

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5367719号  
(P5367719)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58  
 CO 1 B 25/45 (2006.01) CO 1 B 25/45 M

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538061 (P2010-538061)	(73) 特許権者	308014684
(86) (22) 出願日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		ヴァレンス テクノロジー インコーポレ ーテッド
(65) 公表番号	特表2011-506254 (P2011-506254A)		VALENCE TECHNOLOGY, INC.
(43) 公表日	平成23年3月3日 (2011.3.3)		アメリカ合衆国 ネバダ州 89119
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/085486		ラスベガス スイート A, E. モール アベニュー 1889
(87) 国際公開番号	W02009/076153		1889 E. Maule Ave., S uite A, Las Vegas, NV
(87) 国際公開日	平成21年6月18日 (2009.6.18)		89119 United State s of America
審査請求日	平成23年11月30日 (2011.11.30)	(74) 代理人	100083286
(31) 優先権主張番号	11/953, 953		弁理士 三浦 邦夫
(32) 優先日	平成19年12月11日 (2007.12.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用の電極活性材料を製造するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン電池の活物質用リン酸バナジウムリチウムを製造するための方法であつて、

第 1 スラリーを製造するために水、リン酸水素リチウム、 $V_2O_5$  及び炭素源を混合する工程と；

前記第 1 スラリーを湿式混合する工程と；

前駆体組成物を形成するために前記湿式混合したスラリーをスプレー乾燥する工程と；

粉碎した前駆体組成物を得るために前記前駆体組成物を粉碎する工程と；

圧縮前駆体を得るために前記粉碎した前駆体を圧縮する工程と；

低含水量を備える前駆体組成物を得るために前記圧縮前駆体を予備焼成する工程と；

低含水量を備える前記前駆体組成物を  $650 \sim 1,050$  の温度で  $1 \sim 5$  時間焼成する工程と、を含む、方法。

【請求項 2】

スプレー乾燥する工程後の粒径が  $100 \mu m$  未満である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記粒径が  $50 \mu m$  未満である、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

$30 \mu m$  未満の粒径を得るために前記リン酸バナジウムリチウムをミル粉碎する工程をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

前記リン酸バナジウムリチウムが  $20 \mu\text{m}$  未満の最終粒径へミル粉碎される、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

前記リン酸バナジウムリチウムをミル粉碎する工程が流動床ジェットミル内で実施される、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記圧縮する工程がペレット化又は造粒によって実施される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記圧縮する工程は造粒であり、 $2,000 \text{ psi}$  で実施される、請求項 7 記載の方法

10

## 【請求項 9】

前記造粒は、径が  $3/16$  インチ径の顆粒を生成する、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 10】

前記予備焼成する工程は、 $250 \sim 400$  で実施される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 11】

前記予備焼成する工程は、 $350$  で実施される、請求項 10 記載の方法。

## 【請求項 12】

低含水量を備える前記前駆体組成物は、 $1\%$  未満の含水量を有する、請求項 1 記載の方法。

20

## 【請求項 13】

前記焼成する工程は、回転炉を使用して実施される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 14】

前記焼成する工程は、 $900$  で実施される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 15】

前記焼成する工程は、 $1$  時間にわたって実施される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 16】

前記焼成する工程は、回転炉内で実施される、請求項 15 記載の方法。

## 【請求項 17】

請求項 1 に記載の方法によって調製されたリン酸バナジウムリチウムを含む電極。

30

## 【請求項 18】

請求項 17 に記載の電極を含む電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電極において使用するための電気活性リン酸バナジウムリチウム材料の合成、より詳細にはリチウムイオン電池において使用するためのカソード活性材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

例えば携帯電話やラップトップ・コンピュータなどの携帯型機器の急増は、大容量で長期耐久性の軽量電池に対する需要の増大をもたらした。このため、アルカリ金属電池、特にリチウムイオン電池は、有用で望ましいエネルギー源となってきた。リチウム金属、ナトリウム金属、及びマグネシウム金属電池は周知であり、望ましいエネルギー源である。

40

## 【0003】

例として、そして一般的に言えば、リチウム電池は電気化学的に活性（電気活性）な材料を含有する 1 つ以上のリチウム電気化学電池から調製される。そのような電池は、典型的には、少なくとも負極、正極、及び負極と正極との間のイオン電荷担体の移動を促進するための電解質を含んでいる。電池が充電されると、リチウムイオンは、正極から電解質へ、そして同時に電解質から負極へ移動させられる。放電中に、リチウムイオンは負極から電解質へ移動させられ、同時に電解質から正極に戻される。そこで、各充電/放電サイ

