

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4292317号  
(P4292317)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 46 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-514693	(73) 特許権者 バレンス テクノロヂー、 インコーポレ イテッド アメリカ合衆国、 ネバダ 89015、 ヘンダーソン、コネストガ ウエイ 3 01
(86) (22) 出願日 平成9年9月4日(1997.9.4)	(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫
(65) 公表番号 特表2001-500665 (P2001-500665A)	(74) 代理人 弁理士 平山 巖
(43) 公表日 平成13年1月16日(2001.1.16)	(74) 代理人 弁理士 野▲ざき▼ 照夫
(86) 国際出願番号 PCT/US1997/015544	(74) 代理人 弁理士 三輪 正義
(87) 国際公開番号 W01998/012761	
(87) 国際公開日 平成10年3月26日(1998.3.26)	
審査請求日 平成16年3月5日(2004.3.5)	
(31) 優先権主張番号 08/717, 979	
(32) 優先日 平成8年9月23日(1996.9.23)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムをインターカレーションするリチウム含有リン酸塩、及びリチウム二次電池における正極または負極物質としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

名目上の一般式、 $Li_{3-x}M'yM''_{2-y}(PO_4)_3$  (ここでM'およびM''は同じあるいは相互に異なり、少なくともM'およびM''の一つは、複数の酸化状態を有し、 $0 < y < 2$ ) で示される電極活性物質を含む第1の電極；インターカレーション活性物質を含む第2の対向電極および電解質を含み、第1の条件においては $x = 0$ で、第2の条件においては $0 < x < 3$ であり、M'およびM''はそれぞれ、金属あるいは半金属であり、少なくともM'およびM''の一つは、第1の条件における酸化状態よりも大きな酸化状態を有するリチウム二次電池。

【請求項 2】

少なくともM'およびM''の一つは、前記活性物質における初期状態の酸化状態よりも高い酸化状態になりうる元素である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

M'およびM''の両方が前記活性物質における初期状態の酸化状態よりも高い酸化状態になりうる元素である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

M'およびM''はそれぞれ遷移金属である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

M'およびM''はそれぞれ独立にTi(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Mo(モリブデン)およびCu(銅

よりなる群から選択される請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属であり、前記活性物質における初期状態の酸化状態より酸化されないものである請求項 1 または 6 記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

少なくとも M' および M'' の一つは、周期律表 1 族の金属、周期律表 2 族の金属、Al よりなる群より選択される請求項 1、6 または 7 記載のリチウム二次電池。

10

【請求項 9】

少なくとも M' および M'' の一つは、Al, Mg, Ca および K よりなる群より選択される請求項 1、6、7 または 8 記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属であり、前記活性物質における初期状態の酸化状態より酸化されるものである請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

少なくとも M' および M'' の一つは、Si, Te, Se, Sb, As, Sn, Pb よりなる群より選択される請求項 1 または 10 記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 12】

前記電極活性物質は名目上の一般式  $Li_3V_2(PO_4)_3$  で示される請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】

前記対向電極は、金属酸化物、金属カルコゲナイド、炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択されたインターカレーション活性物質を含む請求項 1 から 12 記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 14】

前記対向電極は、グラファイトを含む請求項 1 から 13 記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 15】

30

前記正極は、導電性希釈材を含む請求項 1 から 14 記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記導電性希釈材は炭素である請求項 15 記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記導電性希釈材はカーボンブラックである請求項 16 記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】

前記カーボンブラックは  $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 平均小面積を有する請求項 17 記載のリチウム二次電池。

【請求項 19】

前記正極は、5 ~ 30 重量%のカーボンブラックを含む請求項 1 から 18 記載のいずれかのリチウム二次電池。

40

【請求項 20】

前記正極は、バインダを含む請求項 1 から 19 記載のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 21】

バインダはエチレン プロピレン ジエン 3 元モノマー、ポリビニリデンジフルオリド、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレン 酢酸ビニルコポリマーよりなる群から選択される請求項 20 記載のリチウム二次電池。

【請求項 22】

前記正極は、3 ~ 20 重量%のバインダを含む請求項 1 から 21 記載のいずれかのリチウム二次電池。

50

## 【請求項 2 3】

0 < y < 2 である請求項 1 から 2 2 記載のいずれかのリチウム二次電池。

## 【請求項 2 4】

電気化学セルを動作させる方法であって、

a . ( 1 ) 名目上の一般式、 $Li_{3-x}M'yM''_{2-y}(PO_4)_3$  (ここで、M' および M'' はそれぞれ、金属あるいは半金属であり、M' および M'' は同じあるいは相互に異なり、少なくとも M' および M'' の一つは、その初期状態の酸化状態よりも高い酸化状態になりうる元素であり、0 < y < 2) で示される電極活性物質を含む第 1 の電極、( 2 ) インターカレーション活性物質を含む第 2 の対向電極およびその間に介在する電解質とを含む電気化学セルを準備する工程と、

b . 前記電気化学セルを充電するため、前記電極活性物質よりリチウムイオンを電氣的に脱インターカレーションし、第 2 の対向電極に前記リチウムイオンを移行させる工程と、

c . 前記移行させたりチウムイオンの少なくとも一部を前記第 2 の対向電極から電氣的に離脱させて、第 1 の電極の電極活性物質に再インターカレーションし、放電中に電気化学エネルギーを前記セルから得る工程を含み、

工程 ( a ) で、x = 0、

工程 ( b ) の後で、かつ工程 ( c ) 前で、0 < x < 3、

工程 ( c ) の後、工程 ( b ) および工程 ( c ) が連続して繰り返される方法。

## 【請求項 2 5】

少なくとも M' および M'' の両方が、前記活性物質における初期状態の酸化状態よりも高い酸化状態になりうるものである請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 6】

M' および M'' はそれぞれ遷移金属である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 7】

M' および M'' はそれぞれ独立に Ti (チタン)、V (バナジウム)、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Mo (モリブデン) および Cu (銅) よりなる群から選択される請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 8】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属である請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 2 9】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属であり、前記活性物質における初期状態の酸化状態より酸化されないものである請求項 2 4 または 2 8 記載の方法。

## 【請求項 3 0】

少なくとも M' および M'' の一つは、周期律表 1 族の金属、周期律表 2 族の金属、Al よりなる群より選択される請求項 2 4、2 8 または 2 9 記載のいずれかの方法。

## 【請求項 3 1】

少なくとも M' および M'' の一つは、Al、Mg、Ca および K よりなる群より選択される請求項 2 4、2 8、2 9 または 3 0 記載のいずれかの方法。

## 【請求項 3 2】

少なくとも M' および M'' の一つは、非遷移金属であり、前記活性物質における初期状態の酸化状態より酸化されるものである請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 3】

