

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-520280
(P2025-520280A)

(43)公表日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134	5 H 0 1 7	
H 0 1 M	4/1395(2010.01)	H 0 1 M	4/1395	5 H 0 5 0	
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全21頁)					
(21)出願番号 特願2024-569076(P2024-569076)		(71)出願人 524003563			
(86)(22)出願日 令和5年2月8日(2023.2.8)		ノルクシ ゲーエムベーハー			
(85)翻訳文提出日 令和7年1月8日(2025.1.8)		ドイツ連邦共和国 0 6 1 2 0 ハレ (			
(86)国際出願番号 PCT/EP2023/053091		ザーレ)、ヴァインベルクヴェック 2 3			
(87)国際公開番号 WO2023/247074		(74)代理人 110000855			
(87)国際公開日 令和5年12月28日(2023.12.28)		弁理士法人浅村特許事務所			
(31)優先権主張番号 102022115234.0		(72)発明者 ライヒマン、ウドー			
(32)優先日 令和4年6月20日(2022.6.20)		ドイツ連邦共和国 0 1 7 2 3 ヴィルス			
(33)優先権主張国・地域又は機関 ドイツ(DE)		ドルッフ、アム シュタットパーク 2			
(81)指定国・地域 AP(BW,CV,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		(72)発明者 ク라우ゼー パーダー、アンドレアス			
		ドイツ連邦共和国 0 1 1 5 9 ドレスデン、クラウラー フィービッヒ シュトラッセ 5			
		(72)発明者 ヌーベール、マルセル			
		ドイツ連邦共和国 0 1 7 3 1 クライシ			
		最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 リチウム・イオン電池用の銅導体上の平板型ケイ素アノード

(57)【要約】

本発明は、リチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用に適したケイ素電極であって、好ましくは銅から作製される集電器、集電器上に配置される付着性の層、及び付着性の層上に配置される多層構造を備える、ケイ素電極に関する。リチウムが組み込まれる場合に粉碎されず、したがって、その結果として集電器との電気的接触が失われず、並びに安定した表面及び高い真性導電率を有する、S i 電極を提供するという目的は、S i 電極の活性層としての多層構造が、金属及びケイ素から作製される少なくとも1つの層によって形成され、又は少なくとも1つの金属と混合されたケイ素から成る混合系によって形成され、多層構造が、急速なテンパリングを受け、導電性金属ケイ化物マトリクスを形成し、金属ケイ化物マトリクスが、ケイ素の非結晶質のナノ結晶領域を含有することで達成される。

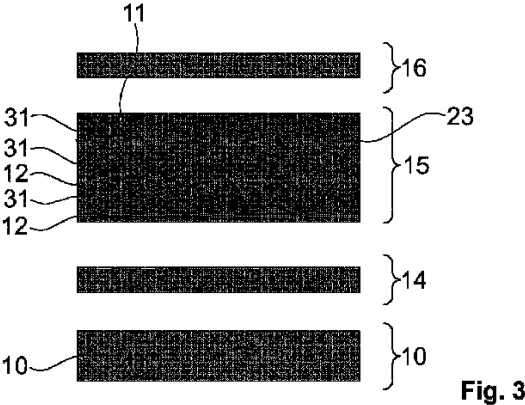


Fig. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極であって、好ましくは銅から構成される集電器（１０）、前記集電器（１０）上に配置される付着層（１４）、及び前記付着層（１４）上に配置される多階層構造（１５）を備え、前記ケイ素電極の活性層としての前記多階層構造（１５）が、金属（２１）及びケイ素（１１）から構成される少なくとも１つの階層（３１）から形成され、又は少なくとも１つの金属（２１）と混合されたケイ素（１１）から成る混合系（２２）から形成され、前記付着層（１４）及び前記多階層構造（１５）が、急速熱アニール（１３）を施され、前記多階層構造（１５）が、導電性金属ケイ化物マトリクスを形成し、前記金属ケイ化物マトリクスが、ケイ素（１１）の非結晶質のナノ結晶領域を囲むことを特徴とする、ケイ素電極。

10

【請求項 2】

前記付着層（１４）が、チタン、Ti、ケイ素、Si、クロム、Cr、タンタル、Ta、及び／又はタングステン、Wの材料のうちの少なくとも１つのから形成されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

【請求項 3】

前記多階層構造（１５）上に、前記ケイ素（１１）若しくは前記混合系（２２）から構成されるさらなる層、及び／又は平面状の表面を有する保護層（１６）が、配置されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

20

【請求項 4】

前記多階層構造（１５）の平面状の表面に、境界層及び／又は固体電解質が、配置されることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

【請求項 5】

活性層としての前記多階層構造（１５）が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の活性層の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

30

【請求項 6】

前記多階層構造（１５）が、 1500mAh/g 超、好ましくは 2000mAh/g 超の比容量を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

【請求項 7】

前記多階層構造（１５）が、 $2\text{mAh/cm}^2\sim 6\text{mAh/cm}^2$ の面積容量を有することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

【請求項 8】

前記電極の活性層としての前記多階層構造（１５）が、前記ケイ素（１１）の及び前記少なくとも１つの金属（２１）の別個の階層（３１）を交互に堆積させることによって、多階層へと製造可能であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

40

【請求項 9】

前記活性層に加えられる前記金属（２１）が、マンガン、Mn、鉄、Fe、チタン、Ti、ニッケル、Ni、アルミニウム、Al、スズ、Sn、金、Au及び／若しくは銀、Agの材料のうちの少なくとも１つ、並びに／又は前記材料の混合物から形成されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

