

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-534622

(P2024-534622A)

(43)公表日 令和6年9月20日(2024.9.20)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13		5 H 0 2 9
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	5 H 0 5 0
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562		
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052		
H 0 1 M	4/50 (2010.01)	H 0 1 M	4/50		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全18頁) 最終頁に続く

  

(21)出願番号	特願2024-518828(P2024-518828)	(71)出願人	505005522
(86)(22)出願日	令和4年9月23日(2022.9.23)		アルケマ フランス
(85)翻訳文提出日	令和6年5月15日(2024.5.15)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(86)国際出願番号	PCT/FR2022/051794		、デスティエヌ、ドルブ、4 2 0
(87)国際公開番号	WO2023/047064	(74)代理人	110001173
(87)国際公開日	令和5年3月30日(2023.3.30)		弁理士法人川口国際特許事務所
(31)優先権主張番号	2110142	(72)発明者	シュミット, グレゴリー
(32)優先日	令和3年9月27日(2021.9.27)		フランス国、6 9 4 9 3・ピエール・ベ
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		ニット・セデックス、ベ・ベ・6 3、リ
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	F ターム(参考)	5H029 AJ14 AK02 AK03 AK05 AK18 AM12 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 L i イオン電池のためのカソードコーティング

(57)【要約】

本発明は、一般に、L i イオンタイプの充電式蓄電池における電気エネルギーの貯蔵の分野に関する。より具体的には、本発明は、完全固体L i イオン電池のためのカソードコーティングに関する。本発明はまた、該コーティングの製造のための方法に関する。本発明はまた、このコーティングでコーティングされたカソード、そのようなカソードを製造するための方法及びまたそのようなカソードを備えるL i イオン蓄電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a. 少なくとも1つのポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)(成分A)と、
  - b. 少なくとも1つのリチウム塩(成分B)と、
  - c. 少なくとも1つの導電性添加剤(成分C)と
- からなる、カソードコーティング。

## 【請求項 2】

前記成分Aが、ポリ(フッ化ビニリデン)ホモポリマー並びにビニリデンジフルオリドと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,3,3,3-テ  
10  
トラフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、プロモトリフルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロプロペン及びエチレン、及びそれらの混合物のリストから選択された少なくとも1つのモノマーとのコポリマーから選択される、請求項1に記載のコーティング。

## 【請求項 3】

前記PVDFが、以下の官能基、すなわち、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル、エポキシ(グリシジルなど)、アミド、ヒドロキシル、カルボニル、メルカ  
20  
プト、スルフィド、オキサゾリン、フェノール、エステル、エーテル、シロキサン、スルホン酸、硫酸、リン酸又はホスホン酸のうちの少なくとも1つを有するモノマー単位を含む、請求項1又は2に記載のコーティング。

## 【請求項 4】

前記成分Bが、LiPF<sub>6</sub>(リチウムヘキサフルオロホスフェート)、LiFSI(リ  
チウムビス(フルオロスルホニル)イミド)、TFSI(リチウムビス(トリフルオロメ  
チルスルホニル)イミド)、LiTDI(リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジ  
シアノイミダゾレート)、LiPOF<sub>2</sub>、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiF<sub>2</sub>B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>及び挙げられた塩のうちの2つ以上の混合物  
30  
から選択される、請求項1~3のいずれかに記載のコーティング。

## 【請求項 5】

前記成分Cが、直鎖若しくは環状エーテル、エステル、ラクトン、ニトリル、カーボネ  
ート及びイオン液体から選択される、請求項1~4のいずれか一項に記載のコーティング  
。

## 【請求項 6】

0.1~100μm、優先的には0.1~50μm及びより優先的には0.1~35μ  
mの範囲の厚さを有する、請求項1~5のいずれか一項に記載のコーティング。

## 【請求項 7】

以下の重量組成：

- 20%~80%の比率の成分A、
- 1%~40%の比率の成分B、
- 2%~50%の比率の成分C

(ただし、これらの比率の合計は100%である)

を有する、請求項1~6のいずれか一項に記載のコーティング。

## 【請求項 8】

前記コーティングのすべての構成物質を溶媒中で混合することによって得られたインク  
から、請求項1~7のいずれか一項に記載のカソードコーティングを製造するための方法  
。

## 【請求項 9】

前記溶媒が、アセトン、トリエチルアセチルシトレート、 - ブチロラクトン、シクロ  
50

ヘキサノン、シクロペンタノン、ジブチルフタレート、ジブチルセバケート、ジエチルカーボネート、ジエチルフタレート、ジヒドロレボグルコセノン、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、3-ヘプタノン、ヘキサメチルホスホラミド、3-ヘキサノン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリジノン、3-オクタノン、3-ペンタノン、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、トリアセチン、トリエチルシタレート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N,N'-テトラブチルスクシンジアミド、及びそれらの混合物のリストから選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

