

(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2016-510941

(P2016-510941A)

(43) 公表日 平成28年4月11日(2016.4.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5HO17
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5HO50
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-500667 (P2016-500667)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月5日 (2014.3.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月9日 (2015.11.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/020788
 (87) 国際公開番号 W02014/149766
 (87) 国際公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 (31) 優先権主張番号 61/790,684
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660
 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
 APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ パウアーズ アベニュー 3050
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 シーハ, ゴドフリー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタ クララ, ビスタ クラブ サークル 1539, アパートメント 105

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 より厚い電極製造を可能にするための多層電池電極設計

(57) 【要約】

本発明の実施形態は一般に、高容量エネルギー貯蔵デバイスならびに高容量エネルギー貯蔵デバイスを製造するための方法および装置に関する。一実施形態では、多層カソード構造体を形成するための方法が提供される。方法は、導電性基板を提供することと、カソード活物質を含む第1のスラリー混合物を堆積させて導電性基板上に第1のカソード材料層を形成することと、カソード活物質を含む第2のスラリー混合物を堆積させて第1のカソード材料層上に第2のカソード材料層を形成することと、堆積されたままの状態の第1のカソード材料層と第2のカソード材料層を圧縮して所望の多孔度を達成することを含む。

【選択図】 図4D

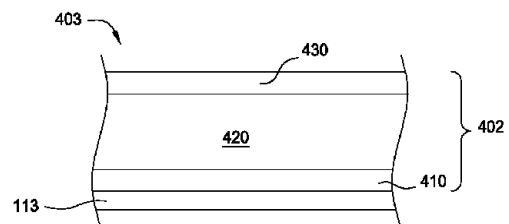


FIG. 4D

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基板を提供することと、

カソード活物質を含む第 1 のスラリー混合物を堆積させて前記導電性基板上に第 1 のカソード材料層を形成することと、

カソード活物質を含む第 2 のスラリー混合物を堆積させて前記第 1 のカソード材料層上に第 2 のカソード材料層を形成することと、

堆積されたままの状態の前記第 1 のカソード材料層と前記第 2 のカソード材料層を圧縮して所望の多孔度を達成することを含む、多層カソード構造体を形成するための方法。

【請求項 2】

前記第 1 のスラリー混合物と前記第 2 のスラリー混合物が各々独立して、カソード活物質と、

結合剤、結合前駆体、導電性材料および溶媒のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 のスラリー混合物の固形物量が前記第 2 のスラリー混合物の固形物量と異なる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 のスラリー混合物の前記カソード活物質のタップ密度が前記第 2 のスラリー混合物の前記カソード活物質のタップ密度と異なる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 のスラリー混合物の前記カソード活物質が前記第 2 のスラリー混合物の前記カソード活物質と異なる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 のスラリー混合物の結合剤の重量 % が前記第 2 のスラリー混合物の結合剤の重量 % と異なる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 のスラリー混合物の粒径分布が前記第 2 のスラリー混合物の粒径分布と異なる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 のスラリー混合物の粒径分布と前記第 2 のスラリー混合物の粒径分布が各々独立して単モード粒径分布、双モード粒径分布、および多モード粒径分布から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

堆積されたままの状態の前記第 1 のカソード材料層と前記第 2 のカソード材料層を圧縮して所望の多孔度を達成することが、堆積されたままの状態の前記層をカレンダー加工することを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

前記導電性基板がアルミニウムを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 のスラリー混合物の前記カソード活物質と前記第 2 のスラリー混合物の前記カソード活物質が各々独立して、二酸化コバルトリチウム (LiCoO_2)、二酸化マンガンリチウム (LiMnO_2)、二硫化チタン (TiS_2)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{MnO}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{MgPO}_4$ 、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 、 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 、 LiNiO_2 、およびこれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記結合剤が、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、スチレンブタジエンゴム（S B R）、カルボキシメチルセルロース（C M C）、およびこれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 のスラリー混合物の前記カソード活物質が第 1 の平均直径を有する粒子を含み、前記第 2 のスラリー混合物の前記カソード活物質が第 2 の平均直径を有する粒子を含み、前記第 2 の平均直径が前記第 1 の平均直径よりも大きい、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 の平均直径が約 2 μm と約 15 μm との間であり、前記第 2 の平均直径が約 5 μm と約 15 μm との間である、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

前記第 2 の平均直径が約 2 μm と約 15 μm との間であり、前記第 1 の平均直径が約 5 μm と約 15 μm との間である、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は一般に、高容量エネルギー貯蔵デバイスならびに高容量エネルギー貯蔵デバイスを製造するための方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

超コンデンサやリチウムイオン（L i - i o n）電池などの急速充電、高容量エネルギー貯蔵デバイスは、携帯用電子機器や、医用、輸送、グリッド接続される大エネルギー貯蔵、再生可能エネルギー貯蔵、無停電電源（U P S）を含め、ますます多くの用途で使用されている。

20

【0003】

現在の再充電可能な二次的エネルギー貯蔵デバイスは典型的に、アノード電極、カソード電極、アノード電極とカソード電極との間に位置されるセパレータ、および少なくとも 1 つの集電体を含む。正極集電体（カソード）の材料の例には典型的に、アルミニウム（A l）、ステンレス鋼（S S T）、およびニッケル（N i）がある。負極集電体（アノード）の材料の例には典型的に銅（C u）があるが、ステンレス鋼（S S T）やニッケル（N i）が使用されてもよい。

30

【0004】

L i - i o n 電池のカソード活物質は典型的に、広範囲のリチウム遷移金属酸化物から選択される。例には、酸化物のうちスピネル型構造を持つもの（L i M n ₂ O ₄（L M O）、L i N i _{0.5} M n _{1.5} O ₄（L M N O）、層状構造を持つもの（L i C o O ₂、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム（N M C）、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム（N C A）、オリビン型構造を持つもの（たとえば、L i F e P O ₄）、およびそれらの組合せがある。

【0005】

アノード活物質は一般に、粒径が約 5 ~ 15 μm の、黒鉛か硬質炭素かどちらかの炭素系である。シリコン（S i）やスズ（S n）系の活物質が現在、次世代アノード材料として開発されている。両方とも炭素系電極よりも有意に高い容量を有する。L i _{1.5} S i ₄ が約 3, 580 m A h / g の容量を有する一方で、黒鉛は 372 m A h / g よりも小さい容量を有する。S n 系アノードは 900 m A h / g 超の容量を達成でき、これはたいいていのカソード材料が達成できるものよりもはるかに高い。それゆえ、カソードは平衡リチウムイオンセルにおいてアノードよりも重くあり続けるであろうことが予想される。

40

【0006】

現在、活物質は電池セルの全構成要素のうちの 50 重量%未満を占めるのみである。より多くの活物質を含有するより厚い電極を製作する能力は、不活性要素からの寄与率を低減することにより、電池エネルギー密度を有意に増加させ、電池セルの生産費用を低減す

50

るであろう。しかしながら現在、電極の厚さは、現在使用される材料の利用率と機械的性質の両方により制限される。

【0007】

したがって当該技術分野には、より小さくてより軽い、かつより費用効果的に高い生産速度で製作され得るより急速充電、より高容量エネルギー貯蔵デバイスへの要望がある。

【発明の概要】

【0008】

本発明の実施形態は一般に、高容量エネルギー貯蔵デバイスならびに高容量エネルギー貯蔵デバイスを製造するための方法および装置に関する。一実施形態では、多層カソード構造体を形成するための方法が提供される。方法は、導電性基板を提供することと、カソード活物質を含む第1のスラリー混合物を堆積させて導電性基板上に第1のカソード材料層を形成することと、カソード活物質を含む第2のスラリー混合物を堆積させて第1のカソード材料層上に第2のカソード材料層を形成することと、堆積されたままの状態の第1のカソード材料層と第2のカソード材料層を圧縮して所望の多孔度を達成することを含む。

10

【0009】

本発明の上述の特徴が詳細に理解され得るように、上記簡約された本発明のより具体的な説明が、実施形態を参照することによりなされてよく、そのうちのいくつかは添付図面に例示される。添付図面は本発明の典型的な実施形態のみを例示し、したがってその範囲を限定すると見なされるべきではなく、本発明は他の同様に効果的な実施形態を許容してよいとすることに留意されたい。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】本明細書に記載の実施形態に従って形成される1つまたは複数の電極構造体を有する両面電極を持つ部分電池セルの概要図である。

【図1B】本明細書に記載の実施形態に従って形成される1つまたは複数の電極構造体を有する片面電極を持つ部分電池セルの概要図である。

【図2A】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図2B】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

30

【図2C】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図3】本明細書に記載の実施形態に従って多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フローチャートである。

【図4A】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図4B】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図4C】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

40

【図4D】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図5】本明細書に記載の実施形態に従って部分多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フローチャートである。

