

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6129836号  
(P6129836)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017.4.21)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 Z

C O 1 G 53/00 (2006.01)

C O 1 G 53/00 A

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-525171 (P2014-525171)  
 (86) (22) 出願日 平成24年8月10日 (2012.8.10)  
 (65) 公表番号 特表2014-524645 (P2014-524645A)  
 (43) 公表日 平成26年9月22日 (2014.9.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/050335  
 (87) 国際公開番号 W02013/025505  
 (87) 国際公開日 平成25年2月21日 (2013.2.21)  
 審査請求日 平成27年8月6日 (2015.8.6)  
 (31) 優先権主張番号 61/522, 920  
 (32) 優先日 平成23年8月12日 (2011.8.12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレ  
 イテッド  
 APPLIED MATERIALS, I  
 NCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 054 サンタ クララ パウアーズ ア  
 ベニュー 3050  
 (74) 代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆  
 (74) 代理人 100101199  
 弁理士 小林 義教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子合成装置および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池活性材料を形成する装置であって、

前駆体入り口と、

第1の複数の独立制御式の加熱ゾーンを有する線形ヒータであって、線形ヒータの入り口は、前記前駆体入り口に結合されている、線形ヒータと、

前記線形ヒータの出口に結合され、第2の複数の独立制御式の加熱ゾーンを有する線形変換器と、

前記線形変換器に結合されたアニール装置と、

前記アニール装置に結合された冷却器と、

前記冷却器に結合された粒子収集器と、

前記線形ヒータと前記冷却器に結合された熱再利用ラインであって、前記熱再利用ラインは、前記冷却器から前記線形ヒータへ熱を伝える、熱再利用ラインと、を備える装置。

【請求項 2】

前記前駆体入り口が、液滴ジェネレータによって前記線形ヒータに結合される、請求項1に記載の装置。

【請求項 3】

前記液滴ジェネレータが、単分散または半単分散型の液滴ジェネレータである、請求項2に記載の装置。

【請求項 4】

前記線形変換器がセラミックの円筒形部材であり、前記円筒形部材の直径に対する前記円筒形部材の長さの比が少なくとも2である、請求項1に記載の装置。

【請求項5】

前記前駆体入り口に結合された電池活性前駆体源をさらに備える請求項2に記載の装置。

【請求項6】

液滴ジェネレータと、  
線形ヒータであって、線形ヒータの入り口は、前記液滴ジェネレータに結合されている、線形ヒータと、

前記線形ヒータの出口に結合された線形リアクタであって、前記線形リアクタの周りに配置された複数の加熱要素を有する前記線形リアクタと、

前記線形リアクタに結合された線形冷却器と、

前記線形冷却器から前記線形ヒータへ熱を伝えるための熱再利用ラインと、を備える燃焼合成装置。

【請求項7】

前記液滴ジェネレータに結合された液体前駆体源をさらに備え、前記液滴ジェネレータが単分散または半分散型の液滴ジェネレータである、請求項6に記載の燃焼合成装置。

【請求項8】

前記加熱要素のそれぞれに独立して結合されたコントローラをさらに備える請求項6に記載の燃焼合成装置。

【請求項9】

前記線形冷却器に結合された冷却ガス源をさらに備える請求項6に記載の燃焼合成装置。

【請求項10】

前記線形冷却器に結合された湿度センサをさらに備える請求項6に記載の燃焼合成装置。

【請求項11】

電池活性材料を形成する装置であって、  
前駆体入り口と、  
少なくとも2の直径に対する長さの比を有する線形乾燥器と、  
前記前駆体入り口および前記線形乾燥器に結合された単分散型の液滴ジェネレータと、  
前記線形乾燥器の周囲に接触する複数の加熱要素と、  
前記線形乾燥器に結合されたセラミックの線形リアクタであって、前記セラミックの線形リアクタの外壁の周囲に接触する複数の加熱要素を有し、少なくとも2の直径に対する長さの比を有する前記セラミックの線形リアクタと、  
前記セラミックの線形リアクタに結合された線形冷却器と、  
前記線形冷却器に結合された粒子収集器と、を備える装置。

【請求項12】

前記線形変換器が加熱要素によって取り囲まれている、請求項1に記載の装置。

【請求項13】

前記線形変換器が、長さと直径との比が少なくとも2である連続フロー管状リアクタである、請求項1に記載の装置。

【請求項14】

前記液滴ジェネレータが圧電液滴ジェネレータである、請求項6に記載の燃焼合成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、一般に高エネルギーの電池に関し、より詳細にはそのような電池を製造する方法および装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スーパーキャパシタおよびリチウム(Li)イオン電池などの急速充電式の大容量エネルギーストレージデバイスは、携帯用電子機器、医療デバイス、輸送機関、系統連系形の大容量エネルギーストレージ、再生可能エネルギーストレージ、および無停電電源(UPS)を含めて、ますます多くの適用分野で使用されている。現在の再充電可能なエネルギーストレージデバイスでは、集電子は導電体から作られる。正の集電子(カソード)に対する材料の例には、アルミニウム、ステンレス鋼、およびニッケルが含まれる。負の集電子(アノード)に対する材料の例には、銅(Cu)およびニッケル(Ni)が含まれる。そのような集電子は、通常は約6~約50 $\mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有する箔、膜、または薄板の形状とすることができる。

10

## 【0003】

Liイオン電池の正極内の活性電極材料は、通常、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、またはNi、Li、Mn、およびCo酸化物の組合せなどのリチウム遷移金属酸化物から選択され、炭素または黒鉛などの導電性の粒子と、接着剤材料とを含む。そのような正極材料は、リチウム層間化合物と見なされ、導電性材料の数量は、通常、重量で0.1%~15%の範囲内である。

## 【0004】

通常、負極の活性電極材料としては黒鉛が使用されており、約10 $\mu\text{m}$ の直径を有するMCMBから構成されるリチウム層間メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)粉末の形状とすることができる。リチウム層間MCMB粉末は、ポリマー接着剤マトリクス内に分散される。接着剤マトリクスに対するポリマーは、ゴム弾性を有するポリマーを含む熱可塑性ポリマーから作られる。ポリマー接着剤は、MCMB粉末とともに結合して集電子の表面上のMCMB粉末のクラック形成および崩壊を管理する働きをする。ポリマー接着剤の数量は、通常、重量で0.5%~30%の範囲内である。

20

## 【0005】

Liイオン電池の分離器は、通常発泡ポリエチレンなどの微孔質のポリオレフィンポリマーから作られ、別個の製造ステップで適用される。

## 【0006】

Liイオン電池が電力供給にとってより重要になるにつれて、費用効果の高い大量製造方法が必要とされている。Liイオン電池の電極は一般に、電池活性材料のペーストを薄膜として基板に塗布し、次いで乾燥させて最終の構成要素を作るゾルゲルプロセスを使用して作られる。また従来、薄膜電池に対する電池活性層を形成するために、CVDおよびPVDプロセスが使用されている。しかし、そのようなプロセスではスループットが制限されており、大量製造に対する費用効果は高くない。そのようなプロセスはまた、広い粒子寸法分布、粒子形状、および可変電極密度を有する材料を形成することがある。エネルギー電池は、通常、多くのエネルギーを蓄積できるように高い電極密度を有するが、電力電池は、通常、電池からエネルギーを迅速にロードおよびアンロードできるように、より低い電極密度を有する。

30

## 【0007】

したがって、制御可能なエネルギーおよび電力密度を有する電池を作る費用効果の高い大量の方法、ならびにそのような方法に適した新しい材料が、当技術分野で必要とされている。

40

## 【発明の概要】

## 【0008】

電池活性材料を形成する装置および方法について説明する。電池活性材料を形成する装置は、第1の複数の独立制御式の加熱ゾーンを有する線形乾燥器に結合された電池活性前駆体源と、線形乾燥器に結合され、第2の複数の独立制御式の加熱ゾーンを有する線形変換器と、線形変換器に結合された粒子収集器とを有する。線形乾燥器および線形変換器は、独立制御式の加熱要素によって取り囲むことができる。電池活性前駆体源は、液滴ジェ