少なくとも M' および M'' の一つは、Si、Te、Se、Sb、As、Sn、Pb よりなる群より選択される請求項 2 4 または 3 2 記載の方法。

## 【請求項 3 4】

工程 ( a ) において、前記電極活性物質は名目上の一般式  $Li_3V_2(PO_4)_3$  で示される請求項 2 4 記載の方法。

## 【請求項 3 5】

前記対向電極は、金属酸化物、金属カルコゲナイド、炭素、グラファイトおよびそれらの

10

20

30

40

50

組み合わせよりなる群から選択されたインタカレーション活性物質を含む請求項 2 4 から 3 4 記載のいずれかの方法。

【請求項 3 6】

前記対向電極は、グラファイトを含む請求項 2 4 から 3 5 記載のいずれかの方法。

【請求項 3 7】

前記正極は、導電性希釈材を含む請求項 2 4 から 3 6 記載のいずれかの方法。

【請求項 3 8】

前記導電性希釈材は炭素である請求項 3 7 記載の方法。

【請求項 3 9】

前記導電性希釈材はカーボンブラックである請求項 3 8 記載の方法。

10

【請求項 4 0】

前記カーボンブラックは  $70 \pm 5 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 平均小面積を有する請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 1】

前記正極は、5 ~ 30 重量%のカーボンブラックを含む請求項 2 4 から 4 0 記載のいずれかの方法。

【請求項 4 2】

前記正極は、バインダを含む請求項 2 4 から 4 1 記載のいずれかの方法。

【請求項 4 3】

バインダはエチレン プロピレン ジエン 3元モノマー、ポリビニリデンジフルオリド、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレン 酢酸ビニルコポリマーよりなる群から選択される請求項 4 2 記載の方法。

20

【請求項 4 4】

前記正極は、3 ~ 20 重量%のバインダを含む請求項 2 4 から 4 3 記載のいずれかの方法。

【請求項 4 5】

前記電極活性物質は名目上の一般式  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  で示される請求項 2 4 から 4 4 記載のいずれかの方法。

【請求項 4 6】

$0 < y < 2$  である請求項 2 4 から 4 5 記載のいずれかの方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、電極活性物質として使用可能な改良物質、このような改良物質の製造方法、および、このような物質により作成された、電池の電気化学セル用電極に関する。

【背景技術】

リチウム電池は、電気化学的活性（電気的活性）物質を含む1以上のリチウム電気化学セルで形成される。このようなセルは、通常、アノード（負極）と、カソード（正極）と、間隔をおいて設けられた正極と負極の間に介在する電解質とを含む。金属リチウムアノードを有し、金属カルコゲン化合物カソード活性物質を含有する電池が公知となっている。一般的に、電解質は、通常、非水（非プロトン性）有機溶媒などの1以上の溶媒にリチウム塩を溶解させたものからなる。その他の電解質としては、それ自体イオン伝導性を有するポリマーと共にイオン伝導性媒体、通常、金属粉体または塩を含む高分子基体と呼ばれる電気絶縁性の固体電解質がある。従来より、セルの放電時は、セルの負極がアノードであると定義されている。金属リチウムアノードと金属カルコゲン化合物カソードを有するセルは、初期状態で充電される。放電時には、金属アノードからのリチウムイオンは、電解液を介してカソードの電気化学的活性（電気的活性）物質へと移動し、外部回路に電気エネルギーを放出する。

40

最近、リチウム金属アノードを、リチウム金属カルコゲン化合物やリチウム金属酸化物などのインターカレーションアノードに置き換えることが提案されている。コークスやグラファイトなどの炭素アノードもインターカレーション物質である。このような負極は、セル内

50

に電気活性対を形成するために、リチウム含有インターカレーションカソードと共に使用される。この様なセルは、初期状態では充電されていない。電気化学エネルギーの供給に使用するためには、この様なセルを充電して、リチウム含有カソードからアノードへとリチウムを移行させなければならない。放電時には、リチウムは、アノードからカソードへと戻される。その後の再充電の際に、リチウムは、アノードへと戻され、再インターカレーションされる。その後の充放電の際、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) は電極間を移動する。遊離金属元素を含まないこの様な再充電可能な電池は、再充電可能イオン電池またはロッキングチェア電池と呼ばれている。米国特許 No. 5, 418, 090、No. 4, 464, 447、No. 5, 130, 211 を参照。

好適な正極活性物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  が含まれる。コバルト化合物は比較的高価であり、ニッケル化合物は合成が難しい。比較的経済的な正極は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  であるが、その合成法は公知であり、ほぼ化学量論的な量のリチウム含有化合物とマンガン含有化合物の反応である。リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) は、すべて、この様なカソードを含むセルの充電容量に大きな容量損失が起こるという共通の短所がある。すなわち、1 原子ユニット未満のリチウムが電気化学反応に寄与するので、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  から利用可能な初期容量 (Amp 時間 / g) が理論容量よりも小さい。この様な初期容量値は、初期サイクル動作時に大幅に低下し、この容量は、その後のサイクル動作毎にさらに低下する。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の比容量は、最高で 148 mA 時間 / g である。当業者が述べているように、最も望まれていることは、約 110 ~ 120 mA 時間 / g の可逆的な容量である。理論容量 (全てのリチウムが  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  から抽出されると仮定した場合) と、セルの動作中に観測されるようにリチウム 0.8 原子ユニットしか抽出されない場合の実際の容量との間に、大きな差があることは明白である。 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  では、セルの動作中にリチウム約 0.5 原子ユニットしか可逆的に循環しない。例えば、米国特許 No. 4, 828, 834 において Nagaura らが述べているように、容量低下を抑制する試みがなされた。しかし、現在公知の通常使用されているアルカリ遷移金属酸化物は比較的低容量である。したがって、セルでの使用時における大きな容量損失という欠点のない、好適な容量を有するリチウム含有カルコゲン化物電極物質を得るのは未だ困難である。

#### 【特許文献】

米国特許 No. 4, 828, 834

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、式量ユニットあたりのリチウム含量の高い新規なリチウム含有リン酸塩物質を提供する。電気化学的相互反応の際に、この物質はリチウムイオンを脱インターカレーションし、かつ、可逆的にリチウムイオンを循環することができる。また、本発明は、この新規なリチウム含有リン酸塩、好ましくはリチウム金属リン酸塩で形成された電極を含む再充電可能なリチウム電池を提供する。さらに、この新規なリン酸塩の製造方法と、電気化学セルにおいてこのリン酸塩を使用する方法を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

したがって、本発明は、電解質と、整合性を有する活性物質を含む第 1 の電極と、新規なリン酸塩物質を含む第 2 の電極とからなる再充電可能なリチウム電池を提供する。この新規な物質は、好ましくは正極活性物質として用いられ、整合性を有する負極活性物質との間で可逆的にリチウムイオンを循環する。リン酸塩は、リチウムをリン酸塩の式量ユニットあたり 2 原子ユニットの割合で過剰に含み、電気化学的相互反応の際に、式量ユニットあたりのリチウムイオンの割合が減少することが望ましい。望ましくは、リチウム含有リン酸塩は、名目上の一般式  $\text{Li}_a\text{E}'_b\text{E}''_c(\text{PO}_4)_3$  で表され、初期状態においては a は約 3 であり、サイクル中においては 0 < a < 3 で変化し、b と c は両方とも 0 よりも大きく、b と c の合計が約 2 である。ある実施例においては、元素 E' および E'' は同一である。別の実施例においては、E' および E'' は互いに異なる。E' と E'' の少なくとも

