

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-507064

(P2022-507064A)

(43)公表日 令和4年1月18日(2022.1.18)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
H O 1 M 4/525(2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/505(2010.01)	H O 1 M 4/505	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-525220(P2021-525220)	(71)出願人	505470786
(86)(22)出願日	令和1年11月6日(2019.11.6)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和3年6月25日(2021.6.25)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/080395		0 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(87)国際公開番号	WO2020/094716		アヴェニュー、1 0 0
(87)国際公開日	令和2年5月14日(2020.5.14)	(74)代理人	100100354
(31)優先権主張番号	18205304.1		弁理士 江藤 聡明
(32)優先日	平成30年11月9日(2018.11.9)	(72)発明者	メイズ, ウィリアム
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		アメリカ合衆国、ミシガン州 4 8 3 0
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	ライヒマン, ベンジャミン
			アメリカ合衆国、ミシガン州 4 8 3 2
			3、ウエスト ブルームフィールド、マ
			クニコール トレイル 3 7 4 0
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム化遷移金属酸化物粒子の製造方法、及び当該方法により製造される粒子

(57)【要約】

【解決手段】リチウム化遷移金属酸化物粒子を製造する方法であって、下記段階：(a) Ni、及び、Co及びMnから選択される少なくとも1種の遷移金属、及び、任意にTi、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaから選択される少なくとも1種のさらなる金属を含む微粒子状混合遷移金属前駆体を提供する段階、(b) 前記前駆体を、少なくとも1種のリチウム化合物及び少なくとも1種のカリウムを含むプロセス添加剤と混合する段階、(c) 段階(b)により得られた混合物を700～1000℃の範囲の温度において処理する段階、を含む方法。

【選択図】なし

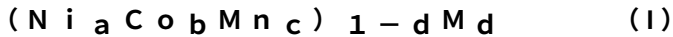
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム化遷移金属酸化物粒子を製造する方法であって、下記段階：

(a) TMの水酸化物、炭酸塩、オキシ水酸化物及び酸化物から選択される微粒子状混合遷移金属前駆体

{TMは、下記一般式 (I)：



(式中、

aは、0.6～0.95の範囲であり、

bは、0.025～0.2の範囲であり、

cは、0～0.2の範囲であり、そして

dは、0～0.1の範囲であり、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaより選択され、

a+b+c=1である)

で表される金属の組み合わせである}

を提供する段階、

(b) 前記前駆体を、少なくとも1種のリチウム化合物及び0.05～5質量% (段階 (b) において得られる全混合物に対する百分率を指す) の炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムから選択される少なくとも1種のプロセス添加剤と混合する段階、

(c) 段階 (b) により得られた混合物を700～1000℃の範囲の温度において処理する段階、
を含む方法。

【請求項 2】

前記リチウム化合物が、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム及び炭酸水素リチウムから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記段階 (c) が、ローラーハースキルン中、ロータリーキルン中、プッシャーキルン中、垂直炉又はトンネル炉中、又はペンドラムキルン中で行われる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記段階 (b) が、少なくとも1種のアルミニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム化合物の添加及び混合を含む、請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記プロセス添加剤が、1 μm～50 μmの範囲の平均粒径 (d50) を有する、請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記 TM が、Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}、Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}、Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1} 及び Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05} から選択される、請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記段階 (c) が、空气中、酸素富化空气中又は酸素雰囲気中で行われる、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記方法が、さらなる段階 (d)：

(d) 水性媒体を用いて前記微粒子状物質を処理し、次いで固液分離法により前記水性媒体を除去する段階、

を含む、請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】



{式中、

10

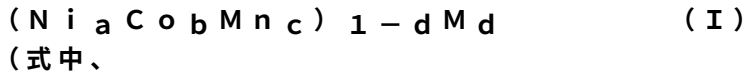
20

30

40

50

T M及びxが0～0.2の範囲であり、
yが0.002～0.1の範囲であり、
前記T Mが、下記一般式（I）：



aは、0.6～0.95の範囲であり、

bは、0.025～0.2の範囲であり、

cは、0～0.2の範囲であり、そして

dは、0～0.1の範囲であり、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaより選択され、
a + b + c = 1である）

で表される金属の組み合わせを表す。}

で表され、且つ、1次粒子の平均粒径d50が2～15 μmの範囲である、
微粒子状電極活物質。

【請求項10】

2次粒子が、平均して2～35個の1次粒子から成る、請求項9に記載の微粒子状電極活物質。

【請求項11】

前記K⁺が、結晶構造中のLi⁺部位に位置する、請求項9又は10に記載の微粒子状電極活物質。

【請求項12】

リチウムイオン電池における請求項9～11の何れか1項に記載の微粒子状電極活物質の使用方法。

【発明の詳細な説明】

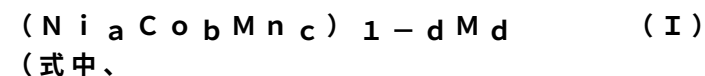
【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム化遷移金属酸化物粒子を製造する方法であって、

（a）T Mの水酸化物、炭酸塩、オキシ水酸化物及び酸化物から選択される微粒子状混合遷移金属前駆体

{前記T Mが、下記一般式（I）：



aは、0.6～0.95の範囲であり、

bは、0.025～0.2の範囲であり、

cは、0～0.2の範囲であり、そして

dは、0～0.1の範囲であり、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaより選択され、
a + b + c = 1である）

で表される金属の組み合わせを表す}を提供する段階、

（b）前記前駆体を、少なくとも1種のリチウム化合物及び0.05～5質量%（段階（b）において得られた全混合物に対する百分率を指す）の炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムから選択される少なくとも1種のプロセス添加剤と混合する段階、

