

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/068620 A1

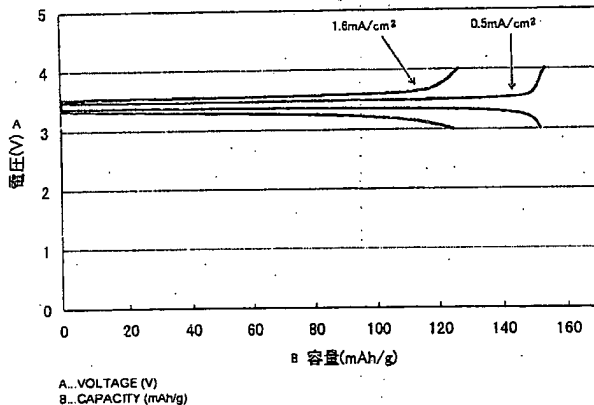
- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/58, 10/40
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000919
(22) 国際出願日: 2004年1月30日 (30.01.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-024454 2003年1月31日 (31.01.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井造船株式会社 (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048439 東京都中央区築地5丁目6番4号 Tokyo (JP). 財団法人地球環境産業技術研究機構 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) [JP/JP]; 〒6190292 京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地 Kyoto (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八田 直樹 (HATTA, Naoki) [JP/JP]; 〒2908601 千葉県市原市八幡海岸通1番地三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 稲葉 俊和 (INABA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2908601 千葉県市原市八幡海岸通1番地三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 内山 泉 (UCHIYAMA, Izumi) [JP/JP]; 〒2908601 千葉県市原市八幡海岸通1番地三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP).
(74) 代理人: 石井 博樹 (ISHII, Hiroki); 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5番22号 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極材料、その製造方法、および二次電池



(57) Abstract: A positive electrode material for secondary battery, comprising as a main component a positive electrode active substance of the general formula Li_nFePO_4 (wherein n is a number of 0 to 1) and further comprising molybdenum (Mo). The Mo is complexed with the positive electrode active substance Li_nFePO_4 . In a preferred form of the positive electrode material, the positive electrode material on its surface has deposits of conductive carbon.

(57) 要約:

二次電池用正極材料は、一般式 Li_nFePO_4 (ここで、 n は0～1の数を示す) で表される正極活物質を主成分として含み、かつモリブデン (Mo) を含有するものであり、正極活物質 Li_nFePO_4 に、該Moが複合化されている。この正極材料の好ましい形態においては、その表面に、導電性炭素の析出物を有する。



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

二次電池用正極材料、その製造方法、および二次電池

技術分野

- 5 本発明は、二次電池用正極材料、その製造方法及び該正極材料を有する二次電池に関し、より詳しくは、リチウム電池の正極材料として、例えば携帯電話を含む各種携帯機器のほか、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などへの利用が可能な二次電池用正極材料、その製造方法及び該正極材料を有する二次電池に関する。

10

背景技術

- 金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等に代表される二次電池において正極材料となるリン酸鉄リチウム LiFePO_4 は、放電あるいは充電の過程で、リチウムのドーピング/脱ドーピングを伴う形で電極酸化還元反応が進行する。このリン酸鉄リチウム LiFePO_4 は、元来かなり大きい理論容量 (170 mAh/g) と、比較的高い起電力 (対 Li/Li^+ 負極にて約 $3.4 \sim 3.5 \text{ V}$) を有し、しかも資源的に豊富な鉄・リン等からなり、安価に製造できると考えられるため、次世代の有力な正極材料候補と期待されている。また、オリビン型結晶構造を有する同正極系は、他の多くの正極系、例えば現行正極のコバルト酸リチウム $[\text{LiCoO}_2]$ 等とは異なり、電極酸化還元的全過程を通じて、 Li の充満した還元態 (放電状態) の LiFe(II)PO_4 、及び Li の完全に脱離した酸化態 (充電状態) Fe(III)PO_4 の2相のみが常に存在する2相平衡状態をとり [即ち、例えば $\text{Li}_{0.5}(\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})\text{PO}_4$ などの中間状態は相としてはとり得ない]、その結果、充放電電圧が常に一定に保たれるために充放電状態の管理が容易であるという興味深い性質を有する。しかしながら、これらの還元態 (放電状態) LiFe(II)PO_4 、および脱 Li 酸化態

25

(充電状態) Fe (III) PO_4 のいずれも極めて導電性が低く、また同正極材料中における Li^+ イオンの移動も遅いために (この2つの性質は、後述するように、互いに関連していると推定される)、従来、実際に Li 等を負極とした二次電池を組んでもその実効容量は小さく、また一般には極めて悪いレート特性及びサイクル特性しか得られなかった。

ところで、電極材料の表面導電性向上については、化学式 $\text{A}_a\text{M}_m\text{Z}_z\text{O}_n\text{F}_f$ (式中、 A はアルカリ金属、 M は Fe 、 Mn 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 W その他の遷移金属、 Z は S 、 Se 、 P 、 As 、 Si 、 Ge 、 B 、 Sn その他の非金属) で表わされる複合酸化物 (硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等のオキソ酸塩を含む) の粒子表面に炭素を析出させて表面導電性を上げることにより、これらの複合体を電池等の電極系に用いた場合、電極酸化還元反応の過程で前記複合酸化物粒子、集電 (導電性付与) 材および電解質界面一帯の電場を均一化・安定化して効率を向上させるという技術が提案されている (文献1参照)。そこでは、炭素を前記複合酸化物の粒子表面に析出させる方法として、熱分解により炭素を析出する有機物 (高分子、モノマー、低分子等) を共存させ、あるいは一酸化炭素を添加して、これらを熱分解する方法が提案されている (前記複合酸化物の原料にこれらを共存させ、還元的条件で一度に熱反応させて、前記複合酸化物と表面炭素の複合体を得ることもできる、とされている)。これらの手段により、文献1では、前述のような複合酸化物粒子表面の導電率向上を実現し、例えば LiFePO_4 等の正極材料粒子表面に炭素を析出させた複合体を作成して Li ポリマー電池を構成した場合などにおいて、大きな放電容量等の高い電極性能が得られている。

また、別の技術として一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成するいずれかの時点でアセチレンブラックなどの非晶質系炭素材料を添加するとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1012 ppm (体積) 以下とする正極活物質の製造方法も提

案されている（文献2参照）。

これらの技術は、いずれも LiFePO_4 のようなリン酸塩正極材料の導電率の低さ、同正極材料中における Li イオンの移動の遅さを前提とした性能向上法であって、基本的に同正極材料表面に炭素のような導電性物質を析出または混入
5 させると同時に、粒径を出来るだけ小さく押さえて拡散距離を制限させることにより、これらの難点を回避しようとするものであった。

一方、 LiFePO_4 正極材料に対し、 Li または Fe の一部を異種金属元素で置換、乃至は添加複合化、乃至はドーピングすることによって、その正極材料自体の導電率を向上させることにより、正極性能を改良する試みもなされている

10 （例えば、文献3、文献4参照）。

文献3においては、 LiFePO_4 正極材料に Al 、 Ca 、 Ni 、または Mg を導入することにより、その容量が向上したことが開示されている。例えば、これらの元素を含まない LiFePO_4 正極材料を用いた金属リチウム電池の第1
15 サイクルの放電容量が 117mAh/g に過ぎず、サイクル経過と共に急速に低下したのに対し、 Mg によって Fe の一部を置換した $\text{LiMg}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ を正極材料に用いた電池では、約 $120\sim 125\text{mAh/g}$ 程度に容量が増加し、またサイクル経過に伴う劣化が抑制されることが報告されている（ただし、同文献では Mg が同正極材料中で Fe と置換されているという客観的証拠は示されていない）。

20 また、文献4においては、 LiFePO_4 正極材料の原料に Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} または W^{6+} を含む化合物（ Mg はシュウ酸塩、 Nb は金属フェノキシド、その他は金属アルコキシド）を添加後、焼成することにより、これらの元素がドーピングされた正極材料を得ている。同文献では、これらの元素が Li の一部と置換された $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ の形で存在していると推定し
25 ている。上記金属イオンをドーピングした正極材料の導電率は、未ドーピング正極材料に比べ約 10^8 倍も向上し、常温で $10^{-1}\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ オーダーの値となると

共に、このような高い導電性を持つ、金属をドーブした正極材料を用いた金属リチウム電池においては、特にレート特性及びサイクル寿命の著しい向上が認められたと記載されている。この文献4によれば、低い充放電レート $C/10$ においては 140 mAh/g をやや超える放電容量（同文献中では約 150 mAh/g と記述されていたが、掲載図から見る限りは 140 mAh/g に近い）を示す一方、 $21.5 C$ 及び $40 C$ のような非常に高いレートにおいても、それぞれ約 70 弱及び約 30 mAh/g という低下した容量ながら、安定したサイクル充放電が可能であったという（ C/n は、 n 時間で全容量を定電流充電または放電する充放電レート。なお、同文献中では前記充放電データを得た正極材料におけるドーパント元素種及び含有量については明記されていない）。

文献4では、前記正極材料の還元態 LiFe(II)PO_4 およびその脱 Li 酸化態 Fe(III)PO_4 の結晶構造中において、例えば Li^+ イオンのサイトに少量（鉄に対し元素比で $1 \text{ mol\%}$ 以下）の前記多価イオンが入ることにより、還元態相中においては Fe^{3+} が、また酸化態相中においては Fe^{2+} がそれぞれ微量生じて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の混合酸化状態をとり、その結果、還元態では P 型、酸化態では N 型の半導性が発現するために、前述の導電性向上がもたらされたと推測している。また、前記の 2 価～ 6 価の各多価イオンを含む化合物を添加焼成したところ、いずれも同様に LiFePO_4 正極材料の導電性が向上したとも記載されている（ただし、 Ti 、 Zr 、 Nb 、および W の遷移金属元素については、多くの安定な陽イオン価数状態をとり得るため、得られた正極材料中における実際の各陽イオンの価数が、ドーピングのために添加した上記の各化合物の価数と異なることもあり得ると考えられる）。

文献1：特開2001-15111号公報

文献2：特開2002-110163号公報

文献3：「未来開拓学術研究推進事業 辰巳砂研究プロジェクト：新規な固体電解質材料の創製と応用」（日本学術振興会：研究プロジェクト番号

JSPS-RFTF96P00102) [http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/ndse/index.html] (2000年6月21日更新)

文献4:「ネイチャー・マテリアルズ (Nature Materials)」, Vol.1, p123~128 (2002年10月)

- 5 しかしながら、文献3、文献4の手法は、現時点でも必ずしも満足できる結果を達成しているとは言いがたい。すなわち、前者の充放電容量は高々120~125mAh/g程度である。また後者の高レート充放電への適応は目覚しいものの、 LiFePO_4 正極材料の導電率が向上している割には、C/10の低レート時においてさえ、やはり同正極材料の理論容量170mAh/gを相当下回る
- 10 充放電容量 (約140mAh/gをやや超える程度) しか得られておらず、しかも定電流充放電時の電池容量対電圧特性における充放電末期の電圧の立上がり/立下がり、極めて良好な高レート特性を示す割にはあまり急峻ではない。即ち、文献4に記載されデータでは、C/10において充放電深度の約8割程度から既に緩やかに電圧が立上がり/立下がり始めるが、一般には、電池内部抵抗が小さ
- 15 く高レート特性の優れた電池は、前記電圧の立上がり/立下がりにより直角に近い急峻なものとなるはずである。これらの事柄は、添加複合化、乃至はドーピングされた異種元素の種類、及びその手法が十分に適切なものとなっていない可能性を示唆すると思われる。

20 発明の開示

本発明の課題は、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含み、大きな充放電容量と高レート適応性、及び良好な充放電サイクル特性を兼ね備えた正極材料、その簡便な製造方法、及びそれを組み込んだ高性能な二次電池を提供することにある。

- 25 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、正極活物質 LiFePO_4 にモリブデン (以下、「Mo」と記す場合がある) を複合化して得

られる正極材料は、充放電特性が飛躍的に改善されたものであることを見出した。さらに、該Moを複合化した正極材料において、その表面に導電性炭素を析出させることによって、同正極系の理論容量170mAh/gに肉薄する実効容量と良好な充放電サイクル特性を実現することに成功した。

- 5 すなわち、本発明の第1の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、一般式 Li_nFePO_4 （ここで、 n は0～1の数を示す；以下同様につき注記を省略する。）で表される正極活物質を主成分として含み、かつMoを含有することを特徴とする。正極活物質の主成分として Li_nFePO_4 を含み、Moを含有する正極材料は、後記実施例に示すように、従来に達成し得なかった大きな充放電容量、高レート適応性、及び良好な充放電サイクル特性を示す正極材料である。

本発明の第2の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、第1の態様において、Moの含有量が、前記正極活物質中の鉄に対し元素比で0.1～5mol%であることを特徴とする。Moの含有量が上記範囲内であることより、優れた充放電性能が得られる。

- 15 本発明の第3の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、オリビン型結晶構造を有し、リチウムイオン(Li^+)、鉄(II)イオン(Fe^{2+})およびリン酸イオン(PO_4^{3-})を主たる構成成分として含み、かつ元素Pの含有量に対して0.1～5mol%のモリブデン(Mo)を含有することを特徴とする。

この二次電池用正極材料は、大容量で優れた正極特性を有するものである。

- 20 本発明の第4の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、第3の態様において、オリビン型リン酸鉄リチウムにおけるリチウム、鉄およびリンの化学量論比1:1:1を基準に、リチウム元素、鉄元素、またはリチウム元素と鉄元素の合計の含有量が、前記モリブデン(Mo)の含有量に対応するモル量もしくはそれ以下のモル量で、減ぜられていることを特徴とする。

- 25 この二次電池用正極材料において、Liを相対的に減じた場合は、良好なサイクル特性を示す優れた正極材料となり、また、Feを相対的に減じた場合は、小

さな電池内部抵抗を示す優れた正極材料となる。

本発明の第5の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、第3の態様または第4の態様において、実質的に $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ を含有しないことを特徴とする。この二次電池用正極材料は、第4の態様と同様の作用効果を有する。

- 5 本発明の第6の態様に係る二次電池用正極材料の発明は、第1から第5の態様のいずれかにおいて、前記正極材料の表面に、導電性炭素の析出物を有することを特徴とする。Moを含有する正極材料において、その表面に導電性炭素を析出させることによって、正極材料の導電性がさらに優れたものとなり、後記実施例に示すように、 Li_nFePO_4 正極系の理論容量に近い実効容量と良好な充放電サイクル特性が得られる。

- 10 本発明の第7の態様に係る二次電池用正極材料の製造方法の発明は、正極活物質 Li_nFePO_4 の原料となる物質と、Moを含有する化合物と、を混合して得られた焼成前駆体を焼成することにより、前記正極活物質にMoを複合化させることを特徴とする。前記正極活物質にMoを複合化させることによって、容易に前記第1の態様の正極材料を得ることができる。

- 15 本発明の第8の態様に係る二次電池用正極材料の製造方法の発明は、第7の態様において、リン酸イオン(PO_4^{3-})を導入するための原料中の元素Pの含有量に対して、前記モリブデン(Mo)を含有する化合物中のモリブデン(Mo)の含有量が0.1~5mol%となるように、該モリブデン(Mo)を含有する化合物を添加することを特徴とする。この第8の態様によれば、前記第3の態様の正極材料を容易に得ることができる。

- 20 本発明の第9の態様に係る二次電池用正極材料の製造方法の発明は、第7の態様または第8の態様において、前記正極活物質 Li_nFePO_4 （ここで、nは0~1の数を示す）の原料となる物質の仕込みに際し、オリビン型リン酸鉄リチウムにおけるリチウム、鉄およびリンの化学量論比1:1:1を基準にして、リチウム導入用の原料中のリチウム元素の量、鉄導入用の原料中の鉄元素の量また

はそれらの合計量を、前記モリブデン（Mo）を含有する化合物中のモリブデン（Mo）の含有量に対応するモル量もしくはそれ以下のモル量で減じて、仕込みを行うことを特徴とする。この第9の態様によれば、前記第4の態様の正極材料を容易に得ることができる。

- 5 本発明の第10の態様に係る二次電池用正極材料の製造方法の発明は、第7から第9の態様のいずれかにおいて、焼成過程は、常温から300℃ないし450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含み、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成後の原料に添加した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする。この特徴によれば、第一段階の焼成後
- 10 に加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を添加することによって、導電性炭素が均一に析出された正極材料が得られる。この炭素析出により、Moを複合化させたことによる効果と相俟って非常に優れた充放電挙動を示す正極材料が容易に得られる。

- 本発明の第11の態様に係る二次電池用正極材料の製造方法の発明は、第10
- 15 の態様において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、ビチューメン類または糖類であることを特徴とする。ビチューメン類または糖類は、加熱分解によって導電性炭素を生じて正極材料に導電性を付与する。特に、精製された石炭ピッチに代表されるビチューメン類は、安価で、かつ焼成中に融解して焼成中の原料粒子の表面に均一に広がり、また熱分解過程を経て比較的低温での焼成
- 20 後、高い導電性を発現する炭素析出物となる。また、糖類の場合は、糖類に含まれる多くの水酸基が原料および生じた正極材料粒子表面に強く相互作用することにより、結晶成長抑制作用も併せ持つため、糖類を用いることによって、優れた結晶成長抑制効果と導電性付与効果が期待できる。

- 本発明の第12の態様に係る二次電池の発明は、第1の態様から第6の態様の
- 25 いずれか1の正極材料を構成要素に含むことを特徴とする。この特徴によれば、二次電池において、前記第1の態様から第6の態様のいずれかと同様の作用効果

が得られる。

図面の簡単な説明

図 1 は、二次電池の充放電挙動の説明に供する模式図である。

5 図 2 は、正極材料粒子周辺の二次元的な仮説モデルを示す図面である。

図 3 は、実施例 1 で得た Mo 複合化正極材料の X 線回折結果を示す図面である。

図 4 は、実施例 1 で得た二次電池の充放電容量と電圧特性を示すグラフ図面である。

10 図 5 は、実施例 1 および比較例 1 の二次電池のサイクル充放電特性を示すグラフ図面である。

図 6 は、本焼成温度を 675℃に固定して Mo の添加量を変化させた場合の二次電池の放電容量の変化を示すグラフ図面である。

図 7 は、Mo の添加量を固定して焼成温度を変化させた場合の二次電池の放電容量の変化を示すグラフ図面である。

15 図 8 は、実施例 4 で得た Mo 複合化正極材料の X 線回折結果を示す図面である。

図 9 は、実施例 4 で得た二次電池の充放電容量と電圧特性を示すグラフ図面である。

図 10 は、実施例 4 で得た二次電池の第 3 サイクルおよび第 10 サイクルの充放電容量と電圧特性を示すグラフ図面である。

20 図 11 は、実施例 4 および比較例 11 の二次電池のサイクル充放電特性を示すグラフ図面である。

図 12 は、Mo の添加量と導電性炭素析出量を固定して焼成温度を変化させた場合の二次電池の放電容量の変化を示すグラフ図面である。

25 図 13 は、本焼成温度が 725℃の場合の第 3 サイクルの充放電容量と電圧特性を示すグラフ図面である。

図 14 は、本焼成温度が 725℃の場合の第 3 サイクルおよび第 10 サイクル

の充放電容量と電圧特性を示すグラフ図面である。

図15は、実施例6で得た試料A～Dの粉末X線回折結果を示すグラフ図面である。

5 発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態について、(A)二次電池用正極材料、(B)原料、(C)二次電池用正極材料の製造方法、(D)二次電池、の順に詳述する。

(A)二次電池用正極材料：

本発明の二次電池用正極材料は、一般式 Li_nFePO_4 で表される正極活物質を主成分として含み、かつMoを含有するものであり、正極活物質 Li_nFePO_4 に、Moが複合化されたものである（以下、「複合化正極材料」と記すことがある）。この複合化正極材料中において、Moがどのような状態にあるかは解明されていないが、例えば $(\text{Li}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{FePO}_4$ または $\text{Li}(\text{Fe}_{1-z}\text{Mo}_z)\text{PO}_4$ （ここで、 y 、 z は化学量論的な条件を満たす数を意味する）のように、オリビン型 LiFePO_4 の単一結晶相において、LiまたはFeの一部をMoで置換した結晶系固溶体の形で入っているか、または電子または正孔を供給し得るような別の化合物の接合体として存在しているものと考えられる。さらに、Mo添加の際の原料の配合比率によっては、オリビン型の単一結晶相ではなく、 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ （カミオカイト；Kamiookite）のような副生成不純物が共存した状態をとることも想定される。

なお、本発明において「複合」および「複合化」の語は、前記固溶体や接合体の形態を含む広い意味で用いられる。

本発明の複合化正極材料の主な活物質である Li_nFePO_4 は、結晶骨格構造〔結晶点群 Pnma （オリビン型）、同 Pbnm などの構造をとり、いずれも正極活物質となり得るが、前者が一般的である〕が電気化学的酸化還元によってほとんど変化しないため、繰返し充放電が可能なアルカリ金属系二次電池用の正

極材料として用いることができる。正極材料としては、これらの物質のそのままの状態は放電状態に相当し、電解質との界面での電気化学的酸化によって、アルカリ金属Liの脱ドーブを伴いながら中心金属元素Feが酸化され、充電状態になる。充電状態から電気化学的還元を受けると、アルカリ金属Liの再ドーブを伴いながら中心金属元素Feが還元され、元の放電状態に戻る。

複合化正極材料におけるMoの含有量は、正極活物質中の鉄（またはリン）に対し、元素比で0.1～5mol%が好ましく、0.5～5mol%がより好ましい。また、その際には、後述する実施例6で述べるように、製造される正極の充放電特性を制御するため、正極活物質のLi、Feまたはこれらの合計の含有モル量が、後に添加されるMoの添加モル量もしくはそれ以下の量で減ぜられるよう、正極活物質の各原料を仕込むことが好ましい場合もある。

本発明の正極材料の好ましい形態においては、その表面に、導電性炭素の析出物を有する。正極材料表面への導電性炭素の析出は、後述するように加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質（以下、「導電性炭素前駆物質」と記す）を焼成過程で添加することにより行われる。

(B) 原料：

<正極活物質 Li_nFePO_4 の原料>

以下では、正極活物質 Li_nFePO_4 として一般的なオリビン型構造を有するものについて説明する。このオリビン型 Li_nFePO_4 の原料の中で、リチウム導入用の原料としては、例えば LiOH 等の水酸化物、 Li_2CO_3 等の炭酸塩や炭酸水素塩、 LiCl 等の塩化物を含むハロゲン化物、 LiNO_3 等の硝酸塩、その他有機酸塩等のLiのみ目的の正極材料中に残留するようなLi含有分解揮発性化合物が用いられる。また、 Li_3PO_4 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 等のリン酸塩やリン酸水素塩を用いることもできる。

また、鉄導入用の原料としては、例えば水酸化物、炭酸塩や炭酸水素塩、塩化物等のハロゲン化物、硝酸塩、その他、Feのみが目的の正極材料中に残留する

ような分解揮発性化合物（例えば、シュウ酸塩や酢酸塩等の有機酸塩、アセチルアセトナート錯体類や、メタロセン錯体等の有機錯体など）のほか、燐酸塩や燐酸水素塩を用いることもできる。

- また、燐酸導入用の原料としては、例えば、無水燐酸 P_2O_5 、燐酸 H_3PO_4 、
5 および燐酸イオンのみ正極材料中に残留するような分解揮発性燐酸塩や燐酸水素塩〔例えば、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 等のアンモニウム塩〕を用いることができる。

- これらの原料において、目的の正極材料中に残存した場合に好ましくない元素や物質を含む場合には、これらが焼成中に分解・揮発することが必要である。また、
10 原料には燐酸イオン以外の不揮発性オキソ酸塩等を用いるべきでないことは言うまでもない。なお、これらにおいては、その水和物を用いる場合もあるが〔例えば、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 等〕、上記においては水和物としての表記は全て省略している。

＜鉄導入用の原料として、金属鉄を用いる場合＞

- 15 鉄導入用の原料として、上記のような鉄化合物ではなく、例えば、安価で入手が容易な1次原料である金属鉄を用いることができる。金属鉄は、 $200\mu m$ 以下、好ましくは $100\mu m$ 以下の粒径のものをを用いる。この場合、正極材料の原料として、金属鉄に、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物およびリチウム源となる化合物を水とともに組み合わせて使用することができる。

- 20 金属鉄と組み合わせて使用可能な「溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物」としては、例えば、燐酸 H_3PO_4 、五酸化リン PO_5 、リン酸二水素アンモニウム $NH_4H_2PO_4$ 、リン酸水素二アンモニウム $(NH_4)_2HPO_4$ 等を用いることができる。これらの中でも、鉄を溶解する段階で比較的強い酸性下に保つことができるものとして、リン酸塩、五酸化リン、リン酸二水素アンモニウムが好ましい。
25 これらには市販の試薬を利用できるが、原料としてリン酸を用いる場合には、化学量論的に厳密を期するために予め滴定により純度を正確に求め、ファク

ターを算出しておくことが好ましい。

また、金属鉄と組み合わせて使用可能な「リチウム源となる化合物」としては、
焼成後にLiのみ目的の正極材料中に残留するような化合物（Li含有分解揮発
性化合物）を選択することが好ましく、例えば水酸化リチウムLiOH等の水酸
化物、炭酸リチウム Li_2CO_3 等の炭酸塩のほか、Liの有機酸塩等もLi含
5 有分解揮発性化合物として使用できる。なお、これらにおいては、その水和物を用いることも可能である（例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等）。

<Moを含有する化合物>

正極材料の原料に添加される、Moを含有する化合物としては、例えば5 塩化
10 モリブデン MoCl_5 に代表されるMoの塩化物・臭化物・沃化物、弗化物等の
ハロゲン化物およびオキシハロゲン化物、オキシ砒酸塩・酢酸塩・ナフテン酸塩
その他の有機酸塩、水酸化物およびオキシ水酸化物、アルコキシドおよびフェノ
キシド等、アセチルアセトナート錯体、芳香族錯体、カルボニル錯体等の錯体な
どの広い範囲のものをを用いることができる。以下、より具体的に例示する（これ
15 らの中には水和物もあるが、水和物としての標記は省略する）：ハロゲン化物お
よびオキシハロゲン化物としては、前記 MoCl_5 のほかに MoCl_3 、 MoBr_3 、 MoI_2 、 MoF_6 、 MoOCl_4 、 MoO_2Cl_2 等、オキシ砒酸塩として
は、 MoOC_2O_4 、 $\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等、酢酸塩としては、 $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ 、水酸化物およびオキシ水酸化物では、 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 、 MoO
20 $(\text{OH})_3$ 等、アルコキシドとしては $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Mo}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_5$ 等、
アセチルアセトナート錯体としては $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)$ 等、芳香族錯体では
 $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_3$ 等（ここでXはハロゲンを意味する）、
およびカルボニル錯体としては $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 等を用いることができる。上記原
料の中でも、正極性能の向上という点で、塩化物などのハロゲン化物を用いるこ
25 とが好ましい。これらの化合物は単独で、または、例えばアルコール類、ケトン
類、アセトニトリル、環状エーテル類等、および水等の溶媒もしくは分散媒とと

もに正極材料の原料に添加され、混合・播漬後に焼成前駆体を得る。

これらのMoを含有する化合物の添加量は、正極材料の原料中の中心金属Fe
(またはP) に対しMoとして約0.1~5mol%、好ましくは約0.5~5
mol%となるようにする。また、その際には、前述のように、製造される正極
5 の充放電特性を制御するため、正極活物質のLi、Feまたはこれらの合計の含
有モル量が、Moの添加モル量もしくはそれ以下の量で減ぜられるよう、正極活
物質の各原料が配合されることが好ましい場合もある。なお、ハロゲン化物およ
びオキシハロゲン化物は反応性が高く、水・アルコール等とともに正極材料の原
料に添加する際には、それぞれ水酸化モリブデンおよびモリブデンアルコキシド
10 を経て複合化される。また、Moを含有する化合物を添加した正極材料の焼成前
駆体を焼成する際に、該Moを含有する化合物の種類に応じて、例えば炭素、水
素等の還元剤、酸素等の酸化剤、および/または塩素、ホスゲン等の第3成分を
共存させることによって、より好適な条件でMo複合化正極材料を形成できる場
合がある。また、焼成前駆体製造または仮焼成の際に、例えば他の物質と混合す
15 ることにより、Moを複合化させ得る化合物を生成するような条件の下では、金
属MoやMo酸化物等をMo複合化の原料として使用することも可能である。

<導電性炭素前駆物質>

導電性炭素前駆物質としては、例えば、ビチューメン類（いわゆるアスファルト；石炭や石油スラッジから得られるピッチ類を含む）、糖類、スチレンージビ
20 ニルベンゼン共重合体、ABS樹脂、フェノール樹脂、その他芳香族基を有する
架橋高分子などが挙げられる。これらの中でも、ビチューメン類（特に、精製さ
れた、いわゆる石炭ピッチ）および糖類が好ましい。これらのビチューメン類や
糖類は加熱分解によって導電性炭素を生じて正極材料に導電性を付与する。特に、
精製された石炭ピッチは、非常に安価であり、かつ焼成中に融解して焼成中の原
25 料粒子の表面に均一に広がり、また熱分解過程を経て比較的低温（650℃~8
00℃）での焼成後、高い導電性を発現する炭素析出物となる。また、この導電

性炭素析出物は、焼結による正極材料粒子間の融合を阻害する効果を有するため、正極材料粒子が細粒化される利点も生じる。また、糖類の場合は、糖類に含まれる多くの水酸基が原料および生じた正極材料粒子表面に強く相互作用することにより、特に高い結晶成長抑制作用も併せ持つため、糖類を用いることによって、
5 より優れた結晶成長抑制効果と導電性付与効果を得ることができるからである。

精製石炭ピッチとしては、軟化温度が80℃から350℃の範囲内にあり、熱分解による減量開始温度が350℃から450℃の範囲内にあり、500℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成により、導電性炭素を生成するものが好適に用いられる。正極性能をより高めるためには、軟化温度が200℃～300℃の
10 範囲内にある精製石炭ピッチがより好ましい。また、精製石炭ピッチに含有される不純物は、正極性能に悪影響を与えることがないものが良いことは言うまでもないが、特に灰分が5000ppm以下であることが好ましい。

糖類としては、250℃以上500℃未満の温度域において分解を起こし、かつ150℃から前記温度域までの昇温過程において一度は少なくとも部分的に融
15 液状態をとり、さらに500℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成によって導電性炭素を生成する糖類が特に好ましい。かかる特定の性質を有する糖類は、融解により加熱反応中の正極材料粒子の表面に好適にコートされ、加熱分解後は生じた正極材料粒子表面に導電性炭素を良好に析出するとともに、この過程で上記したように結晶成長を抑制するからである。また、上記糖類は加熱分解によっ
20 て、該糖類の焼成前の乾燥重量に対し、少なくとも15重量%以上、好ましくは20重量%以上の導電性炭素を生じ得るものがよい。これは、生じる導電性炭素の量的な管理を容易にするためである。以上のような性質を有する糖類としては、例えばデキストリンなどのオリゴ糖や、可溶性でんぷん、加熱により融解しやすい架橋の少ないでんぷん（例えば50%以上のアミロースを含むでんぷん）等の
25 高分子多糖類が挙げられる。

(C) 二次電池用正極材料の製造方法：

＜製造方法の概要＞

本発明の二次電池用正極材料は、正極活物質 Li_nFePO_4 の原料となる物質と、 Mo を含有する化合物と、を混合して得られた焼成前駆体に対して所定温度、所定時間、所定雰囲気で焼成を行うことにより得られる。

- 5 また、 Mo との複合化正極材料の表面に、導電性炭素を析出させた炭素析出複合化正極材料は、炭素析出のない場合よりもさらに高い充放電特性を示すことが可能となる。該炭素析出複合化正極材料の製造は、例えば、前記と同様に正極活物質の原料となる物質に Mo を含有する化合物を添加、播潰混合して焼成前駆体を得た後、一旦 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ にて数時間（例えば5時間程度）かけて第一段階の焼成（仮焼成）をした後、炉より取り出し、その仮焼成物に対して、導電性炭素前駆物質（例えば、石炭ピッチなどのビチューメン類、またはデキストリンなどの糖類）を所定量添加、播潰・混合し、さらに数時間乃至1日程度、所定雰囲気
- 10 で第二段階の焼成（本焼成）することにより行うことができる。

- 15 また、導電性炭素前駆物質を前記仮焼成物に添加するのではなく、 Mo を含有する化合物とともに前記正極活物質の原料となる物質に添加し、播潰混合して得た焼成前駆体を焼成することによっても、比較的高い充放電特性を示す炭素析出複合化正極材料を得ることができる（その際、焼成を前記と同様に仮焼成、本焼成の二段階で行い、仮焼成後に播潰を実施することが好ましい）。

- 20 導電性炭素前駆物質の添加タイミングが相違する上記二通りの方法の中では、前者（導電性炭素前駆物質を仮焼成後に添加する）の方がより高い充放電特性を持つ炭素析出複合化正極材料が得られる場合が多いので好ましい。従って、以下では前者を中心に説明を行うが、後者（導電性炭素前駆物質を仮焼成前に添加する）においても、焼成前駆体の調製、焼成条件の選定等は前者に準じて行うことが可能である。

- 25 ＜焼成前駆体の調製＞

焼成前駆体は、例えば、前記 Mo を含有する化合物を、乾燥した正極活物質の

原料物質に添加して乾燥状態で遊星ボールミル等を用いて1時間～1日程度播潰・混合するか、または正極活物質の原料物質にアルコール類、ケトン類、テトラヒドロフランなどの有機溶媒、もしくは水を加えて湿式で播潰・混合することによって得られる。このとき、例えば塩化モリブデンのような水分やアルコール類との反応性の高い化合物に水やアルコール類を加えて湿式で播潰・混合する場合は、その過程で水酸化モリブデンやモリブデンアルコキシドを生じる反応を経る。

正極活物質の原料物質として金属鉄を用いる場合は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、水と、金属鉄とを混合した後、炭酸リチウム、水酸化リチウムまたはその水和物などのLi含有分解揮発性化合物を添加し、生じた反応生成物に前記Moを含有する化合物を添加し、湿式で上記と同様に播潰・混合することにより、焼成前駆体が得られる。この場合、原料の混合に際しては、まず、リン酸などの、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と金属鉄と水を混合し、播潰して反応させる。この播潰操作は、溶液中の金属鉄にせん断力を加え、表面を更新させることにより金属鉄を溶解させる目的で行うものであり、これにより正極材料の収率を向上させ得る。播潰は、自動播潰機、ボールミル、ビーズミルなどを用い、播潰装置の効率にもよるが、例えば30分から10時間程度の時間をかけて行うことが好ましい。さらに、完全に金属鉄の溶解反応を進行させるには、超音波照射を行うことも効果がある。また、播潰に際しては、シュウ酸や塩酸などの揮発性の酸を添加して酸濃度を上たり、あるいは、酸素（空気でもよい）、過酸化水素、ハロゲン（臭素、塩素など）、もしくは次亜塩素酸、さらし粉などのハロゲン酸化物等の揮発性の酸化剤を共存させることができる。また、酸化能と酸性を兼ね備えた揮発性酸である硝酸を添加することも効果がある。さらに、以上において、50℃～80℃程度に加熱して反応させるとより効果的である。また、上記揮発性酸、酸化剤等は金属鉄から鉄(II)イオンへの酸化に対し等量以下となる量で作用させることが好ましい。これにより、金属鉄のリン酸等の溶

液への溶解反応を促進させることが可能となる一方で、これらの揮発性酸、酸化剤等は焼成過程で除去されるため正極材料中には残存しない。次に、播潰後の溶液にリチウム源としての水酸化リチウム等を添加する。リチウム源を添加した後も、必要に応じてさらに粉碎、播潰を行うことが好ましい。さらに、Moを含有する化合物を添加した後においても、播潰・混合を行うことにより焼成前駆体が得られる。

<焼成の概要>

正極材料の原料とMoを含有する化合物とを上記のように混合して得られた焼成前駆体に対して、焼成を行う。焼成は、一般に採用されるような300～900℃に至る焼成過程において、適切な温度範囲及び時間を選んで実施することができる。また、焼成は、酸化態不純物の生成防止や、残存する酸化態不純物の還元を促すため、酸素ガス不存在下で行うことが好ましい。

本発明製造方法において、焼成は、一連の昇温およびこれに引き続く温度保持過程の一回のみにより実施することも可能であるが、第一段階のより低温域での焼成過程（通例常温～300ないし450℃の温度範囲；以下、「仮焼成」と記すことがある）、および第二段階のより高温域での焼成過程〔通例常温～焼成完了温度（500℃ないし800℃程度）；以下、「本焼成」と記すことがある〕の2段階に分けて行うことが好ましい。

仮焼成においては、正極材料の原料が加熱により最終的な正極材料に至る中間的な状態まで反応し、その際、多くの場合は熱分解によるガス発生を伴う。仮焼成の終了温度としては、発生ガスの大部分が放出し終わり、かつ最終生成物の正極材料に至る反応が完全には進行しない温度（すなわち、より高温域での第二段階の本焼成時に正極材料中の構成元素の再拡散・均一化が起こる余地を残した温度）が選択される。

