

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-528331**(P2018-528331A)**(43) 公表日 **平成30年9月27日 (2018.9.27)**

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
DO1F	9/22	(2006.01)	DO1F	9/22	3B154
HO1M	4/90	(2006.01)	HO1M	4/90	X 4L037
HO1M	4/88	(2006.01)	HO1M	4/88	C 5HO18
DO6C	7/04	(2006.01)	DO6C	7/04	5H126
HO1M	8/18	(2006.01)	HO1M	8/18	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-567691 (P2017-567691)	(71) 出願人	514194886
(86) (22) 出願日	平成28年6月22日 (2016.6.22)		エスジーエル・カーボン・エスイー
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月19日 (2018.2.19)		ドイツ・65201・ヴィースバーデン・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/064468		ゼーンラインシュトラッセ・8
(87) 国際公開番号	W02017/001264	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	102015212234.4	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	リューディガー・ベルント・シュヴァイス
			ドイツ・86405・マイティンゲン・ヴ
			ェルナー・フォン・ジーメンス・シュトラ
			ッセ・18

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー電池のための炭素フェルト電極の準備のためのプロセス

(57) 【要約】

本発明の目的は、炭素繊維で作製された、金属ドーブされたフェルト生地 of 準備に関するプロセスであり、予め酸化されたポリアクリロニトリル繊維の織物構造は、1500℃までの温度で炭化され、前駆体繊維としてのポリアクリロニトリル及び/又は酸化されたポリアクリロニトリルは金属前駆体によって官能化される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素繊維から、金属ドーブされたフェルトを製造するための方法であって、過酸化ポリ
アクリロニトリル繊維から成る織物構造が、 1500°C までの温度で炭化され、前駆体
繊維としてのポリアクリロニトリルが、金属前駆体によって官能化されることを特徴とす
る、方法。

【請求項 2】

前記フェルトが、 0.5 mm から 10 mm の厚さを有することを特徴とする、請求項 1
に記載の方法。

【請求項 3】

前記フェルトが、 100 g/m^2 から 1000 g/m^2 の、単位面積当たりの重量を有
することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記フェルトが、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ から $10\text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有することを特徴
とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フェルトが、 0.5 ohm mm から 5 ohm mm の、フェルト方向に対して垂
直な電気比抵抗を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フェルトが、 90% から 99% の炭素含有量を有することを特徴とする、請求項 1
に記載の方法。

【請求項 7】

前記フェルトが、 0.2% から 5% の窒素の割合を有することを特徴とする、請求項 1
に記載の方法。

【請求項 8】

前記フェルトが、 3.40 オングストロームから 3.55 オングストロームの面間隔を
有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

スズ、ビスマス、マンガ、インジウム、リン及び / 又はアンチモンの割合が、各場合
において 200 ppm から 5000 ppm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方
法。

【請求項 10】

レドックスフロー電池における使用のための請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の方法
によって製造される金属ドーブされたフェルトの使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の主題は、金属ドーブされた炭素繊維からフェルトを製造するための方法、及び
レドックスフロー電池におけるその使用である。

【背景技術】**【0002】**

二次電池は、レドックスフロー電池と呼ばれ、二次電池は、金属塩又はハロゲン化
物の水溶液の形において活性質量を用いる。動作条件下で、レドックスフロー電池は、外
部タンクから電気化学反応器内にくみだされ、そこでそれらは、充電及び / 又は放電プロ
セスの間に電気化学的に変換される。

【0003】

反応器は、バイポーラ構造を有するセルスタックとして設計される。個別のセルは、イ
オン伝導膜又はマイクロポーラスセパレーターによって分離された、多孔質炭素電極を有
する 2 つの電極チャンバーから成る。レドックスフロー電池は、それらが燃料電池と共通
して有する多くの特徴（スタックとしてのバイポーラ構造）のために再生燃料電池として

10

20

30

40

50

も呼ばれる。

【0004】

セル自身はグラファイトプレートによって区切られ、個別のセルを分離してスタックに沿って電流を迂回させる。従来の二次電池と対照的に、電力及び容量は互いに独立して構成され得る。なぜなら、容量は、タンク容積及び／又は電解質におけるレドックス活性種の濃度によって決定され、一方で電力は、サイズ、セルの数及びセルスタックの効率に依存するからである。

【0005】

モジュール設計並びに電力及びエネルギーの切り離しはとりわけ、再生源（風力及び太陽光発電）からのエネルギーの電気化学的貯蔵に関して所望される柔軟な貯蔵設備を製造することを可能にする。

