

(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2006-512742

(P2006-512742A)

(43) 公表日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z NMC	5HO29
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 A	5HO30
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5HO50
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-504655 (P2005-504655)  
 (86) (22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月22日 (2005.6.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/039747  
 (87) 国際公開番号 W02005/011044  
 (87) 国際公開日 平成17年2月3日 (2005.2.3)  
 (31) 優先権主張番号 10/328,563  
 (32) 優先日 平成14年12月23日 (2002.12.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

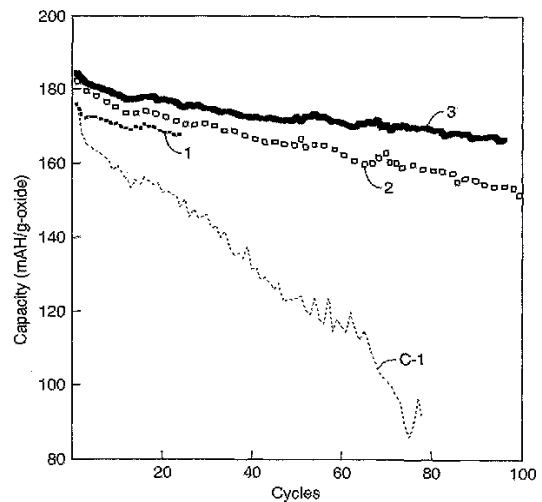
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能なリチウムバッテリー用のカソード組成物

(57) 【要約】

カソード組成物が、(a) 少なくとも1種の不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料、および(b) 少なくとも1種の電気化学的不活性な金属酸化物から本質的に成り、前記カソード活性材料および前記金属酸化物がそれらの間の化学結合を本質的に有さない分離相としてのみ存在する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種の不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料、および (b) 少なくとも 1 種の電気化学的不活性な金属酸化物から本質的に成り、前記カソード活性材料および前記金属酸化物がそれらの間の化学結合を本質的に有さない分離相としてのみ存在する、カソード組成物。

## 【請求項 2】

成分 (a) の粒子と成分 (b) の粒子とのブレンドから本質的に成る、請求項 1 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 3】

前記不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiMO}_2$  (式中、M はニッケル、アルミニウム、コバルト、およびマンガン、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の金属を表す) からなる群から選択される、請求項 1 に記載のカソード組成物。

10

## 【請求項 4】

前記不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、ニッケルとアルミニウムとを含むリチウム酸化物、ニッケルとマンガンを含むリチウム酸化物、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、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 3 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 5】

前記不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が  $\text{LiCoO}_2$ 、ニッケルとマンガンを含むリチウム酸化物、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 4 に記載のカソード組成物。

20

## 【請求項 6】

前記不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 7】

前記不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が  $\text{LiCoO}_2$  である、請求項 6 に記載のカソード組成物。

30

## 【請求項 8】

成分 (a) の前記粒子がマイクロ粒子である、請求項 2 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 9】

前記マイクロ粒子の平均直径が、約 1 マイクロメートル～約 20 マイクロメートルの範囲である、請求項 8 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 10】

前記電気化学的不活性な金属酸化物が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される疎水性または親水性金属酸化物である、請求項 1 に記載のカソード組成物。

40

## 【請求項 11】

前記電気化学的不活性な金属酸化物が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 12】

前記電気化学的不活性な金属酸化物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である、請求項 11 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 13】

成分 (b) の前記粒子がナノ粒子である、請求項 2 に記載のカソード組成物。

## 【請求項 14】

前記ナノ粒子の平均直径が約 30 ナノメートル未満である、請求項 13 に記載のカソ

50

ド組成物。

【請求項 15】

前記電気化学的不活性な金属酸化物が、前記組成物の全重量を基準として、前記組成物の約 1 ~ 約 10 重量パーセントを構成する、請求項 1 に記載のカソード組成物。

【請求項 16】

成分 (a) の前記粒子の少なくとも約 50 パーセントが成分 (b) の前記粒子と接触している、請求項 2 に記載のカソード組成物。

【請求項 17】

(a)  $LiV_3O_8$ 、 $LiMO_2$  (式中、M はニッケル、アルミニウム、コバルト、およびマンガ、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の金属を表す) からなる群から選択される少なくとも 1 種の不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料、および (b)  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の疎水性または親水性電気化学的不活性な金属酸化物から本質的に成り、前記カソード活性材料および前記金属酸化物がそれらの間の化学結合を本質的に有さない分離相としてのみ存在する、カソード組成物。

10

【請求項 18】

(a) 少なくとも 1 種の不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料の粒子と (b) 少なくとも 1 種の電気化学的不活性な金属酸化物の粒子とを混合する工程を含み、前記混合が、前記カソード活性材料と前記金属酸化物との十分な接触を著しく妨げるいずれの添加剤も存在しない中で行なわれる、カソード組成物の調製方法。

20

【請求項 19】

前記混合が乾燥ブレンディングによる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記混合がポリ (アルキレンオキシド) の非存在下で行なわれる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 18 に記載の方法によって調製された組成物。

【請求項 22】

請求項 1 または請求項 17 に記載のカソード組成物を含むリチウム電気化学電池。

30

【請求項 23】

少なくとも 1 つの請求項 22 に記載のリチウム電気化学電池を含むリチウムバッテリー

【請求項 24】

前記カソード活性材料の安定な電圧範囲を超える電圧でサイクルされる時に、前記電気化学的不活性な金属酸化物を含有しない同じバッテリーよりも大きい容量およびサイクル寿命を有する、請求項 23 に記載のリチウムバッテリー。

