

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-540393

(P2010-540393A)

(43) 公表日 平成22年12月24日 (2010. 12. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 25/45 (2006.01)	CO 1 B 25/45 Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 I O 1	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
	CO 1 B 25/45 M	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

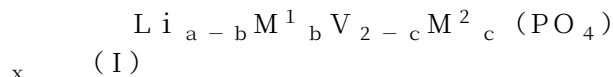
(21) 出願番号	特願2010-527394 (P2010-527394)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年9月18日 (2008. 9. 18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年5月28日 (2010. 5. 28)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/062427		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/043729		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009. 4. 9)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	60/976, 640		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成19年10月1日 (2007. 10. 1)	(72) 発明者	ヒプスト, ハルトムート
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドイツ、69198、シュリースハイム、
(31) 優先権主張番号	61/024, 631		ブラニヒシュトラーセ、23
(32) 優先日	平成20年1月30日 (2008. 1. 30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性リチウム、バナジウム、及びフォスフェイト含有材料を製造する方法

(57) 【要約】

本は発明は、一般式 (I)



(但し、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 、 c 、及び x が以下の意味を有している、

M^1 : Na、K、Rb及び／又はCs、

M^2 : Ti、Zr、Nb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Mg及び／又はSc、

a : 1.5~4.5、

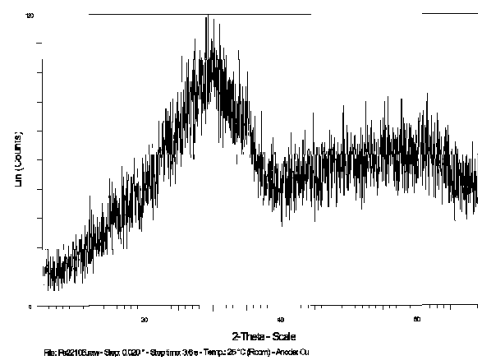
b : 0~0.6、

c : 0~1.98、及び

x : Li及びV、及び、存在する場合には、 M^1 及び／又は M^2 の電荷を等しくするための数字で、 $a-b > 0$ である、)

の化合物を製造するための方法に関し、上記一般式 (I) に従う化合物に関し、上記一般式 (I) を少なくとも1種含む球状の塊、及び／又は粒子に関し、このような化合物をリチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードを製造するために使用する方法に関し、及び上記に

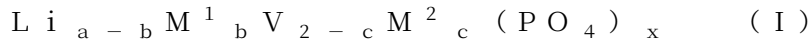
Fig. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

(但し、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 、 c 、及び x が以下の意味を有している、 M^1 : Na、K、Rb 及び / 又は Cs、 M^2 : Ti、Zr、Nb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Mg 及び / 又は Sc、 a : 1.5 ~ 4.5、 b : 0 ~ 0.6、 c : 0 ~ 1.98、及び x : Li 及び V、及び、存在する場合には、 M^1 及び / 又は M^2 の電荷を等しくするための数字で、 $a - b > 0$ である、)

の化合物を製造するための方法であって、以下の工程、

(A) 基材として、少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び / 又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び / 又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤、及び任意に、少なくとも 1 種のガス状化合物、及び / 又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも 1 種の化合物を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(B) 固体化合物を得るために、工程 (A) で提供された混合物を乾燥する工程、

(C) 工程 (B) で得られた固体化合物を、300 ~ 950 °C の温度で加熱する工程、

を含み、少なくとも 1 種の基材が、少なくとも 1 種のガス状化合物、及び / 又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体を発生させ、及び少なくとも 1 種のガス状化合物、及び / 又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体から発生したガス状化合物が、工程 (B) 及び / 又は (C) で解放されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程 (A) で提供される基本的に水性の溶液が、更に、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 種のガス状化合物を発生させることが可能な化合物が、 NH_3 、 NH_4 塩及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

NH_4 塩が、 NH_4NO_3 、 NH_4NO_2 、 NH_4Cl 、 NH_4OAc 、 NH_4 フォルミエイト及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤が、 H_3PO_3 、 $(NH_4)H_2PO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_3$ 、 $(NH_4)_3PO_3$ 、 H_3PO_2 、 $(NH_4)H_2PO_2$ 、 $(NH_4)_2HPO_2$ 、 $(NH_4)_3PO_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (A) で加えられる、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物が、 H_3PO_4 、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 2 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の方法によって製造することが可能である、請求項 1 で定義された一般式 (I) の化合物。

【請求項 8】

請求項 1 で定義された一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物を含む球状の塊、及び／又は粒子であって、内部から外部表面にかけてチャンネルを有する塊、及び／又は粒子。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の化合物又は請求項 8 に記載の球状の塊、及び／又は粒子の、リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードを製造するための使用。

【請求項 10】

請求項 7 に記載の少なくとも 1 種の化合物、又は請求項 8 に記載の球状の塊、及び／又は粒子を含む、リチウムイオン電池用のカソード。

10

【請求項 11】

請求項 1 に定義された一般式 (I) に従う少なくとも 1 種の化合物及び少なくとも 1 種の導電性材料を含む混合物を製造する方法であって、以下の工程、

(D) 少なくとも 1 種の導電性材料、及び基材として、少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び／又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤、及び任意に、少なくとも 1 種のガス状化合物、及び／又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも 1 種の化合物を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

20

(E) 固体化合物を得るために、工程 (D) で提供された混合物を乾燥する工程、

(F) 工程 (E) で得られた固体化合物を、300～950℃の温度で焼する工程、

を含み、少なくとも 1 種の基材が、少なくとも 1 種のガス状化合物、及び／又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体を発生させ、及び少なくとも 1 種のガス状化合物、及び／又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体から発生したガス状化合物が、工程 (E) 及び／又は (F) で解放されることを特徴とする方法。

【請求項 12】

工程 (D) で提供される基本的に水性の溶液が、更に、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

30

【請求項 13】

酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤が、 H_3PO_3 、 $(NH_4)H_2PO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_3$ 、 $(NH_4)_3PO_3$ 、 H_3PO_2 、 $(NH_4)H_2PO_2$ 、 $(NH_4)_2HPO_2$ 、 $(NH_4)_3PO_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 11 又は 12 の何れかに記載の方法。

【請求項 14】

導電性材料が、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、導電性ポリマー及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 11～13 の何れか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 15】

請求項 11～14 の何れか 1 項に記載の方法によって得ることが可能な、請求項 1 に定義された一般式 (I) の、少なくとも 1 種の化合物及び少なくとも 1 種の導電性材料を含む混合物。

【請求項 16】

請求項 1 で定義された一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物及び少なくとも 1 種の導電性材料を含む球状の塊、及び／又は粒子であって、内部から外部表面にかけてチャンネルを有する塊、及び／又は粒子。

50

【請求項 17】

リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードを製造するための、請求項 15 に記載の混合物、又は請求項 16 に記載の球状の塊、及び／又は粒子の使用。

【請求項 18】

請求項 15 に記載の混合物、又は請求項 16 に記載の球状の塊、及び／又は粒子を含む、リチウムバッテリー用のカソード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム、バナジウム、及びフッ素を含む多孔性化合物を製造するための方法、これら化合物、及び少なくとも 1 種の導電性材料の混合物を製造するための方法、これらの方法により製造することができる化合物及び混合物に関し、及びリチウムイオン電池のカソードを製造するためにこれらの化合物及び混合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を製造する方法は、従来技術から公知である。

【0003】

特許文献 1 (US 6, 528, 033 B1) は、いわゆるカルボーサーマル処理で、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のような化合物を製造する方法を開示している。 V_2O_5 、 Li_2CO_3 (NH_4) $_2\text{HPO}_4$ と炭素の混合物が、300℃に加熱され、アンモニア、水、及び二酸化炭素が除去され、冷却された混合物は、粉末化され、そしてペレット化（小球状化）され、そして不活性雰囲気下で 850℃の温度に加熱される。この文献に従えば、カルボーサーマル処理では、炭素（カーボン）は、 V^{+5} を V^{+3} に還元する薬剤である。

【0004】

特許文献 2 (US 5, 871, 866) は、 Li_2CO_3 、 V_2O_5 及び (NH_4) $_2\text{HPO}_4$ をメタノール中で混合し、そして次にこのスラリーを乾燥することにより、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を製造する手順を開示している。これらから得られた粉末は、還元剤としての純粋な水素中で 875℃で焼（焼成）される。

【0005】

特許文献 3 (US 5, 910, 382) は、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ から出発し、ナトリウムイオンをリチウムイオンと交換することにより、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を製造する方法が開示されている。

