

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-500723

(P2010-500723A)

(43) 公表日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 5 O
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-523999 (P2009-523999)	(71) 出願人	507342261
(86) (22) 出願日	平成19年8月9日 (2007.8.9)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月20日 (2009.2.20)		ンド マニュファクチャリング ノース
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/075591		アメリカ, インコーポレイティド
(87) 国際公開番号	W02008/021961		アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101
(87) 国際公開日	平成20年2月21日 (2008.2.21)		8, アーランジャー, アトランティック
(31) 優先権主張番号	11/463,394		アベニュー 25
(32) 優先日	平成18年8月9日 (2006.8.9)	(71) 出願人	000003207
(33) 優先権主張国	米国 (US)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用高性能アノード材料

(57) 【要約】

多孔質担持マトリックス中に含まれるリチウム合金化粒子を有するアノード材料。多孔質担持マトリックスは、好ましくは、気孔経路および膨張調節孔によって与えられた5～80%の気孔率を有し、導電性であり、さらに好ましくは、10～50%の気孔率を有する。担持マトリックスは、有機ポリマー、無機セラミックまたは有機ポリマーと無機セラミックとのハイブリッド混合物でできている。有機ポリマー担持マトリックスは、ロッドコイル型ポリマー、高分岐ポリマー、UV架橋ポリマー、熱架橋ポリマーまたはそれらの組み合わせでできている。無機セラミック担持マトリックスは、化合物が窒化物、炭化物、酸化物またはそれらの組み合わせであるIV～VIの少なくとも1つの族の遷移金属化合物でできていることができる。リチウム合金化粒子は、好ましくは、5～500nmの、さらに好ましくは、5～50nmの平均線寸法を有するナノ粒子である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

空隙容積を画定するマトリックスであって、空隙容積が複数の気孔経路および膨張調節孔からなる、マトリックスと、

リチウム合金化粒子であって、該粒子が該膨張調節孔中に含まれる、粒子と、
から成るリチウム電池中のアノード用複合粒子。

【請求項 2】

該リチウム合金化粒子が、未リチオ化粒子である、請求項 1 の粒子。

【請求項 3】

該リチウム合金化粒子が、リチオ化された粒子である、請求項 1 の粒子。

10

【請求項 4】

該マトリックスが、伝導度向上剤を含む、請求項 1 の粒子。

【請求項 5】

該伝導度向上剤が、電気活性材料である、請求項 4 の粒子。

【請求項 6】

該伝導度向上剤が、イオン伝導性材料である、請求項 4 の本発明。

【請求項 7】

該マトリックスが、結合要素を含む、請求項 1 の粒子。

【請求項 8】

該マトリックスが、接着促進剤を含む、請求項 1 の粒子。

20

【請求項 9】

該マトリックスが、有機ポリマーである、請求項 1 の粒子。

【請求項 10】

該ポリマーが、ロッドコイル型ポリマー、高分岐ポリマー、UV 架橋ポリマー、熱架橋ポリマー、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 9 の粒子。

【請求項 11】

該マトリックスが、無機セラミックである、請求項 1 の粒子。

【請求項 12】

該セラミックが、IV ~ VI 族の遷移金属化合物であり、該化合物が、窒化物、炭化物、酸化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 11 の粒子。

30

【請求項 13】

該マトリックスが、ハイブリッドマトリックスであり、該ハイブリッドマトリックスが、有機ポリマーと無機セラミックの混合物である、請求項 1 の粒子。

【請求項 14】

該リチウム合金化粒子が、スズ、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、アルミニウム、スズ合金およびケイ素合金からなる群から選択される組成物を有する、請求項 1 の粒子。

【請求項 15】

該リチウム合金化粒子が、1 ~ 999 nm の平均線寸法を有するナノ粒子である、請求項 1 の粒子。

40

【請求項 16】

該リチウム合金化粒子が、5 ~ 500 nm の平均線寸法を有するナノ粒子である、請求項 1 の粒子。

【請求項 17】

該リチウム合金化粒子が、5 ~ 50 nm の平均線寸法を有するナノ粒子である、請求項 1 の粒子。

【請求項 18】

該リチウム合金化粒子が、5 ~ 20 nm の平均線寸法を有するナノ粒子である、請求項 1 の粒子。

【請求項 19】

50

該膨張調節孔が、 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の平均線寸法を有する、請求項 15 の粒子。

