

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成23年11月24日(2011.11.24)

【公表番号】特表2009-516631(P2009-516631A)

【公表日】平成21年4月23日(2009.4.23)

【年通号数】公開・登録公報2009-016

【出願番号】特願2008-536570(P2008-536570)

【国際特許分類】

C 01 B 25/45 (2006.01)

H 01 M 4/58 (2010.01)

H 01 M 10/052 (2010.01)

【F I】

C 01 B 25/45 Z

H 01 M 4/58 1 0 1

H 01 M 10/00 1 0 2

【手続補正書】

【提出日】平成23年10月6日(2011.10.6)

【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】

リチウムイオン電池における正電極活性材料として用いるリチウム遷移金属リン酸塩材料であって、

当該リチウム遷移金属リン酸塩材料は、少なくとも 20 m² / g の比表面積を有すると共に、ただ一種類の遷移金属を備えるものであり、

前記リチウム遷移金属リン酸塩および前記比表面積は、電池のサイクリング時に少なくとも二つの共存オリビン相を提供するように選択され、

前記二つの共存オリビン相は、リチウムリッチな遷移金属リン酸塩相と、リチウムプアな遷移金属リン酸塩相とを含み、その2つの共存相の間のモル体積の差が約 6.4 % より小さい、ことを特徴とするリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項2】

2つの相の間のモル体積の差が約 6.25 % より小さい請求項1記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項3】

2つの相の間のモル体積の差が約 5.75 % より小さい請求項1記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項4】

2つの相の間のモル体積の差が約 5.5 % より小さい請求項1記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項5】

少なくとも 2 つの共存相が結晶性であり、各主軸に対する格子パラメーターを有する単位セルで定義され、単位セルの少なくとも 2 つの主軸に対する格子パラメーターの差が 3 % より小さい請求項1記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項6】

単位セルの全ての主軸に対する格子パラメーターの差が 4.7 % より小さい請求項5記

載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 7】

単位セルの全ての主軸に対する格子パラメーターの差が 4 . 5 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 8】

単位セルの全ての主軸に対する格子パラメーターの差が 4 . 0 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 9】

単位セルの全ての主軸に対する格子パラメーターの差が 3 . 5 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 10】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積 (smallest product) の差が 1 . 6 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 11】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積の差が 1 . 5 5 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 12】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積の差が 1 . 5 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 13】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積の差が 1 . 3 5 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 14】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積の差が 1 . 2 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 15】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最小積の差が 1 . 0 % より小さい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 16】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最大積 (largest product) の差が 4 . 7 % より大きい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 17】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最大積の差が 4 . 8 % より大きい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 18】

任意の 2 つの主軸に対する格子パラメーターの最大積の差が 4 . 8 5 % より大きい 請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 19】

主軸に沿って面積の変化として測定された歪みが約 1 . 6 % より小さい任意の主軸で形成される面を含む、請求項 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 20】

主軸に沿って面積の変化として測定された歪みが約 1 . 5 % より小さい任意の主軸で形成される面を含む、請求項 19 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 21】

主軸に沿って面積の変化として測定された歪みが約 1 . 4 % より小さい任意の主軸で形成される面を含む、請求項 19 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 22】

結晶の任意の主軸で形成される面が 8 % または 7 . 5 % または 6 % を越える様な歪みを持たない、請求項 19 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 23】

結晶の任意の主軸で形成される面が 7 . 5 % を越える様な歪みを持たない、請求項 2 2 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 4】

結晶の任意の主軸で形成される面が 6 . 0 % を越える様な歪みを持たない、請求項 2 2 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 5】

材料が少なくとも約 $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 6】

材料が少なくとも約 $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 7】

材料が少なくとも約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 8】

材料が $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ の全体組成を有し、M は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni よりなる群から選ばれた 1 つの第 1 列遷移金属を含み、x は 0 ~ 1 の範囲で使用される請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 2 9】

M が Fe である請求項 2 8 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 0】

材料が、 $0 < x < 0.30$ 、および / または、 $0.8 < x < 1$ の組成範囲にわたって固溶体 (solid solution) を示す請求項 2 8 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 1】

材料が、0 から少なくとも約 0 . 15 の間の x、および / または、 $0.9 < x < 1$ の組成範囲にわたって安定な固溶体を示す請求項 2 8 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 2】

