

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号  
特表2025-520279  
(P2025-520279A)

(43)公表日 令和7年7月3日(2025.7.3)

|                                     |                                     |         |                         |               |           |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|-------------------------|---------------|-----------|
| (51)国際特許分類                          |                                     | F I     |                         | テーマコード ( 参考 ) |           |
| H 0 1 M                             | 10/0585(2010.01)                    | H 0 1 M | 10/0585                 | 5 H 0 1 7     |           |
| H 0 1 M                             | 10/0562(2010.01)                    | H 0 1 M | 10/0562                 | 5 H 0 2 9     |           |
| H 0 1 M                             | 4/38 (2006.01)                      | H 0 1 M | 4/38                    | Z             | 5 H 0 5 0 |
| H 0 1 M                             | 4/134(2010.01)                      | H 0 1 M | 4/134                   |               |           |
| H 0 1 M                             | 4/1395(2010.01)                     | H 0 1 M | 4/1395                  |               |           |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 ( 全22頁 ) 最終頁に続く |                                     |         |                         |               |           |
| (21)出願番号                            | 特願2024-569070(P2024-569070)         | (71)出願人 | 524003563               |               |           |
| (86)(22)出願日                         | 令和5年2月8日(2023.2.8)                  |         | ノルクシ ゲーエムペーハー           |               |           |
| (85)翻訳文提出日                          | 令和7年1月17日(2025.1.17)                |         | ドイツ連邦共和国 0 6 1 2 0 ハレ ( |               |           |
| (86)国際出願番号                          | PCT/EP2023/053069                   |         | ザーレ)、ヴァインベルクヴェック 2 3    |               |           |
| (87)国際公開番号                          | WO2023/247073                       | (74)代理人 | 110000855               |               |           |
| (87)国際公開日                           | 令和5年12月28日(2023.12.28)              |         | 弁理士法人浅村特許事務所            |               |           |
| (31)優先権主張番号                         | 102022115233.2                      | (72)発明者 | ライヒマン、ウドー               |               |           |
| (32)優先日                             | 令和4年6月20日(2022.6.20)                |         | ドイツ連邦共和国 0 1 7 2 3 ヴィルス |               |           |
| (33)優先権主張国・地域又は機関                   | ドイツ(DE)                             |         | ドルッフ、アム シュタットパーク 2      |               |           |
| (81)指定国・地域                          | AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ       | (72)発明者 | クラウゼ - パーダー、アンドレアス      |               |           |
|                                     | ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),    |         | ドイツ連邦共和国 0 1 1 5 9 ドレスデ |               |           |
|                                     | EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(     |         | ン、クララ - フィービッヒ - シュ     |               |           |
|                                     | AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,   |         | トラーセ 5                  |               |           |
|                                     | FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV | (72)発明者 | ヌーベール、マルセル              |               |           |
|                                     | 最終頁に続く                              |         | ドイツ連邦共和国 0 1 7 3 1 クライシ |               |           |
|                                     |                                     |         | 最終頁に続く                  |               |           |

(54)【発明の名称】 S i アノードの固体状電解質化合物を製造するための方法、並びに固体式 L i イオン電池セル及び固体式 L i イオン電池

(57)【要約】

本発明は、固体式電池での使用に適する、平板型ケイ素アノード - 固体状電解質化合物を製造するための方法、及びこのようにして製造された平板型ケイ素アノード - 固体状電解質化合物に関する。本発明の目的は、それを用いて、セル層間の一貫した良好な電氣的接触を確実にする、ケイ素アノード - 固体状電解質化合物が製造され得る方法を提供することであり、前記目的が、固体式電池での使用に適する、平板型ケイ素アノード - 固体式電解質化合物を製造するための方法で達成され、S i アノードの活性層としての多階層構造が、乾式堆積法で多孔質固体状電解質に堆積され、多階層構造が、急速なテンパリングを受け、好ましくは銅から作製される集電器が、多層構造に堆積される。



Fig. 2a

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固体式電池（１５）での使用に適した平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法であって、多階層構造が、乾式堆積法で多孔質固体電解質（１１）にＳｉアノード（９）の活性層として堆積され、前記多階層構造（９）が、加速アニールを施され、好ましくは銅から構成される集電器（２）が、前記多階層構造（９）に堆積されることを特徴とする、方法。

## 【請求項 2】

前記固体電解質（１１）と前記Ｓｉアノード（９）の前記活性層との間の安定化のための中間層（１６）が、前記固体電解質（１１）と前記多階層構造（９）との間に堆積されることを特徴とする、請求項 1 に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

10

## 【請求項 3】

前記多階層構造（９）が、階層ごとに堆積され、前記多階層構造（９）が、金属及び／若しくはケイ素の少なくとも１つの階層から、又は少なくとも１つの金属と混合されたケイ素から成る混合系から形成されることを特徴とする、請求項 1 に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

## 【請求項 4】

前記金属が、マンガン、Mn、コバルト、Co、鉄、Fe、マグネシウム、Mg、チタン、Ti、ニッケル、Ni、アルミニウム、Al、スズ、Sn、金、Au 及び／若しくは銀、Ag のうちの少なくとも１つ、並びに／又はこれらの材料の混合物から形成されることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

20

## 【請求項 5】

前記乾式堆積法が、PVD 処理、例えばスパッタリング又は電子ビーム蒸着であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

## 【請求項 6】

平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法の工程が、具体的には、前記多階層構造が、前記乾式堆積法で好ましくは銅の前記Ｓｉアノード（９）の前記集電器（２）に活性層として堆積され、その後、前記Ｓｉアノード（９）の前記多階層構造に制御された及び調整可能なエネルギー投入で加速アニールを施され、中間層（１６）が、前記固体電解質（１１）と前記Ｓｉアノード（９）の前記活性層との間の安定化のために、前記多階層構造（９）に堆積され、前記固体電解質（１１）が堆積され、前記固体電解質（１１）が、前記固体電解質（１１）の結晶化のために加速アニールを施されるような、逆のシーケンスで行われることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

30

## 【請求項 7】

前記多階層構造（９）の堆積階層及び／又は前記ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）の層へのエネルギー投入が、前記加速アニールによって制御されることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

40

## 【請求項 8】

前記加速アニールが、フラッシュ・ランプ・アニールであり、0.2 から 20 ms までの範囲のフラッシュ光持続時間及び 0.3 から 160 J/cm<sup>2</sup> までの範囲のエネルギー密度を有するフラッシュ・ランプによって、並びに／又は 4 から 200 までの範囲の予熱若しくは冷却によって、実行され得ることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体（１０）を製造するための方法。

50

## 【請求項 9】

前記加速アニールが、レーザ・アニールであり、局所加熱箇所の走査速度の確立による 0.01ms から 100ms までの範囲のアニール時間及び 0.1 から 100 J/cm<sup>2</sup> までの範囲のエネルギー密度を有するレーザによって、並びに / 又は 4 から 200 までの範囲の予熱若しくは冷却を用いて、実行され得ることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体 (10) を製造するための方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 までに記載の方法によって製造される平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体 (10) であって、前記固体電解質 (11) が、好ましくは酸化物材料から、より特にガーネット構造酸化物、NASICON 型リン酸塩ガラス・セラミック又は酸窒化物から成ることを特徴とする、平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体 (10)。