10

【0006】

レドックスフロー電池は、フロースルー電極として針フェルトの形における炭素をほとんど排他的に用いる。なぜなら、繊維骨格の高度に多孔質の構造は、高い電気伝導性並びに同時に優れた透過性及び均質な流体分布を確実にするからである。

【0007】

3次元構造は、高い比表面積を含む（ $> 150 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 又は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積）。結果として、有効電流密度は減少し、 $\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+} / \text{VO}_2^+$ 、 $\text{Br}_2 / \text{Br}_3^-$ 又は $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ 等の動力的に阻害されたレドックスペアが、中程度の過電圧のみを生成する。

20

【0008】

炭素繊維又はグラファイト等の炭素材料は、活動的な電解質に対して安定であり、フロー電池において用いられる（例えば、バナジウム、臭素、多硫化物又は酸）。

【0009】

炭素フェルトは、圧縮弾性であり、スタックのフィルタプレス設計内に容易に組み込まれ得る。炭素フェルトは、ロールツーロールプロセスにおいて大きなスケール上で製造される。

【0010】

レドックスフロー電池の場合では、炭素フェルトは、ポリアクリロニトリル（PAN）又は酸化ポリアクリロニトリル（PANOX）に基づいて製造される。

30

【0011】

PAN 繊維は、沈殿浴におけるポリマーのウェットスピニングによって最初に製造され、その後乾燥される。PAN 繊維の熱酸化によって、針フェルトに加工される、安定化された（酸化された）PAN 繊維が製造される。代わりに、針フェルトは、PAN 繊維から製造され得、酸化的に安定され得る。

【0012】

その後、フェルトの多段階熱分解が、空気が無いなかで 2000°C 超の温度で生じて、非常に優れた電気伝導性及び高純度を有する炭素フェルトを形成する（灰分含有量 $< 0.2\%$ ）。

【0013】

レドックスフロー電池は、活性質量として水溶液を用いる。この理由のため、最大の達成可能なセル電圧は制限される。大部分のレドックスシステムは、酸性条件を必要とする（5モル濃度までの硫酸、塩酸又は臭化水素酸）。電位窓は、理論的に 1.23 V に制限される。充電のとき、負極での水素形成又は酸素形成による正極の腐食等の問題のある副反応が生じる。

40

【0014】

従って、炭素材料上の水素形成（過電圧）の動力的阻害無しでは、負の質量として負の電気化学的標準電位を有するレドックスペアは、酸性環境において使用できないことがある。例えば、グラファイトは、水素発生に関して十分に高い過電圧（ $> 0.5 \text{ V}$ ）を有するので、電極材料として用いられ得る。

50

【 0 0 1 5 】

炭素フェルトは、高い結晶性（グラファイトの性質）の繊維を得るために、2000℃超の温度で処理される（例えばDE2027130Bを参照）。しかしながら、この処理は電解質システムに関して低い湿潤性を単にもたらず。

【 0 0 1 6 】

従って、炭素フェルトは、表面を官能化し上記表面を濡らすために、使用前に酸素含有雰囲気において熱的に処理されなくてはならない（例えばUS6509119B1を参照）。

【 0 0 1 7 】

代わりに、電子又はガンマ照射による活性化及びプラズマ処理（例えばEP2626936A1を参照）が生じ得る。結果として、電池の、より低いセル抵抗が生成される。なぜなら、活性質量の酸化還元反応は、触媒的に活性なヒドロキシル又はカルボキシル基によって加速されるので、電極の利用可能な表面積が、改善された濡れ性のために増加するからである。

10

【 0 0 1 8 】

同様の効果が、炭素フェルトの、低下した生産温度でも達成され得るが、この場合では、水素形成に向かう明確な傾向が観測される（N. Hagedorn, NASA Redox Storage System Development Project, Final Report DOE/NASA/12726-24, NASA TM-83677, 1984）。

20

【 0 0 1 9 】

水素形成は、レドックスフロー電池の長期性能に関する根本的な問題である。なぜなら、これらは半電池における電解質の不均衡を介して容量の損失になり、加えて安全性のリスクを示すからである。さらに、セル抵抗の上昇は、電解質不均衡の結果として容量の損失へリンクされる。

【 0 0 2 0 】

従って、鉄クロムレドックスフロー電池の場合では、炭素電極上の電気化学堆積による金及びタリウムに基づいた二元触媒が用いられており、触媒は、水素形成を減少させ、レドックスペア $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ に関するフェルトの反応性を増加させる（C. D. Wuet al., J. Electrochem. Soc. 1986, volume 133, pages 2109 - 2112）。US2014/0186731Aは、電解質における水素阻害剤としてのビスマスの使用を記載する。

