【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24年9月27日(2012.9.27)

【公開番号】特開2010-202513(P2010-202513A)
【公開日】平成22年9月16日(2010.9.16)
【年通号数】公開・登録公報2010-037
【出願番号】特願2010-132406(P2010-132406)
【国際特許分類】
Ｃ０１Ｂ　25/45　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　4/58　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　4/36　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０１Ｂ　25/45　Ｚ
Ｈ０１Ｍ　4/58　１０１
Ｈ０１Ｍ　4/36　Ａ

【手続補正書】
【提出日】平成24年8月13日(2012.8.13)
【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用陽極で使用するための少なくとも部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン電極物質であり、Li_3PO_4、$Li_4P_2O_7$、$Li_8P_8O_{24}$、$Li_6P_6O_{18}$、$LiFeP_2O_7$、$LiFe_5O_8$、およびFe_2O_3からなる群から選ばれたおよそ２％（重量／重量）未満の少なくとも１種の化合物を含む、電極物質。
【請求項２】
公称上の式ＡＢ（XO_4）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、＋１および＋５の間の酸化レベルでの１またはそれよりも多くの、前記Ｂの０を含む３５原子％未満で表わされる追加の金属によって部分的に置換されることができ、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏおよびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項１に記載の電極物質。
【請求項３】
前記物質は、およそ１％（重量／重量）未満のLi_3PO_4を含む、請求項２に記載の電極物質。
【請求項４】
前記物質は、およそ１．７％（重量／重量）未満の$Li_4P_2O_7$を含む、請求項２に記載の電極物質。
【請求項５】
前記物質は、およそ１％（重量／重量）未満の$Li_4P_2O_7$を含む、請求項２に記載の電極物質。
【請求項６】

リチウムイオン電池用陽極で使用するための少なくとも部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン電極物質であり、およそ１２００ｐｐｍ未満のイオウ分を含む、電極物質。
【請求項７】
公称上の式ＡＢ（ＸＯ$_4$）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、＋１および＋５の間の酸化レベルでの１またはそれよりも多くの、前記Ｂの０を含む３５原子％未満で表わされる追加の金属によって部分的に置換されることができ、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏおよびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項６に記載の電極物質。
【請求項８】
前記物質は、およそ３００ｐｐｍ未満のイオウ分を含む、請求項７に記載の電極物質。
【請求項９】
前記物質は、およそ１００ｐｐｍ未満のイオウ分を含む、請求項７に記載の電極物質。
【請求項１０】
リチウムイオン電池用陽極で使用するための複合体物質であり、少なくとも部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオンの粒子およびモリブデン（Ｍｏ）を含有する相を含む、複合体物質。
【請求項１１】
前記粒子は公称上の式ＡＢ（ＸＯ$_4$）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、＋１および＋５の間の酸化レベルでの１またはそれよりも多くの、前記Ｂの０を含む３５原子％未満で表わされる追加の金属によって部分的に置換されることができ、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏおよびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項１０に記載の複合体物質。
【請求項１２】
前記Ｍｏの少なくともおよそ１％（重量／重量）を含む、請求項１１に記載の複合体物質。
【請求項１３】
前記Ｍｏの少なくともおよそ２％（重量／重量）を含む、請求項１１に記載の複合体物質。
【請求項１４】
前記相は粒子境界に堆積されている、請求項１１に記載の複合体物質。
【請求項１５】
前記粒子はさらにドープされたＭｏを含む、請求項１１に記載の複合体物質。
【請求項１６】
リチウムイオン電池用陽極で使用するための少なくとも部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン電極物質であり、ミクロンサイズの粒子およびサブミクロンサイズの粒子を含む、電極物質。
【請求項１７】
前記ミクロンサイズ粒子およびサブミクロンサイズ粒子は公称上の式ＡＢ（ＸＯ$_4$）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、＋１および＋５の間の酸化レベルでの１またはそれよりも多くの、前記Ｂの０を含む３５原子％未