全固体リチウムイオン電池用のカソードであって、該カソードが、活性物質と、結合剤と、導電性物質とからなり、請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティング層を呈する、カソード。

10

【請求項11】

前記活性物質が、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウム/マンガン複合酸化物、リチウム/ニッケル複合酸化物、リチウム/コバルト複合酸化物、リチウム/ニッケル/コバルト複合酸化物、リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物、リチウム富化リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物、リチウム/遷移金属複合酸化物、スピネル構造のリチウム/マンガン/ニッケル複合酸化物、高電圧ニッケル/マンガン複合酸化物、酸化バナジウム、S<sub>8</sub>型の硫黄、及びそれらの混合物から選択される、請求項10に記載のカソード。

20

【請求項12】

前記導電性物質が、カーボンブラック、天然若しくは合成グラファイト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、金属繊維及び金属粉末並びに導電性金属酸化物から選択される、請求項10又は11に記載のカソード。

【請求項13】

前記結合剤が、ポリオレフィン、フルオロポリマー、酸官能性を呈するフルオロポリマー、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、セルロース系のポリマー、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂又は液晶ポリマーから選択されるポリマーである、請求項10～12のいずれか一項に記載のカソード。

30

【請求項14】

10%未満、好ましくは5%未満の多孔度を有する、請求項10～13のいずれか一項に記載のカソード。

【請求項15】

Liイオン電池正極を製造するための方法であって、該方法が以下の作業：

- カソードを提供すること、
  - 前記カソード上に、請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティング層を堆積させること
- を含む、方法。

【請求項16】

アノードと、請求項10～14のいずれか一項に記載のカソードと、全固体電解質とを備える、全固体Liイオン蓄電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、Liイオンタイプの充電式蓄電池における電気エネルギーの貯蔵の分野に関する。より具体的には、本発明は、全固体Liイオン電池のためのカソードコーティングに関する。本発明はまた、該コーティングの調製のための方法に関する。本発明はまた、このコーティングでコーティングされたカソード、そのようなカソードを製造するための方法及びまたそのようなカソードを備えるLiイオン蓄電池に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム蓄電池は、携帯電話、ラップトップコンピューター及び家庭用小型電子機器から車両まで、さらには大容量のエネルギー貯蔵装置に至るまで様々な電子デバイスの電源として使用することができ、リチウム蓄電池の需要は絶え間なく拡大している。

## 【0003】

従来のリチウム蓄電池は、一般に、有機物を含有する液体電解質を用いる。これらの液体電解質は、有利には高いイオン伝導度を有するが、液体の漏出、火災又は高温での爆発の危険性のために追加の安全装置を必要とする。

## 【0004】

液体電解質に関連する安全性の問題を解決するために、近年、固体電解質を使用した完全に固体の電池が開発されている。

## 【0005】

全固体電池は、一般に、正極と、固体電解質と、負極と、を備える。正極は、正極活物質と、固体電解質と、を含み、さらに電子伝導性材料と、結合剤と、を含む。固体電解質は、以下の、ポリマー、可塑剤、リチウム塩、無機粒子、イオン液体のリストからの1つ以上の要素を含む。負極は、正極と同様に、負極活物質と、固体電解質と、を含み、さらに導電性材料と、結合剤と、を含む。

## 【0006】

しかしながら、現時点では、全固体電池のバルク用途のための仕様を満たす固体電解質は存在しない。これは、固体電解質に対して、イオン伝導度、電気化学的安定性、機械的強度及びアノード又はカソード材料との適合性を組み合わせることが一般に困難であるためである。

## 【0007】

特に、例として、非常に高いイオン伝導度を示すが、アノードでの電位及びカソードでの高い電位に関して電気化学的不安定性を示す無機化合物が挙げられ得る。(Y. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 23685-23693)

全固体Liイオン電池においてカソードを固体電解質と適合させることを可能にする解決策を開発する必要性が依然として存在する。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献1】Y. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 23685-23693

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

したがって、本発明の目的は、Liイオン電池正極に直接適用することができ、次いで固体電解質と電極活性物質との間の物理的分離を可能にし、特定の活性物質に関して不安定に見える固体電解質の使用を可能にするコーティングを提供することである。

## 【0010】

本発明はまた、該カソードコーティングを製造するための方法を提供することを目標とする。最後に、本発明は、そのようなコーティングを呈するカソード及びそのようなカソードを製造するための方法に関する。

