

(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2018-527702

(P2018-527702A)

(43) 公表日 平成30年9月20日 (2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/134 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/134	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/052	5 H O 3 2
<b>HO 1 M 4/1395 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/1395	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 4/525 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/525	
<b>HO 1 M 4/505 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/505	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-504159 (P2018-504159)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月16日 (2018.2.16)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/043291		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02017/019436		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/197, 203		ム センター
(32) 優先日	平成27年7月27日 (2015.7.27)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛修飾リチウム金属電極

## (57) 【要約】

黒鉛修飾表面を含むリチウム金属電極、及び電極を作製する方法が提供される。電気化学デバイス構成要素は、第1主面を有するリチウム金属電極と、リチウム金属電極の第1主面上に配置された表面層とを含む。表面層は、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有する。表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有し、表面層は、リチウム金属電極と接触した第1の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層の第2の側では電解質環境と化学的に親和性を有する。

【選択図】 図1

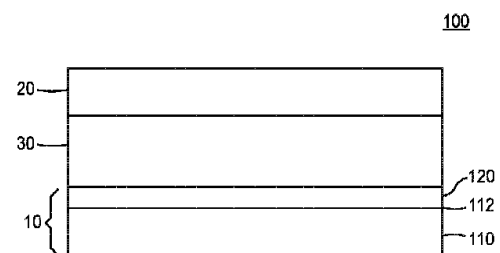


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 主面を有するリチウム金属電極と、

前記リチウム金属電極の前記第 1 主面上に配置された表面層であって、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有する、表面層と、を備え、

前記表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有し、

前記表面層は、前記リチウム金属電極と接触した第 1 の側では前記リチウム金属と化学的に親和性を有し、前記表面層は前記表面層の第 2 の側では電解質環境と化学的に親和性を有する、電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 2】

10

前記表面層の前記組成物が 70 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 (Li - GIC) を含む、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 3】

前記表面層の前記組成物が 90 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 (Li - GIC) を含む、請求項 2 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 4】

前記表面層の前記組成物が 1 以上の充填材を更に含む、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 5】

前記表面層が室温において  $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^2 / \text{mol} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^2 / \text{mol}$  の範囲内のリチウムイオン伝導率を有する、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

20

## 【請求項 6】

前記表面層が室温において  $1 \times 10^3 \text{ S / cm} \sim 5 \times 10^4 \text{ S / cm}$  の範囲内の電気伝導率を有する、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 7】

前記表面層が前記電解質環境の 1 以上の電解質に実質的に不溶性である、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 8】

前記表面層が約 10 nm ~ 約 50 ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

30

## 【請求項 9】

前記リチウム金属の前記第 1 主面が、その上に前記リチウム金属と前記表面層との間の自然酸化物層を有する、清浄化されたリチウム金属表面である、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 10】

前記リチウム金属電極が負極である、請求項 1 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 11】

正極を更に備える、請求項 10 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 12】

40

前記正極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、及び元素硫黄又は酸素のうちの 1 以上を含む、請求項 11 に記載の電気化学デバイス構成要素。

## 【請求項 13】

電気化学デバイス構成要素を作製する方法であって、

第 1 主面を有するリチウム金属電極を提供することと、

前記リチウム金属電極の前記第 1 主面を処理して表面層を形成することであって、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有し、かつ、電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する表面層を形成することと、を含み、

前記表面層は、前記リチウム金属電極と接触した第 1 の側では前記リチウム金属と化学

50

的に親和性を有し、前記表面層は前記第 1 の側と反対側の第 2 の側では電解質環境と化学的に親和性を有する、方法。

【請求項 1 4】

前記リチウム金属電極の前記第 1 主面を処理することが、黒鉛コーティングを前記第 1 主面上に適用することを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記黒鉛コーティングを適用することが、黒鉛粉末又は薄片を前記リチウム金属電極の前記第 1 主面上に刷毛塗りすることを含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記黒鉛コーティングを適用することが、黒鉛組成物を前記リチウム金属電極の前記第 1 主面上にバフ加工することを含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記黒鉛コーティングが 7 0 w t % 以上の黒鉛を含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記黒鉛コーティングが 1 以上の充填材を更に含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記黒鉛コーティングが約 1 0 n m ~ 約 5 0 ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 1 主面を処理する前に、前記リチウム金属の前記第 1 主面を清浄化してその上の保護層を除去することを更に含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

[ 技術分野 ]

本開示は、リチウム電池のための黒鉛修飾表面を含むリチウム金属電極、及びその作製方法に関する。

【0 0 0 2】

[ 背景 ]

電池電極を作製し、及び / 又は電池電極に有用な材料を堆積させるために、種々の方法が使用されている。例えば、方法は、米国特許第 5 , 7 2 0 , 7 8 0 号 ( L i u ら ) 、同第 6 , 5 8 9 , 2 9 9 号 ( M i s s l i n g ら ) 、同第 6 , 9 3 9 , 3 8 3 号 ( E a s t i n ら ) 、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 5 5 5 6 9 号 ( D i v i g a l p i t i y a ら ) 、及び特開第 2 0 0 9 - 2 5 2 6 2 9 号 ( T o s h i y a ら ) に記載されている。

【0 0 0 3】

[ 概要 ]

簡潔に言えば、一態様では、本開示は、第 1 主面を有するリチウム金属電極と、リチウム金属電極の第 1 主面上に配置された表面層とを含む電気化学デバイス構成要素を記載する。表面層は、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有する。表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する。表面層は、リチウム金属電極と接触した第 1 の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層の第 2 の側では電解質環境と化学的に親和性を有する。

【0 0 0 4】

別の態様では、本開示は、電気化学デバイス構成要素を作製する方法を記載する。本方法は、第 1 主面を有するリチウム金属電極を提供することと、リチウム金属電極の第 1 主面を処理して表面層を形成することとを含む。表面層は、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有する。表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する。表面層は、リチウム金属電極と接触した第 1 の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層の第 2 の側では電解質環境と化学的に親和性を有する。

【0 0 0 5】

10

20

30

40

50

本開示の例示的实施形態では、様々な予期せぬ結果及び利点を得られる。本開示の例示的な諸実施形態の1つのこのような利点は、表面層が黒鉛コーティングとリチウム金属電極との反応によって形成され、表面層とリチウム金属電極との間の界面が、優れた電氣的、電気化学的、及び機械的特性を呈する、コヒーレントな実質的にピンホールのない界面となることができることである。