満で表わされる追加の金属によって部分的に置換されることができ、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏおよびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項１６に記載の電極物質。
【請求項１８】
前記ミクロンサイズ粒子は複数のミクロンサイズを含む粒径分布を有する、請求項１７に記載の電極物質。
【請求項１９】
前記サブミクロンサイズ粒子は複数のサブミクロンサイズを含む粒径分布を有する、請求項１７または１８に記載の電極物質。
【請求項２０】
前記物質はサブミクロンサイズ粒子を最大で４０％まで含む粒径分布を有する、請求項１７に記載の電極物質。
【請求項２１】
前記粒子はおよそ１．５μｍの平均サイズを有する、請求項１７～２０のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項２２】
前記粒子はおよそ１μｍ～およそ５μｍの平均サイズを有する、請求項１７～２０のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項２３】
リチウムイオン電池用陽極で使用するための少なくとも部分的にリチウム化された遷移金属オキシアニオン電極物質であって、公称上の式ＡＢ（XO_4）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂには、Ｆｅ、Ｍｎ、および酸化レベル＋２の別の金属が包含され、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、およびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、電極物質。
【請求項２４】
酸化レベル＋２の前記金属はＭｇである、請求項２３に記載の電極物質。
【請求項２５】
およそ２％のＭｇ（重量／Ｂの合計重量）を含む、請求項２４に記載の電極物質。
【請求項２６】
少なくともおよそ７０％のＦｅ（重量／Ｂの合計重量）を含む、請求項２３～２５のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項２７】
少なくともおよそ２０％のＭｎ（重量／Ｂの合計重量）を含む、請求項２３～２６のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項２８】
公称上の式ＡＢ（XO_4）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、＋１および＋５の間の酸化レベルでの１またはそれよりも多くの、前記Ｂの０を含む３５原子％未満で表わされる追加の金属によって部分的に置換されており、および
Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏおよびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項１～２２のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項２９】
公称上の式ＡＢ（XO_4）を有し、式中、
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されることができるリチウムであり、
Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉおよびそれらの任意の混合物からなる群より選ばれ、および

Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、およびそれらの任意の組合せからなる群より選ばれる、請求項１～２２のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３０】
公称上の式ＬｉＢＰＯ$_4$を有する、請求項２８に記載の電極物質。
【請求項３１】
Ａはリチウムであり、Ｂは、Ｆｅ、ＭｎおよびＭｇの混合物であり、およびＸはＰである、請求項２３に記載の電極物質。
【請求項３２】
Ａは、前記Ａの２０原子％未満で表される別のアルカリ金属で部分的に置換されているリチウムである、請求項１～２９のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３３】
Ａはリチウムである、請求項１～２９のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３４】
ＸＯ$_4$はＰＯ$_4$である、請求項１～２９のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３５】
公称上の式ＬｉＦｅＰＯ$_4$を有する、請求項１～２２のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３６】
前記物質はさらに熱分解炭素堆積物を含む、請求項１～３５のいずれか一項に記載の電極物質。
【請求項３７】
請求項１～３６のいずれか一項に記載の電極物質を含むカソード電極。
【請求項３８】
リチウムイオン電池用陽極で使用するための一般式ＬｉＢ（ＰＯ$_4$）の実質結晶化した固体状態組成物を製造する方法であって、
（ａ）溶融状態の前記組成物を調製するステップであり、溶融した組成物は、Ｌｉの供給源、Ｂの供給源およびＰＯ$_4$の供給源を含み、および
（ｂ）前記溶融組成物を溶融状態から前記実質結晶化した固体状態に冷却するステップを含み、
Ｂは、３５原子％未満の＋１および＋５の間の酸化レベルの別の金属によって置換されているＦｅ、Ｍｎ、またはそれらの混合物である、方法。
【請求項３９】
前記ステップ（ａ）は不活性または非反応性の雰囲気下に遂行される、請求項３８に記載の方法。
【請求項４０】
前記ステップ（ａ）は還元性雰囲気下に遂行され、前記雰囲気は、ＣＯ、Ｈ$_2$、ＮＨ$_3$、ＨＣおよびその混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の還元性ガスを含み、ＨＣは炭化水素またはガス形態または蒸気形態の炭素質生成物である、請求項３８に記載の方法。
【請求項４１】
前記ステップ（ａ）および前記ステップ（ｂ）からの少なくとも１つを、非反応性雰囲気または還元性雰囲気の下に遂行する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４２】
前記ステップ（ａ）を炭素または固体、液体または気体の炭素質物質の存在下に遂行する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４３】
Ｌｉの前記供給源、Ｂの前記供給源およびＰＯ$_4$の前記供給源はおよそ１：１：１の比で存在する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４４】
－　Ｌｉの前記供給源は、Ｌｉ$_3$ＰＯ$_4$、Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$、ＬｉＣｌ、ＬｉＦおよびＬｉ

