

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-530037
(P2024-530037A)

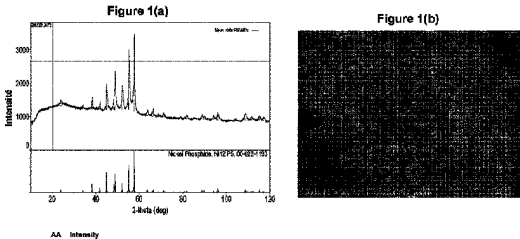
(43)公表日 令和6年8月14日(2024.8.14)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	5 H 0 1 7	
H 0 1 M	4/02 (2006.01)	H 0 1 M	4/02	Z	5 H 0 2 9
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A	5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/136(2010.01)	H 0 1 M	4/136		
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全59頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-507907(P2024-507907)				
(86)(22)出願日	令和4年8月12日(2022.8.12)				
(85)翻訳文提出日	令和6年3月12日(2024.3.12)				
(86)国際出願番号	PCT/CA2022/051231				
(87)国際公開番号	WO2023/015396				
(87)国際公開日	令和5年2月16日(2023.2.16)				
(31)優先権主張番号	3128220				
(32)優先日	令和3年8月13日(2021.8.13)				
(33)優先権主張国・地域又は機関	カナダ(CA)				
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く				
(71)出願人	513138072 ハイドローケベック カナダ国 エイチ 2 ゼット 1 エー 4 ケ ベック, モントリオール, プール. ルネーレベスク オー., 7 5				
(74)代理人	100078282 弁理士 山本 秀策				
(74)代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹				
(74)代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏				
(74)代理人	100181641 弁理士 石川 大輔				
(74)代理人	230113332 弁護士 山本 健策				
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面修飾電極、調製方法、および電気化学的使用

(57)【要約】

本技術は、それぞれが例えば15ミクロンまたはそれ未満である一連の薄層で、電極フィルムの表面を修飾することに関し、この第1の薄層は、溶媒和ポリマー中の無機化合物（セラミックなど）を含み、この無機化合物は、第1の薄層中に、約1：20から約20：1の範囲にある無機化合物対溶媒和ポリマーの質量比で、この第1の薄層中に存在する。これらの修飾電極を含む電気化学セルも、それを含む二次バッテリーと同様に記載される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の薄層および第 2 の薄層で修飾された電極フィルムを含む電極であって、

ー 前記電極フィルムが第 1 および第 2 の表面を含み、前記第 1 の表面が必要に応じて前処理されており、

ー 前記第 1 の薄層が、溶媒和ポリマー中の無機化合物、ならびに必要なに応じてイオン性塩および／または可塑剤を含み、前記第 1 の薄層が、前記電極フィルムの前記第 1 の表面に配置されており、かつ約 15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、前記第 1 の薄層における重量比「無機化合物：溶媒和ポリマー」が、約 1：20 から約 20：1 の範囲にあり；

ー 前記第 2 の薄層が、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要なに応じて可塑剤を含み、前記第 2 の薄層が、前記第 1 の薄層上に配置されており、かつ約 15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、

前記第 1 の層の溶媒和ポリマーが、前記第 2 の層の溶媒和ポリマーと同一でありまたは異なる、電極。

【請求項 2】

前記第 1 の薄層の前記溶媒和ポリマーが架橋され、および／または前記第 2 の薄層の前記溶媒和ポリマーが架橋されている、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記第 1 の薄層の前記溶媒和ポリマーが架橋されておらず、および／または前記第 2 の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されていない、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記電極フィルムが集電体であり、例えば、金属箔もしくはグリッド（銅、ニッケルなど）、炭素もしくは炭素含有フィルム（カーボン紙、自立型グラフェンなど）、または電子伝導層（集電体プリントなど）を含むその他の固体支持体（ポリマー、ガラスなど）などの、電子伝導固体支持体を含む集電体である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5】

前記電極フィルムが、例えばリチウムまたはリチウムを含む合金を含む、金属フィルムを含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 6】

前記金属フィルムが、1000 ppm 未満（すなわち 0.1 重量% 未満）の不純物を含むリチウムを含む、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記金属フィルムが、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属（Na、K、Rb、および Cs など）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、および Ba など）、希土類金属（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu など）、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケル、およびゲルマニウム（例えば、Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni、または Ge）から選択される元素との合金を含む、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 8】

前記合金が、少なくとも 75 重量% のリチウム、または 85 % から 99.9 重量% の間のリチウムを含む、請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】

前記電極フィルムが、前記第 1 の表面に、前記第 1 の薄層に接触する前処理層をさらに含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 10】

前記前処理層が、シラン、ホスホネート、ボレート、有機塩もしくは化合物、炭素（例

10

20

30

40

50

例えば黒鉛、グラフェンなど）、無機塩もしくは化合物（ LiF 、 Li_3N 、 Li_3P 、 LiNO_3 、 Li_3PO_4 など）から選択される化合物を含み、または前記電極フィルムの金属とは異なるもしくはそれと前記表面で合金を形成する元素（請求項7で定義された元素など）の薄層を含み、前記前処理層が、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均厚さを有する、請求項9に記載の電極。

【請求項11】

前記前処理層が、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満、または $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、または 500 nm 未満、または 200 nm 未満、または 100 nm 未満、または 50 nm 未満の平均厚さを有する、請求項9または10に記載の電極。

【請求項12】

前記電極フィルムの前記第1の表面が、スタンピングによって前処理されている、請求項1から11のいずれか一項に記載の電極。

【請求項13】

前記無機化合物が、粒子形態（例えば、球状、ロッド形状、針形状など）である、請求項1から12のいずれか一項に記載の電極。

【請求項14】

平均粒度が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、または 500 nm 未満、または 300 nm 未満、または 200 nm 未満、または 1 nm から 500 nm の間、または 10 nm から 500 nm の間、または 50 nm から 500 nm の間、または 100 nm から 500 nm の間、または 1 nm から 300 nm の間、または 10 nm から 300 nm の間、または 50 nm から 300 nm の間、または 100 nm から 300 nm の間、または 1 nm から 200 nm の間、または 10 nm から 200 nm の間、または 50 nm から 200 nm の間、または 100 nm から 200 nm の間、または 1 nm から 100 nm の間、または 10 nm から 100 nm の間、または 25 nm から 100 nm の間、または 50 nm から 100 nm の間であり得る、請求項13に記載の電極。

【請求項15】

前記無機化合物が、セラミックを含む、請求項13または14に記載の電極。

【請求項16】

前記無機化合物が、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、金属／炭素混合物（ $\text{Sn} + \text{C}$ 、 $\text{Zn} + \text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P} + \text{C}$ など）、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノシリケートのもの、メソポーラスシリカのもの）、スルフィドセラミック（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のような）、ガラスセラミック（例えばLIPOONなど）、およびその他のセラミック、ならびにこれらの組合せから選択される、請求項13または14に記載の電極。

【請求項17】

前記無機化合物の粒子が、その表面に共有結合でグラフト化された有機基をさらに含み、例えば前記基は、架橋可能な基（例えばアクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基などを含む有機基）、アリール基、アルキレンオキシドもしくはポリ（アルキレンオキシド）基、およびその他の有機基、またはこれらの組合せから選択され、必要に応じて、前記有機基と前記無機化合物の粒子との間にスペーサー基を含む、請求項13から16のいずれか一項に記載の電極。

【請求項18】

前記グラフト化された有機基が、スペーサー基によって前記無機化合物粒子に結合したポリ（アルキレンオキシド）鎖を含む、請求項17に記載の電極。

【請求項19】

前記スペーサー基が、シランまたはハロゲン化シラン、ホスホネート、カルボキシレート、カテコール、（メタ）アクリレートまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンまたはポリアルキレン基、およびこれらの組合せから選択される、請求項17または18に

10

20

30

40

50

記載の電極。

【請求項 20】

前記無機化合物粒子が、小さい比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）を有する、請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 21】

前記第 1 の薄層における前記「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が、約 2：5 から約 4：1、または約 2：5 から約 2：1、または約 1：2 から約 2：1、または約 4：5 から約 2：1、または約 1：1 から約 2：1、または約 4：5 から約 3：2 の範囲にある、請求項 13 から 20 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 22】

前記無機化合物粒子が、高い比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい、または $120\text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい）を有する、請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 23】

前記第 1 の薄層における前記「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が、約 1：20 から約 2：1、または約 2：5 から約 2：1、約 2：5 から約 6：5、または約 1：20 から約 6：5、または約 2：5 から約 1：1、または約 1：20 から約 1：1、または約 2：5 から約 4：5、または約 1：20 から約 4：5 の範囲にある、請求項 13 から 19 および 22 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 24】

前記第 1 の薄層の平均厚さが、約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 25】

前記第 2 の薄層の平均厚さが、約 50 nm から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 50 nm から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 26】

前記第 1 および第 2 の薄層の全平均厚さが、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $16\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $4\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $4\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 27】

前記溶媒和ポリマーが、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、または EO/PO コポリマー）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーから選択され、必要に応じて、架橋可能な官能基（例えば、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基など）から誘導された架橋単位を含む、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 28】

前記第 1 および第 2 の薄層のうちの少なくとも 1 つが、可塑剤をさらに含む、請求項 1

10

20

30

40

50

から 27 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 29】

前記第 1 の薄層および前記第 2 の薄層が、可塑剤をさらに含む、請求項 28 に記載の電極。

【請求項 30】

前記可塑剤が、グリコールジエーテル（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）など）、炭酸エステル（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど）、ラクトン（ γ -ブチロラクトンなど）、アジポニトリル、およびイオン性液体などのタイプの液体から選択される、請求項 28 または 29 に記載の電極。

10

【請求項 31】

前記第 1 および第 2 の薄層のうちの少なくとも 1 つが、リチウム塩をさらに含む、請求項 1 から 30 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 32】

前記第 1 の薄層および前記第 2 の薄層が、リチウム塩をさらに含む、請求項 31 に記載の電極。

【請求項 33】

前記リチウム塩が、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ LiTFSI ）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）、リチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノーイミダゾレート（ LiTDI ）、リチウム 4,5-ジシアノー-1,2,3-トリアゾレート（ LiDCTA ）、リチウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ LiBETI ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、塩化リチウム（ LiCl ）、臭化リチウム（ LiBr ）、フッ化リチウム（ LiF ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiSO_3CF_3 ）（ LiTF ）、フルオロアルキルリン酸リチウム $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ （ LiFAP ）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ホウ酸リチウム $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ （ LiTFAB ）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ホウ酸リチウム $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ （ LiBBB ）、およびこれらの組合せから選択される、請求項 31 または 32 に記載の電極。

20

30

【請求項 34】

前記電極フィルムの第 2 の表面に接触している集電体をさらに含む、請求項 1 から 33 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 35】

負極および正極を含む電気化学セルであって、前記負極および前記正極のうちの少なくとも 1 つが、請求項 1 から 34 のいずれか一項に定義された通りである、電気化学セル。

【請求項 36】

— 前記負極が、請求項 1 から 34 のいずれか一項で定義された通りであり、
— 前記正極が、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む、正極材料のフィルムを含む、
請求項 35 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 37】

前記正極電気化学活性材料が、金属ホスフェート、リチウム化金属ホスフェート、金属酸化物、およびリチウム化金属酸化物から選択される、請求項 36 に記載の電気化学セル。

【請求項 38】

前記正極電気化学活性材料が、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ （式中、 M' は Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはこれらの組合せである）、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$ （式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Ni 、またはこれらの組合せである（ NMC

50

、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （式中、 $x+y+z=1$ ）など）、 $\text{Li}(\text{NiM}'''\text{O})_2$ （式中、 M''' は Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはこれらの組合せである）、元素の硫黄、元素のセレン、元素のヨウ素、フッ化鉄（ III ）、フッ化銅（ II ）、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料、有機カソード活性材料（ポリイミド、ポリ（ $2, 2, 6, 6$ -テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート）（ PTMA ）、テトラリチウムペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシレート（ PTCLi_4 ）、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物（ NTCDA ）、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物（ PTCDA ）、 π -共役ジカルボキシレート、およびアントラキノンなど）、または互いに適合性がある場合にはこれらの材料のうちの2種もしくはそれよりも多くの組合せである、請求項36に記載の電気化学セル。

10

【請求項39】

前記正極電気化学活性材料が、必要に応じて（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの2種もしくはそれよりも多くの組合せで）コーティングされた粒子の形態である、請求項36から38のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項40】

前記正極材料のフィルムが第1および第2の表面を含み、前記第1の表面が、前記負極に面しており、かつ溶媒和ポリマーおよびイオン性塩を含む第3の薄層を保持しており、前記第3の薄層が、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $30\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $15\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満の平均厚さを有し、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項36から39のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【請求項41】

前記溶媒和ポリマーが、請求項27で定義された通りである、請求項40に記載の電気化学セル。

【請求項42】

前記塩が、例えば請求項33で定義されたような、リチウム塩である、請求項40または41に記載の電気化学セル。

30

【請求項43】

前記第3の薄層が、例えば請求項30で定義されたような、可塑剤をさらに含む、請求項40から42のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項44】

前記電気化学セルが、固体ポリマー電解質層の存在を除外する、請求項35から43のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項45】

前記電気化学セルが、ポリマーおよびリチウム塩を含む固体電解質層をさらに含む、請求項35から43のいずれか一項に記載の電気化学セル。

40

【請求項46】

前記電解質ポリマーが、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、 PEO 、 PPO 、または EO/PO コポリマー）であって、必要に応じて架橋可能な単位を含むもの）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーから選択され、前記溶媒和ポリマーが必要に応じて架橋されている、請求項45に記載の電気化学セル。

【請求項47】

50

前記リチウム塩が、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノーイミダゾレート (LiTDI)、リチウム4,5-ジシアノー-1,2,3-トリアゾレート (LiDCTA)、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム (LiBOB)、硝酸リチウム (LiNO_3)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO_3CF_3) (LiTf)、フルオロアルキルリン酸リチウム $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸リチウム $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)- O , O')ホウ酸リチウム $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LB BB)、およびこれらの組合せから選択される、請求項45または46に記載の電気化学セル。

10

【請求項48】

前記固体電解質が、セラミックをさらに含む、請求項45から47のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項49】

負極および正極を含む電気化学セルであって、

(a) 前記負極が第1および第2の表面を含む負極フィルムを含み、前記第1の表面が必要に応じて前処理されており、前記負極が、溶媒和ポリマー中の無機化合物、および必要に応じてイオン性塩および／または可塑剤を含む第1の薄層を含み、前記第1の薄層が、前記負極フィルムの第1の表面に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、前記第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が約1：20から約20：1の範囲にあり、

20

(b) 前記負極が、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要に応じて可塑剤を含む第2の薄層を含み、前記第2の薄層が、前記第1の薄層上に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、前記第1の層の溶媒和ポリマーが、前記第2の層の溶媒和ポリマーと同じであるかまたは異なり、および／または

前記正極が、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む正極材料フィルムを含み、前記正極材料フィルムが第1および第2の表面を含み、前記第1の表面が、前記負極に面しており、かつ溶媒和ポリマー、イオン性塩を含む第3の薄層を保持しており、前記第3の薄層が約50 μm もしくはそれ未満または約15 μm もしくはそれ未満の平均厚さを有し、

30

前記電気化学セルが、追加の固体ポリマー電解質層の存在を除外する、電気化学セル。

【請求項50】

前記第2の薄層を含む、請求項49に記載の電気化学セル。

【請求項51】

前記第2の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されている、請求項50に記載の電気化学セル。

40

【請求項52】

前記第2の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されていない、請求項50に記載の電気化学セル。

【請求項53】

前記第3の薄層を含む、請求項49または50に記載の電気化学セル。

【請求項54】

前記第3の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されている、請求項53に記載の電気化学セル。

【請求項55】

50

前記第 3 の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されていない、請求項 5 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 5 6】

前記第 1 の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されている、請求項 4 9 から 5 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5 7】

前記第 1 の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されていない、請求項 4 9 から 5 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5 8】

前記負極フィルムが集電体であり、例えば、金属箔もしくはグリッド（例えば、銅、ニッケルなど）、炭素もしくは炭素含有フィルム（例えばカーボン紙、自立型グラフェンなど）、または電子伝導層（集電体プリントなど）を含むその他の固体支持体（ポリマー、ガラスなど）などの、電子伝導固体支持体を含む集電体である、請求項 4 9 から 5 7 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

【請求項 5 9】

前記負極フィルムが、例えばリチウムまたはリチウムを含む合金を含む、金属フィルムを含む、請求項 4 9 から 5 7 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 6 0】

前記金属フィルムが、1 0 0 0 p p m 未満（すなわち 0 . 1 重量 % 未満）の不純物を含むリチウムを含む、請求項 5 9 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 6 1】

前記金属フィルムが、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属（Na、K、Rb、およびCsなど）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、およびBaなど）、希土類金属（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなど）、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケル、およびゲルマニウム（例えば、Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni、またはGe）から選択される元素との合金を含む、請求項 5 9 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 6 2】

前記合金が、少なくとも 7 5 重量 % のリチウム、または 8 5 % から 9 9 . 9 重量 % の間のリチウムを含む、請求項 6 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 6 3】

前記負極フィルムが、前記第 1 の表面に、前記第 1 の薄層に接触する前処理層をさらに含む、請求項 4 9 から 6 2 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 6 4】

前記前処理層が、シラン、ホスホネート、ボレート、有機塩もしくは化合物、炭素（例えば黒鉛、グラフェンなど）、無機塩もしくは化合物（例えばLiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄など）から選択される化合物を含み、または前記負極フィルムの金属とは異なるもしくはそれと前記表面で合金を形成する元素（請求項 5 5 で定義された元素など）の薄層を含み、前記前処理層が、5 μm 未満の平均厚さを有する、請求項 6 3 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 6 5】

前記前処理層が、3 μm 未満、または 1 μm 未満、または 5 0 0 nm 未満、または 2 0 0 nm 未満、または 1 0 0 nm 未満、または 5 0 nm 未満の平均厚さを有する、請求項 5 7 または 5 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 6 6】

前記負極フィルムの第 1 の表面が、スタンピングによって前処理されている、請求項 4 9 から 6 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

50

【請求項 67】

前記無機化合物が、粒子形態（例えば、球状、ロッド形状、針形状など）である、請求項 49 から 66 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 68】

前記粒子の平均サイズが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 500 nm 未満、もしくは 300 nm 未満、もしくは 200 nm 未満、または 1 nm から 500 nm の間、もしくは 10 nm から 500 nm の間、もしくは 50 nm から 500 nm の間、もしくは 100 nm から 500 nm の間、もしくは 1 nm から 300 nm の間、もしくは 10 nm から 300 nm の間、もしくは 50 nm から 300 nm の間、もしくは 100 nm から 300 nm の間、もしくは 1 nm から 200 nm の間、もしくは 10 nm から 200 nm の間、もしくは 50 nm から 200 nm の間、もしくは 100 nm から 200 nm の間、もしくは 1 nm から 100 nm の間、もしくは 10 nm から 100 nm の間、もしくは 25 nm から 100 nm の間、もしくは 50 nm から 100 nm の間のものである、請求項 67 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 69】