【請求項 25】

前記カソード活性材料が  $LiCoO_2$  であり、前記バッテリーが、4.3 ボルトを超える電圧でサイクルされる時に前記電気化学的不活性な金属酸化物を含有しない同じバッテリーよりも大きい容量およびサイクル寿命を有する、請求項 24 に記載のリチウムバッテリー。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再充電可能なリチウムバッテリー用の不完全に脱リチウム可能なカソード組成物に関する。他の態様において、本発明はまた、前記組成物の調製方法、それによって製造された組成物、前記組成物を含むリチウム電気化学電池、および前記電池を含むリチウムバッテリーに関する。

【背景技術】

50

## 【0002】

再充電可能な（二次）リチウムバッテリー（およびそれらの構成電気化学電池）は典型的に、アノード、電解質、およびリチウム遷移金属酸化物の形のリチウムを含有するカソードを含む。カソードのために用いられているリチウム遷移金属酸化物の例には、酸化コバルトリチウム、酸化バナジウムリチウム、酸化ニッケルリチウム、および様々な酸化マンガンリチウムなどがある。硫化物またはリン酸塩もまた、使用されている。

## 【0003】

酸化コバルトリチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）は、市販の二次リチウムイオンバッテリーにおいて最も広く用いられるカソード活性材料である。それは、約  $280 \text{ mA h / g}$  の理論容量を有する。しかしながら、現在市販の電池において、その容量の約  $140 \text{ mA h / g}$  だけが、（リチウムに対して）約  $4.3 \text{ V}$  までサイクルされる時に使用される。有用な電圧範囲を増加させることができる場合、その理論容量のより多くを使用することができるが、 $4.3 \text{ V}$  を超える電圧で  $\text{LiCoO}_2$  をサイクルすることを試みると、典型的に、サイクルを繰り返した後に容量の低下をもたらした。これは、より高い電圧における酸化物と電解質との反応によると考えられる。

10

## 【0004】

特定のカソード組成物が電解質と反応しないようにする試みがなされている。例えば、充電または過放電の間にスピネルカソード中の  $\text{Mn}$  の溶解を防ぎ、 $\text{FeS}_2$  カソードの分解を防ぐ試みがなされている。しかしながら、これらの試みは概して、「完全に脱リチウム可能」である（電池の充電の間に完全に脱リチウム化される）カソード活性材料を必要とした。 $\text{LiCoO}_2$  などの「不完全に脱リチウム可能な」カソード活性材料（それは充電される時に典型的にそのリチウムの半分だけが除去される（例えば、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  に））と異なり、充電の電圧範囲を増加させることによって付加的な容量をこれらの材料から得ることができない。従って、余分の容量を得るために、より高い電圧で材料を安定化させる必要がない。

20

## 【0005】

充電または過放電する間の  $\text{LiCoO}_2$  カソードの分解を防ぐための少なくとも1つの試みがなされている。これは、バッテリーの組立後にカソード上に保護フィルムを電気化学的に形成することを必要とした。しかしながら、これは、余分の容量が理論的に得られる、 $4.3 \text{ V}$  を超える電圧で行なわれなかった。

30

## 【0006】

リチウム遷移金属酸化物カソード活性材料の他の処理は、それらの構造安定性および/または熱安定性を改良することを目的としており、概して多数の工程（例えば、コーティング、乾燥、および/または熱処理工程）を必要とした。かかる処理は、低温において水酸化物（電気化学的活性）を形成し、より高温においてカソード活性材料に化学結合する、例えば、アルミニウムアルコキシドなどの出発コーティング材料の使用を必要とした。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

従って、高電圧で電気化学的に安定であり（例えば、酸化および還元分解に対して安定）、多数の工程段階を必要とせずに簡単かつ高い費用効果で作製され得る、再充電可能なリチウムバッテリー用のカソード組成物が必要とされている。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

要約すると、1つの態様において、本発明は、（a）少なくとも1種の不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料、および（b）少なくとも1種の電気化学的不活性な金属酸化物から本質的に成る、かかる組成物を提供し、前記カソード活性材料および前記金属酸化物がそれらの間の化学結合を本質的に有さない分離相としてのみ存在する（混合相が存在しない）。好ましくは、前記組成物は、成分（a）の粒子と成分（b）の粒子とのブレンドから本質的に成る。

50

## 【0009】

不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料が、電気化学的不活性な金属酸化物の添加によって電気化学的に安定化され得ることが発見された。例えば、カソード活性材料の粒子と金属酸化物の粒子との簡単な物理的ブレンディングまたは混合により、(カソード活性材料だけに比べて)驚くほど増強された容量およびサイクル能力を示すカソード組成物を製造する。前記カソード組成物は、カソード活性材料の安定な電圧範囲よりも高い電圧(すなわち、電解質との反応による酸化および還元分解のために前記材料が容量の急激な低下を示すポイントを超える電圧)で用いられる時に特に有利であり、材料の余分の容量の利用を可能にする。従って、前記組成物は、高電圧で電気化学的安定性を示すと共に多数の工程段階を必要とせず、簡単かつ高い費用効果で作製され得る、再充電可能なリチウムバッテリー用のカソード組成物に対する本技術分野の要求に応える。

