

(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2016-505704

(P2016-505704A)

(43) 公表日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)

| (51) Int.Cl.                        | F I             | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|-----------------|-------------|
| <b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>       | B 2 2 F 1/00 R  | 4 K O 1 8   |
| <b>H O 1 M 4/36 (2006.01)</b>       | H O 1 M 4/36 C  | 5 E O 7 8   |
| <b>B 2 2 F 1/02 (2006.01)</b>       | B 2 2 F 1/02 D  | 5 H O 5 0   |
| <b>C O 1 B 25/08 (2006.01)</b>      | C O 1 B 25/08 Z |             |
| <b>H O 1 G 11/62 (2013.01)</b>      | H O 1 G 11/62   |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁) 最終頁に続く |                 |             |

(21) 出願番号 特願2015-541818 (P2015-541818)  
 (86) (22) 出願日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年7月6日 (2015. 7. 6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/068017  
 (87) 国際公開番号 W02014/074405  
 (87) 国際公開日 平成26年5月15日 (2014. 5. 15)  
 (31) 優先権主張番号 13/673, 019  
 (32) 優先日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント プ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 ガドカリー, キショー プルショッタム  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 70 ペインテッド ポスト ウェストン  
 レイン 120

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化されたリチウム複合粒子

## (57) 【要約】

安定化されたリチウム粒子は、リチウム含有コアと、前記コアを取り囲み、かつ、封入する錯体リチウム塩の被覆とを含む。被覆は、酸素および水に対するバリアであるので、粒子が開放空気中で取り扱われ、また、電気化学的デバイスに直接に組み込まれることを可能にする。被覆材料は、例えば、電気化学的セルにおいて使用される電解質材料との適合性を有する。平均被覆粒子サイズは500マイクロメートル未満である。

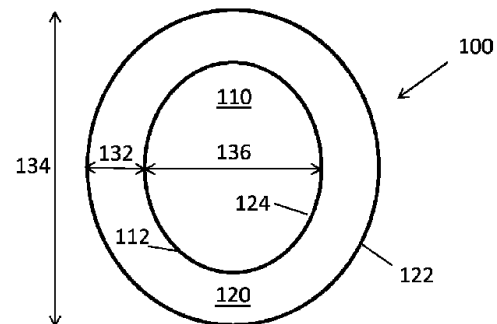


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コアと、該コアを取り囲み、かつ封入する被覆とを含む安定化されたりチウム金属粒子であって、

前記コアはリチウムを含み、

前記被覆は錯体リチウム塩を含み、

複合粒子の粒子サイズが約 500 マイクロメートル以下である、安定化されたりチウム金属粒子。

## 【請求項 2】

約 200 マイクロメートル以下の粒子サイズを有する、請求項 1 に記載の安定化されたりチウム複合粒子。

10

## 【請求項 3】

前記被覆が約 0.01 マイクロメートルから 100 マイクロメートルの間の平均厚さを有する、請求項 1 に記載の安定化されたりチウム複合粒子。

## 【請求項 4】

安定化されたりチウム粒子を製造する方法であって、

リチウム含有粒子を提供する工程、

前記粒子を、溶媒に溶解される錯体リチウム金属塩を含む被覆溶液と接触させる工程、および

前記溶媒を除いて、リチウム含有コアと、前記コアを取り囲み、かつ封入する、前記リチウム金属塩を含む被覆とを含む安定化された粒子を製造する工程、を有してなる方法。

20

## 【請求項 5】

前記リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  および  $\text{LiF}_3\text{SO}_3$  からなる群から選択され、前記溶媒が、THF、NMP および塩化メチレンからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願の相互参照】

## 【0001】

本出願は、2012 年 11 月 9 日出願の米国特許出願第 13/673,019 号（その内容全体が本明細書に参照によって組み込まれる）の米国特許法第 120 条による優先権の利益を主張する。

30

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示は一般にはリチウム材料に関連し、より具体的には、電気化学的なエネルギー貯蔵デバイスにおいて使用されることがある安定化されたりチウム複合粒子に関連する。

