

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5432903号
(P5432903)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

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

請求項の数 18 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-524108 (P2010-524108)	(73) 特許権者	308014684
(86) (22) 出願日	平成20年9月2日(2008.9.2)		ヴァレンス テクノロジー インコーポレ ーテッド
(65) 公表番号	特表2010-537946 (P2010-537946A)		VALENCE TECHNOLOGY, INC.
(43) 公表日	平成22年12月9日(2010.12.9)		アメリカ合衆国 ネバダ州 89119
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/074999		ラスベガス スイート A, E. モール アベニュー 1889
(87) 国際公開番号	W02009/032808		1889 E. Maule Ave., S uite A, Las Vegas, NV
(87) 国際公開日	平成21年3月12日(2009.3.12)		89119 United State s of America
審査請求日	平成23年8月1日(2011.8.1)	(74) 代理人	100083286
(31) 優先権主張番号	11/850,792		弁理士 三浦 邦夫
(32) 優先日	平成19年9月6日(2007.9.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電気化学セルで使用するための活性材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸リチウムバナジウムを製造する方法であって、
酸化バナジウムをリン酸イオンの供給源及びリチウムイオンの供給源と、鉍化剤中で混合する工程と、

前記混合物をオートクレーブ反応器の中へと導入する工程と、

前記混合物を、100 ~ 300 及び1気圧を超える圧力で加熱して水熱処理された前駆体を形成する工程と、

前記水熱処理された前駆体を 800 ~ 950 で1 ~ 24時間焼成する工程と、を含む方法。

【請求項 2】

前記オートクレーブ反応器が 1 ~ 24 時間加熱される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記オートクレーブ反応器が 250 に加熱される、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記オートクレーブ反応器が 3 時間加熱される、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化バナジウムが V_2O_3 である、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記リチウムイオンの供給源及びリン酸イオンの供給源が リン酸二水素リチウム である

10

20

、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記リチウムイオンの供給源及びリン酸イオンの供給源がリン酸二水素リチウムである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記リン酸イオンの供給源が H_3PO_4 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記リン酸イオンの供給源が H_3PO_4 である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

前記リチウムイオンの供給源が Li_2CO_3 である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 11】

前記リチウムイオンの供給源が Li_2CO_3 である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

前記水熱処理された前駆体が 900 で 3 ~ 24 時間焼成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記水熱処理された前駆体が 8 時間加熱される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

リン酸リチウムバナジウムを製造する方法であって、

H_3PO_4 、水、 V_2O_5 及び Li_2CO_3 をオートクレーブ反応器に加える工程と、
前記オートクレーブ反応器を、水熱処理された前駆体を生成するために 100 ~ 300
で 1 ~ 24 時間で加熱する工程と、

20

炭素を前記水熱処理された前駆体に加えて、前駆体組成物を形成する工程と、

前記前駆体組成物を、800 ~ 950 で 1 ~ 24 時間焼成する工程と、を含む方法。

【請求項 15】

前記オートクレーブ反応器が 250 で 1 ~ 8 時間加熱される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記オートクレーブ反応器が 3 時間加熱される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記前駆体組成物が 750 ~ 950 で焼成される、請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 18】

前記前駆体が 900 で 8 時間焼成される、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、前駆体の水熱前処理、およびその後のリン酸リチウムバナジウムを生成するための温度および時間でのこの水熱前処理された前駆体の焼成による、リン酸リチウムバナジウムの調製のためのプロセスに関する。このように生成されたリン酸リチウムバナジウムは電気活性であり、電気化学セル用電極を製造する上で有用である。

40

【背景技術】

【0002】

バッテリーパックは、各セルが典型的には正極、負極、およびこの負極と正極との間のイオン電荷担体の移動を容易にするための電解質または他の材料を含む、1以上の電気化学セルまたはバッテリーからなる。セルが充電される時、陽イオンは正極から電解質へ、そして同時に電解質から負極へ移動する。放電の際、陽イオンは負極から電解質へ、そして同時に電解質から正極へと移動する。