50

クルに伴って、リチウムイオンは電極間を運搬される。そのような充電式電池は、再充電可能リチウムイオン電池又はロッキングチェア型電池と呼ばれる。

【0004】

そのような電池の電極は、一般には、それから例えばリチウムイオンなどのイオンを抽出し、引き続いて例えばリチウムイオンなどのイオンを再挿入する、及び/又は挿入もしくはインターカレートして引き続き抽出することを可能にできる結晶格子構造又はフレームワークを有する電気化学的活性材料を含んでいる。近年、そのような結晶格子構造を有している1クラスの遷移金属リン酸塩及び混合金属リン酸塩が開発されている。これらの遷移金属リン酸塩は、それらの酸化物をベースとする対応物のような挿入物をベースとする化合物である。遷移金属リン酸塩及び混合金属リン酸塩は、リチウムイオン電池の設計

10

【0005】

近年、例えば $(SO_4)^{n-}$ 、 $(PO_4)^{n-}$ 、 $(AsO_4)^{n-}$ などのポリアニオンを含む三次元構造化合物は、例えば $LiM_xO_y$ などの酸化物をベースとする電極材料にとって実行可能な代替物であると提案されている。1クラスのそのような材料は、特許文献1に開示されている。その中の化合物は、一般式 $Li_aMI_bMII_c(PO_4)_d$ (式中、MI及びMIIは、同一又は相違している)の化合物である。MIは、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Ti、Cr及びそれらの混合物からなる群から選択される金属である。MIIは、任意で存在しており、存在する場合は、Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be及びそれらの混合物からなる群から選択される。そのようなポリアニオンをベースとする材料の例は、公称一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ などのNASICON化合物を含んでいる。

20

【0006】

一般に、そのような材料がカソード材料として使用される場合は、それらはリチウムとの高い自由反応エネルギーを示さなければならず、大量のリチウムをインターカレートできなければならず、リチウムが挿入及び抽出されるとその格子構造を維持しなければならず、リチウムの迅速な拡散を許容しなければならず、優れた導電性を提供しなければならず、電池の電解質系中に有意に可溶性であってはならず、そして容易かつ経済的に製造できなければならない。しかし、当技術分野における公知のカソード材料の多くには、これらの特性の1つ以上が欠如する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,528,033(B1)号明細書

【特許文献2】米国特許第5,616,436号明細書

【特許文献3】米国特許第5,741,472号明細書

【特許文献4】米国特許第5,721,071号明細書

【特許文献5】米国特許第5,882,821号明細書

【特許文献6】米国特許第5,670,273号明細書

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

これらの化合物は電極を製造するために有用な電気化学的活性材料として利用されるが、これらの材料は必ずしも経済的に製造することはできず、出発材料の化学的特性に起因して、ときにはそのような化合物を製造するための広範な加工処理を包含している。実験室規模でそのような化合物を調製する方法は、必ずしも製造レベルでの効率的及び再現性プロセスには役立たない。本発明は、製造規模で、優れた電気化学的特性を備えるリン酸バナジウムリチウムを製造するための経済的、再現性及び効率的プロセスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明は、リン酸バナジウムリチウム材料を調製するための方法であって、第1スラリーを製造するために水、リン酸二水素リチウム、 $V_2O_3$ 及び炭素源を混合する工程と、第1スラリーを湿式混合する工程と、前駆体組成物を形成するために湿式混合したスラリーをスプレー乾燥する工程と、粉碎した前駆体組成物を得るために前駆体組成物を粉碎する工程と、圧縮前駆体を得るために粉碎した前駆体を圧縮する工程と、低含水量を備える前駆体組成物を得るために圧縮した前駆体組成物を予備焼成する工程と、及び低含水量を備える前駆体組成物を一度に、リン酸バナジウムリチウムを製造するために十分な温度で焼成する工程とを含む方法に関する。このように製造されたリン酸バナジウムリチウムは、所望の粒径を得るために任意でさらに粉碎することができる。このように製造された電気化学的活性リン酸バナジウムリチウムは、電極及び電池を製造する際に有用であり、より詳細には電気化学電池用のカソード材料を製造する際に有用である。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、製造規模で、優れた電気化学的特性を備えるリン酸バナジウムリチウムを製造するための経済的、再現性及び効率的な方法を提供することができる。そして、この方法で製造されたリン酸バナジウムリチウムは、所望の粒径を得るために任意でさらに粉碎することができ、かつ、電気化学的活性なリン酸バナジウムリチウムは、電極及び電池を製造する際に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明のプロセスによって製造されたリン酸バナジウムリチウムについてのXRDパターンを示す図である。

20

【図2】本発明のプロセスによって製造されたリン酸バナジウムリチウムを用いた4.6Vでのサイクリングデータを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、公称一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ の電気活性リン酸バナジウムリチウムを調製するための製造方法に関する。そのような方法は、高品質で一貫性のあるバッチのリン酸バナジウムリチウムを製造する。

【0013】

金属リン酸塩、及び混合金属リン酸塩、ならびに特にリチウム化合物及び混合金属リン酸塩は、近年イオン電池及び特にリチウムイオン電池用の電極活性材料として導入されてきた。これらの金属リン酸塩及び混合金属リン酸塩は、挿入物をベースとする化合物である。挿入物とは、そのような材料が、それからイオン、及び特にリチウムイオンを抽出し、引き続いて再挿入する、及び/又は挿入して引き続き抽出することを可能にできる結晶格子構造又はフレームワークを有することを意味している。

