

(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2012-508429

(P2012-508429A)

(43) 公表日 平成24年4月5日 (2012. 4. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1	4 G O O 2
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6	4 G O 4 8
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 3	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-530567 (P2011-530567)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009. 10. 6)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年5月30日 (2011. 5. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2009/051312
 (87) 国際公開番号 W02010/043884
 (87) 国際公開日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)
 (31) 優先権主張番号 0818758.5
 (32) 優先日 平成20年10月14日 (2008. 10. 14)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 507194084
 アイティーアイ・スコットランド・リミテッド
 イギリス国グラスゴー・ジー2・6エイチ
 キュー, ウォータールー・ストリート・
 50, アトリウム・コート
 (74) 代理人 110001302
 特許業務法人北青山インターナショナル
 (72) 発明者 バーカー, ジェレミー
 イギリス オックスフォードシャー州 オー
 エックス7 6イーエイチ, チッピング
 ノートン, シップストン・アンダーウィッ
 チウッド, ホームファームクロース 10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有遷移金属硫化物化合物

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物を提供するものであり、炭素の粒子がリチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散する。

【選択図】図1

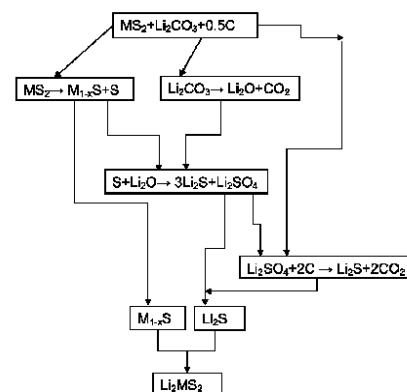


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、
前記炭素の粒子が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散していることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、
前記炭素の粒子が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散しており、

さらに、前記炭素の粒子の分散が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の合成の際に達成されることを特徴とする組成物。

10

【請求項 3】

前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物が、化学式 $Li_{2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ であって $x = 0$ 乃至 1.5 、 $y = 0$ 乃至 1 ； $z = 0$ 乃至 1 であり、 A は、銀 (Ag)、ナトリウム (Na)、銅 ($Cu(I)$) 及びカリウム (K) の 1 又はそれ以上から選択され、 M は、1 又はそれ以上の遷移金属の一般的表現であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物の遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛の 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルの 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物が、化学式 $Li_{2-x-y}A_yFeS_2$ であって $x = 0$ 乃至 1.5 、 $y = 0$ 乃至 1 であり、 A は、銀 (Ag)、ナトリウム (Na)、銅 ($Cu(I)$) 及びカリウム (K) の 1 又はそれ以上から選択されることを特徴とする組成物。

30

【請求項 7】

前記炭素の粒子が、加熱の際に炭素源を作り出すのに適した炭素質材料に由来することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

粉末状の請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

さらに、1 又はそれ以上の鉱化剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記 1 又はそれ以上の鉱化剤が、アルカリ金属ハロゲン化物を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

40

【請求項 11】

電極の製造時における請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【請求項 12】

カソードの製造時における請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【請求項 13】

さらに、前記リチウム含有遷移金属硫化物 - 炭素組成物とスラリー又はペーストを形成するための溶剤とともに使用される結合剤を含むことを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の電極。

【請求項 14】

50

1又はそれ以上の溶剤が、非極性の低分子量の炭化水素溶剤を含むことを特徴とする請求項13に記載の電極。

【請求項15】

リチウムイオン電池で、対電極及び電解質とともに使用されることを特徴とする請求項13又は14に記載の電極。

【請求項16】

低電圧の充電式バッテリー電源で、対電極及び電解質とともに使用されることを特徴とする請求項13、14又は15に記載の電極。

【請求項17】

請求項1乃至10のいずれか1項に記載のリチウム含有遷移金属硫化物 - 炭素組成物を
含むカソードを具えることを特徴とするリチウムイオンバッテリー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム含有遷移金属硫化化合物を含む組成物、セル又は電池における及びリチウムイオンセル又は電池の電極材料におけるこのような組成物の使用、及び市販用の製品におけるこのようなセル又は電池の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、アノード（負電極）と、カソード（正電極）と、電解質材料とを具える二次電池である。それは、及びカソード間のリチウムイオンの移送によって動作し、金属リチウムを含むことを特徴とするリチウム電池とは異なる。リチウムイオン電池は、現在のところ最も一般的に使用されるタイプの再充電可能な電池であり、一般にアノードが、例えばコークス又はグラファイト形式の炭素といった挿入材料を具える。リチウム含有挿入材料を具えるカソードを用いて電気活性な結合が形成される。典型的なリチウム挿入材料は、リチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（ LiNiO_2 ）及びリチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）である。その初期状態では、このようなタイプのセルは充電されていないため、電気化学エネルギーを送出し、リチウム含有カソードからアノードにリチウムを移送してセルが充電される。放電時に、リチウムイオンがアノードからカソードに戻るよう移送される。後の充電及び放電動作が、電池の寿命の間に、カソード及びアノード間を行ったり来たりするようリチウムイオンを移送させる。リチウム充電式電池の近年の開発の概要及び考えられる利点が、*Journal of Power Sources* 2007, 06, 154においてTsutomu Ohzuku及びRalph Broddによって与えられている。

20

30

【0003】

都合の悪いことに、リチウムコバルト酸化物は比較的高価な材料であり、ニッケル化合物は合成するのが難しい。リチウムコバルト酸化物及びリチウムニッケル酸化物でできたカソードは、セルの充電容量がその理論的容量よりも著しく小さいという不利益な点だけではない。その理由は、リチウムの1よりも小さい原子単位が電気化学反応に携わるということである。さらに、初期の充電動作の間に初期容量が減少し、各充電サイクルの間にさらに減少する。従来技術である米国4,828,834は、主として LiMn_2O_4 から成るカソードの使用を通して容量損失を制御することを試みている。一方、米国第5910382号は、 LiMPO_4 といった、Mを少なくとも1の第一列遷移金属とするリチウムを混ぜた金属材料を用いた別の方法を記載している。好適な化合物は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、及び LiNiPO_4 及び $0 < x < 1$ とした場合 $\text{Li}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ といった混合遷移金属化合物を含んでいる。

