

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2011年9月9日(09.09.2011)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/108653 A1

## (51) 国際特許分類:

*H01M 4/525* (2010.01)      *H01M 4/505* (2010.01)  
*H01M 4/131* (2010.01)

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/054934

## (22) 国際出願日:

2011年3月3日(03.03.2011)

## (25) 国際出願の言語:

日本語

## (26) 国際公開の言語:

日本語

## (30) 優先権データ:

特願 2010-048181 2010年3月4日(04.03.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JX 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining &amp; Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 博人 (SATOH, Hirohito) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 JX 日鉱日石金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES, LITHIUM-ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池

(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode active material for lithium-ion batteries, which provides lithium-ion batteries with excellent safety. The active material for lithium-ion batteries has a layered structure and is represented by the composition formula:  $Li_x(Ni_yM_{1-y})O_z$  (in the formula, M is Mn and Co, x falls within the range of 0.9 to 1.2, y falls within the range of  $0.8 \pm 0.025$ , and z falls within the range of 1.8 to 2.4). After charging a lithium ion battery obtained using positive electrode mixture prepared with 91wt% positive electrode active material, 4.2wt% binder and 4.8wt% conductive material, until the voltage reaches 4.3V, the cumulative calorific value from 170 to 300°C obtained by differential scanning calorimetry (DSC) at a rate of increase in temperature of 5°C/minute of 1.0mg of positive electrode mixture together with an electrolyte obtained by dissolving 1M-LiPF<sub>6</sub> in a mixed solvent of ethylene carbonate (EC) - dimethyl carbonate (DMC) (volume ratio 1:1), does not exceed 1.4kJ/g.(57) 要約: 安全性に優れたリチウムイオン電池を実現するリチウムイオン電池用正極活物質を提供する。リチウムイオン電池用正極活物質は、組成式:  $Li_x(Ni_yM_{1-y})O_z$  (式中、MはMn及びCoであり、xは0.9~1.2であり、yは $0.8 \pm 0.025$ であり、zは1.8~2.4である。) で表される層構造を有するリチウムイオン電池用正極活物質である。正極活物質9.1%、バインダー4.2%及び導電材4.8%の重量比で作製した正極合材を用いたリチウムイオン電池を4.3Vまで充電した後、正極合材1.0mgに対して、1M-LiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネート(EC) - デミルカルボネート(DMC) (体積比1:1) の混合溶媒に溶解した電解液と共に昇温速度5°C/分で行った示差走査熱量測定(DSC)で得られた170~300°Cまでの積算発熱量が1.4kJ/g以下である。

## 明 細 書

### 発明の名称：

リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池に関する。

### 背景技術

[0002] 比重が小さく且つ電気化学反応を起こしやすい性質を持つリチウムを材料に使用したリチウムイオン電池は、ニカド電池やニッケル水素電池と比較して、同重量で2～3倍のエネルギーを蓄えることができる。リチウムイオン電池は、このように優れた利点を有する一方、安全性の面で問題を有している。

[0003] これまで、リチウムイオン電池については、何らかの原因により電池内の材料が燃え、それにより生じた電池の異常発熱及び発火による事故が数多く報告されている。このようにリチウムイオン電池が異常発熱や発火を起こす現象は、「熱暴走」と呼ばれている。電池温度が上昇すると、電池内部の材料が分解し発熱する。そして、電池内部の発熱速度が電池外部への放熱速度を上回ると熱暴走となり、発火を引き起こす。

[0004] リチウムイオン電池の安全性の改善には、従来、種々の方法が用いられており、例えば特許文献1には、リチウム含有複合酸化物で、層状岩塙型構造を有するリチウム含有複合酸化物と、擬スピネル型構造を有するリチウム含有複合酸化物との混合物を含むリチウム二次電池正極用材料であって、上記リチウム含有複合酸化物が、一般式  $L_i p C_o x M_y O_z F_a$  (但し、MはC以外の遷移金属元素、A I、S n及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。0.9 ≤ p ≤ 1.1、0.97 ≤ x ≤ 1.00、0 ≤ y ≤ 0.03、1.9 ≤ z ≤ 2.1、x + y = 1、0 ≤ a ≤ 0

02) で表わされるリチウム二次電池正極用材料が開示され、これによれば、熱的安全性、体積容量密度、及び充放電サイクル特性に優れた、リチウム含有複合酸化物からなるリチウム二次電池正極用材料を提供することができる、と記載されている。

