

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-128371

(P2016-128371A)

(43) 公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45	Z
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	
H O 1 M 4/136 (2010.01)	H O 1 M 4/136	
H O 1 M 4/1397 (2010.01)	H O 1 M 4/1397	

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-236133 (P2015-236133)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(22) 出願日	平成27年12月2日 (2015.12.2)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポグ, ヨイーデロ 128
(62) 分割の表示	特願2011-533103 (P2011-533103) の分割	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
原出願日	平成21年10月21日 (2009.10.21)	(72) 発明者	チェ、サンホン 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内
(31) 優先権主張番号	10-2008-0103562	(72) 発明者	リー、ヨン、テ 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内
(32) 優先日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

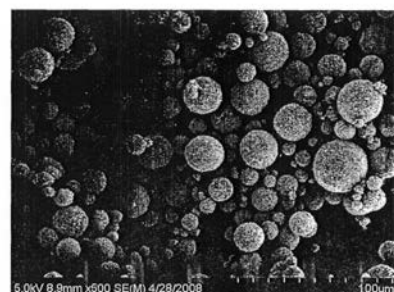
(54) 【発明の名称】 オリビン構造を有するリン酸リチウム鉄の製造方法、カソード混合物の製造方法、カソードの製造方法、及び、リチウム二次バッテリーの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 小さな一次粒子の優れた導電性、安定した結晶構造及び高い密度、並びに二次粒子の長所である高いプロセス効率を示すオリビン構造するリン酸リチウム鉄の提供。

【解決手段】 平均粒子径(D50)50～550nmの一次粒子を凝集させることにより形成された、平均粒子径(D50)5～100μmの二次粒子から構成され、該一次及び二次粒子が、式(I)で表され、る組成を有し、該二次粒子の気孔率が15～40%であるオリビン型リン酸リチウム鉄。 $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4-b)X_b$ (I) (MがAl、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、Y及びそれらの組合せから選択され；XがF、S、N及びそれらの組合せから選択され； $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ； $0 \leq x \leq 0.5$ ； $0 \leq b \leq 0.1$)

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オリビン型リン酸リチウム鉄であって、
 平均粒子径(D50)5～100 μmの二次粒子から構成されてなり、
 前記二次粒子が、平均粒子径(D50)50～550nmの一次粒子を凝集させることにより形成されてなるものであり、
 前記一次粒子及び前記二次粒子が、下記の式 (I) により表される組成を有してなり、
 前記二次粒子の気孔率が15～40%である、オリビン型リン酸リチウム鉄。

[化 1]

$$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4-b)X_b \quad (I) \quad [\text{上記式中、} \quad 10$$

 $M \text{ が } Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In$
 $、Zn、Y \text{ 及びそれらの組合せから選択されてなり、}$
 $X \text{ が } F、S、N \text{ 及びそれらの組合せから選択されてなり、}$
 $-0.5 \leq a \leq +0.5、$
 $0 \leq x \leq 0.5、 \text{ 及び}$
 $0 \leq b \leq 0.1 \text{ である}]$

【請求項 2】

前記一次粒子が、それぞれ独立してオリビン型結晶構造を有する、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 3】

前記一次粒子が、物理的結合により凝集し、前記二次粒子を形成してなる、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 4】

前記二次粒子中に存在する細孔径のサイズが10～1,000nmである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 5】

前記一次粒子の平均粒子径(D50)が100～300nmであり、
 前記二次粒子の平均粒子径(D50)が5～40 μmである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 6】

前記二次粒子が球形状を有する、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 7】

前記二次粒子の比表面積(BET)が5～15m²/gである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 8】

前記オリビン型リン酸リチウム鉄の嵩密度が0.5～1.5g/mLである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 9】

前記オリビン型リン酸リチウム鉄の嵩密度が0.8～1.3g/mLである、請求項 8 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 10】

前記オリビン型リン酸リチウム鉄が $LiFePO_4$ である、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

【請求項 11】

カソード活性材料として、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄を含んでなるカソード混合物。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のカソード混合物が集電装置に塗布されている電極を備えてなる、リチウム二次バッテリー。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のリン酸リチウム鉄を製造する方法であって、前記方法が、

(1) 平均粒子径(D50)が50～550nmであり、オリビン結晶構造を有する一次粒子を調製すること、

(2) 前記一次粒子を結合剤及び溶剤と混合し、混合物を調製すること、及び

(3) 前記混合物を乾燥させ、前記一次粒子を凝集させ、二次粒子を調製することを含んでなる、方法。

【請求項 1 4】

工程(1)が、超臨界水熱方法により行われる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

工程(2)で、前記溶剤の重量に対して、前記一次粒子が、5～20重量%の量で存在する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

工程(2)で、前記溶剤の重量に対して、前記結合剤が、5～20重量%の量で存在する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

工程(3)が、噴霧乾燥により行われる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記噴霧乾燥が回転噴霧乾燥である、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

工程(3)で、前記乾燥が120～200℃で行われる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 0】

工程(3)で、前記乾燥が不活性ガス雰囲気下で行われる、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0 0 0 1】

本発明は、オリビン構造を有するリン酸リチウム鉄及びその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、平均粒子径(D50)50～550nmの一次粒子を凝集させることにより形成された、平均粒子径(D50)5～100 μmの二次粒子から構成され、該一次及び二次粒子が、下記の式 I により表される組成を有し、該二次粒子の気孔率が15～40%である、オリビン型リン酸リチウム鉄に関する。

【発明の背景】

【0 0 0 2】

可動装置の技術的開発及び需要増加により、エネルギー供給源として二次バッテリーの需要が急速に増加している。これら二次バッテリーの中で、エネルギー密度及び電圧が高く、耐用寿命が長く、自己放電が低いリチウム二次バッテリーが市販され、広く使用されている。

