

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511343号
(P4511343)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/48	(2010. 01)	HO 1 M	4/48	I O I
HO 1 M	4/36	(2006. 01)	HO 1 M	4/36	C
			HO 1 M	4/36	E

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-510056 (P2004-510056)	(73) 特許権者	503255361
(86) (22) 出願日	平成15年5月19日 (2003. 5. 19)		エナールワン インク.
(65) 公表番号	特表2005-528764 (P2005-528764A)		アメリカ合衆国 33309 フロリダ州
(43) 公表日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		フォート ローダデール サイプレス
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/015680		クリーク ロード 500W スイート1
(87) 国際公開番号	W02003/103078		00
(87) 国際公開日	平成15年12月11日 (2003. 12. 11)	(74) 代理人	100068755
審査請求日	平成18年5月19日 (2006. 5. 19)		弁理士 恩田 博宣
(31) 優先権主張番号	10/158, 361	(74) 代理人	100105957
(32) 優先日	平成14年5月30日 (2002. 5. 30)		弁理士 恩田 誠
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ゴルチコフ、ブイ. エス.
			アメリカ合衆国 33076 フロリダ州
			コーラル スプリングス エヌダブリュ
			フィフティシックス ス ドライブ 11
			610 ナンバー115
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極材料およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン電池およびリチウム金属電池用正極組成物であって、
遷移金属酸化物であって、同遷移金属酸化物は少なくとも1種の酸化バナジウムを含んでなり、

前記遷移金属酸化物の表面上に配置された吸着質層であって、同吸着質層がカルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物を含んでなり、

前記遷移金属酸化物と前記吸着質層がいずれも電気化学的に活性である組成物。

【請求項 2】

前記金属酸化物が実質的にアモルファス状態にあり、前記アモルファス状態が晶質 10 % 以下である、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記酸化バナジウムが式 VO_x (式中、 $2.25 < x < 2.5$) を満足する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記カルコゲニド複合化合物が前記組成物の 0.05 ~ 25 重量% を構成する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記カルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物が、以下の濃度の S 、 SO 、 SO_2 および SO_3 、すなわち 0.05 ~ 20 重量% の S 、0 ~ 5 重量% の SO 、0.05 ~ 1 20

0重量%の SO_2 および0～5重量%の SO_3 を含んでなる、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記カルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物が、以下の濃度の Se 、 SeO 、 SeO_2 および SeO_3 、すなわち0.05～20重量%の Se 、0～5重量%の SeO 、0.05～12重量%の SeO_2 および0～8重量%の SeO_3 を含んでなる、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記カルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物が、以下の濃度の Te 、 TeO 、 TeO_2 および TeO_3 、すなわち0.05～20重量%の Te 、0～5重量%の TeO 、0.05～15重量%の TeO_2 および0～10重量%の TeO_3 を含んでなる、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項8】

S 、 SO 、 SO_2 、 SO_3 、 Se 、 SeO 、 SeO_2 、 SeO_3 、 Te 、 TeO 、 TeO_2 、 TeO_3 が以下の濃度、すなわち S 、 Se 、 Te を合計で0.05～25重量%、 SO 、 SeO 、 TeO を合計で0～5重量%、 SO_2 、 SeO_2 、 TeO_2 を合計で0～12重量%、および SO_3 、 SeO_3 、 TeO_3 を合計で0～8重量%で、カルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物を構成する、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記正極組成物が複数の粒子を含んでなり、前記正極材料粒子の平均サイズが $20\ \mu\text{m}$ 未満であり、前記粒子の比表面積が少なくとも $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ である、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項10】

リチウムイオンまたはリチウム金属を含んでなる負極と、
請求項1乃至9のいずれか1項の組成物からなる正極と、
前記負極と前記正極とを有効に関連付ける電解質と
を含んでなる電気化学電池。

【請求項11】

リチウムイオンまたはリチウム金属を含んでなる負極と、
遷移金属酸化物層と前記遷移金属酸化物層の表面上に配置された吸着質層とを含み、前記遷移金属酸化物と前記吸着質層がいずれも電気化学的に活性である正極であって、前記遷移金属酸化物が少なくとも1種の酸化バナジウムを含んでなり、前記吸着質層がカルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物を含んでなり、
前記負極と前記正極を有効に関連付ける電解質と
を含んでなる電気化学電池。

30

【請求項12】

前記金属酸化物が実質的にアモルファス状態にあり、前記アモルファス状態が晶質10%以下である、請求項11に記載の電気化学電池。

【請求項13】

前記酸化バナジウムが式 VO_x （式中、 $2.25 < x < 2.5$ ）を満足する、請求項11に記載の電気化学電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は改良型の一次および二次リチウム電池用正極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートブックコンピュータおよびコンパクトカムコーダーなどの新規改良型電子デバイスに対する需要から、ますます高い比エネルギー密度を有するエネルギー貯蔵装置が必要とされている。これらの装置を使用可能にするために、近年、例えば、金属水素化物（例えば、 Ni-MH ）電池、ニッケルカドミウム（ NiCd ）電池、非水性液体

50

電解質を用いたリチウム電池、極く最近では、ポリマー電解質を用いたリチウム電池などの多くの先端電池技術が開発されてきた。

【0003】

リチウム電池は、高エネルギー密度を有する故に市場に導入された。リチウムは、元素周期表では原子番号3であり、常温で固体の元素のなかで最も軽い原子量と最も高いエネルギー密度を有する。結果として、リチウムは、極めて高いエネルギー密度を有する好ましい電池用材料となる。また、リチウム電池は、NiCdおよびNiMH電池がいずれも約1.5Vであるのに対し、最高約4.2Vという高い単電池電圧を有するという理由からも望ましいものである。

【0004】

リチウム電池は、リチウムイオン電池またはリチウム金属電池のいずれでもよい。リチウムイオン電池は、黒鉛などのホスト材料にリチウムイオンを挿入(インターカレーション)して負極を形成する。一方、リチウム金属電池は、負極に金属リチウムまたはリチウム金属合金を用いる。

【0005】

最高のLi電池固有の特性は、リチウムイオン負極ではなく、金属リチウム負極を用いたときに得られる。しかし、二次電池用にLi金属負極を用いることは、いくつかの公知の技術的難問によって制限されている。1つの大きな問題は、最も一般的な大気物質を含めたさまざまな物質に対してリチウム金属が高レベルの反応性を有することである。例えば、リチウム金属は、O₂、N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂などの大気ガスと反応することが知られている。金属リチウムが上記反応物質のいずれと反応しても、使用される電解質には一般に不溶性の化合物が生成し、結果として、負極および電気化学系全体の電気化学特性が劣化し得る。

【0006】

純リチウムに関する活性低下度に基いて、以下に示す一般的な大気物質は以下の順序、すなわち



に位置し得る。

【0007】

左側に位置する化合物はその後に続く物質に取って代わるか、後の物質がリチウム金属と相互作用するのを阻止する。例外は水であり、水は、通常、他の活性大気物質が存在する場合にはそれらの物質の活性を高める。

