

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-533354

(P2010-533354A)

(43) 公表日 平成22年10月21日 (2010. 10. 21)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	(2010. 01)	H O 1 M 4/58	I O 1	5 H O 5 O
H O 1 M 4/36	(2006. 01)	H O 1 M 4/36	C	
C O 1 B 25/45	(2006. 01)	C O 1 B 25/45	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-515635 (P2010-515635)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成20年7月3日 (2008. 7. 3)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成22年2月12日 (2010. 2. 12)		コーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/IB2008/052678		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(87) 国際公開番号	W02009/010895		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開日	平成21年1月22日 (2009. 1. 22)		O
(31) 優先権主張番号	07112490.3	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成19年7月13日 (2007. 7. 13)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

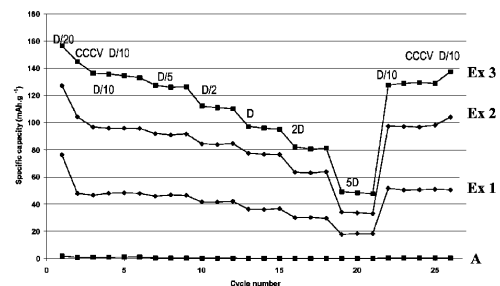
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素がコーティングされたリン酸マンガリチウムカソード材料

(57) 【要約】

本発明は、 LiMnPO_4 材料又は $\text{C/LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ (式中、 $\text{Z} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Ti}, x = 0.01 \sim 0.3$) と炭素層との間に酸化マンガ層を含む、炭素でコーティングされたリチウム金属ホスフェート材料に関する。

Figure 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 $C/LiMnPO_4$ 又は $C/LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ (式中、 $Z = Fe、Co、Ni、Mg、Ca、Al、Zr、V、Ti、x = 0.01 \sim 0.3$) を有する、電気活性な炭素でコーティングされた材料であって、酸化マンガン界面層を $LiMnPO_4$ 材料、 $LiMn_{1-x}Z_xPO_4$ 材料のそれぞれと、炭素層との間に含むことを特徴とする材料。

【請求項 2】

前記酸化マンガン層が、 Mn_3O_4 (hausmannite)、 $\beta-MnO_2$ (pyrolusite)、 MnO (manganosite)、 $MnOOH$ (groutite) 又は $Mn_{1.85}O \cdot 6H_2O$ (barnesite) のいずれかである、請求項 1 に記載の材料。

10

【請求項 3】

酸化マンガン濃度が $0.01 \sim 5\%$ である、請求項 1 又は 2 に記載の材料。

【請求項 4】

前記酸化マンガン層が、 $LiMnPO_4$ の酸化によって調製される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 5】

$LiMnPO_4$ の粒子が炭素とともに、空気雰囲気下で高エネルギー粉砕されるステップを含む方法によって得られる、請求項 4 に記載の材料。

【請求項 6】

前記方法が湿潤条件下で行われる、請求項 5 に記載の電極材料。

20

【請求項 7】

含水率が $0.5 \sim 20\%$ である、請求項 6 に記載の材料。

【請求項 8】

前記方法が $LiOH$ 溶液を加えることによって行われる、請求項 5 に記載の材料。

【請求項 9】

$130 \sim 300$ 、好ましくは $200 \sim 250$ の加熱処理をさらに含む、請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の材料を含む、充電式電池。

30

【請求項 11】

(a) アノード、カソード、並びに前記アノード及びカソードと接触し、それらを分離する電解質と、(b) 前記カソードと電子的に接触しているカソード集電体と、(c) 前記アノードと電子的に接触しているアノード集電体とを含み、前記アノード及びカソードの少なくとも 1 つが請求項 1 に記載の材料を含む、電気化学デバイス。

【請求項 12】

$LiMnPO_4$ の粒子が炭素とともに空気雰囲気下で粉砕される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の材料を製造する方法。

【請求項 13】

湿潤条件下で行われる、請求項 12 に記載の方法。

40

【請求項 14】

続いて $130 \sim 300$ 、好ましくは $200 \sim 250$ の加熱処理が行われる、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、特にリチウム電池のための電気化学的活性物質に関する。本発明は、より正確には、炭素層がコーティングされたリン酸マンガンリチウム材料に関する。

【背景技術】

【0002】

50

リチウムを可逆的にインターカレートするカソード材料が、高性能の高エネルギー密度電池中の電極材料として使用するために近年大規模に研究されており、それらの材料は新しいリチウムイオン電池産業の土台となっている。

【0003】

リチウムイオン電池は、負極（アノード）と、正極（カソード）と、負極及び正極の間のイオン電荷担体の移動を促進する電解質とを含む1つ又はそれ以上のリチウム電気化学セルから作製される。電極には2つの異なる挿入化合物が使用され、その一方の種類は活性カソード用であり、一方の種類はアノード材料用である。挿入化合物は、ゲスト原子を可逆的に挿入するための固体ホストとして機能する化合物である。リチウムイオン電池中、電池を充電するときに、リチウムはカソード材料から抽出され、同時にリチウムがアノード中に挿入される。リチウム原子は、一方の電極から他方の電極に、非水性電解質中に溶解したイオンの形態で移動する、又は「揺れ動く」。

