

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-535402

(P2010-535402A)

(43) 公表日 平成22年11月18日 (2010.11.18)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2010.01) H O 1 M 4/58 I O 1 5 H O 5 O
C O 1 B 25/45 (2006.01) C O 1 B 25/45 M

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-520117 (P2010-520117)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月28日 (2008.7.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年3月26日 (2010.3.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/071384
 (87) 国際公開番号 W02009/018229
 (87) 国際公開日 平成21年2月5日 (2009.2.5)
 (31) 優先権主張番号 11/832, 502
 (32) 優先日 平成19年8月1日 (2007.8.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 308014684
 ヴァレンス テクノロジー インコーポレ
 ーテッド
 VALENCE TECHNOLOGY,
 INC.
 アメリカ合衆国 ネバダ州 89119
 ラスベガス スイート A, E. モール
 アベニュー 1889
 1889 E. Maule Ave., S
 uite A, Las Vegas, NV
 89119 United State
 s of America
 (74) 代理人 100083286
 弁理士 三浦 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質の合成

(57) 【要約】

【課題】良好な電気化学的特性を有するリチウムバナジウムリン酸塩を製造するための経済的で再現性のある効率的な方法を提供すること。

【解決手段】本発明は、ポリマー材料、酸性リン酸アニオン源、リチウム化合物、および炭素源を含む水性スラリーを形成することと、前記スラリーを湿式混合することと、前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、前記前駆体組成物を加熱してリチウムバナジウムリン酸塩を製造することを含む、リチウムバナジウムリン酸塩物質を調製するための方法に関する。別の実施形態では、本発明は、水酸化リチウム水溶液を調製することと、前記水溶液に五酸化バナジウムを部分的に溶解することと、水溶液にリン酸を加えることと、五酸化バナジウムを含む溶液にポリマー材料および炭素源を加えてスラリーを形成することと、前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩を形成するために十分な時間および温度で加熱することを含む、リチウムバナジウムリン酸塩を調製するための方法に関

Example	Formation			C/2 Cycling	
	Dis. mAh/g	Chg. mAh/g	FCL	mAh/g (4.5)	mAh/g (4.6V)
1	144.6	160.4	9.6	138.0	140.3
2	144.1	165.2	12.8	135.1	141.0
3	148.0	176.1	13.0	136.7	141.8
4	147.3	169.2	13.0	134.8	140.1
5	150.1	171.2	12.3	135.1	141.3
6	144.8	166.3	12.9	134.9	139.7

Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムバナジウムリン酸塩を作製するための方法であって、
リン酸イオン源、リチウム化合物、 V_2O_5 、ポリマー材料、溶媒および炭素源または有機材料を混練してスラリーを製造することと、
前記スラリーを湿式混合することと、
前記湿式混合スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を製造することと、
前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩を製造するために十分な時間および温度で加熱することを含む、方法。

【請求項 2】

10

前記リン酸イオン源がリン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記リチウム化合物が $LiOH$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記リチウム化合物が $LiOH$ である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素源が元素炭素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記炭素源が元素炭素である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

20

前記炭素源が元素炭素である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記炭素源が元素炭素である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素源が元素炭素である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー材料が PEG および PEO からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶媒が水である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記前駆体組成物を加熱前にボールミル粉碎する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ボールミル粉碎前駆体組成物を加熱前にペレット化する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

リチウムバナジウムリン酸塩を製造するための方法であって、
五酸化バナジウムをリン酸と反応させて部分的に溶解した第 1 のスラリーを形成することと、
前記第 1 スラリーを水酸化リチウム水溶液と混練して第 2 のスラリーを形成することと、

40

ポリマー材料および炭素源を加えて第 3 のスラリーを形成することと、
前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、
前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩を製造するために十分な時間および温度で加熱することを含む、方法。

【請求項 15】

前記前駆体組成物を加熱前にボールミル粉碎する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記前駆体組成物を加熱前にペレット化する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

50

リチウムバナジウムリン酸塩を製造するための方法であって、
五酸化バナジウムを水酸化リチウム水溶液に部分的に溶解して第 1 のスラリーを形成するすることと、
前記第 1 スラリーにリン酸を加えて第 2 のスラリーを形成するすることと、
前記第 2 スラリーにポリマー材料および炭素源を加えて第 3 のスラリーを形成するすることと、
前記第 3 スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成するすることと、
前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩を製造するために十分な時間および温度で加熱することを含む、方法。

【請求項 18】

10

前記前駆体組成物を加熱前にボールミル粉碎する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記前駆体組成物を加熱前にペレット化する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 に従って作製されたリチウムバナジウムリン酸塩を含む、正極。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の正極を含む、電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電池に用いる電気活性なリチウムバナジウムリン酸塩物質の合成、特に、リチウムイオン電池に用いる正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話およびラップトップ型コンピュータのような携帯用電子機器が急増したことにより大容量で持続時間の長い軽量電池の需要が高まってきている。このようなことから、アルカリ金属電池、特にリチウムイオン電池は、有用かつ望ましいエネルギー源となっている。リチウム金属電池、ナトリウム金属電池、およ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。