#### 【0006】

本開示の例示的实施形態の様々な態様及び利点が要約された。上記の「概要」は、それらの本開示の特定の例示的な実施形態の、図示される各実施形態又は全ての実装を説明することを意図するものではない。以下の図面及び「詳細な説明」は、本明細書に開示される原理を使用する特定の好ましい実施形態を、より詳細に例示するものである。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0007】

以下の本開示の様々な実施形態に関する詳細な説明を添付の図面と併せて考慮することで、本開示をより完全に理解できる。

【図1】一実施形態に係る、表面層を有するリチウム金属電極を含む電気化学デバイス構成要素の概略側面図である。

【図2】一実施形態に係る、リチウム金属電極上に黒鉛コーティングを適用した後に図1の表面層を形成するプロセスを示す図である。

【図3】実施例についての、サイクルの関数としての熱寄生エネルギー測定の結果である。

20

【図4】実施例についての、サイクルの関数としての電圧ヒステリシス測定の結果である。図面において、同様の参照符号は同様の要素を指示する。上記で特定された図面は、原寸に比例して描かれていない場合があり、本開示の様々な実施形態を説明しているが、「詳細な説明」で記述されるように、他の実施形態もまた想到される。いかなる場合でも、本開示は、限定を述べるのではなく、例示的实施形態の提示によって説明を行う。本開示の範囲及び趣旨に含まれる、数多くの他の変更及び実施形態が当業者によって考案可能であることを理解されたい。

#### 【0008】

#### [ 詳細な説明 ]

以下の定義された用語の用語集に関して、異なる定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において与えられていない限り、これらの定義が本出願全体のために適用されるものとする。

30

#### 【0009】

#### 用語集

明細書及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。以下のことを理解されたい。

#### 【0010】

本明細書において使用される用語「コヒーレント界面」は、リチウム金属電極と表面層との間の界面であって、金属電極表面とその上に配置された初期材料コーティングとの反応の結果、界面にわたってその微細構造が連続的になっている界面を指す。

40

#### 【0011】

用語「黒鉛」は、層状の平面構造を有する炭素の結晶形を指す。各層内において、炭素原子は約  $0.142\text{ nm}$  の離隔を有する蜂の巣格子状に配列されており、平面間の距離は約  $0.335\text{ nm}$  である。本明細書に記載されている黒鉛は、リチウム金属と反応し、リチウム金属イオンが黒鉛の層状構造内に挿入されたリチウム黒鉛層間化合物 (lithium graphite intercalation compound、 $\text{Li-GIC}$ ) を形成する能力を有する。

#### 【0012】

用語「リチウム金属」は、金属の形態のリチウム元素であり、これは室温においてそれと接触した黒鉛コーティングと反応し、リチウム黒鉛層間化合物 ( $\text{Li-GIC}$ ) を形成する能力を有する。

50

## 【 0 0 1 3 】

本明細書で使用するときに、「パフ加工」とは、対象表面（例えば、金属基材の主面）に垂直な圧力を、その対象表面に平行な平面での運動（例えば、回転運動、側方運動、それらの組み合わせ）とともに加える、任意の作業を指す。

## 【 0 0 1 4 】

特定の層に関する「隣接する」という用語は、2つの層が互いに隣り合い（即ち、隣接し）かつ直接接触しているか、又は、互いに連続してはいるが直接接触はしていない（即ち、層の間に介在する1以上の追加の層が存在する）位置において、別の層と結合しているか、又はそれに付着していることを意味する。

## 【 0 0 1 5 】

「～の上部の（atop）」、「～の上の（on）」、「～の上方の（over）」、「～を覆う（covering）」、「最上部の（uppermost）」、「下にある（underlying）」及び同様のものなどの向きに関する用語を、開示されるコーティングされた物品内の様々な要素の位置について使用することによって、水平に配置され、上向きの基材に対する要素の相対位置を指す。しかし、別途記載のない限り、基材又は物品が製造時又は製造後に空間内で任意の特定の向きを有するべきであることは意図していない。

## 【 0 0 1 6 】

本開示の物品の基材又はその他の要素に対する層の位置を記載するために「オーバーコートされた」という用語を使用することによって、層が基材又はその他の要素の上部にあることを指すが、必ずしも基材又はその他の要素のいずれかと連続しているわけではない。

## 【 0 0 1 7 】

他の層に対する層の位置を説明するために用語「～によって分離される」を使用することによって、層が2つの他の層の間に位置付けられていることを指すが、必ずしもどちらかの層と連続しているか、又はそれに隣接しているわけではない。

## 【 0 0 1 8 】

数値又は形状に関する用語「約」又は「おおよそ」は、その数値又は特性若しくは特徴の+/-5パーセントを意味するが、ちょうどその数値を明示的に含む。例えば、「約」1 Pa - s e cの粘度は0.95～1.05 Pa - s e cの粘度を指すが、ちょうど1 Pa - s e cの粘度をも明示的に含む。同様に、「実質的に正方形」である周は、各外側縁が任意の他の外側縁の長さの95%～105%の長さを有するが、各外側縁がちょうど同じ長さを有する幾何形状をも含む、4つの外側縁を有する幾何形状を記述することが意図される。

## 【 0 0 1 9 】

特性又は特徴に関する用語「実質的に」は、特性又は特徴が、その特性又は特徴の逆が呈されるのよりも大きな程度で呈されることを意味する。例えば、「実質的に」透明である基材は、それが透過させない（例えば、吸収及び反射する）放射線よりも多くの放射線（例えば、可視光）を透過させる基材を指す。それゆえ、基材の表面上に入射する可視光の50%よりも多くを透過させる基材は実質的に透明であるが、基材の表面上に入射する可視光の50%以下を透過させる基材は実質的に透明でない。

## 【 0 0 2 0 】

本明細書及び添付の実施形態において使用するときに、単数形「a」、「an」及び「the」は、内容による別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば「化合物（a compound）」を含有する微細繊維への言及は、2種以上の化合物の混合物を含む。本明細書及び添付の実施形態において使用するときに、用語「又は」は、その内容が特に明確に指示しない限り、一般的に「及び／又は」を包含する意味で用いられる。

## 【 0 0 2 1 】

本明細書で使用するときに、末端値による数値範囲の記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる（例えば1～5には1、1.5、2、2.75、3、3.8、4

10

20

30

40

50

、及び 5 が含まれる)。

【0022】

特に指示がない限り、本明細書及び実施形態で使用する量又は成分、特性の測定値などを表す全ての数は、全ての場合、「約」という用語によって修飾されていると理解するものとする。したがって、相反する指示がない限り、上記明細書及び添付の実施形態列挙の中で示す数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に依存して変わり得る。最低でも、特許請求される実施形態の範囲への均等論の適用を限定する試みとしてではなく、報告される有効桁の数に照らして、通常の上捨五入を適用することにより、各数値パラメータは少なくとも解釈されるべきである。