## 【背景技術】

## 【0003】

リチウム金属が、有機金属合成およびポリマー合成、ならびに、電気化学的デバイス（例えば、充電可能なりチウム電池、ウルトラキャパシターおよびリチウムイオン電池など）を含めて、広範囲の様々な用途で使用されている。そのような電気化学的デバイスが、移動式電子デバイス（例えば、電話、タブレットおよびノートブックコンピューターなど）における分野、同様にまた、自動車（例えば、電気自動車およびハイブリッド車など）における分野を含めて、多くの状況で利用される場合がある。しかしながら、リチウム金属は多くの形態で、空気を含めて、酸素含有環境においては、あるいは、水または水蒸気にさらされたときには発火し、燃焼することがある不安定な物質である。加えて、リチウム火災は消火が困難であり、乾燥粉末消火剤を必要とする場合がある。したがって、リチウム金属は、短い貯蔵寿命を有する場合があり、また、貯蔵することが危険である場合がある。

40

## 【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のことを考慮すると、電気化学的デバイスにおいて利用されることがある安定化されたリチウム粒子を開発することが望ましいと考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の概念は、電気化学的デバイスにおいて使用されることがある固体の安定化されたリチウム複合粒子に対して一般に適用可能である。本開示の1つの実施形態によれば、安定化されたリチウム粒子は、リチウム金属を含むコアと、該コアを取り囲み、かつ、封入する被覆とを含む。被覆は錯体リチウム塩を含む。複合粒子は粒子サイズが約500マイクロメートル以下である。

10

【0006】

安定化されたリチウム粒子を製造する方法は、リチウム含有粒子を、溶媒に溶解される錯体リチウム金属塩を含む被覆溶液と接触させる工程、および、前記溶媒を除いて、リチウム含有コアと、前記コアを取り囲み、かつ、封入するリチウム金属塩被覆とを含む粒子を形成する工程を含む。

【0007】

本開示の主題のさらなる特徴および利点が下記の詳細な記載において示されるであろうし、また、部分的にはその記載から当業者には容易に明らかであろうし、または、下記の詳細な記載、請求項、同様にまた、添付された図面を含めて、本明細書中に記載されるような本開示の主題を実施することによって認識されるであろう。

20

【0008】

前記の一般的な記載および下記の詳細な記載はともに、本開示の主題の様々な実施形態を示しており、本開示の主題の本質および特性をその主張される通りに理解するための概略または骨格を提供するために意図されることを理解しなければならない。添付の図面は、本開示の主題のさらなる理解を提供するために含まれており、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する。図面は本開示の主題の様々な実施形態を例示しており、その記載と一緒に、本開示の主題の原理および操作を説明するために役立つ。加えて、図面および記載は単に例示的であることを意図し、いかなる様式においてであれ請求項の範囲を限定することを意図するものではない。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

本開示の具体的な実施形態の下記の詳細な記載は、類似の構造が類似の参照数字により示される下記の図面と併せて読んだときに最も良く理解することができる。

【図1】様々な実施形態による安定化されたリチウム複合粒子の断面図の概略図である。

【図2A】1つの実施形態によるL i P F<sub>6</sub>被覆されたリチウム金属粒子のSEM顕微鏡写真である。

【図2B】1つの実施形態によるL i P F<sub>6</sub>被覆されたリチウム金属粒子のSEM顕微鏡写真である。

【図3】さらなる実施形態によるL i P F<sub>6</sub>被覆されたリチウム金属粒子のSEM顕微鏡写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

次に、本開示の主題の様々な実施形態（そのうちのいくつかの実施形態が、添付された図面において例示される）が、これまで以上に詳しく参照される。可能なときは常に、同じ参照数字が、同じ部分または類似する部分を参照するために図面全体を通して使用されるであろう。

【0011】

本明細書中に記載される安定化されたリチウム粒子は一般には、コアと、該コアを封入する被覆とを含む。コアはリチウム金属またはリチウム金属合金を含む場合がある。被覆

50

は、リチウム塩を含む一方で、コアを取り囲み、封入する。被覆は気密性である場合があり、したがって、水または空気（酸素を含む）がコアと接触し、反応することを防止するか、または、実質的に妨げる場合がある。したがって、様々な実施形態において、複合粒子は周囲環境暴露に関して安定化される。