10

## 【請求項 11】

前記固体電解質 (11) が、前記加速アニールによって目標を定めて調整され得る、高いイオン伝導性を伴う結晶化度を有することを特徴とする、請求項 10 に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体 (10)。

## 【請求項 12】

カソード (7)、及び請求項 1 から 9 までに記載の方法を使用して製造される平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体 (10) を備える固体式電池セル (14) であって、ケイ素アノード (9)、固体電解質 (11) 及び前記カソード (7) が、平面状の構築で具現化されることを特徴とする、固体式電池セル (14)。

20

## 【請求項 13】

前記カソード (7) が、LiFePO<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub> 又は LiCoO<sub>2</sub> の活性層から形成され、好ましくはアルミニウムから構成される集電器 (8) が、前記活性層上にカソードとして形成されることを特徴とする、請求項 12 に記載の固体式電池セル (14)。

## 【請求項 14】

前記 Si アノード - 固体電解質接合体 (10) 及び Si アノード - 銅集電器接合体 (20) を備えるアノード側構築、並びにまた、固体電解質 - カソード - アルミニウム集電器接合体及び / 又はカソライト - アルミニウム集電器接合体 (19) を備えるカソード側構築が、互いに別に製造及び構築されることが可能であり、前記 Si アノード - 固体電解質接合体 (10) 並びに前記 Si アノード - 銅集電器接合体 (20)、並びにまた、前記固体電解質 - カソード - アルミニウム集電器接合体及び / 又は前記カソライト - アルミニウム集電器接合体 (19) が、それぞれのバルク接触 (9、11) を介して、最終製作工程において互いに接続可能に構成されることを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載の固体式電池セル (14)。

30

## 【請求項 15】

請求項 12 から 14 までのいずれか一項に記載の 2 つ以上の固体式電池セル (14) から成る固体式電池 (15) であって、前記 2 つ以上の固体式電池セル (14) が、互いに平面的に上に積み重ねられて具体化され、接触が、並列に及び / 又は直列に互いに接続されて具体化される、固体式電池 (15)。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体式電池での使用に適した平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体を製造するための方法に、及びそのようにして製造される平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体に関する。

## 【0002】

本発明はまた、カソード及び本発明の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体を備える固体式電池セルに、及び少なくとも 1 つの固体式電池セルを備える固体式電池に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0003】

序論として、電気化学的エネルギー貯蔵器としての電池に関するある特定の原理が、使用される関連用語を伴って、再掲及び定義される。

## 【0004】

電池は電気化学的エネルギー貯蔵器であり、一次及び二次電池に区別される。

## 【0005】

一次電池は、化学エネルギーが電気エネルギーに不可逆的に変換される、電気化学的電源である。一次電池は、したがって、再充電可能ではない。蓄電池とも呼ばれる二次電池は、他方で、再充電可能な電気化学エネルギー貯蔵器であり、起こる化学反応が可逆であり、複数回の使用を可能にする。充電中に、電気エネルギーは、化学エネルギーに変換され、放電時に、それは、化学エネルギーから電気エネルギーへ変換し戻される。

10

## 【0006】

「電池」は、相互に接続されたセルの総称である。セルは、2つの電極、電解質、セパレータ、及びセル筐体から成る、ガルバニック・ユニットである。図1は、放電中のリチウム・イオン・セルの例示的な構築及び機能を示す。各Liイオン・セルは、充電状態において負に帯電される電極9、及び充電状態において正に帯電される電極7の、2つの異なる電極7、9から成る。エネルギーの放出、換言すると放電は、負に帯電された電極から正に帯電された電極へのイオンの移動を伴うので、正に帯電された電極はカソード7と呼ばれ、負に帯電された電極はアノード9と呼ばれる。電極は、各々が、集電器2、8、及びその上に適用される活性材料から構成される。最初に、電荷の必要とされる交換を可能にするイオン伝導性電解質4、及び電極の電気的分離を確保するセパレータ5が、電極間に配置される。

20

## 【0007】

固体式蓄電池又は電池は、特に固体電解質において従来の蓄電池と異なる。電解液の目的は、アノードとカソードとの間のイオンの伝導である。

## 【0008】

電池セルは異なる手段で接続され得る。2つの電池セルが直列に接続される場合に、一方の電池セルのアノード（負極）が、他方のカソード（正極）へ接続される（放電時を想定して）。電池セルの直列接続により、全体の電圧が上昇する、つまり、個別のセルの電圧が足し合わされる。電池セルが並列に接続される場合に、放電中を想定して、カソード（正極）の全てが互いに接続され、アノード（負極）の全ても同様である。セルの並列接続において、電池の静電容量（Ah）は2倍になる。同様のことが電池の並列接続に適用されて、電池モジュールを形成する。

30

## 【0009】

現在のところ利用可能なリチウム・イオン電池において、液体電解質が、エネルギーの貯蔵及び放出のために電極（アノード及びカソード）間でリチウムを利用するために、使用される。水系電解液を用いた安定した動作のための電位窓が低い場合には、有機溶媒が使用される。これらの溶剤は発火性が高く、電池の発火の危険が高まる。可燃性が遥かに低い固体電解質の使用が、解決策として考えられる。良好な電気絶縁性と組み合わされた良好なイオン伝導性という特性を有する、固体電解質は、既存の液体電解質及びセパレータに代わることが可能である。同時に、固体電解質を使用する場合に、体積及び重量が、特に金属リチウムを使用する場合に、エネルギー密度の増加により減少され、充填密度が、その結果として、大幅に増加され得る。

40

## 【0010】

固体電解質の欠点は、しかしながら、低い柔軟性、及びまた、効率的なイオン伝導のためにアノード及びカソードを接触させることが困難であることである。固体電解質に対するアノードの表面接触は、良好な電池性能のために極めて重要である。特にセラミック電解質の粉末状の出発材料が、例えば、高い表面多孔度を有する、焼結粉末で構成される場合に、カソード - 電解質又は電解質 - アノード間の境界層における限定されたイオン接触

50

が、電池の出力を大幅に低下させ得る。大きい表面電流の場合に、さらに、固体セラミック電解質を有するリチウム金属は、デンドライトを形成し、それにより、電池が破壊される可能性がある。加えて、リチウムは、表面で固体電解質と反応し、その結果として動作中のイオン伝導性の低下が起こる。電氣的接触を改善するための様々な公知の可能性の中で、実例としては、液体電解質の追加、ポリマ及び／若しくは結合剤を使用する固体電解質の軟化／混合、又はリチウム・アルジロダイトなどの比較的軟質の硫黄系固体電解質の使用である。アルジロダイトは、リチウムに富む固体状化合物である。アルジロダイトの系統は、100種を超える結晶性固体から成り、例えば、銀が銅に置き換えられ、ゲルマニウムがガリウム又はリンに置き換えられ、硫黄がセレンに置き換えられる、固体状化合物にまで及ぶ。代替的に、特に電池の動作中の体積膨張を伴う場合に必要である、高い圧縮圧力が、一貫した接触を確保するために使用される。商業的構築において、しかしながら、この目的のために要求される高圧は、高い費用及び複雑さを伴う。

