

(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2017-526106  
(P2017-526106A)

(43) 公表日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5E078
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5H029
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5H050
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-572336 (P2016-572336)  
 (86) (22) 出願日 平成27年6月12日 (2015. 6. 12)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月7日 (2017. 2. 7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/035620  
 (87) 国際公開番号 W02015/192051  
 (87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015. 12. 17)  
 (31) 優先権主張番号 62/011, 358  
 (32) 優先日 平成26年6月12日 (2014. 6. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 14/736, 159  
 (32) 優先日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511261330  
 アンブリウス、インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
 089 サニーベール、ホンバルト コー  
 ト 225  
 (74) 代理人 110000877  
 龍華国際特許業務法人  
 (72) 発明者 ステファン、コンスタンチン イオネル  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
 089 サニーベール、ホンバルト コー  
 ト 225 アンブリウス、インコーポレ  
 イテッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオンバッテリーのためのプレリチウム化溶液

(57) 【要約】

リチウム系の電気化学電池のためのプレリチウム化溶液が提供される。プレリチウム化溶液は、電気化学電池の負極をプレリチウム化するように構成されたプレリチウム化塩を含む。プレリチウム化用のリチウム塩からのリチウムイオンは、充電電流が負極と正極との間に通されるときに負極をプレリチウム化する。いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液は、電気化学電池用の電解質として作用し得、電池動作電圧で安定するイオン伝導リチウム系塩を更に含む。プレリチウム化の方法およびプレリチウム化溶液を含む電気化学電池も提供される。

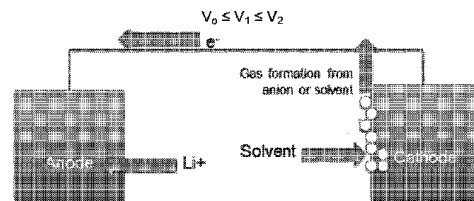


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プレリチウム化溶液であって、  
溶媒と、

前記プレリチウム化溶液を形成するべく前記溶媒に溶解されたリチウム系塩とを含み、  
前記プレリチウム化溶液は、リチウム含有正極において第 1 の電圧で電気化学的に反応し、

リチウムは、前記第 1 の電圧より高い第 2 の電圧以上の電圧で前記リチウム含有正極から除去される、プレリチウム化溶液。

## 【請求項 2】

10

前記リチウム系塩は、リチウムメトキシド、リチウムアジド、ハロゲン化リチウム、酢酸リチウム、リチウムアセチルアセトネート、リチウムアミド、リチウムアセチリド、 $R = \text{アルキル}$ および $\text{アリール}$ である  $R \text{ Li}$ 、 $E = \text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ であり、 $R = \text{アルキル}$ または $\text{アリール}$ である  $R_3 \text{ E Li}$  誘導体、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 3】

前記プレリチウム化溶液は、前記第 1 の電圧で分解しないイオン伝導リチウム系塩を更に含む、請求項 1 または 2 に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 4】

20

前記イオン伝導リチウム系塩は、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド ( $\text{LiTFSI}$ )、 $\text{LiFSI}$ 、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、リチウムヘキサフルオロアルセネート水和物 ( $\text{LiAsF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムビス(オキサラト)ホウ酸塩 ( $\text{LiBOB}$ )、オクサリルジフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiODFB}$ )、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  ( $\text{LiFAP}$ )、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  ( $\text{LiFAB}$ )、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{イソ-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{イソ-C}_3\text{F}_7)$ 、環状アルキル基を有するリチウム塩、およびこれらの組み合わせから選択される、請求項 3 に記載のプレリチウム化溶液。

30

## 【請求項 5】

前記溶媒は、前記第 1 の電圧で電気化学的に安定する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 6】

前記溶媒は、前記第 2 の電圧で電気化学的に安定する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 7】

前記溶媒は、極性プロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒、環状もしくは直鎖エーテル、炭酸アルキル、アミド、アミン、エステル、ニトリル、ガンマブチロラクトン、イオン性液体、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

40

## 【請求項 8】

前記溶媒は、1 または複数の環状カルボネート、ラクトン、直鎖カルボネート、エーテル、亜硝酸塩、直鎖エステル、アミド、有機リン酸塩、 $\text{S}=\text{O}$  基を含有する有機化合物、およびこれらの組み合わせを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 9】

前記リチウム系塩の溶解性を向上させるべく 1 または複数の添加剤を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

## 【請求項 10】

50

前記溶液は、約 0.01 ~ 25 wt % のリチウム含有量を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

【請求項 11】

前記溶液は、約 0.01 ~ 10 wt % のリチウム含有量を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液。

【請求項 12】

溶媒と、

前記溶媒に溶解され、第 1 の電圧で分解開始が生じる第 1 のリチウム系塩と、

前記溶媒に溶解され、前記第 1 の電圧より高い第 2 の電圧で安定する第 2 のリチウム系塩とを含む、プレリチウム化電解質。

10

【請求項 13】

前記第 2 の電圧は、分解開始電圧より少なくとも 0.5 V 大きい、請求項 12 に記載のプレリチウム化電解質。

【請求項 14】

前記第 1 のリチウム系塩は、リチウムメトキシド、リチウムアジド、ハロゲン化リチウム、酢酸リチウム、リチウムアセチルアセトネート、リチウムアミド、リチウムアセチリド、R = アルキルおよびアリールである  $R-Li$ 、E = Si、Ge、Sn であり、R = アルキルまたはアリールである  $R_3ELi$  誘導体、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 12 または 13 に記載のプレリチウム化電解質。

【請求項 15】

前記第 2 のリチウム系塩は、六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ )、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド ( $LiTFSI$ )、 $LiFSI$ 、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $LiBF_4$ )、リチウムヘキサフルオロアルセネート水和物 ( $LiAsF_6$ )、過塩素酸リチウム ( $LiClO_4$ )、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩 ( $LiBOB$ )、オクサリルジフルオロホウ酸リチウム ( $LiODFB$ )、 $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$  ( $LiFAP$ )、 $LiBF_3(CF_2CF_3)_3$  ( $LiFAB$ )、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3$  (イソ- $C_3F_7$ )<sub>3</sub>、 $LiPF_5$  (イソ- $C_3F_7$ )、環状アルキル基を有するリチウム塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化電解質。

20

30

【請求項 16】

電気化学電池をプレリチウム化する方法であって、

複数のリチウムイオンを吸収するアノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間に配置された隔離板を提供する段階と、

前記隔離板を請求項 1 に記載のプレリチウム化溶液に浸漬する段階と、

前記アノードと前記カソードとの間に第 1 の電圧を提供し、それにより前記リチウム系塩を分解して前記アノードに複数のリチウムイオンを提供する段階とを備える、方法。

【請求項 17】

前記アノードは、炭素、ケイ素、シリサイド、ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ゲルマニウム、錫、酸化チタン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される活性材料を含む、請求項 16 に記載の方法。

40

【請求項 18】

前記カソードは、リチウムを含み、

前記リチウムは、第 2 の電圧以上の電圧で前記カソードから除去され、

前記第 1 の電圧は、前記第 2 の電圧より低い、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記カソードは、リン酸鉄リチウム ( $LFP$ )、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、酸化リチウムニッケルコバルトアルミニウム ( $NCA$ )、および酸化リチウムニッケルコバルトマンガン ( $NCM$ ) からなる群から選択される活性材料を含む、請求項 18 に記載の方

50

法。

【請求項 20】

前記プレリチウム化溶液を最初に除去することなく、前記電気化学電池に動作電圧をもたらす段階を更に備える、請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

アノードと、

カソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置された隔離板と、

前記アノード、前記カソード、および前記隔離板を有し、液体が注ぎ込まれて通る開口を有するパッケージと、

少なくとも前記隔離板へと浸漬される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のプレリチウム化溶液とを備える、事前組立て型リチウムイオン電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[ 関連出願の相互参照 ]

本願は、2014年6月12日に出願された米国仮特許出願第62/011,358号、および2015年6月10日に出願された米国特許出願第14/736,159号に対する優先権を主張し、これらは、参照によりその全体があらゆる目的のために本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、概してリチウムイオン電気化学電池に関し、より具体的にはこれをプレリチウム化するための材料および方法に関する。