仮焼成に続く本焼成では、構成元素の再拡散・均一化が起こるとともに、正極材料への反応が完了し、しかも焼結などによる結晶成長を極力防げるような温度

域まで昇温および温度保持がなされる。

また、前記した炭素析出複合化正極材料を製造する場合は、第一段階の焼成を行い、該第一段階の焼成後の生成物に、導電性炭素前駆物質を添加した後、第二段階の焼成を行うことにより、得られる正極材料の性能をより向上させることができる。導電性炭素前駆物質、特に加熱により融解する石炭ピッチや糖類を用いる場合は、仮焼成前の原料に添加することも可能であるが（この場合でも相応の正極性能向上効果が得られる）、仮焼成後の原料（既に原料からのガス発生のおよそ半が終了し、中間生成物となった状態）に添加し、本焼成を行うことがより好ましい。つまり、焼成過程における仮焼成と本焼成との間に、原料への導電性炭素前駆物質の添加工程を設けることになる。これにより、加熱により融解・熱分解する石炭ピッチや糖類等の物質が、原料から発生するガスにより発泡することを防ぎ、より均一に正極材料の表面に熔融状態で広がり、より均一に熱分解炭素を析出させることができる。

これは以下の理由による。

すなわち、仮焼成において原料の分解により発生するガスの大半が放出されてしまう結果、本焼成ではガスの発生が殆ど起こらず、仮焼成後のタイミングで導電性炭素前駆物質を添加することにより、均一な導電性炭素の析出が可能になる。このため、得られる正極材料の表面導電性がさらに良好になり、また接触が強固に安定化される。なお、前述のように仮焼成前の原料に導電性炭素前駆物質を添加しても、比較的高い充放電特性の炭素析出複合化正極材料を得ることができる。しかし、この方法による正極材料は、前記の仮焼成後に導電性炭素前駆物質を添加して得られる正極材料に比べると性能の点で及ばない。これは、仮焼成中に原料から旺盛に発生するガスにより、融解状態で未だ完全には熱分解していない導電性炭素前駆物質が発泡し、均一な析出が妨げられる場合があるほか、Moの複合化に好ましくない影響を与える可能性があるためと考えられる。

焼成は、所定量の水素や水分（水、水蒸気等）を継続的に炉内に不活性ガスと

ともに供給しながら行うことも可能であり、このようにすることによって水素や水分を添加しない場合より高い充放電特性の炭素析出複合化正極材料が得られる場合もある。この場合は、例えば、焼成過程の全時間に渡って、または特に500℃以下から焼成完了までの温度、好ましくは400℃以下から焼成完了までの温度、より好ましくは300℃以下から焼成完了までの焼成温度において、水素や水分を添加することができる。なお、気体である水素や水蒸気を「添加すること」には、水素等のガスの存在下（つまり、水素雰囲気下等）で焼成を行うことが含まれる。

<焼成条件（導電性炭素の析出を行わない場合）>

- 10 焼成前駆体を焼成する条件（特に焼成温度、焼成時間）は、注意して設定する必要がある。

すなわち、複合化正極材料の反応完結・安定化のためには焼成温度は高い方がよいが、導電性炭素の析出を行わない場合は、焼成温度が高すぎると焼結・結晶成長しすぎ、充放電のレート特性を著しく低下させる場合がある（後記する試験例1参照）。このため、焼成温度は約600～700℃、好ましくは約650～700℃の範囲とし、例えば、N₂、Arなどの不活性ガス中で焼成する。この際、前記したように水素（加熱分解により水素を生成する水分を含む）を添加することによって、正極材料の性能が向上することがある。

- 20 焼成時間はおよそ数時間乃至3日程度が目安となるが、650～700℃程度の温度の場合、10時間程度以下の焼成時間では得られる正極材料中でのMo固溶の均一性が不足し、10数サイクルの充放電経過後に充放電異常が起こり、急激に性能が劣化する場合があるため、焼成時間を1～2日（24時間～48時間）確保するのが良い。この放電異常は、サイクル数経過と共に次第に電池内部抵抗が増大し、さらには放電の途中で充放電容量対電圧曲線が不連続な2段波になるという異常な挙動であり、その原因は明らかではないが、充放電中のLi⁺イオンの出入りに伴い、局在していた複合化元素Mo化学種の凝集・相分離/偏
- 25

析が引起されて Li^+ イオンの移動が阻害されるものと現段階では推定している。

一方、 700°C 以上の焼成温度ではこのような異常挙動はみられなくなるものの、急速に正極材料の焼成・結晶成長が進み、電池性能が低下するため、焼成時間は10時間より短い適切な時間を選ぶべきである。良好な条件で得られた Mo 複合化 LiFePO_4 正極材料を組込んだ金属 Li 負極コイン電池は、後述の実
5 施例に記すように、コイン型二次電池においては、充放電電流密度 0.5 mA/cm^2 にて約 150 mAh/g 、薄膜シート正極二次電池においては 0.5 C レートでは約 135 mAh/g （ 2 C レートでは約 120 mAh/g ）という大きな常温充放電容量と良好な充放電サイクル特性を示す。

- 10 なお、正極材料のより良好な均一性を得るために、第1段階の焼成（仮焼成）と第2段階の焼成（本焼成過程）の間に、仮焼成物を十分に粉碎混合した後、前述の所定温度における第2段階の本焼成を行うことも好ましい。

＜焼成条件（導電性炭素の析出を行う場合）＞

- 導電性炭素析出を行う場合も本焼成の温度は非常に重要であり、前述の炭素析
15 出のない場合に比べ、高い温度（例えば $750^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ ）とすることが好ましい。焼成温度が高い場合は正極材料中の Mo 分布の均一性が不足することが少ないため、10時間程度以下の焼成時間が選ばれる。 Mo と LiFePO_4 との複合化正極材料に石炭ピッチなどのビチューメン類、またはデキストリン等の糖
20 類由来の導電性熱分解炭素を析出させた炭素析出複合化正極材料を製造する場合、本焼成温度が約 750°C 以下であると、得られる正極材料のサイクル充放電において、サイクル数経過に伴う電池内部抵抗の増大及び充放電容量対電圧曲線の2
段波化という、炭素析出させない Mo 複合化正極の場合と同様の異常挙動が出現し、性能劣化が進む（後記する試験例2参照）。炭素を析出させた Mo 複合化正極の場合は、充放電サイクルが数回程度のより早い段階でこうした充放電異常が
25 観察される場合多い。

しかし、不活性ガス中で、約 750°C を超える温度、例えば 775°C で本焼成

した炭素析出複合化正極材料ではこのような異常挙動は見られなくなる。これは、比較的高い本焼成温度を採用することによってMoの分布が均一化・安定化されたためと推定される。後述の実施例で示すように、このようにして得られたMo／炭素／LiFePO₄複合化正極を組み込んだ金属Li負極電池は、コイン型二次電池においては、充放電電流密度0.5 mA/cm²にて約160 mAh/g以上、薄膜シート正極二次電池においては0.5 Cレートでは約155 mAh/g（2 Cレートでは約140 mAh/g）という理論容量170 mAh/gに肉薄する常温充放電容量を示し、しかもサイクル寿命、レート特性が共に格段に改善されることが判った。なおここで、炭素を析出させなかった場合と異なり、該炭素析出複合化正極材料の場合は、例えば、775℃という高温で焼成を行っても容量減少などの性能低下はほとんど起こらない。これは、Moの複合化及び導電性炭素析出の両方によって材質の導電性が向上する上に、析出させた導電性炭素が障害となって焼成・結晶成長を抑制するために正極材料の粒径増大が起こりにくく、Liイオンの正極材料粒子内における移動が容易であるためと考えられる。従って、かかる焼成条件で製造された該炭素析出複合化正極材料は、きわめて高い性能と安定性を両立できる。

導電性炭素の析出量は、Mo複合化正極材料の結晶子サイズによっても異なるが、同正極材料及び導電性炭素の合計重量に対し、約0.5～5重量%の範囲が好ましい。特に、正極材料の結晶子サイズが50～100 nm程度の場合は約1～2重量%、150～300 nm程度の場合は約2.5～5重量%程度となるようにすることが望ましい。これより析出量が少ない場合は導電性付与の効果が低下し、また多すぎる場合は正極材料の結晶子表面においてLi⁺イオンの出入りの障害となりやすく、共に充放電性能を低下させる傾向がある。好適な量の炭素を析出させるためには、その前駆体となる石炭ピッチなどのビチューメン類、及び／またはデキストリン等の糖類について、前記したようにあらかじめ熱分解炭化の際の減量率を求めておき、それに従って該炭素前駆体の添加量を決めること

が好ましい。

(D) 二次電池：

以上のようにして得られる本発明の正極材料を使用した二次電池としては、例えば、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等を挙げることができる。

以下、リチウムイオン電池の場合を例に挙げ、二次電池の基本構成を説明する。リチウムイオン電池は、俗にロッキングチェア型とか、シャトルコック（バトミントンの羽根）型などと言われるように、充放電に伴い、負極、正極活物質の間を Li^+ イオンが往復することを特徴とする二次電池である（図1参照）。なお、図1中、符号10は負極を、符号20は電解質を、符号30は正極を、符号40は外部回路（電源／負荷）を、符号Cは充電している状態（充電時）を、符号Dは放電している状態（放電時）を、それぞれ示す。

充電時には負極（現行系は黒鉛などのカーボンが用いられる）の内部に Li^+ イオンが挿入されて層間化合物を形成し（この時、負極カーボンが還元され、 Li^+ の抜けた正極が酸化される）、放電時には、正極の内部に Li^+ イオンが挿入されて鉄化合物ーリチウムの複合体を形成する（この時、正極の鉄が還元され、 Li^+ の抜けた負極は酸化されて黒鉛等に戻る）。 Li^+ イオンは充放電の間、電解質中を往復し、同時に電荷を運ぶ。電解質としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状有機溶媒と、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状有機溶媒との混合溶液に、例えば LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 等の電解質塩類を溶解させた液状電解質、これらの液状電解質を高分子ゲル状物質に含浸させたゲル電解質、部分架橋ポリエチレンオキシドに前記電解質を含浸させたもの等の固体ポリマー電解質等が用いられる。液状電解質を用いる場合には、正極と負極が電池内で短絡しないようにポリオレフィン製等の多孔質隔膜（セパレータ）をそれらの間に挟んで絶縁させる。正極および負極は、正極材料および負極材料に

それぞれカーボンブラック等の導電性付与剤を所定量加え、例えばポリ4 弗化エチレンやポリ弗化ビニリデン、フッ素樹脂等の合成樹脂、エチレンプロピレンゴムなどの合成ゴム等の結着剤および必要な場合はさらに極性有機溶媒を加えて混練、薄膜化させたものを用い、金属箔や金属網等で集電して電池が構成される。

- 5 一方、負極に金属リチウムを用いた場合、負極では $\text{Li}(\text{O})/\text{Li}^+$ の変化が充放電とともに起こり、電池が形成される。

二次電池の形態としては、例えば、後記実施例に示すように、ペレット状正極をコイン型電池ケース組み込んで封入したコイン型リチウム二次電池や、薄膜塗工シート正極を組み込んだリチウム二次電池等の形態を採用することができる。

- 10 本発明者らは、 Mo^{5+} の他、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 等を含む各種化合物をリン酸鉄リチウムの原料に添加・焼成することにより、各元素が複合化された正極を得て、その充放電挙動を調べた。その結果、充放電性能の向上には、特に Mo がもっとも効果が高いことが判明した。複合化される各元素の原料化合物が多岐にわたっているため、必ずしも同列
- 15 に比較することは出来ないが、充放電容量を増大させる効果の順は下記のとおりであった（後述の比較例にも示した）。

[効果の順]



- 20 Mo 複合化が正極材料に与える作用の機構は、現段階では必ずしも明らかではないが、 Mo は正極材料へのドーピング試薬として作用し、還元態 LiFePO_4 及び酸化態 FePO_4 の両方の導電性を向上させている可能性がある。さらにそうした静的な電荷補償効果だけではなく、正極材料 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ の中心金属である $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ と、複数の酸化状態をとる Mo イオン種の酸化還元対との間に何らかの動的な相互作用が生じることもあり得ると考える。例
- 25 えば、多くの原子価状態をとり得る Mo は、 LiFePO_4 等の3V～4V級の起電力を持つリチウム電池用正極材料中における中心金属元素の酸化還元電位の

近傍に、一つないし複数の酸化還元電位（例えば、 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ および/または $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}$ の電極電位等）を有しており、これらが充電および放電の際のFeの酸化還元に対し、メディエータとして働くことにより、伝導電子または正孔を正極材料に供給しやすい状態が作り出されている可能性もある。

- 5 前記したとおり、本発明者らの評価においては、前記文献3および文献4に記載された元素については効果が認められず、それ以外のV、Sn、Cr、Cuといった元素に効果が認められ、中でもMoの効果が抜きん出ている。これらは、リン酸鉄リチウム正極中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元電位に比較的近い電位において安定な酸化還元対イオンを形成し得ると考えられる元素であり、以上の推
- 10 察に関わると考える。

次に、オリビン型リン酸鉄(II)リチウム及び脱Li酸化態のリン酸鉄(III)のそれぞれの導電性と、電極酸化還元反応および Li^+ イオンの移動挙動との間の関係について、現段階でも最もありうると考えられる仮説を述べる。

- 前述のように、還元態のリン酸鉄リチウム及び脱Li酸化態のリン酸鉄は、充電に伴い、単一の結晶子中で境界面を隔てて常に2相共存しながらそれぞれの体積比率を変動させ、完全充電後は脱Li酸化態、完全放電後は挿Li還元態に変化する。
- 15

- 今、単純化のため、図2のような正極材料粒子周辺の二次元的なモデルを考える。図2中a～cは充電過程（脱Li電極酸化）の初期、中期、及び末期を、d～fは放電過程（挿Li電極還元）の初期、中期、及び末期を示す。ここでy軸上に置かれた集電材（正極材料に析出させた導電性炭素を含む導電性助剤に相当）の一面に接した正極材料粒子がx方向に向かって置かれ、残る3方向は電解質に接しており、x方向に電界が印加されているものとする。図2aの充電初期において、本正極系のように導電性が低い正極材料の場合、電極還元が最初
- 20
- こるのは集電材、正極材料、及び電解質の3相境界である隅の部分であり、充電が進むにつれて、Li充滿状態の還元態 LiFePO_4 と完全に脱Li酸化され
- 25

た FePO_4 の境界面が x 方向に向かって移動して行くと考えられる。その際、 Li^+ イオンの脱離経路としては脱 Li された FePO_4 内部を通ることは不利であり、また Li が充満した LiFePO_4 の内部を通ることも困難であることから、図示されたように両相の境界面上を移動して電解質中に出るのが最も有力である（ただし、 LiFePO_4 の Li 欠損サイト、または FePO_4 の Li 残存サイトを考えた場合は、一部の Li^+ イオンがこれらのサイトの再配列を伴ってそれぞれの内部を通過することはあり得る）。一方、電子は必ず酸化状態の FePO_4 内部を通り、集電材を経て外部回路に出る。定電流充電の定常状態においては、電気的中性の要請から、境界面上の一局所において還元が起こり、1個の Li^+ イオンが境界面上を移動開始する時、該 Li^+ イオンの x 及び y 方向速度成分は、同時に生じた電子1個が FePO_4 内部を通過する x 及び y 方向速度成分と互いに逆向きで等しい大きさを持つ（図2中に矢印でそれぞれの速度ベクトルを示した）。従って、 Li^+ イオン及び電子の局所移動速度ベクトルを境界面の全域においてそれぞれ積分すると、全体として Li^+ イオン及び電子の移動は、互いに逆向きに x 方向に沿って進行することになる。このため、もし脱 Li 酸化態 FePO_4 の導電性が低いと、電極酸化反応および Li^+ イオンの移動共に抑制されてしまう。特に、図2b～cの充電中期から末期にかけて、脱 Li 酸化態 FePO_4 中の電子の移動距離が長くなるため、大きな分極が生じて充電電圧が上昇していくと考えられる。もし極端に脱 Li 酸化態の FePO_4 が絶縁性であると、充電末期cまでは到達できず、きわめて低い活物質利用率で充電を終了させなければならなくなる。

一方、放電過程d～fにおいては、上記と全く逆のことが起こる。即ち、集電材、正極材料、及び電解質の3相境界である隅の部分から挿 Li 電極還元反応が始まり、放電が進行すると共に x 方向に境界面が移動し、放電中期e～末期fにおいては挿 Li 還元態 LiFePO_4 内部を電子が長距離移動しなければならなくなるため、やはり大きな分極が生じて放電電圧が降下していく。これらは、本

正極系の実際の定電流充放電における二次電池電圧の変化をよく表している。

以上から、本正極系においては、電極酸化還元反応及び Li^+ イオンの脱離／挿入を促進させ、活物質利用率（充放電容量）及び分極低減による高レート特性の向上を実現するためには、挿 Li 還元態 LiFePO_4 および脱 Li 酸化態 FePO_4 の両方の導電率を上げることが極めて有効であると考えられる。

本発明の Mo の複合化はこの点に対して極めて大きな効果を奏し、図2b～cの充電中期から末期、およびe～fの放電中期から末期にかけての分極の増大を抑制するため、広い充放電深度範囲にわたって非常に平坦な充放電電圧を示し、また高い活物質利用率（1Cレートにおいて約75%程度）が実現される。また Mo の複合化に併用される、本発明の導電性炭素の適度な析出は、図2中の集電材を、例えば正極材料粒子の他の3方面においても接触させることに相当し、これにより前記集電材、正極材料、及び電解質の3相境界部分が増大するため、 Mo 複合化による効果が相乗的に高められるものと考えられる。以上により、 Mo の複合化と導電性炭素の析出を併用した場合は、一層高い活物質利用率（1Cレートにおいて約88%程度）が実現され、また電池の容量対電圧特性のグラフにおいては、理論容量に肉薄する充放電容量分の通電後に急峻な電圧の立上がり／立下りが現れるようになると推察される。

次に、実施例、試験例等を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって制約されるものではない。

20 実施例 1

(1) 正極材料の調製：

Mo 複合化正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

4.4975gの $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬工業株式会社製）、3.3015gの $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ （特級：和光純薬工業株式会社製）、1.0423gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （特級：和光純薬工業株式会社製）に略1.5倍体積のエタノールを加え、2mm径ジルコニアビーズおよびジルコニアポットを有する遊

星ボールミルを用いて1.5時間、粉碎・混合後、減圧下50℃にて乾燥した。乾燥後の原料の粉碎・混合物に、5塩化モリブデン MoCl_5 （和光純薬工業株式会社製）を0.1366g加え（ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中のFeに対して元素比で2mol%に相当）、めのう製自動乳鉢を用いて、1.5時間播潰・混合して焼成前駆体を得た。これをアルミナ製るつぽに入れ、純 N_2 ガスを200ml/分の流量で通気しながら、まず400℃にて5時間仮焼成した。一旦取出した仮焼成後の原料をめのう製乳鉢にて15分間粉碎後、さらに同雰囲気で675℃で24時間本焼成した（ガスは、昇温開始前から焼成中、さらに放冷後まで流通しつづけた）。これにより合成された正極材料は、粉末X線回折によりオリビン型結晶構造の LiFePO_4 と同一のピークが認められ、不純物の結晶回折ピークは特に認められなかった。このX線回折結果を図3に示す。

また、同正極材料に対してICP発光分光法による元素分析を行ったところ、その組成はリン（P）基準元素モル比にして（ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Mo}:\text{P}:\text{O}$ ）＝（0.98:1.02:0.017:1:4.73）であった（酸素Oの量は計算値）。なお、以後はMo等の添加元素の量を表記する場合、実際の含有量ではなく、便宜上、Fe（またはP）に対する仕込み元素のモル百分率を用いることとする。また、上記Mo複合化正極材料を製造する際、前述したように、本焼成時間が不足する場合は、充放電サイクル経過に伴い充放電電圧の二段波化の異常が現れ、性能劣化が起こる場合がある（本焼成を10時間程度とした際にしばしば起こるが、起こらない場合もある）。なお、この現象は、 MoCl_5 をよく粉碎混合し、本焼成時間を十分にとることで回避可能であった。

（2）二次電池の調製：

この正極材料と、導電性付与材としてのアセチレンブラック〔デンカブラック（登録商標）；電気化学工業株式会社製、50%プレス品〕と、結着材としての未焼成PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粉とを重量比で70:25:5となるように混合・混練して、厚さ0.6mmのシート状に圧延し、これを直径

1.0 cmに打抜いたペレットを正極とした。

その後、ステンレス製コイン電池ケース（型番CR2032）に金属チタン網、金属ニッケル網をそれぞれ正負極集電体としてスポット溶接し、前記正極及び金属リチウム箔負極を多孔質ポリエチレン製隔膜（東燃化学株式会社製E-25）

- 5 を介して組入れ、電解液として1Mの LiPF_6 を溶解したジメチルカーボネート／エチレンカーボネートの1／1混合電解液（富山薬品工業株式会社製）を満たして封入し、コイン型リチウム二次電池を作製した。正負極、隔膜、電解液等の一連の電池組立ては、アルゴン置換されたグローブボックス内で行った。

- 以上のようにして得た正極材料を組み込んだコイン型二次電池に対して、2
10 5°C において正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ にて、 $3.0\text{ V}\sim 4.0\text{ V}$ の動作電圧範囲で定電流充放電を繰り返したところ、第1サイクル、第10サイクル、および第20サイクルにおける放電容量は、表1のようになった。また、第3サイクル時における充放電容量と電圧特性を図4に示す（図4には電流密度 $1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ における特性も併記した）。さらに、
15 この電池のサイクル充放電特性を図5に示す。なお、以後の実施例、比較例、試験例も含め、これらの容量値については、炭素以外はモリブデン等の添加元素を含む正極活物質の正味重量で規格化して表記する（ただし、析出導電性炭素だけはその重量を補正するものとする）。

- 表1、図4および図5により、本発明のMo複合化リン酸鉄リチウム正極材料
20 によって、充放電電流密度 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ において $153\text{ mAh}/\text{g}$ に達する本正極系としては非常に大きい初期容量と、若干の容量低下は見られるものの比較的安定したサイクル充放電特性が得られた。

比較例 1

- 前記実施例1の2mol%Mo複合化正極材料に対し、乾燥後の原料の粉碎、
25 混合物に MoCl_5 を添加混合しない以外は全く同一の手順に従い、Mo等の添加物を全く使用しない LiFePO_4 正極材料を合成した。この正極材料を用い

て、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製し、その特性を評価した。第 1 サイクル、第 10 サイクル、および第 20 サイクルにおける放電容量を表 1 に、また、この電池のサイクル充放電特性を図 5 に併せて示した。

表 1

	コイン型二次電池の放電容量 (mAh/g) (電流密度 0.5mA/cm ² 時)		
放電サイクル	第 1	第 10	第 20
実施例 1 (2mol%Mo 添加, 675°C, 24 時間)	153	148	144
比較例 1 (無添加, 675°C, 24 時間)	141	113	94

5

表 1 および図 5 を比較すると、実施例 1 の Mo 複合化正極材料を組み込んだコイン型電池は、比較例 1 の無添加正極材料よりも大きな初期放電容量を示し、またサイクル劣化が明らかに改善されていることが判る。これは、Mo の複合化により、挿 Li 還元態 LiFePO_4 および脱 Li 酸化態 FePO_4 の両方の導電率

10

実施例 2

実施例 1 と同様の原料配合比および手順にて合成した Mo 複合化正極材料を用い、前記ペレット状正極に替えて、より実用的な形態の正極薄膜塗工シートを以下の手順にて製作し、リチウム二次電池特性を評価した。

15

まず、メッシュ 45 μm の篩を通過させて前出の 2 mol% Mo 複合化正極材料粉末の粒径を調整後、同正極材料、導電性付与材としてのアセチレンブラック [デンカブラック (登録商標) ; 電気化学工業株式会社製、50% プレス品] および呉羽化学工業株式会社製の 12% ポリフッ化ビニリデン (PVDF) / N-

メチルピロリドン (NMP) 溶液を、それぞれ重量比にして 85 : 5 : 10 (P
VDFとして) となるように加え、さらに和光純薬工業株式会社製NMP (水分
50ppm未満) を加えて粘性を調節しながら脱泡ミキサーを用いて攪拌、混合
し、正極合剤塗工用インクを調製した。これを厚さ 20 μm のアルミニウム箔の
5 上に均一に塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ にて送風乾燥後、ロールプレスして塗工膜厚約 80 μm
mの正極薄膜塗工シートを作製した。ステンレス製分解式小型電池 (絶縁部はポリ
フッ化エチレン製) に、前出の多孔質ポリオレフィン隔膜E-25、過剰量の
金属Li箔負極とともに前記正極薄膜塗工シートを組み込み、電解液として1M
のLiPF₆を溶解したジメチルカーボネート/エチレンカーボネートの1/1
10 混合電解液 (富山薬品工業株式会社製) を満たして封入し、リチウム二次電池を
作製した。この二次電池について、3.0V~4.0Vの動作電圧範囲において
定電流、4V-3V折り返しの条件で、25 $^{\circ}\text{C}$ 下、所定電流密度 (レート) にて
サイクル充放電試験を行い、電池特性を評価した。その結果を表2に示す。

表 2

実施例 2 (2mol%Mo添加, 675 $^{\circ}\text{C}$, 24時間)		シート正極二次電池の放電容量 (mAh/g)		
放電サイクル		第1	第10	第20
電流密度(mA/cm ²) 括弧内はレート	1.0(0.5C)	135	134	133
	4.0(2.0C)	118	116	115
	10.0(5.0C)	87	85	83

表2から、2mol%Mo複合化正極薄膜塗工シートを組み込んだ二次電池に

においては、実施例1のペレット状正極のコイン型電池と比べて遜色ない容量を示し、1 Cレート (2 mA/cm^2) 以上の高電流密度においても動作可能であることがわかる。また、ペレット状正極の場合よりサイクル特性はやや改善されている。なお、表2のデータ中、2.0 Cおよび0.5 Cレートにおける放電容量

5 は、前掲の文献4に記載された該当データよりも大きな値に相当する。

本実施例2のようなMo複合化正極薄膜塗工シートは、黒鉛やメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等の炭素系薄膜シート負極と組合せることにより、実用的な高性能リチウムイオン二次電池を構成することが可能である。

実施例3

10 実施例1の2 mol % Mo複合化正極材料に対し、 MoCl_5 の添加量を半分の0.0683 gとし、本焼成時間を10時間に短縮した以外は全く同一の手順に従って1 mol % Mo複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この正極材料を用いて、実施例1と同様にコイン型電池を作製し、その特性を評価した。

すなわち、25°Cにおいて正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度0.5
15 mA/cm^2 にて、3.0 V~4.0 Vの動作電圧範囲で充放電を繰り返した。第1サイクル、第10サイクル、および第20サイクルにおける放電容量を表3に示した。なお、本実施例では、前記した充放電サイクル経過に伴う充放電電圧の二段波化の異常は観測されなかった。

以下の比較例2~10では、実施例3のMoの効果を他の元素と比較するため、
20 Moを添加しない場合、およびMoに替えて他の元素を使用した場合について特性を評価した。

比較例2

比較例1の本焼成時間を10時間に短縮した以外は、全く同一の手順に従ってMo等の添加物を全く使用しない LiFePO_4 正極材料を合成した。この LiFePO_4 正極材料を用い、実施例1と同様にしてコイン型二次電池を作製し、
25 その特性を評価した。表3に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例 3

実施例 3 の 1 mol % Mo 複合化正極材料に対し、 MoCl_5 に替えて水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、純度 97% ; 和光純薬工業株式会社製) を 0.0146 g 添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって 1 mol % Mg 複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この Mg 複合化正極材料 LiFePO_4 を用い、実施例 1 と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表 3 に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例 4

実施例 3 の 1 mol % Mo 複合化正極材料に対し、 MoCl_5 に替えてチタンブトキシドモノマー $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (和光純薬工業株式会社製) を 0.0851 g 添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって 1 mol % Ti 複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この Ti 複合化 LiFePO_4 正極材料を用い、実施例 1 と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表 3 に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例 5

実施例 3 の 1 mol % Mo 複合化正極材料に対し、 MoCl_5 に替えてニオブエトキシド $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (和光純薬工業株式会社製) を 0.0796 g 添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって 1 mol % Nb 複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この Nb 複合化 LiFePO_4 正極材料を用い、実施例 1 と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表 3 に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例 6

実施例 3 の 1 mol % Mo 複合化正極材料に対し、 MoCl_5 に替えてジルコニウムブトキシド $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (和光純薬工業株式会社製) の 85% - ブタノール溶液を 0.1128 g 添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって 1 mol % Zr 複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この Zr 複合化 L

i FePO₄正極材料を用い、実施例1と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表3に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例7

実施例3の1mol%Mo複合化正極材料に対し、MoCl₅に替えてシュウ酸バナジルn水和物VOC₂H₄・nH₂O（和光純薬工業株式会社製）を0.0328g添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって1mol%V複合化LiFePO₄正極材料を合成した（ここでは、水和数nを2と仮定して添加した）。このV複合化LiFePO₄正極材料を用い、実施例1と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表3に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例8

実施例3の1mol%Mo複合化正極材料に対し、MoCl₅に替えて酢酸銅一水和物Cu(CH₃COO)₂・H₂O（和光純薬工業株式会社製）を0.0499g添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって1mol%Cu複合化LiFePO₄正極材料を合成した。このCu複合化LiFePO₄正極材料を用い、実施例1と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表3に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例9

実施例3の1mol%Mo複合化正極材料に対し、MoCl₅に替えてシュウ酸スズSnC₂O₄（和光純薬工業株式会社製）を0.0517g添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって1mol%Sn複合化LiFePO₄正極材料を合成した。このSn複合化LiFePO₄正極材料を用い、実施例1と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表3に放電容量の測定結果を併せて示す。

比較例10

実施例3の1mol%Mo複合化正極材料に対し、MoCl₅に替えて酢酸ク

ロム $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (和光純薬工業株式会社製) を 0.0278 g 添加混合した以外は、全く同一の手順にしたがって 1 mol % Cr 複合化 LiFePO_4 正極材料を合成した。この Cr 複合化 LiFePO_4 正極材料を用い、実施例 1 と同様の手法によりコイン型二次電池を作製し、その特性を評価した。表 3

5 に放電容量の測定結果を併せて示す。

表 3

	コイン型二次電池の放電容量 (mAh/g) (電流密度 0.5mA/cm ² 時)		
放電サイクル	第1	第10	第20
実施例 3 (1mol%Mo添加, 675°C, 10時間)	151	147	142
比較例 2 (無添加, 675°C, 10時間)	142	114	94
比較例 3 (1mol%Mg添加, 675°C, 10時間)	141	95	80
比較例 4 (1mol%Ti添加, 675°C, 10時間)	146	103	85
比較例 5 (1mol%Nb添加, 675°C, 10時間)	141	105	91
比較例 6 (1mol%Zr添加, 675°C, 10時間)	143	106	88
比較例 7 (1mol%V添加, 675°C, 10時間)	147	117	104
比較例 8 (1mol%Cu添加, 675°C, 10時間)	150	123	106
比較例 9 (1mol%Sn添加, 675°C, 10時間)	142	119	99
比較例 10 (1mol%Cr添加, 675°C, 10時間)	148	118	102

表 3 より、電池容量については Mo による増大効果が他の元素に比べて顕著に高く、Mo 以外の元素は概して効果が低かった。ただし、Cu、Cr、V、Sn

には僅かながら効果があるように見受けられた。一方、Mg、Ti、Zr、Nbの効果は認められず、むしろ無添加の正極材料に劣る結果となった。

試験例 1

Mo複合化条件の検討：

- 5 次に、好ましいMo複合化リン酸鉄リチウム正極材料の製造条件を明らかにするため、Moの添加量および本焼成温度がMo複合化正極の放電容量に与える影響について調べた。放電容量の測定は、基本的に実施例1と同様に行った（電流密度 0.5 mA/cm^2 ）。

10 図6に本焼成温度を 675°C に固定してMoの添加量を変化させた場合のコイン型二次電池の放電容量の変化を示す。図6より、無添加の正極材料に対し、対Fe元素比でMoを $0.1\text{ mol}\%$ 添加した時点からすでに電池容量の増大効果が認められ、約 $0.5\sim 3\text{ mol}\%$ 程度の添加時において容量が極大となり、さらにより多く添加すると僅かずつ容量が低下していくことが判る。しかし、 $5\text{ mol}\%$ の添加時においても、極端な容量低下は示されていない。

- 15 次に、図7に、Moの添加量を原料中のFeに対して $2\text{ mol}\%$ に固定して焼成温度を変化させた場合のコイン型二次電池の放電容量の変化を示す。

図7より、電池の放電容量は焼成温度がおよそ 575°C の時点から緩やかに上昇し、約 $625\sim 675^\circ\text{C}$ 付近で極大となり、焼成温度が 700°C を経て 725°C 以上では急激に低下することがわかる。約 700°C 近傍で容量が激減するのは、この温度域において正極材料の結晶子の焼結・成長が急激に進み、その粒径が増大するために、特に正極材料結晶中におけるLiイオンの移動が制限されることによると考えられる。なお、この好ましい温度域は、後述のように、粒径増大の抑制効果がある導電性炭素を析出させたMo複合化正極材料には該当しない。

実施例 4

- 25 導電性炭素析出Mo複合化 LiFePO_4 正極材料の調製：

Mo複合化正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

実施例 1 と同様の手順・条件に従い、 4.4975 g の $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社製)、 3.3015 g の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特級、和光純薬工業株式会社製)、 1.0423 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (特級：和光純薬工業株式会社製) に略 1.5 倍体積のエタノールを加え、2 mm 径ジルコニア
5 ビーズおよびジルコニアボットを有する遊星ボールミルを用いて 1.5 時間、粉碎・混合後、減圧下 50°C にて乾燥した。乾燥後の粉碎・混合物に、5 塩化モリブデン MoCl_5 (和光純薬工業株式会社製) を 0.0683 g 加え ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の Fe に対して元素比で 1 mol % に相当)、めのう製自動乳鉢を使用し、1.5 時間播潰・混合して焼成前駆体を得た。これをアルミナ製る
10 つぼに入れ、純 N_2 ガスを 200 ml/分 の流量で通気しながら、まず 400°C にて 5 時間仮焼成した。一旦取出した仮焼成後の原料 1.9075 g に、 0.0979 g の軟化温度 250°C の精製石炭ピッチ (アドケムコ株式会社製 MCP-250) を加え、めのう製乳鉢にて 15 分間粉碎後、さらに同雰囲気で 775°C で 10 時間本焼成した (ガスは、昇温開始前から焼成中、さらに放冷後まで流通
15 しつづけた)。これにより合成された正極材料は、粉末 X 線回折によりオリビン型結晶構造の LiFePO_4 と同一のピークが認められ、不純物の結晶回折ピークは特に認められなかった。この X 線回折結果を図 8 に示す。

また、元素分析から精製石炭ピッチの熱分解により生じた炭素が 3.92 重量 % 含有されていることが判ったものの、X 線回折からは黒鉛結晶の回折ピーク
20 は認められなかったことから、非晶質炭素との複合体を形成していると推定された。さらに、同正極材料に対して ICP 発光分光法による元素分析を行ったところ、その組成はリン (P) 基準元素モル比にして ($\text{Li} : \text{Fe} : \text{Mo} : \text{P} : \text{O}$) = ($1.03 : 1.08 : 0.0089 : 1 : 4.44$) であった (酸素 O の量は計算値である)。

25 (2) 二次電池の調製：

この正極材料を使用し、実施例 1 と同様の手順によりコイン型リチウム二次電

池を作製した。このコイン型二次電池に対して、 25°C において正極ペレットの見かけ面積当たりの充放電電流密度 0.5 mA/cm^2 にて、 $3.0\text{ V}\sim 4.0\text{ V}$ の動作電圧範囲で定電流充放電を繰り返したところ、第1サイクル、第10サイクル、および第20サイクルにおける放電容量は、表4のようになった。また、
5 第3サイクル時における充放電容量と電圧の特性を図9に示す（図9には電流密度 1.6 mA/cm^2 における特性も併記した）。さらに、第3サイクルおよび第10サイクルにおける同特性の拡大図を図10に、またこの電池のサイクル充放電特性を図11示す。

表4、図9～図11により、本発明のMo複合化リン酸鉄リチウム正極材料に
10 よって、充放電電流密度 0.5 mA/cm^2 において LiFePO_4 正極系の理論容量 170 mAh/g に迫る極めて大きな容量値 164 mAh/g を達成するとともに、極めて安定したサイクル特性が得られた。図9および図10から明らかのように、充放電のほとんど全域に渡って電圧はきわめて平坦であり、それぞれの最末期において急峻な立ち上がり／立ち下がりが起こるという電池正極として理想的な電圧プロファイルが見て取れる。なお、図10、図11から判るよう
15 にサイクル充放電開始から約第10サイクルにかけては放電容量がやや増加している。これは、導電性炭素を析出させた正極材料に特有の現象である。