【図6A】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図6B】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図6C】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

50

【図6D】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図6E】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図6F】本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体の一実施形態の概略横断面図である。

【図7】本明細書に記載の実施形態に従って多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

理解を容易にするため、図面に共通である同一の要素を示すために、可能な場合は同一の参照番号が使用される。一実施形態で開示される要素は、具体的な明記なく、他の実施形態で有益に利用されてよいことが企図される。

【0012】

本発明の実施形態は一般に、高容量エネルギー貯蔵デバイスならびに高容量エネルギー貯蔵デバイスを製造するための方法および装置に関する。高エネルギー密度電池の1つの典型的なカソード材料は $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ ($X+Y+Z=1$)、たとえば、ニッケルマンガンコバルト酸リチウムすなわち「NMC」である。アノード材料は典型的に黒鉛系である。NMCおよび黒鉛電極の両方は多孔性であり、典型的な多孔度が25から35%の間の範囲にある。多孔空間は電解質で満たされてよい。例証的な電解質は、炭酸エチル/炭酸ジエチル「EC/DEC」溶媒および $LiPF_6$ 塩などの溶媒とリチウム塩を含有してよい。放電処理の間、 Li イオンがリチウム化黒鉛粒子から拡散する。 Li イオンは次いで黒鉛粒子間の多孔空間を満たす電解質を通過しておよびセパレータを通過して拡散し、カソードに到達する。 Li イオンは次いでカソード粒子間の電解質を通過して拡散し、最終的にカソード粒子間に入る。

20

【0013】

電池セルエネルギー密度を増加させるため、電極ローディング(mAh/cm^2)を増加させるために、より多くの材料を各電池セルに「詰め込む」ことが非常に望ましい。電極負荷を増加させるための1つの方法は、単位電極面積当たりの活物質の量を増加させること、すなわちより厚い電極を作製および/または電極材料の密度を増加させることである。しかしながら、より厚い電極を生産するための現在の生産処理は煩雑であるのみならずまた接着不足、凝集不足およびサイクル疲労を被る電極を生産する。

30

【0014】

本明細書に記載の特定の実施形態では、より厚い電極製造を可能にするための多層電池電極設計が提供される。特定の実施形態では、より厚い/より高密度の電極が提供されるのみならずまたより厚い電極を低減された生産時間で生産するための処理も提供される。特定の実施形態では、多層電極は各層で異なる性質(たとえば、多孔度、表面積、電極組成物)を有する、または多層電極は各層で異なる活物質化学的性質を有する。たとえば多層電極の層は、各層を形成するために使用されるスラリー組成物、各層の多孔度、各層を形成するために使用される活物質、活物質粒子の粒径、各層中の粒子のモード粒径分布、および活物質のタップ密度のうちの少なくとも1つで他の層に比べて異なってよい。

40

【0015】

本明細書に記載のこれらの多層電池電極設計は、均一な性質を有する単層電極と比較して(i)より高電力で(ii)より長いサイクルを生ずるであろうと考えられる。

【0016】

いくつかの実施形態は2層構造体として論じられるが、本明細書に記載の多孔カソード構造体を形成するために、異なる材料、粒径、および/または密度を含む任意の数の層が使用されてよいことを理解されたい。両面電極が形成される特定の実施形態では、各多孔層は両面堆積処理を用いて基板の両側に同時に堆積されてよい。

【0017】

50

本明細書に記載の多層電極設計は以下の電極構造体を含む：(i)各層で異なるスラリー組成物を含み、層間で異なる多孔度をもたらす2つ以上の電極層、(ii)各層で異なる活物質を含む2つ以上の電極層、(iii)各層で同じ活物質の異なる粒径を含み、層間で異なる表面積および/または異なる多孔度をもたらす2つ以上の電極層、(iv)層間で異なる粒径分布(たとえば、単モード、双モード、多モード)を含む2つ以上の電極層、(v)各層で異なる電極組成物(バインダ、導電性添加物、活物質)を含む2つ以上の電極層、(vi)異なるタップ密度の材料を有する2つ以上の電極層、および(i)~(vi)の任意の組合せ。異なる処理技法が、(i)~(vi)で列記される層を形成するために使用されてもよい。

【0018】

図1Aは、本明細書に記載の実施形態に従って形成される1つまたは複数の電極構造体(アノード102a、102bおよび/またはカソード103a、103b)を有する両面電極を持つ部分電池セル100の概要図である。部分電池セル二重層100はLi-ion電池セル二重層であってよい。カソード構造体103(103aおよび103b)は本明細書に記載の多層電極構造体のうちのいずれかであってよい。図1Bは、本明細書に記載の実施形態に従って形成される1つまたは複数の電極構造体を有する部分電池セル120の概略図である。部分電池セル二重層120はLi-ion電池セル二重層であってよい。電池セル100、120は、本明細書に記載の一実施形態に従って、負荷101に電氣的に接続される。電池セル二重層100の主要な機能構成要素には、アノード構造体102a、102b、カソード構造体103a、103b、セパレータ層104a、104bおよび115、集電体111および113、ならびに任意選択で、セパレータ層104a、104bの間の領域内に設けられる電解質(図示せず)がある。電池セル120の主要な機能構成要素には、アノード構造体102b、カソード構造体103b、セパレータ115、集電体111および113、ならびに集電体111、113の間の領域内に設けられる任意選択の電解質(図示せず)がある。様々な材料、たとえば有機溶媒中のリチウム塩が電解質として使用されてよい。電池セル100、120は、集電体111および113のための導線を持つ適切なパッケージに気密に密封されてよい。

【0019】

アノード構造体102a、102b、カソード構造体103a、103b、ならびにセパレータ層104a、104bおよび115は、セパレータ層104aおよび104bの間に形成される領域で電解質に浸漬されてよい。部分的な例証的な構造が示されること、および特定の実施形態では、追加のアノード構造体、カソード構造体、および集電体はその構造に追加されてよいことを理解されたい。

【0020】

アノード構造体102bは、金属アノード集電体111および本明細書に記載の実施形態に従って形成される活物質を含んでよい。アノード構造体は多孔性であってよい。他の例証的な活物質には、黒鉛状炭素、リチウム、スズ、シリコン、アルミニウム、アンチモン、スズ-ホウ素-コバルト酸化物、およびリチウム-コバルト窒化物(たとえば、 $Li_{3-2x}Co_xN(0.1 \leq x \leq 0.44)$)がある。同様にカソード構造体103bは、それぞれのカソード集電体113および本明細書に記載の実施形態に従って形成される第2の活物質を含んでよい。集電体111および113は金属などの導電性材料で作製される。一実施形態では、アノード集電体111は銅を含み、カソード集電体113はアルミニウムを含む。セパレータ115は、アノード構造体102bとカソード構造体103bの構成要素間の直接的な電氣的接触を防止するために使用される。セパレータ115は多孔性であってよい。

【0021】

電池セル100、120のカソード側すなわち正極の活物質は、二酸化コバルトリチウム($LiCoO_2$)または二酸化マンガンリチウム($LiMnO_2$)や、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_yO_2$ (たとえば、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$)、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (たとえば、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)

10

20

30

40

50

、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ （たとえば、 $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （たとえば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ （たとえば、 LiNiMnCoO_2 ）（NMC）、アルミニウムマンガ
 ン酸リチウム（たとえば、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ）、 LiFePO_4 などのリチウム含有金
 属酸化物を含んでよい。活物質は、コバルト酸リチウムなどの層状酸化物、リン酸鉄リチ
 ウムなどのオリビン、またはマンガ酸リチウムなどのスピネルから作製されてよい。非
 リチウムの実施形態では、例証的なカソードは TiS_2 （二硫化チタン）から作製されて
 よい。例証的なリチウム含有酸化物は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）などの層状
 、または $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ や、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 などの混合金属酸化物であ
 10
 ってよい。例証的なリン酸塩は、鉄オリビン（ LiFePO_4 ）およびそのバリエーション（
 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ など）、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4
 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 、または $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ であってよい。例証的なフルオロリン酸塩は LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、
 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、または
 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ であってよい。例証的なケイ酸塩は $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ であってよい。例証的な非リチウム化合物は $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ である。

【0022】

電池セル100、120のアノード側すなわち負極の活物質は、たとえば黒鉛材料およ
 び/または様々な細粉、ならびにたとえばマイクロスケールまたはナノスケールサイズの
 粉末などの材料から作製されてよい。加えて、シリコン、スズ、またはチタン酸リチウム
 （ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）が、導電性コアアノード材料を提供するために、黒鉛材料とともに
 またはその代わりに使用されてよい。例証的なカソード材料、アノード材料、および適
 用方法は、2010年7月19日出願の「COMPRESSED POWDER 3D
 BATTERY ELECTRODE MANUFACTURING」という名称の、本
 発明の譲受人に譲渡された米国特許出願公開第2011/0129732号、および20
 10年1月13日出願の「GRADED ELECTRODE TECHNOLOGIE
 S FOR HIGH ENERGY LITHIUM-ION BATTERIES」
 20
 という名称の、本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願公開第2011/016855
 30
 0号にさらに記載されている。

