

TIAX LLC
35 Hartwell Ave.
Lexington, MA
02421-3102
USA
www.TIAXLLC.com

Joseph M. Centofanti
General Counsel
Direct: +1 781 879 1285
Main: +1 781 879 1200
Fax: +1 781 879 1201
E-mail: centofanti.j@TIAXLLC.com

January 25, 2017

Via Facsimile 571-273-6500

Director of the USPTO
Attn: Maintenance Fee
2051 Jamieson Avenue, Suite 300
Alexandria, VA 22314

Re: Patent # 6921609; Appl. # 10/073674 – Loss of Entitlement to Small Entity Status

Dear Director:

TIAX LLC hereby notifies the USPTO that with respect to Patent No. 6921609/Application No. 10/073674, small entity status is no longer applicable as the patent has been licensed to a large entity (i.e. non-small entity).

Thank you for your attention to this matter.

If you have any questions, please contact the undersigned.

Very truly yours,

Joseph M. Centofanti
General Counsel

PAGE 2/2 * RCVD AT 1/25/2017 10:58:49 AM [Eastern Standard Time] * SVR:W-PTOFAX-001/0 * DNIS:2736500 * CSID:781 879 1204 * DURATION (mm-ss):00-45

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER
AUG 29 2012

STATEMENT CLAIMING SMALL ENTITY STATUS

Applicant: TIAX LLC
Application No.: 10/073,674
Patent No.: 6,921,609
Filing Date: February 11, 2002
Title: "GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES"

I hereby state that I am

X Empowered to act on behalf of the concern identified below:

NAME OF SMALL BUSINESS CONCERN: TIAX LLC
ADDRESS OF SMALL BUSINESS CONCERN: 35 Hartwell Ave., Lexington, MA 02421

I hereby state that the above identified small business concern qualifies as a small business concern as defined in 13 CFR Part 121 for purposes of paying reduced fees to the United States Patent and Trademark Office, in that the number of employees of the concern, including those of its affiliates, does not exceed 500 persons.

I hereby state that rights under contract or law have been conveyed to and remain with the small business concern identified above with regard to the invention described in:

X The application identified above.

I acknowledge the duty to file, in this application, notification or any change in status resulting in loss of entitlement to small entity status prior to paying, or at the time of paying, the earliest of the issue fee or any maintenance fee due after the date on which status as a small entity is no longer appropriate (37 CFR 1.28(b).

NAME OF PERSON SIGNING: Joseph M. Centofanti

TITLE OF PERSON IF OTHER THAN OWNER: General Counsel

ADDRESS OF PERSON SIGNING: 35 Hartwell Ave., Lexington, MA 02421

Joseph M. Centofanti — August 28, 2012
SIGNATURE DATE

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 2

PTO/SB/123 (01-06)
Approved for use through 12/31/2008. OMB 0651-0033
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

CHANGE OF CORRESPONDENCE ADDRESS
Patent

Address to:
Mail Stop Post Issue
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Patent Number	6,921,609
Issue Date	07.26.05
Application Number	10/073,674
Filing Date	02.11.02
First Named Inventor	Christina Lampe-Onnerud
Attorney Docket Number	T2001-9008

Please change the Correspondence Address for the above-identified patent to:

☑ The address associated with Customer Number: 121,675

OR

☐ Firm or Individual Name TIAX, LLC

Address 15 Acorn Park

City Cambridge State MA ZIP 02140

Country USA

Telephone 617.498.5250 Email nadon.nc TIAXLLC.COM

This form cannot be used to change the data associated with a Customer Number. To change the data associated with an existing Customer Number use "Request for Customer Number Data Change" (PTO/SB/124).

This form will not affect any "fee address" provided for the above-identified patent. To change a "fee address" use the "Fee Address Indication Form" (PTO/SB/47).

I am the:

☐ Patentee.

☑ Assignee of record of the entire interest. See 37 CFR 3.71.
Statement under 37 CFR 3.73(b) is enclosed. (Form PTO/SB/96).

☐ Attorney or agent of record. Registration Number _____

Signature Nadine Nadon

Typed or Printed Name Nadine Nadon

Date August 19, 2008 Telephone 617.498.5250

NOTE: Signatures of all the inventors or assignees of record of the entire interest or their representative(s) are required. Submit multiple forms if more than one signature is required, see below*.

☐ *Total of _____ forms are submitted.

This collection of information is required by 37 CFR 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 3 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop Post Issue, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

ASSIGNMENT

Whereas, Kureha Corporation, a Japanese corporation, having a principal place of business at 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan (KUREHA) is the owner of the entire right, title and interest in and to the patents, patent applications, and inventions identified or set forth in Appendix A attached hereto (Patent Rights);

Whereas, TIAX LLC, a Delaware corporation, having a place of business at 15 Acorn Park, Cambridge, Massachusetts 02140-2390 (TIAX) desires to acquire all rights in said Patent Rights, and any and all patents of all other countries which may be granted for the said inventions, or any of them;

Now, therefore, for good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, and subject to the Patent Assignment Agreement dated April 1, 2008, KUREHA does hereby sell, assign and transfer to TIAX, KUREHA's entire right, title and interest in and to the Patent Rights and any and all patents of all other countries which may be granted for the said inventions, or any of them, as set forth in Appendix A attached hereto;

TIAX, its successors and assigns, shall have, hold and enjoy the Patent Rights to its own use and benefit as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by KUREHA had this assignment and sale not been made, including the right to sue for past infringement.

KUREHA CORPORATION

5 August 2008
Date

M. Shigeta
Printed Name: Masatomo Shigeta
Title: Executive Vice President

5 August 2008
Date

Witness

TIAX LLC

5 August 2008
Date

Printed Name: KENAN SAHIN
Title: President

STATE OF MASSACHUSETTS :
COUNTY OF MIDDLESEX :

Subscribed and sworn to before me this 5th day of August 2008.
SEAL

Notary Public
My Commission Expires: June 19, 2009

JOSEPH M. CENTOFANTI
Notary Public
Commonwealth of Massachusetts
My Commission Expires
June 19, 2009

PTO/SB/96 (08-08)
Approved for use through 08/31/2008. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

STATEMENT UNDER 37 CFR 3.73(b)

Applicant/Patent Owner: TIAX LLC

Application No./Patent No.: 10/073,674 Filed/Issue Date: 02/11/2002

Entitled: 6,921,609 07/26/2005
"Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries"

TIAX LLC, a limited liability company
(Name of Assignee) (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, university, government agency, etc.)

states that it is:

1. [X] the assignee of the entire right, title, and interest; or

2. [ ] an assignee of less than the entire right, title and interest
(The extent (by percentage) of its ownership interest is _____%)

In the patent application/patent identified above by virtue of either:

A. [X] An assignment from the inventor(s) of the patent application/patent identified above. The assignment was recorded in the United States Patent and Trademark Office at Reel 021354, Frame 0120, or for which a copy thereof is attached.

OR

B. [ ] A chain of title from the inventor(s), of the patent application/patent identified above, to the current assignee as follows:

1. From: _____ To: _____
The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

2. From: _____ To: _____
The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

3. From: _____ To: _____
The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

[ ] Additional documents in the chain of title are listed on a supplemental sheet.

[ ] As required by 37 CFR 3.73(b)(1)(i), the documentary evidence of the chain of title from the original owner to the assignee was, or concurrently is being, submitted for recordation pursuant to 37 CFR 3.11.

[NOTE: A separate copy (i.e., a true copy of the original assignment document(s)) must be submitted to Assignment Division in accordance with 37 CFR Part 3, to record the assignment in the records of the USPTO. See MPEP 302.08]

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

/Joseph M. Centofanti/ 8-19-08
Signature Date

Joseph M. Centofanti 617-498-5623
Printed or Typed Name Telephone Number

General Counsel
Title

This collection of information is required by 37 CFR 3.73(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: **Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

or Fax **(703) 746-4000**

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

021005 7590 03/15/2005

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

05/13/2005 BABRAHA2 00000110 10073674

01 FC:1501 1400.00 OP
02 FC:1504 300.00 OP
03 FC:8001 45.00 OP

PATENT & TRADEMARK OFFICE
MAY 12 2005

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (703) 746-4000, on the date indicated below.

Jeanine Busby	(Depositor's name)
	(Signature)
5/10/05	(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

TITLE OF INVENTION: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE	PUBLICATION FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1400	$300	$1700	06/15/2005

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
RUTHKOSKY, MARK	1745	429-223000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list

(1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,

(2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1 Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C.

2

3

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE: Kureha Chemical Industry Co., Ltd.

(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY): Tokyo, Japan

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ☐ Individual ☒ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are enclosed:

☒ Issue Fee

☒ Publication Fee (No small entity discount permitted)

☒ Advance Order - # of Copies 15

4b. Payment of Fee(s):

☒ A check in the amount of the fee(s) is enclosed.

☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.

☒ The Director is hereby authorized ~~by charge the required fee(s),~~ to charge any deficiency or credit any overpayment, to Deposit Account Number 08-0380 (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

☐ a. Applicant claims SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27.

☐ b. Applicant is no longer claiming SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27(g)(2).

The Director of the USPTO is requested to apply the Issue Fee and Publication Fee (if any) or to re-apply any previously paid issue fee to the application identified above. NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature _____ Date 5/10/05

Typed or printed name N. Scott Pierce Registration No. 34,900

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

21005 7590 04/14/2005

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
RUTHKOSKY, MARK	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1745	

DATE MAILED: 04/14/2005

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

SUPPLEMENTAL Notice of Allowability	Application No. 10/073,674	Applicant(s) LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner Mark Ruthkosky	Art Unit 1745	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *2/15/2005*.

2. ☒ The allowed claim(s) is/are *1,3-5,9,10 and 12*.

3. ☒ The drawings filed on *10 June 2002* are accepted by the Examiner.

4. ☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
   a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:
      1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
      2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
      3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ A SUBSTITUTE OATH OR DECLARATION must be submitted. Note the attached EXAMINER'S AMENDMENT or NOTICE OF INFORMAL PATENT APPLICATION (PTO-152) which gives reason(s) why the oath or declaration is deficient.

6. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   (a) ☐ including changes required by the Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948) attached
      1) ☐ hereto or 2) ☐ to Paper No./Mail Date _____.
   (b) ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

7. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Notice of Draftperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3. ☐ Information Disclosure Statements (PTO-1449 or PTO/SB/08), Paper No./Mail Date _____
4. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
5. ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
7. ☒ Examiner's Amendment/Comment
8. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
9. ☐ Other _____.

MARK RUTHKOSKY
PRIMARY EXAMINER
4/4/05

DETAILED ACTION

Supplemental Action Note

The Supplemental Notice of Allowance corrects the omission of claim 10 as an allowable claim in the allowed application. No other changes have been made in the supplemental office action.

Claims 1, 3-5, 9-10 and 12 are pending in the application prosecution and are allowed. The applicant canceled claims 2, 6-8 and 11 and claims 13-23 have been canceled in the previous office action.

Allowable Subject Matter

Claims 1, 3-5, 9-10 and 12 are allowed. The following is an examiner's statement of reasons for allowance.

The instant claims are to a composition comprising a core with the formula,

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

including molar ratios as claimed, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. The prior art does not teach a composition $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. Further, the prior art does not teach the composition $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yQ_vO_2$ and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. The prior art does not teach core

compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

The most pertinent prior art includes Kitano (JP 2000-149,950), which teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.15$) with M being a metal excluding Ni and Co. The term about is noted for the various values of each variable in the dependent claims. Examples of metals used for the variable M include Mg and Mn (paragraph 10.) The material has a magnesium-cobalt-lithium coating on the core inherently having a greater ratio of Co:Ni than the core as no Ni is in the coating. The reference does not teach a composition $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core or a composition $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yQ_vO_2$ and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. In addition, JP 11-040,153 teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xB_vNi_xCo_yCaO_2$ with the molar rations in the claimed ranges. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. JP 10-208,743 teaches a positive electrode active material of the formula $Li_wMg_vNi_xCo_yB_zO_2$. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. The prior art references do not teach core compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Examiner Correspondence

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Mark Ruthkosky whose telephone number is 571-272-1291. The examiner can normally be reached on FLEX schedule (generally, Monday-Thursday from 9:00-6:30.) If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Patrick Ryan can be reached at 571-272-1292. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 703-872-9306.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free.)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745

Mark Ruthkosky 4/4/05

MARK RUTHKOSKY
PRIMARY EXAMINER

Issue Classification	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

ISSUE CLASSIFICATION

ORIGINAL			CROSS REFERENCE(S)						
CLASS	SUBCLASS	CLASS	SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)						
429	223	429	231.1	231.3	231.6	231.95			
INTERNATIONAL CLASSIFICATION		423	594	596	600	593			
H 01 M 4/52									
/									
/									
/									
/									

(Assistant Examiner) (Date)

(Legal Instruments Examiner) (Date)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745 4/4/05
(Primary Examiner) (Date)

Total Claims Allowed: 7

O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Fig.
1	2

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	1		31		61		91		121		151		181
	2		32		62		92		122		152		182
2	3		33		63		93		123		153		183
3	4		34		64		94		124		154		184
4	5		35		65		95		125		155		185
	6		36		66		96		126		156		186
	7		37		67		97		127		157		187
	8		38		68		98		128		158		188
5	9		39		69		99		129		159		189
6	10		40		70		100		130		160		190
	11		41		71		101		131		161		191
7	12		42		72		102		132		162		192
	13		43		73		103		133		163		193
	14		44		74		104		134		164		194
	15		45		75		105		135		165		195
	16		46		76		106		136		166		196
	17		47		77		107		137		167		197
	18		48		78		108		138		168		198
	19		49		79		109		139		169		199
	20		50		80		110		140		170		200
	21		51		81		111		141		171		201
	22		52		82		112		142		172		202
	23		53		83		113		143		173		203
	24		54		84		114		144		174		204
	25		55		85		115		145		175		205
	26		56		86		116		146		176		206
	27		57		87		117		147		177		207
	28		58		88		118		148		178		208
	29		59		89		119		149		179		209
	30		60		90		120		150		180		210

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

021005 7590 03/15/2005

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
RUTHKOSKY, MARK	
ART UNIT	PAPER NUMBER
1745	

DATE MAILED: 03/15/2005

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

TITLE OF INVENTION: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE	PUBLICATION FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1400	$300	$1700	06/15/2005

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE REFLECTS A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE APPLIED IN THIS APPLICATION. THE PTOL-85B (OR AN EQUIVALENT) MUST BE RETURNED WITHIN THIS PERIOD EVEN IF NO FEE IS DUE OR THE APPLICATION WILL BE REGARDED AS ABANDONED.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the SMALL ENTITY status shown above.

If the SMALL ENTITY is shown as YES, verify your current SMALL ENTITY status:

A. If the status is the same, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

B. If the status above is to be removed, check box 5b on Part B - Fee(s) Transmittal and pay the PUBLICATION FEE (if required) and twice the amount of the ISSUE FEE shown above, or

If the SMALL ENTITY is shown as NO:

A. Pay TOTAL FEE(S) DUE shown above, or

B. If applicant claimed SMALL ENTITY status before, or is now claiming SMALL ENTITY status, check box 5a on Part B - Fee(s) Transmittal and pay the PUBLICATION FEE (if required) and 1/2 the ISSUE FEE shown above.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL should be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Even if the fee(s) have already been paid, Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and returned. If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980 may require payment of maintenance fees. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due.

PTOL-85 (Rev. 12/04) Approved for use through 04/30/2007.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (703) 746-4000

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

021005 7590 03/15/2005

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (703) 746-4000, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

TITLE OF INVENTION: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE	PUBLICATION FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1400	$300	$1700	06/15/2005

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
RUTHKOSKY, MARK	1745	429-223000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list

(1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively. 1_____

(2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed. 2_____ 3_____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ☐ Individual ☐ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are enclosed:

☐ Issue Fee

☐ Publication Fee (No small entity discount permitted)

☐ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s):

☐ A check in the amount of the fee(s) is enclosed.

☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.

☐ The Director is hereby authorized by charge the required fee(s), or credit any overpayment, to Deposit Account Number _____ (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

☐ a. Applicant claims SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27. ☐ b. Applicant is no longer claiming SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27(g)(2).

The Director of the USPTO is requested to apply the Issue Fee and Publication Fee (if any) or to re-apply any previously paid issue fee to the application identified above. NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

021005 7590 03/15/2005

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
RUTHKOSKY, MARK	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1745	

DATE MAILED: 03/15/2005

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment to date is 181 day(s). If the issue fee is paid on the date that is three months after the mailing date of this notice and the patent issues on the Tuesday before the date that is 28 weeks (six and a half months) after the mailing date of this notice, the Patent Term Adjustment will be 181 day(s).

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571) 272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at (703) 305-8283.

PTOL-85 (Rev. 12/04) Approved for use through 04/30/2007.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 15

Notice of Allowability	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *2/15/2005*.

2. ☒ The allowed claim(s) is/are *1,3-5,9 and 12*.

3. ☒ The drawings filed on *10 June 2002* are accepted by the Examiner.

4. ☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
   a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:
      1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
      2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
      3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ A SUBSTITUTE OATH OR DECLARATION must be submitted. Note the attached EXAMINER'S AMENDMENT or NOTICE OF INFORMAL PATENT APPLICATION (PTO-152) which gives reason(s) why the oath or declaration is deficient.

6. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   (a) ☐ including changes required by the Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948) attached
      1) ☐ hereto or 2) ☐ to Paper No./Mail Date _____.
   (b) ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

7. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Notice of Draftperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3. ☒ Information Disclosure Statements (PTO-1449 or PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 5/24/2004
4. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
5. ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
7. ☒ Examiner's Amendment/Comment
8. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
9. ☐ Other _____.

3/4/05

DETAILED ACTION

Response to Amendment

Claims 1, 3-5, 9-10 and 12 are pending in the application prosecution. The applicant has canceled claims 2, 6-8 and 11. Claims 13-23 are canceled in this office action.

Election/Restrictions

This application is in condition for allowance except for the presence of claims 13-23, which are non-elected without traverse. Accordingly, claims 13-23 have been cancelled.

Examiner's Amendment

An examiner's amendment to the record appears below. Should the changes and/or additions be unacceptable to applicant, an amendment may be filed as provided by 37 CFR 1.312. To ensure consideration of such an amendment, it MUST be submitted no later than the payment of the issue fee.

The application has been amended as follows:

Cancel claims 13-23.

Claim Rejections - 35 USC § 102

The rejection of claims 1-6 and 8-10 under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kitano (JP 2000-149,950) has been overcome by the applicant's amendment.

Allowable Subject Matter

Claims 1, 3-5, 9 and 12 are allowed. The following is an examiner's statement of reasons for allowance.

The instant claims are to a composition comprising a core with the formula,

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

including molar ratios as claimed, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. The prior art does not teach a composition $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. Further, the prior art does not teach the composition $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yQ_vO_2$ and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. The prior art does not teach core compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

The most pertinent prior art includes Kitano (JP 2000-149,950), which teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.15$) with M being a metal excluding Ni and Co. The term about is noted for the various values of each variable in the dependent claims. Examples of metals used for the variable M include Mg and Mn (paragraph 10.) The material has a magnesium-cobalt-lithium coating on the core inherently having a greater ratio of Co:Ni than the core as no Ni is in the coating. The reference does not teach a composition $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, wherein M' includes magnesium, M" includes cobalt and boron and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core or a composition $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yQ_vO_2$ and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than

the core. In addition, JP 11-040,153 teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xB_vNi_xCo_yCaO_2$ with the molar rations in the claimed ranges. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. JP 10-208,743 teaches a positive electrode active material of the formula $Li_wMg_vNi_xCo_yB_zO_2$. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. The prior art references do not teach core compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Examiner Correspondence

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Mark Ruthkosky whose telephone number is 571-272-1291. The examiner can normally be reached on FLEX schedule (generally, Monday-Thursday from 9:00-6:30.) If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Patrick Ryan can be reached at 571-272-1292. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 703-872-9306.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR

system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free.)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745

3/4/05

PTO-1449 REPRODUCED	ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION	3243.1001-001	10/073,674
	FIRST NAMED INVENTOR: Christina Lampe-Onnerud	FILING DATE: February 11, 2002
5/21/2004 (use several sheets if necessary)	EXAMINER: Hoa Van Le	CONFIRMATION NO.: 4577 / GROUP: 1752

OIPE JC42 MAY 24 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL	REF. NO.	DOCUMENT NUMBER Number-Kind Code (if known)	ISSUE DATE / PUBLICATION DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT
	AA	6,274,272 B1	08/14/2001	Peres *et al.*

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER Country Code-Number-Kind Code (if known)	DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AP3	JP 11-92149	04-06-1999	FMC Corp		X
	AQ3	JP 08-315819 (abstract only)	11-29-1996	Yuasa Corporation		X
	AL4	JP 11-40153	02-12-1999	Hitachi Ltd.		X
	AM4	JP 10-208743	08-07-1998	Hitachi Ltd.		X
	AN4	JP 10-241691	09-11-1998	Hitachi Ltd.		X
	AO4	EP 0 993 057 A1	04-12-2000	Alcatel		X
	AP4					

OTHER DOCUMENTS ***(Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)***

	AR	Chowdari, B.V.R., *et al.*, "Cathodic behavior of (Co, Ti, Mg)-doped $LiNiO_2$" *Solid State Ionics*, 140:55-62 (2001).
	AS	Sun, X., *et al.*, "Studies on Relationship Between Structure of Over-charge State and Thermal Stability for $LiNiO_2$ Based Cathode Materials," *Electrochemical Society Proceedings*, 99(25):268-277 (2000)
	AT	
	AU	
	AV	
	AW	

EXAMINER	DATE CONSIDERED
	12/7/04

Issue Classification	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

ISSUE CLASSIFICATION

ORIGINAL CLASS	ORIGINAL SUBCLASS	CLASS	CROSS REFERENCE(S) SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)						
429	223	429	231.1	231.3	231.6	231.95			
INTERNATIONAL CLASSIFICATION		423	594	596	600	593			
H01M 4/52									
/									
/									
/									
/									

(Assistant Examiner) (Date)

3.7.05

(Legal Instruments Examiner) (Date)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745

(Primary Examiner) 3/4/05 (Date)

Total Claims Allowed: 6

O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Fig.
1	2

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	1		31		61		91		121		151		181
	2		32		62		92		122		152		182
2	3		33		63		93		123		153		183
3	4		34		64		94		124		154		184
4	5		35		65		95		125		155		185
	6		36		66		96		126		156		186
	7		37		67		97		127		157		187
	8		38		68		98		128		158		188
5	9		39		69		99		129		159		189
	10		40		70		100		130		160		190
	11		41		71		101		131		161		191
6	12		42		72		102		132		162		192
	13		43		73		103		133		163		193
	14		44		74		104		134		164		194
	15		45		75		105		135		165		195
	16		46		76		106		136		166		196
	17		47		77		107		137		167		197
	18		48		78		108		138		168		198
	19		49		79		109		139		169		199
	20		50		80		110		140		170		200
	21		51		81		111		141		171		201
	22		52		82		112		142		172		202
	23		53		83		113		143		173		203
	24		54		84		114		144		174		204
	25		55		85		115		145		175		205
	26		56		86		116		146		176		206
	27		57		87		117		147		177		207
	28		58		88		118		148		178		208
	29		59		89		119		149		179		209
	30		60		90		120		150		180		210

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 22

Search Notes	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner
429	223, 231.1	3/05	mr
429	231.3		
429	231.6		
429	231.95		
423	593, 594		
423	596, 600		

INTERFERENCE SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner
429	**223**	3/05	mr
429	231.1		
423	594		

SEARCH NOTES (INCLUDING SEARCH STRATEGY)		
	DATE	EXMR
WEST 2.1 US, JPO, EPO, Derwent databases Invnetor Search	3/05	mr

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

Bib Data Sheet

CONFIRMATION NO. 4577

SERIAL NUMBER	FILING DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
10/073,674	02/11/2002 RULE	429	1745	3243.1001-001

APPLICANTS

Christina Lampe-Onnerud, Framingham, MA;

Per Onnerud, Framingham, MA;
Jie Shi, Acton, MA;Sharon Dalton, Malden, MA;
Tomoyoshi Koizumi, Fukushima, JAPAN;
Aisaku Nagai, Fukushima, JAPAN;

** CONTINUING DATA **********
This appln claims benefit of 60/298,791 06/15/2001
and claims benefit of 60/298,798 06/15/2001

** FOREIGN APPLICATIONS **********

IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED
** 04/03/2002

Foreign Priority claimed 35 USC 119 (a-d) conditions met Verified and Acknowledged	STATE OR COUNTRY	SHEETS DRAWING	TOTAL CLAIMS	INDEPENDENT CLAIMS
☐ yes ☑ no ☐ yes ☑ no ☐ Met after Allowance Examiner's Signature Initials	MA	17	23	3

ADDRESS
021005
HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD , MA
01742-9133

TITLE
Gradient cathode material for lithium rechargeable batteries

FILING FEE RECEIVED	FEES: Authority has been given in Paper No. _____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No. _____ for following:	☐ All Fees ☐ 1.16 Fees (Filing) ☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time) ☐ 1.18 Fees (Issue)

FEB 15 2005 JC112 PATENT & TRADEMARK OFFICE

AF

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:	Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai		
Application No.:	10/073,674	Group:	1745
Filed:	February 11, 2002	Examiner:	Ruthkosky, Mark
Confirmation No.:	4577		
For:	GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES		

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

2-11-05 — Date

Signature

Jeanine Bushy

Typed or printed name of person signing certificate

Mail Stop AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith is an Amendment After Final Rejection Under 37 C.F.R. § 1.116 for filing in the above-identified application.

[ ] Small entity status of this application under 37 C.F.R. 1.9 and 1.27 has been established by a Small Entity Statement previously submitted.

[ ] A Small Entity Statement to establish small entity status under 37 C.F.R. 1.9 and 1.27 is enclosed.

The fee has been calculated as shown below:

	(COL. 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(COL. 2) HIGHEST NO. PREVIOUSLY PAID FOR	(COL. 3) PRESENT EXTRA
TOTAL	18	MINUS	* 23	0
INDEP	4	MINUS	** 3	1
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEP. CLAIM				

SMALL ENTITY RATE	SMALL ENTITY ADDIT. FEE	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDIT. FEE
X $ 25	$		X $50	$
X $100	$		X $200	$ 200
+ $180	$		+ $360	$

* not fewer than 20
** not fewer than 3

TOTAL = $ 0 TOTAL = $ 200

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

Petition for Extension of Time

[ ] Applicant hereby petitions to extend the time to respond to the [ ] dated [ ] for [ ] month(s) from [ ] to [ ]. The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check.

[ ] A [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts dated [ ] was filed on [ ] with payment of a $[ ] fee

[ ] Applicant hereby petitions for an additional [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts. The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check.

Please charge Deposit Account No. 08-0380 for the following fees:

[ ]	Petition for [ ] month Extension of Time	$
[ ]	Amendment Fee	$
[ ]	Other Fees:	
	_____	$
	_____	$
	TOTAL:	$ 0

A check is enclosed in payment of the following fees:

[ ]	Petition for [ ] month Extension of Time	$
[X]	Amendment Fee	$ 200
[ ]	Other Fees:	
	_____	$
	_____	$
	TOTAL:	$ 200

[X] A general authorization is hereby granted to charge Deposit Account No. 08-0380 for any fees required under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17 in order to maintain pendency of this application. A copy of this authorization is enclosed for accounting purposes.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone (978) 341-0036
Facsimile (978) 341-0136

Concord, Massachusetts 01742-9133
Dated: 2/11/05

OIPE
FEB 15 2005
PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Corres. and Mail
BOX AF

Application No.: 10/073,674 Group: 1745

Filed: February 11, 2002 Examiner: Ruthkosky, Mark

Confirmation No.: 4577

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

2-11-05 _____
Date Signature

Janine Busby
Typed or printed name of person signing certificate

AMENDMENT AFTER FINAL REJECTION UNDER 37 C.F.R. § 1.116

Mail Stop AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This Amendment After Final Rejection is being filed in response to the Final Office Action mailed from the U.S. Patent and Trademark Office on December 13, 2004 in the above-identified application.

Please amend the application as follows:

02/16/2005 MAHMED1 00000007 10073674
01 FC:1201 200.00 OP

Amendments to the Specification

Please replace the paragraph at page 2, lines 20 through 26 with the following amended paragraph:

In a specific embodiment, the coating on the core has an empirical formula of ~~$Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_zO_a$~~ $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}Q_zO_a$. "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "x2," "y1" and "z1" each is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.2. "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium. [["B"]] "Q" is at least one element selected from the group consisting of boron, aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium.

Please replace the paragraph at page 5, line 27 through page 6, line 7 with the following amended paragraph:

In one embodiment, the coating has the empirical formula of: ~~$Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_{z1}O_a$~~ $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}Q_zO_a$. The crystal structure of the core, and optionally of the coating, is of an "α-$NaFeO_2$-type" and can be characterized as having a hexagonal lattice within the R-3m group. The composition of the invention is suitable for employment as the active material in cathodes for rechargeable lithium-ion or lithium polymer-type batteries, among other uses. The invention also generally is directed to lithium batteries and to cathodes of lithium batteries that employ the composition of the invention, and to methods of forming the composition.

Please replace the paragraph at page 7, lines 4 through 8 with the following amended paragraph:

In still another embodiment, the core material has an empirical formula, ~~$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$~~ $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}Q_zO_a$. "x" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "y" is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.4. "v" is equal to or less than about 0.4. [["B"]] "Q" is at least one member of the group consisting of manganese, boron, aluminum and gallium.

Please replace the paragraph at page 7, lines 11 through 19 with the following amended paragraph:

In still another embodiment of the invention, the coating has an empirical formula ~~$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$~~ $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}Q_zO_a$. "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "x2," "y1" and "z1" each is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium. [["B"]] "Q" is at least one element selected from the group consisting of boron, aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium. In one preferred embodiment, "A" is magnesium and [["B"]] "Q" is aluminum. In another preferred embodiment, "A" is magnesium and [["B"]] "Q" is manganese.

Please replace the paragraph at page 7, line 20 through page 8, line 2 with the following amended paragraph:

In one embodiment, the invention is a composition, such as a crystal, wherein a core and a coating of the composition each has an empirical formula:
~~$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$~~ $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}Q_zO_a$, wherein "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3, "x2," "y1" and "z1" each is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2, and "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium, and [["B"]] "Q" is at least one element selected from the group consisting of aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium. The coating has a greater ratio of cobalt to nickel than the core. In one preferred embodiment, "A" is magnesium and [["B"]] "Q" is aluminum. In another preferred embodiment, "A" is magnesium and [["B"]] "Q" is manganese. In still another embodiment, "A" is magnesium and [["B"]] "Q" is gallium.

Please replace the paragraph at page 10, line 18 through page 11, line 5 with the following amended paragraph:

Although not wishing to be bound by any particular theory, the crystal structure of crystals of the invention are believed to be of "α-$NaFeO_2$-type," and is in the following described in a hexagonal lattice within a "R-3m" space group. In this structure, Li and "A" atoms occupy the so-called "3a" site in the structure (x=0, y=0, and z=0), the Ni and [["B"]] "Q" atoms occupy the "3b" site (x=0, y=0, Z=0.5), and oxygen occupies the "6c" site (x=0, y=0, z=z). The "z" coordinate of oxygen changes depending on the nature of "A" and [["B"]] "Q" elements and their relative ratios. Typically the "z" coordinate is between 0.22 and 0.26. The cell parameters of this material, "a" and "c," also varies with the chemical composition. Typically, cell parameters are found between the following ranges: a=2.75 - 2.95 Å, and c= 13.9 - 14.3 Å. Generally, the cell parameters exhibit a gradient through the particle structure. Also there is a gradient of diminishing nickel concentration from the core to the surface of each particle. The gradient particulate structure typically produces a diffraction pattern that has asymmetric Bragg reflection peaks when subjected to X-ray diffraction (XRD). This peak asymmetry is a "fingerprint" of the gradient material of the invention and provides experimental evidence that the material has a gradually changing elemental composition.

Please replace the paragraph at page 11, lines 6 through 19 with the following amended paragraph:

Coatings of the cathode materials of the current invention can improve the safety of Ni-based materials at the same time as capacity is maintained or improved, although the Ni-atoms are diluted. This is made possible by the simultaneous substitution of atoms in both the Li-site (3a-site) and the Ni-site (3b site). "A" atoms partly substitute for Li atoms in the 3a site [["B"]] "Q" atoms substitute for Ni in the 3b site. Further, the capacity and cyclability is higher due to higher stabilization of the structure than that found in the $LiCoO_2$ system. This means that more lithium can be removed from the structure without having a structural collapse. It is believed that safety is high compared to $LiNiO_2$ due to shielding of the 3b-3b interaction, which is the dominating mode for structural collapse. This enables less structure damage upon cycling and higher stability at the lower Li contents at about x=0.2, which is the traditional cut-off for the $LiNiO_2$ systems, especially for compounds containing about 20% Co. Polarization behavior of the composition of the invention can lead to higher capacity for devices that utilize a 3.5 volt cut-off for the electronics.

Please replace the paragraph at page 12, line 17 through page 13, line 2 with the following amended paragraph:

The structural reason for this collapse is described below. The crystal structure of layered $LiMO_2$ is shown in Figure 2. Intuitively, it is not obvious that the crystal if Figure. 2 will collapse, i.e. drastically reduce the distance between the MO_2 layers, when Li ions are removed from the structure. One would expect that the negatively charged neighbors (oxygen atoms) repel after the positively charged ions are removed. This should cause quite an opposite effect; the crystal should expand. However, this is shown not to be the case. Instead it is instructive to look at in the (012) family of crystallographic planes in the $LiMO_2$ structure, which are shown in Figure. 2. The sequence of these planes is depicted in Figure. 3. The crystal consists of alternating slightly distorted hexagonal metal/oxygen layers. The metal layer consists of both Li and ~~M (Co/Ni/B)~~ M (Co/Ni/Q) atoms, while the oxygen layer contains only oxygen atoms. This view of the structure helps to understand why the crystal is not repelling when the Li-ion layers are removed even in a simplistic ionic model. In fact, as seen from Figure. 3, when the Li atoms are removed from the structure, M-atoms still remain in the metal plane and keep the structure stable.

Please replace the paragraph at page 13, lines 2 through 10 with the following amended paragraph:

The crystal is kept together by interaction of oxygen and metal planes. The metal planes consist of alternating rows of Li/A and ~~Ni/Co/B atoms~~ Ni/Co/Q atoms. When Li atoms are removed, the metal plane becomes partially depopulated, which should result in an overall decease in structural stability. Another conclusion that we have drawn simply from structural considerations is that, when Li is removed, it leaves behind a quasi 1-dimensional string of ~~M(Ni,Co,B)~~ M(Ni,Co,Q) atoms in the (012) plane which should be thermodynamically less stable and thus should have a strong tendency to diffuse into sites that were formerly occupied by Li atoms.

Please replace the paragraph at page 14, lines 3 through 22 with the following amended paragraph:

The change in the c-axis length upon Li deintercalation has been modeled. The results for Li_xCoO_2 are presented in Figure. 7. A drastic change in the slope of the c(x) function takes place at around x=0.5, which coincides with the maximum degree of Li deintercalation from $LiCoO_2$. It is believed that this change shows the limit for stability in the crystal structure and determines the maximum capacity of a cathode material. In other words, the slope of the c(x) function in the low-x region is an indicator of relative capacity of a material, i.e. when this slope is larger, the "critical point" in x moves towards lower x values, indicating greater stability of a material. The c-axis change for $LiNiO_2$ also was modeled, and is shown in Figure. 8. The change in the slope of c(x) for $LiNiO_2$ takes place at much lower values of x, indicating increased capacity due to the increased structural stability of $LiNiO_2$ as compared to $LiCoO_2$. The underlying physics behind this behavior is believed to be based on the fact that Ni has one electron more than Co. This additional electron occupies so-called antibonding states, which counteract the tendency to collapse the structure by Ni-Ni bonds, shown in Figure. 5. This feature is used as a rationale for doping with ~~B atoms~~ Q atoms. It is believed that doping of ~~B atoms~~ Q atoms into Ni sites lowers the number of electrons that are occupying antibonding orbitals, thereby improving safety due to the dilution of Ni atoms. However, due to the compromised capacity, "A" atoms are used to further stabilize the structure, thereby allowing relatively high capacity while maintaining safety. Further, due to the increased structural stability, cyclability typically is high.

Please replace the paragraph at page 14, line 23 through page 15, line 7 with the following amended paragraph:

During discharge, polarization of an active cathode material is especially important. For instance, in cellular telephones, traditionally electronics has stopped working at voltages below 3.5V. For this application it is important that as much capacity as possible is available above this limit. Figure 9 shows a polarization comparison between $LiCoO_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ oxide materials. As can be seen from Figure. 9, the total capacity of the $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ material is higher if the cell is allowed to discharge below 3.5V. However, if 3.5V is the cut-off voltage during discharge, $LiCoO_2$ would have a relatively better capacity. This feature also is addressed in the current invention. We have found certain dopants to increase voltage during discharge. Elements that will positively influence the voltage profile when doped on the 3b site (~~B atoms~~ Q atoms) are among the preferred elements. Element that increase polarization compared to pure

$LiNiO_2$ oxide when substituted on the 3b site are manganese, boron, aluminum, gallium and cobalt. Manganese exhibits a particularly good effect on safety properties, while high capacity can be maintained for low substitution levels.

Amendments to the Claims

Please cancel Claims 2, 6, 7 and 8. Please amend Claims 1, 3-5, 9 and 12. The Claim Listing below will replace all prior versions of the claims in the application:

Claim Listing:

1.(Currently amended) A composition, comprising:

a) a core having an empirical formula

$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$

wherein: x is greater than 0.1 and equal to or less than 1.3,

y is greater than 0.0 and equal to or less than 0.5,

z is greater than 0.0 and equal to or less than 0.2,

M′ ~~is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, calcium, magnesium and strontium~~ includes magnesium, and

M″ ~~is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium~~ includes cobalt and boron; and

b) a coating on the core having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

2. (Canceled)

3. (Currently amended) The composition of Claim 1 ~~Claim 2~~, wherein y is in a range of between about 0.1 and about 0.5.

4. (Currently amended) The composition of Claim 1 ~~Claim 3~~, wherein y is about 0.1.

5. (Currently amended) The composition of Claim 1 ~~Claim 3~~, wherein y is about 0.2.

6-8. (Canceled)

9. (Currently amended) The composition of Claim 1 ~~Claim 6~~, wherein the sum of x and z equals about one.

10. (Original) The composition of Claim 1, wherein the ratio of cobalt to nickel increases as a gradient from the core to an outer surface of the coating.

11. Canceled.

12. (Currently amended)) ~~The composition of Claim 1, wherein the core has~~ A composition, comprising:

a) a core having an empirical formula

~~$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$~~ $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yQ_vO_2$

wherein: x is greater than 0.1 and equal to or less than 1.3,

y is greater than 0.0 and equal to or less than 0.4,

z is greater than 0.0 and equal to or less than 0.2,

v is greater than 0.0 and equal to or less than 0.4, [[and]]

Q [[B]] is at least one member of the group consisting of manganese, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating on the core having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

13. (Withdrawn) A method of forming a composition, comprising the steps:

a) drying a water solution of $LiNO_3$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in which a core material is immersed, said core material having an empirical formula

$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium,

to thereby form a precursor coating on said core material; and

b) calcining the precursor coating, thereby forming the composition.

14. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the stoichiometric ratio of $LiNO_3$ to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is in a range of between about 0.0 and about 1.2.

15. (Withdrawn) The method of Claim 14, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating to a temperature in a range of between about 500 and about 900°C for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

16. (Withdrawn) The method of Claim 15, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating and the core material at a rate in a range of between about 5°C and about 100°C per minute to a temperature in a range of between about 300°C and about 500°C, which temperature then is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 4 hours, and then heating the precursor coating and the core material at a rate of between about 5°C and about 50°C per minute to a temperature of between about 600°C and about 900°C, at which temperature the coating is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

17. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the core material includes $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$.

18. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the core material includes $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$.

19. (Withdrawn) The method of Claim 13, where the core material includes $Li_{1.07}Mg_{0.03}Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O_2$.

20. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 0.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

21. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

22. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 10.0 mole percent of the composition.

23. (Withdrawn) A lithium battery having a cathode that includes a composition, said composition including particles, comprising:

a) a core having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is equal to or greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

REMARKS

The remainder of this Amendment is set forth under appropriate subheadings for the convenience of the Examiner.

Information Disclosure Statement

A Supplemental Information Disclosure Statement was filed on May 21, 2004, prior to a first Office Action mailed on June 3, 2004. Applicants respectfully request that the cited references be considered and that the Examiner forward initialed copies of the PTO 1449 forms with the next Communication.

Amendments to the Claims and Specification

To expedite prosecution, Applicants have amended the claims as described below. Applicants reserve the right to continue to prosecute any or all of the subject matter of canceled claims in a continuation application(s). Applicants are not making any admission of lack of patentability of the subject matter eliminated by amendments of the claims.

Independent Claim 1 has been amended to be limited to Claim 7, as originally filed. As amended, independent Claim 1 now recites all of the claim elements of Claim 7 and intervening Claims 2 and 6. Accordingly, Claims 2, 6 and 7 have been canceled.

Claims 3-5 and 9 have been amended to correct dependency. As amended, these claims depend directly from independent Claim 1. Support for these amendments can be found in themselves and in the specification, for example on page 6, lines 14-25.

Claim 8 has been canceled.

Claim 12 has been rewritten in independent form. Claim 12 has been further amended to replace a term "B" with a term "Q."

Applicants have amended the specification to be consistent with the amendment of Claim 12, in which the term "B" is replaced with the term "Q."

No new matter has been added. Acceptance is respectfully requested.

Allowable Subject Matter

The Examiner stated that Claims 7 and 12 are objected to as being dependent upon a rejected base claim, but would be allowable if rewritten in independent form including all of the limitations of the base claim and any intervening claims.

In particular, the Examiner stated that the prior art of record does not teach core compositions of the formula of originally-filed Claim 7, i.e., $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ wherein M″ includes cobalt and boron, and of the formula of previously-presented Claim 12, i.e., $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$, where a coating on the core has a greater ratio of Co:Ni than the core.

Independent Claim 1 has been amended to be limited to Claim 7, as originally filed. Thus, as amended, independent Claim 1 recites all of the claim elements of Claim 7 and intervening Claims 2 and 6, as originally filed. Claim 12 has been rewritten in independent form, including all of the claim elements of base Claim 1, as presented previously. Therefore, the subject matter of Claims 1 and 12, as currently amended, is also allowable.

Rejection of Claims 1-6 and 8-10 under 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 1-6 and 8-10 stand rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by JP 2000-149,950 to Kitano.

As discussed above, Claim 1 has been amended to be limited to Claim 7, as originally filed, the subject matter of which the Examiner considered allowable. As amended, Claims 3-5 and 9-10 depend from independent Claim 1, as currently amended. Therefore, the subject matter of Claims 1, 3-5 and 9-10 is allowable.

Claims 2, 6 and 8 have been canceled.

Accordingly, Applicants respectfully request reconsideration and withdrawal of this rejection.

Examiner's Comment on Claim 12

The Examiner stated that the term "B" in Claim 12 is misleading because boron, one of the variables of "B," also is represented as "B."

Claim 12 and the specification have been amended to replace the term "B" with the term "Q," eliminating the misleading.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Independent Claim 1 has been amended to be limited to Claim 7, as originally filed, the subject matter of which the Examiner considered allowable. Claims 3-5 and 9-10 depend from independent Claim 1, as currently amended. Claim 12, the subject matter of which the Examiner considered allowable, has been rewritten as independent form.

Therefore, in view of the above amendments and remarks, it is believed that Claims 1, 3-5, 9-10 and 12 are in condition for allowance, and it is respectfully requested that the application be passed to issue. If the Examiner feels that a telephone conference would expedite prosecution of this case, the Examiner is invited to call the undersigned.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By_____
N. Scott Pierce
Registration No. 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 2/11/05

BEST AVAILABLE COPY

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Effective October 1, 2001

Application or Docket Number: 10/073,644

CLAIMS AS FILED - PART I

	(Column 1)	(Column 2)
TOTAL CLAIMS	23	
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA
TOTAL CHARGEABLE CLAIMS	23 minus 20=	* 3
INDEPENDENT CLAIMS	3 minus 3 =	* 0
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT		☐

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2

SMALL ENTITY TYPE ☐		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	FEE		RATE	FEE
BASIC FEE	370.00	OR	BASIC FEE	740.00
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL		OR	TOTAL	

3.15.04

CLAIMS AS AMENDED - PART II

AMENDMENT A

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	* 3	Minus	**	=
Independent	* 3	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

SMALL ENTITY		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

9.30.04

AMENDMENT B

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	* 22	Minus	** 23	= —
Independent	* 3	Minus	*** 3	= —
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

AMENDMENT C

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	* 18	Minus	** 20	= 1
Independent	* 4	Minus	*** 3	= 1
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	200.00
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	200.00

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20."
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3."
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 41

Index of Claims

Application No.	Applicant(s)
10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.
Examiner	**Art Unit**
Mark Ruthkosky	1745

√	Rejected	–	(Through numeral) Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	+	Restricted	I	Interference	O	Objected

Claim		Date	Claim		Date	Claim		Date
Final	Original	12 04	Final	Original		Final	Original	
	1	√		51			101	
	2			52			102	
	3			53			103	
	4			54			104	
	5			55			105	
	6	√		56			106	
	7	O		57			107	
	8	√		58			108	
	9	√		59			109	
	10	√		60			110	
	11	C		61			111	
	12	O		62			112	
	13	N		63			113	
	14			64			114	
	15			65			115	
	16			66			116	
	17			67			117	
	18			68			118	
	19			69			119	
	20			70			120	
	21			71			121	
	22			72			122	
	23	N		73			123	
	24			74			124	
	25			75			125	
	26			76			126	
	27			77			127	
	28			78			128	
	29			79			129	
	30			80			130	
	31			81			131	
	32			82			132	
	33			83			133	
	34			84			134	
	35			85			135	
	36			86			136	
	37			87			137	
	38			88			138	
	39			89			139	
	40			90			140	
	41			91			141	
	42			92			142	
	43			93			143	
	44			94			144	
	45			95			145	
	46			96			146	
	47			97			147	
	48			98			148	
	49			99			149	
	50			100			150	

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 42

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

21005 7590 12/13/2004

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
RUTHKOSKY, MARK	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1745	

DATE MAILED: 12/13/2004

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTH(S) FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If the period for reply specified above is less than thirty (30) days, a reply within the statutory minimum of thirty (30) days will be considered timely.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *04 November 2004*.

2a)☒ This action is **FINAL**. 2b)☐ This action is non-final.

3)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

4)☒ Claim(s) *1-10 and 12-23* is/are pending in the application.

4a) Of the above claim(s) *13-23* is/are withdrawn from consideration.

5)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

6)☐ Claim(s) *1-6 and 8-10* is/are rejected.

7)☐ Claim(s) *7 and 12* is/are objected to.

8)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

9)☐ The specification is objected to by the Examiner.

10)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

11)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO-1449 or PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date *11/4/2004*.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

Information Disclosure Statement

The information disclosure statement filed 11/4/2004 has been placed in the application file, and the information referred to therein has been considered as to the merits.

Response to Amendment

Claims 1-10 and 12 are pending in the application prosecution. The applicant has canceled claim 11. Claims 13-23 are withdrawn.

Claim Rejections - 35 USC § 112

The rejection of claims 1-12 under 35 U.S.C. 112, second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which applicant regards as the invention has been overcome by the applicant's amendment. The claims included the language "less than about" and "greater than about." Section 2173.05 of the MPEP shows that the phrase "at least about" has been held indefinite. The applicant has removed the word about from the claims. Further, claim 11 has been canceled.

Claim Objections

The objection of claim 11 as being of improper dependent form has been overcome by canceling the claim.

Examiner's Comment

With regard to claim 12, the claimed formula includes the variable B, which may be an element selected from a group including Mn, B, Al, and Ga. Using B as the variable in the claim is misleading as it suggests the element is boron when it may also be Mn, Al, and Ga. It would be prudent to change the variable to a letter that is not used to indicate an element of the periodic table.

Claim Rejections - 35 USC § 102

The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

> A person shall be entitled to a patent unless –
>
> (a) the invention was known or used by others in this country, or patented or described in a printed publication in this or a foreign country, before the invention thereof by the applicant for a patent.
>
> (b) the invention was patented or described in a printed publication in this or a foreign country or in public use or on sale in this country, more than one year prior to the date of application for patent in the United States.
>
> (e) the invention was described in (1) an application for patent, published under section 122(b), by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent or (2) a patent granted on an application for patent by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent, except that an international application filed under the treaty defined in section 351(a) shall have the effects for purposes of this subsection of an application filed in the United States only if the international application designated the United States and was published under Article 21(2) of such treaty in the English language.

Claims 1-6 and 8-10 are rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kitano (JP 2000-149,950.)

The instant claims are to a composition comprising a core with the formula,

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

as claimed, and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

Kitano (JP 2000-149,950) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.15$) with M being a metal excluding Ni and Co. The term about is noted for the various values of each variable in the dependent claims. Examples of metals used for the variable M include Mg and Mn (paragraph 10.) The material has a magnesium-cobalt-lithium coating on the core inherently having a greater ratio of Co:Ni than the core as no Ni is in the coating. Thus, the claims are anticipated.

The rejection of claims 1-5 and 9-11 under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Toatsu (JP 09-50810) has been overcome by the applicant's amendment. Toatsu (JP 09-50810) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xNi_yN_zO_2$ ($0.8<x<1.2$, $0.8<y+z<1.2$ and $0 \leq z<0.2$) with N being a metal including Co. The reference does not teach a formula including two separate and additional elements in the claims molar ratios.

The rejection of claims 1-5, 7-10 and 12 under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Koji (JP 11-067,209) has been overcome by the applicant's amendment. Koji (JP 11-067,209) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_{x=0-1.2}Ni_{(1-b+c+d}Co_{b=0.1-0.5}Mn_{c=0.05-0.4}M_{d=0-0.4}O_2$ with M being a metal including B. The compound $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ is noted on page 2, in paragraph 6. The material has a lithium-cobalt-oxide coating on the core. Nickel is not included. The coating will therefore have a greater ratio of Co:Ni. The reference does not teach a formula including Na, K, Ca, Mg, or Sr.

Response to Arguments

Applicant's arguments filed 9/30/2004 have been fully considered but they are not persuasive. With regard to the rejection under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kitano (JP 2000-149,950), the arguments state that M" is a modifier of the Ni atom. This argument is moot as the molar ratio of each element in the reference falls into the claimed molar ratio and thus anticipates the claim. For example, the claimed compound includes the general formula $LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$, which may be $LiNi_{0.6}Co_{0.25}M_{0.15}O_2$. This formula anticipates the claim.

Allowable Subject Matter

Claims 7 and 12 are objected to as being dependent upon a rejected base claim, but would be allowable if rewritten in independent form including all of the limitations of the base claim and any intervening claims.

The following is a statement of reasons for the indication of allowable subject matter: Claim 7 includes a composition $Li_xM'_zNi_{1-y}M"_yO_2$ wherein M" further includes boron. Claim 12 includes the composition $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$. The prior art does not teach core compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core. JP 11-040,153 teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xB_vNi_xCo_yCaO_2$ with the molar rations in the claimed ranges. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. JP 10-208,743 teaches a positive electrode active material of the formula $Li_wMg_vNi_xCo_yB_zO_2$. The material does not include coating on the core having a greater ratio of Co:Ni. The prior art references do not teach core compositions of these formulae with a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

Conclusion

Applicant's amendment necessitated the new ground(s) of rejection presented in this Office action. Accordingly, **THIS ACTION IS MADE FINAL**. See MPEP § 706.07(a). Applicant is reminded of the extension of time policy as set forth in 37 CFR 1.136(a).

A shortened statutory period for reply to this final action is set to expire THREE MONTHS from the mailing date of this action. In the event a first reply is filed within TWO MONTHS of the mailing date of this final action and the advisory action is not mailed until after the end of the THREE-MONTH shortened statutory period, then the shortened statutory period will expire on the date the advisory action is mailed, and any extension fee pursuant to 37 CFR 1.136(a) will be calculated from the mailing date of the advisory action. In no event, however, will the statutory period for reply expire later than SIX MONTHS from the date of this final action.

Examiner Correspondence

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Mark Ruthkosky whose telephone number is 571-272-1291. The examiner can normally be reached on FLEX schedule (generally, Monday-Thursday from 9:00-6:30.) If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Patrick Ryan can be reached at 571-272-1292. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 703-872-9306.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free.)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745

12/7/04

PTO-1449 REPRODUCED	ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION	3243.1001-001	10/073,674
Novembe 2, 2004	FIRST NAMED INVENTOR: Christina Lampe-Onnerud	FILING DATE: February 11, 2002
(Use several sheets if necessary)	EXAMINER: Mark Ruthkosky	CONFIRMATION NO.: 4577 / GROUP: 1745

OIPE NOV 04 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL	REF. NO.	DOCUMENT NUMBER Number-Kind Code (if known)	ISSUE DATE / PUBLICATION DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT
MR	AB	5,679,481	10-21-1997	Takanishi, *et al.*
MR	AC	6,017,654	01-25-2000	Kumta, *et al.*

EXAMINER	DATE CONSIDERED
Mark Ruthkosky	12/7/04

@PFDesktop\::ODMA/MHODMA/HBSR05;iManage;509948;1

Index of Claims

Application No.	Applicant(s)	
10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
Examiner	**Art Unit**	
Mark Ruthkosky	1745	

√	Rejected	–	(Through numeral) Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

Claim		Date
Final	Original	12/04
	1	√
	2	|
	3	|
	4	|
	5	|
	6	√
	7	O
	8	√
	9	√
	10	√
	11	C
	12	O
	13	N
	14	|
	15	|
	16	|
	17	|
	18	|
	19	|
	20	|
	21	|
	22	|
	23	N
	24	
	25	
	26	
	27	
	28	
	29	
	30	
	31	
	32	
	33	
	34	
	35	
	36	
	37	
	38	
	39	
	40	
	41	
	42	
	43	
	44	
	45	
	46	
	47	
	48	
	49	
	50	

Claim		Date
Final	Original	
	51	
	52	
	53	
	54	
	55	
	56	
	57	
	58	
	59	
	60	
	61	
	62	
	63	
	64	
	65	
	66	
	67	
	68	
	69	
	70	
	71	
	72	
	73	
	74	
	75	
	76	
	77	
	78	
	79	
	80	
	81	
	82	
	83	
	84	
	85	
	86	
	87	
	88	
	89	
	90	
	91	
	92	
	93	
	94	
	95	
	96	
	97	
	98	
	99	
	100	

Claim		Date
Final	Original	
	101	
	102	
	103	
	104	
	105	
	106	
	107	
	108	
	109	
	110	
	111	
	112	
	113	
	114	
	115	
	116	
	117	
	118	
	119	
	120	
	121	
	122	
	123	
	124	
	125	
	126	
	127	
	128	
	129	
	130	
	131	
	132	
	133	
	134	
	135	
	136	
	137	
	138	
	139	
	140	
	141	
	142	
	143	
	144	
	145	
	146	
	147	
	148	
	149	
	150	

Search Notes

Application No.	Applicant(s)	
10/073,674	LAMPE-ONNERUD ET AL.	
Examiner	**Art Unit**	
Mark Ruthkosky	1745	

SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

INTERFERENCE SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES (INCLUDING SEARCH STRATEGY)		
	DATE	EXMR
WEST 2.1 US, JPO, EPO, derwent databases	12/04	MR

Refine Search

Search Results -

Terms	Documents
6017654	19

Database:
- US Pre-Grant Publication Full-Text Database
- **US Patents Full-Text Database**
- US OCR Full-Text Database
- EPO Abstracts Database
- JPO Abstracts Database
- Derwent World Patents Index
- IBM Technical Disclosure Bulletins

Search: L2

Refine Search | Recall Text | Clear | Interrupt

Search History

DATE: Tuesday, December 07, 2004 Printable Copy Create Case

Set Name side by side	Query	Hit Count	Set Name result set
DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR			
L2	6017654	19	L2
L1	5679481	11	L1

END OF SEARCH HISTORY

WEST Search History

Hide Items | Restore | Clear | Cancel

DATE: Tuesday, December 07, 2004

Hide?	Set Name	Query	Hit Count
		DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L11	10241691	1
		DB=EPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L10	993057	1
☐	L9	9930057	1
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L8	10208743	2
☐	L7	11040153	1
☐	L6	11040153	1
		DB=PGPB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L5	US-20020192556-A1.did.	1
		DB=EPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L4	WO-2002103823-A2.did.	0
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L3	2002103823	2
☐	L2	02103823	1
☐	L1	103823	9

END OF SEARCH HISTORY

OIPE
NOV 0 4 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group Art Unit: 1745

Filed: February 11, 2002 Examiner: Mark Ruthkosky

Confirmation No.: 4577

Title: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

11-2-04
Date

Signature

Jeanine Busby
Typed or printed name of person signing certificate

SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This Information Disclosure Statement is submitted:

[ ] under 37 CFR 1.129(a), or
(First/Second submission after Final Rejection)

[ ] under 37 CFR 1.97(b), or
(Within any one of the following time periods: three months of filing national application (other than a CPA) or date of entry of the national stage in an international application; or before the mailing date of a first office action on the merits in a non-provisional application, including a CPA, or a Request for Continued Examination).

[X] under 37 CFR 1.97(c) together with either:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, or

[X] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(After the 37 CFR 1.97(b) time period, but before final action or notice of allowance, whichever occurs first)

[ ] under 37 CFR 1.97(d) together with:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, and

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(Filed after final action or notice of allowance, whichever occurs first, but on or before payment of the issue fee)

[ ] under 37 CFR 1.97(i):
Applicant requests that the IDS and cited reference(s) be placed in the application file wrapper.
(Filed after payment of issue fee)

11/02/2004 WASFAW1 00000051 10073674
01 FC:1806 180.00 OP

Statement Under 37 CFR 1.97(e)

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; or

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Statement Under 37 CFR 1.704(d) (Patent Term Adjustment)
Applies to original applications (other than design) filed on or after May 29, 2000

[ ] Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart application and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[X] Enclosed herewith is form PTO-1449:

[X] Copies of the cited references are enclosed.

[ ] Since this application was filed after June 30, 2003, copies of issued U.S. patents and published U.S. applications are not required and are not being provided.

[ ] Copies of the cited references are enclosed except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed. [The earlier application contains copies of the cited references.]

[ ] The listed references were cited in the enclosed International Search Report in a counterpart foreign application.

[ ] The "concise explanation" requirement (non-English references) for reference(s) [ ] under 37 CFR 1.98(a)(3) is satisfied by:

[ ] the explanation provided on the attached sheet.

[ ] the explanation provided in the Specification.

[ ] submission of the enclosed International Search Report.

[ ] submission of the enclosed English-language version of a foreign Search Report and/or foreign Office Action.

[ ] the enclosed English language abstract.

[ ] Applicant requests that the following non-published pending applications be considered:

Examiner's Initials

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ _____

Examiner Date

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed, except any application filed on or after June 30, 2003, which has been scanned into the PTO's Image File Wrapper (IFW) system and is available to the examiner.

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed, except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed.

The Examiner is requested to return a copy of the above list of pending applications indicating which references were considered with the next office communication.

It is requested that the information disclosed herein be made of record in this application.

Method of payment:

[X] A check for the fee noted above is enclosed, or the fee has been included in the check with the accompanying Reply. A copy of this Statement is enclosed.

[ ] Please charge Deposit Account 08-0380 in the amount of $[ ]. A copy of this Statement is enclosed.

[X] Please charge any deficiency in fees and credit any overpayment to Deposit Account 08-0380.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By_____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 11/2/09

PTO-1449 REPRODUCED	ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION	3243.1001-001	10/073,674
	FIRST NAMED INVENTOR	FILING DATE
Novembe 2, 2004	Christina Lampe-Onnerud	February 11, 2002
(Use several sheets if necessary)	EXAMINER / CONFIRMATION NO. / GROUP	
	Mark Ruthkosky / 4577 / 1745	

OIPE NOV 0 4 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL	REF. NO.	DOCUMENT NUMBER Number-Kind Code (if known)	ISSUE DATE / PUBLICATION DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT
	AB	5,679,481	10-21-1997	Takanishi, *et al.*
	AC	6,017,654	01-25-2000	Kumta, *et al.*

EXAMINER	DATE CONSIDERED

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

BEST AVAILABLE COPY

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Effective October 1, 2001

Application or Docket Number: 10/073,674

CLAIMS AS FILED - PART I

	(Column 1)	(Column 2)
TOTAL CLAIMS	23	
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA
TOTAL CHARGEABLE CLAIMS	23 minus 20=	* 3
INDEPENDENT CLAIMS	3 minus 3 =	* 0
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT		☐

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2

SMALL ENTITY TYPE ☐		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	FEE		RATE	FEE
BASIC FEE	370.00	OR	BASIC FEE	740.00
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL		OR	TOTAL	

3.15.04

CLAIMS AS AMENDED - PART II

AMENDMENT A

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	* 3	Minus	**	=
Independent	* 3	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

SMALL ENTITY		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

9.30.04

AMENDMENT B

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	* 22	Minus	** 23	= —
Independent	* 3	Minus	*** 3	= —
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

AMENDMENT C

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	*	Minus	**	=
Independent	*	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20."
***If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3."
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 60

Index of Claims

10/073,674	LAMPE-ONNERUD	
Examiner	Art Unit	
Mark Ruthkosky	1745	

√	Rejected	–	(Through numeral) Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	+	Restricted	I	Interference	O	Objected

Claim		Date								
Final	Original	5								
		04								
	1	/								
	2									
	3									
	4									
	5									
	6									
	7									
	8									
	9									
	10									
	11									
	12									
	13									
	14									
	15									
	16									
	17									
	18									
	19									
	20									
	21									
	22									
	23									
	24									
	25									
	26									
	27									
	28									
	29									
	30									
	31									
	32									
	33									
	34									
	35									
	36									
	37									
	38									
	39									
	40									
	41									
	42									
	43									
	44									
	45									
	46									
	47									
	48									
	49									
	50									

Claim		Date								
Final	Original									
	51									
	52									
	53									
	54									
	55									
	56									
	57									
	58									
	59									
	60									
	61									
	62									
	63									
	64									
	65									
	66									
	67									
	68									
	69									
	70									
	71									
	72									
	73									
	74									
	75									
	76									
	77									
	78									
	79									
	80									
	81									
	82									
	83									
	84									
	85									
	86									
	87									
	88									
	89									
	90									
	91									
	92									
	93									
	94									
	95									
	96									
	97									
	98									
	99									
	100									

Claim		Date								
Final	Original									
	101									
	102									
	103									
	104									
	105									
	106									
	107									
	108									
	109									
	110									
	111									
	112									
	113									
	114									
	115									
	116									
	117									
	118									
	119									
	120									
	121									
	122									
	123									
	124									
	125									
	126									
	127									
	128									
	129									
	130									
	131									
	132									
	133									
	134									
	135									
	136									
	137									
	138									
	139									
	140									
	141									
	142									
	143									
	144									
	145									
	146									
	147									
	148									
	149									
	150									

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 61

OIPE JC112 SEP 30 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group: 1745

Filed: February 11, 2002 Examiner: Ruthkosky, Mark

Confirmation No.: 4577

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

9-28-04 Jeanine Bushy
Date Signature

Jeanine Bushy
Typed or printed name of person signing certificate

AMENDMENT

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This Amendment is being filed in response to the Office Action mailed from the U.S. Patent and Trademark Office on June 3, 2004 in the above-identified application. Reconsideration and further examination are requested.

An extension of time to respond to the Office Action is respectfully requested. A Petition for Extension of Time and the appropriate fee are being filed concurrently with this Amendment.

Please amend the application as follows:

Amendments to the Claims

Please cancel Claim 11. Please amend Claims 1 and 12. The Claim Listing below will replace all prior versions of the claims in the application:

Claim Listing

1. (Currently amended) A composition, comprising:

a) a core having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than [[about]] 0.1 and equal to or less than [[about]] 1.3,

y is greater than [[about]] 0.0 and equal to or less than [[about]] 0.5,

z is greater than 0.0 and equal to or less than [[about]] 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating on the core having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

2. (Original) The composition of Claim 1, wherein M″ includes cobalt.

3. (Original) The composition of Claim 2, wherein y is in a range of between about 0.1 and about 0.5.

4. (Original) The composition of Claim 3, wherein y is about 0.1.

5. (Original) The composition of Claim 3, wherein y is about 0.2.

6. (Original) The composition of Claim 2, wherein M′ includes magnesium.

7. (Original) The composition of Claim 6, wherein M″ further includes boron.

8. (Original) The composition of Claim 6, wherein M″ further includes manganese.

9. (Original) The composition of Claim 6, wherein the sum of x and z equals about one.

10. (Original) The composition of Claim 1, wherein the ratio of cobalt to nickel increases as a gradient from the core to an outer surface of the coating.

11. Canceled.

12. (Currently amended)) The composition of Claim 1, wherein the core has an empirical formula

$$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$$

wherein: y is greater than 0.0 and equal to or less than [[about]] 0.4,

v is greater than [[about]] 0.0 and equal to or less than [[about]] 0.4, and

B is at least one member of the group consisting of manganese, boron, aluminum and gallium.

13. (Withdrawn) A method of forming a composition, comprising the steps:

a) drying a water solution of $LiNO_3$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in which a core material is immersed, said core material having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium,

to thereby form a precursor coating on said core material; and

b) calcining the precursor coating, thereby forming the composition.

14. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the stoichiometric ratio of $LiNO_3$ to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is in a range of between about 0.0 and about 1.2.

15. (Withdrawn) The method of Claim 14, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating to a temperature in a range of between about 500 and about 900°C for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

16. (Withdrawn) The method of Claim 15, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating and the core material at a rate in a range of between about 5°C and about 100°C per minute to a temperature in a range of between about 300°C and about 500°C, which temperature then is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 4 hours, and then heating the precursor coating and the core material at a rate of between about 5°C and about 50°C per minute to a temperature of between about 600°C and about 900°C, at which temperature the coating is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

17. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the core material includes $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$.

18. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the core material includes $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$.

19. (Withdrawn) The method of Claim 13, where the core material includes $Li_{1.07}Mg_{0.03}Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O_2$.

20. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 0.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

21. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

22. (Withdrawn) The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 10.0 mole percent of the composition.

23. (Withdrawn) A lithium battery having a cathode that includes a composition, said composition including particles, comprising:

a) a core having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is equal to or greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

REMARKS

The remainder of this Amendment is set forth under appropriate subheadings for the convenience of the Examiner.

Amendments to the Claims

Claims 1 and 12 have been amended to delete the phrase of "about."

Claim 11 has been canceled.

No new matter has been added.

Rejection of Claims 1-12 under 35 U.S.C. § 112, second paragraph

Claims 1-12 have been rejected under 35 U.S.C. § 112, second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which applicant regards as the invention. In particular, the Examiner stated that because the phrases of "less than" and "greater than" define a clear end point to a range, and the word "about" contradicts this defined end pont, the phrases of "less than about" and "greater than about" are indefinite. Also, the Examiner stated that because Claim 11 includes a composition that does not include M' element of Claim 1, Claim 11 is indefinite.

Claims 1 and 12 have been amended to delete "about" from the phrases of "less than about" and "greater than about." As amended, Claims 1 and 12 are now definite, particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which applicants regard as the invention. Claims 2-10 depend from Claim 1, and thus these claims are also definite, particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which applicants regard as the invention.

Therefore, Claims 1-10 and 12, as amended, meet the requirements of 35 U.S.C. § 112, second paragraph. Claim 11 has been canceled. Accordingly, withdrawal of the rejection is respectfully requested.

Objection of Claim 11 under 37 CFR § 1.75(c)

Claim 11 has been objected to under 37 CFR § 1.75(C), as being improper dependent form for failing to further limit the subject matter of a previous claim.

Claim 11 has been canceled, thereby obviating the rejection. Withdrawal of the rejection is respectfully requested.

Rejection of Claims 1-6 and 8-11 under 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 1-6 and 8-11 have been rejected under 35 U.S.C. § 102(b), as being anticipated by JP 2000-149,950 to Kitano (hereinafter "Kitano").

As amended, Applicants' invention of Claim 1 is directed to a composition that includes a core having an empirical formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ and a coating on the core having a greater ratio of cobalt to nickel than the core. M' is at least one member of the group consisting of sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg) and strontium (Sr). M" is at least one member of the group consisting of cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn), chromium (Cr), vanadium (V), titanium (Ti), magnesium (Mg), silicon (Si), boron (B), aluminum (Al) and gallium (Ga). As clearly indicated in formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, Applicants' invention of Claim 1 includes a core having ***M'' as a modifier of the Ni atom*** (i.e., the sum of mole ratios of Ni (1-y) and M" (y) is one) ***and M' that is not a modifier of the Ni atom*** (i.e., the "z" value is independent of the mole ratio of Ni or the Ni modifier, M").

The positive electrode material disclosed in Kitano includes only modifiers of Ni, as evidenced in the formula of $LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$, where M is a metal excluding Co and Ni. That is, in the material disclosed in Kitano, ***both Co and M are modifiers of the Ni atom***, and the sum of mole ratios of Ni (1-y-z), Co (y) and M (z) is always one.

There is no disclosure or suggestion in Kitano of a positive electrode material falling within the scope of Claim 1, i.e., including at least one member of the group consisting of Na, K, Ca, Mg and Sr and at least one member of the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Mg, Si, B, Al and Ga. Further, there is no disclosure in Kitano of a positive electrode material that includes at least one member of the group consisting of ***Na, K, Ca, Mg and Sr*** as ***a non-modifier*** of the Ni atom because the material disclosed in Kitano includes ***M only as a modifier of the Ni atom***.

Therefore, the subject matter of Claim 1, as amended, is novel over Kitano. Claims 2-6 and 8-10 depend from Claim 1, and thus, the subject matter of these claims also is novel over Kitano. Claim 11 has been canceled. Applicants respectfully request reconsideration and withdrawal of the rejection.

Rejection of Claims 1-5 and 9-11 under 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 1-5 and 9-11 have been rejected under 35 U.S.C. § 102(b), as being anticipated by JP 09-50810 to Toatsu *et al.* (hereinafter "Toatsu").

As discussed above, Applicants' invention of Claim 1 includes a core having M" as a modifier of the Ni atom and M' as a non-modifier of the Ni atom, where M' is at least one member of the group consisting of Na, K, Ca, Mg and Sr, and M" is at least one member of the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Mg, Si, B, Al and Ga.

Toatsu discloses a lithium-nickel multiple oxide of formula $Li_xNi_yN_zO_2$, where "N" is an element except Li, Ni and O. However, there is no disclosure or suggestion in Toatsu of distribution of the element of "N", e.g., as a modifier/non-modifier of the Ni atom. In particular, there is no disclosure or suggestion in Toatsu of a lithium-nickel multiple oxide that includes at least one member of the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Mg, Si, B, Al and Ga as a modifier of the Ni atom and at least one member of the group consisting of Na, K, Ca, Mg and Sr as a non-modifier of the Ni atom, as shown in formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ of Claim 1.

Therefore, the subject matter of Claim 1, as amended, is novel over Toatsu. Claims 2-5 and 9-10 depend from Claim 1, and thus, the subject matter of these claims also is novel over Toatsu. Claim 11 has been canceled. Accordingly, Applicants respectfully request reconsideration and withdrawal of the rejection.

Rejection of Claims 1-5 and 7-12 under 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 1-5 and 7-12 have been rejected under 35 U.S.C. § 102(b), as being anticipated by JP 11-067,209 to Koji (hereinafter "Koji").

As discussed above, Applicants' invention of Claim 1 includes a core having M" as a modifier of the Ni atom and M' that is not a modifier of the Ni atom, where M' is at least one member of the group consisting of Na, K, Ca, Mg and Sr, and M" is at least one member of the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Mg, Si, B, Al and Ga.

Koji discloses a base particle of formula $Li_aCo_bMn_cM^1_dNi_{1-(b+c+d)}$, where M^1 is at least one element selected from the group consisting of B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga and W. However, there is no disclosure or suggestion in Koji of a core having empirical formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, where ***M'*** is at least one member of the group consisting of ***Na, K, Ca, Mg and Sr***, and M" is at least one member of the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Mg, Si, B, Al and Ga.

Rather, the base particle disclosed in Koji includes ***Co, Mn and M^1*** as ***modifiers of the Ni atom***, as is clearly shown in formula $Li_aCo_bMn_cM^1_dNi_{1-(b+c+d)}$ (i.e., the sum of mole ratios of Co (b), Mn (c), M^1 (d) and Ni (1-(b+c+d)) is always one), and does ***not*** include ***M'***, a non-modifier of the Ni atom, recited in Claim 1 of the instant application. The element M^1 of the base particle disclosed in Koji, which can be B, Al, Si, Fe, V, Cr or Ga, is an example of M", but not M' of Claim 1 of the instant application.

Therefore, the subject matter of Claim 1, as amended, is novel over Koji. Claims 2-5 and 7-10 and 12 depend from Claim 1, and thus, the subject matter of these claims also is novel over Koji. Claim 11 has been canceled. Accordingly, reconsideration and withdrawal of the rejection are respectfully requested.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Claims 1 and 12 have been amended to delete the phrase of "about." As amended, Claims 1 and 12 and Claims 2-10, dependent from Claim 1, are now definite. Also, the subject matter of Claim 1 is novel over the cited references, as discussed above. The subject matter of Claims 2-10 and 12, dependent from Claim 1, also is novel over the cited references. Claim 11 has been canceled.

Therefore, in view of the above amendments and remarks, it is believed that all pending claims are in condition for allowance, and it is respectfully requested that the application be passed to issue. If the Examiner feels that a telephone conference would expedite prosecution of this case, the Examiner is invited to call the undersigned.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____

N. Scott Pierce
Registration No. 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 9/28/04

@PFDesktop\::ODMA/MHODMA/HBSR05;iManage;501998;1

PATENT APPLICATION

DOCKET NO.: 3243.1001-001

SEP 30 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.:	10/073,674	Group:	1745
Filed:	February 11, 2002	Examiner:	Ruthkosky, Mark
Confirmation No.:	4577		

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

9-28-04 Jeanine Busby

Date Signature

Jeanine Busby

Typed or printed name of person signing certificate

PETITION FOR EXTENSION OF TIME

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant hereby petitions the Commissioner for Patents to extend the time for filing a Reply to the Office Action dated June 3, 2004 for one month from September 3, 2004 to October 3, 2004 under 37 C.F.R. § 1.136(a).

	Small Entity	Other than Small Entity
1 month -	____ $ 55	X $ 110
2 months -	____ $ 210	____ $ 420
3 months -	____ $ 475	____ $ 950
4 months -	____ $ 740	____ $1,480
5 months -	____ $1,005	____ $2,010

[X] A check is enclosed in the amount of the extension fee indicated above, or the extension fee has been included in the check with the accompanying Reply.

[ ] Please charge Deposit Account No. 08-0380 in the amount of $[ ] to cover the cost of the extension fee.

Any deficiency or overpayment should be charged or credited to Deposit Account No. 08-0380. A copy of this letter is enclosed for accounting purposes.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____

N. Scott Pierce
Registration No. 34,900
Telephone (978) 341-0036
Facsimile (978) 341-0136

10/01/2004 MAHMED2 00000036 10073674
01 FC:1251 110.00 OP

Concord, Massachusetts 01742-9133
Dated: 9/28/04

OIPE JC112 SEP 30 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

IFW

#

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group: 1745

Filed: February 11, 2002 Examiner: Ruthkosky, Mark

Confirmation No.: 4577

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

9-28-04 Jeanine Busby
Date Signature

Jeanine Busby
Typed or printed name of person signing certificate

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith is an Amendment for filing in the above-identified application.

[ ] Small entity status of this application under 37 C.F.R. 1.9 and 1.27 has been established by a Small Entity Statement previously submitted.

[ ] A Small Entity Statement to establish small entity status under 37 C.F.R. 1.9 and 1.27 is enclosed.

The fee has been calculated as shown below:

	(COL. 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(COL. 2) HIGHEST NO. PREVIOUSLY PAID FOR	(COL. 3) PRESENT EXTRA
TOTAL	22	MINUS	* 23	0
INDEP	3	MINUS	** 3	0
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEP. CLAIM				

* not fewer than 20
** not fewer than 3

SMALL ENTITY RATE	SMALL ENTITY ADDIT. FEE	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDIT. FEE
X $9	$		X $18	$
X $43	$		X $86	$
+ $145	$		+ $290	$
TOTAL = $ 0			TOTAL = $ 0	

Please charge Deposit Account No. 08-0380 for the following fees:

[ ]	Petition for [ ] month Extension of Time	$
[ ]	Amendment Fee	$
[ ]	Other Fees:	
		$
		$
	TOTAL:	$ 0

A check is enclosed in payment of the following fees:

[X]	Petition for one month Extension of Time	$ 110
[ ]	Amendment Fee	$
[ ]	Other Fees:	
		$
		$
	TOTAL:	$ 110

[X] A general authorization is hereby granted to charge Deposit Account No. 08-0380 for any fees required under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17 in order to maintain pendency of this application. A copy of this authorization is enclosed for accounting purposes.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone (978) 341-0036
Facsimile (978) 341-0136

Concord, Massachusetts 01742-9133

Dated: 9/28/04

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

21005 7590 06/03/2004

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
RUTHKOSKY, MARK	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1745	

DATE MAILED: 06/03/2004

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTH(S) FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If the period for reply specified above is less than thirty (30) days, a reply within the statutory minimum of thirty (30) days will be considered timely.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *15 March 2004*.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☒ This action is non-final.

3)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

4)☒ Claim(s) *1-23* is/are pending in the application.

4a) Of the above claim(s) *13-23* is/are withdrawn from consideration.

5)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

6)☒ Claim(s) *1-12* is/are rejected.

7)☒ Claim(s) *1-12* is/are objected to.

8)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

9)☐ The specification is objected to by the Examiner.

10)☒ The drawing(s) filed on *10 June 2002* is/are: a)☒ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

11)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO-1449 or PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date *6/10/02; 1/20/04*.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

Information Disclosure Statement

The information disclosure statements filed 6/10/2002 and 1/20/2004 have been placed in the application file, and the information referred to therein has been considered as to the merits.

Election/Restrictions

Claims 13-23 are withdrawn from further consideration pursuant to 37 CFR 1.142(b) as being drawn to a nonelected invention, there being no allowable generic or linking claim. Election was made without traverse in Paper No. 3/15/2004.

Drawings

The drawings filed on 6/10/2002 have been approved.

Claim Rejections - 35 USC § 112

The following is a quotation of the second paragraph of 35 U.S.C. 112:

> The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the applicant regards as his invention.

Claims 1-12 are rejected under 35 U.S.C. 112, second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which applicant regards as the invention. The claims use the language "less than about" and "greater than about." These phrases are indefinite as "less than" and "greater than" define a clear end point to a range, which the claimed variable cannot exceed. The word "about" contradicts this defined end point. The

word about indicates that the variable x (less than about 1.3 in claim 1 for example) can actually be greater than 1.3 or the variable y (greater than about 0.0 in claim 1 for example) can actually be equal to or less than 0.0. Phrases that include indefinite end points of this type are shown to be indefinite in section 2173.05 of the MPEP wherein the phrase "at least about" is held indefinite.

Further, claim 11 (which depends from claim 1) includes a composition, which does not include a representative for M'. M' is a positively recited limitation in the claim. Removing this element from a composition that requires the element is indefinite.

Claim Objections

Claim 11 objected to under 37 CFR 1.75(c), as being of improper dependent form for failing to further limit the subject matter of a previous claim. Applicant is required to cancel the claim(s), or amend the claim(s) to place the claim(s) in proper dependent form, or rewrite the claim(s) in independent form. M' is a positively recited limitation in the claim 1. Claim 11 does not include this element in the composition. Removing this element from the composition.

Claim Rejections - 35 USC § 102

The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

> A person shall be entitled to a patent unless –
>
> (a) the invention was known or used by others in this country, or patented or described in a printed publication in this or a foreign country, before the invention thereof by the applicant for a patent.
>
> (b) the invention was patented or described in a printed publication in this or a foreign country or in public use or on sale in this country, more than one year prior to the date of application for patent in the United States.

(e) the invention was described in (1) an application for patent, published under section 122(b), by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent or (2) a patent granted on an application for patent by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent, except that an international application filed under the treaty defined in section 351(a) shall have the effects for purposes of this subsection of an application filed in the United States only if the international application designated the United States and was published under Article 21(2) of such treaty in the English language.

Claims 1-6 and 8-11 are rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kitano (JP 2000-149,950.)

The instant claims are to a composition comprising a core with the formula,

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

as claimed, and a coating on the core having a greater ratio of Co:Ni than the core.

Kitano (JP 2000-149,950) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ ($0\leq y\leq 0.25$, $0\leq z\leq 0.15$) with M being a metal excluding Ni and Co. Examples of metals used for the variable M include Mg and Mn. The material has a magnesium-cobalt-lithium coating on the core inherently having a greater ratio of Co:Ni than the core as no Ni is in the coating. For the purposes of examination, the use of the term "about" includes a range encompassed by the ranges of the reference. With regard to the rejections under 35 U.S.C. 112, the amount of each material does not appear to be necessary in each claim due to amounts of zero and thus, the reference reads upon the claim. Thus, the claims are anticipated.

Claims 1-5 and 9-11 are rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Toatsu (JP 09-50810.)

Toatsu (JP 09-50810) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_xNi_yN_zO_2$ ($0.8<x<1.2$, $0.8<y+z<1.2$ and $0\leq z<0.2$) with N being a metal including Co. The material has a lithium-cobalt-oxide coating on the core including a small amount of nickel. The

coating will therefore have a greater ratio of Co:Ni. For the purposes of examination, the use of the term "about" includes a range encompassed by the ranges of the reference. With regard to the rejections under 35 U.S.C. 112, the amount of each material does not appear to be necessary in each claim due to amounts of zero and thus, the reference reads upon the claim. Thus, the claims are anticipated.

Claims 1-5 and 7-12 are rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Koji (JP 11-067,209.)

Koji (JP 11-067,209) teaches a composition comprising a core with the formula, $Li_{x=0-1.2}Ni_{(1-b+c+d}Co_{b=0.1-0.5}Mn_{c=0.05-0.4}M_{d=0-0.4}O_2$ with M being a metal including B. The material has a lithium-cobalt-oxide coating on the core. Nickel is not included. The coating will therefore have a greater ratio of Co:Ni. For the purposes of examination, the use of the term "about" includes a range encompassed by the ranges of the reference. With regard to the rejections under 35 U.S.C. 112, the amount of each material does not appear to be necessary in each claim due to amounts of zero and thus, the reference reads upon the claim. Thus, the claims are anticipated.

Examiner Correspondence

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Mark Ruthkosky whose telephone number is 571-272-1291. The examiner can normally be reached on FLEX schedule (generally, Monday-Thursday from 9:00-6:30.) If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's

supervisor, Patrick Ryan can be reached at 571-272-1292. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 703-872-9306.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free.)

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745

5/31/04

G:\PFDesktop\..ODMA/MHODMA/iManage;317091;1

PTO-1449 REPRODUCED

INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION

June 5, 2002

(Use several sheets if necessary)

IPE JC
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
3243.1001-001	10/073,674
APPLICANT: Christina Lampe-Onnerud, *et al.*	
FILING DATE: February 11, 2002	GROUP: 1745

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL		DOCUMENT NUMBER	DATE	NAME	CLASS	SUB-CLASS	FILING DATE IF APPROPRIATE
	AA						
	AB						
	AC						
	AD						
	AE						
	AF						
	AG						
	AH						
	AI						
	AJ						
	AK						

RECEIVED
JUN 13 2002
TC 1700

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER	DATE	COUNTRY	CLASS	SUB-CLASS	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
M	AL	11-195416	21-JUL-99	Japan				
	AM	11195416	21-JUL-99	Japan (Abstract)				
	AN	09-17430	17-JAN-97	Japan (Abstract)				
	AO	10-236826	1998	Japan (Abstract)				
	AP	09-50810	18-FEB-97	Japan (Abstract)				
	AQ	07-235292	05-SEP-95	Japan (Abstract)				
	AL2	2797693	18-JUN-92	Japan (Abstract)				
	AM2	06-275275	30-SEP-94	Japan (Abstract)				
	AN2	08-138669	31-MAY-96	Japan (Abstract)				
M2	AO2	08-315819	29-NOV-96	Japan (Abstract)				

OTHER DOCUMENTS *(Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)*

	AR	
	AS	

EXAMINER	DATE CONSIDERED
M. Rutledge	5/30/04

PTO-1449 REPRODUCED

SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION

(January 9, 2004)

(Use several sheets if necessary)

U.S. PATENT & TRADEMARK OFFICE JC10 JAN 20 2004 PTO

ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
3243.1001-001	10/073,674
FIRST NAMED INVENTOR	**FILING DATE**
Christina Lampe-Onnerud	02/11/2003
EXAMINER	**CONFIRMATION NO.** / **GROUP**
Not yet known	4577 / 1745

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER Country Code-Number-Kind Code (if known)	DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
M	AP2	JP 2000 149950 A	05/30/2003	Japan Storage Battery Co Ltd		X
	AQ2	JP 11 067209 A	03/09/1999	Sanyo Electric Co Ltd		X
	AL3	JP 2000 195517 A	07/14/2000	Japan Storage Battery Co Ltd		X
	AM3	JP 10 236826 A	09/08/1998	Sakai Chem Ind Co Ltd		X
	AN3	JP 09 055210 A	02/25/1997	Sony Corp		X
M	AO3	JP 2001 143708 A	05/25/2001	Japan Storage Battery Co Ltd		X

EXAMINER	DATE CONSIDERED
Mark Ruthkosky	5/30/04

Index of Claims

Application No.	Applicant(s)	
10/073,674	LAMPE-ONNERUD	
Examiner	**Art Unit**	
Mark Ruthkosky	1745	

√	Rejected	–	(Through numeral) Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

Claim		Date
Final	Original	5/04
	1	✓
	2	|
	3	|
	4	|
	5	|
	6	|
	7	|
	8	|
	9	|
	10	|
	11	|
	12	✓
	13	
	14	
	15	
	16	
	17	
	18	
	19	
	20	
	21	
	22	
	23	
	24	
	25	
	26	
	27	
	28	
	29	
	30	
	31	
	32	
	33	
	34	
	35	
	36	
	37	
	38	
	39	
	40	
	41	
	42	
	43	
	44	
	45	
	46	
	47	
	48	
	49	
	50	

Claim		Date
Final	Original	
	51	
	52	
	53	
	54	
	55	
	56	
	57	
	58	
	59	
	60	
	61	
	62	
	63	
	64	
	65	
	66	
	67	
	68	
	69	
	70	
	71	
	72	
	73	
	74	
	75	
	76	
	77	
	78	
	79	
	80	
	81	
	82	
	83	
	84	
	85	
	86	
	87	
	88	
	89	
	90	
	91	
	92	
	93	
	94	
	95	
	96	
	97	
	98	
	99	
	100	

Claim		Date
Final	Original	
	101	
	102	
	103	
	104	
	105	
	106	
	107	
	108	
	109	
	110	
	111	
	112	
	113	
	114	
	115	
	116	
	117	
	118	
	119	
	120	
	121	
	122	
	123	
	124	
	125	
	126	
	127	
	128	
	129	
	130	
	131	
	132	
	133	
	134	
	135	
	136	
	137	
	138	
	139	
	140	
	141	
	142	
	143	
	144	
	145	
	146	
	147	
	148	
	149	
	150	

Search Notes	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner
429	223 224	5/04	MR
	231.95		

INTERFERENCE SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES (INCLUDING SEARCH STRATEGY)		
	DATE	EXMR
WEST 2.1 US, JP, EP, Dcwnt Inventor Search	5/04	MR

Freeform Search

Database: US Pre-Grant Publication Full-Text Database
US Patents Full-Text Database
US OCR Full-Text Database
EPO Abstracts Database
JPO Abstracts Database
Derwent World Patents Index
IBM Technical Disclosure Bulletins

Term: WO-2002103823-A2.did.

Display: 20 **Documents in Display Format:** TI **Starting with Number** 1

Generate: ○ Hit List ◉ Hit Count ○ Side by Side ○ Image

Search | Clear | Interrupt

Search History

DATE: Friday, May 28, 2004 Printable Copy Create Case

Set Name side by side	Query	Hit Count	Set Name result
DB=EPAB; PLUR=YES; OP=OR			
L11	WO-2002103823-A2.did.	0	L11
L10	TW-550844-A.did.	0	L10
L9	WO-2002103823-A2.did.	0	L9
L8	EP-1405358-A2.did.	0	L8
DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR			
L7	onnerud.in. and lithium	6	L7
L6	(lithium and nickel and cobalt and oxide and boron) and electrode and (battery or electrochemical)	11	L6
DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR			
L5	63121258	1	L5
DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR			
L4	63121258	1	L4
L3	121258	6	L3
L2	63-121258	0	L2
DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR			
L1	63-121258	0	L1

END OF SEARCH HISTORY

h e b b g e e e e f ff e ch f h e

WEST Search History

Hide Items | Restore | Clear | Cancel

DATE: Friday, May 28, 2004

Hide?	Set Name	Query	Hit Coun
		DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L15	L14 and (coated or coat or coating) and core	
☐	L14	(lithium and nickel and cobalt and oxide and boron) and electrode and (battery or electrochemical)	4
☐	L13	6274272	
☐	L12	6277521	
		DB=EPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L11	WO-2002103823-A2.did.	
☐	L10	TW-550844-A.did.	
☐	L9	WO-2002103823-A2.did.	
☐	L8	EP-1405358-A2.did.	
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L7	onnerud.in. and lithium	
☐	L6	(lithium and nickel and cobalt and oxide and boron) and electrode and (battery or electrochemical)	
		DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L5	63121258	
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L4	63121258	
☐	L3	121258	
☐	L2	63-121258	
		DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L1	63-121258	

END OF SEARCH HISTORY

WEST Search History

Hide Items | Restore | Clear | Cancel

DATE: Friday, May 28, 2004

Hide?	Set Name	Query	Hit Coun
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L6	(lithium and nickel and cobalt and oxide and boron) and electrode and (battery or electrochemical)	
		DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L5	63121258	
		DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L4	63121258	
☐	L3	121258	
☐	L2	63-121258	
		DB=JPAB; PLUR=YES; OP=OR	
☐	L1	63-121258	

END OF SEARCH HISTORY

PLUS Search Results for S/N 10073674, Searched May 27, 2004

The Patent Linguistics Utility System (PLUS) is a USPTO automated search system for U.S. Patents from 1971 to the present. PLUS is a query-by-example search system which produces a list of patents that are most closely related linguistically to the application searched. This search was prepared by the staff of the Scientific and Technical Information Center, SIRA.

6430348
6468688
6440340
6452670
6268385
6326384
6369087
6444689
5883563
6043424
6291624
6362270
5888671
6340664
6229910
6335130
6381072
6462874
5851696
6268086
6322927
6383467
6048643
4302518
6054805
5639438
5789112
5605773
6623888
4386040
5308720
5390230
6197251
6433094
6448458
4358514
6284446
4978600
6190802
4148777
4261565
4378654
4464691
4502032
4781855
4937100
4983963
5177979
5202805
5284202

PLUS Search Results for S/N 10073674, Searched May 27, 2004

The Patent Linguistics Utility System (PLUS) is a USPTO automated search system for U.S. Patents from 1971 to the present. PLUS is a query-by-example search system which produces a list of patents that are most closely related linguistically to the application searched. This search was prepared by the staff of the Scientific and Technical Information Center, SIRA.

6430348
6468688
6440340
6452670
6268385
6326384
6369087
6444689
5883563
6043424
6291624
6362270
5888671
6340664
6229910
6335130
6381072
6462874
5851696
6268086
6322927
6383467
6048643
4302518
6054805
5639438
5789112
5605773
6623888
4386040
5308720
5390230
6197251
6433094
6448458
4358514
6284446
4978600
6190802
4148777
4261565
4378654
4464691
4502032
4781855
4937100
4983963
5177979
5202805
5284202

1752

@PFDesktop\::ODMA/MHODMA/HBSR05;iManage;473979;1
NSP/BSL/sl
May 21, 2004

PATENT APPLICATION
DOCKET NO.: 3243.1001-001



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.:	10/073,674	Group Art Unit:	1752
Filed:	February 11, 2002	Examiner:	Hoa Van Le
Confirmation No.:	4577		

Title: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

May 21, 2004 — Sharon Lewis
Date — Signature

Sharon Lewis
Typed or printed name of person signing certificate

SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This Information Disclosure Statement is submitted:

[ ] under 37 CFR 1.129(a), or
(First/Second submission after Final Rejection)

[X] under 37 CFR 1.97(b), or
(Within any one of the following time periods: three months of filing national application (other than a CPA) or date of entry of the national stage in an international application; or before the mailing date of a first office action on the merits in a non-provisional application, including a CPA, or a Request for Continued Examination).

[ ] under 37 CFR 1.97(c) together with either:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, or

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(After the 37 CFR 1.97(b) time period, but before final action or notice of allowance, whichever occurs first)

[ ] under 37 CFR 1.97(d) together with:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, and

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(Filed after final action or notice of allowance, whichever occurs first, but on or before payment of the issue fee)

[ ] under 37 CFR 1.97(i):
Applicant requests that the IDS and cited reference(s) be placed in the application filewrapper.
(Filed after payment of issue fee)

Statement Under 37 CFR 1.97(e)

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; or

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Statement Under 37 CFR 1.704(d) (Patent Term Adjustment)
Applies to original applications (other than design) filed on or after May 29, 2000

[ ] Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart application and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[X] Enclosed herewith is form PTO-1449:

[X] Copies of the cited references AA, AP3-AQ3, AL4-AO4 and AR-AS are enclosed.

[ ] Since this application was filed after June 30, 2003, copies of issued U.S. patents and published U.S. applications are not required and are not being provided.

[ ] Copies of the cited references are enclosed except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed. [The earlier application contains copies of the cited references.]

[ ] The listed references were cited in the enclosed International Search Report in a counterpart foreign application.

[X] The "concise explanation" requirement (non-English references) for references AP3 and AL4-AO4 under 37 CFR 1.98(a)(3) is satisfied by:

[ ] the explanation provided on the attached sheet.

[ ] the explanation provided in the Specification.

[ ] submission of the enclosed International Search Report.

[ ] submission of the enclosed English-language version of a foreign Search Report and/or foreign Office Action.

[X] the enclosed English language abstracts.

[ ] Applicant requests that the following non-published pending applications be considered:

Examiner's Initials

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ _____

Examiner Date

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed.

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed, except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed.

The Examiner is requested to return a copy of the above list of pending applications indicating which references were considered with the next office communication.

It is requested that the information disclosed herein be made of record in this application.

Method of payment:

[ ] A check for the fee noted above is enclosed, or the fee has been included in the check with the accompanying Reply. A copy of this Statement is enclosed.

[ ] Please charge Deposit Account 08-0380 in the amount of $[ ]. A copy of this Statement is enclosed.

[X] Please charge any deficiency in fees and credit any overpayment to Deposit Account 08-0380.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By_____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 5/21/04

PTO-1449 REPRODUCED	ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION	3243.1001-001	10/073,674
	FIRST NAMED INVENTOR: Christina Lampe-Onnerud	FILING DATE: February 11, 2002
5/21/2004	EXAMINER: Hoa Van Le	CONFIRMATION NO.: 4577 / GROUP: 1752
(Use several sheets if necessary)		

OIPE JC42 MAY 24 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL	REF. NO.	DOCUMENT NUMBER Number-Kind Code (if known)	ISSUE DATE / PUBLICATION DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT
	AA	6,274,272 B1	08/14/2001	Peres *et al.*

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER Country Code-Number-Kind Code (if known)	DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AP3	JP 11-92149	04-06-1999	FMC Corp		X
	AQ3	JP 08-315819 (abstract only)	11-29-1996	Yuasa Corporation		X
	AL4	JP 11-40153	02-12-1999	Hitachi Ltd.		X
	AM4	JP 10-208743	08-07-1998	Hitachi Ltd.		X
	AN4	JP 10-241691	09-11-1998	Hitachi Ltd.		X
	AO4	EP 0 993 057 A1	04-12-2000	Alcatel		X
	AP4					

OTHER DOCUMENTS ***(Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)***

	AR	Chowdari, B.V.R., *et al.*, "Cathodic behavior of (Co, Ti, Mg)-doped $LiNiO_2$" *Solid State Ionics*, 140:55-62 (2001).
	AS	Sun, X., *et al.*, "Studies on Relationship Between Structure of Over-charge State and Thermal Stability for $LiNiO_2$ Based Cathode Materials," *Electrochemical Society Proceedings*, 99(25):268-277 (2000)
	AT	
	AU	
	AV	
	AW	

EXAMINER	DATE CONSIDERED

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11092149
PUBLICATION DATE : 06-04-99

APPLICATION DATE : 15-05-98
APPLICATION NUMBER : 10171998

APPLICANT : FMC CORP;

INVENTOR : MARIINA YAKOBUREBUA;

INT.CL. : C01G 53/00 H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : INTERLAMINAR COMPOUND AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an interlaminar compd. excellent in heat stability and cycle resistance by forming a multiple oxide contg. Li, Ni, Co, Ti and/or Zr and one or more selected from among Mg, Ca, Sr and Ba.

