

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 9262/2018
(86) PCT-Anmeldenummer: PCT/JP18027703
(22) Anmeldetag: 24.07.2018
(43) Veröffentlicht am: 15.08.2020

(51) Int. Cl.: **C01B 25/45** (2006.01)

(30) Priorität:
17.08.2017 JP 2017-157417 beansprucht.
11.06.2018 JP 2018-111111 beansprucht.

(71) Patentanmelder:
Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.
136-8515 Tokyo (JP)

(72) Erfinder:
Fukazawa Junya
1368515 Tokyo (JP)
Hata Toru
1368515 Tokyo (JP)

(74) Vertreter:
Patentanwalt Mikšovský KG
2100 Korneuburg (AT)

(54) **Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat**

(57) Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat, das eine Nasicon-Struktur aufweist, umfassend einen ersten Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch zubereitet wird, einen zweiten Schritt, in dem das Schlickergemisch durch eine Wärmebehandlung gelöst und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird, einen dritten Schritt, in dem, während die Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C gehalten wird, durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der Reduktionsreaktionslösung eine Rohstoffgemischlösung zubereitet wird, einen vierten Schritt, in dem durch ein Sprühtrocknen der Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, und einen fünften Schritt, in dem durch ein Brennen des reaktiven Vorläufers in einer Inertgasatmosphäre oder einer Reduktionsatmosphäre bei 500 bis 1300 °C Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann mittels eines industriell profitablen Verfahrens ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat bereitgestellt werden, das insbesondere als positives aktives Elektrodenmaterial usw. für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendbar ist.

Zusammenfassung

Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat, das eine Nasicon-Struktur aufweist, umfassend einen ersten Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch zubereitet wird, einen zweiten Schritt, in dem das Schlickergemisch durch eine Wärmebehandlung gelöst und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird, einen dritten Schritt, in dem, während die Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C gehalten wird, durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der Reduktionsreaktionslösung eine Rohstoffgemischlösung zubereitet wird, einen vierten Schritt, in dem durch ein Sprühtrocknen der Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, und einen fünften Schritt, in dem durch ein Brennen des reaktiven Vorläufers in einer Inertgasatmosphäre oder einer Reduktionsatmosphäre bei 500 bis 1300 °C Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann mittels eines industriell profitablen Verfahrens ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat bereitgestellt werden, das insbesondere als positives aktives Elektrodenmaterial usw. für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendbar ist.

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat, das insbesondere als positives aktives Elektrodenmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendbar ist.

Hintergrundtechnologie

[0002] Lithium-Ionen-Batterien werden als Batterien für Mobilgeräte, Notebooks, Elektrofahrzeuge und Hybridfahrzeuge zum Einsatz gebracht. Im Allgemeinen werden Kapazität und Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien als hervorragend angesehen, wobei für positive Elektroden derzeit hauptsächlich LiCoO_2 verwendet wird, angesichts der Rohstoffproblematik von Co jedoch auch die Entwicklung von LiMnO_2 , LiNiO_2 usw. intensiv betrieben wird. Derzeit schreiten bei vielen Institutionen Forschung und Entwicklung mit Konzentration auf LiFePO_4 als weiteres Alternativmaterial voran. In LiFePO_4 , das als Rohstoff hervorragendes Fe verwendet, werden aufgrund seiner hervorragenden Hochtemperaturcharakteristik Erwartungen als positives Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge gesetzt, obwohl bei diesem die Energiedichte ein wenig gering ist.

[0003] Da die Betriebsspannung von LiFePO_4 ein wenig gering ist, richtet sich jedoch die Konzentration auf Lithiumvanadiumphosphat ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), das eine Nasicon (Na Super Ionic Conductor)-Struktur hat, die V anstelle von Fe verwendet.

[0004] Als Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat werden z. B. Verfahren vorgeschlagen, bei denen eine Lithiumquelle, eine Vanadiumverbindung und eine Phosphatquelle pulverisiert und gemischt werden, das erhaltene homogene Gemisch in Pellets geformt wird, und dann diese Formkörper gebrannt werden (vgl. z. B. Patentdokumente 1 und 2). In dem nachstehenden Patentdokument 3 wird außerdem ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem oxidiertes Vanadium (V) in einer Lithiumhydroxid enthaltenden

wässrigen Lösung gelöst wird, der Lösung außerdem eine Phosphorquelle, Kohlenstoff und/oder eine inerte organische Verbindung zugegeben wird, und durch Trocknen der erhaltenen Rohstoffgemischlösung ein Vorläufer erhalten wird, der Vorläufer in einer inerten Atmosphäre einer Wärmebehandlung unterzogen wird, und ein Komplex aus $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ und einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterial erhalten wird.

[0005] Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben außerdem zuvor in dem nachstehenden Patentdokument 4 ein Herstellungsverfahren für einen Lithiumvanadiumphosphat Kohlenstoff-Komplex vorgeschlagen, mit einem ersten Schritt, in dem durch Mischen einer Lithiumquelle, einer 5-wertigen oder 4-wertigen Vanadiumverbindung, einer Phosphorquelle und einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterialquelle, die durch Pyrolyse Kohlenstoff erzeugt, in einem wässrigen Lösungsmittel eine Rohstoffmischflüssigkeit zubereitet wird, einem zweiten Schritt, in dem durch eine Erwärmung der Rohstoffmischflüssigkeit eine Fällungsreaktion erfolgt, durch die eine Reaktionsflüssigkeit erhalten wird, die ein Fällungsprodukt beinhaltet, einem dritten Schritt, in dem die das Fällungsprodukt beinhaltende Reaktionsflüssigkeit mittels einer Medium-Mühle einer Nass-Mahlverarbeitung unterzogen, und ein Mahlverarbeitungsprodukte beinhaltender Schlicker erhalten wird, und einem vierten Schritt, in dem durch ein Sprühtrocknen des die Mahlverarbeitungsprodukte beinhaltenden Schlickers ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, wobei der reaktive Vorläufer in Inertgasatmosphäre oder Reduktionsatmosphäre bei 600 bis 1300 °C gebrannt wird.

[0006] Außerdem wird in dem nachstehenden Patentdokument 5 eine Herstellung von Lithiumvanadiumphosphat offenbart, bei der nachdem eine Vanadiumverbindung, eine Phosphorquelle und eine elektrisch leitfähige Kohlenstoffmaterialquelle, die durch Pyrolyse Kohlenstoff erzeugt, in einem wässrigen Lösungsmittel durch eine Wärmebehandlung bevorzugt bei 60 bis 100 °C einer Reaktion unterzogen wurden, und dann dies bis auf Raumtemperatur

abgekühlt wurde, ferner durch Zugabe einer Lithiumquelle zu der Flüssigkeit nach der Wärmebehandlung eine Reaktion erfolgt, die erhaltene Reaktionsflüssigkeit sprühgetrocknet und ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, und der reaktive Vorläufer in Inertgasatmosphäre oder Reduktionsatmosphäre gebrannt wird.

Dokumente des Standes der Technik

Patentdokumente

[0007]

Patentdokument 1: Patentveröffentlichung Nr. JP 2001-500665 A

Patentdokument 2: Patentveröffentlichung Nr. JP 2002-530835 A

Patentdokument 3: Patentveröffentlichung JP 2008-052970 A

Patentdokument 4: Int. Veröffentlichung WO 2012/043367

Patentdokument 5: Int. Veröffentlichung WO 2014/006948

Kurzfassung der Erfindung

Durch die Erfindung zu lösende Aufgabe

[0008] Bekanntermaßen weist $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ eine hohe theoretische Kapazität von 197 mAhg^{-1} auf.

Allerdings hat eine herkömmliche Lithium-Sekundärbatterie, die $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ als positives aktives Elektrodenmaterial verwendet, eine geringe Entladungskapazität, und außerdem wird zwar durch das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat des Patentdokuments 4 ein solches mit einer hohen Entladungskapazität erhalten, zum Erhalten eines reaktiven Vorläufers mit einer hervorragenden Reaktivität ist jedoch eine Fällungsreaktion und eine Mahlverarbeitung mittels einer Medium-Mühle erforderlich, so dass der Herstellungsprozess kompliziert und industriell unprofitabel ist.

Außerdem sind in Patentdokument 5 keine konkreten Reaktionsbedingungen dargestellt, wobei außerdem, selbst wenn nach einem Abkühlen auf Raumtemperatur und dann nach einer Reaktion durch

eine einfache Zugabe einer Lithiumquelle zu der wärmebehandelten Flüssigkeit die erhaltene Reaktionsflüssigkeit sprühgetrocknet und auch als reaktiver Vorläufer verwendet wird, ein solches mit einer hohen Entladungskapazität nur schwer zu erhalten ist.

[0009] Folglich besteht der Zweck der vorliegenden Erfindung darin, mittels eines industriell profitablen Verfahrens ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat bereitzustellen, das insbesondere als positives aktives Elektrodenmaterial usw. für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendbar ist.

Mittel zum Lösen der Aufgabe

[0010] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben als Ergebnis der weiteren Forschungen angesichts der vorstehenden Aufgabe die Kenntnis erlangt, dass durch eine Wärmebehandlung eines Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierenden Zucker beinhaltenden sauren Schlickergemisches eine Reduktionsreaktion des Vanadiumpentoxids ausgelöst wird und eine Lösungsbildung erfolgen kann. Außerdem haben sie die Kenntnis erlangt, dass durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der durch die Wärmebehandlung des Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierenden Zucker beinhaltenden sauren Schlickergemisches erhaltenen Reduktionsreaktionslösung, die auf oder unterhalb einer bestimmten Temperatur gehalten wird, in einem Zustand, in dem eine Reaktion der Bestandteile in der Reduktionsreaktionslösung und des Lithiumhydroxids unterdrückt wird, auch nach der Zugabe der gelöste Zustand für eine Weile beibehalten werden kann. Außerdem haben sie die Kenntnis erlangt, dass durch einen reaktiven Vorläufer, der durch Sprühtrocknen der Lösung nach der Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung erhalten wird, ein einphasiges Lithiumvanadiumphosphat mit einer hervorragenden Reaktivität und von hoher Kristallinität auch bei einer Niedrigtemperatur von etwa 600 °C erhalten wird. Außerdem haben sie die Kenntnis erlangt, dass eine Lithium-Sekundärbatterie mit dem mittels dieses reaktiven Vorläufers erhaltenen Lithium-

vanadiumphosphat als positives aktives Elektrodenmaterial hervorragende Batterieleistungen aufweist, und gelangten zur Ausarbeitung der vorliegenden Erfindung.

[0011] Das heißt, die vorliegende Erfindung stellt ein Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat bereit, das eine Nasicon-Struktur aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass es

einen ersten Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch zubereitet wird, einen zweiten Schritt, in dem als Nächstes das Schlickergemisch durch eine Erwärmungsbehandlung gelöst und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird, einen dritten Schritt, in dem als Nächstes, während die Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C gehalten wird, durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der Reduktionsreaktionslösung eine Rohstoffgemischlösung zubereitet wird, einen vierten Schritt, in dem als Nächstes durch ein Sprühtrocknen der Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, und einen fünften Schritt aufweist, in dem als Nächstes durch ein Brennen des reaktiven Vorläufers in einer Inertgasatmosphäre oder einer Reduktionsatmosphäre bei 500 bis 1300 °C Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird.

Wirkungen der Erfindung

[0012] Erfindungsgemäß kann mittels eines industriell profitablen Verfahrens ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat bereitgestellt werden, das insbesondere als positives aktives Elektrodenmaterial usw. für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendbar ist, wobei außerdem eine Lithium-Sekundärbatterie, die dieses Lithiumvanadiumphosphat als positives aktives Elektrodenmaterial verwendet, hervorragende Batterieleistungen aufweist.

Kurze Erläuterung der Figuren

[0013] FIG. 1 sind Röntgendiffraktogramme der durch das Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen reaktiven Vorläufer.

FIG. 2 ist eine REM-Aufnahme des durch das Beispiel 1 erhaltenen reaktiven Vorläufers.

FIG. 3 sind Röntgendiffraktogramme der durch das Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Proben.

FIG. 4 ist eine REM-Aufnahme des durch das Beispiel 1 erhaltenen Lithiumvanadiumphosphats.

FIG. 5 ist eine REM-Aufnahme des durch das Beispiel 5 erhaltenen reaktiven Vorläufers.

FIG. 6 ist ein Röntgendiffraktogramm der durch das Beispiel 5 erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe.

FIG. 7 sind REM-Aufnahmen der durch das Beispiel 5 erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe.

FIG. 8 ist ein Röntgendiffraktogramm des durch das Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen reaktiven Vorläufers.