10

【0004】

最近、リチウム遷移金属（オルト）リン酸塩が、現在使用されている LiCoO_2 と比較して低毒性、低コスト、良好な化学的及び熱的安定性であるため、将来性のある Li イオン電池カソード材料として注目されている。オリビン構造中の酸素イオンは、 P^{5+} 及び PO_4^{3-} 四面体ポリアニオンと強い共有結合を形成して、三次元網目構造を安定化させる¹。他のリチウム遷移金属酸化物、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、及び LiMn_2O_4 は、サイクリング中に顕著な容量の減少が問題となっている。これは、抽出及び再挿入中に生じる構造転移に起因する。 LiMnPO_4 は4.1V対 Li^+/Li のレドックス電位を示し^{1, 2}、これはほとんどの液体電解質で到達可能な最大限度であると考えられる。残念ながらリン酸マンガンリチウムでは、低い固有の電子伝導率及びイオン伝導率が問題となっており、そのため不十分な放電率性能となっている。この電気化学的性能は、高電流密度において特に不十分であり、これは、グレイン中のリチウムの拡散動力学が遅いこと、及び低い固有の電子伝導率による結果である^{3, 4}。その速度性能を改善するための方法の1つは、陽イオンのドーピングにより固有の電子伝導率を増加させることである⁵⁻⁷。しかし、ドーピングの効果は、電子伝導率の増加が、高温で調製されたサンプル中に伝導性不純物の存在によって生じ得るので、疑問視されている⁸。

20

【0005】

もう1つの方法は、オリビン材料の流動を最小化し^{9, 10}、それによってカソード材料中のリチウムイオンの拡散経路長を短くし、伝導性添加剤、例えば炭素との接触領域を大きくすることである¹¹⁻¹³。

30

【0006】

Delacourtら¹⁴は、 LiMnPO_4 の直径100nmの粒子を沈殿によって合成することによって、C/20において可逆容量を、70mAh/gまで、直径1μmの粒子の場合のわずか35mAh/gから増加させた。Yonemuraら⁴は、小さな粒子でC/100において150mAh/gの放電容量に達しており、これは理論容量の170mAh/gに近い。Kwonら¹⁵も、ゾル-ゲル法で調製され140~160nmの範囲内の種々の粒度を有する LiMnPO_4 の電気化学的性能を報告しており、C/100において156mAh/gの可逆容量を得ている。従って粒度が、有用なリチウム容量及び充電/放電速度の決定において重要であることが明らかである¹⁶⁻¹⁸。これまでメソ粒子の LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) の製造には課題が残されており、わずかなグループだけが、リチウムイオン電池の所望の電気化学的性能を得るために適切な大きさの材料を首尾良く製造している。Hereford、この種の電極材料の電気化学的性能を改善するための新しい方法が必要とされている。本発明によると、 LiMnPO_4 材料上に特殊な界面を形成することが、 LiMnPO_4 材料の電気化学的活性を改善するための最良の手段となると思われる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

本発明の主目的は、有利な電気化学的な性質を有し、電気化学的活性物質として有用となる新規材料を提供することである。本発明は、電気活性なリン酸マンガシリチウム材料 (LiMnPO_4) 又はドーブした $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ (式中、 $\text{Z} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Zr 、 V 、 Ti 、 $x = 0.01 \sim 0.3$) 材料であって、酸化マンガ層を LiMnPO_4 材料、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料のそれぞれの上に含むことを特徴とする材料を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態では、上記酸化マンガが、 LiMnPO_4 材料、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料のそれぞれと、伝導性添加剤、例えば炭素との間に存在する。

10

【0009】

本発明の一実施形態では、上記酸化マンガは、 Mn_3O_4 (ハウスマンナイト)、 $\beta\text{-MnO}_2$ (パイロルサイト)、 MnO (マンガノシット(manganosit))、 MnOOH (グロウチット(groutit))、又は $\text{Mn}_{1.85}\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (バーネサイト) のいずれかである。

【0010】

好ましい一実施形態では、本発明による炭素でコーティングされたリン酸マンガシリチウム C/LiMnPO_4 材料は、 $0.01 \sim 5\%$ の濃度の酸化マンガ層を含む。

【0011】

20

本発明の別の実施形態では、 LiMnPO_4 材料と、伝導性添加剤、例えば炭素との間の酸化マンガ層は、 LiMnPO_4 の酸化によって調製される。

【0012】

本発明によるリン酸マンガシリチウム LiMnPO_4 材料は、約 $10\text{nm} \sim$ 約 1000nm の粒度を有する LiMnPO_4 材料を含有する。

【0013】

本発明の一実施形態では、上記電極材料は、 LiMnPO_4 の粒子を炭素とともに空気雰囲気下で粉砕するステップを含む方法によって得られる。

【0014】

好ましい一実施形態では、電極材料は、水の添加も使用される上記方法に従って得られる。

30

【0015】

特に好ましい一実施形態では、電極材料は、 $130 \sim 300$ 、好ましくは約 $200 \sim 250$ の加熱処理をさらに含む上記方法に従って製造される。

【0016】

本発明の別の目的は、本発明による材料を含む充電式電池を提供することである。

【0017】

本発明の別の目的は、(a) アノード、カソード、並びにアノード及びカソードと接触し、それらを分離する電解質と、(b) カソードと電子的に接触しているカソード集電体と、(c) アノードと電子的に接触しているアノード集電体とを含み、アノード及びカソードの少なくとも1つが化学式 C/LiMnPO_4 又は $\text{C/LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ (式中、 $\text{Z} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Zr 、 V 、 Ti 、 $x = 0.01 \sim 0.3$) を有する電気活性な炭素でコーティングされた材料を含み、酸化マンガ界面層を、 LiMnPO_4 材料、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Z}_x\text{PO}_4$ 材料のそれぞれと炭素層との間に含む、電気化学デバイスを提供することである。