【0023】

リチウムイオン電気化学セルなどの、電気化学セルは負極及び正極を含み、リチウム(Li)イオンを、リチウムイオン伝導電解質を通して正極と負極との間で移動させることができる。Liイオン電池内においては、Li層間化合物を正極(カソード)材料として用いることができ、黒鉛を負極(アノード)材料として用いることができ、Liイオンをその層状構造内に挿入することができる。Li金属電池内においては、正極(カソード)は、例えば、Li層間化合物、硫黄、又は空気電極を含むことができ、負極(アノード)はリチウム(Li)金属である。Li金属は、高い比容量、低い密度、及び非常に大きな負の電気化学ポテンシャルなどの固有の特性を有し、これらは全て、再充電可能電池又は電気化学セルのための電極にとって有利である。リチウム金属電池を開発するための大きな課題は、例えば、繰り返される充電/放電プロセス(例えば、リチウムのめっき及びストリッピング)の間におけるLi樹枝状結晶の成長、並びに苔状のリチウム金属堆積物の発達をもたらす有機電解質との過剰な反応性を含む。これらの問題は、再充電可能電池又はセル内における樹枝状結晶による電氣的短絡、及び熱暴走をもたらし得る。

【0024】

本開示は、上述された課題を克服することができる黒鉛修飾表面を含むリチウム(Li)金属電極に基づく再充電可能電池又は電気化学セルを記載する。いくつかの実施形態では、電気化学デバイス構成要素が提供される。電気化学デバイス構成要素は、第1主面を有するリチウム金属電極を含むことができる。表面層がリチウム金属の第1主面上に配置されている。表面層は、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有することができる。表面層とリチウム金属との間の界面にわたる微細構造は連続的であることができる。これは、リチウム金属とその上の黒鉛コーティングとの反応の結果生じ得る。表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有することができる。加えて、表面層は、リチウム金属電極と接触した第1の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、第1の側と反対側の第2の側では電解質環境と化学的に親和性を有することができる。

【0025】

次に、本開示の様々な例示的实施形態について、具体的に図面を参照しながら説明する。本開示の例示的实施形態には、本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなしに、様々な修正及び変更を加え得る。したがって、本開示の実施形態を、以下に記載の例示的实施形態に限定すべきでなく、請求項に記載の限定及びそれらの任意の均等物により制約すべきことを理解すべきである。

【0026】

図1は、一実施形態に係る、電気化学デバイス構成要素100の概略側面図を示す。電気化学デバイス構成要素100は負極10及び正極20を含む。リチウム(Li)イオンは、繰り返される充電/放電プロセスの間にリチウムイオン伝導電解質30を通して正極10と負極20との間で移動させられ得る。いくつかの実施形態では、負極10と正極20との間に多孔質ポリマーセパレータ(図示されていない)などのセパレータを配置することができる。

【0027】

負極10は、第1主面112を有するリチウム(Li)金属電極110、及び主面112上に配置された表面層120を含む。表面層120は、黒鉛とリチウムとの化合物を含

10

20

30

40

50

む組成物を有する。いくつかの実施形態では、表面層 120 の組成物はリチウム黒鉛層間化合物 (Li-GIC) を含み、これはリチウム金属表面とその上に配置された黒鉛コーティングとの反応によって形成されることが可能である。Li-GIC は LiC<sub>6</sub> の近似組成物を有してもよい。Li-GIC 内において、黒鉛は層状構造を有し、リチウムイオンは黒鉛の層状構造内に挿入されている。表面層 120 とリチウム金属電極 110 との間の界面にわたる微細構造は連続的であることができ、界面における 2 つの側はリチウム-炭素化学結合などの界面化学結合によって接続される。リチウム金属電極 110 の側では、リチウム元素が金属の形態になっており、その一方で、表面層の側では、リチウムイオンが黒鉛の層状構造内に挿入されている。リチウム元素が、金属形態から、挿入された形態へ徐々に変化させられる界面領域が存在し得ることを理解されたい。界面領域は、例えば、数ナノメートル~数ミクロンの厚さを有し得る。

10

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、表面層 120 は、数ナノメートル~ミクロン、例えば、約 10 nm ~ 約 100 ミクロン、約 10 nm ~ 約 50 ミクロン、約 20 nm ~ 約 50 ミクロン、約 50 nm ~ 約 50 ミクロン、約 100 nm ~ 約 50 ミクロン、又は約 1 ミクロン ~ 約 50 ミクロンの範囲内の厚さを有し、実質的に一様であってもよい。いくつかの実施形態では、リチウム金属電極 110 の主面 112 はパターニングされていてもよく、表面層 120 は主面 112 の表面モルフォロジーに順応することができる。

#### 【0029】

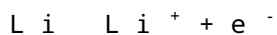
表面層 120 は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する。いくつかの実施形態では、表面層 120 は、例えば、室温において約  $1 \times 10^3$  ジーメンズ毎センチメートル (S/cm) ~ 約  $5 \times 10^4$  S/cm の範囲内の電気伝導率を有する。表面層 120 は、例えば、清浄化されたリチウム金属表面上の自然のままの不活性表面層によって生じる不良な一次電流分布に由来するリチウム金属表面上の高電流分布区域を低減又は解消することができる電気伝導層をリチウム金属表面上に作り出すことができる。いくつかの実施形態では、表面層 120 は、例えば、室温において約  $1 \times 10^{-5}$  S/cm<sup>2</sup>/mol ~ 約  $1 \times 10^{-3}$  S/cm<sup>2</sup>/mol の範囲内のリチウムイオン伝導率を有する。

20

#### 【0030】

表面層 112 を有するリチウム金属電極 110 をリチウム再充電可能電池のための負極 (アノード) として用いることによって、リチウム金属電極 110 は充電/放電の間に一次リチウムイオン源の役割を果たすことができる。リチウム金属電極 110 の反応は以下の式として表すことができる：

30



表面層 120 はリチウムイオン伝導性を有し、リチウムイオンは表面層 120 を通して電解質 30 とリチウム金属電極 110 の主面 112 との間で輸送され得る。加えて、表面層 120 がその上に配置されていることで、リチウム金属電極 110 の主面 112 は、リチウム金属電極 110 に対して腐食性を有し得る電解質環境 30 から分離されている。それゆえ、表面層 120 は、リチウム金属電極 110 のための保護を提供するためのバリア層の役割を果たすことができる。表面層 120 は、リチウム金属電極 120 と接触した第 1 の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層 120 は、表面層 120 の第 2 の側ではリチウムイオン伝導電解質 30 などの電解質環境と化学的に親和性を有する。

