

(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2013-546138

(P2013-546138A)

(43) 公表日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 1 7
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-538775 (P2013-538775)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月31日 (2011.10.31)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年5月13日 (2013.5.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/058504  
 (87) 国際公開番号 W02012/064531  
 (87) 国際公開日 平成24年5月18日 (2012.5.18)  
 (31) 優先権主張番号 61/411, 653  
 (32) 優先日 平成22年11月9日 (2010.11.9)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162640  
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高容量合金アノード及び同アノードを含むリチウムイオン電気化学セル

## (57) 【要約】

第1 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、電解質と、第2 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、を含む、リチウムイオン電気化学セルを提供する。アノード及びカソードの両方が、コーティング面当たり  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  を超える可逆容量を有する。金属酸化物コーティングは、典型的にコバルト、マンガン、ニッケル、又はこれらの組み合わせを含む。カソードの可逆容量は、アノードの可逆容量の15%以内である。

【選択図】 図1

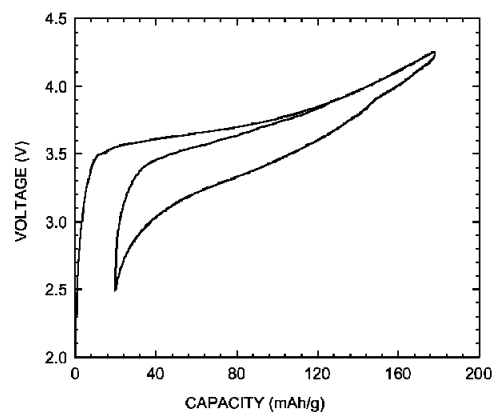


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、

電解質と、

第 2 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、

を含み、

前記アノード及び前記カソードの両方が

コーティング面当たり約  $4.5 \text{ mA h / cm}^2$  を超える電極負荷を有する、リチウムイオン電気化学セル。

10

## 【請求項 2】

前記アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $6 \text{ mA h / cm}^2$  を超える電極負荷を有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 3】

前記アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $8 \text{ mA h / cm}^2$  を超える電極負荷を有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 4】

前記電気化学的に活性な合金がケイ素又はスズを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 5】

20

前記電気化学的に活性な金属酸化物コーティングがコバルト、マンガン、又はニッケルを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 6】

前記電気化学的に活性な金属酸化物コーティングがコバルト、マンガン、及びニッケルを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 7】

前記電気化学的に活性な金属酸化物コーティング又は前記電気化学的に活性な合金コーティングの少なくとも 1 つが結合剤、導電性希釈剤、又はその両方を含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 8】

30

前記結合剤がリチウムポリアクリレートを含む、請求項 7 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 9】

前記第 1 カレントコレクタがアルミニウムを含み、2 つの対向する面を有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 10】

前記第 2 カレントコレクタが銅を含み、2 つの対向する面を有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 11】

前記第 1 カレントコレクタが、前記第 2 カレントコレクタの対向する両面上に電気化学的に活性な合金コーティングを含む、請求項 9 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

40

## 【請求項 12】

前記カソードが、約  $30 \text{ mg / cm}^2$  を超える前記電気化学的に活性な金属酸化物コーティングのコーティング重量を有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 13】

前記カソードの電極負荷が前記アノードの電極負荷の 15 % 以内である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル。

## 【請求項 14】

第 1 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、第 2 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、

50

電解質と、を提供する工程と、

前記カソード、前記アノード、及び前記電解質を組み立ててリチウムイオン電気化学セルを形成する工程と、

を含み、

前記カソード及び前記アノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $4.5 \text{ mA h / cm}^2$  を超える、リチウムイオン電気化学セルの製造方法。

【請求項 15】

前記カソード及び前記アノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $6 \text{ mA h / cm}^2$  を超える、請求項 14 に記載のリチウムイオン電気化学セルの製造方法。

【請求項 16】

前記カソード及び前記アノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $8 \text{ mA h / cm}^2$  を超える、請求項 15 に記載のリチウムイオン電気化学セルの製造方法。

【請求項 17】

前記電気化学的に活性な合金コーティングがリチウムポリアクリレートを含む、請求項 14 に記載のリチウムイオン電気化学セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、高密度合金アノード及びこのようなアノードを含むリチウムイオン電気化学セルに関する。

【0002】

[背景]

リチウムイオン電気化学セルは、典型的にセル缶又は容器内に封入された、カソードと、アノードと、セパレータと、電解質と、を含む。カソード及びアノードは、金属カレントコレクタと、通常はカレントコレクタの両面に堆積された電極コーティングとを含むことができる。電極コーティングは、リチウムと電気化学的に反応して、セルの放電時に電気化学エネルギーを生成し、セルの再充電時に電気化学エネルギーを蓄積できる、電気化学的に活性な材料を含む。

【0003】

リチウムイオン電気化学セルは、比較的小さな容積に大量のエネルギーを蓄積する能力を有するため、現在、電子機器及び電気自動車での使用に非常に関心が高い。しかしながら、従来のリチウムイオン電気化学セルが供給できるエネルギーには限界がある。

【0004】

[概要]