【0008】

また、リチウム金属含有負極が、ある種の非水性電解質、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメトキシエタンなどの有機液体にリチウム塩(LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆など)を溶かした溶液と反応して、リチウム負極表面上にアルキルカーボネートの薄膜を形成し、この薄膜がさらにカーボネート薄膜に転化し得ることは公知である。また、電解質塩、例えば、電解質に溶解し得るLiClO₄もしくはLiAsF₆、水の混和物、または二酸化炭素なども、これらの薄膜の形成に関与し得る。これらの薄膜が形成され、電気化学電池充電時にリチウム含有負極表面上に析出すると、負極が被封され得る。リチウムが被封されると、活性負極内の電気的かつ機械的接触が失われ、容量損失をもたらす得る。

【0009】

ディープサイクル式で複数回使用されると、電極構造は、電気化学的活性金属を実質的に不活性にし得る高度に無秩序な状態になり得る。したがって、ディープサイクル式で複数回使用すると、結果として二次電源の容量が著しく減少し得る。この状況は、電解析出によりリチウムが樹枝状結晶を形成する傾向により悪化し得る。

【0010】

二次電池セパレータを貫通する樹枝状結晶の成長は、正極・負極間の短絡の原因となり得る。系の短絡は電源の熱破壊をもたらす得る。電極膜は電極の動作を妨げることもある

10

20

30

40

50

が、ある種の電極表面膜は特定の利点を提供し得る。例えば、ある種の表面膜は負極および/または正極表面を不活性にし得る。

【0011】

電気化学電池の負極に金属リチウムが含まれている場合には、一般に、低等価質量をもたらす正極材料、例えば、比較的軽い元素の酸化物またはフッ化物で、好ましくは最も高い酸化状態にあるものが選択される。正極材料の比容量は、正極反応に参与する電子数に比例し、この材料の分子量に反比例する。大抵の場合、3d遷移金属の単独酸化物または複合酸化物が用いられる。

【0012】

利用できる遷移金属酸化物のなかでは、結晶性酸化バナジウムがよく利用される。酸化バナジウムは、比較的低い等価質量と、+5および+4といった高い酸化状態をもたらし、それによって、正極に高い比容量と好ましい出力特性が与えられる。よく用いられる酸化バナジウムには、 V_2O_5 、 V_3O_7 、 V_4O_9 、 V_6O_{13} 、 $VO_2(B)$ が挙げられる。例えば、 V_2O_5 は、通常、最高約260Wh/kgの比エネルギー密度をもたらす。

10

【0013】

利用できる酸化バナジウム正極の自己放電率は低いが、これらの材料は、高い放電電流特性をもたらし得ない。さらに、これらの材料は、一般に、望ましくない2段階の放電曲線を示す。

【0014】

酸化バナジウム正極を有するリチウム電池のなかには、実質的に平坦な放電曲線を示すと共に高い固有特性を提供し得るものがある。しかし、得られる放電特性は、サイクル中にエネルギー密度が急低下するために、低過ぎて、ほとんどの用途には有用ではなかった。サイクル中のエネルギー密度の低下は、主として、電気化学反応に参与しない安定なバナジウム酸リチウムの形成によって起こると考えられる。電気化学特性の同様な劣化機構は他の公知の非バナジウム酸化物の正極材料にもよく見られる。

20

【0015】

例えば、 V_6O_{13} は、一次電池に最高600Wh/kgの実エネルギー密度をもたらし得る。しかし、この材料は、一次電池に関して10~15%の深度までにしかサイクル使用し得ない。

30

【0016】

対応する結晶性酸化バナジウム材料の限界の一部を克服するためにアモルファス性酸化物 V_2O_5 が示唆された。アモルファス性 V_2O_5 は、通常、結晶性酸化バナジウムに比べると放電曲線が平坦であるが、サイクル特性を有意に改善するものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

したがって、リチウムイオン電池およびリチウム金属電池に関して遷移金属酸化物正極によって得られる可能性のある高い理論特性は、入手可能な正極材料では実現されていない。

40

【課題を解決するための手段】

【0018】

リチウムイオン電池およびリチウム金属電池用正極組成物は、遷移金属酸化物と該遷移金属酸化物の表面上に析出された吸着質層とを含む。遷移金属酸化物も吸着質層も電気化学的に活性である。本明細書に用いられている限りにおいて、用語「リチウム金属」には、金属リチウムおよびリチウム金属合金が含まれる。

【0019】

遷移金属酸化物は、少なくとも1種の酸化バナジウムを含み、晶質10%以下の実質的にアモルファス状態で提供されるのが好ましい。本発明の好ましい実施形態において、酸化バナジウムは、式 VO_x （式中、 $2.25 < x < 2.5$ ）を満足する。

50

【0020】

吸着質層は、カルコゲニド複合化合物 (chalcogenide complex) または関連酸化物であるのが好ましい。本明細書に用いられている限りにおいて、用語「カルコゲニド」とは、硫黄、セレンおよびテルルの元素群を表す。カルコゲニド複合化合物は、組成物の0.05~25重量%を構成し得る。カルコゲニド複合化合物は、以下の濃度のS、SO、SO₂またはSO₃、すなわち0.05~20重量%のS、0~5重量%のSO、0.05~10重量%のSO₂、0~5重量%のSO₃であり得る。あるいは、カルコゲニド複合化合物は、以下の濃度のSe、SeO、SeO₂またはSeO₃、すなわち0.05~20重量%のSe、0~5重量%のSeO、0.05~12重量%のSeO₂、0~8重量%のSeO₃を含み得る。カルコゲニド複合化合物は、以下の濃度のTe、TeO、TeO₂またはTeO₃、すなわち0.05~20重量%のTe、0~5重量%のTeO、0.05~15重量%のTeO₂、0~10重量%のTeO₃を含み得る。

10

【0021】

カルコゲニド複合化合物は、複数のカルコゲンから形成し得る。例えば、組成物は、以下の濃度のS、SO、SO₂、SO₃、Se、SeO、SeO₂、SeO₃、Te、TeO、TeO₂、TeO₃、すなわちS、Se、Teを合計で0.05~25重量%、SO、SeO、TeOを合計で0~5重量%、SO₂、SeO₂、TeO₂を合計で0~12重量%、およびSO₃、SeO₃、TeO₃を合計で0~8重量%含み得る。

【0022】

正極組成物は、平均サイズが20 μm (20ミクロン) 未満の複数の正極材料粒子を含み得る。この実施形態において、粒子の比表面積は少なくとも0.5 m² / gであるのが好ましい。

20

【0023】

リチウムイオン電池またはリチウム金属電池用正極材料の形成法は、少なくとも1種のカルコゲニド元素またはカルコゲン酸化物と遷移金属酸化物とを含む試薬を提供するステップを含む。該試薬を加熱すると、遷移金属酸化物の変形物であるバルク材料にカルコゲニド複合化合物が吸着した正極組成物が形成される。この方法は10⁻⁷~10⁻¹⁹ atmの酸素分圧を与えるステップを含む。形成されたバルク材料は、酸化バナジウムVO_x (ここで、2.0 < x < 2.5) を含む。加熱ステップは、約150~250の温度で行われる。