#### 【0012】

ただ1個の安定化されたリチウム複合粒子100が図1において断面で概略的に示される。粒子100は、コア110と、該コアを完全に取り囲み、封入する被覆120とを含む。コア110は、外側表面112を規定する単一体を構成する場合がある。被覆120は、被覆120の内側表面124に沿ってコア110の外側表面112と直接、物理的に接触している。被覆は無機であり、有機化学種（例えば、鉱油など）を含まない。

10

#### 【0013】

コア110はいくつかの実施形態において、元素状リチウム金属を含む。さらなる実施形態において、コアはリチウムの合金を含む場合がある。そのような合金の様々な例が、リチウムと、Al、Si、Ge、Sn、PbおよびBiのうちの1つまたは複数とを含む。

#### 【0014】

被覆120は、錯体リチウム塩、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ または $\text{LiF}_3\text{SO}_3$ など、同様にまた、その混合物を含む場合があるリチウム塩を含む。錯体リチウム塩は、どのようなイオン性化合物であれ、リチウムと、自身はイオン化せず、かつ、有機溶媒に可溶性であるさらなる金属原子、半金属原子または非金属原子とを含むイオン性化合物である。例えば、 $\text{LiPF}_6$ はリチウムおよびリンを金属原子として含有し、しかし、このリンは独力でイオン化しない。むしろ、リンは $\text{PF}_6^-$ イオンとしてイオン化する。さらなる例において、 $\text{LiBF}_4$ は、リチウム金属と、半金属のホウ素とを含有する。リチウムはイオン化するにもかかわらず（ $\text{Li}^+$ ）、ホウ素は独力でイオン化するのではなく、 $\text{BF}_4^-$ イオンとしてイオン化する。なおさらなる例において、 $\text{LiClO}_4$ は、リチウム金属と、非金属原子の塩素および酸素とを含有する。これらの非金属原子は過塩素酸塩イオン（ $\text{ClO}_4^-$ ）としてイオン化する。

20

#### 【0015】

リチウム塩は錯体リチウム塩を含めて、リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシターにおいて液体電解質の成分として使用される場合がある。リチウム塩は、電気化学的デバイスと併せて使用されるための電解質溶液を形成するために溶媒に溶解される場合がある。電解質を形成するための例示的な溶媒には、炭酸ジメチル、プロピオン酸メチル、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの有機溶媒または有機溶媒の混合物、同様にまた、リチウムイオンが電荷担体である電解質における使用のために好適である他の溶媒が含まれる。

30

#### 【0016】

図1に例示されるように、コア110は粒子サイズ136を有し、安定化されたリチウム粒子100は粒子サイズ134を有する。用語「粒子サイズ」は、粒子に関連する最大直線寸法を表すために使用される。例えば、球状粒子の場合には、粒子サイズは直径である。長円形粒子の場合には、粒子サイズは粒子の「長さ」である。複数の複合粒子100についての例示的な平均粒子サイズが約5マイクロメートルから500マイクロメートルにまで及ぶ場合があり、例えば、5マイクロメートル、10マイクロメートル、20マイクロメートル、50マイクロメートル、100マイクロメートル、150マイクロメートル、200マイクロメートル、300マイクロメートル、400マイクロメートルまたは500マイクロメートルである場合があり、所与の材料回分物については、前述の値のいずれか2つからなる範囲にわたって規定される場合がある。

40

#### 【0017】

被覆120は、当該被覆の内側表面124と当該被覆の外側表面122との間における平均最短距離として定義される厚さ132を有する。様々な実施形態において、被覆は、例えば、被覆を形成するために使用される方法に依存して、実質的に均一な厚さまたは可