40

#### 【0031】

いくつかの実施形態では、表面層 120 を含む負極 20 は、黒鉛コーティングをリチウム金属電極の主面 112 上に適用することによって調製することができる。適用された黒鉛コーティングは、数ナノメートル~ミクロン、例えば、約 10 nm ~ 約 100 ミクロン、又は約 20 nm ~ 約 50 ミクロンの範囲内の、実質的に一様な厚さを有してもよい。いくつかの実施形態では、黒鉛コーティングは、有効量の乾燥した実質的に無溶媒の黒鉛粉末又は薄片を、清浄化されたリチウム金属表面上に刷毛塗りすることによって、清浄化されたリチウム金属表面に適用することができる。いくつかの実施形態では、リチウム金属電極の主面のコーティングは、有効量の乾燥した実質的に無溶媒の黒鉛組成物をリチウム

50

金属表面上にバフ加工することを含むことができる。例示的なバフ加工プロセスが米国特許出願公開第2014/0302397号(Bommelら)に記載されている。同出願は本明細書において参照により組み込まれている。黒鉛コーティングは、適用された黒鉛コーティングがリチウム金属と反応し、表面層120を形成することができる限り、任意の好適な方法によってリチウム金属電極の主面112上に適用することができることを理解されたい。

#### 【0032】

黒鉛コーティング組成物のバフ加工は、乾燥粒子を表面に適用するのに好適な、当該技術分野において既知の任意のバフ加工装置(例えば、パワーサンダ、パワーバッファ、オービタルサンダ、ランダムオービタルサンダ)を使用して、又は手動で(すなわち、手作業により)実施され得る。代表的なバフ加工装置は、対象表面に垂直な圧力を作用させるとともにその対象表面に対して平行な平面内で回転するように構成することができるモーター駆動式バフングアプリータ(例えば、ディスク、ホイール)を含み得る。バフングアプリータは、バフ加工操作の間に対象表面と接触するか、又は接触することを意図したバフ加工面を有し得る。いくつかの実施形態では、バフ加工面は、金属、ポリマー、ガラス、発泡材(例えば独立気泡型発泡材)、布地、紙、ゴム、又はこれらの組み合わせを含み得る。種々の実施形態では、バフ加工面は、少なくとも0.1HB、少なくとも1HB、少なくとも10HB、少なくとも100HB、又は更には少なくとも1000HBのブリネル硬度を有する材料から形成され得る。

10

#### 【0033】

いくつかの実施形態では、バフ加工面は、金属箔(例えば、アルミ箔)を含むか、ないしは別の仕方でそれに関連付けられている(例えば、取り付けられている)ことがある。即ち、提供される方法は、金属箔をバフ加工面として利用して黒鉛組成物をリチウム金属電極の主面上にバフ加工することを含み得る。

20

#### 【0034】

いくつかの実施形態では、バフングアプリータは、対象表面に対して平行なパターンで動くとともに、対象表面に垂直な回転軸を中心として回転するように構成することができる。パターンは、単純な軌道運動又はランダムな軌道運動を含み得る。バフングアプリータの回転は、毎分100周の高さ、毎分1,000周の高さ、又は更には毎分10,000周の高さで行うことができる。バフングアプリータは、対象表面と垂直な方向に、最小の0.1g/cm<sup>2</sup>、少なくとも1g/cm<sup>2</sup>、少なくとも10g/cm<sup>2</sup>、少なくとも20g/cm<sup>2</sup>、又は更には少なくとも30g/cm<sup>2</sup>の圧力で適用され得る。

30

#### 【0035】

例示的实施形態では、バフ加工の作業前、作業中、又は作業後に、コーティングの付着力が高められるような温度まで金属電極を加熱することにより、リチウム金属電極の主面への黒鉛コーティング組成物の付着を支援することができる。金属電極への熱入力の方法としては、オープン加熱、加熱ランプによる加熱(例えば、赤外線)、又は金属基材と接触する加熱プラテンが挙げられ得る。導電性基材への電流の直接印加も、所望の加熱効果を生じさせることができる。

40

#### 【0036】

初期に適用された黒鉛コーティングは初期の暗い色を有し得る。清浄化されたリチウム金属表面上に適用された後には、リチウム金属が主面112から黒鉛コーティング内へ固体状態で輸送され、リチウム黒鉛層間化合物(Li-GIC)の層を形成するため、暗い黒鉛コーティングは金色になり得る。Li-GICは、例えば、LiC<sub>6</sub>の近似組成物を有し得る。黒鉛コーティングと下にあるリチウム金属との反応は、例えば、室温において数分~数時間を要し得る。黒鉛構造を有しない他の炭素材料(例えば、非晶質炭素)は、リチウム金属と反応して本明細書に記載されているLi-GICを含む表面層を形成することができないことを理解されたい。

#### 【0037】

50



正極 20 は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、元素硫黄又は酸素等などの任意の好適な電極材料を含むことができる。いくつかの実施形態では、正極 20 は  $\text{Li}$  層間化合物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$  など）を含んでもよい。他の実施形態では、正極 20 は  $\text{Li}$  層間化合物を全く含まなくてもよい。電解質 30 は、リチウムイオンの移動を可能にする任意の好適な電解質を含むことができる。好適な電解質は、例えば、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、及び炭酸ジエチルなどの、有機溶媒中の、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  又は  $\text{LiClO}_4$  などの、リチウム塩類を含むことができる。