#### 【0011】

固体電解質内での効率的なイオン伝導のために、したがって、高度な結晶化度が、典型的には必要とされ、結晶格子においてそれに応じた欠陥を伴う。リチウム・ランタン・ジルコニウム酸化物(LiLaZrO: lithium lanthanum zirconium oxide)ガーネット結晶などの酸化物材料の場合に、これは、他の電池構成要素、特にアノードの保全のために観察される必要がある温度を大きく超える、非常に高い結晶化温度を要求する。固体電解質-アノード接合体を構築する場合に、したがって、これまでは、最も高い要求温度を伴う処理工程が、最初に行われ、温度が、その後、必要に応じて下げられることが重要であった。固体電解質-アノード接合体の構築に関して、したがって、最初に固体セラミック電解質を製造すること、次にアノードを構築すること、及び最後に銅集電器を堆積させることが必要である。黒鉛系アノードにおいて、セパレータのアノード側にこの電池の黒鉛を堆積させることは、先行技術から公知の実践法であるが、これは、主にリチウム硫黄電池における硫黄の往復移動を確認／防止するために、用いられてきた。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0012】

【非特許文献1】Xu, J.ら、Preparation of  $TiSi_2$  Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Nanomaterials* 11、2279 (2021)

【非特許文献2】Bunting, A., Uhlenbruck, S., Sebold, D., Buchkremer, H. P. & Vaßen, R., Three-Dimensional, Fibrous Lithium Iron Phosphate Structures Deposited by Magnetron Sputtering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7、22594~22600 (2015)

【非特許文献3】Fischer, J.ら、Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 528、217~223 (2013)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

したがって、本発明の目的は、それによってケイ素アノード-固体電解質接合体が製造され得る方法であって、ケイ素アノード-固体電解質接合体が上記で確認された欠点を有

しない、方法を特定することである。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的はまた、上記で確認された欠点を有しない、固体式電池セル又は固体式電池を特定することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

目的は、方法の独立請求項 1 に記載の方法によって達成される。

【 0 0 1 6 】

固体式電池での使用に適した平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体を製造するための方法において、多階層構造が、乾式堆積法で多孔質固体電解質に S i アノードの活性層として堆積され、多階層構造が、加速アニールを施され、好ましくは銅から構成される集電器が、多階層構造に堆積される。

10

【 0 0 1 7 】

多孔質固体電解質は、焼結粉末の層であると理解される。粉末はセラミックから形成され、それは層を形成するために圧縮され、加熱される。

【 0 0 1 8 】

多階層構造は、2 つ以上の階層から成る階層化された構造であると理解されるが、本発明の開示内容における用語「多階層構造」は、同様に、単一の階層を包含する。

【 0 0 1 9 】

本発明の方法は、それが、アノードの活性層の多層構築を安定化させるための補助剤を用いて、粒子形態の完全な平面状固体電解質 - ケイ素アノードの構築を可能にするので、特に、多種多様な異なる電池用途用の電池セルを製造するために適する。例えば、スパッタリング又は電子ビーム蒸着などの乾式製造法の使用を通じて、平面的に、アノードの活性層として固体電解質に多階層構造を直接堆積させるだけでなく、余分な費用及び複雑さを伴わずに、固体状電解質 / アノード境界面の安定化のために追加の中間層を適用することも可能である。加速アニールは、層へのエネルギー投入の目標を定めた制御を可能にする。

20

【 0 0 2 0 】

本発明の方法の一構成において、固体電解質と S i アノードの活性層との間の安定化のための中間層が、固体電解質と多階層構造との間に堆積される。

30

【 0 0 2 1 】

特に、ケイ素アノード - 固体電解質接合体が、既存の方法とは逆の順序で製造されることが有利である。その結果として、固体電解質にアノードを直接的に適用することが可能となり、そのため、通常は接触が困難である、固体電解質への最適なイオン接触が、実現可能である。

【 0 0 2 2 】

製造方法が固体電解質を用いて開始される場合に、集電器は、それがもはや必ずしも耐荷重機能を果たす必要がないように、アノード側で最適化され得る。その結果、銅集電器の材料の厚さが、用途において実際に必要とされる電流密度まで減少されることが可能であり、したがって、重量及び層厚が、熱の温度伝達にいずれの悪影響もなく、減少されることが可能である。概して、大幅な軽量化及びしたがって重量エネルギー密度の増加が、達成され得る。

40

【 0 0 2 3 】

乾式堆積法における平面堆積処理は、本発明の製造方法が一貫した層構築を確実にすることを意味する。基本的な処理工程は、対応する用途に向けた手段で最適化され得る広範なパラメータを生じさせる。特に、加速アニールは、目標を定めたエネルギー投入を通して、極めて重要な利点をもたらす。加速アニールを用いて、エネルギー投入は、機能化 S i アノードから全固体式電池 ( A S S B : a l l - s o l i d - s t a t e b a t t e r y ) までを実現することができるよう、階層ごとに制御され得る。

【 0 0 2 4 】

50

本発明の方法のさらなる構成において、したがって、多階層構造は、階層ごとに堆積され、多階層構造が、金属及び／若しくはケイ素の少なくとも１つの層から、又は少なくとも１つの金属と混合されたケイ素から成る混合系から形成される。

【００２５】

多階層構造は、少なくとも１つの階層から形成される。階層とは、アノードの活性材料の堆積層を指し、階層の厚さに応じて、電極／アノードの活性層は、１つ又は複数の階層から構築され得る。少なくとも１つの階層は、一方で、少なくとも１つの金属及び／又はケイ素から形成され得る。その場合に、ケイ素及び少なくとも１つの金属は、材料の別個の層の堆積によって交互に適用される。階層は、したがって、適用少なくとも１つの金属の少なくとも１つの層及びケイ素の層から形成され、アノードの目標厚さを得るために、複数の階層が、多階層構造で具体化される。代替的に、少なくとも１つの階層はまた、混合系によって形成されてもよく、混合系が、少なくとも１つの金属と混合されたケイ素から成る。通常は粉末形態の、少なくとも１つの金属及びケイ素のこの混合物は、活性層がその目標厚さに達するまで、堆積される。

10

【００２６】

リチウムのインターカレーションは、体積膨張を伴うが、Ｓｉアノードのケイ素層の粉碎は、金属の混合及び多階層構造の使用により起こらない。金属の混合は、純粋なケイ素と比較して低下した硬度を有する、合金の形成につながる。同時に、黒鉛と比較して、ケイ素の非常に高い電気伝導率をもたらされる。金属の混合にも関わらず、 $2000\text{ mAh/g}$ を超える比全体容量が確保される。

