(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2023-524426
(P2023-524426A)
(43)公表日　令和5年6月12日(2023.6.12)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
H01M	*10/058(2010.01)*	H01M	10/058	5H018
H01M	*10/0565(2010.01)*	H01M	10/0565	5H021
H01M	*10/0566(2010.01)*	H01M	10/0566	5H029
H01M	*10/0568(2010.01)*	H01M	10/0568	5H032
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052	5H050

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全51頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-565754(P2022-565754)
(86)(22)出願日　令和3年4月28日(2021.4.28)
(85)翻訳文提出日　令和4年12月27日(2022.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/IB2021/053500
(87)国際公開番号　WO2021/220177
(87)国際公開日　令和3年11月4日(2021.11.4)
(31)優先権主張番号　2004195
(32)優先日　令和2年4月28日(2020.4.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(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,AT,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

(71)出願人　514110783
アイ テン
フランス国 ダルディリー シュマン デュ ジュバン １２
(74)代理人　100121728
弁理士　井関 勝守
(74)代理人　100165803
弁理士　金子 修平
(74)代理人　100170900
弁理士　大西 渉
(72)発明者　ガベン，ファビアン
フランス国 ６９５７０ ダルディリー，モンテ デュ クレア ５

Ｆターム（参考）　5H018　AA01 BB01 BB03 BB05 BB06 BB07 BB08 EE05
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セパレータ及び多孔性電極からなる組立体を製造する方法、セパレータ及び多孔性電極からなる組立体、並びにそうした組立体を含む電気化学デバイス

(57)【要約】
本発明は、基板上に堆積されるとともに、２０体積%～６０体積%の間の気孔率、及び５０ｎｍより小さい平均径を有する孔を有する多孔性層を含む多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体を製造する方法を実施する、１ｍＡｈより大きい容量を有する電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ、抵抗器、インダクタ、トランジスタ、光起電力セル、及び燃料セルより形成される群から選択される電気化学デバイスを製造する方法に関する。
【選択図】なし

10

20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１ｍＡｈより大きい容量を有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、光起電力セル、燃料セルより形成される群から選択される電気化学デバイスを製造する方法であって、
前記方法において、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体を製造する方法を実施し、
前記電極は、基板上に堆積させた多孔性層を含み、前記層は、バインダーを含まず、２０体積％～６０体積％の間、好ましくは２５体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、
前記セパレータは、前記電極上に堆積させた多孔性無機層を含み、前記多孔性無機層はバインダーを含まず、２５体積％～６０体積％の間、好ましくは２５体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、
前記製造方法は、
（ａ）基板と、少なくとも１つの電極活物質Ｐの単分散一次ナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第１コロイド懸濁液又はペーストであって、前記単分散一次ナノ粒子が、２ｎｍ～１５０ｎｍの間、好ましくは２ｎｍ～１００ｎｍの間、より好ましくは２ｎｍ～６０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、前記集合体又は凝集体は、５０ｎｍ～３００ｎｍの間、好ましくは１００ｎｍ～２００ｎｍの間に含まれる平均径D_{50}を有する、第１コロイド懸濁液又はペーストと、少なくとも１つの無機材料Ｅのナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第２コロイド懸濁液であって、前記ナノ粒子が、２ｎｍ～１００ｎｍの間、好ましくは２ｎｍ～６０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、該集合体又は凝集体が、５０ｎｍ～３００ｎｍの間、好ましくは１００ｎｍ～２００ｎｍの間に含まれる平均径D_{50}を有する、第２コロイド懸濁液とを準備するステップと、
（ｂ）ステップ（ａ）において準備した前記コロイド懸濁液又はペーストから、前記基板の少なくとも１つの面上に、好ましくは、電気泳動法、プリント法、特にインクジェットプリント法又はフレキソプリント法、並びに被覆法、特にドクターブレード被覆法、ロール被覆法、カーテン被覆法、ディップ被覆法、及び押出スロットダイ被覆法、からなる群より選択される技術によって、層を堆積させるステップと、
（ｃ）ステップ（ｂ）において得た前記層を、適切な場合、前記層をその中間基板から分離する前又は後に、乾燥させ、その後任意で、乾燥させた前記層を、好ましくは酸化雰囲気下において熱処理し、加圧及び／又は加熱によって固化して、多孔性層、好ましくはメソポーラス無機層を得るステップと、
（ｄ）前記多孔性層の孔及び該孔内に、電子伝導性材料の被覆を堆積させて、前記多孔性電極を形成するステップと、
（ｅ）ステップ（ａ）において準備した前記第２コロイド懸濁液から、ステップ（ｄ）において得た前記多孔性電極上に、電気泳動法、好ましくはインクジェットプリント法及びフレキソプリント法から選択されるプリント法、並びに好ましくはロール被覆法、カーテン被覆法、ドクターブレード被覆法、押出スロットダイ被覆法、ディップ被覆法から選択される被覆法、からなる群より選択される技術によって、多孔性無機層を堆積させるステップと、
（ｆ）ステップ（ｅ）において得た構造における前記多孔性無機層を、好ましくは空気流中で乾燥させ、熱処理を、５００℃より低い温度、好ましくは約４００℃において行って、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる前記組立体を得るステップと、によって特徴づけられ、
前記基板は、電気集電体として機能可能な基板、又は、中間基板とすることができる、電気化学デバイスを製造する方法。
【請求項２】
ステップ（ｃ）の最後に得た前記多孔性層は、１０m^2／ｇ～５００m^2／ｇの間に含まれる比表面積を有する、請求項１に記載の方法。

【請求項３】
ステップ（ｃ）の最後に得た前記多孔性層は、４μｍ～４００μｍの間に含まれる厚さを有する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記基板が中間基板であるとき、前記層を、ステップ（ｃ）において、その乾燥の前又は後に前記中間基板から分離して、多孔性プレートを形成する、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
ステップ（ａ）において準備した前記コロイド懸濁液又はペーストが、有機添加剤、例えば、リガンド、安定化剤、バインダー、又は残留有機溶媒を含むとき、請求項１～３のいずれか１項に記載のステップ（ｃ）において乾燥させた前記層を、又は請求項４に記載のステップ（ｃ）において形成した多孔性プレートを、好ましくは酸化雰囲気下において熱処理する方法。
【請求項６】
ステップ（ｆ）の最後に得た前記多孔性無機層は、３μｍ～２０μｍの間、好ましくは５μｍ～１０μｍの間に含まれる厚さを有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記電子伝導性材料は炭素である、請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
電子伝導性材料の前記被覆の前記堆積は、原子層堆積技術によって、又は前記電子伝導性材料の前駆体を含む液相に浸漬させて、その後前記前駆体を電子伝導性材料に変換することによって行う、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記前駆体は、炭素高含有化合物、例えば炭水化物、好ましくは多糖であり、電子伝導性材料への前記変換は、好ましくは不活性雰囲気下における熱分解によって行う、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記物質Ｐは、
ｏ酸化物の$LiMn_2O_4$、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$（式中、０＜ｘ＜０．１５）、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$（式中、ＸはＡｌ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｄ、他の希土類、例えばＳｃ、Ｙ、Ｌｕ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂから選択され、０＜ｘ＜０．１）、$LiMn_{2-x}M_xO_4$（式中、Ｍ＝Ｅｒ、Ｄｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｙｂ、Ａｌ、Ｙ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｓ、Ｍｇ、又はこれらの元素の混合物で、０＜ｘ＜０．４）、$LiFeO_2$、$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiAl_xMn_{2-x}O_4$（式中、０≦ｘ＜０．１５）、$LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１０）、
ｏ$Li_xM_yO_2$（式中、０．６≦ｙ≦０．８５かつ０≦ｘ＋ｙ≦２、かつＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、及びＳｂ、又はこれらの元素の混合物から選択される）、$Li_{1.20}Nb_{0.20}Mn_{0.60}O_2$、
ｏ$Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$（式中、Ｍｅは、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｒｆ、Ｄｂ、Ｓｇ、Ｂｈ、Ｈｓ、及びＭｔから選択される少なくとも１つの遷移金属であり、かつ０．６＜ｘ＜１、０＜ｙ＜０．５、０．２５≦ｚ＜１、但し、Ａ≠ＭｅかつＡ≠Ｎｂかつ０≦ｐ≦０．２）、
ｏ$Li_xNb_{y-a}N_aM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$（式中、１．２＜ｘ≦１．７５、０≦

ｙ＜０．５５、０．１＜ｚ＜１、０≦ａ＜０．５、０≦ｂ＜１、０≦ｃ＜０．８、かつ、Ｍ、Ｎ、及びＰはそれぞれ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｙ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、及びＳｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つである）、

ｏ$Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.50}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.40}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.40}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$、$Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$、

ｏ$Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$（式中、０．００≦ｘ≦１．５２、１．０７≦ｙ＜２．４）、$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$、

ｏ$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５）、$LiNi_xCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５かつ０≦ｚ）、リン酸塩の$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiCoPO_4$、$LiNiPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、Li_2MPO_4F（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、又はこれらの様々な元素の混合物）、$LiMPO_4F$（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｔ、又はこれらの様々な元素の混合物）、式$LiMM'PO_4$のリン酸塩（式中、Ｍ及びＭ’（Ｍ≠Ｍ’）はＦｅ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖから選択され、例えば、$LiFe_xCo_{1-x}PO_4$であって、０＜ｘ＜１のもの）、

ｏ$Fe_{0.9}Co_{0.1}O$Ｆタイプのオキシフッ化物、$LiMSO_4F$（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｍｇ）、

ｏ以下のカルコゲン化物、V_2O_5、V_3O_8、TiS_2、チタンオキシスルフィド（TiO_ySz、式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１）、タングステンオキシスルフィド（WO_ySz、式中、０．６＜ｙ＜３かつ０．１＜ｚ＜２）、ＣｕＳ、CuS_2のすべてのリチオ化形態、好ましくは$Li_xV_2O_5$（式中、０＜ｘ≦２）、$Li_xV_3O_8$（式中、０＜ｘ≦１．７）、Li_xTiS_2（式中、０＜ｘ≦１）、チタン及びリチウムオキシスルフィドのLi_xTiO_ySz（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li_xWO_ySz（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li_xCuS（式中、０＜ｘ≦１）、Li_xCuS_2（式中、０＜ｘ≦１）、からなる群より選択する、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

前記物質Ｐは、

ｏ$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、かつ０≦ｘ≦０．２５）、

ｏ酸化ニオブ、及びチタン、ゲルマニウム、セリウム、又はタングステンとの混合酸化ニオブ、好ましくは、

ｏ$Nb_2O_{5\pm\delta}$、$Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$、$Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$（式中、０≦ｘ＜１かつ０≦δ≦２）、$LiNbO_3$、

ｏ$TiNb_2O_{7\pm\delta}$、$Li_wTiNb_2O_7$（式中、ｗ≧０）、$Ti_{1-x}M^1{}_xNb_{2-y}M^2{}_yO_{7\pm\delta}$又は$Li_wTi_{1-x}M^1{}_xNb_{2-y}M^2{}_yO_{7\pm\delta}$（式中、$M^1$及び$M^2$はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、M^1及びM^2は、同一であり得る、又は互いに異なり得、０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつ０≦δ≦０．３）、

ｏ$La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$（式中、０＜ｘ＜０．５）、

ｏ$M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$、

ｏ式中、Ｍは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Ｍは、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．２０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、$Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$、$Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$、

ｏ$M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$、

ｏ式中、Ｍは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Ｍは、Ｆｅ

、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．４０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、
　ｏ$Ti_{1-x}M^{1}_{x}Nb_{2-y}M^{2}_{y}O_{7-z}M^{3}_{z}$又は$Li_{w}Ti_{1-x}M^{1}_{x}Nb_{2-y}M^{2}_{y}O_{7-z}M^{3}_{z}$、
　ｏ式中、M^{1}及びM^{2}はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　ｏM^{1}及びM^{2}は、同一であり得る、又は互いに異なり得、
　ｏM^{3}は、少なくとも１つのハロゲンであり、
　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏ$TiNb_{2}O_{7-z}M^{3}_{z}$又は$Li_{w}TiNb_{2}O_{7-z}M^{3}_{z}$、但し、$M^{3}$は、好ましくはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、又はそれらの混合物から選択される、少なくとも１つのハロゲンであり、０＜ｚ≦０．３、
　ｏ$Ti_{1-x}Ge_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7\pm z}$、$Li_{w}Ti_{1-x}Ge_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7\pm z}$、$Ti_{1-x}Ce_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7\pm z}$、$Li_{w}Ti_{1-x}Ce_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7\pm z}$、
　ｏ式中、M^{1}及びM^{2}は、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏ$Ti_{1-x}Ge_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7-z}M^{2}_{z}$、$Li_{w}Ti_{1-x}Ge_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7-z}M^{2}_{z}$、$Ti_{1-x}Ce_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7-z}M^{2}_{z}$、$Li_{w}Ti_{1-x}Ce_{x}Nb_{2-y}M^{1}_{y}O_{7-z}M^{2}_{z}$、
　ｏ式中、M^{1}及びM^{2}はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、Ｃｅ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　ｏM^{1}及びM^{2}は、同一であり得る、又は互いに異なり得、
　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏTiO_{2}、
　ｏＬｉＳｉＴＯＮ、からなる群より選択する、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

前記無機材料Ｅは、好ましくは
　ｏ$Al_{2}O_{3}$、SiO_{2}、ZrO_{2}、並びに／又は、
　ｏリチオ化したリン酸塩類からなる群より選択される材料、好ましくは、ＮａＳＩＣＯＮタイプのリチオ化したリン酸塩類、$Li_{3}PO_{4}$、$LiPO_{3}$、$Li_{3}Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_{4})_{3}$（「ＬＡＳＰ」と呼ぶ）、$Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_{x}(PO_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_{1+2x}Zr_{2-x}Ca_{x}(PO_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、例えば$Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_{4})_{3}$若しくは$Li_{1.4}Zr_{1.8}Ca_{0.2}(PO_{4})_{3}$、$LiZr_{2}(PO_{4})_{3}$、$Li_{1+3x}Zr_{2}(P_{1-x}Si_{x}O_{4})_{3}$（式中、１．８＜ｘ＜２．３）、$Li_{1+6x}Zr_{2}(P_{1-x}B_{x}O_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_{3}(Sc_{2-x}M_{x})(PO_{4})_{3}$（式中、Ｍ＝Ａｌ若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦１）、$Li_{1+x}M_{x}(Sc)_{2-x}(PO_{4})_{3}$（Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれら３つの元素の混合物、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}M_{x}(Ga_{1-y}Sc_{y})_{2-x}(PO_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、かつＭ＝Ａｌ及び／若しくはＹ）、$Li_{1+x}M_{x}(Ga)_{2-x}(PO_{4})_{3}$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}Al_{x}Ti_{2-x}(PO_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＴＰ」と呼ぶ）、若しくは$Li_{1+x}Al_{x}Ge_{2-x}(PO_{4})_{3}$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＧＰ」と呼ぶ）、若しくは、$Li_{1+x+z}M_{x}(Ge_{1-y}Ti$

$_{y}$）$_{2-x}Si_{z}P_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１．０、かつ０≦ｚ≦０．６、かつＭ＝Ａｌ、Ｇａ、若しくはＹ、若しくはこれらの元素の２つ若しくは３つの混合物）、Li_{3+y}（$Sc_{2-x}M_{x}$）$Q_{y}P_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y}M_{x}Sc_{2-x}Q_{y}P_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれらの３つの元素の混合物、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y+z}M_{x}$（$Ga_{1-y}Sc_{y}$）$_{2-x}Q_{z}P_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦０．６、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ）、若しくは$Li_{1+x}Zr_{2-x}B_{x}$（PO_{4}）$_{3}$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、若しくは$Li_{1+x}M^{3}{}_{x}M_{2-x}P_{3}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦１、かつ$M^{3}$＝Ｃｒ、Ｖ、Ｃａ、Ｂ、Ｍｇ、Ｂｉ、及び／若しくはＭｏ、Ｍ＝Ｓｃ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｅ、若しくはＳｉ、若しくはこれらの元素の混合物）から選択される材料、
から選択される電子絶縁材料を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
多孔性電極及び多孔性セパレータからなる前記組立体に、電解質、好ましくは、
ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩の混合物、
ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、
ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質を添加することでイオン伝導性としたポリマー、
からなる群より選択するリチウムイオン担持相を含浸させ、
前記ポリマーは、好ましくは、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルクロライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ＰＶＤＦ－ヘキサフルオロプロピレンからなる群より選択する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
請求項８に記載の多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造する前記方法を、前記電極が正極である組立体を製造するために実施する、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
請求項９に記載の前記方法を、前記電極が負極である組立体を製造するために実施する、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
多孔性電極及びセパレータからなる前記組立体に、電解質、好ましくは、
ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリイオン性液体及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ非プロトン性溶媒及びイオン性液体又はポリイオン性液体及びリチウム塩の混合物、
ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、
ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質又はポリイオン性液体を添加することでイオン伝導性としたポリマー、
からなる群より選択するリチウムイオン担持相を含浸させ、

前記ポリマーは、好ましくは、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルクロライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ＰＶＤＦ－ヘキサフルオロプロピレンからなる群より選択する、請求項１４又は１５に記載の方法。

【請求項１７】

請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法によって得ることができる、１ｍＡｈより大きい容量を有するリチウムイオン電池。

【請求項１８】

請求項１～１６のいずれか１項に記載の製造方法によって得ることができる、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、燃料セル、及び光起電力セルより形成される群から選択する電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は電気化学の分野、より具体的には電気化学システムに関する。これは、より具体的には、１ｍＡｈより大きい容量を有する（リチウムイオン電池を含む）高出力電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、燃料セル、及び光起電力セルなどの電気化学デバイスに使用することができる多孔性電極／セパレータの組立体に関する。本発明は、負極及び正極に適用される。これらの多孔性電極／セパレータの組立体は、液相又は液体電解質を含まない固体電解質を含浸することができる。

【０００２】

また、本発明は、電極材料のナノ粒子及びセパレータを構成することとなる無機材料のナノ粒子を適用するそうした多孔性電極／セパレータの組立体を調製する方法、及びそうして得られた多孔性電極／セパレータの組立体にも関する。また、本発明は、これらの組立体の少なくとも１つを含む電気化学デバイスを製造する方法、及びそうして得られたデバイスにも関し、これらのデバイスは特にリチウムイオン電池である。

【背景技術】

【０００３】

自律型電気デバイス（携帯電話及びコンピューター、携帯型ツール、自律型センサーなど）に電力を供給する又は電気車両を駆動する理想的な電池は、長い寿命を有し、大量のエネルギー及び電力の両方を貯めることができ、過熱又はさらに爆発のリスクのないものであろう。

