

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-502735

(P2025-502735A)

(43)公表日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 M	4/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/04	Z	5 E 0 7 8
H 0 1 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139		5 F 2 5 1
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	5 H 0 2 9
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505		5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全41頁) 最終頁に続く

  

(21)出願番号	特願2024-538219(P2024-538219)	(71)出願人	514110783
(86)(22)出願日	令和4年12月20日(2022.12.20)		アイ テン
(85)翻訳文提出日	令和6年7月8日(2024.7.8)		フランス国 ダルディリー シュマン デュ
(86)国際出願番号	PCT/IB2022/062522		ジュバン 1 2
(87)国際公開番号	WO2023/139429	(74)代理人	100120031
(87)国際公開日	令和5年7月27日(2023.7.27)		弁理士 宮嶋 学
(31)優先権主張番号	2114453	(74)代理人	100107582
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		弁理士 関根 毅
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(74)代理人	100213654
			弁理士 成瀬 晃樹
(31)優先権主張番号	2114458	(72)発明者	ファビアン、ギャバン
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		フランス国ダルディリー、モンテ、デュ
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		、クレア、5
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ)	F ターム(参考)	5E078 AA09 AB02 AB06 BA27
	最終頁に続く		BB32 BB33 BB35
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質電極およびこのような電極を含有する電池を製造する方法

(57)【要約】

本発明は、電気化学的デバイス、例えばリチウムイオン電池中で使用されうる多孔質電極に関する。この多孔質電極は、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、ならびに少なくとも1種の電極活物質Pの前記多孔質層の細孔の上および内部に存在する電子伝導性酸化物材料から作製されたコーティングを含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

特に電気化学的デバイス用の、多孔質電極を製造する方法であって、前記多孔質電極が、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、および前記多孔質層の細孔の上および内部に存在する電子伝導性酸化物材料の層を含み、前記多孔質電極が、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および平均径50nm未満の細孔を有し、

(a) 前記基材およびコロイド状懸濁液またはペーストは、2nmから150nmの間、好ましくは2nmから100nmの間、より好ましくは2nmから60nmの間の平均一次直径 $D_{50}$ の、少なくとも1種の電極活物質Pのモノ分散一次ナノ粒子の集合体または凝集体を含んで提供され、前記集合体または凝集体は、50nmから300nmの間、好ましくは100nmから200nmの間の平均径 $D_{50}$ を有し、前記基材が、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材または中間基材であることが知られる

10

(b) ステップ(a)において付与された前記コロイド状懸濁液またはペーストからの層は、電気泳動；押出；プリンティング方法、好ましくはインクジェットプリンティングまたはフレキソ印刷；好ましくはドクターブレードによる、ローラーによる、カーテンによる、ディップコーティングによる、またはスロットダイによるコーティング方法により形成される群において選択される方法によって、前記基材の少なくとも1つの面上に堆積される

(c) ステップ(b)において得られた前記層は、適用される場合、前記層をその中間基材から分離する前にまたは分離した後に乾燥され、次いで任意選択で前記乾燥済み層は、好ましくは酸化性雰囲気中、熱処理され、次いで、前記層は、熱および/または機械的処理によって、好ましくは焼結によって圧密されて、多孔質の層、好ましくはメソ多孔質の層を得る

20

(d) 電子伝導性酸化物材料の層は、電子伝導性酸化物材料の層でコーティングされた多孔質層を形成するように、前記多孔質層の細孔の上および内部に形成される

(e) 任意選択で、電子的に絶縁しイオン伝導性である層は、ステップ(d)において得られた電子伝導性酸化物材料の層でコーティングされた前記多孔質層の細孔の上および内部に形成される

ことを特徴とする、  
多孔質電極を製造する方法。

30

## 【請求項 2】

ステップ(d)において、ステップ(d1)の間、電子伝導性酸化物材料の前駆体の層が、前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積され、ステップ(d2)の間、ステップ(d1)の間に前記多孔質層上に堆積された電子伝導性酸化物材料の前駆体の、電子伝導性材料への変形が、前記多孔質層が細孔の上および内部に前記電子伝導性酸化物材料の層を有するように行われる、請求項1に記載の多孔質電極を製造する方法。

## 【請求項 3】

ステップ(d1)が、前記電子伝導性酸化物材料の前駆体を含む液体相中の多孔質層の含浸によって行われ、電子伝導性酸化物材料の前駆体の、電子伝導性材料への前記変形が、ステップ(d2)の間に、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理によって行われる、請求項2に記載の多孔質電極を製造する方法。

40

## 【請求項 4】

電子伝導性酸化物材料の前記前駆体が、焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な1つまたは複数の金属元素を含有する有機塩から選択され、電子伝導性材料への前記変形が、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理であり、それらの有機塩が、好ましくは、

- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のアルコレート、

- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性

50

酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のオキサレート、および

- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のアセテートから選択され、

- ならびに/または好ましくは、少なくとも1つの金属元素は、スズ、亜鉛、インジウム、ガリウム、またはそれらの元素のうち2つもしくは3つもしくは4つの混合物から選択される、

請求項3に記載の多孔質電極を製造する方法。

【請求項5】

前記電子伝導性酸化物材料が、

- 酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、それらの酸化物のうち2種の混合物、例えば酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) と酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) との混合物に相当する酸化インジウム - 酸化スズ、それらの酸化物のうち3種の混合物、またはそれらの酸化物のうち4種の混合物

10

- 酸化亜鉛をベースとするドーピング酸化物、このドーピングは、好ましくはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはホウ素 ( $\text{B}$ ) を添加して、および/またはベリリウム ( $\text{Be}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

20

- 酸化インジウムをベースとするドーピング酸化物、このドーピングは、好ましくはスズ ( $\text{Sn}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

- ドーピング酸化スズ、このドーピングは、好ましくはヒ素 ( $\text{As}$ ) を添加して、および/またはフッ素 ( $\text{F}$ ) を添加して、および/または窒素 ( $\text{N}$ ) を添加して、および/またはニオブ ( $\text{Nb}$ ) を添加して、および/またはリン ( $\text{P}$ ) を添加して、および/またはアンチモン ( $\text{Sb}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

30

から選択される、

40

請求項1から4のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法。

【請求項6】

ステップ(c)の終わりに得られた前記多孔質層が、 $10\text{ m}^2/\text{g}$  から  $500\text{ m}^2/\text{g}$  の間の比表面、および/または  $4\text{ }\mu\text{m}$  から  $400\text{ }\mu\text{m}$  の間の厚さを有する、請求項1から5のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法。

【請求項7】

前記基材が中間基材であるとき、前記層が、ステップ(c)において、その乾燥前にまたは乾燥後に前記中間基材から分離されて、多孔質プレートを形成する、請求項1から6のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法。

【請求項8】

50

ステップ(a)において付与された前記コロイド状態濁液またはペーストが、有機添加剤、例えばリガンド、安定剤、接合剤または残留有機溶媒を含むときに、請求項1から6のいずれか一項に記載のステップ(c)において乾燥された前記層、または請求項7に記載の前記多孔質プレートが、好ましくは酸化性雰囲気中、熱処理される、多孔質電極を製造する方法。

【請求項9】

請求項1から8のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法であって、前記電極活物質Pが、

○ 酸化物  $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$  (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、かつ式中、 $0 < x < 0.1$  である)、 $LiMn_{2-x}M_xO_4$  (式中、 $M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg$  またはこれらの化合物の混合物であり、かつ式中、 $0 < x < 0.4$  である)、 $LiFeO_2$ 、 $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiAl_xMn_{2-x}O_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$  (式中、 $x + y + z = 1.0$  である)、

○  $Li_xM_yO_2$  (式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$  であり、かつMは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、SnおよびSb、またはそれらの元素の混合物から選択される)、 $Li_{1.2}Nb_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 、

○  $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$  (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から選択される少なくとも1種の遷移金属であり、かつ式中、 $0.6 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.25 < z < 1$  (式中、A = MeおよびA = Nbである)、および $0 < p < 0.2$  である)、

○  $Li_xNb_{y-a}NaM_z - bP_bO_2 - cF_c$  (式中、 $1.2 < x < 1.75$ 、 $0 < y < 0.55$ 、 $0.1 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 0.8$  であり、かつ式中、M、NおよびPは、それぞれ、Ti、Ta、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr、Y、Mo、Ru、RhおよびSbからなる群において選択される元素のうちのそれぞれ少なくとも1つである)

○  $Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.5}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$ 、 $Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$ 、

○  $Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$  (式中、 $0.00 < x < 1.52$ 、 $1.07 < y < 2.4$  である)、 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 、

○  $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  である)、 $LiNi_xCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  および  $0 < z < 0.5$  である)、

○ ホスフェート  $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_2MPO_4F$  (式中、 $M = Fe, Co, Ni$ 、またはそれらの多様な元素の混合物である)、 $LiMPO_4F$  (式中、 $M = V, Fe, T$  またはそれらの多様な元素の混合物である)、式  $LiMM'PO_4$  (式中、M および M' (M = M') は、Fe、Mn、Ni、Co、Vから選択される) のホスフェート、例えば  $LiFexCo_{1-x}PO_4$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、

○  $Fe_{0.9}Co_{0.1}OF$ 、 $LiMSO_4F$  (式中、 $M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg$  である)、ならびに

○ 以下のカルコゲニドのリチウム化された形態のすべて： $V_2O_5$ 、 $V_3O_8$ 、 $TiS_2$ 、チタンオキシスルフィド  $TiO_yS_z$  (式中、 $z = 2 - y$  および  $0.3 < y < 1$  である)

ある)、タングステンオキシスルフィド $WO_yS_z$ (式中、 $0.6 < y < 3$ および $0.1 < z < 2$ である)、 $CuS$ 、 $CuS_2$ 、好ましくは $Li_xV_2O_5$ (式中、 $0 < x < 2$ である)、 $Li_xV_3O_8$ (式中、 $0 < x < 1.7$ である)、 $Li_xTiS_2$ (式中、 $0 < x < 1$ である)、リチウムおよびチタンオキシスルフィド $Li_xTiO_yS_z$ (式中、 $z = 2 - y$ 、 $0.3 < y < 1$ および $0 < x < 1$ である)、 $Li_xWO_yS_z$ (式中、 $z = 2 - y$ 、 $0.3 < y < 1$ および $0 < x < 1$ である)、 $Li_xCuS$ (式中、 $0 < x < 1$ である)、 $Li_xCuS_2$ (式中、 $0 < x < 1$ である)

によって形成される群において選択される、方法。

【請求項10】

10

請求項1から8のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法であって、前記電極活物質Pが、

○  $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$ (式中、 $M = V, Zr, Hf, Nb, Ta$ であり、かつ $0 < x < 0.25$ である)、

○ ニオブ酸化物、およびチタン、ゲルマニウム、セリウムまたはタングステンと混合された、および好ましくは以下によって形成される群におけるニオブ酸化物

○  $Nb_2O_{5\pm}$ 、 $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm}$ 、 $Nb_{16}W_5O_{55\pm}$ (式中、 $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ である)、 $LiNbO_3$ 、

○  $TiNb_2O_{7\pm}$ 、 $Li_wTiNb_2O_7$ (式中、 $w > 0$ である)、 $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm}$  または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm}$ (式中、 $M^1$ および $M^2$ は、それぞれ、 $Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs$ および $Sn$ からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、 $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $0 < z < 0.3$ である)、

20

○  $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$ (式中、 $0 < x < 0.5$ である)、

○  $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm}$

(式中、Mは、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定するとMは、 $Fe, Ga, Mo, Al, B$ からなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.20$ および $-0.3 < x < 0.3$ である)、 $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、 $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、

30

○  $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm}$

(式中、Mは、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定するとMは、 $Fe, Ga, Mo, Al, B$ からなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.40$ および $-0.3 < x < 0.3$ である)、

○  $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ (式中、

○  $M^1$ および $M^2$ は、それぞれ、 $Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs$ および $Sn$ からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

40

○  $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一または異なっており、

○  $M^3$ は、少なくとも1種のハロゲンであり、

○ かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $z < 0.3$ である)、

○  $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$ または  $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$ (式中、 $M^3$ は、好ましくは $F, Cl, Br, I$ 、またはそれらの混合物から選択される、少なくとも1種のハロゲンであり、かつ $0 < z < 0.3$ である)、

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

50

$y M^1 y O_{7 \pm z}$  (式中、

○  $M^1$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $0 \leq w \leq 5$ および $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 2$ および $z = 0, 1, 2, 3$ である)

○  $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1yO_{7-z}M^2z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1yO_{7-z}M^2z$ 、 $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1yO_{7-z}M^2z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1yO_{7-z}M^2z$  (式中、

○  $M^1$ および $M^2$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一または異なっており、

○ かつ式中、 $0 \leq w \leq 5$ および $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 2$ および $z = 0, 1, 2, 3$ である)

○  $TiO_2$ 、 $TiO_xNy$  (式中、 $x < 2$ および $0 < y < 0.2$ である)

○  $LiSiTON$ 、ケイ素ベースおよびスズベースのオキシ窒化物、より特定すると式 $SiSn_{0.87}O_{1.20}N_{1.72}$ 、およびそれらのリチウム化形態、

○  $MO_xNy$  (式中、Mは、Ge、Si、Sn、Zn、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素であり、かつ式中、 $x \geq 0$ および $y = 0, 1, 2, 3$ である)タイプの窒化物およびオキシ窒化物、

○  $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、Cu、Ni、Co、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素である)、

○  $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、コバルト(Co)であり、かつ $0 \leq x \leq 0.5$ である)、 $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、ニッケル(Ni)であり、かつ $0 \leq x \leq 0.6$ である)、 $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、銅(Cu)であり、かつ $0 \leq x \leq 0.3$ である)

○ カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、

○ 典型的な式 $LiFePO_4$ の、リチウム化リン酸鉄、

○ 典型的な式 $Si_aSn_bO_yN_z$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b = 2$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 < z < 3$ である)の、ケイ素とスズとの混合オキシ窒化物(SiTON)、特に $SiSn_{0.87}O_{1.20}N_{1.72}$ 、および典型的な式 $Si_aSn_bC_cO_yN_z$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b = 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$ である)のオキシ窒化物-カーバイド、