リチウムイオン電気化学セルのエネルギー容量の制限因子は、電極の単位面積当たりの容量である。この容量は、多くの場合、電極負荷 (electrode loading) と呼ばれる。一般に、電極負荷の増加は、セルエネルギーの増加をもたらす。これは、高負荷を有するリチウムイオン電気化学セルでは、低負荷を用いるセルに比べて、活性材料が占める体積が大きく、不活性なセルの構成要素 (セパレータ及びカレントコレクタなど) が占める体積が小さいためである。所与の電極材料では、カレントコレクタ上により多くの電極材料をコーティングすることで電極負荷を増加させることができるが、これによりコーティング厚さが増す可能性がある。電気化学セル中の各電極上に使用可能な電極材料には、最大量又は厚さ、すなわち電極材料の最大許容値が存在する。電極負荷が高い (例えば、電極の最大許容値を超える) と、電極は扱いにくい厚さになり得、その結果、電極が脆性すぎて取り扱えなかったり、又は厚すぎて円筒状セル設計の容器内で曲がらないことがある。更に、電極コーティングの合計厚さが非常に大きいと、リチウムイオンが移動する拡散経路距離が過度になることもあり、セルの率容量を激減させることがある。

【0005】

上記の理由から、典型的なリチウムイオン電気化学セル中の電極負荷は、コーティング

10

20

30

40

50

面当たり約  $4 \text{ mA h / cm}^2$  に制限される。この制限を超える負荷を有する電極が求められている。また、電力供給する装置のエネルギー要求が高まるにつれて、より高いエネルギー容量を有する、固定容積を有し得るリチウムイオン電気化学セルも求められている。

【0006】

一態様では、第1カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、電解質と、第2カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、を含み、アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $4.5 \text{ mA h / cm}^2$  を超える電極負荷を有する、リチウムイオン電気化学セルを提供する。電気化学的に活性な金属酸化物コーティングは、コバルト、マンガン、ニッケル、又はこれらの組み合わせを含んでいてもよい。電気化学的に活性なアノードコーティングは、リチウムポリアクリレートなどの結合剤を含んでいてもよい。電気化学的に活性な金属酸化物コーティングのコーティング重量は、約  $30 \text{ mg / cm}^2$  を超えることができ、電気化学的に活性なアノードコーティングのコーティング重量は、約  $15 \text{ mg / cm}^2$  を超えることができる。カソードの第1の電荷容量は、アノードの第1の電荷容量の15%以内、又は更には10%以内であってよい。

10

【0007】

別の態様では、第1カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、第2カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、電解質と、を提供する工程と、カソード、アノード、及び電解質を組み立ててリチウムイオン電気化学セルを形成する工程と、を含み、アカソード及びアノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $4.5 \text{ mA h / cm}^2$  を超える、リチウムイオン電気化学セルの製造方法を提供する。

20

【0008】

本開示において、

「活性」又は「電気化学的に活性」は、リチウムを電気化学的な方法により可逆的に着脱できる材料を意味する。

「非晶質」は、X線回折を使用して測定するとき、結晶性材料の長距離原子配列特性がない材料を意味する。

「アノード」は、放電過程で電気化学的酸化が起こる電極を意味し、本明細書では負極とも呼ぶ。

30

「バッテリー」は、通常並列に、共に接続された複数の電気化学セルを意味する。

「カソード」は、放電過程で電気化学的還元が起こる電極を意味し、本明細書では正極とも呼ぶ。

「負荷」又は「電極負荷」は、電極が可逆的に蓄積できるリチウムの量を意味し、典型的に単位面積当たりのミリアンペア時 ( $\text{mA h}$ ) で表される。

「体積容量」は、活性材料又はコーティングの単位体積当たりの蓄積されたりチウムの量を意味する。

【0009】

提供されるリチウムイオン電気化学セルは、黒鉛より高い体積容量を有する電気化学的に活性な合金アノード材料の使用によりもたらされる高い可逆容量を有する。このようなアノードでは、コーティング厚さは、同じ負荷を有する従来の黒鉛炭素電極より小さい。その結果、極めて高いアノード電極負荷を達成できる。特に、黒鉛より高い体積容量を有する電気化学的に活性な合金アノードを含む、提供される電気化学セルは、コーティング面当たり  $4 \text{ mA h / cm}^2$  を超える負荷で作動することができる。電気化学的に活性な合金アノード材料及び電気化学的に活性な金属酸化物カソード材料を同じ電気化学セル中で使用することにより、高い可逆容量を有するセルがもたらされ得る。更に、これらのセル中のアノードコーティングは、その高い負荷にもかかわらず、リチウムイオン電気化学セルの取り扱い及び組み立てに対して十分頑強であり得る。

40

【0010】

上記の概要は、本発明の全ての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを

50

目的としたものではない。「図面の簡単な説明」及びこれに続く詳細な説明において、実例となる実施形態をより詳しく例示する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】例示されるリチウムイオン電気化学セルの電圧(V)対容量(mAh/g)のグラフ。

【0012】

[ 詳細な説明 ]

以下の説明において、本明細書の説明の一部を構成し、いくつかの特定の実施形態が例として示される、添付の一連の図面を参照する。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ実施され得ることを、理解すべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

10

【0013】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、及び物理特性を表わす数字は全て、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

20

【0014】

リチウムイオン電気化学セルは、カソード、アノード、セパレータ、電解質、及び上記の他の構成要素を収容するセル缶又はキャニスタを含む。したがって、リチウムイオン電気化学セルの体積は、缶又はキャニスタの寸法に規定及び制限される。カソード及びアノードはそれぞれ、金属カレントコレクタと、通常はカレントコレクタの両面に堆積された電極コーティングとを含む。電極コーティングは、電気化学的に活性な材料を含む(本明細書では「活性材料」と呼ぶ)。ポリマー結合剤及び/又は導電性希釈剤は、電極を結合させるため、電極をカレントコレクタに結合又は付着させるため、及び導電性希釈剤の場合には、カレントコレクタに対する電極コーティングの導電度を良好にするため、それぞれの電極コーティングに添加され得る。