前記無機化合物がセラミックを含む、請求項 67 または 68 に記載の電気化学セル。

【請求項 70】

前記無機化合物が、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、金属／炭素混合物（ $\text{Sn} + \text{C}$ 、 $\text{Zn} + \text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P} + \text{C}$ など）、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノシリケートのもの、メソポーラスシリカのもの）、スルフィドセラミック、（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のような）、ガラスーセラミック（例えば LIPOIN など）、およびその他のセラミック、ならびにこれらの組合せから選択される、請求項 67 または 68 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 71】

前記無機化合物の粒子が、その表面に共有結合によりグラフト化された有機基をさらに含み、例えば前記基は、架橋可能な基（例えばアクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基などを含む有機基）、アリール基、アルキレンオキシドもしくはポリ（アルキレンオキシド）基、およびその他の有機基、またはこれらの組合せから選択され、必要に応じて、前記有機基と前記無機化合物の粒子との間にスペーサー基を含む、請求項 67 から 70 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

30

【請求項 72】

前記グラフト化された有機基が、スペーサー基によって前記無機化合物粒子に結合したポリ（アルキレンオキシド）鎖を含む、請求項 71 に記載の電気化学セル。

【請求項 73】

前記スペーサー基が、シランまたはハロゲン化シラン、ホスホネート、カルボキシレート、カテコール、（メタ）アクリレートまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンまたはポリアルキレン基、およびこれらの組合せから選択される、請求項 71 または 72 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 74】

前記無機化合物粒子が、小さい比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）を有する、請求項 67 から 73 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 75】

前記第 1 の薄層における前記「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が、約 2：5 から約 4：1、または約 2：5 から約 2：1、または約 1：2 から約 2：1、または約 4：5 から約 2：1、または約 1：1 から約 2：1、または約 4：5 から約 3：2 の範囲にある、請求項 67 から 74 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 76】

50

前記無機化合物粒子が、高い比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ およびそれよりも大きい、または $120\text{ m}^2/\text{g}$ およびそれよりも大きい）を有する、請求項 67 から 73 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 77】

前記第 1 の薄層における前記「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が、約 1：20 から約 2：1、または約 2：5 から約 2：1、約 2：5 から約 6：5、または約 1：20 から約 6：5、または約 2：5 から約 1：1、または約 1：20 から約 1：1、または約 2：5 から約 4：5、または約 1：20 から約 4：5 の範囲にある、請求項 67 から 73 および 76 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 78】

前記第 1 の薄層の平均厚さが、約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項 49 から 77 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 79】

前記第 2 の薄層の平均厚さが、約 50 nm から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間、または 50 nm から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項 49 から 78 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 80】

前記第 2 の薄層が存在し、前記第 1 および第 2 の薄層の全平均厚さが、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $16\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $4\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $4\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 49 から 79 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 81】

前記第 3 の薄層の平均厚さが、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $30\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $15\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満であり、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間である、請求項 49 から 80 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 82】

前記第 2 の薄層および前記第 3 の薄層が存在し、前記第 1、第 2、および第 3 の薄層の全平均厚さが、約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $10\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $15\text{ }\mu\text{m}$ から約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $3\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $8\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $8\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、または約 $9\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 49 から 81 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 83】

前記溶媒和ポリマーが、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、またはEO/POコポリマー）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレン

10

20

30

40

50

カーボネート)、ポリ(アルキレンスルホン)、ポリ(アルキレンスルファミド)、ポリウレタン、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、ポリ(メチルメタクリレート)、およびこれらのコポリマーから独立して選択され、必要に応じて、架橋可能な官能基(例えばアクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基など)から誘導された架橋単位を含む、請求項49から82のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項84】

前記第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つが、可塑剤をさらに含む、請求項49から83のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項85】

前記第1の薄層および前記第2の薄層が、可塑剤をさらに含む、請求項84に記載の電気化学セル。

【請求項86】

前記第3の薄層が、可塑剤をさらに含む、請求項49から85のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項87】

前記可塑剤が、グリコールジエーテル(テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)など)、炭酸エステル(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど)、ラクトン(γ -ブチロラクトンなど)、アジポニトリル、およびイオン性液体などの液体から選択される、請求項84から86のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項88】

前記第1、第2、および第3の薄層のうちの少なくとも1つが、リチウム塩をさらに含む、請求項49から87のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項89】

前記第1、第2、および第3の薄層が、リチウム塩をさらに含む、請求項88に記載の電気化学セル。

【請求項90】

前記リチウム塩が、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノ-イミダゾレート(LiTDI)、リチウム4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート(LiDCTA)、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド(LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム(LiBOB)、硝酸リチウム(LiNO₃)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、フッ化リチウム(LiF)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiSO₃CF₃)(LiTFAP)、フルオロアルキルリン酸リチウムLi[Pf₃(CF₂CF₃)₃](LiFAP)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸リチウムLi[B(OCOCF₃)₄](LiTFAB)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O,O')ホウ酸リチウムLi[B(C₆O₂)₂](LBBB)、およびこれらの組合せから選択される、請求項88または89に記載の電気化学セル。

【請求項91】

前記負極が、前記負極フィルムの第2の表面に接触している集電体をさらに含む、請求項49から90のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項92】

前記正極が、前記正極材料フィルムの第2の表面に接触している集電体をさらに含む、請求項49から91のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項93】

前記正極電気化学活性材料が、金属ホスフェート、リチウム化金属ホスフェート、金属

10

20

30

40

50

酸化物、およびリチウム化金属酸化物から選択される、請求項 49 から 92 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 94】

前記正極電気化学活性材料が、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ （式中、 M' は Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはこれらの組合せである）、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$ （式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Ni 、またはこれらの組合せである（ NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （式中、 $x+y+z=1$ ）など））、 $\text{Li}(\text{NiM}'')_2\text{O}_2$ （式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはこれらの組合せである）、元素の硫黄、元素のセレン、元素のヨウ素、フッ化鉄（ IEI ）、フッ化銅（ IEI ）、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料、有機カソード活性材料（ポリイミド、ポリ（2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート）（ PTMA ）、テトラリチウムペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシレート（ PTCLi_4 ）、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物（ NTCDA ）、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物（ PTCDA ）、 π -共役ジカルボキシレート、およびアントラキノン）、または互いに適合性がある場合にはこれらの材料のうちの2種もしくはそれよりも多くの組合せである、請求項 49 から 92 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

【請求項 95】

前記正極電気化学活性材料が、必要に応じて（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの2種もしくはそれよりも多くの組合せで）コーティングされた粒子の形態である、請求項 49 から 94 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【請求項 96】

請求項 34 から 95 のいずれか一項で定義された少なくとも1つの電気化学セルを含む、電気化学的蓄電池。

【請求項 97】

前記電気化学的蓄電池が、リチウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである、請求項 96 に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項 98】

モバイルデバイス、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギーの貯蔵における、請求項 96 または 97 で定義された電気化学的蓄電池の使用。

30

【請求項 99】

前記モバイルデバイスが、携帯電話、カメラ、タブレット、およびラップトップから選択される、請求項 98 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2021年8月13日に提出されたカナダ特許出願第3,128,220号に基づく優先権を、適用可能な法の下で主張するものであり、その内容は参照により全体としてかつ全ての目的で組み込まれる。

40

【0002】

技術分野

本出願は、少なくとも1つの修飾面を有する電極材料フィルムを含む電極、それらの製造プロセス、およびそれらを含む電気化学セルに関する。

【背景技術】

【0003】

技術背景

リチウムイオンバッテリーに使用される液体電解質は、可燃性であり、ゆっくりと分解して、リチウムフィルムの表面または固体電解質の界面（「固体電解質界面（solid

50

electrolyte interface)」または「solid electrolyte interphase」を略してSEI)に不動態層を形成し、これはリチウムを不可逆的に消費するものであり、バッテリーのクーロン効率を低減させる。さらにリチウムアノードは、バッテリーのサイクル動作中に著しい形態変化を受け、リチウムデンドライトが形成される。これらは通常、電解質を通して移行するので、最終的には短絡を引き起こし得る。安全性の懸念およびより高いエネルギー密度に関する要求が、ポリマーまたはセラミック電解質のいずれかを持つ全固体リチウム再充電可能バッテリーの開発の研究に拍車をかけている。なぜなら、ポリマーおよびセラミック電解質の両方はリチウム金属に対してさらに安定であり、リチウムデンドライトの成長を低減させるからである。しかしながら、これらの全固体バッテリーにおける反応性の損失および固体界面間の不十分な接触は、依然として問題である。

10

【0004】

リチウム表面を保護するための、簡単でより工業的に適用可能な方法は、その表面を、ポリマーまたはポリマー／リチウム塩混合物で、噴霧、浸漬、遠心分離によりまたはいわゆるドクターブレード法を使用して、コーティングすることである(N. Delaporte, et al., Front. Mater., 2019, 6, 267)。選択されるポリマーは、リチウムおよびイオン伝導体に対して、低温で安定でなければならない。ある意味、リチウム表面に堆積されるポリマー層は、室温でゴム状のままであるためにおよび液体電解質の場合と類似したリチウム伝導度を維持するために、文献で一般に報告されている固体ポリマー電解質(SPE)と同等であるべきであり、低いガラス転移(T_g)を有する。サイクル動作中のリチウムの変形に順応するため、特にリチウムデンドライトの形成を回避するため、ポリマーは、良好な柔軟性を持たなければならず、高いヤング率を特徴としなければならない。

20

【0005】

このタイプの保護層で使用されるポリマーの少数の例は、ポリアクリル酸(PAA)(N.-W. Li, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 1505-1509)、ポリ(ビニリデンカーボネート- α -アクリロニトリル)(S. M. Choi et al., J. Power Sources, 2013, 244, 363-368)、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(Y. M. Lee, et al., J. Power Sources, 2003, 119-121, 964-972)、PEDOT- α -PEGコポリマー(G. Ma, et al., J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 19355-19359およびI. S. Kang, et al., J. Electrochem. Soc., 2014, 161 (1), A53-A57)、リチウム上でのアセチレンの直接的な重合から得られるポリマー(D. G. Belov, et al., Synth. Met., 2006, 156, 745-751)、in situ重合された α -シアノアクリル酸エチル(Z. Hu, et al., Chem. Mater., 2017, 29, 4682-4689)、およびコポリマーKynar(商標)2801および硬化性モノマー1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートから形成されたポリマー(N.-S. Choi, et al., Solid State Ion., 2004, 172, 19-24)を含む。後者のグループは、ポリマー混合物へのイオン性受容体の組み込みも研究した(N.-S. Choi, et al., Electrochem. Commun., 2004, 6, 1238-1242)。

30

【0006】

一部の研究は、リチウム表面修飾のため、固体充填材、典型的にはセラミックの、ポリマーへの組み込みに関して行われた。例えば無機充填材(例えば、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $BaTiO_3$)は、混成有機-無機複合電解質が得られるようにポリマーと混合された。

40

【0007】

サイズが100nm未満の新たに合成された球状 Cu_3N 粒子、およびスチレンブタジエンゴム(SBR)コポリマーの混合物を、ドクターブレードによりリチウム表面に付着させた(Y. Liu, et al., Adv. Mater., 2017, 29, 1605531)。リチウムと接触すると、 Cu_3N は高いリチウム伝導性の Li_3N に変換される。 $Li_4Ti_5O_{12}$ ／ Li (LTO／ Li)セルを液体電解質で組み立て、より良好な電気化学性能が、 Cu_3N およびSBRの混合物により保護されたリチウムを使用して得られた。

50

【0008】

リチウム表面上に堆積された、 Al_2O_3 粒子 ($1.7\text{ }\mu\text{m}$ の平均直径) およびポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP) で構成された $20\text{ }\mu\text{m}$ の保護層は、リチウム-酸素バッテリーの寿命を改善することが提示されてきた (D.J. Lee, et al., *Electrochem. Commun.*, 2014, 40, 45-48)。 Co_3O_4 - スーパー P / Li バッテリーはこの保護層および液体電解質を持つ。同様に修飾されたリチウムの効果は、Ga および彼の同僚によっても研究されてきたが (H.K. Jing et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12213-12219)、その焦点は、リチウム-硫黄バッテリーを改善することにあった。この例では、 100 nm の Al_2O_3 球を、結合材としての PVDF と共に使用し、DMF 溶媒中で調製された混合物をリチウム箔上にスピンコーティングした。次いでバッテリーの組み立てを、液体電解質を用いて実施した。

10

【0009】

リチウムの成長を制限するために、充填材として Al_2O_3 (粒度は約 10 nm) を含むポリイミドの $25\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質層も、提示されている (Z. Peng et al., *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 2427-2432 参照)。この方法は、リチウムを、液体電解質中に存在する添加剤と接触させることによる (フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ビニレンカーボネート (VC)、またはヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) など)、「スキン層」と呼ばれるフィルムの形成を含む。この液体電解質を含む $\text{Cu} / \text{LiFePO}_4$ 電気化学セルを、デンドライトの形成および電解質の分解を阻止する際のポリイミド / Al_2O_3 層の有用性を実証するために試験した。

20

3つのこれまでの段落に記載される保護層は、多孔質であり、そこに浸透することができ液体電解質と共に使用するのに適している。したがってこのタイプの層は固体電解質との使用に適していない。なぜなら、固体電解質は、電極の表面 (またはその保護層) と密接に接触することおよび電解質から活性電極材料へのイオンの伝導を可能にすることができなければならないからである。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】N. Delaporte, et al., *Front. Mater.*, 2019, 6, 267

30

【非特許文献2】N.-W. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 1505-1509

【非特許文献3】S. M. Choi et al., *J. Power Sources*, 2013, 244, 363-368

【非特許文献4】Y. M. Lee, et al., *J. Power Sources*, 2003, 119-121, 964-972

【非特許文献5】G. Ma, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19355-19359

【非特許文献6】I. S. Kang, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161 (1), A53-A57

【非特許文献7】D. G. Belov, et al., *Synth. Met.*, 2006, 156, 745-751

【非特許文献8】Z. Hu, et al., *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4682-4689

40

【非特許文献9】N.-S. Choi, et al., *Solid State Ion.*, 2004, 172, 19-24

【非特許文献10】N.-S. Choi, et al., *Electrochem. Commun.*, 2004, 6, 1238-1242

【非特許文献11】Y. Liu, et al., *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605531

【非特許文献12】D.J. Lee, et al., *Electrochem. Commun.*, 2014, 40, 45-48

【非特許文献13】H.K. Jing et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12213-12219

【非特許文献14】Z. Peng et al., *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 2427-2432

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

50

【0011】

概要

第1の態様によれば、本発明の技術は、第1の薄層および第2の薄層で修飾された電極フィルムを含む電極であって：

- ー 電極フィルムが第1および第2の表面を含み、第1の表面が必要に応じて前処理され；
- ー 第1の薄層が、溶媒和ポリマー中の無機化合物、ならびに必要に応じてイオン性塩および／または可塑剤を含み、第1の薄層は、電極フィルムの第1の表面上に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、第1の薄層における重量比「無機化合物：溶媒和ポリマー」が約1：20から約20：1の範囲にあり；
- ー 第2の薄層が、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要に応じて可塑剤を含み、第2の薄層は、第1の薄層上に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し；

第1の層の溶媒和ポリマーが、第2の層の溶媒和ポリマーと同一でありまたは異なる、電極に関する。

【0012】

一実施形態では、第1の薄層の溶媒和ポリマーは架橋され、および／または第2の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されている。別の実施形態では、第1の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されておらず、および／または第2の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されていない。

【0013】

一実施形態によれば、電極フィルムは集電体であり、例えば、金属箔もしくはグリッド（銅、ニッケルなど）、炭素もしくは炭素含有フィルム（カーボン紙、自立型グラフェンなど）、または電子伝導層（集電体プリントなど）を含むその他の固体支持体（ポリマー、ガラスなど）などの、電子伝導固体支持体を含む集電体である。

【0014】

別の実施形態によれば、電極フィルムは、例えばリチウム（例えば、1000 ppm未満（すなわち0.1重量%未満）の不純物を含む）またはリチウムを含む合金を含む、金属フィルムを含む。一実施形態では、金属フィルムは、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属（Na、K、Rb、およびCsなど）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、およびBaなど）、希土類金属（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなど）、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケル、およびゲルマニウム（例えば、Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni、またはGe）から選択される元素との合金を含む。一実施形態によれば、合金は、少なくとも75重量%のリチウム、または85%から99.9重量%の間のリチウムを含む。

【0015】

さらなる実施形態によれば、電極フィルムはさらに、第1の表面上に前処理層を含み、これは第1の薄層に接触している。一実施形態では、前処理層は、シラン、ホスホネート、ボレート、有機塩または化合物、炭素（例えば黒鉛、グラフェンなど）、無機塩または化合物（例えばLiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄など）から選択される化合物を含み、あるいは電極フィルムの金属とは異なるもしくはそれと表面で合金を形成する元素（合金に関して上記にて定められた元素など）の薄層を含み、前記前処理層は、5 μm 未満、または3 μm 未満、または1 μm 未満、または500 nm未満、または200 nm未満、または100 nm未満、または50 nm未満の平均厚さを有する。一実施形態では、電極フィルムの第1の表面は、スタンピングによって前処理されている。

【0016】

一実施形態によれば、無機化合物は、粒子形態（例えば、球状、ロッド形状、針形状など）である。例えば平均粒度は、1 μm 未満、または500 nm未満、または300 nm未満、または200 nm未満、または1 nmから500 nmの間、または10 nmから5

10

20

30

40

50

0 0 n mの間、または5 0 n mから5 0 0 n mの間、または1 0 0 n mから5 0 0 n mの間、または1 n mから3 0 0 n mの間、または1 0 n mから3 0 0 n mの間、または5 0 n mから3 0 0 n mの間、または1 0 0 n mから3 0 0 n mの間、または1 n mから2 0 0 n mの間、または1 0 n mから2 0 0 n mの間、または5 0 n mから2 0 0 n mの間、または1 0 0 n mから2 0 0 n mの間、または1 n mから1 0 0 n mの間、または1 0 n mから1 0 0 n mの間、または2 5 n mから1 0 0 n mの間、または5 0 n mから1 0 0 n mの間であり得る。

【0 0 1 7】

別の実施形態では、無機化合物はセラミックを含む。一実施形態では、無機化合物は、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、金属／炭素混合物（ $\text{Sn} + \text{C}$ 、 $\text{Zn} + \text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P} + \text{C}$ など）、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノシリケートのもの、メソポーラスシリカのもの）、スルフィドセラミック（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のような）、ガラスセラミック（例えば、LIPONなど）、およびその他のセラミック、ならびにこれらの組合せから選択される。