50

【請求項 10】

前記急速熱アニール（13）が、フラッシュ・ランプ・アニールであり、0.2から20msまでの範囲のフラッシュ時間及び0.3から160J/cm²までの範囲のエネルギー密度を有するフラッシュ・ランプによって、並びに／又は4℃から200℃までの範囲の予熱若しくは冷却によって、実行可能であることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

【請求項 11】

前記急速熱アニール（13）が、レーザ・アニールであり、局所加热点の走査速度の設定を通した0.01から100msまでの範囲のアニール時間及び0.1から100J/cm²までの範囲のエネルギー密度を有するレーザによって、並びに／又は4℃から200℃までの範囲の予熱若しくは冷却によって、実行可能であることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか一項に記載のリチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図されるケイ素電極。

10

【請求項 12】

請求項1から11までのいずれか一項に記載のケイ素電極を備える、電池セル、より具体的にはリチウム・イオン・セル。

【請求項 13】

請求項12に記載の少なくとも1つの電池セルを備える、電池、より具体的にはリチウム・イオン電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用に適したケイ素電極であって、好ましくは銅から構成される集電器、集電器上に配置される付着層、及び付着層上に配置される多階層構造を備える、ケイ素電極に関する。

【0002】

本発明は、さらに、本発明によるケイ素電極を備える電池セルに、及び少なくとも1つの電池セルを備える電池に関する。

【背景技術】

30

【0003】

電気化学的エネルギー貯蔵は、変動的な再生可能電力の一時的貯蔵、並びに据付及び可搬式の用途用の前記電力の供給のための、世界的なエネルギー変革の重要な柱である。エレクトロモビリティの分野における、及びモバイル通信装置における急速な発展により、エネルギー貯蔵装置のための大きい貯蔵容量及び高い充電率への需要もまた高まっている。こうしたことに関して、確立された技術は限界に達している。原材料に関連する不足、したがって特に二次電池の費用の増加に対抗するために、エネルギー貯蔵概念の多様化だけでなく、新規の材料もまた、要求される。第一に、関連するエネルギー貯蔵概念の技術的性能（容量、エネルギー密度、耐用年数を含む）を改善し、第二に、製造費用を最小限にすることが求められる。後者は、特に、広範な技術的基盤が既に存在する、ケイ素などの容易に利用可能な化学元素の使用によって、確保され得る。

40

【0004】

電池は、電気化学的エネルギー貯蔵装置であり、一次電池と二次電池に区分される。

【0005】

一次電池は、化学エネルギーが不可逆的に電気エネルギーに変換される、電気化学的電源である。一次電池は、したがって、再充電可能ではない。蓄電池とも称される二次電池は、他方で、起こる化学反応が可逆である、再充電可能な電気化学的エネルギー貯蔵装置であり、それは、繰返しの使用が可能であることを意味する。電気エネルギーは、充電する場合に化学エネルギーに、その後、放電する場合に化学エネルギーから電気エネルギーに変換される。

50

【0006】

バッテリーは、共に接続された一連のセルの総称である。セルは、2つの電極、電解質、セパレータ、及びセル・ハウジングから成る、ガルバニック・ユニットである。図1は、放電プロセス中のリチウム・イオン・セルの例示的な構造及び機能を示す。セルの構成要素が、本明細書において以下で簡単に説明される。

【0007】

各Liイオン・セルは、充電状態において負に帯電される電極7、及び充電状態において正に帯電される電極9の、2つの異なる電極7、9から成る。エネルギーの放出中、即ち放電中に、イオンが、負に帯電された電極から正に帯電された電極へ移動し、そのため、正に帯電された電極は、カソード7と称され、負に帯電された電極は、アノード9と称される。電極は、各々が、導電体2、8（集電体とも称される）、及びその上に適用される活性材料から構成される。第一に、必要な電荷の交換を可能にするイオン伝導性電解質4、及び電極の電気的分離を確保するセパレータ5が、電極間にある。

10

【0008】

カソードは、例えば、アルミニウム集電体に適用された混合酸化物から成る。コバルト（Co）、マンガン（Mn）、ニッケル（Ni）を有する遷移金属酸化物又は酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）は、最も一般的な化合物である。適用された金属酸化物層は、セルが放電される場合に、リチウム・イオンのインターカレーションの役割を果たす。

【0009】

Liイオン・セルのアノードは、集電体としての銅箔、及び活性材料としての炭素の層から成り得る。使用される炭素材料は、一般的に、天然又は人工黒鉛であり、それは、その電極電位が低く、充電及び放電プロセス中の体積膨張が小さいためである。充電プロセス中に、リチウム・イオンが、還元され、黒鉛層にインターカレートされる。

20

【0010】

リチウム・イオン電池の構造において、カソードは、典型的には、アノードにおける充電及び放電のためにリチウム原子を供給し、そのため、電池容量が、カソード容量によって制限される。既に述べられたように、現在までに使用された典型的なカソード材料の実例は、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 及び $LiFePO_4$ である。カソードの構造がリチウム金属酸化物に基づくので、容量の増加は、僅かな程度にのみ可能である。