10

20

30

40

50

一方は、リチウムリン酸塩化合物中に最初に存在する酸化状態よりも高い酸化状態をとることが可能な元素である。したがって、 $E'$ と $E''$ の少なくとも一方は、複数の酸化状態を有する。 $E'$ と $E''$ の両方ともが、複数の酸化状態を有してもよく、リン酸塩化合物中に最初に存在する状態から酸化可能であってもよい。 $E'$ と $E''$ の少なくとも一方は、金属または半金属であることが望ましい。また、 $E'$ と $E''$ の少なくとも一方は、金属であることが好ましい。金属リン酸塩は、名目上の一般式 $Li_3M'_bM''_c(PO_4)_3$ で表され、 $M'$ と $M''$ はそれぞれ金属であり、 $b$ と $c$ の合計が約2であり、 $M'$ と $M''$ は $E'$ と $E''$ に対して示した酸化性と酸化状態の条件を満たすことが好ましい。上記の条件を満たす数多くの組み合わせが可能である。例えば、ある実施例では、 $M'$ と $M''$ はそれぞれ遷移金属である。式 $Li_3M'M''(PO_4)_3$ が2つの異なる金属 $M'$ 、 $M''$ を含む更に別の実施例において、一方の金属 $M'$ は、非遷移金属、半金属から選択することができる。別の実施例においては、この様な非遷移金属は、単一の酸化状態しかなく、最終的な化合物 $Li_3M'M''(PO_4)_3$ における酸化状態からそれ以上に酸化不可能である。この場合、 $M'$ は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、その他のI族、II族金属などの金属から選択することができる。この場合、 $M''$ は、複数の酸化状態を有する金属であり、最終生成物における酸化状態から酸化可能であり、 $M''$ は、好ましくは遷移金属である。別の実施例においては、非遷移金属は、複数の酸化状態を有する。複数の酸化状態を有する半金属としては、セレンウムやテルリウムが例示される。複数の酸化状態を有するその他の非遷移金属としては、錫や鉛がある。金属元素には、半導体などの金属、半金属が含まれ、シリコン(Si)、テルリウム(Te)、セレンウム(Se)、アンチモン(Sb)、砒素(As)が含まれる。金属リン酸塩は、また、名目上の一般式 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(PO_4)_3$ で表され、リチウムを脱インターカレーション、再挿入する能力を示している。 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(PO_4)_3$ は、 $M'$ と $M''$ の相対量が $0 < y < 2$ で変化してもよく、 $M'$ および $M''$ がそれぞれいくらかは存在していることを示す。 $x$ 値と $y$ 値について同様の条件を $Li_{3-x}E'_yE''_{2-y}(PO_4)_3$ に適用する。対向電極の活性物質は、本発明のリチウム金属リン酸塩と整合性のあるものであればどのような物質でもよい。リチウム金属リン酸塩を正極活性物質として使用する場合には、金属リチウムを負極活性物質として用いてもよく、この場合、セルの使用中にリチウムが金属負極から脱離、添加される。負極は、非金属インターカレーション化合物であることが望ましい。負極は、金属酸化物、特に遷移金属酸化物、金属カルコゲン化合物、炭素、グラファイト、および、これらの混合物からなる群より選択される活性物質を含むことが好ましい。また、アノード活性物質としては、グラファイトが好ましい。本発明のリチウム金属リン酸塩を負極物質として用いてもよい。

#### 【発明の効果】

本発明は、広く使用されているカソード活性物質に関わる容量問題を解決するものである。本発明の好適な $Li_3M'M''(PO_4)_3$ 活性物質を含むセルの容量は、例えば $LiMn_2O_4$ よりもはるかに向上することが見出されている。本発明のリチウム金属リン酸塩を含む最適セルは、現在使用されているあらゆるリチウム金属酸化物をはるかに上回る性能を有する。好ましいことに、本発明の新規なリチウム金属リン酸塩化合物は、製造が比較的簡単で、商業ベースの生産に容易に適用でき、しかも、比較的低コストであり、非常に優れた比容量を有する。

本発明の目的、特徴、長所として、改良された充放電特性と高放電容量を有し、サイクル動作中において完全な状態を保持する改良型のリチウムベースの電気化学セルまたは電池が含まれる。また、高放電容量の長所と比較的小さな容量低下を組み合わせたカソード活性物質を提供することを目的とする。さらに、本発明の目的は、空気や水分と容易に反応する現在の正極と比較して、より経済的に、より便利、迅速かつ安全に製造可能な正極を提供することである。また、簡単に大量生産するための商業規模の製造に供するカソード活性物質を生成する方法を提供することを目的とする。

これらおよびその他の目的、特徴、長所は、以下の好適な実施例の説明、請求項、添付図面から明らかになるであろう。

10

20

30

40

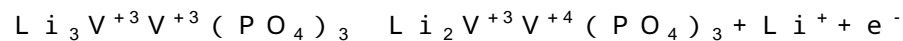
50

# 【発明を実施するための最良の形態】

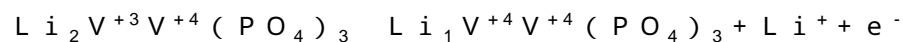
本発明は、電極活性物質として、初めてリチウム ( $\text{Li}^+$ ) イオン源として使用可能なリチウム含有リン酸塩物質、好ましくはリチウム金属リン酸塩を提供する。好適な  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  から  $x$  個のリチウムイオンを抽出する際に、かなりの容量が達成される。好適なリチウム金属リン酸塩から得られるこのような比容量は、現在使用されているカソード活性物質の一例である  $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) からの比容量をはるかに上回るものである。本発明の方法において、電気化学エネルギーは、リチウム金属リン酸塩 ( $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ ) からのリチウムの脱インターカレーションにより得られる。例えば、 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  の式量ユニットあたりのリチウムが脱離した場合、 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (ただし、 $\text{M}_2 = \text{V}_2$ ) において、バナジウムは、バナジウム  $\text{III}$  からバナジウム  $\text{IV}$  または  $\text{V}$  へと酸化される。

10

リチウムバナジウムリン酸塩の式量ユニットあたり 1 リチウムが脱離した場合、 $\text{V}^{\text{III}}$  は  $\text{V}^{\text{IV}}$  へと酸化される。電気化学的反応は、以下に示すとおりである。

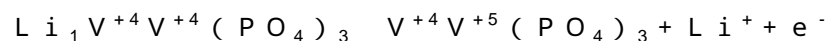


以下のように、さらに抽出が可能である。



バナジウムの平均的な酸化状態は、 $+4$  ( $\text{IV}$ ) である。バナジウムの両原子は、 $+4$  の電荷を帯びていると考えられており、バナジウム原子の 1 つが  $+3$  の電荷を有し、もう 1 つが  $+5$  の電荷を有することは考えにくい。好ましいことに、最後のリチウムイオンの脱離によって、以下の式による更なる酸化が可能である。

