

(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2017-522707

(P2017-522707A)

(43) 公表日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/13 (2010.01)	H01M 4/13	5H017
H01M 4/66 (2006.01)	H01M 4/66 A	5H050
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62 Z	
H01M 4/139 (2010.01)	H01M 4/139	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-524126 (P2017-524126)	(71) 出願人	513244993
(86) (22) 出願日	平成26年7月24日 (2014. 7. 24)		チャンズ アセンディング エンタープラ
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月16日 (2017. 3. 16)		イズ カンパニー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/001065		台湾 タイチュン シトン ディストリク
(87) 国際公開番号	W02016/012821		ト ケ ヤ イー. ロード ナンバー
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016. 1. 28)		9
		(71) 出願人	517025110
			チャン チュンチー
			アメリカ合衆国 14850 ニューヨー
			ク州 イサカ セーラム ドライブ 30
			2
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーバインダーを含まない電極の製造方法及びシステム

(57) 【要約】

アルミニウム (A1) 基板上に形成された、コーティングされた材料に基板を結合する結合層。また、結合層の拡張した形態。A1 - 遷移金属元素 - P - Oを含有する溶液を製造することによって、溶液をスラリー製造において使用することが可能である (スラリーは活物質を含有する)。スラリーをA1基板上にコーティングすることができ、続いて熱処理を行い、電極を形成することができる。あるいは、いくつかの実施形態において、A1 - 遷移金属元素 - P - Oを含有する溶液を、熱処理後、活物質と混合して、バインダーで結合された粉末粒子を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l 基板と、
P - O 元素の供給源と、
少なくとも 1 種の遷移金属元素と、
を含み、
前記 A l 基板、前記 P - O 元素の供給源、及び前記遷移金属元素が、A l - 遷移金属元素 - P - O を含有する薄膜の層を形成し、
前記薄膜が、付与されたりチウムイオン電池活物質と、前記 A l 基板とを結合させる、
電極アセンブリ。

10

【請求項 2】

ポリマーバインダー又はカーボンブラックが前記電極アセンブリにおいて使用されていない、請求項 1 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 3】

前記薄膜層が、具体的には A l - M n - P O₄ を含有する、請求項 1 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 4】

前記薄膜と前記活物質との間の結合が、前記活物質の粒子間の結合を含む、請求項 1 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 5】

前記薄膜材料が、前記 A l 基板に直接結合する、請求項 4 に記載の電極アセンブリ。

20

【請求項 6】

前記遷移金属元素が、複数の遷移金属元素の組合せである、請求項 1 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 7】

初期基板としてアルミニウム原料物質を提供すること；
前記アルミニウム原料物質をリン酸 / n - ブタノール溶液に浸漬して、生成溶液を形成すること；
浸漬後、前記アルミニウム原料物質を乾燥させ、A l - 遷移金属元素 - P - O を含有する薄膜を、前記アルミニウム原料物質上に形成すること；
前記薄膜で被覆されたアルミニウム原料物質を M n O₂ でコーティングすること；及び
前記 M n O₂ がコーティングされたアルミニウム原料物質を加熱して、電池活物質付与のための仕上がり基板を形成すること、
を含む、バインダー材料の調製方法。

30

【請求項 8】

前記仕上がり基板の上部に活物質を付与し、電極を形成すること；
前記電極を圧縮すること；
前記圧縮された電極に熱処理を行うこと；及び
前記加熱された電極を乾燥させること、
をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記圧縮された電極が、空气中、330 で少なくとも 4 時間加熱される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記加熱された電極を 110 で乾燥させる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記薄膜層が、具体的には A l - M n - P O₄ を含有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記活物質の付与の間、前記活物質の脱落を防ぐために、前記仕上がり基板を湿潤させる、請求項 7 に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記活物質の湿潤にポリマー溶液が使用され、前記ポリマー溶液は、その後の熱処理の間に分解される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

A1箔を溶液中で溶解すること；

前記溶液に遷移金属元素を添加し、A1 - 遷移金属 - P - Oを含有する生成溶液を形成すること；

前記生成溶液に活物質を添加することによって、スラリーを形成すること；

前記スラリーをA1基板上にコーティングすること；及び

前記コーティングされたA1基板に熱処理を行い、前記活物質を前記A1基板に結合させること、
を含む方法。

10

【請求項 15】

前記A1基板の処理においてポリマーバインダー又はカーボンブラックが使用されない、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記生成溶液がA1 - Mn - P - Oを含有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