（c）段階（b）により得られた混合物を700～1000℃の範囲の温度において処理する段階、

を含む方法に関する。

【0002】

さらに、本発明は、一定量のカリウムを含む電極材料に関する。

【背景技術】

【0003】

現在、リチウム化遷移金属酸化物が、リチウムイオン電池用の電極活物質として使用され

10

20

30

40

50

ている。電荷密度、比エネルギーのような特性だけでなく、リチウムイオン電池の寿命や適用性に悪影響を与え得るサイクル寿命の短縮や容量損失のような他の特性を改良するために、過去数年間に広範な研究及び開発作業が行われてきた。製造方法を改良するために、さらなる努力が行われている。

【0004】

リチウムイオン電池のカソード材料を製造するための典型的な方法においては、第1に、いわゆる前駆体が、塩基性であってもなくても良い炭酸塩、酸化物又は好ましくは水酸化物としての遷移金属を共沈殿することにより形成される。その後、当該前駆体は、 LiOH 、 Li_2O 、又は、特に、 Li_2CO_3 （これらに限定されるものではない）のようなリチウム塩と混合され、そして高温で焼成（か焼）させられる。リチウム塩（類）は、水和物として、又は無水形態で用いられ得る。焼成、又はか焼（また、通常、前駆体の熱処理または加熱処理と称する）は、通常 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度において行われる。熱処理の間、固相反応が生じ、そして電極活物質が形成される。前駆体として水酸化物又は炭酸塩が使用される場合、固相反応は、水又は二酸化炭素の除去に続く。熱処理は、オープン又は炉の加熱帯中で行われる。

10

【0005】

リチウムイオン電池の1つの問題は、カソード活物質の表面における望ましくない反応によるものである。当該反応は、電解質又は溶媒又は両者の分解であり得る。したがって、充電及び放電中のリチウム交換を妨げることなしに表面を保護することが試みられてきた。例としては、例えば酸化アルミニウム又は酸化カルシウムを用いてカソード活物質を被覆する試みである（例えば、特許文献1を参照のこと）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第8,993,051号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、被覆は欠点を有する。これらは、通常、絶縁体から製造される。しかし、通常は、被覆は、電気化学的セル中の電気化学的インピーダンスを増加させることにより電気化学的性能を低下させてしまう。さらに、その被覆プロセスは、単位操作段階の追加に起因して、価格面の不利さを有する。

30

【0008】

したがって、繰り返しサイクルにおける、抵抗蓄積を増加させることなく、抵抗減少を示す電極活物質を製造し得る方法を提供することが、本発明の目的であった。また、繰り返しサイクルにおいて抵抗蓄積が増加することなく、抵抗が減少する電極活物質を提供することも目的であった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

従って、最初に定義された方法が見出され、以下にまた、発明に係る方法、又は（本）発明による方法とも称される。発明に係る方法は、電極活物質の製造方法である。詳細には、発明に係る方法は、下記段階：

40

（a）上記概説のとおり定義された微粒子状混合遷移金属を提供する段階、

（b）前駆体を、 $0.05\sim 5$ 質量%（段階（b）において得られた全混合物に対する百分率を指す。）の少なくとも1種のリチウム化合物及びカリウムを含有する少なくとも1種のプロセス添加剤と混合する段階、

（c）段階（b）により得られた混合物を $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度において処理する段階、

を含む。

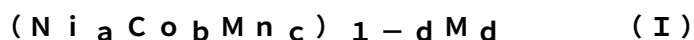
【0010】

50

発明に係る方法は、(a)、(b)及び(c)の3つの段階を含み、本発明に関し、段階(a)、段階(b)及び段階(c)と称する。段階(a)～段階(c)を、以下より詳細に説明する。

【0011】

段階(a)は、微粒子状混合遷移金属前駆体を提供する段階を含む。当該前駆体は、TMの炭酸塩、混合酸化物、混合水酸化物及び混合オキシ酸化物から選択され、当該TMは、下記一般式(I)：



(式中、

aは、0.3～0.95、好ましくは0.6～0.95の範囲であり、

bは、0.1～0.4、好ましくは0.025～0.2の範囲であり、

cは、0～0.4、好ましくは0～0.2の範囲であり、及び

dは、0～0.1の範囲であり、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaより選択され、 $a+b+c=1$ である)

で表される金属の組み合わせである。

【0012】

最も好ましくは、MはAlであり、及びdは0.003～0.008である。

【0013】

当該前駆体は、不純物として、微量の金属イオン、例えば、ナトリウム、カルシウム又は亜鉛のような微量の普遍的な金属を含み得るが、当該微量は、本発明の記載において考慮されるものではない。本観点における微量とは、当該前駆体の総金属含有量に関し0.05mol%以下の量を意味する。

【0014】

一般式(I)による金属の組み合わせの例は、 $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}$ 、 $Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}$ 、 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$ 、 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.98}Al_{0.02}$ 、 $(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.97}Al_{0.03}$ 、 $(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.95}Al_{0.05}$ 、 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ 及び $Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}$ から選択される。さらなる例は、 $(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{0.997}Al_{0.003}$ 、 $(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{0.998}Al_{0.002}$ 、 $(Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1})_{0.997}Al_{0.003}$ 、 $(Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1})_{0.998}Al_{0.002}$ 、 $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.997}Al_{0.003}$ 、 $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.998}Al_{0.002}$ である。

【0015】

特に好ましいものは、TMが、 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}$ 、 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ 及び $Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}$ から選択される。

【0016】

前駆体は、金属酸化物の混合物、混合金属炭酸塩、又は、好ましくは、混合金属水酸化物又は、より好ましくは混合金属オキシ水酸化物から選択され得る。

【0017】

本発明の1つの実施態様において、該前駆体の平均粒径(D50)は、2～20μm、好ましくは4～10μm、そしてさらにより好ましくは5～7μmの範囲である。本発明の観点から、平均粒径(D50)は、例えば光散乱により測定され得るとおり、2次粒子の容量ベースの粒径の中央値を指す。

【0018】

当該前駆体の2次粒子の粒子形状は、好ましくは、楕円体であり、これは球形を有する粒子である。球形楕円体は、正確に球状であるものだけでなく、代表的試料の少なくとも90%(数平均)の最大粒径と最小粒径の差が10%を超えない粒子をも含むものとする。