[0005] また、特許文献2には、少なくともスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる非水電解液二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の示差走査熱量測定による発熱開始温度は、220°C以上であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の示差走査熱量測定による発熱量は、700~900mJ/mgであることを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質が開示されている。そして、これによれば、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解液二次電池用正極活物質を提供することができると記載されている。

[0006] さらに、特許文献3には、正極活物質にスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いた正極と、負極活物質に炭素材を用いた負極とを非水電解液に浸潤させたリチウム二次電池において、前記リチウムマンガン複合酸化物の示差走査熱量計による発熱の総量が1.0kJ/g以下であることを特徴とするリチウム二次電池が開示されている。そして、これによれば、安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することができると記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-164758号公報

特許文献2：特開2004-227790号公報

特許文献3：特開2004-6264号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、リチウムイオン電池の安全性は非常に重要な課題であり、

高品質のリチウムイオン電池用正極活物質としてはなお改善の余地がある。

- [0009] そこで、本発明は、安全性に優れたリチウムイオン電池を実現するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、鋭意検討した結果、正極活物質のDSC（示差走査熱量測定）発熱カーブから求めた積算発熱量と作製される電池の安全性との間に密接な相関関係があることを見出した。すなわち、正極活物質について、所定の昇温速度に係るDSC（示差走査熱量測定）発熱カーブから求めた所定の温度範囲における積算発熱量がある値以上であるとき、電池が穏やかに発熱し、熱暴走を良好に抑制できることを見出した。

- [0011] 上記知見を基礎にして完成した本発明は一側面において、組成式： $L_{i_x}(Ni_yM_{1-y})O_z$   
(式中、MはMn及びCoであり、xは0.9～1.2であり、yは0.8±0.025であり、zは1.8～2.4である。)  
で表される層構造を有するリチウムイオン電池用正極活物質であり、正極活物質91%、バインダー4.2%及び導電材4.8%の重量比で作製した正極合材を用いたリチウムイオン電池を4.3Vまで充電した後、正極合材1.0mgに対して、1M-LiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネート(EC)－ジメチルカーボネート(DMC)（体積比1：1）の混合溶媒に溶解した電解液と共に昇温速度5°C／分で行った示差走査熱量測定(DSC)で得られた170～300°Cまでの積算発熱量が1.4kJ/g以下であるリチウムイオン電池用正極活物質である。

- [0012] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、積算発熱量が1.3kJ/g以下である。

- [0013] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は別の実施形態において、積算発熱量が1.25kJ/g以下である。

- [0014] 本発明は、別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極である。

[0015] 本発明は、更に別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池である。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、安全性に優れたリチウムイオン電池を実現するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0017] (リチウムイオン電池用正極活物質の構成)

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の材料としては、一般的なリチウムイオン電池用正極用の正極活物質として有用な化合物を広く用いることができるが、特に、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。このような材料を用いて作製される本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、組成式： $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_z$  (式中、MはMn及びCoであり、xは0.9～1.2であり、yは0.8±0.025であり、zは1.8～2.4である。)

で表される層構造を有している。

リチウムイオン電池用正極活物質における全金属に対するリチウムの比率が0.9～1.2であるが、これは、0.9未満では、安定した結晶構造を保持し難く、1.2超では電池の高容量が確保できなくなるためである。

[0018] リチウムイオン電池用正極活物質は、一次粒子、一次粒子が凝集して形成された二次粒子、又は、一次粒子及び二次粒子の混合物で構成されている。リチウムイオン電池用正極活物質は、その一次粒子又は二次粒子の平均粒径が2～15μmであるのが好ましい。

平均粒径が2μm未満であると集電体への塗布が困難となる。平均粒径が15μm超であると充填時に空隙が生じやすくなり、充填性が低下する。また、平均粒径は、より好ましくは3～12μmである。

[0019] (リチウムイオン電池用正極及びそれを用いたリチウムイオン電池の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、例えば、上述の構

成のリチウムイオン電池用正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを混合して調製した正極合剤をアルミニウム箔等からなる集電体の片面または両面に設けた構造を有している。また、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、このような構成のリチウムイオン電池用正極を備えている。