30

【 0 0 2 1 】

代わりに、リバランスセルが用いられ得て、形成された水素を水に酸化し（DE2843312A1を参照）、結果としてセルの電荷バランスを維持する。

【 0 0 2 2 】

ナノ粒子に基づいた同様の触媒/阻害剤は、バナジウムレドックスフロー電池に関して提案されてきた（Z. Gonzalez et al., Electrochemistry Communications, volume 13, 2011, pages 379 - 1382）。しかしながら、上記触媒/阻害剤は、コストのかかる測定を用いてフェルト内へ導入されなくてはならず、電解質溶液からガルバニック堆積によって製造されなくてはならない。

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 3 】

従って、本発明の目的は、許容可能な程度に水素形成を減少させるために、コストのかかるフェルトの表面処理が必要とされないような本質的に高い活性を有する炭素フェルトを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 4 】

50

この目的は、炭素繊維から、金属ドーブされたフェルトを製造するための方法によって達成され、ポリアクリロニトリル繊維から成る織物構造が1500℃までの温度で炭化され、前駆体繊維としてのポリアクリロニトリルが、炭化の間に繊維において及び繊維の上で対応する金属を生成する金属前駆体によって官能化される。

【0025】

目的は、レドックスフロー電池において、本発明による方法によって製造される、金属ドーブされたフェルトの使用によってさらに達成される。

【0026】

そのため、本発明は、触媒的に活性な種が炭素フェルトの製造の間にすでに統合される方法を請求する。本発明の意味内で、炭素フェルトは、フェルト、針フェルト、並びに、炭素繊維に基づいた織布及び不織布を意味するように理解される。繊維は、ポリアクリロニトリルポリマーから紡糸され、PAN紡糸液が典型的にはそれによって製造される。これらの紡糸された繊維は、前駆体繊維である。前駆体繊維はその後部分的に酸化され、その結果として過酸化ポリアクリロニトリル繊維が得られる。

10

【0027】

そのため、炭素フェルトは、機能性金属（例えば、スズ、ビスマス、マンガン、インジウム、鉛、リン、及び/又はアンチモン）によってドーブされる。炭化の間、対応する金属は、以前に生成された炭素による還元によって繊維表面の上の金属酸化物から放出される。

【0028】

炭化温度は、対応する元素の蒸発温度より低くなくてはならない。好ましくは、水素形成に関する高い過電圧を有し、炭化物を形成せず、毒性がない、金属又は半金属の粒子が生成される。好ましくは、ビスマス（沸点1550℃）、スズ（沸点2600℃）、インジウム（沸点2000℃）、マンガン（沸点2100℃）及びアンチモン（沸点1635℃）は、本発明の意味内である。リンによるドーピングは、フェルトの酸化抵抗上に肯定的な正の影響を与える。

20

【0029】

電池フェルトは、特に好ましくは、<1500℃の低下した炭化温度のために（従来のような2つのステップの代わりに）単一の炭化ステップのみにおいて驚くほど費用効果の高い方法において製造され得る。

30

【0030】

より低い処理温度のために、炭素フェルトは、より高い比表面積及びヘテロ原子（酸素、窒素）の高い残留含有量を保持する。ヘテロ原子の高い残留含有量は、活性種の、改善された電荷輸送動力学を生成する。部分的にグラファイト化した又はグラファイト化したフェルトの水素形成に向かう傾向は、阻害剤（高い水素過電圧を有する金属の粒子）の好ましい供給によって低下される。

【0031】

粒子は、好ましくは金属ナノ粒子、金属塩、金属酸化物粒子又は有機金属化合物によってPAN紡糸液をドーピングすることによって、又は、好ましくは金属塩、金属硫化物、金属酸化物又は金属含有ゾル-ゲル前駆体の溶液でPAN繊維を含浸することによって、のいずれかで堆積される。これは、例えば、上記粒子が繊維上へ噴霧されることにおいて、又は、繊維が溶液において浸漬されることにおいて、起こり得る。

40

【0032】

フェルトは、好ましくは0.5mmから10mm、特に好ましくは2mmから6mmの厚さを有する。これは、電池の要件を満たす。

【0033】

単位面積当たりの重量は、好ましくは、100g/m²から1000g/m²、特に好ましくは200g/m²から600g/m²である。厚さ、及び単位面積当たりの重量は相関する。