## 【0011】

最後に、本発明は、そのようなカソードを備える充電式Liイオン蓄電池を提供することを目標とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

10

20

30

40

50

本発明によって提案される技術的解決策は、全固体電池においてカソードを固体電解質と適合させるカソードコーティングを提供することである。

【0013】

本発明は、第一に、

- a. 1つ以上のポリ(フッ化ビニリデン)と、
- b. リチウム塩と、
- c. 導電性添加剤と

からなるカソードコーティングに関する。

【0014】

本発明はまた、コーティングのすべての構成物質を混合することによって得られたインクからカソードコーティングを製造するための方法に関する。

10

【0015】

本発明はまた、リチウムイオン電池用のカソードであって、該カソードが、活性物質と、結合剤と、導電性物質とからなり、本発明によるコーティング層を呈する、カソードに関する。

【0016】

本発明はまた、Liイオン電池正極を製造するための方法であって、該方法が、以下の作業である

- カソードを提供すること、
  - 該カソード上にコーティング層を堆積させること
- を含む、方法に関する。

20

【0017】

本発明の別の主題は、負極と、正極と、全固体電解質とを備え、カソードが上記の通りである、Liイオン蓄電池である。

【0018】

本発明は、最新技術の欠点を克服することを可能にする。本発明は、その誘電率の均一な分布を有するイオン伝導性コーティングを提供する。

【0019】

本発明の文脈において、コーティングは、固体電解質をカソードの活性物質と混合させることなく正極を使用することを可能にする。これは、カレンダー加工の前又は後に、15%~45%の多孔度を有する通常の正極にコーティングを直接適用することができるためである。さらに、このコーティングは、固体電解質と活性物質との間の物理的分離を可能にし、したがって、いくつかの活性物質に対して不安定に見える固体電解質を使用することを可能にする。したがって、本発明は、通常の正極からなる第1の層と、本発明によるカソードコーティングからなる第2の層と、を備える正極を提供する。

30

【0020】

本発明は、イオン伝導度、電気化学的安定性、高温安定性及び機械的強度の間の非常に良好な妥協点を呈するコーティングを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

次に、本発明を以下の説明において非限定的に、より詳細に説明する。

40

【0022】

第1の態様によれば、本発明は、

- a. 1つ以上のポリ(フッ化ビニリデン)(成分A)と、
- b. 少なくとも1つのリチウム塩(成分B)と、
- c. 少なくとも1つの導電性添加剤(成分C)と

からなるカソードコーティングに関する。

【0023】

様々な実施態様によれば、該コーティングは、適切に組み合わせられると、以下の特性を含む。なお、別段の指定がない限り、含有量は重量で示される。

50

## 【 0 0 2 4 】

## 成分 A

本発明で使用される半結晶性フルオロポリマーは、ビニリデンジフルオリドをベースとするポリマーであり、一般に P V D F という略語で示される。

## 【 0 0 2 5 】

一実施形態によれば、P V D F は、ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマー又はフッ化ビニリデンホモポリマーの混合物である。

## 【 0 0 2 6 】

一実施形態によれば、P V D F は、ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマー又はビニリデンジフルオリドと、ビニリデンジフルオリドと相溶性のある少なくとも1つのモノマーとのコポリマーである。

10

## 【 0 0 2 7 】

一実施形態によれば、P V D F は半結晶性である。

## 【 0 0 2 8 】

ビニリデンジフルオリドと相溶性のあるモノマーは、ハロゲン化（フッ素化、塩素化若しくは臭素化）又は非ハロゲン化であり得る。

## 【 0 0 2 9 】

適切なフッ素化モノマーの例は、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロプロペン、特に3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、特に2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン又は1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン、ペンタフルオロプロペン、特に1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン又は1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、特に一般式  $R_f - O - C F_2 - C F_2$  のものであり、 $R_f$  はアルキル基、好ましくは  $C_1 - C_4$  アルキル基（好ましい例はパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）及びパーフルオロ（メチルビニルエーテル））である。

20

## 【 0 0 3 0 】

フッ素化モノマーは、塩素原子又は臭素原子を含み得る。フッ素化モノマーは、特に、プロモトリフルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びクロロトリフルオロプロペンから選択され得る。クロロフルオロエチレンは、1 - クロロ - 1 - フルオロエチレン又は1 - クロロ - 2 - フルオロエチレンのいずれかを指し得る。1 - クロロ - 1 - フルオロエチレン異性体が好ましい。クロロトリフルオロプロペンは、好ましくは、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン又は2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンである。