【0023】

電池セル二重層100が図1Aおよび1Bに描かれるが、本明細書に記載の実施形態は
 Li-ion電池セル二重層構造体に限定されないことも理解されたい。アノードおよび
 カソード構造体は直列にか並列にかどちらかで接続されてよいことも理解されたい。

【0024】

本明細書に使用される場合、用語「カソード材料」は、カソード活物質、結合剤、結合
 前駆体、および導電性材料のうち少なくとも1つを含む。

【0025】

図2A~2Cは、本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極
 構造体103の一実施形態の概略横断面図である。図3は、本明細書に記載の実施形態に
 従って多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フロ
 ーチャート300である。図2A~2Cの多層電極構造体103が処理フローチャート300
 を参照して論じられる。

【0026】

ブロック310で、導電性基板が提供される。導電性基板は集電体113と同様であ
 ってよい。図2Aに描くように、集電体113が、集電体113への多層カソード材料20
 2の堆積に先立って概略的に例示される。一実施形態では、集電体113は導電性基板（
 たとえば、金属箔、シート、または板）である。一実施形態では、集電体113はフレキ
 シブル導電性基板（たとえば、金属箔）である。一実施形態では、集電体113は絶縁被
 40
 50

覆がその上に設けられる導電性基板である。一実施形態では、集電体 113 は、金属やプラスチック、黒鉛、ポリマー、炭素含有ポリマー、複合材、他の適切な材料などの 1 つまたは複数の導電性材料を含む宿主基板の上に設けられる比較的薄い導電層を含んでよい。集電体 113 が構成されてよい金属の例には、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、スズ (Sn)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、それらの合金、およびそれらの組合せがある。一実施形態では、集電体 113 は穿孔される。

【0027】

あるいは集電体 113 は、物理的気相堆積 (PVD)、電気化学メッキ、無電解メッキなどを含み、当該技術分野で公知の手段によりその上に形成される導電層を有するガラスや、シリコン、プラスチックまたはポリマー基板などの非導電性である宿主基板を備えてよい。一実施形態では、集電体 113 はフレキシブル宿主基板から形成される。フレキシブル宿主基板は、導電層がその上に形成される、ポリエチレンや、ポリプロピレン、他の適切なプラスチックまたはポリマー材料などの軽量で安価なプラスチック材料であってよい。一実施形態では、導電層は、抵抗損失を最小限にするために、厚さが約 10 と 15 ミクロンの間である。そのようなフレキシブル基板としての使用に適する材料には、ポリイミド (たとえば、DuPont Corporation による KAPTON (商標))、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアクリレート、ポリカーボネート、シリコン、エポキシ樹脂、シリコン官能化エポキシ樹脂、ポリエステル (たとえば、E. I. du Pont de Nemours & Co. による MYLAR (商標))、Kanegafuchi Chemical Industry Company 製 APICAL AV、宇部興産株式会社製 UPILEX、住友製ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド (たとえば、General Electric Company による ULTEM)、およびポリエチレンナフタレン (PEN) がある。代わりに、フレキシブル基板はポリマー被覆で補強される比較的薄いガラスから構成されてよい。

【0028】

一実施形態では、集電体 113 は、集電体 113 に対する電極の接触抵抗および接着を向上させるために、多層カソード材料 202 の形成に先立って処理される。

【0029】

ブロック 320 で、カソード活物質を含む第 1 のスラリー混合物が集電体 113 に堆積されて、図 2B に示すように集電体 113 上に第 1 のカソード材料層 210 を形成する。一実施形態では、第 1 のカソード材料層 210 は約 10 μm ~ 約 150 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第 1 のカソード材料層 210 は約 50 μm ~ 約 100 μm の間の厚さを有する。集電体 113 が多孔性構造体である実施形態では、第 1 のカソード材料層 210 は集電体 113 の細孔内に堆積されてよい。

【0030】

第 1 のスラリー混合物は、次の堆積技法のうちのいずれかを用いて基板の上に堆積されてよい：スプレー堆積法、スライドコーティング法、カーテンコーティング法、スリットコーティング法、流動層コーティング法、パターン化ロールコーティング法 (たとえば、巻線やローレット、グラビア) を含むロールコーティング法、浸漬コーティング、印刷法 (たとえば、リソグラフィや押出印刷)、およびドクターブレード法。スプレー堆積法には、液圧スプレー法、空気圧スプレー法、噴霧スプレー法、エレクトロスプレー法、静電スプレー法、プラズマスプレー法、および熱または火炎スプレー法があるが、これらに限定されない。

【0031】

第 1 のスラリー混合物は、カソード活物質、ならびにバインダ、導電性材料および溶媒のうちの少なくとも 1 つを含んでよい。

【0032】

例証的なカソード活物質には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、二酸化マンガンリチウム (LiMnO_2)、二硫化チタン (TiS_2)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x$

10

20

30

40

50

O_2 (「NMC」)、 $LiMn_2O_4$ 、鉄オリビン ($LiFePO_4$) およびそのバリエーション ($LiFe_{1-x}Mg_xPO_4$ など)、 $LiMoPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $LiVOPO_4$ 、 $LiMP_2O_7$ 、 $LiFe_{1.5}P_2O_7$ 、 $LiVP_2O_7$ 、 $LiAlPO_4F$ 、 $Li_5V(PO_4)_2F_2$ 、 $Li_5Cr(PO_4)_2F_2$ 、 Li_2CoPO_4F 、 Li_2NiPO_4F 、 $Na_5V_2(PO_4)_2F_3$ 、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2VOSiO_4 、それらの複合材、ならびにそれらの組合せがある。

【0033】

第1のスラリー混合物はカソード活物質を約30重量%と約96重量%との間で含んでよい。第1のスラリー混合物はカソード活物質を約75重量%と約96重量%との間で含んでよい。第1のスラリー混合物はカソード活物質を約85重量%と約92重量%との間で含んでよい。第1のスラリー混合物は固形物を約50~80重量%の間で含み、その固形物の約75~98重量%がカソード活物質であってよい。スラリー混合物は固形物を約55~65重量%の間で含み、その固形物の約85~95重量%がカソード活物質であってよい。

10

【0034】

一実施形態では、カソード活物質は粒子の形態にある。一実施形態では、粒子はナノスケール粒子である。一実施形態では、ナノスケール粒子は約1nmと約100nmとの間の直径を有する。一実施形態では、粒子はマイクロスケール粒子である。一実施形態では、粒子は凝集マイクロスケール粒子を含む。一実施形態では、マイクロスケール粒子は約1 μ mと約20 μ mとの間の直径を有する。一実施形態では、マイクロスケール粒子は、約2 μ mと約15 μ mとの間の直径を有する。特定の実施形態では、より高電圧で起こりかねない不要な副反応を回避するために低減された表面積を維持しながら、粒子の充填密度を維持する粒径を選択することが望ましい。特定の実施形態では、粒径は使用されるカソード活物質の種類に依存してよい。

20

【0035】

第1のスラリー混合物は、固体結合剤または固体結合剤を形成するための前駆体をさらに含んでよい。結合剤は、カソード活物質の基板とのおよびカソード活物質の他の粒子との結合を容易にする。結合剤は典型的にポリマーである。結合剤は溶媒に可溶であってよい。結合剤は水溶性結合剤であってよい。結合剤は有機溶媒に可溶であってよい。例証的な結合剤には、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、およびそれらの組合せがある。固体結合剤は、集電体113への堆積に先立ってカソード活物質と混合されてよい。固体結合剤は、カソード活物質の堆積前か後かどちらかで集電体に堆積されてよい。固体結合剤は、カソード活物質を集電体113の表面に保持するために、ポリマーなどのバインダを含んでよい。結合剤は一般に、堆積層の性能を低下させることを回避するためにいくらかの電気またはイオン伝導度を有するであろうが、しかしながら、たいていの結合剤は通常は電氣的に絶縁しており、いくつかの材料はリチウムイオンの通過を許可しない。特定の実施形態では、結合剤は低分子量を有するポリマーを含有する炭素である。低分子量ポリマーは、集電体113へのカソード活物質の接着を促進するために約10,000よりも小さい数平均分子量を有してよい。

30

40

【0036】

第1のスラリー混合物は結合剤を約0.5重量%と約15重量%との間で含んでよい。スラリー混合物は結合剤を約1重量%と約4重量%との間で含んでよい。第1のスラリー混合物は固形物を約50~80重量%の間で含み、その固形物が結合剤の約1~10重量%を含んでよい。スラリー混合物は固形物を約55~65重量%の間で含み、その固形物が結合剤の約1~4重量%を含んでよい。