30

【0015】

小さな体積に収容された高エネルギー密度を有する電気化学セルが求められている。これは、例えば、複雑な電子機器の小型化が市場を動かしている手持ち式電子機器産業、及び小さな固定容積内の高エネルギー密度が重要である新興の電気自動車産業に、特に当てはまる。二酸化リチウムコバルトなどの高エネルギー密度カソード材料は、現在、市販のリチウムイオンバッテリーに使用されている。これらのバッテリーは、例えば、携帯電話及びラップトップコンピュータに使用され得る。固定容積の電気化学セルでは、コーティング厚さが増大すると、セル中の活性材料の量が増加する。その結果、不活性な構成要素(カレントコレクタ、セパレータなど)の量は減少し、したがってセル内に蓄積されるエネルギーはセル体積の関数として増加する。電気化学セルの設計エネルギーは、セル電極に厚いコーティングを使用する場合に著しく増加し得る。典型的に、高エネルギーリチウムイオン電気化学セルに使用されるアノード材料は黒鉛である。

40

【0016】

リチウムイオン電気化学セルでより高い電子流密度を得るための1つの方法は、厚いコーティングを使用することであり得る。リチウムイオン電極のコーティング厚さは、多数の要因によって制限されることがある。巻きセル(wound cell)は、セルの巻き工程中に厚いコーティングが割れてカレントコレクタから剥離する傾向があるため、コーティング厚さ制限を有することがある。この問題の1つの解決策は、セルの巻き工程を必要としない層状セル設計を使用することであり得る。ただし、このようなセル設計は、高価なことがあり、最適なセルの作動に十分な圧力を電極積層体に加えることができない。また、厚

50

いコーティングは、アノードとカソードとの間のリチウム拡散経路を長くすることがある。これらの要因は、セルの率容量を制限し得る。すなわち、過度に厚いコーティングを有する電極は、急速に充電及び放電できない。

#### 【0017】

電極のコーティング厚さは、コーティングにカレンダー処理を要することがあるコーティングの製造方法によっても制限され得る。厚いコーティングは、数回のカレンダー処理を要することがあり、カレンダー工程中に押出する及び／又ははね返る傾向があることがある。

#### 【0018】

上記の理由から、コーティングは、典型的に片面当たり  $4 \text{ mAh/cm}^2$  未満の可逆容量を有するように制限される。これは、リチウム金属酸化物（二酸化リチウムコバルトなど）を使用するときカソードコーティングで片面当たり約  $27 \text{ mg/cm}^2$  未満であり、従来の活性材料の場合にアノードコーティングで片面当たり約  $15 \text{ mg/cm}^2$  未満である。これらの負荷は、カソード及びアノードの両方で片面当たり約  $80 \text{ }\mu\text{m}$  未満のコーティング厚さに相当する。

#### 【0019】

収容容積内でより高いエネルギー密度の電気化学セルを設計するために、黒鉛より高いエネルギー密度を有するアノード材料を使用することができる。提供される電気化学セルは、黒鉛より高い体積容量を有する電気化学的に活性な合金を含むアノードコーティングを含む。このような合金アノードコーティングは、従来の黒鉛電極の2倍を超えるエネルギー密度を有し得る。これにより、極めて高いエネルギー密度を有する電気化学セルがもたらされる。従来の負荷を有する電気化学的に活性な合金材料を含むこのようなアノードコーティングは、同じ負荷を有する従来の黒鉛コーティングの半分の厚さであることができる。したがって、従来の黒鉛コーティングの約2倍の負荷を有する合金アノードは、従来の黒鉛コーティングにほぼ等しいコーティング厚さを有することができる。所与のカソードでは、これにより、従来のアノードを同じ負荷で使用した場合に比べて、リチウムイオンがアノードからカソードへ移動する拡散経路が極めて短くなる。提供される電気化学セルは、片面当たり約  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  を超える、片面当たり約  $5.0 \text{ mAh/cm}^2$  を超える、片面当たり約  $6.0 \text{ mAh/cm}^2$  を超える、コーティング面当たり約  $7.0 \text{ mAh/cm}^2$  を超える、コーティング面当たり約  $8 \text{ mAh/cm}^2$  を超える、又はそれより高い電極負荷を有し得る、電気化学的に活性な合金アノードコーティングを含む。

#### 【0020】

電極は、カレントコレクタの片面又はカレントコレクタの両面に電極コーティングを有することができる。カレントコレクタの片面に電極コーティングを有する電極では、電極負荷は、電極のコーティング面に可逆的に蓄積されるリチウムの単位面積当たりの量である。カレントコレクタの両面に電極コーティングを有する電極（ダブルコーティング電極）では、負荷は、本明細書では、電極の一方のコーティング面に可逆的に蓄積されるリチウムの単位面積当たりの量として定義される。ダブルコーティング電極では、電極の両面の負荷は、セル設計によって同じであってもよく、異なってもよい。

#### 【0021】

提供される高エネルギー密度リチウムイオン電気化学セルは、第1カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードを含む。代表的な正極には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ ；米国特許第5,858,324号（Dahnら）、同第5,900,385号（Dahnら）、同第6,143,268号（Dahnら）；同第6,680,145号（Obrovacら）；同第6,964,828号及び同第7,078,128号（共にLuら）；同第7,211,237号（Ebermanら）、同第7,556,655号（Dahnら）、米国特許出願公開第2004/0121234号及び同第2008/032185号（共にLe）；米国特許出願公開第2008/0280205号、同第2009/0087747号、及び同第2010/0015516号（全てJiangら）；並びに国際公開第2009/120515号（Jiang）に開