30

## 【 0 0 3 1 】

V D F コポリマーはまた、エチレン及び/又はアクリル若しくはメタクリルモノマーなどの非ハロゲン化モノマーを含み得る。

## 【 0 0 3 2 】

フルオロポリマーは、好ましくは、少なくとも50 mol %のビニリデンジフルオリドを含有する。

40

## 【 0 0 3 3 】

一実施形態によれば、P V D F は、フッ化ビニリデン（V D F）とヘキサフルオロプロピレン（H F P）とのコポリマー（P（V D F - H F P））であり、ヘキサフルオロプロピレンモノマー単位の重量パーセントは、コポリマーの重量に対して2重量% ~ 23重量%、好ましくは4重量% ~ 15重量%である。

## 【 0 0 3 4 】

一実施形態によれば、P V D F は、ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマーとV D F - H F P コポリマーとの混合物である。

## 【 0 0 3 5 】

一実施形態によれば、P V D F は、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレン（T F

50

E) とのコポリマーである。

【0036】

一実施形態によれば、P V D F は、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) とのコポリマーである。

【0037】

一実施形態によれば、P V D F は、V D F - T F E - H F P ターポリマーである。一実施形態によれば、P V D F は、V D F - T r F E - T F E ターポリマー ( T r F E はトリフルオロエチレンである ) である。これらのターポリマーにおいて、V D F の重量含有率は少なくとも 10 % であり、コモノマーは様々な割合で存在する。

【0038】

一実施形態によれば、P V D F は、2 つ以上の V D F - H F P コポリマーの混合物である。

【0039】

一実施形態によれば、P V D F は、以下の官能基、すなわち、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル、エポキシ ( グリシジルなど )、アミド、ヒドロキシル、カルボニル、メルカプト、スルフィド、オキサゾリン、フェノール、エステル、エーテル、シロキサン、スルホン酸、硫酸、リン酸又はホスホン酸のうち少なくとも 1 つを有するモノマー単位を含む。官能基は、当業者に周知の技術に従って、フッ素化モノマーと、該官能基のうち少なくとも 1 つ及びフッ素化モノマーと共重合することができるビニル官能基を有するモノマーとのグラフト化又は共重合であり得る化学反応によって導入される。

【0040】

一実施形態によれば、官能基は、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート、ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート及びヒドロキシエチルヘキシル ( メタ ) アクリレートから選択される ( メタ ) アクリル酸タイプの基であるカルボン酸官能性を有する。

【0041】

一実施形態によれば、カルボン酸官能性を有する単位は、酸素、硫黄、窒素及びリンから選択されるヘテロ原子をさらに含む。

【0042】

一実施形態によれば、官能性は、合成工程中に使用される移動剤によって導入される。移動剤は、以下の基である、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル、エポキシ ( グリシジルなど )、アミド、ヒドロキシル、カルボニル、メルカプト、スルフィド、オキサゾリン、フェノール、エステル、エーテル、シロキサン、スルホン酸、硫酸、リン酸又はホスホン酸から選択される官能基を有する 20000 g / m o l 以下のモル質量を有するポリマーである。このタイプの移動剤の一例は、アクリル酸オリゴマーである。

【0043】

P V D F における官能基の含有率は、少なくとも 0 . 01 m o l % 、好ましくは少なくとも 0 . 1 m o l % 及び最大でも 15 m o l % 、好ましくは最大でも 10 m o l % である。

【0044】

P V D F は、高分子量であることが好ましい。本明細書で使用される「高分子量」という用語は、100 P a . s 超、好ましくは 500 P a . s 超、より好ましくは 1000 P a . s 超、有利には 2000 P a . s 超の熔融粘度を有する P V D F を意味すると理解される。粘度は、規格 A S T M D 3825 に従って、キャピラリーレオメータ又は平行平板レオメータを使用して、232 、 100 s<sup>-1</sup> の剪断勾配で測定される。2つの方法は、同様の結果を与える。

【0045】

本発明で使用される P V D F ホモポリマー及び V D F コポリマーは、乳化重合などの既知の重合方法によって得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0046】

一実施形態によれば、それらは、フッ素化界面活性剤の非存在下での乳化重合工程によって調製される。

## 【0047】

PVDFの重合により、一般に10重量%~60重量%、好ましくは10重量%~50重量%の固形分含有率を有し及び1マイクロメートル未満、好ましくは1000nm未満、好ましくは800nm未満及びより好ましくは600nm未満の重量平均粒径を有するラテックスが得られる。粒子の重量平均サイズは、一般に少なくとも10nm、好ましくは少なくとも50nmであり及び有利には平均サイズは100~400nmの範囲内である。ポリマー粒子は、二次粒子と呼ばれる弱凝集体を形成し得、その重量平均サイズは、5000 $\mu$ m未満、好ましくは1000 $\mu$ m未満、有利には1~80マイクロメートル及び好ましくは2~50マイクロメートルである。弱凝集体は、配合中及び基材への適用中に個別の粒子に分解することができる。