【０００４】

現在のところ、これらの電気デバイスには、提案されている様々な蓄電技術のうち最も良好なエネルギー密度を有するリチウムイオン電池によって実質的に電力を供給している。この電池を作製するため、種々のアーキテクチャ並びに電極及びセパレータの化学組成が存在する。リチウムイオン電池を製造する方法は、多くの記事や特許に提示されており、Ｗ．ｖａｎ　Ｓｃｈａｌｋｗｉｊｋ及びＢ．Ｓｃｒｏｓａｔｉ編、「Ａｄｖａｎｃｅｓ　ｉｎ　Ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ　ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」、Ｋｌｕｅｖｅｒ　Ａｃａｄｅｍｉｃ／Ｐｌｅｎｕｍ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ、２００２年という本に、一覧が示されている。

【０００５】

リチウムイオン電池の電極は、被覆技術を使用して、特にロール被覆、ドクターブレード被覆、テープキャスティング被覆、スロットダイ被覆によって製造することができる。これらの方法によって、粉末の形態の活物質の粒子からなるインクを基板表面に堆積させる。この粉末を構成する粒子は、典型的に直径５μｍ～１５μｍの平均粒子径を有する。

【０００６】

これらの技術により、約５０μｍ～約４００μｍの間に含まれる厚さの層を作製することができる。電池の出力及びエネルギーは、層の厚さ及び気孔率、並びにこれを構成する活性粒子径を適合させることで変えることができる。

【０００７】
電極を形成するために堆積したインク（又はペースト）は、活物質粒子、及びまた（有機）バインダー、粒子間の電気的接触を確保可能な炭素粉末、及び電極の乾燥ステップ時に蒸発する溶媒をも含有している。粒子間の電気的接触の質を向上し、かつ堆積した層を緻密にするため、カレンダー加工ステップを電極に行う。この圧縮ステップの後、電極の活性粒子は堆積物の体積の約５０％～７０％を占めており、このことは粒子間に通常約３０％～５０％の気孔率があることを意味する。
【０００８】
従来の製造方法で作製したリチウムイオン電池の体積エネルギー密度を良好に最適化するため、電極の気孔率を下げて、電極の体積単位に対する活性成分の量を増加させることが極めて有用であり得る。これは、多くの方法で行うことができる。
【０００９】
極端な場合、多孔性でない、十分に緻密な層を使用することができ、したがって、電極の体積エネルギー密度が最大となる。そうした緻密な層は、真空堆積技術を使用して、例えば、物理気相堆積（ＰＶＤと略記）によって作製することができる。しかしながら、孔を含まないこの層（全固体層と呼ぶ層）は、イオン輸送を促進する液体電解質又は電荷輸送を促進する電子伝導性充填剤を含有できないので、電池におけるその厚さを数マイクロメートルに抑えて留める必要があり、これはそうでなければ抵抗性になりすぎるためである。これらの堆積技術は、マイクロ電池の製造に使用される。
【００１０】
また、カレンダー加工後得る層の密度を増加させるように従来のインク技術を最適化することも可能である。堆積した粒子のサイズ分布を最適化することで、７０％の層の密度に達することが可能であることが示されている（非特許文献１を参照）。３０％の気孔率を有し、導電性充填剤を含有し、リチウムイオン伝導電解質を含浸させた電極は、サイズが単分散である粒子からなる５０％の気孔率を有する同じ電極と比較して、体積エネルギー密度が約３５％とより高くなると推定することができる。さらに、極めてイオン伝導性の高い相を含浸させ、電子伝導体を添加するため、この電極の厚さは、緻密だがより抵抗性の大きい層をもたらす真空堆積技術によって可能となるものと比較して、非常に大きく増加し得る。この電極の厚さの増加により、こうして得られた電池セルのエネルギー密度が増加する。
【００１１】
しかしながら、そうした活物質粒子のサイズ分布は、電極のエネルギー密度を増加させるものの、問題がないわけではない。電極における様々なサイズの粒子は様々な容量を有し得る。これらは、同一の充電電流及び／又は放電電流の影響下において、そのサイズに応じて局所的に多かれ少なかれ充電及び／又は放電し得る。電池が電流を受けなくなると、粒子間における局所の電荷状態は再び均衡し得るが、一時的な相において、局所の不均衡が、その安定電圧範囲外において粒子に局所的なストレスをもたらし得る。この局所における電荷の不均衡は、電流密度が高いと、なおさら明らかとなり得る。したがって、この不均衡は、サイクル性能の喪失、安全性におけるリスク、及び電池セルの出力制限をもたらす。電極が不均質の、すなわちサイズが様々な多孔性を有するときも同様であり、この不均質性は、電極の孔のウェッティングをより困難にすることの一因となる。
【００１２】
電極の電流／電圧の関係における、これらの活物質粒子の粒径分布の影響は、非特許文献２において数値シミュレーションによって研究された。
【００１３】
先行技術において、典型的に５μｍ～１５μｍの間に含まれるサイズを有する活物質粒子を、上述の電極にインク技術のために使用している。各粒子間の接触は実質的に点状であり、粒子は、多くの場合でポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦと略記）である有機バインダーと共に結合される。
【００１４】

リチウムイオン電池のための全セラミックメソポーラス電極層を、電気泳動法によって堆積させることができる。これは、特許文献１（Ｉ－ＴＥＮ）から既知である。これは、液体電解質に含浸させることができるが、その電気抵抗率は極めて高くとどまる。

【００１５】

多孔性電極の含浸に使用する液体電解質は、リチウム塩を溶解した非プロトン性溶媒からなる。これは、極めて可燃性が高く、特に、陰極活物質がその安定電圧範囲外の電圧範囲にあるとき、又はホットスポットが局所的に電池セルに現れるとき、電池セルを激しく燃焼させ得る。

【００１６】

このリチウムイオン電池セルの構造に特有の安全性の問題に対する解決策を見出すため、３つの軸に沿った取り組みを行うことができる。

【００１７】

第１の軸によると、有機溶媒系電解質を、極めて温度安定性の高いイオン性液体によって置き換えることができる。しかしながら、イオン性液体は有機材料の表面をウェッティングせず、従来のリチウムイオン電池電極においてＰＶＤＦ及び他の有機バインダーが存在することにより、固定電極が、このタイプの電解質によってウェッティングされず、電極の性能に影響を与える。電極間の電解質の境目におけるこの問題を解決するため、セラミックセパレータが開発されているが、電極に有機バインダーが存在することで、イオン性液体系電解質の使用に引き続き問題を起こすという事実が依然としてある。

【００１８】

第２の軸によると、激しい放電時にその動作電圧範囲外において活物質に局所的なストレスをもたらし得る電荷状態の局所の不均衡を防ぐため、粒子径の均質化が模索され得る。また、この最適化はセルのエネルギー密度を犠牲にし得る。

【００１９】

第３の軸によると、電池出力動作時にホットスポットの形成をもたらし得る、より電気的に抵抗の大きい領域が局所的にないようにするため、導電性充填剤（通常カーボンブラック）の分布及び分配を、電極において均質化することができる。

【００２０】

より具体的に、先行技術における電池電極を製造する方法に関して、その製造コストは、使用する溶媒及びインクの特性によって部分的に決まる。電極を製造するコストは、活物質自体のコストに加え、使用するインクの複雑性（バインダー、溶媒、カーボンブラック）から実質的に生じる。リチウムイオン電池電極の作製に使用する主要な溶媒は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰと略記）である。ＮＭＰは、インクの配合処方においてバインダーとして機能するＰＶＤＦの溶解に優れた溶媒である。

【００２１】

電極に含有されるＮＭＰの乾燥は、実に経済的な問題となる。ＮＭＰの極めて低い蒸気圧と併せた高い沸騰温度により、工業的環境において乾燥を行うことが困難となる。溶媒蒸気を回収して再処理する必要がある。さらに、より良く確実に基板へ電極を付着させるため、ＮＭＰの乾燥温度は、高すぎるものであってはならず、このことも乾燥時間及びそのコストを増加させる傾向を有する。これは、非特許文献３に記載されている。

【００２２】

他のあまり高価でない溶媒、特に水及びエタノールを、インクの作製に使用することができる。しかしながら、これらの表面張力はＮＭＰのものより大きいので、金属集電体の表面をあまり良好にウェッティングしない。さらに、粒子、とくにカーボンブラックナノ粒子は、水中で凝集する傾向がある。これらの凝集が、電極の組成に入る成分の不均一な分布をもたらす（バインダー、カーボンブラック…）。さらに、水又はエタノールでも、微量の水が、乾燥後でも活物質粒子の表面に吸着して残り得る。

【００２３】

最後に、低コストの効率的な電極を得るためのインクの配合処方に関する問題に加えて、電極のエネルギー密度と出力密度との比を、活物質の粒子径に従って、並びに電極層の

気孔率及びその厚さに間接的に従って調整することができることに留意する必要がある。非特許文献４は、放電速度（出力）及びエネルギー密度における電極の厚さ及びその気孔率のそれぞれの影響を示している。

【００２４】

さらに、電池セルを製造しようとするとき、電極間にセパレータを配置することが知られている。各基本セルの電極及びセパレータに、典型的に液体電解質を含浸させる。リチウムイオン電池に使用するセパレータは、ほとんどの場合、その孔に$LiPF_6$などのリチウム塩を含有する液体電解質を含浸させたポリマー膜である。このセパレータがポリマー形態であるという事実が、イオン性液体のウェッティング性の問題を生じさせる。その機械的強度及びイオン性液体に対するそのウェッティング特性を向上させるため、このセパレータに表面処理を行うことができる、又はこのセパレータ内に鉱物充填剤を組み込むことができる。

【００２５】

機械的強度に関して、このセパレータは典型的に約２５マイクロメートルの厚さを有する。これは、電池セルの製造ステップ時に通電に耐える必要がある。この目的で、これは、一般に複数の層のポリマーからなる。これは、実質的に、ポリエチレン（ＰＥ）及びポリプロピレン（ＰＰ）の層であり、それぞれが特に局所の過熱事象の際に多孔性の孔を閉鎖する安全性機能及び機械的機能を与える。

【００２６】

このセパレータは、電解質を含浸させることでイオンの移動を確保することができるマイクロ孔性を有する。電池の使用時、リチウムデンドライトがセパレータの厚さ部において形成され、これにより、熱暴走のリスクを生じる。また、導電性カーボンブラックナノ粒子が電極から剥離し、セパレータに入り得るので、内部ショートのリスクを生じ得る。これらのリスクは、セパレータに欠陥があることで悪化し得る。

【００２７】

さらに、セパレータの厚さが大きいと、それを含む電池のエネルギー密度及び電力密度が低下する。セパレータが厚いと、負極と正極との間のイオン抵抗が大きくなる。さらに、セパレータが占める容積部はエネルギーを蓄積しない。セパレータの厚さが小さいと、電池の基本セルの比エネルギー密度が良好となる。

【００２８】

これらの安全性リスク及びこの電池性能の低下を小さくするため、ほとんどの場合ポリマーの形態である固体電解質が開発されてきた。この固体電解質は電極上に直接堆積され、その厚さを小さくすることができるので、セル製造の方法の間に無傷に保つための剛性の問題は、もはや生じなくなる。

【００２９】

しかしながら、固体電解質におけるデンドライト形成のリスクは、十分に解消されない。実際に、液体電解質が存在しない場合でも、デンドライトは固体電解質に形成され得る。この形成は、固体電解質の電気絶縁性が不十分であり、電解質材料がリチオフォビックのとき起こる可能性が高い。

【００３０】

固体電解質がポリマーの形態であるとき、ポリマーに溶解した液体電解質が（溶媒和物又は室温のイオン性液体の形態で）存在しないことにより、デンドライトの発生を抑える、又はさらに防ぐことができる。

【００３１】

リチウムデンドライトの発生のリスクは、負極の動作電位が低いときに主に生じる。約１．５Ｖの電位で動作する、チタン酸塩に基づく負極は、電池の充電時にリチウムデンドライト形成のリスクを有しない。また、この負極は、急速な充電を必要とする用途に特に良好に適合する。

【００３２】

これらの種々の問題を解決するため、セラミックでメソポーラスの固体電解質の層であ

って、その孔にイオン性液体などの液体電解質を含浸させることができるものが開発されている。これは、特許文献２（Ｉ－ＴＥＮ）により既知である。この電解質は、比較的高い吸蔵電位で動作する負極に使用することに特に良好に適合しており、これは、そのようにしてリチウムデンドライト形成のリスクがなくなるためである。さらに、この電解質は、広範囲の電位で安定であるとともに特に剛性が高いセラミックナノ粒子を使用する。したがって、これは、リチウムイオン電池電極上に薄く堆積させることができ、極めて高いエネルギー密度及び出力密度を得ることができる。

【００３３】

その製造時、このセラミックでメソポーラスの固体電解質層を、空気の存在下で焼結する。使用する熱処理により、それらが含有する有機残留物（ナノ粒子の懸濁液に使用する溶媒及び／又は安定化剤及び／又はバインダー）をか焼しながら、この有機残留物が、特に反対の極性の電極をショートさせることによって電気絶縁を損ない得る炭素の薄層に変換されないようにすることができる。この熱処理後、得られた無機セパレータに、液体電解質（溶媒和物及び／又は室温のイオン性液体）を容易に含浸させることができる。これは、熱処理に耐えることができるセラミック電極に特に良好に適合する。

【００３４】

一方、極めて高いエネルギー密度を有する電池セルを作製するため、可能な限り低い電位でリチウムを吸蔵する負極を使用することが望ましい。そうした極めてエネルギーの高いセルにおけるデンドライトの形成を防ぐため、他の電解質を開発し、特許文献３（Ｉ－ＴＥＮ）に記載している。この電解質は、固体電解質／ＰＥＯ体積比が３５％より大きいものを含む、均質な複合構造を有している。このアーキテクチャにより、リチウムデンドライトの形成のリスクなく、良好なイオン伝導性を有し、ＰＥＯにリチウム塩を含まない、固体電解質を作製することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００３５】

【特許文献１】国際公開第２０１９／２１５４０７号
【特許文献２】国際公開第２０１９／２１５４１１号
【特許文献３】国際公開第２０１９／２１５４１０号

【非特許文献】

【００３６】

【非特許文献１】Ｊ．Ｍａ及びＬ．Ｃ．Ｌｉｍ、「Ｅｆｆｅｃｔ ｏｆ ｐａｒｔｉｃｌｅ ｓｉｚｅ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｏｆ ｓｉｎｔｅｒｉｎｇ ｏｆ ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅ－ｆｒｅｅ ｓｕｂｍｉｃｒｏｎ ａｌｕｍｉｎａ ｐｏｗｄｅｒ ｃｏｍｐａｃｔｓ」、Ｊ．Ｅｕｒｏｐ．Ｃｅｒａｍｉｃ Ｓｏｃ．、２００２、２２（１３）、ｐ．２１９７－２２０８
【非特許文献２】Ｓ．Ｔ．Ｔａｌｅｇｈａｎｉ等、「Ａ ｓｔｕｄｙ ｏｎ ｔｈｅ Ｅｆｆｅｃｔ ｏｆ Ｐｏｒｏｓｉｔｙ ａｎｄ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ Ｏｎ Ｌｉ－Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｙ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ」、ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、２０１７、１６４（１１）、ｐ．Ｅ３１７９－Ｅ３１８９
【非特許文献３】Ｄ．Ｌ．Ｗｏｏｄ等、「Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ ａｎｄ ｅｃｏｎｏｍｉｃ ａｎａｌｙｓｉｓ ｏｆ ｓｏｌｖｅｎｔ－ｂａｓｅｄ ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ ｄｒｙｉｎｇ ｗｉｔｈ ｗａｔｅｒ ａｎｄ ＮＭＰ」、Ｄｒｙｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、２０１８、第３６巻、Ｎｏ．２
【非特許文献４】Ｊ．Ｎｅｗｍａｎ、「Ｏｐｔｉｍｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｏｒｏｓｉｔｙ ａｎｄ Ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ ｏｆ ａ Ｂａｔｔｅｒｙ Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ ｂｙ Ｍｅａｎｓ ｏｆ ａ Ｒｅａｃｔｉｏｎ－Ｚｏｎｅ Ｍｏｄｅｌ」、Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、１９９５、１４２（１）、ｐ．９７－１０１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００３７】
本発明が克服しようとする課題は、極めて高い出力密度と併せた極めて高いエネルギー密度を有する電極と、安定した機械的構造及び良好な熱安定性を有するセパレータとを備え、高信頼性で動作することができ、優れたサイクル寿命を有し、安全性が向上した、リチウムイオン電池のための多孔性電極／セパレータの組立体を提供することである。
【００３８】
本発明が解決しようとする別の課題は、簡単、安全、迅速で、実施及び工業化しやすく、安価である、そうした多孔性電極／セパレータの組立体を製造する方法を提供することである。
【００３９】
本発明の別の目的は、本発明における多孔性電極／セパレータの組立体を含む電池を製造する方法を提供することである。
【００４０】
本発明の別の目的は、長寿命を有し、高出力密度を有し、信頼性が向上し、衝撃及び振動に機械的に耐えることが可能な、高剛性構造の電池を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００４１】
本発明は、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体に適用される。上述のセパレータは、イオン伝導性電解質を収容するホスト構造として機能することができる。また、上述のイオン伝導性電解質は、上述の多孔性電極に侵入することができる。
【００４２】
従来のリチウムイオン電池セルの構造に特有の安全性の問題を克服するため、発明者らは、３つのガイドラインに従った。
【００４３】
第１のガイドラインによると、有機溶媒系電解質を、極めて温度安定性の高い有機溶媒とイオン性液体との混合物又はイオン性液体によって置き換える。しかしながら、イオン性液体は有機材料の表面をウェッティングせず、従来の電池電極においてＰＶＤＦ及び他の有機バインダーが存在することにより、このタイプの電解質による電極のウェッティングを妨げ、電極の性能に影響を与える。電極間の電解質の境目におけるこの問題を解決するため、セラミックセパレータが開発されているが、電極に有機バインダーが存在することで、イオン性液体に基づく電解質の使用に引き続き問題を生じさせるという事実が依然としてある。
【００４４】
第２のガイドラインによると、激しい放電時にその従来の動作電圧範囲外において活物質に局所的なストレスをもたらし得る電荷状態の局所的不均衡を防ぐため、粒子径の均質化を模索する。
【００４５】
第３のガイドラインによると、電池出力動作時にホットスポットの形成をもたらし得る、より電気的に抵抗性の領域が局所的にないようにするため、電極における導電性添加剤（「導電性充填剤」、カーボンブラックのみが実際に使用される）の分布及び分配の均質化を模索する。
【００４６】
本発明において、この問題は、十分に多孔性であり、好ましくはメソポーラスであり、有機バインダーを含まず、その気孔率が２５％～５０％の間に含まれ、そのチャネル及び孔のサイズが、セルの良好な動的均衡を確保するように組立体内において均質である、リチウムイオン電池のための多孔性電極及びセパレータからなる組立体によって解決する。
【００４７】
相対孔体積で表される、電極及びセパレータの気孔率は同じであり得る、又は異なり得る。それらは好ましくは異なる。これは、２つのステップの熱固化によって達成すること