【0037】

第1のスラリー混合物は、カソード活物質の高抵抗粒子間の導電経路を提供するための導電性材料をさらに含んでよい。一実施形態では、導電性材料は、黒鉛、グラフェン硬質炭素、アセチレンブラック (AB)、カーボンブラック (CB)、炭素被覆シリコン、スズ

50

粒子、酸化スズ、炭化ケイ素、シリコン（アモルファスまたは結晶性）、シリコン合金、ドーパされたシリコン、チタン酸リチウム、それらの複合材、およびそれらの組合せからなる群から選択されてよい。

【0038】

第1のスラリー混合物は導電性材料を約2重量%と約10重量%との間で含んでよい。スラリー混合物は導電性材料を約4重量%と約8重量%との間で含んでよい。第1のスラリー混合物は固形物を約50～80重量%の間で含み、その固形物が導電性材料の約1～20重量%を含んでよい。スラリー混合物は固形物を約55～65重量%の間で含み、その固形物が導電性材料の約2～10重量%を含んでよい。

【0039】

例証的な溶媒にはN-メチルピロリドン（NMP）および水がある。

【0040】

第1のスラリー混合物は固形物を約50～80重量%の間、および溶媒を約20～50重量%含んでよい。第1のスラリー混合物は固形物を約55～65重量%の間、および溶媒を約35～45重量%含んでよい。

【0041】

特定の実施形態では、第1のスラリー混合物は高固形物量の材料を有する。第1のスラリー混合物は、第1のスラリー混合物の全重量パーセントに基づいて30重量%よりも大きい、40重量%よりも大きい、50重量%よりも大きい、60重量%よりも大きい、70重量%よりも大きい、80重量%よりも大きい、または90重量%よりも大きい高固形物量を有してよい。第1のスラリー混合物は、第1のスラリー混合物の全重量パーセントに基づいて30重量%～95重量%の範囲の高固形物量を有してよい。第1のスラリー混合物は、第1のスラリー混合物の全重量パーセントに基づいて40重量%～85重量%の範囲の高固形物量を有してよい。第1のスラリー混合物は、第1のスラリー混合物の全重量パーセントに基づいて50重量%～70重量%の範囲の高固形物量を有してよい。第1のスラリー混合物は、第1のスラリー混合物の全重量パーセントに基づいて65重量%～70重量%の範囲の高固形物量を有してよい。

【0042】

任意選択でブロック320の後または間に、第1のスラリー混合物は、スラリー混合物に存在する液体、たとえば溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。第1のスラリー混合物は、堆積処理からすべての残っている溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。任意選択の乾燥処理は、たとえばスラリー混合物を加熱ガス（たとえば、加熱窒素）に曝露する空気乾燥処理、真空乾燥処理、赤外線乾燥処理、およびスラリー混合物が堆積される集電体を加熱することなどの乾燥処理を含んでよいが、これに限定されない。

【0043】

特定の実施形態では、第1のスラリー混合物は、材料の堆積の間に任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。たとえば、第1のスラリー混合物が基板上に堆積される間、導電性基板/集電体113が加熱されてよい。同時の加熱と材料の堆積の例は、2012年2月22日出願のBolandiらに対する「LITHIUM ION CELL DESIGN APPARATUS AND METHOD」という名称の、本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願公開第2012/0219841号に開示されている。基板は摂氏約80度から摂氏約180度までの温度に加熱されてよい。

【0044】

ブロック330で、カソード活物質を含む第2のスラリー混合物が第1のカソード材料層210に堆積されて、第2のカソード材料層220を形成する。第2のスラリー混合物は本明細書に記載のような第1のスラリー混合物と同様であってよい。第1のスラリー混合物を参照して上述したように、第2のスラリー混合物は、カソード活物質、ならびにバインダ、導電性材料および溶媒のうちの少なくとも1つを含んでよい。

【0045】

10

20

30

40

50

特定の実施形態では、第2のスラリー混合物と第1のスラリー混合物は液体/固形物量（たとえば、溶媒/カソード材料）が異なる。スラリー混合物の液体量が異なる特定の実施形態では、液体の蒸発が、第1のカソード材料層210と第2のカソード材料層220との間の多孔度の差をもたらす。たとえば、第1のスラリー混合物は約1-0.25と約0.33-0.25との間の液固（質量）比を有してよく、第2のスラリー混合物は約1-0.25と約1-0.33との間の液固比を有してよい。たとえば、第1のスラリー混合物は約1:0.25と約0.33:0.25との間の液固（質量）比を有してよく、第2のスラリー混合物は約1:0.25と約1:0.33との間の液固比を有してよい。

【0046】

特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は60重量%よりも大きい固形物量を有してよく、第2のカソード材料層220は約50~60重量%の間の固形物量を有してよい。特定の実施形態では、第2のカソード材料層220は60重量%よりも大きい固形物量を有してよく、第1のカソード材料層210は約50~60重量%の間の固形物量を有してよい。

【0047】

第2のスラリー混合物は固形物を約50重量%と約80重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物は固形物を約55重量%と約65重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物はカソード活物質を約75重量%と約98重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物はカソード活物質を約85重量%と約95重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物は結合剤を約1重量%と約10重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物は結合剤を約1重量%と約4重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物は導電性材料を約1重量%と約20重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物の固形物は導電性材料を約2重量%と約10重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物は溶媒を約20重量%と約50重量%との間で含んでよい。第2のスラリー混合物は溶媒を約35重量%と約45重量%との間で含んでよい。

【0048】

任意選択でブロック330の後に、第2のスラリー混合物は、スラリー混合物に存在する液体、たとえば溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。第2のスラリー混合物は、堆積処理からすべての残っている溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。任意選択の乾燥処理は、たとえばスラリー混合物を加熱ガス（たとえば、加熱窒素）の少なくとも1つに曝露する空気乾燥処理、真空乾燥処理、赤外線乾燥処理、およびスラリー混合物が堆積される集電体を加熱することなどの乾燥処理を含んでよいが、これに限定されない。特定の実施形態では、第1のスラリー混合物と第2のスラリー混合物との両方が同時に乾燥されてよい。

【0049】

特定の実施形態では、第2のスラリー混合物は、材料の堆積の間に任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。たとえば、第2のスラリー混合物が基板上に堆積される間、導電性基板/集電体113と堆積された第1のスラリー混合物または第1のカソード材料層210が加熱されてよい。基板は摂氏約80度から摂氏約180度までの温度に加熱されてよい。

【0050】

乾燥後、第1のカソード材料層210は約40と約75との間の多孔度を有してよい。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210の多孔度は、第2のカソード材料層220の多孔度よりも大きい。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は少なくとも40%または45%の多孔度を有する。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は45%または50%までの多孔度を有する。一実施形態では、第1のカソード材料層210の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約40%と約50%との間であり、第2のカソード材料層220の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約30%と約35%の間である。

【0051】

ブロック340で、堆積されたままの状態の第1のカソード材料層210と第2のカソ

10

20

30

40

50

ード材料層 2 2 0 は圧縮されて、所望の多孔度を達成する。いくつかの実施形態では、約 2 , 0 0 0 ~ 7 , 0 0 0 p s i の圧力が圧縮処理の間カソード材料層に印加される。導電性基板上に堆積されたカソード材料層は、層の表面を平坦化しながら圧密粒子の所望の正味密度を達成するために、圧縮技法、たとえば、カレンダ処理を用いて圧縮されてよい。

【 0 0 5 2 】

特定の実施形態では、圧縮後の第 1 のカソード材料層 2 1 0 は第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度よりも大きい多孔度を有する。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 は少なくとも 1 5 % の多孔度を有する。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 は 3 5 % までの多孔度を有する。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 1 5 % と約 3 5 % との間であり、第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 3 0 % と約 5 5 % との間である。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 1 8 % と約 2 7 % との間であり、第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 3 7 % と約 5 0 % との間である。

10

【 0 0 5 3 】

特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 の多孔度は第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度よりも小さい。特定の実施形態では、第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 1 5 % と約 3 5 % との間であり、第 1 のカソード材料層 2 1 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 3 0 % と約 5 5 % との間である。特定の実施形態では、第 2 のカソード材料層 2 2 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 1 8 % と約 2 7 % との間であり、第 1 のカソード材料層 2 1 0 の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 3 7 % と約 5 0 % との間である。

20

【 0 0 5 4 】

特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 のカソード活物質と第 2 のカソード材料層 2 2 0 のカソード活物質は同一の材料である。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 のカソード活物質と第 2 のカソード材料層 2 2 0 のカソード活物質は、各層の性質を異ならせるように選択される異なる材料である。各層に異なるカソード活物質が使用される特定の実施形態では、カソード活物質は、単一の圧縮処理を用いて各個々の層で所望の密度 / 多孔度を達成するために、粒子のより容易な充填を可能にする異なる粒径を有する。