10

20

30

40

50

示されるようなリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。

【0022】

いくつかの実施形態では、有用なカソード組成物は、式  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$  ;  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$  ; 及び  $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$  を有するものである。一実施形態では、 $x = (2-y)/3$  及び  $\text{M}^1_{(1-x)}$  は、式  $\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y$  を有し、式中、 $0 < y < 0.5$  (典型的には  $0.083 < y < 0.5$ 、又は  $0.167 < y < 0.5$ ) であり、 $\text{M}^2$  は1つ以上の金属元素を表すが、 $\text{M}^2$  がクロム以外の金属元素であることを条件とする。得られるカソード組成物は、式  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$  を有する。別の実施形態では、 $x = (2-2y)/3$  及び  $\text{M}^1_{(1-x)}$  は、式  $\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y$  を有し、式中、 $0 < y < 0.5$  (典型的には  $0.083 < y < 0.5$ 、又は更には  $0.167 < y < 0.5$ ) であり、 $\text{M}^3$  は、1つ以上の金属元素を表すが、 $\text{M}^3$  がクロム以外の金属元素であることを条件とする。得られるカソード組成物は、式  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$  を有する。別の実施形態では、 $x = y$  及び  $\text{M}^1_{(1-x)}$  は、式  $\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}$  を有し、式中、 $0 < y < 0.5$  (典型的には  $0.083 < y < 0.5$ 、又は  $0.167 < y < 0.5$ ) であり、 $\text{M}^4$  は、クロム以外の金属元素であり、 $\text{M}^5$  は、クロム以外で  $\text{M}^4$  とは異なる金属元素である。得られるカソード組成物は、 $\text{Li}[\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$  の式を有する。他の代表的な金属酸化物カソード材料は、いくらか酸素が欠如した上記の材料を含むことができ、換言すれば、これらの材料中には、2モル当量未満の酸素が存在してよい。これらの材料は、米国特許第7,368,071号(Dahnら)に記載されている。カソード組成物に含まれるのに好適な金属元素の例には、Ni、Co、Fe、Cu、Li、Zn、V、及びこれらの組み合わせが挙げられる。更に、提供されるリチウムイオン電気化学セルに、マンガン、コバルト、又はニッケルのうちの少なくとも1つを含む任意の金属酸化物が使用され得ることが意図される。リチウム遷移金属酸化物は当業者によく知られている。

【0023】

提供される高エネルギー密度リチウムイオン電気化学セルは、第2カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードを含む。一実施形態では、電気化学的に活性な合金コーティングは、2つ以上の金属元素を含む電気化学的に不活性な相に加えて、元素ケイ素、元素スズ、又はケイ素とスズとの組み合わせを含む電気化学的に活性な相を含む。好適な金属元素の例には、鉄、アルミニウム、ニッケル、マンガン、コバルト、銅、銀、及びクロムが挙げられ、鉄、銅、及びアルミニウムが典型的に使用される。これらの電気化学的に活性な合金コーティングは、例えば、米国特許第7,498,100号(Christensenら)に更に開示されている。

【0024】

提供されるリチウムイオン電気化学セルに有用な更なる電気化学的に活性な合金材料は、スズ、ケイ素、第3の元素(イットリウム、ランタニド元素、アクチニド元素、又はこれらの組み合わせ、及び任意のアルカリ土類元素など)、及び任意の遷移金属を含有する、非晶質合金組成物を含むことができる。合金は、合金組成物中のリチウム以外の全元素の合計モル数に基づいて、スズを1~50モルパーセントの量、第2の元素を20~95モルパーセントの量、第3の元素を3~50モルパーセントの量、及び任意の遷移金属を0~1モルパーセントの量で含有してよい。好適な遷移金属としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステン、及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。任意のアルカリ土類元素には、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの有用な電気化学的に活性な合金材料は、例えば、米国特許第7,767,349号(Obravacら)に更に開示されている。

【0025】

10

20

30

40

50

提供されるリチウムイオン電気化学セルに有用な他の電気化学的に活性な合金材料は、ケイ素を35～70モルパーセントの量、アルミニウムを1～45モルパーセントの量、遷移金属を5～25モルパーセントの量、スズを1～15モルパーセントの量、及び第5の元素（イットリウム、ランタニド元素、アクチニド元素、又はこれらの組み合わせなど）を2～15モルパーセントの量で含んでいてもよい。各モルパーセントは、合金組成物中のリチウム以外の全元素の合計モル数に基づく。合金組成物は、ケイ素を含む非晶相と、スズ及び第5の元素を含むナノ結晶相との混合物であってもよい。好適な遷移金属としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステン、及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。これらの有用なケイ素含有合金材料は、例えば、米国特許出願公開第2007/0020521号（Obrovacら）に更に開示されている。

10

#### 【0026】

提供されるリチウムイオン電気化学セルに有用な他の電気化学的に活性な合金材料は、ケイ素を35～70モルパーセントの量、アルミニウムを1～45モルパーセントの量、遷移金属を5～25モルパーセントの量、スズを1～15モルパーセントの量、インジウムを最大15モルパーセントの量、及び第6の元素（イットリウム、ランタニド元素、アクチニド元素、又はこれらの組み合わせなど）を2～15モルパーセントの量で含む、合金組成物を含む。各モルパーセントは、合金組成物中のリチウム以外の全元素の合計モル数に基づく。合金組成物は、ケイ素を含む非晶相と、スズ、インジウム、及び第6の元素を含むナノ結晶相との混合物である。好適な遷移金属としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステン、及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。これらのケイ素含有合金アノードコーティング材料は、例えば、米国特許出願公開第2007/0020522号（Obrovacら）に記載されている。

