはバッテリーによって供給されるエネルギー量、充電時にはバッテリーに対して供給されるエネルギー量) は、電気化学反応時に交換可能なリチウム量に正確に比例する。

このような「交換可能な」リチウムは、「リチウム源」によって供給される必要がある。このリチウム源は、金属リチウム製負電極を使用したシステムの場合には、負電極である。構成的には原理的にリチウムを一切含有していないような、カーボンをベースとした負電極を使用したシステムの場合には、リチウム源を、正電極内に備えていなければならない。この場合、正電極内の活物質が、リチウム源として機能する。したがって、興味のある電気化学的性能が得られるよう十分なリチウム貯蔵量を実現するためには、合成時に、正電極の活物質内に最大限可能な量のリチウムを備えることが必要となってくるのがわかる。

セルは、動作電圧によって特徴づけられる。動作電圧は、負電極と正電極との間の電位差によって決定される。金属リチウムから形成された負電極の絶対電位 (測定不可能) は、純金属であることにより、一定である。

したがって、金属リチウム製負電極を備えたセルの動作電圧は、全体的に、正電極の電位に依存する。正電極の電位は、正電極内の活物質の結晶構造に依存するものであって、含有されているリチウム量に応じて変化する。セルが放電する際には、リチウムが、この活物質の結晶構造内に侵入し、電位差が規則的に低下する。すなわち、セル電圧が低下する。充電時には、逆の現象が起こる。

すべての活物質は、含有されているリチウム量に応じて、(Li/Li^+ に対しての) 電位が時間的に変化する。つまり、各活物質は、「電気化学的サイン」特性を有している。いくつかの場合においては、リチウムは、例えば、 $3.5V$ ($LiCoO_2$ の場合) と $4.5V$ (セル充電後において x が 0.7 にほぼ等しいような $Li_{1-x}CoO_2$ の場合) との間で (Li/Li^+ に対しての) 電位が変化するような酸化コバルトの場合には、 $3.5 \sim 4.5V$ で挿入される。

他の例として、米国特許明細書第 5 506 068 号に開示されている技術を使用して形成されたバッテリーに対して TADIRAN Batteries Ltd. 社によって使用された $Li_{0.3}MnO_2$ と同様の組成を有した酸化マンガンの場合には、 $3.4V$ (正電極内の活物質の組成が $Li_{0.3}MnO_2$ に近い場合) と $2V$ (正電極内の活物質の組成が $LiMnO_2$ に近い場合) との間で (Li/Li^+ に対しての) 電位で、リチウムが挿入される。これは、「 $3V$ のリチウム - 金属液体電解質」システムである。

酸化マンガンをベースとした他の材料は、より融通の利くものである。すなわち、スピネル構造を有した酸化マンガンは、通常、2つの動作電圧すなわち2つの「平坦部 (プラトー、plateaus)」を有している。例えば、スピネル構造であって $LiMn_2O_4$ という組成を有した化合物の場合には、大部分のリチウムは、おおよそ $3.2V \sim 4.4V$ という (Li/Li^+ に対しての) 電位で、この構造から抽出される ($4.4V$ までの充電後における正電極内の活物質の組成は、 Mn_2O_4 に近い)。一方、リチウムは、おおよそ $3.2V \sim 1.8V$ という電位で、 $LiMn_2O_4$ 構造内に挿入することができる ($1.8V$ までのセルの放電終了時における正電極内の活物質の組成は、 $Li_2Mn_2O_4$ に近い)。

したがって、正電極内の活物質を、システムの全体性能を最適なものとするように、選択することができる、あるいは、選択しなければならないことがわかる。

リチウムセルは、いくつかのカテゴリーへとあるいはいくつかのタイプのシステムへと分類することができる。これらシステムの第1のタイプのものは、「 $3V$ 」リチウム金属液体電解質システムである。

歴史的には、最初のリチウムセルは、約20年前に開発され、金属リチウム製負電極を使用していた。

10

20

30

40

50

このようなシステムは、負電極内に大量のリチウムを貯蔵していることによって、大きなエネルギー密度をもたらすものではあるけれども、このシステムは、充放電時における負電極と電解質との界面をなす金属表面の再構成性が悪いことのために、その結果、寿命が不適切である（約200サイクル）ことのために、大多数のバッテリー業者が開発を放棄した。経験的に、順次的な充放電サイクル時における金属リチウムの再構成時に、（針状物の形態で）デンドライトが成長するという現象が次第に発生することがわかっている。このような針状物は、約200サイクル後には、ついに、負電極と正電極との間の空間を短絡し、内部短絡回路を形成してしまう。

しかしながら、いくつかのバッテリー業者は、この現象を、見事に制限した。例えば、E.MENGERITSKY氏、P.DAN氏、I.WEISSMAN氏、A.ZABAN氏、D.AURBACH氏による“Safety and Performances of TADIRAN TLR-7103 Rechargeable Batteries”, J.Electrochem.Soc, Vol.143, No.7, July 1996という文献は、金属リチウム製負電極と液体電解質とを備えた構成でもって2~3.4Vの間で動作する場合に、新規な電解質組成に基づいて、興味深い寿命を有したバッテリーを開示している。それでもなお、寿命は、約500回という充放電サイクル数に制限されている。

さらなる改良は、大量のリチウムを含有した正電極材料を使用することによって得ることができる。

4V「リチウム-イオン」システムと称される他のシステムが、デンドライト成長によって引き起こされる困難性を克服するものとして、1980年代初頭に提案された。

このシステムは、金属リチウム製負電極を代替するために、カーボンをベースとしたリチウム挿入化合物を使用している。

この場合、金属リチウム製負電極は、カーボンをベースとしたリチウム挿入化合物を含有した電極へと、置換される。カーボンをベースとしたリチウム挿入化合物においては、リチウムが、正電極挿入化合物内にリチウムが挿入されるのと全く同じようにして、サイクル時に可逆的に挿入される。これが、「4Vリチウム-イオン」システムである。

しかしながら、この選択に基づいて、

- 負電極が、もはや、電気化学反応のために必要なリチウムの貯蔵源として機能することができない。このため、構成としてリチウムを含有した正電極化合物を使用することが不可欠となる。