【0006】

非特許文献 1 (C. Wurm et al., Chem. Mater. 2002, 14, 2701~2710 頁) には、 $\text{LiM}_x\text{P}_2\text{O}_7$ (但し、M は、Fe 又は V である) が開示されており、上記 $\text{LiM}_x\text{P}_2\text{O}_7$ は、溶解性前駆体を水中で混合し、次に水を徐々に蒸発させ、そして窒素と水素の雰囲気下で 300~800℃の温度で焼きなます (annealing) ことによって製造されている。

【0007】

非特許文献 2 (S. Patoux et al., J. Power Sources 119~121 (2003), 278~284 頁) には、純粋な単斜晶系の $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (但し、M は、Fe 又は V である) が開示されており、該 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ は、最初に、水溶液中の前駆体を均質化し、次に H_2O と揮発性種をゆっくりと蒸発させ、そして更に得られた固体を結晶化の下に焼きなますことにより製造されている。焼きなましは、窒素と水素の雰囲気下で行なわれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

20

30

40

50

【特許文献1】US 6, 528, 033 B1

【特許文献2】US 5, 871, 866

【特許文献3】US 5, 910, 382

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】C. Wurm et al., Chem. Mater. 2002, 14, 2701~2710頁

【非特許文献2】S. Patoux et al., J. Power Sources 119~121 (2003)、278~284頁

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術による $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の製造方法では、追加的な還元剤を反応混合物に加えなければならず、又は、か焼工程を還元雰囲気下で行なわなければならないという不利な点を有している。他の不利な点は、 Li_2CO_3 のような固体化合物と V_2O_5 を、固体相中で混合する場合、異なるイオンの分散が全体にわたって均一な混合物を得ることが困難なことである。更に、従来技術に従う方法は、（粒子又は塊の外部表面から内部にかけてチャンネルを有し、これにより、塊に電池の電解液の浸透が改良され、及び粒子又は塊の中と外への物質移動が改良される）粒子又は塊中に存在する状態で、上述した化合物を製造するためには不適切である。

20

【0011】

本発明の目的は、非常に均一に混合され及び結晶質状態の化合物を得ることができる、リチウム-バナジウム-フォスフェイトを製造する方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、通常施される 800°C 以上のか焼温度を低減させることができ、そして単相リチウム-バナジウム-フォスフェイトを製造する方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、 Li イオン電池の充電と放電工程における Li -イオン拡散性を改良可能とする、より微細に分散（細分化）した、晶子のサイズ（大きさ）の分布が小さい材料を提供することにある。更に、 Li -イオン電池の電力特性、及び追加的に容量(capacity)は、 Li -イオン拡散性を改良することによって増すべきである。更に、本発明の目的は、容易に行うことができ、且つ幾つかの反応段階だけで行うことができる、上述した化合物を製造するための方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、リチウム-バナジウム-フォスフェイトを、（物質移動を効果的にするために、）外部表面から内部にかけてチャンネルを有する塊、及び／又は粒子として製造する方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

これらの目的は、一般式 (I)



（但し、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 、 c 、及び x が以下の意味を有している、

M^1 : Na 、 K 、 Rb 及び／又は Cs 、

M^2 : Ti 、 Zr 、 Nb 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Al 、 Mg 及び／又は Sc 、

a : 1.5~4.5、

b : 0~0.6、

c : 0~1.98、及び

x : Li 及び V 、及び、存在する場合には、 M^1 及び／又は M^2 の電荷を等しくする(equalize)ための数字で、 $a-b>0$ である、)

40

の化合物を製造するための方法であって、以下の工程、

(A) 基材として、少なくとも1種のリチウム含有化合物、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態である少なくとも1種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも1種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも1種の M^2

50

含有化合物、及び酸化状態が+5の少なくとも1つのリン原子を含む少なくとも1種の化合物に酸化される、少なくとも1種の還元剤、及び任意に、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも1種の化合物を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(B) 固体化合物を得るために、工程(A)で提供された混合物を乾燥する工程、

(C) 工程(B)で得られた固体化合物を、300～950℃の温度でか焼する工程、

を含み、少なくとも1種の基材が、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させ、及び少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種の前駆体から発生したガス状化合物が、工程(B)及び／又は(C)で解放されることを特徴とする方法によって達成される。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】スプレー乾燥した粉のX線粉回折パターンを示している。試料は、X線アモルファスである。

【図2】スプレー乾燥したアモルファスの粉(図1)を、窒素下で400℃でか焼することにより製造された、単相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{BET} = 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ とイソストラクチャー(同構造)である)のX線粉回折パターンを示している。

【図3】約700℃でか焼することによって製造した、直径が約30μmの塊の表面のSEMの画像を示している。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

好ましい実施の形態では、 M^1 、 M^2 、a、b及びcは、以下の意味を有する：

M^1 ：Na、

M^2 ：Fe、Co、Ni、及び／又はAl、

a：2.0～4.0、特に好ましくは2.5～3.5、極めて好ましくは2.75～3.25、例えば2.9～3.1、

b：0～0.6、特に好ましくは0～0.4、極めて好ましくは0～0.2、例えば、0.05、存在する場合には、0.01～0.6、特に好ましくは0.01～0.4、極めて好ましくは0.01～0.2、例えば0.01～0.05、そして $a-b > 0$ 、

30

c：0～1.8、特に好ましくは0～1.0、例えば0～0.5、存在する場合には、0.1～1.8、特に好ましくは0.1～1.0、例えば0.1～0.5。

【0015】

xは、一般式(I)の化合物の電荷を等しくする(equalize)するために選択され、そしてLi及びV、及び所望により存在する M^1 及び／又は M^2 の、存在、酸化状態、及び量に依存する。xは常に、Li及びV及び存在する場合には M^1 及び M^2 に依存して、一般式(I)の荷電状態が中性になる価である。xは、1.5～4.5の価を有することができる。

【0016】

例えば、非常に好ましい実施の形態では、 M^1 及び M^2 が存在せず、及びcが0でこれによりxが3で、一般式(I) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の化合物の電荷が中性になる。

40

【0017】

非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う方法は、式 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の化合物を得るために行われる。

【0018】

更に好ましい実施の形態では、例えばNaである M^1 が、Liと M^1 の量の合計に対して10モル%以下の量で存在する。他の好ましい実施の形態では、例えばFe、Co、Ni、Alである M^2 が、化合物中に存在するバナジウム(III)と M^2 の合計に対して50モル%以下の量で存在する。

【0019】

50

従って、本発明の好ましい実施の形態では、 Li が、 M^1 によって、 Li と M^1 の量の合計に対して 10 モル % 以下の量で置換され、及びバナジウム (III) が、 M^2 によって、バナジウム (III) と M^2 の合計に対して 50 モル % 以下の量で置換される。

【0020】

工程 (A)、(B) 及び (C) について、以下により詳細に説明する。

【0021】

工程 (A) :

本発明に従う方法の工程 (A) は、基材 (substrate) として、少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び／又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤、及び任意に、少なくとも 1 種のガス状化合物、及び／又は少なくとも 1 種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも 1 種の化合物を含む、基本的に水性の混合物を提供することを含む。

【0022】

通常、この技術分野の当業者にとって公知の、(本方法の工程 (A) において、基本的に水性の混合物に導入することが可能な) 全ての Li -、 M^1 - 及び M^2 - 含有化合物を、本発明に従う方法で使用する事ができる。

【0023】

好ましい一実施の形態では、工程 (A) の少なくとも 1 種の Li 含有化合物は、リチウムヒドロキシド $LiOH$ 、リチウムヒドロキシド-水和物 $LiOH \cdot H_2O$ 、リチウムアセテート $LiOAc$ 、リチウムカーボネート Li_2CO_3 、硝酸リチウム $LiNO_3$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程 (A) で、リチウムアセテート $LiOAc$ 及び／又はリチウムヒドロキシド-水和物 $LiOH \cdot H_2O$ 及び／又は硝酸リチウム $LiNO_3$ を Li 含有化合物として使用する。特に好ましくは、リチウムアセテート $LiOAc$ 及びリチウムヒドロキシド-水和物 $LiOH \cdot H_2O$ が、本発明に従う方法で、リチウム含有化合物として使用される。この少なくとも 1 種のリチウム含有化合物は、本発明に従う方法の工程 (A) で、混合物に加えられ、その濃度は、反応混合物全体に対して、通常 0.04 ~ 3 mol Li/l 、好ましくは 0.2 ~ 2.0 mol Li/l 、特に好ましくは、0.3 ~ 1.5 mol Li/l である。