【0 0 0 3】

リチウム二次バッテリーは、一般的にアノード活性材料として炭素材料を使用する。また、アノード活性材料として、リチウム金属、硫黄化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、等の使用が考えられている。一方、リチウム二次バッテリーは、カソード活性材料として、一般的にリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を使用する。また、カソード活性材料として、リチウムマンガン複合酸化物、例えば層状結晶構造を有する LiMnO_2 及びスピネル結晶構造を有する LiMn_2O_4 、及びリチウムニッケル複合酸化物(LiNiO_2)、の使用も考えられている。

【0 0 0 4】

LiCoO_2 は、優れた物理的特性、例えばサイクル寿命、のために現在使用されているが、安定性が低く、コバルトを使用するためにコストが高く、天然資源の制限及び電気自動車用電力供給源としての大量使用に制限があるのが難点である。 LiNiO_2 は、その製造方法に関連する多くの特徴により、妥当なコストにおける大量生産に実使用するに

10

20

30

40

50

は不適等である。リチウムマンガン酸化物、例えば LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 、には、サイクル寿命が短いという欠点がある。

【0005】

近年、カソード活性材料としてリチウム遷移金属リン酸塩を使用する方法が研究されている。リチウム遷移金属リン酸塩は、NASICON構造を有する $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 及びオリビン構造を有する LiMPO_4 に大きく分類され、従来の LiCoO_2 と比較して、優れた高温安定性を示すことが分かっている。今日まで、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ が、最も広く知られているNASICON構造化合物であり、 LiFePO_4 及び $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ が最も広く知られているオリビン構造化合物である。

【0006】

オリビン構造化合物の中で、 LiFePO_4 は、リチウムと比較して、3.5Vの高い電圧及び $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ の高い嵩密度を有し、 $170\text{mAh}/\text{g}$ の理論的容量を有し、コバルト(Co)と比較して優れた高温安定性を示し、安価なFeを使用するので、リチウム二次バッテリー用のカソード活性材料として非常に適している。

【0007】

しかし、 LiFePO_4 は、下記の欠点のために、実用的な用途が限られている。

【0008】

第一に、 LiFePO_4 は、導電率が低く、従って、カソード活性材料として使用した場合に、バッテリーの内部抵抗の増加を引き起こすので、不利である。この増加は、電気回路が閉じた時に分極電位の増加、従って、バッテリー容量の低下にもつながる。

【0009】

第二に、 LiFePO_4 は、一般的なカソード活性材料の密度よりも低い密度を有し、従って、バッテリーのエネルギー密度を大きく増加させることが不可能であるという制限がある。

【0010】

第三に、リチウムが脱挿入されているオリビン結晶構造は極めて不安定であるので、結晶構造からリチウムを逃がす通路が遮断され、リチウムの挿入/脱挿入速度が遅くなる。

【0011】

これに関して、日本国特許出願公開第2001-110414号明細書は、オリビン型金属リン酸塩に導電性材料を配合して導電率を改良することを開示しており、日本国特許公開第2001-85010号明細書は、電気化学的に安定した元素をドーピングし、結晶構造を安定化させることを開示している。

【0012】

しかし、これらの技術は、バッテリー中にあるカソード活性材料の体積率を相対的に悪化させるので、バッテリーのエネルギー密度が低下する。この理由から、これらの技術は究極的な解決策にはなり得ない。さらに、導電性材料またはドーピング元素の添加により、必然的に添加または置換工程が必要になり、製造コストが増加し、プロセス効率が悪くなるので不利である。

【0013】

このため、リチウムイオンの移動距離を短くし、放電容量を増加させるために、オリビン結晶のサイズをナノメートル規模に縮小する方法が日本国特許出願公開第2002-15735号明細書及び第2004-259470号明細書に開示されている。

【0014】

しかし、そのような直径が小さいオリビン粒子を使用して電極を製造すると、必然的に大量の結合剤を使用することになり、スラリー混合時間が長くなり、プロセス効率が悪くなり、不利である。

【0015】

従って、優れた導電性及び密度ならびにプロセス効率を示すリン酸リチウム鉄、例えば LiFePO_4 、の必要性が高まっている。

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【0016】

従って、本発明は、上記の問題及び他の未解決の技術的問題を解決するためになされたものである。

【0017】

上記の問題を解決するための、様々な広範囲で集中的な研究及び実験の結果、本発明者らは、小さな直径を有する一次粒子を凝集させることにより形成された、予め決められた気孔率を有する二次粒子から構成されたリン酸リチウム鉄が、小さな一次粒子の長所である優れた導電性、安定した結晶構造及び高い密度、ならびに二次粒子の長所である高いプロセス効率を満足させることができ、従って、究極的に電極及びバッテリーの容量及びエネルギー密度を最大限にすることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

10

【0018】

本発明の上記の、及び他の目的、特徴及び利点は、添付の図面を参照しながら記載する下記の詳細な説明により、より深く理解される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本発明の例1で調製したリン酸リチウム鉄一次粒子を示すSEM画像である。

【図2】図2は、本発明の例1で調製したリン酸リチウム鉄二次粒子を示すSEM画像である。

20

【図3】図3は、本発明の例1で調製したリン酸リチウム鉄二次粒子を電極に付けた状態を示すSEM画像である。

【図4】図4は、本発明の例1でプレスロール加工により、リン酸リチウム鉄二次粒子を一次粒子に変換した状態を示すSEM画像である。

【図5】図5は、本発明の実験例1で測定した電極の気孔率を示すグラフである。

【図6】図6は、本発明の実験例1で測定した電極の平均細孔径を示すグラフである。

【図7】図7は、比較例1で調製したリン酸リチウム鉄二次粒子のSEM画像である。

【図8】図8は、例1で製造した二次バッテリー及び実験例1で製造した、及び本発明の二次バッテリーに対する、比容量の変化と電流率との関係を示すグラフである。

【好ましい実施態様の詳細な説明】

30

【0020】

1. オリビン型リン酸リチウム鉄

本発明の一態様により、上記及び他の目的は、平均粒子径(D50)50~550nmの一次粒子を凝集させることにより形成された、平均粒子径(D50)5~100 μmの二次粒子から構成され、該一次及び二次粒子が、下記の式(I)

