

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4387401号
(P4387401)

(45) 発行日 平成21年12月16日 (2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日 (2009.10.9)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 M 4/48 (2006.01) H O 1 M 4/48 1 O 2

請求項の数 18 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2006-342410 (P2006-342410)	(73) 特許権者	503191472
(22) 出願日	平成18年12月20日 (2006.12.20)		ヴァレンス テクノロジー インコーポレ
(62) 分割の表示	特願2001-553213 (P2001-553213)		ーテッド
原出願日	平成12年12月22日 (2000.12.22)		VALENCE TECHNOLOGY,
(65) 公開番号	特開2007-115709 (P2007-115709A)		INC.
(43) 公開日	平成19年5月10日 (2007.5.10)		アメリカ合衆国 ネバダ州 89015
審査請求日	平成19年1月19日 (2007.1.19)		ヘンダーソン コネストガ ウェイ 30
(31) 優先権主張番号	09/484, 919		1
(32) 優先日	平成12年1月18日 (2000.1.18)		301 Conestoga Way,
(33) 優先権主張国	米国 (US)		Henderson, NV 89015
		(74) 代理人	, US
			100083286
			弁理士 三浦 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム金属含有物質の製造方法、生成物、組成物およびバッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子を含み、さらにリチウムと遷移金属を含む出発物質よりのリチウム混合金属酸化物の製造方法において、

前記出発物質は元素状炭素の還元剤を付加的に含み、

前記出発物質を400℃から1200℃の間の温度で加熱してリチウム混合金属酸化物を形成させ、その際、前記出発物質の少なくとも1つの金属は、元素状態に完全に還元されることなく、酸化状態を還元されることを特徴とするリチウム混合金属酸化物の製造方法。

【請求項 2】

粒子を含み、さらにリチウムと遷移金属を含む出発物質よりのリチウム混合金属酸化物の製造方法において、前記出発物質は、酢酸リチウム、硝酸リチウム、リチウムオキサレート、酸化リチウム、リン酸リチウム、リン酸ジ水素化リチウム、リン酸水素化リチウム、バナジウム酸リチウムおよび炭酸リチウムより選択された化合物、

Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Ti、Crおよびそれらの混合物よりなる群から選択された金属の化合物、および

炭素を含む還元剤を付加的に含み、

前記出発物質を400℃から1200℃の間の温度で加熱してリチウム混合金属酸化物を形成させ、その際、前記出発物質の少なくとも1つの金属は、元素状態に完全に還元されることなく、酸化状態を還元されることを特徴とするリチウム混合金属酸化物の製造方

10

20

法。

【請求項 3】

前記出発物質は、酢酸リチウム、硝酸リチウム、リチウムオキサレート、酸化リチウム、リン酸リチウム、リン酸ジ水素化リチウム、リン酸水素化リチウム、バナジウム酸リチウムおよび炭酸リチウムより選択された化合物を含み、反応生成物は単相反応生成物である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記出発物質は、炭酸リチウム、リン酸リチウム、酸化リチウム、バナジウム酸リチウムおよびそれらの混合物よりなる群から選択されたりチウム化合物を含む請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 5】

前記出発物質は、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Ti、Cr およびそれらの混合物よりなる群から選択された金属の化合物を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記出発物質は、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 FePO_4 、 VO_2 、 Fe_3O_4 、 LiVO_3 、 NH_4VO_3 およびそれらの混合物よりなる群から選択された金属化合物を含む請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 7】

前記出発物質は、金属酸化物を含む請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 8】

前記出発物質は、 V_2O_5 を含む請求項 1 または 2 記載の方法。

20

【請求項 9】

前記加熱は、非酸化性雰囲気で行われる請求項 1、2 あるいは 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記還元剤は、グラファイト、カーボンブラックあるいはアモルフォス炭素を含む請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 11】

前記還元剤は、前記出発物質中に化学量論的に過剰に存在している請求項 1、2 あるいは 10 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 12】

炭素および下記的一般式の活物質を含み、前記炭素がその中に分散している請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法によって製造された生成物。



(x は 0.2 以上で、2 以下である)

【請求項 13】

正極電極、負極電極および電解質を含むバッテリーであって、少なくとも一つの電極は請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法で製造された活物質を含むバッテリー。

【請求項 14】

正極電極、負極電極および電解質を含むバッテリーであって、少なくとも一つの電極は請求項 12 記載の生成物を含むバッテリー。

40

【請求項 15】

a) 少なくとも一つの遷移金属および炭素を含む還元剤を含む粒子状の出発物質を用意し、前記出発物質粒子を混合して混合物を形成し、前記混合物を 400℃ から 1200℃ の温度で加熱して、前記出発物質の少なくとも一つの金属を元素状態に完全に還元されことなく、酸化状態を還元して還元金属化合物を形成させる工程、

b) 前記 a) 工程で製造された遷移金属化合物とリチウム化合物を反応させる工程、を含むリチウム混合金属酸化物の製造方法。

【請求項 16】

前記還元剤は、元素状炭素、好ましくはグラファイト、カーボンブラックあるいはアモル

50

フォス炭素を含む請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記還元剤は、化学量論的に過剰に出発物質中に存在する請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

前記遷移金属は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sn およびそれらの混合物からなる群より選択された元素を含む請求項 15 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電極活物質に使用される改良された物質及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウムバッテリーは 1 つ又はそれ以上のリチウム電気化学セル（前記セルは電気化学的活物質（電気活性物質）を含む）から作成される。このようなセルは、典型的にはアノード（正極）、カソード（正極）、及び正極と負極の間に配置された電解質を含んでいる。金属リチウムのアノードと金属含有カルコゲナイド正極活物質を有するバッテリーが知られている。前記電解質は通常、1 種以上の溶媒、一般には非水（非プロトン性）有機溶媒に溶解されたリチウムの塩を含んでいる。他の電解質は一般に高分子マトリックスと呼ばれる固体電解質であり、前記高分子マトリックスは、それ自身、イオン伝導性で電氣的に絶縁体である高分子をイオン伝導性媒体、典型的には金属粉あるいは塩とを組み合わせ

20

【0003】

最近になって、リチウム金属アノードをインサーションアノード、たとえばリチウム金属カルコゲナイドあるいはリチウム金属酸化物に置換することが示唆されている。炭素アノード、たとえばコークス、グラファイトもインサーションアノードである。このような負極は、セル中で電気活性対を形成するため、リチウム含有インサーションカソードとともに使用される。このようなセルは、初期状態では充電されていない。電気化学的エネルギーを放出させるためには、リチウム含有カソードからアノードへリチウムが移動するように、前記セルを充電しなければならない。放電中、リチウムはアノードからカソードへと戻る。その後の再充電においては、リチウムはアノードに戻り、再インサーションされる。続く充放電の場合、リチウムイオン (Li^+) は電極間を移動する。このような、遊離金属種を持たない再充電可能なバッテリーは、再充電イオンバッテリーあるいはロッキングチェアーバッテリーと称されている。

30

【特許文献 1】米国特許第 5, 418, 090 号

【特許文献 2】米国特許第 4, 464, 447 号

【特許文献 3】米国特許第 4, 194, 062 号

【特許文献 4】米国特許第 5, 130, 211 号

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

好ましい正極活物質は LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 を含む。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 LiMn_2O_4 であり、周知の合成法で合成することができる。酸化コバルトリチウム (LiCoO_2)、酸化マンガンリチウム (LiMn_2O_4)、及び酸化ニッケルリチウム (LiNiO_2) の全てに、このようなカソードを含むセルの充電容量は著しい容量損失を蒙るとの共通の不都合がある。すなわち、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 の示しうる初期容量（アンペア時／グラム）は理論的容量よりも小さい。これは 1 原子単位未満のリチウム

50

しか電気化学反応を生じないためである。このような初期容量値は初回のサイクル動作中に著しく減少し、この容量はさらに逐次的サイクル動作毎に減少する。 LiCoO_2 、 LiNiO_2 では、セル動作中、単にリチウムの0.5原子単位しか、可逆的にサイクルしない。容量の減衰を減少させるため、多くの試みがなされている。たとえば米国特許第4,828,834号(Nagaura et al.)に記載されている。しかしながら、現在知られており、そして一般に使用されているアルカリ遷移金属酸化物化合物は比較的低容量になっている。したがって、セル使用時に、大きな容量損失という不利を蒙ることないリチウム含有電極物質を得るのが困難であるのが現状である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、電気化学相互作用を行う場合に、リチウムイオンを放出し、可逆的にリチウムイオンをサイクルさせる(cycling)ことが可能な新規なリチウム混合金属物質を提供する。本発明は前記新規なリチウム混合金属物質から生成された電極を含み、かつ再充電可能なリチウムバッテリーを提供する。前記新規なリチウム混合金属物質を製造する方法および電気化学セルに前記新規なリチウム混合金属物質を使用する方法を提供する。前記リチウム混合金属物質は、リチウム及びリチウム以外の少なくとも一つの他の金属を含む。好ましい物質は、リチウム及びリチウム以外の二つの他の金属を含むリチウム混合金属りん酸塩である。したがって、本発明は、電解質、適当な活物質を含む第一の電極および新規な物質を含む第二の電極を含む再充電可能なイオンバッテリーを提供する。一つの態様では、前記新規な物質はリチウム混合金属りん酸塩であり、好ましくは正極活物質として使用する。前記リチウム混合金属りん酸塩はリチウムイオンを適当な負極活物質との間で可逆的に循環させる。望ましいリチウム混合金属りん酸塩は、基準一般式 $\text{Li}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{c}(\text{PO}_4)_d$ で示される。このような化合物は $\text{Li}_1\text{M}_1\text{aM}_2\text{bPO}_4$ および $\text{Li}_3\text{M}_1\text{aM}_2\text{b}(\text{PO}_4)_3$ を含んでおり、初期状態においては、それぞれ $0 \leq a \leq 1$ あるいは $0 \leq a \leq 3$ である。サイクル中、リチウムのx量が $0 \leq x \leq a$ の範囲で放出される。前記一般式において、 $c+b$ は約2までである。特殊な例としては、 $\text{Li}_1\text{M}_1\text{1-yM}_2\text{yPO}_4$ および $\text{Li}_3\text{M}_1\text{2-yM}_2\text{y}(\text{PO}_4)_3$ を挙げることができる。

【0006】

一つの態様では、M1とM2は同じであることができる。好ましい態様では、M1とM2は相互に異なることができる。M1とM2の少なくとも一つは、前記金属混合リチウムりん酸塩化合物に当初に存在するものよりも高い酸化状態を形成可能な元素である。したがって、M1とM2の少なくとも一つは、りん酸塩化合物より一段階を越える高い酸化状態を有し、かつ基底状態 M^0 以上の一段階を越える高い酸化状態を有している。酸化状態及び原子価状態と言う語は、当業界において、相互に置き換え可能な語として使用されている。

【0007】

他の態様において、M1とM2の両方が一段階を越える高い酸化状態を有することができ、前記金属混合リチウムりん酸塩化合物に当初に存在するものよりも高い酸化状態を形成可能なものであることができる。望ましくは、M2は+2の酸化状態の金属あるいは半金属であり、周期律表(IUPAC周期律表)の2、12及び14族より選択される。望ましくは、M2は非遷移金属および半金属から選択される。一つの実施態様では、M2は単に一段階の酸化状態であり、そのリチウム混合金属化合物における酸化状態から酸化されない。他の実施態様においては、M2は一段階を越える酸化状態である。一段階を越える酸化状態を有する半金属の例として、セレン、テルル、一段階を越える酸化状態を有する他の非遷移金属として、錫および鉛をあげることができる。好ましくは、M2は、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Zn(亜鉛)、Sr(ストロンチウム)、Pb(鉛)、Cd(カドミウム)、Sn(錫)、Ba(バリウム)およびBe(ベリウム)およびそれらの混合物より選択される。他の好ましい態様によれば、M2は+2の酸化状態を有する金属であり、一段階より高い酸化状態を有し、リチウム混合金属化合物をその酸化状態より酸化可能である。

10

20

30

40

50

【0008】

望ましいM1としては、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Mn（マンガン）、Cu（銅）、V（バナジウム）、Sn（錫）、Ti（チタン）、Cr（クロム）及びそれらの混合物より選択される。理解されるように、M1は第一列遷移金属および錫より選択されるのが好ましい。そしてM1は好ましくは初期状態では、+2の酸化状態を有している。

【0009】

好ましい態様では、 $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_2\text{PO}_4$ はオリバイン（olivine）構造であり、 $\text{Li}_3\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_3$ はロンボヘドラル（rhombohedral）あるいはモノクリニック ナシコン（monoclinic Nasicon）構造である。他の態様では、基準一般式（nominal formula）なる語は、原子種の相対比が2～5%のオーダーで、さらに典型的には1～3%のオーダーでわずかに変化する事実を示している。さらに、他の態様では、P（硫黄）の部分はSi（硅素）、S（硫黄）、および／またはAs（ヒ素）で、Oはハロゲン、好ましくはF（フッ素）で置換可能であることを示している。このような態様は、米国特許出願第09/105,748（1,998年6月26日出願）、米国特許出願第09/274,371（1,999年3月23日出願）、全体として参考として組み入れられている1,999年2月16日発行の米国特許第5,871,866号に開示されている。前記出願及び特許は本発明の譲り受け人によって共同所有されている。