30

【0014】

遷移金属リン酸塩は、電池、特にリチウムイオン電池の設計における大きな柔軟性を許容する。遷移金属の同一性を単純に変化させることによって、活性材料の電圧及び特定能力の調節が可能になる。そのような遷移金属リン酸塩カソード材料の例には、特許文献1

40

に開示されたように、公称一般式 $LiFePO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 及び $LiFe_{1-x}Mg_xPO_4$ の化合物が含まれる。

【0015】

公称一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウムもしくはLVP)を有する1クラスの化合物は、特許文献1に開示されている。その中では、LVPは $V_2O_5$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 及び炭素をボールミル粉碎し、次に生じた粉末をペレット化する工程によって調製できることが開示されている。ペレットは、次に $LiCO_3$ から $CO_2$ を除去し、そして $NH_2$ を除去するために300℃へ加熱される。ペレットは、次に粉末化され、再ペレット化される。新規のペレットは、次に所望の電気化学的に活性な生成物を製造するために、8時間にわたり850℃で加熱される。

50

## 【 0 0 1 6 】

特許文献 1 の方法によってリン酸バナジウムリチウムを製造する場合には、乾式ボール混合機から問題が生じることが見いだされている。より大きな製造規模での乾式ボールミル混合機は、出発材料の不完全な反応を時々生じさせる。不完全な反応が発生して、そのように製造された生成物が電池内で使用されると、不良なサイクル性能を備える電池が生成される。大規模でのこの方法は、形成された生成物の不良な再生可能性もまた生じさせた。

## 【 0 0 1 7 】

さらに、(特許文献 1 の方法を用いて大規模で調製された)リン酸バナジウムリチウムがリン酸塩カソードの調製に使用された場合は、高抵抗性を備えるリン酸塩カソードが生じることが見いだされている。特許文献 1 の方法によって大規模製造されたリン酸バナジウムリチウム粉末は、さらにまた低タップ密度を示す。

## 【 0 0 1 8 】

リン酸バナジウムリチウムを製造するための以前の方法は、乾燥状態で混合された、又は可溶性にさせられていた、もしくはさせられていない他の前駆体と水溶液中で混合されたいずれかの不溶性バナジウム化合物を利用した。乾式混合機が長期間にわたって極めて高い剪断力を用いて実施されない限り、最終生成物中に微量の前駆体が残留する傾向を示した。これらの混合機はどちらも、合成中の拡散限界を克服するために、不溶性バナジウム前駆体を小さな粒径に粉砕することを必要とした。不溶性バナジウムを用いた前駆体混合物の焼成は、完全な変換を得るためには 900 で少なくとも 8 時間を必要とする傾向があった。

## 【 0 0 1 9 】

現在では驚くべきことに、リン酸バナジウムリチウムは高い導電性及び極めて優れた可逆能力を備える素晴らしいサイクル寿命を備える材料を製造するために、有益な方法で調製できる。本発明は、混合時間を短縮する、前駆体混合物の均質性を改善する、焼成時間を短縮する、そしてリチウムイオンカソード材料としてのリン酸バナジウムリチウムの向上した性能を生じさせるという点で、以前に開示されたプロセスに比して有益である。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の 1 つの実施形態では、リン酸バナジウムリチウムは、湿式混合機によって製造される。本プロセスは、 $H_2O$ 、二リン酸水素リチウム(LHP)、 $V_2O_5$ 及び炭素源を含む水性混合物を形成する工程を含んでいる。水性スラリーは、次に高剪断混合(湿式混合)にかけられる。混合物は、次に前駆体組成物を形成するために、(水を除去するために)スプレー乾燥させられる。前駆体組成物は、次に顆粒状に粉砕された前駆体組成物を得るために、粉砕して造粒される。顆粒状粉砕前駆体組成物は、次に低含水量を備える前駆体組成物を得るために、予備焼成される。低含水量を備える前駆体組成物は、次にリン酸バナジウムリチウム生成物を製造するために加熱又は焼成される。このように製造されたリン酸バナジウムリチウムは、次に任意で流動式ジェットミル内で粉砕される。

## 【 0 0 2 1 】

LVPを製造する以前の方法は、乾燥出発材料を均質混合物へボールミル粉砕する工程を包含していた。均質な混合物を得るためには、極めて長い時間を必要とし、混合する工程の間には、頻りにLHPの硬質結晶が形成されるであろう。これはさらに、加工処理時間を増加させ、媒質及び加工処理装置上での損傷を増加させた。

## 【 0 0 2 2 】

本発明では、水中へ可溶性LHPを分散させる工程は、LHPの溶解を提供するが、これはLHPの硬質結晶の形成を回避するので、他の公知のプロセスに比した改善である。スラリーが水を除去するためにスプレー乾燥されると、スラリーは均質である前駆体材料を生成し、スプレー乾燥によって形成された結晶は極めて小さく(例えば、約 $40\mu m$ )、ボールミル粉砕法によって容易にサイズが減少させられる。これは加工処理時間を短縮し、さらに最終リン酸バナジウムリチウム生成物中の望ましくない不純物の存在も減少させる。粒径の一様性は、ボールミル粉砕法によって得ることができる。