【0 0 1 8】

追加の実施形態によれば、無機化合物の粒子はさらに、その表面に共有結合でグラフト化された有機基を含み、例えば前記基は、架橋可能な基（例えばアクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基などを含む有機基）、アリール基、アルキレンオキシドもしくはポリ（アルキレンオキシド）基、およびその他の有機基、またはこれらの組合せから選択され、必要に応じて、有機基と無機化合物の粒子との間にスペーサー基を含む。一実施形態では、グラフト化された有機基は、スペーサー基によって無機化合物粒子に結合したポリ（アルキレンオキシド）鎖を含む。別の実施形態では、スペーサー基は、シランまたはハロゲン化シラン、ホスホネート、カルボキシレート、カテコール、（メタ）アクリレートまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンまたはポリアルキレン基、およびこれらの組合せから選択される。

【0 0 1 9】

一実施形態によれば、無機化合物粒子は、小さい比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）を有する。別の実施形態によれば、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約2：5から約4：1、または約2：5から約2：1、または約1：2から約2：1、または約4：5から約2：1、または約1：1から約2：1、または約4：5から約3：2の範囲にある。さらに別の実施形態では、無機化合物粒子は、高い比表面積（例えば、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい、または $120\text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい）を有する。さらに別の実施形態では、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約1：20から約2：1、または約2：5から約2：1、約2：5から約6：5、または約1：20から約6：5、または約2：5から約1：1、または約1：20から約1：1、または約2：5から約4：5、または約1：20から約4：5の範囲にある。

【0 0 2 0】

追加の実施形態によれば、第1の薄層の平均厚さは、約0.5 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約12 μm の間、または約0.5 μm から約10 μm の間、または約1 μm から約10 μm の間、または約2 μm から約8 μm の間、または約2 μm から約7 μm の間、または2 μm から約5 μm の間である。別の実施形態によれば、第2の薄層の平均厚さは、約50 nmから約15 μm の間、または約0.1 μm から約15 μm の間、または約0.5 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約12 μm の間、または約0.5 μm から約10 μm の間、または約1 μm から約10 μm の間、または約2 μm から約8 μm の間、または約2 μm から約7 μm の間、または約2 μm から約5 μm の間、または約5

0 nmから約5 μ mの間、または約0.1 μ mから約2 μ mの間である。さらに別の実施形態では、第1および第2の薄層の全平均厚さは、約1 μ mから約30 μ m、または約1 μ mから約25 μ m、または約5 μ mから約25 μ m、または約1 μ mから約20 μ m、または約1 μ mから約16 μ m、または約2 μ mから約12 μ m、または約3 μ mから約15 μ m、または約3 μ mから約12 μ m、または約4 μ mから約15 μ m、または約4 μ mから約12 μ mの範囲にある。

【0021】

別の実施形態によれば、溶媒和ポリマーは、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、またはEO/POコポリマー）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーから独立して選択され、必要に応じて、架橋可能な官能基（例えばアクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基など）から誘導された架橋単位を含む。

10

【0022】

好ましい実施形態によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらに可塑剤を含み、例えば第1の薄層および第2の薄層はさらに可塑剤を含む。一実施形態では、可塑剤は、グリコールジエーテル（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）など）、炭酸エステル（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど）、ラクトン（ γ -ブチロラクトンなど）、アジポニトリル、およびイオン性液体などのタイプの液体から選択される。

20

【0023】

さらなる実施形態によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらに、リチウム塩を含む。一実施形態では、第1の薄層および第2の薄層はさらに、リチウム塩を含む。別の実施形態では、リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノーイミダゾレート（LiTDI）、リチウム4,5-ジシアノー-1,2,3-トリアゾレート（LiDCTA）、リチウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（LiBETI）、テトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）、硝酸リチウム（LiNO₃）、塩化リチウム（LiCl）、臭化リチウム（LiBr）、フッ化リチウム（LiF）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（LiAsF₆）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiSO₃CF₃）（LiTF）、フルオロアルキルリン酸リチウムLi[PF₃(CF₂CF₃)₃]（LiFAP）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ホウ酸リチウムLi[B(OCOCF₃)₄]（LiTFAB）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ホウ酸リチウムLi[B(C₆O₂)₂]（LiBBB）、およびこれらの組合せから選択される。

30

【0024】

第1の態様の別の実施形態によれば、電極はさらに、電極フィルムの第2の表面に接触している集電体を含む。

40

【0025】

第2の態様によれば、本発明の技術は、負極および正極を含む電気化学セルであって、負極および正極のうちの少なくとも1つが上記にて定義された通りであるものに関する。一実施形態では、負極は上記にて定義された通りであり、正極は、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む、正極材料のフィルムを含む。

【0026】

一実施形態によれば、正極電気化学活性材料は、金属ホスフェート、リチウム化金属ホスフェート、金属酸化物、およびリチウム化金属酸化物から選択される。別の実施形態で

50

は、正極電気化学活性材料は、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ （式中、 M' は Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはこれらの組合せである）、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$ （式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Ni 、またはこれらの組合せである（ NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （式中、 $x+y+z=1$ ）など））、 $\text{Li}(\text{NiM}'')_2\text{O}$ （式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはこれらの組合せである）、元素の硫黄、元素のセレン、元素のヨウ素、フッ化鉄（ III ）、フッ化銅（ I ）、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料、有機カソード活性材料（例えばポリイミド、ポリ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシ－４－イルメタクリレート）（ PTMA ）、テトラリチウムペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボキシレート（ PTCLi_4 ）、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物（ NTCDA ）、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸二無水物（ PTCDA ）、 π －共役ジカルボキシレート、およびアントラキノン）、または互いに適合性がある場合にはこれらの材料のうちの２種もしくはそれよりも多くの組合せである。

10

【００２７】

別の実施形態では、正極電気化学活性材料は、必要に応じて（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの２種もしくはそれよりも多くの組合せで）コーティングされた粒子の形態である。

【００２８】

さらなる実施形態では、正極材料のフィルムは第１および第２の表面を含み、第１の表面は負極に面しており、かつ溶媒和ポリマーおよびイオン性塩を含む第３の薄層を保持しており、第３の薄層は、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $30\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $15\text{ }\mu\text{m}$ もしくはそれ未満の平均厚さを有するか、あるいは約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の間、または約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $2\text{ }\mu\text{m}$ から約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の間である。一実施形態では、溶媒和ポリマーは、上記にて定義された通りである。別の実施形態では、塩は、例えば上記にて定義されたリチウム塩である。別の実施形態によれば、第３の薄層はさらに、例えば上記にて定義された可塑剤を含む。

20

30

【００２９】

第２の態様の一実施形態によれば、電気化学セルは、固体ポリマー電解質層の存在を除外する。

【００３０】

第２の態様の代替の実施形態によれば、電気化学セルはさらに、ポリマーおよびリチウム塩を含む固体電解質層を含む。一実施形態では、電解質ポリマーは、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、 PEO 、 PPO 、または EO/PO コポリマー）から選択され、必要に応じて架橋可能な単位）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーを含み、溶媒和ポリマーは必要に応じて架橋されている。

40

【００３１】

別の実施形態では、固体電解質層のリチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ LiTFSI ）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）、リチウム２－トリフルオロメチル－４，５－ジシアノ－イミダゾレート（ LiTDI ）、リチウム４，５－ジシアノ－１，２，３－トリアゾレート（ LiDCTA ）、リチウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ LiBETI ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、塩化

50

リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO₃CF₃) (LiTf)、フルオロアルキルリン酸リチウム Li [PF₃(CF₂CF₃)₃] (LiFAP)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸リチウム Li [B(OCOCF₃)₄] (LiTFAB)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ホウ酸リチウム Li [B(C₆O₂)₂] (LBBB)、およびこれらの組合せから選択される。

【0032】

別の実施形態によれば、固体電解質はさらに、セラミックを含む。

【0033】

第3の態様によれば、本発明の技術は、負極および正極を含む電気化学セルであって：
(a) 負極が、第1および第2の表面を含む負極フィルムを含み、第1の表面が必要に応じて前処理されており、前記負極は、溶媒和ポリマー中の無機化合物、および必要に応じてイオン性塩および／または可塑剤を含む第1の薄層を含み、第1の薄層は、負極フィルムの第1の表面に配置されておりかつ約15 μmまたはそれ未満の平均厚さを有し、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比が約1：20から約20：1の範囲であり；

(b) 負極が、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要に応じて可塑剤を含む第2の薄層を含み、第2の薄層は、第1の薄層上に配置されており、かつ約15 μmまたはそれ未満の平均厚さを有し、第1の層の溶媒和ポリマーは、第2の層の溶媒和ポリマーと同じであるかまたは異なり；および／または

正極が、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む正極材料フィルムを含み、正極材料フィルムが第1および第2の表面を含み、第1の表面は負極に面しており、かつ溶媒和ポリマー、イオン性塩を含む第3の薄層を保持しており、第3の薄層は約50 μmまたはそれ未満の平均厚さを有し；

電気化学セルは、追加の固体ポリマー電解質層の存在を除外する、電気化学セルに関する。

【0034】

一実施形態によれば、電気化学セルは第2の薄層を含み、第2の薄層の溶媒和ポリマーが架橋されているかまたは架橋されていない。別の実施形態によれば、電気化学セルは第3の薄層を含み、第3の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されているかまたは架橋されていない。一例によれば、電気化学セルは、第2の薄層および第3の薄層を含む。

【0035】

一実施形態では、第1の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されている。代替の実施形態では、第1の薄層の溶媒和ポリマーは架橋されていない。

【0036】

一実施形態によれば、負極フィルムは集電体であり、例えば、金属箔もしくはグリッド(銅、ニッケルなど)、炭素もしくは炭素含有フィルム(カーボン紙、自立型グラフェンなど)、または電子伝導層(集電体プリントなど)を含むその他の固体支持体(ポリマー、ガラスなど)などの、電子伝導固体支持体を含む集電体である。

【0037】

別の実施形態によれば、負極フィルムは、例えばリチウムまたはリチウムを含む合金を含む金属フィルムを含む。一実施形態によれば、金属フィルムは、1000 ppm未満(すなわち0.1重量%未満)の不純物を含むリチウムを含む。別の実施形態によれば、金属フィルムは、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属(Na、K、Rb、およびCsなど)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr、およびBaなど)、希土類金属(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなど)、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケル、およびゲルマニウム(例えば、Zr、Cu、Ag、Bi

10

20

30

40

50

、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni、またはGe)から選択される元素との、合金を含み、例えば合金は、少なくとも75重量%のリチウム、または85%から99.9重量%の間のリチウムを含んでいてもよい。

【0038】

一実施形態では、負極フィルムはさらに、第1の表面上に、第1の薄層と接触する前処理層を含む。一実施形態によれば、前処理層は、シラン、ホスホネート、ボレート、有機塩または化合物、炭素（例えば黒鉛、グラフェンなど）、無機塩または化合物（例えば、LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄など）から選択される化合物を含み、あるいは金属フィルムの金属とは異なるもしくはそれと表面で合金を形成する元素（上記にて定義された元素など）の薄層を含み、前記前処理層は、5 μm未満、または3 μm未満、または1 μm未満、または500 nm未満、または200 nm未満、または100 nm未満、または50 nm未満の平均厚さを有する。別の実施形態では、負極フィルムの第1の表面は、スタンピングによって前処理されている。

10

【0039】

別の実施形態では、無機化合物は、粒子形態（例えば、球状、ロッド形状、針形状など）であり、例えばその平均サイズは1 μm未満、500 nm未満、または300 nm未満、または200 nm未満、または1 nmから500 nmの間、または10 nmから500 nmの間、または50 nmから500 nmの間、または100 nmから500 nmの間、または1 nmから300 nmの間、または10 nmから300 nmの間、または50 nmから300 nmの間、または100 nmから300 nmの間、または1 nmから200 nmの間、または10 nmから200 nmの間、または50 nmから200 nmの間、または100 nmから200 nmの間、または1 nmから100 nmの間、または10 nmから100 nmの間、または25 nmから100 nmの間、または50 nmから100 nmの間である。

20

【0040】

一実施形態によれば、無機化合物はセラミックを含む。別の実施形態によれば、無機化合物は、Al₂O₃、Mg₂B₂O₅、Na₂O・2B₂O₃、xMgO・yB₂O₃・zH₂O、TiO₂、ZrO₂、ZnO、Ti₂O₃、SiO₂、Cr₂O₃、CeO₂、B₂O₃、B₂O、SrBi₄Ti₄O₁₅、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、Fe₂O₃、BaTiO₃、γ-LiAlO₂、金属／炭素混合物（例えば、Sn+C、Zn+C、Ni₂P+C）、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノシリケートのもの、メソポーラスシリカのもの）、スルフィドセラミック（Li₇P₃S₁₁のような）、ガラスーセラミック（例えばLIPONなど）、およびその他のセラミック、ならびにそれらの組合せから選択される。

30

【0041】

別の実施形態では、無機化合物の粒子はさらに、その表面上に共有結合によりグラフト化された有機基を含み、例えば前記基は、架橋可能な基（例えば、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基などを含む有機基）、アリール基、アルキレンオキシドもしくはポリ（アルキレンオキシド）基、およびその他の有機基、またはこれらの組合せから選択され、必要に応じて、有機基と無機化合物の粒子との間にスペーサー基を含む。一実施形態では、グラフト化された有機基は、スペーサー基によって無機化合物粒子に結合したポリ（アルキレンオキシド）鎖を含む。例えばスペーサー基は、シランまたはハロゲン化シラン、ホスホネート、カルボキシレート、カテコール、（メタ）アクリレートまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンまたはポリアルキレン基、およびこれらの組合せから選択されてもよい。

40

【0042】

一実施形態によれば、無機化合物粒子は、小さい比表面積（例えば、80 m²/g未満、または40 m²/g未満）を有する。別の実施形態によれば、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約2：5から約4：1、または約2：5から約

50

2 : 1、または約 1 : 2 から約 2 : 1、または約 4 : 5 から約 2 : 1、または約 1 : 1 から約 2 : 1、または約 4 : 5 から約 3 : 2 の範囲にある。別の実施形態では、無機化合物粒子は、高い比表面積（例えば、 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ およびそれよりも大きい、または $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ およびそれよりも大きい）を有する。さらに別の実施形態では、第 1 の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約 1 : 20 から約 2 : 1、または約 2 : 5 から約 2 : 1、約 2 : 5 から約 6 : 5、または約 1 : 20 から約 6 : 5、または約 2 : 5 から約 1 : 1、または約 1 : 20 から約 1 : 1、または約 2 : 5 から約 4 : 5、または約 1 : 20 から約 4 : 5 の範囲にある。

【0043】

一実施形態によれば、第 1 の薄層の平均厚さは、約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ の間、または約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $8 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $7 \mu\text{m}$ の間、または $2 \mu\text{m}$ から約 $5 \mu\text{m}$ の間である。

【0044】

別の実施形態によれば、第 2 の薄層の平均厚さは、約 50 nm から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ の間、または約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $8 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $7 \mu\text{m}$ の間、または $2 \mu\text{m}$ から約 $5 \mu\text{m}$ の間、または 50 nm から約 $5 \mu\text{m}$ 、または約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $2 \mu\text{m}$ の間である。

【0045】

さらに別の実施形態によれば、第 2 の薄層が存在し、第 1 および第 2 の薄層の全平均厚さは、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ 、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ 、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $20 \mu\text{m}$ 、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $16 \mu\text{m}$ 、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ 、または約 $3 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ 、または約 $3 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ 、または約 $4 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ 、または約 $4 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0046】

一実施形態では、第 3 の薄層の平均厚さは、約 $40 \mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $30 \mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $15 \mu\text{m}$ もしくはそれ未満、または約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $50 \mu\text{m}$ の間、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $50 \mu\text{m}$ の間、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $40 \mu\text{m}$ の間、または約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ の間、または約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $1 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $8 \mu\text{m}$ の間、または約 $2 \mu\text{m}$ から約 $7 \mu\text{m}$ の間、または $2 \mu\text{m}$ から約 $5 \mu\text{m}$ の間である。

【0047】

さらに別の実施形態では、第 2 の薄層および第 3 の薄層が存在し、第 1、第 2、および第 3 の薄層の全平均厚さは、約 $3 \mu\text{m}$ から約 $60 \mu\text{m}$ 、または約 $10 \mu\text{m}$ から約 $50 \mu\text{m}$ 、または約 $15 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ 、または約 $3 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ 、または約 $3 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $20 \mu\text{m}$ 、または約 $8 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ 、または約 $8 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ 、または約 $5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ 、または約 $9 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0048】

一実施形態によれば、溶媒和ポリマーは、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、またはEO／POコポリマー）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーから独立して選択され、必要に応じて、架橋可能な官能基（例えば、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基など）から誘導された架橋単位を含む。

【0049】

別の実施形態によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらに可塑剤を含み、または第1の薄層および第2の薄層はさらに可塑剤を含み、および／または第3の薄層はさらに可塑剤を含む。一実施形態では、可塑剤は、グリコールジエーテル（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）など）、炭酸エステル（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど）、ラクトン（γ-ブチロラクトンなど）、アジポニトリル、およびイオン性液体などのタイプの液体から選択される。

【0050】

さらなる実施形態によれば、第1、第2、および第3の薄層のうちの少なくとも1つはさらにリチウム塩を含み、または第1、第2、および第3の薄層はさらにリチウム塩を含む。一実施形態では、リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノ-イミダゾレート（LiTDI）、リチウム4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（LiDCTA）、リチウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（LiBETI）、テトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）、硝酸リチウム（LiNO₃）、塩化リチウム（LiCl）、臭化リチウム（LiBr）、フッ化リチウム（LiF）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（LiAsF₆）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiSO₃CF₃）（LiTF）、フルオロアルキルリン酸リチウムLi[Pf₃（CF₂CF₃）₃]（LiFAP）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ホウ酸リチウムLi[B（OCOCF₃）₄]（LiTFAB）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ホウ酸リチウムLi[B（C₆O₂）₂]（LiBBB）、およびこれらの組合せから選択される。

【0051】

さらに別の実施形態によれば、負極はさらに、負極フィルムの第2の表面に接触している集電体を含む。一実施形態では、正極はさらに、正極材料フィルムの第2の表面に接触している集電体を含む。

【0052】

一実施形態によれば、正極電気化学活性材料は、金属ホスフェート、リチウム化金属ホスフェート、金属酸化物、およびリチウム化金属酸化物から選択される。別の実施形態では、正極電気化学活性材料は、LiM'PQ₄（式中、M'はFe、Ni、Mn、Co、またはこれらの組合せである）、LiV₃O₈、V₂O₅F、LiV₂O₅、LiMn₂O₄、LiM''O₂（式中、M''はMn、Co、Ni、またはこれらの組合せである（NMC、LiMn_xCo_yNi_zO₂（式中、x+y+z=1）など）、Li（NiM'）₂O（式中、M'はMn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr、またはこれらの組合せである）、元素の硫黄、元素のセレン、元素のヨウ素、フッ化鉄（III）、フッ化銅（II）、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料、有機カソード活性材料（例えば、ポリイミド、ポリ（2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート）（PTMA）、テトラリチウムペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシレート（PTCLi₄）、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物（PTCDA）、π-共役ジカルボキシレート、およびアントラキノン）、または互いに適合性がある場合にはこれらの材料のうちの2種もしくはそれよりも多くの組合せである。別の実施形態では、正極電気化学活性材料は、必要に応じて（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの2種もしくはそれよりも多くの組合せで）コーティングされた粒子の形態である。