【0003】

リチウムイオンバッテリーは、複数のリチウムイオンを正極から負極へと動かすことによりエネルギーを貯蔵し、バッテリーは、複数のリチウムイオンを負極から正極へと移すことによりエネルギーを解放する。バッテリー内の複数のリチウムイオンのうちのいくつかは、リチウムイオンがバッテリーのエネルギー貯蔵容量に寄与することを妨げる副反応に関与する。例えば、負極および正極上に形成される電解質膜の不動態化は、多くの場合、固体電解質界面 (SEI) 膜と呼ばれ、リチウムを消費する副反応の結果である。エネルギー貯蔵に利用可能なリチウムの量を低減し得る他の複数の現象は、負極内におけるリチウムイオンの恒久的捕捉等の反応を含む。これは、バッテリー電圧が、放電時に負極に貯蔵されたリチウムの全てを解放するのに十分な程に低くなるのを阻止される場合に生じ得る。

【0004】

通常、そのような副反応は、バッテリーの初期サイクルにおいて最も大きな影響を有し、初期サイクルの効率性は、様々なバッテリーの化学組成において通常、70% ~ 95% に低下する。副反応は、バッテリーのサイクル寿命全体を通して継続するが、ほとんどの用途において、99%より高い初期サイクル後の効率性が要求される。副反応におけるリチウムイオン反応は、バッテリーの初期容量を下げ、バッテリーのサイクル寿命を短くするという望ましくない影響を与える。

【0005】

クーロン効率は、特定のサイクルにおける放電容量の電荷容量に対する比率である。ケイ素系負極は、炭素系負極より大きい単位重量当たりのリチウムを貯蔵し得る理由から望ましく、通常、副反応およびリチウム捕捉効果により初期サイクルにおいて低いクーロン効率を有する。

【0006】

通常、リチウムイオン電池におけるリチウムのインベントリは、リチウム含有カソード活性材料により完全に供給される。複数のリチウムイオンを消費および捕捉する副反応お

10

20

30

40

50

よび他の現象を補償するべく、追加の正極材料が電池に追加され得る。ほとんどの正極は、ほとんどの負極よりも低い単位質量当たりのリチウムを貯蔵し、追加の正極材料を追加することにより、電池のエネルギー密度を低減する。

【発明の概要】

【0007】

一態様において、溶媒と、プレリチウム化溶液を形成するべく溶媒に溶解されたリチウム系塩とを含み、プレリチウム化溶液は、リチウム含有正極において第1の電圧で電気化学的に反応するように構成され、リチウムは、第1の電圧より高い第2の電圧以上の電圧で正極から除去され得る、プレリチウム化溶液が提供される。

【0008】

リチウム系塩の例としては、リチウムメトキシド、リチウムアジド、ハロゲン化リチウム、酢酸リチウム、リチウムアセチルアセトネート、リチウムアミド、リチウムアセチリド、 $R-Li$  ( $R = \text{アルキルおよびアリール}$ )、 $E = Si, Ge, Sn$ であり、 $R = \text{アルキルまたはアリールである } R_3ELi$  誘導体、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0009】

いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液は、第1の電圧で分解しないイオン伝導リチウム系塩を更に含む。イオン伝導リチウム系塩の例としては、六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ )、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド ( $LiTFSI$ )、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ( $LiFSI$ )、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $LiBF_4$ )、リチウムヘキサフルオロアルセネート水和物 ( $LiAsF_6$ )、過塩素酸リチウム ( $LiClO_4$ )、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩 ( $LiBOB$ )、オクサリルジフルオロホウ酸リチウム ( $LiODFB$ )、 $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$  ( $LiFAP$ )、 $LiBF_3(CF_2CF_3)_3$  ( $LiFAB$ )、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(\text{イソ}-C_3F_7)_3$ 、 $LiPF_5(\text{イソ}-C_3F_7)$ 、環状アルキル基を有するリチウム塩(例えば、 $(CF_2)_2(SO_2)_2 \times Li$  および  $(CF_2)_3(SO_2)_2 \times Li$ )、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。組み合わせの例としては、 $LiPF_6$  および  $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$  および  $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 、および  $LiN(CF_3SO_2)_2$  が挙げられる。

【0010】

溶媒は、第1の電圧で電気化学的に安定し得る。いくつかの実施形態において、溶媒は、第2の電圧で電気化学的に安定する。溶媒の例としては、極性プロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒、環状もしくは直鎖エーテル、炭酸アルキル、アミド、アミン、エステル、ニトリル、ガンマブチロラクトン、イオン性液体、およびこれらの組み合わせが挙げられる。溶媒の更なる例としては、環状カルボネート、ラクトン、直鎖カルボネート、エーテル、亜硝酸塩、直鎖エステル、アミド、有機リン酸塩、 $S=O$ 基を含有する有機化合物、およびこれらの組み合わせが挙げられる。プレリチウム化溶液は、リチウム系塩の溶解性を向上させるべく1または複数の添加剤を含み得る。溶液は、約0.01~25wt%、または0.01~10wt%のリチウム含有量を有し得る。いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液は、少なくとも5wt%のリチウム含有量を有し得る。

【0011】

本開示の別の態様は、溶媒と、溶媒に溶解され、第1の電圧で分解開始が生じる第1のリチウム系塩と、溶媒に溶解され、第1の電圧より高い第2の電圧で安定するように構成された第2のリチウム系塩とを含むプレリチウム化電解質である。いくつかの実施形態において、第2の電圧は、分解開始電圧より少なくとも0.5V大きい。第1のリチウム系塩の例としては、リチウムメトキシド、リチウムアジド、ハロゲン化リチウム、酢酸リチウム、リチウムアセチルアセトネート、リチウムアミド、リチウムアセチリド、 $R-Li$  ( $R = \text{アルキルおよびアリール}$ )、 $E = Si, Ge, Sn$ であり、 $R = \text{アルキルまたはアリールである } R_3ELi$  誘導体、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0012】

第2のリチウム系塩の例としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド ( $\text{LiTFSI}$ )、 $\text{LiFSI}$ 、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、リチウムヘキサフルオロアルセネート水和物 ( $\text{LiAsF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩 ( $\text{LiBOB}$ )、オクサリルジフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiODFB}$ )、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  ( $\text{LiFAP}$ )、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  ( $\text{LiFAB}$ )、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3$ (イソ- $\text{C}_3\text{F}_7$ ) $_3$ 、 $\text{LiPF}_5$ (イソ- $\text{C}_3\text{F}_7$ )、環状アルキル基を有するリチウム塩、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

10

## 【0013】

本開示の別の態様は、複数のリチウムイオンを吸収するように構成されたアノード、カソード、およびアノードとカソードとの間に配置された隔離板を提供する段階と、隔離板をプレリチウム化溶液に浸漬する段階と、アノードとカソードとの間に第1の電圧を提供し、それによりリチウム系塩を分解してアノードに複数のリチウムイオンを提供する段階とを備える、電気化学電池をプレリチウム化する方法に関する。

## 【0014】

例示的なアノード活性材料は、炭素、ケイ素、シリサイド、ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ゲルマニウム、錫、酸化チタン、およびこれらの組み合わせを含む。

20

## 【0015】

いくつかの実施形態において、カソードは、リチウムを含み、リチウムは、第2の電圧以上の電圧でカソードから除去され得、第1の電圧は、第2の電圧より低い。カソード活性材料の例としては、リン酸鉄リチウム ( $\text{LFP}$ )、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、酸化リチウムニッケルコバルトアルミニウム ( $\text{NCA}$ )、および酸化リチウムニッケルコバルトマンガン ( $\text{NCM}$ ) が挙げられる。いくつかの実施形態において、方法は、プレリチウム化溶液を最初に除去することなく、電気化学電池に動作電圧をもたらす段階を備える。

## 【0016】

本開示の別の態様は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された隔離板と、アノード、カソード、および隔離板を有し、液体が注ぎ込まれて通り得る開口を有するパッケージと、少なくとも隔離板へと浸漬される、プレリチウム化溶液とを備える、事前組立て型リチウムイオン電気化学電池である。

30

## 【0017】

前述の複数の態様および他のものは、添付の図面を併せて読めば、例示的な複数の実施形態の以下の説明から当業者により容易に理解されるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】リチウムイオン電気化学電池の主要な複数のコンポーネントを示す概略図である。