30

【0024】

元素カルコゲニドまたはカルコゲン酸化物は元素硫黄または硫黄酸化物化合物を含み得るが、該元素硫黄または硫黄酸化物化合物は酸化バナジウムに式VO_x 当たり最高1モルまで (V/S比 1) 添加され、加熱ステップは、約150~250の温度で行われる。あるいは、元素カルコゲニドまたはカルコゲン酸化物は元素セレンまたは酸化セレン化合物を含み得るが、セレンは酸化バナジウムに式VO_x 当たり最高1モルまで (V/Se比 1) 添加され、加熱ステップは150~230の温度で行われる。さらに別の方法として、元素カルコゲニドまたはカルコゲン酸化物は元素テルルまたは酸化テルル化合物を含み得るが、テルルは酸化バナジウムに式VO_x 当たり最高1モルまで (V/Te比 1) 添加され、加熱ステップは150~250の温度で行われる。

40

【0025】

元素カルコゲニドまたはカルコゲン酸化物は、複数のカルコゲンから形成し得る。例えば、カルコゲニドまたはカルコゲニド化合物は、硫黄、セレンおよびテルルならびにそれらの化合物から選択可能であり、それらの化合物は酸化バナジウムに式VO_x 当たり最高カルコゲニド1モルまで (V/カルコゲニド比 1) 添加される。

【0026】

正極材料の形成に用いられる反応物質は元素硫黄と五酸化バナジウムを含み得る。硫黄および五酸化バナジウムを1:12~1:8の重量比で用い、10⁻⁹~10⁻¹² atmの酸素分圧下に二酸化硫黄媒質中165~185の温度で15~60分間加熱するのが好ましい。あるいは、セレンと五酸化バナジウムを1:15~1:8の重量比で用

50

い、加熱ステップを、 $10^{-8} \sim 10^{-13}$ atmの酸素分圧下に二酸化セレン媒質中 $175 \sim 200$ の温度で $15 \sim 60$ 分間実施し得る。

【0027】

電気化学電池は、リチウムイオンまたはリチウム金属含有負極と多相の正極とを含む。多相の正極は、遷移金属酸化物層とその表面上に析出された吸着質層とを含む。吸着質層はカルコゲニド複合化合物またはそれらの酸化物を含み得る。遷移金属酸化物と吸着質層はいずれも電気化学的に活性である。該負極と該正極とを有効に関連付ける電解質が提供される。

【0028】

遷移金属酸化物は、少なくとも1種の酸化バナジウムを含むのが好ましい。遷移金属酸化物が実質的にアモルファス状態にあり、該酸化物マトリックスの結晶含有量が10%以下であることが好ましい。酸化バナジウムは、式 VO_x (式中、 $2.25 < x < 2.5$) を満足することが好ましい。

【0029】

以下の詳細な説明を添付図面と共に検討すれば、本発明ならびにその特徴および利点が完全に理解されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

従来のリチウム金属電池およびリチウムイオン電池用正極材料は、一般に、単相の結晶性遷移金属酸化物材料、例えば酸化バナジウムを利用している。本発明は、多相の不定比性正極材料の形成に関する。バルク正極材料とは異なる表面材料を有する多相の正極組成物を提供し得る。例えば、一般に弱酸の特性を有する遷移金属酸化物である活性正極材料の表面は、化学的に異なる表面層で被覆可能であり、該表面層も酸性であるのが好ましい。この表面層は、化学的に結合されるのではなく、バルク正極材料の表面上に吸着される。

【0031】

酸性表面層は、水や二酸化炭素より化学的に活性であるという理由で好ましい。これによって、正極材料表面における炭酸リチウムや水酸化リチウムの非導電性薄膜の形成が阻止される。その上、最も高い酸化物状態の遷移金属は、通常、酸性または両性的性質を有する。結果として、これらの酸化物は弱酸性の試薬とはあまり反応しない。したがって、酸性の正極材料粒子表面上に形成された表面層は比較的安定である。例えば、硫黄、 Li_2S 、 Li_2SO_2 、 $Li_2S_2O_2$ および Li_2SO_3 の場合におけるように、遷移金属の正極表面上に形成されたある種の酸化塩および炭酸塩の薄膜は、電解液およびある種の非水性電解質中の溶解ガスが正極と反応するのを阻止し得ると見なされている。これらの薄膜は、最高約 $2.5 \times 10^{-3} A/cm^2$ までのイオン導電率を有する。この値は、正極の電子およびイオン抵抗、または電解質の比抵抗によって決まる。したがって、これらの薄膜を介したイオン移動は、一般に負極上の電子反応の速度を決定しない。というのも、電極反応は反応過程の最も遅い部分の速度によって制限されるからである。部分的反応の速度が類似の値を有するとき、全反応速度は一般に最高になる。電気化学反応の速度が、反応成分、例えば、 Li 、 Li^+ および e^- の濃度で決まると想定すると、良好な電流特性を達成し、かつ高出力を得るためには、正極材料は、電子の高速拡散および/またはホールを提供する構造、ならびにその構造中でイオンを形成するための電位を有していなければならない。

【0032】

表面材料は、バルク正極材料に比べて CO_2 や水などの一般的な雰囲気(大気)に対して反応性が高いことが好ましい。大気ガスは一般に集成装置を取り囲む環境および組立時に使用する特定の材料内に存在する。選択された吸着表面層は遷移金属酸化物の正極とは化学結合を形成しないので、表面層で保護された「金属」表面が得られ、この表面上では、表面層とバルク正極材料との間に化学結合が形成されなくても、吸着および蓄電が効果的に起り得る。

10

20

30

40

50

【0033】

吸着表面層は、任意の適当な技術により提供され得る。例えば、スプレー技術や、化学蒸着（CVD）、蒸発およびスパッタリングを含めた蒸着法などのさまざまなコーティング技術を用い得る。スプレー技術は、溶射、エレクトロスプレーおよび大気圧による化学的イオン化を含み得る。

【0034】

しかし、本発明の1つの実施形態においては、電気化学電池に、少なくとも1つの電極表面上に吸着表面層を形成、配置する単一の化学物質または2種以上の化学物質を提供し得る。この化学物質は、電解質に完全に溶解または部分溶解し得る。表面層を形成するある種の化学物質は、正極とLi金属負極の表面のいずれの上にも表面層を形成し得る。したがって、本明細書に記載のカルコゲンやその酸化物などの適切な表面層形成化学物質を選択することにより、負極上の絶縁膜形成およびLi含有負極表面上の樹枝状結晶形成を阻止し得る。