50

変の厚さを有する場合がある。被覆 1 2 4 についての例示的な平均厚さが約 1 0 n m から 1 0 0 マイクロメートルにまで及ぶ場合があり、例えば、0 . 0 1 マイクロメートル、0 . 0 2 マイクロメートル、0 . 0 5 マイクロメートル、0 . 1 マイクロメートル、0 . 2 マイクロメートル、0 . 5 マイクロメートル、1 マイクロメートル、2 マイクロメートル、5 マイクロメートル、1 0 マイクロメートル、2 0 マイクロメートル、5 0 マイクロメートルまたは 1 0 0 マイクロメートルである場合があり、ただし、平均厚さは、所与の材料回分物については、前述の値のいずれか 2 つからなる範囲にわたって規定される場合がある。

#### 【0 0 1 8】

いくつかの実施形態において、安定化されたリチウム複合粒子 1 0 0 は実質的に球状の形状である場合がある。しかしながら、他の形状が本明細書中では意図され、例えば、非対称な形状または回転楕円体など（これらに限定されない）が意図される。

10

#### 【0 0 1 9】

安定化されたリチウム複合粒子 1 0 0 は、空気、酸素または水に曝されるならば、実質的に非反応性または非燃焼性（non-combustive）である。被覆 1 2 0 は、周囲の気体または液体によるリチウムの暴露または反応を実質的に妨げるか、または防止するためにリチウムコア 1 1 0 を封入する。安定化されたリチウム複合粒子 1 0 0 は、例えば、空気、酸素または水蒸気に対する周囲環境暴露に対して、あるいは、高温（例えば、5 0 °C、1 0 0 °C、1 5 0 °C、または、それどころか、2 0 0 °C）での暴露に対して実質的に化学的に不活性である場合がある。安定化されたリチウム複合粒子は、実質的な化学的分解および／または燃焼を伴うことなく少なくとも 1 週間、2 週間、1 ヶ月間、または、それどころか、1 年間にわたって空气中で貯蔵されるために十分に安定である場合がある。

20

#### 【0 0 2 0】

安定化されたリチウム複合粒子は、リチウム金属粒子を提供する工程、および、前記リチウム金属粒子を、溶媒に溶解される被覆材料を含む被覆溶液と接触させる工程によって製造される場合がある。被覆材料は、上記で記載されるようなリチウム塩または錯体リチウム塩を含む場合がある。接触は、粒子を溶液に浸すことによって、または、他の手段によって、例えば、スプレーコーティングなどによって行われる場合がある。粒子を被覆した後、溶媒が、被覆材料の層を、リチウム金属粒子を覆って形成させるために除かれる。被覆溶媒の除去が蒸発によって行われる場合がある。

30

#### 【0 0 2 1】

その大きい反応性および可燃性のために、リチウム金属は、粘性炭化水素（例えば、鉱油など）の保護のもとで一般に貯蔵される。封じ込め剤の鉱油はリチウム金属の分解を妨げるが、ほとんどの固体デバイスと一般には適合していない。本発明の安定化アプローチにより、リチウム粒子を安全に取り扱うことができ、また、安全に貯蔵することができ、そして、直接にその安定化された形態でリチウムイオンデバイスに組み込むことができる。

#### 【0 0 2 2】

ある実施形態において、安定化されたリチウム複合粒子が、鉱油に浸けられるリチウム金属粒子またはリチウム金属含有粒子を最初に提供することによって製造される場合がある。無機被覆を、粒子を覆って形成する前に、鉱油が粒子から取り除かれる。例として、鉱油はシリコンオイルを含む場合がある。シリコンオイルに懸濁されるリチウム金属粒子が、Sigma-Aldrich（St. Louis, MO）から市販されている。

40

#### 【0 0 2 3】

鉱油（例えば、シリコンオイルなど）は、好適な清浄用溶媒（例えば、テトラヒドロフラン（THF）または塩化メチレンなど）による洗浄によってリチウム粒子から除かれる場合がある。例えば、真空ろ過システムが、リチウム粒子を洗浄するために使用される場合がある。リチウムの揮発性のために、有機封じ込め剤を除くための洗浄、および、リチウム金属粒子を、無機封じ込め剤を形成するためのリチウム金属塩を含む被覆溶液と接