10

## 【0048】

いくつかの実施形態によれば、PVDFホモポリマー及びVDFコポリマーは、バイオベースVDFから構成されている。「バイオベース」という用語は、「バイオマスから得られる」ことを意味する。これにより、コーティングのエコロジカルフットプリントを改善することが可能になる。バイオベースVDFは、規格NF EN 16640に従って<sup>14</sup>Cの含有率によって決定されるように、少なくとも1原子%の再生可能炭素、すなわち、生体材料又はバイオマスに由来する天然起源の炭素の含有率によって特徴付けられ得る。「再生可能炭素」という用語は、以下に示すように、炭素が天然起源であり、及び生体材料(又はバイオマス)に由来することを示す。いくつかの実施形態によれば、VDFのバイオカーボン含有率は、5%超、好ましくは10%超、好ましくは25%超、好ましくは33%以上、好ましくは50%超、好ましくは66%以上、好ましくは75%超、好ましくは90%超、好ましくは95%超、好ましくは98%超、好ましくは99%超、有利には100%に等しくあり得る。

20

## 【0049】

成分B

非限定的な例として、リチウム塩(又は複数のリチウム塩)は、LiPF<sub>6</sub>(リチウムヘキサフルオロホスフェート)、LiFSI(リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド)、TFSI(リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド)、LiTDI(リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート)、LiPOF<sub>2</sub>、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiF<sub>2</sub>B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>及び挙げられた塩のうちの2つ以上の混合物から選択される。

30

## 【0050】

成分C

導電性添加剤は、フルオロポリマーを溶解することなくそれを膨潤させることができ及び1を超える誘電率を有する有機分子又は有機分子の混合物であり得る。一実施形態によれば、成分Cは、直鎖若しくは環状エーテル、エステル、ラクトン、ニトリル、カーボネート及びイオン液体から選択される。

40

## 【0051】

非限定的な例として、エーテルの中では、例えば、ジメトキシエタン(DME)、2~5個のオキシエチレン単位のオリゴエチレングリコールのメチルエーテル、ジオキソラン、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びそれらの混合物などの直鎖若しくは環状エーテルが挙げられ得る。

## 【0052】

エステルの中では、リン酸エステル又は亜硫酸エステルが挙げられ得る。例えば、メチルホルマート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルアセテート、ブチルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はそれらの混合物が挙げられ得る。

## 【0053】

50

ラクトンの中では、特に、シクロヘキサノンが挙げられ得る。

【0054】

ニトリルの中では、例えば、アセトニトリル、ピルボニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、ジメチルアミノプロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ピバロニトリル、イソバレロニトリル、グルタロニトリル、メトキシグルタロニトリル、2-メチルグルタロニトリル、3-メチルグルタロニトリル、アジボニトリル、マロノニトリル及びそれらの混合物が挙げられ得る。

【0055】

例えば、カーボネートの中では、エチレンカーボネート( EC ) ( CAS : 96 - 49 - 1 )、プロピレンカーボネート( PC ) ( CAS : 108 - 32 - 7 )、ブチレンカーボネート( BC ) ( CAS : 4437 - 85 - 8 )、ジメチルカーボネート( DMC ) ( CAS : 616 - 38 - 6 )、ジエチルカーボネート( DEC ) ( CAS : 105 - 58 - 8 )、エチルメチルカーボネート( EMC ) ( CAS : 623 - 53 - 0 )、ジフェニルカーボネート( CAS : 102 - 09 - 0 )、メチルフェニルカーボネート( CAS : 13509 - 27 - 8 )、ジプロピルカーボネート( DPC ) ( CAS : 623 - 96 - 1 )、メチルプロピルカーボネート( MPC ) ( CAS : 1333 - 41 - 1 )、エチルプロピルカーボネート( EPC )、ビニレンカーボネート( VC ) ( CAS : 872 - 36 - 6 )、フルオロエチレンカーボネート( FEC ) ( CAS : 114435 - 02 - 8 )、トリフルオロプロピレンカーボネート( CAS : 167951 - 80 - 6 )又はそれらの混合物などの環状カーボネートが挙げられ得る。

【0056】

イオン液体の中では、特に、EMIM : FSI、PYR : FSI、EMIM : TFSI、PYR : TFSI、EMIM : BOB、PYR : BOB、EMIM : TDI、PYR : TDI、EMIM : BF4又はPYR : BF4が挙げられ得る。