A1PO₄化合物を合成すること；

前記A1PO₄化合物を溶媒中で溶解し、溶液を形成すること；

前記溶液と、遷移金属供給源である微量元素を有する活物質とを混合して、A1 - 遷移金属 - P - Oを含有する生成溶液を形成すること；

前記生成溶液において熱処理を行い、A1 - 遷移金属 - P - Oを含有する粉末を形成すること

20

を含む方法。

【請求項 18】

前記粉末が、具体的にA1 - Mn - P - Oを含有する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記熱処理が、500 で少なくとも20分間起こる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

30

前記粉末をA1基板上にコーティングすること；及び

前記コーティングされた基板に熱処理を行い、前記活物質が前記A1基板と結合している電極を形成すること

をさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、2013年4月18日出願の米国特許出願第13/865,962号の優先権の利益を主張する。

40

【0002】

本開示は、一般に、リチウムイオン電池用の材料合成のための加工技術に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池に必要な部分である電極を製造する従来のプロセスには、活物質を含有する電極層と基板との間の接着力を増加させるためにポリマーバインダーを適用するステップが含まれる。このポリマーバインダーは基板を活物質と結合させる。

【発明の概要】

【0004】

本明細書では、リチウムイオン電池に適用するためなどの、ポリマーバインダーを含ま

50

ない電極の製造における技術の、いくつかの実施形態が開示される。

【0005】

一実施形態によると、良好な材料 / 基板間及び材料の粒子間の界面は、Al、遷移金属元素の1種、及びリン酸イオンを含有する無機バインダーの利用によって、安定化（結合）させることができる。

【0006】

いくつかの実施形態において、遷移金属元素は、複数の遷移金属元素の組合せであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0007】

以下の図面を参照して、本開示の多くの態様をよりよく理解することができる。図面中の構成要素は必ずしも一定比率に合っておらず、その代わりに、本開示の特定の実施形態の原理を明確に表すことが強調されている。また、図面中、同様の参照番号は、いくつかの図を通じて対応する部分を示す。

【0008】

【図1】図1は、本開示におけるバインダー材料を含む電極材料の合成のための炉及び熱処理環境の例示的な実施形態の図である。

【図2(a)】図2(a)～図2(b)は、本開示の実施形態における合成された電極材料の充電容量に関する試験結果を表す図である。

【図2(b)】図2(a)～図2(b)は、本開示の実施形態における合成された電極材料の充電容量に関する試験結果を表す図である。

【図3】図3は、本開示の実施形態における合成された電極材料の試験から得られた電気化学的データを表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

例示的な無機バインダーは、結合性及び導電性の二重の特性の両方を提供してもよい。そのため、高電圧下で分解し得るか、又は電極に不要な多孔が形成される（若しくは接触が失われる可能性の）原因となるポリマーバインダー及びカーボンブラックの両方を含まないリチウムイオン電池用の電極を製造することが可能である。

【0010】

図1は、本開示における材料合成のための炉及び熱処理環境のデザインを示す。図1は、炉2中で空気に開放されている反応容器1を示す。炉は、炉において実質的に雰囲気圧を維持するように、3a及び3bにおいて雰囲気圧に開放されている。炉の内部又は外部への気体の流れは、炉の加熱及び冷却サイクル、並びに炉内で起こる材料の化学反応に依存する。空気は炉に自由に入り、反応容器1内の空気及び/又は材料4の化学反応の生成物は、炉を自由に出る。容器1内の材料4は、加熱ステップ中に化学的に反応し、本開示におけるカソード材料を形成する。炉中に存在する空気に面する容器1内の材料4は、高温不活性ブランケット5の層で被覆される。この高温不活性ブランケット5は、空気を通過させやすく、加熱ステップによって生じた気体を逃がす。炉の加熱コイルは6に示される。

【実施例】

【0011】

以下は、本開示の実施形態による例示的な技術の例である。

実施例1

従来のポリマーバインダーによって製造された電極、及びAl-Mn-PO₄無機バインダーを使用して製造された電極の比較研究

【0012】

本実施例では、ポリマーバインダーを使用する従来のコーティングプロセスを使用して製造された電極と、以下の第I部及び第II部に従い製造された電極との比較を行う。

【0013】

- 第 I 部 -

従来のコーティングプロセスを使用して製造された $\text{LiMnPO}_4 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (モル比 1 : 8 : 0 : 1) 複合材料電極 :

