

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-512513
(P2025-512513A)

(43)公表日 令和7年4月17日(2025.4.17)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C O 1 B	33/06 (2006.01)	C O 1 B	33/06		4 G 0 7 2
H O 1 M	4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	5 H 0 2 9
H O 1 M	4/36 (2006.01)	H O 1 M	4/36	C	5 H 0 5 0
H O 1 M	4/134(2010.01)	H O 1 M	4/134		
H O 1 M	4/1395(2010.01)	H O 1 M	4/1395		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全18頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-560786(P2024-560786)		(71)出願人	524187601	
(86)(22)出願日	令和5年4月14日(2023.4.14)			セルフォース・グループ・ゲゼルシャフ	
(85)翻訳文提出日	令和6年11月27日(2024.11.27)			ト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツ	
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/059791			ング	
(87)国際公開番号	WO2023/198892			Cellforce Group GmbH	
(87)国際公開日	令和5年10月19日(2023.10.19)			ドイツ連邦共和国 7 2 1 3 8 キルヒエ	
(31)優先権主張番号	22168581.1			ンテリン スフルト, マデンシュトラー	
(32)優先日	令和4年4月14日(2022.4.14)			セ6	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		(74)代理人	110003317	
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ			弁理士法人山口・竹本知的財産事務所	
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),		(74)代理人	100075166	
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(			弁理士 山口 巖	
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,		(74)代理人	100133167	
	FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV			弁理士 山本 浩	
		最終頁に続く		(74)代理人	100169627
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 プレリチオ化されたリチウム－ケイ素－合金材料配置、それを含む陽極、及び材料配置の製造方法

(57)【要約】

本発明は、特に表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置として形成された、リチウム－ケイ素－合金材料配置であって、ケイ素含有量が30%～94%（30%及び94%を含む）であり、少なくとも1つの更なる元素、特にNa、B、C、Al、Fe、Ni、Tiなどの更なる元素、を含有するケイ素材料基材；3%～25%（3%及び25%を含む）のLi含有量；及び、前記ケイ素材料基材の表面領域上に少なくとも部分的に塗布された表面塗膜であって、Li、Na、B、Al、Si、P、Ti、Fe及びOからの1つ又は複数の元素を含有する少なくとも1つの第1の表面塗膜層を含有する表面塗膜；を含有するリチウム－ケイ素－合金材料配置。

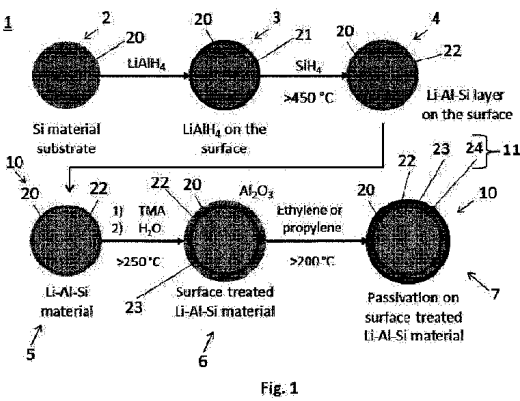


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

特に表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料として形成されたリチウム－ケイ素－合金材料配置（10）であって、

－ 30%及び94%を含む30%～94%のケイ素含有量を有し、少なくとも1つの更なる元素、特にNa、C、B、Al、Fe、Ni、Tiなどの更なる元素、を含有するケイ素材料基材（20）；

－ 3%及び25%を含む3%～25%のLi含有量；及び

－ 前記ケイ素材料基材（20）の表面領域に少なくとも部分的に塗布された表面塗膜（11）であって、Li、Na、B、Al、Si、P、O、Fe及びTiからの1つ又は複数の元素を含有し且つ元素群Li、Na、B、Al、Si、P、O、Fe及び／又はTiからの少なくとも1つの元素からの金属合金を含有する少なくとも1つの第1の表面塗膜層（22）を含有する、表面塗膜（11）

を含有するリチウム－ケイ素－合金材料配置（10）。

【請求項 2】

前記表面塗膜（11）の前記少なくとも1つの第1の表面塗膜層（22）が、0.2 μm～3 μmの範囲の層厚を有する、請求項1に記載の材料配置。

【請求項 3】

第2の表面塗膜層（23）が、元素群Li、Na、B、Al、Si、P、Fe、Ti、Nb、Zr及び／又はWからの少なくとも1つからの金属合金及び金属酸化物を含有する、請求項1又は2に記載の材料配置。

【請求項 4】

前記リチウム－ケイ素－合金材料配置（10）の表面領域の少なくとも50%が、前記表面塗膜（11）で覆われている、請求項1～3のいずれか1項に記載の材料配置。

【請求項 5】

前記リチウム－ケイ素－合金材料配置（10）の前記表面塗膜（11）が第2の表面塗膜層（23）を含有し、前記第2の表面塗膜層（23）が前記第1の表面塗膜層（22）の上に塗布されるか又は前記第1の表面塗膜層（22）が前記第2の表面塗膜層（23）の上に塗布される、請求項1～4のいずれか1項に記載の材料配置。

【請求項 6】

前記表面塗膜（11）が、例えば炭素塗膜として形成された、不動態化のための第3の層（24）を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の材料配置。

【請求項 7】

前記リチウム－ケイ素－合金材料配置（10）の表面積が、20 m²/g未満である請求項1～6のいずれか1項に記載の材料配置。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置（10）を製造する方法（1）であって、

－ 30～99.5%のケイ素含有量を有するケイ素材料基材（20）が提供され、

－ Li又はNa化合物（21）が、前記ケイ素材料基材（20）の前記表面領域上に塗布され、そして、

－ Si、Fe、Ni及び／又はTiを含有する少なくとも1つの追加の化合物が前記ケイ素材料基材（20）の前記表面領域上に塗布されて前記Li化合物との化学反応を提供して第1の表面塗膜層（22）を形成し、そして、

－ リチウム酸化物、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、ニオブ酸化物若しくはタングステン酸化物又はこれらの酸化物の混合物を含有する少なくとも1つの第2の表面塗膜層（23）が少なくとも部分的に塗布される、