【0003】

30

例としてかつ一般的に言えば、リチウム電池は、電気化学的に活性な（電気活性な）物質を含む 1 つ以上のリチウム電気化学セルから作製される。そのようなセルは一般的に少なくとも、陰極（負極）と、陽極（正極）と、陰極および陽極間のイオン電荷キャリアの移動を促進する電解質とを含む。このセルが充電されると、リチウムイオンは陽極から電解質へと移動し、同時に電解質から陰極へと移動する。放電中に、リチウムイオンは陰極から電解質へと移動し、同時に電解質から陽極へと戻る。このようにして各充放電サイクルではリチウムイオンが電極（負極および正極）間で輸送される。そのような再充電可能な電池は、再充電可能リチウムイオン電池またはロッキングチェア電池と呼ばれている。

【0004】

40

そのような電池の電極は、一般的には、リチウムイオンなどのイオンを抽出し、続いて再挿入することができ、および / もしくはリチウムイオンなどのイオンを挿入またはインターカレートし、続いて抽出することを可能とする結晶格子構造または骨格を有する電気化学的活性物質を含む。近年、そのような結晶格子構造を有する遷移金属リン酸塩および混合金属リン酸塩群が開発された。これらの遷移金属リン酸塩は、それらの酸化物系対応物のように挿入に基づく化合物である。遷移金属リン酸塩および混合金属リン酸塩は、リチウムイオン電池の設計の自由度を大幅に高める。

【0005】

近年、酸化物系電極物質の実行可能な代替案として $(\text{SO}_4)^{n-}$ 、 $(\text{PO}_4)^{n-}$ 、 $(\text{AsO}_4)^{n-}$ などのポリアニオンを含む三次元構造化合物、例えば LiM_xO_y が提案された。そのような物質群は、米国特許第 6,528,033 B1 号 (Barker ら) に開示さ

50

れている。この文献内の化合物は、一般式 $\text{Li}_a\text{MI}_b\text{MII}_c(\text{PO}_4)_d$ (式中、MI および MII は同一であるかまたは異なる) のものである。MI は、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Ti、Cr およ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、場合によって存在してもよく、存在する場合には Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、およ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系物質の例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_5$ (LVP すなわちリチウムバナジウムリン酸塩) などのような公称一般式の NASICON 化合物が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0006】

【特許文献1】米国特許第 6,528,033 B1 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これらの化合物は電極の製造に有用な電気化学的活性物質としての使用が見出されているが、これらの物質は必ずしも製造するのに経済的であるわけではなく、出発物質の化学的性質から、そのような化合物を製造するためには大規模な処理を伴うことがある。本発明は、良好な電気化学的特性を有するリチウムバナジウムリン酸塩を製造するための経済的で再現性のある効率的な方法を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、リチウムバナジウムリン酸塩物質を作製するための方法であって、ポリマー材料、酸性リン酸アニオン源、リチウム化合物、 V_2O_5 および炭素源を含む水性スラリー (その成分の一部が少なくとも部分的に水性スラリーに溶解している) を形成することと、前記スラリーを湿式混合し、前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、前記前駆体組成物を加熱してリチウムバナジウムリン酸塩を製造することを含む方法に関する。一実施形態では、本発明は、五酸化バナジウム (V_2O_5) をリン酸 (H_3PO_4) と反応させて部分的に溶解したスラリーを形成することと、次いで水酸化リチウムを含む水溶液と混練することと、ポリマー材料および炭素源を加えてスラリーを形成することと、前記スラリーを湿式混合することと、前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩化合物を製造するために十分な時間および温度で加熱することとを含む、リチウムバナジウムリン酸塩を作製するための方法に関する。別の実施形態では、本発明は、水酸化リチウム水溶液を作製することと、前記水溶液に五酸化バナジウムを部分的に溶解することと、水溶液にリン酸を加えることと、五酸化バナジウムを含む溶液にポリマー材料および炭素源を加えてスラリーを形成することと、前記スラリーを噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成することと、前記前駆体組成物を、リチウムバナジウムリン酸塩を形成するために十分な時間および温度で加熱することとを含む、リチウムバナジウムリン酸塩を作製するための方法に関する。

30

40

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る方法により製造された電気化学的に活性なリチウムバナジウムリン酸塩は、電極および電池の作製に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例6に記載の工程を用いて本発明の方法により製造したリチウムバナジウムリン酸塩の容量データを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

本発明は、公称一般式 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の電気活性なリチウムバナジウムリン酸塩を作製するための方法に関する。もう一つの実施形態では、本発明は、そのような電気活性物質から製造した電極およびそのような電極を含む電池に関する。

【0012】

金属リン酸塩、および混合金属リン酸塩、特にリチオ化金属リン酸塩および混合金属リン酸塩は、最近になってイオン電池、特にリチウムイオン電池用の電極活物質として導入された。これらの金属リン酸塩および混合金属リン酸塩は、挿入に基づく化合物である。挿入に基づくとは、そのような物質が、イオン、特にリチウムイオンを抽出し、続いて再挿入することができ、および/またはイオンを挿入し、続いて抽出することを可能にする結晶格子構造または骨格を有することを意味している。

10

【0013】

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の自由度を大幅に高める。簡単には、遷移金属本体を変更することにより活物質の電圧および比容量を調節することができる。そのような遷移金属リン酸塩正極物質の例としては、2003年3月4日発行の米国特許第6,528,033B1号(Barkerら、以下‘033号特許という)に開示される、公称一般式 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ のそのような化合物が挙げられる。