ＯＨからなる群より選ばれる化合物であり、
－　Ｂの前記供給源は、２、３または４の酸化状態を有する金属を含む化合物であり、
－　PO_4の前記供給源は、H_3PO_4、P_2O_5、アンモニウムまたはリチウムのモノヒドロゲノホスフェートまたはジヒドロゲノホスフェートからなる群より選ばれる化合物であり、および
－　Ｌｉの前記供給源、Ｂの前記供給源およびPO_4の前記供給源は、前記ステップ（ａ）に先立って接触されるか、または化学的に組み合わせられる
請求項３８に記載の方法。
【請求項４５】
前記溶融した組成物はさらに、前記溶融した組成物に溶解または部分的に溶解する少なくとも１種のドーピング添加物を含む、請求項３８に記載の方法。
【請求項４６】
前記実質結晶化した固体状態組成物はかんらん石構造を有する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４７】
前記実質結晶化した固体状態組成物は規則的構造を有する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４８】
前記実質結晶化した固体状態組成物は公称上の式$LiFePO_4$を有する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４９】
前記実質結晶化した固体状態組成物は公称上の式$Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$を有し、式中、$1>x\geqq0$である、請求項３８に記載の方法。
【請求項５０】
前記溶融した組成物はさらに、炭素、炭素質化学物質、金属性鉄、およびそれらの混合物からなる群より選ばれる還元性要素を含む、請求項３８に記載の方法。
【請求項５１】
前記溶融した組成物は、Ｆｅ、ＦｅＯ、Fe_2O_3、Fe_3O_4、$Fe_3(PO_4)_3$、$FePO_4$またはそれらの混合物を含む、請求項３８に記載の方法。
【請求項５２】
前記方法はさらに、
（ｃ）前記実質結晶化した固体状態組成物を粉末形態または粒子の凝集物にさせることを含む、請求項３８～５１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５３】
前記粉末形態は、２０ナノメータおよび５ミクロン(マイクロメーター)の間の個々の平均粒度を有する粒子を含むか、または前記凝集物は１００ナノメーターおよび１５ミクロンの間の平均粒度を有する粒子を含む、請求項５２に記載の方法。
【請求項５４】
前記ステップ（ｃ）は、破壊、粉砕、微粒化、ジェットミリング、メカノフュージョン、篩別または分級によって実行される、請求項５２に記載の方法。
【請求項５５】
前記ステップ（ｃ）は高エネルギーミリングによって実行される、請求項５２または５３に記載の方法。
【請求項５６】
前記高エネルギーミリングに先立ち、前記方法は前記固体組成物をプレミリングすることを含む、請求項５５に記載の方法。
【請求項５７】
前記プレミリングはおよそミリメーターサイズの粉末を生じる、請求項５６に記載の方法。
【請求項５８】
前記高エネルギーミリングは高エネルギーボールミリングである、請求項５５～５７の

いずれか一項に記載の方法。
【請求項５９】
前記高エネルギーミリングは高エネルギーウェットボールミリングである、請求項５８に記載の方法。
【請求項６０】
前記高エネルギーミリングは、おおそ３ｍｍ～およそ２０ｍｍのサイズを有するミリングボールを用いて実行される高エネルギーボールミリングである、請求項５８に記載の方法。
【請求項６１】
前記高エネルギーミリングは、ジルコニアミリングボールを用いて実行される高エネルギーボールミリングである、請求項５８に記載の方法。
【請求項６２】
前記高エネルギーミリングは、およそ０．４：１（重量：重量）～およそ１７：１（重量：重量）の固形組成物：ボール比を用いるミリングボールて実行される、請求項５８に記載の方法。
【請求項６３】
前記高エネルギーミリングは、およそ１０分～およそ９０分の時間期間実行される、請求項５５～６２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６４】
さらに、個々の粒子または凝集物を、炭素（Ｃ）または電池に用いる他の化学的添加物を化学的または機械的に適用することによって外的に処理することを含む、請求項３８～６３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６５】
前記調製ステップは、燃焼、抵抗加熱および誘導加熱の手段からなる群より選ばれる加熱手段を用いて加熱することを含む、請求項３８～６４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６６】
前記方法はバッチで実行される、請求項３８～６５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６７】
前記方法は連続プロセスである、請求項３８～６５のいずれか一項に記載の方法。