20

【００２７】

ケイ素アノードの安定性及び高い電気伝導率は、ケイ素の非結晶領域を包む金属又は金属ケイ化物の導電性マトリクスを形成を伴う、不均質な構築が行われることによって維持される。

【００２８】

本発明の製造方法の一構成において、金属は、マンガン（Ｍｎ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）、チタン（Ｔｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、スズ（Ｓｎ）、金（Ａｕ）及び／若しくは銀（Ａｇ）の材料のうちの少なくとも１つ、並びに／又はこれらの材料の混合物から形成される。

【００２９】

本発明の製造方法の異なる構成において、乾式堆積法は、ＰＶＤ処理、例えばスパッタリングである。好ましい方法は、スパッタリング及び電子ビーム蒸着である。同様に、プラズマ励起ＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ：plasma-enhanced CVD）などのＣＶＤ：chemical vapor deposition（化学気相堆積）法、又は熱蒸発若しくはＰＬＤ：pulsed laser deposition（パルス・レーザ堆積）法などのＰＶＤ：physical vapor deposition（物理気相堆積）法が、可能である。

30

【００３０】

本発明の製造方法のさらに異なる構成において、加速アニールは、多階層構造の堆積階層及び／若しくはＳｉアノード-固体電解質接合体の層、又は他の固体式電池セル及び／若しくは固体式電池へのエネルギー入力を制御する。

40

【００３１】

加速アニールの使用を通じて、本発明のＳｉアノード-固体電解質接合体の平面状の構築は、最初に、上記で提示された順序、即ち、固体電解質-活性層-集電器で、次に、集電器で始まり、アノードの活性層、並びにさらなる処理及び／又はＰＶＤ法での固体電解質の構築が続く、逆の順序で行われ得る。特に固体電解質-アノード境界面の接触は、電池の性能のために極めて重要であるので、安定した接触をもたらすためには、僅かな薄い層で十分である。固体電解質における要求される結晶化度又はイオン伝導性は、加速アニールによってもたらされ得る。

【００３２】

50

換言すると、本発明の方法の異なる構成において、平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体を製造するための方法の工程は、具体的には、多階層構造が、乾式堆積法で好ましくは銅のSiアノードの集電器に活性層として堆積され、その後、Siアノードの多階層構造に制御された及び調整可能なエネルギー投入で加速アニールを施され、中間層が、固体電解質とSiアノードの活性層との間の安定化のために、多階層構造に堆積され、固体電解質が堆積され、固体電解質が、固体電解質の結晶化のために加速アニールを施されるような、逆の順序で行われる。

【0033】

本発明の製造方法の一構成において、加速アニールは、フラッシュ・ランプ・アニールであり、0.2から20msまでの範囲のフラッシュ光持続時間及び0.3から160J/cm<sup>2</sup>までの範囲のエネルギー密度を有するフラッシュ・ランプによって、並びにまた、4から200までの範囲の予熱若しくは冷却を用いて、実行され得る。 10

【0034】

本発明の製造方法の異なる構成において、加速アニールは、レーザ・アニールであり、局所加熱箇所の走査速度の確立による0.01msから100msまでの範囲のアニール時間及び0.1から100J/cm<sup>2</sup>までの範囲のエネルギー密度を有するレーザによって、並びにまた、4から200までの範囲の予熱若しくは冷却を用いて、実行され得る。

【0035】

述べられた4から200までの温度範囲は、アニールされる基板の又は層の表面温度に関する。 20

【0036】

加速アニールの効果が、活性層における異なる材料の堆積によって異なることが明らかになった。この原因は、ケイ素に関連する多種多様な化学的事象であると考えられる。結果として、異なる構造、例えばニッケルの場合における柱状構造が、生成されるアノード層において形成され得る。さらに、リチウムをインターカレートする能力が無視できるほど僅か又はゼロであるCuケイ化物とは対照的に、リチウムもインターカレートする、異なるケイ化物が形成され得る。述べられた違いを利用する利点は、それが、リチウムのインターカレーションにおけるケイ素の体積膨張を制御するために、使用され得ることである。結果として、電池の動作の安定性が、大幅に向上される。 30

【0037】

チタンの場合に、適正な相において、Liインターカレーション能力を有し得る、Tiケイ化物が形成される(Xu, J.ら、Preparation of TiSi<sub>2</sub> Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Nanomaterials 11, 2279 (2021)を参照)。これは、Li活性とLi不活性との間に明確な境界面がなく、その結果、サイクル中でさえも良好な電氣的接触があるという利点を有する。さらに、例えば、アルミニウムなどの金属は、ケイ素といずれの化合物も形成せず、即ち、いずれのケイ化物も形成しない。この結果として、これらの金属がケイ素において混ざり、電気伝導率が増加される。加速アニール工程において、硬い純粋なケイ素に比べて、ケイ素 - 金属層のモルフォロジ及び硬度が、さらに改善され得る。 40

【0038】

Siアノードの活性層においてケイ素粒子と金属粒子との間で加速アニールによって強制的に起こされる反応は、非平衡なプロセスであり、それは、msの範囲でのみ実現可能であり、したがって、フラッシュ・ランプ又はレーザの使用を必要とする。

【0039】

加速アニールにおいて達成される加熱勾配は、方法に必要な10<sup>4</sup>~10<sup>7</sup>K/sの範囲内にある。このために、フラッシュ・ランプ・アニールが、可視光波長域のスペクトルを利用するのに対して、レーザ・アニールは、赤外線(IR)から紫外線(UV)のスペ 50

クトルの範囲の離散的な波長を使用する。

【 0 0 4 0 】

配置面に関して、目的は、独立構成請求項 1 0 に記載の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体によって達成される。

【 0 0 4 1 】

前述の方法の請求項 1 から 9 までに記載の方法で製造される本発明の平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体の場合に、固体電解質は、好ましくは酸化物材料から、より特にガーネット構造酸化物、N A S I C O N 型リン酸塩ガラス・セラミック又は酸窒化物から成る。

【 0 0 4 2 】

ガーネット構造酸化物は、例えば広く研究されるリチウム・ランタン・ジルコニウム酸化物 ( L L Z O ) などの、ネソケイ酸塩に構造的に属する。N A S I C O N 型リン酸塩ガラス・セラミックは、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  の化学構造に由来して名付けられ、リチウム・イオンに対して高いイオン伝導性を有する。実例として、L A G P : l i t h i u m a l u m i n u m g e r m a n i u m p h o s p h a t e (リチウム・アルミニウム・ゲルマニウム・ホスフェート) 及び L A T P : l i t h i u m a l u m i n u m t i t a n i u m p h o s p h a t e (リチウム・アルミニウム・チタン・ホスフェート) などが挙げられる。酸窒化物は、窒素によるいくつかの酸素原子の置換により、格子に多数の欠陥が生じ、そのため、高いイオン伝導性をもたらず、酸化物であり、例えば、L i P O N と略される、 $x\text{Li}_2\text{O} : y\text{P}_2\text{O}_5 : z\text{PON}$  である。L i P O N は、反応性  $\text{N}_2$  プラズマ中での  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のスパッタリングによって製造され得る。