【0010】

金属りん酸塩は、基準一般（general）式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{PO}_4$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）あるいは $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-y}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ で示され、大きなリチウム放出及び再インサーション能力を有している。一般（general）なる語は、そのバリエーションを示すM、xおよびyを有する一群の化合物を示す。また、 $2-y$ 、 $1-y$ なる表現は、それぞれM1およびM2の変化可能な相対量を意味している。加えて、上述のように、M1は前述したM1についての金属群の混合物であることができる。さらに、M2は前述したM2についての金属性元素群の混合物であることができる。好ましくは、M2が混合物である場合、2金属元素の混合物であり、M1が混合物の場合、2金属の混合物である。好ましくは、それぞれの金属及び金属性元素は+2の酸化状態を初期のりん酸塩化合物中に有している。

【0011】

対向電極の活物質は本発明のリチウム混合金属りん酸塩と相性の良いいかなる物質も使用することができる。リチウム混合金属りん酸塩が正極活物質として用いられる場合、負極活物質として、金属リチウム、リチウム含有物質あるいは非リチウム含有物質を使用することができる。負極としては、非金属インサーション物質であるのが望ましい。望ましくは、負極は、金属酸化物、特に遷移金属酸化物、金属カルコゲナイド、炭素、グラファイト及びそれらの混合物からなる群の活物質を含む。アノード活物質はグラファイトのような炭素質物質を含むのが好ましい。本発明の前記リチウム混合金属りん酸塩は、負極活物質としても使用できる。

【0012】

他の実施態様において、本発明は基準一般式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}_2(\text{PO}_4)_d$ （ $0 < a \leq 3$ 、 $b+c$ は0より大きく、約2まで、 $0 < d \leq 3$ ）の化合物を製造する方法を提供する。好ましい化合物は、 $\text{Li}_3\text{M}_b\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $b+c$ は約2）および $\text{LiM}_b\text{M}_2\text{PO}_4$ （ $b+c$ は約1）を含む。前記方法は、粒子状の出発物質を供給する工程を含む。出発(原料)物質はリチウム含有化合物、一つあるいはそれ以上の金属含有化合物、りん酸（ PO_4 ）⁻³アニオンを供給可能な物質及び炭素を含む。好ましくは、リチウム含有化合物は粒子状であり、そして一例としてはリチウム塩である。好ましくは、りん酸塩含有アニオン化合物は粒子状であり、例としては金属りん酸塩およびりん酸水素ジアンモニウム（DHP）およびりん酸二水素アンモニウム（ADHP）を含む。リチウム化合物、一あるいはそれ以上の金属化合物及びりん酸化合物は前述の基準一般式で与えられる割合で

10

20

30

40

50

含まれている。出発物質に炭素を混合する。前記炭素は、元素状金属状態に完全還元することなく、一またはそれ以上の金属含有出発物質の金属イオンを還元するのに十分な量が含まれる。過剰の前記炭素及び一つあるいはそれ以上の金属含有化合物（たとえば5～10%過剰）が生成物の特性を向上させるために使用される。反応後残存する少量の炭素は最終電極生成物において伝導性成分として作用する。このような残存炭素は生成活性物質と良好に混合されているため、極めて有用である。したがって、多量の過剰炭素（100%オーダーの過剰炭素）が、前記工程において使用可能である。化合物生成中に、炭素が原料及び生成物に良好に分散する。このことは、多くの利点を生じている。生成物の伝導性が向上するののも一つである。出発物質における炭素粒子の存在は、また結晶性生成物の生成用の核となるものと考えられる。

10

【0013】

出発物質を良好に混合し、相互に反応させる。前記反応は加熱によって開始され、好ましくは、不活性雰囲気中でモノ酸化状態に導く。それによりリチウム、金属化合物よりの金属およびりん酸塩が $Li_aM_1bM_2c(PO_4)_d$ を形成するように組み合わせられる。化合物の反応前に、前記粒子を均一な原料混合物を形成するために相互に混合する。一態様において、原料粉体をジルコニア媒体のようなボールミルで乾式混合する。ついで、混合された粉体をペレットにプレスする。他の態様では、原料粉体をバインダーと混合する。バインダーは粉体の粒子間の反応を妨げないように選択される。したがって、好ましいバインダーは反応温度より低い温度で分解しあるいは蒸散するものである。例として、鋳物油（たとえば、グリセロールあるいはC18炭化水素鋳物油）および反応開始前に炭素残渣を形成するように分解（炭化）する高分子あるいは反応開始前に蒸散する高分子を挙げることができる。また、他の態様においては、相互混合は揮発性の溶媒を使用して湿式混合物を形成するため行われる。ついで、混合粒子を、良好な粒子間接触を得るためにペレット状にする。

20

【0014】

原料化合物は上述の一般式の生成物を形成するような割合で存在することが望ましいが、リチウム化合物は量論的原料混合物よりも、5%オーダーでリチウムが過剰に存在することができる。炭素は、量論的量の100%までの過剰で存在することができる。本発明の方法は、他の新規なあるいは既存の生成物を製造可能である。多くのリチウム化合物が原料として使用できる。たとえば酢酸リチウム（ $LiOOCCH_3$ ）、水酸化リチウム、硝酸リチウム（ $LiNO_3$ ）、リチウムオキサレート（ $Li_2C_2O_4$ ）、酸化リチウム（ Li_2O ）、りん酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、りん酸二水素リチウム（ LiH_2PO_4 ）、バナジウム酸リチウム（ $LiVO_3$ ）及び炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）を挙げることができる。炭酸リチウムは固体状態反応のため好ましい。なぜなら、高い融点を有し、一般に、溶融前に他の原料と反応するからである。炭酸リチウムは600℃を越える融点を有し溶融前に、他の原料の存在下に分解し及び／または効果的に他の原料と反応する。これに対し、水酸化リチウムは約400℃で溶融する。450℃を越える反応温度が好ましい場合、他の原料と良好に反応し、大きな効果を発揮する前に、水酸化リチウムは溶融してしまうだろう。この溶融は反応を制御困難にする。加えて、無水 $LiOH$ は高い吸湿性を備え、反応中に多量の水を放出する。このような水分はオープンから除去する必要があり、生じた生成物を乾燥する必要がある。一つの好ましい様相では、本発明により生じることが可能な固体状態反応が大変好ましいものであることである。なぜならリチウム含有化合物が他の反応物と反応する温度がリチウム含有化合物の溶融前の温度で行われるからである。したがって水酸化リチウムは、いくつかの原料、特にりん酸塩との組み合わせにおいて、本発明の方法で好ましい原料である。本発明の方法は多種類の原料及び比較的広い温度範囲で、経済的なカーボサーマル（carbothermal）ベースのプロセスを達成することが可能である。

30

40

【0015】

前述の原料化合物（出発物質）は一般的に結晶、粒状及び粉状であり、通常粒子用で用いられる。多くの種類のりん酸塩が知られているが、りん酸一水素ジアンモニウム（ NH

50

$4) \text{HPO}_4$ (DAHP) あるいはりん酸二水素アンモニウム $(\text{NH}_4) \text{H}_2\text{PO}_4$ (ADHP) を好ましく使用できる。ADHPおよびDAHPは、原料が相互の存在のもとに分解し、あるいは原料の溶融前に相互に反応することについて、好ましい基準に適合している。金属化合物の例としては、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 、 VO_2 、 LiVO_3 、 NH_4VO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 MgO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CuO 、 SnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO_2 、 PbO 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaO 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を挙げることができる。加えて、いくつかの出発物質が金属イオン及びりん酸源の両方として使用される。たとえば、 FePO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ および $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ である。さらに、リチウムイオンとりん酸の両方を含む Li_3PO_4 および LiH_2PO_4 を使用できる。他の原料の例としては、 H_3PO_4 (りん酸) および P_2O_5 (P_4O_{10}) (酸化リン)、 P_2O_5 の分解生成物である HPO_3 (メタりん酸) を挙げることができる。酸素を、フッ素のようなハロゲンで置換したいときには、出発物質はさらに LiF のようなフッ素化合物を含ませる。また、リンを硅素で置換したいときには、出発物質に、さらに酸化硅素 (SiO_2) を含ませる。同様に、出発物質中に硫酸アンモニウムを含ませることによって、リンを硫黄で置換することができる。

10

【0016】

出発物質は多くの供給源より入手可能である。下記に示すのは典型例である。一般式 V_2O_5 五酸化バナジウムが、多くの供給者、たとえばケアー マクジー (Kerr McGee)、ジョンソン マッセー (Johnson Matthey) あるいはアルファ プロダクト オブ デーバース マサチューセツ (Alpha Products of Davers, Massachusetts) などから入手することができる。五酸化バナジウムはCAS番号1314-62-1である。酸化鉄 Fe_2O_3 は一般的で、かつ極めて安価な粉末状で同じ供給者より入手できる。他の上述の原料物質は上述の供給者を含め、周知の供給者より入手可能である。

20

【0017】

本発明の方法は出発物質を炭素の存在下に、たとえば $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ のような、他の種々の新規な生成物および周知の生成物を生成させるための反応に使用することができる。ここで、炭素は出発物質化合物の金属イオンを還元する作用を行い、還元金属イオンを含む生成物を形成する。本発明の方法は、特に生成された生成物にリチウムを添加するのに有益である。このため前記生成物は金属元素イオン、つまりリチウムイオン及び他の金属イオンを含み、それによって、混合金属生成物を形成する。一例として、炭素存在下に五酸化バナジウムとリチウムを反応させて、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ を生成する反応を挙げることができる。ここで、出発金属イオン $\text{V}^{+5}\text{V}^{+5}$ は最終生成物で $\text{V}^{+4}\text{V}^{+5}$ に還元される。単相 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ を直接、独立して生成する方法は以前知られていない。

30

【0018】

前述のように、リチウム化合物が溶融する前の温度で、反応を行うのが好ましい。この温度は約 400°C あるいはこれを越える温度である。望ましくは 450°C 以上、好ましくは 500°C 以上である。そして一般的に高温で早急に行うのが好ましい。種々の反応は、排出ガスとして CO あるいは CO_2 の生成を含んでいる。高温における平衡は CO 形成を促進する。反応のいくつかは、 600°C を越えた温度範囲で行われる。もっとも望ましくは 650°C 以上、さらに好ましくは 700°C 以上、さらに好ましくは 750°C 以上である。多くの適当な反応に適した温度範囲は $700\sim 950^\circ\text{C}$ あるいは約 $700\sim 800^\circ\text{C}$ である。

40

【0019】

一般的に高い温度の反応は CO 排出ガスを生成し、そして量論的には、低温で CO_2 排出ガスを生成する場合に比較して多くの炭素が要求される。これは、 C から CO_2 への反応の還元効果は C から CO への反応の還元効果より大きいからである。 C から CO_2 への反応は、酸化状態を $+4$ に増加する (0 から $+4$) ことを含んでいる。そして C から CO への反応は酸化状態 $+2$ に増加する (基底状態 0 より $+2$) ことを含んでいる。高温は、

50

一般的に約650℃より約1,000℃の範囲を示し、低温は約650℃までを指している。1200℃より高い温度は、必要だと考えられていない。

【0020】

一つの態様では、本発明の方法は、電極活物質として適当な構造とリチウム含量を備えた望ましい生成物を生成するように炭素の還元性を独自に制御するのに有用である。本発明の方法は、経済的に、かつ慣例の方法でリチウム、金属そして酸素を含む生成物を生成するのを可能にする。原料から酸素を排出させることなく、原料をリチウム酸塩にする能力、そして金属の酸化状態を変化させる能力は、以前は要求されていない。これらの利点は、酸化物を備えた還元剤、炭素によって、少なくとも部分的に達成されている。なぜなら、温度が上昇するので、生成の自由エネルギーは、より負となるからである。このよう
10
な炭素酸化物は低温より高温の方が安定である。この特徴は、原料金属イオンの酸化状態より還元された酸化状態の一あるいはそれ以上のイオンを有する生成物を生成するときに使用される。この方法は、新規な生成物及び新しい方法で周知の生成物を生成するため、炭素量、時間及び温度を組み合わせるのに効果的である。

【0021】

温度についての議論に戻ると、700℃において、炭素より一酸化炭素及び炭素より二酸化炭素への両反応が生じる。600℃近傍では、CからCO₂への反応が支配的反應である。800℃近傍では、CからCOへの反応が支配的反應である。CからCO₂への反応の還元効果が大きいいため、結果として、還元すべき金属の一原子単位について必要な炭素量は小さくなる。炭素から一酸化炭素への場合、炭素のそれぞれの原子単位は基底状態
20
0よりプラス2価に酸化される。したがって、一酸化状態により還元される金属イオン(M)のそれぞれの原子単位は、1/2の炭素原子単位が必要になる。炭素から二酸化炭素の反応の場合、一酸化状態により還元されるそれぞれの金属イオン(M)について、1/4の炭素原子単位が量論的に要求される。なぜなら、炭素は基底状態0よりプラス4価の酸化状態に移行するからである。このような関係は還元される金属イオンのそれぞれに適用され、望ましい酸化状態におけるそれぞれの還元単位に適用される。