比較例11

前記実施例4の $1\text{ mol}\%$ Mo複合化正極材料に対し、乾燥後の原料の粉碎・
20 混合物に MoCl_5 を添加混合しない以外は全く同一の手順に従い、導電性炭素析出 LiFePO_4 正極材料（Mo無添加）を合成した。この正極材料中の炭素の含有量は $3.67\text{ 重量}\%$ であった。この正極材料を使用し、実施例4と同様にして、コイン型リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。この二次電池の第1サイクル、第10サイクル、および第20サイクルにおける放電容量を表
25 4に、またサイクル充放電特性を図11示す。

表4および図11において、実施例4の導電性炭素析出Mo複合化 LiFeP

5 O_4 正極材料を組み込んだコイン型電池は、一般には非常に高性能であるとい
得る比較例 11 の導電性炭素析出正極材料 (Mo 無添加) と比較しても、一層大
きな初期放電容量と優れたサイクル充放電特性を示していることが明らかである。
これは、導電性炭素の析出により、正極酸化還元反応が開始する正極活物質・電
解質・集電材の三層界面が飛躍的に増加することによる活物質利用率の向上に起
因し、さらに Mo 複合化 LiFePO_4 正極材料自体の導電性向上によって充放
電特性が改善された結果であると推定される。

表 4

放電サイクル	コイン型二次電池の放電容量 (mAh/g) (電流密度 0.5mA/cm^2 時)		
	第1	第10	第20
実施例 4 (導電性炭素 3.92 重量%, 1 mol% Mo 添加, 775°C, 10 時間)	159	164	163
比較例 11 (導電性炭素 3.67 重量%, Mo 無添加, 775°C, 10 時間)	149	152	149

10 実施例 5

実施例 4 と同一の原料配合比および手順にて合成した導電性炭素析出 Mo 複合
化 LiFePO_4 正極材料を用い、前記ペレット状正極に替えて、より実用的な
形態の正極塗工シートを実施例 2 と同様の手順によって作製し、リチウム二次電
池としての特性を評価した。その結果を表 5 に示す。

15 表 5 より、2 mol% Mo 複合化薄膜シートを正極に組み込んだ二次電池にお

いては、実施例 1 のペレット状正極を用いたコイン型二次電池と比べて遜色ない容量を示し、1 C レート (2 mA/cm^2) 以上の高電流密度においても問題なく動作可能であり、サイクル特性も良好であることが判る。なお、表 5 のデータの全レートにおける放電容量は、前掲の文献 4 に記載された該当データよりも大きな値に相当する。

本実施例 5 のような Mo 複合化薄膜シートを用いた正極は、黒鉛やメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等の炭素系薄膜シート負極と組み合わせることにより実用的な高性能リチウムイオン二次電池を構成することが可能である。また、大容量で優れた高レート特性を有することから、例えば携帯電話を含む各種携帯機器のほか、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力系への適用も十分可能である。

表 5

実施例 5 (導電性炭素 3.92 重量%, 1 mol% Mo 添加, 775°C, 10 時間)		シート正極二次電池の放電容量 (mAh/g)		
放電サイクル		第 1	第 10	第 20
電流密度 (mA/cm^2) 括弧内は C レート	1.0 (0.5C)	150	154	154
	4.0 (2.0C)	136	140	139
	10.0 (5.0C)	116	120	119

試験例 2

導電性炭素析出と Mo 複合化の条件の検討：

次に、好ましい導電性炭素析出Mo複合化LiFePO₄正極材料の製造条件を明らかにするため、本焼成温度が同複合化正極の放電容量に与える影響について述べる。測定は、基本的に実施例1と同様の条件で行った。

図12に、Moの添加量を原料中のFeに対して1mol%、また、導電性炭素析出量を約4重量%程度に固定して焼成温度を変化させた場合のコイン型電池の放電容量の変化を示す（電流密度0.5mA/cm²）。

図12より、電池の放電容量は焼成温度がおよそ575℃の時点から緩やかに上昇し、約625～675℃付近を超えても上昇を続け、775℃に至って上述の極めて高性能な正極材料を得るに至る。これは導電性炭素を析出させない場合と大きく異なる点であり、正極活物質表面に導電性炭素を析出させたために、700℃を超える焼成を行っても、焼結・結晶成長が抑制され、活物質粒子内におけるLi⁺イオンの移動が容易な状態を保ち得ることを示している。

なお、前記したように導電性炭素析出Mo複合化正極材料の製造においては、約750℃以下の本焼成温度条件を採用すると、充放電サイクルの経過に伴って充放電電圧特性に異常な挙動が現れやすい（特に放電側に顕著に現れる。またこの現象は、前述したように導電性炭素を析出させない場合にもしばしば見られる）。典型的な例として725℃で10時間本焼成を行った場合の充放電特性を図13および図14に示す。なお、図13および図14は、Moの添加量が原料中のFeに対して1mol%、導電性炭素析出量が3.87重量%のデータである。

725℃本焼成の場合、図13の第3サイクルにおける充放電曲線は、容量が若干小さく、また、やや充放電における分極が大きく充放電クーロン効率が若干劣る点を除けば、概ね図9の775℃焼成の場合に類似した良好と言える正極特性を示している。しかし、図14に示すように、第10サイクル（電流密度0.5mA/cm²）に至った時点では、充放電の分極が明らかに増大しているとともに、放電側に異常な電圧ステップが現れる。この後のサイクルでは、次第に状

況が悪化し、性能劣化していく場合が多い。この異常挙動の原因は明らかではないが、充放電に伴うMo化学種の相分離、析出等に伴う Li^+ イオンの移動阻害が原因であると推定される。この問題は、 750°C 以上の温度、例えば 775°C において本焼成を行うことで高温焼成の際のアニーリングによるMo組成の均一化が起こり、回避することができるものと理解される。なお、およそ 850°C 以上の温度で本焼成を行うと、活物質 LiFePO_4 の分解が起こり、組成の変動などをもたらす上に、焼結が避けられなくなるため、 $775\sim 800^\circ\text{C}$ 付近の温度にて焼成することが好ましい。

実施例 6

- 10 Moを複合化させたリン酸鉄リチウム正極材料 LiFePO_4 におけるMoの存在状態を調べるため、一定量の5塩化モリブデン MoCl_5 の添加焼成に対し、構成成分であるリチウムイオン Li^+ 、鉄イオン Fe^{2+} またはリン酸イオン PO_4^{3-} を含む各原料の仕込み組成を変化させて正極材料を調製し、結晶構造および電池の充放電挙動への影響を評価する実験を行った。これらの実験においては、
- 15 正極性能の最適化の観点にはとらわれずに、構造変化および充放電挙動への影響がより明確になるよう、Li、Fe、Pに対して約5mol%という比較的多量のMoを添加した。また、導電性炭素前駆物質の添加は行わなかった。

- 構成成分Li、Fe、リン酸イオン、およびMoの基本組成として、各成分のモル比が $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}:\text{Mo}=1:1:1:0.05$ となるように原料を仕込み、正極材料を調製した（以下、試料Aとする）。
- 20

- 3.5979gの $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬工業株式会社製）、2.3006gの $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ （特級：和光純薬工業株式会社製）および0.8393gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （特級：和光純薬工業株式会社製）に略1.5倍体積のイソプロパノールを加え、2mm径ジルコニアビーズおよびジルコニアボットを有する遊星ボールミルを用いて1.5時間、粉碎・混合後、減圧下 50°C にて乾燥
- 25
- した。乾燥後の原料の粉碎・混合物に、5塩化モリブデン MoCl_5 （和光純薬

工業株式会社製)を0.2732g加え($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中のPに対して元素比で5mol%に相当)、めのう製自動乳鉢を用いて、1.5時間播潰・混合して焼成前駆体を得た。これをアルミナ製るつぼに入れ、純 N_2 ガスを200ml/分の流量で通気しながら、まず400℃にて5時間仮焼成した。一旦取出した仮
 5 焼成後の原料を、めのう製乳鉢にて15分間粉碎後、さらに同雰囲気で675℃にて10時間本焼成した(ガスは、昇温開始前から焼成中、さらに放冷後まで流通しつづけた)。

上記のようにして得られた試料Aに対してICP発光分光法による元素分析を行ったところ、その組成はリン(P)基準元素モル比にして、(Li:Fe:Mo:10 P:O)=(1.01:1.01:0.045:1:3.94)であった[酸素(O)の量は計算値]。また、試料Aのほとんどの部分は、粉末X線回折によりオリビン型結晶構造の LiFePO_4 と同一のピークが認められ、その他の不純物の回折ピークは明確には認められなかったが、僅かに $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ (カミオカイト; Kamiokite)のみの混在が示唆された[なお、本実験
 15 においては、先の実施例1や実施例4で用いたX線回折装置より高感度の装置(理学電機株式会社製自動X線回折装置RINT2000/PC)を用いて測定した]。粉末X線回折結果を図15に示す。

次に、構成成分Li、Fe、リン酸イオン、およびMoの基本組成として、各成分のモル比が下記のようになるように原料を仕込み、それぞれ正極材料B、C、
 20 Dを調製した。すなわち、試料B、C、Dは、試料Aにおける原料の仕込みに対し、それぞれ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料B)、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (試料C)、および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (試料D)の量を、それぞれ0.95倍に変化させた以外は、基本的に前記試料Aと全く同様の手順で調製した。

- ・試料B Li:Fe:P:Mo=0.95:1:1:0.05
- 25 ・試料C Li:Fe:P:Mo=1:0.95:1:0.05
- ・試料D Li:Fe:P:Mo=1:1:0.95:0.05

これらの試料に対してICP発光分光法による元素分析を行ったところ、その組成は、リン(P)基準元素モル比にして、試料Bは(Li:Fe:Mo:P:O) = (0.95:1.01:0.044:1:3.96)、試料Cは(Li:Fe:Mo:P:O) = (0.99:0.95:0.046:1:3.95)、
5 試料Dは、(Li:Fe:Mo:P:O) = (1.05:1.05:0.048:1:3.96)であった[酸素(O)の量は計算値]。

これらの試料の粉末X線回折結果を図15に併せて示す。試料Bと試料Cについては、オリビン型結晶構造のLiFePO₄と同一のピークのみが認められ、その他の不純物の回折ピークは全く認められなかった。一方、試料Dについては、
10 オリビン型結晶構造のLiFePO₄と同一のピークが認められた以外に、試料Aにおいても混在が示唆されたFe(II)₂Mo(IV)₃O₈ (カミオカイト; Kamiokite) の回折ピークがより明確に認められ、明らかに不純物として相分離していることが判明した。

これらの試料に対し、実施例1と全く同様の手順で金属Liを負極とするコイン型リチウム二次電池を製作し、25℃にて充放電電流密度0.5mA/cm²
15 の条件でサイクル充放電試験を行った。第2サイクル、第10サイクルおよび第20サイクルにおける放電容量を表6に示す。また、実効容量の50%の充電状態におけるコイン型リチウム二次電池の電池内部抵抗を、充放電における電圧値の差から求め、これらも表6に併せて示した。

表 6

正極材料 (仕込みモル比/ Li:Fe:Mo:P)	第2サイクル		第10サイクル		第20サイクル	
	放電容量 (mAh/g)	電池内部 抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)	放電容量 (mAh/g)	電池内部 抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)	放電容量 (mAh/g)	電池内部 抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)
試料A (1:1:0.05:1)	151	157	130	208	116	232
試料B (0.95:1:0.05:1)	112	144	117	119	118	114
試料C (1:0.95:0.05:1)	103	111	85	118	78	120
試料D (1:1:0.05:0.95)	111	163	70	175	57	183

表 6 から、Mo を 5 mol% 複合化したオリビン型リン酸鉄リチウム正極材料の試料 A ～ D それぞれにおける Mo の状態、および正極機能への影響は、以下の

5 (i) ～ (iii) のようになると推定される。

(i) 試料 B について：

試料 B のように Mo を添加したモル分率分だけ Li を減じた場合は、焼成後の正極材料はオリビン型 LiFePO_4 の構造を有する単一結晶相となり、添加 Mo は Li に置き換わり、オリビン型結晶構造中で通常 Li が占有する 8 面体サイ
10 トに入ると推測される（但し、占有サイトは厳密には特定できない）。この状態の Mo 複合化正極と金属 Li 負極（負極容量は正極容量に対し過剰）とから製造した二次電池は、充放電初期（第 2 サイクル）において、電池内部抵抗が 4 試料
中で中程度であり、また、Li を減少させたために放電容量が小さくなった。

しかし、サイクル充放電の経過に伴って容量が増大し（第 20 サイクルにおい
15 ては、試料 A と逆転）、結果的に非常に容量低下の少ない良好なサイクル特性を示した。

また、試料A、C、Dとは異なり、サイクル経過に伴い電池内部抵抗が顕著に減少した（第20サイクルにおいては試料Cと逆転）。

試料Bの正極活物質結晶相において、充放電に伴い、Liイオン、FeイオンおよびMoイオンの間に何らかの再配列（例えば、これらのイオンの部分的なサイト間移動等）が起こって物性が変化し、導電性やLiイオンの移動がいつそう向上して正極分極が減少するとともに、負極側からLiが補充されることによって、このような充放電特性の変化が生じたと推察される。この試料Bは、導電性炭素を析出させていないにもかかわらず、サイクル特性が優れている点で正極材料として有利に使用できる。

10 (ii)試料Cについて：

試料Cのように、Moを添加したモル分率分だけFeを減じた場合は、焼成後の正極材料はオリビン型 LiFePO_4 の構造を有する単一結晶相となるが、添加MoはFeに置き換わり、オリビン型結晶構造中で通常Feが占有する8面体サイトに入ると推測される（ただし、占有サイトは厳密には特定できない）。この状態のMo複合化正極と、過剰の金属Li負極とから製造した二次電池は、充放電初期（第2サイクル）においては、4試料中で明らかに最も小さい電池内部抵抗を示し、正極分極が小さいことが示唆されたが、酸化還元中心であるFeを減少させたために、やはり放電容量は小さくなった。

試料Cを用いた電池では、サイクル充放電の経過に伴って、さらに容量が次第に減少し、サイクル経過に伴う容量の安定性は試料Bよりも明らかに劣った。また、サイクル経過に伴い、電池内部抵抗が僅かに増大した。サイクル経過に伴う容量の低下は、主に、充放電に伴い本正極系にみられる通常の劣化要因、すなわち正極結晶格子の膨張収縮の繰返しによる正極活物質粒子間の接触抵抗増大のためと考えられる。この試料Cは、充放電初期から電池内部抵抗が小さい点で有利であり、さらに導電性炭素を析出させることによって、サイクル特性を向上させることが可能であり、正極材料として利用できる。

(iii)試料AおよびDについて：

Li、Feともに減少させずにMoを添加して焼成した試料Aは、厳密にはオリビン型単一相ではなく、 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ （カミオカイト； Kamiokite）が僅かに共存していると考えられる。このカミオカイトの組成が示すように、添加したMoは主にFeと置換わり、置換わり得なかった余分のMoが追出されたFeとともに複合酸化物となって遊離析出したと考えられる。従って、LiやFeを減じないでMoを添加した場合は、Moは通常Feの占める8面体サイトに入る傾向が強いと考えられる（ただし、占有サイトは厳密には特定できない）。

- 10 この状態のMo複合化正極と過剰の金属Li負極とから製造した二次電池は、充放電初期（第2サイクル）においては、試料Bよりやや大きい程度の電池内部抵抗を示した。また、5mol%ものMoを添加したにもかかわらず、理論容量170mAh/gに近い初期容量値（約150mAh/g）を維持し（前記試験例1でも同様であった）、試料B、CおよびDより大きいことが注目される。この
- 15 ことは、5mol%のMoを添加しても、リン酸鉄リチウムの構成元素Li、FeおよびPのほとんどが正極活物質として依然機能していることを示す。

試料Aの電池では、試料Cの電池と同様に、サイクル充放電の経過に伴って、さらに、容量が次第に減少していくとともに、電池内部抵抗が次第に増加した。試料Aのように、Li、Feともに減少させずにMoを添加した場合、実施例1

20 で述べたような放電異常および電池内部抵抗（そのうちの正極分極成分）の異常な増大が現れることがあり、試料Aでもその傾向が認められる。

サイクル経過に伴う放電容量の減少は、正極材料粒子界面の接触抵抗の増大と分極の異常増大に起因すると考えられる。正極焼成時において、Li、Fe量を調整せずにMoを添加したために、試料Aの組成が単一のオリビン型結晶相の安定限界を超えたことと（このためカミオカイトが分離した）、この放電異常および正極分極の増大の発生とは、関連している可能性がある。

25

しかし、この試料Aは初期容量が大きい点が有利であり、さらに導電性炭素の析出を実施することによって、サイクル特性を向上させることが可能であり、正極材料として利用できる。

一方、リン酸原料(P)を減じてMoを添加した試料Dでは、顕著な量のカミオカイトが相分離析出した。これを組み込んで得られた金属リチウム二次電池は、正極活物質量の低下によって初期容量が顕著に減少し、またサイクル経過に伴う容量の安定性も著しく悪化した。試料Dや試料Aのサイクル特性の悪化要因には、正極活物質表面へのカミオカイトの析出による活性被毒も加わっていると考えられる。

- 10 従って、Moを添加する場合は、カミオカイトのような副生成不純物が生じなくなるように、リン酸原料を試料Aに比べて、むしろやや多く加えて（言い換えれば、リン酸原料に比べ、リチウム原料および／または鉄原料をやや減じて）Mo複合化正極を製造することが、より好ましい。

- 15 以上のことから、オリビン型の結晶構造を有し、リチウムイオン(Li^+)、鉄(II)イオン(Fe^{2+})およびリン酸イオン(PO_4^{3-})を主たる構成成分として含み、かつPに対して0.1ないし5mol%、好ましくは0.5ないし5mol%のMoを含有する正極材料は、大容量で高い正極性能を有する。さらに、前記Moを含有する正極材料において、 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ （カミオカイト；Kamiookite）のような副生成不純物が生じなくなるまで、Liおよび／または
- 20 はFeを減じた正極材料においては、さらに高い正極性能が期待できる。

- 前記Mo含有正極材料において、Liおよび／またはFeを減じる際、Liを相対的により多く減じた場合には、サイクル特性がより向上した正極材料が得られ、また、Feを相対的により多く減じた場合には、充放電サイクルの初期から正極分極が小さい正極材料が得られる。ここで、Liおよび／またはFeを減じる場合の変化量は、モル比に対して、LiおよびFeの減じるべき量の合計でMoの添加量を上回らない量とすることが好ましいと考えられる。
- 25

以上のように、Li、Feおよびリン酸の各原料の導入量を制御し、かつMoを添加することにより、正極特性を制御できる。

5 なお、前記文献3の中で、Mg、Cl、Al、Ni等をP（リン酸イオン）に対し添加し、かつFeを化学量論比より減じることにより、これらの金属を複合化させて得られたリン酸鉄リチウム正極では、サイクル特性が向上するとされている。しかし、実施例6に示すように、少なくともMoの複合化に関する限り、複合化機構とその効果はより複雑である。

10 また、前記文献4の中で、Nb、Ti、Zr、AlまたはMgをP（リン酸イオン）に対し、1mol%添加し、かつFeを化学量論比よりも1mol%減じて各種金属元素をドーピングしたリン酸鉄リチウム（各成分元素のモル比はLi : Fe : P : ドーピング金属 = 1 : 0.99 : 1 : 0.01）を調製している。これらのX線回折結果では、オリビン型構造の主成分以外に、リン酸鉄リチウム Li_3PO_4 の不純物結晶ピークが認められた一方、Feを減じずにLiを減じて調製した各種金属元素ドーピングリン酸鉄リチウム（各成分元素のモル比は、Li : Fe : P :
15 ドーピング金属 = 0.99 : 1 : 1 : 0.01）では、全く不純物ピークが認められなかったとされている。同文献では、この知見が、添加元素がFeではなくLiに置換していると推定する根拠の一つになっている。一方、図15に示すように、Moを添加した5mol%分だけFeまたはLiを減じて調製した本実施例の試料B、Cでは、不純物結晶ピークは共に認められず、どちらも単一のオリビン型構造の結晶となった点が、文献4の場合と全く相違している。
20

以上、本発明を種々の実施形態に関して述べたが、本発明は上記実施形態に制約されるものではなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で、他の実施形態についても適用可能である。

25 例えば、Moと複合化させた還元態のリン酸鉄リチウム正極材料 LiFePO_4 、及び導電性炭素を析出させ、かつMoと複合化させた同還元態正極材料以外に、該還元態から電池充電反応または化学的酸化反応等により生じる酸化態のLi

ン酸鉄 $[\text{FePO}_4]$ も、同一の Mo 複合化正極材料、及び炭素析出 Mo 複合化正極材料として本発明の範疇に含まれる。

- 5 以上において詳述したように、正極活物質の主成分として Li_nFePO_4 を含み、 Mo を含有する本発明の正極材料は、従来に達成し得なかった良好な充放電特性を示す正極材料である。この正極材料は、正極活物質に Mo を複合化することによって、容易に得ることができる。さらに、該正極材料に導電性炭素を析出させた状態の正極材料においては、いっそう良好な充放電特性を示す。

産業上の利用可能性

- 10 本発明方法により得られる正極材料は、例えば、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等に代表される 2 次電池の正極材料として利用できる。また、この正極材料を使用した 2 次電池は、例えばハイブリット電気自動車等の移動体の駆動用や、携帯電話用等の大電流を要する電源としても適用が期待される。

請求の範囲

1. 一般式 Li_nFePO_4 (ここで、 n は0～1の数を示す) で表される正極活物質を主成分として含み、かつモリブデン (Mo) を含有することを特徴とする、二次電池用正極材料。

2. 請求項1において、モリブデン (Mo) の含有量が、前記正極活物質中の鉄に対し元素比で0.1～5mol%であることを特徴とする、二次電池用正極材料。

3. オリビン型結晶構造を有し、リチウムイオン (Li^+)、鉄 (II) イオン (Fe^{2+}) およびリン酸イオン (PO_4^{3-}) を主たる構成成分として含み、かつ元素Pの含有量に対して0.1～5mol%のモリブデン (Mo) を含有することを特徴とする、二次電池用正極材料。

4. 請求項3において、オリビン型リン酸鉄リチウムにおけるリチウム、鉄およびリンの化学量論比1:1:1を基準に、リチウム元素、鉄元素、またはリチウム元素と鉄元素の合計の含有量が、前記モリブデン (Mo) の含有量に対応するモル量もしくはそれ以下のモル量で、減ぜられていることを特徴とする、二次電池用正極材料。

5. 請求項3または請求項4において、実質的に $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ を含有しないことを特徴とする、二次電池用正極材料。

6. 請求項1から請求項5のいずれか1項において、前記正極材料の表面に、導電性炭素の析出物を有することを特徴とする、二次電池用正極材料。

7. 正極活物質 Li_nFePO_4 (ここで、 n は0～1の数を示す) の原料となる物質と、モリブデン (Mo) を含有する化合物と、を混合して得られた焼成前駆体を焼成することにより、前記正極活物質にモリブデン (Mo) を複合化させることを特徴とする、二次電池用正極材料の製造方法。

8. 請求項7において、リン酸イオン (PO_4^{3-}) を導入するための原料中

の元素Pの含有量に対して、前記モリブデン(Mo)を含有する化合物中のモリブデン(Mo)の含有量が0.1~5mol%となるように、該モリブデン(Mo)を含有する化合物を添加することを特徴とする、二次電池用正極材料の製造方法。

- 5 9. 請求項7または請求項8において、前記正極活物質 Li_nFePO_4
(ここで、nは0~1の数を示す)の原料となる物質の仕込みに際し、
オリビン型リン酸鉄リチウムにおけるリチウム、鉄およびリンの化学量論比
1:1:1を基準にして、リチウム導入用の原料中のリチウム元素の量、鉄導入
用の原料中の鉄元素の量またはそれらの合計量を、前記モリブデン(Mo)を含
10 有する化合物中のモリブデン(Mo)の含有量に対応するモル量もしくはそれ以
下のモル量で減じて、仕込みを行うことを特徴とする、二次電池用正極材料の製
造方法。

10. 請求項7から請求項9のいずれか1項において、焼成過程は、常温か
ら300℃ないし450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二
15 段階と、を含み、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成
後の原料に添加した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする、二次電池用正
極材料の製造方法。

11. 請求項10において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質
が、ビチューメン類または糖類であることを特徴とする、二次電池用正極材料の
20 製造方法。

12. 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載された正極材料を構成要
素に含むことを特徴とする、二次電池。