【0014】

MI および MII が同一または異なる一般式 $\text{Li}_a\text{MI}_b\text{MII}_c(\text{PO}_4)_d$ を有する化合物群は、米国特許第6,528,033B1号(Barkerら)に開示されている。MI は、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Ti、Pb、Si、Cr およ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、場合によって存在してもよく、存在する場合には Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Be、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0015】

また、米国特許第6,528,033B1号には、 V_2O_5 、 Li_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および炭素をボールミル粉碎した後、得られる粉末をペレット化することによって $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リチウムバナジウムリン酸塩) を作製することができることも開示されている。ペレットは、その後300 に加熱されて、 NH_3 が除去される。ペレットは、次に粉末化され、再びペレット化される。新たなペレットを、さらに850 で8時間加熱して所望の電気化学的に活性な生成物を製造する。

30

【0016】

‘033号特許の方法によってリチウムバナジウムリン酸塩を作製する場合には乾式ボール混練法に起因する問題が生じることが分かっている。乾式ボールミル混練法はより大きな生産規模では、出発物質の反応が不完全に終わることがある。不完全な反応が起こり、そのように製造された生成物をセルに用いた場合には、サイクル性能不良のセルが生じる。この方法は大規模でも生じる生成物の再現性が不良となった。

【0017】

加えて、‘033号特許の方法を用いてより大きな規模で作製されたりチウムバナジウムリン酸塩を、リン酸塩正極の作製に用いた場合には、高抵抗率を有するリン酸塩正極がもたらされることも分かっている。‘033号特許の方法によって大規模で製造されたりチウムバナジウムリン酸塩粉末は、低いタップ密度も示す。

40

【0018】

リチウムバナジウムリン酸塩を製造するためのこれまでの方法では、可溶性であってもなくてもよい他の前駆体と、乾燥状態で混練したかまたは水溶液中で混練した、不溶性バナジウム化合物を利用した。乾式混練法は極めて高いせん断力で長時間行ったのではない限り、最終生成物中に前駆体の痕跡を残す傾向にあった。これらの混練方法はいずれも、合成の間に拡散限界を打破するために不溶性バナジウム前駆体を小粒径に粉碎する必要があった。不溶性バナジウムを用いた前駆体混合物の焼成は、完全変換するため900 で少なくとも8時間を要する傾向にあった。

50

【 0 0 1 9 】

現在では、驚くべきことに、電子伝導率が高く、優れた可逆容量で優秀なサイクル寿命を有する物質を製造する有益な方法でリチウムバナジウムリン酸塩を作製することができることが分かっている。本発明は、これまでに開示されている工程と比較して、混練時間を短縮し、前駆体混合物の均一性を向上し、焼成時間を短縮し、結果としてリチウムイオン正極物質としてのリチウムバナジウムリン酸塩の性能を改善するという点において有益である。 V_2O_5 は酸性および塩基性水溶液に多少溶解する。リチウム塩は塩基性である傾向にあり、一方、リン酸イオンは、リン酸またはリン酸塩基で添加することができる。溶解度およびpHについて前駆体塩を慎重に選択することによって、また正しい添加順序を選択することによって、リン酸またはリチウムの酸性またはアルカリ性塩を使用して混練工程中に V_2O_5 の一部または全部を溶解させることができる。これにより、より均一な前駆体混合物が生じる。

10

【 0 0 2 0 】

より均一な前駆体混合物は、前駆体の完全変換を得るのに必要な温度および時間を低減する傾向にある。これは、生成物中の活性相の量を増加し、さらに重要なことに、生成物中の残留前駆体量を低減することから望ましい。特に、これは、リチウムイオン電池正極物質の毒である V_2O_3 の存在を排除する。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施形態では、リチウムバナジウムリン酸塩は、湿式混合法により製造される。この工程は、 H_2O 、ポリマー材料、リン酸アニオン源、リチウム化合物、 V_2O_5 および炭素源を含む水性混合物を形成することを含む。次に、この水性混合物を湿式混合した後、噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成する。前駆体組成物を所望によりボールミル粉碎し、その後ペレット化する。前駆体組成物またはペレット化前駆体組成物をその後加熱または焼成してリチウムバナジウムリン酸塩生成物を製造する。

20

【 0 0 2 2 】

好ましい一実施形態では、本発明は、スラリーを形成するために五酸化バナジウム(V_2O_5)を酸性リン酸塩溶液、例えばリン酸(H_3PO_4)と反応させることを含む、リチウムバナジウムリン酸塩物質を作製するための方法に関する。前記スラリーをその後水および塩基性リチウム化合物例えば水酸化リチウム($LiOH$)を含む溶液と混練して第2のスラリーを形成する。前記第2スラリーにポリマー材料および炭素源を加えて第3のスラリーを形成する。第3スラリーを湿式混合した後、噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成する。前駆体組成物をその後所望によりボールミル粉碎し、ペレット化する。前駆体組成物またはペレット化前駆体組成物を、その後リチウムバナジウムリン酸塩物質を製造するために十分な時間および温度で加熱する。