10

【0035】

吸着表面層の形成に溶解した化学物質を用いるとすれば、リチウム金属負極と溶解成分とが反応してできる生成物は高いイオン導電性を提供し得る。例えば、リチウム二酸化硫黄（LiSO₂）の薄膜が形成され得る。LiSO₂薄膜は、一般にリチウム金属と大気との反応により形成される炭酸塩、水酸化物および酸化リチウムに比べてより良いイオン導電性を提供する。したがって、大気に曝露して形成された層とは異なり、本発明を用いて形成された負極表面層は、一般に、有意な電気化学的障壁を形成しないであろう。

20

【0036】

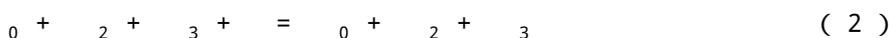
本発明の好ましい実施形態において、正極材料は、以下の化学反応（ここで、遷移金属酸化物は酸化バナジウムである）に従って調製し得る。



ここで、VO_xマトリックス・ChO_y^{a d s}は目的生成物、nは0、2または3であってよく、yは形成されたオキシカルコゲニド複合化合物の化学量論係数である。先に述べたように、カルコゲニド（Ch）は、元素周期表中で酸素と同じ族に属する元素、例えば、S、SeおよびTeのいずれかを表す。

【0037】

上記反応の係数は、以下に示されている物質収支式2および3で関連付けられる。



上記式2は、カルコゲニドの物質収支条件を表す。

【0038】



上記式3は、酸素の物質収支条件を表す。

正極材料の製造法は、以下のように説明し得る。選択された合成温度下に、カルコゲニドを酸化バナジウムなどの結晶性遷移金属酸化物と相互作用させる。得られる生成物は部分還元され、金属酸化物（例えば、酸化バナジウム）はその結晶構造が大きく破壊される。この反応によってガスも発生する。この反応の結果として、酸化バナジウム容積が変化し、遷移金属材料は分散状態になって、マトリックスを形成する。形成された生成物は、実質的にアモルファスであり、反応（1）の非平衡性の結果として出現する分散結晶混合物と、該マトリックス材料上の化学的に異なる活性表面層とを有する。気相反応生成物と過剰なカルコゲニドが反応してマトリックス表面上の表面層を形成する。

40

【0039】

正極材料の合成法は、酸化物とカルコゲニドとの混合物を調製するステップと、次いで、O₂などのガス成分の制御分圧下に混合物を反応器中で加熱するステップとを含む。遷移金属酸化物とカルコゲニドの粒子は約25 μm以下のサイズを有しているのが好ましい。そのような粒子は、粉碎または他の適当な方法で得ることができる。一般に、得られた粉碎粒子中に金属を導入する可能性があるグラインダーの使用は避けることが重要である

50

【0040】

次いで、場合により、粉碎または類似プロセスの後に試薬を乾燥させてもよい。乾燥後、それぞれ遷移金属酸化物とカルコゲニド試薬を、反応器に入れるそれぞれの量が反応化学量に基くように計量するのが好ましい。次いで、反応物質を混合して実質的に均質な混合物をつくる。

【0041】

得られた混合物は低酸素分圧雰囲気下に反応器中に置くことができる。低酸素分圧雰囲気は、反応器を約 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ atm の残圧に制御し、反応器に不活性または非反応性ガスをポンプ送入することにより得られる。例えば、乾燥窒素、アルゴンまたはヘリウムを用いて約 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ atm の酸素分圧を得ることができる。次いで、反応器温度を、特定プロセスにおいて定められた時間、所望の加熱温度に上昇させる。

【0042】

酸素分圧は、適当なガス制御システムにより制御し得る。このシステムは、固体状態の電気化学的酸素センサーおよびポンプ、例えば、二酸化ジルコニウムから作られ、酸化スカンジウムで安定化されたものなどを含み得る。反応器は、例えば、 $125 \sim 350$ の高温下に処理した後、約 50 の温度に冷まし、最高 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ atm の残圧までポンプ排気し得る。形成された材料は環境大気下では盛んに水蒸気を吸収するので、反応器に乾燥不活性ガスを充填して該材料の酸化および水和を防ぐことができる。材料中の水分濃度が高くなると、マトリックスが水和または酸化する可能性があり、結果として、二次成分（表面成分）が失われ、正極材料が分解する可能性がある。

【0043】

バナジウム、酸素、硫黄 (V-O-S) 系の場合の正極材料合成条件を以下実施例 1 ~ 3 で説明する。図 1 は、使用した高処理温度下での加熱温度および時間の関数として酸化バナジウム生成物 $V O_x$ の酸素係数 x について実験で測定された等値線を示している。示されている得られた x 値は 2.3 から 2.45 までさまざまである。

【0044】

図 2 は、本発明の正極材料の合成が可能であることを示している。酸化バナジウム V_3O_7 ($V O_{2.33}$) は形式的には図 1 に示されている等値線内に存在することが立証された。しかし、酸化バナジウム V_3O_7 ($V O_{2.33}$) は得られなかった。これは、反応条件が系中のカルコゲニドおよびその酸化物の存在によってもたらされる最終生成物と平衡状態にないという証拠を示している。反応プロセス中、酸素指数が $x = 2.25$ レベルに達するまで生成物は酸化バナジウム V_4O_9 である（例えば、テオバール エフ. (Theobald F.)、カバラ アール. (Cabala R.)、ベルナール ジェイ. (Bernard J.)、*「Action menagee de certains reducteurs V_2O_5 : mise en evidence de l'oxide V_4O_9 .」*、C. r. Acad. sci., パリ、1969年、第269巻、第20号、p. 1209-1212 参照)。

【0045】

したがって、正極材料において知られている結晶相の出現を実質的に回避するためには、好ましい領域は、等値線が $x = 2.30$ 以下にある領域である。 200 を超える温度下では、形成される実質的にすべての生成物は、 V_4O_9 および V_2O_5 などの結晶相から構成される。 150 未満の温度下では、反応の進行は極めて遅い。したがって、酸化バナジウム正極の形成に好ましい反応温度は $150 \sim 200$ である。合成時間および温度に応じて、結晶不純物相の量および生成物の平均粒径を制御することも可能である。

【0046】

正極材料の構造上の特徴を調べると、本発明を用いて形成された正極材料は、概して実質的にアモルファスであり、結晶性酸化バナジウム含有量は約 10% 以下である。実際の結晶濃度は形成プロセス条件に依存することが判明した。不純物結晶粒径の分散性は、処理条件や元の（処理開始時の）カルコゲニドおよび遷移金属酸化物試薬の粒径範囲に依存することが分った。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

反応(1)の非平衡性により、熱力学的に安定な酸化物、例えば、 V_3O_7 、 V_6O_{13} 、 V_4O_9 、 VO_2 の形成が同程度に起こるのであろう。それらの濃度および他の特性は、化学熱力学原理に従って、反応時間や温度、原料中のカルコゲニド濃度および(他の遷移金属およびアルカリ金属酸化物などの)化学不純物レベルに依存する。本発明は、好ましくはこれらの結晶不純物の形成を最小限にする条件を提供する。