方法。

【請求項 9】

前記Li又はNa化合物（21）が、LiAlH₄又はNaBH₄として塗布され、溶

10

20

30

40

50

液ベース法又は乾式塗布法により前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面上に導入される、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

不動態化層を形成するために、少なくとも１つの第３の表面塗膜層（２４）が塗布される、請求項８又は９に記載の方法。

【請求項１１】

少なくとも１種の追加の化合物がシラン（ SiH_4 ）として適用される、請求項８～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

少なくとも１つの第２の表面塗膜層（２３）が、気相堆積法により前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面領域上に少なくとも部分的に塗布される、請求項８～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１３】

少なくとも１つの第２の表面塗膜層（２３）が、前記ケイ素材料基材（２０）を、元素群 Li 、 Na 、 B 、 Al 、 P 、 Ti 、 Fe 、 Zr 、 Nb 、 W からの少なくとも１つ又は複数の化合物と混合することによって、前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面領域上に少なくとも部分的に塗布される、請求項８～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面領域の前記第２の表面塗膜層（２３）が、元素群 Li 、 B 、 Al 、 Si 、 Zr 、 Nb 及び W からの少なくとも１つからの少なくとも１つの金属酸化物を含有する、請求項８～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

前記ケイ素材料基材（２０）の表面領域又は前記第１の表面塗膜層（２２）の表面領域が金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理されて、前記表面領域上に処理化合物層を形成し、前記表面領域上の前記処理化合物層が前記少なくとも１つの第２の表面塗膜層（２３）を形成するために、水分又は酸素又はオゾンで処理される、請求項８～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

リチウムが、前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面領域の表面塗膜（１１）に及び／又は前記ケイ素材料基材（２０）に導入される、請求項８～１５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

前記少なくとも１つの第１の表面塗膜層（２２）及び／又は前記少なくとも１つの第２の表面塗膜層（２３）が、 150°C ～ 450°C の範囲の温度で前記ケイ素材料基材（２０）の前記表面領域上に塗布される、請求項８～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

処理化合物層を形成するための、前記ケイ素材料基材（２０）の又は前記第１の表面塗膜層（２３）の、金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物による処理及び前記処理化合物層の水分又は酸素又はオゾンによる処理が少なくとも１回、繰り返される、請求項１５に記載の方法。

【請求項１９】

集電体（１１１）と、請求項１～７のいずれか１項に記載の表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置（１０）とを含有する陽極電極（１１０）であって、前記表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置（１０）が、前記集電体（１１１）の少なくとも一方の側に少なくとも部分的に配置される、陽極電極。

【請求項２０】

請求項１９に記載の少なくとも１つの陽極電極（１１０）を製造する方法であって、

－ ケイ素材料、特に表面塗被されたりチウム－ケイ素合金材料配置（１０）、が少なくとも１つの炭素材料と混合され、

－ 前記ケイ素材料が電極ペーストを形成するために、水性の及び／又は非水性のバイ

10

20

30

40

50

ンダー溶液と組み合わせられ、

- － 電極ペーストが、集電体、例えば導体箔、に塗布され、
- － 前記電極ペーストが塗布された集電体を 100℃～140℃の温度で乾燥させ、それにより、少なくとも1つの陽極電極を形成する

方法。

【請求項 21】

特にリチウムイオンバッテリーとして形成された、電気化学的蓄電デバイス（100）であって、

- － 請求項 19 のいずれか 1 項に記載の少なくとも1つの陽極電極（110）；
- － 遷移金属酸化物を含有する少なくとも1つの陰極電極（120）；
- － 前記陰極電極（120）と前記陽極電極（110）との間に配置されたセパレータ（130）；及び
- － リチウムイオンを含有する電解質（140）

を含有する電気化学的蓄電デバイス（100）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム－ケイ素－合金材料配置、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置を製造する方法、陽極電極、少なくとも1つの陽極電極を製造する方法、及び電気化学蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンバッテリーは広く使用されており、貯蔵されたエネルギーを複数の構成要素に提供する。特に、電気自動車及びハイブリッド電気自動車において、そのようなリチウムイオンバッテリーは、車両部品及びドライブトレインに電気エネルギーを供給している。このような使用事例では、長い電気走行距離が非常に望ましく、これはバッテリー容量を増やすことで実現できる。バッテリーの容量は、電極の表面積を増加させることによって増加させることができる。これは、より複雑な表面構造によって達成される。可逆的リチウムインターカレーションのための面積並びに充電及び放電手順中に関与するリチウムイオンの量を増加させるために、陽極の集電体のうちの少なくとも1つをケイ素－炭素で塗被するための種々の方法が知られている。そのような複雑な表面構造及び塗膜は、例えばリチウムイオンセルの製造中に、環境の化合物との化学反応を起こしやすい可能性がある。特に、リチウムイオンセルの電解質充填中に、陽極及びその表面構造の一部は、誤って、有害な、例えば酸化性の、物質に曝される可能性がある。

【0003】

更に、多数のサイクルで、リチウムイオン電池は、固体電解質中間相層（SEI層）の形成に因り、容量損失の影響を依然として受けやすい。このようなSEI層は、通常、リチウムイオン電池の充放電サイクル中に、電極表面上の有機溶媒及びアニオンが還元されることによって形成される。SEI層形成の関連部分は、第1の充放電サイクル中に生じる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】 米国特許出願公開第 2017 / 0015559 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、改善された化学的安定性を有するケイ素合金材料及び電気化学デバイスの第1サイクルにおけるSEI層の形成のためのリチウム損失を低減する、ケイ素合金材料を製造するための方法を提供することである。この目的は、独立請求項の主題によっ

10

20

30

40

50

て達成される。独立請求項の主題の更なる発展形態は、従属請求項において提供される。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様によれば、リチウム－ケイ素－合金材料配置が提供される。このようなリチウム－ケイ素－合金材料配置は、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置として形成することができる。特に、このようなリチウム－ケイ素－合金材料配置は、陽極電極、従ってリチウムイオンセル又はバッテリーのような電気化学蓄電デバイス、に利用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