【0014】

電極調製のために、スラリー製造において、活物質 (例えば、5 g)、Super P (例えば、1 g) 及び SBR (例えば、0.3 g) を使用した。ドクターブレードを使用してコーティングした後、コーティングされた電極を 110 °C で 3 時間乾燥させ、続いて、電極のパンチングを行った。再び、110 °C で一晩、真空乾燥させた後、電極を、試験セルアセンブリ用グローブボックスに移動した。この試験セルは、参照電極として Li を用いた 3 電極デザインである。電極付与量 (loading) は 6 mg と決定され、活物質の含有量は 81.3 % であった。使用された C レートは、約 C / 10 (50 μ A) であり、室温は約 23 °C であった。

10

【0015】

図 2 (a) を参照すると、分析後、調製された電極に関して、160.5 mAh / g の充電容量及び 51 mAh / g の放電容量が得られた。結果から、対応するクーロン効率が 31.7 % であったことも示される。試験セルは 4.9 V まで充電されたため、多少の充電中の電解質の分解が低いクーロン効率の原因となった可能性がある。

【0016】

- 第 II 部 -

無機バインダーを使用して製造された $\text{LiMnPO}_4 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (モル比 1 : 8 : 0 : 1) 複合材料電極 :

20

【0017】

基板作製は以下のステップに従った。

1. (片面がポリマーフィルムで被覆されている、2.67 cm × 2.67 cm の) Al 板を初期基板として使用する。

2. エッチング溶液として、5 M 亜リン酸 / n - ブタノール溶液 (23 g の亜リン酸を、n - ブタノールで体積が 40 ml になるよう希釈したもの) を調製する。その後の使用のために、溶液を 50 °C まで加温する。

3. Al 板を、2 分間、5 M 亜リン酸 / n - ブタノール溶液に浸漬させる。続いて、Al 板を 100 ml の n - ブタノールで約 20 秒間すすぐ。

30

4. 乾燥オーブン中、60 °C で Al 板を乾燥させる (約 30 分)。

注記 : この時、Al - PO_4 薄膜が白色の膜として形成される。

5. 250 メッシュのふるいを通して、Al 板の上部に MnO_2 粉末を散布する。次いで、仕上がった (MnO_2 で被覆された) 基板を、カレンダー機に通す。

6. 仕上がった基板を、箱形炉において 330 °C で 2 時間熱処理する。冷却後、仕上がった基板は、電池活物質の付与に使用することができる。

注記 : このとき、Al - Mn - PO_4 薄膜は茶色の膜として形成される。この膜は導電性であり、電圧計を用いて容易に試験することができる。

【0018】

次に、電極作製は以下のステップに従う。

40

1. 250 メッシュのふるいを通して活物質粉末を散布して、仕上がった基板上に上述の電池活物質を付与 (load) する。

2. 電極を圧縮するために、仕上がった (活物質が付与された) 電極を再びカレンダー機に通す。

3. 仕上がった電極を箱形炉に送り、通常の大気雰囲気下、330 °C で 4 時間、熱処理を行う。

4. 熱処理された電極をパンチし、そして試料を 110 °C で一晩真空乾燥させる。次いで、乾燥させた電極を試験セルアセンブリ用グローブボックスに移動させる。

【0019】

この試験セルには、参照電極として Li を用いた 3 電極デザインが使用された。電極付

50

与量 (1 4 . 6 m g) は、活物質の付与前及び熱処理段階後の間の重量差を求め、次いで、これを、コーティングが均一であると仮定して、基板の面積で割ることによって計算した。電気化学的試験結果を図 2 (b) に示す。したがって、使用されたレート (2 2 0 μ A) は約 C / 1 0 であり、室温は約 2 3 であつた。

【 0 0 2 0 】

さらに、図 2 (b) から、1 3 1 m A h / g の充電容量及び 1 0 5 m A h / g の放電容量が得られた。対応するクーロン効率は 8 0 % であることが示された。試験セルは 4 . 5 V までしか充電されなかったため、充電容量は、通常のコーティング法を使用したデータより低い。しかしながら、クーロン効率の増加は、電解質及びポリマーバインダーの分解の可能性が最小限となったことを示唆し得る。