[化1]

$$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4-b)X_b \quad (I) \quad \text{式中、}$$

MがAl、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、Y及びそれらの組合せから選択され、
XがF、S、N及びそれらの組合せから選択され、
 $-0.5 \leq a \leq +0.5$ 、
 $0 \leq x \leq 0.5$ 、及び
 $0 \leq b \leq 0.1$

40

により表される組成を有し、該二次粒子の気孔率が15~40%である、オリビン型リン酸リチウム鉄を提供することにより、達成することができる。

【0021】

前に説明したように、直径が小さい粒子は、プロセス効率を損なうので、不利である。この欠点を解決するための試みで、本発明者らは、直径が小さい一次粒子を凝集させることにより、二次粒子を形成することを考えた。

【0022】

50

二次粒子が一次粒子から形成され、その際、細孔がそれらの間にほとんど存在しない場合、これらの粒子はそれらの形状を維持し、二次粒子の表面からそれらの中心までの Li^+ 拡散距離が長くなり、速度特性が悪化する。さらに、所望により、そのような二次粒子上に炭素を被覆する場合、二次粒子の内側部分に被覆することができず、究極的に導電性が損なわれる。

【0023】

本発明者らは、高い気孔率を有する二次粒子を製造し、プレス加工工程に使用して電極を製造する場合、二次粒子の少なくとも一部が変形して一次粒子に変換され、 Li^+ 拡散能力及び導電性を損なう場合があることを見出した。

【0024】

すなわち、本発明のオリビン型リン酸リチウム鉄は、一次粒子が凝集し、高い気孔率を有する二次粒子の形態にあり、それによって、小さい一次粒子の利点である優れた導電性及び高い密度、ならびに二次粒子の利点である高いプロセス効率を示す。より詳しくは、二次粒子の形態にあるオリビン型リン酸リチウム鉄を使用することにより、電極の製造に使用する結合剤及び溶剤を少なくし、混合及び乾燥時間を短縮することができる。

【0025】

その結果、本発明のオリビン型リン酸リチウム鉄を使用することにより、電極及びバッテリーの容量及びエネルギー密度が最大限になる。

【0026】

二次粒子は、電極をプレス加工する工程で一次粒子に変換されるように、気孔率が15～40%でよい。

【0027】

二次粒子が15%未満の気孔率を有する場合、二次粒子の精製には、一般的な場合よりも高い圧力を作用させる必要がある。他方、気孔率が40%を超えると、一次粒子間の結合強度が低くなり、取扱が困難になる。さらに、一次粒子の様な分散及びプロセス効率を考慮して、二次粒子は気孔率が20～30%であるのがより好ましい。

【0028】

二次粒子中に存在する細孔は、独立型または連続型でよい。一次粒子の容易な製造及び様な分散を考慮すると、一次粒子は、複数の小細孔を有するのが好ましい。従って、これらの細孔は、Hg 多孔度計を使用して測定した場合、サイズが10～1000nm、より好ましくは200～700nmである。

【0029】

一方、一次粒子は、電極の製造中に変形した二次粒子から変換されるが、優れた導電性、安定した結晶構造、及び高い嵩密度を確保できるように、結晶形態で使用する二次粒子を形成すべきである。すなわち、一次粒子は、それぞれ独立してオリビン結晶構造を有するのが好ましい。

【0030】

他方、一次粒子を凝集させ、焼結により結晶化させて二次粒子を調製することは、一次粒子間の結合力が高くなるために、二次粒子を一次粒子に戻すのに高い圧力をかける必要があり、二次粒子は、変形する時に結晶構造を失うので、好ましくない。これは、直径が小さいために、 Li^+ 拡散及び導電性を改良できないことを示唆している。

【0031】

さらに、二次粒子を一次粒子に容易に戻すために、二次粒子は、化学的結合、例えば共有結合またはイオン結合、ではなく、物理的結合、例えばファンデルワールス引力、により一次粒子を凝集させることにより、形成するのが好ましい。

【0032】

一次粒子の平均粒子径が過度に大きい場合、イオン伝導性を所望のレベルに改良することができないこと、及び過度に小さい直径を有する粒子を調製するのが困難であることを考慮して、一次粒子は、好ましくは、平均粒子径(D50)が50～550nm、より好ましくは100～300nmである。

10

20

30

40

50

【0033】

さらに、二次粒子が過度に大きい平均粒子直径を有する場合、粒子間の気孔率が増加し、嵩密度が悪化し、二次粒子が過度に小さい平均粒子直径を有する場合、高いプロセス効率を得ることができない。従って、二次粒子は、平均粒子径(D50)が5~100 μmであるのが好ましい。スラリー混合及び電極表面の平滑性の観点からは、二次粒子の平均粒子径(D50)は5~40 μmであるのが好ましい。40 μmを超える平均粒子径(D50)は、スラリー混合時に沈殿が起こるので、好ましくない。

【0034】

好ましくは、二次粒子は、比表面積(BET)が5~15m²/gである。

【0035】

さらに、オリビン型リン酸リチウム鉄の形状には、特に制限は無い。好ましくは、オリビン型リン酸リチウム鉄は、嵩密度の観点から球形を有することができる。

【0036】

好ましい実施態様では、オリビン型リン酸リチウム鉄は、嵩密度が0.5~1.5g/mLである。オリビン型リン酸リチウム鉄が上に規定する嵩密度を有する場合、導電性材料と接触する表面積が増加し、優れた導電性ネットワークを形成することができ、優れた導電性を発揮する。より詳しくは、オリビン型リン酸リチウム鉄の嵩密度は、0.8~1.3g/mLである。