40

【0018】

本発明の別の目的は、上述の材料の製造方法を提供することである。

【0019】

本発明の一実施形態では、酸化マンガ層は、 LiMnPO_4 を酸化剤、例えばオゾン、ニトロニウムテトラフルオロボレートなどで部分酸化することによって、 LiMnPO

50

4 粒子に酸化マンガン層をコーティングすることによって、又は炭素とともに空気条件下で直接高エネルギー粉砕することによって形成することができる。

【0020】

本発明の好ましい一実施形態では、本発明による材料の製造に使用される方法は、 LiMnPO_4 の粒子を空気雰囲気下でボールミル粉砕するステップを含む。

【0021】

特に好ましい一実施形態では、上記方法は湿潤条件下で行われる。好ましい液体は、水、又は約 0.5% ~ 約 20%、好ましくは 3% ~ 10%、より好ましくは 8% の範囲の重量含有率の LiOH 溶液である。

【0022】

本発明の特に好ましい一実施形態では、上記方法の後に加熱処理が行われる。使用される温度は 130 ~ 300 で 2 ~ 20 時間、好ましくは 200 ~ 250 で 12 時間、より好ましくは 230 で 12 時間である。加熱時間は 2 ~ 20 時間、好ましくは 12 時間である。

【0023】

本発明を、図面で補われる実施例の使用により詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】514.5nmレーザーで励起した全測定サンプルのラマンスペクトルを示している。

【図2】カーボンブラックとともにアルゴン下及び乾燥条件で粉砕した LiMnPO_4 のラマンスペクトルを示しており、純粋な LiMnPO_4 、 C/LiMnPO_4 (703061-P-BX2-230)、及び純粋なハウスマンナイトと比較している。

【図3】本発明により調製された炭素でコーティングされた LiMnPO_4 活性物質の電気化学的性能を示しており、従来技術により公知の LiMnPO_4 と炭素との混合物と比較している。

【発明を実施するための形態】

【0025】

表

表1は、検討中の種々の材料を集めている。

表2は、測定サンプルのラマンバンド及び文献との比較をまとめている。バンドの帰属： ν_2 a ν_4 - PO_4 の対称及び非対称の変角、 ν_1 a ν_3 - PO_4 の対称及び非対称の伸縮；強度： νw - 非常に弱い、 w - 弱い、 m - 中程度、 s - 強い。

【0026】

10

20

30

【表 1】

サンプル名	組成	注釈
703061-P	LiMnPO_4	「ポリオール」合成により調製した純粋な LiMnPO_4
703061-P-BX1	C/LiMnPO_4 複合材料 (20% C)	加湿条件 (水分 3.2%) でボールミル粉砕によって調製した C/LiMnPO_4
703061-P-BX1-230	C/LiMnPO_4 複合材料 (20% C)	加湿条件 (水分 3.2%) でボールミル粉砕、230°C で終夜乾燥によって調製した C/LiMnPO_4
703061-P-BX2	LiMnPO_4	「ポリオール」合成、炭素を加えずに加湿条件で 4 時間ボールミル粉砕により調製した純粋な LiMnPO_4
703061-P-BX2-230	LiMnPO_4	「ポリオール」合成、炭素を加えずに加湿条件で 4 時間ボールミル粉砕、続いて 230°C で終夜乾燥により調製した純粋な LiMnPO_4
703061-P-BX3	C/LiMnPO_4 複合材料 (20% C)	乾燥条件でボールミル粉砕によって調製した純粋な C/LiMnPO_4
703061-P-BX3-230	C/LiMnPO_4 複合材料 (20% C)	乾燥条件でボールミル粉砕及び 230°C で終夜乾燥によって調製した純粋な C/LiMnPO_4
Mn_3O_4	Mn_3O_4	市販の Mn_3O_4 (ハウスマンナイト) 粉末、アルドリッチ (Aldrich) 97%

10

20

【 0 0 2 7 】

【表 2】

LiMnPO ₄		C/LiMnPO ₄		LiMnPO ₄		Mn ₃ O ₄		β -MnO ₂		帰属
703061-P		703061-P-BX1-230		参考 ¹		Mn ₃ O ₄ (実験)		参考 ⁶		
				315	vw	319	w	300-310	319	vw
				366	vw	371	w	350-360	377	vw
412	vw	410	w							ν_2
438	vw	442	m	430	vw					ν_2
				470	vw	480	vw	485	486	w
				525	w				538	s
						567	vw	579		
575	w	580		580	vw					ν_4
586	w	590	w							ν_4
625	w	626	m	620	sh					ν_4
				652	s	658	s	650-668	665	s
				720	vw				750	vw
760	vw									
945	s	948.5	s	945						ν_1
		999								ν_3
1003	w	1006	m	1000	vw					ν_3
1015	sh	1018	w							ν_3
				1040	w					
1061	vw	1067	m	1058	vw					ν_3
1075	sh	1080	w							ν_3
				1350	s					D
				1600	s					G

10

20

30

【0028】

以下の実施例は、本発明の単なる説明を意図しており、本発明の範囲及び精神を限定するものではない。

【実施例】

【0029】

本発明による方法を使用したLiMnPO₄/C材料の合成

最初のステップでは、純粋なLiMnPO₄ (703061-P) を従来技術より公知の方法によって調製した。例えば、国際公開第2007/049815号には、優れた結晶性及び高純度を有するLiMnPO₄の製造方法が開示されている。方法の別の例は、国際公開第2007/113624号に開示されており、純粋なLiMnPO₄の「ポリオール」合成が記載されている。