○  $SixNy$ タイプの窒化物(具体的には、式中、 $x = 3$ および $y = 4$ である)、 $Sn_xNy$ (具体的には、式中、 $x = 3$ および $y = 4$ である)、 $Zn_xNy$ (具体的には、式中、 $x = 3$ および $y = 2$ である)、 $Li_{3-x}M_xN$ (式中、 $M = Co$ の場合は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $M = Ni$ の場合は $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $M = Cu$ の場合は $0 \leq x \leq 0.3$ である)、 $Si_{3-x}M_xN_4$ (式中、 $M = Co$ または $Fe$ であり、かつ $0 \leq x \leq 3$ である)、

○ 酸化物 $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $Li_2SnO_3$ 、 $SnSiO_3$ 、 $Li_xSiO_y$ (式中、 $x \geq 0$ および $2 > y > 0$ である)、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $TiNb_2O_7$ 、 $Co_3O_4$ 、 $SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}$ および $TiO_2$ 、

○ 0重量%から10重量%の間のカーボンを含み、好ましくはカーボンは、グラフェンおよびカーボンナノチューブから選択される複合酸化物 $TiNb_2O_7$ 、によって形成される群において選択される、方法。

#### 【請求項11】

請求項1から10のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法によって得ることができる多孔質電極であって、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、および前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積された電子伝導性酸化物材料の層

を含み、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および50nm未満の平均径の細孔を有する、多孔質電極。

【請求項12】

基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、ならびに前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積された電子伝導性酸化物材料の層を含む、電気化学的デバイス用の多孔質電極であって、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および平均径50nm未満の細孔を有する、多孔質電極。

【請求項13】

請求項12に記載の多孔質電極であって、前記電子伝導性酸化物材料が、

10

- 酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、それらの酸化物のうちの2種の混合物、例えば酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) と酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) との混合物に相当する酸化インジウム - 酸化スズ、それらの酸化物のうちの3種の混合物、またはそれらの酸化物のうちの4種の混合物

- 酸化亜鉛をベースとするドーパ酸化物、このドーピングは、好ましくはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはホウ素 ( $\text{B}$ ) を添加して、および/またはベリリウム ( $\text{Be}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

20

- 酸化インジウムをベースとするドーパ酸化物、このドーピングは、好ましくはスズ ( $\text{Sn}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

30

- ドーパ酸化スズ、このドーピングは、好ましくはヒ素 ( $\text{As}$ ) を添加して、および/またはフッ素 ( $\text{F}$ ) を添加して、および/または窒素 ( $\text{N}$ ) を添加して、および/またはニオブ ( $\text{Nb}$ ) を添加して、および/またはリン ( $\text{P}$ ) を添加して、および/またはアンチモン ( $\text{Sb}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、

40

から選択される、  
多孔質電極。

【請求項14】

請求項12または13のうちの1項に記載の多孔質電極であって、前記電極活物質Pが

○ 酸化物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  (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、かつ式中、 $0 < x < 0.1$  である)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}$

50

$xO_4$  (式中、 $M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg$  またはこれらの化合物の混合物であり、かつ式中、 $0 < x < 0.4$  である)、 $LiFeO_2$ 、 $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiAl_xMn_{2-x}O_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$  (式中、 $x + y + z = 10$  である)、

○  $Li_xM_yO_2$  (式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$  であり、かつ  $M$  は、 $Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn$  および  $Sb$ 、またはそれらの元素の混合物から選択される)、 $Li_{1.2}Nb_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 、

○  $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$  (式中、 $Me$  は、 $Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg$  から選択される少なくとも 1 種の遷移金属であり、かつ式中、 $0.6 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.25 < z < 1$  (式中、 $A = Me$  および  $A = Nb$  である)、および  $0 < p < 0.2$  である)、 10

○  $Li_xNb_{y-a}NaM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$  (式中、 $1.2 < x < 1.75$ 、 $0 < y < 0.55$ 、 $0.1 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 0.8$  であり、かつ式中、 $M, N$  および  $P$  は、それぞれ、 $Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh$  および  $Sb$  からなる群において選択される元素のうちのそれぞれ少なくとも 1 つである) 20

○  $Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.5}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$ 、 $Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$ 、 $Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$ 、

○  $Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$  (式中、 $0 < x < 1.52$ 、 $1.07 < y < 2.4$  である)、 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 、

○  $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  である)、 $LiNi_xCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  および  $0 < z < 0.5$  である)、

○ ホスフェート  $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_2MPO_4F$  (式中、 $M = Fe, Co, Ni$ 、またはそれらの多様な元素の混合物である)、 $LiMPO_4F$  (式中、 $M = V, Fe, Ta$  またはそれらの多様な元素の混合物である)、式  $LiMM'PQ_4$  (式中、 $M$  および  $M'$  ( $M = M'$ ) は、 $Fe, Mn, Ni, Co, V$  から選択される) のホスフェート、例えば  $LiFe_xCo_{1-x}PO_4$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、 30

○  $Fe_{0.9}Co_{0.1}OF$ 、 $LiMSO_4F$  (式中、 $M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg$  である)、ならびに

○ 以下のカルコゲニドのリチウム化された形態のすべて： $V_2O_5$ 、 $V_3O_8$ 、 $TiS_2$ 、チタンオキシスルフィド  $TiO_yS_z$  (式中、 $z = 2 - y$  および  $0.3 < y < 1$  である)、タングステンオキシスルフィド  $WO_yS_z$  (式中、 $0.6 < y < 3$  および  $0.1 < z < 2$  である)、 $CuS$ 、 $CuS_2$ 、好ましくは  $Li_xV_2O_5$  (式中、 $0 < x < 2$  である)、 $Li_xV_3O_8$  (式中、 $0 < x < 1.7$  である)、 $Li_xTiS_2$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、リチウムおよびチタンオキシスルフィド  $Li_xTiO_yS_z$  (式中、 $z = 2 - y$ 、 $0.3 < y < 1$  および  $0 < x < 1$  である)、 $Li_xWO_yS_z$  (式中、 $z = 2 - y$ 、 $0.3 < y < 1$  および  $0 < x < 1$  である)、 $Li_xCuS$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、 $Li_xCuS_2$  (式中、 $0 < x < 1$  である) 40

によって形成される群において選択される、  
多孔質電極。

#### 【請求項 15】

前記電極活物質  $P$  が、

○  $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$  (式中、 $M = V, Zr, Hf, Nb, Ta$  であり、かつ  $0 < x < 0.25$  である)、 50

○ ニオブ酸化物、およびチタン、ゲルマニウム、セリウムまたはタングステンと混合された、および好ましくは以下によって形成される群におけるニオブ酸化物

○  $Nb_2O_5 \pm$ 、 $Nb_{18}W_{16}O_{93 \pm}$ 、 $Nb_{16}W_5O_{55 \pm}$ （式中、 $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ である）、 $LiNbO_3$ 、

○  $TiNb_2O_7 \pm$ 、 $Li_wTiNb_2O_7$ （式中、 $w > 0$ である）、 $Ti_{1-x}M^1_xNb_2-yM^2_yO_7 \pm$  または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_2-yM^2_yO_7 \pm$ （式中、 $M^1$ および $M^2$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、 $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $0 < z < 0.3$ である）、

○  $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$ （式中、 $0 < x < 0.5$ である）、

○  $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7 \pm$

（式中、Mは、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定するとMは、Fe、Ga、Mo、Al、Bからなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.20$ および $-0.3 < x < 0.3$ である）、 $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、 $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、

○  $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29 \pm}$

（式中、Mは、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定するとMは、Fe、Ga、Mo、Al、Bからなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.40$ および $-0.3 < x < 0.3$ である）、

○  $Ti_{1-x}M^1_xNb_2-yM^2_yO_7-zM^3_z$  または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_2-yM^2_yO_7-zM^3_z$ （式中、

○  $M^1$ および $M^2$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一または異なっており、

○  $M^3$ は、少なくとも1種のハロゲンであり、

○ かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $z < 0.3$ である）、

○  $TiNb_2O_7-zM^3_z$  または  $Li_wTiNb_2O_7-zM^3_z$ （式中、 $M^3$ は、好ましくはF、Cl、Br、I、またはそれらの混合物から選択される、少なくとも1種のハロゲンであり、かつ $0 < z < 0.3$ である）、

○  $Ti_{1-x}Ge_xNb_2-yM^1_yO_7 \pm z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_2-yM^1_yO_7 \pm z$ 、 $Ti_{1-x}Ce_xNb_2-yM^1_yO_7 \pm z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_2-yM^1_yO_7 \pm z$ （式中、

○  $M^1$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $z < 0.3$ である）

○  $Ti_{1-x}Ge_xNb_2-yM^1_yO_7-zM^2_z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_2-yM^1_yO_7-zM^2_z$ 、 $Ti_{1-x}Ce_xNb_2-yM^1_yO_7-zM^2_z$ 、 $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_2-yM^1_yO_7-zM^2_z$ （式中、

○  $M^1$ および $M^2$ 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およびSnからなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一または異なっており、

○ かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $z < 0.3$ である）

ある)

○  $TiO_2$ 、 $TiO_xN_y$  (式中、 $x < 2$  および  $0 < y < 0.2$  である)

○  $LiSiTON$ 、ケイ素ベースおよびスズベースのオキシ窒化物、より特定すると式  $SiSn_{0.87}O_{1.20}N_{1.72}$ 、およびそれらのリチウム化形態、

○  $MO_xN_y$  (式中、Mは、Ge、Si、Sn、Zn、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素であり、かつ式中、 $x > 0$  および  $y > 0.3$  である)タイプの窒化物およびオキシ窒化物、

○  $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、Cu、Ni、Co、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素である)、

○  $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、コバルト(Co)であり、かつ  $0 < x < 0.5$  である)、 $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、ニッケル(Ni)であり、かつ  $0 < x < 0.6$  である)、 $Li_{3-x}M_xN$  (式中、Mは、銅(Cu)であり、かつ  $0 < x < 0.3$  である)

○ カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、

○ 典型的な式  $LiFePO_4$  の、リチウム化リン酸鉄、

○ 典型的な式  $Si_aSn_bO_yN_z$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b > 2$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 < z < 3$  である)の、ケイ素とスズとの混合オキシ窒化物( $SiTON$ )、特に  $SiSn_{0.87}O_{1.20}N_{1.72}$ 、および典型的な式  $Si_aSn_bC_cO_yN_z$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b > 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$  である)のオキシ窒化物 - カーバイド、

○  $Si_xN_y$ タイプの窒化物(具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 4$  である)、 $Sn_xN_y$  (具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 4$  である)、 $Zn_xN_y$  (具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 2$  である)、 $Li_{3-x}M_xN$  (式中、 $M = Co$  の場合は  $0 < x < 0.5$ 、 $M = Ni$  の場合は  $0 < x < 0.6$ 、 $M = Cu$  の場合は  $0 < x < 0.3$  である)

、 $Si_{3-x}M_xN_4$  (式中、 $M = Co$  または  $Fe$  であり、かつ  $0 < x < 3$  である)、

○ 酸化物  $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $Li_2SnO_3$ 、 $SnSiO_3$ 、 $Li_xSiO_y$  (式中、 $x > 0$  および  $2 > y > 0$  である)、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $TiNb_2O_7$ 、 $Co_3O_4$ 、 $SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}$  および  $TiO_2$ 、

○ 0重量%から10重量%の間のカーボンを含み、好ましくはカーボンは、グラフェンおよびカーボンナノチューブから選択される複合酸化物  $TiNb_2O_7$ 、

によって形成される群において選択される、

請求項12から14のいずれか一項に記載の多孔質電極。

【請求項16】

電子デバイスまたは電気化学的デバイスを製造する方法であって、請求項1から10のいずれか一項に記載の多孔質電極を製造する方法を実行する、または請求項11から15のいずれか一項に記載の多孔質電極を実行する、方法。

【請求項17】

前記電子デバイスまたは電気化学的デバイスが、リチウムイオン電池、例えば1mAh超の容量を有するリチウムイオン電池、および1mAhを超えない容量を有するリチウムイオン電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ、光起電性セル、光電気化学的セルによって形成される群において選択される、請求項16に記載の電子デバイスまたは電気化学的デバイスを製造する方法。

【請求項18】

カソードを製造するための、請求項9に記載の多孔質電極を製造する方法、またはアノードを製造するための、請求項10に記載の多孔質電極を製造する方法が、実行される、請求項12または13のいずれか一項に記載の電池を製造する方法。

【請求項19】

前記多孔質電極が、電解質で含浸され、好ましくはリチウムイオン担体相が、

○ 少なくとも1種のプロトン性溶媒と少なくとも1種のリチウム塩とからなる電解質、

10

20

30

40

50

- 少なくとも1種のイオン性液体と少なくとも1種のリチウム塩とからなる電解質、
- 少なくとも1種のプロトン性溶媒と、少なくとも1種のイオン性液体と、少なくとも1種のリチウム塩との混合物、
- 少なくとも1種のリチウム塩を添加することによってイオン伝導性とされたポリマー

○ ポリマー相またはメソ多孔質構造のいずれかにある液状電解質を添加することによってイオン伝導性とされたポリマー  
 によって形成される群において選択される、  
 請求項16から18のいずれか一項に記載の電池を製造する方法。

【請求項20】

請求項16または17のいずれか一項に記載の電子デバイスまたは電気化学的デバイスを製造する方法によって得ることができる、電子デバイスまたは電気化学的デバイス。

【請求項21】

1 mA h 超の容量のリチウムイオン電池であることを特徴とする、請求項20に記載の電気化学的デバイス。

【請求項22】

1 mA h を超えない容量のリチウムイオン電池であることを特徴とする、請求項20に記載の電気化学的デバイス。

【請求項23】

キャパシタ、スーパーキャパシタまたは光電気化学的セルであることを特徴とする、請求項20に記載の電気化学的デバイス。

【請求項24】

光起電性セルであることを特徴とする、請求項20に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学の分野に関し、より特定すると薄い層の電気化学的デバイスに関する。より詳細には、本発明は、キャパシタ、リチウムイオン電池、ミニ電池、または1 mA h 超の容量を有するリチウムイオン電池等の電気化学的デバイス中で使用されうる電極に関する。本発明は、負の電極に、および陽の電極に該当する。それは、液体相中の固体電解質で含浸されうる、または液状電解質で含浸されうる、多孔質電極に關与する。