50

ネレータによって線形乾燥器に結合することができる。

【 0 0 0 9 】

電池活性材料を形成する方法は、極性溶媒内に分散された金属イオンを有する前駆体混合物を形成することと、複数の加熱ゾーンに前駆体混合物を流し、前駆体混合物を乾燥させて金属イオンを含有する中間材料を形成することと、複数の反応ゾーンに中間材料を流し、排出ガス流内で金属イオンを電池活性のナノおよび／またはマイクロ粒子に変換することと、排出ガス流内の電池活性粒子を冷却器に流すことと、排出ガス流に乾燥したガスを添加して湿度を制御することと、電池活性粒子を収集することを含む。これらの粒子は、冷却前または冷却後にアニールおよび／またはコーティングすることができる。複数の加熱ゾーンは、混合物が１つの加熱ゾーンから次の加熱ゾーンへ進むにつれて、前駆体混合物の温度を着実に増大させ、複数の反応ゾーンのうちの第１の反応ゾーン付近で反応温度に到達する。前駆体内の金属イオンは、反応ゾーン内で酸素または酸素含有アニオンと反応して電池活性材料を形成する。

【 0 0 1 0 】

本発明の上述の特徴を詳細に理解できるように、上記で簡単に要約した本発明のより具体的な説明は、実施形態を参照することによって得ることができる。これらの実施形態のいくつかを、添付の図面に示す。しかし、本発明は他の等しく有効な実施形態も許容するため、添付の図面は本発明の典型的な実施形態のみを示しており、したがって本発明の範囲を限定すると見なすべきではないことに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1 A】一実施形態による装置の概略側面図である。

【図 1 B】図 1 A の装置で使用する継手の詳細図である。

【図 1 C】図 1 A の装置で使用する別の継手の詳細図である。

【図 2】少なくとも１つの実施形態による方法を要約する流れ図である。

【図 3】図 2 の方法を使用して作られた材料に対する X 線回折データを示すグラフである。

【図 4】図 2 の方法によって作られた材料に対する第 1 のサイクル充電 / 放電プロファイルを示すグラフである。

【図 5】図 2 の方法によって作られた材料に対する比容量とサイクル速度の関係を示すグラフである。

【図 6】図 2 の方法によって作られた材料のエネルギー効率を示すグラフである。

【図 7 A】図 2 の方法によって作られた別の材料に対する X 線回折データを示すグラフである。

【図 7 B】図 7 A の材料に対する第 1 のサイクル充電 / 放電プロファイルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

理解を容易にするために、可能な場合、複数の図に共通の同一の要素を指すのに同一の参照番号を使用した。一実施形態で開示する要素は、具体的な記述がなくても、他の実施形態で有益に利用することが企図されている。

【 0 0 1 3 】

図 1 A は、一実施形態による装置 1 0 0 の概略側面図である。装置 1 0 0 は、前駆体から電池活性材料を形成する反応システムである。装置 1 0 0 は、燃焼合成装置またはスプレー合成装置とすることができ、電池活性材料以外の固体材料を形成するために使用することもできる。前駆体源 1 0 2 が、分散部材 1 0 4 によって第 1 の処理区間 1 0 6 に結合される。第 1 の処理区間 1 0 6 は、第 1 の継手 1 1 0 によって第 2 の処理区間 1 1 2 に結合される。第 2 の処理区間 1 1 2 は、第 2 の継手 1 1 6 によって第 3 の処理区間 1 1 8 に結合される。第 3 の処理区間 1 1 8 は、第 3 の継手 1 2 0 によって収集器 1 2 2 に結合される。処理区間 1 0 6、1 1 2、および 1 1 8 は、前駆体材料を電池活性粉末に変換する

線形リアクタを形成し、この電池活性粉末は収集器 1 2 2 によって収集される。

【 0 0 1 4 】

前駆体源 1 0 2 は、通常、流体中に分散された金属イオンを有し、この流体は、通常は液体であるが常に液体であるとは限らず、極性または非極性の溶媒などの溶媒とすることができる。一態様では、金属イオンは金属塩から導出され、水、アルコール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、アミンなど、またはこれらの混合物などの極性溶媒内に溶解されている。前駆体源 1 0 2 は、前駆体混合物を保持するタンク、ボトル、もしくはアンプルなどの容器とすることができ、または前駆体源 1 0 2 は、混合すべき成分を有する複数のそのような容器とすることができる。一実施形態では、第 1 の容器は、水中の金属硝酸塩の溶液などの金属塩溶液を保持することができ、第 2 の容器は、反応にエネルギーを提供する燃料として作用できる反応補助剤、たとえば尿素などの窒素含有有機材料を保持する。前駆体は、これらの容器から分散部材 1 0 4 へポンプで汲み出される。

10

【 0 0 1 5 】

本明細書に記載の装置および方法を使用して電池活性材料を作るために使用できる前駆体は、通常、リチウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、バナジウム、およびマグネシウムのイオンなどの金属イオンを含む。1つの例示的な実施形態では、リチウム、ニッケル、マンガン、コバルト、および鉄が使用される。金属イオンは塩として添加され、アニオンは適当な条件下で分解され、反応性の核種をもたらすことができる。そのようなアニオンには、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、ホスホン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、スルホン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、ホウ酸塩、およびこれらの混合物または組合せなどの無機アニオンが含まれる。無機アニオンの代わりに、または無機アニオンと組み合わせて、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、エタン酸塩、酪酸塩、アクリル酸塩、安息香酸塩、および他の類似のアニオン、またはこれらの混合物もしくは組合せなどの有機イオンを使用することもできる。

20

【 0 0 1 6 】

これらの金属塩は、通常、液体キャリアに溶け込んでおり、液体キャリアは、極性溶媒である場合、金属塩を溶液中に溶解させることができる。液体キャリアが金属塩を溶解しない場合、液体キャリア中に懸濁または分散した金属塩を準備することができる。使用できる極性溶媒の例には、それだけに限定されるものではないが、水、アルコール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、酸無水物、アミン、アミド、エステル、エーテル、またはこれらの組合せが含まれる。水に加えて、使用できる例示的な溶媒の網羅的でないリストには、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸塩、マレイン酸、無水マレイン酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸ビニル、ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルホキシドが含まれる。通常、使用できる非極性または非溶解性の液体には、ベンゼン、トルエン、および軽パラフィンなどの炭化水素流体が含まれ、場合によっては極性溶媒の代わりに、または極性溶媒に加えて使用することができる。

30

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の装置および方法の使用に起因する電池活性材料に炭素を添加するため、炭素含有成分が有利である。金属イオンを電池活性材料に変換する反応中、酸素反応性核種が余分に存在する場合、アモルファスカーボン粒子を形成することができる。アモルファスカーボン粒子は、電池活性材料の粒子の周りに凝集し、最終的に電池活性粒子とともに堆積することができ、場合によっては密度および多孔率の利点とともに、堆積させた媒体の改善された伝導性を提供することができる。上記の炭素含有化合物は、このようにして機能することができる。特に極性溶媒系に添加できる追加の炭素含有核種には、糖、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、アルコールエトキシレートなどが含まれる。そのような化合物は、粘度調整剤および/または界面活性剤としても有用になることがある。脂肪酸エステルなどの他の界面活性剤

40

【 0 0 1 8 】

50

前駆体混合物に窒素含有化合物を添加して、液滴から均一な核を形成することを容易にすることができ、その結果、電池活性材料の球体粒子が得られる。そのような化合物はまた、場合によっては、金属塩から電池活性生成物への変換を容易にするためのエネルギーを提供することができる。尿素およびグリシンは、小さい粒子の形成を促進してエネルギーを加える使用可能な添加物の例である。均一な核形成を容易にするために、アンモニアを使用することもできる。