【0003】

例としておよび一般的に言えば、リチウムイオンバッテリーは、電気化学的に活性な（電

50

気活性)材料を含む1以上のリチウムイオン電気化学セルから調製される。典型的には、かかるセルは、少なくとも負極、正極、およびこの負極と正極との間のイオン電荷担体の移動を容易にするための電解質を含む。セルが充電されるとき、リチウムイオンは正極から電解質、そして同時に電解質から負極へ移される。放電の際、このリチウムイオンは負極から電解質へ、そして同時に電解質から正極へと逆に移される。従って、各充電/放電サイクルにおいて、リチウムイオンは電極間で輸送される。かかるリチウムイオンバッテリーは再充電可能なリチウムイオンバッテリーまたはロッキングチェア型(rocking chair)バッテリーと呼ばれる。

【0004】

かかるバッテリーの電極は、一般に、イオン(リチウムイオンなど)を抽出およびその後10に再挿入することができ、かつ/またはイオン(リチウムイオンなど)を挿入またはインターカレーションおよびその後抽出することができる結晶格子構造またはフレームワークを有する電気活性材料を含む。最近、かかる結晶格子構造を有するある種の遷移金属リン酸塩および混合金属リン酸塩が開発された。これらの遷移金属リン酸塩は、挿入に基づく化合物であり、リチウムイオンバッテリーの設計において大きな柔軟さを与える。

【0005】

かかる材料の1つの種類は特許文献1(Barkerら)に開示されている。そこで記載されている化合物は、一般式 $Li_aMI_bMII_c(PO_4)_d$ (式中、MIおよびMIIは同じかまたは異なる)を有する。MIは、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、V、Sn、Crおよびこれらの混合物からなる群から選択される金属である。MIIは任意に存在するが、存在する場合には、Mg、Ca、Zn、Sr、Pb、Cd、Sn、Ba、Beおよびこれらの混合物からなる群から選択される金属である。かかる化合物のより具体的な例としては、MIがバナジウムである化合物が挙げられ、より具体的には $Li_3V_2(PO_4)_3$ が挙げられる。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,528,033(B1)号明細書

【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気化学的に活性な材料として使用されているが、これらの材料は、効率的に生成するためには、いつも経済的であるとは限らない。従って、より経済的にかつ効率よくかかるインターカレーション材料を調製するプロセスを手にすることは有益であろう。本発明の発明者らは、本発明において、前駆体の水熱前処理がより効率よくかつ経済的に生成することができることを見出した。30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、水中での比較的低い温度における高圧による前駆体材料の混合物の前処理(水熱前処理)、次いでかかる水熱前処理された前駆体を、リン酸リチウムバナジウムを生成するために十分な時間、比較的高温で焼成することによる、リン酸リチウムバナジウムの2工程による調製を提供する。このように生成されたリン酸リチウムバナジウムは、電気化学セル用電極を製造する際に使用することができる。40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、より経済的にかつ効率よくインターカレーション材料を調製するプロセスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】水熱処理された前駆体を焼成することによって合成されたLVPについてのX線50

粉末パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の具体的な恩恵および実施形態は、以下に示す詳細な説明から明らかである。しかしながら、この詳細な説明および具体的な実施例は、好ましい実施形態の中の実施形態を示してはいるが、例証の目的のみが意図されており、本発明の範囲を限定することは意図されていないことを理解されたい。

【0012】

以下は、本願明細書で使用される種々の用語の定義のいくつかの一覧である。

【0013】

本願明細書で使用する場合、「バッテリー」は、電気を生成するための1以上の電気化学セルを含む装置を指す。各電気化学セルは、アノード、カソードおよび電解質を含む。

【0014】

本願明細書で使用する場合、用語「アノード」および「カソード」は、バッテリー放電の際にそれぞれ酸化および還元が起こる電極を指す。バッテリーの充電の際は、酸化および還元は逆になる。