40

## 【0019】

【図2】様々な実施形態による、プレリチウム化プロセスにおいて機能する複数の基本的メカニズムを示す概略的な例示である。

## 【0020】

【図3】様々な実施形態による、プレリチウム化溶液を用いるプレリチウム化に関連する特定の動作を示すフロー図である。

## 【0021】

【図4A】同一のプロトコルの下で、プレリチウム化溶液を用いる複数の電池に供給された容量と、従来の電解質を用いる複数の電池に供給された容量を示すグラフである。

## 【0022】

50

【図4B】プレリチウム化溶液を用いる複数の電池および従来の電解質を用いる複数の電池の両方に対するプレリチウム化プロトコル後の炭素負極の電位（対  $Li/Li^+$ ）を示すグラフである。

【0023】

【図5】例示的なプレリチウム化充電プロトコルを示す。

【0024】

【図6】標準的電解質およびプレリチウム化電解質における第1の定電流充電（形成（*formation*）とも呼ばれる）中の3つの電極電池内のアノード電位対  $Li/Li^+$  基準電極を示す。

【発明を実施するための形態】

10

【0025】

プレリチウム化は、電池製造が完了する前にリチウムを負極に追加するプロセスであり、正極に含まれるものより多い追加のリチウムを電池に挿入するものである。複数の負極は、電池の組立て前にプレリチウム化され得る。例えば、リチウム金属は、電極が製造されるときに活性材料と混合され得るが、これは、コストを加え、電極の加工および取り扱いをより困難なものにする場合がある。複数のアノードも、電池の組立て後にプレリチウム化され得る。例えば、リチウム金属電極は、負極と共に電気化学回路内の電池に一時的に挿入され得る。電流は、リチウム金属電極と負極との間に通され、負極をプレリチウム化し得る。ジェルローラ電極または積層電極を用いる市販用電池の複数の設計において、これは特に実用的ではない。負極のほとんどは、容易に接近し得ないからである。

20

【0026】

複数の負極におけるリチウムは、高い熱力学的活性を有し、従って非常に反応的であり、潜在的には取り扱うことは危険である。いくつかのプレリチウム化の方法は、電池の組立て前に実行される。しかし、リチウムについての問題があるので、電池の組立て前にプレリチウム化された複数の電極は、更なる安全リスクおよび取扱い上のコストを加えることになる。電池の組立て後に予備電極で複数の電池をプレリチウム化する複数の方法は、多層（市販用）電池において均一に電荷を貯蔵するのに十分な電流の分配を実現することができない。本明細書に開示される本発明の様々な実施形態は、予備電極を用いることなく組み立てられた電池において実行され得る費用対効果があり、実用的なプレリチウム化の方法を説明する。

30

【0027】

いくつかの実施形態において、複数の  $Li$  イオン電池において負極をプレリチウム化する、経済的で容易に製造可能であり、拡張可能なアプローチが提供される。以下の複数の利点のうちの1または複数は、本明細書に説明される複数の溶液、方法、および電気化学電池にあり得る。特定の実施形態において、本明細書に開示される溶液を用いるプレリチウム化は、リチウム金属粉を用いるよりも安全である場合がある。特定の実施形態において、プレリチウム化は、相当に単純な態様で実行され得る。これは、（例えば、別個の電気めっき槽、またはリチウムをリチウム箔から移すことによる）電池の組立て前にプレリチウム化し、または予備電極を用いるプロセスより高価でなく、より容易に実施し得る。特定の実施形態において、本明細書に説明される複数のプレリチウム化溶液および方法は、多種多様なアノードアーキテクチャで実施され得、従ってアノードアーキテクチャは、プレリチウム化プロセスにより制限されない。

40

【0028】

本開示において、「負極」および「アノード」という用語は、両方とも「負極」を意味するべく用いられる。同様に、「正極」および「カソード」という用語は、両方とも「正極」を意味するべく用いられる。

【0029】

本開示において、「プレリチウム化溶液」という用語は、プレリチウム化塩を含有し、電気化学電池の通常の動作前に、電気化学反応においてリチウムをアノードに追加するべく用いられ得る溶液を意味するものとして用いられる。「プレリチウム化溶液」という用

50

語は、「プレリチウム化電解質」という用語と相互に交換可能に用いられ得る。「標準的電解質」という用語は、 $Li$ イオン伝導塩を含有し、電気化学電池の通常のサイクル動作において用いられる電解質を意味するものとして用いられる。いくつかの実施形態において、 $Li$ イオン伝導塩を含むプレリチウム化溶液は、標準的電解質としても実施され得る。

#### 【0030】

本明細書は、主として複数のリチウムイオンバッテリーを参照するが、複数のプレリチウム化溶液および方法は、有利なことに、複数の電極のうちの1つにリチウムを追加することにより向上し、または可能とされ得る任意の電気化学電池と共に用いられ得る。これらは、コンデンサ、超コンデンサ、および他の貯蔵装置を含み得る。

10

#### 【0031】

本発明の一実施形態において、特にプレリチウム化用に製造された電解質溶液が説明される。プレリチウム化溶液は、以下に列挙されるもの等、複数のリチウムイオン電極材料と両立する溶媒または複数の溶媒に溶解されたリチウム塩を含有する。1つの構成において、溶媒または複数の溶媒は、プレリチウム化プロセスにおける全電圧範囲にわたって安定している。別の構成において、溶媒または複数の溶媒は、カソードにおいて酸化する。酸化は、プレリチウム化プロセスまたは通常の電池動作のいずれかの作用に対して有害な反応生成物を生成しない。溶媒または複数の溶媒がアノードにおいて還元されないことが好ましい。そのような反応は、リチウム挿入プロセスと競合して、プレリチウム化に悪影響を与え得るからである。

20

#### 【0032】

プレリチウム化溶液は、図1の概略図に示されるもののようなリチウムイオン電気化学電池において、アノードをプレリチウム化するべく用いられ得る。電気化学電池100は、アノード120、リチウム含有カソード140、および隔離板160を有する。隔離板160に電解質は追加されていない。プレリチウム化溶液は、隔離板160に追加される。1つの構成において、一定のプレリチウム化電圧 $V_1$ 180は、アノード120とカソード140との間に印加される（定電圧またはCV法）。プレリチウム化電圧 $V_1$ は、組立てが完了すると、電池が動作する電圧 $V_2$ より低くなり得る。電圧 $V_2$ において、リチウムは、アノード120に移動し得るように、カソード140におけるリチウム含有活性材料から除去される。 $V_1$ が電池動作電圧より低い場合、リチウムは、カソード140から解放されない。別の構成において、定電流は、アノード120とカソード140との間に通される（定電流またはCC法）。電流から生じる電圧は、組立てが完了すると、電池が動作する電圧 $V_2$ より低くなり得る。1つの構成において、充電レートは、 $1C \sim C/20$ または $1C \sim C/10$ である。電池にダメージを与えることなく、できるだけ速いレートで充電することは有用であり得る。他の複数の実施形態において、いくつかは定電圧を含み、いくつかは定電流を含む複数の段階がプレリチウム化の方法において用いられる。電圧（CV）または電流（CC）は、監視され、慎重に制御され得る。

30

#### 【0033】

一実施形態において、カソードは、リチウムを含有しない。この場合、プレリチウム化を行う電圧の選択においてより多くの自由度がある。リチウムをカソードから除去することについて懸念がないからである。

40

#### 【0034】

1つの構成において、プレリチウム化は、常温で実行される。温度を上げて塩の溶解性を高め、またはプロセスの動特性を向上させることが所望である場合がある。溶媒が蒸発し、または隔離板等の電池の複数の他のコンポーネントが壊れ始める程度まで温度を上げることは、所望でない場合がある。1つの構成において、プレリチウム化は、約30 ~ 100、または約30 ~ 75の温度で実行される。

#### 【0035】

図2に示されるように、電圧 $V_1$ で、プレリチウム化溶液中のリチウム塩は、カソードにおける反応で解離する。本発明の一実施形態において、反応は、 $Li^+$ イオンおよび気