#### 【0019】

前駆体混合物は、通常、液体キャリア内の金属イオンの標準的な分解または分散から形成される。リチウム、ニッケル、マンガン、およびコバルトを含む例示的な実施形態では、標準的なモル溶液の硝酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸マンガン、および硝酸コバルトを準備してかなりの精密さで溶け込ませて、その結果得られる電池活性媒体の金属組成を判定することができる。異なる金属を所望の濃度で最終生成物内に溶け込ませることで、電圧、電流、電力、再充電性能、寿命、安定性など、その結果得られる電池の電気的特性に作用する。一実施形態では、上記の塩の3 M溶液の混合物を、化学量論的に余分の約10%の硝酸リチウムに溶け込ませて、前駆体溶液を形成する。尿素を約5%~約20%の質量濃度まで添加することができる。望みに応じて、上記の他の添加物を添加することもできる。

#### 【0020】

分散部材104は、第1の処理区間106内への液滴の分散をもたらす。分散部材104は、所望の寸法および寸法分布を有する小さい液滴を作るために動作可能なアトマイザ、ネブライザ、または単分散もしくは半単分散型の液滴ジェネレータとすることができる。装置100との使用に適した単分散型の液滴ジェネレータは、約500 μm以下、約1 μm~約200 μmなど、たとえば約150 μm以下の直径を有する液滴を生成することができる。いくつかの実施形態では、単分散型の液滴ジェネレータは、約50 μm以下、たとえば約1 μm~約30 μm、約15 μm以下など、たとえば約2 μm~約15 μm、たとえば約10 μm以下の直径を有する液滴を生成することができる。適した単分散型ジェネレータからの液滴の直径は、通常、平均値から約50%未満で変動する。単分散型のジェネレータのいくつかの例では、5%以下の標準偏差を有する直径20.0 μmの液滴が実現される。単分散型の液滴ジェネレータは、圧電液滴ジェネレータ、レイリーノズル、遠心エアロゾルジェネレータ、振動式のオリフィスエアロゾルジェネレータ、超音波液滴ジェネレータ、静電液滴ジェネレータ、電気スプレーデバイス、回転アトマイザ、オンデマンド式の液滴ジェネレータ、または振動式のメッシュアトマイザとすることができる。半単分散型の液滴ジェネレータは、単分散型の液滴ジェネレータより大きいアトマイザまたは他の精密でない分散部材より小さい寸法変動を有する液滴を生成する。

#### 【0021】

図1Bは、図1A内で分散部材104として使用できる例示的な分散部材104の詳細図であり、単分散型の液滴ジェネレータ136が破線で示されている。ジェネレータ136は、第1の処理区間106内へ出現する液滴を形成する。大部分の単分散型の液滴ジェネレータの場合、形成される液滴のジェットは、表面張力、圧力降下、粘性力、および場合によっては静電力に依存する特徴的な発散を有する。分散部材104は、破線で示す外側半径168および内側半径170を有する。ジェネレータ136の内側半径170および外側半径172は、協調して環状通路138を形成し、環状開口150がジェネレータ136を取り囲む。環状通路138および環状開口150は、ガス源142を第1の処理区間106内へ流動的に結合する。

#### 【0022】

第1の処理区間106の壁に対する液滴の衝突を防止するために、ジェネレータ136を取り囲む環状通路138を通じて閉じ込めガスを加えることができ、閉じ込めガスは、ジェネレータ136を取り囲む環状開口150から出る。ガス源142は、導管144を通じて環状の分布プレナム140に結合され、ガスは、矢印166によって示すように、第1の処理区間106の壁に隣接する環状領域146内へ流れる。閉じ込めガスは、窒素

10

20

30

40

50

ガスもしくはアルゴンなどの不活性ガス、水素などの還元ガス、または酸素もしくは空気などの反応性ガス、燃料、あるいは、これらの混合物、たとえば可燃性の混合物とすることができる。場合によっては、可燃性の混合物を閉じ込めガスとして使用することで、可燃性の混合物が第2の処理区間112内でターゲット温度を実現するのに役立つことがあるため、有利になることがある。閉じ込めガスはまた、高温空気または高温窒素などの乾燥および/または加熱ガスとすることができ、冷却プロセスからさらに下流へ循環させることができる。

#### 【0023】

閉じ込めガスは、液滴が第1の処理区間106の壁に接近するのを防止する除外ゾーン148を生じさせる。ジェネレータ136から出現する液滴は、壁の方へ向かう発散軌道を有するが、閉じ込めガスによって軸方向の軌道になるように湾曲される。閉じ込めガスの効果を高めるために、閉じ込めガスの出口圧力は、ジェネレータ136から出現する液滴領域の出口圧力より高くすることができる。閉じ込めガスのわずかな過圧力の結果、閉じ込めガスが液滴領域内へ膨張し、閉じ込めガスの位置合わせ効果を強める。そのような実施形態では、液滴領域がジェネレータ136から出る軸方向の速度と実質上類似の速度で閉じ込めガスを環状領域146へ送出するように、環状開口150が寸法設定され、ガス源142の圧力が選択される。これにより、第1の処理区間106内に層流が生じる確率が最大になり、それによって、液滴領域内の個々の液滴の分離距離が最大になる。均一の粒子寸法分布が望ましい場合、個々の液滴の分離を維持することが有用になることがある。

#### 【0024】

単分散型の液滴ジェネレータ136から出現する液滴の分離は、上記のように、液滴に静電荷を与えることによって補助することができる。追加として、上記の閉じ込めガスと同じものと同じことができる分離ガスを、単分散型の液滴ジェネレータの出口表面内で、液滴を押し出す開口間の開口を通じて提供することができる。液滴線形速度に類似の線形速度の分離ガス流は、第1の処理区間106内への層流を提供し、液滴の軸方向の軌道を最大にすることができる。分離ガスよりわずかに高い圧力で閉じ込めガスを送出して液滴領域を画定することで、単分散型の液滴ジェネレータのすぐ外側で第1の処理区間106の中心軸の方へ進む径方向の圧力平衡ガス流を生じさせ、それによって、液滴が第1の処理区間106の壁の方へ発散しようとする傾向を抑制し、液滴が壁上に堆積する可能性を低減させる。液滴領域は圧縮されて軸方向の層流になり、第1の処理区間106の中心軸の周りに局所化され、実質上液滴のない環状領域146によって取り囲まれる。

#### 【0025】

異なるプロセスには異なる流動様式を使用することができる。液滴分離が望ましい実施形態には、たとえば約2,000未満のレイノルズ数を有する層状の流動様式が好ましいことがある。しかし、いくつかの実施形態では、層流が熱の伝達を抑制することがある。そのような実施形態では、約2,000～約4,000のレイノルズ数を有する半乱流、または約4,000を上回るレイノルズ数を有する乱流が好ましいことがある。

#### 【0026】

図1Bに示す実施形態などの単分散型の液滴ジェネレータを使用して、非常に均一な寸法を有する小さい液滴を生成することができる。均一の寸法を有する小さい液滴の生成は、流動様式における粘性の効果と表面張力の効果の組み合わせに依存する。たとえば、単分散型の圧電デバイスは、一実施形態では10～15cPの粘性および35ダイン/cmの表面張力を有する流体を使用して効果的に動作する。同等の条件で、水の粘性は1cPであり、水の表面張力は70ダイン/cmである。所望の粘性および/または表面張力を実現するために、必要に応じて粘性および/または表面張力を増大または低減させるような成分を前駆体混合物内へ溶け込ませることができる。たとえば、混合物に炭素を添加するときに、糖および水溶性ポリマーなどの上記の成分のいくつかを使用して、金属塩の水溶液の粘性および表面張力を増大させることができる。