SOLUTION: The interlaminar compd. is represented by the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ (where M is Ti and/or Zr, M' is one or more selected from among Mg, Ca, Sr and Ba, $x=y+a+b$, $0<x<0.5$, $0<y<0.5$, $0<a<0.15$ and $0<b<0.15$) and has a hexagonal laminar structure. The compd. is obtd. as follows; source compds. in the form of oxides, carbonates, nitrates, etc., are mixed so as to attain a prescribed molar ratio of Li:Ni:Co:M:M', the mixture is fired at 500-600°C for 4-24 hr and at 700-900°C for 4-24 hr in an atmosphere of a gaseous mixture under ≥20 kPa partial pressure of oxygen and the fired mixture is cooled to 500°C at ≤5°C/min rate and then allowed to cool.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－92149

(43)公開日　平成11年(1999)４月６日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｃ０１Ｇ　53/00		Ｃ０１Ｇ　53/00	Ａ
Ｈ０１Ｍ　4/02		Ｈ０１Ｍ　4/02	Ｃ
4/58		4/58	
10/40		10/40	Ｚ

審査請求　有　請求項の数11　ＯＬ　外国語出願　（全 29 頁）

(21)出願番号　特願平10－171998

(22)出願日　平成10年(1998)５月15日

(31)優先権主張番号　６０／０４６，５７０
(32)優先日　1997年５月15日
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）
(31)優先権主張番号　６０／０４６，５７１
(32)優先日　1997年５月15日
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）
(31)優先権主張番号　０８／９５４，３７２
(32)優先日　1997年10月20日
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　598076270
エフエムシー・コーポレイション
アメリカ合衆国、19103　ペンシルヴァニア、フィラデルフィア、マーケット・ストリート　1735
(72)発明者　ユアン・ガオ
アメリカ合衆国、07712　ニュー・ジャージー、オーシャン、オルドリン・ロード　2139、アパートメント　３ビー
(72)発明者　マリーナ・ヤコヴレヴァ
アメリカ合衆国、28054　ノース・キャロライナ、ガストニア、ハドソン・プールヴァード　1993
(74)代理人　弁理士　奥山　尚男　（外３名）

(54)【発明の名称】　層間化合物およびその作製方法

(57)【要約】
【課題】　リチウム電池及びリチウムイオン電池の正極に使用する多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物、およびその作製方法を提供する。
【解決手段】　式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$を有する層間化合物であり、MはＴｉ、Ｚｒ、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、　Ｍ'はＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、ｘ＝ｙ＋ａ＋ｂであり、ｘは０より大きく約０．５以下であり、ｙは０より大きく約０．５以下であり、ａは０より大きく約０．１５以下であり、ｂは０より大きく約０．１５以下である層間化合物、並びにその作製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】　式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$を有する層間化合物であり、MはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、x＝y＋a＋bであり、xは0より大きく約0．5以下であり、yは0より大きく約0．5以下であり、aは0より大きく約0．15以下であり、bは0より大きく約0．15以下であることを特徴とする層間化合物。

【請求項2】　MがTiであることを特徴とする請求項1に記載の層間化合物。

【請求項3】　M'がMgであることを特徴とする請求項1又は2に記載の層間化合物。

【請求項4】　aがbに等しいことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項5】　$0.1 \leqq y \leqq 0.3a$であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項6】　bがaより小さくないことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項7】　請求項1～6のいずれかに記載の層間化合物からなることを特徴とするリチウム電池又はリチウムイオン電池の正電極。

【請求項8】　式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$を有する層間化合物を作製する方法であって、

リチウム、ニッケル、コバルト、M、及びM'（ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる）を含有する化学量論的量のソース化合物を混合して、式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$（ここでx＝y＋a＋bであり、xは0より大きく約0．5以下であり、yは0より大きく約0．5以下であり、aは0より大きく約0．15以下であり、bは0より大きく約0．15以下である）に対して所望のモル比となる混合物とし、

該混合物を酸素の存在下で500℃～1000℃の間の温度で、単一層の層間化合物を生成するに充分な時間焼成し、

生成した層間化合物を制御した方法で冷却することを特徴とする層間化合物の作製方法。

【請求項9】　焼成工程が、混合物を500℃～600℃の間の温度で焼成し、次に700℃～900℃の間の温度で焼成することからなることを特徴とする請求項8に記載の作製方法。

【請求項10】　上記焼成工程が、混合物を500℃～600℃の間の温度で、約4時間～約24時間の間焼成し、次に700℃～900℃の間の温度で、約4時間～約24時間の間焼成することからなることを特徴とする請求項9に記載の作製方法。

【請求項11】　上記焼成工程が、混合物を少なくとも約20kPaの酸素分圧を有する雰囲気で焼成することからなることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多種ドーパントを含有するリチウム金属酸化物化合物およびその作製方法に関する。さらに特定すれば、本発明はリチウム電池およびリチウムイオン電池に使用するドープした金属酸化物の層間化合物およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属酸化物のような金属酸化物は、種々の用途で有用性を有する。例えば、リチウム金属酸化物はリチウム二次電池のカソード材料として用いられてきた。リチウム電池及びリチウムイオン電池は、電気自動車のような大電力用に使用することができる。この特定の用途においては、リチウム電池およびリチウムイオン電池を直列に接続して、モジュールが形成される。モジュール中の一個以上の電池が故障すると、残りの電池は過充電状態になり電池の破裂に至ることもありうる。したがって、それぞれの電池を過充電に対して個々にモニターし、防護することが重要である。

【0003】これまで、リチウムイオン二次電池のカソード材料に使用する最も魅力的な材料は、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、及び$LiMn_2O_4$であった。しかしながら、これらのカソード材料はリチウムイオン二次電池用として魅力的であるにもかかわらず、これらの材料に関連する明確な欠点がある。カソード材料に$LiNiO_2$及び$LiCoO_2$を使用する明確な利点の一つは，これらのリチウム金属酸化物が275mA・hr／gの理論容量を有することである。それにもかかわらず、実際にはこれらの材料の容量は、一杯まで使うことはできない。実際、純粋な$LiNiO_2$及び$LiCoO_2$に対しては約140～150mA・hr／gしか使用することができない。$LiNiO_2$及び$LiCoO_2$材料をさらに充電（過充電）してリチウムを過度に取り去ると、リチウム層中にニッケルあるいはコバルトが移動して、これらの材料のサイクル性を損なう。さらに、リチウムを過度に取り去ると、加熱条件下で有機電解質と接触している酸化物の発熱的な分解が起き、安全災害を引き起こす。したがって、典型例としては、$LiNiO_2$あるいは$LiCoO_2$を使用するリチウムイオン電池では過充電を防護している。

【0004】$LiCoO_2$及び$LiNiO_2$はリチウムイオン電池に使用する場合、さらに欠点を有している。特に、$LiNiO_2$は$LiCoO_2$よりも低温で急激な発熱的分解を起こすために安全上の懸念を引き起こす。結果として、充電時の最終生成物であるNiO_2は不安定で、酸素（O_2）を放出しながら発熱的分解反応を起こすことがある。これは、Dahnら、Sol id State Ionic

PÓSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 97

JSDOCID: <JP_411092149A_J_>

s, Vol.69, 265 (1994)で参照できる。従って、一般に純粋な$LiNiO_2$を市販のリチウムイオン二次電池用に選択することはない。加えて、コバルトは比較的に希有であり高価な遷移金属なので、正電極が高価になる。$LiCoO_2$及び$LiNiO_2$とは異なり、$LiMn_2O_4$スピネルは過充電に対して安全と考えられており、この理由で好適なカソード材料である。それにもかかわらず、純粋な$LiMn_2O_4$は容量範囲一杯で安全にサイクルできるが、$LiMn_2O_4$の比容量は低い。具体的には、$LiMn_2O_4$の理論容量は148mA・hr／gに過ぎず、典型例としては良好なサイクル性の条件下では約115～120mA・hr／gより大きくは得られない。斜方晶の$LiMnO_2$及び正方晶の歪んだスピネル$Li_2Mn_2O_4$は、$LiMn_2O_4$スピネルより大きな容量を有する潜在能力がある。しかしながら、$LiMnO_2$及び$Li_2Mn_2O_4$に対して容量範囲一杯でサイクルを行うと、急速に容量が衰える。

【0005】これらのリチウム金属酸化物に他のカチオンをドープすることにより、リチウム二次電池のカソード材料として使用するリチウム金属酸化物の比容量あるいは安全性の改善を図る種々の試みがなされてきた。例えば、$LiNiO_2$のドープに、コバルトカチオンが使用されている。しかしながら、生成する固溶体である$LiNi_{1-x}Co_xO_2$（$0 \leqq x \leqq 1$）は、$LiNiO_2$より若干安全性が優れ、かつLiに対する4．3V以下の有効容量は$LiCoO_2$より大きいにもかかわらず、この固溶体は$LiCoO_2$及び$LiNiO_2$と同様に過充電に対する防御を必要とする。

【0006】一つの代替案は、残余の価電子を持たないイオンで$LiNiO_2$をドープし、それによってある一定の充電点で材料を絶縁体に転換し、過充電から防御することである。例えば、Ohzukuらは（Journal of Electrochem. Soc., Vol.142, 4033 (1995)）、ニッケル酸リチウムのドーパントとしてAl^{3+}を使用すると、$LiNi_{0.75}Al_{0.25}O_4$が生成し、$LiNiO_2$に比較して、過充電の防護と一杯の充電状態での熱安定性の改良が図られることを述べている。しかしながら、この材料のサイクル寿命特性は未知である。一方、Nakareらへの米国特許第5，595，842号には、Al^{3+}の代わりにGa^{3+}を使用することが示されている。他の例として、Davidsonらへの米国特許第5，370，949号によれば、$LiMnO_2$にクロムイオンを導入すると、空気に安定でサイクル時の優れた可逆性を有する、正方晶の歪んだスピネル構造が生成されることが示されている。

【0007】リチウム金属酸化物に単一ドーパントをドープすることにより、これらの材料を改良することに成功を収めてきたが、リチウム金属酸化物中の金属を置換するのに使用できる単一ドーパントの選択は、多くの要素によって制約される。例えば、上記ドーパントイオンは適正な原子価を持つことに加えて、適正な電子配置を持たなければならない。例えば、Co^{3+}、Al^{3+}及びGa^{3+}はすべて同じ原子価を持っているが、Co^{3+}はCo^{4+}に酸化でき、一方Al^{3+}及びGa^{3+}はできない。したがって、$LiNiO_2$にAl及びGaをドープすると、過充電の防御をもたらすが、コバルトのドーピングは同一の効果を持たない。また、ドーパントイオンは構造中で正確な位置に存在しなければならない。Rossenら（Solid State Ionics Vol.57, 311(1992)）によれば、$LiNiO_2$中にMnを導入するとカチオンの混合が促進され、したがって、特性に有害な効果を及ぼすことが示されている。さらに、ドーピング反応の容易さ、ドーパントのコスト、及びドーパントの毒性を考慮に入れなければならない。これらの要素のすべてが単一ドーパントの選択を制約する。

【0008】これらの要素に加えて、ドープしたリチウム金属酸化物は可使用の可逆容量が高く、サイクル時の可逆容量を維持するサイクル性がよいことが望ましい。上述のように、$LiNiO_2$及び$LiCoO_2$は、熱安定性が低いために、可使用の可逆容量は140～150mA・hr／gである。さらに、$LiMn_2O_4$はサイクル性がよい条件では115～120mA・hr／gでしか動作できない。したがって、当業界において、容量が改良され、熱安定性を維持しながらサイクル性がよいドープしたリチウム金属酸化物を作製する必要性が存在する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はドーパントの使用により、リチウム電池及びリチウムイオン電池の正電極に特に好適な改良層間化合物が生成することが見出されている、多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物とその作製方法を提供する。従来技術のドープしたリチウム金属酸化物と異なり、本発明の層間化合物はサイクル時の不可逆容量が低く、可逆容量が高い。また、本発明の層間化合物はサイクル性が優れていて、従って高可逆容量が維持される。本発明の層間化合物は通常の作動電圧で条件出しができ、高電圧の条件出しのサイクルが不要である。さらに、リチウム電池及びリチウムイオン電池用途に望ましいことであるが、本発明の層間化合物は、特に充電状態において熱安定性がよい。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の層間化合物は、式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$であり、ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。好ましくは、Mはチタン、M'はマグネシウムである。化合物中、元素は次のように存在する。すなわち、$x=y+a+b$であり、xは0より大きく約0．5以下

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 98

であり、yは0より大きく約0．5以下であり、aは0より大きく約0．15以下であり、bは0より大きく約0．15以下である。好ましくは、0＜x≦0．5、0．1≦y≦0．3、0＜a≦0．15、0＜b≦0．15であり、aはほぼbに等しく、より好ましくはaはbに等しい。加えて、好ましくはbはaよりも小さくない。また、本発明には、層間化合物からなるリチウム電池及びリチウムイオン電池の正極が含まれている。

【0011】さらに、本発明には、式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$の層間化合物を作製する方法が含まれる。本発明によれば、上述の式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$の所望のモル比となるように、リチウム、ニッケル、コバルト、M、及びMを含有する、化学量論的量のソース化合物を一緒に混合する。ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。次に、酸素の存在下、500℃と1000℃の間の温度で層間化合物を単一相で生成するのに充分な時間、混合物を焼成する。好ましくは、混合物は500℃と600℃の間の温度で焼成し、次に700℃と900℃の間の温度で焼成する。次に、生成した層間化合物は制御した方法によって冷却する。以下の詳細な説明及び図面で本発明の好ましい実施形態及びそれに代わる実施形態を説明するが、それらを考慮すれば、上述の特徴及び利点に加えて、他の本発明の特徴及び利点は当業者にはさらに明白になるであろう。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態を示す添付の図面を参照しながら、以降、本発明をより充分に説明する。しかしながら、本発明は多くの異なる形式で実施でき、ここで説明した実施形態に限定されると解釈されるべきでない。むしろ、この開示が充分で、完結したものであり、当業者に本発明の範囲を完全に伝達するために、これらの実施形態を提供する。本発明の層間化合物は、式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$であり、ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。化合物中、元素は次のように存在する。すなわち、x＝y＋a＋bであり、xは0より大きく約0．5以下であり、yは0より大きく約0．5以下であり、aは0より大きく約0．15以下であり、bは0より大きく約0．15以下である。好ましくは、0．1≦y≦0．3である。本発明によれば、典型的には、これらの層間化合物は単一相であり、六方晶の層状構造を有する。加えて、当業者は理解するように、Co、M、及びM'は$LiNiO_2$におけるニッケルに対するドーパントとして使用するが、上記層間化合物におけるリチウムイオンの代替としては使用しない。従って、本発明の層間化合物において可逆容量は最大になる。

【0013】上述のように、MはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。好ましくは、Mはチタン、M'はマグネシウムである。M及びM'を同時に使用すると、上記層間化合物には本質的な過充電の防御性が賦与され、大容量での良好なサイクル性能を維持しながら材料の安全性が改善される。例えば、Mgの2s電子のエネルギーはTiの3d電子よりも高く、またNi及びCoの3d電子よりも高い（Yeh ら、Atomic Data and Nuclear Data TablesVol.32, 1-155 (1985)）ので、M＝Ti及びM'＝Mgを使用すると、$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$中でTi及びMgは$Ti^{4+}$及び$Mg^{2+}$の形を取ると考えられている。a＝bの場合、ニッケル及びコバルトの酸化状態は3に等しいことが示しうるので、上記材料は$Li^+Ni^{3+}{}_{1-x}Co^{3+}{}_yTi^{4+}{}_aMg^{2+}{}_aO_2$と記載することができる。$Ti^{4+}$及び$Mg^{2+}$のいずれにも残存の価電子はないので、式単位当たり（1－2a）のLiしか取り去ることができず、従って、過充電の防御が本質的に達成される。換言すれば、すべてのNi^{3+}及びCo^{3+}がNi^{4+}及びCo^{4+}に酸化されると充電は止まり、完全に充電した材料は$Li^+{}_xNi^{4+}{}_{1-x}Co^{4+}{}_yTi^{4+}{}_aMg^{2+}{}_aO_2$である。また、この材料は完全に充電した状態において、$LiNiO_2$及び$LiCoO_2$よりも分解に対して安定であると考えられている。この安定性によって、リチウムイオン電気化学的セルにおいて過充電条件下でこの材料の安全性は改善される。$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$において、b＜aであると、ニッケル及びコバルトの平均酸化状態は3以下であるので、b≧aであることが好ましい。なぜなら、Ni^{2+}イオンはリチウム層に移動して、電気化学的充放電の間にリチウムイオンが拡散してしまう問題を引き起こす傾向があるからである。さらに、ニッケル及びコバルトの酸化状態が4に近づくと、単一層の層間化合物の組成を組み立てることが困難になるので、bはaよりはるかに大きくないことが好ましい。従って、b：aの比は、好ましくは約1と1／（a＋b）の間である。加えて、上述のように、aとbは次の関係に合致することが好ましい。0＜a≦0．15、0＜b≦0．15、aはほぼbに等しく、かつ、b≧aである。

【0014】本発明の好ましい実施形態において、層間化合物は、式$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$を有し、ここでx＝y＋a＋b、0＜x≦0．5、0．1≦y≦0．3、0＜a≦0．15、0＜b≦0．15、であり、aはほぼbに等しい。さらに、好ましくは、bはaよりも小さくない。例示の化合物には、$LiNi_{0.7}Co_{0.1}Ti_{0.1}Mg_{0.1}O_2$、$LiNi_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$、及び$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti$

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 99

JSDOCID: <JP 411092149A_ J_>

$_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ が含まれる。本発明の層間化合物に対して、ここで説明した範囲でカチオンを組み合わせることにより、層間化合物の不可逆容量とサイクル性に大きな改善が見られる。事実、これらの改善はカチオンのこの特別な組み合わせには予想できないほど、大きい。特に、これらの層間化合物は不可逆容量の大きな減少とサイクル性の大きな増大を示す。例えば、前の段落で説明した好ましい実施形態により作製した層間化合物は、コバルトを含まない化合物の８０～９０ｍＡ・ｈｒ／ｇに比較して、約３５ｍＡ・ｈｒ／ｇの不可逆容量を示す。この不可逆容量は予想されるよりはるかに低く、この材料を正極に使用したセルが当業界で知られているよりはるかに高い可逆容量で作動することが可能になっている。さらに、これらの層間化合物は優れたサイクル性を有し、この層間化合物が高い可逆容量を維持することを可能にしている。本発明の層間化合物のもう一つの予想できなかった利点は、通常の動作電圧（例えば、４．３Ｖ対Ｌｉ）で条件出しができ、高電圧の条件出しの工程が不要であることである。

【００１５】また、本発明には、層間化合物からなるリチウム電池及びリチウムイオン電池用の正電極（カソード）が含まれる。典型例としては、本発明の層間化合物はカーボン材料及び結着剤と結合して、カソードを形成する。負極はリチウム金属あるいは合金、またはリチウム金属に対して約０．０Ｖと０．７Ｖの間の電気化学的ポテンシャルを持ち可逆的にリチウム化あるいは脱リチウム化しうる材料ならば何でもよく、電子絶縁性のセパレーターを使用してセル中の正極材料と分離される。負電極材料の例としては、Ｈ（水素），Ｂ（ボロン），Ｓｉ（シリコン）及びＳｎ（スズ）を含有するカーボン材料、スズ酸化物、スズーシリコン酸化物、及び複合スズ合金が含まれる。さらに、電気化学セルには電解質が含まれる。上記電解質は非水の液体、ゲルまたは固体であり、好ましくはリチウム塩、例えば$LiPF_6$ を含む。本発明のドープした層間化合物を正極として使用した電気化学セルは，セルラー電話、カムコーダー、及びラップトップコンピューターのような携帯用電子機器用及び電気自動車のような大電力用の使用に組み合わせることができる。

【００１６】さらに、本発明は、式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ の層間化合物を作製する方法を包含する。本発明によれば、上述の式$LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ の所望のモル比となるように、リチウム、ニッケル、コバルト、Ｍ、及びＭを含有する、化学量論的量なソース化合物を一緒に混合する。ここでＭはＴｉ、Ｚｒ、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、Ｍ'はＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。上述のように、Ｍはチタン、Ｍ'はマグネシウムであることが好ましい。ソース化合物（原料）は純粋な元素の場合もあるが、典型例としては酸化物あるいは塩のような上記元素を含む化合物である。例えば、典型例としては、ソース化合物は水和あるいは無水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、あるいは弗化物であるが、生成する層間化合物に元素の欠陥をもたらさない適当なソース化合物であれば何でもよい。層間化合物の元素は各々別のソース化合物から供給されることもあるし、同一ソース化合物から二つあるいはそれ以上の元素が供給されることもある。例えば、$TiMgO_3$ 、及び$Ni_{0.75}Ti_{0.25}O$のような混合カチオンソース化合物を使用できる。加えて、ソース化合物は好ましい順序であればいかなる順序でも混合することができる。

【００１７】好ましくは、層間化合物は固相反応により作製されるが、ゾルーゲル反応のような湿式の化学反応を単独あるいは固相反応と組み合わせで利用して、原料を反応させることが有利でありうる。例えば、ニッケル、コバルト、Ｍ、及びＭ'からなるソース化合物を、まず水のような溶媒の溶液として作製し、ニッケル、コバルト、Ｍ、及びＭ'を溶液から沈殿させて稠密に混合した水酸化物を生成することができる。次に、この混合した水酸化物をリチウムのソース化合物と混合する。また、ソース化合物を他のソース化合物溶液に懸濁し、生成したスラリーをスプレー乾燥して、稠密な混合物を得ることにより、反応混合物を作製することができる。典型例では、反応方法の選択は使用する原料と所望の最終製品によって変わる。

【００１８】作製した混合物は、反応すると、リチウム金属酸化物の生成が可能になる。好ましくは、酸素の存在下で５００℃と１０００℃の間の温度で、単一層の層間化合物の生成に充分な時間混合物を焼成する。好ましくは、混合物は少なくとも約２０ｋＰａの酸素分圧を有する雰囲気で焼成する。さらに好ましくは、材料が立方晶の岩塩構造に分解しないようにするため、酸素分圧は約１００ｋＰａである。普通、混合物は１つあるいはそれ以上の焼成工程で、合計で約４時間から約４８時間焼成する。好ましくは、混合物は最初、５００℃と６００℃の間で、さらに好ましくは約５５０℃で約４時間から約２４時間（例えば、１０時間）焼成する。次いで、混合物は７００℃と９００℃の間で、さらに好ましくは約８００℃で約４時間から約２４時間（例えば、１０時間）焼成する。

【００１９】次に、生成した層間化合物は制御した方法で冷却する。好ましくは、焼成混合物は５℃／ｍｉｎあるいはそれ以下の速度で冷却する。例えば、層間化合物が約５００℃になるまで１℃／ｍｉｎの速度で冷却する。次に、層間化合物は室温まで自然冷却する。式$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$ を有する上述の好ましい実施形態として、単一相を次の工程で得ることができる。最初に、化学量論的量のリチウムのソース化合物、ニッケルのソース化合物，コバルトのソース化合物、チ

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 100

タンのソース化合物及びマグネシウムのソース化合物を所望の順序ならばどの順序でもよいが、式$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$に従った所望のモル比になるように混合する。上述のように、リチウム、ニッケル、コバルト、チタン及びマグネシウムのソース化合物が個別のソース化合物によって供給されることもあり、単一のソース化合物によってこれらの元素の二つあるいはそれ以上が供給されることもある。例えば、$TiMgO_3$及び$Ni_{0.75}Ti_{0.25}O$は市販されている化合物であり、本発明の層間化合物に使用される2種のカチオンを供給できる。この混合物を500℃と600℃の間、好ましくは550℃で焼成し、次に700℃と900℃の間、好ましくは800℃で焼成する。この混合物を酸素分圧が少なくとも20kPa、好ましくは約100kPaの雰囲気中で焼成する。次に、上記焼成混合物を好ましくは5℃／minあるいはそれ以下の速度で制御した方法で冷却する。例えば、層間化合物を約500℃まで1℃／minの速度で、次に室温まで自然冷却する。焼成温度及び均熱時間は、構造中のリチウムと$Ni_{1-x}Co_yTi_aMg_b$の比が好ましくは1：1に近く、層中でリチウムと他の金属との間でのカチオンの顕著な混合が起こらないように、使用元素の量及び酸素分圧に依って選択する。

【0020】上述のように、固相法により本発明の層間化合物を製造するのに加え、これらの化合物は、また湿式の化学的方法によっても作ることができる。例えば、Ni、Co、Ti及びMgをこれらの元素を含有する溶液から同時に沈殿を作り、よく混合した化合物を生成する。次にリチウムのソース化合物と混合し，式$LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$に従った所望のモル比を有する混合物を上述のように焼成する。このような湿式の化学反応を使用して元素を混合する場合は、普通、混合物は短時間の焼成で、Ni、Co、Ti及びMgの均一拡散を生ずることができる。以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0021】

【実施例】

実施例1

$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$を得るため、化学量論的量の$LiOH$、$NiO$、$Co_3O_4$、$TiO_2$、及び$Mg(OH)_2$を混合し、酸素分圧が100kPaに近い雰囲気中、550℃の温度で10時間、次に800℃の温度で10時間焼成した。冷却は500℃まで1℃／minで制御し、そこから室温までは自然冷却した。この層間化合物の粉末X線回折パターンは、$\alpha-NaFeO_2$に類似した六方晶（あるいは菱面体）の層状構造を有する単一相構造の材料を示した。また、20kPa近くの酸素分圧の雰囲気中でこの混合物を焼成しても同一の単一相の材料が生成した。

【0022】実施例2

アノードとしてリチウム金属、活物質として$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$（実施例1に従って作製）のカソードの電気化学セルを作製し、試験を行った。電解質はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの50／50容量%の混合溶媒の1MLiPF_6溶液である。セルガード3501セパレーターとNRC2325コインセルの缶を使用した。カソードは85%の活物質（重量比）、10%のsuper S™カーボンブラック、結着剤ポリマーとして5%のポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなり、アルミ箔に塗布した。このようなセルの試験結果を図1に示した。セルは2．5Vと4．3Vの間を0．3mAの定電流で充電、放電を行なった。セルの活物質量は9．9mgであり、従って活物質量当たりの電流密度は、30mA／gであった。図1に示すように、このセルの不可逆容量は35mA・hr／gであり、上限カットオフ電圧4．3Vで得られた可逆容量は、160mA・hr／gである。従って、可逆容量は従来技術の化合物よりも改善されている。さらに、この材料は優れたサイクル安定性（サイクル性）を有している。この化合物を初期の5Vの条件出ししなくとも、これらの性質は実証されている。代わりに、電池を4．3Vのカットオフ電圧で直接サイクルした。

【0023】実施例3

実施例1で作製した$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$、及び層間化合物$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$を電気化学セルのカソード活物質としてそれぞれ使用した。セルは実施例2に説明した方法で作製し、各セルには10mgから20mgの活物質を使用した。セルは最初5．0Vまで条件出しの充電をし、3．0Vまで放電して、それから平衡条件を確認するため、4．5V、0．2mAで40時間浮かせて充電した。次に、充電したセルをアルゴンを充満したグローブボックスに移し、開封した。0．1mgから1mgのカソード材料をセルから取り出し、DSCセルに密封した。各セルは実施例2に説明したように、電解質を10－15%含有していた。図2には、これらの化合物のDSCの結果を図示し、差し込みに関心のある領域を拡大してある。図2における正の熱の流れはサンプルからの熱の流出を表している。図2に示すように、脱リチウムの状態で、$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$は、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$よりも小さい発熱ピークを有し、この発熱ピークは脱リチウムの状態の$LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$と同等である。これにより、本発明の材料が充電状態においてよい熱安定性及び安全性の利点を有することが実証された。

【0024】

【発明の効果】本発明はドーパントの使用により、リチ

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 101

SDOCID: <JP_411092149A__J_>

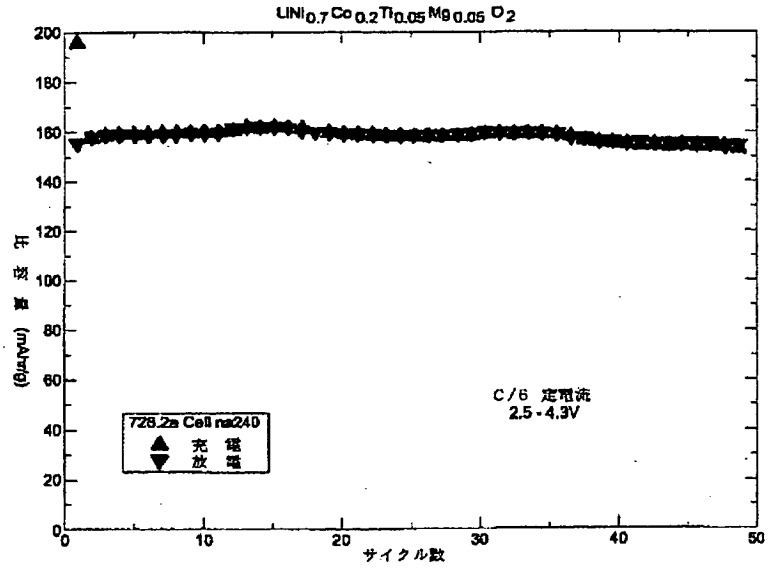
ウム電池及びリチウムイオン電池の正極に特に好適な改良層間化合物が生成することが見出されている、多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物とその作製方法を提供する。従来技術のドープしたリチウム金属酸化物と違い、本発明の層間化合物はサイクル時の不可逆容量の損失が最小限であり、従って比容量が高い。さらに、本発明の層間化合物はサイクル性が優れていて、従ってこの高い比容量が数百回のサイクルの間維持される。本発明の層間化合物は通常の動作電圧で条件出しができ、高電圧の条件出しのサイクルが不要である。さらに、リチウム電池及びリチウムイオン電池用途に望ましいこととして、本発明の層間化合物は、特に充電状態において熱安定性がよい。本発明が関係する当業者には、本発明の多くの変形や他の実施の形態が頭に浮かび、前述の説明や関連する図面に示される教示の恩恵を有するであろう。従って、本発明は開示された特定の実施形態に制限されるものでなく、変形や他の実施形態は付随する請求の範囲のなかに含まれるものであることを理解すべきである。特定の用語を使用しているが、一般的で、記述的な意味のみで使用されているのであり、制限する目的で使用されているのでない。

【図面の簡単な説明】

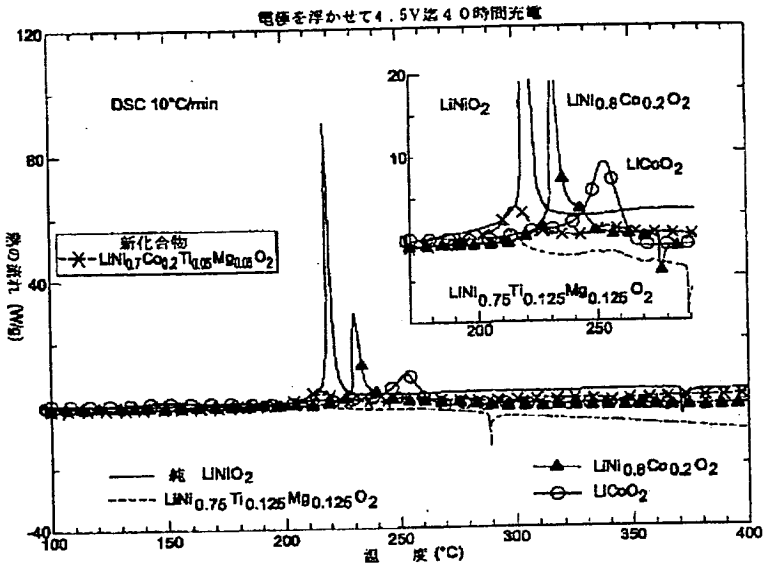
【図１】図１は、本発明により作製した正極を含むリチウムイオン電池における比容量対サイクル数のグラフである。

【図２】図２は、熱の流れ対温度のグラフであり、本発明の層間化合物を$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$及び$LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$と比較している。

【図１】



【図2】



JSDOCID: <JP_411092149A__J_>

【外国語明細書】

1. Title of Invention

LITHIUM METAL OXIDE CONTAINING MULTIPLE DOPANTS AND METHOD OF PREPARING SAME

2. Claims

1. An intercalation compound having the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$; wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof; M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof; x=y+a+b; x is from greater than 0 to about 0.5; y is from greater than 0 to about 0.5; a is from greater than 0 to about 0.15; and b is from greater than 0 to about 0.15.

2. The intercalation compound of Claim 1 wherein M is Ti.

3. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein M' is Mg.

4. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein a is approximately equal to b.

5. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein $0.1 \leq y \leq 0.3$.

6. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein b is no smaller than a.

7. A positive electrode for lithium and lithium ion cells comprising an intercalation compound according to any of the preceding claims.

8. A method of preparing an intercalation compound of the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$, comprising the steps of:

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 104

mixing stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M and M', wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, to give the desired molar ratio for the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ wherein x=y+a+b, x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15;

firing the mixture at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase; and

cooling the intercalation compound in a controlled manner.

9. The method according to Claim 8 wherein the firing step comprises firing the mixture at a temperature between 500°C and 600°C, and then firing the mixture at a temperature between 700°C and 900°C.

10. The method according to Claim 9 wherein said firing step comprises firing the mixture at a temperature between 500°C and 600°C for between about 4 and about 24 hours, and then firing the mixture at a temperature between 700°C and 900°C for between about 4 and about 24 hours.

11. The method according to Claim 8, 9 or 10 wherein said firing step comprises firing the mixture in an atmosphere with an oxygen partial pressure of at least 20 kPa.

JSDOCID: <JP_411092149A__J_>

3. Detailed Explanation of the Invention

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is related to U.S. Patent Application Serial No. 08/954,372, filed October 20, 1997, which is hereby incorporated by reference in its entirety; U.S. Provisional Application No. 60/046,570, filed May 15, 1997; and U.S. Provisional Application No. 60/046,571, filed May 15, 1997; and claims the benefit of these applications under 35 U.S.C. § 119(e).

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to metal oxide compounds and to preparation methods thereof. More specifically, this invention relates to doped metal oxide insertion compounds for use in lithium and lithium-ion batteries.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Metal oxides such as lithium metal oxides have found utility in various applications. For example, lithium metal oxides have been used as cathode materials in lithium secondary batteries. Lithium and lithium ion batteries can be used for large power applications such as for electric vehicles. In this specific application, lithium or lithium ion cells are put in series to form a module. In the event that one or more of the cells in the module fails, the rest of

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 106

the cells become overcharged resulting possibly in explosion of the cells. Therefore, it is important that each cell is individually monitored and protected against overcharging.

The most attractive materials for use as cathode materials for lithium ion secondary batteries have been $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, and $LiMn_2O_4$. However, although these cathode materials are attractive for use in lithium ion secondary batteries, there are definite drawbacks associated with these materials. One of the apparent benefits for using $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$ as cathode materials is that these lithium metal oxides have a theoretical capacity of 275 mA·hr/g. Nevertheless, the full capacity of these materials cannot be achieved in practice. In fact, for pure $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$, only about 140-150 mA·hr/g can be used. The further removal of lithium by further charging (overcharging) the $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$ material degrades the cycleability of these materials by moving nickel or cobalt into the lithium layers. Furthermore, the further removal of lithium causes exothermic decomposition of the oxide in contact with the organic electrolyte under heated conditions which poses safety hazards. Therefore, lithium ion cells using $LiCoO_2$ or $LiNiO_2$ are typically overcharge protected.

$LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ have additional disadvantages when used in lithium ion batteries. Specifically, $LiNiO_2$ raises safety concerns because it has a sharper exothermic reaction at a lower temperature than $LiCoO_2$. As a result, the charged end product, NiO_2, is unstable and can undergo an exothermic decomposition reaction releasing O_2. See Dahn et al, Solid State Ionics, Vol. 69, 265 (1994). Accordingly, pure $LiNiO_2$ is generally not selected for use in commercial lithium-ion batteries. Additionally, cobalt is a relatively rare and expensive transition metal, which makes the positive electrode expensive.

ISDOCID: <JP_411092149A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 107

Unlike $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ spinel is believed to be overcharge safe and is a desirable cathode material for that reason. Nevertheless, although cycling over the full capacity range for pure $LiMn_2O_4$ can be done safely, the specific capacity of $LiMn_2O_4$ is low. Specifically, the theoretical capacity of $LiMn_2O_4$ is only 148 mA·hr/g and typically no more than about 115-120 mA·hr/g can be obtained with good cycleability. The orthorhombic $LiMnO_2$ and the tetragonally distorted spinel $Li_2Mn_2O_4$ have the potential for larger capacities than is obtained with the $LiMn_2O_4$ spinel. However, cycling over the full capacity range for $LiMnO_2$ and $Li_2Mn_2O_4$ results in a rapid capacity fade.

Various attempts have been made to either improve the specific capacity or safety of the lithium metal oxides used in secondary lithium batteries by doping these lithium metal oxides with other cations. For example, cobalt cations have been used to dope $LiNiO_2$. Nevertheless, although the resulting solid solution $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq X \leq 1$) may have somewhat improved safety characteristics over $LiNiO_2$ and larger useful capacity below 4.3 V versus Li than $LiCoO_2$, this solid solution still has to be overcharge protected just as $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$.

One alternative has been to dope $LiNiO_2$ with ions that have no remaining valence electrons thereby forcing the material into an insulator state at a certain point of charge and protecting the material from overcharge. For example, Ohzuku et al. (Journal of Electrochemical Soc., Vol. 142, 4033 (1995)) describe that the use of Al^{3+} as a dopant for lithium nickelates to produce $LiNi_{0.75}Al_{0.25}O_4$ can result in improved overcharge protection and thermal stability in the fully charged state as compared to $LiNiO_2$. However, the cycle life performance of this material is unknown. Alternatively, U.S. Patent No. 5,595,842 to Nakare et

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 108

al. demonstrates the use of Ga^{3+} instead of Al^{3+}. In another example, U.S. Patent No. 5,370,949 to Davidson et al. demonstrates that introducing chromium cations into $LiMnO_2$ can produce a tetragonally distorted spinel type of structure which is air stable and has good reversibility on cycling in lithium cells.

Although doping lithium metal oxides with single dopants has been successful in improving these materials, the choice of single dopants which can be used to replace the metal in the lithium metal oxide is limited by many factors. For example, the dopant ion has to have the right electron configuration in addition to having the right valency. For example, Co^{3+}, Al^{3+}, and Ga^{3+} all have the same valency but Co^{3+} can be oxidized to Co^{4+} while Al^{3+}, and Ga^{3+} cannot. Therefore doping $LiNiO_2$ with Al or Ga can produce overcharge protection while doping with cobalt does not have the same effect. The dopant ions also have to reside at the correct sites in the structure. Rossen et al (Solid State Ionics Vol. 57, 311 (1992)) shows that introducing Mn into $LiNiO_2$ promotes cation mixing and therefore has a detrimental effect on performance. Furthermore, one has to consider the ease at which the doping reaction can be carried out, the cost of the dopants, and the toxicity of the dopants. All of these factors further limit the choice of single dopants.

In addition to these factors, it is also desirable that the doped lithium metal oxide has a high usable reversible capacity and good cycleability to maintain this reversible capacity during cycling. As mentioned above, $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$ have usable reversible capacities in the range of 140-150 mA·hr/g because of their low thermal stability. Moreover, $LiMn_2O_4$ can generally only be operated at 115-120 mA·hr/g with good cycleability. Therefore, there is a need in the art to produce a doped lithium metal oxide

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 109

‹SDOCID: <JP_411092149A__J_>

that exhibits an improved reversible capacity and good cycleability while maintaining thermal stability.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a multiple-doped lithium metal oxide and a method of preparing same wherein the dopants used have been found to produce an improved intercalation compound that is particularly suitable for use in the positive electrodes of lithium and lithium ion batteries. Unlike the doped lithium metal oxide compounds of the prior art, the intercalation compound of the invention has a low irreversible capacity and thus has a high reversible capacity during cycling. Furthermore, the intercalation compound of the invention has excellent cycleability and therefore its high reversible capacity can be maintained for hundreds of cycles. The intercalation compound of the invention can be conditioned at normal operating voltages and thus does not require a series of high voltage conditioning cycles. Moreover, the intercalation compound of the invention has good thermal stability, especially in the charged state, as desired for lithium and lithium ion cell applications.

The intercalation compound of the invention has the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. Preferably, M is titanium and M' is magnesium. The elements in the compounds are present such that $x=y+a+b$, x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15. Preferably, $0 < x \leq 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0 < a \leq 0.15$, $0 < b \leq 0.15$, and a is approximately equal to b. In addition, b is preferably no smaller

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 110

than a. The present invention also includes a positive electrode for lithium and lithium ion batteries comprising the intercalation compound.

The present invention further includes a method of preparing an intercalation compound of the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$. According to the method of the invention, stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M' and M, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, are mixed together to give the desired molar ratio for the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ described above. The mixture is then fired at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase. Preferably, the mixture is fired at a temperature between 500°C and 600°C; and then fired at a temperature between 700°C and 900°C. The resulting intercalation compound is then cooled in a controlled manner.

In addition to the above features and advantages, other features and advantages of the present invention will become more readily apparent to those skilled in the art upon consideration of the following detailed description and drawings which describe both preferred and alternative embodiments of the present invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a graph of specific capacity versus cycle number for a secondary lithium ion cell including a positive electrode prepared according to the invention.

Figure 2 is a graph of heat flow versus temperature and compares an intercalation compound of

ISDOCID: <JP_411092149A__J_>

the invention to $LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, and $LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention will be described more fully hereinafter with reference to preferred embodiments of the invention. This invention can, however, be embodied in many different forms and should not be construed as limited to the embodiments set forth herein; rather, these embodiments are provided so that this disclosure will be thorough and complete, and will fully convey the scope of the invention to those skilled in the art.

The intercalation compounds of the invention have the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The elements in the compounds are present such that $x=y+a+b$, x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15. Preferably, $0.1 \leq y \leq 0.3$. In accordance with the invention, these intercalation compounds are typically in a single phase and have a hexagonal layered crystal structure. In addition, as will be understood by those of skilled in the art, Co, M and M' are used as dopants for nickel in $LiNiO_2$ and are not used to take the place of lithium ions in the intercalation compound. Therefore, the reversible capacity is maximized in the intercalation compound of the invention.

As mentioned above, M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. Preferably, M is Ti and M' is Mg. The use of M and M' at the same time

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 112

imposes intrinsic overcharge protection on the intercalation compounds and improves the safety of the material while maintaining good cycleability at large capacities. For example, as illustrated using M = Ti and M' = Mg, it is believed that Ti and Mg have the form Ti^{4+} and Mg^{2+} in $LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$ because the energies of Mg 2s electrons are higher than Ti 3d electrons which in turn are higher than Ni and Co 3d electrons (Yeh et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol. 32, 1-155 (1985)). It can be shown that the oxidation state of nickel and cobalt equals 3 when a=b so that the material can be written as $Li^{+}Ni^{3+}_{1-x}Co^{3+}_{y}Ti^{4+}_{a}Mg^{2+}_{a}O_2$. Since there are no remaining valence electrons in either Ti^{4+} or Mg^{2+}, only (1-2a) Li per formula unit can be removed and therefore overcharge protection is achieved intrinsically. In other words, the charge will stop when all the Ni^{3+} and Co^{3+} is oxidized to Ni^{4+} and Co^{4+} and the fully charged material is $Li_xNi^{4+}_{1-x}Co^{4+}_{y}Ti^{4+}_{a}Mg^{2+}_{a}O_2$. Also, the material is believed to be more stable against decomposition in the fully charged state than $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$. This stability improves the safety of the material under overcharge conditions in lithium ion electrochemical cells. Because the average oxidation state of nickel and cobalt is less than 3 in $LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$ when b<a, it is preferred that b≥a, especially because Ni^{2+} ions tend to migrate to the lithium layers causing diffusion problems for lithium during electrochemical charge and discharge. Furthermore, it is preferred that b is not much greater than a because the oxidation state of nickel and cobalt will approach 4 which makes it difficult to formulate single phase intercalation compounds. Therefore, the ratio of b:a is preferably between about 1 and about 1/(a+b). In addition, as described above, a and b preferably meet the following

JSDOCID: <JP_411092149A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

relationships: $0 < a \leq 0.15$, $0 < b \leq 0.15$, a is approximately equal to b, and $b \geq a$.

In a preferred embodiment of the invention, the intercalation compound has the formula $LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$, wherein $x=y+a+b$; $0 < x \leq 0.5$; $0.1 \leq y \leq 0.3$; $0 < a \leq 0.15$; $0 < b \leq 0.15$; and a is approximately equal to b. Furthermore, preferably b is no smaller than a. Exemplary compounds include $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Ti_{0.1}Mg_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$, and $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$.

For the intercalation compounds of the invention, it has been discovered that by combining cations in the ranges described herein, there is significant improvement in the irreversible capacity and cycleability of the intercalation compound. In fact, these improvements have been so significant as to be unexpected for this particular combination of cations. Specifically, these intercalation compounds exhibit a significant decrease in irreversible capacity and significant increase in cycleability. The intercalation compounds prepared according to the preferred embodiment described in the previous paragraph, for example, exhibit an irreversible capacity of about 35 mA·hr/g compared to 80-90 mA·hr/g for compounds that do not include cobalt. This irreversible capacity is much lower than would be expected in the art and allows cells using this material in positive electrodes to operate with a much higher reversible capacity than has been known in the art. Furthermore, these intercalation compounds have excellent cycleability thereby allowing the intercalation compounds to maintain this high reversible capacity. Another unexpected benefit of the intercalation compounds of the invention is that these materials can be conditioned at normal operating voltages (e.g. 4.3 V versus Li) and do not require high voltage conditioning steps.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 114

The present invention also includes a positive electrode (cathode) for lithium and lithium ion batteries comprising the intercalation compound. The intercalation compound of the invention is typically combined with a carbonaceous material and a binder polymer to form a cathode. The negative electrode can be lithium metal or alloys, or any material capable of reversibly lithiating and delithiating at an electrochemical potential relative to lithium metal between about 0.0 V and 0.7 V, and is separated from the positive electrode material in the cell using an electronic insulating separator. Examples of negative electrode materials include carbonaceous materials containing H, B, Si and Sn; tin oxides; tin-silicon oxides; and composite tin alloys. The electrochemical cells further include an electrolyte. The electrolyte can be non-aqueous liquid, gel or solid and preferably comprises a lithium salt, e.g., $LiPF_6$. Electrochemical cells using the intercalation compounds of the invention as positive electrode material can be combined for use in portable electronics such as cellular phones, camcorders, and laptop computers, and in large power applications such as for electric vehicles.

The present invention further includes a method of preparing an intercalation compound of the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$. According to the method of the invention, stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M' and M, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, are mixed together to give the desired molar ratio for the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$ described above. As stated above, it is preferred that M is titanium and M' is magnesium. The source compounds (raw materials) can be the pure elements but are typically compounds

JSDOCID: <JP_411092149A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 115

containing the elements such as oxides or salts thereof. For example, the source compounds are typically hydrated or anhydrous oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, sulfates, chlorides or fluorides, but can be any other suitable source compound that will not cause elemental defects in the resulting intercalation compound. The elements for the intercalation compound can each be supplied from separate source compounds or at least two of the elements can be supplied from the same source compounds. For example, mixed source cation compounds such as $TiMgO_3$ and $Ni_{0.75}Ti_{0.25}O$ can be used. In addition, the source compounds can be mixed in any desirable order.

Although the intercalation compounds are preferably prepared by a solid state reactions, it can be advantageous to react the raw materials using wet chemistry such as sol-gel type reactions, alone or in combination with solid state reactions. For example, the source compounds comprising the nickel, cobalt, M and M' can be prepared as a solution in a solvent such as water and the nickel, cobalt, M and M' precipitated out of solution as an intimately mixed compound such as a hydroxide. The mixed compound can then be blended with a lithium source compound. The reaction mixture can also be prepared by suspending source compounds in a solution of other source compounds and spray drying the resulting slurry to obtain an intimate mixture. Typically, the selection of reaction methods will vary depending on the raw materials used and the desired end product.

The mixture once prepared can be reacted to form the lithium metal oxide. Preferably, the mixture is reacted by firing the mixture at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase. Preferably, the mixture is fired in

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 116

an atmosphere having an oxygen partial pressure of at least about 20 kPa. More preferably, the oxygen partial pressure is about 100 kPa to discourage the material from decomposing into a cubic rock-salt structure. The mixture is generally fired for a total of between about 4 and about 48 hours in one or more firing steps. Preferably, the mixture is first fired at a temperature between 500°C and 600°C, more preferably about 550°C, for between about 4 and about 24 hours (e.g. 10 hours). The mixture is then fired at a temperature between 700°C and 900°C, more preferably about 800°C, for between about 4 and about 24 hours (e.g. 10 hours).

The resulting intercalation compound is then cooled in a controlled manner. Preferably, the fired mixture is cooled at a rate of 5°C/min or less. For example, the intercalation compound can be cooled at a rate of 1°C/min until the intercalation compound is at a temperature of about 500°C. The intercalation compound can then be allowed to cool naturally to room temperature.

In the preferred embodiment described above having the formula $LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$, a single phase can be obtained by the following steps. First, stoichiometric amounts of a lithium source compound, a nickel source compound, a cobalt source compound, a titanium source compound and a magnesium source compound are mixed in any desired order to give the desired molar ratio according to the formula $LiNi_{1-x}Co_yTi_aMg_bO_2$. As described above, the lithium, nickel, cobalt, titanium and magnesium can be supplied by separate source compounds or two or more of these elements can be supplied by a single source compound. For example, $TiMgO_3$ and $Ni_{0.75}Ti_{0.25}O$ are commercially available compounds which can supply two cations for use in the intercalation compounds of the invention. The mixture is fired at a temperature between 500°C and

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 117

JSDOCID: <JP_411092149A__J_>

500°C, preferably 550°C, and then fired at a temperature between 700°C and 900°C, preferably 800°C. The mixture is fired in an atmosphere with a partial pressure of oxygen of at least 20 kPa, preferably about 100 kPa. The fired mixture is then cooled in a controlled manner, preferably at a rate of 5°C/min or less. For example, the fired mixture can be cooled at a rate of 1°C/min to 500°C, and then cooled naturally to room temperature. The firing temperature and the soak times are chosen depending on the amounts of the elements used and the oxygen partial pressure so that the lithium to $Ni_{1-x}Co_yTi_zMg_b$ ratio in the structure preferably approximates 1:1 and no significant cation mixing between lithium and the other metals occurs in the layers.

As mentioned above, in addition to producing the intercalation compounds of the invention by solid state methods, these compounds can also be made by wet chemistry methods. For example, Ni, Co, Ti and Mg can be precipitated simultaneously from a solution containing these elements resulting in an intimately mixed compound. The mixed compound having the desired molar ratio according to the formula $LiNi_{1-x}Co_yTi_zMg_bO_2$ can then be blended with a lithium source compound and fired as described above to produce the intercalation compound of the invention. When the elements are mixed using wet chemistry methods, the mixture can generally be fired for a shorter period of time to produce uniform diffusion of the Ni, Co, Ti and Mg.

The present invention will now be described according to the following non-limiting examples.

Example 1

Stoichiometric amounts of LiOH, NiO, Co_3O_4, TiO_2, and $Mg(OH)_2$ to give $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ are mixed and fired at a temperature of 550°C for 10 hours and then at 800°C for 10 hours in an atmosphere with the

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 118

oxygen partial pressure close to 100 kPa. The cooling was controlled at 1°C/min down to 500°C followed by natural cooling to room temperature. A powder x-ray diffraction pattern of the intercalation compound shows a single phase material with a hexagonal (or rhombohedral) layered structure similar to that of α-$NaFeO_2$. The same single phase material was also produced firing the mixture in an atmosphere with the oxygen partial pressure close to 20kPa.

Example 2

Electrochemical cells with lithium metal as the anode and cathodes with $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ (prepared according to Example 1) as the active material were made and tested. The electrolyte was 1M $LiPF_6$ in a 50/50 volume percent mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate solvents. Celgard 3501 separators and NRC 2325 coin cell hardware were used. The cathode consisted of 85% active material (by weight), 10% super S™ carbon black and 5% polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder polymer, coated on aluminum foil. The test results of one such cell is shown in Fig. 1. The cell was charged and discharged with a constant current of 0.3 mA between 2.5V and 4.3V. The active mass of cell was 9.9 mg, and therefore the current density per active weight was 30 mA/g.

As demonstrated in Figure 1, the irreversible capacity for the cell is 35 mA·hr/g and thus the reversible capacity obtained at an upper cut-off voltage of 4.3V is 160 mA·hr/g. Therefore, the reversible capacity is improved prior art compounds. Furthermore, the material has excellent cycle stability (or cycleability). These properties have been demonstrated without having to subject the compound to an initial 5V conditioning charge. Instead, the battery was cycled directly at a 4.3V cut-off voltage.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 119

SDOCID: <JP_411092149A__J_>

Example 3

$LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$, and the intercalation compound $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ prepared in Example 1, were each used as the active cathode material for electrochemical cells prepared in the manner described in Example 2 using between 10 mg and 20 mg active material for each cell. The cells were first conditioning charged to 5.0 V and discharged to 3.0 V, and then float charged to 4.5 V with 0.2 mA current for 40 hours to ensure equilibrium conditions. The charged cells were then transferred to a glove box filled with argon and opened. Between 0.1 mg and 1.0 mg of the cathode material from the cells was removed and hermetically sealed into DSC cells. Each of cells contained 10-15% of the electrolyte described in Example 2. Figure 2 illustrates the DSC results for these compounds with the area of interest magnified in the inset. The positive heat flow in Figure 2 represent heat flowing out of the sample. As shown in Fig. 2, $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ has a much smaller exotherm than $LiNiO_2$, $LiCoO_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ in the delithiated state, and its exotherm is comparable to that of $LiNi_{0.75}Ti_{0.125}Mg_{0.125}O_2$ in the delithiated state. This demonstrates the good thermal stability and safety advantage in the charged state of the material of the invention.

The present invention provides a multiple-doped lithium metal oxide and a method of preparing same wherein the dopants used have been found to produce an improved intercalation compound that is particularly suitable for use in the positive electrodes of lithium and lithium ion batteries. Unlike the doped lithium metal oxide compounds of the prior art, the intercalation compound of the invention has a minimal irreversible capacity loss and thus has a high specific capacity during cycling. Furthermore,

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 120

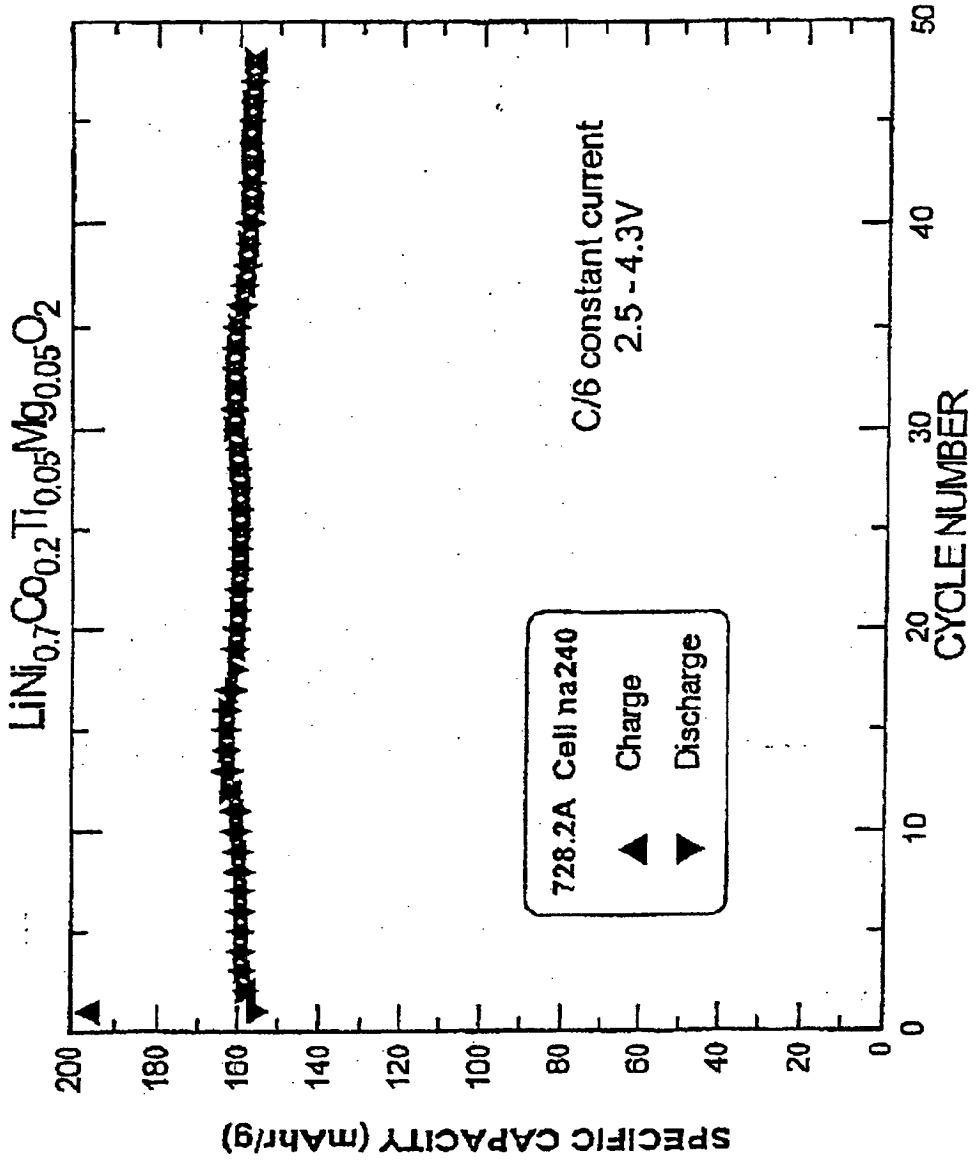
the intercalation compound of the invention has excellent cycleability and therefore this high specific capacity can be maintained for hundreds of cycles. The intercalation compound of the invention can be conditioned at normal operating voltages and thus does not require a series of high voltage conditioning cycles. Moreover, the intercalation compound of the invention has good thermal stability, especially in the charged state, as desired for lithium and lithium ion cell applications.

Many modifications and other embodiments of the invention will come to the mind of one skilled in the art to which this invention pertains having the benefit of the teachings presented in the foregoing descriptions and the associated drawings. Therefore, it is to be understood that the invention is not to be limited to the specific embodiments disclosed and that modifications and other embodiments are intended to be included within the scope of the appended claims. Although specific terms are employed herein, they are used in a generic and descriptive sense only and not for purposes of limitation.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

NSDOCID: <JP_411092149A__J_>

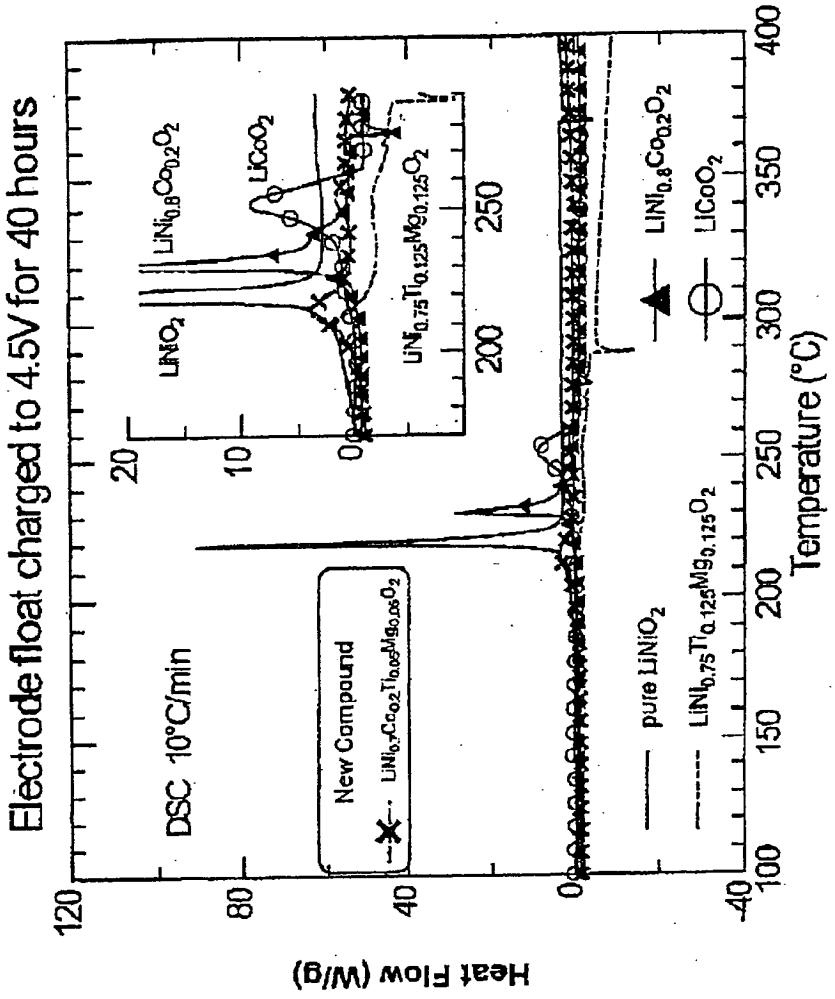
Fig. 1


LiNi0.7Co0.2Ti0.05Mg0.05O2
C/6 constant current
2.5 - 4.3V
728.2A Cell na240
Charge
Discharge
SPECIFIC CAPACITY (mAhr/g)
CYCLE NUMBER
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0
10
20
30
40
50

整理番号 P98466

2

Fig. 2



SDOCID: <JP_411092149A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 123

3. Detailed Explanation of the Invention

【書類名】 外国語要約書

1. Abstract

The present invention provides a multiple-doped lithium metal oxide and a method of preparing same for use in the positive electrodes of lithium and lithium ion batteries. The intercalation compound of the invention has the formula $LiNi_{1-x}Co_yM_aM'_bO_2$, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The elements in the compounds are present such that $x=y+a+b$, x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15.

2. Representative Drawing

none

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 124

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-315819
(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 07-123622 (71)Applicant : Yuasa Cooperation
(22)Date of filing : 23.05.1995 (72)Inventor : TOKUO INAMASU
KAZUYA KURIYAMA

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The secondary battery that use a positive active material expressed by $Li_aNi_bM^1_cM^2_dM^3_eO_2$ (wherein, M^1 is at least one sort of elements chosen out of Co, Mn, and Fe, M^2 is at least one sorts of elements chosen out of B, Al, In, and Sn, and M^3 is at least one sort of elements chosen out of Mg, Zn.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0009] [The purpose of this invention]

To offer the long lasting lithium secondary battery which has an excellent rate capability.

[0021] (Example 1- coin cell A1)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3, and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.
- The mixture was calcinated at 750 degrees C under oxygen atmosphere for 20 hours. After calcination, it was cooled in dry air, and was milled.
- Cathode : Acetylene black : PTFE = 85 :10 : 5
- Positive electrode is dried at 200 degree C in vacuum.
- Counter electrode is Li metal.
- Electrolyte is EC/DEC (1:1 vol%)

[0024] (Example 2 - coin cell A2)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, $Al_2(NO_3)_3$, and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : Al : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0025] (Example 3 - coin cell A3)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : In : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0026] (Example 4 - coin cell A4)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, SnO and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : Sn : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0027] (Example 5 - coin cell A5)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3, and ZnO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B : Zn is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0028] (Example 1 of a comparison – coin cell B1)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni is 1.03 : 1.00.

[0029] (Example 2 of a comparison – coin cell B2)

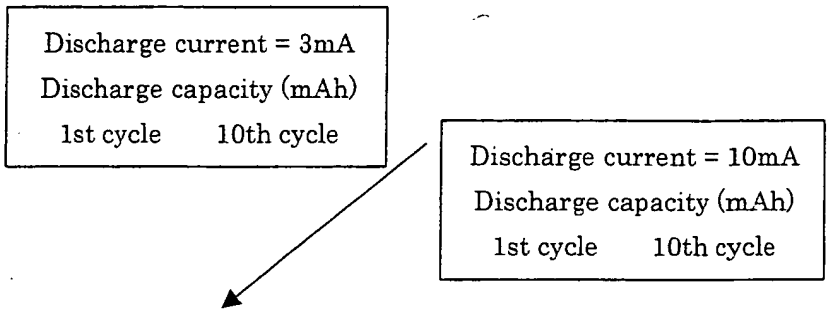
- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$ were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co is 1.03 : 0.90 : 0.10.

[0030] (Example 3 of a comparison – coin cell B3)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, B_2O_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni : B is 1.03 : 0.90 : 0.10.

[0031] (Example 4 of a comparison – coin cell B4)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B is 1.03 : 0.89 : 0.10 : 0.01



[0034]

[Table 1]

電池	放電電流 3mA 放電容量(mAh) 1サイクル	10サイクル	放電電流 10mA 放電容量(mAh) 1サイクル	10サイクル
A1	65	64	58	55
A2	66	63	57	54
A3	65	64	57	55
A4	66	64	56	53
A5	66	63	55	52
B1	52	45	28	25
B2	50	43	29	24
B3	49	40	30	25
B4	63	62	30	28

[0035] As shown in Table 1, the cells A1, A2, A3, A4 and A5 by this invention had a large initial discharge capacity compared with the comparison cell B1, B2, and B3. Furthermore, the cells A1, A2, A3, A4 and A5 by this invention had a good rate capability compared with the cell B4.

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11040153
PUBLICATION DATE : 12-02-99

APPLICATION DATE : 18-07-97
APPLICATION NUMBER : 09193612

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : MURANAKA TADASHI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 4/62 H01M 10/40

TITLE : BATTERY

$$A_w P_v N i_x M_y N_z O_2 \quad \text{I}$$

$$0.05 \leqq w \leqq 1.2 \quad \text{II}$$

$$0.0001 \leqq v \leqq 0.2 \quad \text{III}$$

$$0.5 \leqq x \leqq 0.95 \quad \text{IV}$$

$$0.005 \leqq y \leqq 0.5 \quad \text{V}$$

$$0 \leqq z \leqq 0.2 \quad \text{VI}$$

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve battery characteristic by using an element which forms a compound with an alkali metal and a carbon material having no element, which forms a compound with an alkali metal for a negative electrode active material and specifying the composition of a positive electrode active material.

SOLUTION: At least one bind of element which forms a compound with an alkali metal and a carbon material containing no element which forms a compound with an alkali metal are used for a negative electrode active material, and at least one kind of material to be used for a positive electrode active material is a compound oxide having Formula I (in the formula, A stands for one or more metals selected from among alkali metals, P is one or more kinds of elements selected from among Mg, B, P, and In, M is one or more kinds of elements selected from Mn, Co, And Al, N for one or more kind of element selected from among Si, Al, Ca, Cu, Sn, Mo, Nb, Y, and Bi, and w, v, z, y, z for the numbers of respective formulas II, III, IV, V, VI) and a mixture of the material with graphite having 150 ˚ or higher Lc, and a carbon black having 50 m^2/g or lager specific surface area as conductive agents is used as the composition for the positive electrode active material.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平11－40153

(43)公開日　平成11年(1999)２月12日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	FI		
H01M 4/58		H01M 4/58		
4/02		4/02		C
				D
4/62		4/62		Z
10/40		10/40		Z

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 10 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9－193612

(22)出願日　平成９年(1997)７月18日

(71)出願人　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目６番地

(72)発明者　井川　享子
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　鶴岡　重雄
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　吉川　正則
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人　弁理士　小川　勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電　池

(57)【要約】
【課題】二次電池の放電時における過電圧の低下を防止する。
【解決手段】Ｍｇ，Ｂ，Ｐ，Ｉｎから選ばれた少なくとも１種であり、Ｍｎ，Ｃｏ，Ａｌから選ばれた少なくとも１種であり、Ｓｉ，Ａｌ，Ｃａ，Ｃｕ，Ｓｎ，Ｍｏ，Ｎｂ，Ｙ，Ｂｉから選ばれた少なくとも１種を表わされる複合酸化物であり、正極活物質の導電剤としてＬｃが１５０Å以上の黒鉛と比表面積が５０m^2／ｇ 以上のカーボンブラックとの混合物を使用する。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 129

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少なくとも一種は、一般式$A_wP_vNi_xM_yN_zO_2$（但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、PはMg，B，P，Inから選ばれた少なくとも1種であり、MはMn，Co，Alから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi，Al，Ca，Cu，Sn，Mo，Nb，Y，Biから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，y，zはそれぞれ$0.05 \leqq w \leqq 1.2$，$0.0001 \leqq v \leqq 0.2$，$0.5 \leqq x \leqq 0.95$，$0.005 \leqq y \leqq 0.5$，$0 \leqq z \leqq 0.2$の数を表わす）で示される複合酸化物であり、前記正極活物質の導電剤としてLcが150Å以上の黒鉛と比表面積が50m^2／g以上のカーボンブラックとの混合物を使用することを特徴とする電池。

【請求項2】前記負極活物質のアルカリ金属と化合物を形成する元素として、鉛，錫，アルミニウム，珪素，インジウム，ガリウム，銀，ほう素，マグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、かつ、アルカリ金属と化合物を形成しない元素として、鉄，銅，コバルト，ニッケル，リン，硫黄，セレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体，金属間化合物，酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの複数個の組合せで前記炭素材料上に存在することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】前記負極活物質として、グラファイト，熱分解グラファイト，炭素繊維，気相成長炭素質材料，ピッチ系炭素質材料，コークス系炭素質材料，フエノール系炭素質材料，レーヨン系炭素質材料，ポリアクリロニトリル系炭素質材料，グラッシーカーボン，カーボンブラック，フルフリルアルコール系炭素質材料，ポリパラフエニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素，高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】電解液として、プロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、1，2－ジメトキシエタン、2－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、1，3－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、1，3－プロパンサルトン，スルホラン、3－メチル－2－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、1，2－ジエトキシエタン、および／または、これらのハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒と、$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，LiCl，LiBr，LiI，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム塩との混合溶液、および／または、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1に記載の電池。

【請求項7】ノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤー，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャー，ハンディーターミナル，携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバー，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバー，音声入力機器，メモリーカード，バックアップ電源，テープレコーダー，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンター，ハンディークリーナー，ポータブルCD，ビデオムービー，ナビゲーションシステム，冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナー，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムに請求項1に記載の電池を使用することを特徴とする請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 130

SDOCID: <JP_411040153A__J_>

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末（Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケータ）といった移動体通信（モービル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化，軽量化が挙げられる。

【0004】しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化，軽量化が難しい状況にある。

【0005】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度，出力密度が低いことから走行距離が短い，加速性が悪い，車内のスペースが狭い，車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

【0006】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン，ポリアセン，ポリパラフェニレンなどの導電性高分子やLi_xCoO_2，Li_xNiO_2，$Li_xMn_2O_4$，Li_xFeO_2，V_2O_5，Cr_2O_5，MnO_2などの遷移金属の酸化物，TiS_2，MoS_2 などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55－136131号公報で開示されているLi_xCoO_2，Li_xNiO_2等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合４V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。

【0007】しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧，自己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火，爆発するなど、安全性の面でも問題があった。従来、正極の高容量化，長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。

【0008】例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式Li_xMO_2（MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される１種又は２種以上の元素を表す）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること（特開平2－306022 号公報）、あるいは化学式$Li_xM_yGe_zO_p$（MはCo，Ni，Mnから選ばれる１種以上の遷移金属元素、$0.9 \leqq x \leqq 1.3$，$0.8 \leqq y \leqq 2.0$，$0.01 \leqq z \leqq 0.2$，$2.0 \leqq p \leqq 4.5$）で示される複合酸化物を用いること(特開平7－29603号公報）が開示されている。

【0009】また、サイクル特性，自己放電特性を改善するものとしては、$A_xM_yN_zO_2$（Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、Mは遷移金属であり、NはAl，In，Snの群から選ばれた少なくとも１種を表わし、$0.05 \leqq x \leqq 1.10$，$0.85 \leqq y \leqq 1.00$，$0.001 \leqq z \leqq 0.10$)で示される複合酸化物を使用することが（特開平7－176302号公報）、また、容量，サイクル特性を改善するものとしては、$Li_yNi_{(1-x)}MxO_2$(MはCu，Zn，Nb，Mo，Wの群から選ばれる少なくとも１種の元素、$0<x<1$，$0.9 \leqq y \leqq 1.3$）で示される複合酸化物を使用する（特開平6－283174 号公報）ことなどが開示されている。

【0010】また、サイクル特性を改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式$Li_xMg_yCo_zNi_{1-y-z}O_a$($0.95 \leqq x \leqq 1.05$，$0.02 \leqq z \leqq 0.15$ならば、$0.003<y<0.02$，$z<0.02$ならば、$0.003<y<0.05$，$a=2$）で示される複合酸化物を用いること（特開平8－185863 号公報）などが開示されている。

【0011】さらに、充放電時における過電圧を低下させ、容量劣化を抑えるため、正極に添加する導電剤として、一次粒径の平均が0.1μm 以下のカーボンブラックと平均粒径が20μm以下の黒鉛との混合材料を使用する（特開平8－222206 号公報）ことなどが開示されている。

【0012】負極材料に関してはLiイオンをドープ，脱ドープできる高結晶性黒鉛や非晶質炭素が主として使用されている。

【0013】しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短い，負荷特性が低いなどの他、急速充電や過充電時にLiが樹枝状に負極表面に析出し、ショートを起こしたり、不可逆な容量が大きくなったり、電池が発火，爆発するなどの問題があった。

【0014】従来、負極の高容量化，負荷特性の改善を達成するため、例えば、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる(特開平5－ 299073号公報)ことが提案されている。サイクル特性を改善するものとしては、$H/C<0.15$，面間隔>3.37 Å，Lc＜150Åの炭素物質とLiと合金化が可能な金属との混合物を用いる（特開平2－121258 号公報）ことが提案されている。また、高容量化できるものとして、黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する（特開平5－136099 号公報）ことなどが提案されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式Li_xMO_2（MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される１種又は２種以上の元素を表す）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。A_xM_y

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 131

N_zO_2（Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、Mは遷移金属であり、NはＡｌ，Ｉｎ，Ｓｎの群から選ばれた少なくとも１種を表わし、０．０５≦ｘ≦１．１０，０．８５≦ｙ≦１．００，０．００１≦ｚ≦０．１０）で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式$Li_xM_yGe_zO_p$(MはＣｏ，Ｎｉ，Ｍｎから選ばれる１種以上の遷移金属元素，０．９≦ｘ≦１．３，０．８≦ｙ≦２．０，０．０１≦ｚ≦０．２，２．０≦ｐ≦４．５）で示される複合酸化物を用いる場合、容量，サイクル寿命の点では改善される。

【００１６】しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。$Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2$（MはＣｕ，Ｚｎ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｗの群から選ばれる少なくとも１種の元素、０＜ｘ＜１，０．９≦ｙ≦１．３）で示される複合酸化物を使用する場合や化学式$Li_xMg_yCo_zNi_{1-y-z}O_a$（０．９５≦ｘ≦１．０５，０．０２≦ｚ≦０．１５ならば、０．００３＜ｙ＜０．０２，ｚ＜０．０２ならば、０．００３＜ｙ＜0.05，ａ＝２）で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。

【００１７】正極に添加添加する導電剤として、一次粒径の平均が０．１μｍ 以下のカーボンブラックと平均粒径が２０μｍ以下の黒鉛との混合材料を使用することにより、充放電時における過電圧を低下させ、サイクル劣化を抑制できる。しかし粒径の制御だけでは、急速放電特性、すなわちレート特性を改善することはできない。このように、二次電池用正極材料の高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下，レート特性の改善に加えて、安全性の面で充分な改善方法はあまり見出されていない。

【００１８】また、負極活物質に芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる場合、表面の炭素がリチウムのインターカレーションを助けるため容量が増大し、負荷特性も改善される。しかし、過充電時のＬｉの樹枝状析出物の生成を抑制できないため、電池内で電解液や正極と反応して爆発を起こし、安全性の面で問題が残る。Ｈ／Ｃ＜０．１５，面間隔＞３．３７Å，Ｌｃ＜１５０Åの炭素物質とＬｉと合金化が可能な金属との混合物を用いる場合、見かけ上サイクル寿命が改善されるが、サイクルが長期化するとＬｉと合金化する金属の膨張収縮が大きいために崩壊，脱落が起こり、充分なサイクル寿命は得られない。

【００１９】黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する場合、高容量が得られるが、過充電時のＬｉの樹枝状析出物の生成を抑制できない。

【００２０】このように、従来の正極と負極の組合せでは、高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下，レート特性の改善を達成でき、かつ、過充電時において爆発，発火のない安全性の高い電池は得られていない。

【００２１】本発明は二次電池用材料のこれらの電池特性の改善を図ることを目的とする。

【００２２】

【課題を解決するための手段】本発明の電池は、負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少なくとも一種は、一般式$A_wP_vNi_xM_yN_zO_2$（但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、ＰはＭｇ，Ｂ，Ｐ，Ｉｎから選ばれた少なくとも１種であり、Ｍはｍｎ，Ｃｏ，Ａｌから選ばれた少なくとも１種であり、ＮはＳｉ，Ａｌ，Ｃａ，Ｃｕ，Ｓｎ，Ｍｏ，Ｎｂ，Ｙ，Ｂｉから選ばれた少なくとも１種を表わし、ｗ，ｖ，ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ０．０５≦ｗ≦１．２，０．０００１≦ｖ≦０．２，０．５≦ｘ≦０．９５，０．００５≦ｙ≦０．５，０≦ｚ≦０．２の数を表わす)で示される複合酸化物であり、前記正極活物質の導電剤としてＬｃが１５０Å以上の黒鉛と比表面積が５０m^2／ｇ 以上のカーボンブラックとの混合物を使用することを特徴とする。

【００２３】本発明の新規な電池における正極活物質は一般式$A_wP_vNi_xM_yN_zO_2$で示されるものであって、Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種、例えばＬｉ，Ｎａ，Ｋであり、中でもＬｉが好ましい。ｗの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は０．０５≦ｗ≦１．２である。即ち充電によりＡイオンのディインターカレーションが起こりｗの値は小さくなり、放電によりＡイオンのインターカレーションが起こりｗの値は大きくなる。

【００２４】また、ＰはＭｇ，Ｂ，Ｐ，Ｉｎから選ばれた少なくとも１種であって、好ましくは、Ｍｇであり、さらに好ましくはＭｇとＰの組合せである。Ｎの量を表わすｖの値は充電，放電により変動しないが、０．００００１≦ｖ≦０．０２の範囲である。ｖの値が０．０００１未満の場合、Ｎの効果が充分発揮されず、高容量を得るための深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、ｖの値が０．２ を越える場合には容量が低下して好ましくない。ＭｇとＰの組合せにおけるＭｇ／Ｐの原子比は、０．１ 以上，１２以下が望ましい。

【００２５】また、Ｎｉ量を表わすｘの値は０．５≦ｘ≦０．９５の範囲である。ｘの値が０．５未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、ｘの値が０．９５を越える場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。

【００２６】ＭはＭｎ，Ｃｏ，Ａｌから選ばれた少なくとも１種であり、ｙの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は０．００５≦ｙ≦０．５である。ｙの値が０．００５ 未満の場合、Ｍの効果が充分発揮され

SDOCID: <JP_411040153A__J_>
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 132

ず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く好ましくない。また、yの値が0.5を越える場合には容量が低下し、さらに電圧が低下するため好ましくない。

【0027】NはSi，Al，Ca，Cu，Sn，Mo，Nb，Y，Biから選ばれた少なくとも1種であり、yの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は$0 \leqq y \leqq 0.2$である。yの値が0.2を越える場合には容量が低下し、さらに電圧が低下するため好ましくない。

【0028】本発明の新規な電池における正極活物質の導電剤としてはLcが150Å以上の黒鉛と比表面積が50m²／g 以上のカーボンブラックとの混合物を使用することを特徴とする。黒鉛のみ，あるいはカーボンブラックのみの添加では、電極の内部抵抗が高く良好な電池特性が得られない。Lcが150Å未満の黒鉛を使用した場合、電子伝導性が低く良好な電池特性が得られない。また、比表面積が50m²／g 未満のカーボンブラックを使用した場合も、電極の内部抵抗が高くなるため、良好な電池特性が得られない。

【0029】本発明の新規な電池における負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、アルカリ金属と化合物を形成する元素として、鉛，錫，アルミニウム，珪素，インジウム，ガリウム，銀，ほう素，マグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉛，錫，アルミニウム，珪素，銀，ほう素であり、さらに好ましくは、錫，アルミニウム，珪素，銀であり、最も好ましくは、錫，銀である。アルカル金属と化合物を形成しない元素としては、鉄，銅，コバルト，ニッケル，リン，硫黄，セレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉄，銅，コバルト，リン，硫黄であり、さらに好ましくは、鉄，銅，リン，硫黄であり、最も好ましくは鉄，銅である。

【0030】アルカル金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体，金属間化合物，酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの複数個の組合せで前記炭素材料上に存在することを特徴とする。例えば、アルカリ金属と化合物を形成する元素として錫を含む場合、錫単体でも、錫を含む酸化物でもよく、錫を含む金属間化合物でもよい。錫の場合、好ましくは錫を含む酸化物であり、特に非晶質が望ましい。銀の場合、好ましくは銀単体もしくは銀を含む金属間化合物がよい。

【0031】また、アルカリ金属と化合物を形成しない元素として銅を含む場合、銅単体でも、銅を含む酸化物でもよく、銅を含む金属間化合物でもよい。銅の場合、好ましくは、銅単体もしくは銅を含む金属間化合物がよく、特に銀と銅の金属間化合物が望ましい。また、リンや硫黄の場合、リンや硫黄単体でも、リンや硫黄を含む酸化物でも、リン酸塩，硫酸塩でも、リンや硫黄を含む金属間化合物でもよい。

【0032】アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、無電解メッキプロセス、あるいは電解メッキプロセス、あるいはドライプロセスにより、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることにより、上記元素の効果が十分に発揮される。粒径が1000Åよりも大きい場合、アルカリ金属と化合物を形成する元素がアルカリ金属を挿入，放出する際の体積変化が大きいために崩壊，脱落してサイクル寿命が短い。

【0033】負極活物質としては、グラファイト，熱分解グラファイト，炭素繊維，気相成長炭素質材料，ピッチ系炭素質材料，コークス系炭素質材料，フエノール系炭素質材料，レーヨン系炭素質材料，ポリアクリロニトリル系炭素質材料，グラッシーカーボン，カーボンブラック，フルフリルアルコール系炭素質材料，ポリパラフエニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素，高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料を含むことにより、本発明の電池は良好な特性を示す。

【0034】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、1，2－ジメトキシエタン、2－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、1，3－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、1，3－プロパンサルトン，スルホラン、3－メチル－2－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、1，2－ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，LiCl，LiBr，LiI，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマー、例えばポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の電池は良好な特性を示す。

【0035】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 133

途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤー，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャー，ハンディターミナル，携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバー，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバー，音声入力機器，メモリーカード，バックアップ電源，テープレコーダー，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンター，ハンディークリーナー，ポータブルCD，ビデオムービー，ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナー，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また，民生用の他，軍需用，宇宙用としても用いることができる。

【００３６】即ち、負極活物質の少なくとも一種に、アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料を用い、かつ、正極活物質の少なくとも一種に、一般式$A_wP_vNi_xM_yN_zO_2$（但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、PはMg，B，P，Inから選ばれた少なくとも１種であり、MはMn，Co，Alから選ばれた少なくとも１種であり、NはSi，Al，Ca，Cu，Sn，Mo，Nb，Y，Biから選ばれた少なくとも１種を表わし、w，v，x，y，zはそれぞれ$0.05 \leqq w \leqq 1.2$，$0.0001 \leqq v \leqq 0.2$，$0.5 \leqq x \leqq 0.95$，$0.005 \leqq y \leqq 0.5$，$0 \leqq z \leqq 0.2$ の数を表わす）で示される複合酸化物を使用することにより、高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下を達成でき、かつ、過充電時において爆発，発火のない安全性の高い電池が得られる。

【００３７】また、正極活物質の導電剤としてLcが１５０Å以上の黒鉛と比表面積が５０m^2／g 以上のカーボンブラックとの混合物を使用することにより、急速充電特性が大幅に改善され、特に、低温でのレート特性に優れた電池が得られる。本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化が図れる。加えて、低温でのハイレートの放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【００３８】具体的に本発明の正極活物質の作用を述べる。

【００３９】Mn，Co，AlはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。ピラー効果とは、特定の元素に関し、それ自身が充放電において酸化還元反応に関与しない、即ち、変化を伴わないことから、結晶内でピン止めとなって結晶構造のストレスを抑制する効果のことを言う。Mg，Mo，Cu，Al，Ca，Siは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。

【００４０】また、B，P，Siはイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。B，Pは格子間位置に存在するためB，Pの置換による容量の低下がなく、高容量を維持できる。Si，In，Sn，Mg，Ca，Biによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。Mg，P，Al，B，Si，Y，Nb，Caは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温での安全性を改善できる。

【００４１】また、Mg，P，Si，Caは主となる構成イオンであるNiやLiと異なる価数をとり、格子間位置に挿入されるため、結晶内での電子構造が変化し、電気伝導性の向上が期待されることから、電極の内部抵抗の低下による過電圧の低下や、レート特性，温度特性の改善、さらには高容量化が図れる。また、MgはLiイオンよりもイオン半径が小さいため、これのLiサイトへの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。さらにMgはLiサイトへの置換によりLiが放出した後のピラー効果があることから、充電末期に起こる格子の収縮が抑制され、格子のストレスがほとんどなく、過充電を行っても長寿命化を図れる。

【００４２】次に本発明の導電剤の作用を述べる。Lcが４００Å以上の黒鉛は電子伝導度が高いので、これの添加によって電極自体の電子伝導性が高まる。さらに比表面積が５０m^2／g 以上のカーボンブラックは、正極活物質を集電体に固定するために用いられる結着剤を細孔内部に取り込むため、電極が絶縁性の高い結着剤に覆われることがなく、電子伝導性が高まる。これら二種類のカーボンの添加により、電子伝導性はさらに高まり、従来難しいとされてきた低温でのハイレート放電が可能となる。

【００４３】次に本発明の負極活物質の作用を述べる。過充電時には、アルカリ金属と化合物を形成する元素とLiとの反応により、炭素材料上でのLiの樹枝状析出の生成を抑制でき、爆発や発火の少ない安全性の高い電池が得られる。また、過放電時には、Liとの反応によって得られた上記の化合物からのLiの放出反応により、炭素材料上における電解液の還元反応を防止し、正極活物質の劣化を抑制して長寿命化できる。

【００４４】さらに、アルカリ金属と化合物を形成しない元素を含むことにより、アルカリ金属と化合物を形成する元素を炭素材料上に比較的容易に、１０００Å以下の粒子状に高分散させることができることが実験的に確

JSDOCID: <JP_411040153A_J_>
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 134

認されている。１０００Å以下の粒子状に高分散させることの効果は、アルカリ金属と化合物を形成する元素におけるＬｉの挿入，放出時の膨張，収縮のストレスを緩和させ、寿命を大幅に延長できることにある。また、本発明で示した元素を炭素材料へ担持することにより、炭素材料の電子構造を変化させることができる。これにより、層内に残存するＬｉの静電的なトラップを解除させることができ、Ｌｉの放出が容易になる。これによりほぼ理論容量に相当する容量が得られ、かつ、不可逆な容量損失が低減できる。

【００４５】アルカリ金属と化合物を形成する元素としては鉛，錫，アルミニウム，珪素，インジウム，ガリウム，銀，ほう素，マグネシウムがサイクル可逆性に優れるためによい。アルカリ金属と化合物を形成しない元素としては、鉄，銅，コバルト，ニッケル，リン，硫黄，セレンが、アルカリ金属と化合物を形成する元素を容易に高分散できる。中でも銀，錫，銅，アルミニウムの単体あるいは金属間化合物は電気伝導性を向上させる効果もあるため、レート特性や温度特性の改善に効果がある。リン酸塩や硫酸塩，酸化物を含む場合にはこれらのマトリックスの存在により、Ｌｉの挿入，放出時の膨張，収縮のストレスを緩和でき，長寿命化できる。

【００４６】本発明の負極活物質と正極活物質の組合せの作用を述べる。本発明の正極活物質を用いた場合に問題となる低温での過充電時の安全性を本発明の負極活物質を組み合わせることにより改善できる。過充電状態において、負極に析出した金属状のＬｉが多い場合、析出Ｌｉと本発明の正極活物質とが急激に反応し、低温において膨大な熱が発生して、発火，爆発に至る。従来の炭素材料、例えば天然黒鉛やメソフエーズピッチ系黒鉛を負極に用いた場合、室温における過充電では、本発明の正極活物質と組合せても、発火，爆発には至らないが、低温、特に１０℃以下においては、炭素表面に金属状のＬｉが析出しやすくなり、析出したＬｉと反応して発火，爆発する。本発明の負極活物質は１０℃以下においても金属状のＬｉが析出しないため、低温での過充電においても、発火，爆発が抑制できる。

【００４７】また、本発明の負極活物質と正極活物質の組合せにより、過放電時の容量低下がなく、過放電特性が大幅に改善される。従来の炭素材料、例えば天然黒鉛やメソフエーズピッチ系黒鉛を負極に本発明の正極活物質を正極に用いた場合、過放電では、炭素材料上において電解液が分解し、生成した分解物が本発明の正極活物質上で反応して正極活物質が劣化する。

【００４８】本発明の負極活物質では過放電時の炭素材料上における電解液の還元反応が抑制できるため、正極活物質の劣化がなく長寿命化できる。さらに、本発明の負極活物質を用いた場合に問題となる低温特性と低温でのレート特性を本発明の正極活物質を組み合わせることにより改善できる。従来の正極材料、例えば、$A_xM_yN_zO_2$（Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、Mは遷移金属であり、NはＡｌ，Ｉｎ，Ｓｎの群から選ばれた少なくとも１種を表わし、$0.05 \leqq x \leqq 1.10$，$0.85 \leqq y \leqq 1.00$，$0.001 \leqq z \leqq 0.10$）を用いた場合、低温、特に－２０℃以下において正極活物質の電気伝導性が著しく低下するため、正極の容量が著しく低下する。これにより、負極の作動電位が設計値から大幅に外れるため、Ｌｉの析出領域や、電解液の分解領域に到達して、電池の充放電ができなくなる。

【００４９】本発明の正極活物質では電気伝導度が高く、特に低温側で電気伝導度が上昇する金属的な挙動を示す。さらに、本発明の正極活物質及び導電剤と組み合わせることにより、－２０℃以下の急速放電においても室温とほぼ同じ容量が得られ、負極の作動電位が設計値から大幅に外れて、Ｌｉの析出領域や、電解液の分解領域に到達するといった支障は起こらず、特に低温でのレート特性が大幅に向上する。

【００５０】本発明の正極及び負極と電解液との組合せとしてリチウム塩に$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，ＬｉＣｌ，ＬｉＢｒ，ＬｉＩ，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムを用いた場合、温度特性で優れた特性を示す。特に$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$のうち少なくとも一つを用いた場合、６０℃に放置しても本発明の正極活物質中のM元素の溶出が抑制されるため、高温特性に優れた効果を発揮する。

【００５１】また、本発明の正極及び負極と電解液との組合せとして溶媒にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン，スルホラン、３－メチル－２－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、１，２－ジエトキシエタンを用いた場合、寿命特性で優れた特性を示す。特にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 135

2－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシドのうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の負極活物質と溶媒との不可逆な反応が抑制されるため、寿命特性に優れた効果を発揮する。

【００５２】さらに、本発明の正極及び負極と電解液との組合せとして溶媒に上記溶媒のハロゲン化物を含むことにより、安全性は著しく改善される。特にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシドの一部の元素を－Ｆ，－ＣＦ，－$ＣＦ_2$，－$ＣＦ_3$，－Ｃｌ，－ＣＣｌ，－$ＣＣｌ_2$，－$ＣＣｌ_3$で置き換えたもののうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。

【００５３】本発明の正極及び負極と電解液との組み合わせとして上記のリチウム塩と溶媒との混合溶液にポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いた場合、本発明の正極活物質とゲル電解液との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。また、本発明の正極活物質とゲル電解液と組合せでは４．５Ｖ の高電位においても、本発明の正極活物質において充電が可能であることから、高容量化が図れる。

【００５４】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【００５５】（実施例１）正極材料として表１に示した組成の材料を使用し、導電剤として表１に示したＬｃの黒鉛と比表面積のカーボンブラック５：１を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混練後、厚さ２０ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として表１に示した組成の材料を使用し、これを９３重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量%調製した合剤を用い、厚さ２０ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後１５０℃で５時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には１molのＬｉ$ＰＦ_6$を１リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかしめて１８００ｍＡｈ容量の円筒型電池を作製した。電池は３６０ｍＡで４．２Ｖまで充電後、３６０ｍＡで２．７Ｖまで放電する定電流充放電を行い、容量，寿命，－２０℃での１．５Ｃ のレート特性，－２０℃での２Ｃの過充電試験を評価した。結果を表１に示す。

【００５６】（比較例１）正極材料，負極材料及び導電剤として表１に示す材料を使用し、実施例１と同様にして電池を作製した。容量，寿命，－２０℃での１．５ Ｃのレート特性，－２０℃での２Ｃの過充電試験を評価した。結果を表１に示す。実施例１と比較して極端に低い特性が存在する。

【００５７】

【表１】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 136

eSDOCID: <JP_411040153A__J_>

表 1

	負極活物質組成	正極活物質組成	導電剤		容量(mAh)	平均放電電圧(V)	寿命(回)	−20℃ 1.5t／0.2t 容量比(%)	−20℃ 過充電試験 発火率(%)
			黒鉛 La(Å)	カーボンブラック 比表面積(m^2/g)					
実施例1	5%Ag－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.01}O_2$	220	65	1800	3.79	570	82	5.1
〃	5%Sn－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.7}Co_{0.3}P_{0.01}O_2$	220	65	1830	3.75	580	85	2.6
〃	5%Pb－5%Fe－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.2}Mo_{0.2}O_2$	150	65	1950	3.73	45	81	6.3
〃	5%Al－5%Co－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}B_{0.3}O_2$	350	65	1930	3.74	590	86	8.1
〃	5%Si－5%Ni－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mo_{0.2}O_2$	420	65	1910	3.78	650	82	1.3
〃	5%In－5%P－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mo_{0.002}O_2$	580	65	1960	3.75	610	80	2.8
〃	5%Ga－5%S－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mo_{0.1}P_{0.01}O_2$	830	65	1910	3.77	610	90	8.0
〃	5%B－5%Ge－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}O_2$	1000	55	1920	3.77	540	91	2.1
〃	5%Mg－5%Cu－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.098}Al_{0.1}Mg_{0.002}P_{0.002}O_2$	420	270	1963	3.73	550	90	4.2
〃	5%SnO－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.098}Al_{0.1}Mg_{0.002}P_{0.002}Si_{0.01}O_2$	420	500	1920	3.77	690	92	1.5
〃	5%SnO_2－5%Cu－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Ca_{0.01}O_2$	420	880	1865	3.78	530	91	1.3
〃	5%SiNi－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Cu_{0.01}O_2$	420	1050	1960	3.78	560	91	8.2
〃	5%Ni_2Si－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Sn_{0.01}O_2$	420	1350	1950	3.79	570	85	9.1
〃	5%Ag－5%$FeSO_4$－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Mo_{0.01}O_2$	420	65	1920	3.78	520	82	2.5
〃	5%Al_2O_3－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Nb_{0.01}O_2$	420	65	1910	3.78	530	85	5.5
〃	5%Ag－5%Fe_2PO_4－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Y_{0.01}O_2$	420	65	1930	3.75	550	90	4.3
〃	5%Mg_2Si－5%Cu－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Al_{0.1}Mg_{0.098}P_{0.002}Bi_{0.01}O_2$	420	65	1910	3.77	490	82	3.1
〃	5%Ag－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.1}O_2$	420	65	1940	3.76	490	80	8.5
〃	5%$SnSiO_3$－5%Cu－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.05}Bi_{0.05}Mg_{0.1}O_2$	420	65	1920	3.78	550	82	9.2
〃	5%$SnAlO_2$－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.05}Y_{0.05}Mg_{0.1}O_2$	420	65	1910	3.76	470	80	0
〃	5%$SnBO_3$－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.1}Mo_{0.05}Si_{0.05}Mg_{0.1}O_2$	420	65	1950	3.79	480	87	0.3
比較例1	5%Ag－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.1}O_2$	110	65	1920	3.79	490	65	0.1
〃	5%Ag－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.1}O_2$	420	10	1970	3.78	550	82	0.2
〃	5%Ag－5%Cu－高結晶性炭素	$LiMn_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.1}O_2$	420	なし	1950	3.77	570	65	0.9
〃	高結晶性炭素	$LiMn_{0.9}Co_{0.1}Mo_{0.1}O_2$	420	65	1940	3.75	470	84	100
〃	5%Ga－5%Sn－高結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.2}Sn_{0.2}Mo_{0.1}O_2$	420	65	1800	3.58	440	45	100
〃	低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Co_{0.3}Mo_{0.1}O_2$	420	65	1950	3.71	490	67	100
〃	5%Ga－5%Sr－低結晶性炭素	$LiMn_{0.6}Al_{0.3}O_2$	420	65	1770	3.59	470	54	2.5
〃	$SnSiO_3$	$LiMn_{0.6}Mo_{0.1}O_2$	420	65	1900	3.42	270	82	100

【0058】

【発明の効果】電池及びシステムの高安全性とコンパクト化及び軽量化，低温での良好なハイレート特性と長寿命化を実現できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	FI	
H01M 10/40		H01M 10/40	A

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 137

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

DOCID: <JP_411040153A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 138

BATTERY CAPABLE OF REVERSIBLY PERFORMING PLURAL TIMES OF CHARGING/DISCHARGING

Patent number: JP10208743
Publication date: 1998-08-07
Inventor: IGAWA MICHIKO; TSURUOKA SHIGEO; KOMATSU YOSHIMI; YAMAUCHI SHIYUUKO; YOSHIKAWA MASANORI; MURANAKA TADASHI
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- international: H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40
- european:
Application number: JP19970015031 19970129
Priority number(s):

Abstract of **JP10208743**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery excellent in high capacity, long life, lowering of overvoltage at the time of charge/discharge, a rate characteristic, a self- discharge characteristic and safety, etc., by using a compound oxide as a positive electrode material of a battery which is capable of reversibly performing plural numbers of times of charge/discharge, more particularly, a secondary battery for which non-aqueous electrolyte is used.

SOLUTION: As a positive electrode active material of a battery which uses a non-aqueous electrolyte including lithium salt and is capable of reversibly performing plural numbers of times of charging/discharging a compound oxide shown by a general formula: Aw Mgv Nix My Bz O2 (A is at least one kind selected among from alkali metal; M is at least one kind selected among Mn and Co; w, v, x, y, z are numbers that satisfy 0.05<=w<=1.2, 0.001<=v<=0.02, 0.6<=x<=0.95, 0.05<=y<=0.4, 0.001<=z<=0.02, respectively). The A in the formula is Li, Na, K, for instance, and Li is the most preferable. As M, Co is preferable.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平10－208743

(43)公開日　平成10年(1998)８月７日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ		
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		
4/02		4/02		C
				D
10/40		10/40		Z

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平9－15031

(22)出願日　平成９年(1997)１月29日

(71)出願人　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目６番地

(72)発明者　井川　享子
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　鶴岡　重雄
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　小松　館
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人　弁理士　小川　勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　可逆的に複数回の充放電が可能な電池

(57)【要約】
【課題】二次電池用正極材料の高容量化，長寿命化，レート特性や、高温特性，安全性の改善のあらゆる電池特性の面で優れた特性を得る。
【解決手段】正極として特定の組成の金属酸化物を使用する。

AM4

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、正極活物質として、

一般式$AwMgvNixMyBzO_2$（但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、MはMn，Coから選ばれた少なくとも1種であり、w，v，x，y，zはそれぞれ$0.05 \leqq w \leqq 1.2$，$0.001 \leqq v \leqq 0.02$，$0.6 \leqq x \leqq 0.95$，$0.05 \leqq y \leqq 0.4$，$0.001 \leqq z \leqq 0.02$ の数を表わす）で示される複合酸化物を用いることを特徴とする電池。

【請求項2】負極として、リチウム－鉛合金，リチウム－錫合金，リチウム－アルミニウム合金，リチウム－珪素合金，リチウム－インジウム合金，リチウム－ガリウム合金からなる群より選ばれた一つ以上のリチウム合金材料、または、黒鉛，グラファイト，炭素繊維，気相成長法炭素繊維，ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス，ポリアクリロニトリル系炭素繊維，カーボンブラックからなる群より選ばれた一つ以上のカーボン材料、及びまたは、これらカーボン材料、またはリチウム合金材料に、錫，珪素，銅，アルミニウム，インジウム，ガリウム，鉛の酸化物またはカルコゲン化合物、周期表IIIb，IVb，Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した材料からなる群より選ばれた一つ以上の複合材料、及びまたは、ポリアセン，ポリパラフェニレン，ポリアニリン，ポリアセチレン，ジスルフィド化合物からなる群より選ばれた一つ以上の導電性高分子材料、及びまたは、$LixFe_2O_3$，$LixFe_3O_4$，$LixWO_2$，周期表IIIb，IVb，Vb族原子を含む酸化物，カルコゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれた一つ以上の無機材料を用いる請求項1に記載の電池。

【請求項3】電解液として、プロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート，1，2－ジメトキシエタン，2－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、1，3－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、1，3－プロパンサルトン，スルホラン，3－メチル－2－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、1，2－ジエトキシエタン、及びまたは、これらのハロゲン化物からなる群より選ばれた一つ以上の非水溶媒と、$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，LiCl，LiBr，LiI，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムからなる群より選ばれた一つ以上のリチウム塩との混合溶液、及びまたは、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上のポリマーとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1に記載の電池。

【請求項4】ノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤ，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャ，ハンディターミナル，携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバ，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバ，音声入力機器，メモリカード，バックアップ電源，テープレコーダ，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンタ，ハンディクリーナ，ポータブルCD，ビデオムービ，ナビゲーションシステム，冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナ，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムに使用する請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケータ）といった移動体通信（モービル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化，軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化，軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギ密度，出力密度が低いことから走行距離が短い，加速性が悪い，車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じ

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 141

る。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギ密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や$LixCoO_2$，$LixNiO_2$，$LixMn_2O_4$，$LixFeO_2$，V_2O_5，Cr_2O_5，MnO_2 などの遷移金属の酸化物，TiS_2，MoS_2などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55－136131号公報で開示されている$LixCoO_2$，$LixNiO_2$ 等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合４V以上の起電力を有することから高エネルギ密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧，自己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火，爆発するなど、安全性の面でも問題があった。従来、正極の高容量化，長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式$LixMO_2$(MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される１種又は２種以上の元素を表わす）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること（特開平2－306022号公報)、あるいは化学式LixMyGezOp(MはCo，Ni，Mnから選ばれる１種以上の遷移金属元素，0.9≦x≦1.3，0.8≦y≦2.0，0.01≦z≦0.2，2.0≦p≦4.5 ）で示される複合酸化物を用いること（特開平7－29603号公報）が開示されている。また、サイクル特性，自己放電特性を改善するものとしては、$AxMyNzO_2$ （Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、Mは遷移金属であり、NはAl，In，Snの群から選ばれた少なくとも１種を表わし、0.05≦x≦1.10，0.85≦y≦1.00，0.001≦z≦0.10）で示される複合酸化物を使用することが（特開平7－176302号公報）、また、容量，サイクル特性を改善するものとしては、LiyNi（1－x）MxO_2 （MはCu，Zn，Nb，Mo，Wの群から選ばれる少なくとも１種の元素、0＜x＜1，0.9≦y≦1.3）で示される複合酸化物を使用する（特開平6－283174 号公報）ことなどが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式$LixMO_2$ （MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される１種又は２種以上の元素を表す）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。$AxMyNzO_2$ （Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、Mは遷移金属であり、NはAl，In，Snの群から選ばれた少なくとも１種を表わし、0.05≦x≦ 1.10，0.85≦y≦1.00，0.001≦z≦0.10)で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式LixMyGezOp（MはCo，Ni，Mnから選ばれる１種以上の遷移金属元素，0.9≦x≦1.3，0.8≦y≦2.0，0.01≦z≦0.2，2.0≦p≦4.5 ）で示される複合酸化物を用いる場合、容量，サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。LiyNi（1－x）MxO_2 （MはCu，Zn，Nb，Mo，Wの群から選ばれる少なくとも１種の元素、0＜x＜1，0.9≦y≦1.3）で示される複合酸化物を使用する場合にも同様である。このように、二次電池用正極材料の高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下，レート特性や自己放電特性，高温特性，安全性の改善のあらゆる電池特性の面で有効な改善方法はあまり見出されていない。

【0007】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の改善を図ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極は、一般式$AwMgvNixMyBzO_2$ （但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、MはMn，Coから選ばれた少なくとも１種であり、w，v，x，y，zはそれぞれ0.05≦w≦1.2，0.001≦v≦0.02，0.6≦x≦0.95，0.05≦y≦0.4,0.001≦z≦0.02の数を表わす）で示される複合酸化物を用いる。

【0009】本発明の新規な正極活物質は一般式$AwMgvNixMyBzO_2$ で示されるものであって、Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種、例えばLi，Na，Kであり、中でもLiが好ましい。wの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は0.05≦w≦1.2である。即ち充電によりAイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりAイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。

【0010】また、Mg量を表わすvの値は充電，放電により変動しないが、0.001≦v≦0.02の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、高容量を得るための深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には容量が低下して好ましくない。

【0011】また、Ni量を表わすxの値は0.6≦x≦0.95の範囲である。xの値が0.6未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.