【0002】

本発明はまた、電極材料のナノ粒子を実行するような多孔質電極、およびそのようにして得られた電極を調製する方法にも関する。本発明はまた、それらの電極のうちの少なくとも1種、およびそのようにして得られた電池を含む、リチウムイオン電池を製造する方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池は、市場で提案されている多様な電気化学的貯蔵技術の中でも、最良のエネルギー密度を有する。電極の多様なアーキテクチャおよび化学的組成が存在し、それらの電池を製造することを可能にしている。リチウムイオン電池を製造する方法は、多数の論文および特許に提示されており、一覧表が、2002年に刊行された(Kluwer Academic / Plenum Publishers) 著作物「Advances in Lithium-Ion Batteries」(W. van Schalkwijk および B. Scrosati 編) において付与されている。電子カード上に統合されることが可能な非常に小さい再充電可能な電池への増大するニーズが存在し、それらの電子回路は、多くの分野において、例えば、商取引を安全にするカードにおいて、電子タグにおいて、埋め込み用医療デバイスにおいて、多様なマイクロメカニカルシステムにおいて、使用されうる。

【0004】

10

20

30

40

50

特に輸送装置（電気バイク、スクーター、電気モーターバイク、電気自動車、電気ユーティリティ車両）に出力を供給するための、および電気エネルギーを貯蔵するための、例えば断続的発電機（風力タービン、光起電性パネル）によって生成された電気を貯蔵するための、または大きく変動する供給と需要とに供される電気ネットワークを安定化させるための、大容量の再充電可能な電池への増大するニーズもまた存在する。

【0005】

多岐にわたる自律性で携帯用のデバイス（例えばモバイルフォン、ラップトップ、ハンドヘルド出力ツール、断続的使用のキッチン用品）用の、中間サイズの再充電可能な電池への増大するニーズもまた存在する。

【0006】

それらの用途のすべてにおいて、電池の迅速な再充電の可能性は高く評価される特徴である。同様に、それらの電池は、ショートするリスクまたは火災のリスクを提示してはならない。最後に、それらが広範囲の温度において操作可能であることが望ましい。

【0007】

先行技術によれば、リチウムイオン電池の電極は、具体的にはコーティングによる、被覆技術の助けを伴って製造されうる。それらの方法は、インクが基材の表面上に堆積することを可能にし、活物質粒子からなるインクは、粉末の形態にあり、この粉末を構成する粒子は、典型的には直径  $5\ \mu\text{m}$  から  $15\ \mu\text{m}$  の間である粒子の平均サイズを有する。

【0008】

特にコーティングによる、それらの堆積技術は、厚さおよそ  $50\ \mu\text{m}$  からおよそ  $400\ \mu\text{m}$  の間の層を生成することを可能にする。電池の出力およびエネルギーは、層の厚さおよび多孔度、それらを構成している活性粒子のサイズを適合させることによって、ならびに層内の多岐にわたる構成成分、例えば接合剤またはさらには電子伝導性材料の存在によって調節されうる。マイクロ電池を製造するために、マイクロ電池の各構成層の、より薄い厚さを有することが望まれている。

【0009】

低い製造コストにおいて高性能電極を得るためのインクの配合に関する課題はさておき、電極のエネルギー密度と出力密度との間の比が、活物質粒子のサイズに応じて、および電極の層の多孔度およびそれらの厚さに間接的に応じて、適合されうることを心に留めるべきである。J. Newman による論文（「Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of A Reaction-Zone Model」、J. Electrochem. Soc.、142(1)、97~101頁（1995年））は、それらの放電（出力）速度およびエネルギー密度における電極の厚さのおよびそれらの多孔度のそれぞれの効果を明示している。

【0010】

リチウムイオン電池用の、接合剤なしのメソ多孔質電極層は、電気泳動によって堆積され得、これは、WO2019/215407（I-TEN）から知られている。それらは、液状電解質で含浸されうるが、それらの電気抵抗率はかなり高いまま残る。

【0011】

電極の、低い電子伝導性を増大させるために、すべての中でも、それらの電極が有意な厚さのものであるとき、または非常に電子伝導性というわけではない電極活物質から生成されるとき、一定の量の電子伝導性材料、例えばカーボンブラックが、一般に、電極活物質粒子に添加される。理想的には、電子伝導性粒子は、表面全体にわたって電極活性粒子を同時に挿入/脱挿入することを可能にするために、電極活物質粒子の表面のいずれの点においても利用可能であるべきであり、そのようにして電流密度を最大にし、不均質な電氣的輸送に起因する局所的応力および加熱を最小化すべきである。

【0012】

実際には、電極内カーボンブラックの配置を制御することは非常に難しい。加えて、ますます小さくなる活物質粒子の使用が伸びているため、それらの課題がさらにより優勢で

10

20

30

40

50

ある。電極中のカーボンブラックの不均質な配分は、このような電極を含む電池の一連の抵抗性の増大へと至らせる、電極のはるかにより高い極性を誘起する。局所的電荷状態のこれらの不均衡が、電流密度が高い場合に、なおさら明白となる。これらの不均衡は、結果として、循環性能の低下、安全性リスク、および電池セルの出力の制限を引き起こす。電極が不均質な多孔度、すなわち不均質なサイズ分布を有するとき、同じことが該当し、この不均質性が、電極の細孔を濡れさせることをより難しくする。

#### 【0013】

この文脈において、かつメソ多孔質電極の電気抵抗率を下げるために、本出願者は、このメソ多孔質層の細孔の上および内部にカーボンコーティングを有する、少なくとも1種の電極活物質のメソ多孔質層を含むメソ多孔質電極を開発し、これは、WO2021/220174 (I-TEN) から知られている。電極上のこの電子伝導性カーボンコーティングの存在は、それによってその電気抵抗率を低減することを可能にするが、その耐電圧、温度抵抗性およびその電気化学的安定性を有意に増大させることは可能にしない。加えて、電極上の、電子伝導性カーボンコーティングの生成は、高価であり、実行が難しい。

10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0014】

非常に小さい再充電可能な電池へのニーズが伸びているため、電極は、ますますドラスチックな仕様を満たさなければならない。それらは、それらを含む電池に、高い循環性能、貯蔵安定性、温度安定性および長期信頼性を付与するように、高い化学的および電気化学的安定性、堅牢性および耐腐食性を有していなければならない。本発明は、上に挙げた先行技術の欠点を少なくとも部分的に是正するよう探っている。

20

#### 【0015】

より正確には、本発明が解決するよう探っている課題は、単純で、安全で、迅速で、実行しやすく、安価である、均質で高い電子伝導性および制御された細孔密度を有する多孔質電極を製造する方法を提供することである。

#### 【0016】

本発明はまた、高い電子伝導性、安定な機械的構造、中でも高温における良好な熱安定性、十分な耐用年数を有する安全な多孔質電極を提案することを目的としており、これは、電極の厚さとは無関係である。

30

#### 【0017】

本発明の別の目的は、信頼性の問題なしで、かつ火災のリスクなしで、高温にて操作することが可能な電池用の電極を提案することである。

#### 【0018】

本発明の別の目的は、先の特徴に加えて、イオン性液体で容易に濡らされて含浸されうる多孔質電極を提案することである。

#### 【0019】

本発明の別の目的は、本発明による多孔質電極を含む電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ等の電気化学的デバイスを製造する方法を提供することである。

#### 【0020】

本発明の別の目的は、1 mA hを超えない容量を有する電池を製造する方法を提供することであり、これは、本明細書では「マイクロ電池」と呼ばれ、本発明による多孔質電極を含む。

40

#### 【0021】

本発明のなおも別の目的は、高いエネルギー密度を貯蔵することが可能な、非常に高い出力密度を有するエネルギーを再貯蔵することが可能な（特にキャパシタまたはスーパーキャパシタ中で）、優れた循環耐用年数を有する、高温に抵抗することが可能な、ならびに改善した安全性を有する、電池、特にリチウムイオン電池およびマイクロ電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ等の電気化学的デバイスを提案することである。

#### 【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 2 2 】

具体的にはそれらの耐電圧、温度抵抗性およびそれらの電気化学的安定性を有意に増大させながらそれらの電気抵抗率を低減することによって、従来のリチウムイオン電池中で使用される電極の性能を増大させるために、本発明者らは、WO 2 0 2 1 / 2 2 0 1 7 4 ( I - T E N ) の出願において存在する電子伝導性カーボンコーティングの代替物を見出すよう探った。

## 【 0 0 2 3 】

本発明によれば、本課題は、完全にセラミックの、メソ多孔質の、有機接合剤を欠く、その多孔度が 2 5 % から 5 0 % の間であり、そのチャンネルおよび細孔のサイズがセルの完璧なダイナミックバランスを確実にするために均質である、リチウムイオン電池用の電極によって解決される。本発明による電極は、その多孔度が、2 5 % から 5 0 % の間であり、そのチャンネルおよび細孔のサイズが、セルの完全なダイナミックバランスを確実にするために均質であり、かつ多孔質層の細孔の上および内部に電子伝導性酸化物のコーティングを有する、少なくとも 1 種の電極活物質の、多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層を含む。

## 【 0 0 2 4 】

全体的に固体で、有機成分なしの、この多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層は、基材上に、電極活物質のナノ粒子の凝集体および/または集合体を堆積させることによって得られる。それらの凝集体および/または集合体を構成する一次粒子のサイズは、ナノメートルまたは数十ナノメートルの桁にあり、凝集体および/または集合体は、少なくとも 4 つの一次粒子を含有する。

## 【 0 0 2 5 】

前記基材は、第 1 の実施形態では、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材であってもよく、または第 2 の実施形態では、一時的な中間基材であってもよく、これは、本明細書でこれ以降、より詳細に説明されることになる。

## 【 0 0 2 6 】

各サイズがナノメートルまたは数十ナノメートルの桁にある互いに凝集されていない一次粒子ではなく、直径が数十ナノメートルまたはさらには数百ナノメートルの凝集体を使用するという事実は、堆積物厚さを増大させることを可能にする。凝集体は、3 0 0 n m 未満のサイズを有していなければならない。5 0 0 n m 超のサイズの凝集体の焼結は、メソ多孔質の連続フィルムを得ることを可能にしないと考えられる。この場合、2 つの異なる多孔性サイズ、すなわち凝集体同士の間と、凝集体の内部の多孔性とが、堆積物中に観察される。

## 【 0 0 2 7 】

事実、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材上のナノ粒子の堆積物を乾燥させる間に、クラックが層中に現れることが観察される。それらのクラックの外観が、粒子のサイズに、堆積物の緊密さに、およびその厚さに本質的に依存することが留意される。この限界クラッキング厚さは、以下の関係式：

$$h_{max} = 0.41 \left[ \frac{(GM_{rcp}R^3)}{2} \right]$$

(式中、 $h_{max}$  は、限界厚さを指し、 $G$  は、ナノ粒子の剛性率を指し、 $M$  は、配位数を指し、 $rcp$  は、ナノ粒子の体積分率を指し、 $R$  は、粒子の半径を指し、 $\gamma$  は、溶媒と空気との間の界面張力を指す)

によって規定される。

## 【 0 0 2 8 】

結果として、凝集体のサイズよりも少なくとも 1 0 倍小さい一次ナノ粒子からなるメソ多孔質の凝集体の使用は、層の限界クラッキング厚さをかなり増大させることを可能にする。同様に、堆積物の濡れ性および付着性を改善するために、かつクラッキングのリスクを低減するために、より小さい表面張力を有する、数パーセントの溶媒(例えばイソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)(IPAと略される))を、水中またはエタノール(ethanol)中に添加することが可能である。クラッキングの外観を制限しながら

またはさらには除去しながら堆積物厚さを増大させるために、接合剤、分散剤を添加することが可能である。それらの添加剤および有機溶媒は、焼結処理の間に、または焼結処理の前に行われる熱処理の間に、空気中の熱処理によって、例えば脱接合によって除去されうる。

#### 【0029】

それ以上に、それらの粒子がハイドロサーマル合成によって生成されるときに同一サイズの一次粒子について、沈殿によるそれらの合成の間、合成反応器中、接合剤（例えばポリビニルピロリドン（polyvinylpyrrolidone）、PVPと略される）の量を調節することによって、凝集体のサイズを変更することが可能である。そのため、インクは、凝集体の堆積物の緊密性を最大化するように、サイズが非常に分散された、またはサイズを相補う2種の個体を有する、凝集体を含有して生成されうる。非凝集のナノ粒子の焼結とは逆に、異なるサイズの凝集体同士の間での焼結条件は変更されることがない。一次ナノ粒子は、一緒に接合することになる凝集体を構成するものである。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、堆積物の緊密性を改善することを可能にすることになり、かつナノ粒子間の接触点を増大させることになるが、圧密温度を変更することにはならない。

10

#### 【0030】

しかしながら、層の熱処理の間にメソ多孔質連続フィルムを形成することができるように、凝集体は小さいままでなければならない。凝集体が大きすぎる場合、これは、それらの焼結を妨げ、層中の2つの別々の多孔度、すなわち、凝集体同士の間での多孔度と凝集体の内部の多孔度との形成が観察される。

20

#### 【0031】

焼結後、カーボンブラックまたは有機接合剤なしの、多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層またはプレートが得られ、ここで、ナノ粒子のすべては、一緒に接合されて（別名ネッキング現象によって知られる）、単峰型多孔性を特徴とするメソ多孔質連続ネットワークを形成する。そのようにして得られた多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層は、全体が固体でありセラミックである。電池の循環性能を改善しうる循環の間に、活物質の粒子同士の間での電気的接触の損失のリスクはもはやない。その上、焼結の後、多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層は、その上でそれが堆積されたまたは移された（中間基材上で実行される初期堆積の場合）金属基材上に完璧に付着される。

30

#### 【0032】

ナノ粒子と一緒に焼結するよう高温にて行われる熱処理は、電極を完璧に乾燥させることを可能にし、かつ活物質粒子の表面において吸着された、水の、または溶媒の、または他の有機添加物（安定化剤、接合剤）のいかなる痕跡も除去することを可能にする。高温における熱処理（焼結）は、より低い温度における熱処理（脱接合）に先行されて、置かれたまたは堆積された電極を乾燥させてもよく、かつ活物質粒子の表面において吸着された、水の、または溶媒の、または他の有機添加剤（安定化剤、接合剤）の痕跡を除去してもよく、この脱接合は、酸化性雰囲気中で実施されうる。

#### 【0033】

焼結温度および焼結時間に応じて、最終的な電極の多孔度を適合させることが可能である。エネルギー密度ニーズに応じて、後者は、25%から50%の間の範囲の多孔度に適合されうる。

40

#### 【0034】

すべての場合に、このようにして得られた電極の出力密度は、メソ多孔質に起因して、きわめて高いままである。その上、活物質中のメソ細孔のサイズにかかわらず（焼結後に、ナノ粒子の概念は、もはや材料に該当しないこと、次いでチャンネルの、およびメソ細孔のネットワークを有する3次元構造を有することが知られている）、セルのダイナミックバランスは完璧なままであり、これは、電池セルの粉末密度および耐用年数を最大化するのに役立つ。