#### 【0027】

図1Aを再び参照すると、第1の処理区間106は線形ヒータであり、管状とすることができ、第1の処理区間106の外壁に接触する加熱要素108によって取り囲まれる。第1の処理区間106は、少なくとも2、たとえば少なくとも5の直径に対する長さの比を有することができ、任意の妥当な寸法までスケール変更することができる。第1の処理区間106は、金属、たとえばステンレス鋼などの熱伝導性材料とすることができる。加熱要素108は、一体型の単一の加熱要素とすることができ、またはヒートジャケットもしくはヒートバンドなどの複数の加熱要素を含むことができる。加熱要素108は、通常、第1の処理区間106を進む分散させた前駆体混合物の温度を上昇させるための熱エネルギーを提供する。加熱要素108は、抵抗性の壁ヒータ、またはスチームジャケットもしくは熱風ジャケットとすることができる。加熱要素108からの熱エネルギーは、接触によって第1の処理区間106の壁へ伝導され、壁から前駆体混合物内へ放射および伝導される。一実施形態では、第1の処理区間106は、4つの抵抗性ヒートバンドで覆われた長さ約1.5mおよび直径10cmのステンレス鋼管である。別法として、加熱要素108は、高温流体を搬送する第1の処理区間106の内側のパイプ、たとえば熱交換器とすることができる。

10

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、第1の処理区間106は、液滴からの液体の一部またはすべてを気化させる乾燥器であり、第1の処理区間106の入り口端周囲付近から出現する液滴およびその結果得られる粒子の温度を、第1の処理区間106の出口端で500以下の反応温度付近まで増大させる。第1の処理区間106から出る材料は、中間材料である。中間材料は、液滴、粒子、および/またはガスの成分が分解および反応し始める温度である反応温度付近で、第1の処理区間106から出る。中間材料の組成に応じて、反応温度は、通常、約500未満、たとえば約400未満である。第1の処理区間106は、材料が前駆体材料から中間材料に変わるにつれて、材料の温度を実質上線形に増大させることができる。

20

#### 【0029】

第1の処理区間106は、第1の継手110によって第2の処理区間112に結合される。第2の処理区間112は、線形リアクタまたは変換器とすることができ、管状とすることができる。第2の処理区間112は、通常、少なくとも2の直径に対する長さの比を有し、約2～約50、たとえば約25とすることができる。一実施形態では、第2の処理区間112は、長さ約2.5mであり、約10cmの直径を有する。別の実施形態では、第2の処理区間112は、長さ25mであり、1mの直径を有する。

30

#### 【0030】

金属イオンから電池活性材料への変換反応は、場合によっては2,000もの高さの反応温度、典型的な最大温度は約1,200で実行されるため、第2の処理区間112は、通常、高温に耐える材料から作られる。第2の処理区間112の大部分の実施形態には、セラミック（すなわち、アルミナ）、サファイア、高融点金属などの材料が適している。一実施形態では、第2の処理区間112は、少なくとも2の直径に対する長さの比を有するセラミックの円筒形部材である。第2の処理区間112の壁の厚さは、通常、反応混合物の熱含量の管理を可能にするように選択される。セラミック管の実施形態では、壁の厚さを約5mmとすることができる。

40

#### 【0031】

第1の処理区間106から出て第2の処理区間112に入る中間材料は、第1の処理区間106内で実行される乾燥の程度に応じて、ガス流内に同伴される粒子の乾燥した粉末、ガス流内に同伴される粒子の湿った粉末、ガス流内に同伴される液滴および粒子の集まり、またはガス流内に同伴される液滴の集まりとすることができる。これらの粒子は、ナノ寸法の粒子もしくはマイクロ寸法の粒子、またはこれらの混合物とすることができる。これらの粒子は、液体の前駆体材料から沈澱した金属塩の粒子、金属イオンから電池活性材料への部分的な変換に相当する金属イオンおよび酸素が混合された粒子、ならびに電池活性材料に完全に変換され、主に金属イオンおよび酸素を含む粒子とすることができる。

50



## 【 0 0 3 2 】

通常、反応混合物が第1の処理区間106に入るとき、反応混合物には酸素または空気が添加されるが、望ましい場合、導管160によってガス源158に結合された第2の処理区間112の壁内の開口162を通じて、第2の処理区間112に直接、追加の酸素または空気を添加することもできる。酸素の影響を受けやすい $\text{LiFePO}_4$ などの材料の場合、窒素などの不活性ガスもしくは水素などの還元ガス、またはこれらの混合物を、搬送ガスとして使用することもできる。望ましい場合、導管160には複数のガス源を結合して、様々なガスを送出することができる。開口162を通じて炭化水素ガス（たとえば、プロパン、アセチレン、または天然ガス）などの燃料を添加して、反応を促すエネルギーの解放を高めることができる。前述のように、余分な酸素反応性核種は、反応中にアモ

10

## 【 0 0 3 3 】

開口162の数および間隔は、実行されている反応に応じて選択することができる。いくつかのプロセスでは、第2の処理区間112の入り口へ供給される前駆体混合物またはガスの可燃物の含量を高くする結果、第2の処理区間112の長さに沿って短い距離でピーク温度をもたらしることができる。冷却ガスは、このピーク温度を制御することが望ましい。燃料、冷却ガス、およびコーティング材料の添加は、複数の噴射ポートを含むことによって、異なる噴射場所へ分離することができる。いくつかの実施形態では、第2の処理区間112の入り口付近で反応促進剤を添加することができ、第2の処理区間112の出口付近で冷却ガスを添加して、第3の処理区間118の熱プロファイルを管理することができる。この熱プロファイルは、最大温度要件を有することができる。

20

## 【 0 0 3 4 】

望ましい場合、開口162を使用してコーティング剤を噴射することもできる。いくつかの実施形態では、コーティング剤を使用して電池活性材料の粒子の周りに保護シェルを提供し、充電および放電中の副反応を回避することができる。コーティングは、通常、セラミック、たとえばアルミナなどの強い材料であり、開口162を通じてアルミニウム前駆体化合物をガスとして第2の処理区間112内へ流すことによって形成することができる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、これらの変種、誘導体、および混合物などのアルキルアルミニウムが、適したコーティング剤である。そのような薬剤は、第2の処理区間112内で酸素または酸素含有アニオンと反応して、粒子の周りに酸化アルミニウムのシェルを形成する。当然ながら、硝酸アルミニウム、三フッ化アルミニウム、リン酸アルミニウム、および水酸化アルミニウムなどの他の材料も同様に加えることができる。

30

## 【 0 0 3 5 】

開口162は、第2の処理区間112の壁に設けられた単一の開孔として示されているが、壁の周りにプレナム（図示せず）を設け、円周の周りでガス流を均一に分散させて、反応混合物内の粒子および液滴の軸方向の流れを維持することができることに留意されたい。プレナムは、所望の流れプロファイルに応じて、第2の処理区間112の壁に対して任意の角度でガスを流すことができる。別法として、開口162から第2の処理区間112の中心線までパイプを延ばして、第2の処理区間112の中心軸に沿った流れ軌道で、添加されたガスを解放することができる。中間材料は、第2の処理区間112の長さに沿って温度が上昇するにつれて、酸素と反応する。酸素および熱は、粒子の寸法が小さいため、出現する粒子を容易に透過し、それによって、第2の処理区間112から出現する電池活性材料の最終的な粒子の均一性を改善する。

40

## 【 0 0 3 6 】

第2の処理区間112内の温度は、第2の処理区間112の壁内に配置された1つまたは複数の温度センサ128を使用して監視することができる。反応の温度は、前駆体混合物内でエネルギーを解放する反応性成分の数量を調整することによって、または第2の処

50

理区間 1 1 2 内で反応混合物に燃料および／もしくは反応促進剤を直接添加することによって制御することができる。たとえば、第 2 の処理区間 1 1 2 内で所望の温度プロファイルを維持するように、燃料の流れを調整することができる。第 2 の処理区間 1 1 2 の長さに沿って 1 つまたは複数の選択された点で可燃性の混合物を添加して、長さに沿って所望の点で温度の上昇速度を調整することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