40

【0004】

リチウムイオン再充電式電池は、特にリチウムコバルト酸化物のケースにおいて、リチウム電極材料を提供するための法外なコストによって限定される。結果として、現状にお

50

いて商業化が、携帯式コンピュータ及び携帯電話といった高質な適用例に制約される。しかしながら、例えば、電気自動車の電源といったより広い市場へのアクセスを得ることが高く望まれており、リチウムイオン電池の高い性能を維持するが、同時に製造するのが安価な材料を作り出すことが近年進行している。このような目的に達するために、例えば、日本国公開番号 10208782 及び Solid State Ionics 117 (1999) 273-276 において、カソード材料として硫化物を酸化物の代わりに使用し得ることが示唆されている。多くの硫化物の使用は、対応する酸化物と比較した場合にあまり高い電圧を得ることができないが、グラム当たりのミリアンペア時で測定される硫化物ベースのカソードの容量は、約 3 倍高くすることができる。このようなことに基づいて、硫化物ベースのカソードが、酸化物に対応するものと比較した場合、リチウム金属アノードに対して電池に関するカソードのエネルギー密度の観点から約 1.5 倍の全体的な利益を達成し、これらの硫化物の使用が非常に魅力的な提案となる。例えば、リチウムイオン硫化物のケースでは、リチウム金属アノードに対して 2.2 V の平均動作電圧により 400 mAh g⁻¹ の理論的容量を得る。

【0005】

このように、リチウム含有遷移金属硫化物は、上記のリチウム金属酸化物に対して有用な代替材料であり、リチウムイオン硫化物は既に、例えば米国 7018603 といった特許文献に二次電池の有用なカソード材料として記載されている。リチウム含有遷移金属硫化物の商業化は、それらの製造コストに大きく依存するであろう。リチウムイオン硫化物の特定の例を挙げると、このような材料を作製するための従来のプロセスは、硫化リチウム (Li₂S) 及び硫化鉄 (FeS) が十分に混合され不活性雰囲気の下で約 800 °C に加熱される固相反応を介している。出発原料である硫化鉄 (FeS) 及び二硫化鉄 (FeS₂) は、天然の材料として見つけれられるように比較的高価ではなく、地面から掘り出される。しかしながら、その反応プロセスの顕著な欠点は、他の出発原料である Li₂S が高価だけではなく、非常に感湿であることである。特に後者の問題は、複雑さ、そしてこれにより特に大量の製品のための出発原料を保存且つ取り扱うためのコストに明らかな影響を持つ。さらに、このような反応の速度論が、非常に遅く反応を終了するのに最大で 1 ヶ月かかるとして米国 7018603 に報告されているため、このようなルートはエネルギーコストの観点から非常に好ましくないと考えられ、電極材料の製品として商業的に実現可能ではない。

【0006】

リチウム含有遷移金属硫化物を作製するための代替的なルートとして、米国 7018603 が、高い温度 (450 °C 乃至 700 °C が一般的である) で熔融塩又は熔融塩の混合物を含む反応媒体の中で FeS とした遷移金属硫化物と硫化リチウムとを反応させることを開示している。好適な熔融塩はハロゲン化リチウムである。このような反応は良好な速度で進行する一方、依然としていくつかの問題を有する。第 1 に、出発原料として Li₂S を使用する使用するという事実により、上述のような取り扱い及び保存の問題が生じる。第 2 に、溶媒抽出以外で反応媒体 (1.5 モルの過剰で使用される熔融ハロゲン化リチウム) を所望の反応製品と分けるのが非常に困難であり、このようなタイプの抽出はコストがかかる。さらに、8 % の反応媒体の厳密な精製の後でさえ、塩が依然として反応製品の中に存在し、このようなレベルの不純物は、リチウムイオン硫化物のグラム当たりの充電性能に悪影響を及ぼす。

【0007】

リチウム遷移金属硫化物を作製する上記のような合成ルートに関する問題を仮定すると、安価且つ感湿の出発原料に依存し、クリーンな生成物を製造するための単純なエネルギー効率反応法を含むさらなる代替的なルートを見つけるのが大いに望ましい。

【0008】

このため、別の特許出願 (以下、「第 1 の特許出願」) では、本出願と同じ優位性を主張しており、その出願はリチウム含有遷移金属硫化物を製造する方法を主張し、この方法は、a) 少なくとも 1 の遷移金属をリチウム含有化合物と混合するステップと; b) 遷移

10

20

30

40

50

金属硫化物からの硫黄を発生をもたらすよう得られた混合物を加熱するステップと； c) 得られたリチウム含有遷移金属硫化物を生成させるための時間を十分に取るステップと； を具えており、硫黄が、リチウム含有化合物との反応のための反応容器の中に保持され、さらに、リチウム含有化合物が、酸化リチウム、炭酸リチウム、無水水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、シュウ酸リチウム及び硝酸リチウム及び加熱ステップの際のこれらのリチウム含有化合物の前駆体である金属の 1 又はそれ以上のから選択される。この第 1 の特許出願の方法によって作製された遷移金属硫化物は、化学式 $L i_{2-x-y} A_y F e_{1-z} M_z S_2$ であって $x = 0$ 乃至 1.5 、好適には $x = 0$ 乃至 1 であり、さらに好適には $x = 0$ 乃至 0.5 であり、特に好適には $x = 0$ 乃至 0.3 であり； $y = 0$ 乃至 1 ； $z = 0$ 乃至 1 であり、A は、銀 (Ag)、ナトリウム (Na)、銅 (Cu (I)) 及びカリウム (K) の 1 又はそれ以上から選択され、M は、1 又はそれ以上の遷移金属の一般的表現である。好適なリチウム含有化合物は、酸化リチウム及び / 又は酸化リチウムの前駆体である 1 又はそれ以上の材料を含んでいる。酸化リチウムの前駆体材料は、第 1 の特許出願の方法の加熱ステップの際に酸化リチウムを与えるよう分解する。また、加熱ステップの際に、遷移金属硫化物が分解して硫黄を放出し、リチウム含有化合物と反応して、リチウム含有遷移金属硫化物を生成するのに要する遷移金属、硫黄及びリチウム含有化合物をその場で形成するのが有利な点である。