【0037】

一方、オリビン型リン酸リチウム鉄は、下記の式(I)

[化2]

$$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_b\text{X}_b \quad (\text{I}) \quad \text{式中、}$$

MはAl、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、Y及びそれらの組合せから選択され、
XはF、S、N及びそれらの組合せから選択され、
 $-0.5 \leq a \leq +0.5, 0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq b \leq 0.1$
により表される組成を有する。

【0038】

式Iで、a、b及びxが、上に規定する範囲の外にある場合、導電性、容量及び速度特性が悪くなるか、またはリン酸リチウム鉄がそのオリビン構造を失うことがある。

【0039】

式Iで、xはゼロでよく、金属元素Mは、 $\text{Li}_{1+a}\text{FePO}_4$ により表される、所望により使用する元素である。リン酸リチウム鉄がMを含む場合、有利なことに、オリビン結晶構造の安定性が高くなり、それによって、導電性が改良される。しかし、Mが0.5以上の量で存在することは、容量の低下を招くことがあるので、好ましくない。

【0040】

リン酸リチウム鉄の好ましい例には、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Co})\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{PO}_4$ 、等、が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0041】

場合により、導電性を増加させるために、リン酸リチウム鉄を、炭素、貴金属、金属、導電性重合体及びそれらの組合せから選択された導電性材料で被覆することができる。特に、炭素で被覆したリン酸リチウム鉄は、製造コスト及び重量を大きく増加させることなく、導電性を効果的に改良することができるので有利である。

【0042】

2. カソード混合物

本発明は、カソード活性材料としてリン酸リチウム鉄を含んでなるカソード混合物を提供する。カソード活性材料に加えて、カソード混合物は、所望により導電性材料、結合剤、充填材、等を含んでなることができる。

【0043】

導電性材料は、一般的に、カソード活性材料を包含するコンパウンドの総重量に対して

10

20

30

40

50

1～30重量%の量で加える。導電性材料が好適な導電率を有し、製造された二次バッテリー中で有害な化学変化を引き起こさない限り、どのような導電性材料でも、特に制限無しに、使用できる。本発明で使用できる導電性材料の例としては、グラファイト、例えば天然または人造グラファイト、カーボンブラック、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、Ketjenブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック及びサーマルブラック、導電性繊維、例えば炭素繊維及び金属繊維、金属粉末、例えばフッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末、導電性ホイスカー、例えば酸化亜鉛及びチタン酸カリウム、導電性金属酸化物、例えば酸化チタン、及びポリフェニレン誘導体を包含する導電性材料を挙げることができる。

【0044】

結合剤は、活性材料を導電性材料及び集電装置に結合し易くする成分である。結合剤は、一般的にアノード活性材料を包含するコンパウンドの総重量に対して1～30重量%の量で添加する。結合剤の例には、ポリビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム及び各種の共重合体を挙げることができる。

【0045】

充填材は、電極の膨脹を抑制するために使用する成分である。充填材には、製造されたバッテリー中で有害な化学変化を引き起こさず、繊維状材料である限り、特に制限は無い。充填材の例としては、オレフィン重合体、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、及び繊維状材料、例えばガラス繊維及び炭素繊維、を使用することができる。

【0046】

3. カソード

本発明はカソードを提供するが、ここではカソード混合物を集電装置に塗布する。

【0047】

二次バッテリー用のカソードは、カソード混合物を溶剤、例えばNMP、と混合して得たスラリーをカソード集電装置に塗布し、続いて乾燥及びプレスロール加工することにより、製造することができる。

【0048】

カソード集電装置は、一般的に厚さが約3～500 μm になるように製造する。カソード集電装置が、製造するバッテリーで有害な化学変化を引き起こさずに、好適な導電性を有する限り、カソード集電装置には特に制限は無い。カソード集電装置の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したアルミニウムまたはステンレス鋼を挙げることができる。必要であれば、これらの集電装置は、カソード活性材料に対する密着強度を高めるために、その表面上に細かい凹凸を形成するように加工することができる。さらに、集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態で製造することができる。

【0049】

4. リチウム二次バッテリー

本発明は、カソード、アノード、セパレータ、及びリチウム塩含有非水性電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーを提供する。

【0050】

例えば、アノードは、アノード活性材料を含んでなるアノード混合物をアノード集電装置に塗布し、続いて乾燥させることにより、製造される。アノード混合物は、上記の成分、すなわち、導電性材料、結合剤及び充填材、を含んでなることができる。

【0051】

アノード集電装置は、一般的に厚さが約3～500 μm になるように製造する。アノード集電装置には、それが、製造されるバッテリー中で有害な化学変化を引き起こさずに、好適

10

20

30

40

50

な導電性を有する限り、特に制限は無い。アノード集電装置の例としては、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理した銅またはステンレス鋼、及びアルミニウム-カドミウム合金を挙げることができる。カソード集電装置と同様に、必要であれば、これらの集電装置も、アノード活性材料に対する密着強度を高めるために、処理して表面上に微小の凹凸を持たせることができる。さらに、集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態で使用する事ができる。

【0052】

カソードとアノードとの間には、セパレータを配置する。セパレータとしては、高いイオン透過性及び機械的強度を有する絶縁性の薄いフィルムを使用する。セパレータは、典型的には細孔直径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、厚さが $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。セパレータとしては、耐薬品性及び疎水性を有するオレフィン重合体、例えばポリプロピレン、及び／またはガラス繊維またはポリエチレンから製造されたシートまたは不織布を使用する。固体の電解質、例えば重合体、を電解質として使用する場合、その固体電解質は、セパレータ及び電解質の両方として作用することができる。