【 0 0 4 8 】

カルコゲン反応物質として元素硫黄を用いた場合の正極材料合成反応(式1)は、系内の固体(酸化バナジウム)、液体(硫黄)、自由ガス相(カルコゲン酸化物および酸素)および吸着成分の存在を特徴とする。したがって、反応は不均一であり、反応の完全性および速度は、固体-液体相互作用(例えば、酸化バナジウム-硫黄)、固体-固体(酸化バナジウム-セレンまたはテルル)ならびに固体-気体(酸化バナジウム-酸素、カルコゲニド蒸気およびその酸化物)に依存する。反応定数kに関する次式は以下の通りである。

【 0 0 4 9 】

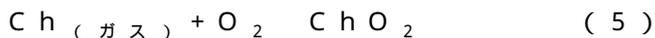
【数1】

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) = \frac{\prod_{n=0,2,3} P_{ChO_n}^{\varepsilon_n - \delta_n}}{P_{O_2}^b} \quad (4)$$

(ここで、 G_r は反応1のギブスポテンシャル、 P_{ChO_n} および P_{O_2} はそれぞれ気相におけるオキシカルコゲニドおよび酸素分圧、 ε_n 、 δ_n 、 b は反応1の係数である)。

【 0 0 5 0 】

カルコゲニド成分酸化反応の式は以下の通りである。



【 0 0 5 1 】

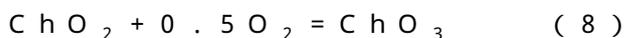
【数2】

$$k_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r5}}{RT}\right) = \frac{P_{ChO_2}}{P_{Ch(ガス)} P_{O_2}} \quad (6)$$

【 0 0 5 2 】

【数3】

$$k_6 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r6}}{RT}\right) = \frac{P_{ChO_3}}{P_{ChO_2} P_{O_2}^{1/2}} \quad (7)$$



(ここで、 G_{r5} 、 G_{r6} は、それぞれ反応5および7のギブスポテンシャル、 P_A は気相における関連成分Aの分圧である)。

【 0 0 5 3 】

式4、6および8と物質収支式2および3とで、5つの未知数を有する5つの方程式の体系を構成する。この方程式体系を解くことにより、反応(1)のガス成分の準平衡分圧と、元の試薬のある組成について正極材料の金属-酸化物マトリックスに関する酸素不足

10

20

30

40

50

比性係数 (\times) とが与えられる。しかし、上記方程式を直接解くことは通常不可能である。何故なら、生成物に関するギブスポテンシャルは未知であり、マトリックスおよび表面相材料の濃度やマトリックス材料の酸素不定比性指数によって変わるからである。

【 0 0 5 4 】

反応 (1) のガス成分分圧の直接的関係により、該方程式体系を用いて、少なくとも 1 種のガス反応成分の分圧を測定して正極材料の製造条件を制御することが可能になる。技術的には、酸素分圧の測定は一般に最も簡単な手順である。 - 1 3 ± 6 の $\log P O_2$ レベルは 1 6 0 ~ 1 7 5 の温度範囲内で最適な酸素分圧レベルであることが実験で確認された。酸素分圧をこのレベルに制御することによって、高品質の正極材料が得られる。

【 0 0 5 5 】

正極材料合成中に起こるプロセスを分析するためには、合成プロセス中に通常起こる体積の変化を考慮することが有益である。V - O系中の熱力学的に安定な結晶酸化物の比重は、バナジウムの酸化度が 5 度から 4 度に低下するにつれなだらかに増大する。ギブスの相律によれば、個々の酸化物相の間には 2 種の隣接する酸化物からなる混合物が存在する 2 相領域が存在するはずである。物質の密度は付加値であるから、相図の 2 相領域において、平衡混合物の密度の関係性は一次関数である。したがって、上述の酸化物系の個々の酸化物またはそれらの平衡混合物の密度対酸化数の全体の関係性は単調関数である。ゆえに、正極材料マトリックスと同じバナジウム酸化度を有する酸化物の平衡混合物の場合には、同マトリックスの密度と比較して、該マトリックス物質における構造破壊度についての情報を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

以下の実施例 1 に記載のように形成された正極材料のバナジウム酸化度は 4 . 8 2 であり、液量で計量測定した同材料の密度は 2 . 7 5 g / c m ³ であった。

吸着質層が密度に及ぼす影響は一般に無視し得る。バナジウム平均酸化度 4 . 8 2 に相当するモル比の平衡結晶性酸化バナジウム V ₂ O ₅ と V ₃ O ₇ との混合物は、測定値 2 . 7 5 g / c m ³ ではなく、3 . 4 5 g / c m ³ の密度を有することになる。このようにして、合成中の (実施例 1 由来の) 正極材料金属 - 酸化物マトリックスの体積増大率を予測することができる。原試薬に関しては、五酸化バナジウムは 2 2 % に達し、平衡 2 相酸化物化合物に関しては 2 5 % に達する。反応中に生じるそのような有意な材料サイズの増大は、形成されたマトリックス材料と既知酸化バナジウムとの本質的な相違を明らかにすると共に、微細構造における有意な変化、特にマトリックス材料のアモルファス化 (amorphization) を証明している。

【 0 0 5 7 】

さらに、これは、そのようなサイズ変化が合成時に材料中に高レベルの機械的応力を出現させ、物質のマイクロ粒子を破壊するので、材料を分散する反応についても明らかにする。反応過程におけるガスの発生も該プロセスを進行させる。

【 0 0 5 8 】

例えば、下記の実施例 1 では、バナジウムの酸化度が 5 から 4 . 8 2 に低下すると材料 1 グラム当たり約 0 . 7 リットルのガスが発生する。そのようなプロセスは、ガス交換を伴う酸化還元プロセスに密接な関係がある他の多くの固相反応において生じる。しかし、大抵の場合、反対の結果をもたらす生成物の粒成長プロセスが同時に進行する。

【 0 0 5 9 】

正極材料の結晶の特徴を最小限にすることは、粒成長を遅くするプロセスによって達成される。粒成長を遅くすることは、反応温度を低くし、材料粒子の凝集またはそれらの拡散成長を阻止し得る表面層を用いることによって達成することができる。得られた正極材料の微細構造は、表面吸着質層を有する分離した結晶粒マトリックスからなる。そのような微細構造により、以下の実施例 5 に示されているような高い放電電流密度で理論限界に近い容量を与える正極の形成が可能になる。

【 実施例 1 】

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

元の試薬として元素硫黄と酸化バナジウム V_2O_5 とを 1 : 10 の重量比で混合し、アルゴン雰囲気下に 170 の温度で 50 分間加熱した。試薬の平均粒径は約 50 ~ 70 μm であった。初期酸素分圧は $2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ であった。反応中、最初の 10 ~ 15 分間に酸素分圧を $10^{-1} \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ に低下させ、プロセスの残りの時間このレベルに維持した。