10

## 【0010】

他の態様において、本発明はまた、成分(a)の粒子と成分(b)の粒子とを(好ましくは、乾燥ブレンディングによって)混合する工程を含む、本発明のカソード組成物の調製方法、前記方法によって製造された組成物、前記組成物を含むリチウム電気化学電池、および少なくとも1つのリチウム電気化学電池を含むリチウムバッテリーを提供する。

## 【0011】

本発明のこれらの、および他の特徴、態様、および利点は、以下の説明、添付した特許請求の範囲、および添付した図面に関して、より良く理解されよう。

## 【発明を実施するための最良の形態】

20

## 【0012】

定義

本特許出願において用いるとき、

「リチウム電気化学電池(lithium electrochemical cell)」および「リチウムバッテリー(lithium battery)」は、(金属の形、または他の金属との合金の形の)負極として、または活性カチオン種としてリチウムを使用する電池またはバッテリーを意味する。例には、リチウム金属負極を有する電池またはバッテリー、充電する間にリチウムイオンがインターカレートする活性負極として黒鉛を有する電池またはバッテリー、および負極としてリチウム合金を有する電池またはバッテリーなどがある。

30

## 【0013】

「不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料(non-fully delithiatable cathode active material)」は、電池またはバッテリーを充電する間に構造の変化を受けずに完全脱リチウム化され得ない電気化学的活性カソード材料を意味する(例えば、 $\text{LiNiO}_2$ の完全脱リチウム化は $\text{NiO}_2$ をもたらすが、それは不安定であり、 $\text{NiO}$ と酸素とに変換する)。

## 【0014】

「電気化学的不活性な(electrochemically inactive)」は、電池またはバッテリーの充電/放電運転条件下でリチウムをインターカレートしないかまたはそれと合金を形成しない、および還元および酸化を受けない材料を意味する。又、「化学結合」は、共有結合および/またはイオン結合を意味するが、水素結合および静電引力などの物理的結合の相互作用を除外する。

40

## 【0015】

不完全に脱リチウム可能なカソード活性材料

本発明のカソード組成物に有用なカソード活性材料は、不完全に脱リチウム可能な材料である。かかる材料の代表例には、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ および $\text{LiMO}_2$ (式中、Mは、ニッケル、アルミニウム、コバルト、およびマンガンからなる群から選択される1種以上の金属を表す)などのリチウム遷移金属酸化物がある(例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、ニッケルおよびアルミニウムを含む酸化物の他、 $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などのニッケルおよび

50

マンガンを含む酸化物)、およびそれらの混合物がある。

【0016】

好ましいカソード活性材料には、 $\text{LiCoO}_2$ およびニッケルとマンガンとを含むリチウム酸化物( $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$ がより好ましく、 $\text{LiCoO}_2$ が最も好ましい)およびそれらの混合物がある。「不完全に脱リチウム可能」ではない、従って本発明のカソード組成物に有用でない材料には、例えば、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiTiS}_2$ 、 $\text{LiSnO}$ 、 $\text{LiMoO}_3$ 、 $\text{LiCrO}_3$ 、 $\text{LiPbO}$ 、 $\text{LiFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiAg}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{LiCF}_x$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiFeS}_2$ 、および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などがある。

【0017】

好ましくは、カソード活性材料は粒子(より好ましくは、略球形粒子)の形状である。大きな粒子が概して望ましい。概して、適した粒子には、マイクロ粒子(平均直径が約100マイクロメートル未満である。「直径」は、略球形粒子の直径を指すだけでなく、非球形粒子の最長寸法をも指す)が挙げられる。粒子の平均直径は好ましくは、約1マイクロメートル~約20マイクロメートル、より好ましくは約5マイクロメートル~約10マイクロメートルの範囲である。

【0018】

電気化学的不活性な金属酸化物

本発明のカソード組成物に使用するのに適した金属酸化物は、電気化学的不活性なである金属酸化物である。好ましくは、前記金属酸化物はまた、電気的非導電性、リチウムイオン透過性、比較的低密度、熱的安定性であり、代表的なバッテリー電解質との反応に比較的電気化学的且つ化学的不活性である。前記金属酸化物は、本質的に疎水性または親水性のどちらであってもよい。

【0019】

有用な金属酸化物の代表例には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ の疎水性および親水性の形態、ならびにそれらの混合物がある。好ましい金属酸化物には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、およびそれらの混合物がある( $\text{Al}_2\text{O}_3$ がより好ましい)。

【0020】

好ましくは、金属酸化物が粒子(より好ましくは、略球形粒子)の形状である。小さな、比較的非凝集粒子が概して望ましい。適した粒子には概して、ナノ粒子(平均直径が約100ナノメートル未満である。「直径」は、略球形粒子の直径を指すだけでなく、非球形粒子の最長寸法をも指す)が挙げられる。好ましくは、粒子の平均直径が約30ナノメートル未満であり、より好ましくは約15ナノメートル未満である。