ができ、一方がセパレータの前に堆積させる電極のためのステップであり、他方が電極－セパレータの組立体のためのステップである。有利には、電極の気孔率は、エネルギー密度を最適化するため２５％～３５％の間に含まれ、セパレータの気孔率は、イオン伝導性を最適化するため４０％～６０％の間（好ましくは４５％～５５％の間）に含まれる。本発明の特に有利な実施形態では、電極の気孔率は約３０％であり、セパレータの気孔率は約５０％である。２５％より小さい値において、含浸が困難になって不完全なままとなり、これは、多孔性の孔が少なくとも部分的に閉鎖し得るためである。

【００４８】

多孔性電極及びセパレータのそれぞれにおける、有機成分を含まない、全固体の多孔構造、好ましくはメソポーラス構造は、基板上に、それぞれ電極活物質Ｐ及びセパレータを形成する無機材料Ｅのナノ粒子の凝集体及び／又は集合体を堆積させることによって得られる。この凝集体及び／又は集合体を構成する一次粒子のサイズは、ナノメートル又は数十ナノメートルの範囲であり、上述の凝集体及び／又は集合体は少なくとも４つの一次粒子を含有する。

【００４９】

上述の基板は、第１の実施形態において、電気集電体として機能可能な基板とすることができる、又は、第２の実施形態において、以下により詳細に説明する一時的な中間基板とすることができる。

【００５０】

それぞれがナノメートル又は数十ナノメートルの範囲のサイズを有する非凝集の一次粒子ではなく、直径が数十又はさらに数百ナノメートルの凝集体を使用することにより、堆積厚さを増加させることができる。上述の凝集体は、３００ｎｍ未満のサイズを有する必要がある。５００ｎｍを超える凝集体の焼結からは、連続するメソポーラス膜を得られない。この場合、異なる２つのサイズの多孔性、すなわち凝集体間の多孔性と凝集体内の多孔性とが、堆積物において観察される。

【００５１】

実際に、電気集電体として機能可能な基板上のナノ粒子の堆積を乾燥させる際、層に割れが発生することが観察される。この割れは、実質的に粒子のサイズ、堆積における緻密度、及びその厚さに応じて発生することが見てとれる。この割れの限界厚さは、以下の関係によって定義され、

$$h_{max} = 0.41\,[(GM\Phi_{rcp}R^{3}) / 2\gamma]$$

式中、h_{max}は臨界厚さ、ｇはナノ粒子のせん断弾性率（ｓｈｅａｒ　ｍｏｄｕｌｅ）、Ｍは配位数、Φ_{rcp}はナノ粒子の体積分率、Ｒは粒子の半径、γは溶媒と空気との間の界面張力を指す。

【００５２】

凝集体のサイズより少なくとも１０倍小さい一次ナノ粒子からなる、メソポーラスの凝集体の使用により、層における割れの限界厚さを実質的に増加させることができるということになる。同様に、ウェッティング性及び堆積の付着性を向上させ、割れのリスクを低下させるため、水又はエタノール中に、より低い表面張力を有する数パーセントの溶媒（イソプロピルアルコール（ＩＰＡと略記）など）を添加することが可能である。割れの発生を抑える又はなくしながら、堆積厚さを増加させるため、バインダー、分散剤を添加することが可能である。これらの添加剤及び有機溶媒は、焼結処理時又は焼結処理前に行う熱処理時に、空気中での熱処理、例えば脱バインダー処理によって除去することができる。

【００５３】

さらに、同じサイズの一次粒子では、沈殿によるその合成時に、合成反応装置においてリガンド（例えば、ポリビニルピロリドン、ＰＶＰと略記）の量を調節することで凝集体のサイズを変えることが可能である。したがって、凝集体の堆積における緻密度を最大にするため、サイズが極めて様々であるか、又は２つの相補的なサイズの集団を有する凝集体を含有するインクを作製することが可能である。非凝集のナノ粒子の焼結とは異なり、

サイズの異なる凝集体間の焼結状態は変化しない。これらは、共に会合し得る凝集体を構成する一次ナノ粒子である。これらの一次ナノ粒子は、凝集体のサイズにかかわらず、同一のサイズを有する。凝集体のサイズ分布は、堆積における緻密度を向上させ、ナノ粒子間の接触点を増加させるが、固化温度を変えない。

【００５４】

部分的に焼結した後、カーボンブラック又は有機化合物なしの、多孔性、好ましくはメソポーラスの層又はプレートを得、すべてのナノ粒子が、（これも既知であるネッキング現象によって）共に会合する。

【００５５】

上述のような、メソポーラスの堆積物を製造する方法を、本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体の多孔性電極及びセパレータを作製するために使用した。

【００５６】

こうして得られた多孔性、好ましくはメソポーラスの層は、全面的に固体かつセラミックである。サイクル時に活物質の粒子間におけるいずれの電気的接触の喪失のリスクもなくなり、これが、電池のサイクル性能を向上させる可能性を高くする。さらに、焼結後、電極は、堆積させた又は移した（中間基板上の最初の堆積の場合）金属基板に十分に付着する。

【００５７】

ナノ粒子を共に焼結するため高温で行われる熱処理により、電極を十分に乾燥させ、活物質粒子の表面上に吸着されたすべての微量の水又は溶媒又は他の有機添加剤（安定化剤、バインダー）を取り除くことができる。配置した又は堆積した電極を乾燥させ、活物質粒子の表面上に吸着した微量の水又は溶媒又は他の有機添加剤（安定化剤、バインダー）を取り除くため、低温の熱処理（脱バインダー処理）を、高温の熱処理（焼結）の前に行うことができる。この脱バインダー処理は、酸化雰囲気中で行うことができる。

【００５８】

焼結時間及び温度に応じて、最終的な電極の気孔率を調整することが可能である。エネルギー密度要件に応じて、後者を５０％～２５％の間に含まれる気孔率の範囲内に調整することができる。

【００５９】

すべての場合に、こうして得られた電極の出力密度は、メソポーラスにより極めて高く保たれる。さらに、活物質におけるメソ孔のサイズにかかわらず（焼結後、ナノ粒子の概念は、チャネル及びメソ孔のネットワークを含む３次元構造を有する該物質と同様ではないことが知られている）、動的セル均衡は十分に保たれ、これが出力密度及び電池セル寿命を最大にするために有用である。

【００６０】

本発明における組立体の電極は、電極のイオン抵抗を小さくする高比表面積（ｈｉｇｈ　ｓｐｅｃｉｆｉｃ　ｓｕｒｆａｃｅ）を有する。しかしながら、この電極が最大出力を供給するために、電池の抵抗損失を防ぐように、なお非常に良好な電子伝導性を有する必要がある。このセルにおける電子伝導性の向上は、電極の厚さが大きくなるとなおさら重要性を増す。さらに、この電子伝導性は、ホットスポットの局所的な形成を防ぐため、電極にわたって十分に均質である必要がある。

【００６１】

本発明において、電子伝導性材料の被覆を、活物質から得た多孔性層の孔及び該孔内に堆積させる。この電子伝導性材料は、原子層堆積技術（ＡＬＤと略記）によって又は液体前駆体から堆積させることができる。上述の電子伝導性材料は炭素とすることができる。この電子伝導性材料の堆積を、セパレータではなく、電極のみに行う。

【００６２】

液体前駆体から炭素層を堆積させるため、メソポーラス層を、炭素前駆体高含有である溶液（例えば、スクロース溶液）に浸漬することができる。その後、電極を乾燥させ、炭素前駆体の熱分解に十分な温度で窒素中において熱処理を施す。これにより、電極の内面

全体に極めて薄く、十分に分散した炭素被覆を形成する。この被覆により、その厚さにかかわらず、電極に良好な電子伝導性を与える。電極が、有機残留物なく、全面的に固体であり、種々の熱処理によって行われる熱サイクルに耐えるので、この処理は焼結後に可能となることに留意する必要がある。

【００６３】

本発明における組立体のセパレータはまた、組立体の多孔性電極において上述したように、メソポーラスの堆積物を製造する方法に従って得られる。

【００６４】

こうして得られたセパレータは、全固体でセラミックであり、良好な機械的強度を有する。さらに、焼結後、無機層の堆積物が、多孔性電極に十分に付着して、本発明における組立体を形成する。

【００６５】

ナノ粒子を共に焼結するため高温で行われる熱処理により、セパレータを十分に乾燥させ、セパレータを構成する無機材料Ｅの粒子の表面上に吸着したすべての微量の水を取り除くことができる。焼結時間及び温度に応じて、セパレータの気孔率を調整することができる。

【００６６】

本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体は、有利には、機能的電池を得るため、電極又は本発明における他の組立体に組み付けることができる。

【００６７】

本発明の第１の目的は、特に、１ｍＡｈより大きい容量を有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、光起電力セル、燃料セルより形成される群から選択される電気化学デバイスのための、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体を製造する方法であって、

上述の電極は、基板上に堆積させた多孔性層を含み、上述の層は、バインダーを含まず、２０体積％～６０体積％の間、好ましくは２５体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、

上述のセパレータは、上述の電極上に堆積させた多孔性無機層を含み、上述の多孔性無機層はバインダーを含まず、２５体積％～６０体積％の間、好ましくは３０体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、

上述の製造方法は、

（ａ）基板と、少なくとも１つの電極活物質Ｐの単分散一次ナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第１コロイド懸濁液であって、上述の単分散一次ナノ粒子が、約２ｎｍ～１５０ｎｍの間、好ましくは約２ｎｍ～約１００ｎｍの間、好ましくは２ｎｍ～約６０ｎｍの間、さらにより好ましくは２ｎｍ～５０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、上述の集合体又は凝集体が、約５０ｎｍ～約３００ｎｍの間（好ましくは約１００ｎｍ～約２００ｎｍの間）に含まれる平均径D_{50}を有する、第１コロイド懸濁液と、少なくとも１つの無機材料Ｅのナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第２コロイド懸濁液であって、上述のナノ粒子が、約２ｎｍ～約１００ｎｍの間、好ましくは約２ｎｍ～約６０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、上述の集合体又は凝集体が、約５０ｎｍ～約３００ｎｍの間（好ましくは約１００ｎｍ～約２００ｎｍの間）に含まれる平均径D_{50}を有する、第２コロイド懸濁液とを準備するステップと、

（ｂ）ステップ（ａ）において準備した上述のコロイド懸濁液又はペーストから、上述の基板の少なくとも１つの面上に、好ましくは、電気泳動法、プリント法、特にインクジェットプリント法又はフレキソプリント法、及び被覆法、特にドクターブレード被覆法、ロール被覆法、カーテン被覆法、ディップ被覆法、及び押出スロットダイ被覆法、からなる群より選択される技術によって、層を堆積させるステップと、

（ｃ）ステップ（ｂ）において得た上述の層を、適切な場合、上述の層をその中間基板から分離する前又は後に、乾燥させ、その後任意で、上述の乾燥させた層を、好ましくは酸化雰囲気下において熱処理し、加圧及び／又は加熱によって固化して、多孔性層、好ま

しくは無機メソポーラス層を得るステップと、
（ｄ）多孔性層の孔及び該孔内に、電子伝導性材料の被覆を堆積させて、上述の多孔性電極を形成するステップと、
（ｅ）ステップ（ａ）において準備した上述の第２コロイド懸濁液から、ステップ（ｄ）において得た上述の多孔性電極上に、好ましくは、電気泳動法、プリント法、特にインクジェットプリント法若しくはフレキソプリント法、又は被覆法、特にドクターブレード被覆法、ロール被覆法、カーテン被覆法、ディップ被覆法、及び押出スロットダイ被覆法、からなる群より選択される技術によって、多孔性無機層を堆積させるステップと、
（ｆ）ステップ（ｅ）において得た構造における上述の多孔性無機層を、好ましくは空気流中で乾燥させ、熱処理を、５００℃より低い温度、好ましくは約４００℃において空気中で行って、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる上述の組立体を得るステップと、によって特徴づけられ、
上述の基板は、電気集電体として機能可能な基板、又は、中間基板とすることができる。有利には、ステップ（ｆ）における熱処理後、多孔性電極及びセパレータからなる上述の組立体に、電解質、好ましくは、以下からなる群より選択されるリチウムイオン担持相を含浸させる。すなわち、
ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、
ｏ非プロトン性溶媒及びイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及びリチウム塩の混合物、
ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、
ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質を添加することでイオン伝導性としたポリマー、からなる群より選択されるリチウムイオン担持相を含浸させる。
【００６８】
有利には、ステップ（ｄ）の後、電池の寿命及びその性能を高めるため、得られた電極をイオン伝導層で被覆することができる。イオン伝導層は、$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$、ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、$Li_3BO_3$、ＰＥＯ、又はＰＥＯとリチウム塩などのリチウムイオン担持相との混合物とすることができる。
【００６９】
ステップ（ｂ）において、堆積は、基板の一方又は両方の面に行うことができる。
【００７０】
有利には、上述の基板が中間基板であるとき、上述の層を、ステップ（ｃ）において上述の中間基板から分離して、固化後、多孔性プレートを形成する。この分離ステップは、ステップ（ｂ）において得た層を乾燥する前又は後に行うことができる。
【００７１】
有利には、上述の基板が中間基板であるとき、ステップ（ｃ）の後かつステップ（ｄ）の前に、少なくとも１つの面において、好ましくはその２つの面において、導電性接着剤の薄層又は少なくとも１つの電極活物質Ｐのナノ粒子の薄層で覆った電気伝導性シートを準備し、その後、少なくとも１つの多孔性プレートを、電気伝導性シートの１つの面に、好ましくは各面に接着して、集電体として機能可能な基板上に多孔性層、好ましくはメソポーラス層を得る。
【００７２】
有利には、ステップ（ａ）において準備した上述のコロイド懸濁液又はペーストが、有機添加剤、例えばリガンド、安定化剤、バインダー、又は残留有機溶媒を含むとき、ステップ（ｃ）において乾燥させた上述の層及び／又はステップ（ｆ）において乾燥させた上述の多孔性無機層を、好ましくは酸化雰囲気下において、熱処理する。この熱処理は、脱バインダー処理を可能とし、ステップ（ｃ）において、酸化雰囲気下で行う固化（焼結）

と同時に又は乾燥させた層を固化するステップの前に行うことができる。

【００７３】

第１の実施形態では、上述の基板は、電気集電体として機能可能な基板である。上述の層を堆積させる上述の基板は、電極における集電体の機能を確保する。その化学特性は、多孔性電極を製造する方法におけるステップ（ｃ）の熱処理の温度に適合する必要があり（脱バインダー及び／又は焼結熱処理）、特に、融解し、又は高すぎる電気抵抗性を有し得る酸化層を形成し、又は電極材料と反応してはならない。有利には、特にタングステン、モリブデン、クロム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、又は２つ以上のこれらの材料の合金から作製可能な、金属基板を選択する。そうした金属基板は極めて高価であり、電池のコストを大幅に増加させ得る。また、この金属基板を、物質Ｐの層を堆積させる前に導電性又は半導体酸化物で被覆することができ、これにより、銅及びニッケルなどのさほど貴でない基板を特に保護することができる。ステップ（ｃ）の後の層の厚さは、有利には、約１μｍ～約３００μｍの間、好ましくは１μｍ～１５０μｍの間、より好ましくは１０μｍ～５０μｍの間、又は１０μｍ～３０μｍの間に含まれる。使用する基板が電気集電体として機能可能な基板であるとき、ステップ（ｃ）の後の層の厚さは、いかなる割れの問題をも防ぐため制限する。

【００７４】

第２の実施形態では、上述の基板は、ポリマー膜であり得る可撓性基板などの一時的な中間基板である。この第２の実施形態では、堆積ステップは、有利には、その後層をその中間基板から分離しやすいように、上述の中間基板の１つの面に行う。この第２の実施形態では、層は、乾燥した後、好ましくは加熱する前に、しかしながら遅くともステップ（ｃ）の最後に、その基板から分離することができる。ステップ（ｃ）の後の層の厚さは、有利には、５ｍｍ以下、有利には約１μｍ～約５００μｍの間に含まれる。ステップ（ｃ）の後の層の厚さは、有利には、３００μｍ未満、好ましくは約５μｍ～約３００μｍの間、好ましくは５μｍ～１５０μｍの間に含まれる。

【００７５】

有利には、ステップ（ｃ）の最後に得られる上述の多孔性層は、約１０m^2／ｇ～約５００m^2／ｇの間に含まれる比表面積を有する。その厚さは、有利には、１～５００μｍの間に含まれ、好ましくは約４～約４００μｍの間に含まれる。

【００７６】

ステップ（ｅ）の最後に得られる堆積物は、有利には、約３μｍ～約２０μｍの間、好ましくは約５μｍ～約１０μｍの間に含まれる厚さを有する。

【００７７】

有利には、ステップ（ｆ）の最後に得られる上述の多孔性無機層は、約１０m^2／ｇ～約５００m^2／ｇの間に含まれる比表面積を有する。その厚さは、有利には、３μｍ～２０μｍの間、好ましくは５μｍ～１０μｍの間である。

【００７８】

活物質Ｐ及び／又は無機材料Ｅの一次粒子のサイズ分布は好ましくは狭いものである。好ましい方法では、上述の凝集体は好ましくは少なくとも３つの一次粒子を含む。上述の凝集体のサイズ分布は好ましくは多分散である。一実施形態では、凝集体のサイズ分布は二峰性であり、すなわち、２つのサイズ分布のピークを有し、これらの２つのサイズをＤ１及びＤ２と呼び、Ｄ１＞Ｄ２であり、Ｄ２／Ｄ１の比は、例えば３～７の間、好ましくは４～６の間を含むことができる。これにより、大きい空隙の形成を防いで、メソポーラス層の良好な緻密度を確保する。

【００７９】

ナノ粒子の懸濁液は、水中若しくはエタノール中、又は水とエタノールとの混合物中、またあるいは、エタノールとイソプロピルアルコールとの混合物（３％未満のイソプロピルアルコール）中で作製することができる。これは、カーボンブラックを含有しない。

【００８０】

ディップ被覆技術又はカーテン被覆技術のいずれかを使用するため、懸濁液は、有利に

は少なくとも１５％、好ましくは少なくとも５０％の乾燥抽出物によって特徴づけられる。

【００８１】

電子伝導性材料の上述の被覆の堆積は、原子層堆積ＡＬＤ技術によって、又は上述の電子伝導性材料の前駆体を含む液相に層を浸漬させて、その後上述の前駆体を電子伝導性材料に変換することによって行うことができる。

【００８２】

上述の前駆体は、有利には、炭素高含有化合物、例えば炭水化物、特に多糖（例えばスクロース、ラクトース、グルコース）であり、電子伝導性材料への上述の変換は、この場合、好ましくは不活性雰囲気（例えば窒素）下における熱分解によって行う。上述の電子伝導性材料は炭素とすることができる。これは、特にＡＬＤによって又は炭素前駆体を含む液相に浸漬させることによって堆積させることができる。