第 2 の処理区間 1 1 2 を取り囲んで第 2 の処理区間 1 1 2 の外壁に接触している加熱要素 1 1 4 によって、第 2 の処理区間 1 1 2 に沿って追加の熱制御を与えることができる。加熱要素は、抵抗性のヒートジャケットもしくはヒートバンド、または高温流体ヒートジャケット、たとえばスチームジャケットもしくは熱油ジャケットとすることができる。加熱要素 1 1 4 は、通常、複数の独立制御式の加熱要素を含むが、いくつかの実施形態では、単一の加熱要素を提供することもできる。加熱要素 1 1 4 は、可燃物の噴射とともに、または可燃物の噴射の代わりに、所望の温度プロファイルを維持するように調整することができる。発熱反応の場合、加熱要素 1 1 4 を提供して、混合物を反応温度まで上昇させてエネルギー解放を開始し、第 2 の処理区間 1 1 2 に沿って温度の大きな変動を防止することができる。加熱要素 1 1 4 はまた、第 2 の処理区間 1 1 2 の壁を通じた熱損失を低減させる。吸熱反応の場合、加熱要素 1 1 4 はエネルギーを提供する。一実施形態では、独立して制御可能な 3 つの抵抗性ヒートジャケットが、第 2 の処理区間 1 1 2 の外壁の周囲に接触するように提供される。上記の化学的、物理的、および／または電気的加熱手段の任意の組合せを、好都合な組合せで用いることができる。

#### 【 0 0 3 8 】

制御は、手動または自動で行うことができ、開ループまたは閉ループとすることができる。いくつかの実施形態では、高速温度コントローラが、装置 1 0 0 の様々な場所で温度を監視し、加熱要素 1 1 4 および／もしくは加熱要素 1 0 8 によって投入される熱、前駆体源 1 0 2 からもしくは開口 1 6 2 を通る副流から第 2 の処理区間 1 1 2 への燃料および／もしくは反応促進剤の流れによって投入される熱、または第 1 の処理区間 1 0 6 への入り口の前駆体もしくは開口 1 6 2 を通る副流による冷却ガスもしくはキャリアガスの投入による冷却を迅速に調整する。場合によっては、第 2 の区間に入る液滴の密度または熱含量の動揺が、1 つの温度センサで温度の瞬間的なずれを引き起こすことがある。高速コントローラは、液滴の余分の熱負荷を補償する形で熱を添加することによって迅速に調整するように構成することができる。

#### 【 0 0 3 9 】

第 2 の処理区間 1 1 2 は、粒子および／または液滴が蓄積するのを最小にするように処理された内面 1 6 4 を有することができる。第 2 の処理区間 1 1 2 の内面 1 6 4 は、第 2 の処理区間 1 1 2 内に行きわたった高温に耐えることが可能な潤滑材料でコーティングすることができ、または内面は、平滑にすることができ、もしくは所望の表面粗さまで粗面化することができる。いくつかの実施形態では、高度に研磨されてすっきりした耐薬品性のチタンなどの金属で、内面 1 6 4 をコーティングすることができる。他の実施形態では、サファイアなどの平滑な結晶性材料を使用して、セラミック部材の内面 1 6 4 をコーティングすることもできる。第 2 の処理区間 1 1 2 の本体と内面 1 6 4 上のコーティングとの間の熱膨張係数は、これらの材料間のインターフェースの動きを低減させるのに望ましい任意の程度に整合させることができる。通常、温度が低すぎると粒子の変換が不十分になるため、平均表面粗さが  $R_a < 200 \mu m$  であれば、実質的な熱変動を生じることなく均一の処理を促進することができる。

#### 【 0 0 4 0 】

上記のように、反応は、通常、第 2 の処理区間 1 1 2 の出口端付近で、約 800 ~ 約 1,500、約 900 ~ 約 1,200 など、たとえば約 1,000 の温度に到達し、この出口端で、流れている混合物は、主に電池活性材料の粒子、排出ガス、および不活性ガスを含む。この高温の混合物は、第 2 の継手 1 1 6 によって第 2 の処理区間 1 1 2 に結合された第 3 の処理区間 1 1 8 に入る。第 3 の処理区間 1 1 8 は、線形部材とすること

ができ、混合物を冷却する。第3の処理区間118は、管状とすることができ、第2の処理区間112から出現する混合物の高温に耐える熱伝導性材料から形成することができる。高融点金属、タングステン、モリブデン、チタン、クロム、ニッケル、コバルト、ならびにこれらの混合物および合金などの耐熱金属を使用することができる。アルミナなどの耐熱酸化物を使用することもできる。炭素を耐火性材料として、四面体炭素または黒鉛炭素として使用することもでき、他の耐火性材料と組み合わせて混合物または合金にすることができる。使用できる他の有用な高温金属合金には、それだけに限定されるものではないが、適格な様々なHastelloy、Kovar、Inconel、およびMonelが含まれる。

#### 【0041】

第3の処理区間118の外側には、第3の処理区間118の壁によって伝導される熱を除去するために、冷却媒体が加えられる。冷却媒体は、外面全体を流れるガスとすることができ、または冷却流体を用いて冷却ジャケットを施すことができる。別法として、冷却媒体は、第3の処理区間118の内側に配置された1つまたは複数のパイプを通して流れることができ、その結果、高温のガスおよび電池活性粒子は冷却パイプを流れ、冷却媒体は、冷却パイプを流れるときに熱を吸収する。一態様では、第3の処理区間118を使用して、第3の処理区間118の周りに配置された冷却ジャケットに周囲温度の前駆体混合物を流すことによって、第1の処理区間106内へ流れる前の前駆体混合物を予熱することができる。このようにして、装置100は熱を統合することができる。別法として、第3の処理区間118内で使用される任意の他の冷却媒体を、たとえば熱統合ライン180を通じて第1の処理区間の加熱要素108へ流し、前駆体材料を加熱することができる。

#### 【0042】

第3の処理区間118内へ乾燥ガス源126を流動的に結合して、混合物が冷却されるときに混合物の湿度を制御することができる。反応で水を形成することができ、または前駆体混合物から水を残すことができる。水を濃縮することで、電池活性粒子の集塊を得ることができ、したがって、乾燥したガスを添加して湿度を制御し、第3の処理区間118内で露点に接近するのを回避することができる。湿度センサ134を提供して、湿度を監視することができる。同様に、望ましい場合、第3の処理区間118に他のガス源を結合して、第3の処理区間118にコーティング剤を供給することもできる。

#### 【0043】

第3の処理区間118内に制御バルブ132を配置して、システムにかかる背圧を制御することができる。背圧を制御することで、所望の質量およびエネルギー輸送特性が維持されるように様々な処理区間の流動特性を維持するのに役立つ。圧力は、圧力センサ130を使用して、装置100に沿って1つまたは複数の点で監視することができる。圧力はまた、第1の処理区間106の入り口または開口162のいずれかなどの任意の場所でシステム内へ流れるキャリアガスの圧力を調整することによって制御することができる。システム内の圧力を調整することで、液滴および粒子の滞留時間に作用し、それによって、前駆体から最終生成物への変換に作用する。

#### 【0044】

図1Cは、継手110、116、および120に使用できる継手の実施形態の詳細図である。図1Cに示す継手の実施形態は、第1の継手110に対するものである。第1の処理区間106と第2の処理区間112との間のこの実施形態では、2つの区間間の接合部156が、第1の継手110によって覆われている。第1の継手110は、密閉パッド154およびクランプ152を有する。クランプ152は通常は金属であり、任意のタイプの調整可能なクランプとすることができ、異なる継ぎ手に対して異なる材料とすることができ、第1の継手110および第3の継手120など、サービス温度が比較的低い場合、ゴムまたはプラスチックなどの適合材料を密閉パッド154として使用することができる。第2の継手116など、サービス温度が高い場合、高温金属合金またはガラスファイバなどの耐熱材料が使用される。金属合金は、高温密閉パッド154の密閉機能を改善するような動作温度の程度まで軟化するように選択することができ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 4 5 】