【0053】

第4の態様によれば、本発明の技術は、上記にて定義された少なくとも1つの電気化学セルを含む電気化学的蓄電池に関する。一実施形態によれば、電気化学的蓄電池は、リチ

10

20

30

40

50

ウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである。

【0054】

第5の態様によれば、本発明の技術は、モバイルデバイス、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギーの貯蔵における、上記にて定義された電気化学的蓄電池の使用に関する。一実施形態によれば、モバイルデバイスは、携帯電話、カメラ、タブレット、およびラップトップから選択される。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】図1は、実施例1(a)により得られた Ni_2P 粉末(Ni_{12}P_5 相)の(a) R線回折図および(b)走査型顕微鏡画像を示す。

10

【0056】

【図2】図2は、実施例1(b)による、(a) Al_2O_3 (実線)および Al_2O_3 -ポリマー(破線)に関する熱重量曲線、ならびに(b)ポリマー1+ Al_2O_3 セラミック-ポリマーの1 μm の薄層を持つリチウムストリップの写真を示す。

【0057】

【図3】図3は、実施例2(a)に記載されるポリマーフィルムA1からA5のステンレス鋼での20℃から80℃の間の伝導度測定値を示す。

【0058】

【図4】図4は、アノード上のポリマー+無機化合物層と、(a)ポリマー電解質；(b)カソード上のポリマー層およびポリマー電解質；(c)ポリマー上の無機化合物のない第2の層+無機化合物層およびポリマー電解質；(d)ポリマー上の無機化合物を含まない第2の層+無機化合物層(ポリマー電解質のない)；(e)カソード上のポリマー層(ポリマー電解質のない)；ならびに(f)ポリマー上の無機化合物のない第2の層+無機化合物層、カソード上のポリマー層(ポリマー電解質のない)とを含む、様々なセル構成を概略的に示す。

20

【0059】

【図5】図5は、(a)修飾なしのリチウム(参照)、および実施例3(a)による層B1(i)からB3(i)を有するリチウムで組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関する、50℃およびC/6で得られた定電流サイクル動作(C/6で20サイクルごとに、C/12で2サイクル)；ならびに(b)同じバッテリーに関するサイクル動作中の容量降下の表示の結果を示す。

30

【0060】

【図6】図6は、(a)修飾なしのリチウム(参照)、および実施例3(b)による層B1からB3を有するリチウムで組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関して、50℃およびC/6で得られた定電流サイクル動作(C/6で20サイクルごとに、C/12で2サイクル)；ならびに(b)同じバッテリーに関するサイクル動作中の容量降下の表示の結果を示す。

【0061】

【図7】図7は、(a)修飾なしのリチウム(参照)、および実施例3(c)による層B1からB3を有するリチウム(固体パーセンテージが17、21、および24%)で組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関して、50℃およびC/6(C/6で20サイクルごとにC/12で2サイクル)で得られた定電流サイクル動作；ならびに(b)同じバッテリーに関するサイクル動作中の容量降下の表示の結果を示す。

40

【0062】

【図8】図8は、修飾なしのリチウム(参照)、および130% Al_2O_3 -ポリマーを持つポリマー1の4 μm 層を有するリチウム(実施例3(d)によるC1セル)で組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関して、50℃およびC/3で得られた(a)定電流サイクル動作および(b)クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C1バッテリーのアセンブリを示す。

【0063】

50

【図 9】図 9 は、修飾なしのリチウム（参照）、ならびに 130% Al_2O_3 -ポリマーを持つポリマー 1 の 4 μm 層を有するリチウム、ならびにポリマーの 2 または 4 μm 層を有する LFP カソードで組み立てられた（実施例 3（d）による C2-a および C2-b セル）LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して、50℃ および C/3 で得られた（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C2-a および C2-b セルのアセンブリを示す。

【0064】

【図 10】図 10 は、修飾なしのリチウム（参照）、ならびに 130% Al_2O_3 -ポリマーを持つポリマー 1 の 4 μm 層およびポリマー 1 の第 2 の 4 μm 層を有するリチウム（実施例 3（d）による C3 セル）で組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して、50℃ および C/3 で得られた（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C3 バッテリーのアセンブリを示す。

10

【0065】

【図 11】図 11 は、非修飾リチウム（参照）、ならびに 130% Al_2O_3 -ポリマーを持つポリマー 1 の 4 μm 層、ポリマー 1 の第 2 の 9 または 12 μm 層を有するリチウム（実施例 3（d）による C4-a および C4-b バッテリー）で、ポリマー電解質なしで組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して、50℃ および C/3 で得られた、（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C4-a および C4-b セルのアセンブリを示す。

【0066】

【図 12】図 12 は、非修飾リチウム（参照）、および 130% Al_2O_3 -ポリマーを含むポリマー 1 の 4 μm 層を有するリチウム、および 5、8 または 11 μm のポリマー層を有する LFP カソードで、ポリマー電解質なしで組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して（実施例 3（d）による C5-a、C5-b、および C-5-c セル）、50℃ および C/3 で得られた（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C5-a、C5-b、および C-5-c セルのアセンブリを示す。

20

【0067】

【図 13】図 13 は、非修飾リチウム（参照）、ならびに 130% Al_2O_3 -ポリマーを含むポリマー 1 の 4 μm 層およびポリマー 1 の第 2 の 3 または 4 μm 層を有するリチウム、ならびに 4 μm ポリマー層を有する LFP カソードで組み立てられた、ポリマー電解質のない LFP/ポリマー電解質/Li バッテリー（実施例 3（d）による C6-a および C6-b セル）に関して、50℃ および C/3 で得られた（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率に関するデータを示す。スキームは、C6-a および C6-b セルのアセンブリを示す。

30

【0068】

【図 14】図 14 は、修飾なしのリチウム（参照）、次いで実施例 3（e）による 30% Ni_2P および 17% 炭素を含むポリマー 1 の 5 μm 層を有するリチウムで組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して、50℃ および C/3 で得られた定電流サイクル動作を示す。

40

【0069】

【図 15-1】図 15 は、非修飾リチウム（参照）で組み立てられた 2 つの LFP/ポリマー電解質/Li バッテリー、および実施例 4 に記載される 2 つの C7 バッテリーに関して、50℃ および C/3 で定電流サイクル動作中に得られた（a）サイクル動作安定性（放電容量）、（b）平均電圧、および（c）クーロン効率に関するデータを示す。

【図 15-2】同上。

【0070】

【図 16】図 16 は、非修飾リチウム（参照）で組み立てられた 2 つの LFP/ポリマー電解質/Li バッテリー、および実施例 4 に記載される 3 つの C8 バッテリーに関して、50℃ および C/3 で定電流サイクル動作中に得られた（a）サイクル動作安定性（放電

50

容量) および (b) クーロン効率に関するデータを示す。

【0071】

【図17】図17は、非修飾リチウム(参照)で組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリー、および実施例4に記載される2つのC9セルに関し、50℃でC/6から1Cに及ぶ速度のサイクル動作中に得られた(a)放電容量および(b)クーロン効率に関するデータを示す。

【0072】

【図18】図18は、実施例5による、修飾なしのリチウム(参照)、ならびに(a)無機分子(PCl₃)および(b)薄い金属層(Zn)で修飾されたりチウムで組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関し、50℃でC/3(a)およびC/6(b)で得られた定電流サイクル動作を示す。

10

【0073】

【図19】図19は、(a)PCl₃処理、ならびに(b)実施例5による、PCl₃処理およびその後のポリマー1+Al₂O₃-ポリマー堆積を受けて処理されたりチウムストリップの写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0074】

詳細な説明

本明細書で使用される全ての技術的および科学的な用語および表現は、この技術の当業者に一般に理解されるものと同じ意味を有する。それにも関わらず、使用される用語および表現のいくつかの定義を、以下に提示する。

20

【0075】

「約」という用語が本明細書で使用されるとき、凡そ、範囲内、および周辺を意味する。「約」という用語が数値に関連して使用されるとき、それは数値を、例えばその額面通りの値の上および下に10%のばらつきであるように修飾し得る。この用語は、例えば測定デバイスに特徴的な実験誤差、または値の四捨五入を考慮に入れることもできる。

【0076】

ある範囲の値を本出願で指すとき、その範囲の下限および上限は、他に指定しない限り、その定義に常に含まれる。例えば「xからyの間」または「xからy」は、他に指示されない限り、xおよびyという限界が含まれる範囲を意味する。例えば「1から50の間」の範囲は、即ち値1と50を含む。

30

【0077】

本明細書に記載される化学構造は、その技術分野の慣例に従い描かれる。また、描かれる炭素原子などの原子が不完全な原子価を含むように見えるとき、原子価は、明示的に描かれていない場合であっても1個または複数の水素原子により満たされることが想定される。

【0078】

本明細書で使用される「アルキル」という用語は、直鎖状または分岐状アルキル基を含む、1から20個の炭素原子を有する飽和炭化水素基を指す。アルキルの非限定的な例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、および類似する基が含まれ得る。同様に、「アルキレン」基は、2個のその他の基の間に位置付けられたアルキル基を指す。アルキレン基の例には、メチレン、エチレン、プロピレンなどが含まれる。「C₁~C_nアルキル」および「C₁~C_nアルキレン」という用語は、1から「n」個の炭素原子を有するアルキルまたはアルキレン基を指す。

40

【0079】

したがって本文書は、電極フィルムの表面修飾およびこの修飾された電極フィルムを含む電極について記載する。より詳細には、電極フィルムの表面は、それぞれが約15 μmの厚さまたはそれ未満である少なくとも2つの薄層の積層体によって修飾される。

【0080】

50

一例によれば、この電極フィルムは金属フィルムからなることができ、例えばアルカリ金属（リチウムなど）、またはアルカリ金属（リチウムなど）を主として含む合金を、含むものである。

【0081】

別の実施例によれば、電極フィルムは集電体であり、例えば金属箔もしくはグリッド（例えば銅、ニッケルなど）、炭素もしくは炭素含有フィルム（例えばカーボン紙、自立型グラフェンなど）、または電子伝導層（集電体プリントなど）を含むその他の固体支持体（ポリマー、ガラスなど）などの、電子伝導固体支持体を含むものである。これは例えば、第1の充放電サイクル中にリチウム化されることができる。次いでこのリチウム化プロセスは、電子伝導固体支持体の表面で、またはグリッドに関してはメッシュの内側でまたは前処理層の内側で一般に生じ、いずれの場合もリチウム化は、第1の薄層に接触している電子伝導固体支持体の表面で生じる。

【0082】

この場合、表面修飾は、デンドライト形成の障壁として作用するが電極フィルムの表面と事実上反応しない、一連の2つのイオン伝導薄膜の付着を意味し、この薄膜要素は主に未反応である。

【0083】

電極フィルムの表面は、その表面の1つに、溶媒和ポリマー中の無機化合物を含み、必要に応じてイオン性塩および／または可塑剤を含む、第1の薄層を付着させることによって修飾される。第1の薄層は、約15 μmまたはそれ未満の平均厚さを有する。無機化合物は、約1：20から約20：1の範囲の第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比で第1の薄層に存在する。第1の層における溶媒和ポリマーは、架橋されていても架橋されなくてもよい。第2の薄層は、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要に応じて可塑剤を含み、第2の薄層は、第1の薄層上に配置されており、かつ約15 μmまたはそれ未満の平均厚さを有する。第1の層の溶媒和ポリマーは、第2の層の溶媒和ポリマーと同じであるかまたは異なる。

【0084】

無機化合物は、好ましくは粒子形態（例えば、球状、ロッド形状、針形状など）である。平均粒度は好ましくはナノメートル規模であり、例えば1 μm未満、500 nm未満、または300 nm未満、または200 nm未満、または1 nmから500 nmの間、または10 nmから500 nmの間、または50 nmから500 nmの間、または100 nmから500 nmの間、または1 nmから300 nmの間、または10 nmから300 nmの間、または50 nmから300 nmの間、または100 nmから300 nmの間、または1 nmから200 nmの間、または10 nmから200 nmの間、または50 nmから200 nmの間、または100 nmから200 nmの間、または1 nmから100 nmの間、または10 nmから100 nmの間、または25 nmから100 nmの間、または50 nmから100 nmの間である。

【0085】

無機化合物の非限定的な例には、化合物 Al_2O_3 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $\gamma-LiAlO_2$ 、金属／炭素混合物（ $Sn+C$ 、 $Zn+C$ 、 Ni_2P+C など）、モレキュラーシーブまたはゼオライト（例えば、アルミノシリケートのもの、メソポーラスシリカのもの）、スルフィドセラミック（ $Li_7P_3S_{11}$ のような）、ガラスセラミック（例えばLIPONなど）、およびその他のセラミック、およびそれらの組合せが含まれる。

【0086】

無機化合物の粒子の表面は、その表面に共有結合でグラフト化された有機基によって修飾することもできる。例えば基は、架橋可能な基（例えば、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基などを含む有機基

10

20

30

40

50

）、アリール基、アルキレンオキシドもしくはポリ（アルキレンオキシド）基、およびその他の有機基、またはこれらの組合せの1つから選択され得、必要に応じて有機基と無機化合物の粒子との間にスペーサー基を含んでもよい。

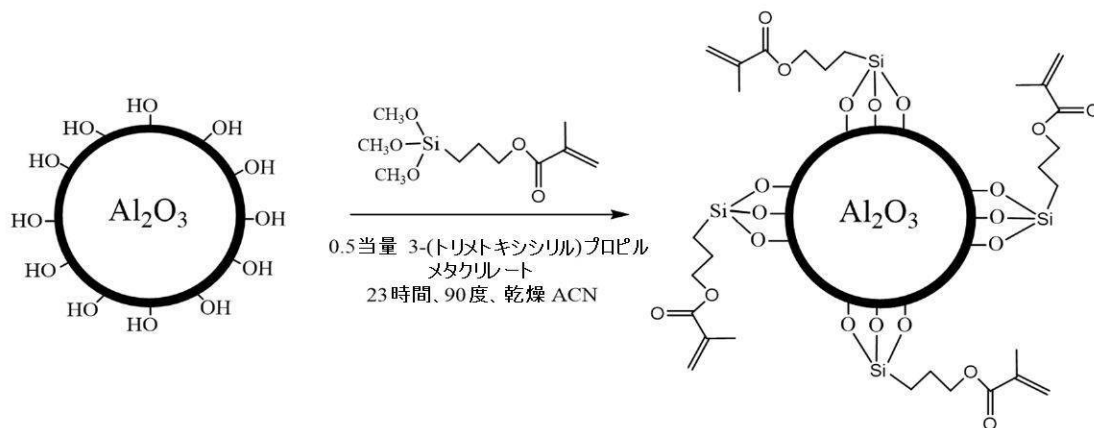
【0087】

その他の実施例によれば、架橋可能な基は、シランまたはハロゲン化シラン、ホスホネート、カルボキシレート、カテコール、（メタ）アクリレートまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンまたはポリアルキレン官能基、およびこれらの組合せを含んでもよい。スキーム1は、メタクリル酸プロピル基を含むシランに関するグラフト化方法の例を示す。

スキーム1

【化1】

10



20

【0088】

次いでこの例では、プロピルシラン官能基上に存在するメタクリレート基は、適合性がある基と反応して、例えばポリエーテルなどのポリマー鎖を形成することができる。このタイプの反応の例を、以下のスキーム3に示す。

【0089】

ある場合には、無機化合物粒子は、小さい比表面積（例えば、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）を有する。この場合、無機化合物中の第1の薄層の濃度は、比較的高くてもよい。例えば、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約2：5から約4：1、または約2：5から約2：1、または約1：2から約2：1、または約4：5から約2：1、または約1：1から約2：1、または約4：5から約3：2の範囲にあってもよい。

30

【0090】

他の場合には、無機化合物粒子は、高い比表面積（例えば、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい、または $120 \text{ m}^2/\text{g}$ もしくはそれよりも大きい）を有する。この場合、無機化合物のより大きい多孔度は、より多くの量のポリマーを必要とする可能性があり、第1の薄層中の無機化合物の濃度は、より低くなる。次いで例えば、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は、約1：20から約2：1、または約2：5から約2：1、約2：5から約6：5、または約1：20から約6：5、または約2：5から約1：1、または約1：20から約1：1、または約2：5から約4：5、または約1：20から約4：5の範囲にあってもよい。

40

【0091】

上述のように、第1および第2の薄層の平均厚さは、後者が電解質層ではなく電極表面の修飾と見なされるようなものである。上述のように、第1および第2の薄層の平均厚さは、それぞれ $15 \mu\text{m}$ 未満である。

【0092】

例えば、第1の薄層では、平均厚さは約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ の間、または約 1μ

50

mから約15 μmの間、または約1 μmから約12 μmの間、または約0.5 μmから約10 μmの間、または約1 μmから約10 μmの間、または約2 μmから約8 μmの間、または約2 μmから約7 μmの間、または2 μmから約5 μmの間であり得る。

【0093】

第2の薄層に関し、その平均厚さは、約50 nmから約15 μmの間、または約0.1 μmから約15 μmの間、または約0.5 μmから約15 μmの間、または約1 μmから約15 μmの間、または約1 μmから約12 μmの間、または約0.5 μmから約10 μmの間、または約1 μmから約10 μmの間、または約2 μmから約8 μmの間、または約2 μmから約7 μmの間、または2 μmから約5 μmの間、または約50 nmから約5 μmの間、または約0.1 μmから約2 μmの間であり得る。

10

【0094】

例えば、第1および第2の薄層の全平均厚さは、約1 μmから約30 μm、または約1 μmから約25 μm、または約5 μmから約25 μm、または約1 μmから約20 μm、または約1 μmから約16 μm、または約2 μmから約12 μm、または約3 μmから約15 μm、または約3 μmから約12 μm、または約4 μmから約15 μm、または約4 μmから約12 μmの範囲にあってもよい。

【0095】

第1および／または第2の層に存在するポリマーは、イオン溶媒和単位、特にリチウムイオンを含むポリマーから独立して選択される。溶媒和ポリマーの例には、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、またはEO／POコポリマー）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーが含まれ、必要に応じて、架橋可能な官能基（例えば、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、ビニル官能基、グリシジル官能基、メルカプト官能基など）から誘導された架橋単位を含んでいる。

20

【0096】

一部の実施例によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらに、可塑剤を含む。第1の薄層および第2の薄層はそれぞれ、可塑剤を含んでもよい。一部の代替例では、第1の薄層のみがさらに可塑剤を含む。使用される可塑剤は、電気化学セルおよびサイクル動作条件に適合性があることが、一般に公知のものである。それらは一般に、比較的高い沸点を有する有機液体を含む。可塑剤の非限定的な例には、グリコールジエーテル（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）など）、炭酸エステル（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど）、ラクトン（γ-ブチロラクトンなど）、アジポニトリル、イオン性液体、および同様のタイプの液体が含まれる。