【００８３】

上述の第２の実施形態では、電池の多孔性電極を製造する方法は、ポリマー中間基板（ＰＥＴなど）を使用し、「生テープ」と呼ぶテープを得る。このテープをその後その基板から分離して、その後プレート又はシートを形成する（以下、その厚さにかかわらず「プレート」という用語を使用する）。このプレートを切り取り後、その中間基板から分離することができる。その後、有機成分を取り除くため、このプレートをか焼する。その後、２５％～５０％の間に含まれる気孔率を有するメソポーラスセラミック構造を得るまでナノ粒子を固化するため、このプレートを焼結する。ステップ（ｃ）で得た上述の多孔性プレートは、有利には、５ｍｍ以下、好ましくは約１μｍ～約５００μｍの間に含まれる厚さを有する。ステップ（ｃ）の後の層の厚さは、有利には、３００μｍ未満、好ましくは約５μｍ～約３００μｍの間、好ましくは５μｍ～１５０μｍの間に含まれる。その後、電子伝導性材料の被覆を、先ほど記載したように好ましくはメソポーラスの多孔性層又は多孔性プレートの孔及び該孔内に堆積させる。

【００８４】

この第２の実施形態では、また、両方の面において好ましくは電極プレートを構成するものと同一のナノ粒子の中間薄層で覆った、又は両方の面において導電性接着剤の薄層で覆った、電気伝導性シートも準備する。上述の薄層は、好ましくは１μｍ未満の厚さを有する。このシートは、金属ストリップ又は黒鉛シートとすることができる。

【００８５】

この電気伝導性シートを、その後、これまでに得た多孔性電極の２つのプレートの間、ステップ（ｃ）の後に得た２つの多孔性プレートの間のそれぞれに配置する。その後、この組立体を熱プレスして、上述のナノ粒子中間薄層を焼結によって変換し、電極／基板／電極の組立体、多孔性プレート／基板／多孔性プレートの組立体をそれぞれ固化して、剛性で一体的な副組立体を得る。この焼結時、電極層と中間層との間、多孔性プレートと中間層との間のそれぞれの接合を原子拡散によって得る。この現象は「拡散接合」として既知である。この組立体は、同じ極性（典型的には２つの陽極の間又は２つの陰極の間）である２つの電極プレート、２つの多孔性プレートによってそれぞれ作製し、同じ極性であるこれらの２つの電極プレートの間、２つの多孔性プレート間のそれぞれの金属シートがその間を並列接続する。

【００８６】

第２の実施形態の利点の１つは、アルミニウムストリップ、銅又は黒鉛ストリップなどの安価な基板を使用できることである。実際に、これらのストリップは、堆積した層を固化するための熱処理に耐えないので、その熱処理後に電極プレートにこれらを接着することがその酸化を防ぐことにも役立つ。

【００８７】

第２の実施形態の他の変形において、多孔性プレート／基板／多孔性プレートの組立体を得るとき、有利にはその後、特に使用する多孔性プレートが厚いとき、これまでに記載したように、多孔性プレート／基板／多孔性プレートの組立体の多孔性プレート、好まし

くはメソポーラスプレートの孔及び該孔内に、電子伝導性材料の被覆を堆積させることができる。

【００８８】

電子伝導性材料の上述の被覆の堆積は、原子層堆積ＡＬＤ技術によって、又は上述の電子伝導性材料の前駆体を含む液相に多孔性層を浸漬させて、その後上述の前駆体を電子伝導性材料に変換することによって行うことができる。

【００８９】

この「拡散接合」組立体は、先ほど記載したように別個になすことができ、こうして得られた電極／基板／電極の副組立体は、電池を製造するために使用することができる。また、この拡散接合組立体は、全電池構造を積層して熱プレスすることによって成し遂げることができ、この場合、第１多孔性陽極層、その金属基板、第２多孔性陽極層、固体電解質層、第１陰極層、その金属基板、第２陰極層、新しい固体電解質層等を含む多層スタックを組み立てる。

【００９０】

より具体的に、メソポーラスセラミックである電極プレートを、金属基板の両方の面に接着することができる（そのとき、金属基板の両方の面に堆積させて得られるものと同じ構成が見つかる）。

【００９１】

この電極／基板／電極の副組立体は、その後に電気集電体として機能可能な電気伝導性シートに電極プレートを接着することによって、又は電気集電体として機能可能な基板、特に金属基板上に層を堆積させて、その後焼結することによって、得ることができる。

【００９２】

電極／基板／電極の副組立体の実施形態にかかわらず、電解質膜（セパレータ）をその後、後者に堆積させる。

【００９３】

複数の基本セルを含む電池を作製するための必要な切り取りを、各電極／基板／電極の副組立体に電解質膜（セパレータ）を堆積させる前に行うことができ、その後、副組立体を（典型的には「ヘッドトゥテール」モードで）積層して、熱圧縮を行い、電解質膜（セパレータ）において電極を共に溶着する。

【００９４】

熱圧縮溶着を比較的低い温度で行っており、これは、ナノ粒子が極めて小さいサイズであるため可能となる。結果として、基板の金属層の酸化が見られない。

【００９５】

以下に記載する組立体の他の実施形態では、導電性接着剤（黒鉛を添加）、又は導電性粒子を添加したゾルゲルタイプの堆積、又は、好ましくは低融点を有する金属（例えばアルミニウム）ストリップを使用し、金属ストリップは、熱機械（熱プレス）処理時に、クリープによって変形させて、このプレート間の溶着を行うことができる。

【００９６】

電極を電池に使用する必要がある場合、充電及び放電サイクル時に寸法が安定である活物質Ｐを、好ましくは選択する。これは、以下からなる群より特に選択することができる。すなわち、

ｏ酸化物の$LiMn_2O_4$、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$（式中、０＜ｘ＜０．１５）、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$（式中、Ｘは Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｄ、他の希土類、例えばＳｃ、Ｙ、Ｌｕ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂから選択され、０＜ｘ＜０．１）、$LiMn_{2-x}M_xO_4$（式中、Ｍ＝Ｅｒ、Ｄｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｙｂ、Ａｌ、Ｙ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｓ、Ｍｇ、又はこれらの元素の混合物で、０＜ｘ＜０．４）、$LiFeO_2$、$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiAl_xMn_{2-x}O_4$（式中、０≦ｘ＜０．１５）、$LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１０）

、

oLi$_x$M$_y$O$_2$（式中、０．６≦ｙ≦０．８５かつ０≦ｘ＋ｙ≦２、かつＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、及びＳｂ、又はこれらの元素の混合物から選択される）、Li$_{1.20}$Nb$_{0.20}$Mn$_{0.60}$O$_2$、

oLi$_{1+x}$Nb$_y$Me$_z$A$_p$O$_2$（式中、Ｍｅは、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｒｆ、Ｄｂ、Ｓｇ、Ｂｈ、Ｈｓ、及びＭｔから選択される少なくとも１つの遷移金属であり、かつ０．６＜ｘ＜１、０＜ｙ＜０．５、０．２５≦ｚ＜１、但し、Ａ≠ＭｅかつＡ≠Ｎｂかつ０≦ｐ≦０．２）、

oLi$_x$Nb$_{y-a}$N$_a$M$_{z-b}$P$_b$O$_{2-c}$F$_c$（式中、１．２＜ｘ≦１．７５、０≦ｙ＜０．５５、０．１＜ｚ＜１、０≦ａ＜０．５、０≦ｂ＜１、０≦ｃ＜０．８、かつ、Ｍ、Ｎ、及びＰはそれぞれ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｙ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、及びＳｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つである）、

oLi$_{1.25}$Nb$_{0.25}$Mn$_{0.50}$O$_2$、Li$_{1.3}$Nb$_{0.3}$Mn$_{0.40}$O$_2$、Li$_{1.3}$Nb$_{0.3}$Fe$_{0.40}$O$_2$、Li$_{1.3}$Nb$_{0.43}$Ni$_{0.27}$O$_2$、Li$_{1.3}$Nb$_{0.43}$Co$_{0.27}$O$_2$、Li$_{1.4}$Nb$_{0.2}$Mn$_{0.53}$O$_2$、

oLi$_x$Ni$_{0.2}$Mn$_{0.6}$O$_y$（式中、０．００≦ｘ≦１．５２、１．０７≦ｙ＜２．４）、Li$_{1.2}$Ni$_{0.2}$Mn$_{0.6}$O$_2$、

oLiNi$_x$Co$_y$Mn$_{1-x-y}$O$_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５）、LiNi$_x$Ce$_z$Co$_y$Mn$_{1-x-y}$O$_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５かつ０≦ｚ）、

oリン酸塩のＬｉＦｅＰＯ$_4$、ＬｉＭｎＰＯ$_4$、ＬｉＣｏＰＯ$_4$、ＬｉＮｉＰＯ$_4$、Li$_3$V$_2$（ＰＯ$_4$）$_3$、Li$_2$MPO$_4$F（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、又はこれらの様々な元素の混合物）、ＬｉＭＰＯ$_4$Ｆ（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｔ、又はこれらの様々な元素の混合物）、式ＬｉＭＭ’ＰＯ$_4$のリン酸塩（式中、Ｍ及びＭ’（Ｍ≠Ｍ’）はＦｅ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖから選択され、例えば、Li$_x$Fe$_{1-x}$Co$_x$PO$_4$であって、０＜ｘ＜１のもの）、

oFe$_{0.9}$Co$_{0.1}$ＯＦタイプのオキシフッ化物、ＬｉＭＳＯ$_4$Ｆ（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｍｇ）、

o以下のカルコゲン化物、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｖ$_3$Ｏ$_8$、ＴｉＳ$_2$、チタンオキシスルフィド（TiO$_y$S$_z$、式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１）、タングステンオキシスルフィド（WO$_y$S$_z$、式中、０．６＜ｙ＜３かつ０．１＜ｚ＜２）、ＣｕＳ、ＣｕＳ$_2$のすべてのリチオ化形態、好ましくはLi$_x$V$_2$O$_5$（式中、０＜ｘ≦２）、Li$_x$V$_3$O$_8$（式中、０＜ｘ≦１．７）、Li$_x$TiS$_2$（式中、０＜ｘ≦１）、チタン及びリチウムオキシスルフィドのLi$_x$TiO$_y$S$_z$（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li$_x$WO$_y$S$_z$（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li$_x$CuS（式中、０＜ｘ≦１）、Li$_x$CuS$_2$（式中、０＜ｘ≦１）、からなる群より特に選択することができる。

【００９７】

これらの材料の１つから作製する、本発明における多孔性層により、電池、特にリチウムイオン電池の正極機能を確保することができる。

【００９８】

また、上述の物質Ｐは、以下からなる群より選択することもできる。すなわち、

oLi$_4$Ti$_5$O$_{12}$、Li$_4$Ti$_{5-x}$M$_x$O$_{12}$（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、かつ０≦ｘ≦０．２５）、

o酸化ニオブ、及びチタン、ゲルマニウム、セリウム、又はタングステンとの混合酸化ニオブ、好ましくは、

oNb$_2$O$_{5\pm\delta}$、Nb$_{18}$W$_{16}$O$_{93\pm\delta}$、Nb$_{16}$W$_5$O$_{55\pm\delta}$（式中、０≦ｘ

＜１かつ０≦δ≦２）、ＬｉＮｂＯ$_3$、
　ｏＴｉＮｂ$_2$Ｏ$_{7\pm\delta}$、Ｌｉ$_w$ＴｉＮｂ$_2$Ｏ$_7$（式中、ｗ≧０）、Ｔｉ$_{1-x}$Ｍ$^1{}_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^2{}_y$Ｏ$_{7\pm\delta}$又はＬｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｍ$^1{}_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^2{}_y$Ｏ$_{7\pm\delta}$（式中、Ｍ^{1}及びＭ^{2}はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、Ｍ^{1}及びＭ^{2}は、同一であり得る、又は互いに異なり得、０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつ０≦δ≦０．３）、
　ｏＭ$_x$Ｔｉ$_{1-2x}$Ｎｂ$_{2+x}$Ｏ$_{7\pm\delta}$、
　　ｏ式中、Ｍは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Ｍは、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．２０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、Ｇａ$_{0.10}$Ｔｉ$_{0.80}$Ｎｂ$_{2.10}$Ｏ$_7$、Ｆｅ$_{0.10}$Ｔｉ$_{0.80}$Ｎｂ$_{2.10}$Ｏ$_7$、
　ｏＭ$_x$Ｔｉ$_{2-2x}$Ｎｂ$_{10+x}$Ｏ$_{29\pm\delta}$、
　　ｏ式中、Ｍは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Ｍは、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．４０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、
　ｏＴｉ$_{1-x}$Ｍ$^1{}_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^2{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^3{}_z$又はＬｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｍ$^1{}_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^2{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^3{}_z$、
　　ｏ式中、Ｍ^{1}及びＭ^{2}はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　　ｏＭ^{1}及びＭ^{2}は、同一であり得る、又は互いに異なり得、
　　ｏＭ^{3}は、少なくとも１つのハロゲンであり、
　　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏＴｉＮｂ$_2$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^3{}_z$又はＬｉ$_w$ＴｉＮｂ$_2$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^3{}_z$、但し、Ｍ^{3}は、好ましくはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、又はそれらの混合物から選択される、少なくとも１つのハロゲンであり、０＜ｚ≦０．３、
　ｏＴｉ$_{1-x}$Ｇｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7\pm z}$、Ｌｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｇｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7\pm z}$、Ｔｉ$_{1-x}$Ｃｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7\pm z}$、Ｌｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｃｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7\pm z}$、
　　ｏ式中、Ｍ^{1}及びＭ^{2}は、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏＴｉ$_{1-x}$Ｇｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^2{}_z$、Ｌｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｇｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^2{}_z$、Ｔｉ$_{1-x}$Ｃｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^2{}_z$、Ｌｉ$_w$Ｔｉ$_{1-x}$Ｃｅ$_x$Ｎｂ$_{2-y}$Ｍ$^1{}_y$Ｏ$_{7-z}$Ｍ$^2{}_z$、
　　ｏ式中、Ｍ^{1}及びＭ^{2}はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、Ｃｅ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、
　　ｏＭ^{1}及びＭ^{2}は、同一であり得る、又は互いに異なり得、
　　ｏ０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、
　ｏＴｉＯ$_2$、
　ｏＬｉＳｉＴＯＮ、からなる群より選択することもできる。

【００９９】

これらの材料の１つから作製する、本発明における多孔性層により、電池、特にリチウムイオン電池の負極機能を確保することができる。リチウムイオン電池において負極として使用するため、１Ｖより大きいリチウム吸蔵電位を有する負極材料を有利に使用する。

これにより、電池を極めて速く充電することができる。

【０１００】

負極を、チタン酸塩及び／又は混合酸化チタンから作製することができる。好ましくは、本発明における組立体の電極に、リチウム塩を含有するイオン性液体を含浸させる。上述のイオン性液体が硫黄原子を含むとき、電気集電体として機能可能な基板は、好ましくは貴金属である。そうした電池は、高温で動作可能という利点を有する。

【０１０１】

無機材料Ｅは、有利には、好ましくは以下から選択される電子絶縁材料を含む。すなわち、

ｏAl_2O_3、SiO_2、ZrO_2、並びに／又は

ｏリチオ化したリン酸塩類からなる群より選択される材料、好ましくは、ＮａＳＩＣＯＮタイプのリチオ化したリン酸塩類、Li_3PO_4、$LiPO_3$、$Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$（「ＬＡＳＰ」と呼ぶ）、$Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_{1+2x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、例えば$Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$若しくは$Li_{1.4}Zr_{1.8}Ca_{0.2}(PO_4)_3$、$LiZr_2(PO_4)_3$、$Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$（式中、１．８＜ｘ＜２．３）、$Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦１）、$Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$（Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれら３つの元素の混合物、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、かつＭ＝Ａｌ及び／若しくはＹ）、$Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＴＰ」と呼ぶ）、若しくは$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＧＰ」と呼ぶ）、若しくは、$Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１．０、かつ０≦ｚ≦０．６、かつＭ＝Ａｌ、Ｇａ、若しくはＹ、若しくはこれらの元素の２つ若しくは３つの混合物）、$Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれらの３つの元素の混合物、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦０．６、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ）、若しくは$Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、若しくは$Li_{1+x}M^3{}_xM_{2-x}P_3O_{12}$（式中、０≦ｘ≦１、かつ$M^3$＝Ｃｒ、Ｖ、Ｃａ、Ｂ、Ｍｇ、Ｂｉ、及び／若しくはＭｏ、Ｍ＝Ｓｃ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｅ、若しくはＳｉ、若しくはこれらの元素の混合物）から選択される材料、から選択される電子絶縁材料を含む。

【０１０２】

これらの材料の１つから作製する、本発明における多孔性層により、電池、特にリチウムイオン電池のセパレータの機能を行うことができる。

【０１０３】

本発明の他の目的は、本発明における多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体を製造する方法によって得られる多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体である。この多孔性組立体は有利にはバインダーを含まない。その気孔率は好ましくは２０体積％～６０体積％の間に含まれ、その孔の平均径は５０ｎｍ未満である。これは、電気化学デバイスにおける正極／セパレータの組立体として又は負極／セパレータの組立体として動作することが意図され得る。

【０１０４】

本発明における組立体の電極により、高エネルギー密度及び高出力密度の両方を有する

リチウムイオン電池を作製することができる。この性能は、気孔率の制限（エネルギー密度を増加させる）、極めて高い比表面積（電極における極めて小さいサイズの一次粒子にとって有利であり、イオン抵抗性を減少させる交換面の増加につながる）、有機バインダーが存在しないこと（バインダーは活物質面へのリチウムのアクセスを局所的に妨げ得る）の結果として得られる。本発明の重要な特徴において、電子伝導性材料の被覆を、電極を構成する活物質の多孔性層における孔及び該孔内に堆積させる。この被覆により、電池の直列抵抗を低下させる。

【０１０５】

本発明のさらに他の目的は、電子デバイス、電気デバイス、又は電気技術デバイスにおける多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造するための、本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造する方法の使用である。これらのデバイスは、１ｍＡｈより大きい容量を有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、光起電力セル、燃料セルより形成される群から選択される。

【０１０６】

本発明のさらに他の目的は、本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造する方法を実施する、又は本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体を実施する、電池を製造する方法である。上述の電池は有利にはリチウムイオン電池である。特に、多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造するこの方法は、多孔性電極が正極又は負極である組立体を製造するために実施することができる。電池を製造するこの方法は、多孔性電極及びセパレータからなる上述の組立体に、電解質、好ましくは、以下からなる群より選択されるリチウムイオン担持相を含浸させるステップを含むことができる。すなわち、

ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ非プロトン性溶媒及びイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及びリチウム塩の混合物、

ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、

ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質を添加することでイオン伝導性としたポリマー、からなる群より選択されるリチウムイオン担持相を含浸させるステップを含むことができる。