図 1 A を再び参照すると、冷却された電池活性粒子は、収集器 1 2 2 内に収集される。収集器 1 2 2 は、サイクロン式もしくは他の遠心収集器、静電収集器、またはフィルタタイプの収集器など、任意の粒子収集器とすることができる。冷却された電池活性粉末は、収集器から取り出して、投与デバイスへ輸送してパッケージングし、または基板へ施すことができる。別法として、電池活性粉末は、重力またはスクリーフィーダによって、収集器から直接投与デバイスへ送ることができる。投与デバイスは、いくつかの実施形態では噴霧器とすることができ、接着剤材料と粉末を組み合わせ、基板に確実に施すことができる。

10

【 0 0 4 6 】

第 2 の処理区間 1 1 2 と第 3 の処理区間 1 1 8 との間には、電池活性粒子をアニールまたは仮焼するために、任意選択の第 4 の処理区間 1 7 4 を含むことができる。場合によっては、電池活性粒子をアニールすることで、最も有用な化学組成への変換を完了させ、粒子内に残っているあらゆる不純物を除去し、粒子の結晶格子から欠陥を除去することによって、粒子の電気的特性を改善することができる。アニールはまた、均一な粒子寸法および形態分布を促進し、それによって粒子のパッキング密度、およびそれらの粒子から作られる電池材料のエネルギー密度を高める。

【 0 0 4 7 】

第 4 の処理区間 1 7 4 を流動床アニール装置とすることができ、約 8 0 0 ~ 約 1 , 2 0 0 の温度で粉末にガスが流される。壁の加熱または内部の熱交換器もしくは熱源によって、熱を印加することができ、あるいはガスを高温のガスとすることができる。別法として、第 4 の処理区間を流通アニール装置とすることができ、粒子は、第 4 の処理区間 1 7 4 を流れる間に、約 8 0 0 ~ 約 1 , 2 0 0 の温度で滞留時間にかかる。

20

【 0 0 4 8 】

装置 1 0 0 は、コントローラ 1 2 4 を使用して制御することができ、コントローラ 1 2 4 は、コンピュータシステムを含むことができる。コントローラ 1 2 4 は、上記の様々なセンサから入力データを得ることができ、第 1 の処理区間 1 0 6 および第 2 の処理区間 1 1 2 の加熱要素 1 0 8 および 1 1 4 の加熱を調整して反応を制御することができる。場合によっては、第 2 の処理区間 1 1 2 内にタップ密度の高い材料を形成するために、前駆体材料を比較的低速で乾燥させて中間材料を形成することが望ましい。また、第 1 の処理区間 1 0 6 において比較的低温で均一な核形成を促進することで、第 2 の処理区間 1 1 2 内の球体粒子の形成を促進することもできる。したがって、第 1 の処理区間 1 0 6 および第 2 の処理区間 1 1 2 に沿って温度および滞留時間を制御することで、粒子の寸法、組成、および形態の比較的精細な制御を可能にすることができる。これは、通常、最終の電池活性生成物にとって有益である。

30

【 0 0 4 9 】

図 1 A ~ 1 C に示す実施形態は、粒子を生じさせる一列の装置を特徴とするが、他の実施形態は、変更を有することができる。たとえば、単一の前駆体源システムから複数のそのような列に並列に供給することができる。複数の第 2 の処理区間 1 1 2 は、並列に動作させることができ、単一または複数の第 1 の処理区間 1 0 6 によって供給され、1 つまたは複数の第 3 の処理区間 1 1 8 に供給することができる。

40

【 0 0 5 0 】

複数の収集器 1 2 2 を使用して、収集効率を改善することもできる。たとえば、いくつかのサイクロンを直列に動作させて、非常に小さい粒子の収集を改善することができる。追加として、収集器 1 2 2 からの排出ガスは、酸化窒素、一酸化炭素、およびさらには望ましい場合は二酸化炭素などの望ましくないガスの核種、ならびに固体を排出物から除去するように、燃焼、こすり落とし、フィルタリング、触媒浄化、またはこれらの任意の組合せによって修正してから解放することができる。

【 0 0 5 1 】

50

システムは、任意の妥当な寸法までスケール変更することができる。様々な処理区間 106、112、および 118 について、図 1 A では異なる直径を有するものとして示したが、同じにすることもできる。追加として、直径最大 100 cm (1 m) および長さ最大 50 m の第 2 の処理区間 112 も考えられる。追加として、システムは、水平方向、垂直方向、または水平方向と垂直方向との間の任意の配向に配向することができる。

【0052】

図 2 は、少なくとも 1 つの実施形態による方法 200 を要約する流れ図である。方法 200 は、電池活性材料を形成するために使用可能であり、図 1 A ~ 1 C に関連して上述した装置 100 の実施形態で実行することができる。

【0053】

202 で、前述のように、分散させた金属イオンの前駆体混合物を形成する。通常は個々の容器内で、液体キャリア内に金属塩を分散または溶解させ、次いでたとえば質量流量計を通してミキサへ流すことによって特有の量で溶け込ませて、前駆体混合物を形成する。同様に、前述の添加物のいずれかを添加することもできる。タンク内の攪拌などの能動的な混合、混合ポンプによる汲み上げ、または静的なインラインミキサによって、混合を行うことができる。

【0054】

212 で、前駆体混合物を液滴のエアロゾル内へ分散させる。分散は、上記の図 1 A ~ 1 C に関連して上述した分散部材のいずれかによって行うことができ、液滴の寸法および寸法分布は図 1 A ~ 1 C とともに与えられている。分散部材は、前駆体混合物を分割して液滴にし、液滴は、他の反応物質およびエネルギーに密接に接触して、均一の組成の電池活性粒子を形成することができる。均一の液滴寸法のために、前述の単分散型の液滴ジェネレータを使用することができる。液滴は、通常、約 500  $\mu\text{m}$  未満の直径を有する。いくつかの実施形態では、単分散型の液滴ジェネレータは、約 100  $\mu\text{m}$  ~ 約 200  $\mu\text{m}$ 、たとえば約 150  $\mu\text{m}$  の直径を有する液滴を生成する。他の実施形態では、単分散型の液滴ジェネレータは、約 10  $\mu\text{m}$  ~ 約 100  $\mu\text{m}$ 、たとえば約 30  $\mu\text{m}$  の直径を有する液滴を生成する。さらに他の実施形態では、単分散型の液滴ジェネレータは、約 5  $\mu\text{m}$  ~ 約 15  $\mu\text{m}$ 、たとえば約 10  $\mu\text{m}$  の直径を有する液滴を生成する。液滴寸法の標準偏差は、通常、約 5 % など、約 50 % 未満である。

【0055】

204 で、複数の加熱ゾーンに前駆体混合物を流して、中間材料を形成する。加熱ゾーンは、前駆体混合物から液体を気化させて、前駆体混合物から粒子の核を形成して中間材料を形成する。中間材料は、乾燥した粉末、湿った粉末、または液体中に懸濁した粒子とすることができる。これらの粒子は、沈澱した金属塩とすることができ、または金属塩中の酸素に加えて、もしくは金属塩中の酸素の代わりに、酸素を組み込むことによって、電池活性材料に部分的に変換することができる。場合によっては、金属塩は、加熱ゾーン内で部分的に分解されて、変換反応を開始することができる。加熱ゾーンを流れる材料の温度は、この材料が熱統合を促進するための冷却に使用される場合、通常は約 500 未満、約 300 ~ 約 450 など、たとえば約 350 ~ 約 400 である反応閾値温度まで、周囲温度から増大され、または高温である。加熱ゾーンは、温度プロファイルの改善された制御のために、望ましい場合、独立制御式の熱源によって励起することができる。