材料が、0 から少なくとも約 0 . 07 の間の x、および / または、 $0.95 < x < 1$ の組成範囲にわたって安定な固溶体を示す請求項 2 8 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 3】

リチウムリッチな遷移金属リン酸塩相が組成 Li_yMPO_4 を有し、リチウムプアな遷移金属リン酸塩相が組成 $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ を有し、ここで、 $0.02 < y < 0.2$ 、および、 $0.02 < x < 0.3$ 、である請求項 2 8 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 4】

固溶体が $y + x$ で定義されるリチウムの組成範囲の割合を占める請求項 3 3 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 5】

材料が $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ の全体組成を有し、M は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni よりなる群から選ばれる 1 つの第 1 列遷移金属を含み、x は 0 ~ 1 であり、z は正または負である請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 6】

M が Fe である請求項 3 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 7】

z が約 0 . 15 と - 0 . 15 との間である請求項 3 5 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 8】

材料が粒子、凝集粒子、繊維および皮膜よりなる群から選ばれる形状である請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 3 9】

形状が約 7 5 nm 以下の平均最小断面寸法を有する請求項 3 8記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 0】

平均最小断面寸法が約 6 0 nm 以下である請求項 3 8記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 1】

平均最小断面寸法が約 4 5 nm 以下である請求項 3 8記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 2】

材料が凝集粒子の形状であり、X線回折で測定した平均結晶サイズが約 8 0 0 nm 未満である請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 3】

X線回折で測定した平均結晶サイズが約 6 0 0 nm 未満である請求項 4 2記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 4】

X線回折で測定した平均結晶サイズが約 5 0 0 nm 未満である請求項 4 2記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 5】

X線回折で測定した平均結晶サイズが約 3 0 0 nm 未満である請求項 4 2記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 6】

形状が 3 重量 % 未満の実質的に非リチウム貯蔵導電相 (non-lithium-storing conductive phase) を含む請求項 4 2記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 7】

材料が結晶性である請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 8】

材料が非晶質である請求項 1 記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料。

【請求項 4 9】

請求項 1 記載の材料を含む陰極。

【請求項 5 0】

請求項 4 9記載の陰極を含む電気化学電池。

【請求項 5 1】

請求項 2 8 記載の材料を含む陰極。

【請求項 5 2】

請求項 5 1 記載の陰極を含む電気化学電池。

【請求項 5 3】

少なくとも約 2 0 m² / g の比表面積を有すると共に、ただ一種類の遷移金属を備える、脱リチウム化またはリチウム化で無秩序 (disordered) となるナノスケール結晶性リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 4】

リチウム欠損 (lithium deficient) リチウム遷移金属リン酸塩が形成される請求項 5 3記載のナノスケール結晶性リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 5】

少なくとも約 2 0 m² / g の比表面積を有すると共に、ただ一種類の遷移金属を備える、1 5 0 未満の温度で脱リチウム化により生成するリチウム欠損固溶体リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 6】

リチウム遷移金属リン酸塩が秩序化 (ordered) されたオリビン (olivine) 構造を有する請求項 5 5記載のリチウム欠損固溶体リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 7】

欠損が秩序化オリビンのリチウムまたはM 1 部位で生じる、請求項 5 6記載のリチウム欠損固溶体リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 8】

無秩序化が秩序化オリビンのM 1 部位で生じる、請求項 5 6記載のリチウム欠損固溶体リチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 5 9】

最初の充電でリチウム欠損固溶体を有する無秩序オリビンに転移し、この様な固溶体を150 未満の温度で保持するリチウム遷移金属リン酸塩であって、

当該リチウム遷移金属リン酸塩は、少なくとも約20m²/gの比表面積を有すると共に、ただ一種類の遷移金属を備える、ことを特徴とするリチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 6 0】

この様な固溶体を100 未満の温度で保持する請求項 5 9記載のリチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 6 1】

この様な固溶体を50 未満の温度で保持する請求項 5 9記載のリチウム遷移金属リン酸塩。

【請求項 6 2】

請求項 1 に記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料で構成された陰極と；

陽極と；

陽極と陰極とに接触し、両者を分離する電解質と；

陰極と電子的に連通するする陰極集電子と；

陽極と電子的に連通するする陽極集電子と、を有する高出力蓄電池であって、

前記バッテリーが米国先進バッテリー・コンソーシアム(United States Advanced Battery Consortium)で定義された比エネルギーおよび比出力標準に合致し、蓄電池が所定の使用条件より下になる前に150,000回より大きいサイクル寿命を有する高出力蓄電池。