【0019】

本発明の1つの態様において、前駆体は、1次粒子の凝集体である2次粒子から成る。好ましくは、該前駆体は、1次粒子の凝集体である球状の2次粒子から成る。さらにより好ましくは、該前駆体は、球状の1次粒子又はプレートレットの凝集体である球状の2次粒子から成る。好ましい態様において、1次粒子の平均粒径(d_{50})は、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0020】

本発明の1つの態様において、前記前駆体は、所望の電極活物質と同じ組成のTMを有する。

【0021】

本発明のその他の態様において、前記前駆体は、TMとは異なる組成を有する。例えば、Mn、Co及びNiから選択される2種以上の遷移金属の比率が、所望の電極活物質中のものと同様であるが、元素Mが欠如しているものである。

【0022】

該前駆体は、好ましくは粉体として提供される。

【0023】

本発明の方法の段階(b)においては、段階(a)で得られた前駆体は、少なくとも1種のリチウム化合物、並びに、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムから選択される少なくとも1種のプロセス添加剤と混合される。前記リチウム化合物は、それ自体又は水和物としての、 Li_2O 、 LiOH 、及び Li_2CO_3 から選択され、例えば $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。2種以上のリチウム化合物の組合せも同様に、可能である。

【0024】

前駆体中のTMが所望の電極活物質と同じである態様において、前駆体中のTMとリチウム化合物中のリチウムとのモル比は、所望の化合物のおおよそ所望の範囲において選択され、例えば、 $1 : (1 + x)$ (x は $0 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1$ の範囲である)の範囲である。

【0025】

プロセス添加剤の例は、炭酸水素カリウム及び炭酸カリウム(それらの混合物を含む)から選択され、炭酸カリウムが好ましい。

【0026】

本発明の1つの態様において、プロセス添加剤の量は、段階(b)において得られた全混合物に対し $0.05 \sim 5$ 質量%であり、好ましくは $0.2 \sim 2.5$ 質量%である。

【0027】

本発明の1つの態様において、プロセス添加剤は、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 d_{50} を有する。

【0028】

段階(b)を行うための適した装置の例は、回転式ミキサー、高せん断ミキサー、鋸刃ミキサー及びフリーフォールミキサーである。

【0029】

本発明の1つの態様において、段階(b)における混合は、1分間 ~ 10 時間、好ましくは5分間 ~ 1 時間にわたり行われる。

【0030】

本発明の1つの態様において、段階(b)の混合は、外部加熱をすることなく行われる。

【0031】

本発明の1つの態様において、段階(b)においてはドーパントは添加されない。

【0032】

本発明の特別な態様において、段階(b)においては、Al、Ti又はWの酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物が添加され、以後これらをドーパントとも称する。

【0033】

そのようなドーパントは、Tiの、Wの、及び特にはAlの酸化物、水酸化物及びオキシ

10

20

30

40

50

水酸化物から選択される。チタン化リチウムもまた可能なチタン源である。ドーパントの例は、ルチル及びアナターゼより選択された TiO_2 であり、アナターゼが好ましく、さらにまた、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ のような塩基性チタニア、さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 WO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{水和物}$ 及び AlOOH である。好ましくは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{水和物}$ 及び AlOOH のような Al 化合物である。さらにまた好ましいドーパントは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から選択される Al_2O_3 であり、そして最も好ましくは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。

【0034】

本発明の1つの態様において、そのようなドーパントは、 $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積(BET)を有し得る。当該表面積BETは、例えば、DIN-ISO 9277:2003-05に従う窒素吸着法により測定され得る。

10

【0035】

本発明の1つの態様において、そのようなドーパントは、ナノ結晶である。好ましくは、ドーパントの平均結晶子径は、最大でも 100 nm 、好ましくは最大でも 50 nm 、そしてさらにより好ましくは最大でも 15 nm である。最小径は、 4 nm であり得る。

【0036】

本発明の1つの態様において、そのようなドーパントは、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径(D50)を有する粒子状物質である。当該ドーパントは、通常凝集体の形態にある。その粒径は、前記凝集体の直径を指す。

20

【0037】

好ましい態様において、ドーパントは、 1.5 モル%以下(Ni 、 Co 及び Mn の合計を指す)、好ましくは $0.1 \sim 0.5$ モル%の量において適用される。

【0038】

段階(b)においては、有機溶媒、例えば、グリセロール又はグリコール、又は水を添加することも可能ではあるが、水又は有機溶媒を加えない乾燥状態で段階(b)を行うのが好ましい。

【0039】

混合物は、段階(b)から得られる。

【0040】

段階(c)においては、段階(b)により得られた混合物が $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度において熱処理される。

30

【0041】

本発明の1つの態様においては、当該温度を上昇させ、その後 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $750 \sim 900^\circ\text{C}$ の所望の温度に到達させる。例えば、まず、前駆体及びリチウム化合物及びプロセス添加剤の混合物を、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱し、そして次に、 10 分 ~ 4 時間の間一定に保持し、その後、温度を $350 \sim 550^\circ\text{C}$ まで上昇させ、そして次いで 10 分 ~ 4 時間の間一定に保持し、そしてその後、 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ に上昇させる。

【0042】

本発明の1つの態様において、段階(c)は、ローラーハースキルン中、プッシャーキルン中、ロータリーキルン中又はペンドラムキルン中、垂直炉又はトンネル炉中、又はペンドラムキルン中又は前記これらの少なくとも2種の組合せ中で行われる。ロータリーキルンは、そこで製造された原料の非常に良好な均質化で利点を有する。ローラーハースキルン及びプッシャーキルンにおいては、種々の段階に関する反応条件がかなり容易に設定され得る。実験室規模の試験においては、ボックスタイプ及び管状炉及び分割チューブ炉が同様に適用可能である。