10

【 0 0 2 1 】

本実施例において、基板と材料の界面は、A l - M n - P O ₄ 膜を使用することによって改善できることは明らかである。A l - M n - P O ₄ 膜が導電性でなければ、電気化学的挙動は悪化していたはずである。それにもかかわらず、電極製造プロセスにおいてポリマーバインダー及びカーボンブラックは使用されなかったため、高電圧における分解反応は最小限となった。

実施例 2

同一の仕上がった基板に L F P O を付与

【 0 0 2 2 】

本実施例において、(A l - M n - P O ₄ 薄膜コーティングされた) 同一の仕上がった基板が使用された。C h a n g s A s c e n d i n g C o . L t d . 製のリチウム鉄リンオキシド (L F P O 、米国特許第 7 4 9 4 7 4 4 号、同第 7 5 8 5 5 9 3 号、同第 7 6 2 9 0 8 4 号、同第 7 7 1 8 3 2 0 号) 材料を活物質として使用した。再び、2 5 0 メッシュのふるいを通して材料をふるいがけすることによって、材料を基板上に散布した。次いで、仕上がった (活物質が付与された) 電極にカレンダーリングを実行した。カレンダーリング後、仕上がった電極に、空气中、3 3 0 、4 時間の熱処理を行った。

20

【 0 0 2 3 】

電気化学的データを図 3 に示す。この図から、この試験セルは、初回充電の間の初期セル電圧が通常よりも高かったが、非常に良好なサイクルが得られたことがわかる。ポリマーバインダー及びカーボンブラックがこの試験で使用されなかったことは言及されるべきである。この試験は、良好な導電性を有し、基板への材料の直接結合を可能とする A l - M n - P O ₄ 膜の使用を再度実証する。

30

【 0 0 2 4 】

基板の上に活物質を散布したが、粉末が脱落することを防ぐため、純水 (若しくは他の溶媒) 又は非常に希釈されたポリマー溶液のいずれかを使用し、基板を湿潤させることができることは注目すべきである。ポリマー溶液は、例えば、C M C 溶液 (カルボキシメチルセルロース、0 . 0 1 質量 %) 又は S B R 溶液 (スチレンブタジエンゴム溶液、0 . 0 0 5 質量 %) であってもよいが、これらの例に限定されない。いずれの場合も、溶媒又は有機分子を含有する溶液は、その後の熱処理の間に蒸発するか、又は分解するであろう。そのうえ、熱処理後に再びカレンダーリングを行うことは、本開示の例示的な材料に何ら不利益を与えない。

40

実施例 3

A l - M n - P - O を含有する溶液を使用する粒子間結合

【 0 0 2 5 】

上記の実施例から、アルミニウム基板の供給源が A l の唯一の供給源でなくてもよいことが理解された。さらに、材料と基板の間の結合は、活物質の粒子間の結合等の場合にも拡張することができる。活物質粒子間の結合は、以下の利益をもたらすであろう：

i) より厚い活物質膜により、最終電池のより高い体積エネルギー密度を得ることができ
るであろう；

i i) 粒子間のより信頼できる電氣的接触により、より安定した電池性能、及びこれによ

50

るより良好なサイクル寿命が得られるであろう。

次いで、以下に記載されるように、アルミニウムの種々の異なる供給源が、潜在的な解決策として調査された。

【0026】

解決策1：純粋Al箔からのAl供給源。

本実施例において、Alの供給源は、Al箔をリン酸に直接溶解することによって得られた。一実施例において、22.5g(0.83モル)のAl箔を230gのリン酸(2モル)に溶解することによって、Al:P=5:12の比率が得られた。次いで、ギ酸マンガンの溶解に、Al-P-O溶液の一部を利用した。このようにして、Al:Mn:P=5:7:12を含有する溶液が得られた。活物質を含有するスラリーの製造にこの溶液を利用した。Al基板上にスラリーをコーティングした後、酸素又は空气中、330、2時間の引き続く熱処理によって、良好で堅固なコーティング膜を得ることができ、これはリチウムイオン電池アセンブリ用の使用に供することができる。