【0034】

50

フェルトのBET表面積は、好ましくは、 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0035】

フェルトは、好ましくは 0.5 ohm mm から 10 ohm mm 、特に好ましくは 1 ohm mm から 4 ohm mm の、フェルト方向に対して垂直な電気抵抗を有する。

【0036】

好ましくは、フェルトは、90%から99%、特に好ましくは92%から98%の炭素含有量を有する。実施形態において詳細に説明されるように、残留含有量(100%になるように)は、窒素、酸素及びわずかな(marginal)含有量の水素で構成される。

10

【0037】

窒素の割合に関して0.2%から5%であることが好ましい。窒素は触媒的に活性であり、その結果として、電池はより効率的になる。なぜなら、電極反応からのより低い過電圧が存在するからである(例えば、バナジル)。実施形態において詳細に説明されるように、残留含有量は、炭素、酸素及びわずかな(marginal)含有量の水素で構成され、灰分及び硫黄を考慮しない。

【0038】

フェルトは、好ましくは3.40オングストロームから3.50オングストローム、特に好ましくは3.45オングストロームから3.52オングストロームの面間隔を有する。

20

【0039】

本発明による金属ドーブされたフェルトにおけるスズ、ビスマス、マンガ、インジウム、リン及び/又はアンチモンの割合は、各場合において特に好ましくは200ppmから10000ppmである。これは、水素過電圧を減少させ(スズ、ビスマス、マンガ、インジウム及び/又はアンチモン)、その結果として、電池の充電操作の間での容量の損失は低下する。リンは、腐食阻害剤として用いられる。

【0040】

金属ドーブされたフェルトは好ましくは、レドックスフロー電池において挿入される。

【図面の簡単な説明】

【0041】

30

【図1】本願実施形態の電圧効率を示す。

【図2】本願実施形態の充電効率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下の実施形態は、より詳細に本発明を説明するのに役立つ。

【0043】

実施形態1

分散液1A:

溶液、又は分散液は、水/イソプロパノール(9:1)における1重量%ビスマス(III)イソプロポキシドから製造される。

40

【0044】

分散液1B:

溶液、又は分散液は、水/イソプロパノール(9:1)における0.5重量%ビスマス(III)イソプロポキシド、0.5重量%ヘキサン塩ビスマス、及び0.4重量%スズイソプロピレートから製造される。

【0045】

分散液1C:

溶液、又は分散液は、水/イソプロパノール(9:1)における1重量%ヘキサン塩ビスマス、0.5重量%インジウム(III)イソプロピレート、及び0.3重量%アンチモン(III)イソプロピレートから製造される。

50

【0046】

ポリアクリロニトリルで作製される炭素前駆体繊維（1.7 d t e x 又は 2.2 d t e x）は、各々の場合において、記載された分散液（1 A、1 B、1 C）によって含浸され、乾燥され、且つ、240～280℃での通常雰囲気条件下での熱酸化によって安定化される。このように得られた繊維は、カールしたステーブル繊維に加工される（62 mm 繊維長さ）。コーミング/カーディングの後で、上記繊維は、単一の層又は多数の層のウェブを形成するために配置され、1つの側面又は両方の側面の上でニードルパンチングによってフェルト（200 g / m² から 800 g / m² の単位面積当たりの質量）に加工される。続いて、炭化は、1480℃の温度で連続炉において不活性雰囲気において起こる。

10

【0047】

金属化合物の添加無しの参照サンプルは、同じ方法で炭化された（制御サンプル2）。商用のグラファイト化された炭素繊維 S i g r a c e l l（登録商標）G F D 4.6（S G L C a r b o n G m b H、M e i t t i n g e n）は、他の一つの参照材料として用いられた（制御サンプル1）。

【0048】

実施形態2

3重量%の量におけるビスマス（I I I）酸化物（ナノスケール80 - 200 nm）、及び、1重量%の量におけるインジウムイソプロポキシドは、ポリアクリロニトリル及び溶媒（D M F）の紡糸液へ加えられ、これからポリマー繊維がウェットスピンによって製造される。280℃での通常の雰囲気条件下での繊維の熱酸化の後で、上記繊維は、カールしたステーブル繊維に加工される（62 mm 繊維長さ）。コーミング/カーディングの後で、上記繊維は、単一の層又は多数の層のウェブを形成するために配置され、1つの側面又は両方の側面の上でニードルパンチングによってフェルト（400 g / m² から 700 g / m² の単位面積当たりの質量）に加工される。続いて、炭化は、1480℃の温度で連続炉において不活性雰囲気において起こる。