30

【0097】

好ましい例によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらにリチウム塩を含み、例えば両方の層がリチウム塩を含んでもよい。リチウム塩の非限定的な例には、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノーイミダゾレート（LiTDI）、リチウム4,5-ジシアノー-1,2,3-トリアゾレート（LiDCTA）、リチウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（LiBETI）、テトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）、硝酸リチウム（LiNO₃）、塩化リチウム（LiCl）、臭化リチウム（LiBr）、フッ化リチウム（LiF）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（LiAsF₆）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiSO₃CF₃）（LiTF）、フルオロアルキルリン酸リチウムLi[PF₃(CF₂CF₃)₃]（LiFAP）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ホウ酸リチウムLi[B(O

40

50

$\text{COCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O,O')ホウ酸リチウム $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)、またはこれらの2種もしくはそれよりも多くの組合せが含まれる。

【0098】

上述のように、電極フィルムは、金属フィルム、好ましくはリチウムのまたはリチウムを含む合金の金属フィルムを、必要に応じて集電体上に、含むことができる。金属フィルムがリチウムフィルムであるとき、1000ppm未満(すなわち0.1重量%未満)の不純物を含有するリチウムから構成される。あるいは、リチウム合金は、少なくとも75重量%のリチウム、または85%から99.9重量%の間のリチウムを含んでいてもよい。合金は、リチウム以外のアルカリ金属(Na 、 K 、 Rb 、および Cs など)、アルカリ土類金属(Mg 、 Ca 、 Sr 、および Ba など)、希土類金属(Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu など)、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケル、およびゲルマニウム(例えば、 Zr 、 Cu 、 Ag 、 Bi 、 Co 、 Zn 、 Al 、 Si 、 Sn 、 Sb 、 Cd 、 Hg 、 Pb 、 Mn 、 B 、 In 、 Tl 、 Ni 、または Ge)から選択される元素をさらに含んでいてもよい。

10

【0099】

電極フィルムは、第1の表面に、第1の薄層に接触する前処理層をさらに含んでいてもよい。例えば前処理層は、シラン、ホスホネート、ボレート、有機塩または化合物、炭素(例えば、黒鉛、グラフェンなど)、無機塩または化合物(例えば、 LiF 、 Li_3N 、 Li_3P 、 LiNO_3 、 Li_3PO_4 など)から選択される化合物、あるいは電極フィルムの金属と異なるまたは表面でそれらと合金を形成する元素(例えば、合金を参照して上記にて定義された元素)の薄層を含み、前記前処理層は、1 μm 未満、または500nm未満、または200nm未満、または100nm未満、または50nm未満の平均厚さを有する。前処理層は一般に、電極フィルムの第1の表面を、公知のプロセスを使用して有機または無機化合物と接触させることによって生成される。例えば、リチウムフィルムと PCl_3 との接触は一般に、 Li_3P および/または Li_3PO_4 を生成する。同様に、例えば上記にて定義された元素から選択される、電極フィルムの金属とは異なる金属元素の粉末または非常に薄いフィルムの付着は、薄い合金層を生成することができる。

20

30

【0100】

例えば、前処理層は、第1の薄層が付加される前に電極フィルム上に形成される。電極フィルムの表面は、例えばスタンピングによって、第1の薄層が付着される前に処理することもできる。

【0101】

別の実施例では、電極は、電極フィルムの第2の表面に接触している集電体を含む。

【0102】

本発明の表面修飾電極を含む電気化学セルも企図される。例えばそのような電気化学セルは、負極および正極を含み、負極および正極のうちの少なくとも1つは本明細書で定義される通りであり、例えば図4(c)、(d)、および(f)に図示することができる。好ましい実施例によれば、負極は本明細書で定義される通りであり、上記にて定義された電極フィルムを含み；正極は、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む、正極材料のフィルムを含む。

40

【0103】

例えば正極電気化学活性材料は、金属ホスフェート、リチウム化金属ホスフェート、金属酸化物、およびリチウム化金属酸化物からだけでなく、元素の硫黄、セレンまたはヨウ素、フッ化鉄(III)、フッ化銅(II)、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料などのその他の材料から選択されてもよい。正極電気化学活性材料の例には、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (式中、 M' は Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはこれらの組合せである)、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$ (式中、 M'' は Mn 、 Co 、 Ni 、

50

またはこれらの組合せである) ($\text{NMCoLiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (式中、 $x+y+z=1$ である) など)、 $\text{Li}(\text{NiM}''')_2\text{O}$ (式中、 M''' は Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはこれらの組合せである)、元素の硫黄、元素のセレン、元素のヨウ素、フッ化鉄 (III)、フッ化銅 (II)、ヨウ化リチウム、炭素系活性材料、有機カソード活性材料、例えばポリイミド、ポリ (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート) (PTMA)、テトラ-リチウムペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシレート (PTCLi₄)、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物 (NTCDA)、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物 (PTCDA)、 π -共役ジカルボキシレート、およびアントラキノン、または互いにおよび負極と、例えばリチウム電極と適合性がある場合にはこれらの材料のうちの2種もしくはそれよりも多くの組合せが含まれる。正極電気化学活性材料は、好ましくは粒子の形態であり、これは必要に応じて例えばポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの2種もしくはそれよりも多くの組合せでコーティングされていてもよい。

10

【0104】

電極材料に含めることができる導電性材料の例には、カーボンブラック (例えば Ketjen (商標)、Denka (商標)、Shawinigan、アセチレンブラックなど)、黒鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、炭素繊維 (カーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維 (VGCF) などを含む)、有機前駆体の炭素化によって得られた非粉末炭素 (例えば、粒子のコーティングとして)、またはこれらの少なくとも2種の組合せが含まれる。

20

【0105】

電極材料結合材の非限定的な例には、薄層に関連して上に記載したまたは電解質について下に記載するポリマー結合材だけでなく、ゴム型の結合材、例えば SBR (スチレン-ブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、HNBR (水素化 NBR)、CHR (エピクロロヒドリンゴム)、および ACM (アクリレートゴム)、またはフッ素化ポリマー型結合材、例えば PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)、およびこれらの組合せも含まれる。一部の結合材、例えばゴム型結合材は、CMC (カルボキシメチルセルロース) などの添加剤を含んでいてもよい。

【0106】

リチウム塩、またはセラミックもしくはガラスのような無機粒子、またはその他の適合性がある活性材料 (例えば、硫黄) など、その他の添加剤が、電極材料中に存在していてもよい。

30

【0107】

一例によれば、正極材料のフィルムは第1および第2の表面を含み、第1の表面は負極に面しており、かつ溶媒和ポリマー (例えば、上記にて定義されたような)、イオン性塩 (例えば、上記にて定義されたような) を含む第3の薄層を保持しており、第3の薄層は、約 50 μm もしくはそれ未満、約 40 μm もしくはそれ未満、または約 30 μm もしくはそれ未満、または約 15 μm もしくはそれ未満、または約 10 μm もしくはそれ未満の平均厚さを有するか、または約 0.5 μm から約 50 μm の間、または約 5 μm から約 50 μm の間、または約 5 μm から約 40 μm の間、または約 0.5 μm から約 15 μm の間、または約 1 μm から約 15 μm の間、または約 1 μm から約 12 μm の間、または約 0.5 μm から約 10 μm の間、または約 1 μm から約 10 μm の間、または約 2 μm から約 8 μm の間、または約 2 μm から約 7 μm の間、または 2 μm から約 5 μm の間である。第3の薄層は、例えば上記にて定義された可塑剤を含んでいてもよい。

40

【0108】

正極材料は、集電体 (例えば、アルミニウム、銅) に付着させることができる。一例によれば、集電体は、炭素がコーティングされたアルミニウムである。

【0109】

一例によれば、電気化学セルは、固体ポリマー電解質層の存在を除外し、例えば厚さが

50

15 μm よりも厚い、または20 μm もしくはそれよりも厚い電解質層を除外する。セルはまた、その他のいかなるタイプの電解質も、例えばセパレーターを含浸する液体またはゲルを含まないことが理解される。

【0110】

あるいは電気化学セルはさらに、ポリマーおよびリチウム塩を含む固体電解質層を含む。例えば電解質からのポリマーは、線状または分岐状ポリエーテルポリマー（例えば、PEO、PPO、またはEO/POコポリマー）、および必要に応じて架橋可能な単位を含むもの）、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（アルキレンカーボネート）、ポリ（アルキレンスルホン）、ポリ（アルキレンスルファミド）、ポリウレタン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリ（メチルメタクリレート）、およびこれらのコポリマーから選択されてもよく、溶媒和ポリマーは必要に応じて架橋されている。リチウム塩は、薄層に関連して上記にて定義された通りとすることができる。固体電解質はさらに、セラミックを含むことができる。

10

【0111】

代替の実施形態によれば、本文書は、負極および正極を含む電気化学セルであって、負極が負極フィルムを含み、正極が、正極電気化学活性材料、必要に応じて結合材、および必要に応じて導電性材料を含む、正極材料フィルムを含む電気化学セルにも関し：

【0112】

(a) 負極フィルムは第1および第2の表面を含み、第1の表面は必要に応じて前処理されており、前記負極は、溶媒和ポリマー中の無機化合物、および必要に応じてイオン性塩および／または可塑剤を含む第1の薄層を含み、第1の薄層は、負極フィルムの第1の表面に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、第1の薄層における「無機化合物：溶媒和ポリマー」の重量比は約1：20から約20：1の範囲にあり；

20

(b) 負極は、溶媒和ポリマー、イオン性塩、および必要に応じて可塑剤を含む第2の薄層を含み、第2の薄層は、第1の薄層上に配置されており、かつ約15 μm またはそれ未満の平均厚さを有し、第1の層の溶媒和ポリマーは、第2の層の溶媒和ポリマーと同じであるかまたは異なり；および／または

正極材料フィルムは第1および第2の表面を含み、第1の表面は負極に面し、かつ溶媒和ポリマーおよびイオン性塩を含む第3の薄層を保持しており、第3の薄層は約50 μm もしくはそれ未満の、または約15 μm もしくはそれ未満の平均厚さを有し；

30

電気化学セルは、追加の固体ポリマー電解質層の存在を除外する。電気化学セルは、任意のその他のタイプの追加の電解質も除外し、それによって、例えばセパレーターに含浸される液体またはゲル型電解質の使用が排除される。そのようなセルの例を、図4(d)、(e)、および(f)に示す。

【0113】

一例によれば、電気化学セルは第2の薄層を含む。別の実施例では、電気化学セルは第3の薄層を含む。さらに別の実施例では、電気化学セルは第2および第3の薄層を含む。

【0114】

薄層のそれぞれの溶媒和ポリマーは、独立して、本明細書で定義される通りであり、独立して架橋されても架橋されなくてもよい。一例によれば、第1、第2、および第3の層のうちの少なくとも1つの溶媒和ポリマーは、架橋されていない。一例によれば、第1の層の溶媒和ポリマーは架橋されていない。別の実施例によれば、第2の層の溶媒和ポリマーは架橋されていない。第1、第2、および第3の層のそれぞれにおける溶媒和ポリマーは、架橋されていない場合もある。または第3の層におけるポリマーは架橋されており、第1および第2の層では架橋されていない。あるいは、第1、第2、および第3の層のそれぞれにおける溶媒和ポリマーは、架橋されていてもよい。

40

【0115】

上記電極フィルムの場合のように、本発明の電気化学セルの負極フィルムは集電体であり、例えば、金属箔もしくはグリッド（例えば銅、ニッケルなど）、炭素もしくは炭素含

50

有フィルム（例えばカーボン紙、自立型グラフェンなど）、または電子伝導層（集電体プリントなど）を含むその他の固体支持体（ポリマー、ガラスなど）などの、電子伝導固体支持体を含む集電体とすることができる。あるいは負極フィルムは、例えばリチウムまたはリチウムを含む合金を含む、金属フィルムを含んでいてもよく、リチウムおよびその合金のフィルムも、上記にて定義されているものであってもよい。本発明の負極フィルムは、上述の前処理層を含んでいてもよい。

【0116】

第1の薄層の無機材料は、上記にて定義された通りであり、上述の同じ重量比で含めることができる。

【0117】

第1の薄層の平均厚さは、約0.5 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約12 μm の間、または約0.5 μm から約10 μm の間、または約1 μm から約10 μm の間、または約2 μm から約8 μm の間、または約2 μm から約7 μm の間、または2 μm から約5 μm の間とすることができる。

【0118】

第2の薄層の平均厚さは、約50 nmから約15 μm の間、または約0.1 μm から約15 μm の間、約0.5 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約12 μm の間、または約0.5 μm から約10 μm の間、または約1 μm から約10 μm の間、または約2 μm から約8 μm の間、または約2 μm から約7 μm の間、または約2 μm から約5 μm の間、または約50 nmから約5 μm の間、または約0.1 μm から約2 μm の間であり得る。

【0119】

事実、第2の薄層が存在するとき、第1および第2の薄層の全平均厚さは好ましくは約1 μm から約30 μm 、または約1 μm から約25 μm 、または約5 μm から約25 μm 、または約1 μm から約20 μm 、または約1 μm から約16 μm 、または約2 μm から約12 μm 、または約3 μm から約15 μm 、または約3 μm から約12 μm 、または約4 μm から約15 μm 、または約4 μm から約12 μm の範囲にある。

【0120】

第3の薄層の平均厚さは、約40 μm もしくはそれ未満、または約30 μm もしくはそれ未満、または約15 μm もしくはそれ未満、または約0.5 μm から約50 μm の間、または約5 μm から約50 μm の間、または約5 μm から約40 μm の間、または約0.5 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約15 μm の間、または約1 μm から約12 μm の間、または約0.5 μm から約10 μm の間、または約1 μm から約10 μm の間、または約2 μm から約8 μm の間、または約2 μm から約7 μm の間、または2 μm から約5 μm の間である。

【0121】

第2および第3の薄層の1つのみが存在するとき、存在する層は僅かに大きい厚さを有していてもよいことが留意され得る。第2の薄層および第3の薄層が共に存在するとき、これらはより薄くなり、第1、第2、および第3の薄層の全平均厚さは約3 μm から約60 μm 、または約10 μm から約50 μm 、または約15 μm から約30 μm 、または約3 μm から約30 μm 、または約3 μm から約25 μm 、または約5 μm から約25 μm 、または約5 μm から約20 μm 、または約8 μm から約15 μm 、または約8 μm から約12 μm 、または約5 μm から約15 μm 、または約5 μm から約12 μm 、または約5 μm から約15 μm 、または約9 μm から約15 μm の範囲にあってもよい。

【0122】

一部の実施例によれば、第1および第2の薄層のうちの少なくとも1つはさらに可塑剤を含み、好ましくは第1の薄層および第2の薄層はさらに可塑剤を含む。第3の薄層も、可塑剤をさらに含んでいてもよい。可塑剤もまた、上記にて定義された通りである。同様に、第1、第2、および第3の薄層のうちの少なくとも1つは、リチウム塩をさらに含んでいてもよく、好ましくは3つの層のそれぞれが含んでいてもよい。リチウム塩もまた、

上記にて定義した通りである。

【0123】

負極は、負極フィルムの第2の表面に接触している集電体をさらに含んでいてもよい。同様に正極は、正極材料フィルムの第2の表面に接触している集電体をさらに含んでいてもよい。正極材料は、先行する電気化学セルを参照しつつ定義された通りでもある。

【0124】

本文書は、本明細書に定義される少なくとも1つの電気化学セルを含む電気化学的蓄電池に関する。例えば電気化学的蓄電池は、リチウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである。

【0125】

別の態様によれば、本出願の電気化学的蓄電池は、モバイルデバイス、例えば携帯電話、カメラ、タブレットまたはラップトップ、電気自動車もしくはハイブリッド自動車で、または再生可能エネルギー貯蔵での使用が意図される。

【0126】

本文書は、本明細書に記載される表面修飾電極を調製するためのプロセスにも関する。このプロセスは、(i) 無機化合物および溶媒和ポリマーを、必要に応じて塩および／または可塑剤を含む溶媒中で混合すること；(ii) (i) で得られた混合物を、電極表面に塗り拡げること；(iii) 溶媒を除去して、第1の薄層を得ること；(iv) 溶媒和ポリマーおよび塩を、必要に応じて可塑剤を含む溶媒中に混合すること；(v) (iv) で得られた混合物を、(iii) で得られた第1の薄層上に塗り拡げること；および (vi) 溶媒を除去することを含む。

【0127】

ステップ (i) および／または (iv) がさらに架橋剤を含むとき、プロセスはさらに、ステップ (iii) および／または (vi) の前、後、または間にそれぞれポリマー架橋ステップ（例えば、イオンの、熱的に、または照射によって）を含んでいてもよい。

【0128】

電極が、リチウムなどの金属フィルムであるとき、ステップ (ii)、(iii)、(v) および／または (vi) は、好ましくは、真空下で、またはアルゴンなどの不活性ガスで満たすことができる無水チャンバー内で実施される。

【0129】

あるいは、ポリマーが架橋可能でありかつ架橋前に十分に液体であるとき、プロセスは、溶媒の存在を除外することができ、ステップ (iii) および／または (vi) を回避することができる。

【0130】

混合ステップは、本発明の技術の分野で使用される様々な方法により実施することができる。例えばそのような方法は、プラネタリーミキサー、ボールミキサー、ディスクミキサー、超音波ミキサー（例えば、ソノトロードミキサー）、ホモジナイザー（ローターステーターホモジナイザーなど）などを含んでいてもよい。

【0131】

塗り拡げることとは、例えば、混合物でコーティングされたローリングミルローラーなどのローラー（連続ロールツーロール処理法を含む）、ドクターブレード、噴霧コーティング、遠心分離、印刷などを使用する従来の方法により、実施することができる。

【0132】

使用される有機溶媒は、電極フィルムと反応しない、例えば電極フィルムがリチウム金属を含むときにはリチウムと反応しない、任意の溶媒とすることができる。例には、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ヘプタン、トルエン、またはこれらの組合せが含まれる。

【実施例】

【0133】

下記の非限定的な実施例は、例示的な実施形態であり、本発明の範囲をさらに限定する

10

20

30

40

50

と解釈すべきではない。これらの実施例は、添付される図を参照することによって、より良く理解されよう。

【0134】

他に指定しない限り、本明細書で使用される成分の量、調製条件、濃度、性質などを表す数値は、「約」という用語によりそれぞれの場合に修飾されると解釈するものとする。少なくとも、各数値パラメーターは、報告される有効数字に照らしてかつ通常の四捨五入の技法の適用により、解釈されるべきである。したがって他に指示しない限り、本明細書で述べられる数値パラメーターは、求められる性質に応じて様々になり得る近似値である。それにも関わらず、最も広範な実現を定義するパラメーターは近似値であるが、以下の実施例で提示される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら任意の数値は、実験、測定、統計分析などにおけるばらつきから得られるある特定の誤差範囲を、元々、含有する。

10

（実施例1）

セラミックの合成および特徴付け

（a） Ni_2P の合成および特徴付け

【0135】

Ni_2P ナノ粒子は、真空ランプ（「Schlenkライン」）を使用する液体経路によって合成されるが、その他の公知の手段によって、例えばオートクレーブを使用する、加圧されたソルボサーマル条件下で合成することもできる。