50

触させるという作用の両方を、酸素および水を含まないか、または実質的に含まない制御された雰囲気（例えば、グローブボックスなど）において行うことができる。リチウム金属粒子を被覆溶液と接触させる前に、洗浄されたリチウム粒子は乾燥させることができる。洗浄された粒子は、粒子を、溶媒を蒸発させるために加熱することによって、例えば、約 100℃の乾燥温度にまで加熱することによって乾燥させることができる。

#### 【0024】

無機被覆を形成させるために、リチウム塩が最初に、被覆溶液を形成するための被覆溶媒に溶解される。好適な溶媒はリチウム塩を溶解することができる。例示的な被覆溶媒には、THF、*n*-メチルピロリドン（NMP）、塩化メチレンまたはそれらの組合せが含まれる。

#### 【0025】

リチウム粒子を被覆溶液と接触させた後、被覆溶媒は、リチウム塩の被覆を、粒子を覆って形成させるために除くことができる。溶媒は蒸発によって除かれる場合があり、この場合、蒸発は調製プロセスの環境条件のもとで

自然に生じる場合があり、または、真空技術を含む様々な技術により強制される場合があり、そのどちらであってもよい。例えば、THFが、室温において、かつ、真空を何ら用いることなく、蒸発により放出させられる場合がある。さらなる例において、NMPが、必要な場合には真空の適用を伴う加熱によって除かれる場合がある。様々な実施形態において、被覆溶媒の除去が、室温において、または、最大でも約 150℃の温度への加熱によって、例えば、約 30℃、50℃、75℃または 100℃の温度への加熱によって行われる場合がある。

#### 【0026】

被覆 120 の厚さ 132 が、被覆溶液におけるリチウム塩の濃度を制御することによって決定される場合がある。一般には、溶液における塩含有量が大きくなると、より厚い被覆が生じることになる。リチウム塩の被覆溶液における濃度が約 0.1 モル濃度から 4 モル濃度にまで及ぶ場合があり、例えば、0.1 モル濃度、0.2 モル濃度、0.5 モル濃度、1 モル濃度、2 モル濃度、3 モル濃度または 4 モル濃度である場合がある。様々な実施形態において、被覆溶液はリチウム塩の飽和溶液を含む。

#### 【0027】

得られる安定化されたリチウム複合粒子において、リチウム塩被覆は粒子の総質量の約 1 wt. %～50 wt. %を構成する場合がある。例えば、被覆は、総質量の 1 wt. %、2 wt. %、5 wt. %、10 wt. %、20 wt. %、30 wt. %、40 wt. %または 50 wt. %を構成する場合がある。組成と一緒に、被覆のこの厚さが、空気、酸素および水の拡散に対する効果的なバリアを提供するように選択される。

#### 【0028】

安定化されたリチウム複合粒子およびその形成方法のさらなる局面が下記の限定されない実施例において開示される。

#### 【実施例 1】

#### 【0029】

シリコンオイル中のリチウム金属粒子を最初に、制御された雰囲気のもとで THF により洗浄し、ろ過して、シリコンオイルを除いた。粒子を乾燥し、THF に溶解される LiPF<sub>6</sub> の 2 M 被覆溶液を含有する皿に移した。溶媒を、安定化された LiPF<sub>6</sub> 被覆リチウム複合粒子を製造するために周囲条件のもとで素早く蒸発させる。被覆溶液の量および濃度を、乾燥したとき、LiPF<sub>6</sub>（被覆）対リチウム金属（コア）の重量比が約 20：80 である複合粒子をもたらすように制御した。

#### 【0030】

被覆粒子の SEM 顕微鏡写真が高倍率および低倍率で図 2 A および図 2 B にそれぞれ示される。非被覆粒子の顕微鏡写真は、それらの大きい自然発火性のために得ることができない。1 週間の評価では、被覆粒子は空気中において室温で安定なままであった。さらなる評価では、被覆粒子は、150℃でのオープンにおける一晩の暴露の後において反応を

