

(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2017-532748

(P2017-532748A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

|                               |  |              |   |             |
|-------------------------------|--|--------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl.                  |  | F I          |   | テーマコード (参考) |
| <b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>  |  | HO 1 M 4/62  | Z | 5 H O 1 7   |
| <b>HO 1 M 4/131 (2010.01)</b> |  | HO 1 M 4/131 |   | 5 H O 5 0   |
| <b>HO 1 M 4/136 (2010.01)</b> |  | HO 1 M 4/136 |   |             |
| <b>HO 1 M 4/66 (2006.01)</b>  |  | HO 1 M 4/66  | A |             |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

|               |                              |          |                                                            |
|---------------|------------------------------|----------|------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2017-522850 (P2017-522850) | (71) 出願人 | 399074983                                                  |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年10月30日 (2015.10.30)     |          | ビービージー・インダストリーズ・オハイオ・インコーポレイテッド                            |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成29年6月8日 (2017.6.8)         |          | PPG Industries Ohio, Inc.                                  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2015/058235            |          | アメリカ合衆国 オハイオ 44111 クリーブランド ウェスト・ワンハンドレッドフォーティサード・ストリート3800 |
| (87) 国際公開番号   | W02016/069996                | (74) 代理人 | 100078282                                                  |
| (87) 国際公開日    | 平成28年5月6日 (2016.5.6)         |          | 弁理士 山本 秀策                                                  |
| (31) 優先権主張番号  | 14/530,007                   | (74) 代理人 | 100113413                                                  |
| (32) 優先日      | 平成26年10月31日 (2014.10.31)     |          | 弁理士 森下 夏樹                                                  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |                                                            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン系炭素粒子を含むリチウムイオンバッテリー電極

## (57) 【要約】

グラフェン系炭素粒子を含むリチウムイオンバッテリー電極が、開示される。そのような電極を含むリチウムイオンバッテリーも、開示される。グラフェン系炭素粒子は、金属フォイル等の導電性基板のグラフェン系炭素粒子含有コーティングを堆積することによって、そのようなバッテリーのカソードにおいて使用され得る。カソードにおけるグラフェン系炭素粒子の使用は、リチウムイオンバッテリーの改良された性能をもたらす。一実施形態において、リチウムイオンバッテリー電極材料は、リチウム含有活性材料と、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子と、結合剤とを含む。

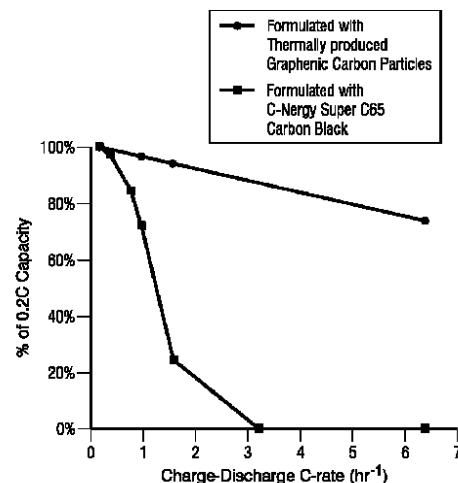


FIG. 6

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオンバッテリー電極材料であって、  
リチウム含有活性材料と、  
熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子と、  
結合剤と  
を含む、リチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 2】

80～99.5重量パーセントの前記リチウム含有材料と、0.5～10重量パーセントの前記熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子と、0.5～10重量%の前記結合剤とを含む、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

10

## 【請求項 3】

前記リチウム含有活性材料は、87～99重量パーセントを成し、前記熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、1～8重量パーセントを成す、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 4】

前記リチウム含有活性材料は、リン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、またはそれらの組み合わせを含む、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 5】

前記熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、3:1を上回るアスペクト比を有し、3,500を上回る温度を有する熱区域において生産される、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

20

## 【請求項 6】

前記熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、0.3～6ナノメートルの平均厚さを有する、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 7】

前記熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、グラムあたり70平方メートルを上回るBET比表面積を有する、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 8】

前記結合剤は、PVDf、アクリル、またはそれらの組み合わせから選択されるポリマーを含む、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

30

## 【請求項 9】

分散剤をさらに含む、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 10】

前記バッテリー電極材料は、導電性基板上の層として提供される、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 11】

前記バッテリー電極材料の層は、10～500ミクロンの厚さを有する、請求項10に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

40

## 【請求項 12】

前記バッテリー電極材料の層は、20～200ミクロンの厚さを有する、請求項10に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 13】

前記バッテリー電極材料は、240オーム/平方未満の電気抵抗率を有する、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 14】

前記バッテリー電極材料は、100オーム/平方未満の電気抵抗率を有する、請求項1に記載のリチウムイオンバッテリー電極材料。

## 【請求項 15】

50

リチウムイオンバッテリーカソード材料であって、  
リチウム含有活性材料と、  
グラフェン系炭素粒子と、  
結合剤と

を含み、前記材料は、200オーム/平方未満の電気抵抗率を有する、リチウムイオン  
バッテリーカソード材料。

【請求項16】

リチウムイオンバッテリーであって、  
アノードと、  
カソードと、

10

前記アノードと前記カソードとの間のセパレータと、  
前記アノードおよび前記カソードと接触する電解質と

を備え、前記カソードは、リチウム含有活性材料、熱的に生産されたグラフェン系炭素  
粒子、および結合剤のコーティングを備えている、

リチウムイオンバッテリー。

【請求項17】

前記カソードコーティングは、金属フォイルを備えている導電性基板上に提供される、  
請求項16に記載のリチウムイオンバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

(関連出願の引用)

本願は、米国特許出願第14/348,280号(2014年3月28日出願)の一部  
継続出願であり、該出願は、国際出願/US2012/057811(2012年9月2  
8日出願)の国内段階であり、該出願は、米国特許出願第13/249,315号(20  
11年9月30日出願、現在、2013年7月16日発行米国特許第8,486,363  
号)および米国特許出願第13/309,894号(2011年12月2日出願、現在、  
2013年7月16日発行米国特許第8,486,364号)に対する優先権を主張し、  
上記出願の全ては、参照により本明細書に引用される。

【0002】

30

(発明の分野)