20

【0049】

材料分析

比表面積（B E T）は、クリプトン収着（D I N - I S O 9277）によって決定された。面間隔（d₀₀₂）及び結晶子高さ（L_c）は、（002）回折最大値からのX線回折によって決定された（D I N E N 13925）。フェルト平面（z）に対して垂直な電気比抵抗は、初期厚さの80%のフェルトの圧縮の間に金の接触を用いて2点測定によって決定された。パラメータは、材料に関して得られた。

30

【0050】

【表1】

	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	BET (m ² /g)	電気抵抗(z) (ohm mm)
制御サンプル1	0.3466	4.7	0.41	2.4
制御サンプル2	0.3517	2.4	0.58	2.9
実施形態1（分散液1 A）	0.3512	2.5	0.55	2.7
実施形態2	0.3501	2.4	0.54	2.8

40

【0051】

電気化学試験

50

電極特性を決定するために、 20 cm^2 の電極表面積を有する個別のバナジウムレドックスフロー電池においてフェルト及び参照材料が分析された。それらの初期の厚さの75%へ圧縮された材料は、それぞれアノード及びカソードへ適用された。部分的にフッ素化されたアニオン交換膜 (Fumasep FAP 450、Fumatech GmbH、Bietigheim-Bissingen) は、セパレータとして用いられ、グラファイト化合物プレートは、電流コレクタとして用いられた。すべてのセル試験は、 0.8 M バナジウム/ 4 M 硫酸塩及び 80 mL /分の電解質流量を用いて実施された。

【0052】

各試験に関して、セルは、電解質のフル充電によって調整された。フェルトの電気化学的特性を決定するために、3つの連続した充電/放電サイクル (充電終了電圧 1.65 V 、放電終了電圧 0.9 V) が、 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ から $60\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で各場合において実行された。

10

【0053】

以下は、セル試験に関して変化する特性として各場合において決定された。

【0054】

【数1】

$$\text{電圧効率 } \eta_v(\%) = \frac{\text{平均放電電圧 (V)}}{\text{平均充電電圧 (V)}} \cdot 100$$

20

【0055】

【数2】

$$\text{充電効率 } \eta_L(\%) = \frac{\text{放電容量 (Ah)}}{\text{充電容量 (Ah)}} \cdot 100$$

【0056】

【数3】

$$\text{サイクル抵抗 } R_Z(\Omega \cdot \text{cm}^2) = \frac{1.38\text{ V}}{\text{電流密度 (A/cm}^2\text{)}} \cdot \left(\frac{100 - \eta_v}{100 + \eta_v} \right)$$

30

【0057】

実施形態は、明確により高い電圧効率 (図1) 及びより低いセル抵抗 (上昇する電流密度と共に電圧効率における、より低い減少から認識できる) を示す。

【0058】

サイクル抵抗は、 $2.9\text{ ohm} \times \text{cm}^2$ (制御サンプル1)、 $2.3\text{ ohm} \times \text{cm}^2$ (制御サンプル2)、 $2.0\text{ ohm} \times \text{cm}^2$ (実施形態1、分散液1A)、及び $2.1\text{ ohm} \times \text{cm}^2$ (実施形態2) として決定された。

40

【0059】

さらに、充電効率 (図2) は、とりわけ、低い電流密度で制御サンプルにおいて、より高く、そこで高い充電状態 ($> 99\%$) は、 1.65 V の充電終了電圧の結果として達成される。これは、本発明によるフェルトの使用の間でのより低い寄生的水素発生を示唆する。

【0060】

図に関する説明文

【0061】

図1

(A) : 制御サンプル1からのタイプの2つの電極を用いる電流密度 (mA/cm^2) の

50

関数としての個別のパナジウムレドックスフロー電池セルの電圧効率 (%)

(B) : 制御サンプル 2

(C) : 実施形態 1、分散液 1 A

(D) : 実施形態 2

【 0 0 6 2 】

図 2

(A) : 制御サンプル 1 からのタイプの 2 つの電極を用いる電流密度 (mA / cm^2) の関数としての個別のパナジウムレドックスフロー電池セルの充電効率 (%)