【 0 0 4 3 】

本発明の S i アノード - 固体電解質接合体は、酸化物材料から、特に、例えば L L Z O などのガーネット構造酸化物、L A T P 又は L A G P などの N A S I C O N 型リン酸塩ガラス・セラミック、及び L i P O N などの酸窒化物から実現される、固体電解質を含む。酸化物材料は、効率的なイオン伝導のために高度な結晶化度を要求し、そのため、高い処理温度を必要とする。処理温度は、L i P O N スパッタ層について室温、十分に結晶性の焼結 L L Z O セラミックについて最大で 1 2 3 0 、及び N A S I C O N セラミックのガラス遷移温度について約 7 0 0 の領域にある。

【 0 0 4 4 】

述べられた酸化物材料は、それらが 1 m S / c m (ミリジーメンス・パー・センチメートル) を超えるイオン伝導度を有し、熱的に及び化学的に両方で、非常に安定しているので、特に、A S S B での使用に適する。

【 0 0 4 5 】

本発明の S i アノード - 固体電解質接合体の異なる構成において、固体電解質は、加速アニールによって目標を定めて調整され得る、高いイオン伝導性を伴う結晶化度を有する。

【 0 0 4 6 】

加速アニールは、上記で述べられたような、本発明の平面状 S i アノード - 固体電解質接合体の構築を可能にする。表面接触は、S i アノードの活性層と固体電解質との間の効率的なイオン伝導を可能にする。S i アノードと固体電解質との間の中間層としての人工 S E I は、加えて、2 つの層間の接触を改善することが可能である。別のものでは、S i アノードと固体電解質との間の接触が不足し、特に L i 金属アノードの場合に、固体電解質の表面の劣化が起こる。

【 0 0 4 7 】

本発明の目的はまた、カソード、及び請求項 1 から 9 までに記載の方法で製造される平面状ケイ素アノード - 固体電解質接合体を備える固体式電池セルであって、ケイ素アノード、固体電解質及びカソードが、平面状の構築で具現化される、固体式電池セルによって達成される。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

固体電解質と共の平面堆積法での完全な固体式電池セル又は固体式電池の製造は、平面状の構築が、平面状S iアノードでの固体電解質の製造を可能にし、また、固体電解質へのS iアノード及び銅導電体の直接的な適用を可能にするので、特に有利である。

【0049】

本発明の固体式電池セルのさらに異なる構成において、カソードとしての活性層が、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 又は $\text{LiCoO}_2$ から形成され、好ましくはアルミニウムから構成される集電器が、カソードとしての活性層上に形成される。

【0050】

カソードに特に適する材料は、乾式堆積を可能とするものである。先行技術から公知の手法は、カソードとして $\text{LiFePO}_4$ を階層ごと堆積させるものある。指定された材料は、スパッタリングによって平面形に製造され得る(1. Bunting, A., Uhlenbruck, S., Sebold, D., Buchkremer, H. P. & Vaßen, R., Three-Dimensional, Fibrous Lithium Iron Phosphate Structures Deposited by Magnetron Sputtering. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 22594~22600 (2015)、又は特に積層の製造に適する、2. Fischer, J. 5、Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering. Thin Solid Films 528, 217~223 (2013)を参照)。

【0051】

本発明の固体式電池セルの一構成において、S iアノード-固体電解質接合体及びS iアノード-銅集電器接合体を備えるアノード側構築、並びにまた、固体電解質-カソード-アルミニウム集電器接合体及び/又はカソライト-アルミニウム集電器接合体を備えるカソード側構築は、互いに別に製造及び構築されることが可能であり、S iアノード-固体電解質接合体及びS iアノード-銅集電器接合体、並びにまた、固体電解質-カソード-アルミニウム集電器接合体及び/又はカソライト-アルミニウム集電器接合体が、それぞれのバルク接触を介して、最終製作工程において互いに接続可能に構成される。

【0052】

本発明の方法の結果として、まず、完全な固体式電池セルの層の製造順序を製造の異なる順序で実現すること、及び固体式電池セルの全ての部分を互いに別にさえ製造することが可能であり、遷移接触面(transition contact)が既に完全に形成されているという特徴を伴う。遷移接触面は、例えば、S iアノードと固体電解質との間の境界面を指す。したがって、後は均等に形成される材料を組立てるだけである。アノード側構築の場合に、まず、平面状の構築によって、固体電解質へS iアノードの活性層を直接的に適用すること、及び次に、銅集電器を堆積させること、又はさもなければ、最初にCu集電器に平面状の活性層、及び次に固体電解質を堆積させることが可能である。カソード側構築については、固体電解質及びカソードを互いに結合させるための、即ち、固体電解質にカソードの活性層、及び次にAl集電器を適用するための、又はAl集電器にカソードの活性層、次に固体電解質を堆積させるための方法が既に存在する。層構成、即ち、S iアノード-固体電解質及び/又はCu集電器-S iアノード及び/又は固体電解質-カソード-アルミニウム集電器は、ここで、生産を簡略化するために、互いに別に製造されることができ、固体式電池セルの生産又は形成のために、これらの層構成は、それらのそれぞれのバルク接触を介して互いに接続される/連結させられる。バルク接触は、例えば、S iアノード-固体電解質及びCu集電器-S iアノード層構成間の接続の文脈において、活性層部分の結合を指し、S iアノード-固体電解質及び固体電解質-カソード-アルミニウム集電器層構成間の接続の文脈において、固体電解質を介した結合を指す。結合は、場合により、温度工程によって維持される。

【0053】

本発明の目的はまた、２つ以上の固体式電池セルから成る固体式電池であって、２つ以上の固体式電池セルが、提供される製造方法で互いに平面状に適用され、上に積み重ねられる、固体式電池によって達成される。接触は、並列に及び／又は直列に互いに接続されて具体化され得る。

【００５４】

本発明が、例示的な実施例を参照して、以下でより詳細に説明される。

【００５５】

図面の内容は以下の通りである。

【図面の簡単な説明】

【００５６】

【図１】放電中の液体電解質を有するリチウム・イオン・セルの例示的な構築及び機能（先行技術）を示す図である。

【図２a】以下の順序、固体電解質 - アノードにおける、S i アノード - 固体電解質接合体のための本発明の製造方法のシーケンスを示す図である。

【図２b】以下の順序、集電器 - 活性層 - 固体電解質における、S i アノード - 固体電解質接合体のための本発明の製造方法のシーケンスを示す図である。

【図３】互いに上に積み重ねられる電池セル構成要素によって本発明の方法により製造される、固体式電池セル及びさらなる層の構築を示す図である。

【図４】個別の層のための実例の材料を用いた、固体式電池セルを概略的に表す図である。

【図５】S i アノード - 固体電解質接合体を製造するための本発明の方法による、固体式電池セルのためのさらなる製造変形例を概略的に表す図である。

【図６】ある方法で製造された複数の並列接続された固体式電池セルによる、固体式電池の構築を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００５７】