POSCO Future M, LLC
POSCO Future M EX1026
Page 142

９５を越える場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。

【００１２】ＭはＭｎ，Ｃｏから選ばれた少なくとも１種であり，中でもＣｏが好ましい。ｙの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は０．０５≦ｙ≦０．４である。ｙの値が０．０５ 未満の場合、ＭｎあるいはＣｏの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く好ましくない。また、ｙの値が０．４ を越える場合には容量が低下して好ましくない。

【００１３】Ｂ量を表わすｚの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は0.001≦ｚ≦０．０２である。ｚの値が０．００１未満の場合、Ｂの効果が充分発揮されず、高容量が得られないことから好ましくない。また、ｚの値が０．０２ を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。

【００１４】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン，２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン，スルホラン，３－メチル－２－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、１，２－ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，ＬｉＣｌ，ＬｉＢｒ，ＬｉＩ，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマー、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【００１５】負極には、アルカリ金属，アルカリ金属を含む合金，アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。アルカリ金属では金属Ｌｉが好ましい。アルカリ金属を含む合金では、リチウムー鉛合金，リチウムー錫合金，リチウムーアルミニウム合金，リチウムー珪素合金，リチウムーインジウム合金，リチウムーガリウム合金、またはこれらの複数個の組合せが好ましい。アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質では、黒鉛，グラファイト、炭素繊維，気相成長法炭素繊維，ピッチ系炭素質材料，ニードルコークス，ポリアクリロニトリル系炭素繊維，カーボンブラック等カーボン材料、これらカーボン材料、またはリチウム合金材料に、錫，珪素，銅，アルミニウム，インジウム，ガリウム，鉛等の酸化物またはカルコゲン化合物，周期表ＩＩＩｂ，ＩＶｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、またはこれらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した複合材料，ポリアセン，ポリパラフェニレン，ポリアニリン，ポリアセチレン，ジスルフィド化合物等導電性高分子材料，$LixFe_2O_3$，$LixFe_3O_4$，$LixWO_2$，周期表ＩＩＩｂ，ＩＶｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物，カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好ましい。

【００１６】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤ，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャ，ハンディターミナル，携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバ，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバ，音声入力機器，メモリカード，バックアップ電源，テープレコーダ，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンタ，ハンディクリーナ，ポータブルＣＤ，ビデオムービ，ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナ，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他，軍需用，宇宙用としても用いることができる。

【００１７】一般式ＡｗＭｇｖＮｉｘＭｙＢｚO_2（但しＡはアルカリ金属から選ばれた少なくとも１種であり、ＭはＭｎ，Ｃｏから選ばれた少なくとも１種であり、ｗ，ｖ，ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ０．０５≦ｗ≦１．２，０．００１≦ｖ≦０．０２，0.6≦ｘ≦０．９５，０．０５≦ｙ≦０．４，０．００１≦ｚ≦０．０２の数を表わす）で示される複合酸化物を使用することにより、高容量化，長寿命化、充放電時における過電圧の低下，レート特性や自己放電特性，高温特性，安全性の改善等のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【００１８】具体的に本発明の作用を述べる。Mn，

POSCO Future M v. TAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 143

oはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。さらに、B，Mgは典型元素であるため、Niのように充放電において酸化還元反応を起こさないため、ピラー効果により長寿命化が図れる。Bはイオン半径が小さいため，これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。また、Bは格子間位置に存在するためBの置換による容量の低下がなく、高容量を維持できる。Mg，Bは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安全性を改善できる。また、Mgは主となる構成イオンであるNiやLiと異なる価数をとるため、結晶内での電子構造が変化し、電子伝導性やイオン伝導性の向上が期待されることから、レート特性の改善、さらには高容量化が図れる。Mgは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。また、MgはLiイオンよりもイオン半径が小さいため，これのLiサイトへの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。さらにMgはLiサイトへの置換によりLiが放出した後のピラー効果があることから、充電末期に起こる格子の収縮が抑制され、格子のストレスがほとんどなく、過充電を行っても長寿命化を図れる。

【００１９】本発明の一般式$AwMgvNixMyBzO_2$で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとしてリチウム塩に$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，LiCl，LiBr，LiI，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムを用いた場合、温度特性で優れた特性を示す。特に$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$のうち少なくとも一つを用いた場合、６０℃に放置しても本発明の正極活物質中のM元素の溶出が抑制されるため、高温特性に優れた効果を発揮する。

【００２０】また、本発明の一般式$AwMgvNixMyBzO_2$で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして溶媒にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン，２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン，スルホラン，３－メチル－２－オキサゾリジノン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、１，２－ジエトキシエタンを用いた場合、寿命特性で優れた特性を示す。特にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン，２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシドのうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との不可逆な反応が抑制されるため、寿命特性に優れた効果を発揮する。

【００２１】さらに、本発明の一般式$AwMgvNixMyBzO_2$で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして溶媒に上記溶媒のハロゲン化物を含むことにより、安全性は著しく改善される。特にプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチルラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン，２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシドの一部の元素を－F，－CF，$-CF_2$，$-CF_3$，－Cl，－CCl，$-CCl_2$，$-CCl_3$で置き換えたもののうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。

【００２２】本発明の一般式$AwMgvNixMyBzO_2$で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして上記のリチウム塩と溶媒との混合溶液にポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いた場合、本発明の正極活物質とゲル電解液との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。また、本発明の正極活物質とゲル電解液との組合せでは４．５Ｖの高電位においても、本発明の正極活物質において充電が可能であることから、高容量化が図れる。

【００２３】本発明の一般式$AwMgvNixMyBzO_2$で示される正極活物質を使用した正極と負極との組合せとして負極に金属Li，リチウム－鉛合金，リチウム－錫合金，リチウム－アルミニウム合金，リチウム－珪素合金，リチウム－インジウム合金，リチウム－ガリウム合金，黒鉛，グラファイト，炭素繊維，気相成長法炭素繊維，ピッチ系炭素質材料，ニードルコークス，ポリアクリロニトリル系炭素繊維，カーボンブラックを用いた場合、負極材料において過放電時に生成する反応物と本発明の正極活物質とが反応しないため、寿命特性に

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

優れる。

【００２４】上記のカーボン材料に、珪素，銅，アルミニウム，インジウム，ガリウム，鉛等の金属の酸化物またはカルコゲン化合物，周期表IIIｂ，IVｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、またはこれらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した複合材料と本発明の正極とを組合せた場合には、放電カーブが直線的に減少するため、残存容量が判定しやすく、過放電になりにくいため、長寿命化する。

【００２５】また、$LixFe_2O_3$，$LixFe_3O_4$，$LixWO_2$，周期表IIIｂ，IVｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物，カルコゲン化合物、これらの非晶質材料と本発明の正極とを組合せた場合には、過放電特性に優れるため長寿命化が図れる。

【００２６】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【００２７】（実施例１）正極材料として表１に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混煉後、厚さ２０μのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を９３重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量％調製した合剤を用い、厚さ３０μの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後１５０℃で５時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には１mol のＬｉPF_6 を１リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかしめて１５００ｍＡｈ容量の円筒型電池を作製した。電池は２８０ｍＡで４．２Ｖまで充電後、２８０ｍＡで２．７Ｖまで放電する定電流充放電を行い、容量，寿命，１Ｃでのレート特性、１Ｃでの過充電試験、１２０％充電状態での釘刺し試験を評価した。結果を表１に示す。

【００２８】（比較例１）正極材料として表１に示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混煉後、厚さ２０μのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を９３重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量％調製した合剤を用い、厚さ３０μの銅箔の両面に塗布した。実施例１と同様にして電池を作製した。容量，寿命，レート特性，過充電試験，釘刺し試験を評価した。結果を表１に示す。実施例１と比較して極端に低い特性が存在する。

【００２９】

【表１】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 145

表 1

	正極組成	容量(mAh)	寿命(回)	1C容量/0.2C容量(%)	過充電試験発火率(%)	釘刺し試験発火率(%)
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.2}Mg_{0.002}B_{0.01}$	1560	510	87	7.4	8.4
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.01}B_{0.002}$	1580	610	84	12.6	14.8
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.1}$	1560	520	77	9.8	16.6
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.3}Mg_{0.002}B_{0.01}$	1570	500	81	5.7	15.4
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}B_{0.002}$	1480	490	84	7.3	9.7
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.1}$	1510	500	85	5.2	8.9
実施例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Mg_{0.002}B_{0.01}$	1580	480	86	4.4	7.4
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.05}Mn_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.002}$	1480	450	88	5.5	12.7
実施例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.05}Mn_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.1}$	1490	480	89	5.6	10.8
実施例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.05}Mn_{0.05}Mg_{0.1}B_{0.01}$	1530	470	81	3.5	8.1
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.05}Mg_{0.1}B_{0.01}$	1490	500	80	5.4	19.6
実施例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.05}Mg_{0.1}B_{0.01}$	1520	440	89	4.6	11.7
比較例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.05}B_{0.01}$	1410	310	72	18.8	25.1
比較例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.05}Mg_{0.01}$	1330	350	78	17.7	22.9
比較例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.1}B_{0.01}$	1400	360	74	21.9	29.7
比較例1	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}$	1370	340	79	15.6	40.5
比較例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}B_{0.01}$	1420	320	74	19.4	28.4
比較例1	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.04}Mg_{0.0008}B_{0.008}$	1380	390	77	28.7	31.9
比較例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Mg_{0.01}$	1350	350	74	86.9	68.4
比較例1	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Ge_{0.1}$	1330	390	79	75.5	56.8
比較例1	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.1}Cu_{0.1}Mo_{0.1}$	1400	360	70	85.1	55.4
比較例1	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.1}P_{0.1}In_{0.1}$	1360	330	73	58.2	5.6

【００３０】

【発明の効果】本発明によれば、電池及びシステムの高安全性とコンパクト化及び軽量化，良好なハイレート特性と長寿命化を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者　山内　修子
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　吉川　正則
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　村中　廉
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

POSCO Future My. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10241691
PUBLICATION DATE : 11-09-98

APPLICATION DATE : 24-12-97
APPLICATION NUMBER : 09354358

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : YAMAUCHI SHIYUUKO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity, extend life time, and enhance rate characteristic, high temperature characteristic, and safety of a secondary battery positive electrode material by causing Li, O, Mg to be essential elements as the elements constituting positive electrode active material, and causing Mg to exist at a Li position in a layer-like or zigzag layer-like $LiMeO_2$ structure.

SOLUTION: Me is one kind from among Mn, Co, Ni, Fe. When Mg replaces Li, a crystal structure is stabilized in positive electrode active material, so that the desorption of the Li resulting from moisture absorption particularly or the mixing of the Me into the position of the Li can be prevented. Thereby, regardless of the high or low of humidity in a handling environment at a burning time or an electrode manufacturing time, it is possible to obtain a stable composite material and electromagnetic performance. Since Mg has an action as a sintering prevention agent, the coarse crystal grains can be suppressed. When the coarse grains are produced, structure stress resulting from expansion and contraction cannot be alleviated.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平10－241691

(43)公開日　平成10年(1998)９月11日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ		
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		
4/02		4/02		C
				D
10/40		10/40		A
				Z

審査請求　未請求　請求項の数13　ＯＬ　（全 25 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9－354358

(22)出願日　平成９年(1997)12月24日

(31)優先権主張番号　特願平8－343041

(32)優先日　平８(1996)12月24日

(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目６番地

(72)発明者　井川　亨子
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　鎗岡　重雄
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　吉川　正則
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

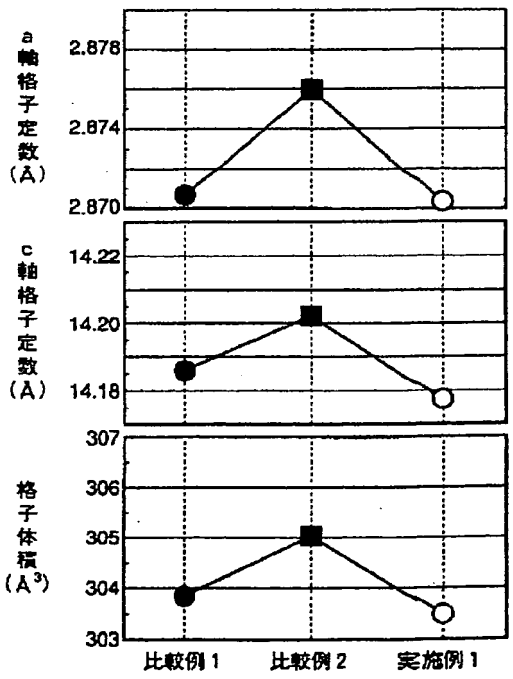
(74)代理人　弁理士　小川　勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電　池

(57)【要約】
【課題】パーソナルコンピュータや携帯電話の電源として有用な電池を提供すること。
【解決手段】電池のうちでも、非水電解質を用いたリチウム二次電池を用いる。特に、リチウム二次電池の電池特性である容量，寿命，レート特性、または高温特性の改善を可能とする正極の材料について改良することによって目的を達成する。具体的には、Ｌｉサイトの一部を置換することである。

図　1



POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 148

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$ 構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ$LiMeO_2$ 構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴とする電池。

【請求項2】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$ 構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極活物質の－40℃以下における電子伝導率が1S／m以上であり、好ましくは100S／m以上であることを特徴とする電池。

【請求項3】正極活物質として、活物質の電子伝導率σの温度Tに対する変化率$\delta\sigma/\delta T$が、50℃から－196℃の温度範囲において0もしくは負であり、好ましくは40℃から－20℃の温度範囲において0もしくは負であることを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$ 構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値$c1_{max}$と最小値$c1_{min}$との変化率$(c1_{max}-c1_{min})/c1_{min}$が、0.03以下であることを特徴とする電池。

【請求項5】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$ 構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、$Li_{0.5}MeO_2$ のc軸格子定数の最大値$c2_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のc軸格子定数の最小値$c2_{min}$との変化率$(c2_{max}-c2_{min})/c2_{min}$が、0.01以下であることを特徴とする電池。

【請求項6】負極，正極，リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$ 構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、$Li_{0.5}MeO_2$のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値$(c1/a1)_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値$(c2/a2)_{min}$との差が、0.1 以内であることを特徴とする電池。

【請求項7】正極活物質として、一般式$Li_wMg_vNi_xM_yN_zO_2$（但しMはMn，Co，Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，y，zはそれぞれ$0\leqq w\leqq 1.2$，$0.001\leqq v\leqq 0.02$，$0.5\leqq x<0.85$，$0.05\leqq y\leqq 0.5$，$0\leqq z\leqq 0.2$の数を表わし、望ましくはw，v，x，y，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.15$，$0.002\leqq v\leqq 0.015$，$0.7\leqq x<0.85$，$0.05\leqq y\leqq 0.25$，$0.01\leqq z\leqq 0.15$の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，y，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.05$，$0.008\leqq v\leqq 0.012$，$0.75\leqq x\leqq 0.82$，$0.05\leqq y\leqq 0.15$，$0.05\leqq z\leqq 0.15$の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1，2記載の電池。

【請求項8】正極活物質として、一般式$Li_wMg_vCo_xN_zO_2$（但し、NはNi，Mn，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ$0\leqq w\leqq 1.2$，$0.001\leqq v<0.02$，$0.5\leqq x<0.85$，$0\leqq z\leqq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.15$，$0.002\leqq v\leqq 0.015$，$0.7\leqq x<0.85$，$0.01\leqq z\leqq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.05$，$0.008\leqq v\leqq 0.012$，$0.75\leqq x\leqq 0.82$，$0.05\leqq z\leqq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1，2記載の電池。

【請求項9】正極活物質として、一般式$Li_wMg_vMn_xN_zO_2$（但し、NはNi，Co，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ$0\leqq w\leqq 1.2$，$0.001\leqq v<0.02$，$0.5\leqq x<0.85$，$0\leqq z\leqq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.15$，$0.002\leqq v\leqq 0.015$，$0.7\leqq x<0.85$，$0.01\leqq z\leqq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2\leqq w\leqq 1.05$，$0.008\leqq v\leqq 0.012$，$0.75\leqq x\leqq 0.82$，$0.05\leqq z\leqq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1，2記載の電池。

【請求項10】正極活物質として、一般式$Li_wMg_vFe_xN_zO_2$（但し、NはNi，Co，Mn，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，B

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 149

SDOCID: <JP_410241691A_J_>

i，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ$0 \leqq w \leqq 1.2$，$0.001 \leqq v < 0.02$，$0.5 \leqq x < 0.85$，$0 \leqq z \leqq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.15$，$0.002 \leqq v \leqq 0.015$，$0.7 \leqq x < 0.85$，$0.01 \leqq z \leqq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.05$，$0.008 \leqq v \leqq 0.012$，$0.75 \leqq x \leqq 0.82$，$0.05 \leqq z \leqq 0.15$ の範囲）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1，2記載の電池。

【請求項11】負極活物質として、グラファイト，熱分解グラファイト，炭素繊維，気相成長炭素質材料，ピッチ系炭素質材料，コークス系炭素質材料，フエノール系炭素質材料，レーヨン系炭素質材料，ポリアクリロニトリル系炭素質材料，ニードルコークス，ポリアクリロニトリル系炭素繊維，グラッシーカーボン，カーボンブラック，フルフリルアルコール系炭素質材料，ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素，高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料、および／または、これらカーボン材料に、周期表IIIb，IVb，Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、および／または、ポリアセン，ポリパラフェニレン，ポリアニリン，ポリアセチレン，ジスルフィド化合物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の導電性高分子材料、および／または、$Li_xFe_2O_3$，$Li_xFe_3O_4$，Li_xWO_2，周期表IIIb，IVb，Vb族原子を含む酸化物，カルコゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の無機材料を用いる請求項1，2に記載の電池。

【請求項12】電解液として、プロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチロラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、1，2－ジメトキシエタン、2－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、1，3－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、1，3－プロパンサルトン，スルホラン、3－メチル－2－オキサゾリジン，テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、1，2－ジエトキシエタン、および／または、これらのハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒と、$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，LiCl，LiBr，LiI，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム塩との混合溶液、および／または、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1，2記載の電池。

【請求項13】ノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤ，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャ，ハンディターミナル，携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバ，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバ，音声入力機器，メモリカード，バックアップ電源，テープレコーダ，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンタ，ハンディクリーナ，ポータブルCD，ビデオムービ，ナビゲーションシステム，冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナ，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムに使用する請求項1，2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケータ）といった移動体通信（モービル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化，軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化，軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギ密度，出力密度が低いことから走行距離が短い，加速性が悪い，車内のスペースが狭い，車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 150

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギ密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料は、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子やLi_xCoO_2，Li_xNiO_2，$Li_xMn_2O_4$，Li_xFeO_2，V_2O_5，Cr_2O_5，MnO_2などの遷移金属の酸化物、TiS_2，MoS_2などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55－136131号公報で開示されているLi_xCoO_2，Li_xNiO_2等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギ密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧，自己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火，爆発するなど、安全性の面でも問題があった。

【0006】従来、正極の高容量化，長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式Li_xMO_2（MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること（特開平2－306022号）、あるいは化学式$Li_xM_yGe_zO_p$(MはCo，Ni，Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、$0.9 \leqq x \leqq 1.3$，$0.8 \leqq y \leqq 2.0$，$0.01 \leqq z \leqq 0.2$，$2.0 \leqq p \leqq 4.5$）で示される複合酸化物を用いること（特開平7－29603号)が開示されている。また、サイクル特性，自己放電特性を改善するものとしては、$A_xM_yN_zO_2$（Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl，In，Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、$0.05 \leqq x \leqq 1.10$，$0.85 \leqq y \leqq 1.00$，$0.001 \leqq z \leqq 0.10$）で示される複合酸化物を使用することが（特開平7－176302号）、また、容量，サイクル特性を改善するものとしては、$Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2$（MはCu，Zn，Nb，Mo，Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、$0<x<1$，$0.9 \leqq y \leqq 1.3$）で示される複合酸化物を使用する(特開平6－283174号)ことなどが開示されている。また、サイクル特性を改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式$Li_xMg_yCo_zNi_{1-y-z}O_a$（$0.95 \leqq x \leqq 1.05$，$0.02 \leqq z \leqq 0.15$ならば、$0.003<y<0.02$，$z<0.02$ならば、$0.003<y<0.05$，$a=2$）で示される複合酸化物を用いること（特開平8－185863号）などが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式Li_xMO_2（MはCo，Ni，Fe，Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表わす）で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。$A_xM_yN_zO_2$（Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl，In，Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、$0.05 \leqq x \leqq 1.10$，$0.85 \leqq y \leqq 1.00$，$0.001 \leqq z \leqq 0.10$）で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式$Li_xM_yGe_zO_p$(MはCo，Ni，Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素，$0.9 \leqq x \leqq 1.3$，$0.8 \leqq y \leqq 2.0$，$0.01 \leqq z \leqq 0.2$，$2.0 \leqq p \leqq 4.5$）で示される複合酸化物を用いる場合、容量，サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。$Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2$（MはCu，Zn，Nb，Mo，Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、$0<x<1$，$0.9 \leqq y \leqq 1.3$）で示される複合酸化物を使用する場合や化学式$Li_xMg_yCo_zNi_{1-y-z}O_a$（$0.95 \leqq x \leqq 1.05$，$0.02 \leqq z \leqq 0.15$ならば、$0.003<y<0.02$，$z<0.02$ならば、$0.003<y<0.05$，$a=2$）で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。二次電池用正極材料の高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下，レート特性や自己放電特性，高温特性，安全性の改善のあらゆる電池特性の面で有効な改善方法が望まれる。

【0008】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の一部又は望ましくは全部の改善を図ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてLi，O，Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$構造を有し、かつMeがMn，Co，Ni，Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ$LiMeO_2$構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴とする。層状構造としては、例えば$\alpha-NaFeO_2$型で示される六方晶層状構造がある。これは$\alpha-NaFeO_2$型の酸化物イオンの立方最密充填の垂直方向に交互に陽イオンが規則配列した構造である。ジグザグ層状構造としては、斜方晶ジグザグ層状構造がある。これは立方最密充填配列中の八面体位置の半分をMeイオンが占め、MeO_6八面体が稜を共有して二重鎖を形成し、この二重鎖がお互いに稜を共有してジグザグに連結した二次元面からなる層状構造をいう。Liの位置にMgが存在するかどうかを確認する方法としては、EXAFS測定，中性子回折測定，X線回折測定、及びリートベルトやFEFFなどの解析手法によって得られる。また、M

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 151

JSDOCID: <JP_410241691A_J_>

g^{2+}のイオン半径はLi^{+}のイオン半径よりも小さく、Mn^{3+}，Co^{3+}，Ni^{3+}，Fe^{3+}のイオン半径よりも大きい。そのため、Ｌｉの位置にＭｇが存在していれば、格子定数、及び格子体積はＭｇが存在しない場合、あるいはＭｇ量が少ない場合に比べて収縮するし、Ｍｅの位置にＭｇが存在していれば、格子定数、及び格子体積はＭｇが存在しない場合、あるいはＭｇ量が少ない場合に比べて膨張する。これらのことから、Ｍｇがどの位置に存在しているかを格子定数、及び格子体積の変化によって確認できる。

【００１０】Ｌｉ位置にＭｇが存在するように合成するためには、ＬｉとＭｇを直接合成する方法が好ましい。最も避けるべき方法としては、ＭｅとＭｇを湿式で直接合成したＭｅとＭｇの複合原料を作製することである。この原料を使用して合成する方法では、Ｍｅ位置にＭｇが混入しやすいため、Ｌｉ位置にＭｇを存在させることが難しくなる。

【００１１】Ｍｇの原料としては、硝酸マグネシウム，硫酸マグネシウム，炭酸マグネシウム，蓚酸マグネシウム，酸化マグネシウム，塩化マグネシウムから選ばれた少なくとも１種を用いることが望ましい。また、マグネシウム原料とマグネシウムを除くその他のすべての原料とを最後に混合した後、焼成、及び／または粉砕、及び／または分級することによって得られる。

【００１２】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてＬｉ，Ｏ，Ｍｇを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$構造を有し、かつＭｅがＭｎ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅから選ばれた少なくとも１種を含み、かつ正極活物質の－４０℃以下における電子伝導率が１Ｓ／ｍ以上であり、好ましくは１００Ｓ／ｍ以上であることを特徴とする。従来の正極活物質では－４０℃以下における電子伝導率は０．１Ｓ／ｍ 以下と極めて小さかったのに対し、本発明の正極活物質では従来に比べて非常に大きい値を示す。

【００１３】さらに、正極活物質として、活物質の電子伝導率σの温度に対する変化率δσ／δＴが、５０℃から－１９６℃の温度範囲において０もしくは負であり、好ましくは４０℃から－２０℃の温度範囲において０もしくは負であることを特徴とする。従来の正極活物質では４０℃以上の高温側に比べて－２０℃以下の低温側ほど電子伝導率が低く、活物質の電子伝導率σの温度に対する変化率δσ／δＴが正である、すなわち半導体的な伝導性を示したのに対し、本発明の正極活物質では４０℃以上の高温側に比べて－２０℃以下の低温側ほど電子伝導率が高い、もしくは変わらない、すなわち活物質の電子伝導率σの温度に対する変化率δσ／δＴが０もしくは負であり、金属的な伝導性を示す。

【００１４】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてＬｉ，Ｏ，Ｍｇを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$構造を有し、かつＭｅがＭｎ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅから選ばれた少なくとも１種を含み、かつ、電池容量の１００％を充電した状態から、電池容量の１００％を放電した状態に至るまでのｃ軸格子定数の最大値$c1_{max}$と最小値$c1_{min}$との変化率$(c1_{max}-c1_{min})/c1_{min}$が、０．０３以下であることを特徴とする。変化率$(c1_{max}-c1_{min})/c1_{min}$が、０．０３よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子が崩壊してサイクル寿命が短い。

【００１５】さらに、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてＬｉ，Ｏ，Ｍｇを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$構造を有し、かつＭｅがＭｎ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅから選ばれた少なくとも１種を含み、かつ、$Li_{0.5}MeO_2$のｃ軸格子定数の最大値$c2_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のｃ軸格子定数の最小値$c2_{min}$との変化率$(c2_{max}-c2_{min})/c2_{min}$が、0.01以下であることを特徴とする。$Li_{0.5}MeO_2$では、$LiMeO_2$に比べてＬｉの存在量が少ないため、Ｏ層とＯ層の間に斥力が働いて、ｃ軸格子定数は膨張する。このとき、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の$LiMeO_2$相が存在する場合には、ｃ軸格子定数の中でも最大値を選択し、これを$c2_{max}$とする。一方、$Li_{0.2}MeO_2$では$Li_{0.5}MeO_2$に比べて、イオン半径の小さいMe^{4+}がイオン半径の大きいMe^{3+}よりも多く存在するため、ｃ軸格子定数は先の場合とは反対に収縮する。このときも、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の$LiMeO_2$相が存在する場合には、ｃ軸格子定数の中でも最小値を選択し、これを$c2_{min}$とする。本発明では、この２つの値から求められる変化率$(c2_{max}-c2_{min})/c2_{min}$が、０．０１以下であることを特徴とする。０．０１よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【００１６】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素としてＬｉ，Ｏ，Ｍｇを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の$LiMeO_2$構造を有し、かつＭｅがＭｎ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅから選ばれた少なくとも１種を含み、かつ、$Li_{0.5}MeO_2$のａ軸格子定数ａ１に対するｃ軸格子定数ｃ１の割合の最大値$(c1/a1)_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のａ軸格子定数ａ２に対するｃ軸格子定数ｃ２の割合の最小値$(c2/a2)_{min}$との差が、０．１ 以内であることを特徴とする。ａ軸格子定数ａに対するｃ軸格子定数ｃの割合、すなわちｃ／ａの変化が小さいものほど、格子体積の変化が小さく、充放電反応の繰り返しによる結晶のストレスが抑制される。特にｃ／ａの最大値と最小値の差が０．１ 以内であることが望ましい。$Li_{0.5}MeO_2$のａ軸格子定数ａ１に対するｃ軸格子定数ｃ１の割合の最大値

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 152

$(c1/a1)_{min}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値$(c2/a2)_{min}$との差が、0.1 を越える場合には充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【0017】（1）本発明の電池および正極は、一般式$Li_wMg_vNi_xM_yN_zO_2$（但しMはMn，Co，Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，y，zはそれぞれ0≦w≦1.2，0.001≦v≦0.02，0.5≦x＜0.85，0.05≦y≦0.5，0≦z≦0.2の数を表わす）で示される複合酸化物用いることを特徴とする。望ましくはw，v，x，y，zはそれぞれ0.2≦w≦1.15，0.002≦v≦0.015，0.7≦x＜0.85，0.05≦y≦0.25，0.01≦z≦0.15の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，y，zはそれぞれ0.2≦w≦1.05，0.008≦v≦0.012，0.75≦x≦0.82，0.05≦y≦0.15，0.05≦z≦0.15の範囲である。

【0018】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、$LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0019】本発明の新規な正極活物質は一般式$Li_wMg_vNi_xM_yN_zO_2$で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、$\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。Li量を表わすwの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は0≦w≦1.2 であり、望ましくは0.2≦w≦1.15の範囲であり、さらに望ましくは0.2≦w≦1.05の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2 より多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、wの値が1.2 以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0020】また、Mg量を表わすvの値は充電，放電により変動しないが、0.001≦v＜0.02の範囲であり、望ましくは0.002≦v≦0.015 の範囲であり、さらに望ましくは0.008≦v≦0.012の範囲である。vの値が0.001 未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は0.008≦v≦0.012の範囲である。

【0021】また、Ni量を表わすxの値は0.5≦x＜0.85の範囲であり、望ましくは0.7≦x＜0.85の範囲であり、さらに望ましくは0.75≦x≦0.82の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以上の場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電，深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は0.75≦x≦0.82の範囲である。

【0022】MはMn，Co，Feから選ばれた少なくとも1種で、yの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は0.05≦y≦0.5であり、望ましくは0.05≦y≦0.25の範囲であり、さらに望ましくは0.05≦y≦0.15の範囲である。yの値が0.05未満の場合、Mの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、また熱安定性も悪く安全性に劣ることから好ましくない。また、yの値が0.5 を越える場合にも容量が低下して好ましくない。Mの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいyの値は0.05≦y≦0.15の範囲である。

【0023】NはSi，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはSi，Al，Ca，Cu，Sn，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはSi，Al，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi，Al，P，Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は0≦z≦0.2 であり、望ましくは0.01≦z≦0.15の範囲であり、さらに望ましくは0.05≦z≦0.15の範囲である。zの値が0.2 を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は0.05≦z≦0.15の範囲である。

【0024】（2）また、本発明の電池および正極は、一般式$Li_wMg_vCo_xN_zO_2$（但し、NはNi，Mn，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ0≦w≦1.2，0.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 153

ISDOCID: <JP_410241691A__J_>

$0.001 \leqq v < 0.02$，$0.5 \leqq x < 0.85$，$0 \leqq z \leqq 0.5$の数を表わす）で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.15$，$0.002 \leqq v \leqq 0.015$，$0.7 \leqq x < 0.85$，$0.01 \leqq z \leqq 0.15$の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，y，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.05$，$0.008 \leqq v \leqq 0.012$，$0.75 \leqq x \leqq 0.82$，$0.05 \leqq z \leqq 0.15$の範囲である。

【0025】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、$LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0026】本発明の新規な正極活物質は一般式$Li_wMg_vCo_xN_zO_2$ で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、$\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。Li量を表わすwの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は$0 \leqq w \leqq 1.2$ である。望ましくは$0.2 \leqq w \leqq 1.15$の範囲であり、さらに望ましくは$0.2 \leqq w \leqq 1.05$の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2 よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、wの値が1.2 以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0027】また、Mg量を表わすvの値は充電,放電により変動しないが、$0.001 \leqq v < 0.02$の範囲であり、望ましくは$0.002 \leqq v \leqq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは$0.008 \leqq v \leqq 0.012$の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値が$0.008 \leqq v \leqq 0.012$の範囲である。

【0028】また、Co量を表わすxの値は$0.5 \leqq x < 0.85$の範囲であり、望ましくは$0.7 \leqq x < 0.85$の範囲であり、さらに望ましくは$0.75 \leqq x \leqq 0.82$の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以上の場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電，深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は$0.75 \leqq x \leqq 0.82$の範囲である。

【0029】NはNi，Mn，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi，Mn，Fe，Si，Al，Ca，Cu，Sn，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはNi，Mn，Fe，Si，Al，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi，Al，P，Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は$0 \leqq z \leqq 0.5$であり、望ましくは$0.01 \leqq z \leqq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは$0.05 \leqq z \leqq 0.15$の範囲である。zの値が0.5 を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は$0.05 \leqq z \leqq 0.15$の範囲である。

【0030】（3）さらに、本発明の電池および正極は、一般式$Li_wMg_vMn_xN_zO_2$(但し、NはNi，Co，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ$0 \leqq w \leqq 1.2$，$0.001 \leqq v < 0.02$，$0.5 \leqq x < 0.85$，$0 \leqq z \leqq 0.5$ の数を表わす）で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.15$，$0.002 \leqq v \leqq 0.015$，$0.7 \leqq x < 0.85$，$0.01 \leqq z \leqq 0.15$の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，zはそれぞれ$0.2 \leqq w \leqq 1.05$，$0.008 \leqq v \leqq 0.012$，$0.75 \leqq x \leqq 0.82$，$0.05 \leqq z \leqq 0.15$の範囲である。

【0031】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、$LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0032】本発明の新規な正極活物質は一般式$Li_wMg_vMn_xN_zO_2$ で示されるものであって、Li量を表わすwの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は$0 \leqq w \leqq 1.2$ であり、望ましくは$0.2 \leqq w \leqq$

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 154

1.15の範囲であり、さらに望ましくは0.2≦w≦1.05の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2 よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05 以下である。

【0033】また、Mg量を表わすvの値は充電，放電により変動しないが、0.001 ≦v<0.02の範囲であり、望ましくは0.002≦v≦0.015 の範囲であり、さらに望ましくは0.008≦v≦0.012の範囲である。vの値が0.001 未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は0.008≦v≦0.012の範囲である。

【0034】また、Mn量を表わすxの値は0.5≦x<0.85の範囲であり、望ましくは0.7≦x<0.85の範囲であり、さらに望ましくは0.75≦x≦0.82の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以上の場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電，深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は0.75≦x≦0.82の範囲である。

【0035】NはNi，Co，Fe，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi，Co，Fe，Si，Al，Ca，Cu，Sn，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはNi，Co，Fe，Si，Al，P，In，Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi，Al，P，Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は0≦z≦0.5であり、望ましくは0.01≦z≦0.15 の範囲であり、さらに望ましくは0.05≦z≦0.15の範囲である。zの値が0.5 を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は0.05≦z≦0.15の範囲である。

【0036】（4）また、本発明の電池および正極は、一般式$Li_wMg_vFe_xN_zO_2$（但し、NはNi，Co，Mn，Si，Al，Ca，Cu，P，In，Sn，Mo，Nb，Y，Bi，Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w，v，x，zはそれぞれ0≦w≦1.2，0.001≦v<0.02，0.5≦x<0.85，0≦z≦0.5の数を表わす）で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw，v，x，zはそれぞれ0.2≦w≦1.15，0.002≦v≦0.015，0.7≦x<0.85，0.01≦z≦0.15の範囲であり、さらに望ましくはw，v，x，zはそれぞれ0.2≦w≦1.05，0.008≦v≦0.012，0.75≦x≦0.82，0.05≦z≦0.15の範囲である。

【0037】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、$LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0038】本発明の新規な正極活物質は一般式$Li_wMg_vFe_xN_zO_2$ で示されるものであってLi量を表わすwの値は充電状態，放電状態により変動し、その範囲は0≦w≦1.2 であり、望ましくは0.2≦w≦1.15の範囲であり、さらに望ましくは0.2≦w≦1.05の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2 よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム，水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05 以下である。

【0039】また、Mg量を表わすvの値は充電，放電により変動しないが、0.001≦v<0.02の範囲であり、望ましまくは0.002≦v≦0.015 の範囲であり、さらに望ましくは0.008≦v≦0.012の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は0.008≦v≦0.012の範囲である。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 155

NSDOCID: <JP_410241691A_J_>

【００４０】また、Ｆｅ量を表わすｘの値は０．５≦ｘ＜０．８５の範囲であり、望ましくは０．７≦ｘ＜０．８５の範囲であり、さらに望ましくは０．７５≦ｘ≦０．８２の範囲である。ｘの値が０．５ 未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、ｘの値が０．８５ 以上の場合には深い充電，深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電，深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいｘの値は０．７５≦ｘ≦０．８２の範囲である。

【００４１】ＮはＮｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｓｉ，Ａｌ，Ｃａ，Ｃｕ，Ｐ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｍｏ，Ｎｂ，Ｙ，Ｂｉ，Ｂから選ばれた少なくとも１種で、好ましくはＮｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｓｉ，Ａｌ，Ｃａ，Ｃｕ，Ｓｎ，Ｐ，Ｉｎ，Ｂから選ばれた少なくとも１種であり、さらに好ましくはＮｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｓｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｉｎ，Ｂから選ばれた少なくとも１種であり、最も好ましくはＳｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｂから選ばれた少なくとも１種である。ｚの値は充電状態，放電状態により変動せず、その範囲は０≦ｚ≦０．５であり、望ましくは０．０１≦ｚ≦０．１５ の範囲であり、さらに望ましくは０．０５≦ｚ≦０．１５の範囲である。ｚの値が０．５ を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Ｎの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいｚの値は０．０５≦ｚ≦０．１５の範囲である。

【００４２】電解液は、例えばプロピレンカーボネート，プロピレンカーボネート誘導体，エチレンカーボネート，ブチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，ガンマーブチロラクトン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン，２－メチルテトラヒドロフラン，ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド，ジオキソラン，アセトニトリル，ニトロメタン，ギサンメチル，酢酸メチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，リン酸トリエステル，トリメトキシメタン，ジオキソラン誘導体，ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン，スルホラン、３－メチル－２－オキサゾリジン、テトラヒドロフラン，テトラヒドロフラン誘導体，ジオキソラン、１，２－ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば$LiClO_4$，$LiBF_4$，$LiPF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiB_{10}Cl_{10}$，$LiAlCl_4$，ＬｉＣｌ，ＬｉＢｒ，ＬｉＩ，低級脂肪族カルボン酸リチウム，クロロボランリチウム，四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマ、例えばポリアクリロニトリル，ポリエチレンオキサイド，ポリフッ化ビニリデン，ポリメタクリル酸メチル，ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【００４３】負極には、アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質では、グラファイト，熱分解グラファイト，炭素繊維，気相成長炭素質材料，ピッチ系炭素質材料，コークス系炭素質材料，フエノール系炭素質材料，レーヨン系炭素質材料，ポリアクリロニトリル系炭素質材料，ニードルコークス，ポリアクリロニトリル系炭素繊維，グラッシーカーボン，カーボンブラック，フルフリルアルコール系炭素質材料，ポリパラフエニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素，高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料や、これらカーボン材料に、周期表ＩＩＩｂ，ＩＶｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、ポリアセン，ポリパラフェニレン，ポリアニリン，ポリアセチレン，ジスルフィド化合物等導電性高分子材料，$Li_xFe_2O_3$，$Li_xFe_3O_4$，Li_xWO_2，周期表ＩＩＩｂ，ＩＶｂ，Ｖｂ族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好ましい。

【００４４】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン，ペン入力パソコン，ポケットパソコン，ノート型ワープロ，ポケットワープロ，電子ブックプレーヤ，携帯電話，コードレスフォン子機，ページャ，ハンディターミナル、携帯コピー，電子手帳，電卓，液晶テレビ，電気シェーバ，電動工具，電子翻訳機，自動車電話，トランシーバ，音声入力機器，メモリカード，バックアップ電源，テープレコーダ，ラジオ，ヘッドホンステレオ，携帯プリンタ，ハンディクリーナ，ポータブルＣＤ，ビデオムービ，ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫，エアコン，テレビ，ステレオ，温水器，オーブン電子レンジ，食器洗い器，洗濯機，乾燥器，ゲーム機器，照明機器，玩具，ロードコンディショナ，医療機器，自動車，電気自動車，ゴルフカート，電動カート，電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用，宇宙用としても用いることができる。

【００４５】本発明の正極活物質を用いることにより、高容量化，長寿命化，充放電時における過電圧の低下，レート特性や自己放電特性，高温特性，安全性の改善等のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 156

が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【００４６】具体的に本発明の作用を説明する。本発明の正極活物質は、リチウムの挿入，脱離が容易な層状、もしくはジグザグ層状構造であることから、大電流での充放電に優れた特性を示す。さらに、本発明の正極活物質はＬｉの位置にＭｇが置換した構造を持っている。Ｌｉは１価であるから、２価のＭｇがＬｉの位置に置換すると、Ｌｉの空格子点が生成し、そこにＯから引き寄せられた電子が入り込み、Ｏに正孔が導入される。この正孔を使って電子が容易に移動できることから、本発明の正極活物質は電子伝導性が従来の材料よりも優れた特徴を有する。これらは、ホール効果の測定からも確認でき、ホール係数がＳｉ並の高い値を示すことからも伝導性の高い材料であることが証明されている。

【００４７】本発明の正極活物質の電子伝導率は従来の正極活物質に比べて、１０～１００倍も大きく、場合によっては、低温において電子伝導率が高くなる金属的な挙動を示す。

【００４８】本発明の正極活物質はＬｉの位置にＭｇが置換した構造であることから、充電時にＬｉが脱離した後にもＬｉ層内にＭｇが脱離せずに存在しているため、これが柱となり大きな構造変化、もしくは格子の体積変化が起こらない(ピラー効果)。$LiMeO_2$ はＬｉがＭｅの１／２の量脱離した$Li_{0.5}MeO_2$まではＬｉ層を挟んでいるＯ層とＯ層の間の電子密度がＬｉの脱離とともに増加するため、その反発力によって膨張する。$Li_{0.5}MeO_2$よりもさらにＬｉが脱離すると、３価のＭｅ量よりも電荷密度の高い４価のＭｅ量の方が増加し、Ｍｅ層とＯ層とが引き付けられて、先とは反対に収縮する。層状、もしくはジグザグ層状構造を持つ$LiMeO_2$ ではこれら膨張，収縮は主としてｃ軸格子定数の変化に大きく現われる。また、これらはＬｉが脱離する充電時に起き、Ｌｉが挿入される放電時にはこれとは全く逆の変化をたどる。この膨張，収縮が充放電のたびに繰り返されると格子が崩壊して寿命となる。従来の正極活物質ではこの膨張率，収縮率が高かったために、格子に対するストレスが大きく、サイクル寿命が短かった。

【００４９】本発明の正極活物質ではＬｉの位置にＭｇを置換させることにより、Ｏに導入された正孔がＬｉ層を挟んでいるＯ層とＯ層の間の電子密度を低下させてＯ層とＯ層との間の反発力を抑制させることができる。これによって、Ｌｉの脱離に伴う膨張が抑制される。さらに、Ｏに導入された正孔がＯ層の電子密度を低下させるため、電荷密度の高い４価のＭｅが増加したＭｅ層とＯ層との引力を抑制させることができる。これによって、$Li_{0.5}MeO_2$からＬｉを脱離させたときの収縮が大幅に抑制される。

【００５０】本発明の正極活物質では充電時における膨張から収縮への変化はｃ軸格子定数のみに現われ、格子体積の変化は極めて小さい。そのため、格子のストレスが著しく抑制され、寿命が大幅に延長する。

【００５１】本発明の正極活物質はＬｉの位置にＭｇが置換することによって結晶構造が安定化するために、特に吸湿によるＬｉの脱離や、Ｌｉの位置へのＭｅの混入が防止できる。これにより、焼成時や電極作製時の取扱い環境における湿度の高低にかかわらず、安定した合成材料、および電極性能を得ることができる。また、Ｍｇは焼結防止剤としての作用があるため、結晶粒の粗大化を抑制できる。粗大な結晶粒ができると、前述の充電時における膨張，収縮による構造ストレスを緩和できないために、容易に結晶粒に亀裂が生じ、寿命が短い。Ｍｇの置換はこうした粗大粒の生成を抑制できる。

【００５２】さらに、Ｍｎ，Ｃｏ，ＦｅはＮｉに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。Ｍｇ，Ｍｏ，Ｃｕ，Ａｌ，Ｃｓ，Ｓｉは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。

【００５３】また、Ｂ，Ｐ，Ｓｉまイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。Ｃａ，Ｙ，Ｎｂ，Ａｌ，Ｍｇ，Ｂ，Ｓｉは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安定性を改善できる。また、Ｓｉ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｂｉによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。

【００５４】

【発明の実施の形態】

（比較例１）正極材料の原料として、ＬｉＯＨ，$Ni(OH)_2$ 中に１０原子％のＣｏを共沈させた$Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ を用いて、$LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ の組成となるように調製し、これらをＡｒ雰囲気中でボールミルを使用して室温で１５ｈ混合した。これを酸素雰囲気中で１５０℃で１ｈ保持し、さらに４７０℃で２ｈ保持した後、７２０℃で５０ｈ焼成して正極材料を得た。Ｘ線回折の測定には気密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型Ｘ線回折装置（RINT2000型，リガク社製）を使用した。試料をＡｒグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Ｂｅ窓を設けた気密チャンバー内にセットし、Ｈｅガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流２５０ｍＡ，管電圧５０ｋＶ，ＣｕＫα線源を用い、２θが１５～９０deg.の範囲を、ステップ幅０．０１deg.，計測時間0.5sec のステップスキャンで測定した。なお、２θの測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはｚ軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と$\cos^2\theta$との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。Ｘ線回折の

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 157

ISDOCID: <JP_410241691A__J_>

測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、α－$NaFeO_2$ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積を示す。

【0055】（比較例2）正極材料の原料として、LiOH，$Ni(OH)_2$ 中に10原子%のCoと1原子%のMgを共沈させた$Ni_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH)_2$ を用いて$LiNi_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}O_2$の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置（RINT2000型，リガク社製）を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA，管電圧50kV，CuKα線源を用い、2θが15～90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.，計測時間0.5sec のステップスキャンで測定した。なお、2θの測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と$\cos^2\theta$との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、α－$NaFeO_2$ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積を示す。比較例1と比較してa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積いずれも大きいことから、Niの位置にMgが置換している。

【0056】（実施例1）正極材料の原料として、LiOH，$Ni(OH)_2$ 中に10原子%のCoを共沈させた$Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ 、及び$Mg(NO)_3$ を用いて$LiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O_2$ の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置（RINT2000型，リガク社製）を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA，管電圧50kV，CuKα線源を用い、2θが15～90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.，計測時間0.5sec のステップスキャンで測定した。なお、2θの測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と$\cos^2\theta$との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、α－$NaFeO_2$ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積を示す。比較例1及び2と比較してa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積いずれも大きいことから、Liの位置にMgが置換している。

【0057】（実施例2）正極材料の原料として、LiOH，$Ni(OH)_2$ 中に10原子%のCoを共沈させた$Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ 、及び$Mg(SH)_4$ を用いて$LiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O_2$ の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置（RINT2000型，リガク社製）を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA，管電圧50kV，CuKα線源を用い、2θが15～90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.，計測時間0.5sec のステップスキャンで測定した。なお、2θの測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と$\cos^2\theta$との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、α－$NaFeO_2$ 型の層状構造であることを確認した。実施例1とほぼ同じa軸格子定数，c軸格子定数，格子体積が得られたことから、Liの位置にMgが置換している。

【0058】（比較例3）図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として比較例1及び2の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93：7の重量比で混合し、4.7ton／cm^2の圧力で直径15mm，厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスパッター装置（E－1030型，日立社製）を用いてPt－Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02～0.04torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ペレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5ton／cm^2 の圧力を加えてネジ止めした。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 158

覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度（－196℃）の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど低く、　40℃においては0.02～0.1S／mと低い。また、電子伝導率σの温度Tに対する変化率δσ／δTが、グラフには記載していないが、50℃から－196℃の温度範囲において正であり、40℃から－20℃の温度範囲においても正である。

【0059】（実施例3）図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として実施例1の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93：7の重量比で混合し、4.7ton／cm²の圧力で直径15mm，厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスパッター装置(E－1030型，日立社製)を用いてPt－Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02～0.04torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ペレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5ton／cm² の圧力を加えてネジ止めした。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度（－196℃）の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど高く、－40℃においては1000S／m以上と高い。また、電子伝導率σの温度Tに対する変化率δσ／δTが、50℃から－196℃の温度範囲において負であり、40℃から－20℃の温度範囲においても負である。

【0060】（実施例4）正極活物質として実施例1の材料を使用しこれと、バインダー、及び導電剤を85：5：10の重量比で混合し、得られた合剤を厚さ20μmの硬質化処理アルミニウム箔に塗布した。導電剤には比表面積が270m²／g の人造黒鉛を用いた。バインダーにはポリフッ化ビニリデンを使用し、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）にPVDFを溶解させた溶液を用いて正極活物質と導電剤の混合物に添加した。塗布後の電極を、80℃で2時間乾燥してNMPを揮発させた後、1.5ton／cm² の圧力でプレスし、真空中120℃で16時間乾燥した。電極面積は1.0cm×1.0cmで、合剤密度は2.8～3.1g／cm³の範囲であり、この時の活物質重量は約20mgである。

【0061】充放電試験は図4に示した構成でステンレス鋼板45により両面からネジ止めされたセルをガラス容器47に設置して行った。セルは、露点が－67℃以下のArグローブボックス中で、ステンレス鋼板（SUS304）45，セパレータ（ポリエチレン製微孔膜）41，対極(Li金属）46，セパレータ41，参照極(Li金属）43，セパレータ41，正極44，セパレータ41，ステンレス鋼板45の順に積層し、ネジ止めした後、端子48を接続してガラス容器47内に収納した。セパレータ41と正極44は予め電解液42を充分に含浸させた。電解液42としては、六フッ化リン酸リチウムと体積比1：2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒によって、$LiPF_6$ の濃度が1Mの溶液となるように調製したものを使用した。電流密度0.55mA／cm²の定電流で正極活物質1gに対して一定の容量（50，100，150，200，220，250mAh／g，274mAh／g）まで充電し、1時間休止後、電極を取り出して、1，2－ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、風乾したものを使用して、X線回折を測定した。図5にc軸格子定数の変化を、図6にa軸格子定数に対するc軸格子定数（c／a）の変化を示す。

【0062】一方、正極材料として実施例1の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88：7：5となるように秤量，らいかい機で30分混練後、厚さ20μのアルミ箔の両面に塗布した。

【0063】負極材料として人造黒鉛を93重量%，結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。図7に本実施例による電池構造の一例を示す。微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。電池缶74内部の上下にはそれぞれの電極が電池缶74あるいは電池内蓋75に接触してショートすることがないように絶縁性のフィルム（インシュレータ）78を設置してある。負極端子76は電池缶74に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。また、電池内蓋75には安全弁（電流遮断弁）79が接続され、10気圧以上の内圧上昇によって安全弁（電流遮断弁）79が変形し両者の電気的接触が断たれるようになっている。電解液には1mol のLiPF₆ を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて直径14mm，高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2V で3時間定電圧充

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 159

SDOCID: <JP_410241691A_J_>

電し、１４００ｍＡで２．７Ｖ まで放電する充放電を数回繰り返し行い、１４００ｍＡで４．２Ｖ まで充電し、これを電池容量の１００％を充電した状態として、正極を取り出して１，２－ジメトキシエタン中で１０分間洗浄後、発光分光分析法(ＩＣＰ）によりＬｉ量を求めた。さらに、１４００ｍＡで２．７Ｖまで放電し、これを電池容量の１００％を放電した状態として、正極を取り出して１，２－ジメトキシエタン中で１０分間洗浄後、発光分光分析法（ＩＣＰ）によりＬｉ量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、ＬｉがＭｅ１モルに対して０．８７モル(Ｌｉの脱離量Ｘでは０．１２モル)から０．１９（Ｌｉの脱離量Ｘでは０．８０モル）までの領域であった。

【００６４】図５より、電池容量の１００％を充電した状態から、電池容量の１００％を放電した状態に至るまでのｃ軸格子定数の最大値$c1_{max}$と最小値$c1_{min}$との変化率（$c1_{max}-c1_{min}$）／$c1_{min}$を求めると、その値は０．０２と小さい。また、$Li_{0.5}MeO_2$のｃ軸格子定数の最大値$c2_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のｃ軸格子定数の最小値$c2_{min}$との変化率（$c2_{max}-c2_{min}$）／$c2_{min}$も０．０１と小さい。図６より、$Li_{0.5}MeO_2$のａ軸格子定数ａ１に対するｃ軸格子定数ｃ１の割合の最大値$(c1/a1)_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のａ軸格子定数ａ２に対するｃ軸格子定数ｃ２の割合の最小値$(c2/a2)_{min}$との差も０．１ の範囲内にある。

【００６５】（比較例４）正極活物質として比較例１及び２の材料を使用し、実施例４と同様にしてＸ線回折を測定した。図８に比較例１の材料を使用した場合のｃ軸格子定数の変化を、図９にａ軸格子定数に対するｃ軸格子定数（ｃ／ａ）の変化を示す。また、図１０に比較例２の材料を使用した場合のｃ軸格子定数の変化を、図１１にａ軸格子定数に対するｃ軸格子定数（ｃ／ａ）の変化を示す。

【００６６】一方、正極材料として比較例１及び２の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混練後、厚さ２０μのアルミ箔の両面に塗布した。

【００６７】負極材料として人造黒鉛を９３重量%，結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量%調製した合剤を用い、厚さ３０μの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後１５０℃で５時間真空乾燥した。実施例４と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ７１を介して正極７２と負極７３を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶７４に挿入した。負極端子７６は電池缶７４に正極端子７７は電池内蓋７５に溶接した。電解液には１mol のＬｉＰF_6 を１リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶７４内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて実施例４と同様の直径１４㎜，高さ５０㎜の１４００ｍＡｈ容量の円筒型電池を作製した。電池は１４００ｍＡで４．２Ｖ まで定電流で充電後、４．２Ｖ で３時間定電圧充電し、１４００ｍＡで２．７Ｖ まで放電する充放電を数回繰り返し行い、１４００ｍＡで４．２Ｖ まで充電し、これを電池容量の１００％を充電した状態として、正極を取り出して１，２－ジメトキシエタン中で１０分間洗浄後、発光分光分析法（ＩＣＰ）によりＬｉ量を求めた。さらに、１４００ｍＡで２．７Ｖ まで放電し、これを電池容量の１００％を放電した状態として、正極を取り出して１，２－ジメトキシエタン中で１０分間洗浄後、発光分光分析法（ＩＣＰ）によりＬｉ量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、比較例１の材料ではＬｉがＭｅ１モルに対して０．８９ モル（Ｌｉの脱離量Ｘでは０．１１モル）から０．２２(Ｌｉの脱離量Ｘでは０．７８モル）までの領域であり、さらに、ＬｉがＭｅ１モルに対して０．３０モル(Ｌｉの脱離量Ｘでは０．７０モル)よりも減少すると六方晶が２相に分離した。比較例２の材料ではＬｉがＭｅ１モルに対して０．９０モル（Ｌｉの脱離量Ｘでは０．１０モル）から０．２３（Ｌｉの脱離量Ｘでは０．７７モル）までの領域であった。

【００６８】図８及び図１０より、電池容量の１００％を充電した状態から、電池容量の１００％を放電した状態に至るまでのｃ軸格子定数の最大値$c1_{max}$と最小値$c1_{min}$との変化率($c1_{max}-c1_{min}$)／$c1_{min}$が、０．０３９～０．０５０と大きい。また、$Li_{0.5}MeO_2$のｃ軸格子定数の最大値$c2_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のｃ軸格子定数の最小値$c2_{min}$との変化率($c2_{max}-c2_{min}$)／$c2_{min}$も０．０４０～０．０５８と大きい。図９及び図１１より、$Li_{0.5}MeO_2$のａ軸格子定数ａ１に対するｃ軸格子定数ｃ１の割合の最大値$(c1/a1)_{max}$と、$Li_{0.2}MeO_2$のａ軸格子定数ａ２に対するｃ軸格子定数ｃ２の割合の最小値$(c2/a2)_{min}$との差も０．２０～０．２７と大きい。

【００６９】（実施例５）正極材料として表１から表８に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混練後、厚さ２０μのアルミ箔の両面に塗布した。

【００７０】負極材料として人造黒鉛を９３重量%，結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量%調製した合剤を用い、厚さ３０μの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後１５０℃で５時間真空乾燥した。実施例４と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ７１を介して正極７２と負極７３を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶７４に挿入した。負極端子７６は電池缶７４に、正極端子７７は電池内蓋７５に溶接した。電解液には１mol のＬｉＰF_6 を１リットルのエチレンカーボ

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 160

ネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて実施例4と同様の直径14㎜，高さ50㎜の1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1400mAで2.7V まで放電する充放電を5回繰り返し、5回目の放電容量を表1に示した。サイクル寿命は5回目の放電容量を100%として70%の容量に達した時のサイクル回数を調べたものであり、同じく表1に示す。レート特性では充電条件に関しては1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2V で3時間定電圧で充電し、放電条件に関しては280mAで2.7Vまで放電する0.2C放電と4200mAで2.7V まで放電する3C放電をそれぞれ行い、0.2C 放電における容量を100%として3C放電における容量比を%で表1に示した。また、過充電試験では、2800mAの定電流で充電しつづけた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。釘刺し試験では1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電した電池を速さ5㎜／secで釘を電池に貫通させた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。

【0071】

【表1】

表 1

	正極組成	結晶系(mAh)	容量	寿命(回)	3C容量/0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Fe_{0.19}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	層状	1440	710	83	7.2	8.5
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.19}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	層状	1520	790	91	5.1	1.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.19}B_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	層状	1500	810	80	4.8	7.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1510	850	82	0.2	0.1
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.15}Mg_{0.01}Al_{0.05}O_2$	層状	1540	770	81	0.3	0.1
実施例5	$Li_wNi_{0.85}Co_{0.15}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1510	710	85	0.1	0.4
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1390	670	79	2.7	1.9
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1450	680	81	1.9	2.8
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1420	650	71	1.6	1.8
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1400	700	79	1.0	1.1
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.18}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1470	680	87	0.8	0.3
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}P_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1410	720	85	8.4	5.3
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Fe_{0.2}Mg_{0.002}Cu_{0.2}O_2$	層状	1400	550	74	5.2	12.3
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Mn_{0.25}Mg_{0.001}Cu_{0.15}O_2$	層状	1380	510	79	4.7	2.6
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1410	580	84	9.5	9.2
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Co_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1470	540	91	3.2	3.9
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Mn_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1430	590	79	5.9	1.5
実施例5	$Li_wNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1400	620	88	7.7	4.1
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Fe_{0.15}Mg_{0.01}P_{0.05}O_2$	層状	1640	660	75	0.6	0.3
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Mn_{0.1}Mg_{0.01}P_{0.1}O_2$	層状	1510	680	85	0.8	0.8
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.19}Fe_{0.1}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1530	690	78	11.2	10.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.19}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1470	670	91	4.4	2.5
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Mn_{0.18}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1420	700	81	2.7	1.8
実施例5	$Li_wNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1520	760	89	3.4	2.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Ca_{0.01}O_2$	層状	1480	740	88	2.7	1.2

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 161

JSDOCID: <JP_410241691A__J_>

【0072】

【表2】

表 2

	正極組成	結晶系	容量 (mAh)	寿命(回)	3C容量／0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.01}O_2$	層状	1400	780	75	8.5	5.3
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.019}Sn_{0.1}O_2$	層状	1360	730	69	7.8	5.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1440	690	71	5.1	2.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1410	640	81	9.5	8.8
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1480	800	76	5.5	3.5
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.015}In_{0.1}O_2$	層状	1570	750	89	7.8	15.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.012}In_{0.1}O_2$	層状	1540	650	85	6.1	2.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1510	740	84	8.5	8.8
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1580	770	86	0.5	0.5
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1560	780	87	0.9	0.6
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1470	740	85	6.2	2.1
実施例5	$Li_wNi_{0.64}Co_{0.1}Mn_{0.04}Mg_{0.01}B_{0.01}Mo_{0.01}O_2$	層状	1590	880	77	4.6	4.1
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Nb_{0.01}O_2$	層状	1540	820	85	1.3	0.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}V_{0.01}O_2$	層状	1470	820	91	2.5	4.1
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Bi_{0.01}O_2$	層状	1510	600	89	7.7	5.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}Si_{0.001}O_2$	層状	1490	880	90	10.8	2.8
実施例5	$Li_wNi_{0.79}Co_{0.05}Mn_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}Si_{0.001}Sn_{0.001}O_2$	層状	1520	810	81	4.2	13.3
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$	層状	1400	410	49	9.8	4.2
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Al_{0.1}Sn_{0.1}O_2$	層状	1280	360	80	18.2	12.8
実施例5	$Li_wNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	層状	1510	380	27	86.8	68.2
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Ge_{0.1}O_2$	層状	1340	460	43	75.1	36.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Cu_{0.1}Mo_{0.1}O_2$	層状	1290	480	36	85.4	45.0
実施例5	$Li_wNi_{0.7}Co_{0.1}Al_{0.1}In_{0.1}O_2$	層状	1340	410	76	8.2	5.3

【0073】

【表3】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 162

表 3

	正極組成	結晶系 (mAh)	容量	寿命(回)	3C容量／0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Fe_{0.19}Mg_{0.018}Si_{0.01}O_2$	層状	1450	490	81	9.2	2.5
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Mn_{0.19}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	層状	1420	590	94	8.1	6.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.19}B_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	層状	1430	510	87	10.8	5.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1560	650	88	0.2	0.2
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}B_{0.05}Al_{0.05}O_2$	層状	1540	670	85	0.8	0.8
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.05}Mg_{0.01}Al_{0.05}O_2$	層状	1510	610	82	0.1	0.4
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.019}Al_{0.1}O_2$	層状	1490	770	73	2.7	9.9
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1450	780	86	1.7	7.8
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}C_2$	層状	1520	750	76	1.6	5.8
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1400	600	86	1.5	2.1
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Mn_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1470	580	89	5.8	6.3
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1610	620	83	6.4	4.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Fe_{0.2}Mg_{0.019}Cu_{0.2}O_2$	層状	1450	650	79	7.2	15.3
実施例5	$Li_wCo_{0.6}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1480	610	77	3.7	8.6
実施例5	$Li_wCo_{0.6}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1450	680	68	2.5	6.2
実施例5	$Li_wCo_{0.6}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1480	640	89	5.2	7.9
実施例5	$Li_wCo_{0.6}Mn_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1490	690	74	6.9	4.5
実施例5	$Li_wCo_{0.5}Ni_{0.2}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1460	720	85	7.8	5.1
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Fe_{0.18}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1450	760	76	9.5	6.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}P_{0.1}O_2$	層状	1590	780	81	0.2	0.6
実施例5	$Li_wCo_{0.75}Ni_{0.15}Fe_{0.05}Mg_{0.01}P_{0.05}O_2$	層状	1580	690	92	0.1	0.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.19}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1490	650	96	9.0	5.5
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Mn_{0.18}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1520	750	81	8.9	5.8
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1490	560	86	7.6	7.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Ca_{0.01}O_2$	層状	1580	540	83	7.3	9.2

【0074】

【表4】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 163

JSDOCID: <JP_410241691A__J_>

表 4

	正極組成	結晶系	容量 (mAh)	寿命(回)	3C容量/0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.01}O_2$	層状	1500	550	78	18.8	10.3
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1560	580	79	11.8	15.8
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1540	650	81	8.1	12.0
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1510	670	91	5.5	18.8
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1580	620	86	9.5	13.5
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.1}In_{0.1}O_2$	層状	1670	660	89	4.8	15.2
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1640	720	75	3.1	2.5
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1610	640	74	5.5	8.9
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1680	670	76	7.5	3.7
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Mn_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1660	580	87	4.9	5.6
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1670	540	85	3.2	6.1
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Mo_{0.01}O_2$	層状	1690	680	91	6.7	9.1
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Nb_{0.01}O_2$	層状	1640	580	90	9.5	7.3
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Y_{0.01}O_2$	層状	1570	520	88	8.7	5.1
実施例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Bi_{0.01}O_2$	層状	1610	660	87	1.1	1.0
実施例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}Si_{0.001}O_2$	層状	1690	800	81	11.0	6.8
実施例5	$Li_wCo_{0.84}Ni_{0.05}Mn_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.05}Si_{0.001}Sn_{0.001}O_2$	層状	1620	610	86	8.2	9.3
比較例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Al_{0.1}O_2$	層状	1390	210	59	19.8	18.2
比較例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.2}Al_{0.2}Sn_{0.1}O_2$	層状	1200	160	70	23.2	72.8
比較例5	$Li_wCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	層状	1410	180	57	56.8	58.2
比較例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.1}Ga_{0.1}O_2$	層状	1240	360	71	35.1	16.0
比較例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Mg_{0.1}O_2$	層状	1190	380	16	45.4	65.0
比較例5	$Li_wCo_{0.7}Ni_{0.1}Al_{0.1}In_{0.1}O_2$	層状	1140	210	66	68.2	15.3

【0075】

【表5】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 164

表 5

	正極組成	結晶系 (mAh)	容量	寿命(回)	3C容量／0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Fe_{0.19}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	層状	1440	510	83	7.1	8.6
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Ni_{0.19}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1420	590	81	5.2	1.2
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.19}B_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1510	520	85	4.9	7.5
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1580	650	83	0.5	0.2
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1560	570	85	0.5	0.8
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Ni_{0.1}Mg_{0.01}B_{0.05}Al_{0.05}O_2$	ジグザグ層状	1560	570	85	0.5	0.8
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.2}Mn_{0.05}Mg_{0.01}Al_{0.05}O_2$	層状	1580	510	84	0.9	0.4
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.015}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1450	570	89	2.8	2.9
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1420	580	85	1.3	1.8
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1460	750	75	1.1	1.8
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1420	500	72	1.1	2.5
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Mg_{0.18}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1480	580	88	0.9	0.8
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1480	520	84	8.1	5.2
実施例5	$Li_wMn_{0.6}Fe_{0.2}Mg_{0.002}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1410	650	84	5.3	12.1
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1400	610	89	4.8	2.1
実施例5	$Li_wMn_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1450	480	84	9.1	9.0
実施例5	$Li_wMn_{0.6}Co_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1480	550	92	3.3	3.0
実施例5	$Li_wMn_{0.6}Ni_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1450	570	89	5.1	1.9
実施例5	$Li_wMn_{0.5}Co_{0.2}Ni_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1410	520	85	7.1	4.3
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Fe_{0.19}Mg_{0.001}P_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1460	560	85	9.2	8.1
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Ni_{0.1}Mg_{0.01}P_{0.1}O_2$	層状	1530	660	84	0.5	0.5
実施例5	$Li_wMn_{0.75}Co_{0.15}Fe_{0.05}Mg_{0.01}P_{0.05}O_2$	ジグザグ層状	1600	670	88	0.2	0.1
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.19}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1480	570	92	5.4	2.4
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Ni_{0.18}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1460	500	82	2.8	1.9
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1510	560	85	3.1	2.5
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Ca_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1490	540	84	2.8	1.1

【0076】

【表6】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 165

表 6

	正極組成	結晶系	容量 (mAh)	寿命(回)	3C容量/0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.01}O_2$	層状	1450	680	91	8.7	5.1
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.018}Sn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1470	630	89	7.1	15.1
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1540	590	81	5.1	2.0
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1450	540	91	9.4	8.5
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1580	500	86	5.4	3.4
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.018}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1460	550	79	7.9	15.1
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1510	550	85	6.4	2.5
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Fe_{0.1}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1540	540	94	8.6	8.5
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1550	570	76	5.7	3.7
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Ni_{0.18}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1480	580	88	1.3	1.7
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1490	540	83	1.5	2.3
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Mo_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1530	580	86	1.1	4.1
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Nb_{0.01}O_2$	層状	1510	520	88	1.7	0.1
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Y_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1490	520	89	1.5	4.5
実施例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Bi_{0.01}O_2$	層状	1500	500	87	1.1	5.3
実施例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}Si_{0.001}O_2$	ジグザグ層状	1480	580	81	11.6	2.4
実施例5	$Li_wMn_{0.84}Co_{0.05}Ni_{0.05}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.05}Si_{0.001}Sn_{0.001}O_2$	層状	1620	510	84	11.1	3.2
比較例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1510	310	48	9.5	4.5
比較例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Al_{0.1}Sn_{0.1}O_2$	層状	1270	260	81	18.2	12.4
比較例5	$Li_wMn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1500	280	22	86.0	68.1
比較例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Ge_{0.1}O_2$	層状	1300	260	45	75.5	36.1
比較例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Cu_{0.1}Na_{0.1}C_2$	ジグザグ層状	1200	280	26	85.3	45.5
比較例5	$Li_wMn_{0.7}Co_{0.1}Al_{0.1}In_{0.1}O_2$	層状	1310	210	56	8.8	5.8

【0077】

【表7】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 166

表 7

	正極組成	結晶系 (mAh)	容量	寿命(回)	3C容量/0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Co_{0.1g}Mg_{0.01g}Si_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1410	510	88	9.5	10.5
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.1g}Mg_{0.01}Si_{0.01}O_2$	層状	1400	980	91	5.1	1.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1g}B_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1440	810	80	4.8	7.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1550	750	82	0.2	0.2
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}B_{0.05}Al_{0.05}O_2$	層状	1540	670	81	0.3	0.8
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.05}Mg_{0.01}Al_{0.05}O_2$	ジグザグ層状	1550	610	85	0.8	0.4
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1390	770	79	2.7	1.9
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1380	780	81	1.9	2.8
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1480	750	71	1.6	1.8
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1360	700	79	1.0	1.1
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Mn_{0.1g}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	層状	1390	680	87	0.8	0.3
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1440	720	85	8.4	5.3
実施例5	$Li_wFe_{0.6}Co_{0.2}Mg_{0.002}Cu_{0.2}O_2$	層状	1350	550	74	5.2	12.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.2}Mg_{0.001}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1380	610	79	4.7	2.6
実施例5	$Li_wFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1380	680	64	9.5	9.2
実施例5	$Li_wFe_{0.6}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1380	640	91	3.2	3.9
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.1g}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	層状	1360	690	79	5.9	1.5
実施例5	$Li_wFe_{0.5}Ni_{0.2}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Cu_{0.2}O_2$	ジグザグ層状	1340	620	88	7.7	4.1
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Co_{0.1g}Mg_{0.015}P_{0.01}O_2$	層状	1390	660	75	9.6	8.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.1}Mg_{0.01}P_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1570	780	85	4.8	3.8
実施例5	$Li_wFe_{0.75}Ni_{0.15}Co_{0.05}Mg_{0.01}P_{0.05}O_2$	層状	1540	790	68	14.2	10.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1g}Mg_{0.01}P_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1380	770	91	4.4	2.5
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Mn_{0.1g}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	層状	1360	600	81	2.7	1.8
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}P_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1540	660	89	3.4	2.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Ca_{0.01}O_2$	層状	1410	640	88	2.7	1.2

【0078】

【表8】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 167

JSDOCID: <JP_410241691A__J_>

表 8

	正極組成	結晶系 (mAh)	容量	寿命(回)	3C容量/0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.01}O_2$	層状	1450	660	77	2.5	5.3
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.019}Sn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1380	530	91	7.8	15.0
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1390	590	79	5.8	2.0
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1440	540	81	9.1	8.8
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}Sn_{0.1}O_2$	層状	1490	750	76	5.5	3.5
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Co_{0.2}Mg_{0.002}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1480	650	87	7.8	11.0
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Mn_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1480	590	85	8.1	9.0
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1580	540	84	8.5	7.8
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.2}Mg_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1470	770	89	5.5	6.5
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Mn_{0.19}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1470	490	91	1.9	6.6
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}In_{0.1}O_2$	層状	1460	520	81	1.4	5.1
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Mo_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1520	580	89	1.8	9.1
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Nb_{0.01}O_2$	層状	1580	620	85	2.2	8.3
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Y_{0.01}O_2$	ジグザグ層状	1440	520	89	0.2	7.1
実施例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.08}Mg_{0.01}B_{0.01}Bi_{0.01}O_2$	層状	1590	500	88	3.2	9.0
実施例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.1}Si_{0.001}O_2$	ジグザグ層状	1440	480	81	5.2	8.8
実施例5	$Li_wFe_{0.84}Ni_{0.05}Mn_{0.09}Mg_{0.01}B_{0.01}Al_{0.05}Si_{0.001}Sn_{0.001}O_2$	層状	1510	610	89	4.2	2.3
比較例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Al_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1300	330	32	9.8	8.2
比較例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Al_{0.1}Sn_{0.1}O_2$	層状	1200	210	71	18.2	19.8
比較例5	$Li_wFe_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1410	120	18	86.8	68.9
比較例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Mn_{0.1}Ce_{0.1}O_2$	層状	1140	260	56	75.1	76.7
比較例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	ジグザグ層状	1400	280	65	85.4	55.1
比較例5	$Li_wFe_{0.7}Ni_{0.1}Al_{0.1}In_{0.1}O_2$	層状	1330	310	66	8.2	25.3

【００７９】（比較例５）正極材料として前記表中に比較例５として示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で８８：７：５となるように秤量，らいかい機で３０分混練後、厚さ２０μのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を９３重量%，結着剤としてポリフッ化ビニリデンを７重量%調製した合剤を用い、厚さ３０μの銅箔の両面に塗布した。

【００８０】実施例５と同様にして電池を作製した。容量，寿命，レート特性，過充電試験，釘刺し試験を評価した。結果を表２に示す。実施例５と比較して極端に低い特性が存在する。

【００８１】

【発明の効果】本発明によれば、二次電池用正極材料の高容量化，長寿命化，レート特性や、高温特性，安全性の改善の電池特性の一部又は全部の面で優れた特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】格子体積及び格子定数の変化を示す図である。

【図２】電子伝導率測定セルの概略図である。

【図３】伝導率の温度依存性を示す図である。

【図４】充放電試験セルの概略図である。

【図５】実施例１の正極材料を用いた実施例４のｃ軸格子定数の変化を示す図である。

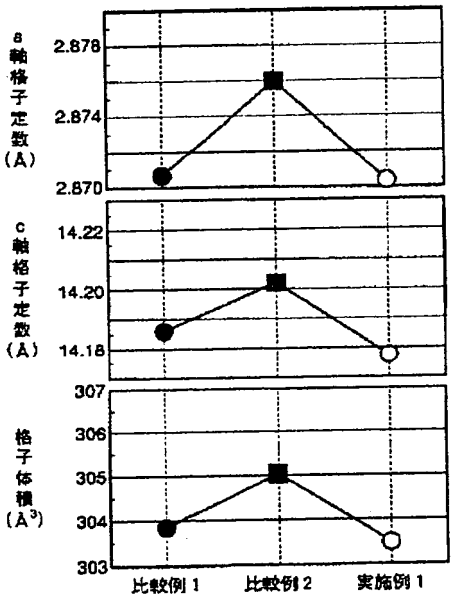
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 168

【図6】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格子定数／a軸格子定数比の変化を示す図である。
【図7】電池構造の一例を示す図である。
【図8】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。
【図9】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数／a軸格子定数の変化を示す図である。
【図10】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。
【図11】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数／a軸格子定数比の変化を示す図である。

【符号の説明】
21…端子、22…Agペースト、23…正極ペレット、24…ステンレス鋼板、25…ポリエチレンフィルム、26…ラミネートフィルム、41，71…セパレータ、42…電解液、43…参照極、44，72…正極、46…対極、73…負極、74…電池缶、75…電池内蓋、76…負極端子、77…正極端子、78…フィルム、79…安全弁。

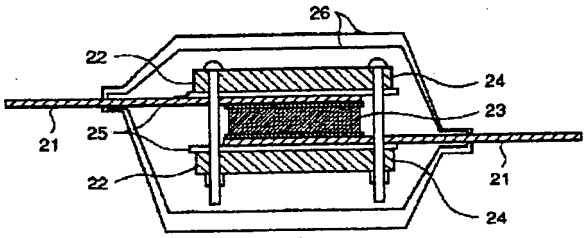
【図1】

図 1



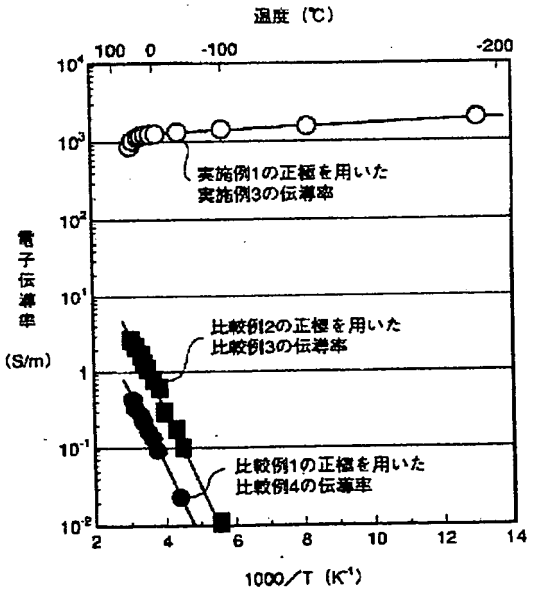
【図2】

図 2



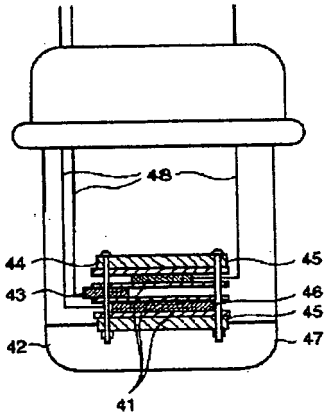
【図3】

図 3



【図4】

図 4

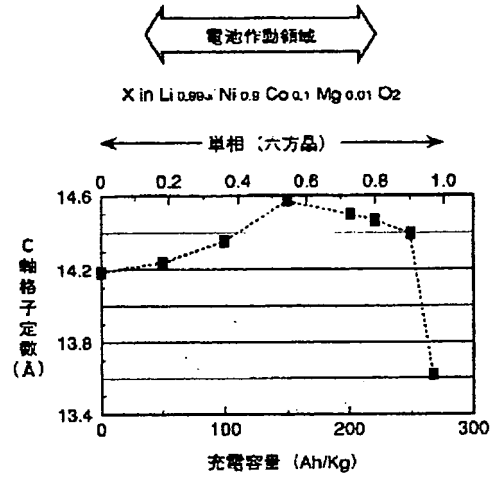


POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 169

NSDOCID: <JP_410241691A__J_>

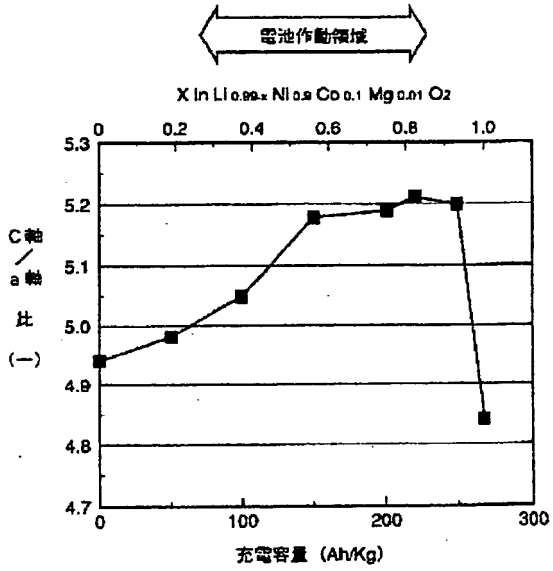
【図5】

図 5



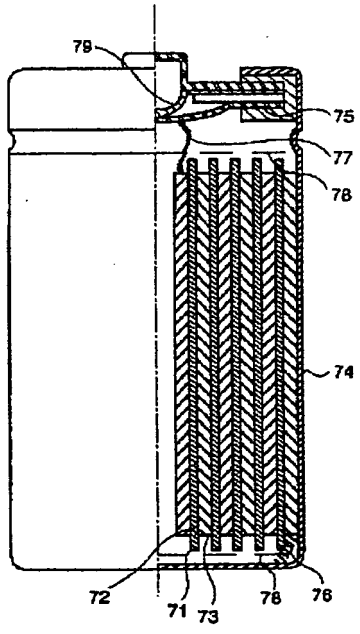
【図6】

図 6



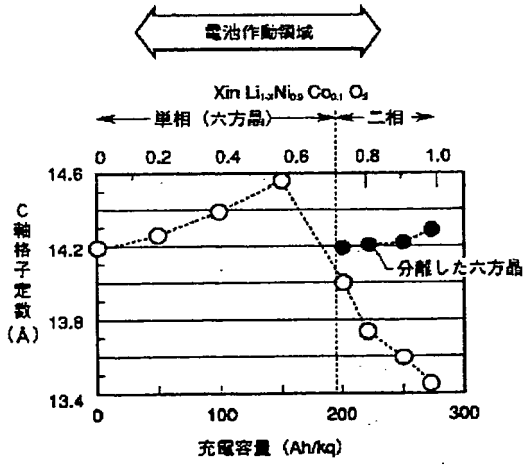
【図7】

図 7



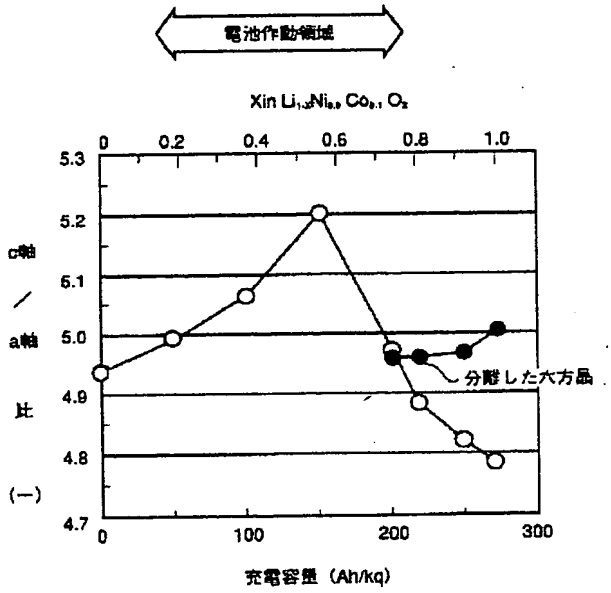
【図8】

図 8



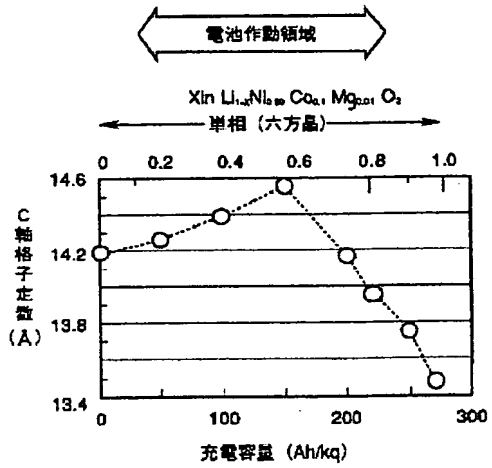
【図9】

図 9



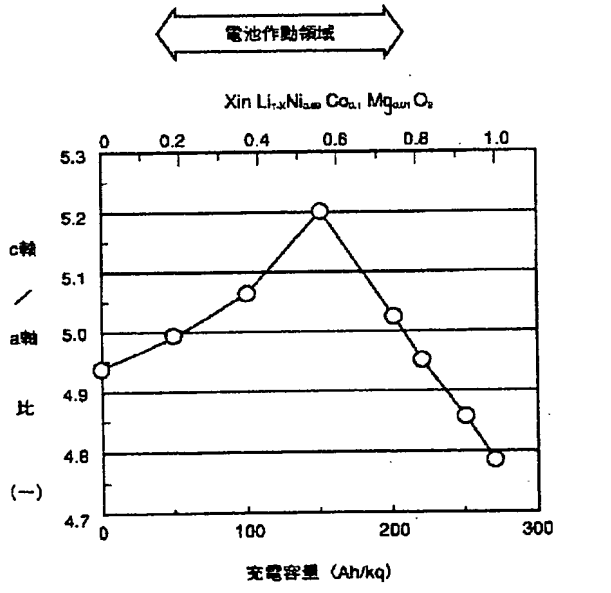
【図10】

図 10



【図11】

図 11



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	FI	
H01M 10/40		H01M 10/40	B

<SDOCID: <JP_410241691A__J_>

(72)発明者　村中　廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　小松　誼
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　山内　修子
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号　株式会社日立製作所日立研究所内

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 172

Cathodic active mass for lithium rechargeable battery

Patent number: EP0993057
Publication date: 2000-04-12
Inventor: LECERF ANDRE (FR); PERES JEAN-PAUL (FR); BIENSAN PHILIPPE (FR)
Applicant: CIT ALCATEL (FR)
Classification:
- international: H01M4/48; H01M4/52
- european: H01M4/52B2
Application number: EP19990402287 19990920
Priority number(s): FR19980012289 19981001

Also published as:
US6274272 (B1)
JP2000113890 (A)
FR2784233 (A1)

Cited documents:
EP0744780

Abstract of **EP0993057**

Cathodic active material for lithium rechargeable electrochemical generator comprises lithiated nickel oxide substituted with three elements comprising at least cobalt and aluminum and having a monoclinic crystalline structure and a general formula: LiLNi(1-C-A-M)CoCAlAMgM O2 with L is 0.05-1.03, C is 0.05-0.20, A is 0.11-0.20, M is 0.01-0.05 and C/A $\geqslant$ 0.60.
An Independent claim is also included for a process of manufacturing the above material.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M-EX1026
5/7/2004
Page 173
A04

$$Li_L\ Ni_{(1-C-A-M)}\ Co_C\ Al_A\ Mg_M\ O_2$$

$$0,05 \leq L \leq 1,03$$

$$0,05 \leq C \leq 0,20$$

$$0,11 \leq A \leq 0,20$$

$$0,01 \leq M \leq 0,05$$

$$C/A \geq 0,60$$

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 993 057 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
12.04.2000 Bulletin 2000/15

(51) Int Cl.[7]: **H01M 4/48**, H01M 4/52

(21) Numéro de dépôt: **99402287.9**

(22) Date de dépôt: **20.09.1999**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **01.10.1998 FR 9812289**

(71) Demandeur: **ALCATEL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **Peres, Jean-Paul**
  33700 Mérignac (FR)
- **Lecerf, André**
  35740 Pace (FR)
- **Biensan, Philippe**
  33360 Carignan (FR)

(74) Mandataire: **Laroche, Danièle et al**
COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL
Dépt. Propriété Industrielle,
30, avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(54) Matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium

(57) La présente invention a pour objet une matière active cathodique pour générateur électrochimique au lithium qui est un oxyde de nickel lithié substitué par trois éléments comprenant au moins le cobalt et l'aluminium. La matière active a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :

$$Li_L Ni_{(1-C-A-M)} Co_C Al_A Mg_M O_2$$

avec :

$0,05 \leq L \leq 1,03$

$0,05 \leq C \leq 0,20$

$0,11 \leq A \leq 0,20$

$0,01 \leq M \leq 0,05$

et

$C/A \geq 0,60$

EP 0 993 057 A1

Description

[0001] La présente invention concerne une matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium. Elle concerne aussi un procédé de fabrication de cette matière active. Elle s'étend en outre à l'électrode positive et au générateur électrochimique la contenant.

[0002] Les oxydes lithiés de métaux de transition sont connus comme matière active cathodique utilisable dans les générateurs au lithium, plus particulièrement $LiNiO_2$ et $LiCoO_2$. Le cobalt est un métal coûteux dont l'approvisionnement peut poser des problèmes. On s'attache donc plutôt à améliorer les caractéristiques de la matière active cathodique $LiNiO_2$.

[0003] D'une part la matière active $LiNiO_2$ possède une forte instabilité thermique ce qui présente un risque important pour la sécurité de l'utilisateur. Une solution pour stabiliser la matière active est proposée par le document EP-0 782 206 qui décrit une matière active cathodique basé sur $LiNiO_2$ substitué par Al et éventuellement Co et/ou Mn. Mais ce matériau possède une capacité peu élevée.

[0004] D'autre part la matière active $LiNiO_2$ offre des performances insuffisantes notamment en décharge à régime rapide ou à haute température. Le document EP-0 744 780 propose de substituer $LiNiO_2$ pour obtenir un matériau dont la capacité initiale est du même ordre que celle de $LiNiO_2$ mais dont les performances à régime rapide ou à haute température sont améliorées. Les caractéristiques de cyclage en régime rapide sont améliorées d'une part par substitution d'une partie du nickel par Mg, Ca, Sr, ou Ba, ou d'autre part par substitution par Al ou Cr d'une quantité inférieure à 10% du Ni. Des améliorations sont aussi observées avec une combinaison de Al, Mg, B et Co. Toutefois ce matériau présente une stabilité thermique insuffisante pour assurer la sécurité de l'utilisateur.

[0005] La présente invention a pour but de proposer une matière active cathodique, obtenue par substitution d'une partie du nickel de $LiNiO_2$, possédant à la fois une capacité initiale élevée et une bonne stabilité en cyclage, et qui garantisse la sécurité de l'utilisateur.

[0006] L'objet de la présente invention est une matière active cathodique pour générateur électrochimique au lithium qui est un oxyde de nickel et de lithium dans lequel une partie du nickel a été substitué par trois éléments, caractérisé en ce que ladite matière active a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :

$$Li_L\ Ni_{(1-C-A-M)}\ Co_C\ Al_A\ Mg_M\ O_2$$

avec :
$0{,}05 \leq L \leq 1{,}03$
$0{,}05 \leq C \leq 10{,}20$
$0{,}11 \leq A \leq 0{,}20$
$0{,}01 \leq M \leq 0{,}05$ et
$C/A \geq 0{,}60$

[0007] Selon une forme d'exécution préférentielle de la présente invention, la matière active a une formule générale dans laquelle $A = 0{,}14 \pm 0{,}03$ et $C = 0{,}15 \pm 0{,}05$.

[0008] Le diagramme de diffraction des rayons X de la matière active est réalisé dans les conditions suivantes::

tension du tube	40 kV
courant de tube	30 mA
vitesse de balayage	0,15 degré/mn
raie $K\alpha_1$ du cuivre	0,154056 nm

[0009] De préférence, le rapport des intensités de la raie [003] à la raie [104] du diagramme de diffraction des rayons X de la matière active est au moins égal à 1,45. Pour des rapports inférieurs à cette valeur, la capacité de la matière active est moindre. De préférence encore ce rapport est au moins égal à 2,0.

[0010] La structure cristalline de la matière active selon l'invention est déformée par la substitution, et diffère de la structure de $LiNiO_2$ donnée par la référence JCPDS 9-0063 ("Joint Committee on Powder Diffraction"). Par exemple pour une matière active selon l'invention de formule $Li_{1,00}Ni_{0,72}Co_{0,10}Al_{0,15}Mg_{0,03}O_2$, la structure monoclinique a pour paramètres de maille a = 0,496nm, b = 0,286nm, c = 0,502nm et $\beta = 109{,}28°$.

[0011] La présente invention a aussi pour objet un procédé pour la fabrication de la matière électrochimiquement active définie précédemment comprenant une étape de traitement thermique à une température au moins égale à 750°C, de préférence comprise entre 750 et 800°C, pendant une durée au moins égale à 10 heures, de préférence de 15 à 25 heures, suivi d'un refroidissement lent à une vitesse au plus égale à 1°C/mn comprenant un palier intermédiaire à une température comprise entre 600 et 700°C.

SDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 176

[0012] La présente invention a également pour objet une électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant une matière active cathodique telle que décrite précédemment, comprenant en outre un liant fluoré et un matériau conducteur.

[0013] La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique rechargeable au lithium, contenant au moins une électrode négative et au moins une électrode positive analogue à celle mentionnée précédemment, dans lequel la matière active anodique est un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

[0014] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours des exemples suivants de réalisation, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, et dans le dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une coupe schématique éclatée d'un générateur électrochimique de type bouton comprenant l'électrode positive contenant la matière active selon l'invention,
- la figure 2 est le diagramme de diffraction des rayons X pour une matière active cathodique $Li\ Ni_{0,75}\ Co_{0,15}\ Al_{0,10}O_2$ de l'art antérieur, l'angle 2θ est donné en abscisse et l'intensité I relative des pics est en ordonnée,
- la figure 3 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique $Li\ Ni_{0,70}\ Co_{0,15}\ Al_{A0,15}O_2$ de l'art antérieur,
- la figure 4 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique $Li\ Ni_{0,70}\ Co_{0,09}\ Al_{0,09}\ Mg_{0,12}\ O_2$ de l'art antérieur,
- la figure 5 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique $Li\ Ni_{0,72}\ Co_{0,10}\ Al_{0,15}\ Mg_{0,03}\ O_2$ selon l'invention,
- la figure 6 représente l'évolution de la capacité déchargée C en mAh/g en fonction du nombre de cycles N lors d'un cyclage à 60°C d'une matière active cathodique $Li\ Ni_{0,72}\ Co_{0,10}\ Al_{0,15}\ Mg_{0,03}\ O_2$ selon l'invention.

EXEMPLE 1 :

[0015] On prépare les matières actives X_1 et Y_1 selon l'art antérieur de formule respective :

$$X_1 : LiNi_{0,75}\ Co_{0,15}\ Al_{0,10}\ O_2$$

$$Y_1 : LiNi_{0,70}\ Co_{0,15}\ Al_{A0,15}\ O_2$$

[0016] Les matières actives X_1 et Y_1 sont fabriquées de la manière décrite dans le document EP-0 782 206 à partir du mélange des hydroxydes $\beta\text{-}Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$ synthétisé par co-précipitation, $Al(OH)_3$ et LiOH. Le mélange est traité 40 heures à 720°C en présence d'oxygène.

[0017] La synthèse de l'hydroxyde mixte $\beta\text{-}Ni_{1-x}CO_x(OH)_2$ met habituellement en oeuvre des sels métalliques, tels que des sulfates, dont il est impossible de se débarrasser totalement et qui consomment du lithium. Dans le cas de l'emploi de sulfates pour obtenir cet hydroxyde, le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon X_1 (figure 2) montre la présence de Li_2SO_4 représenté par un pic supplémentaire 20 vers $2\theta = 22$. En outre le rapport des intensités de la raie [003], située à environ 2θ=18, à la raie [104], situé à environ 2θ=45, sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon X_1 est bien inférieur à 1,45.

[0018] Sur le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y_1, contenant plus d'aluminium, un épaulement 30, 31 à la base des pics principaux montre que l'aluminium est réparti de manière inhomogène (figure 3).

EXEMPLE 2 :

[0019] On prépare une matière active Z_1 selon l'art antérieur de formule :

$$Z_1 : LiNi_{0,70}\ Co_{0,09}\ Al_{0,09}\ Mg_{0,12}\ O_2$$

[0020] La matière active Z_1 est fabriquée de la manière décrite dans le document EP-0 744 780 à partir du mélange de $Al(NO_3)_3$, Co_3O_4, $Mg(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$ et $LiNO_3$ dans un rapport Li/autres éléments de 1,05. Le mélange est traité à 650°C sous un balayage d'oxygène.

[0021] Sur le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Z_1, un dédoublement 40 à 44 des pics principaux montre que l'aluminium et le cobalt sont répartis de manière inhomogène (figure 4).

SDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 177

EXEMPLE 3 :

[0022] On prépare des matières actives J et K selon la présente invention de formule respective :

$$J\ LiNi_{0,73}\ Co_{0,10}\ Al_{0,15}\ Mg_{0,02}\ O_2$$

$$K\ Li\ Ni_{0,72}\ Co_{0,10}\ Al_{0,15}\ Mg_{0,03}\ O_2$$

[0023] Les matières actives J et K sont fabriquées à partir d'un mélange en quantité stoechiométrique de nitrate de nickel, de cobalt, d'aluminium et de magnésium en solution dans de l'eau distillée. L'hydroxyde de lithium en solution dans une solution d'ammoniaque est ajouté au mélange. Les solvants sont évaporés et le produit obtenu est séché sous vide à 120°C pendant 15 heures. Le produit sec est ensuite soumis à un traitement thermique à une température de 750°C en présence d'oxygène pendant une durée de 20 heures, suivi d'un refroidissement lent à 1°C/mn avec un palier intermédiaire à 650°C.

[0024] Le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon K est donné sur la figure 5. On n'observe ni trace de polluant, ni épaulement ou dédoublement des raies. Les éléments constituant la matière active sont répartis de manière homogène. L'échantillon K a une structure monoclinique avec les paramètres de maille suivants : a = 0,496nm, b = 0,286nm, c = 0,502nm et β = 109,28°.

[0025] Le rapport des intensités de la raie [003] 51, située à environ 2θ=18, à la raie [104] 52, situé à environ 2θ=45, sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon K est égal à 2,0.

EXEMPLE 4 :

[0026] A titre de comparaison, on prépare les matières actives X_2 et Y_2 de mêmes formules que X_1 et Y_1 respectivement. La fabrication des matières actives X_2 et Y_2 est analogue à celle décrite dans l'exemple 3, à l'exception du fait qu'on ne met pas de nitrate de magnésium.

EXEMPLE 5 :

[0027] A titre de comparaison, on prépare une matière active Z_2 de même formule que Z_1. La fabrication de la matière active Z_2 est analogue à celle décrite dans l'exemple 3.

[0028] L'évaluation électrochimique de chaque échantillon de matière active cathodique nécessite la fabrication d'une électrode positive. On réalise un mélange comprenant 75% en poids de matière électrochimiquement active en poudre dont 95% des particules ont une taille au moins égale à 3µm, 15% en poids de matériau conducteur composé de noir de carbone et de graphite et 10% en poids d'un liant qui est le polytétrafluoroéthylène (PTFE). En ajoutant de l'éthanol, on obtient une pâte qui est étalée sur un support inerte sous forme d'une feuille. Un disque de 12mm de diamètre découpé dans la feuille, est incrusté dans une grille en aluminium servant de collecteur de courant et séché.

[0029] On obtient une électrode positive qui est utilisée pour assembler un générateur électrochimique 1 rechargeable au lithium de type bouton tel que représenté sur la figure 1. L'électrode positive 2 est déposée dans la coupelle 3 du générateur. Le séparateur 4 est constitué de deux feuilles de polypropylène microporeux, de référence commerciale "CELGARD 2400", encadrant un feutre de polypropylène de la marque "VILEDON" servant de réservoir d'électrolyte. L'électrode négative 5 est une pastille de lithium métallique de 15mm de diamètre. Une cale en inox 6 assure la reprise du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur 1.

[0030] L'ensemble est imprégné d'un électrolyte qui est une solution d'un sel de lithium dans un solvant non-aqueux. Le solvant non-aqueux se compose de 20% en poids de carbonate de propylène (PC), 20% en poids de carbonate d'éthylène (EC) et de 60% en poids de carbonate de diméthyle (DMC) dans lequel est dissous de l'hexafluorophosphate de lithium $LiPF_6$ à la concentration de 1M. Après introduction de l'électrolyte, le générateur 1 est fermé de manière étanche avec un couvercle 8 par l'intermédiaire d'un joint 9.

[0031] Après deux cycles de charge/décharge à température ambiante, la stabilité thermique de la matière active est évaluée par le test dit "D.S.C." (Differential Scanning Calorimetry) qui est une technique déterminant la variation du flux thermique dans un échantillon soumis à une programmation en température. Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi, sa structure évolue et les transformations se réalisent avec échange de chaleur. L'analyse D.S.C. renseigne sur la température de transformation (pic endothermique ou exothermique) et sur l'énergie thermique requise pour la transformation (surface du pic).

[0032] Dans le cas présent, ces mesures permettent d'évaluer la stabilité thermique de la matière active. On effectue d'abord un cyclage à température ambiante (20°C) :

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 178

SDOCID: <EP___0993057A1_I_>

- charge à 0,05Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
- décharge à 0,05Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 3V,
- recharge à 0,05Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V.

[0033] On effectue alors une charge complémentaire jusqu'à une tension égale à Vr qui est la tension maximale mesurée par rapport au lithium à partir de laquelle les réactions qui se produisent deviennent violentes. Puis on prélève 3mg de matière active à l'état chargé sur une électrode positive imprégnée d'électrolyte. L'échantillon de matière active est chauffé de 20°C à 500°C à une vitesse de 10°C/mn sous argon.

[0034] Le test de cyclage électrochimique à température ambiante (20°C) est réalisé dans les conditions suivantes, où Ic est le courant théorique nécessaire pour décharger la capacité nominale d'un accumulateur en 1 heure :

- charge à 0,05Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
- décharge à 0,05Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 3V.

[0035] La capacité chargée Cc au prémier cycle et la capacité déchargée Cd au deuxième cycle à température ambiante sont mesurées.

[0036] La mesure de la capacité réversible à température élevée est réalisée dans les conditions suivantes. On effectue d'abord deux cycles à température ambiante (20°C) dans les conditions ci-dessus ; puis on réalise deux cycles à 60°C dans les conditions suivantes :

- charge à 0,1Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
- décharge à 0,2Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 3V.