10

【0027】

解決策2： $Al_2(SO_4)_3$ からのAl供給源。

本実施例において、 $Al_2(SO_4)_3$ (例えば、2.14g)(0.00625モル)を15gの水に溶解した。次いで、1.44g(0.0125モル)の H_3PO_4 を溶液に添加した。最後に、ギ酸マンガンの $Mn(HCOO)_2$ (例えば、0.91g)(0.00625モル)を溶液に溶解し、Al:Mn:P=1:1:2の比率が得られた。通常、50gの活物質($LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}MnO_2$ 、LFP又はLFPOであってもよい)を、上記調製された溶液と混合し、スラリー、ペースト、又は湿潤粉末を形成する。簡便なスラリーの製造方法は、Al基板上にコーティングすることができる適切な量の水を添加し、次いで、酸素又は空气中、330、2時間熱処理することである。いかなる剥離の問題も示すことなく、電極付与量を 50 mg/cm^2 もの量とし、200 μm を超える厚さとすることが可能である。

20

【0028】

解決策3： $AlPO_4$ の形成。

本実施例において、 $AlPO_4$ 化合物が最初に合成された。 $AlPO_4$ を水などの溶媒に溶解した後、溶液を活物質と混合した。このような場合、遷移金属供給源は、活物質中の微量元素であることができる。熱処理後、Al-遷移金属元素-P-Oは、活物質中に存在してもよく、活物質と基板の界面に存在してもよい。 $AlPO_4$ の例示的な合成経路は、以下に記載される：

30

1. ギ酸アルミニウムをリン酸に溶解する(モル比1:1)。溶液をステンレス鋼のつばに配置する。試料を1時間、475とすることによって、相純粋 $AlPO_4$ を得ることができる。

2. 硝酸アルミニウムをリン酸中に溶解する(モル比1:1)。溶液をステンレス鋼のつばに配置する。試料を15分間、500とすることによって、相純粋 $AlPO_4$ を得ることができる。

3. 酢酸アルミニウムをリン酸中に分散する(モル比1:1)。この場合、酢酸アルミニウムは、モル比1:1で完全にリン酸中に溶解することは不可能である。溶液をステンレス鋼のつばに配置する。試料を20分間、500とすることによって、アルミナ及び $AlPO_4$ の混合物を得ることができる。

40

【0029】

実施例3から、いくつかの結論が得られる：

1. Al-Mn-P-O溶液は、いかなる比率でも作成することができる。

2. Al-Mn-P-O溶液は、スラリー製造段階に組み込むことができ、これは、そのままコーティング用に使用することができる。その後の熱処理によって、良好で堅固な電極を得ることができる。

3. Al-Mn-P-O溶液は、材料に組み込むことが可能であり、これによって湿潤粉末形態が得られる。その後の熱処理によって、材料を粉末形態に戻すことができる。か

50

つ、この粉末は、ポリマーバインダー及びカーボンブラックを利用する従来のコーティングプロセスを使用して、処理することもできる。

4．実施例3で示されるいずれの実施例においても、Al - 遷移金属 - P - O からなる無機バインダーによって、結果物の電極又は材料を作製することができた。

【0030】

例示的な実施形態は、基板をコーティングされた材料と結合する、Al 基板上に形成された結合層という有利な特徴を有する（例えば、実施例1及び実施例2を参照のこと）。また、例示的な実施形態は、結合層の拡張された形態を開示する。Al - 遷移金属元素 - P - O を含有する溶液を製造することによって、この溶液をスラリー製造において使用することが可能である（スラリーは活物質を含有する）。次いで、スラリーをAl 基板上にコーティングすることができ、続いて、熱処理を行って、良好で堅固な電極を得ることができる。あるいは、いくつかの実施形態において、Al - 遷移金属元素 - P - O を含有する溶液を、熱処理後、活物質と混合して、バインダーで結合された新たな粉末粒子を形成することができる（例えば、実施例3を参照のこと）。

10

【0031】

一実施形態において、例示的な電極アセンブリは、Al 基板と、Al 基板上に形成されたスラリー材料コーティング層とを含み、スラリー材料は、活物質及びAl - 遷移金属元素 - P - O バインダー材料を含有する。

【0032】

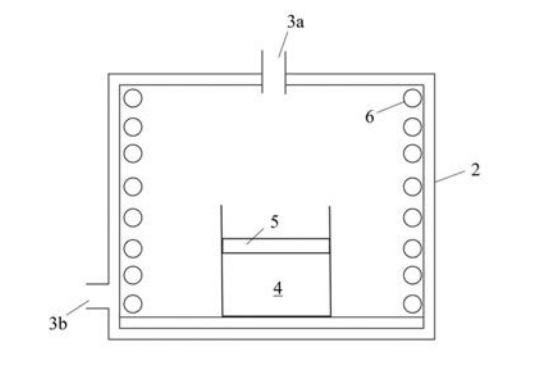
いずれのプロセスの記載も例示的なプロセスにおける代表的なステップとして理解されるべきであり、本開示の当業者によって理解されるであろう通り、関与する機能性によって、ステップが、実質的に同時又は逆順をも含めて、上記に示された又は議論されたものとは異なる順序で実行され得る別の実施形態も、本開示の範囲内に含まれる。