## 【 0 0 2 3 】

前駆体材料の調製後で焼成の前に、以前の公知のプロセスは、粒子を圧縮するためにペレット化を使用した。ペレット化装置は、ペレットが辺縁では硬く、中央では柔らかいという点で圧縮が変動するペレットを製造する。

## 【 0 0 2 4 】

本発明のプロセスでは、粒子の圧縮は、好ましくは造粒によって達成される。そのような圧縮又は造粒工程は、粒子間の接触を改善し、前駆体材料の取り扱い特性を改善する。粉碎された粉末は約 2,000 p s i の圧力のローラ間で波状シートに圧縮され、次にこのシートは F i t z ミル内で径がおよそ 3 / 1 6 インチの顆粒に破断される。このプロセスは、圧縮によって得られた粒子間の改善された接触に起因して（その後の焼成工程後の）最終生成物中に含まれる不純物が少ない、リン酸バナジウムリチウムへの改良された変換を生じさせる均一に圧縮された顆粒を製造する。顆粒はさらにまた、その後のプロセス工程において粉碎された前駆体粉末より取り扱いが容易である。

10

## 【 0 0 2 5 】

顆粒は次に含水量を除去するために十分な時間量にわたって低温で予備焼成される。含水量は、好ましくは 1 % 未満である。予備焼成する工程は、約 2 5 0 ~ 約 4 0 0 、及び好ましくは約 3 5 0 の温度で行われる。予備焼成する工程は、約 2 時間 ~ 約 8 時間、及び好ましくは約 4 時間を要する。そのような予備焼成する工程は、低含水量を備える前駆体組成物を製造する。水分の除去は、その後の焼成工程における H<sub>2</sub>（水素）形成を防止する。そのような水素形成は、望ましくない不純物を備える最終リン酸バナジウムリチウム生成物を生じさせる。

20

## 【 0 0 2 6 】

低含水量の前駆体組成物は次に焼成される。以前の焼成方法は、バッチサイズが増加するにつれて効率が失われるレトルト炉を使用した。そのようなレトルト炉では、生成物の深さが増加するにつれて、生成物は不均一に加熱されて、一様ではない生成物が生じる。さらにそのようなレトルト炉では、形成される水素を含有する脱出気体は、それらが炉から除去される前に増加する量の生成物に浸透しなければならない。水素への生成物の過剰な曝露が焼成中に発生すると最終生成物中の不純物の形成が促進され、そのような不純物がカソード材料中に存在すると電池性能が損傷する。

## 【 0 0 2 7 】

本発明は、回転炉内での焼成を含んでいる。回転炉は、レトルト炉に比較して、連続的な高速材料加工処理により適合する。さらに、回転炉内では、生成物の床深は浅いままにとどまり、バッチサイズによって変動しない。望ましくない脱出気体は極めて小さい材料しか通過させないので、そこで最終生成物中に生じる不純物をより少なくさせる。焼成する工程は、約 7 0 0 ~ 約 1,050 、及び好ましくは約 9 0 0 で行われる。焼成は、高品質のリン酸バナジウムリチウムを製造するために、約 3 0 分間 ~ 約 4 時間、及び好ましくは約 1 時間にわたって行われる。

30

## 【 0 0 2 8 】

使用される炭素は、元素の炭素、好ましくは例えばグラファイト、非晶質炭素、カーボンブラックなどの微粒子形にあってよい。炭素は、約 0 . 1 重量% ~ 約 3 0 重量%、好ましくは約 1 重量% ~ 約 1 2 重量%、及びより好ましくは約 4 重量% ~ 約 1 2 重量%の量で加えられる。反応生成物中に残留する炭素は、最終電極又はカソード調製物中の導電成分として機能する。そのような残留炭素は反応生成物材料と極めて親密に混合されるので、これは利点である。

40

## 【 0 0 2 9 】

リン酸二水素リチウム（LHP）は、リン酸イオン源であり、最終生成物にとってのリチウムイオン源である。製造規模では、LHPは、50kgの前駆体バッチに対して約 3 2 . 0 kg ~ 約 3 2 . 3 kg の量で加えられる。LHPは、前駆体調製物中でほぼ 2 % 超を占めるために加えられる。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、最終生成物のためのバナジウムイオン源である。製造規模では、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、50kgの前駆体バッチに対して約 1 5 . 4 kg ~ 約 1 5 . 5

50

5 kgの量で加えられる。LHP/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cは、約3:1:0.25の比率で加えられる。製造規模で使用される水の量は、典型的には前駆体バッチ50 kgに付き約120 kgである。