【0021】

カソード組成物の調製

カソード活性材料と金属酸化物とを混合することによって、本発明のカソード組成物を調製することができる。好ましくは、2つの成分の各々の粒子の十分な混合物またはブレンドを提供することができる混合方法が利用される(例えば、乳鉢および乳棒、ボールミル、ジェットミル、ロッドミル、または高剪断ブレンダーの使用)。必要ならば、1種以上の不活性溶剤(例えば、ヘプタンおよびヘキサンなどの炭化水素、または2-ブタノンなどのケトン)の存在下で混合を行なうことができ、後で溶剤を除去する。しかしながら、(好ましくは、ジェットミルを用いる)乾燥ブレンディングが概して好ましい。

【0022】

カソード組成物は、カソード活性材料および金属酸化物から“本質的に成る”。すなわち、添加剤がカソード活性材料と金属酸化物との十分な接触を著しく妨げない(すなわち、添加剤が金属酸化物と反応せず、カソード活性材料の表面の金属酸化物を置換しない)なら、必要ならば、カソード組成物が、通常のカソード添加剤をさらに含むことができる。例えば、ポリ(アルキレンオキシド)は、金属酸化物と錯体を形成し、金属酸化物がカソード活性材料と十分に接触するのを妨げるので、前記組成物中に含有されることができ

10

20

30

40

50

ない。従って、カソード組成物はカソード活性材料および金属酸化物を含むが、ただし、ポリ(アルキレンオキシド)は存在しない。

#### 【0023】

有用な非干渉添加剤には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエン(EPDM)ターポリマー、乳化スチレンブタジエンゴム(SBR)等のバインダー、および炭素(例えば、バルカン(VULCAN)VXC-72(キャボット・コーポレーション(Cabot Corporation))等の導電剤などがある。カソード活性材料と金属酸化物とを混合する前に通常の添加剤を添加することができるが、好ましくは、カソード活性材料と金属酸化物とが混合された後にそれらを添加する。これは、活性材料と酸化物との十分な混合を容易にする。好ましくは、カソード活性粒子の少なくとも約50パーセントが、金属酸化物粒子と接触している。

10

#### 【0024】

前記組成物中に含有され得る金属酸化物の量は、カソード活性材料および金属酸化物の粒度、化学的性質、および表面のモルフォロジに応じて、変化する。しかしながら、上記の好ましい粒度については、金属酸化物は概して、組成物の全重量を基準として、約1~約10重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在することができる。通常の添加剤が、(組成物の全重量を基準として)約10重量パーセントまでの量で存在することができる。

#### 【0025】

以前の組成物と異なり、本発明の組成物の金属酸化物は、カソード活性材料のコアを覆うフィルムまたはシェルとして存在せず、それらの間に本質的に化学結合が存在しない。むしろ、前記組成物は、(2つの成分間の化学反応の生成物を含む)混合相が存在しない分離相として存在する、2つの成分の物理的混合物である。金属酸化物粒子は、カソード活性材料の粒子の表面に吸着されると思われ、(初期容量を減少させる望ましくない傾向がある)活性カソード材料の結晶格子中への金属酸化物の混入が本質的にない。好ましくは、カソード活性材料の粒子の表面が金属酸化物粒子で少なくとも部分的に覆われる(より好ましくは、表面がほとんど覆われるが活性粒子への、および活性粒子からのリチウムの移動をなお可能にする)。

20

#### 【0026】

電池およびバッテリー

本発明のカソード組成物を用いて(前記組成物、非水性電解質、およびアノードを含む)リチウム電気化学電池および1つ以上の前記電気化学電池を含むリチウムバッテリーを作製することができる。かかる電池およびバッテリーは、カソード活性材料の安定な電圧範囲を超える電圧で(例えば、 $\text{LiCoO}_2$ については4.3ボルトを超える電圧で)サイクルされる時、概して、不活性金属酸化物を含有しない相応するカソード組成物を含む同じ電池またはバッテリーよりも大きい容量およびサイクル寿命を示す。

30

#### 【0027】

カソード組成物を(例えば、コーティングまたは押出しによって)集電体または電解質または他の基材に適用することができる。次いで、得られたカソードフィルムを電解質、セパレータ、およびアノードと通常の仕方で電池またはバッテリーに組み立てることができる。セパレータは、多孔性非導電性材料(例えば、約25マイクロメートルの厚さおよび約40パーセントの多孔度を有する微孔性ポリエチレンフィルム)を含むことができる。

40

#### 【0028】

適したアノードの例には、リチウム金属、黒鉛、およびリチウム合金組成物(例えば、「リチウムバッテリー用の電極("Electrode for a Lithium Battery)」と題された米国特許第6,203,944号明細書(ターナー(Turner))および「電極材料および組成物("Electrode Material and Compositions)」と題された米国特許第6,225,017号明細書(ターナー)に記載されたタイプ)などがある。黒鉛が一般に使用される。

#### 【0029】

50

電解質は、液体、ゲル、または固体（しばしば液体）であってもよい。固体電解質の例には、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素含有コポリマー、およびそれらの組み合わせなどのポリマー電解質がある。液体電解質の例には、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびそれらの組み合わせなどがある。ゲル電解質の例は、液体および固体電解質のブレンドである。電解質は概して、リチウム電解質塩をさらに含む。適した塩の例には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、および $\text{LiClO}_4$ などがある。電解質はまた、1種以上の通常の添加剤（例えば、アノード安定化添加剤）をさらに含むことができる。

#### 【実施例】

##### 【0030】

本発明の目的および利点は以下の実施例によってさらに説明されるが、これらの実施例に記載された特定の材料およびそれらの量、ならびに他の条件および詳細が、本発明を不当に制限すると解釈されるべきでない。