40

【0043】

本発明の1つの態様において、段階(c)は、酸素含有雰囲気下、例えば、窒素-空気混合物中、希ガス-酸素混合物中、空気中、酸素中又は酸素富化空気中で行われる。好まし

50

い態様において、段階（c）の雰囲気は、空気、酸素及び酸素富化空気から選択される。酸素富化空気は、例えば、空気と酸素の混合容量が50：50であり得る。別の選択肢は、空気と酸素の混合容量が1：2、空気と酸素の混合容量が1：3、空気と酸素の混合容量が2：1、空気と酸素の混合容量が3：1である。

【0044】

本発明の1つの態様において、本発明の段階（c）は、気体流、例えば空気、酸素及び酸素富化空気の下で行われる。そのような気体流は、強制的な気体流と呼ばれ得る。そのような気体流は、 $0.5 \sim 15 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot \text{kg}$ 前駆体の範囲内の特定の流速を有し得る。容量は、通常の場合：273.15ケルビン及び1気圧の下で決定される。当該気体流は、水及び二酸化炭素のような気体状の分解産物の除去に有用である。

10

【0045】

本発明の方法は、段階（c）に続く800～1000℃の範囲の温度における付加的な焼成段階のようなさらなる段階を含み得るが、これらに限定されるものではない。

【0046】

本発明の1つの態様においては、段階（c）は、1時間～30時間の範囲の持続時間を有する。好ましくは、10～24時間である。冷却時間は、ここでは考慮されない。

【0047】

段階（c）による熱処理の後に、この様にして得られた電極活物質は、さらなるプロセスの前に冷却される。

【0048】

本発明の方法を行うことにより、優れた形態を有する電極活物質が得られる。これらは、望ましくない凝集体及び集合体を含まず、そしてそれぞれの前駆体の粒度分布に応じて、狭い範囲の粒度分布、優れた加工処理性並びにサイクル時の比容量又は容量維持のような電気化学的性能を示す。

20

【0049】

また、本発明の方法により得られた電極活物質は、比較的大きなそれら1次粒子の平均粒径、例えば3～15 μm の範囲の平均粒径を示す。如何なる理論に拘束されることも望まないが、我々は、それらの1次粒子の比較的大きな平均粒径が、改良されたサイクル挙動に繋がると信じている。

【0050】

本発明の1つの態様においては、さらなる段階が電極活物質の製造のために行われる。本発明の1つの態様において、本発明の方法は、さらなる段階（d）、

30

（d）水性媒体中で微粒子状物質を処理し、次いで固液分離法により前記水性媒体を除去する段階、

を含む。

【0051】

さらなる段階（d）においては、前記微粒子状物質は水性媒体で処理される。前記水性媒体は、2～14、好ましくは少なくとも5、より好ましくは7～12.5、そしてさらにより好ましくは8～12.5の範囲のpH値を有する。pH値は、段階（d）の最初において測定される。段階（d）の過程で、pH値は少なくとも10に上昇することが観測される。

40

【0052】

水性媒体の水の硬度、及びとりわけ、段階（d）のために使用される水の硬度は、少なくとも部分的に、特にカルシウムが除去されていることが好ましい。脱塩水の使用が、好ましい。

【0053】

本発明の1つの態様において、段階（d）は、段階（a）からの微粒子状物質を水中でスラリー状とし、続いて、固液分離法により水を除去し、そして50～450℃の範囲の最大温度において乾燥させることにより、行われる。

【0054】

50

段階（d）のまた別の態様においては、段階（d）において使用される水性媒体は、アンモニア又は少なくとも1種の遷移金属塩、例えばニッケル塩又はコバルト塩を含有し得る。そのような遷移金属塩は、好ましくは、電極活物質に有害とならない対イオンを有する。硫酸塩及び硝酸塩が適している。塩化物は好ましくない。

【0055】

本発明の1つの態様において、段階（d）は、5～85℃、好ましくは10～60℃の範囲の温度で行われる。

【0056】

本発明の1つの態様において、段階（d）は、常圧で行われる。しかしながら、高圧で、例えば、常圧より10ミリバール～10バール高い圧力で、又は、吸引を用いて、例えば常圧より50～250ミリバール低い、好ましくは常圧より100～200ミリバール低い圧力で、段階（d）が行われることが好ましい。

10

【0057】

段階（d）は例えば、ろ過装置の上部に位置するために、例えば容易に排出される容器において行われ得る。そのような容器は、出発原料が充填され、その後水性媒体が導入され得る。別の態様においては、そのような容器は、水性媒体が充填され、次いで出発原料が導入される。また別の態様においては、出発物質及び水性媒体が同時に導入される。

【0058】

本発明の1つの態様において、段階（d）における出発原料と水性媒体の容量比は、2：1～1：5、好ましくは2：1～1：2の範囲である。

20

【0059】

段階（d）は、混合操作、例えば、振盪、又は特に攪拌又はせん断により補助され得る（下記参照）。

【0060】

本発明の1つの態様においては、段階（d）は、1分間～30分間、好ましくは1分間～5分間未満の範囲の時間を有する。段階（d）において、水処理及び水の除去が重複してか又は同時に行われる態様においては、5分間以上の時間が可能である。

【0061】

段階（d）の1つの態様において、水処理及び水の除去は、連続して行われる。段階（d）による水性媒体を用いた処理後に、水は、各種のろ過により、例えばバンドフィルター又は圧ろ器により、除去され得る。

30

【0062】

本発明の1つの態様において、段階（d）の開始後少なくとも3分間において、水の除去が開始される。水の除去は、固液分離により、例えば、デカンテーション、又は好ましくはろ過により、処理された粒子状物質から水性媒体を除去することを含む。

【0063】

本発明の1つの態様において、段階（d）において得られたスラリーは、遠心分離機に直接に、段階（d）が行われる容器の真下に好ましくは位置する、例えば、デカンター遠心分離機又はろ過遠心分離機、又はろ過機器、例えば吸引フィルター又はベルトフィルターに、流入される。その後、ろ過が開始される。