固体電解質１１の製造は、典型的には、高いイオン伝導性を有する結晶構造を製造するために大きいエネルギー投入量を要求する。本発明の方法はこれに適しており、安定したアノード構築を実現するために、固体電解質１１へアノード構造９を（図２a）、又は活性層９を用いて集電器２へ固体電解質１１を適用し、まとめてアノード９を形成する（図２b）。加速アニール、特にフラッシュ・ランプ・アニールは、アノードに重大な損傷を与えることなく、目標を定めたエネルギー投入を通して固体電解質の階層を結晶化させるために、その後利用され得る（図２bより）。

【００５８】

本発明の方法は、有利には、ケイ素アノード - 固体電解質接合体１０の処理が二方向で実行されることを可能にする。アノードの活性層としての多階層構造体９が、固体電解質１１に乾式法で堆積され、その後、集電器２が堆積される（図２a）か、又は、最初に、アノードの活性層のための多階層構造体９が、集電器２に堆積され、次に、固体電解質１１が、即ち逆の順序で、堆積される（図２b）。階層又は層は、加速アニールによって安定化される。これは、固体状電解質がアノードの製造と別に製造されることを可能にする。

【００５９】

第１の変形例（図２a）では、製造過程において、金属及び／若しくはケイ素の少なくとも１つの階層、又は少なくとも１つの金属と混合されたケイ素から成る混合系から構成されるS i アノードが、追加の層と共に粒子形態で堆積される。固体電解質１１へのアノード９の直接的な適用は、通常は接触が困難である、固体電解質１１への最適なイオン接触を可能にする。この目的のために必要な処理パラメータ、及びまたフラッシュ・ランプ・アニールによるアニール処理は、既存の固体電解質１１に実質的な影響を有しないことが求められる。最後に、集電器２が、「固体電解質及びS i アノード」の構造へ適切な層厚で適用され得る。

【００６０】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法（図３を参照）の結果として、処理におけるアノード側集電器２は、それが耐荷重機能を果たす必要がないので、電気伝導率、層厚（例えば、 $3\mu\text{m}$ ）及び重量の点で最適化され得る。電流タップの取付けは、例えば、直接的にアノード９への、又は抵抗を減らすために金属の表面堆積で調製されたアノード９への、適切な厚さのダイバータ・タブの回転による適用によって、実現され得る、表面接触を必要とする。Ｓｉアノード９のその後のさらなる堆積が、基板２とは独立して、追加的に実現可能である。固体電解質１１、カソード７、カソードの集電器８、及びさらなる電池セル構築のさらなる堆積のための適切な方法で、複数のセル１４から構成された電池の任意の所望の重なり（図６）を構築することが可能である。したがって、固体式電池１５の容量もまた、簡単に実現及び／又は調整され得る。このアノード９／固体電解質１１／カソード７のこの積み重ねは、全固体式電池の組立てのための高度に統合された実施法を可能にする。

10

#### 【００６１】

アノード９と固体電解質１１との間の中間層１６（図４を参照）は、インタフェース工学処理における役割を果たし、余分な費用及び複雑さを伴わずに、固体電解質１１へのアノード９の目標を定めた適用を可能にする。

#### 【００６２】

図５は、Ｓｉアノード - 固体電解質接合体１０を製造するための本発明の方法による、固体式電池セル１４のための製造変形例を示す。この例示的な実施例を用いて、Ｓｉアノード - 固体電解質接合体１０、及びＳｉアノード - 銅集電器接合体２０の両方、並びに固体電解質 - カソード - アルミニウム集電器接合体及び／又はカソライト - アルミニウム集電器接合体１９が、互いに別に製造される。固体式電池セルの製造又は形成のために、別に製造された層構成１０、２０、１９は、それらのそれぞれのバルク接触を介して互いに接続される。バルク接触は、例えばＳｉアノード - 固体電解質接合体１０及びＣｕ集電器 - Ｓｉアノード接合体２０の場合に、活性層９を、並びにＳｉアノード - 固体電解質１０と固体電解質 - カソード - アルミニウム集電器１９との間の接続の場合に、固体電解質１１を指す。カソライト１７は、固体電解質１１とのカソード７の混合物を指す。

20

#### 【００６３】

本発明は、固体式電池セルの層の製造順序を製造の異なる順序で実現すること、及び画定された境界面を有する固体式電池セルの部分を互いに別にさえ製造すること、及びその後、最後の処理において互いにそれらを単純に接続することを可能にする。

30

#### 【００６４】

固体式電池１５のための図６に表される層の積み重ねの製造は、アノードの活性層９及び集電器２が固体電解質１１へ適用される、ケイ素アノード - 固体電解質接合体１０の製造方法の第１の変形例により、又はアノードとしての活性層９及びその後固体電解質１１が集電器２へ適用される、ケイ素アノード - 固体電解質接合体１０のための製造方法の第２の変形例により、又は両方の変形例の組合せにより、成し遂げられ得る。

#### 【００６５】

固体電解質１１へのＳｉアノード９の直接的な適用は、これまでのような複数の設備又は実施法においてではなく、単一の処理において積み重ねることを可能にする。これは、境界面に目標を定めて影響を与えることを通して、性能向上の新たな可能性をもたらす。製造設備の数が減らされる。

40

#### 【００６６】

固体電解質、特に固体セラミック電解質が非常に厚く硬いので、アノード又は固体式電池セルに必要な安定性は、これまでのようにアノードの集電器によってではなく、固体電解質によって作り上げられ得る。金属の節約が、それに応じて達成され得る。最適化の焦点は、したがって、個別の電池構造の境界面間の電氣的接触に向けられ得る。

#### 【００６７】

境界面が、固体式電池１５において、バルク特性より極めて重要であることを考えると、境界面の設計及び生産が、最も重要視される。

#### 【００６８】

50

個別の固体式電池セル 1 4 の積み重ねは、図 6 に表されるように、固体式電池 1 5 のための十分な全体容量を実現するために必要である。これまでは、これは、固体電解質 1 1 から出発して S i アノード - 固体電解質接合体 1 0 を構築するための可逆的な生産手段がなかったもので、不可能であった。これは、固体電解質 1 1 及び平面状アノードの平面状の構築、加速アニール、並びに乾式堆積処理の使用を通してのみ、可能にされる。