【0061】

図3は、実施例1に従って形成した正極材料の熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA) テストの結果を示している。測定は空气中で実施した。図3では2段階の質量変化を確認することができる。最初の変化は約 100 の温度で始まり、DTAの急上昇および発熱効果を伴う。第1段階で、硫黄複合化合物がその第1段階での初期量の最高 3.50% を損失したことが判明した。この段階で、硫黄およびその酸化物が、硫黄は蒸発および酸化により、その酸化物は蒸発により脱着する。結果として、この段階での中間生成物は、実質的に純粋な酸化物マトリックスを構成する。

10

【0062】

第2段階は 295 で開始し、約 500 で終了する。この段階で、不定比酸化バナジウムの五酸化バナジウム (V_2O_5) への酸化が起こる。酸化が生じたことは、テスト正極材料を空气中で最高 280 まで加熱して V_4O_9 と V_2O_5 生成物の混合物が生成されたという X 線による相解析結果で証明される。生成物は、空气中で最高 500 まで加熱すると、単相五酸化バナジウムになる。酸素不定比性係数 X は第2段階での質量増加に基いて確認される。X は 2.411 であることが分った。酸素係数の値は、化学分析法により確認され、2.412 であることが分った。正極材料中の硫黄複合化合物含有量の測定にも化学分析法を用いた。該化学分析法において、硫黄複合化合物は、S、 SO_2 および SO_3 として分析用溶液中に移された。硫黄成分含有量は以下であることが分った (重量%)。

20

【0063】

【表1】

S	3.40 %
SO_2	0.096 %
SO_3	0.018 %
合計	3.514 %

30

熱重量分析と化学分析とを合わせることにより、正極材料における酸素係数と硫黄複合化合物含有量を高精度で明確にすることができる。このようにして、この実施例で示された正極材料の化学含有量は以下の通りであると決定された (重量%)。

40

【0064】

【表 2】

金属－酸化物マトリックス	96.59%
表面吸着相	3.41%

形成された正極材料の熱力学的安定性および酸素分圧の準平衡性を測定するためにさらなる研究を実施した。この研究には、反応器中でサンプルを処理している間のサンプル上方の酸素分圧の測定を含めた。

10

【0065】

図4はこの研究の結果を示している。サンプルの酸化を制限するために、 10^{-4} atmの酸素分圧(PO_2)でヘリウムを用いるか、さもなければ実施例1に記載の方法を用いた。グラフには、3つの領域がI、IIおよびIIIで示されている。各領域は処理温度の範囲を表している。第1領域(I)は、固相との間で大気が平衡する典型的なプロセスが進行する263 未満の温度を表し、温度上昇に伴うサンプル上の酸素分圧の低下を特徴とする。第2領域(II)では、温度上昇につれ PO_2 が上昇するが、これは固体/気体平衡において一般的である。これは、サンプル上方の酸素分圧の準平衡を反映している。

20

【0066】

加熱曲線上263 ~ 336 の領域IIの準平衡の区域およびその位置は、正極材料が気相反応物質と酸素交換する状態にあることを示している。さらに、領域II内の正極材料は既知の結晶酸化物 V_4O_9 および V_6O_{13} より高レベルの酸素分圧を有することが確認された。

【0067】

領域III内にある336 ~ 365 の温度範囲内では、450 の実験最終温度まで進行する別の平衡状態への急激な移行が観察される。冷却による450から350までの温度範囲内に平衡可逆性が存在する。

30

【0068】

低温下では、サンプル上方の酸素分圧に測定可能な変化は見られない。これは、大気とサンプルとの間に酸素交換が存在しないことを示唆している。X線相解析によれば、最終的な正極材料は V_3O_7 と V_2O_5 との2相化合物である。したがって、正極材料は、約336 および低酸素分圧下では不可逆的に結晶酸化物の混合物になり、非平衡を示す。

【0069】

X線相解析を用いて、得られた正極材料の結晶構造を決定した。その結果が図5に示されている。正極材料の結晶相含有量を定量的に測定するために、内部標準調査法(inner standard survey method)を用いた。9質量%の濃度の黒鉛を内部標準として用いた。質量吸収係数を用いて正極材料中の結晶相含有量を測定した。図5は、最も有意なスペクトル線が $2\theta = 26.64^\circ$ の黒鉛線であることを示している。

40

【0070】

バックグラウンド線の強度が比較的弱いことから、0.95%の V_2O_5 および0.45%の V_4O_9 の結晶不純物濃度が予測できた。低濃度の不純物相は、得られる正極材料の電気化学特性に実質的な影響を与えない。

【0071】

図6はこの実施例に従って形成された正極材料の粒径分布を示すグラフであり、x軸の単位は μm である。形成された正極材料のパナジウム酸化度を測定すると、4.82であった。液量で計量測定した正極材料の密度は $2.75 g/cm^3$ であり、これは高度なアモルファス化を証明している。

50

【実施例 2】

【0072】

元の試薬として1:12の重量比の元素硫黄と酸化バナジウム V_2O_5 を選択した。これらの試薬を混合し、二酸化硫黄流下、約 $10^{-10.5}$ atmの酸素分圧下に180の温度で20分間加熱した。

【0073】

X線相解析結果から、検出可能な酸化バナジウム結晶は存在しないことが確認された。X線相解析結果(図示せず)は、Cu X線回折パターン上に最大 $2\theta = 20.1^\circ$ の幅広いハローを示した。この結果はアモルファス材料に特有である。

【0074】

TGA化学分析結果から、酸素不定比性係数Xが2.441であり、硫黄および硫黄含有複合化合物の含有量が以下であると測定された。

【0075】

【表3】

S	4.61%
SO ₂	0.345%
SO ₃	0.128%
合計	5.083%

したがって、正極材料の化学組成は以下の通りであると決定された(重量%)。

【0076】

【表4】

金属-酸化物マトリックス	94.92%
表面吸着相	5.08%

【実施例 3】

【0077】

元の試薬として1:25の重量比の元素硫黄と酸化バナジウム V_2O_5 を用い、二酸化硫黄雰囲気下、約 10^{-12} atmの酸素分圧下に温度175で70分間加熱した。X線相解析により、結晶不純物 V_2O_5 (2.4%)および V_4O_9 (0.08%)の存在が判明した。

【0078】

形成された材料のTGA結果および化学分析から、酸素不定比性係数xは2.37であり、硫黄複合化合物の含有量は以下の通りであると測定された(重量%)。

【0079】

【表5】

S	3.05%
SO ₂	0.088%
SO ₃	0.014%
合計	3.152%

10

20

30

40

50

したがって、正極材料の化学組成は以下の通りであると決定された（重量％）。

【0080】

【表6】

金属-酸化物マトリックス	96.85%
表面吸着相	3.15%

【実施例4】

10

【0081】

元の試薬として1：12の重量比の元素セレンと酸化バナジウム V_2O_5 を用いた。該試薬を、約 10^{-11} atmの酸素分圧下に60分間、185の温度に加熱した。