[0020] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質を用いて作製したリチウムイオン電池は、示差走査熱量測定によって以下のように規定される。ここで、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry) は、温度変化に伴う試料と基準物質との熱量差を温度の関数として測定するものである。昇温速度を  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で測定した値によって描いた曲線 (DSC発熱カーブ) において、 $170 \sim 300^{\circ}\text{C}$ までの積算発熱量が  $1.4 \text{ kJ/g}$  以下であるとき、電池が穏やかに発熱し、熱暴走を良好に抑制できる。これは、発熱の総量が少なければ、放熱性が不良な（熱がこもりやすい）環境においても熱暴走が起こる温度まで上昇することがないためである。

[0021] 具体的には、本発明に係る正極活物質 91%、バインダー 4.2% 及び導電材 4.8% の重量比で作製した正極合材を用いたリチウムイオン電池を  $4.3 \text{ V}$ まで充電した後、正極合材  $1.0 \text{ mg}$  に対して、 $\text{M}-\text{LiPF}_6$  をエチレンカーボネート (EC) -ジメチルカーボネート (DMC) (体積比 1 : 1) の混合溶媒に溶解した電解液と共に昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で行った示差走査熱量測定 (DSC) で得られた  $170 \sim 300^{\circ}\text{C}$ までの積算発熱量が  $1.4 \text{ kJ/g}$  以下である。また、積算発熱量は  $1.3 \text{ kJ/g}$  以下であるのが好ましく、 $1.25 \text{ kJ/g}$  以下であるのが更に好ましい。

[0022] (リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法)

次に、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法について詳細に説明する。

まず、金属塩溶液を作製する。当該金属は、Ni、Co 及び Mn である。また、金属塩は硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等であり、特に硝酸塩が好ましい。これは、焼成原料中に不純物として混入してもそのまま焼成できるため洗浄工程が省けることと、硝酸塩が酸化剤として機能し、焼成原料中の

金属の酸化を促進する働きがあるためである。金属塩に含まれる各金属を所望のモル比率となるように調整しておく。これにより、正極活物質中の各金属のモル比率が決定する。

[0023] 次に、炭酸リチウムを純水に懸濁させ、その後、上記金属の金属塩溶液を投入して金属炭酸塩溶液スラリーを作製する。このとき、スラリー中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出する。なお、金属塩として硫酸塩や塩化物等熱処理時にそのリチウム化合物が反応しない場合は飽和炭酸リチウム溶液で洗浄した後、濾別する。硝酸塩や酢酸塩のように、そのリチウム化合物が熱処理中にリチウム原料として反応する場合は洗浄せず、そのまま濾別し、乾燥することにより焼成前駆体として用いることができる。

次に、濾別したリチウム含有炭酸塩を乾燥することにより、リチウム塩の複合体（リチウムイオン電池正極活物質用前駆体）の粉末を得る。

[0024] 次に、所定の大きさの容量を有する焼成容器を準備し、この焼成容器にリチウムイオン電池正極活物質用前駆体の粉末を充填する。次に、リチウムイオン電池正極活物質用前駆体の粉末が充填された焼成容器を、焼成炉へ移設し、焼成を行う。焼成は、酸素雰囲気下で所定時間加熱保持することにより行う。また、101～202KPaでの加圧下で焼成を行うと、さらに組成中の酸素量が増加するため、好ましい。焼成温度は、原料として用いた正極活物質用前駆体中のLiの量に対応して適切に設定する。具体的には、Li量が多いと焼結が進行しやすくなるため、焼成温度の最適値はLiが少ない場合に比べ低い側にシフトする。このように、焼成温度と正極活物質用前駆体中のLiの量との関係は、作製するリチウムイオン電池用正極活物質の性質に影響を与え、それにより当該正極活物質を用いたリチウムイオン電池の電池特性に影響を与える。

その後、焼成容器から粉末を取り出し、粉碎を行うことにより正極活物質の粉体を得る。

また、本発明のリチウムイオン電池用正極は、上述のようにして作製した正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを混合して調製した正極合剤をア

ルミニウム箔等からなる集電体の片面または両面に設けることで作製され、さらに、本発明のリチウムイオン電池は、このリチウムイオン電池用正極を用いて作製される。

## 実施例

[0025] 以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

[0026] (実施例 1 ~ 5)

まず、表 1 に記載の投入量の炭酸リチウムを純水 3.2 リットルに懸濁させた後、金属塩溶液を 4.8 リットル投入した。ここで、金属塩溶液は、各金属の硝酸塩の水和物を、各金属が表 1 に記載の組成比になるように調整し、また全金属モル数が 1.4 モルになるように調整した。