【0024】

通常、バナジウムが +5 及び／又は +4 の酸化状態であり、当業者にとって公知の全てのバナジウム含有化合物を、本発明に従う方法に使用することができ、これは、本方法の工程 (A) の、基本的に水性の混合物に組み込むことができる。本発明に従えば、バナジウムの酸化状態が +5 である単一のバナジウム含有化合物、又はバナジウムの酸化状態が +5 である異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することが可能である。更に、バナジウムの酸化状態が +4 である単一のバナジウム含有化合物、又はバナジウムの酸化状態が +4 である異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することが可能である。バナジウムの酸化状態が +5 及び +4 である、異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することも可能である。

【0025】

好ましい一実施の形態では、バナジウムの酸化状態が +5 であるバナジウム含有化合物は、バナジウム (V) - オキシド V_2O_5 、アンモニウム-メタバナデート (V) NH_4VO_3 、アンモニウム-ポリバナデート及びこれらの混合物からなる群から選ばれる。アンモニウム-ポリバナデートは、アンモニウムカチオンを約 5 質量 % の量で含むバナジウム (V) - オキシドである。バナジウムの酸化状態が +4 である好ましいバナジウム含有化合物は、バナジル (IV) サルフェートハイドレート $VOSO_4 \cdot xH_2O$ 、バナジウム (IV) オキシド VO_2 及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。 $VOSO_4 \cdot$

$x\text{H}_2\text{O}$ 中の x は、化合物の乾燥状態に依存して、異なる意味を有することができ、例えば、化合物が完全に乾燥している場合、 x は 0 である。本願の好ましい一実施の形態では、バナジウムの酸化状態が +5 である、少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物が使用される。

【0026】

本発明に従う方法の好ましい一実施の形態では、アンモニウム－メタバナデート (V) NH_4VO_3 がバナジウム含有化合物として使用される。この場合、本発明に従う方法での反応の間、この化合物から NH_3 が発生可能であり、及び工程 (B) 及び／又は (C) でガス状の NH_3 を解放 (liberate) することができる。 NH_4VO_3 を LiOAc と組み合わせる場合、 NH_4OAc が、本発明に従う方法の反応の間に形成され、そして工程 (B) 及び／又は (C) でガス状の NH_4OAc が解放される。 NH_4VO_3 を LiNO_3 と組み合わせる場合、 NH_4NO_3 が、本発明に従う方法の反応の間に形成され、そして工程 (B) 及び／又は (C) でガス状の NH_4NO_3 が解放される。

10

【0027】

少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物が、本発明に従う方法の工程 (A) で、全反応混合物に対して、 $0.04 \sim 2.0 \text{ mol V/l}$ の濃度、好ましくは $0.1 \sim 1.3 \text{ mol V/l}$ の濃度、特に好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ mol V/l}$ の濃度で、混合物に加えられる。

【0028】

存在する場合、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物は、水酸化ナトリウム NaOH 、水酸化ナトリウム－水和物 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ナトリウムアセテート NaOAc 、ナトリウムカーボネート Na_2CO_3 、及びこれらの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。非常に好ましい実施の形態では、ナトリウムアセテート NaOAc が、水酸化ナトリウム NaOH 及び／又は水酸化ナトリウム－水和物 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と一緒に、本発明に従う方法の工程 (A) で、ナトリウム－含有化合物として使用される。好ましいナトリウム含有化合物は、ナトリウムアセテート NaOAc である。

20

【0029】

存在する場合、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物は、ヒドロキシド、アセテート、オキシド、カーボネート、ハライド、例えばフルオリド、クロリド、ブロミド、アイオダイド、及びこれらの混合物から選ばれる、必要とされるカチオンとアニオンを有する化合物から選ばれることが好ましい。非常に好ましい実施の形態では、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物のアニオンは、アセテート、オキシド、ヒドロキシド、カーボネート、又はこれらの混合物である。

30

【0030】

存在する場合、 M^1 及び／又は M^2 含有化合物は、式 (I) の化合物中に存在する量で、基本的に水性の混合物に加えられる。この技術分野の当業者にとって、必要とされる量の計算方法は公知である。

【0031】

本発明に従う方法は、本発明に従う方法の工程 (A) で、混合物中に少なくとも 1 種の還元剤 (該還元剤は、本発明に従う方法の過程で、少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される。) を導入することにより行われることが好ましい。少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤は、この還元剤の酸化生成物が PO_4^{3-} アニオンを生成する (PO_4^{3-} アニオンは、一般式 (I) の、 PO_4^{3-} 含有化合物を得るために必要である。) という有利な点を有している。

40

【0032】

好ましい一実施の形態では、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤は、炭素を有しない。本発明に従えば、「炭素を有しない」ことは、還元剤中に炭素原子が存在しないことを意味する。 H_3PO_3 のような、炭素を有しない還元剤の有利な点は、還元を、300 又

50

は 350℃ のような低い温度で行うことができることで、還元剤として炭素を使用する場合には、600℃ 以上の温度が必要になる。これらの低温は、ナノ結晶性材料を得ることを可能にする。還元剤として炭素を使用する場合に必要な高温では、ナノ結晶性材料を有利に得ることはできない。

【0033】

好ましい一実施の形態では、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種還元剤は、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。特に好ましい実施の形態では、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ 及びこれらの混合物が使用される。

10

【0034】

(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種還元剤は、本発明に従う方法の工程 (A) で、反応混合物全体に対して、通常、0.04~2.0 mol P/l の濃度、好ましくは 0.1~1.3 mol P/l、特に好ましくは 0.2~1.0 mol P/l の濃度で、混合物中に添加される。

【0035】

本発明に従えば、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤が、本発明に従う方法の工程 (A) で、反応混合物に加えられる。本発明に従い使用される還元剤は、 PO_4^{3-} に酸化されることが好ましい。(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤が、反応混合物中に、好ましくは、少なくとも等モルの量で、特に好ましくは等モル量で加えられるので、酸化生成物として PO_4^{3-} が、一般式 (I) の化合物のアニオンの全部の量に匹敵する十分な量で得られる。本実施の形態に従えば、少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む化合物は、加える必要がない。

20

【0036】

他の好ましい実施の形態では、工程 (A) で供給される、基本的に水性の溶液は、追加的に、少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む化合物を、少なくとも 1 種含む。本発明の、この好ましい実施の形態では、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤と、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の化合物の組合せが、本発明に従う方法の工程 (A) の反応混合物に加えられる。本発明に従う方法で使用される還元剤は、 PO_4^{3-} に酸化されることが好ましい。本発明に従う方法の、この実施の形態では、酸化生成物として得られる PO_4^{3-} は、一般式 (I) の化合物のアニオンの全部の量である程には、多量に存在しない。従って、この実施の形態では、(少なくとも 1 つのリン原子を +5 の酸化状態を含む、) 少なくとも 1 種の化合物を加える必要がある。(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の、この化合物は、一般式 (I) の化合物に導入される PO_4^{3-} アニオンの第 2 の供給源になる。

30

40

【0037】

工程 (A) で任意に加えられる (少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 好ましい化合物は、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。特に好ましいものは、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 及びこれらの混合物である。

【0038】

(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の化合物は、本発明に従う方法の工程 (A) で、反応混合物全体に対して、通常、0.02~1

50

． 0 mol P/l の濃度、好ましくは 0.05～0.65 mol P/l、特に好ましくは 0.1～0.5 mol P/l の濃度で混合物中に添加される。

【0039】

更なる好ましい実施の形態では、（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される）少なくとも 1 種の還元剤と、任意のものである（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、）少なくとも 1 種の化合物の他に、少なくとも 1 種の追加的な還元剤が、本発明に従う方法の工程（A）で混合物中に加えられる。この追加的な還元剤は炭素を含まなくても、含んでいても良い。この少なくとも 1 種の追加的な還元剤は、ヒドラジン又はこれらの誘導体、ヒドロキシルアミン又はこれらの誘導体、還元糖、例えばグルコース及び／又はサッカロース、アルコール、例えば 1～10 個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、例えば、*n*-プロパノール又はイソプロパノール、ブタノール、例えば、*n*-ブタノール、イソブタノール、アスコルビン酸、及び容易に酸化される二重結合を含む化合物、及びこれらの混合物から選ばれることが好ましい。

10

【0040】

ヒドラジンの誘導体の例は、ヒドラジン-ハイドレート、ヒドラジン-サルフェート、ヒドラジン-ジヒドロクロリド、等のものである。ヒドロキシルアミンの誘導体の例は、ヒドロキシルアミン-ヒドロクロリドである。特に好ましい、（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化されない）炭素を含まない還元剤（カーボンフリーな還元剤）は、ヒドラジン、ヒドラジン-ハイドレート、ヒドロキシルアミン、又はこれらの混合物である。