30

【 0 0 2 3 】

好ましい代替実施形態では、本発明は、水酸化リチウム水溶液を作製することを含む、リチウムバナジウムリン酸塩物質を作製するための方法に関する。前記水溶液に五酸化バナジウムを部分的に溶解する。水溶液にリン酸(H_3PO_4)を加えて中性溶液を形成する。中性溶液にポリマー材料および炭素源を加えてスラリーを形成する。スラリーを湿式混合した後、噴霧乾燥させて前駆体組成物を形成する。次に、前駆体組成物を所望によりボールミル粉碎し、ペレット化する。次に、前駆体組成物またはペレット化前駆体組成物を加熱してリチウムバナジウムリン酸塩物質を製造する。

40

【 0 0 2 4 】

もう一つの好ましい実施形態では、 $LiOH \cdot H_2O$ を H_3PO_4 (溶媒、ポリアニオン源)と反応させて LiH_2PO_4 または Li_3PO_4 のいずれかを製造する。次に、 V_2O_5 (金属源)、炭素(または炭素含有の有機材料)およびポリマー材料を加えてスラリーを形成する。スラリーを混練した後、噴霧乾燥させる。結果として得られる本質的に乾燥した混合物をボールミル粉碎した後、所望によりペレット化する。乾燥混合物またはペレットをその後電気活性なリチウムバナジウムリン酸塩物質を製造するために十分な温度および時間で加熱する。

50

【 0 0 2 5 】

五酸化バナジウムは、pHを中性から上昇または低下させることにより水性溶液に部分的にまたは完全に溶解する。これによりリチウムバナジウムリン酸塩物質のより迅速なまたはより低い温度での合成をもたらす均一な前駆体混合物が得られる。一実施形態では、 V_2O_5 は、まず H_3PO_4 に加えた後、 $LiOH$ 水溶液と混練する。もう一つの実施形態では、 V_2O_5 は、 $LiOH \cdot H_2O$ と反応させた後、 H_3PO_4 などの酸の添加により中和される。

【 0 0 2 6 】

これによって限定されるものではないが、ポリマー材料は、乾燥、加熱および焼成中に相分離抑制剤として作用すると考えられている。加えて、そのようなものとして用いた場合には、ポリマー材料の炭素残渣は、最終生成物において電子伝導促進体として作用する。ポリマー材料は、加えて、反応物をしっかりと結び付けることにより工程中に混練補助剤としての役割も果たし、これにより、' 0 3 3 号特許の方法により作製した物質よりも高いタップ密度を有する高密度生成物が製造される。

10

【 0 0 2 7 】

用いる炭素は、元素炭素、好ましくは微粒子形態の元素炭素、例えばグラファイト、非晶質炭素、カーボンブラックなどであり得る。もう1つの態様では、炭素は、有機前駆体材料によるか、または元素炭素と有機前駆体材料の混合物により提供され得る。有機前駆体材料とは、炭素を含む分解生成物を形成することのできる、炭素、酸素および水素で構成される物質を意味する。そのような有機前駆体材料の例としては、限定されるものではないが、コークス、有機炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エーテル、糖、他の炭水化物、ポリマーなどが挙げられる。炭素または有機前駆体材料は、約0.1重量%～約30重量%、好ましくは約1重量%～約12重量%、より好ましくは約2重量%～約12重量%の全炭素残渣をもたらす量で加えられる。1つの好ましい生成物では、重量%は約3.5%である。

20

【 0 0 2 8 】

反応生成物中に残留する炭素は、最終的な電極または正極処方の導電性構成要素として機能する。これは、そのような残留炭素が反応生成物と極めて密に混練されることから有利な点である。

【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施形態では、用いる溶媒は水、特に脱イオン水である。しかしならば、当業者ならば、所望の生成物を製造するための反応に悪影響を及ぼさないいずれの有機溶媒も本明細書において有用であることが明白である。そのような溶媒は、好ましくは揮発性物質であり、限定されるものではないが、脱イオン水、水、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、N-メチルピロリジノン(NMP)、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルエーテル(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、ブチロラクトン(BL)などが挙げられる。好ましくは、溶媒は、約25～約300の範囲の沸点が必要である。

30

【 0 0 3 0 】

ポリマー材料は、好ましくは炭素、酸素および水素からなる有機物質であり、他の元素の量は、金属ポリアニオンまたは混合金属ポリアニオンの合成への干渉を回避するほど、正極に用いられる場合には金属ポリアニオンまたは混合金属ポリアニオンの作用への干渉を回避するほど少ない。ポリマーは、液体形態であっても固体形態であってもよい。導電性ネットワークの存在および有効性は、粉体抵抗測定を用いて検出することができる。そのような測定では、一般的に、' 0 3 3 号特許の方法により製造されるリチウム金属リン酸塩に関して高抵抗率が示され、本発明の工程により製造されるリチウム金属リン酸塩に関して、より望ましい低抵抗率が示された。

40

【 0 0 3 1 】

粉体抵抗は、粉末形態の複合物質の抵抗率を測定する。少量の導電性物質を含む主に絶縁粉末からなる複合物質の場合には、複合物質の抵抗率は、存在する導電性物質の量およ

50

び複合物質全体の導電性物質分布パターンの影響を受ける。理論的には、それによって限定されるものではないが、複合物質の抵抗率低減のための導電性物質の最適な分布は、導電性物質が複合物質全体に直流通路または一連の電流路を形成するネットワークであると考えられている。理論的には、それによって限定されるものではないが、本発明の工程に用いるポリマー材料は、加熱と同時にそのような電流路を生み出して金属ポリアニオンおよび混合金属ポリアニオンからなる粉末全体に導電性ネットワークを形成する。そのような導電性ネットワークでは複合物質全体に電流が流れ、複合物質の抵抗率は最小となる。