10

20

30

40

50

何ら示さなかった。

【実施例 2】

【0031】

実施例 1 の実験を、NMP を L i P F<sub>6</sub> のための溶媒として使用することを除いて繰り返した。サンプルを真空オープンにおいて 120℃ で乾燥して、NMP を除いた。得られた粉末は、実施例 1 に対して同程度の空気安定性を示した。

【実施例 3】

【0032】

被覆実験を、塩化メチレンを L i P F<sub>6</sub> のための溶媒として用いて繰り返した。実施例 1 および実施例 2 に類似する結果が得られた。被覆粒子の SEM 顕微鏡写真が図 3 に示される。

【0033】

本明細書中で使用される場合、名詞の単数形態は、文脈がそうでないことを明らかに示す場合を除き、複数であることを包含する。したがって、例えば、「粒子」(a “particle”) に対する参照は、文脈がそうでないことを明らかに示す場合を除き、2 つ以上の「粒子」を有する例を包含する。

【0034】

様々な範囲が、「約」での 1 つの特定の値から、および／または、「約」での別の特定の値までとして本明細書中では表され得る。そのような範囲が表されるとき、例には、当該 1 つの特定の値から、および／または、当該別の特定の値までが含まれる。同様に、様々な値が先行詞「約」の使用によって概数として表されるとき、特定の値は別の態様を形成することが理解されるであろう。様々な範囲のそれぞれの両方の端点が、他方の端点に関連して、また、他方の端点と独立してでの両方において意味のあることがさらに理解されるであろう。

【0035】

別途明示的に述べられる場合を除き、本明細書中に示されるいかなる方法も、その工程が特定の順序で行われることを必要とするとして解釈されることはいかなる点においても意図されない。したがって、方法クレームが、その工程が従うための順序を実際に示していない場合、あるいは、工程が特定の順序に限定されることになることが別途、請求項または記載において具体的に述べられていない場合、どのような順序であれ、特定の順序が推定されることはどのような点においても意図されない。

【0036】

なお、また、本明細書中における列举は、構成成分が特定の方法で機能するように「構成される」か、または「適合化される」ことを示す。この点において、そのような構成成分は、特定の性質を具体化するために、または、そのような列举が、意図された使用の列举とは対照的に構造的な列举である特定の様式で機能するために「構成される」か、または「適合化される」。より具体的には、構成成分が「構成される」か、または「適合化される」様式に対する本明細書中での参照は、構成成分の既存の物理的状态を示しており、そのようなものとして、当該構成成分の構造的特徴の明確な列举として解釈されなければならない。

【0037】

特定の実施形態の様々な特徴、要素または工程が、移行句“含む (comprising)”を使用して開示される場合があるが、“からなる (consisting)”または“から実質的になる (consisting essentially of)”の移行句を使用して記載される場合がある代替実施形態を含めて、様々な代替実施形態が暗示されることを理解しなければならない。したがって、例えば、ガラス物質を含むガラス基体に対する暗示された代替実施形態には、ガラス基体がガラス物質からなる実施形態、および、ガラス基体がガラス物質から実質的になる実施形態が含まれる。

【0038】

様々な改変および変形が、本発明の精神および範囲から逸脱することなく本開示に対し

10

20

30

40

50

て行われ得ることが、当業者には明らかであろう。本発明の精神および実質を取り込む、開示された実施形態の様々な改変、組合せ、部分的組合せおよび変形が当業者に生じることがあるので、本発明は、添付の請求項およびそれらの均等物の範囲に含まれるすべてのものを包含するように解釈されなければならない。

【符号の説明】

【0039】

- 100 安定化されたりチウム複合粒子
- 110 コア
- 112 コアの外側表面
- 120 被覆
- 122 被覆の外側表面
- 124 被覆の内側表面
- 132 被覆の厚さ
- 134 安定化されたりチウム複合粒子の粒子サイズ
- 136 コアの粒子サイズ