[0037] La capacité déchargée Cd au deuxième cycle à température élevée est mesurée. Les résultats de l'évaluation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

[0038] Dans les résultats de l'analyse D.S.C., Vr est la tension maximale mesurée par rapport au lithium à partir de laquelle les réactions qui se produisent deviennent violentes, et Tp est la température en °C à laquelle se produit une réaction violente lorsque la matière active a été chargée jusqu'à une tension de 4,2V, Tp représente la limite de stabilité thermique du matériau.

[0039] Dans les résultats de cyclage, Cc est la capacité chargée au premier cycle en mAh/g, Cd est la capacité déchargée au deuxième cycle en mAh/g, et P est la perte de capacité en cyclage à 60°C en % par cycle sur 24 cycles.

TABLEAU

	Vr	Tp	Cc à 20°C	Cd à 20°C	Cd à 60°C	P
X_1	4,2	250	150	110	130	0,61
Y_1	4,2	260	145	105	130	0,58
Z_1	4,1	260	-	-	-	-
J	> 4,5	300	172	127	135	0,12
K	> 4,5	300	170	127	140	0,04
X_2	> 4,5	280	175	130	140	0,30
Y_2	> 4,5	290	175	135	145	0,20
Z_2	4,3	290	-	-	-	-

[0040] Les résultats du test D.S.C. montrent que les échantillons X_1, Y_1 et Z_1 selon l'art antérieur présentent une stabilité thermique insuffisante. En outre pour l'échantillon Z_1 les réactions deviennent violentes à une tension qui est susceptible d'être atteinte au cours du fonctionnement.

[0041] Lorsqu'ils sont obtenus par le procédé selon la présente invention, les échantillons X_2 et Y_2 ont des résultats au test D.S.C. qui sont acceptables. L'échantillon Z2 présente un comportement encore insuffisant vis-à-vis de la sécurité.

[0042] L'évaluation électrochimique montre que les échantillons J et K selon l'invention possèdent à la fois une capacité plus élevée et une meilleure stabilité en cyclage que les échantillons X_1 et Y_1 de l'art antérieur. Les échantillons X_2 et Y_2 obtenus par le procédé selon la présente invention présentent des performances améliorées mais leur stabilité en cyclage est moindre que celle des échantillons J et K selon l'invention.

[0043] L'exceptionnelle stabilité, même à 60°C, de la capacité de l'échantillon K est visible sur la courbe 60 de la

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 179

figure 6.

Revendications

1. Matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium qui est un oxyde de nickel lithié substitué par trois éléments comprenant au moins le cobalt et l'aluminium, caractérisé en ce que ladite matière a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :

$$Li_L\ Ni_{(1-C-A-M)}\ Co_C\ Al_A\ Mg_M\ O_2$$

avec :
$0,05 \leq L \leq 1,03$
$0,05 \leq C \leq 0,20$
$0,11 \leq A \leq 0,20$
$0,01 \leq M \leq 0,05$
et
$C/A \geq 0,60$

2. Matière selon la revendication 1, ayant une formule générale dans laquelle A = 0,14±0,03 et C = 0,15±0,05.

3. Matière selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle le rapport des intensités de la raie [003] à la raie [104] du diagramme de diffraction des rayons X est au moins égal à 1,45.

4. Matière selon la revendication 3, dans laquelle ledit rapport est au moins égal à 2,0.

5. Matière selon l'une des revendications précédentes, de formule générale $Li\ Ni_{0,72}\ Co_{0,10}\ Al_{0,15}\ Mg_{0,03}\ O_2$, dans laquelle ladite structure monoclinique a pour paramètres de maille : a = 0,496nm, b = 0,286nm, c = 0,502nm et β = 109,28°.

6. Matière selon l'une des revendications précédentes, sous la forme d'une poudre dont 95% des particules ont une taille au moins égale à 3µm.

7. Procédé de fabrication d'une matière active cathodique selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de traitement thermique à une température au moins égale à 750°C pendant une durée au moins égale à 10 heures, suivi d'un refroidissement lent à une vitesse au plus égale à 1°C/mn comprenant un palier intermédiaire à une température comprise entre 600 et 700°C.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit traitement thermique est effectué à une température comprise entre 750 et 800°C.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la durée dudit traitement thermique est comprise entre 15 et 25 heures.

10. Électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant une matière active cathodique selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en outre un liant fluoré et un matériau conducteur.

11. Générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant au moins une électrode négative et au moins une électrode positive selon la revendication 10, dans lequel la matière active anodique est un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

ISDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 180

FIG. 1

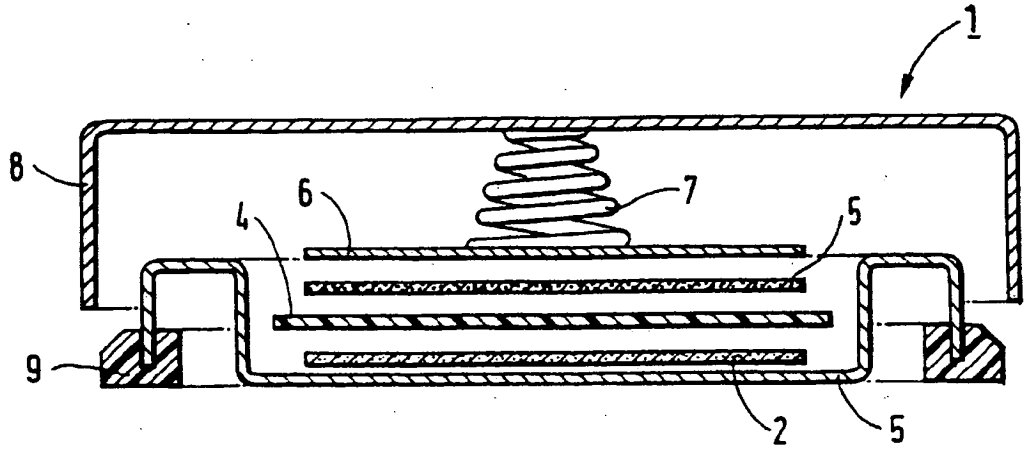
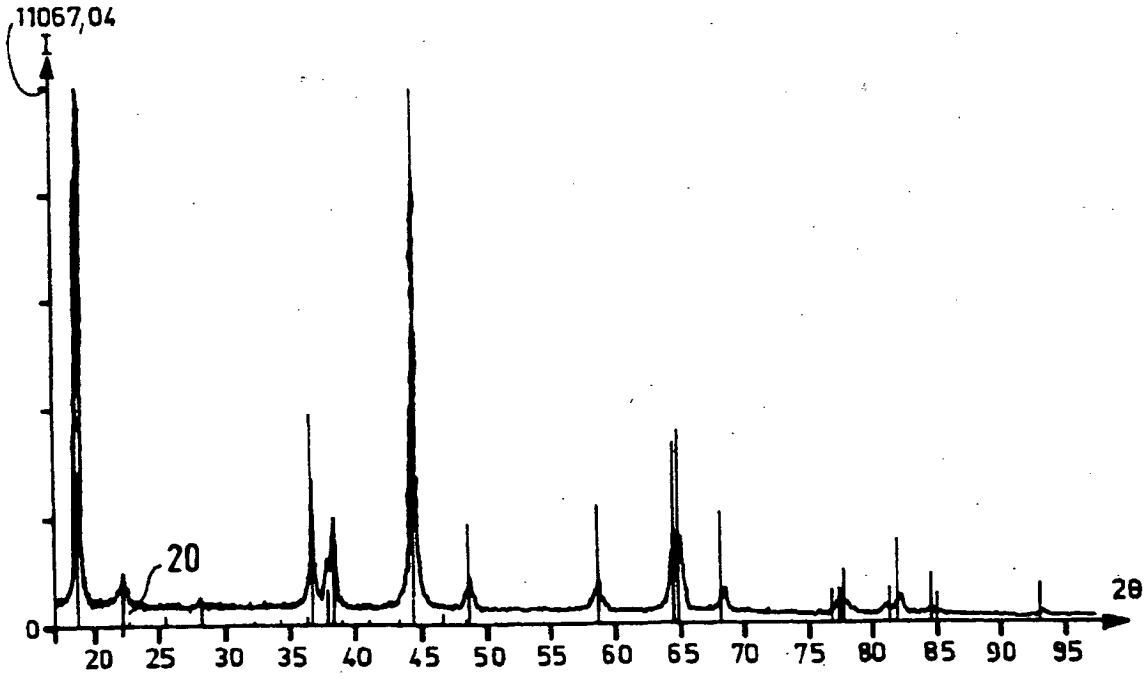


FIG. 2



JSDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 181

FIG. 3

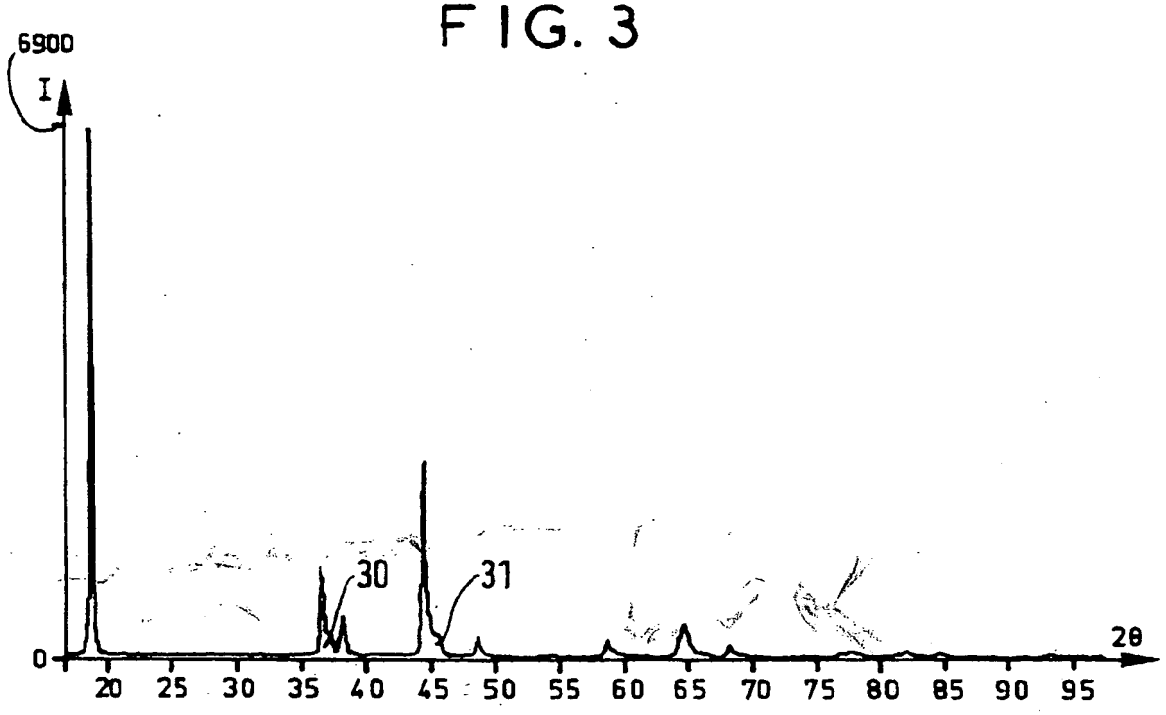
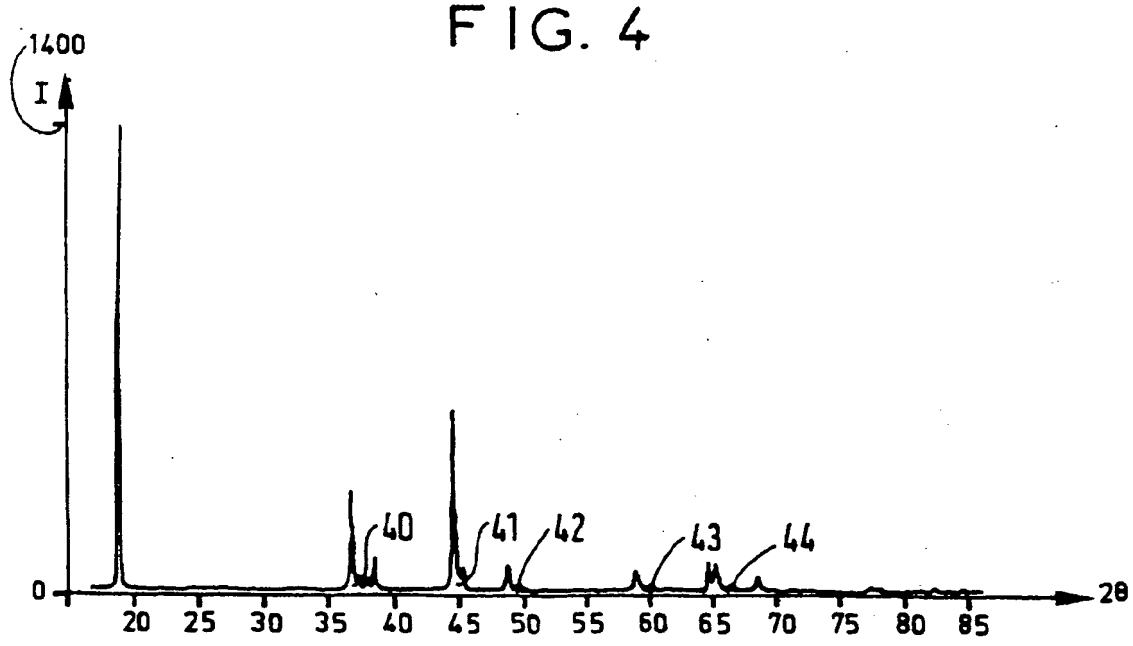


FIG. 4



ISDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 182

FIG. 5

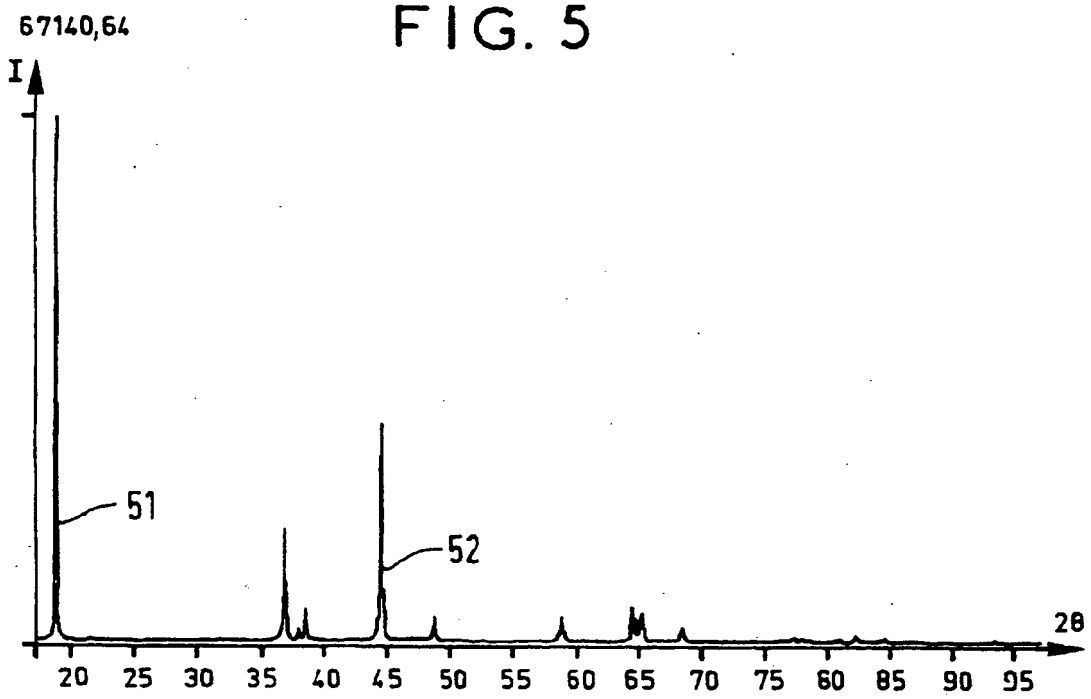
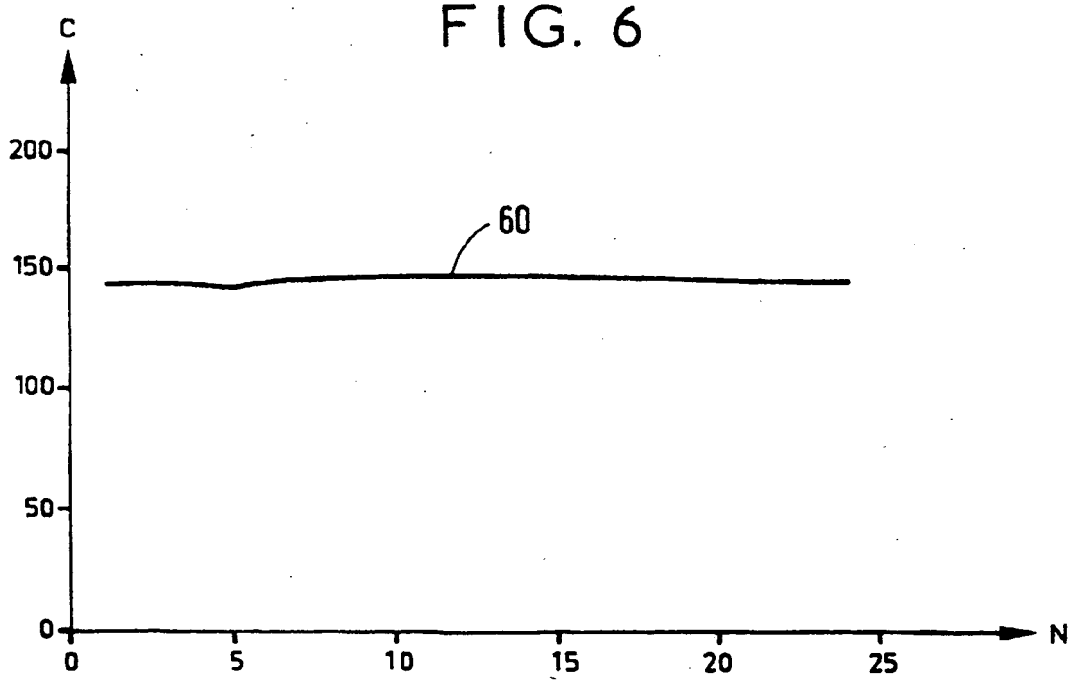


FIG. 6



EPODOC: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 183

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2287

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 744 780 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 novembre 1996 (1996-11-27) * revendication 3; exemple 1; tableau 9 *	1,7	H01M4/48 H01M4/52

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)

H01M

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	12 janvier 2000	Andrews, M

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ISDOCID: <EP___0993057A1_I_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 184

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 99 40 2287

La presente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0744780 A	27-11-1996	JP 9274917 A	21-10-1997
		JP 9092285 A	04-04-1997
		US 5631105 A	20-05-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office europeen des brevets. No.12/82

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 185

JSDOCID: <EP___0993057A1_I_>

MAR 15 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

Image

1752

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:	Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai
Application No.:	10/073,674
Group Art Unit:	1752
Filed:	February 11, 2002
Examiner:	Hoa Van Le
Confirmation No.:	4577
Title:	Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

03/12/04 Carol M. Bowerman
Date Signature

Carol M. Bowerman
Typed or printed name of person signing certificate

REPLY TO RESTRICTION REQUIREMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Responsive to the Restriction Requirement dated February 18, 2004, the claims of Group I (Claims 1-12), drawn to a composition, classified in class 423, subclass 594.4, are elected for prosecution without traverse. Applicants reserve the right to file a continuing application or take such other appropriate action as deemed necessary to protect the non-elected inventions. Applicants do not hereby abandon or waive any rights in the non-elected inventions.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 3/12/04

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001	4577

21005 7590 02/18/2004

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

EXAMINER	
LE, HOA VAN	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1752	

DATE MAILED: 02/18/2004

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	10/073,674	LAMPE-ONNERUD	
	Examiner	Art Unit	
	Mark Ruthkosky	1745	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *1* MONTH(S) FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If the period for reply specified above is less than thirty (30) days, a reply within the statutory minimum of thirty (30) days will be considered timely.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *08 November 2003*.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☒ This action is non-final.

3)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

4)☒ Claim(s) *1-23* is/are pending in the application.

4a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

5)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

6)☐ Claim(s) _____ is/are rejected.

7)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

8)☐ Claim(s) *1-23* are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

9)☐ The specification is objected to by the Examiner.

10)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

11)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO-1449 or PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date _____.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application (PTO-152)
6) ☐ Other: _____.

RESTRICTION

Restriction to one of the following inventions is required under 35 U.S.C. 121:

I. Claims 1-12, drawn to a composition, classified in class 423, subclass 594.4.

II. Claims 13-22, drawn to a method of making a composition, classified in class 423, subclass 636.

III. Claims 23 and 1, drawn to a lithium battery, classified in class 429, subclass 231.95.

The inventions are distinct, each from the other because of the following reasons:

Inventions I and II are related as process of making and product made. The inventions are distinct if either or both of the following can be shown: (1) that the process as claimed can be used to make other and materially different product or (2) that the product as claimed can be made by another and materially different process (MPEP § 806.05(f)). In the instant case, the product as claimed can be made by another and materially different process such as adding a core to water, adding a lithium salt and cobalt salt solution to the core material, mixing the solution with a magnetic stirrer at room temperature, drying the solution and calcinating the material.

Inventions I and III are related as combination and subcombination. Inventions in this relationship are distinct if it can be shown that (1) the combination as claimed does not require the particulars of the subcombination as claimed for patentability, and (2) that the subcombination has utility by itself or in other combinations (MPEP § 806.05(c)). In the instant case, the combination as claimed does not require the particulars of the subcombination as

claimed because the dependent claims of invention limit the score of the claim and such limitations are not required for the combination. The subcombination has separate utility such as a metal coating or a catalyst/reactant material. Because these inventions are distinct for the reasons given above and have acquired a separate status in the art as shown by their different classification, restriction for examination purposes as indicated is proper.

Inventions II and III are unrelated. Inventions are unrelated if it can be shown that they are not disclosed as capable of use together and they have different modes of operation, different functions, or different effects (MPEP § 806.04, MPEP § 808.01). In the instant case, the different inventions are to a process of making a composition and a battery including the composition as a cathode material. As the process of making the material is one invention and the product of the claims of group III is not the product, the inventions are not related.

Because these inventions are distinct for the reasons given above and have acquired a separate status in the art because of their recognized divergent subject matter, restriction for examination purposes as indicated is proper.

Because these inventions are distinct for the reasons given above and the search required for Group III is not required for Group I or II, restriction for examination purposes as indicated is proper.

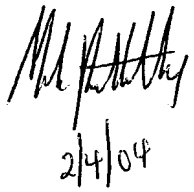
Applicant is advised that the reply to this requirement to be complete must include an election of the invention to be examined even though the requirement be traversed (37 CFR 1.143).

Examiner Correspondence

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to Mark Ruthkosky whose telephone number is 571-272-1291. The examiner can normally be reached on FLEX schedule (generally, Monday-Thursday from 9:00-6:30.) If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Patrick Ryan can be reached at 571-272-1292. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 703-872-9306.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free).

Mark Ruthkosky
Primary Patent Examiner
Art Unit 1745



2/4/04

Index of Claims

Application No.	Applicant(s)
10/073,674	LAMPE-ONNERUD
Examiner	**Art Unit**
Mark Ruthkosky	1745

√	Rejected	–	(Through numeral) Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

Claim		Date
Final	Original	2 4 01
	1	√
	2	|
	3	|
	4	|
	5	|
	6	|
	7	|
	8	|
	9	|
	10	|
	11	|
	12	|
	13	|
	14	|
	15	|
	16	|
	17	|
	18	|
	19	|
	20	|
	21	|
	22	|
	23	√
	24	
	25	
	26	
	27	
	28	
	29	
	30	
	31	
	32	
	33	
	34	
	35	
	36	
	37	
	38	
	39	
	40	
	41	
	42	
	43	
	44	
	45	
	46	
	47	
	48	
	49	
	50	

Claim		Date
Final	Original	
	51	
	52	
	53	
	54	
	55	
	56	
	57	
	58	
	59	
	60	
	61	
	62	
	63	
	64	
	65	
	66	
	67	
	68	
	69	
	70	
	71	
	72	
	73	
	74	
	75	
	76	
	77	
	78	
	79	
	80	
	81	
	82	
	83	
	84	
	85	
	86	
	87	
	88	
	89	
	90	
	91	
	92	
	93	
	94	
	95	
	96	
	97	
	98	
	99	
	100	

Claim		Date
Final	Original	
	101	
	102	
	103	
	104	
	105	
	106	
	107	
	108	
	109	
	110	
	111	
	112	
	113	
	114	
	115	
	116	
	117	
	118	
	119	
	120	
	121	
	122	
	123	
	124	
	125	
	126	
	127	
	128	
	129	
	130	
	131	
	132	
	133	
	134	
	135	
	136	
	137	
	138	
	139	
	140	
	141	
	142	
	143	
	144	
	145	
	146	
	147	
	148	
	149	
	150	

Image

1745

@PFDesktop\::ODMA/MHODMA/HBSR05;iManage;445243;1
NSP/bsk
01/09/04

PATENT APPLICATION
DOCKET NO.: 3243.1001-001

OIPE JC10 JAN 20 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:	Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai
Application No.:	10/073,674
Group Art Unit:	1745
Filed:	February 11, 2002
Examiner:	Not assigned
Confirmation No.:	4577
Title:	Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries

CERTIFICATE OF MAILING OR TRANSMISSION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or is being facsimile transmitted to the United States Patent and Trademark Office on:

Jan. 14, 2004 — Betsy S. Kirschner
Date — Signature

Betsy S. Kirschner
Typed or printed name of person signing certificate

SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This Information Disclosure Statement is submitted:

[ ] under 37 CFR 1.129(a), or
(First/Second submission after Final Rejection)

[X] under 37 CFR 1.97(b), or
(Within any one of the following time periods: three months of filing national application (other than a CPA) or date of entry of the national stage in an international application; or before the mailing date of a first office action on the merits in a non-provisional application, including a CPA, or a Request for Continued Examination).

[ ] under 37 CFR 1.97(c) together with either:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, or

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(After the 37 CFR 1.97(b) time period, but before final action or notice of allowance, whichever occurs first)

[ ] under 37 CFR 1.97(d) together with:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, and

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(Filed after final action or notice of allowance, whichever occurs first, but on or before payment of the issue fee)

[ ] under 37 CFR 1.97(i):
Applicant requests that the IDS and cited reference(s) be placed in the application filewrapper.
(Filed after payment of issue fee)

Statement Under 37 CFR 1.97(e)

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; or

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Statement Under 37 CFR 1.704(d) (Patent Term Adjustment)
Applies to original applications (other than design) filed on or after May 29, 2000

[ ] Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart application and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[xX] Enclosed herewith is form PTO-1449:

[X] Copies of the cited references, AP2-AQ2 and AL3-AO3, are enclosed.

[ ] Since this application was filed after June 30, 2003, copies of issued U.S. patents and published U.S. applications are not required and are not being provided.

[ ] Copies of the cited references are enclosed except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed. [The earlier application contains copies of the cited references.]

[X] The listed references were cited in the enclosed International Search Report in a counterpart foreign application.

[X] The "concise explanation" requirement (non-English references) for references AP2-AO4 under 37 CFR 1.98(a)(3) is satisfied by:

[ ] the explanation provided on the attached sheet.

[ ] the explanation provided in the Specification.

[ ] submission of the enclosed International Search Report.

[ ] submission of the enclosed English-language version of a foreign Search Report and/or foreign Office Action.

[X] the enclosed English language abstracts.

[ ] Applicant requests that the following non-published pending applications be considered:

Examiner's Initials

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ _____

Examiner Date

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed.

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed, except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed.

The Examiner is requested to return a copy of the above list of pending applications indicating which references were considered with the next office communication.

It is requested that the information disclosed herein be made of record in this application.

Method of payment:

[ ] A check for the fee noted above is enclosed, or the fee has been included in the check with the accompanying Reply. A copy of this Statement is enclosed.

[ ] Please charge Deposit Account 08-0380 in the amount of $[ ]. A copy of this Statement is enclosed.

[X] Please charge any deficiency in fees and credit any overpayment to Deposit Account 08-0380.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By_____

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133

Dated: 1/14/04

PTO-1449 REPRODUCED	ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION	3243.1001-001	10/073,674
(January 9, 2004)	FIRST NAMED INVENTOR: Christina Lampe-Onnerud	FILING DATE: 02/11/2003
(Use several sheets if necessary)	EXAMINER: Not yet known	CONFIRMATION NO.: 4577 / GROUP: 1745

OIPE JC10 JAN 20 2004 PATENT & TRADEMARK OFFICE

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER Country Code-Number-Kind Code (if known)	DATE MM-DD-YYYY	NAME OF PATENTEE OR APPLICANT OF CITED DOCUMENT	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AP2	JP 2000 149950 A	05/30/2003	Japan Storage Battery Co Ltd		X
	AQ2	JP 11 067209 A	03/09/1999	Sanyo Electric Co Ltd		X
	AL3	JP 2000 195517 A	07/14/2000	Japan Storage Battery Co Ltd		X
	AM3	JP 10 236826 A	09/08/1998	Sakai Chem Ind Co Ltd		X
	AN3	JP 09 055210 A	02/25/1997	Sony Corp		X
	AO3	JP 2001 143708 A	05/25/2001	Japan Storage Battery Co Ltd		X

EXAMINER	DATE CONSIDERED

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000149950
PUBLICATION DATE : 30-05-00

APPLICATION DATE : 17-11-98
APPLICATION NUMBER : 10326431

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : KITANO SHINYA;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a discharge characteristic at high capacity and a high rate by covering each particle surface of a high-capacity positive electrode active material with magnesium-containing cobalt acid lithium that is excellent in electron conductivity and has a single layer structure.

SOLUTION: Each particle surface of LiNi1-y-zCoyMzO2 ($0 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.15$, M is a metal excluding Co and Ni) is provided with a positive electrode active material covered with magnesium containing cobalt acid lithium having a single layer structure. A coprecipitation method is used for the synthesis of the positive electrode active material, and an aqueous solution in which nickel nitrate and cobalt nitrate are dissolved is kept at 30°C, a sodium hydroxide aqueous solution is dripped into it, and hydroxides of nickel and cobalt are produced by coprecipitating them. Then, the positive electrode active material is synthesized by adding water to the nickel-cobalt hydroxide to form a dispersed solution, by dripping a sodium hydroxide aqueous solution and an aqueous solution in which cobalt nitrate and magnesium nitrate are dissolved into it, and by depositing a magnesium-cobalt hydroxide on the surface of the nickel-cobalt hydroxide.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－149950
（P2000－149950A）
(43)公開日　平成12年５月30日(2000.5.30)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		５Ｈ００３
4/02		4/02	Ｃ	５Ｈ０１４
10/40		10/40	Ｚ	５Ｈ０２９

審査請求　未請求　請求項の数１　ＯＬ　（全　５　頁）

(21)出願番号　特願平10－326431

(22)出願日　平成10年11月17日(1998.11.17)

(71)出願人　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地

(72)発明者　北野　真也
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内

Ｆターム(参考)　5H003 AA01 AA02 BB05 BC01 BC05 BD00 BD03
5H014 AA02 EE10 HH00
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL12 AM05 AM07 DJ16 DJ17 HJ02

(54)【発明の名称】　非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】　高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】　本発明になる非水電解質二次電池は、$LiNi_{1-x-z}Co_xM_zO_2$（$0 \leqq x \leqq 0.25$、$0 < z 0.15$、MはCo,Ni以外の金属）の粒子表面が単層構造の$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$（$0.01 \leqq x < 0.1$）で被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする。

JSDOCID: <JP2000149950A . J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 198

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（$0 \leqq y \leqq 0.25$、$0 \leqq z \leqq 0.15$、MはCo,Ni以外の金属）の粒子表面が単層構造の$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$（$0.01 \leqq x < 0.1$）で被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。

【0003】これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料やスズ酸化物などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この非水電解質二次電池、特に正極活物質としてリチウムニッケル系複合酸化物を使用する電池では、リチウムコバルト系複合酸化物使用する電池に比べ高容量化が期待できる。しかしながら、放電末期において分極による電圧降下が著しく大きいため、ハイレート放電時の特性が劣るといった問題がある。そこで、本発明の目的とするところは、高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質二次電池は、$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（$0 \leqq y \leqq 0.25$、$0 \leqq z \leqq 0.15$、MはCo,Ni以外の金属）の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、好適な一実施の形態を用いて本発明を説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下に限定されるものでないことはいうまでもない。本発明になる非水電解質二次電池は、$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（$0 \leqq y \leqq 0.25$、$0 \leqq z \leqq 0.15$、MはCo,Ni以外の金属）の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とするものであり、高容量の$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$正極活物質の粒子表面を電子導電性に優れた単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$）で被覆することにより、正極活物質の電子伝導度を向上することができる。その結果、活物質の粒子間の抵抗を小さくすることができ、ハイレート時の放電特性を改善することができる。表1に単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$）のMgの組成比（x）と、電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20サイクル後)との関係を示す。これらの電気化学的特性については、3端子ガラスセルを用いて測定を行なった。正極を製作するにあたっては、正極材料にマグネシウム含有コバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$：ただし、Xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15）を使用し、このマグネシウム含有コバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$：ただし、Xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15）の粉末88重量部と、導電助剤であるカーボンブラック7重量部と、結着材であるポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン溶液を適宜加えながら混練してスラリーを作製した。そして、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で真空乾燥させてそれぞれの正極を作製した。上記で作製した正極を作用極に用い、リチウム金属電極を対極と参照極とに用いた。電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1の体積比で混合させた混合溶媒に六フッ化燐酸リチウム$LiPF_6$を1mol/lの割合で溶解させた溶媒を用いた。充放電試験は、上記で作製した3端子ガラスセルを用いてそれぞれについて行った。充電電流は、0.5mA/cm²とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、0.5mA/cm²の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことによって行なった。電子伝導度測定用試料は、上記で合成した$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$を4mm×5mm×20mmの角柱に加圧成形後、800℃で12時間焼結させた後、金ペーストを両端に塗布後、ペーストを乾燥固化させてそれぞれ製作した。電子伝導度測定は、二端子法によりドライ雰囲気(露点－60℃以下)下で直流法を用いて測定を行なった。

【0007】

【表1】

SDOCID: <JP2000149950A__J_>

X	電子伝導度	放電容量	容量劣化率 (20サイクル後)
0	1.9×10^{-4}	147	10.5
0.01	9.7×10^{-2}	149	9.6
0.03	1.0×10^{-1}	143	10.1
0.05	1.1×10^{-1}	140	11.3
0.10	5.3×10^{-2}	134	14.2
0.15	4.1×10^{-3}	129	15.5

【０００８】表１より、被覆するマグネシウム含有リチウムコバルト酸のMgの組成比Ｘが、原子比で０．０１以上０．１未満、より好ましくは０．０１以上０．０３以下とするのが望ましいことがわかった。この範囲であれば電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20サイクル後)の全てにおいて良好な性能を示すことが明らかである。次に、本発明になる正極活物質を合成した。すなわち、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$で被覆した$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の合成には、共沈法を用いて行なった。まず、0.8mol/lの硝酸ニッケルと0.2mol/lの硝酸コバルトを溶解させた水溶液を３０℃に保ち、水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10～13として、ニッケルとコバルトの水酸化物（$Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$）を共沈させ生成した。次に、この2mol/lのニッケルーコバルト水酸化物に水を加え分散液とし、この分散液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10～13に保ちながら、この分散液に0.99mol/lの硝酸コバルトと0.01mol/lの硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液を滴下し、ニッケルーコバルト水酸化物の表面にマグネシウムーコバルト水酸化物を析出させて、マグネシウムーコバルト水酸化物で被覆されたニッケルーコバルト水酸化物を合成した。このとき、硝酸コバルトと硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液の滴下量は、分散液に加えたニッケルーコバルト水酸化物のモル数に対して1モル%となるようにした。ここで、水酸化物の組成は、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム溶液の濃度を調整することにより調整することができ、また、被覆量は、硝酸コバルトーマグネシウム水溶液の滴下量を調整することにより調整することができる。次に、合成した水酸化物を水洗、乾燥を行なった後、このマグネシウムーコバルト水酸化物で被覆されたニッケルーコバルト水酸化物に水酸化リチウムをマグネシウムーコバルト水酸化物で被覆されたニッケルーコバルト水酸化物1モルに対し水酸化リチウムが1モルになるように混合し、酸素や空気などの酸化雰囲気中、600～900℃で24時間焼成することにより、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$で被覆した$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$を合成した。なお、第三元素のMを添加した$LiNi_{1-y-z}Co_zM_yO_2$を合成する場合は、ニッケルーコバルト水酸化物を合成する際に第三元素のMを添加することにより合成することができる。上記の共沈法により合成した、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$で被覆した$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$について電子伝導度とハイレート時の放電容量および充放電特性について上記と同様の方法で測定を行なった。また、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$で被覆した$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$について、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$の被覆量が$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$：$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$のモル比で5：95、10：90、20：80、30：70、40：60、50：50としたものを上記同様の手法にて調整し、同様の試験を行った。この結果を表2に示す。なお、充電電流は0.5mA/cm²とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、5mA/cm²の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことによって行なった。

【０００９】

【表２】

被覆層のモル比	電子伝導度 (S/cm)	5.0mA/cm^{2}での放電容量 (mAh/g)	容量劣化率(%) (20サイクル後)
0：100	3.4×10^{-4}	154	9.8
1：99	5.6×10^{-3}	159	9.1
5：95	3.7×10^{-2}	162	8.1
10：90	7.3×10^{-2}	166	7.4
20：80	8.4×10^{-2}	161	7.6
30：70	9.1×10^{-2}	157	8.3
40：60	9.3×10^{-2}	154	8.5
50：50	9.5×10^{-2}	145	9.2

【００１０】表２より、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$で被覆することにより、電子伝導度が向上することがわかった。また、被覆層のモル比が５％までは放電容量が増加しているが、被覆層のモル比を更に増やすと放電容量は減少している。これは、容量の小さい$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$の割合が増えるためである。また、被覆層の割合が増えるにしたがい、ハイレートでの放電特性が向上することが明らかとなった。一方、サイクル特性は、被覆層のモル比が５から２０％の範囲で良好な特性を示している。以上のように、$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$の被覆量は$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$に対してモル比で１％～４０％の範囲とすることにより、優れた効果を得ることができる。より好ましくは５％～２０％にするのがよい。なお、被覆方法としては上記の方法に限定されることなく公知の方法が使用できる。また、$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（０≦ｙ≦０．２５、０≦ｚ≦０．１５、MはCo,Ni以外の金属）の第三元素であるMとしては、ニッケルーコバルト水酸化物と共沈することのできる金属であれば特に限定されないが、より好ましくは、Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Cr、Cuが良い。また、$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（０≦ｙ≦０．２５、０≦ｚ≦０．１５、MはCo,Ni以外の金属）及び$LiCo_{1-x}Mg_xO_2$（０．０１≦ｘ＜０．１）において、示した組成においては上記と同様の結果が得られる。加えて、$LiNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$（０．１５≦ｙ≦０．２５、０≦ｚ≦０．１５、MはCo,Ni以外の金属）の粒子としては一次、二次粒子どちらであってもよいが、好ましくは一次粒子のほうがよい。加えて、本発明にかかる正極活物質は電子電導性に優れるため、従来正極合剤層に含有するアセチレンブラックや金属粒子等の導伝助剤量を減らすことができる。この減少分を正極活物質に置き換えればさらなる高容量化が可能である。電池の形状としては、角形、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよいし、電池の構造、正極や負極の構造、構成についても限定されるものではない。本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータ、有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。むろん、イオン導電性の固体電解質であれば非水電解液は不要な構成となる。さらに、セパレータあるいはセパレータとしての有機又は無機固体電解質、並びに非水電解液、電解質塩等は、いずれも公知のものの使用が可能である。

【００１１】さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来リチウム電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果が得られる。例えば溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に１，２－ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものが用いることができる。

【００１２】本発明において、非水電解質リチウムイオン二次電池に適用する場合、負極のホスト物質はリチウムイオンを吸蔵、放出できるものであればいかなるものでもかまわないし、たとえば、コークス、カーボン、アモルファスカーボン、SnO、SnO_2、$Sn_{1-x}M_xO$（M＝Hg，P，B，Si，Ge又はSb，ただし$0\leqq X<1$）、$Sn_{1-x}M_xO_2$（M＝Hg，P，B，Si，Ge又はSb，ただし$0\leqq X<1$）、$Sn_3O_2(OH)_2$、$Sn_{3-x}M_xO_2(OH)_2$（M＝Mg，P，B，Si，Ge，Sb，As又はMn，ただし$0\leqq X<3$）、$LiSiO_2$、SiO_2又は$LiSnO_2$の中から選ばれ

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 201

る1種又は2種以上であることを例示することができる。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。よって、本発明の工業的価値は極めて高い。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 202

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11067209
PUBLICATION DATE : 09-03-99

APPLICATION DATE : 27-08-97
APPLICATION NUMBER : 09247779

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent charge/discharge cycle characteristics and high storage characteristics by arranging a positive electrode using composite particles comprising a base particle and its covering layer as a positive electrode active material, a negative electrode using a material capable of electrochemically absorbing/releasing lithium ions or a lithium metal as a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte, and forming the base particle and the covering layer each with the specified composite oxide.

SOLUTION: A base particle is a composite oxide represented by formula, $Li_aCo_bMn_cM^1_dNi_{1-(b+c+d)}$, [wherein M^1 is at least one element selected from the group comprising B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, $0<a<1.2$, $0.1\leq b<0.5$, $0.05\leq c<0.4$, $0\leq d<0.4$, $0.15\leq b+c+d<0.7$]. The covering layer is a composite oxide represented by formula, $Li_eCo_{1-f}M^2_fO_2$, [wherein M^2 is at least one element selected from the group comprising Mn, B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, $0<e<1.2$, $0\leq f<0.5$].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－67209

(43)公開日　平成11年(1999)３月９日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ		
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		
4/02		4/02		Ｃ
10/40		10/40		Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数３　ＦＤ　（全　６　頁）

(21)出願番号　特願平9－247779

(22)出願日　平成９年(1997)８月27日

(71)出願人　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(72)発明者　砂川　拓也
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　大下　竜司
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　渡辺　浩志
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(74)代理人　弁理士　松尾　智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リチウム二次電池

(57)【要約】
【課題解決手段】充放電に対する構造安定性が良い特定の組成の複合酸化物(i)からなる基体粒子（Ａ）と、当該基体粒子（Ａ）の表面を被覆する充電状態での保存特性を向上させる複合酸化物(ii)からなる被覆層（Ｂ）とからなる複合体粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備える。
【効果】充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池が提供される。

SDOCID: <JP_411067209A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 204

【特許請求の範囲】
【請求項1】基体粒子（A）と当該基体粒子（A）を被覆する被覆層（B）とからなる複合体粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記基体粒子（A）が、式$Li_a Co_b Mn_c M^1_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$〔但し、$M^1$はB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、$0<a<1.2$、$0.1\leqq b<0.5$、$0.05\leqq c<0.4$、$0\leqq d<0.4$、$0.15\leqq b+c+d<0.7$である。〕で表される複合酸化物（i)からなり、前記被覆層（B）が、式$Li_e Co_{1-f} M^2_f O_2$〔但し、M^2はMn、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、$0<e<1.2$、$0\leqq f<0.5$である。〕で表される複合酸化物（ii）からなることを特徴とするリチウム二次電池。
【請求項2】前記被覆層（B）が、式$Li_x CoO_2$〔但し、$0<x<1.2$である。〕で表される複合酸化物からなる請求項1記載のリチウム二次電池。
【請求項3】前記被覆層（B）の厚みが、2μm以下である請求項1記載のリチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明が属する技術分野】本発明は、正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。
【0002】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、高エネルギー密度型のリチウム二次電池の正極活物質として、高い放電電位を有するリチウムと遷移元素との複合酸化物が注目されている。
【0003】例えば、リチウムと遷移元素の複合酸化物として、$LiCoO_2$（コバルト酸リチウム）又は$LiNiO_2$（ニッケル酸リチウム）を使用すれば、放電電圧が4V級の高エネルギー密度電池を得ることが可能である。$LiCoO_2$は、3.8～3.9V（vs. Li/Li^+）という特に高い放電電位を有することから、既に実用されている正極活物質である。
【0004】しかしながら、$LiCoO_2$は、コバルト原料が資源的に稀少で高価であるため、高価である。このため、比較的安価なニッケル原料を用いて作製することができ、$LiCoO_2$の放電電位に近い3.6V（vs. Li/Li^+）程度の放電電位を有する$LiNiO_2$が見直されつつある。
【0005】しかしながら、$LiNiO_2$には、充放電時のリチウムイオンの脱離・挿入に伴い結晶構造が崩壊し易いことに起因して、充放電を繰り返すと短サイクル性に放電容量が減少するという問題がある。
【0006】$LiNiO_2$が有する上記の問題を解決するべく、最近、式$Li_x Mn_y Co_z Ni_{1-(y+z)} O_2$（但し、$0.9<x\leqq 1.2$、$0.9<x\leqq 1.2$、$0.0<y<0.5$、$0.0\leqq z<0.5$、$0<y+z\leqq 0.5$である。）で表される複合酸化物を正極活物質として使用することが提案されている（特開平8－37007号公報参照）。$LiNiO_2$中のニッケル原子の一部をコバルト原子及びマンガン原子で置換することにより、充放電サイクル特性の向上を企図したものである。
【0007】しかしながら、本発明者らが検討した結果、この複合酸化物を正極活物質として使用した電池には、充電状態で保存すると、放電容量が大きく低下するという問題があることが分かった。これは、保存中に、電解液が正極活物質中のニッケルの触媒作用により正極の表面で分解するためと考えられる。
【0008】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。
【0009】
【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、基体粒子（A）と当該基体粒子（A）の表面を被覆する被覆層（B）とからなる複合体粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備え、前記基体粒子（A）が、式$Li_a Co_b Mn_c M^1_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$〔但し、$M^1$はB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、$0<a<1.2$、$0.1\leqq b<0.5$、$0.05\leqq c<0.4$、$0\leqq d<0.4$、$0.15\leqq b+c+d<0.7$である。〕で表される複合酸化物（i)からなり、前記被覆層（B）が、式$Li_e Co_{1-f} M^2_f O_2$〔但し、M^2はMn、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、$0<e<1.2$、$0\leqq f<0.5$である。〕で表される複合酸化物（ii）からなる。
【0010】被覆層（B）としては、式$Li_x CoO_2$〔但し、$0<x<1.2$である。〕で表される複合酸化物からなる被覆層が、充電保存特性を向上させる上で最も好ましい。
【0011】被覆層（B）の厚みは、2μm以下が好ましい。被覆層（B）の厚みが2μmを越えると、充放電

VSDOCID: <JP_411067209A_.J_>
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 205

サイクル特性が低下する。

【0012】本発明電池における負極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を有する。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；リチウムーアルミニウム合金、リチウムーマグネシウム合金、リチウムーインジウム合金、リチウムー鉛合金、リチウムータリウム合金、リチウムー鉛合金、リチウムービスマス合金等のリチウム合金；及び錫、チタン、鉄、モリブデン、ニオブ、バナジウム及び亜鉛の一種又は二種以上を含む、金属酸化物及び金属硫化物が例示される。

【0013】本発明電池における非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、1，2ージメトキシエタン（DME）、1，2ージエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。また、非水電解質の溶質（電解質塩）としては、$LiPF_6$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LICIO_4$が例示される。液状の非水電解質に代えて、ゲル状非水電解質又は固体電解質を用いることも可能である。

【0014】本発明電池の正極は、特定の組成の複合酸化物（i)からなる基体粒子（A）と、当該基体粒子（A）の表面を被覆する別の組成の複合酸化物（ii）からなる被覆層（B）とからなる複合体粒子を正極活物質として有する。基体粒子（A）により、良好な充放電サイクル特性が得られるとともに、被覆層（B）を基体粒子（A）の上に形成したことにより、良好な充電保存特性が得られる。良好な充放電サイクル特性が得られるのは、基体粒子（A）を構成する複合酸化物（i)が充放電サイクルにおいて安定な複合酸化物であるからである。また、良好な充電保存特性が得られるのは、被覆層（B）を構成するニッケルを含まない複合酸化物(ii)には、リチウム・ニッケル系複合酸化物の如く電解液の分解を促進する触媒作用が無いためと考えられる。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1～6）下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いて扁平形のリチウム二次電池A1～A6（本発明電池）を作製した。正極と負極の容量比を1：1．1とした。セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0017】〔正極の作製〕乳鉢中にて、LiOHと、$Ni(OH)_2$と、$Co(OH)_2$と、Mn_2O_3と、$Al(OH)_3$とを、Li：Ni：Co：Mn：Alの原子比換算1．0：0．6：0．2：0．1：0．1で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間加熱処理して、式$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$で表される複合酸化物（i)を得た。次いで、これらの複合酸化物（i)を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径（頻度曲線上の頻度50%における粒径）が約10μmの2種の基体粒子（A）用粉末を得た。

【0018】また、乳鉢中にて、LiOHと$CoCO_3$とを、Li：Coの原子比換算1．0：1．0（実施例1、4～6）又はLiOHと$CoCO_3$とMn_2O_3とを、Li：Co：Mnの原子比換算1．0：0．9：0．1（実施例2）又は1．0：0．6：0．4（実施例3）で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間加熱処理して、式$LiCoO_2$（実施例1、4～6）、式$LiCo_{0.9}Mn_{0.1}O_2$（実施例2）又は式$LiCo_{0.6}Mn_{0.4}O_2$（実施例3）で表される3種の複合酸化物（ii）を得た。次いで、これらの複合酸化物（ii）を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約0．1μmの3種の被覆層（B）用粉末を得た。

【0019】上記の基体粒子（A）用粉末と被覆層（B）用粉末とを、石川式らいかい乳鉢中で、モル比10：1（実施例1～3）、モル比10：0．5（実施例4）、モル比10：3（実施例5）又はモル比10：5（実施例6）で混合し、500°Cで2時間加熱処理した後、篩にて粒径2μm以下の粒子を除去して、基体粒子（A）と当該基体粒子（A）を被覆する被覆層（B）とからなる複合体粒子からなる正極活物質粉末を得た。これらの正極活物質粉末のメジアン径及び被覆層の厚みを、樹脂に封入した粒子を研磨して断面を得、この断面について、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）及び電子プローブ微小分析法（EPMA；Electron Probe Microanalyser）を用いて求めた。5個の粒子について、各粒子の断面の任意に選んだ3点での被覆層の厚みを計測し、各粒子についてのそれら3箇所の被覆層の厚みの平均値t_1、t_2、t_3、t_4、t_5を算出し、これらの平均値t_1～t_5の平均値tを算出して、これを被覆層の厚みとした。

【0020】上記の各正極活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90：6：4で混練し、2トン/cm^2の圧力で直径20mmの円盤状に加圧成型した後、250°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0021】〔負極の作製〕リチウム・アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて、負極

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 206

ISDOCID: <JP_411067209A__J_>

を作製した。

【0022】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に、$LiPF_6$を1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0023】（比較例1）乳鉢中にて、LiOHと$CoCO_3$とMn_2O_3とを、Li：Co：Mnの原子比換算1.0：0.5：0.5で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間加熱処理して、式$LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$で表される複合酸化物を得た。次いで、この複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約0.1μmの被覆層（B）用粉末を得た。正極の作製において、この被覆層（B）用粉末を、式$LiCoO_2$で表される複合酸化物（ii）からなる被覆層（B）用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0024】（比較例2）正極の作製において、式$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$で表される複合酸化物（i）からなる基体粒子（A）用粉末を、そのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を作製した。

【0025】（比較例3）乳鉢中にて、LiOHと$Ni(OH)_2$とを、Li：Niの原子比換算1.0：1.0で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間加熱処理して、式$LiNiO_2$で表される複合酸化物を得た。次いで、この複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約10μmの基体粒子（A）用粉末を得た。正極の作製において、この基体粒子（A）用粉末を、式$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$で表される複合酸化物（i）からなる基体粒子（A）用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B3を作製した。

【0026】（比較例4）正極の作製において、比較例3で作製した式$LiNiO_2$で表される複合酸化物からなる基体粒子（A）用粉末を、そのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B4を作製した。

【0027】〈各電池の充放電サイクル特性及び充電保存特性〉各電池について、0.5mA／cm^2で4.25Vまで充電した後、0.5mA／cm^2で2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。充放電サイクル特性は、放電容量が1サイクル目の放電容量の90%未満になる充放電サイクル（回）で評価した。また、各電池を、0.5mA／cm^2で4.25Vまで充電し、60°Cで10日間保存した後、0.5mA／cm^2で2.75Vまで放電して、各電池の充電保存特性を調べた。充電保存特性は、保存しない場合の放電容量に対する保存した場合の放電容量の比率、すなわち容量残存率（%）で評価した。結果を表1に示す。表1には、各電池に使用した正極活物質の基体粒子及び被覆層の組成並びに被覆層の厚みも示してある。

【0028】

【表1】

電池	複合酸化物(i)の組成（原子比）					複合酸化物(ii)の組成（原子比）			被覆層の厚み（μm）	充放電サイクル（回）	容量残存率（%）
	Li	Ni	Co	Mn	Al	Li	Co	Mn			
A1	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	0.6	210	95.2
A2	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.9	0.1	0.5	205	91.2
A3	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.6	0.4	0.6	201	90.3
A4	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	0.1	207	94.8
A5	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	1.9	199	95.1
A6	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	2.5	184	95.8
B1	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.5	0.5	0.5	172	90.8
B2	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	被覆せず			———	191	85.5
B3	1.0	1.0	———			1.0	1.0	—	0.6	15	95.0
B4	1.0	1.0	———			被覆せず			———	12	86.0

【0029】本発明電池A1と比較電池B3の比較から、基体粒子として、$LiNiO_2$に代えてニッケル原子の一部をコバルト原子などの他の元素で置換することにより充放電サイクル特性が向上することが分かる。本発明電池A1と比較電池B2の比較から、基体粒子（A）の表面を被覆層（B）で被覆することにより、充電保存特性が大きく向上することが分かる。本発明電池A1～A6と比較電池B1の比較から、被覆層を形成する複合酸化物中のコバルト原子の50%以上をマンガン原子で置換すると、充放電サイクル特性が低下することが分かる。これは、置換量が多くなり過ぎると、$LiCoO_2$の結晶構造が大きく変化して構造安定性が低下し

NSDOCID: <JP_411067209A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 207

てしまうためと推察される。本発明電池A1、A4～A6と本発明電池A2，A3の比較から、充電保存特性を向上させる上で、被覆層（B）を形成する複合酸化物(ii)としては、$LiCoO_2$が最も好ましいことが分かる。本発明電池A1，A4，A5と本発明電池A6の比較から、被覆層（B）の厚みが2μmを越えると充放電サイクル特性が低下するので、被覆層（B）の厚みは2μm以下が好ましいことが分かる。

【0030】（実施例7～16）乳鉢中にて、LiOHと$CoCO_3$と元素M（MはB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga又はW）の酸化物又は水酸化物とを、Li：Co：Mの原子比換算1．0：0．9：0．1で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間加熱処理して、式$LiCo_{0.9}M_{0.1}O_2$で表される複合酸化物(ii)を得た。次いで、これらの複合酸化物(ii)を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約0．1μmの10種の被覆層（B）用粉末を得た。正極の作製において、これらの各被覆層（B）用粉末を、式$LiCoO_2$表される複合酸化物(ii)からなる被覆層（B）用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A7～A16を作製した。

【0031】次いで、これらの各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験及び充電保存特性試験を行い、各電池の充放電サイクル特性及び充電保存特性を調べた。結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

電池	複合酸化物(ii)の組成（原子比）			M原料	充放電サイクル（回）	容量残存率（%）
	Li	Co	M			
A7	1.0	0.9	0.1	B_2O_3	203	90．5
A8	1.0	0.9	0.1	$Al(OH)_3$	200	91．3
A9	1.0	0.9	0.1	SiO	201	90．2
A10	1.0	0.9	0.1	$Fe(OH)_3$	197	90．7
A11	1.0	0.9	0.1	V_2O_5	205	90．7
A12	1.0	0.9	0.1	CrO_3	200	91．0
A13	1.0	0.9	0.1	$Cu(OH)_2$	196	91．7
A14	1.0	0.9	0.1	ZnO	199	90．1
A15	1.0	0.9	0.1	Ga_2O_3	197	91．9
A16	1.0	0.9	0.1	WO_2	203	90．5

【0033】表2より、被覆層（B）を構成する複合酸化物（ii）中のコバルト原子の置換元素として、Mn以外に、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWを使用することが可能なことが分かる。これらの置換元素についても、被覆層を形成する複合酸化物中のコバルト原子の50%以上を他の元素で置換すると、充放電サイクル特性が低下することを、別途確認した。

【0034】上記の実施例では、正極活物質を作製する際の原料として、酸化物又は水酸化物を使用したが、$LiNO_3$、$Ni(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$、$Mn(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、$Fe(NO_3)_3$、$Cr(NO_3)_3$、$Cu(NO_3)_2$、$Zn(NO_3)_2$、$Ga(NO_3)_3$等の硝酸塩、Li_2CO_3、$NiCO_3$、$CoCO_3$、$MnCO_3$、$CuCO_3$、$ZnCO_3$等の炭酸塩、Li_2SO_4、$NiSO_4$、$CoSO_4$、$MnSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、$Cr_2(SO_4)_3$、$CuSO_4$、$ZnSO_4$、$Ga_2(SO_4)_3$等の硫酸塩、CH_3COOLi、$Ni(CH_3COO)_2$、$Co(CH_3COO)_2$、$Mn(CH_3COO)_2$、$Mn(CH_3COO)_3$、$Fe(OH)(CH_3COO)_2$、$Cr(CH_3COO)_3$、$Cu(CH_3COO)_2$、$Zn(CH_3COO)_2$等の酢酸塩、$Li_2C_2O_4$、NiC_2O_4、CoC_2O_4、MnC_2O_4、$Al_2(C_2O_4)_3$、FeC_2O_4、CuC_2O_4、ZnC_2O_4等のシュウ酸塩などを用いてもよい。

【0035】また、上記の実施例では、混合により基体粒子（A）を被覆層（B）で被覆したが、CVD（Chemical Vapor Deposition)による堆積法、焼成による析出法、化学反応による沈殿法などを用いてもよい。

【0036】

【発明の効果】充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池が提供される。

SDOCID: <JP_411067209A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 208

フロントページの続き

(72)発明者　能間　俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号　三洋電機株式会社内

(72)発明者　西尾　晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号　三洋電機株式会社内

NSDOCID: <JP_411067209A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 209

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000195517
PUBLICATION DATE : 14-07-00

APPLICATION DATE : 28-12-98
APPLICATION NUMBER : 10372470

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : KITANO SHINYA;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent dissolution of Co from LiCoO2 particles.

SOLUTION: This battery comprises a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, and uses, as a positive electrode active material, lithium-cobalt composite oxide(LiCo1-xMxOy) particles on each surface of which a lithium-nickel-cobalt composite oxide (LiNi1-x-y, CoxMyOz) is formed as coating.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号
特開2000－195517
（P2000－195517A）
(43)公開日　平成12年７月14日(2000.7.14)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	FI		テーマコード（参考）
H01M 4/58		H01M 4/58		5H003
4/02		4/02	C	5H014
10/40		10/40	Z	5H029

審査請求　未請求　請求項の数２　ＯＬ　（全５頁）

(21)出願番号　特願平10－372470

(22)出願日　平成10年12月28日(1998.12.28)

(71)出願人　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(72)発明者　北野　真也
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
日本電池株式会社内
(74)代理人　100090608
弁理士　河▲崎▼　眞樹

Ｆターム(参考)　5H003 AA04 BB05 BC01 BC05 BD03
5H014 AA02 CC01 EE10 HH01
5H029 AJ00 AJ05 AK03 AL06 AM01
AM02 AM03 AM07 CJ22 DJ12
DJ16 HJ01

(54)【発明の名称】　リチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】　$LiCoO_2$ 粒子からのＣｏの溶出を防ぐ。
【解決手段】　正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、リチウム－ニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_{1-z-y}Co_zM_yO_z$）が皮膜として表面に形成されたリチウム－コバルト複合酸化物（$LiCo_{1-x}M_xO_y$）粒子を正極活物質として用いる。

ISDOCID: <JP2000195517A_..J.>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 211

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウムーニッケル複合酸化物またはリチウムーニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウムーニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなり、前記リチウムーニッケルコバルト複合酸化物中のニッケル元素に対するコバルト元素の割合pが、$0<p\leqq 3/7$であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質とするリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パソコン、携帯電話等様々な機器に利用されると共に、電気自動車、人工衛星等、新たな用途に向けた改良が日々加えられている注目される電池である。現在実用化されているリチウム二次電池の代表的な構成は、負極に炭素材料、正極にリチウムーコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）、電解質にエチレンカーボネート系の電解液を用いるというものであり、ここで用いられているリチウム含有コバルト酸化物は、高価で資源的にも多くはないという欠点を有してはいるものの、現存する正極材料の中では最も実用価値の高いものである。これは、例えば、$LiCoO_2$よりも理論エネルギー密度が大きい点で期待されているリチウムーニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）が、その合成が難しくまた充電状態で不安定であるのに対し、$LiCoO_2$は、その合成が容易でありまた充電状態においても比較的安定しているためであり、また、$LiCoO_2$に比べ資源的に豊富であり価格も安くできる点で期待されているリチウムーマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$）が、そのくり返し利用特性が悪いのに対し、$LiCoO_2$のくり返し利用特性が良いためであり、また、$LiNiO_2$の欠点を改善するために開発されたリチウムーニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_{1-x}Co_xO_2$）といったようなものも、未だ十分にその特性が改善されておらず、$LiCoO_2$に取って代わる程の材料がこれまでのところ開発されていないためである。

【0003】

【発明が解決しようととする課題】上記のように、$LiCoO_2$は現存する正極材料の中では最も実用価値の高い材料ではあるが、その実使用における性能にはまだまだ改善すべき余地を残している。その一つに、くり返し使用後や高温での使用後の正極容量の減少という問題がある。

【0004】すなわち、$LiCoO_2$を正極活物質とするリチウム二次電池は、長期間の使用によりその電池容量が低下し、また、60℃といった高温状態での使用によりその電池容量が低下する。この容量低下には、様々な要因が関係しているのであるが、その一つの要因として正極の可逆容量の低下がある。

【0005】そこで、この正極可逆容量の低下の原因を調べるために、容量の低下した電池の電解液成分および負極成分を分析したところ、電解液中にコバルトが溶解して負極上にCoが析出していることが分かり、これまでに考えられていた充電放電のくり返しに伴う$LiCoO_2$の膨張・収縮による$LiCoO_2$粒子間の接触状態のゆるみ等による正極導電性の低下に加え、Coの溶出による$LiCoO_2$粒子そのものの変性が容量低下の原因となっていることがわかった。

【0006】以上に鑑み、本発明は、$LiCoO_2$粒子からのCoの溶出を防ぐことによって正極可逆容量の低下を防ぎ、これによって$LiCoO_2$を正極活物質とするリチウム二次電池の寿命性能を向上させることのできるリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウムーニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなることを特徴とするものである。

【0008】リチウムーニッケルコバルト複合酸化物は、リチウムーコバルト複合酸化物に比べて非水電解液への溶解反応が生じ難く、リチウムーコバルト複合酸化物粒子表面に皮膜として形成されることによってリチウムーコバルト複合酸化物中のCoの溶解が防がれ、また、リチウムーニッケルコバルト複合酸化物自身も活物質として作用するため正極の容量密度を低下させることもない。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、電解液に対して安定で、かつそれ自身も活物質として作用するリチウムーニッケルコバルト複合酸化物をリチウムーコバルト複合酸化物粒子表面に皮膜として形成し、これによってリチウムーコバルト複合酸化物粒子からのCoの溶出を防ぐと共に、皮膜形成による容量低下も防ごうというものである。リチウムーコバルト複合酸化物は、一般式$LiCo_{1-x}M_xO_2$で表されるものを含み、xが0でない場

NSDOCID: <JP2000195517A__J_>

合も、基本的には$LiCoO_2$で表わされるリチウムーコバルト複合酸化物と同じ構造を有するものであって、その性能を向上させるための種々の添加物元素Mが加えられたものである。Mとしては、例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, B, Mg, Si, Ce, Sn, Zr, Sb, Nb, Ru, Pb, Hf, Ta, La, Pr, Nd, Yから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることができ、その量は、$x<0.25$となるのが好ましい。また、yの値はほぼ2であるが、結晶の状態によりこの値の前後で変化し、$1.8 \leqq y < 2.3$となるのが好ましい。リチウムーニッケルコバルト複合酸化物は、一般式$LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$で表わされるものを含み、yが0でない場合も、基本的には$LiNi_{1-x}Co_xO_2$で表わされるリチウムーニッケルコバルト複合酸化物と同じ構造を有するものであって、その性能を向上させるための種々の添加物元素Mが加えられたものである。Mとしては、例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Cu, Zn, Mo, Bi, B, Mg, Si, Zr, Nb, Ru, Ta, Naから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることができ、その量は、$y<0.25$となるのが好ましい。また、zの値はほぼ2であるが、結晶の状態によりこの値の前後で変化し、$1.8 \leqq z < 2.3$となるのが好ましい。

【0010】リチウムーニッケルコバルト複合酸化物皮膜は、いわゆる溶出防止層の役割をするものであるから、厚く形成する必要はなく、また、できるだけCoの溶出を少なくするために、コバルトの量はニッケルの量よりも少なくする必要が有り、より好ましくはニッケル元素に対するコバルト元素の割合pが、$p \leqq 3/7$となるようにするのが良い。また、コバルト元素の含有量を0としても皮膜としての効果はあるが、リチウムーニッケルコバルト複合酸化物皮膜のサイクル特性と容量密度を良好に保つために、コバルト元素は含ませるのが良い。すなわち、上記一般式$LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$において、$0<x<(0.5-y/2)$とするのが良く、さらには、$x/(1-x-y) \leqq 3/7$とするのが良い。

【0011】皮膜は、リチウムーコバルト複合酸化物粒子表面に部分的に形成されているだけでも、その度合に応じた効果があるが、表面全体を覆うように形成されているのが良い。また、皮膜の組成的構造は、単一組成構造である必要はなく、活物質粒子表面にかけて徐々に組成が変化しているような傾斜組成構造を有するものでも良い。充放電サイクルのくり返しに伴う格子間隔の変動によるリチウムーコバルト複合酸化物粒子とリチウムーニッケルコバルト複合酸化物皮膜との界面の歪みによる活物質粒子の破壊の抑制を考慮する場合、傾斜組成構造の方が好ましく、この場合には、リチウムーコバルト複合酸化物粒子界面から活物質粒子表面に向かって徐々にニッケルの含有量が増加してゆき、活物質粒子表面の組成が上記リチウムーニッケルコバルト複合酸化物の組成となっているようにするのが良い。

【0012】そして、表面がリチウムーニッケルコバルト複合酸化物で覆われたリチウムーコバルト複合酸化物粒子の製造は、例えば、リチウムーコバルト複合酸化物粉末を酸化ニッケル粉末等のニッケル含有化合物粉末と水酸化リチウム粉末等のリチウム含有化合物粉末とを混合した後これを焼成する方法、水酸化コバルト粒子表面に水酸化ニッケルを析出させ、これをリチウム含有化合物とともに焼成する方法、リチウムーコバルト複合酸化物粒子の表面をリチウムーニッケルコバルト複合酸化物微粒子で覆った後これを焼成する方法等によって行うことができる。本発明のリチウム二次電池は、上記の正極活物質を用いて作製される正極と負極と非水電解液とから構成される。

【0013】正極は、例えば、上記正極活物質にアセチレンブラックやグラファイト等の導電剤とポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の結着剤を混合して活物質合剤とし、これをペースト状にしてアルミニウム箔等の電極基体に塗布、乾燥させることによって作製することができる。負極は、金属リチウムやリチウム合金、リチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛、人造黒鉛、低結晶性炭素材料、または金属酸化物など種々のものを活物質として用いることができ、例えば、これらを上記正極同様、結着剤を用いて電極基体に塗布、乾燥させることによって作製することができる。

【0014】非水電解液は、通常の液体状のものでもゲル状のものでもよく、溶媒としては例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドなどの高誘電率溶媒にジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒を混合したものを用いることができる。

【0015】また、電解質塩としては、$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$（但し、nは各独立して1,2,3または4）などのリチウム塩を用いることができる。特に、$LiPF_6$および$LiN(CF_3SO_2)_2$は、安全性が高くかつ溶解させた電解質のイオン導電率が高いという点で、特に好ましい。

【0016】そして、例えば、上記のようにして作製される正極シートと負極シートとが、例えばポリエチレン製の微多孔膜よりなるセパレータを介して巻回され、これが電池容器に挿入された後非電解液が注入され、電池容器が封口されて電池が作製される。正極、負極の電極基体がそれぞれ電池容器に設けられた正極端子及び負極端子に接続され、ここから電流の出し入れが行われる。

【0017】

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 213

JSDOCID: <JP2000195517A_J_>

【実施例】（実施例1）炭酸リチウム（Li_2CO_3）粉末と炭酸コバルト（$CoCO_3$）粉末とを$Li/Co=1$となるように混合した後、これを空気中900℃で5時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径3.5μmの$LiCoO_2$粒子を得た。次いで、硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）と硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）の混合水溶液（$Ni/Co=4$となるような割合で混合したもの）中に水酸化ナトリウム水溶液（1mol/l）を過剰添加し、平均粒径0.1μmの水酸化ニッケルコバルト（$Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$）の沈殿物を得た。こうして得られた$LiCoO_2$粒子と$Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$粉末とLi_2CO_3粉末とを、$LiCoO_2$のCoに対するNi,Co$_{0.2}$(OH)$_2$のNi+Coのモル比が2/8となるように混合し、$LiCoO_2$粒子表面を$NiCo(OH)_2$粉末微粒子とLi_2CO_3粉末微粒子が覆うような状態とし、これを空気中750℃で5時間焼成し、$LiCoO_2$粒子表面に$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の層が形成された平均粒径3.8μmの正極活物質Aを作製した。

【0018】（実施例2）表面が$NiCo(OH)_2$粉末微粒子とLi_2CO_3粉末微粒子に覆われた$LiCoO_2$粒子の焼成条件を、空気中750℃で20時間とした以外は上記実施例1と同様にして、平均粒径3.8μmの正極活物質Bを作製した。

【0019】（比較例1）炭酸リチウム（Li_2CO_3）粉末と炭酸コバルト（$CoCO_3$）粉末とを$Li/Co=1$となるように混合した後、これを空気中900℃で5時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径3.5μmの$LiCoO_2$粒子を得、これを正極活物質Cとした。

【0020】（比較例2）硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）と硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）の混合水溶液（$Ni/Co=4$となるような割合で混合したもの）中に水酸化ナトリウム水溶液（1mol/l）を過剰添加し、水酸化ニッケルコバルト（$Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$）の沈殿物を得、これにLi_2CO_3粉末を混合し、これを空気中750℃で48時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径3.2μmの$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$である正極活物質Dを作製した。

【0021】上記各正極活物質についてそれぞれ粉末X線回折パターンの測定を行ったところ、正極活物質Cでは$LiCoO_2$の回折パターンが、正極活物質Dでは$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の回折パターンが得られ、正極活物質Aでは$LiCoO_2$の回折パターンと$LiCoO_2$の回折パターンの低角度側にこれの10分の1程度の強度の$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の回折パターンが得られ、正極活物質Bでは$LiCoO_2$の回折パターンと$LiCoO_2$の回折ピークの低角度側に幅の広がった$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の弱い回折パターンが得られた。

【0022】さらに、上記各正極活物質の約50μmの粒子の断面について、それぞれEPMAを用いて元素の分布について測定を行ったところ、正極活物質Cでは、Coのみが観測されNiは観測されなかった。正極活物質Dでは、CoとNiがほぼ均一に分布しているのが観測された。一方、正極活物質Aでは、Coは粒子全体に分布していたが、Niは粒子表面の近傍においてのみ観測された。また、正極活物質Bでは、Coは粒子全体に分布しており、Niについては、活物質Aで観測されたものよりも粒子内部までNiの分布が観測された。

【0023】このことから、正極活物質Aは表面に$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の皮膜が形成された$LiCoO_2$粒子、正極活物質Bは内部に向かってNiの割合が減少するが表面は$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$である皮膜が形成された$LiCoO_2$粒子、正極活物質Cは$LiCoO_2$粒子、正極活物質Dは$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$粒子であると判断した。

【0024】次に、上記各正極活物質を用い正極を作製した。正極は、上記活物質90重量%に対しカーボンブラックを5重量%とポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量%とを混合し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加してペーストとし、これを厚さ20μmのアルミニウム箔に均一に塗布し、乾燥させた後にロールプレスして作製した。正極活物質Aを用いたものを正極A、正極活物質Bを用いたものを正極B、正極活物質Cを用いたものを正極C、正極活物質Dを用いたものを正極Dとした。

【0025】これら正極の特性を、非水電解液中で炭素負極を対極として調べた。炭素負極としては、鱗片状人造黒鉛とPVdFとを94:6重量比で混合したものにN-メチルピロリドンを加えてペースト状にしたものを、銅箔基体に塗布・乾燥させて作製したものを用いた。また、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、$LiPF_6$を1モル/L溶かしたものを用いた。正極と負極とは十分に離したためセパレータは用いなかった。

【0026】正極特性は、非水電解液の温度を25℃と65℃の一定温度に保った状態で、2.5Vと4.2Vの間で充電と放電を100回繰り返し、初期容量密度と繰り返し後の容量密度を比較することで行った。また、繰り返し充放電を行ったあとの炭素負極上のCo元素とNi元素の含有量についても調べた。繰り返し試験後の炭素負極をDMCで洗浄したのち真空乾燥をし、炭素負極を塩酸中に入れ溶解させた。この水溶液中のCoとNiの濃度を、ICP-AES発光分析を用いて測定し、Co、Ni元素の溶解量を求めた。これらの結果を、表1および表2に示す。

【0027】

NSDOCID: <JP2000195517A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

【表1】

	初期 (mAh/g)	25°C繰り返し後 (mAh/g)	60°C繰り返し後 (mAh/g)
正極A	146	131	115
正極B	149	137	123
正極C	138	118	83
正極D	175	161	142

【表2】

	元素含有量（ppm）			
温度	25°C		60度C	
元素成分	Co	Ni	Co	Ni
正極A	0.016	0.001	0.037	0.001
正極B	0.012	0.000	0.029	0.002
正極C	0.029	0.000	0.107	0.000
正極D	0.009	0.001	0.014	0.001

【0028】初期放電容量は、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$で被覆することにより大きくなった。これは、被覆材の$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$もリチウム二次電池の正極活物質として機能し、かつ、$LiCoO_2$よりも高い放電容量を有しているためである。繰り返し使用特性は、被覆を施すことにより向上しており、その効果は高温での使用において特に顕著である。これは、負極上のCo濃度と相関関係があり、負極上のCo濃度が高くなる程、繰り返し使用特性は低下している。このことより、正極活物質より溶解したCoが、負極上に析出することによって、繰り返し使用特性が低下したと考えられる。正極活物質A、Bでは、このCo量が減少しており、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$で被覆することにより、Coの溶解が抑制されている。

【0029】また、正極活物質Aよりも顕著な傾斜構造を有している正極活物質Bの方が性能に優れていることが分かった。また、被覆量を多くすると性能は向上するが、活物質の熱安定性が低下するため、被覆量は、$LiCoO_2$と$LiNi_{1-x}Co_xO_2$の総モル数に対して$LiNi_{1-x}Co_xO_2$のモル比が1～40%が望ましい。

【0030】すなわち、表面にリチウムーニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として用いた本発明の正極では、いずれも従来のリチウムーコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として用いた正極よりもサイクル特性が向上している事がわかる。また、いわゆる傾斜構造を有している正極活物質Bを用いたものの方がサイクル特性が向上している事がわかる。さらに、本発明の正極では、従来のものに比べCoの溶出が低減されていることがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、繰り返し使用による容量低下が少なく、かつ容量密度の大きいリチウム二次電池の製造が可能となる。

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PUBLICATION NUMBER : 10236826
PUBLICATION DATE : 08-09-98

APPLICATION DATE : 25-02-97
APPLICATION NUMBER : 09084293

APPLICANT : SAKAI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : NAKAO HIROSHI;

INT.CL. : C01G 53/00 C01G 51/00 H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/36

TITLE : TWO-LAYER STRUCTURE PARTICULATE COMPOSITION AND LITHIUM ION SECONDARY CELL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve stability at high temp. without depending on the specific surface area of active particles by forming a center layer comprising lithium nickel multiple oxide and a surface layer comprising lithium cobalt multiple oxide and specifying the cobalt/(nickel + cobalt) atomic ratio from the particle surface to a specified depth.

SOLUTION: A slurry is prepared by dispersing a nickel hydroxide powder in water, and a cobalt salt soln. and a caustic alkali solution are continuously added to the slurry in the presence of ammonium ion to effect the reaction to coat the surface of nickel oxide particles with cobalt hydroxide. The obtd. particles are mixed with lithium hydroxide and calcined to obtain a particulate compsn. of a two-layer structure having 3 to 100μm average particle size. The obtd. particle has the center layer of lithium nickel multiple oxide and the surface layer of lithium cobalt multiple oxide and has 0.2 to 1 atomic ratio of cobalt/(nickel + cobalt) from the particle surface to 0.1μm depth.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平10－236826

(43)公開日　平成10年(1998)９月８日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｃ０１Ｇ　53/00		Ｃ０１Ｇ　53/00	Ａ
51/00		51/00	Ａ
Ｈ０１Ｍ　4/02		Ｈ０１Ｍ　4/02	Ｃ
4/58		4/58	
10/36		10/36	Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数５　書面　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願平9－84293

(22)出願日　平成９年(1997)２月25日

(71)出願人　000174541
堺化学工業株式会社
大阪府堺市戎之町西１丁１番23号

(72)発明者　青木　昌史
大阪府堺市戎島町５丁１番地　堺化学工業株式会社内

(72)発明者　深井　清志
大阪府堺市戎島町５丁１番地　堺化学工業株式会社内

(72)発明者　中尾　日六士
大阪府堺市戎島町５丁１番地　堺化学工業株式会社内

(74)代理人　弁理士　牧野　逸郎

(54)【発明の名称】　２層構造粒子状組成物及びリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】酸化物を構成する金属種が相互に相違するリチウム複合酸化物からなる２層構造を有する粒子状組成物であって、これを正極活物質として用いれば、高温においても安定であるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウム複合酸化物粒子状組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明による２層構造粒子状組成物は、リチウムニッケル複合酸化物からなる中心層とリチウムコバルト複合酸化物かなる表面層とを備えると共に、表面から０．１μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比が０．２～１の範囲にあることを特徴とする。

DCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 218

【特許請求の範囲】
【請求項1】リチウムニッケル複合酸化物からなる中心層とリチウムコバルト複合酸化物かなる表面層とを備えると共に、粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト、（ニッケル＋コバルト）原子比が0．2～1の範囲にある2層構造粒子状組成物。
【請求項2】中心層が一般式（I）
$Li_pNi_{1-x}A_xO_y$
（式中、Aは、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nb、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。pは0．90～1．10の範囲の数を示し、xは0～0．25の範囲の数を示し、yは1．825～2．3の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムニッケル複合酸化物からなる請求項1に記載の2層構造粒子状組成物。
【請求項3】表面層が一般式（II）
$Li_qCo_{1-a}Z_aO_b$
（式中、Zは、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。qは0．90～1．10の範囲の数を示し、aは0～0．25の範囲の数を示し、bは1．825～2．3の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムコバルト複合酸化物からなることを特徴とする請求項1に記載の2層構造粒子状組成物。
【請求項4】平均粒子径が3～100μmであり、実質的に球状である請求項1から3のいずれかに記載の2層構造粒子状組成物。
【請求項5】請求項1から4のいずれかに記載の2層構造粒子状組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池における正極活物質として好適に用いることができる2層構造粒子状組成物とそれを用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。
【0002】
【従来の技術】リチウムニッケル複合酸化物は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パソコン、PHS、携帯電話等に使用されているリチウムイオン二次電池における正極活物質として近年注目されている材料の1つである。このリチウムニッケル複合酸化物は、例えば、「超音波噴霧熱分解法による球状$LiCoO_2$微粉体の合成とリチウム二次電池用活物質への応用」（萩原隆、斉藤善彦、柳川昭明、小形信男、吉田幸吉、高島正之、米沢晋、水野泰晴、永田憲史、小川賢治、ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティー・オブ・ジャパン（Journal of the Ceramic Society of Japan）、第101巻、第1159～1163頁（1993年）に記載されているように、$LiMO_2$（式中、Mは、Cr、Mn、Ni、Fe、Co又はVである。）で表わされる一群の化合物の一つであって、$LiCoO_2$と同様に、特に、充放電電圧が高いので、正極活物質として非常に有用である。
【0003】このようなリチウムニッケル複合酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として使用するに際して、その性能を高めるために、リチウムニッケル複合酸化物の組成を変化させたものや、リチウムニッケル複合酸化物の物理的性質を改善したものが提案されている。
【0004】リチウムニッケル複合酸化物の組成を変化させたものとしては、特開平4－328278号公報に、Li_xMO_2（Mは遷移金属を示す。0．05≦x＜1．10）で表わされ、$LiCO_3$含有量が0．5～15重量%であるものが記載されている。
【0005】また、特開平6－150929号公報には、Na、Kのうち少なくとも1種を含む$LiNiO_2$が記載されている。特開昭62－256371号公報、特開平5－36411号公報、特開平7－307150号公報には、Co、V、Cr、Fe、P、B、Si、Mo、W等の元素を含む$LiNiO_2$が記載されている。リチウムニッケル複合酸化物の物理的性質を改善したものとして、特開平7－105590号公報には、一次粒子が1μm以下の二次以上の集合粒子からなる$LiNiO_2$粒子が開示されている。この$LiNiO_2$粒子はリチウムイオン二次電池の正極活物質に用いた場合、再現性にすぐれ、高充放電量を得ることができることが記載されている。
【0006】しかし、このようにして改善されたリチウムニッケル複合酸化物を用いて製作した電池であっても、これを高温の環境雰囲気に長時間放置した場合、例えば、真夏の日中、上記電池を搭載した携帯電話を停車している自動車に放置した場合、正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物と非水電解液が反応して、非水電解液の一部が分解、ガス化し、電池容器内圧が上昇して、電池が破裂し、電池装着機器の破損等、火災を招き、また、環境を汚損する等の危険性がある。
【0007】そこで、このような問題を解決するために、特開平8－138670号公報には、リチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）粉末の表面層をコバルトのような異種の遷移元素の濃度の高い層としたものを二次電池の正極活物質として用いる非水溶媒二次電池が提案されている。しかし、上記公報の実施例に示されているリチウムニッケル複合酸化物粉末のように、粉末粒子の表面層に存在する異種元素、例えば、コバルトの濃

NSDOCID: <JP_410236826A__J_>
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 219

度が低く、異種元素のニッケルに対する原子比が０．２以下であって、上述した問題の解決は、未だ十分ではない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のリチウムニッケル複合酸化物における上述したような問題を解決するためになされたものであって、酸化物を構成する金属種が相互に相違するリチウム複合酸化物からなる２層構造を有する粒子状組成物であって、これを正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池を構成すれば、この電池は、高温に保持した場合にも、非水電解液の分解を最小に抑えることができるようなリチウム複合酸化物粒子状組成物と、これを用いてなるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【０００９】より詳細には、リチウムニッケル複合酸化物粒子を正極活物質とするリチウムイオン二次電池を高温で保持した場合、その活物質の粒子と非水電解液との界面で非水電解液の分解反応が起こって、分解ガスが発生し、電池容器内の圧力が上昇して、電池が破裂するおそれが生じる。そこで、この非水電解液の分解を抑制するためには、活物質粒子と非水電解液の界面をできるだけ小さくすればよい、即ち、活物質粒子の比表面積をできるだけ小さくすればよい。しかし、一般に、活物質粒子の比表面積を小さくするときは、充放電容量が低下すると共に、充放電の応答性が低下するという不具合も生じる。従って、これらの特性のバランスのとれた電池特性が得られる比表面積を有する活物質粒子を用いることがリチウムイオン二次電池を製作するうえで重要な要件であった。

【００１０】しかし、本発明者らは、活物質粒子の比表面積に関係なく、高温安定性にすぐれたリチウムイオン二次電池用活物質用粒子状組成物を見出して、本発明に至ったものである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】本発明による２層構造粒子状組成物は、リチウムニッケル複合酸化物からなる中心層とリチウムコバルト複合酸化物かなる表面層とを備えると共に、表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比が０．２～１の範囲にあることを特徴とする。

【００１２】特に、本発明においては、中心層が一般式（Ｉ）

$Li_pNi_{1-x}A_xO_y$

（式中、Ａは、Ｂ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｂ、Ｈｆ、Ｔａ及びＰｂよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を示す。ｐは０．９０～１．１０の範囲の数を示し、ｘは０～０．２５の範囲の数を示し、ｙは１．８２５～２．３の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムニッケル複合酸化物からなり、表面層が一般式（ＩＩ）

$Li_qCo_{1-a}Z_aO_b$

（式中、Ｚは、Ｂ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｈｆ、Ｔａ及びＰｂよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を示す。ｑは０．９０～１．１０の範囲の数を示し、ａは０～０．２５の範囲の数を示し、ｂは１．８２５～２．３の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムニッケル複合酸化物からなることが好ましい。

【００１３】更に、本発明によるリチウムイオン二次電池は、上述したような２層構造粒子状組成物を正極活物質として用いてなることを特徴とする。

【００１４】

【発明の実施の形態】以下に本発明による２層構造粒子状組成物について詳しく説明する。本発明による粒子状組成物は、中心層と表面層の２層からなる粒子状組成物であって、中心層はリチウムニッケル複合酸化物からなり、表面層はリチウムコバルト複合酸化物からなる。しかし、電池特性に有害な影響を与えない範囲において、中心層と表面層は、それぞれその他の酸化物や複合酸化物を有していてもよい。

【００１５】本発明による２層構造粒子状組成物は、２層構造を有すれば、どのような形状であってもよく、例えば、リチウムニッケル複合酸化物からなる一次粒子である中心層をリチウムコバルト複合酸化物からなる表面層が被覆する構造を有するもののほか、上記中心層、表面層又はこれらの両方がそれぞれの複合酸化物からなる一次粒子の集合体でもよい。後述するように、その形状は、実質的に球状であることが好ましいが、しかし、実質的に立方体状であってもよいし、その他の形状でもよい。

【００１６】本発明による上記粒子状組成物の形状や大きさは、特に、限定されるものではないが、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合、平均粒子径３～１００μｍであって、実質的に球状であることが好ましい。このように、粒子状組成物が実質的に球状であるとき、充填性にすぐれる、即ち、充填密度を大きくすることができるので好ましい。また、その平均粒子径が３μｍ未満であるときは、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、充填率が低いので、電池の単位容積当たりの電気容量が低くなり、他方、平均粒子径が１００μｍを越えるときには、その粒子が、例えば、ポリプロピレン等の重合体の多孔性フイルムからなるセパレータを貫通して、正極と負極との間に短絡を生じるおそれがあるので、好ましくない。特に、本発明による粒子状組成物の大きさは、好ましくは、３～５０μｍの範囲であり、最も好ましくは、５～３０μｍの範

SDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 220

囲である。

【0017】しかし、必要に応じて、球状以外の形状を有する上記粒子状組成物をリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いてもよい。本発明による粒子状組成物は、その中心層がリチウムニッケル複合酸化物からなり、好ましくは、一般式（Ｉ）

$Li_pNi_{1-x}A_xO_y$

（式中、Ａは、Ｂ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｂ、Ｈｆ、Ｔａ及びＰｂよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を示す。ｐは０．９０～１．１０の範囲の数を示し、ｘは０～０．２５の範囲の数を示し、ｙは１．８２５～２．３の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムニッケル複合酸化物からなる。

【0018】他方、本発明による粒子状組成物は、その表面層がリチウムコバルト複合酸化物からなり、好ましくは、一般式（ＩＩ）

$Li_qCo_{1-a}Z_aO_b$

（式中、Ｚは、Ｂ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｈｆ、Ｔａ及びＰｂよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を示す。ｑは０．９０～１．１０の範囲の数を示し、ａは０～０．２５の範囲の数を示し、ｂは１．８２５～２．３の範囲の数を示す。）で表わされるリチウムコバルト複合酸化物からなる。

【0019】上記一般式（Ｉ）及び（ＩＩ）において、ｘ又はａが０～０．２５の範囲にあるような粒子状組成物をリチウムイオン二次電池における正極活物質として用いることによって、電池の保存特性を一層高めることができる。しかし、ｘ又はａが０．２５を越えるときは、電池の充放電容量を大きく低下させるので好ましくない。

【0020】本発明による２層構造粒子状組成物は、上述したように、リチウムニッケル複合酸化物からなる中心層とリチウムコバルト複合酸化物からなる表面層とからなり、ここに、リチウムニッケル複合酸化物は、１９０ｍＡｈ／ｇ以上の高い充放電容量を有するものの、高温で非水電解液を分解しやすく、他方、リチウムコバルト複合酸化物は、充放電容量がリチウムニッケル複合酸化物よりも低く、１５０ｍＡｈ／ｇ程度であるが、高温に保持されても、非水電解液を分解させ難い。かくして、本発明による粒子状組成物は、２つのリチウム複合酸化物の有する利点のみを利用し、欠点を補うように組合わせてなるものである。

【0021】即ち、本発明による上記２層構造粒子状組成物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、非水電解液に接触するのは表面積層のリチウムコバルト複合酸化物のみであり、このリチウムコバルト複合酸化物は、前述したように、高温に保持された場合にも、非水電解質を分解し難いので、電池の安定性に寄与し、更に、上記２層構造粒子状組成物は、充放電容量の大きいリチウムニッケル複合酸化物を中心層として有し、従って、全体として、高い充放電容量を有する。

【0022】かくして、本発明による２層構造粒子状組成物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いるとき、高温安定性にすぐれると共に、高い充放電容量を有する二次電池を得ることができる。

【0023】本発明において、表面層と中心層の量的比率は、特に、限定されるものではなく、充放電容量を重視する場合は、中心層の比率を多くし、高温安定性を重視する場合には、表面層の比率を多くすればよく、目的の電池特性によって、任意の比率を用いることができる。しかしながら、本発明による２層構造粒子状組成物においては、表面層のコバルト原子とＺ原子の原子数の和（Ｃｏ＋Ｚ）と中心層のニッケル原子とＡ原子の原子数の和（Ｎｉ＋Ａ）、即ち、表面層の（Ｃｏ＋ＺＺ／中心層の（Ｎｉ＋Ａ）原子比は、通常、５／１００～５０／１００の範囲にあり、好ましくは、１０／１００～３０／１００の範囲にある。

【0024】本発明による２層構造粒子状組成物において、粒子の表面は、リチウムコバルト複合酸化物にて完全に被覆されていることが理想的であるが、しかし、実用上、粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比が０．２～１の範囲にあるとき、このような組成物をリチウムイオン二次電池における正極活物質として用いることによって、目的とする電池の安定性を得ることができる。特に、本発明によれば、上記粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比は０．３～１の範囲にあることが好ましく、更に、０．５～１の範囲にあることが好ましい。

【0025】更に、本発明による２層構造粒子状組成物においては、前記式（Ｉ）で表わされるリチウムニッケル複合酸化物は、通常、Ｎｉ原子とＡ原子の和に対するＬｉ原子の比、即ち、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ａ）原子比が１である化学量論的な複合酸化物である、即ち、ｐ＝１であるが、しかし、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ａ）原子比が１でない非化学量論的な複合酸化物であってもよい。即ち、ｐは０．９０～１．１０の範囲の数である。

【0026】同様に、本発明による２層構造粒子状組成物においては、前記式（ＩＩ）で表わされるリチウムコバルト複合酸化物は、通常、Ｃｏ原子とＺ原子の和に対するＬｉ原子の比、即ち、Ｌｉ／（Ｃｏ＋Ｚ）原子比が１である化学量論的な複合酸化物である、即ち、ｑ＝１であるが、しかし、Ｌｉ／（Ｃｏ＋Ｚ）原子比が１でない非化学量論的な複合酸化物であってもよい。即ち、ｑは０．９０～１．１０の範囲の数である。

【0027】本発明による２層構造粒子状組成物は、例

NSDOCID: <JP_410236826A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 221

えば、次のような方法によって製造することができる。このような製造方法によれば、表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比が０．２～１の範囲にある本発明による２層構造粒子状組成物を得ることができる。

【００２８】（１）水酸化ニッケルの粉末を水に分散したスラリーに、アンモニウムイオンの存在下、コバルト塩水溶液と苛性アルカリ水溶液を連続的に添加して反応させることによって、水酸化ニッケルの粒子の表面に水酸化コバルトを被覆してなる粒子を調製する。これに水酸化リチウムを混合し、焼成することによって、本発明による粒子状組成物を得ることができる。

【００２９】（２）上記と同様の方法にて、水酸化ニッケルの粒子の表面に水酸化コバルトを被覆してなる粒子を調製し、これを酸化して、含水酸化ニッケルコバルトを調製し、次いで、これを水分散媒中、高温高圧下に水酸化リチウムと水熱反応を行なうことによって、本発明による粒子状組成物を得ることができる。

【００３０】本発明によるリチウムイオン二次電池は、上述したような２層構造粒子状組成物を正極活物質として用いるものである。

【００３１】リチウムイオン二次電池の一例を図１に示す。正極１と負極２は、非水電解液を含浸させたセパレータ３を介して対向して電池容器４内に収容されており、上記正極１は正極集電体５を介して正極用リード線６に接続されており、また、負極２は負極集電体７を介して負極用リード線８に接続されて、電池内部で生じた化学エネルギーを上記リード線６及び８から電機エネルギーとして外部へ取り出し得るように構成されている。

【００３２】本発明による粒子状組成物は、これに導電剤、結着剤、充填剤等を配合し、混練して合剤とし、これを、例えば、ステンレスメッシュからなる正極集電体に塗布、圧着し、減圧下に加熱乾燥して、正極とする。また、上記合剤を円板状等、適宜形状に加圧成形し、必要に応じて、真空下に熱処理して、正極としてもよい。

【００３３】上記導電剤としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３４】上記合剤における上記導電剤の配合量は、特に、限定されるものではないが、通常、１～５０重量％が好ましく、特に、２～３０重量％の範囲が好ましい。また、結着剤も、特に、限定されず、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレン－ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。合剤における上記結着剤の配合量も、特に、限定されないが、通常、１～５０重量％の範囲であり、好ましくは、２～３０重量％の範囲である。

【００３５】充填剤は、必要に応じて、正極活物質にに配合される。充填剤としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば、特に限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維等を挙げることができる。合剤におけるこれら充填剤の配合量も、特に限定されないが、通常、０～３０重量％の範囲が好ましい。

【００３６】本発明によるリチウムイオン二次電池において、負極としては、従来、リチウムイオン二次電池に用いられているものであれば、特に、限定されるものではないが、例えば、リチウム、リチウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素等からなるシート状物や成形物を挙げることができる。

【００３７】正極及び負極には、通常、集電体上に形成される。集電体としては、特に、限定されるものではないが、通常、ステンレス鋼やそのメッシュ等が用いられる。

【００３８】また、非水電解液も、従来より知られているものであれば、いずれでもよいが、例えば、プロピレンカーボネート等のようなカーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、１，２－ジメトキシエタン等のようなエーテル類等の有機溶媒中に過塩素酸リチウムやヘキサフルオロリン酸リチウム等の解離性リチウム塩類を溶解させたものを挙げることができる。セパレータとしては、例えば、ポリプロピレン等のような合成高分子量重合体からなる多孔性フィルム等が用いられるが、これに限定されるものではない。

【００３９】

【発明の効果】本発明による２層構造粒子状組成物は、リチウムニッケル複合酸化物からなる中心層とリチウムコバルト複合酸化物からなる表面層とを備えていると共に、粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比が０．２～１の範囲にあり、本発明によるリチウムイオン二次電池は、このような２層構造粒子状組成物を正極活物質として用いてなるものである。

【００４０】従って、本発明によるリチウムイオン二次電池によれば、非水電解液は、高温に保持された場合にも、非水電解質を分解し難い表面層のリチウムコバルト複合酸化物のみに接触し、他方、上記粒子状組成物は、充放電容量の大きいリチウムニッケル複合酸化物を中心

SDOCID: <JP_410236826A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 222

層として有し、ここに、上記粒子状組成物は、全体として、高い充放電容量を有する。かくして、本発明によるリチウムイオン二次電池は、高温安定性にすぐれると共に、高い充放電容量を有する。

【００４１】本発明によるリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリカード等の電子機器、ペースメーカー、補聴器等の医療機器等に好適に用いることができる。

【００４２】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例において、中心層と表面層を調製するために用いたそれぞれの原料中の遷移元素の仕込み量（モル）と、それによる表面層元素量／中心層元素量モル比を表１及び表２にまとめて示す。

【００４３】実施例１

硝酸ニッケル水溶液に、アンモニウムイオン存在下、水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が１４８m^2／ｇであった。この粉末の走査型電子顕微鏡写真を図２に示す。

【００４４】この球状の水酸化ニッケル１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）１７．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．１１モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合で８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００４５】この粉末をＸ線回折分析したところ、図３に示すように、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）のピークのみ確認された。また、この粉末の走査型電子顕微鏡写真を図４に示すように、実質的に球状の粒子からなるものであった。

【００４６】また、図５に示すように、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００４７】以上の分析結果から、上記粉末は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００４８】この粉末１０．２ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、８００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００４９】実施例２

実施例１にて調製した球状の水酸化ニッケル１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）３４．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．２２モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００５０】この粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００５１】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００５２】この粉末１３．３７ｇに水酸化リチウム一水塩５．０４ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、６００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００５３】実施例３

実施例１にて調製した球状の水酸化ニッケル１８．５４

NSDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 223

ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）６８．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．４４モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ　分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００５４】この粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００５５】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００５６】この粉末９．２８ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、８００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（ＬｉＮｉＯ$_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（ＬｉＣｏＯ$_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００５７】実施例４

実施例１にて調製した球状の水酸化ニッケル１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）６１．２ｍＬと硝酸鉄水溶液（１．２モル／Ｌ）６．８ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．４４モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２６ｇを得た。

【００５８】の粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトと鉄がそれぞれ偏在していることが確認された。

【００５９】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$）と水酸化第一鉄（Ｆｅ（ＯＨ）$_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００６０】この粉末９．２７ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、７００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト、ニッケル及び鉄の線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（ＬｉＮｉＯ$_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト鉄複合酸化物（ＬｉＣｏ$_{0.9}$Ｆｅ$_{0.1}$Ｏ$_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００６１】実施例５

硝酸ニッケルと硝酸コバルトをモル比８５：１５の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気中で水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルコバルトからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が１６０ｍ$_2$　ｇであった。

【００６２】この球状の水酸化ニッケルコバルト１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モルＬ）６８．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．４４モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２６ｇを得た。

【００６３】この粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケルコバルト（Ｎｉ$_{0.85}$Ｃｏ$_{0.15}$（ＯＨ）$_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルとコバルトとが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００６４】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部

SDOCID: <JP 410236826A _J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 224

が結晶性の水酸化ニッケルコバルト（$Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００６５】この粉末９．２８ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、７００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_{0.85}Co_{0.15}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００６６】実施例６

実施例１にて調製した球状の水酸化ニッケル粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）５０．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．３２モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２４ｇを得た。

【００６７】この粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００６８】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００６９】この粉末９．２８ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、７００℃で５時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００７０】実施例７

実施例１にて調製した球状の水酸化ニッケル１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）５０．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．３２モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合にて８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２４ｇを得た。

【００７１】この粉末をＸ線回折分析したところ、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）のピークのみ確認され、また、この粉末は、走査型電子顕微鏡観察によれば、実質的に球状の粒子からなるものであった。更に、粒子断面をＥＰＭＡ（電子線プローブマイクロアナライザー）にて線分析したところ、粒子中心部にニッケルが、また、粒子表層部にコバルトがそれぞれ偏在していることが確認された。

【００７２】以上の分析結果から、上記粒子は、中心部が結晶性の水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）からなり、表層部が非晶質の水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）からなる実質的に球状の粒子であることが確認された。

【００７３】この粉末２４．１ｇを水スラリー中、過硫酸ナトリウムで酸化した後、沪過、水洗して、オキシ水酸化ニッケルコバルトのケーキを得た。このオキシ水酸化ニッケルコバルトの全量に水酸化リチウム一水塩２５．２ｇを混合し、得られた混合物にイオン交換水を加えて全量を４００ｍＬとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度２００℃にて４時間、加熱して、水熱処理を行なった。

【００７４】反応終了後、スラリーを沪過、水洗し、固形物を１００℃に加熱、乾燥させた。このようにして得られた粉末をＸ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００７５】実施例８

実施例１にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト

NSDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 225

水溶液（１．２モル／Ｌ）１７．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．１１モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合で８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００７６】この粉末９．２７ｇに水酸化リチウム一水塩３．８ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、７００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$Li_{0.90}NiO_{1.95}$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$Li_{0.90}CoO_{1.95}$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００７７】実施例９