40

【実施例1】

【0030】

LiMnPO₄とカーボンブラックとの空気雰囲気下での高エネルギー粉砕によって、LiMnPO₄/炭素複合材料(703061-P-BX3)を得た。

【0031】

LiMnPO₄粉末16gとカーボンブラック(ケッチェンブラック(Ketjenblack) EC-600-JD、SSA 1500m²/g) 4gとを250mLステンレス鋼製容器中に入れた。遊星ボールミル(レッチェ(Retsch) PM4000)に直径20mmの9個のステンレス鋼ボールを使用した高エネルギー粉砕を空気雰囲気下で

50

4 時間行った。粉碎速度は 300 rpm に固定した。これより LiMnPO_4 / 炭素複合材料の複合材料を得た。

【実施例 2】

【0032】

空気条件及び加湿（水 3 . 2 %）下での高エネルギー粉碎によって、 LiMnPO_4 / 炭素複合材料（703061 - P - BX1）を調製した。あるいは LiOH 水溶液を使用することができる。

【0033】

LiMnPO_4 粉末 16 g と、水 0 . 512 mL と、カーボンブラック（ケッチェンブラック EC - 600 - JD、SSA 1500 m^2/g ）4 g とを 250 mL ステンレス鋼製容器中に入れた。遊星ボールミル（レッチェ PM4000）に直径 20 mm の 9 個のステンレス鋼ボールを使用した高エネルギー粉碎を空気雰囲気下で 4 時間行った。粉碎速度は 300 rpm に固定した。これより LiMnPO_4 / 炭素複合材料の複合材料を得た。

10

【実施例 3】

【0034】

実施例 2 に記載の空気条件及び加湿（水 3 . 2 %）下での高エネルギー粉碎によって、 LiMnPO_4 / 炭素複合材料（703061 - P - BX1 - 230）を調製し、次に 230 で終夜乾燥させた。

20

【0035】

比較例

LiMnPO_4 をカーボンブラック 20 重量%とともにアルゴン下で単純に粉碎することによって LiMnPO_4 / 炭素複合材料（サンプル A）を調製し、次に 230 で終夜乾燥させた。

【実施例 4】

【0036】

国際公開第 2007 / 113624 号に記載されるように調製した LiMnPO_4 粒子を、マンガンアセテート水溶液で処理した。このアセテートは、後の 400 の焼成ステップで分解して酸化マンガン担った。この結果得られた酸化マンガン層でコーティングされた LiMnPO_4 を炭素でコーティングして、酸化マンガン層が活性ホスフェート層と炭素との間の界面を形成するようにした。

30

【実施例 5】

【0037】

実施例 4 に記載される LiMnPO_4 / 炭素複合材料活性物質の正極組成物を、活性物質（複合材料）と、グラファイト（ティムカル（Timcal）の KS4）及びバインダー（ポリビニリデンジフルオライド - PVDF）とを質量比（87 . 5 : 5 : 7 . 5）で、N - メチル - 2 - ピロリジノン中で混合することによって調製した。次に、得られたスラリーを、集電体として機能させる炭素があらかじめコーティングされたアルミニウム箔上にコーティングした。次に N - メチル - 2 - ピロリジノンを真空下 80 で終夜蒸発させた。次に電極を真空下 160 で終夜乾燥させた。

40

【0038】

本発明による材料の構造解析

本発明による材料のマイクロラマン分析を、ペルチェ冷却 CCD 検出器が接続されたマルチチャンネルのレニショー・イン・バイア・リフレックス（Renishaw In Via Reflex）分光計上で行った。励起は、ダイオードレーザーの 785 nm 線、又は Ar⁺ レーザーの 514 . 5 nm 線で行った。サンプルは、100 ~ 3700 cm^{-1} の波数シフトで 2 cm^{-1} のスペクトル分解能においてスキャンした。較正は、520 . 2 cm^{-1} において Si モードを使用して行った。各ラマンスペクトルのスキャンパラメーターは、通常 10 秒とし、10（純粋サンプルの場合）から 30（アセチレンブラックを有するサンプルの場合）のスキャンを、より良い信号対ノイズ比を得るために各実験

50

ごとに蓄積した。スペクトルの再現性をチェックするために、同じサンプルの異なる領域上で複数のスポット解析を行った。

【0039】

実施例1～3により得た3つのサンプルを、従来技術より公知の方法に従って調製したサンプルであって、炭素を含有しない（純粋な LiMnPO_4 ）サンプルと比較した。

【0040】

試験したすべてのサンプルのラマンスペクトルを図1及び図2に示す。 LiMnPO_4 のスペクトルは、 945 cm^{-1} における PO_4 の ν_1 バンドの強度で規格化している。測定サンプルの主要バンド及び文献データとの比較を表2に示している。

【0041】

10

ポリオール合成によって調製した純粋な LiMnPO_4 （703061-P）のスペクトルから、このオリビン型構造に特徴的なラマンバンド特性が分かる¹。約 945 cm^{-1} を中心とするスペクトル中の最強バンドは、 PO_4 四面体の ν_1 対称伸縮振動として帰属される。 $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ の領域中の弱いバンドは、 PO_4 四面体の ν_3 非対称伸縮振動として帰属できる（ 1003 、 1015 、 1061 、及び 1075 cm^{-1} ）。低から中の振動数領域（ 700 cm^{-1} 未満）では、 PO_4 四面体の変角振動、すなわち ν_2 （対称）が 412 及び 438 cm^{-1} において、 ν_4 （非対称）が 620 、 586 、及び 575 cm^{-1} において見られる。 400 cm^{-1} 未満の非常に弱いバンドは、 Mn-O 外部モード及び格子振動に属する。 Li の関与する運動はラマンでは得られないが、その理由は LiMnPO_4 中の Li 陽イオンが、 $4a$ サイトを C_1 対称性で占有するためである¹。