【請求項 20】

該膨張調節孔が、 $10\text{ nm} \sim 2.5\text{ }\mu\text{ m}$ の平均線寸法を有する、請求項 16 の粒子。

【請求項 21】

該膨張調節孔が、 $10 \sim 250\text{ nm}$ の平均線寸法を有する、請求項 17 の粒子。

【請求項 22】

該膨張調節孔が、 $10 \sim 100\text{ nm}$ の平均線寸法を有する、請求項 18 の粒子。

【請求項 23】

電極マトリックス中で、共に結合された複数の該複合粒子をさらに含む、請求項 1 の粒子。

10

【請求項 24】

該複数の複合粒子が、カプセル化、絡み合い、化学的結合およびそれらの組み合わせからなる群から選択される方法を使用して、該電極マトリックス中で共に結合されている、請求項 23 の粒子。

【請求項 25】

該リチウム合金化粒子が、カプセル化、絡み合い、化学的結合およびそれらの組み合わせからなる群から選択される方法を使用して、該膨張調節孔中に結合されている、請求項 1 の粒子。

【請求項 26】

該膨張調節孔の平均線寸法が、該未リチオ化リチウム合金化粒子の平均線寸法の $2 \sim 5$ 倍である、請求項 2 の粒子。

20

【請求項 27】

該膨張調節孔の平均線寸法が、該未リチオ化リチウム合金化粒子の平均線寸法の $2 \sim 4$ 倍である、請求項 2 の粒子。

【請求項 28】

該膨張調節孔の平均線寸法が、該未リチオ化リチウム合金化粒子の平均線寸法の $2 \sim 3$ 倍である、請求項 2 の粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

関連出願

本出願は、2006年8月9日出願の米国特許出願 11 / 463,394 号明細書の優先権を主張し、参照により本明細書中に取り込む。

本発明は、リチウムイオン電池、特にリチウムイオン電池用高性能アノード材料に関する。

【背景技術】

【0002】

体積および質量への制約が存在し続けるにも関わらず、電池のためのエネルギーへの要求は、絶えず増加している。さらに、安全で、低コストかつ環境的にやさしい材料への要求は増加している。これらの要求および電池の仕様を、従来のリチウムイオン電池の化学を使用してかなえることはできない。リチウムイオン電池は、長い間最適化され、そして安定なエネルギーを示してきたが、これらの系は、電池の活性材料の構造に可逆的に挿入され、そして除去できるリチウムの量によって制約される。

40

【0003】

より高性能、安全性、低コストのかつ環境にやさしい材料への要求は、新規な電池材料の開発を通してのみ達成できる。研究者らは、炭素系アノードをスズと交換することを提案した。電池の充電の間、スズ合金はリチウムを有する。リチウムスズ合金は、 993 mAh/g の容量に等しい濃度である、スズ原子当たり 4.4 リチウム原子の最大の濃度を形成する。従来の炭素系アノードは、 372 mAh/g の理論容量を有する。したがって、従来の炭素系アノード電池を、スズ系アノード電池と交換することは、より高エネルギー