20

#### 【0027】

提供されるリチウムイオン電気化学セルに有用な更なる電気化学的に活性な合金材料は、スズの合金を含む。有用なスズの電気化学的に活性な合金は、鉄又はコバルトなどの遷移金属を含んでいてもよく、炭素も含んでいてもよい。有用なスズ含有の電気化学的に活性な合金材料は、例えば、米国特許出願公開第2006/0068292号（Nizutaら）に開示されている。

30

#### 【0028】

電極用カレントコレクタは、当該技術分野において既知の任意の材料又は材料の組み合わせであってもよい。例えば、リチウムイオン電気化学セルに使用される典型的なカレントコレクタは、例えば、正極（カソード）、すなわち第1カレントコレクタ用にアルミニウム又はアルミニウム合金、及び負極（アノード）、すなわち第2カレントコレクタ用に銅、ステンレス鋼、ニッケル、及びこれらの組み合わせなどの、導電性金属又は合金の薄い箔を含む。箔は、約5～約20マイクロメートルの厚さを有することができる。いくつかの実施形態では、第1カレントコレクタは、2つの対向する面を有するアルミニウムを含んでいてもよく、第2カレントコレクタは、銅箔を含んでいてもよく、2つの対向する面を有する。

40

#### 【0029】

提供される電気化学的に活性な金属酸化物コーティング又は電気化学的に活性な合金アノードコーティングは、ポリマー結合剤を含んでいてもよい。代表的なポリマー結合剤としては、エチレン、プロピレン、又はブチレンモノマーから調製したもののようなポリオレフィン；フッ化ビニリデンモノマーから調製したもののようなフッ素化ポリオレフィン；ヘキサフルオロプロピレンモノマーから調製したもののような全フッ素化（perfluorinated）ポリオレフィン；全フッ素化ポリ（アルキルビニルエーテル）；全フッ素化ポリ（アルコキシビニルエーテル）；又はこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマー結合剤の具体例としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、及びプロピレンのポリマー又はコポリマー、並びにフッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンのコポリマー

50



が挙げられる。

【0030】

場合によっては、結合剤は架橋されてもよい。架橋は、結合剤の機械的特性を向上させることができ、活性材料組成物と存在し得る任意の導電性希釈剤との間の接触を改善することができる。他の結合剤には、米国特許出願公開第2006/0099506号(Krauseら)に記載される芳香族、脂肪族、又は脂環式ポリイミドなどのポリイミドが挙げられる。

【0031】

更なる有用な結合剤には、共有出願の米国特許出願公開第2008/0187838号(Le)に開示されるようリチウムポリアクリレートが挙げられ得る。リチウムポリアクリレートは、水酸化リチウムによって中和したポリ(アクリル酸)から生成することができる。本明細書では、ポリ(アクリル酸)は、アクリル酸若しくはメタクリル酸若しくはこれらの誘導体の任意のポリマー又はコポリマーを包含し、コポリマーの少なくとも約50モル%、少なくとも約60モル%、少なくとも約70モル%、少なくとも約80モル%、又は少なくとも約90モル%がアクリル酸又はメタクリル酸を使用して製造される。これらのコポリマーを形成するために使用することができる有用なモノマーとしては、例えば、1~12個の炭素原子を有するアルキル基を有する、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル(分枝状又は非分枝状)、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート等が挙げられる。特別な関心のあるものは、特に中和後又は部分的な中和後の、水溶性であるアクリル酸又はメタクリル酸のポリマー又はコポリマーである。水溶性は、典型的には、ポリマー若しくはコポリマー及び/又は組成物の分子量の関数である。ポリ(アクリル酸)は非常に水溶性が高く、有意なモル分率のアクリル酸を含むコポリマーと同様に好ましい。ポリ(メタクリル)酸は、特に分子量が大きい場合、水溶性が低い。

【0032】

正極又は負極電極複合材料コーティングを製造するために、粉末化活性材料、結合剤、導電性希釈剤、フィルタ、付着促進剤、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのコーティング粘度を変化させるための増粘剤、及び当業者に既知であるその他の添加剤などの、任意の選択した添加剤を、水又はN-メチルピロリドン(NMP)のような好適なコーティング溶媒中で混合して、コーティング分散液又はコーティング混合物を形成する。分散液を完全に混合し、次いでナイフコーティング、切欠き棒コーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、電気スプレーコーティング、又はグラビアコーティングのような任意の適切な分散液コーティング技術により、箔カレントコレクタに塗布することができる。スラリーをカレントコレクタの箔上にコーティングして、次に空気中で乾燥させ、続いて、典型的には、約80~約300の加熱オープン内で約1時間乾燥させることにより、溶媒を全て取り除くことができる。典型的なカソード及びアノードは、カレントコレクタの対向する両面にコーティングされてよい。

【0033】

提供されるリチウムイオン電気化学セルは、電荷保持媒質及び電解質塩を含み得る電荷保持電解質も含む。電解質は、正極と負極との間に電荷保持経路を提供し、最初に少なくとも電荷保持媒質及び電解質塩を含む。電解質は、当業者によく知られている他の添加剤を含むことができる。当業者が理解するように、電解質は、液体、ゲル、及び乾燥ポリマーなどの任意の便利な形態であってよい。