本発明は、グラフェン系炭素粒子を含むリチウムイオンバッテリー電極に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオンバッテリーが、周知である。リチウムイオンバッテリーカソードコーティ  
ングが、リン酸鉄リチウムまたはニッケル、コバルトドープマンガン酸リチウム等の電気活  
性リチウム化合物から、アルミニウム等の金属フォイルコレクタに電子を輸送するために  
、導電性炭素を使用する。リチウムイオンバッテリー内の黒鉛アノードも、電子を銅等のコ  
レクタに運ぶために、導電性炭素を要求する。充電および放電サイクル中のリチウムイ  
オンバッテリーの性能にとって不可欠であるが、導電性炭素は、バッテリーの容量またはエネル  
ギー密度に寄与することなく、電極コーティングに重量および体積を追加する。バッテリー  
はエネルギー貯蔵のために使用されるので、リチウムイオンバッテリーのエネルギー密度は  
、最大化されるべきである。理想的には、カソードコーティングは、導電性炭素およびポ  
リマー結合剤等のように他の機能を果たすが、エネルギーを貯蔵しない材料に関連付けら  
れるオーバーヘッドをもたらすことなくエネルギーを貯蔵する材料のみから成るであらう  
。しかしながら、高放電電流においてバッテリーからエネルギーを採取する必要性は、最大  
電力密度において電荷を伝搬するために、コーティングに導電性炭素が追加されることを  
要求する。この導電性炭素含有量は、バッテリー容量を低下させる。本発明のために評価さ  
れる高導電性グラフェンのような、より高い導電性の電子輸送材料を使用することは、コ  
ーティングにおけるエネルギー貯蔵材料のパーセンテージを増加させ、その結果、全体的

40

50

バッテリー容量を増加させることができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明のある側面は、リチウム含有活性材料と、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子と、結合剤とを含むリチウムイオンバッテリー電極材料を提供する。

【0005】

本発明の別の側面は、リチウム含有活性材料と、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子と、結合剤とを含むリチウムイオンバッテリーカソード材料を提供する。

【0006】

本発明のさらなる側面は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間のセパレータと、アノードおよびカソードと接触する電解質とを備えているリチウムイオンバッテリーを提供する。カソードは、リチウム含有活性材料、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子、および結合剤のコーティングを備えている。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、本発明の実施形態による、グラフェン系炭素粒子を含むカソードを含むリチウムイオンバッテリーの部分概略側面断面図である。

【図2】図2 - 5は、種々のコーティング試料のシート抵抗を示すグラフである。

【図3】図2 - 5は、種々のコーティング試料のシート抵抗を示す、グラフである。

【図4】図2 - 5は、種々のコーティング試料のシート抵抗を示す、グラフである。

【図5】図2 - 5は、種々のコーティング試料のシート抵抗を示す、グラフである。

【図6】図6は、異なるカソード材料を有する試験バッテリーセルに対する容量損失対放電率のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

図1は、本発明の実施形態による、リチウムイオンバッテリー100を図式的に例証する。バッテリー100は、アノード20と、カソード10と、アノードとカソードとの間のセパレータ40と、アノードおよびカソードと接触する電解質30とを含む。ケーシング50が、アノード20と電気接触するように提供される。端子60が、カソード10と電気接触する。

【0009】

リチウムイオンバッテリー100の電解質30は、有機溶媒中に溶解されたりリチウム含有電解質塩等、リチウムイオンバッテリーにおいて従来使用される任意の公知の電解質材料を備え得る。リチウム含有電解質塩の実施例は、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等を含む。有機溶媒の実施例は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、アセテート、ブチレート、プロピオン酸等を含む。ある実施形態では、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートまたはジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートが、使用され得る。これらの有機溶媒は、単独または2つもしくはそれを上回るタイプの組み合わせで使用されることができ。ある実施形態では、電解質30はまた、VC(ビニルカーボネート)、VEC(ビニルエチレンカーボネート)、EA(エチレンアセテート)、TPP(トリフェニルホスフェート)、ホスファゼン、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiBETI}$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、BP(ビフェニル)、PS(亜硫酸プロピレン)、ES(亜硫酸エチレン)、AMC(アリルメチルカーボネート)、およびAPV(ジビニルアジペート)等の添加剤または安定剤を含み得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

リチウムイオンバッテリー 1 0 0 のアノード 2 0 は、リチウム金属、黒鉛、チタン酸リチウム、シリコン等の任意の公知のタイプであり得、その一方または両方の側上に堆積される導電性粒子を有する銅フォイルもしくは他の金属フォイル等の導電性基板を備え得る。ある実施形態では、導電性粒子は、例えば、米国出願第 1 3 / 8 3 6 , 4 1 5 号 ( 参照することによって本明細書に組み込まれる ) に開示されるように、グラフェン系炭素粒子を備え得る。グラフェン系炭素粒子含有アノード材料は、グラフェン系炭素粒子と S i および / または S n 等のリチウム反応性粒子との混合物と、結合剤とを含み得る。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態によると、リチウムイオンバッテリー 1 0 0 のカソード 1 0 は、リチウム含有活性材料と、グラフェン系炭素粒子と、結合剤とを含む。以下により完全に説明されるように、グラフェン系炭素粒子は、熱的に生産され得る。カソードは、導電性基板、例えば、A l を備えている金属フォイル、炭素コーティングアルミニウムフォイル、アルミニウムサーメット等を備え得る。本カソード材料のコーティングは、基板上に堆積および硬化され、5 または 1 0 ~ 5 0 0 ミクロン、例えば、2 0 または 2 5 ~ 2 0 0 ミクロン、例えば、5 0 ~ 1 0 0 ミクロンの典型的な乾燥フィルム厚さを有するコーティングを形成し得る。

## 【 0 0 1 2 】

カソードコーティングのリチウム含有活性材料は、L i F e P O 4 、炭素コーティングリン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム等を含み得る。ある実施形態では、リチウム含有活性材料は、硬化されたカソードコーティング材料の 5 0 ~ 9 9 . 9 重量パーセント、例えば、8 0 ~ 9 9 . 5 重量パーセント、または 8 7 ~ 9 9 重量パーセントを成す。