リチウム－ケイ素－合金材料配置は、30%～94%（30%及び94%を含む）のケイ素含有量を有するケイ素材料基材を含有する。更に、リチウム－ケイ素－合金材料配置は、少なくとも1つの更なる元素、特にNa、C、B、Al、Fe、Ni、Tiのような更なる元素、を含有する。更に、リチウム－ケイ素－合金材料配置は、3%及び25%を含む、3%～25%のLi含有量を有する。従って、リチウム－ケイ素－合金材料配置は、プレリチオ化された形態で提供され、表面塗膜の少なくとも1つの表面塗膜層は、リチウムイオンを含有し得る。ケイ素含有量及びリチウム含有量は、ケイ素－炭素複合材料全体の重量／質量又は体積に関連して定義することができる。

【0008】

リチウム－ケイ素－合金材料配置は、また、リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面領域上に、少なくとも部分的に、適用される表面塗膜を含有する。表面塗膜は、Na、B、Li、Al、Si、P、O、Fe及び／又はTiの1つ又は複数の元素を含有する少なくとも1つの第1の表面塗膜層を含有する。

【0009】

好ましい用途に応じて、リチウム－ケイ素－合金は、ケイ素材料基材又はケイ素基材の最上部の第1の表面塗膜層として存在してもよい。このような材料は、第1の表面塗膜層としてのリチウム－ケイ素－合金材料によって、個々に又は集団で、塗被された複数の粒子として提供することができる。

【0010】

本発明の更なる態様では、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置を含有する陽極電極が提供される。陽極電極は、好ましくは集電体、例えば金属箔、を含有することができる。集電体の片側又は両側に、陽極電極の電気特性を改善するために、リチウム－ケイ素－合金材料配置を設けることができる。

【0011】

少なくとも1つの表面塗膜、例えば第1の表面塗膜層、を設けることによって、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置、ひいてはそのような材料を有する陽極電極、の化学的及び機械的安定性が改善される。特に、表面塗膜は、原子層堆積プロセスのような化学蒸着によって又は化学蒸着浸透によって適用することができる。このような表面塗膜は、複雑な又は凹凸のある表面形状を有する材料上に適用することもできる。

【0012】

表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置に導入されたリチウムに因り、そのような材料を有する陽極電極における第1の充放電サイクル中のSEI層の形成中のリチウム損失が防止され又は最小化される。SEI層は、通常、電気化学セルの充放電サイクル中に、陽極電極の表面上の有機溶媒及びアニオンの還元によって形成される。このような有機溶媒及びアニオンは、プレリチオ化されたリチウム－ケイ素－合金材料配置には存在しないので、SEI層の形成は最小限に抑えられる。

【0013】

可逆的リチウムインターカレーションのためのリチウムイオンは、少なくとも部分的に適用された第1の表面塗膜が0.2 μm～3 μmの厚さを有する層として形成されるとき、対応する動力学的著しい減少なしに、第1の表面塗膜を迂回し得る。

10

20

30

40

50

【0014】

更なる実施形態によれば、第1の表面塗膜層及び／又は第2の表面塗膜層は、Li、Na、B、Al、Si、P、Fe及び／又はTiのうちの少なくとも1つ又は複数からの少なくとも1つの金属合金を含有する。例えば、適切な金属酸化物は、 Al_2O_3 及び／又は $LiAlO_2$ として形成され得る。

【0015】

更なる実施形態では、表面塗膜がリチウム－ケイ素－合金材料配置の表面領域の少なくとも50%を覆っている。従って、材料の表面領域のほとんどは、表面塗膜によって保護することができる。リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面積は、陽極電極に適用されたその最終形態における全表面積として、定義される。従って、陽極電極の集電体箔と接触していないリチウム－ケイ素－合金材料配置の表面の全て又は大部分は、表面塗膜を含有することができる。

10

【0016】

リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面塗膜は、ケイ素－炭素複合材料の利用可能な表面領域を少なくとも部分的に覆っていてもよい複数の表面塗膜層を含有することができる。複数の表面塗膜層は、少なくとも部分的に互いに重なり合うことができる。従って、更なる実施形態によれば、リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面塗膜は、第2の表面塗膜層を含有する。要件及び好ましい製造プロセスに応じて、第2の表面塗膜層が第1の表面塗膜層の上に被覆されるか又は第1の表面塗膜層が第2の表面塗膜層の上に適用される。第2の表面塗膜層により、リチウム－ケイ素－合金材料配置の化学的及び機械的安定性の更なる制御が可能になる。

20

【0017】

更なる実施形態では、表面塗膜は、特に炭素塗膜として形成された、不動態化のための第3の層を含有する。そのような第3の表面塗膜層は、電極において材料を利用するとき、第2の表面塗膜層と集電体又は金属との間の遷移領域におけるその材料の電気抵抗の低減をもたらし得る。更に、そのような不動態化層は、ケイ素－炭素複合材料の層内の導電性を増加させることができる。別の実施形態では、追加の工程を適用して、乾燥雰囲気（ O_2 、 N_2 又はこれらの混合物）を $120^\circ C \sim 250^\circ C$ の高温でケイ素－炭素複合材料上にフラッシングすることによって、表面領域又はケイ素－炭素複合材料を更に不動態化することができる。

30

【0018】

更なる実施形態では、リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面積は、 $20 m^2 / g$ 未満である。従って、第1の表面塗膜層及び／又は第2の表面塗膜層は、その多孔質炭素足場により表面積が増加した材料上に、効率的に適用することができる。表面積は、BET測定に従って測定することができる。

【0019】

本発明の更なる態様によれば、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置を製造する方法が提供される。方法ステップにおいて、30～99.5%のケイ素含有量を有するケイ素材料基材が提供される。また、ケイ素材料基材の表面領域には、Li化合物又はNa化合物が適用されている。Si、Fe、Ni及び／又はTiを含有する少なくとも1つの追加の化合物が、Li化合物との化学反応を起こさせて第1の表面塗膜層を形成するために、ケイ素材料基材の表面領域上に塗布される。従って、材料のプレリチオ化は、第1の表面塗膜層を介して行なわれる。少なくとも1つの追加の化合物は、化学気相浸透によって適用することができる。これにより、リチウム－ケイ素－合金材料が形成され、ここで、リチウム－ケイ素－合金材料は、ケイ素材料基材又は基材粒子を塗被する第1の表面塗膜層として形成することができる。