50

ー容量となることができるであろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

スズ系アノードの使用に関して、2つの主な問題があることを研究が示した。第1は、貧弱なサイクル寿命であり、そして第2は、貧弱なスズの利用である。貧弱なサイクル寿命は、充放電サイクル数の関数としての電池エネルギーの貧弱な保持と規定される。研究者らは、これらの問題を解決するために2つのアプローチを取った。第1は、スズと、少なくとも1種の他の金属との金属間化合物の形成によって、そして第2は、活性材料のアノード複合物への非電気化学的な追加によってである。しかし、先の研究は、リチウムスズ電池の貧弱な性能の基本的な原因に対処し損ねており、それらは、1)充電で、リチウムとスズとの合金化から生じるスズリチウム粒子の大きな体積膨張；および2)上記の体積膨張の間のスズ凝集体の破壊である。体積膨張は、続くサイクル間のマトリックスからのスズ粒子の分離となり、そしてスズ凝集体の破壊は、暴露された新たな表面範囲を有する微粒子となる。この新たな表面範囲は、マトリックスと接触しておらず、従ってマトリックスからのスズ粒子の分離のように、電池容量の低下となる。したがって、十分なサイクル寿命およびスズの適切な利用を示すリチウムスズ電池へのニーズがある。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

多孔質担持マトリックスの中に含まれるリチウム合金化粒子を有するアノード材料が提供される。リチウム合金化粒子は、好ましくはナノ粒子である。多孔質担持マトリックスは、好ましくは気孔経路によって与えられた5~80%の気孔率、およびその中に少なくとも1種のリチウム合金化粒子を含む膨張調節孔を有する。さらに好ましくは、担持マトリックスは、10~50%の気孔率を有する。

20

【0006】

リチウム合金化粒子は、好ましくは、5~500nmの平均線寸法を有し、そしてさらに好ましくは、5~50nmの平均線寸法を有する。膨張調節孔は、好ましくは、10nm~2.5μmの平均線寸法を有し、そしてさらに好ましくは、10~250nmの平均線寸法を有する。このように、膨張調節孔は、粒子がリチウムで合金化され、そして膨張する場合に、リチウム合金化粒子の膨張に適合する。

30

【0007】

多孔質担持マトリックスは、好ましくは、導電性であり、そして有機ポリマー、無機セラミックまたは有機ポリマーと無機セラミックとのハイブリッド混合物でできている。有機ポリマー担持マトリックスは、ロッドコイル型ポリマー、高分岐ポリマーまたはそれらの組み合わせでできていることができる。無機セラミック担持マトリックスは、IⅤ~Ⅵ族の遷移金属化合物でできていることができ、この化合物は、窒化物、炭化物、酸化物またはそれらの組み合わせである。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、放出された状態におけるリチウムイオン電池用高性能アノード材料の略図を示し；

40

【図2】図2は、充電された状態におけるリチウムイオン電池用高性能アノード材料の略図を示し；

【図3】図3は、孔がポリマーの内側および外側に配置されていることを示す多孔質ポリマーのSEM画像を示し；そして、

【図4】図4は、他のものに対する、Sn/PANIの構造的な利点を示すSnアノード容量の比較を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明によって、充電された状態の高性能アノード材料100は、1つまたは2つ以上

50

の膨張調節孔 140 の中に含まれる 1 種または 2 種以上のリチウム合金化粒子 110 からなり、この粒子および孔は、そこに含まれる気孔経路 130 を有する担持マトリックス 120 に囲まれている (図 1)。好ましくは、リチウム合金化粒子 110 は、また当業者にナノ粒子として公知のナノサイズの粒子である。この発明の目的のために、ナノサイズ粒子またはナノ粒子は、ナノメートル (nm) で測定される直径、および少なくとも 1 つの 999 nm 以下の直径寸法を有する極微の粒子である。リチウム合金化粒子 110 は、具体的には、スズ、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、アルミニウム、スズ合金およびケイ素合金を含む、リチウムと合金化する任意の金属または合金であることができる。具体的に説明する目的のみであるが、スズ合金は、スズの多成分の (二成分、三成分、等) 合金系を含み、そしてケイ素合金は、ケイ素の多成分の (二成分、三成分、等) 合金系を含む。