【0011】

Li電池のアノードにおける炭素の代わりに、ケイ素を使用することもまた、知られている。ケイ素は、導電率が乏しく、非常に硬く、脆性が高い半導体であり、表面が、酸素と反応して二酸化ケイ素を形成する。しかしながら、アノード材料としてのケイ素は、 372mAh/g の貯蔵容量を有する黒鉛などの、従来の炭素質材料と比較して、室温で 3579mAh/g の高い貯蔵容量を有する。純粋な金属リチウムに対して、ケイ素は、明らかに低下した反応性を有し、特に高い表面電流で、樹枝状構造の形成を防止する。デンドライトは、セパレータを押し通ることができる、樹又は藪状の結晶構造であり、その結果、電池の短絡が起こり、したがって、セルが急速に使用不能になる。しかしながら、アノード材料としてケイ素を使用する場合に生じる課題には、対応するエネルギー貯蔵装置の充電及び放電中の可動イオン種のインターカレーション及びデインターカレーション中に、ホスト・マトリクスの体積の著しい変化（体積の収縮及び膨張）が起こる場合があることが含まれる。リチウムのインターカレーションの場合に、 $Li_{15}Si_4$ を形成するためのリチウムとの合金化により、最大で400%の体積膨張がもたらされる。黒鉛の場合の体積の変化は、およそ10%である。ケイ素を使用する場合のアノード材料の体積の変化は、内部応力、ひび割れ、ホスト・マトリクスの活性材料（ケイ素）の粉碎、及び最終的にはアノードの完全な破壊につながる。脆性が高いSi層が、碎け、導電性集電器との電气的接触を失い、その結果、活性材料が失われる。同時に、Siアノードの表面の着実な崩壊が起こり、それは、電解質の同時にかかる破損と共に、固体電解質中間相（SEI: solid electrolyte interphase）の継続的な増強を引き起こす。

30

40

50

【0012】

これまで、結晶ケイ素の場合に最大で100nmの、及び非結晶ケイ素の場合に最大で1μmのナノ構造が、均質な体積膨張に適すると考えられてきた。これは、表面が崩壊することなく、体積膨張の応力を補償することを可能にする。それにも関わらず、この厚さは、現在のリチウム・イオン電池の貯蔵容量に匹敵するには全く不十分であり、これは、3.5mAh/cm²の理想容量に相当する、少なくとも5μmの純粋なケイ素の構造を必要とする。

【0013】

リチウム・イオン電池の分野におけるこれまでの研究の焦点は、使用されるケイ素の粉砕を防止するためのケイ素ナノ構造の開発に置かれ、電池の動作における体積膨張中に集電器との継続的な電氣的接触を確保することに焦点が当てられていた。純粋なケイ素の場合に、ナノワイヤの使用のみが可能であったことが知られている。粉末又は粒子系のケイ素のために、適した導電性の接着剤又は結合剤が、電氣的接触を確保するために必要とされる。ケイ素粉末は、現在、結合剤と共に提供され、スラリー処理において集電器へ適用される。リチウムのインターカレーションにおいてそれにも関わらず起こるケイ素の体積膨張により、これまでのところ、その使用は、スラリー中のケイ素が20体積%未満に制限されている。スラリーは、固体が液体中に分散される、固体物質の混合物を意味すると理解される。スラリーに基づく処理において、ケイ素粒子の層は、炭素質結合剤で集電器へ適用される、又はそれにカレンダー処理される。結合剤は、粒子間の及び集電器との付着及び電氣的接触を確保する。膨大な取組みが、ナノ多孔質構造を有する巨視的量のケイ素を製造するために、これまで為されてきた。構造の導電率は、結合剤の導電率に制限される。多孔質構造は、大きい表面積を有し、したがって、膨大な固体電解質境界面（SEI：solid electrolyte interface）を形成する傾向がある。

【0014】

これまでに開発されたケイ素系アノードは、要約すると、以下の問題、リチウムのインターカレーションにおける大きい体積膨張、材料の関連する粉砕及び集電器との電氣的接触の喪失、不安定なアノード表面、並びに乏しい真性導電率、を有する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】 Xu, Jら、Preparation of TiSi₂ Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Nanomaterials 11, 2279 (2021)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

したがって、本発明の目的は、リチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用に適する、及び上記で要約された問題を有しない、ケイ素電極を特定することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的は、独立請求項1に記載のケイ素電極によって達成される。

【0018】

リチウム・イオン電池におけるアノードとしての使用のために設計及び意図される本発明によるケイ素電極は、好ましくは銅から構成される集電器、集電器上に配置される付着層、及び付着層上に配置される多階層構造を備え、Si電極の活性層としての多階層構造が、金属及びケイ素から構成される少なくとも1つの階層から形成され、又は少なくとも1つの金属と混合されたケイ素から成る混合系から形成され、多階層構造が、急速熱アニールを施され、導電性金属ケイ化物マトリクスを形成し、金属ケイ化物マトリクスが、ケ

10

20

30

40

50

イ素の非結晶質のナノ結晶領域を囲む。

【0019】

本発明によるSi電極の一構成における付着層は、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)及び／又はタングステン(W)の材料のうちの1つ又は複数から形成される。

【0020】

付着層は、第一に、粗面化された表面による機械的固着、及び第二に、基板との(部分的な)反応(化学吸着)により、アノードの活性層とアノードの集電器との間の極めて安定した接触を確実にする。使用可能な又は採用可能な付着層は、付着促進剤としてのチタン又はクロムから成り、タングステン又は炭素などの適切な拡散バリヤを用いて、ケイ素
10

【0021】

多階層構造のケイ素階層への制御可能な定められたエネルギー投入での急速熱アニールは、銅集電器とのケイ素の部分的な反応、及び粗面化された表面の形成をもたらし、それによって、電池の動作中に弱まらない、多階層構造と集電器との間の、極めて強固な付着を確立する。