#### 【0030】

出発材料は、スラリーを形成するために混合される。スラリーは、例えばAttritorミキサー（例えば、Cowles社から購入できる）などの高剪断力ミキサー内で混合される。スラリーの湿式混合は、約1分間～約10時間、好ましくは約2分間～約5時間、及びより好ましくは約2時間で完了できる。当業者であれば、攪拌時間は、反応容器の温度及びサイズならびに出発材料の量及び選択などの因子に依存して変動してよいことを理解するであろう。攪拌時間は、本明細書に示したガイドライン、反応条件の選択及び出発材料がスラリーに加えられる順序に基づいて当業者が決定できる。

10

#### 【0031】

水、炭素源、LHP及びV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するスラリーは、従来のスプレー乾燥装置及び方法を用いてスプレー乾燥させられる。スラリーは、液滴を形成するためにスラリーを噴霧化する工程と、スラリー内で使用される溶媒の少なくとも大部分を蒸発させるために十分な温度で液滴を気体流と接触させる工程とによってスプレー乾燥させられる。1つの実施形態では、本発明のスラリーを乾燥させるために空気を使用できる。他の実施形態では、低酸化気体もしくは不活性気体又は混合気を使用するのが好ましい場合がある。スプレー乾燥する工程は、粉末状の、本質的に乾燥した前駆体組成物を生成する。

#### 【0032】

20

スプレー乾燥する工程は、好ましくは、回転式噴霧器、圧力ノズル、及び空気（又は二流体）噴霧器を含む、小さな開口部を通して高スピン速度の圧力下でスラリーを押し進めることによる噴霧化を誘発する様々な方法を用いて実施される。スラリーは、これにより微細液滴に分散させられる。スラリーは、揮発性溶媒を蒸発させるために十分な、相当に大量の高温気体によって乾燥させられ、それにより粉末状前駆体組成物の超微粒子が提供される。粒子は、緊密及び本質的に均質に混合された前駆体出発材料を含有している。スプレー乾燥された粒子は、それらのサイズとは無関係に同一の様な組成物を有すると思われる。一般に、粒子の各々は、同一比率で出発材料の全部を含有している。粒径は、約100 µm未満、好ましくは約50 µm未満である。

#### 【0033】

30

望ましくは、スラリー内の揮発性成分は水である。スプレー乾燥する工程は、好ましくは空気中又は不活性高温気体流中で行うことができる。好ましい高温乾燥気体はアルゴンであるが、他の不活性気体も使用できる。乾燥器の出口の気体での温度は、好ましくは約90～100より高い。不活性気体流は、乾燥粉末生産及び粒径の所望の速度に対して、合理的な乾燥器容量を用いて水の大部分を除去するために十分な上昇した温度にある。空気入口温度、噴霧状液滴サイズ、及び気体流量は、変動してよく、スプレー乾燥生成物の粒径及び乾燥の程度に影響を及ぼすことのできる因子である。典型的には、スプレー乾燥材料中には一部の水又は溶媒が残留してよい。例えば、1～5重量%までの水が存在してよい。スプレー乾燥する工程は材料の含水量を5重量%未満に、及びより好ましくは1重量%未満に減少させるのが好ましい。除去される溶媒の量は、流量、溶媒水粒子の残留時間、及び加熱空気との接触に依存し、さらにまた加熱空気の温度にも依存する。

40

#### 【0034】

スプレー乾燥するための技術は、当技術分野において周知である。非限定的実施例では、スプレー乾燥する工程は、例えばAPV-Invensys PSD52パイロットスプレー乾燥器などの市販で入手できるスプレー乾燥器で実施される。典型的な操作条件は、以下の範囲内である：入口温度：250～約350（好ましくは350）、出口温度：100～150（好ましくは135）、供給速度：4～8 L（スラリー）/時及び約25,000 RPMに設定した回転式噴霧器。

#### 【0035】

本明細書で何度も使用する用語「ミル粉砕する工程」は、詳細にはボールミル粉砕する

50

工程を意味する。しかし、当業者には、本明細書及び特許請求項で使用するこの用語は当業者であれば理解し得るボールミル粉碎に類似するプロセスを含むことができると理解されている。例えば、出発材料は、市販で入手できる粉碎機に入れて一緒に混合することができ、その後材料を混和することができる。又は、出発材料は、材料を混合するために高剪断力によって、及び/又はボールミルを用いて混合することができる。ミル粉碎する工程の目的は、これにより限定される訳ではないが、前駆体成分のより均質な混合物を提供する、そして粒径を減少させることである。結果として、その後の焼成中の反応速度が上昇し、最終生成物中の不純物が減少させられる。

**【 0 0 3 6 】**

前駆体組成物はその後、ミル粉碎された前駆体化合物を製造するために乾式ボール混合方法が使用される場合は、約2時間～約24時間にわたり、好ましくは約4時間にわたり、ミル粉碎され、混和され、又はミル粉碎して混和される。この工程後の粒径は、好ましくは約20 μmである。ミル粉碎のために必要とされる時間量は、ミル粉碎の強度に依存する。例えば、小型試験装置では、ミル粉碎する工程は、より長期間を必要とし、その後工業用装置が必要とされる。