##### 【0031】

#### 比較例 1

##### 未処理 $\text{LiCoO}_2$

1.8gの $\text{LiCoO}_2$ （日本、江東区の日本化学工業株式会社（Nippon Chemical Industrial Co. LTD）のNIPPONC10、走査型電子顕微鏡検査（SEM）によって測定すると平均直径約5~10マイクロメートルであった）を乳鉢および乳棒によって0.1gのスーパーS（SUPER S）導電性炭素（ベルギーのMMBカーボン（MMB CARBON, Belgium））とブレンドした。これに、1gのポリフッ化ビニリデン（PVDF）溶液（N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）中10%）および1.5gの付加的なNMP（ミシガン州、マスキーゴンのバーディック・アンド・ジャクソン（Burdick and Jackson, Muskegon, MI））を添加した。得られた混合物を4ブレード、空気駆動式高剪断ミキサ内で20分間、ブレンドした。得られた溶液をAl箔上に15ミル（0.381mm）間隔のダイでコートした。次いで、コートされた試料を1時間、120の空気対流炉内で乾燥させ、その後、12時間、120の真空炉内で乾燥させた。2325コイン電池のカソードとして使用するために直径16mmのディスクを打ち抜いた。各2325電池は、アルミニウムスペーサー（厚さ31ミル（0.787mm））の直径18mmのディスク、カソードの直径16mmのディスク、直径20mmの微孔性セパレータ（ノースカロライナ州、シャーロットのセルガード社（Celgard Inc., Charlotte, NC）製のセルガード（CELGARD）2400）、直径18mm×厚さ0.38mmのリチウム（ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチ（Aldrich, Milwaukee, WI）製）、および直径18mmの銅スペーサー（厚さ18ミル（0.457mm））から成った。1重量部のエチレンカーボネートおよび2重量部のジエチレンカーボネート（ルイジアナ州、バトンルーージュのグラント・ケミカル（Grant Chemical, Baton Rouge, Louisiana））の混合物に溶かした電解質（1M  $\text{LiPF}_6$ （日本、大阪のステラケミファ株式会社製）100マイクロリットルを使用した。

##### 【0032】

電気化学的測定を以下のサイクルプロトコルを用いて室温においてマッコール（Maccor）<sup>TM</sup>サイクラー（オクラホマ州、タルサのマッコール社（Maccor, Inc., Tulsa, OK）製）で行なった。30mA/g（カソード活性材料）の率で4.5Vまで充電。電流が0.1mAに達するまで4.5Vに維持。30mA/g（カソード活性材料）の率で3.6Vまで放電。15分間、休止。繰返し。電池性能（カソード活性材料に基づいた比容量）を図1に示す。

##### 【0033】

#### 実施例 1

（ $\text{LiCoO}_2$ とアルミナとの重量に基づいて）2.5%重量パーセントのアルミナで処

10

20

30

40

50

理された  $\text{LiCoO}_2$

カソード組成物およびコイン電池を本質的に比較例 1 と同様に作製したが、ただし、スーパー S および PVDF と混合する前に、1.755 g の  $\text{LiCoO}_2$  を 0.045 g のヒュームドアルミナ（ドイツ、フランクフルトのデガッサ（Degussa, Frankfurt, Germany）の酸化アルミニウム C）と乳鉢および乳棒によってブレンドした。

【0034】

電気化学的測定を本質的に比較例 1 に記載されたように行なった。電池の性能を図 1 に示す。

【0035】

実施例 2

（ $\text{LiCoO}_2$  とアルミナとの重量に基づいて）5 重量パーセントのアルミナで処理された  $\text{LiCoO}_2$

カソード組成物およびコイン電池を本質的に実施例 1 と同様に作製したが、ただし、スーパー S および PVDF と混合する前に、1.71 g の  $\text{LiCoO}_2$  を 0.09 g のヒュームドアルミナと乳鉢および乳棒によってブレンドした。

【0036】

電気化学的測定を本質的に比較例 1 に記載されたように行なった。電池の性能を図 1 に示す。

【0037】

（リチウムに対して）3.0 V ~ 4.5 V および 4.55 V の比較的広い電圧範囲でのカソード組成物のサイクル

セット電圧および充電後の緩和を有する以下のサイクルプロトコルを用いて電池のサイクルを比較例 1 および実施例 2 のカソード組成物について測定し、電池インピーダンスを測定した。30 mA/g（カソード活性材料）の率で 4.5 V（または 4.55 V）まで充電。電流が 0.1 mA に達するまで 4.5 V（または 4.55 V）に維持。10 msec または 15 分間、休止。30 mA/g（カソード活性材料）の率で 3.0 V まで放電。15 分間、休止。繰返し。電池の性能を図 2 に示す。（カソード活性材料に基づいた比容量対サイクル数）、図 3、4、5、および 6（カソード活性材料に基づいた微分容量対電圧）、および図 7 および 8（10 msec の緩和（図 7）および 15 分の緩和（図 8））、それぞれについての電池インピーダンス、対サイクル数）。

【0038】

実施例 3

（ $\text{LiCoO}_2$  とアルミナとの重量に基づいて）10 重量パーセントのアルミナで処理された  $\text{LiCoO}_2$

カソード組成物およびコイン電池を本質的に実施例 1 と同様に作製したが、ただし、スーパー S および PVDF と混合する前に、1.62 g の  $\text{LiCoO}_2$  を 0.18 g のヒュームドアルミナと乳鉢および乳棒によってブレンドした。