なお、炭酸リチウムの懸濁量は、製品（リチウムイオン二次電池正極材料、すなわち正極活物質）を  $L_i x (N_{i-y}M_{1-y}) O_z$  で  $x$  が表 1 の値となる量であつて、それぞれ次式で算出されたものである。

$$W \text{ (g)} = 73.9 \times 1.4 \times (1 + 0.5X) \times A$$

上記式において、「A」は、析出反応として必要な量の他に、ろ過後の原料に残留する炭酸リチウム以外のリチウム化合物によるリチウムの量をあらかじめ懸濁量から引いておくために掛ける数値である。「A」は、硝酸塩や酢酸塩のように、リチウム塩が焼成原料として反応する場合は 0.9 であり、硫酸塩や塩化物のように、リチウム塩が焼成原料として反応しない場合は 1.0 である。

この処理により溶液中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出したが、この析出物を、フィルタープレスを使用して濾別した。

続いて、析出物を乾燥してリチウム含有炭酸塩（リチウムイオン電池正極活物質用前駆体）を得た。

次に、焼成容器を準備し、この焼成容器内にリチウム含有炭酸塩を充填した。次に、焼成容器を、大気圧下、酸素雰囲気炉に入れて、表 1 に記載の焼成温度まで 6 時間かけて昇温させた後、2 時間加熱保持し、続いて冷却して

酸化物を得た。次に、得られた酸化物を解砕し、リチウムイオン二次電池正極活物質の粉末を得た。

[0027] (実施例 6 ~ 7)

実施例 6 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、焼成を大気圧下ではなく 120 KPa の加圧下で行った以外は、実施例 1 ~ 5 と同様の処理を行った。さらに実施例 7 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、焼成を 180 KPa の加圧下で行った以外は、実施例 6 と同様の処理を行った。

[0028] (比較例 1 ~ 5)

比較例 1 ~ 5 として、炭酸リチウム懸濁量、焼成温度を変えた以外は、実施例 1 ~ 5 と同様の処理を行った。

[0029] (評価)

各正極活物質中の Li、Ni、Mn 及び Co 含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で測定し、各金属の組成比 (モル比) を算出した。また、X 線回折により、結晶構造は層状構造であることを確認した。

次に、この正極活物質について、DSC 発熱カーブを以下のようにして測定した。まず、正極活物質 91%、バインダー 4.2% 及び導電材 4.8% の重量比で秤量し、バインダーを有機溶媒 (N-メチルピロリドン) に溶解したものに、正極活物質と導電材とを混合してスラリー化して正極合材とし、Al 箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。この正極において、正極合材の重量は 10.0 ~ 10.2 mg となるように打ち抜かれている。続いて、対極を Li とした評価用の 2032 型コインセルを作製し、電解液に 1M-LiPF<sub>6</sub> をエチレンカーボネート (EC) -ジメチルカーボネート (DMC) (体積比 1 : 1) に溶解したものを用いて、電流密度 0.2 C にて 4.3 V まで充電した後、3.0 V まで放電し、再び 4.3 V まで充電した。

次に、このコインセルから電極を取り出し、ジメチルカーボネート (DMC)

C) で洗浄した後、正極合材を削りとった。この正極合材 1.0 mg を 1 M -LiPF<sub>6</sub> をエチレンカーボネート (EC) -ジメチルカーボネート (DMC) (体積比 1 : 1) に溶解した電解液と共に SUS 製のサンプルパンに封入し、セイコーインスツルメント社製 DSC 6200 を用いて昇温速度 5 °C / 分にて示差走査熱量測定を行った。これにより DSC 発熱カーブが得られ、さらにこの DSC 発熱カーブから、170 ~ 300 °Cまでの積算発熱量を得た。また、このコイン電池を 25 °C の室内で 2 mm Φ の釘を貫通させ、市販のコットンワイパーを充填した 10 cm 立方の箱に入れ、180 秒後の電池用表面の温度を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