20

【0041】

任意に加えられる、少なくとも 1 種の還元剤は、一般式（I）の化合物に導入することが可能な酸化生成物として PO_4^{3-} アニオンを伝えることが、自然状態では不可能なものである。従って、これらの追加的な還元剤の少なくとも 1 種が使用された場合、これらの還元剤を、（少なくとも 1 つのリン原子を +5 の酸化状態を含む化合物に酸化される）少なくとも 1 種の化合物、及び任意に（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、）少なくとも 1 種の化合物と組み合わせた状態で使用する必要がある。これらの場合、（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される）少なくとも 1 種の化合物、任意の（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、）少なくとも 1 種の化合物、及び任意の、工程（A）で加えられる少なくとも 1 種の追加的な還元剤の量と濃度は、従って、調整する必要がある。それぞれの量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

30

【0042】

少なくとも 1 種の追加的な還元剤は、所望により、（この薬剤の還元力と還元ポテンシャルに強く依存する濃度で、）本発明に従う方法の工程（A）の混合物に加えられる。それぞれの量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

【0043】

（少なくとも 1 つのリンを酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される）少なくとも 1 種の還元剤、好ましくは H_3PO_3 、及び（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、）少なくとも 1 種の化合物、好ましくは H_3PO_4 の組合せが、本発明に従う方法の工程（A）で加えられる場合、この組合せは、例えば、 $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ が、一般式（I）に従う所望の化合物を得るのに必要な割合よりも大きい割合で加えられることが好ましい。本発明に従う工程（A）の混合物の化学量論的な量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

40

【0044】

好ましい実施の形態では、少なくとも 1 種のリチウム-含有化合物、（バナジウムの酸化状態が +5 及び／又は 4+ である）少なくとも 1 種のバナジウム-含有化合物、（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される）少なくとも 1 種の還元剤、及び任意の（少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +

50

5の状態を含む、)少なくとも1種の化合物が、(一般式(I)に従う化学量論が得られるように調整された量で)基本的に水性の混合物に加えられる。この技術分野の当業者にとって、必要な量を計算する方法は公知である。他の好ましい実施の形態では、少なくとも1種のリチウム含有化合物が加えられる量は、一般式(I)に従う化学量論的な量よりも ≥ 1 質量%、好ましくは ≥ 2 質量%高い量である。

【0045】

本発明に従う方法の工程(A)で提供される混合物は、基本的に水性である。本願において「基本的に(essentially)」という用語は、本発明に従う方法の工程(A)の基本的に水性の混合物を提供するために使用される溶媒の、80質量%を超える量、好ましくは90質量%を超える量、特に好ましくは95質量%を超える量が、水であることを意味する。

10

【0046】

水に加え、水と混和性の更なる溶媒が存在しても良い。これら溶媒の例は、1~10個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、例えばn-プロパノール、又はイソプロパノール、ブタノール、例えばn-ブタノール、イソブタノールである。本発明に従えば、アルコールは、追加的な還元剤として、及び/又は追加的な溶媒として加えることができる。

【0047】

非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程(A)で使用される溶媒は、追加的な溶媒を使用しない水である。

20

【0048】

工程(A)で、異なる成分が溶媒又は溶媒の混合物に加えられる順序は、規定されない。好ましい実施の形態では、最初にM¹-含有化合物が溶媒に加えられ、(バナジウムの酸化状態が+5及び/又は+4の)バナジウム含有化合物が、第2の成分として加えられる。少なくとも1種の還元剤及び任意に(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、)少なくとも1種の化合物、及び任意の少なくとも1種の還元剤、及び任意に少なくとも1種のガス状化合物、及び/又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも1種の化合物が、次に加えられる。

【0049】

本発明の好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程(A)から得られる混合物は、少なくとも1種のリチウム含有化合物、(バナジウムの酸化状態が+5及び/又は+4の)少なくとも1種のバナジウム含有化合物、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される)少なくとも1種の還元剤、及び少なくとも1種のガス状化合物、及び/又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも1種の化合物を含む、基本的に水性の溶液である。

30

【0050】

工程(A)は、この技術分野の当業者にとって公知の、全ての適切な反応器で行うことができる。工程(A)は連続的又は不連続的に行うことができる。

【0051】

本発明に従う方法の工程(A)が行われる温度は、10~120℃、好ましくは60~100℃、特に好ましくは70~95℃である。100℃よりも高い温度が使用される場合、(100℃は、水の沸点なので)反応混合物は、耐圧性反応器内に存在する必要がある。

40

【0052】

好ましい実施の形態では、混合物は工程(A)で、0.1~24時間、特に好ましくは0.5~18時間、攪拌される。混合物のpH値は、攪拌の最後には通常、pH11以下であり、例えば2.0~9.0である。

【0053】

本発明に従う方法の工程(A)は、不活性雰囲気下で行うことができる。不活性ガスの例は、窒素、希ガス、例えばヘリウム又はアルゴンである。好ましい実施の形態では、工

50

程（Ａ）は窒素雰囲気下で行うことができる。

【００５４】

$V^{5+} \sim V^{4+}$ 及び／又は V^{3+} 及び／又は $V^{4+} \sim V^{3+}$ の大半の還元は、通常、本発明に従う方法の工程（Ａ）及び／又は工程（Ｂ）で行われる。更に、本発明に従う方法の工程（Ｃ）で V^{3+} への還元を完了させることも可能である。還元剤を加えた直後に還元を開始させることも可能である。更に、反応混合物が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 95^\circ\text{C}$ に加熱されてから還元を開始させることも可能である。他の好ましい実施の形態では、２種の P -含有化合物の組み合わせ、例えば H_3PO_3/H_3PO_4 を還元剤として使用する場合、両化合物が加えられた時に還元が開始される。好ましい実施の形態では、反応混合物中に存在する V^{5+} 及び／又は V^{4+} の少なくとも 50% 、特に好ましくは少なくとも 75% が、本発明に従う方法の工程（Ａ）及び／又は（Ｂ）で、 V^{4+} 及び／又は V^{3+} に還元される。

10

【００５５】

更なる好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（Ａ）で、少なくとも１種の更なる化合物が加えられ、これは、工程（Ｂ）及び／又は（Ｃ）で解放されるガス状化合物又はガス状化合物の前駆体である。この実施の形態では、本方法の工程（Ｂ）及び／又は（Ｃ）で解放されるガス状化合物は、上述した少なくとも１種の基材(substrate)から由来するガス状化合物と、追加的に加えられるか、又は、追加的に加えられた化合物から由来するガス状化合物の組合せである。追加的に加えることができる化合物の例は、本発明に従う方法の工程（Ｂ）及び／又は（Ｃ）に存在する条件下でガス状になる全ての化合物である。

20

【００５６】

本発明に従う方法の好ましい実施の形態では、少なくとも１種のガス状化合物及び／又は少なくとも１種のガス状化合物の前駆体を発生させることができる少なくとも１種の追加的な化合物を、工程（Ａ）で加えることができる。少なくとも１種のガス状化合物を発生させることができる化合物は、 NH_3 （好ましくは水溶液中）、 NH_4 -塩及びこれらの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。更なる好ましい実施の形態では、 NH_4 -塩は、 NH_4NO_3 、 NH_4NO_2 、 NH_4Cl 、 NH_4 -カルボキシレート、例えば、 NH_4OAc 、又は NH_4 -フォルミエイト及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。

30

【００５７】

少なくとも１種のガス状化合物、及び／又は少なくとも１種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な、更なる適切な化合物は、水と混和可能であり、及び工程（Ｂ）及び／又は（Ｃ）の条件下ではガス状の有機溶媒、例えば、１～８個の炭素原子を有するアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、例えば、 n -プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、例えば、 n -ブタノール、イソブタノール、ポリオール、例えばジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４-ブタンジオール、及び更なるモノマー性、オリゴマー性、又はポリマー性有機化合物、例えばポリアクリレート、ポリエーテルオールである。

40

【００５８】

（工程（Ｂ）及び／又は（Ｃ）の条件下ではガス状である）任意に追加的に加えられる化合物もアルコールである場合、上述のように、加えられたアルコールの合計量が、基本的に水性の混合物のために考慮される。

工程（Ｂ）：

本発明に従う方法の工程（Ｂ）は、固体化合物を得るために、工程（Ａ）で提供された混合物を乾燥させることを含む。

【００５９】

工程（Ｂ）では、工程（Ａ）で得られた混合物は、固体化合物に変換される。本発明に従う方法の工程（Ａ）で提供された混合物の乾燥は、この技術分野の当業者にとって公知であり、及び上述した成分の水性混合物の水分を除去するために適切な、全ての方法で行