【0022】

出発物質を10℃/分の割合の上昇速度で、好ましくは約2℃/分の速度で加熱する。しかして、好ましい反応温度に上昇させ、反応物(出発原料)を前記反応温度で数時間保持する。加熱は、好ましくは非酸化状態あるいは不活性ガスで行う。たとえばアルゴンあ
30
るいは真空雰囲気で行う。もし望めば可能であるけれども、好都合なことに、還元性雰囲気であることを必要としない。反応後、好ましくは生成物を、上昇温度より雰囲気温度(室温)(10℃から40℃)に冷却する。望ましくは冷却を上記上昇温度に近い速度、好ましくは2℃/分で冷却を行う。このような冷却速度は最終生成物の望ましい構造を達成するために適切であることが見いだされた。100℃/分のオーダーの冷却速度で生成物を冷却することも可能である。いくつかの例では、このような早い冷却速度が望ましい。

【発明の効果】

【0023】

本発明は広く使用されているカソード活物質の有する容量の問題点を解決する。本発明による好ましい活物質を有するセルの容量及び容量維持は、従来の物質より改良されてい
40
る。本発明によるリチウム混合金属りん酸塩を含むセルは、一般的に使用されているリチウム金属酸化物化合物より潜在的に良好な挙動を示す。好都合なことには、本発明による新規なリチウム金属りん酸塩を製造する新しい方法は、比較的経済的であり、商業的生成物に容易に適用可能である。

【0024】

本発明による目的、特徴及び効果はリチウム混合金属りん酸塩をベースとした電気化学セルあるいはバッテリーを含む。本発明による他の目的は、良好な放電容量と容量維持の利点を備えた電極活物質を提供することである。本発明はまた電極活物質を製造する方法を提供することであり、前記方法は多量生産用の商業的スケールの生産を行うことが可能
50
である。

【0025】

これらの及び他の目的、特徴及び効果は、本発明の好ましい実施態様、特許請求の範囲及び添付図面より明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明はリチウム混合金属りん酸塩を提供し、前記リチウム混合金属りん酸塩はリチウムイオン (Li^+) を放出しあるいはインサージョンする電極活物質として使用される。前記リチウム混合金属りん酸塩よりリチウムイオンを抽出する場合、大きな容量を達成できる。一つの態様では、電気化学エネルギーは、適当な対向電極と組み合わせられ、リチウム混合金属りん酸塩、 $\text{Li}_{a-x}\text{M1}_b\text{M2}_c(\text{PO}_4)_d$ からリチウムを x 量抽出することによって得られる。リチウム量 x をリチウム混合金属りん酸塩の一般式単位に対し除去するとき、 M1 は酸化される。他の態様では、金属 M2 も酸化される。したがって、少なくとも M1 および M2 の一つは、りん酸塩化合物中のリチウムが除去されることで初期状態より酸化される。本発明による例の一つの $\text{LiFe}_{1-y}\text{Sn}_y\text{PO}_4$ の混合金属化合物を考察すると、 Fe および Sn の二つの酸化可能な成分を有している。これに反し、 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ は一つの酸化可能金属、すなわち Fe を有している。

【0027】

他の態様によれば、本発明は電解質、インサージョン活物質を有する負極電極、前記負極活物質にインサージョンリチウムイオンを放出することができるリチウム混合金属りん酸塩を含む正極電極を含むリチウムイオンバッテリーを提供するものである。リチウム混合金属りん酸塩は、望ましくは基準一般式 $\text{Li}_a\text{M1}_b\text{M2}_c(\text{PO}_4)_d$ で示される。 M1 および M2 は同じであることができるが、好ましくは異なるほうがよい。望ましいりん酸塩化合物中の M1 としては、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 V 、 Sn 、 Ti 、 Cr 及びそれらの混合物の群より選択される。 M1 は、もっとも望ましくは、前記群より選択された遷移金属あるいはその混合物である。もっとも好ましくは、 M1 は $+2$ 価あるいは $+2$ の酸化状態を有している。

【0028】

他の態様では M2 は、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Pb 、 Cd 、 Sn 、 Ba および Be およびそれらの混合物の群より選択される。もっとも好ましくは、 M2 は $+2$ 価あるいは $+2$ の酸化状態を有する。望ましいリチウム混合金属りん酸塩は、基準一般式 $\text{Li}_{a-x}\text{M1}_b\text{M2}_c(\text{PO}_4)_d$ で示され、 x 量のリチウムを放出するために、好ましい組成と能力を有している。したがって、充電及び放電のサイクル中、 x の値は 0 以上、 a 以下に変化する。本発明は従来のカソード活物質による容量における問題点を解決する。かかる従来のカソード活物質における問題点は米国特許第 $5,425,932$ 号にタラスコン (Tarascon) が、例として LiMn_2O_4 を使用して、記載している。似たような問題点は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 にも見られ、全てではないにしても、多くのリチウム金属カルコゲナイドにも見られる。本発明はカソード活物質の大きな容量を利用可能で、かつ維持可能であることを提示する。

【0029】

リチウム金属りん酸塩 $\text{Li}_a\text{M1}_b\text{M2}_c(\text{PO}_4)_d$ 化合物を製造する、好ましい新規な方法が開示されるであろう。加えて、前記新規な方法は、他のリチウム金属化合物を形成にも適用され、同様に開示される。基本的方法はリチウム化合物、好ましくは炭酸リチウム (LiCO_3)、金属化合物、たとえば五酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化鉄 (Fe_2O_3) および／または水酸化マグネシウムおよびりん酸誘導体、好ましくはりん酸アンモニウム、りん酸水素ジアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 間の反応を行うことを含んでいる。原料出発物質のそれぞれは、アルドリッチ ケミカル コンパニー ($\text{Aldrich Chemical Company}$) およびフルカ (Fluka) を含む多くの供給者より入手可能である。ここに開示されている方法を使用して、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ および $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を、 Li_2CO_3 、それぞれの金属化合物および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ のほぼ量論的から製造することができる。炭素粉末もこれらの材料に含

10

20

30

40

50

まれる。原料物質を、まず、緊密に混合し、約30分、粉体を乾燥する。次に前記緊密に混合された化合物をプレスしてペレットにした。反応は適当な昇温速度で高温にするオーブン中で行われ、反応生成物を完全に生成させるため、前記高温に数時間保持する。反応全体は非酸化性雰囲気、純アルゴンガス流中で行われた。前記流速はオーブンの寸法及び前記雰囲気を保持するのに必要な量に依存する。前記オーブンは反応期間の終わりには、冷めるままにされ、アルゴン下で所望の速度で冷却される。例示的な及び好ましい昇温速度、高い反応温度、反応時間は、ここに記載されている。一つの態様では、2°/分の昇温速度で、750℃から800℃の場合、8時間の保持時間（反応時間）が適当である。反応1、2、3及び4を参照されたい。反応5の他の変形例では、反応温度は600℃であり、保持時間は約1時間であった。反応6の他の変形例では、二段階加熱が行われる。第一段階では300℃に加熱され、次いで、850℃の温度に加熱される。

10

【0030】

上記合成工程の通常の態様は種々の出発物質に適用可能である。リチウム含有化合物は、 Li_2O （酸化リチウム）、 LiH_2PO_4 （りん酸水素リチウム）、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （しゅう酸リチウム）、 LiOH （水酸化リチウム）、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （水酸化リチウム一水和物）および LiHCO_3 （炭酸水素リチウム）を含む。金属化合物は還元剤、炭素の存在下に還元される。同様な考察がリチウム金属含有およびりん酸含有原料にも適用できる。還元の容易さ、選択された原料、反応熱力学的条件、反応運動学、塩の融点のような熱力学的条件は、一般的な手法、たとえば炭素還元剤の量及び反応温度のような手法で調整可能である。

20

【0031】

後に詳述する図1から図21は、本発明のカソード物質（正極）に実際に使用した時の特徴的データ及び容量を示す。いくつかの実験は炭素系の対向電極を備えたセルによって行われた。全てのセルはEC：DMC-LiPF₆電解質を備えている。

【0032】

典型的なセル構成は図22及び図23に記載されており、このようなセル及びバッテリーは本発明による新規な活物質に有効に用いられる。ここに記載された好ましいセル構成は例示であって、本発明で限定されないものであることを注意されたい。実験は、後述のように、しばしば、全及び半セルをベースとして行われた。実験目的のために実験セルは、しばしばリチウム金属電極を用いて製造された。バッテリーとして使用するセルを形成するとき、本発明によるインサージョン正極とグラファイト炭素負極を使用することが好ましい。

30

【0033】

典型的積層バッテリーセル構造10は図22に記載されている。前記バッテリーセルは負極電極側12、正極電極側14およびそれらに挟着された電解質／セパレータ16を含んでいる。負極電極側12は集電体18を含み、正極電極側14は集電体22を含む。銅集電ホイル18は、好ましくは開口のある網状グリッド（open mesh grid）で、その上に負極部材20が設けられている。前記負極部材20はインサージョン物質、たとえば、高分子バインダー物質に分散された炭素あるいは低電圧リチウムインサージョン化合物を含んでいる。電解質／セパレータフィルム16部材は、好ましくは可塑性共重合体である。この電解質／セパレータは、好ましくは、高分子セパレータ、及び適当なイオン伝導用の電解質を含む。電解質／セパレータは前記電極上に置かれ、正極部材24でカバーされる。前記正極部材は、高分子バインダーマトリックス中に微細粉リチウムインサージョン組成物を含む。アルミニウム集電ホイルあるいはグリッド22が、前記構成を完成させる。保護容器材40が前記セルを被い、空気及び湿気よりセルを保護する。

40

【0034】

他の実施態様では、図23による複合セルバッテリー構造は、銅集電体51、負極電極53、電解質／セパレータ55、正極電極57及びアルミニウム集電体59で製造されている。集電体部材のタブ52及び58がバッテリー構造のそれぞれの端子を形成している。ここで、「セル」及び「バッテリー」なる語は、アノード／電解質／カソードを含む個

50

々のセルおよびスタックに構成された複合セルを示している。

【0035】

正極電極の成分の重量比は、通常50～90重量%の活物質、導電性希釈剤であるカーボンブラック5～30%、イオン伝導性を低下させることなく相互に粒子を接触させ、保持するため選択されたバインダー3～20%である。上記範囲に限定されるものではなく、電極中の活物質の量は25～95重量%であることができる。負極電極は約50～95重量%の適当なグラファイト、残部バインダーを含む。典型的な電解質セパレータフィルムは、適当なカラミ揮発シリカ1部について2部の高分子を含む。導電性溶媒は多くの適当な溶媒及び塩を含む。望ましい溶媒及び塩は、米国特許第5,643,695号及び5,418,091号に記載されている。一例としては、EC：DMC：LiPF₆の約60：30：10の混合物である。

10

【0036】

溶媒は単独あるいは混合物で使用され、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、ラクトン、エステル、グリムス、スルホキシド、スルホランなどを含む。好ましい溶媒は、EC／DMC、EC／DEC、EC／DPCおよびEC／EMCである。塩は5重量%から65重量%の範囲、好ましくは8重量%から35重量%を含まれる。

【0037】

当業者は慣用のメタルバーおよびドクターブレード装置を使用してキャストイング溶液よりフィルムを形成するため使用される多くの方法を理解しているだろう。通常、共重合体組成物の自己支持フィルムを形成するために、適当な温度で十分に空気乾燥する。積層組立セル構造は、金属板間を約120～160℃の温度でプレスする慣用的方法で行うことができる。積層に続いて、バッテリーセル物質には、滞留可塑剤あるいは低沸点の溶媒で可塑剤を抽出した後の乾燥シートを入れることができる。可塑剤抽出溶媒は限定されるものではなく、メタノールあるいはエーテルがしばしば使用される。

20

【0038】

セパレータ膜成分16は一般に高分子であり共重合体を含む組成物が好ましい。好ましい組成物は75～92%のフッ化ビニリデンと8～25%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（Atocchem North America社よりKynar Flexとして入手可能である）と有機溶媒可塑剤とのものである。このような高分子組成物は、電極部材成分の製造用にも好ましいものである。なぜなら、積層界面の相性が良好であるからである。可塑剤溶媒は、一般に電解質塩用の溶媒として使用される種々の有機化合物の一つを使用することができる。たとえば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびこれらの化合物の混合物を使用することができる。ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートおよびトリブトキシエチルフタレートのような高い沸点の可塑剤化合物が特に適当である。無機充填剤、たとえばカラミ揮発アルミナあるいはシラン化カラミ揮発シリカをセパレータ部材の物理強度及び溶融粘度を向上させるために使用することができる。いくつかの組成物において、電解質溶液の吸収レベルを増加することもできる。

30

40

【0039】

リチウムイオンバッテリーを構成する場合、インサーション電極組成物の分散した被覆層として別個に製造された正極電極フィルムあるいは部材でアルミニウムホイルあるいはグリッドの集電体層を被う。これは典型的には、たとえばLiMn₂O₄（LMO）、LiCoO₂あるいはLiNiO₂のようなインサーション化合物である。前記化合物は共重合体マトリックス溶液中の粉体であり、正極電極を形成するため乾燥される。電解質／セパレータ部材は、VdF：HFP共重合体を含む溶液を含む組成物をドライ被覆して形成される。次いで可塑剤溶液を前記正極電極フィルムに塗布する。負極電極部材は粉体状炭素をドライ被覆して形成される。あるいはVdF：HFP共重合体を含む溶液中に分散させ