【0015】

本願明細書で使用する場合、用語「名目上の式(nominal formula)」または「名目上の一般式(nominal general formula)」は、原子種の相対的割合は2%~5%、より典型的には1%~3%程度わずかに変わってもよいということを指す。

【0016】

本願明細書で使用する場合、語「好ましい」および「好ましくは」は、特定の状況下で特定の恩恵を与える本発明の実施形態を指す。さらに、1以上の好ましい実施形態の記述は、他の実施形態を本発明の範囲から排除するためには使用されないし、そのような意図もない。

【0017】

本願明細書で使用する場合、用語「タポライト類似相」は、三斜晶系空間群P1または【数1】



を有する、鉱物のタポライトに類似の構造を有する相を意味する。

【0018】

金属リン酸塩、および混合金属リン酸塩、特にリチウム化された金属リン酸塩および混合金属リン酸塩は、近年、イオンバッテリー、特にリチウムイオンバッテリー用の電極活性材料として導入された。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。挿入とは、かかる材料が、イオン(特にリチウムイオン)を抽出およびその後

に再挿入することができ、かつ/またはイオンが挿入およびその後抽出されるのを許容する結晶格子構造またはフレームワークを有することを意味する。

【0019】

遷移金属リン酸塩は、バッテリー、特にリチウムイオンバッテリーの設計において大きな柔軟さを与える。単にこの遷移金属の同一性を変えることによって、活性材料の電圧および比容量(specific capacity)の調節が可能である。かかる遷移金属リン酸塩カソード材料の例としては、特許文献1の明細書に開示される名目上の一般式LiFePO₄、Li₃V₂(PO₄)₃およびLiFe_{1-x}Mg_xPO₄の化合物が挙げられる。

【0020】

名目上の一般式Li₃V₂(PO₄)₃を有するある種の化合物(リン酸リチウムバナジウム

10

20

30

40

50

ムまたはLVP)は、特許文献1の明細書に開示されている。そこには、LVPは V_2O_5 、 Li_2CO_3 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および炭素をボールミルで粉碎し、次いで得られた粉末をペレット化することによって調製できることが開示されている。次いでこのペレットは、 NH_3 を除去するために、300℃まで加熱される。次いでこのペレットは粉末にされ、再度ペレット化される。次いでこの新しいペレットは850℃で8時間加熱され、所望の電気化学的に活性な生成物が生成される。

【0021】

特許文献1の方法によってリン酸リチウムバナジウムを製造する場合には、乾式ボール混合からの問題が生じることが判明している。より大きい生産規模での乾式ボール混合は、出発物質の不完全な反応を生じることがある。この不完全な反応が起こり、かつこのように生成された生成物がセルで使用される場合には、サイクル性能が劣るセルが生成される。大きな規模での当該方法は、形成される生成物の再現性が低いという結果も生じる。

10

【0022】

リン酸リチウムバナジウムを製造するためのこれまでの方法は、乾燥状態で混合されたか、または水溶液中で他の前駆体(これは可溶性であってもよいし、または可溶性でなくてもよい)と混合されたかのいずれかの不溶性のバナジウム化合物を利用した。この乾式混合が非常に高いせん断で長い間行われない限り、この方法は、少量の前駆体を最終生成物の中に残しがちであった。これらの混合方法は、両方とも、合成の際の拡散の限界を克服するために、この不溶性のバナジウム前駆体が小さい粒径まで粉碎されることを必要とした。不溶性のバナジウムを使用する前駆体混合物の焼成は、完全な変換を得るために、900℃で少なくとも8時間を必要とする傾向があった。

20

【0023】

リン酸二水素リチウムおよび酸化バナジウムから高温焼成によって製造されたリン酸リチウムバナジウムを生成するこれまでの方法は、前駆体をリン酸リチウムバナジウムに完全に変換できるようにするために、微細粒径の粒子および徹底的な混合を必要とした。粒径の減少および徹底的な混合はそのプロセスに対してコストを付加し、そしてリン酸リチウムバナジウムの粉体密度を低下させることもあったが、代替法は、このように生成されたリン酸リチウムバナジウムを使用するバッテリーの潜在的なバナジウムの無効化(possioning)であった。典型的な混合物では、最初の酸化バナジウムの30%が約700℃という焼成温度までに未反応であることが観察された。