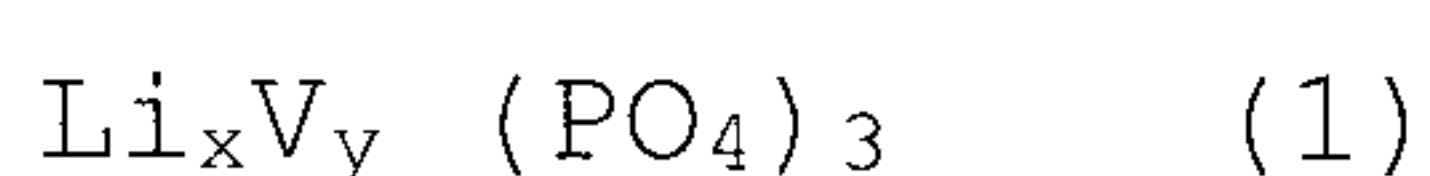
FIG. 9 ist ein Röntgendiffraktogramm der durch das Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe.

Ausführungsformen der Erfindung

[0014] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung basierend auf deren bevorzugten Ausführungsform erläutert.

Das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat, das eine Nasicon-Struktur aufweist (im Folgenden einfach als „Lithiumvanadiumphosphat“ bezeichnet).

[0015] Das durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat erhaltene Lithiumvanadiumphosphat ist Lithiumvanadiumphosphat, das durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (1) ausgedrückt wird:



(in dem Ausdruck stellt x größer oder gleich 2,5 und kleiner oder gleich 3,5 dar und y größer oder gleich 1,8 und kleiner oder gleich 2,2), oder Lithiumvanadiumphosphat, bei dem im durch den allgemeinen Ausdruck (1) ausgedrückte Lithiumvanadiumphosphat gegebenenfalls elementares Me (wobei Me ein Metallelement oder ein Übergangsmetallelement abgesehen von V und mit einer Atomzahl größer oder gleich 11 darstellt) dotiert und umfasst ist.

[0016] In dem allgemeinen Ausdruck (1) ist x bevorzugt größer oder gleich 2,5 und kleiner oder gleich 3,5, und besonders bevorzugt größer oder gleich 2,8 und kleiner oder gleich 3,2. Bevorzugt ist y größer oder gleich 1,8 und kleiner oder gleich 2,2, und besonders bevorzugt größer oder gleich 1,9 und kleiner oder gleich 2,1.

[0017] Ist in dem Lithiumvanadiumphosphat elementares Me umfasst, werden für dotiertes elementares Me eine, zwei oder mehr als zwei Arten ausgewählt aus Sr, Ba, Sc, Y, Hf, Ta, W, Ru, Os, Ag, Zn, Si, Ga, Ge, Sn, Bi, S, Se, Te, Cl, Br, I, Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Co, Ni, Fe, Ti, Zr, Bi, Cr, Nb, Mo und Cu angeführt. Von diesen ist/sind als elementares Me eine, zwei oder mehr als zwei Arten ausgewählt aus Mg, Ca, Al, Mn, Co, Ni, Fe, Ti, Zr, Bi, Cr, Nb, Mo und Cu bevorzugt.

[0018] Das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung weist einen ersten Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch zubereitet wird, einen zweiten Schritt, in dem als Nächstes das Schlickergemisch durch eine Erwärmungsbehandlung gelöst und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird, einen dritten Schritt, in dem als Nächstes, während die Reduktionsreaktionslösung auf oder unterhalb von 35 °C gehalten wird, durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der Reduktionsreaktionslösung eine Rohstoffgemischlösung zubereitet wird, einen vierten Schritt, in dem als Nächstes durch ein Sprühtrocknen der Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer

erhalten wird, und einen fünften Schritt auf, in dem als Nächstes durch ein Brennen des reaktiven Vorläufers in einer Inertgasatmosphäre oder einer Reduktionsatmosphäre bei 500 bis 1300 °C Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird.

[0019] Der erste Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch, in dem die jeweiligen Rohstoffe vermischt sind, erhalten wird.

[0020] Im ersten Schritt ist unter dem Gesichtspunkt, dass als Endprodukt ein einphasiges Lithiumvanadiumphosphat leichter erhalten wird, eine Mischungsmenge des Vanadiumpentoxids und der Phosphorsäure bevorzugt, bei der das Molverhältnis (V/P) der V-Atome in dem Vanadiumpentoxid zu den P-Atomen in der Phosphorsäure 0,50 bis 0,80, bevorzugt 0,60 bis 0,73 beträgt.

[0021] Als reduzierender Zucker gemäß dem ersten Schritt wird ein solcher, der zumindest beim Brennen im fünften Schritt durch die Inertgasatmosphäre oder die Reduktionsatmosphäre pyrolysiert wird und bei dem Kohlenstoffe isoliert werden, d. h. ein solcher verwendet, der in Kohlenstoff umgewandelt wird. Der reduzierende Zucker ist ein notwendiger Bestandteil, durch den im zweiten Schritt die Reduktionsreaktion des Vanadiumpentoxids gefördert wird, und außerdem die im zweiten Schritt erhaltene Reduktionsreaktionslösung zu einer Reaktionslösung mit einer gut rührbaren Viskosität wird, und zudem im fünften Schritt eine Oxidation des Vanadiums verhindert wird. Reste des reduzierenden Zuckers werden durch das Brennen im fünften Schritt in elektrisch leitfähigen Kohlenstoff konvertiert, so dass bei dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung auch ein Überschuss an reduzierendem Zucker zugegeben werden kann, um auch als Bestandteil der elektrisch leitfähigen Kohlenstoffquelle, die dem Lithiumvanadiumphosphat elektrische Leitfähigkeit verleiht, zu fungieren.

[0022] Für reduzierenden Zucker gemäß dem ersten Schritt werden Glukose, Fruktose, Laktose, Maltose, Saccharose usw. angeführt, wobei von diesen Lactose und Saccharose unter dem Gesichtspunkt, einen reaktiven Vorläufer mit einer hervorragenden Reaktivität zu erhalten, bevorzugt sind.

[0023] Im ersten Schritt, die Mischungsmenge des reduzierenden Zuckers, ausgedrückt durch die Masse der C-Atome bevorzugt 0,3 bis 40 Masse-Teilen bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats ergibt. Beim Brennen im fünften Schritt nimmt tendenziell die Menge der nach dem Brennen in dem reduzierenden Zucker enthaltenen C-Atome im Vergleich zu vor dem Brennen ab. Daher, wenn im ersten Schritt die Mischungsmenge des reduzierenden Zuckers, ausgedrückt durch die Masse der C-Atome 0,3 bis 40 Masse-Teilen bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats ergibt, ergibt sich leicht ein Gehalt an elektrisch leitfähigem Kohlenstoff, der aus reduzierendem Zucker konvertiert wird, ausgedrückt durch die Masse der C-Atome von 0 bis 20 Masse-Teilen bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats. Dadurch, dass die Mischungsmenge des reduzierenden Zuckers bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats im vorstehenden Bereich liegt, können bei einer Verwendung des Lithiumvanadiumphosphats als positives aktives Elektrodenmaterial einer Lithium-Sekundärbatterie, der Lithium-Sekundärbatterie hervorragende Eigenschaften verliehen werden. Insbesondere kann dadurch, dass im ersten Schritt die Mischungsmenge des reduzierenden Zuckers, ausgedrückt durch die Masse der C-Atome von 0,5 bis 40 Masse-Teilen, bevorzugt 5 bis 30 Masse-Teilen bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats ergibt, und dadurch sich ein Gehalt an elektrisch leitfähigem Kohlenstoff, der aus dem reduzierenden Zucker konvertiert wird, bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats von 0,1 bis 20 Masse-Teilen, bevorzugt von 0,5 bis 15 Masse-Teilen ergibt, durch den elektrisch

leitfähigen Kohlenstoff eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit verliehen werden, so dass der Innenwiderstand der Lithium-Sekundärbatterie verringert werden kann und sich außerdem die Entladungskapazität pro Masse oder Volumen vergrößert. Andererseits wird es für den Fall, dass die Mischungsmenge des reduzierenden Zuckers bezogen auf 100 Masse-Teile des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats unterhalb des vorstehenden Bereichs liegt, tendenziell schwieriger, ein einphasiges Lithiumvanadiumphosphat zu erhalten, und beim Überschreiten des vorstehenden Bereichs wird die Entladungskapazität pro Masse oder Volumen leicht niedrig. Im ersten Schritt wird die Menge des zu erzeugenden Lithiumvanadiumphosphats anhand der Zugabemenge des Vanadiumpentoxids und der Phosphorsäure, die als Rohstoffe zugegeben werden, berechnet.

[0024] Im ersten Schritt ist die Herstellungshistorie des Vanadiumpentoxids, der Phosphorsäure und des reduzierenden Zuckers nicht wichtig, wobei jedoch zur Herstellung eines hochreinen Lithiumvanadiumphosphats ein möglichst geringer Gehalt an Verunreinigungen bevorzugt ist.

[0025] Für ein wässriges Lösungsmittel, das im ersten Schritt verwendet wird, werden Wasser und ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und einem hydrophilen organischen Lösungsmittel angeführt.

[0026] Im ersten Schritt unterliegen die Reihenfolge, in der Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierender Zucker in das wässrige Lösungsmittel zugegeben werden, und das Mischmittel keiner besonderen Beschränkung, wobei dieser Schritt derart ausgeführt wird, dass sich ein saures Schlickergemisch ergibt, in dem die vorstehenden jeweiligen Rohstoffe gleichmäßig dispergiert sind.

[0027] Der zweite Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Schritt, in dem das im ersten Schritt erhaltene saure Schlickergemisch einer Wärmebehandlung unterzogen wird, zumindest

eine Reduktionsreaktion des Vanadiumpentoxids erfolgt, das Schlickergemisch in eine Lösung konvertiert, in der die jeweiligen Bestandteile gelöst sind, und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird. Die Temperatur der Wärmebehandlung im zweiten Schritt beträgt 60 bis 100 °C, bevorzugt 80 bis 100 °C. Der Grund hierfür ist, dass sich bei einer Wärmebehandlung mit einer niedrigeren Temperatur als 60 °C die Reaktionszeit verlängert, was industriell ungünstig ist, und dass außerdem zur Wärmebehandlung mit einer höheren Temperatur als 100 °C ein Druckbehälter verwendet werden muss, was industriell unprofitabel ist. Infolgedessen kann der zweite Schritt unter atmosphärischem Druck ausgeführt werden.

[0028] Die Zeit der Wärmebehandlung im zweiten Schritt unterliegt keiner besonderen Beschränkung, wobei im Allgemeinen eine Reduktionsreaktionslösung durch eine Wärmebehandlung von 0,2 Stunden oder mehr, bevorzugt 0,5 bis 4 Stunden und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Stunden erhalten werden kann.

[0029] Wird die Reduktionsreaktionslösung nach Beendigung des zweiten Schritts für 4 Stunden oder länger bei einer Temperatur von mehr als 35 °C gehalten, schreitet die Reaktion voran und es entstehen leicht Extrakte wie $(VO)(HPO_4)(H_2O)_4$ usw., so dass es unter dem Gesichtspunkt der Zubereitung einer gleichmäßigen Rohstoffgemischlösung bevorzugt ist, dass nach Beendigung des zweiten Schritts die Temperatur der Reduktionsreaktionslösung schnell auf kleiner oder gleich 35 °C abgekühlt wird. Normalerweise wird die Reduktionsreaktionslösung nach Beendigung des zweiten Schritts innerhalb von 4 Stunden auf kleiner oder gleich 35 °C, bevorzugt auf 5 bis 35 °C und besonders bevorzugt auf 10 bis 25 °C abgekühlt. Bevorzugter wird die Reduktionsreaktionslösung nach Beendigung des zweiten Schritts innerhalb von 3 Stunden auf kleiner oder gleich 35 °C, bevorzugt auf 5 bis 35 °C und besonders bevorzugt auf 10 bis 25 °C abgekühlt.

[0030] Der dritte Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Schritt, in dem der im zweiten Schritt erhaltenen Reduktionsreaktionslösung eine Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung zugegeben und eine Rohstoffgemischlösung erhalten wird.

[0031] Die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung ist eine Lösung von in Wasser gelöstem Lithiumhydroxid.

[0032] Die Lithiumhydroxidkonzentration in der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung beträgt 5 bis 20 Masse-% und bevorzugt 10 bis 15 Masse-%. Eine Lithiumhydroxidkonzentration in der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung im vorstehenden Bereich ist unter dem Gesichtspunkt der Erhöhung der Herstellungseffizienz durch die Zubereitung einer gleichmäßigen Rohstoffgemischlösung und eine Steuerung der Erwärmung infolge der Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung bevorzugt.