10

**【 0 0 3 7 】**

ミル粉碎された前駆体化合物の圧縮は、最終生成物へのより完全な変換、最終生成物における減少した不純物、及びその後の予備焼成及び焼成工程中の前駆体の改良された取り扱いを生じさせる、より緊密な粒子間接触を提供するために望ましい。圧縮は、粉末をペレット化する工程によって達成できるが、一様な圧縮及び加工処理速度のためには、造粒が好ましい。

20

**【 0 0 3 8 】**

造粒又は圧縮前駆体は、次に水蒸気を取り除くために十分な空気流を用いてトレイオーブン内で予備焼成される。予備焼成する工程は、その後の焼成工程中のH<sub>2</sub>汚染を防止するために水分を除去する。水が焼成中に存在する場合は、前駆体が焼成中に高温で加熱されると、水は水素を形成するために減少させることができる。水素が焼成中に存在する場合は、水素は最終生成物中の不純物形成を促進し、これは次に最終生成物が電池のカソードに使用される場合は低下した電池性能を生じさせる。予備焼成後の含水量は、低含水量を備える前駆体組成物を得るためには、好ましくは1%未満である。予備焼成する工程は、約250～約400、及び好ましくは350で行われる。前駆体組成物は、低含水量を備える前駆体組成物を製造するために、約30分間～約8時間、及び好ましくは約1～約4時間にわたって予備焼成される。

30

**【 0 0 3 9 】**

最終工程では、電気活性リン酸バナジウムリチウム生成物は、リン酸バナジウムリチウム反応生成物を形成するために十分な時間及び温度で低含水量を備える前駆体組成物を焼成する(加熱する)工程によって調製される。低含水量を備える前駆体組成物は、回転炉内で、リン酸バナジウムリチウム反応生成物が形成されるまで、一般には約400～約1,050、及び好ましくは約900の温度で加熱(焼成)される。

**【 0 0 4 0 】**

前駆体組成物は、ある温度区分から約20 /分への範囲内のランプ速度で加熱することが好ましい。ランプ速度は、手元の装置の能力及び所望のターンアラウンド又はサイクル時間にしたがって選択しなければならない。一般に、より迅速なターンアラウンドのためには、相当に迅速な速度でサンプルを加熱することが好ましい。高品質材料は、例えば、2 /分、4 /分、5 /分及び10 /分を用いて合成することができる。所望の温度が達成されると、反応は、選択した反応温度に依存して、約10分間～数時間にわたって反応温度で保持される。加熱する工程は、好ましくは、例えば窒素、アルゴン、二酸化炭素などの不活性雰囲気下、又はそれらの混合気下で実施される。パージガスの流量は、反応容器から水蒸気を効果的に除去でき、それによって望ましくない水素の形成を防止できるように調整される。

40

**【 0 0 4 1 】**

50

反応後、生成物は上昇した温度から周囲温度（室温）へ冷却される。冷却速度は、特に、利用できる装置の能力、所望のターンアラウンド時間、及び活性材料の質に冷却速度が及ぼす作用などの因子に依存して選択される。大多数の活性材料は、迅速な冷却速度によって有害には影響を受けないと考えられている。冷却する工程は、望ましくは50 /分以上までの速度で行われてよい。そのような冷却する工程は、一部の場合には最終生成物の所望の構造を達成するために適正であることが見いだされている。さらにまた、およそ約100 /分の冷却速度で生成物を急冷することが可能である。

【0042】

リン酸バナジウムリチウム生成物は、任意で、そして好ましくは約30 μm未満、及び好ましくは約20 μm未満の粒径を生成するために最終微粉碎工程を受ける。微粉碎のためには、様々なミル粉碎装置を利用できる。流動床ジェットミル粉碎する工程は、加工処理速度のため、及び金属部品の摩耗に起因して他のミルタイプでは一般的である低レベルの鉄汚染のために好ましい。流動床ジェットミル粉碎する工程は、汚染を伴わずに、微細粉末に破壊するための高効率の粒子間衝突を提供するために高効率の遠心式空気分類法と組み合わせて空気ジェットを使用する。

10

【0043】

上述した方法によって製造されたリン酸バナジウムリチウム材料は、リチウムイオン(Li<sup>+</sup>)の除去及び挿入のために、電極活性材料として使用可能である。これらの電極は、当業者には公知である従来技術を使用して電池を形成するために、適切な対極と結合される。リン酸リチウム金属又はリン酸リチウム混合金属からリチウムイオンを抽出すると、有意な能力が達成される。

20

【0044】

以下は、本明細書で使用した様々な用語の定義のリストである。

【0045】

本明細書で使用する用語「電池」は、電気を製造するために1つ以上の電気化学電池を含むデバイスを意味する。各電気化学電池は、アノード、カソード、及び電解質を含んでいる。

【0046】

本明細書で使用する用語「アノード」及び「カソード」は、酸化及び還元が各々電池の放電中に発生する電極を意味する。電池の充電中には、酸化及び還元の部位が逆転させられる。