20

【0042】

他の2つの純粋な LiMnPO_4 サンプル（703061-P-BX2及び703061-P-BX2-230）のラマンスペクトルは、それぞれ不規則炭素のD及びGバンドに対応する約 1350 及び 1600 cm^{-1} を中心とする弱く広いバンドで示されるように、少量の炭素による汚染が示されている。それにもかかわらず、 LiMnPO_4 バンドの位置及び相対強度は依然として変化していない。

【0043】

図1から分かるように、 LiMnPO_4 -炭素複合材料（ LiMnPO_4 -C）試料のスペクトルから、少なくとも3つの異なる相の存在が示されている：約 1350 及び 1600 cm^{-1} を中心とするそれぞれD及びGバンドの不規則炭素。純粋材料の相として前述したバンドを有する LiMnPO_4 。未知の相は、主として、 $650\sim665\text{ cm}^{-1}$ （正確な位置は粒子状グレイン、特にレーザー出力に依存する）における強いバンドと、約 315 、 370 、 475 、 525 、及び 720 cm^{-1} における弱いバンドとを特徴とする。高振動数領域では、約 1040 cm^{-1} において新しいバンドが見られる。

30

【0044】

図1及び表2から分かるように、 Mn_3O_4 ハウスマンナイトのバンド位置は、 LiMnPO_4/C 中の大部分の未知の相の位置の大部分と正確に対応している。文献データとの比較から、この帰属が支持され、 655 cm^{-1} バンド位置における振動（ $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{O}$ 伸縮振動）が以前に観察されている²²⁻²⁴。しかし、 Mn_3O_4 はレーザービーム下で最も安定な酸化マンガンの1つであることが知られており、そのため例えば $\beta\text{-MnO}_2$ （パイロルサイト） MnO （マンガノシット）、 MnOOH （グロウチット）、又は $\text{Mn}_1.85\text{O}\cdot6\text{H}_2\text{O}$ （パーネサイト）の存在を排除できない。約 525 及び 715 cm^{-1} における LiMnPO_4/C のスペクトル中のまだ帰属されていないバンドは、これらの酸化物に起因する場合がある³。

40

【0045】

このように、本発明により調製した3つのサンプル（実施例1～3）は、酸化マンガで構成される中間層を示している。実際、第3の相（ LiMnPO_4 及びカーボンブラック以外）の存在が、提示のデータから明確に示されており、異なるバッチのサンプルに対する本発明者らの以前の測定からも示されている。

50

【0046】

703061 - P - BX3 (実施例1) → 703061 - P - BX3 - 230 (乾燥条件、230 で乾燥) → 703061 - P - BX1 (実施例2) → 703061 - P - BX1 - 230 (実施例3) の順で、 655 cm^{-1} おけるバンド強度の明確な増加を観察することができ、未知の相の相対含有率が加湿条件でボールミル粉碎したサンプル (実施例2)、230 で終夜乾燥した場合 (実施例3) に高くなることを意味する。

【0047】

本発明による材料の機能分析

本発明に記載される材料を使用して、カソード電極を作製した。LiMnPO₄/C材料 (90重量%) と、ポリ (フッ化ビニリデン) (PVdF) バインダー (5重量%) 及びアセチレンブラック (5重量%) とのN-メチルピロリドン (NMP) スラリーをアルミニウム集電体上にテープキャストすることによって、電気化学的試験用の電極を作製した。真空下160 で乾燥させた後、電極を、厚さ50~60 μmで23mmφの円板に圧縮し、活性物質充填量は8mg/cm²であった。Li金属箔を対電極として使用し、微孔質ポリマーセパレーター (Celgard 2400 (商標)) 及びプロピレンカーボネート (PC) とエチレンカーボネート (EC) と炭酸ジメチル (DMC) との溶媒混合物 (体積比1:1:3) 中に1M LiPF₆ を含有する液体電解質混合物を使用して、セルをSwagelok (商標) 取付具中で組み立てた。LiMnPO₄ 電極の電気化学的性質は、Arbin BT 2000電気化学測定システムを使用して、低電流条件での充電/放電及びサイクリックボルタンメトリーによって測定した。

10

20

【0048】

図3中に、実施例1~3による3つの試料の異なる放電速度における電気化学的性能を見ることができる。これらのサンプルを、従来技術より公知の方法に従って調製したLiMnPO₄ と炭素との混合物 (コーティングプロセスなし) であるサンプルAと比較した。

【0049】

図3から分かるように、図2に見られるようにLiMnPO₄/炭素界面において検出可能な酸化マンガ (hausmannite) を含有しない比較例に示されるように調製した曲線1のLiMnPO₄/Cカソード材料は、非常に低い電気化学的性能を示している。本発明によるLiMnPO₄/Cカソード材料は曲線2~4に示している。実施例2で得た材料は、実施例1により調製した材料よりも電気化学的性能が優れていることを示している。実施例3で得た材料は、実施例2により調製した材料よりも電気化学的性能が優れていることを示している。このように、図1に示されるように酸化マンガ (hausmannite) の濃度が増加した3つのサンプル (実施例1~3) の電気化学的性能は改善されている。

30

【0050】

本発明者らは、空気条件下及び湿潤条件下の両方で高エネルギー粉碎し、次に230で乾燥させることによって調製したLiMnPO₄/C材料 (実施例3) が最も良い電気化学的性能を有すると結論することができる。

40

【0051】

参考文献

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144, (4), 1188-1194 (1997).
2. A. Yamada, and S. C. Chung, J. Electrochem. Soc. 148, (8), A960-A967 (2001).
3. C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and C. Masquelier, J. Electrochem. Soc. 152, (5), A913-A921 (2005).
4. M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno, J. Electrochem. Soc. 151, (9), A1352-A1356 (2004).