[0033] Die Zugabemenge der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung ist eine Zugabemenge, bei der das Molverhältnis (Li/P) der Li-Atome in der Lithiumquelle zu den P-Atomen in der Phosphorquelle 0,70 bis 1,30 und bevorzugt 0,83 bis 1,17 beträgt. Die Zugabemenge der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung in dem vorstehenden Bereich ist unter dem Gesichtspunkt bevorzugt, dass somit ein einphasiges Lithiumvanadiumphosphat als Endprodukt leichter erhalten wird. Außerdem ist es im dritten Schritt unter dem Gesichtspunkt der Zubereitung einer gleichmäßigen Rohstoffgemischlösung besonders bevorzugt, dass die Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung derart erfolgt, dass der pH-Wert der Rohstoffgemischlösung 3 bis 7, bevorzugt 4 bis 6 und besonders bevorzugt 4 bis 5 beträgt.

[0034] Im dritten Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist die Herstellungshistorie des Lithiumhydroxids nicht wichtig, wobei jedoch zur Herstellung eines hochreinen Lithiumvanadiumphosphats ein möglichst geringer Gehalt an Verunreinigungen bevorzugt ist.

[0035] Die Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung in die im zweiten Schritt erhaltene Reduktionsreaktionslösung bringt eine Erwärmung mit sich. Dann wird im dritten Schritt, unter Beibehaltung der durch den zweiten Schritt erhaltenen Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C, die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung der Reduktionsreaktionslösung zugegeben. Dadurch, dass im dritten Schritt die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung der Reduktionsreaktionslösung zugegeben wird, während die Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C gehalten wird, wird leichter ein eine gleichmäßige Zusammensetzungsverteilung aufweisender reaktiver Vorläufer mit einer hervorragenden Reaktivität erhalten. Außerdem ist im dritten Schritt als Zugabetemperatur für die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, einen gleichmäßigeren reaktiven Vorläufer mit einer hervorragenden Reaktivität zu erhalten, 5 bis 35 °C bevorzugt und 10 bis 25 °C besonders bevorzugt. Andererseits ist im dritten Schritt ein Überschreiten der Zugabetemperatur für die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung von 35 °C unter dem Gesichtspunkt, dass dadurch die Bestandteile in der Reduktionsreaktionslösung mit dem Lithiumhydroxid reagieren und Ablagerungen entstehen, und wenn in diesem Zustand ein Sprühtrocknen erfolgt, sich ein reaktiver Vorläufer ergibt, bei dem die jeweiligen Bestandteile ungleichmäßig verteilt sind, nicht bevorzugt.

[0036] Hinsichtlich der Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung im dritten Schritt, ist außerdem unter dem Gesichtspunkt, eine stabile Qualität zu erhalten, eine Zugabe mit einer konstanten Geschwindigkeit bevorzugt.

[0037] Außerdem schreitet im dritten Schritt nach der Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung die Reaktion der Bestandteile in der Reduktionsreaktionslösung mit dem Lithiumhydroxid bei kleiner oder gleich 35 °C ausgesprochen langsam voran, wobei z. B. die Rohstoffgemischlösung bei Temperatur von

35 °C bis etwa 200 Minuten, einen dunkelblauen Lösungszustand ohne Extrakte behält, beim Überschreiten von 200 Minuten jedoch allmählich Extrakte erkennbar sind und sich die Farbe der Lösung von dunkelblau zu hellblau und dann zu grün verändert. Unter dem Gesichtspunkt, einen eine gleichmäßige Zusammensetzungsverteilung aufweisenden, reaktiven Vorläufer mit einer hervorragenden Reaktivität zu erhalten, ist es bevorzugt, dass die Rohmaterialmischlösung, die durch den dritten Schritt erhalten wird, eine dunkelblaue Lösung ist, und in dem im Folgenden beschriebenen vierten Schritt die dunkelblaue Rohstoffgemischlösung in diesem Zustand einem Sprühtrocknen unterzogen wird.

[0038] Der vierte Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Schritt, in dem durch ein Sprühtrocknen der im dritten Schritt erhaltenen Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer erhalten wird.

[0039] Als Trockenverfahren einer Flüssigkeit sind außer dem Sprühtrocknungsverfahren auch andere Verfahren bekannt, wobei basierend auf der Erkenntnis, dass die Wahl des Sprühtrocknungsverfahrens bei der vorliegenden Erfindung vorteilhaft ist, dieses Trockenverfahren verwendet wird. Konkret wird daher, dass bei Verwendung des Sprühtrocknungsverfahrens ein körniges Material erhalten wird, bei dem die jeweiligen Bestandteile gleichmäßig verteilt und dicht gefüllt sind, dieses körnige Material bei dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung als reaktiver Vorläufer bestimmt, und kann daher dass, dieser reaktive Vorläufer in dem im Folgenden beschriebenen fünften Schritt gebrannt wird, ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat erhalten werden.

[0040] Bei dem Sprühtrocknungsverfahren wird ein reaktiver Vorläufer dadurch erhalten, dass durch ein bestimmtes Mittel eine Flüssigkeit zerstäubt wird und die hierdurch entstandenen feinen Flüssigkeitstropfen getrocknet werden. Für das Zerstäuben der

Flüssigkeit gibt es z. B. ein Verfahren, das eine sich drehende Scheibe verwendet, oder ein Verfahren, das eine Druckdüse verwendet. Im fünften Schritt kann jedes Verfahren verwendet werden.

[0041] Bei dem Sprühtrocknungsverfahren beeinflusst die Größe der Flüssigkeitstropfen der zerstäubten Flüssigkeit die stabile Trocknung und die Eigenschaften des erhaltenen getrockneten Pulvers. Unter diesem Gesichtspunkt beträgt die Größe der zerstäubten Flüssigkeitstropfen bevorzugt 5 bis 100 μm und besonders bevorzugt 10 bis 50 μm . Beim Sprühtrocknen wird die Zufuhrmenge der Flüssigkeit in eine Sprühtrocknungsvorrichtung wünschenswert unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes festgelegt.

[0042] Der durch das Sprühtrocknungsverfahren erhaltene reaktive Vorläufer wird im fünften Schritt gebrannt, wobei die Pulvercharakteristik wie die mittlere Korngröße der Sekundärpartikel des im fünften Schritt erhaltenen Lithiumvanadiumphosphats im Großen und Ganzen der des reaktiven Vorläufers nachfolgt. Daher ist es unter dem Punkt einer Steuerung der Korngröße des beabsichtigten Lithiumvanadiumphosphats bevorzugt, dass das Sprühtrocknen derart durchgeführt wird, dass die Sekundärpartikel des reaktiven Vorläufers eine durch Betrachtung mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) ermittelte Korngröße von 5 bis 100 μm , insbesondere 10 bis 50 μm erhalten. Es ist wegen der Verhinderung einer Feuchtigkeitsaufnahme des Pulvers und des leichteren Einsammelns des Pulvers bevorzugt, dass für die Trocknungstemperatur bei der Sprühtrocknungsvorrichtung eine Heißlufteingangstemperatur auf 180 bis 250 °C, und bevorzugt 200 bis 240 °C eingestellt, und eine Temperatur des Pulvers auf 90 bis 150 °C, und bevorzugt 100 bis 130 °C eingestellt wird.

[0043] Während der in Patentdokument 4 verwendete reaktive Vorläufer kristalline Substanzen beinhaltet, ist der reaktive

Vorläufer, der in dem vierten Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung erhalten wird, eine amorphe Substanz. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung vermuten, dass der reaktive Vorläufer dadurch, dass er zu einer amorphen Substanz wird, verglichen mit dem reaktiven Vorläufer des Patentdokuments 4 eine hervorragende Reaktivität hat, bei einer Niedrigtemperatur sintert und ferner eine höhere Kristallinität erhält. Mittels Röntgendiffraktionsanalyse wird bestätigt, dass der reaktive Vorläufer eine amorphe Substanz ist.

[0044] Der fünfte Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ist ein Schritt, in dem der im vierten Schritt erhaltene reaktive Vorläufer bei 500 bis 1300 °C gebrannt und ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird.

[0045] Die Brenntemperatur im fünften Schritt beträgt 500 bis 1300 °C, und bevorzugt 600 bis 1000 °C. Der Grund hierfür besteht darin, dass sich bei einer Brenntemperatur von weniger als 500 °C die Brennzeit bis zur Einphasigkeit verlängert, und andererseits bei einer Brenntemperatur von mehr als 1300 °C das Lithiumvanadiumphosphat schmilzt.

[0046] Die Brennatmosfera im fünften Schritt ist wegen der Verhinderung eines Oxidierens des Vanadiums und außerdem eines Schmelzens eine Inertgasatmosfera oder Reduktionsatmosfera. Das Inertgas, das im fünften Schritt verwendet werden kann, unterliegt keiner besonderen Beschränkung, wobei z. B. Stickstoffgas, Heliumgas, Argongas usw. angeführt werden.

[0047] Im fünften Schritt ist die Brennzeit nicht besonders beschränkt, wobei im Allgemeinen bei einem Brennen für 2 Stunden oder mehr, insbesondere für 3 bis 24 Stunden, ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat erhalten werden kann.

[0048] Im fünften Schritt kann das durch Brennen erhaltene Lithiumvanadiumphosphat gegebenenfalls auch eine Mehrzahl von Malen gebrannt werden.

[0049] Um bei dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung die Kristallstruktur des Lithiumvanadiumphosphats zu stabilisieren und die Batterieleistung wie die Zykluscharakteristik noch weiter zu verbessern, wird dadurch, dass gegebenenfalls eine Me-Quelle (wobei Me ein Metallelement oder ein Übergangsmetallelement abgesehen von V und mit einer Atomzahl größer oder gleich 11 darstellt) im ersten Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung mit dem sauren Schlickergemisch vermischt und anschließend der zweite bis fünfte Schritt gemäß dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ausgeführt wird, ein elementares Me durch Dotierung beinhaltendes, in dem allgemeinen Ausdruck (1) ausgedrücktes Lithiumvanadiumphosphat erhalten. Bei der vorliegenden Erfindung liegt das elementare Me auf der Li-Seite und/oder der V-Seite des in dem allgemeinen Ausdruck (1) ausgedrückten Lithiumvanadiumphosphats substituiert vor.

[0050] In der Me-Quelle ist Me ein Metallelement oder ein Übergangsmetallelement abgesehen von V und mit einer Atomzahl von größer oder gleich 11, wobei als bevorzugtes elementares Me Sr, Ba, Sc, Y, Hf, Ta, W, Ru, Os, Ag, Zn, Si, Ga, Ge, Sn, Bi, S, Se, Te, Cl, Br, I, Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Co, Ni, Fe, Ti, Zr, Bi, Cr, Nb, Mo, Cu usw. angeführt werden, von denen eine Art einzeln sein oder auch zwei oder mehr als zwei Arten kombiniert werden können.

[0051] Als Me-Quelle werden z. B. ein elementares Me aufweisende Oxide, Hydroxide, Halogenide, Karbonate, Nitrate, Karbonate, organische Säuren usw. angeführt. Wird im ersten Schritt die Me-Quelle vermischt, kann die Me-Quelle in dem Schlickergemisch gelöst oder auch als Feststoff vorliegen. Liegt die Me-Quelle als Feststoff in dem Schlickergemisch vor, ist unter dem Gesichtspunkt, einen reaktiven Vorläufer mit einer

hervorragenden Reaktivität zu erhalten, die Verwendung eines solchen mit einer mittleren Korngröße von kleiner oder gleich 100 μm , und bevorzugt von 0,1 bis 50 μm bevorzugt. Beim Einmischen einer Me-Quelle im ersten Schritt, ist als Mischungsmenge der Me-Quelle, die zwar von der Art des dotierten elementaren Me abhängt, in den meisten Fällen eine Mischungsmenge bevorzugt, bei der das Molverhältnis (M/P) der Summe der V-Atome und der Me-Atome in der Me-Quelle der Vanadiumverbindung zu den P-Atomen in der Phosphor-Quelle ($V + \text{Me} = M$) zu 0,50 bis 0,80, und bevorzugt zu 0,60 bis 0,73 wird, und das Mol-Verhältnis von Me/V größer als 0 und kleiner oder gleich 0,45, und bevorzugt größer als 0 und kleiner oder gleich 0,1 wird.