- 最初にセルが充電される時に、正電極からもたらされるリチウムの一部が、カーボン負電極によって不可逆的に消費される（最初の充電時に、カーボンベースの負電極内にリチウムが挿入される）。これにより、セルの容量が、その分だけ減少する。

これら制限は、最大限の量だけリチウムを含有させて正電極活物質を合成することが有効であることを、確信させる。

例えば、現在のところ、上記「4Vリチウム-イオン」システムにおいて最良の特性を有した、酸化マンガンベースとした化合物は、スピネル構造を有するとともに LiMn_2O_4 と同様の組成を有した化合物である。このような化合物は、3.2~4.4Vという（ Li/Li^+ に対しての）電位での電気化学的サイクルを可能とする。

この場合、 LiMn_2O_4 内に含有されているリチウムのいくらかが、初回充電時に負電極によって不可逆的に消費されることがわかる。 LiMn_2O_4 化合物のスピネル構造内に構造的に付加的な量のリチウムを含有することの有用性が、わかる。これにより、付加的なリチウムの貯蔵がもたらされる。

世界中での多くの試みにもかかわらず、例えば、TARASCON J.M.氏、GUYOMARD D.J.氏によるJ.Electrochem.Soc, Vol.138, No.10, 2804-2868, 1991という文献に記載されているように、現在までのところ、スピネル構造でありかつ $0 < x < 1$ としたときに $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ という組成を有した化合物を、経済的でありかつ容易に工業化可能な方法でもって合成することは、なされていない。

これは、正電極のための活物質として酸化マンガンベースとした材料を使用することが、「4Vリチウム-イオン」セルにおいては、厳しく制限されているからである。

また、このことは、「4Vリチウム-イオン」システムのために選択される化合物が、本

10

20

30

40

50

質的に、リチウムと、コバルトまたはニッケルと、の混合酸化物 (LiCoO_2 または LiNiO_2) であることを説明する。

これら化合物は、 100Wh/kg という受入可能なエネルギー密度を維持しつつ適切な前駆体の熱処理によって容易に合成できるという正に利点を有している。この場合、正電極内に貯蔵されたりチウムの量が比較的小さいこと (容量 $I \times t$ に比例) は、 4V に近いといったような大きな動作電圧 U によって補償される (エネルギー = $U \times I \times t$)。

1980年代終盤以来、大部分のセル製造業者は、 $3.5 \sim 4.5\text{V}$ という (LI/Li^+ に対しての) 電位で動作するような、酸化コバルトタイプの正電極化合物 LiCoO_2 あるいは酸化ニッケルタイプの正電極化合物 LiNiO_2 と、初回サイクル時の容量損失を制限し得るよう格別に構成されたカーボンベースの負電極材料と、に関連した 4V リチウム-イオンセル (4V Li-ION) を開発してきている。これらの開発は、上述の K. BR ANDT 氏による文献に記載されている。

10

これらシステムは、電気自動車における $170 \sim 200\text{km}$ という航続距離に対応した約 $110 \sim 120\text{Wh/kg}$ というエネルギー密度と、 800 サイクルに近い寿命と、をもたらし。

このタイプのバッテリーの欠点は、酸化コバルトや酸化ニッケルのコストが高いことであり、他の性能は別として、これら材料のエネルギー密度が小さい (金属リチウム製負電極を使用したシステムと比較した場合) ことである。

したがって、すべての場合において (金属リチウム製負電極を使用したシステムにおいても、また、カーボンベースとした負電極を使用したシステムにおいても)、高濃度にリチウム化された正電極活物質を使用することが、セルの性能向上に際しては、重要な要因であることがわかる。

20

高濃度にリチウム化された遷移金属酸化物の存在は、放電状態のセルにおいては正電極材料内へのリチウムイオンの電気化学的挿入によってこのタイプの化合物が自然に導入されることにより、既に示されている。

「人工的」合成方法の探求が、いくつかのアプローチによって行われている。

第1のアプローチは、遷移金属酸化物の塩または粉末とリチウム塩との間の様々な温度における反応を利用した、固相における合成である。しかしながら、この方法では、所望の化学量論比と構造とを有した化合物は、未だに得られていない。

第2のアプローチは、溶液内での還元剤を使用した反応による合成である。例えば、この還元剤は、 n -ブチル化リチウム (lithium n -butyl) またはヨウ化リチウムとすることができる。

30

n -ブチル化リチウムによる還元は、David W.I.F.氏、Thackeray M.M.氏、Picciotto L.A.氏、Goodenough J.B.氏による *J. of Solid State Chemistry*, 67, 316-323, 1987 という文献に開示されている。

この場合、 n -ブチル化リチウムによる酸化マンガンのリチウム化反応は、非常に遅いものである。数日という時間がかかるとともに、非常に高価でありかつ空気中では不安定なために危険性のある n -ブチル化リチウムを反応剤として使用する。

得られた化合物の化学量論比を制御することは、困難である。使用される n -ブチル化リチウムの量を、所望化学量論比に近いものとしなければならない。この反応剤が過剰であると、遷移金属酸化物が過度に還元されることとなる。したがって、反応を加速することができない。

40

得られる化合物は、セルの放電時に正電極化合物内にリチウムが挿入される際に形成される化合物の結晶構造とほぼ同じ結晶構造を有している。しかしながら、得られる化合物は、空気中で不安定である。

ヨウ化リチウムによる還元は、Tarascon J.M.氏、Guymard D.氏による *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 10, 2864-2868, 1991 という文献に開示されている。

ヨウ化リチウムによる酸化マンガンのリチウム化反応は、また、かなり遅いものであって、 24 時間という時間がかかる。また、反応剤の化学量論比の良好な制御を必要とする。しかしながら、この反応は、空気中で安定な化合物を形成することができ、また、所望の

50

結晶構造を有した化合物を形成することができる。言い換えれば、放電時にセル内において得られる結晶構造と同様の結晶構造を有した化合物を形成することができる。ただし、ヨウ化リチウムは、非常に高価である。