50

た他の負極電極物質をセパレータ部材層に同様に塗布することにより形成される。銅集電体ホイルあるいはグリッド負極電極層上に敷置され、セル組立体を完成させる。したがって、VdF：HF P共重合体組成物は、すべての主たるセル成分、すなわち正極電極フィルム、負極電極フィルムおよび電解質／セパレータのバインダーとして使用される。前記組み合わせられた成分は、圧力下で加熱され、可塑化共重合マトリックス電極及び電解質成分間および集電体グリッドに熱溶融結合を形成させ、これにより良好なセル成分の積層体を形成する。これは基本的に単独の柔軟なバッテリーセル構造である。

【0040】

金属リチウムアノードを、インサクション電極、固体電解質及び液体電解質の例は、米国特許第4,668,595号、4,830,939号、4,935,317号、4,990,413号、4,792,504号、5,037,712号、5,262,253号、5,300,373号、5,435,054号、5,463,179号、5,399,447号、5,482,795号及び5,411,820号に見いだすことができる。そのそれぞれは、ここに、ことごとく参考として示される。高分子とともに、有機高分子電解質マトリックス物質および無機電解質マトリックス物質を含むセルの発電オーダーが、もっとも好ましい。5,411,820のポリエチレンオキサイドが一例である。さらに最新の例としては、米国特許第5,418,091号、5,460,904号、5,456,000号及び5,540,741号(Bell Communications Researchに譲渡)に記載されたVdF：HF Pを使用するセルの積層体及び形成体である。それぞれは、ここに、ことごとく参考として示される。

【0041】

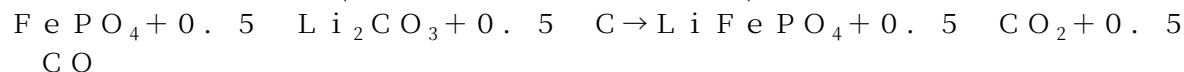
前述のように、本発明により駆動される電気化学セルは種々の方法により製造可能である。一つの実施態様では、負極電極は金属リチウムである。さらに望ましい実施態様では活物質は、金属酸化物及びグラファイトのインサクション活物質である。金属酸化物活物質が使用される場合、電極成分は金属酸化物、電気伝導性炭素及びバインダーを、上述の正極電極と同様な割合で設けたものである。好ましい実施態様では、負極活物質はグラファイト粒子である。実験のため、リチウム金属電極を使用するテストセルが、しばしば製造される。バッテリーとして使用するセルを形成するとき、インサクション金属酸化物正極電極及びグラファイト質炭素負極電極を使用するのが好ましい。電気化学セル及びバッテリーを製造する種々の方法および電極成分を形成する種々の方法はここに記載されている。しかしながら、本発明は、いかなる製造方法で限定されるものではない。

活物質の組成

【実施例1】

【0042】

反応 1 (a) FePO_4 から生成された LiFePO_4



(a) ボールミルを使用して下記の割合で反応物質を予備混合する。

1 モル	FePO_4	150.82 g
0.5 モル	Li_2CO_3	36.95 g
0.5 モル	炭素	6.0 g
(但し、100%過剰の炭素を使用 →		12.00 g)

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) ペレットを不活性雰囲気中(例 アルゴン)で2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

10

20

30

40

50

(d) アルゴン中、2℃/分で室温まで冷却する。

(e) ペレットを粉末化する。

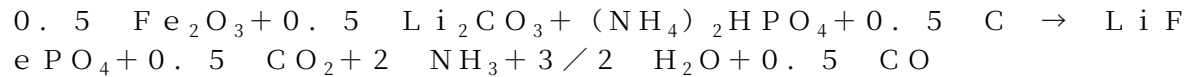
750℃では、これは有力なCO反応であることが分かる。この反応は、アルゴン中、約700℃から950℃の温度範囲で行うことができる。また、窒素または真空等のその他の不活性雰囲気でもよい。

【実施例2】

【0043】

反応 1 (b) Fe_2O_3 から生成された LiFePO_4

10



(a) 下記の割合で粉末を予備混合する。

0.5 モル Fe_2O_3 79.85 g

0.5 モル Li_2CO_3 36.95 g

1 モル $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 132.06 g

0.5 モル 炭素 6.00 g

(但し、100%過剰の炭素を使用 → 12.00 g)

20

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) ペレットを不活性雰囲気中（例 アルゴン）で2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

(d) アルゴン中、2℃/分で室温まで冷却する。

(e) ペレットを粉末化する。

【実施例3】

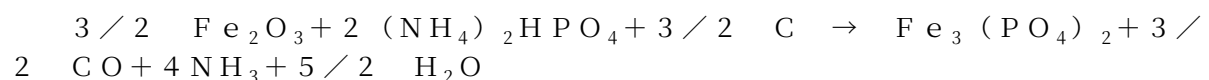
30

【0044】

反応 1 (c) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ から生成された LiFePO_4

2 段階：

パート 1 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ のカーボサーマル製造



40

(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

3/2 モル Fe_2O_3 239.54 g

2 モル $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 264.12 g

3/2 モル 炭素 18.00 g

(但し、100%過剰の炭素を使用 → 36.00 g)

(b) 粉末混合物をペレット化する。

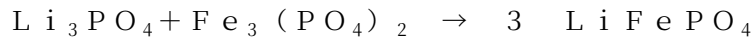
(c) ペレットを不活性雰囲気中（例 アルゴン）で2℃/分の割合で800℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

50

(d) アルゴン中、2℃/分で室温まで冷却する。

(e) ペレットを粉末化する。

パート 2 パート1記載の $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ からの LiFePO_4 の製造



(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

10

1 モル	Li_3PO_4	115.79 g
1 モル	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	357.48 g

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) ペレットを不活性雰囲気中（例 アルゴン）で2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

(d) アルゴン中、2℃/分で室温まで冷却する。

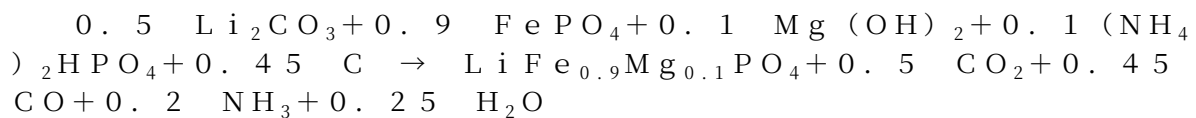
20

(e) ペレットを粉末化する。

【実施例4】

【0045】

反応 2 (a) FePO_4 から生成された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$)



30

(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

0.50 モル	Li_2CO_3	=	36.95 g
0.90 モル	FePO_4	=	135.74 g
0.10 モル	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	=	5.83 g
0.10 モル	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	=	1.32 g
0.45 モル	炭素	=	5.40 g
(但し、100%過剰の炭素を使用 → 10.80 g)			

40

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) ペレットを不活性雰囲気中（例 アルゴン）で2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

(d) 2℃/分で室温まで冷却する。

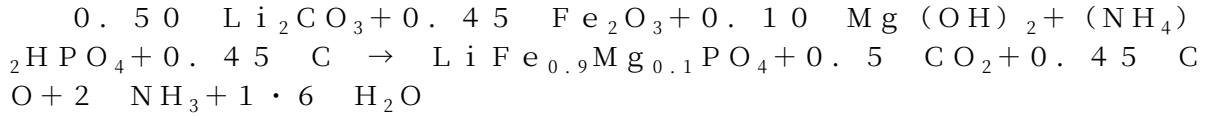
(e) ペレットを粉末化する。

【実施例5】

【0046】

50

反応 2 (b) Fe_2O_3 から生成された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$)



(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

0.50 モル	Li_2CO_3	=	36.95 g	10
0.45 モル	Fe_2O_3	=	71.86 g	
0.10 モル	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	=	5.83 g	
1.00 モル	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	=	132.06 g	
0.45 モル	炭素	=	5.40 g	
(但し、100%過剰の炭素を使用 → 10.80 g)				

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) ペレットを不活性雰囲気中 (例 アルゴン) で $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で 750°C まで加熱する。 750°C のアルゴン中で、8 時間放置する。

20

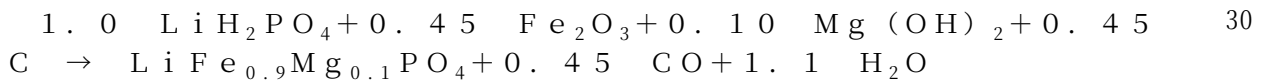
(d) $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで冷却する。

(e) ペレットを粉末化する。

【実施例 6】

【0047】

反応 2 (c) LiH_2PO_4 から生成された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$)



30

(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

1.00 モル	LiH_2PO_4	=	103.93 g	
0.45 モル	Fe_2O_3	=	71.86 g	
0.10 モル	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	=	5.83 g	
0.45 モル	炭素	=	5.40 g	
(但し、100%過剰の炭素を使用 → 10.80 g)				

40

(b) 粉末混合物をペレット化する。

(c) アルゴン中、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で 750°C まで加熱する。 750°C のアルゴン中で、8 時間放置する。

(d) $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで冷却する。

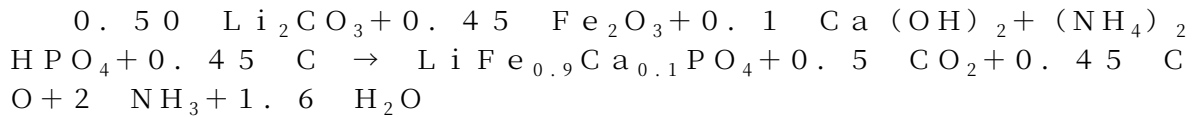
(e) ペレットを粉末化する。

【実施例 7】

【0048】

50

反応 3 Fe_2O_3 から $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-y}\text{Ca}_y\text{PO}_4$ からの組成



(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

0.50 モル	Li_2CO_3	=	36.95 g
0.45 モル	Fe_2O_3	=	71.86 g
0.10 モル	Ca(OH)_2	=	7.41 g
1.00 モル	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	=	132.06 g
0.45 モル	炭素	=	5.40 g
(100%過剰の炭素を使用→10.80 g)			

10

(b) 粉末混合物のペレット化。

(c) アルゴン中、2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

20

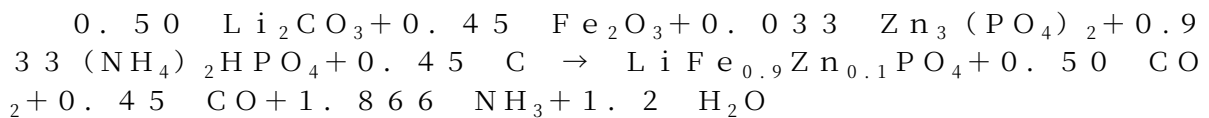
(d) 2℃/分で室温まで冷却する。

(e) ペレットを粉末化する。

【実施例8】

【0049】

反応 4 Fe_2O_3 から $\text{LiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-y}\text{Zn}_y\text{PO}_4$) の組成



30

(a) 下記の割合で反応物質を予備混合する。

0.50 モル	Li_2CO_3	=	36.95 g
0.45 モル	Fe_2O_3	=	71.86 g
0.033 モル	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	=	12.74 g
0.933 モル	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	=	123.21 g
0.45 モル	炭素	=	5.40 g
(100%過剰の炭素を使用→10.80 g)			

40

(b) 粉末混合物のペレット化。

(c) アルゴン中、2℃/分の割合で750℃まで加熱する。750℃のアルゴン中で、8時間放置する。

(d) 2℃/分で室温まで冷却する。

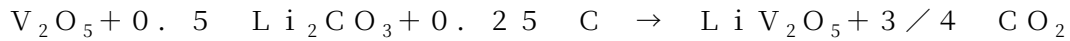
(e) ペレットを粉末化する。

【実施例9】

【0050】

50

反応 5 γ - LiV_2O_5 (γ) の組成



(a) 適した媒体を備えたボールミルと使用して α - V_2O_5 、 Li_2CO_3 およびシウィニガンブラック (Shiwinigan Black) (炭素) を予備混合する。上記反応量に対し25重量%過剰の炭素を使用する。たとえば、上記反応に基づくと：

必要となるのは：

1 モル	V_2O_5	181.88 g
0.50 モル	Li_2CO_3	36.95 g
0.25 モル	炭素	3.00 g
(但し、25%過剰の炭素を使用→3.75 g)		

10

(b) 粉末混合物のペレット化。

(c) ペレットをアルゴン気流中 (または、その他の不活性雰囲気中)、2℃/分の割合で600℃まで加熱する。600℃で約60分間保持する。

(d) アルゴン中で約2℃/分の割合で室温まで冷却する。

20

(e) 乳鉢と乳棒を使用してペレットを粉末化する。

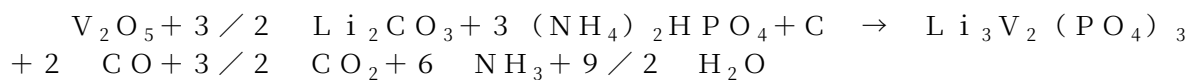
この反応は、アルゴン中、約400℃から650℃の温度範囲で、上述のようにアルゴンあるいは他の不活性雰囲気 (たとえば窒素あるいは真空中) において行うことができる。この反応は、この温度範囲において、本来、 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ である。 $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ 反応は本来約650℃ (HT、高い温度) を越える温度で、 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ は約650℃より低い温度 (LT、低い温度) で本来生じることが分る。上記約650℃はおよその目安である。また「本来」という表示の仕方は、別の反応がある程度生じるかもしれないが、熱力学的に優勢な反応であることを意味している。