【0136】

$\text{Ni}(\text{acac})_2$ 0.9962 gおよび1-オクタデセン20 mLを、磁気攪拌棒が入っている250 mLの三口フラスコに添加する。混合物を穏やかに攪拌し（500 RPM）、混合物の温度を120°Cに上昇させる。次いで反応混合物をこの温度で、真空下で30分間攪拌して、揮発性不純物および微量の水を除去する。次いで系をアルゴンでパージし、液体中で少なくとも5分間、バブリングする。次にトリ-n-オクチルホスフィン8 mLを、シリンジを使用して、セプタムを通して導入する。次いで混合物を320°Cに加熱し、20時間反応させる。

20

【0137】

次いで混合物をゆっくりと室温に冷まし、10,000 RPMで30分間、小さい25 mLの遠心分離管内で遠心分離する。粉末は、界面活性剤が存在しないことにより回収するのがより容易である。薄茶色の上澄みを除去し、粉末をエタノール中に再分散させ、得られた黒色の液体を再び遠心分離する。このステップをさらに3回繰り返す。黒色粉末が、ほぼ90%の収率で得られる。

30

【0138】

図1（a）は、得られた材料の粉末のX線回折図を示す。得られたピークは比較的広く、それほど強くはなく、 Ni_2P 粒子のナノメートルサイズが確認される。ただ1つの相が得られ、これは実際に、 Ni_{12}P_5 相である。図1（b）は、 Ni_{12}P_5 粉末の走査型顕微鏡画像を示す。単相が明らかに目に見え、約20 nmの直径を有する小さい球状粒子から構成されている。

（b）修飾 Al_2O_3 （ Al_2O_3 -ポリマー）の合成および特徴付け

40

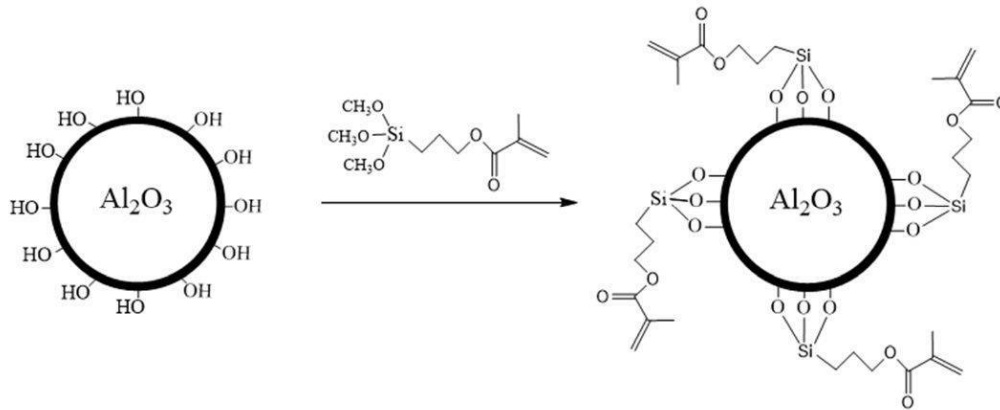
【0139】

セラミック表面へのポリマーの結合は、2つのステップで行われる。実証のため、 Al_2O_3 粉末（針様、約164 m²/g）を使用した。最初に、シラン化反応を Al_2O_3 粒子の表面で実施して、架橋可能な基を結合する。スキーム2は、この最初の表面修飾ステップを示す。

スキーム2

50

【化 2】



10

【0140】

Al₂O₃ 粉末約 10 g を、トルエン 100 mL 中で、超音波ロッドを使用して分散させる。混合物を、空気コンデンサーを備えた 250 mL のガラスの丸底フラスコ内に注ぐ。混合物を攪拌しながら保持し、システムを窒素で 10 分間パージする。次に 3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート約 1 g を添加し、液体を 90℃で 17 時間維持する。液体が室温に戻ったら、250 mL の遠心分離管を使用して遠心分離する（5000 RPM、20 分）。得られた粉末を、遠心分離によってアセトンで 3 回清浄化し、次いで真空下、140℃で少なくとも 24 時間乾燥する。

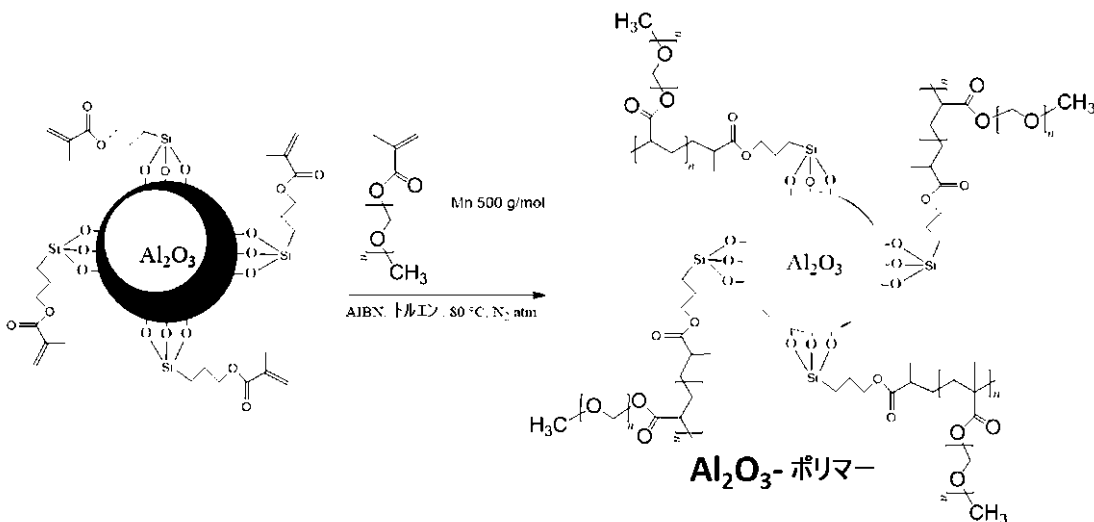
20

【0141】

第 2 のステップは、Al₂O₃ 粒子の表面での、ポリエチレングリコール単位の重合にある。スキーム 3 は、反応プロトコルを示す。

スキーム 3

【化 3】



30

【0142】

上で調製した修飾粉末を、同じ分散方法を使用してトルエン中に再び分散させる。窒素を液体中にバブリングして、微量の酸素を除去する。ポリエチレングリコールメタクリレート（Mn=500 g/mol）を、アルミナに対して 15 重量%の割合で添加し、その後、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を 0.5 重量%添加する。

【0143】

アセンブリには空気コンデンサーを備え、窒素の流れを、反応全体を通して維持する。温度を、17 時間にわたり 80℃に設定する。液体が室温に戻ったら、250 mL の遠心分離管を使用して遠心分離する（5000 RPM、20 分）。得られた粉末を、遠心分離

40

50

によりアセトンで3回清浄化し、次いで120℃で、真空下で少なくとも24時間乾燥する。この粉末を、 Al_2O_3 -ポリマーと呼ぶ。

【0144】

図2(a)は、 Al_2O_3 (実線) および Al_2O_3 -ポリマー (破線) 粉末に関する熱重量曲線を示す。修飾粉末に関する200から600℃の間の連続質量損失は、約10%のポリマーが最終複合体にあることを意味する。図2(b)は、ポリマー1 + Al_2O_3 -ポリマーから構成されたインクでリチウムストリップ上に作製されたコーティング (1 μm の薄層) の例を示す。ポリマー1は、架橋可能な基を含む、米国特許第6,903,174号に詳述されたポリマーを指す。

(実施例2)

電極表面修飾用のインクの配合

(a) ポリマーインク (無機化合物なし)

i. ポリマーインク A1 ~ A5 (無機化合物なし) および伝導度試験

【0145】

リチウム堆積物のイオン伝導度を増大させるため、可塑剤、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) を使用する。インクを、ポリマー1とリチウム塩 (LiTFSI) とを、O : Li = 20 : 1 のモル比で、および種々の量の TEGDME (ポリマー1の8から40重量%に及ぶ) と混合することによって、表1に示される割合に従い調製した。架橋剤、Irgacure-651 (商標) も、ポリマー1の重量に対して0.5重量%で添加した。

【0146】

付着は、コーティングテーブル上で、50 μm の厚さのステンレス鋼ストリップ上でのドクターブレードによって実施した。ストリップを換気フード内で5分間静置し、その後、窒素流の下で、紫外線 (UV) ランプを備えたボックス内に挿入した。5分の窒素パージ後、フィルムをUV光の下で2分間、架橋させる。

【0147】

次いでこれらのフィルムをボタン型セルに組み立て、伝導度測定値を、20から80℃の間の様々な温度で得る。図3は、ステンレス鋼上に堆積された様々なフィルム A1 から A5 に関し、種々の温度で記録された伝導度測定値を示す。ポリマー1を持つおよび TEGDME のないフィルム A1 と比較して、ほぼ一桁高い伝導度が、僅か8%の TEGDME を添加した後に得られる。50℃で、非常に良好な伝導度 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ が、40%の TEGDME を含むフィルム A5 に関して得られる。フィルムの機械的強度も、40%の液体 (TEGDME) の存在に関わらず、非常に良好である。

ii. ポリマーインク A6 (カソードコーティング用)

【0148】

Thinky 型プラネタリーミキサーと適合性のあるプラスチック容器において、適切な量のポリマー1を、20 : 1 の O : Li モル比を得るように調節された量の LiTFSI 塩と共に導入する。無水溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) を、混合後に18.5%の固体溶液 (ポリマー + 塩) を得るのに十分な量で添加する。溶液をプラネタリーミキサーで、2000 RPM で3分間混合する。この混合ステップを7回繰り返す。

iii. ポリマーインク A7 (カソードコーティング用)

【0149】

Thinky 型プラネタリーミキサーに適合性のあるプラスチック容器において、適切な量のポリマー1を、25 : 1 の O : Li モル比を得るように調節された量の LiTFSI 塩と共に導入する。ポリマー重量の40%に等しい量の可塑剤 (TEGDME) を添加する。第2の無水溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) を、混合後、21%の固体 (ポリマー + 塩 + TEGDME) 溶液を得るのに十分な量で添加する。この計算では、TEGDME は、固形分に含まれる。最後に、ポリマーに対して0.5重量%の Irgacure (商標) を、架橋剤として添加する。溶液を、プラネタリーミキサーで、2000 RPM で10分間、3回混合する。

10

20

30

40

50

i v . 可塑剤を含むポリマーインク A 8 (第 2 の層コーティング用)

【 0 1 5 0 】

リチウム上のコーティングに関し、44%の僅かに高い濃度の T E G D M E を、ポリマー無機化合物フィルムおよびポリマーフィルムに選択して、セラミック粒子の混合、堆積された層の接着および良好な伝導度を促進させた。

【 0 1 5 1 】

セラミックを含有しない第 2 のリチウムコーティングでは、ポリマー溶液を下記の通り調製する。T h i n k y 型プラネタリーミキサーに適合性のあるプラスチック容器において、適切な量のポリマー 1 を、20:1 の O : L i モル比で得られるような量の L i T F S I 塩と共に導入する。次にポリマーに対して 44 重量%の T E G D M E を添加し、全てをプラネタリーミキサーで、2000 R P M で 3 分間、混合する。T H F を、混合後に、18.1%の固体(ポリマー+塩)を含む溶液を与えるのに十分な量で添加する。溶液を、プラネタリーミキサーで、2000 R P M で 3 分間混合する。この混合ステップを 6 回繰り返す。

10

20

30

40

50

v . ポリマーインク A 9 (第 2 の層の噴霧付着用)

【 0 1 5 2 】

正確な量のポリマー 2 を、ガラス瓶に添加する。ポリマー 2 は、架橋可能な基を含有しないこと以外は米国特許第 6,903,174 号に詳述されるポリマーを指す。20:1 の O : L i モル比を与えるような量の L i T F S I 塩を、添加する。T H F 溶媒を、塩を含むポリマーの非常に希薄な溶液を得るために添加する。典型的には、4%の固形分を含む溶液が得られる(塩+ポリマー)。溶液を、単に手で混合することによって、素早く均質化させる。

【表 1】

表 1. ポリマーインクおよびフィルムの組成

インク/フィルム (固形分%)	ポリマー (%) ^a	可塑剤 (%) ^a	リチウム塩 (O:Li mol 比)	架橋剤 (%) ^a
A1	ポリマー 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A2 (8%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (8%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A3 (18%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (18%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A4 (26%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (26%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A5 (40%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A6 (18,5%)	ポリマー 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-
A7 (21%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (25:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0,5%)
A8 (18,1%)	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)	-
A9 (4%)	ポリマー 2 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-

a . パーセンテージは、ポリマー 1 の重量に対する重量による。

(b) ポリマー無機化合物インク B 1 ~ B 5 (アノードコーティング用)

i . 手順 1 (A l ₂ O ₃ -ポリマーセラミックを含む B 1 ~ B 3)

【 0 1 5 3 】

T h i n k y 型プラネタリーミキサーに適合性のあるプラスチック容器内で、適切な量

のポリマー1を、20：1のO：Liモル比を得るように調節された量のLiTFSi塩と共に導入する。次に、ポリマーに対して44重量%のTEGDMEを添加し、全てをプラネタリーミキサーで、2000RPMで3分間混合する。2分間静置した後、ポリマー重量の56%から130%の比に相当する量の Al_2O_3 -ポリマーセラミックを添加し、全てを再び、2000RPMで3分間混合する。この混合ステップを、4回繰り返す。得られた、均質で凝集物を含まないインクを、無水THFで希釈して、17%の固体（ポリマー+塩+セラミック）を含む溶液を得る。溶液を2回、2000RPMで3分間混合する。

【0154】

インクB1からB3の組成（溶媒を除く）を、表2に記載する。一部の実験では、Irgacure（商標）（ポリマーに対して0.5重量%）も架橋剤として添加した。次いでこれらの組成物を、B1(i)からB3(i)と示すことができ、(i)はIrgacure（商標）の追加の存在を示す。

10

ii. 手順2（金属／炭素混合物を含むB4）

【0155】

さらなる試験を、ナノメートル規模のSnまたはZn金属粒子で、ならびに金属リン化物 Ni_2P で実施した。直径が約75nmおよび比表面積が約 $45m^2/g$ の球状粒子を持つカーボンブラックを使用した。プラスチック容器内で、適切な量のポリマー1に、20：1のO：Liモル比を得るのに十分な量のLiTFSi塩を導入する。次に、ポリマーに対して44重量%のTEGDMEを添加し、全てを、ディスクミキサー（Ultra-Turrax（登録商標）タイプ）を使用して、1000RPMで2分間、均一な液体が得られるまで混合する。次いでポリマーに対して30から90重量%の間の、ある量のSn、Zn、または Ni_2P （実施例1(a)により調製された $Ni_{12}P_5$ 相の）を、プラスチック容器内に導入する。次に10重量%から20重量%の炭素を添加する。全含量を、ディスクミキサーで、2500RPMで8分間混合する。十分な量のTHFを添加して、混合後に17%の固体（ポリマー+塩+炭素+金属）を含む溶液を得る。最後に、THFを導入した後、溶液を最後にもう一度、ディスクミキサーで、2500RPMで2分間混合する。

20

【0156】

表2に示されるインクB4は、 Ni_2P および炭素の混合物を含むインクの例である。

30

iii. 手順3（ Al_2O_3 を含むB5-aおよびB5-b）

【0157】

プラスチック容器内で、ある量の非修飾アルミナ（タイプAKPG15、篩い分けせず）を、THFと、ソノトロード（50%出力）を使用して4分間（インクB5-a）、またはIKA型ローターステーターホモジナイザーを使用して最大出力で10分間（インクB5-b）、混合する。その間、ポリマー溶液を調製する。これはアルミナと重量が等しい量のポリマー1を含有し、LiTFSi塩が添加されて、20：1のO：Liモル比を得る。ポリマー重量の100%に等しい質量の可塑剤（TEGDME）を、架橋剤の添加なしに、添加する。ポリマー溶液を、2000RPMで3回、10分間にわたりプラネタリーミキサーで混合する。最後に溶液を、セラミックおよびTHF溶媒を含有するプラスチック容器に注ぐ。最終溶液は、約21%の固形分（ポリマー+塩+セラミック+TEGDME）を含有する。これを最後にもう一度、コニカルチューブ内で攪拌し、その後、リチウムにコーティングする。

40

【表 2】

表 2. ポリマーインクおよびフィルムの組成

インク/フィルム	無機化合物 (%) ^a	炭素 (%)	ポリマー (%) ^a	可塑剤 (%) ^a	Li 塩 (O:Li mol 比)
B1	Al ₂ O ₃ - ポリマー (56%)	-	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B2	Al ₂ O ₃ - ポリマー (87%)	-	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B3	Al ₂ O ₃ - ポリマー (130%)	-	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B4	Ni ₂ P (30%)	Denka ^{MC} 17%	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B5-a ^b	Al ₂ O ₃ (100%)	-	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)
B5-b ^b	Al ₂ O ₃ (100%)	-	ポリマー 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)

a . パーセンテージは、ポリマー 1 の重量に対する重量による。
b . 混合方法による B 5 - a と B 5 - b との間のばらつき（実施例 2（b）（i i i）参照）

（実施例 3）

表面修飾電極および電気化学特性

【0158】

研究されたセル構成（本発明によるおよび比較として）の例を、図 4（a）から 4（f）に示す。4（a）から 4（c）のセルはポリマー電解質を含み、それに対して図 4（d）から 4（f）のセルはポリマー電解質を含まない。使用される全てのリチウムは、ポリマー中の無機化合物の少なくとも第 1 の薄層を含有する（ポリマー 1 + Al₂O₃-ポリマーと示される）。図 4（c）、4（d）、および 4（f）のセルは、第 1 の層の表面に付着された、ポリマー 1 の、第 2 のセラミックを含まない層を含む。図 4（b）、4（e）、および 4（f）のセルは、カソード表面にリチウム塩を含むポリマー 1 の層を含むが、セラミックまたは可塑剤を含まない。

（a）修飾電極（架橋された 1 つの層）（図 4（a）型セル）

【0159】

コインセルを、LFP カソード（8 mg / cm²、組成：炭素でコーティングされた LFP：カーボンブラック：ポリマー 1：LiTFSI が、約 73：1：19：7 の割合にある）、ポリマー 1 + Al₂O₃-ポリマーの層を持つリチウム、およびア릴エーテル型官能基を持つ分岐状ポリエチレンオキシドをベースにした自立型電解質（以後、SPE と呼ぶ）フィルム（25 μm の厚さ）で組み立てた。ポリマー 1 + Al₂O₃-ポリマーインク B1（i）、B2（i）、および B3（i）を調製した（実施例 2（b）および表 2 参照）。この実施例では、リチウム上に堆積されたフィルムは架橋されている（0.5 重量%の Irgacure（商標）で）ことに留意されたい。