米国特許明細書第 5 5 4 9 8 8 0 号は、酸化リチウムとエタノールやメタノールといった軽いアルコールとの反応によって得られたリチウムアルコキッドから出発した、リチウム化された酸化バナジウムの製造を開示している。この場合の最終リチウム化合物は、非常に速くリチウムが脱離することのために、得ることが困難であって不可能ですらある。より重いアルコールを使用した場合には、反応時間が長いものになってしまう。

したがって、従来技術の欠点や制限を有していないような、特に反応速度およびコストに関して従来技術の欠点や制限を有していないような、「リチウム化されたまたは過リチウム化された」遷移金属酸化物の調製方法の開発が要望されている。

本発明の目的は、上記要求や他の要求を満たし得るとともに従来技術において発生する問題点を克服し得るような、「リチウム化されたまたは過リチウム化された」遷移金属酸化物の調製方法を提供することである。

上記目的および他の目的は、本発明に基づいた、「リチウム化されたまたは過リチウム化された」遷移金属酸化物の調製方法であって、

- 少なくとも 3 つの炭素原子を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコールまたは不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコールまたはこれらの混合物の中に、金属リチウムを溶解させることによって、リチウムアルコキッド（リチウムアルコラート）溶液を調製するステップと、

- 遷移金属酸化物粉末を前記リチウムアルコキッド溶液に対して添加して分散溶液を調製するステップと、

- 前記遷移金属酸化物を前記リチウムアルコキッドによって還元することによって、出発材料をなす遷移金属酸化物の組成および構造に依存して規定された（所望の） Li ：金属の化学量論比でもって「リチウム化されたまたは過リチウム化された」遷移金属酸化物を得るステップと、

をこの順に行いあるいは同時進行的に行い、さらに、

- 余剰アルコールを蒸発させ、
- これにより得られた粉末を洗浄し、
- 該粉末を乾燥させる、

という方法によって得られる。

「過リチウム化」とは、正電極内に組み込むよりも前に、市販の遷移金属酸化物の構造内にリチウムを挿入することを意味する。このようにして形成された「過リチウム化」化合物の特性（化学的特性、結晶学的特性、電気化学的特性）は、初期酸化物が放棄される（ Li/Li^+ に対しての）電位と（ Li/Li^+ に対しての）1.0 ボルトとの間の電圧値へとセルを無限にゆっくりと放電する際に生成される場合のような、市販初期酸化物へのリチウム挿入によって得られる化合物の特性と同様の特性を有している。

リチウム化またはリチウム化合物とは、初期化合物と、上記において定義された過リチウム化に対応した過リチウム化合物と、の間のすべての中間体を意味している。

本発明による方法は、「リチウム化されたまたは過リチウム化された」遷移金属酸化物の調製のための従来方法とは、本発明の本質的特徴点に基づき、少なくとも 3 つの炭素原子を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコールまたは不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコールの中にリチウムを溶解させることによって得られたリチウムアルコキッドを反応中間体として使用する点において、基本的に相違している。上記アルコールどうしを任意比率で混合した任意のアルコールを使用することができることは、明らかである。

リチウムセルのための正電極化合物の調製におけるリチウムアルコキッドの使用は、上記のように確かに公知ではあるものの（米国特許明細書第 5 5 4 9 8 8 0 号）、リチウム化された酸化バナジウムの調製のためのものでしかない。

上記文献においては、アルコキッド形成前駆体として酸化リチウム $LiOH$ とアルコール

10

20

30

40

50

とを使用する。LiOHとアルコールとの間の平衡関係を一定としてこれら材料が使用され、得られた溶液は、使用されたアルコールが軽いアルコール（本質的にメタノールまたはエタノール）でない場合には、わずかのアルコキシド量しか含有することができない。この文献は、より重いアルコールの使用を示唆するものではなく、この文献における単一の実施形態に例示されているように、メタノールまたはエタノールを使用することを特に推奨している。

酸化リチウムが出発原料であるような上記文献の条件下において、例えば特に1-ペンタノールやといったような重いアルコールを使用した場合には、溶液内において非常に低濃度でしかアルコキシドが形成されず、そのため、反応速度が非常に遅いものになってしまう。

10

本発明による方法は、リチウムと、少なくとも3個の炭素原子数を有した直鎖状または分岐状アルカンから派生したアルコールあるいは不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコールと、の反応によって得られたアルコキシドを使用することの必要性を示している。

一般的に言えば、リチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物が、エタノール内においてリチウムを解離することがわかった。また、例示としては、本発明に基づいて1-ペンタノール内においてリチウム化されたスピネル LiMn_2O_4 が、迅速に、純粋なエタノールの存在下においてリチウムを解離することがわかった。

このことは、本発明の方法によるリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物と比較して、リチウムエトキシドの方が安定であることを確信させるものであり、そのため、このようなリチウム化合物または過リチウム化合物は、例えばエタノールやメタノールといったような軽量アルコール溶液内に分散させることによって、得ることができない、ということが確信される。

20

本発明による方法の第1ステップにおける、金属リチウムからのアルコキシドの調製は、画期的にも、米国特許明細書第5 549 880号とは違って3個またはそれ以上の炭素数のアルコールを使用した場合であってさえも、高濃度のリチウムアルコキシド溶液を得ることができる。

よって、遷移金属酸化物のリチウム化の反応速度は、高速であり、瞬時的でさえあり、軽量アルコキシドと比較しての重量アルコキシド（最小でも3個の炭素数を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコールを起源とするアルコキシド、あるいは、不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコールを起源とするアルコキシド）の還元力が強いことのために、その反応効率は、1に近い。

30

本発明による方法は、溶液内で行われかつ低温で行われる「ソフトな」化学という状況を、部分的にしか形成するものではない。

本発明による方法は、従来方法に関連する問題点に対する解決策を提供する。

本発明による方法は、何らリスクを有していないような、標準的なかつ安価なかつ容易に入手可能な反応剤しか使用しない。

従来方法とは異なり、本発明による方法は、本質的ステップが遷移金属酸化物の管理された還元であることにより、迅速な反応速度を有するものであり、ほんのいくつかの中間ステップを要するのみである。