30

【実施例10】

【0051】

反応 6 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の組成



(a) 上で使用した適当な媒体を備えたボールミルを使用して反応物質を予備混合する。25重量%過剰の炭素を使用する。したがって、

40

1 モル	V_2O_5	181.88 g
3/2 モル	Li_2CO_3	110.84 g
3 モル	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	396.18 g
1 モル	炭素	12.01 g
(但し、25%過剰の炭素を使用→15.01 g)		

(b) 粉末混合物のペレット化。

(c) ペレットを CO_2 (Li_2CO_3 から) および NH_3 、 H_2O を取り除くため2℃/分で300℃まで加熱する。不活性雰囲気 (例アルゴン) で加熱する

50

。室温まで冷却する。

(d) 粉末化し再ペレット化する。

(e) ペレットを不活性雰囲気下 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で 850°C まで加熱する。 850°C で、8 時間放置する。

(g) 粉末化する。

この反応は、アルゴン中、約 700°C から 950°C の温度範囲で行うことができることが分かる。また、窒素や真空などの他の不活性雰囲気においても行える。 670°C よりも高い反応温度は、 $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ 反応が本来的に実施されていることを裏付けている。

【0052】

活物質の特徴およびセルの生成と実験

図1を参照すると、反応1 (b) により Fe_2O_3 金属化合物から生成された最終的な生産物である LiFePO_4 は、褐色／黒色であった。この、オリバイン生成物質には前記反応後、残存炭素が含有されていた。図1で示すように、 $\text{CuK}\alpha$ X線回折パターンはこの物質に規定される全てのピークを含んでいた。

【0053】

図1のパターン結果は、単相オリバインのりん酸塩 LiFePO_4 であることを示している。これは、x軸の散乱角度 2θ (theta) 上のピークの位置よりも明らかである。X線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態での反応は実質的に完全に終了していることを示した。ここで、スペースグループ $\text{SG} = \text{Pnma} (62)$ およびXRD精製による格子定数はオリバイン構造と一致している。値は、 $a = 10.2883 \text{ \AA} (0.0020)$ 、 $b = 5.9759 \text{ \AA} (0.0037)$ 、 $c = 4.6717 \text{ \AA} (0.0012)$ 、 0.0072 、セル容積 $= 287.2264 \text{ \AA}^3 (0.0685)$ 。密度、 $\rho = 3.605 \text{ g/cc}$ 、 $z = 0.452 (0.003)$ 。最大幅ハーフマキシマムのピーク、 $\text{PFWHM} = 0.21$ 。XRDデータによる結晶サイズ $= 704 \text{ \AA}$ 。

【0054】

X線パターンは、本発明の生成物はまさに基準一般式 LiFePO_4 であることを示している。「基準一般式」の語は、2%から5%のオーダーで、典型的には1%から3%のオーダーで、原子種の相対比がわずかに変化することを意味している。さらにPの一部分はSi、S、またはAsを置換でき、またOの一部分はハロゲン、好ましくはFを置換することができることを意味している。

【0055】

上記説明に示すように製造された LiFePO_4 を、電気化学セルで実験した。正極は、上記説明のとおり 19.0 mg の活物質を使って製造した。正極には重量%ベースで85%の活物質、10%のカーボンブラック、また5%のEPDMが含まれていた。負極は、金属リチウムであった。電解質は、2:1重量比のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合物で、1モルの LiPF_6 が溶解されていた。セルは、約2.5から4.0ボルトの間でサイクルされ、図2および図3の結果が得られた。

【0056】

図2は、カソード (正極) 内の約 19 mg の LiFePO_4 活物質を基準とした、 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ における約2.5から4.0ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は LiFePO_4 である。リチウムはセルの充電中に LiFePO_4 から抽出される。完全に充電されると、約0.72単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li/Li^+ に対し4.0ボルトであるとき、正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (x が約0.72) である。抽出量は、約 123 mAh/g を示している。これは活物質 19 mg を基準と

10

20

30

40

50

した場合の約 2.3 mAh に対応する。セルはある量のリチウムが LiFePO_4 に再インサージョンされるとすぐに放電される。再インサージョン量は実質的な総リチウムインサージョン量に比例する約 121 mAh/g に対応する。曲線の下端は、約 2.5 ボルトに該当する。抽出・インサージョンサイクル全体にわたる総累積容量は 244 mAh/g を示した。

【0057】

図 3 は、 LiFePO_4 の 0.2 mAh/cm² における 2.5 から 4.0 ボルトのリチウム金属対向電極に対するマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。23 °C および 60 °C の 2 つの温度におけるデータを示している。図 3 は、 LiFePO_4 セルの優れた再充電性を示している。また、セルの良好なサイクル性および容量を示している。約 190 から 200 サイクル後の成果が良く、前記電極の形態がとても望ましいことを示している。

【0058】

図 4 によると、反応 2 (b) によって Fe_2O_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の金属化合物から製造された最終生成物である $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ のデータが示されている。図 4 に示されるように、CuK α X 線回折パターンはこの物質に規定される全てのピークを含んでいた。図 4 で明らかにされたパターンは、単相オリバインのりん酸塩 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ であることを示している。これは、x 軸の散乱角度 2θ (the θ) 上のピークの位置よりも明らかである。X 線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態反応は実質的に完全に終了していることを示した。ここでは、スペースグループ $\text{SG} = \text{pnma} (62)$ および XRD 精製による格子定数はオリバイン構造と一致している。値は、 $a = 10.2688 \text{ \AA} (0.0069)$ 、 $b = 5.9709 \text{ \AA} (0.0072)$ 、 $c = 4.6762 \text{ \AA} (0.0054)$ 、セル容積 = $286.7208 \text{ \AA}^3 (0.04294)$ 、 $p = 3.617 \text{ g/cc}$ 、 $zero = 0.702 (0.003)$ 、 $\text{PFWHM} = 0.01$ 、および結晶サイズ = $950 \text{ \AA}$ 。

【0059】

X 線パターンは、本発明の生成物はまさに基準一般式 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ であることを示している。「基準一般式」の語は、2% から 5% のオーダーで、典型的には 1% から 3% のオーダーで、原子種の相対比がわずかに変化することを意味している。基本的なオリバイン構造を維持できるかぎり、P および O の一部分は置換が可能であることを意味している。

【0060】

上記説明に示すように製造された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ を、電気化学セルで実験した。正極は、上記説明のとおり 18.9 mg の活物質を使って製造した。正極、負極および電解質はすでに説明のとおり図 1 と関連して製造した。セルは、約 2.5 から 4.0 ボルトの間で図 4、5 および図 6 の結果が得られた。

【0061】

図 5 は、カソード (正極) 内の約 18.9 mg の $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 活物質を基準とした、0.2 mA/cm² における約 2.5 から 4.0 ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ である。リチウムはセルの充電中に $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ から抽出される。完全に充電されると、約 0.87 単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li/Li^+ に対し 4.0 ボルトであるとき正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ (x が約 0.87 である)。抽出量は、約 150 mAh/g を示している。これは活物質約 18.9 mg を基準とした場合の約 2.8 mAh に対応する。セルはある量のリチウムが $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ に再インサージョンされるとすぐに放電される。再インサージョン量は実質的な総リチウムインサージョン量に比例する約 146 mAh/g に対応する。曲線の下端は、約 2.5 ボルトに該当する。サイクル全体にわたる総累積比容量は 296 mAh/g を示した。この物質は、 LiFePO_4 よりも良好なサイクルプロフィールを有している。図 5 ($\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$) は、約 1

10

20

30

40

50

50 mA h / g において、より明確で鋭角なピークを示している。それとは対照的に、図 2 (LiFePO₄) では、とても緩やかなスロープで約 123 mA h / g におけるピークを描くことを示している。Fe-りん酸塩 (図 2) は、その理論値が 170 mA h / g であるのに対し、123 mA h / g である。比 123 / 170 すなわち 72 % は、Fe / Mg-りん酸塩と比較して比較的貧弱である。Fe / Mg-りん酸塩 (図 5) は、150 mA h / g であり、その理論値の 160 と比較すると、比は 150 / 160 または 94 % となる。

【0062】

図 6 は、LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄ の 0.2 mA h / cm² における 2.5 から 4.0 ボルトのリチウム金属対向電極に対するマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。図 6 は、Li / LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄ セルの優れた再充電性を示している。また、セルの良好なサイクル性および容量を示している。約 150 から 160 サイクル後の成果が良く、LiFePO₄ と比較して LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄ の電極の形態の方が極めて良い成果をあげている。図 3 (LiFePO₄) を図 6 (LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄) と比較すると、Fe / Mg-りん酸塩は長いサイクルにわたって、その容量を維持するのに対し、Fe-りん酸塩の容量は著しく失われるのを知ることができる。

【0063】

図 7 は、カソード (正極) 内の約 16 mg の LiFe_{0.8}Mg_{0.2}PO₄ 活物質を基準とした、0.2 mA / cm² における約 2.5 から 4.0 ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は LiFe_{0.8}Mg_{0.2}PO₄ である。リチウムはセルの充電中に LiFe_{0.8}Mg_{0.2}PO₄ から抽出される。完全に充電されると、約 0.79 単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li / Li⁺ に対し 4.0 ボルトであるとき正極活物質は LiFe_{0.8}Mg_{0.2}PO₄ (x が約 0.79 である)。抽出量は、約 140 mA h / g を示している。これは活物質 16 mg を基準とした場合の約 2.2 mA h に対応する。セルはある量のリチウムが LiFe_{0.8}Mg_{0.2}PO₄ に再インサクションされるとすぐに放電される。再インサクション量は実質的な総リチウムインサクション量に比例する約 122 mA h / g である。曲線の下端は、約 2.5 ボルトに該当する。サイクル全体にわたる総累積比容量は 262 mA h / g を示した。

【0064】

図 8 によると、反応 3 の Fe₂O₃ および Ca(OH)₂ から製造された最終生成物である LiFe_{0.9}Ca_{0.1}PO₄ のデータが示されている。図 8 に示されるように、CuKα X 線回折パターンはこの物質の規定どおりの全てのピークを含んでいた。図 8 で明らかにされたパターンは、単相オリバインのりん酸塩化合物、すなわち LiFe_{0.9}Ca_{0.1}PO₄ であることを示している。これは、x 軸の散乱角度 2θ (theta) 上のピークの位置よりも明らかである。X 線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態反応は実質的に完全に終了していることを示した。ここでは、スペースグループ SG = p n m a (62) および XRD 精製による格子定数はオリバイン構造と一致している。値は、a = 10.3240 Å (0.0045)、b = 6.0042 Å (0.0031)、c = 4.6887 Å (0.0020)、セル容積 = 290.6370 Å³ (0.1807)、zero = 0.702 (0.003)、p = 3.62 g / cc、P FWHM = 0.18、および結晶サイズ = 680 Å。X 線パターンは、本発明の生成物はまさに基準一般式 LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄ であることを示している。

【0065】

図 9 は、カソード (正極) 内の約 18.5 mg の LiFe_{0.8}Ca_{0.2}PO₄ 活物質を基準とした、0.2 mA / cm² における、約 2.5 から 4.0 ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は LiFe_{0.8}Ca_{0.2}PO₄ である。リチウムはセルの充電中に LiFe_{0.8}Ca_{0.2}PO₄ から抽出される。完全に充電されると、約 0.71 単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li / Li⁺ に対し 4.0 ボルトであるとき正極活物質は

$\text{LiFe}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4$ (x が約0.71である)。抽出量は、約123mAh/gを示している。これは活物質18.5mgを基準とした場合の約2.3mAhに対応する。セルはある量のリチウムが $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4$ に再インサージョンされるとすぐに放電される。再インサージョン量は、実質的な総リチウムインサージョン量に比例する約110mAh/gに対応する。曲線の下端は、約2.5ボルトに該当する。サイクル全体にわたる総累積容量は233mAh/gを示した。

図10は、カソード（正極）内の約18.9mgの $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ オリバイン活物質を基準とした、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ における約2.5から4.0ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は反応4の Fe_2O_3 および $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ から製造された $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ である。リチウムはセルの充電中に $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ から抽出される。完全に充電されると、約0.74単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li/Li^+ に対し4.0ボルトであるとき正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ (x が約0.74である)と一致するようにみえる。抽出量は、約124mAh/gを示している。これは活物質18.9mgを基準とした場合の約2.3mAhに対応する。セルはある量のリチウムが $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ に再インサージョンされるとすぐに放電される。再インサージョン量は、実質的な総リチウムインサージョン量に比例する約108mAh/gに対応する。曲線の下端は、約2.5ボルトに該当する。

【0066】

図11によると、反応5から製造された最終生成物である LiV_2O_5 は黒色を示している。図11に示されるように、CuK α X線回折パターンはこの物質の規定どおりの全てのピークを含んでいた。図11で明らかにされたパターンは、単一酸化物化合物の $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ であることを示している。これは、 x 軸の散乱角度 2θ (the θ) 上のピークの位置よりも明らかである。X線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態反応は実質的に完全に終了していることを示した。

【0067】

X線パターンは、本発明の生成物はまさに基準一般式 LiV_2O_5 であることを示している。「基準一般式」の語は、2%から5%のオーダーで、典型的には、1%から3%のオーダーで、原子種の相対的比がわずかに変化することを意味している。