【０１０７】

上述のイオン性液体は、室温で溶融する塩（この生成物は、ＲＴＩＬ、すなわち室温イオン性液体という名称として既知である）、又は室温で固体のイオン性液体とすることができる。この室温で固体のイオン性液体は、電極に含浸させるため液体化するように加熱する必要がある。これは、多孔性層において固体化する。

【０１０８】

本発明の最後の目的は、本発明における製造方法によって得ることができる、１ｍＡｈより大きい容量を有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、光起電力セル、燃料セルより形成される群から選択される電気化学デバイスである。

【発明を実施するための形態】

【０１０９】

（１．定義）

この記載の一部として、粒子のサイズをその最も大きい寸法によって規定する。「ナノ粒子」とは、その寸法の少なくとも１つが１００ｎｍ未満である、ナノメートルサイズの任意の粒子又は物体を意味する。

【０１１０】

「イオン性液体」とは、電気を送ることができ、すべての融解塩とは１００℃より低い

融解温度によって異なる、任意の液体塩を意味する。これらの塩の一部は、室温で液体にとどまり、極めて低い温度でも固体化しない。そうした塩は、「室温のイオン性液体」と呼ぶ。

【０１１１】

「メソポーラス」材料とは、マイクロ孔のサイズ（２ｎｍ未満の幅）とマクロ孔のサイズ（５０ｎｍより大きい幅）との中間のサイズを有する、すなわち、２ｎｍ～５０ｎｍの間に含まれるサイズを有する、「メソ孔」と呼ぶ孔をその構造内に有する任意の固体を意味する。この用語は、当業者の参考となる、ＩＵＰＡＣ（国際純粋応用化学連合）によって採用されているものに対応している。したがって、「ナノ孔」という用語は、上述で規定したようなメソ孔がナノ粒子の定義の意味の範囲内におけるナノスケールの寸法を有しているとしても、メソ孔のサイズより小さいサイズを有する孔が当業者に「マイクロ孔」と呼ばれていることが既知なので、本明細書において使用しない。

【０１１２】

気孔性（及び先ほど上述した用語）の概念は、「Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ ｄｅ ｌ’Ｉｎｇｅｎｉｅｕｒ」論文集、解析と特性に関する取り決め、分冊Ｐ１０５０に掲載されているＦ．Ｒｏｕｑｕｅｒｃｏｌ等による記事である「Ｔｅｘｔｕｒｅ ｄｅｓ ｍａｔｅｒｉａｕｘ ｐｕｌｖｅｒｕｌｅｎｔｓ ｏｕ ｐｏｒｅｕｘ」に提示されている。この記事も、多孔性の特徴を記述する技術、特にＢＥＴ法を記載している。

【０１１３】

本発明の意味の範囲内で、「メソポーラス層」は、メソ孔を有する層を意味する。以下に説明するように、この層において、メソ孔は全孔体積に大きく寄与する。このことは、以下の記載に使用する「Ｘ体積％より大きいメソ孔気孔率のメソポーラス層」という用語において解釈され、本発明における組立体に使用する多孔性電極及びセパレータに適用され得る。

【０１１４】

「集合体」という用語は、ＩＵＰＡＣの定義によると、弱く結合した一次粒子の集まりを意味する。この場合、この一次粒子は、透過型電子顕微鏡観察によって測定可能な直径を有するナノ粒子である。集合した一次ナノ粒子の集合体は、当業者に既知の技術によって、超音波の影響下において液相中に一次ナノ粒子を懸濁させるように、通常破壊することができる（すなわち、一次ナノ粒子に戻す）。

【０１１５】

「凝集体」という用語は、ＩＵＰＡＣの定義によると、強く結合した一次粒子又は集合体の集まりを意味する。

【０１１６】

（２．ナノ粒子の懸濁液の調製）

本明細書における多孔性電極及びセパレータを調製する方法は、ナノ粒子の懸濁液から開始される。このナノ粒子の懸濁液を乾燥ナノ粉末から調製しないことが好ましい。それらは、液相中で粉末若しくはナノ粉末を粉砕する、及び／又はナノ粒子の凝集を解除するように超音波処理を使用して調製することができる。

【０１１７】

本発明の他の実施形態において、ナノ粒子を、沈殿によって直接懸濁液中で調製する。沈殿によるナノ粒子の合成により、単峰性のサイズ分布を有する、すなわち、極めて狭く単分散の分布を有する、極めて均質なサイズであり、良好な結晶性及び純度の、一次ナノ粒子を得ることができる。この極めて均質なナノ粒子と狭い分布とを使用して、制御された開放多孔性の多孔構造を堆積後に得ることができる。このナノ粒子を堆積させた後に得られる多孔構造は、閉鎖孔をほとんど有しない、好ましくは閉鎖孔を有しない。

【０１１８】

本発明のさらにより好ましい実施形態では、ナノ粒子を、水熱又は溶媒熱合成によってその一次サイズにて直接調製する。この技術により、「単分散ナノ粒子」と呼ぶ、極めて狭いサイズ分布を有するナノ粒子を得ることができる。この非集合又は非凝集のナノ粉末

／ナノ粒子のサイズを一次サイズと呼ぶ。これは、典型的には２ｎｍ～１５０ｎｍの間に含まれる。これは、有利には１０ｎｍ～５０ｎｍの間、好ましくは１０ｎｍ～３０ｎｍの間に含まれる。これにより、その後の方法ステップにおいて、「ネッキング」という現象のため、相互接続したメソポーラスネットワークの形成を促す。本発明における多孔性電極の電子及びイオン伝導は、相互接続したメソポーラスネットワークを形成する「ネッキング」という現象のため起こる。

【０１１９】

有利な実施形態では、ナノ粒子の集合又はさらに凝集を防ぐため、単分散ナノ粒子の懸濁を、リガンド又は有機安定化剤の存在下で行う。また、堆積物又は生テープ、特に割れのない厚い堆積物を作製しやすくするため、バインダーをナノ粒子の懸濁液に添加してもよい。実際に、本発明の状況では、一次粒子の凝集を懸濁液の調製段階で自発的に生じさせるのではなく、非凝集の一次粒子の懸濁液から開始し、その後に凝集が誘導される又は発生することが好ましいことが分かっている。

【０１２０】

この単分散ナノ粒子の懸濁液は、干渉の可能性がある任意のイオンを取り除くため、精製することができる。精製の程度に応じて、その後特別に処理して、サイズを制御した集合体又は凝集体を形成することができる。より具体的には、集合体又は凝集体の形成は、特に、イオンによって、懸濁液の乾燥抽出物の増加によって、懸濁液の溶媒を変えることによって、不安定化剤を添加することによって生じる懸濁液の不安定化から生じさせることができる。懸濁液は、十分に精製されている場合に安定であり、これを不安定化するため、典型的には塩の形態でイオンを添加し、このイオンは好ましくはリチウムイオンである（好ましくはＬｉＯＨの形態で添加する）。

【０１２１】

懸濁液が十分に精製されていない場合、集合体又は凝集体の形成は、自発的手法又はエージングによって単独で行うことができる。この手法は、より少ない精製ステップを含むため、より簡単であるが、集合体又は凝集体のサイズを制御することがより困難である。本発明における組立体の電極及びセパレータの製造の重要な態様の１つは、電極材料Ｐ及び／又は無機材料Ｅの一次粒子のサイズ並びにその集合又は凝集の程度の適切な制御に基づく。

【０１２２】

ナノ粒子の懸濁液の安定化が凝集体の形成後に生じた場合、それらは凝集体の形態にとどまり得る。得られた懸濁液をメソポーラス堆積物の作製に使用することができる。

【０１２３】

このナノ粒子の集合体又は凝集体の懸濁液が、その後、多孔性の、好ましくはメソポーラスの電極層、及び無機層、すなわち本発明における組立体のセパレータを、電気泳動法によって、インクジェットプリント法によって、フレキソプリント法によって、ドクターブレード被覆法によって、ロール被覆法によって、カーテン被覆法によって、押出スロットダイ被覆法によって、又はディップ被覆法によって、あるいは他のテープキャスティングによって、堆積させるために使用される。

【０１２４】

出願人の知見によると、８０ｎｍ～３００ｎｍの間（好ましくは１００ｎｍ～２００ｎｍの間）に含まれる平均径のナノ粒子の集合体又は凝集体により、２ｎｍ～５０ｎｍの間に含まれる平均径のメソ孔を有するメソポーラス層が、この方法のその後のステップ時に得られる。

【０１２５】

本発明における組立体のそれぞれ多孔性電極層、及びセパレータに対応する無機層は、それぞれ活物質Ｐ及び無機材料Ｅのナノ粒子集合体又は凝集体を含む、十分に濃縮した懸濁液から、ディップ被覆法によって、インクジェットプリント法によって、ロール被覆法によって、カーテン被覆法によって、又はドクターブレード被覆法によって堆積することができる。

【０１２６】
電気泳動法において、本発明における組立体のそれぞれ多孔性電極層、及びセパレータに対応する無機層を作製するため、それぞれ活物質Ｐ及び無機材料Ｅのナノ粒子の凝集体を含有する、さほど濃縮されていない懸濁液を使用する。
【０１２７】
ナノ粒子の集合体又は凝集体を、電気泳動法によって、ディップ被覆法によって、インクジェット法によって、ロール被覆法によって、カーテン被覆法によって、又はドクターブレード被覆法によって堆積する方法は、簡単で安全であり、実施及び工業化しやすく、最終的に均質な多孔性層を得ることができる方法である。電気泳動法による堆積は、高堆積速度を伴って、広い領域に均一に堆積させることを可能とする技術である。被覆技術、特にディップ被覆、ロール被覆、カーテン被覆、又はドクターブレード被覆により、電気泳動法による堆積技術と比較して、槽の管理を簡単にできる。インクジェットプリント堆積は局所の堆積を可能とする。
【０１２８】
厚い層からなる多孔性層又は厚い層からなるセパレータを、ロール被覆法、カーテン被覆法、スロットダイ被覆法、又はドクターブレード被覆法（すなわちドクターブレードを使用する）によって、１つのステップで作製することができる。
【０１２９】
水中及び／又はエタノール中及び／又はＩＰＡ中並びにそれらの混合物中のコロイド懸濁液は、ＮＭＰ中で得られるものより流動性を有するということに留意されたい。したがって、ナノ粒子凝集体の懸濁液における乾燥抽出物を増加させることが可能である。これらの凝集体は、異なるサイズの２つの集団であっても、好ましくは２００ｎｍ以下のサイズを有し、かつ多分散のサイズを有する。
【０１３０】
先行技術と比較して、電極を作製するためのインク及びペーストの配合処方は単純になる。乾燥抽出物を増加させたとき、懸濁液中におけるカーボンブラック凝集のリスクの増加はない。
【０１３１】
本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体の作製について、以下に示す。
【０１３２】
（３．層の堆積及びその固化）
一般に、ナノ粒子の懸濁液の層は、任意の適切な技術によって、特に、電気泳動法、プリント法、好ましくはインクジェットプリント法又はフレキソプリント法、被覆法、好ましくはドクターブレード被覆法、ロール被覆法、カーテン被覆法、ディップ被覆法、又はスロットダイ被覆法、からなる群より選択される方法によって、基板に堆積される。上述の懸濁液は、典型的にインクの形態であり、すなわち十分に流動性を有する液体であるが、ペースト状の粘稠性も有し得る。堆積技術、及び堆積方法の適用は、懸濁液の粘性に適合する必要があり、逆もまた同様である。
【０１３３】
その後、堆積した層を乾燥させる。その後、所望のメソポーラスセラミック構造を得るため、上述の層を固化する。この固化について以下に記載する。これは、熱処理によって、機械処理とその後の熱処理とによって、任意で熱機械処理、典型的には熱圧縮によって行うことができる。この熱機械又は熱処理時に、電極層は、任意の有機成分及び有機残留物（例えばナノ粒子の懸濁液の液相及び任意の界面活性剤）を含まなくなり、すなわち、無機（セラミック）層となる。プレートの固化は、好ましくは、その中間基板から分離した後に行い、これは、後者がこの処理時に劣化するリスクがあるためである。
【０１３４】
層の堆積、その乾燥、及びその固化は、いくつかの問題を生じる可能性があり、それをここで検討する。この問題は、層の固化時に、内部ストレスを生じさせる収縮が起こると

いう事実に部分的に関連する。

【０１３５】

（３．１．集電体として機能可能な基板）

第１の実施形態において、電極の層をそれぞれ、電気集電体として機能可能な基板上に堆積させる。ナノ粒子又はナノ粒子の凝集体の懸濁液を含む層を、両方の面上に、上述の堆積技術によって堆積させることができる。本発明における多孔性電極を使用する電池内の集電体として機能する基板は、金属、例えば金属ストリップ（すなわち圧延金属シート）とすることができる。上述の基板は、好ましくは、タングステン、モリブデン、クロム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、又は２つ以上のこれらの材料の合金のストリップから選択する。銅又はニッケルなどのさほど貴でない基板は、導電性かつ酸化に対する保護性を有する被覆を施すことができる。

【０１３６】

上述の金属シートは、特に、金、白金、パラジウム、チタン、若しくは少なくとも１つ以上のこれらの金属を主に含有する合金から選択される貴金属層、又はＩＴＯタイプの導電性材料の層（拡散バリアとして機能するという利点を有する）で被覆することができる。

【０１３７】

一般に、電気集電体として機能可能なこの基板は、堆積した層の熱処理の条件、及び電池セル内の動作条件に耐える必要がある。ゆえに、銅及びニッケルは、陽極材料との接触に適しており、陰極を酸化させる可能性がある。

【０１３８】

層の堆積に関して、電気泳動法（特に水中の）を使用することができる。この特定の場合、上述の基板は、ナノ粒子の懸濁液中でその酸化又はその溶解のいずれかをもたらす電気化学的分極を受ける。この場合、陽極酸化及び／又は腐食現象を有しない基板のみを使用することができる。これは、特に、ステンレス鋼及び貴金属の場合に当てはまる。

【０１３９】

ナノ粒子及び／又は凝集体の堆積を、以下に記載する他の技術のうちの１つ（例えば被覆、プリント）によって行うとき、基板の選択を広げることが可能である。また、そのとき、この選択は、関連しかつ電解質と接触する電極の動作電位における金属の安定性に応じてむしろなされ得る。しかしながら、ナノ粒子の作製に使用する合成経路に応じて、ナノ粉末の固化及び想定される再結晶化のため、ある程度強い熱処理を行う必要がある。この態様は、以下の第５項でさらに記載する。

【０１４０】

すべての場合、このメソポーラス電極を得るため、固化用熱処理が必要である。電気集電体として機能可能な基板が、酸化せずこの熱処理に耐えられることが重要である。いくつかの方策を用いることができる。

【０１４１】

インク技術によって基板に堆積したナノ粉末が、非晶質である、及び／又は多くの点欠陥を有するとき、固化に加えて、適切な化学量論性を有する適切な結晶相の材料を再結晶させ得る、熱処理を行う必要がある。この目的で、５００℃～７００℃の温度で熱処理を行うことが一般に必要である。また、上述の基板は、このタイプの熱処理に耐えなければならないこととなり、この高温処理に耐える材料を使用する必要がある。ステンレス鋼、チタン、モリブデン、タングステン、タンタル、クロム、及びそれらの合金のストリップを、例えば使用することができる。

【０１４２】

ナノ粉末及び／又は凝集体を、適切な相及び結晶構造で、水－溶媒熱合成によって結晶化して取得するとき、ニッケル、銅、アルミニウムなどのさほど貴でない基板を使用することができる、制御雰囲気下における固化用熱処理を使用することが可能であり、また、水熱合成によって得られる一次粒子が極めて小さいサイズであるため、固化用熱処理の温度及び／又は持続時間を３５０℃～５００℃に近い値まで下げることも可能であり、この

ことにより、基板の選択を広げることもできる。しかしながら、このさほど貴でない基板は、使用するナノ粒子の懸濁液中に場合によって含有される有機添加剤、例えばリガンド、安定化剤、バインダー、又は残留有機溶媒を取り除くこと（脱バインダー）ができる熱処理に耐える必要があり、この熱処理は、有利には酸化雰囲気下において行われる。

【０１４３】

疑似水熱合成により、後に再結晶化の必要がある非晶質ナノ粒子を得ることも可能である。

【０１４４】

電気集電体として機能可能なこの基板を、任意で、導電性酸化物の薄膜で覆うことができる。この酸化物は、電極と同じ組成を有してもよい。この薄膜はゾルゲルによって作製することができる。この酸化物系境界部により、基板の腐食を抑えることができ、電極に、基板との良好な取付ベースを確保する。

【０１４５】

電池セル内の動作条件に関して、本発明における多孔性電極を使用する電池において、多孔性電極に含浸される液体電解質は集電体として機能可能な基板と直接接触するということにまず留意する必要がある。しかしながら、この電解質が、集電体として機能可能な基板、すなわち金属であるとともに、陰極に対して極めて陽極性を有し陽極に対して極めて陰極性を有する電位で分極した基板と接触するとき、この電解質は集電体の溶解を引き起こし得る。この寄生反応が電池寿命を劣化させ、その自然放電を加速させ得る。これを防ぐため、アルミニウム集電体などの集電体として機能可能な基板を、すべてのリチウムイオン電池の陰極において使用する。アルミニウムは、この極めて陽極性の電位で陽極酸化するという特性を有し、こうしてその表面に形成された酸化物層がこれを溶解から守る。しかしながら、アルミニウムは、融解温度が６００℃近くであり、電極の固化処理によって集電体を融解させる可能性がある場合、本発明における電池の製造に使用できない。

【０１４６】

したがって、電池の寿命を劣化させ、その自然放電を加速させ得る寄生反応を防ぐため、チタンストリップを、有利には、陰極の集電体として使用する。電池を動作させるとき、チタンストリップは、アルミニウムのように、陽極酸化され得、その酸化物層が、液体電解質に接触したチタンの溶解といういかなる寄生反応も防ぎ得る。さらに、チタンはアルミニウムよりもはるかに高い融解点を有するので、本発明における全固体電極を、このタイプのストリップに直接作製することができる。

【０１４７】

また、これらの重い材料、特にチタンストリップの使用により、電池の電極の切り取り縁部を腐食現象から守ることができる。有利には、銅ストリップの使用により、電池の陽極の切り取り縁部を腐食現象から守ることができる。

【０１４８】

また、ステンレス鋼は、特にチタン又はアルミニウムを合金元素として含有するとき、又は保護性酸化物の薄層を有するとき、集電体として使用することができる。

【０１４９】

保護被覆で覆ったさほど貴でない金属のストリップなど、集電体として機能する他の基板を使用することができ、電解質の存在がその接触によって引き起こす、これらのストリップの起こり得る溶解を防ぐことができる。

【０１５０】

これらのさほど貴でない金属ストリップは、銅、ニッケル、又は、ステンレス鋼ストリップ、Ｆｅ－Ｎｉ合金、Ｂｅ－Ｎｉ－Ｃｒ合金、Ｎｉ－Ｃｒ合金、若しくはＮｉ－Ｔｉ合金ストリップなどの金属合金のストリップとすることができる。