## 【 0 0 1 3 】

ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、硬化されたカソードコーティング材料の 0 . 2 5 ~ 2 5 重量パーセント、例えば、0 . 5 ~ 1 0 重量パーセント、または 1 もしくは 2 ~ 8 重量パーセントを成す。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の実施形態によると、カソードコーティング材料に添加されるグラフェン系炭素粒子のタイプおよび量は、カソード材料の電気抵抗を、典型的には、3 0 0 オーム / 平方を下回るレベルまで、例えば、2 5 0 オーム / 平方を下回る、または 2 4 0 オーム / 平方を下回る、または 2 0 0 オーム / 平方を下回る、または 1 5 0 オーム / 平方を下回るレベルまで低減させるように選択される。抵抗は、オーム / 平方の単位において、標準的かつ商業的に利用可能な 4 点試験プローブによって測定され得る。

## 【 0 0 1 5 】

結合剤は、典型的には、ポリビニリデンフルオライド ( P V D F ) 、アクリル、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を含み得る。ある実施形態では、結合剤は、硬化されたカソードコーティング材料の 0 . 2 5 ~ 2 5 重量パーセント、例えば、0 . 5 ~ 1 0 重量パーセント、または 1 もしくは 2 ~ 8 重量パーセントを成す。ある実施形態では、アクリル等の分散剤が、添加され得、例えば、グラフェン系炭素粒子は、最初に、結合剤とのその混合に先立って、分散剤と混合され得る。

## 【 0 0 1 6 】

ある実施形態では、導電性炭素粒子は、随意に、カソードコーティング材料に添加され得る。炭素粒子は、カーボンブラック、黒鉛、および / またはカーボンナノスフェアの形態であり得る。カソードコーティング材料に添加される導電性炭素粒子の量は、カソードコーティング材料固体の最大 2 5 重量パーセント、例えば、0 . 2 5 ~ 1 0 重量パーセント、または 1 もしくは 2 ~ 8 重量パーセントであり得る。導電性炭素粒子が含まれるとき、グラフェン系炭素粒子と導電性炭素粒子との重量比は、典型的には、1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 、例えば、8 0 : 2 0 ~ 2 0 : 8 0 、または 4 5 : 5 5 ~ 5 5 : 4 5 に及び得る。

10

20

30

40

50

## 【0017】

ある実施形態では、カソードコーティング材料は、10重量パーセントの合計量における非熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子等の随意の添加剤を含み得る。非熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、商業的供給元から、例えば、Angstrom、XG Sciences、および他の商業的供給元から取得され得る。他の随意の添加剤は、15重量パーセントの合計量における界面活性剤、レオロジ調整剤、腐食抑制剤等を含む。

## 【0018】

ある実施形態では、カソードコーティング材料は、水性溶媒または有機溶媒を含む分散系もしくは溶液から生産され得る。有機溶媒の実施例は、N-メチル-2-ピロリドン等を含む。分散系中に含有される溶媒の量は、典型的には、25~90重量パーセント、例えば、40~75重量パーセント、または55~70重量パーセントに及び得る。

10

## 【0019】

本明細書で使用される場合、用語「グラフェン系炭素粒子」は、ハニカム結晶格子内に高密度に充填される、 $sp^2$ 結合炭素原子の1原子厚の平面シートの1つ以上の層を含む構造を有する炭素粒子を意味する。平均積層層数は、100未満、例えば、50未満であり得る。ある実施形態では、平均積層層数は、20以下、10以下、またはいくつかの場合では、5以下等、30以下である。グラフェン系炭素粒子は、略平坦であり得るが、しかしながら、平面シートの少なくとも一部は、実質的に湾曲、カール、折り目付け、または座屈させられ得る。粒子は、典型的には、回転楕円または等軸形態を有していない。

## 【0020】

20

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に存在するグラフェン系炭素粒子は、炭素原子層に垂直な方向に測定されると、10ナノメートル以下、5ナノメートル以下、またはある実施形態では、3.6ナノメートル以下等、4もしくは3もしくは2もしくは1ナノメートル以下の厚さを有する。ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、1原子層から最大3、6、9、12、20もしくは30原子層またはそれを上回る厚さであり得る。ある実施形態では、本発明の電極組成物中に存在するグラフェン系炭素粒子は、炭素原子層に平行な方向に測定されると、100ナノメートルを上回る、いくつかの場合では、100ナノメートルを上回って最大500ナノメートル、または100ナノメートルを上回って最大200ナノメートル等、少なくとも50ナノメートルの幅および長さを有する。グラフェン系炭素粒子は、10:1を上回る等、3:1を上回る比較的の高いアスペクト比（アスペクト比は、粒子の最長寸法と粒子の最短寸法との比率として定義される）を有する、超薄フレーク、プレートレット、またはシートの形態で提供され得る。ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子の少なくとも一部は、より低いアスペクト比を有し得、例えば、粒子のいくつかは、実質的に等軸または球状の形状であり得る。

30

## 【0021】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、比較的低い酸素含有量を有する。例えば、本発明の組成物のある実施形態において使用されるグラフェン系炭素粒子は、5以下または2ナノメートル以下の厚さを有するときでさえ、1.5もしくは1原子重量パーセント以下等、2原子重量パーセント以下、または約0.5原子重量パーセント等、0.6原子重量パーセント以下の酸素含有量を有し得る。グラフェン系炭素粒子の酸素含有量は、D.R.Dreyer、他の「Chem. Soc.」(Rev. 39, 228-240 (2010))に説明されるようなX線光電子分光法を使用して決定されることができる。

40

## 【0022】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、グラムあたり70~1000平方メートル、またはいくつかの場合では、グラムあたり200~1000平方メートル、またはグラムあたり200~400平方メートル等、少なくともグラムあたり50平方メートルのB.E.T.比表面積を有する。本明細書で使用される場合、用語「B.E.T.比表面積」は、定期刊行物「The Journal of the American Chemical Society」、(60, 309 (

50

1938)に説明されるBrunauer-Emmett-Teller方法に基づく、ASTMD3663-78規格に従って、窒素吸収によって決定される比表面積を指す。

#### 【0023】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、0.5 : 1 ~ 1.5 : 1、例えば、0.7 : 1 ~ 1.4 : 1の典型的なRaman分光法(532nmレーザ)2D/Gピーク比を有する。本明細書で使用される場合、用語「2D/Gピーク比」は、 $2692\text{ cm}^{-1}$ における2Dピークの強度と、 $1580\text{ cm}^{-1}$ におけるGピークの強度との比率を指す。