30

【 0 0 5 5 】

特定の実施形態では、第 1 の層 2 1 0 のカソード活物質の平均粒径と第 2 の層 2 2 0 のカソード活物質の平均粒径は同様である。特定の実施形態では、第 1 の層 2 1 0 のカソード活物質の平均粒径と第 2 の層 2 2 0 のカソード活物質の平均粒径は異なる。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 のカソード活物質と第 2 のカソード材料層 2 2 0 のカソード活物質は異なる粒径の同じ材料を含む。平均粒径の差は各層の異なる表面積および / または異なる多孔度をもたらす。

【 0 0 5 6 】

特定の実施形態では、活物質の各層のために、存在する活物質の他層に対して異なるモード粒径分布（たとえば、単モードや、双モード、多モード）が使用されてよい。各層での異なるモード粒径分布の利用は、単一の圧縮処理を用いて各個々の層で所望の密度 / 多孔度を達成するために、粒子のより容易な充填を可能にする。たとえば特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 は単モード粒径分布を有し、第 2 のカソード材料層 2 2 0 は双モード粒径分布を有する。特定の実施形態では、第 1 のカソード材料層 2 1 0 は双モードまたは多モード粒径分布を有し、第 2 のカソード材料層 2 2 0 は単モード粒径分布を有する。単モードおよび双モード粒径のための例示的な平均粒子直径には 3 ミクロン、6 ミクロン、および 1 0 ミクロンがある。

40

【 0 0 5 7 】

50

特定の実施形態では、第1のスラリー混合物と第2スラリー混合物は同じ堆積技法を用いて堆積される。たとえば、第1のスラリー混合物と第2のスラリー混合物はドクターブレード法またはエレクトロスプレー法を用いて堆積されてよい。特定の実施形態では、第1のスラリー混合物と第2のスラリー混合物は異なる堆積技術を用いて堆積されてよい。たとえば、第1のスラリー混合物はドクターブレード法を用いて堆積されてよく、第2のスラリー混合物はエレクトロスプレー法を用いて堆積されてよい。

【0058】

特定の実施形態では、多層カソード電極において、各層は他層のカソード活物質のタップ密度と異なるタップ密度を有するカソード活物質を含む。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は約 2 g/cm^3 と約 3 g/cm^3 との間のタップ密度を有するカソード活物質を含む。特定の実施形態では、第2のカソード材料層220は約 2 g/cm^3 と約 3 g/cm^3 との間のタップ密度を有する材料を含む。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径と約 2.5 g/cm^3 のタップ密度を有するカソード活物質を含み、第2のカソード材料層220は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径と約 2.8 g/cm^3 のタップ密度を有するカソード活物質を含む。特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は約10ミクロンの平均粒径と約 2.8 g/cm^3 のタップ密度を有するカソード活物質を含み、第2のカソード材料層220は約3ミクロンの平均粒径と約 2.5 g/cm^3 のタップ密度を有するカソード活物質を含む。典型的に、より小さい粒子は材料のグラム当たりより高い表面積を有し、したがって、より高い多孔度を有すると予期される。より高いタップ密度が低多孔度を生み出すと考えられる。

10

20

【0059】

例示的構造体

(A) 実施形態では、カソード構造体103の第1のカソード材料層210は、超低電極多孔度(たとえば、15~20%多孔度)を達成するために高充填密度を有する「エネルギー層」である。第1のカソード材料層210は約8ミクロン~約25ミクロンの平均粒径を有する LiCoO_2 を含む。第1のカソード材料層210は約1~80ミクロンの平均厚さを有してよい。第2のカソード材料層220は「電力層」であり、約30%~約60%の多孔度を有する。第2のカソード材料層220は約1~約6ミクロンの粒径を有する NMC 、 LiFePO_4 、または LiMn_2O_4 を含んでよい。第2のカソード材料層220は約10~80ミクロンの厚さを有してよい。いくつかの実施形態では、第2のカソード材料層220に対する第1のカソード材料層210の厚さ比は約5:1~1:5の間である。

30

40

【0060】

(B) 実施形態では、(A)と同様のカソード材料を2と20層の間で含有する多層電極構造体が設けられる。多層電極構造体は2と20層の間を含有し、約50~200ミクロンの全電極厚さを有してよい。多層電極構造体は段階的多孔度を有してよい。たとえば実施形態では、多層電極構造体の層は、カソード材料の密度が集電体113に隣接して最大であり(たとえば、第1のカソード材料層210)、カソード材料の密度が各層の堆積とともに減少するように堆積されてよい。いくつかの実施形態では、多層電極構造体の層は、カソード材料の密度が集電体113に隣接して最小であり(たとえば、第1のカソード材料層210)、カソード材料の密度が各層の堆積とともに増加するように堆積されてよい。

【0061】

(C) 特定の実施形態において、以下のようにパートAの多層電極構造体が堆積されてよい: 第1のカソード材料層210はエレクトロスプレー処理に続いてカレンダー処理を用いて堆積されてよく、第2のカソード材料層220はスロットダイ処理を用いて堆積されてよい。いくつかの実施形態では、第2のカソード材料層220はカレンダー加工されてもよい。

【0062】

図4A~4Dは、本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極

50

構造体 403 の別の実施形態の概略横断面図である。図 5 は、本明細書に記載の実施形態に従って多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フローチャート 500 である。図 4A ~ 4D の多層電極構造体 103 が処理フローチャート 500 を参照して論じられる。

【0063】

ブロック 510 で、導電性基板が提供される。フローチャート 300 のブロック 310 を参照して上述したように、導電性基板は集電体 113 と同様であってよい。図 4A に描くように、集電体 113 が、集電体 113 への多層カソード材料 402 の堆積に先立って概略的に例示される。

【0064】

ブロック 520 で、第 1 のバインダリッチ層 410 が導電性基板上に形成される。第 1 のバインダリッチ層 410 は、第 1 のカソード材料層が集電体 113 に接着するのに役立つ。第 1 のバインダリッチ層 410 は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第 1 のバインダリッチ層 410 を形成するためのスラリー混合物は、上述の第 1 のカソード材料層 210 と第 2 のカソード材料層 220 を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。第 1 のバインダリッチ層 410 を形成するためのスラリー混合物は、カソード活物質、バインダ、および導電性材料と溶剤のうちの少なくとも 1 つを含んでよい。第 1 のバインダリッチ層 410 は典型的にバインダを 4.2 重量% よりも多く含む。

【0065】

一実施形態では、第 1 のバインダリッチ層 410 は約 30 μm ~ 約 100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第 1 のバインダリッチ層 410 は約 40 μm ~ 約 65 μm の間の厚さを有する。第 1 のバインダリッチ層 410 は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 15% と約 35% との間の多孔度を有してよい。第 1 のバインダリッチ層 410 は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 18% と約 27% との間の多孔度を有してよい。

【0066】

ブロック 530 で、カソード活物質を含むスラリー混合物がバインダリッチ層 410 上に堆積されて、第 1 のカソード材料層 420 を形成する。第 1 のカソード材料層 420 は、上述の第 1 のカソード材料層 210 または第 2 のカソード材料層 220 のうちのどちらかと同様であってよい。第 1 のカソード材料層 420 は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第 1 のカソード材料層 420 を形成するためのスラリー混合物は、上述の第 1 のカソード材料層 210 と第 2 のカソード材料層 220 を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。

【0067】

特定の実施形態では、第 1 のバインダリッチ層 410 と第 1 のカソード材料層 420 は同じ堆積層から形成されてよい。たとえば、単層がスラリー混合物を用いて集電体 113 に堆積されてよく、バインダは堆積されたままの状態の単層の底部に向かって沈殿することとなり、単層の底部にバインダリッチ部分を形成する。

【0068】

一実施形態では、第 1 のカソード材料層 420 は約 30 μm ~ 約 100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第 1 のカソード材料層 420 は約 40 μm ~ 約 65 μm の間の厚さを有する。第 1 のカソード材料層 420 は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 15% と約 35% との間の多孔度を有してよい。第 1 のカソード材料層 420 は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約 18% と約 27% との間の多孔度を有してよい。

【0069】

ブロック 540 で、第 2 のバインダリッチ層 430 が第 1 のカソード材料層 420 上に形成される。第 2 のバインダリッチ層 430 は、本明細書に記載の堆積技法のうちのい

10

20

30

40

50

れかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第2のバインダリッチ層430を形成するためのスラリー混合物は、上述の第1の層210と第2の層220を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。第1のバインダリッチ層410を形成するためのスラリー混合物と同様に、第2のバインダリッチ層430を形成するためのスラリー混合物は、カソード活物質、バインダ、および導電性材料と溶剤のうちの少なくとも1つを含んでよい。第1のバインダリッチ層420を形成するためのスラリー混合物は典型的に、バインダを4.2重量%よりも多く含む。