【0022】

Si電極の活性層としての多階層構造は、少なくとも1つの階層から形成される。1つの階層は、リチウムのインターカレーションが可能な活性材料の堆積層、及び金属の1つ又は複数の層を含む。目標容量に応じて、電極の活性層、即ち活性材料及び金属の複合体の階層の厚さは、1つ又は複数の階層から構成され得る。1つの代替として、少なくとも1つの階層は、少なくとも1つの金属及びケイ素から形成され得る。ケイ素及び少なくとも1つの金属は、交互に材料の別個の層を堆積させることによって適用される。1つの階層は、したがって、少なくとも1つの金属の少なくとも1つの層及びケイ素の1つの層から形成され、アノードの目標厚さが、多階層構造において複数の階層を形成することによって達成される(図5)。別の代替として、少なくとも1つの階層は、混合系によって形成されてもよく、ケイ素の混合系が、少なくとも1つの金属と混合されている(図6)。少なくとも1つの金属及びケイ素のこの均質な混合物は、焼結粉末のスputタリング・ターゲットから製造され得る(図8b)か、又はそれが、出発材料の同時堆積によって堆積
20
30

【0023】

体積膨張が、リチウムのインターカレーションにおいて起こるが、ケイ素層の粉碎は、金属の混合及び多階層構造の使用により起こらない。金属の混合は、純粋なケイ素と比較して低下した硬度を有する合金の形成につながる。同時に、黒鉛と比較して、ケイ素の非常に高い電気伝導率がもたらされる。金属の混合にも関わらず、2000mAh/gを超える比全容量が確実にされる。

【0024】

本発明によるケイ素電極の安定性及び高い電気伝導率は、ケイ素の非結晶領域を包む金属又は金属ケイ化物の導電性マトリクスの形成を伴う、不均質な構造の形成によって維持される。

【0025】

本発明によるケイ素電極の一構成において、多階層構造上に、ケイ素若しくは混合系から構成されるさらなる層、及び／又は平面状の表面を形成する保護層が、配置される。

【0026】

多階層構造のために使用される堆積技術、例えばスputタリングは、平面状の表面の形成をもたらす。次に、所望の層厚までの、ケイ素又はケイ素及び1つ若しくは複数の金属の混合系から構成される層、並びに／或いは保護層が、その上に配置され得る。平面状の階層構造は、電池の動作中に変化しない、小さい表面積しか有さない。これは、SE
40
50

Iの増強及び電解質の損耗を必要最小限に抑える。

【0027】

本発明によるケイ素電極のさらなる構成において、平面状の多階層構造上に、境界層及び／又は固体電解質が、したがって、配置される。

【0028】

多階層構造の平面状の階層構造は、同時に、電池の最適化のための固体電解質の適用を通じて、人工保護層（人工SEI）の着装の可能性をもたらし、したがって、新規のセル概念に適する。

【0029】

本発明によるケイ素電極の別の構成において、多階層構造は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の活性層の厚さを有する。

10

【0030】

本発明によるケイ素電極のさらに他の構成において、多階層構造は、 1500mAh/g 超、好ましくは 2000mAh/g 超の比容量を有する。

【0031】

したがって、様々な材料及びケイ素を含む、又はケイ素及び1つ若しくは複数の金属の混合系の態様の、多階層構築における又は多階層構造における（両用語は同義的に使用される）活性層は、 1500mAh/g を超える、好ましくは 2000mAh/g を超える比容量を確立することを可能にする。 3579mAh/g の純粋なケイ素の比容量に対して、本発明によるSi電極の容量は、50%超に達する。

20

【0032】

本発明によるケイ素電極の一構成において、多階層構造は、 $2\text{mAh/cm}^2\sim6\text{mAh/cm}^2$ の面積容量を有する。より大きい面積容量は、製造は層厚が増加するにしたがって益々高費用で、不便になるので、実用的ではない。

【0033】

本発明によるケイ素電極の1つの構成において、多階層構造は、ケイ素の及び少なくとも1つの金属の別個の階層を交互に堆積させることによって、多階層へと製造可能である。

【0034】

混合系に優る階層構造の利点は、各階層における各層を変化させることが可能であり、したがって、有利な特性を有する適合された構造を作ることができることである。例えば、体積膨張は、増加された金属ケイ化物の分率が基板付近の領域において組み入れられるのに対して、ケイ素に富んだ構造が表面付近の領域において選択され得る、段階的な構造を作ることによって、制御され得る。

30

【0035】

本発明によるケイ素電極の別の構成において、活性層に加えられる金属は、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、マンガン（Mn）、アルミニウム（Al）、スズ（Sn）、金（Au）及び／若しくは銀（Ag）の材料のうちの少なくとも1つ、並びに／又は前記材料の混合物から形成される。

【0036】

本発明によるケイ素電極のさらなる構成において、急速熱アニールは、フラッシュ・ランプ・アニールであり、フラッシュ・ランプ・アニールは、0.2から20msまでの範囲のフラッシュ時間及び0.3から160J/cm²までの範囲のエネルギー密度を有するフラッシュ・ランプによって、並びに／又は4℃から200℃までの範囲の予熱若しくは冷却によって、実行可能である。

40

【0037】

本発明によるケイ素電極の別のさらなる構成において、急速熱アニールは、レーザ・アニールであり、レーザ・アニールは、局所加热点の走査速度の設定を通した0.01から100msまでの範囲のアニール時間及び0.1から100J/cm²までの範囲のエネルギー密度を有するレーザによって、並びに／又は4℃から200℃までの範囲の予熱若