30

【0024】

本発明において、リン酸リチウムバナジウムが有益な方法で調製することができるということが見出された。本発明は混合時間を減少させ、あまり高価ではない前駆体を使用することによってコストを低下させ、リチウムイオンカソード材料としてのリン酸リチウムバナジウムの改善された性能をもたらすという点で、本発明はこれまでに開示されたプロセスよりも有益である。

【0025】

本発明の一実施形態は、前駆体材料の混合物(酸化バナジウム、リチウムイオンの供給源およびリン酸イオンの供給源を含む)の比較的低い温度での高圧による水熱前処理、次いでこの水熱処理された前駆体を、リン酸リチウムバナジウムを生成するために十分な時間、比較的高温で焼成(加熱)することを含む。

40

【0026】

上記酸化バナジウムは V_2O_3 、 V_2O_5 、 NH_4VO_3 などであってよい。上記リチウムイオンの供給源は、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)、LHP(リン酸二水素リチウム) $LiOH \cdot H_2O$ などであってよい。上記リン酸イオンの供給源は、LHP、 H_3PO_4 、 $NH_3H_2PO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ などであってよい。当業者なら、LHPなどをこのプロセスで使用する場合は、それがこのリチウムイオン供給源およびリン酸イオン源の両方を兼ねることは理解するであろう。

【0027】

50

この前駆体材料は、鉍化剤（水、好ましくは脱イオン水など）中で、名目上の一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ のリン酸リチウムバナジウムを生成するための化学量論量で混合される。使用される水（鉍化剤）の量は、当該固体を完全に覆うのに十分な量である。次いでこの混合物は、例えばパール（Parrr）モデル番号4744 酸分解ボンベ（acid digestion bomb）に移され、その中で密閉される。

【0028】

次いでこのボンベは、約250 に予め加熱されたボックスオーブン（box oven）に移される。これにより、自生（自己発生的な）圧力が生み出される。このボックスはこの温度で約1時間～約12時間維持される。次いでこの材料は、焼成に先立ち乾燥される。あるいは、この水の中に残っている残留可溶物が存在しない場合には、任意にこの材料を濾過してもよい。完全水熱反応が起こった場合の材料の濾過は、経済的には魅力のある選択肢である。

10

【0029】

水熱処理のために使用される製造スケールの装置はオートクレーブまたは加圧浸出容器（pressure leaching vessel）と呼ばれる。それは、2つのモードで運転することができる。バッチモードでは、反応物質はオートクレーブに導入され、次いでこれは密閉されて浸漬時間（soak time）のあいだ運転温度まで加熱され、次いで冷却されたのちにこのオートクレーブは開けられ、生成物が取り出される。連続モードでは、反応物質は加圧され、すでに所定温度にあり加圧されているオートクレーブの入り口端部へと供給される。生成物は、出口端部で連続的なオートクレーブから押出される。製造スケールのオートクレーブでは、典型的には、温度および圧力が独立に制御され、一般に、自生圧力には頼らない。当業者なら、水熱前処理のための適切な温度および圧力を決定することができるであろう。製造スケールのオートクレーブは、典型的には、その加熱システムと一体化されており、オープンの中に置かれたりオープンから取り出されたりすることはない。

20

【0030】

すでに水熱処理された前駆体は、次に約800 ～約950、好ましくは900 の温度で焼成される。次いでこの温度は約1時間～約16時間、好ましくは約8時間維持される。

【0031】

別の実施形態では、リン酸二水素リチウム、 V_2O_5 、および炭素が脱イオン水中で混合され、酸分解ボンベへ移され、そのボンベの中に密閉される。このボンベは、ボックスの中に置かれ、内部の自生（自己発生的な）圧力を生み出すために約250 まで加熱され、この温度で維持され、タボライト類似相へのこの前駆体の変換が得られる。次いで、このタボライト類似相前駆体混合物は、リン酸リチウムバナジウムを生成するための温度および時間で焼成される。