10

【0010】

膨張調節孔 140 中に含まれる少なくとも 1 つのリチウム合金化粒子 110、そこに含まれる気孔経路 130 を有する担持マトリックス 120 によって囲まれる、粒子および孔は、複合粒子 180 と呼ばれる。図 1 に示されたリチウム合金化粒子 110 は、代表的な球状粒子であるが、別の方法では、高い性能アノード材料 100 は、具体的には、回転楕円体および多面体を含む、任意の非球状または多面体形状のリチウム合金化粒子 110 からなることができる。膨張調節孔 140 はまた、球状である必要はない。さらに、図 1 に示されたリチウム合金化粒子 110 は、非リチオ化粒子を表す。また未リチオ化粒子として公知の、非リチオ化粒子は、本発明では、まだリチウムで合金化されていないリチウム合金化粒子 110 と定義する。理論に拘束されないが、本発明者らは、リチウムによる合金化で、リチウム合金化粒子 110 が、未リチオ化状態のそれらのサイズの 2 ~ 5 倍に膨張すると考える。

20

【0011】

球状リチウム合金化粒子 110 の体積膨張は、粒子の半径の 3 乗に比例する。従ってナノサイズの 1 次リチウム合金化粒子 110 は、全体の体積膨張を最小化する。本発明の目的のために、'1 次粒子' の用語は、個々のナノサイズのリチウム合金化粒子 110 をいう。さらに、2 次リチウム合金化粒子 (図示されていない) は、担持マトリックス 120 中に取り囲まれ、そして膨張調節孔 140 中に含まれることができ、'2 次粒子' は、1 次粒子 110 の凝集体をいう。従って、リチウム合金化粒子 110 は、1 次リチウム合金化粒子 110 および / または 2 次リチウム合金化粒子を含むことができる。

30

【0012】

リチウム合金化粒子 110 は、担持マトリックス 120 中でナノ分散している。複合粒子 180 は、好ましくは、1 ~ 999 nm の平均線寸法を有するリチウム合金化粒子 110、および 2 nm ~ 5 マイクロメートル (μm) の平均線寸法を有する膨張調節孔 140 を有する。発明の目的のために、'平均線寸法' の用語は、各それぞれの方向における粒子または孔の 3 次元を表す 3 つの直交軸、例えば、X、Y および Z 軸での平均をいう。さらに好ましくは、複合粒子 180 は、5 ~ 500 nm の平均線寸法を有するリチウム合金化粒子 110、および 10 nm ~ 2.5 μm の平均線寸法を有する膨張調節孔 140 を有する。またさらに好ましくは、リチウム合金化粒子 110 は、5 ~ 50 nm の平均線寸法を有し、そして 10 ~ 250 nm の平均線寸法を有する膨張調節孔 140 を有する。そしてまたさらに好ましくは、リチウム合金化粒子 110 は、5 ~ 20 nm の平均線寸法を有し、そして膨張調節孔 140 は、10 ~ 100 nm の平均線寸法を有する。

40

【0013】

膨張調節孔 140 の平均線寸法は、好ましくは、リチウム合金化粒子 110 の平均線寸法の 2 ~ 5 倍である。さらに好ましくは、膨張調節孔 140 の平均線寸法は、好ましくはリチウム合金化粒子 110 の平均線寸法の 2 ~ 4 倍である。最も好ましくは、膨張調節孔 140 の平均線寸法は、好ましくはリチウム合金化粒子 110 の平均線寸法の 2 ~ 3 倍である。

【0014】

50

マトリックス 120 中の気孔経路 130 は、リチウムイオンの拡散が、気孔経路を通ることを可能にする。リチウム合金化粒子 110 が、リチウムと合金化して、またリチオ化された粒子 (図 2) として公知の、リチウムで合金化された粒子 112 を生成する場合に、膨張調節孔 140 は、変化の間にリチウム合金化粒子 110 の体積膨張に適合する。さらに、そこに含まれる気孔経路 130 を有する担持マトリックス 120 は、ある程度の電子伝導度を有し、そして変化の間にリチウム合金化粒子の比較的少量の体積膨張 110 に適合できる。