【0068】

上記説明に示すように製造された LiV_2O_5 を、電気化学セルで実験した。セルは上記説明に示すように製造され、図12および13で結果が示されるようにサイクルされた。

【0069】

図12は、カソード（正極）内の約15mgの LiV_2O_5 活物質を基準とした、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ における約2.8から3.8ボルトの一次定電流サイクルにおける実験結果を示している。製造、混合、初期状態において、正極活物質は LiV_2O_5 である。リチウムはセルの充電中に LiV_2O_5 から抽出される。完全に充電されると、約0.93単位のリチウムが前記一般式単位で取り除かれた。その結果、カソード物質が Li/Li^+ に対し3.8ボルトであるとき正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ (x が約0.93である)と一致するようにみえる。抽出量は、約132mAh/gを示している。これは活物質15.0mgを基準とした場合の約2.0mAhに対応する。セルはある量のリチウムが LiV_2O_5 に再インサージョンされるとすぐに放電される。再インサージョン量は、実質的な総リチウムインサージョン量に比例する約130mAh/gに対応する。曲線の下端は、約2.8ボルトに該当する。

【0070】

図13は、 LiV_2O_5 $0.4\text{mAh}/\text{cm}^2$ (C/2比)における3.0から3.75ボルトのリチウム金属対向電極に対するマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。23°Cおよび60°Cの2つの温度におけるデータを示している。図13は、図13Aを含む2つのグラフであり、図13Aは LiV_2O_5 の優れた再充電性を示している。図13Bはセルの良好なサイクル性および容量を示している。約300サイクルぐらいま

10

20

30

40

50

での成果が良い。

【0071】

図14によると、反応6から製造された最終生成物である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は緑色／黒色を示している。図14に示されるように、 $\text{CuK}\alpha$ X線回折パターンはこの物質の規定どおりの全てのピークを含んでいた。図14で明らかにされたパターンは、単斜晶系ナシコン相の単一りん酸塩すなわち $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ であることを示している。これは、x軸の散乱角度 2θ (theta) 上のピークの位置よりも明らかである。X線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態反応は実質的に完全に終了していることを示した。

【0072】

X線パターンは、本発明の生成物はまさに基準一般式 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ であることを示している。「基準一般式」の語は、2%から5%のオーダーで、典型的には、1%から3%のオーダーで、原子種の相対的比がわずかに変化することを意味している。さらにPおよびOの一部分の置換ができることを意味している。

【0073】

上記説明に示すように製造された $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を、電気化学セルで実験した。セルは、上記説明のとおり13.8mgの活物質を使って製造した。セルは、EVS技術を採用して約3.0から4.2ボルト間でサイクルが実行され図16および17の結果が得られた。図16は、Liに対する電極電位に対する比容量を示している。

【0074】

比較例として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を形成する。そのような方法は、米国特許第5871866号で説明されているとおり炭素および H_2 -還元ガスを含まない反応である。米国特許第5871866号により製造された最終生成物は、緑色を示した。図15に示されるように、 $\text{CuK}\alpha$ X線回折パターンはこの物質の規定どおりの全てのピークを含んでいた。図15で明らかにされたパターンは、単斜晶系ナシコン単相りん酸塩化合物すなわち $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ であることを示している。これは、x軸の散乱角度 2θ (theta) 上のピークの位置よりも明らかである。X線パターンは原料酸化物の存在によって、ピークを示さなかった。すなわち、固体状態反応は実質的に完全に終了していることを示した。原子吸光分光法によるリチウムおよびバナジウムの化学分析では、重量%ベースで5.17%のリチウムおよび26%のバナジウムを示した。これは期待値である5.11%のリチウムおよび25%のバナジウムと近似している。

【0075】

図14および15における化学分析およびX線パターンは、図14の生成物は図15のものと同種のものであることを証明している。図14の生成物は好ましくない H_2 雰囲気なしで製造された。また、本発明の新規なカーボサーマル固体状態合成により製造された。

【0076】

図16は、図14で特徴付けられ、本発明の方法で製造された正極活物質 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ をベースとした実験用セルの電圧プロファイルを示している。リチウム金属対極に対してサイクルが行われた。図16に示されるデータは、電気化学電圧分光法(EVS)技術に基づくものである。電気化学的および動的データは電気化学電圧分光法(EVS)技術を使って記録された。このような技術はSynthのJ. Barker、Met 28、D 217 (1989)；Synth. Met. 32、43 (1989)；J. Power Sources、52、185 (1994)；およびElectrochimica Acta、Vol. 40、No. 11、1603 (1995)において知られている。図16は生成物の可逆性を明確に強調し示している。正極には13.8mgの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 活物質を含んでいた。正極は、最初の放電で約133mAh/gを示した。図16では、充電容量および放電容量は実質的に同じである。その結果、容量の損失は実質的には生じない。図17は、図16に基づいたEVSディファレンシャル容量プロットである。図17でも明らかにされているように、比較対称的なピーク特徴が良好な電氣的可

10

20

30

40

50

逆性を示している。小さなピーク分離（充電／放電）、またピークのゼロ軸上下間のピークの一致もある。不可逆的の反応に関するピークは実質的にはない。なぜなら、軸より上にある全てのピーク（セル充電）は軸より下にあるピーク（セル放電）に対応しているからである。また、軸の上下間においてピーク分離は実質的にはない。これは、本発明であるカーボサーマル方式は高品質な電極物質を生成することを示している。

【0077】

図18は、 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ の0.2mAh/cm²（C/2比）における2.5から4.0ボルトのリチウム金属対極に対するマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。図18は、 $\text{Li}/\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ の優れた再充電性を示している。またセルの良好なサイクル性および容量を示している。23℃における約110から120サイクル後の結果がとても良好であり、 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ の電極の形態が実質的に LiFePO_4 と比べてより成果をあげていることを示している。セルサイクルテストは、23℃テスト後継続して60℃で行われた。図3（ LiFePO_4 ）を図18（ $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ ）と比較すると、Fe/Mg—りん酸塩は長いサイクルにわたって、その容量を維持するのに対し、Fe—りん酸塩の容量は著しく失われているのを知ることができる。

【0078】

上記セルテストに加え、本発明の活物質は非金属、リチウムイオン、ロッキングチェアセル中のインサクションアノードに対してもサイクルが行われた。

【0079】

リチウム混合金属りん酸塩およびリチウム金属酸化物はカソード電極を形成するため使用された。電極は、処理され、濃縮されたリチウムマンガン酸化物、導電性炭素、バインダー、可塑剤および溶媒のスラリーで溶媒キャストすることにより製造された。使用された導電性炭素は、スーパーP（MMMカーボン）である。カイナフレックス（Kynar Flex）2801（登録商標）はバインダーとして使用され、また溶媒としては電子グレードアセトンが使用された。好ましい可塑剤は、ジブチルフタレート（DPB）である。スラリーがガラスにキャストされ、自由な状態の電極が溶媒の蒸発とともに形成された。この実施例では、カソードには23.1mg $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 活物質が含まれていた。したがって、重量%を基準とした場合、次の割合となる。80%活物質、8%スーパーPカーボンおよび12%カイナrbインダー。

【0080】

グラファイト対向電極は、前記カソードと使用するために製造された。グラファイト対向電極は電気化学セルで、アノードとして使用された。アノードは10.8mgのMCM Bグラファイト活物質を有していた。グラファイト対向電極はMCM B 2528グラファイト、バインダーおよびキャティング溶媒のスラリーで溶媒キャストされ製造された。MCM B 2528とは、米国での製造業者に対する卸業者であるアルミナ・トレーディング社、日本においては（株）大阪ガスによって供給されたメソカーボンマイクロビーズ物質である。この物質は、密度約2.24g/cm³、重さ37ミクロン粒子が最大粒子サイズの最低95%、平均サイズ約22.5ミクロンおよび中間層の距離約0.336である。このバインダーは、カイナフレックス2801の名称で登録商標を示したうえで販売されている。カイナフレックスは、Atchem社で市販されている。電子グレード溶媒が使用された。スラリーがガラスにキャストされ、自由な状態の電極が溶媒の蒸発とともに形成された。電極組成物は、乾燥重量基準でおよそ次のとおりである。85%グラファイト、12%バインダーおよび3%導電性カーボン。

【0081】

ロッキングチェアバッテリーはアノード、カソードおよび電解質を含み製造された。活性アノード電極体に対する活性カソード電極体の比は、2.14：1である。2つの電極層は電解質層をはさんで構成された。さらに、前述のBell Comm. Res.の特許に記載されるとおり、層は熱および圧力を使用して積層された。好ましい方法としては、セルが、2：1の重量比で溶液中に1MLiPF₆塩を含むEC/DMC溶媒で活性

10

20

30

40

50

化されることである。

【0082】

図19および20は、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ およびMCMB2528アノードをもったリチウムイオンセルの最初の4サイクルの完全なデータを示している。セルはカソード対アノード電極体の比2.14において、23.1mg活性 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ および10.8mg活性MCMB2528を含んでいた。セルは、23℃で約C/10（10時間）比で限度電圧2.50Vから3.60Vの間において充電と放電が行われた。電圧プロフィールプロット（図19）は、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4/\text{MCMB2528}$ リチウムイオンセルのセル電圧対時間の変化を示している。充電・放電の対称的な特性は明確に示されている。充電および放電時の小規模な電圧ヒステリシスは、システム中の過電圧を低く抑えられることを示している。それは、好ましいことである。図20は、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ の比容量の変化をサイクル番号とともに示したものである。はっきりとサイクルに示されるように、物質は良好なサイクルの安定性を示している。

10

【0083】

図21は、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ カソードおよびMCMB2528アノードをもつリチウムイオンセルの最初の完全な3サイクルを示している。製造されたセルは上記説明にあるように、ロッキングチェアおよびリチウムイオンセルである。セルは29.1mg $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ カソード活物質および12.2mg MCMB2528アノード活物質を含み、カソードのアノード電極体に対する比は2.39である。先に述べたとおり、使用された液状電解質はEC/DMC（2：1）および1MLiPF₆である。セルは、23℃で約C/10（10時間）比で最大電圧2.50Vから3.65Vの間において充電と放電が行われた。電圧プロフィールプロット（図21）は、 $\text{LiV}_2\text{O}_5/\text{MCMB2528}$ リチウムイオンセルのセル電圧対時間の変化を示している。充電・放電の対称的な特性は明確に示されている。充電および放電時の小規模な電圧ヒステリシスは、システム中の過電圧を低く抑えられることを示している。それは、好ましいことである。

20

【0084】

要約として、本発明では新しい化合物 $\text{Li}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{c}(\text{PO}_4)_d$ および $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ を新しい方法によって供給できることである。またこれは、商業用の生産規模で対応できる。 $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_2\text{yPO}_4$ 化合物は、XRD分析に示されるように同形オリバイン化合物である。 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ など置換化合物は、電極活物質と使用されたとき、非置換の LiFePO_4 と比較してより良い成果をあげた。本発明の方法は、電極活物質およびイオン伝導体として適当な高品質の生成物を生成するために選択された原料及び反応条件とともに、炭素の還元性に対しても有用である。広範囲の温度下における炭素の還元性は、熱力学および運動学的考察とあわせて選択的に応用される。これは、エネルギー効率、経済的および効率的な処理方法について希望どおりの組成および構造を生成するためである。これは、公知の方法とは対照的である。

30

【0085】

カーボサーマル還元の原理は、純金属を金属酸化物から酸素を取り除くことによって生成するために応用された。たとえば、米国特許第2,580,878号、2,570,232号、4,177,060号、および5,803,974号を参照されたい。カーボサーマルおよびサーマル還元は、炭化物を生成するためにも応用されている。たとえば、米国特許第3,865,745号および5,384,291号を参照されたい。また、非酸化物セラミックス（米国特許第5,607,297号参照）。このような方法が、リチウム化生成物を生成するために応用されること、また原料から酸素抽出を行わずに生産物を生成するために応用されること、は知られていなかった。本発明で開示される方法は、酸素抽出を行わずに、反応中にリチウム化された原料から製造された高品質の生産物を供給できる。これは、驚くべき成果である。また本発明の新規な方法は、また、以前知られていなかった新しい化合物を提供できる。

40

【0086】

たとえば、一般に $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ は金属リチウムによって電気化学的にリチウム化される。

50

したがって、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ はセルのリチウム源として適していない。その結果、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ はイオンセルとしては使用されていない。本発明では、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ は単純なリチウム含有化合物および炭素の還元性を使用し、カーボサーマル還元によりリチウム化が行われ、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ が生成されている。単相化合物、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ は直接的そして独立的に製造されることは以前には知られていない。直接的なルートは知られていないのである。単相として生成する試みは、結果的に一種類以上の β 相を含み、一般式 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.49$)を有する混合相の生成物となった。これは、 $x=1$ 、または限りなく1に近い本発明の単相 $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と大きく相違する。本発明のプロセスにおけるフレキシビリティは、広範囲な温度においての処理を可能とする。温度が高いほど早い反応がみられる。たとえば、 650°C では約1時間で $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ から $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ への変化が生じる。また 500°C では8時間かかる。ここでは、4分の1 ($1/4$) 原子単位の炭素がバナジウムの1原子単位を還元するために使用されている。すなわち、 $\text{V}^{+5}\text{V}^{+5}$ から $\text{V}^{+5}\text{V}^{+4}$ である。優勢な反応はCから CO_2 である。その場合の炭素の各原子単位は基底状態ゼロであり、+4の酸化状態がその結果である。同様に、各 $1/4$ 原子単位の炭素についても、バナジウムの1原子単位が V^{+5} から V^{+4} に還元される(反応5参照)。新しい生成物、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ は、空气中安定しておりイオンセルまたはロッキングチェアバッテリーの電極物質として適している。