50

5. C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 148, (1), A102-A104 (2001).
6. S. Q. Shi, L. J. Liu, C. Y. Ouyang, D. S. Wang, Z. X. Wang, L. Q. Chen, and X. J. Huang, *Phys. Rev. B* 68, (19), - (2003).
7. S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, *Nature Mater.* 1, (2), 123-128 (2002).
8. P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, and L. F. Nazar, *Nature Mater.* 3, (3), 147-152 (2004).
9. A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148, (3), A224-A229 (2001).
10. P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, and M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 48, (28), 4205-4211 (2003).
11. C. H. Mi, X. B. Zhao, G. S. Cao, and J. P. Tu, *J. Electrochem. Soc.* 152, (3), A483-A487 (2005).
12. S. T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, and N. Kumagai, *Electrochim. Acta* 49, (24), 4213-4222 (2004).
13. H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, (10), A170-A172 (2001).
14. C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and C. Masquelier, *Chem. Mater.* 16, (1), 93-99 (2004).
15. N.-H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9, (6), A277-A280 (2006).
16. G. T. K. Fey, R. F. Shiu, V. Subramanian, and C. L. Chen, *Solid State Ionics* 148, (3-4), 291-298 (2002).
17. Y. Q. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, and R. Finones, *J. Electrochem. Soc.* 151, (8), A1279-A1285 (2004).
18. P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, *Solid State Ionics* 148, (1-2), 45-51 (2002).
19. R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, and M. Molteni, *J. Power Sources* 54, (2), 389-392 (1995).
20. V. Srinivasan, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151, (10), A1517-A1529 (2004).
21. A. S. Andersson, and J. O. Thomas, *J. Power Sources* 97-8, 498-502 (2001).
22. Julien, C. M.; Massot, M.; Poinsignon, C. Lattice vibrations of manganese oxides - Part 1. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, (3), 689-700 (2004).
23. Bernard, M. C; Goff, A. H. L.; Thi, B. V.; Detorresi, S. C. Electrochromic Reactions in Manganese Oxides .1. Raman Analysis. *J. Electrochem. Soc.* 140, (11), 3065-3070 (1993).
24. Lutz, H. D.; Muller, B.; Steiner, H. J. Lattice Vibration- Spectra .59. Single-Crystal Infrared and Raman Studies of Spinel Type Oxides. *Journal of Solid State Chemistry* 90, (1), 54-60 (1991).