本発明による方法は、所望の化学量論比が得られるよう、十分に「ソフト」でありかつ十分に正確なものである。

40

反応は、過剰アルコキシドの存在下においてさえも、アルコールの選択によって明確に規定されるようなLi:金属化学量論比において停止する。このLi:金属化学量論比は、初期遷移金属酸化物の組成および結晶構造に依存する。

明確に規定された化学量論比とは、一般的には、0.5以上の比を意味しており、好ましくは、0.5~2という比を意味している。

本発明による方法は、また、従来技術に関する説明の中の初めの2つの方法よりも、かなり安価であるという利点を有している。

この場合、1モルのリチウム化反応剤（1モルのリチウム）あたりの価格を比較することによるコスト評価によれば、本発明による方法は、ヨウ化リチウムを使用する方法のコス

50

トよりも約 18 倍安いこととなり、反応時間は、約 20 倍短いこととなる。n - ブチル化リチウムを使用する方法と比較した場合には、コストが約 3 倍安く、また、反応時間が少なくとも 100 倍短い。

本発明による方法は、低温で実行可能であるという利点を有している。低温という用語は、様々なステップが雰囲気温度（通常は 20 前後）で行われることを意味するものとして理解される。例えば、リチウムアルコキシドの調製操作、リチウムアルコキシド溶液内への酸化物粉末の添加操作、得られた粉末の洗浄操作は、低温で行われ、また、還元操作は、使用されるアルコールの沸点に対応して（還流温度に関連して）、通常、50 または 70 程度 ~ 260 という温度で行われ、また、乾燥操作は、通常、80 ~ 150 で行われる。

10

当然のことながら、これら温度範囲は、操作を大気圧下で行うのではなく操作を減圧下で行う場合には、雰囲気温度にまであるいはそれ以下にまで、下げることができる。

低温の使用は、明確に規定された Li : 金属化学量論比を有した電気化学的可逆性化合物を得ることを、容易とする。

本発明は、添付図面を参照しつつ、単に例示のためのものであって本発明を何ら制限するものではない以下の説明を読むことによって、より明瞭に理解されるであろう。

- 図 1 は、X 線回折パターンを示す図であって（縦軸は、任意単位における信号強度であり、横軸は、 $\theta = 1.5406$ である場合の角度 2θ を示している）、Li : Mn = 0.75 であるような $\text{Li}_{1.29}\text{Mn}_{1.71}\text{O}_4$ という組成のスピネルタイプの初期化合物（下側の曲線）と、本発明に基づきリチウム化がなされた後におけるすなわち実験例 1 のようにして 0.56 モルのリチウムが挿入された後における化合物（上側の曲線）と、における結晶構造の変化を示している。

20

- 図 2 および図 3 は、単位：mA h / g における容量 C を横軸としかつ単位：V における電圧 U を縦軸として、実験例 1 におけるセルに関しての、それぞれ、初回充放電サイクル、および、最初の 7 回の充放電サイクルを示す図である。

- 図 4 は、図 1 と同様に、実験例 2 において観測されたりチウム化による、X 線回折パターンの変化を示す図である（ $\theta = 1.5406$ ）。下側の曲線は、初期化合物 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_{2.03}$ （“TADIRAN” 製品）に対応している。上側の曲線は、本発明に基づいてリチウム化がなされた化合物 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_{2.03} + 0.70\text{Li}$ （ほぼ、 LiMnO_2 に等しい）に対応している。

30

- 図 5 および図 6 は、実験例 2 におけるセルに関しての、それぞれ、初回充放電サイクル、および、最初の 3 回の充放電サイクルを示す図である。

- 図 7 は、単位：V における電圧 U を縦軸とし、かつ、 $x(\text{Li} / \text{Mn})$ を横軸とした場合に、実験例 3 におけるセルの振舞いを示す図である。

詳細には、本発明による方法においては、対応アルコール内においてリチウムアルコキシド溶液を調製する。

本発明においては、アルコールは、少なくとも 3 個の炭素原子を有し好ましくは 3 ~ 10 個の炭素原子を有した直鎖状のまたは分岐状のアルカンから派生したアルコール、および、不飽和脂肪族炭化水素から派生したアルコール、および、これらアルコールの混合物の中から選択される。

40

1 - ペンタノールおよびイソプロパノールが好ましい。アルコールは、通常、リチウムよりも過剰の量とされる。

リチウムアルコキシド溶液は、通常、雰囲気温度（通常 20 ）において、かつ、アルゴンや乾燥空気といったような不活性ガス雰囲気下において、アルコール内に金属リチウムを添加することにより、調製される。

このようにして得られたリチウムアルコキシド溶液の濃度は、通常、0.01 モル / リットル以上であり、好ましくは、0.1 ~ 10 モル / リットルである。

その後、対応アルコール内において、第 1 ステップにおいて調製されたりチウムアルコキシド溶液に対して、遷移金属酸化物粉末が添加され、分散溶液が得られる。

リチウムアルコキシドは、通常、対応アルコールに対して、わずかに過剰なものとされる

50

。遷移金属酸化物は、好ましくは、遷移金属酸化物の中から、すなわち、Vの酸化物、Mnの酸化物、Coの酸化物、Niの酸化物、Tiの酸化物、の中から選択され、また、これら金属と、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属といった他の金属と、の混合酸化物の中から選択される。

酸化物は、上記酸化物がとり得るすべての結晶形態を含んでいる。

本発明による方法は、例示するならば、例えばベータ - MnO_2 やガンマ - MnO_2 やイプシロン - MnO_2 や $Li_{0.3}MnO_2$ に近い組成の化合物（例えば、市販製品であるTADIRAN製品 $Li_{0.33}MnO_{2.03}$ ）や $LiMn_2O_4$ といったようなマンガンの平均酸化数が + 3 であるかまたはそれよりも大きいようなすべての酸化マンガンのリチウム化に際して適用することができる。

10

ベータ - MnO_2 および $LiMn_2O_4$ の双方は、最終生成物として $Li_2Mn_2O_4$ をもたらす。

また、Li、Mn、Oの相図の境界において、 MnO_2 、 $LiMn_2O_4$ 、および $Li_4Mn_5O_{12}$ によって規定されるスピネル構造を有する酸化マンガンを参照することもできる。