【0070】

一実施形態では、第2のバインダリッチ層430は約30 μm ~約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第2のバインダリッチ層430は約60 μm ~約80 μm の間の厚さを有する。第2のバインダリッチ層430は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約30%と約55%との間の多孔度を有してよい。第2のバインダリッチ層430は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約35%と約50%との間の多孔度を有してよい。

10

【0071】

任意選択でブロック520、530および540のうちのいずれかの後に、スラリー混合物は、スラリー混合物に存在する液体、たとえば溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。第2のスラリー混合物は、堆積処理からすべての残っている溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。任意選択の乾燥処理は、たとえばスラリー混合物を加熱ガス(たとえば、加熱窒素)の少なくとも1つに曝露する空気乾燥処理、真空乾燥処理、赤外線乾燥処理、およびスラリー混合物が堆積される集電体を加熱することなどの乾燥処理を含んでよいが、これに限定されない。特定の実施形態では、スラリー混合物は同時に乾燥されてよい。

20

【0072】

ブロック550で、堆積されたままの状態の第1のバインダリッチ層410、カソード材料層420、および第2のバインダリッチ層430は圧縮されて、所望の多孔度を達成する。粒子が導電性基板上に堆積された後、粒子は、層の表面を平坦化しながら圧密粒子の所望の正味密度を達成するために、圧縮技法、たとえば、カレンダ処理を用いて圧縮されてよい。いくつかの実施形態では、約2,000~7,000psiの圧力が圧縮処理の間カソード材料層に印加される。

30

【0073】

特定の実施形態では、圧縮後の第1のカソード材料層420は少なくとも15%の多孔度を有する。特定の実施形態では、第1のカソード材料層420は35%までの多孔度を有する。特定の実施形態では、第1のカソード材料層420の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間であり、第2の層の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約30%と約55%の間である。特定の実施形態では、第1のカソード材料層420の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%の間であり、第2の層の多孔度は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約37%と約50%の間である。

【0074】

図6A~6Fは、本明細書に記載の実施形態に従って形成される部分多層カソード電極構造体603の一実施形態の概略横断面図である。図7は、本明細書に記載の実施形態に従って多層カソード電極構造体を形成するための方法の一実施形態を要約する処理フローチャート700である。図6A~6Fの多層電極構造体103が処理フローチャート700を参照して論じられる。

40

【0075】

ブロック710で、導電性基板が提供される。フローチャート300のブロック310を参照して上述したように、導電性基板は集電体113と同様であってよい。図6Aに描くように、集電体113が、集電体113への多層カソード材料604の堆積に先立って概略的に例示される。

50

【0076】

ブロック720で、第1のバインダリッチ層610が導電性基板上に形成される。第1のバインダリッチ層610は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第1のバインダリッチ層610を形成するためのスラリー混合物は、上述の第1のバインダリッチ層410、第1のカソード材料層210および第2のカソード材料層220を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。第1のバインダリッチ層610を形成するためのスラリー混合物は、カソード活物質、バインダ、および導電性材料と溶剤のうちの少なくとも1つを含んでよい。第1のバインダリッチ層610を形成するためのスラリー混合物は典型的に、バインダを4.2重量%よりも多く含む。

10

【0077】

一実施形態では、第1のバインダリッチ層610は約30 μm ~約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第1のバインダリッチ層610は約40 μm ~約65 μm の間の厚さを有する。第1のバインダリッチ層610は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間の多孔度を有してよい。第1のバインダリッチ層610は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%との間の多孔度を有してよい。

【0078】

ブロック730で、カソード活物質を含む第1のスラリー混合物が第1のバインダリッチ層610上に堆積されて、第1のバインダリッチ層610に第1のカソード材料層620を形成する。第1のカソード材料層620は、上述の第1のカソード材料層210または第2のカソード材料層220のうちのどちらかと同様であってよい。第1のカソード材料層620は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第1のカソード材料層620を形成するためのスラリー混合物は、上述の第1のカソード材料層210と第2のカソード材料層220を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。

20

【0079】

第1のバインダリッチ層410と第1のカソード材料層420を参照して上述したように、第1のバインダリッチ層610と第1のカソード材料層620は同じ堆積層から形成されてよい。

30

【0080】

一実施形態では、第1のカソード材料層620は約30 μm ~約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第1のカソード材料層620は約40 μm ~約65 μm の間の厚さを有する。第1のカソード材料層620は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間の多孔度を有してよい。第1のカソード材料層620は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%との間の多孔度を有してよい。

【0081】

ブロック740で、第2のバインダリッチ層630が第1のカソード材料層620上に形成される。第2のバインダリッチ層630は安定性を提供し、第1のカソード材料層620と第2のカソード材料層640との間の層間剥離を防止するのに役立つ。第2のバインダリッチ層630は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第2のバインダリッチ層630を形成するためのスラリー混合物は、上述の第1のカソード材料層210と第2のカソード材料層220を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。第1のバインダリッチ層610を形成するためのスラリー混合物と同様に、第2のバインダリッチ層630を形成するためのスラリー混合物は、カソード活物質、バインダ、および導電性材料と溶剤のうちの少なくとも1つを含んでよい。第2のバインダリッチ層630は典型的に、バインダを4.2重量%よりも多く含む。

40

【0082】

50

一実施形態では、第2のバインダリッチ層630は約30 μm ～約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第2のバインダリッチ層630は約40 μm ～約65 μm の間の厚さを有する。第2のバインダリッチ層630は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間の多孔度を有してよい。第2のバインダリッチ層630は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%との間の多孔度を有してよい。

【0083】

ブロック750で、第2のスラリー混合物が第2のバインダリッチ層630上に堆積されて、第2のバインダリッチ層630上に第2のカソード材料層640を形成する。第2のカソード材料層640は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第2のスラリー混合物は上述の第1のスラリー混合物と同様であってよい。第1のスラリー混合物を参照して上述したように、第2のスラリー混合物は、カソード活物質、ならびにバインダ、導電性材料および溶媒のうちの少なくとも1つを含んでよい。

10

【0084】

一実施形態では、第2のカソード材料層640は約30 μm ～約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第2のカソード材料層640は約40 μm ～約65 μm の間の厚さを有する。第2のカソード材料層640は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間の多孔度を有してよい。第2のカソード材料層640は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%との間の多孔度を有してよい。

20

【0085】

特定の実施形態では、第1のカソード材料層210は、以下のうちのいずれかで第2のカソード材料層220と異なってよい：層間で異なる多孔度をもたらす各層で異なるスラリー組成物、各層で異なる活物質、層間で異なる表面積および/または異なる多孔度をもたらす各層で同じ活物質の異なる粒径、層間で異なる粒径分布（たとえば、単モード、双モード、多モード）、各層で異なる電極組成物（バインダ、導電性添加物、活物質）、および異なるタップ密度。

【0086】

ブロック760で、第3のバインダリッチ層650が第2のカソード材料層640上に形成される。第3のバインダリッチ層650は、本明細書に記載の堆積技法のうちのいずれかを用いてスラリー混合物を堆積させることにより形成されてよい。第3のバインダリッチ層650を形成するためのスラリー混合物は、上述の第1のカソード材料層210と第2のカソード材料層220を堆積させるための、本明細書に記載のスラリー混合物と同様であってよい。第1のバインダリッチ層610を形成するためのスラリー混合物と同様に、第3のバインダリッチ層650を形成するためのスラリー混合物は、カソード活物質、バインダ、および導電性材料と溶剤のうちの少なくとも1つを含んでよい。第3のバインダリッチ層650を形成するためのスラリー混合物は典型的に、バインダを4.2重量%よりも多く含む。

30

【0087】

一実施形態では、第3のバインダリッチ層650は約30 μm ～約100 μm の間の厚さを有する。一実施形態では、第3のバインダリッチ層650は約40 μm ～約65 μm の間の厚さを有する。第3のバインダリッチ層650は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約15%と約35%との間の多孔度を有してよい。第3のバインダリッチ層650は、同じ材料から形成される固体膜と比較して約18%と約27%との間の多孔度を有してよい。

40

【0088】

任意選択でブロック720、730、740、750、760、および770のうちのいずれかの後に、スラリー混合物は、スラリー混合物に存在する液体、たとえば溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。第2のスラリー混合物は、堆積処理からす

50

すべての残っている溶媒を除去するために任意選択の乾燥処理に曝露されてよい。任意選択の乾燥処理は、たとえばスラリー混合物を加熱ガス（たとえば、加熱窒素）の少なくとも1つに曝露する空気乾燥処理、真空乾燥処理、赤外線乾燥処理、およびスラリー混合物が堆積される集電体を加熱することなどの乾燥処理を含んでよいが、これに限定されない。特定の実施形態では、両スラリー混合物は同時に乾燥されてよい。