【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい実施形態では、ポリマー材料は、ポリ（オキシアルキレン）エーテルであり、より好ましくは、ポリエチレンオキシド（PEO）またはポリエチレングリコール（PEG）またはそれらの混合物である。しかしならば、他のポリマー材料も本発明の方法において有用であることは当業者には明白である。例えばポリマー材料としては、限定されるものではないが、カルボキシメチルセルロース（CMC）、エチルヒドロキシルエチルセルロース（EHEC）、ポリオレフィン（ポリエチレンおよびポリプロピレンなど）、ブタジエンポリマー、イソプレンポリマー、ビニルアルコールポリマー、フルフリルアルコールポリマー、スチレンポリマー（ポリスチレン、ポリスチレン-ポリブタジエンなどを含む）、ジビニルベンゼンポリマー、ナフタレンポリマー、フェノール縮合生成物（アルデヒドとの反応によって得られるものを含む）、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ならびにセルロース、デンプンおよび上記のもののエステルおよびエーテルを挙げることができる。

10

20

【 0 0 3 3 】

好ましくは、ポリマー材料は、セルの正極活物質として用いられる場合には、金属ポリアニオンまたは混合金属ポリアニオンの作用に適合する。したがって、ポリマー材料の残存量がセルの作用に干渉しないことが好ましい。好ましいポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリエチレン、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシルエチルセルロースおよびポリプロピレンが挙げられる。ポリエチレンオキシドは、リチウムポリマー電池の電解質としての使用が知られている点から見て、好ましいポリマーの一種である。

【 0 0 3 4 】

リン酸イオン源としては、限定されるものではないが、リン酸、および望ましいカチオンまたは揮発性カチオンと組み合わせてアニオンを含む他のリン酸塩が挙げられる。リン酸源が好ましい。アルカリ金属およびリン酸塩の両方を含む供給源は、アルカリ金属源としてもリン酸塩源としても役立ち得る。Liイオン源としては、LiOHなどが挙げられる。好ましいLiイオン源はLiOHである。

30

【 0 0 3 5 】

本明細書において粉砕という用語は、多くの場合、具体的にはボールミル粉砕をさす。しかしならば、当業者ならば、本明細書および特許請求の範囲において用いる用語は、当業者により認識されるボールミル粉砕に類似する工程を包含し得ることを理解する。例えば、出発物質と一緒に混合し、市販のマラーに入れた後、それらの物質を磨砕することができる。あるいは、出発物質を高せん断力によりおよび/または物質をスラリー形態で混練するためのペブルミルを用いて混練することもできる。

40

【 0 0 3 6 】

スラリーの湿式混合は、約1分～約10時間で、好ましくは約1時間～約5時間で完了することができる。当業者であれば、攪拌時間は反応槽の温度およびサイズならびに出発物質の量および選択のような因子によって異なり得ることを理解する。攪拌時間は、本明細書に示したガイドラインおよび反応条件の選択ならびに出発物質をスラリーに加える順序に基づいて当業者が決定してもよい。

【 0 0 3 7 】

溶媒、ポリマー材料、炭素源、リチウム化合物およびV₂O₅を含むスラリーは、従来の噴霧乾燥装置および方法を用いて噴霧乾燥される。スラリーは、スラリーを霧化して液滴

50

を形成し、液滴を、スラリーに用いた溶媒の少なくとも大部分を蒸発させるのに十分な温度でガス流と接触させることにより噴霧乾燥される。一実施形態では、本発明のスラリーを乾燥させるために空気をを用いてもよい。他の実施形態では、低酸化性ガスもしくは不活性ガスまたはガス混合物を用いることが好ましい場合がある。噴霧乾燥することにより粉末の本質的に乾燥した前駆体組成物が製造される。

【0038】

噴霧乾燥は、好ましくは、回転式噴霧器、圧力ノズル、および空気（または二流体）噴霧器を含む霧化をもたらす様々な方法を用いて行われる。スラリーはその方法により微細液滴に分散される。スラリーを、揮発性溶媒を蒸発させるために十分な比較的大量の高温ガスにより乾燥させ、それにより、粉末前駆体組成物の微細粒子が得られる。粒子は、完全にかつ本質的に均一に混練された前駆体出発物質を含む。噴霧乾燥させた粒子は、それらのサイズにかかわらず同じ均一な組成を有するようである。一般的に、それぞれの粒子は、全ての出発物質を同じ割合で含む。望ましくは、スラリーの揮発性構成要素は水である。噴霧乾燥は、好ましくは空気中または不活性高温ガス流中で行ってもよい。好ましい高温乾燥ガスはアルゴンであるが、他の不活性ガスを用いてもよい。乾燥器出口のガスの温度は、好ましくは約90 - 100より高い。入口ガス流は、望ましい乾燥粉末製造速度および粒径のために妥当な乾燥量で水の大部分を除去するために十分な高温である。空気入口温度、噴霧器の液滴サイズ、およびガス流量は変動し得る因子であり、噴霧乾燥生成物の粒径および乾燥の程度に影響を及ぼす。一般的に、噴霧乾燥させた物質中に水または溶媒が残っている可能性がある。例えば、5 - 15重量%までの水が存在し得る。乾燥段階により物質の水分含量を10重量%未満に低下させることが好ましい。除去する溶媒の量は、液体流量の乾燥ガス流量に対する割合、熱風と接触した状態でのスラリー液滴の滞留時間によって決まり、また熱風の温度にもよる。