本発明による方法は、また、例えば V_2O_5 といったような他のすべての遷移金属酸化物に対して適用することができる。

管理された還元ステップは、通常、大気圧下において、加熱しつつ、使用されているアルコールの沸点温度に本質的に対応した反応温度で、前段において得られた分散溶液を還流することによって行われる。この沸点温度が、操作を行う際の圧力によって変動することは、明らかである。

20

この反応は、好ましくは、攪拌しながら、好ましくは窒素雰囲気とされた不活性ガス雰囲気下で、行われる。

しかしながら、この反応は、また、大気圧よりも低い圧力下において行うこともできる。この場合には、使用されているアルコールの沸点温度を低下させることができ、そのため、反応を、より低い温度で行うことができる。

アルコールとして1 - ペンタノールが使用される場合には、この還流は、大気圧下で、かつ、139 という温度で行うことができる。この温度は、大気圧下における1 - ペンタノールの沸点に実質的に等しい。

1 - ペンタノールを使用し大気圧よりも低い圧力下で操作を行う場合には、還流は、139 よりも低い温度で行うことができ、典型的には、雰囲気温度から139 までの範囲の温度において行うことができる。

30

工業的規模においては、動作温度の低減化は、

- 溶液の加熱に必要な熱量を低減できることにより製造コストを低減させ、
- より低温でのリチウム化反応を引き起こす。

このステップにおいては、アルコキシドは、規定されたLi：金属化学量論比が得られるような、遷移金属酸化物の管理された還元をもたらす。

上述のように、上記3つのステップは、順に行うことができ、あるいは、同時に行うことができる。

次なるステップにおいては、溶媒を蒸発させる。換言すれば、余剰アルコールを蒸発させる。このステップは、使用されているアルコールに依存した温度で行われ、この温度は、大気圧下においては、通常、50または70 程度 ~ 260 である。

40

得られた粉末は、その後、過剰のアルコキシドを除去するために、例えば溶媒として先に使用されたアルコールやヘキサンやテトラヒドロフランといったような適切な任意の液体中において洗浄される。粉末は、その後、乾燥される。通常は、減圧下において、例えば80 ~ 150 の温度で、好ましくは150 近くの温度で、適切な時間にわたって、乾燥される。

乾燥温度は、結晶構造に変化を起こさない限りにおいては、より高温とすることができ、特に250 や、400 とさえすることができる。

乾燥の目的は、粉末表面に存在している不純物および他の有機成分を除去することである

50

。本発明による方法においては、また、乾燥後に、付加的な熱処理ステップを行うことができる。

熱処理は、通常150～800の温度で、好ましくは300～600の温度で、より好ましくは300～500の温度で、通常30分間～3時間にわたって、好ましくは1～2時間にわたって、通常、中性ガス雰囲気下において、行われる。

乾燥とは明確に区別されるべきこの熱処理は、本質的に、結晶構造の改良、および/または、必要であれば、リチウム化されたまたは過リチウム化された材料の電気化学的特性の改良、を目的としている。

よって、TADIRAN Batteries社によって使用されたような $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_{2.03}$ という組成の未処理品を、本発明による方法によってリチウム化すると、 LiMnO_2 に近い組成のものが合成される。

10

このような組成のものを中性ガス雰囲気下において250で1時間にわたって熱処理しても、結晶構造が変化することはなく、結晶構造は、バッテリー内において電気化学的放電を受けた後の結晶構造に対応している。

しかしながら、同じものを中性ガス雰囲気下において例えば300といったようなより高い温度で1時間にわたって熱処理すると、初期構造の一部が、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ というタイプの正方晶スピネル構造へと、変化することが観測される。

大きく結晶学的に無秩序化された複数の相からなる混合物として構成されるこの化合物は、1.8～4.3ボルトにおいて興味深い電気化学的振舞いを示すという格別の特性を有している。

20

この振舞いは、TADIRAN製品の電気化学的振舞いと LiMn_2O_4 タイプのスピネル構造の電気化学的振舞いととの中間的なものである。

したがって、各相による電気化学的振舞いの相対的度合いを、任意に制御することができる。よって、放電電圧を、個別的にはではなく、リチウムの挿入度の関数として一様に制御できるような製品を得ることができる。

もはや、スピネル構造の二重平坦特性が観測されることはなく、その代わり、放電電圧は、リチウム挿入率に応じて、連続的かつ規則的に減少する。

よって、興味深い電気化学的特性を有した全範囲にわたる(2つのリチウム構造の混合体として構成された)新たな製品を合成することができる。

30

本発明は、また、上記の方法によって得られたような、リチウム化されたまたは過リチウム遷移金属酸化物に関するものである。

このタイプのリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物は、従来の化合物と比較して、大きくかつ明確に規定された Li :金属化学量論比でもって高濃度にリチウム化されている点において相違している。本発明における Li :金属化学量論比は、安定的なものであって、リチウムの挿入および脱離に関して可逆的である。

大きな Li :金属化学量論比とは、通常、0.5以上の Li :金属比を意味し、好ましくは、0.5～2という Li :金属比を意味している。

本発明によるこの化合物の安定性は、この化合物の組成の安定性に対応したものである。組成の安定性は、乾燥空気中にまたは雰囲気空気中に長期にわたって(この場合の長期とは、24～240時間くらいを意味している)留まったにしてもほとんど影響されることがない。また、水中に含浸されたにしてもほとんど影響されることがない。

40

この安定性は、X線回折スペクトルとして観測される安定性によって決定され、また、マンガンといったような遷移金属の酸化度合いが不変であるという特性によって決定される。

本発明による製品のこの安定性は、製造、貯蔵、および、操作を容易なものとする。

本発明は、また、電極活物質として使用されるような、特に、正極活物質として使用されるような、上記のリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物に関するものである。

本発明は、また、充放電操作を受けていない状態の上記リチウム化されたまたは過リチウ

50

ム化された遷移金属酸化物を、活物質として備えているような電極に関するものである。このような電極は、好ましくは、正極とされる。

最後に、本発明は、このタイプの電極を備えているセル（電池、単位電池）に関するものであり、特に、充放電操作を受けていない状態の本発明によるリチウム化されたまたは過リチウム化された遷移金属酸化物を、正極として備えているセルに関するものである。