50

うことができる。

【0060】

工程（A）からの混合物を工程（B）で乾燥するための好ましい方法は、スプレー乾燥、凍結乾燥、又はこれらの組み合わせである。本発明に従えば、工程（B）における乾燥は、スプレー乾燥だけで、凍結乾燥だけで、又はスプレー乾燥と凍結乾燥の組み合わせで（順番は両方とも含む）行うことができる。

【0061】

スプレー乾燥は、工程（A）で得られた混合物を1つ以上の狭いノズルを通過させ、ホットエア又はホット窒素の流れによって乾燥された、微細なドロップ（粉）を得ることにより行われることが好ましい。この替わりに、スプレー（吹きつけ）は、回転ディスクによって行うこともできる。好ましい実施の形態では、使用するホットエア（熱風）又はホット窒素が、100～500℃の温度、特に好ましくは110～350℃の温度を有している。スプレー乾燥は、通常、工程（A）の混合物を使用して、中間的な工程無しに、直接的に行われる。スプレー乾燥により、通常、平均が<0.5mmの球状の塊が得られる。直径が10～30μmの、球状の粒子及び塊を得るために、工程（B）の好ましい実施の形態では、希釈溶液を使用することができ、そしてこれらの希釈溶液のスプレー乾燥を高圧ノズルを使用して行うことができる。

【0062】

第2の実施の形態では、本発明に従う方法の工程（B）が、凍結乾燥によって行われる。従って、スプレーした混合物は、例えば、液体窒素中にスプレー（吹きつけ）される。これから得られた球状の粒子及び塊は、低温で、真空中で乾燥させることができる。

【0063】

好ましい一実施の形態では、本発明に従う方法の工程（B）は、不活性雰囲気下で行うことができる。適切な不活性ガスは、窒素又は希ガス、例えばヘリウム又はアルゴンから選ばれる。好ましい不活性ガスは窒素である。

【0064】

工程（B）における乾燥は、乾燥した固体を得るために行われる。好ましい実施の形態では、得られた固体は、X線パターンで非晶構造（アモルファス構造）を示す。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（B）の乾燥は、固体中に存在する水分の量が、40質量%未満、好ましくは35質量%未満、特に好ましくは25質量%未満である固体を得るために行われる。

【0065】

好ましい一実施の形態では、本発明に従う方法の工程（B）において追加的に、少なくとも1種の基材から発生した、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は追加的に加えられたガス状化合物が、少なくとも部分的に、本方法の工程（B）で解放(liberate)される。少なくとも1種のガス状化合物を解放することにより、形成された球状の塊の内側から外側表面にかけてのチャンネル（経路又は溝：channel）を形成することが可能になる。このチャンネルは、少なくとも1種のガス状化合物が球状の塊を通る過程（蒸発の間の体積の増加が動力となる）で形成される。

【0066】

従来技術に従う方法では、溶媒として水が使用され、そしてこの水は、スプレー乾燥工程において、（全ての場合において）ガス状の水蒸気に蒸発する。この水蒸気により、全ての場合において、スプレー乾燥工程で形成された塊に所定の気孔率（多孔性）が形成される。本発明に従う方法の特定の目的は、この「所定の気孔率」を、大きく高めることである。従って、スプレー乾燥工程、及び／又はか焼工程内で、ガス状化合物を分解することができる基材が使用される。更に、追加的な添加剤（該添加剤は、スプレー乾燥工程、及びか焼工程において、水の蒸発によって生じる気孔率（孔）に対して、スプレー乾燥工程、及び／又はか焼工程において、ガス状化合物への分解によって、得られた塊により大きな気孔率（孔：porosity）を生じさせるものである）が、水性スラリー内で使用されることが好ましい。

【0067】

工程（B）の後、所望の固体は、直径が3～200 μm 、好ましくは5～100 μm 、非常に好ましくは8～50 μm の、好ましくは球状の粒子状態で存在する。

工程（C）：

本発明に従う方法の工程（C）は、工程（B）から得られた固体化合物を、300～950 $^{\circ}\text{C}$ の温度で、か焼することを含む。工程（C）は、好ましくは375～900 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行われ、特に好ましくは400～850 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

【0068】

か焼は、不活性雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガスの例は、窒素又は希ガス、例えばヘリウム及び／又はアルゴンである。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（C）はで、窒素が使用される。

10

【0069】

本発明に従う方法の有利な点の一つは、か焼は、不活性気体下で行うことができ、（従来技術に従って、）還元雰囲気下で工程（C）を行う必要がない。これに基づいて、本発明に従う方法は、時間とコストを節約する方法で行うことができる。還元剤、例えば、水素が存在しないことにより、爆発性のガス混合物が存在することが回避される。

【0070】

本発明に従う方法の工程（C）は、通常、0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間行われる。工程（C）の非常に好ましい実施の形態では、温度は、0.01～2時間の期間、好ましくは0.1～1.5時間にかけて昇温され、次に、この温度が、0.1～2時間の期間、好ましくは0.5～1.5時間の期間、維持され、そして最終的には、温度が室温にまで下げられる。

20

【0071】

好ましい実施の形態では、工程（C）で得られた生成物は、平均径が3～200 μm 、好ましくは5～100 μm 、非常に好ましくは8～50 μm の、基本的に球状の粒子、及び／又は塊からなる。

【0072】

本発明に従う方法の工程（B）に加え、少なくとも1種の基材から発生する、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は追加的に加えられるガス状化合物を、少なくとも部分的に、本方法の工程（C）で解放(liberate)することが、更に可能である。本発明の他の実施の形態では、工程（B）で既に形成されているチャンネルを、工程（C）で更に拡大するか、又は新しいチャンネルを形成することが可能である。本発明の好ましい実施の形態では、粒子内のチャンネルは、工程（B）と（C）の両方で形成する（発生させる）ことができ、特に好ましくは、主に工程（C）で形成することができる。

30

【0073】

か焼温度は、一般式（I）に従う化合物の比表面積に大きな影響を及ぼす。か焼の間、低温であると、通常、比表面積は大きくなる。か焼の間、高温であると、通常、比表面積は小さくなる。本発明に従う方法は、600～800 $^{\circ}\text{C}$ の高温でか焼して比表面積を高くすることができる。本発明に従う化合物の表面積は、処理の間、ガス状化合物を発生させる化合物を使用することなく製造された化合物の表面積と比較して、かなり高い。この発見は、高いか焼温度で、多孔性の程度が非常に高く、高い比表面積を有する塊構造が形成されることによって説明される。

40

【0074】

本発明に従う方法の工程（C）で得られた球状の塊又は粒子は、通常、BET比表面積が、0.01～50 m^2/g 、好ましくは0.1～30 m^2/g である。

【0075】

工程（C）のための適切な装置は、この技術分野の当業者にとって公知であり、一例を挙げれば、回転炉(rotary furnace)である。回転炉中での滞留時間は、炉の傾斜と回転速度に基づく。この技術分野の当業者は、回転炉内で、適切な滞留時間を調節する方法を知っている。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（C）でか焼される固体は

50

、か焼の間、動かされ、これは例えば、流動床反応器、又は回転炉内で行われる。か焼の間、固体を攪拌することも可能である。

【0076】

本発明に従う方法の工程（C）は、通常、所望の生成物への完全な変換を得るのに適切な圧力で行われる。好ましい実施の形態では、工程（C）は、（外部から反応器内に酸素が浸入することを防止するために、）大気圧よりも僅かに高い圧力下で行われる。この僅かに増加した雰囲気圧力は、この工程でか焼される固体化合物に流れる少なくとも1種の不活性ガスによることが好ましい。

【0077】

本発明に従う方法は、連続的に、又は不連続的に行うことができる。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法は、不連続的に行われる。

10

【0078】

本発明に従う方法の好ましい実施の形態では、工程（B）又は工程（C）で得られる固体化合物は、所望の大きさを有する結晶性の塊、及び／又は粒子を得るために、工程（C）を行う前、及び／又は工程（C）の後に粉碎（製粉）される。適切な粉碎は、この技術分野の当業者にとって公知である。例は、磨耗が非常に少ないジェットミルで、窒素及び／又は空気を使用して行うことが好ましい。通常、塊又は粒子内のチャンネルは、この粉碎工程では破壊されない。

【0079】

本発明は、更に、（本発明に従う方法により製造可能な、）上述した一般式（I）に従う化合物に関する。本発明に従う方法により製造可能な、一般式（I）に従う化合物は、従来技術に従う方法により製造された化合物と比較して、結晶化度(crystallinity)が改良されている。更に、得られた径分布は、従来技術と比較して狭い。得られた固体の結晶化度は改良されており、そして得られた固体の成分（材料）の分散は改良されている。