40

【0020】

更なる工程において、少なくとも1つの第2の表面塗膜層が少なくとも部分的に適用される。少なくとも1つの第2の表面塗膜層は、酸化リチウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ若しくは酸化タングステン又はこれらの酸化物の混

50

合物を含有する。上述のステップを実施した後、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置が形成される。好ましくは、第1の表面塗膜層の適用及び第2の表面塗膜層の適用は、任意の順序で実施され得る。従って、第1の表面塗膜層は、最初に又は第2の表面塗膜層の形成後に、適用し又は形成することができる。

【0021】

酸化ケイ素又は酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムを含有する表面塗膜を提供することによって、リチウム－ケイ素－合金材料を、制御されない酸化プロセスのような意図しない化学反応から保護することができる。特に、バッテリーセル又は電気化学的蓄電デバイスを製造する間、表面塗被ケイ素－炭素複合材料を含有する電極は、改善された化学的安定性を提供し、少なくとも部分的な表面塗膜により望ましくない化学反応の可能性を低減する。

10

【0022】

第1の表面塗膜層にリチウムを導入するために、 Li 又は Na 化合物は、 LiAlH_4 又は NaBH_4 として塗布され、溶液ベースの方法又は乾式塗被法により、ケイ素材料基材の表面に導入される。例えば、得られた材料を、例えば 450°C で、加熱した後、溶剤を除去することができ、 CH_4 及び H_2 のようなガス状副生成物も蒸発し得る。従って、 LiAlH_4 のリチウムイオンのみが残存し得る。或いは、 LiAlH_4 が、例えば圧延によって、ケイ素材料基材の表面領域上に乾燥被覆の形態で導入される。

【0023】

用途及び要求に基づいて、 Li 化合物は、 LiBH_4 、 NaBH_4 及び／又は LiFePO_4 として形成することができる。用途及び要件に基づいて、 Li 化合物は、 LiBH_4 、 NaBH_4 及び／又は LiFePO_4 として形成することができる。

20

【0024】

本方法の更なる実施形態では、少なくとも1つの第3の表面塗膜層が不動態化層を形成するために適用される。第3の表面塗膜は、炭素層として形成されてもよい。これに代えて又はこれに加えて、不動態化及び防護層として SiO_2 を形成するために、酸素又は酸素と窒素とを含む混合物を導入してもよい。

【0025】

更に、上記の少なくとも1つの追加の化合物は、 LiAlH_4 を適用した後にシラン(SiH_4)として適用される。従って、 LiAlH_4 及び SiH_4 は、反応して一方で水素を形成しながら $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ を形成し、水素は消散し得る。

30

【0026】

一実施形態では、ケイ素材料基材の表面塗膜の少なくとも1つの第2の表面塗膜層が気相堆積法によって塗布される。従って、原子層堆積又は分子層堆積のような方法を、制御された均一な層厚を有する表面塗膜を提供するために、実施することができる。

【0027】

一実施形態によれば、少なくとも1つの第2の表面塗膜層は、ケイ素材料基材を、元素群 Li 、 Na 、 Fe 、 B 、 Al 、 P 、 Ti 、 Zr 、 Nb 及び W からの少なくとも1つの元素からの化合物と混合することによって、ケイ素材料基材の表面領域上に少なくとも部分的に適用される。

40

【0028】

更なる実施形態によれば、ケイ素材料基材の表面領域の第2の表面塗膜層は、元素群 B 、 Al 、 Si 、 Zr 、 Nb 、 W 及び／又は Li からの少なくとも1つからの少なくとも1つの金属酸化物を含有する。従って、原子層堆積又は分子層堆積の場合、金属酸化物は前駆体として利用される。

【0029】

代替又は追加の前駆体は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiN_x 、 TaN_x などとして形成されてもよい。更に、 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 又は $\text{Li}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ のような化合物を導入して、少なくとも1つの表面塗膜の化学組成を正確に制御することができる。従って、表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置の製造方法は、表面塗膜の化学的

50

及び機械的特性を調整するための複数の可能な材料を含有する。

【0030】

別の実施形態では、適切な金属酸化物は、 ZrO_2 若しくは／及び Li_2ZrO_3 、又は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 並びに混合リチウムアルミニウム酸化物及びリチウムジルコニウム酸化物の混合物として形成することができる。

【0031】

適切な表面塗膜は、トリメチルアルミニウム及び水又は酸素の原子層堆積 (ALD) 法 (その後の2回以上のALDサイクル) によって、 $100^{\circ}C \sim 450^{\circ}C$ の間の温度で適用することができ、所望により、得られた酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウムと $Li-N(SiMe_3)_2$ のようなリチウム化合物との化学反応によって、リチオ化金属酸化物を形成してもよい。このような塗膜は、熱曝露と組み合わせて及び／又は触媒と組み合わせて、適用することもできる。別の実施形態では、表面塗膜層は、金属酸化物化合物 (Al_2O_3 、 $Zr(OH)_4$ 、 $ZrO(OH)_2$) をリチウム化合物と混合し、続いて $200^{\circ}C$ を超える温度で熱処理工程を行なうことによって塗布することができる。

10

【0032】

更なる実施形態では、ケイ素材料基材の表面領域又は第1の表面塗膜層の表面領域が金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理されて、表面領域上に処理化合物層を形成し、表面領域上の処理化合物層が水分又は酸素又はオゾンで処理されて、少なくとも1つの第2の表面塗膜層を形成する方法が提供される。

【0033】

更なる実施形態に基づいて、ケイ素材料基材の表面領域又は第1の表面塗膜層の表面領域を金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理して、処理化合物表面を形成し、処理化合物表面を水分又は酸素又はオゾンで処理することが少なくとも1回繰り返される。従って、処理された化合物、例えば $AlCH_3$ 、の望ましくない何らの痕跡を残すことなく、リチウム-ケイ素-合金材料配置の表面領域の平坦な塗膜の形成を確実にすることができる。