【0039】

電気化学的測定を本質的に比較例 1 に記載されたように行なった。電池の性能を図 1 に記載する。

【0040】

実施例 4

（ $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$  とアルミナとの重量に基づいて）5 重量パーセントのアルミナで処理された  $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$

カソード組成物およびコイン電池を本質的に実施例 2 と同様に作製したが、ただし、スーパー S および PVDF と混合する前に、1.71 g の  $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$  を 0.09 g のヒュームドアルミナと乳鉢および乳棒によってブレンドした。

【0041】

電気化学的測定を本質的に比較例 1 に記載されたように行なった。電池の性能を図 9 に

10

20

30

40

50

示す。

【0042】

比較例2

未処理  $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$

カソード組成物およびコイン電池を本質的に比較例1と同様に作製したが、ただし、 $\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2$ を $\text{LiCoO}_2$ の代わりに使用した。

【0043】

電気化学的測定を本質的に比較例1に記載されたように行なった。電池の性能を図9に示す。

【0044】

本発明の様々な改良及び変更が、本発明の範囲及び精神から逸脱せずに実施できることは、当業者には明らかであろう。本発明は、本明細書中に示した例示的な実施態様及び実施例によって不当に制限されることを意図するものではなく、かかる実施例及び実施態様は例として提供されるにすぎず、本発明の範囲は、以下に示した特許請求の範囲によってのみ、制限されるものとするのが理解されるはずである。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】比較例1（アルミナを添加しない）および実施例1、2、および3に記載されたカソード組成物（添加されたアルミナの様々な量）の容量対サイクル数のプロットである。

【図2】比較例1および実施例2に記載されたカソード組成物の容量対サイクル数のプロットである（（Liに対して）3.0V～4.5Vおよび4.55Vの比較的広い電圧範囲でのサイクル）。

【図3】比較例1に記載されたカソード組成物の微分容量対電圧のプロットである（（Liに対して）3.0V～4.5Vの比較的広い電圧範囲でのサイクル）。

【図4】比較例1に記載されたカソード組成物の微分容量対電圧のプロットである（（Liに対して）3.0V～4.55Vの比較的広い電圧範囲でのサイクル）。

【図5】実施例2に記載されたカソード組成物の微分容量対電圧のプロットである（（Liに対して）3.0V～4.5Vの比較的広い電圧範囲でのサイクル）。

【図6】実施例2に記載されたカソード組成物の微分容量対電圧のプロットである（（Liに対して）3.0V～4.55Vの比較的広い電圧範囲でのサイクル）。

【図7】比較例1および実施例2に記載されたカソード組成物の10msec電池インピーダンス対サイクル数のプロットである。

【図8】比較例1および実施例2に記載されたカソード組成物の15min電池インピーダンス対サイクル数のプロットである。

【図9】比較例2および実施例4に記載されたカソード組成物の容量対サイクル数のプロットである。

【図10】比較例1に記載された×1000倍率のカソード組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図11】実施例2に記載された×1000倍率のカソード組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図12】実施例3に記載された×1000倍率のカソード組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