【0015】

本発明の複合粒子 180 を使用した電池の充電では、リチウムは、リチオ化された粒子 112 (図 2) から脱合金化し、それによってそこに含まれるリチウム合金化粒子 110 を有するその粒子 180 を生じる (図 1)。これまで記載した本発明は、膨張調節孔 140 中に含まれるリチウム合金化粒子 110 を用いて、最初に製造された複合粒子 180 を具体的に示す (図 1) が、複合粒子 180 は、この孔 140 中に含まれるリチオ化された粒子 112 を用いて、最初に製造できる (図 2)。さらに、未リチオ化リチウム合金化粒子 110 および / またはリチオ化されたリチウム合金化粒子 112 は、カプセル化、絡み合い、化学的結合およびそれらいずれかの組み合わせによって担持マトリックス 120 中に結合できる。

【0016】

本発明の第 1 の態様により、担持マトリックス 120 は、セラミック、例えば、炭化バナジウムである。セラミックでできた担持マトリックス 120 は、好ましくは、そこに含まれる気孔経路 130 および膨張調節孔 140 によって与えられる 5 ~ 80 % のポイド空間を有し、非常に多孔質である。さらに好ましくは、ポイド空間は、10 ~ 50 % である。セラミックでできたマトリックス 120 の剛性および電子伝導度は、工程パラメーターおよび / またはマトリックスの化学的組成を変えることによって調整される。さらに、電子伝導度、イオン伝導度、電気化学的安定性および熱安定性は、工程パラメーターおよび / またはマトリックスの化学的組成を変えることによって調整される。セラミックでできた担持マトリックス 120 は、IV ~ VI の少なくとも 1 つの族の遷移金属化合物からなる。この化合物は、窒化物、炭化物、酸化物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0017】

本発明の第 2 の態様では、複合粒子 180 の担持マトリックス 120 は、ポリマーである。ポリマー構造は、好ましくは非常に多孔質であり、そこに含まれる気孔経路 130 および膨張調節孔 140 によって与えられる 50 % 超のポイド空間を有し、そして粒子 110 および / または粒子 112 と、有害な、化学的または電気的反応をしない。セラミックでできたマトリックス 120 と同様に、ポリマーでできたマトリックス 120 の孔 140 は、リチウムで合金化され、そして脱合金化される場合、それぞれ、リチウム合金化粒子の膨張および収縮に適合する。さらに、気孔経路 130 は、電解質中のリチウムイオンを自由に貫通させることを可能にし、そしてマトリックス 120 と組み合わせさせて、リチウムで合金化されたリチウム合金化粒子 110 の比較的少量の膨張合金化に適合できる。

【0018】

マトリックス 120 は、伝導度または性能向上剤、非電気活性膨張緩衝要素、電気活性膨張緩衝要素、結合要素、接着促進剤およびそれらいずれかの組み合わせを含むことができる。例えば、ポリマーでできたマトリックス 120 が、電子伝導性でない場合、具体的には、炭素系材料、金属、合金、金属窒化物、金属炭化物、合金窒化物、合金炭化物およびそれらの組み合わせを含む、電気活性要素を加えることができる。そして、ポリマーでできたマトリックス 120 がイオン伝導性でない場合、リチウムイオン伝導性ポリマーの追加を行える。非電気活性および / または電気活性膨張緩衝要素は、リチウムで合金化され、そして脱合金化された場合に、それぞれ、リチウム合金化粒子 110 の膨張および収縮を緩衝し、またはその膨張および収縮に適合するマトリックス 120 の能力を高めるために加えることができる。ポリマーでできたマトリックス 120 は、具体的にはポリビニ

10

20

30

40

50

リデンジフルオライド、ビニリデンジフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンコポリマー；EPDM；およびSBR：CMCを含む、結合要素および接着促進剤を含むことができる。ポリマーでできたマトリックス120はまた、ロッドコイル型ポリマー、高分岐ポリマー、UV架橋ポリマー、熱架橋ポリマーおよびそれらの組み合わせの形態を取ることができる。