10

【0009】

本出願人は、歩留まり及び反応効率を改善するために、第 1 の特許出願の方法が非酸化雰囲気及び / 又は還元条件の下で実施される場合に大いに都合がよいことが分かっている。良く使用される非酸化雰囲気及び / 又は還元条件の多くを使用し得るが、好適な例は、一酸化炭素、水素、改質ガス (水素と窒素との混合物)、硫化水素、メタン及び他の気体状アルカンの 1 又はそれ以上の還元ガスを含んでいる。また、炭素といった 1 又はそれ以上の還元剤を単独で又は還元ガス及び / 又は非酸化雰囲気と組み合わせて使用し得る。第 1 の特許出願に係る方法では、還元条件が遷移金属イオンの酸化状態を減少させないのが大いに好ましい。

20

【0010】

第 1 の特許出願で使用される理想的な反応温度は、一方では、利用し得るように遷移金属硫化物を分解させて硫黄を放出するのに十分な温度であり、リチウム含有化合物との反応に関して適切な温度である。他方、反応温度は分解が急速に生じるほど、そして硫黄に関してはこのような反応が生じる前に喪失する可能性があるほど高くすべきではない。後者の状況では、高い温度を使用する場合、例えばゼロ酸化又は金属状態への遷移金属イオンの過還元による不純物のレベル及び数もまた増加することが分かる。このため、使用される実際の温度は、選択する出発原料：遷移金属硫化物及びリチウム含有化合物の少なくとも一方に依存する。一般的な規則として、反応温度は都合の良いことには 500 乃至 1500 であり、好適には 550 乃至 1500 であり、さらに好適には 550 乃至 950 であり、特に好適には 550 乃至 750 である。反応時間は、反応温度にしたがって変動し、温度が高くなるほど反応が速くなる。例として、所望のリチウム含有遷移金属硫化物を生成する適切な反応温度 / 時間のプロファイルが、 650 で 12 時間の反応混合物を含んでいる。代替的に、 950 で 4 時間、反応混合物を加熱し得る。

30

40

【0011】

第 1 の特許出願の方法に使用される少なくとも 1 の遷移金属硫化物が、1 又はそれ以上の遷移金属を含む 1 又はそれ以上の硫化物化合物を含んでいる。これは、一及び / 又は二硫化物の使用とともに、硫化物における単体及び / 又はいくつかの遷移金属の混合物の使用を含んでいる。特に、適切な遷移金属は、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選択される 1 又はそれ以上を含んでいる。鉄を含む硫化物が最も好適な遷移金属硫化物である。

【0012】

出発原料は、空気又は湿度感受性ではないが、これらの積極的な特質は、これらの材料の保存及び取り扱いを助け、反応生成物自身が水と反応する。このため、乾燥雰囲気且つ

50

アルゴン又は窒素といった不活性雰囲気の下でリチウム含有遷移金属硫化物を形成且つ取り扱うのが都合良い。

【0013】

適切な反応容器が、一般的にゆるいが蓋を有するガラス状炭素又はグラファイトのるつぽを含んでいるが、シールされた圧力容器もまた使用し得る。商業規模の製品として、連続的プロセス、例えば回転管状炉を使用するのが都合良いが、レトルトバッチプロセスもまた使用し得る。

【0014】

第1の特許出願に記載された反応は固相状態であり、これは全ての反応が固体形式であり溶剤といった反応媒体を使用しないことを意味する。反応物は、ボールミルを用いてまず磨り潰されて、直接的に使用され又はペレットにまずプレスされる微粉末を形成する固体材料である。

【0015】

以下に説明するように、本出願人は、第1の特許出願の方法が炭素の存在下で出発原料を加熱することを含む場合に、反応生成物の特性に驚異的な利点を見付けており、このような反応は「炭素支援」プロセスと称される。炭素は、他の還元状態の提供手段と同じように、反応プロセスの間に副反応を形成する硫酸リチウム (Li_2SO_4) を硫化リチウム (Li_2S) に還元するのに有用であり、続いて硫化リチウムは、遷移金属硫化物と反応して所望のリチウム含有遷移金属硫化物を生成する。このようなプロセスにおける還元状態は、遷移金属イオンの酸化状態を直接的に還元しないことが大いに望ましい。任意の量の炭素を使用し得るが、反応生成物中の顕著な不純物となるのを防ぐために、多く使用し過ぎないことが有用である。それでもやはり、反応生成物に存在する少なくとも少量の炭素に関しては、目的とする材料の導電率に顕著な利点であることが分かっている。さらに、目的とするリチウム含有遷移金属硫化物材料のサンプルに後で加えられるに過ぎないのとは対照的に、本発明の炭素支援反応プロセスからの残りである炭素において得られるさらなる特別な利点がある；炭素支援プロセスの際に、炭素がリチウム含有遷移金属硫化物生成物と相当密接に混合される。「密接に」として説明される混合の度合いは、炭素を使用する場合に実現される物理的な混合とは対照的に化学的なものに関係し、少なくとも一部において、第1の特許出願のプロセスで還元条件を与える。このような「密接な」混合は、そもそもボールミル又は他の物理的混合装置を用いて実現される混合の程度とは全く相違する。特に、本発明の炭素支援プロセスにおいては、炭素がリチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散する。

【0016】

このように、本発明は、少なくとも1のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物を提供し、炭素の粒子が少なくとも1のリチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散する。