#### 【0035】

50

本発明による電極は、高い比表面を有し、これは、電極のイオン抵抗性を減少させる。しかしながら、この電極が出力の最大値を送達するように、それが非常に良好な電子伝導性を有して、電池中の抵抗損を阻止することもまた必要である。セルの電子伝導性のこの改善は、電極の厚さが大きくなることになるときに、何よりも重要となる。それ以上に、電池の出力動作中にホットスポットの形成へと至らせうる、局所的により電子抵抗性の領域を有することを阻止するために、この電子伝導性は電極全体において完璧に均質でなければならない。

【0036】

本発明の本質的な特徴によれば、電子伝導性酸化物材料のコーティングは、多孔質層の細孔の上および内部に生成される。この電子伝導性酸化物材料は、前記電子伝導性酸化物材料の前記前駆体から、特定すると、前記電子伝導性酸化物材料の液状前駆体から、堆積されうる。

10

【0037】

事実、上に説明したように、電極材料（活物質）の凝集されたナノ粒子を堆積するステップを避けられずに関与する本発明による方法は、ナノ粒子が自然に一緒に「接合」して、混練等の圧密後に、有機接合剤なしの、三次元の剛性の多孔質構造を生成することを意味し、この多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層は、層の開放型多孔質構造の深部中に入る気体プロセスまたは液体プロセスによって、表面処理の適用に完璧によく適合される。

【0038】

本発明の第1の目的は、特に電気化学的デバイス、例えば電池、特定するとリチウムイオンマイクロ電池、または1 mA h超の容量を有するリチウムイオン電池用の、多孔質電極を製造する方法であって、前記多孔質電極は、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、および前記多孔質層の細孔の上および内部に存在する電子伝導性酸化物材料の層を含み、前記多孔質電極は、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および平均径50 nm未満の細孔を有し、前記製造する方法は：

20

(a) 基材およびコロイド状懸濁液またはペーストは、2 nmから150 nmの間、好ましくは2 nmから100 nmの間、より好ましくは2 nmから60 nmの間の平均一次直径D50の、少なくとも1種の電極活物質Pのモノ分散一次ナノ粒子の集合体または凝集体を含んで提供され、前記集合体または凝集体は、50 nmから300 nmの間、好ましくは100 nmから200 nmの間の平均径D50を有し、前記基材が、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材であってもよく、または中間基材であってもよいことが知られる、

30

(b) ステップ(a)において付与された前記コロイド状懸濁液またはペーストからの層は、電気泳動；押出；プリンティング方法、好ましくはインクジェットプリンティングまたはフレキソ印刷；好ましくはドクターブレードによる、ローラーによる、カーテンによる、ディップコーティングによる、またはスロットダイによるコーティング方法により形成される群において選択される方法によって、前記基材の少なくとも1つの面上に堆積される、

(c) ステップ(b)において得られた前記層は、適用される場合、前記層をその中間基材から分離する前にまたは分離した後に乾燥され、次いで任意選択で前記乾燥済み層は、好ましくは酸化性雰囲気中、熱処理され、次いで、前記層は、熱および/または機械的処理によって、好ましくは焼結によって圧密されて、多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層を得る、

40

(d) 電子伝導性酸化物材料の層は、電子伝導性酸化物材料の層でコーティングされた多孔質層を形成するように、前記多孔質層の細孔の上および内部に形成される、

(e) 任意選択で、電子的に絶縁しイオン伝導性である層は、ステップ(d)において得られた電子伝導性酸化物材料の層でコーティングされた前記多孔質層の細孔の上および内部に形成される

を特徴とする。

50

## 【0039】

ステップ(b)では、堆積は、基材の1つの面上でまたは2つの面上で実施されうる。有利には、前記基材が中間基材であるとき、前記層は、ステップ(c)において、前記中間基材から分離されて、特に圧密後、多孔質プレートを形成する。この分離ステップは、ステップ(b)において得られた層を乾燥させる前または乾燥させた後に行われうる。

## 【0040】

有利には、前記基材が、ステップ(c)の後およびステップ(d)の前に中間基材であるとき、電子伝導性のシートが付与され、これは、少なくとも1つの面上で、それぞれその2つの面上で、伝導性付着性の薄い層で、または少なくとも1種の電極活物質Pのナノ粒子の薄い層で被覆され、次いで、少なくとも1つの多孔質プレートは、電流コレクタとして作用することが可能な基材上、多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層またはプレートを得るように、電子伝導性シートの、1つの面上で、好ましくは面のうちのそれぞれの上で接合される。本出願では、用語「多孔質層」と「多孔質プレート」とは互換性である。

10

## 【0041】

有利には、ステップ(d)において、ステップ(d1)の間、電子伝導性酸化物材料の前駆体の層が、前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積され、ステップ(d2)の間、ステップ(d1)の間に前記多孔質層上に堆積された電子伝導性酸化物材料の前駆体の、電子伝導性材料への変形が、前記多孔質層が細孔の上および内部に前記電子伝導性酸化物材料の層を有するように行われる。

## 【0042】

有利には、ステップ(d1)が、前記電子伝導性酸化物材料の前駆体を含む液体相中の多孔質層の含浸によって行われ、電子伝導性酸化物材料の前駆体の、電子伝導性材料への変形が、ステップ(d2)の間に、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理によって行われる。

20

## 【0043】

有利には、電子伝導性酸化物材料の前記前駆体は、焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な1つまたは複数の金属元素を含有する有機塩から選択され、前記電子伝導性材料への変形は、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理である。

## 【0044】

それらの有機塩は、好ましくは：

- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のアルコレート(alcoholate)、
- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のオキサレート(oxalate)、および
- 好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な、少なくとも1つの金属元素のアセテート(acetate)から選択され、
- ならびに/または好ましくは、少なくとも1つの金属元素は、スズ、亜鉛、インジウム、ガリウム、またはそれらの元素のうち2つもしくは3つもしくは4つの混合物から選択される。

30

40

## 【0045】

有利には、ステップ(c)の終わりに得られた前記多孔質層は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ から $500\text{ m}^2/\text{g}$ の間の比表面、および/または $4\text{ }\mu\text{m}$ から $400\text{ }\mu\text{m}$ の間の厚さを有する。

## 【0046】

有利には、ステップ(a)において付与された前記コロイド状懸濁液またはペーストが、有機添加剤、例えばリガンド、安定剤、接合剤または残留有機溶媒を含むときに、ステップ(c)において乾燥された前記層、または前記多孔質プレートが、好ましくは酸化性

50

雰囲気中、熱処理される。

【0047】

有利には、前記電極活物質Pは：

- 酸化物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  (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、かつ式中、 $0 < x < 0.1$  である)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (式中、 $M = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$  またはこれらの化合物の混合物であり、かつ式中、 $0 < x < 0.4$  である) 10
- $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (式中、 $0 < x < 0.15$  である)、 $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$  (式中、 $x + y + z = 10$  である)、
- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (式中、 $0.6 < y < 0.85$ 、 $0 < x + y < 2$  であり、かつMは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、SnおよびSb、またはそれらの元素の混合物から選択される)、 $\text{Li}_{1.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 、
- $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$  (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から選択される少なくとも1種の遷移金属であり、かつ式中、 $0.6 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.25 < z < 1$  (式中、A = MeおよびA = Nbである)、および $0 < p < 0.2$  である)、 20
- $\text{Li}_x\text{Nb}_y - a\text{NaM}_z - b\text{P}_b\text{O}_2 - c\text{F}_c$  (式中、 $1.2 < x < 1.75$ 、 $0 < y < 0.55$ 、 $0.1 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 0.8$  であり、かつ式中、M、NおよびPは、それぞれ、Ti、Ta、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr、Y、Mo、Ru、RhおよびSbからなる群において選択される元素のうちのそれぞれ少なくとも1つである)
- $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ 、 30
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_y$  (式中、 $0.00 < x < 1.52$ 、 $1.07 < y < 2.4$  である)、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 、
- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  である)、 $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (式中、 $0 < x$  および  $y < 0.5$  および  $0 < z < 0.5$  である)、
- ホスフェート (phosphates)  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  (式中、 $M = \text{Fe, Co, Ni}$ 、またはそれらの多様な元素の混合物である)、 $\text{LiMPO}_4\text{F}$  (式中、 $M = \text{V, Fe, T}$  またはそれらの多様な元素の混合物である)、式  $\text{LiMM}'\text{PO}_4$  (式中、M および M' (M = M')) は、Fe、Mn、Ni、Co、Vから選択される) のホスフェート、 40  
例えば  $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、
- $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$ 、 $\text{LiMSO}_4\text{F}$  (式中、 $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg}$  である)、ならびに
- 以下のカルコゲニド (chalcogenides) のリチウム化された形態のすべて： $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、チタンオキシスルフィド (titanium oxysulfides)  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  (式中、 $z = 2 - y$  および  $0.3 < y < 1$  である)、タングステンオキシスルフィド (tungsten oxysulfides)  $\text{WO}_y\text{S}_z$  (式中、 $0.6 < y < 3$  および  $0.1 < z < 2$  である)、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuS}_2$ 、好ましくは  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (式中、 $0 < x < 2$  である)、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  (式中、 $0 < x < 1.7$  である)、 $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  (式中、 $0 < x < 1$  である)、リチウムおよびチタンオキシスルフィド  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  (式中、 $z = 2 -$  50

$y$ 、 $0.3 < y < 1$ および $0 < x < 1$ である)、 $Li_xWO_yS_z$  (式中、 $z = 2 - y$ 、 $0.3 < y < 1$ および $0 < x < 1$ である)、 $Li_xCuS$  (式中、 $0 < x < 1$ である)、 $Li_xCuS_2$  (式中、 $0 < x < 1$ である) によって形成される群において選択される。

## 【0048】

有利には、前述した前記電極活物質Pは、カソードを製造するのに使用される。

## 【0049】

有利には、前記電極活物質Pは：

○  $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$  (式中、 $M = V$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ であり、かつ $0 < x < 0.25$ である)、 10

○ ニオブ酸化物、およびチタン、ゲルマニウム、セリウムまたはタングステンと混合された、および好ましくは以下によって形成される群におけるニオブ酸化物

○  $Nb_2O_5 \pm$ 、 $Nb_{18}W_{16}O_{93 \pm}$ 、 $Nb_{16}W_5O_{55 \pm}$  (式中、 $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ である)、 $LiNbO_3$ 、

○  $TiNb_2O_7 \pm$ 、 $Li_wTiNb_2O_7$  (式中、 $w > 0$ である)、 $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_7 \pm$  または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_7 \pm$  (式中、 $M^1$ および $M^2$ は、それぞれ、 $Nb$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ti$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $As$ 、 $P$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $B$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Pb$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Si$ 、 $Sr$ 、 $K$ 、 $Cs$ および $Sn$ からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、 $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $0 < z < 0.3$ である)、 20

○  $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$  (式中、 $0 < x < 0.5$ である)、

○  $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7 \pm$

(式中、 $M$ は、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定すると $M$ は、 $Fe$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $Al$ 、 $B$ からなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.20$ および $-0.3 < x < 0.3$ である)、 $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、 $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$ 、

○  $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29 \pm}$

(式中、 $M$ は、その酸化度が+IIIである元素であり、より特定すると $M$ は、 $Fe$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $Al$ 、 $B$ からなる群において選択される元素のうち少なくとも1つであり、かつ式中、 $0 < x < 0.40$ および $-0.3 < x < 0.3$ である)、 30

○  $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  または  $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$  (式中、

○  $M^1$ および $M^2$ は、それぞれ、 $Nb$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ti$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $As$ 、 $P$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $B$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Pb$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Si$ 、 $Sr$ 、 $K$ 、 $Cs$ および $Sn$ からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $M^1$ および $M^2$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、

○  $M^3$ は、少なくとも1種のハロゲンであり、

○ かつ式中、 $0 < w < 5$ および $0 < x < 1$ および $0 < y < 2$ および $z < 0.3$ である)、 40

○  $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$  または  $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$  (式中、 $M^3$ は、好ましくは $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、またはそれらの混合物から選択される、少なくとも1種のハロゲンであり、かつ $0 < z < 0.3$ である)、

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

○  $M^1$ は、 $Nb$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ti$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $As$ 、 $P$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $B$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Pb$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Si$ 、 $Sr$ 、 $K$ 、 $Cs$ および $Sn$ からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、 50

○  $0 \leq w \leq 5$  および  $0 \leq x \leq 1$  および  $0 \leq y \leq 2$  および  $z = 0, 1, 2, 3$  である)

○  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1\text{yO}_{7-z}\text{M}^2\text{z}$ 、 $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1\text{yO}_{7-z}\text{M}^2\text{z}$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1\text{yO}_{7-z}\text{M}^2\text{z}$ 、 $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1\text{yO}_{7-z}\text{M}^2\text{z}$  (式中、

○  $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  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 および Sn からなる群において選択される少なくとも1つの元素であり、

○  $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  は、互いに同一であっても異なっていてもよく、

○ かつ式中、 $0 \leq w \leq 5$  および  $0 \leq x \leq 1$  および  $0 \leq y \leq 2$  および  $z = 0, 1, 2, 3$  である) 10

○  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  (式中、 $x < 2$  および  $0 < y < 0.2$  である)

○ LiSiTON、ケイ素ベースおよびスズベースのオキシ窒化物、より特定すると式  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 、およびそれらのリチウム化形態、

○  $\text{MO}_x\text{N}_y$  (式中、Mは、Ge、Si、Sn、Zn、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素であり、かつ式中、 $x \geq 0$  および  $y = 0, 1, 2, 3$  である) タイプの窒化物およびオキシ窒化物、

○  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中、Mは、Cu、Ni、Co、またはそれらの元素のうちの1つもしくは複数の混合物から選択される少なくとも1つの元素である)、

○  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中、Mは、コバルト(Co)であり、かつ  $0 \leq x \leq 0.5$  である)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中、Mは、ニッケル(Ni)であり、かつ  $0 \leq x \leq 0.6$  である)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中、Mは、銅(Cu)であり、かつ  $0 \leq x \leq 0.3$  である) 20

○ カーボンナノチューブ、グラフェン(graphene)、グラファイト(graphite)、

○ リチウム化リン酸鉄(lithiated iron phosphate) (典型的な式  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  の)、