50

体を生成する。Li<sup>+</sup>イオンは、隔離板160を通過して移動し、アノード120において吸収される。気体は、電池から解放される。電圧V<sub>1</sub>は、電圧V<sub>0</sub>とV<sub>2</sub>との間、またはこれらに等しく、一定であるか、または変化し得る。V<sub>0</sub>は、プレリチウム化塩の分解開始電圧であり、V<sub>2</sub>は、電池充電電圧である。V<sub>0</sub>およびV<sub>2</sub>は、カソードに依存し、各カソード材料および種類は、独自の仕様を有することに留意されたい。いくつかの実施形態において、V<sub>2</sub>とV<sub>0</sub>との間の差は、少なくとも約0.3Vまたは0.5Vであり得る。いくつかの実施形態において、V<sub>2</sub>とV<sub>0</sub>との間の差は、2Vか、またはそれより高くなり得る。

#### 【0036】

図2による一例において、電池は、上記の電圧制限がある電流制御プロトコルにおいてプレリチウム化される。電流は、V<sub>0</sub>～V<sub>2</sub>の異なるレベルで制御され得る。この場合、プレリチウム化プロセスは、電池の第1の充電（電池形成と呼ばれる場合がある）の前およびこの間に進行し得る。複数のプレリチウム化電解質溶媒が少なくとも電圧V<sub>2</sub>まで安定し、プレリチウム化塩がプレリチウム化形成プロトコル中に完全に消費されると、残りの電解質溶液は、通常の電池動作のために新しい電解質溶液と交換される必要がなくなる場合があるが、動作電池電解質としての電解質塩と共に用いられ得る。

10

#### 【0037】

様々な実施形態によれば、プレリチウム化溶液は、電池動作電圧より低い電圧で分解するリチウム塩である、プレリチウム化塩を含有する。様々な実施形態において、プレリチウム化溶液は、0.01%～25wt%のリチウムを有する。例えば、プレリチウム化溶液は、10%～25%のリチウム、または約10～20%のリチウム、または10%～15%のリチウムを有し得る。別の例において、プレリチウム化溶液は、0.01%～15wt%のリチウム、または0.01～10wt%のリチウムを有する。そのような濃度は、溶媒または複数の溶媒におけるリチウム塩含有量および塩の溶解性の適切な組み合わせにより実現され得ることが理解されよう。

20

#### 【0038】

リチウムの量は、プレリチウム化溶液が電気化学電池のための標準的動作電解質として用いられるか否かにも依存する。以下に説明されるように、いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液は、1または複数のLi含有イオン伝導電解質塩を含む電解質として作用し、またはこれと混合される。複数のそのような実施形態において、プレリチウム化溶液は、5%～25wt%のリチウムを有し得る。プレリチウム化溶液が典型的な電解質塩を含まない複数の実施形態において、プレリチウム化溶液は、0.01%～10wt%のリチウムを有し得る。

30

#### 【0039】

プレリチウム化用のLi塩は、負極のリチウム源である。これは、電池動作中に消費されるように設計されない安定したイオン伝導体である、典型的な複数のLiイオンバッテリー電解質において用いられるLi塩と異なる。対照的に、プレリチウム化用のLi塩は、Liがカソードから出る電圧（通常、V<sub>2</sub>）より低い複数の電圧で分解するものである。

40

#### 【0040】

概して、プロセスと両立できる溶媒中で溶解され得る任意のそのようなリチウム塩が用いられ得る。プレリチウム化塩の例は、リチウムメトキシド、リチウムアジド、ハロゲン化リチウム（例えば、LiF、LiCl、およびLiBr）、酢酸リチウム、リチウムアセチルアセトネート、リチウムアミド、リチウムアセチリド、R＝アルキルもしくはアリールであるR<sub>3</sub>Li誘導体、およびE＝Si、Ge、Snであり、R＝アルキルもしくはアリールであるR<sub>3</sub>ELi誘導体、ならびにこれらの組み合わせである。Rの具体的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、フェニル、トリル、o-トリル、メシチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、および（ヒドロキシメチル）ジフェニルメチルが挙げられる。R<sub>3</sub>Liプレリチウム化塩の例としては、ビスフェニルリチウム、ジリチウムビスフェニル、および1,3-ジフェニルビスフェ

50

ニルジリチウム塩等の置換ビフェニルリチウム誘導体が挙げられる。R<sub>3</sub>LiのRの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ビフェニル、ナフチル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの塩は、典型的な電池動作電圧で分解するので、リチウムイオンバッテリー電解質においては通常、見られないものであることに留意されたい。更に、より高い電圧で分解するLi塩(Liイオンバッテリー電解質において見られ得るものを含む)は、電池動作電圧V<sub>2</sub>が高くなる特定の用途において用いられ得る。

#### 【0041】

いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液は、電池の電解質としても作用する。複数のそのような実施形態において、プレリチウム化溶液は、プレリチウム化用のLi塩およびイオン伝導塩の両方を含む。イオン伝導塩の例としては、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホン)イミド(LiFSI)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、リチウムヘキサフルオロアルセネート水和物(LiAsF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩(LiBOB)、オキサリルジフルオロホウ酸リチウム(LiODFB)、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(LiFAP)、LiBF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(LiFAB)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(イソ-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(イソ-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、環状アルキル基を有するリチウム塩(例えば、(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> × Liおよび(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> × Li)、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。組み合わせの例としては、LiPF<sub>6</sub>およびLiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>およびLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>およびLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が挙げられる。

#### 【0042】

従って、プレリチウム化電解質は、2種類の塩を有し得る。すなわち、1または複数のプレリチウム化塩、ならびに1または複数のイオン伝導塩であり、プレリチウム化塩は、イオン伝導塩より不安定であり、より低い電圧で分解する。プレリチウム化塩は概して、プレリチウム化プロセス中に消費されるが、イオン伝導塩は、複数のイオンを伝導するその次の電池サイクル中にプレリチウム化電解質に残留することを理解されたい。また、イオン伝導塩は、プレリチウム化中に伝導を促進するべく、電解質がプレリチウム化後に変化する状況において使用され得る。

#### 【0043】

本明細書に説明されるプレリチウム化溶液において用いられ得る、プロセスと両立できる溶媒の例としては、極性プロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒、環状もしくは直鎖エーテル(ジオキソラン、ジオキサン、グリム、およびテトラヒドロフランを含む)、アミド、アミン、エステル、炭酸アルキル、ニトリル、ガンマ-ブチロラクトン等のエステル、イオン性液体、炭化水素、ならびにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0044】

いくつかの実施形態において、溶媒は、動作するリチウムイオンバッテリーのための溶媒として好適である。いくつかのリチウムイオン電池に好適な非水系溶媒の例としては、環状カルボネート(例えば、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ブチレン(BC)、および炭酸ビニルエチレン(VEC))、直鎖カルボネート(例えば、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸メチルエチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸メチルプロピル(MPC)、炭酸ジプロピル(DPC)、炭酸メチルブチル(NBC)および炭酸ジブチル(DBC))、環状および直鎖カルボネートのフッ化バージョン(例えば、炭酸モノフルオロエチレン(FEC))、ラクトン(例えば、ガンマ-ブチロラクトン(GBL)、ガンマ-バレロラクトン(GVL)、およびアルファ-アンゲリカラクトン(AGL))、エーテル(例えば、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒ

10

20

30

40

50

ドロフラン、1,4 ジオキサン、1,2 ジメトキシエタン (DME)、1,2 ジエトキシエタン、および1,2 ジブトキシエタン)、ニトリル (例えば、アセトニトリルおよびアジポニトリル)、直鎖エステル (例えば、メチルプロピオネート、メチルピバレート、ブチルピバレート、およびオクチルピバレート)、アミド (例えば、ジメチルホルムアミド)、有機リン酸塩 (例えば、リン酸トリメチルおよびリン酸トリオクチル)、S=O基を含有する有機化合物 (例えば、ジメチルスルホンおよびジビニルスルホン)、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0045】

非水系の液体溶媒は、組み合わせて使用され得る。組み合わせの例としては、環状カルボネート・直鎖カルボネート、環状カルボネート・ラクトン、環状カルボネート・ラクトン・直鎖カルボネート、環状カルボネート・直鎖カルボネート・ラクトン、環状カルボネート・直鎖カルボネート エーテル、および環状カルボネート・直鎖カルボネート・直鎖エステルの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、環状カルボネートは、直鎖エステルと組み合わされ得る。更に、環状カルボネートは、ラクトンおよび直鎖エステルと組み合わされ得る。