実施例１にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）１７．０ｍＬを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．１１モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合で８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００７８】この粉末９．２７ｇに水酸化リチウム一水塩４．６ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、７００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$Li_{1.1}NiO_{2.05}$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$Li_{1.1}CoO_{2.05}$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００７９】実施例１０

実施例１にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）１５．８ｍＬと硝酸銅水溶液（１．０モル／Ｌ）１．０ｍＬとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．１１モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合で８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００８０】この粉末９．２７ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、８００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCo_{0.95}Cu_{0.05}O_2$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００８１】実施例１１

実施例１にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（１．２モル／Ｌ）１５．０ｍＬと硝酸マグネシウム水溶液（１．０モル／Ｌ）２．０ｍＬとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。３０分後、水酸化ナトリウム水溶液（０．１１モル／Ｌ）を定量ポンプにて１．０ｍＬ／分の割合で８時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、６０℃で一日乾燥して、粉末約２０ｇを得た。

【００８２】この粉末９．２４ｇに水酸化リチウム一水塩４．２ｇを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、８００℃で１０時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、Ｘ線回折、ＥＰＭＡによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCo_{0.90}Mg_{0.10}O_{1.95}$）からなる２層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から０．１μｍの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、０．２以上であった。

【００８３】実施例１２

実施例１にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末１８．５４ｇを１．０Ｌ容量のガラスビーカー中の水０．１Ｌに分散してスラリーを得た。この

SDOCID: <JP_410236826A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 226

スラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1．2モル／L）15．8mLと硝酸アルミニウム水溶液（1．0モル／L）1．0mLとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0．5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0．11モル／L）を定量ポンプにて1．0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約20gを得た。

【0084】この粉末9．27gに水酸化リチウム一水塩4．2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCo_{0.95}Al_{0.05}O_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0．2以上であった。

【0085】実施例13

実施例1にて得た実質的に球状の水酸化ニッケルからなる二次粒子粉末18．54gを1．0L容量のガラスビーカー中の水0．1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1．2モル／L）13．3mLと硝酸チタン水溶液（1．0モル／L）4．0mLとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0．5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0．13モル／L）を定量ポンプにて1．0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約20gを得た。

【0086】この粉末9．31gに水酸化リチウム一水塩4．2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト及びニッケルの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCo_{0.80}Ti_{0.20}O_{2.1}$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0．2以上であった。

【0087】実施例14

硝酸ニッケルと硝酸バナジウムとを85：15の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルーバナジウムからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が150m^2／gであった。

【0088】上記球状の水酸化ニッケルーバナジウムからなる二次粒子粉末18．31gを1．0L容量のガラスビーカー中の水0．1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1．2モル／L）66．7mLを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0．5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0．43モル／L）を定量ポンプにて1．0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約25gを得た。

【0089】この粉末9．20gに水酸化リチウム一水塩4．2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト、ニッケル及びバナジウムの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルバナジウム複合酸化物（$LiNi_{0.85}V_{0.15}O_{2.15}$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0．2以上であった。

【0090】実施例15

硝酸ニッケルと硝酸クロムとを85：15の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルークロムからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が156m^2／gであった。

【0091】上記球状の水酸化ニッケルークロムからなる二次粒子粉末18．24gを1．0L容量のガラスビーカー中の水0．1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1．2モル／L）66．7mLを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0．5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0．43モル／L）を定量ポンプにて1．0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約25gを得た。

【0092】この粉末9．21gに水酸化リチウム一水塩4．2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸

NSDOCID: <JP 410236826A _J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 227

素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト、ニッケル及びクロムの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルクロム複合酸化物（$LiNi_{0.85}Cr_{0.15}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0.1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0.2以上であった。

【0093】実施例16

硝酸ニッケルと硝酸マンガンとを85：15の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルーマンガンからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が145m²／gであった。

【0094】上記球状の水酸化ニッケルーマンガンからなる二次粒子粉末18.43gを1.0L容量のガラスビーカー中の水0.1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1.2モル　L）66.7mLを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0.5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0.43モル　L）を定量ポンプにて1.0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約25gを得た。

【0095】この粉末9.24gに水酸化リチウム一水塩4.2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト、ニッケル及びマンガンの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルマンガン複合酸化物（$LiNi_{0.85}Mn_{0.15}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0.1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0.2以上であった。

【0096】実施例17

硝酸ニッケルと硝酸ランタンとを85：15の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルランタンからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が170m²／gであった。

【0097】上記球状の水酸化ニッケルランタンからなる二次粒子粉末21.46gを1.0L容量のガラスビーカー中の水0.1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1.2モル／L）66.7mLを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0.5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0.43モル／L）を定量ポンプにて1.0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約28gを得た。

【0098】この粉末14.45gに水酸化リチウム一水塩4.2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト、ニッケル及びランタンの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルマンガン複合酸化物（$LiNi_{0.85}La_{0.15}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0.1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0.2以上であった。

【0099】実施例18

硝酸ニッケルと硝酸ガリウムとを85：15の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルガリウムからなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が150m²／gであった。

【0100】上記球状の水酸化ニッケルガリウムからなる二次粒子粉末19.38gを1.0L容量のガラスビーカー中の水0.1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1.2モル／L）14.2mLと硝酸ニッケル水溶液（1.0モル／L）3.0mLとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0.5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0.11モル／L）を定量ポンプにて1.0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約21gを得た。

【0101】この粉末9.65gに水酸化リチウム一水塩4.2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによるコバルト、ニッケル及びガリウムの線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルガリウム複合酸化物（$LiNi_{0.85}Ga_{0.15}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルトニッケル複合酸化物（LiCo

SDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 228

$_{0.85}Ni_{0.15}O_2$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0．2以上であった。

【0102】実施例19

硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸鉄とを80：15：5の化学量論比で混合した水溶液に、アンモニウムイオン存在下、窒素雰囲気下に水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加、中和して、一次粒子が集合した実質的に球状の水酸化ニッケルコバルト鉄からなる二次粒子粉末を得た。この粉末は、比表面積が160m²／gであった。

【0103】上記球状の水酸化ニッケルコバルト鉄からなる二次粒子粉末18．52gを1．0L容量のガラスビーカー中の水0．1Lに分散してスラリーを得た。このスラリーに、アンモニウムイオン存在下、硝酸コバルト水溶液（1．2モル／L）15．0mLと硝酸ジルコニウム水溶液（1．0モル／L）1．0mLと硝酸イットリウム水溶液（1．0モル／L）1．0mLとを加え、ビーカーを密閉した後、撹拌しながら、窒素ガスを0．5L／分の割合にてスラリーに導入して、窒素置換を行なった。30分後、水酸化ナトリウム水溶液（0．11モル／L）を定量ポンプにて1．0mL／分の割合で8時間加えた。このようにして得られた沈澱を沪過、水洗し、電気乾燥機中、60℃で一日乾燥して、粉末約20gを得た。

【0104】この粉末9．31gに水酸化リチウム一水塩4．2gを混合した後、アルミナ製るつぼに入れ、酸素雰囲気中、800℃で10時間焼成して、黒色の粉末を得た。この粉末は、X線回折、EPMAによる線分析、走査型電子顕微鏡観察から、中心部がリチウムニッケルコバルト鉄複合酸化物（$LiNi_{0.85}Co_{0.15}Fe_{0.05}O_2$）からなり、表層部がリチウムコバルトジルコニウムイットリウム複合酸化物（$LiCo_{0.90}Zr_{0.05}Y_{0.05}O_{2.025}$）からなる2層構造の球状粒子であることが確認された。更に、オージエ電子分光法にて粒子表面から0．1μmの深さまでのコバルト／（ニッケル＋コバルト）原子比を測定したところ、0．2以上であった。

【0105】

【表1】

実施例	表面層		中心層		表面層元素／中心層元素モル比
	元素	量（モル）	元素	量（モル）	
1	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
2	Co	0.04	Ni	0.2	0.2
3	Co	0.08	Ni	0.2	0.4
4	Co Fe	0.072 0.008	Ni	0.2	0.4
5	Co	0.08	Ni Co	0.017 0.003	0.4
6	Co	0.06	Ni	0.2	0.3
7	Co	0.06	Ni	0.2	0.3
8	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
9	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
10	Co Cu	0.019 0.001	Ni	0.2	0.1
11	Co Mg	0.018 0.002	Ni	0.2	0.1
12	Co Al	0.019 0.001	Ni	0.2	0.1

【0106】

【表2】

NSDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 229

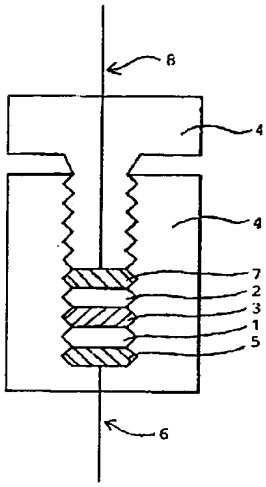
実施例	表面層		中心層		表面層元素／中心層元素モル比
	元素	量（モル）	元素	量（モル）	
13	Co Ti	0.016 0.004	Ni	0.2	0.1
14	Co	0.08	Ni V	0.017 0.003	0.4
15	Co	0.08	Ni Cr	0.017 0.003	0.4
16	Co	0.08	Ni Mn	0.017 0.003	0.4
17	Co	0.08	Ni La	0.017 0.003	0.4
18	Co Ni	0.017 0.003	Ni Ga	0.17 0.03	0.1
19	Co Zr Y	0.018 0.001 0.017	Ni Co Fe	0.16 0.03 0.01	0.1

【0107】実施例20
実施例2で調製した中心部がリチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）からなり、表層部がリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）からなる2層構造粒子状組成物の粉末（正極活物質）、アセチレンブラック（導電剤）及びポリテトラフルオロエチレン（結着剤）を重量比87：6.5：6.5にてよく混練して、合剤を調製した。この合剤を正極集電体としての清浄なステンレスメッシュ（穴径20mm）に均一に塗布し、200kg/cm^2の圧力にて圧着した後、減圧下、150℃で17時間乾燥して、正極を作製した。負極として円板状の金属リチウム箔（直径20mm、厚さ0.2mm）を用いた。また、セパレーターとしてポリピロピレンからなる多孔質フィルムを用いた。
【0108】また、非水電解液は、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）のプロピレンカーボネート溶液（1M）と1，2－ジメトキシエタンとの混合物（1：1）で、水分を20ppm以下としたものを用い、これを上記セパレーターに含浸させた。これらの構成要素を用いて、図1に示すようなリチウムイオン二次電池を製作し、これを用いて、電流値を1.0mA/cm^2の一定電流とし、電池電圧4.2～2.0Vの間で充放電を繰り返して、電池特性を調べた。その結果、本発明によるリチウム二次電池の初期容量は182mAh/gと高く、また、50サイクル目の充放電容量は1サイクル目の90%であって、サイクル特性にもすぐれる。
【0109】また、この電池を80℃で長時間保持したときも、電解液は、リチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）を正極材活物質として用いた場合と同様であって、殆ど分解しておらず、高温での安定性にすぐれることも確認された。
【図面の簡単な説明】
【図1】は、リチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。
【図2】は、実施例1において得られた水酸化ニッケルの二次粒子粉末の走査型電子顕微鏡写真（倍率500倍）である。
【図3】は、上記水酸化ニッケルの粒子に水酸化コバルトを被覆してなる水酸化ニッケルコバルトのX線回折図である。
【図4】は、上記水酸化ニッケルコバルトの走査型電子顕微鏡写真（倍率500倍）である。
【図5】は、上記水酸化ニッケルコバルトの粒子断面のEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）による線分析を示す写真（倍率1000倍）である。
【図6】は、実施例1において得られた中心部がニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）からなり、表層部がコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）からなる2層構造の球状粒子の断面のEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）による線分析を示す写真（倍率1000倍）である。
【符号の説明】
1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…電池容器、5…正極集電体、6…正極用リード線、7…負極集電体、8…負極用リード線。

:DOCID: <JP_410236826A_J_>

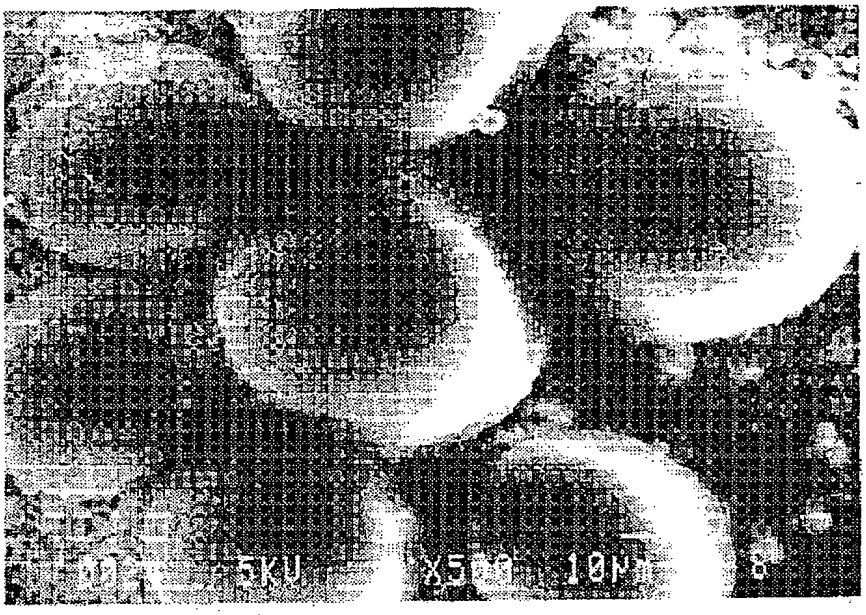
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 230

【図1】

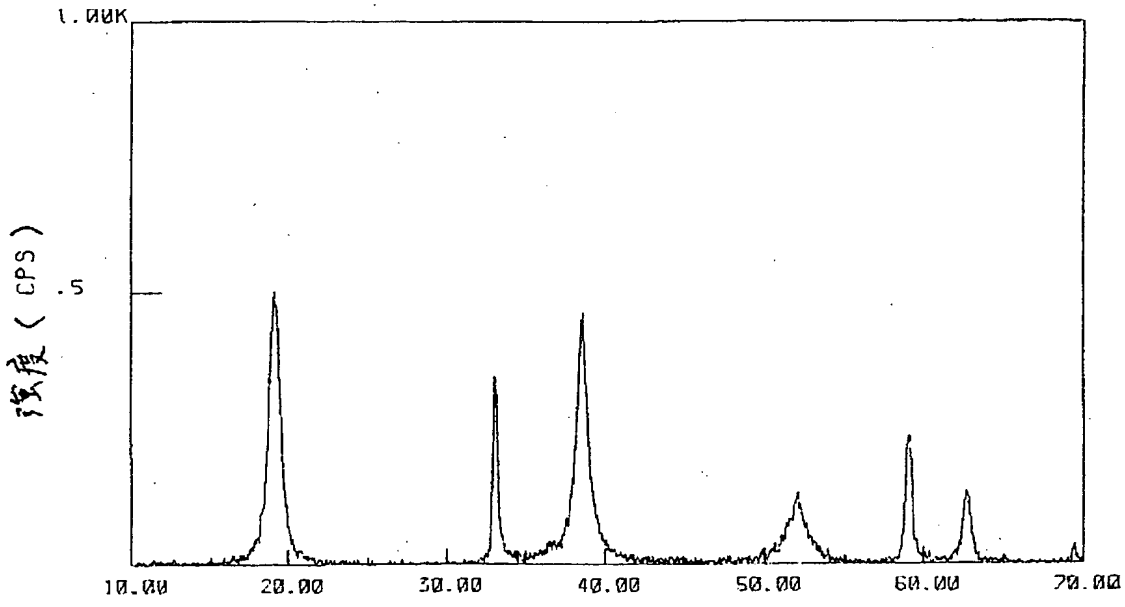


【図2】

図面代用写真



【図3】

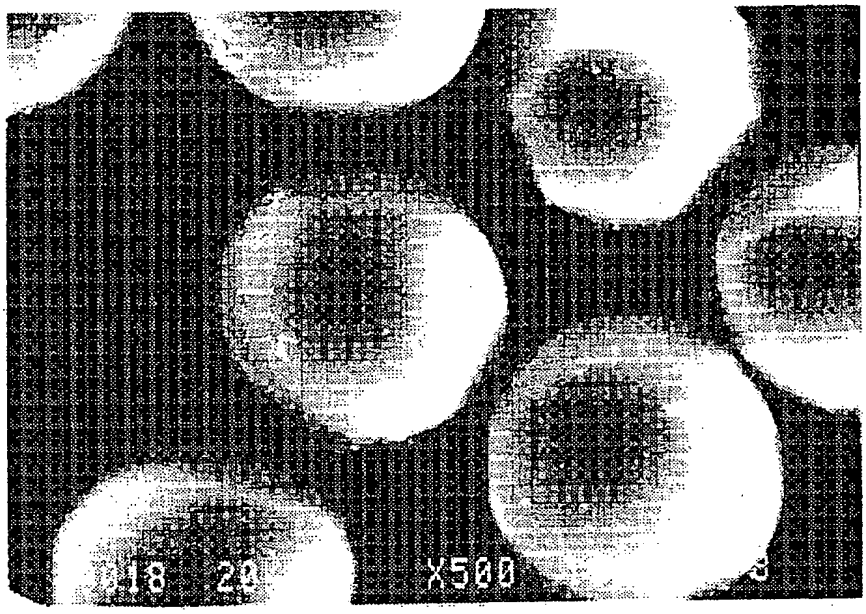


JSDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 231

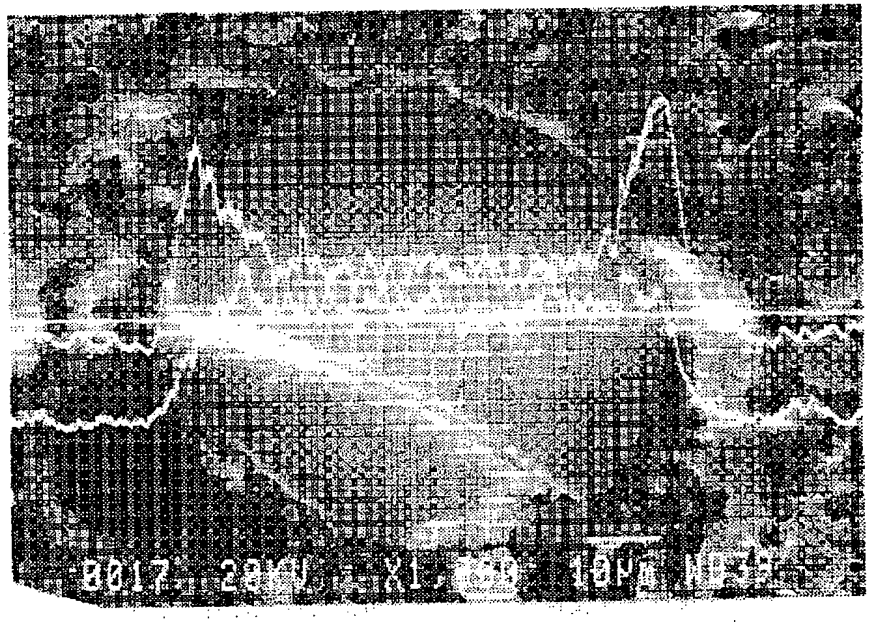
【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真

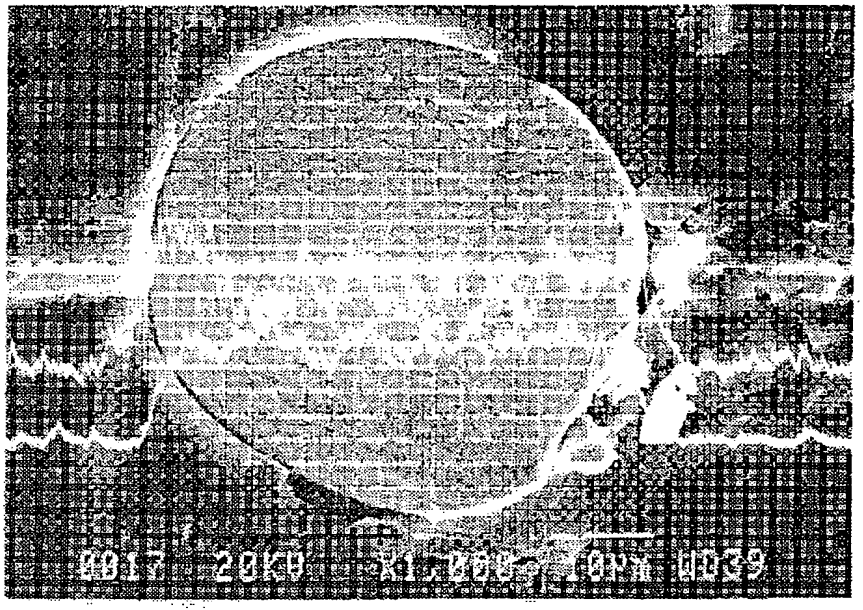


ISDOCID: <JP_410236826A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 232

【図6】

図面代用写真



ISDOCID: <JP_410236826A_.J.>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 233

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09055210
PUBLICATION DATE : 25-02-97

APPLICATION DATE : 11-08-95
APPLICATION NUMBER : 07206083

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : YAMAURA KIYOSHI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : POSITIVE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive active material in which capacity is high, cost is low, and an increase with passage of time in interface polarization resistance is small, and realize a nonaqueous electrolytic secondary battery with small internal resistance and high charge energy efficiency by using the positive active material.

SOLUTION: The surface of a nickel-containing, lithium-containing compound oxide is covered with a compound containing either one of Co, Al, and Mn. As the compound for covering the surfaces of the compound oxide particles, a metal alcoxide containing either one of Co, Al, and Mn is practically listed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－55210

(43)公開日　平成９年(1997)２月25日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｈ０１Ｍ	4/58			Ｈ０１Ｍ	4/58	
	4/02				4/02	Ｃ
	10/40				10/40	Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数６　ＯＬ　（全６頁）

(21)出願番号　特願平7－206083

(22)出願日　平成７年(1995)８月11日

(71)出願人　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川６丁目７番35号

(72)発明者　山浦　潔
東京都品川区北品川６丁目７番35号　ソニー株式会社内

(74)代理人　弁理士　小池　晃　（外２名）

(54)【発明の名称】　正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】　高容量，安価であるとともに界面分極抵抗の経時的な増加が小さい正極活物質を提供する。また、そのような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく、充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池を実現する。

【解決手段】　Ｎｉを含有するリチウム含有複合酸化物の表面を、Ｃｏ，Ａｌ，Ｍｎのいずれかを含有する化合物によって被覆処理する。この複合酸化物粒子表面を被覆処理する化合物としては、具体的にはＣｏ，Ａｌ，Ｍｎのいずれかを含有する金属アルコキシドが挙げられる。

SDOCID: <JP_409055210A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 235

【特許請求の範囲】
【請求項1】　$LiNi_xM_yO_2$（但し、MはAl，Mn，Fe，Ni，Co，Cr，Ti，Zn，P，Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは$0<x\leqq1$、yは$0\leqq y<1$である）で表される複合酸化物粒子の表面を、Co，Al，Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理してなることを特徴とする正極活物質。
【請求項2】　複合酸化物粒子の表面を被覆処理する化合物は、Co，Al，Mnのいずれかを含有する金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。
【請求項3】　複合酸化物粒子の表面におけるz／（x＋z）（但し、xはNiの原子組成比であり、zはCo，Al，Mnの原子組成比の合計である）をD（s）、複合酸化物粒子全体におけるz／（x＋z）をD（b）としたときに、D（s）＞D（b）なる条件を満たすことを特徴とする請求項1記載の正極活物質。
【請求項4】　複合酸化物粒子の表面を被覆処理する化合物は、Coを含有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。
【請求項5】　D（s）が、$1\geqq D(s)>0.3$であることを特徴とする請求項4記載の正極活物質。
【請求項6】　$LiNi_xM_yO_2$（但し、MはAl，Mn，Fe，Ni，Co，Cr，Ti，Zn，P，Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは$0<x\leqq1$、yは$0\leqq y<1$である）で表され、表面がCo，Al，Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理された複合酸化物粒子を正極活物質として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池等で用いられる正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。
【0002】
【従来の技術】近年、種々の電子機器の飛躍的進歩に伴い、長時間安定にかつ経済的に使用できるポータブル電源として、二次電池の研究が進められている。
【0003】代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等を挙げることができる。このうちリチウム二次電池は、従来の他の二次電池に比べて高出力、高エネルギー密度を達成できることから活発に研究がなされ、種々の構成で提案がなされている。また、既に実用に供されているものもある。
【0004】たとえば、リチウム二次電池の負極としては、一般に、リチウムをドープ・脱ドープできる材料、金属リチウムまたはリチウム合金が使用される。リチウムをドープ・脱ドープできる材料としては、リチウムをドープした導電性高分子もしくは層状化合物（炭素材料、金属酸化物等）などが提案されている。
【0005】一方、正極を構成する正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、特定のポリマーが使用できる。具体的には、TiS_2，MoS_2，$NbSe_2$，V_2O_5等のリチウムを含有しない化合物や、$LiMO_2$（但し、MはCo，Ni，Mn，Fe等である）のようにリチウムを含有している複合酸化物が挙げられる。なかでも、Niを含むリチウム含有複合酸化物は、容量が大きく、比較的安価であることから期待されている。なお、これらの化合物は単独使用の他、複数種を混合して使用することもできる。
【0006】また、負極と正極の間に介在させるセパレータとしては、ポリプロピレン等の高分子フィルムが使用される。この場合、リチウムイオンの伝導度とエネルギー密度の点から、高分子フィルムは可能な限り薄くすることが必要とされ、実用的には50μm以下である。
【0007】そして、電解液としては、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒を主体とする非水溶媒に、$LiPF_6$等のリチウム塩を電解質塩として溶解させたものが使用されている。
【0008】
【発明が解決しようとする課題】ところで、一般に、電池では、その内部抵抗によって内在するエネルギーの一部が消費される。したがって、充電したエネルギーを効率よく使用するためには、内部抵抗は低ければ低いほど望ましいと言える。
【0009】電池の内部抵抗は、主に活物質内の抵抗と、活物質粒子と電解液との界面に発生する抵抗（以下、界面分極抵抗と称する）とに由来し、これらの抵抗を合わせたものが電池全体の内部抵抗に相当する。
【0010】ここで、先に正極活物質として例示したリチウム含有複合酸化物では、この界面分極抵抗が経時的に増加するといった現象が見られる。なかでもNiを含有するリチウム含有複合酸化物は、容量が大きく比較的安価であるといった長所を有するものの、$LiCoO_2$等に比べてこの界面抵抗の経時的増加が比較的大きい傾向が短所の一つになっている。
【0011】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、界面分極抵抗の経時的な増加が少ない正極活物質を提供することを目的とする。また、そのような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池を提供することを目的とする。
【0012】
【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、Niを含有するリチウム含有複合酸化物の表面近傍で、固体状態としてCo，AlまたはMnのいずれかをNiに対して高濃度に存在せしめるようにすると、この複合酸化物における経時的な界面分極抵抗の増加が抑えられるとの知見

NSDOCID: <JP_409055210A__J_>
POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 236

を得るに至った。

【００１３】本発明の正極活物質は、このような知見に基づいて完成されたものであって、$LiNi_xM_yO_2$（但し、MはＡｌ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｐ，Ｂから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは$0<x\leqq1$、yは$0\leqq y<1$である）で表される複合酸化物粒子の表面を、Ｃｏ，Ａｌ，Ｍｎの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理してなっている。

【００１４】この複合酸化物粒子表面を被覆するために使用する化合物としては、具体的にはＣｏ，Ａｌ，Ｍｎのいずれかを含有する金属アルコキシド等が挙げられる。なお、被覆処理に用いる化合物としてはＣｏを含有する化合物が好適である。

【００１５】複合酸化物粒子表面を、これら化合物によって被覆処理すると、粒子表面にＣｏ，Ａｌ，Ｍｎを含有する化合物が付着したかたちになり、複合酸化物粒子の表面における$z/(x+z)$（但し、xはＮｉの原子組成比であり、zはＣｏ，Ａｌ，Ｍｎの原子組成比の合計である。ここではこの値をＤ（ｓ）とする）が、複合酸化物粒子全体における$z/(x+z)$（ここではこの値をＤ（ｂ）とする）よりも大なる値となる。なお、特に、処理用の化合物としてＣｏを含有するものを用いる場合には、$1\geqq D(s)>0.3$であるのが望ましい。

【００１６】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【００１７】本発明の正極活物質は、$LiNi_xM_yO_2$（但し、MはＡｌ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｐ，Ｂから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは$0<x\leqq1$、yは$0\leqq y<1$である）で表される複合酸化物粒子の表面が、Ｃｏ，Ａｌ，Ｍｎの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理されてなっている。すなわち、上記正極活物質は、Ｎｉを含有するリチウム複合酸化物粒子表面に、Ｃｏ，ＡｌまたはＭｎを含有する化合物が付着し、これによって粒子が表面改質されたかたちになっている。

【００１８】このような表面改質が施された複合酸化物粒子では、表面にＣｏ，ＡｌまたはＭｎを含有する化合物が付着した分、表面においてＮｉの占める割合が減少している。このＮｉの占める割合が減少したことで、界面分極抵抗の経時的増加が抑えられる。したがって、高容量、安価であるといったＮｉを含有する複合酸化物粒子の長所を備えながら、しかも電池の内部抵抗を増大させず、正極活物質として優れた特性が得られる。

【００１９】処理用の化合物としては、例えばＣｏ，ＡｌまたはＭｎの金属アルコキシド等が挙げられる。このうち、例えばＣｏアルコキシドによって複合酸化物粒子の表面改質を行うには、Ｃｏアルコキシドを溶解した表面処理液に、被処理体となる複合酸化物粒子を投入、撹はん後、１日程度保存する。保存中に、複合酸化物粒子表面には－Ｏ－Ｃｏ－Ｏの結合が生成し、Ｃｏ濃度の高い層が形成される。保存後、上澄液を捨て、残存粒子を溶媒で数回洗浄する。そして、この粒子を、乾燥することによって表面改質された複合酸化物粒子が得られる。Ａｌアルコキシド、Ｍｎアルコキシドによる表面改質もこれに準じて行われる。

【００２０】また、処理用の化合物としては、Ｌｉを含んだもの、すなわちＬｉとＭｎ，ＡｌあるいはＣｏの複合化合物であっても良い。

【００２１】なお、処理用の化合物としてはＣｏを含有するものを用いるのが望ましい。ＡｌあるいはＭｎでは、複合酸化物粒子に固溶した場合に電池の容量を若干減少させる方向に働くが、Ｃｏの場合には電池の容量をほとんど減少させないからである。

【００２２】このようにして表面改質が行われた複合酸化物粒子では、Ｃｏ，ＡｌあるいはＭｎの濃度が、粒子全体よりも粒子表面において大きくなる。すなわち、表面における$z/(x+z)$（但し、xはＮｉの原子組成比であり、zはＣｏ，Ａｌ，Ｍｎの原子組成比の合計である）をＤ（ｓ）、粒子全体における$z/(x+z)$をＤ（ｂ）としたときに、Ｄ（ｓ）の値がＤ（ｂ）の値よりも大なる値になる。なお、特に、処理用の化合物としてＣｏを含有するものを用いる場合には、Ｄ（ｓ）の値は$1\geqq D(s)>0.3$であるのが望ましい。Ｄ（ｓ）が０．３以下である場合には、複合酸化物粒子の界面抵抗の経時的増加を十分に低めることができない。

【００２３】なお、このＤ（ｓ），Ｄ（ｂ）はそれぞれ以下のようにして求められる値である。

【００２４】Ｄ（ｓ）の測定：０．１ＭＨＣｌ水溶液を５０ｃｃ秤量し、常温下でこのＨＣｌ水溶液に粉体５００ｍｇを投入し、室温２３℃下、５分間浸漬する。これにより、粉体の表面が酸によって溶解される。次に、ＨＣｌ水溶液から溶解せずに残存した残査粉末を除去する。そして、上澄液として残ったＨＣｌ水溶液のみをＩＣＰ－ＡＥＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ－ａｔｏｍｉｃ　ｅｍｉｓｓｉｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で分析し、溶液中に存在するＮｉと、Ｃｏ，ＡｌまたはＭｎの量比を測定し、その測定量に基づいて$z/(x+z)$を算出する。

【００２５】Ｄ（ｂ）の測定：１ＭＨＣｌ水溶液に、粉体５００ｍｇを投入し、粉体全体を溶解させる。そして、粉体を溶解させたＨＣｌ水溶液をＩＣＰ－ＡＥＳで分析し、溶液中に存在するＮｉと、Ｃｏ，ＡｌまたはＭｎの量比を測定し、その測定量に基づいて$z/(x+z)$を算出する。

【００２６】以上のような表面改質が施された複合酸化物粒子は、非水電解質二次電池の正極に用いられる。

【００２７】上記複合酸化物粒子で正極を形成するに

SDOCID: <JP_409055210A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 237

は、この複合酸化物粒子と導電剤及結着剤を混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を所望の電極形状に圧縮成型する。ここで、導電剤や結着剤は、この種の電池で通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【００２８】また、上記正極と組み合わせて用いられる負極及び非水電解液も、やはりこの種の電池で用いられているものであって良い。

【００２９】例えば負極の活物質としては、金属リチウムまたはリチウムーアルミニウム合金等のリチウム合金の他、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料が使用される。リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。

【００３０】このような炭素質材料やポリマーで負極を形成するには、これら材料と結着剤を混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を所望の電極形状に圧縮成型する。

【００３１】一方、非水電解液の非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γーブチロラクトン、スルホラン、１，２ージメトキシエタン、１，２ージエトキシエタン、２ーメチルテトラヒドロフラン、３ーメチルー１，３ージオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点から、プロピレンカーボネート，ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。なお、これら非水溶媒はそれぞれ単独で使用しても２種類以上を組み合わせて使用しても構わない。

【００３２】非水溶媒に溶解させる電解質塩としては、$LiPF_6$，$LiBF_4$，$LiClO_4$，$LiAsF_6$，$LiBF_4$，$LiCF_3SO_3$，$LiN(CF_3SO_2)_2$等を使用でき、このうち特に$LiPF_6$や$LiBF_4$を使用することが好ましい。

【００３３】なお、この電池では、非水電解液の代わりに固体電解質を用いるようにしても良い。

【００３４】また、電池の形状は特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々に形状にすることができる。

【００３５】

【実施例】以下、本発明の実施例を実験結果に基づいて説明する。

【００３６】実施例１

次のようにして正極活物質を生成した。

【００３７】まず、以下に示す複合酸化物粒子及び表面処理液を用意した。

【００３８】複合酸化物粒子（被処理体）：ＣｏＯ，ＮｉＯ及び$LiOH \cdot H_2O$を、Ｌｉ：Ｎｉ：Ｃｏ＝１：０．８：０．２（ｍｏｌ比）となるように混合し、大気中、温度７００～８００℃で１０時間加熱処理することで得られた$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$粉末

表面処理液：Ｃｏイソプロポキシド［Ｃｏ（Ｏ－ｉ－C_3H_7）$_2$］を、１ｇ（５．６×10^{-3}ｍｏｌ相当量）秤り取り、２－エトキシエタノール（$C_2H_5OCH_2CH_2OH$）１００ｃｃに溶解したＣｏアルコキシド溶液

窒素雰囲気下、上記表面処理液に複合酸化物粒子２ｇを投入し、混合撹はんした後、２４時間常温で保存した。保存後、上澄液を捨て、残存粒子を２－エトキシエタノールで数回洗浄した。そして、この粒子を、乾燥後、大気中で３００～８００℃の温度にて加熱することによって表面改質された複合酸化物粒子（正極活物質）を得た。

【００３９】なお、未処理の複合酸化物粒子と表面処理が施された複合酸化物粒子について、０．１ＭＨＣｌあるいは１ＭＨＣｌの溶解試験によってＤ（ｓ），Ｄ（ｂ）を測定した。その結果を表１に示す。

【００４０】

【表１】

	Ｄ（ｓ）	Ｄ（ｂ）
処理済複合酸化物粒子	０．３４	０．２５
未処理複合酸化物粒子	０．２６	０．２５

【００４１】表１に示すように、表面処理が施された複合酸化物粒子は、未処理の複合酸化物粒子よりもＤ（ｓ）の値が増加している。このことから、この表面処理によって複合酸化物粒子表面のＣｏ濃度が増加したことが確認された。

【００４２】次に、以上のようにして表面改質がなされた複合酸化物粒子を正極活物質としてコイン型電池を作製した。

【００４３】上記複合酸化物粒子９０重量部にグラファイト７重量部及びフッ素系高分子バインダー３重量部を

SDOCID: <JP_409055210A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 238

加え、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）とともに混合することで正極合剤を調製した。この正極合剤を十分乾燥することで溶媒であるＤＭＦを完全に揮発させた後、その約６０ｍｇを秤り取り、加圧成型することで、表面積約２ｃｍ²の円盤状の正極電極を作製した。

【００４４】一方、負極は、Ｌｉ圧延金属を円盤状に打ち抜くことで作製した。

【００４５】なお、この負極のＬｉ量は正極の最大充電能力の数１００倍であり、正極の電気化学的性能を制限するものではない。

【００４６】以上のようにして作製された正極、負極をそれぞれ正極缶、負極缶に収納し、セパレータを間に挟んで積層した。そして、缶内にＬｉＰＦ₆をプロピレンカーボネート（ＰＣ）に溶解させた電解液を注入し、正極缶及び負極缶をガスケットを介してかしめ密閉することでコイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度０．５ｍＡ／ｃｍ²なる条件でＯＣＶ（開回路電圧）が４．２Ｖになるまで充電した。

【００４７】実施例２

複合酸化物粒子の表面処理液に溶解する金属アルコキシドとしてＡｌ（ＯＣＨ₃）₃を使用したこと以外は実施例１と同様にして正極活物質を生成し、コイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度０．５ｍＡ／ｃｍ²なる条件でＯＣＶ（開回路電圧）が４．２Ｖになるまで充電した。

【００４８】実施例３

複合酸化物粒子の表面処理液に溶解する金属アルコキシドとしてＭｎ（Ｏ－ｉ－Ｃ₃Ｈ₇）₂を使用したこと以外は実施例１と同様にして正極活物質を生成し、コイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度０．５ｍＡ／ｃｍ²なる条件でＯＣＶ（開回路電圧）が４．２Ｖになるまで充電した。

【００４９】比較例１

表面処理を施していない複合酸化物粒子をそのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例１と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度０．５ｍＡ／ｃｍ²なる条件でＯＣＶ（開回路電圧）が４．２Ｖになるまで充電した。

【００５０】以上のようにして作製された電池について、複素インピーダンス測定を１２時間毎に行い、求められるＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ　ｐｌｏｔより正極表面における界面分極抵抗を見積もった。なお、複素インピーダンスの測定条件は以下の通りである。

【００５１】測定使用機種：ＨＰ４１９２Ａ　Ｉｍｐｅｄａｎｃｅ　Ａｎａｌｉｚｅｒ

温度：常温（２３℃）

周波数範囲：０．５Ｈｚ～１０００Ｈｚ

印加バイアス電圧：４．２Ｖ

最大電流：１０ｍＡ

測定間隔：１２時間毎

求められた界面分極抵抗の経時変化を図１に示す。なお、図１において、縦軸は、測定開始からｔ時間後の界面分極抵抗R_tを、測定開始時の界面分極抵抗$R_{t=0}$で規格化した値である。

【００５２】図１からわかるように、Ｃｏ，Ａｌまたは Ｍｎの金属アルコキシドによって表面処理が施された複合酸化物粒子を正極に用いた実施例１～実施例３の電池は、未処理の複合酸化物粒子を正極に用いた比較例１の電池に比べて、正極表面における界面分極抵抗の経時的な増加が抑制されている。

【００５３】このことから、Ｎｉを含有する複合酸化物粒子をＣｏ，Ａｌ，Ｍｎを含む化合物で処理することは、非水電解質二次電池において、当該複合酸化物粒子と電解液との間の界面分極抵抗が増大し難いものとする上で有効であることがわかった。

【００５４】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の正極活物質は、$LiNi_xM_yO_2$（但し、ＭはＡｌ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｐ，Ｂから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、ｘは$0<x\leq 1$、ｙは$0\leq y<1$である）で表される複合酸化物粒子の表面を、Ｃｏ，Ａｌ，Ｍｎの少なくともいずれか一種を含有する化合物によって被覆処理してなっているので、高容量，安価であるとともに界面分極抵抗の経時的な増加が少ない。したがって、このような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく、充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池が実現できる。

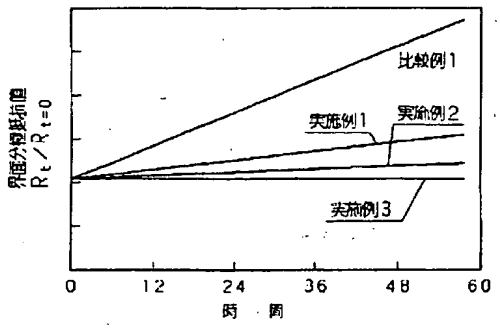
【図面の簡単な説明】

【図１】正極表面における界面分極抵抗の経時変化を示す特性図である。

SDOCID: <JP_409055210A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 239

【図1】



正極における分極抵抗の時間依存性

INSDOCID: <JP_409055210A__J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 240

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001143708
PUBLICATION DATE : 25-05-01

APPLICATION DATE : 17-11-99
APPLICATION NUMBER : 11327033

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : SASAKI JO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having excellent preservative property and safety and also a large capacity.

SOLUTION: Disclosed herein is a non-aqueous electrolyte secondary battery using a positive electrode active material in which a second layer, whose nickel and/or cobalt is partially substituted with a trivalent metal element, is formed on a surface of a nucleus consisting of a lithium-nickel-cobalt composite oxide (LiNiXCo1-xO2, x>0.5), whose nickel and/or cobalt is partially substituted with a trivalent metal element. Also, the content of the trivalent metal in the second layer is higher than that of the trivalent metal in the nucleus.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－143708
（P2001－143708A）
(43)公開日　平成13年５月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｍ　4/58		Ｈ０１Ｍ　4/58		５Ｈ００３
4/02		4/02	Ｃ	５Ｈ０１４
10/40		10/40	Ｚ	５Ｈ０２９

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全５頁）

(21)出願番号　特願平11－327033

(22)出願日　平成11年11月17日(1999.11.17)

(71)出願人　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地

(72)発明者　佐々木　丈
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内

Ｆターム(参考)　5H003 AA02 AA03 AA10 BB05 BC05 BD00 BD03
5H014 AA02 CC01 EE10 HH00 HH01
5H029 AJ03 AJ04 AJ06 AJ12 AK03 AL02 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ00 HJ02

(54)【発明の名称】　非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】保存性能と安全性に優れ、しかも容量の大きい非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】非水電解質二次電池において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）のニッケルまたは／およびコバルトの一部を３価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を３価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、第二層に含まれる３価の金属元素の含有量が核に含まれる３価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質を用いる。

SDOCID: <JP2001143708A_J_>

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 242

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x \geqq 0.5$）からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x \geqq 0.5$）のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、前記第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が前記核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 第二層におけるニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率（原子数比）が20%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 3価の金属元素がアルミニウムであることを特徴とする請求項1、2または3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進み、その電源として小型、軽量で高エネルギー密度をもつ二次電池への要望が強まっている。このような電池として、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム電池やリチウムイオン電池などの非水電解質電池が開発された。

【0003】これらの非水電解質電池は携帯電話やパソコン等の携帯用電子機器に使用されているが、その使用形態は充電と放電を繰り返す、いわゆるサイクルユースである。サイクルユースでは、一般に使用時間は短く、電池は浅い放電しか行われず、常に充電器にかけられた状態で放置されている場合が多い。また、電気自動車用やバックアップ電源用に使用される場合にも、充電状態で保存されているような例が多い。

【0004】非水電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）が使用されているが、コバルトの資源やコストの面から、さらにはより高エネルギー密度の非水電解質二次電池を開発するために、コバルト酸リチウムに代わるリチウム含有複合金属酸化物の開発が行われている。その中では$LiNi_xCo_{1-x}O_2$を中心とするリチウムニッケルコバルト複合酸化物が注目を集めている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質にコバルト系複合酸化物を使用した非水電解質二次電池とリチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した非水電解質二次電池を比較した場合、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した電池の保存性能は極めて優れている。その原因は明らかではないが、保存時の結晶構造の安定性が良好であるためと考えられている。

【0006】しかしながら、正極活物質にリチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した非水電解質二次電池においては、電池の安全性と膨張の面で問題がある。

【0007】安全性を高めるために、特開平8-339806号公報、特開平9-293505号公報および特開平11-162464号公報に記載されているような、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケルをアルミニウム等の価数の少ない金属で置換することが考えられた。しかし、アルミニウム等で置換することによって、正極活物質の容量は減少してしまうという問題が生じた。

【0008】そこで、本発明の目的は、保存性能と安全性に優れ、しかも容量の大きい非水電解質二次電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x \geqq 0.5$）からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を用いたことを特徴とする。

【0010】また、本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x \geqq 0.5$）のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、前記第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が前記核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質を用いたことを特徴とする。

【0011】さらに本発明は、上記非水電解質二次電池の正極活物質において、第二層におけるニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率（原子数比）が20%以下であることを特徴とし、また、3価の金属元素がアルミニウムであることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質二次電池では、核の表面に第二層を形成した正極活物質を使用す

る。そして、第二層にはリチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物を使用する。正極活物質に第二層を備えることにより、高酸化電位の遷移金属カチオンを含む活物質と有機電解質との接触面における電解質の酸化分解を抑制し、その結果電池の安全性が高くなり、また、結晶構造の安定性が増し、電解液との相互作用によるインピーダンスの上昇が低減され、保存性能の優れた電池が得られるものである。

【0013】また、本発明になる非水電解質二次電池の正極活物質の核には、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）を使用するか、あるいは、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）のニッケルまたは およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物を使用する。ただし、後者の場合には、第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多くする。

【0014】このように、核と第二層を比較した場合、核の方が第二層に比べて3価の金属元素の含有量を少なくすることによって、容量の大きい電池が得られるものである。

【0015】なお、本発明の正極活物質の第二層においては、ニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率（原子数比）を20%以下とする。この比率が20%を超えても、電池の安全性に対する効果は変わらないが、放電容量が減少するためである。

【0016】また、本発明の正極活物質においては、3価の金属元素としてアルミニウムを使用する。アルミニウムは入手が容易であるうえ、リチウムニッケルコバルト複合酸化物中のニッケルまたは／およびコバルトとの置換が容易であるためである。ただし、アルミニウム以外のインジウムやイットリウム等の3価の金属元素を使用することも可能である。

【0017】なお、本発明の非水電解質二次電池の正極活物質においては、核と第二層の二層構造だけではなく、ニッケルまたは およびコバルトと3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率（原子数比）を表面から内部方向へ連続的に減少させたものを使用してもよいが、その場合においても、核の置換量は第二層の置換量よりも少なく、請求項の範囲内であることが前提である。

【0018】また、本発明において、第二層は核の表面の一部を覆っていてもよいが、核の表面を完全に覆っているほうが好ましい。さらに、核と第二層との厚み関係は、特に限定されるものではないが、核は粒子の中心から粒径の半分に至るまでの厚みをもち、第二層はそれ以外の部分であることがより好ましい。

【0019】また、本発明になる核と第二層を備えた正極活物質の合成方法としては、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウムを所定のモル比となるように混合した後、大気中650℃で20時間焼成し、冷却後にボールミルで粉砕してから硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中720℃で所定の時間焼成する方法があげられる。

【0020】なお、本発明の非水電解質二次電池の電解質の溶媒としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートやメチルエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用することができる。また、有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3CO_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$、$LiN(COCF_3)_2$および$LiN(COCF_2CF_3)_2$などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。また、本発明の非水電解質二次電池の隔離体としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の絶縁性のポリオレフィン微多孔膜や、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なっていてもよい。

【0021】さらに、本発明の非水電解質二次電池においては、負極材料たるリチウムまたはリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質として、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、$LiFe_2O_3$、WO_2、MoO_2等の遷移金属酸化物、グラファイトやカーボン等の炭素質材料、$Li_5(Li_3N)$等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0022】

【実施例】まず、正極活物質の合成方法について説明する。

【0023】リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルおよびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質は、次の手順で合成した。

【0024】まず、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウムを所定のモル比となるように混合した

後、大気中６５０℃で２０時間焼成した。これを冷却後、ボールミルで粉砕し、硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中７２０℃で所定の時間焼成した。

【００２５】また、核と第二層がともにリチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）のニッケルおよびコバルトの一部を３価の金属元素で置換した複合酸化物からなり、第二層に含まれる３価の金属元素の含有量が核に含まれる３価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質は、次の手順で合成した。

【００２６】まず、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウム、硫酸アルミニウムを所定のモル比となるように混合した後、大気中６５０℃で２０時間焼成した。これを冷却後、ボールミルで粉砕し、硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中７２０℃で所定の時間焼成した。

【００２７】つぎに、上記で得られた正極活物質を使用した電池を作製した。作製した電池の発電要素は、正極板、セパレータ、負極板からなり、これらを順次重ね合せてポリエチレンの巻芯を中心として、その周囲に偏平状に巻かれており、セパレータには電解液が含浸されている。電池容器としては、寸法が幅２２．２mm、厚み６．４mm、高さ４６．０mmのアルミニウム製角型容器を使用した。

【００２８】正極板は、厚さ２０μmのアルミニウム箔からなる集電体に、上記で合成した活物質を含む合剤が保持されたものである。正極合剤は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン６部と導電剤であるアセチレンブラック３部とを活物質９１部とともに混合してペースト状に調製した。この合剤を集電体の両面に塗付、乾燥し、加圧することによって正極板を作製した。

【００２９】負極板は、厚さ２０μmの銅箔からなる集電体に、ホスト物質としての黒鉛を含む合剤層が保持されたものである。負極合剤は、比表面積１m^2／gの黒鉛粉末９２部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン８部とを混合して、適宜Ｎ－メチル－２－ピロリドンを加えてペースト状に調製した。この合剤を集電体の両面に塗付、乾燥し、加圧することによって負極板を作製した。

【００３０】セパレータとしては、通気度５００sec、１００ccのポリエチレン微多孔膜、電解液としては$LiPF_6$を１mol／l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝１：１（体積比）の混合溶液を使用した。

【００３１】得られた電池は、電池電圧が約３．６Ｖ、初期の放電容量は約４００mAhであった。

【００３２】上記のようにして作製した各電池をそれぞれ１０個づつ使用し、充電条件としては４．１Ｖ定電圧、３時間、放電条件としては４００mA／cell定電流、終止電圧２．７５Ｖとして、４５℃環境下で３００サイクルの充放電をおこなった後、角型電池ケースの厚みを測定した。その後、これらの電池を、サイクル試験と同様の条件で充電した後、安全製試験をおこなった。安全性試験は、２５℃で、１A定電流で１０Ｖまで過充電し、その場合の電池の破裂・発火等の状態を観察した。

【００３３】表１および表２に種々の正極活物質を使用した電池の特性をまとめた。なお、これらの表において、放電容量は３００サイクル目の１０セルの平均放電容量、安全性試験結果は１０セルのうち破裂・発火等を引き起こした電池の個数、電池の膨張は、電池厚みの１０セル平均の増加量を示す。

【００３４】表１は、核がリチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）からなり、その表面にリチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルおよびコバルトの一部をアルミニウムで置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を使用した電池の特性をまとめたものである。

【００３５】

【表１】

電池番号	活物質の原子数比（%）		放電容量	電池の膨張	安全性試験
	Ni+Co	Al	mAh	mm	破裂発火数
1	100	0	400	0.3	4
2	95	5	389	0.2	2
3	90	10	375	0.1	0
4	85	15	360	0.0	0
5	80	20	340	0.0	0

【００３６】表１からわかるように、核がリチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>0.5$）からなる、言い換えると、核のニッケルまたはコバルトをアルミニウムで置換していない正極活物質を使用した電池においては、ニッケルおよびコバルトをアルミニウムで置換した割合が多くなるにしたがって、放電容量は減少したが、電池の膨張は少なくなり、安全性が向上することが示された。

【００３７】表２は、核と第二層がともにリチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$x>$

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 245

0．5）のニッケルおよびコバルトの一部をアルミニウムで置換した複合酸化物からなり、第二層に含まれるアルミニウムの含有量が核に含まれるアルミニウムの含有量よりも多い正極活使用し電池の特性をまとめたものである。

【0038】
【表2】

電池番号	外層の原子数比（%）		放電容量	電池の膨張	安全性試験
	Ni+Co	Al	mAh	mm	破裂発火数
6	95	5	391	0．2	2
7	90	10	379	0．1	1
8	85	15	365	0．1	0
9	80	20	348	0．0	0

【0039】つぎに、電池の保存性能を比較した。試験用電池としては、表1の電池番号1、3および表2の電池番号7を、各5個づつ新らたに作製し、10サイクルの充放電を行った後、充電状態で60℃、3か月保存後、同じ条件で放電し、最初の10サイクルの放電容量に対する保存後の放電容量を求めた。その結果、電池番号1では76%、電池番号3では97%、表2の電池番号7では98%となり、本発明の電池の保存性能はきわめて良好であることが示された。

【0040】以上の実施例においては、ニッケルまたはコバルトの一部を置換する3価の金属元素としてアルミニウムを使用したが、アルミニウム以外にインジウムやイットリウム等を使用した場合でも、実施例と同様の効果が得られるものである。

【0041】

【発明の効果】本発明の正極活物質を使用することにより、高酸化電位の遷移金属カチオンを含む活物質と有機電解質との接触面における電解質の酸化分解を抑制し、その結果電池の安全性が高くなり、また、結晶構造の安定性が増し、電解質との相互作用によるインピーダンスの上昇が低減され、保存性能の優れた電池が得られるものである。また、正極活物質の第二層の置換量のみが多いため、放電容量の大きい電池が得られる。

SDOCID: <JP2001143708A__J_ >

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group: 1745

Filed: February 11, 2002

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES



CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Assistant Commissioner for Patents, P.O. Box 2327, Arlington, VA 22202

on 6-4-02 (Date) Dawn M Myers (Signature)

DAWN M. Myers
Typed or printed name of person signing certificate

REPLY TO NOTICE TO FILE MISSING PARTS OF APPLICATION

Box Missing Parts
Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 2327
Arlington, VA 22202

Sir:

In reply to the Notice to File Missing Parts datedApril 4, 2002, the following documents and fees are being submitted for filing in the captioned application. A copy of the Notice is attached.

[X] **EXECUTED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **POWER OF ATTORNEY DOCUMENT**
[ ] **GRANTED BY INVENTOR(S)**
[X] **GRANTED BY ASSIGNEE, including Statement under 37 C.F.R. 3.73(b)**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **PRELIMINARY AMENDMENT**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **FILING FEE** - with Fee Transmittal for Patent Applications in duplicate
Fee calculations based on:
[X] Claims as originally filed
[ ] Claims upon entry of the Preliminary Amendment filed [herewith] [with the application]
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **SURCHARGE** - surcharge fee of $130.00
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **SEQUENCE LISTING** - Filed concurrently and is attached
(Separate transmittal letter and postcard required)

[X] **SUBSTITUTE DRAWINGS**
17 sheets of substitute drawings consisting of Figs. 1 - 24 are enclosed
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **PETITION FOR EXTENSION OF TIME**

[ ] Applicant hereby petitions to extend the time to respond to the Notice to File Missing Parts dated [ ] for [ ] month(s) from [ ] to [ ] The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check

[ ] A [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts dated [ ] was filed on [ ] with payment of a $[ ] fee

[ ] Applicant hereby petitions for an additional [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts. The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check

(Separate Petition for Extension of Time and postcard not required)

[ ] **REQUEST FOR CORRECTED FILING RECEIPT** - Filed concurrently and is attached
(Separate transmittal letter and postcard required)

[ ] **STATEMENT CLAIMING SMALL ENTITY STATUS**

[ ] Was filed on [ ]

[ ] Is enclosed herewith
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] In view of the small entity status of the captioned application, we hereby request a reimbursement of 50% of the filing fees in the amount of $[ ] which were paid on [ ] to be deposited in Deposit Account No. 08-0380

The fees required for filing the indicated documents are enclosed in the form of a check in the total amount of $924.00. Please charge any deficiency or credit any overpayment in the fees that may be due in this matter to Deposit Account No. 08-0380. A copy of this letter is enclosed for accounting purposes.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____
N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Tel.: (978) 341-0036
Fax: (978) 341-0136

Concord, Massachusetts 01742-9133
Date: 5/1/02

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

FEE TRANSMITTAL FOR PATENT APPLICATIONS		
	Attorney Docket Number	3243.1001-001
	Application Number	10/073,674
	First Named Inventor	Christine Lampe-Onnerud

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

CLAIM CALCULATION (includes any preliminary amendment)

CLAIMS	(1) FOR	(2) NUMBER FILED	(3) NUMBER EXTRA	(4) RATE	(5) CALCULATIONS
	TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(c) or (j))	23 – 20* =	3	x $ 18 =	$ 54
	INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(b) or (i))	3 – 3** =	0	x $ 84 =	$ 0
	MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable) (37 CFR 1.16(d))			+ $ 280 =	$
				BASIC FEE (37 CFR 1.16(a) or (h))	$ 740
				Total of above Calculations =	$ 794
				Reduction by 50% for filing by small entity (37 CFR 1.9, 1.27, 1.28) =	$
				TOTAL =	$ 794
				Surcharge - Late Filing of Declaration or Filing Fees (37 C.F.R. 1.16(e)) =	$ 130
				Petition for Extension of Time Fee (37 C.F.R. 1.17) =	$
				Assignment Recordation Fee = (only when filed with application)	$
	* Reissue claims in excess of 20 and over original patent ** Reissue independent claims over original patent			TOTAL =	$ 924

1. Small entity status:

   a. [ ] A small entity statement is enclosed.

   b. [ ] A small entity statement was filed in the prior non-provisional application and such status is still proper and desired.

   c. [ ] Is no longer claimed.

2. [X] A general authorization is hereby granted to charge deposit account number 08-0380 for any fees required under 37 CFR 1.16 and 1.17 in order to maintain pendency of this application. A copy of this authorization is enclosed for accounting purposes.

3. [X] A check is enclosed for **$924.00**. [ ] Please charge **$[ ]** to Deposit Account No. 08-0380.

4. [ ] Other: _____

Signature		Date	6/1/02
Submitted by Typed or Printed Name	N. Scott Pierce	Reg. Number	34,900

COPY

Docket No. 3243.1001-001

Multi-Joint

ASSIGNMENT

WHEREAS, we, **Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi and Sharon Dalton,** together with co-inventors **Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai,** have invented a certain improvement in **Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries,** described in an application for Letters Patent of the United States, the specification of which:

[ ] is being executed on even date herewith and is about to be filed in the United States Patent Office;

[X] was filed on **February 11, 2002** as Application No. **10/073,674**;

[ ] was patented under U.S. Patent No. [ ] on [ ].

WHEREAS, **Kureha Chemical Industry, Co., Ltd.** (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation organized and existing under the laws of **Japan**, and having a usual place of business at **1-9-11, Nihonbashi-Horidomecho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan,** desires to acquire an interest therein in accordance with agreements duly entered into with us;

NOW, THEREFORE, to all whom it may concern be it known that for and in consideration of said agreements and of other good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we have sold, assigned and transferred and by these presents do hereby sell, assign and transfer unto said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, our entire right, title and interest in and throughout the United States of America, its territories and all foreign countries, in and to said invention as described in said application, together with our entire right, title and interest in and to said application and such Letters Patent as may issue thereon; said invention, application and Letters Patent to be held and enjoyed by said ASSIGNEE for its own use and behalf and for its successors, assigns and legal representatives, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted as fully and entirely as the same would have been held by us had this assignment and sale not been made; we hereby convey all rights arising under or pursuant to any and all international agreements, treaties or laws relating to the protection of industrial property by filing any such applications for Letters Patent. We hereby acknowledge that this assignment, being of our entire right, title and interest in and to said invention, carries with it the right in ASSIGNEE to apply for and obtain from competent authorities in all countries of the world any and all Letters Patent by attorneys and agents of ASSIGNEE's selection and the right to procure the grant of all such Letters Patent to ASSIGNEE for its own name as assignee of the entire right, title and interest therein;

AND, we hereby further agree for ourselves and our executors and administrators to execute upon request any other lawful documents and likewise to perform any other lawful acts which may be deemed necessary to secure fully the aforesaid invention to said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, but at its or their expense and charges, including the execution of applications for patents in foreign countries, and the execution of substitution, reissue, divisional or continuation applications and preliminary or other statements and the giving

of testimony in any interference or other proceeding in which said invention or any application or patent directed thereto may be involved;

AND, we do hereby authorize and request the Commissioner of Patents of the United States to issue such Letters Patent as shall be granted upon said application or applications based thereon to said ASSIGNEE, its successors, assigns, and legal representatives.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hands and affixed our seals the date set forth below.

Inventor: _____
Christina Lampe-Onnerud

State/Commonwealth
of Massachusetts
County of Middlesex

Then personally appeared before me the above-named **Christina Lampe-Onnerud** and acknowledged that he/she executed the foregoing instrument as his/her free act and deed this 22nd day of March, 2002.

_____ Notary Public

(SEAL)

_____ (print name)

My Commission expires 1/24/03

Inventor: _____
Per Onnerud

State/Commonwealth
of Massachusetts
County of Middlesex

Then personally appeared before me the above-named **Per Onnerud** and acknowledged that he/she executed the foregoing instrument as his/her free act and deed this 22 day of March, 2002

_____ Notary Public

(SEAL) _____(print name)

My Commission expires 1/24/03

Inventor: _____
Jie Shi

State/Commonwealth
of Massachusetts
County of Middlesex

Then personally appeared before me the above-named **Jie Shi** and acknowledged that he/she executed the foregoing instrument as his/her free act and deed this 22 day of March, 2002.

_____ Notary Public

(SEAL) _____(print name)

My Commission expires 1/24/03

Inventor: Sharon Dalton

Sharon Dalton

State/Commonwealth

of Massachusetts

County of Middlesex

Then personally appeared before me the above-named **Sharon Dalton** and acknowledged that he/she executed the foregoing instrument as his/her free act and deed this 22 day of March, 2002.

Anne O'Brien Grootman Notary Public

(SEAL)

_____(print name)

My Commission expires 1/24/03

::ODMA\MHODMA\iManage;294641;1

Docket No. 3243.1001-001

Multi-Joint

ASSIGNMENT

WHEREAS, we, **Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai**, together with co-inventors **Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi and Sharon Dalton**, have invented a certain improvement in **Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries**, described in an application for Letters Patent of the United States, the specification of which:

[ ] is being executed on even date herewith and is about to be filed in the United States Patent Office;

[X] was filed on **February 11, 2002** as Application No. **10/073,674**;

[ ] was patented under U.S. Patent No. [ ] on [ ].

WHEREAS, **Kureha Chemical Industry, Co., Ltd.** (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation organized and existing under the laws of **Japan**, and having a usual place of business at **1-9-11, Nihonbashi-Horidomecho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan**, desires to acquire an interest therein in accordance with agreements duly entered into with us;

NOW, THEREFORE, to all whom it may concern be it known that for and in consideration of said agreements and of other good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we have sold, assigned and transferred and by these presents do hereby sell, assign and transfer unto said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, our entire right, title and interest in and throughout the United States of America, its territories and all foreign countries, in and to said invention as described in said application, together with our entire right, title and interest in and to said application and such Letters Patent as may issue thereon; said invention, application and Letters Patent to be held and enjoyed by said ASSIGNEE for its own use and behalf and for its successors, assigns and legal representatives, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted as fully and entirely as the same would have been held by us had this assignment and sale not been made; we hereby convey all rights arising under or pursuant to any and all international agreements, treaties or laws relating to the protection of industrial property by filing any such applications for Letters Patent. We hereby acknowledge that this assignment, being of our entire right, title and interest in and to said invention, carries with it the right in ASSIGNEE to apply for and obtain from competent authorities in all countries of the world any and all Letters Patent by attorneys and agents of ASSIGNEE's selection and the right to procure the grant of all such Letters Patent to ASSIGNEE for its own name as assignee of the entire right, title and interest therein;

AND, we hereby further agree for ourselves and our executors and administrators to execute upon request any other lawful documents and likewise to perform any other lawful acts which may be deemed necessary to secure fully the aforesaid invention to said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, but at its or their expense and charges, including the execution of applications for patents in foreign countries, and the execution of substitution, reissue, divisional or continuation applications and preliminary or other statements and the giving

of testimony in any interference or other proceeding in which said invention or any application or patent directed thereto may be involved;

AND, we do hereby authorize and request the Commissioner of Patents of the United States to issue such Letters Patent as shall be granted upon said application or applications based thereon to said ASSIGNEE, its successors, assigns, and legal representatives.

Inventor Tomoyoshi Koizumi Date March 18, 2002
Tomoyoshi Koizumi

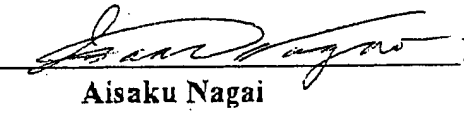
Address 5-7-5, Nakaoka-machi, Iwaki-shi
Fukushima, 974-8251, Japan

Witness Yoichi Kiyosuke March 18, 2002
Yoichi Kiyosuke

Address 7-8-11-901, Kishi-cho, Saitama-shi
Saitama, 336-0012, Japan

Witness Kenichi Nakamura March 18, 2002
Ken'ichi Nakamura

Address 4-32, Sakuta, Shisawa, Nakoso-machi, Iwaki-shi
Fukushima, 979-0145, Japan

Inventor  Date Mar. 18, 2002

Aisaku Nagai

Address 2-2-12, Hon-cho, Ueda-machi, Iwaki-shi

Fukushima, 974-8261, Japan

Witness Yoichi Kiyosuke March 18, 2002

Yoichi Kiyosuke

Address 7-8-11-901, Kishi-cho, Saitama-shi

Saitama, 336-0012, Japan

Witness Kenichi Nakamura March 18, 2002

Ken'ichi Nakamura

Address 4-32, Sakuta, Shisawa, Nakoso-machi, Iwaki-shi

Fukushima, 979-0145, Japan

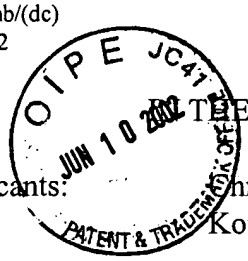
::ODMA\MHODMA\iManage;294640;1

1745

::ODMA\MHODMA\IMANAGE;317090;1
NSP/cmb/(dc)
06/05/02

PATENT APPLICATION
DOCKET NO.: 3243.1001-001

#5



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group Art Unit: 1745

Filed: February 11, 2002 Examiner: Not assigned

Title: Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Assistant Commissioner for Patents, P.O. Box 2327, Arlington, VA 22202

on 6/6/02 (Date) Carol M. Bowerman (Signature)

Carol M. Bowerman
Typed or printed name of person signing certificate

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 2327
Arlington, VA 22202



Sir:

This Information Disclosure Statement is submitted:

[ ] under 37 CFR 1.129(a), or
(First/Second submission after Final Rejection)

[X] under 37 CFR 1.97(b), or
(Within any one of the following time periods: three months of filing national application (other than a CPA) or date of entry of the national stage in an international application; or before the mailing date of a first office action on the merits in a non-provisional application, including a CPA, or a Request for Continued Examination).

[ ] under 37 CFR 1.97(c) together with either:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, or

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(After the 37 CFR 1.97(b) time period, but before final action or notice of allowance, whichever occurs first)

[ ] under 37 CFR 1.97(d) together with:

[ ] a Statement under 37 CFR 1.97(e), as checked below, and

[ ] a $180.00 fee under 37 CFR 1.17(p), or
(Filed after final action or notice of allowance, whichever occurs first, but on or before payment of the issue fee)

[ ] under 37 CFR 1.97(i):
Applicant requests that the IDS and cited reference(s) be placed in the application filewrapper.
(Filed after payment of issue fee)

Statement Under 37 CFR 1.97(e)

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; or

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Statement Under 37 CFR 1.704(d) (Patent Term Adjustment)
Applies to original applications (other than design) filed on or after May 29, 2000

[ ] Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart application and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[X] Enclosed herewith is form PTO-1449:

[X] Copies of the cited references are enclosed.

[ ] Copies of cited references are enclosed except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed. [The earlier application contains copies of the cited references.]

[ ] The listed references were cited in the enclosed International Search Report in a counterpart foreign application.

[X] The "concise explanation" requirement (non-English references) for reference AL under 37 CFR 1.98(a)(3) is satisfied by:

[ ] the explanation provided on the attached sheet.

[ ] the explanation provided in the Specification.

[ ] submission of the enclosed International Search Report.

[ ] submission of the enclosed English-language version of a foreign Search Report and/or foreign Office Action.

[X] the enclosed English language abstract.

[ ] Applicant requests that the following non-published pending applications be considered:

Examiner's Initials

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ U.S. Patent Application No. [ ], by [inventor(s)], filed [ ], Docket No.: [ ]

_____ _____

Examiner Date

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed.

[ ] A copy of each above-cited application, including the current claims, is enclosed, except those entered in prior application, U.S. Application No. [ ], to which priority under 35 U.S.C. 120 is claimed.

The Examiner is requested to return a copy of the above list of pending applications indicating which references were considered with the next office communication.

It is requested that the information disclosed herein be made of record in this application.

Method of payment:

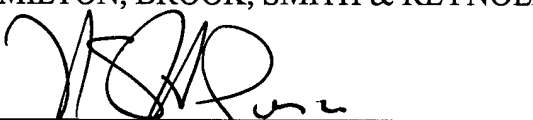
[ ] A check for the fee noted above is enclosed, or the fee has been included in the check with the accompanying Reply. A copy of this Statement is enclosed.

[ ] Please charge Deposit Account 08-0380 in the amount of $[ ]. A copy of this Statement is enclosed.

[X] Please charge any deficiency in fees and credit any overpayment to Deposit Account 08-0380.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By 

N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

Concord, MA 01742-9133
Dated: 6/6/02

C:\PFDesktop\..ODMA/MHODMA/iManage;317091;1

PTO-1449 REPRODUCED

INFORMATION DISCLOSURE CITATION IN AN APPLICATION

June 5, 2002

(Use several sheets if necessary)

IPE JC4 JUN 10 2002 PATENT & TRADEMARK OFFICE

ATTORNEY DOCKET NO.	APPLICATION NO.
3243.1001-001	10/073,674
APPLICANT	
Christina Lampe-Onnerud, *et al.*	
FILING DATE	GROUP
February 11, 2002	1745

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL		DOCUMENT NUMBER	DATE	NAME	CLASS	SUB-CLASS	FILING DATE IF APPROPRIATE
	AA						
	AB						
	AC						
	AD						
	AE						
	AF						
	AG						
	AH						
	AI						
	AJ						
	AK						

RECEIVED JUN 13 2002 TC 1700

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER	DATE	COUNTRY	CLASS	SUB-CLASS	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AL	11-195416	21-JUL-99	Japan				
	AM	11195416	21-JUL-99	Japan (Abstract)				
	AN	09-17430	17-JAN-97	Japan (Abstract)				
	AO	10-236826	1998	Japan (Abstract)				
	AP	09-50810	18-FEB-97	Japan (Abstract)				
	AQ	07-235292	05-SEP-95	Japan (Abstract)				
	AL2	2797693	18-JUN-92	Japan (Abstract)				
	AM2	06-275275	30-SEP-94	Japan (Abstract)				
	AN2	08-138669	31-MAY-96	Japan (Abstract)				
	AO2	08-315819	29-NOV-96	Japan (Abstract)				

OTHER DOCUMENTS ***(Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)***

	AR	
	AS	

EXAMINER	DATE CONSIDERED

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）

(12)公開特許公報（Ａ）

(11)【公開番号】特開平１１－１９５４１６
(43)【公開日】平成１１年（１９９９）７月２１日

(51)【国際特許分類第６版】
H01M 4/58
4/02
10/40
【ＦＩ】
H01M 4/58
4/02 C
10/40 Z

【審査請求】未請求【請求項の数】１７【出願形態】ＦＤ【全頁数】５

(21)【出願番号】特願平９－３６８０１５
(22)【出願日】平成９年（１９９７）１２月２７日

(71)【出願人】
【識別番号】０００００３１５９
【氏名又は名称】東レ株式会社
【住所又は居所】東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(71)【出願人】
【識別番号】５９８００９３５９
【氏名又は名称】本荘エフエムシーエナジーシステムズ株式会社
【住所又は居所】大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番２４号
(72)【発明者】
【氏名】高西 慶次郎
【住所又は居所】滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72)【発明者】
【氏名】疋田 博久
【住所又は居所】大阪府寝屋川市仁和寺本町４丁目１９番７号 本荘ケミカル株式会社内
(72)【発明者】
【氏名】松田 良夫
【住所又は居所】東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号 東レ株式会社東京事業場内
(74)【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】谷川 英次郎

(54)【発明の名称】電池用活物質の製造方法

(57)【要約】 （修正有）
【課題】 低コストがつ高性能な二次電池用活物質の製造方法の提供。
【解決手段】 原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、１種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類化合物の混合物であり、化学式Li1-X-a AXNi1-Y-b BY 02（但し、Ａはアルカリ土類金属元素、ＢはＮｉを除く少なくとも１種以上の遷移金属元素、
０＜X≦０．１０；０＜Y

表１ 実施例と比較例の初期容量と容量保持率

例	初期容量(mAh/g)	容量保持率（%）
実施例１	１７２	９４
実施例２	１８３	９７
実施例３	１７７	９９
実施例４	１８５	９９
比較例１	１７６	

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 261

≦０．３０；－０．１０≦ａ≦０．１０；－０．１５≦ｂ≦０．１５，ＸはＡの、ＹはＢの総モル数。）で表される化合物を、連続焼成炉を用い、該連続焼成炉の加熱部容積に対し、１時間当たり１０倍量以上の乾燥空気を供給および排出し、４００～９００℃で加熱し反応させる、電池用活物質の製造方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】 原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、１種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式Li1-X-a AX Ni1-Y-b BY O2（但し、Ａはアルカリ土類金属元素、ＢはＮｉを除く少なくとも１種以上の遷移金属元素からなり、式中Ｘ、Ｙは、０＜Ｘ≦０．１０、０＜Ｙ≦０．３０、ａ、ｂは、－０．１０≦ａ≦０．１０、－０．１５≦ｂ≦０．１５；但し、ＸはＡの総モル数であるが、Ａが２種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Ｘは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、ＹはＢの総モル数であるが、Ｂが２種以上の遷移金属元素からなる場合は、ＹはＮｉを除く全遷移金属元素の総モル数である）で表される電池用活物質を得る方法において、連続焼成炉を用い、該連続焼成炉の加熱部容積に対し、１時間当たり１０倍量以上の乾燥空気を供給および排出し、４００～９００℃で加熱し反応させることを特徴とする製造方法。
【請求項２】 アルカリ土類金属化合物が、ストロンチウムまたはバリウムのどちらか１種、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中の少なくとも２種以上であることを特徴とする請求項１記載の製造方法。
【請求項３】 ０＜Ｘ≦０．０８であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項４】 ０＜Ｘ≦０．０５であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項５】 ０＜Ｙ≦０．２５であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項６】 ０＜Ｙ≦０．２０であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項７】 －０．０５≦ａ≦０．０５であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項８】 －０．０２≦ａ≦０．０２であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項９】 －０．０８≦ｂ≦０．０８であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項１０】 －０．０４≦ｂ≦０．０４であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。
【請求項１１】 原料の一つであるニッケル化合物がβ型水酸化ニッケルであり、かつ平均粒子径が２～３０μｍであることを特徴とする請求項１～１０いずれかに記載の製造方法。
【請求項１２】 該連続焼成炉に設置された乾燥空気の導入口付近における該乾燥空気の露点が－２５℃以下であることを特徴とする請求項１～１１いずれかに記載の製造方法。
【請求項１３】 連続焼成炉内において該乾燥空気が原料混合物の移動方向と対向して流れることを特徴とする請求項１～１２いずれかに記載の製造方法。
【請求項１４】 加熱時間が３～２０時間であることを特徴とする請求項１～１３いずれかに記載の製造方法。
【請求項１５】 請求項１～１４いずれかの方法により得られた反応物を室温で解砕し、再び乾燥空気気流の下で、４００～９００℃で加熱した後、得られた化合物を粉砕することを特徴とする製造方法。
【請求項１６】 請求項１５記載の２度目の加熱温度が１度目のそれより高いことを特徴とする請求項１５記載の製造方法。
【請求項１７】 請求項１５および１６記載における解砕および粉砕後の粒度分布において、１μｍ以下の粒子の数が２％以下であることを特徴とする請求項１５または１６記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、低コストかつ高性能な二次電池用活物質の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】近年、リチウムイオン二次電池の急激な需要の伸びにより、更なる高性能化、高容量化の要求が高まっている。現在リチウムイオン二次電池用正極活物質としては一般的にコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ２）が用いられている。しかしこの活物質は高コストであることと、理論容量の約５０％しか用いることができないという欠点を有している。従ってこれに代わり、原料コストがコバルトより安く、かつ高容量なニッケル酸リチウム（ＬｉＮｉＯ２）の実用化に向けて活発な研究が行われている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】このような状況から、本発明者等は高性能ニッケル系正極活物質を見いだすべく鋭意検討した結果、アルカリ土類金属および遷移金属の固溶化が極めて効果的であることを見出している（特開平９－１７４３０）。しかしながら、その性能は、その製造条件に大きく依存することがわかった。すなわち、この活物質を合成するに当たり、原料の粒径、原料の混合状態、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気などの微妙な変化により、容量、サイクル特性などの電気化学的性質が大きく変わってしまい、特に大規模製造において活物質性能の再現性に問題があることがわかった。
【０００４】一方、上記の製造条件の中で焼成雰囲気については、コバルトが空気中で目的のＬｉＣｏＯ2が得られるのに対し、ニッケルの場合その酸素との結合がコバルトのそれより弱いため、純酸素などの酸化雰囲気下でない場合には３価のニッケルが生成しにくく、結晶成長が不十分なものになってしまうといわれている。このように酸素雰囲気が必要条件となる合成法は、活物質を大量に製造する際、コストアップの要因となってしまう。すなわち純酸素雰囲気を実現するには反応炉はバッチ式であるか、連続式を用いた場合でも極端に酸素流量を多くすることが必要となるが、いずれの場合もコストアップ要因となる。

このことはニッケルに最大の長所の一つである低コスト性を損なうことになり、好ましくない。従って、反応を空気中で行うことができれば、連続炉使用可能となり生産性の大幅な向上が期待でき、それによってより安価な正極活物質の提供が可能となる。
【０００５】このような課題に対する改善策として、特開平９－２１３３３０号公報において、露点－２０℃以下のガスを焼成炉内容積相当量の５倍量を１時間以内に供給する、ことが提案されているが、連続焼成炉使用に関する記載はなく、また得られたニッケル系正極活物質のサイクル特性は５０回で８５％程の容量保持率であり、満足のいく性能とは言えない。本発明者等がバッチ式焼成炉、および乾燥空気気流を用い、特開平９－２１３３３０号公報記載の方法を採用した場合にも同様の結果となり、更なる改善が必要であった。
【０００６】本発明者等がこのような課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、マッフル炉等のバッチ式炉を用い、大気中で合成した場合、活物質の性能面でのばらつきが大きく、満足のいく性能が発現しにくい原因を以下のように推測するに至った。すなわち、大気中の水分あるいは反応により副生する水分に着目し、これが反応系から速やかに除去されない場合、（１）雰囲気中の水による反応物質からの水分子脱離の阻害、（２）生成物中のリチウムイオンと雰囲気中の水に由来するプロトンの交換反応、によって結晶成長が不十分となり構造的に不安定になると考えた。このような構造の不安定化は活物質の特にサイクル特性に悪影響を及ぼし、性能の安定化は反応系中の水分の制御にあると推測した。
【０００７】本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れ、安価な正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。
「（１）原料化合物がリチウム化合物、ニッケル化合物、１種以上の遷移金属化合物、およびアルカリ土類金属化合物の混合物であり、化学式Li1-X-a AX Ni1-Y-b BY 02（但し、Ａはアルカリ土類金属元素、ＢはＮｉを除く少なくとも１種以上の遷移金属元素からなり、式中X 、Y は、０＜X ≦０．１０、０＜Y ≦０．３０、ａ、ｂは、－０．１０≦ａ≦０．１０、－０．１５≦ｂ≦０．１５；但し、X はA の総モル数であるが、A が２種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、X は全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、Y はＢの総モル数であるが、Ｂが２種以上の遷移金属元素からなる場合は、Y はＮｉを除く全遷移金属元素の総モル数である）で表される電池用活物質を得る方法において、連続焼成炉を用い、乾燥空気気流の下で４００～９００℃で加熱し反応させることを特徴とする製造方法。（２）アルカリ土類金属化合物が、ストロンチウムまたはバリウムのどちらか１種、またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中の少なくとも２種以上であることを特徴とする（１）記載の製造方法。（３）原料の一つであるニッケル化合物がβ型水酸化ニッケルであり、かつ平均粒子径が２～３０μm であることを特徴とする（１）または（２）いずれかに記載の製造方法。（４）該連続焼成炉に設置された乾燥空気の導入口付近における該乾燥空気の露点が－２５℃以下であることを特徴とする（１）～（３）いずれかに記載の製造方法。（５）該連続焼成炉内への該乾燥空気の１時間当たりの供給および排出量が、該連続焼成炉の加熱部容積に対し１０倍量以上であることを特徴とする（１）～（４）いずれかに記載の製造方法。（６）連続焼成炉内において該乾燥空気が原料混合物の移動方向と対向して流れることを特徴とする（１）～（５）いずれかに記載の製造方法。（７）加熱時間が３～２０時間であることを特徴とする（１）～（６）いずれかに記載の製造方法。（８）（１）～（７）いずれかの方法により得られた反応物を室温で解砕し、再び乾燥空気気流の下で、４００～９００℃で加熱した後、得られた化合物を粉砕することを特徴とする製造方法。（９）（８）記載の２度目の加熱温度が１度目のそれより高いことを特徴とする（８）記載の製造方法。（１０）（８）および（９）記載における解砕および粉砕後の粒度分布において、１μm 以下の粒子の数が２％以下であることを特徴とする（８）または（９）記載の製造方法。」
【０００９】
【発明の実施の形態】本発明者等は、空気中での焼成の可能性を鋭意検討した結果、空気を用いた場合でも、それが充分に乾燥され、連続式焼成炉を用いることにより副生成物を速やかに除去できれば、純酸素雰囲気中とほぼ同様の性能を有する正極活物質が生成することを見いだした。さらに乾燥空気中で反応を行う場合でも、まず比較的低い温度で焼成（一次焼成）し、得られた反応物を解砕・撹拌することによって反応物をバルク均一にした後、再び今度は比較的高い温度で焼成（二次焼成）することによって純酸素中で焼成した場合と同様の性能を有する活物質を合成できることがわかった。
【００１０】従って、焼成雰囲気については、空気の露点が－２５℃以下であることが好ましく、更に好ましくは－５０℃以下である。
【００１１】また、反応により生成する水等の副生成物を速やかに反応場から除去するために、乾燥空気の１時間当たりの流量を連続焼成炉の加熱部容積に対し１０倍量以上にすることが好ましく、更にガス置換効率を上げるため、乾燥空気と化合物とは対向するように流れている方がよい。
【００１２】連続焼成炉は特に限定はしないが、例えばトンネル炉、プッシャー炉、ローラーハース炉あるいはメッシュベルト炉などが用いられる。
【００１３】活物質の組成に関しては、X が０．１０よりも大きくなると、リチウムと置換したアルカリ土類金属元素がリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、逆に抵抗成分になって放電容量を大きく低下させてしまう。放電容量の低下を抑えるにはX は０．０８よりも小さい方がより好ましく、さらに好ましくは０．０５より小さい方がよい。またX が０．００１未満になるとアルカリ土類金属の効果が充分でなくなる傾向を示すためX は０．００１以上であることが望ましい。
【００１４】さらに、Y が０．３よりも大きくなると結晶構造が不安定になりサイクル寿命特性が悪く

なってしまう。好ましくは、Yは０．２５よりも小さい方が、さらに好ましくはYは０．２よりも小さい方がよい。またYが０．０１未満になると遷移金属の効果が充分でなくなるためYは０．０１以上であることが望ましい。
【００１５】また、原料として水酸化ニッケルを用いる場合には、その結晶構造はβ型であることが必須であり、その粒径は２～３０μｍであることが好ましい。２μｍ以下のものを用いると、焼結が過度に進行し、粉砕による粒度調整に支障をきたす。３０μｍ以上のものを用いると組成の均一性に欠けてしまうと同時に解砕時に１μｍ以下の微粉を生じ、好ましくない。より好ましくは、５～２０μｍであり、更に好ましくは１０～２０μｍである。
【００１６】また、一次焼成温度は４００～７００℃が好ましく、より好ましくは５５０～６５０℃であり、焼成時間は３～２０時間である。また、二次焼成温度は６００～９００℃が好ましく、更に好ましくは７００～８００℃であり、焼成時間は３～２０時間である。
【００１７】また、一次焼成および二次焼成後、１μｍ以下の生成物粒子の数が２％以下になるように解砕あるいは粉砕することが、その後の電極化工程にとって好ましい。
【００１８】次に本発明のニッケル系正極活物質の製造方法についてＬｉ0.99 Ｂａ0.002 Ｎｉ0.90Ｃｏ0.10O2 の製造法を例に挙げ具体的に述べる。原料のリチウム化合物としては、一般的な炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、水酸化リチウム、などの塩またはその水和物、または酸化リチウム、ヨウ化リチウムなどが挙げられる。ニッケルについても同様の塩またはその水和物、酸化物が挙げられ、他に添加元素を加えたい場合についても同様の出発原料が用いられる。
【００１９】リチウムおよび添加元素であるバリウムを全遷移金属元素よりも０．９～１．００倍のモル比になるように出発原料を調合し、原料を十分に混合した後、必要があれば成型して固相反応を起こしやすくした後、露点－３０℃以下の乾燥空気雰囲気中で、通常４００～７００℃で一次焼成する。そして、ハンマーミルや擂潰機などを用いて解砕した後、再び同様の雰囲気中で、通常６００～９００℃で本焼成後、粉砕や分級操作などによって、粒度調整して正極活物質粉体を得た。
【００２０】
【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。
【００２１】実施例１ LiO.99BaO.002NiO.90CoO.1002 の合成法 水酸化リチウム一水和物（LiOH・H2O）、β型で平均粒径１０μｍの水酸化ニッケル（Ni(OH)2）、水酸化バリウム・８水和物（Ba(OH)2・8H2O）、水酸化コバルト（Co(OH)2）を酸化物換算でLiO.99BaO.002NiO.90CoO.1002 となるように秤量し、充分に混合した後、アルミナ容器に充填し、加熱部内容積１００Ｌのメッシュベルト式連続焼成炉に仕込み、上記混合物の移動方向と対向して露点－３０℃以下の乾燥空気を１０００Ｌ／ｈｒで炉内に供給し、６００℃で５時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、ハンマーミル（回転数７０００ｒｐｍ）で解砕した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、７６０℃で５時間保持して本焼成し、室温まで冷却した後、ハンマーミル（回転数７０００ｒｐｍ）で解砕して本発明の正極活物質粉末とした。得られた粉末を定量組成分析およびレーザー光回折錯乱式により体積粒度分布測定したところ、Li0.9の組成で、１μｍ以下の頻度が０％であった。
【００２２】尚、定量組成分析についてはアルカリ金属元素についてはフレーム原子吸光法で、その他の金属元素についてはＩＣＰ発光分光分析法を用いた。
【００２３】次に充放電特性評価用セルの作製方法について述べる。正極合剤は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン活物質を１０ｗｔ％になるように調合したＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液に、上記活物質：導電剤（アセチレンブラック）：結着剤が８９重量部：４重量部：７重量部となるように混合し、窒素気流中自動乳鉢で３０分間混合して作製した。この正極合材は湿度約５０％の大気中に４８時間以上放置してもゲル化せず、塗工可能な状態であった。これを厚さ２０μｍのアルミ箔上に塗布し、乾燥器内９０℃で乾燥後、裏面にも塗布、乾燥して両面に正極を形成した後、プレスして厚さ２００μｍ、正極材塗布部の幅１０ｍｍ，長さ２０ｍｍの正極を作製した。
【００２４】次にこのようにして作製した正極の放電容量の評価を行った。電解液は１ＭＬｉＢＦ4 を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（各々体積比で１：１）で、対極および参照極には金属リチウム箔を用いた、３極式セルで評価した。活物質当たりの電流密度は３０ｍＡ／ｇの定電流で、４．２Ｖ(vs.Li+ ／Li) まで充電した。充電後に、充電と同じ電流密度で３．０Ｖ(vs.Li+ ／Li) まで放電した。さらに、充放電サイクルを繰り返し、２００回目の放電容量と１回目の放電容量を比較して、次式で表される容量保持率を求めた。 容量保持率（％）＝｛（２００回目の放電容量）／（１回目の放電容量）｝×１００
【００２５】実施例２ LiO.99SrO.002NiO.90CoO.1002 の合成法 アルカリ土類金属としてバリウムの代わりにストロンチウムを用いた他は実施例１と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。
【００２６】実施例３ LiO.99SrO.001MgO.001NiO.90CoO.1002の合成法 アルカリ土類金属としてバリウムの代わりにストロンチウムおよびマグネシウムをを用いた他は実施例１と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。
【００２７】実施例４ LiO.99SrO.002NiO.90CoO.1002 の合成法 乾燥空気の流量を５０００Ｌ／ｈｒにした他は実施例２と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。
【００２８】比較例 比較例として下記の３種類を例示する。
【００２９】比較例１ 空気の露点を０℃に変更した他は実施例２と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。

【００３０】比較例２ 乾燥空気の供給量を５００Ｌ／ｈｒにした他は実施例２と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。
【００３１】比較例３ 焼成炉としてメッシュベルト式連続炉の代わりにバッチ式焼成炉を用いた他は実施例４と同様に行い、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表１に示した。
【００３２】表１から、本発明の製造法を用いれば乾燥空気を用いても、高性能正極活物質を得ることができることがわかる。さらに実施例２と４から温度制御が可能な限り、乾燥空気流量は多いほど良好な性能を示すことがわかる。
【００３３】また比較例１および２から、空気の露点を高くしたり、供給量を減らすなどして、ガス置換効率を下げると性能が低下し、特にサイクル特性に悪影響を及ぼしていることがわかる。
【００３４】また比較例３から、バッチ式焼成炉を用いた場合には連続焼成炉に比べてガスの置換効率が悪く、生成物の性能が低下していることがわかる。
【００３５】
【表１】

表１　実施例と比較例の初期容量と容量保持率

例	初期容量(mAh/g)	容量保持率（%）
実施例１	１７２	９４
実施例２	１８３	９７
実施例３	１７７	９９
実施例４	１８５	９９
比較例１	１７６	７９
比較例２	１７２	６０
比較例３	１８１	８１

【００３６】
【発明の効果】本発明の製造方法により、高容量で充放電サイクルに優れた正極活物質を安価に提供することができる。

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 265

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012658111
WPI Acc No: 1999-464216/ **199939**
XRAM Acc No: C99-136545
XRPX Acc No: N99-347879

Active material for battery - is a mixture of a lithium compound, a nickel compound, at least one kind of transient metal compound, and an alkali earth metal compound, and an alkali earth metal compound, and an active material

Patent Assignee: HONSO FMC ENERGY SYSTEMS KK (HONS-N); TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 11195416	A	19990721	JP 97368015	A	19971227	199939	B

Priority Applications (No Type Date): JP 97368015 A 19971227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11195416	A		5	H01M-004/58	

Abstract (Basic): JP 11195416 A

A raw material compound is a mixture of a lithium compound, a nickel compound, at least one kind of transient metal compound, and an alkali earth metal compound, and an alkali earth metal compound, and an active material for a battery represented by a chemical formula is produced. The chemical formula is Li1x-a AxNi1y-bByO2, wherein A is an alkali earth metal element, B consists of at least one kind of a transient metal element except Ni, X and Y satisfy relation formulae of 0 < Y at most 0.10 and 0 < Y at most 0.30, (a) and (b) satisfy formulae of - 0.10 at most a at most 0.10 and - 0.15 at most b at most 0.15, wherein X is the total number of mols and in a case of A consisting of at least two kinds of alkali earth metal elements, X is the total number of mols of whole alkali earth metal elements, and Y is the total number of mols of B, and in a case of B consisting of at least two kinds of transient metal elements, Y is the total number of mols of all transient metal elements. In this method, a continuous burning furnace is used. An amount of drying air ten times per hour the volume of the heating part of the continuous burning furnace is supplied and discharged and heated at 400 - 900 deg. C for reaction.

ADVANTAGE - A positive electrode active material has high capacity and a good charge discharge cycle.

Dwg.0/0

Title Terms: ACTIVE; MATERIAL; BATTERY; MIXTURE; LITHIUM; COMPOUND; NICKEL; COMPOUND; ONE; KIND; TRANSIENT; METAL; COMPOUND; ALKALI; EARTH; METAL; COMPOUND; ALKALI; EARTH; METAL; COMPOUND; ACTIVE; MATERIAL

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/58

International Patent Class (Additional): H01M-004/02; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-E01C; X16-E01G

AM

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-017430
(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 07-288819
(22)Date of filing : 07.11.1995

(71)Applicant : TORAY IND INC
(72)Inventor : TAKANISHI KEIJIRO
MATSUDA YOSHIO

(30)Priority
Priority number : 06275432 / 07101081
Priority date : 09.11.1994 / 25.04.1995
Priority country : JP / JP

(54) CATHODE ELECTROACTIVE MATERIAL, THE MANUFACTURING PROCESS, AND NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance active material having a large capacity and an excellent charge - discharge cycle performance and a secondary battery using the material above.

SOLUTION: A compound expressed by a chemical formula: $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$, (wherein A is Sr or Ba, or at least two kinds of alkaline earth metal elements selected among Mg, Ca, Sr and Ba, B comprises at least one kind of transition metal elements except Ni. In the formula, X and Y are defined as: $0<X\leq0.10$, $0<Y\leq0.30$, while a and b are defined as: $-0.10\leq a\leq0.10$, $-0.15\leq b\leq0.15$. Here, X and Y represent the total quantity of A and B in mol, respectively. If A comprises two or more kinds of alkaline earth metal elements, X represents the total quantity of alkaline earth metal elements. And if B comprises two or more kinds of transition metal elements, Y represents total quantity of transition metal elements except Ni in mole).

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive electroactive material expressed by a chemical formula; $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$ (wherein A is Sr or Ba, or at least two kinds of alkaline earth metal elements selected among Mg, Ca, Sr and Ba, B comprises at least one kind of transition metal elements except Ni. In the formula, X and Y are defined as: $0<X\leq0.10$, $0<Y\leq0.30$, while a and b are defined as: $-0.10\leq a\leq0.10$, $-0.15\leq b\leq0.15$. Here, X and Y represent the total quantity of A and B in mol, respectively. If A comprises two or more kinds of

alkaline earth metal elements, X represents the total quantity of alkaline earth metal elements. And if B comprises two or more kinds of transition metal elements, Y represents total quantity of transition metal elements except Ni in mole)

[Claim 2] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by A being Sr or Ba.

[Claim 3] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by A being at least two or more sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from Mg, Ca, Sr and Ba.

[Claim 4] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $0< X\leq 0.08$.

[Claim 5] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $0< X\leq 0.05$.

[Claim 6] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $0< Y\leq 0.25$.

[Claim 7] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $0< Y\leq 0.20$.

[Claim 8] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $-0.05\leq a\leq 0.05$.

[Claim 9] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $-0.02\leq a\leq 0.02$.

[Claim 10] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $-0.08\leq b\leq 0.08$.

[Claim 11] The positive electroactive material according to Claim 1 characterized by being $-0.04\leq b\leq 0.04$.

[Claim 12] The manufacturing method of the positive electroactive material according to Claim 1, wherein a starting raw material containing lithium or A is added to a starting raw material containing nickel or B in the stoichiometric ratio of 1.05 to 1.25 to the latter, and the non-reacted alkaline components are removed after the raw materials are fired in oxygen atmosphere.

[Claim 13] The manufacturing method of the positive electroactive material according to Claim 12, wherein the removal of the said alkaline components is carried out by washing with water.

[Claim 14] The manufacturing method of the positive electroactive material according to Claim 1, wherein a starting raw material containing lithium or A is added to a starting raw material containing nickel or B in the stoichiometric ratio of 0.90 to 1.00 to the latter, and the non-reacted alkaline components are removed after the raw materials are fired in oxygen atmosphere.

[Claim 15] The non-aqueous-solvent rechargeable battery characterized by using the positive electroactive material according to Claim 1.

[Claim 16] Non-aqueous-solvent rechargeable battery which consists of the negative electrode using the electroactive material which has irreversible capacity, and the positive electrode which consists of the positive electroactive material and lithium cupper complex oxide expressed with chemical formula; Li_2CuO_2.

[Claim 17] The non-aqueous-solvent rechargeable battery according to Claim 16 characterized by the positive electroactive material according to Claim 1.

[Claim 18] The non-aqueous-solvent rechargeable battery according to Claim 15 or 16 characterized by using the positive active material manufactured by the method according to Claim 12 to 14.
[Claim 19] The non-aqueous-solvent rechargeable battery according to Claim 15 or 16 characterized by using a carbonaceous material for a negative-electrode active material.
[Claim 20] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to Claim 15 or 16 characterized by the carbonaceous material being a carbon fiber.
[Claim 21] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to Claim 15 or 16 characterized by a carbon fiber of which the mean length is 100 micrometers or less.

Publication number	H10(1998)-236826
Date of filing	February 25,1997
Applicant	SAKAI CHMICAL IND.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The two-layered structure grain-like constituent, which has the main layer consisting of a lithium nickel multiple oxide and the surface layer consisting of a lithium cobalt multiple oxide. The cobalt/(nickel + cobalt) atomic ratio from the surface to 0.1 um in depth is 0.2 - 1.

[Claim 2] The two-layered structure grain-like constituent according to claim 1 that consists of a lithium nickel multiple oxide of the main layer expressed by general formula (I), $Li_pNi_{1-x}A_xO_y$ (wherein A is at least one sort of elements chosen out of B, Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nb, Hf, Ta, and Pb, $0.90<=p<=1.10$, $0<=x<=0.25$. $1.825<=y<=2.3$)

[Claim 3] The two-layered structure grain-like constituent according to claim 1 that consists of a lithium nickel multiple oxide of the surface layer expressed by general formula (II), $Li_qCo_{1-a}Z_aO_b$ (wherein B is at least one sort of elements chosen out of B, Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nb, Hf, Ta, and Pb, $0.90<=q<=1.10$, $0<=a<=0.25$. $1.825<=b<=2.3$).

[Claim 4] The two-layered structure grain-like constituent according to any of claim 1 - 3 is substantially spherical. Its mean particle diameter is 3-100 um and.

[Claim 5] The lithium ion secondary battery using-the two-layered structure grain-like constituents as a cathode active material according to any of claim 1 - 4.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[The purpose of this invention]

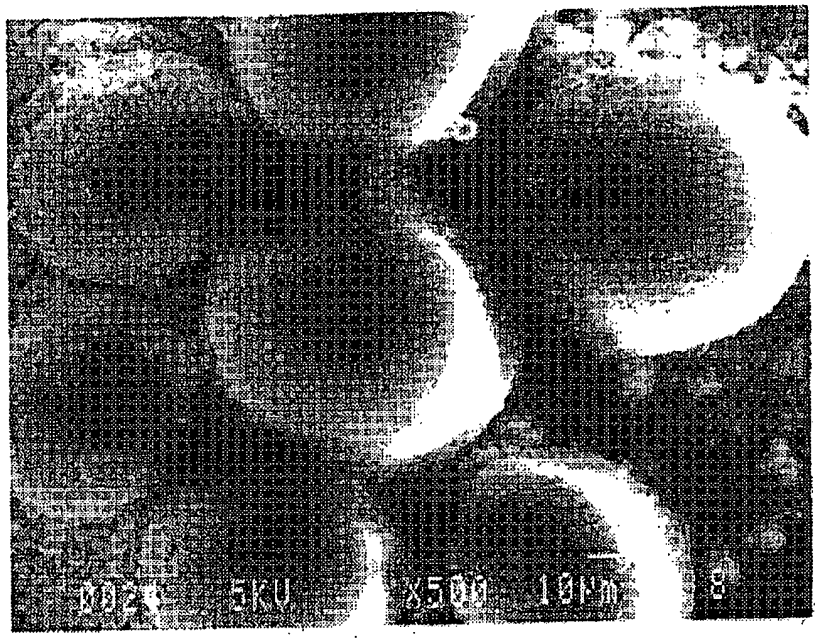
To improve safety issue. To offer the lithium ion secondary battery that has a good stability under elevate temperature and a high capacity.

[Example]

[Example 1]

[0043] Under ammonium-ion presence, sodium-hydroxide aqueous solution was added into nickel-nitrate aqueous solution continuously to neutralize. The secondary particle of nickel hydroxide consisting of the aggregated-particle was obtained. The specific surface area of this powder was 148m²/g. The SEM photograph of this powder is shown in drawing 2.