20

【0034】

更なる実施形態では、リチウム-合金-炭素材料又はリチウム-ケイ素-炭素複合材料の少なくとも1つの表面塗膜が金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理されて、ケイ素-炭素複合材料の表面領域上に処理化合物表面を形成し、ここで、処理化合物表面は、水分又は酸素又はオゾンで処理されて、第1の表面塗膜層の少なくとも1つの層を形成する。処理化合物表面を形成するためのこのような材料は広く使用されており、従って、コスト効率よく提供することができる。例えば、トリメチルアルミニウムを、処理化合物表面を形成するために利用することができる。

30

【0035】

更なる実施形態では、リチウム-ケイ素-合金材料配置の表面領域の少なくとも1つの表面塗膜層がリチウムを含有して形成される。従って、 Al_2O_3 の他に $LiAlO_2$ などのリチウムを提供することによって、電解質と電極のケイ素-炭素複合材料との間のより速いリチウムイオン交換のためのモレキュラーチャネルを導入することができる。好ましくは、リチウムがケイ素材料基材の表面領域の表面塗膜中及び／又はケイ素材料基材中に導入され得る。

40

【0036】

製造方法は、少なくとも1つの第1の表面塗膜層及び／又は少なくとも1つの第2の表面塗膜層が、 $150^{\circ}C \sim 450^{\circ}C$ の範囲の温度で、ケイ素材料基材の表面領域上に適用される場合、加速され得る。この方法ステップは、例えば窒素又は不活性ガスのような保護雰囲気中で行なうことができる。

【0037】

更なる実施形態によれば、処理化合物表面を形成するための金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物によるケイ素材料基材又は第1の表面塗膜層の処理及び水分又は酸素又はオゾンによる処理化合物表面の処理は、少なくとも1回繰り返される。従

50

って、処理された化合物、例えば $AlCH_3$ 、の何らの望ましくない痕跡を残すことなく、リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面領域の平坦な塗膜の形成を確実にすることができる。

【0038】

本発明の更なる態様によれば、少なくとも1つの陽極電極を製造する方法が提供される。工程において、集電体が提供される。更に、本発明の表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置は、集電体の少なくとも1つの側面に少なくとも部分的に配置される。

【0039】

本発明の更なる側面によれば、少なくとも1つの陽極電極を製造する方法が提供される。工程において、ケイ素材料、特に表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置が、少なくとも1つの炭素材料と混合される。ケイ素材料は、水性及び／又は非水性バインダー溶液と組み合わされて電極ペーストを形成する。電極ペーストは、集電体、例えば導体箔、に塗布される。電極ペーストが塗布された集電体は、 $100^{\circ}C \sim 140^{\circ}C$ の温度で乾燥され、それによって少なくとも1つの陽極電極が形成される。集電体は、導電性材料からなる箔として形成されてもよい。

【0040】

バインダーとして、スチレン－ブタジエンゴム／カルボキシメチルセルロース（CMC／SBR）ブレンド、ポリアクリル酸（PAA）及び／又はポリアクリル酸リチウム（LiPAA）又はポリアクリル酸ナトリウム（NaPAA）を利用することができる。代替の実施形態では、バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシポリマー樹脂（PFA）、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）、ポリエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリエチレンクロロトリフルオロエチレン（ECTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PCDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、トリフルオロエタノール、又はこれらの材料の少なくとも1つと少なくとも1つの他の材料との組合せなどの、フルオロポリマーとして形成される。更なる実施形態において、バインダーは、ポリイミド、又はポリアクリル酸とスチレン－ブタジエンとのコポリマーである。更なる可能なバインダーは、メチルメタクリレート又はポリビニリデンジフルオリドとして形成され得る。

【0041】

好ましい用途に応じて、本発明の更なる側面によれば、陽極電極の製造プロセスは、乾式又は半乾式のリチウム－ケイ素－合金材料配置混合物に基づいて実施することもできる。

【0042】

第1のステップでは、乾燥ケイ素材料基材がグラファイト粒子及び／又はカーボンブラック粒子を含むバインダー粉末と組み合わせられる。バインダー粉末は、PTFE粉末として形成することができる。

【0043】

所望により、 $5\% \sim 10\%$ のエチレンカーボネートを混合物に添加することができる。

【0044】

次いで、得られた混合物をバインダー粉末と組み合わせ、導体箔又は集電体の少なくとも1つの表面上に少なくとも部分的に、カレンダー加工によって塗布する。更なるステップでは、少なくとも1つの表面塗膜が、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置を形成するケイ素－炭素複合材料の表面領域に、適用され、ここで、少なくとも1つの表面塗膜は酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムを含有し、リチウム－ケイ素－合金材料配置の表面領域を少なくとも部分的に覆う。

【0045】

次いで、塗布された乾燥又は半乾燥電極ペーストを有する導体箔は、例えば $100^{\circ}C \sim 140^{\circ}C$ の温度で乾燥され、少なくとも1つの陽極電極を形成する。

【0046】

本発明の更なる側面では、特にリチウムイオンバッテリー又はリチウムイオンバッテリ

ーセルとして形成された電気化学的蓄電デバイスが提供される。電気化学的蓄電デバイスは、少なくとも1つの本発明の陽極電極、少なくとも1つの陰極電極、陰極電極と陽極電極との間に配置されたセパレータ、及び、リチウムイオンを含有する電解質を含有する。陰極電極は、好ましくは遷移金属酸化物を含有する。好ましくは、電気化学的蓄電デバイスの構成要素は、ハウジング又はケース、例えばアルミニウムパウチ、の内部に配置される。

【0047】

表面塗被されたりチウム－ケイ素－合金材料配置を有する陽極電極を利用することによって、電気化学的蓄電デバイスを製造するための乾燥室環境に対する要件は、表面保護された陽極電極のおかげで軽減され得る。

【0048】

本発明の更なる側面では、本発明の電気化学的蓄電デバイスにおいて陽極電極の使用法が提供される。

【0049】

添付の図面に示される概略的な実施形態に基づいて、本発明を、以下で、より詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の実施形態による表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置を製造するための方法を説明する例示的な図である。