Fig. 1

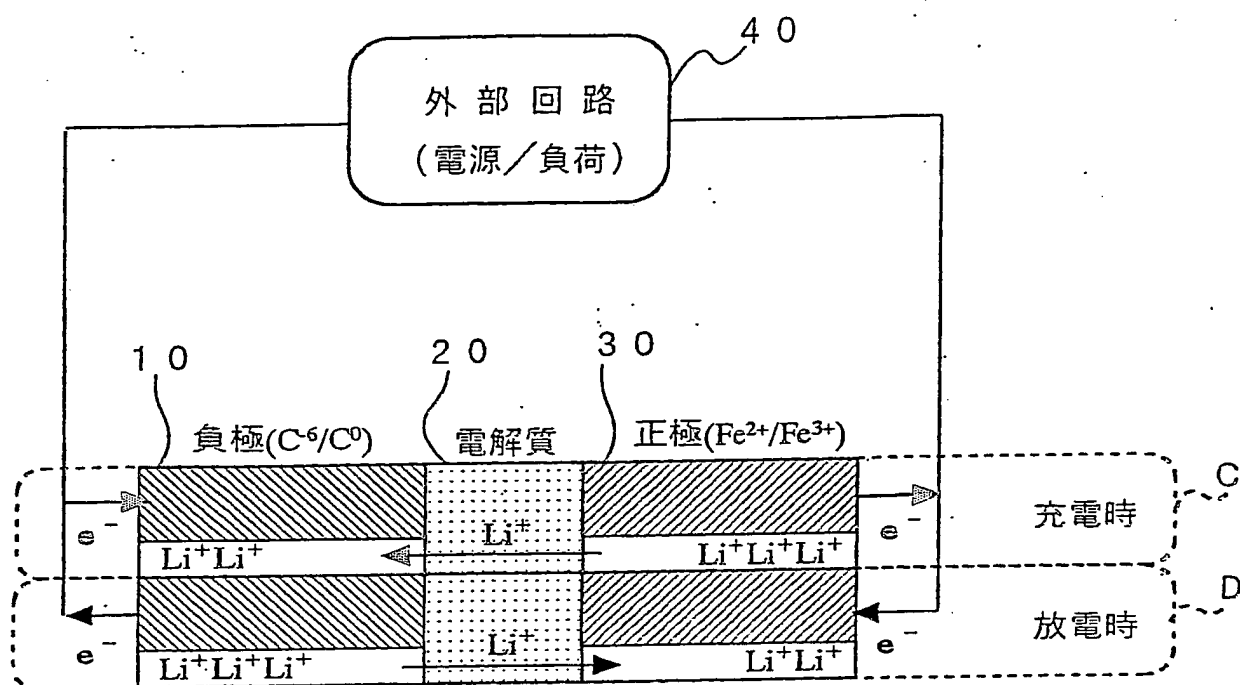


Fig. 2

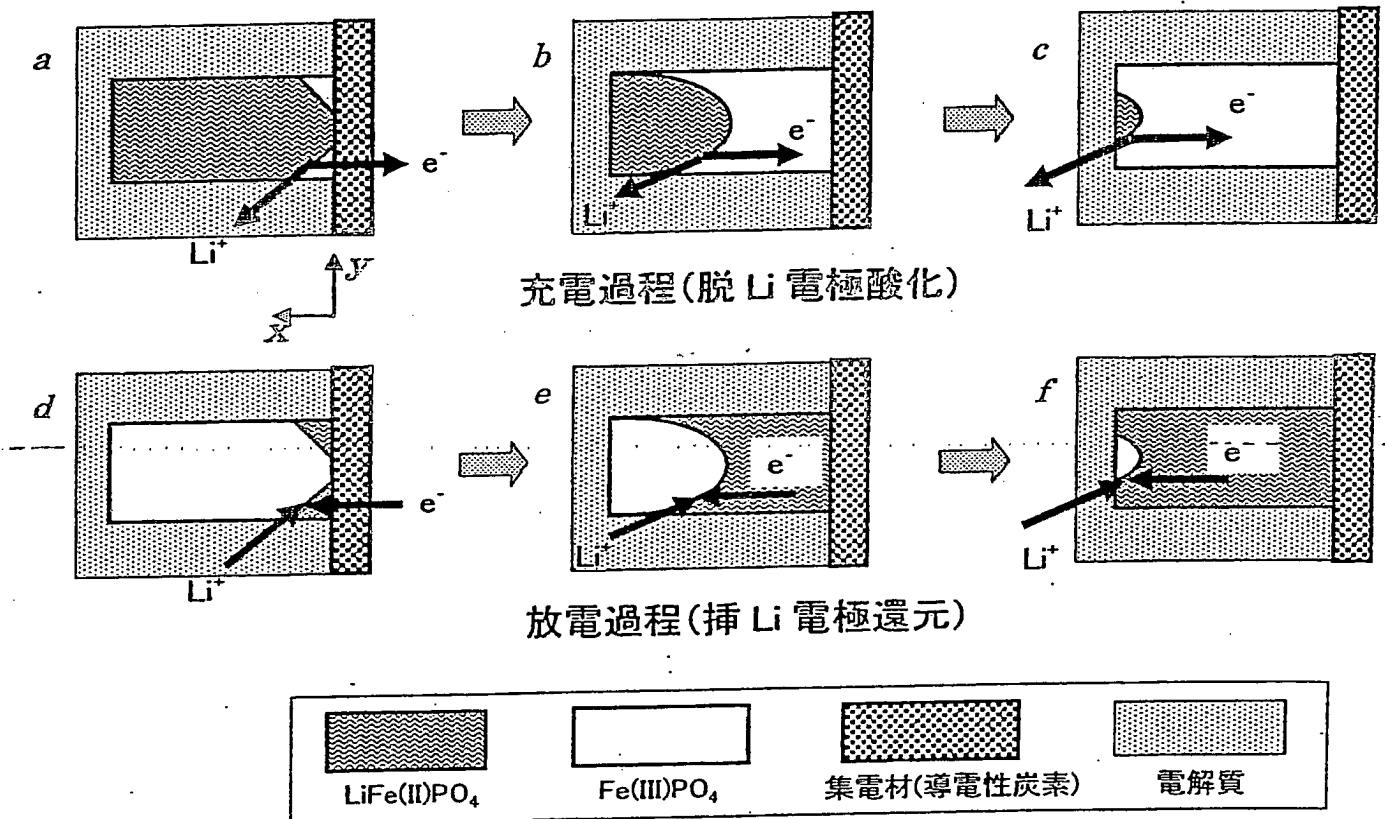


Fig. 3

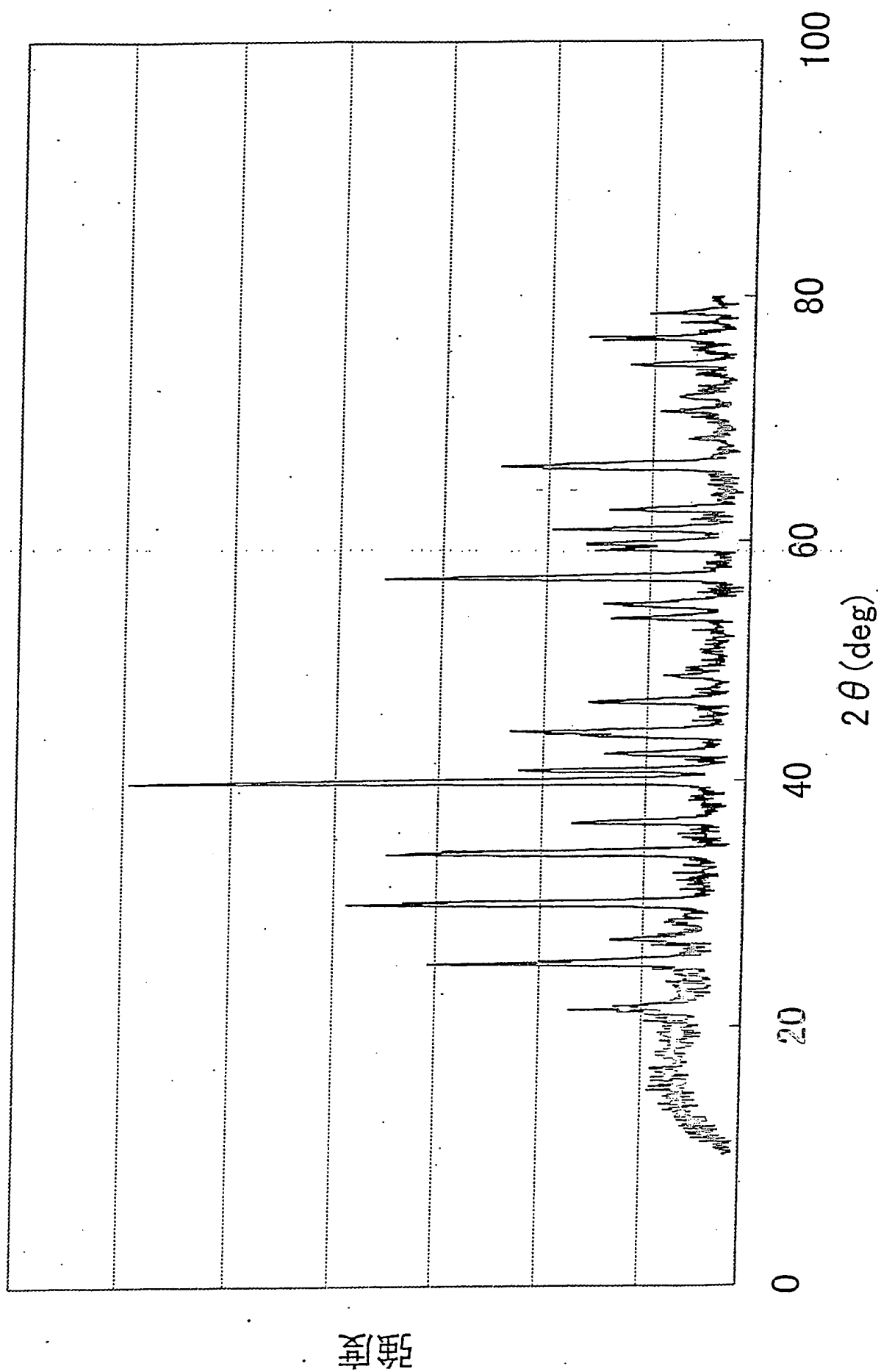


Fig. 4

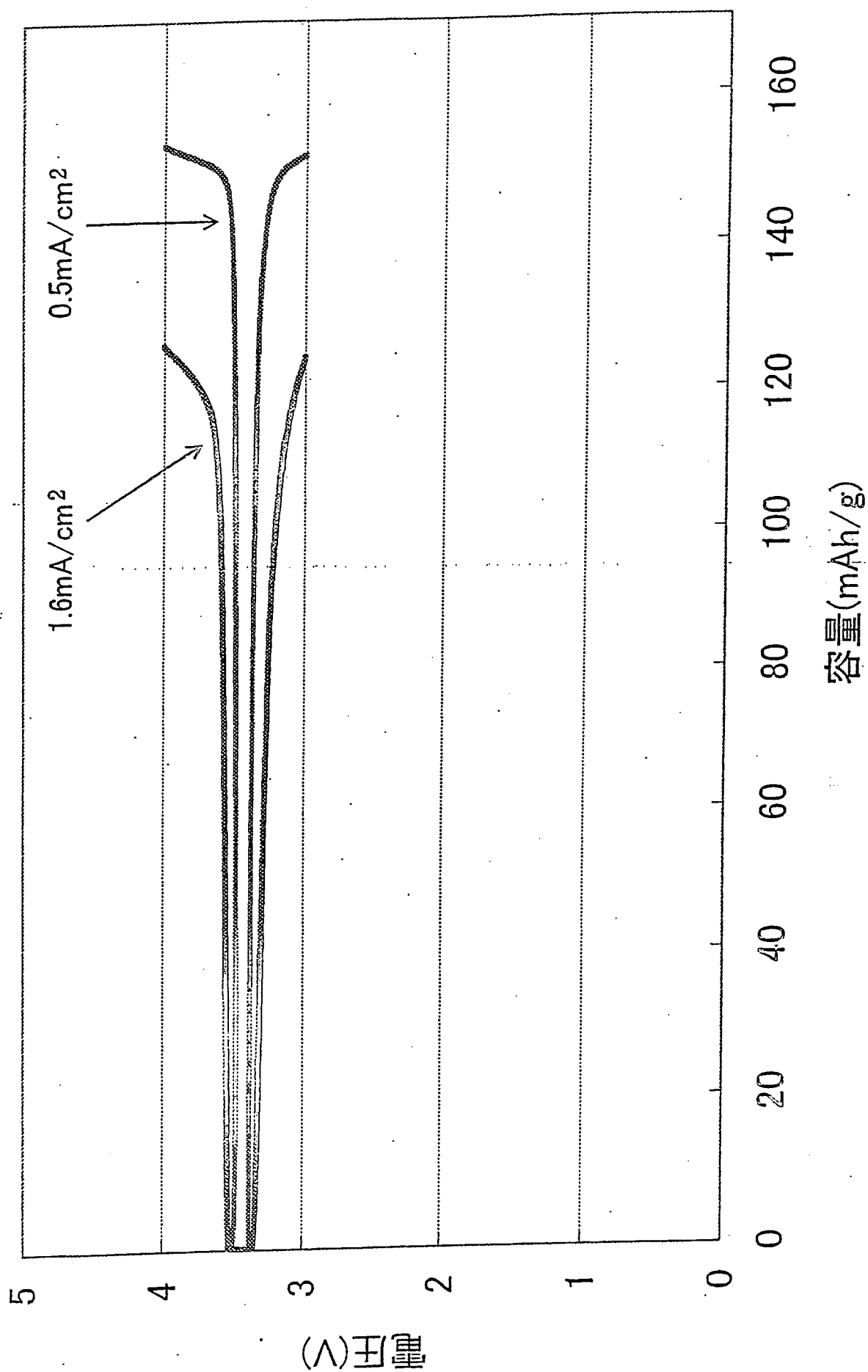


Fig. 5

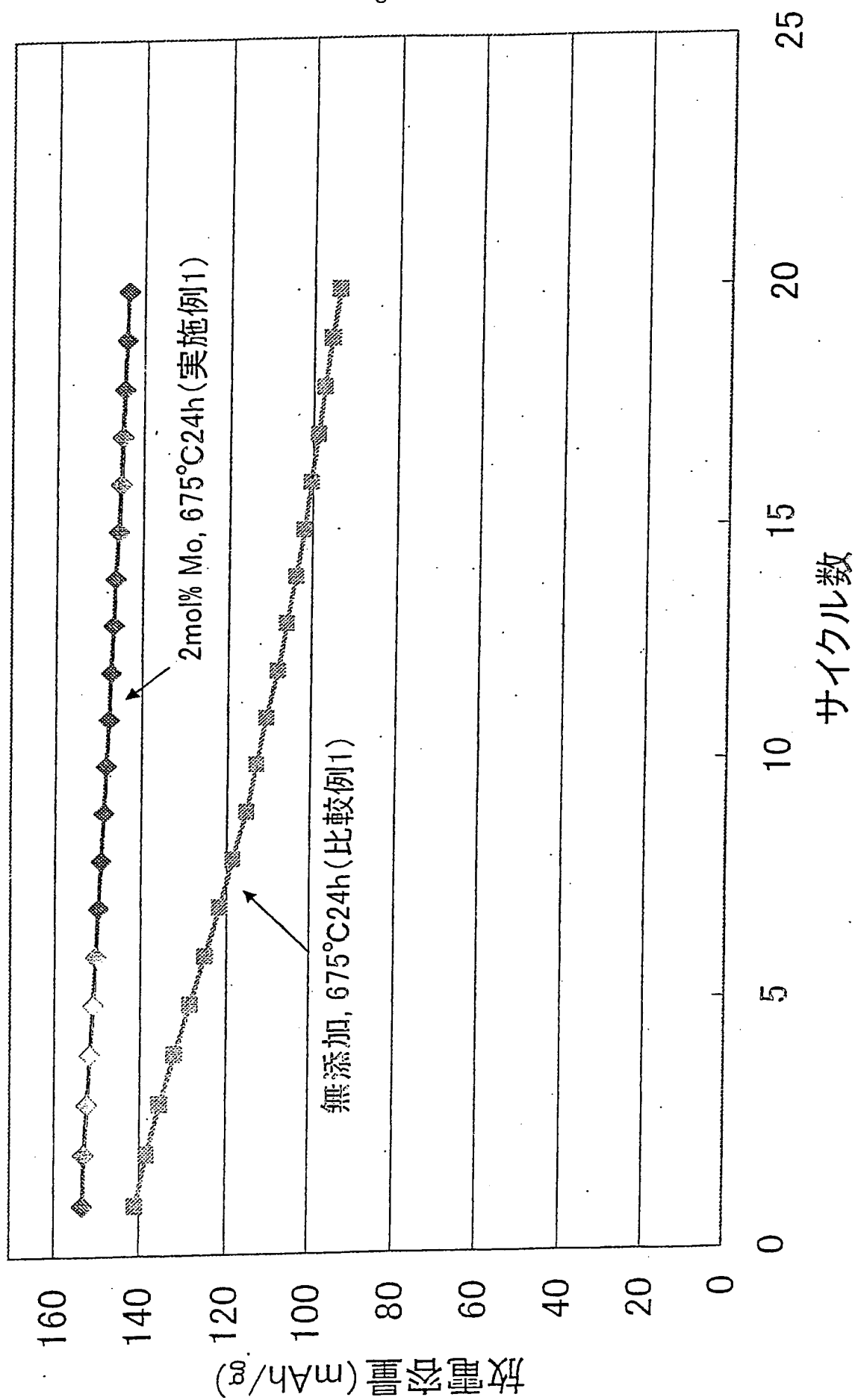


Fig. 6

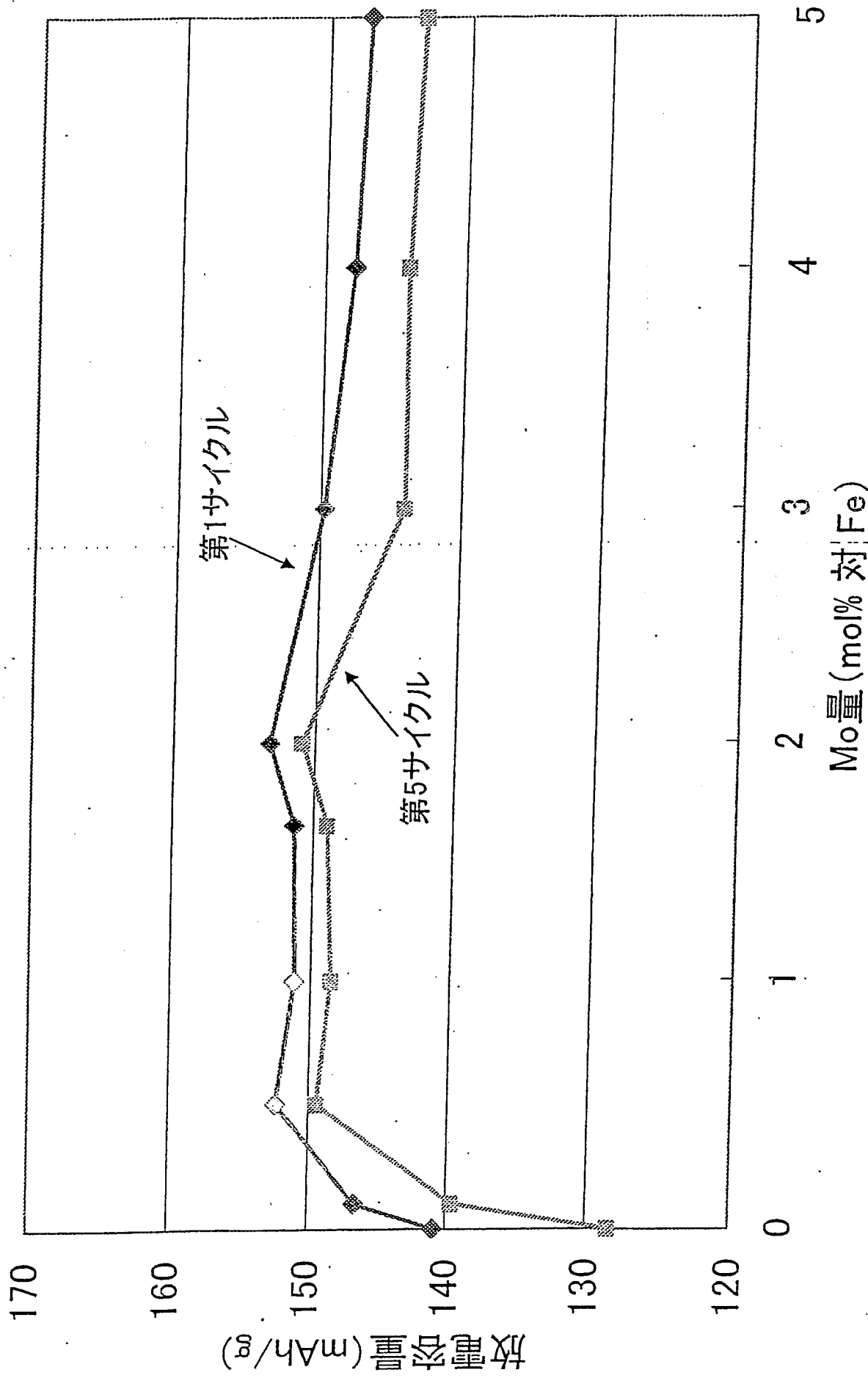


Fig. 7

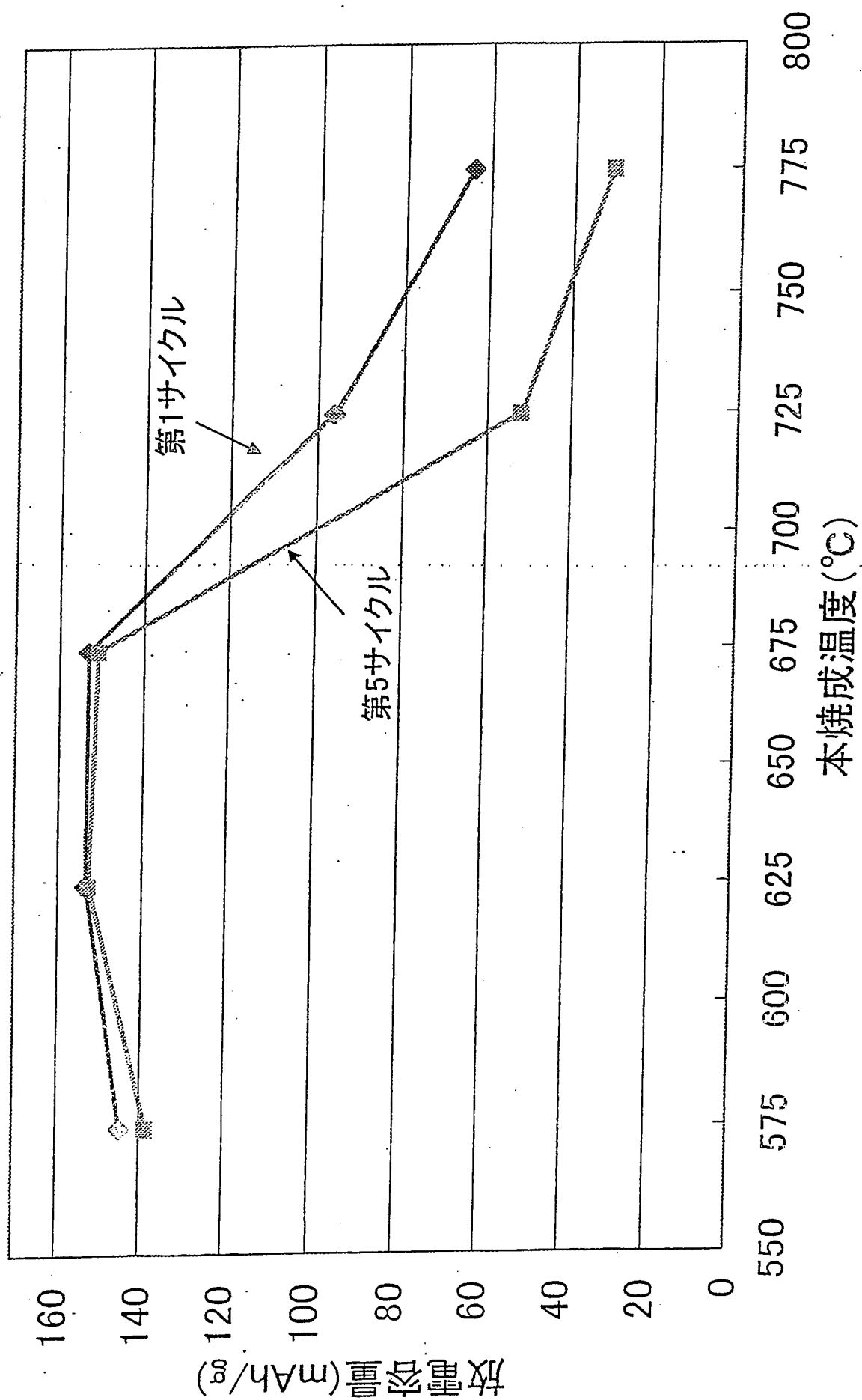


Fig. 8

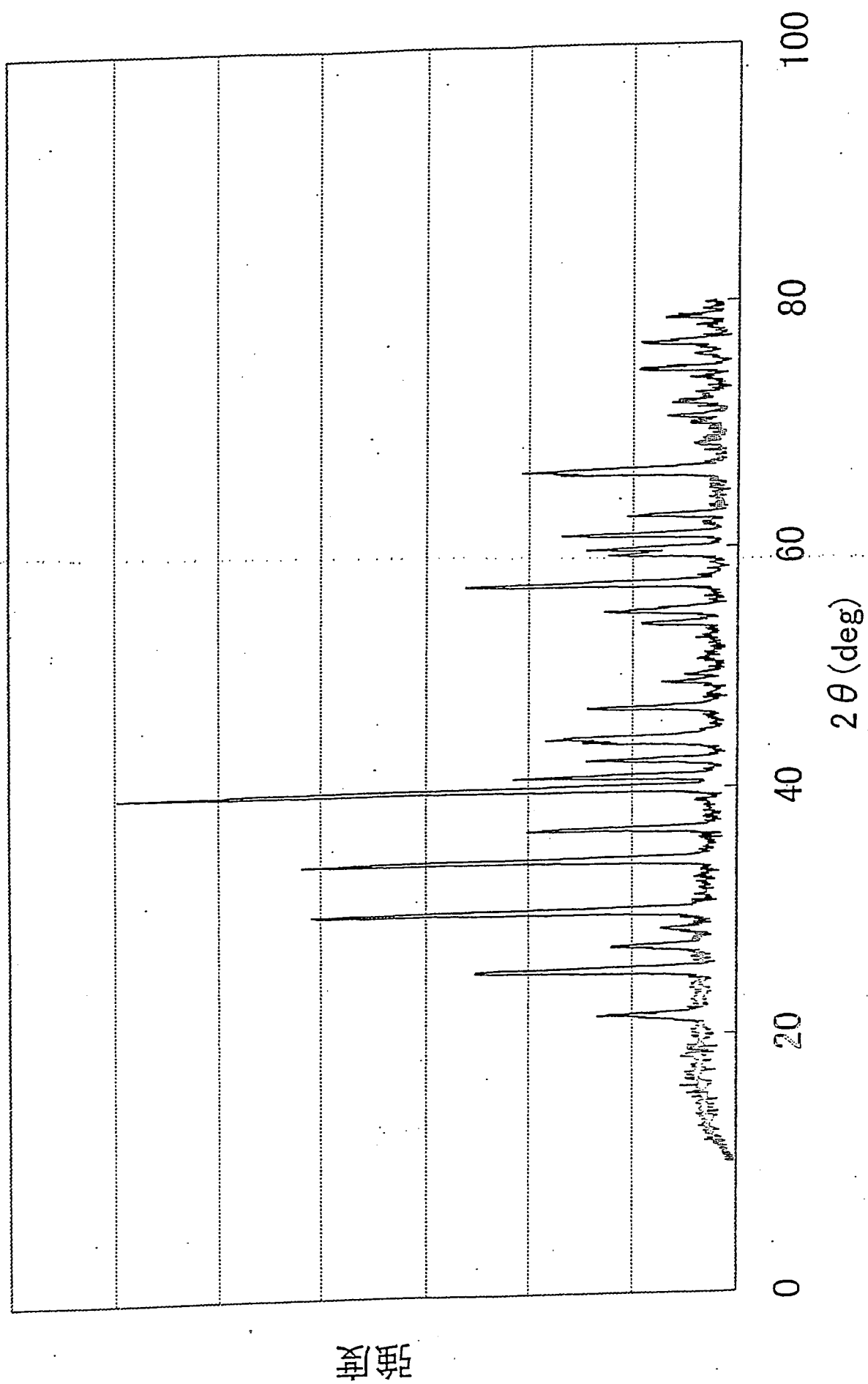


Fig. 9

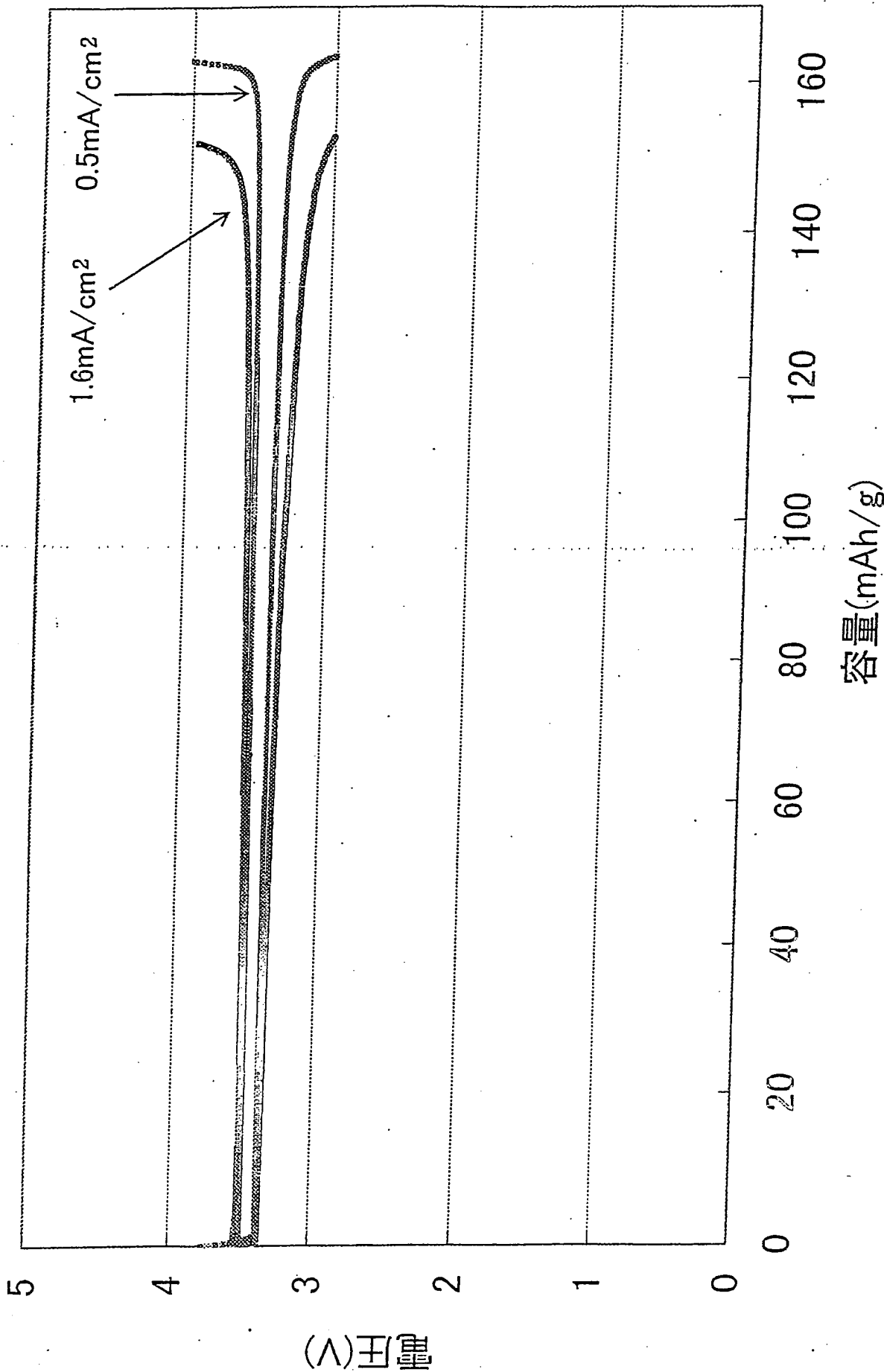


Fig. 1 0

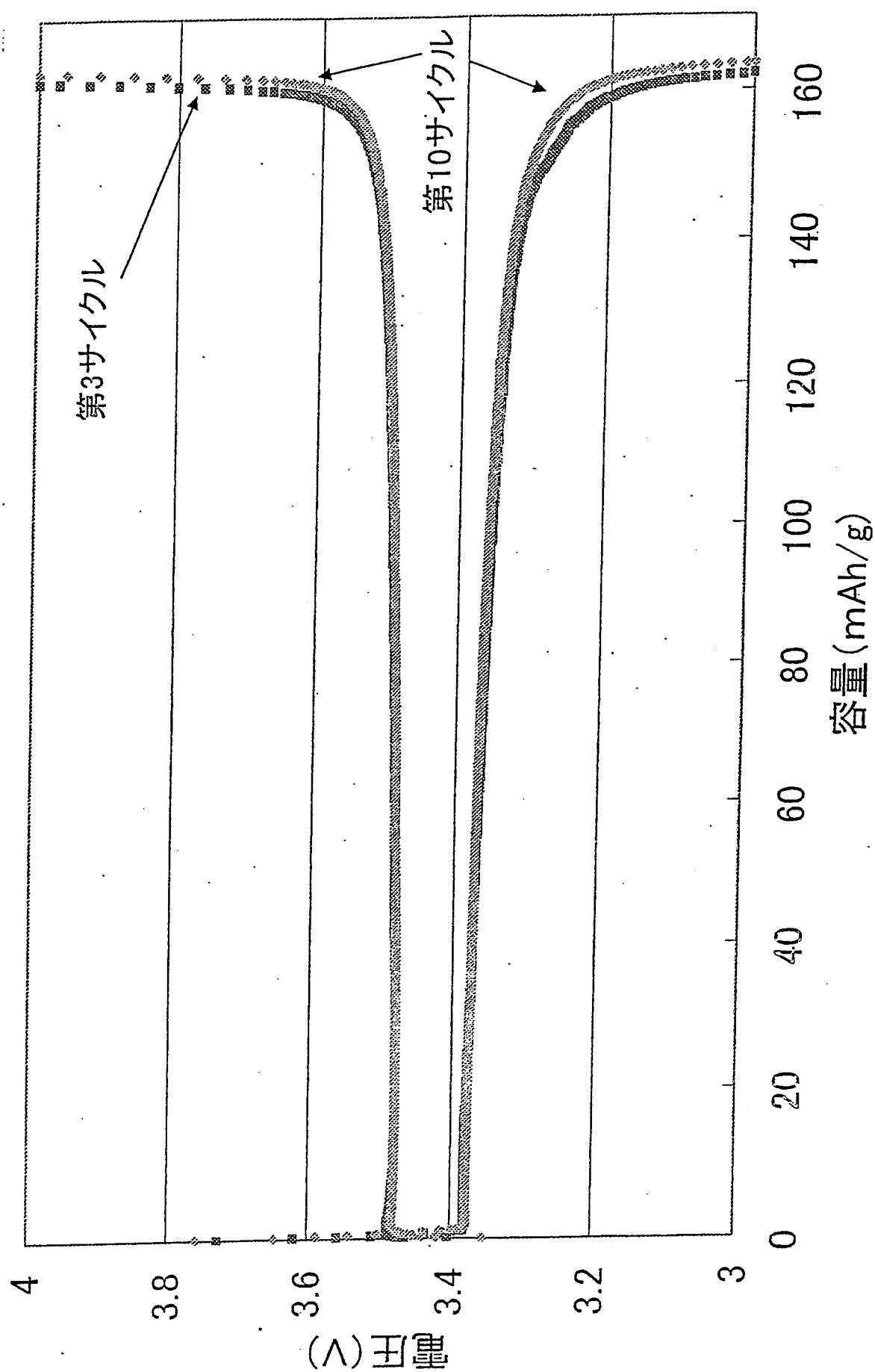


Fig. 1 1

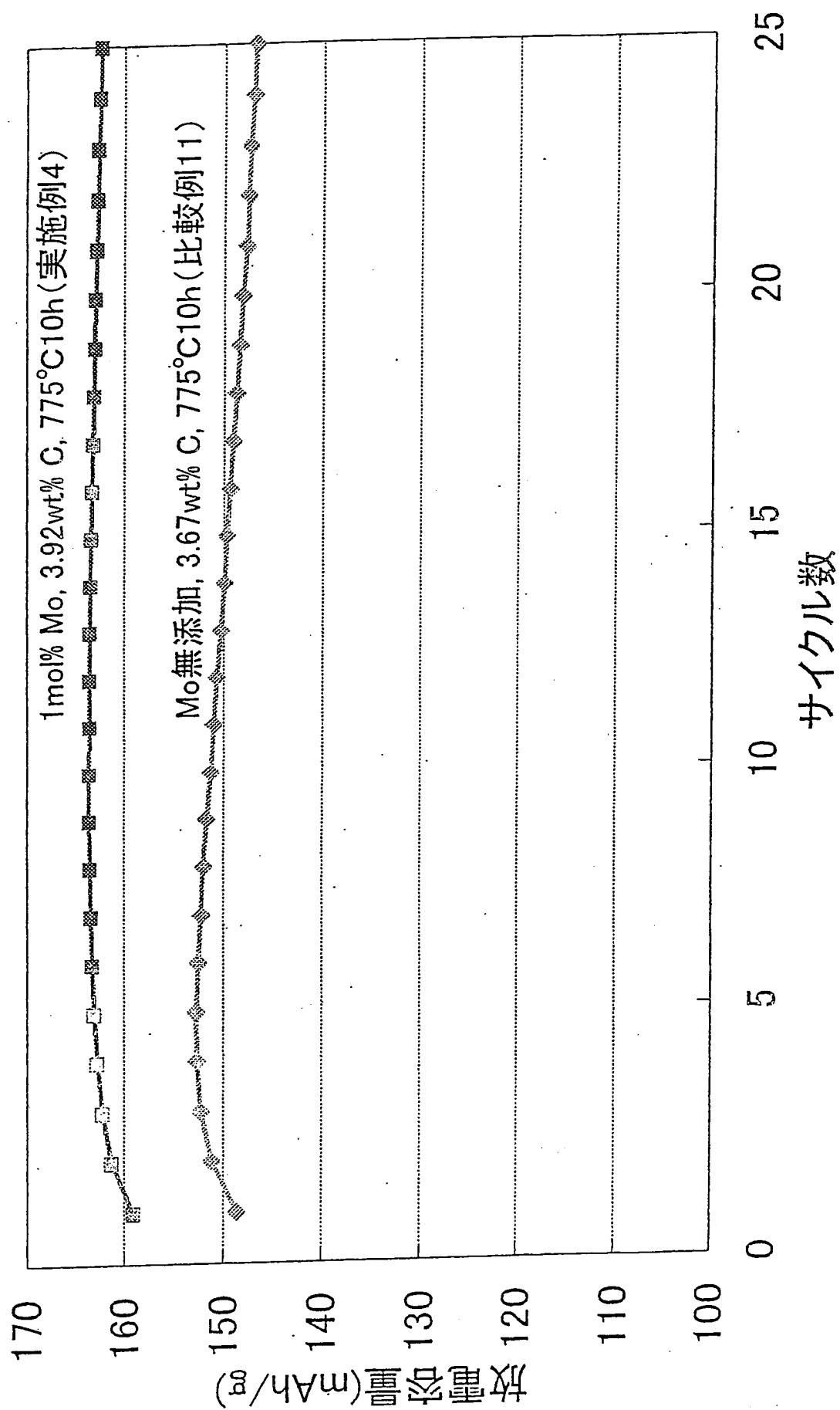


Fig. 1 2

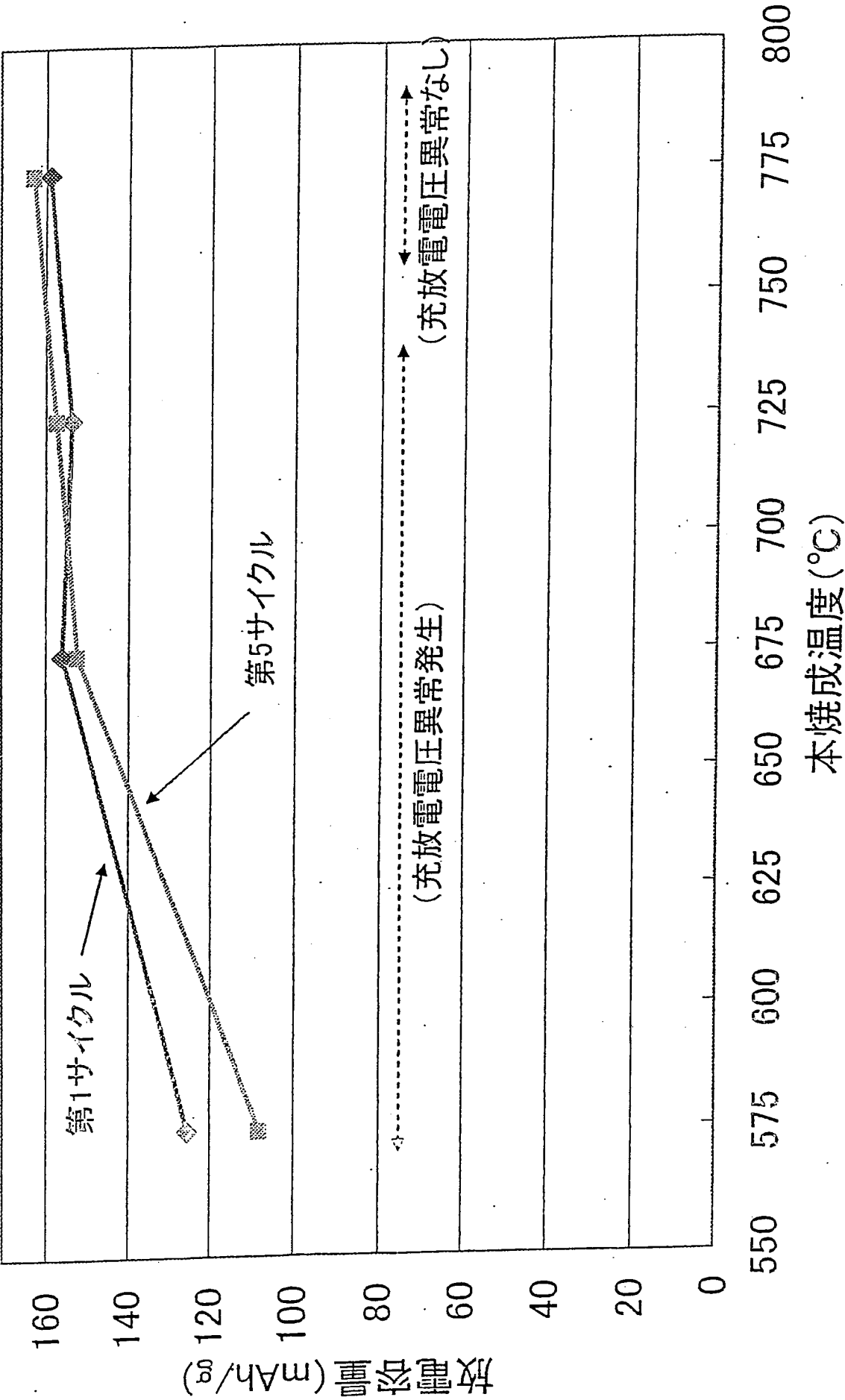


Fig. 1 3

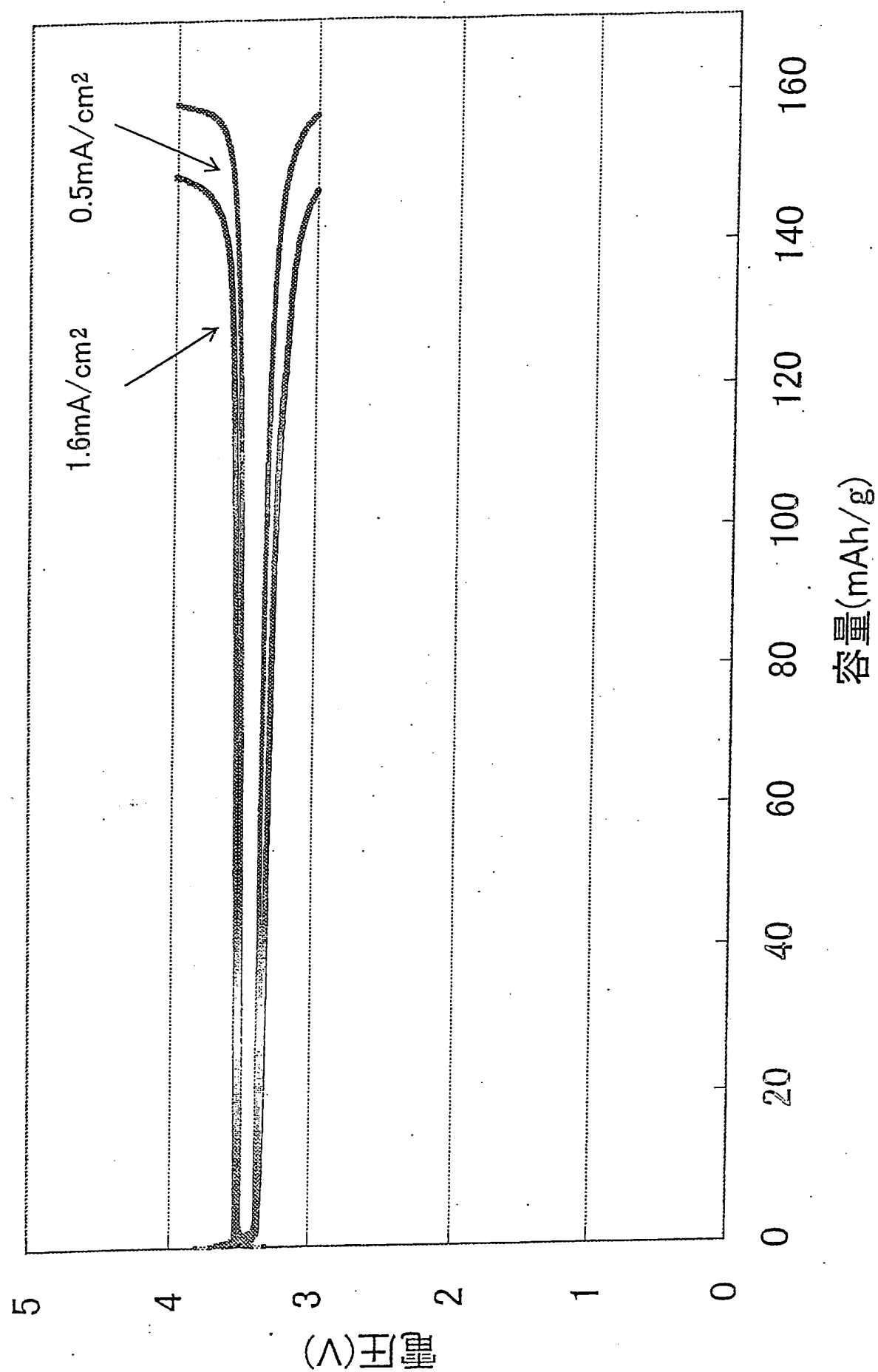


Fig. 1 4

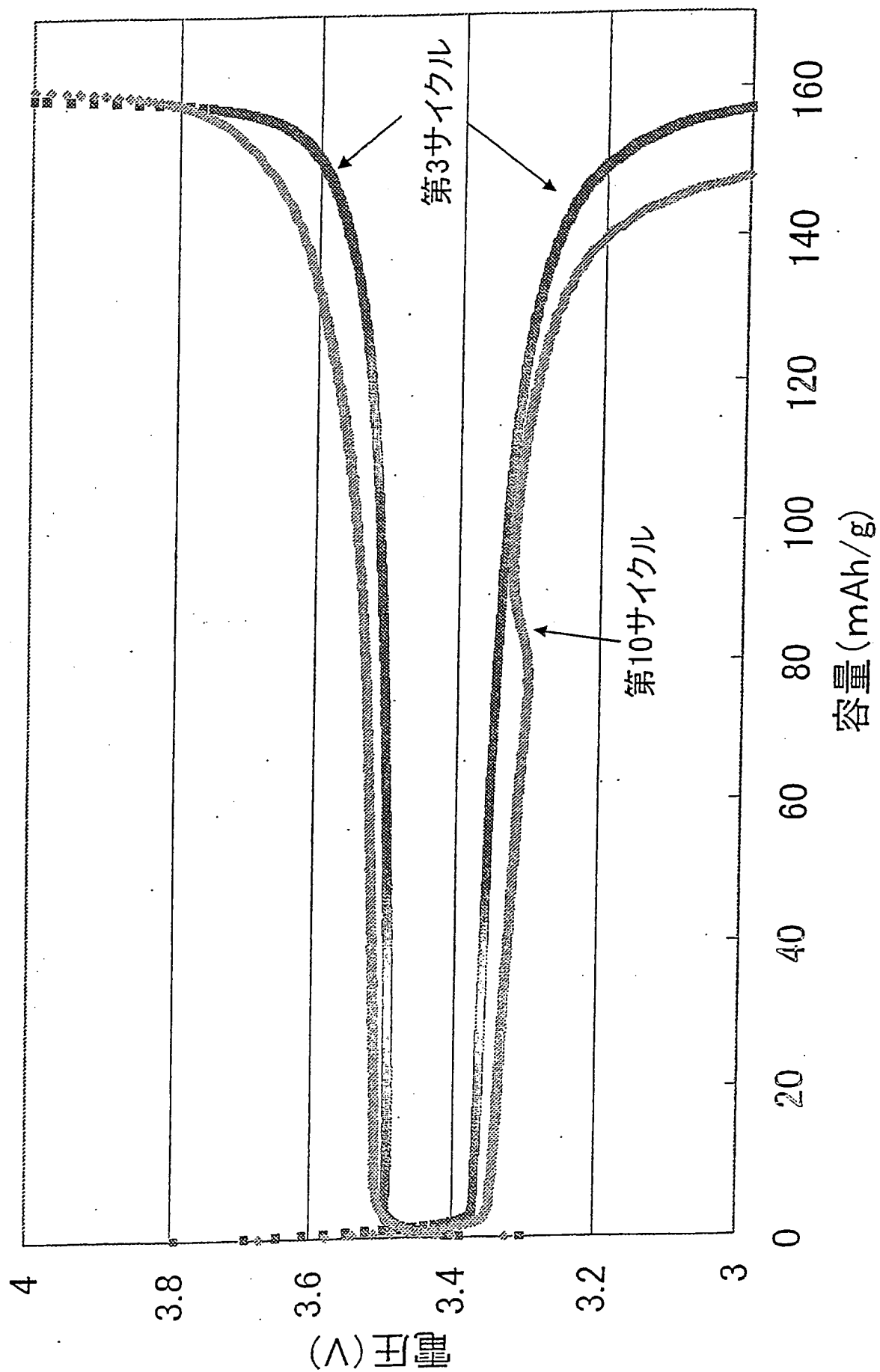
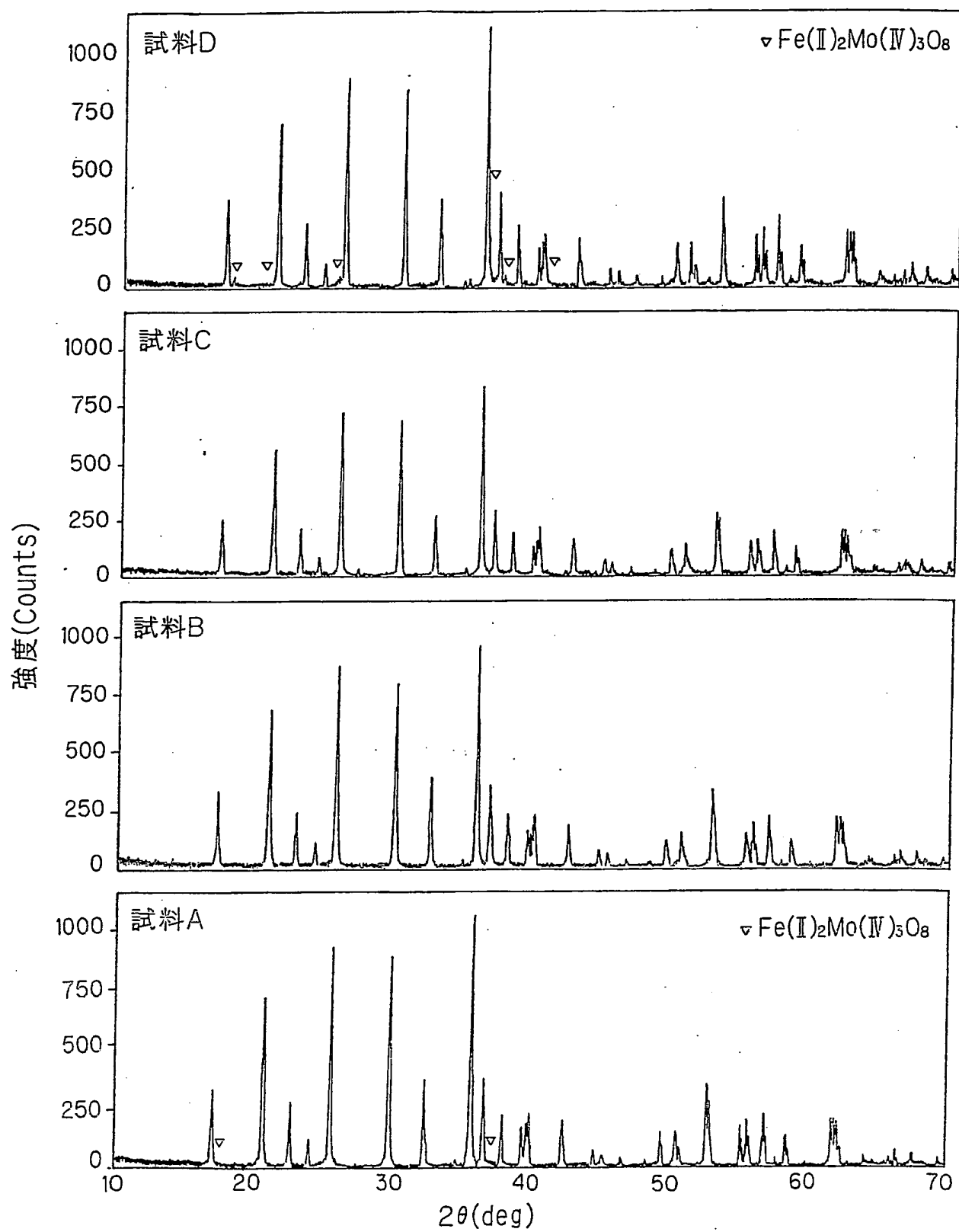


Fig.15



[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003336.8

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1833328A

[22] 申请日 2004.1.30

[21] 申请号 200480003336.8

[30] 优先权

[32] 2003.1.31 [33] JP [31] 024454/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/000919 2004.1.30

[87] 国际公布 WO2004/068620 日 2004.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.1

[71] 申请人 三井造船株式会社

地址 日本东京都

共同申请人 财团法人地球环境产业技术研究机
构

[72] 发明人 八田直树 稻叶俊和 内山泉

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 杨青 樊卫民

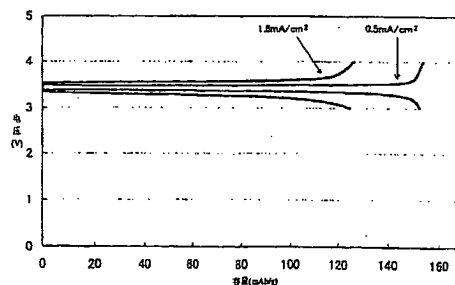
权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图 15 页

[54] 发明名称

蓄电池的阴极材料,生产方法和蓄电池

[57] 摘要

本发明公开了蓄电池阴极材料,包括由通式 Li_nFePO_4 (其中 n 表示从 0 到 1 的数字) 代表的阴极活性材料作为主要成分和钼(Mo),其中阴极活性材料 Li_nFePO_4 用 Mo 复合。在优选实施方案中,阴极材料其表面上沉积有导电性碳。



1. 蓄电池阴极材料, 包括由通式 Li_nFePO_4 (其中 n 表示从0到1的数目)代表的阴极活性材料作为主要成分和钼(Mo)。
2. 根据权利要求1的蓄电池阴极材料, 其中钼(Mo)的含量基于铁在阴极活性材料中的元素比例, 在0.1到5mol%范围之内。
3. 具有橄榄石型晶体结构的蓄电池阴极材料, 包括锂离子(Li^+)、铁(II)离子(Fe^{2+})和磷酸根离子(PO_4^{3-})作为主要成分, 和基于P含量为0.1到5 mol%的钼(Mo)。
4. 根据权利要求3的蓄电池阴极材料, 其中锂或铁的含量或锂和铁的总量比具有锂、铁和磷化学计量比1:1:1的橄榄石型磷酸锂铁中的含量少, 差值最多相当于钼(Mo)的摩尔量。
5. 根据权利要求3或4的蓄电池阴极材料, 基本上没有 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ 。
6. 根据权利要求1到5之一的蓄电池阴极材料, 进一步包括在其表面上沉积的导电性碳。
7. 生产蓄电池阴极材料的方法, 包括混合阴极活性材料 Li_nFePO_4 (其中 n 表示从0到1的数字)和含钼(Mo)化合物的成分以获得煅烧前体和煅烧该煅烧前体以用钼(Mo)复合阴极活性材料的步骤。
8. 根据权利要求7的生产蓄电池阴极材料的方法, 其中添加含钼(Mo)化合物以使钼(Mo)在含钼(Mo)化合物中的含量基于P在引入磷酸根离子(PO_4^{3-})的成分中的含量为0.1到5 mol%。

9. 根据权利要求7或8的生产蓄电池阴极材料的方法，其中引入阴极活性材料 Li_nFePO_4 (其中n表示从0到1的数字)的成分以使锂在引入锂的成分中的含量、铁在引入铁的成分中的含量或其总量比具有锂、铁和磷的化学计量比为1:1:1的橄榄石型磷酸锂铁中的小，差值最多为相当于钼(Mo)的摩尔量。

10. 根据权利要求7到9之一的生产蓄电池阴极材料的方法，其中煅烧步骤具有温度范围从室温到300-450℃的第一阶段和温度范围从室温到煅烧完成温度的第二阶段，以及其中煅烧步骤的第二阶段在添加通过高温分解从中形成导电性碳的物质到煅烧步骤的第一阶段的产物中之后进行。

11. 根据权利要求10的生产蓄电池阴极材料的方法，其中通过高温分解从中形成导电性碳的物质是沥青或糖类。

12. 蓄电池，包含根据权利要求1到6之一的阴极材料作为组成元件。

蓄电池的阴极材料，生产方法和蓄电池

技术领域

本发明涉及蓄电池的阴极材料，生产该阴极材料的方法，和使用该阴极材料的蓄电池。更具体地，本发明涉及供电动车辆和混合电动车辆及便携式装置例如移动电话使用的锂蓄电池的阴极材料，生产该阴极材料的方法，和使用该阴极材料的蓄电池。

背景技术

磷酸锂铁 LiFePO_4 在蓄电池例如金属锂电池，锂离子电池或锂聚合物电池中用作阴极材料在充电和放电期间伴随锂掺杂/去掺杂而经电极氧化/还原。磷酸锂铁 LiFePO_4 因为具有相当大的理论容量(170 mAh/g)并可以产生比较高的电动势(在Li/Li阳极大约3.4到3.5 V)，并因为可以由丰富的资源铁和磷产生，它被认为是在低成本生产，从而预期是高度潜在的下一代阴极材料。 LiFePO_4 阴极系统具有橄榄石型晶体结构，与许多当前可利用的阴极系统例如锂钴酸盐 $[\text{LiCoO}_2]$ 阴极系统不同，处于二相平衡状态，其中只存在还原形式(放电状态) LiFe(II)PO_4 作为已经充分插入Li的第一相和氧化形式(充电状态) Fe(III)PO_4 作为从中已经完全提取Li的第二相[也就是说，没有中间相，例如 $\text{Li}_{0.5}(\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})\text{PO}_4$ 在电极氧化/还原过程中一直没有形成。结果，该阴极系统具有充电/放电电压总是保持恒定因而其充电/放电状态容易控制的有趣的性质。无论如何，氧化形式(放电状态) LiFe(II)PO_4 和Li被提取的氧化还原形式(充电状态) Fe(III)PO_4 具有非常低的传导率， Li^+ 离子不能在该阴极材料中快速移动(这两个特征被假设如后面描述彼此相关)。因此，即使当蓄电池在阳极使用Li等制作，只能获得小规模的有效功率、低劣的比率特性和低劣的循环特征。

作为增强阴极材料表面导电性的方法，公开的有用于在由化学式

$A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ (其中A代表碱金属原子, M代表Fe、Mn、V、Ti、Mo、Nb、W或其他的过渡金属原子, Z代表S、Se、P、As、Si、Ge、B、Sn或其他的非金属原子)代表配位氧化物(包含含氧酸盐例如硫酸盐、磷酸盐或硅酸盐)粒子表面上沉积碳的方法。当复合材料用于电池组电极系统时, 所述配位氧化物颗粒的电场周围界面, 集电器(给予传导率)材料和电解质可以是均匀的和稳定的而且电极氧化/还原过程中的效率可以改进(参见文献1)。为在配位氧化物颗粒表面上沉积碳, 由高温分解形成碳的有机物(聚合物、单体、或低分子量化合物)或一氧化碳被加给所述配位氧化物并被热分解(所述配位氧化物的复合材料和表面覆盖碳可以由有机物质和配位氧化物的成分在还原条件热反应获得)。根据文献1, 配位氧化物颗粒的表面导电性的改善可以通过所述方法实现, 以及高的电极性能例如高放电量, 可以在使用通过在阴极材料例如 $LiFePO_4$ 的粒子表面沉积碳而制备的复合材料来生产Li聚合物电池时而获得。

还公开有生产阴极活性材料的方法, 包括混合和研磨由通式 $LixFePO_4$ (其中 $0 < x \leq 1$)代表的化合物的成分, 以及在氧含量1012 ppm(按体积)或更低的气氛下焙烧所述混合物, 其中非晶碳料例如乙炔黑在该加工的任一点添加(参见文献2)。

上述技术被用于改善阴极性能, 基于磷酸盐阴极材料例如 $LiFePO_4$ 的低导电率和Li离子在阴极材料中的缓慢移动。基本上, 所述技术通过沉积导电的物质例如碳于阴极材料的表面上或向阴极材料增加导电的物质和尽可能减少阴极材料的粒径以限制离子扩散的距离来设法避免这些困难。

已经尝试通过用不同的金属元素替换阴极材料中的一些Li或Fe来增强 $LiFePO_4$ 阴极材料的传导率, 或用不同的金属元素混合或掺杂阴极材料中的一些Li或Fe来改善阴极性能(例如参见文献3和4)。

文献3公开了当Al、Ca、Ni或Mg被引入到 LiFePO_4 阴极材料时，其容量可以改善。例如，据报道使用没有上述元素的 LiFePO_4 阴极材料的金属锂电池在第一循环显示放电容量117 mAh/g并且随着循环的进行快速放电容量降低，然而使用通过用Mg替换 LiFePO_4 阴极材料中的一些Fe获得的 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ 阴极材料的电池组显示放电容量大约120到125 mAh/g和随循环的进行较少退化(虽然没有客观证据显示阴极材料中铁被替换为Mg)。

文献4公开了向其中分别掺杂 Mg, Al, Ti, Zr, Nb和W元素的阴极材料，其通过将包含 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} 的化合物(Mg以草酸盐形式，Nb以金属酚盐形式，和其他以金属醇盐形式)分别添加到 LiFePO_4 阴极材料的成分中并煅烧混合物而产生。可以认为文献中的材料将其一些Li替换为各元素并以 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 的形式存在。还报道说掺杂金属离子的阴极材料传导率为 10^{-1} 到 10^{-2} S/cm，其比非掺杂的阴极材料在室温下高约 10^8 倍，并且使用该金属离子掺杂的有这么高传导率的阴极材料的金属锂电池具有优异的比率特性和长周期寿命。根据文献4，一个该金属锂电池在低的充电/放电率C/10时显示放电容量稍大于140 mAh/g(虽然该文献中放电容量被称作大约150 mAh/g，只要参见附图可知其接近140 mAh/g)，并能够稳定地周期性在很高的比率21.5C和40℃下进行充电和放电，显示减少的放电容量分别稍低于70mAh/g和大约30mAh/g(C/n是电池组在恒定电流下充电或放电的比率，其中n是电池全充电或放电的小时数。文献没有描述有关充电/放电数据衍生的掺杂元素和其在阴极材料中的含量)。

可以认为在文献4中由于少量(根据铁元素比例小于1 mol%)的多价离子进入阴极材料的还原形式 LiFe(II)PO_4 和其Li排出的氧化形式 Fe(III)PO_4 的晶体结构中 Li^+ 离子的位置，在还原相和氧化相分别产生少量 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 以产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存的氧化状态，并因此P型半导体性和N型半导体性分别出现在还原相和氧化相并提供传导率的改善。还报道当 LiFePO_4 阴极材料与任何包含上述二价到六价离子的化合物一

起锻烧时, 阴极材料的传导率也改善(因为过渡金属元素Ti、Zr、Nb和W可以不同价的稳定的正离子形式存在, 获得的阴极材料中正离子的原子价可以不同于用于掺杂的化合物的原子价)。

文献1: JP-A2001-15111

文献2: JP-A2002-110163

文献3: “未来项目的研究, Tatsumisago研究项目: 新设计的固体电解质的制备和应用(日本科学促进会: 研究项目号JSPS-RFTF96PO010)” Research for the Future Program, Tatsumisago Research Project: Preparation and Application of Newly Designed Solid Electrolytes(Japan Society for the Promotion of Science: Research Project No. JSPS-RFTF96PO010)[<http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/ndse/index.html>](2000年6月21日更新))

文献4: Nature Materials Vol.1, pp.123-128(October, 2002))

无论如何, 文献3和4公开的方法目前不能提供令人满意的结果。通过前一方法达到的充电/放电容量最多是120到125 mAh/g。此外, 虽然后一方法对高比率充电/放电的适应性是显著的, 但是即使在低的C/10比率下也只可以获得远小于阴极材料理论容量170 mAh/g(稍高140 mAh/g), 尽管事实上LiFePO₄阴极材料的传导率被改善。此外, 尽管具有高比率特性, 在充电或放电的最后阶段在恒定电流下电压的升/降在电池组容量-电压特性曲线不是非常陡峭的。根据文献4显示的数据, 在C/10比例电压从充电和放电极限(depth)的大约80%的点具有温和的升/降。在具有小的内电阻和高比率特性的电池组中, 无论如何电压的升/降应该陡峭如90度。事实表明可能复合或掺杂的元素类型和混合或掺杂的方法不是完全合适的。

发明详述

本发明的目的是提供包含磷酸锂铁作为阴极活性材料和具有大的充电/放电容量、高比率适应性和良好的充电/放电循环特征的阴极材

料，生产该阴极材料的简易方法，和使用该阴极材料的蓄电池。

作为热情研究达到所述目的的结果，本发明人发现通过用钼(以下简称“Mo”)混合阴极活性材料 Li_nFePO_4 获得的阴极材料具有强烈改善的充电/放电特性。此外，当导电性碳沉积于Mo复合阴极材料表面上，可以获得接近于阴极系统理论容量170 mAh/g的有效容量和良好的充电/放电循环特性。

本发明的第一方面是用于蓄电池的阴极材料，包括作为主要成分的由通式 Li_nFePO_4 (其中n代表0到1的数字，以下将同样适用)代表的阴极活性材料和钼(Mo)。包含 Li_nFePO_4 作为阴极活性材料的主要成分和Mo的阴极材料具有以前没有实现的大充电/放电容量、高-比率适应性和良好的充电/放电循环特性，如后面实施例描述所示。

本发明的第二方面是根据第一方面用于蓄电池的该阴极材料，其中钼(Mo)的含量基于阴极活性材料的铁，按照元素比例在0.1到5 mol%范围之内。当Mo的含量处于上述范围，可以获得优异的充电/放电性能。

本发明的第三方面是具有橄榄石-型晶体结构的蓄电池阴极材料，包括作为主要成分的锂离子(Li^+)、铁(II)离子(Fe^{2+})和磷酸根离子(PO_4^{3-})，和基于P的含量为0.1到5 mol%的钼(Mo)。

用于蓄电池的阴极材料具有大容量和显示优异的阴极特性。

本发明的第四方面是根据第三方面的蓄电池阴极材料，其中锂或铁的含量，或锂和铁的总含量，比锂、铁和磷化学计量比1:1:1的橄榄石型磷酸锂铁中的对应含量小，差值最多为相当于钼(Mo)含量的摩尔数。

当Li的量相对减少,可以获得有良好的循环特性的优异蓄电池阴极材料。当Fe的量相对减少,可以获得电池组内电阻降低的优异蓄电池阴极材料。

本发明的第五方面是根据第三或第四方面的蓄电池阴极材料,基本上没有 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ 。该蓄电池阴极材料具有与第四方面的阴极材料相同的作用。