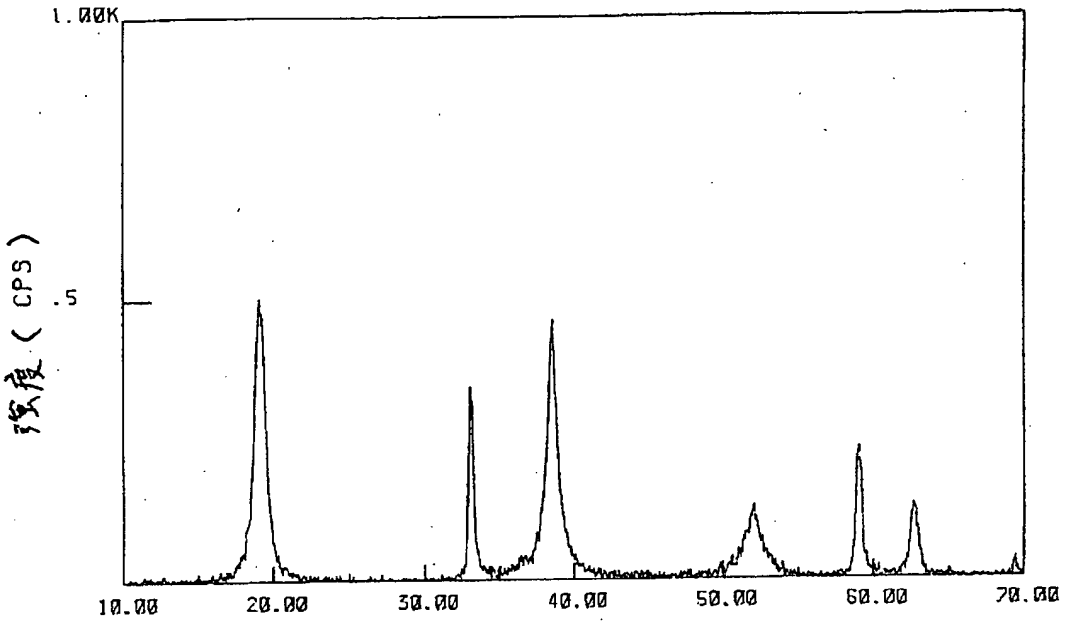
図面代用写真



2

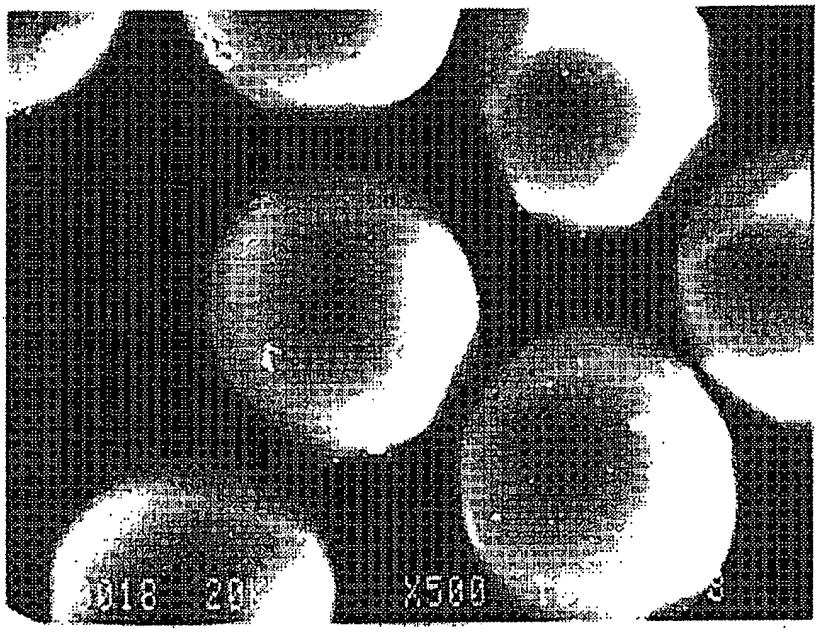
[0044] The slurry was obtained by dispersing this spherical nickel hydroxide 18.54g in water 0.1L. Cobalt-nitrate aqueous-solution (1.2 mol / L) 17.0mL was added to the slurry under being ammonium-ion, and the beaker was sealed. Nitrogen gas replacement in the beaker was carried out by introducing nitrogen gas into the slurry at the rate of 0.5L/min with stirring. 30 minutes after, sodium hydroxide aqueous solution (0.11 mol / L) was added to the slurry at the rate of 1.0mL/min using a metering pump for 8 hours. The obtained sedimentation was filtered and rinsed, and then dried at 60 degrees C for 1 day. About 20g powder was obtained.

[0045] X-ray diffraction pattern of this powder shows only peak of nickel hydroxide ($Ni(OH)_2$). The powder consists of spherical grain substantially shown in drawing 4 .



3

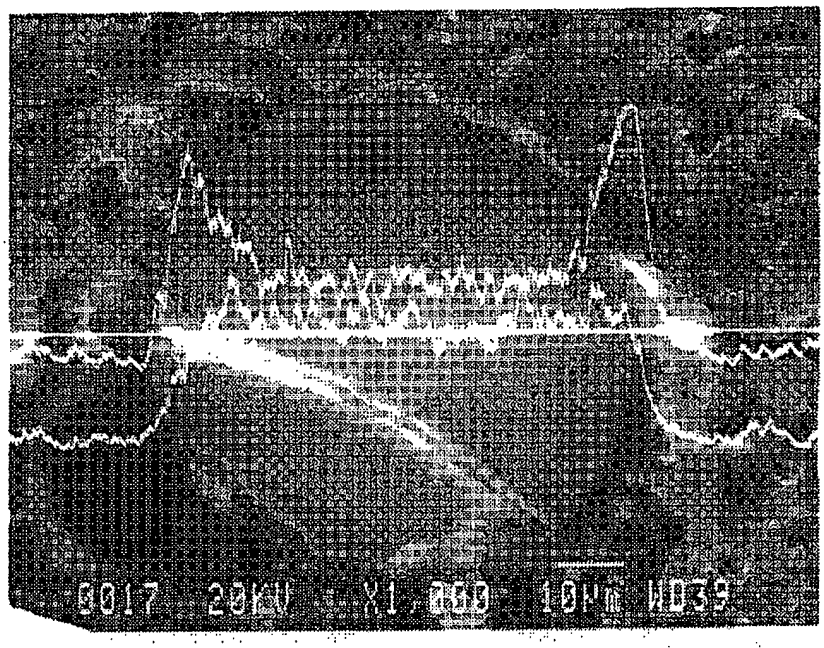
図面代用写真



4

[0046] EPMA (electron ray probe micro analyzer) result of the cross section of the particle is shown in drawing 5. It was observed that nickel and cobalt are unevenly distributed in the grain core and surface, respectively.

図面代用写真



5

[0047] From the above analysis results, it was confirmed that the core and surface of above-mentioned powder being spherical grain substantially consist of crystalline nickel hydroxide and amorphous cobalt hydroxide, respectively.

[0048] After mixing 4.2g of lithium-hydroxide monohydrates with 10.2g of this powder, it put into the crucible made of alumina, and calcinated at 800 degrees C for 10 h in oxygen ambient atmosphere, and black powder was obtained. It was found that this powder is the spherical particle of the two-layer structure and consists of lithium nickel multiple oxide (LiNiO2) in the core and lithium cobalt multiple oxide (LiCoO2) in the surface from X-ray diffraction, the line analysis of cobalt and nickel by EPMA, and SEM observation. Auger electron spectroscopy shows that the cobalt/(nickel + cobalt) atomic ratio is 0.2 or more until 0.1 um in depth from the grain surface.

[Table 1]

Surface → 表面層 (元素 / 量（モル）)　Core → 中心層 (元素 / 量（モル）)　cobalt/(nickel + cobalt) → 表面層元素／中心層元素モル比

実施例	表面層 元素	表面層 量（モル）	中心層 元素	中心層 量（モル）	表面層元素／中心層元素モル比
1	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
2	Co	0.04	Ni	0.2	0.2
3	Co	0.08	Ni	0.2	0.4
4	Co Fe	0.072 0.008	Ni	0.2	0.4
5	Co	0.08	Ni Co	0.017 0.003	0.4
6	Co	0.06	Ni	0.2	0.3
7	Co	0.06	Ni	0.2	0.3
8	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
9	Co	0.02	Ni	0.2	0.1
10	Co Cu	0.019 0.001	Ni	0.2	0.1
11	Co Mg	0.018 0.002	Ni	0.2	0.1
12	Co Al	0.019 0.001	Ni	0.2	0.1

[Table 2]

実施例	表面層 元素	表面層 量（モル）	中心層 元素	中心層 量（モル）	表面層元素／中心層元素モル比
13	Co Ti	0.016 0.004	Ni	0.2	0.1
14	Co	0.08	Ni V	0.017 0.003	0.4
15	Co	0.08	Ni Cr	0.017 0.003	0.4
16	Co	0.08	Ni Mn	0.017 0.003	0.4
17	Co	0.08	Ni La	0.017 0.003	0.4
18	Co Ni	0.017 0.003	Ni Ga	0.17 0.03	0.1
19	Co Zr Y	0.018 0.001 0.017	Ni Co Fe	0.16 0.03 0.01	0.1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-50810
(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 07-202286
(22)Date of filing : 08.08.1995

(71)Applicant : MITSUI TOATSU
(72)Inventor : TATSUHIRO KURASAWA
TAKAO TANAKA
AKIO YOSIKAWA

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode active material of the nonaqueous battery using lithium-nickel multiple oxide ($Li_xNi_yN_zO_2$, N is elements except Li, Ni and O, $0.8<x<1.2$, $0.8<y+z<1.2$, and $0<=z<0.2$) coated with lithium-transition-metals M multiple oxide (M is at least one sort of Co, Mn, and Fe, and including a small amount of Ni).

[Claim 2] The manufacturing method;

1. The compound of transition-metals M (M is one or more sorts of Co, Mn, and Fe, and including a small amount of Ni) and lithium compound are dissolved or suspended in a solvent.

2. Lithium-nickel multiple oxide expressed by the general formula $Li_xNi_yN_zO_2$ (N is other than Li, Ni, O, $0.8<x<1.2$, $0.8<y+z<1.2$, and $0<=z<0.2$) is added into above solvent.

3. The slurry is dried and calcinated.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte battery using the electrode active material according to claim 1 for the positive electrode or the negative electrode.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[The propose of this Invention]

To improve the cycleability of a battery.

[Example 1]

1. Lithium-hydroxide monohydrates 83.9g + Nickel hydroxide 185.4g
   (atomic-ratio Li/Ni(mole ratio) =1.0)

2. Mill and mix it with ball mill.

3. Dry at 150 degree C for 12 h.

4. The mixture was calcinated at 750 degree C for 5 h in oxygen ambient atmosphere.

5. Mill it for 1 h with ball mill in nitrogen ambient atmosphere.
   The average particle size of lithium nickel multiple oxide is 7 um.

6. Ethanol 300g + Lithium nitrate 3.4g + Cobalt nitrate hexahydrate 14.6g
   (atomic-ratio Li/Co(mole ratio) =1.0)

7. The mixture + Lithium nickel multiple oxide 92.7g
   (atomic-ratio Co/Ni(mole ratio) =0.05)

8. Dry the dispersion with Spray dryer which the temperature of the spray exit is 100 degree C.

9. Calcinate it at 700 degree C for 1 h in oxygen ambient atmosphere.

[Example 2]

1. Lithium-nitrate 137.9g + Nickel hydroxide 185.4g
   (atomic-ratio Li/Ni(mole ratio) =1.0)

2. Mill and mix it with ball mill.

3. Dry at 150 degree C for 12 h.

4. The mixture was calcinated at 700degree C for 10 in oxygen ambient atmosphere.

5. Mill it for 1 h with ball mill in nitrogen ambient atmosphere.
   The average particle size of lithium nickel multiple oxide is 12 um.

6. Ethanol 300g + Lithium hydroxide monohydrate 2.1g + Cobalt nitrate hexahydrate 14.6g
   (atomic-ratio Li/Co(mole ratio) =1.0)

7. The mixture + Lithium nickel multiple oxide 92.7g
   (atomic-ratio Co/Ni(mole ratio) =0.05)

8. Dry the dispersion with Spray dryer which the temperature of the spray exit is 100 degree C.

9. Calcinate it at 700 degree C for 1 h in oxygen ambient atmosphere.

[Example 3]

1. Lithium hydroxide monohydrate 83.9g + Nickel hydroxide 166.9g + Aluminum hydroxide 15.6g
   (atomic-ratio Li/Ni/Al(mole ratio) =1.0/0.9/0.1)

2. Mill and mix it with ball mill.

3. Dry at 150 degree C for 12 h.

4. The mixture was calcinated at 750 degree C for 5 h in oxygen ambient atmosphere.

5. Mill it for 1 h with ball mill in nitrogen ambient atmosphere.

6. Ethanol 300g + Lithium hydroxide monohydrate 2.1g + Cobalt nitrate hexahydrate 14.6g
   (atomic-ratio Li/Co(mole ratio) =1.0)

7. The mixture + Lithium nickel multiple oxide 92.7g
   (atomic-ratio Co/Ni(mole ratio) =0.05)

8. Dry the dispersion with Spray dryer which the temperature of the spray exit is 100 degree C.

9. Calcinate it at 700 degree C for 1 h in oxygen ambient atmosphere.

[Example 4]

1. Lithium hydroxide monohydrate 83.9g + Nickel hydroxide 166.9g + Cobalt carbonate 137.0g
   (atomic-ratio Li/Ni/Co(mole ratio) =1.0/0.9/0.1)

2. Mill and mix it with ball mill.

3. Dry at 150 degree C for 12 h.

4. The mixture was calcinated at 750 degree C for 5 h in oxygen ambient atmosphere.

5. Mill it for 1 h with ball mill in nitrogen ambient atmosphere.

6. Ethanol 300g + Lithium hydroxide monohydrate 2.1g + Cobalt nitrate hexahydrate 14.6g
(atomic-ratio Li/Co(mole ratio) =1.0)

7. The mixture + Lithium nickel multiple oxide 92.7g
(atomic-ratio Co/Ni(mole ratio) =0.05)

8. Dry the dispersion with Spray dryer which the temperature of the spray exit is 100 degree C.

9. Calcinate it at 700 degree C for 1 h in oxygen ambient atmosphere.

[Example 5]

1. Lithium-hydroxide monohydrates 83.9g + Nickel hydroxide 185.4g
(atomic-ratio Li/Ni(mole ratio) =1.0)

2. Mill and mix it with ball mill.

3. Dry at 150 degree C for 12 h.

4. The mixture was calcinated at 750 degree C for 5 h in oxygen ambient atmosphere.

5. Mill it for 1 h with ball mill in nitrogen ambient atmosphere.

6. Ethanol 300g + Lithium nitrate 3.4g + Cobalt nitrate hexahydrate 14.6g
(atomic-ratio Li/Co(mole ratio) =1.0)

7. The mixture + Lithium nickel multiple oxide 92.7g
(atomic-ratio Co/Ni(mole ratio) =0.05)

8. Dry the dispersion with Spray dryer which the temperature of the spray exit is 100 degree C.

9. Calcinate it at 700 degree C for 1 h in oxygen ambient atmosphere.

[Table 1]

Initial capacity

Capacity at 50 cycles

	初期放電容量 (mAh／g)	充放電50サイクル後の放電容量 (mAh／g)
実施例1	168	152
実施例2	171	152
実施例3	160	149
実施例4	158	150
実施例5	155	142
比較例1	142	121
比較例2	138	121
比較例3	115	106
比較例4	133	117

The examples of comparison
Non-coated sample

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235292
(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 06-22284 (71)Applicant : MATSUSHITA
(22)Date of filing : 21.02.1994 (72)Inventor : KAZUHIRO OKAMURA
KAORU INOUE
JYUNNICHI YAMAURA

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous rechargeable battery using cathode active material which consists of Li_XNiO_2 ($0<x<=1$) coated with at least one sort Li_XCoO_2 ($0<x<=1$) and Li_XMnO_2 ($0<x<=1$).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[The purpose of this invention]

To offer the nonaqueous rechargeable battery that has better cycleability and good life by control the reaction with electrolyte.

[Example]

[0014]

1. $LiNiO_2$ was obtained by a well-known method.
2. $LiNiO_2$ powder + water-soluble salt containing the transition metals (such as $Co(NO_3)_2$ and $Mn(NO_3)_2$ were mixed in aqueous solution.
3. The suspension + alkali salt (such as LiOH) were mixed.
   So, we obtained LiNiO2 coated with the transition metals containing material.
4. The coated material was washed and dried.
5. The coated material + lithium hydroxide is heated for about 2 to 3 hours.

Spattering and mechanochemical coating are mentioned as other methods to obtain the coated material.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-171659

(43)Date of publication of application : 18.06.1992

Patent number 2797693

(51)Int.CI. H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

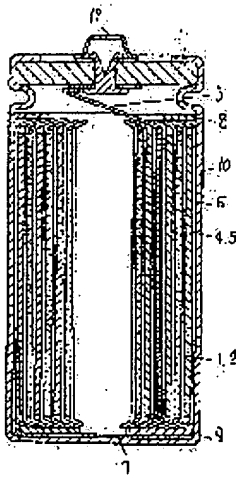
(21)Application number : 02-300767

(22)Date of filing : 05.11.1990

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72)Inventor : KOSHINA HIDE
NISHIYAMA AKIYOSHI
OKUNO HIROMI
MORITA TERUYOSHI

(54) NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a battery maintaining high energy density and having improved cycle characteristic and little self-discharge and capacity deterioration after storage by using a specific positive electrode material.

CONSTITUTION: A secondary battery is constituted of a positive electrode mix 1, a lithium metal 4 and a separator 6 and the like. The positive electrode material is a lithium composite oxide expressed by a chemical formula $LiMO_Z$ ($1.9<Z<2.1$), part of lithium is substituted with an alkaline earth metal, and M is one or more among cobalt, iron and nickel. When this positive electrode material is used, the

alkaline earth metal exists in the crystal lattice even if lithium ions are removed by 0.4 electron/metal or above during charging, thus the stable crystal lattice is formed. The cycle deterioration ratio is small in the charge/discharge cycle, and the self-discharge and capacity deterioration after high-temperature storage in the charged state are reduced.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-275275
(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 05-084134 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC
(22)Date of filing : 17403.1993 (72)Inventor : MAYUMI UEHARA
TOSHIYUKI NOMA
HIROSHI KURIKAWA

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous battery characterized by using metal multiple oxide expressed by empirical formula $Li_xB_yNi_zCo_wO_a$ (wherein, $0<x<1.3$, $y>0$, $0<=w<z$, $y+z+w=1$, and $1.8<=a<=2.2$.) as a positive active material in the nonaqueous battery using the material which can intercalate or de-intercalate lithium ion or lithium metal

[Claim 2] The nonaqueous battery according to claim 1 whose y in the aforementioned empirical formula is 0.01-0.3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0006] [The purpose of this invention]

To offer the highly safety nonaqueous battery which seldom carries out unusual generation of heat even when cell temperature rises, since the reaction start temperature of a positive active material and the electrolytic solution is high.

[0015] (Example 1)

The flat type nonaqueous battery (this invention cell) was produced.

[0016] [Production of positive electrode]

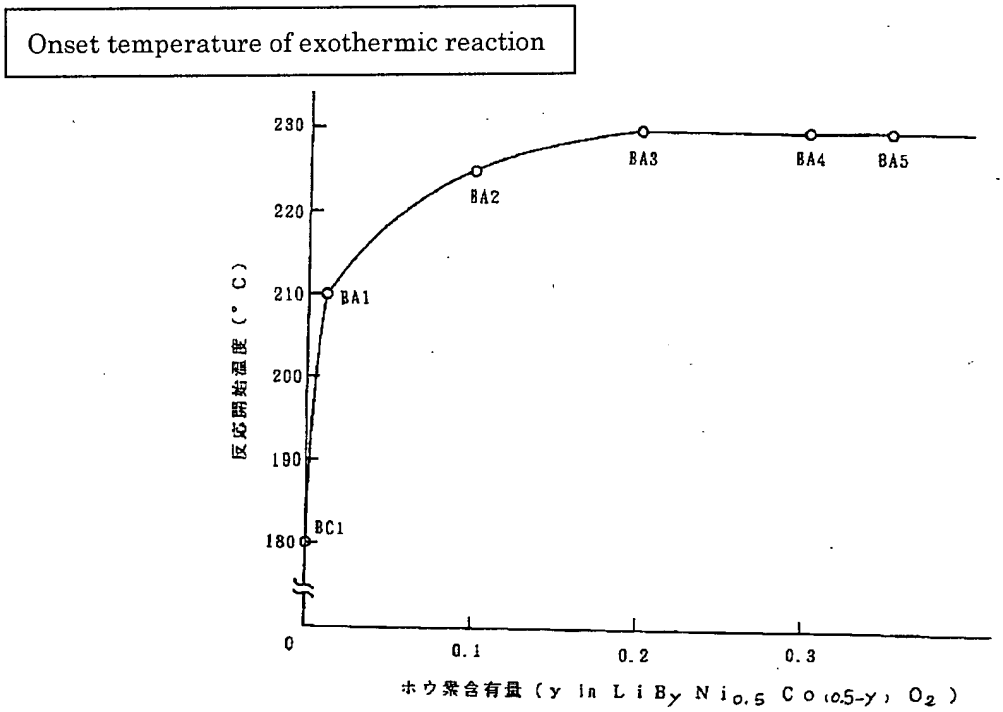
LiOH, B_2O_3, $Ni(OH)_2$, $Co_2(OH)$ are mixed at the rate of the atomic ratio 1.0 : 0.01 : 0.5 : 0.49. It was calcinated at 800 degree C for 20 hours, and is empirical-formula $LiB_{0.01}Ni_{0.5}Co_{0.49}O_2$.

[0017] Subsequently, this cathode powder, the acetylene black as an electric conductive agent, and the fluorine resin powder as a binder were mixed at 90 : 6 : 4. It was pressed at 2 t/cm^2,

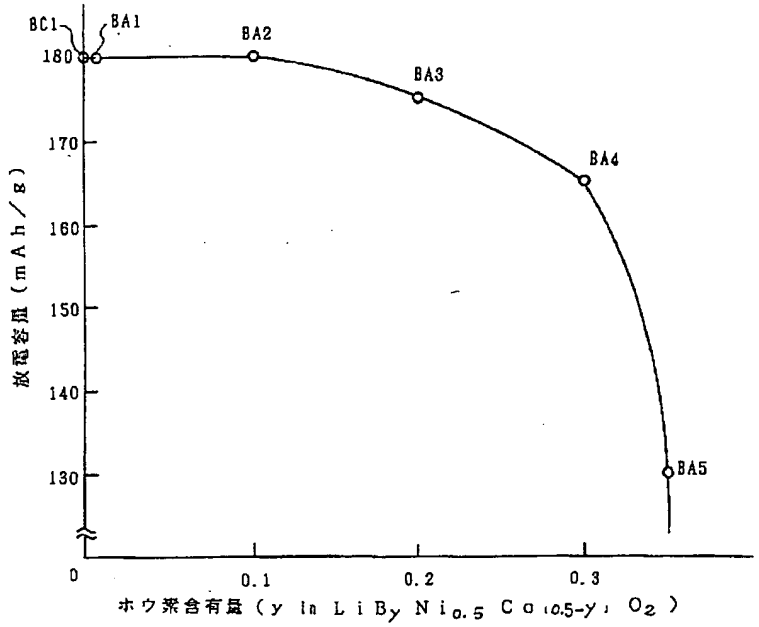
and was dried at 250 degree C. The disc-like positive electrode with a diameter of 20mm was produced. In addition, the stainless steel plate (SUS304) was used as positive-electrode current collection field.

[0023] (Example 2)
Empirical-formula $LiB_{0.1}Ni_{0.5}Co_{0.4}O_2$
[0024] (Example 3)
Empirical-formula $LiB_{0.20}Ni_{0.5}Co_{0.3}O_2$
[0025] (Example 4)
Empirical-formula $LiB_{0.30}Ni_{0.5}Co_{0.2}$
[0026] (Example 5)
Empirical-formula $LiB_{0.35}Ni_{0.5}Co_{0.}$
[0027] (Example of a comparison)
Empirical-formula $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$
[Drawing 2]

[Drawing 3]



Discharge Capacity



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-138669
(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 06-269910 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 02.11.1994 (72)Inventor : TAKANISHI KEIJIRO
MATSUDA YOSHIO
TSUKAMOTO JUN

(54) CATHODE ELECTROACTIVE MATERIAL, THE MANUFACTURING PROCESS, AND NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high capacity and an excellent charge · discharge cycle performance by using a compound having a specified composition with a chemical formula; $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_yO_2$ as a positive active material.

CONSTITUTION:
(1) A compound having a chemical formula $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_YO_2$ is used as a positive electroactive material, wherein A stands for alkali or alkaline earth metal elements, B for at least one sort of transition metal elements, $0<x<=0.10$, $0<y<=0.30$ mole ratio. When B consists of two or more kinds of transition metal elements, y means the total mole ratio of the transition metal elements. And when y=0, A contains at least an alkaline earth metal.
(2) A starting raw material containing lithium or A is added to a starting raw material containing nickel or B in the stoichiometric ratio (of the former to the latter) from 1.05 to 1.25, the raw materials are fired in oxygen atmosphere, and non-reacted alkali components are removed. As a result, the amount of an alkali metal with which lithium is substituted can be lessened and thus the decrease of the initial capacity is suppressed.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electroactive material using a compound expressed with chemical formula; $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_YO_2$, wherein A is alkali or alkaline-earth metal element, and B is at least one sort of transition-metal elements. $0<x<=0.10$, $0<y<=0.30$. When B consists of two or more kinds of transition metal elements, y means the total mole ratio of the transition metal elements. And when y=0, A contains at least an alkaline earth metal.

[Claim 2] The manufacturing method of the positive electroactive material according to Claim 1, wherein a starting raw material containing lithium or A is added to a starting raw material containing nickel or B in the stoichiometric ratio of 1.05 to 1.25 to the latter, and the non-reacted alkaline components are removed after the raw materials are fired in oxygen atmosphere.

[Claim 3] The manufacturing method of the positive electroactive material according to Claim 2, wherein the removal of the said alkaline components is carried out by washing with water.

[Claim 4] The non-aqueous-solvent rechargeable battery characterized by using a positive electroactive material according to Claim 1.

[Claim 5] The non-aqueous-solvent rechargeable battery according to Claim 4 characterized by using the positive electroactive material manufactured by the method according to Claim 2.

[Claim 6] The non-aqueous-solvent rechargeable battery according to Claim 4 or 5 characterized by using a carbonaceous material for a negative electroactive material.

[Claim 7] The non-aqueous solvent rechargeable battery given in any one claim out of the Claims 4-6 to which this carbonaceous material is characterized by carbon fiber.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0012] [Purpose of this invention]

To offer a cathode active material which has high capacity and good cycleability, and secondary battery using this cathode material.

[0028]

[Example]

[Table 1]

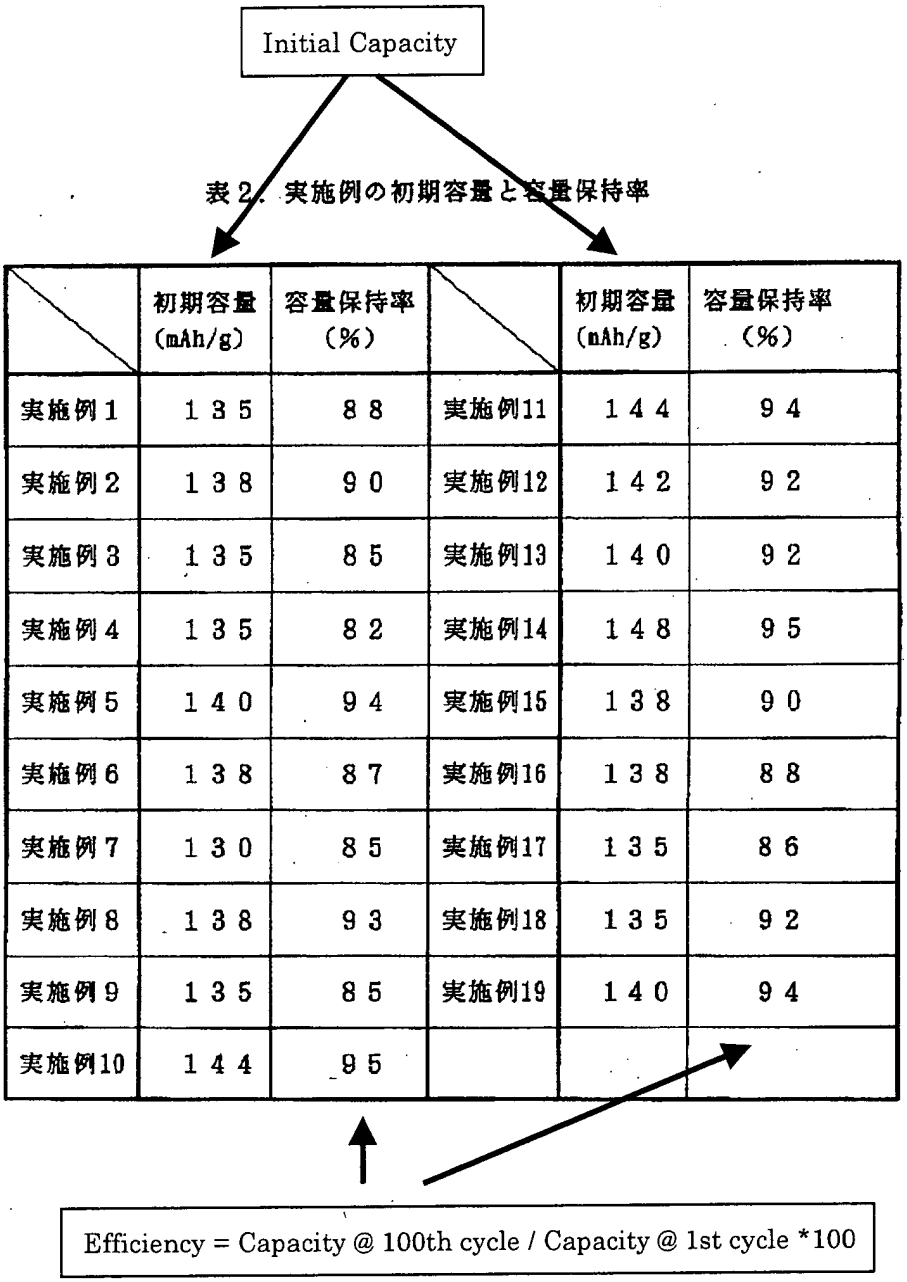
表1.　実施例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
実施例1	$Li_{1.29}Ba_{0.025}Ni_{1.00}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.021}Ni_{1.0}O_2$
実施例2.	$Li_{1.29}Sr_{0.025}Ni_{1.00}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.021}Ni_{1.0}O_2$
実施例3.	$Li_{1.07}K_{0.033}Ni_{0.900}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.97}K_{0.030}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
実施例4.	$Li_{1.07}Na_{0.036}Ni_{0.90}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.97}Na_{0.031}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
実施例5.	$Li_{1.08}Ba_{0.022}Ni_{0.900}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.020}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
実施例6.	$Li_{1.05}Ba_{0.055}Ni_{0.900}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.95}Ba_{0.051}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
実施例7.	$Li_{0.990}Ba_{0.11}Ni_{0.900}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.90}Ba_{0.10}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
実施例8.	$Li_{1.18}Ba_{0.024}Ni_{0.800}Mn_{0.200}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.021}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$
実施例9.	$Li_{1.18}Ba_{0.024}Ni_{0.700}Mn_{0.300}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.021}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$
実施例10.	$Li_{1.03}Ba_{0.021}Ni_{0.900}Co_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.020}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
実施例11.	$Li_{1.09}Ba_{0.021}Ni_{0.900}Ti_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.019}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$
実施例12.	$Li_{1.03}Ba_{0.021}Ni_{0.900}Cu_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.020}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$
実施例13.	$Li_{1.08}Mg_{0.022}Ni_{0.900}Co_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Mg_{0.021}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
実施例14.	$Li_{1.08}Sr_{0.022}Ni_{0.900}Co_{0.100}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.020}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
実施例15.	$Li_{1.10}Ni_{0.900}Mn_{0.050}Co_{0.050}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{0.90}Mn_{0.051}Co_{0.049}O_2$
実施例16.	$Li_{1.10}Ni_{0.800}Mn_{0.100}Co_{0.100}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{0.80}Mn_{0.10}Co_{0.10}O_2$
実施例17.	$Li_{1.10}Ni_{0.700}Mn_{0.100}Co_{0.200}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{0.70}Mn_{0.10}Co_{0.20}O_2$
実施例18.	$Li_{1.10}Ni_{0.800}Mn_{0.100}Cu_{0.100}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{0.80}Mn_{0.10}Cu_{0.10}O_2$

Upper : Synthesis ratio

Lower : Measured by ICP

[Table 2]



	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)		初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例1	135	88	実施例11	144	94
実施例2	138	90	実施例12	142	92
実施例3	135	85	実施例13	140	92
実施例4	135	82	実施例14	148	95
実施例5	140	94	実施例15	138	90
実施例6	138	87	実施例16	138	88
実施例7	130	85	実施例17	135	86
実施例8	138	93	実施例18	135	92
実施例9	135	85	実施例19	140	94
実施例10	144	95			

[0036]

The Example of comparison

[Table 4]

表４．比較例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
比較例１	$Li_{1.08}Ni_{1.00}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{1.0}O_2$
比較例２．	$Li_{0.880}Ba_{0.220}Ni_{0.900}Mn_{0.100}O_2$ $Li_{0.80}Ba_{0.20}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
比較例３．	$Li_{1.08}Ba_{0.022}Ni_{0.600}Mn_{0.400}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.020}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$
比較例４．	$Li_{1.10}Ni_{0.600}Mn_{0.100}Co_{0.100}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{0.60}Mn_{0.10}Co_{0.10}O_2$
比較例５．	$Li_{0.980}Ba_{0.020}Ni_{0.800}Mn_{0.200}O_2$ $Li_{0.83}Ba_{0.017}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$
比較例６．	$Li_{1.18}Ba_{0.024}Ni_{0.800}Mn_{0.200}O_2$ $Li_{1.15}Ba_{0.023}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$

Washed to remove excessive alkalinity

[Table 3]

表３．比較例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
比較例１	１３０	４５
比較例２	１１０	７５
比較例３	１３０	５０
比較例４	１３０	５８
比較例５	１００	２０
比較例６	評価不能	評価不能
比較例７	１２８	４１

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-315819
(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.CI. H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number : 07-123622 (71)Applicant : Yuasa Cooperation
(22)Date of filing : 23.05.1995 (72)Inventor : TOKUO INAMASU
KAZUYA KURIYAMA

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The secondary battery that use a positive active material expressed by $Li_aNi_bM^1_cM^2_dM^3_eO_2$ (wherein, M^1 is at least one sort of elements chosen out of Co, Mn, and Fe, M^2 is at least one sorts of elements chosen out of B, Al, In, and Sn, and M^3 is at least one sort of elements chosen out of Mg, Zn.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0009] [The purpose of this invention]

To offer the long lasting lithium secondary battery which has an excellent rate capability.

[0021] **(Example 1- coin cell A1)**

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3, and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.
- The mixture was calcinated at 750 degrees C under oxygen atmosphere for 20 hours. After calcination, it was cooled in dry air, and was milled.
- Cathode : Acetylene black : PTFE = 85 :10 : 5
  Positive electrode is dried at 200 degree C in vacuum.
  Counter electrode is Li metal.
  Electrolyte is EC/DEC (1:1 vol%)

[0024] (Example 2 - coin cell A2)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, $Al_2(NO_3)_3$, and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : Al : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0025] (Example 3 - coin cell A3)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : In : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0026] (Example 4 - coin cell A4)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, SnO and MgO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : Sn : Mg is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0027] (Example 5 - coin cell A5)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3, and ZnO were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B : Zn is 1.03 : 0.88 : 0.10 : 0.01 : 0 .01.

[0028] (Example 1 of a comparison – coin cell B1)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni is 1.03 : 1.00.

[0029] (Example 2 of a comparison – coin cell B2)

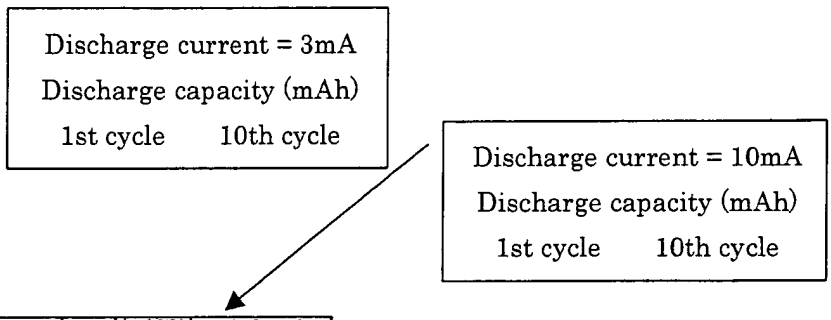
- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$ were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co is 1.03 : 0.90 : 0.10.

[0030] (Example 3 of a comparison – coin cell B3)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, B_2O_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni : B is 1.03 : 0.90 : 0.10.

[0031] (Example 4 of a comparison – coin cell B4)

- $LiOH \cdot H_2O$, Ni_2CO_3, $CoCO_3$, B_2O_3 were used.
- The mole ratio, Li : Ni : Co : B is 1.03 : 0.89 : 0.10 : 0.01



[0034]

[Table 1]

電池	放電電流 3mA 放電容量(mAh) 1ｻｲｸﾙ	10ｻｲｸﾙ	放電電流 10mA 放電容量(mAh) 1ｻｲｸﾙ	10ｻｲｸﾙ
A1	65	64	58	55
A2	66	63	57	54
A3	65	64	57	55
A4	66	64	56	53
A5	66	63	55	52
B1	52	45	28	25
B2	50	43	29	24
B3	49	40	30	25
B4	63	62	30	28

[0035] As shown in Table 1, the cells A1, A2, A3, A4 and A5 by this invention had a large initial discharge capacity compared with the comparison cell B1, B2, and B3. Furthermore, the cells A1, A2, A3, A4 and A5 by this invention had a good rate capability compared with the cell B4.

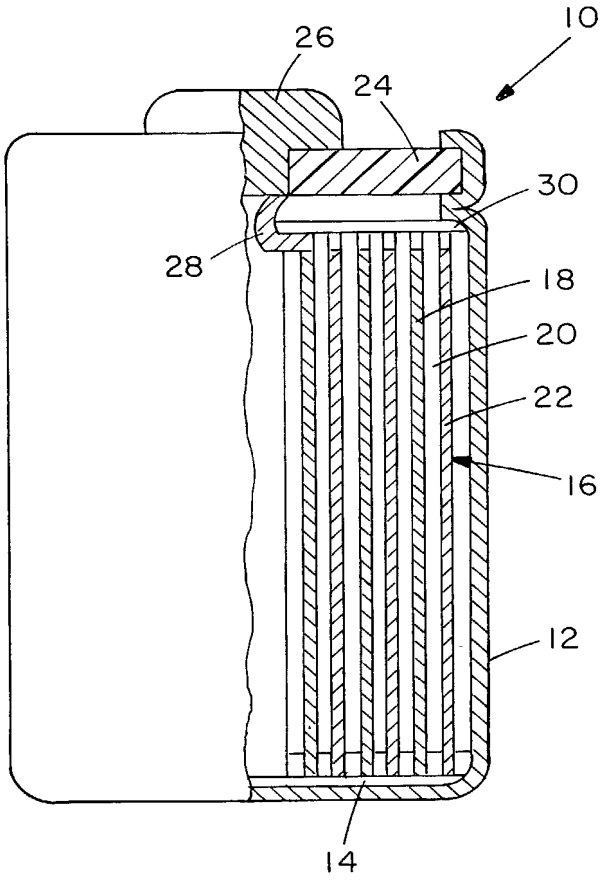


FIG. 1

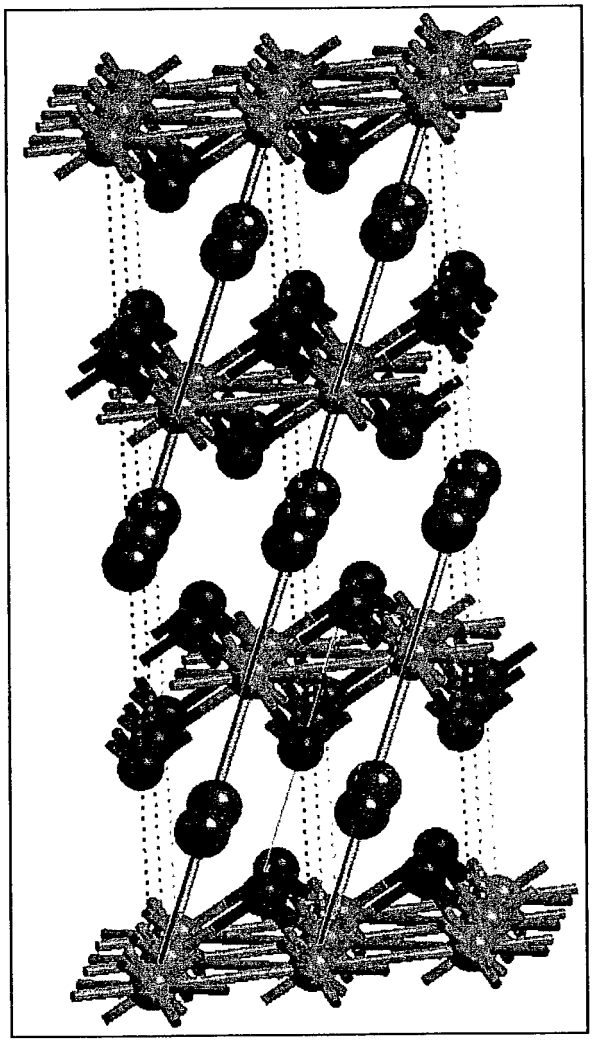


FIG. 2

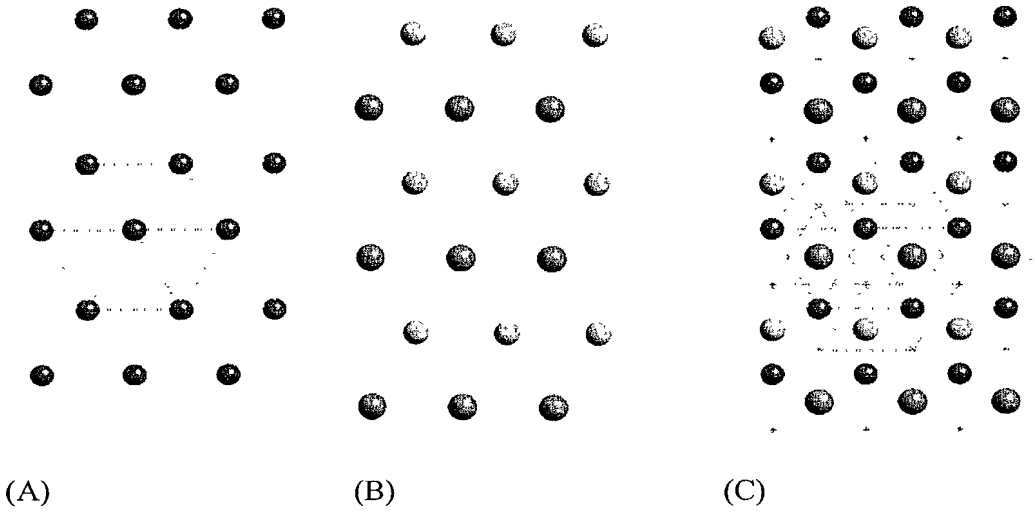


FIG. 3

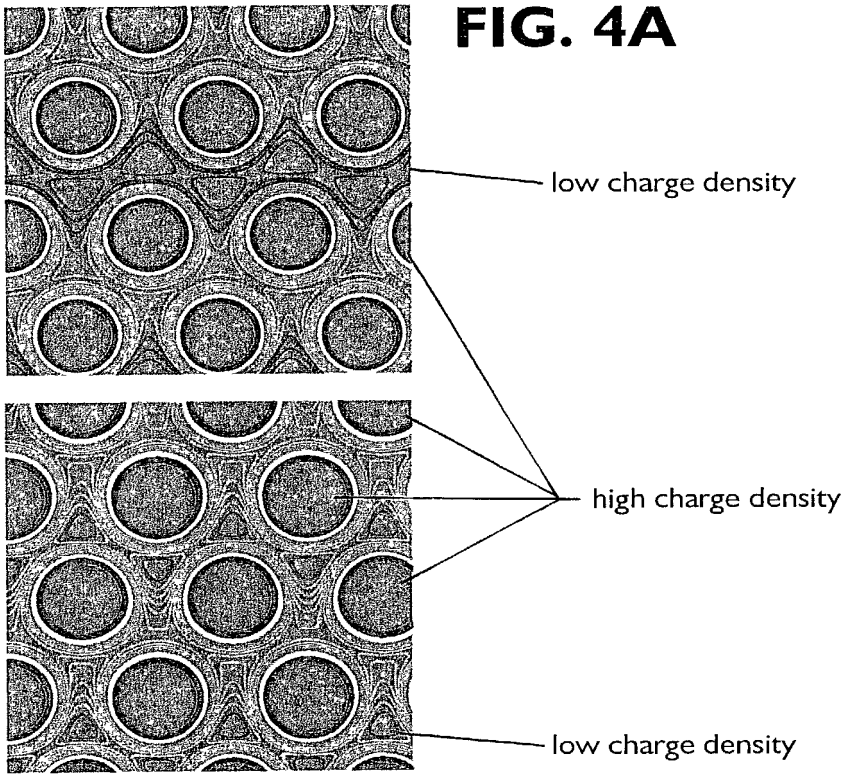


FIG. 4A

FIG. 4B

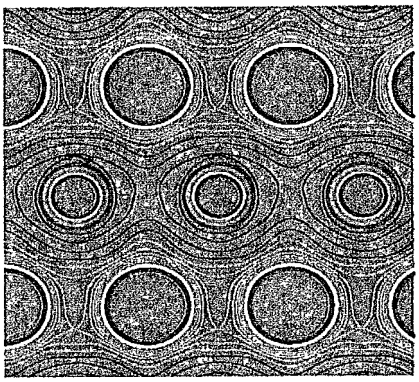


FIG. 5

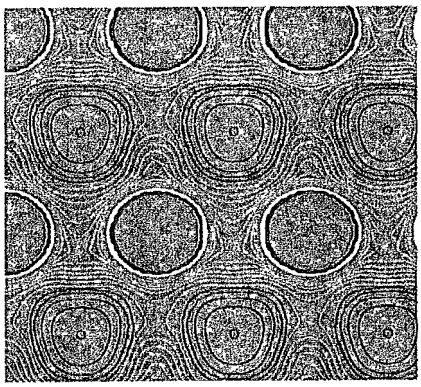


FIG. 6

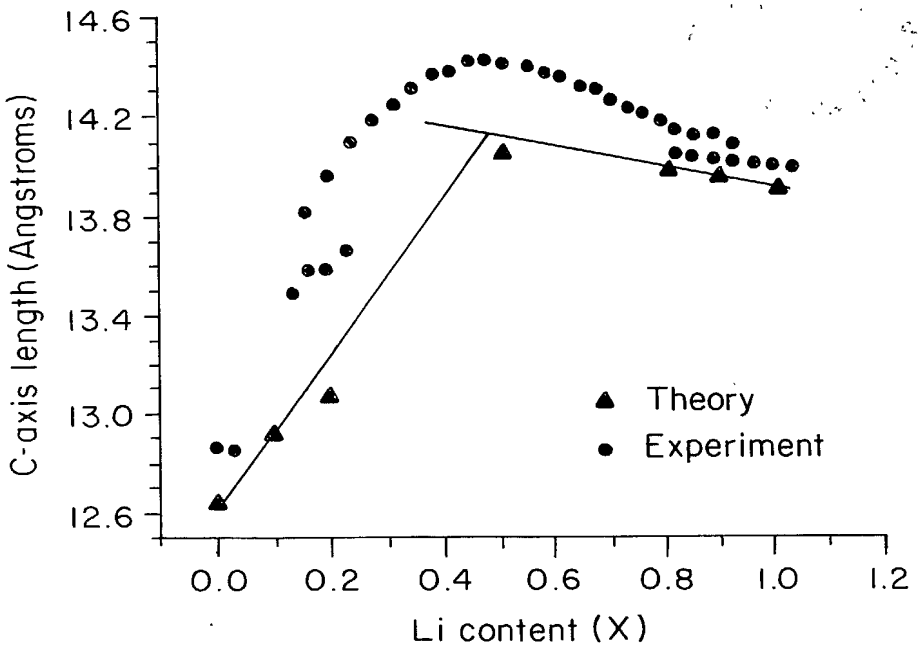

14.6
14.2
13.8
13.4
13.0
12.6
C-axis length (Angstroms)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Li content (X)
Theory
Experiment

FIG. 7

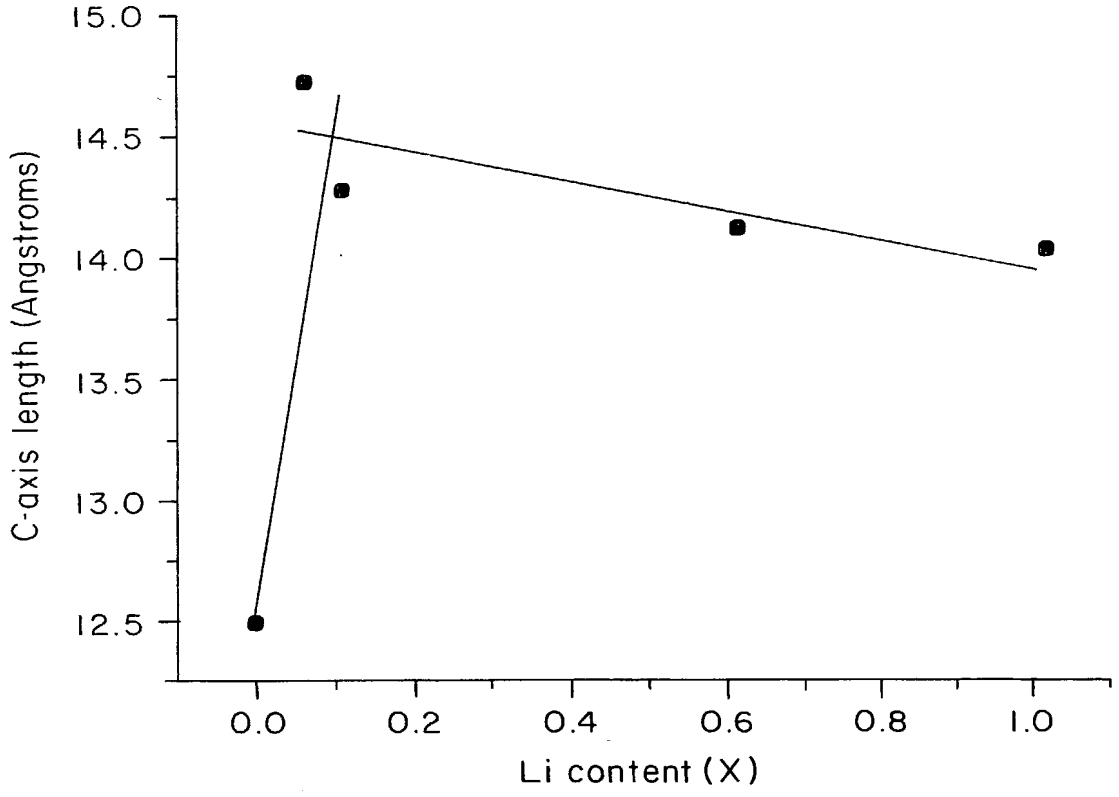

15.0
14.5
14.0
13.5
13.0
12.5
C-axis length (Angstroms)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Li content (X)

FIG. 8

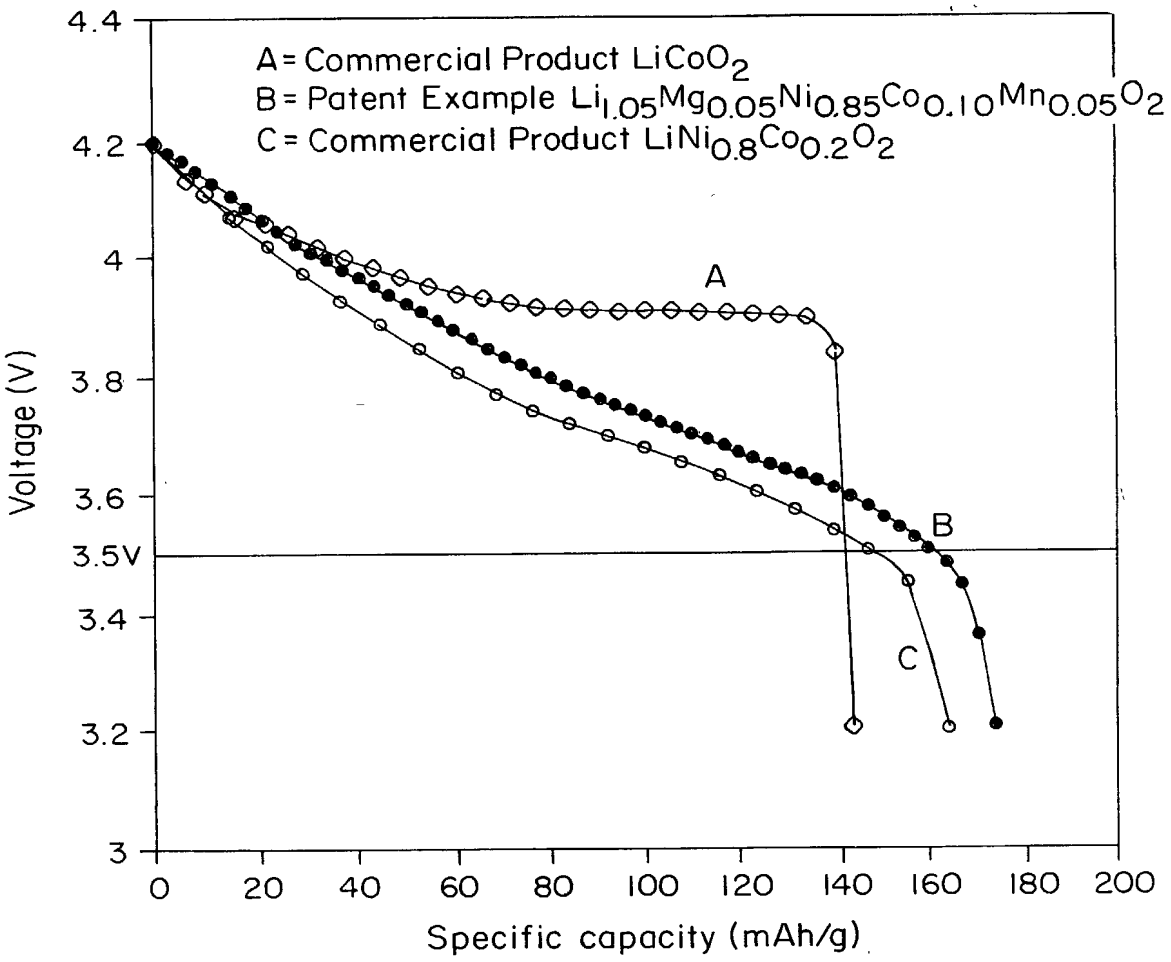

A = Commercial Product $LiCoO_2$
B = Patent Example $Li_{1.05}Mg_{0.05}Ni_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$
C = Commercial Product $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$
A
B
C
3.5V
Voltage (V)
4.4
4.2
4
3.8
3.6
3.4
3.2
3
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Specific capacity (mAh/g)

FIG. 9

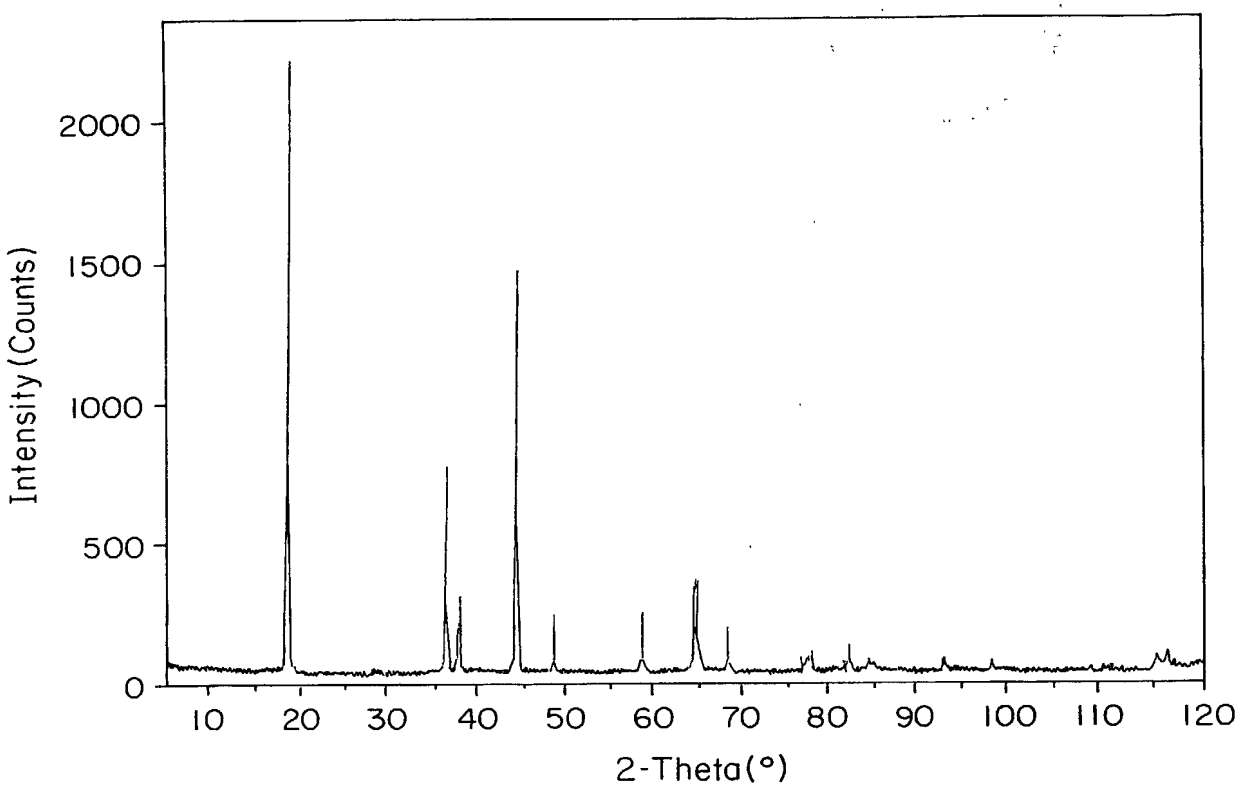

Intensity (Counts)
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 10

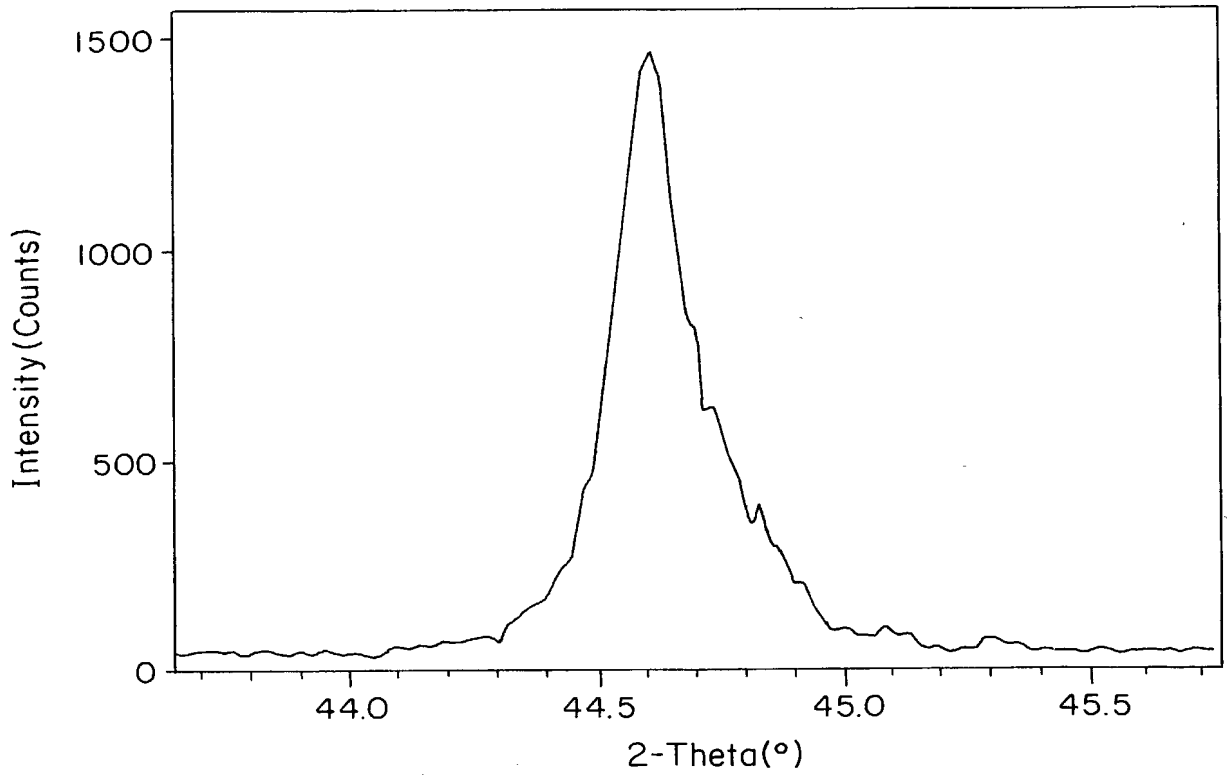

Intensity (Counts)
1500
1000
500
0
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

FIG. 11

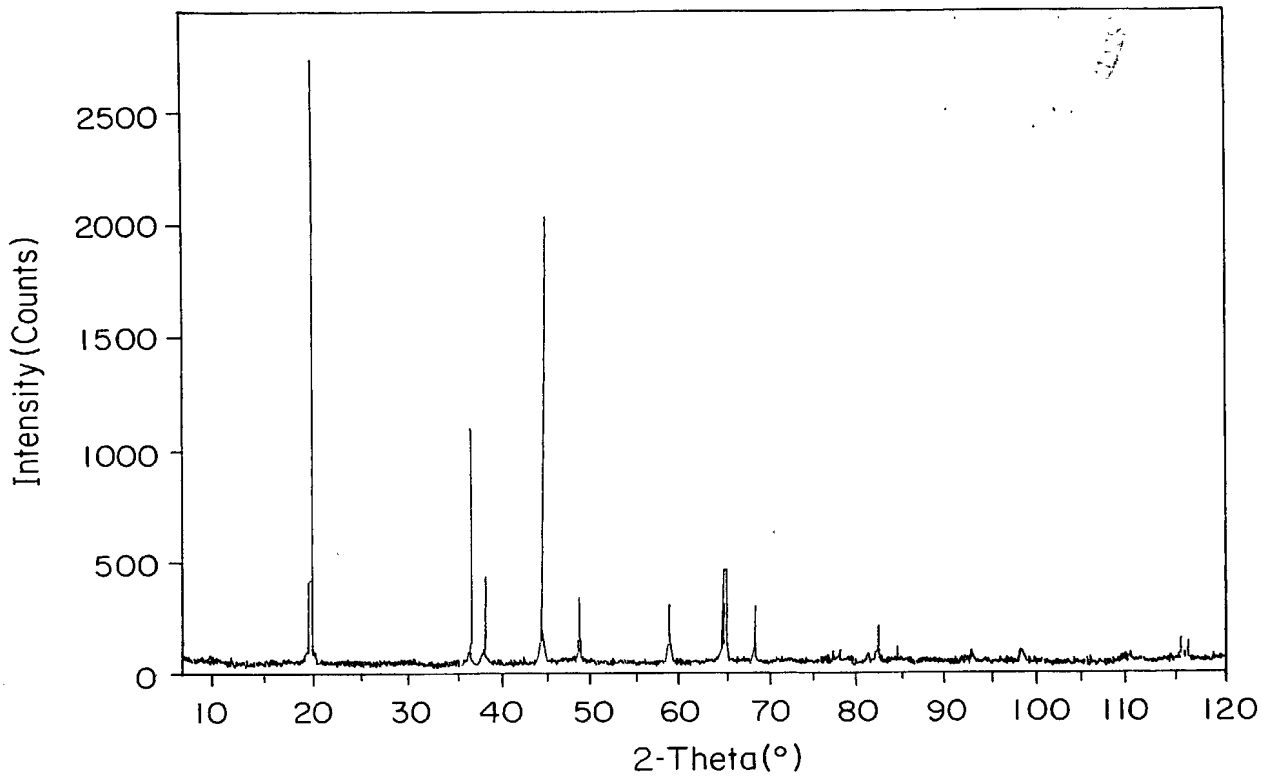

Intensity (Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 12

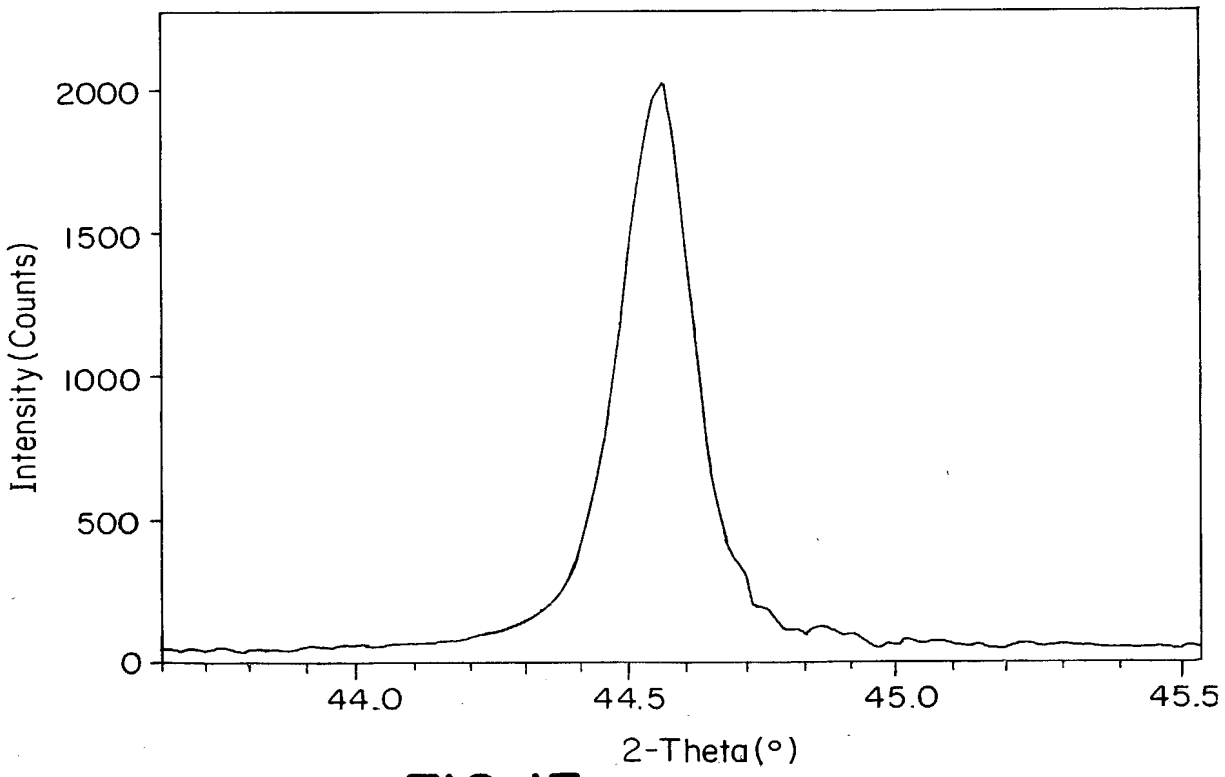

Intensity (Counts)
2000
1500
1000
500
0
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

FIG. 13

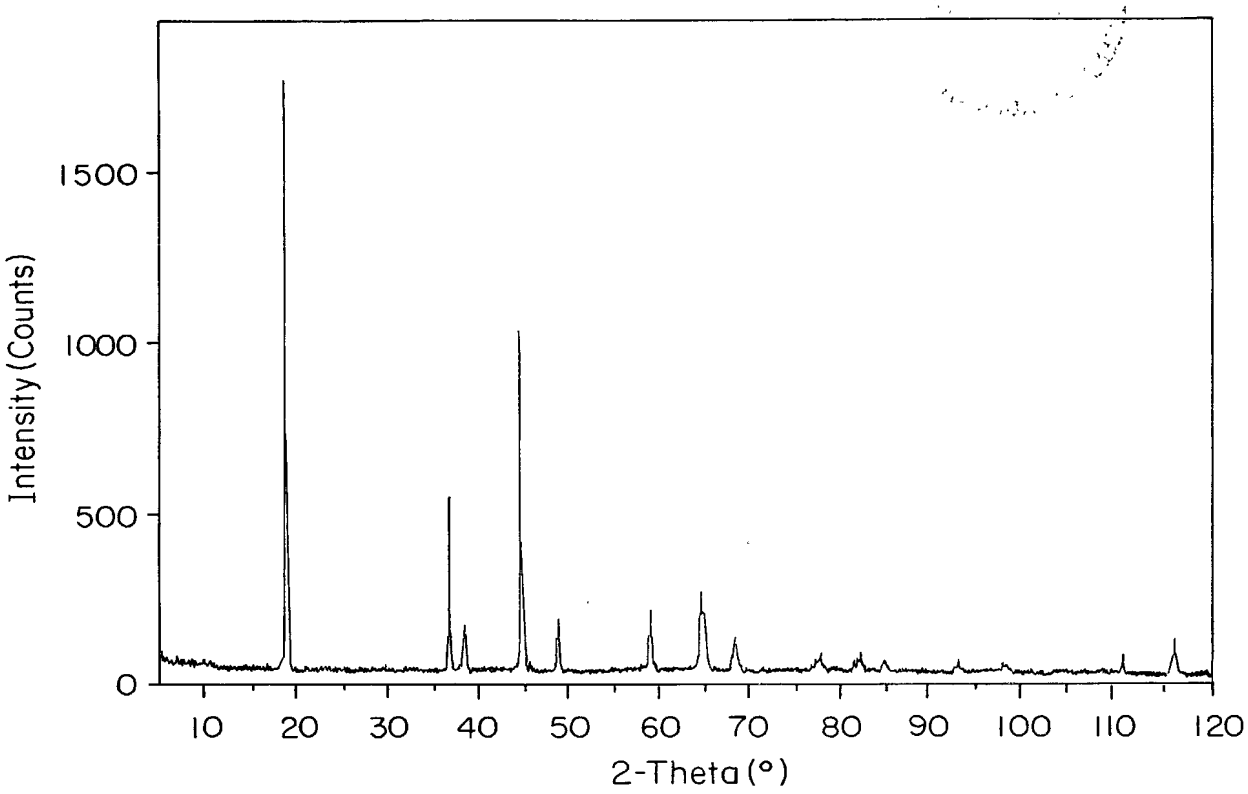

Intensity (Counts)
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 14

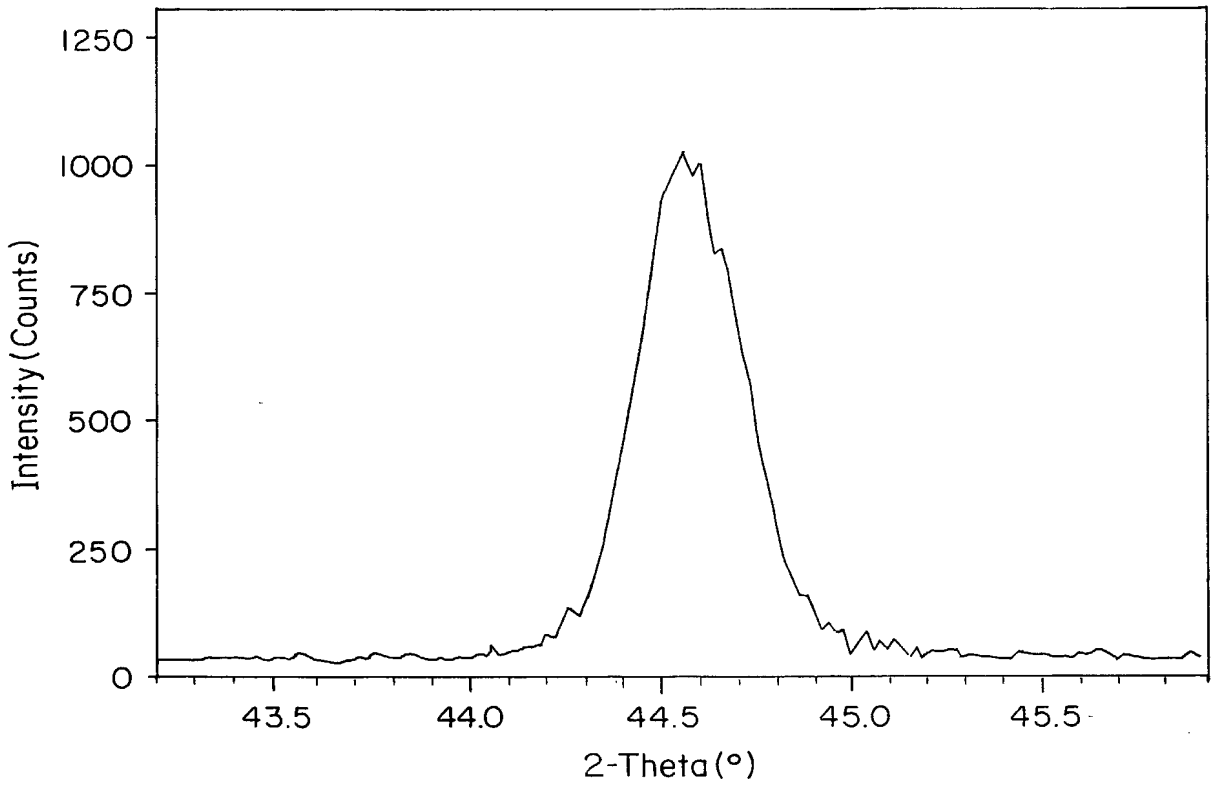

Intensity (Counts)
1250
1000
750
500
250
0
43.5
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta (°)

FIG. 15

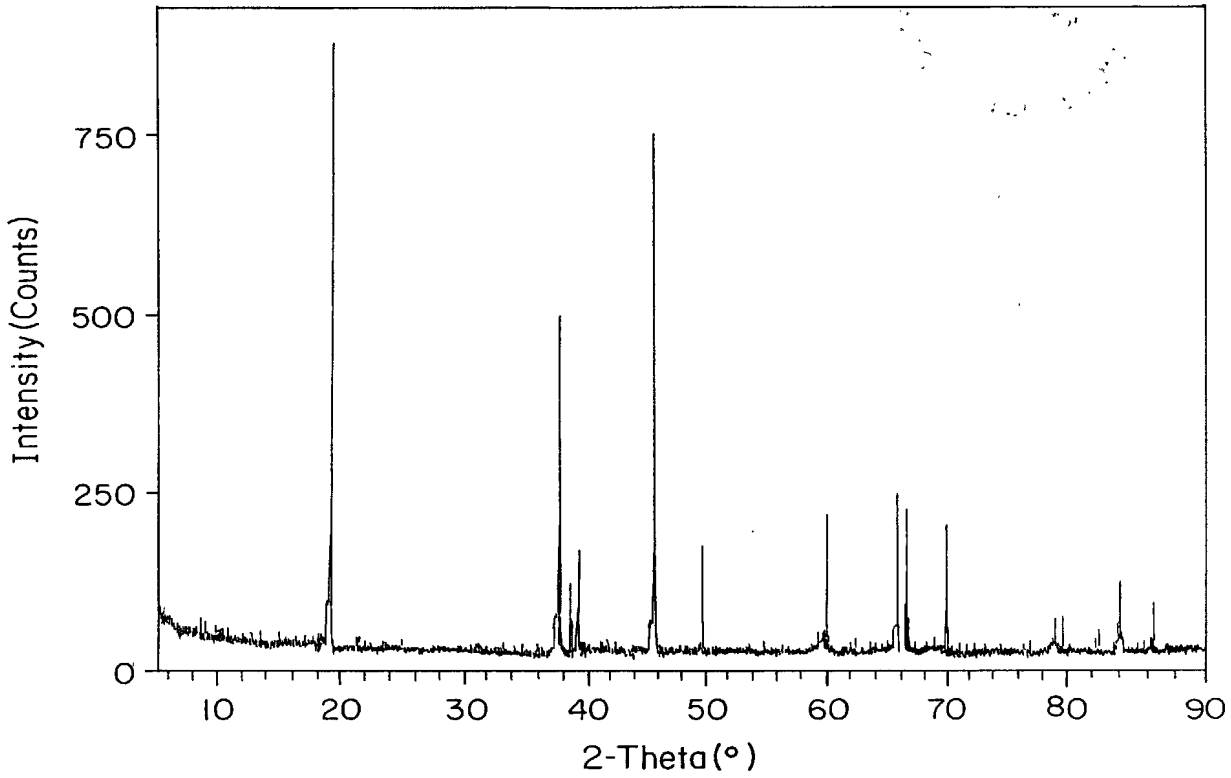

Intensity (Counts)
750
500
250
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2-Theta (°)

FIG. 16

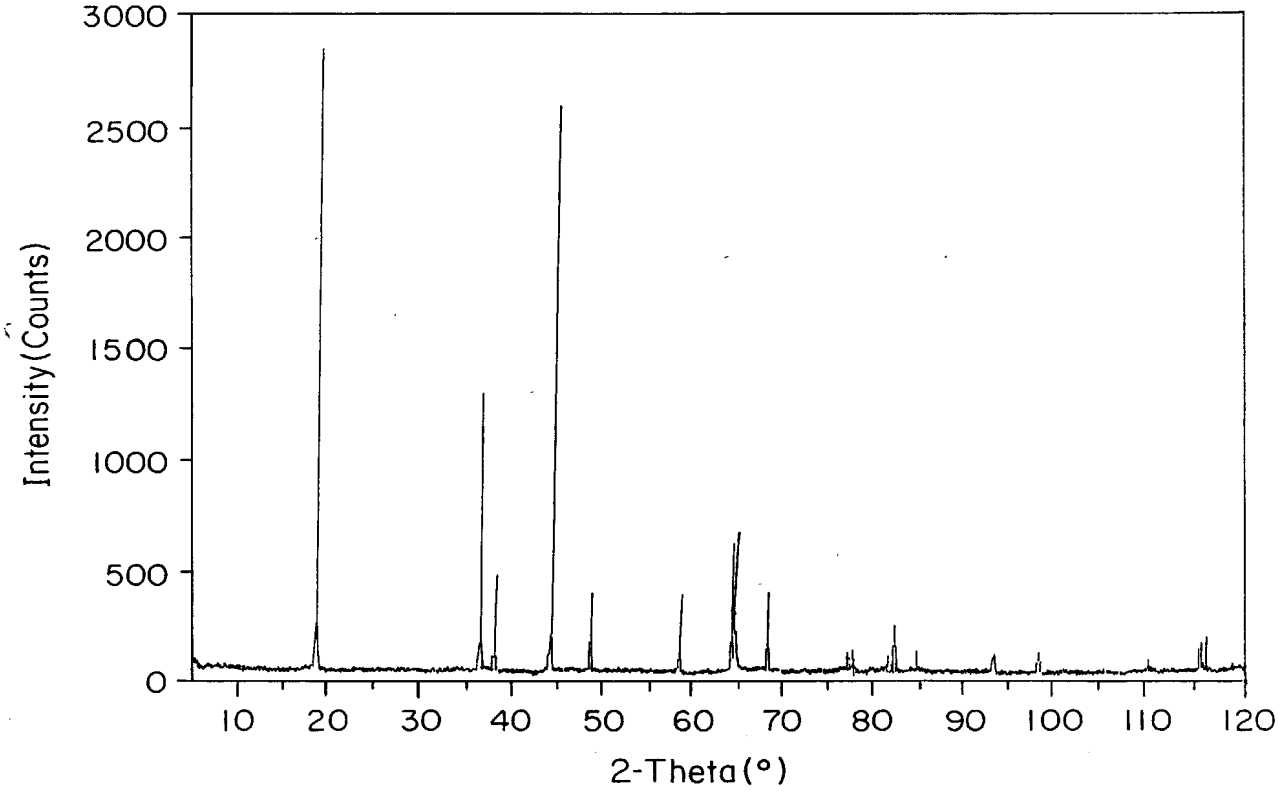

Intensity (Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 17

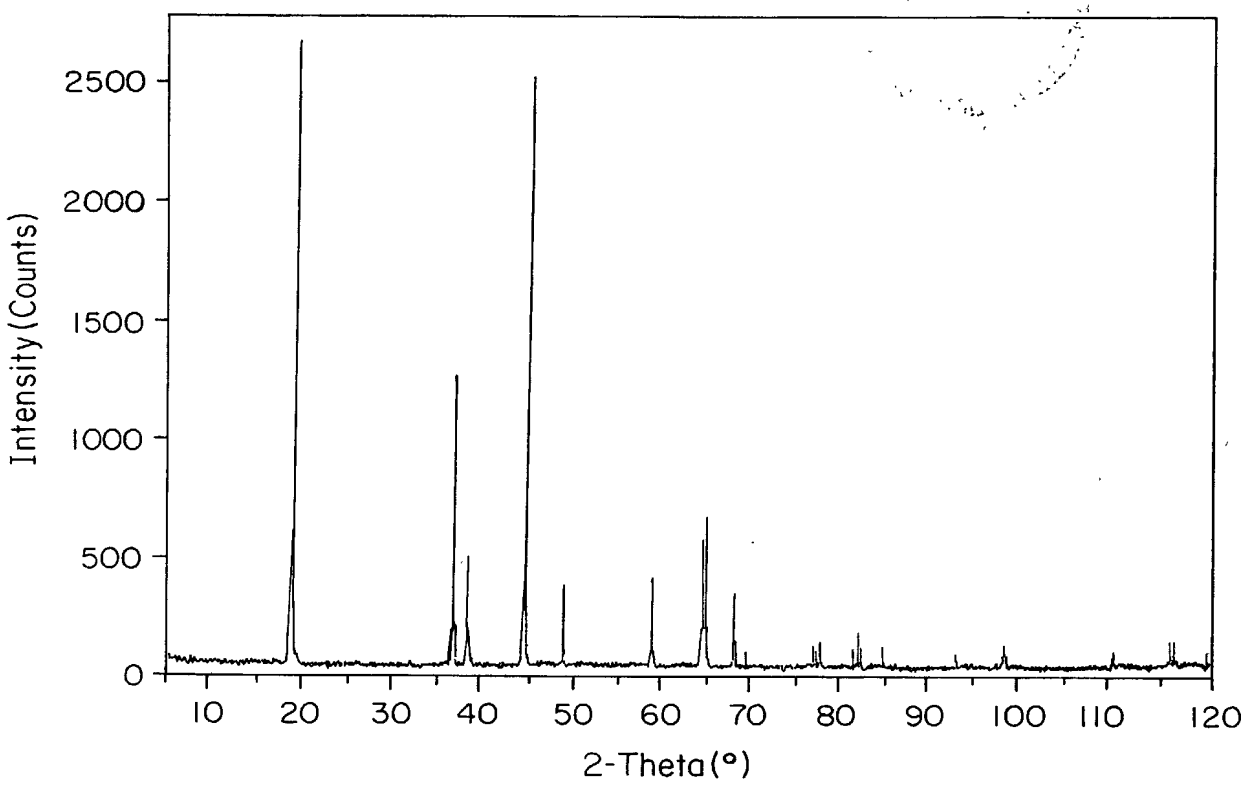

Intensity (Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 18

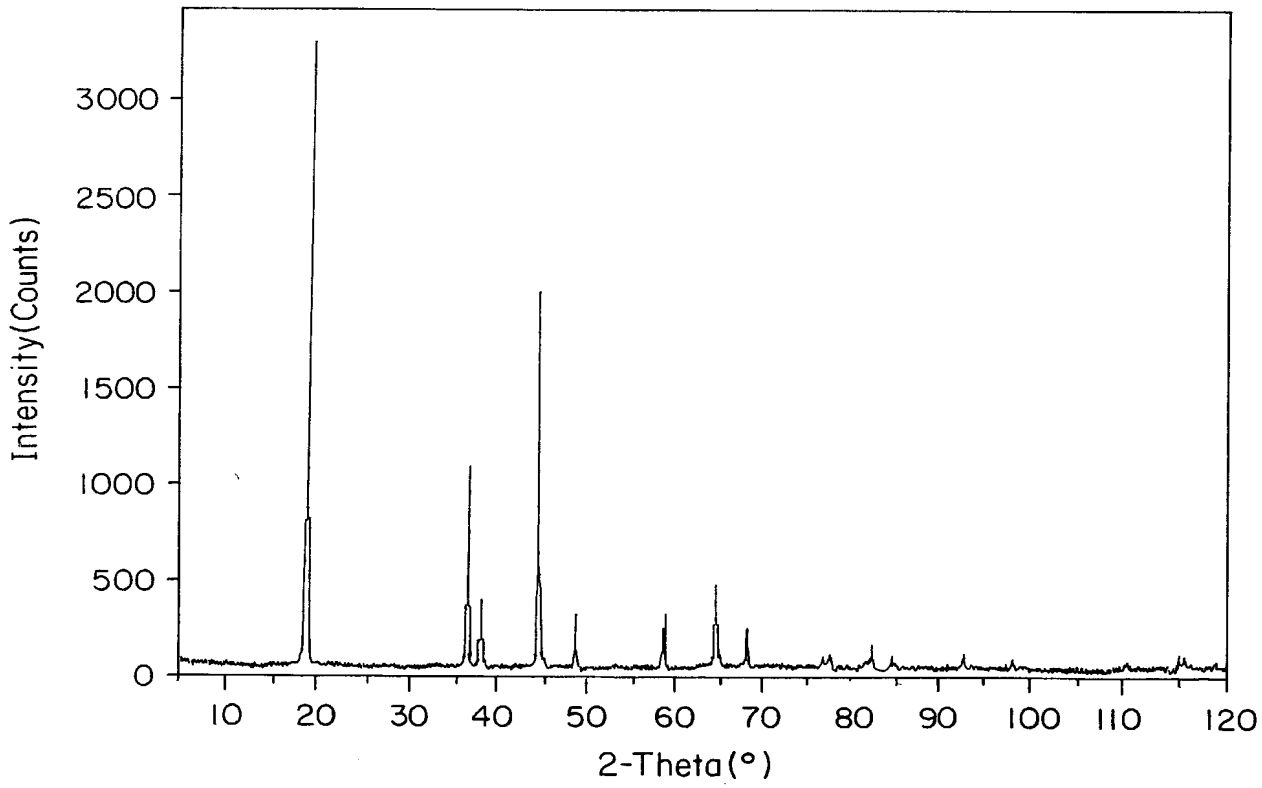

Intensity(Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 19

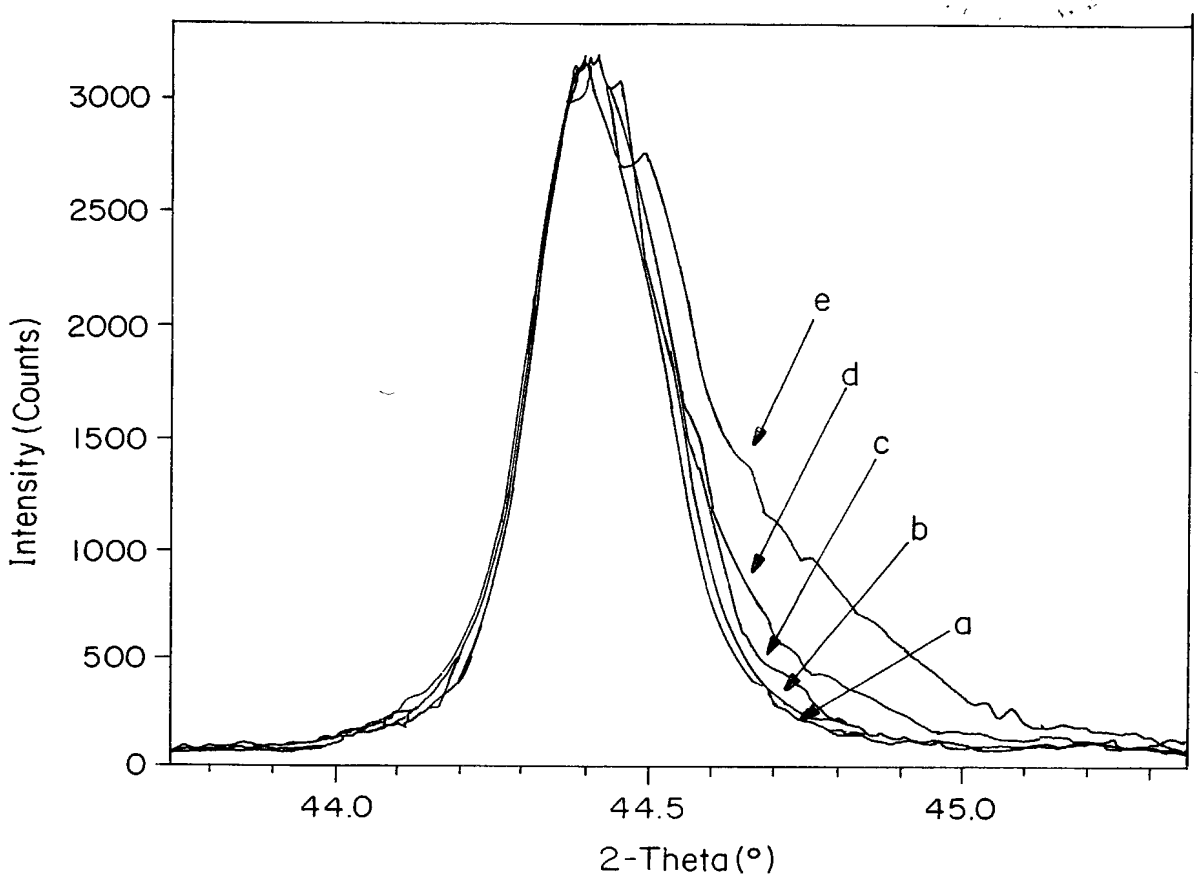

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Intensity (Counts)
44.0
44.5
45.0
2-Theta (°)
e
d
c
b
a

FIG. 20

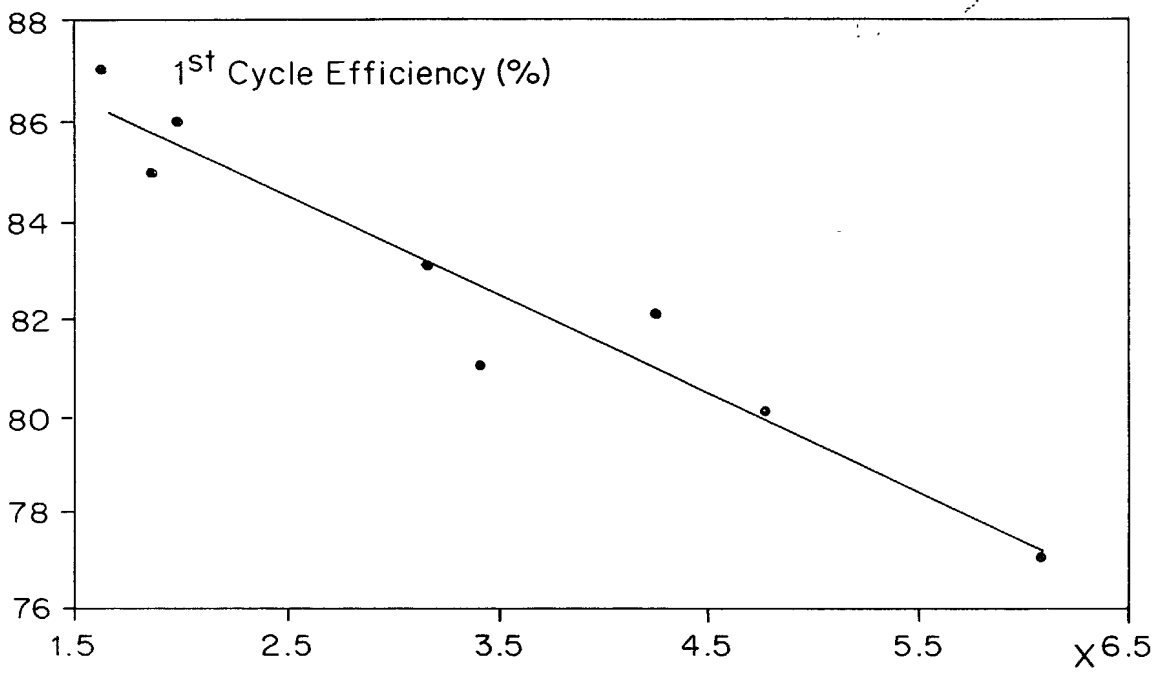

1st Cycle Efficiency (%)
88
86
84
82
80
78
76
1.5
2.5
3.5
4.5
5.5
X6.5

FIG. 21

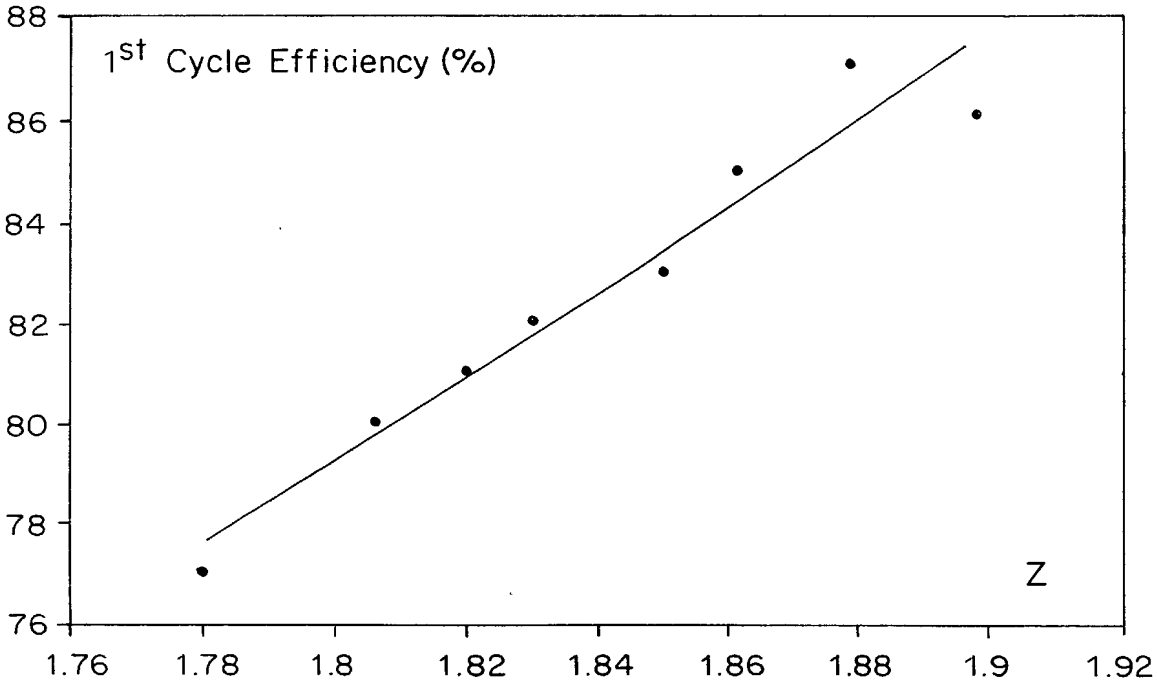

1st Cycle Efficiency (%)
88
86
84
82
80
78
76
1.76
1.78
1.8
1.82
1.84
1.86
1.88
1.9
1.92
Z

FIG. 22

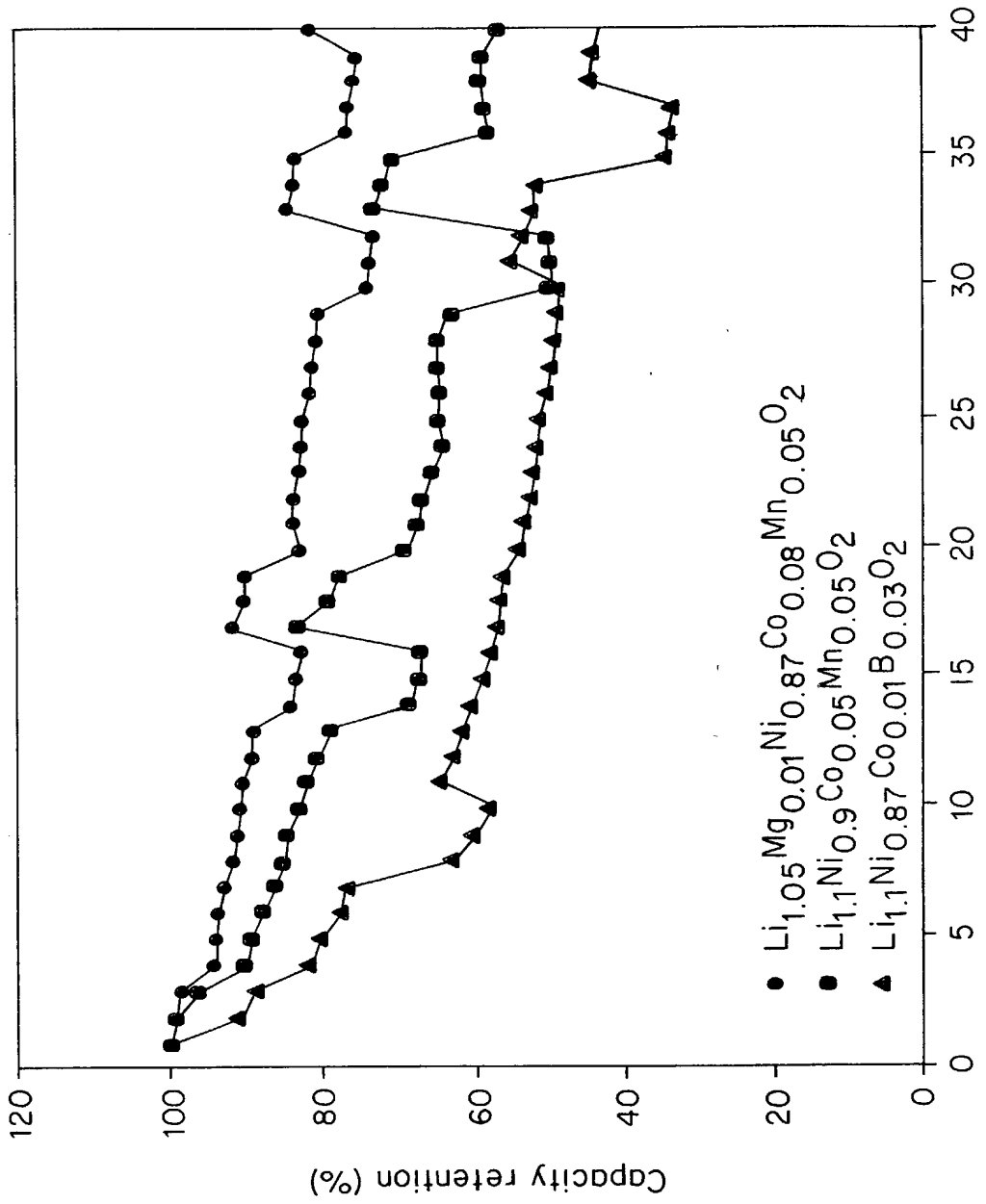

Capacity retention (%)
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Cycle number
● $Li_{1.05}Mg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$
■ $Li_{1.1}Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$
▲ $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.01}B_{0.03}O_2$

FIG. 23

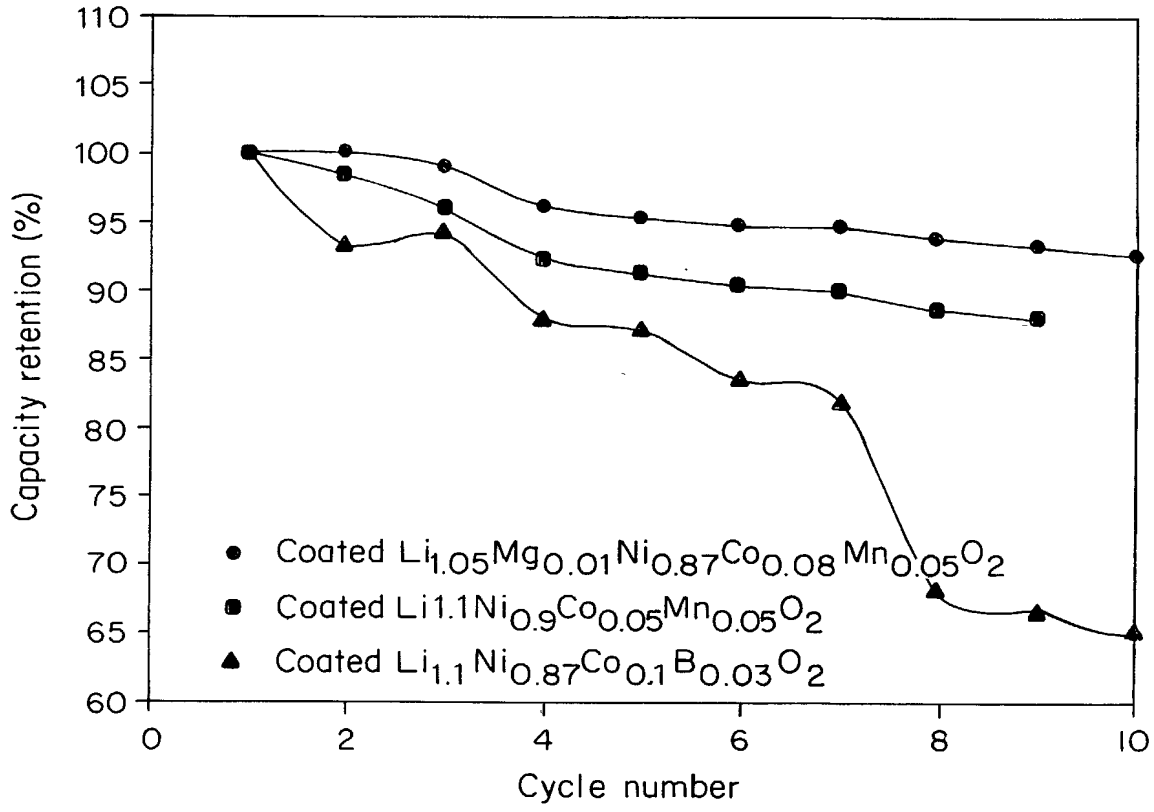

110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
Capacity retention (%)
0
2
4
6
8
10
Cycle number
Coated $Li_{1.05}Mg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$
Coated $Li1.1Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$
Coated $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$

FIG. 24

PATENT & TRADEMARK OFFICE JUN 10 2002 TC97

EL092654 US

DOCKET NO. 3243.1001-001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Declaration for Patent Application

[ ] Supplemental (37 C.F.R. §1.67)

As a named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name;

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed in the signatory page(s) commencing at page 2 hereof) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

the specification of which (check one)

[ ] is attached hereto.