(B) : 制御サンプル 2

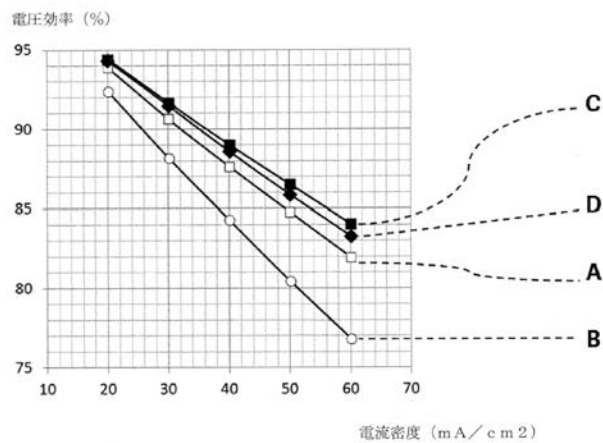
(C) : 実施形態 1、分散液 1 A

(D) : 実施形態 2

10

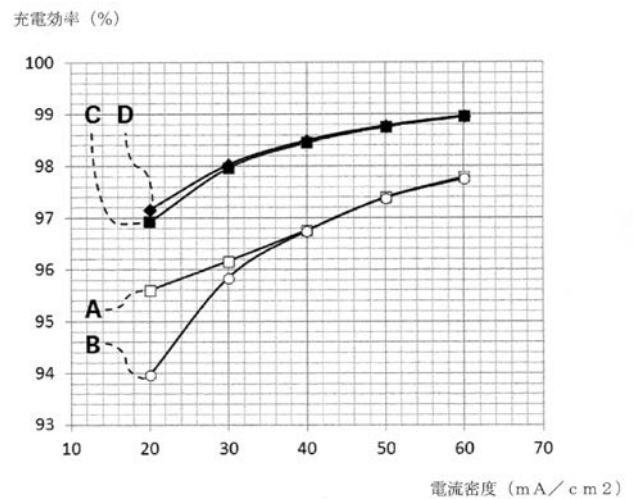
【 図 1 】

Fig. 1



【 図 2 】

Fig. 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/064468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D01F1/10 D01F6/18 D01F9/22 H01M8/18
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)

D01F H01M D06M D04H

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102 522 568 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 27 June 2012 (2012-06-27) claims 1,4; examples 7,8,10 -----	1-10
X	CN 104 241 661 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 24 December 2014 (2014-12-24) abstract; claim 1; examples 1-5 -----	1-10
X	CN 104 332 638 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 4 February 2015 (2015-02-04) abstract; claims 1,9; examples 1-6 -----	1-10
A	KR 2010 0124149 A (DAEGU GYEONGBUK INST SCIENCE [KR]) 26 November 2010 (2010-11-26) paragraphs [0012] - [0028]; claims 1-13 -----	1-10

☐ 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

17 August 2016

Date of mailing of the international search report

25/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Malik, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064468

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102522568	A	27-06-2012	NONE	

CN 104241661	A	24-12-2014	NONE	

CN 104332638	A	04-02-2015	NONE	

KR 20100124149	A	26-11-2010	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064468

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. D01F1/10 D01F6/18 D01F9/22 H01M8/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D01F H01M D06M D04H		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 102 522 568 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 27. Juni 2012 (2012-06-27) Ansprüche 1,4; Beispiele 7,8,10 -----	1-10
X	CN 104 241 661 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 24. Dezember 2014 (2014-12-24) Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiele 1-5 -----	1-10
X	CN 104 332 638 A (INST METAL RES CHINESE ACAD SC) 4. Februar 2015 (2015-02-04) Zusammenfassung; Ansprüche 1,9; Beispiele 1-6 -----	1-10
A	KR 2010 0124149 A (DAEGU GYEONGBUK INST SCIENCE [KR]) 26. November 2010 (2010-11-26) Absätze [0012] - [0028]; Ansprüche 1-13 -----	1-10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. August 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/08/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Malik, Jan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064468

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 102522568	A	27-06-2012	KEINE	
CN 104241661	A	24-12-2014	KEINE	
CN 104332638	A	04-02-2015	KEINE	
KR 20100124149	A	26-11-2010	KEINE	

フロントページの続き

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

(72)発明者 クリスティアン・マイザー

ドイツ・86405・マイティンゲン・ヴェルナー・フォン・ジーマンス・シュトラッセ・18

Fターム(参考) 3B154 AA09 AB20 BA29 BB32 BD20 BE05 CA42 DA11

4L037 CS03 FA17 PA37 PC05 PF36 PS00 UA04

5H018 AA08 BB01 BB16 DD05 DD06 EE01 EE02 EE05 HH02 HH03

HH05 HH06 HH08

5H126 BB10