本发明的第六方面是根据第一到第五方面任何一项的蓄电池阴极材料,进一步包括沉积于其表面上的导电性碳。此外,当导电性碳沉积于含Mo-阴极材料表面上时,可以进一步增强阴极材料的传导率,和可以获得如下述实施例所示的接近于 Li_nFePO_4 阴极系统理论容量的有效容量和良好的充电/放电循环特性。

本发明的第七方面是生产蓄电池阴极材料的方法,包括混和阴极活性材料 Li_nFePO_4 和包含钼(Mo)的化合物以获得煅烧前体和煅烧该煅烧前体以使阴极活性材料与Mo复合的步骤。通过使阴极活性材料与Mo复合,可方便地获得第一方面的阴极材料。

本发明的第八方面是根据第七方面的生产蓄电池阴极材料的方法,其中所述含钼(Mo)化合物被添加以使含钼化合物中钼(Mo)含量基于引入磷酸根离子(PO_4^{3-})成分中P含量为0.1到5 mol%。根据第八方面,可以容易地获得第三方面的阴极材料。

本发明的第九方面是根据第七或第八方面生产蓄电池阴极材料的方法,其中引入阴极活性材料 Li_nFePO_4 (其中n代表0到1的数字)成分以使引入锂的成分中锂的含量、引入铁的成分中铁的含量或其总量小于锂、铁和磷化学计量比1:1:1的橄榄石型磷酸锂铁中的对应含量,差值最多为相当于钼(Mo)含量的摩尔数。根据第九方面,可以容易地获得第四方面的阴极材料。

本发明的第十方面是根据第七到第九方面任何一项的生产蓄电池阴极材料的方法，其中煅烧步骤具有温度范围从室温到300–450℃的第一阶段和温度范围为室温到煅烧完成温度的第二阶段，以及其中煅烧步骤的第二阶段在把由高温分解从中形成导电性碳的物质添加到煅烧步骤的第一阶段产物以后进行。依据这种特征，通过在煅烧步骤的第一阶段以后添加由高温分解从中形成导电性碳的物质，可以获得均匀沉积导电性碳的阴极材料。当碳沉积的作用与Mo复合的作用组合，容易地获得显示优异充电/放电性能的阴极材料。

本发明的第十一方面是根据第十方面的生产蓄电池阴极材料的方法，其中由高温分解从中形成导电性碳的物质是沥青或糖类。沥青和糖类通过高温分解被转化为导电性碳并使阴极材料具有导电性。具体地，沥青例如精炼煤沥青，其非常地便宜，在煅烧期间被熔化并均匀地散布在成分粒子的表面上，并通过在相对低温煅烧而热分解转化为具有高导电性的碳沉积物。当使用糖类时，糖类含有的多个羟基作用于成分粒子的表面而产生的阴极材料强烈地防止阴极材料的晶体生长。因此，通过利用糖类可以提供优异的结晶-生长抑制作用和给予导电性的作用。

本发明的第十二方面是蓄电池，含有根据第一到第六方面任意之一的阴极材料作为组成元件。依据这种特征，可以在蓄电池中获得与第一到第六方面任一个中相同的效果。

附图简述

图1是解释蓄电池充电和放电性能的示意图；

图2是说明阴极材料粒子附近二维的假设模型的简图；

图3是显示实施例1获得的Mo复合阴极材料的X射线衍射分析结果的图；

图4是显示实施例1获得的蓄电池的充电/放电容量和电压特性的

图；

图5是显示实施例1和比较实施例1获得的蓄电池的循环充电/放电特性的图；

图6是显示在固定的煅烧温度675℃添加不同量的Mo生产的蓄电池放电容量差异的图；

图7是显示在不同的煅烧温度添加相同量的Mo生产的蓄电池放电容量差异的图；

图8是显示实施例4获得的Mo复合阴极材料的X射线衍射分析结果的图；

图9是显示实施例4获得的蓄电池的充电/放电容量和电压特性的图；

图10是显示实施例4获得的蓄电池在第三和第十次循环的充电/放电容量和电压特性的图；

图11是显示实施例4和比较实施例11获得的蓄电池的循环充电/放电特性的图；

图12是显示用固定量添加的Mo和固定量的导电性碳沉积物在不同的煅烧温度生产的蓄电池放电容量差异的图；

图13是显示在最终煅烧温度为725℃生产的蓄电池在第三次循环的充电/放电容量和电压特性的图；

图14是显示在最终煅烧温度为725℃生产的蓄电池在第三和第十次循环的充电/放电容量和电压特性的图；和

图15是显示实施例6获得的样品A到D粉末X射线衍射分析结果的图。

发明的最佳实施方式

下文按以下顺序详细地描述本发明的具体实施方式：(A)蓄电池阴极材料，(B)成分，(C)生产蓄电池阴极材料的方法和(D)蓄电池。

(A)蓄电池阴极材料

本发明的蓄电池阴极材料包含由通式 Li_nFePO_4 代表的阴极活性材

料作为主要成分和Mo，其中阴极活性材料 Li_nFePO_4 用Mo复合(该材料以下简称“复合阴极材料”)。没有显示Mo在复合阴极材料中处于何种状态。据认为Mo已经被一些Li或Fe代替并以结晶固体溶液如 $(\text{Li}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{FePO}_4$ 或 $\text{Li}(\text{Li}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{PO}_4$ (其中y和z是满足化学计量条件的数字)的形式存在于单相的橄榄石型 LiFePO_4 ，或作为可以供给电子或空穴的另一个共轭化合物存在。也认为取决于在添加Mo的时候所述成分的混合比，不是形成橄榄石型单晶相而是杂质副产物 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ (钼铁矿)共存。

在本发明，术语“复合的”和“复合”用于包含固体溶液形式和共轭形式的广泛地理解。

由于作为本发明复合阴极材料主要的活性物质的 Li_nFePO_4 具有晶体结构[点群Pnma(橄榄石型)或Pbnm，其中两者都能被用作阴极活性材料但是前者更通用]，该结构当经受电氧化-还原不产生任何实质上的变化， Li_nFePO_4 能被用作可以重复地充电和放电的碱金属蓄电池阴极材料。作为阴极材料，所述物质以其自己的状态，处于相当于放电状态，并且，当伴随该碱金属Li的去掺杂在其电解质的界面通过电化学氧化发生中央金属元素的氧化，该阴极材料被恢复到充电状态。当该阴极材料在充电状态受到电化还原时，伴随该碱金属Li的重掺杂发生中央金属元素的还原及阴极材料恢复初始状态，即回到放电状态。

复合阴极材料的Mo含量基于阴极活性材料的铁(或磷)按照元素比例，优选为0.1到5 mol%，更优选0.5到5 mol%。有时候，为了控制得到的阴极的充电/放电特性，如后面描述的实施例6所示，阴极活性材料的成分优选被引入，以使在得到的阴极活性材料中Li或Fe的摩尔量或Li和铁的总摩尔量可以小于至多后面待添加的钼(Mo)的摩尔量。

在本发明的优选实施方案中，阴极材料表面上沉积有导电性碳。

导电性碳沉积在阴极材料表面上是通过添加如后面描述的在煅烧过程期间由高温分解从中形成导电性碳的物质(其以下简称“导电性碳前体”)而制备。

(B)成分

<阴极活性材料 Li_nFePO_4 的成分>

下文将对通常的橄榄石型结构的 Li_nFePO_4 阴极活性材料进行描述。用于在具有橄榄石型结构的 Li_nFePO_4 成分中引入锂的物质的合适例子包括氢氧化物例如 LiOH 、碳酸盐和碳酸氢盐例如 Li_2CO_3 、卤化物包括氯化物例如 LiCl 、硝酸盐例如 LiNO_3 、及其他含Li的可降解挥发性化合物,其中只有Li保留在得到的阴极材料例如Li的有机酸盐中。磷酸盐和磷酸氢盐例如 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、和 Li_2HPO_4 也可以使用。

用于引入铁的物质适合例子包括氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐、卤化物例如氯化物、铁的硝酸盐、及其他含铁的可降解的挥发性化合物,其中只有铁保留在得到的阴极材料(例如铁的有机酸盐,例如铁的草酸盐和醋酸盐,和有机复合物例如铁的乙酰丙酮酸盐复合物和金属茂复合物)。也可以使用铁的磷酸盐和磷酸氢盐。

用于引入磷酸的物质适合例子包括磷酸酐 P_2O_5 、磷酸 H_3PO_4 、可降解的挥发性磷酸盐和磷酸氢盐,其中只有磷酸根离子保留在得到的阴极材料[例如铵盐,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 中]。

当包含不需要的元素或物质的成分保留在得到的阴极材料中时,该元素或物质应该在煅烧期间分解或汽化。毫无疑问不应使用磷酸根离子以外的非挥发性含氧酸盐。也可以使用上述化合物的水合物[例如 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$],虽然这里没有显示。

<金属铁被用作引入铁的成分的情形>

作为引入铁的成分,可以使用便宜的和容易地获得的金属铁作为原材料代替如上的化合物。使用的金属铁以直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 或更小的粒子形式存在,优选 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或更小。在该情况下,金属铁、在溶液中释放磷酸根离子的化合物、锂来源化合物和水可以被用作阴极材料的成分。

带有金属铁的“在溶液中释放磷酸根离子的化合物”可用的例子包括磷酸 H_3PO_4 、五氧化二磷 P_2O_5 、磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。其中,由于铁在溶解过程期间可以保持在相对强酸性条件中,磷酸、五氧化二磷、磷酸二氢铵是优选的。尽管可商购的试剂可以被用作这些化合物,但当使用磷酸时,优选预先通过滴定和计算因子精密测量其纯度达到化学计量精度。

作为和金属铁一起可用的“锂来源化合物”,优选选择在煅烧以后只有锂保留在得到的阴极材料中的化合物(含Li可降解挥发性化合物)。该化合物的适合例子包括氢氧化物例如氢氧化锂 LiOH 、碳酸盐例如碳酸锂 Li_2CO_3 、Li的有机酸盐和其水合物($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等)。

<含Mo化合物>

多种化合物能被用作含Mo化合物被添加到阴极材料的成分中。含Mo化合物的例子包括卤化物和卤氧化物,例如Mo的氯化物、溴化物、碘化物和氟化物(例如五氯化钼 MoCl_5)、有机酸盐例如Mo的氧-草酸盐、醋酸盐和环烷酸盐、Mo的氢氧化物和羟基氧化物、Mo的醇盐和酚盐、和Mo的复合物例如Mo的乙酰丙酮酸盐复合物、芳香复合物和羰基复合物。下文更详细地论述这些例子(也可以使用所述化合物的水合物,尽管这里没有显示): 卤化物和卤氧化物的例子除 MoCl_5 之外还包括 MoCl_3 、 MoBr_3 、 MoI_2 、 MoF_6 、 MoOCl_4 和 MoO_2Cl_2 。氧-草酸盐的例子包括 MoOC_2O_4 和 $\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。醋酸盐的例子包括 $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ 。氢氧化物和羟基氧化物的例子包括 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 和 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 。醇盐的例子包括 $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ 和 $\text{Mo}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_5$ 。乙酰丙酮酸盐

复合物的例子包括 $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)$ 。芳香复合物的例子包括 $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 和 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_3$ (其中X代表卤原子)。羰基复合物的例子包括 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 。其中,从改善阴极性能的观点来看使用卤化物例如氯化物是优选的。这些化合物可以单独地或与溶剂或分散介质例如醇、酮、乙腈、环醚或水共同添加到阴极材料的成分中。得到的混合物经搅拌和研磨以获得煅烧前体。

添加的含Mo化合物的量是Mo含量基于阴极材料的成分中中央金属元素Fe(或P),可以为大约0.1到5 mol%,优选大约0.5到5 mol%。有时候,为了控制得到的阴极的充电/放电特性,如前面描述,阴极物品材料的成分优选被引入,以使在得到的阴极物品物质中Li或Fe的摩尔量或Li和铁的总摩尔量可以小于至多添加的钼(Mo)的摩尔量。由于卤化物和卤氧化物具有高反应性,当它们连同水或醇被添加到阴极材料的成分中时,在被其他的成分复合之前它们分别被转化成氢氧化钼和钼醇盐。有时候,当还原剂例如碳或氢,氧化剂例如氧,和/或第三组分例如氯或光气,在煅烧前根据含Mo化合物的类型被添加到已经添加了含Mo化合物的阴极材料的煅烧前体中时,可以在最佳条件制备Mo复合阴极材料。当制备煅烧前体或预煅烧在产生可与另一物质混合时使阴极材料与Mo复合的化合物的条件下进行时,金属Mo或Mo的氧化物可以用作Mo复合材料的成分。

<导电性碳前体>

导电性碳前体的例子包括沥青(大家所称的柏油;包括从煤或石油残渣获得的焦油沥青),糖类,styrene-二乙烯基苯共聚物、ABS树脂、酚树脂和含芳基的交联聚合物。其中,沥青(特别地,大家所称的精炼煤沥青)和糖类是优选的。沥青和糖类通过高温分解被转化为导电性碳并使阴极材料具有导电性。特别地,精炼煤沥青是非常地便宜的。同样,精炼煤沥青在煅烧期间被熔化并均匀地散布在成分粒子的表面,并通过在相对低温(650到800℃)煅烧而热分解转化为具有高导电性的碳沉积物。并且,由于导电性碳沉积物具有抑制阴极材料粒子通

过烧结而融合的作用，得到的阴极材料粒子的粒径可以有利地小。当使用糖类时，糖类含有的多个羟基作用于成分粒子的表面而产生的阴极材料强烈地防止阴极材料的晶体生长。因此，使用糖类可提供优异的抑制晶体生长作用和赋予导电性作用。

特别地，合适使用的煤沥青具有软化点为80到350℃，和热解重量-损失起始温度为350到450℃，并能够在不低于500℃和不高于800℃的温度通过高温分解和煅烧形成导电性碳。为了进一步改善阴极的性能，更优选使用软化点范围在200到300℃的精炼煤沥青。毫无疑问精炼煤沥青含有的杂质将不会负面影响阴极性能，特别优选使用具有灰分不高于5000 ppm的精炼煤沥青。

作为糖类特别地优选的是一种糖，其在不低于250℃和低于500℃的温度范围分解，并在从150℃加热直到上述温度范围的过程中至少部分地熔化至少一次，并且从中在不低于500℃和不高于800℃的温度由高温分解和煅烧形成导电性碳。这是因为具有上述特殊性质的糖类在反应期间在加热下被熔化和充分地涂覆阴极材料粒子的表面，并通过高温分解被转化为适当地沉积在产生的阴极材料粒子表面上的导电性碳，及因为其在前述过程期间可以防止晶体生长。此外，通过煅烧糖类优选形成基于煅烧前糖类的干重，按重量计至少15%，优选按重量计至少20%的导电性碳。这使得到的导电性碳的量易于控制。具有上述性质的糖类的例子包括，低聚糖例如糊精和高分子糖例如可溶性淀粉，和加热时有熔化倾向的轻微交联淀粉(例如含50%或更多直链淀粉的淀粉)。

(C)生产蓄电池阴极材料的方法

<生产方法略述>

本发明的蓄电池阴极材料通过煅烧在规定的环境和在规定温度混合阴极活性材料 Li_nFePO_4 和含Mo化合物规定时间而制备的煅烧前体来获得。

通过在Mo复合阴极材料上沉积导电性碳获得的碳沉积复合阴极材料显示比没有碳沉积的阴极材料更好的充电/放电特性。碳沉积复合阴极材料的生产步骤如下：以与前述一样的方法通过添加含Mo化合物到阴极活性材料的成分并且搅拌和研磨该混合物制备煅烧前体，在300到450℃进行煅烧前体的第一阶段煅烧(预煅烧)数个小时(例如五小时)，添加规定量的导电性碳前体(沥青例如煤沥青或糖类例如糊精)到预煅烧的产品并且研磨和搅拌该混合物，以及在规定环境下进行第二阶段煅烧(最终煅烧)从数小时到一天。

具有相对好的充电/放电特性的碳沉积复合阴极材料可以通过煅烧煅烧前体获得，所述煅烧前体通过向阴极活性材料的成分添加导电性碳前体和含 Mo 化合物(不添加其到预煅烧的产品中)并研磨和搅拌混合物而制备(在这种情况下，优选进行二阶段的煅烧过程和研磨预煅烧的产品)。

上述两种方法在添加导电性碳前体的时间方面不同，前者(其中导电性碳前体是在预煅烧后添加)是优选的，因为可以获得更好的充电/放电特性的碳沉积复合阴极材料。这样，在下文主要描述前者的方法。无论如何，在最后一方法(其中导电性碳前体在预煅烧前添加)中，煅烧前体的制备和煅烧条件的选择还可以采用和前一方法一样的方式。