#### 【0024】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、0.3 : 1 ~ 0.9 : 1、例えば、0.35 : 1 ~ 0.85 : 1、または0.45 : 1 ~ 0.65 : 1の典型的なRaman分光法(532nmレーザ)D/Gピーク比を有する。本明細書で使用される場合、用語「D/Gピーク比」は、 $1350\text{ cm}^{-1}$ におけるDピークの強度と、 $1580\text{ cm}^{-1}$ におけるGピークの強度との比率を指す。

#### 【0025】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、比較的に低いバルク密度を有する。例えば、本発明のある実施形態において使用されるグラフェン系炭素粒子は、 $0.1\text{ g/cm}^3$ 以下等、 $0.2\text{ g/cm}^3$ 未満のバルク密度(タップ密度)を有することを特徴とする。本発明の目的のために、グラフェン系炭素粒子のバルク密度は、読み取り可能なスケールを有するガラス製測定シリンダ内に0.4グラムのグラフェン系炭素粒子を置くことによって決定される。シリンダは、約1インチ上昇され、シリンダの基部を硬質表面上に衝突させることによって、100回タップされ、グラフェン系炭素粒子をシリンダ内に沈降させる。粒子の体積が、次いで、測定され、バルク密度が、0.4グラムを測定された体積で除算することによって計算され、バルク密度は、 $\text{g/cm}^3$ を単位として表される。

#### 【0026】

ある実施形態では、本発明の電極組成物中に使用されるグラフェン系炭素粒子は、黒鉛粉末およびあるタイプの略平坦グラフェン系炭素粒子の圧縮密度およびパーセント緻密化未満の圧縮密度およびパーセント緻密化を有する。より低い圧縮密度およびより低いパーセント緻密化の各々は、現在、より高い圧縮密度およびより高いパーセント緻密化を呈するグラフェン系炭素粒子よりも良好な分散ならびに/またはレオロジ特性に寄与すると考えられている。ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子の圧縮密度は、0.8未満、0.6 ~ 0.7等の0.7未満等、0.9以下である。ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子のパーセント緻密化は、25 ~ 30%等の30%未満等、40%未満である。

#### 【0027】

本発明の目的のために、グラフェン系炭素粒子の圧縮密度は、圧縮後の粒子の所与の質量の測定される厚さから計算される。具体的には、測定される厚さは、45分間、1.3センチメートルダイ内で15,000ポンドの力の下、0.1グラムのグラフェン系炭素粒子を冷鍛プレスにさらすことによって決定され、接触圧力は、500MPaである。グラフェン系炭素粒子の圧縮密度は、次いで、以下の方程式に従って、この測定される厚さから計算される。

#### 【0028】

##### 【数1】

$$\text{圧縮密度}(\text{g/cm}^3) = \frac{0.1\text{グラム}}{\pi * (1.3\text{cm}/2)^2 * (\text{測定される厚さ}(\text{cm}))}$$

#### 【0029】

グラフェン系炭素粒子のパーセント緻密化は、次いで、上記で決定されるようなグラフェン系炭素粒子の計算された圧縮密度と、黒鉛の密度である $2.2\text{ g/cm}^3$ の比率とし

10

20

30

40

50

て決定される。

【0030】

ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、10分、または20分、または30分、または40分等の混合直後および後の時点において、少なくとも140マイクロジェームス等の少なくとも120マイクロジェームス等、少なくとも100マイクロジェームスの測定されたバルク液体導電率を有する。本発明の目的のために、グラフェン系炭素粒子のバルク液体導電率は、以下のように決定される。最初に、ブチルセロソルブ中の0.5%のグラフェン系炭素粒子溶液を含む試料が、バスソニケータを用いて30分間、超音波処理される。超音波処理直後、試料は、標準校正された電解導電性セル(K=1)内に置かれる。Fisher Scientific AB 30導電率メータが、試料に導入され、試料の導電率を測定する。導電率は、約40分間にわたってプロットされる。

10

【0031】

ある実施形態によると、長範囲相互結合性として定義される、浸出が、導電性グラフェン系炭素粒子間に起こり得る。そのような浸出は、コーティング組成物の抵抗率を低減させ得る。ある実施形態では、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、比較的の高いアスペクト比を有する板状粒子および比較的に低いアスペクト比を有する略等軸または球状粒子のバイモダル分布等、異なる形態を有する粒子を備え得る。導電性グラフェン系粒子は、粒子が連続的または略連続的ネットワークを形成するように、コーティング内に最小体積を占有し得る。そのような場合では、グラフェン系炭素粒子のアスペクト比は、浸出に要求される最小体積に影響を及ぼし得る。さらに、グラフェン系炭素粒子の表面エネルギーは、弾性ゴムの表面エネルギーと同一であるか、または類似し得る。そうでなければ、粒子は、処理されるにつれて、凝集または分離する傾向となり得る。

20

【0032】

本発明の電極組成物中に利用されるグラフェン系炭素粒子は、例えば、熱プロセスによって作製されることができる。本発明の実施形態によると、熱的に生産されるグラフェン系炭素粒子は、プラズマ等の熱区域内で高温に加熱される炭素含有前駆体材料から作製される。ガス状または液体形態で提供される炭化水素等の炭素含有前駆体は、熱区域内で加熱され、熱区域内またはその下流において、グラフェン系炭素粒子を生産する。例えば、熱的に生産されるグラフェン系炭素粒子は、米国特許第8,486,363号および第8,486,364号に開示されるシステムおよび方法によって作製され得る。

30

【0033】

ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、米国特許第8,486,363号の[0022]から[0048]に説明される装置および方法を使用することによって作製され得、(i)炭素断片種(n-プロパノール、エタン、エチレン、アセチレン、塩化ビニル、1,2-ジクロロエタン、アリルアルコール、プロピオンアルデヒド、および/または臭化ビニル等)を形成することが可能な1つ以上の炭化水素前駆体材料が、熱区域(プラズマ等)内に導入され、(ii)炭化水素は、熱区域内で少なくとも1,000の温度まで加熱され、グラフェン系炭素粒子を形成する。他の実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、米国特許第8,486,364号の[0015]から[0042]に説明される装置および方法を使用することによって作製され得、(i)メタン前駆体材料(少なくとも50パーセントのメタン、またはいくつかの場合では、少なくとも95もしくは99パーセントの純度もしくはそれを上回るガス状もしくは液体メタンを含む材料等)が、熱区域(プラズマ等)内に導入され、(ii)メタン前駆体は、熱区域内で加熱され、グラフェン系炭素粒子を形成する。そのような方法は、上記に説明される特性の少なくともいくつか、いくつかの場合では、その全てを有する、グラフェン系炭素粒子を生産することができる。