10

【図1】

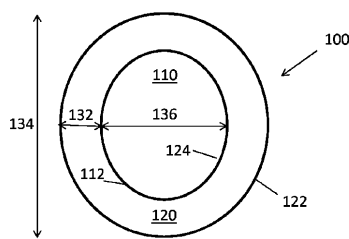


Fig. 1

【図2B】

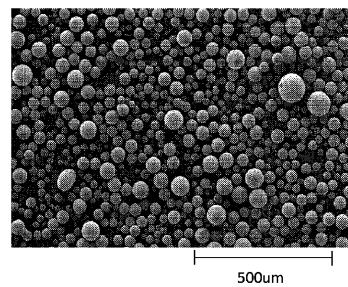


Fig. 2B

【図2A】

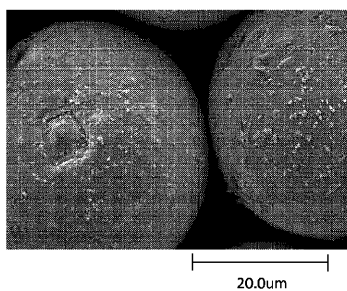


Fig. 2A

【図3】

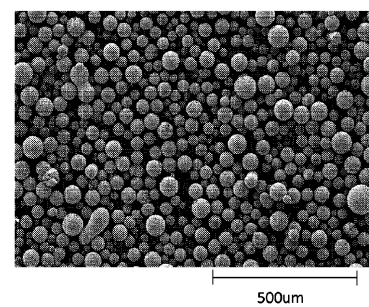


Fig. 3

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/068017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B22F1/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B22F 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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | DE 10 2010 063233 A1 (CHEMETALL GMBH [DE])<br>22 June 2011 (2011-06-22)<br>paragraph [0030]<br>example 1<br>figure 1<br>claims 1-15<br>----- | 1-18                  |
| A         | US 2010/221613 A1 (UEKI TOMOYOSHI [JP] ET AL) 2 September 2010 (2010-09-02)<br>the whole document<br>-----                                   | 1-18                  |
| A         | US 2004/253510 A1 (JONGHE LUTGARD C DE [US] ET AL) 16 December 2004 (2004-12-16)<br>the whole document<br>-----                              | 1-18                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2014

Date of mailing of the international search report

05/03/2014

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

Forestier, Gilles

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/068017

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 102010063233 A1                        | 22-06-2011          | DE 102010063233 A1         | 22-06-2011          |
|                                           |                     | EP 2512709 A1              | 24-10-2012          |
|                                           |                     | JP 2013514459 A            | 25-04-2013          |
|                                           |                     | US 2013122318 A1           | 16-05-2013          |
|                                           |                     | WO 2011073324 A1           | 23-06-2011          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US 2010221613 A1                          | 02-09-2010          | CN 101828286 A             | 08-09-2010          |
|                                           |                     | EP 2209152 A1              | 21-07-2010          |
|                                           |                     | JP 4404928 B2              | 27-01-2010          |
|                                           |                     | JP 2009099462 A            | 07-05-2009          |
|                                           |                     | KR 20100056563 A           | 27-05-2010          |
|                                           |                     | US 2010221613 A1           | 02-09-2010          |
|                                           |                     | WO 2009051212 A1           | 23-04-2009          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US 2004253510 A1                          | 16-12-2004          | EP 1629552 A1              | 01-03-2006          |
|                                           |                     | US 2004253510 A1           | 16-12-2004          |
|                                           |                     | WO 2004109823 A1           | 16-12-2004          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.                    | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>H 0 1 G 11/84 (2013.01)</b> | H 0 1 G 11/84 |             |
| H 0 1 M 4/40 (2006.01)         | H 0 1 M 4/40  |             |

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

(72)発明者 リウ, シアォロン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 3 8 2 0 オニオンタ ウェスト エンド アヴェニュー  
3 4

Fターム(参考) 4K018 BA20 BB03 BB04 BC28 KA32  
5E078 AA11 AA14 AA15 AB06 BA26 DA06 ZA12  
5H050 AA15 AA19 BA16 CB12 DA09 EA11 FA17 FA18 GA12 GA22  
HA02 HA04 HA05