[0052] Außerdem kann bei dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung ein sechster Schritt vorgesehen werden, in dem das im fünften Schritt erhaltene Lithiumvanadiumphosphat einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen und die Menge des elektrisch leitfähigen Kohlenstoffs, den das Lithiumvanadiumphosphat beinhaltet, reguliert wird. Die konkrete Operation im sechsten Schritt erfolgt durch die Ausführung einer Wärmebehandlung des im fünften Schritt erhaltenen, elektrisch leitfähigen Kohlenstoff beinhaltenden Lithiumvanadiumphosphats und die Oxidationsbehandlung des elektrisch leitfähigen Kohlenstoffs.

[0053] Die Wärmebehandlung gemäß dem sechsten Schritt erfolgt bevorzugt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Unter dem Gesichtspunkt, den elektrisch leitfähigen Kohlenstoff mit hoher Effizienz einer Oxidationsbehandlung zu unterziehen, ist es bevorzugt, dass die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre der Wärmebehandlung im sechsten Schritt größer oder gleich 5 Vol-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol-% beträgt. Unter dem Gesichtspunkt, den elektrisch leitfähigen Kohlenstoff mit hoher Effizienz einer Oxidationsbehandlung zu unterziehen, ist es bevorzugt, dass die Temperatur der Wärmebehandlung gemäß dem sechsten Schritt 250 bis 450 °C, bevorzugt 300 bis 400 °C beträgt.

Die Zeit der Wärmebehandlung gemäß dem sechsten Schritt ist nicht besonders beschränkt, wobei der Gehalt des in dem Lithiumvanadiumphosphat beinhalteten elektrisch leitfähigem Kohlenstoffs umso geringer wird, je länger die Zeit der Wärmebehandlung ist. Bevorzugt erfolgt die Wärmebehandlung gemäß dem sechsten Schritt, indem vorab angemessen geeignete Bedingungen derart eingestellt werden, dass sich ein gewünschter Gehalt an elektrisch leitfähigem Kohlenstoff ergibt.

[0054] Das derart durch das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung erhaltene Lithiumvanadiumphosphat ist ein röntgendiffraktiv einphasiges Lithiumvanadiumphosphat, und bevorzugt ein aggregiertes Lithiumvanadiumphosphat, das eine Mehrzahl primärer Partikel einer mittleren primären Korngröße von kleiner oder gleich 10 μm , und bevorzugt von 0,01 bis 5 μm versammelt, und Sekundärpartikel einer mittleren Korngröße von 5 bis 100 μm , und bevorzugt von 10 bis 50 μm bildet.

[0055] Bei dem Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung kann das erhaltene Lithiumvanadiumphosphat ferner gegebenenfalls einem Cracking oder einer Pulverisierungsbehandlung und ferner einer Klassierung unterzogen werden.

[0056] Außerdem kann es sich bei dem durch das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat auch um einen Lithiumvanadiumphosphat-Kohlenstoff-Komplex handeln, bei dem die Partikel durch den auf den reduzierenden Zucker zurückzuführenden elektrisch leitfähigen Kohlenstoff beschichtet sind. Durch die Verwendung eines durch das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Kohlenstoff-Komplexes als positives aktives Elektrodenmaterial kann eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer noch besseren Entladungskapazität erhalten werden.

Außerdem wird ein durch das Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat der vorliegenden Erfindung erhaltenes Lithiumvanadiumphosphat auch zum Verwendungszweck als Festelektrolyt verwendet.

Beispiele

[0057] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung basierend auf Beispielen detailliert erläutert, wobei jedoch die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

(Beispiel 1)

<Erster Schritt>

In einen 5-L-Messbecher wurden 2 L entionisiertes Wasser eingefüllt, dazu wurden 605 g 85%ige Phosphorsäure, 320 g Vanadiumpentoxid und 170 g Saccharose (Saccharosezucker) zugegeben und bei Raumtemperatur (25°C) gerührt, wodurch ein ockerfarbendes saures Schlickergemisch erhalten wurde (pH-Wert 0,9).

<Zweiter Schritt>

Eine Reduzierungsreaktion wurde dadurch durchgeführt, dass das erhaltene Schlickergemisch bei 95 °C während einer Stunde unter Rühren erwärmt wurde, und eine dunkelblaue Reduktionsreaktionslösung wurde erhalten (pH-Wert 1,7).

<Dritter Schritt>

Die Reduktionsreaktionslösung wurde während zwei Stunden bis auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlt. Als Nächstes wurde eine Lithiumhydroxidlösung mit 220 g in 1,5 L entionisiertem Wasser gelöstem Lithiumhydroxid-Monohydrat zubereitet. Unter Kühlung eines Reaktionsbehälters mit einer Hülle mittels eines Kühlgeräts und Halten der Reaktionslösung in einem Temperaturbereich von 22 °C wurde die Lithiumhydroxidlösung der Reaktionslösung während 60 Minuten mit einer konstanten Geschwindigkeit zugegeben und eine dunkelblaue Rohstoffgemischlösung wurde erhalten (pH-Wert 4,6).

<Vierter Schritt>

Dann wurde die dunkelblaue Rohstoffgemischlösung in eine auf eine Ausgangstemperatur von 120 °C eingestellte Sprühtrocknungsvorrichtung zugeführt und ein reaktiver Vorläufer wurde erhalten. Die mittels REM-Beobachtung des reaktiven Vorläufers ermittelte mittlere sekundäre Korngröße betrug 12 µm.

Bei der Röntgendiffraktionsmessung des erhaltenen reaktiven Vorläufers mittels CuK α -Strahlung als Strahlenquelle konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem reaktiven Vorläufer um eine amorphe Substanz handelt. Außerdem ist das Röntgendiffraktogramm des reaktiven Vorläufers in FIG. 1 dargestellt. Außerdem ist die Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) des reaktiven Vorläufers in FIG. 2 dargestellt.

<Fünfter Schritt>

Der erhaltene reaktive Vorläufer wurde in eine Mullit-Schale gelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 600 °C während 10 Stunden gebrannt. Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde bestätigt, dass es sich um einphasiges Lithiumvanadiumphosphat handelt. Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe ist in FIG. 3 dargestellt. Außerdem ist die Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe in FIG. 4 dargestellt.

Außerdem wurde als Gehalt der C-Atome die Restkohlenstoffmenge in der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe durch Messung mittels eines TOC-Gesamt-organisch-Kohlenstoff-Analysators (TOC-5000A, hergestellt von Shimadzu Corporation) ermittelt.

[0058]

(Beispiele 2 bis 4)

Es wurden Lithiumvanadiumphosphat-Proben erhalten, indem abgesehen davon, dass im fünften Schritt die Brenntemperatur bei 700 bis 900 °C lag, die gleichen Reaktionen wie beim Beispiel 1 erfolgten.

Außerdem wurde als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Proben bestätigt, dass es sich jeweils um einphasiges Lithiumvanadiumphosphat handelt. Außerdem wurde wie beim Beispiel 1 die Restkohlenstoffmenge ermittelt.

[0059]

[Tabelle 1]

			Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Erster Schritt	Molverhältnis von V/P ¹⁾		0,67	0,67	0,67	0,67
	Reduzierender Zucker	Art	Saccharose	Saccharose	Saccharose	Saccharose
		Zugabemenge (g)	170	170	170	170
Zweiter Schritt	Reaktionstemperatur (°C)		95	95	95	95
Dritter Schritt	Molverhältnis Li/P ²⁾		1	1	1	1
	Zugabetemperatur (°C)		22	22	22	22
	pH-Wert nach der Zugabe ³⁾		4,6	4,6	4,6	4,6
Fünfter Schritt	Brenntemperatur (°C)		600	700	800	900
	Zeit (Std)		10	10	10	10
Restkohlenstoffmenge (Masse-%)			1,9	1,7	1,6	0,9

Anmerkungen)

1) Das „Molverhältnis von V/P“ im ersten Schritt stellt das Molverhältnis der V-Atome in Vanadiumpentoxid zu den P-Atomen in der zugegebenen Phosphorsäure dar.

2) Das „Molverhältnis von Li/P“ im dritten Schritt stellt das Molverhältnis der Li-Atome in dem im dritten Schritt zugegebenen Lithiumhydroxid zu den P-Atomen in der im ersten Schritt zugegebenen Phosphorsäure dar.

3) Der „pH-Wert nach der Zugabe“ im dritten Schritt stellt den pH-Wert der reaktiven Flüssigkeit nach der Zugabe der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung dar.

[0060]

(Vergleichsbeispiel 1)

In einen 5-L-Messbecher wurden 3,5 L entionisiertes Wasser eingefüllt, dazu wurden 220 g Lithiumhydroxid-Monohydrat, 320 g Vanadiumpentoxid, 605 g 85%ige Phosphorsäure und 170 g Saccharose zugegeben, danach wurde dies bei 95 °C während einer Stunde unter

Rühren erwärmt und ein grüner Schlicker wurde erhalten. Dann wurde der Schlicker in eine auf eine Ausgangstemperatur von 120 °C eingestellte Sprühtrocknungsvorrichtung zugeführt und ein reaktiver Vorläufer wurde erhalten. Bei der Röntgendiffraktionsanalyse des erhaltenen reaktiven Vorläufers konnte bei dem reaktiven Vorläufer eine eindeutige Diffraktionsspitze bestätigt werden. Außerdem ist das Röntgendiffraktogramm des reaktiven Vorläufers gemeinsam in FIG. 1 dargestellt.

Der erhaltene reaktive Vorläufer wurde in eine Mullit-Schale gelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 600 °C während 10 Stunden gebrannt, und eine Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde erhalten.

Das Diagramm der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe ist gemeinsam in FIG. 3 dargestellt. Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse konnte das Vorliegen einer anderen Phase als der von Lithiumvanadiumphosphat bestätigt werden. Außerdem wurde wie beim Beispiel 1 die Restkohlenstoffmenge ermittelt, wobei die Restkohlenstoffmenge 1,9 Masse-% betrug.

[0061]

(Vergleichsbeispiel 2)

In einen 5-L-Messbecher wurden 2 L entionisiertes Wasser eingefüllt, und dazu wurden 252 g Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben und gelöst. Dieser Lösung wurden 364 g Vanadiumpentoxid zugegeben und es wurde für eine Stunde gerührt. Dieser Flüssigkeit wurden 72 g Glukose (Traubenzucker) und 692 g 85%ige Phosphorsäure zugegeben, dies wurde während einer Stunde gerührt und eine Rohstoffmischflüssigkeit wurde erhalten. Dann wurde die Rohstoffmischflüssigkeit in eine auf eine Ausgangstemperatur von 120 °C eingestellte Sprühtrocknungsvorrichtung zugeführt und ein reaktiver Vorläufer wurde erhalten. Außerdem ist das Röntgendiffraktogramm des reaktiven Vorläufers gemeinsam in FIG. 1 dargestellt.

Der erhaltene reaktive Vorläufer wurde in eine Mullit-Schale gelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 900 °C während 12 Stunden gebrannt. Das gebrannte Produkt wurde mittels einer Strahlmühle gecrackt und eine Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde erhalten. Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde bestätigt, dass es sich um einphasiges Lithiumvanadiumphosphat handelt. Außerdem wurde wie beim Beispiel 1 die Restkohlenstoffmenge ermittelt, wobei die Restkohlenstoffmenge 0,1 Masse-% betrug.

[0062]

(Beispiel 5)

<Erster Schritt>

In einen 5-L-Messbecher wurden 2,5 L entionisiertes Wasser eingefüllt, dazu wurden 864,7 g einer 85%igen Phosphorsäure, 457,7 g Vanadiumpentoxid und 156,6 g Lactose-Monohydrat zugegeben und dies wurde bei Raumtemperatur (25 °C) gerührt, wodurch ein ockerfarbenes saures Schlickergemisch erhalten wurde (pH-Wert 0,9).

<Zweiter Schritt>

Eine Reduzierungsreaktion wurde dadurch durchgeführt, dass das erhaltene Schlickergemisch bei 95 °C eine Stunde lang unter Rühren erwärmt wurde, und eine dunkelblaue Reduktionsreaktionslösung wurde erhalten (pH-Wert 1,7).

<Dritter Schritt>

Die Reduktionsreaktionslösung wurde während zwei Stunden bis auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlt. Dann wurde eine Lithiumhydroxidlösung zubereitet, bei der 314,7 g Lithiumhydroxid-Monohydrat in 1,5 L entionisiertem Wasser gelöst wurden. Unter Kühlung eines Reaktionsbehälters mit einer Hülle mittels eines Kühlgeräts und Halten der Reaktionslösung in einem Temperaturbereich von 22 °C wurde die Lithiumhydroxidlösung der Reaktionslösung mit einer konstanten Geschwindigkeit in 60 Minuten zugegeben und eine dunkelblaue Rohstoffgemischlösung wurde erhalten (pH-Wert 4,6).