#### 【0038】

図 2 は、黒鉛コーティングをリチウム金属電極 110 の主面 112 上に適用した後に表面層 120 を形成するプロセスを示す。時間  $t_0$  において、黒鉛コーティングが主面 112 上に適用され、初期表面層 120 は黒鉛コーティングの層である。黒鉛コーティングは、例えば、黒鉛粉末又は薄片及び充填材の混合物であることができる。時間が  $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$ 、 $t_5$ ... と増大するにつれて、だんだん多くのリチウム金属イオンが拡散によって黒鉛コーティング内へ移動し、黒鉛の層状構造内に挿入され、例えば、 $\text{LiC}_6$  の近似組成物を有するリチウム黒鉛層間化合物 ( $\text{Li-GIC}$ ) を形成する。コヒーレントな実質的にピンホールのない界面  $\text{Li}/\text{Li-GIC}$  が表面層 120 とリチウム金属電極 110 との間の主面 112 において形成され得る。界面におけるピンホールの密度は、例えば、100 個/ $\text{cm}^2$  未満、20 個/ $\text{cm}^2$  未満、10 個/ $\text{cm}^2$  未満、又は 5 個/ $\text{cm}^2$  未満になり得る。いくつかの実施形態では、表面 112 における界面  $\text{Li}/\text{Li-GIC}$  は、組成物に関して実質的に境目がはっきりした界面になり得る。即ち、界面領域はおおよそ数ナノメートル以下の厚さを有し得る。他の実施形態では、界面  $\text{Li}/\text{Li-GIC}$  は、リチウム金属から  $\text{Li-GIC}$  への組成物の段階的变化を有することができる。即ち、界面領域はおおよそ数ミクロン以上の厚さを有し得る。本明細書に記載されているコヒーレントな実質的にピンホールのない界面  $\text{Li}/\text{Li-GIC}$  は、リチウム金属とその上に配置された黒鉛との反応によって形成され、これは、接着剤又はその他の結合材料と混合されたリチウム黒鉛化合物の表面層を積層されたリチウム金属電極などの積層構造とは異なることを理解されたい。すでに形成されたリチウム黒鉛化合物の表面層をリチウム金属電極に積層することは、界面において、高密度のピンホール、空隙を生じさせ、かつ/又は不純物（例えば、接着剤若しくは結合材料）を取り込むことがあり、これはデバイスの性能に有害である。また、積層構造は低質の機械的、電氣的、及び電気化学的特性をも有し得る。

#### 【0039】

黒鉛は、様々な形状及び寸法を有する薄片又は粉末の形態で提供され得る。いくつかの実施形態では、黒鉛薄片又は粉末は、例えば、数ナノメートル～数十ミクロンの範囲内の寸法を有し得る。本開示において記載されている黒鉛材料は、リチウム挿入のためのその高い結晶化度及び層状構造のゆえに、非晶質炭素などの他の炭素材料と区別される。非晶質炭素は、室温においてリチウム金属電極と反応して本明細書に記載されている  $\text{Li-GIC}$  を形成することができないことを理解されたい。

#### 【0040】

いくつかの実施形態では、黒鉛コーティングは、その機械的特性を増大させるための黒鉛薄片又は粉末と混合された充填材を含んでもよい。充填材は、例えば、ポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVDF}$ )、スチレンブタジエンゴム ( $\text{SBR}$ )、カルボメトキシセルロースなどのポリマー充填材であってもよい。いくつかの実施形態では、黒鉛コーティングは、30 wt % 以下、20 wt % 以下、又は 10 wt % 以下の充填材を含み得る。いくつかの実施形態では、黒鉛コーティングは、0.1 wt % 以上、0.5 wt % 以上、又は 1 wt % 以下の充填材を含み得る。いくつかの実施形態では、黒鉛コーティングは、例えば、約 1 wt % ～約 30 wt % の充填材を含み得る。充填材を表面層 120 に添加し、その機械的特性を改善することができるが、表面層 120 とリチウム金属電極 110 とを接続するための主たる力は充填材又はその他の添加材に帰せられないことを理解されたい。その代

10

20

30

40

50

わりに、主たる結合力は、リチウム金属電極 110 上における  $\text{Li} - \text{GIC}$  の成長の間に形成される界面化学結合（例えば、リチウム - 炭素結合）である。

【0041】

リチウム金属電極 110 の主面 112 は、黒鉛コーティングを適用する前に清浄化することができる。いくつかの実施形態では、リチウム金属電極 110 に、例えば、窒化リチウム層などの保護層を設けることができ、保護層は、黒鉛コーティングを適用する前に、例えば、機械研磨によって除去することができる。いくつかの実施形態では、清浄化プロセスは、乾燥した空気環境内で実施することができる。リチウム金属電極 110 の主面 112 は清浄化後に自然酸化物の層を含む場合がある。いくつかの実施形態では、リチウム金属電極 110 の主面 112 は自然酸化物の層を有しない場合があり、形成された界面  $\text{Li} / \text{Li} - \text{GIC}$  は顕著な量の酸素を含まない場合がある（例えば、0.1 wt % 以下、0.05 wt % 以下、又は 0.01 wt % 以下）。

10

【0042】

本開示の例示的实施形態では、様々な予期せぬ結果及び利点を得られる。本開示の例示的な実施形態の 1 つのこのような利点は、表面層が、下にあるリチウム電極とのコヒーレントな実質的にピンホールのない界面を形成することである。この界面は、黒鉛コーティングと下にあるリチウム金属表面との反応の結果生じる。表面層は活性リチウム金属表面に対する保護を提供し、電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する層の機能を果たし、優れた電氣的、電気化学的、及び機械的特性を呈する。

20

【0043】

本開示の例示的な実施形態は、本開示の趣旨及び範囲を逸脱することなく、様々な修正及び変更を採ってもよい。したがって、本開示の実施形態は、以下に記述する例示的实施形態に限定されるべきでなく、請求項及びそれらの任意の均等物に定められた限定によって支配されるべきであることを理解されたい。

【0044】

例示的实施形態の列举

実施形態 1 ~ 12 及び 13 ~ 30 のうちの任意のものは組み合わせることができることを理解されたい。

【0045】

実施形態 1 は、

30

第 1 主面を有するリチウム金属電極と、

リチウム金属電極の第 1 主面上に配置された表面層であって、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有する、表面層と、を備え、表面層は電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有し、

表面層は、リチウム金属電極と接触した第 1 の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層は第 1 の側と反対側の第 2 の側では電解質環境と化学的に親和性を有する、電気化学デバイス構成要素である。

【0046】

実施形態 2 は、表面層の組成物が 70 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 ( $\text{Li} - \text{GIC}$ ) を含む、実施形態 1 に記載の電気化学デバイス構成要素である。

40

【0047】

実施形態 3 は、表面層の組成物が 90 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 ( $\text{Li} - \text{GIC}$ ) を含む、実施形態 2 に記載の電気化学デバイス構成要素である。

【0048】

実施形態 4 は、表面層の組成物が 1 以上の充填材を更に含む、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

【0049】

実施形態 5 は、表面層が室温において約  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  ~ 約  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の範囲内の電気伝導率を有する、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

50

## 【0050】

実施形態6は、表面層が室温において約 $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^2 / \text{mol}$ ～約 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^2 / \text{mol}$ の範囲内のリチウムイオン伝導率を有する、実施形態1～5のいずれか1つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