10

【0087】

本プロセスの有効性およびエネルギー効率は、制御することが難しい H_2 ガスの還元雰囲気下で、コンプレックスおよび高価な原料より生成物を形成する従来の方法と比較できる。本発明において、炭素は還元物質であり、単純、安価でまた自然に存在する原料を使用可能である。たとえば、 Fe_2O_3 から LiFePO_4 を生成することが可能である。これは、単純で一般的な酸化物である。(反応1b参照)。 LiFePO_4 の生成物は、この方法の熱力学および運動学的特性の良い例を示している。りん酸鉄は、広範囲の温度下で炭素によって還元されリチウム化されている。約 600°C で、Cから CO_2 への反応が優勢であり約一週間で完成する。約 750°C で、CからCOへの反応が優勢であり約8時間で完成する。Cから CO_2 への反応では、より少ない炭素還元剤を要するが低温度の動力であるためより時間がかかる。CからCOへの反応は約2倍の炭素を要するが、高温反応の動力であるため比較的早く反応する。いずれの反応も、原料の Fe_2O_3 のFeは+3の酸化物状態で、生成物 LiFePO_4 中の酸化物(原子価)状態+2に還元する。CからCOへの反応は、一つの原子価状態によって各原子単位のFeを還元するためには $1/2$ 原子単位の炭素が必要とされる。Cから CO_2 への反応においては、一価状態によって各原子単位のFeを還元するためには $1/4$ 原子単位の炭素が必要とされる。

20

30

【0088】

本発明の活物質は製造条件下、また空气中、特に湿度の高い空气中において安定していることを特徴とする。これは、めざましい効果である。なぜなら雰囲気制御の必要なしに、バッテリーカソードおよびセルの製造およびアセンブリーを容易にしているからである。この特徴は、当業者にとって、特に重要である。空気安定性、すなわち空気にさらされることによる劣化は商業用工程としては大変重要なものとなる。空気安定性は公知の技術の中で特に具体的に、湿潤空気存在によって物質を加水分解しないことを示している。一般的に、空気安定性物質は、上記説明のとおりリチウムに対し約3.0ボルトを越えて抽出されるLiによって特徴付けられている。抽出電位が高いほど、ホスト格子に対しリチウムイオンをしっかりと結合することになる。この強固な結合性は、一般的に空気安定性を物質に与えるものである。本発明の物質の空気安定性は、ここで述べられた条件でのサイクル性で示される安定性と一致している。これはリチウムに対し約3.0ボルト未満の低電圧でLiがインサクションされ、また空気安定性に欠け、湿潤空气中加水分解するような物質とは対照的である。

40

【0089】

本発明に関するいくつかの実施態様について、上記記載がなされているが、本発明はこれだけに限定されるものではなく、むしろ特許請求の範囲の範囲に限定されている。

50

【0090】

独占権または権限が要求されている本発明の実施態様は、特許請求の範囲の中で限定されている。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】本発明により製造された LiFePO_4 の、 $\text{CuK}\alpha$ 線、 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ を使用したX線回折分析の結果を示す。グラフは精密化されたセルパラメータ、スペースグループ $\text{SG} = \text{pnma} (62)$ からのシュミレートされたパターンを示す。値は $a = 10.2883 \text{ \AA} (0.0020)$ 、 $b = 5.9759 (0.0037)$ 、 $c = 4.6717 \text{ \AA} (0.0012)$ 、 0.0072 、セル容積 $= 287.2264 \text{ \AA}^3 (0.0685)$ 。密度、 $p = 3.605 \text{ g/cc}$ 、 $zero = 0.452 (0.003)$ 。最大幅ハーフマキシマムのピーク、 $\text{PFWHM} = 0.21$ 。XRDデータによる結晶サイズ $= 704 \text{ \AA}$ 。

10

【図2】 LiFePO_4 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、温度 23°C で 2.5 から 4.0 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。カソードは 19.0 mg の LiFePO_4 活物質を含み、本発明の方法で製造されたものである。電解質はエチレンカーボネート（EC）および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 LiPF_6 塩を含む。リチウム金属りん酸塩含有電極及びリチウム金属対向電極は、溶媒と塩を浸透させたガラスファイバーセパレータで離間して保持された。

【図3】 LiFePO_4 活物質とリチウム金属アノードで、図2に示す電解質を使用して、 $\pm 0.2 \text{ mA h/cm}^2$ における 2.5 から 4.0 ボルトの充放電を行うマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。 23°C および 60°C の2つの温度におけるデータを示している。図3は、リチウムイオンりん酸塩／リチウム金属セルの優れた再充電性を示している。また、活物質の良好なサイクル性および比容量（ mA h/g ）を示している。

20

【図4】本発明により製造された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ の、 $\text{CuK}\alpha$ 線、 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ を使用したX線回折分析の結果を示す。グラフは精密化されたセルパラメータ、 $\text{SG} = \text{pnma} (62)$ からのシュミレートされたパターンを示す。値は、 $a = 10.2688 \text{ \AA} (0.0069)$ 、 $b = 5.9709 \text{ \AA} (0.0072)$ 、 $c = 4.6762 \text{ \AA} (0.0054)$ 、セル容積 $= 286.7208 \text{ \AA}^3 (0.04294)$ 。 $p = 3.617 \text{ g/cc}$ 、 $zero = 0.702 (0.003)$ 、 $\text{PFWHM} = 0.01$ 、および結晶サイズ $= 950 \text{ \AA}$ 。

30

【図5】 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ における 2.5 から 4.0 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。他の条件は前述の図2に示したものと同様である。本発明の方法で製造された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 活物質 18.9 mg を前記カソードは含んでいた。

【図6】 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 活物質とリチウム金属アノードで、図2に示す電解質を使用して、 $\pm 0.2 \text{ mA h/cm}^2$ における 2.5 から 4.0 ボルトの充放電を行うマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。 23°C および 60°C の2つの温度におけるデータを示している。図6は、リチウムイオンりん酸塩／リチウム金属セルの優れた再充電性を示している。また、活物質の良好なサイクル性および容量を示している。

40

【図7】 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA h/cm}^2$ 、温度 23°C で 2.5 から 4.0 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。他の条件は前述の図2に示したものと同様である。本発明の方法で製造された $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ 活物質 16 mg を前記カソードは含んでいた。

【図8】本発明により製造された $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{PO}_4$ の、 $\text{CuK}\alpha$ 線、 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ を使用したX線回折分析の結果を示す。グラフは精密化されたセルパラメータ、 $\text{SG} = \text{pnma} (62)$ からのシュミレートされたパターンを示す。値は、 $a = 10.3$

50

$240 \text{ \AA}$ (0.0045)、 $b = 6.0042 \text{ \AA}$ (0.0031)、 $c = 4.6887 \text{ \AA}$ (0.0020)、セル容積 $= 290.6370 \text{ \AA}^3$ (0.1807)、 $zero = 0.702$ (0.003)、 $p = 3.62 \text{ g/cc}$ 、 $FWHM = 0.18$ 、および結晶サイズ $= 680 \text{ \AA}$ 。

【図9】 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4$ 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、温度 23°C で 2.5 から 4.0 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。他の条件は前述の図2に示したものと同様である。本発明の方法で製造された $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4$ 活物質 18.5 mg を前記カソードは含んでいた。

【図10】 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、温度 23°C で 2.5 から 4.0 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。他の条件は前述の図2に示したものと同様である。本発明の方法で製造された $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ 活物質 18.9 mg を前記カソードは含んでいた。

【図11】本発明により製造された $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=1$, $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$) の、 $\text{CuK}\alpha$ 線、 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ を使用したX線回折分析の結果を示す。値は、 $a = 9.687 \text{ \AA}$ (1)、 $b = 3.603 \text{ \AA}$ (2)、 $c = 10.677 \text{ \AA}$ (3)、相タイプ $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=1$)、対称は正斜方晶系、スペースグループは Pnma である。

【図12】 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 含有カソードとリチウム金属アノードで、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、温度 23°C で 2.5 から 3.8 ボルトの定電流サイクルを使用してサイクルさせたときの電圧／容量のプロットを示す。他の条件は前述の図2に示したものと同様である。本発明の方法で製造された $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 活物質 21 mg を前記カソードは含んでいた。

【図13】 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 活物質とリチウム金属アノードで、図2に示す電解質を使用して、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ における 2.5 から 3.8 ボルトの充放電を行うマルチ定電流サイクルから得られた二つのグラフを示している。図13は、リチウム金属酸化物／リチウム金属セルの優れた再充電性を示している。また、活物質の良好なサイクル性および容量を示している。

【図14】本発明により製造された $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の、X線回折分析の結果を示す。分析は $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ の $\text{CuK}\alpha$ 線をベースとしている。値は、 $a = 12.184 \text{ \AA}$ (2)、 $b = 8.679 \text{ \AA}$ (2)、 $c = 8.627 \text{ \AA}$ (3)、 $\beta = 90.457^\circ$ (4)。

【図15】米国特許第 $5,871,866$ 号の方法により製造された $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の、X線回折分析の結果を示す。分析は $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ の $\text{CuK}\alpha$ 線をベースとしている。値は、 $a = 12.155 \text{ \AA}$ (2)、 $b = 8.711 \text{ \AA}$ (2)、 $c = 8.645 \text{ \AA}$ (3)、角度 $\beta = 90.175^\circ$ (6)；対称は単斜であり、スペースグループは $\text{P}2_1/\text{n}$ である。

【図16】本発明のカーボサーマルによって形成されたカソード物質を備えたセルの EVS (電気化学電圧分光法) 電圧／容量プロファイルを示す。カソード物質は $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 13.8 mg である。セルは電解質中にリチウム金属対向電極を含む。電解質はエチレンカーボネート (EC) およびジメチルカーボネート (DMC) を重量比 $2:1$ で含み、さらに 1 mol 濃度の LiPF_6 塩を含む。リチウム金属りん酸塩含有電極及びリチウム金属対向電極は、溶媒と塩を浸透させたガラスファイバーセパレータで離間して保持された。条件は約 3.0 から 4.2 ボルトの間の $\pm 10 \text{ mV}$ ステップであり、臨界極限電流密度は 0.1 mA/cm^2 以下である。

【図17】図16に記載されたセルの EVS ディファレンシャル容量体電圧のプロットである。

【図18】 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ 活物質とリチウム金属アノードで、図2に示す電解質を使用して、 $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、二つの温度条件 23°C 及び 60°C における 2.5 から 4.0 ボルトの充放電を行うマルチ定電流サイクルから得られたデータを示している。図18は、リチウムイオンりん酸塩／リチウム金属セルの優れた再充電性を示してい

10

20

30

40

50

る。また、活物質の良好なサイクル性および容量を示している。

【図19】本発明の $\text{LiMg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{MCMB}$ グラファイトセルをもったリチウムイオンセルの最初の完全な4サイクルについての、時間に対する電圧のグラフである。

【図20】 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ とMCMBグラファイトアノードで、図2に示す電解質を使用して、 $\pm 0.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、温度 23°C 、 $\text{C}/10$ （10時間）比で、2.5から3.6ボルトの充放電を行うマルチ定電流サイクルから得られた二つのグラフを示している。図20は、リチウム金属酸化物／グラファイトセルの優れた再充電性を示している。また、活物質の良好なサイクル性および容量を示している。

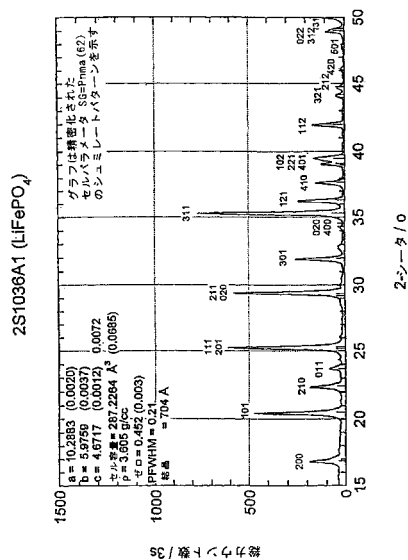
【図21】本発明の $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ カソード／MCMBグラファイトセルをもったリチウムイオンセルの最初の完全な3サイクルについての、時間に対する電圧のグラフである。

