

【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20年8月14日 (2008.8.14)

【公表番号】特表2004-502629(P2004-502629A)

【公表日】平成16年1月29日 (2004.1.29)

【年通号数】公開・登録公報2004-004

【出願番号】特願2002-509024(P2002-509024)

【国際特許分類】

C 0 1 G 45/00 (2006.01)

H 0 1 M 4/06 (2006.01)

H 0 1 M 4/50 (2006.01)

H 0 1 M 6/16 (2006.01)

【 F I 】

C 0 1 G 45/00

H 0 1 M 4/06 L

H 0 1 M 4/50

H 0 1 M 6/16 Z

【手続補正書】

【提出日】平成20年6月24日 (2008.6.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化マンガンの処理方法であって、

(a) ミリング媒体および反応混合物を含んでなる混合物を形成する工程 (前記反応混合物は、二酸化マンガンおよびリチウム塩を含んでなり、前記反応混合物と前記ミリング媒体の重量比は約 1 : 3 ~ 1 : 4 0 である) 、

(b) 前記ミリング媒体を含む前記反応混合物を常温で機械的に活性化させ、式 $Li_x MnO_2$ (式中、 $0.05 \leq x \leq 0.125$) を有するリチウム化された二酸化マンガン中間生成物を形成する工程
を含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 2】

(c) 前記リチウム化された二酸化マンガン中間生成物を熱処理し、式 $Li_y MnO_2$ (式中、 $0.05 \leq y \leq 0.175$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.06$) を有し、主として $-MnO_2$ 型結晶構造を有する熱処理された、リチウム化された二酸化マンガン生成物を形成する工程
をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記リチウム化された二酸化マンガン中間生成物の熱処理が温度 350 ~ 420 °C で行われる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記機械的活性化が、前記ミリング媒体で前記反応混合物を攪拌することにより達成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記リチウム塩が、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、炭酸リ

チウム、硝酸リチウム、硝酸リチウム半水和物、シュウ酸リチウム、リチウムメトキシド、および過酸化リチウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ミリング媒体が、前記機械的活性化工程の際に、二酸化マンガンのおよびリチウム塩を含んでなる前記反応混合物と反応しない、硬質の化学的に不活性な粒子を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

二酸化マンガンの処理方法であって、

(a) 硬質の粒子状ミリング媒体および実質的に乾燥した反応混合物を含んでなる混合物を形成する工程（前記反応混合物は、二酸化マンガンのおよびリチウム塩を含んでなり、前記反応混合物と前記ミリング媒体の重量比は約 1 : 3 ~ 1 : 40 である）、

(b) 前記ミリング媒体を含む前記反応混合物を常温で機械的に活性化し、式 $Li_x MnO_2$ （式中、 $0.05 < x < 0.125$ ）を有するリチウム化された二酸化マンガンの中間生成物を形成する工程、および

(c) 前記リチウム化された二酸化マンガンの中間生成物を温度 $350 \sim 420$ で熱処理し、式 $Li_y MnO_2$ （式中、 $0.05 < y < 0.175$ 、 $0.01 < 0.06$ ）を有し、主として $-MnO_2$ 型結晶構造を有する熱処理された、リチウム化された二酸化マンガンの生成物を形成する工程を含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 8】

前記機械的活性化が、前記ミリング媒体で前記反応混合物を攪拌することにより達成される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記二酸化マンガンの、ガンマ（ γ ） MnO_2 型結晶構造を有する電解二酸化マンガンの（EMD）である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記二酸化マンガンの、ガンマ（ γ ） MnO_2 型結晶構造を有する化学的二酸化マンガンの（CMD）である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記二酸化マンガンのナトリウム含有量が 500 ppm 未満である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記二酸化マンガンの平均粒子径が $10 \sim 60$ ミクロンである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

工程（c）で前記中間生成物を熱処理する前に、前記リチウム化された二酸化マンガンの中間生成物を前記ミリング媒体から分離する工程（b. 1）をさらに含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

前記リチウム塩が、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硝酸リチウム半水和物、シュウ酸リチウム、リチウムメトキシド、および過酸化リチウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 15】

前記反応混合物が、二酸化マンガンのおよびリチウム塩を、 Li / Mn 原子比 $0.05 \sim 0.18$ で含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ミリング媒体が化学的に不活性であり、前記機械的活性化工程の際に、二酸化マンガンのおよびリチウム塩を含んでなる前記反応混合物と反応しない、請求項 7 に記載の方法。

。

【請求項 17】

前記ミリング媒体が、セラミック、ガラス、金属、および重合体状材料からなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ミリング媒体が、平均直径が $0.2 \sim 5 \text{ mm}$ であるビーズ、球、円筒、棒または末端が丸い円筒の形状にある粒子を含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 19】

ケース、陽および陰極端子、リチウム金属またはリチウム合金を含んでなるアノード、非水性電解質、および熱処理された、リチウム化された二酸化マンガンを含んでなるカソードを含んでなる一次リチウム電気化学的電池であって、前記熱処理された、リチウム化された二酸化マンガが、

(a) ミリング媒体および実質的に乾燥した反応混合物を含んでなる混合物を形成し（前記反応混合物は、二酸化マンガおよびリチウム塩を含んでなり、前記反応混合物と前記ミリング媒体の重量比は約 $1:3 \sim 1:40$ である）、

(b) 前記ミリング媒体を含む前記反応混合物を常温で機械的に活性化し、式 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ （式中、 $0.05 \leq x \leq 0.125$ ）を有するリチウム化された二酸化マンガ中間生成物を形成し、

(c) 前記リチウム化された二酸化マンガ中間生成物を温度 $350 \sim 420$ で熱処理し、式 $\text{Li}_y \text{MnO}_2$ （式中、 $0.05 \leq y \leq 0.175$ 、 $0.01 \leq 0.06$ ）を有し、主として -MnO_2 型結晶構造を有する熱処理された、リチウム化された二酸化マンガ生成物を形成する

製法により製造されることを特徴とする一次リチウム電気化学的電池。