10

【0046】

1または複数の添加剤は、プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る。塩の溶解性を向上させ得る添加剤の例としては、アザ エーテル (例えば、(ジアザ[12]クラウン 4)、クラウンエーテル (例えば、12 クラウン 4)、トリアセチルシクロデキストリン、ホウ酸エステル、様々なフッ化および非フッ化アリール、ならびにアルキル基を有するホウ素系アニオンレセプタが挙げられる。アニオンレセプタは、リチウム塩の溶解性を向上させるべくプレリチウム化溶液に添加され得る。本明細書に説明されるプレリチウム化溶液に用いられ得るアニオンレセプタの例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルボラン、トリス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン、ピリジン、ピロール、および3級アミンとのホウ素三フッ化物複合体、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ペンタフルオロフェニルボロンオキサレート、2-(ペンタフルオロフェニル)テトラフルオロ[1,2,3-ベンゾジオキソピロール、高分子ルイス酸を含有するホウ素 (例えば、ポリ[4-ビス(ペンタフルオロフェニル)ポリルスチレン])、ルイス酸、リン酸、ホスフィン、アミド、チオアミド、尿素、チオ尿素、ピロール、ピリジンを含有するホウ素でグラフトされたポリシリコン、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0047】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る更なる添加剤としては、ホウ素含有化合物、リン含有化合物、硫黄含有化合物、窒素含有化合物、ハロゲン含有化合物、酸無水物、シュウ酸塩、芳香族誘導体、および炭酸塩が挙げられる。

【0048】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得るホウ素含有化合物の例としては、BF<sub>3</sub>、リチウムビス(1,2-ベンゼンエジオレート(2) O, O')ボレート、リチウムビス(2,3-ナフタレンジオラト)ボレート、リチウムビス[3-フルオロ[1,2-ベンゼンジオラト(2) O, O']ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、およびリチウムジフルオロ(オキサレート)ボレートが挙げられる。

40

【0049】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る亜リン酸含有化合物の例としては、リチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、リチウムフルオロホスフェート(Li<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F)、リチウムジフルオロホスフェート(LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、リチウムテトラフルオロ(オキサロ)ホスフェート、およびリチウムジフルオロビス(オキサロ)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスフィット、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフィット、トリエチルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリプロパルギルホスフェート、エチルジエチルホスフィネート、1,4-ブタンジオールビス(ジエチ

50

ルホスフィネート)等のジホスフィン酸、ならびに2-エトキシ-1,2-オキサホスホラン2-酸化物、ヘキサプロピオキシシクロトリホスファゼン、およびヘキサフルオロエトキシシクロトリホスファゼン等の環状リン酸のようなりチウムフルオロホスフェート含有フッ化アルキル基およびアリール基が挙げられる。

【0050】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る硫黄含有化合物の例としては、チオフェン、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジ-p-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド、4,4'-ジメトキシジフェニルスルフィド、1,2-ビス(p-メトキシフェニルチオ)エタン、メチルオキソ(フェニルチオ)アセテート、S,S'-ジフェニルジチオオキサレート、S-フェニルO-メチルチオカルボネート、S,S'-ジフェニルジチオカルボネート、チオフェンおよびその誘導体、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロパンスルトン、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、1,3-プロパンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン等の環状スルホン酸塩(スルトン)、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート、1,5-ジオキサ-2,4-ジチアン-6-オン-2,2,4,4-テトラオキシド等の環状アルキレンジスルホン酸エステル、エチルメタンスルホネート等の鎖状スルホン酸塩、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1,3-ブタンジオールジメチルスルホネート、プロパルギルメタンスルホネート、2-ブチン-1,4-ジオールジメタンスルホネート等のジオールスルホネート、1,4-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)等のフッ素置換鎖状ジスルホン酸塩、1,2,4-ブタントリオールトリメタンスルホネート等のトリオールトリメタンスルホネート、ジメチルメタンジスルホネート、ジエチルメタンジスルホネート、ジフェニルメタンジスルホネート等の鎖状アルキルジスルホネート、エチレン亜硫酸塩、ジプロパルギル亜硫酸塩等の環状亜硫酸塩、ビニレンサルファイト、エチレンサルファイト等の硫酸、ジアリルサルファイト、ベンジルメチルサルファイト等の鎖状硫酸、ビス(トリメチルシリル)サルファイト、ジプロパルギルサルファイト等のケイ素含有硫酸が挙げられる。

10

20

【0051】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る窒素含有化合物の例としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ビス(N-スクシンイミジルカルボネート)、ベンジルN-スクシンイミジルカルボネート、N-ヒドロキシスクシンイミド、スクシンイミド、マレイミド、N-ビニル-ε-カプロラクタム、ピロール、N-メチルピロール、ピリジン、1-フェニルピペラジン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、10-メチルフェノチアジン、アジボニトリル、スクシノニトリル、セバコニトリル、およびグルタロニトリル等のジニトリルが挙げられる。

30

【0052】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得るハロゲン含有化合物の例としては、フルオロエチレンカルボネート(FEC)、クロロエチレンカルボネート(CEC)、トリフルオロメチルエチレンカルボネート、メチルペンタフルオロベンゾエート、メチル2,6-ジフルオロベンゾエート、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、メチルペンタフルオロフェニルカルボネート、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3,5-トリフルオロベンゼン、2-フルオロビフェニル、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、メチルジフルオロアセテート、メチルペルフルオロブチレート、2-フルオロトルエン、および3-フルオロトルエンが挙げられる。

40

【0053】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る酸無水物の例としては、メタンスルホン酸無水物、1,2-エタンジスルホン酸無水物、3-スルホプロピオン酸無水物、2-スルホ安息香酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、安息香酸無水物、および酢酸無水物が挙げられる。

50

## 【0054】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得るシュウ酸塩の例としては、ジプロパルギルオキサレート、メチルプロパルギルオキサレート、エチルメチルオキサレート、およびジエチルオキサレートが挙げられる。

## 【0055】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る芳香族誘導体の例としては、ビフェニル、1, 2 ジフェニルベンゼン、1, 2 ジフェニルエタン、ジフェニルエーテル、1, 3, 5 トリメトキシベンゼン、2, 6 ジメトキシトルエン、3, 4, 5 トリメトキシトルエン、2 クロロ p キシレン、4 クロロアニソール、2, 4 ジフルオロアニソール、3, 5 ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3 クロロチオフエン、フラン、クメン、シクロヘキシルベンゼン、トリス(2 エチルヘキシル)トリメリテート等のトリメリット酸、2, 2 ジフェニルプロパン、4 アセトキシビフェニル、1, 2 ジフェノキシエタン、ジフェノキシベンゼン、o テルフェニル、m テルフェニル、p テルフェニル等のテルフェニル化合物、ヘキサフェニルベンゼン、1, 3, 5 トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼン、1, 4 ジシクロヘキシルベンゼン、tert ブチルベンゼン、4 tert ブチルトルエン、1, 3 ジ tert-ブチルベンゼン、tert アミルベンゼン、トリフェニレン、および2, 5 ジ tert ブチル 1, 4 ジメトキシベンゼン等の tert ブチルベンゼン化合物が挙げられる。

10

## 【0056】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられ得る炭酸塩の例としては、ビニルカルボネートおよびビニルエチレンカルボネートが挙げられる。

20

## 【0057】

プレリチウム化塩の溶解性を向上させるべく用いられる添加剤に加えて、プレリチウム化溶液は、他の複数の目的、例えばSEI層形成を制御し、または伝導を促進するべく1または複数の添加剤を含有し得る。添加剤の例としては、ビニレン重合化可能添加剤(例えば、ビニレンカルボネート、ビニルエチレンカルボネート)、フラン重合化可能添加剤(例えば、フラン、シアノフラン)、イソシアネート重合化可能添加剤(例えば、フェニルイソシアネート)が挙げられる。

## 【0058】

図3は、本明細書に説明されるプレリチウム化溶液を用いたプレリチウム化の方法の例における特定の複数の動作を示すプロセスフロー図である。310において、電気化学電池の複数のコンポーネントが組み立てられる。これらのコンポーネントは、概してアノード、カソード、および隔離板を含む。電池の複数の他のコンポーネントは、310において追加され得るか、または追加されない場合がある。これは、部分的には、プレリチウム化溶液が付加された後に、電池がパッケージにおいて密閉されるか否かに依存し得る。