20

【0080】

更に、本発明に従う化合物は、球状の塊、及び／又は粒子（これらは、塊、及び／又は粒子の内側から外側表面にかけてチャンネルを有する）の状態で得られる。従って、本発明は、上述した一般式（I）の化合物を少なくとも1種含む、球状の塊、及び／又は粒子（これらは、塊、及び／又は粒子の内側から外側表面にかけてチャンネルを有する）に関する。これら塊、及び／又は粒子の更なる特徴的構成については、上述した。

30

【0081】

このことにより、本発明により製造可能な一般式（I）の化合物は、リチウムイオンバッテリー又は電気化学電池のカソードを製造するために使用することが特に適切である。従って、本発明は、本発明により製造可能な一般式（I）の化合物を、又は本発明に従う球状の塊、及び／又は粒子を、リチウムイオンバッテリー又は電気化学電池のカソードを製造するために使用する方法にも関する。

【0082】

更に本発明は、本発明に従う方法で製造可能な一般式（I）に従う少なくとも1種の化合物、又は本発明に従う球状の塊、及び／又は粒子を含む、リチウムイオン電池のためのカソードに関する。上述したカソードを得るために、一般式（I）に従う化合物が、（例えば、WO 2004/082047に記載された、）少なくとも1種の導電性材料と一緒に混合される。

40

【0083】

適切な導電性材料は、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、又は導電性ポリマーである。代表例では、2.0～40質量%の少なくとも1種の導電性材料が、一般式（I）に従う化合物と一緒に、カソードに使用される。カソードを得るために、導電性材料及び一般式（I）に従う化合物が（所望により有機溶媒の存在下、及び所望により有機バインダー、例えばポリイソブテンの存在下に）混合され、そしてこの混合物が所望により成形され、及び乾燥される。80～150℃の温度が乾燥工程で使用される。

50

【0084】

好ましい実施の形態では、上述した一般式（I）に従う化合物の製造の間、少なくとも1種の導電性材料が加えられる。好ましい実施の形態では、少なくとも1種の導電性材料が、一般式（I）に従う化合物の製造において、出発材料の混合物に加えられる。

【0085】

従って、本発明は、更に、上述した一般式（I）に従う、少なくとも1種の化合物、及び少なくとも1種の導電性材料を含む混合物を製造するための方法であって、以下の工程

（D）少なくとも1種の導電性材料、及び基材として、少なくとも1種のリチウム含有化合物、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態である少なくとも1種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも1種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも1種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が+5の少なくとも1つのリン原子を含む少なくとも1種の化合物に酸化される、少なくとも1種の還元剤、及び任意に、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な少なくとも1種の化合物を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

（E）固体混合物を得るために、工程（D）で提供された混合物を乾燥する工程、及び

（F）工程（E）で得られた固体化合物を、300～950℃の温度で焼する工程、

を含み、少なくとも1種の基材が、少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させ、及び少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体から発生したガス状化合物が、工程（E）及び／又は（F）で解放されることを特徴とする方法に関する。

【0086】

本発明に従う方法の好ましい実施の形態では、工程（D）で提供される基本的に水性の溶液は、追加的に、（少なくとも1つのリン原子を、酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の化合物を含む。

【0087】

工程（D）～（F）の、リチウム、及び任意の M^1 及び／又は M^2 含有化合物、バナジウム含有化合物、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤、及び任意の（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の化合物、任意の、（少なくとも1種のガス状化合物、及び／又は少なくとも1種のガス状化合物の前駆体を発生させることが可能な）少なくとも1種の化合物、導電性材料、装置、及び工程パラメーター(process parameter)は、上述したものに对应（相当）する。（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤、任意の（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の化合物に加え、好ましい実施の形態では、上述し、及び上記に定義したように、少なくとも1種の追加的な還元剤を加えることができる。

【0088】

好ましい実施の形態では、導電性の材料は、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、導電性ポリマー又はこれらの混合物から選ばれる。

【0089】

カーボンブラック、グラファイト、又は基本的に炭素からなる物質が、導電性材料として工程（D）で使用される場合、これらの材料は、他の成分の混合物、好ましくは水溶液中に、懸濁されることが好ましい。これは、これらの導電性材料を他の成分の混合物に直接加えることにより達成される。この代わりに、カーボンブラック、グラファイト、又は基本的に炭素からなる物質を、過酸化水素の水溶液に懸濁させることができ、そしてこの懸濁液を上述した1種以上の成分に加えることができる。過酸化水素での処理は、通常、炭素の水との湿潤性を改良し、そして安定性が改良された、（すなわち偏析の傾向が低い

）炭素含有懸濁液を得ることを可能にする。更に、混合物中における導電性材料の均質な分散が改良される。

【0090】

工程（D）、（E）及び（F）を含む方法により、上述した一般式（I）に従う、少なくとも1種の化合物、及び少なくとも1種の導電性材料を含む塊及び／又は粒子が得られる（ここで、塊及び／又は粒子は、内側から外側表面にかけてチャンネルを有している）が生成される。

【0091】

また本発明は、上述した一般式（I）に従う、少なくとも1種の化合物、及び導電性材料を含み、且つ上述した方法で製造可能な少なくとも1種の混合物に関する。従来技術に従う材料とは対照的に、本発明に従うこれらの混合物では、混合物中の、少なくとも1種の導電性材料の分散が改良されている。

【0092】

更に、本発明は、上述した一般式（I）に従う、少なくとも1種の化合物、及び少なくとも1種の導電性材料を含む塊及び／又は粒子（ここで、塊及び／又は粒子は、内側から外側表面にかけてチャンネルを有している）に関する。これら塊、及び／又は粒子の他の特徴については上述した。

【0093】

従って、本発明は、本発明に従う混合物、又は本発明に従う塊、及び／又は粒子を、リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードの製造に使用する方法に関する。

【0094】

本発明は、本発明に従う混合物、又は本発明に従う塊及び／又は粒子を含む、リチウムイオン電池用のカソードにも関する。

【0095】

上述した一般式（I）に従う化合物、又は一般式（I）に従う化合物と、上述した少なくとも1種の導電性材料の混合物を使用したカソードを製造するために、好ましい実施の形態では、以下のバインダーが使用される：

ポリエチレンオキシド（PEO）、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート、スチレンーブタジエンコポリマー、テトラフルオロエチレンヘキフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVdF-HFP）、ペルフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ビニリデンフルオリドクロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレンクロロフルオロエチレンコポリマー、エチレンアクリリックアシッドコポリマー（ナトリウムイオンを有する場合と有しない場合を含む）、エチレンメタクリリックアシッド（ナトリウムイオンを有する場合と有しない場合を含む）、ポリイミド及びポリイソブテン。

【0096】

バインダーは、通常、カソード材料全体に対して、1～10質量%、好ましくは2～8質量%、特に好ましくは3～7質量%の量で加えられる。

【0097】

一般式（I）に従う少なくとも1種の化合物と、少なくとも1種の導電性材料の混合物は、BET表面積が $0.5 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0098】

以下に実施例を使用して本発明を説明する。

【0099】

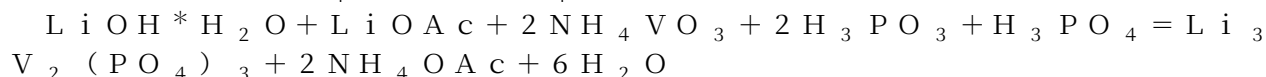
実施例

実施例1

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiCH_3COO 、 NH_4VO_3 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 （化学量論）からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

（ NH_4VO_3 が H_3PO_3 によって V^{3+} に還元され、 H_3PO_3 が PO_4^{3-} と水に

酸化され、ガス状 NH_4OAc が NH_4^+ 及び OAc^- イオンによって生成される。)



【0100】

外部から加熱可能な 10 l ガラス反応器に、6 l の水を N_2 流 (50 NL/h) 下に 90 °C で挿入した。更なる工程の間、 N_2 流の被覆を維持した。攪拌しながら、87.48 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49 質量% LiOH 、2.1 mol Li 、Chemetal GmbH、D-60487 Frankfurt, Germany) 及び 279.92 g LiCH_3COO (99%、4.2 mol Li 、Chempur、D-76204 Karlsruhe, Germany) を 90 °C に加熱された 6 l の水に溶解させ、透明な水溶液を得た。この溶液に、468.15 g NH_4VO_3 (99.5%、4 mol V 、H. C. Starck、D-38615-Gosslar, Germany) を溶解させ、透明で、軽い黄色の水溶液を得た。334.69 g の H_3PO_3 (98%、4 mol P 、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium) をこの溶液に溶解させた。透明な、オレンジ色の溶液が得られた。230.58 g H_3PO_4 (85%、2 mol P 、Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany) を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90 °C で 16 時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Niro, Denmark) (入口温度 = 330 °C、出口温度 = 106 °C) 内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、X 線粉回折パターンでアモルファス (非結晶質) の構造を示した (図 1)。