【図2】表面塗被されたりチウム－ケイ素－合金材料配置を含有する製造された陽極電極を有する例示的な電気化学的蓄電デバイスである。

【図3】表面塗被されたりチウム－ケイ素－合金材料配置を含有する製造された陽極電極を有する、更なる実施形態による、例示的な電気化学的蓄電デバイスである。

【0051】

図面において、同一の参照番号は、同様の要素を識別する。図中の要素の大きさ及び相対位置は必ずしも一定の縮尺で描かれておらず、これらの要素のいくつかは、図の見やすさを改善するために拡大され、適切な位置に配置されている。更に、描かれている要素の特定の形状は、特定の要素の実際の形状に関するいかなる情報をも伝えることを意図しておらず、図面における認識を容易にするためにのみ選択されている。

【0052】

文脈上別途必要とされない限り、本明細書及び特許請求の範囲を通して、「含有する (comprise)」という用語並びに「含有する (comprises)」及び「含有する (comprising)」などのその変形は、開かれた包括的な意味に、即ち、「包含するが、これらに限定されない」と理解されるべきである。

本明細書において、任意の濃度範囲、パーセンテージ範囲、比率範囲又は整数範囲は、別段の指示がない限り、指定された範囲内の任意の整数の値及び適切な場合にはその分数（整数の10分の1及び100分の1など）を包含すると理解されるべきである。本明細書で使用される場合、用語「約」及び「およそ」は別段の指示がない限り、指示された範囲、値、又は構造の±20%、±10%、±5%又は±1%を意味する。本明細書で使

【0053】

本明細書を通して、「一実施形態」又は「実施形態」という言及は、実施形態に関連して説明される特定の特徵、構造又は特性が本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。従って、本明細書の種々の箇所における表現「一実施形態における」又は「実施形態における」の出現が、必ずしも同様の実施形態について言及しているわけではない。更に、特定の特徵、構造又は特性は、一以上の実施形態において任意の適切な方法で組み合わせられ得る。

【0054】

別途定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語及び科学用語は、本開示が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書及び特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈上明らかに別の意味を示さない限り、複数への参照を含む。

【0055】

ケイ素－炭素複合材料の炭素部分という用語は、炭素からなる又は少なくとも炭素を含有する材料又は物質を指す。この点に関して、炭素材料は、高純度の、非晶質の、及び結晶性の材料を含有することができる。炭素材料は、活性炭、熱分解された乾燥ポリマーゲル、熱分解されたポリマーライオゲル、熱分解されたポリマーキセロゲル、熱分解されたポリマーエアロゲル、活性化された乾燥ポリマーゲル、活性化されたポリマーライオゲル、活性化されたポリマーキセロゲル、活性化されたポリマーエアロゲル、又はこれらの組み合わせであり得る。更なる実施形態では、炭素は、ココナツ殻又は他の有機廃棄物の熱分解によって生成可能である。この点に関して、ポリマーは、2つ以上の繰り返し構造単位を含有する分子である。多孔質炭素材料としても知られている多孔質炭素は、通常、製造が容易であり、通常、不純物が少なく、細孔容積が大きいという利点を提供する。その結果、多孔質炭素は、良好な電気伝導性及び高い機械的及び化学的安定性を示す。一実施形態では、炭素材料は高い微小孔体積比を有する。典型的には、多孔質炭素が細孔容積とも呼ばれる細孔空間を有し、細孔空間は、ガス又は流体で充填可能な炭素中の空隙（細孔）の群である。この点に関して、多孔質炭素の特性及び製造方法は、従来技術、例えば、特許文献1に記載されており、その全開示は、あらゆる目的のためにその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0056】

ケイ素－炭素複合材料のSi部分は、純粋なケイ素又はケイ素を含有する材料組成物であってもよい。例えば、Si部分は、少なくとも1つの合金であってもよい。合金は、ケイ素－チタン合金（Si－Ti）、ケイ素－鉄合金（Si－Fe）、ケイ素－ニッケル合金（Si－Ni）であってもよい。更なる実施形態では、Si部分は、P－ドーパント、As－ドーパント又はN－ドーパントからなり得る。P－ドーパントは通常、リン－ドーパントであり、As－ドーパントは、通常、ヒ素－ドーパントであり、N－ドーパントは、通常、窒素－ドーパントである。

【0057】

ケイ素－炭素複合材料の表面積は、例えば、そのケイ素含有量を決定するための熱重量分析によって、決定される。ケイ素－炭素複合材料は、また、ハーフセルコイン電池で試験されてもよい。例示的なハーフセルコイン電池のための陽極は、60～90%のケイ素－炭素複合体、5～20%のNa－CMC（バインダーとして）及び5～20%のSuper C45（導電率向上剤として）を含有することができ、電解質は、例えば、2：1のエチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、1MのLiPF₆及び10%のフルオロエチレンカーボネートを含有することができる。ハーフセルコイン電池は、25℃で、5サイクルについてC/5の速度でサイクルし、その後、C/10の速度でサイクルすることができる。電圧は0V～0.8Vの間で循環させることができ、或いは、電圧は0V～1.5Vの間で循環させることができる。半電池コイン電池データから、最大容量並びにサイクル7からサイクル20までのサイクルの範囲に亘る平均クーロン効率（CE）を測定することができる。

【0058】

図1は、本発明の実施形態による表面塗被リチウム－ケイ素－合金複合材料10を製造する方法1を説明する例示的な図である。図示の実施形態では、リチウム－ケイ素合金材料配置10は、第1の表面塗膜層21としてのLi－Al－Si材料で表面塗被されたケイ素材料基材20として形成される。

【0059】

第1の例示的な方法ステップ2では、30～99.5%のケイ素含有量を有するケイ素

材料基材 20 が提供される。次いで、更なる方法ステップ 3 において、Li 化合物 21 が、ケイ素材料基材 20 の表面領域上に塗布される。

【0060】

リチウム化合物 21 は LiAlH_4 として塗布され、例えば、溶液ベース法又は乾式塗布法により、ケイ素材料基材 20 の表面に導入される。例えば、溶液ベース法による LiAlH_4 の塗布後、Li 化合物 21 は、溶剤及び CH_4 及び H_2 のような考えられるガス状副生成物が蒸発し得るように、例えば 450°C に加熱され得る。記載された実施形態では、更なるステップ 4 において、1 つの追加の化合物が、ケイ素材料基材 20 の塗膜として形成された Li 化合物 21 に、塗布される。