30

## 【0059】

320において、本発明の実施形態によるリチウム塩および溶媒を含有するプレリチウム化溶液が、電池に追加される。隔離板が飽和されるように、十分な溶液が付加され得る。リチウム塩は、上記のようにプレリチウム化塩である。様々な実施形態によれば、プレリチウム化溶液は、上記の1または複数のイオン伝導塩も含有し得る。いくつかの実施形態において、上記のプレリチウム化溶液は、標準的電解質と混合され得る。

40

## 【0060】

330において、プレリチウム化電圧 $V_1$ がアノードとカソードとの間に印加される。プレリチウム化電圧 $V_1$ は、リチウム塩にカソードにおいて電気化学的解離反応を受けるようにさせるには十分である。いくつかの実施形態において、プレリチウム化電圧 $V_1$ は、プレリチウム化溶液中の溶媒が酸化するには十分に高くない。別の構成において、溶媒は、有害な反応生成物が存在しない限り酸化し得る。

## 【0061】

印加される電圧 $V_1$ は、一定であるか、または変化し得る。動作330において、プレ

50

リチウム化塩は、リチウム源として作用し、分解されたリチウム塩からの複数のリチウムイオンは、リチウムをアノードに提供する。いくつかの実施形態において、電圧  $V_1$  は、リチウムがカソードから除去されるには十分に高くはない。しかし、いくつかの実施形態において、プレリチウム化プロセスの全てまたは一部は、電池形成サイクルまたは電池の充電中に行われ得る。そのような場合、 $V_1$  は、動作 330 のいくつかまたは全てにおいて  $V_2$  に等しく設定されてもよい。

#### 【0062】

動作 330 は、所望の量のプレリチウム化に達するまで進行し得、システムに通される電荷を測定することにより監視され得る。反応が進むと、カソードにおいて反応生成物として、気体が放出され得る。いくつかの実施形態において、気体は、電池からパッケージの開口を通して放出される。

10

#### 【0063】

いくつかの実施形態において、プレリチウム化塩は、プレリチウム化プロトコル中および任意の形成サイクルの前に消費される。しかし、上述のように、いくつかの実施形態において、プレリチウム化は、形成サイクルまたは電池の最初の充電中に全体として継続し、または行われ得る。プレリチウム化塩は、プレリチウム化形成プロトコル中に消費され得る。電池形成中に、SEI層は、負極上に形成され得る。電池形成サイクルプロトコルの例は、形成サイクルを説明する目的で、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 8,801,810 号に見られ得るが、任意の適切なプロトコルが用いられてもよい。使用される場合、プレリチウム化塩は通常、プレリチウム化形成プロトコル中に消費される。いくつかの実施形態において、電解質は、プレリチウム化形成プロトコルが実行された後に交換される。

20

#### 【0064】

いくつかの実施形態において、プレリチウム化溶液が電池から除去される任意選択の動作 340 が実行される。1つの構成において、溶液は、注ぎ出し、および/または真空をパッケージに加えて溶液を抽出することにより、能動的に除去される。別の構成において、溶液は、それが電池から蒸発することを許容することにより、受動的に除去される。温度が複数の電池コンポーネントのいずれにもダメージを与えるほどに十分高くない限り、蒸発を加速するべく、熱が加えられ得る。能動的および受動的な除去の組み合わせが用いられ得る。動作 340 は、例えば、プレリチウム化後のプレリチウム化溶液における溶媒または分解副生成物が電池動作電圧  $V_2$  において反応的である場合に実行され得る。しかし、プレリチウム化溶液が動作電池電解質である複数の実施形態において、動作 340 は、概して実行されない。

30

#### 【0065】

任意選択の動作 350 において、電解質が電池に追加される。動作 350 は、プレリチウム化溶液が標準的動作電池電解質としてやはり作用しない複数の実施形態において実行され得る。動作 350 は、プレリチウム化溶液が除去された後に実行され得、またはいくつかの実施形態において、電解質は、動作 330 の後に電池に追加され得る。いくつかの実施形態において、電解質が追加される前に、電池は、パッケージから取り外され、新しいパッケージに配置され得る。いくつかの実施形態において、このように取り外すことは、プレリチウム化溶液が動作 340 において除去されるとき、またはその後に実行され得る。まだ実行されていない場合、パッケージは、動作 350 の後（または、動作 350 が実行されていない場合には、動作 330 および/もしくは 340 の後）に密閉され得る。

40

#### 【0066】

プレリチウム化溶媒が除去される複数の実施形態においても、いくらかの残留量の塩または溶媒が密閉された電池内に存在し得る。従って、バッテリーが取り外されない残留量の塩または溶媒を許容し、またはこれと作用するようにプレリチウム化塩および溶媒が選択される場合には、特に有用である。360 において、電池は完全に組み立てられ、指定された電圧  $V_2$  で操作され得る。上述のように、様々な実施形態によれば、動作 330 の少なくとも一部（また、いくつかの実施形態において全て）は、動作 360 と重複し得る

50

。しかし、いくつかの実施形態において、動作 360 の前にプレリチウム化塩が消費されて、動作 330 は完了してもよい。電解質が交換される場合、1 または複数の電池形成サイクルは、新しい電解質を用いて実行され得る。

【0067】

いくつかの実施形態において、バッテリーは、プレリチウム化プロトコル後に、その動作電圧まですぐに充電される。任意のプレリチウム化副生成物の影響を緩和するべく、複数の対策が講じられ得る。これらは、通気し、プレリチウム化溶液を電解質と交換することを含み得る。通気された場合、電池は、水分量が低い環境にあり得る。

【0068】

プレリチウム化電圧  $V_1$  は、慎重に選択され得る。上述のように、いくつかの実施形態において、電池動作電圧である  $V_2$  より低い  $V_1$  が選択される。 $V_1$  が  $V_2$  より低い複数の実施形態において、リチウムは、正極から除去されない。塩は、正極がリチウムを解放し得る電圧よりも低い電圧で分解するからである。プレリチウム化中に、電池電圧は、カソードがリチウムを解放し得る電圧より低く維持され、従って、リチウムを正極から除去することなく、電流が流れて、負極をプレリチウム化し得る。しかし、いくつかの実施形態において、プレリチウム化は、電池の最初の充電中に進行し得る。例えば、 $V_1$  は、 $V_0$  (または他の開始電圧) から  $V_2$  まで継続的にランプされ得る。

【0069】

プレリチウム化塩の複数のリチウム正イオンがアノードにおいて低減されるときに、リチウムがアノードへと挿入される。1つの構成において、複数の陰イオンがカソードにおいて酸化するとき、気体等の複数の他の反応生成物が生成される。そのような気体は、電池から解放され得る。他の複数の構成において、溶液中に残留する液体可溶性生成物等、他の複数の反応生成物が存在し得る。これらは、プレリチウム化電解質が除去される場合に、電池から除去され得る。不活性である場合、複数の副生成物は、プレリチウム化電解質が除去されるのではなく、標準的電解質として用いられるときに溶液中に残留し得る。

【0070】

本明細書に説明されるプレリチウム化の複数の方法および材料は、複数の積層電極またはジェリーロール電極のいくつかの層がある複数の電池構成において有用であり得る。プレリチウム化溶液は、事前に組み立てられた電池に入り、電解質が浸透し得る場合いつでも浸透し得る。サイクルを受けるように設計されるいずれの電池においても、プレリチウム化に対する障害はない。本明細書に開示されるプレリチウム化の方法は、他の複数のプレリチウム化の方法を量産において用いることを困難なものにしている安全およびコストの問題のうちのいくつかを回避する。電池を通る電流の分配は、極めて均一である。電極積層の外部に位置する予備電極を用いることに代えて、電池のカソード自体が回路内で用いられるからである。更に、いくつかの実施形態において、カソードの組成は、プレリチウム化中に変化しない。プロセスにおいて、リチウムイオンは、カソードから除去されないからである。

【0071】

[実施例]