【0057】

本発明によるカソードコーティングの重量組成：

- 20% ~ 80%の重量比を有する成分A、
- 1% ~ 40%の重量比を有する成分B、
- 2% ~ 50%の重量比を有する成分C

(ただし、これらの比率の合計は、100%である)。

【0058】

本発明はまた、コーティングのすべての構成物質を溶媒中で混合することによって得られたインクから上述のカソードコーティングを製造するための方法に関する。

【0059】

コーティングを調製することを可能にするインクは、プラネタリーミキサ、遠心分離機、オービタルミキサ、スターラーシャフト又はUltra-Turraxなどの当業者に知られている任意の種類ミキサによって生成され得る。インクの異なる構成物質は、厳密な順序で加えられるわけではない。インクは、周囲温度から最大でインクを製造するために使用される溶媒の沸点までの範囲の異なる温度で製造することができる。使用される溶媒は、好ましくはハンセンパラメータが2より大きい極性溶媒である。非限定的な例として、特に、アセトン、トリエチルアセチルシトレート(TEAC)、ブチロラクトン(GBL)、シクロヘキサノン(CHO)、シクロペンタノン(CPO)、ジブチルフタレート(DBP)、ジブチルセバケート(DBS)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジエチルフタレート(DEP)、ジヒドロレボグルコセノン(Cyrene)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,4-ジオキサン、3-ヘプタノン、ヘキサメチルホスホラミド(HMPA)、3-ヘキサノン、メチルエチルケトン(MEK)、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、3-オクタノン、3-ペンタノン、プロピレンカーボネート(PC)、テトラヒドロフラン(THF)、テトラメチル尿素(TMU)、トリアセチン、トリエチルシタレート(TEC)、トリエチルホスフェート(TEP)、トリメチルホスフ

エート (TMP)、N, N, N', N' - テトラブチルスクシンジアミド (TB SA) を挙げることができる、又は言及された溶媒のうち2つ以上の混合物が挙げられ得る。

【0060】

一実施形態によれば、本発明によるコーティングされたカソードの多孔度は、10%未満、好ましくは5%未満である。

【0061】

コーティングされた電極 (CE) の多孔度は、M. Cai, Nature Communications, 10, 2019, 4597 による刊行物に記載されている以下の計算に従って得られる：

【0062】

【数1】

$$p = \frac{V_{ER} - V_{denseER}}{V_{ER}}$$

式中、 $V_{CE}$  は、コーティングされた電極の真の体積を表し、コーティングされた電極の表面積にコーティングされた電極の厚さを掛けることによって計算される。 $V_{denseCE}$  は、孔を有さない構成物質の各々が占める体積を表し、以下の式に従って計算される：

【0063】

【数2】

$$V_{denseER} = \sum \frac{m_i}{d_i}$$

$V_{denseCE}$  は、コーティングされた電極の各構成物質が占める体積の合計である。

【0064】

このコーティングの厚さは、0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、優先的には0.1 ~ 50  $\mu\text{m}$  及びより優先的には0.1 ~ 35  $\mu\text{m}$  の範囲であり得る。

【0065】

本発明はまた、全固体リチウムイオン電池用のカソードであって、該カソードが、活性物質と、結合剤と、導電性物質とからなり、好ましくはそれらからなり及び本発明によるコーティング層を呈する、カソードに関する。該カソードは、金属支持体上に堆積されている。したがって、該カソードは、該金属支持体上に第1の層を形成する。

【0066】

一実施形態によれば、正極中の活性物質は、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウム/マンガン複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  又は  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ )、リチウム/ニッケル複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、リチウム/コバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、リチウム/ニッケル/コバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ )、リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x+y+z=1$  である)、リチウム富化リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_{1-x}\text{O}_2$ )、リチウム/遷移金属複合酸化物、スピネル構造のリチウム/マンガン/ニッケル複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ )、高電圧ニッケル/マンガン複合酸化物 (例えば、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  ( $X = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Nd}$ 、他の希土類金属であり、 $0 < x < 0.1$ ))、酸化バナジウム、 $\text{S}_8$  型の硫黄、及びそれらの混合物から選択される。

【0067】

電子伝導性物質は、カーボンブラック、天然若しくは合成グラファイト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、金属繊維及び金属粉末並びに導電性金属酸化物から選択される。優先的には、それらは、カーボンブラック、天然若しくは合成グラファイト、炭素繊維及び

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブから選択される。

【0068】

カソードを製造するために使用される結合剤は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン若しくはポリプロピレン）、酸官能性を呈し得るフルオロポリマー（P V D F）、ポリアクリル酸（P A A）、ポリアクリロニトリル（P A N）、セルロース系のポリマー、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂又は液晶ポリマーから選択されるポリマーである。