10

【0053】

リチウム塩含有非水性電解質は、非水性電解質及びリチウム塩から構成される。非水性電解質としては、非水性電解質溶液、固体電解質及び無機固体電解質を使用できる。

【0054】

本発明で使用する非水性電解質溶液としては、例えば非プロトン性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシFranc、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチルが挙げられる。

20

【0055】

本発明で使用する有機固体電解質の例としては、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステル重合体、ポリ攪拌リシン、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、及びイオン系解離基を含む重合体が挙げられる。

30

【0056】

本発明で使用する無機固体電解質の例としては、リチウムの窒化物、ハロゲン化物及び硫酸塩、例えば Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ が挙げられる。

【0057】

リチウム塩は、上記の非水性電解質に容易に溶解する材料であり、例えば LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、塩化ホウ素酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムテトラフェニルボレート及びイミドを包含することができる。

40

【0058】

さらに、充電/放電特性及び難燃性を改良するために、例えばピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム(glyme)、ヘキサホスホリクトリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換されたオキサゾリジノン、N,N-置換されたイミダゾリジン、エチレングリコール

50

ジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、等を非水性電解質に加えることができる。必要であれば、不燃性を付与するために、非水性電解質は、ハロゲン含有溶剤、例えば四塩化炭素及び三フッ化エチレン、をさらに包含することができる。さらに、高温貯蔵特性を改良するために、非水性電解質は、二酸化炭素ガスをさらに包含することができる。

【0059】

5. リン酸リチウム鉄の製造方法

また、本発明は、下記の工程、すなわち

(1)平均粒子径(D50)が50～550nmであり、オリビン結晶構造を有する一次粒子を調製すること、

10

(2)該一次粒子を結合剤及び溶剤と混合し、混合物を調製すること、及び

(3)該混合物を乾燥させ、該一次粒子を凝集させ、二次粒子を調製することを含んでなる、リン酸リチウム鉄の製造方法も提供する。

【0060】

工程(1)で、一次粒子は、それぞれ独立してオリビン結晶構造を有する。一次粒子の製造方法には、特に制限は無く、その例には、固相方法、共沈、水熱方法及び超臨界水熱方法が挙げられる。

【0061】

好ましい実施態様では、工程(1)を超臨界水熱方法により行う。

【0062】

20

より詳しくは、リン酸リチウム鉄の製造を、下記の工程(a)～(c)、すなわち

(a)第一に、原料をアルカリ性付与剤(alkalinizing agent)と混合し、遷移金属水酸化物を調製すること、

(b)第二に、超臨界または臨界未満水を、工程(a)で得た混合物と混合し、リチウム金属複合酸化物を合成し、これを乾燥させること、及び

(c)リチウム金属複合酸化物をか焼することにより行う。

【0063】

工程(a)では、リチウム前駆物質として、成分 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、等の一種を使用することができる。鉄(Fe)前駆物質としては、2価の鉄含有化合物、例えば FeSO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または FeCl_2 、を使用することができる。リン(P)前駆物質としては、アンモニウム塩、例えば H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ または P_2O_5 、を使用することができる。

30

【0064】

さらに、アルカリ性付与剤は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物またはアンモニア化合物でよい。

【0065】

工程(b)で、超臨界または臨界未満水は、180～550barの圧力で200～700℃の温度を有することができる。工程(c)で、か焼温度は600～1,200℃でよい。

【0066】

所望により、工程(1)の後及び工程(2)の前に、洗浄を行い、一次粒子中に残留することがある不純物塩(例えば NH_4NO_3)またはイオン性不純物(例えば金属前駆物質から分解した NO_3^- または SO_4^{2-})を除去することができる。

40

【0067】

好ましくは、工程(2)で、一次粒子及び結合剤が、溶剤の重量に対して、それぞれ5～20重量%及び5～20重量%の量で存在する。二次粒子の気孔率は、一次粒子と溶剤の比率を変えることにより、制御することができる。この工程で使用する溶剤の例には、極性溶剤、例えば水、及び非極性溶剤を包含する全ての溶剤が挙げられる。この工程で使用する結合剤の例には、スクロース及びラクトース系の糖、PVDFまたはPE系の重合体及び極性溶剤に可溶なコークスが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0068】

50

工程(3)で、二次粒子の乾燥及び調製は、噴霧乾燥、流動床乾燥、振動乾燥、等を包含する、この分野で公知の様々な方法により、同時に行うことができる。特に、回転噴霧乾燥は、球の形態にある二次粒子を製造でき、従ってタップ密度を改良するので、好ましい。

【0069】

乾燥は、不活性ガス(例えばAr、N₂)雰囲気下、120~200℃で行うことができる。

諸例

【0070】

ここで、下記の例を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。これらの例は、本発明を説明するためにのみ記載するのであり、本発明の範囲及び精神を制限するものではない。

【0071】

これらの例では、粉末中に存在する水溶性塩基の含有量を、下記の方法により測定した。

【0072】

[例1~5]

硫酸鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.5モル、リン酸塩0.55モル、リチウム水溶液($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)1モル及び混合物のpHを6に調節する量で存在するNH₃からなる混合物をオートクレーブ中に入れ、窒素で掃気した。この混合物を速度1℃/分で温度200℃に上昇させ、100rpmで12時間攪拌し、速度1℃/分で常温に冷却させた。

【0073】

これによって、リチウム金属複合酸化物(LiFePO_4)の一次粒子を製造した(図1参照)。この一次粒子及びスクロースを水に攪拌しながら加え、混合物を調製した。混合物を凝集させ、回転噴霧乾燥方法により乾燥させ、二次粒子(図2参照)を製造した。この二次粒子を、噴霧乾燥機により120℃で乾燥させ、窒素雰囲気下、700℃で10時間か焼した。