40

【0064】

本発明の特に好ましい態様において、段階（d）は、攪拌機付きろ過機器、例えば、攪拌機付き圧ろ機又は攪拌機付き吸引フィルター中で行われる。段階（d）により出発原料及び水性媒体を混合した後、最大で3分後、又はその直後においても、ろ過を開始することにより、水性媒体の除去が開始される。実験室規模において、段階（d）は、ブフナーロート上で行われ得、そして段階（d）は、手動の攪拌によって補助され得る。

【0065】

好ましい態様においては、段階（d）は、ろ過機器、例えば、フィルター中のスラリーの又はろ過ケーキの攪拌を可能にする攪拌ろ過機中で行われる。ろ過、例えば圧ろ過又は吸引ろ過の開始によって、段階（d）の開始後最大3分間後に、水除去が開始される。

50

【0066】

本発明の1つの態様においては、水の除去は1分間～1時間の範囲の時間を要する。

【0067】

本発明の1つの態様において、段階（d）の攪拌は、1～50回転／分（rpm）の範囲で行われ、好ましくは、5～20rpmである。

【0068】

本発明の1つの態様において、ろ過材は、セラミック、焼結ガラス、焼結金属、有機ポリマーフィルム、不織布及び布から選択され得る。

【0069】

本発明の1つの態様において、段階（d）は、CO₂含有量を減少させた、例えば、質量に基づき0.01～500ppm、好ましくは、質量に基づき0.1～50ppmの二酸化炭素含有量の雰囲気下で、行われる。CO₂含有量は、例えば、赤外線を用いた光学的方法により測定され得る。段階（d）を、例えば赤外線に基づく光学的方法を用いて、検出限界以下の二酸化炭素含有量の雰囲気下で行うことが、より一層好ましい。

10

【0070】

その後、水処理された原料は、例えば、常圧下又は減圧下、例えば1～500ミリバールにて、40～250℃の範囲の温度において、乾燥される。40～100℃のようなより低温下での乾燥が必要な場合には、1～20ミリバールのような強い減圧が好ましい。

【0071】

本発明の1つの態様において、当該乾燥は、CO₂含有量を減少させた、例えば、質量に基づき0.01～500ppm、好ましくは、質量に基づき0.1～50ppmの範囲の二酸化炭素含有量の雰囲気下で行われる。CO₂含有量は、例えば、赤外線を用いた光学的方法により測定され得る。段階（d）を、例えば赤外線に基づく光学的方法を用いて、検出限界以下の二酸化炭素含有量の雰囲気下で行うことが、より一層好ましい。

20

【0072】

本発明の1つの態様においては、当該乾燥は、1～10時間、好ましくは90分間～6時間の範囲の時間を有する。

【0073】

本発明の1つの態様においては、段階（d）を行うことにより電極活物質のリチウム含有量が1～5質量%減少し、好ましくは2～4質量%減少する。当該減少は、いわゆる残留リチウムに主に影響する。

30

【0074】

本発明の好ましい態様においては、段階（d）から得られた材料は、50～1200ppm、好ましくは100～400ppmの範囲の残留水分含有量を有する。残留水分含有量は、カールフィッシャー滴定により測定され得る。

【0075】

本発明のさらなる特徴は、電極活物質に関し、以後、本発明の電極活物質とも称する。本発明の電極活物質は、粒子状形態にあり、及び、一般式 $Li_{1+x}K_yTM_{1-x-y}O_2$ （式中、TMは、Ni、及び、Co及びMnから選択される少なくとも1種の遷移金属、及び、任意に、Ti、Zr、Mo、W、Al、Mg、Nb及びTaから選択される少なくとも1種のさらなる金属の組合せを表し、及び、xは、0.002～0.1の範囲であり、yは、0.01～0.1の範囲であり、好ましくは最大0.05であり、及び、1次粒子の平均粒径（d₅₀）は、2～15μm、好ましくは3～10μmの範囲である。）を有する。

40

【0076】

本発明の1つの実施態様において、電極活物質は、3～20μm、好ましくは5～16μmの範囲の平均粒径（D₅₀）を有する。平均粒径は、例えば、光散乱、レーザー回折、又は電気音響分光法によって測定され得る。粒子は通常1次粒子の凝集体から成り、そして上記粒径は、2次粒子の直径に関する。

【0077】

50

本発明の好ましい態様においては、2次粒子は、平均して2～35個の1次粒子から成る。

【0078】

本発明の1つの態様においては、一部の K^{+} が、本発明の電極活物質の結晶構造中の Li^{+} 部位に位置し、例えば、X線回折により測定される。

【0079】

本発明の1つの態様においては、本発明の電極活物質は、 $DIN-ISO 9277:2003-05$ に従い測定される、 $0.1 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積(BET)を有する。

【0080】

本発明のさらなる特徴は、少なくとも1種の本発明による電極活物質を含む電極に関する。これらは、リチウムイオン電池に特に有用である。本発明による少なくとも1種の電極を含むリチウムイオン電池は、良好な放電挙動を示す。本発明による少なくとも1種の電極活物質を含む電極は、以後、本発明のカソード又は本発明によるカソードとも称する。

【0081】

本発明によるカソードは、さらなる成分を含み得る。それらは、集電体、例えば、アルミ箔を含み得るが、これに限定されるものではない。これらは、導電性カーボン及びバインダーをさらに含み得る。

【0082】

適したバインダーは、好ましくは有機(コ)ポリマーから選択される。適した(コ)ポリマー、即ち、ホモポリマー又はコポリマーは、例えば、アニオン性、触媒、又はフリーラジカル(共)重合により得られる(コ)ポリマーから、とりわけ、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、及び、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリロニトリル及び1,3-ブタジエンから選択される少なくとも2種のモノマーのコポリマーから、選択され得る。ポリプロピレンもまた適する。ポリイソブレン及びポリアクリレートがさらに適する。特に好ましくは、ポリアクリロニトリルである。

【0083】

本発明に関し、ポリアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルホモポリマーだけでなく、アクリロニトリルと1,3-ブタジエン又はスチレンとのコポリマーも意味するものと理解される。好ましくは、ポリアクリロニトリルホモポリマーである。