10

20

30

40

【 図 1 】

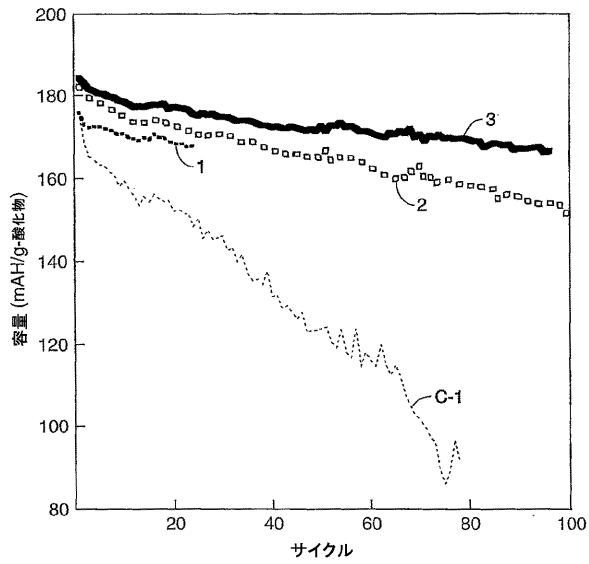


FIG. 1

【 図 2 】

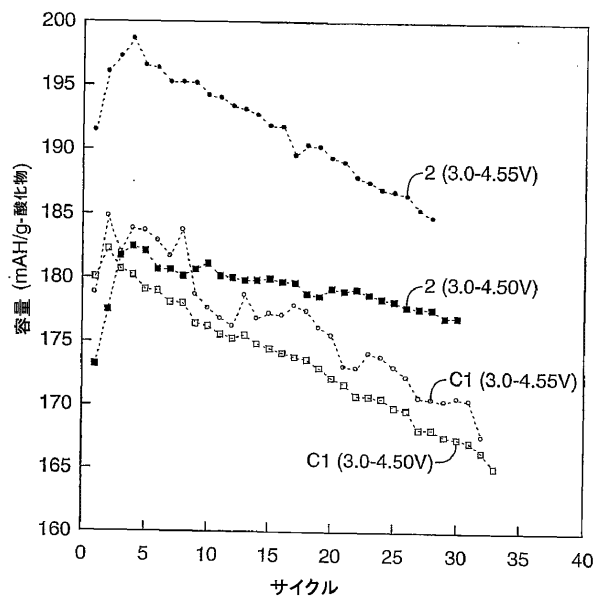


FIG. 2

【 図 3 】

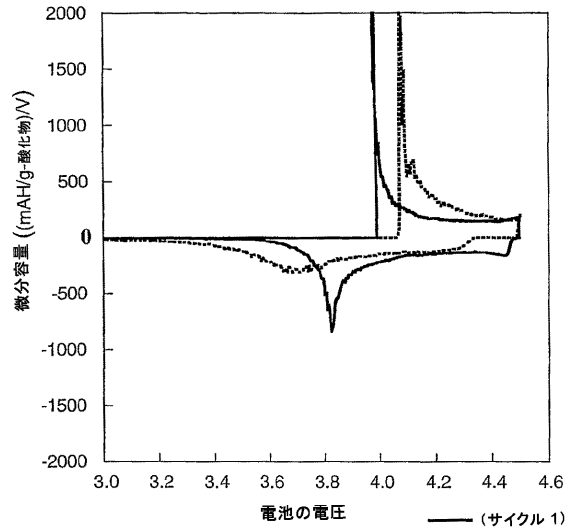


FIG. 3

【 図 4 】

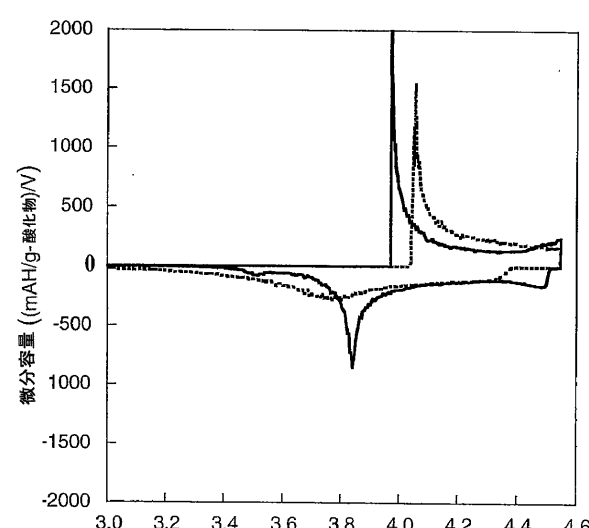


FIG. 4

【 図 5 】

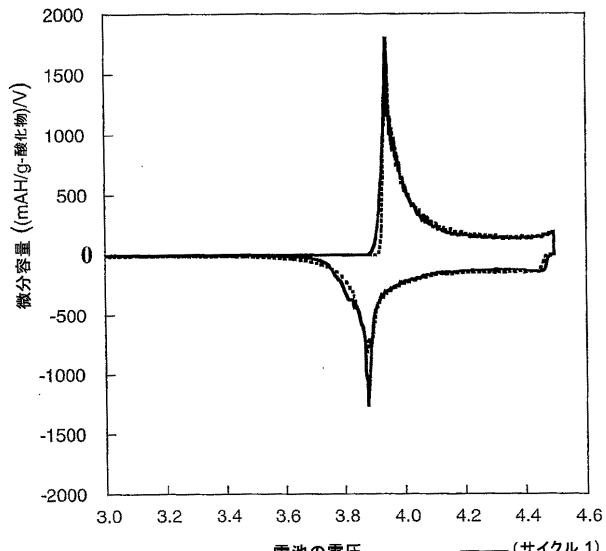


FIG. 5

【 図 6 】

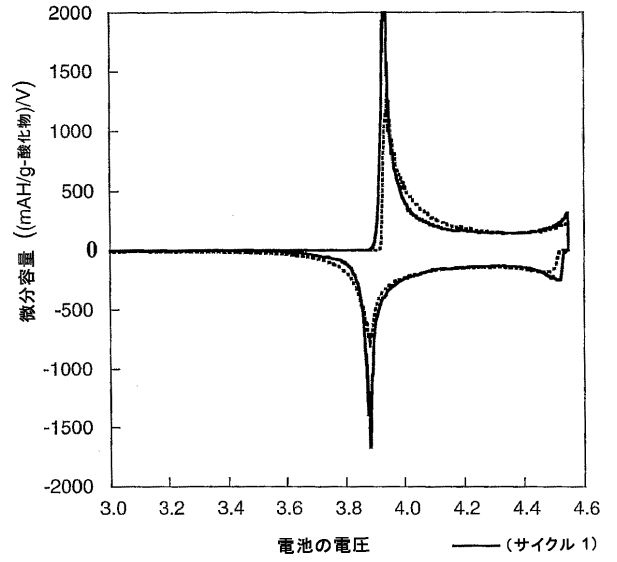


FIG. 6

【 図 7 】

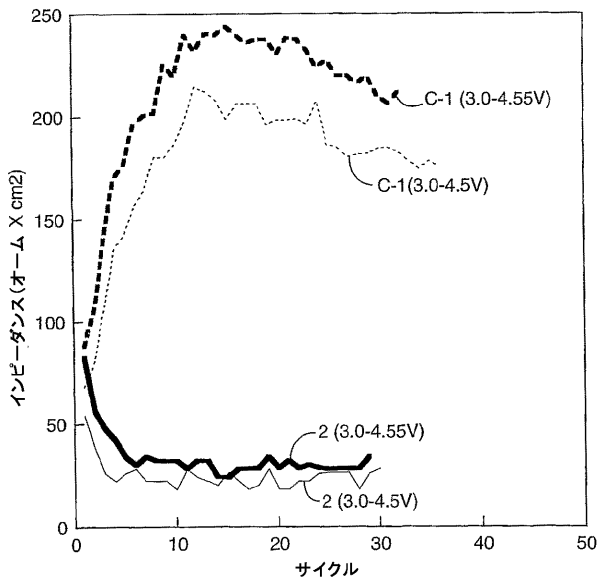


FIG. 7

【 図 8 】

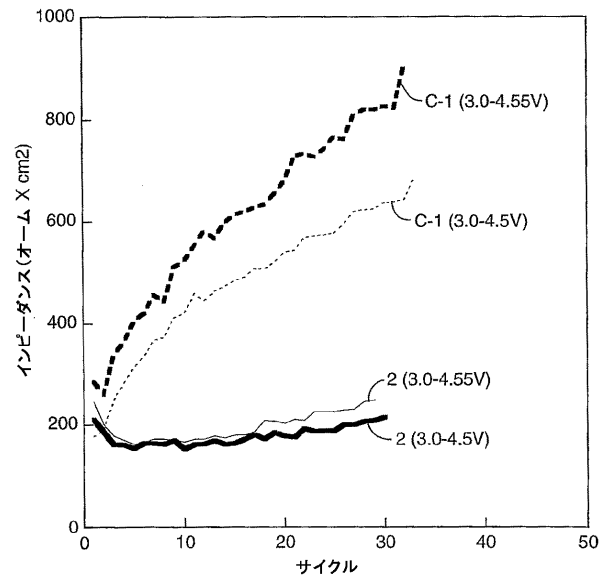


FIG. 8

【 図 9 】

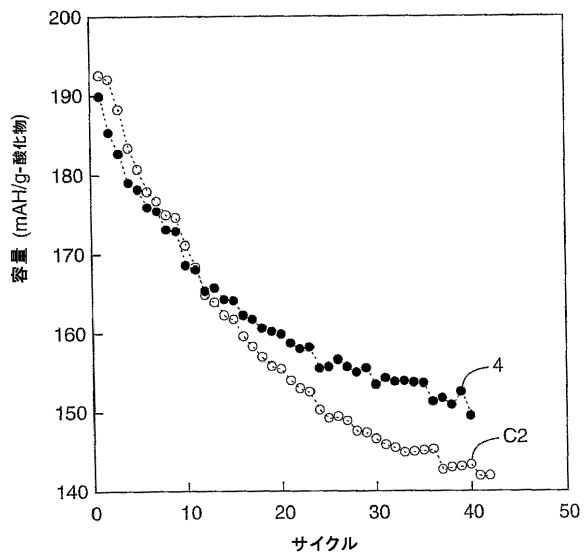


FIG. 9

【 図 1 0 】

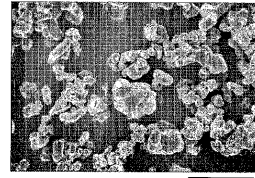


FIG. 10

【 図 1 1 】

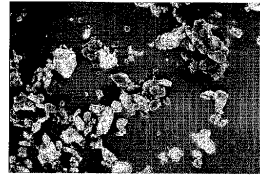


FIG. 11

【 図 1 2 】

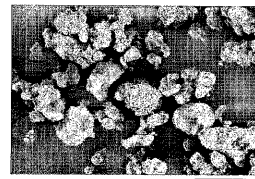


FIG. 12

## 【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/39747
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M10/40 H01M4/48 H01M4/50 H01M4/52		
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) IPC 7 H01M		
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, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 277 521 B1 (GAO YUAN ET AL) 21 August 2001 (2001-08-21) the whole document	1, 17, 18, 21-23