40

【0034】

上記に説明される熱生産法によるグラフェン系炭素粒子の生産中、炭素含有前駆体は、不活性担体ガスと接触され得る原材料として提供される。炭素含有前駆体材料は、例えば、プラズマシステムによって、熱区域内で加熱され得る。ある実施形態では、前駆体材料

50

は、3,600 ~ 10,000 等、3,500 ~ 20,000 に及び温度まで加熱される。例えば、熱区域の温度は、3,800 ~ 5,000 等、3,700 ~ 8,000 に及び得る。熱区域は、プラズマシステムによって生成され得るが、任意の他の好適な加熱システムが、電氣的に加熱される管状炉等を含む、種々のタイプの火炉等の熱区域を作成するために使用され得ることを理解されたい。

#### 【0035】

ガス状流が、少なくとも1つの急冷流注入ポートを通して、プラズマチャンバ中に注入される、1つ以上の急冷流と接触され得る。急冷流は、ガス状流を冷却し、グラフェン系炭素粒子の形成を促進し、その粒子サイズまたは形態を制御し得る。本発明のある実施形態では、ガス状生産物流を急冷流と接触させた後、超微細粒子は、収束部材を通過され得る。グラフェン系炭素粒子がプラズマシステムから退出した後、それらは、収集され得る。例えば、バッグフィルタ、サイクロンセパレータ、または基板上への体積等、任意の好適な手段が、グラフェン系炭素粒子をガス流から分離するために使用され得る。

10

#### 【0036】

任意の理論に拘束されるわけではないが、現在、グラフェン系炭素粒子を製造する前述の方法は、特に、上記に記載されるように、比較的に低い酸素含有量と組み合わせて、比較的に薄い厚さおよび比較的に高いアスペクト比を有するグラフェン系炭素粒子を生産するために好適であると考えられている。さらに、そのような方法は、現在、実質的に2次元（または平坦）形態を有する粒子を主として生産するのとは対照的に、実質的に湾曲、カール、折り目付け、座屈させられた、または等軸の形態（本明細書では「3D」形態と称される）を有する実質的量のグラフェン系炭素粒子を生産すると考えられている。この特性は、先に説明される圧縮密度特性に反映されていると考えられ、現在、グラフェン系炭素粒子の有意な部分が3D形態を有するとき、組成物内のグラフェン系炭素粒子間の「縁/縁」および「縁/面」接触が、助長され得ると考えられるので、本発明において有益であると考えられている。これは、3D形態を有する粒子が、2次元形態を有する粒子よりも（より低いファンデルワールス力に起因して）組成物中に凝集される可能性が低いためであると考えられる。さらに、現在、3D形態を有する粒子間の「面/面」接触の場合でも、粒子は2以上の面平面を有し得るので、粒子表面全体が、別の単一粒子との単一「面/面」相互作用に関与せず、代わりに、他の平面において、他の「面/面」相互作用を含む、他の粒子との相互作用にも関与し得ると考えられている。その結果、3D形態を有するグラフェン系炭素粒子は、現在、本組成物中に最適な導電経路を提供すると考えられており、本発明の実施形態によって探求される導電率特性を得るために有用であると考えられている。

20

30

#### 【0037】

ある実施形態では、グラフェン系炭素粒子は、不純物を低減または排除するように処理され得る。例えば、熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、トルエンを使用するソックスレー抽出等の方法によって、いずれの多環芳香族炭化水素（PAH）も除去するように処理され得る。

#### 【0038】

以下の実施例は、本発明の種々の側面を例証することが意図され、本発明の範囲を制限することは意図されない。

40

#### 【0039】

##### （実施例）

溶媒等級のN-メチル-2-ピロリドン（Ashland、570.7グラム）が、プラスチック容器に添加された。Cowles Bladeを用いて攪拌する間、Kynar HSV 900 PVDF（Arkema、29.3グラム）が、少しずつ添加された。攪拌は、PVDFが完全に溶解されるまで継続された。複数の試料が、表1に列挙されるように、32.79グラムのPVDF結合剤溶液を、種々のタイプおよび量の炭素質添加剤と混合することによって調製された。粉末を直接添加する代わりに、アクリル分散剤が、グラフェン系炭素粒子のために使用された。試料番号1-6において使用された

50

熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子は、米国特許出願第 13 / 309 , 894 号に開示される、前駆体材料としてメタンを利用する熱生産方法によって生産された。試料番号 1 - 6 の熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子はさらに、いずれの残留低分子量炭化水素汚染物質も抽出するために、トルエン溶液を用いて処理された。試料番号 7 - 12 において使用された xGNP - C300 グラフェン系炭素粒子および試料番号 13 - 18 において使用された xGNP - C700 グラフェン系炭素粒子は、XG Sciences から商業的に利用可能であった。試料番号 19 - 24 において使用された Graphene X Technologies 製グラフェン系炭素粒子は、Graphene Technology から商業的に利用可能であった。試料番号 4 - 6、10 - 12、16 - 18、22 - 24、および 25 - 27 において使用されたカーボンブラック粒子は、Timcal からの C - Nergy Super C65 粒子であった。

10

#### 【0040】

配合物の各々は、二重非対称遠心分離ミキサ内に置かれ、2,350rpm で5分間混合された。リン酸鉄リチウム (LFP) が、各混合された配合物に添加され、結果として生じる組み合わせは、調合されたスラリーを生産するために、二重非対称遠心分離ミキサ内で2,350rpm において5分間、第2の混合を受けた。電気活性リチウム化合物は、Phostech Lithium, Inc. からのリン酸鉄リチウム Life Power P2 (ロット番号 1110GY195) であった。スラリーは、約35重量パーセントの固体分を含有するように調合された。固体分の成分の重量比が、表1に列挙される。