## 【0051】

実施形態7は、表面層が電解質環境の1以上の電解質に実質的に不溶性である、実施形態1～6のいずれか1つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

## 【0052】

実施形態8は、表面層が約10nm～約50ミクロンの範囲内の厚さを有する、実施形態1～7のいずれか1つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

10

## 【0053】

実施形態9は、リチウム金属の第1主面が、その上にリチウム金属と表面層との間の自然酸化物層を有する、清浄化されたリチウム金属表面である、実施形態1～8に記載の電気化学デバイス構成要素である。

## 【0054】

実施形態10は、リチウム金属電極が負極である、実施形態1～9のいずれか1つに記載の電気化学デバイス構成要素である。

## 【0055】

実施形態11は、正極を更に備える、実施形態10に記載の電気化学デバイス構成要素である。

20

## 【0056】

実施形態12は、正極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、及び元素硫黄又は酸素のうちの1以上を含む、実施形態11に記載の電気化学デバイス構成要素である。

## 【0057】

実施形態13は、電気化学デバイス構成要素を作製する方法であって、

第1主面を有するリチウム金属電極を提供することと、

リチウム金属電極の第1主面を処理して表面層を形成することであって、黒鉛とリチウムとの化合物を含む組成物を有し、かつ、電気伝導性及びリチウムイオン伝導性を有する表面層を形成することと、を含み、

30

表面層は、リチウム金属電極と接触した第1の側ではリチウム金属と化学的に親和性を有し、表面層は第1の側と反対側の第2の側では電解質環境と化学的に親和性を有する、方法である。

## 【0058】

実施形態14は、リチウム金属電極の第1主面を処理することが、黒鉛コーティングを第1主面上に適用することを含む、実施形態13に記載の方法である。

## 【0059】

実施形態15は、黒鉛コーティングを適用することが、黒鉛粉末又は薄片をリチウム金属電極の第1主面上に刷毛塗りすることを含む、実施形態14に記載の方法である。

## 【0060】

実施形態16は、黒鉛コーティングを適用することが、黒鉛組成物をリチウム金属電極の第1主面上にパフ加工することを含む、実施形態14に記載の方法である。

40

## 【0061】

実施形態17は、黒鉛コーティングが70wt%以上の黒鉛を含む、実施形態14～16のいずれか1つに記載の方法である。

## 【0062】

実施形態18は、黒鉛コーティングが1以上の充填材を更に含む、実施形態14～17のいずれか1つに記載の方法である。

## 【0063】

実施形態19は、黒鉛コーティングが約10nm～約50ミクロンの範囲内の厚さを有

50

する、実施形態 14 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0064】

実施形態 20 は、第 1 主面を処理する前に、リチウム金属の第 1 主面を清浄化してその上の保護層を除去することを更に含む、実施形態 13 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0065】

実施形態 21 は、第 1 主面を処理する前に、リチウム金属の第 1 主面を清浄化して自然酸化層を形成することを更に含む、実施形態 13 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0066】

実施形態 22 は、表面層の組成物が 70 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 (Li-GIC) を含む、実施形態 13 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0067】

実施形態 23 は、表面層の組成物が 90 wt % 以上のリチウム黒鉛層間化合物 (Li-GIC) を含む、実施形態 22 に記載の方法である。

【0068】

実施形態 24 は、表面層が室温において  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の範囲内の電気伝導率を有する、実施形態 13 ~ 23 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0069】

実施形態 25 は、表面層が室温において  $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^2/\text{mol} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^2/\text{mol}$  の範囲内のリチウムイオン伝導率を有する、実施形態 13 ~ 24 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0070】

実施形態 26 は、表面層がリチウム金属腐食性環境の 1 以上の電解質に実質的に不溶性である、実施形態 13 ~ 25 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0071】

実施形態 27 は、表面層が約 10 nm ~ 約 50 ミクロンの範囲内の厚さを有する、実施形態 13 ~ 26 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0072】

実施形態 28 は、リチウム金属電極が負極である、実施形態 13 ~ 27 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0073】

実施形態 29 は、正極を提供することを更に含む、実施形態 28 に記載の方法である。

【0074】

実施形態 30 は、正極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、及び元素硫黄又は酸素のうちの 1 以上を含む、実施形態 29 に記載の方法である。

【0075】

本開示の作用は、以下の詳細な実施例に関して更に説明されることになる。これらの実施例は、様々な具体的な好ましい実施形態及び技術を更に示すために提供される。しかしながら、本開示の範囲内にとどまりつつ多くの変形及び変更を施すことができるということは理解されるであろう。

【実施例】

【0076】

これらの実施例は単に例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲を過度に限定することを意図しない。本開示の広い範囲を記載する数値範囲及びパラメータは近似値であるが、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、いずれの数値も、それらの対応する試験測定値において見出される、標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に含む。少なくとも特許請求の範囲への均等論の適用を制限

10

20

30

40

50

しようとするものとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の桁数を踏まえて、通常の下捨五入を適用することによって、解釈されるべきである。

#### 【0077】

##### 材料の概要

特に指示のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分における全ての部、割合、比率などは、重量による。表1は、以下の実施例において使用された全材料に関する略称及び供給元を提供する。

#### 【表1】

表1

略称	説明	供給元
表面層	黒鉛薄片のコーティング	TIMCAL LTD., WESTLAKE, OH
アノード	リチウム金属箔	SIGMA-ALDRICH CO., ST. LOUIS, MO
カソード	$V_2O_5$	SIGMA-ALDRICH CO., ST. LOUIS, MO
電解質	EC DEC中1モルの $LiPF_6$	MERCK & CO., INC., KENILWORTH, NJ
セパレータ	多孔質ポリオレフィン	CELLGARD LLC., CONCORD, NC

10

#### 【0078】

##### 試験方法

本開示の実施例のうちのいくつかを評価する際には、以下の試験方法を用いた。

#### 【0079】

##### 等温熱流熱量計

等温熱流熱量測定は、電解質の反応性及び苔状の樹枝状リチウム堆積物の発達の直接研究を可能にしている。この技法は、リチウムのめっき及びストリッピング、並びにリチウムイオンセル内で発生する寄生電解質反応からの温度信号を特徴付けるために用いられている。これは、電解質の変化及び、リチウム金属電極の表面修飾の効果の直接観察を可能にした。熱流熱量計は、TA instruments (New Castle, DE) から、最大12個の熱量計を挿入することができるTAM III (Thermally Activated Module、熱活性化モジュール)として入手した。この作業全体を通じて用いた温度は40であった。TAM IIIは、摂氏数マイクロ度の精度で槽温度を制御する能力を有する。熱量計は、外径27.6 mm及び長さ60 mmを有するステンレス鋼試料缶を備える。試料缶は、試料を測定位置内へ上げたり下げたりすることができるリフタに取り付けられている。電気化学セルを試料缶内に挿入する。