【0084】

本発明に関し、ポリエチレンは、ホモポリエチレンのみならず、少なくとも50mol%の共重合エチレン、及び、最大50mol%の少なくとも1種のさらなるモノマー、例えば、プロピレン、ブチレン(1-ブテン)、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ペンテン、及びまたイソブテンのような α オレフィン、及びビニル芳香族、例えばスチレン、及びまた、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリル酸の $C_{11}-C_{10}$ -アルキルエステル、特に、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、及びまた、マレイン酸、無水マレイン酸及び無水イタコン酸を含むエチレンのコポリマーをも意味するものと理解される。ポリエチレンは、HDPE又はLDPEであり得る。

【0085】

本発明に関し、ポリプロピレンは、ホモポリプロピレンだけでなく、少なくとも50mol%の共重合プロピレン及び最大50mol%の少なくとも1種のさらなるモノマー、例えば、エチレン及びブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン及び1-ペンテンのような α オレフィンを含むプロピレンのコポリマーをも意味するものと理解される。ポリプロピレンは、好ましくはイソタクチック又は本質的にイソタクチックのポリプロピレンである。

【0086】

本発明に関し、ポリスチレンは、スチレンのホモポリマーのみならず、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のC₁-C₁₀-アルキルエステル、ジビニルベンゼン、とりわけ1,3-ジビニルベンゼン、1,2-ジフェニルエチレン及びα-メチルスチレンとのコポリマーもまた意味するものと理解される。

【0087】

その他の好ましいバインダーは、ポリブタジエンである。

【0088】

その他の適したバインダーは、ポリエチレンオキシド(PEO)、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド及びポリビニルアルコールから選択される。

10

【0089】

本発明の1つの態様において、バインダーは、50,000~1,000,000 g/mol、好ましくは、~500,000 g/molの範囲の平均分子量Mwを有する(コ)ポリマーから選択される。

【0090】

バインダーは、架橋の又は非架橋の(コ)ポリマーであり得る。

【0091】

本発明の特に好ましい態様においては、バインダーは、ハロゲン化(コ)ポリマーから、とりわけフッ素化(コ)ポリマーから選択される。ハロゲン化又はフッ素化(コ)ポリマーは、1分子当たり少なくとも1つのハロゲン原子又は少なくとも1つのフッ素原子、より好ましくは、1分子当たり少なくとも2つのハロゲン原子又は少なくとも2つのフッ素原子を有する少なくとも1種の(共)重合化(コ)モノマーを含む(コ)ポリマーを意味するものと理解される。例としては、塩化ポリビニル、塩化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンコポリマー、ペルフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー及びエチレン-クロロフルオロエチレンコポリマーである。

20

【0092】

適したバインダーは、特に、ポリビニルアルコール及びハロゲン化(コ)ポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニリデン、とりわけ、ポリフッ化ビニル、及び特に、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのようなフッ化(コ)ポリマーである。

30

【0093】

本発明のカソードは、電極活物質に関し、1~15質量%のバインダーを含み得る。その他の態様においては、本発明のカソードは、0.1質量%~1質量%未満のバインダーを含み得る。

【0094】

本発明のさらなる特徴は、本発明の電極活物質を含む少なくとも1種のカソード、カーボン、及びバインダー、少なくとも1種のアノード、及び少なくとも1種の電解質を含む、電池である。

40

【0095】

本発明のカソードの態様は、上記に詳細に記載されている。

【0096】

アノードは、カーボン(グラファイト)、TiO₂、リチウムチタンオキシド、シリコン又はスズのような少なくとも1種のアノード活物質を含み得る。当該アノードは、集電体、例えば、銅箔のような金属箔をさらに含み得る。

【0097】

電解質は、少なくとも1種の非水性溶媒、少なくとも1種の電解質塩、及び所望により添

50

加剤を含み得る。

【0098】

電解質用の非水性溶媒は、室温で液体又は固体であり得、及び好ましくは、ポリマー、環状の又は非環状のエーテル、環状の及び非環状のアセタール、及び環状の又は非環状の有機カーボネートのうちから選択される。

【0099】

適したポリマーの例は、特に、ポリアルキレングリコール、好ましくは、ポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール、及び特にポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは、1種以上のC₁-C₄-アルキレングリコールを最大20mol%含み得る。ポリアルキレングリコールは、好ましくは2つのメチル又はエチル末端キャップを有するポリアルキレングリコールである。

10

【0100】

適したポリアルキレングリコール、及び特に適したポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400g/molであり得る。

【0101】

適したポリアルキレングリコール、及び特に適したポリエチレングリコールの分子量M_wは、最大で5000000g/mol、好ましくは、最大で2000000g/molであり得る。

【0102】

適した非環状エーテルの例は、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンであり、好ましくは、1,2-ジメトキシエタンである。

20

【0103】

適した環状エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンである。

【0104】

適した非環状アセタールの例は、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン及び1,1-ジエトキシエタンである。

【0105】

適した環状アセタールの例は、1,3-ジオキサン、及び特に1,3-ジオキサランである。

30

【0106】

適した非環状有機カーボネートは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートである。

【0107】

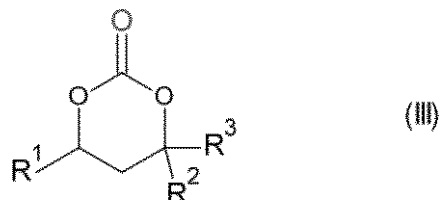
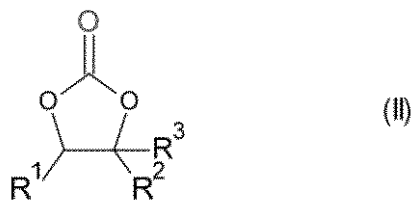
適した環状有機カーボネートは、下記一般式(II)及び(III)

【0108】

40

50

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なっても良く、及び、水素原子、及び $C_1 - C_4$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、第 2 ブチル基及び第 3 ブチル基の中から選択され、 R^2 及び R^3 は両方とも第 3 ブチル基でないものが好ましい。) の化合物である。