【０１５１】

集電体として機能する基板の保護に使用することができる被覆は、様々な特性のものであり得る。これは、

・電極と同じ材料でのゾルゲル法によって得られる薄層、この膜に多孔性が存在しない

ことにより、電解質と金属集電体との接触を防ぐことができる、
・電極と同じ材料での真空堆積によって、特に物理気相堆積（ＰＶＤと略記）によって又は化学気相堆積（ＣＶＤと略記）によって得られる薄層、
・緻密で欠陥のない金属薄層、例えば金、チタン、白金、パラジウム、タングステン、又はモリブデンの金属薄層、これらの金属は、良好な導電特性を有し、その後の電極製造方法の際に熱処理に耐えることができるので、集電体の保護に使用することができ、この層は、特に、電気化学法、ＰＶＤ、ＣＶＤ、蒸着、ＡＬＤによって作製することができる、
・熱処理後、導電性にするため炭素ドープした無機相を得ることができる、ＡＬＤ、ＰＶＤ、ＣＶＤ、又はゾルゲル溶液のインク技術によって堆積した、ダイアモンド、黒鉛炭素などの炭素薄層、
・酸化物が低電位において減少するため、陰極基板のみに堆積される、ＩＴＯ（インジウム－スズ酸化物）層などの導電性又は半導体酸化物の層、
・窒化物が低電位においてリチウムを吸蔵するため、陰極基板のみに堆積される、ＴｉＮ層などの導電性窒化物の層、とすることができる。

【０１５２】

集電体として機能する基板の保護に使用することができる被覆は、後にこの被覆上に堆積する電極の動作を、抵抗性にしすぎることで妨げないように、電子伝導性とする必要がある。

【０１５３】

一般に、電池セルの動作にあまりに大きく影響しないように、電極の動作電位において、集電体として機能することができる基板において測定され、μＡ／ｃｍ^{2}で表される最大溶解電流が、μＡｈ／ｃｍ^{2}で表される電極の表面容量よりも１０００倍低い必要がある。

【０１５４】

電極の厚さを増加させようとするとき、固化によって生じる収縮により、層の割れ又は基板（既定寸法を有する）とセラミック電極との間の境界部におけるせん断ストレスのいずれかをもたらし得ることが観察される。このせん断ストレスが閾値を超えるとき、層はその基板から剥離する。

【０１５５】

この現象を防ぐため、連続する堆積－焼結作業によって電極の厚さを増加させることが好ましい。層の堆積の第１の実施形態におけるこの第１の変形により、良好な結果が得られるが、あまり生産性が高くはない。あるいは、第２の変形では、より大きい厚さの層を、穴があいた基板の両面上に堆積させる。この穴は、前後の２つの層が穴において接触するように、十分な直径のものである必要がある。したがって、固化時に、基板の穴を通して接触する電極材料のナノ粒子及び／又はナノ粒子の凝集体を共に会合させて、付着点を形成する（２面の堆積物間の会合点）。これにより、固化ステップ時に、基板に対する層の付着性がなくならないようにする。

【０１５６】

この現象を防ぐため、すなわち、割れの発生を抑える又はなくしながら、堆積厚さを増加させるため、バインダー、分散剤を添加することが可能である。これらの添加剤及び有機溶媒は、焼結処理時又は焼結処理前に行う熱処理時に、好ましくは酸化雰囲気下における熱処理によって、例えば脱バインダー処理によって除去することができる。

【０１５７】

（３．２．中間基板）

第２の実施形態において、電極の層を、電気集電体として機能可能な基板上に堆積させるのでなく、一時的な中間基板上に堆積させる。特に、ナノ粒子及び／又はナノ粒子の凝集体がより濃縮された（すなわち、さほど流動性を有しない、好ましくはペースト状の）懸濁液から、十分に厚い層（「グリーンシート」と呼ぶ）を堆積させることが可能である。この厚い層を、例えば被覆法によって、好ましくはドクターブレード被覆法（「テープ

キャスティング」という用語で知られる技術）又はスロットダイ被覆法によって堆積させる。上述の中間基板は、ポリマーシート、例えば、ＰＥＴと略記するポリ（エチレンテレフタレート）とすることができる。乾燥時、特に、ステップ（ｂ）において得られた層をその中間基板から分離した後に乾燥するとき、この層は割れることがない。熱処理による固化のため（及び好ましくは既にその前の乾燥のため）、これを、その基板から剥離することができる。したがって、「生」電極と呼ぶ電極を切り取った後、プレートを得て、これのか焼熱処理及び部分的な焼結の後、メソポーラスの自立したセラミックプレートを取得し得る。

【０１５８】

その後、３つの層のスタック、すなわち、金属シート又は黒鉛シートなどの電気集電体として機能可能な電気伝導性シートによって隔てた同じ極性の２つの電極のプレートを作製する。その後、このスタックを、好ましくは同時に行われる加圧及び熱処理を含む熱機械処理によって組み立てる。あるいは、セラミックプレートと金属シートとを接着しやすくするため、電子伝導性の接着を可能にする層で境界部を被覆してもよい。この層は、場合によって、メソポーラス電極と金属シートとをセラミック溶着させ得る電子伝導性材料の粒子を添加した、ゾルゲル層（好ましくは、熱処理後に電極の化学組成を得ることができるタイプのもの）とすることができる。また、この層は、非焼結電極ナノ粒子の薄層、又は（例えば黒鉛粒子を添加した）導電性接着剤の薄層、又は低融解点を有する金属の金属層からなるものとすることができる。

【０１５９】

上述の電気伝導性シートは、金属であるとき、好ましくは圧延シートである、すなわち圧延により得られる。圧延の後、任意で最終の焼きなましを行うことができ、これは、冶金の用語に応じて（全体又は部分的な）軟化又は再結晶焼きなましとすることができる。また、電気化学的に堆積させたシート、例えば電着した銅シート又は電着したニッケルシートを使用することも可能である。

【０１６０】

いずれにしても、有機バインダーなしで、メソポーラスであり、電子集電体として機能する金属基板の両側に配置されるセラミック電極が得られる。

【０１６１】

（４．活物質Ｐの層の堆積）

一般に、既に上述したように、本発明における電極を、ナノ粒子の懸濁液から、既知の被覆技術を使用して製造することができる。使用可能なこれらの技術は、「ナノ粒子の懸濁液の調製」という名称である下位の章において上述に示したものと同じプリント及び被覆技術である。

【０１６２】

これらすべての技術において、懸濁液の乾燥抽出物が２０％を超える、好ましくは４０％を超えることが有利である。これにより、乾燥時の割れのリスクを低下させる。

【０１６３】

また、電気泳動法も使用することができる。

【０１６４】

第１の実施形態では、本発明における方法は、有利には、多孔性、好ましくはメソポーラスの電極層を堆積させるための技術としてナノ粒子の懸濁液の電気泳動法を使用する。ナノ粒子の懸濁液から電極層を堆積させる方法は、それ自体既知である（例えば欧州特許第２７７４１９４号明細書を参照）。上述の基板は金属、例えば金属シートとすることができる。本発明における多孔性電極を使用する電池内の集電体として機能する基板は、好ましくは、チタン、銅、ステンレス鋼、又はモリブデンのストリップから選択される。

【０１６５】

例えば、厚さが５μｍのステンレス鋼のシートを使用することができる。上述の金属シートは、特に、金、白金、パラジウム、チタン、若しくは少なくとも１つ以上のこれらの金属を主として含有する合金から選択される、貴金属の層、又はＩＴＯタイプの導電性材

料の層（拡散バリアとしても機能するという利点を有する）で被覆することができる。
【０１６６】
特定の実施形態では、電極材料の層、好ましくは薄層を金属層に堆積させる。この堆積は、極めて薄くする必要がある（典型的には数十ナノメートル、より一般には１０ｎｍ～１００ｎｍの間に含まれる）。これは、ゾルゲル法によって行うことができる。例えば、$LiMn_2O_4$を多孔性$LiMn_2O_4$陰極に使用することができる。
【０１６７】
電気泳動を行うため、カウンター電極を懸濁液中に配置して、導電性基板と上述のカウンター電極との間に電圧を印加する。
【０１６８】
有利な実施形態では、ナノ粒子の集合体又は凝集体の電気泳動法による堆積は、パルスモードの定電流電着法によって行う。すなわち、高周波電流パルスを印加し、これにより、堆積した層の表面における泡の形成及び堆積時の懸濁液中の電界の変動を防ぐ。したがって、電気泳動法によって、好ましくはパルスモードの定電流電着法によってこのように堆積させた層の厚さは、有利には、１０μｍ未満、好ましくは８μｍ未満であり、さらにより好ましくは１μｍ～６μｍの間である。
【０１６９】
他の実施形態では、ナノ粒子の集合体又は凝集体を、使用するナノ粒子の化学特性に関わらず、ディップ被覆法によって堆積させることができる。この堆積法は、使用するナノ粒子が電荷をほとんど有しない又は電荷を有しないとき、好ましい。所望の厚さの層を得るため、ナノ粒子の集合体又は凝集体をディップ被覆によって堆積させるステップ、得られた層をその後に乾燥させるステップを、必要に応じて繰り返す。割れのない層の厚みを増加させるため、コロイド懸濁液又は堆積させるペースト中において、少なくとも１つの有機添加剤、例えばリガンド、安定化剤、増粘剤、バインダー、又は残留有機溶媒を使用することが有利である。
【０１７０】
この連続するディップ被覆／乾燥のステップは時間がかかるものであるが、ディップ被覆堆積法は、簡単、安全で、実施及び工業化しやすく、均質かつ緻密な最終層を得ることができる方法である。
【０１７１】
（５．堆積した層の固化処理）
固化処理を電極層に適用する。
【０１７２】
堆積した層は乾燥させる必要がある。乾燥は割れの形成を引き起こすものであってはならない。この理由のため、制御した湿度及び温度条件下でこれを行うこと、又は、多孔性層を作製するため、単分散一次ナノ粒子の集合体若しくは凝集体に加えて、本発明における少なくとも１つの電極活物質Ｐ、有機添加剤、例えばリガンド、安定化剤、増粘剤、バインダー、若しくは残留有機溶媒を含むコロイド懸濁液及び／若しくはペーストを使用することが好ましい。
【０１７３】
乾燥した層を、加圧及び／又は加熱ステップ（熱処理）によって固化することができる。本発明の極めて有利な実施形態では、この処理により、集合体又は凝集体中、及び隣接する集合体又は凝集体同士の間で、一次ナノ粒子が部分的に合体する。この現象は「ネッキング」又は「ネック形成」と呼ばれる。これは、分離しているが（くびれた）ネック部によって接続する、接触した２つの粒子の部分的な合体によって特徴づけられる。リチウムイオン及び電子は、これらのネック内で移動可能であり、粒界に行き当たることなく粒子から粒子へと拡散することができる。ナノ粒子は、一方の粒子から他方の粒子への電子の伝導を確実にするように、共に会合している。したがって、イオン移動度及び電子伝導性が大きい、相互接続した粒子の３次元ネットワークが形成され、このネットワークは、熱処理後に粒子の概念が消失する孔、好ましくはメソ孔を含む。

【０１７４】
「ネッキング」を得るために必要な温度は材料によって決まる。ネッキングをもたらすこの現象の拡散特性を考慮して、処理の持続時間を温度によって決める。この方法は、焼結と呼ぶことができる。その持続時間及び温度に応じて、多かれ少なかれ明白な合体（ネッキング）が得られ、気孔率に影響する。したがって、十分に均質なチャネルのサイズを維持しながら、３０％（又はさらに２５％）の気孔率に低下させることが可能である。
【０１７５】
また、熱処理は、使用するナノ粒子の懸濁液中に場合によって含有される有機添加剤、例えばリガンド、安定化剤、バインダー、又は残留有機溶媒を除去するため、使用することができる。他の変形において、使用するナノ粒子の懸濁液中に場合によって含有されるこれらの有機添加剤を取り除くため、酸化雰囲気下における、さらなる熱処理を行うことができる。このさらなる熱処理は、有利には、多孔性層、好ましくはメソポーラス層を得ることができるステップ（ｃ）の固化処理の前に行う。
【０１７６】
（６．電子伝導性材料の被覆の堆積）
本発明の重要な特徴において、電子伝導性材料の被覆を、上述の多孔性層の孔及び該孔内に堆積させて、本発明における組立体の多孔性電極を得る。
【０１７７】
実際に、上述で説明したように、電極材料（活物質）の凝集ナノ粒子を堆積させるステップに必然的に関与する本発明における方法は、ナノ粒子を、互いに自然に「会合」させて、焼きなましなどの固化後に、有機バインダーなしで、多孔性かつ剛性の３次元構造を生じさせる。この多孔性層、好ましくはメソポーラス層は、該層の開放多孔構造の深くまで入る、気体又は液体による表面処理の適用に十分に適合する。
【０１７８】
極めて有利には、この堆積、すなわち、それを適用する基板の原子トポグラフィーを忠実に再現し、層の開放多孔ネットワークの深くまで入る堆積は、封止被覆を可能にする技術（「コンフォーマル堆積」とも呼ぶ）によって行う。上述の電子伝導性材料は炭素とすることができる。
【０１７９】
ＡＬＤ（原子層堆積）又はＣＳＤ（化学溶液堆積）の技術が、それ自体既知であり、適切であり得る。これらは、製造後、セパレータ粒子の堆積前、及びセルの組み立て前に、多孔性層に適用することができる。ＡＬＤによる堆積技術は、周期的な方法によって層ごとに行い、基板のトポグラフィーを忠実に再現する封止被覆を作製することができる。該被覆は電極の表面全体に沿う。この封止被覆は、典型的には、１ｎｍ～５ｎｍの間に含まれる厚さを有する。
【０１８０】
ＡＬＤによる堆積は、典型的には１００℃～３００℃の間に含まれる温度で行う。層が有機材料を含まないことが重要である。これは、いずれの有機バインダーも含んではならず、懸濁液の安定化に使用するいずれの安定化リガンドの残留物も、懸濁液の精製によって、及び／又は乾燥後の層の熱処理時に取り除かれている必要がある。実際に、ＡＬＤによる堆積の温度では、有機バインダーを形成する有機材料（例えば、インクのテープキャスティングによって作製される電極に含有されるポリマー）が分解するリスクがあり、ＡＬＤ反応器を汚染し得る。さらに、電極の活物質粒子と接触する残留ポリマーの存在により、ＡＬＤ被覆がすべての粒子表面を封止できなくなり得、このことはその有効性を損なう。
【０１８１】
また、ＣＳＤによる堆積技術により、基板のトポグラフィーを忠実に再現する、電子伝導性材料の前駆体による封止被覆を作製することができる。これは電極の表面全体に沿う。この封止被覆は、典型的には５ｎｍ未満、好ましくは１ｎｍ～５ｎｍの間に含まれる厚さを有する。これは、その後、電子伝導性材料に変換する必要がある。炭素前駆体の場合

、これは、好ましくは不活性ガス（窒素など）中での、熱分解によって行い得る。

【０１８２】

電子伝導性材料のナノ層を堆積するというこの変形では、導電層が層の開放多孔を遮断しないように、電極材料の一次粒子の直径D_{50}が少なくとも１０ｎｍであることが好ましい。

【０１８３】

（７．多孔性電極上のセパレータ（無機材料Ｅの層）の作製）

無機材料Ｅのナノ粒子の懸濁液から、少なくとも１つの無機材料Ｅの層を、好ましくは乾燥後、上述の４項に記載するような既知の被覆技術を使用して、電子伝導性材料の被覆を含む、多孔性、好ましくはメソポーラスの電極に堆積させる。ナノ粒子の懸濁液から多孔性無機層を堆積させる方法は、それ自体既知である（例えば特許文献２参照）。

【０１８４】

一実施形態では、本明細書におけるセパレータとして機能可能な多孔性層の製造に使用する材料は、電子絶縁体であり、熱プレスのステップ時に電極に接触しても安定な、低融解点を有する無機材料から選択される。材料がより溶融しにくいと、電極／電解質セパレータ境界部において高温で加熱する必要がそれだけ生じるので、特に、寄生反応を発生させ、境界部からより深いところの同じ材料に見られるものとは異なる電気化学特性の空乏層を生じさせる相互拡散によって、電極材料との境界部を変化させるリスクがある。リチウムを含む材料は、このリチウム空乏現象を防ぐ又はさらに排除するので、好ましい。

【０１８５】

本明細書における多孔性無機層の製造に使用する材料は、電極／電解質セパレータ境界部においてリチウム空乏領域の形成を防ぐため、イオン伝導性材料、例えば、リチウムを含む固体電解質とすることができる。有利には、無機材料Ｅは、好ましくは、リチオ化したリン酸塩類からなる群より選択される材料、好ましくは、ＮａＳＩＣＯＮタイプのリチオ化したリン酸塩類、Li_3PO_4、$LiPO_3$、$Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$（「ＬＡＳＰ」と呼ぶ）、$Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.25$）、$Li_{1+2x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.25$）、例えば$Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$若しくは$Li_{1.4}Zr_{1.8}Ca_{0.2}(PO_4)_3$、$LiZr_2(PO_4)_3$、$Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$（式中、$1.8 < x < 2.3$）、$Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.25$）、$Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ若しくはＹ、かつ$0 \leqq x \leqq 1$）、$Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$（Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれら３つの元素の混合物、かつ$0 \leqq x \leqq 0.8$）、$Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.8$、$0 \leqq y \leqq 1$、かつＭ＝Ａｌ及び／若しくはＹ）、$Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつ$0 \leqq x \leqq 0.8$）、$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 1$、「ＬＡＴＰ」と呼ぶ）、若しくは$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 1$、「ＬＡＧＰ」と呼ぶ）、若しくは、$Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.8$、かつ$0 \leqq y \leqq 1.0$、かつ$0 \leqq z \leqq 0.6$、かつＭ＝Ａｌ、Ｇａ、若しくはＹ、若しくはこれらの元素の２つ若しくは３つの混合物）、$Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、$0 \leqq x \leqq 0.8$、かつ$0 \leqq y \leqq 1$）、若しくは$Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれらの３つの元素の混合物、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、$0 \leqq x \leqq 0.8$、かつ$0 \leqq y \leqq 1$）、若しくは$Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.8$、$0 \leqq y \leqq 1$、$0 \leqq z \leqq 0.6$、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ）、若しくは$Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 0.25$）、若しくは$Li_{1+x}M^3{}_xM_{2-x}P_3O_{12}$（式中、$0 \leqq x \leqq 1$、かつ$M^3$＝Ｃｒ、Ｖ、Ｃａ、Ｂ、Ｍｇ、Ｂｉ、及び／若しくはＭｏ、Ｍ＝Ｓｃ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｅ、若しくはＳｉ、若しくはこれらの元素の混合物）から選択される材料、