20



包括的な式  $\text{Li}_3\text{V}^{+3}\text{V}^{+3}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{V}^{+4}\text{V}^{+5}(\text{PO}_4)_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^-$  において、ここに示す反応による電気化学的酸化の際に、この物質は  $197 \text{ mA 時間/g}$  の理論容量を有する。 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  からのリチウムの電気化学的抽出についての記述は、今まで知られていない。同様に、 $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$  などの混合金属化合物は、2 つの酸化可能な元素を含んでいる。一方、 $\text{Li}_3\text{AlTm}(\text{PO}_4)_3$  は、1 つの酸化可能な金属と遷移金属 ( $\text{Tm}$ ) を含んでいる。

以下に更に詳述する図 1 ~ 4 は、リチウム金属対向電極 (負極) と  $\text{EC}:\text{DMC}-\text{LiPF}_6$  電解液を含むセルにおいて、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対して約  $3.0 \text{ V} \sim 5.0 \text{ V}$  でリチウムを正極と負極間で循環させて本発明のリチウム金属リン酸塩カソード (正極) をテストした場合の実際の使用時の容量を示す。

30

別の態様においては、本発明は、電解質と、インターカレーション活性物質を含む負極と、負極活性物質へのインターカレーションのためにリチウムイオンを脱インターカレーションする能力を特徴とするリチウム金属リン酸塩活性物質を含む正極とで構成されたリチウムイオン電池を提供する。リチウム金属リン酸塩は、名目上の一般式  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  で表されることが望ましい。ある態様においては金属  $\text{M}'$  および  $\text{M}''$  は同一であり、また、別の態様においては金属  $\text{M}'$  および  $\text{M}''$  は互いに異なる。望ましくは、リン酸塩は、化合物  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (ただし、 $\text{M}$  は遷移金属であり、 $\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Mn}$  であることが最も望ましい) である。リチウム金属リン酸塩は、好適な組成とリチウム脱インターカレーション能力を示す名目上の一般式  $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  で表される化合物であることが好ましい。本発明は、従来のカソード活性物質に関わる容量問題を解決するものである。従来の活性物質に関わるこのような問題は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を例として用いた米国特許  $\text{No. } 5,425,932$  において  $\text{Tarascon}$  が述べている。同様の問題が、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  など全てではないが多数のリチウム金属カルコゲン化合物で観察される。本発明は、このような容量問題を克服し、かつ、カソード活性物質の潜在能力の大部分を利用可能とし、従来の活性物質と比較して大きな向上を図れることを実証する。初期状態における正極活性物質は、分子式  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  で表される。セルにおいて用いた場合、正極活性物質は、 $x$  個のリチウムイオンを脱インターカレーションして、負極にインターカレーションする (ただし、脱インターカレーションされるイオン量  $x$  は、0 よりも大きく、3 以下の量である)。したがって、充放電サイクル中には、 $x$

40

50

値は、0以上3以下の $\times$ 値として変化する。

正極リチウム金属リン酸塩活性物質を生成して、電気化学セルでテストし、結果を図1～4に報告した。典型的なセル構造を図5を参照しながら説明する。

本発明の新規な活性物質を使用した電気化学セルまたは電池について、以下に説明する。従来においては、電気化学セルは、第1の電極と、第1の電極と電気化学的に反応する対向電極と、両電極間でイオンの伝達が可能な電解質とからなる。電池とは、1以上の電気化学セルを言う。図5を参照して、電気化学セルまたは電池10は、負極側12、正極側14、その間に介在する電解質/セパレータ16を有する。負極は、放電中はアノードであり、また、正極は、放電中はカソードである。負極側は、通常ニッケル、鉄、ステンレス鋼、銅箔からなる集電体18と、負極活性物質20を含む。正極側は、通常アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼からなり、任意に導電性保護被膜箔を有する集電体22と、正極活性物質24を含む。電解質/セパレータ16は、通常、固体電解質またはセパレータ/電解液である。固体電解質は、通常、イオン伝導性媒体を含む高分子基材を言う。電解液は、通常、溶媒とアルカリ金属塩とからなり、イオン伝導液を構成する。後者の場合、アノードとカソードの分離は、例えば、グラスファイバなどの素材の比較的不活性な層によって維持される。電解質は、本発明の本質的な特徴ではない。本質的には、4.5V以上まで安定な如何なるリチウムイオン含有伝導性電解質も使用することができる。本質的に、セル内で正極と負極を有間隔に、かつ、互いに電氣的絶縁状態に維持するために、如何なる方法を用いてもよい。したがって、セルの本質的な特徴は、正極と、正極から電氣的に絶縁された負極と、正極と負極の間に介在するイオン伝導性媒体である。適切なセパレータ/電解質、溶媒、塩は、非プロトン性極性溶媒のイオン伝導液とアルカリ金属塩を含む固体基材を示す米国特許No. 4,830,939と、米国特許No. 4,935,317、No. 4,990,413、No. 4,792,504、No. 5,037,712に例示されている。上記の各特許は、すべて参照によりここに組み込まれている。本発明の電極は、バインダ、活性物質、炭素粉末(炭素粒子)を混合することによって作成される。望ましくは、バインダはポリマーである。バインダ、活性物質、炭素を含有するペーストが、集電体上にコーティングされる。

#### 正極

本発明のリチウムリン酸塩化合物、好ましくはリチウム金属リン酸塩の活性物質を含有する正極は、以下の方法で作成される。正極用の組成は以下のとおりである。すなわち、50～90重量%の活性物質( $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ )、導電性希釈材としての5～30%のカーボンブラック、3～20%のバインダである。上記の範囲は重要ではない。活性物質の量は、25～85重量%の範囲でもよい。各電極の作成について、以下に説明する。正極は、リチウム金属リン酸塩(活性物質)と、バインダとしてのEPDM(エチレン-プロピレン-ジエンモノマー)の混合物から作成され、炭素粉末導電性希釈材として、Shawinigan Black<sup>(R)</sup>が使用された。炭素粉末導電性希釈材は、リチウム金属リン酸塩の導電性を向上するために用いる。Chevron Chemical Company(サンラモン、カリフォルニア)製のShawinigan Black<sup>(R)</sup>は、約 $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET平均表面積を有する。その他の適切なカーボンブラックとしては、Super P<sup>(TM)</sup>やSuper S<sup>(TM)</sup>の商品名でSedemaの子会社のMMMから発売されており、この炭素のBET表面積は約 $65 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。(MMMの会社は、ベルギーのブリュッセルにある。)適切な高分子バインダとしては、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン3元モノマー)、PVDF(ポリビニリデンジフルオライド)、エチレン-アクリル酸コポリマー、EVA(エチレン-酢酸ビニルコポリマー)、コポリマー混合物などが例示される。Polysciences Corporation製の分子量120,000のPVDF、もしくは、Exxon CorporationからEPDM2504<sup>(TM)</sup>の商品名で発売されているEPDMを使用することが望ましい。EPDMは、Aldrich Chemical Companyからも入手可能である。炭素粉末とバインダに関する記述は代表的な例であり、本発明はこれに限定されない。例えば、その他の炭素粉末としては、Exxon Chemicals,