20

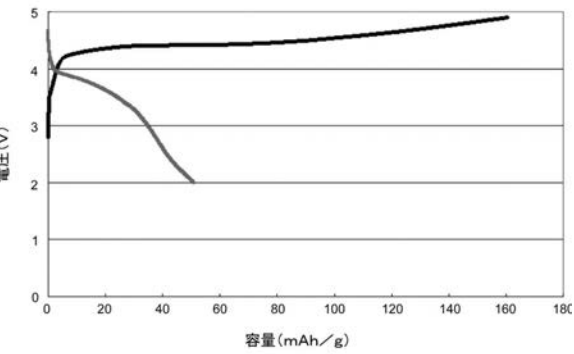
【0033】

上述の実施形態は、単に本開示の原理の明白な理解のため記載された、可能な実施例にすぎないことは強調されるべきである。本開示の精神及び原理から実質的に逸脱することなく、上述の実施形態に対して多くの変形及び修正が行われてよい。全てのそのような変形及び修正は、本開示の範囲内に含まれるように意図され、以下の請求項によって保護される。

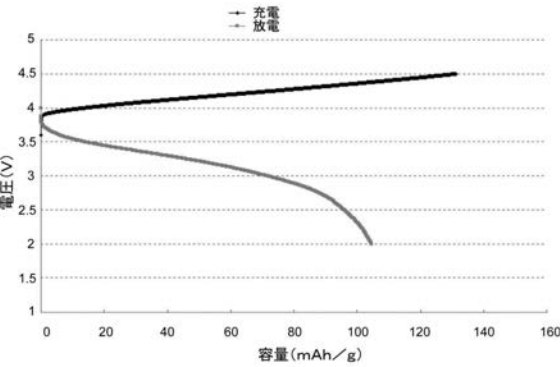
【 図 1 】



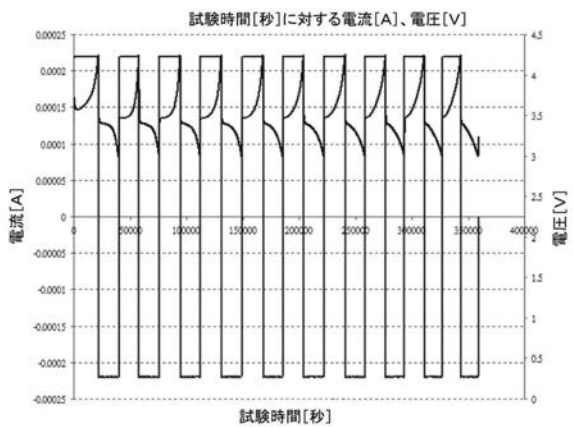
【 図 2 (a) 】



【 図 2 (b) 】



【 図 3 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/IB2014/001065									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/04 H01M4/131 H01M4/485 H01M10/0525 H01M4/38 H01M4/62 C01B25/163 C01B25/45 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data											
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>A</td> <td>US 2007/292759 A1 (UGAJI MASAYA [JP] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) paragraph [0020] paragraph [0022] - paragraph [0025] paragraph [0028] - paragraph [0030] paragraph [0031] - paragraph [0032] figure 1 example 6</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>S. K. MARTHA ET AL: "LiMnPO[sub 4] as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 156, no. 7, 1 January 2009 (2009-01-01), pages A541-A552, XP055022062, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3125765 abstract ----- -/-</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 2007/292759 A1 (UGAJI MASAYA [JP] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) paragraph [0020] paragraph [0022] - paragraph [0025] paragraph [0028] - paragraph [0030] paragraph [0031] - paragraph [0032] figure 1 example 6	1-16	A	S. K. MARTHA ET AL: "LiMnPO[sub 4] as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 156, no. 7, 1 January 2009 (2009-01-01), pages A541-A552, XP055022062, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3125765 abstract ----- -/-	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	US 2007/292759 A1 (UGAJI MASAYA [JP] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) paragraph [0020] paragraph [0022] - paragraph [0025] paragraph [0028] - paragraph [0030] paragraph [0031] - paragraph [0032] figure 1 example 6	1-16									
A	S. K. MARTHA ET AL: "LiMnPO[sub 4] as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 156, no. 7, 1 January 2009 (2009-01-01), pages A541-A552, XP055022062, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.3125765 abstract ----- -/-	1-16									
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 24 November 2014		Date of mailing of the international search report 02/03/2015									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kuhn, Tanja									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2014/001065