【0017】

第1の特許出願の方法で使用される反応出発原料は、一般に、遷移金属硫化物のモル数、リチウム含有材料におけるリチウムイオンのモル当量及び1又はそれ以上の還元剤のモル数の比が、1:0.5乃至4:0乃至5である。出発原料の好適な比率は、すなわち、遷移金属硫化物:リチウム含有化合物によって供給されるリチウムのモル当量:1又はそれ以上の還元剤のモル数は、1:0.5-2:0.25-5、さらに好適には1:0.5-1:0.25-0.5である。炭素支援プロセス、すなわち本発明の組成物を生成するよう使用し得るプロセスのケースでは、最も好適な反応物の比は、すなわち、遷移金属硫化物:リチウム含有化合物によって供給されるリチウムのモル当量:炭素は、1:1:0.5である。

【0018】

一般的規則として、還元ガス及び/又は還元剤を使用する場合、少量の炭素を要する。

【0019】

使用される炭素は、電極形成に一般的に使用される例えば Super P, Denka

10

20

30

40

50

Black, Ensaco等といった高い比表面積の炭素を使用するのが好ましいが、例えば、グラファイト、チャコール、カーボンブラックといった適切な形式である。

【0020】

炭素の代替的供給源は、例えば、酢酸リチウム、デキストリン、デンプン、小麦粉のセルロース性物質又は又はスクロース又はポリエチレン、ポリエチレングリコール、酸化ポリエチレン、及びエチレンプロピレングムといった高分子材料といった有機材料の熱分解によって適切な炭素質材料からその場で (in situ) 得られる。実際には、熱分解が有害な副生成物の生成を含まない場合には、大部分の炭素含有材料を使用し得る。

【0021】

第1の特許出願の方法によって生成される目的とするリチウム含有遷移金属硫化物化合物は、一般に、生成物のモル当たり2原子未満のリチウムを含むものと考えられている。

1.72原子のリチウムが一般的な数字であるが、実際の数は、反応温度及び加熱ステップの継続時間及び準備される特定のリチウム含有遷移金属硫化物化合物に依存する。

【0022】

形成される不純物の量を減少させ、第1の特許出願の方法の反応状態を最適化するために、鉱化剤としても知られている溶剤を反応混合物に添加することが都合良いことが分かっている。溶剤又は鉱化剤は、通常、セラミック産業で使用され、反応温度を低くし反応時間を短くする。塩化ナトリウム、ホウ砂、塩化リチウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、ホウ化リチウム及び炭酸ナトリウムといった鉱化剤が知られている。特にアルカリ金属ハロゲン化物といった非常に少量の鉱化剤を使用する場合、不純物が低い高度な結晶度を呈するリチウム含有遷移金属硫化物生成物を得る。任意のハロゲン化アルカリ金属を使用し得るが、塩化リチウム及びヨウ化リチウムが最も好適である。代替的に、炭酸ナトリウム及び塩化ナトリウムを使用し得るが、このようなケースでは、目的とする生成物に少なくともなんらかのリチウムのナトリウムとの置換が生じる可能性がある。本発明で有用であると考えられる鉱化剤の量は、1乃至5重量%の出発原料であり、好適には1乃至3重量%、さらに好適には1重量%の出発原料である。

【0023】

典型的な電極は、94%のリチウム含有材料、3%の結合剤及び3%の炭素含有材料を含んでいる。リチウム含有材料は、好適には、少なくとも1のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であり、炭素粒子が、リチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルに分散している。さらに好適には、リチウム含有遷移金属硫化物は、第1の特許出願に係る方法に関連して上記された炭素支援プロセスを用いて作られる。

結合剤は、結合剤として使用するのに適した当技術分野で知られた材料であり、通常、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、エチレンプロピレンジアミンモノマー (EPDM) のポリマー、ポリエチレンオキッド (PEO)、ポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンといった高度に不活性のポリマーである。本出願の好適な結合剤は、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) である。結合剤の重要な特徴は、リチウム含有遷移金属硫化物とのスラリー又はペーストを形成し、ひいては電流コレクタにコーティングし得ることが必要なことである。好都合なことに、溶剤と結合剤とを混ぜるとコーティングし易くなる。非極性で結合剤又はリチウム含有遷移金属硫化物化合物のいずれにも反応しないならば、さらには乾燥しているならば、どのような溶剤も使用し得る。望ましくは、溶剤は適度に揮発性であり室温でその除去がし易いことである。適切な溶剤は、特に塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素といった低分子量のハロゲン化化合物又はシクロヘキサン、トリメチルベンゼン (TMB)、トルエン、及びキシレンといった低分子量の物質、又はメタノールといった低分子量のアルコール、及びこれらの化合物を有している。トリメチルベンゼンは、好適な溶剤である。

【0024】

また、結合剤/溶剤/リチウム含有遷移金属硫化物スラリー/ペーストは、結合剤の特性を改善するよう構成された添加剤を有している。選択される添加剤は、結合剤、リチウム含有遷移金属硫化物及び電解質と自然に結合することができ、完成したセルの性能に影響

10

20

30

40

50

響を及ぼしてはならない。

【0025】

少なくとも1のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含み、好適には第1の特許出願の方法によって生成される第1の発明に係る組成物は、例えば、携帯電話、車両、ノート型コンピュータ、コンピュータゲーム、カメラ、CD及びDVDプレーヤ、ドリル、ドライバ及び懐中電灯及び他の携帯式器具及び適用例といった低電圧の充電式電池の電源を使用する場合に様々な適用例で有用である。

【0026】

このような適用例で本発明のリチウム含有遷移金属硫化物/炭素の組成物を使用するために、それらを電気化学電池に構成することが必要である。このような電池を作製する様々な方法が文献に記載されているが、1つの特に有用な例はEP 1 295 355 B 1に記載されている。このケースでは、複数のアノード板及び複数のカソード板を含み、それぞれが例えばアノード板のグラファイト及びカソード板の本発明に係るリチウム含有遷移金属硫化物/炭素組成物といった各挿入材料を具える電気化学電池が組み立てられる。特にこの方法は、交互に積層される個々の分離したカソード板及び個々の分離したアノード板の積層体であって、それぞれが金属の電流コレクタに結合された各イオン挿入材料の層を具える積層体を形成するステップと、ジグザグ状に一連の板の間に連続的なセパレータ/電解質層を挟むステップとを含んでいる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