から選択される電子絶縁材料を含む。Li_3PO_4が特に好ましい。

【０１８６】

この無機層は、多孔性、好ましくはメソポーラスセラミック膜であり、これは電解質分離の機能を果たす。本発明における組立体のセパレータの製造に使用するセラミックナノ粒子は、電極と接触する際に電気化学的に安定であり、電子絶縁し、好ましくはリチウムイオンを伝導する必要がある。この無機層（メソポーラスセラミック膜）の堆積により、電解質膜の厚さを小さくすることができる。この層は、優れた機械的特性を有する。この厚さが小さくなることにより、電池の体積エネルギー密度を増加させる。

【０１８７】

この多孔性無機層の、有機成分を含まない、完全なセラミック及び／又はガラスセラミックの特性により、優れた機械的強度、液体電解質による、さらに室温のイオン性液体による十分なウェッティング性を確保することができ、また、極めて広い温度範囲において電池セルの動作を確実にすることができる（セパレータの融解及び／又は破損のリスクがない）。

【０１８８】

多孔性電極上におけるそうした多孔性無機層、すなわちそうしたセパレータの作製は、未だ行うことが極めて困難である。実際に、本明細書における多孔性電極の機能は、炭素などの電子伝導性材料の被覆で表面を覆うということから、部分的に得られる。しかしながら、電解質分離機能を確保するように機能する無機ナノ粒子Ｅの凝集体の堆積物は、堆積の後、有機物質を多く含有する。この有機物質は、ナノ粒子の表面に吸着した溶媒中とともに、無機ナノ粒子Ｅの懸濁液の配合処方に使用する有機安定化剤中にある。したがって、この有機残留物は、本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体に含浸させる前に、セパレータから取り除く必要がある。この目的で、か焼処理を行うことを必要とする。このか焼処理は、この有機物をCO_2に変換して除去するように、空気中における焼きなましによって行う。しかしながら、このセラミックセパレータに対応する多孔性電極の機能を確保するため、多孔性電極の表面に存在する炭素被覆などの電子伝導性材料の被覆を、有機物のか焼処理によって取り除かないことが重要である。この目的で、出願人は、セルの電気絶縁を損ない、特に自然放電を生じさせ得る、セパレータにおけるいずれの炭素の堆積もなく、多孔性電極における炭素被覆などの電子伝導性材料の被覆を維持しながら、有機物を取り除くことができる処理条件を特定した。

【０１８９】

この熱処理は、多孔性電極の表面に存在する炭素被覆などの電子伝導性材料の被覆を維持しながら、電解質セパレータ堆積物に含有される有機物をCO_2の形態で取り除くことができるように、中程度の温度において空気中で行う。この目的で、５００℃未満、好ましくは約２５０℃～約４５０℃の間に含まれる温度、好適には約４００℃における熱処理を行う。

【０１９０】

熱処理後、本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体を得る。

【０１９１】

（８．電池の機能的部材を得るための電解質による組立体の含浸）

本発明の第１の実施形態において、組立体に、イオン伝導体であって、輸送されるイオン種がリチウムイオンである、リチウム塩を含有するポリマーを含浸させる。

【０１９２】

本発明の第２の実施形態において、組立体に、例えば、１つ以上のリチウム塩を溶解させたイオン性液体又は非プロトン性溶媒であり得る液体電解質を含浸させる。また、ポリ（イオン性液体）（ＰＩＬと略記）を使用することも可能である。

【０１９３】

より具体的には、本発明における組立体（その含浸の前）は、有機化合物を含有せず、この有機化合物が存在しないことにより、メソポーラス構造と併せて、リチウムイオンを伝導する電解質によるウェッティングを促進する。また、この電解質は、少なくとも１つ

の非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、非プロトン性溶媒及びイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及びリチウム塩の混合物、少なくとも１つのリチウム塩を含有するイオン伝導性ポリマーの他、又は少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマーからなる群より、分け隔てなく選択することができる。上述のポリマーは、有利には、ポリ（エチレンオキシド）（一般にＰＥＯと略記）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリジメチルシロキサン（一般にＰＤＭＳと略記）、ポリアクリロニトリル（一般にＰＡＮと略記）、ポリ（メチルメタクリレート）（一般にＰＭＭＡと略記）、ポリ（ビニルクロライド）（一般にＰＶＣと略記）、ポリ（ビニリデンフルオライド）（一般にＰＶＤＦと略記）、ＰＶＤＦ－ヘキサフルオロプロピレンからなる群より選択される。

【０１９４】

上述のポリマーは、リチウム塩を含有していてもしていなくても、典型的に室温で固体であり、融解させることができ、また、この溶融相を組立体のメソ孔に含浸させることができる。冷却すると、電極及び固体電解質を含む組立体が得られる。

【０１９５】

電極及び固体電解質を含むこの組立体は、基本電池セルを作製するためにいくつかの方法で使用することができる。

【０１９６】

（９．基本電池セルを作製するための多孔性電極及び固体電解質を含む組立体の使用）

上述のように、本発明における組立体に、イオン伝導性ポリマー、及び任意でリチウム塩を含む溶融相を含浸させることができる。冷却すると、電極用多孔性電極及び固体電解質を含む組立体が得られる。電極及び固体電解質を含むこの組立体は、基本電池セル、及び最終的に電池を作製するためにいくつかの方法で使用することができる。

【０１９７】

電極及び固体電解質を含むこの組立体は、

－電極及び固体電解質を含む他の組立体、又は

－緻密な電極、又は

－それまでにポリマーを含浸させた多孔性電極、又は

－それまでに電解質の層で覆った緻密な電極、又は

－それまでに多孔性電解質で覆った多孔性電極であって、その組立体にポリマーを含浸させたもの、に取り付けることができる。

【０１９８】

その後、電池の基本セルを組み立てるため、得られたスタックを熱圧縮する。熱圧縮時に、含浸させたイオン伝導性ポリマーは軟化し、電極及び固体電解質を含む組立体と、これを取り付けた副システムとの間で溶着を行うことができる。

【０１９９】

溶着を確実にするため、熱圧縮時に、電極及び固体電解質を含む組立体と、これを取り付けた副システムとの間において、電極及び固体電解質を含む組立体上に、及び／又はこれを取り付け得る副システム上に、本発明における組立体に含浸させるために使用するものと同じイオン伝導性ポリマーの薄層を堆積させることが可能である。これにより、最終の電池の動作温度範囲を増加させることができる。

【０２００】

また、同じ目的で、電極及び固体電解質を含む組立体上に、及び／又はこれを取り付け得る副システム上に、コアシェル粒子の薄層を堆積させることも可能であり、そのコアは、本発明における組立体のセパレータの作製に使用するものと同じ無機材料Ｅから作製し、シェルは、本発明における組立体の含浸時に使用する同じイオン伝導性ポリマーから作製する。これにより、セパレータの機械的特性、及び取り付ける副システムへの付着性を高めることできる。

【０２０１】

本発明における多孔性正極及びセパレータからなり、イオン伝導性ポリマーを含浸させた組立体は、金属リチウム負極を使用する、極めて高いエネルギー密度の電池セルの作製に、特に良好に適合する。実際に、金属リチウムから作製される負極を使用するため、セルが全固体であり、液体電解質及び／又はポリマー若しくは他の相に閉じ込められた液体電解質のポケットを含まないことが重要である。この液相は、金属リチウムの沈殿にとって特権的な領域である。

【０２０２】

また、他の実施形態では、本発明における多孔性電極及びセパレータからなり、リチウム塩を含む又は含まないイオン伝導性ポリマーを含浸させた組立体に、

－反対の符号の多孔性電極、又は

－多孔性セパレータで覆った反対の符号の多孔性電極、又は

－本発明における多孔性電極及びセパレータからなる組立体、

を取り付けて、その後組み立てることも可能である。

【０２０３】

得られたスタックの組み立ては、熱プレスによって行う必要がある。異なる副組立体同士の間で接続を行うための有機材料が存在しない場合、プレス温度は比較的高く、好ましくは４００℃より高いほうがよい。また、この処理は、本発明における組立体の多孔性電極上に存在する電子伝導性材料の被覆を変化させないように、不活性雰囲気下又は真空下で行うほうがよい。得られた組立体に、その後、固体又は液体の電解質を含浸させることができる。液相なしでリチウム塩を含むイオン伝導性ポリマーなどの固体電解質を含浸させることによって、リチウムデンドライトを形成せずに、低吸蔵電位を有する負極により動作する電池を製造することができる。

【実施例】

【０２０４】

（実施例１：$LiMn_2O_4$に基づく多孔性正極の作製）

$LiMn_2O_4$ナノ粒子の懸濁液を、Ｌｉｄｄｌｅ等、「Ａ ｎｅｗ ｏｎｅ ｐｏｔ ｈｙｄｒｏｔｈｅｒｍａｌ ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ａｎｄ ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｓａｔｉｏｎ ｏｆ $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ ｓｐｉｎｅｌ ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｄ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」、Ｅｎｅｒｇｙ ＆ Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ、第３巻、２０１０、１３３９－１３４６ページの記事に記載されている方法に従って、水熱合成によって調製した。１４．８５ｇのＬｉＯＨ，H_2Oを５００ｍｌの水に溶解した。この溶液に４３．１ｇの$KMnO_4$を添加し、この液相をオートクレーブに注いだ。２８ｍｌのイソブチルアルデヒド、２５ｇ／ｌで４０００ｇ／ｍｏｌのポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、及び水を、かく拌しながら、３．５４ｌの全体積に達するまで添加した。その後、オートクレーブを１８０℃に加熱し、この温度で６時間維持した。緩やかに冷却した後、溶媒中に懸濁した黒色沈殿物を得た。集合した懸濁液が得られるまで、この沈殿物に、水中における遠心分離－再分散の連続するステップを行った。得られた集合体は、サイズが１０～２０ｎｍの集合した一次粒子からなるものであった。得られた集合体は球形状を有し、約１５０ｎｍの平均径を有していた。反応媒体に添加するＰＶＰの量によって、得られる凝集体のサイズ及び形状を調整した。

【０２０５】

その後、約１０～１５重量％で３６００００ｇ／ｍｏｌのポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を、集合体の水性懸濁液に添加した。その後、集合体の水性懸濁液が１０％の乾燥抽出物を有するようになるまで、水を蒸発させた。その後、このように得られたインクを、５μｍの厚さを有するステンレス鋼（３１６Ｌ）ストリップに塗布した。その後、得られた堆積物を、乾燥時の割れの形成を防ぐため、温度及び湿度を制御したオーブン中で乾燥させた。これにより、約１０μｍの厚さの堆積物を生じた。

【０２０６】

その後、ナノ粒子を共に会合させ、基板への付着性を向上させ、$LiMn_2O_4$の再結晶化を完了させるため、得られた堆積物を、空気中において６００℃で１時間固化した。

得られた多孔性膜は、約４５体積％の開放多孔率を有し、孔が１０ｎｍ～２０ｎｍの間に含まれるサイズを有する。

【０２０７】

その後、上述の多孔性膜に、約２０ｇ／ｌのスクロースの水溶液を含浸させ、N_2中において４００℃で焼きなましして、上述の多孔性膜のアクセス可能な表面全体に炭素ナノ被覆を得た。

【０２０８】

（実施例２：実施例１における電極を使用した、多孔性電極及び統合した電解質セパレータの組立体の製造）

陰極を、実施例１に従って作製した。この電極を、以下に示すように、Li_3PO_4ナノ粒子の懸濁液からの多孔性層で覆った。

【０２０９】

〔Li_3PO_4ナノ粒子の懸濁液の作製〕

２つの溶液を調製した。

【０２１０】

１１．４４ｇのCH_3COOLi，$2H_2O$を１１２ｍｌの水に溶解し、その後、５６ｍｌの水を激しくかく拌しながら溶媒に添加し、溶液Ａを得た。

【０２１１】

４．０５８４ｇのH_3PO_4を１０５．６ｍｌの水に希釈し、その後、４５．６ｍｌのエタノールをこの溶液に添加し、以下で溶液Ｂと呼ぶ第２の溶液を得た。

【０２１２】

その後、溶液Ｂを激しくかく拌しながら溶液Ａに添加した。

【０２１３】

混合時に形成された泡が消えた後は完全に透明である、得られた溶液を、Ｕｌｔｒａｔｕｒｒａｘタイプのホモジナイザーを動作させながら、１．２リットルのアセトンに添加して、溶媒をホモジナイズした。液相に懸濁した白色沈殿物を直ちに観察した。

【０２１４】

反応媒体を５分間ホモジナイズしてから、磁気かく拌を１０分間維持した。これを、沈殿させるため１～２時間放置した。上清を取り除いてから、残りの懸濁液を６０００ｒｐｍで１０分間遠心分離した。その後、３００ｍｌの水を添加して、沈殿物を再懸濁した（ソノトロード磁気かく拌の使用）。１２５ｍｌの１００ｇ／ｌトリポリリン酸ナトリウム溶液を、激しくかく拌しながら、こうして得たコロイド懸濁液に添加した。このようにして、懸濁液がより安定になった。その後、懸濁液はソノトロードを使用して超音波処理した。その後、懸濁液を８０００ｒｐｍで１５分間遠心分離した。その後、ペレットを１５０ｍｌの水に再分散させた。その後、得られた懸濁液を、８０００ｒｐｍで１５分間、再び遠心分離し、得られたペレットを３００ｍｌのエタノール中に再分散させ、電気泳動堆積を行うために適切な懸濁液を得た。

【０２１５】

このように、１５ｎｍであるLi_3PO_4の一次粒子からなる約１００ｎｍの凝集体を、ビス（モノアシルグリセロ）リン酸（ＢＭＰと略記）を安定化剤として、エタノール中の懸濁液において得た。

【０２１６】

〔これまでに形成した陰極上における、上述したLi_3PO_4ナノ粒子の懸濁液からの多孔性層の作製〕

その後、２０ｇ／Ｌの凝集ナノ粒子を含有する、これまでに得たLi_3PO_4ナノ粒子の懸濁液中におけるディップ被覆によって、Li_3PO_4の多孔性薄層を、約１０ｍｍ／ｓの堆積速度で堆積させた。これにより、電極上に約３μｍ～４μｍの厚さの層を作製した。その後、上述の層を空気中において１２０℃で乾燥させてから、これまでに乾燥させたこの層において、約３５０℃～４００℃における６０分間のか焼処理を行って、多孔性電極の炭素ナノ被覆を保持しながら、セパレータから微量の有機残留物をすべて取り除い

た。

【手続補正書】
【提出日】令和4年12月28日(2022.12.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、光起電力セル、燃料セルより形成される群から選択される電気化学デバイスを製造する方法であって、
前記方法において、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる組立体を製造する方法を実施し、
前記電極は、基板上に堆積させた多孔性層を含み、前記層は、バインダーを含まず、２０体積％～６０体積％の間、好ましくは２５体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、
前記セパレータは、前記電極上に堆積させた多孔性無機層を含み、前記多孔性無機層はバインダーを含まず、２５体積％～６０体積％の間、好ましくは２５体積％～５０体積％の間に含まれる気孔率、及び５０ｎｍ未満の平均径を有する孔を有し、
前記製造方法は、
（ａ）基板と、少なくとも１つの電極活物質Ｐの単分散一次ナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第１コロイド懸濁液又はペーストであって、前記単分散一次ナノ粒子が、２ｎｍ～１５０ｎｍの間、好ましくは２ｎｍ～１００ｎｍの間、より好ましくは２ｎｍ～６０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、前記集合体又は凝集体は、５０ｎｍ～３００ｎｍの間、好ましくは１００ｎｍ～２００ｎｍの間に含まれる平均径D_{50}を有する、第１コロイド懸濁液又はペーストと、少なくとも１つの無機材料Ｅのナノ粒子の集合体又は凝集体を含む第２コロイド懸濁液であって、前記ナノ粒子が、２ｎｍ～１００ｎｍの間、好ましくは２ｎｍ～６０ｎｍの間に含まれる平均一次径D_{50}を有し、該集合体又は凝集体が、５０ｎｍ～３００ｎｍの間、好ましくは１００ｎｍ～２００ｎｍの間に含まれる平均径D_{50}を有する、第２コロイド懸濁液とを準備するステップと、
（ｂ）ステップ（ａ）において準備した前記コロイド懸濁液又はペーストから、前記基板の少なくとも１つの面上に、好ましくは、電気泳動法、プリント法、特にインクジェットプリント法又はフレキソプリント法、並びに被覆法、特にドクターブレード被覆法、ロール被覆法、カーテン被覆法、ディップ被覆法、及び押出スロットダイ被覆法、からなる群より選択される技術によって、層を堆積させるステップと、
（ｃ）ステップ（ｂ）において得た前記層を、適切な場合、前記層をその中間基板から分離する前又は後に、乾燥させ、その後任意で、乾燥させた前記層を、好ましくは酸化雰囲気下において熱処理し、加圧及び／又は加熱によって固化して、多孔性層、好ましくはメソポーラス無機層を得るステップと、
（ｄ）前記多孔性層の孔及び該孔内に、電子伝導性材料の被覆を堆積させて、前記多孔性電極を形成するステップと、
（ｅ）ステップ（ａ）において準備した前記第２コロイド懸濁液から、ステップ（ｄ）において得た前記多孔性電極上に、電気泳動法、好ましくはインクジェットプリント法及びフレキソプリント法から選択されるプリント法、並びに好ましくはロール被覆法、カーテン被覆法、ドクターブレード被覆法、押出スロットダイ被覆法、ディップ被覆法から選択される被覆法、からなる群より選択される技術によって、多孔性無機層を堆積させるステップと、
（ｆ）ステップ（ｅ）において得た構造における前記多孔性無機層を、好ましくは空気流中で乾燥させ、熱処理を、５００℃より低い温度、好ましくは約４００℃において行って、多孔性電極及び多孔性セパレータからなる前記組立体を得るステップと、によって特