<煅烧前体的制备>

该煅烧前体可以通过向阴极活性材料的干燥成分添加含Mo化合物及在行星式球磨机等中研磨和搅拌该混合物从一个小时到一天而制备。有机溶剂例如醇、酮或四氢呋喃或水可以被加到混合物中以便在湿的条件下完成混合物的研磨和搅拌。这时，当水或醇被加到与水或醇具有高反应性的化合物例如氯化钼以便在湿的条件进行该混合物的研磨和搅拌时，在该过程期间发生产生氢氧化钼或钼醇盐的反应。

当金属铁被用作阴极活性材料的成分时，煅烧前体的制备方法是混合在溶液中释放磷酸根离子的化合物、水和金属铁，向该混合物添加含Li的可降解挥发性化合物例如碳酸锂、氢氧化锂或其水合物，向反应产物添加含Mo化合物，并在湿的条件下用如上所述一样的方法研磨和搅拌该得到的混合物。在混合所述成分时，在溶液中释放磷酸根离子化合物例如磷酸、金属铁和水被首先混合和研磨以溶解并相互作用。研磨旨在向溶液中的金属铁施加剪切力以更新其表面。阴极材料的产量由此可以改善。研磨优选在自动研磨机、球磨机、珠磨机等中进行大约30分钟到10小时，这取决于研磨装置的效率。超声波辐射也对完成金属铁的溶解反应是有效的。在研磨铁时，挥发性酸例如草酸或盐酸可以被添加以提高酸浓度，或可以添加挥发性氧化剂例如氧气(空气)、过氧化氢、卤素(溴、氯等)，或卤氧化物例如次氯酸或漂白粉。添加硝酸，其是氧化性和酸性的挥发性酸，也是有效的。当反应物被加热到大约50到80℃时，反应有效地进行。上述挥发性酸和氧化剂优选以等于或小于铁从其金属态氧化成铁(II)离子需要的量使用。结果，金属铁溶解成为磷酸溶液等可以加速，并且挥发性酸和氧化剂等通过煅烧过程除去和不保留在阴极材料中。然后，在研磨以后氢氧化锂等作为锂来源被加到溶液中。在添加锂源以后如需要，优选粉碎或研磨。当研磨和搅拌在添加含Mo化合物以后进行时，制备煅烧前体。

<煅烧略述>

对通过混合如上所述的阴极材料的成分和含Mo化合物而获得的煅烧前体进行煅烧。煅烧是在适合的温度范围，通常使用从300到900℃，和适合的处理时间的煅烧条件下进行的。煅烧优选在不含氧条件下进行以免产生氧化剂杂质和促进剩余氧化剂杂质的还原。

在本发明的生产方法中，尽管煅烧可以在包括加热和随后的温度维持的单一阶段进行，但煅烧过程优选被分成两阶段，即，即在较低范围温度(通常，从室温到300-450℃的温度范围；其以下可以简称“预煅烧”)的第一煅烧阶段和在高温范围(通常在室温到煅烧完成温度(大

约500到800℃);其以下可以简称“最终煅烧”)的第二煅烧阶段。

在预煅烧时,阴极材料的成分在转变成最后的阴极材料前被加热和反应成为中间相。在这时候,多数情况下产生热解的气体。作为预煅烧应该结束的温度,选择几乎已经完成气体产生但是阴极材料作为最终产品的反应还没有完全进行的温度(换句话说,阴极材料的组成元素在第二阶段的高温范围的最终煅烧中还有空间进行再扩散和均质化)。

在预煅烧后的最终煅烧,温度被升高并维持在发生组成元素的再扩散和均质化的范围,阴极材料的反应完成,和此外可以尽可能防止通过烧结等的晶体成长。

如果生产前述碳沉积的复合阴极材料,当第二阶段煅烧在导电性碳前体已经被加到第一阶段煅烧产品中以后进行时,得到的阴极材料的性能可以进一步的改善。当使用导电性碳前体,特别是通过加热熔化的煤沥青或糖类时,优选在预煅烧后将其添加到成分以后进行最终煅烧(在从成分产生气体的几乎已经完成的中间相中),尽管其可以在预煅烧前被加到成分中(即使在这种情况下,阴极性能可以相当地改善)。这意谓着在煅烧过程的预煅烧和最终煅烧之间具有添加导电性碳前体到成分中的步骤。这有可能防止通过加热进行熔化和高温分解的导电性碳前体,例如煤沥青或糖类,由于成分放出的气体而起泡,从而熔化的碳前体可以更均匀地散布在阴极材料的表面上,允许热解碳更均匀地沉积。

这归于下列原因。

由于大部分从成分的分解产生的气体在预煅烧期间释放而在最终煅烧期间基本上地没有气体产生,在预煅烧以后添加导电性碳前体可以实现导电性碳的均匀沉积。结果,得到的阴极材料具备高表面导电性,而阴极材料的粒子牢固而稳定地结合在一起。当导电性碳前体在

预煅烧前如前所述被添加到成分中时,可以获得具有相对好的充电/放电特性的碳沉积的复合阴极材料。然而,用这种方法生产的阴极材料的性能不如在预煅烧以后通过添加导电性碳前体生产的阴极材料的性能好。这被认为是因为在预煅烧期间从成分中剧烈放出的气体使在熔化和不完全热分解状态的导电性碳前体起泡,抑制碳的均匀沉积,从而负面影响Mo的复合。

煅烧可以在预定量的氢或水(水、水汽等等),与惰性气体一起被连续给料到熔炉中同时进行。然后,获得具有比没有提供氢或水而生产的碳沉积的复合阴极材料更好的充电/放电特性的碳沉积复合阴极材料。在这种情况下,氢或水可以在煅烧过程的整个阶段添加,或特别地当温度处于不高于500°C到煅烧完成温度的范围,优选不高于400°C到煅烧完成温度的范围,更优选不高于300°C到煅烧完成温度的范围。“添加”气态氢或水汽包括在氢气存在的情况下(在氢气氛等等)进行煅烧。

<煅烧条件(在不包括导电性碳的沉积的情况下)>

煅烧前体被煅烧的条件(特别地,煅烧温度和煅烧时期)应该小心地设置。

煅烧温度越高,使复合阴极材料的成分的反应完成和稳定得越好。然而,当不包括导电性碳的沉积时,过高的煅烧温度可能引起太多的烧结和晶体生长,导致充电/放电比率特性的显著恶化(参见后面描述的实验实施例1)。因此,煅烧温度在大约600到700°C范围之内,优选在大约650到700°C范围内,和煅烧在惰性气体例如N₂或Ar下进行。当氢(包括通过热解生产氢的水)在这时候如前所述添加,得到的阴极材料的性能可以改善。

煅烧周期从数小时到三天。当该煅烧温度为大约650到700°C时,如果该煅烧周期为大约10小时或更少,得到的阴极材料中Mo固体溶液

的均匀性可能不够。如果是这样的话,发生异常的充/放电,和性能在十几次充电和放电循环以后迅速地变坏。因此,煅烧周期优选一个到两天(24到48小时)。异常的充/放电是异常行为,其中电池的内电阻随着循环的进行而增加,并且充电/放电容量和电压的关系显示间断的二阶段曲线,而其原因还没有发现。目前,其被认为是因为复合元素Mo的定位化学种类的粘结或相分离是通过 Li^+ 离子在充电和放电期间的移动诱发,而 Li^+ 离子的移动被抑制。

当煅烧温度是 700°C 或更高时,虽然没有观察到此种行为,烧结和阴极材料晶体的生长被促进并且不能获得好的电池性能。因此,应该选择比10小时短的合适周期作为煅烧周期。具有金属Li阳极和使用在良好条件下生产的Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料的电池组在室温下显示大的充电/放电容量(对硬币-型蓄电池而言在充电/放电电流密度为 0.5 mA/cm^2 时为大约 150 mAh/g 和对具有薄膜阴极的蓄电池而言在比率 0.5C 时大约 135 mAh/g (比率 2C 时大约 120 mAh/g)),和如后面描述的实施例所示的良好的充电/放电循环特性。

为获得均匀性好的阴极材料,优选在煅烧的第一和第二阶段(预煅烧和最终煅烧)之间完全地粉碎和搅拌预煅烧的产品并在前述规定的温度进行第二阶段煅烧(最终煅烧)。

<煅烧条件(在包括导电性碳沉积的情况下)>

最终煅烧温度当包括导电性碳沉积时也是非常重要的。最终煅烧温度优选比不包括导电性碳沉积的情况下的温度高(例如, 750 到 800°C)。当煅烧温度高时,Mo分配的均匀性可能会不够。因此,选择煅烧周期10小时或更少。当碳沉积的复合阴极材料的生产方法是将来源于沥青例如煤沥青或糖类例如糊精的导电的热解碳沉积在Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料上,如果最终煅烧温度不高于 750°C ,得到的阴极材料在充电/放电循环期间显示与没有碳沉积的Mo复合阴极材料相同的异常行为。也就是说,电池的内电阻随着循环的进行而增加,以及充

电/放电容量和电压的关系显示间断的二阶段曲线并且性能恶化(参见后述的实验实施例2)。就碳沉积Mo复合阴极材料来说,这样异常的充/放电经常在较早的阶段发现,即在充/放电的几个循环之内。

然而,在温度高于大约750℃,例如775℃,和惰性气体中经受最终煅烧的碳沉积复合阴极材料不显示该异常行为。这被假设是因为,通过采用比较高的最终煅烧温度,Mo的分配是均匀和稳定的。如后述的实施例所示,已经发现具有金属Li阳极和使用如此获得的Mo/碳/LiFePO₄复合阴极材料的电池组在室温下显示充电/放电容量接近于理论容量(170 mAh/g)(对硬币-型蓄电池而言在充/放电电流密度为0.5 mA/cm²时大约160 mAh/g或更高,和对具有薄膜阴极的蓄电池而言在比率0.5C时为大约155 mAh/g(比率2C时为大约140 mAh/g)),并具有长周期寿命和好的比率特性。就碳沉积复合阴极材料而言,与不沉积碳的阴极材料不同,即使当煅烧在775℃高温下进行没有发生性能的恶化例如容量下降。这被认为是因为阴极材料的导电性通过复合Mo和沉积导电性碳而改进,并因为由于沉积碳抑制烧结和晶体生长以防止阴极材料粒子尺寸的增加导致Li离子可以在阴极材料粒子中容易地移动。因此,在上述条件下碳沉积的复合阴极材料具有非常高的性能和稳定性。

导电性碳沉积物的量基于Mo复合阴极材料和导电性碳总量按重量计优选在大约0.5到5%的范围内,这取决于Mo复合阴极材料晶体颗粒的大小。优选地,当晶体颗粒大小为大约50到100 nm时,导电性碳沉积物的量按重量计为大约1到2%,和当晶体颗粒大小为大约150到300 nm时,按重量计为2.5到5%。当碳沉积物的量小于上述范围时,致导电性作用低。当碳沉积物的量太大时,沉积碳抑制Li⁺离子在阴极材料的晶体颗粒表面上的移动。在两种情况下,充电/放电性能趋向于下降。为沉积适合量的碳,优选根据预先获得的碳前体在高温分解碳化时的失重率,决定作为待添加碳前体,沥青例如煤沥青和/或糖类例如糊精的量。

(D)蓄电池

使用如上所述获得的本发明的阴极材料的蓄电池的例子包括金属锂电池、锂离子电池和锂聚合物电池。

以锂离子电池为例，在下文对蓄电池的基本构成进行描述。锂离子电池是蓄电池，特征在于 Li^+ 离子在充电和放电时在阳极活性材料和阴极活性材料之间往复运动(参见图1)，通常称作“摇椅型”或“羽毛球往返移动型”。在图1中阳极指定为10，电解质指定为20，阴极指定为30，外电路指定为40(电源/负载)，C指在充电状态，D指在放电状态。

在充电期间， Li^+ 离子被插入阳极中(碳，例如石墨被用于当前-可利用的电池)以形成嵌入化合物(在这时候，当 Li^+ 排出的阴极被氧化时阳极碳被还原)。在放电期间， Li^+ 离子被插入阳极中以形成铁化合物-锂复合物(在这时候，当 Li^+ 排出的阳极被氧化返回到石墨等时阴极的铁被还原)。在充电和放电期间， Li^+ 离子来回移动并强行通过电解质以运输电荷。作为电解质，使用通过将电解质盐类例如 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 或 LiClO_4 溶解在环状有机溶剂例如碳酸亚乙酯、丙烯碳酸酯或 γ -丁内酯和链有机溶剂例如碳酸二甲酯或乙基甲基碳酸酯中而制备的液体电解质；通过浸渍上述电解质到聚合物凝胶物质中而制备的凝胶电解质；或通过浸渍上述液体电解质到部分交联聚环氧乙烷中而制备的固体聚合物电解质。当使用液体电解质时，阴极和阳极必须通过在其间插入由聚烯烃等制成的多孔性隔离膜(分离器)而彼此绝缘以防止它们短路。阴极和阳极的生产方法是分别添加预定量的致导电性材料例如炭黑，和粘合剂例如合成树脂例如聚四氟乙烯，聚偏二氟乙烯或氟树脂，或合成橡胶例如乙丙橡胶，到阴极或阳极材料，用或不用极性有机溶剂捏制该混合物并将揉捏了的混合物形成薄膜。然后，使用金属箔或金属滤网进行电流收集以构建电池组。当金属锂用于阳极，在阳极充电和放电时发生 $\text{Li}(\text{O})$ 和 Li^+ 之间的跃迁，并从而形成电池组。

作为蓄电池的结构，可以如下文所述的实施例所示采用硬币型锂蓄电池，其通过合并硬币型电池盒中的小球型阴极和封闭盒子而形成，以及采用包括镀膜的薄层阴极的锂蓄电池。

本发明人将含 Mo^{5+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 等的化合物添加到磷酸锂铁成分并锻烧该混合物以获得具有复合的元素的阴极材料，并检查该材料的充电/放电行为。结果，发现Mo最有效改善充电/放电性能。尽管这些元素由于不同类型的化合物被用作待复合的元素的成分而不能以相同的方式处理，改善充电/放电容量的作用的排列顺序如下(其也将显示于后述的比较实施例中)。

[作用顺序]

$\text{Mo} \gg \text{Cr} \approx \text{Cu} \approx \text{V} \approx \text{Sn} \geq (\text{无添加剂}) \geq \text{Nb} \approx \text{Zr} \approx \text{Ti} \geq \text{Mg}$

尽管Mo复合对阴极材料作用的机制目前还没有明白，有可能Mo作为掺杂剂作用于阴极材料并改善还原形式 LiFePO_4 和氧化形式 FePO_4 的导电性。除静电荷补偿效应之外，有可能在阴极材料 $\text{Li}_n\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ 的中央金属元素 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和Mo离子类型的氧化还原对(其可以是大量氧化形式)之间发生动态交互作用。例如有可能Mo(其可以以多种价态存在)在用于3到4 V电动势的锂电池阴极材料例如 LiFePO_4 的中央金属元素的氧化还原电位附近具有一个或多个氧化还原电位(例如，电极电势 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 和/或 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}$)，并且它们在充电和放电期间担当Fe的氧化/还原的介质产生可以容易地为阴极材料提供传导电子或空穴的状态。

如前所述，在发明人评估中，文献3和4公开的元素没有作用，但例如V、Sn、Cr和Cu之外的元素有作用，而尤其是Mo具有突出的作用。据认为这些元素可以在电位接近于磷酸锂铁阴极的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原电位形成稳定的氧化还原离子对，并且这与上述判断一致。

下文将对橄榄石型锂铁(II)磷酸盐和Li排出的氧化形式铁(III)磷酸盐之间的关系和对电极氧化还原和 Li^+ 离子移动行为之间的关系的主要假说进行描述。

如前所述,共存于单晶界面的两侧还原形式磷酸锂铁和Li排出的氧化形式磷酸铁的体积比在充电和放电期间改变。当全充电时,完成Li排出的氧化形式的转化。当全放电时,完成Li插入的还原形式的转化。

为简化该现象,如图2所示阴极材料粒子附近的二维模型是有用的。图2a到2c分别图解充电过程最初的、中间的和最后阶段(Li排出的电极氧化),而图2d到2f分别图解放电过程最初的、中间的和最后阶段(Li插入电极还原)。阴极材料粒子的元素沿着X轴以其一边和位置在Y轴上的集电器材料(其相当于包括沉积在阴极材料上的导电性碳的导电附件)的一边接触。阴极材料元素的另三侧面与电解质接触,并在x轴方向施加电场。当阴极材料如在该阴极系统中具有低导电率时,据认为,在图2a显示的充电最初阶段,在集电器材料、阴极材料和电解质三相会合的角落开始电极还原,作为第一相的Li已经完全插入其中的还原形式 LiFePO_4 和作为第二相的其中Li已经完全排出的氧化形式 FePO_4 之间的界面随着充电进行在x轴方向移动。在这时候, Li^+ 离子穿透Li排出的 FePO_4 和Li插入的 LiFePO_4 是困难的。因此,很可能 Li^+ 离子沿两相间的界面移动到电解质中,如图所示(当在 LiFePO_4 中有Li丢失位置和在 FePO_4 中有Li剩余位置时,一些 Li^+ 离子可以穿越它们使得所述位置重排)。另一方面,电子必然地走至外电路通过氧化形式 FePO_4 和集电器材料。在恒定电流充电期间的稳定状态下,还原发生在界面上一点以满足电中性。当一个 Li^+ 离子沿界面移动, Li^+ 离子在x和y方向的分速度相等,但是与同时产生并穿越 FePO_4 的电子分别在x和y方向的分速度相反(速度矢量通过图2的箭头所示)。因此,当 Li^+ 离子和电子的局部移动速度矢量在所有的界面被整合, Li^+ 离子和电子总体上沿着X轴反方向移动。在这时候,如果Li-排出的氧化形式 FePO_4 的导电

性是低的，电极氧化和 Li^+ 离子的移动都被抑制。特别地，据认为由于Li-排出的氧化形式 FePO_4 中的电子不得不在如图2b和2c显示的充电中间和最后阶段长距离移动，产生大的极化以提高电压。如果该Li-排出的氧化形式 FePO_4 是高绝缘的，如图2c所示的最后阶段不能达到而且充电必须在活性材料的利用率是非常低的情况下完成。

在放电期间，如图2d到2f所示发生正好相反的过程。也就是说，Li插入的电极还原从集电器材料、阴极材料和电解质三相会合的角落开始，该界面随着放电进行沿着x轴方向移动。然后，在图2e和2f所示的放电中间和最后阶段，由于电子不得不在Li插入的还原形式 LiFePO_4 中长距离移动，发生大的极化而降低放电电压。这些代表在恒定电流下充放电期间使用该阴极系统的蓄电池的电压真实变化。

出于如上的原因，在该阴极系统中，据认为其显著有利地增加Li插入的还原形式 LiFePO_4 和Li排出的氧化形式 FePO_4 的导电性以促进电极氧化还原和 Li^+ 离子的排出/插入，改善活性材料的利用率(充电/放电容量)和降低极化以实现好的比率特性。

本发明的Mo的复合对此具有大的作用并抑制图2b和2c所示的充电中间和最后阶段及图2e和2f所示的放电中间和最后阶段的极化的增加。因此，充电/放电电压曲线可以对大的充电/放电极限范围是平坦的，并可以实现活性材料的高利用率(在1C比率时大约75%)。本发明中与Mo的复合相组合的合适的导电性碳的沉积对应于图2所示的将阴极材料粒子元素的另三个侧面与集电器材料接触。然后，据认为由于集电器材料、阴极材料和电解质会合的三相界面因此增加，Mo复合的作用协同地增强。如上所述，假定当Mo复合和导电性碳的沉积是联合的，可以实现活性材料的高利用率(在1C比率时大约88%)，而电池组容量-电压特性曲线在已供给相当于接近理论容量的充电/放电容量的足够的电流以后显示电压激增或降低。

下列实施例将进一步更详细地描述本发明。然而本发明不应该限制于这些实施例。

实施例1

(1)阴极材料的制备

Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料通过下列方法合成。

4.4975 g $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd. 产品)、3.3015 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特级; Wako Pure Chemical Industries Ltd. 产品) 和 1.0423 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (特级; Wako Pure Chemical Industries Ltd. 产品) 的混合物与大约1.5倍混合物体积的乙醇混合。得到的混合物在行星式球磨机用2 mm氧化锆珠和氧化锆盆粉碎和搅拌1.5小时并在50°C在减压下干燥。干燥的混合物用0.1366g(基于 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中Fe的元素比, 相当于2mol%)五氯化钼 MoCl_5 (Wako Pure Chemical Industries Ltd. 产品) 混合, 得到的混合物在自动的玛瑙研钵研磨并搅拌1.5小时以获得煅烧前体。该煅烧前体在矾土坩埚中400°C下进行预煅烧五小时, 同时以流速200 l/min给料纯的 N_2 气。预煅烧的产物在玛瑙研钵研磨15分钟, 并在相同的气氛和675°C下进行最终煅烧24小时(在加热前给气, 并在煅烧进程中持续供给气体直到煅烧产品冷却之后)。根据粉末X射线衍射分析的结果, 如此获得的阴极材料显示与具有橄榄石型晶体结构的 LiFePO_4 相同的峰, 并且没有观察到由杂质产生的晶体衍射峰。X射线衍射分析的结果显示于图3。

ICP发射光谱法对阴极材料的元素分析表明其组成为 $(\text{Li}:\text{Fe}:\text{Mo}:\text{P}:\text{O})=(0.98:1.02:0.017:1:4.73)$ (相对于磷(P)元素摩尔比; 氧(O)的量是计算值)。为方便起见, 添加的元素例如Mo的量在下文中不通过实际含量而是通过基于Fe(或P)的摩尔百分数来表示。如前所述, 在生产Mo复合阴极材料时如果最终煅烧周期不足, 可能发生充电/放电电压显示二阶段曲线的异常现象并且其性能随着充电/放电循环的进行变坏(其经常, 然而并非总是, 在最终煅烧周期为大约10小时发生)。

该现象可以通过完全地粉碎和搅拌 MoCl_5 并采用足够长的最终煅烧周期而避免。

(2) 蓄电池的制作

阴极材料、乙炔黑[Denka Black(注册商标)、Denki Kagaku Kogyo K.K.产品; 50%压缩产品]作为致导电性的材料而未烧结的PTFE(聚四氟乙烯)粉末作为粘合剂以70:25:5的重量比混合并捏制。揉捏了的混合物被轧制成厚度0.6 mm的板, 该板被冲出直径1.0 cm的圆盘以形成小球作为阴极。

金属钛屏和金属镍屏被分别通过点焊焊接成阴极和阳极电流集电器, 形成由不锈钢(模型号CR2032)构成的硬币型电池盒。由金属锂箔构成的阴极和阳极被安装在具有置于阴极和阳极之间的多孔聚乙烯分离膜(E-25, Tonen Chemical Corp产品)的电池盒中。电池盒充满1 M LiPF_6 的碳酸二甲酯和碳酸亚乙酯 1:1 混合溶剂(Tomiyama Pure Chemical Industries Ltd.产品)的溶液作为电解质溶液, 然后封口以制作硬币型锂蓄电池。全部的装配阴极和阳极、分离膜、和电解质到电池组中的过程在干燥氩气-净化的手套箱中进行。

具有如上所述生产的阴极材料的蓄电池在恒定电流下以每阴极小球表观面积的电流密度 0.5 mA/cm^2 在工作电压范围3.0到4.0 V在 25°C 被重复地充电和放电。第一、第十和第二十次循环的放电容量如表1所示。第三次循环的充电/放电容量和电压特性显示于图4(在电流密度 1.6 mA/cm^2 的特性也显示于图4)。电池的循环充电/放电特性显示于图5。在下面的实施例、比较实施例和实验实施例中, 用包括添加的元素例如钼, 碳除外(导电性碳沉积的重量已校准)的阴极活性材料的净重校准容量值。

如表1和图4和5所示, 当使用本发明的Mo复合的磷酸锂铁阴极材料时, 在充电/放电电流密度 0.5 mA/cm^2 获得用于阴极系统的高达153

mAh/g的大初始容量。同样，尽管观察到轻微的容量下降，获得相对稳定的循环充电/放电特性。

比较实施例1

重复如实施例1相同的方法，除了不添加MoCl₅到干燥的混合物以制备不含添加剂例如Mo的LiFePO₄阴极材料，与实施例1中2 mol% Mo复合阴极材料相反。硬币型电池使用阴极材料以与实施例1一样的方法制作，评价该电池的特性。电池在第一、第十和第二十次循环的放电容量显示于表1，电池循环充电/放电的特性显示于图5。

表1

放电循环	硬币型蓄电池放电容量(mAh/g) (电流密度: 0.5mA/cm ² h)		
	第一次	第十次	第二十次
实施例 1(添加 2 mol%的 Mo, 675℃, 24 小时)	153	148	144
对比实施例 1(不添加 Mo, 675℃, 24 小时)	141	113	94

如表1和图5所示，使用实施例1的Mo复合阴极材料硬币型电池具有大的初始放电容量并显示比比较实施例1的无添加剂的阴极材料较少的循环恶化。这被假设因为Li-插入的还原形式LiFePO₄和Li-排出的氧化形式FePO₄的导电性都随阴极材料被Mo复合而改善。

实施例2

成分以与实施例1相同的比例混合，并通过与实施例1相同的方法合成到Mo复合阴极材料中。阴极膜镀层薄板比上述球型阴极更实用，通过下列方法使用复合阴极材料制备，并评价该锂蓄电池的特性。

用45 μm目筛调整 2 mol% Mo复合阴极材料粉末的粒径。阴极材料、乙炔黑[Denka Black(注册商标)、Denki Kagaku Kogyo K.K.产品; 50%压缩产品]作为致导电性的材料和12%聚偏二氟乙烯PVDF/N-甲基

吡咯烷酮(NMP)溶液(Kureha Chemical Industry Co. Ltd产品)以85:5:10(如PVDF)的重量比混合。添加N-甲基吡咯烷酮(NMP)(水含量:少于50 ppm, Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)以调整混合物的粘稠度,混合物在去除泡沫混合器中搅拌以制备阴极混合物涂层墨。该墨被均匀地分布到厚度20 μm 的铝箔并在80℃空气干燥,卷压铝箔获得具有涂层厚度80 μm 的阴极膜镀层薄板。前述的多孔聚烯烃分离膜E-25,过量的金属Li箔阳极,和阴极膜镀层板被合并到不锈钢可分析的小型电池(绝缘部分由聚氟乙烯制成)。电池盒充满1 M LiPF_6 的碳酸二甲酯和碳酸亚乙酯1:1混合溶剂(Tomiyama Pure Chemical Industries Ltd.产品)的溶液作为电解质溶液,然后封口以制作锂蓄电池。对蓄电池进行循环充电/放电试验以评价蓄电池的特性。蓄电池在规定的电流密度(比率)在工作电压范围3.0到4.0 V在恒定电流下在25℃交替地充电和放电。结果概括成表2。

表2

实施例2(添加2 mol%的Mo, 675℃, 24小时)		板状阴极蓄电池的放电容量(mAh/g)		
放电循环		第一次	第十次	第二十次
电流密度 (mA/cm ²)(C比 例)	1.0(0.5C)	135	134	133
	4.0(2.0C)	118	116	115
	10.0(5.0C)	87	85	83

如图2所示,使用2 mol% Mo复合阴极膜镀层板的蓄电池具有可与实施例1的球型阴极的硬币型电池相比的容量,并可在1C比率(2 mA/cm²)或更高的高电流密度下操作。循环特性为比球型阴极电池稍好。表2中2.0C和0.5C比率的放电容量大于文献4显示的数据的对应值。

实施例2的Mo复合阴极膜镀层板当与石墨的碳膜阳极、内消旋碳微珠(MCMB)等组合可以形成实用的、高性能的锂离子蓄电池。

实施例3

重复实施例1相同的方法除了添加的 MoCl_5 的量减少到0.0683g,

为实施例1中使用量的一半，最终煅烧周期缩短到10小时以制备1 mol% Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料，与实施例1的2 mol% Mo复合阴极材料相反。硬币型电池使用阴极材料以与实施例1一样的方法制作并评价该电池的特性。

电池在每阴极球表观面积的电流密度 0.5 mA/cm^2 在工作电压范围3.0到4.0 V在 25°C 被重复地充电和放电。电池第一、第十和第二十次循环的放电容量如表3所示。在该实施例中，如前所述，随着循环的进行没有观察到充电/放电电压的二阶段曲线。

在下面比较实施例2到10中，评价没有添加Mo的情形和使用除了Mo之外的元素的情形中的特性以比较实施例3中Mo与其他元素的作用。

比较实施例2

重复比较实施例1相同的方法，除了最终煅烧周期缩短到10小时以获得不含添加剂例如Mo的 LiFePO_4 阴极材料。使用阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池，并评价该蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例3

重复实施例3相同的方法，除了添加0.0146 g氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (粒径: $0.6 \mu\text{m}$, 纯度: 97%; Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Mg复合的 LiFePO_4 阴极材料，与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Mg复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池，并评价该蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例4

重复实施例3相同的方法，除了添加0.0851 g钛丁醇盐单体

$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Ti复合的 LiFePO_4 阴极材料,与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Ti复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池,并评价该蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例5

重复实施例3相同的方法,除了添加0.0796 g 铌乙醇盐 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Nb复合的 LiFePO_4 阴极材料,与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Nb复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池,并评价该蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例6

重复实施例3相同的方法,除了添加0.1128g 锆丁醇盐(Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)的85%丁醇溶液代替 MoCl_5 制备1 mol% Zr复合的 LiFePO_4 阴极材料,与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Zr复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池,并评价该蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例7

重复实施例3相同的方法,除了添加0.0328 g 氧钒基草酸盐n-水合物 $\text{VOC}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (假定加入的水合分子数是2; Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% V复合的 LiFePO_4 阴极材料,与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用V复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池,并评价蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例8

重复实施例3相同的方法，除了添加0.0499g醋酸铜1水合物 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Cu复合的 LiFePO_4 阴极材料，与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Cu复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池，并评价蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例9

重复实施例3相同的方法，除了添加0.0517 g草酸亚锡 SnC_2O_4 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Sn复合的 LiFePO_4 阴极材料，与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Sn复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池，并评价蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

比较实施例10

重复实施例3相同的方法，除了添加0.0278g乙酸铬 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)代替 MoCl_5 制备1 mol% Cr复合的 LiFePO_4 阴极材料，与实施例3的1 mol% Mo复合阴极材料相反。使用Cr复合的 LiFePO_4 阴极材料以与实施例1一样的方法制作硬币型蓄电池，并评价蓄电池的特性。放电容量的测量结果显示于表3。

表3

放电循环	硬币型蓄电池放电容量(mAh/g)(电流密度: 0.5mA/cm ² h)		
	第一次	第十次	第二十次
实施例 3(添加 1 mol% Mo, 675℃, 10 小时)	151	147	142
对比实施例 2(不添加 Mo, 675℃, 10 小时)	142	114	94
对比实施例 3(添加 1 mol% Mg, 675℃, 10 小时)	141	95	80
对比实施例 4(添加 1 mol% Ti, 675℃, 10 小时)	146	103	85
对比实施例 5(添加 1 mol% Nb, 675℃, 10 小时)	141	105	91
对比实施例 6(添加 1 mol% Zr, 675℃, 10 小时)	143	106	88
对比实施例 7(添加 1 mol% V, 675℃, 10 小时)	147	117	104
对比实施例 8(添加 1 mol% Cu, 675℃, 10 小时)	150	123	106
对比实施例 9(添加 1 mol% Sn, 675℃, 10 小时)	142	119	99
对比实施例 10(添加 1 mol% Cr, 675℃, 10 小时)	148	118	102

如表3所示, Mo的电池组容量增加作用比其他元素显著地高, 并且除了Mo以外的元素均没有显著的作用。然而, Cu、Cr、V和Sn看来具有小的增加电池组容量的作用。另一方面, Mg、Ti、Zr和Nb没有效果, 或者说, 使用这些元素的阴极材料的结果劣于没有添加剂的阴极材料的结果。

实验实施例1

Mo复合条件的研究

为揭示生产优选的Mo复合的磷酸锂铁阴极材料的条件, 调查添加的Mo量和最终煅烧温度对Mo复合阴极放电容量的影响。以与实施例1基本上一样的方法(电流密度: 0.5mA/cm²)测量放电容量。

图6是显示使用添加不同量Mo在固定的最终煅烧温度675℃生产的硬币型蓄电池放电容量差异的图。如图6所示, 当基于添加的Fe, 按照元素比值只有0.1 mol% Mo, 电池组容量比使用无添加剂阴极材料的电池的大。当添加大约0.5到3 mol% Mo时, 电池组容量是最大值, 随着Mo的量增加逐渐地降低。然而, 即使当添加5 mol% Mo, 没有观察到大的容量下降。

图7是显示使用基于成分中的Fe添加2 mol% Mo在最终煅烧温度775℃生产的硬币型蓄电池放电容量差异的图。

如图7所示,从煅烧温度大约575℃的点开始蓄电池放电逐渐地增加,当煅烧温度大约625到675℃达到最大值。当煅烧温度是725℃或更高,蓄电池放电容量急剧地降低。在煅烧温度大约700℃附近容量迅速地降低的原因被认为是如下:由于烧结和晶体阴极材料的生长在该温度范围被加速及其粒径增加,Li离子在阴极材料晶体中的移动被抑制。优选的温度范围不适用于如下所述的具有抑制粒径增加作用的导电性碳沉积的Mo复合材料。

实施例4

导电性碳沉积的Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料的制备

Mo复合的 LiFePO_4 阴极材料通过下列方法合成。

根据实施例1相同的方法和条件,4.4975 g $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)、3.3015 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特级;Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)和1.0423 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (特级,Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)的混合物与大约1.5倍混合物体积的乙醇混合。得到的混合物在行星式球磨机中用2 mm氧化锆珠和氧化锆盆粉碎和搅拌1.5小时并在50℃在减压下干燥。干燥的混合物用0.0683g(基于Fe在 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的Fe元素相当于1mol%)的五氯化钼 MoCl_5 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)混合,得到的混合物在自动的玛瑙研钵研磨并搅拌1.5小时以获得煅烧前体。该煅烧前体在矾土坩埚在400℃进行预煅烧五小时,同时以流速200 ml/min给料纯的 N_2 气。0.0979克软化温度250℃的精炼煤沥青(MCP-250; Adchemco Corp.产品)被添加到1.9075 g的预煅烧的产物中。混合物在玛瑙研钵研磨15分钟并在相同的气氛下在775℃进行最终煅烧10小时(在加热前通气并在煅烧过程中持续供给气体直到煅烧产品冷却后)。根据粉末X射线衍射分析的结

果，如此获得的阴极材料显示与具有橄榄石型晶体结构的 LiFePO_4 相同的峰，并且没有观察到由杂质产生的晶体衍射峰。X射线衍射分析的结果显示于图8。

元素分析结果显示包含通过精炼煤沥青高温分解产生的按重量计算3.92%的碳，但没有观察到对应于石墨晶体的衍射峰，假定形成具有无定形碳的复合材料。ICP发射光谱法对阴极材料的元素分析表明其组成为 $(\text{Li}:\text{Fe}:\text{Mo}:\text{P}:\text{O})=(1.03:1.08:0.0089:1:4.44)$ (相对于磷(P)的元素摩尔比；氧(O)的量是计算值)。

(2) 蓄电池的制作

以与实施例1一样的方法制造硬币型锂蓄电池。该硬币型蓄电池在恒定电流下以每阴极球表观面积的电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 在工作电压范围3.0到4.0 V在 25°C 被重复地充电和放电。第一、第十和第二十次循环的放电容量如表4所示。第三次循环的充电/放电容量和电压特性显示于图9(在电流密度 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的特性也显示于图9)。在第三和第十次循环的特性曲线放大图显示于表10，电池循环充电/放电特性显示于图11。

如表4和图9到11所示，当使用本发明的Mo复合材料磷酸锂铁阴极材料时，在充电/放电电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 获得 164mAh/g 大的容量，其接近 LiFePO_4 阴极系统的理论容量(170mAh/g)，以及获得很稳定的循环充电/放电特性。如图9和10所示，电压非常平坦几乎贯穿充电和放电过程，并显示电池组阴极理想的电压分布图，其中在充电和放电过程结束时出现急剧上升和下降。从图10和11可以了解，从循环充电/放电的开始到大约第十次循环放电容量稍增加。这对其上沉积有导电性碳的阴极材料是特有的现象。

比较实施例11

重复如实施例4相同的方法，除了不添加 MoCl_5 到干燥的混合物以

获得导电性碳沉积的 LiFePO_4 阴极材料(不含Mo), 与实施例4的1mol% Mo复合阴极材料相反。阴极材料中的碳含量按重量计算是3.67%。使用阴极材料以与实施例4一样的方法制作硬币型蓄电池, 并评价该蓄电池的特性。蓄电池在第一、第十和第二十次循环的放电容量显示于表4, 蓄电池循环充电/放电的特性显示于图11。