【0019】

最初の処理で、マトリックス120中へのナノサイズのリチウム合金化粒子110の取り込みへの代わりとして、具体的には、 SnCl_2 を含む、リチウム合金化ハロゲン化合物を、マトリックス120中に取り込むことができ、そして続いて比較的低温、例えば、室温で元素の粒子に還元される。この方法を使用したリチウム合金化粒子110の生産で、5～100nmの平均線寸法を有するリチウム合金化粒子110を得ることができる。さらに、リチウム合金化粒子は、単一のまたは多段階ステップの手順を使用する任意の物理的、化学的または物理化学的方法によって、マトリックス120中に取り込むことができる。物理的方法は、ボールミル粉碎または他の物理的混合技術からなることができる。化学的方法は、制御された温度プログラム、制御された雰囲気およびそれらの組み合わせ下化学反応からなることができる。物理化学的方法は、化学気相堆積(CVD)法からなることができる。代替では、化学的、物理的および物理化学的方法の組み合わせを使用できる。さらに、マトリックス120は、独立して、粒子110もしくは粒子112を用いて生成、または*in situ*で、粒子110または粒子112を用いて合成できる。

【0020】

高性能アノード材料100から電極を与えるために、複数の複合粒子180を、当業者に公知の方法および工程を使用して、電極マトリックス中で共に結合させる。具体的に説明する目的のみであるが、複合粒子180は、電極マトリックス中で絡み合って、電極マトリックスと化学的に結合して、およびそれらいずれかの組み合わせで電極マトリックス中に封入できる。このように本発明の高性能アノード材料100は、改善された再充電可能なリチウム電池を与える。図に示されておらず、また本発明中に記載されていないが、上記の高性能アノード材料を使用する電池は、塩および/または溶媒等の電解質を使用でき、または使用しなくともよい。

【0021】

具体的に説明する目的のみであるが、本発明の形成および性能に関して2つの例を提供する。

【実施例】

【0022】

例1：

UVポリマーのための典型的な合成手順は、1gのPC1000、0.5gのPC2003、0.2gデカヒドロナフタレン(ポロゲン)、2gのニトロメタン(溶媒)、および0.02g光開始剤を、長い石英ビーカーに充填し、そして遮光して30分間激しく機械的に攪拌することを含む。この混合物を、次にVCX750Vibra-cell ultrasonicatorを使用して、20分間、超音波にかけた。攪拌を続けて、混合物を、UVボックス中で、UVランプから10cmの距離に置き、UV照射を1～10分間続けた。固体含有物を、次にろ過し、そして脱イオン水を使用して洗浄した。最終的に、UVポリマーを真空化の80のオープンで24時間乾燥した。UVポリマーの内側および外側に孔を示す生成した構造を、図3に示す。

【0023】

例2：

Sn/ポリマーマトリックス材料の最適化されていない設定に対するSnのナノ粒子の比較を図4に示す。この図に示されるように、Sn/ポリマーマトリックス材料の最適化されていない設定は、良好なサイクル安定性を示す。テストしたSn/PANI複合組成物は、1：1(wt)であり、そして電極の組成は、Sn/PANI：炭素(電子伝導性添加物)：SBR/CMC(6：4)(バインダー)=8：1：1(wt)であった。

Sn/ポリマーマトリックス材料の最適化は、： 1) 良好なサイクル寿命を保ちながら、容量を改善させるために、ポリマー：Snの比を改善すること；および 2) 均一の細孔径等を得ることを目的として合成条件を最適化すること、を含むことができるであろう。

【 0 0 2 4 】

本発明は、上記の具体的に説明された実施例に制約されない。この実施例は、発明の範囲の限界として意図されない。本明細書中に記載された方法、装置、組成物およびその同類のものは、例示的であり、そして本発明の範囲の限界として意図されない。そこでの変更および他の使用が、当業者になされるであろう。本発明の範囲は、請求の範囲によって規定される。