20

【0109】

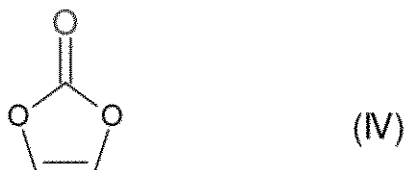
特に好ましい態様においては、 R^1 はメチル基であり、及び R^2 及び R^3 は、各々水素原子を表すか、又は、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々水素原子を表す。

【0110】

その他の好ましい環状有機カーボネートは、下記式 (IV)

【0111】

【化 2】



30

のビニリデンカーボネートである。

【0112】

溶媒又は複数の溶媒は、好ましくは、非水状態、即ち、例えば、カールフィッシャー滴定法により測定され得る水分含有量が $1 \text{ ppm} \sim 0.1$ 質量% の範囲で使用される。

【0113】

電解質 (C) は、さらに少なくとも 1 種の電解質塩を含む。適した電解質塩は、特に、リチウム塩である。適したリチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$ 、 $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ (式中、 n は $1 \sim 20$ の整数を表す。) のようなリチウムイミド、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 及び一般式 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_t YLi$ (式中、 m は下記のとおり：

40

Y が、酸素原子及び硫黄原子の中から選択される場合、 $t = 1$ であり、

Y が、窒素原子及びリン原子の中から選択される場合、 $t = 2$ であり、及び

Y が、炭素原子及びケイ素原子の中から選択される場合、 $t = 3$ である

と定義される) で表される塩である。

50

【0114】

好ましい電解質塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 の中から選択され、特に好ましくは、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。

【0115】

本発明の1つの態様において、本発明による電池は、電極が機械的に分離される1以上のセパレータを含む。適したセパレータは、金属リチウムに対し非反応性であるポリマーフィルム、特に多孔質ポリマーフィルムである。セパレータのための特に適した材料は、ポリオレフィン、特にフィルム形成多孔質ポリエチレン及びフィルム形成多孔質ポリプロピレンである。

10

【0116】

ポリオレフィン、特にポリエチレン又はポリプロピレンから成るセパレータは、35～45%の範囲の多孔率を有し得る。適した孔径は、例えば、30～500nmの範囲である。

【0117】

本発明のその他の態様において、セパレータは、無機粒子で充填されたPET不織布の中から選択され得る。そのようなセパレータは、40～55%の範囲の多孔率を有し得る。適した孔径は、例えば、80～750nmの範囲である。

【0118】

本発明による電池は、さらに、任意の形状、例えば、直方体形状、又は円筒状ディスク或いは円筒形缶の形状を有し得るハウジングを含む。1つのバリエーションにおいて、袋形として構成された金属箔が、ハウジングとして使用される。

20

【0119】

本発明による電池は、良好な放電挙動、例えば、低温（0℃以下、例えば-10℃又はそれ以下に至るまで）において、非常に良好な放電及びサイクル挙動を示す。

【0120】

本発明による電池は、互いに組み合わせられる、例えば、直列に接続又は並列に接続され得る、2以上の電気化学的セルを含み得る。直列接続が好ましい。本発明による電池において、少なくとも1つの電気化学的セルは、少なくとも1つの本発明によるカソードを含む。好ましくは、本発明による電気化学的セルにおいては、大部分の電気化学的セルが、本発明によるカソードを含む。さらにいっそう好ましくは、本発明による電池において、全ての電気化学的セルが、本発明によるカソードを含む。

30

【0121】

本発明は、さらに、電化製品、特にモバイル電化製品における、本発明による電池の使用方法を提供する。モバイル電化製品の例としては、車両、例えば自動車、自転車、航空機、又はボート又は船舶のような水上乗り物である。モバイル電化製品のその他の例は、手で移動するもの、例えば、コンピューター、特にラップトップ、電話又は電動工具、例えば、建築部門における、特に、ドリル、電池式のスクリュードライバー又は電池式のステープラーである。

【0122】

本発明を、下記実施例によりさらに詳細に説明する。

40

【0123】

概要：

エネルギー分散型分光法（EDS）機能を備える走査型電子顕微鏡（SEM）JOEL-JSM6320Fを使用して、位相分布、組成、1次粒子径の概要評価及び表面モルホロジーを試験した。

【0124】

百分率は、特に明記しない限り質量%である。

【0125】

I. 1 前駆体TM-OH. 1の合成、段階（a. 1）。

50

母液を除去するためのオーバーフローを有する9 Lの攪拌反応器を、蒸留水及び水kg当り36.7 gの硫酸アンモニウムで充填した。溶液を45℃まで加熱し、そして、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより、pH値を11.6に調節した。

【0126】

遷移金属水溶液及びアルカリ性沈殿剤を流速比1.84で同時に供給し、5時間の滞留時間となる全流量で沈殿反応を開始した。遷移金属溶液は、Ni、Co及びMnの硫酸塩を8:8:1のモル比で含み、そして全遷移金属濃度は1.65 mol/kgであった。

【0127】

アルカリ性沈殿剤は、25質量%の水酸化ナトリウム溶液及び25質量%のアンモニア溶液を8.29の質量比で含んでいた。別途の25質量%の水酸化ナトリウム溶液を別個に供給することにより、pH値を11.6に維持した。得られた懸濁液をろ過し、蒸留水を用いて洗浄し、続いて12時間以上の間、120℃の空气中で乾燥させ、そして篩分けすることにより、前駆体TM-OH.1を得た。

【0128】

I.2 TM-OH.1のカソード活物質への変換

I.2.1 比較例のカソード活物質C-CAM.1の製造

SPEX CETRIPREP 8000のミキサー／ミル中で、5 gのTM-OH.1を1.4 gのLiOHと、20分間、機械的に混合した。その後、得られた粉末状混合物を、マッフルオーブン中で850℃において15時間焼成させた。その後、得られたC-CAM.1を25℃に冷却し、そして乳鉢／乳棒で粉碎した。