30

【0032】

上記前駆体材料は、水（鉍化剤）、好ましくは脱イオン水の中で、名目上の一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ のリン酸リチウムバナジウムを生成するための化学量論量で混合される。例えば、LHP/ V_2O_5 /Cは H_2O 中で混合される。次いでこの混合物は、例えばボンベに移され、その中で密閉される。あるいは、この前駆体材料は、オートクレーブの中へと導入され、上記のとおり加熱される。1つの態様では、炭素の供給源は、好ましくは微粒子形態の元素状炭素（黒鉛、非晶炭素、カーボンブラックなど）によってもたらされる。

40

【0033】

このボンベは、約250 に予め加熱されたボックスオーブンに移される。これにより、自生（自己発生的な）圧力が生み出される。このボックスはこの温度で約1時間～約16時間、好ましくは約8時間維持される。

【0034】

すでに水熱前処理された前駆体は、次いで、約800 ～約950、好ましくは90

50

0 の温度で焼成される。次いでこの温度は約 1 時間 ~ 約 1 6 時間、好ましくは約 8 時間維持される。

【 0 0 3 5 】

別の実施形態では、 H_3PO_4 、脱イオン水、 V_2O_3 および Li_2CO_3 がボンベへ加えられる。このボンベは密閉され、予め加熱されたオーブンの中で約 250 で約 3 時間加熱される。あるいは、これらの前駆体材料はオートクレーブの中で処理される。次いで、炭素がこの水熱前処理された前駆体に加えられ、この混合物は乾燥され、次いでリン酸リチウムバナジウムを生成するために十分な温度および時間で焼成される。

【 0 0 3 6 】

上記前駆体材料は、水、好ましくは脱イオン水中で、名目上の一般式 $Li_3V_2(PO_4)_3$ のリン酸リチウムバナジウムを生成するための化学量論量で混合される。次いでこの混合物は、例えばパール (Parr) モデル番号 4744 酸分解ボンベへと移され、その中で密閉される。

10

【 0 0 3 7 】

次いでこのボンベは、予め約 250 に加熱されたボックスオーブンに移される。これにより、自生 (自己発生的な) 圧力が生み出される。このボックスはこの温度で約 1 時間 ~ 約 1 2 時間維持される。

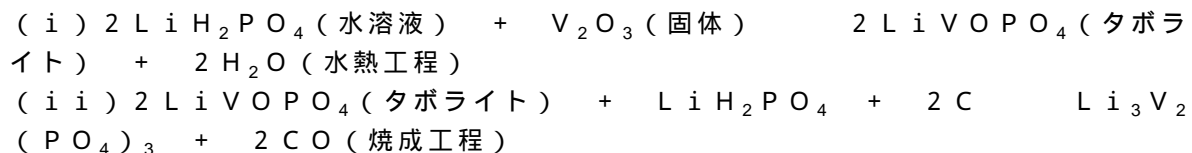
【 0 0 3 8 】

次いで約 1 重量% ~ 約 1 0 重量% の残留量を生成するのに十分な炭素が、すでに水熱前処理された前駆体に加えられ、この混合物は約 800 ~ 約 950 、好ましくは 900 の温度で焼成される。次いでこの温度は、約 1 時間 ~ 約 1 6 時間、好ましくは約 8 時間維持される。生成物は冷却され、所望のリン酸リチウムバナジウムが生成される。

20

【 0 0 3 9 】

1 つの実施形態では、上記反応は以下の式 :



に従って進行する。

【 0 0 4 0 】

以下の限定を意図しない実施例は、本発明の組成物および方法を例証する。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

(実施例 1)