【0069】

カソードでは、このコーティングは最大5 Vまで電気化学的に安定している。

【0070】

好ましくは、該第1の層を形成する該カソードは、該カソードの総重量に基づいて、3 %重量未満、有利には1 %重量未満、好ましくは0 . 5 %重量未満、より優先的には0 . 1 %重量未満の固体電解質を含み、特にそれを含まず、該固体電解質は、本発明による該コーティング層中に優先的に存在する。

【0071】

本発明はまた、L i イオン電池正極を製造するための方法であって、該方法が、以下の作業である

- カソードを提供すること、
  - 該カソード上に、本発明によるコーティング層を堆積させること
- を含む、方法に関する。

【0072】

このコーティングは、溶媒ルートによるコーティング、浸漬 - 引上げ法、遠心コーティング法、スプレーコーティング法又はカレンダー加工によるコーティングの方法などの、当業者に知られている任意の堆積方法によって生成することができる。これらの堆積技術は、5 ~ 最大180 の範囲であり得る異なる温度で実施することができる。

【0073】

一実施形態によれば、コーティングは、カレンダー加工の前又は後に15 % ~ 45 %の多孔度を有する通常の正極に直接適用され得る。さらに、このコーティングは、固体電解質と活性物質との間の物理的分離を可能にし、したがって、いくつかの活性物質に対して不安定に見える固体電解質を使用することを可能にする。

【0074】

一実施形態によれば、L i イオン電池正極を製造するための方法は、本発明によるコーティングの堆積の開始時に、以下の段階である

- 金属支持体に適用することができる電極配合物を得ることを可能にする方法によって、活性充填剤、ポリマー結合剤及び導電性充填剤を混合すること、
  - 金属基材上への該電極配合物の堆積、
  - 熱処理（機械的圧力なしで、ポリマーの融点よりも最大で50 高い範囲の温度を用いる）及び/又はカレンダー加工などの熱機械的処理による該電極の圧密化
- を含む。

【0075】

電極の金属支持体は、一般に、カソード用のアルミニウムで作製される。金属支持体は、表面処理され得、5 μ m以上の厚さの導電性プライマーを有し得る。支持体はまた、炭素繊維で作製された織布又は不織布であり得る。

【0076】

したがって、正極は、活性物質、結合剤及び導電性物質を含む、好ましくはそれらからなる第1の層がその上に堆積された金属支持体と、該第1の層上に堆積された第2の層とを備え、該第2の層は、本発明による該カソードコーティングからなる。

【0077】

本発明の別の主題は、負極と、正極と、全固体電解質とを備え、カソードが上記の通りである、全固体L i イオン蓄電池である。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0078】

以下の実施例は、本発明の範囲を非限定的に示す。

## 【0079】

フルオロポリマー（FP）溶液の調製

23%の重量含有率のFPを有するVDF-HFPコポリマー14.992gを、アセトン85.753gに、完全に溶解させるために2000rpmで6回×1分間プラネタリーミキサを使用して溶解させる。

## 【0080】

コーティング用インクIの調製：FP/LiFSI 80/20

0.393gのLiFSIを9.683gのポリマー（FP）溶液に溶解させる。溶液を、磁気バーを使用して21で30分間攪拌する。

## 【0081】

コーティング用インクIIの調製：FP/LiFSI/S1 60/20/20

LiFSI 0.441gを、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（CAS 143-24-8）0.449gに、磁気スターラを21で10分間使用して溶解する。次いで、アセトン中FP15%溶液8.826gを加える。

## 【0082】

コーティング用インクIIIの調製：FP/LiFSI/MPCN 60/20/20

LiFSI 0.3986gを、メトキシプロピオニトリル（CAS 110-67-8）0.3986gに、磁気スターラを21で10分間使用して溶解する。次いで、アセトン中FP15%溶液7.972gを加える。

## 【0083】

コーティング用インクIVの調製：FP/LiFSI/S1 40/30/30

LiFSI 0.528gを、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（CAS 143-24-8）0.528gに、磁気スターラを21で10分間使用して溶解する。次いで、アセトン中FP15%溶液4.675gを加える。

## 【0084】

コーティング用インクVの調製：FP/LiFSI/S1 50/15/35

LiFSI 0.264gを、テトラエチレングリコールジメチルエーテルS1（CAS 143-24-8）0.616gに、磁気スターラを21で10分間使用して溶解する。次いで、アセトン中FP25%溶液3.52gを加える。