如表4和图11所示, 很明显实施例4的使用导电性碳沉积的Mo复合材料 LiFePO_4 阴极材料的硬币型电池与使用比较实施例11的导电性碳沉积的阴极材料(不含Mo)的电池比较, 具有明显地更大的初始放电容量和更好的循环充电/放电特性, 其总的来说可以被认为具有很高性能。这被假设是因为阴极活性材料、电解质和集电器材料汇合的界面(开始阴极氧化还原处)通过导电性碳的沉积而急剧地增加, 和活性材料利用率改善, 并且通过Mo复合材料 LiFePO_4 阴极材料本身导电性的改善, 充电/放电特性得到改进。

表4

放电循环	硬币型蓄电池放电容量 (mAh/g) (电流密度: 0.5mA/cm ² h)		
	第一次	第十次	第二十次
实施例 4(3.92%重量的导电性碳, 添加 1 mol% Mo , 775℃, 10 小时)	159	164	163
对比实施例 11(3.67%重量的导电性碳, 不添加 Mo , 775℃, 10 小时)	149	152	149

实施例 5

成分以与实施例4相同的比例混合并通过与实施例4相同的方法合成到导电性碳沉积的Mo复合 LiFePO_4 阴极材料中。阴极膜镀层板比球型阴极更实用, 通过与实施例2相同的方法使用复合阴极材料制备, 评价该锂蓄电池的特性。结果概括成表5。

如表5所示, 使用2 mol% Mo复合膜板作为阴极的蓄电池具有与

实施例1的球型阴极的硬币型蓄电池可比的容量，可在1C比率(2 mA/cm²)或更高的高电流密度下操作而不导致任何问题，并具有好的循环特性。表5中所有比率的放电容量大于文献4显示的数据的对应值。

使用实施例5的Mo复合模板的阴极当与石墨的含碳的膜阳极、内消旋碳的微珠(MCMB)等组合时可以形成实用的、高性能的锂离子蓄电池。该电池因为其具有大容量和好的比率特性，适用于动力系统包括电动车辆和混合动力车辆以及便携式装置例如移动电话。

表5

实施例 5(3.92%重量的导电性碳，添加 1mol% Mo，775°C，10 小时)		具有板状阴极的蓄电池放电容量 (mAh/g)		
放电循环		第一次	第十次	第二十次
电流密度(mAh/cm ²) (C 比率)	1.0(5.0C)	150	154	154
	4.0(2.0C)	136	140	139
	10.0(5.0C)	116	120	119

实验实施例2

碳沉积条件和Mo混合条件的研究

为揭示生产优选的导电性碳沉积的Mo复合LiFePO₄阴极材料的条件，将描述最终煅烧温度对复合阴极放电容量的影响。在与实施例1基本上相同的条件下进行测量。

图12显示在添加的Mo量和导电性碳沉积量被分别固定为基于成分中的铁为1 mol%和按重量计算大约4%，但煅烧温度改变的情况下，硬币型电池(电流密度0.5 mA/cm²)放电容量的差异。

如图12所示，从煅烧温度大约575°C的点开始蓄电池放电逐渐地增加，即使当煅烧温度高于大约625到6750仍持续增加。当该煅烧温

度是775℃时,可以获得具有非常高性能的阴极材料。这与没有沉积导电性碳的情况非常不同,并表明当导电性碳沉积在阴极活性材料的表面上,烧结和晶体生长被抑制,即使煅烧是在高于700℃的温度下进行和 Li^+ 离子可以顺利地活性材料粒子中移动的状态得以维持。

如前所述,当在生产导电性碳沉积的Mo复合阴极材料中最终煅烧在温度不高于750℃下进行,随着充电/放电循环的发展,充电/放电电压特性趋于显示异常行为(特别地,该行为经常地出现在放电期间。该现象经常在前述没有导电性碳沉积时观察到)。作为典型例,在725℃经受最终煅烧10小时的阴极材料充电/放电特性显示于图13和14。图13和14显示添加的Mo量为基于成分中的铁为1 mol%和导电性碳沉积物的量按重量计算为3.87%的情形中的数据。

显示于图13的在725℃煅烧的阴极材料第三次循环的充/放电曲线显示类似于图9所示在775℃煅烧的阴极材料的良好阴极特性,除了容量稍小,在充电/放电期间极化稍大和充电/放电库仑效率稍差之外。在第十次循环(电流密度 0.5 mA/cm^2),然而,在充电/放电期间的极化明显的大以及在图14显示的放电侧观察到异常电压步骤。在那之后的循环中,多数情况下状况逐渐地转坏和性能变坏。异常行为的原因仍是未知的,但它被认为是因为通过充电和放电发生Mo化学物的相分离和沉淀以及抑制 Li^+ 离子的移动。应当理解,当最终煅烧是在不低于750℃例如775℃下进行,该问题是可以避免的,因为Mo的结构在高温煅烧的时候通过退火而被统一。最终煅烧优选在温度范围大约775到800℃进行,因为当最终煅烧在温度不低于大约850℃进行时,活性材料 LiFePO_4 被热分解引起组成的改变以及不可避免地发生烧结。

实施例6

为了测定Mo在Mo复合材料磷酸锂铁 LiFePO_4 阴极材料中的存在状态,使用固定量的五氯化钼 MoCl_5 与不同量的含锂离子 Li^+ 、铁离子 Fe^{2+} 或磷酸根离子 PO_4^{3-} 的成分生产阴极材料,并进行实验评价对晶体结构

和电池的充/放电行为的影响。在实验中，添加相对大量的Mo(基于Li、Fe或P为5 mol%)而不考虑阴极材料性能的优化，从而结构的改变和对充/放电行为的影响是显然的。没有添加导电性碳前体。

引入成分以使作为基本组分的Li、Fe、磷酸根离子和Mo的组分的摩尔比为 $\text{Li:Fe:P:Mo}=1:1:1:0.05$ ，并生产阴极材料(其以下简称为“样品A”)。

3.5979 g $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)、2.3006g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特级; Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)和0.8393 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (特级Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)的混合物与大约1.5倍混合物体积的异丙醇混合。得到的混合物在行星式球磨机用2 mm氧化锆珠和氧化锆盆粉碎和搅拌1.5小时并在50℃在减压下干燥。干燥的混合物用0.2732g(其基于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中P的元素比，相当于5 mol%)五氯化钼 MoCl_5 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品)混合，得到的混合物在自动的玛瑙研钵研磨并搅拌1.5小时以获得煅烧前体。该煅烧前体在矾土坩埚在400℃进行预煅烧5小时，同时以流速200 ml/min给料纯的 N_2 气。预煅烧的产品在玛瑙研钵研磨15分钟并在相同的气氛下在675℃进行最终煅烧10小时(在加热前给气并在煅烧过程中持续供给气体直到煅烧产品冷却后)。

ICP发射光谱法对样品A的元素分析表明其组成为 $(\text{Li:Fe:Mo:P:O})=(1.01:1.01:0.045:1:3.94)$ (相对于磷(P)元素摩尔比; 氧(O)的量是计算值)。根据粉末X射线衍射分析结果，大部份样品A显示与具有橄榄石型晶体结构的 LiFePO_4 相同的峰。尽管没有明显观察到由杂质产生的衍射峰，只暗示少量 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ (钼铁矿)存在[在该实验中，测量使用比实施例1和4更高灵敏度的装置(自动的X射线衍射系统RINT2000/PC, Regaku Corporation产品)]。X射线衍射分析的结果显示于图15。

制备所述成分以使作为基本组成的Li、Fe、磷酸根离子和Mo组成的摩尔比如下，并生产阴极材料B、C和D。也就是说，样品B、C和D通过与制备样品A相同的方法生产，除了LiOH.H₂O(样品B)、FeC₂O₄.2H₂O(样品C)或NH₄H₂PO₄(样品D)分别为对应于样品A中的0.95倍。

样品B Li:Fe:P:Mo= 0.95:1:1:0.05

样品C Li:Fe:P:Mo= 1:0.95:1:0.05

样品D Li:Fe:P:Mo= 1:1:0.95:0.05

ICP发射光谱法对样品的元素分析表明，样品B、C和D的组成分别为 (Li:Fe:Mo:P:O) = (0.95:1.01:0.044:1:3.96)、(Li:Fe:Mo:P:O)=0.99:0.95:0.046:1:3.95)和 (Li:Fe:Mo:P:O)=(1.05:1.05:0.048:1:3.96)(相对于磷(P)元素摩尔比；氧(O)的量是计算值)。

样品的粉末X射线衍射分析结果也显示于图15。样品B和C显示与具有橄榄石型晶体结构LiFePO₄相同的峰，并且没有观察到杂质产生衍射峰。样品D显示与具有橄榄石型晶体结构的LiFePO₄相同的峰，并且明确的峰对应于Fe(II)₂Mo(IV)₃O₈(钼铁矿)，其暗示存在于样品A中。这表明钼铁矿明显地以杂质进行相-分离。

具有金属锂阳极的硬币-型锂蓄电池使用样品用与实施例1一样的方法制作，并且在温度25°C和充电/放电电流密度0.5 mA/cm²的条件下进行循环充电/放电试验。电池第二、第十和第二十次循环的放电容量如表6所示。从充电和放电期间电压差异获得的充电到实际容量50%的硬币型锂蓄电池的内电阻也显示于表6。

表6

阴极材料(摩尔给料比例 /Li:Fe:Mo:P:O)	第二次循环		第十次循环		第二十次循环	
	放电容量 (mAh/g)	内电阻 ($\Omega \text{ cm}^2$)	放电容量 (mAh/g)	内电阻 ($\Omega \text{ cm}^2$)	放电容量 (mAh/g)	内电阻 ($\Omega \text{ cm}^2$)
样品A(1:1:0.05:1)	151	157	130	208	116	232
样品B(0.95:1:0.05:1)	112	144	117	119	118	114
样品C(1:0.95:0.05:1)	103	111	85	118	78	120
样品D(1:1:0.05:0.95)	111	163	70	175	57	183

根据表6来推测, Mo在复合有5 mol% Mo的橄榄石型磷酸锂铁阴极材料样品A到D中的状态和Mo对阴极功能的影响如下列(i)到(iii)的描述。

(i) 样品B

假定当样品B中Li的摩尔量减少与Mo的摩尔量增加相同, 阴极材料在煅烧之后具有单相橄榄石-型 LiFePO_4 结构而增加的Mo进入通常由Li代替其在橄榄石-型晶体结构占据的八面体晶位(然而已占据的位置不能精确测定)。使用处于此状态的Mo复合阴极和金属Li阳极生产的蓄电池(阳极电容量对于阴极容量是过量的)在四种样品中在充/放电的开始阶段(第二次循环)显示出中间水平的内电阻, 并且因为Li的量减少而具有低放电容量。

然而, 容量随循环数的发展而增加(在第二十次循环变得比样品A大), 并且最终显示出容量少量减少的良好的循环特性。

同样地, 与样品A、C和D不同, 电池的内电阻随循环的发展而大量减少(在第二十次循环变得比样品C低)。

据认为, 随着Li从阳极提供, 由于样品B的结晶相阴极活性材料中的Li离子、Fe离子和Mo离子在充/放电期间存在一些重排(例如一些离子在它们的位点之间迁移)改变物理特性直到Li离子的传导率和运动被增强以减少阴极极化, 发生充/放电特性的改变。虽然没有沉积导电

性碳,但由于循环特性优异,样品B可以被合适地用作阴极材料。

(ii)样品C

假定当样品C中Fe的摩尔量减少与Mo的摩尔量增加相同,阴极材料在煅烧之后具有单相橄榄石-型 LiFePO_4 结构,而增加的Mo进入通常由Fe代替其在橄榄石-型晶体结构占据的八面体晶位(然而已占据的位置不能精确测定)。使用处于此状态的Mo复合阴极和具有过量的金属Li的阳极生产的蓄电池在四种样品中在充/放电的开始阶段(第二次循环)显示出最低的的内电阻,这表明阴极极化是少量的。然而,由于作为氧化还原中心的Fe的量被减少,放电容量是小的。

使用样品C的电池的容量随着重复循环充/放电而逐渐地减少,而容量的稳定性随着循环的发展明显地劣于使用样品B的电池。同样地,电池的内电阻随循环的发展而稍增加。据认为随着循环的发展容量的降低一般是由于经常在这种阴极系统观察到的退化,即它起因于阴极晶格重复膨胀和收缩引起的在阴极活性材料粒子之间触点电阻增大。样品C在电池的内电阻从充/放电的早期可以是小的方面是有利的,而且它的循环特性可以通过在其上面沉积导电性碳而改善。因而,它能被用作阴极材料。

(iii)样品A和D

据认为用添加Mo的而没有减少Li和Fe的量制备的样品A精确的讲不具有单相橄榄石-型结构,但包含少量 $\text{Fe(II)}_2\text{Mo(IV)}_3\text{O}_8$ (钼铁矿)。据认为,如钼铁矿指明的成分,添加的Mo主要地被Fe代替,不能用Fe代替的过量的Mo形成配位氧化物,而排出的Fe被释放并沉淀。因此,据认为当Mo被添加而没有减少Li或Fe的量,Mo趋向于进入通常由Fe占据的八面体晶位(然而已占据的晶位不能精确测定)。

使用处于此状态的Mo复合阴极和具有过量的金属Li的阳极生产的蓄电池显示出的内电阻比使用样品B的电池在充/放电的开始阶段(第

二次循环)稍大。应当注意到,其显示出起始容量接近于理论容量170 mAh/g(大约150 mAh/g,其同样地在实验实施例1中观察到),大于使用B、C和D的电池的起始容量,尽管添加的Mo量大至5 mol%。这表明,即使当添加5 mol% Mo的情况下,大部分磷酸锂铁的组成元素Li、Fe和P还可以起阴极活性材料的作用。

随着充/放电循环的重复,与使用样品C的电池一样,使用样品A的电池的容量逐渐地减少而电池的内电阻逐渐地增加。当样品A中Mo被添加而没有减少Li和Fe的量时,有时发生如实施例1描述的异常放电和内电阻异常增加(其阴极极化成分)。该趋势同样在使用样品A时观察到。

据认为随着循环发展放电容量的减少是由于阴极材料粒子界面处的触点电阻增大和极化的异常增加。由于在阴极材料煅烧的时候Mo被添加而没有调整Li和Fe的量,在样品A的组成超过单个橄榄石-型结晶相的稳定极限(并因此钼铁矿被分离)的事实与发生异常放电和阴极极化增大之间可能有相关性。

然而,样品A就其大的初始容量而言是有利的,而且它的循环特性可以通过在其上沉积导电性碳而改善。因而,它能被用作阴极材料。

在添加Mo而减少磷酸盐成分(P)的量生产的样品D,相当量的钼铁矿被相-分离并沉淀。使用样品D的金属锂蓄电池因为阴极活性材料被减少而具有小的初始容量,而且其容量稳定性随着循环的发展被显著地降低。据认为样品D和A循环特性的退化的另一个原因看来是钼铁矿沉积在阴极活性材料表面上不利地影响了阴极活性材料的活性。

因此,在生产Mo复合阴极中,当添加Mo时,优选使用比样品A中稍大量的磷酸盐成分(换言之,使用比磷酸盐成分中稍少量的锂成分和/或铁成以免产生副产物例如钼铁矿)。

如上所述, 含锂离子(Li^+)、铁(II)离子(Fe^{2+})和磷酸根离子(PO_4^{3-})作为基本成分, 和基于P为0.1到5 mol%, 优选0.5到5 mol% Mo的具有橄榄石型晶体结构阴极材料, 具有大容量和提供优异的阴极性能。此外, 当Li和/或铁在含Mo阴极材料中的量被降低到不产生副产物例如 $\text{Fe}(\text{H})_2\text{Mo}(\text{IV})_3\text{O}_8$ (钼铁矿)的程度, 可以预期得到更高的阴极性能。

就Li和/或铁的量被减少的情况而言, 当Li的减少量相对比铁的更多时, 可以获得具有改善的循环特性的阴极材料, 而当铁减少的量相对比Li的更多时, 可以获得从充/放电循环的早期阶段具有小的阴极极化的阴极材料。这时, 优选Li和/或铁减少的总摩尔量不超过Mo添加的摩尔量。

如上所述, 阴极特性可以通过调整待引入的Li、Fe和磷酸盐成分的量 and 增加Mo的量而控制。

文献3报道使用基于P(磷酸根离子)和Fe以小于化学计量的量添加的金属制备的用Mg、Cl、Al、Ni等复合的磷酸锂铁阴极具有改善的循环特性。然而, 至于Mo的复合, 复合机制和它的效果非常复杂, 如实施例6所示。

在文献4, 基于P(磷酸根离子)1 mol%的Nb、Ti、Zr、Al或Mg和量为1 mol%小于化学计量的Fe被添加以制备掺杂有元素的磷酸锂铁(组成元素的摩尔比是Li:Fe:P:掺杂金属=1:0.99:1:0.01)。据报导, 根据该物质X射线衍射分析的结果, 除对应于具有橄榄石型结构的主要成分的峰之外观察到对应于杂质磷酸锂 LiPO_4 晶体的峰, 而使用减少量的Li无需减少Fe的量所制备的掺杂金属元素的磷酸锂铁(组成元素的摩尔比是Li:Fe:P:掺杂金属=0.99:1:1:0.01)显示没有对应于杂质的峰。在文献中, 一个原因是添加元素取代了Fe而不是Li。添加5 mol% Mo和减少相同量的Fe或Li所制备的样品B和C不同于文献4, 在于它们不显

示对应于杂质结晶的峰，但具有如图15所示的单相橄榄石型结构。

当本发明已经按照优选实施方案描述，应当理解本发明不局限于上述具体实施方案而是适用在专利权利要求范围内所述的其他具体实施方案。

例如，除在其上面沉积导电性碳的还原形式Mo复合的磷酸锂铁 LiFePO_4 阴极材料和还原形式Mo复合阴极材料之外，从该还原形式通过电池充电反应或化学氧化产生的氧化形式磷酸铁 $[\text{FePO}_4]$ 同样作为相同的Mo复合阴极材料和碳沉积的Mo复合阴极材料被包括在本发明的范围内。

如前面已经详细描述，含 Li_nFePO_4 作为阴极活性材料的主要成分和Mo的阴极材料是具有以前没有实现的良好充/放电特性的阴极材料。该阴极材料可以容易地通过用Mo复合阴极活性材料而制备。此外，通过沉积导电性碳在上述阴极材料上获得的阴极材料显示出更好的充/放电特性。

工业实用性

通过本发明方法生产的阴极材料能被用作蓄电池例如金属锂电池、锂离子电池和锂聚合物电池的阴极材料。此外，使用该阴极材料的蓄电池预期被用作大电流电源以驱动可移动的物体例如混合电动车辆和便携式电话。

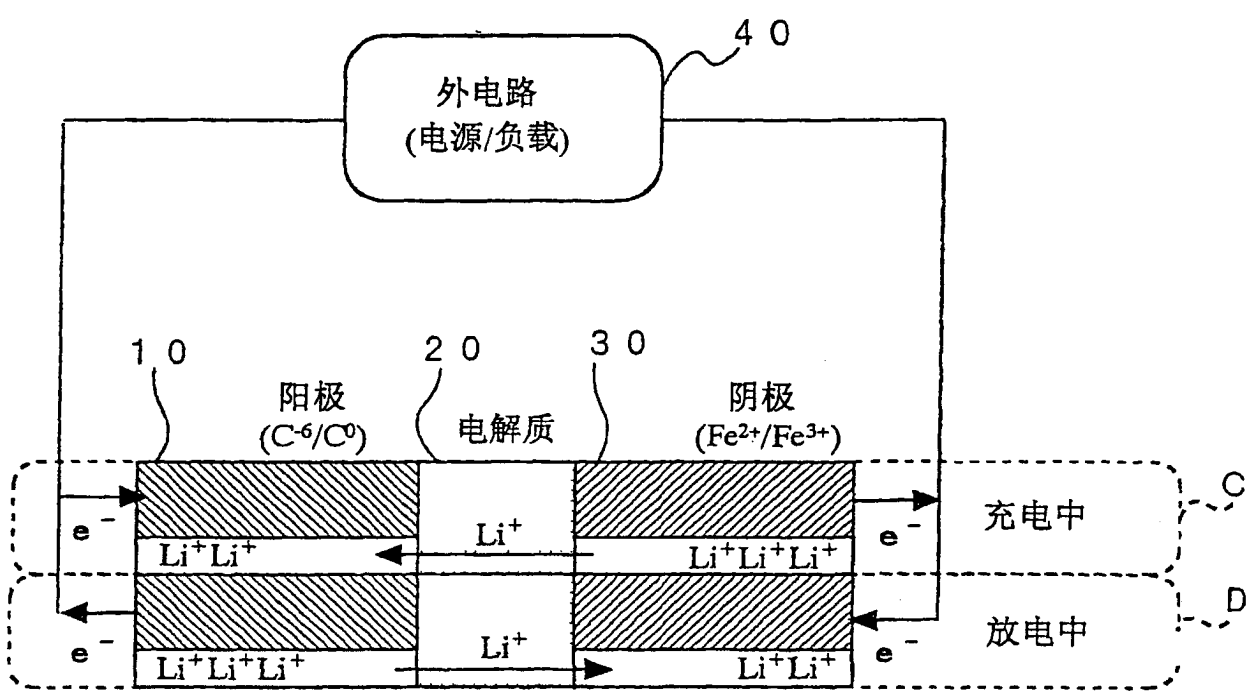


图1

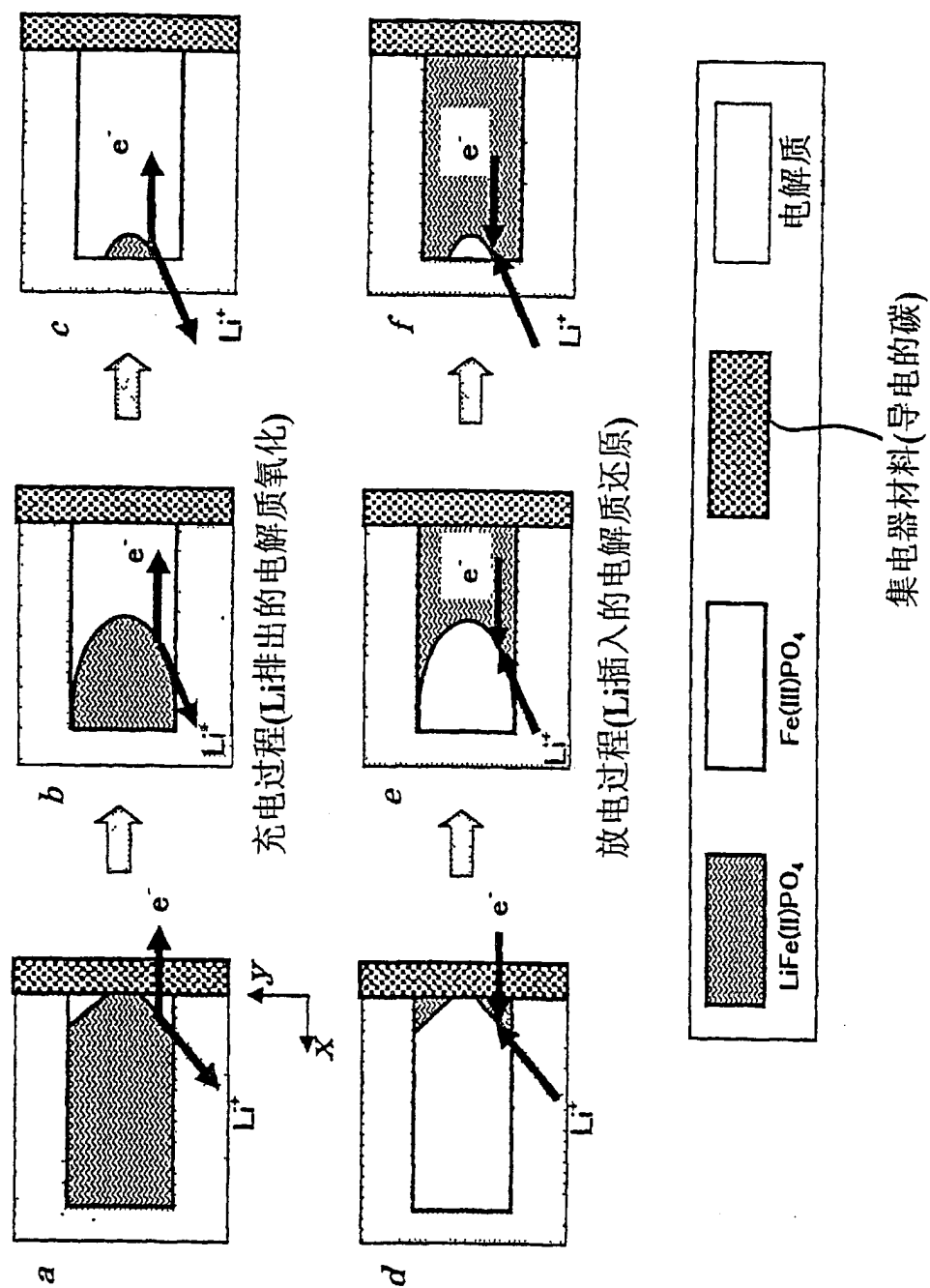


图2

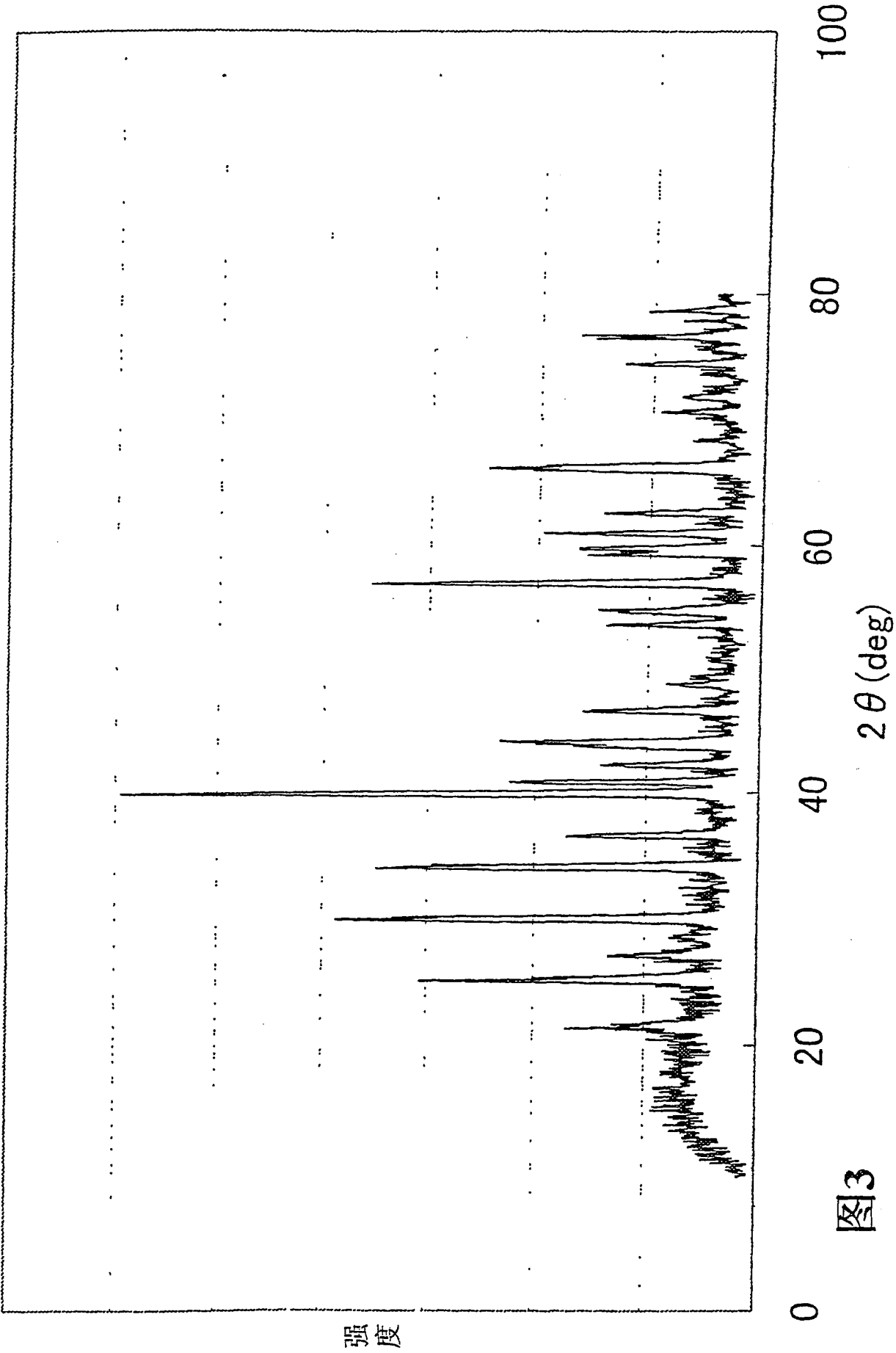


图3

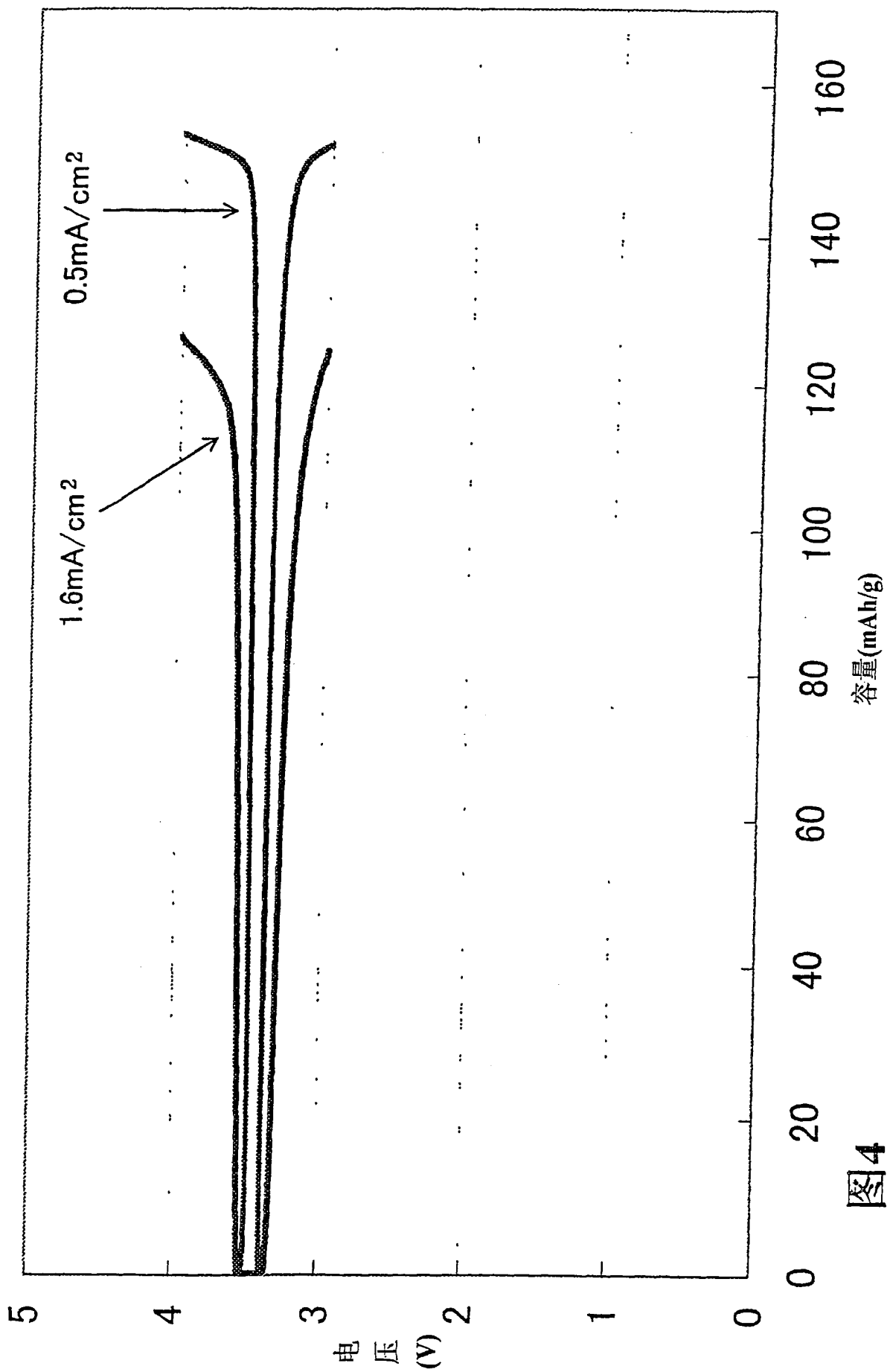


图4

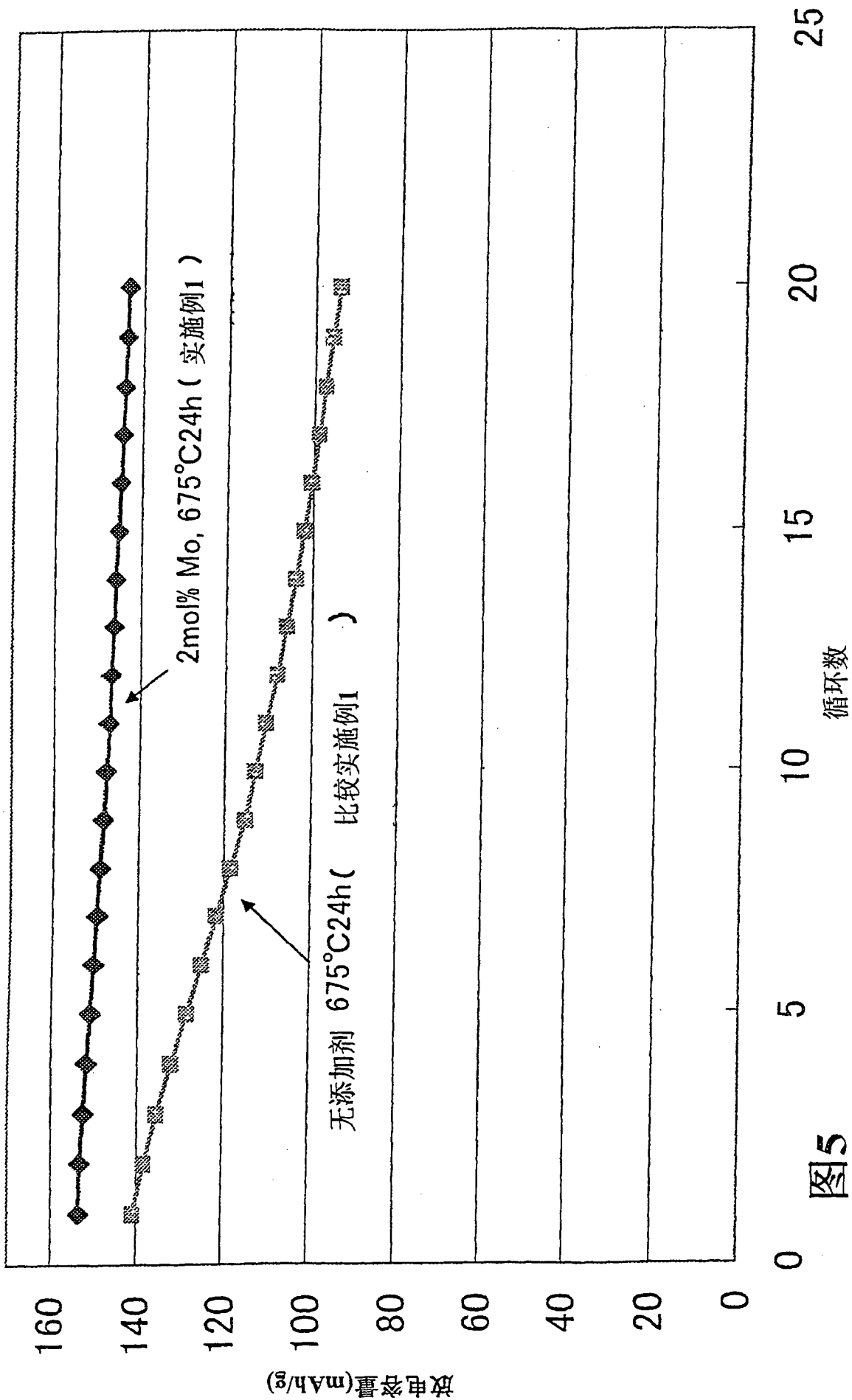
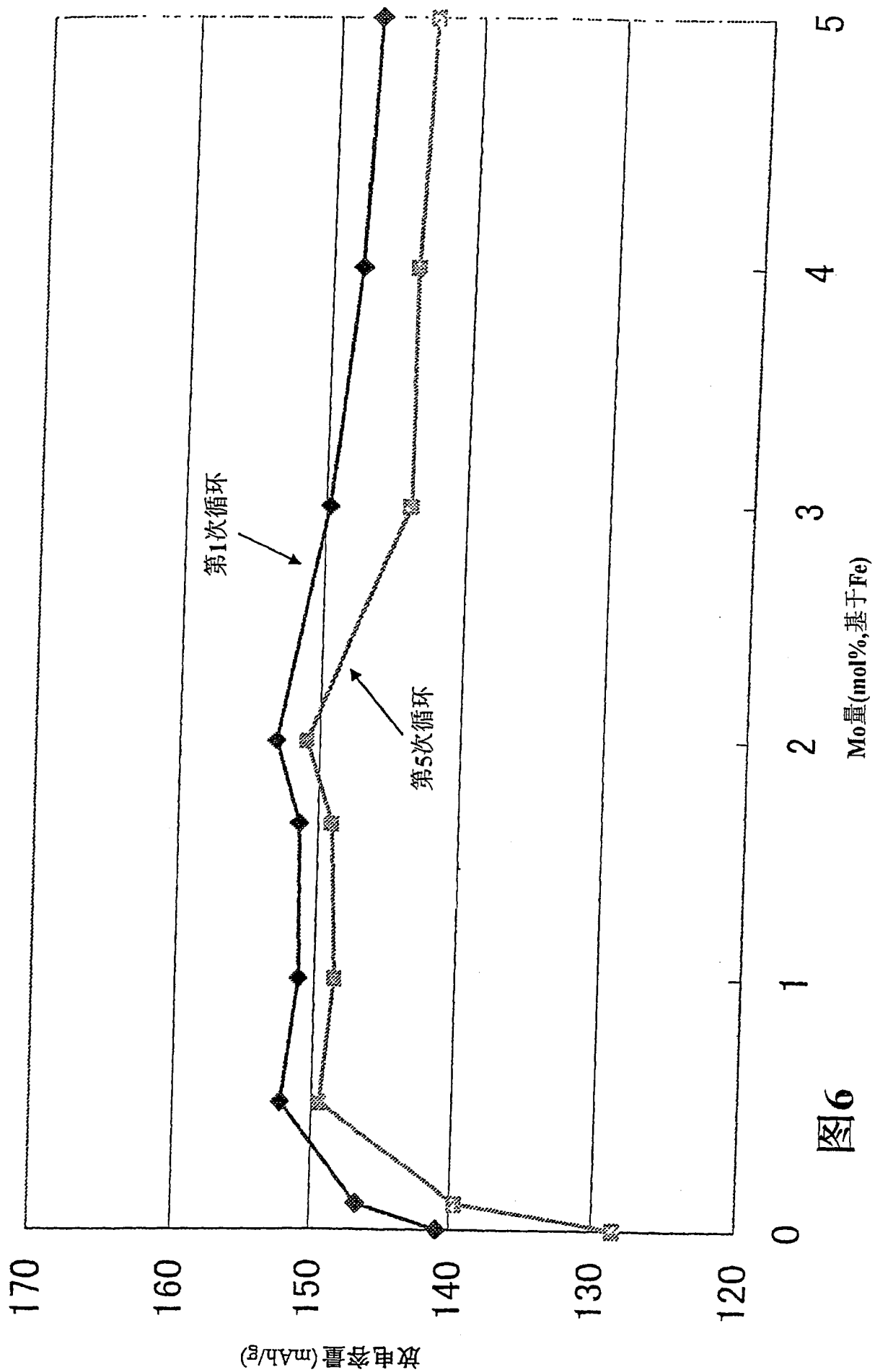