30

【0047】

本明細書で使用する用語「公称式」又は「公称一般式」は、原子種の相対比率が、およそ2%~5%、又はより典型的には1%~3%とわずかに変動する可能性があることを意味する。

【0048】

本明細書で使用する用語「好ましい」及び「好ましくは」は、所定の状況下で所定の利点を付与する本発明の実施形態に関する。しかし1つ以上の好ましい実施形態についての詳述は、他の実施形態が有用ではないことを意味するものではなく、本発明の範囲から他の実施形態を除外することは意図されていない。

40

【0049】

以下の実施例は、本発明を端に例示することが意図されており、範囲又は精神のいずれかを限定することは意図されていない。当業者であれば、実施例に記載した条件及びプロセスの公知の変形を使用して本発明の化合物を合成できることは容易に理解できるであろう。

【0050】

他に特別に指示しない限り、全ての出発材料及び使用した装置は、市販で入手できた。

【実施例】

【0051】

LVPの調製

50

およそ1メートルトンのリン酸バナジウムリチウムを下記の手順にしたがって調製した。複数バッチのLHP、 $V_2O_3$ 及び炭素を水中で混合し、スプレー乾燥した。LHP(32.29kg、Suzhou社)から構成される単一バッチを脱イオン水(120kg)中に溶解させた。 $V_2O_3$ (15.44kg、Stratcor社)、及びSuper P(2.269kg、Timcal社)は、スラリーを形成するためにAttritorミキサー内でLHP溶液に加えた。スラリーは、均質な前駆体組成物を形成するために、スプレー乾燥(入口350 / 出口142)させた。前駆体組成物は、粉碎した前駆体組成物を形成するために、4時間にわたりボールミル粉碎した。結果として生じる粉碎した前駆体組成物は、3/16インチ径の顆粒を形成するために2,000psiのローラ圧で造粒した。顆粒状前駆体は次に、1%未満の含水量を備える前駆体組成物を形成するために約4時間にわたり260でトレイオープン内で予備焼成した。結果として生じた低含水量を備える顆粒状前駆体組成物は、リン酸バナジウムリチウムを製造するために約1時間にわたり900で回転炉内で焼成した。

10

**【0052】**

リン酸バナジウムリチウムは、約10 $\mu$ m未満の最終粒径を達成するために流動床ジェットミル粉碎によって処理した。このように製造した材料についてのXRDパターンは、図1に示した。図2は、このように製造したリン酸バナジウムリチウムのサイクリングデータを示している。

**【0053】**

上述した方法によって製造されたリン酸バナジウムリチウムは、イオン電池内の、より好ましくはリチウムイオン電池内の電極用活性材料として利用される。本発明によって製造されたリン酸バナジウムリチウムは、電池の電極における活性材料として有用であり、そしてより好ましくは正極(カソード)内の活性材料として有用である。リチウムイオン電池の正極において使用されると、これらの活性材料はリチウムイオンを適合性の負極活性材料と可逆的に循環させる。

20

**【0054】**

適合性の対極の活性材料は、本発明のリン酸バナジウムリチウムと適合性の任意の材料である。負極は、当業者には公知である従来のアノード材料から製造することができる。負極は、金属酸化物、特に遷移金属酸化物、金属カルコゲニド、炭素、グラファイト、及びそれらの混合物から構成されてよい。

30

**【0055】**

そのような材料を使用できる典型的な積層電池には、特許文献1に開示された電池が含まれるが、それらに限定されない。例えば、典型的なバイセル(bi-cell)は、負極、正極及び対極間に挟まれた電解質/隔離板を含むことができる。負極及び正極は、各々が電流コレクタを含んでいる。負極は、例えば炭素もしくはグラファイトなどのインターカレーション材料又はポリマー結合剤マトリックス内に分散させた低電圧リチウム挿入化合物を含んでおり、そして電流コレクタ、好ましくは負極の片側に包埋されたオープンメッシュ格子の形態にある好ましくは銅集電ホイルを含んでいる。隔離板は、電流コレクタの反対側にある負極上に配置される。本発明の金属リン酸塩又は混合金属リン酸塩を含む正極は、負極から隔離板の反対側に配置される。好ましくはアルミホイル又は格子の電流コレクタは、次に隔離板の反対側の正極上に配置される。また別の隔離板は、他の隔離板の反対側に配置され、次にまた別の負極はその隔離板の上に配置される。電解質は、従来の方法を用いて電池内に分散させられる。また別の実施形態では、2つの正極は、2つの負極の代りに使用することができ、次に負極は正極と取り替えられる。保護バッキング材料は、任意で電池を被覆し、空気及び水分が浸入することを防止できる。なお、上述の事項に関して、特許文献1の内容を参照することができる。

40

**【0056】**

本発明の電気化学的活性な化合物は、例えば特許文献2、特許文献3及び特許文献4に記載されたような従来の円筒形電気化学電池内に組み込むこともできる。そのような円筒形電池は、円筒形ケース内に収容されたらせん状に巻かれた電極組立体からなる。らせん