50

しくは冷却によって、実行可能である。

【0038】

示された4℃から200℃までの温度範囲は、アニールされる基板の又は層の表面温度である。

【0039】

活性層における異なる材料の堆積において、急速熱アニールの効果変動することが判明した。この理由は、ケイ素と関連する多種多様な化学的プロセスである。結果として、他の構造、例えばニッケルの場合における柱状構造が、製造されるアノード層において形成され得る。さらに、リチウムへ僅かにほとんどインターカレートすることができないC uケイ化物とは対照的に、リチウムもまたインターカレートする、他のケイ化物が形成し得る。前述の違いを利用する利点は、これにより、リチウムのインターカレーションにおけるケイ素の体積膨張の制御が可能になることである。結果として、電池の動作の安定性が、明らかに増大される。

10

【0040】

チタンの場合に、適正な相においてLiインターカレーションが可能であり得る、Tiケイ化物が形成される(Xu, Jら、Preparation of $TiSi_2$ Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Nanomaterials* 11, 2279 (2021)を参照)。これは、明確なLi活性-不活性境界面がなく、したがって、サイクル中でさえも良好な電氣的接触があるという利点を有する。アルミニウムなどの他の金属は、ケイ素と化合物を形成せず、即ち、それらは、ケイ化物を形成しない。この結果、これらの金属がケイ素において混ざり、電気伝導率が増加される。急速熱アニール工程において、ケイ素-金属層のモルフォロジ及び硬度が、硬い純粋なケイ素と比較して、さらに改善され得る。

20

【0041】

急速熱アニールによって推し進められるケイ素粒子と金属粒子との間の反応は、非平衡なプロセスであり、それは、msの範囲でのみ実現可能であり、したがって、フラッシュ・ランプ又はレーザの使用を必要とする。

【0042】

急速熱アニールにおいて達成される加熱勾配は、処理において必要である、 $10^4 \sim 10^7$ K/sの範囲内にある。フラッシュ・ランプ・アニールが、この目的のために可視光波長域のスペクトルを利用するのに対して、レーザ・アニールは、赤外線(IR)から紫外線(UV)のスペクトルの離散的な波長を使用する。

30

【0043】

前述の反応は、粒子の1つ又は複数の階層への急速熱アニールによるエネルギーの定められた投入によって、可能にされる。ケイ素が完全に反応することも、不十分な活性材料だけが残ることもなく、金属とケイ素との間の十分な反応が起こる。金属が多いほど、反応の機会が多くなるが、活性材料は少なくなる。エネルギーが大きいほど、付着性が高くなるが、活性材料は少なくなる。最適な結果は、使用される材料及び粒子径に依存する。

40

【0044】

本発明が、ここで、模範的な実施例を使用して、より具体的に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】放電プロセス中のリチウム・イオン・セルの例示的な構造及び機能を示す図である。

【図2a】古典的な炉による処理(先行技術)における、ケイ素アノードにおけるケイ化物の形成への投入される温度の影響を示す図である。

【図2b】急速熱アニール、特にフラッシュ・ランプ・アニールを用いた、ケイ素アノードにおけるケイ化物の形成への投入される温度の影響を示す図である。

50

【図 3】本発明による平面状 S i アノードの概略図である。

【図 4】ケイ素から構成される付着層を製造するための処理の概略図である。

【図 5】ケイ素及び金属から構成される多階層構造を製造するための処理の概略図である。

【図 6】本発明による S i 電極の一変形例による、不均質な多階層構造の概略図である。

【図 7】本発明による S i 電極のさらなる変形例による、混合系から形成された多階層構造の概略図である。

【図 8 a】本発明による S i 電極の可能な製造の変形例、様々な材料の同時堆積を示す図である。

【図 8 b】本発明による S i 電極の可能な製造の変形例、混合ターゲットの堆積を示す図である。 10

【図 9】濃度勾配を有する混合系を製造するための処理の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

ケイ素における金属の拡散及び金属とのケイ素の反応は、著しく、時間に依存、及び温度に依存する。200℃を超える非常に低温で、リチウムの可逆的なインターカレーションが可能である、それが可能でない、又は非常に僅かな程度にのみそれが可能である、金属ケイ化物が、金属とケイ素との間の境界接触において多くの金属で形成される。金属は、室温で既に拡散し、高温で非常に急速に拡散し、拡散は、古典的な炉による処理では制御することが困難である。銅の実例を使用して、ケイ素の層は、全体が600℃で少なくとも1秒後に反応しきった（図2aを参照）。 20

【0047】

図2bは、銅10及びケイ素11の層系における接触点での、ケイ化物の形成12への急速熱アニール13、特にフラッシュ・ランプ・アニールの影響を示す。0.1から10msまでの範囲の非常に短いフラッシュ・パルスのため、ケイ素11は、ケイ化銅12を形成するために、銅10と完全には反応しない。フラッシュ・ランプ・アニール13は、純粋な非結晶又はナノ結晶ケイ素11の持続性をもたらし、それは、リチウムのインターカレーションのための活性材料として利用可能であり、同時に、安定性及び良好な電気伝導率を確保する、十分な数の不活性領域を有する。

【0048】

図3は、本発明による平面状 S i アノードの概略的な例示を示す。付着層14が、銅基板10上に配置され、その上に、S i アノードの活性層としての多階層構造15が、適用される。最後に、保護層16又は人工SEIが、その上に形成される。