## 【0085】

インクIによる多孔質NMC622カソードのコーティング

以下の配合NMC622/HSV1810/C45 97/1.5/1.5を有するNMC622カソードを、インクIでコーティングする。コーティング前の電極は、44%の平均多孔度及び $2.51\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を呈する。コーティングは、コーティングによって生成される。周囲温度で乾燥した後、コーティングは重量 $18.04\text{mg}/\text{cm}^2$ を表し、これにより、コーティングが電極のすべての孔を充填することが可能になる。電極のイオン伝導度は、インピーダンス分光法により $0.033\text{mS}/\text{cm}$ で測定された。

## 【0086】

インクVによる多孔質NMC532カソードのコーティング

厚さ $71\mu\text{m}$ の市販のNMC532カソードを、バーコータを使用してインクVでコーティングする。堆積した湿潤厚さは、 $200\mu\text{m}$ である。コーティングを、35での加熱を用いて乾燥させる。その後、コーティングされた電極を、 $91\mu\text{m}$ の総厚に達するようにカレンダー加工する。

## 【0087】

出力試験：

インクVがコーティングされた電極と標準電極とを比較するために、出力試験を実施した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 8 】

方法：方法は、低速 C / 1 0 レジームで電池を充電すること及び異なるレジームで電池を放電すること、したがって異なる放電率で電池が回復することができる容量を測定することで構成されている。

## 【 0 0 8 9 】

使用されたシステム：

カソード：コーティングされた又はコーティングされていない電極

電解質：EC / EMC 3 / 7 体積比中の 1 M LiPF<sub>6</sub>

ガラス繊維製セパレータ

アノード：リチウム金属

2つの異なるレジームに対する2つの電池による放電で回復した容量を表1に示す。

## 【 0 0 9 0 】

## 【 表 1 】

[表1]

技術	C / 5 での容量	C での容量
裸電極	127 mAh/g	105 mAh/g
コーティングされた電極	137 mAh/g	116 mAh/g

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/FR2022/051794</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 4/04</i> (1974.07)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (1974.07)i; <i>H01M 10/0565</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/02</i> (1974.07)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112599850 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO LTD) 02 April 2021 (2021-04-02) claims 1, 3, 6-8; examples 4, 5	1-16
X	CN 111370756 A (UNIV QINGDAO) 03 July 2020 (2020-07-03) claims 1, 3-6, 7, 9; examples	1-16
X A	US 2019319262 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 17 October 2019 (2019-10-17) claims 1, 3-8, 18, 21; compounds UD-5p, UB1p, UB2p	1-15 16
<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 <b>03 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Duval, Monica</b>  Telephone No.

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

10

20

30

40

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.  
**PCT/FR2022/051794**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112599850	A	02 April 2021	NONE	
CN	111370756	A	03 July 2020	NONE	
US	2019319262	A1	17 October 2019	US 2019319262 A1	17 October 2019
				WO 2019200047 A1	17 October 2019

10

20

30

40

50

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051794

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
INV.	H01M4/04 H01M4/131 H01M4/139 H01M4/62 H01M10/0565 H01M4/02	
ADD.	Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>H01M</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 112 599 850 A (ZHUHAI COSMK BATTERY CO LTD) 2 avril 2021 (2021-04-02) revendications 1,3,6-8; exemples 4,5 -----	1-16
X	CN 111 370 756 A (UNIV QINGDAO) 3 juillet 2020 (2020-07-03) revendications 1,3-6,7,9; exemples -----	1-16
X	US 2019/319262 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 17 octobre 2019 (2019-10-17) revendications 1,3-8,18,21; composés UD-5p, UB1p, UB2p -----	1-15
A		16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 janvier 2023	12/01/2023	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Duval, Monica	

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

10

20

30

40

50

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

**PCT/FR2022/051794**

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>CN 112599850 A</b>	<b>02-04-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
<b>CN 111370756 A</b>	<b>03-07-2020</b>	<b>AUCUN</b>	
<b>US 2019319262 A1</b>	<b>17-10-2019</b>	<b>US 2019319262 A1</b>	<b>17-10-2019</b>
		<b>WO 2019200047 A1</b>	<b>17-10-2019</b>

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48	
H 0 1 M 4/52 (2010.01)	H 0 1 M 4/52	
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/136(2010.01)	H 0 1 M 4/136	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	E
H 0 1 M 4/139(2010.01)	H 0 1 M 4/139	

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,N  
E,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,  
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,IR,IS,IT,J  
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,SY,T  
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考) 5H050 AA19 BA17 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CA11 CA29 DA02  
DA10 DA11 EA01 EA02 EA08 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 FA16  
FA18 HA01 HA04 HA09