【0101】

得られた 50 g のスプレー粉を、実験室回転炉 (BASF) 内の、連続的に回転する (7 rpm) 1 l 球状クォーツガラスに加え、そして 1 時間、目標温度 T まで加熱し、そしてこの温度 T で 1 時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

【0102】

実施例 1. 1

600 °C の目標温度 T により、BET 表面積が 15.2 m²/g の粉が得られ、そして、X 線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャー (同構造) の $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した (図 2)。走査電子顕微鏡 (SEM) で、粉は、平均の球サイズが約 30 µm の球体を示した。球の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した。

【0103】

実施例 1. 2

700 °C の目標温度 T により、BET 表面積が 11.0 m²/g の粉が得られ、そして、X 線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、平均球サイズが約 30 µm の球体を示した。球の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した (図 3)。

【0104】

比較例 1:

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 (化学量論) からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (V_2O_5 が H_3PO_3 によって V^{3+} に還元され、 H_3PO_3 が PO_4^{3-} と水に酸化される。)



【0105】

外部から加熱可能な 10 l ガラス反応器に、6 l の水を N_2 流 (50 NL/h) 下に

80℃で挿入した。更なる工程の間、N₂流の被覆を維持した。攪拌しながら、262.45 g LiOH・H₂O (57.49% LiOH、6.3 mol Li、Chemetal GmbH、D-60487 Frankfurt, Germany)を加え、そして溶解させて、透明な無色の溶液を得た。363.76 gのV₂O₅ (99.97%、2 mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH、D-90431 Nurnberg, Germany)を加えた。V₂O₅の溶解の後、透明の黄色の溶液が得られた。334.69 gのH₃PO₃ (98%、4 mol P、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium)を、0.5分にわたり、この溶液に加えた。透明な、オレンジ色の溶液が得られた。230.58 gのH₃PO₄ (85%、2 mol P, Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze)を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark)(入口温度=330℃、出口温度=106℃)内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、X線粉回折パターンでアモルファス(非結晶質)の構造を示した。

【0106】

次に、得られた50 gのスプレー粉を、窒素を流しながら(15 NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7 rpm)1 l-クリスタルボールに加え、そして1時間、目標温度T(最終温度T)まで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。

【0107】

比較例1. 1

600℃の目標温度Tにより、BET表面積が0.5 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0108】

比較例1. 2

700℃の目標温度Tにより、BET表面積が0.2 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0109】

実施例2:

LiCH₃COO、NH₄VO₃、H₃PO₃、H₃PO₄、NH₃(化学量論)からのLi₃V₂(PO₄)₃

(NH₄VO₃がV³⁺に還元され、H₃PO₃がH₃PO₄³⁻に酸化され、NH₄OAcがNH₄⁺、CH₃COO、及びNH₃から生成され;追加的な過剰のNH₃が施される)

$$3 \text{LiOAc} + 2 \text{NH}_4 \text{VO}_3 + 2 \text{H}_3 \text{PO}_3 + \text{H}_3 \text{PO}_4 + \text{NH}_3 = \text{Li}_3 \text{V}_2 (\text{PO}_4)_3 + 3 \text{NH}_4 \text{OAc} + 4 \text{H}_2 \text{O}$$

【0110】

外部から加熱可能な10 l-ガラス反応器に、6 lの水をN₂流(50 NL/h)下に90℃で挿入した。更なる工程の間、N₂流の被覆を維持した。攪拌しながら、415.74 gのLiCH₃COO (99%、6.3 mol Li、Chempur、D-76204 Karlsruhe, Germany)を90℃に加熱された6 lの水に溶解させ、透明な水溶液を得た。この溶液に、468.15 gのNH₄VO₃ (99.5%、4 mol V、H. C. Starck、D-38615-Gosslar, Germany)を溶解させ、透明で、軽い黄色の水溶液を得た。334.69 gのH₃PO₃ (98%、4 m

ol P、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium) をこの溶液に溶解させた。透明な、オレンジ色の溶液が得られた。230.58 g H_3PO_4 (85%、2 mol P, Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany) 及び156.4 g の水性 NH_3 溶液 (25%、2.3 mol NH_3 、Brend Kraft, D-47167 Duisburg, Germany) を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素被覆流を維持しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Niro, Denmark) (入口温度 = 330℃、出口温度 = 106℃) 内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、X線粉回折パターンでX線アモルファス (非結晶質) の構造を示した。

10

【0111】

得られた50 g のスプレー粉を、実験室回転炉 (BASF) 内の、連続的に回転する (7 rpm) 1 l-球状クオートガラスに加え、そして1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

【0112】

実施例 2. 1

600℃の目標温度Tにより、BET表面積が16.7 m²/g の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ とイソストラクチャーの $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、平均球サイズが約30 μm の球体を示した。球の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した。

20

【0113】

実施例 2. 2

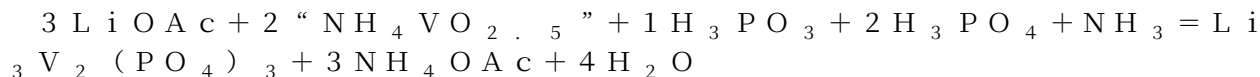
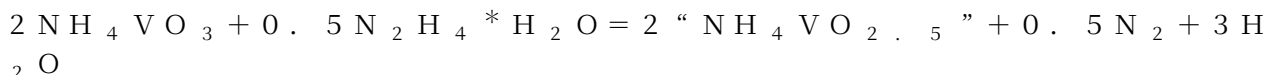
700℃の目標温度Tにより、BET表面積が13.2 m²/g の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ とイソストラクチャーの $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、平均球サイズが約30 μm の球体を示した。球の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した。

【0114】

実施例 3 :

$LiOAc$ 、 NH_4VO_3 、 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、 NH_3 からの $Li_3V_2(PO_4)_3$ 式:

30



【0115】

外部から加熱可能な10 l-ガラス反応器に、6 lの水を N_2 流 (50 NL/h) 下に80℃で挿入した。更なる工程の間、 N_2 流の被覆を維持した。攪拌しながら、415.74 g の $LiCH_3COO$ (99%、6.3 mol Li、Chempur, D-76204 Karlsruhe, Germany) を加え、溶解させて透明な無色の水溶液を得た。この溶液に、468.15 g の NH_4VO_3 (99.5%、4 mol V、H. C. Starck, D-38615-Gosslar, Germany) を溶解させ、透明で、軽い黄色の水溶液を得た。この溶液に、55.07 g の $N_2H_4 \cdot H_2O$ (99.95%、1.1 mol N_2H_4 、Merck, D-64295 Darmstadt, Germany) を15分間にわたり加えた。167.34 g の H_3PO_3 (98%、2 mol P、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium) を、0.5分間にわたり、この溶液に加えた。461.16 g の H_3PO_4 (85%、4 mol P、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany)

40

50

）及び136.0gの水性NH₃溶液（25%、2.0mol NH₃、Brend Kraft, D-47167 Duisburg, Germany）を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素被覆流を維持しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark）（入口温度=330℃、出口温度=106℃）内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、X線粉回折パターンでX線アモルファスの構造を示した。

【0116】

次に、得られた50gのスプレー粉を、実験室回転炉（BASF）内の、連続的に回転する（7rpm）1l-クリスタルボールに窒素を流しながら（15N/h）加え、そして1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。

10

【0117】

700℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が13.4m²/gであり、及びX線粉回折パターンが、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有していることを示した。

【0118】

実施例4：

LiOAc、NH₄VO₃、C₆H₁₂O₆（グルコース）、H₃PO₃、H₃PO₄、NH₃からのLi₃V₂(PO₄)₃

20

式：

2NH₄VO₃ + C₆H₁₂O₆（グルコース）→2“NH₄VO_{2.5}” + “酸化グルコース”