【 図 1 】

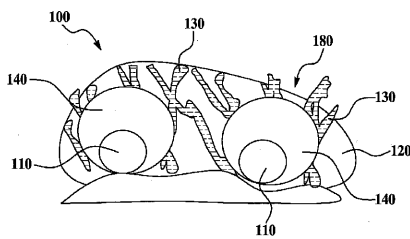


Figure 1

【 図 2 】

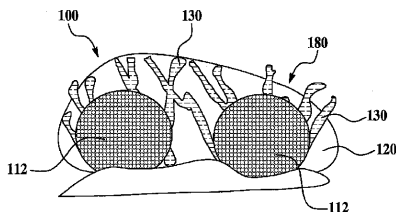


Figure 2

【 図 3 】

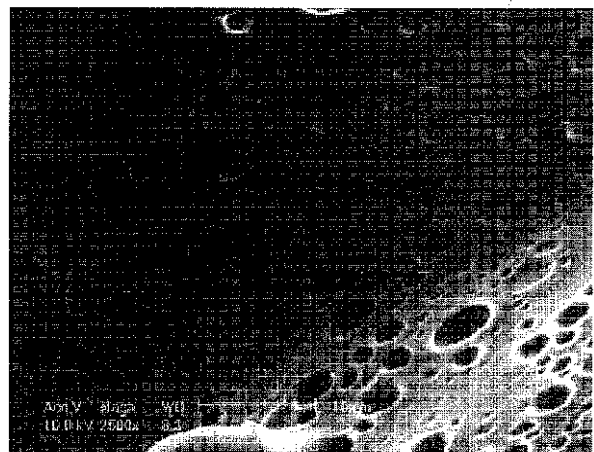


Figure 3

【 図 4 】

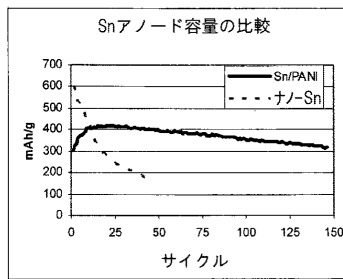


Figure 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US07/75591										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 10/26(2006.01) USPC: 429/231.8, 231.95 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/ 231.8, 231.95 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 3,925,098 A (SAUNDERS et al) 9 December 1975 (09.12.1975). column 3, lines 30-50.</td> <td>1-28</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 3,925,098 A (SAUNDERS et al) 9 December 1975 (09.12.1975). column 3, lines 30-50.	1-28				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 3,925,098 A (SAUNDERS et al) 9 December 1975 (09.12.1975). column 3, lines 30-50.	1-28										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 03 December 2008 (03.12.2008)		Date of mailing of the international search report 14 OCT 2008										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Monique M. Wills Telephone No. 703-308-0661										

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02 (2006.01) H 0 1 M 4/02 1 0 5

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

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 チャン, ブ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5, アン アーバー, サウス ナイツブリッジ サークル 2 7 8 6

(72)発明者 マ, チュンチン

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5, アン アーバー, アローウッド トレイル 2 7 4 7

(72)発明者 マニ, スレシュ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5, アン アーバー, ジョージタウン ブールバード 2 7 5 1

(72)発明者 リチャード, モニク

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 3, アン アーバー, ノース ベイ ドライブ 1 3 2 6

(72)発明者 横石 正次

静岡県裾野市御宿 1 2 0 0

(72)発明者 グロムスキ, ブライアン

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 9 7, イプシランティ, ミッドベール 2 1 2 5

(72)発明者 ワン, リヤ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5, アン アーバー, ヒルウェイ コート 4 8 2 2

(72)発明者 イン, シ - チー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 3, アン アーバー, ブレッケンリッジ ドライブ 2 5 6 0

(72)発明者 スタム, キンパー エル.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 3, アン アーバー, エイトス ストリート 3 2 1 # 1

(72)発明者 シルコウスキ, クリス

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 5 2, リボニア, セブン マイル 3 0 5 3 7

(72)発明者 ミラー, ジョン

アメリカ合衆国, オレゴン 9 7 4 0 5, ユージーン, マルボロ アベニュー 9 1

(72)発明者 リ, ウェン

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 8 8, イプシランティ, エー 7 1 3, レークショア ブールバード 2 5 0 0

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 CB11 CB12 DA10 DA11 DA12 DA13 EA01

EA02 EA08 EA12 EA14 EA23 FA13 FA15 FA17 HA03