○ 典型的な式  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_c\text{N}_d$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 3$  である) の、SiTONと呼ばれるケイ素とスズとの混合オキシ窒化物(oxynitrides)、特に  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 、および典型的な式  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_d\text{N}_e$  (式中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < d < 24$ 、 $0 < e < 17$  である) のオキシ窒化物-カーバイド(oxynitrides-carbides)、 30

○  $\text{Si}_x\text{N}_y$  タイプの窒化物(具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 4$  である)、 $\text{Sn}_x\text{N}_y$  (具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 4$  である)、 $\text{Zn}_x\text{N}_y$  (具体的には、式中、 $x = 3$  および  $y = 2$  である)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (式中、 $M = \text{Co}$  の場合は  $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $M = \text{Ni}$  の場合は  $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $M = \text{Cu}$  の場合は  $0 \leq x \leq 0.3$  である)

、 $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$  (式中、 $M = \text{Co}$  または  $\text{Fe}$  であり、かつ  $0 \leq x \leq 3$  である)、

○ 酸化物  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  (式中、 $x \geq 0$  および  $2 > y > 0$  である)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnB}_0,6\text{P}_0,4\text{O}_{2,9}$  および  $\text{TiO}_2$ 、

○ 0重量%から10重量%の間のカーボンを含み、好ましくはカーボンは、グラフェンおよびカーボンナノチューブから選択される複合酸化物  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 、 40  
によって形成される群において選択される。

【0050】

有利には、前述した前記電極活物質Pは、アノードを製造するのに使用される。

【0051】

本発明の別の目的は、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、および前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積された電子伝導性酸化物材料の層を含み、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および50nm未満の平均径の細孔を有する、特に、電気化学的デバイス用の多孔質電極である。

## 【0052】

本発明の別の目的は、本発明による方法によって得ることができる多孔質電極において、基材上に堆積された少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層、ならびに前記多孔質層の細孔の上および内部に堆積された電子伝導性酸化物材料の層を含む、電気化学的デバイス用の多孔質電極であって、接合剤を含まず、20体積%から60体積%の間、好ましくは25%から50%の間の多孔度、および平均径50nm未満の細孔を有することを特徴とする、多孔質電極である。

## 【0053】

本発明の別の目的は、本発明による多孔質電極を製造する方法を実行する、または本発明による多孔質電極を実行する、電気化学的デバイス、例えば電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ、光電気化学的セル、または電子的デバイス、例えば光起電性セルを製造する方法である。

10

## 【0054】

本発明の別の目的は、本発明による多孔質電極を製造する方法を実行する、または本発明による多孔質電極を実行する、電子的デバイスまたは電気化学的デバイス、例えば電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ、光電気化学的セル、光起電性セルを製造する方法であり、詳細にはリチウムイオン電池、例えば1mAh超の容量を有するマイクロ電池またはリチウムイオン電池を製造する方法である。

## 【0055】

詳細には、本方法は、電池の製造にそれ自体良好に役立ち、かつ一般に、本発明による電池は、1mAh以下、および最大でおよそ1mAhの容量を有する（一般に「マイクロ電池」と呼ばれる）ように、設計されてもよくサイズ化されてもよく、またはそれは、1mAh超の、またはさらにはこの値よりも有意に大きい、より大きい容量を有するように、設計されてもよくサイズ化されてもよい。典型的には、マイクロ電池であるがより大きい容量でもあるいくつかの電池が、マイクロエレクトロニクスの製造方法と適合性があるように、具体的には用語「ピックアンドプレース」で知られる電子カードをアセンブルするロボット化方法と適合性があるように、表面実装部品（通常「SMT」と略される技術、表面実装技術）として設計される。

20

## 【0056】

有利には、前記多孔質電極は、電解質で含浸され、好ましくはリチウムイオン担体相は、以下によって形成される群：

30

○ 少なくとも1種の非プロトン性溶媒と少なくとも1種のリチウム塩とからなる電解質、

○ 少なくとも1種のイオン性液体と少なくとも1種のリチウム塩とからなる電解質、

○ 少なくとも1種の非プロトン性溶媒と、少なくとも1種のイオン性液体と、少なくとも1種のリチウム塩との混合物

○ 少なくとも1種のリチウム塩を添加することによってイオン伝導性とされたポリマー

○ ポリマー相またはメソ多孔質構造のいずれかにある液状電解質を添加することによってイオン伝導性とされたポリマー

40

において選択される。

## 【0057】

本発明の別の目的は、本発明による方法によって得られうる、電池、好ましくはリチウムイオン電池である。

## 【0058】

一般に、本発明による電池は、マイクロ電池であってもよく、その容量は、およそ1mAh未満であり、ミニ電池であってもよく、その容量は1mAh超で最大でおよそ1mAhであり、またはその容量が1mAh超の電池である。事実、本発明による方法は、電池の低い連続抵抗性を確実にしながら、1μm超の厚さの層、またはさらには5μm超の厚さの層の生成に、それ自体、特に良好に役立つ。

50

## 【0059】

本発明の別の目的は、本発明による多孔質電極を含む、または本発明による方法によって得られうる、電子デバイスまたは電気化学的デバイス、例えば電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ、光起電性セルである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0060】

## 1. 定義

本発明は、その接触可能表面、すなわち電極の外表面、および電極の接触可能細孔の内部が、電子伝導性酸化物材料で被覆されている多孔質電極に関する。用語「電子伝導性酸化物」は、電子伝導性酸化物および電子半伝導性酸化物を含む。

10

## 【0061】

本文献の範囲内で、粒子のサイズは、その最大寸法によって規定される。「ナノ粒子」は、その寸法のうちの少なくとも1つが100nm以下であるナノメートルサイズの任意の粒子または物体を意味する。

## 【0062】

「イオン性液体」は、電気を輸送することが可能な任意の液状塩を意味し、100未満の融解温度により、熔融塩と差別化される。それらの塩のうちのいくつかは、周囲温度にて液状のままであり、非常に低い温度であっても固化しない。このような塩は、「周囲温度イオン性液体」と呼ばれる。

## 【0063】

「メソ多孔質」材料は、その構造内に、ミクロ細孔のサイズ(2nm未満の幅)とマクロ細孔のサイズ(50nm超の幅)との間の中程度のサイズ、すなわち2nmから50nmの間のサイズを有する「メソ細孔」と称される細孔を有する任意の固体を意味する。この用語は、当業者にとって参照物であるIUPAC(国際純正応用化学連合)によって採用されたものに相当する。したがって、上に規定された等のメソ細孔がナノ粒子の規定の意味内でナノメートル寸法を有している場合であっても、用語「ナノ細孔」は本明細書では使用されず、メソ細孔のもの未満のサイズの細孔が、当業者により「ミクロ細孔」と呼ばれることが知られている。

20

## 【0064】

多孔性の概念(および上に開示されたばかりの用語の概念)の提示は、論文集「Techniques de l'Ingénieur」、traite Analyse et Characterisation、fascicule、1050頁において公開されたF. Rouquerolらによる論文「Texture des matériaux pulvérulents or poreux」で付与されており、この論文はまた、細孔を特徴付ける技術、具体的にはBET法を記載している。

30

## 【0065】

本発明の意味内では、「多孔質層」は、細孔を有する層を意味する。「メソ多孔質層」は、メソ細孔を有する層を意味する。それらの層中、細孔とメソ細孔とは、著しくすべての多孔質体積の一因となり、これは、本記載において使用される表現「X体積%超の多孔度の多孔質/メソ多孔質の層」の使用に参照される。

40

## 【0066】

用語「集合体」は、IUPACの定義に従って、一次粒子の、弱く結合したアセンブリを意味する。正確であるために、それらの一次粒子は、透過電子顕微鏡によって決定される直径を有するナノ粒子である。集合された一次ナノ粒子の集合体は、当業者に既知の技術に従って、超音波の作用下で、液体相中の懸濁液中で通常破壊されうる(すなわち一次ナノ粒子へと低減される)。

## 【0067】

用語「凝集体」は、IUPACの定義に従って、一次粒子または集合体の強く結合されたアセンブリを意味する。

## 2. ナノ粒子の懸濁液の調製

50

本発明による多孔質電極は、クラスターのコロイド状懸濁液、および/またはナノ粒子の凝集体またはペーストから展開される。

【0068】

本発明のさらにより好ましい実施形態では、ナノ粒子は、それらの沈殿、P e c h i n i 合成、ハイドロサーマル合成またはソルボサーマル合成によって、それらの一次サイズにおいて直接調製され、この技術は、「モノ分散ナノ粒子」と呼ばれる非常に狭いサイズ分布を有するナノ粒子を得ることを可能にする。それらの非集合のまたは非凝集のナノ粉末/ナノ粒子のサイズは、一次サイズと呼ばれる。それは、典型的には2 nmから150 nmの間である。それは、有利には10 nmから50 nmの間、好ましくは10 nmから30 nmの間であり、これは、「ネッキング」現象のおかげで、該方法の后者のステップの間、電子伝導性およびイオン伝導性を有する相互連結されたメソ多孔質ネットワークの形成に有利に働く。

10

【0069】

接合剤はまた、ナノ粒子の懸濁液（ナノ粒子のクラスターおよび/または凝集体であり、それらのクラスターはまたナノ粒子の形態にあることが知られる）中に添加されて、具体的には堆積物の生成、または特にクラックのない厚い堆積物のグリーンストリップの生成を促進する。

【0070】

これは、その後電極活物質Pの乾燥済み多孔質層の製造に使用される、ナノ粒子の集合体または凝集体を含むコロイド状懸濁液またはペーストである。

20

### 3. 多孔質層の製造

本発明による電極を製造する方法は、少なくとも1種の電極活物質Pの一次モノ分散ナノ粒子の集合体または凝集体を含むこのようなコロイド状懸濁液またはペーストを基材上に適用して層を形成し、次いで前記層を乾燥させて多孔質層を得ることを含む。このコロイド状懸濁液またはペーストを基材上に適用して層を形成してそれを乾燥させることを含むこのシーケンスは、多孔質層の厚さを増大させるために、複数回、繰り返されうる。この多孔質層の最終的な厚さは、有利には5 mm以下、好ましくはおよそ1 μmからおよそ500 μmの間である。この多孔質層の厚さは、有利には300 μm未満、好ましくはおよそ5 μmからおよそ300 μmの間、好ましくは5 μmから150 μmの間である。一般に、コロイド状懸濁液またはペーストは、任意の適当な技術によって、具体的には電気泳動によって、押出によって、インクジェットプリンティング法（本明細書ではこれ以降インクジェット）によって、スプレーによって、フレキソ印刷法によって、コーティング方法によって、好ましくはドクターブレードまたはテープキャストによって、ロールコーティングによって、カーテンコーティングによって、スロットダイによってまたはディップコーティングによって、基材上に堆積される。

30

【0071】

コロイド状懸濁液またはペースト（インク）が、電極の製造に通常利用されるコーティング技術に適合される粘度を有するように、かつ、そのようにして基材上に堆積されうるように、30重量%未満の乾燥抽出物を有するコロイド状懸濁液またはペーストを使用すると有利である。

40

【0072】

本出願者の観察によれば、80 nmから300 nmの間（好ましくは100 nmから200 nmの間）の、ナノ粒子の集合体または凝集体の平均径を伴って、該方法のその後のステップの間、メソ多孔質層は、2 nmから50 nmの間のメソ細孔の平均径を有して得られる。

【0073】

本発明によれば、少なくとも1種の電極活物質Pの多孔質層は、インクジェットによって、またはコーティング方法によって、具体的にはディップコーティングによって、ロールコーティングによって、カーテンコーティングによって、スロットダイによって、またはさらにはドクターブレードによって堆積されてもよく、これは、活物質Pのナノ粒子の

50

集合体または凝集体を含む、かなり濃縮された懸濁液を形成する。

【0074】

多孔質電極層はまた、電気泳動によっても堆積されうるが、そうすると、活物質Pのナノ粒子の凝集体を含有する、あまり濃縮されていない懸濁液が使用されると有利である。

【0075】

電気泳動によって、押出によって、ディップコーティングによって、インクジェットによって、ロールコーティングによって、カーテンコーティングによって、スロットダイによってまたはドクターブレードによってナノ粒子の集合体または凝集体を堆積させる方法は、単純で、安全で、実行しやすく、工業化しやすく、かつ均質な最終的な多孔質層を得ることを可能にする方法である。

10

【0076】

電気泳動堆積は、速い堆積速度を伴って広い表面にわたり層を均質に堆積することを可能にする。コーティング技術、特に上に挙げたものは、電気泳動堆積技術との関連で、浴の管理を単純化することを可能にし、その理由は、該懸濁液が、堆積の間に、粒子においてより不良になることがないためである。インクジェット堆積は、局所化された堆積を実施することを可能にする。

【0077】

厚い層にある多孔質層は、ロールコーティングによって、カーテンコーティングによって、スロットダイコーティングによって、またはドクターブレードによって、単一のステップにおいて生成されうる。

20

【0078】

コロイド状懸濁液またはペースト（インク）を堆積させる技術、および該堆積方法の挙動は、使用されるコロイド状懸濁液またはペースト（インク）の粘度と適合性がなければならず、逆もまた同様である。

【0079】

基材は、中間基材、または電流コレクタとして使用されうる基材であると有利である。

3.1 電流コレクタとして作用することが可能な基材

第1の実施形態では、前記基材は、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材である。該基材は、有利には、特にグラファイト、グラフェンおよび/またはカーボンナノチューブをベースとする金属基材または電子伝導性カーボン基材であってもよい。その上にコロイド状懸濁液またはペースト（インク）が堆積される前記基材は、電極が電流コレクタの機能を持つことを確実にする。コロイド状懸濁液またはペースト（インク）は、特に上に示した堆積技術によって、基材の1つの面上にまたは2つの面上に堆積されうる。

30

【0080】

本発明による電極を利用する電気化学的デバイス内の電流コレクタは、電気化学的デバイスの電位を操作する範囲内で、安定な基材でありうる。本発明による電極を利用する電池内で、電流コレクタは、リチウムの電位と関連して、好ましくはカソードの場合は2.5Vから5Vの間、アノードの場合は0Vから2.5Vの間の電位範囲にある安定な基材でなければならない。有利には、金属基材は、例えば金属ストリップ（すなわち積層された金属シート）から選択される。基材は、タングステン、モリブデン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、ステンレス鋼、またはそれらの材料の2種以上の合金から特に作製されうる。このような金属基材はかなり高価であり、電池のコストを大きく増大させうる。タングステン、モリブデン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、ステンレス鋼、およびそれらの合金は、高温にて熱処理に対して特に抵抗性があり、そのため、それらは、焼結された電極基材として特に良好に適合される。