【0039】

噴霧乾燥技術は当該技術分野で周知である。限定されない例では、噴霧乾燥は、市販の噴霧乾燥器例えばAPV - Invensys PSD52 Pilot Spray Dryerで行われる。典型的な操作条件は次の範囲である：入口温度250 - 350、出口温度：100 - 120、供給速度：4 - 8リットル/時間（スラリー）。

【0040】

乾燥混合物は、次に、所望により約4時間 - 約24時間、好ましくは約12 - 約24時間、より好ましくは約12時間粉碎するか、磨砕するかまたは粉碎および磨砕する。粉碎に要する時間は、粉碎強度によって決まる。例えば、小型試験装置では粉碎により長い時間がかかるため、工業装置を用いて粉碎することが必要である。

【0041】

好ましい実施形態の最終段階では、上記の粉末前駆体組成物を、反応生成物を形成するために十分な時間および温度で加熱することにより、活物質が作製される。粉末前駆体組成物は、所望によりペレットに圧縮してもよい。前駆体組成物は、その後、炉で、一般的には約400以上の温度で、リチウムバナジウムリン酸塩反応生成物が形成するまで加熱される（焼成される）。

【0042】

前駆体組成物は1 /分 - 約20 /分の範囲のランプ速度で加熱することが好ましい。しかしならば、当業者であれば、ランプ速度は約100 /分であってもよく、そのようなランプ速度は反応条件によって決まり得ることを理解する。ランプ速度は、準備した装置の能力および所望の一巡時間またはサイクル時間によって選択すべきである。一般に、一巡を速めるために相対的に速い速度でサンプルを加熱することが好ましい。高品質の物質は、例えば、2 /分、4 /分、5 /分および10 /分のランプ速度を用いて合成することができる。所望の温度に達したら、前駆体組成物を、選択した反応温度に応じて、反応温度で約10分 - 数時間保持する。加熱は空気雰囲気下で行ってもよく、または必要に応じてすでに述べたように非酸化性もしくは不活性雰囲気または還元性雰囲気下で行ってもよい。反応後、生成物を高温から周囲（室内）温度へと冷却する。冷却速度は

10

20

30

40

50

、いくつかある因子の中で、利用可能な装置の能力、所望の一巡時間、および活物質の品質に対する冷却速度の影響に応じて選択する。ほとんどの活物質は冷却速度が速いことによって悪影響を受けないと考えられる。冷却は、望ましくは50 /分までまたはそれより速い速度で起こってもよい。そのような冷却は、一部の例では、最終生成物の所望の構造を得るのに適当であることが分かった。また、約100 /分のオーダーの冷却速度で生成物を急冷することもできる。一般化された冷却速度がある特定の例に適用されるとは分かっておらず、したがって、推奨される冷却要件は変わる。

【0043】

前駆体組成物は、約400 ~ 約1000、好ましくは約700 ~ 約900の温度で、より好ましくは約900で加熱される。加熱時間は、約1時間~約24時間、好ましくは約4~約16時間、より好ましくは約8時間である。加熱速度は、一般的に約2 /分~約5 /分、好ましくは約2 /分である。

10

【0044】

上記方法によって製造されるリチウムバナジウムリン酸塩物質は、リチウムイオン(Li⁺)の除去および挿入のための電極活物質として使用できる。これらの電極は、当業者に公知の従来技術を用いてセルを形成するために、好適な対電極と組み合わせられる。リチウム金属リン酸塩またはリチウム混合金属リン酸塩からのリチウムイオンの抽出により、大きな容量が得られる。

【0045】

以下は本明細書において用いられる様々な用語の定義の一部のリストである。

20

【0046】

本明細書において「電池」とは、電力生産のための1つ以上の電気化学セルを含む装置をさす。各電気化学セルは、負極、正極、および電解質を含む。

【0047】

本明細書において「負極」および「正極」という用語は、電池放電中にそれぞれ酸化および還元が起こる電極をさす。電池充電中に、酸化部位と還元部位は逆転する。

【0048】

本明細書において「公称式」または「公称一般式」という用語は、原子種の相対的割合が約2%~5%、またはより一般的に1%~3%でわずかに変化し得る事実をさす。

【0049】

30

本明細書において「好ましい」および「好ましくは」という言葉は、ある特定の状況下である特定の利益をもたらす本発明の実施形態をさす。さらに、1つ以上の好ましい実施形態の列挙は、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、他の実施形態を本発明の範囲から排除することを意図していない。

【0050】

次の実施例は、本発明を例示するものにすぎず、本発明の範囲または精神を限定するものではない。当業者であれば、実施例に記載される条件および工程の公知の変形例を用いて本発明の化合物を合成することができることを容易に理解する。

【0051】

特に断りのない限り、使用する全ての出発物質および装置は商業的に入手可能であった。

40

実施例 1

湿式混練によるLVPの作製

【0052】

LiOH・2H₂O(250g)、V₂O₅(357g)H₃PO₄(85%、686g)、Super P(47g)、PEG 1450(60g)およびH₂O(749+g)を5~10時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させ(250 入/120 出)。得られた前駆体組成物を900で8時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