【符号の説明】

【 0 0 6 9 】

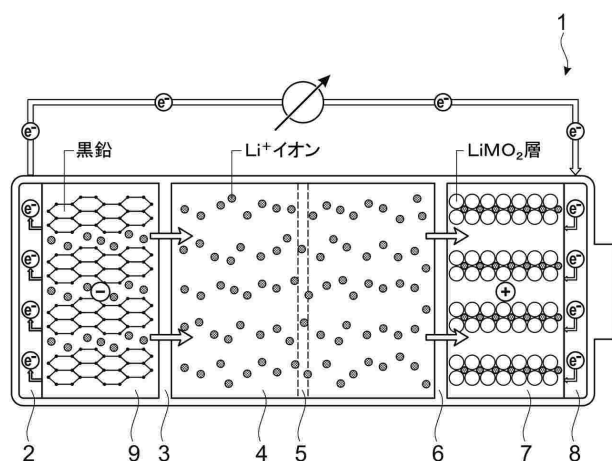
- 1 リチウム・イオン電池
- 2 アノード側集電体
- 3 S E I、固体 - 電解質中間相
- 4 電解質
- 5 セパレータ
- 6 導電性中間相
- 7 カソード、正極
- 8 カソード側集電体
- 9 アノード、負極、活性層、又は多階層構造
- 1 0 ケイ素アノード - 固体電解質接合体
- 1 1 固体電解質
- 1 2 製作順序 1
- 1 3 製作順序 2
- 1 4 固体式電池セル
- 1 5 固体式電池
- 1 6 中間層、人工固体電解質境界面
- 1 7 カソライト
- 1 9 固体電解質 - カソード - アルミニウム集電器接合体、及び / 又はカソライト - アルミニウム集電器接合体
- 2 0 S i アノード - 銅集電器接合体