10

20

30

40

50



Inc. (シカゴ、イリノイ) から Ketjen Black EC600JD<sup>(R)</sup> の商品名で市販されており、平均分子量 240,000 のポリアクリル酸が、BF Goodrich (クリーブランド、オハイオ) から Good-Rite K702<sup>(TM)</sup> の商品名で市販されている。本発明の正極は、リチウム金属リン酸塩活性物質、バインダ (EPDM)、炭素粒子 (Shawinigan Black<sup>(R)</sup>) の混合物からなる。これらは、溶媒と混配合される。適切な溶媒としては、キシレンがある。混合物は、最終的な電極の所望の厚さが達成できるように、アルミニウム箔集電体に塗布される。

#### 電解質

炭素対向電極を使用する場合、完全なセルの作成に使用される電解質は、EC/DMCの組み合わせであることが好ましい。すなわち、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) である。EC:DMCの割合は、重量比で約 2:1 である。一般的に、リチウム金属アノードを使用する場合、電解質の選択にはあまり制約がない。重量比 2:1 の EC:DMC でもよいし、例えば、重量比 50:50 の EC:PC (プロピレンカーボネート) でもよい。何れの場合も、好適な塩は、1 モルの  $\text{LiPF}_6$  である。正極および負極は、ガラスファイバ層を用いて分離状態に維持される。この様な分離は、Celgard<sup>TM</sup> の層を使用しても達成できる。Hoechst-Celanesse Corp. の 25  $\mu$  厚の多孔質ポリプロピレン、Celgard 2400<sup>TM</sup>。

#### 負極

前記の正極と電解質と共に使用する電気化学セルは、様々な負極活性物質のうちの 1 つを含有している。ある実施例においては、負極は金属リチウムとしてもよい。更に望ましい実施例においては、負極は、金属酸化物やグラファイトなどのインターカレーション活性物質である。金属酸化物活性物質を使用する場合、電極の成分としては、金属酸化物、導電性カーボンブラック、バインダを、正極に関する上記の割合で含む。代表的な例としては、限定しないが、コークス、グラファイト、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  がある。好適な実施例においては、負極活性物質はグラファイト粒子である。テスト目的で正極の容量を決定するために、リチウム金属活性物質を用いてテストセルを作成した。電池として使用されるセルを作成する場合、非金属のインターカレーショングラファイト電極が好ましい。好適なグラファイトベースの負極は、約 80 ~ 95 重量%、より好ましくは約 90% のグラファイト粒子を含み、残量はバインダで構成する。好ましくは、アノードは、以下のようにグラファイトスラリーから作成される。300 g の 120,000 分子量の PVD (Poly Science) をジメチルホルムアミド 300 ml に混合することによって、ポリビニリデンジフルオライド (PVDF) 溶液を調製する。混合物は、磁気攪拌機を用いて 2 ~ 3 時間攪拌し、全ての PVDF を溶解する。PVDF は、アノード内でグラファイトのバインダとしての機能を果たす。次に、先ず 36 g のグラファイト (SFG-15) を 38.5 g の PVDF 溶液に加えることによって、PVDF/グラファイトスラリーを調製する。この混合物を市販のホモゲナイザまたはブレンダを用いて均質化する。(例えば、Cole-Palmer Instrument Co. (ナイルス、イリノイ) の Tissue Homogenizer System。) スラリーの粘度は、PVDF 溶液を加えて約 200 cp に調節する。ドクターブレードコーティング法などの標準的な溶液流延法によって、スラリーを素銅箔上にコーティングする。(あるいは、上記のように高分子接着促進層を有する銅箔上にスラリーをコーティングすることもできる。) スラリーを調製するに際して、グラファイトを微粉碎したり乾燥したりする必要がなく、また、グラファイトアノード組成物に導電性カーボンブラックを添加する必要もない。最後に、電気化学セルを作成する前に、約 150 で 10 時間電極を乾燥させ、残留水を除去する。

ある実施例において、負極は、活性物質としてリチウム金属リン酸塩化合物を含む。 $\text{Li}_3\text{V}^{+3}\text{V}^{+3}(\text{PO}_4)_3$  の場合、 $\text{V}^{+3}$  は、理論的には  $\text{V}^{+2}$  に還元される。 $\text{Li}_3\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+3}(\text{PO}_4)_3$  についても、 $\text{Fe}^{+2}$  が  $\text{Fe}$  の通常の安定な酸化状態であるので、理論的には同様の活性が可能である。これにより、更に 2 個のリチウムイオンの挿入が可能となるはずである。すなわち、 $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (ただし、 $x$  は約 2) である。

以下、様々な電気化学セル作成方法と電極成分生成方法について説明する。しかし、新規性は独特の正極物質そのものと正極物質と負極物質の組み合わせにあるので、本発明は、如何なる特定の作成方法にも限定されない。したがって、他の電気化学セルおよび電池の作成方法を選択することも可能であり、これについては、例えば、米国特許 No. 5, 435, 054 (Tonder & Shackley)、No. 5, 300, 373 (Shackley)、No. 5, 262, 253 (Golovin)、No. 4, 668, 595、No. 4, 830, 939 (Lee & Shackley) などの先行技術に記載されている。上記の各特許は、すべて参照によりここに組み込まれている。

ある実施例において、本発明は、名目上の一般式  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  の化合物の生成方法を提供する。この方法は、リチウム含有化合物、1以上の金属酸化物、リン酸含有化合物を準備することを含む。好ましくは、リチウム含有化合物はリチウム塩であり、リン酸化合物はリン酸塩である。リチウム化合物、1以上の金属酸化物、リン酸ベースの化合物を、前記の名目上の一般式を与えるような割合で混合する。この様な前駆体化合物を先ず混合し反応させる。反応は、熱により開始し、好ましくは非酸化/還元雰囲気において行い、リチウム、金属酸化物からの金属、リン酸塩を結合させて、 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  を生成する。化合物を反応させる前に、粒子を混合してほぼ均質な前駆体粉体混合物を生成する。この様な混合は、好ましくは揮発性溶媒を用いて湿潤混合物を生成することによって行い、混合粒子を圧縮して、粒子同士が接触状態にあるペレット状にする。前駆体化合物は、前記の生成物の一般式を与えるような割合で存在することが望ましいが、リチウム化合物は、前駆体の化学量論的な混合物と比較して約5%過剰量のリチウムが存在するのがよい。酢酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムなど、数々のリチウム化合物が前駆体として利用可能であるが、固相反応の場合、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) が好ましい。前記の前駆体化合物は、一般的に結晶状、顆粒状、粉状であり、一般的に、粒子状である。多種のリン酸塩が知られているが、リン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) を用いることが好ましい。一般式  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  (ただし、 $\text{M}'$  と  $\text{M}''$  は同じ金属であり、バナジウムなどの遷移金属である) の化合物が望ましい場合、好適な前駆体としては5酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) がある。