【図22】典型的なリチウムイオンバッテリーセル構造の図面である。

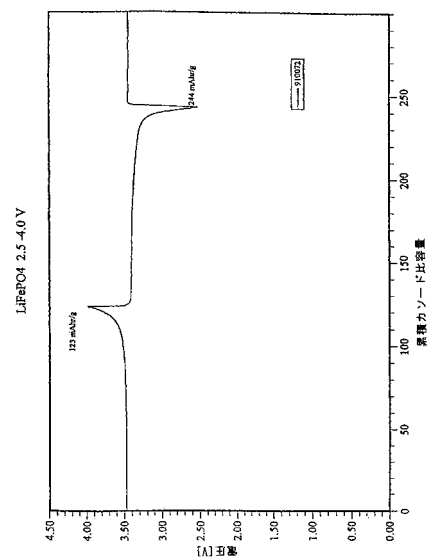
【図23】典型的なマルチセルバッテリー構造の図面である。

10

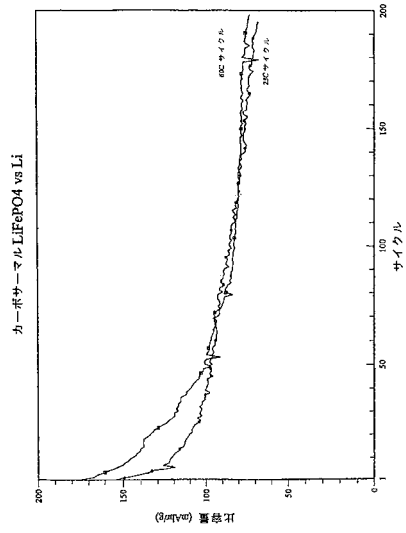
【図1】



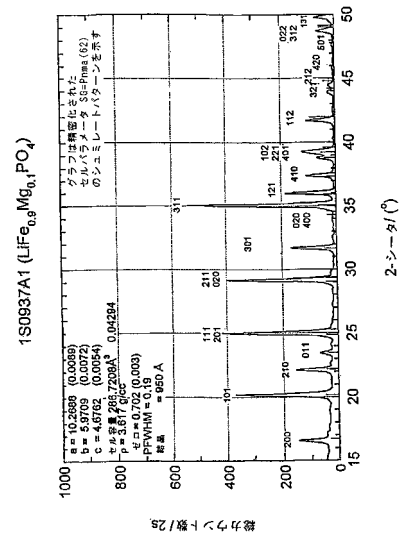
【図2】



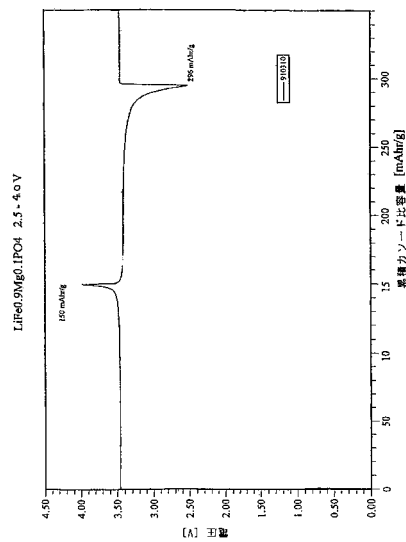
【図 3】



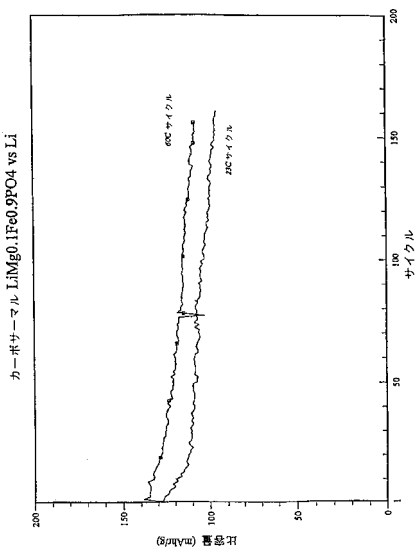
【図 4】



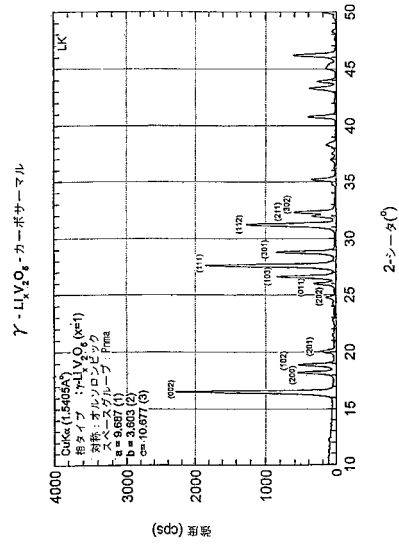
【図 5】



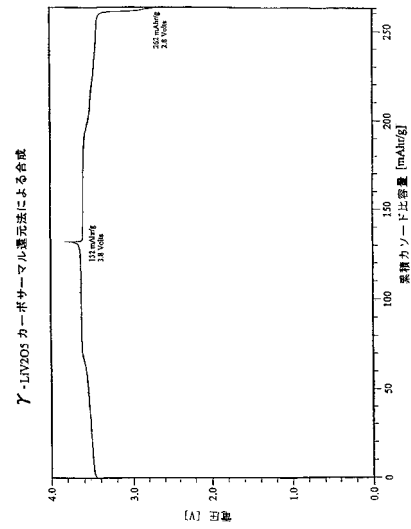
【図 6】



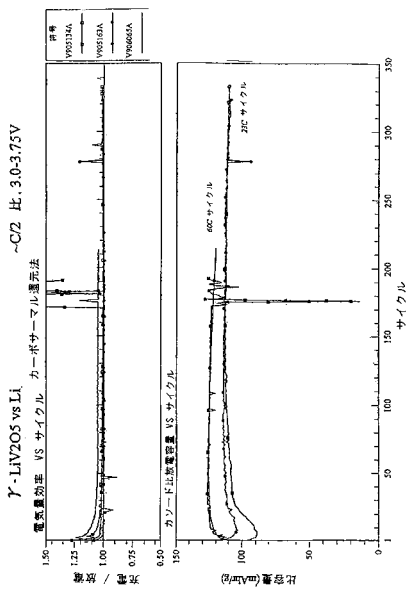
【図 1 1】



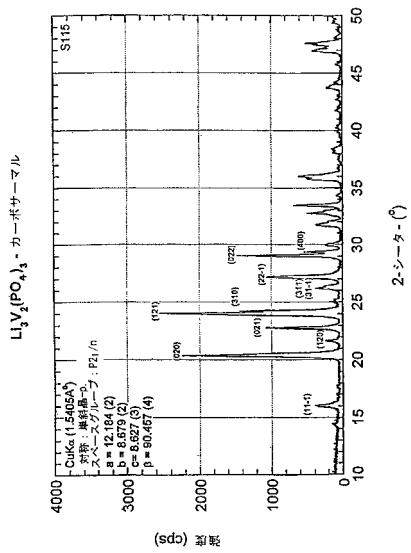
【図 1 2】



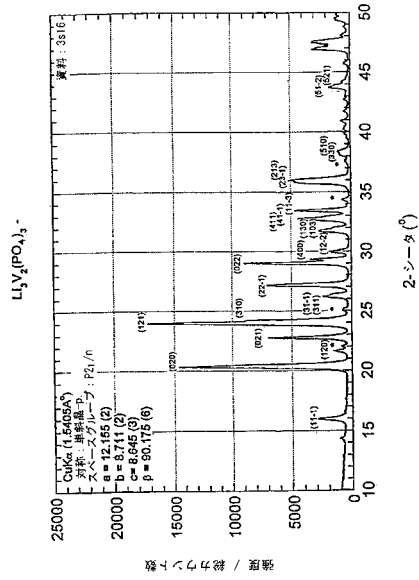
【図 1 3】



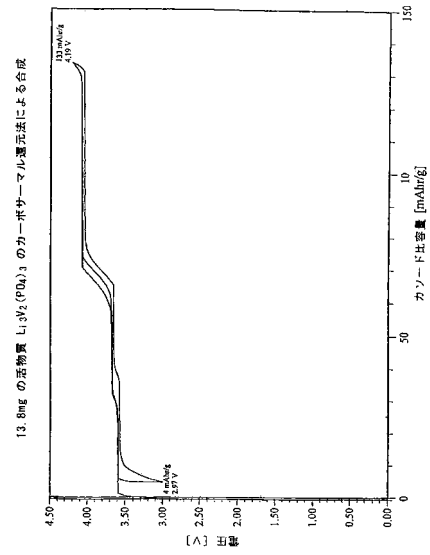
【図 1 4】



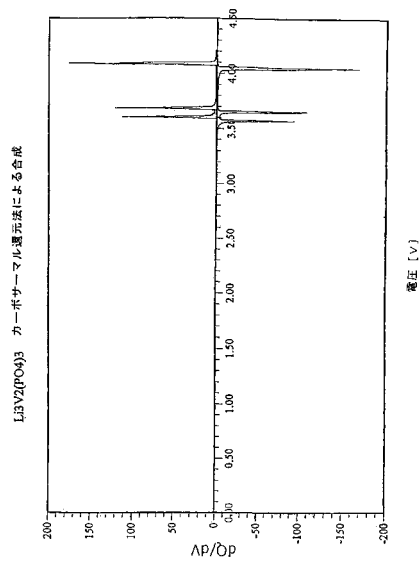
【図 15】



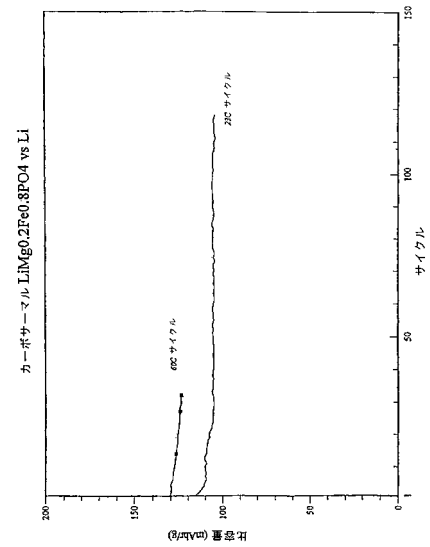
【図 16】



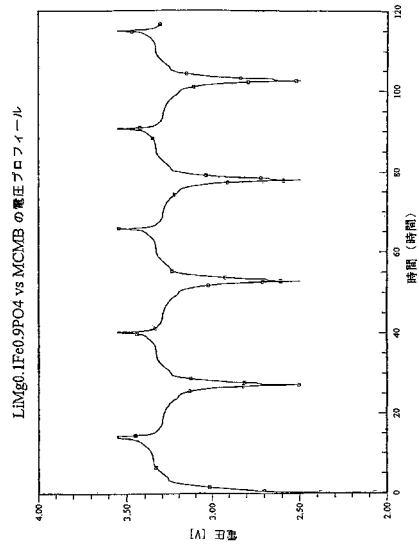
【図 17】



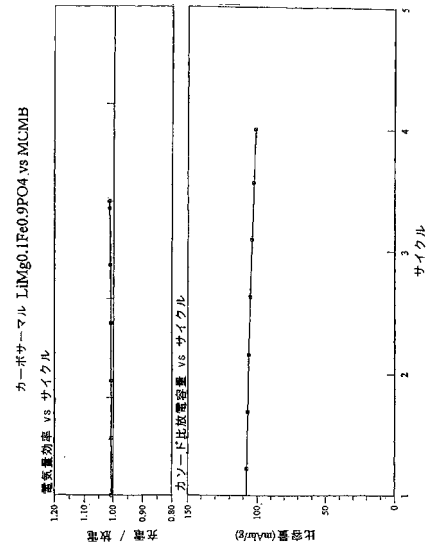
【図 18】



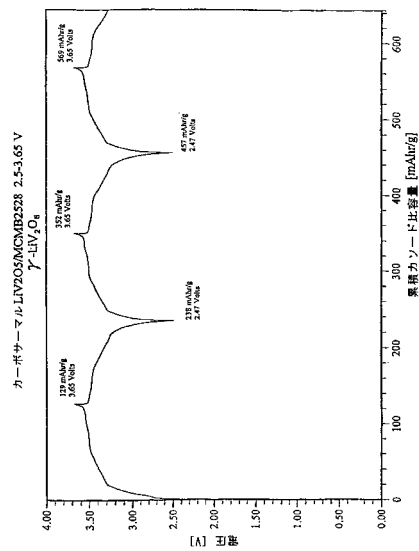
【図 19】



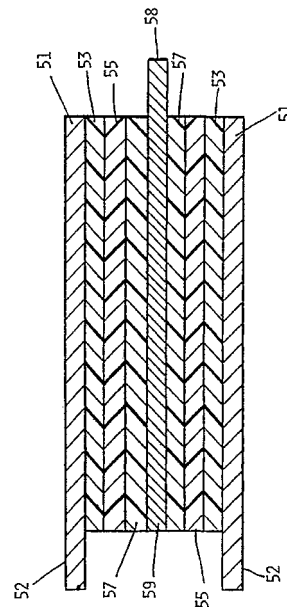
【図 20】



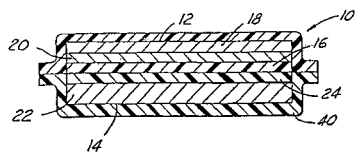
【図 21】



【図 23】



【図 22】



フロントページの続き

- (72)発明者 ベーカー ジェレミー
イギリス国 オックスフォードシャー OX7 6 EH シェプトン-アンダー-ウィチウッド ホ
ーム ファーム クロス10
- (72)発明者 サイディ エム ヤゼット
アメリカ合衆国 ネバダ州 89015 ヘンダーソン コネストガ ウェイ 301
- (72)発明者 スウォヤー エル ジェフリー
アメリカ合衆国 ネバダ州 89015 ヘンダーソン コネストガ ウェイ 301

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開平10-316431 (JP, A)
特開平08-213019 (JP, A)
国際公開第00/060679 (WO, A1)
特開平08-321310 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/48