40

【0081】

電流コレクタとして作用することが可能なこの基材を、コロイド状懸濁液またはペースト（インク）を堆積させる前に、伝導性または半伝導性酸化物でコーティングすることもまた可能であり、これは、グラファイトの形態にある、銅、ニッケル、アルミニウムおよ

50

びカーボン等の卑金属基材を特に保護することを可能にする。それらの卑金属貴基材は、このように、電極基材として使用されうる。これは、伝導性カーボンシート（典型的にグラファイトで作製された）、金属シート、または金属化された（すなわち、金属層でコーティングされた）非金属シートに關与しうる。基材は、好ましくは、銅で、ニッケルで、モリブデンで、タングステンで、タンタルで、クロム、ニオブ、ジルコニウム、チタンで作製されたストリップから、およびそれらの元素のうち少なくとも1つを含む合金ストリップから選択される。ステンレス鋼を使用することもまた可能である。それらの基材は、広い電位範囲において安定であるという利点、および熱処理にたいして抵抗性があるという利点を有する。

**【0082】**

10

銅、ニッケル、モリブデン、およびそれらの合金は、アノードの基材として好ましくは使用される。ニッケル-クロムの、ステンレス鋼の、クロムの、チタンの、アルミニウムの、タングステンの、モリブデンの、タンタルの、ジルコニウムの、ニオブの合金をベースとする、またはこれらの元素のうち少なくとも1つを含有する合金をベースとする、特にグラファイトの形態にある、カーボンをベースとする基材が、カソード電気電流コレクタ基材として使用されることが好ましい。それらのアノード基材および/またはカソード基材は、電気化学的に不活性で伝導性の層でコーティングされていてもされていなくてもよい。このような層は、窒化物の、カーバイドの、グラファイトの、金の、パラジウムの、および/または白金の堆積によって生成されうる。

**【0083】**

20

コロイド状態濁液またはペースト（インク）は、電流コレクタとして作用することが可能な基材の1つの面上にまたは2つの面上に堆積されうる。この基材上に堆積された層は、その後、電極活物質Pの多孔質層を得るように、乾燥される。

**【0084】**

このように乾燥された電極活物質Pのこの多孔質層は、その後、圧密される。この圧密は、圧着および/または熱処理によって行われ得、すなわち熱処理（加熱）によって、機械的処理に先行される熱処理によって、および任意選択で熱機械的処理、典型的には熱圧着によって行われうる。本発明の非常に有利な実施形態では、この処理は、集合体または凝集体における、および隣り合う集合体または凝集体の間の、一次ナノ粒子の部分的合体へと至らせ、この現象は、「ネッキング」または「ネック形成」と呼ばれる。これは、接

触している2つの粒子の部分的合体によって特徴付けられ、これらは分離されているままであるがネックによって連結される（鋳引け）。リチウムイオンおよび電子は、それらのネック内で移動可能であり、粒界に遭うことなしに、1つの粒子から他の粒子へ拡散しうる。ナノ粒子は、一緒に接合されて、1つの粒子から他の粒子への電子の伝導性を確実にする。そのため、有機接合剤なしの、剛性の連続メソ多孔質フィルムが、一次ナノ粒子から形成され、強力なイオン移動性および電子伝導性を有する3次元ネットワークを形成し、このネットワークは、相互連結された細孔、好ましくはメソ細孔を含む。このようにして得られたこの多孔質の、好ましくはメソ多孔質の層は、層の開放型多孔質構造の深部中へと入る気体プロセスまたは液体プロセスによる表面処理の適用に、完璧に良好に適合される。

30

40

**【0085】**

「ネッキング」を得るために必要とされる温度は、ネッキングへと至らせる現象の拡散する性質に照らして材料に依存し、該処理の期間は、温度に依存する。この方法は、焼結と呼ばれ得、その期間およびその温度に従って、多かれ少なかれ、多孔性における効果を有する明白な合体（ネッキング）が得られる。そのため、完全に均質なチャンネルサイズを保全しながら、制御された細孔が探られたセラミックの多孔質またはメソ多孔質構造の電極を得ることが可能である。この熱処理または熱機械的処理の間、電極層は、任意の構成物質および有機残留物（例えばナノ粒子の懸濁液の液体相、接合剤および任意の表面活性生成物）がクリアされることになり、それは無機層（セラミック）となる。

**【0086】**

50

本発明の本質的な特徴によれば、電子伝導性酸化物材料のコーティングは、前記多孔質層の細孔の上および内部に生成され、すなわち3.3の章において後で説明されるように、前記多孔質層の接触可能表面上に生成される。

### 3.2 中間基材

第2の実施形態によれば、コロイド状懸濁液またはペースト（インク）は、電気電流コレクタとして作用することが可能な基材上には堆積されないが、中間基材上に堆積され、これは、典型的には一時的に使用される。

#### 【0087】

この実施形態では、コロイド状懸濁液またはペースト（インク）は、この中間基材から得られる層を後で分離しやすくできるように、中間基材の面上に堆積される。

10

#### 【0088】

詳細には、ナノ粒子にある懸濁液および/または電極活物質Pのナノ粒子の凝集体から、好ましくは電極活物質Pのナノ粒子を含有する濃縮懸濁液（すなわちあまり流動的でなく、好ましくはペースト状）から、かなり厚い層（グリーンシートと呼ばれる）を堆積することが可能である。それらの厚い層は、任意の適当な手段によって、具体的にはインクジェットによって、スプレーによって、フレキソ印刷によって、コーティング方法によって、好ましくはドクターブレードによって、ロールコーティングによって、カーテンコーティングによって、スロットダイによって、またはディップコーティングによって、堆積されうる。

#### 【0089】

ディップコーティングの方法による、インクジェットによる、ロールコーティングによる、カーテンコーティングによる、スロットダイによる、スプレーによる、フレキソ印刷による、またはドクターブレードによる、ナノ粒子を堆積させる方法は、単純で、安全で、実行しやすく、工業化しやすく、かつ均質な堆積物を得ることを可能にする方法である。インクジェットは、ドクターブレードによる堆積と同じように、コロイド状懸濁液またはペースト（インク）を局所的に堆積させることを可能にする。厚い層は、ロールコーティング、カーテンコーティング、スロットダイ、ディップコーティングまたはドクターブレードの技術によって、単一のステップにおいて得られうる。

20

#### 【0090】

前記中間基材は、ポリマーシート、例えばポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate）（PETと略される）であってもよい可撓性基材でありうる。この第2の実施形態では、堆積ステップは、有利には、層の、その基材からのその後の分離を促進させるために、前記中間基材の面上で実施される。この第2の実施形態では、乾燥前にまたは乾燥後に、好ましくは乾燥後で任意の熱処理前に、層をその基材から分離することが可能である。乾燥後の層の厚さは、有利には、5mm以下、有利にはおよそ1μmからおよそ500μmの間である。乾燥後の層の厚さ、すなわち非焼結の電極の層の厚さは、有利には300μm未満、好ましくはおよそ5μmからおよそ300μmの間、好ましくは5μmから150μmの間である。

30

#### 【0091】

前記第2の実施形態では、電池等の電気化学的デバイス用の電極を製造する方法は、ポリマー（例えばPET）で作製された中間基材を使用し、「グリーンストリップ」と称されるストリップへと至らせる。このグリーンストリップは、その後、その基材から分離され、次いで、それは、自立型プレートまたはシート（本明細書では、用語「プレート」が、その厚さにかかわらず、その後使用される）を形成する。

40

#### 【0092】

それらの自立型多孔質シートまたはプレートは、その後、乾燥される。乾燥後、それらの自立型シートまたはプレートは、その後、必要に応じて、有機構成成分を除去するために、好ましくは酸化性雰囲気中で熱処理されてもよい。それらの自立型シートまたはプレートは、その後、上で3.1の章で説明されたように圧密される。

#### 【0093】

50

そのようにして凝結されたそれらのプレートは、有利には5 mm以下、好ましくはおよそ1 μmからおよそ500 μmの間の厚さを有する。凝結後の多孔質プレートの厚さは、有利には300 μm未満、好ましくはおよそ5 μmからおよそ300 μmの間、好ましくは5 μmから150 μmの間である。

【0094】

第2の実施形態によれば、電流コレクタとして作用することが可能な基材上に堆積された多孔質電極を得るために、電子伝導性シートが、好ましくはプレートを構成しているものと同一の電極活物質Pのナノ粒子の薄い中間層を伴って、その面のうちの少なくとも1つの上で、好ましくはその2つの面上で被覆されて付与され、または伝導性付着剤の薄い層（グラファイトで電荷された）の薄い層を伴って、もしくは伝導性粒子で電荷されたゾル-ゲル型の堆積物を伴って、その面のうちの少なくとも1つの上で、好ましくはその2つの面上で被覆されて付与される。前記薄い層は、好ましくは1 μm未満の厚さを有する。この電子伝導性シートは、金属ストリップまたはグラファイトシートであってもよい。

10

【0095】

前記電子伝導性電氣的シートが金属であるとき、これは、好ましくは積層されたシート、すなわち積層によって得られたシートである。積層は、任意選択で最終の混練に続いてよく、これは、金属学の用語に従って、柔らかい（完全なもしくは部分的な）混練、または再結晶化混練でありうる。電気化学的に堆積されたシート、例えば電着銅シートまたは電着ニッケルシートを使用することもまた可能である。

【0096】

この電子伝導性シートは、その後、乾燥および任意選択で熱処理（すなわち焼結）後に事前に得られたプレート上に堆積される、または2つのプレートの上に挿入される。ナノ粒子の前記薄い中間層が焼結によって変形して、プレート/基材アセンブリ、またはプレート/基材/プレートアセンブリを圧密するようになり、剛性で一体型のサブアセンブリを得るように、全体が、その後、熱圧される。この焼結の間、プレートと中間層との間の接合は、拡散接合によって確立する。このアセンブリは、2つのプレートで実施され、好ましくは電極活物質Pと同じナノ粒子、およびそれらの2つのプレートの上に堆積された金属シートから生成される。

20

【0097】

第2の実施形態の利点のうちの1つは、それが、アルミニウムストリップ、銅ストリップまたはグラファイトストリップ等の安価な基材を使用することを可能にすることである。事実、それらのストリップは、堆積された層を圧密するための熱処理に抵抗せず、それらの熱処理後にプレート上でそれらを接合するという事実はまた、それらが酸化することを阻止することを可能にする。

30

【0098】

この拡散接合アセンブリは、記載したばかりのように別々に実施されてもよく、電子伝導性酸化物材料の層により一旦コーティングされた、このようにして得られたプレート/基材サブアセンブリ、またはプレート/基材/プレートサブアセンブリは、電池等の電気化学的デバイスの製造において使用されうることになる。

### 3.3 多孔質層または多孔質プレートの上および内部の電子伝導性酸化物材料のコーティングまたは層の生成

40

本発明の本質的な特徴によれば、乾燥および圧密の後、電子伝導性酸化物コーティングが、それらの多孔質層、多孔質プレートまたは自立型多孔質シート（本明細書でこれ以降、多孔質層または多孔質プレートと区別なしに呼ばれる）の細孔の上および内部に生成され、すなわちそれらの多孔質層または多孔質プレート上の接触可能表面上に生成され、そのため、それらは、特に、電池、マイクロ電池またはキャパシタ等の電気化学的デバイス中、多孔質電極として使用されうる。

【0099】

カーボンコーティングではなく、酸化物形態にある電子伝導性コーティングを使用するという事実は、他のものの中でも、良好な性能を最終的な電極に付与する。事実、多孔質

50

プレートまたは層の細孔の上および内部のこの電子伝導性酸化物層の存在は、特に電子伝導性コーティングが酸化物形態にあるという事実に起因して、電極の最終的な性質を改善することを可能にし、具体的には、電極の耐電圧、その温度抵抗性を改善することを可能にし、特にそれが液状電解質と接触することになるときに電極の電気化学的安定性を改善することを可能にし、電極の極性抵抗性を低減することを可能にし、これは、電極が厚いときであっても可能である。それは、本質的に、電極活物質から展開された多孔質プレートまたは層と、前記多孔質プレートまたは層の細孔の上および内部に堆積された酸化物形態にある電子伝導性コーティングから展開された多孔質プレートまたは層との相乗的組み合わせであり、これが、電極の最終の性質を改善することを可能にし、特に電極の内部抵抗性を増大させることなく厚い電極を得ることを可能にする。

10

**【0100】**

非常に有利なことに、電子伝導性酸化物材料の層は多様な方法において得られ得、特に原子層堆積 (ALD) 技術によって、または電子伝導性酸化物材料の前駆体を含む液体相中の含浸とそれに続く電子伝導性材料の前記前駆体の電子伝導性材料への変形によって、特に熱処理によって得られうる。より一般に、本明細書で示される電子伝導性酸化物材料のコーティングの生成のための技術を用いて、細孔の自由表面だけが被覆され、特に多孔質プレートまたは層の接触可能表面、および基材のそれだけが被覆される。多孔質層と基材との間の「接合」領域は、電子伝導性酸化物材料によって被覆されない。本明細書で示されるこの技術は、多孔質の、好ましくはメソ多孔質のプレートまたは層内に、電子伝導性酸化物材料の前記層の一定の厚さを得ることを可能にする。その厚さは、典型的には 0

20

**【0101】**

ALD 技術は、循環方法によって、全体的に密閉するコンフォーマルな方法において、有意な粗さを有する剛性な表面を層ごとに被覆するのに特に良好に適合される。それらは、欠陥のない、例えば穴のない、非常に薄い厚さのコンフォーマルな層（「ピンホールのない」と称される層）を生成する（完全な被覆）ことを可能にする。しかしながら、原子層堆積 (ALD) 技術による任意の堆積を実施する前に、多孔質層の表面上で、有機化合物のいかなる痕跡をも事前に除去することが必要である。ALD が典型的に 100 から 300 の間の温度にて実施されるため、残存有機物質、例えば有機接合剤は、この温度範囲内で、崩壊して、ALD 反応器を汚染するリスクがあると考えられる。その上、ALD