この最後のタイプのセルにおいては、負極は、例えば従来構成の複合型負電極とすることができ、好ましくは、カーボンをベースとしたまたは錫をベースとした複合型電極、あるいは、 SnO_2 製の電極、あるいは、金属リチウムまたはリチウム合金から構成された電極、あるいは、他の任意の適切な負電極とすることができる。

セル内において、本発明による高濃度にリチウム化された（リチウム化されたまたは過リチウム化された）正極化合物を使用することにより、従来構成のバッテリーにおいて発生していたような寿命が不十分であるとかエネルギー密度が不十分であるとかいった問題を克服することができる。

よって、複合型負電極を使用したバッテリーにおいて、複合型負電極と、本発明によるリチウム化されたまたは過リチウム化された正極活物質と、を使用することは、金属リチウムの代替としての複合型負電極の使用に起因する容量損失を補償する。

換言すれば、本発明のように正極活物質内に予めリチウムを挿入しておく（すなわち、電極が充放電を受けるよりも前にリチウムを挿入しておく）ことは、利用可能なリチウムの総量を増大させ、したがって、エネルギー密度を増大させる。

エネルギー密度において10%の増大化を得ることができ、したがって、複合型負極バッテリーの持続性能を高めることができる。

同様に、金属リチウムからなる負電極を使用したバッテリーにおいては、セルは、本発明による正電極材料内に既にリチウムイオンが導入されている放電状態で組み立てられる。そして、バッテリーは、充電によって寿命を開始する。すなわち、金属リチウム製負電極からのリチウム引抜（リチウムのくり抜き）に代えて、負電極上への正電極活物質からのリチウム添加によって、開始される。つまり、最初の放電時においては、金属リチウム製負電極からのリチウム引抜（リチウムのくり抜き）を行うことがない。このことは、充放電サイクル時において、負電極と電解質との界面の品質を改良する。

換言すれば、初回においては、負電極が充電されることによりリチウムの一部が消費され、その後の充放電サイクル時には、残りのリチウムが、可逆的電気化学交換のために使用される。

その結果、充放電サイクル時における負電極の組織は、良好に変化する。これにより、デンドライト成長（針状体の析出）が遅くなる。内部短絡によるセルの容量損失または破壊が、著しく、遅延される。

このタイプのセルにおいて本発明による正極を使用することにより、バッテリーのエネルギー密度が10~20%増大するとともに、寿命が改良される。

本発明は、リチウムバッテリーが使用されるようなすべての分野において適用することができる。その場合、本発明に基づいて得られた性能向上が有効に作用する。

例えば、本発明は、携帯電話やカムコーダー（camcorders）やコンピュータといったようなすべてのタイプの携帯型機器、および、電気自動車、に適用することができる。

以下、本発明を、例示の目的のためのものであって本発明を何ら制限することのない実験例を参照して説明する。

実験例

以下の各実験例は、本発明の方法による、リチウム化された遷移金属酸化物の調製、および、このようなりチウム化された遷移金属酸化物の、セル内における正極活物質として使用を示している。

実験例1：立方晶スピネル構造を有した初期化合物のリチウム化

この初期化合物の組成は、 $\text{Li}:\text{Mn}$ 比が0.75に等しいような $\text{Li}_{1.29}\text{Mn}_{1.71}\text{O}_4$ に近いものである。この場合、酸化還元によって決定されたマンガンの平均酸化数は、+3.90であり、立方晶の格子パラメータは、8.15に近いものである。（この化合

10

20

30

40

50

物に対してのX線回折パターンが、図1において、下側の曲線で示されている。)

この化合物が、本発明による方法によって、以下のようにしてリチウム化された。1000 ml 容量の3つ口フラスコ内に、600 ml の1-ペンタノール(純度>99%)を導入する。コンデンサが取り付けられているこのフラスコ内において、20 程度の温度で、ゆっくりと攪拌しながら、1時間にわたって、アルゴンバブリングする。フラスコの内部は、周囲雰囲気とは隔離されている。

チップの形態とされた3.36 g (すなわち、0.48モル)の金属リチウムを、アルコール内に添加する。リチウムを1-ペンタノール中に完全に溶解させる。これにより、対応アルコキシドが、雰囲気温度において2時間後に形成される。

その後、予め減圧下において120 で1時間にわたって乾燥された、34.8 g のスピネルタイプの酸化マンガン(すなわち、マンガンとして約0.4モル)が、雰囲気温度において、リチウムアルコキシド溶液内に添加される。

このようにして得られた分散溶液は、大気圧下において、139 にまで加熱されて還流される。この温度は、ペンタノールの沸点であり、この温度が、6時間にわたって維持される。

同様に、大気圧よりも低い圧力下で操作を行う場合には、分散溶液を、雰囲気温度から139 までの範囲における、より低い温度に加熱して還流することができる。

一旦、雰囲気温度付近にまで温度を冷却した後に、分散溶液は、雰囲気空気下において、焼結ガラス上において濾過される。

その後、リチウム化された酸化物は、ヘキサンで洗浄され、減圧下において300 で1時間にわたって乾燥される。

この場合、最終的に得られたリチウム化化合物は、平均酸化数が+3に近いようなマンガンを備えている。このことは、マンガン1モルあたりに約0.6モルのリチウムが挿入されたことを意味しており、この組成においては、Li:Mn比は、1.08となる。

X線回折によって決定されたリチウム化化合物の結晶構造は、変形スピネル構造であって、正方晶の格子パラメータは、 $a = b = 5.691$ 、および、 $c = 8.768$

($c/(\sqrt{2}a) = 1.09$)

である(図1における上側の曲線。これは、初期化合物がセル内において電気化学的にリチウムが挿入されたときに観測される結晶構造と同様のものである)。

55%重量のリチウム化化合物と30%重量のカーボンブラックと15%重量のグラファイトとを10トンの力でプレスすることによって、8mm径かつ300 μm厚さとされた、上記リチウム化化合物を含有した正電極が形成される。

金属リチウム電極を備えた電気化学的バッテリーまたはセルが従来型Swagelock(登録商標)タイプアセンブリを使用して形成される。使用される電解質は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等モル混合物内における過塩素酸リチウムの1モル溶液である。