20

#### 【0041】

試料毎に、湿潤フィルムが、ドクターブレードを使用する調合されたスラリーのドローダウン適用によって、事前洗浄されたアルミニウムフォイル上に調製された。Targray からのアルミニウムフォイル合金 1085 が、スラリーが適用される前にアセトンを用いて洗浄された。調合物が、調節可能なドクターブレードを使用する大型自動フィルムコータ (MTI Corporation からの MSK - AFA - II) を使用して、89mm / 秒の速度でアルミニウムフォイル上に湿潤フィルムとして適用された。この湿潤フィルムは、オープン内で少なくとも10分間にわたって120 °C の最大温度まで加熱された。冷却後、ミクロンにおける平均乾燥フィルム厚さ (DFT) が、マイクロメータを用いた5回の測定から決定され、平均は、表1に示される。シート抵抗 (Rs) が、コーティング表面上に標準4点プローブ (EDTM, Inc. からの R - Check<sup>TM</sup>) を強く圧接することによって成される、3回の測定から決定された。平均Rsは、表1に示される。図2 - 5は、表1に列挙される種々の試料のシート抵抗をグラフで例証する。

30

#### 【0042】

【表 1】

表1

| 試料<br>番号 | 熱的<br>に生<br>産さ<br>れた<br>グラ<br>フェ<br>ン系<br>炭素 | xGNP-C300 | xGNP-C700 | Graphene<br>X<br>Technology | カー<br>ボン<br>ブラ<br>ック | LFP | 結合<br>剤(%) | DFT<br>( $\mu\text{m}$ ) | 抵抗<br>( $\Omega/\square$ ) |
|----------|----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|----------------------|-----|------------|--------------------------|----------------------------|
| 1        | 5                                            | 0         | 0         | 0                           | 0                    | 90  | 5          | 123                      | 2.5                        |
| 2        | 3                                            | 0         | 0         | 0                           | 0                    | 92  | 5          | 119                      | 18                         |
| 3        | 1                                            | 0         | 0         | 0                           | 0                    | 94  | 5          | 106                      | 211                        |
| 4        | 2.5                                          | 0         | 0         | 0                           | 2.5                  | 90  | 5          | 108                      | 78                         |
| 5        | 1.5                                          | 0         | 0         | 0                           | 1.5                  | 92  | 5          | 111                      | 112                        |
| 6        | 0.5                                          | 0         | 0         | 0                           | 0.5                  | 94  | 5          | 98                       | 285                        |
| 7        | 0                                            | 5         | 0         | 0                           | 0                    | 90  | 5          | 107                      | 2,480                      |
| 8        | 0                                            | 3         | 0         | 0                           | 0                    | 92  | 5          | 111                      | 1,618                      |
| 9        | 0                                            | 1         | 0         | 0                           | 0                    | 94  | 5          | 87                       | 1,387                      |
| 10       | 0                                            | 2.5       | 0         | 0                           | 2.5                  | 90  | 5          | 74                       | 337                        |
| 11       | 0                                            | 1.5       | 0         | 0                           | 1.5                  | 92  | 5          | 83                       | 547                        |
| 12       | 0                                            | 0.5       | 0         | 0                           | 0.5                  | 94  | 5          | 97                       | 1,039                      |
| 13       | 0                                            | 0         | 5         | 0                           | 0                    | 90  | 5          | 102                      | 4,360                      |
| 14       | 0                                            | 0         | 3         | 0                           | 0                    | 92  | 5          | 99                       | 3,997                      |
| 15       | 0                                            | 0         | 1         | 0                           | 0                    | 94  | 5          | 86                       | 1,421                      |
| 16       | 0                                            | 0         | 2.5       | 0                           | 2.5                  | 90  | 5          | 79                       | 551                        |
| 17       | 0                                            | 0         | 1.5       | 0                           | 1.5                  | 92  | 5          | 83                       | 950                        |
| 18       | 0                                            | 0         | 0.5       | 0                           | 0.5                  | 94  | 5          | 84                       | 1,298                      |
| 19       | 0                                            | 0         | 0         | 5                           | 0                    | 90  | 5          | 125                      | 2,610                      |
| 20       | 0                                            | 0         | 0         | 3                           | 0                    | 92  | 5          | 130                      | 3,760                      |
| 21       | 0                                            | 0         | 0         | 1                           | 0                    | 94  | 5          | 79                       | 3,983                      |
| 22       | 0                                            | 0         | 0         | 2.5                         | 2.5                  | 90  | 5          | 100                      | 266                        |
| 23       | 0                                            | 0         | 0         | 1.5                         | 1.5                  | 92  | 5          | 106                      | 793                        |
| 24       | 0                                            | 0         | 0         | 0.5                         | 0.5                  | 94  | 5          | 94                       | 1,630                      |
| 25       | 0                                            | 0         | 0         | 0                           | 5                    | 90  | 5          | 76                       | 247                        |
| 26       | 0                                            | 0         | 0         | 0                           | 3                    | 92  | 5          | 78                       | 589                        |
| 27       | 0                                            | 0         | 0         | 0                           | 1                    | 94  | 5          | 85                       | 1,619                      |
| 28       | 0                                            | 0         | 0         | 0                           | 0                    | 95  | 5          | 60                       | 4,337                      |

## 【0043】

乾燥コーティングされたフォイルは、ロールカレンダープレス(MTI Corporation)を通過され、25～30%の圧縮を達成した。真空乾燥後、乾燥コーティングされたフォイルあたり2つのコイン型ハーフセルバッテリーが、リチウム金属をアノードとして使用し、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、およびジメチルカーボネート溶媒中の1モルのLiPF<sub>6</sub>を電解質として使用して組み立てられた。コインセルバッテリーは、次いで、バッテリーテスタ(Arbin Instruments)上で、4.1～2.5ボルトの電位窓を使用して、0.2C、1.6C、および6.4C充電/放電率に対応する電流において各々5サイクルにわたって試験され、続けて1Cレートに対応する電流において24サイクルにわたって試験された。C-NERGY Super C65カーボンブラックを用いて作製された乾燥コーティングされたフォイルに対して、0.2C、0.4、0.8、1.6C、3.2、および6.4Cに対応する電流において各々5サイクルにわたって、充電/放電率が、より良好に容量損失を捕捉するように使用された。リン酸鉄リチウムのグラムあたりの放電容量(ミリアンペア/時間)が、各Cレートに対して最初の5サイクルの平均から計算された。「Cレート」は、一定の電気容量を有