【0061】

この少なくとも 1 種の追加の化合物は、 LiAlH_4 を適用した後にシラン SiH_4 として適用される。従って、 LiAlH_4 及び SiH_4 は反応して $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ を形成し、一方で H_2 を形成するが、これは消散し得る。この反応は、少なくとも 1 つの $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ 層として形成される第 1 の表面塗膜層 22 を形成する。第 1 表面塗膜層 22 は、ケイ素材料基材 11 の表面塗膜 11 の一部である。

【0062】

本方法の更なる実施形態では、少なくとも 1 つの第 3 の表面塗膜層が不動態化層を形成するために塗布される。第 3 の表面塗膜は、炭素層として形成されてもよい。これに代えて又はこれに加えて、不動態化及び防護層として SiO_2 を形成するために、酸素又は酸素と窒素とを含有する混合物を導入してもよい。

【0063】

従って、第 1 の表面塗膜層 22 は、ケイ素材料基材 20 のプレリチオ化として作用することができる。少なくとも 1 つの追加の化合物は化学気相浸透を介して塗布することができる。この方法ステップ 4 は、全材料としてのケイ素基板材料 20 又はケイ素材料基材 20 の基材を塗被する第 1 の表面塗膜層 22 を有する表面塗膜 11 を含有するリチウム-ケイ素合金材料配置 10 を形成する。

【0064】

ケイ素基板材料 20 は、複数の粒子及び化合物を含有することができ、また、例えばバッテリーセル用途におけるその適用に関して特定の要件を満たすために、化合物として形成することもできる。

【0065】

以下の方法ステップ 5、6 では、第 1 の表面塗膜層 22 の表面領域上に少なくとも部分的に第 2 の表面塗膜層 23 が塗布される。リチウム-ケイ素-合金材料としての $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ 材料として形成された第 1 の表面塗膜層 22 が塗布されたケイ素材料基材 20 が提供され、第 2 の表面塗膜層 23 を形成するために熱原子層堆積の基礎として利用される。

【0066】

好ましくは、第 2 の表面塗膜層 23 は、元素群 Li、Na、Al、Zr、Nb 及び W からの 1 つ又は複数の元素を含有することができる。

【0067】

第 1 の表面塗膜層 22 のリチウム-ケイ素-合金材料は、処理化合物層（図示せず）を形成するために、金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理される。図示の実施形態では、リチウム-リチウム-ケイ素-合金材料 22 の表面領域は、トリメチルアルミニウム TMA で覆われている。表面領域のトリメチルアルミニウムへの曝露中、トリメチルアルミニウムは、リチウム-ケイ素-合金材料 22 の表面領域上に解離的に化学吸着し、気相中の任意の残存トリメチルアルミニウムは容易に除去することができる。

【0068】

トリメチルアルミニウム TMA の解離的化学吸着は、 AlCH_3 で覆われた処理化合物表面をもたらす。この処理された化合物表面は、表面塗膜 11 の少なくとも 1 つの第 2 の

10

20

30

40

50

表面塗膜層 23 を形成するために、水分 H_2O 又は酸素 O_2 又はオゾン O_3 で処理される。

【0069】

この第2の表面塗膜層 23 は、上記処理によって、処理された化合物表面の CH_3 が化学的に反応するので、 Al_2O_3 からなる。このような塗膜は、例えば $250^\circ C$ を超える温度上昇をも必要とする熱原子層堆積を備えることができる。

【0070】

任意の方法ステップ 7 では、第3の表面塗膜層 24 を第2の表面塗膜層 23 の上に塗布することができる。図示の例では、第3の表面塗膜層 24 は、不動態化層として形成され、炭素材料からなる。

【0071】

第1の表面塗膜層 22、第2の表面塗膜層 23 及び第3の表面塗膜層 24 は、リチウム－ケイ素合金材料配置 10 の表面塗膜 11 を形成している。

【0072】

図 2 は、図 1 に示す方法で製造された表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置 10 を含有する電極陽極 110 を有する例示的な電気化学的蓄電デバイス 100 の断面図を示す。

【0073】

電気化学的蓄電デバイス 100 は、リチウムイオンバッテリーセルとして形成される。電気化学的蓄電デバイス 100 は、少なくとも1つの陽極電極 110、少なくとも1つの陰極電極 120、及び陰極電極 120 と陽極電極 110 との間に配置されたセパレータ 130 を備える。陰極電極は、好ましくは遷移金属酸化物を含有する。

【0074】

更に、リチウムイオンを含有する電解質 140 が、電気化学的蓄電デバイス 100 のセルハウジング 150 内に提供される。電気化学的蓄電デバイス 100 は、パウチ形態のリチウムイオンバッテリーセルとして形成することができる。従って、セルハウジング 150 は、アルミニウムバッグとして形成されてもよい。陽極電極 110、陰極電極 120 及びセパレータ 130 は、セルハウジング 150 内にも配置されている。

【0075】

なお、図 2 は、簡略化した断面図を示している。陽極電極 110、陰極電極 120 及びセパレータ 130 は、通常、包装を最適化するために、そして、電解質 140 の可能な表面積を増加させるために、巻かれたり又は折り畳まれたりした複数の層として形成される。図示の例では、説明のために構成要素の1つの層のみが表示されている。

【0076】

陽極電極 110 は、表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置 10 で両側面が塗被されている。表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置 10 の表面塗膜 11 は、リチウム－ケイ素－合金材料配置 10 の、陽極電極 110 の集電体 111 と接触していない表面領域に対して行なわれる。

【0077】

表面塗被されたリチウム－ケイ素－合金材料配置 10 を有する陽極電極 110 を利用することによって、電気化学的蓄電デバイス 100 を製造するための乾燥室内環境に対する要件を低減することができる。特に、電解質 140 がセルハウジング 150 内に充填される間、表面塗膜 11 による表面保護により、電極陽極と汚染物質との化学的相互作用を低減し又は防止することができる。