图5



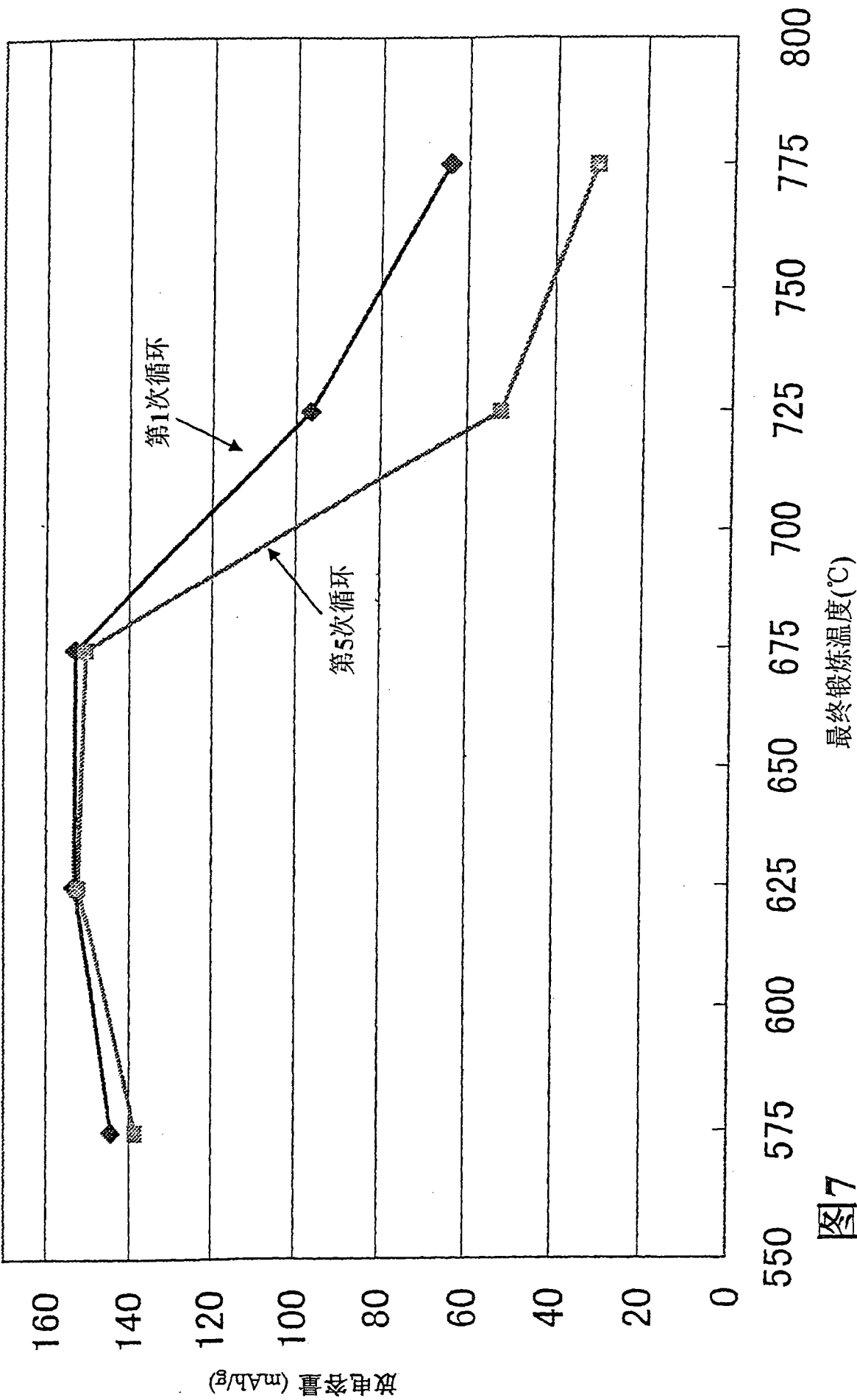
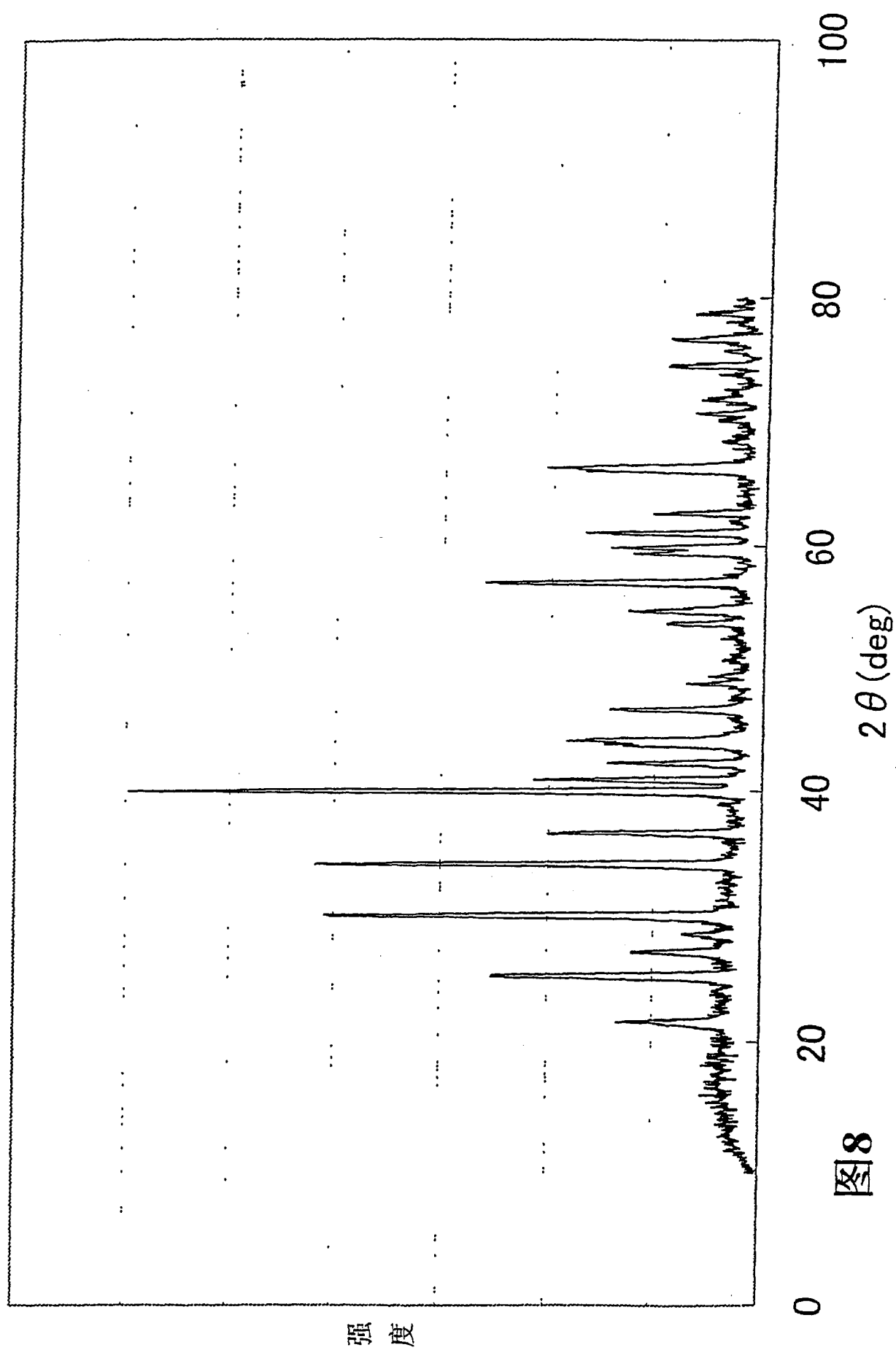


图7



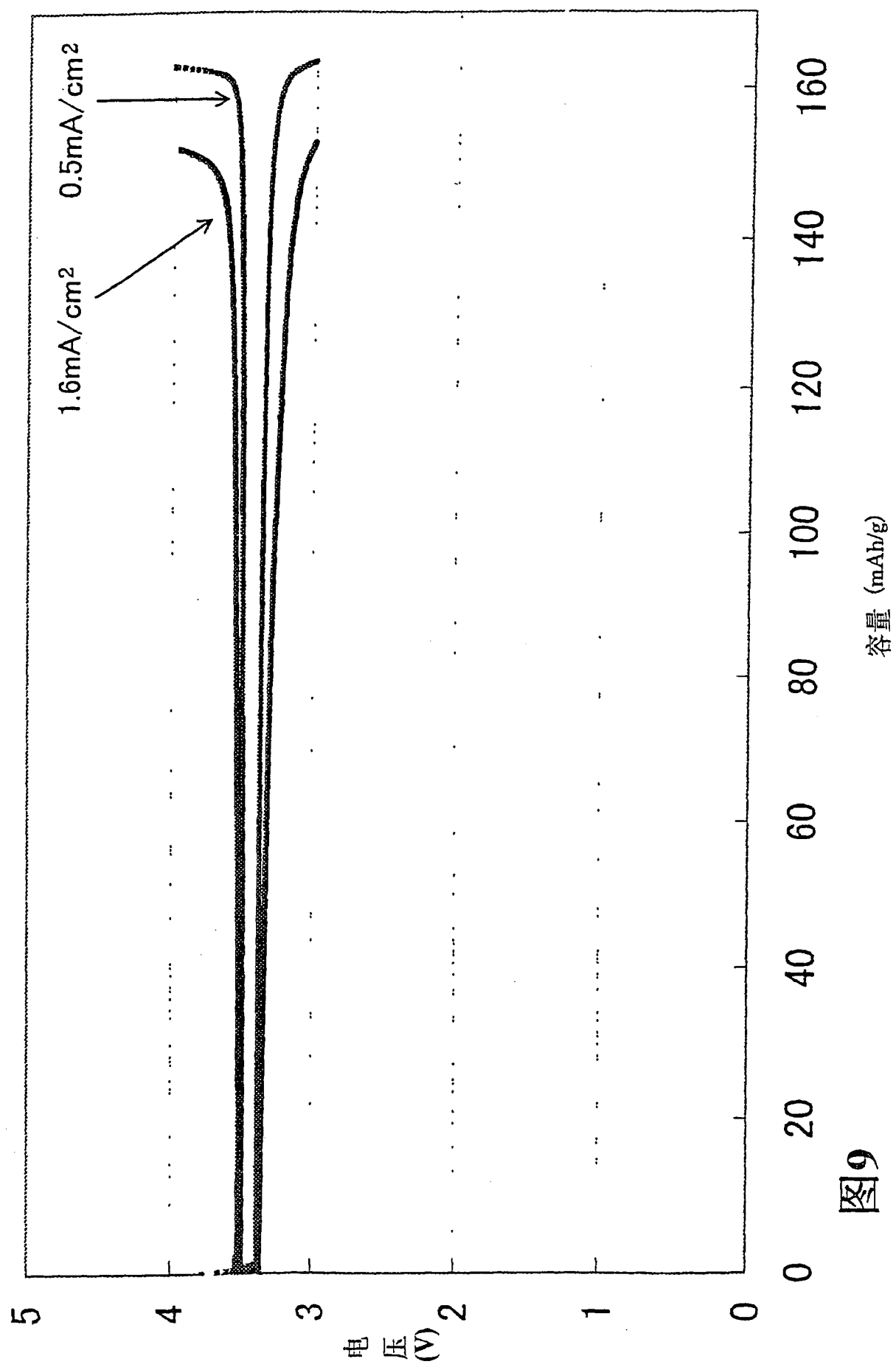


图9

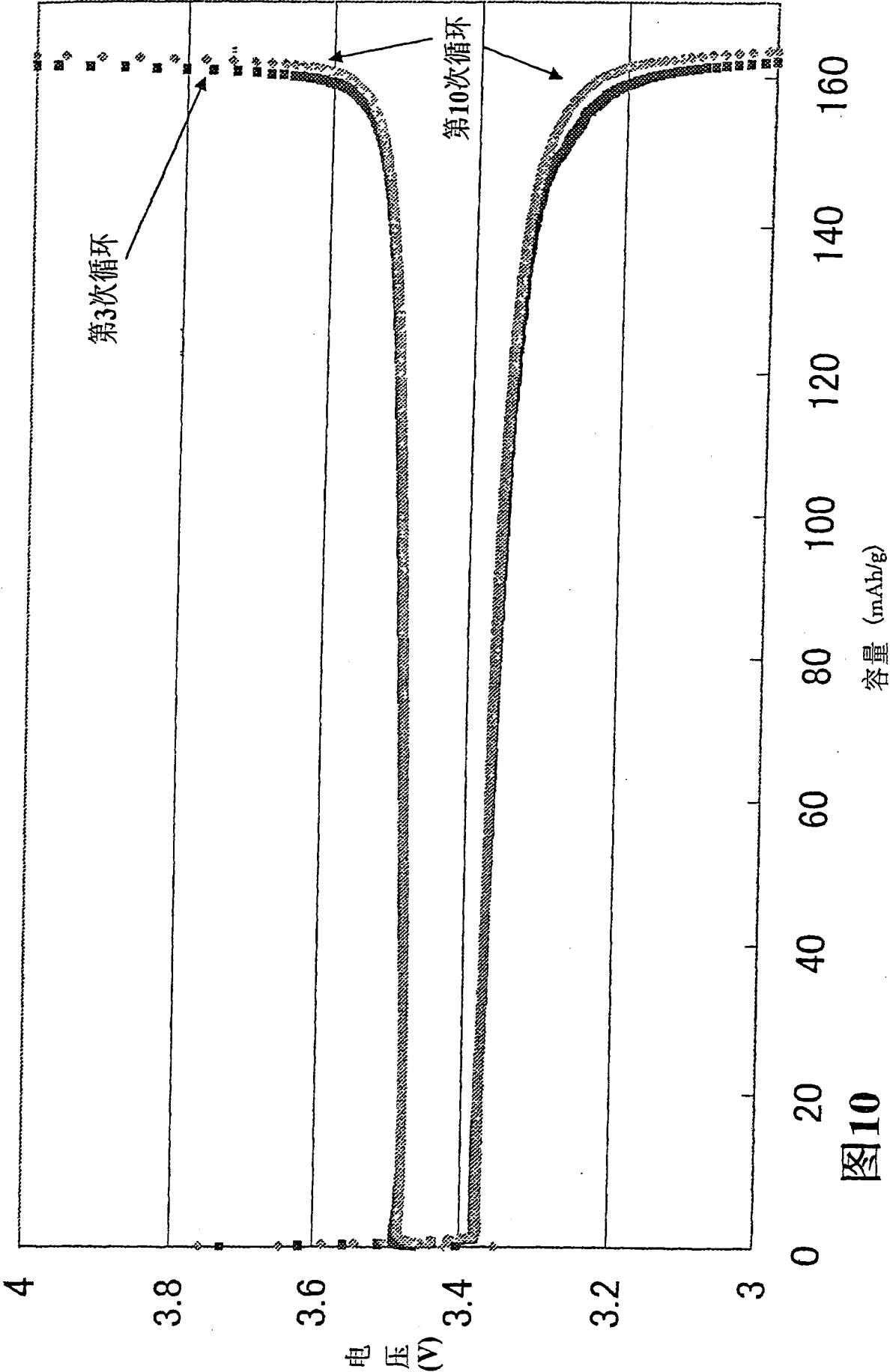


图10

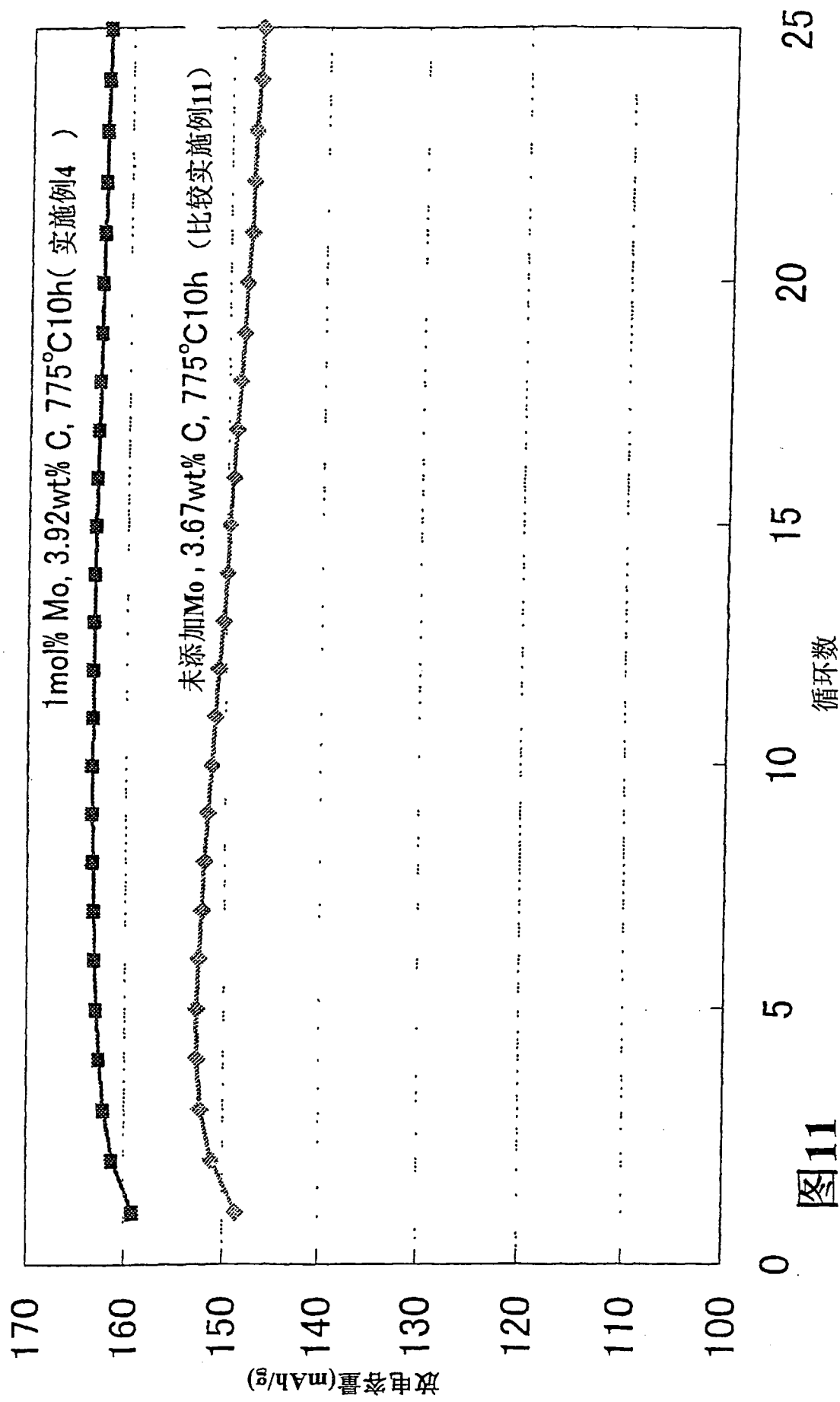


图11

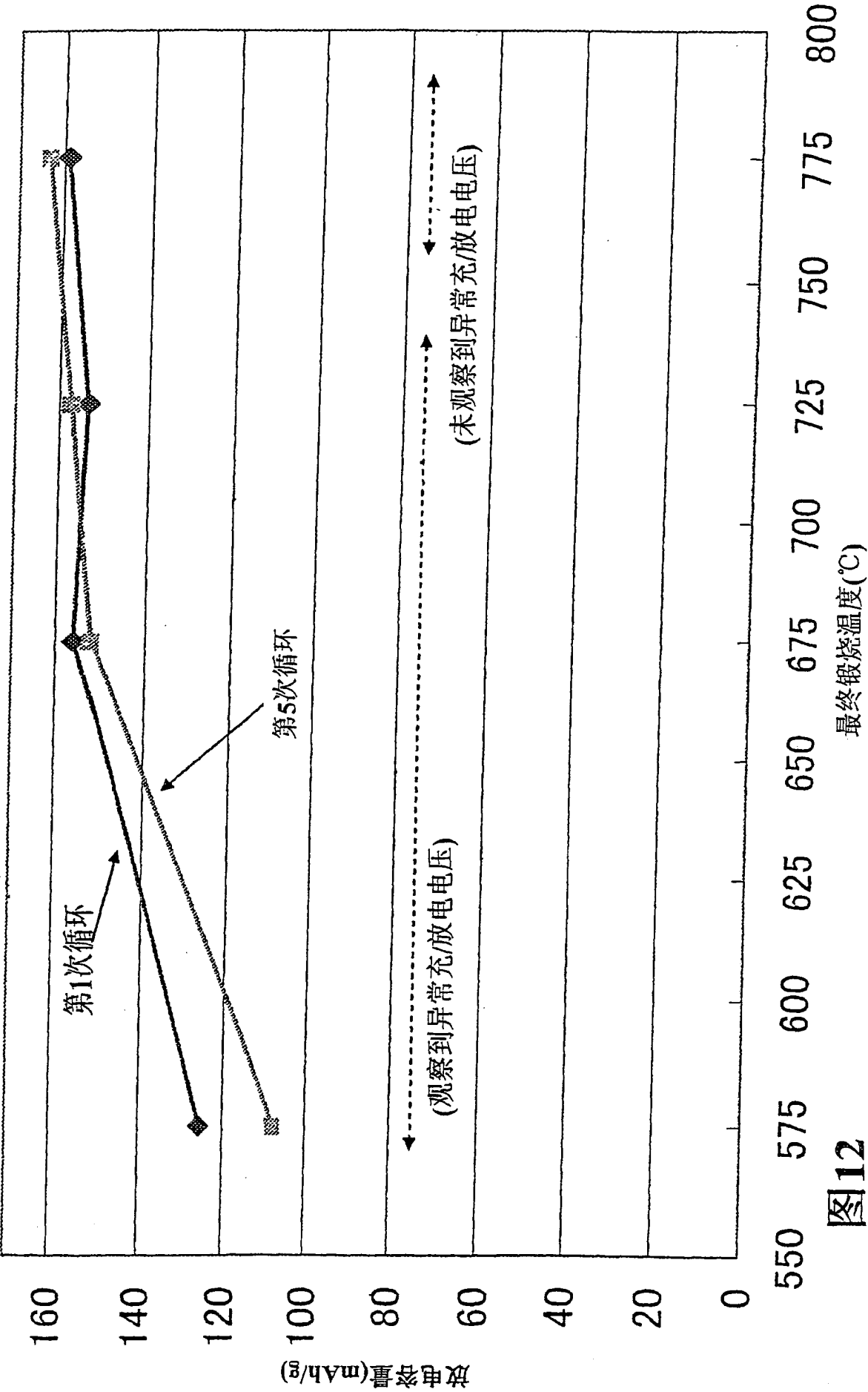


图12

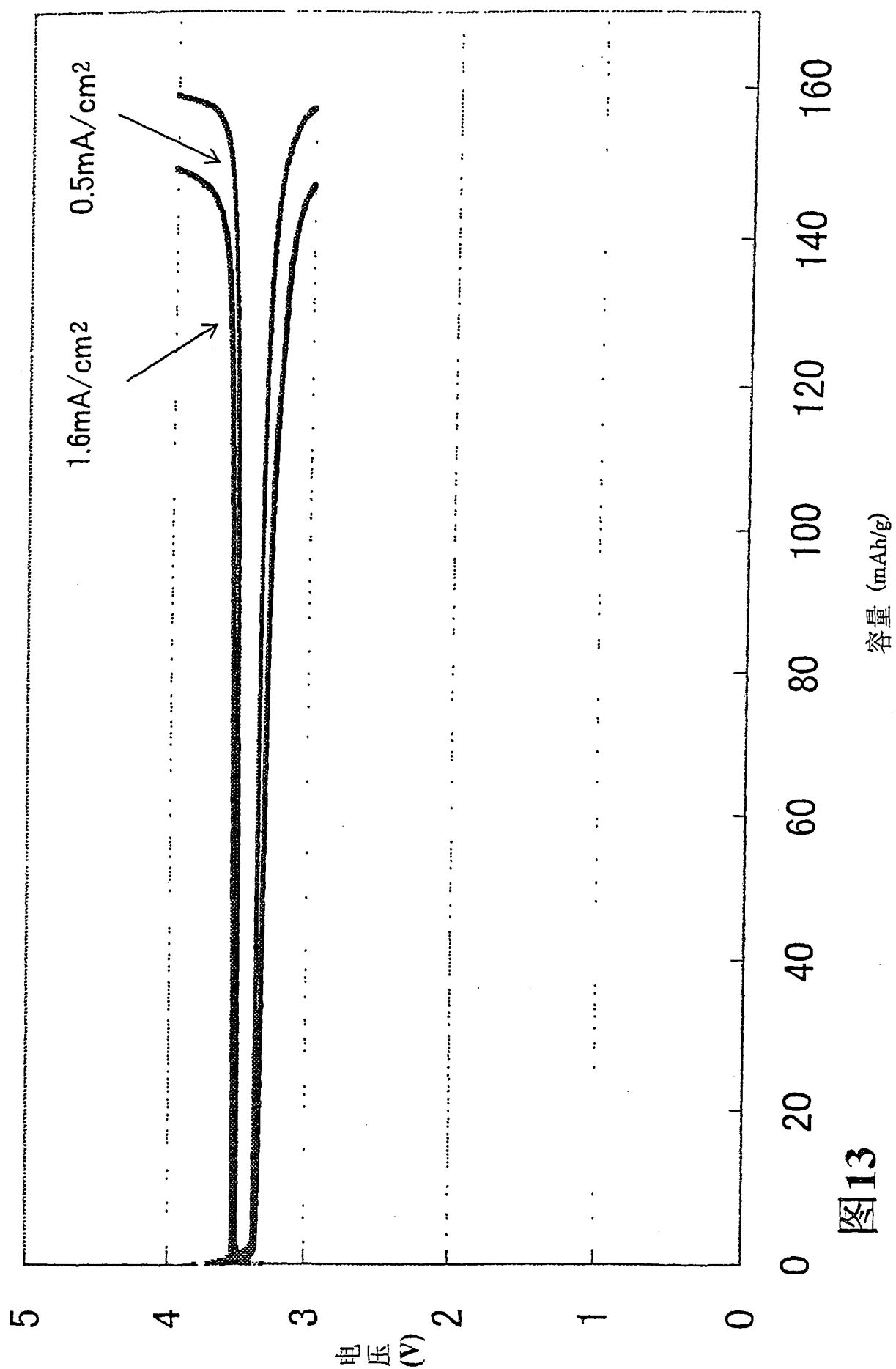


图13

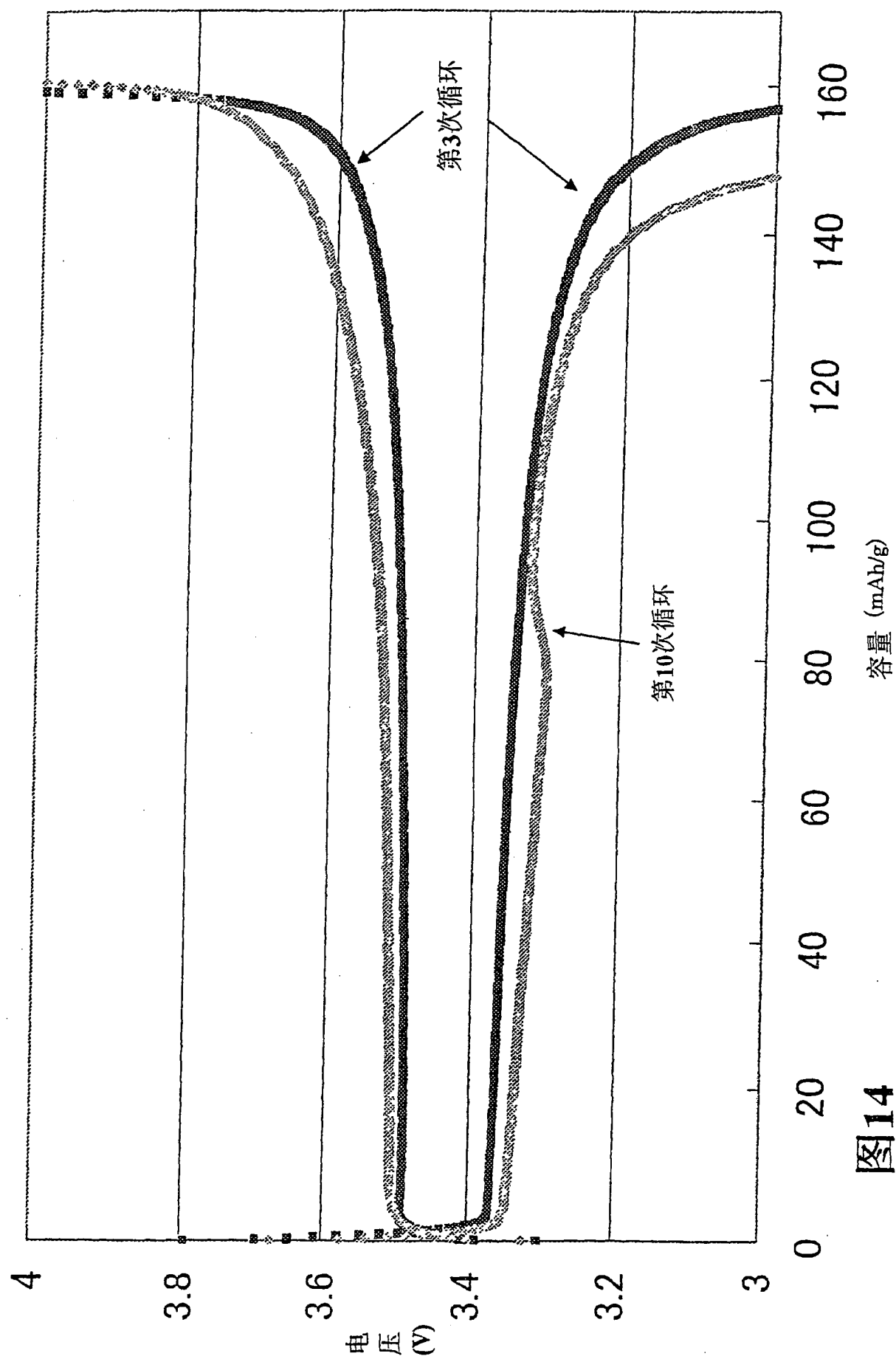


图14

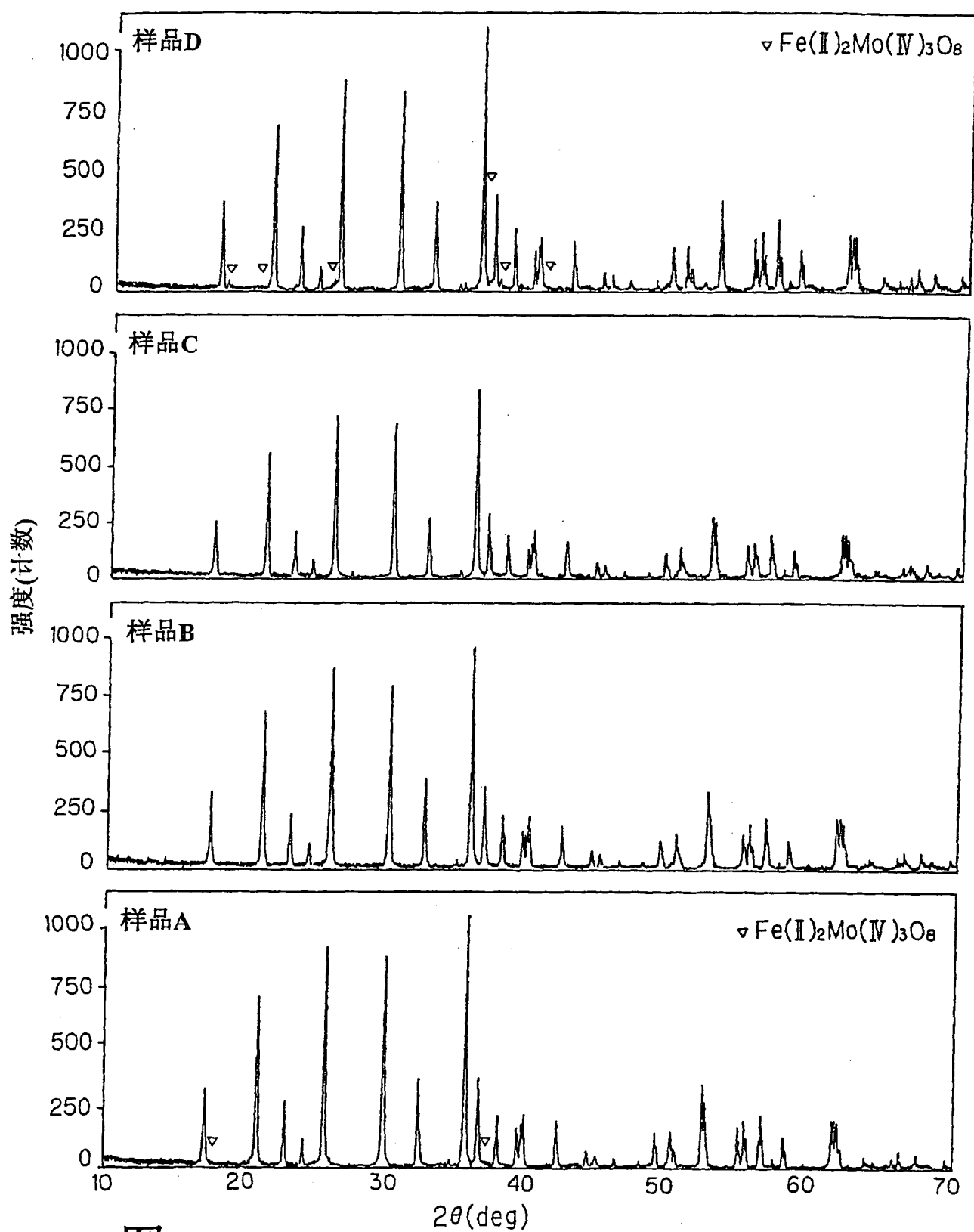


图15