出発物質は、数々の供給源から入手可能であり、以下のものが典型的である。一般式  $\text{V}_2\text{O}_5$  の5酸化バナジウムは、Kerr McGee、Johnson Matthey、Alpha Products (マサチューセッツ、ダバス) など数々の供給会社から入手できる。5酸化バナジウムは、融点約690、分解温度1750、粒子サイズ約60メッシュ(250μ)未満であり、18での比重は3.357g/ccであり、赤黄色の結晶粉体である。また、5酸化バナジウムのCASナンバーは1314-62-1である。あるいは、5酸化バナジウムをアンモニウムメタバナデート ( $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ ) から生成してもよい。アンモニウムメタバナデートを約400~約450の温度に加熱して、5酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) へと分解する。5酸化バナジウムの生成法は、米国特許 No. 3, 728, 442、No. 4, 061, 711、No. 4, 119, 707 に記載されており、これらの特許は参照によりここに組み込まれている。

別の実施例においては、 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}'$  および  $\text{M}''$  は互いに異なり、金属、好ましくは遷移金属である) の生成のために、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化クロム ( $\text{CrO}_2$ 、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) などの金属酸化物粉体のうち異なる2つのものを選択する。組成  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  が2つの異なる金属  $\text{M}'$ 、 $\text{M}''$  を含む場合の更に別の実施例においては、一方の金属  $\text{M}'$  は、非遷移金属、半金属から選択される。別の実施例においては、非遷移金属は、単一の酸化状態を有し、最終生成物  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  におけるその酸化状態からそれ以上に酸化不可能である。この場合、 $\text{M}'$  は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、その他のI族、II族の金属、I族アルカリ元素などの金属、半金属から選択される。半金属は、当技術において周知のように、周期律表の右側に位置し、非金属を金属からほぼ隔てている。この場合、 $\text{M}''$  は、複数の酸化状態を有する金属であり、最終生成物の酸化状態から酸化可能である。 $\text{M}''$  は

10

20

30

40

50

、遷移金属であることが好ましい。遷移金属 (Tm) がクロム、モリブデンである場合の例として、それぞれ、 $\text{Li}_3\text{KCr}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{KMn}(\text{PO}_4)_3$ がある。

#### 【実施例 1】

以下、 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ 化合物活性物質を生成する好ましい方法について説明する。 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ を生成する方法を、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3)$ の生成により説明する。基本的な方法は、リチウム化合物、好ましくは炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、金属酸化物、好ましくは 5 酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) と、リン酸誘導体、好ましくはリン酸アンモニウム酸塩、リン酸アンモニウム、 $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ または  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$  との間の反応を行うことが含まれる。前駆体出発物質は、それぞれ、Aldrich Chemical Company、Fluka など数々の化学会社から入手できる。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ のほぼ化学量論的な混合物で生成した。しかし、5%過剰量のリチウムを(炭酸リチウムとして)用いることにより、 $\text{Li}_2\text{O}$ としてのリチウムの損失を最小限にした。先ず、前駆体物質をメタノール溶液中で約 30 分間密に混合粉碎した。密に混合した化合物を乾燥させ、ペレット状に圧縮した。反応は、オープン中で好適な傾斜加熱率 1 / 分で約 725 の温度まで加熱することによって行い、約 12 時間 725 に維持して炭酸塩を分解した。同じ傾斜加熱率 (1 / 分) で約 875 の温度まで加熱を継続し、混合物をこの温度に約 2 4 時間維持した。この反応は、全て還元雰囲気で純粋水素ガス気流下で行なった。流量は、オープンのサイズと還元雰囲気を維持するのに必要な量による。この実施例で用いたオープンのサイズに基いて、流量 25 cm<sup>3</sup>/分を用いた。24 時間後にオープン

ンを冷却し、この場合、約 3 / 分の速度で冷却が行われた。そして、この全工程を更に 24 時間の間もう一度繰り返した。この繰り返し工程も還元雰囲気下で行なった。還元雰囲気を与えるために水素ガスが選択されたが、還元雰囲気を得るためにその他の方法を用いてもよい。

前記の合成方法の一般的な態様は、様々な出発物質に適用できる。例えば、リチウム源として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の代わりに  $\text{LiOH}$  や  $\text{LiNO}_3$  塩を用いてもよい。この場合、融点異なるので第 1 の工程の温度が異なり、 $\text{LiOH}$  の場合は 450 であり、 $\text{LiNO}_3$  の場合は 700 である。酸化バナジウム  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}^{+5}$ ) は、リン酸陰イオンの酸化力と結びつくので、強力な還元剤、例えば水素雰囲気により相殺しなければならない。あるいは、低酸化状態のバナジウム化合物、例えば  $\text{V}_2\text{O}_3$  も使用できる。これは、3+状態のバナジウムである。しかし、 $\text{PO}_4$  の存在により、ある程度の酸化が起こる可能性があるので、還元剤を使用する。例えば、Ar : H<sub>2</sub> の 90 : 10 混合物を使用することができる。リチウム、金属、リン酸塩を含む他の前駆体にも同様の考え方を適用する。選択された前駆体の相対的な酸化力や塩の融点によって、一般的な方法における還元剤の選択、その還元力、流量、還元温度などの調整を行う。

最終生成物は、ライムグリーン色であり、その CuK X 線回折パターンは、図 6 に示すようにこの物質の予想ピークの全てを含むものであった。X 線回折は、CuK 線 ( $\lambda = 1.5418$  ) を使用して行なった。図 6 に示されているパターンは、単一の酸化物  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  と一致している。これは、散乱角 2θ (シータ) を X 軸にとった場合のピーク位置により証明される。X 線パターンは、前駆体酸化物の存在によるピークがなく、固相反応がほぼ完結していることを示している。原子吸光分光分析によるリチウムとバナジウムの化学分析によると、リチウム 5.17 重量%、バナジウム 2.6 重量%であった。これは、リチウム 5.11%、バナジウム 2.5% という予想結果に近い。

化学分析と X 線パターンは、本発明の生成物が、確かに、包括的な名目上の一般式  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  に対応する名目上の一般式  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  であることを証明している。「名目上の一般式」という用語は、原子種の相対的な割合が 2% ~ 5% 程度、通常 1% ~ 3% 程度若干変化することを意味する。

#### 【実施例 2】

上記のように生成した  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  を電気化学セルでテストした。正極は、「正極」の項で説明したように作成した。負極は金属リチウムとした。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の重量比 2 : 1 の混合物に 1 モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解したものである。セルを約 3.0 V ~ 約 4.3 V でサイクル動作させ、図 1、2、3、4 A、4 B に示す性能を得た。

図 1 は、実施例に記載したようなリチウム金属対向電極を使用し、本発明の  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  正極活性物質に基づくテストセルの電圧プロファイルを示す。図 1 に示すデータは、電気化学的電圧分光 (EVS) 技術に基づいている。電気化学的電圧分光 (EVS) 技術に基づいて、電気化学的、動力学的データを記録した。この様な技術は、Synth. Met. 28, D217 (1989); Synth. Met. 32, 43 (1989); J. Power Sources, 52, 185 (1994); Electrochimica Acta, Vol. 40, No. 11, 1603 (1995) において J. Barker が記述しているように、先行技術では公知である。図 1 は、本発明の  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ 、具体的には  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  活性物質のリチウムイオン反応の可逆度が非常に高く、予想外のレベルであることを明確に示し、強調している。正極は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  活性物質を約 16.8 mg 含んでいた。バインダと導電性炭素希釈材を含む電極総重量は、約 31.2 mg であった。正極は、最初の放電時に約 136 mA 時間 / g の性能を示した。図 1 において、充電容量が実質的に 136 mA 時間 / g であり、放電容量が実質的に 131 mA 時間 / g であり、ほとんど容量変化がないという結果となった。図 2 は、図 1 に基づく EVS 差分容量プロットである。図 2 から分かるように、ピークの相対対称性は、好適な電気的可逆性を示しており、ピークに若干の隔たり (充電 / 放電) が存在するが、ゼロ軸の上下のピーク間に良好な相関性が見られる。軸の上側の全てのピーク (セル充電) が軸の下側のピーク (セル放電) と対応しているので、不可逆反応に関するピークはほとんど存在せず、軸の上下のピーク間に隔たりは殆どないと言える。