するセルを時間におけるＣレート値の逆数に等しい期間において完全に放電させるために要求される電流値を指す。例えば、０．２Ｃにおける放電容量は、５時間でバッテリーを完全に放電させるために要求される電流値におけるリン酸鉄リチウムのグラムあたりの乾燥コーティングされたフィルムの容量（ミリアンペア／時間）を指す。同様に、１Ｃにおける放電容量は、１時間でバッテリーを完全に放電させるために要求される電流値におけるリン酸鉄リチウムのグラムあたりの乾燥コーティングされたフィルムの容量（ミリアンペア／時間）を指す。

【００４４】

所与の乾燥コーティングされたフォイルに対する２つの複製セルのより高容量のコイン型ハーフセルからの放電容量平均が、表２に列挙される。容量維持率が、１Ｃにおける最初の充電－放電サイクルおよび１Ｃにおける最後の充電－放電サイクル後に放電容量の商から計算され、方程式  $100 \times \text{最初のサイクル容量} / \text{最後のサイクル容量}$  に従ってパーセンテージとして報告された。

【００４５】

【表２】

表2

| 導電性炭素質添加剤          | DFT               | 種々の充電-放電Cレート<br>(時間 <sup>-1</sup> )における容量(mAh/g) |      |      |      | %容量維持率              |
|--------------------|-------------------|--------------------------------------------------|------|------|------|---------------------|
|                    | ( $\mu\text{m}$ ) | 0.2C                                             | 1.0C | 1.6C | 6.4C | 24 サイクル後に 1.0C において |
| 熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子 | 87                | 157                                              | 151  | 147  | 116  | 97                  |
| C-Nergy Super C65  | 86                | 155                                              | 112  | 37.7 | 0    | 37                  |

【００４６】

図６は、表２に列挙される値に対応する種々の充電－放電Ｃレートにおける容量をグラフで例証する。

【００４７】

表２および図６におけるデータは、従来の導電性炭素Ｃ６５が、高放電率において大きな容量損失を被ることに対し、本発明の熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子が、高放電率において低容量損失を伴う高面負荷（ＤＦＴ）をカソードコーティングに提供することを実証する。同様に、本発明の熱的に生産されたグラフェン系炭素粒子を用いて作製されるカソードコーティングは、複数のサイクル後により高い容量維持率を有する。

【００４８】

この詳細の説明の目的のために、そうではないと明示的に規定されていない限り、本発明は、種々の代替変形例およびステップシーケンスを想定し得ることを理解されたい。さらに、任意の実例の実施例または別様に示される場合以外では、全ての表される数、例えば、本明細書および請求項において使用される成分の量は、全ての事例において用語「約」によって修飾されることを理解されたい。故に、そうではないと示されない限り、以下の明細書および添付される請求項に記載される数値パラメータは、本発明によって得られるべき所望される性質に応じて変動し得る、近似値である。最低限、請求項の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも報告された有効数字の数値に照らして、かつ通常の端数処理技法を適用することによって解釈されるべきである。

【００４９】

本発明の広い範囲に記載される数値範囲およびパラメータが近似値であるにもかかわらず、具体的実施例において記載される数値は、可能な限り精密に報告されている。しかしながら、任意の数値は、それらのそれぞれの試験測定において見出される標準的な変動から必然的にもたらされる、ある誤差を本質的に含む。

【００５０】

10

20

30

40

50

本明細書に引用される任意の数値範囲は、その中に包括される全ての部分範囲を含むことが意図されることも理解されたい。例えば、「１～１０」の範囲は、引用される最小値の１と引用される最大値の１０との間（および含む）、つまり、１と等しいまたはそれを上回る最小値および１０に等しいまたはそれを下回る最大値を有する、全ての部分範囲を含むことが意図される。

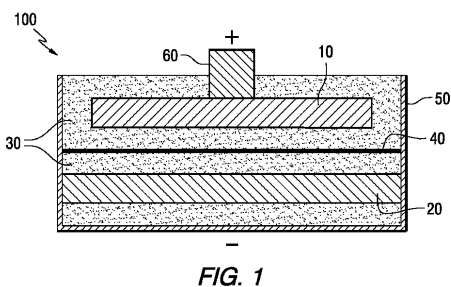
#### 【００５１】

本願では、別様に具体的に記載されない限り、単数形の使用は、複数形を含み、複数形は、単数形を包含する。加えて、本願では、「および／または」がある事例において明示的に使用され得るとしても、別様に具体的に記載されない限り、「または」の使用は、「および／または」を意味する。

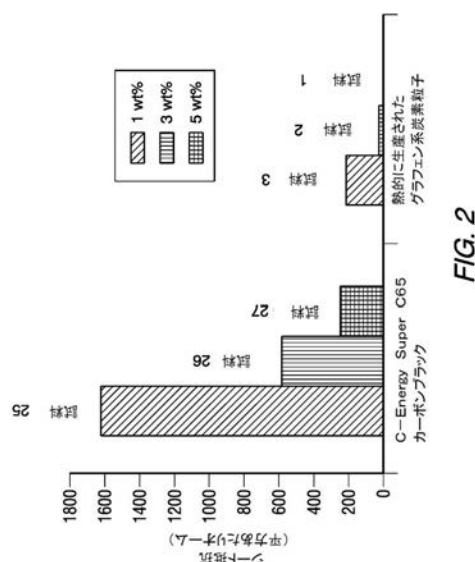
#### 【００５２】

前述の説明に開示される概念から逸脱することなく、修正が本発明に成され得ることが、当業者によって容易に理解されるであろう。請求項がそれらの言葉によって別様に明示的に記載しない限り、そのような修正は、以下の請求項内に含まれると考慮されるべきである。故に、本明細書に詳細に説明される特定の実施形態は、例証にすぎず、添付される請求項の全範囲ならびにその任意および全ての均等物が与えられるべきである本発明の範囲を制限するものではない。