30

**【0102】**

電子伝導性材料の層は、非常に有利には、電子的伝導性材料の前記前駆体を含む液体相中の含浸と、それに続く熱処理による電子伝導性材料の前記前駆体の電子伝導性材料への変形とによって形成されうる。この方法は、原子層堆積 (ALD) 技術よりも単純で、迅速で、実行しやすく、高価でない。有利には、電子伝導性材料の前記前駆体は、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な 1 つまたは複数の金属元素を含有する有機塩から選択される。それらの金属元素、好ましくはそれらの金属カチオンは、有利には、スズ、亜鉛、インジウム、ガリウム、またはそれらの元素のうちの 2 つまたは 3 つまたは 4 つの混合物から選択されうる。有機塩は、好ましくは、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な少なくとも 1 つの金属元素のアルコレート、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な少なくとも 1 つの金属元素のオキサレート、および好ましくは空気中または酸化性雰囲気中で行われる焼成等の熱処理後に電子伝導性酸化物を形成することが可能な少なくとも 1 つの金属元素のアセレートから選択される。

40

**【0103】**

有利には、前記電子伝導性材料は、好ましくは：

50

- 酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、それらの酸化物のうちの2種の混合物、例えば酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) と酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) との混合物に相当する酸化インジウム - 酸化スズ、それらの酸化物のうちの3種の混合物、またはそれらの酸化物のうちの4種の混合物、
  - 酸化亜鉛をベースとするドーパ酸化物、このドーピングは、好ましくはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはホウ素 ( $\text{B}$ ) を添加して、および/またはベリリウム ( $\text{Be}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、
  - 酸化インジウムをベースとするドーパ酸化物、このドーピングは、好ましくはスズ ( $\text{Sn}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する、
  - ドーパ酸化スズ、このドーピングは、好ましくはヒ素 ( $\text{As}$ ) を添加して、および/またはフッ素 ( $\text{F}$ ) を添加して、および/または窒素 ( $\text{N}$ ) を添加して、および/またはニオブ ( $\text{Nb}$ ) を添加して、および/またはリン ( $\text{P}$ ) を添加して、および/またはアンチモン ( $\text{Sb}$ ) を添加して、および/またはアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を添加して、および/またはチタン ( $\text{Ti}$ ) を添加して、および/またはガリウム ( $\text{Ga}$ ) を添加して、および/またはクロム ( $\text{Cr}$ ) を添加して、および/またはセリウム ( $\text{Ce}$ ) を添加して、および/またはインジウム ( $\text{In}$ ) を添加して、および/またはコバルト ( $\text{Co}$ ) を添加して、および/またはニッケル ( $\text{Ni}$ ) を添加して、および/または銅 ( $\text{Cu}$ ) を添加して、および/またはマンガン ( $\text{Mn}$ ) を添加して、および/またはゲルマニウム ( $\text{Ge}$ ) を添加する
- から選択される、電子伝導性酸化物材料でありうる。

【0104】

アルコレートから、オキサレートから、またはアセテートから、電子伝導性材料の層、好ましくは電子伝導性酸化物材料の層を得るために、多孔質層は、所望の電子伝導性材料の前駆体に富む溶液中に含浸されうる。その後、電極は、好ましくは空気中または酸化性雰囲気中、対象の電子伝導性材料の前駆体を電子伝導性材料へと変形するのに十分な温度にて、乾燥され、熱処理に供される。そのため、電子伝導性材料のコーティング、好ましくは電子伝導性酸化物材料のコーティング、より好ましくは  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  またはインジウム - 酸化スズで作製されたコーティングが、電極の内部表面全体にわたり完璧に分配されて形成される。

【0105】

多孔質層の細孔の上および内部のカーボンコーティングではない、酸化物形態にある電子伝導性コーティングの存在は、電極に、高温にて、より良好な電気化学的性能を付与し、電極の安定性を有意に増大させることを可能にする。カーボンコーティングではなく、酸化物形態にある電子伝導性コーティングを使用するという事実は、他のものの中でも、より良好な性能を最終的な電極に付与する。事実、多孔質プレートまたは層の細孔の上および内部のこの電子伝導性酸化物層の存在は、特に電子伝導性コーティングが酸化物形態にあるという事実に起因して、電極の最終的な性質を改善すること、特に電極の耐電圧、その温度抵抗性を改善すること、電極の電気化学的安定性を改善すること、特にそれが液状電解質と接触することになるときに電極の極性抵抗性を低減することを可能にし、これは、電極が厚いときであっても可能である。電極が厚いとき、および/または多孔質

層の活物質が抵抗性でありすぎるとき、電極活物質の細孔の上および内部の、特にタイプ  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、またはそれらの酸化物のうちの1種または複数の混合物の、酸化物形態にある電子伝導性コーティングを使用することは特に有利である。

【0106】

本発明による電極は、多孔質であり、好ましくはメソ多孔質であり、その比表面は大きい。電極の比表面を増大させると、交換表面が増大し、結果として、電池の出力が増大するが、それはまた寄生反応も促進する。多孔質層の細孔の上および内部の、酸化物形態にあるそれらの電子伝導性コーティングの存在は、それらの寄生反応をブロックすることを可能にする。

10

【0107】

その上、非常に大きい比表面に起因して、酸化物形態にあるそれらの電子伝導性コーティングの、電極の電子伝導性における効果は、比表面がより小さい従来の電極の場合よりもはるかにより明白になることになり、これは、堆積された伝導性コーティングが小さい厚さを有する場合であっても明白である。多孔質層の細孔の上および内部に堆積されたそれらの電子伝導性酸化物コーティングは、特に多孔質層が非常に電子伝導性というわけではない電極活物質から展開されたときに、電極に、優れた電子伝導性を付与する。電子伝導性酸化物材料のこの層は、電極の溶解を制限しながら電極の電子伝導性を改善することを可能にし、かつまた電池の出力を増大させることも可能にし、これは、電子伝導性酸化物材料のコーティング層が小さい厚さを有するときに、さらに真である。

20

【0108】

これは、特に電極の内部抵抗性を増大させることなく厚い電極を得るための、電極活物質から展開された多孔質プレートまたは層と、電極の最終的な性質を改善することを可能にする前記多孔質プレートまたは層の細孔の上および内部に堆積された、酸化物形態にある電子伝導性コーティングから展開された多孔質プレートまたは層との間の、本質的な相乗的組み合わせである。

【0109】

その上、多孔質層の細孔の上および内部の、酸化物形態にある電子伝導性コーティングは、カーボンコーティングよりも、生成しやすく高価でない。事実、酸化物形態にある電子伝導性材料で作製されたコーティングの場合、電子伝導性材料の前駆体の、電子伝導性コーティングへの変形は、カーボンコーティングとは逆に、不活性雰囲気中で実施される必要がない。

30

【0110】

コーティング電子伝導性酸化物材料のこのコーティングは、典型的に、10 nm未満、好ましくは5 nm未満、より好ましくは2 nm未満の厚さを有する。

【0111】

このコーティングは、電極に、その厚さにかかわらず、良好な電子伝導性を付与する。

【0112】

カーボンコーティングではなく、酸化物形態にある電子伝導性コーティングを使用するという事実は、最終的な電極に、特により良好な性能を付与する。電子伝導性酸化物材料のこのコーティングの形成が焼結後に可能であり、その理由が、電極が、有機残留物なしで、完全に固体であり、多様な熱処理によって与えられた熱サイクルに抵抗するからであることが留意される。

40

【0113】

任意選択で、電子伝導性酸化物材料層のこの層の頂部上に、電子的に絶縁し良好なイオン伝導性を有する層を堆積することが可能であり、その厚さは、典型的には0.5 nm ~ 20 nmの桁、好ましくは5 nm未満、また、より好ましくは2 nm未満である。

【0114】

前記電子的に絶縁しイオン伝導性である層は、無機の性質のものであっても有機の性質のものであってもよい。より詳細には、無機層の中で、例えば、リチウムイオンを伝導す

50

る、酸化物、ホスフェートまたはボレート (borate) を使用することが可能であり、有機層の中で、ポリマー (例えば任意選択でリチウム塩を含有する PEO、またはスルホン化テトラフルオロエチレンコポリマー (sulfonated tetrafluoroethylene copolymer)、例えば Nafion (商標)、CAS no. 31175-20-9) を使用することが可能である。

【0115】

この電子的に絶縁シイオン伝導性である層は、電極を起源とするイオンの溶解を制限すること、および電解質へのそれらの移動を可能にし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  マンガンで作製された電極において、特に高温にて、一定の液状電解質に溶解するリスクが知られている。

【0116】

電子伝導性酸化物材料の層がイオン伝導層で被覆されるとき、後者は、主に、上に記載した保護機能 (具体的には電極の溶解を阻止するための) を確実にすることになる。

【0117】

要約すると、多孔質電極層の細孔の上および内部に堆積されたそれらのコーティングにより、2つの効果、電子伝導性の増大と、高温における電解質中の溶解に対する保護とを得るよう探られる。それらの2つの効果のいずれもが電子伝導性酸化物材料で作製された層のみで得られ、または、1つだけのコーティングでは2つの効果を得るのに十分でなく、この場合、2つの層、例えば電子伝導性を得るための本発明による電子伝導性酸化物材料の第1の層と、高温にてさらなる保護を得るための電子的に絶縁シイオン伝導性である第2の層を堆積することが可能である。

【0118】

第1および第2の実施形態によれば、電子電流コレクタとして使用される金属基板上に堆積された、または電子電流コレクタとして使用される金属基板のいずれかの側に位置された、本発明による多孔質電極が得られる。第1および第2の実施形態によってこのようにして得られた電極/基材/電極サブアセンブリは、電池、特にマイクロ電池等の電気化学的デバイスの製造において使用されうる。分散接合によるアセンブリはまた、電気化学的デバイス (例えば電池、特にマイクロ電池) の構造全体のスタッキングおよび熱圧着によっても実施され得、この場合、多層スタックは、本発明による第1のアノード、その金属基材、本発明による第2のアノード、固体電解質層、本発明による第1のカソード、その金属基板、本発明による第2のカソード、新しい固体電解質層などを含んでアSEMBLされる。

【0119】

この電極/基材/電極サブアセンブリは、電池 (特にマイクロ電池) 等の電気化学的デバイスを製造するのに使用されうる。電極/基材/電極サブアセンブリの実施形態に関係なく、後者において、電解質フィルムが、その後、堆積される。複数の基本セルを有する電池を製造するために、カットアウトがその後なされ、次いでサブアセンブリが (典型的に「ヘッドトゥーテイル」モードにおいて) スタックされ、熱圧着が行われて、固体電解質においてアノードとカソードとを一緒に接合する。

【0120】

代替的に、それぞれのアノード/基材/アノードサブアセンブリおよびカソード/基材/カソードサブアセンブリ上に電解質フィルムを堆積する前に、複数の基本セルを有する電池を製造するのに必要とされるカットアウトがなされうる。その後、アノード/基材/アノードサブアセンブリ、および/またはカソード/基材/カソードサブアセンブリは、電解質フィルムでコーティングされ、次いで、該サブアセンブリは、(典型的に「ヘッドトゥーテイル」モードにおいて) スタックされ、熱圧が行われて、電解質フィルムにおいてアノードとカソードとを一緒に接合する。

【0121】

提示したばかりの2つの変形形態では、非常に小さいサイズのナノ粒子のおかげで可能である熱圧接合が、比較的低い温度にて実施される。したがって、基材の金属層の酸化は観察されない。

10

20

30

40

50

## 【実施例 1】

## 【0122】

本発明による  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  をベースとするメソ多孔質カソードの生成

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のナノ粒子の懸濁液を、Liddleらによる、「A new one pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterisation of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  spinel structured compounds」、Energy & Environmental Science (2010)、vol. 3、1339~1346 頁と題された論文に記載されているハイドロサーマル合成によって調製した。

$\text{LiOH} \cdot 1.85\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  を、水 500 ml に溶解した。 $\text{KMnO}_4$  43.1 g をこの溶液に添加し、この液体相をオートクレーブに注入した。攪拌下、イソブチルアルデヒド (isobutyraldehyde) および水 28 ml を、総体積 3.54 l に達するまで添加した。オートクレーブを、その後 180 °C に加熱し、この温度にて 6 時間維持した。ゆっくりと冷却した後、溶媒中、黒色の沈殿物を懸濁液において得た。この沈殿物を、およそ  $300 \mu\text{S}/\text{cm}$  の伝導度および  $-30 \text{ mV}$  のゼータ電位を有して、凝集された懸濁液が得られるまで、水中での連続した遠心分離ステップ - 再分散ステップに供した。得られた凝集体は、サイズ 10 ~ 20 nm の集合された一次粒子からなった。得られた集合体は球形を有し、平均径およそ 150 nm を有し、それらを x 線回析および電子顕微鏡によって特徴付けた。

10

## 【0123】

およそ 10 ~ 15 質量% のポリビニルピロリドン (PVP) を、360,000 g/mol において、その後、集合体の水性懸濁液に添加した。集合体の懸濁液が 10% の乾燥抽出物を有するまで水を蒸発させた。このようにして得たインクを厚さ  $5 \mu\text{m}$  のステンレス鋼ストリップ (316 L) 上に塗布した。得られた層を、乾燥時のクラックの形成を阻止するために温度および湿度を制御したオープン中、乾燥させた。インクの堆積と乾燥とを繰り返して、厚さおよそ  $10 \mu\text{m}$  の層を得た。

20

## 【0124】

この層を空気中 600 °C にて 1 時間、圧密して一次ナノ粒子を一緒に接合し、基材への付着性を改善し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の再結晶化を完璧にした。そのようにして得た多孔質層は、45 体積% の開放型気孔率を有し、10 nm から 20 nm の間のサイズの細孔を有していた。

30

## 【0125】

$\text{ZnO}$  の薄い層を、その後、P300B 型 (供給会社: Picosun) の ALD 反応器中、2 ミリバールのアルゴン圧力下、180 °C にて、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  をベースとするメソ多孔質カソードの細孔の上および内部に堆積させた。アルゴン (Ar) を、ここでは、キャリアガスとしてとパージのためとの両方で使用した。各堆積前に、3 時間の乾燥時間を適用した。使用した前駆体は、水およびジエチル亜鉛とした。堆積サイクルは、以下のステップからなる: ジエチル亜鉛を注入する、チャンバを Ar でパージする、水を注入する、チャンバを Ar でパージする。

## 【0126】

このサイクルを繰り返して、1.5 nm のコーティング厚さに到達させる。これらの多様なサイクルの後、生成物を 120 °C にて 12 時間乾燥蒸留して、表面上の試薬の残留物を除去し、そのようにして、その接触可能表面全体にわたり  $\text{ZnO}$  1.5 nm のコーティングを有する、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  をベースとするメソ多孔質カソードを得た。