図 3 は、カソード (正極) 中の約 16.8 mg の  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  活性物質に基づき、約 3.0 V ~ 4.3 V において 0.20 mA /  $\text{cm}^2$  で行なった最初の定電流サイクルの結果を示す。生成時、組立時の初期状態においては、正極活性物質は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  である。セルの充電時において、リチウムは  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  から脱インターカレーションされる。完全充電時には、元のリチウムバナジウムリン酸塩の式量ユニットあたり約 2 ユニットのリチウムが脱離する。結果的に、正極活性物質は、 $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (ただし、 $x$  は 0 よりも大きく 3 よりも小さい) に相当し、カソード物質を  $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して 4.2 V とした場合、このセルの動作時には  $x$  は約 2 となることわかる。この充電状態において、 $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  のリチウムに対する電気化学的電位は、約 4.2 V である。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  から 2 個のリチウムを脱インターカレーションした結果、 $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  となり、これは、約 127 mA 時間 / g に対応し、16.8 mg の活性物質に基づく約 2.2 mA 時間に相当する。次に、セルを放電し、ある量のリチウムを  $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  に再インターカレーションする。平均電圧は、 $\text{Li} / \text{Li}^+$  に対して約 3.8 V である。再インターカレーションは、約 1.54 原子ユニットのリチウムのインターカレーションに比例する約 101 mA 時間 / g に対応する。曲線の底部は、約 3.0 V に相当する。

図 4 は、前記の電解質と上記のように作成した電極とを用いて、115 mA 時間 / g の初期比容量で、3.0 V ~ 4.2 V において、リチウム金属対向電極に対する  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  について 0.25 mA 時間 /  $\text{cm}^3$  で行われたマルチ定電流サイクル動作によって得られたデータを示す。図 4 は 2 部のグラフであり、図 4 A は、 $\text{Li} / \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  セルの優れた再充電性を示し、図 4 B は、セルの良好なサイクル性と容量を示す。113 サイクル後の性能は良好で、 $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  型の電極組成が非常に望ましいことを示す。

本発明の方法により得られた組成は、達成可能な理論容量よりも小さな容量を示していた。これは、生成方法やセル構造が、この注目に値する物質に対して未だ最適化されていないからである。それにもかかわらず、この物質は、その理論容量を鑑みても分かるように、広く使用されている  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  に取って代わる活性物

10

20

30

40

50

質として非常に有望である。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の理論比容量は、約190 mA時間/gである。これは、元の出発物質から3個のリチウム全てを抽出することに基づく。実際、理論容量は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物から抽出されるリチウムの各原子ユニットあたり約66 mA時間に相当する約197 mA時間/gにより近い値である。抽出されたリチウムの各1ユニットが66 mA時間に相当すると仮定すれば、図1において、136 mA/gの抽出された電荷は、2ユニットよりも若干多いリチウムの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からの抽出に相当する。ただし、カリウムの化学的な脱インターカレーションは、カリウム金属リン酸塩からは起こらない。これまで、リチウム含有金属リン酸塩からのリチウムの脱インターカレーションの試みはなされていない。したがって、本発明により証明された電気化学的反応は、今まで提案されたことがないので、注目に値する。本発明の生成物は、相互連結された細隙を有する骨格構造であるナシコン( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ )フレームワークになぞらえられる。また、真のカゴ型構造のラングベナイト型( $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ )構造もある。この様な構造は、結晶を介して可動金属イオンの移動が不可能である。ナシコン型構造には、イオン伝導性を有するものがあるが、導電性は非常に乏しい。また、ナシコン型構造には、固体電解質として使用可能なものもあるが、電極材料としては使用できない。この様なナシコン構造には、その構造内に酸化可能な金属が含まれていないので、イオン抽出ができない。したがって、この様な構造や化合物は、イオン電池やロッキングチェア電池の用途では使いものにならない。公知の技術とは対照的に、本発明は、酸化可能な金属を含むリチウム金属リン酸塩化合物を提供する。この様な金属は、複数の酸化状態をとることができる。金属は、最も高い酸化状態よりも低い酸化状態でリチウム金属リン酸塩化合物中に存在する。したがって、金属は酸化可能であり、1以上の $\text{Li}^+$ イオンを抽出する能力を提供する。これは、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中のVの $\text{V}^{+3}$ から $\text{V}^{+4}$ へ、 $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_3\text{VFe}(\text{PO}_4)_3$ の組成に基づいて、この様なリチウムリン酸塩化合物中のLiの抽出/挿入が可能となる組み合わせが存在する。この様な組み合わせ全ての酸化状態が証明されているわけではないが、実施例と同様に考えられる。脱離あるいは添加された $\text{Li}^+$ 量は、 $E'$ と $E''$ または $M'$ と $M''$ の相対的酸化状態を決定するであろう。 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中のFeは、 $\text{Fe}^{+3}$ から $\text{Fe}^{+4}$ になり、 $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ 中のMnは、 $\text{Mn}^{+3}$ から $\text{Mn}^{+4}$ になり、その他の $\text{Li}_3\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ も同様に、 $\text{Fe}^{+2}$ から $\text{Fe}^{+3}$ になり、 $\text{Co}^{+2}$ から $\text{Co}^{+3}$ になり、 $\text{Cu}^{+2}$ から $\text{Cu}^{+3}$ になり、 $\text{Fe}^{+3}$ から $\text{Fe}^{+4}$ になる。

この様な技術で作成されたリチウムイオン電池は、放電状態で作成され、使用前に状態調整充電(予備充電)が必要である。初期状態(予備充電状態)では、リチウムイオン電池の**アノード**は、グラファイトの場合と同様に、ほぼ無リチウム状態、時には無リチウムイオン状態である。したがって、この様な電池は、元来、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ やリチウム金属を含む電池よりも、安定であり、比較的反応性が低い。