ここで、以下の図面を参照して例として本発明を詳細に説明することとする。

【0028】

【図1】図1は、第1の特許出願のプロセスに関する反応全体の概略を示しており、リチウム含有化合物として炭酸リチウムを使用する。このようなケースでは、酸化リチウムへの炭酸リチウムの熱分解によって反応が進行し、続いて、炭酸リチウムと遷移金属硫化物及び炭素から発生する硫黄との反応により硫酸リチウムを生成し、続いて遷移金属硫化物と反応して、リチウム含有金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散する炭素粒子を含む目的とするリチウム含有遷移金属硫化物組成物を生成する。

【図2】図2は、本発明に係る組成物を生成する例1にしたがって作製された化学式 $Li_{2-x}FeS_2$ の化合物に関する複数の一定電流のサイクリングデータを示す。

【図3】図3は、本発明に係る組成物を生成する例2にしたがって作製された化学式 $Li_{2-x}FeS_2$ の化合物に関する複数の一定電流のサイクリングデータを示す。

【図4】図4は、それぞれ、例1、2及び3にしたがって作製された化学式 $Li_{2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ 中の0重量%、1重量%及び3重量%の塩化リチウム鉱化剤の純度及び結晶構造に関する効果を示すために一連の重ね合わせたX線回折スペクトルを示す。

【図5】図5は、例1及び4に記載された本発明の方法にしたがって作製された $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物の純度に関する炭素の効果を示すために一連の重ね合わせたX線回折スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0029】

a) 還元条件を与える還元剤を用いて化学式 $Li_{2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ を具えた化合物を作製するための一般的な実験室レベルの方法

リチウム含有化合物、遷移金属硫化物及び還元剤を秤量してボールミルポットの中に入れ、200-350rpmの速さで前駆体混合物の大きさに応じてこの混合物を1乃至12時間ミリングする。そして、前駆体混合物を、ペレット化し、蓋付きのガラス状炭素るつぼの中に入れる。炭素るつぼを不活性ガスのゆっくりとした流の下で炉の中に入れ、1乃至12時間以上1分当たり1乃至10 の速さで500乃至1500 に加熱する。るつぼにより、不活性ガス流下で冷却が可能となり、グローブボックスの中に直接的に移す。得られる生成物を乳棒と乳鉢を用いて磨りつぶした後、ボールミルを用いてより細かく

10

20

30

40

50

ミリングする。そして、リチウム含有遷移金属硫化物 X 線回折及び / 又は電気化学的方法を用いて分析する。上記のプロセスを実行するための適切な炉は、グラファイトで裏打ちした回転炉、レトルト炉又は固定された管状炉である。

【0030】

b) 還元条件を与える還元ガスを用いて化学式 $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ を具えた化合物を作製するための一般的な実験室レベルの方法

リチウム含有化合物、遷移金属硫化物を秤量してボールミルポットの中に入れ、200 - 350 rpm の速さで前駆体混合物の大きさに応じてこの混合物を 1 乃至 12 時間ミリングする。そして、前駆体混合物をペレット化し、蓋付きのガラス状炭素るつぼの中に入れる。炭素るつぼを還元ガスのゆっくりとした流れの下で炉の中に入れ、1 乃至 20 時間以上 500 乃至 800 に加熱する。るつぼにより、不活性ガス流下で冷却が可能となり、グローブボックスの中に直接的に移され、上述のような処理及び分析が行われる。

10

【0031】

$\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ (x、y 及び z が上述のとおりである) 具えた化合物を、以下の表 1 でまとめられる実施例 1 乃至 8 にしたがって調整した。

表 1

例	リチウム含有化合物	遷移金属硫化物	還元条件	鉱化剤	反応条件 温度/時間
1	Li ₂ CO ₃ (111g; 1.5モル)	FeS ₂ (179g; 1.5モル)	炭素 Denka Black (9g; 0.75モル)	なし	135 °C 2時間 900 °C 2時間 3°min ⁻¹
2	Li ₂ CO ₃ (111g; 1.5モル)	FeS ₂ (179g; 1.5モル)	炭素 Denka Black (9g; 0.75モル)	LiCl (2g;1wt%)	135 °C 2時間 750 °C 2時間 3°min ⁻¹
3	Li ₂ CO ₃ (111g; 1.5モル)	FeS ₂ (179g; 1.5モル)	炭素 Denka Black (9g; 0.75モル)	LiCl (6g;3wt%)	135 °C 2時間 750 °C 9時間 3°min ⁻¹
4	Li ₂ CO ₃ (5.53g; 0.075モル)	FeS ₂ (8.99g; 0.075モル)	なし	なし	135 °C 2時間 750 °C 9時間 3°min ⁻¹
5	Li ₂ CO ₃ (111g; 1.5モル),	FeS ₂ (179g; 1.5モル)	炭素 Denka Black (9g; 0.75モル)	Na ₂ CO ₃ (0.79g;0.01モル), LiCl (2g; 0.05モル)	135 °C 2時間 750 °C 9時間 3°min ⁻¹
6	Li ₂ CO ₃ (111g; 1.5モル)	CoS ₂ (179g; 1.5モル)	炭素 Denka Black (9g; 0.75モル)	なし	135 °C 2時間 800 °C 9時間 3°min ⁻¹
7	Li ₂ CO ₃ (73.89g; 1モル)	FeS ₂ (119.98g; 1モル)	H ₂ /N ₂ 混合物	なし	500-800 °C 1-20 時間 保持
8	Li ₂ CO ₃ (73.89g; 1モル)	FeS ₂ (119.98g; 1モル)	一酸化炭素	なし	500-800 °C 1-20 時間 保持

10

20

30

40

【 0 0 3 2 】

本発明にしたがって作製される $\text{Li}_{2-x-y}\text{A}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{S}_2$ 化合物の特性を判定するための一般的な手順