得られた生成物のX線相解析により、結晶不純物 V_2O_5 （7.3%）および V_4O_9 （0.15%）の存在が示された。TGAおよび化学分析を用いて、酸素不定比性係数 x が2.44であり、セレン複合化合物の含有量が以下の通りであると測定された（重量％）。

【0082】

【表7】

20

Se	6.15%
SeO ₂	0.134%
SeO ₃	0.004%
合計	6.288%

したがって、得られた正極材料の化学組成は以下の通りであった（重量％）。

【0083】

【表8】

30

金属-酸化物マトリックス	93.71%
表面吸着相	6.29%

【実施例5】

【0084】

本発明を用いて製造した正極材料の固有の特性に関する性質を明らかにする。実施例5では、リチウム電池についてサイクルの深度全体にわたって実施したサイクル使用実験について説明する。実施例3由来の正極材料を用いた2種の異なるリチウム電池の典型的なサイクル使用の結果が図7に示されている。本発明を用いて製造した正極材料は、一次および二次のいずれのリチウムの電流源と共に用いるのにも適合していることは明らかである。

40

【0085】

テスト用サンプルは以下のように調製した。正極材料に対して、導電性添加剤として5～10%の炭素を用い、3%の結着ポリマーを加えた。金属基板上に正極素材を配置し、次いで乾燥した。テスト用電池は、水蒸気や二酸化炭素が侵入しないようにドライボックス中で組み立てた。固有の特性の正極材料層厚への依存性は0.01～5 mA/gの電流密度範囲では変化しなかった。

50

【 0 0 8 6 】

Li 金属電池の形成に用いた正極材料（実施例 1）の基本特性が表 1 に示されている。これらの特性は純粋な正極材料に関するものである。純粋な材料とは、正極材料が黒鉛、束状構造（bundle）および可塑剤を含んでいないことを意味する。この材料は、下降してスライドする（図 8 参照）放電特性、高い電流密度を有すること、ならびに一次電池にも二次電池にも高い容量およびエネルギーパラメータを提供することを特徴としていた。炭酸プロピレン溶媒中の過塩素酸リチウム 1 M 溶液を含む電解液を用いて厳しいサイクル使用テストを行った。

【 0 0 8 7 】

【表 9】

表1. 正極材料の基本的電気化学特性

特性	単位寸法	測定条件	値
比重量容量、 第1回充電、 $j = 1\text{mA}/\text{cm}^2$	AXh/kg	カットオフ電圧 - 0 V	825
		カットオフ電圧 - 0.75 V	550
		カットオフ電圧 - 1.5 V	325
		カットオフ電圧 - 1.8 V	280
比体積容量、 第1回充電、 $j = 1\text{mA}/\text{cm}^2$	AXh/L	カットオフ電圧 - 0 V	2230
		カットオフ電圧 - 0.75 V	1485
		カットオフ電圧 - 1.5 V	880
		カットオフ電圧 - 1.8 V	760
比重量エネルギー、 第1回充電、 $j = 1\text{mA}/\text{cm}^2$	WXh/kg	カットオフ電圧 - 0 V	1070
		カットオフ電圧 - 0.75 V	995
		カットオフ電圧 - 1.5 V	755
		カットオフ電圧 - 1.8 V	690
比体積エネルギー、 第1回充電、 $j = 1\text{mA}/\text{cm}^2$	Wh/L	カットオフ電圧 - 0 V	2890
		カットオフ電圧 - 0.75 V	2690
		カットオフ電圧 - 1.5 V	2040
		カットオフ電圧 - 1.8 V	1860
比重量容量、 第2回充電、 $j = 1\text{mA}/\text{cm}^2$	AXh/kg	カットオフ電圧 - 1.8 V	240

10

20

30

40

比重量容量、 第2回充電、 $j = 2 \text{ mA/cm}^2$	AXh/kg	カットオフ電圧 $- 1.8 \text{ V}$	140
2~10サイクルにおける 平均容量減少	%	カットオフ電圧 $- 1.8 \text{ V}$, $j = 1 \text{ mA/cm}^2$	0.7
11~40サイクルにおける 平均容量減少	%	カットオフ電圧 $- 1.8 \text{ V}$, $j = 1 \text{ mA/cm}^2$	0.2
40を超えるサイクルにおける 平均容量減少	%	カットオフ電圧 $- 1.8 \text{ V}$, $j = 1 \text{ mA/cm}^2$	< 0.1
初期 e.m.f.	V	-	3.7 - 3.55
平均放電電圧	V	カットオフ電圧 $- 1.8 \text{ V}$, $j = 1 \text{ mA/cm}^2$	2.45
サイクル能力の 電圧限界	V	-	3.6 - 1.8

10

20

本発明を用いて形成した正極材料の有意な利点は、 0 V に等しい最終電圧まで放電する能力である。実施例2に記載の条件下に形成された正極に関する多くの測定値を平均した完全放電曲線が図8に示されている。図8は、完全に放電された材料のリチウム/バナジウム比が約2.7のレベルに達することを示している。逆サイクルの領域は1.8ボルトの電圧を下限とする。本発明を用いて製造した正極は、 1 mA/cm^2 の電流密度で 0.03 V 以下といった低い過電圧を有することを特徴とする。1.8V未満の電位では、過電圧は約 0.2 V まで増大する。

【0088】

実施例2に記載の条件に従って製造された正極材料の充/放電曲線が図9に示されている。図9から、両曲線が実質的に対称であり、 1 mA/cm^2 の電流密度下の充電曲線と放電曲線の電位差は 0.3 V 以下であることが分る。この 0.3 V という限界は、充電条件に関しても放電条件に関しても同じ放電状態でリチウムに対する正極材料の電位を比較することにより算出される。

30

【0089】

本発明の好ましい実施形態を例示かつ説明してきたが、本発明がそのような実施形態に限定されないことは明らかであろう。当業者には、特許請求の範囲に記載されている本発明の精神および範囲を逸脱することなく、多くの修正形態、変更形態、変形物、代替物および等価物が考えられるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0090】

40

【図1】式 VO_x を有し、バナジウム、酸素および硫黄反応物質を含む化学系を用いて製造された生成物に関して得られた酸素係数 x の等値線を示す時間-温度図。

【図2】種々の酸化バナジウム組成物の形成に関する、 $\log \text{PO}_2$ 対 $1000/T$ の図。

【図3】実施例1に記載の条件を用いて製造した正極材料のTGA/DTAの結果を示すグラフ。

【図4】 PO_2 が加熱サンプルの上方で測定される、実施例1に記載の条件を用いて製造した正極材料の $1000/T$ 対 $\log \text{PO}_2$ の図。