【0034】

様々な電荷保持媒質を電解質に使用することができる。代表的な媒質は、正極から負極へ好適な量の電荷が移送されることができるよう、十分な量のリチウム塩及びレドックス化学シャトルを可溶化できる液体又はゲルである。代表的な電荷保持媒質は、凍結又は沸騰することなく、例えば約-30~約80などの広い温度範囲で使用でき、セル電極及びシャトルが作動する電気化学窓で安定である。代表的な電荷保持媒質には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネー

10

20

30

40

50

ト、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、  
- ブチロラクトン、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸エチル、ジメトキシエタン、ジグリム（ビス（2 - メトキシエチル）エーテル）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0035】

様々なリチウム塩をリチウム又はリチウムイオンセルの電解質に使用することができる。代表的なリチウム塩は、選択した電荷保持媒質で安定かつ可溶性であり、高いイオン伝導度をもたらし、選択したリチウムイオンセル化学で良好に機能する。これらには、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、リチウムビス（オキサレート）ボレート（「 $\text{LiBOB}$ 」）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。他の種類の電気化学セルでは、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、四級アンモニウム、ジアルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、及びジアルキルピロリジニウムなどの、リチウム以外のカチオンを含有する塩を使用してもよい。

#### 【0036】

不動態化剤、気体抑制剤、安定剤、又は難燃剤などとして機能するように、様々な電解質添加剤も使用することができる。これらは、処方された電解質に比較的低濃度（10重量パーセント（重量%）未満、5重量%未満、又は1重量%未満）で典型的に添加されて、電気化学セルの性能、安定性、及び/又は安全性を向上させることができる。一般的な添加剤には、VC（ビニレンカーボネート）、ES（エチレンスルファイト）、FEC（フルオロエチレンカーボネート）、1,3-プロペンスルトン、エテンスルトン、1,4-ブテンスルトン、VEC（ビニルエチレンカーボネート）、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、12-クラウン-4、18-クラウン-6、カテコールカーボネート、-プロモ- -ブチロラクトン、クロロ蟻酸メチル、2-アセトキシ-4,4-ジメチル-4-ブタノリド、スクシンイミド、桂皮酸メチルが挙げられるが、これらに限定されない。更なる電解質添加剤は、米国特許第7,026,074号（Chenら）及び米国特許出願公開第2007/0092802号（Ahnら）に記載されている。電解質は、暴走熱分解を防ぐためにレドックスシャトルも含むことができる。レドックスシャトルは、当業者によく知られている。特に重要なものは、米国特許第7,585,590号（Wangら）に開示されるものなどのトリフェニルアミンレドックスシャトル；米国特許第7,615,312号（Dahnら）に開示されるものなどの置換フェノチアジンレドックスシャトル；米国特許第7,615,317号（Dahnら）に開示されるものなどのN-酸化物レドックスシャトル；米国特許第7,648,801号（Dahnら）に開示されるものなどの過放電保護用レドックスシャトル、及び米国特許第7,811,710号（Dahnら）に開示されるものなどの少なくとも1つの三級有機基及び少なくとも1つのアルコキシ基を有する芳香族化合物であり得る。

#### 【0037】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0038】

電気化学試験用の薄膜カソード電極を次のように調製した。つまり、約10gの二フッ化ポリビニリデン（PVDF, Aldrich Chemical Co.）を90gのN-メチルピロリジノン（NMP, Aldrich Chemical Co.）溶液に溶解することにより、10重量パーセント（重量%）PVDFのNMP溶液を調製した。保存スラリーは、7.33gのSuper-P炭素（MMM Carbon, Belgium）、73.33gの10重量% PVDFのNMP溶液、及び200gのNMPをガラス瓶内で併せ、回転させて混合することにより調製した。混合した保存スラリーは、N

MP中に、P V D F及びSuper - P炭素のそれぞれを、約2.6重量%含有していた。Mazerustar混合機(Kurabo Industries Ltd., Japan)を使用して5.25gの保存スラリーを2.5gのカソード材料(BC-618K, 3M Company, St. Paul, MN)と3分間混合して、均一な電極スラリーを形成した。次いで、0.25mm(0.010インチ)のノッチバースプレッターを用いて、電極スラリーを、ガラス板上で薄いアルミニウム箔上に延展した。次いで、コーティングされた電極を、80のオープン内で10分間乾燥させた。次に、その電極を120の真空オープン内に1時間入れて、NMP及び湿気を蒸発させた。乾燥電極は、約90重量%のカソード材料、並びにそれぞれ5重量%のP V D F及びSuper Pを含有していた。得られたコーティング重量は、 $8.62\text{mAh/cm}^2$ の可逆容量に対応する約 $56\text{mg/cm}^2$ であった。

10

#### 【0039】

リチウムポリアクリレート(LiPAA)は、60.41gの20重量%水性水酸化リチウムを100gの34重量%水性ポリ(アクリル酸)(250, 000 $M_w$ , Aldrich Chemicals, Milwaukee, WIから入手可能)に加え、185.56gの脱イオン水で希釈することにより作製した。これにより、64%中和されたりチウムポリアクリレート(LiPAA)の10重量%水溶液が得られた。

#### 【0040】

アノード複合粒子は、2.813gのシリコンチップ(Alfa Aesar、カタログ番号00311)、1.968gのCo金属、及び0.219gの黒鉛粉末(MCMB-1028, MMM Carob, Belgium)を、28個のタングステンカーバイドボール(各5/16インチ、約108グラム)と共に、アルゴン雰囲気下でSPEX MILL(Model 8000-D, Spex CertiPrep, Metuchen, NJ)を使用して45mLのタングステンカーバイド容器内で4時間粉碎することにより調製した。次に、容器を開け、固まった粉末の塊を粉々に砕き、アルゴン雰囲気中で更に1時間粉碎を続行した。タングステンカーバイド容器の温度は、空気冷却により約30に維持した。