【請求項 6 3】

請求項 1 に記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料で構成された陰極と；

陽極と；

陽極と陰極とに接触し、両者を分離する電解質と；

陰極と電子的に連通する陰極集電子と；

陽極と電子的に連通する陽極集電子と、を有する高出力蓄電池であって、

5C - 表示放電で、容量が80%減少する前に蓄電池が少なくとも1000回のサイクル寿命を有する高出力蓄電池。

【請求項 6 4】

請求項 1 に記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料で構成された陰極と；

陽極と；

陽極と陰極とに接触し、両者を分離する電解質と；

陰極と電子的に連通する陰極集電子と；

陽極と電子的に連通する陽極集電子と、を有する高出力蓄電池であって、

少なくとも約100Wh/kg(205Wh/L)の比エネルギーで少なくとも約500W/kg(1000W/L)の比出力を示す高出力蓄電池。

【請求項 6 5】

少なくとも約90Wh/kg(180Wh/L)の比エネルギーで少なくとも約1300W/kg(2500W/L)の比出力を示す請求項 6 4記載の高出力蓄電池。

【請求項 6 6】

約100nm以下の平均最小断面寸法を有する、請求項 1 に記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料で構成された、粒子、繊維または皮膜を含む陰極と；

陽極と；

陽極および陰極と接触し、両者を分離する電解質と；
 陰極と電子的に連通する陰極集電子と；
 陽極と電子的に連通する陽極集電子と、を含む高出力蓄電池であって、
 少なくとも約 100 Wh / kg (205 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 500 W / kg (1000 W / L) の比出力を示す高出力蓄電池。

【請求項 6 7】

少なくとも約 90 Wh / kg (180 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 1300 W / kg (2500 W / L) の比出力を示す請求項 6 6 記載の高出力蓄電池。

【請求項 6 8】

式 $Li_{1-x}MPO_4$ の組成物を含む陰極であって、M は一種類の遷移金属であり、0 と少なくとも 0.3 の間の x、および / または、 $0.8 < x < 1$ の組成範囲にわたって安定な固溶体を示すと共に、前記組成物は少なくとも約 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する、陰極と；

陽極と；

陽極および陰極と接触し、両者を分離する電解質と；
 陰極と電子的に連通する陰極集電子と；
 陽極と電子的に連通する陽極集電子と、を有する高出力蓄電池であって、
 少なくとも約 100 Wh / kg (205 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 500 W / kg (1000 W / L) の比出力を示す高出力蓄電池。

【請求項 6 9】

少なくとも約 90 Wh / kg (180 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 1300 W / kg (2500 W / L) の比出力を示す請求項 6 8 記載の高出力蓄電池。

【請求項 7 0】

式 $Li_{1-x}MPO_4$ の組成物の粒子、纖維または皮膜を含む陰極であって、M は、一種類の遷移金属であり、粒子は約 75 nm 以下の平均最小断面寸法を有し、組成物は 0 と少なくとも 0.3 の間の x、および / または、 $0.8 < x < 1$ の組成範囲にわたって安定な固溶体を示すと共に、前記組成物は少なくとも約 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有するところの、陰極と；

陽極と；

陽極と陰極とに接触し、両者を分離する電解質と；
 陰極と電子的に連通する陰極集電子と；
 陽極と電子的に連通する陽極集電子と、を含む高出力蓄電池であって、
 少なくとも約 100 Wh / kg (205 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 500 W / kg (1000 W / L) の比出力を示す蓄電池。

【請求項 7 1】

少なくとも約 90 Wh / kg (180 Wh / L) の比エネルギーで少なくとも約 1300 W / kg (2500 W / L) の比出力を示す請求項 7 0 記載の高出力蓄電池。

【請求項 7 2】

請求項 1 に記載のリチウム遷移金属リン酸塩材料を脱リチウム化および部分的に再リチウム化する工程を含む電気化学エネルギーの使用法であって；

5 C - 表示放電で蓄電池を放電し、次いで再充電する工程を有し、容量で 80 % 減少する前に前記蓄電池が少なくとも 1000 回のサイクル寿命を有する電気化学エネルギーの使用方法。