【図5】実質的にアモルファスの材料であることを示している、実施例1に記載の条件を用いて製造した正極材料のX線回折パターン。

50

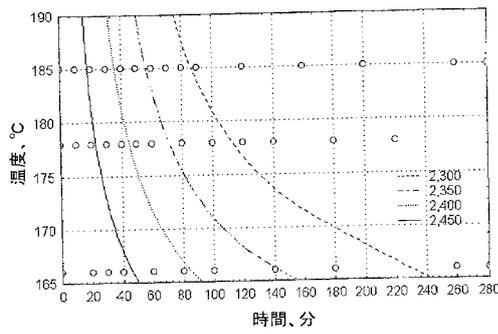
【図6】実施例1に従って形成した正極材料の粒径分布を示すグラフ。

【図7】実施例3に従って製造した正極材料を有する2種の異なるリチウム電池について特有のサイクル使用の結果を示すグラフ。

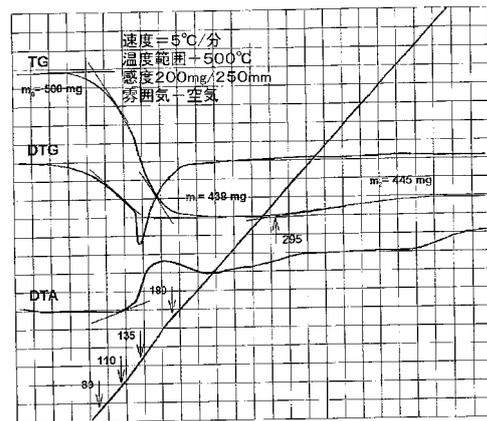
【図8】実施例2に従って製造した正極材料を有するリチウム電池の放電曲線を示すグラフ。

【図9】実施例2に従って製造した正極を有するリチウム電池の充/放電曲線を示すグラフ。

【図1】



【図3】



【図2】

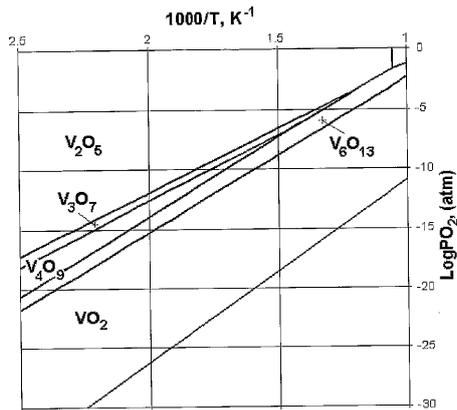
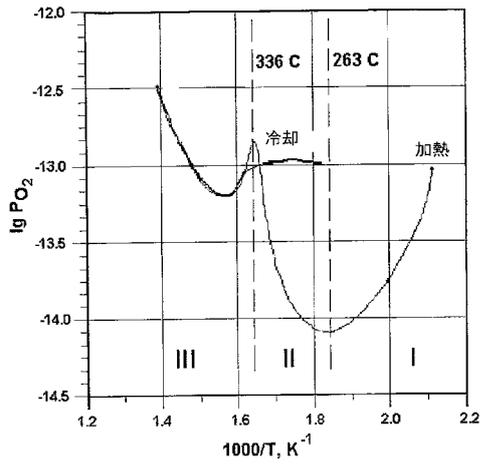
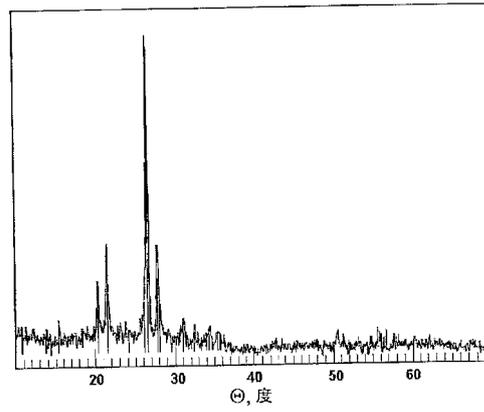


Fig. 2.

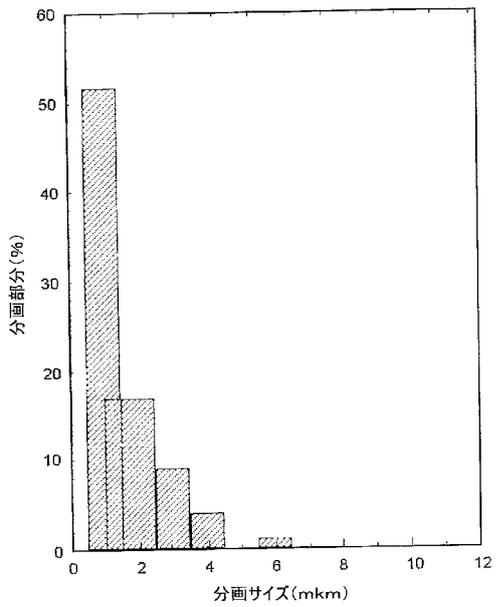
【 図 4 】



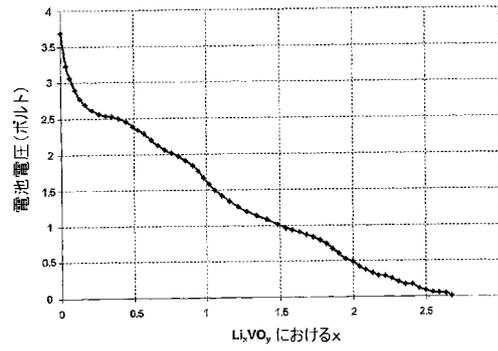
【 図 5 】



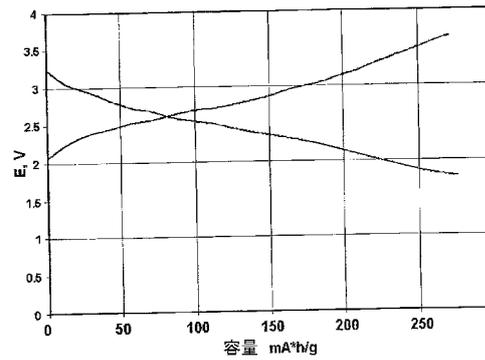
【 図 6 】



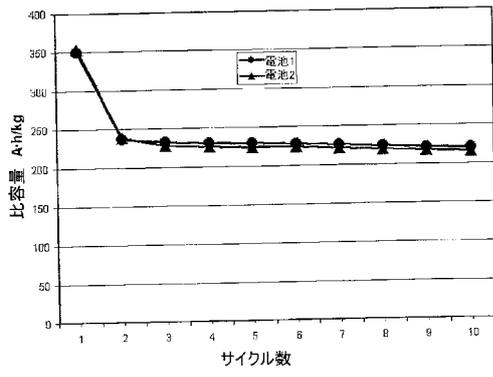
【 図 7 】



【 図 8 】



【図9】



フロントページの続き

- (72)発明者 ノバック、ピーター
アメリカ合衆国 33305 フロリダ州 フォート ローダーデール ユニット8エイ タワー
2 ノース オーシャン ブルバード 2110
- (72)発明者 ボルコフ、オー．ブイ．
アメリカ合衆国 33076 フロリダ州 コーラル スプリングス エヌダブリュ フィフティ
シックス スドライブ 11670 ナンバー115

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開昭55-053077(JP,A)
特表2001-527276(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62