10

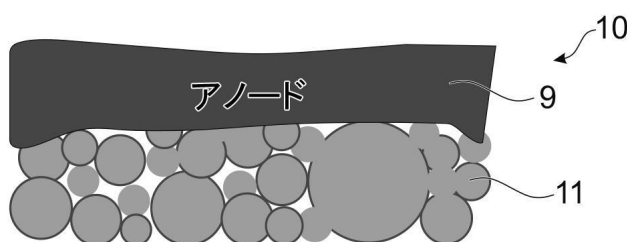
20

【図面】

【図 1】



【図 2 a】

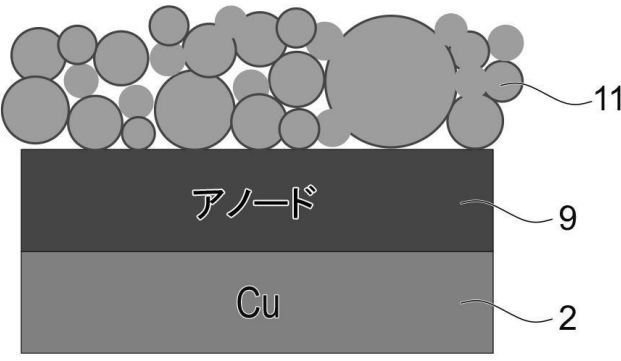


30

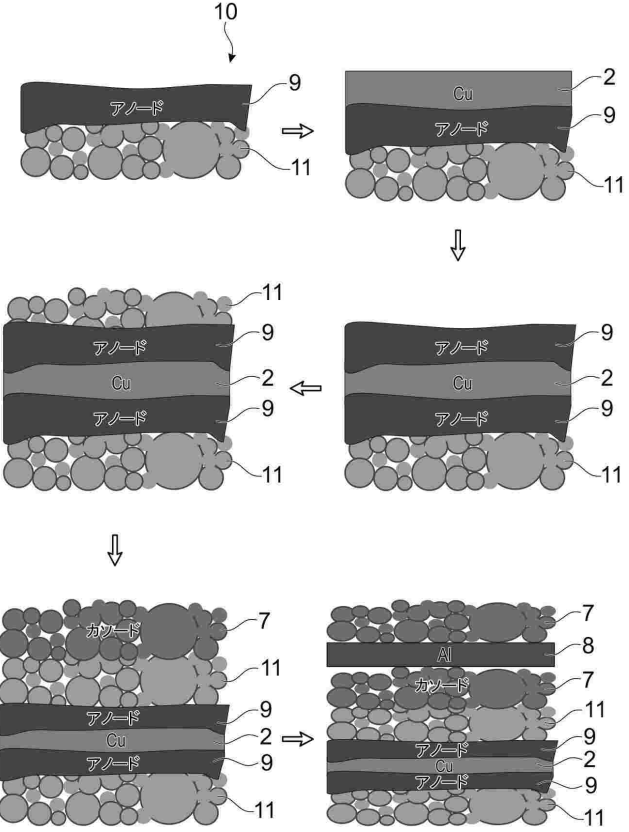
40

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

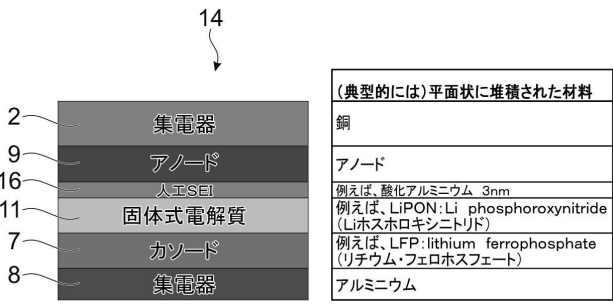
【図 2 b】



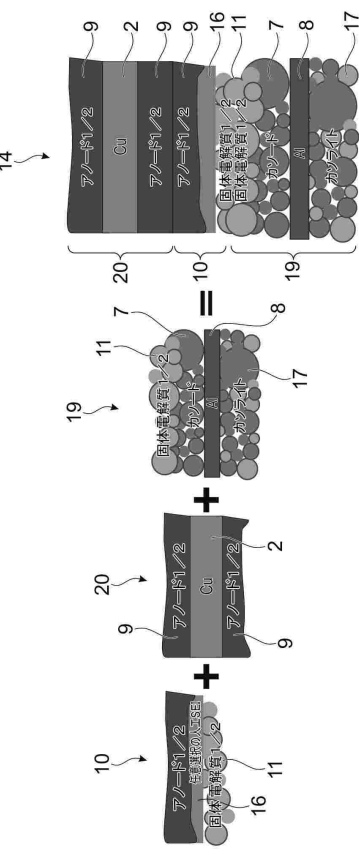
【図 3】



【図 4】



【図 5】



10

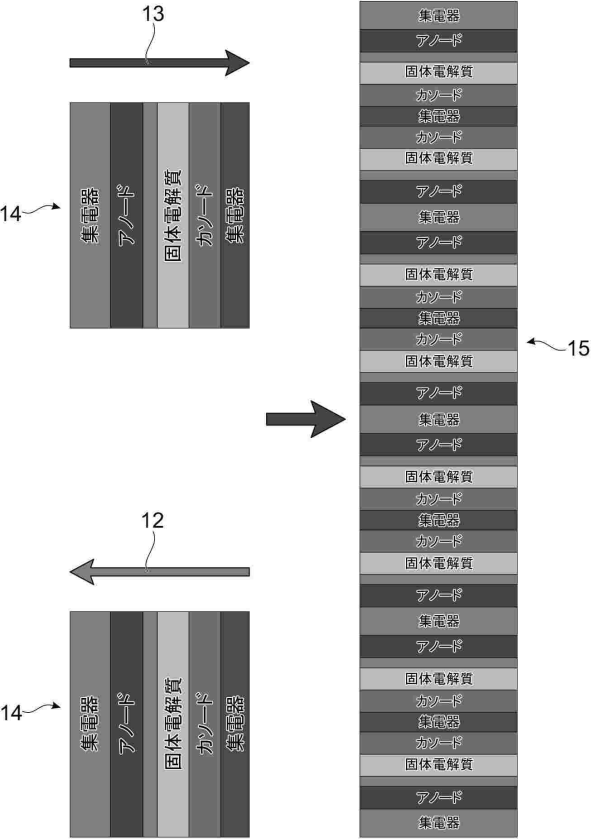
20

30

40

50

【 図 6 】



10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | International application No.<br><b>PCT/EP2023/053069</b>                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1395</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0585</i> (2010.01)i<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                          |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2017188313 A (TOYOTA MOTOR CORP) 12 October 2017 (2017-10-12)<br>paragraph [0017]<br>example 1                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-15                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ZHAO NING ET AL. "Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers"<br><i>RARE METALS - XIYOU JINSHU, PRESS OF METALLURGICAL INDUSTRY, BEIJING, CN</i> , Vol. 37, No. 6, 14 May 2018 (2018-05-14), pages 473-479,<br>[retrieved on 2018-05-14]<br>DOI: 10.1007/S12598-018-1057-3<br>ISSN: 1001-0521, XP036513099<br>the whole document | 1-15                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | POLAT B.D. ET AL. "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery"<br><i>THIN SOLID FILMS</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 596, 22 May 2015 (2015-05-22), pages 190-197<br>DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085<br>ISSN: 0040-6090, XP093048394<br>the whole document                                                                    | 1-15                                                                     |
| <input checked="" 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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                          |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>23 May 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br><b>31 May 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><b>European Patent Office</b><br><b>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk</b><br><b>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br><b>Gregori, Giuliano</b><br><br>Telephone No.  |

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

10

20

30

40

50

## International application No.

**PCT/EP2023/053069**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | <p>SALAH MOHAMMED ET AL. "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review"</p> <p><i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i>,<br/> Vol. 520, 20 December 2021 (2021-12-20),<br/> [retrieved on 2021-12-20]<br/> DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871<br/> ISSN: 0378-7753, XP086925301</p> <p>the whole document</p> | 1-15                  |

|                                                                                   |  |                                      |  |                                                           |                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b><br><b>Information on patent family members</b> |  |                                      |  | International application No.<br><b>PCT/EP2023/053069</b> |                                      |
| Patent document<br>cited in search report                                         |  | Publication date<br>(day/month/year) |  | Patent family member(s)                                   | Publication date<br>(day/month/year) |
| JP 2017188313 A                                                                   |  | 12 October 2017                      |  | NONE                                                      |                                      |

10

20

30

40

50

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/053069

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br><b>INV.</b> H01M4/131 H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/38 H01M10/0525<br>H01M10/0562 H01M10/0585<br><b>ADD.</b><br>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br><b>H01M</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br><b>EPO-Internal, WPI Data</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                           | Betr. Anspruch Nr.                                            |
| <b>X</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>JP 2017 188313 A (TOYOTA MOTOR CORP)</b><br><b>12. Oktober 2017 (2017-10-12)</b><br><b>Absatz [0017]</b><br><b>Beispiel 1</b><br>-----                                                                                                                                                                                                                                    | <b>1-15</b>                                                   |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>ZHAO NING ET AL: "Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers", RARE METALS - XIYOU JINSHU, PRESS OF METALLURGICAL INDUSTRY, BEIJING, CN, Bd. 37, Nr. 6, 14. Mai 2018 (2018-05-14), Seiten 473-479, XP036513099, ISSN: 1001-0521, DOI: 10.1007/s12598-018-1057-3 [gefunden am 2018-05-14] das ganze Dokument</b><br>-----<br>----- | <b>1-15</b>                                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"Y" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts            |
| <b>23. Mai 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>31/05/2023</b>                                             |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br><b>Gregori, Giuliano</b> |

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

Seite 1 von 2

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2023/053069

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                    |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                          | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | <p><b>POLAT B.D. ET AL:</b> "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery", THIN SOLID FILMS, Bd. 596, 22. Mai 2015 (2015-05-22), Seiten 190-197, XP093048394, AMSTERDAM, NL<br/>ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085<br/>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>                     | 1-15               |
| A                                                     | <p><b>SALAH MOHAMMED ET AL:</b> "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 520, 20. Dezember 2021 (2021-12-20), XP086925301, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871 [gefunden am 2021-12-20]<br/>das ganze Dokument</p> <p>-----</p> | 1-15               |

|                                                                                                                 |                               |                                   |                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT</b><br>Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören |                               |                                   | Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP2023/053069</b> |
| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument                                                              | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung                            |
| <b>JP 2017188313    A        12-10-2017    KEINE</b><br>-----                                                   |                               |                                   |                                                          |
|                                                                                                                 |                               |                                   |                                                          |
|                                                                                                                 |                               |                                   |                                                          |
|                                                                                                                 |                               |                                   |                                                          |
|                                                                                                                 |                               |                                   |                                                          |

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 ) |
|----------------------------------------|-------------------|---------------|
| <i>H 0 1 M</i> <i>4/66 (2006.01)</i>   | H 0 1 M    4/66   | A             |
| <i>H 0 1 M</i> <i>4/58 (2010.01)</i>   | H 0 1 M    4/58   |               |
| <i>H 0 1 M</i> <i>4/525(2010.01)</i>   | H 0 1 M    4/525  |               |
| <i>H 0 1 M</i> <i>4/505(2010.01)</i>   | H 0 1 M    4/505  |               |
| <i>H 0 1 M</i> <i>4/62 (2006.01)</i>   | H 0 1 M    4/62   | Z             |
| <i>H 0 1 M</i> <i>10/052 (2010.01)</i> | H 0 1 M    10/052 |               |

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

ヤ、ポストシュトラーセ 2アー

|              |                                                            |
|--------------|------------------------------------------------------------|
| F ターム ( 参考 ) | 5H017    AA03 AA04 AS02 EE01 EE05                          |
|              | 5H029    AJ01 AJ14 AK01 AK03 AL11 AM12 BJ04 BJ12 CJ02 CJ24 |
|              | CJ28 DJ07 DJ09 HJ14                                        |
|              | 5H050    AA01 AA19 BA16 CA01 CA08 CA09 CB11 DA03 DA09 DA10 |
|              | EA02 FA02 GA02 GA24 GA27 HA14 HA20                         |