小さな袋状のセルを用いて材料を初めにテストした。一方側のアルミニウムのセル及び他方の側のニッケルのタグを小袋の縁でシールし、1層のLi/Niセパレータ及びカソードコーティングを作製し、2つのタグ間で小袋の中に挿入した。電解質をセパレータ上にピペットで取り、そして小袋の端部を真空封入した。10 mA g⁻¹の速さを用いて2.65 V及び1.45 Vの電圧リミット間でMACCOR上で一定の電流テストを実施した。

【 0 0 3 3 】

50

X線回折データの判定

銅の $K_{\alpha 1}$ 及び $K_{\alpha 2}$ 源を用いたS I E M A N S D 5 0 0 0を用いて、粉末X線回折データを得た。サンプルをシールするP e r s p e x ドームから成る空気感受性ホルダの中にサンプルを置くことで、データ収集の間の材料の分解を防止した。 $10 - 80^{\circ} 2\theta$ の4時間にわたる位相分析データを収集する一方、13時間にわたる $10 - 90^{\circ} 2\theta$ の高品質のデータを収集した。

【0034】

実施例1を用いて作製した $Li_{2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ 化合物の容量の判定

実施例1で合成された生成物に存在する主要な相が、 $Li_{2-x}FeS_2$ と分かり、X線回折で低いレベルの不純物が観察された。図2に図示するように、上述の一般的な試験手順を用いた生成物に関する一定の電流データを得た。特に、 10 mA g^{-1} の電流で室温における 2.65 V 及び 1.45 V の電圧限界間のリチウム金属アノードに対する電解質及び循環としてEC:EMCが20:80での1.2MのLiPF₆を用いて多数の一定電流サイクルデータを得た。リチウムに対して 290 mA h g^{-1} の初期の充電能力が観察された。次のサイクルで 320 mA h g^{-1} の可逆の容量が観察された。

10

【0035】

$Li_{2-x}FeS_2$ の調整の際の1重量%鋳化剤の効果の試験

実施例2にしたがって作製された $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物は、この化学式において1重量%のLiCl鋳化剤を含んでいる。 $Li_{2-x}FeS_2$ の容量に関する鋳化剤の効果は、図3に示す一定電流サイクリングデータによって表されている。このサイクリングデータは、上記の一般的な手順を用いて得られ、電解質としてEC:EMCが20:80において1.2MのLiPF₆を用いており、 10 mA g^{-1} の電流で室温において 2.65 V 及び 1.45 V の間で電圧変動するようリチウム金属についてサイクルさせている。対リチウムの 290 mA h g^{-1} の初期の充電容量及び 320 mA h g^{-1} の放電容量が観察された。 320 mA h g^{-1} の可逆的容量が連続的な6サイクルにわたって観察される。また、図2に示すように、合成されていない試料と比較して、塩化リチウム鋳化剤を用いて作製された試料で極性のわずかな減少が観察された。

20

【0036】

$Li_{2-x}FeS_2$ の調整の際の3重量%の鋳化剤に対する0重量%、1重量%の添加の効果の比較

実施例1、2及び3にしたがって作製された $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物は、鋳化剤として0重量%、1重量%及び3重量%の塩化リチウムをそれぞれ含んでいた。

30

【0037】

図4は、 $Li_{2-x}FeS_2$ に関する反射についての計算上の位置を示す3つのグラフの下部のパターンを示す。LiClの添加剤のレベルが増加すると、 $Li_{2-x}FeS_2$ の反射ピークが鋭く現れるが、これは大きな粒径を示しており、 20° の 2θ 領域では不純物のピークがあまりみられない。3重量%のLiCl含有材料では、不純物として低いレベルのLiClが観察され、3重量%のLiCl含有材料の容量データは、不純物として存在するLiClにより減少する。このような容量の減少は、1重量%のLiClで作製した $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物では観察されない。

40

【0038】

$Li_{2-x}FeS_2$ 化合物の不純物に関する炭素レベルの効果の判定

実施例4の $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物をアルゴン雰囲気中で炭素なしで作製し、上記のような概略の一般的手順を用いてX線回折データを観察した。実施例1の化合物について同様なX線データを取得し、これらの結果を図5に示す。グラフの下側のピークは、 $Li_{2-x}FeS_2$ についての計算上の位置を示す。1:1:0.5(実施例1)の比の硫化鉄、炭酸リチウム中のリチウムイオンの量、及び炭素を含む試料が、炭素なしの化合物(実施例4)と比較して低い不純物レベルを示している。炭素なしで作製した試料は、反射ピークの上方にそれぞれ 2θ 及び 2θ で示す不純物である Li_2SO_4 及びFeSを示している。これらの結果は、存在する炭素なしで $Li_{2-x}FeS_2$ 化合物を作製し得るが、 Li_{2-x}

50

SO_4 及び FeS の不純物相が存在していることを示している。(例えば、炭素といった)還元剤の重要な特徴は、残存している FeS が硫化リチウムと反応して図1に示す反応の概略に記載された目的とする $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ 化合物を形成し得るように、 Li_2SO_4 を Li_2S に還元することである。