【0074】

このようにして調製した二次粒子90重量%、導電性材料としてSuper-P 5重量%及び結合剤としてPVdF 5重量%を、溶剤としてNMPに加え、カソード混合物スラリーを調製した。このカソード混合物スラリーをアルミニウムホイルの一表面に塗布し、続いて乾燥させた(図3参照)。このカソード混合物スラリーをプレス加工してカソードを製造した。図4から分かるように、複数の二次粒子が粉碎され、一次粒子に変換された。

【0075】

例1で、噴霧乾燥により固体の含有量を10~20重量%の範囲内で調整して実験を繰り返し、下記の表1に示す例2~5の結果を得た。すなわち、固体の含有量を上記の範囲内で増加させた場合、気孔率が減少し、固体の含有量を上記の範囲内で減少させた場合、気孔率が増加した。

【0076】

[実験例1]

例1~5のカソードの気孔率、平均粒子径、BET及び密度を包む物理的特性を測定した。こうして得た結果を下記の表1~4及び図5及び6に示す。

【0077】

10

20

30

40

【表 1】

<表1>

	総気孔率 (%)	二次粒子の気孔率 (%)	二次粒子間の気孔率 (%)
例1	61.0	28.5	33.0
例2	59.1	26.2	32.9
例3	55.0	22.9	32.1
例4	64.9	28.5	36.5
例5	67.0	22.1	44.9

10

【 0 0 7 8 】

20

【表 2】

<表2>

	平均粒子径 (体積) (nm)	二次粒子の平均粒子 径 (体積) (nm)	二次粒子間の平均粒 子径(体積) (nm)
例1	8947.6	522.5	17533.2
例2	2686.6	384.2	4855.4
例3	3030.1	379.3	4826.6
例4	4228.8	409.3	14082.7
例5	2186.1	432.8	5681.0

30

40

【 0 0 7 9 】

【表 3】

<表3>

	総BET (m^2/g)	二次粒子のBET (m^2/g)	二次粒子間のBET (m^2/g)
例1	6.997	6.778	0.221
例2	7.703	7.023	0.679
例3	7.475	6.737	0.736
例4	8.684	8.214	0.468
例5	8.930	8.930	0.349

10

【0080】

20

【表 4】

<表4>

	かさ(骨格)密度 (g/mL)	かさ(骨格)密度 (g/mL)-微視的	かさ(骨格)密度 (g/mL)-巨視的
例1	0.93	0.51	0.53
例2	1.06	0.59	0.65
例3	0.86	0.50	0.57
例4	1.05	0.51	0.58
例5	1.20	0.55	0.60

30

【0081】

40

表1～4に示すデータから分かるように、本発明の例によるリン酸リチウム鉄は、高い気孔率及び密度を有する。

【0082】

[比較例1]

リチウム金属複合酸化物(LiFePO_4)二次粒子を共沈により製造した。こうして製造された二次粒子のSEM画像を図7に示す。図7から分かるように、この二次粒子には、細孔が無い。

【0083】

[実験例2]

アノード活性材料として、炭素95重量%、導電性材料としてSuper-P 1.5重量%及び結

50

合剤としてPVdF 3.5重量%を、溶剤としてNMPに加え、アノード混合物スラリーを調製した。このアノード混合物スラリーをアルミニウムホイルの一表面に塗布し、続いて乾燥させ、プレス加工してアノードを製造した。

【0084】

セパレータとしてcellguard(セルガード：商品名)を使用し、例1及び比較例1でそれぞれ製造したカソード及びアノードを張り合わせて電極アセンブリーを製造し、この電極アセンブリーに、環状及び直鎖状カーボネート混合溶剤中に1M LiPF₆を含むリチウム非水性電解質を加え、バッテリーを製造した。

【0085】

このようにして製造したバッテリーを、放電率特性に関して測定し、得られた結果を図8に示す。

10

【0086】

図8から分かるように、本発明のバッテリー(例1)は、比較例1のバッテリーと比較して、高い全体的な放電容量(特に高速放電の場合に高い容量)を示した。

【産業上の利用可能性】

【0087】

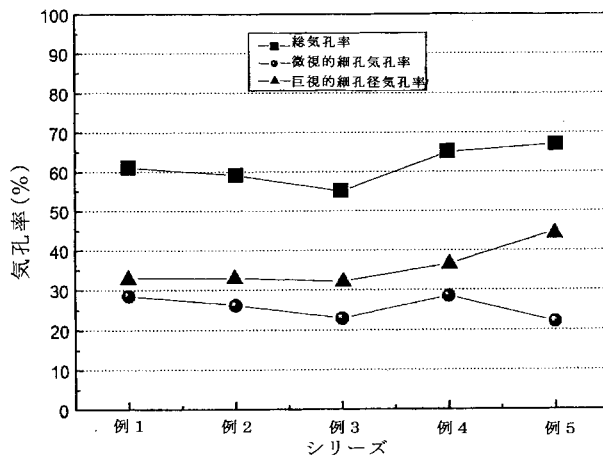
上記の説明から明らかなように、本発明のリン酸リチウム鉄は、高い気孔率を有する二次粒子から構成されているので、電極製造用の電極活性材料として使用した時に、取扱が容易であり、プロセス効率を示す。さらに、製造されたバッテリー中に一次粒子が存在するので、高い導電性及び嵩密度を示し、バッテリーの容量及び速度特性を改良する。