【0160】

これらのインクでのコーティングを、10 mm / 秒の速度で、コーティングテーブル上でドクターブレードを使用してリチウム表面で実施した。リチウムを、換気フード内に 5 分間放置し、その後、5 分間、50 °C の炉内に放置して、残りの THF を蒸発させた。次いでフィルムを、UV ランプを備えた窒素流下のボックスに入れる。5 分間の窒素パージ

後、フィルムを、UV光の下で2分間架橋する。堆積物の厚さは、乾燥および架橋後に約4 μm である。

【0161】

典型的なアセンブリを図4(a)に例示する(インクB1(i)からB3(i)の場合による様々な Al_2O_3 -ポリマー含量)。アセンブリは、種々のポリマー修飾セラミック含量を有する層でコーティングされた3種のリチウムでこのように作製される。図5(a)は、種々のバッテリーに関しおよび参照に関し(LFPカソードおよびリチウムアノードであって修飾のないものおよび自立型ポリマー電解質)、50℃で、C/6で行われた定電流サイクル動作を示す。図5(b)は、同じバッテリーに関するサイクル動作中の容量の降下を示す。2つのバッテリーをリチウムごとにサイクル動作させ、サイクル動作は比較的再現可能である。参照バッテリーに関するサイクル動作と比較すると、ポリマー+セラミック層を有するバッテリーに関するものは、より高い放電容量を与える。セラミックの量が増えるにつれ、容量はより高くなりかつサイクル動作はより安定する。

10

(b) 修飾電極(架橋のない1つの層)(図4(a)型セル)

【0162】

架橋剤の添加がない(インクB1、B2、およびB3)、以前のもの(上記実施例3(a)の場合)と同じ堆積をリチウム上で実施したが、このとき架橋はなされなかった。電気化学性能に関し(図6参照)、結論は同様である。ポリマー層組成物がより多くのセラミックを含有するほど、放電容量はより高くなり(図6(a))、サイクル動作が進むにつれサイクル動作はより安定する(図6(b))。したがって、リチウム上のコーティングの以下の実施例では、セラミックのパーセンテージを130%に設定した。また、以下の実施例でのポリマー層は、架橋されていない。130%よりも上では、このセラミックの場合、層は、「セラミック中ポリマー」型の層に近づくにつれ、機械的性質を失い始める。したがって、リチウム上でのポリマー層の二重堆積を含むコーティング試験も実施した。

20

(c) 修飾電極(架橋のない1つの層)(図4(a)型セル)

【0163】

さらなるコーティング試験を、 Al_2O_3 -ポリマー含量を130%に固定したまま(実施例3(b)によるインクB3)、インク中の固形分のパーセンテージを、インクに添加されるTHF溶媒の量に応じて17から24%の間で変化させて、実施した。50℃およびC/6で得られた対応する定電流サイクル動作を図7(a)に示し、サイクル動作の安定性を図7(b)に示す。固体のパーセンテージが高くなるにつれ、放電容量がより良くなるのは明らかと考えられる。21から24%の固体の間のごく僅かな相違しかない。容量損失(図7(b))は、修飾リチウムのそれぞれの場合に非常に類似しており、容量保持率は、インク組成物中の21%の固体で僅かに良好である。しかしながら、インク中のセラミックのより良好な分散を可能にするため、約17%の固体含量を使用することが好ましい。したがって以下の実施例では(修飾された Al_2O_3 、Sn+炭素、Zn+炭素など、様々な充填剤を含むリチウム上の第1の層)、種々のセラミックを持つ固体含量が、約17%に設定される。

30

(d) 図4(a)から4(f)からの典型的なセルおよび比較サイクル動作(C/3で)

40

【0164】

図4(a)から4(f)の表示に対応するセルを、表3に記載される要素で調製した。

【表 3】

表 3. セルの組成 (要素の順に)^a

セル	アノード	複合層	ポリマー層	ポリマー電解質	ポリマー層	カソード ^b
C1	リチウム	B3 (4 μ m)	-	EPS (25 μ m)	-	LFP
C2-a	リチウム	B3 (4 μ m)	-	EPS (25 μ m)	A6 (2 μ m)	LFP
C2-b	リチウム	B3 (4 μ m)	-	EPS (25 μ m)	A6 (4 μ m)	LFP
C3	リチウム	B3 (4 μ m)	A8 (4 μ m)	EPS (25 μ m)	-	LFP
C4-a	リチウム	B3 (4 μ m)	A8 (9 μ m)	-	-	LFP
C4-b	リチウム	B3 (4 μ m)	A8 (12 μ m)	-	-	LFP
C5-a	リチウム	B3 (4 μ m)	-	-	A6 (5 μ m)	LFP
C5-b	リチウム	B3 (4 μ m)	-	-	A6 (8 μ m)	LFP
C5-c	リチウム	B3 (4 μ m)	-	-	A6 (11 μ m)	LFP
C6-a	リチウム	B3 (4 μ m)	A8 (3 μ m)	-	A6 (4 μ m)	LFP
C6-b	リチウム	B3 (4 μ m)	A8 (4 μ m)	-	A6 (4 μ m)	LFP

a. 「-」 要素の不在を示し、層 A 6、A 8 および B 3 は実施例 2 で定義される。

b. 実施例 3 (a) で定義された LFP カソードの組成。

【0165】

図 8 は、非修飾リチウムで (参照)、および 130% の Al_2O_3 -ポリマーを含むポリマー 1 の 4 μ m 層を有するリチウムで (セル C1) 組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して 50℃ および C/3 で得られた、(a) 定電流サイクル動作および (b) クーロン効率を示す。ポリマーフィルムは架橋されていない。3 つの参照セルと比較して、修飾リチウムを持つ 2 つの C1 セルは、より良好な再現性を有し、最初の 2 サイクルにわたり漸進的な容量利得を示さない。比放電容量も、修飾リチウムを含むセルに関して僅かに高い。さらに、より良好なクーロン効率 (約 99%) が、セラミック層を含有するリチウムで組み立てられたセルに関して第 2 のサイクルから得られ、それに対しておよそ 91~92% のクーロン効率が参照セルに関して得られる。

【0166】

図 9 は、リチウムおよび非修飾 LFP カソード (参照) で、次いで 130% Al_2O_3 -ポリマーを持つポリマー 1 の 4 μ m 層を有するリチウムおよび 2 または 4 μ m のポリマー層を有する LFP カソード (それぞれ C2-a および C2-b セル) で組み立てられた LFP/ポリマー電解質/Li バッテリーに関して 50℃ および C/3 で得られた、(a) 定電流サイクル動作および (b) クーロン効率を示す。ポリマーフィルムは架橋されていない。リチウム修飾セルアセンブリに関する構成を、図 9 (b) の挿入図として示す。C1 セルアセンブリと比較して、薄いポリマー層を持つ LFP カソードが、図 9 のセルに使用された (参照を除く)。全体的なセル抵抗は、4 および 2 μ m 層がカソード表面に堆積されたときにそれぞれ約 112 および 115 m Ω の放電容量が実現されたので、LFP カソード上へのこのポリマー層の付加により低減した。この層がカソードに付加されない場合、放電容量は約 100 m Ω であった (図 8 (a) 参照)。再び、再現性は、4 μ m ポリマー層を有するカソードでサイクル動作させた 2 つのセルによって示されるように、リチウムおよびカソードの両方でポリマー層を使用して、非常に良好である。クーロン効率も、修飾カソードおよびアノードを持つセルに関して良好である。約 77% のクーロン効率は、参照セルに関する僅か 62 から 66% の場合と比較して、2 または 4 μ m のポリマー層で修飾されたカソードが使用されるときに最初のサイクルで得られる。この実験は、電極 (アノードおよびカソード) の表面の薄いポリマー層が、自立型ポリマ

ー電解質とのより良好な結合を可能にし、したがって界面抵抗が低減されることを実証する。

【0167】

上述のように、リチウム表面に堆積されたポリマー層中のセラミックの量は、130%に設定されており、この値を超えると層は機械性を失うだけでなく接着性も失う。したがってセラミックを含有せずにポリマー、塩、およびTEGDMEのみ含有する第2の接着層は、第1のポリマー1 + Al_2O_3 - ポリマー層の表面に堆積されて、アノードとポリマー電解質との間の界面抵抗を低減させる。ポリマーフィルムは架橋されない。図10は、非修飾リチウムで（参照）、次いで130% Al_2O_3 - ポリマーを持つポリマー1の第1の4 μm 層、およびポリマー1の第2の4 μm 層を有するリチウムで（セルC3）組み立てられたLFP / ポリマー電解質 / Liバッテリーに関して50℃およびC / 3で得られた、（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率を示す。挿入画像（図10（b））は、リチウム表面に堆積された2層のより良好な図を提供する。自立型ポリマー電解質とアノードとの間の界面の改善は、121 mAh/g の初期放電容量が実現されたので、明らかに目に見えており、それに対して約100 mAh/g が、 Al_2O_3 - ポリマー層のみがリチウム上に堆積されたときにC1セルで得られた（図8（a）のサイクル動作を参照）。しかしながら漸進的な容量損失が観察された。層は、この場合、最適ではない可能性がある。クーロン効率は、サイクル動作された、両方のポリマー層を含有するリチウムを有するC3セルに関しては、第1のサイクルで80%に達する（参照セルの場合には62から66%）。

10

20

【0168】

リチウム表面の第2の接着層を有することの妥当性を確実にするため、特定のセルアセンブリを、自立型電解質を追加することなく使用した。図11（b）の挿入スキームは、試験されるアセンブリを示す。TEGDMEを持つポリマー1の第2の層を、9および12 μm の比較的大きい厚さでリチウム表面に堆積した（それぞれ、表3のC4-aおよびC4-bセル）。図11は、修飾なし（参照）のリチウムで組み立てられたLFP / ポリマー電解質 / Liバッテリー、次いでC4-aおよびC4-bバッテリーに関して50℃およびC / 3で得られた、（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率を示す。ポリマーフィルムは架橋されない。容量の差は、自立型ポリマー電解質が除去されるときに相当であり、バッテリーにおける多くの抵抗および界面の問題を引き起こす。第1のサイクルの放電容量は、参照バッテリーに関する85～90 mAh/g と比較して、ポリマー電解質のないバッテリーに関しては約145～149 mAh/g である。しかしながら、この場合、表面欠陥を有するカソードと、リチウム表面に堆積されたポリマー1の第2の層との間の界面は、最適ではない。事実、放電容量の小さいばらつき（図11（a））を観察することができるが、主に、より重要なばらつきはクーロン効率であり（図11（b））、界面の問題の典型である。この段階で、電気化学的結果は、より厚い第2のポリマー層（12 μm 対9 μm ）でより安定に見えるが、決定因子は、このポリマー層の表面とカソード表面との間の界面の最適化のままである。

30

【0169】

アノード上のポリマー層とカソード表面との間の界面が最適ではなく、クーロン効率のばらつきの原因であることを確認するため、TEGDMEを含まないポリマー1の層をカソード表面に堆積した。図12（b）の挿入スキームは、試験されるアセンブリを示す。3つの異なるポリマー層の厚さ、5、8および11 μm を使用した（それぞれ、表3のC5-a、C5-b、およびC5-cセル）。これらのセルに関し、リチウム表面にはポリマー1 + Al_2O_3 - ポリマーのただ1つの層があることに留意すべきである。ポリマーフィルムは架橋されない。図12は、これらのバッテリーに関してならびに比較のための参照に関して50℃およびC / 3で得られた、（a）定電流サイクル動作および（b）クーロン効率を示す。電気化学的結果は顕著であり：3つのセルは再現可能であるので、これらのサイクル動作には事実上差がない（図12（a））。初期放電比容量は、約145 mAh/g である。容量の緩やかな降下が観察されるが、サイクル動作が進行するにつれ

40

50

て安定化するようである。99%に近いクーロン効率は、第1のサイクルで実現され、これは参照セルの場合の62%から66%よりもさらに良好である。カソード堆積物の厚さ(5、8または11 μm)は、試験条件下での電気化学的サイクル動作に影響を及ぼさないことに留意することが重要である。

【0170】

最後に、試験の最終シリーズは、カソード上のポリマー層の厚さはサイクル動作の安定性に対してほとんど影響がないように見えるので、カソード上のポリマー層の厚さを低減することによって実施した。さらに、カソードとリチウムアノードとの間の密着を促進するため、3または4 μm のポリマー1 + TEGDMEの第2の層をリチウム上に堆積した(それぞれ、表3のセルC6-aおよびC6-b)。ポリマーフィルムは架橋されない。これらのセルの構成は、図13(b)の挿入図に示される通りである。これらのバッテリーに関しておよび参照に関して50℃およびC/3で得られる定電流サイクル動作およびクーロン効率を、図13(a)および13(b)に示す。サイクル動作は、図12で得られたものと非常に類似しており、自立型ポリマー電解質を回避するためカソードおよびアノードの表面に直接薄層を堆積する有用性を、完全に実証する。さらに、このセル構成では、リチウムは、リチウムの安定化を可能にする Al_2O_3 -ポリマーに富む層を保有する。

(e) 修飾電極(架橋なしの1つの層)(図4(a)型セル)

【0171】

実施例2(b)(iii)の手順2で既に述べたように、 Al_2O_3 -ポリマーとは異なる無機化合物の投入も使用した。炭素/金属(M)混合物を、カソードからリチウムアノードへのリチウムめっき中にLi-M合金を形成する目的で試験した。炭素は、ポリマー層における電子伝導のためにも使用する。例として、2種の金属を試験し(即ち、SnおよびZn)、ならびにリン化ニッケル Ni_2P も試験した。1つのタイプの炭素のみ試験したが、その他を使用することもできる。図14は、修飾なしのリチウム(参照)で、次いで30% Ni_2P および17%炭素を持つポリマー1の5 μm 層を有するリチウム(表2の層B4)で組み立てられたLFP/ポリマー電解質/Liバッテリーに関して、50℃およびC/3で得られた定電流サイクル動作を示す。ポリマーフィルムは架橋されない。これは第1の結果であるが、概念が作用することを確認する。参照バッテリーと比較して、初期容量の増加を見ることができる。しかしながら容量の漸進的な降下は、サイクル動作が進行するにつれて観察され得る。このタイプの層は、図4(d)から4(f)に示されるものなど、セル構成から利益を得ることができ、特に上記にて示されるC6(aまたはb)セルに相当する図4(f)におけるものから利益を得ることができ、ここで Al_2O_3 -ポリマーを本炭素/金属混合物により置き換えることができる。

(実施例4)

噴霧付着された第2の層を持つ表面修飾電極および電気化学的性質

【0172】

本発明によるその他のセルは、図4(f)に示されるような構成である。しかしながらポリマー中の無機化合物の第1の薄層は、ポリマー1および非修飾アルミナ(Al_2O_3)からなる。リチウム上の第2の薄層は、非常に薄い層で噴霧によって付着され、ポリマー1ではなくポリマー2を含み、可塑剤は含まない。セルは、カソード表面にリチウム塩および可塑剤を含むがセラミックを持たない、ポリマー1の種々の厚さの層も含む。いくつかのバッテリーを、並列で試験されるようにそれぞれに関して調製した。

(a) セルC7からC9の製造

セルC7に関し、手順は下記の通りである：

【0173】

カソード： 実施例2で調製されたインクA7を、実施例3(a)に記載したようにLFPカソードの表面にドクターブレードによって付着させて、架橋後に40 μm の厚さが実現されるようにする。コーティングしたら、カソードを換気フード内に5分間放置し、次いで窒素下の気密ボックスに5分間放置し、次いでUV光の下で10分間架橋させる。

【0174】

アノード（第1の層）： 実施例2で得られたインクB5-aを、リチウムフィルムの表面にドクターブレードによって付着させる。コーティングを換気フード内で5分間乾燥させ、次いで炉内で、次のステップの前に50℃で5分間乾燥させる。乾燥堆積物の厚さは約8～9 μmである。

【0175】

アノード（第2の層）： 実施例2で調製されたインクA9に関して得られた溶液を、60 psiのアルゴン圧力で、約30 cmの距離で、Liの表面上の2回の通過によって、リチウム上の第1の層の表面上に換気フード下で噴霧する。最後に、修飾リチウム箔を、50℃の換気フード内で5分間乾燥する。得られた層は非常に薄い（1 μmに近い）、正確に測定できなかった。

【0176】

次いでカソード上のポリマーの自由表面を、アノード上の第2の層のポリマー表面に付着させる。得られた多層材料と一緒に加圧し、この材料からパウチ型バッテリーを形成する。

【0177】

セルC8は、カソード上に40 μmではなく30 μm層を付着させることにより、セルC7の場合のように調製する。インクB5-aもまた、約7～8 μmの層の厚さをもたらすインクB5-bによって置き換えられる。

【0178】

セルC9をセルC7と同じ手法で調製し、カソード上には40 μmではなく20 μm層がある。

【表4】

表4. セルの組成（要素の順に）^a

セル	アノード	複合層	ポリマー層 (アノード)	ポリマー層 (カソード)	カソード ^b
C7	リチウム	B5-a (8~9μm)	A9 ^c	A7 (40μm)	LFP
C8	リチウム	B5-b (7~8μm)	A9 ^c	A7 (30μm)	LFP
C9	リチウム	B5-a (8~9μm)	A9 ^c	A7 (20μm)	LFP

a. 層A7、A9ならびにB5（aおよびb）の組成は、実施例2で定義される。

b. LFPカソードの組成は、実施例3（a）で定義される。

c. 超薄層（厚さは測定せず）

（b）セルC7からC9に関する電気化学的結果

【0179】

図15から17は、修飾なしのリチウム（参照）で組み立てられたLFP／ポリマー電解質／Liセルと比較した、セルC7からC9のサイクル動作中に得られた電気化学的結果を示す。

【0180】

図15（a）は、セルC7が、参照セルよりもサイクル動作中にさらに安定であることを示す。この態様は、図15（c）でさらにより明らかであり、クーロン効率の顕著な低下が、参照セルに関して約20サイクル目に観察され、それに対してC7セルに関しては安定なままである。図15（b）は、参照セルと比較して、C7セルに関してより高い平均電圧も示す。

【0181】

図16（a）および16（b）は、C8セルに関するサイクル動作の安定性およびクーロン効率の結果を示し、これらはC7セルに関して得られたものと比較的類似している。

【0182】

図 17 は、サイクル動作速度 $C/6$ 、 $C/4$ 、 $C/3$ 、 $C/2$ 、および $1C$ のそれぞれでの 5 サイクルにわたり $C/9$ セルで得られた、容量レートの結果を示す。より大きい安定性は、特に増大したサイクル動作速度で、参照セルと比較して $C/9$ セルで観察することができる。

(実施例 5)

修飾表面を持つ前処理された電極および電気化学的性質

【0183】

金属電極フィルム（この場合はリチウム）の表面の有機、無機、または金属前処理は、前処理層を形成するのに実施することもでき、不動態層の形成、化合物、有機もしくはは無機塩、または電極フィルムの場合とは異なる金属との合金の堆積物の形成または堆積からなることができる。