<Vierter Schritt>

Dann wurde die dunkelblaue Rohstoffgemischlösung in eine auf eine Ausgangstemperatur von 120 °C eingestellte Sprühtrocknungsvorrichtung zugeführt und ein reaktiver Vorläufer wurde erhalten. Bei der Röntgendiffraktionsmessung des erhaltenen reaktiven Vorläufers mittels CuK α -Strahlung als Strahlenquelle konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem reaktiven Vorläufer um eine amorphe Substanz handelt. Außerdem ist die Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) des reaktiven Vorläufers in FIG. 5 dargestellt.

<Fünfter Schritt>

Der erhaltene reaktive Vorläufer wurde in eine Mullit-Schale gelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 800 °C während 10 Stunden gebrannt. Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde bestätigt, dass es sich um einphasiges Lithiumvanadiumphosphat handelt. Außerdem ist das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe in FIG. 6 dargestellt. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe ist in FIG. 7 dargestellt.

Außerdem betrug die mittels eines TOC-Gesamt-organisch-Kohlenstoff-Analysators (TOC-5000A, hergestellt von Shimadzu Corporation) gemessene Restkohlenstoffmenge in der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe 1,5 Masse-%. Außerdem betrug die spezifische BET-Oberfläche 9,8 m²/g.

[0063]

(Vergleichsbeispiel 3)

Es wurde eine Lithiumvanadiumphosphat-Probe erhalten, indem abgesehen davon, dass nach Beendigung des zweiten Schritts die Reaktionslösung während zwei Stunden bis auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt, und im dritten Schritt ohne Kühlung des Reaktionsbehälters durch ein Kühlgerät und in diesem Zustand die Lithiumhydroxidlösung mit einer konstanten Geschwindigkeit in 15

Minuten zugegeben wurde, die gleichen Reaktionen wie beim Beispiel 1 erfolgten. Die Temperatur der Reaktionslösung erhöhte sich während der Zugabe der Lithiumhydroxidlösung von 25 °C auf 40°C. Außerdem handelte es sich bei der Rohstoffgemischlösung nach dem dritten Schritt um einen blauen Schlicker (pH-Wert 4,7).

Dann wurde der blaue Schlicker im vierten Schritt in eine auf eine Ausgangstemperatur von 120 °C eingestellte Sprühtrocknungsvorrichtung zugeführt und ein reaktiver Vorläufer wurde erhalten. Bei der Röntgendiffraktionsmessung des erhaltenen reaktiven Vorläufers konnte bei dem reaktiven Vorläufer eine eindeutige Diffraktionsspitze bestätigt werden. Außerdem ist das Röntgendiffraktogramm des reaktiven Vorläufers in FIG. 8 dargestellt.

Dann wurde der erhaltene reaktive Vorläufer in eine Mullit-Schale gelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 600 °C während 10 Stunden gebrannt, und eine Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde erhalten.

Das Diagramm der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe ist in FIG. 9 dargestellt. Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse konnte das Vorliegen einer anderen Phase als der von Lithiumvanadiumphosphat bestätigt werden. Außerdem wurde wie beim Beispiel 1 die Restkohlenstoffmenge ermittelt, wobei die Restkohlenstoffmenge 1,8 Masse-% betrug.

[0064]

<Bewertung der Batterieleistung>

<Batterieleistungsprüfung>

(I) Herstellung einer Lithium-Sekundärbatterie;

Es wurde eine Mischpaste zubereitet, indem 91 Masse-% der wie vorstehend beschrieben hergestellten jeweiligen Proben des Lithiumvanadiumphosphats der Beispiele 1, 4 und 5 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3, 6 Masse-% Graphitpulver und 3 Masse-% Polyvinylidenfluorid gemischt wurden und dieses als positives

Elektrodenmaterial in N-Methyl-2-Pyrrolidinon dispergiert wurde. Durch Auftragen der erhaltenen Mischpaste auf Aluminiumfolie und anschließendes Trocknen, Pressen und Ausstanzen einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm wurden positive Elektrodenplatten erhalten.

Mittels dieser positiven Elektrodenplatten wurden unter Verwendung verschiedener Komponenten wie eines Separators, einer negativen Elektrode, einer positiven Elektrode, einer Stromkollektorplatte, einer Befestigungshalterung, eines externen Anschlusses, eines Elektrolyts usw. Lithium-Sekundärbatterien hergestellt. Davon wurde als negative Elektrode eine Lithiummetallfolie verwendet, und als Elektrolyt ein solches verwendet, bei dem in einem Liter einer 1:1-Mischlösung aus Ethylencarbonat und Methylethylkarbonat 1 Mol LiPF_6 gelöst wurde.

[0065]

(2) Leistungsbewertung der Batterien

Die hergestellten Lithium-Sekundärbatterien wurden unter den folgenden Bedingungen betrieben und die Batterieleistung wurde bewertet.

<Bewertung der Zykluscharakteristik>

Nach einer Ladung mittels Konstantstrom-Konstantspannungs(CCCV)-Ladung mit der Gesamtladezeit von 5 Stunden, bei der mit 0,5 C auf 4,2 V aufgeladen und anschließend bei 4,2 V beibehalten wurde, erfolgte eine Konstantstrom(CC)-Entladung, durch die mit 0,1 C auf 2,0 V entladen wurde, wobei diese Operationen als 1 Zyklus vorgegeben, pro Zyklus die Entladungskapazität gemessen wurde. Zwanzig Zyklen dieses Zyklus wurden wiederholt und anhand der jeweiligen Entladungskapazität des ersten Zyklus und des zwanzigsten Zyklus wurde mittels des folgenden Ausdrucks die Kapazität-Erhaltungsrates berechnet. Die Entladungskapazität des ersten Zyklus wurde als Anfangsentladungskapazität vorgegeben.

[0066]

Kapazität-Erhaltungsrate (%) = ((Entladungskapazität des zwanzigsten Zyklus) / (Entladungskapazität des ersten Zyklus)) × 100

[0067]

[Tabelle 2]

	Anfangsentladungskapazität (mAhg ⁻¹)	Kapazität-Erhaltungsrate (%)
Beispiel 1	121,3	91,5
Beispiel 4	127,6	95,8
Beispiel 5	131,8	97,6
Vergleichsbeispiel 2	102,2	76,6
Vergleichsbeispiel 3	111,5	85,5

[0068]

(Beispiel 6)

<Sechster Schritt>

Die im Beispiel 3 erhaltene Lithiumvanadiumphosphat-Probe (Restkohlenstoffmenge 1,6 Masse-%) wurde mittels eines Elektro-ovens unter Luftatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 20 Vol.-%) bei 350 °C während 15 Stunden einer Wärmebehandlung unterzogen.

Als Ergebnis der Röntgendiffraktionsanalyse der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe wurde bestätigt, dass es sich um einphasiges Lithiumvanadiumphosphat handelt. Außerdem betrug die mittels eines TOC-Gesamt-organisch-Kohlenstoff-Analysators (TOC-5000A, hergestellt von Shimadzu Corporation) gemessene Restkohlenstoffmenge in der erhaltenen Lithiumvanadiumphosphat-Probe 0,1 Masse-%. Außerdem betrug die spezifische BET-Oberfläche 7,1 m²/g.

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat, das eine Nasicon-Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass es einen ersten Schritt, in dem durch das Mischen von Vanadiumpentoxid, Phosphorsäure und reduzierendem Zucker in einem wässrigen Lösungsmittel ein saures Schlickergemisch zubereitet wird, einen zweiten Schritt, in dem als Nächstes das Schlickergemisch durch eine Wärmebehandlung gelöst und eine Reduktionsreaktionslösung erhalten wird, einen dritten Schritt, in dem als Nächstes, während die Reduktionsreaktionslösung auf kleiner oder gleich 35 °C gehalten wird, durch die Zugabe einer Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung zu der Reduktionsreaktionslösung eine Rohstoffgemischlösung zubereitet wird, einen vierten Schritt, in dem als Nächstes durch ein Sprühtrocknen der Rohstoffgemischlösung ein reaktiver Vorläufer erhalten wird, und einen fünften Schritt aufweist, in dem als Nächstes durch ein Brennen des reaktiven Vorläufers in einer Inertgasatmosphäre oder einer Reduktionsatmosphäre bei 500 bis 1300 °C Lithiumvanadiumphosphat erhalten wird.
2. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Wärmebehandlung im zweiten Schritt 60 bis 100 °C beträgt.
3. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem reduzierenden Zucker um eine Art oder zwei Arten ausgewählt aus Saccharose und Lactose handelt.
4. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Lithiumhydroxids in der Lithiumhydroxid beinhaltenden Lösung 5 bis 20 Masse-% beträgt.
5. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die

Rohstoffgemischlösung, die im dritten Schritt erhalten wird, eine dunkelblaue Lösung ist, und die dunkelblaue Lösung im vierten Schritt einem Sprühtrocknen unterzogen wird.

6. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im dritten Schritt die Lithiumhydroxid beinhaltende Lösung derart zugegeben wird, dass der pH-Wert der Rohstoffgemischlösung 3 bis 7 beträgt.

7. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt ferner eine Me-Quelle (wobei Me ein Metallelement oder ein Übergangsmetallelement abgesehen von V und mit einer Atomzahl größer oder gleich 11 darstellt) mit dem sauren Schlickergemisch vermischt wird.

8. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ferner ein sechster Schritt vorgesehen ist, in dem das im fünften Schritt erhaltene Lithiumvanadiumphosphat einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

9. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im sechsten Schritt die Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt wird.

10. Herstellungsverfahren für Lithiumvanadiumphosphat nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlungstemperatur im sechsten Schritt 250 bis 450 °C beträgt.

Korneuburg, 12. Februar 2020

NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL
CO., LTD.

durch:

Patentanwalt
Mikšovský KC

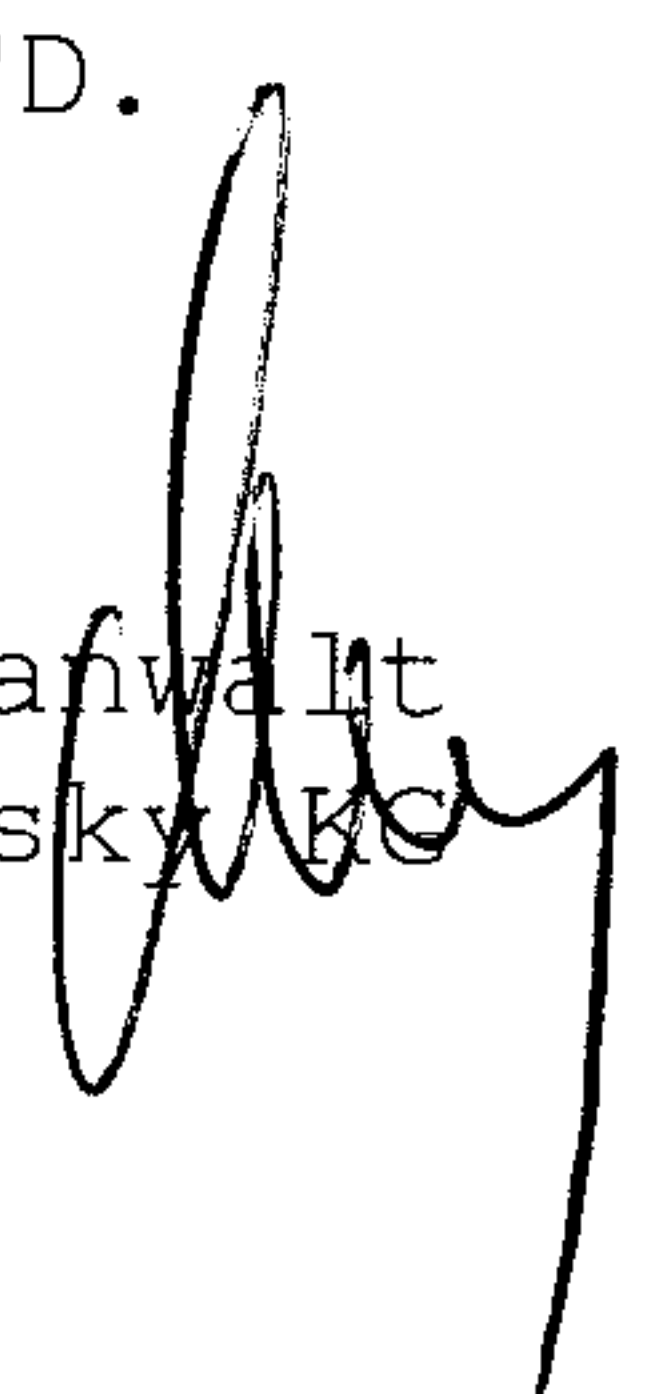


FIG. 1

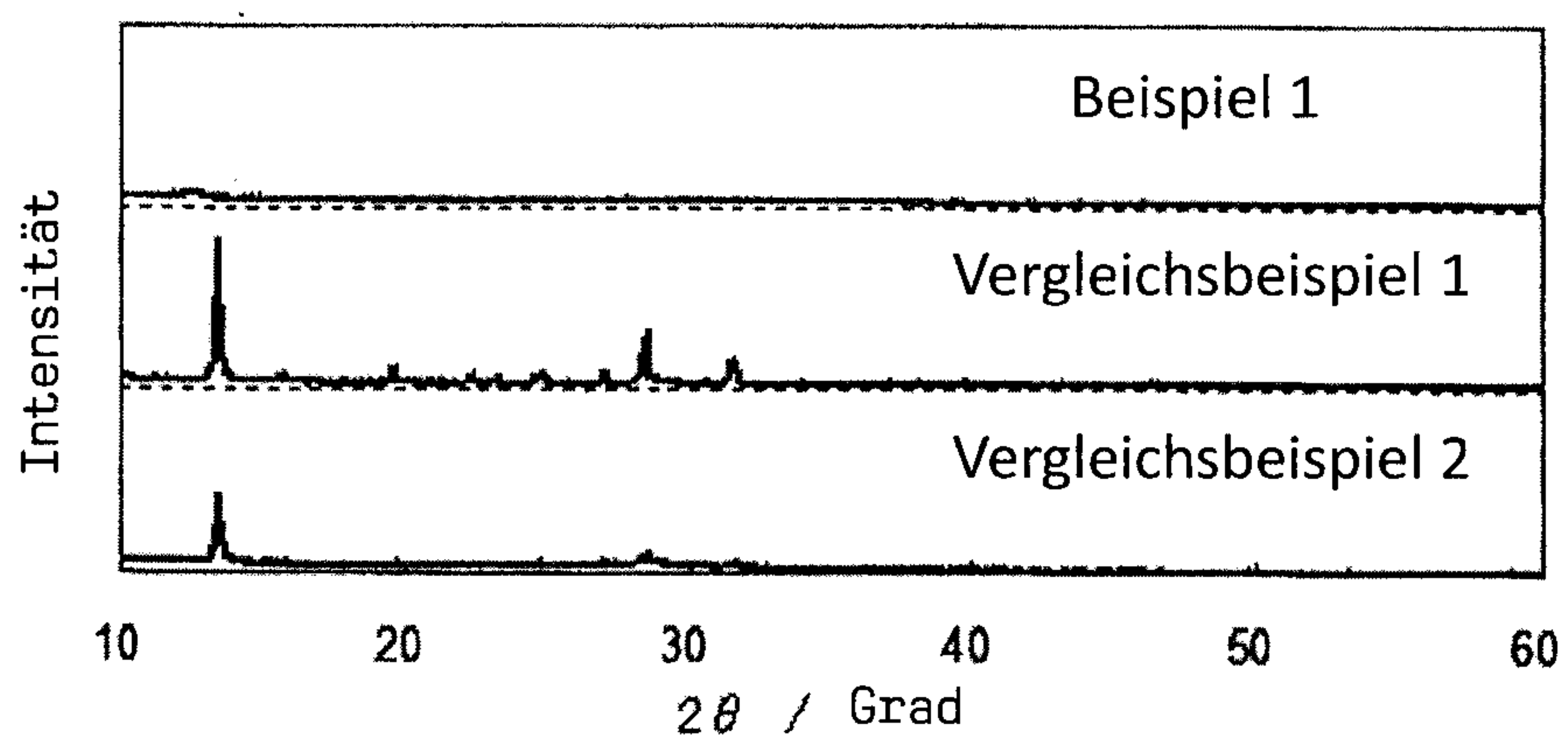


FIG. 2

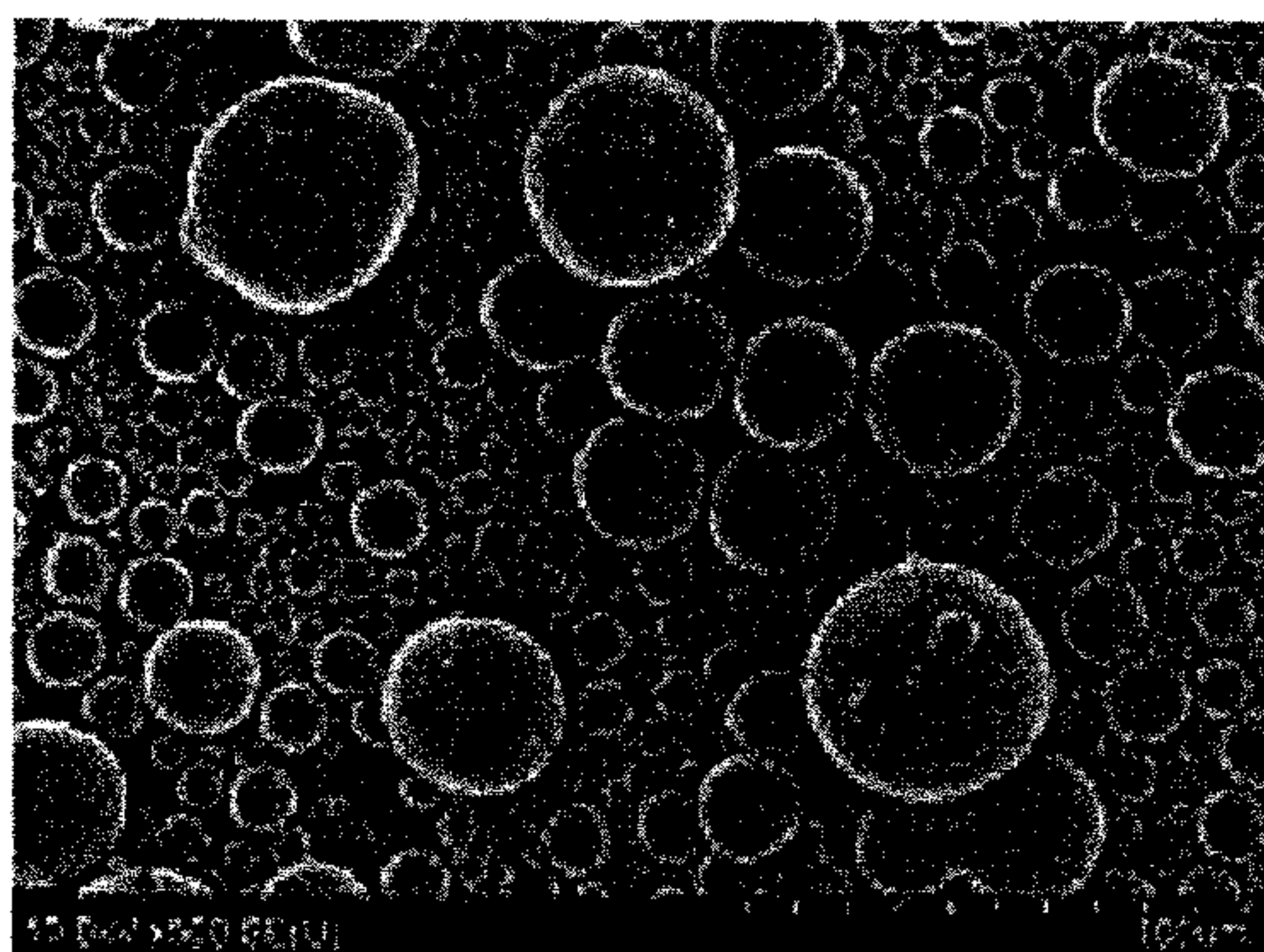


FIG. 3

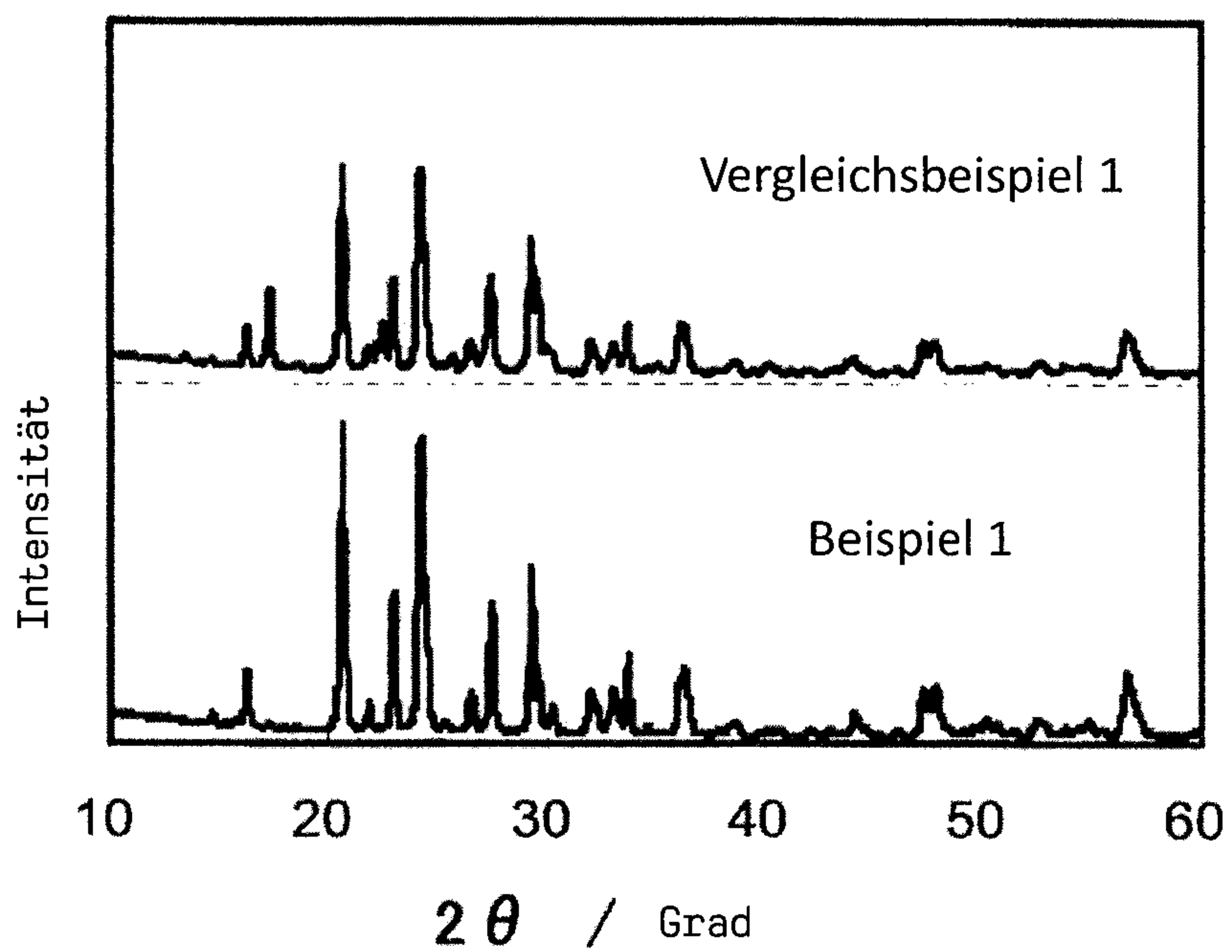


FIG. 4