【0053】

50

実施例 2

湿式混練による L V P の作製

$\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 g)、 V_2O_5 (357 g) H_3PO_4 (85%、686 g)、Super P (47 g)、PEG 1450 (60 g) および H_2O (749 + g) を 5 ~ 10 時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させ (250 入 / 120 出)、ペレット化した。得られた前駆体組成物を 900 で 8 時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

【0054】

実施例 3

湿式混練による L V P の作製

$\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 g)、 V_2O_5 (357 g) H_3PO_4 (85%、686 g)、Super P (47 g)、PEG 1450 (60 g) および H_2O (749 + g) を 5 ~ 10 時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させた (250 入 / 120 出)。得られた前駆体組成物を 3 時間ボールミル粉碎した後、900 で 8 時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

10

【0055】

実施例 4

湿式混練による L V P の作製

$\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 g)、 V_2O_5 (357 g) H_3PO_4 (85%、686 g)、Super P (47 g)、PEG 1450 (60 g) および H_2O (749 + g) を 5 ~ 10 時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させ (250 入 / 120 出)。得られた前駆体組成物を 3 時間ボールミル粉碎し、ペレット化した。ペレットを 900 で 8 時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

20

【0056】

実施例 5

湿式混練による L V P の作製

$\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 g)、 V_2O_5 (357 g) H_3PO_4 (85%、686 g)、Super P (47 g)、PEG 1450 (60 g) および H_2O (749 + g) を 5 ~ 10 時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させた (250 入 / 120 出)。得られた前駆体組成物を 18 時間ボールミル粉碎した後、ペレット化した。ペレットを 900 で 8 時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

30

【0057】

実施例 6

湿式混練による L V P の作製

$\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250 g)、 V_2O_5 (357 g) H_3PO_4 (85%、686 g)、Super P (47 g)、PEG 1450 (60 g) および H_2O (749 + g) を 5 ~ 10 時間の間混練してスラリーを形成した。スラリーを噴霧乾燥させた (250 入 / 120 出)。得られた前駆体組成物を 900 で 8 時間焼成してリチウムバナジウムリン酸塩を製造した。

40

【0058】

図 1 は、そのように製造したリチウムバナジウムリン酸塩の容量データを示す。

【0059】

上記手法により製造される化合物には、イオン電池、より好ましくはリチウムイオン電池の電極に用いる活物質としての用途が見出される。本発明により製造されるリチウムバナジウムリン酸塩は、電池の電極の活物質として有用であり、より好ましくは陽極 (正極) の活物質として有用である。リチウムイオン電池の陽極に使用する場合には、これらの活物質は、適合陰極活物質とともにリチウムイオンを可逆的に循環させる。

【0060】

適合対極の活物質は、本発明のリチウムバナジウムリン酸塩と適合する任意の物質である。陰極は、当業者に公知の従来の負極物質で作ることができる。陰極は、金属酸化物、

50

特に遷移金属酸化物、金属カルコゲニド、金属合金、炭素、グラファイト、およびそれらの混合物で構成することができる。

【0061】

そのような物質を使用することができる典型的な積層電池としては、限定されるものではないが、'033号特許において開示される電池が挙げられる。例えば典型的なバイセルは、陰極、陽極および対極間に配置された電解質/セパレータを含み得る。陰極および陽極はそれぞれ集電装置を備える。陰極は、ポリマーバインダーマトリックス中に分散した炭素もしくはグラファイトまたは低電圧リチウム挿入化合物のようなインターカレーション物質を含み、陰極の片面に固定された集電装置、好ましくは銅集電箔（好ましくは目の粗いメッシュグリッドの形状）を含む。セパレータは、集電装置の反対側の陰極に配置される。本発明の金属リン酸塩または混合金属リン酸塩を含む陽極は、セパレータを間に

10

して陰極の反対側に配置される。その際、集電装置、好ましくはアルミニウム箔またはグリッドは、セパレータの反対の陽極に配置される。このセパレータの反対側にもう1つのセパレータが配置され、そのセパレータにもう1つの陰極が配置される。電解質は従来の方法を用いてセルに分散される。別の実施形態では、2つの陰極の代わりに2つの陽極を用いることができ、陰極が陽極に置き換わる。所望により保護バッキング材（a p r o t e c t i v e b a g g i n g m a t e r i a l）でセルを覆い、空気および湿気の侵入を防ぐことができる。Barkerらの米国特許第6,528,033B1号は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0062】

また、本発明の電気化学的活性化合物は、Sonobeらの米国特許第5,616,436号、米国特許第5,741,472号および米国特許第5,721,071号に記載されているような従来の円筒形電気化学セルにも組み込むことができる。そのような円筒形セルは、円筒形ケース内に格納されたスパイラルコイル電極集合体からなる。スパイラルコイル電極集合体は、セパレータによって陰極と隔てられ、コアに巻装された陽極を含む。正極は、金属箔またはワイヤネットを含む厚い集電装置の両側に積層された正極フィルムを含む。

【0063】

Miyasakaの米国特許第5,882,821号に記載されている別の円筒形セルでも本発明の方法によって製造された電気化学的活性物質を使用することができる。Miyasakaは、セパレータによって組み合わせられた陽極シートと陰極シートからなり、この組合せが一緒にスパイラルに巻かれている、従来の円筒形電気化学セルを開示している。正極は、集電装置の片側または両側に積層された正極フィルムを含む。