【0089】

ブロック770で、第1のバインダリッチ層610、第1のカソード材料層620、第2のバインダリッチ層630、第2のカソード材料層640および第3のバインダリッチ層650は圧縮されて、所望の多孔度を達成する。粒子が導電性基板上に堆積された後、粒子は、層の表面を平坦化しながら圧密粒子の所望の正味密度を達成するために、圧縮技

10

【0090】

特定の実施形態では、圧縮後の第1のカソード材料層620は第2のカソード材料層640の多孔度よりも大きい多孔度を有する。特定の実施形態では、圧縮後、第1のカソード材料層620の多孔度は第2のカソード材料層640の多孔度よりも小さい。

【0091】

本明細書に記載の実施形態をさらに例示するために、以下の非限定的な実施例が提供される。しかしながら実施例は、包括的であるものとは意図されず、本明細書に記載の実施形態の範囲を限定するものとは意図されない。

20

【0092】

固形分65重量%を有し、PVDf4重量%、カーボンブラック(CB)3.2重量%、およびニッケルマンガンコバルト酸リチウム(NMC)92.8重量%を含む第1および第2のスラリー組成物が以下の実施例に使用された。MX-3標識NMCは3ミクロンの平均粒径を有し、MX-10標識NMCは10ミクロンの平均粒径を有した。両スラリー組成物はNMCをカソード活物質として含有した。

【実施例】

【0093】

実施例B0507-1~B0507-3

実施例B0507-1~B0507-3に関して、MX-10を有する第1のスラリー混合物がドクターブレード処理を用いて18.5ミクロンの厚さを有するアルミニウム箔集電体上に堆積された。アルミニウム箔集電体および第1のスラリー混合物は、溶媒を蒸発させて第1のカソード材料層を形成するために、摂氏80度に加熱された。MX-3を有する第2のスラリー混合物が第1のカソード材料層上に堆積された。アルミニウム箔集電体、第1のカソード材料層および第2のスラリー混合物は、溶媒を蒸発させて第2のカソード材料層を形成するために、摂氏80度に加熱された。第1のカソード材料層および第2のカソード材料層は2,000と7,000psiの間の圧力で単一のカレンダ処理に曝露された。第1のカソード材料層は65.8ミクロンの最終厚さと36%の最終多孔度を有した。第2のカソード材料層は97.6ミクロンの最終厚さと42%の最終多孔度を有した。

30

40

【0094】

実施例B0508-1~B0508-3

実施例B0508-1~B0508-3に関して、MX-3を有する第1のスラリー混合物がドクターブレード処理を用いて18.8ミクロンの厚さを有するアルミニウム箔集電体上に堆積された。アルミニウム箔集電体および第1のスラリー混合物は、溶媒を蒸発させて第1のカソード材料層を形成するために、摂氏80度に加熱された。MX-10を有する第2のスラリー混合物が第1のカソード材料層上に堆積された。アルミニウム箔集電体、第1のカソード材料層および第2のスラリー混合物は、溶媒を蒸発させて第2のカソード材料層を形成するために、摂氏80度に加熱された。第1のカソード材料層および第2のカソード材料層は2,000と7,000psiの間の圧力で単一のカレンダ処理に曝露さ

50

れた。第1のカソード材料層は64.6ミクロンの最終厚さと38%の最終多孔度を有した。第2のカソード材料層は110ミクロンの最終厚さと34%の最終多孔度を有した。

【0095】

結果 表1

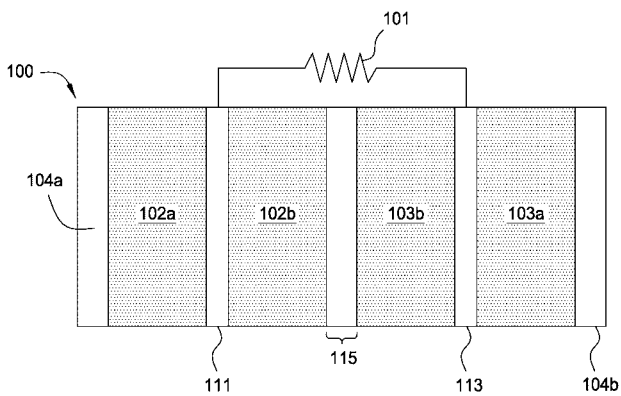
	サンプル ID	2/3C (Cyc#8)			1C (Cyc#10)		2C (Cyc#12)	
		ローディング (mAh/cm ²)	ローディング (mAh/cm ²)	保持 (%)	ローディング (mAh/cm ²)	保持 (%)	ローディング (mAh/cm ²)	保持 (%)
MX10/ MX3	B0507-1	5.88	4.92	83.7	3.86	65.6	2.02	34.4
	B0507-2	5.98	5.21	87.1	4.23	70.7	2.31	38.6
	B0507-3	6.06	4.95	81.7	3.89	64.2	1.92	31.7
MX3/ MX10	B0508-1	6.2	4.79	77.3	3.50	56.5	1.57	25.3
	B0508-2	6.03	4.82	79.9	3.58	59.4	1.66	27.5
	B0508-3	6.00	4.93	82.2	3.67	61.2	1.61	26.8