50

状に巻かれた電極組立体は、コアの周囲に巻き付けられた負極から隔離板によって分離された正極を含んでいる。カソードは、金属のホイル又はワイヤネットを含む厚い電流コレクタの両側に積層されたカソードフィルムを含んでいる。

【0057】

特許文献5に記載されたような代替円筒形電池は、さらにまた本発明の方法によって製造した電気化学的活性な化合物を使用できる。Miyasakaは、隔離板を介して結合された正極シート及び負極シートからなる従来の円筒形電気化学電池であって、組み合わせはらせん方法で一緒に巻き付けられている円筒形電気化学電池を開示している。カソードは、電流コレクタの片側又は両側で積層されたカソードフィルムを含んでいる。

【0058】

本発明の方法によって製造された活性材料は、特許文献6に記載されたような電気化学電池内でも使用することができる。その中に記載された電気化学電池は、活性材料、インターカレーションをベースとする炭素アノード、及びそれらの間の電解質を含むカソードからなる。カソードは、電流コレクタの両側で積層されたカソードフィルムを含んでいる。

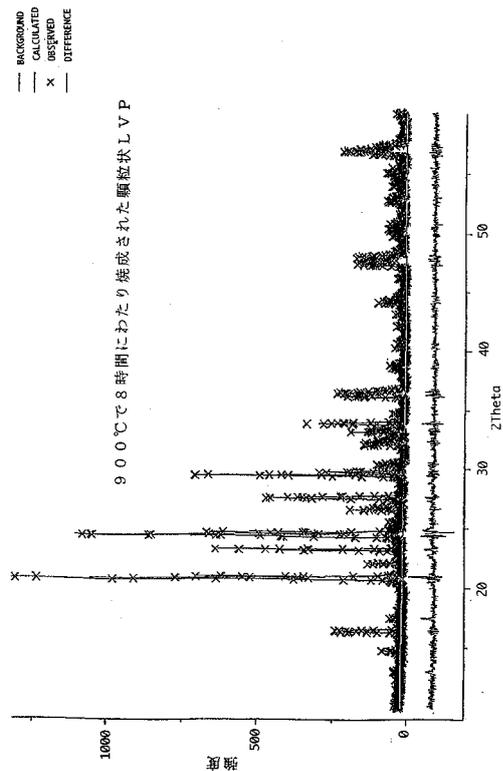
【0059】

本発明を所定の実施形態によって記載してきたが、本発明を上記の説明に限定することは意図されていない。本発明の説明は、実際上において単に例示であり、したがって本発明の主旨から逸脱しない変形は、本発明の範囲内に含まれることが意図されている。そのような変形は、本発明の精神及び範囲からの逸脱であると見なすべきではない。

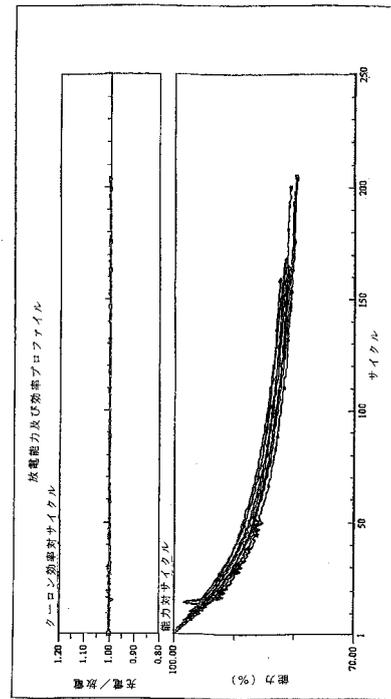
10

20

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ヤゼッド エム サイディ  
アメリカ合衆国 ネバダ州 89074 ヘンダーソン デイジー メドウ テラス 16
- (72)発明者 ラルフ モシャゲ  
アメリカ合衆国 イリノイ州 61373 ユチカ イースト ナインス ロード 3376
- (72)発明者 エリック メイヤー  
アメリカ合衆国 イリノイ州 61369 トルカ サード ストリート 203 イー
- (72)発明者 チュファ ジャング  
アメリカ合衆国 イリノイ州 61354 ペルー ベッカー ドライブ 3010
- (72)発明者 スコット ホゼ  
アメリカ合衆国 イリノイ州 トニカ 950 ロード 1641 イー
- (72)発明者 ダン ハートサウ  
アメリカ合衆国 イリノイ州 61356 プリンストン エリオット レーン 1222

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2008-052970(JP,A)  
特開2010-086778(JP,A)  
特開2006-134777(JP,A)  
特開2004-319129(JP,A)  
特表2010-535402(JP,A)  
特表2004-514639(JP,A)  
特表2010-503606(JP,A)  
特表2008-542979(JP,A)  
国際公開第2005/114769(WO,A1)  
米国特許出願公開第2005/0260494(US,A1)  
米国特許第06913855(US,B1)  
欧州特許出願公開第01619733(EP,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58  
C01B 25/45