20

#### 【0041】

アノード複合粒子、黒鉛(Timrex SLP30(TimCal Ltd, Bodio, Switzerland)、及びLiPAAを62/32/6の重量比で含むアノードは、3.3gの複合粒子、1.7gのTimrex SLP30、3.19gの分子量250KのLiPAAの10%水溶液、及び1.5gの水を、4個のタングステンカーバイドボール(直径12.75mm)を備える45mLのステンレス鋼容器内に入れ、遊星マイクロミル(Fritsch GmbH(Idon-Oberstein, Germany)からのPULVERISETTE 7)内で、速度設定2で1時間混合することによって作製した。得られたスラリーを、次いで、0.2023mm(0.008インチ)の間隙を有するコーティングバーを使用して銅箔上にコーティングし、120で1時間、真空下で乾燥させた。得られたコーティング重量は、 $8.38\text{mAh/cm}^2$ の可逆容量に対応する約 $16\text{mg/cm}^2$ であった。

30

#### 【0042】

上記電極は、対電極及び参照電極としてのリチウム箔(Aldrich)ディスクを使用した2325型コインセル内で作用電極として機能した。各コインセルに関して、2層のマイクロ孔質ポリプロピレン(PP)セパレータ(CELGARD 2500)を使用した。使用した電解質は、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)(体積比1:2、Grant Chemical Ferro Division)90重量%、及びフルオロエチレンカーボネート(FEC, Fujian Chuangxin, China)10重量%の溶液中1MのLiPF<sub>6</sub>(Stella, Japan)であった。コインセルは、アルゴンで充たされたグローブボックス内で組み立て、クランプして閉じた。セルを最初にC/20の速度で4.25Vまで充電し、速度がC/40の値に下がるまで4.25Vに維持した。次に、セルをC/20の速度で2.5Vまで放電

40

50

した。次のサイクルでは、セルを  $C/10$  の速度で  $4.25\text{ V}$  まで充電し、速度が  $C/20$  の値に下がるまで  $4.25\text{ V}$  に維持した後、 $C/10$  の速度で  $2.5\text{ V}$  まで放電した。 $C/20$  の速度は  $0.82\text{ mA}$  に相当した。電圧曲線（図 1）は、 $158\text{ mAh/g}$  の可逆比カソード容量に相当する可逆容量、すなわち  $97.5\%$  のカソード利用率を示した。

【0043】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変が、当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図する本発明の範囲で例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。本開示に引用される参照文献はすべて、その全体を本明細書に援用するものである。

10

【0044】

以下は、それぞれ本発明の態様による高容量合金アノード及び同アノードを含むリチウムイオン電気化学セルの代表的な実施形態である。

【0045】

実施形態 1 は、第 1 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、電解質と、第 2 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、を含み、アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $4.5\text{ mAh/cm}^2$  を超える電極負荷を有する、リチウムイオン電気化学セルである。

20

【0046】

実施形態 2 は、アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $6\text{ mAh/cm}^2$  を超える電極負荷を有する、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0047】

実施形態 3 は、アノード及びカソードの両方がコーティング面当たり約  $8\text{ mAh/cm}^2$  を超える電極負荷を有する、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0048】

実施形態 4 は、電気化学的に活性な合金がケイ素又はスズを含む、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0049】

実施形態 5 は、電気化学的に活性な金属酸化物コーティングがコバルト、マンガン、又はニッケルを含む、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

30

【0050】

実施形態 6 は、電気化学的に活性な金属酸化物コーティングがコバルト、マンガン、及びニッケルを含む、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0051】

実施形態 7 は、電気化学的に活性な金属酸化物コーティング又は電気化学的に活性な合金コーティングの少なくとも 1 つが結合剤、導電性希釈剤、又はその両方を含む、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0052】

実施形態 8 は、結合剤がリチウムポリアクリレートを含む、実施形態 7 によるリチウムイオン電気化学セルである。

40

【0053】

実施形態 9 は、第 1 カレントコレクタがアルミニウムを含み、2 つの対向する面を有する、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0054】

実施形態 10 は、第 2 カレントコレクタが銅を含み、2 つの対向する面を有する、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0055】

実施形態 11 は、第 1 カレントコレクタが、第 2 カレントコレクタの対向する両面上に

50

電気化学的に活性な合金コーティングを含む、実施形態 9 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0056】

実施形態 12 は、カソードが、約  $30 \text{ mg} / \text{cm}^2$  を超える電気化学的に活性な金属酸化物コーティングのコーティング重量を有する、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0057】

実施形態 13 は、カソードの電極負荷がアノードの電極負荷の 15% 以内である、実施形態 1 によるリチウムイオン電気化学セルである。

【0058】

実施形態 14 は、第 1 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な金属酸化物コーティングを含むカソードと、第 2 カレントコレクタ上に電気化学的に活性な合金コーティングを含むアノードと、電解質と、を提供する工程と、カソード、アノード、及び電解質を組み立ててリチウムイオン電気化学セルを形成する工程と、を含み、カソード及びアノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $4.5 \text{ mAh} / \text{cm}^2$  を超える、リチウムイオン電気化学セルの製造方法である。

【0059】

実施形態 15 は、カソード及びアノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $6 \text{ mAh} / \text{cm}^2$  を超える、実施形態 14 によるリチウムイオン電気化学セルの製造方法である。