20

30

#### 【0080】

##### リチウム金属電極上の表面層の組成物の実施例

下記のことは、本開示に係る様々な表面層の調製の実施例、及び比較例を示す。

#### 【0081】

##### 実施例1

リチウム対称セルを調製した。まず、ナイロンブラシを用いて金属リチウムをブラシ研磨し、窒化リチウム形成による変色を除去して明るい金属表面を得た。金属リチウムの2つの円形片、面積 $2\text{ cm}^2$ 、をリチウム金属箔から切り出した。次に、黒鉛粉末をLi表面上に刷毛塗りすることによって、電極に黒鉛をコーティングした。およそ30分後に、最初に黒色であった黒鉛表面層は金色になった。次に、2つの表面修飾Li電極を、2つのリチウム電極の間に配置された多孔質ポリオレフィンセパレータ (Cellgard 3501)を用いて2325コインセルに組み立てた。次に、セルに、体積比50:50の炭酸エチレン及び炭酸プロピレンのブレンド中の1M  $LiClO_4$ を100 uL充填した。次に、コインセルを等温熱流熱量計内に40で配置し、電流/電圧源に電気接続した。次に、対称セルを一定電流の条件下でサイクルさせた。これにより、各リチウム電極はリチウム金属をはぎ取られていき、その一方で、反対のリチウム電極はLi金属をめっきされていく。およそ7サイクル後に、新たな金属樹枝状結晶の形成、及びこれらの樹枝状結晶の電解質との反応のために、小さな熱ピーク (図3)が発達する。およそ12サイクル後に、熱ピークは減衰し、サイクルの継続はいかなる他の熱ピークも生み出さず、全

40

50

体的な熱エネルギーは非常に低い状態にとどまる。

【0082】

比較例 A

リチウム対称セルを実施例 1 と同様に調製した。ただし、黒鉛表面修飾を施さなかった。

【0083】

図 3 は、炭酸エチレン / 炭酸プロピレン混合物 ( 50 % v / v ) 中の 1 モルの  $\text{LiClO}_4$  中の実施例 1 及び比較例 A を等温熱流熱量計内で 40 でサイクルさせたことから得た結果を示す。両方のセルのための電流密度は  $0.15 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であり、堆積及びストリップング容量は  $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であった。図 3 は、可逆容量について正規化された寄生熱エネルギー ( ジュール /  $\text{mA h}$  可逆 ) を示す。黒鉛がコーティングされた実施例 1 は実質的により低い熱寄生エネルギーを有することが観察された。10 サイクル前後に位置する小さなピークは、表面リチウムめっきのいくつかの区域の形成を示唆し、比較例 A ( コーティングされていないセル ) と同様であるが、はるかにより低いエネルギーを有する。実施例 1 ( コーティングされたセル ) における小さなピークの発生は、この初期作業において用いた、どちらかと言えば粗雑な適用方法を前提とすると、リチウム表面の不完全なコーティングの結果であり得る。

10

【0084】

図 4 は、サイクル数の関数として、エネルギー ( ジュール /  $\text{mA h}$  ) として表された両方のセルの電圧ヒステリシスを示す。代替的に、図 2 は平均セル電圧として見ることができ、サイクル数の関数としてのセルインピーダンスを表現する。黒鉛をコーティングした電極は極めて低いヒステリシスを有し、それは安定した状態にとどまっていることに留意されたい。

20

【0085】

本明細書全体を通して、「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1 以上の実施形態」、又は「実施形態」への言及は、用語「実施形態」の前に、用語「例示的」が含まれているか否かに関わらず、その実施形態に関連して説明される特定の特徵、構造、材料、又は特性が、本開示の特定の例示的实施形態のうちの少なくとも 1 つの実施形態に含まれることを意味する。それゆえ、本明細書全体を通して、様々な箇所での「1 以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」、又は「実施形態では」などの語句の出現は、必ずしも、本開示の特定の例示的实施形態のうちの、同じ実施形態に言及するものではない。更に、特定の特徵、構造、材料、又は特性は、1 以上の実施形態において任意の好適な仕方では組み合わせられてもよい。

30

【0086】

本明細書では、特定の例示的实施形態が詳細に説明されてきたが、当業者には、上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び同等物を容易に想起することができる点が、理解されるであろう。したがって、本開示は、本明細書で上記された例示的实施形態に、過度に限定されるものではないことを理解されたい。特に、本明細書で使用する時、末端値による数値範囲の記述は、その範囲内に包含されるあらゆる数値を含む ( 例えば、1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び 5 を含む ) ことが意図される。更には、本明細書で使用する全ての数は、用語「約」によって修飾されるものと想定される。

40

【0087】

更には、本明細書で参照される全ての刊行物及び特許は、個々の刊行物又は特許を参照により組み込むと詳細かつ個別に指示されている場合と同じ程度で、それらの全容が参照により組み込まれる。様々な例示的实施形態が説明されてきた。これらの実施形態及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に含まれるものである。