【0049】

図4は、S i アノードの活性層15のその後の着装のために、銅基板10上に付着層14を製造するための処理工程を示す。同時にLIB: lithium-ion battery (リチウム・イオン電池)における集電器としての役割を果たす基板10は、プラズマ雰囲気において真空条件下で事前の清浄化17を受ける。この清浄化は、フラッシュ・ランプ・アニール13 (FLA: flash lamp annealing) 中にその後適用されるケイ素層11と銅基板10との間の反応を妨げる、つまり、ケイ素層11がCu基板10へ付着しなくなる、空気中での基板10における酸化層18の形成に起因して、必要である。その後、第1のケイ素層11が、例えばスパッタリングによって、堆積される。前記第1のケイ素層11は、遷移領域においてCu基板10と反応してケイ化銅12を形成し、その結果として、基板10、例えばCu箔の粗さが増し、銅と反応させられたケイ素層が、さらなる階層を着装するための一種の接合層としての役割を果たす。ケイ化銅層12は、電池において完全に不活性であり、そのため、その後の工程において、例えば炭素から構成される、拡散バリヤ19が、最初に適用される。前記拡散バリヤ19は、さらなる急速熱アニール13中に、ケイ化銅12を形成する、銅10におけるケイ素11の反応を防止するために必要である。その後、さらなるS i 層11、31が、次に、続いて適用されることが可能であり、階層が、フラッシュ・ランプ・アニール13によ 50

って安定化されることが可能である（図 5）。Si の堆積及びその後のフラッシュ・ランプ・アニール 13 を繰り返す利点は、後続の階層のための中間層（境界面）として作用する、完成された境界面を有する、安定した（「反応させられた」）層が各シーケンスで形成されることである。これは、ケイ化銅 12 が部分的に形成され、それにも関わらず、活性ケイ素 11 が利用可能であるので、銅箔への Si 層の付着に有利である。本発明による説明された処理は、したがって、表面の粗面化をさらにもたらし、その結果、さらなる層に対する良好な付着をもたらす。柱状構造の成長もまた、促進され、したがって、より良好なイオン伝導性を達成し、その後の処理のために銅含有量を良好に制御することが可能になる。最後に、保護層 16 が、多階層構造 15 へ適用される。

【0050】

ケイ素 11、金属 21 の堆積及びその後の急速熱アニール 13、特にフラッシュ・ランプ・アニールを繰り返すことによって、したがって、1 つの層における拡散及びケイ化物の形成 30 を制御することが可能であり、そのため、表面に垂直なケイ化物の形成の濃度勾配を確立することが可能である。

【0051】

ケイ化銅の形成 12、30 の濃度勾配は、フラッシュ・ランプ・エネルギー、フラッシュ・ランプ時間若しくはレーザによる局所加热点の走査速度及びエネルギー密度の設定を通じたアニール時間の設定によって、並びに／又は堆積されるケイ素層 11 の最小厚さの調整によって、確立され得る。

【0052】

図 6 は、ケイ素 11 及び 1 つ又は複数の金属 21 から形成された階層から形成される、多階層構築 15 の不均質な構造の概略的な例示を示す。急速熱アニール 13 の結果として、高容量の電極材料として、リチウムのインターカレーションによるケイ素の体積膨張を緩和するために理想的に適する、大きい割合の非結晶ケイ素 11 を有するケイ化物マトリクスを形成する、デンドライト 23 及びナノ粒子 24 が、拡散及び偏析プロセスにより階層中に形成される。同時に、導電性ケイ化物マトリクスは、デンドライト 23 の安定した足場を形成して、集電器との強固な電氣的接触を確保し、したがって、電池の継続的な動作を可能にする。Si 中の Cu の拡散速度が、Cu 中の Si の拡散速度より遥かに高いため： $D_{Cu \text{ in } Si} \gg D_{Si \text{ in } Cu}$ 、中空構造を形成することが可能である。熱平衡状態において、以下の近似式： $D_{Cu \text{ in } Si} \gg D_{voids} + D_{Si \text{ in } Cu}$ が適用される。

【0053】

図 7 は、混合系 22 への急速熱サイクル 13 の影響を示す。Si アノードの活性層 15 のために使用される材料に応じて、分離プロセスは、活性材料 11 の非結晶マトリクスを有する、導電性デンドライト 23 の足場から構成される不均質層 25 の均一な形成をもたらし得る。過飽和により、ナノ粒子（ナノ液滴）24 がまた、出発物質の部分的な分離を通じた濃縮によって、形成され得る。

【0054】

図 8 は、本発明による平面状 Si アノードを製造するための 2 つの変形例を示す。少なくとも 1 つの金属及びケイ素から構成される混合層 22 は、焼結粉末のスパッタリング・ターゲットから製造され得るか（図 8 b）、又は混合層 22 が、2 つの供給源からの出発材料 M1、27 及び M2、28 の同時堆積によって製造されて（図 8 a）、活性層 15 の目標厚さまで、例えば蒸着によって、混合層 22 を形成する。

【0055】

図 9 は、部分的に反応させられた層／階層 30 から構成された、堆積された多階層構築における層の濃度勾配をもたらす手段を示す。多階層構造 15 におけるケイ化物／ケイ素濃度 12、11 の濃度勾配は、第一に、急速熱アニール処理 13 の選択された処理パラメータによって、第二に、堆積される金属層の厚さ、又は堆積階層 31 における Si 11 と金属 21 との間の比率によって、確立され得る。例えばフラッシュ・ランプ又はレーザ 13 による、選択されるエネルギー投入量が多いほど、急速熱アニール処理中にケイ素層