20

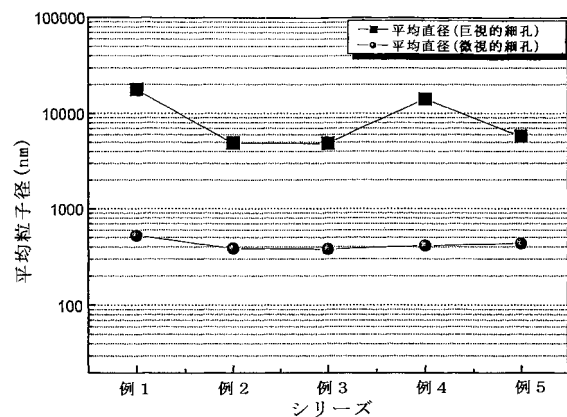
【0088】

本発明の好ましい実施態様を例示のために開示したが、当業者には明らかなように、請求項に記載する本発明の範囲及び精神から離れることなく、様々な修正、追加、及び置き換えが可能である。

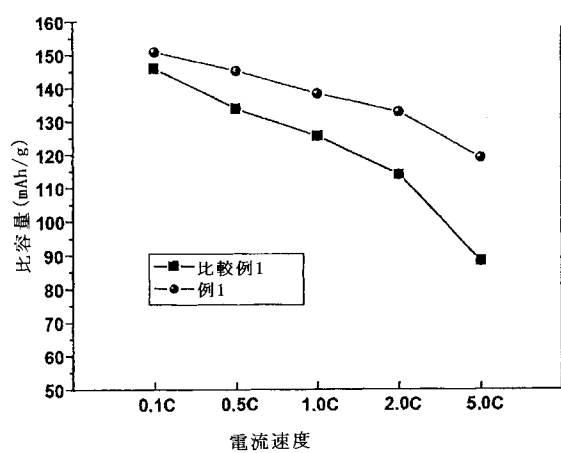
【図5】



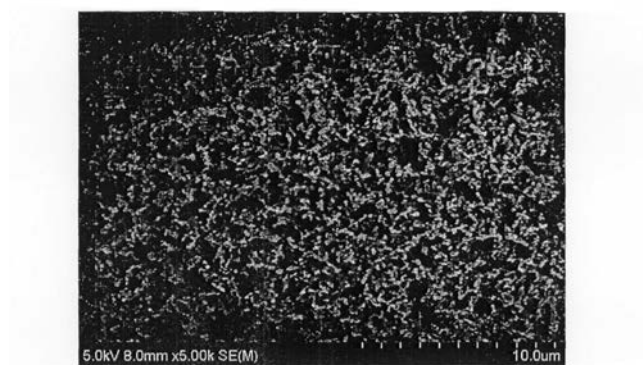
【図6】



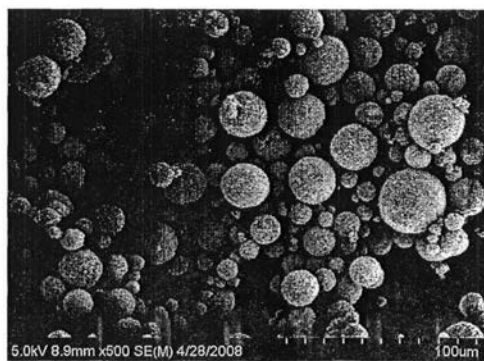
【図 8】



【図 1】



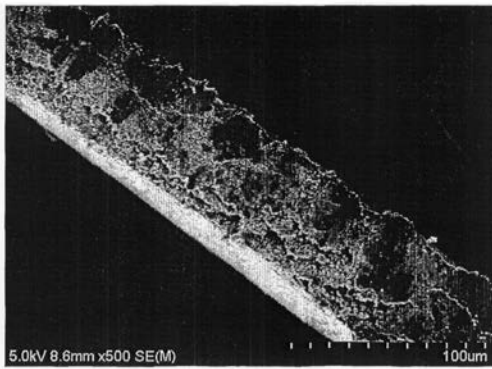
【図 2】



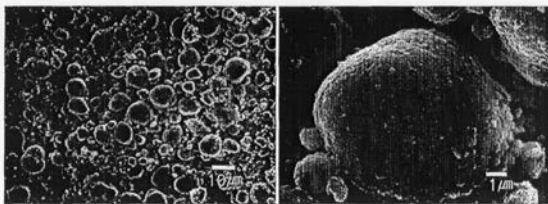
【図 3】



【図 4】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成27年12月10日(2015.12.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オリビン型リン酸リチウム鉄を製造する方法であって、

(1) オリビン結晶構造を有する一次粒子を調製する工程と、

(2) 前記一次粒子を結合剤及び溶剤と混合し、混合物を調製する工程と、

(3) 前記混合物を乾燥させ、前記一次粒子を凝集させ、二次粒子を調製する工程と、

(4) 前記調整後の二次粒子をか焼する工程と、

を含み、

工程(1)が、超臨界水熱方法により行われ、

前記一次粒子及び前記二次粒子が、下記の式(I)により表される組成を有してなり、

$$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4-b)X_b$$
 式(I)

[上記式中、

Mが、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、Y及びそれらの組合せから選択されてなり、

Xが、F、S、N及びそれらの組合せから選択されてなり、

$-0.5 \leq a \leq +0.5$ 、

$0 \leq x \leq 0.5$ 、及び

$0 \leq b \leq 0.1$ である。]

前記一次粒子が、物理的結合により凝集して、前記二次粒子を形成し、
前記二次粒子は、
球形状を有し、
プレス加工において一次粒子に変換されるものである、
方法。

【請求項 2】

前記一次粒子の平均粒子径（D 5 0）が 5 0 ～ 5 5 0 n mである、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記二次粒子の平均粒子径（D 5 0）が 5 ～ 1 0 0 μ mである、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二次粒子の気孔率が 1 5 ～ 4 0 %である、
請求項 1 から請求項 3 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

工程（2）で、前記溶剤の重量に対して、前記一次粒子が、5 ～ 2 0 重量%の量で存在する、

請求項 1 から請求項 4 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程（2）で、前記溶剤の重量に対して、前記結合剤が、5 ～ 2 0 重量%の量で存在する、