[0030] [表1]

|      | 炭酸リチウム懸濁量 (g) | Li を除く全金属中の各金属の組成比 |    |    | 焼成温度 (°C) | x    | z    | 積算発熱量 (kJ/g) | 180秒後の表面温度 (°C) |
|------|---------------|--------------------|----|----|-----------|------|------|--------------|-----------------|
|      |               | Ni                 | Co | Mn |           |      |      |              |                 |
| 実施例1 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 900       | 1.02 | 2.20 | 1.24         | 40              |
| 実施例2 | 1415          | 80                 | 10 | 10 | 900       | 1.04 | 2.31 | 1.28         | 38              |
| 実施例3 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 880       | 1.02 | 2.25 | 1.33         | 41              |
| 実施例4 | 1424          | 80                 | 10 | 10 | 880       | 1.06 | 2.35 | 1.31         | 42              |
| 実施例5 | 1397          | 80                 | 10 | 10 | 880       | 1.00 | 2.19 | 1.40         | 43              |
| 実施例6 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 900       | 1.02 | 2.33 | 1.22         | 38              |
| 実施例7 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 900       | 1.02 | 2.37 | 1.05         | 36              |
| 比較例1 | 1424          | 80                 | 10 | 10 | 900       | 1.06 | 2.38 | 1.56         | 49              |
| 比較例2 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 920       | 1.02 | 2.14 | 1.62         | 52              |
| 比較例3 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 850       | 1.02 | 2.14 | 1.64         | 51              |
| 比較例4 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 860       | 1.02 | 2.14 | 1.61         | 48              |
| 比較例5 | 1406          | 80                 | 10 | 10 | 870       | 1.02 | 2.26 | 1.48         | 47              |

## 請求の範囲

- [請求項1] 組成式： $L_{1-x}(Ni_yM_{1-y})O_z$   
(式中、MはMn及びCoであり、xは0.9～1.2であり、yは0.8±0.025であり、zは1.8～2.4である。)  
で表される層構造を有するリチウムイオン電池用正極活物質であり、該正極活物質91%、バインダー4.2%及び導電材4.8%の重量比で作製した正極合材を用いたリチウムイオン電池を4.3Vまで充電した後、該正極合材1.0mgに対して、1M-LiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネット(EC)－ジメチルカーボネット(DMC)(体積比1:1)の混合溶媒に溶解した電解液と共に昇温速度5°C/分で行った示差走査熱量測定(DSC)で得られた170～300°Cまでの積算発熱量が1.4kJ/g以下であるリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記積算発熱量が1.3kJ/g以下である請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記積算発熱量が1.25kJ/g以下である請求項2に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極。
- [請求項5] 請求項4に記載のリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054934

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i

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)

H01M4/525, H01M4/131, H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | WO 2002/086993 A1 (Yuasa Corp.),<br>31 October 2002 (31.10.2002),<br>pages 2, 3<br>& EP 1391950 A1 & EP 2144314 A2                                   | 1-5                   |
| Y         | JP 11-307094 A (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.),<br>05 November 1999 (05.11.1999),<br>paragraphs [0008] to [0010]<br>(Family: none)                      | 1-5                   |
| Y         | JP 2004-6264 A (Shin-Kobe Electric Machinery<br>Co., Ltd.),<br>08 January 2004 (08.01.2004),<br>claim 1; paragraphs [0009], [0010]<br>(Family: none) | 1-5                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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  
24 May, 2011 (24.05.11)

Date of mailing of the international search report  
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/054934

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2006-156126 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.),<br>15 June 2006 (15.06.2006),<br>paragraphs [0137] to [0152]<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 2006-156235 A (Sony Corp.),<br>15 June 2006 (15.06.2006),<br>entire text<br>& US 2006/0127765 A1                                | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/131 (2010.01)i, H01M4/505 (2010.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/131, H01M4/505

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2011年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2011年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2011年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| Y               | WO 2002/086993 A1 (株式会社ユアサコーポレーション) 2002.10.31,<br>第2頁、第3頁等 & EP 1391950 A1 & EP 2144314 A2 | 1-5            |
| Y               | JP 11-307094 A (中央電気工業株式会社) 1999.11.05,<br>【0008】-【0010】等 (ファミリーなし)                         | 1-5            |
| Y               | JP 2004-6264 A (新神戸電機株式会社) 2004.01.08,<br>請求項1、【0009】、【0010】等 (ファミリーなし)                     | 1-5            |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

|   |  |
|---|--|
| 国際調査を完了した日<br><br>24. 05. 2011  | 国際調査報告の発送日<br><br>07. 06. 2011                                   |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/JP）<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>佐武 紀子<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477<br>4X 4493 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                       | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2006-156126 A (住友金属鉱山株式会社) 2006.06.15,<br>【0137】 - 【0152】等 (ファミリーなし) | 1 - 5          |
| A                     | JP 2006-156235 A (ソニー株式会社) 2006.06.15, 全文<br>& US 2006/0127765 A1       | 1 - 5          |