10

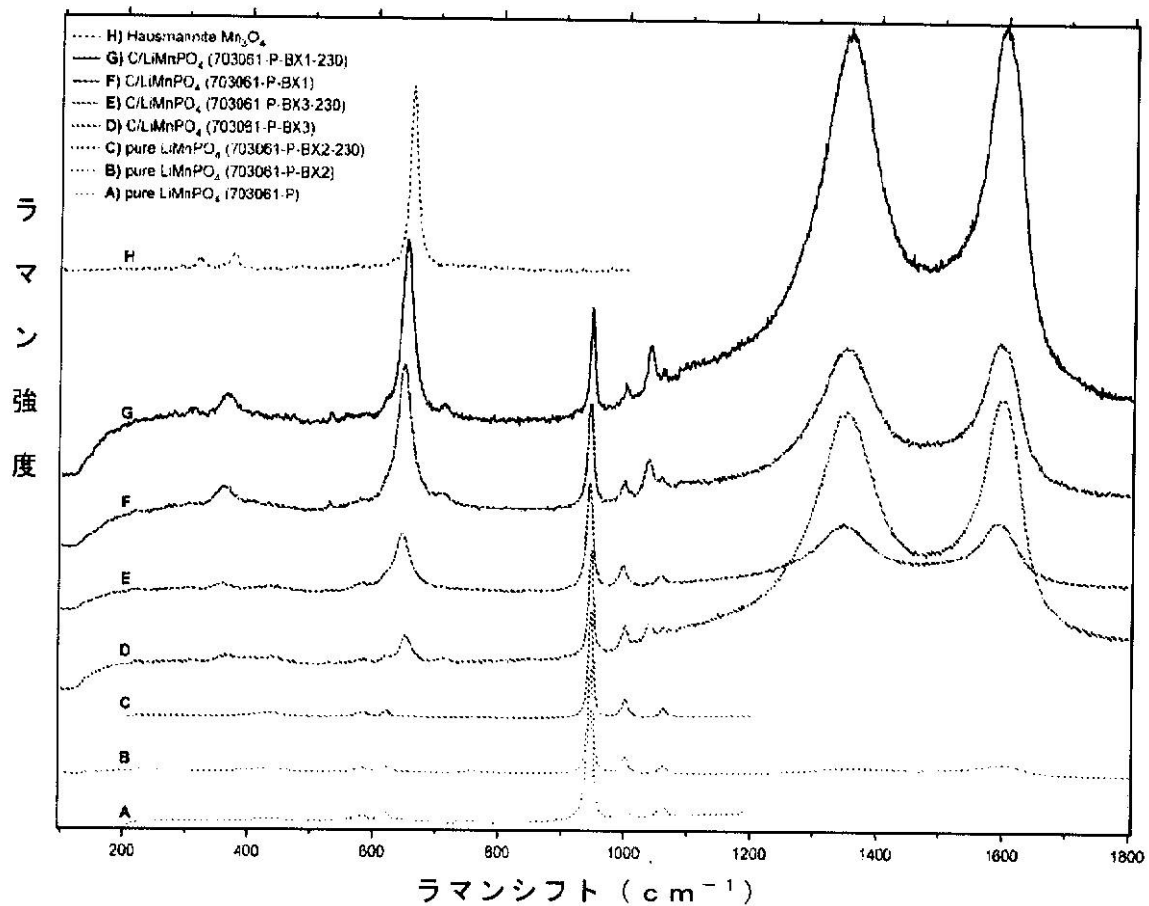
20

30

40

【図 1】

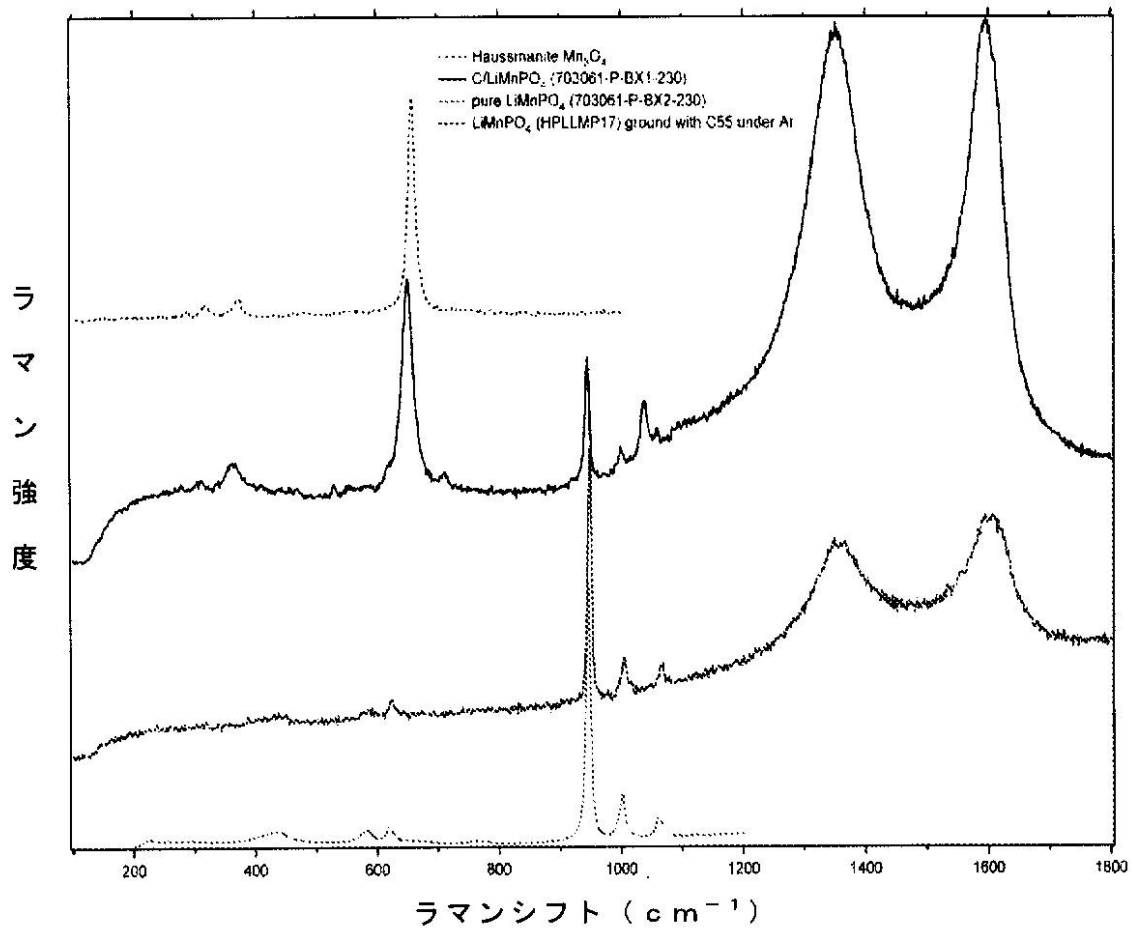
図 1



- H) ハウスマンナイト Mn_3O_4
 G) C/LiMnPO₄ (703061-P-BX1-230)
 F) C/LiMnPO₄ (703061-P-BX1)
 E) C/LiMnPO₄ (703061-P-BX3-230)
 D) C/LiMnPO₄ (703061-P-BX3)
 C) 純粋な LiMnPO₄ (703061-P-BX2-230)
 B) 純粋な LiMnPO₄ (703061-P-BX2)
 A) 純粋な LiMnPO₄ (703061-P)