【0129】

I.2.2 本発明の電極活物質CAM.2の製造

SPEX CETRIPREP 8000のミキサー／ミル中で、5 gのTM-OH.1を、1.4 gのLiOH及び0.1 gのK₂CO₃（1.5質量%）と、20分間、機械的に混合した。その後、得られた粉末状混合物を、マッフルオーブン中で850℃において15時間焼成させた。その後、得られたC-CAM.2を、25℃に冷却し、そして乳鉢／乳棒で粉碎した。

【0130】

I.2.3 本発明のカソード活物質CAM.3の製造

SPEX CETRIPREP 8000のミキサー／ミル中で、5 gのTM-OH.1を、1.4 gのLiOH及び0.1 gのK₂CO₃（1.5質量%）と、20分間、機械的に混合した。その後、得られた粉末状混合物を、マッフルオーブン中で810℃において10時間焼成させた。次に、得られたC-CAM.3を、25℃に冷却し、そして乳鉢／乳棒で粉碎した。

【0131】

II. カソード活物質の試験

本発明の及び比較例のカソード活物質を、対電極としてリチウム金属を用いたCR2032コイン型セル中で、容量レベル及びサイクル寿命について試験した。リチウム化された複合体材料を、ティムカル（Timcal）社からのカーボンスーパー65（7.5質量%）、ティムカル社からのグラファイトKS10（7.5%）及び6% PVDF（カイナ（Kynar）社）バインダーと混合することにより、試験用のカソード粉末へと形成させた。その後、無水溶媒（1-メチル-2-ピロリジノン）を粉末混合物に添加して、スラリーを形成させた。その後、このスラリーをアルミニウム基材上に塗布した。塗布物を85℃において数時間乾燥させ、そして最終膜厚（約60 μm）にカレンダー成形した。

【0132】

コイン型セルにおいて、カソード及びアノードを、ノボライト（Novolyte）社からのエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）及びジエチルカーボネート（DEC）の1:1:1容量比の混合物中に溶解された1 MのLiPF₆溶液から成る電解質で湿潤させた微孔性のポリプロピレンセパレータ（MTI社）で仕切った。

セルを圧着し、そしてリチウム化複合材料の容量及びサイクル寿命を調査するために使用した。セルの組み立て及び圧着は、グローブボックス内で行った。

【0133】

一定電流の充電及び放電（0.1C）でカソード材料の試験を行って、ソーラトロン（Solatron）1470バッテリーテストユニット及びアルビン（Arbin）インスツルメンツバッテリーテストパワーシステムを用いた容量及びサイクル特性を決定した。

4.3V～3.0Vの間の電圧で、コイン型セルを充電及び放電した。それぞれ18mA/gの充電及び放電電流にて、サイクル性能試験を行った。

【0134】

CAM.2又はCAM.3ベースのコイン型セルは、C-CAM.1ベースのものよりも優れた性能を示した。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2019/080395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G53/00 H01M4/505 H01M4/525 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) C01G 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 practicable, 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.
A	JP 2012 126633 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 5 July 2012 (2012-07-05) example 5	1-12
A	EP 2 520 547 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 7 November 2012 (2012-11-07) paragraph [0041]; example 1	1-12
A	EP 2 403 043 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 4 January 2012 (2012-01-04) paragraph [0028]; example 1	1-12
A	US 2012/244411 A1 (TAKAMORI KENJI [JP] ET AL) 27 September 2012 (2012-09-27) example 1	1-12
A	EP 2 872 451 A1 (FARADION LTD [GB]) 20 May 2015 (2015-05-20) claim 1	1-12
☐ 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 6 December 2019		Date of mailing of the international search report 07/01/2020
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 Nobis, Barbara

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/080395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2012126633 A	05-07-2012	JP 4937405 B1	23-05-2012
		JP 5777977 B2	16-09-2015
		JP 2012126631 A	05-07-2012
		JP 2012126633 A	05-07-2012
EP 2520547 A1	07-11-2012	CN 102712500 A	03-10-2012
		EP 2520547 A1	07-11-2012
		KR 20120109579 A	08-10-2012
		US 2012301390 A1	29-11-2012
		WO 2011081216 A1	07-07-2011
EP 2403043 A1	04-01-2012	CN 102334220 A	25-01-2012
		EP 2403043 A1	04-01-2012
		JP 5487821 B2	14-05-2014
		JP 2010222234 A	07-10-2010
		KR 20110133552 A	13-12-2011
		US 2011305939 A1	15-12-2011
		WO 2010098187 A1	02-09-2010
US 2012244411 A1	27-09-2012	CN 102574699 A	11-07-2012
		JP 5810497 B2	11-11-2015
		JP 2011093783 A	12-05-2011
		US 2012244411 A1	27-09-2012
		WO 2011040379 A1	07-04-2011
EP 2872451 A1	20-05-2015	CN 104428254 A	18-03-2015
		CN 104428256 A	18-03-2015
		DK 2872450 T3	18-07-2016
		EP 2872450 A1	20-05-2015
		EP 2872451 A1	20-05-2015
		ES 2579856 T3	17-08-2016
		GB 2503896 A	15-01-2014
		HK 1206706 A1	15-01-2016
		JP 6407861 B2	17-10-2018
		JP 2015530960 A	29-10-2015
		JP 2015531143 A	29-10-2015
		JP 2018172277 A	08-11-2018
		KR 20150028849 A	16-03-2015
		KR 20150028850 A	16-03-2015
		PL 2872450 T3	30-12-2016
		US 2015137031 A1	21-05-2015
		US 2015194672 A1	09-07-2015
		WO 2014009722 A1	16-01-2014
		WO 2014009723 A1	16-01-2014

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,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

(72)発明者 パンチュラ, マーティン ローレンス

アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 1 2 2、ビーチウッド、マーカンタイル ロード 2 3 8 0 0

F ターム (参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06 AE05

5H050 AA07 AA12 BA17 CA08 CB02 CB08 CB11 GA02 GA10 HA01

HA05 HA14