【 図 1 】

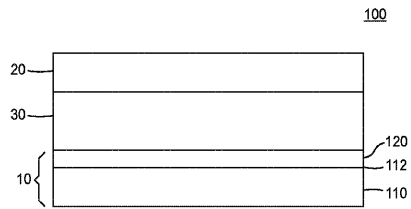


FIG. 1

【 図 2 】

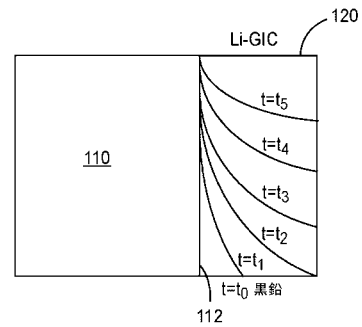


FIG. 2

【 図 3 】

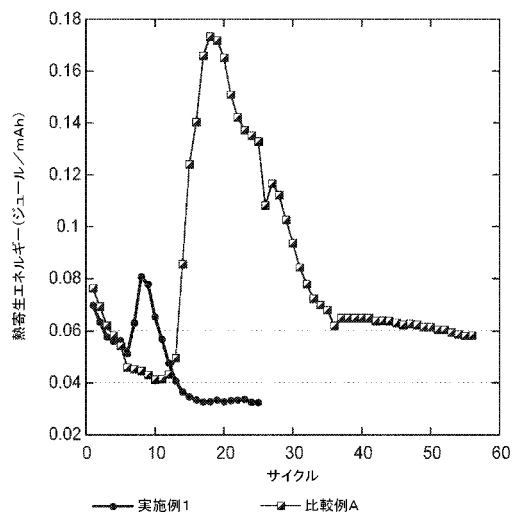


FIG. 3

【 図 4 】

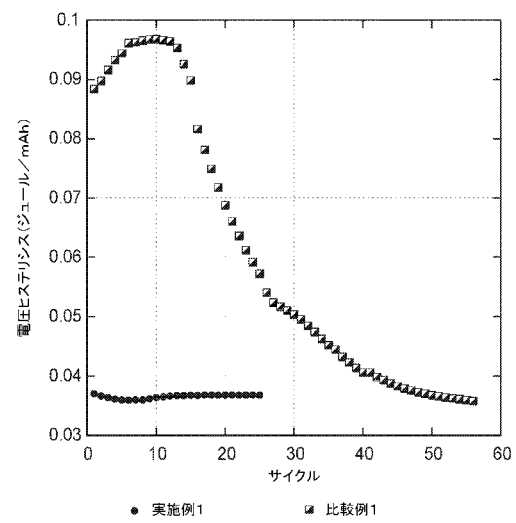




FIG. 4

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2016/043291</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/052; H01M 4/62; H01M 2/16; H01M 4/62; H01B 1/24; H01M 4/58; H01M 10/42; H01M 10/058; H01M 4/131; H01M 4/136; H01M 4/525; H01M 4/505		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lithium, negative electrode, anode, graphite, surface layer, coating, major surface, intercalation, lithium graphite intercalation compound, Li-GIC, LiC6		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5387479 A (KOKSBANG, RENE) 07 February 1995 See abstract; column 2, line 22 - column 7, line 61; and claims 1-21.	1-20
A	US 5503946 A (FAUTEUX, DENIS G. et al.) 02 April 1996 See abstract; column 1, line 29 - column 6, line 34; and figures 1-3.	1-20
A	US 2004-0072076 A1 (MATSUBARA, KEIKO et al.) 15 April 2004 See abstract; and claims 14-19.	1-20
A	US 6537701 B1 (NIMON, YEVGENIY S. et al.) 25 March 2003 See abstract; claims 1-15; and figures 1-5B.	1-20
A	US 2003-0036000 A1 (MORI, MITSUHIRO et al.) 20 February 2003 See abstract; and paragraphs [0023]-[0046].	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 October 2016 (21.10.2016)		Date of mailing of the international search report <b>21 October 2016 (21.10.2016)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHO, KI YUN  Telephone No. +82-42-481-5655



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2016/043291**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5387479 A	07/02/1995	None	
US 5503946 A	02/04/1996	EP 0783769 A1 EP 0783769 B1 JP 2002-516643 A WO 96-10271 A1	04/02/1998 14/01/2004 04/06/2002 04/04/1996
US 2004-0072076 A1	15/04/2004	CN 101662014 A JP 2003-197182 A JP 2003-197189 A JP 4150516 B2 KR 10-0445438 B1 KR 10-0454028 B1 US 7326497 B2	03/03/2010 11/07/2003 11/07/2003 17/09/2008 21/08/2004 20/10/2004 05/02/2008
US 6537701 B1	25/03/2003	CA 2305454 A1 CA 2399591 A1 CN 100359747 C CN 1144017 A CN 1153311 C CN 1280711 A CN 1423843 A EP 0739544 A1 EP 0739544 B1 EP 1021849 A1 EP 1021849 B1 EP 1182717 A2 EP 1182717 A3 EP 1256137 A1 JP 2001-520447 A JP 2003-522383 A JP 9511615 A KR 10-0405298 B1 KR 10-0636468 B1 KR 10-2002-0077674 A US 2002-0182508 A1 US 5523179 A US 5532077 A US 5582623 A US 5686201 A US 5789108 A US 5814420 A US 6017651 A US 6025094 A US 6030720 A US 6165644 A US 6358643 B1 US 6376123 B1 US 6955866 B2	22/04/1999 09/08/2001 02/01/2008 26/02/1997 09/06/2004 17/01/2001 11/06/2003 26/09/2001 11/12/2002 26/07/2000 22/01/2003 27/02/2002 19/11/2003 13/11/2002 30/10/2001 22/07/2003 18/11/1997 30/03/2004 18/10/2006 12/10/2002 05/12/2002 04/06/1996 02/07/1996 10/12/1996 11/11/1997 04/08/1998 29/09/1998 25/01/2000 15/02/2000 29/02/2000 26/12/2000 19/03/2002 23/04/2002 18/10/2005

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2016/043291**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003-0036000 A1	20/02/2003	WO 01-57943 A1	09/08/2001
		WO 02-041416 A3	22/08/2002
		WO 02-41416 A2	23/05/2002
		WO 2004-006360 A2	15/01/2004
		WO 2004-006360 A3	11/03/2004
		WO 96-16450 A1	30/05/1996
		WO 98-05085 A1	05/02/1998
		WO 99-19931 A1	22/04/1999
		CN 1184705 C	12/01/2005
		CN 1400680 A	05/03/2003
		EP 1282179 A2	05/02/2003
		EP 1282179 A3	29/06/2005
		JP 2003-045415 A	14/02/2003
		KR 10-0450166 B1	30/09/2004
		KR 10-2003-0013290 A	14/02/2003
		US 6777134 B2	17/08/2004

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/58	
<b>H 0 1 M 4/48 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/48	
<b>H 0 1 M 12/08 (2006.01)</b>	H 0 1 M 12/08	K

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

(74) 代理人 100211018

弁理士 財部 俊正

(72) 発明者 クラウス, ラリー ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
スリーエム センター

(72) 発明者 ジェンセン, ローウェル ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
スリーエム センター

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ11 AK01 AK02 AK03 AK05 AL12 AM02 AM07 BJ13  
CJ12 CJ22 CJ25 DJ08 EJ04 EJ12 EJ14 HJ01 HJ04 HJ20  
5H032 AA01 AS02 BB05 CC14 EE01 EE11 HH01 HH04 HH08  
5H050 AA01 AA14 BA16 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA12 CB12  
DA09 EA09 EA23 EA24 EA28 FA04 FA18 GA12 GA22 GA25  
HA01 HA04 HA17