【0060】

実施形態 16 は、カソード及びアノードの両方の電極負荷がコーティング面当たり約  $8 \text{ mAh} / \text{cm}^2$  を超える、実施形態 15 によるリチウムイオン電気化学セルの製造方法である。

【0061】

実施形態 17 は、電気化学的に活性な合金コーティングがリチウムポリアクリレートを含む、実施形態 14 によるリチウムイオン電気化学セルの製造方法である。

【0062】

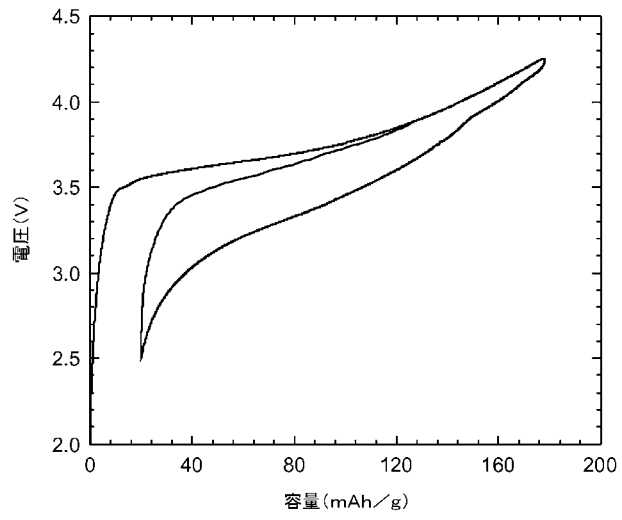
以上、好適な実施形態の説明を目的として特定の実施形態を本明細書に図示、説明したが、同様の目的を達成することが予想される広範な代替的かつ/又は同等の実施の態様を、本発明の範囲を逸脱することなく、図示及び説明された特定の実施形態に置き換えることができる点は、当業者には認識されるであろう。機械的、電気機械的、及び電気的分野における当業者であれば、本発明が広範な実施形態で実施し得る点は直ちに認識されるであろう。本願は、本明細書で論じた好ましい実施形態のいかなる採用又は変型をも包含することを意図したものである。したがって、本発明が特許請求の範囲及びその均等物によってのみ限定される点を明示するものである。

10

20

30

【 図 1 】

**FIG. 1**

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2011/058504

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M4/1395 H01M4/1391 H01M4/38 H01M4/485 H01M4/525 H01M4/587 H01M4/62 H01M4/66 H01M10/0525 ADD. H01M4/02 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 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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/248386 A1 (OBROVAC MARK N [US] ET AL) 9 October 2008 (2008-10-09) paragraph [0067] paragraph [0068] paragraph [0002] paragraph [0004] paragraph [0020] - paragraph [0021] paragraph [0033] paragraph [0036] - paragraph [0037] paragraph [0038] paragraph [0039] paragraph [0042] paragraph [0043] paragraph [0052] paragraph [0065] - paragraph [0066] paragraph [0067] - paragraph [0068] paragraph [0069] claims 2,4,5,6,7,8,9,16,17,22,24 ----- - / - -	1-17
<input checked="" 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 document 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 25 January 2012		Date of mailing of the international search report 06/02/2012
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/US2011/058504

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/148544 A1 (LE DINH BA [US]) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraph [0002] paragraph [0004] paragraph [0007] paragraph [0008] paragraph [0014] paragraph [0017] paragraph [0019] paragraph [0020] table 1A claims 1,13,14,25,27 -----	1-17
Y	HASSOUN ET AL: "An electrochemical investigation of a Sn-Co-C ternary alloy as a negative electrode in Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 171, no. 2, 8 September 2007 (2007-09-08), pages 928-931, XP022238107, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.067 the whole document -----	1-17
X,P	US 2010/330428 A1 (DAHN JEFFREY R [CA] ET AL) 30 December 2010 (2010-12-30) paragraphs [0001], [0005], [0006], [0011], [0022], [0023], [0042] - [0050], [0059] - [0061], [0063] table 1 claims 1,14,15,18 -----	1-17



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/058504

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008248386 A1	09-10-2008	CN 101652885 A EP 2132812 A1 JP 2010524177 A KR 20100015752 A TW 200903887 A US 2008248386 A1 WO 2008124227 A1	17-02-2010 16-12-2009 15-07-2010 12-02-2010 16-01-2009 09-10-2008 16-10-2008
US 2007148544 A1	28-06-2007	EP 1974408 A2 JP 2009521792 A KR 20080081283 A US 2007148544 A1 US 2011117449 A1 WO 2007120347 A2	01-10-2008 04-06-2009 09-09-2008 28-06-2007 19-05-2011 25-10-2007
US 2010330428 A1	30-12-2010	TW 201114092 A US 2010330428 A1 WO 2011008410 A2	16-04-2011 30-12-2010 20-01-2011

## 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 4/66 (2006.01)</b>	H 0 1 M	4/66		A
<b>H 0 1 M 4/131 (2010.01)</b>	H 0 1 M	4/131		
<b>H 0 1 M 10/058 (2010.01)</b>	H 0 1 M	10/058		
<b>H 0 1 M 4/134 (2010.01)</b>	H 0 1 M	4/134		

(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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 オブロヴァク, マーク, エヌ.  
カナダ, ノバ スコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, ポスト オフィス  
ボックス 1 5 0 0 0, オックスフォード ストリート 1 4 5 9  
F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 EE05 HH01 HH10  
5H029 AJ02 AK03 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ22 DJ07 DJ08  
EJ01 EJ12 HJ01 HJ19  
5H050 AA02 BA16 CA08 CA09 CB11 DA04 DA11 EA02 EA23 GA22  
HA01 HA19