【図1】

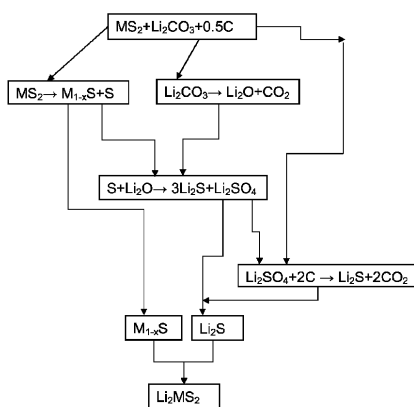


Figure 1

【図2】

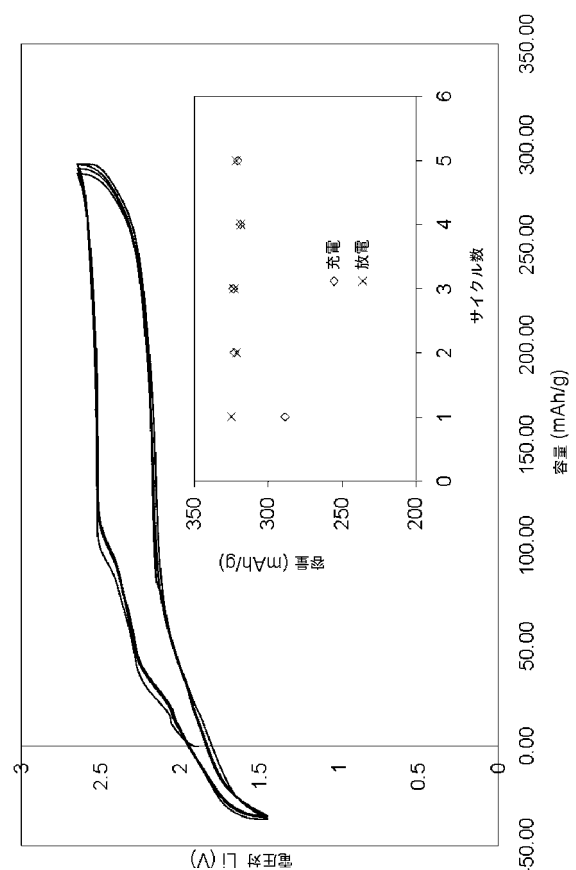


Figure 2

【 図 3 】

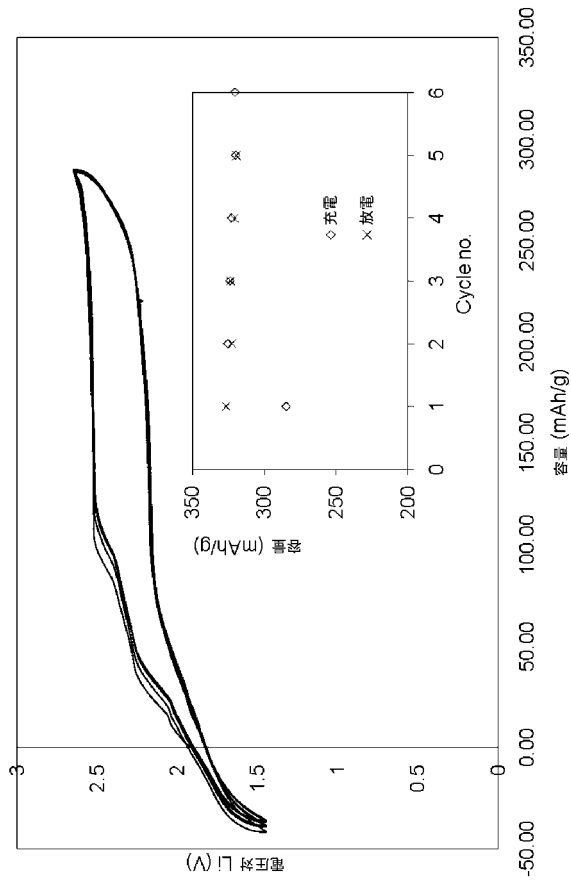


Figure 3

【 図 4 】

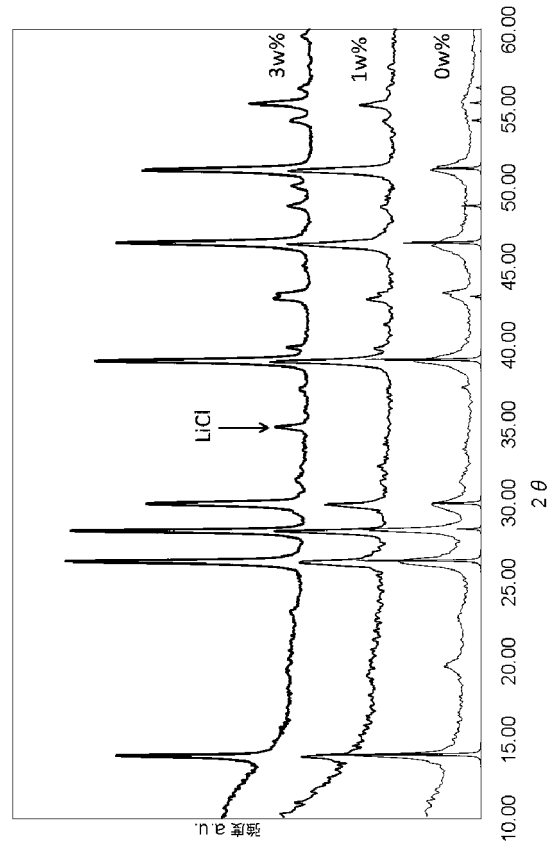


Figure 4

【 図 5 】

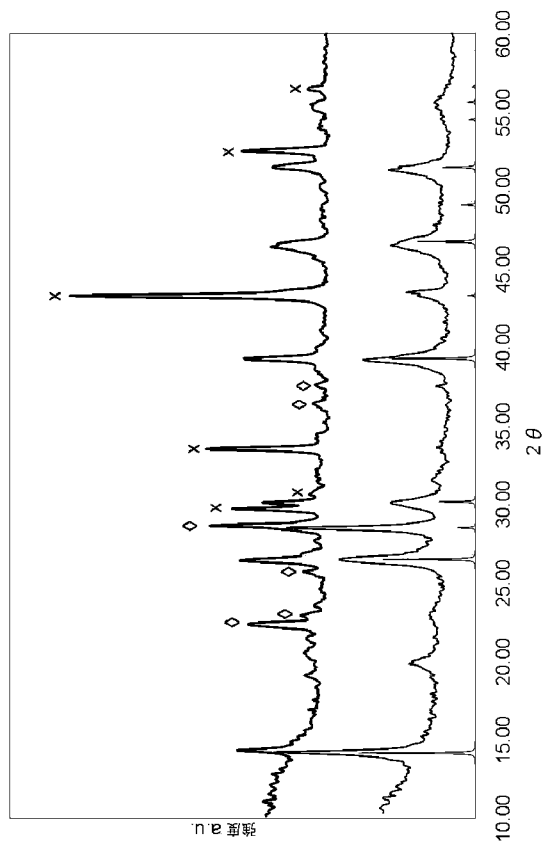


Figure 5

【手続補正書】

【提出日】平成23年6月27日(2011.6.27)