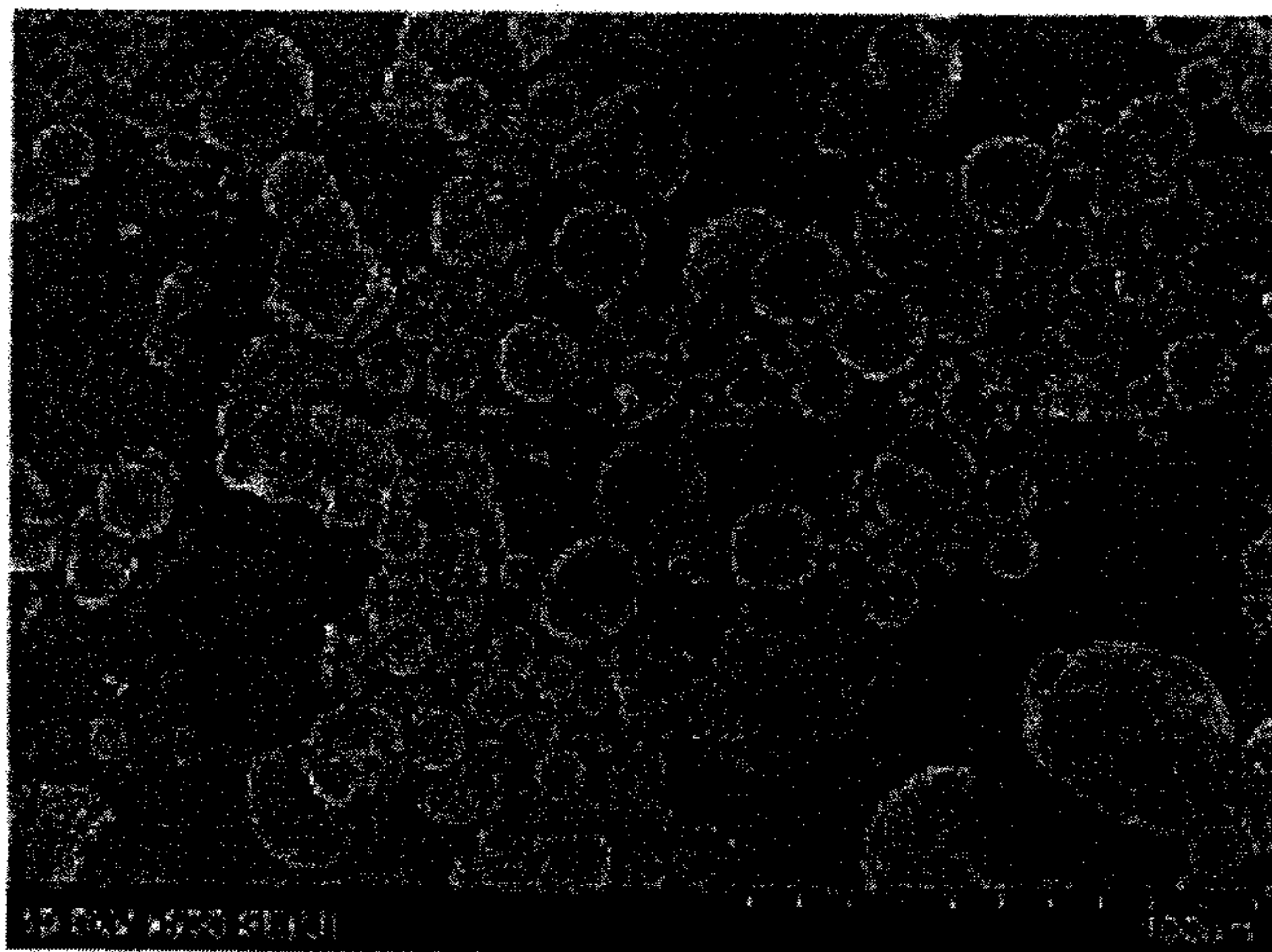


FIG. 5

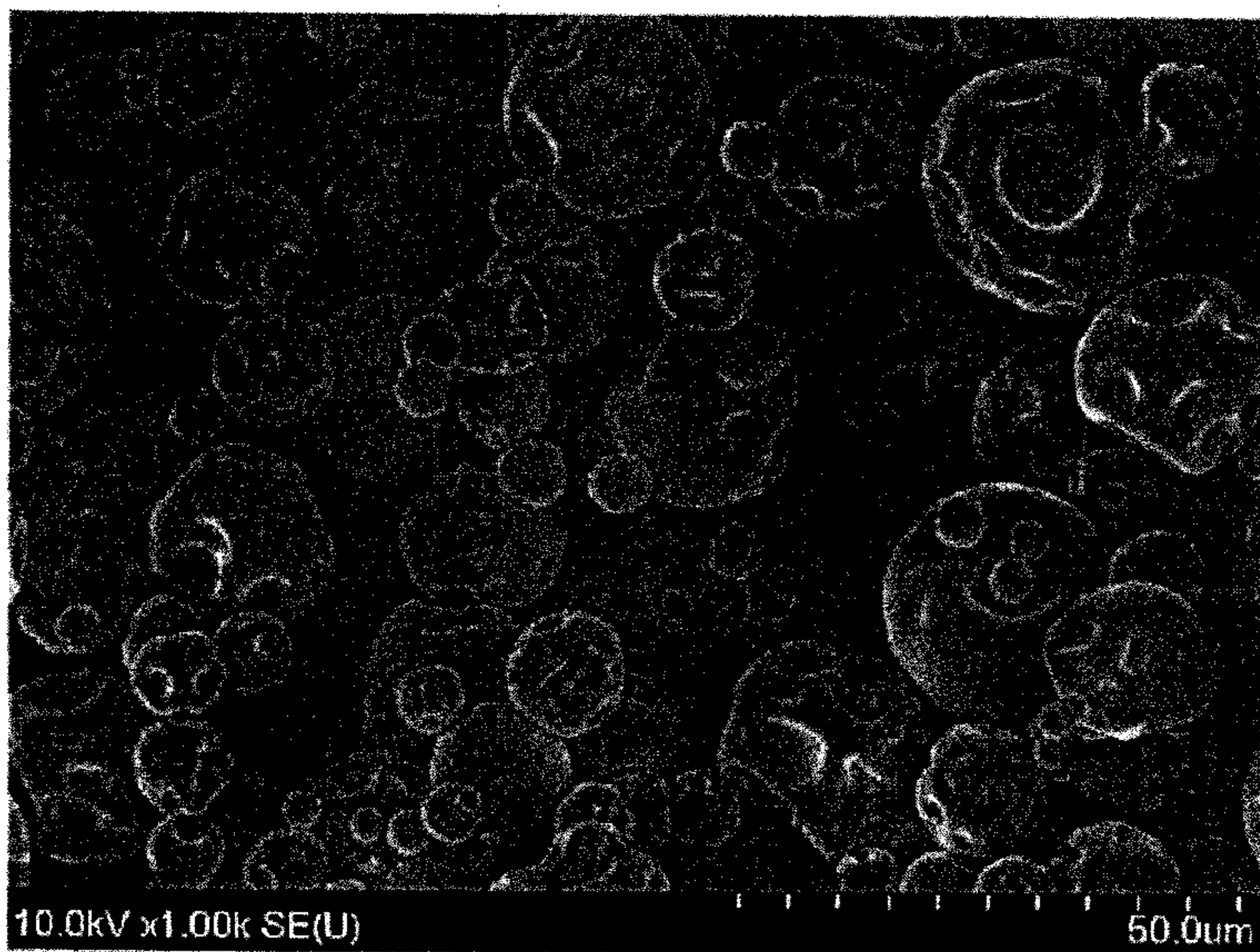


FIG. 6

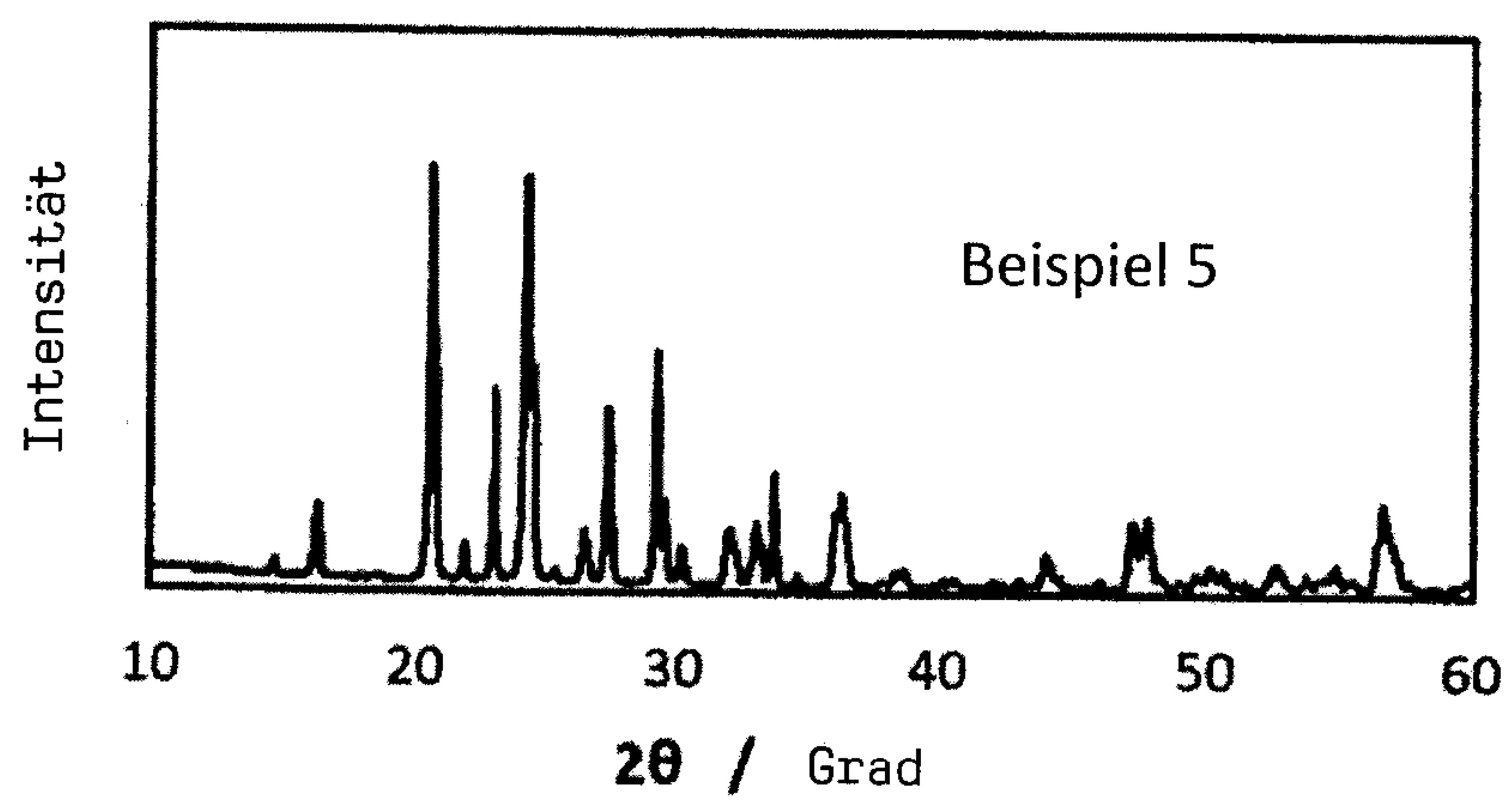
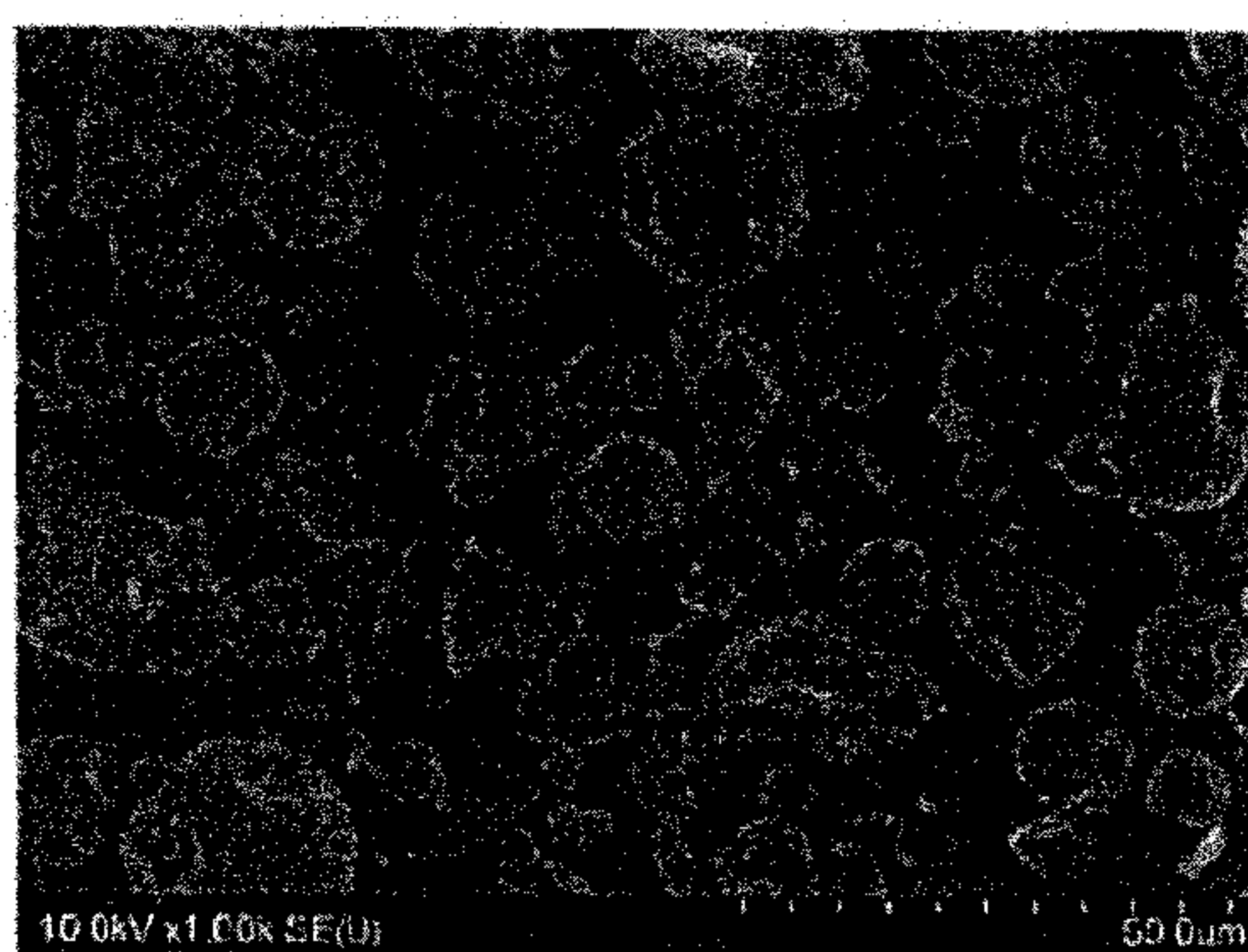
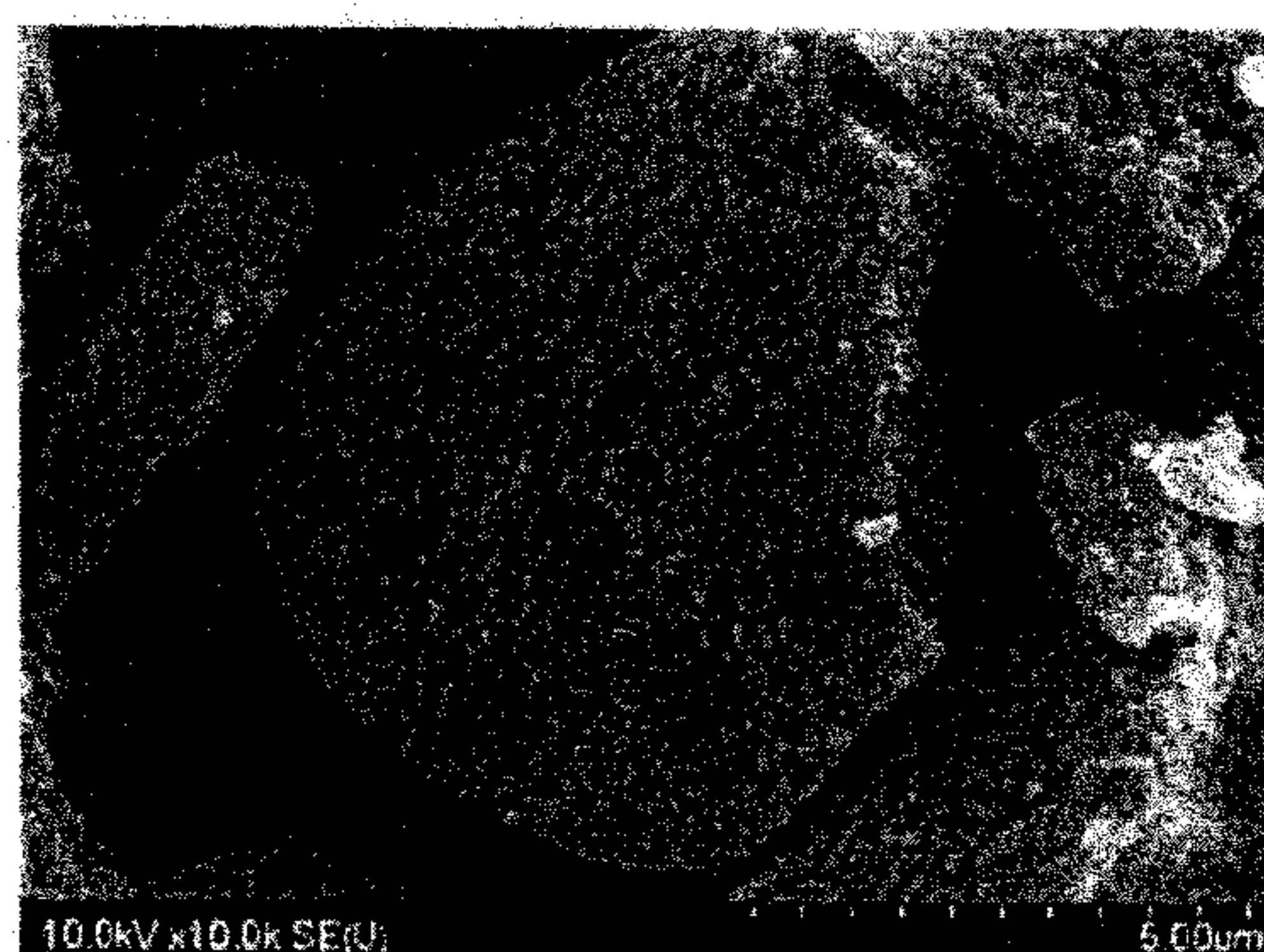