【0064】

本発明の方法によって製造された活物質は、Velasquezらの米国特許第5,670,273号に記載されているような電気化学セルにも使用することができる。その文献に記載されている電気化学セルは、活物質を含む正極と、インターカレーションに基づく炭素負極と、それらの間にある電解質とからなる。正極は、集電装置の両側に積層された正極フィルムを含む。

【0065】

本発明のある特定の実施形態に関して本発明を説明してきたが、本発明は上記の説明に限定されるものではない。本発明の説明は例示にすぎず、したがって、本発明の要旨を逸脱しない変形例は本発明の範囲内であることが意図される。そのような変形例は、本発明の精神および範囲からの逸脱とみなされるべきではない。

10

20

30

40

【図 1】

実施例	構成			C/2 サイクル	
	放電 mAh/g	充電 mAh/g	F C L	放電 mAh/g	充電 mAh/g
1	144.6	160.4	9.6	138.0	140.3
2	144.1	165.2	12.8	135.1	141.0
3	148.0	170.1	13.0	136.7	141.8
4	147.3	169.2	13.0	134.8	140.1
5	150.1	171.2	12.3	136.1	141.3
6	144.8	166.3	12.9	134.9	139.7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/71384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/58 (2008.04) USPC - 429/218.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																													
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - H01M 4/58 (2008.04) USPC - 429/218.1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 429/231.1, 218.1, 231.2 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DialogWeb (command search), DialogPro(Engineering), WIPO; Web: Google, Google Scholar Search terms used: lithium vanadium phosphate, slurry, water, aqueous, polymer, V ₂ O ₅ , source of carbon, wet blending, spray drying, heating, reaction, phosphoric acid, mix, lithium hydroxide; electrochemically active, electrode, battery																													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2004/0086784 A1 (Barker et al.) 06 May 2004 (06.05.2004)</td> <td>1-9, 12, 13, 20, 21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Entire document, (especially abstract, para [0007], [0009], [0017]-[0025], [0029], [0037], [0040])</td> <td>10, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2005/0260494 A1 (Huang et al.) 24 November 2005 (24.11.2005)</td> <td>17-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Entire document, especially (abstract, para [0007], [0033]-[0037], [0039]-[0049], [0052], [0066]-[0070], [0081], [0088], Examples 1-3, 8)</td> <td>10, 11, 14-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2004/0126300 A1 (Barker et al.) 01 July 2004 (01.07.2004)</td> <td>14-16</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Entire document, (especially: abstract, para [0009], [0012], [0013], [0027], [0036])</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6,514,640 B1 (Armand et al.) 04 February 2003 (04.02.2003)</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td></td> <td>entire document, (especially: col. 4, ln. 11-26)</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2004/0086784 A1 (Barker et al.) 06 May 2004 (06.05.2004)	1-9, 12, 13, 20, 21	Y	Entire document, (especially abstract, para [0007], [0009], [0017]-[0025], [0029], [0037], [0040])	10, 11	X	US 2005/0260494 A1 (Huang et al.) 24 November 2005 (24.11.2005)	17-19	Y	Entire document, especially (abstract, para [0007], [0033]-[0037], [0039]-[0049], [0052], [0066]-[0070], [0081], [0088], Examples 1-3, 8)	10, 11, 14-18	Y	US 2004/0126300 A1 (Barker et al.) 01 July 2004 (01.07.2004)	14-16		Entire document, (especially: abstract, para [0009], [0012], [0013], [0027], [0036])		A	US 6,514,640 B1 (Armand et al.) 04 February 2003 (04.02.2003)	1-21		entire document, (especially: col. 4, ln. 11-26)	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																											
X	US 2004/0086784 A1 (Barker et al.) 06 May 2004 (06.05.2004)	1-9, 12, 13, 20, 21																											
Y	Entire document, (especially abstract, para [0007], [0009], [0017]-[0025], [0029], [0037], [0040])	10, 11																											
X	US 2005/0260494 A1 (Huang et al.) 24 November 2005 (24.11.2005)	17-19																											
Y	Entire document, especially (abstract, para [0007], [0033]-[0037], [0039]-[0049], [0052], [0066]-[0070], [0081], [0088], Examples 1-3, 8)	10, 11, 14-18																											
Y	US 2004/0126300 A1 (Barker et al.) 01 July 2004 (01.07.2004)	14-16																											
	Entire document, (especially: abstract, para [0009], [0012], [0013], [0027], [0036])																												
A	US 6,514,640 B1 (Armand et al.) 04 February 2003 (04.02.2003)	1-21																											
	entire document, (especially: col. 4, ln. 11-26)																												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐																													
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																													
Date of the actual completion of the international search 14 September 2008 (14.09.2008)		Date of mailing of the international search report 26 SEP 2008																											
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-273-4300 PCT OSP: 571-272-7774																											

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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 ジェフリー ソーヤー

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53074 ポート ワシントン ダブリュー チェスナット ストリート 448

(72)発明者 タイタス フォークナー

アメリカ合衆国 ネバダ州 89119 ラス ベガス ワイン ベリー ドライブ 6921

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA17 CA01 CB08 CB11 FA17 GA02 GA14

【要約の続き】

する。

【選択図】図1