【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】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、
前記炭素の粒子が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散していることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、
前記炭素の粒子が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の個々の粒子に顕微鏡レベルで分散しており、

さらに、前記炭素の粒子の分散が、前記リチウム含有遷移金属硫化物の合成の際に達成されることを特徴とする組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物が、化学式 $Li_{2-x-y}A_yFe_{1-z}M_zS_2$ であって $x = 0$ 乃至 1.5 、 $y = 0$ 乃至 1 ； $z = 0$ 乃至 1 であり、 A は、銀 (Ag)、ナトリウム (Na)、銅 ($Cu(I)$) 及びカリウム (K) の 1 又はそれ以上から選択され、 M は、1 又はそれ以上の遷移金属の一般的表現であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物の遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛の 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物の前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅又は亜鉛の 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルの 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルの 1 又はそれ以上を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】

少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物及び炭素を含む組成物であって、前記少なくとも 1 のリチウム含有遷移金属硫化物が、化学式 $Li_{2-x-y}A_yFeS_2$ であって $x = 0$ 乃至 1.5 、 $y = 0$ 乃至 1 であり、 A は、銀 (Ag)、ナトリウム (Na)、銅 ($Cu(I)$) 及びカリウム (K) の 1 又はそれ以上から選択されることを特徴とする組成物。

【請求項 9】

前記炭素の粒子が、加熱の際に炭素源を作り出すのに適した炭素質材料に由来することを特徴とする請求項 1、2 又は 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

粉末状の請求項 1、2 又は 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

さらに、1又はそれ以上の鋳化剤を含むことを特徴とする請求項1、2又は8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】

前記1又はそれ以上の鋳化剤が、アルカリ金属ハロゲン化物を含むことを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項13】

電極の製造時における請求項1乃至12のいずれか1項に記載の組成物の使用。

【請求項14】

カソードの製造時における請求項1乃至13のいずれか1項に記載の組成物の使用。

【請求項15】

さらに、前記リチウム含有遷移金属硫化物 - 炭素組成物とスラリー又はペーストを形成するための溶剤とともに使用される結合剤を含むことを特徴とする請求項13に記載の電極。

【請求項16】

1又はそれ以上の溶剤が、非極性の低分子量の炭化水素溶剤を含むことを特徴とする請求項15に記載の電極。

【請求項17】

リチウムイオン電池で、対電極及び電解質とともに使用されることを特徴とする請求項15に記載の電極。

【請求項18】

低電圧の充電式バッテリー電源で、対電極及び電解質とともに使用されることを特徴とする請求項15に記載の電極。

【請求項19】

請求項1又は2に記載のリチウム含有遷移金属硫化物 - 炭素組成物を含むカソードを具備することを特徴とするリチウムイオンバッテリー。

【請求項20】

請求項3に記載のリチウム含有遷移金属硫化物 - 炭素組成物を含むカソードを具備することを特徴とするリチウムイオンバッテリー。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2009/051312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/58	C01G3/00	C01G9/00
C01G51/00	C01G53/00	H01M4/02
ADD.		
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 C01G		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 018 603 B2 (RITCHIE ANDREW G [GB] ET AL) 28 March 2006 (2006-03-28) cited in the application column 1, lines 10-12 column 2, lines 1-10, 51-61 column 3, lines 16-22, 52-64 column 4, lines 7-41	1-17
X	FR 2 493 607 A2 (COMP GENERALE ELECTRICITE [FR]) 7 May 1982 (1982-05-07) page 2, line 9 - line 35 page 1, line 14 - line 35	1-11, 13-17
X	US 4 172 926 A (BARTHOLME LOUIS G [US] ET AL) 30 October 1979 (1979-10-30) example 1 column 3, line 33 - line 51 column 2, line 15 - line 36	6-11, 13-17
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 March 2010		19/04/2010
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 Hartlieb, Ariane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2009/051312

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/089820 A1 (CANON KK [JP]; SANO HITOMI [JP]; KAWAKAMI SOICHIRO [JP]; YAMAMOTO TOMO) 21 October 2004 (2004-10-21) page 29, line 1 - page 30, line 26 -----	6-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2009/051312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7018603	B2	28-03-2006	AT 272026 T 15-08-2004
		AU 2389702 A 18-06-2002	
		CA 2436600 A1 13-06-2002	
		CN 1489553 A 14-04-2004	
		DE 60104561 D1 02-09-2004	
		DE 60104561 T2 04-08-2005	
		EP 1341724 A1 10-09-2003	
		ES 2225655 T3 16-03-2005	
		WO 0246102 A1 13-06-2002	
		JP 4188685 B2 26-11-2008	
		JP 2004522674 T 29-07-2004	
		US 2004018141 A1 29-01-2004	
FR 2493607	A2	07-05-1982	NONE
US 4172926	A	30-10-1979	NONE
WO 2004089820	A1	21-10-2004	JP 2008069015 A 27-03-2008
		US 2006062713 A1 23-03-2006	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 1 G 51/00 (2006.01)		C 0 1 G 51/00		C
C 0 1 G 49/00 (2006.01)		C 0 1 G 49/00		A

(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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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, CL, 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, PE, 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 ケンドリック , エマ
イギリス ハンプシャー州 ジュー ー 1 2 5 イーザー , オールダーショット , アッシュベール ,
エレレイコート 6 4

F ターム(参考) 4G002 AA13 AB01 AE05
4G048 AA07 AB01 AC06 AD03 AE05
5H050 AA19 BA17 CA11 CB07 DA10 EA08 GA10 HA02