LVP の調製

5 % の残留炭素を伴う $Li_3V_2(PO_4)_3$ の生成物を生成するのに十分な化学量論の V_2O_3 、 LiH_2PO_4 および Super - P 炭素の混合物からなる乾燥した LVP 前駆体 (5 . 0 0 g) を、水で半分を満たした 1 2 5 m l の酸分解ボンベの中で処理した。このボンベを、250 に予め加熱したボックスオーブンの中に 2 4 時間置いた。生成物を 1 8 0 で 2 時間乾燥して 4 . 3 0 g の生成物を得た。その XRD 走査結果はタボライトに類似していた。

40

【 0 0 4 2 】

次いでこのタボライト類似生成物を、10 / 分のランプ速度で 7 5 0 まで加熱し、アルゴン雰囲気下でこの温度で 1 時間維持した。この反応の生成物は、かなりの量の LVP を含んでいた。

【 0 0 4 3 】

(実施例 2)

H_3PO_4 (2 . 8 8 5 g 、アルドリッチ (Aldrich)) を 4 5 m l のボンベに加えた。脱イオン水 (2 0 m l) を加えた。ジェットミルで粉碎した Li_2CO_3 (0 . 3 6 3 g 、パシフィックリチウム (Pacific Lithium)) をゆっくりこのボン

50

べに加えた。次いで V_2O_3 (1.471 g、ストラトカー (Stratcor)) を加えた。この混合物を短時間攪拌し、次いでこのポンペを密閉した。

【0044】

このポンペを、250 まで予め加熱しておいたボックスオープンの中に置き、この温度で3時間維持した。炭素 (0.145 g、ティムカル (Timcal) 製の Super P 等級) を、もとの水の中に保ったこの生成物に加え、次いでおよそ15 RPMで4時間、ジャーミルで粉碎した (jar milled)。次いで得られたスラリーを乾燥し、水熱処理された前駆体を形成した。

【0045】

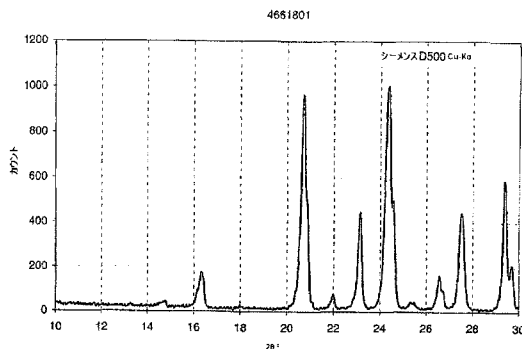
次いでこの水熱処理した前駆体を、アルゴンをパージしながら5 /分のランプ速度で900 まで加熱した。この温度を8時間維持して、リン酸リチウムバナジウム (4.000 g) を生成した。

【0046】

本願明細書に記載される実施例および他の実施形態は、例示的なものであり、本発明の組成物および方法の全範囲を説明する上で、限定的であるとは意図されていない。具体的な実施形態、材料、組成物および方法の均等な変更、修正およびバリエーションが、本発明の範囲内でなされ、実質的に同様の結果が得られ得る。

10

【図1】



フロントページの続き

(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 89118 ラス ベガス ワイン ベリー ドライブ 6921

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特表2004-514639(JP,A)

特表2006-511421(JP,A)

特開2006-269350(JP,A)

国際公開第2006/097324(WO,A1)

米国特許第02358202(US,A)

特開2008-130526(JP,A)

特開2008-117749(JP,A)

特開2010-003593(JP,A)

Caixian Chang, Jiangfeng Xiang, Xixi Shi, Xiaoyan Han, Liangjie Yuan, Jutang Sun, Hydrothermal synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate, *Electrochimica Acta*, ELSEVIER, 2008年12月30日, Volume 54, Issue 2, pp.623-627

Quanqi Chen, Jianming Wang, Zheng Tang, Weichun He, Haibo Shao, Jianqing Zhang, Electrochemical performance of the carbon coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material synthesized by a sol-gel method, *Electrochimica Acta*, ELSEVIER, 2007年2月20日, Vol.52, pp.5251-5257

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 25/45

H01M 4/58