【0078】

図 3 には、更なる例示的な電気化学的蓄電デバイス 100 が示されている。電気化学的蓄電デバイス 100 は、表面塗被リチウム－ケイ素－合金材料配置 10 を有する電極陽極 110 を含有する。図 2 に示す実施形態とは対照的に、リチウム－ケイ素合金材料配置 10 の表面塗膜 11 は、リチウム－ケイ素合金材料配置 10 の表面領域のいくつかの部分が表面塗膜 11 なしに残るように、リチウム－ケイ素合金材料配置 10 の表面に部分的に塗

10

20

30

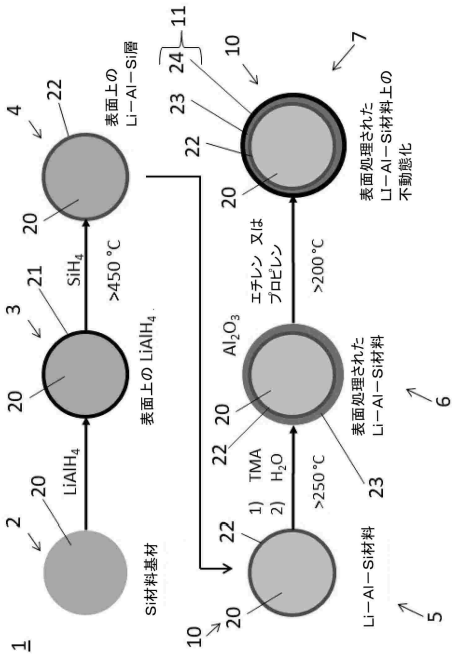
40

50

布されている。

【図面】

【図 1】



【図 2】

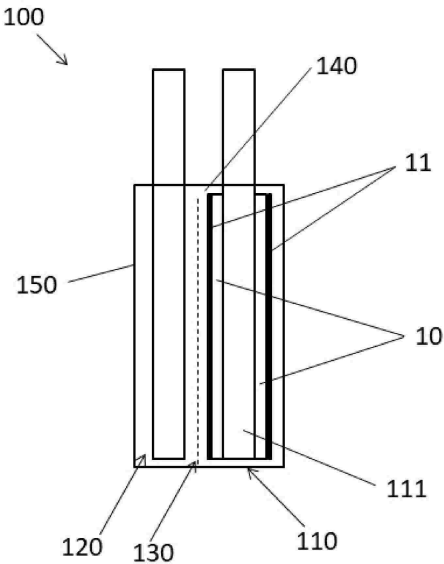


Fig. 2

【図 3】

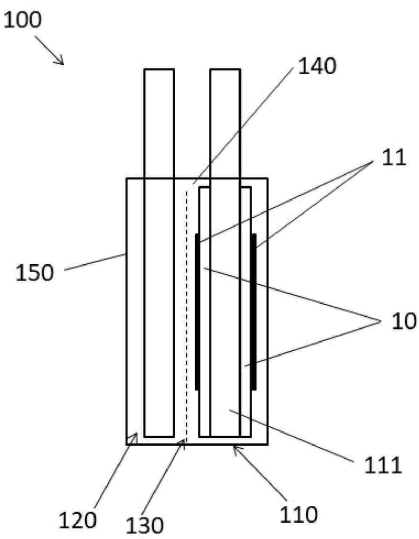


Fig. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/059791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/062321 A1 (TIANMULAKE EXCELLENT ANODE MAT CO LTD [CN]) 31 March 2022 (2022-03-31) paragraph [0028] - paragraph [0057] ----- -/--	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2023

Date of mailing of the international search report

05/07/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radeck, Stephanie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/059791

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HU DAO-HENG ET AL: "Synthesis and electrochemical performance of rod-like spinel LiMn2O4 coated by Li-Al-Si-O solid electrolyte", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A / vol. 1, no. 46 1 January 2013 (2013-01-01), page 14729, XP055957859, GB ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/c3ta13499g Retrieved from the Internet: URL:https://www.researchgate.net/profile/Shi-Xi-Zhao/publication/258100213_Synthesis_and_electrochemical_performance_of_rod-like_spinel_LiMn2O4_coated_by_Li-Al-Si-O_sol id_electrolyte/links/02e7e527ae3209d492000000/Synthesis-and-electrochemical-performa nce-of-rod-like-spinel-LiMn2O4-coated-by-L i-Al-Si-O- abstract -----	1-21
A	CN 108 807 920 B (HUAIAN NEW ENERGY MATERIAL TECH RESEARCH INSTITUTE) 13 July 2021 (2021-07-13) page 1 - page 2 -----	1-21
T	RAOOF BARDESTANI ET AL: "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements - BET, BJH and DFT", CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, WILEY SUBSCRIPTION SERVICES, INC., A WILEY COMPANY / vol. 97, no. 11 1 November 2019 (2019-11-01), pages 2781-2791, XP009538098, ISSN: 0008-4034, DOI: 10.1002/CJCE.23632 Retrieved from the Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/ep df/10.1002/cjce.23632 [retrieved on 2019-09-25] the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/EP2023/059791	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2022062321	A1	31-03-2022	CN 112151760 A		29-12-2020
			WO 2022062321 A1		31-03-2022

CN 108807920	B	13-07-2021	NONE		

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 O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 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,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,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 竹本 美奈

(72)発明者 ゾマー, ハイノ
 ドイツ連邦共和国 7 6 3 4 4 エッゲンシュタインーレオポルトシュハーフェン, デンハーガーシュトラッセ 3

F ターム (参考)	4G072	AA20 BB05 GG02 GG03 HH01 HH04 JJ34 JJ44 MM01 MM40
		QQ09 RR12 TT05 UU30
	5H029	AJ03 AK11 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ14 CJ22 CJ28 EJ04
		HJ02 HJ04 HJ07 HJ14
	5H050	AA02 BA16 CA17 DA02 EA08 FA18 GA22 GA24 GA27 HA02
		HA04 HA07 HA14