【0056】

206 で、複数の反応ゾーンに中間材料を流して、電池活性粒子を形成する。中間材料の温度は、反応閾値温度から、約 800 ~ 約 2,000、約 900 ~ 約 1,600 など、約 1,000 ~ 約 1,200 など、たとえば約 1,100 の反応温度まで増大させる。金属塩のアニオンは分解され、活性の酸素核種、窒素核種などを解放する。気相の酸素は、金属イオンおよび炭素含有核種と反応してエネルギーを解放することができる、それによって反応を維持する。抵抗性ジャケットまたは高温の空気などの加熱要素を使用して、反応ゾーンに熱を加えることができる。別法または追加として、尿素、グリシン、および / または炭化水素などの燃料の燃焼を使用して、反応温度を維持することがで

10

20

30

40

50

きる。追加として、尿素、グリシン、およびアンモニアなどの化合物は、金属イオンと協働して、電池活性の金属 - 酸素マトリクスの形成を容易にする。

#### 【0057】

中間材料を電池活性材料に変換するために、酸素が使用される。酸素は、図1Bに関連して上述したように、液滴の分離を維持するのを補助するために、前駆体混合物の液滴とともに添加することができる。酸素は、不活性ガス、または炭化水素燃料などの反応性ガスと混合することができる。反応性ガスは、中間材料を電池活性材料に変換する反応に余分のエネルギーを提供することができ、混合物に余分の炭素を提供することができる。液滴の周辺部の周りにガスを流して、液滴が壁またはプロセス機器に衝突するのを防止することもできる。

10

#### 【0058】

反応の温度は、抵抗性の電気ヒータなどの外部熱源を反応ゾーンに適用すること、燃料など、エネルギーを解放する化合物の増分を反応に加えること、または反応混合物に冷却ガスを添加することによって制御することができる。

#### 【0059】

210で、粒子を冷却器内へ流す。冷却器は、熱を吸収して放射する。冷却は、冷却ジャケットを施すこと、または冷却媒体を流すこと、たとえば空気を吹き込むこと、または冷却器に冷却流体を流すことなどの伝導プロセスによって、容易にすることができる。上記のように、反応ゾーンから出る気相中に水が存在することがあり、したがって、粒子の集塊を防止するために、冷却プロセス中に湿度制御を行うことができることが望ましい。

20

#### 【0060】

これらの粒子は、任意選択で、冷却前または冷却後に2分～120分の滞留時間にわたって、約800～約1,500（たとえば約900～約1,150、たとえば約1,000、1,050、または1,100）の中間温度で粒子を保持することによって、アニールまたは仮焼することができる。アニールは、一実施形態では、流動床デバイス内の粒子に高温ガスを流すことによって実現することができる。これらの粒子はまた、望ましい場合、性能を改善するために、セラミックコーティングでコーティングすることができる。

#### 【0061】

212で、電池活性粒子を収集する。収集は、静電または密度手段などの任意の好都合な手段によって、たとえば遠心収集器またはサイクロンによって行うことができる。別法として、電池活性粒子は、噴霧、押し出し、または塗布によって基板に直接施すことができる。場合によっては、ゴムまたは他のポリマーなどの接着剤材料に溶け込ませることができる。本明細書に記載の装置および方法を使用して作られた粒子は、電池電極内の圧縮密度を改善するように調節できる形態および寸法、ならびに形態および寸法の分布を有し、それによって、電池に対して改善されたエネルギー密度を提供することができる。

30

#### 【0062】

本明細書に記載の方法および装置によって作ることができる材料は、リチウム、他の金属、および酸素を含む金属酸化物を含む。NMC材料と呼ばれる材料は、通常、元素式  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  を有し、ここでwは1～1.5、1～1.2などの数であり、x、y、およびzはそれぞれ0～1の数であり、同じであっても異なってもよい。これらの材料は、選択された寸法分布および形態分布を有する粒子を含む粉末になり、寸法分布と形態分布はそれぞれ、望みに応じて広くても狭くてもよい。寸法が類似で実質上集塊のない粒子から作られる粉末は、上記の燃焼合成反応によって形成された粒子をアニールすることによって作ることができ、単一の形態の粉末として説明する。粒子は、通常、約50μm未満、約0.1μm～約20μmなど、たとえば約5μmの平均直径を有する。そのような材料は、他の粉末より高密度でパッキングできるため、電池の適用分野で利点がある。

40

#### 【0063】

図3は、図2に示す方法によって作られた材料に対するX線回折データを示すグラフ3

50

00である。図1A～1Cの装置を使用して、そのような材料を作ることができる。302の曲線は、従来のプロセスによって作られたリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト酸化物材料に対するデータであり、304の曲線は、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ) に対するデータである。NMC333材料は、NMC111と呼ばれることもある。図3のデータは、従来どおりに作られたNMC333と本明細書に記載のプロセスおよび装置によって作られたNMC333との間の結晶構造が類似していることを示す。

#### 【0064】

図4は、図2の方法によって作られた材料に対する第1のサイクル充電/放電プロファイルを示すグラフ400である。図1A～1Cの装置を使用して、そのような材料を作ることができる。曲線406は、従来どおりに作られたNMC333材料の充電および放電を表し、曲線408は、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料の充電および放電プロファイルを表す。軸402は電圧であり、軸404はmAh/g単位の比容量である。NMC333材料は、91.0%のサイクル効率に対して、177.6mAh/gの比充電容量および161.6mAh/gの比放電容量を有するが、従来どおりに作られたNMC333は、88.4%のサイクル効率に対して、174.6mAh/gの比充電容量および154.3mAh/gの比放電容量を有する。したがって、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料は、従来どおりに作られたNMC333材料より高い比充電および放電容量、ならびに良好なサイクル効率を有する。

#### 【0065】

図5は、図2の方法によって作られた材料に対する電力性能を示すグラフ500である。図1A～1Cの装置を使用して、そのような材料を作ることができる。曲線506は、c速度が増大する際の、従来どおりに作られたNMC333材料の比放電容量の減衰を示す。軸502はmAh/g単位の比放電容量であり、軸504は対数スケールのc速度である。曲線508は、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料の比放電容量の減衰を示す。NMC333は、試験したすべてのc速度において、従来どおりに作られたNMC333材料より高い比放電容量を維持し、より高いc速度で実質上より良好な性能を示す。

#### 【0066】

図6は、グラフ600上の従来どおりに作られたNMC333材料と、グラフ650上の本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料とを比較した性能を示す比較グラフである。各グラフに対して、軸602は電圧であり、軸604はmAh/g単位の比容量である。各充電/放電曲線によって囲まれた領域は、充電/放電サイクル中に失われるエネルギーを表す。グラフ600上の曲線608は、従来どおりに作られたNMC333材料の、50サイクル後の充電/放電プロファイルを示す。グラフ650上の同等の曲線、すなわち曲線652は、NMC333材料に対する50充電サイクル後の充電/放電サイクルを示す。2つの曲線を比較することで、従来どおりに作られたNMC333材料の場合より、NMC333材料が充電/放電サイクル中に失ったエネルギーが少ないことが分かる。グラフ600上の曲線606は、従来どおりに作られたNMC333材料のサイクル2の充電/放電プロファイルを示す。NMC333材料に対する同等の曲線654は、この場合も、サイクル中に失われたエネルギーがより少ないことを示す。図6のグラフ600および650は、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNMC333材料が、従来どおりに作られたNMC333材料より良好なエネルギー効率を有することを実証する。

#### 【0067】

図7Aは、本明細書に記載の方法および装置によって作られたNCA材料 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) に対するX線回折データを示すグラフ700である。図7Bは、図7Aの材料に対する充電/放電プロファイルを示すグラフ750である。軸752は電圧であり、軸754はmAh/g単位の比容量である。結晶度および充電性