利用可能な電位差を達成するために、**カソード**(正極)が電気化学的に酸化される一方、**アノード**(負極)が還元される。この様に、充電時にある量( $x$ )のリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )が正極を離れて、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ となり、正極が酸化され、その電位が上がる。一方、充電時に $\text{Li}^+$ イオンは負極、好ましくは炭素ベースの負極に受け取られるか、あるいはインターカレーションされ、負極が還元される。結果的に、負極は、リチウム金属電位、すなわち0 Vに非常に近い電位を有する。典型的なグラファイト電極は、炭素6個あたりリチウム約1原子までインターカレーションし、すなわち $\text{Li}_0\text{C}_6$ から $\text{Li}_1\text{C}_6$ になる。放電時には、逆のことが起こり、ある量( $x$ )のリチウム( $\text{Li}^+$ )イオンが負極を離れて、その電位が上がる。リチウムイオンは、正極に戻され(インターカレーションされ)、正極が還元され、その電位が下がる。 $\text{Li}_3\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 化合物を負極に用いたとすれば、充電時には $\text{Li}^+$ イオンは負極に移動し、 $\text{Li}_{3+x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ となり、理論的には $M'$ または $M''$ あるいはその両方ともが高酸化状態を達成することになるであろう。また、放電時に $\text{Li}^+$ イオンは正極に戻されるであろう。

10

20

30

40

50

以上のように、本発明をある実施例に関して説明したが、本発明は上記の記述に限定されるべきではなく、むしろ以下の特許請求の範囲にのみ限定される。

排他的権利あるいは特権を主張する本発明の実施は、以下の請求の範囲に定義される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）を重量比 2 : 1 で含み、さらに 1 モル濃度の  $\text{LiPF}_6$  塩を含む電解液中において、リチウム金属対向電極と組み合わせて、本発明のリチウム金属リン酸塩物質  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  を用いたセルの EVS（電気化学的電圧分光法）の電圧 / 容量プロファイルである。リチウム金属リン酸塩含有電極とリチウム金属対向電極は、前記の溶媒と塩で含浸したガラスファイバのセパレータにより有間隔に保持されている。条件は、約 3.0 V ~ 4.2 V における  $\pm 10 \text{ mV}$  の段階的なものであり、臨界限度電流密度は、 $0.05 \text{ mA} / \text{cm}^2$  以下である。

10

【図 2】図 1 に関する前述のセルに対する EVS 差分容量プロットである。

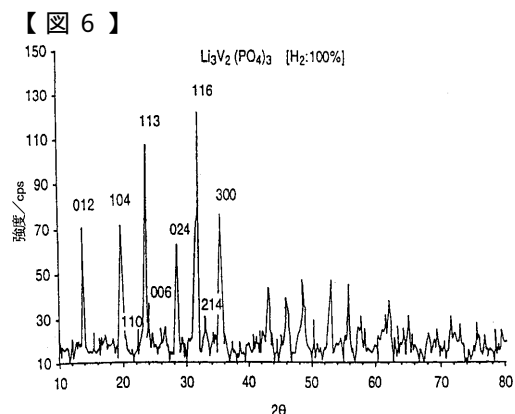
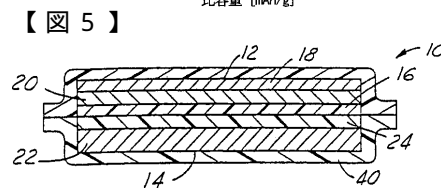
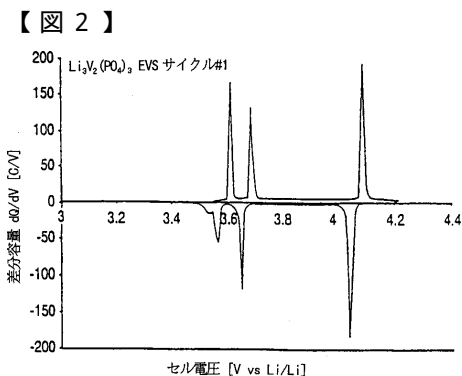
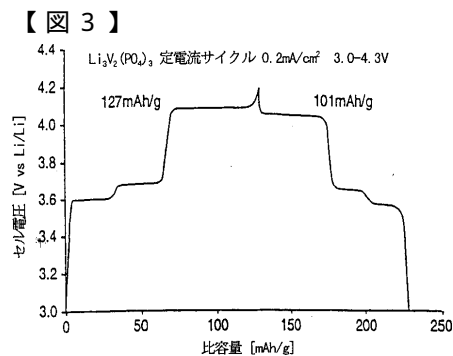
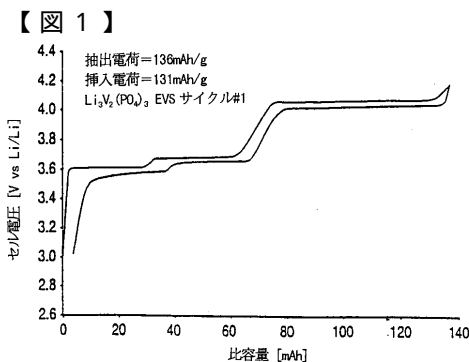
【図 3】3.0 V ~ 4.3 V の範囲における  $\pm 0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  での定電流サイクルを用いて、リチウム金属アノードと共にサイクル動作させた  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の電圧 / 容量プロットである。

【図 4】図 1 に関する前述の電解液を用いてリチウム金属アノードと共にサイクル動作させ、3.0 V ~ 4.2 V において  $\pm 0.25 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で充放電させた  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  のマルチ定電流サイクルに基づく 2 部のグラフである。この 2 部のグラフにおいて、図 4 A は、リチウム金属リン酸塩 / リチウム金属セルの優れた再充電性を示し、図 4 B は、このセルの優れたサイクル動作と容量を示している。

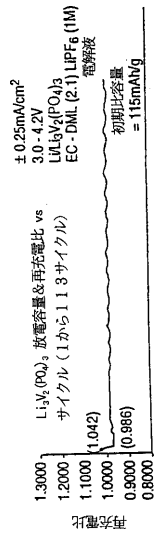
20

【図 5】本発明を実施した薄型電池またはセルの断面図である。

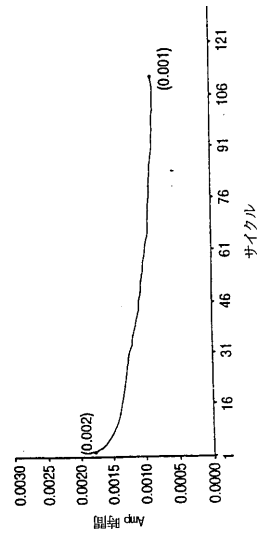
【図 6】  $\lambda = 1.5418$  の Cu K 線を用いて行なった、本発明により生成した  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の X 線回折分析の結果を示す。



【図 4 A】



【図 4 B】



---

フロントページの続き

## (74)代理人

弁理士 森本 義弘

## (72)発明者 バーカー、 ジェレミー

アメリカ合衆国、 ネバダ 89014、 ヘンダーソン、 1700 ノース グリーン ヴァ  
レイ パークウェイ ナンバ 4021

## (72)発明者 サイディ、 モハメット ヤチット

アメリカ合衆国、 ネバダ 89014、 ヘンダーソン、 1800 ノース グリーン ヴァ  
レイ パークウェイ ナンバ 424

審査官 瀧 恭子

## (56)参考文献 特開平10-208730(JP,A)

特表2000-509193(JP,A)

K.S.Nanjundaswamy,A.K.Padhi,J.B.Goodenough,et al, Synthesis,redox potential evalation  
and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds, SOLID S  
TATE IONICS, 1996年 9月 1日, 92, 1-10

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62