【0072】

図 4 A は、プレリチウム化溶液を用いる定電流 / 定電圧 (CC / CV) 充電プロトコルで、炭素 / コバルト酸リチウム (LCO) 電池 1 ~ 3 に供給された容量を示すグラフである。比較のために、プレリチウム化塩を用いない従来の電解質を用いた同一のプロトコルで、電池 4 ~ 6 が充電される。

【0073】

図 4 B は、プレリチウム化プロトコルが完了した後の炭素負極の電位 (対  $Li / Li +$ ) を示すグラフである。電池 1 ~ 3 は、プレリチウム化溶液の配合を用い、250 mV 未満の負極の電位は、実質的な量のリチウムがプレリチウム化中に材料へと動かされたことを示す。対照的に、電池 4 ~ 6 は、プレリチウム化溶液の配合を用いず、1500 mV を

10

20

30

40

50

超える負極の電位を有し、これは、プレリチウム化プロトコル後に、複数のグラファイト電極がごく少量のリチウムを貯蔵していることを示す。

【0074】

プレリチウム化の配合により、リチウムをカソードから抽出するのに必要とされる電圧より小さい電圧で電池を通る電荷の量を増大させる。すなわち、プレリチウム化塩は分解されて、リチウムは、アノードをプレリチウム化する。プレリチウム化は、プレリチウム化の配合を用いる複数の電池におけるアノードが到達した電位が低いということにより確認される。

【0075】

プレリチウム化形成充電プロトコルが図5に示される。Siアノード/LCOカソード電池は、プレリチウム化電解質で充填された。プレリチウム化電解質は、炭酸塩タイプの溶媒およびLiPF<sub>6</sub>塩の標準的Liイオン電解質であり、これにプレリチウム化塩および添加剤が付加された。3.65、3.85、4.05、および4.25Vの定電圧段階に分かれた4つの充電段階で定電流が印加され、一番後者のものは、電池の充電電圧の限界である。以下の複数の値がプロットに示される。すなわち、左軸におけるE<sub>w/e</sub>（カソード電圧対Liの基準）対時間、E<sub>c/e</sub>（アノード電圧）対時間、およびE<sub>w/e</sub> - E<sub>c/e</sub>（電池電圧）対時間、ならびに右軸におけるQ - Q<sub>0</sub>（システムを通る電荷）および電流（ライン510）である。

10

【0076】

3.65Vに保持される第1の電圧にあるときには、電流（ライン510）がまず上昇してピークに達し、低下することが観察され得る。最初の上昇は、リチウムがカソードから抽出されるには低過ぎる電圧で、更なる電荷がシステムに注入されることを示す。この更なる電荷は、電池容量を増大させ、プレリチウム化塩を分解することになる。

20

【0077】

図6は、示されるように、標準的（非プレリチウム化）電解質およびプレリチウム化電解質における第1の定電流充電（形成）中の3つの電極電池内のアノード電位対Li/Li + 基準電極を示す。プレリチウム化電解質の存在下で、電圧を低下させるべく、更なる電荷が必要とされ、換言すれば、典型的な充電が開始する前に、更なる反応が複数の電極において生じることが明らかである。

【0078】

30

[正極材料]

【0079】

本発明の一実施形態において、多数のリチウム含有化合物のうちのいずれかが用いられ得る。特定の実施形態において、活性材料は、LiMO<sub>2</sub>の形態であり得る。式中、Mは金属、例えばLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、およびLiMnO<sub>2</sub>である。一般に、コバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）は、小さい電池用に用いられる材料であるが、最も高価なものうちの1つでもある。LiCoO<sub>2</sub>中のコバルトは、Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、またはCuで部分的に置換され得る。ニッケル酸リチウム（LiNiO<sub>2</sub>）は、LiCoO<sub>2</sub>ほど熱暴走する傾向はないが、やはり高価である。マンガン酸リチウム（LiMnO<sub>2</sub>）は、従来材料群において最も安価であり、その三次元結晶構造がより大きな表面積を提供し、それにより複数の電極間のより大きなイオンフラックスを可能にするので、比較的高いパワーを有する。ここでは、リン酸鉄リチウム（LiFePO<sub>4</sub>）も正極活性材料として商業上用いられる。

40

【0080】

正の活性材料の例としては、M'およびM''が異なる金属（例えば、Li(Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>2</sub>、Li(Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub>、Li(Cr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>、Li(Al<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>)であるLi(M'<sub>x</sub>M''<sub>y</sub>)O<sub>2</sub>、Mが金属（例えば、Li(Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>およびLi(Co<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>)であるLi(Co<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>、Li<sub>1-w</sub>(Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>（例えば、Li(Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y-z</sub>)O<sub>2</sub>、Li(Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>、Li(Mn<sub>1/</sub>

50

$3 \text{Ni}_{1/3} \text{Co}_{1/3} - x \text{Mg}_x \text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4} \text{Ni}_{0.4} \text{Co}_{0.2}) \text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1} \text{Ni}_{0.1} \text{Co}_{0.8}) \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x \text{Ni}_x \text{Co}_{1-2x}) \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x \text{Ni}_y \text{CoAl}_w) \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Al}_z) \text{O}_2$  (例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05}) \text{O}_2$ )、Mが金属である  $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{M}_z) \text{O}_2$ 、Mが金属である  $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{M}_z) \text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y} \text{Mn}_y \text{Cr}_{2-x}) \text{O}_4$ 、M'およびM''が異なる金属 (例えば、 $\text{LiMn}_{2-y-z} \text{Ni}_y \text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-y-z} \text{Ni}_y \text{Li}_z \text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$ 、 $\text{LiNiCuO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x} \text{Al}_x \text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05} \text{Al}_{0.1} \text{Mn}_{1.85} \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ 、 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ ) である  $\text{LiM}'\text{M}''_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{V}_y \text{O}_z$ 、例えば、 $\text{LiV}_3 \text{O}_8$ 、 $\text{LiV}_2 \text{O}_5$ 、および  $\text{LiV}_6 \text{O}_{13}$  が挙げられる。正の活性材料の一群は、 $\text{LiMPO}_4$  として示され得、Mは金属である。リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) は、この群の一例である。他の例としては、M'およびM''が異なる金属である  $\text{LiM}_x \text{M}''_{1-x} \text{PO}_4$ 、Mが金属 (例えば、 $\text{LiVOPO}_4$   $\text{Li}_3 \text{V}_2 (\text{PO}_4)_3$ ) である  $\text{LiFe}_x \text{M}_{1-x} \text{PO}_4$ 、Mが鉄またはバナジウム等の金属である  $\text{LiMPO}_4$  が挙げられる。更に、正極は、 $\text{V}_6 \text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{V}_3 \text{O}_8$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、および  $\text{RuO}_2$  等、充電および放電容量を向上させるための二次的活性材料を含み得る。いくつかの構成において、正極材料は、 $\text{LiNiVO}_2$  を含む。

10

【0081】

[負極材料]

20

【0082】

リチウムイオン電池と共に用いられ得る負極の活性材料は、ホスト材料 (すなわち、吸収および解放することができる) のリチウムイオンとして機能し得る任意の材料であり得る。そのような材料の例としては、天然または人工のグラファイト、硬質炭素、グラフェン、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。ケイ素およびケイ素合金は、リチウム電池における負極材料として有用であることが知られている。例としては、錫 (Sn)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb)、およびクロム (Cr)、ならびにこれらの混合物のケイ素合金が挙げられる。いくつかの構成において、ケイ素またはケイ素合金、および炭素の混合物が用いられる。他の複数の構成において、グラファイト、酸化金属、酸化ケイ素、または炭化ケイ素も、負極材料として用いられ得る。一例として、酸化チタンが負極材料として用いられる。

30

【0083】

本発明は、本明細書において、新規な複数の原理の適用、および必要とされるそのような複数の専用コンポーネントの構成および使用に関連する情報を当業者に提供するべく、相当詳細に説明されてきた。しかし、本発明は、異なる機器、材料、および装置により実行され得、本発明自体の範囲を逸脱することなく、機器および動作手順の両方に対する様々な修正が実現され得ることを理解されたい。