能が特徴的である。８７％のクーロン効率に対して、グラフ７５０内のＮＣＡ材料の充電容量は１９９ｍＡｈ／ｇであり、放電容量は１７３ｍＡｈ／ｇである。

【００６８】

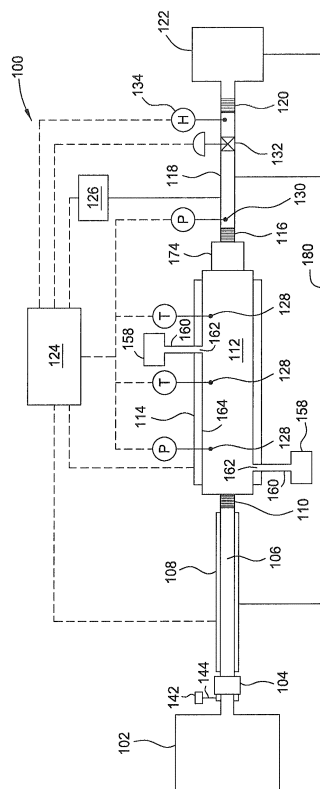
上記のＮＭＣ３３３材料に加えて、本明細書に記載の方法および装置を使用して発明者らが作った他の材料には、 $x\text{LiMnO}_3 \cdot (1-x)\text{NMC333}$ 、ＮＣＡ、ＮＭＣ４４２、ＮＭＣ５３２、ＮＭＣ９９２、ＮＭＣ５５０（コバルトなし）、および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ （高圧スピネル）が含まれる。

【００６９】

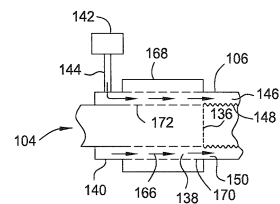
上記は本発明の実施形態を対象とするが、本発明の基本的な範囲から逸脱することなく、本発明の他のさらなる実施形態を考案することもできる。

10

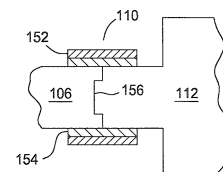
【図１Ａ】



【図１Ｂ】

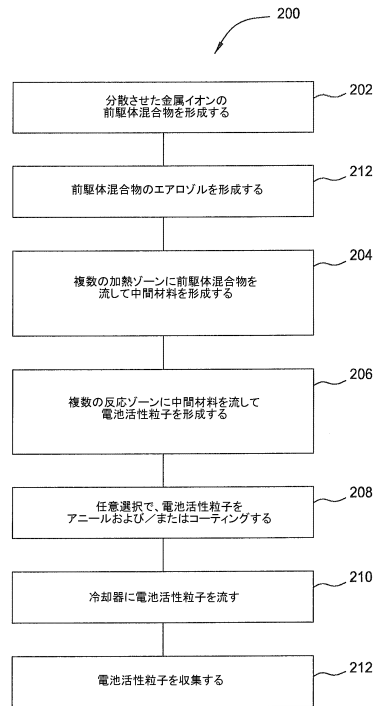


【図１Ｃ】

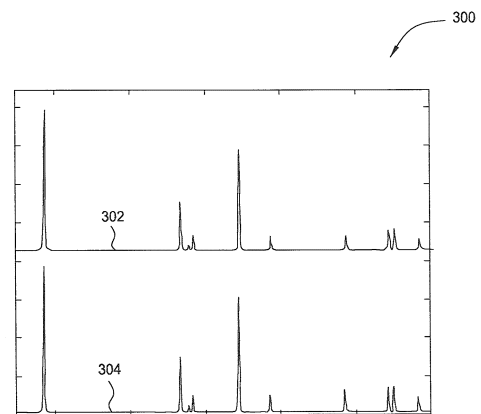




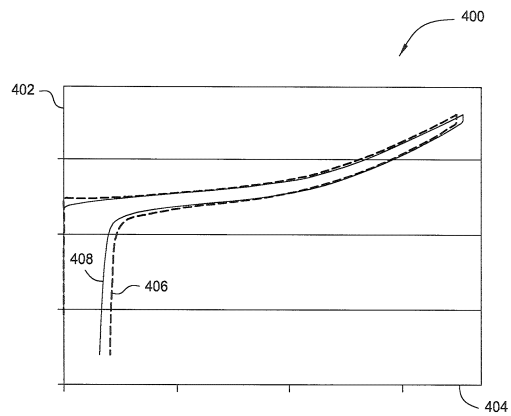
【図 2】



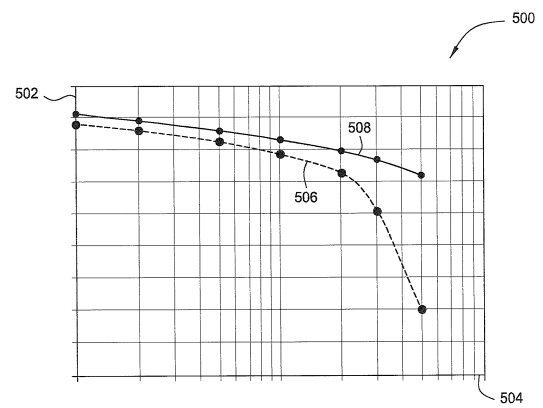
【図 3】



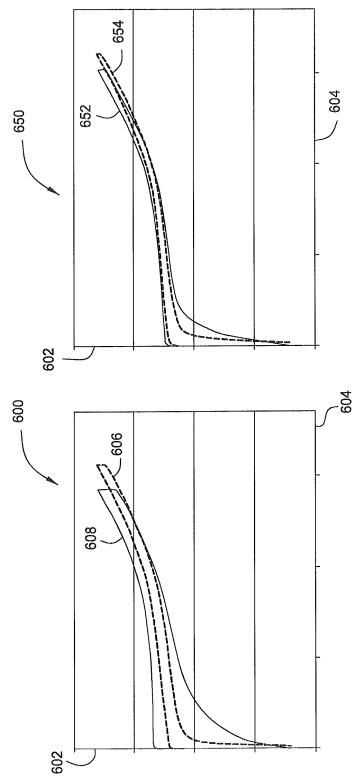
【図 4】



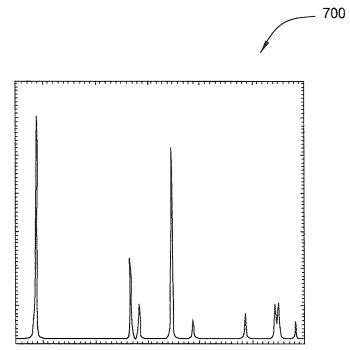
【図 5】



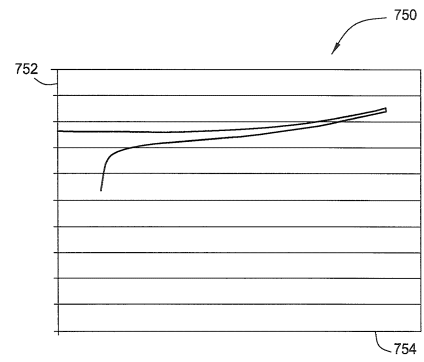
【図 6】



【図 7 A】



【図 7 B】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ヤン, ルー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94536, フリーモント, ファラデー コート 352  
57
- (72)発明者 ホーフ, ジョゼフ ティー.  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94949, ノバート, カーレ デ ラ セルバ 252
- (72)発明者 ワン, ミャオチュン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 95131, サン ノゼ, アспен レイク コート 1  
307
- (72)発明者 ツォン, トンリー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94086, サニーヴェール, ボンデローサ アヴェニュー  
998, スイート ビー
- (72)発明者 バックラック, ロバート ゼット.  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94010, バーリングゲーム, チェイピン レーン 23  
3
- (72)発明者 ボランディ, ホーマン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 95125, サン ノゼ, ジョンストン アヴェニュー  
1982
- (72)発明者 ロパーチン, セルゲイ ディー.  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 95037, モーガン ヒル, カリー アヴェニュー 1  
51

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開2009-070666(JP,A)  
特開2010-070431(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62  
C01G 53/00