10

20

30

40

50

11に拡散し得る、金属原子の量が多くなり、即ち、階層におけるケイ化物／ケイ素濃度の濃度勾配が小さくなる（図9、右のサブピクチャを参照）。小さい濃度勾配とは、アノードの階層31における又は活性層15におけるケイ化物の濃度が、集電器10に面する階層／活性層31の側から、集電器に背を向ける階層／活性層の側へ、徐々に減少することと同義である。大きい濃度勾配は、ケイ化物濃度の急激な減少を意味する。高濃度のケイ化物は、階層31の底部に形成され、これは急速に減少し、ケイ素11のみが、上部で、即ち集電器10に背を向ける階層／活性層31の側で存在する。純粋なケイ素11が、リチウムのインターカレーションに利用可能であるのに対して、ケイ化物の形成12は、電気伝導率を増加させる。

【0056】

10

例えば銅層を有するケイ素層における銅濃度の、濃度勾配は、平均反応深さ（拡散距離）が、リチウムのインターカレーションに十分な未反応のケイ素を供給するために、ケイ素層の層厚より小さくなることを目的に、パルス時間の、階層構造の予熱又は冷却の、及び堆積階層の層厚の調整によって、即ち、エネルギー投入量（時間及び温度に関して）及び銅層に対するケイ素層の厚さ比の調整によって、確立される。

【0057】

リチウム・イオン電池におけるアノードとしての本発明によるケイ素電極は、したがって、以下の全体構造を有する。

【0058】

20

付着層14としてCuと部分的に反応させられたSi30が、銅集電器10（導体）上に存在し、その上に、様々な材料（金属及びケイ素）を含む、又は少なくとも1つの金属及びケイ素の混合系22の形態の、多階層構築15における活性層が、堆積されており、1500mAh/gを超える、好ましくは2000mAh/gより大きい比容量を有する。ケイ素若しくは混合系から構成されるさらなる層、及び／又は保護層、或いは所望により、固体電解質の着装を通じた境界層が、前記多階層構築15に堆積され、その層は、平面状の表面を有する。この構造は、10μmのアノードの活性材料の活性層の厚さを実現し、それにより、2000mAh/gの比全容量で4mAh/cm²の面積容量が可能になる。この層構造は、優れたリチウムの拡散及び高い電気伝導率を可能にし、活性層15を粉砕することなく、電池の動作に適する。

【0059】

30

本発明によるアノードのさらなる利点は、容量のいずれの関連する低下もない、1Cを超える高い充電率である。ケイ化物の足場の不均質な形成により、アノードの活性層15は、黒鉛と比較して最大で100倍増加される、最大で5*10⁴S/cmの電気伝導率を有する。低い抵抗は、充電／放電中に発生する廃熱がより少なく、より少ない冷却でのセル全体のより小型の設計が可能であることを意味する。

【0060】

平面状の表面により、SEIの増強が必要最小限に抑えられ、最少量の添加剤のみが、SEI制御のために必要とされる。これはまた、低い電解質消費、及びこのように構築されたアノードの高い耐久性をもたらす。

【符号の説明】

40

【0061】

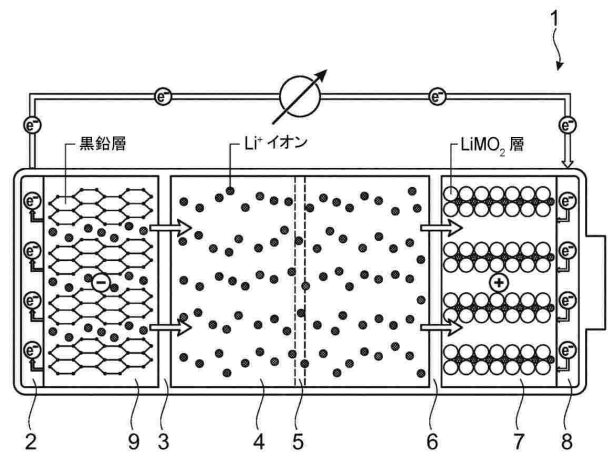
- 1 リチウム・イオン電池
- 2 アノード側集電体
- 3 SEI（固体電解質中間相）
- 4 電解質
- 5 セパレータ
- 6 導電性の中間の相
- 7 カソード、正極
- 8 カソード側集電体
- 9 アノード、負極

50

- 1 0 銅基板
- 1 1 ケイ素
- 1 2 ケイ化銅、金属ケイ化物
- 1 3 急速熱アニール、例えばフラッシュ・ランプ・アニール
- 1 4 付着層
- 1 5 多階層構造
- 1 6 保護層又はS E I
- 1 7 プラズマによる事前の清浄化
- 1 8 酸化層
- 1 9 拡散バリヤ
- 2 0 階層の繰り返される堆積
- 2 1 さらに金属層、例えばCu又はAl
- 2 2 混合層
- 2 3 デンドライト
- 2 4 ナノ粒子、ナノ液滴
- 2 5 不均質層
- 2 6 スパッタリング源
- 2 7 材料1
- 2 8 材料2
- 2 9 M 1 + M 2 から構成される混合ターゲット
- 3 0 部分的に反応させられた層（例えばCu / Cu S i _x / S i ）
- 3 1 活性層における堆積階層

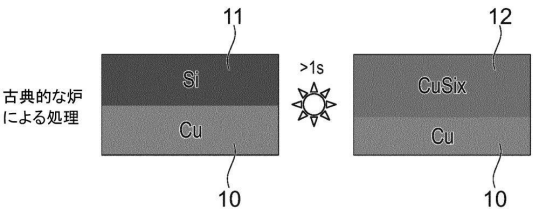
【図面】

【図 1】



<https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompendium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf> - 2022-01-20