【図 2】

図 2

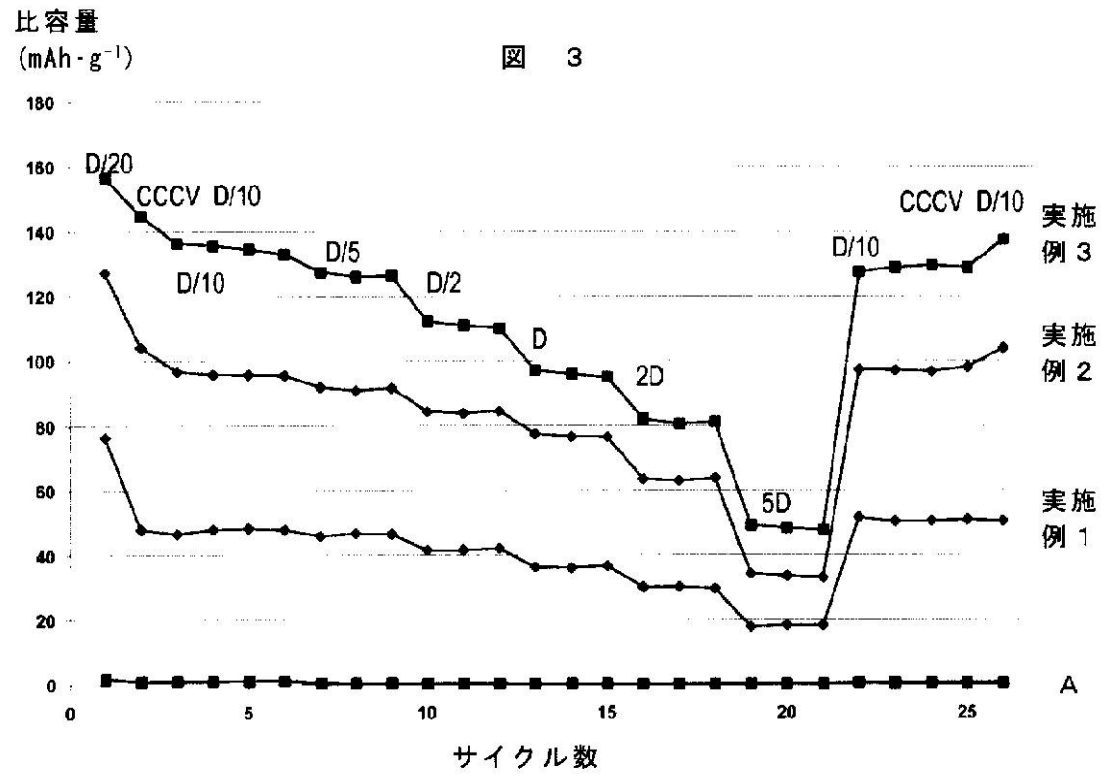


ハウスマンナイト Mn_3O_4 (Hausmanite Mn_3O_4)

純粋な LiMnPO_4 (pure LiMnPO_4)

Ar 下で C55 とともに粉碎した LiMnPO_4
 (LiMnPO_4 ground with C55 under Ar)

【図 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2008/052678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/58 H01M4/62 C01B25/00 ADD. H01M4/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NAM-HEE KWON ET AL.: "Enhanced Electrochemical Performance of Mesoparticulate LiMnPO ₄ for Lithium Ion Batteries" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, vol. 9, no. 6, 3 April 2006 (2006-04-03), pages A277-A280, XP002454685 the whole document	1-14
A	WO 2007/049815 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; HPL S A [CH]; ISONO MOTOSHI [JP]; DREZEN THI) 3 May 2007 (2007-05-03) page 14, paragraph 3 -/-	1-14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 October 2008		23/10/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Maxisch, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2008/052678

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM ET AL: "Synthesis of lithium manganese phosphate nanoparticle and its properties" JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, PERGAMON PRESS, LONDON, GB, vol. 68, no. 5-6, May 2007 (2007-05), pages 1203-1206, XP022118844 ISSN: 0022-3697 the whole document	1-14
T	C.M. JULIEN, M.MASSOT, C.POINSIGNON: "Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures" SPECTROCHIMICA ACTA PART A, vol. 60, 2004, pages 689-700, XP002454686 figures 7,8,10	1-14
A	TARASCON ET AL: "On the benefits of ball milling within the field of rechargeable Li-based batteries" COMPTES RENDUS - CHIMIE, ELSEVIER, PARIS, FR, vol. 8, no. 1, January 2005 (2005-01), pages 17-26, XP005124271 ISSN: 1631-0748 page 20, left-hand column, last paragraph - right-hand column, paragraph 1 page 18, right-hand column, paragraph 3	1-14
O,A	IVAN EXNAR, JAMES MINERS: "Nano-technology solutions enabling industrial battery applications: LiMnPO ₄ synthesized via Polyol" OLIVINES IN LITHIUM BATTERIES, 17 January 2007 (2007-01-17), = 18 January 2007 (2007-01-18) CALTECH, CALIFORNIA, USA	1-14
L	-& IVAN EXNAR & JAMES MINERS: "HPL Presentation: Nano-technology solutions enabling industrial battery applications: LiMnPO ₄ synthesized via Polyol" OLIVINES IN LITHIUM BATTERIES, [Online] 2007, XP002454687 Retrieved from the Internet: URL: http://www.highpowerlithium.com/images/stories/HPL_presentation/HPL_Caltech_2007.pdf [retrieved on 2007-10-11] page 7 - page 12	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2008/052678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007049815 A2	03-05-2007	EP 1957404 A2	20-08-2008
		JP 2007119304 A	17-05-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 イズナル, イヴァン

スイス国 シイエイチ - 4 4 5 2 イッティンゲン, ヴィボームシュトラッセ 1 6

(72)発明者 ドゥレーゼン, ティエリー

スイス国 シイエイチ - 1 0 5 3 キューギィ, シイエイチ. デ プティ - エッセール 7

(72)発明者 ツカロヴァ, マルケータ

チェコ共和国 1 8 2 0 0 ブラハ 8, カンコフスケーホ 1 2 3 6

(72)発明者 マイナース, ジェームズ

スイス国 シイエイチ - 1 2 7 6 ジャンジャン, ルテ ドゥ シェズレ 6 3

(72)発明者 フランク, オタカール

チェコ共和国 1 8 2 0 0 ブラハ 8, ファムフリコヴァ 1 1 4 3 / 1 3

(72)発明者 カヴァン, ラディスラフ

チェコ共和国 1 8 2 0 0 ブラハ 8, ナ スロヴァンス 3 4

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 BA16 BA17 CA01 CB12 DA02 DA10 EA08 FA17

FA18 GA02 GA05 HA01 HA02 HA14