【図１】



【図２】



【図 3】

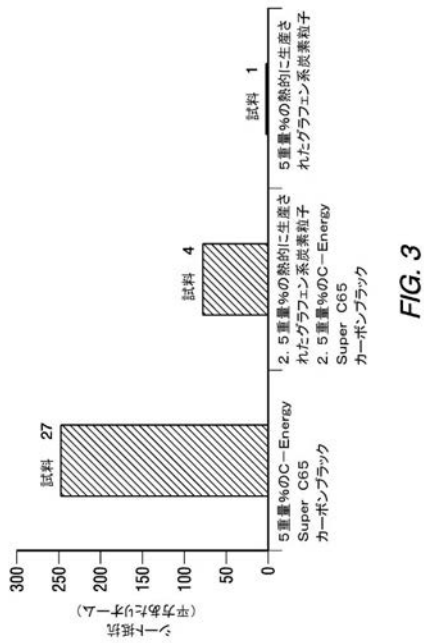


FIG. 3

【図 4】

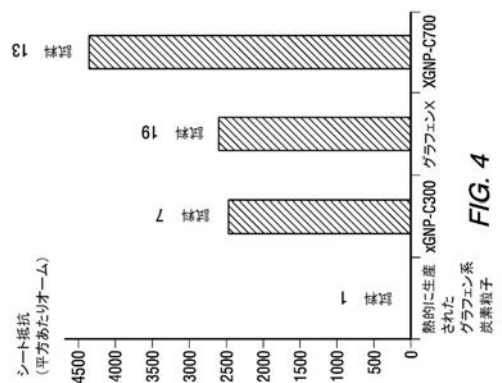


FIG. 4

【図 5】

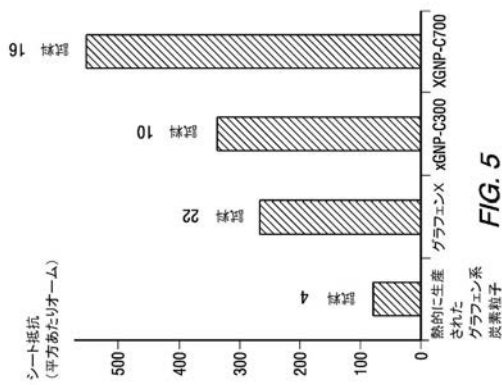


FIG. 5

【図 6】

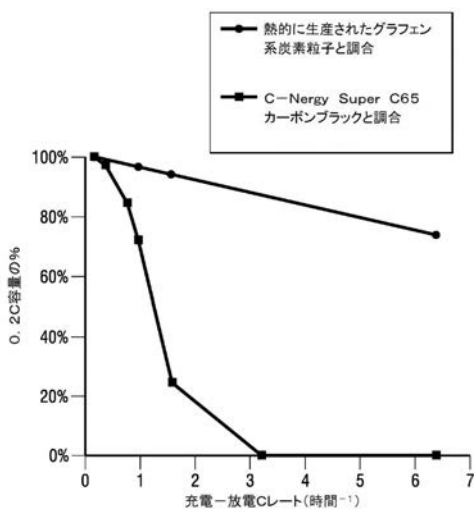


FIG. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2015/058235

**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.:

**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 SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/058235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/13 H01M4/62 B82Y30/00 C01B31/04  
 ADD. H01M4/02 H01M4/131 H01M4/136 H01M4/139 H01M4/58  
 H01M4/66 H01M10/052

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 2014/272591 A1 (VANIER NOEL R [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18)        | 1-3,5-17              |
| A         | the whole document                                                                 | 4                     |
|           | -----                                                                              |                       |
| X         | US 2014/057165 A1 (YAMAKAJI MASAKI [JP] ET AL) 27 February 2014 (2014-02-27)       | 1-17                  |
|           | figures 1,2,8                                                                      |                       |
|           | paragraph [0012] - paragraph [0013]                                                |                       |
|           | paragraph [0015] - paragraph [0018]                                                |                       |
|           | paragraph [0020]                                                                   |                       |
|           | paragraph [0055] - paragraph [0060]                                                |                       |
|           | paragraph [0073]                                                                   |                       |
|           | paragraph [0083] - paragraph [0088]                                                |                       |
|           | paragraph [0097]                                                                   |                       |
|           | paragraph [0099]                                                                   |                       |
|           | paragraph [0175] - paragraph [0179]                                                |                       |
|           | -----                                                                              |                       |

☐ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2016

Date of mailing of the international search report

21/11/2016

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

Maxisch, Thomas

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/058235

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2014272591 A1                          | 18-09-2014          | AU 2014237619 A1           | 17-09-2015          |
|                                           |                     | CA 2903497 A1              | 25-09-2014          |
|                                           |                     | CN 105051948 A             | 11-11-2015          |
|                                           |                     | EP 2973793 A1              | 20-01-2016          |
|                                           |                     | HK 1211744 A1              | 27-05-2016          |
|                                           |                     | KR 20150119275 A           | 23-10-2015          |
|                                           |                     | SG 11201506720Y A          | 29-09-2015          |
|                                           |                     | US 2014272591 A1           | 18-09-2014          |
|                                           |                     | WO 2014150006 A1           | 25-09-2014          |
| US 2014057165 A1                          | 27-02-2014          | CN 103633294 A             | 12-03-2014          |
|                                           |                     | JP 2014063724 A            | 10-04-2014          |
|                                           |                     | KR 20140027881 A           | 07-03-2014          |
|                                           |                     | US 2014057165 A1           | 27-02-2014          |
|                                           |                     | US 2016308200 A1           | 20-10-2016          |

International Application No. PCT/ US2015/ 058235

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

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

1. claims: 2, 3, 5-17(completely); 1(partially)

The lithium ion battery characterized by the amount of the lithium-containing material, graphenic carbon particles and binder.

---

2. claims: 4(completely); 1(partially)

The lithium ion battery characterized by the lithium containing active material being lithium iron phosphate, lithium cobalt oxide, lithium nickel cobalt aluminate, lithium manganate, lithium nickel cobalt manganate or a combination thereof.

---

## 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, 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 ヘルリング , スチュワート ディー .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 2 4 3 , ピッツバーグ , オーク パーク プレイス  
1 3 0

(72)発明者 ドーエンボー , ランディー イー .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 1 4 6 , モンロービル , ヘリテッジ ドライブ 1 0  
6

(72)発明者 バニエー , ノエル アール .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 0 9 0 , ウェックスフォード , ポトマック コート  
4 0 5

(72)発明者 ハン , チェン - ハン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 5 0 9 0 , ウェックスフォード , ドッグウッド ドライ  
ブ 2 4 3 6

(72)発明者 バーグマン , ジョン ダブリュー .

アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 , ブラックスビル , スノー ブロッサム レーン 4  
8 0 6

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE01 HH01 HH03 HH04 HH08 HH10

5H050 AA12 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 CB08 CB11 CB12

DA10 DA11 EA08 EA23 EA24 GA02 HA01 HA04 HA05 HA07

HA14 HA17