【 図 1 】

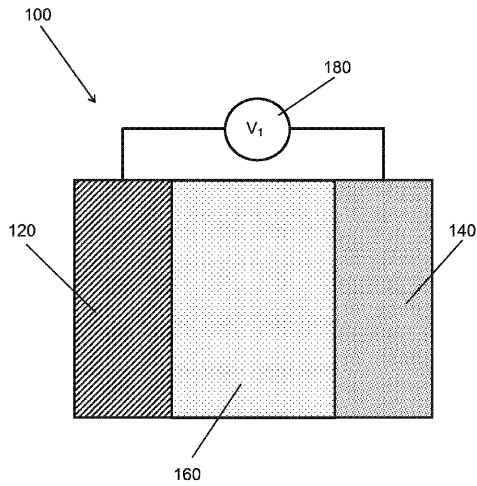
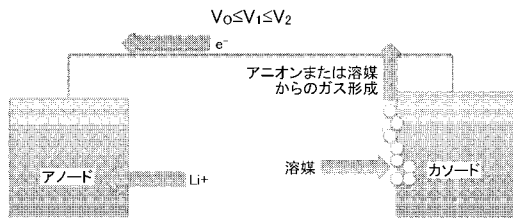
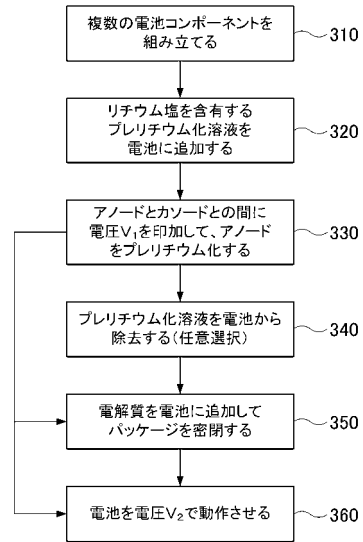


FIG. 1

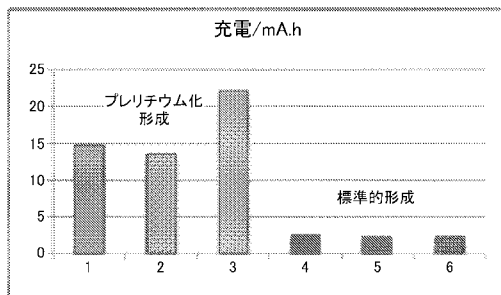
【 図 2 】



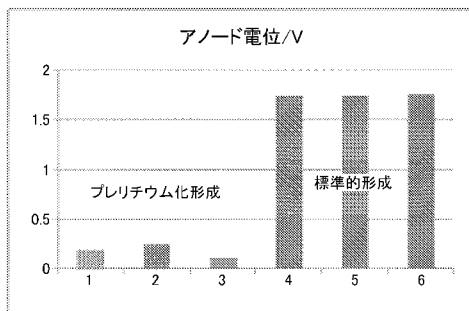
【 図 3 】



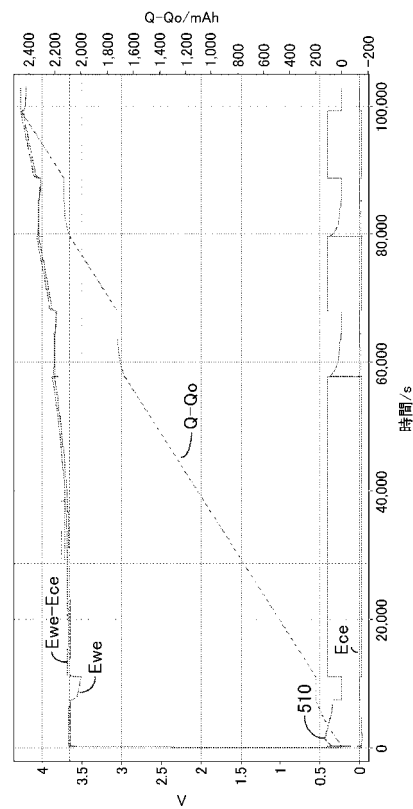
【 図 4 A 】



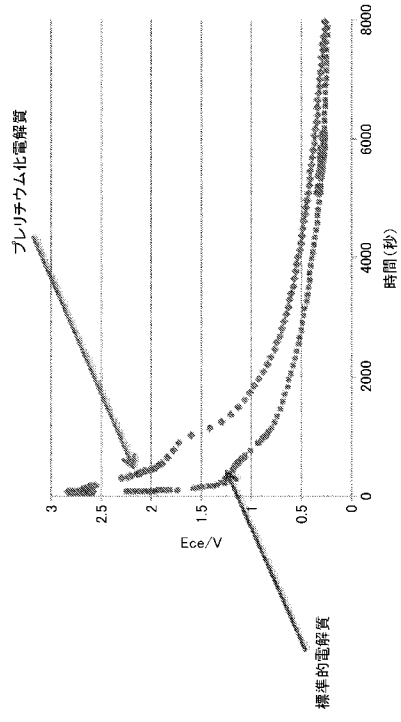
【 図 4 B 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2015/035620</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(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 10/056; H01M 4/583; H02J 7/00; H01M 4/139; H01M 10/38; H01M 10/0568; H01M 10/052		
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) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: prelithiation, electrolyte, lithium-based salt, voltage		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHANMUKARAJ, DEVARAJ et al., "Sacrificial salts: Compensating the initial charge irreversibility in lithium batteries", Electrochemistry Communications, 2010, Vol. 12, No. 10, pp. 1344-1347. Epub: 18 July 2010 See abstract; pages 1344-1347.	1-21
A	US 2011-0006738 A1 (SION POWER CORPORATION) 13 January 2011 See paragraphs [0028]-[0036]; claims 1, 9, 18-19, 39 and 41.	1-21
A	US 2013-0260254 A1 (VARTA MICRO INNOVATION GMBH) 3 October 2013 See paragraphs [0053]-[0058] and [0077]; claims 7 and 10.	1-21
A	US 2013-0298386 A1 (UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE et al.) 14 November 2013 See examples 1 and 6; claims 1-2.	1-21
A	US 5743921 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 28 April 1998 See column 5, line 41 - column 6, line 45, column 8, lines 12-32; claims 1-3.	1-21
<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 23 July 2015 (23.07.2015)		Date of mailing of the international search report <b>24 July 2015 (24.07.2015)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. +82-42-481-8163

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2015/035620**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0006738 A1	13/01/2011	WO 2009-042071 A2 WO 2009-042071 A3 WO 2009-042071 A9	02/04/2009 14/05/2009 02/07/2009
US 2013-0260254 A1	03/10/2013	CN 103460493 A DE 102010044008 A1 EP 2486620 A1 JP 2013-543243 A KR 10-2013-0108616 A WO 2012-065909 A1	18/12/2013 16/05/2012 15/08/2012 28/11/2013 04/10/2013 24/05/2012
US 2013-0298386 A1	14/11/2013	CN 103038924 A EP 2583337 A1 EP 2583337 B1 FR 2961634 A1 FR 2961634 B1 JP 2013-529830 A KR 10-2013-0076859 A WO 2011-157958 A1	10/04/2013 24/04/2013 25/02/2015 23/12/2011 15/02/2013 22/07/2013 08/07/2013 22/12/2011
US 5743921 A	28/04/1998	DE 69605362 T2 EP 0752727 A1 EP 0752727 B1 JP 09-022690 A	21/06/2000 08/01/1997 01/12/1999 21/01/1997

## 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 4/505 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/505	
<b>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/58	
<b>H 0 1 M 4/525 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/525	
<b>H 0 1 G 11/06 (2013.01)</b>	H 0 1 G 11/06	
<b>H 0 1 G 11/86 (2013.01)</b>	H 0 1 G 11/86	
<b>H 0 1 G 11/50 (2013.01)</b>	H 0 1 G 11/50	

(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

(72) 発明者 トウロクホノバ、イリナ  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
 アンプリウス、インコーポレイテッド内

(72) 発明者 ロバーツ、グレゴリー  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
 アンプリウス、インコーポレイテッド内

F ターム(参考) 5E078 AA01 AA05 AB06 BA26 BA27 DA02 DA03 DA05 DA06 DA14  
 DA16 DA19 DA20 LA03 LA07 LA08  
 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL06 AM05 AM07 CJ15 CJ16 CJ28 DJ09  
 EJ03 EJ05 EJ11 HJ02 HJ10 HJ18  
 5H050 AA02 AA19 BA17 CA02 CA08 CA09 CB02 CB07 DA13 EA22  
 EA29 GA16 GA18 GA27 HA02 HA10 HA18