負電極と正電極との間において使用されるセパレータは、Celgard(登録商標)タイプのポリプロピレン製のマイクロポラスフィルムである。

正極内にリチウム化化合物を10.8mg備えたこのタイプのセルの振舞いが、0.150mAで充放電を行った場合について、図2および図3に示されている(初回の(第1回目の)充放電サイクルが図2に示されており、最初の7サイクルが図3に示されている)。

実験例2: $Li_{0.3}MnO_2$ に近い組成($Li_{0.33}MnO_{2.03}$)を有した初期化合物のリチウム化

この場合、酸化還元的に決定されたマンガンの平均酸化数は、+3.71であり、金属リチウム製負電極を使用した3Vセル技術において、TADIRAN社によって使用され製造されたものである。

250における乾燥時間が1時間に制限されている点を除いては、調製方法は、実験例1における調製方法と同じである。

このようにして得られたリチウム化化合物は、平均酸化数が+3.05に等しいようなマ

10

20

30

40

50

ンガンを備えている。このことは、初期化合物におけるマンガン1モルあたり、 $3.71 - 3.05 = 0.66$ モルのリチウムが挿入されたことに対応している。リチウム化合物の最終的な組成は、 $Li_{1.66}MnO_2$ に近いものである。リチウム化に基づくRX回折パターン($= 1.78901$)の変化が、図4に示されている。

実験例1と全く同じ方法によって形成され、正極内にリチウム化合物を6.6mg備えたこのタイプのセルの振舞いが、0.092mAで充放電を行った場合について、図5および図6に示されている(初回の(第1回目の)充放電サイクルが図5に示されており、最初の3サイクルが図6に示されている)。

実験例3: $LiMn_2O_4$ に近い組成を有したスピネル構造の初期化合物のリチウム化
この場合、酸化還元的に決定されたマンガンの平均酸化数は、+3.58に近いものであり、 Li -イオンバッテリーにおける4Vでの使用に対して適用される材料である。
この実験例は、本発明における最初の3つのステップを同時に行った場合の例を示している。

10

この初期化合物は、本発明による方法によって、以下のようにしてリチウム化された。2000ml容量の3つ口フラスコ内に、745mlの1-ペンタノール(純度>99%)を導入する。このフラスコには、コンデンサが取り付けられていて、このフラスコの内部は、周囲雰囲気から隔離されている。このフラスコ内において、20程度の温度で、ゆっくりと攪拌しながら、30分間にわたって、アルゴンをバブリングする。

ショット(shot)の形態とされた0.52g(0.075モル)の金属リチウムと、予め乾燥処理された13.38gの $LiMn_2O_4$ (0.145モル)とを、アルコール内に、一緒に投入する。その後、反応容器内の内容物を、攪拌しながら、フラスコヒーターを使用して加熱する。リチウムは即座に溶解し、110付近の温度において完全に溶解する。そして、フラスコ内の全内容物を、約139という沸点温度にまで加熱する。この温度は、加熱を続けることで、16時間にわたって維持される。

20

冷却後に、分散溶液は、乾燥雰囲気下において遠心分離され、液相から粉末が分離される。分離された酸化物粉末は、ヘキサンで2度にわたって洗浄され、雰囲気温度で乾燥される。

この場合、最終的に得られたリチウム化合物は、平均酸化数が+3.08に近いようなマンガンを備えている。このことは、マンガン1モルあたりに0.50モルのリチウムが挿入されたことに対応しており、この組成においては、 $Li:Mn$ 比は、1.04となる。

30

80%重量のリチウム化合物と7.5%重量のグラファイトと7.5%重量のカーボンブラックと5%重量のPTFEバインダとをアルミニウムメッシュ上において使用することによって、12mm径かつ約250 μ m厚さとされた、上記リチウム化合物を含有した正電極が形成される。この電極は、減圧下において150で一晩かけて乾燥される。金属リチウム電極を備えた電気化学的バッテリーまたはセルが、CR2032ディスクバッテリーの形態に形成される。電解質は、33%重量のエチレンカーボネート(EC)と67%重量のジメトキシエタン(DME)(例えば、Merckによって形成されたLP32)との混合物内における $LiPF_6$ の1モル溶液である。2つの電極間においては、Celgard(登録商標)タイプのポリプロピレン製のマイクロポラスセパレータ(Hoechst社製)が

40

使用される。
正極内にリチウム化合物を62.25mg備えたこのタイプのセルの振舞いが、0.4175mAで充電されかつ0.835mAで放電された場合について、図7に示されている。