A	US 5 948 569 A (MOSES PETER R ET AL) 7 September 1999 (1999-09-07) the whole document	1, 17, 18, 21-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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  3 December 2004		Date of mailing of the international search report  13/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Nobis, B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/39747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6277521	B1	21-08-2001	JP 11079750 A	23-03-1999
			JP 3045998 B2	29-05-2000
			JP 11092149 A	06-04-1999
			US 2002197533 A1	26-12-2002
			US 6582852 B1	24-06-2003
US 5948569	A	07-09-1999	AU 8402298 A	10-02-1999
			CA 2295987 A1	28-01-1999
			EP 0998763 A1	10-05-2000
			JP 2003524857 T	19-08-2003
			TW 385562 B	21-03-2000
			WO 9904448 A1	28-01-1999
			ZA 9806392 A	03-02-1999

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**H 0 1 M 10/44 (2006.01)** H 0 1 M 10/44 A

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 レ, ディナー バ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AL12 AM03 AM05 AM07 AM16 BJ03  
 BJ12 CJ08 DJ08 DJ16 EJ05 HJ01 HJ05 HJ18 HJ19  
 5H030 AA01 AS20 BB01 FF43  
 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 BA18 CA08 CA09 CB08 CB12 DA02  
 DA09 EA12 FA02 FA17 GA10 HA01 HA02 HA05 HA18 HA19