40

## 【実施例 2】

## 【0127】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  をベースとするメソ多孔質アノードの生成

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  のナノ粒子の懸濁液を、グリコサーマル合成によって調製した: 1,4-ブタンジオール (1,4-butanediol) 190 ml をビーカーに注入し、酢酸リチウム (lithium acetate) 4.25 g を、攪拌下、添加した。該溶液を、アセテートが

50

完全に溶解するまで攪拌下で維持した。チタンブトキシド (titanium butoxide) 16.9 g を不活性雰囲気下で取り、酢酸溶液へと導入した。溶液を、その後、数分間攪拌し、その後、追加のブタンジオール 60 ml を事前に充填したオートクレーブ中に移した。オートクレーブを、その後、閉じ、少なくとも 10 分間窒素でパージした。オートクレーブを、その後、3 / 分の速度にて 300 に加熱し、攪拌下、この温度にて 2 時間維持した。最後に、それを、依然として攪拌下、冷却して放置した。

#### 【0128】

白色の沈殿物を、溶媒中、懸濁液中に得た。この沈殿物を、エタノール中、遠心分離ステップ - 再分散ステップに続けて供して、低いイオン伝導性を伴う純粋なコロイド状懸濁液を得た。それは、10 nm の一次粒子からなるおよそ 150 nm の集合体を含んでいた。ゼータ電位は -45 mV の桁であった。該生成物を x 線回折および電子顕微鏡によって特徴付けた。

10

#### 【0129】

それらの集合体を、水性媒質中、5 μm の厚さのステンレス鋼ストリップ上に、ピークにおいて 0.6 A のパルス電流を印加することにより、かつ平均で 0.2 A を印加することにより、電気泳動によって堆積させ、印加した電圧は、500 秒間で 3 ~ 5 V の桁にあった。厚さおよそ 4 μm の堆積物をそのようにして得た。それを、窒素中、出力 40% における 1 秒間の RTA 混練によって凝結させて、ナノ粒子を一緒に接合し、基材への付着性を改善し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  への再結晶化を完璧にした。

#### 【0130】

$\text{SnO}_2$  の薄い層を、その後、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  をベースとするメソ多孔質アノードの細孔の上および内部に堆積させた。

20

#### 【0131】

55,000 g/mol の重量による分子量のポリビニルピロリドン (PVP と略す) 1 g を、蒸留水 50 ml に 40 にて添加し、次いでシュウ酸スズ (tin oxalate)  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  3 g をこの PVP の水溶液に添加した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  をベースとするメソ多孔質アノードを、その後、この溶液に含浸させ、そのため、シュウ酸スズは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  をベースとするメソ多孔質アノードの細孔の上および内部に堆積することができた。その後、電極を乾燥させ、次いで、厚さ 2 nm の  $\text{SnO}_2$  の均質なコーティングを形成するように、電極の接触可能表面全体にわたり、すなわち細孔の上およびアノードの内部で、好ましくは窒素中、600 にて 5 時間、熱処理に供し、これは完璧に分散されるように行った。

30

#### 【実施例 3】

#### 【0132】

本発明による多孔質カソードおよび本発明による多孔質アノードを使用した電池の製造  
a.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のナノ粒子の懸濁液の生成

2 種の溶液を調製した。 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $2\text{H}_2\text{O}$  11.44 g を、水 112 ml に溶解し、次いで水 56 ml を、激しい攪拌下、媒質に添加して、溶液 A を得た。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  4.0584 g を水 105.6 ml に希釈し、次いでエタノール 45.6 ml をこの溶液に添加して、第 2 の溶液を得、これを、本明細書でこれ以降、溶液 B と呼ぶ。

40

#### 【0133】

溶液 B を、その後、激しい攪拌下、溶液 A に添加した。混合の間に形成された泡の消失後に、完璧に澄んで得られた溶液を、Ultra Turax (商標) タイプのホモジナイザの作用下、アセトン (acetone) 1.2 リットルに添加して、媒質を均質化した。液体相における懸濁液中の白色沈殿物を直ちに観察した。

#### 【0134】

反応媒質を 5 分間均質化し、次いで、磁気攪拌下、10 分間維持した。それを 1 ~ 2 時間デカンティングして放置した。上清を廃棄し、次いで残存懸濁液を、6,000 rpm にて 10 分間、遠心分離した。その後、水 300 ml を添加して、沈殿物を懸濁液中に戻した (ソノトロードの使用、磁気攪拌)。激しい攪拌下で、三ポリリン酸ナトリウム (s

50

odium tripolyphosphate) の溶液 125 ml を、100 g/l において、このように得られたコロイド状懸濁液に添加した。懸濁液は、このようにしてより安定になった。懸濁液を、その後、ソノトロードの助けを借りて超音波で分解した。懸濁液を、その後、8,000 rpm で15分間、遠心分離した。ペレットを、その後、水150 ml に再分散させた。次いで、得られた懸濁液を8,000 rpm において15分間、再度遠心分離し、得られたペレットをエタノール300 ml に再分散させて、電気泳動堆積を行うことが可能な懸濁液を得た。

【0135】

10 nm の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の一次粒子からなるおよそ100 nm の凝集体を、エタノール中懸濁液中でこのようにして得た。

b. パート a) において記載した  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のナノ粒子の懸濁液からの、多孔質無機層の、事前に展開したアノード層およびカソード層の生成

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  の多孔質層を、その後、上で得た  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のナノ粒子の懸濁液に20 V/cm の電界を90秒間印加することにより、事前に展開したアノードおよびカソードの表面上に電気泳動によって堆積させて、およそ1.5  $\mu\text{m}$  の厚さの層を得た。この層を空气中で120 °C にて乾燥させて、有機残留物のいかなる痕跡も除去し、その後、それを、空气中350 °C にて1時間焼成した。

c. 電気化学的セルの製造

事前に展開した電極のそれぞれ(実施例1および2を参照されたい)の上に多孔質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  1.5  $\mu\text{m}$  を堆積した後、2つのサブシステムを、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のフィルムが接触するようにスタックした。このスタックを、その後、真空熱着させた。

【0136】

これを行うために、スタックを1.5 MPa の圧力下に置き、次いで  $10^{-3}$  バールにて30分間、蒸発乾燥させた。プレスのプラテンを、その後、4 °C /秒の速度で450 °C に加熱した。450 °C にて、スタックを、その後、45 MPa の圧力下、1分間熱着させ、次いで該システムを周囲温度にて冷却した。

【0137】

一旦アセンブリを生成したら、1種または複数のアセンブルした電池セルからなる剛性のマルチ層システムを得た。

【0138】

このアセンブリを、その後、0.7 M において、PYR14TFSEI および LiTFSEI を含む電解溶液に含浸させた。イオン性液体は多孔性中の毛管現象によって直ちに入った。該システムを無電解に1分間維持し、次いで、セルのスタックの表面を  $\text{N}_2$  のカーテンによって乾燥させた。

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/IB2022/062522</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1315</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/136</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13915</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/02</i> (2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021220174 A1 (I TEN [FR]) 04 November 2021 (2021-11-04) claims 1-17	1-24
A	WO 2021220175 A1 (I TEN [FR]) 04 November 2021 (2021-11-04) claims 1-17	1-24
A	LI J ET AL. "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition" <i>APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 97, No. 1-2, 09 June 2010 (2010-06-09), pages 220-226, [retrieved on 2010-04-14] ISSN: 0926-3373, XP027057416 abstract page 221, paragraph 2. Experimental - page 222	1-24
A	FR 3080862 A1 (I TEN [FR]) 08 November 2019 (2019-11-08) claims 1-22	1-24
A	US 2019305290 A1 (SINGH ARVINDER [US] ET AL.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0122] - [0125], [0144]	1-24
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search <b>01 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office</b> <b>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk</b> <b>Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Haering, Christian</b> Telephone No.

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

10

20

30

40

50



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

International application No.

**PCT/IB2022/062522**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021220174	A1	04 November 2021	CA	3174836	A1	04 November 2021
				EP	4143899	A1	08 March 2023
				FR	3109672	A1	29 October 2021
				IL	296894	A	01 December 2022
				KR	20230005326	A	09 January 2023
				TW	202147669	A	16 December 2021
				WO	2021220174	A1	04 November 2021
WO	2021220175	A1	04 November 2021	CA	3175516	A1	04 November 2021
				EP	4143900	A1	08 March 2023
				FR	3109670	A1	29 October 2021
				IL	297449	A	01 December 2022
				KR	20230005327	A	09 January 2023
				TW	202141829	A	01 November 2021
				WO	2021220175	A1	04 November 2021
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
				JP	2021521592	A	26 August 2021
				SG	11202010856S	A	27 November 2020
				US	2021367224	A1	25 November 2021
WO	2019215406	A1	14 November 2019				
US	2019305290	A1	03 October 2019	US	2019305290	A1	03 October 2019
				US	2021111390	A1	15 April 2021
US	2002172869	A1	21 November 2002	AU	8444501	A	22 March 2002
				EP	1347523	A1	24 September 2003
				JP	4002829	B2	07 November 2007
				JP	WO2002021617	A1	22 January 2004
				KR	20020064308	A	07 August 2002
				US	2002172869	A1	21 November 2002
WO	0221617	A1	14 March 2002				

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

10

20

30

40

50

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2022/062522

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	H01M4/131 H01M4/1391 H01M4/62 H01M4/04 H01M10/0525 H01M4/1315 H01M4/136 H01M4/13915 H01M4/1397 H01M4/485 H01M4/58	
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) <b>H01M</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<b>WO 2021/220174 A1 (I TEN [FR])</b> <b>4 novembre 2021 (2021-11-04)</b> <b>revendications 1-17</b> -----	<b>1-24</b>
A	<b>WO 2021/220175 A1 (I TEN [FR])</b> <b>4 novembre 2021 (2021-11-04)</b> <b>revendications 1-17</b> ----- -/-	<b>1-24</b>
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
<b>1 mars 2023</b>	<b>14/03/2023</b>	
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	<b>Haering, Christian</b>	

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

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° <b>PCT/IB2022/062522</b>
---

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	<p>LI J ET AL: "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition",  <b>APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,</b>            vol. 97, no. 1-2, 9 juin 2010 (2010-06-09),            pages 220-226, XP027057416,            ISSN: 0926-3373            [extrait le 2010-04-14]            abrégé            page 221, alinéa 2. Experimental - page 222</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24
A	<p>FR 3 080 862 A1 (I TEN [FR])            8 novembre 2019 (2019-11-08)            revendications 1-22</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24
A	<p>US 2019/305290 A1 (SINGH ARVINDER [US] ET AL) 3 octobre 2019 (2019-10-03)            alinéas [0122] - [0125], [0144]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24
A	<p>US 2002/172869 A1 (KUDO TETSUICHI [JP] ET AL) 21 novembre 2002 (2002-11-21)            exemple 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24

10

20

30

40

1

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

50

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2022/062522

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>WO 2021220174 A1</b>	<b>04-11-2021</b>	<b>CA 3174836 A1</b>	<b>04-11-2021</b>
		<b>EP 4143899 A1</b>	<b>08-03-2023</b>
		<b>FR 3109672 A1</b>	<b>29-10-2021</b>
		<b>IL 296894 A</b>	<b>01-12-2022</b>
		<b>KR 20230005326 A</b>	<b>09-01-2023</b>
		<b>TW 202147669 A</b>	<b>16-12-2021</b>
		<b>WO 2021220174 A1</b>	<b>04-11-2021</b>
<b>WO 2021220175 A1</b>	<b>04-11-2021</b>	<b>CA 3175516 A1</b>	<b>04-11-2021</b>
		<b>EP 4143900 A1</b>	<b>08-03-2023</b>
		<b>FR 3109670 A1</b>	<b>29-10-2021</b>
		<b>IL 297449 A</b>	<b>01-12-2022</b>
		<b>KR 20230005327 A</b>	<b>09-01-2023</b>
		<b>TW 202141829 A</b>	<b>01-11-2021</b>
		<b>WO 2021220175 A1</b>	<b>04-11-2021</b>
<b>FR 3080862 A1</b>	<b>08-11-2019</b>	<b>CA 3098634 A1</b>	<b>14-11-2019</b>
		<b>CN 112055903 A</b>	<b>08-12-2020</b>
		<b>EP 3766116 A1</b>	<b>20-01-2021</b>
		<b>FR 3080862 A1</b>	<b>08-11-2019</b>
		<b>JP 2021521592 A</b>	<b>26-08-2021</b>
		<b>SG 11202010856S A</b>	<b>27-11-2020</b>
		<b>US 2021367224 A1</b>	<b>25-11-2021</b>
		<b>WO 2019215406 A1</b>	<b>14-11-2019</b>
<b>US 2019305290 A1</b>	<b>03-10-2019</b>	<b>US 2019305290 A1</b>	<b>03-10-2019</b>
		<b>US 2021111390 A1</b>	<b>15-04-2021</b>
<b>US 2002172869 A1</b>	<b>21-11-2002</b>	<b>AU 8444501 A</b>	<b>22-03-2002</b>
		<b>EP 1347523 A1</b>	<b>24-09-2003</b>
		<b>JP 4002829 B2</b>	<b>07-11-2007</b>
		<b>JP WO2002021617 A1</b>	<b>22-01-2004</b>
		<b>KR 20020064308 A</b>	<b>07-08-2002</b>
		<b>US 2002172869 A1</b>	<b>21-11-2002</b>
		<b>WO 0221617 A1</b>	<b>14-03-2002</b>

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48	
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M 4/587	
H 0 1 M 4/02 (2006.01)	H 0 1 M 4/02	Z
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 10/058(2010.01)	H 0 1 M 10/058	
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565	
H 0 1 G 11/86 (2013.01)	H 0 1 G 11/86	
H 0 1 G 11/46 (2013.01)	H 0 1 G 11/46	
H 1 0 F 10/00 (2025.01)	H 0 1 L 31/04	2 6 0

,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,D  
E,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,S  
M,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,  
ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,L  
A,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,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,V  
N,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考) 5F251 FA17  
5H029 AJ06 AJ12 AK01 AK02 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07  
AM07 AM16 HJ19  
5H050 AA05 AA12 AA15 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11  
CB01 CB02 CB03 CB07 CB08 DA10 EA12 GA02 GA22 GA23 HA01  
HA04 HA05 HA06 HA07 HA09 HA19