[X] was filed on February 11, 2002 as United States Application

Number or PCT International Application No. 10/073,674

and was amended on _____ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 C.F.R. §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119 or 365 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)			Priority Not Claimed	Certified Copy Filed? YES	NO
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of sole or first inventor: Christina Lampe-Onnerud

Inventor's Signature: _____ Date: 3/22/02

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of second joint inventor, if any: Per Onnerud

Inventor's Signature: _____ Date: 3/22/02

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of third joint inventor, if any: Jie Shi

Inventor's Signature: _____ Date: March 22nd, 2002

Residence: 12 Marion Road, Acton, MA 01720

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fourth joint inventor, if any: Sharon Dalton

Inventor's Signature: _____ Date: March 22, 2002

Residence: 339 Lynn Street, #2, Malden, MA 02148

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fifth joint inventor, if any Tomoyoshi Koizumi

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence 5-7-5, Nakaoka-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8251

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

Full name of sixth joint inventor, if any Aisaku Nagai

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence 2-2-12 Hon-cho, Ueda-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8261

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

::ODMA\MHODMA\uManage,294644,1

DOCKET NO. 3243.1001-001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE 2097

Declaration for Patent Application

[ ] Supplemental (37 C.F.R. §1.67)

As a named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name;

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed in the signatory page(s) commencing at page 2 hereof) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

the specification of which (check one)

[ ] is attached hereto.

[X] was filed on February 11, 2002 as United States Application

Number or PCT International Application No 10/073,674

and was amended on _____ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 C.F.R. §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119 or 365 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)			Priority Not Claimed	Certified Copy Filed? YES	NO
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of sole or first inventor: Christina Lampe-Onnerud

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of second joint inventor, if any: Per Onnerud

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of third joint inventor, if any: Jie Shi

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 12 Marion Road, Acton, MA 01720

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fourth joint inventor, if any: Sharon Dalton

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 339 Lynn Street, #2, Malden, MA 02148

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fifth joint inventor, if any Tomoyoshi Koizumi

Inventor's Signature Tomoyoshi Koizumi Date March, 18, 2002

Residence 5-7-5, Nakaoka-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8251

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

Full name of sixth joint inventor, if any Aisaku Nagai

Inventor's Signature Aisaku Nagai Date Mar. 18, 2002

Residence 2-2-12 Hon-cho, Ueda-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8261

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

::ODMA\MHODMA\IManage;294644;1

HAMILTON
BROOK
SMITH &
REYNOLDS, P.C.

PATENTS, TRADEMARKS
COPYRIGHTS & LITIGATION

530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133
TEL (978) 341-0036
FAX (978) 341-0136
www.hbsr.com

MUNROE H. HAMILTON
(1906-1984)

DAVID E. BROOK
JAMES M. SMITH
LEO R. REYNOLDS
JOHN L. DUPRÉ
DAVID J. BRODY
MARY LOU WAKIMURA
ALICE O. CARROLL
N. SCOTT PIERCE
HELEN E. WENDLER
SUSAN G. L. GLOVSKY
DOREEN M. HOGLE
RICHARD W. WAGNER
ROBERT T. CONWAY
RODNEY D. JOHNSON
DAVID J. THIBODEAU, JR
ANNE J. COLLINS
LISA M. TREANNIE

JACQUELINE M. ARENDT
GERALD M. BLUHM
JOHN M. CARD
LINDA M. CHINN
STEVEN G. DAVIS
JEFFREY J. DUQUETTE
CAROL A. EGNER
ERIK L. ENCE
TODD A. GERETY
ANTOINETTE G. GIUGLIANO
JOYCE C. HERSH
JONG P. HONG
PAUL P. KRIZ
C. STEVEN KUPLOWECZ
HELEN LEE
CHRISTOPHER J. LUTZ
TIMOTHY J. MEAGHER
DEIRDRE E. SANDERS
KEVIN T. SHAUGHNESSY
MARK B. SOLOMON
J. SCOTT SOUTHWORTH
A. CRISTINA TAYLOR*
JON C. TRACHTENBERG
DARRELL L. WONG
* NOT ADMITTED IN MASS

OF COUNSEL
RICHARD A. WISE
ANNE I. CRAIG
ELIZABETH W. MATA

SUPERVISING PATENT AGENT
CAROLYN S. ELMORE

PATENT AGENTS
SUSAN M. ABELLEIRA
SANDRA A. BROCKMAN
THERESA A. DEVLIN
CAROLINE M. FLEMING
MARY K. MURRAY
PAMELA A. TORPEY
ROBERT H. UNDERWOOD

TECHNOLOGY SPECIALISTS
PAUL G. ALLOWAY
KELLIE L. CARDEN
COLIN C. DURHAM
JESSE A. FECKER
JOSEPH M. MARAIA
DAVID RUCANDO
VIVIEN TANNOCH
KAREN J. TOWNSEND
BRIAN P. TURANO
MICHAEL M. YAMAUCHI
JOSEPH C. ZUCCHERO

MICHAEL KEWESHAN
ADMINISTRATIVE DIRECTOR

BARBARA J. FORGUE
ADMINISTRATOR OF
PATENT AND
TRADEMARK PRACTICE

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

ANNOUNCEMENT

Please note that Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C., has relocated.

Effective immediately, our new postal address and contact numbers are as follows:

Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C.
530 Virginia Road
P.O. Box 9133
Concord, Massachusetts 01742-9133
USA

Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

POWER OF ATTORNEY OR AUTHORIZATION OF AGENT AND CORRESPONDENCE ADDRESS

OIPE JUN 10 2002 PATENT & TRADEMARK OFFICE 1600

Application Number	10/073,674
Filing Date	February 11, 2002
First Named Inventor	Christina Lampe-Onnerud
Group Art Unit	
Examiner Name	
Attorney Docket Number	3243.1001-001

I/We hereby appoint

[X] the attorneys/agents associated with **Customer No. 021005**

[ ] Practitioner(s) named below:

as my/our attorneys/agents to prosecute the application identified above, and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith.

The correspondence address for the above-identified application is:

[X] Customer Number 021005
Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C.
530 Virginia Road
P.O. Box 9133
Concord, Massachusetts 01742-9133

[ ] Other

Please direct all telephone calls and facsimiles to:

Name N. Scott Pierce Tel. No. 978-341-0036 Fax No. 978-341-0136

I am the:

[ ] Applicant/Inventor.

[X] Authorized representative of the Assignee of the entire interest. See 37 C.F.R. 3.71. A Statement under 37 C.F.R. §3.73(b) is enclosed.

[ ] Authorized representative of an assignee together with [ ] of the entire interest. A separate Statement under 37 C.F.R. § 3.73(b) is enclosed.

SIGNATURE of Applicant or Assignee of Record

Name	Yoichi Kiyosuke
Signature	Yoichi Kiyosuke
Date	April 1, 2002

[X] Total of 1 form is submitted.

::ODMA\MHODMA\iManage;294719;1

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE 1807

STATEMENT UNDER 37 C.F.R. § 3.73(b)

Applicants: Christian Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Filed: February 11, 2002

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

Kureha Chemical Industry Co., Ltd. (Name of Assignee), a corporation (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, university, government agency, etc.)

states that it is

A. [X] the assignee of the entire right, title and interest in the patent application identified above; or

B. [ ] an assignee together with [ ] of the entire right, title and interest in the patent application identified above. A separate Statement under 37 CFR § 3.73(b) is being submitted.

The right, title and interest of the above-named assignee in the patent application identified above is established by virtue of:

A. [X] An assignment from the inventors of the patent application identified above. The assignment was recorded in the Patent and Trademark Office at Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

OR

B. [ ] A chain of title from the inventor(s) of the patent application identified above, to the current assignee as shown below:

1. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

2. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

3. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

[ ] Additional documents in the chain of title are listed on a supplemental sheet.

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

Date: April 1, 2002

Name: Yoichi Kiyosuke

Title: General Manager, Intellectual Property Department

Signature: Yoichi Kiyosuke

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

FEE TRANSMITTAL FOR PATENT APPLICATIONS		
	Attorney Docket Number	3243.1001-001
	Application Number	10/073,674
	First Named Inventor	Christina Lampe-Onnerud

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

CLAIM CALCULATION (includes any preliminary amendment)

CLAIMS	(1) FOR	(2) NUMBER FILED	(3) NUMBER EXTRA	(4) RATE	(5) CALCULATIONS
	TOTAL CLAIMS (37 CFR 1 16(c) or (j))	23 – 20* =	3	x $ 18 =	$ 54
	INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1 16(b) or (i))	3 – 3** =	0	x $ 84 =	$ 0
	MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable) (37 CFR 1.16(d))			+ $ 280 =	$
				BASIC FEE (37 CFR 1.16(a) or (h))	$ 740
				Total of above Calculations =	$ 794
				Reduction by 50% for filing by small entity (37 CFR 1.9, 1.27, 1.28) =	$
				TOTAL =	$ 794
				Surcharge - Late Filing of Declaration or Filing Fees (37 C.F.R. 1.16(e)) =	$ 130
				Petition for Extension of Time Fee (37 C.F.R. 1.17) =	$
				Assignment Recordation Fee = (only when filed with application)	$
	* Reissue claims in excess of 20 and over original patent ** Reissue independent claims over original patent			TOTAL =	$ 924

1. Small entity status:

   a. [ ] A small entity statement is enclosed.

   b. [ ] A small entity statement was filed in the prior non-provisional application and such status is still proper and desired.

   c. [ ] Is no longer claimed.

2. [X] A general authorization is hereby granted to charge deposit account number 08-0380 for any fees required under 37 CFR 1.16 and 1.17 in order to maintain pendency of this application. A copy of this authorization is enclosed for accounting purposes.

3. [X] A check is enclosed for **$924.00**. [ ] Please charge **$[ ]** to Deposit Account No. 08-0380.

4. [ ] Other: _____

Signature		Date	6/1/02
Submitted by Typed or Printed Name	N. Scott Pierce	Reg. Number	34,900

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Group: 1745

Filed: February 11, 2002

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES



CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to Assistant Commissioner for Patents, P.O. Box 2327, Arlington, VA 22202

on 6-4-02 (Date) Dawn M Myers (Signature)

DAWN M. Myers
Typed or printed name of person signing certificate

REPLY TO NOTICE TO FILE MISSING PARTS OF APPLICATION

Box Missing Parts
Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 2327
Arlington, VA 22202

Sir:

In reply to the Notice to File Missing Parts dated April 4, 2002, the following documents and fees are being submitted for filing in the captioned application. A copy of the Notice is attached.

[X] **EXECUTED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **POWER OF ATTORNEY DOCUMENT**
[ ] **GRANTED BY INVENTOR(S)**
[X] **GRANTED BY ASSIGNEE, including Statement under 37 C.F.R. 3.73(b)**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **PRELIMINARY AMENDMENT**
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **FILING FEE** - with Fee Transmittal for Patent Applications in duplicate
Fee calculations based on:
[X] Claims as originally filed
[ ] Claims upon entry of the Preliminary Amendment filed [herewith] [with the application]
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[X] **SURCHARGE** - surcharge fee of $130.00
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **SEQUENCE LISTING** - Filed concurrently and is attached
(Separate transmittal letter and postcard required)

[X] **SUBSTITUTE DRAWINGS**
17 sheets of substitute drawings consisting of Figs. 1 - 24 are enclosed
(Separate transmittal letter and postcard not required)

[ ] **PETITION FOR EXTENSION OF TIME**
[ ] Applicant hereby petitions to extend the time to respond to the Notice to File Missing Parts dated [ ] for [ ] month(s) from [ ] to [ ]
The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check
[ ] A [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts dated [ ] was filed on [ ] with payment of a $[ ] fee
[ ] Applicant hereby petitions for an additional [ ] month extension of time to respond to the Notice to File Missing Parts. The appropriate fee of $[ ] is included in the enclosed check
(Separate Petition for Extension of Time and postcard not required)

[ ] **REQUEST FOR CORRECTED FILING RECEIPT** - Filed concurrently and is attached
(Separate transmittal letter and postcard required)

[ ] **STATEMENT CLAIMING SMALL ENTITY STATUS**
[ ] Was filed on [ ]
[ ] Is enclosed herewith
(Separate transmittal letter and postcard not required)
[ ] In view of the small entity status of the captioned application, we hereby request a reimbursement of 50% of the filing fees in the amount of $[ ] which were paid on [ ] to be deposited in Deposit Account No. 08-0380

The fees required for filing the indicated documents are enclosed in the form of a check in the total amount of $924.00. Please charge any deficiency or credit any overpayment in the fees that may be due in this matter to Deposit Account No. 08-0380. A copy of this letter is enclosed for accounting purposes.

Respectfully submitted,

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

By _____
N. Scott Pierce
Registration No.: 34,900
Tel.: (978) 341-0036
Fax: (978) 341-0136

Concord, Massachusetts 01742-9133
Date: 5/1/02

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

COMMISSIONER FOR PATENTS
UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C 20231
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING/RECEIPT DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTORNEY DOCKET NUMBER
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243 1001-001

021005
HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

CONFIRMATION NO. 4577

FORMALITIES LETTER

OC000000007788803

Date Mailed: 04/04/2002

NOTICE TO FILE MISSING PARTS OF NONPROVISIONAL APPLICATION

FILED UNDER 37 CFR 1.53(b)

Filing Date Granted

An application number and filing date have been accorded to this application. The item(s) indicated below, however, are missing. Applicant is given **TWO MONTHS** from the date of this Notice within which to file all required items and pay any fees required below to avoid abandonment. Extensions of time may be obtained by filing a petition accompanied by the extension fee under the provisions of 37 CFR 1.136(a).

- The statutory basic filing fee is missing.
  Applicant must submit $ **740** *to complete the basic filing fee for a non-small entity. If appropriate, applicant may make a written assertion of entitlement to small entity status and pay the small entity filing fee (37 CFR 1.27).*
- Total additional claim fee(s) for this application is $54.
  - **$54** for **3** total claims over 20.
- The oath or declaration is missing.
  A properly signed oath or declaration in compliance with 37 CFR 1.63, identifying the application by the above Application Number and Filing Date, is required.
- To avoid abandonment, a late filing fee or oath or declaration surcharge as set forth in 37 CFR 1.16(l) of $130 for a non-small entity, must be submitted with the missing items identified in this letter.
- **The balance due by applicant is $ 924.**

The application is informal since it does not comply with the regulations for the reason(s) indicated below.

The required item(s) identified below must be timely submitted to avoid abandonment:

- Substitute drawings in compliance with 37 CFR 1.84 because:
  - Drawings must be reasonably free from erasures and must be free from alterations, overwritings, interlineations, folds, and copy marks.

06/13/2002 MBERHE 00000088 10073674

01 FC:101 740.00 OP
02 FC:105 130.00 OP
03 FC:103 54.00 OP

A copy of this notice MUST be returned with the reply.

E - Hardy

Customer Service Center
Initial Patent Examination Division (703) 308-1202
PART 2 - COPY TO BE RETURNED WITH RESPONSE

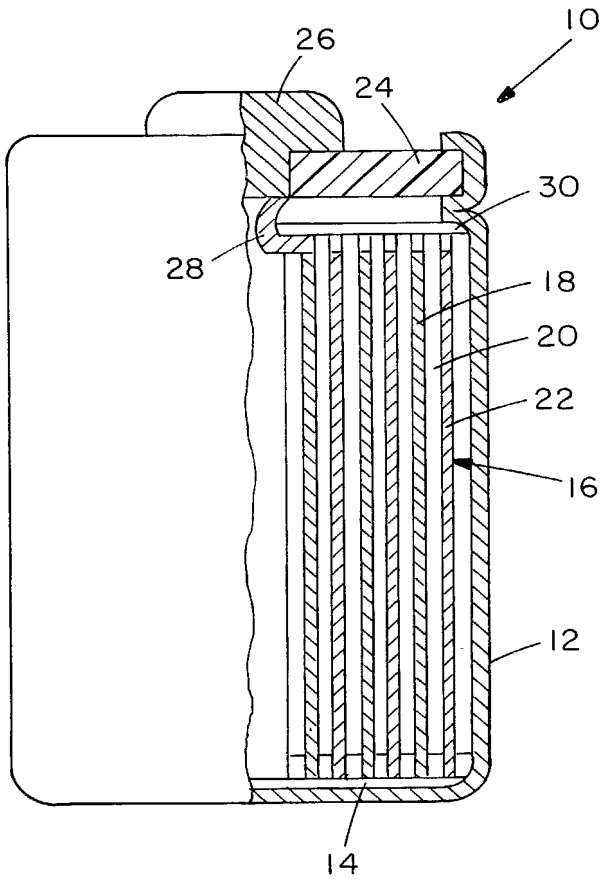


FIG. 1

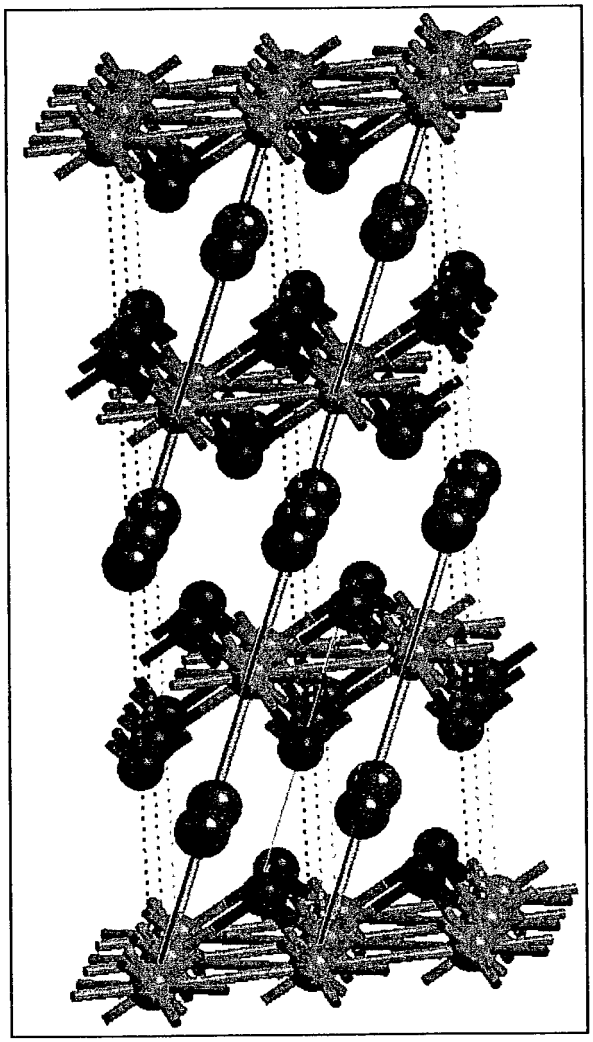


FIG. 2

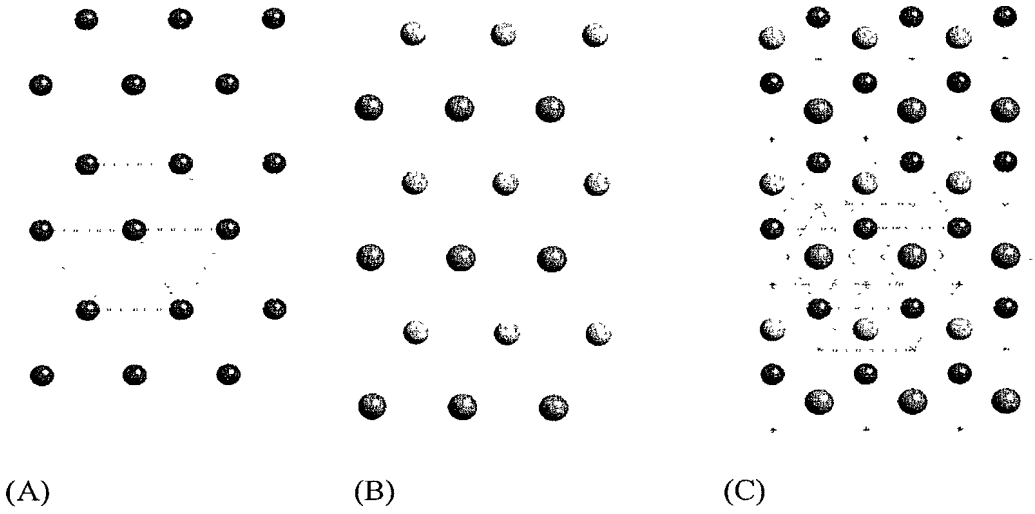


FIG. 3

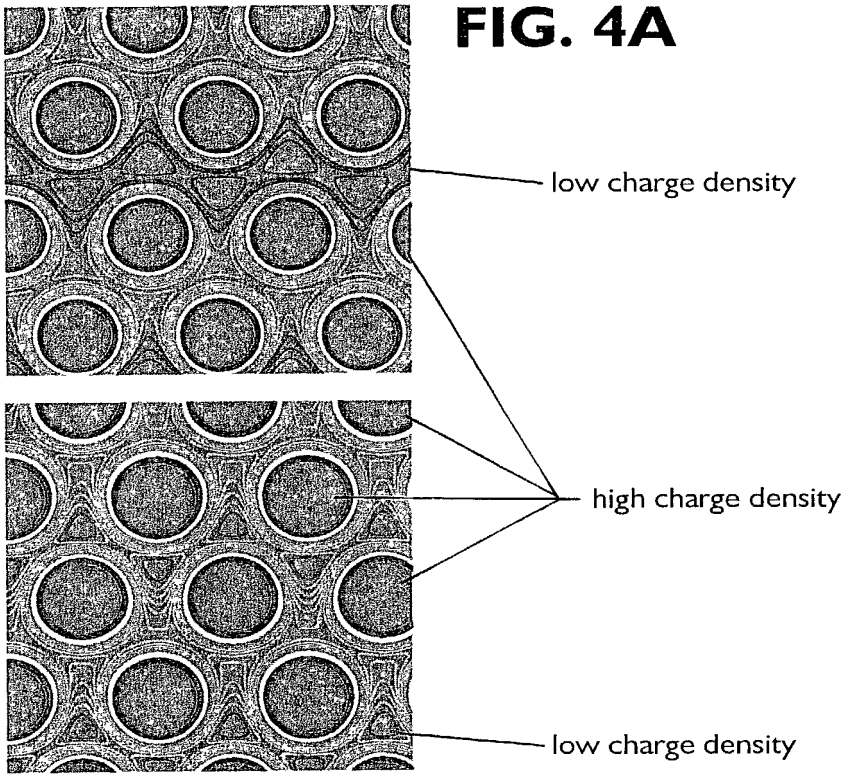


FIG. 4A

FIG. 4B

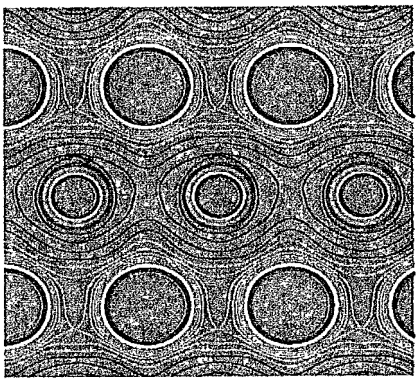


FIG. 5

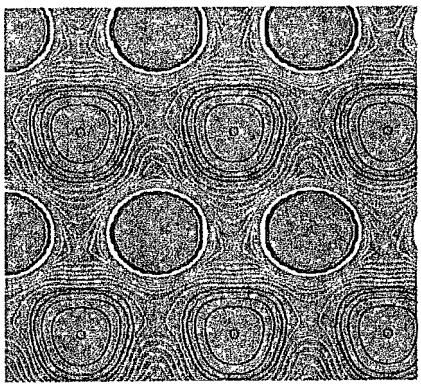


FIG. 6

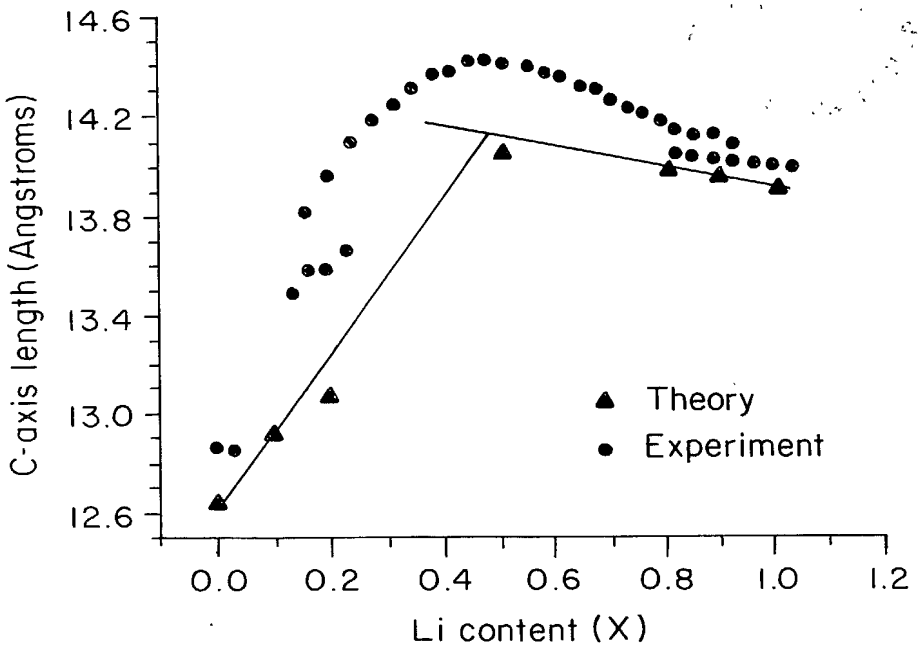

14.6
14.2
13.8
13.4
13.0
12.6
C-axis length (Angstroms)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Li content (X)
Theory
Experiment

FIG. 7

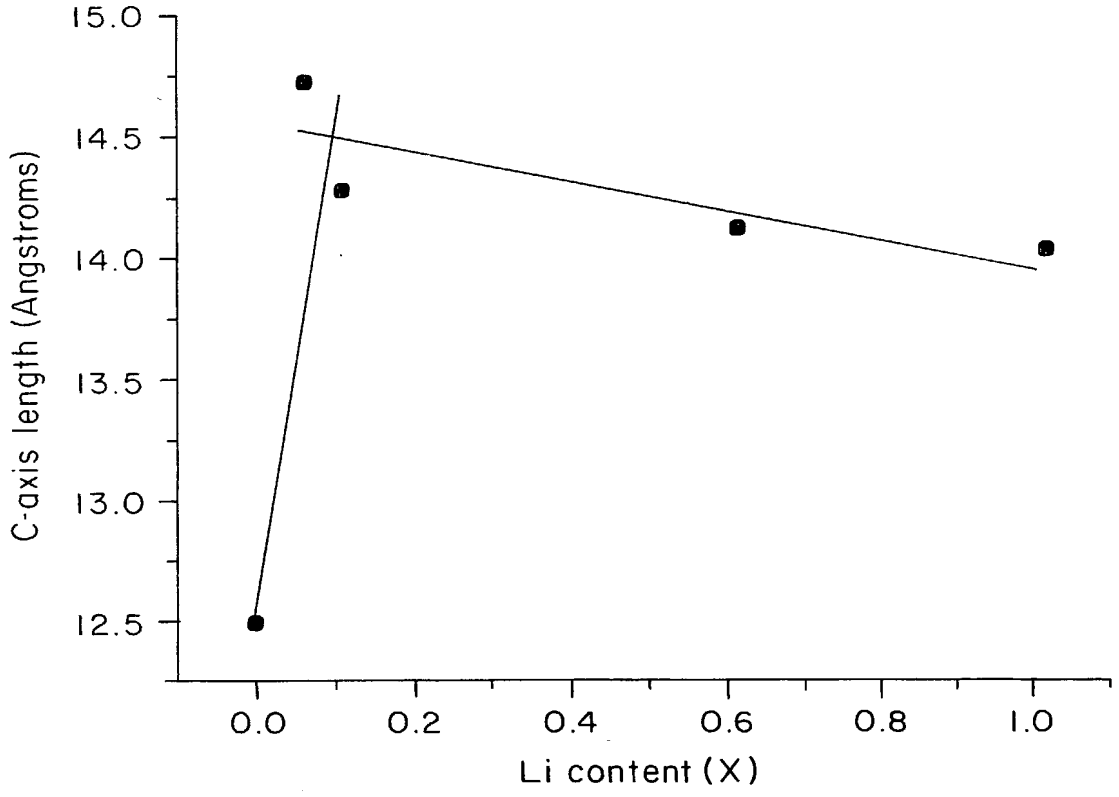

15.0
14.5
14.0
13.5
13.0
12.5
C-axis length (Angstroms)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Li content (X)

FIG. 8

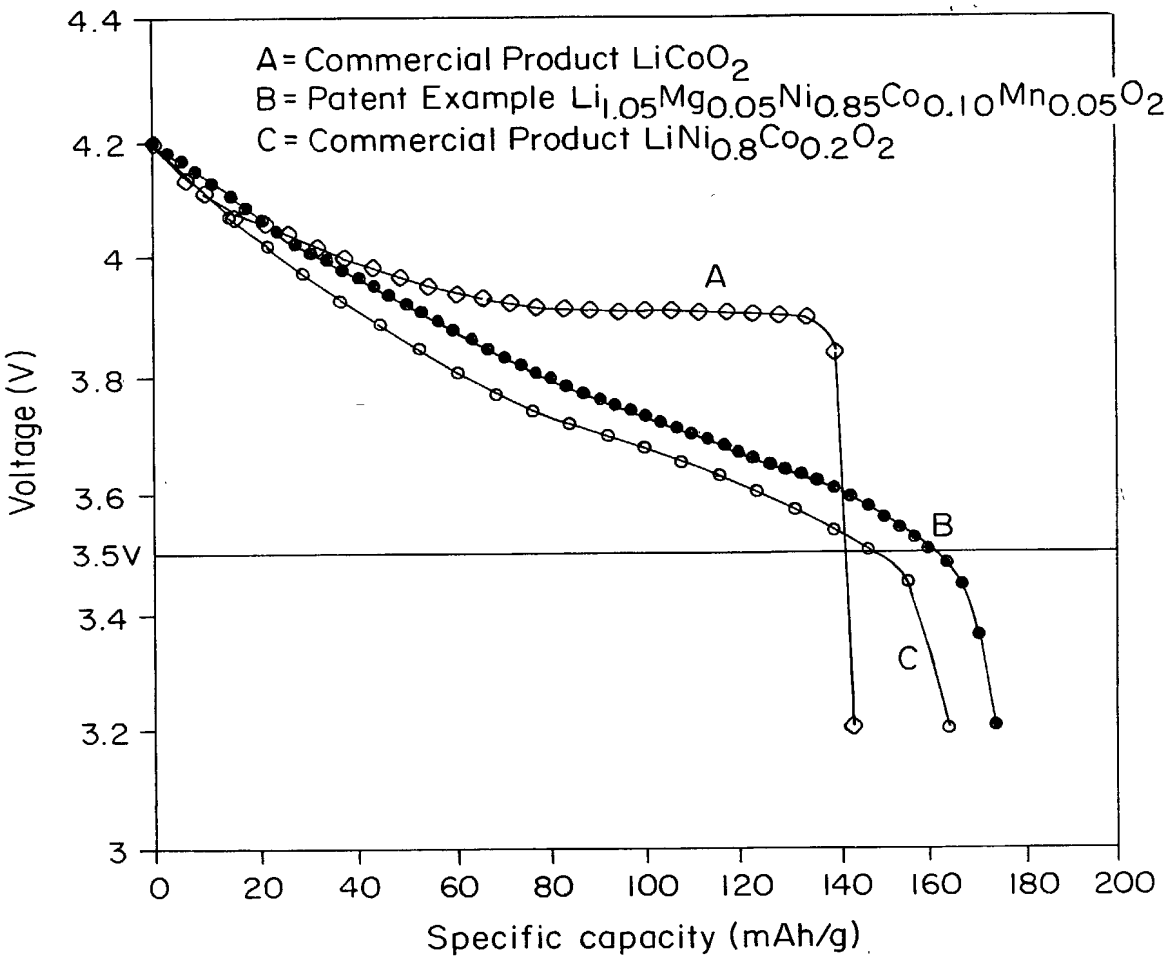

A = Commercial Product $LiCoO_2$
B = Patent Example $Li_{1.05}Mg_{0.05}Ni_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$
C = Commercial Product $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$
A
B
C
3.5V
Voltage (V)
4.4
4.2
4
3.8
3.6
3.4
3.2
3
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Specific capacity (mAh/g)

FIG. 9

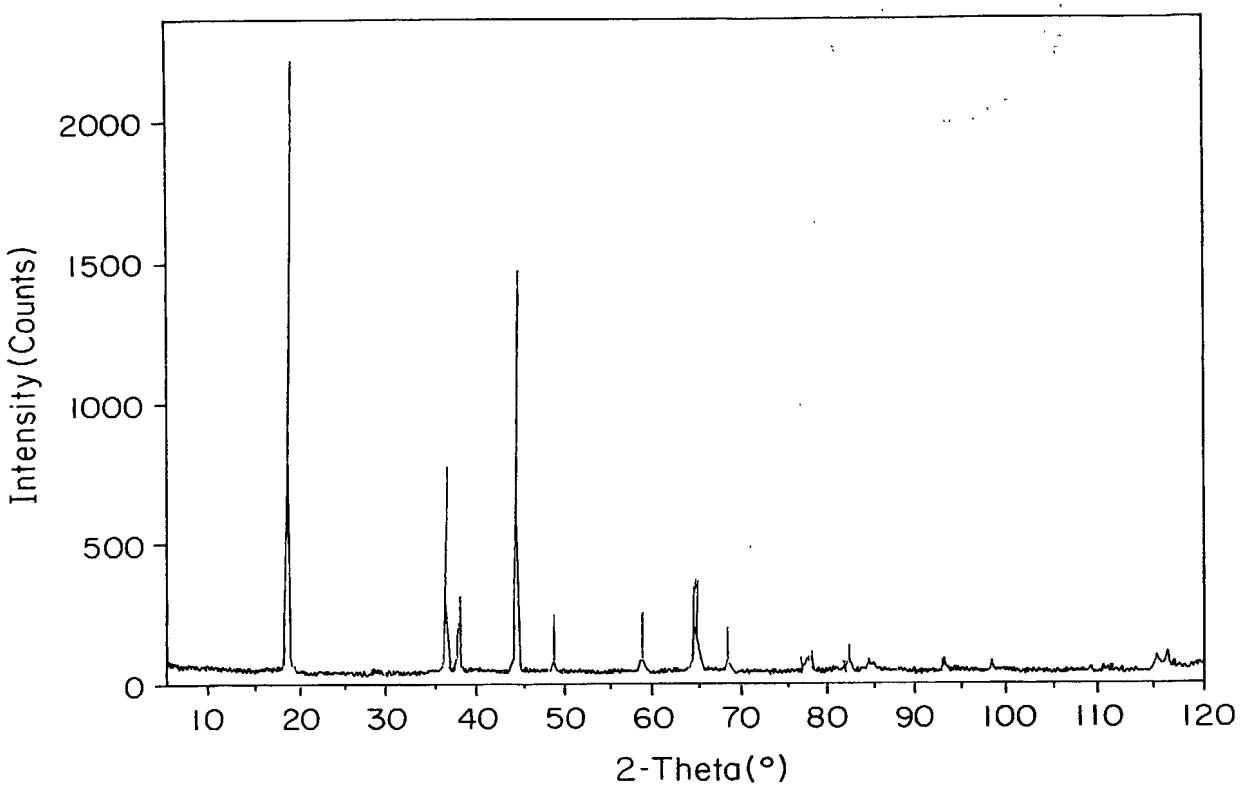

Intensity (Counts)
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 10

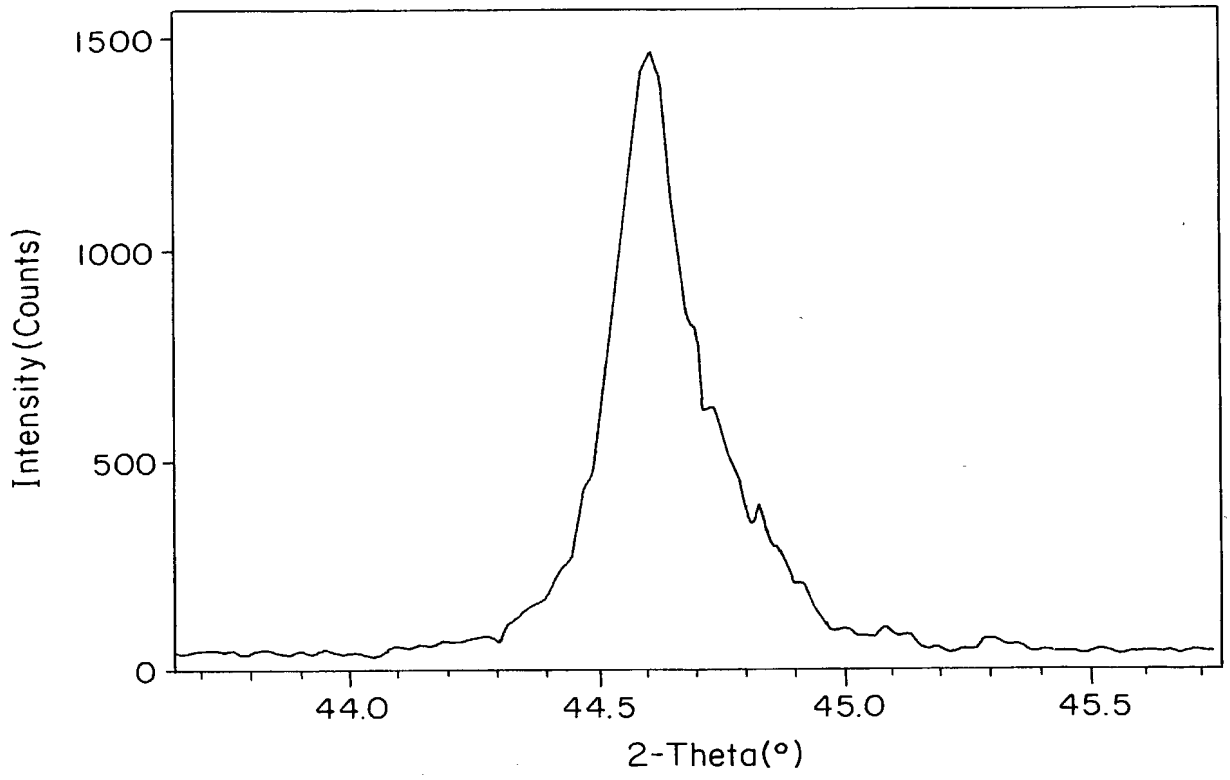

Intensity (Counts)
1500
1000
500
0
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

FIG. 11

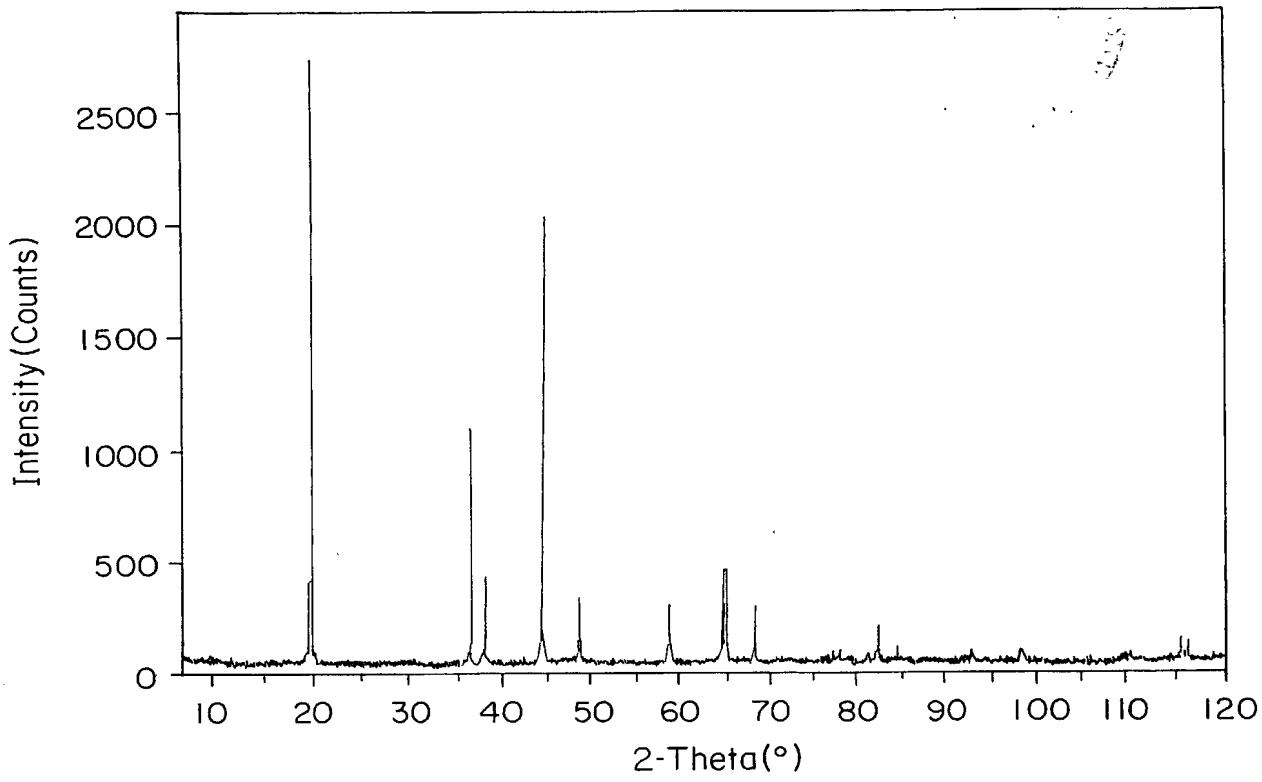

Intensity (Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 12

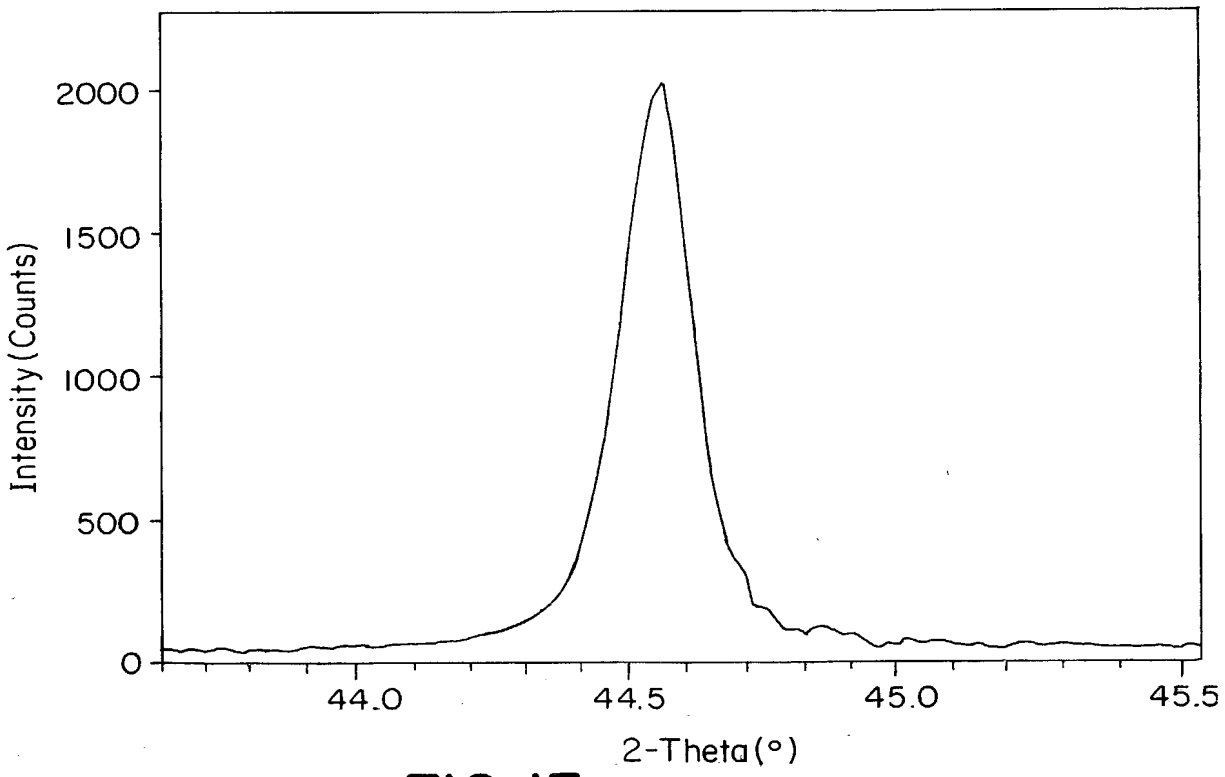

Intensity (Counts)
2000
1500
1000
500
0
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

FIG. 13

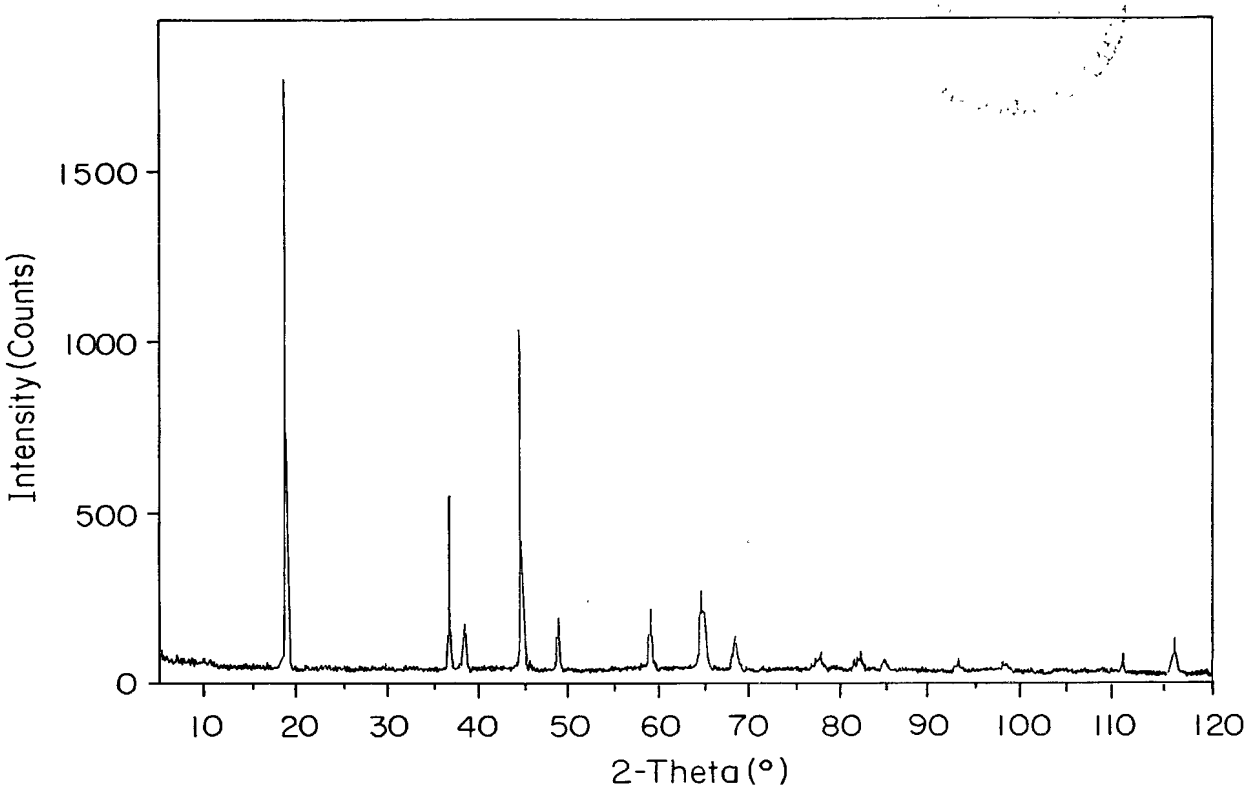

Intensity (Counts)
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 14

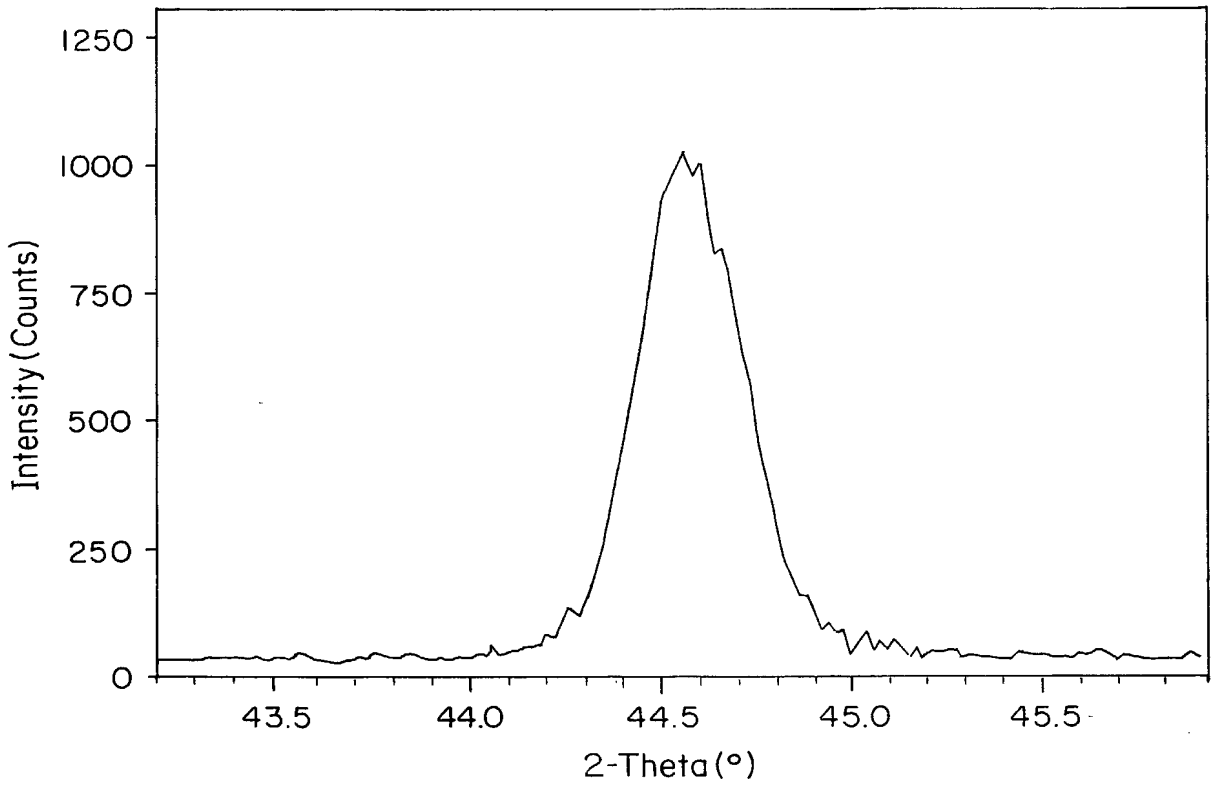

Intensity (Counts)
1250
1000
750
500
250
0
43.5
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta (°)

FIG. 15

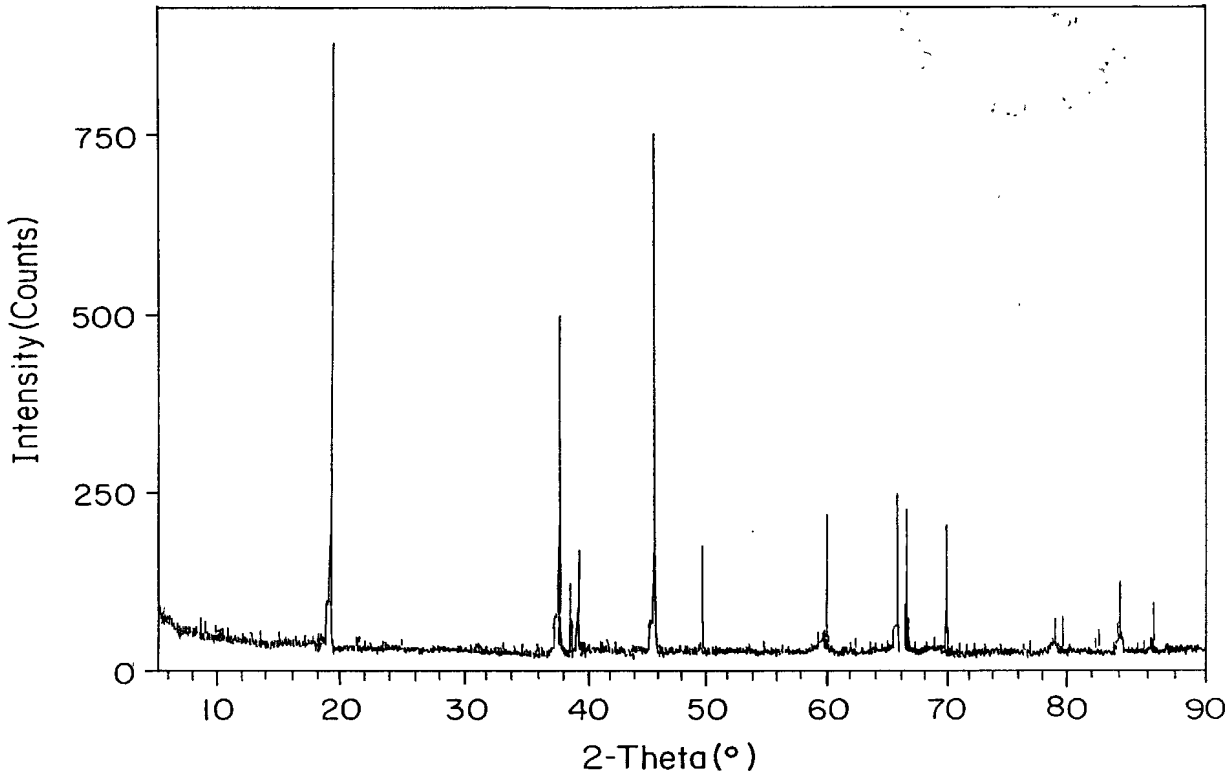

Intensity (Counts)
750
500
250
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2-Theta (°)

FIG. 16

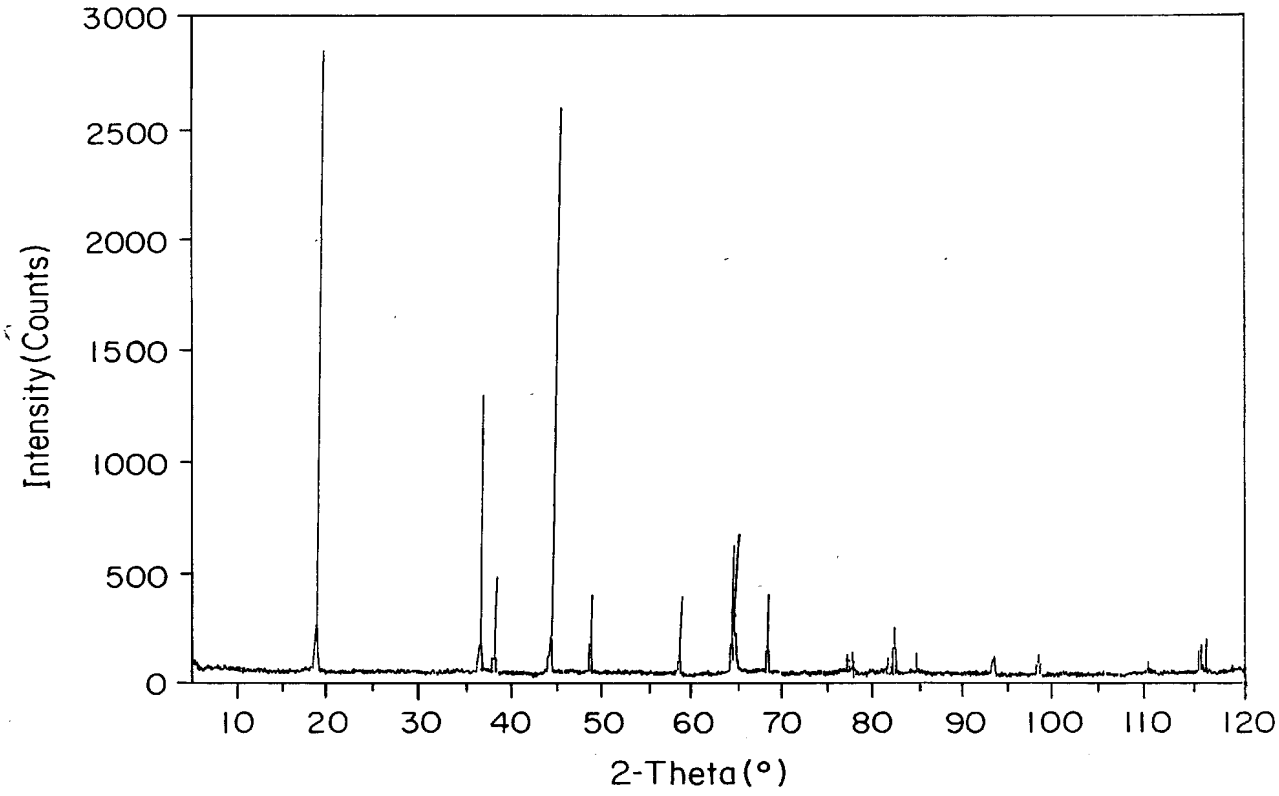

Intensity (Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 17

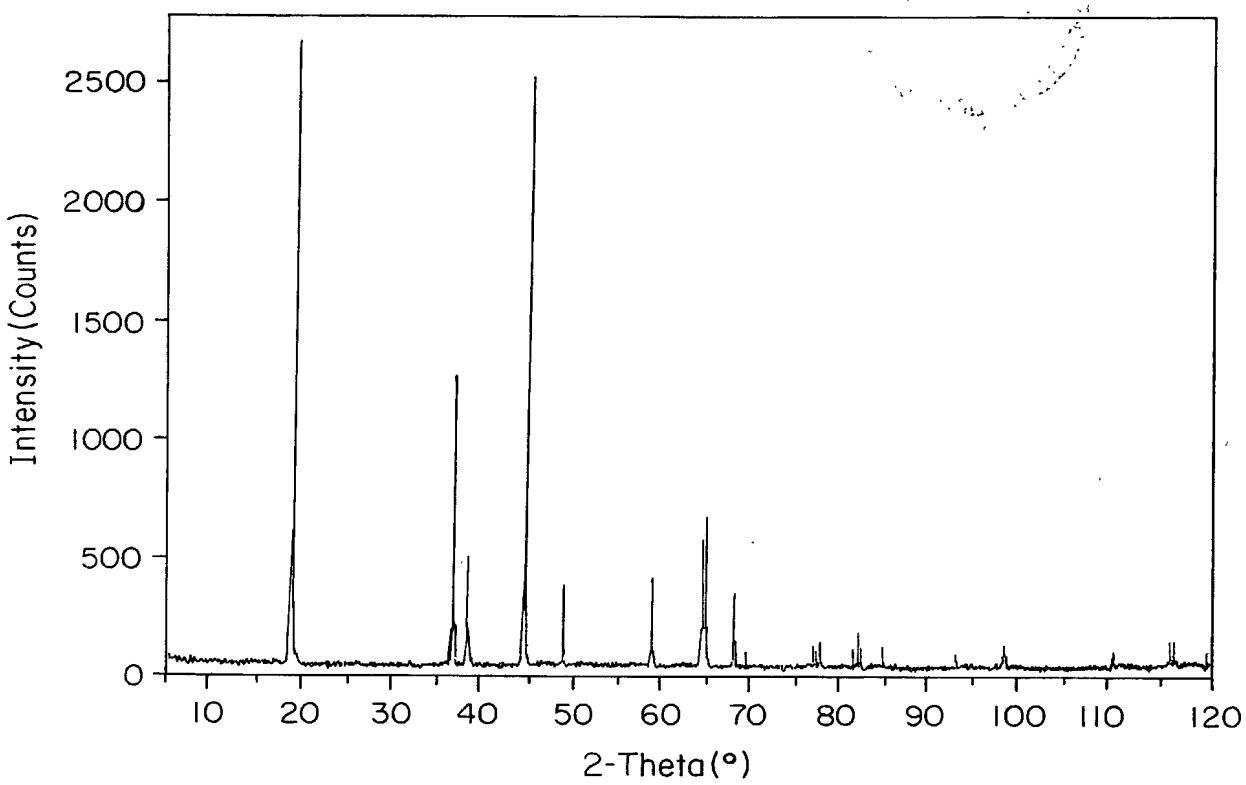

Intensity (Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta (°)

FIG. 18

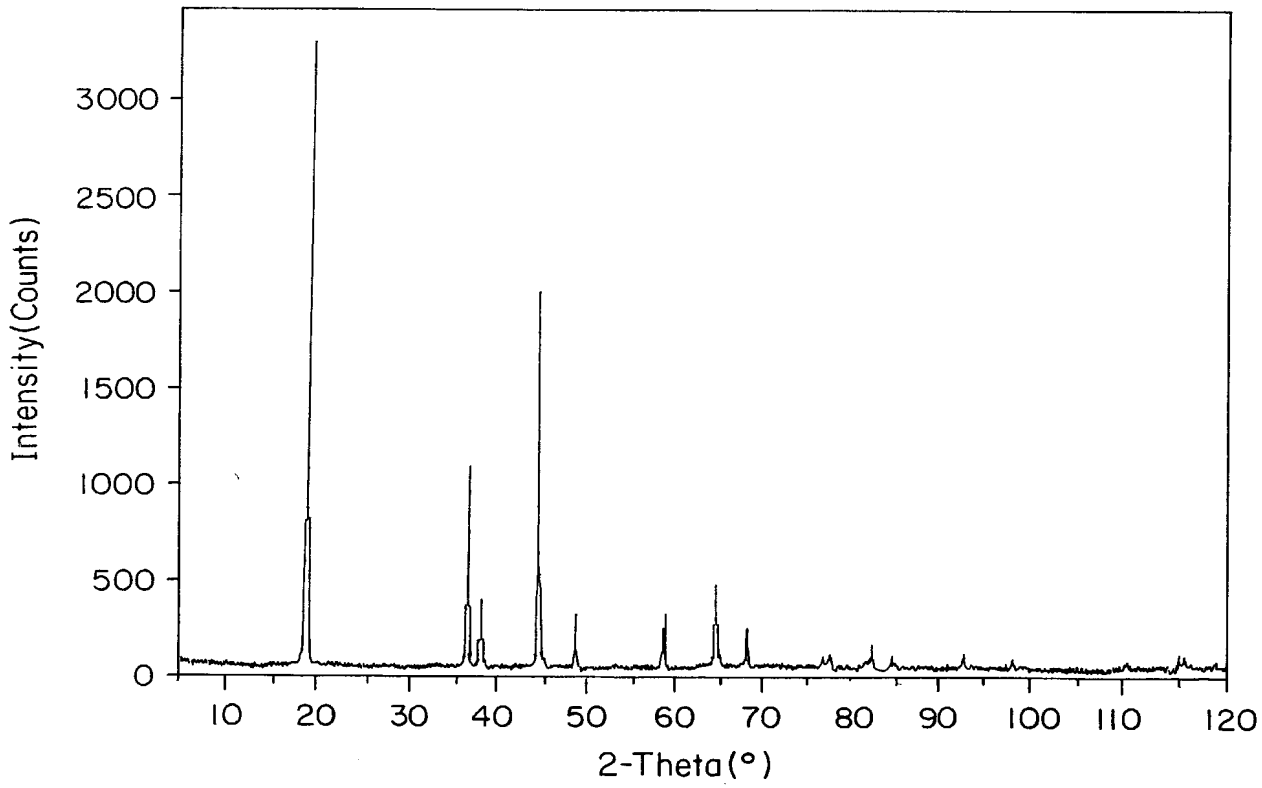

Intensity(Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

FIG. 19

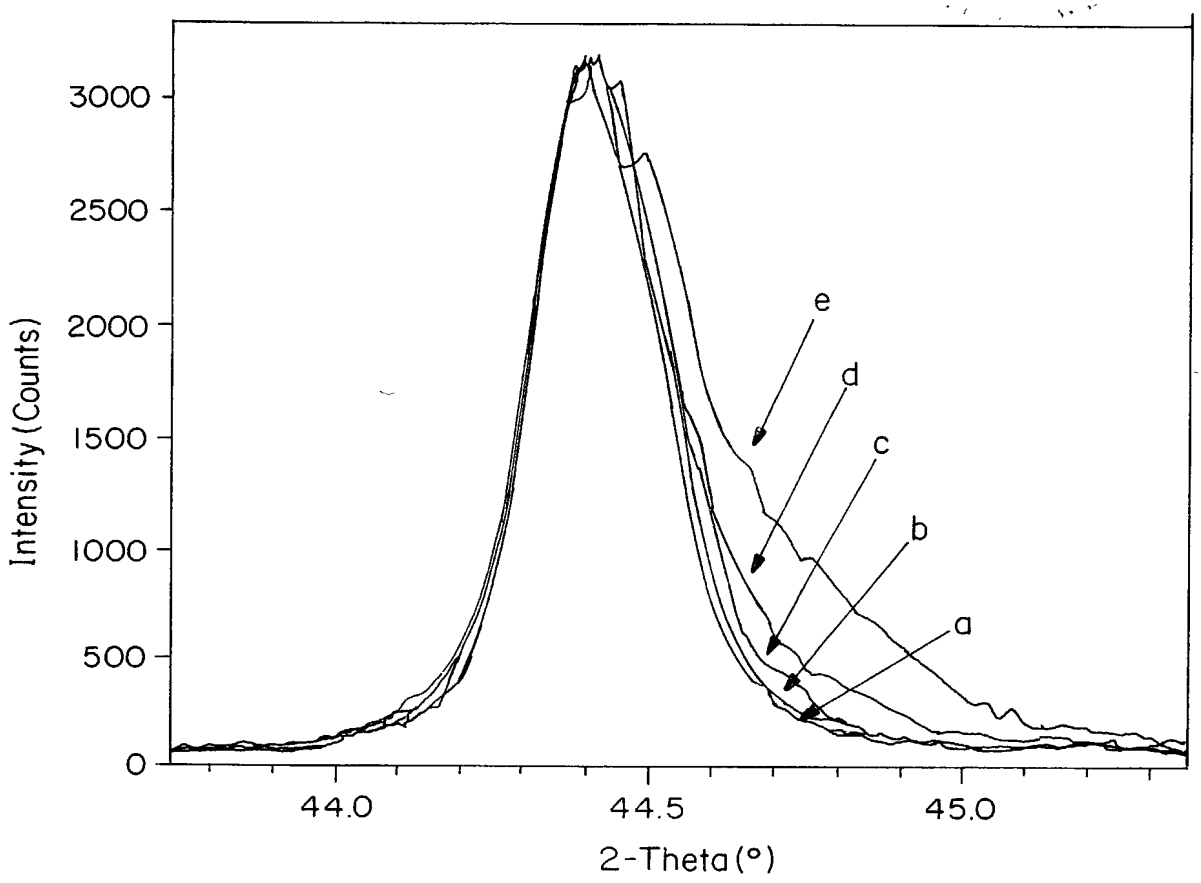

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Intensity (Counts)
44.0
44.5
45.0
2-Theta (°)
e
d
c
b
a

FIG. 20

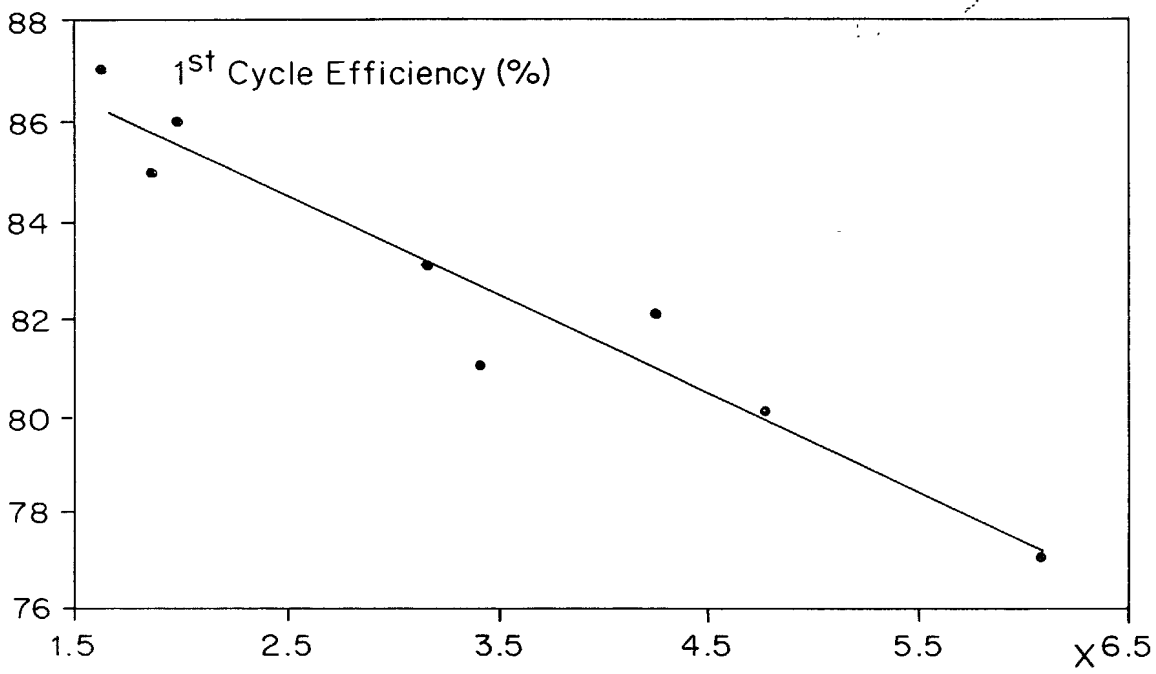

1st Cycle Efficiency (%)
88
86
84
82
80
78
76
1.5
2.5
3.5
4.5
5.5
X6.5

FIG. 21

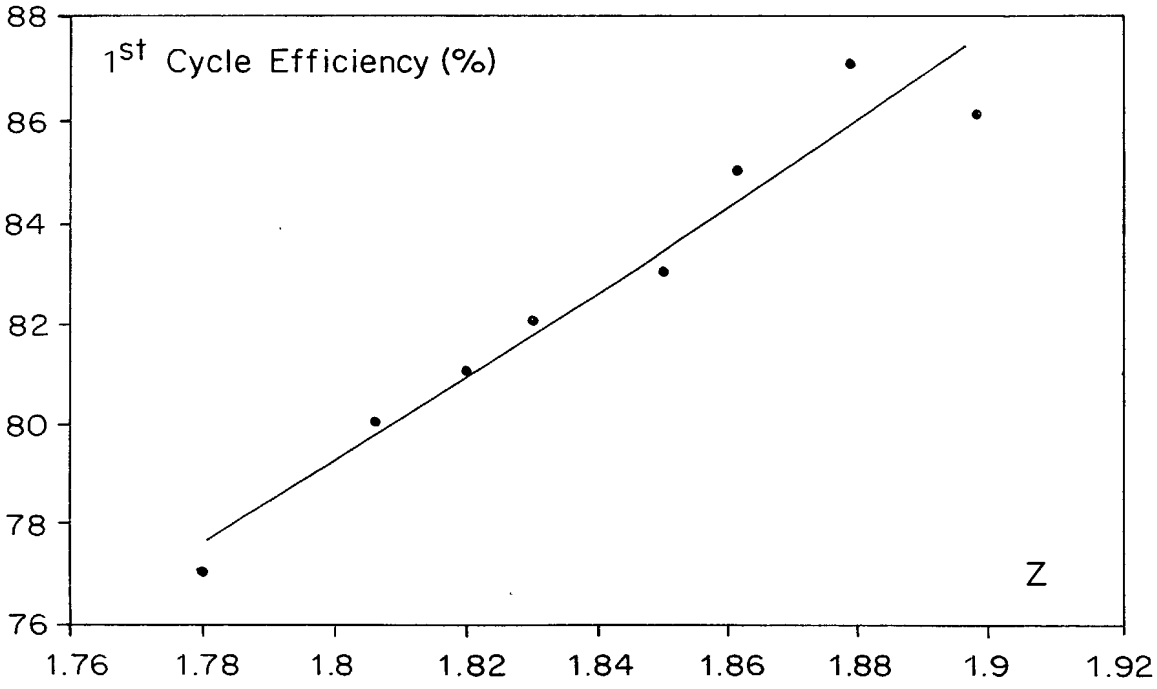

1st Cycle Efficiency (%)
88
86
84
82
80
78
76
1.76
1.78
1.8
1.82
1.84
1.86
1.88
1.9
1.92
Z

FIG. 22

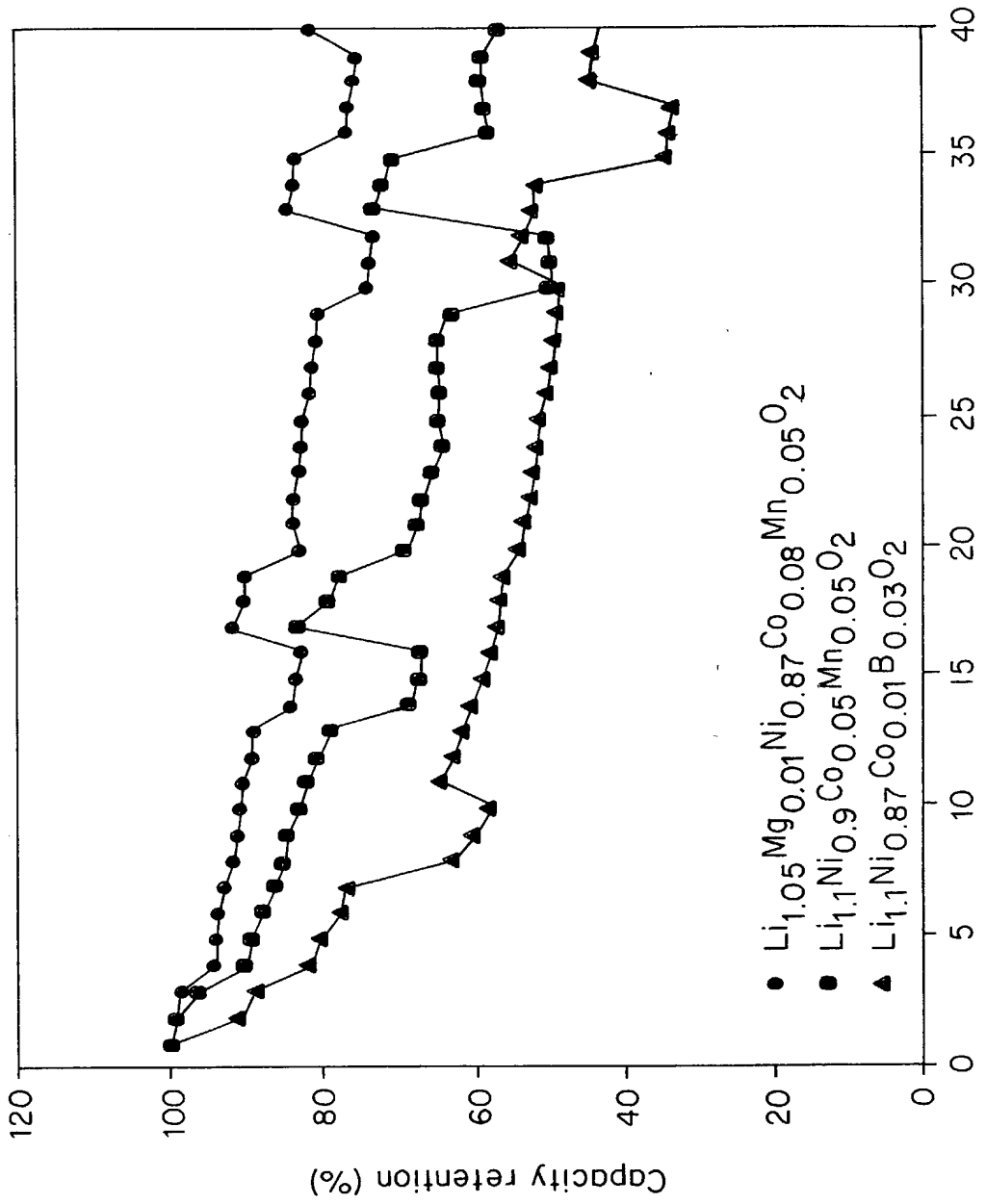

Capacity retention (%)
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Cycle number
● $Li_{1.05}Mg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$
■ $Li_{1.1}Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$
▲ $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.01}B_{0.03}O_2$

FIG. 23

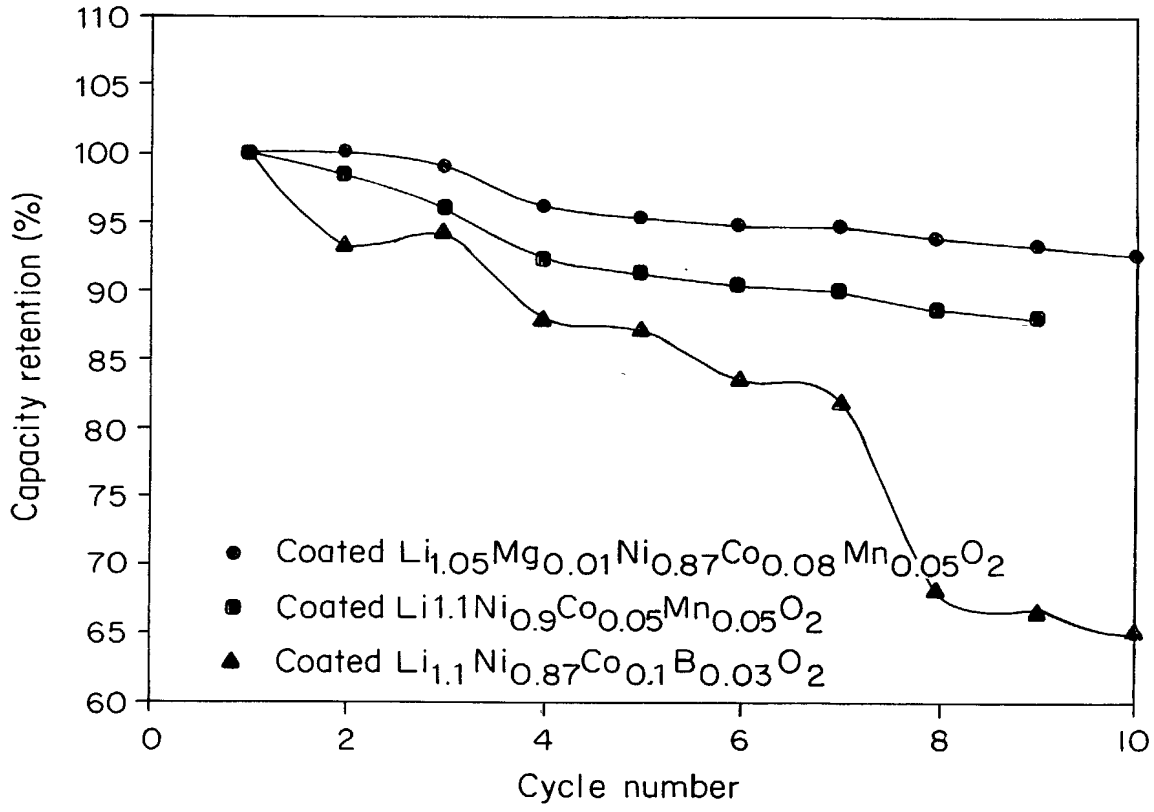

110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
Capacity retention (%)
0
2
4
6
8
10
Cycle number
Coated $Li_{1.05}Mg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$
Coated $Li1.1Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$
Coated $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$

FIG. 24

PATENT & TRADEMARK OFFICE JUN 10 2002 TC97

EL092654 US

DOCKET NO. 3243.1001-001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Declaration for Patent Application

[ ] Supplemental (37 C.F.R. §1.67)

As a named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name;

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed in the signatory page(s) commencing at page 2 hereof) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

the specification of which (check one)

[ ] is attached hereto.

[X] was filed on February 11, 2002 as United States Application

Number or PCT International Application No. 10/073,674

and was amended on _____ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 C.F.R. §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119 or 365 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)			Priority Not Claimed	Certified Copy Filed? YES	NO
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of sole or first inventor: Christina Lampe-Onnerud

Inventor's Signature: _____ Date: 3/22/02

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of second joint inventor, if any: Per Onnerud

Inventor's Signature: _____ Date: 3/22/02

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of third joint inventor, if any: Jie Shi

Inventor's Signature: _____ Date: March 22nd, 2002

Residence: 12 Marion Road, Acton, MA 01720

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fourth joint inventor, if any: Sharon Dalton

Inventor's Signature: _____ Date: March 22, 2002

Residence: 339 Lynn Street, #2, Malden, MA 02148

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fifth joint inventor, if any Tomoyoshi Koizumi

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence 5-7-5, Nakaoka-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8251

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

Full name of sixth joint inventor, if any Aisaku Nagai

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence 2-2-12 Hon-cho, Ueda-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8261

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

::ODMA\MHODMA\uManage,294644,1

DOCKET NO. 3243.1001-001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE
2097

Declaration for Patent Application

[ ] Supplemental (37 C.F.R. §1.67)

As a named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name;

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed in the signatory page(s) commencing at page 2 hereof) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

the specification of which (check one)

[ ] is attached hereto.

[X] was filed on February 11, 2002 as United States Application

Number or PCT International Application No 10/073,674

and was amended on _____ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 C.F.R. §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119 or 365 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)			Priority Not Claimed	Certified Copy Filed? YES	NO
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year filed)	[ ]	[ ]	[ ]

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of sole or first inventor: Christina Lampe-Onnerud

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of second joint inventor, if any: Per Onnerud

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 449 Salem End Road, Framingham, MA 01702

Citizenship: Sweden

Mailing Address: same as above

Full name of third joint inventor, if any: Jie Shi

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 12 Marion Road, Acton, MA 01720

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fourth joint inventor, if any: Sharon Dalton

Inventor's Signature _____ Date _____

Residence: 339 Lynn Street, #2, Malden, MA 02148

Citizenship: U.S.

Mailing Address: same as above

Full name of fifth joint inventor, if any Tomoyoshi Koizumi

Inventor's Signature Tomoyoshi Koizumi Date March. 18. 2002

Residence 5-7-5, Nakaoka-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8251

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

Full name of sixth joint inventor, if any Aisaku Nagai

Inventor's Signature Aisaku Nagai Date Mar. 18, 2002

Residence 2-2-12 Hon-cho, Ueda-machi, Iwaki-shi
Fukushima, Japan 974-8261

Citizenship Japan

Mailing Address same as above

::ODMA\MHODMA\IManage;294644;1

HAMILTON
BROOK
SMITH &
REYNOLDS, P.C.

PATENTS, TRADEMARKS
COPYRIGHTS & LITIGATION

530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133
TEL (978) 341-0036
FAX (978) 341-0136
www.hbsr.com

MUNROE H. HAMILTON
(1906-1984)

DAVID E. BROOK
JAMES M. SMITH
LEO R. REYNOLDS
JOHN L. DUPRÉ
DAVID J. BRODY
MARY LOU WAKIMURA
ALICE O. CARROLL
N. SCOTT PIERCE
HELEN E. WENDLER
SUSAN G. L. GLOVSKY
DOREEN M. HOGLE
RICHARD W. WAGNER
ROBERT T. CONWAY
RODNEY D. JOHNSON
DAVID J. THIBODEAU, JR
ANNE J. COLLINS
LISA M. TREANNIE

JACQUELINE M. ARENDT
GERALD M. BLUHM
JOHN M. CARD
LINDA M. CHINN
STEVEN G. DAVIS
JEFFREY J. DUQUETTE
CAROL A. EGNER
ERIK L. ENCE
TODD A. GERETY
ANTOINETTE G. GIUGLIANO
JOYCE C. HERSH
JONG P. HONG
PAUL P. KRIZ
C. STEVEN KUPLOWECZ
HELEN LEE
CHRISTOPHER J. LUTZ
TIMOTHY J. MEAGHER
DEIRDRE E. SANDERS
KEVIN T. SHAUGHNESSY
MARK B. SOLOMON
J. SCOTT SOUTHWORTH
A. CRISTINA TAYLOR*
JON C. TRACHTENBERG
DARRELL L. WONG
* NOT ADMITTED IN MASS

OF COUNSEL
RICHARD A. WISE
ANNE I. CRAIG
ELIZABETH W. MATA

SUPERVISING PATENT AGENT
CAROLYN S. ELMORE

PATENT AGENTS
SUSAN M. ABELLEIRA
SANDRA A. BROCKMAN
THERESA A. DEVLIN
CAROLINE M. FLEMING
MARY K. MURRAY
PAMELA A. TORPEY
ROBERT H. UNDERWOOD

TECHNOLOGY SPECIALISTS
PAUL G. ALLOWAY
KELLIE L. CARDEN
COLIN C. DURHAM
JESSE A. FECKER
JOSEPH M. MARAIA
DAVID RUCANDO
VIVIEN TANNOCH
KAREN J. TOWNSEND
BRIAN P. TURANO
MICHAEL M. YAMAUCHI
JOSEPH C. ZUCCHERO

MICHAEL KEWESHAN
ADMINISTRATIVE DIRECTOR

BARBARA J. FORGUE
ADMINISTRATOR OF
PATENT AND
TRADEMARK PRACTICE

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

ANNOUNCEMENT

Please note that Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C., has relocated.

Effective immediately, our new postal address and contact numbers are as follows:

Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C.
530 Virginia Road
P.O. Box 9133
Concord, Massachusetts 01742-9133
USA

Telephone: (978) 341-0036
Facsimile: (978) 341-0136

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

POWER OF ATTORNEY OR AUTHORIZATION OF AGENT AND CORRESPONDENCE ADDRESS

PATENT & TRADEMARK OFFICE JUN 10 2002

Application Number	10/073,674
Filing Date	February 11, 2002
First Named Inventor	Christina Lampe-Onnerud
Group Art Unit	
Examiner Name	
Attorney Docket Number	3243.1001-001

I/We hereby appoint

[X] the attorneys/agents associated with **Customer No. 021005**

[ ] Practitioner(s) named below:

as my/our attorneys/agents to prosecute the application identified above, and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith.

The correspondence address for the above-identified application is:

[X] Customer Number 021005
Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C.
530 Virginia Road
P.O. Box 9133
Concord, Massachusetts 01742-9133

[ ] Other

Please direct all telephone calls and facsimiles to:

Name N. Scott Pierce Tel. No. 978-341-0036 Fax No. 978-341-0136

I am the:

[ ] Applicant/Inventor.

[X] Authorized representative of the Assignee of the entire interest. See 37 C.F.R. 3.71. A Statement under 37 C.F.R. §3.73(b) is enclosed.

[ ] Authorized representative of an assignee together with [ ] of the entire interest. A separate Statement under 37 C.F.R. § 3.73(b) is enclosed.

SIGNATURE of Applicant or Assignee of Record

Name	Yoichi Kiyosuke
Signature	Yoichi Kiyosuke
Date	April 1, 2002

[X] Total of 1 form is submitted.

::ODMA\MHODMA\iManage;294719;1

OIPE
JUN 10 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE 1505

Docket No. 3243.1001-001

STATEMENT UNDER 37 C.F.R. § 3.73(b)

Applicants: Christian Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Application No.: 10/073,674 Filed: February 11, 2002

For: GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

Kureha Chemical Industry Co., Ltd. (Name of Assignee), a corporation (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, university, government agency, etc.)

states that it is

A. [X] the assignee of the entire right, title and interest in the patent application identified above; or

B. [ ] an assignee together with [ ] of the entire right, title and interest in the patent application identified above. A separate Statement under 37 CFR § 3.73(b) is being submitted.

The right, title and interest of the above-named assignee in the patent application identified above is established by virtue of:

A. [X] An assignment from the inventors of the patent application identified above. The assignment was recorded in the Patent and Trademark Office at Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

OR

B. [ ] A chain of title from the inventor(s) of the patent application identified above, to the current assignee as shown below:

1. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

2. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

3. From: _____ To: _____
The document was recorded in the Patent and Trademark Office at
Reel _____, Frame _____, or a copy thereof is attached.

[ ] Additional documents in the chain of title are listed on a supplemental sheet.

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

Date: April 1, 2002

Name: Yoichi Kiyosuke

Title: General Manager, Intellectual Property Department

Signature: Yoichi Kiyosuke

::ODMA\MHODMA\iManage,294717,1

United States Patent & Trademark Office

Office of Initial Patent Examination -- Scanning Division

Application deficiencies found during scanning:

☐ Page(s)_____ of _____ were not present for scanning. (Document title)

☐ Page(s)_____ of _____ were not present for scanning. (Document title)

☐ ***Scanned copy is best available.*** Drawing fig 2 is dark

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

COMMISSIONER FOR PATENTS
UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. 20231
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING/RECEIPT DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTORNEY DOCKET NUMBER
10/073,674	02/11/2002	Christina Lampe-Onnerud	3243.1001-001

CONFIRMATION NO. 4577

FORMALITIES LETTER

OC000000007788803

021005
HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.
530 VIRGINIA ROAD
P.O. BOX 9133
CONCORD, MA 01742-9133

Date Mailed: 04/04/2002

NOTICE TO FILE MISSING PARTS OF NONPROVISIONAL APPLICATION

FILED UNDER 37 CFR 1.53(b)

Filing Date Granted

An application number and filing date have been accorded to this application. The item(s) indicated below, however, are missing. Applicant is given **TWO MONTHS** from the date of this Notice within which to file all required items and pay any fees required below to avoid abandonment. Extensions of time may be obtained by filing a petition accompanied by the extension fee under the provisions of 37 CFR 1.136(a).

- The statutory basic filing fee is missing.
  Applicant must submit $ **740** *to complete the basic filing fee for a non-small entity. If appropriate, applicant may make a written assertion of entitlement to small entity status and pay the small entity filing fee (37 CFR 1.27).*
- Total additional claim fee(s) for this application is $54.
  - **$54** for **3** total claims over 20.
- The oath or declaration is missing.
  A properly signed oath or declaration in compliance with 37 CFR 1.63, identifying the application by the above Application Number and Filing Date, is required.
- To avoid abandonment, a late filing fee or oath or declaration surcharge as set forth in 37 CFR 1.16(l) of $130 for a non-small entity, must be submitted with the missing items identified in this letter.
- **The balance due by applicant is $ 924.**

The application is informal since it does not comply with the regulations for the reason(s) indicated below.

The required item(s) identified below must be timely submitted to avoid abandonment:

- Substitute drawings in compliance with 37 CFR 1.84 because:
  - Drawings must be reasonably free from erasures and must be free from alterations, overwritings, interlineations, folds, and copy marks.

A copy of this notice MUST be returned with the reply.

Customer Service Center
Initial Patent Examination Division (703) 308-1202
PART 3 - OFFICE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Application or Docket Number

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Effective October 1, 2001

CLAIMS AS FILED - PART I

	(Column 1)	(Column 2)
TOTAL CLAIMS	23	
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA
TOTAL CHARGEABLE CLAIMS	23 minus 20=	* 3
INDEPENDENT CLAIMS	3 minus 3 =	* 0
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT		☐

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2

SMALL ENTITY TYPE ☐		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	FEE		RATE	FEE
BASIC FEE	370.00	OR	BASIC FEE	740.00
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL		OR	TOTAL	

CLAIMS AS AMENDED - PART II

AMENDMENT A

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	*	Minus	**	=
Independent	*	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

SMALL ENTITY		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

AMENDMENT B

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	*	Minus	**	=
Independent	*	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

AMENDMENT C

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA
Total	*	Minus	**	=
Independent	*	Minus	***	=
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM				☐

RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
X$ 9=		OR	X$18=	
X42=		OR	X84=	
+140=		OR	+280=	
TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20."
***If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3."
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

BEST AVAILABLE COPY

CLAIMS ONLY

SERIAL NO. | FILING DATE

APPLICANT(S)

CLAIMS

	AS FILED		AFTER 1st AMENDMENT		AFTER 2nd AMENDMENT	
	IND.	DEP.	IND.	DEP.	IND.	DEP.
1	1					
2		1				
3		1				
4		1				
5		1				
6		1				
7		1				
8		1				
9		1				
10		1				
11		1				
12		1				
13	1					
14		1				
15		1				
16		1				
17		1				
18		1				
19		1				
20		1				
21		1				
22		1				
23	1					
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
TOTAL IND.	3					
TOTAL DEP.	20					
TOTAL CLAIMS	23					

	*		*		*	
	IND.	DEP.	IND.	DEP.	IND.	DEP.
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						
TOTAL IND.						
TOTAL DEP.						
TOTAL CLAIMS						

MAY BE USED FOR ADDITIONAL CLAIMS OR ADMENDMENTS

FORM PTO-2022 (1-98)

U.S.DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office

*U.S. Government Printing Office: 1998 - 433-214/70303

02-13-02

HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL (Only for new nonprovisional applications under 37 C.F.R. 1.53(b))	Attorney Docket No.	3243.1001-001
	First Named Inventor or Application Identifier	Christina Lampe-Onnerud, *et al.*
	Express Mail Label No.	EV 005375552 US

Title of Invention	Gradient Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

ADDRESS TO: **Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, D.C. 20231**

1. [ ] Fee Transmittal Form
   (Submit an original, and a duplicate for fee processing)
2. [X] Specification **Total Pages [32]**
   (preferred arrangement set forth below)
   - Descriptive title of the invention
   - Cross References to Related Applications
   - Statement Regarding Fed sponsored R & D
   - Reference to sequence listing, a table, or a computer program listing appendix
   - Background of the Invention
   - Brief Summary of the Invention
   - Brief Description of the Drawings *(if filed)*
   - Detailed Description
   - Claim(s)
   - Abstract of the Disclosure
3. [X] Drawing(s) (35 U.S.C. 113) **Total Sheets [24]**
   [ ] Fig. of the Drawings for Publication [ ]
   [X] No Figure to be Published
4. [ ] Oath or Declaration **Total Pages [ ]**
   a. [ ] Newly executed (original or copy)
   b. [ ] Copy from a prior application (37 C.F.R. 1.63(d))
   (for continuation/divisional with Box 17 completed)
   i. [ ] DELETION OF INVENTOR(S)
   Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 C.F.R. 1.63(d)(2) and 1.33(b).
5. [ ] CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or Computer Program *(Appendix)*
6. [ ] Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
   a. [ ] Computer Readable Form
   b. [ ] Paper Copy (identical to computer copy)
   [ ] **Pages**
   c. [ ] Statements verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

7. [ ] Assignment Papers (cover sheet & documents)
   [X] Assignee - Kureha Chemical Industry Co., Ltd.
   Chuo-Ku, Tokyo, Japan
8. [ ] Power of Attorney [ ] 37 C.F.R. 3.73(b) Statement
9. [ ] English Translation Document *(if applicable)*
10. [ ] Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 [ ] Copies of IDS Citations
11. [ ] Preliminary Amendment
12. [X] Return Receipt Postcard
13. [ ] Small Entity Statement(s)
14a. [ ] Foreign Priority Claim under 35 U.S.C. §119 or 365
14b. [ ] Certified Copy of Priority Document(s)
15. [ ] Nonpublication Request *(check parent application)*
16. [ ] Other _____

17. **If a CONTINUING APPLICATION,** check appropriate box; supply the requisite information.

[ ] Continuation [ ] Divisional [ ] Continuation-in-part (CIP) of prior application No.:

Prior application information: Examiner: Group Art Unit:

The entire disclosure of the prior application is considered a part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference.
(Add standard Related Applications section with incorporation by reference to specification or update same)

18. CORRESPONDENCE ADDRESS

NAME	Customer No. 021005				
	HAMILTON, BROOK, SMITH & REYNOLDS, P.C.				
ADDRESS	530 Virginia Road, P.O. Box 9133				
CITY	Concord	STATE	MA	ZIP CODE	01742-9133
COUNTRY	USA	TELEPHONE	(978) 341-0036	FAX	(978) 341-0136

Signature		Date	2/11/02
Submitted by Typed or Printed Name	N. Scott Pierce	Reg. Number	34,900

::ODMA\MHODMA\iManage,289897,1

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

Date: 2/11/02 Express Mail Label No. EV 005375552 US

Inventors: Christina Lampe-Onnerud, Per Onnerud, Jie Shi, Sharon Dalton, Tomoyoshi Koizumi and Aisaku Nagai

Attorney's Docket No.: 3243.1001-001

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

RELATED APPLICATION

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No. 60/298,791 and 60/298,798, both of which were filed on June 15, 2001, and the entire teachings of both applications are incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Lithium-based batteries are used in a variety of applications, such as VTRs, communication devices and portable devices of any type. Traditionally, the lithium battery industry has employed $LiCoO_2$-type materials as the active component of lithium battery cathodes. However, $LiCoO_2$ lithium battery cathodes typically are very expensive and exhibit relatively low capacity, such as a capacity of about 140 mAh/g.

One alternative to the use of $LiCoO_2$-based cathode materials is $LiNiO_2$-based materials, which generally are less expensive, but exhibit higher capacities, such as capacities in excess of about 170 mAh/g. Typically, $LiNiO_2$-based materials employed in lithium battery cathodes have a nickel content of about 80% and a cobalt content of about 20% (atomic weight percent). However, $LiNiO_2$-based materials generally are less safe (i.e. exhibit more gassing) than are $LiCoO_2$-type materials. Further, $LiNiO_2$-based materials exhibit a first cycle efficiency that often is between about five and about ten percent lower than that of $LiCoO_2$-based cathodes. Generally, $LiCoO_2$-based

materials have efficiencies in a range of between about 93% and about 96%, whereas $LiNiO_2$-based materials have efficiencies that range from between about 83% to about 88%.

Therefore, a need exists for cathode materials suitable for use in lithium-based batteries that minimize or overcome the above-referenced problems.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention generally is directed to a composition and a method of forming a composition, the composition being suitable for employment in a cathode of a lithium battery. The invention also is directed to a lithium battery that employs a cathode material of the invention.

In one embodiment, the invention is a composition that includes a core having an empirical formula of $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$. "x" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "y" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5. "z" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. M′ is at least one member of the group consisting of sodium (Na), potassium (K), nickel (Ni), calcium (Ca), magnesium (Mg) and strontium (Sr). M″ is at least one member of the group consisting of cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn), chromium (Cr), vanadium (V), titanium (Ti), magnesium (Mg), silicon (Si), boron (B), aluminum (Al) and gallium (Ga). A coating on the core has a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

In a specific embodiment, the coating on the core has an empirical formula of $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_zO_a$. "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "x2," "y1" and "z1" each is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.2. "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium. "B" is at least one element selected from the group consisting of boron, aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium.

A method of forming a composition includes drying a water solution of $LiNO_3$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in which a core material is immersed, said core material having an

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

empirical formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$. x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3, "y" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5, and z is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium, and strontium. M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium. Evaporation of water from the solution causes formation of a precursor coating on the core material. Thereafter, the precursor coating is calcined to thereby form the composition.

The compositions of the claimed invention generally will exhibit improved capacity, cyclability and safety over $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ counterparts. Further, these compositions typically are less expensive to manufacture than $LiCoO_2$-based materials. Also, the capacity, cyclability and safety of materials employed as cathodes can be manipulated by employing different combinations of dopants in the coating to substitute for lithium and nickel in certain embodiments of the invention. The gradient material on the other hand typically has a matched lattice, which enables a fully functional material similar to the regular oxides in cycling properties, which enables the material to stay intact throughout the life of the battery.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The patent or application file contains at least one drawing executed in color. Copies of this patent or patent application publication with color drawing(s) will be provided by the Office upon request and payment of the necessary fee.

Figure 1 is a cross section view of a lithium-based battery of the invention and a cathode of the invention.