3LiOAc + 2“NH₄VO_{2.5}” + 1H₃PO₃ + 2H₃PO₄ + NH₃ = Li₃V₂(PO₄)₃ + 3NH₄OAc + 4H₂O

【0119】

外部から加熱可能な10l-ガラス反応器に、6lの水をN₂流（50NL/h）下に80℃で挿入した。更なる工程の間、N₂流の被覆を維持した。攪拌しながら、415.74gのLiCH₃COO（99%、6.3mol Li、Chempur, D-76204 Karlsruhe, Germany）を加え、溶解させて透明な無色の水溶液を得た。この溶液に、468.15gのNH₄VO₃（99.5%、4mol V、H. C. Starcck, D-38615-Gosslar, Germany）を溶解させ、透明で、軽い黄色の水溶液を得た。この溶液に、217.99gのC₆H₁₂O₆（グルコース、99.9%、1.1mol C₆H₁₂O₆、Carl Roth GmbH&Co., 76185 Karlsruhe, Germany）を15分間にわたり加えた。167.34gのH₃PO₃（98%、2mol P、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium）を、0.5分間にわたり、この溶液に加えた。461.16gのH₃PO₄（85%、4Mol P, Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany）及び136.0gの水性NH₃溶液（25%、2.0mol NH₃、Brend Kraft, D-47167 Duisburg, Germany）を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素被覆流を維持しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark）（入口温度=330℃、出口温度=106℃）内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、XRD-粉ダイヤグラムでアモルファスの構造を示した。

30

40

【0120】

次に、得られた50gのスプレー粉を、実験室回転炉（BASF）内の、連続的に回転する（7rpm）1l-クリスタルボールに、窒素を流しながら（15N/h）加え、そ

50

して1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。

【0121】

700℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が13.8m²/gであり、及びX線粉回折パターンが、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有していることを示した。

【0122】

実施例5：

LiOH・H₂O、LiCH₃COO、NH₄VO₃、H₃PO₃からのLi₃V₂(PO₄)₃ 10

$$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{LiOAc} + 2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{NH}_4\text{OAc}$$

可能な反応経路：

$$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{LiOAc} + 2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{NH}_4\text{OAc} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$$

【0123】

外部から加熱可能な10l-ガラス反応器に、6lの水をN₂流(50NL/h)下に85℃で挿入した。更なる工程の間、N₂流の被覆を維持した。87.48gのLiOH・H₂O(57.49質量% LiOH、2.1mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany)及び279.92gのLiCH₃COO(99%、4.2mol Li、Chempur, D-76204 Karlsruhe, Germany)を、85℃に加熱されたこの6lの水に加え、溶解させて透明な水溶液を得た。この溶液に、468.15gのNH₄VO₃(99.5%、4mol V、H. C. Starck, D-38615-Gosslar, Germany)を溶解させ、透明で、軽い黄色の水溶液を得た。502.04gのH₃PO₃(98%、6mol P、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium)を、この溶液に溶解させた。目視可能な固体を有していない、ダークグリーン-ブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素被覆流を維持しながら、90℃で4時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Niro, Denmark)(入口温度=330℃、出口温度=106℃)内で、窒素下にスプレー乾燥した。 20 30

【0124】

次に、得られた50gのスプレー粉を、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7rpm)1l-球状クオートガラスに加え、そして1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。

【0125】

実施例5.1

500℃の目標温度Tにより、BET表面積が6.0m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、図1に示すように、X線アモルファス構造を示した。走査電子顕微鏡(SEM)では、粉は、平均球サイズが約30μmの球体を示した。球の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した。 40

【0126】

実施例5.2

600℃の目標温度Tにより、BET表面積が4.0m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。走査電子顕微鏡(SEM)では、粉は、平均球サイズが約30μmの球体を示した。球状体の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した。

【0127】

実施例 5. 3

700℃の目標温度Tにより、BET表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、平均球サイズが約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の球体を示した。球状体の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した(図3と類似)。

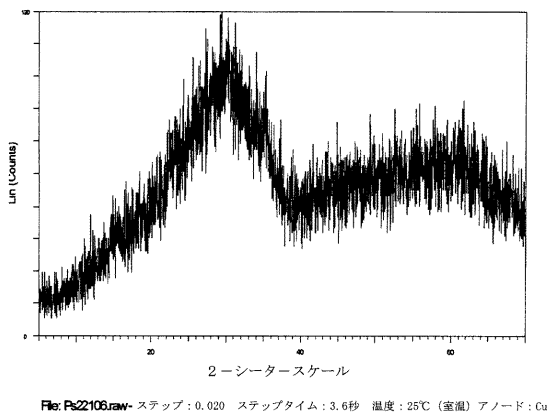
【0128】

実施例 5. 4

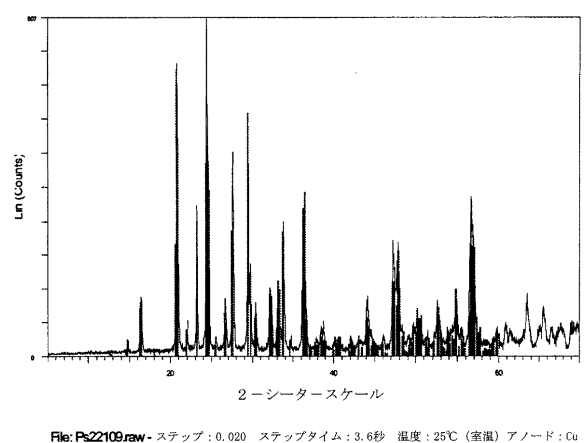
750℃の目標温度Tにより、BET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡では、粉は、平均球サイズが約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の球体を示した。球状体の表面は、球状体の内側に入り込む細孔性のチャンネルを示した(図3と類似)。

10

【図 1】

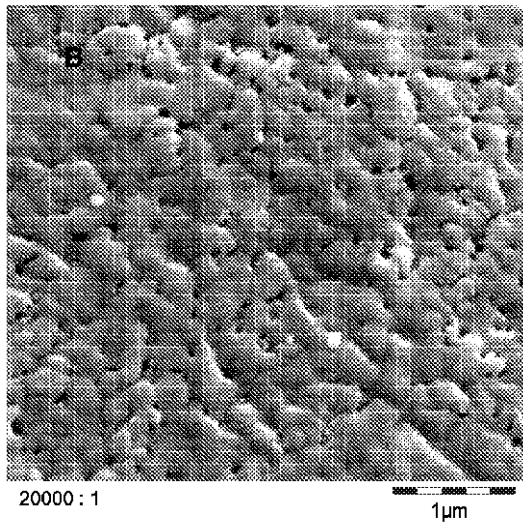


【図 2】



【図 3】

Fig. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/062427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B25/45 H01M4/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 203 946 B1 (BARKER JEREMY [US] ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) column 2, line 36 - line 39 column 5, line 29 - column 9, line 52 column 6, line 48 - column 7, line 27	7, 9, 10, 15
A	figure 6; examples 1, 2	1-6, 8, 11-14, 16
A	PATOUX S ET AL: "A comparative structural and electrochemical study of monoclinic Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ and Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ " JOURNAL OF POWDER SOURCES, vol. 119-121, 1 June 2003 (2003-06-01), pages 278-284, XP002540144 cited in the application page 279, paragraph 2	1-16
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 August 2009		27/08/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/062427

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 403 945 A (VALENCE TECHNOLOGY INC [US]) 31 March 2004 (2004-03-31) column 8, paragraph 45 - column 11, paragraph 51; examples 1,2 -----	1-16
A	US 5 102 836 A (BROWN JESSE [US] ET AL) 7 April 1992 (1992-04-07) abstract -----	1-16
A	WO 2006/116251 A (UNIV CHICAGO [US]; KANG SUN-HO [US]; AMINE KHALIL [US]) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraph [0024] - paragraph [0037]; examples 1-6 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/062427

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6203946	B1	20-03-2001	NONE	
EP 1403945	A	31-03-2004	NONE	
US 5102836	A	07-04-1992	NONE	
WO 2006116251	A	02-11-2006	NONE	

フロントページの続き

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

(72)発明者 ロバーツ, ブライアン

アメリカ合衆国、オハイオ州、44121、サウス ユークリッド、ドーシュ ロード、1094

(72)発明者 ラムベルト, ヨルダン

ドイツ、67063、ルートヴィヒスハーフェン、ロイシュナーシュトラッセ、42

(72)発明者 ブラムニク, キリル

ドイツ、69221、ドセンハイム、アンネーフランクーシュトラッセ、3アー

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 AA19 BA17 CA01 DA10 DA11 EA10 EA23 EA24

EA28 FA17 GA02 GA10 GA12 GA15 GA27 HA02 HA14

【要約の続き】

定義した少なくとも1種の化合物を含む、リチウムイオン電池のためのカソードに関する。

【選択図】なし