【図 2 a】



a

10

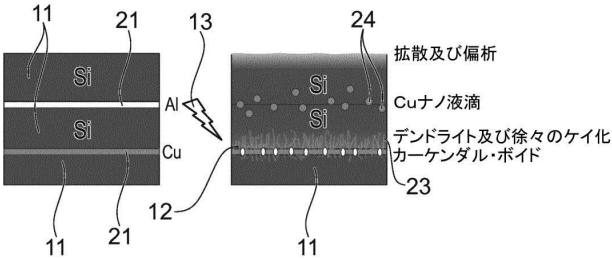
20

30

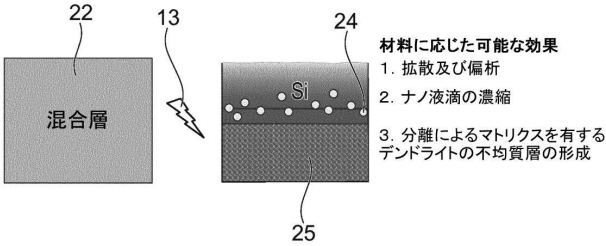
40

50

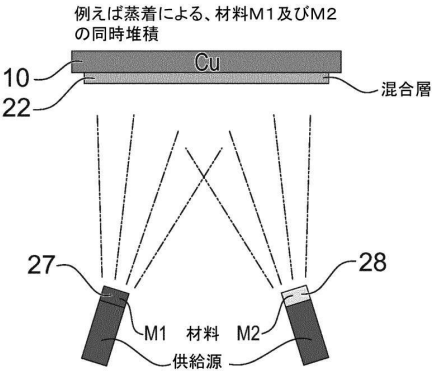
【図 6】



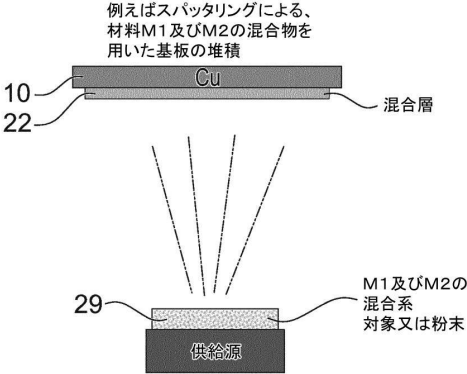
【図 7】



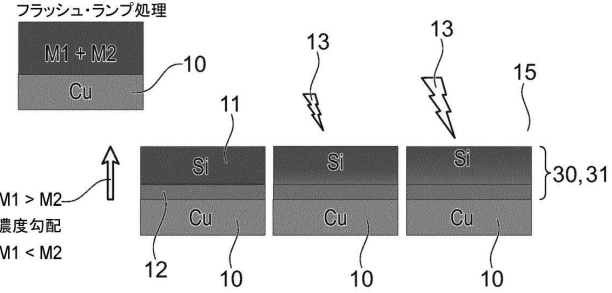
【図 8 a】



【図 8 b】



【図 9】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2023/053091
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/04 (2006.01)i; H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 4/1395 (2010.01)i; H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 4/66 (2006.01)i; H01M 10/0525 (2010.01)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		
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	POLAT B.D. ET AL. "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery" <i>THIN SOLID FILMS</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 596, 22 May 2015 (2015-05-22), pages 190-197 DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085 ISSN: 0040-6090, XP093048394 abstract figures 1(a), 3, 6 page 192, left-hand column, first and last paragraph; page 192, right-hand column, second paragraph; page 193, left-hand column, last paragraph; page 194, left-hand column, lines 8-9	1-13
A	SALAH MOHAMMED ET AL. "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES</i> , ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Vol. 520, 20 December 2021 (2021-12-20), [retrieved on 2021-12-20] DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871 ISSN: 0378-7753, XP086925301 the whole document	1-13
☒ 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 23 May 2023		Date of mailing of the international search report 31 May 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gregori, Giuliano Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

International application No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International application No. PCT/EP2023/053091	
Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112820847 A		18 May 2021		NONE	

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/053091

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/04 H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/38 H01M4/66 H01M10/0525 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	POLAT B.D. ET AL: "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery", THIN SOLID FILMS, Bd. 596, 22. Mai 2015 (2015-05-22), Seiten 190-197, XP093048394, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085 Zusammenfassung Abbildungen 1(a), 3, 6 S. 192 linke Spalte erster und letzter Absatz, S. 192 rechte Spalte zweiter Absatz, S. 193 linke Spalte letzter Absatz, S. 194 linke Spalte 2. 8-9 ----- --/--	1-13
☒ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "Y" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2023		31/05/2023
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gregori, Giuliano

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/053091

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SALAH MOHAMMED ET AL: "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 520, 20. Dezember 2021 (2021-12-20), XP086925301, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871 [gefunden am 2021-12-20] das ganze Dokument -----	1-13
A	CN 112 820 847 A (NEW MATERIAL RES INSTITUTE OF GUANGDONG ACADEMY OF SCIENCES) 18. Mai 2021 (2021-05-18) das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören			Internationales Aktenzeichen PCT/EP2023/053091
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 112820847 A 18-05-2021 KEINE -----			

フロントページの続き

,MC,ME,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,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,
SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ヤ、ポストシュトラセ 2アー

Fターム (参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 CC01 DD05 EE01
5H050 AA07 AA19 BA16 CA08 CA09 CB11 DA07 DA13 FA02 FA18
FA19 FA20 GA02 GA27 HA04 HA14 HA19