請求項 1 から請求項 5 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程（3）が、噴霧乾燥により行われる、
請求項 1 から請求項 6 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記噴霧乾燥が回転噴霧乾燥である、
請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

工程（3）で、前記乾燥が 1 2 0 ～ 2 0 0 ℃で行われる、
請求項 1 から請求項 8 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 1 0】

工程（3）で、前記乾燥が不活性ガス雰囲気下で行われる、
請求項 1 から請求項 9 までの何れか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

オリビン型リン酸リチウム鉄を含むカソード混合物を製造する方法であって、
請求項 1 から請求項 1 0 までの何れかの方法により、オリビン型リン酸リチウム鉄の前
記二次粒子を製造する工程と、

前記二次粒子及び溶媒を混合して、カソード混合物を調整する工程と、
を含む、方法。

【請求項 1 2】

オリビン型リン酸リチウム鉄を含むカソードを製造する方法であって、
請求項 1 から請求項 1 0 までの何れかの方法により、オリビン型リン酸リチウム鉄の前
記二次粒子を製造する工程と、

前記二次粒子及び溶媒を混合して、カソード混合物を調整する工程と、
前記調整されたカソード混合物を集電装置に塗布する工程と、
前記調整されたカソード混合物が塗布された集電装置を、プレス加工する工程と、
を含む、方法。

【請求項 1 3】

リチウム二次バッテリーを製造する方法であって、

請求項 1 から請求項 10 までの何れかの方法により、オリビン型リン酸リチウム鉄の前記二次粒子を製造する工程と、

前記二次粒子及び溶媒を混合して、カソード混合物を調整する工程と、

前記調整されたカソード混合物を集電装置に塗布する工程と、

前記調整されたカソード混合物が塗布された集電装置を、プレス加工する工程と、

前記プレス加工された集電装置、アノード、セパレータ及びリチウム塩含有非水性電解質を含むバッテリーを組み立てる工程と、

を含む、方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

本発明の好ましい実施態様を例示のために開示したが、当業者には明らかなように、請求項に記載する本発明の範囲及び精神から離れることなく、様々な修正、追加、及び置き換えが可能である。

[項目 1]

オリビン型リン酸リチウム鉄であって、

平均粒子径（D50）5～100 μm の二次粒子から構成されてなり、

上記二次粒子が、平均粒子径（D50）50～550 nm の一次粒子を凝集させることにより形成されてなるものであり、

上記一次粒子及び上記二次粒子が、下記の式（I）により表される組成を有してなり、

上記二次粒子の気孔率が 15～40 % である、

オリビン型リン酸リチウム鉄。

[化 1]

$$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_b \quad (\text{I})$$

[上記式中、

M が Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、Y 及びそれらの組合せから選択されてなり、

X が F、S、N 及びそれらの組合せから選択されてなり、

$-0.5 \leq a \leq +0.5$ 、

$0 \leq x \leq 0.5$ 、及び

$0 \leq b \leq 0.1$ である]

[項目 2]

上記一次粒子が、それぞれ独立してオリビン型結晶構造を有する、

項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 3]

上記一次粒子が、物理的結合により凝集し、上記二次粒子を形成してなる、

項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 4]

上記二次粒子中に存在する細孔径のサイズが 10～1,000 nm である、

項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 5]

上記一次粒子の平均粒子径（D50）が 100～300 nm であり、

上記二次粒子の平均粒子径（D50）が 5～40 μm である、

項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 6]

上記二次粒子が球形状を有する、

項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 7]

上記二次粒子の比表面積（BET）が $5 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、
項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 8]

上記オリビン型リン酸リチウム鉄の嵩密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g} / \text{mL}$ である、
項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 9]

上記オリビン型リン酸リチウム鉄の嵩密度が $0.8 \sim 1.3 \text{ g} / \text{mL}$ である、
項目 8 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 10]

上記オリビン型リン酸リチウム鉄が LiFePO_4 である、
項目 1 に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄。

[項目 11]

カソード活性材料として、項目 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のオリビン型リン酸リチウム鉄を含んでなる、
カソード混合物。

[項目 12]

項目 11 に記載のカソード混合物が集電装置に塗布されている電極を備えてなる、
リチウム二次バッテリー。

[項目 13]

項目 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のリン酸リチウム鉄を製造する方法であって、
上記方法が、

（１）平均粒子径（ D_{50} ）が $50 \sim 550 \text{ nm}$ であり、オリビン結晶構造を有する一次粒子を調製すること、

（２）上記一次粒子を結合剤及び溶剤と混合し、混合物を調製すること、及び

（３）上記混合物を乾燥させ、上記一次粒子を凝集させ、二次粒子を調製すること、
を含んでなる、方法。

[項目 14]

工程（１）が、超臨界水熱方法により行われる、
項目 13 に記載の方法。

[項目 15]

工程（２）で、上記溶剤の重量に対して、上記一次粒子が、 $5 \sim 20$ 重量％の量で存在する、

項目 13 に記載の方法。

[項目 16]

工程（２）で、上記溶剤の重量に対して、上記結合剤が、 $5 \sim 20$ 重量％の量で存在する、

項目 13 に記載の方法。

[項目 17]

工程（３）が、噴霧乾燥により行われる、
項目 13 に記載の方法。

[項目 18]

上記噴霧乾燥が回転噴霧乾燥である、
項目 17 に記載の方法。

[項目 19]

工程（３）で、上記乾燥が $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で行われる、
項目 13 に記載の方法。

[項目 20]

工程（３）で、上記乾燥が不活性ガス雰囲気下で行われる、
項目 13 に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 パク、ホン - キュ
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 パク、ソー、ミン
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 リー、ジ、ユン
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内