Figure 2 is a three dimensional representation of a crystal structure of the invention.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 359

Figures 3A through 3C are representations of oxygen, metal and combined oxygen and metal planes in a crystal structure having the empirical formula $LiMO_2$ projected along the (012) plane.

Figures 4A and 4B represent charge density, top (x=1, Figure 4A) and bottom (x=0, Figure 4B), of a Li_xNiO_2 crystal structure.

Figure 5 is a representation of charge density in the metallic planes of Li_xNiO_2 for x=1.

Figure 6 is a representation of charge density in metallic planes for Li_xNiO_2 for x=0.

Figure 7 is a plot of c-axis length versus lithium content (x) in $LiCoO_x$ as determined theoretically, and as identified by experiment.

Figure 8 is a plot of c-axis length versus lithium content (x) in $LiNiO_2$ as theoretically predicted.

Figure 9 is a plot of voltage (V) versus specific capacity (mAh/g), identified as polarization curves of three materials: $LiCoO_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ and $Li_{1.05}Mg_{0.5}Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O_2$.

Figure 10 is an x-ray powder diffraction pattern of a gradient material of the invention described in Example 1.

Figure 11 is an x-ray powder diffraction pattern of the gradient material having an asymmetry peak of Example 1.

Figure 12 is an x-ray powder diffraction pattern of a gradient material of the invention described in Example 2.

Figure 13 is an x-ray powder diffraction pattern of an asymmetric peak of the gradient material of Example 2.

Figure 14 is an x-ray powder diffraction pattern of a gradient material of the invention described in Example 3.

Figure 15 is an x-ray powder diffraction pattern of an asymmetric peak of the gradient material described in Example 3.

1005367v1 - 06/14/02

Figure 16 is an x-ray powder diffraction pattern of a cathode material described in comparative Example 1.

Figure 17 is an x-ray powder diffraction pattern of a cathode material described in comparative Example 2.

Figure 18 is an x-ray powder diffraction pattern of a powder that includes a mixed cathode material from comparative Example 3, wherein peaks from $LiCoO_2$ peaks from $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ are identified.

Figure 19 is an x-ray powder diffraction pattern of a material described in comparative Example 4.

Figure 20 are x-ray powder diffraction patterns of a Bragg reflection (104) from Example 17.

Figure 21 is a plot of first cycle efficiency versus Ni ion disorder.

Figure 22 is a plot of first cycle efficiency versus oxygen stoichiometry.

Figure 23 shows the capacity retention for non-coated samples of Examples 6, 15 and 16.

Figure 24 shows capacity retention for coated samples in Examples 9, 19 and 20.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The above features and other details of the invention now will be described more particularly with reference to the accompanying drawings and pointed out in the claims. It will be understood that the particular embodiments of the invention are shown by way of illustration and not as limitations of the invention. The principal features of this invention can be employed in various embodiments without departing from the scope of the invention.

The present invention generally is directed to a composition, having a core and a coating. The core has an empirical formula of $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$. The coating on the core has a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

In one embodiment, the coating has the empirical formula of:

$Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_{z1}O_a$. The crystal structure of the core, and optionally of the coating, is of an "α-$NaFeO_2$-type" and can be characterized as having a hexagonal lattice within the R-3m group. The composition of the invention is suitable for employment as the active material in cathodes for rechargeable lithium-ion or lithium polymer-type batteries, among other uses. The invention also generally is directed to lithium batteries and to cathodes of lithium batteries that employ the composition of the invention, and to methods of forming the composition.

In one embodiment of the invention, the composition include a core having an empirical formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$, wherein "x" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3, "y" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5, and "z" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium. M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium. A coating on the core has a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

In a specific embodiment, M″ includes cobalt. In another embodiment, "y" is in a range of between about 0.1 and 0.5. In a particularly preferred embodiment, "y" is about 0.1. In another particularly preferred embodiment, "y" is about 0.2.

In another embodiment, M′ includes magnesium. In another specific embodiment, M′ includes magnesium and M″ includes boron. In still another embodiment, M″ includes manganese. In one particularly preferred embodiment, M″ includes cobalt and boron and, optionally, M′ includes magnesium. In another embodiment, M″ includes cobalt and manganese, and, optionally, M′ includes magnesium. In still another especially preferred embodiment, the sum of "x" and "z" equals about 1.

Generally, the ratio of cobalt to nickel of the composition of the invention increases as a gradient from the core to an outer surface of the coating.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 362

In another embodiment, the core material has an empirical formula $Li_xNi_{0.9-y}Co_{0.1+y}O_2$. "x" is greater than about 0.1 and equal to or less than 1.3. "y" is greater than zero and equal to or less than about 0.4.

In still another embodiment, the core material has an empirical formula, $Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$. "x" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "y" is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.4. "v" is equal to or less than about 0.4. "B" is at least one member of the group consisting of manganese, boron, aluminum and gallium.

In a specific embodiment of the invention, the core material includes $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$. In another embodiment, the core material includes $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$.

In still another embodiment of the invention, the coating has an empirical formula $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_{z1}O_a$. "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "x2," "y1" and "z1" each is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium. "B" is at least one element selected from the group consisting of boron, aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium. In one preferred embodiment, "A" is magnesium and "B" is aluminum. In another preferred embodiment, "A" is magnesium and "B" is manganese.

In one embodiment, the invention is a composition, such as a crystal, wherein a core and a coating of the composition each has an empirical formula: $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_{z1}O_a$, wherein "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3, "x2," "y1" and "z1" each is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2, and "a" is greater than about 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium, and "B" is at least one element selected from the group consisting of aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium. The coating has a greater ratio of cobalt to nickel than the core. In one preferred embodiment, "A" is magnesium and "B" is aluminum. In another preferred embodiment, "A" is magnesium

20070926.2142

and "B" is manganese. In still another embodiment, "A" is magnesium and "B" is gallium.

In another embodiment, the invention is a method of forming a composition. The method includes evaporating water from a solution of $LiNO_3$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in which a core material is immersed. The core material has the empirical formula of the composition of the invention. Evaporation of water from the solution causes formation of a precursor coating on the core material. The precursor coating then is calcined to thereby form the composition of the invention. In one embodiment, the amount of coating formed on the core is greater than 0.0 mole percent and less than about 15.0 mole percent of the resulting core and coating. In another embodiment, the amount of coating formed on the core is greater than 5.0 mole percent and less than about 15.0 mole percent of the resulting core and coating. In still another embodiment, the amount of coating formed on the core is greater than 5.0 mole percent and less than about 10.0 mole percent of the resulting core and coating.

In one embodiment, the stoichiometric ratio of $LiNO_3$ to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in the solution is in range of between about 0.0 and about 1.2. In another embodiment, the precursor coating is calcined by heating the coating to a temperature in a range of between about 500°C and about 900°C for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 12 hours.

In a preferred embodiment, the precursor coating is calcined by heating the coating and the core material at a rate in a range of between about 5°C and about 100°C per minute to a temperature in a range of between about 300°C and about 500°C, which temperature then is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 4 hours. The precursor coating and the core material then are heated at a rate of between about 5°C and about 50°C per minute to a temperature of between about 600°C and about 900°C, at which temperature the coating then is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 12 hours.

Express Mail Label No. EV 425 744 250 US

In another embodiment, the invention is a cathode formed of a composition of the invention suitable for use in a lithium battery. In another embodiment, the invention is a lithium battery employing a cathode that includes a composition of the invention.

A lithium-based battery of the invention, such as a lithium ion battery, a lithium polymer battery, or a lithium battery, is shown partly in cross-section in Figure 1. As shown therein, lithium-based battery 10 includes case 12. Case 12 is formed of a suitable material, such as stainless steel. Insulator 14 is located at a bottom portion of case 12. Electrode group 16 includes cathode 18, separator 20, and anode 22. Anode 22 also is an embodiment of the invention. Insulating seal plate 24 at an upper opening of case 12 is fixed to case 12 by a suitable method, such as by caulking. Cathode terminal 26 at a central portion of insulating seal plate 24 is connected electrically to cathode lead 28. Cathode lead 28, in turn, is connected electrically to cathode 18 of electrode group 16. Anode 22 of electrode group 16 is connected electrically to case 12 as an anode terminal, via a negative electrode lead (not shown). Lithium-based battery 10 includes several electrode groups, all of which have the same construction. Insulating paper 30 is located above electrode group 16 and has a central opening.

Cathode 18 of the invention includes a composition of the invention as an active material. Cathode 18 also includes a suitable conductive agent, such as acetylene black, carbon black and graphite. A binder, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), ethylenepropylene-diene copolymer (EPDM) in styrene-butadiene rubber (SBR) also is included in cathode 18. The ratios of active material, conductive agent and binder can be, for example, about 80 to 96 weight percent of the active material, about 2 to 20 weight percent of the conductive agent, and about 2 to 7 weight percent of the binder. The mixed active material, conductive agent and binder are suspended in an appropriate solvent and then coated onto a suitable collector. Examples of suitable collectors are aluminum foil. The composition then is dried to form a thin plate on the collector. Cathodes suitable for use in lithium-based batteries are well-known in the art. Examples of suitable positive electrodes are

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 365

described in EP 0 688 057 B1, EP 0 573 266 A1, EP 0 763 865 A1, the teachings all of which are incorporated herein by reference in their entirety.

Separator 20 includes a suitable polymer, such as a synthetic resin non-woven fabric, a polyethylene porous film, porous PVDF or a polypropylene porous film, or a suitable glass fiber. Materials suitable for use as separator 20 in a lithium ion battery are well-known in the art, such as is described in the references incorporated by reference above.

Anode 22 includes a coating on a collector. A suitable collector can be formed of, for example, copper foil. The coating includes a polymer component, carbon graphite or hard carbon (amorphous carbon) and an additive. The polymer binder component is a suitable material, such as polyvinylidene fluoride (PVDF), polyamide (PI) and polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP). The polymer binder typically is present in the coating in an amount in a range of between about 1 and about 10 weight percent.

A suitable additive is carbon black or small particulate graphite flakes. An example of a suitable amount of additive in a coating is in a range of between about 0.5 and about 7 percent by weight.

Although not wishing to be bound by any particular theory, the crystal structure of crystals of the invention are believed to be of "α-$NaFeO_2$-type," and is in the following described in a hexagonal lattice within a "R-3m" space group. In this structure, Li and "A" atoms occupy the so-called "3a" site in the structure (x=0, y=0, and z=0), the Ni and "B" atoms occupy the "3b" site (x=0, y=0, Z=0.5), and oxygen occupies the "6c" site (x=0, y=0, z=z). The "z" coordinate of oxygen changes depending on the nature of "A" and "B" elements and their relative ratios. Typically the "z" coordinate is between 0.22 and 0.26. The cell parameters of this material, "a" and "c," also varies with the chemical composition. Typically, cell parameters are found between the following ranges: a=2.75 - 2.95 Å, and c= 13.9 - 14.3 Å. Generally, the cell parameters exhibit a gradient through the particle structure. Also there is a gradient of diminishing nickel concentration from the core to the surface of each particle. The

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 366

gradient particulate structure typically produces a diffraction pattern that has asymmetric Bragg reflection peaks when subjected to X-ray diffraction (XRD). This peak asymmetry is a "fingerprint" of the gradient material of the invention and provides experimental evidence that the material has a gradually changing elemental composition.

Coatings of the cathode materials of the current invention can improve the safety of Ni-based materials at the same time as capacity is maintained or improved, although the Ni-atoms are diluted. This is made possible by the simultaneous substitution of atoms in both the Li-site (3a-site) and the Ni-site (3b site). "A" atoms partly substitute for Li atoms in the 3a site. "B" atoms substitute for Ni in the 3b site. Further, the capacity and cyclability is higher due to higher stabilization of the structure than that found in the $LiCoO_2$ system. This means that more lithium can be removed from the structure without having a structural collapse. It is believed that safety is high compared to $LiNiO_2$ due to shielding of the 3b-3b interaction, which is the dominating mode for structural collapse. This enables less structure damage upon cycling and higher stability at the lower Li contents at about x=0.2, which is the traditional cut-off for the $LiNiO_2$ systems, especially for compounds containing about 20% Co. Polarization behavior of the composition of the invention can lead to higher capacity for devices that utilize a 3.5 volt cut-off for the electronics.

Characteristics of the cathode materials of the invention relate to capacity, cyclability, and safety. For example, compositions of the invention can exhibit different capacities depending on the charge/discharge rate and other external conditions, such as electrolyte choice and electrode formulation. "Capacity" is defined herein as the number of Li ions that can reversibly be removed from the crystal structures of lithium-based materials, such as those of the invention. "Reversibility," as defined herein, means that the structure substantially maintains its integrity and that Li can be intercalated back to restore the initial crystal structure. In theory, this is the definition of capacity at an infinitely small rate.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 367

"Safety," as defined herein, means structural stability or structural integrity; if a material decomposes during cycling or is easily decomposed or causes gassing at elevated temperatures, the material is considered unsafe. Polarization behavior adds yet another dimension to capacity. Materials having a high voltage profile will have improved capacity especially when discharge ends at 3.5V, which is a technology constraint for many semiconductive electronic circuits. This is the case for cellular phones, for example, wherein typically one lithium battery cell is used, but less of a concern for other devices, such as laptop computers, that utilize multiple batteries.

Based on the lithium content, capacities of both $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ should be just about equal, since they contain the same amount of Li ions. Practically this is not the case. The $LiCoO_2$ material allows only about 50% Li extraction while in $LiNiO_2$ one can reversibly remove about 80% of Li ions. After this critical amount of Li is removed, the crystal structure of a metal oxide irreversibly changes, i.e. a structural collapse takes place. The structural collapse is not preferred in a Li-ion battery as it contributes to capacity degradation and lower cyclability. The over-charge is also a safety concern.

The structural reason for this collapse is described below. The crystal structure of layered $LiMO_2$ is shown in Figure 2. Intuitively, it is not obvious that the crystal if Figure. 2 will collapse, i.e. drastically reduce the distance between the MO_2 layers, when Li ions are removed from the structure. One would expect that the negatively charged neighbors (oxygen atoms) repel after the positively charged ions are removed. This should cause quite an opposite effect; the crystal should expand. However, this is shown not to be the case. Instead it is instructive to look at in the (012) family of crystallographic planes in the $LiMO_2$ structure, which are shown in Figure. 2. The sequence of these planes is depicted in Figure. 3. The crystal consists of alternating slightly distorted hexagonal metal/oxygen layers. The metal layer consists of both Li and M (Co/Ni/B) atoms, while the oxygen layer contains only oxygen atoms. This view of the structure helps to understand why the crystal is not repelling when the Li-ion layers are removed even in a simplistic ionic model. In fact, as seen from Figure. 3,

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 368

when the Li atoms are removed from the structure, M-atoms still remain in the metal plane and keep the structure stable.

The crystal is kept together by interaction of oxygen and metal planes. The metal planes consist of alternating rows of Li/A and Ni/Co/B atoms. When Li atoms are removed, the metal plane becomes partially depopulated, which should result in an overall decease in structural stability. Another conclusion that we have drawn simply from structural considerations is that, when Li is removed, it leaves behind a quasi 1-dimensional string of M(Ni,Co,B) atoms in the (012) plane which should be thermodynamically less stable and thus should have a strong tendency to diffuse into sites that were formerly occupied by Li atoms.

A quantum mechanical approach has been used to support the statements just made. Figure. 4A depicts the charge density (i.e. chemical bonding of the structure) in the oxygen layer of a $LiNiO_2$ crystal, while in Figure. 4B the charge density of a nickel oxide crystal is presented when all Li ions are removed from the structure.

The charge density of Li_xNiO_2 in (012) metal planes is presented in Figure 5 for x=1, and in Figure 6 for x=0. Top part of Figure. 5 shows rows of Li atoms (smaller circles) and Ni atoms (larger circles). Li atoms do not have any covalent bonding with their nearest neighbors; they are surrounded by very low-density charge regions. This means that Li is fully donating its valence electron to the crystal and ionically interacts with other atoms. On the contrary, Ni atoms create strong covalent bonds in their respective row, as is also is seen in the Figure. 5. For x=1, the Ni-Ni interaction between different rows is negligible, screened completely by Li-ions.

When Li is removed from the structure, as shown in Figure. 6, the picture changes drastically. Ni-Ni bonds are created between the Ni rows in the (012) planes. These metal-metal bonds are responsible for Ni disorder. Therefore, a certain amount of "shielding" atoms has to be preserved in the structure to limit the process of creation of such bonds on the level above which the structural collapse occurs. This is the reason for introducing other atoms than Li (A atoms) in the novel compounds. These atoms stabilize the crystal, as they are normally not removed during cycling.

Confidential - 4962.1001

Shielding is achieved through doping of Li sites by "less mobile" ions, possibly with larger ionic radii.

The change in the c-axis length upon Li deintercalation has been modeled. The results for Li_xCoO_2 are presented in Figure. 7. A drastic change in the slope of the c(x) function takes place at around x=0.5, which coincides with the maximum degree of Li deintercalation from $LiCoO_2$. It is believed that this change shows the limit for stability in the crystal structure and determines the maximum capacity of a cathode material. In other words, the slope of the c(x) function in the low-x region is an indicator of relative capacity of a material, i.e. when this slope is larger, the "critical point" in x moves towards lower x values, indicating greater stability of a material. The c-axis change for $LiNiO_2$ also was modeled, and is shown in Figure. 8. The change in the slope of c(x) for $LiNiO_2$ takes place at much lower values of x, indicating increased capacity due to the increased structural stability of $LiNiO_2$ as compared to $LiCoO_2$. The underlying physics behind this behavior is believed to be based on the fact that Ni has one electron more than Co. This additional electron occupies so-called antibonding states, which counteract the tendency to collapse the structure by Ni-Ni bonds, shown in Figure. 5. This feature is used as a rationale for doping with B atoms. It is believed that doping of B atoms into Ni sites lowers the number of electrons that are occupying antibonding orbitals, thereby improving safety due to the dilution of Ni atoms. However, due to the compromised capacity, "A" atoms are used to further stabilize the structure, thereby allowing relatively high capacity while maintaining safety. Further, due to the increased structural stability, cyclability typically is high.

During discharge, polarization of an active cathode material is especially important. For instance, in cellular telephones, traditionally electronics has stopped working at voltages below 3.5V. For this application it is important that as much capacity as possible is available above this limit. Figure 9 shows a polarization comparison between $LiCoO_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ oxide materials. As can be seen from Figure. 9, the total capacity of the $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ material is higher if the cell is allowed to discharge below 3.5V. However, if 3.5V is the cut-off voltage during discharge,

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 370

$LiCoO_2$ would have a relatively better capacity. This feature also is addressed in the current invention. We have found certain dopants to increase voltage during discharge. Elements that will positively influence the voltage profile when doped on the 3b site (B atoms) are among the preferred elements. Element that increase polarization compared to pure $LiNiO_2$ oxide when substituted on the 3b site are manganese, boron, aluminum, gallium and cobalt. Manganese exhibits a particularly good effect on safety properties, while high capacity can be maintained for low substitution levels.

The invention now will be further and specifically described by the following examples, which are not intended to be limiting. All parts and percentages are by weight unless specified otherwise.

EXEMPLIFICATION

A gradient coated material can be prepared by employing $LiNO_3$ (Alfa Aesar crystalline aggregates) and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar Crystalline) used in stoichiometric amounts to produce a coated precursor material. So far, the base materials (the core) have been a commercially available nickel based material and material synthesized at Arthur D. Little, Inc. Laboratories. Commercial materials are available from, for instance, FMC or Nippon Chemical (Japan). The Li and Co precursors are dissolved in distilled water and mixed with powdered base material. The water then is evaporated off on a hot plate while stirring during a time period of 4 hours. The precursor-coated material then is sintered in air using a Degussa-Ney muffle furnace (model 3-550 or 3-1750) under the following profile: 450°C for 1 hour 5°C/minute, 700-800°C for 2 hours 2°C/minute. This allows a concentration gradient structure to form that has more cobalt at the surface than at the core. The invention is not limited to this particular synthesis method, but it is preferred that the core material is coated by a non-reacted precursor from lithium and cobalt precursors in a molten or dissolved state.

All samples are cooled to room temperature by shutting off the furnace and allowing natural cooling. The furnace, therefore, is programmed to shut off after the

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 371

profile above has been executed. The sintered product is ground for 5 minutes in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with an agate mortar and pestle. The particle size distribution ranges between 1-50μm after grinding.

Materials purity, lattice constants and peak asymmetry are measured by using a Shimadzu 6000 X-ray powder diffractometer, supplied by Kratus Analytical.

Example 1

Synthesis of 10% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ core.

7.06g $LiNO_3$ and 29.69g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150 ml distilled H_2O to which 100 g N-82 ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}O_2$) was added. The H_2O was evaporated off on a hot plate during stirring. The obtained dried cake was ground for 5 minutes in the mortar grinder, placed in an alumina crucible, and sintered under the following heating profile: ramp 5°C/minute to 450°C, hold at 450°C for 1 hour, ramp 2°C/minute to 750°C, and hold for 1 hour. The sample was then allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to the XRD, this material shown to have a gradient profile. No impurities were visible, as can be seen in XRD pattern of Figure 10. The lattice parameters were a=2.8676(6) A, c=14.168(2) A. Peak asymmetry by XRD was present in the sample Figure 11.

Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 172 mAh/g with a cycle efficiency of 92%, and a gassing volume of 4.5 cc/g. This shows the material to have improved gassing characteristics and cycle efficiency to comparative Example 2.

Example 2

Synthesis of 2.5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ (N-82, Nippon Chemical) core.

1.77g $LiNO_3$, and 7.42g $Co(NO)_3 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 100 ml distilled H_2O to which 100g N-82 was added. The H_2O was evaporated off on a hot plate during stirring. The obtained dried cake was ground for 5 minutes in the mortar grinder, placed

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 372

in an alumina crucible, and sintered under the following heating profile: ramp 10°C/minute to 110°C, hold at 110°C for 20 minutes, ramp 5°C/minute to 450°C, hold at 450°C for 1 hour, ramp 2°C/minute to 700°C, and hold for 1 hour. The sample then was allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to XRD, this material was shown to have a gradient profile. No impurities were visible (Figure 12). Peak asymmetry by XRD was present in the sample, Figure. 13.

Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 148 mAh/g with a cycle efficiency of 82%, and a gassing volume of 1.8 cc/g. This shows the material to have improved gassing characteristics when compared to comparative Example 2.

Example 3

Synthesis of 10% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$ (Arthur D. Little material (ADL)) core.

7.11g $LiNO_3$ and 29.98g $Co(NO)_3 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150ml distilled H_2O to which 100g $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$ (ADL) was added. The H_2O was evaporated off on a hot plate during stirring. The obtained dried cake was ground for 5 minutes in the mortar grinder, placed in an alumina crucible, and sintered under the following heating profile: ramp 5°C/minute to 450°C, hold at 450°C for 1 hour, ramp 2°C/minute to 750°C, and hold for 1 hour. The sample then was allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No impurities were visible (Figure 14). The lattice parameters were a=2.873(2), b=c=14.167(5), and slight peak asymmetry by XRD was present in the sample, Figure. 15.

Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 181mAh/g with a cycle efficiency of about 91%, and a gassing volume of 6.0 cc/g when cycled between 4.2V and 3.0V. This shows the material to have improved gassing and cycle efficiency characteristics to comparative Example 4.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 373

Example 4

Example for electrode fabrication and electrochemical measurement

37.6 grams metal oxide powder (active engineered gradient material and N-82, $LiCoO_2$ comparisons), 1.2 gram Chevron C-100 carbon black (conductive additive), and 18 grams NMP were added in a 250 ml jar with 50 steel balls (ϕ = ¼ inch). The mixture was mixed by paint shaking for 30 min. 10 g PVDF binder solution (Kureha Chemical LFD 2777, 12wt% PVDF solution) was added. The mixture was further mixed for 10 minutes.

The slurry was applied on an A1 foil (thickness ~ 20μm) using a doctor blade with a wet coating thickness 10 mil. The coated electrode was heated at 130°C for 30 min. The typical thickness of the electrode with A1 current collector was 100 μm.

The electrode was cut in 2 cm^2 disc. The disc was pressed at room temperature with an apparent pressure of 500 kg/cm^2. The typical thickness of the electrode with the current collector after pressing was 80 μm, and the typical active material weight in the disc electrode was 20 mg. The electrode was dried at 80°C under vacuum for 16 hours before cell assembly.

A 2-electrode coin cell was fabricated using lithium foil (Aldrich) as counter and the dried electrode as working electrode, glass fiber as separator, and EC/DMC (1:1)-$LiPF_6$ 1M (EM Industries) as electrolyte. All operations were carried in an Ar filled glove box with water and oxygen level less than 1 ppm.

The coin cell was cycled using Maccor Systems cycler using charge currents (de-intercalation) to 4.30V and then constant charge voltage (at 4.30V) to a current less than 50 $\mu A/cm^2$. Discharge used C/20 and C/5 discharge currents to a voltage 3.0V.

Example 5

Example for gassing measurements

a) Cell Fabrication

Coated cathodes with formulation of active material/carbon black/PVDF = 94 / 3 /3 (wt%) are cut into 60 x 50 mm^2 size. The electrode was pressed at room temperature

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 374

with a pressure of 500 kg/cm^2. Typical thickness of the electrode with the current collector after pressing was 80 μm, and the typical active material weight in the disc electrode was 15 mg/cm^2. The electrode was dried at 80°C under a vacuum for 16 hours before cell assembly. Similar to the cathode, an anode with formulation of MCMB/PVDF = 93/7 (wt%) was cut into 60 x 50 mm^2. The electrode was pressed at room temperature with an apparent pressure of 500 kg/cm^2 and dried at 80°C under vacuum for 16 hours before cell assembly. The typical anode active material weight in the disc electrode was 10 mg/cm^2.

The anode and cathode were separated by a glass fiber separator with a rectangular size of 65 x 55 mm^2. The EC/DMC (1:1) -$LiPF_6$ 1M (EM Industries) electrolyte was absorbed in the electrodes and separator. The electrodes and separator were compressed between two 70 x 60 mm^2 glass plates. The whole assembly was put into an Al laminated bag (size approximate 80 x 70 mm^2), which was sealed under vacuum. All operations were carried in an Ar filled glove box with water and oxygen level less than 1 ppm.

b) Electrochemical Charging

After measuring the volume of the cell, binder clips clamped the cell to eliminate electrode shifting in the event of gassing. After rest for 2 hours, it was charged and discharged using C/10 current between 4.2-2.7V once. The cell then was charged to 4.5V with C/10 current, and held at 4.5V for 4 hours in an oven set at 60°C. The cell then was removed from the oven and allowed to cool to room temperature before volume measurements were made of the cell assembly.

c) Volume Measurements

The volume of the cell before and after charging was measured by immersing the cell in water. The volume is equal to the volume of the displaced water. The volume of gas generated during charging was measured as the volume difference before and after

25/4/2004 "3243.1001-001"

charging. The gas volume then was normalized by the weight of active cathode material.

Comparative Example 1

A $LiCoO_2$ was purchased from Nippon Chemical and subjected to XRD, electrochemical and gassing tests. The powder was found to be phase pure by XRD (Figure 16). No XRD peak asymmetry was detected. This shows that the $LiCoO_2$ material does not have a gradient coating. Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 142 mAh/g with a cycle efficiency of 95%. This shows that this material has relatively low capacity compared to the invention examples.

Comparative Example 2

A $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ material (N-82) was purchased from Nippon Chemical and subjected to XRD (Figure 17), electrochemical and gassing tests. The powder was found to be phase pure by XRD with lattice parameters of a=2.8679(2)Å and c=14.699(7)Å. No peak asymmetry was detected. This shows that the nickel-based material does not have a gradient coating. Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 165 mAh/g with a cycle efficiency of 85%, and a gassing volume of 8.6 cc/g. This shows that this material has high gassing properties, compared to Example 1.

Comparative Example 3

The two materials in Comparative Examples 1 and 2 were mixed together in a 10/90 ratio (mol%/mol%) and subjected to XRD (Figure 18). The powder was found to have distinct peaks from the two compounds. This shows that asymmetry can not be obtained just by having two components, which would be the case for a $LiCoO_2$ coated material where $LiCoO_2$ is coated as a separate phase onto the core compound.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 376

Comparative Example 4

Synthesis of $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$

19.56g $LiNO_3$, 20.81g $Ni(OH)_2$, 2.40g $Co(OH)_2$ and 0.27g B_2O_3 were placed in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with agate mortar and pestle and ground for 5 minutes. The resultant homogeneous powder was placed in an alumina combustion tray, and sintered in a Degussa-Ney muffle furnace (model 3-1750), under the following profile: ramp 5°C/minute to 450°C, hold at 450°C for 4 hours, ramp 2°C/minute to 750°C, hold at 750°C for 4 hours. The sample was allowed to cool naturally to room temperature and then ground 5 minutes in the mortar grinder to attain a particle size range of 1-50μm. When subjected to XRD this material was shown to have no gradient profile. No impurities were visible (Figure 19). The lattice parameters were a=2.8743(5), c=14.183(2). Electrochemical measurements of this powder yielded a specific capacity of 174 mAh/g with a cycle efficiency of 85%, and a gassing volume of 18.0cc/g. This shows that this material has bad gassing properties, but an acceptably high capacity compared to Example 3.

Example 6

Synthesis of $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ Base Material

73.83g $LiNO_3$ (excess Lithium was used), 0.59g Mg(OH)2, 29.69g $Co(OH)_2$, and 5.86g $MnCO_3$ were mixed 5 minutes in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with an agate mortar and pestle. The mixed materials were added to a 1L high density polyethylene jar containing 82.25g $Ni(OH)_2$ and mixed by shaking. The homogeneous precursor powders are placed in an alumina crucible, and sintered under air using the following heating profile: ramp 5°C /minute to 450°C, hold at 450°C for 4 hours, ramp 2°C/minute to 775°C, and hold for 24 hours. The sample was then allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to XRD this material was shown to be the phase pure rhombohedral structure of type a-$NaFeO_2$ with no detectable impurities.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 377

Example 7

Synthesis of 1% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ base.

0.706g $LiNO_3$, and 2.97g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150ml distilled H_2O to which 100g base material (described above Example 6) was added. The H_2O was evaporated off on a hot plate during stirring. The obtained dried cake was ground for 5 minutes in the mortar grinder, placed in an alumina crucible, and sintered under air using the following heating profile: ramp 5°C /minute to 450°C, hold at 450°C for 1 hour, ramp 2°C/minute to 750°C, and hold for 2 hour. The sample was then allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD.

Example 8

Synthesis of 2.5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 7, but 1.76g $LiNO_3$, and 7.42g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150 ml distilled H_2O. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD.

Example 9

Synthesis of 5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 7, but 3.53g $LiNO_3$, and 14.85g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150 ml distilled H_2O. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD.

Example 10

Synthesis of 10% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 7, but 7.06g $LiNO_3$, and 29.69g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150 ml distilled H_2O. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD.

Example 11

Synthesis of 10% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.01}Ni_{0.87}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 10, but an upper heating temperature of 800°C was used instead of 750°C.

Example 12

Synthesis of $LiMg_{0.03}Ni_{0.87}Co_{0.10}Mn_{0.03}O_2$ – Base Material

74.7g $LiNO_3$ (excess Lithium was used), 1.77g $Mg(OH)_2$, 8.13g Co_3O_4, and 3.49g $MnCO_3$ were mixed 5 minutes in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with an agate mortar and pestle. The mixed materials were added to a 1L high density polyethylene jar containing 65.79g NiO and mixed by shaking. The homogeneously mixed precursor powders are placed in an alumina crucible, and sintered under air using the following heating profile: ramp 5°C /minute to 450°C, hold at 450°C for 4 hours, ramp 2°C/minute to 850°C, and hold for 6 hours. The sample was then allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. A second calcination procedure, using the same heating profile as the first calcination, was then applied. When subjected to XRD this material was shown to contain the phase pure rhombohedral structure with no other detectable impurities.

Example 13

Synthesis of 5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.03}Ni_{0.87}Co_{0.10}Mn_{0.03}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 7, but 3.53g $LiNO_3$, and 14.85g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150ml distilled H_2O, and an upper temperature of 800°C was used instead of 750°C. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD. Base material used was from Example 12.

Example 14

Synthesis of 10% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiMg_{0.03}Ni_{0.87}Co_{0.10}Mn_{0.03}O_2$ base.

The experimental procedure was similar to the procedure describe in Example 13, but 7.06g $LiNO_3$, and 29.69g $Co((NO)_3)_2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 150ml distilled H_2O. When subjected to XRD this material was shown to have a gradient profile. No other phase was visible by means of XRD.

Example 15

Synthesis of $LiNi_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ Base Material

77.27g $LiNO_3$ (excess Lithium was used), 4.74g $Co(OH)_2$, and 5.86g $MnCO_3$ were mixed 5 minutes in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with an agate mortar and pestle. The mixed materials were added to a 1L high density polyethylene jar containing 85.02g $Ni(OH)_2$ and mixed by shaking. The homogeneous precursor powders are placed in an alumina crucible, and sintered under air using the following heating profile: ramp 5°C /minute to 450°C, hold at 450°C for 4 hours, ramp 2°C/minute to 775°C, and hold for 24 hours. The sample was then allowed to cool naturally to room temperature and ground for 5 minutes to break up agglomerates. When subjected to XRD this material was shown to be phase pure with no visible impurities.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 380

Example 16

Synthesis of $LiNi_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$ Base Material

19.56g $LiNO_3$ (excess Lithium was used), 20.81g $Ni(OH)_2$, 2.40g $Co(OH)_2$ and 0.27g B_2O_3 were placed in a Retsch/Brinkmann mortar grinder (model RM100) fitted with agate mortar and pestle and ground for 5 minutes. The resultant homogeneous powder was placed in an alumina combustion tray, and sintered in a Degussa-Ney muffle furnace (model 3-1750), under air using the following profile: ramp 5°C /minute to 450°C, hold at 450°C for 4 hours, ramp 2°C/minute to 750°C, hold at 750°C for 4 hours. The sample was allowed to cool naturally to room temperature and then ground 5 minutes in the mortar grinder to attain a particle size range of 1-50μm. When subjected to XRD this material was shown to be phase pure with no visible impurities.

Example 17

XRD Analysis

Powder X-ray diffraction patterns were collected for Example 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14 and 15 in a continuous scan between 5 and 120 degrees in 2-theta using an automated Shimadzu XRD-6000 diffractometer. The gradient coating was detected by studying the increasing degree of asymmetry in the Bragg reflections. In particular the (104) peak at about 44.4 degrees in 2-theta was used, Figure 20. Figure 20 shows how the asymmetry of (104) is continuously increased with the amount $LiCoO_2$ used. The respective XRD patterns in Figure 20 have been adjusted for 2-theta zero point position and normalized in intensity in order to easily compare the patterns. a= Example 6 (Base Compound), b= Example 7 (1%$LiCoO_2$), c= Example 8 (2.5%$LiCoO_2$), d= Example 9 (5%$LiCoO_2$), e= Example 10 (10%$LiCoO_2$).

Example 18

Atom structure Analysis Using Rietveld Technique

The X-ray diffractograms from Example 17 were subjected to atom structure analysis using the Rietveld technique as implemented in the Fullprof program (Ref.

1002352v1 021502

FullProf - Version 3.5d Oct98-LLB-JRC, Author: Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France). Procedures for atom structure refinements are evident to those skilled in the art. Using these refinements the relative amounts of Ni^{2+} ions occupying the Li-site were refined. In addition the relative occupation of oxygen in the oxygen site was refined for each diffractogram obtained from sample patterns in Example 14. The occupation of Mg^{2+}-ions in the Li site and Co- and Mn-ions occupying the Ni site were treated as constants, as expressed by the chemical formula $(Li_{1-x}Mg_{0.01}Ni_x)(Ni_{0.87-x}Li_xCo_{0.08}Mn_{0.05})O_z$. Oxygen occupation z was refined as an individual parameter, while the occupation of Li and Ni could vary between the two respective sites, i.e. the Ni occupation was coupled to the Li occupation in one single parameter, x, so that intermixing between sites was allowed. This procedure allows the determination of the amount nickel ions that are disordered into the Li site during synthesis. Figures 21 and 22 show that first cycle efficiency is increased as nickel disorder ($\%Ni^{2+}$) is decreasing and relative oxygen levels z are increased. This shows that as order/disorder properties are improved efficiency and capacity of the material will increase.

Example 19

Synthesis of 5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiNi_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ base.

The experimental procedure used was similar to the procedure of Example 9, but the base material used was $LiNi_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ from Example 15.

Example 20

Synthesis of 5% (mol/mol) $LiCoO_2$ gradient having a $LiNi_{0.87}Co_{0.10}B_{0.03}O_2$ base.

The experimental procedure used was similar to the procedure of Example 9, but the base material used was $LiNi_{0.87}Co_{0.10}B_{0.03}O_2$ from Example 16.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 382

Example 21

Samples from Examples 6, 9, 15, 16, 19 and 20 were subjected to electrochemical testing. Figure 23 is a plot of relative capacity retention for the three base compounds (Examples 6, 15 and 16). Figure 24 shows relative capacity retention for the 5% LiC_oO_2 coated compounds, with an obtained gradient profile from calcination (Examples 9, 19 and 20). This shows that $Li_{1.05}Mg_{0.01}Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.05}O_2$ has the overall best capacity retention, which is a preferred embodiment.

EQUIVALENTS

While this invention has been particularly shown and described with references to preferred embodiments thereof, it will be understood by those skilled in the art that various changes in form and details may be made therein without departing from the scope of the invention encompassed by the appended claims.

3243.1001-001 4609736 v1

CLAIMS

What is claimed is:

1. A composition, comprising:

a) a core having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating on the core having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

2. The composition of Claim 1, wherein M″ includes cobalt.

3. The composition of Claim 2, wherein y is in a range of between about 0.1 and about 0.5.

4. The composition of Claim 3, wherein y is about 0.1.

5. The composition of Claim 3, wherein y is about 0.2.

6. The composition of Claim 2, wherein M′ includes magnesium.

7. The composition of Claim 6, wherein M″ further includes boron.

4893-3243-0262.1

8. The composition of Claim 6, wherein M″ further includes manganese.

9. The composition of Claim 6, wherein the sum of x and z equals about one.

10. The composition of Claim 1, wherein the ratio of cobalt to nickel increases as a gradient from the core to an outer surface of the coating.

11. The composition of Claim 1, wherein the core has an empirical formula

$$Li_xNi_{0.9-y}Co_{0.1+y}O_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than 1.3, and

y is greater than zero and equal to or less than about 0.4.

12. The composition of Claim 1, wherein the core has an empirical formula

$$Li_xMg_zNi_{1-y}Co_yB_vO_2$$

wherein: y is greater than 0.0 and equal to or less than about 0.4,

v is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.4, and

B is at least one member of the group consisting of manganese, boron, aluminum and gallium.

13. A method of forming a composition, comprising the steps:

a) drying a water solution of $LiNO_3$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in which a core material is immersed, said core material having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt,

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 385

iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium,

to thereby form a precursor coating on said core material; and

b) calcining the precursor coating, thereby forming the composition.

14. The method of Claim 13, wherein the stoichiometric ratio of $LiNO_3$ to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is in a range of between about 0.0 and about 1.2.

15. The method of Claim 14, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating to a temperature in a range of between about 500 and about 900°C for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

16. The method of Claim 15, wherein the precursor coating is calcined by heating the coating and the core material at a rate in a range of between about 5°C and about 100°C per minute to a temperature in a range of between about 300°C and about 500°C, which temperature then is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 hours and about 4 hours, and then heating the precursor coating and the core material at a rate of between about 5°C and about 50°C per minute to a temperature of between about 600°C and about 900°C, at which temperature the coating is maintained for a period of time in a range of between about 0.2 and about 12 hours.

17. The method of Claim 13, wherein the core material includes $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$.

18. The method of Claim 13, wherein the core material includes $Li_{1.1}Ni_{0.87}Co_{0.1}B_{0.03}O_2$.

19. The method of Claim 13, where the core material includes $Li_{1.07}Mg_{0.03}Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O_2$.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 386

20. The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 0.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

21. The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 15.0 mole percent of the composition.

22. The method of Claim 13, wherein the amount of coating formed on the core material is greater than 5.0 mole percent and equal to or less than about 10.0 mole percent of the composition.

23. A lithium battery having a cathode that includes a composition, said composition including particles, comprising:

a) a core having an empirical formula

$$Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$$

wherein: x is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3,

y is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5,

z is equal to or greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2,

M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium, and

M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium; and

b) a coating having a greater ratio of cobalt to nickel than the core.

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 387

GRADIENT CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A composition suitable for use as a cathode material of a lithium battery includes a core material having an empirical formula $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$. "x" is equal to or greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "y" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.5. "z" is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. M′ is at least one member of the group consisting of sodium, potassium, nickel, calcium, magnesium and strontium. M″ is at least one member of the group consisting of cobalt, iron, manganese, chromium, vanadium, titanium, magnesium, silicon, boron, aluminum and gallium. A coating on the core has a greater ratio of cobalt to nickel than the core. The coating and, optionally, the core can be a material having an empirical formula $Li_{x1}A_{x2}Ni_{1-y1-z1}Co_{y1}B_{z1}O_a$. "x1" is greater than about 0.1 and equal to or less than about 1.3. "x2," "y1" and "z1" each is greater than about 0.0 and equal to or less than about 0.2. "a" is greater than 1.5 and less than about 2.1. "A" is at least one element selected from the group consisting of barium, magnesium, calcium and strontium. "B" is at least one element selected from the group consisting of boron, aluminum, gallium, manganese, titanium, vanadium and zirconium.

Express Mail Label No. EV 045 274 908

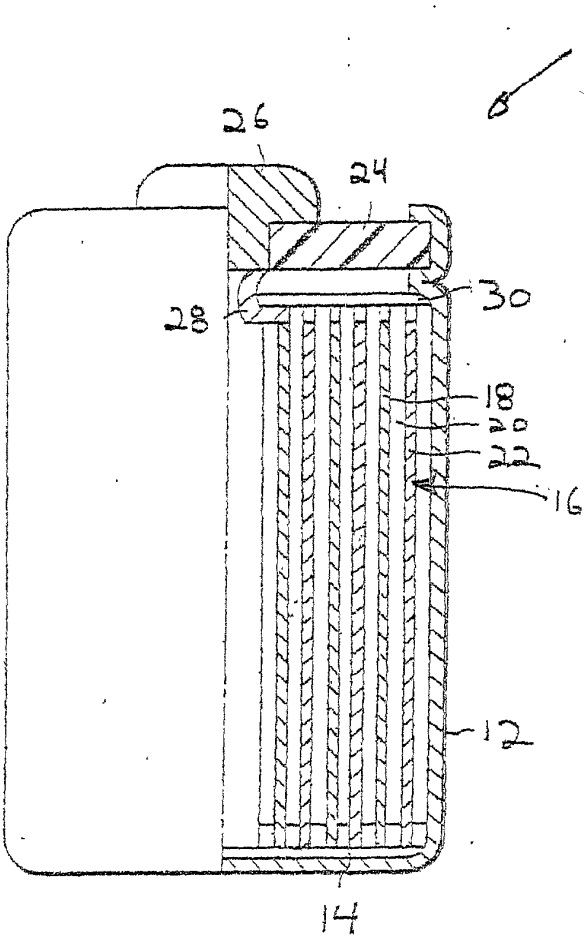


Figure 1

20071204,0936,0007

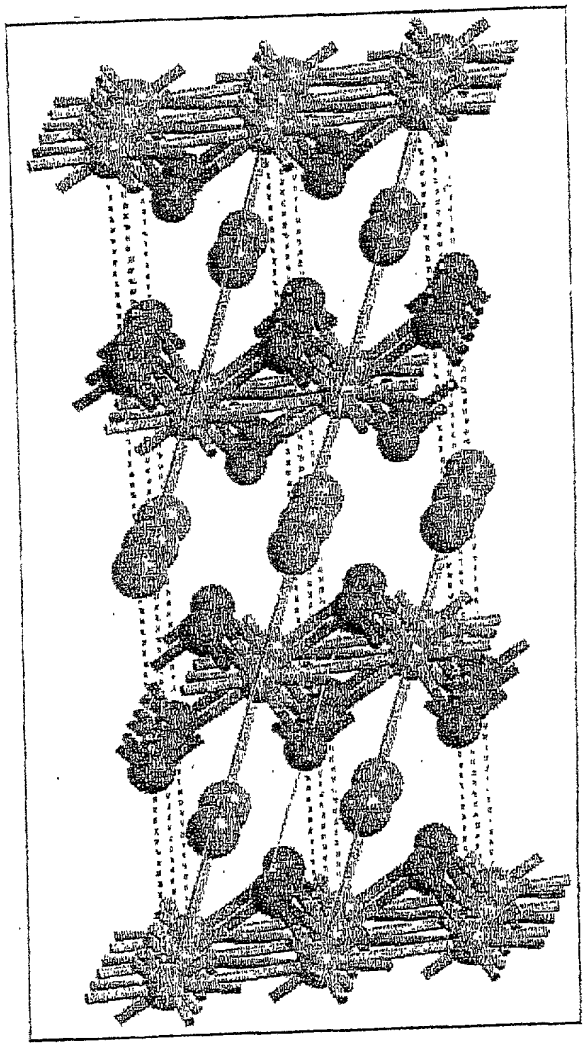


Figure 2

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

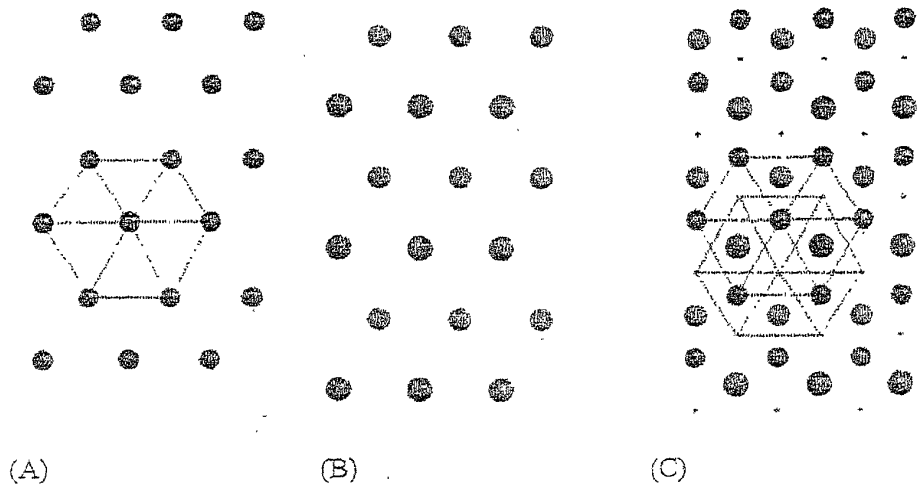


Figure 3

Figure 4

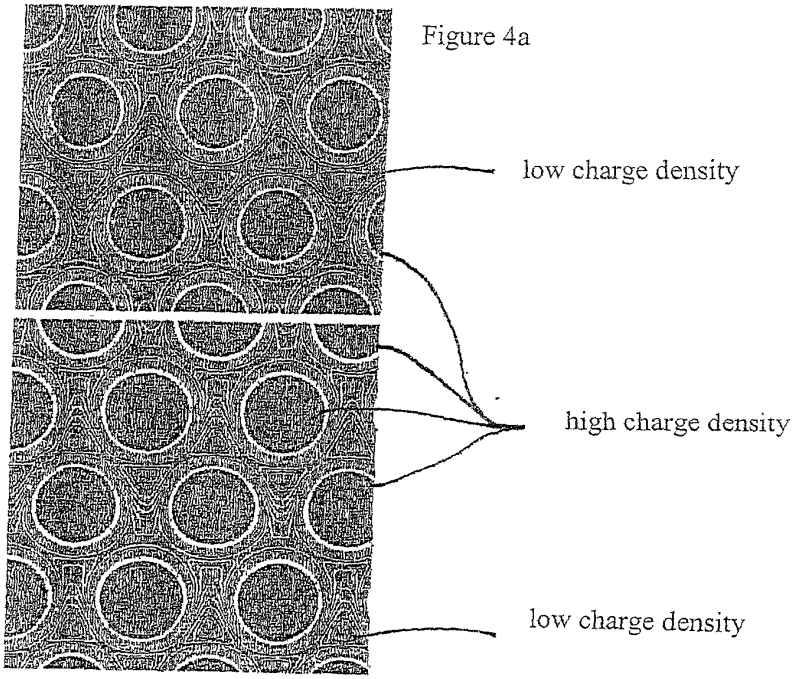


Figure 4a

Figure 4b

EFS ID: 6974024
Application No.: 10597594
Date Filed: 08/01/2006

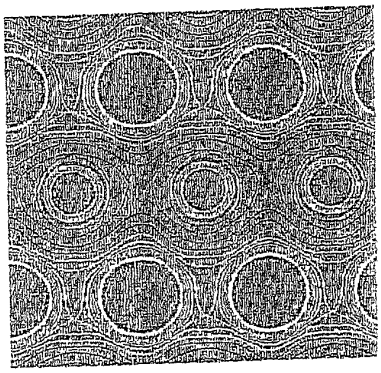


Figure 5

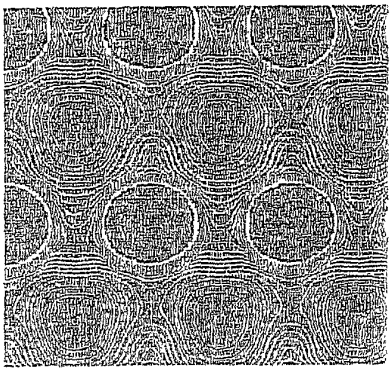


Figure 6

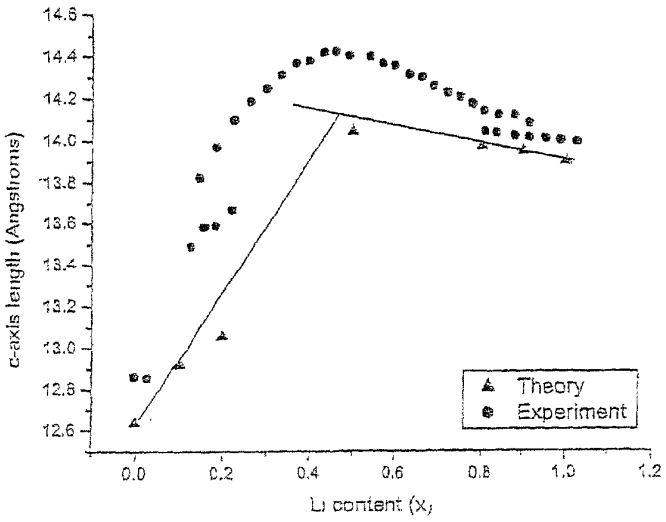


Figure 7

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

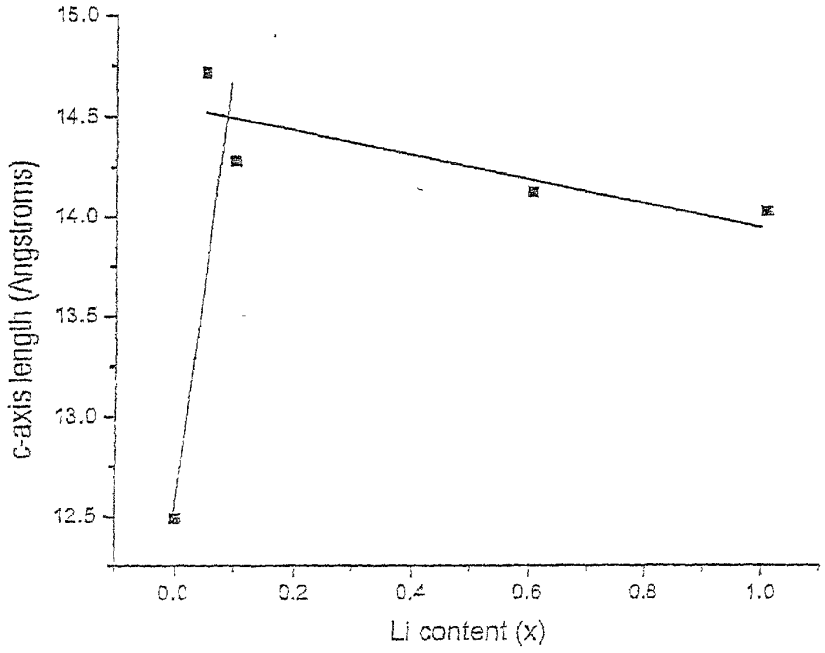
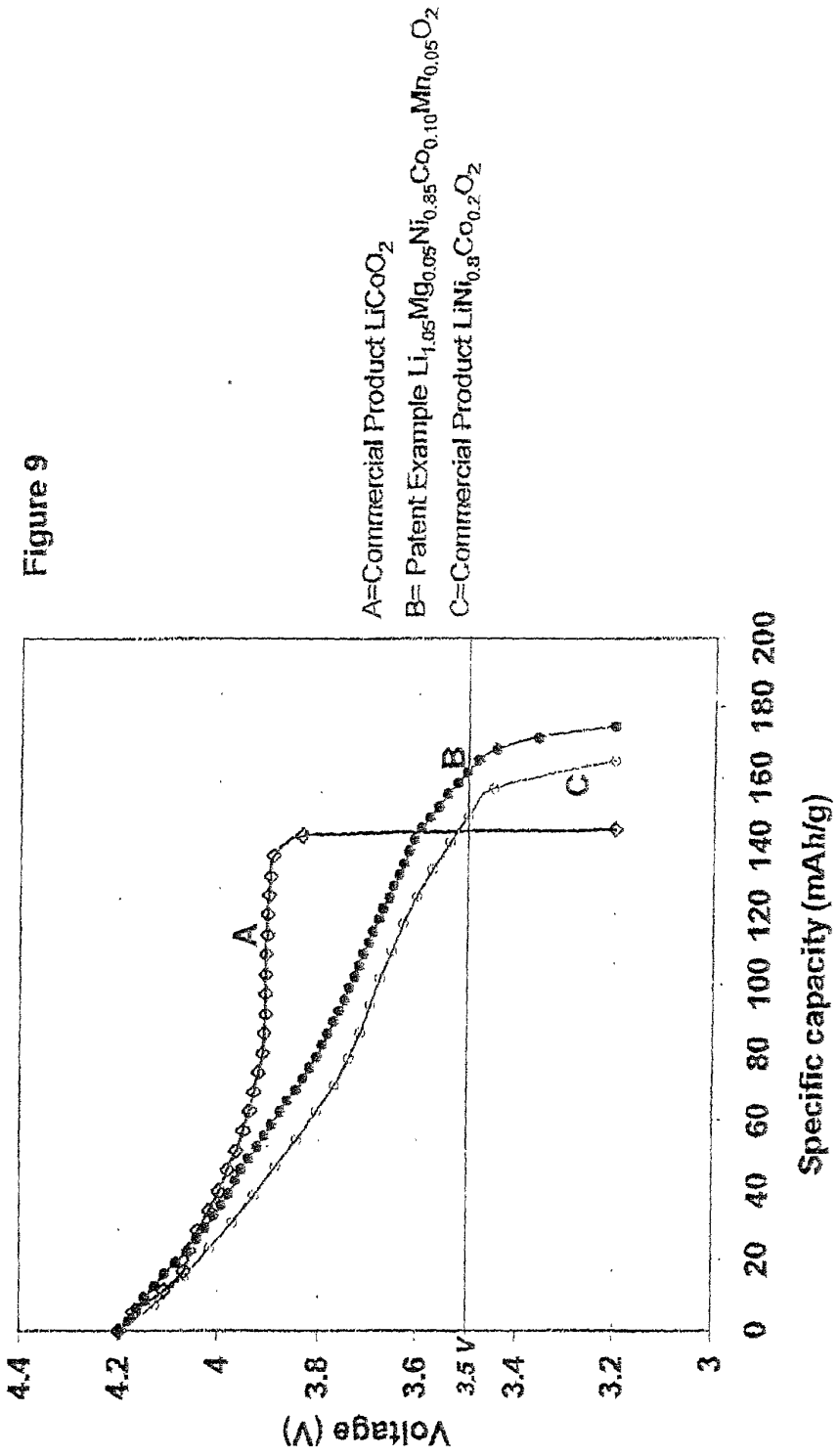

15.0
14.5
14.0
13.5
13.0
12.5
c-axis length (Angstroms)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Li content (x)

Figure 8

Date: 4/25/2007

Figure 9



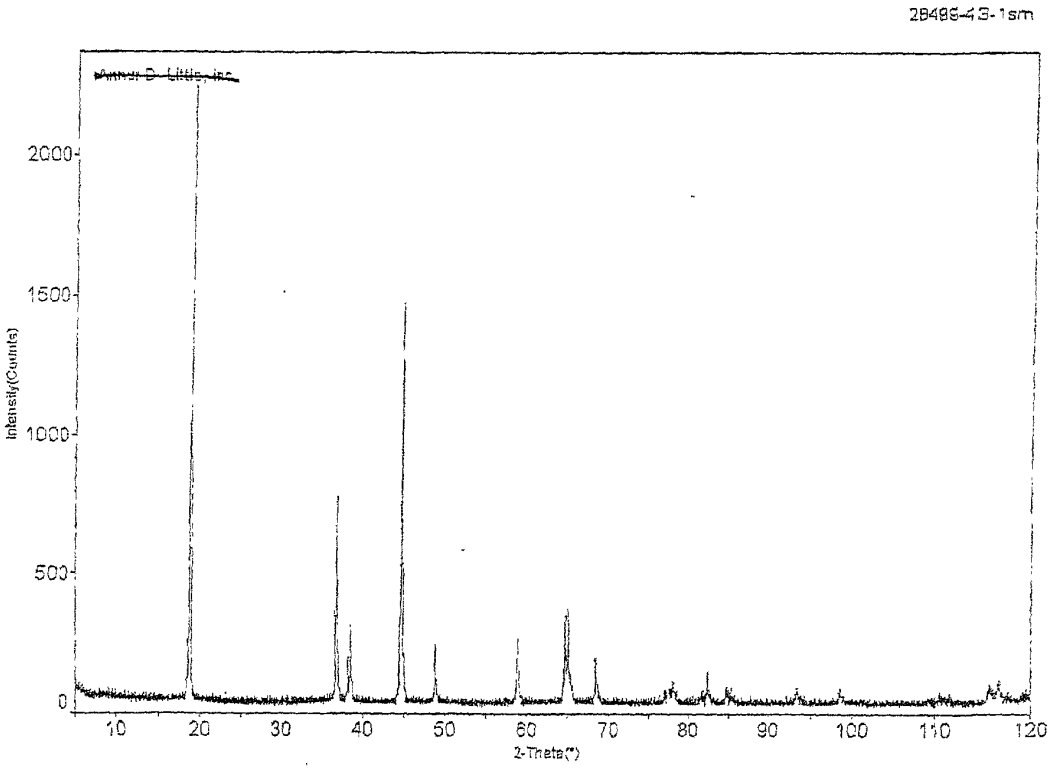

28486-43-1sm
Intensity(Counts)
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

Figure 10

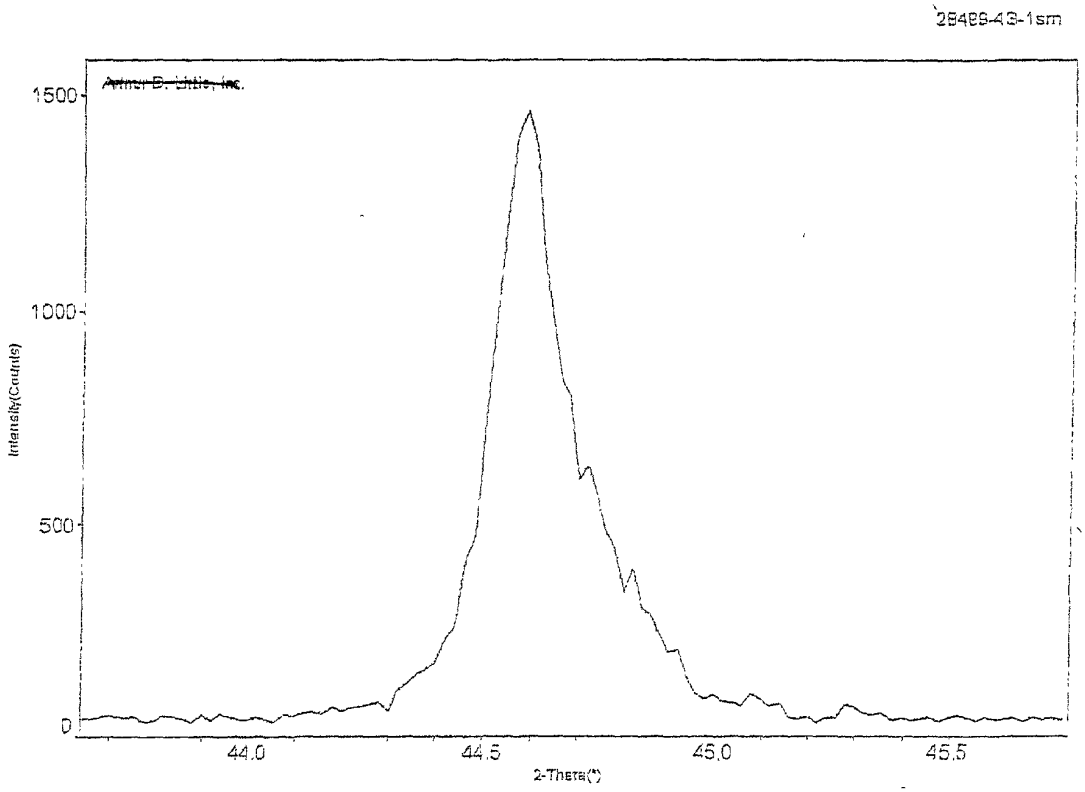

28488-43-1sm
Arthur D. Little, Inc.
1500
1000
500
0
Intensity(Counts)
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

Figure 11

EFS-Web Page 4 of 5

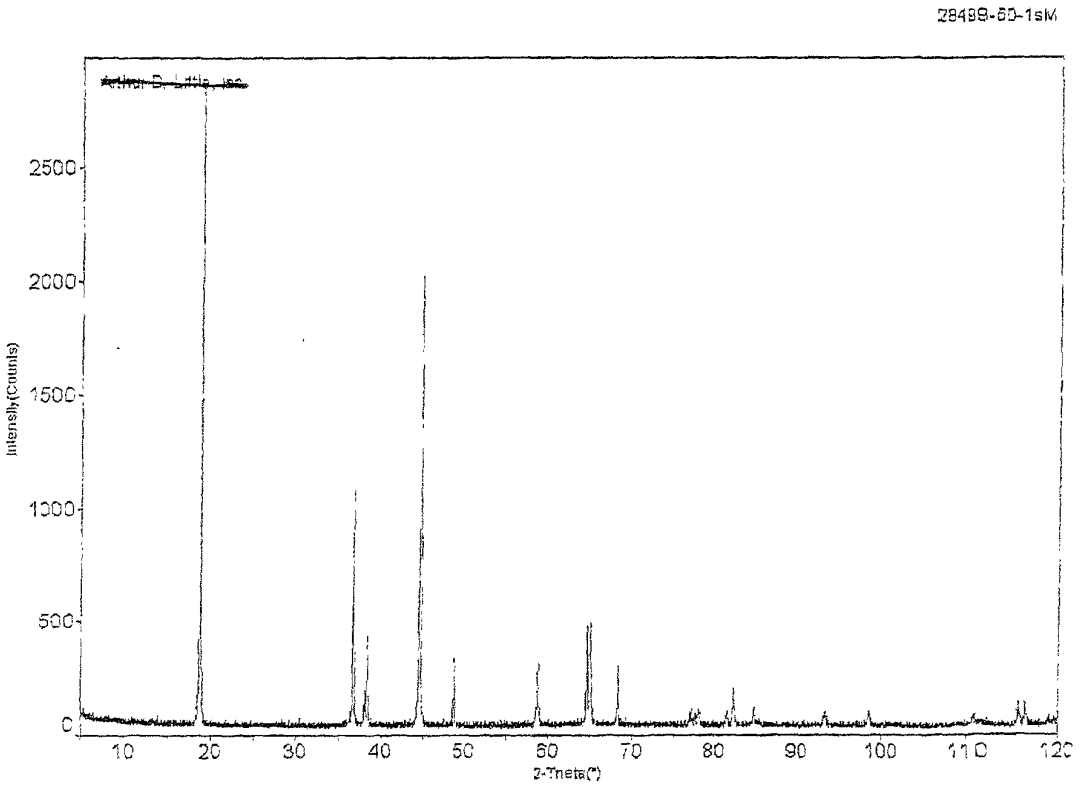


Figure 12

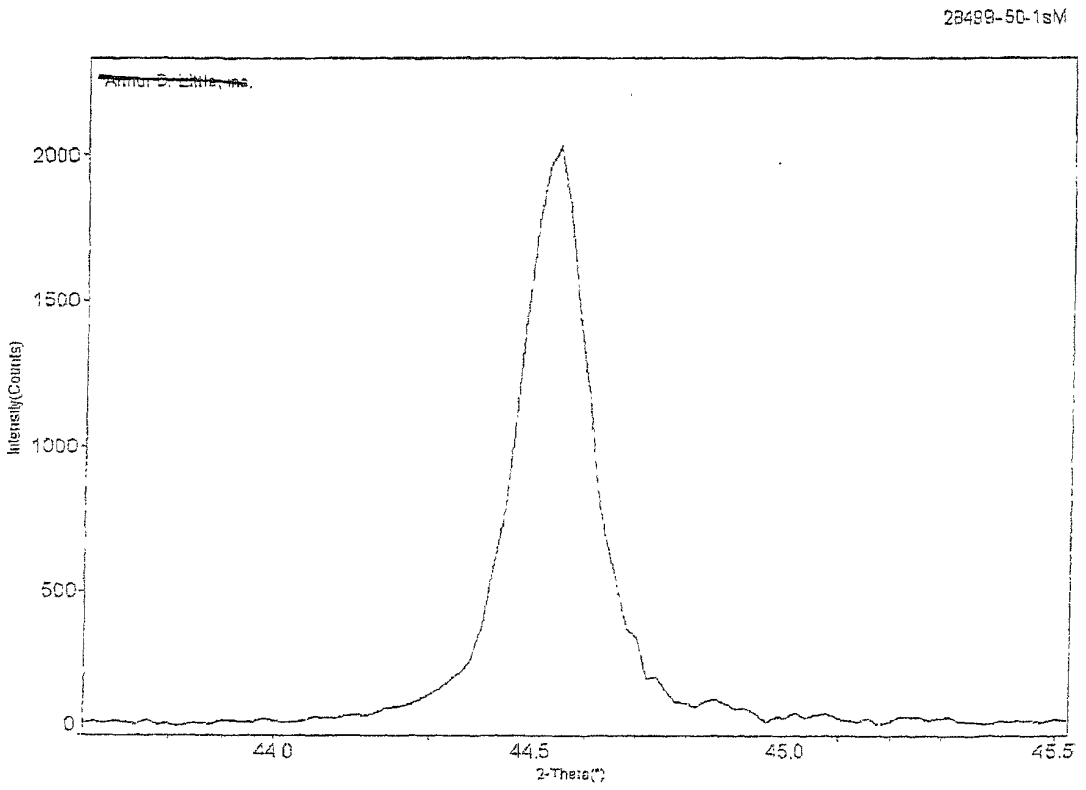

28499-50-1sM
Arthur D. Little, Inc.
2000
1500
1000
500
0
Intensity(Counts)
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

Figure 13

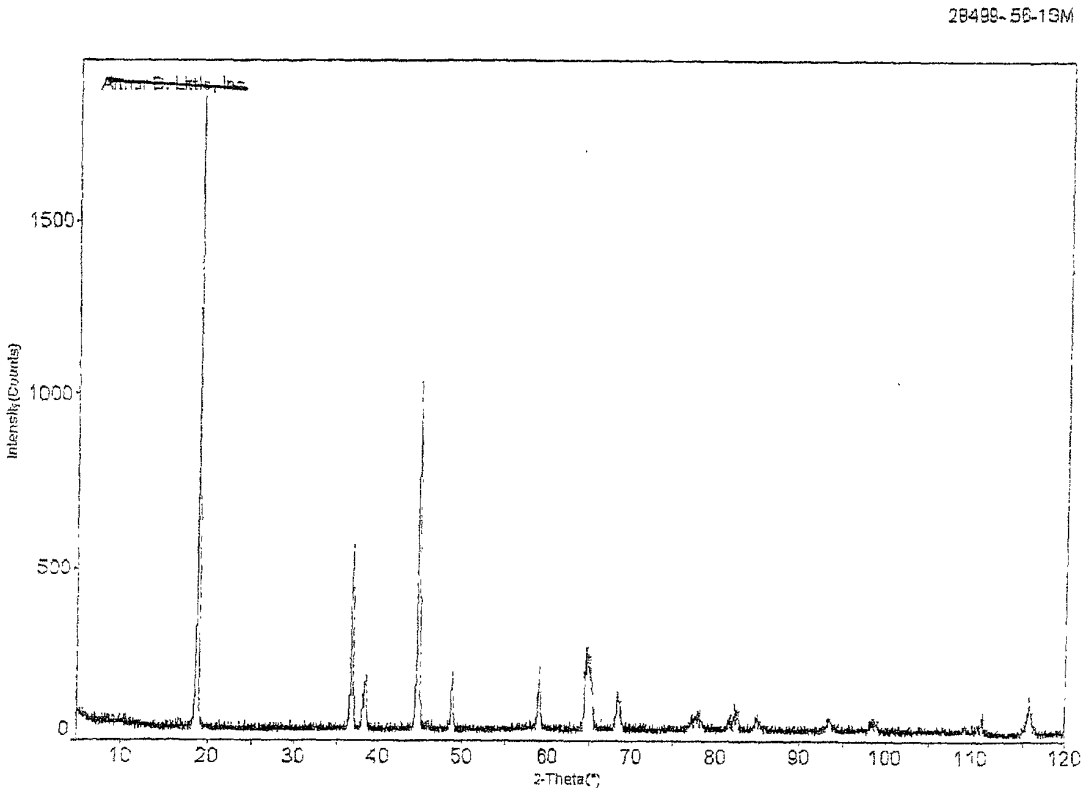

28498-56-1SM
Arthur D. Little, Inc.
1500
1000
500
0
Intensity (Counts)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

Figure 14

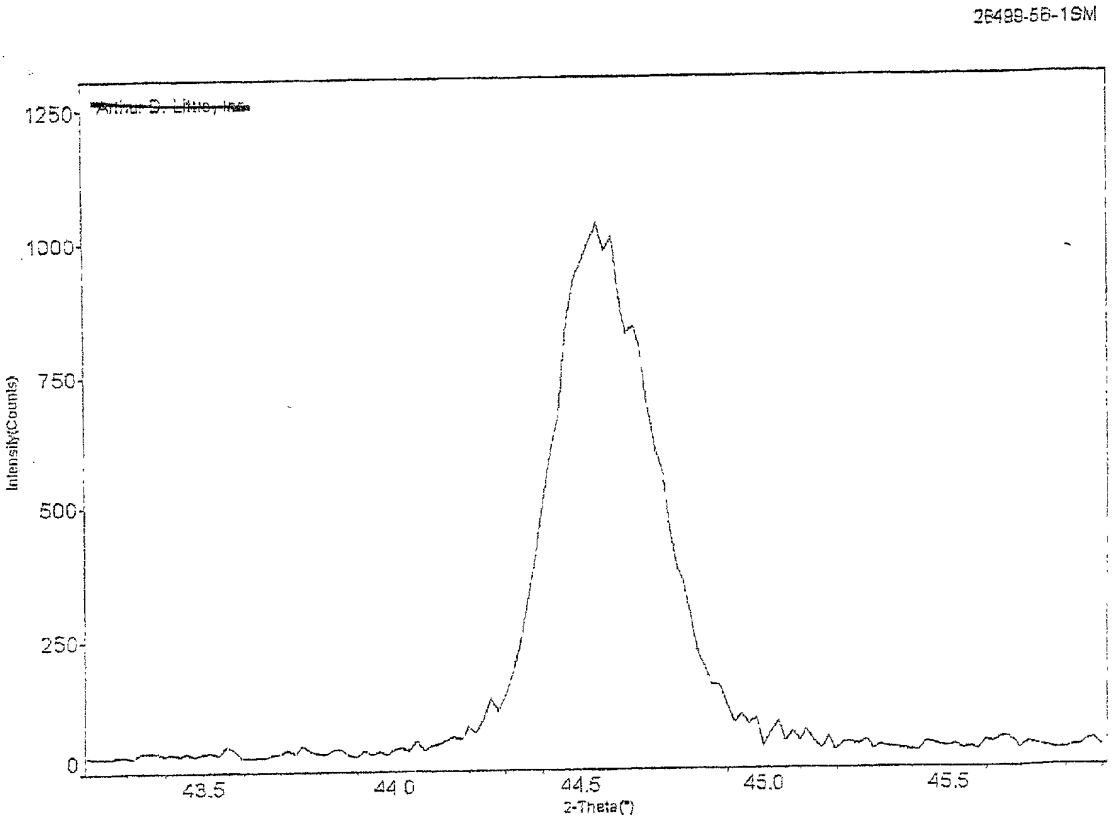

26498-56-1SM
Arthur D. Little, Inc.
1250
1000
750
500
250
0
Intensity(Counts)
43.5
44.0
44.5
45.0
45.5
2-Theta(°)

Figure 15

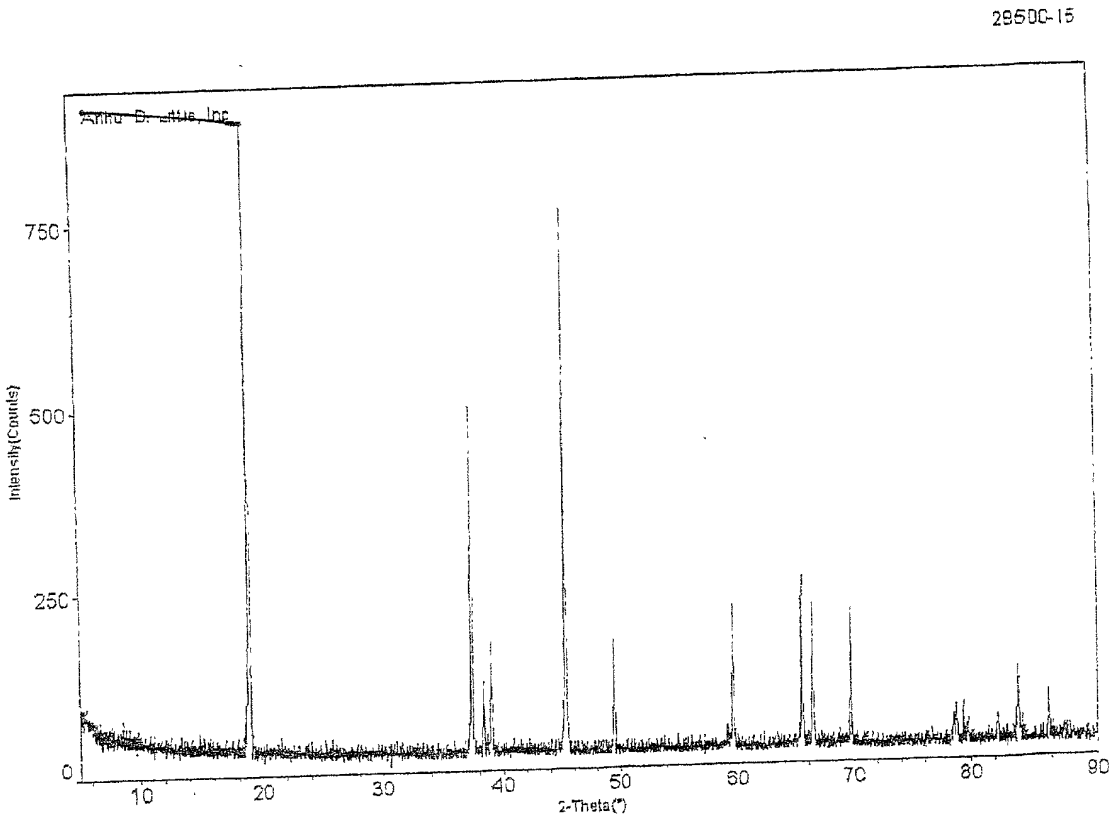

29500-15
Anhu B. Lattis, Inc.
750
600
250
0
Intensity(Counts)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2-Theta(°)

Figure 16

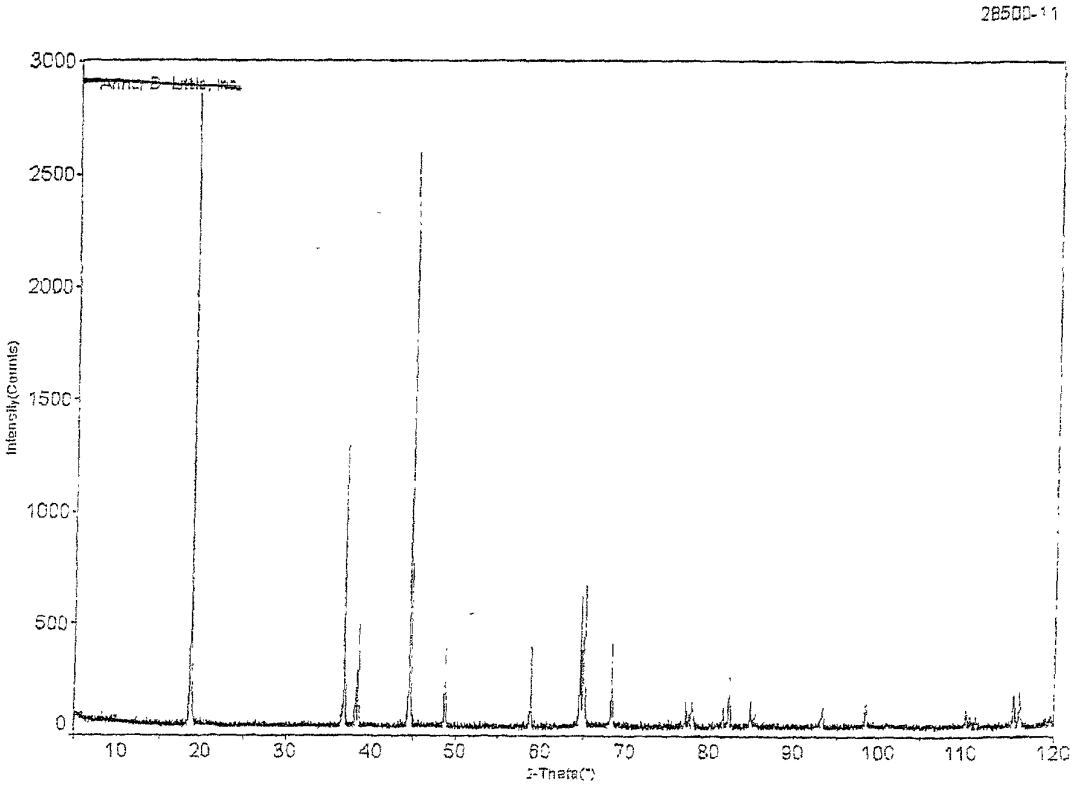

2B500-11
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Intensity(Counts)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

Figure 17

Sep 12 04 05:21p 408 676 4048

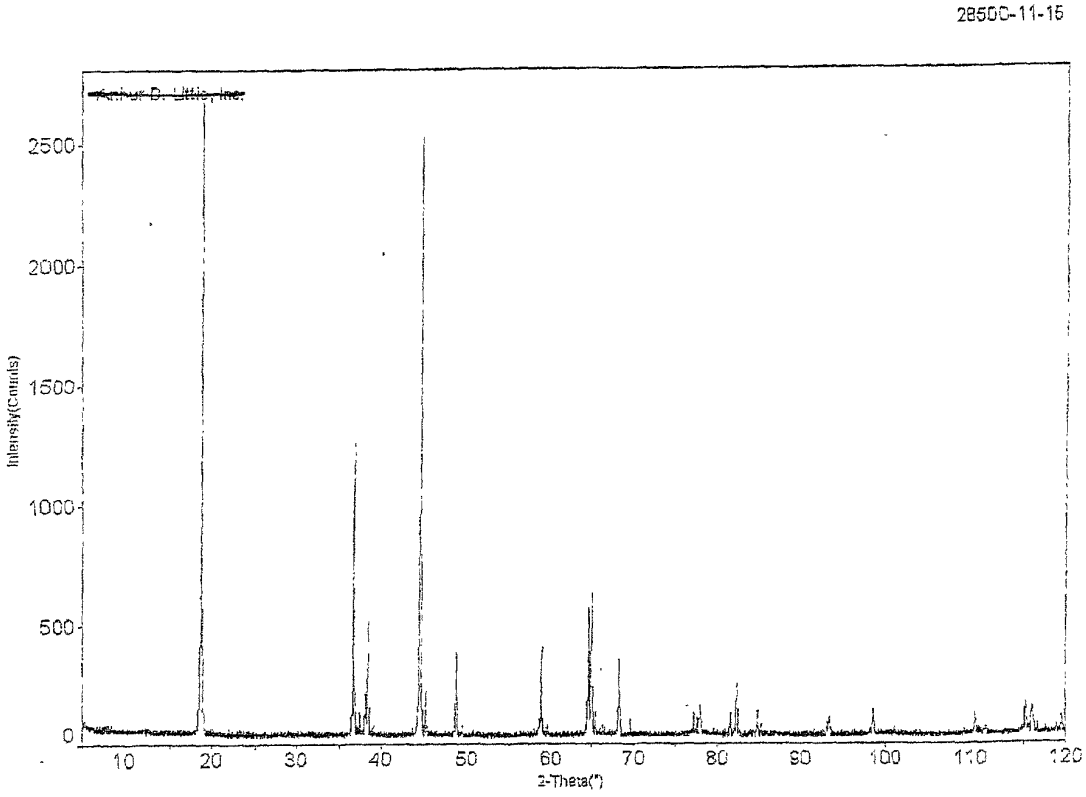


Figure 18

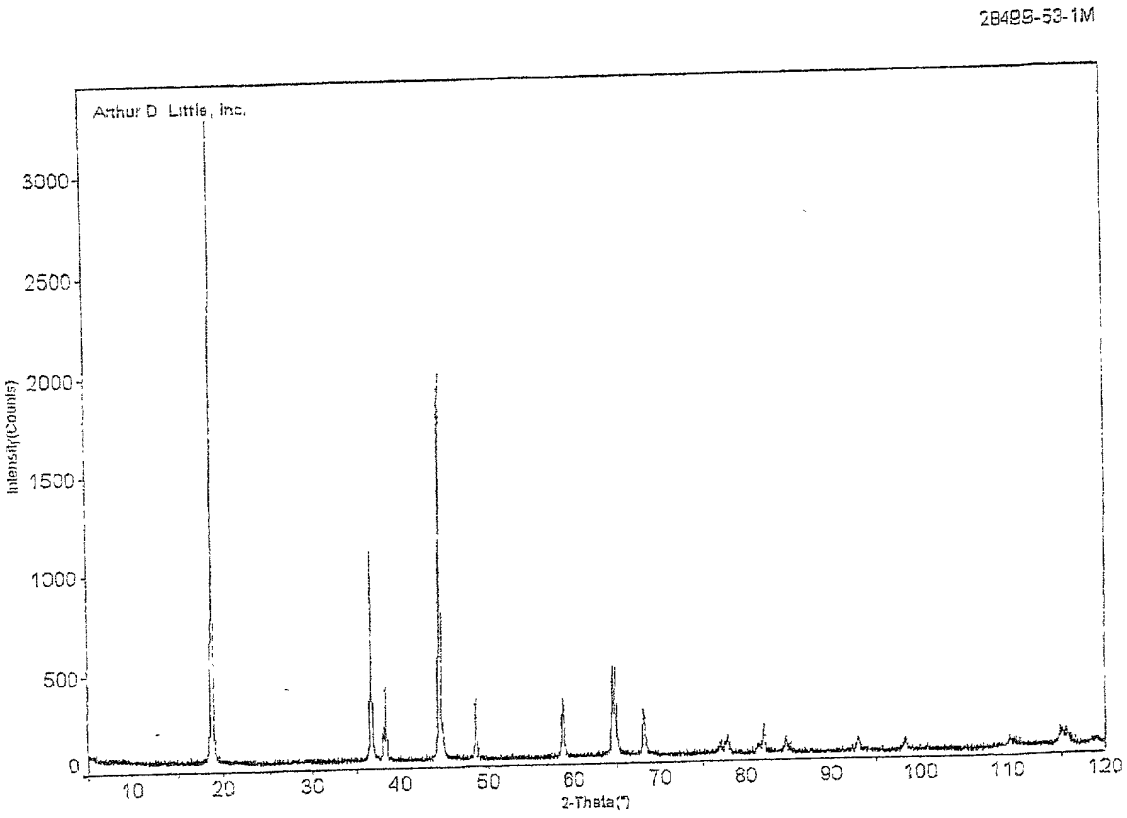

28499-53-1M
Arthur D Little, Inc.
Intensity(Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2-Theta(°)

Figure 19

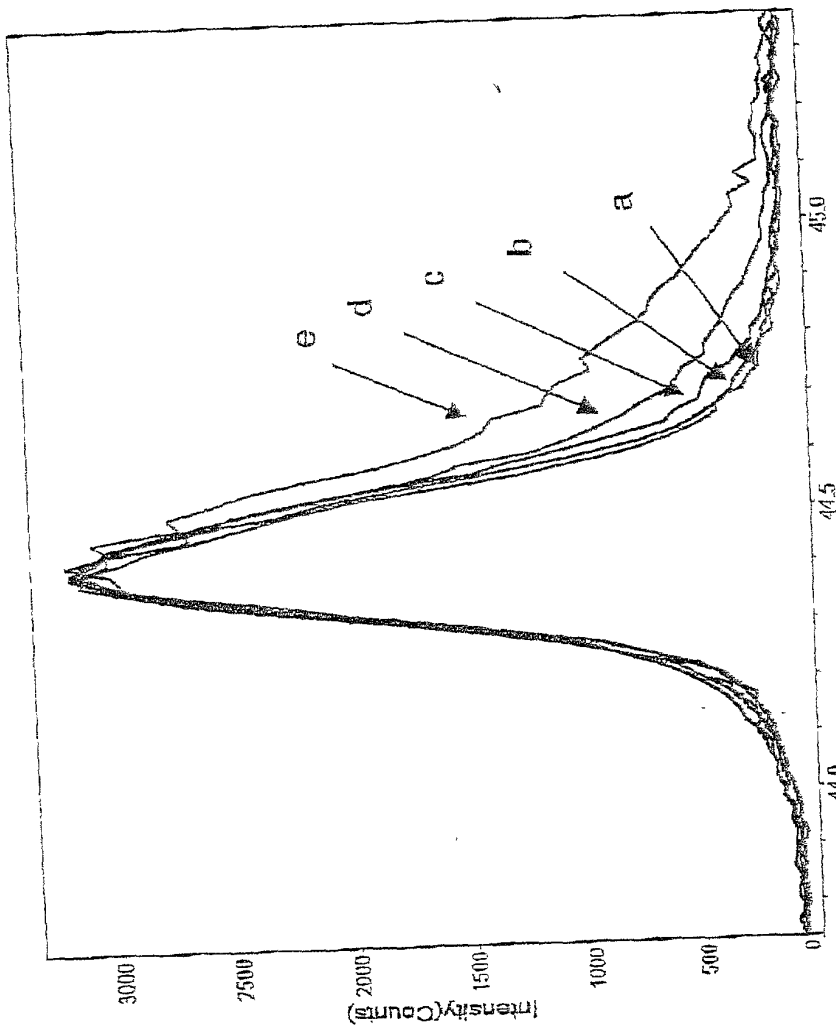

Intensity(Counts)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
44.0
44.5
45.0
2-Theta(°)
a
b
c
d
e

Figure 20

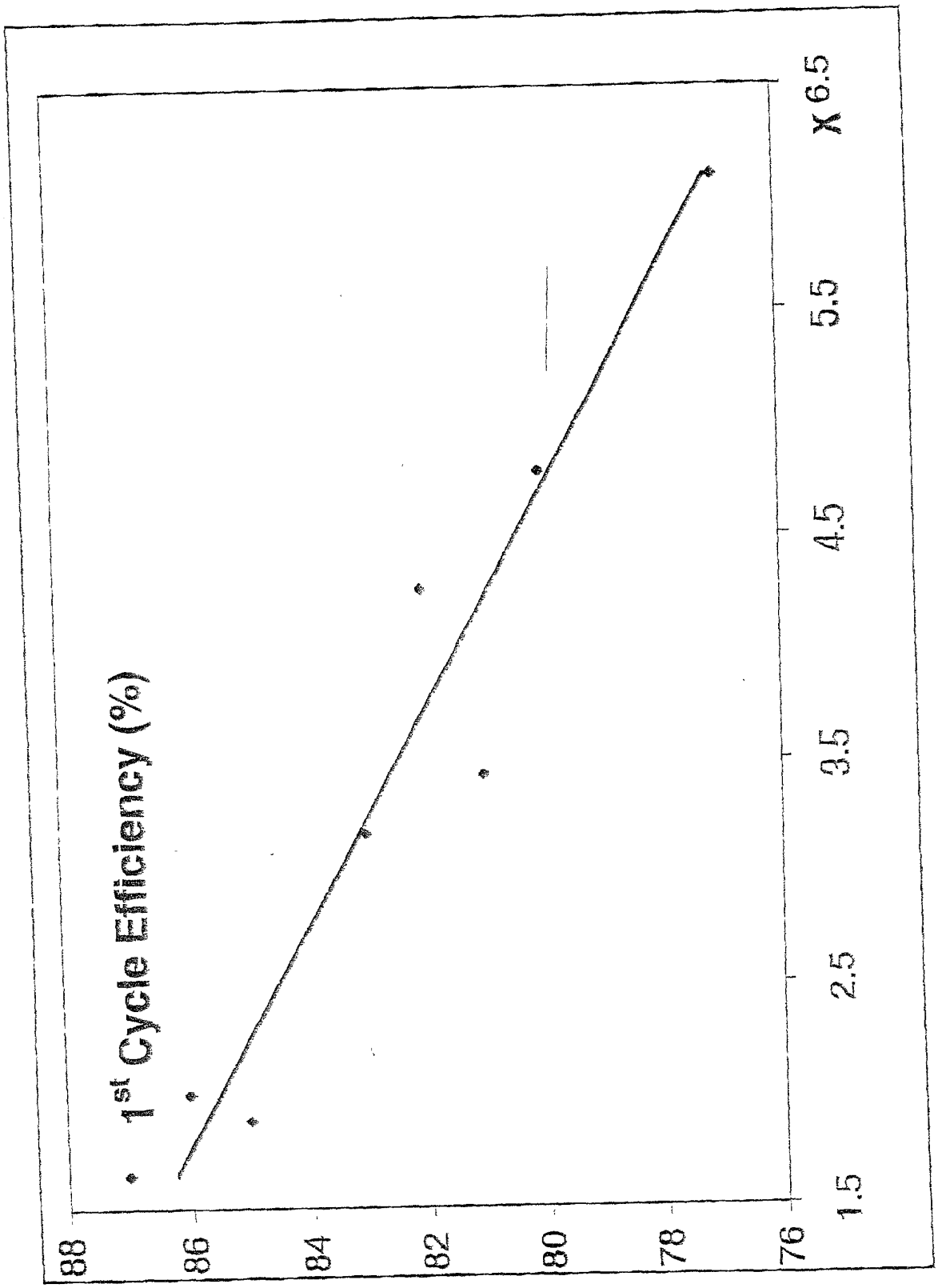


Figure 21

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026
Page 409

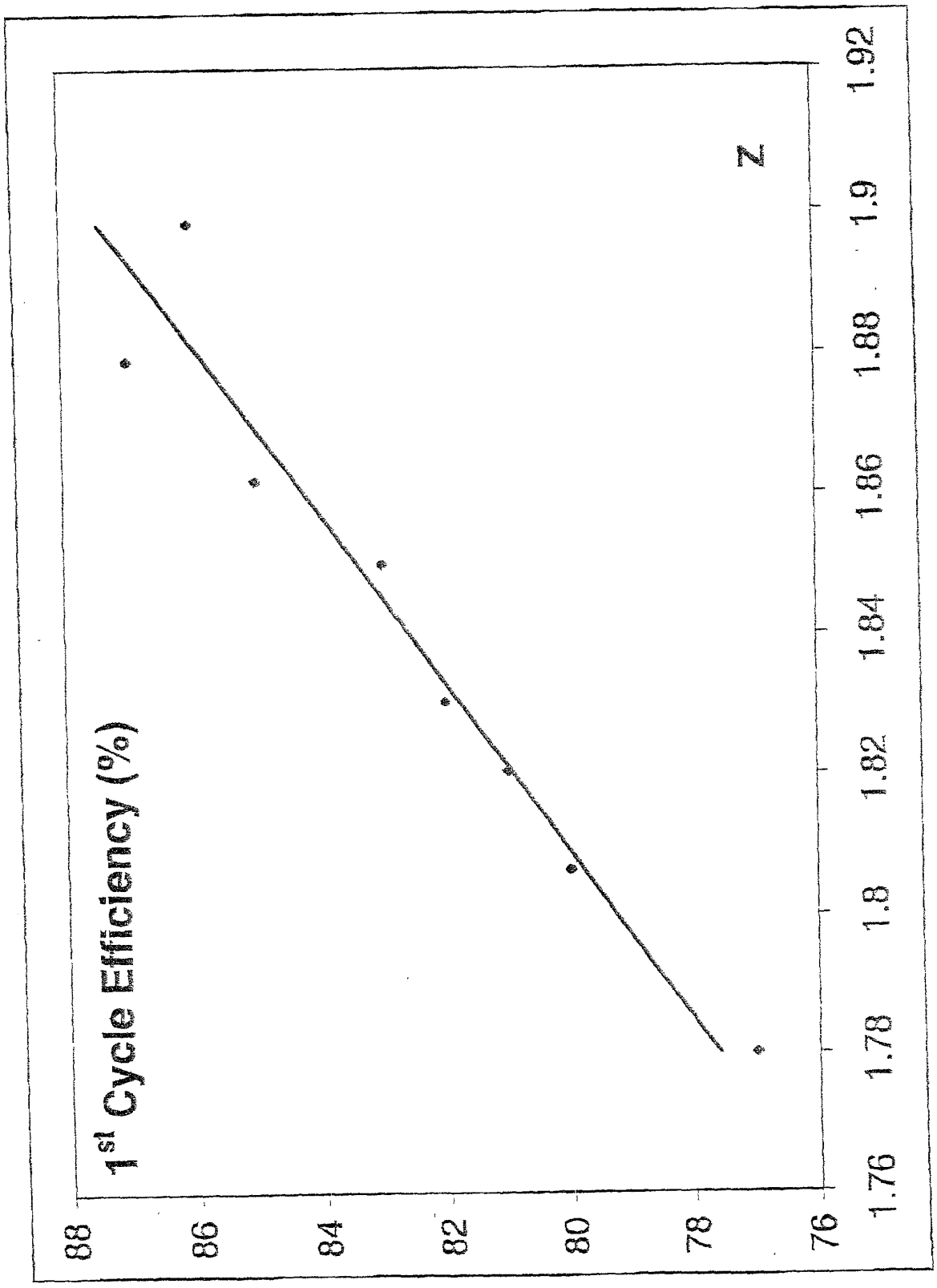


Figure 22

POSCO Future M v. TIAX LLC
POSCO Future M EX1026

20120424-4295-007F

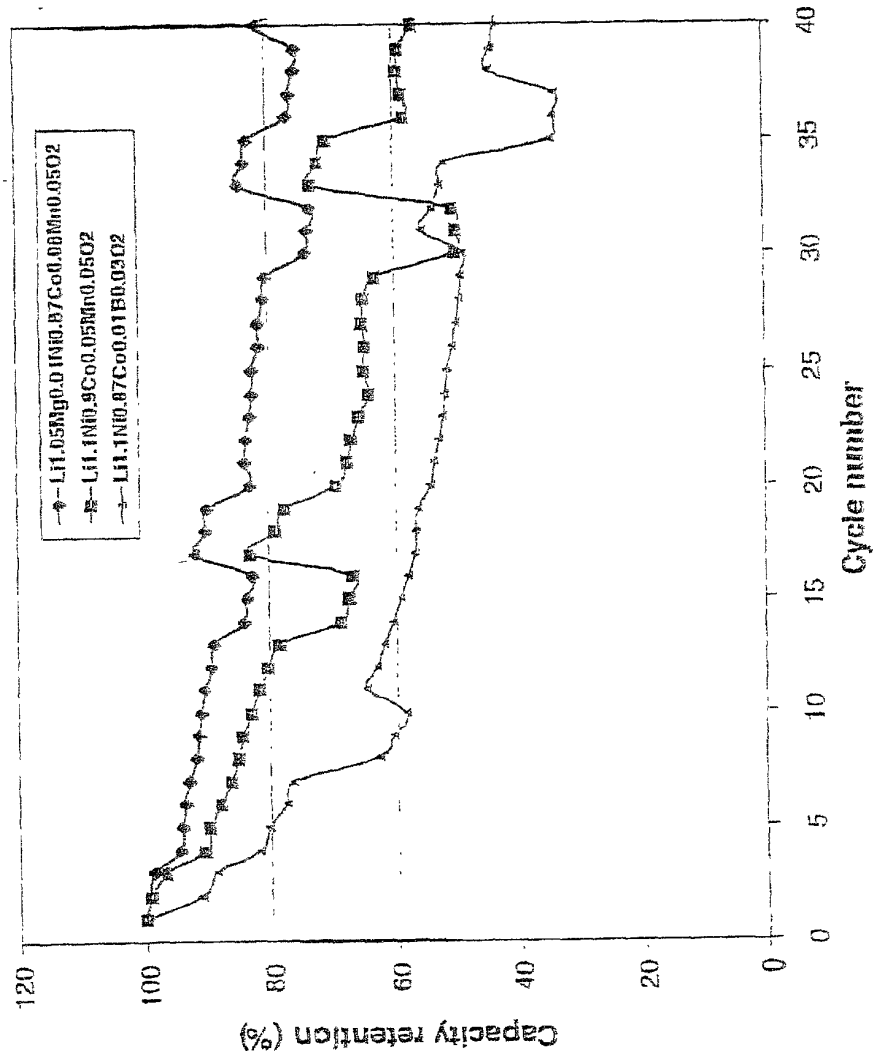


Figure 23

20TP20 4/29/2007

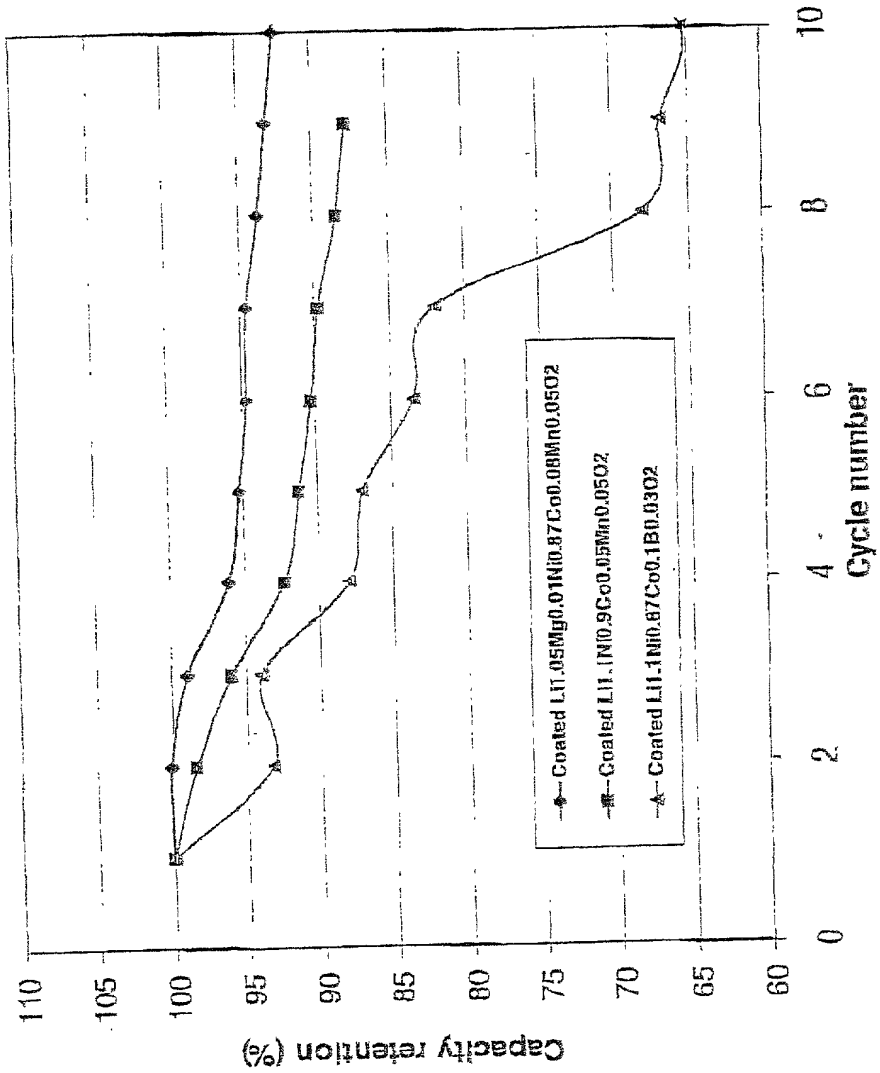


Figure 24