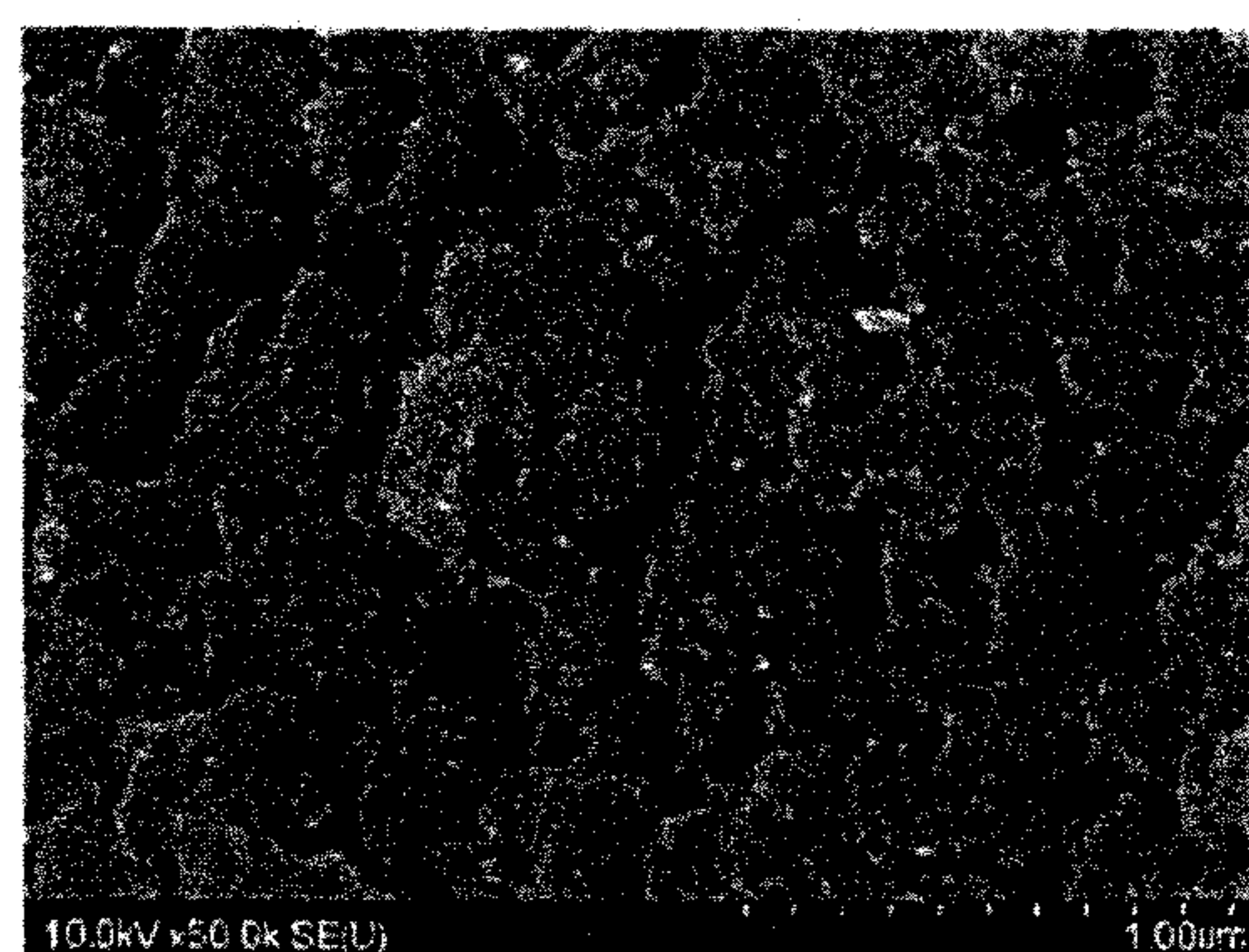
FIG. 7



× 1 K



× 10 K



× 50 K

FIG. 8

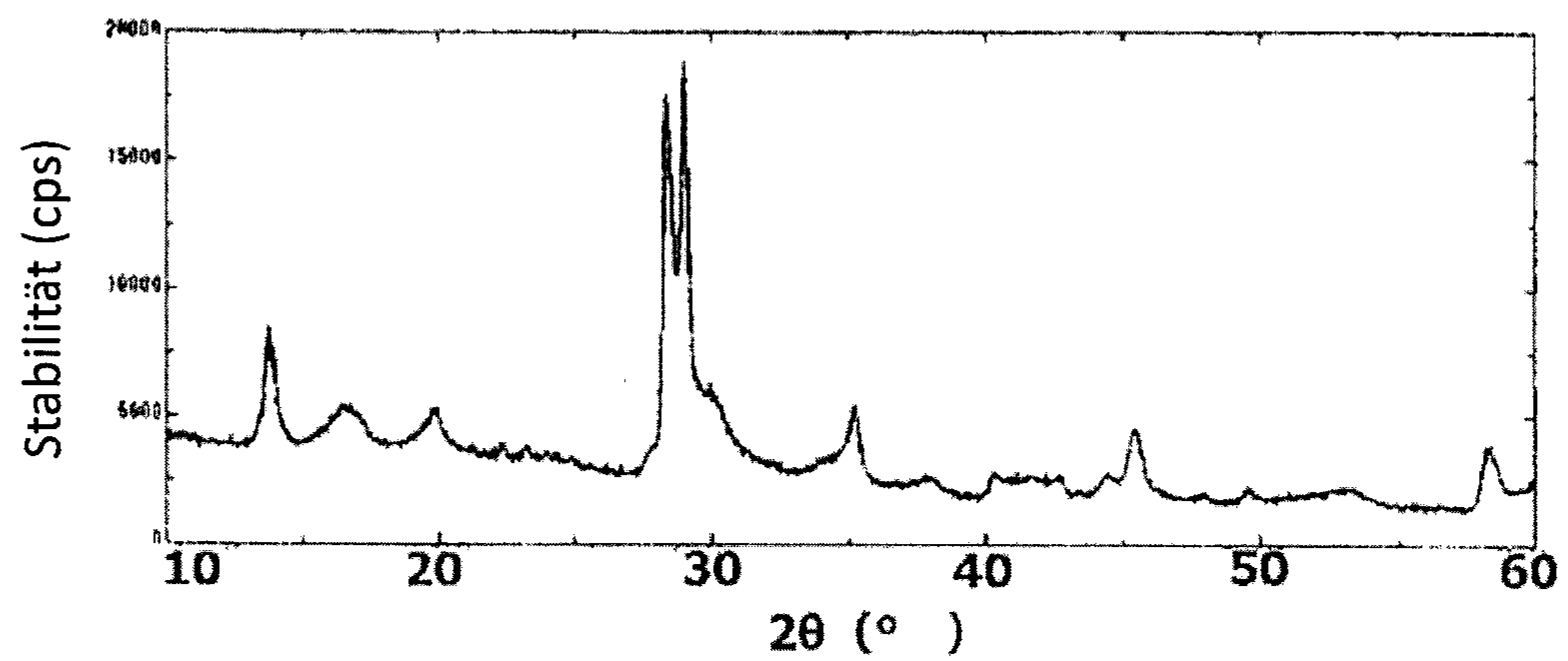


FIG. 9