10

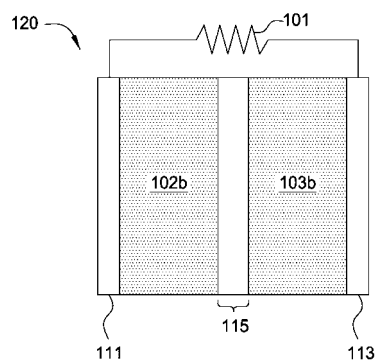
【0096】

上記は本発明の実施形態を対象とするが、本発明の他のさらなる実施形態がその基本的な範囲から逸脱することなく考案でき、その範囲は以下特許請求の範囲により定められる。

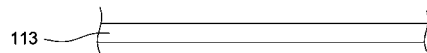
【図1A】



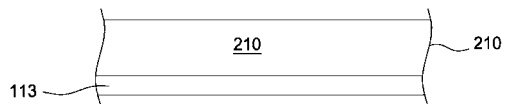
【図1B】



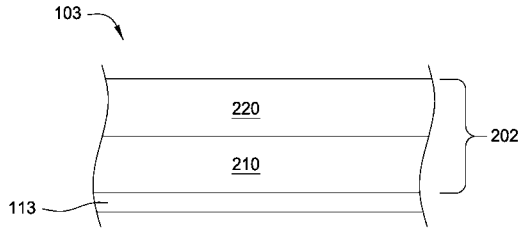
【図2A】



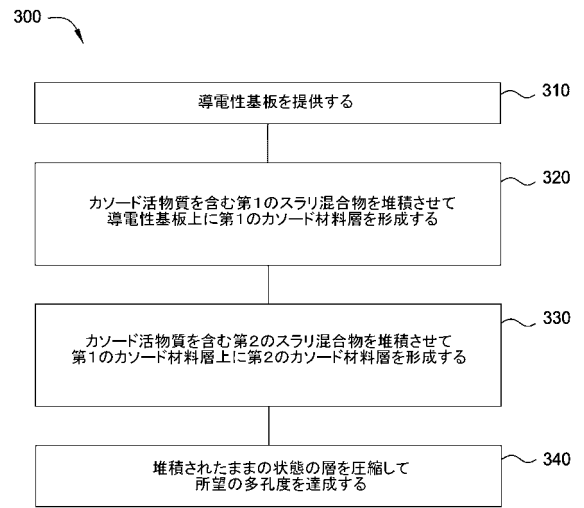
【図2B】



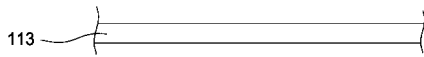
【 図 2 C 】



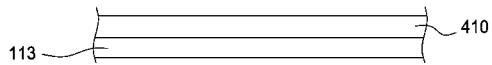
【 図 3 】



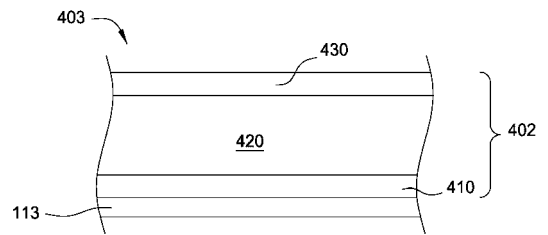
【 図 4 A 】



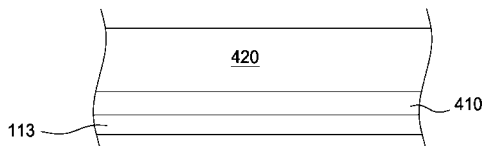
【 図 4 B 】



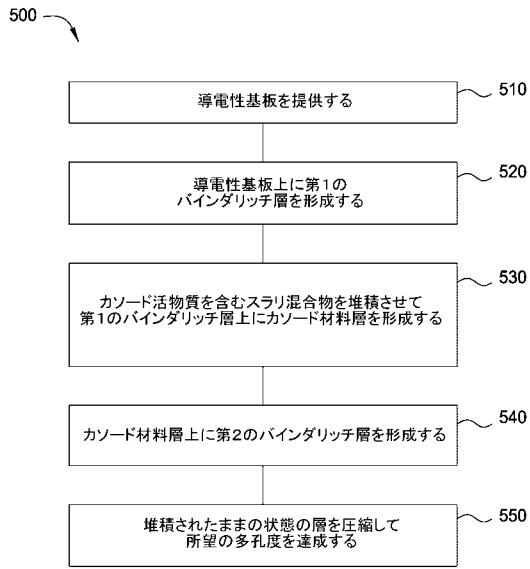
【 図 4 D 】



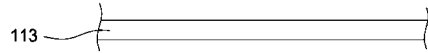
【 図 4 C 】



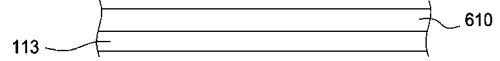
【 図 5 】



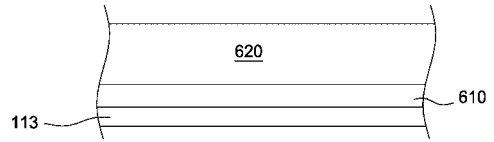
【 図 6 A 】



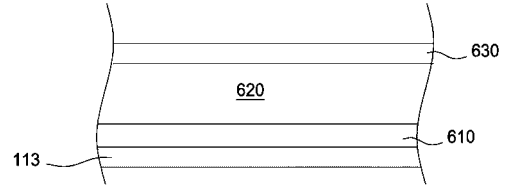
【 図 6 B 】



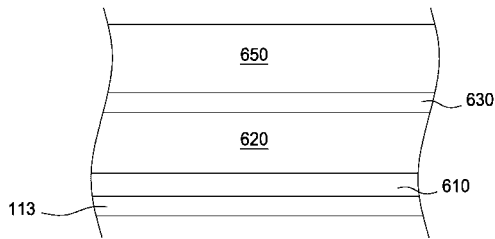
【 図 6 C 】



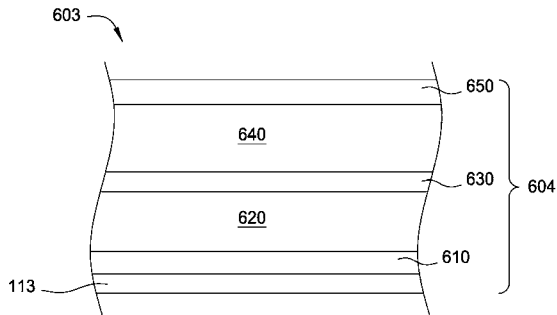
【 図 6 D 】



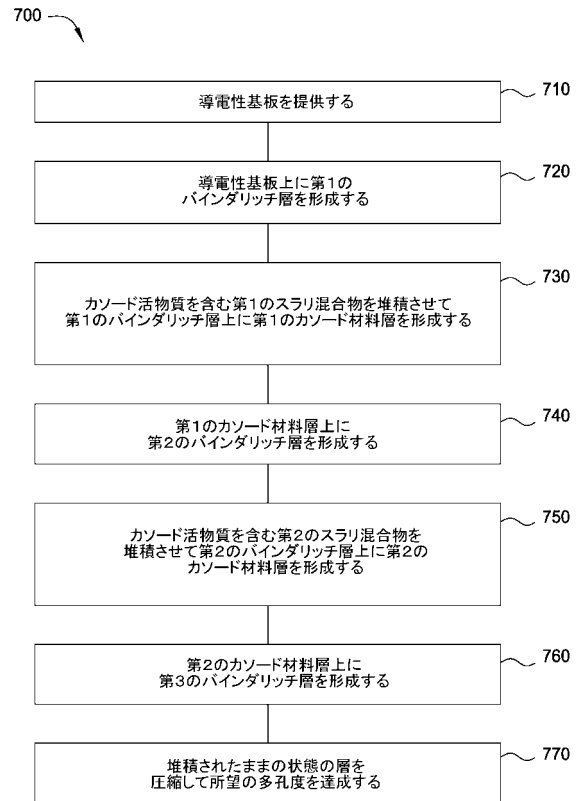
【 図 6 E 】





【 図 6 F 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/020788
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/64(2006.01)i		
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 4/04; H01M 2/16; B05D 5/12; H01M 4/36; B05D 1/04; H01M 4/64; H01M 4/136; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 4/62		
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: cathode, multi-layer, compressing, porosity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0219841 A1 (BOLANDI, HOOMAN et al.) 30 August 2012 See paragraphs [0061], [0085]-[0096], [0102]-[0104]; and claims 1-2, 5-6.	1-15
X	US 2013-0017340 A1 (BROWN, KARL M. et al.) 17 January 2013 See paragraphs [0046]-[0061]; and claims 1-20.	1-15
A	US 2012-0202113 A1 (HODGE, JAMES D. et al.) 9 August 2012 See paragraphs [0021]-[0029]; claims 1-16; and figure 1.	1-15
A	EP 2500965 A2 (LG CHEM., LTD.) 19 September 2012 See paragraphs [0021]-[0029]; claims 1-12; and figure 1.	1-15
A	JP 2009-004289 A (PANASONIC CORPORATION) 8 January 2009 See paragraphs [0037]-[0054], [0079]-[0080]; claims 1-7; and figure 2.	1-15
<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 19 June 2014 (19.06.2014)		Date of mailing of the international search report 23 June 2014 (23.06.2014)
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 KIM, Tae Hoon  Telephone No. +82-42-481-8407

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/020788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0219841 A1	30/08/2012	CN 103493258 A KR 10-2014-0012100 A WO 2012-116067 A2 WO 2012-116067 A3	01/01/2014 29/01/2014 30/08/2012 26/10/2012
US 2013-0017340 A1	17/01/2013	CN 103650214 A WO 2013-009457 A2 WO 2013-009457 A3	19/03/2014 17/01/2013 25/04/2013
US 2012-0202113 A1	09/08/2012	CN 103038921 A EP 2586084 A2 JP 2013-531871 A KR 10-2014-0012008 A WO 2012-047332 A2 WO 2012-047332 A3	10/04/2013 01/05/2013 08/08/2013 29/01/2014 12/04/2012 31/05/2012
EP 2500965 A2	19/09/2012	CN 102742050 A CN 102792491 A EP 2541652 A2 JP 2012-531726 A JP 2013-543221 A KR 10-1313078 B1 KR 10-2012-0034059 A KR 10-2012-0034060 A KR 10-2014-0017470 A US 2013-0209865 A1 US 2013-0216897 A1 WO 2012-044132 A2 WO 2012-044132 A3 WO 2012-044133 A2 WO 2012-044133 A3	17/10/2012 21/11/2012 02/01/2013 10/12/2012 28/11/2013 30/09/2013 09/04/2012 09/04/2012 11/02/2014 15/08/2013 22/08/2013 05/04/2012 14/06/2012 05/04/2012 14/06/2012
JP 2009-004289 A	08/01/2009	None	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M 4/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/04	Z

(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, T M), 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, R S, 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, H R, 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 ヘール, サブラーマンヤ ピー .
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 4 0 , マウンテン ビュー , エフ 4 3 5 , ショワ
 ーズ ドライブ 4 9
- (72) 発明者 ワン, コニー ピー .
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 4 0 , マウンテン ビュー , カアーナバカ サーキ
 ュロ 1 3 6 5
- (72) 発明者 ワン, チョン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 4 0 , マウンテン ビュー , ヒラリー アヴェニュー
 ー 1 0 5
- (72) 発明者 ツォン, トンリー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 8 6 , サニーヴェール, ポンデローサ アヴェニュー
 ー 9 9 8 , スイート ピー
- (72) 発明者 ワン, フェイ シー .
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 5 3 9 , フリーモント, プラデリア サークル 8 4
 7
- (72) 発明者 オリラル, マヘンドラ シー .
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0 5 0 , サンタ クララ, シビック センター ドラ
 イブ 1 7 0 0 6 0 2 番

F ターム(参考) 5H017 AA03 CC03 DD05 DD08 EE01 EE04 EE05 EE07
 5H050 AA02 AA08 AA12 AA19 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB03
 CB07 CB08 CB11 DA11 EA02 EA10 EA23 EA24 EA28 FA08
 GA03 GA22 HA02 HA05 HA08 HA09