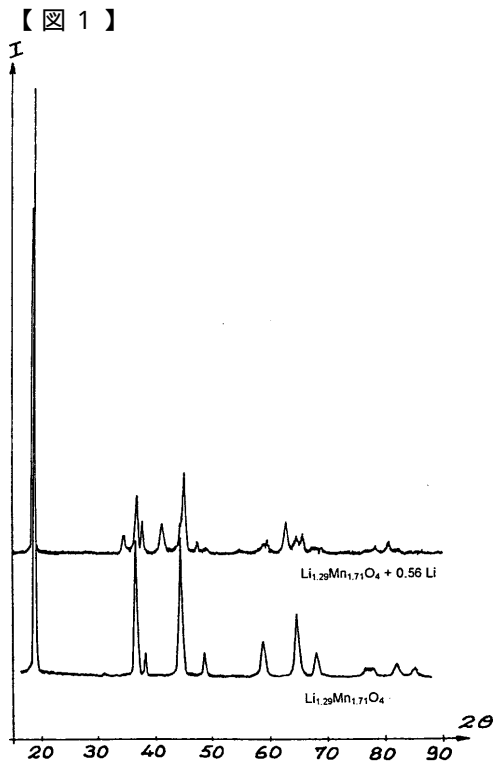


FIG. 1

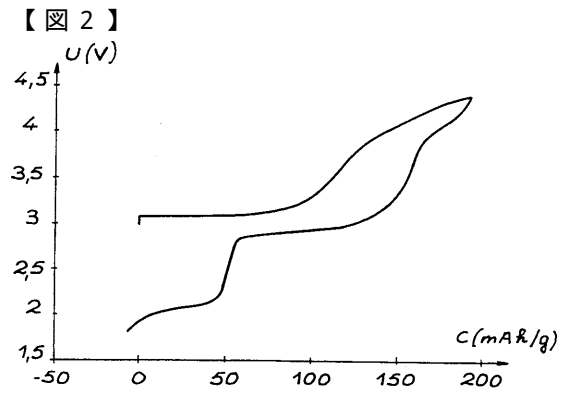


FIG. 2

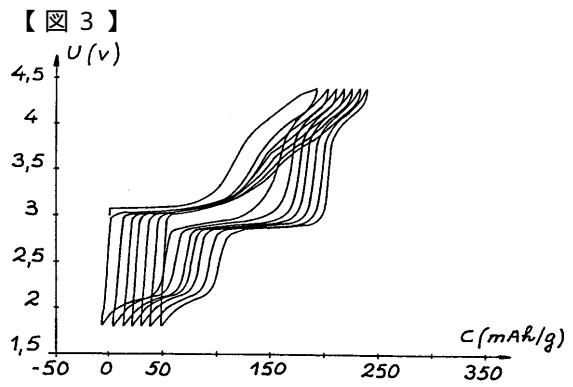


FIG. 3

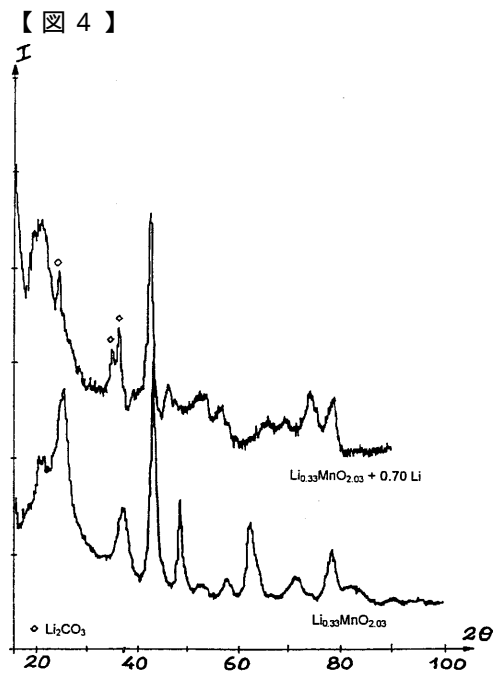


FIG. 4

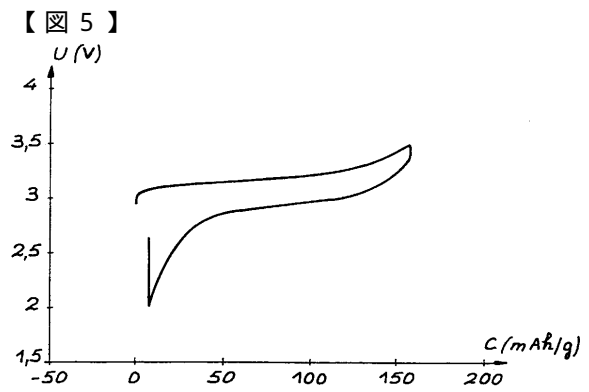


FIG. 5

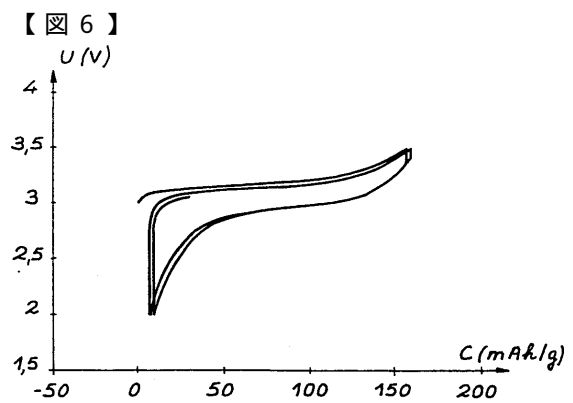


FIG. 6

【 図 7 】

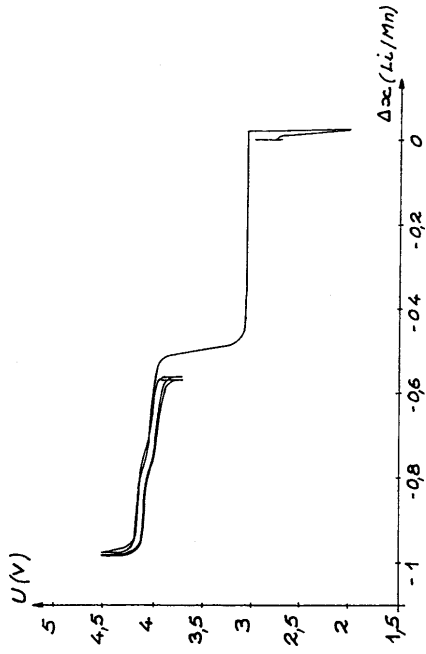


FIG. 7

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 松富 豊

(74)代理人

弁理士 西 和哉

(74)代理人

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 キャロル・ブールボン

フランス・F 3 8 5 0 0・ラ・ピュイス・レ・セリエール・シュマン・デュ・グロ・ブワ(番地なし)

(72)発明者 フレデリック・ル・クラス

フランス・F 3 8 0 8 0・リスル・ダビュー・リュ・デュ・コレージュ・19・レジダンス・ヴィラ

(72)発明者 フランク・ルペール

フランス・F 3 8 8 7 0・サン・ピエール・ドゥ・プレシュー・ル・ヴィラージュ(番地なし)

(72)発明者 ディディエール・プロシュ

フランス・F 3 8 3 3 0・ピヴィエール・シュマン・デ・ヴィエール(番地なし)

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平09-147859(JP,A)

国際公開第96/040590(WO,A1)

国際公開第97/037934(WO,A1)

国際公開第97/037935(WO,A1)

特開平11-067204(JP,A)

特表2001-526620(JP,A)

米国特許第05549880(US,A)

米国特許第05597664(US,A)

米国特許第05601952(US,A)

国際公開第94/025398(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C01G 45/00

H01M 4/00 - 4/58