徴づけられ、
前記基板は、電気集電体として機能可能な基板、又は、中間基板とすることができる、電気化学デバイスを製造する方法。
【請求項２】
ステップ（ｃ）の最後に得た前記多孔性層は、１０ｍ^2／ｇ～５００ｍ^2／ｇの間に含まれる比表面積を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
ステップ（ｃ）の最後に得た前記多孔性層は、４μｍ～４００μｍの間に含まれる厚さを有する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記基板が中間基板であるとき、前記層を、ステップ（ｃ）において、その乾燥の前又は後に前記中間基板から分離して、多孔性プレートを形成する、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
ステップ（ａ）において準備した前記コロイド懸濁液又はペーストが、有機添加剤、例えば、リガンド、安定化剤、バインダー、又は残留有機溶媒を含むとき、請求項１～３のいずれか１項に記載のステップ（ｃ）において乾燥させた前記層を、又は請求項４に記載のステップ（ｃ）において形成した多孔性プレートを、好ましくは酸化雰囲気下において熱処理する方法。
【請求項６】
ステップ（ｆ）の最後に得た前記多孔性無機層は、３μｍ～２０μｍの間、好ましくは５μｍ～１０μｍの間に含まれる厚さを有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記電子伝導性材料は炭素である、請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
電子伝導性材料の前記被覆の前記堆積は、原子層堆積技術によって、又は前記電子伝導性材料の前駆体を含む液相に浸漬させて、その後前記前駆体を電子伝導性材料に変換することによって行う、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記前駆体は、炭素高含有化合物、例えば炭水化物、好ましくは多糖であり、電子伝導性材料への前記変換は、好ましくは不活性雰囲気下における熱分解によって行う、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記物質Ｐは、
ｏ酸化物の$LiMn_2O_4$、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$（式中、０＜ｘ＜０．１５）、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$（式中、ＸはＡｌ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｄ、他の希土類、例えばＳｃ、Ｙ、Ｌｕ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂから選択され、０＜ｘ＜０．１）、$LiMn_{2-x}M_xO_4$（式中、Ｍ＝Ｅｒ、Ｄｙ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｙｂ、Ａｌ、Ｙ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｓ、Ｍｇ、又はこれらの元素の混合物で、０＜ｘ＜０．４）、$LiFeO_2$、$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiAl_xMn_{2-x}O_4$（式中、０≦ｘ＜０．１５）、$LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１０）、
ｏ$Li_xM_yO_2$（式中、０．６≦ｙ≦０．８５かつ０≦ｘ＋ｙ≦２、かつＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｓｎ、及びＳｂ、又はこれらの元素の混合物から選択される）、$Li_{1.20}Nb_{0.20}Mn_{0.60}O_2$、
ｏ$Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$（式中、Ｍｅは、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆ

ｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｒｆ、Ｄｂ、Ｓｇ、Ｂｈ、Ｈｓ、及びＭｔから選択される少なくとも１つの遷移金属であり、かつ０．６＜ｘ＜１、０＜ｙ＜０．５、０．２５≦ｚ＜１、但し、Ａ≠ＭｅかつＡ≠Ｎｂかつ０≦ｐ≦０．２）、

ｏ$Li_xNb_{y-a}N_aM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$（式中、１．２＜ｘ≦１．７５、０≦ｙ＜０．５５、０．１＜ｚ＜１、０≦ａ＜０．５、０≦ｂ＜１、０≦ｃ＜０．８、かつ、Ｍ、Ｎ、及びＰはそれぞれ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｙ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、及びＳｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つである）、

ｏ$Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.50}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.40}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.40}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$、$Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$、$Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$、

ｏ$Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$（式中、０．００≦ｘ≦１．５２、１．０７≦ｙ＜２．４）、$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$、

ｏ$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５）、$LiNi_xCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$（式中、０≦ｘ，ｙ≦０．５かつ０≦ｚ）、リン酸塩の$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiCoPO_4$、$LiNiPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、Li_2MPO_4F（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、又はこれらの様々な元素の混合物）、$LiMPO_4F$（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｔ、又はこれらの様々な元素の混合物）、式$LiMM'PO_4$のリン酸塩（式中、Ｍ及びＭ’（Ｍ≠Ｍ’）はＦｅ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖから選択され、例えば、$LiFe_xCo_{1-x}PO_4$であって、０＜ｘ＜１のもの）、

ｏ$Fe_{0.9}Co_{0.1}O$Ｆタイプのオキシフッ化物、$LiMSO_4F$（式中、Ｍ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｍｇ）、

ｏ以下のカルコゲン化物、V_2O_5、V_3O_8、TiS_2、チタンオキシスルフィド（TiO_ySz、式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１）、タングステンオキシスルフィド（WO_ySz、式中、０．６＜ｙ＜３かつ０．１＜ｚ＜２）、ＣｕＳ、CuS_2のすべてのリチオ化形態、好ましくは$Li_xV_2O_5$（式中、０＜ｘ≦２）、$Li_xV_3O_8$（式中、０＜ｘ≦１．７）、Li_xTiS_2（式中、０＜ｘ≦１）、チタン及びリチウムオキシスルフィドのLi_xTiO_ySz（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li_xWO_ySz（式中、ｚ＝２－ｙかつ０．３≦ｙ≦１かつ０＜ｘ≦１）、Li_xCuS（式中、０＜ｘ≦１）、Li_xCuS_2（式中、０＜ｘ≦１）、からなる群より選択する、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

前記物質Ｐは、

ｏ$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$（式中、Ｍ＝Ｖ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、かつ０≦ｘ≦０．２５）、

ｏ酸化ニオブ、及びチタン、ゲルマニウム、セリウム、又はタングステンとの混合酸化ニオブ、好ましくは、

ｏ$Nb_2O_{5\pm\delta}$、$Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$、$Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$（式中、０≦ｘ＜１かつ０≦δ≦２）、$LiNbO_3$、

ｏ$TiNb_2O_{7\pm\delta}$、$Li_wTiNb_2O_7$（式中、ｗ≧０）、$Ti_{1-x}M^1{}_xNb_{2-y}M^2{}_yO_{7\pm\delta}$又は$Li_wTi_{1-x}M^1{}_xNb_{2-y}M^2{}_yO_{7\pm\delta}$（式中、$M^1$及び$M^2$はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、M^1及びM^2は、同一であり得る、又は互いに異なり得、０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつ０≦δ≦０．３）、

ｏ$La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$（式中、０＜ｘ＜０．５）、

ｏ$M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$、

o式中、Mは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Mは、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．２０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、$Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$、$Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$、

o$M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$、

o式中、Mは、酸化の程度が＋ＩＩＩの元素である、より具体的には、Mは、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｂからなる群より選択される元素の少なくとも１つであり、０＜ｘ≦０．４０かつ－０．３≦δ≦０．３のもの、

o$Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$又は$Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$、

o式中、M^1及びM^2はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、

oM^1及びM^2は、同一であり得る、又は互いに異なり得、

oM^3は、少なくとも１つのハロゲンであり、

o０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、

o$TiNb_2O_{7-z}M^3_z$又は$Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$、但し、M^3は、好ましくはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、又はそれらの混合物から選択される、少なくとも１つのハロゲンであり、０＜ｚ≦０．３、

o$Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$、$Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$、$Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$、$Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$、

o式中、M^1及びM^2は、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、

o０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、

o$Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$、$Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$、$Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$、$Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$、

o式中、M^1及びM^2はそれぞれ、Ｎｂ、Ｖ、Ｔａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｓ、Ｐ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｋ、Ｃｓ、Ｃｅ、及びＳｎからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、

oM^1及びM^2は、同一であり得る、又は互いに異なり得、

o０≦ｗ≦５かつ０≦ｘ≦１かつ０≦ｙ≦２かつｚ≦０．３のもの、

oTiO_2、

oＬｉＳｉＴＯＮ、からなる群より選択する、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

前記無機材料Ｅは、好ましくは

oAl_2O_3、SiO_2、ZrO_2、並びに／又は、

oリチオ化したリン酸塩類からなる群より選択される材料、好ましくは、ＮａＳＩＣＯＮタイプのリチオ化したリン酸塩類、Li_3PO_4、$LiPO_3$、$Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$（「ＬＡＳＰ」と呼ぶ）、$Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_{1+2x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、例えば$Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$若しくは$Li_{1.4}Zr_{1.8}Ca_{0.2}(PO_4)_3$、$LiZr_2(PO_4)_3$、$Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$（式中、１．８＜ｘ＜２．３）、$Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、$Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦１）、$Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$（Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、

Ｇａ、若しくはこれら３つの元素の混合物、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、かつＭ＝Ａｌ及び／若しくはＹ）、$Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつ０≦ｘ≦０．８）、$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＴＰ」と呼ぶ）、若しくは$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦１、「ＬＡＧＰ」と呼ぶ）、若しくは、$Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１．０、かつ０≦ｚ≦０．６、かつＭ＝Ａｌ、Ｇａ、若しくはＹ、若しくはこれらの元素の２つ若しくは３つの混合物）、$Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$（式中、Ｍ＝Ａｌ、Ｙ、Ｇａ、若しくはこれらの３つの元素の混合物、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ、０≦ｘ≦０．８、かつ０≦ｙ≦１）、若しくは$Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$（式中、０≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦０．６、Ｍ＝Ａｌ及び／若しくはＹ、かつＱ＝Ｓｉ及び／若しくはＳｅ）、若しくは$Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$（式中、０≦ｘ≦０．２５）、若しくは$Li_{1+x}M^3{}_xM_{2-x}P_3O_{12}$（式中、０≦ｘ≦１、かつ$M^3$＝Ｃｒ、Ｖ、Ｃａ、Ｂ、Ｍｇ、Ｂｉ、及び／若しくはＭｏ、Ｍ＝Ｓｃ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｅ、若しくはＳｉ、若しくはこれらの元素の混合物）から選択される材料、
から選択される電子絶縁材料を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１３】

多孔性電極及び多孔性セパレータからなる前記組立体に、電解質、好ましくは、

ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのイオン性液体又はポリ（イオン性液体）及び少なくとも１つのリチウム塩の混合物、

ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、

ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質を添加することでイオン伝導性としたポリマー、

からなる群より選択するリチウムイオン担持相を含浸させ、

前記ポリマーは、好ましくは、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルクロライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ＰＶＤＦ－ヘキサフルオロプロピレンからなる群より選択する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

請求項８に記載の多孔性電極及びセパレータからなる組立体を製造する前記方法を、前記電極が正極である組立体を製造するために実施する、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

請求項９に記載の前記方法を、前記電極が負極である組立体を製造するために実施する、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

多孔性電極及びセパレータからなる前記組立体に、電解質、好ましくは、

ｏ少なくとも１つの非プロトン性溶媒及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ少なくとも１つのイオン性液体又はポリイオン性液体及び少なくとも１つのリチウム塩から構成される電解質、

ｏ非プロトン性溶媒及びイオン性液体又はポリイオン性液体及びリチウム塩の混合物、
ｏ少なくとも１つのリチウム塩を添加することでイオン伝導性としたポリマー、並びに、
ｏポリマー相又はメソポーラス構造のいずれかに液体電解質又はポリイオン性液体を添加することでイオン伝導性としたポリマー、
からなる群より選択するリチウムイオン担持相を含浸させ、
前記ポリマーは、好ましくは、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルクロライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ＰＶＤＦ－ヘキサフルオロプロピレンからなる群より選択する、請求項１４又は１５に記載の方法。

【請求項１７】
請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法によって得ることができる、リチウムイオン電池。

【請求項１８】
請求項１～１６のいずれか１項に記載の製造方法によって得ることができる、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、燃料セル、及び光起電力セルより形成される群から選択する電気化学デバイス。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2021/053500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01L 31/0224***(2006.01)i; ***H01L 31/18***(2006.01)i; ***H01M 4/86***(2006.01)i; ***H01M 10/24***(2006.01)i; ***H01M 10/39***(2006.01)i; ***H01M 12/06***(2006.01)i; *H01M 4/131*(2010.01)n; *H01M 4/58*(2010.01)n; *H01M 4/1315*(2010.01)n; *H01M 4/136*(2010.01)n; *H01M 4/1391*(2010.01)n; *H01M 4/13915*(2010.01)n; *H01M 4/1397*(2010.01)n; *H01M 4/485*(2010.01)n

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; H01L

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	LI J ET AL. "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition" *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL*, Vol. 97, No. 1-2, 09 June 2010 (2010-06-09), pages 220-226, [retrieved on 2010-04-14] ISSN: 0926-3373, XP027057416	17,18
A	abstract paragraph [1. Introduction]	1-16
A	WO 2019215407 A1 (I TEN [FR]) 14 November 2019 (2019-11-14) cited in the application claims 1-21	1-18
A	FR 3080862 A1 (I TEN [FR]) 08 November 2019 (2019-11-08) page 4, line 28 - page 5, line 16 page 8, line 27 - page 9, line 18 page 19, line 15 - page 21, line 9	1-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 June 2021	**07 July 2021**
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 **Haering, Christian** Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2021/053500

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2982084 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 03 May 2013 (2013-05-03) claims 1, 2 page 22, line 1 - page 23, line 22	1-18
A	FR 3080945 A1 (I TEN [FR]) 08 November 2019 (2019-11-08) claims 1-20	1-18
A	FR 3014425 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR] ET AL.) 12 June 2015 (2015-06-12) claims 1-14	1-18

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2021/053500

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019215407 A1	14 November 2019	CA 3098636 A1	14 November 2019
		CN 112088450 A	15 December 2020
		EP 3766115 A1	20 January 2021
		FR 3080957 A1	08 November 2019
		SG 11202010865R A	27 November 2020
		US 2021074991 A1	11 March 2021
		WO 2019215407 A1	14 November 2019
FR 3080862 A1	08 November 2019	CA 3098634 A1	14 November 2019
		CN 112055903 A	08 December 2020
		EP 3766116 A1	20 January 2021
		FR 3080862 A1	08 November 2019
		SG 11202010856S A	27 November 2020
		WO 2019215406 A1	14 November 2019
FR 2982084 A1	03 May 2013	CN 104011905 A	27 August 2014
		EP 2774194 A1	10 September 2014
		ES 2634681 T3	28 September 2017
		FR 2982084 A1	03 May 2013
		JP 6865671 B2	28 April 2021
		JP 2014534590 A	18 December 2014
		JP 2018073840 A	10 May 2018
		KR 20140096335 A	05 August 2014
		KR 20190022901 A	06 March 2019
		KR 20200001620 A	06 January 2020
		SI 2774194 T1	31 August 2017
		US 2015104713 A1	16 April 2015
		US 2018108904 A1	19 April 2018
		WO 2013064773 A1	10 May 2013
FR 3080945 A1	08 November 2019	CA 3098639 A1	14 November 2019
		CN 112074921 A	11 December 2020
		EP 3766089 A1	20 January 2021
		FR 3080945 A1	08 November 2019
		SG 11202010872T A	27 November 2020
		WO 2019215411 A1	14 November 2019
FR 3014425 A1	12 June 2015	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2021/053500

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. H01M4/04 H01M4/62 H01M10/052 H01L31/0224 H01L31/18
H01M4/86 H01M10/24 H01M10/39 H01M12/06
ADD. H01M4/131 H01M4/58 H01M4/1315 H01M4/136 H01M4/1391

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M H01L

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)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LI J ET AL: "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 97, no. 1-2, 9 juin 2010 (2010-06-09) , pages 220-226, XP027057416, ISSN: 0926-3373 [extrait le 2010-04-14]	17,18
A	abrégé alinéa [1.Introduction]	1-16
A	WO 2019/215407 A1 (I TEN [FR]) 14 novembre 2019 (2019-11-14) cité dans la demande revendications 1-21	1-18

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"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)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"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
"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
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 juin 2021	07/07/2021

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	Haering, Christian

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2021/053500

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 080 862 A1 (I TEN [FR]) 8 novembre 2019 (2019-11-08) page 4, ligne 28 - page 5, ligne 16 page 8, ligne 27 - page 9, ligne 18 page 19, ligne 15 - page 21, ligne 9	1-18
A	FR 2 982 084 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 3 mai 2013 (2013-05-03) revendications 1,2 page 22, ligne 1 - page 23, ligne 22	1-18
A	FR 3 080 945 A1 (I TEN [FR]) 8 novembre 2019 (2019-11-08) revendications 1-20	1-18
A	FR 3 014 425 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR] ET AL.) 12 juin 2015 (2015-06-12) revendications 1-14	1-18

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2021/053500

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019215407 A1	14-11-2019	CA 3098636 A1	14-11-2019
		CN 112088450 A	15-12-2020
		EP 3766115 A1	20-01-2021
		FR 3080957 A1	08-11-2019
		SG 11202010865R A	27-11-2020
		US 2021074991 A1	11-03-2021
		WO 2019215407 A1	14-11-2019
FR 3080862 A1	08-11-2019	CA 3098634 A1	14-11-2019
		CN 112055903 A	08-12-2020
		EP 3766116 A1	20-01-2021
		FR 3080862 A1	08-11-2019
		SG 11202010856S A	27-11-2020
		WO 2019215406 A1	14-11-2019
FR 2982084 A1	03-05-2013	CN 104011905 A	27-08-2014
		EP 2774194 A1	10-09-2014
		ES 2634681 T3	28-09-2017
		FR 2982084 A1	03-05-2013
		JP 6865671 B2	28-04-2021
		JP 2014534590 A	18-12-2014
		JP 2018073840 A	10-05-2018
		KR 20140096335 A	05-08-2014
		KR 20190022901 A	06-03-2019
		KR 20200001620 A	06-01-2020
		SI 2774194 T1	31-08-2017
		US 2015104713 A1	16-04-2015
		US 2018108904 A1	19-04-2018
		WO 2013064773 A1	10-05-2013
FR 3080945 A1	08-11-2019	CA 3098639 A1	14-11-2019
		CN 112074921 A	11-12-2020
		EP 3766089 A1	20-01-2021
		FR 3080945 A1	08-11-2019
		SG 11202010872T A	27-11-2020
		WO 2019215411 A1	14-11-2019
FR 3014425 A1	12-06-2015	AUCUN	

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01M	*10/054(2010.01)*	H01M	10/054		5H126
H01M	*4/139(2010.01)*	H01M	4/139		
H01M	*4/13 (2010.01)*	H01M	4/13		
H01M	*4/62 (2006.01)*	H01M	4/62	Z	
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505		
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525		
H01M	*4/58 (2010.01)*	H01M	4/58		
H01M	*4/485(2010.01)*	H01M	4/485		
H01M	*4/1391(2010.01)*	H01M	4/1391		
H01M	*4/1397(2010.01)*	H01M	4/1397		
H01M	*4/131(2010.01)*	H01M	4/131		
H01M	*4/136(2010.01)*	H01M	4/136		
H01M	*50/431(2021.01)*	H01M	50/431		
H01M	*50/403(2021.01)*	H01M	50/403	D	
H01M	*50/491(2021.01)*	H01M	50/403	A	
H01M	*50/489(2021.01)*	H01M	50/491		
H01M	*12/08 (2006.01)*	H01M	50/489		
H01M	*4/86 (2006.01)*	H01M	12/08	K	
H01M	*8/1016(2016.01)*	H01M	4/86	M	
		H01M	4/86	B	
		H01M	8/1016		

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,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,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Fターム（参考）

EE11 EE12 EE13 HH01 HH02 HH03 HH04 HH08

5H021 BB01 BB12 CC03 EE21 HH02 HH03 HH06

5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK03 AK05 AL03 AM02 AM06 AM09 AM16 CJ02 CJ08 CJ22 CJ28 DJ04 DJ08 DJ13 EJ04 HJ02 HJ04 HJ05 HJ06 HJ07 HJ09 HJ14 HJ19

5H032 AA02 AS02 BB02 BB05 BB10 CC06 EE01 EE18 HH01 HH04 HH06 HH08

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB03 DA10 DA19 EA08 FA09 FA18 GA02 GA10 GA22 GA27 HA02 HA04 HA05 HA06 HA07 HA09 HA14 HA19

5H126 AA03 GG11 GG18 GG19 JJ04