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/186704 A1 (NIWA JUNICHI [JP] ET AL) 3 July 2014 (2014-07-03) paragraph [0080] - paragraph [0081] -----	1-16
A	WO 2012/039687 A1 (KEMIJSKI INST [SI]; BELE MARJAN [SI]; DOMINKO ROBERT [SI]; PIVKO MAJA) 29 March 2012 (2012-03-29) claims 1,2,3, 11, 12,14 -----	1-16
A	WO 2013/034821 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; RENAULT SA [FR]; CHAZELLE SOPHIE []) 14 March 2013 (2013-03-14) claims 1-14 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2014/001065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007292759 A1	20-12-2007	CN 101099250 A JP 4978194 B2 KR 20070091182 A US 2007292759 A1 WO 2006073104 A1	02-01-2008 18-07-2012 07-09-2007 20-12-2007 13-07-2006
US 2014186704 A1	03-07-2014	US 2014186704 A1 WO 2012160763 A1	03-07-2014 29-11-2012
WO 2012039687 A1	29-03-2012	EP 2619137 A1 SI 23488 A WO 2012039687 A1	31-07-2013 30-03-2012 29-03-2012
WO 2013034821 A1	14-03-2013	EP 2754193 A1 FR 2980042 A1 US 2014234537 A1 WO 2013034821 A1	16-07-2014 15-03-2013 21-08-2014 14-03-2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/001065

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-15

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/IB2014/001065

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-16

An electrode assembly, comprising: an Al substrate; a source of P-O elements; and at least one transition metal element; wherein the Al substrate, the source of P-O elements, and the transition metal element form a layer of thin film containing Al-transition metal element-P-O; wherein the thin film binds a loaded lithium ion battery active material and the Al substrate (and the thin film layer specifically contains Al-Mn-P₀₄)

- A method of preparing [such an electrode assembly], comprising:

providing an "Aluminum source material" as an initial substrate;

soaking the "Aluminum source material" in phosphorous acid/n-Butanol solution to form a resulting solution; after soaking, drying the "Aluminum source material", wherein a thin film containing Al-transition metal element-P-O is formed on the "Aluminum source material"; coating the thin film covered "Aluminum source material" with MnO₂; and heating the MnO₂ coated Aluminum source material to form an as-made substrate for battery active material loading.

loading active material on a top of the as-made substrate to form an electrode;

compacting the electrode;

performing a heat treatment on the compacted electrode; and drying the heated electrodes (wherein the thin film layer specifically contains Al-Mn-P₀₄)

Or an alternative method [for manufacturing an electrode assembly comprising Al substrate and active material on the Al substrate] comprising:

dissolving Al foil in a solution;

adding a transition metal element to the solution to form a resulting solution containing Al-Transition Metal-P-O;

forming a slurry by adding active materials to the resulting solution;

coating the slurry on an Al substrate; and

performing a heat treatment on the coated Al substrate, wherein the active materials bind with the Al substrate.

2. claims: 17-20

A method to form a powder containing Al-Transition Metal-P-O comprising:

synthesizing an AlPO₄ compound;

dissolving the AlPO₄ compound in a solvent to form a solution;

mixing the solution with active material having trace elements of a transition metal source to form a resulting solution containing Al-Transition Metal-P-O;

International Application No. PCT/ IB2014/ 001065

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

performing a heat treat treatment on the resolution solution
to form a powder containing Al-Transition Metal-P-O .

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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

(72)発明者 チャン チュンチー

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州 イサカ セーラム ドライブ 3 0 2

(72)発明者 チャン ツン ユ

台湾 タイチュン シトン ディストリクト ケ ヤ イー . ロード ナンバー 9

Fターム(参考) 5H017 AA03 BB01 BB08 BB13 BB14 CC03 DD05 EE05 HH05

5H050 AA02 AA19 BA17 DA08 DA11 EA01 FA02 FA17 GA02 GA03

GA10 GA13 GA22 GA27 HA02 HA12 HA14 HA20