10

【0184】

ポリマー 1 + Al_2O_3 - ポリマー層（インク B3）の堆積の例は、前処理を受けた様々なリチウムフィルムで実施した。図 18 は、修飾なしのリチウム（参照）で、ならびに（a）無機分子（ PCl_3 ）および（b）薄い金属層（ Zn ）で前処理されたリチウムで組み立てられた LFP / ポリマー電解質 / Li バッテリーに関して、 $50^\circ C$ 、 $C/3$ （a）および $C/6$ （b）で得られた定電流サイクル動作を示す。これらのリチウムは、サイクル動作の安定化を助けることができることを示した。目的は、ポリマー + 無機化合物層との、およびおそらくは第 2 の層との蓄積効果を発揮することである。したがって、リチウム表面を不動態化しかつその表面でのリチウム拡散を増大させ、その後、抗デンドライトポリマーを堆積し固体電解質（ポリマーまたはセラミック型）との接着を可能にする第 1 の前処理が、推奨される。図 19 は、（a） PCl_3 による処理および（b） PCl_3 による処理の後にポリマー 1 + Al_2O_3 - ポリマーの堆積を受けたリチウムストリップの写真を示す。第 1 の PCl_3 堆積物は、非常に均一であり、薄茶色を与える（図 19（a）参照）。この第 1 の堆積物の一体性および品質は、図 19（b）に示されるように、ポリマー 1 + Al_2O_3 - ポリマー層の堆積の影響を受けない。

20

【0185】

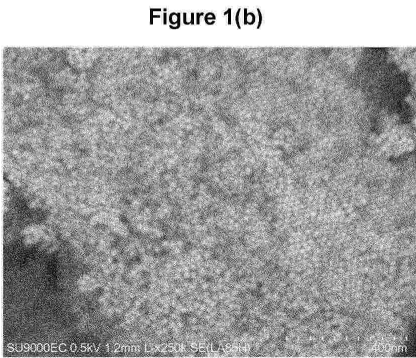
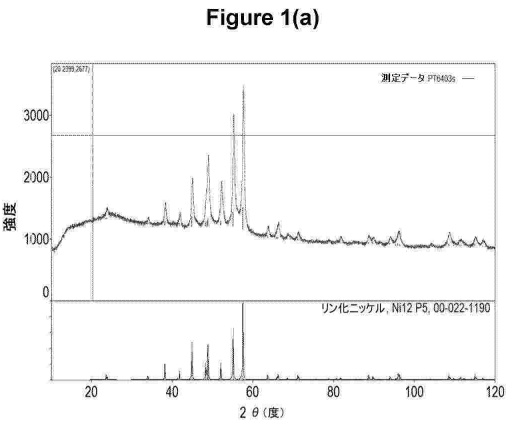
いくつかの修正を、企図される本発明の範囲から逸脱することなく上述の実施形態のいずれかに行うことができる。本明細書で言及される参考文献、特許、または科学文献の文書は、その全体が全ての目的で参照により組み込まれる。

30

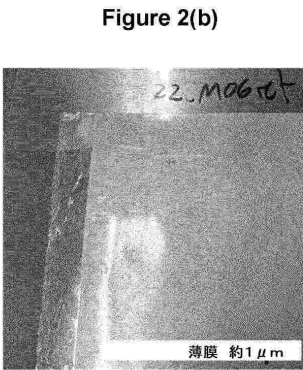
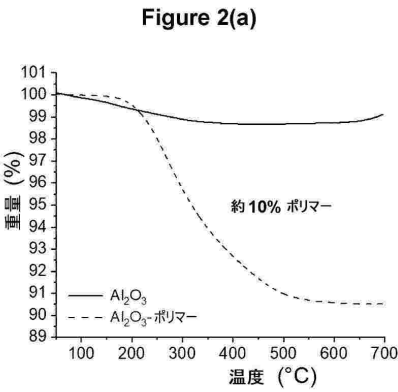
40

50

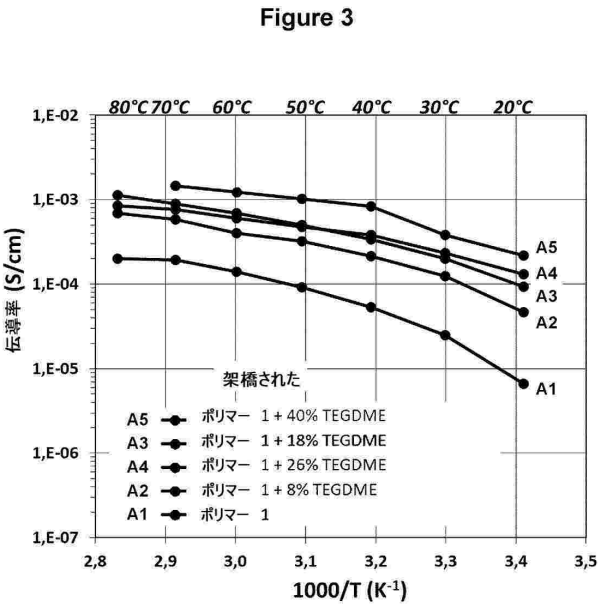
【図面】
【図 1】



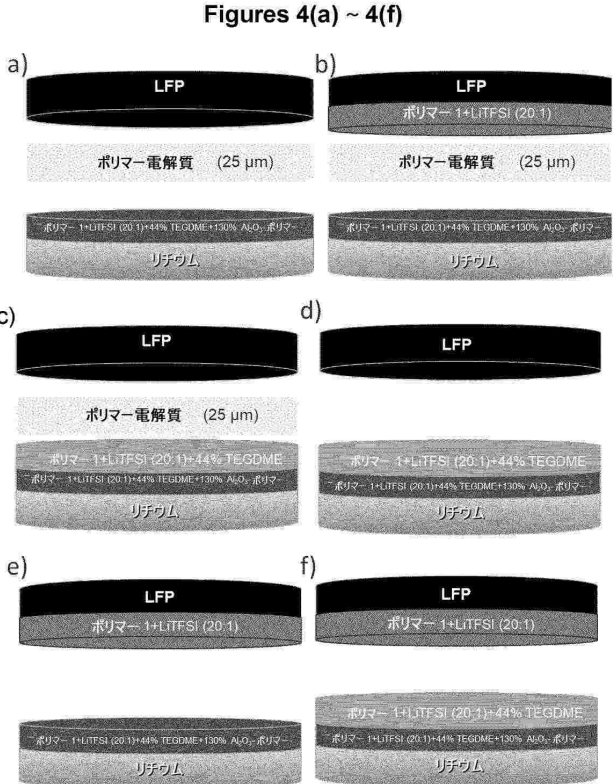
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

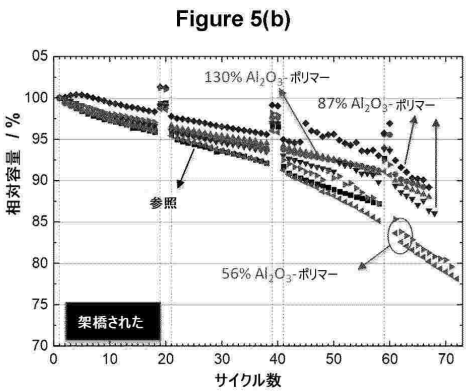
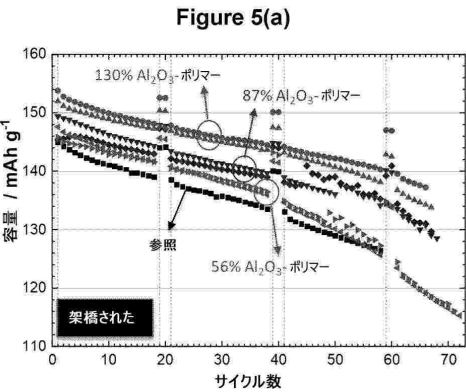
20

30

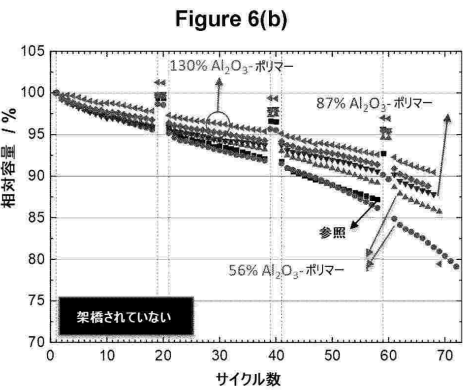
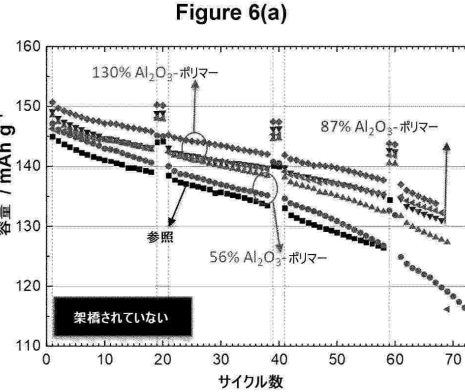
40

50

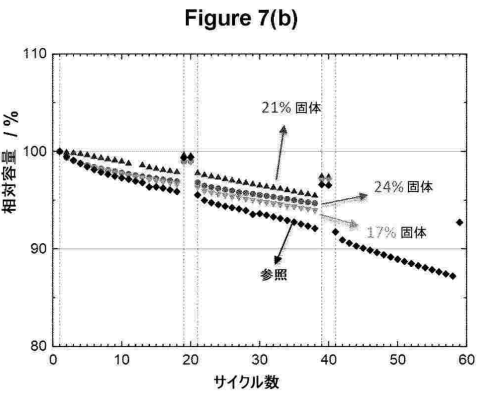
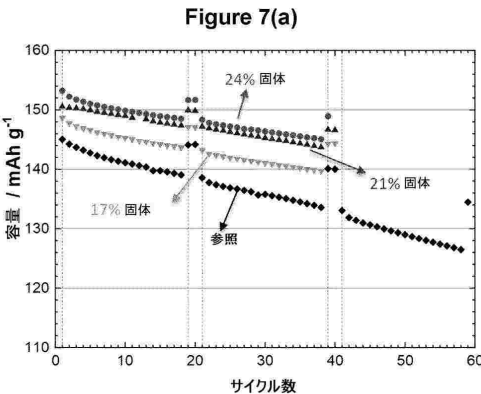
【図 5】



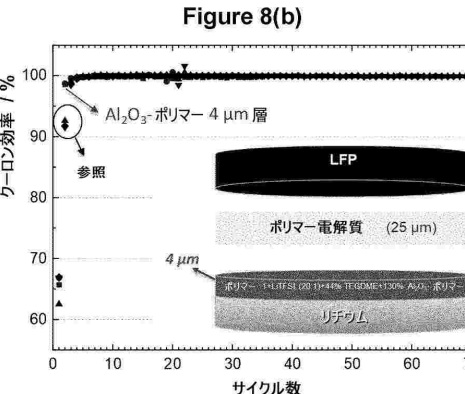
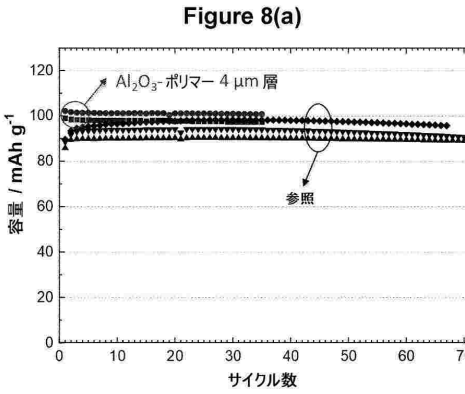
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

【図 9】

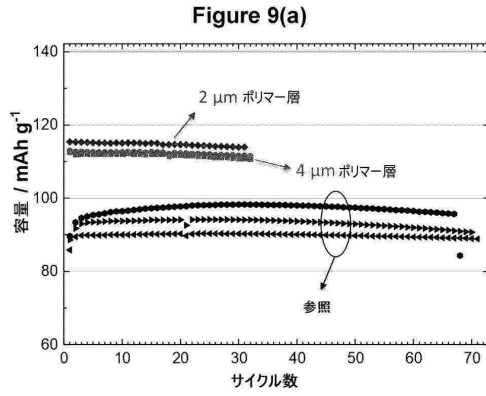
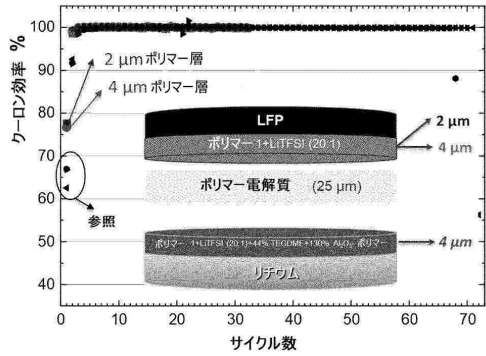


Figure 9(b)



【図 10】

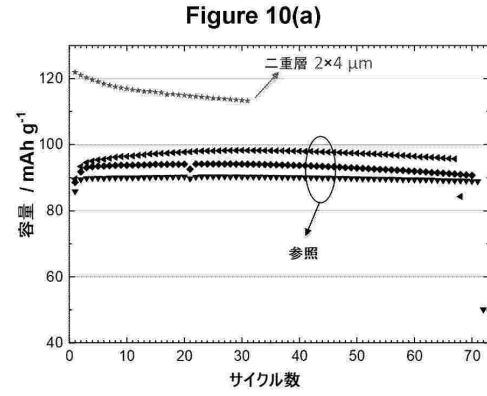
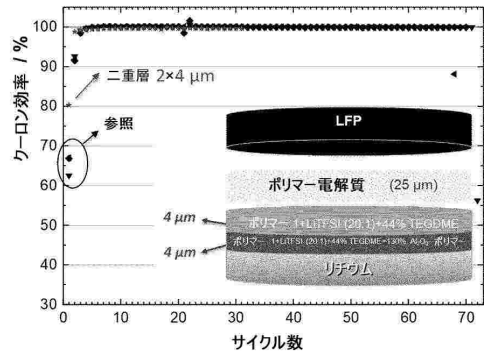


Figure 10(b)



【図 11】

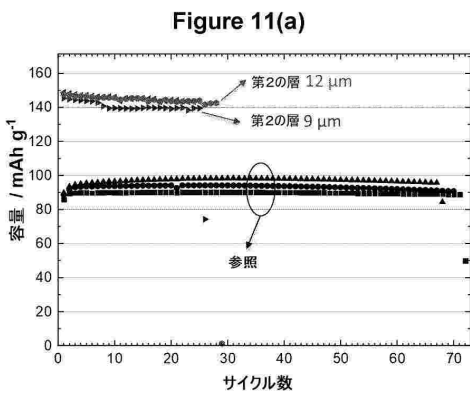
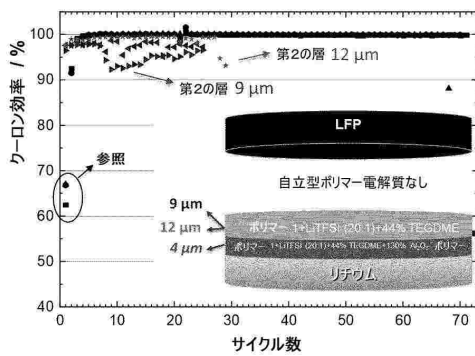


Figure 11(b)



【図 12】

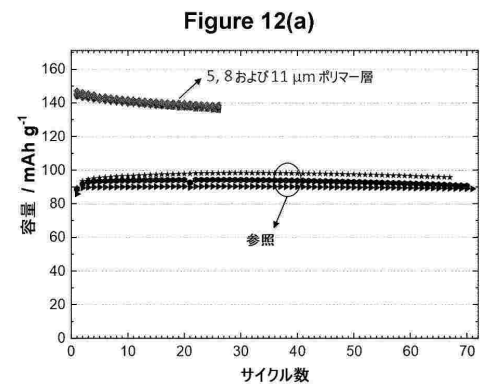
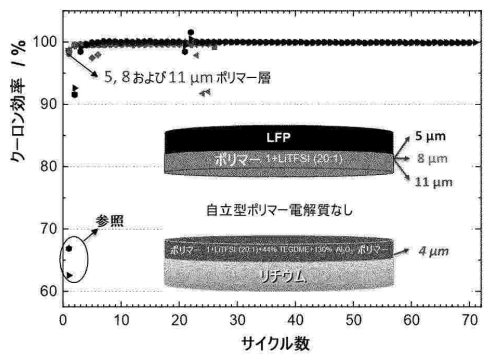


Figure 12(b)



10

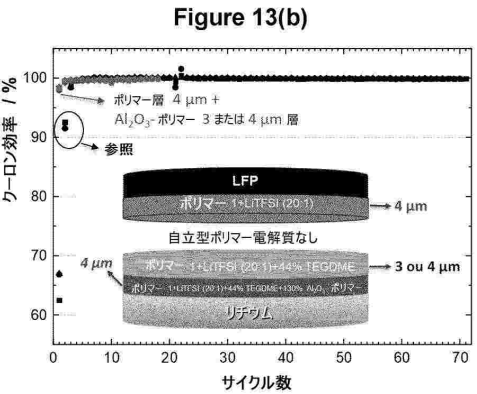
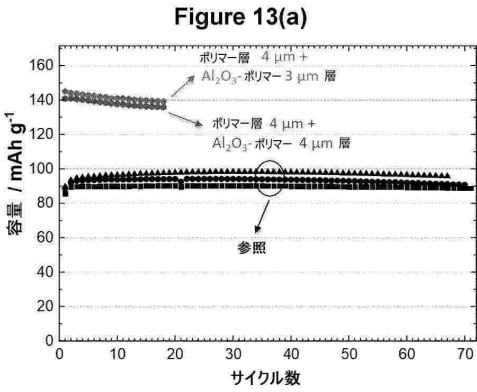
20

30

40

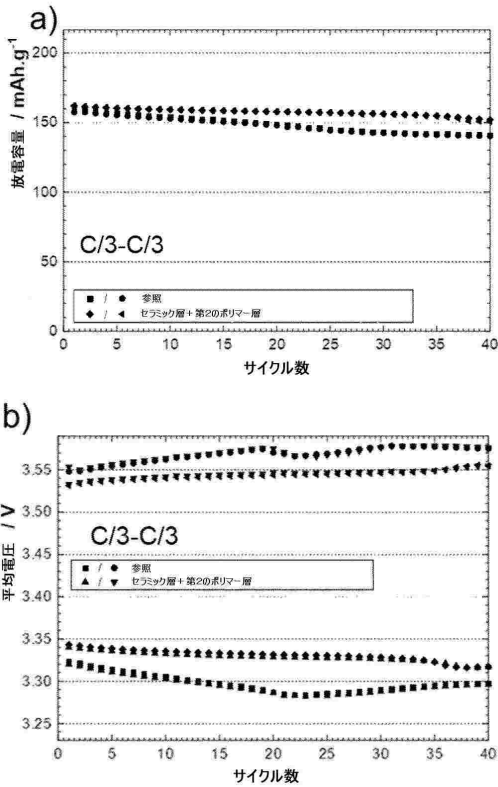
50

【図 1 3】



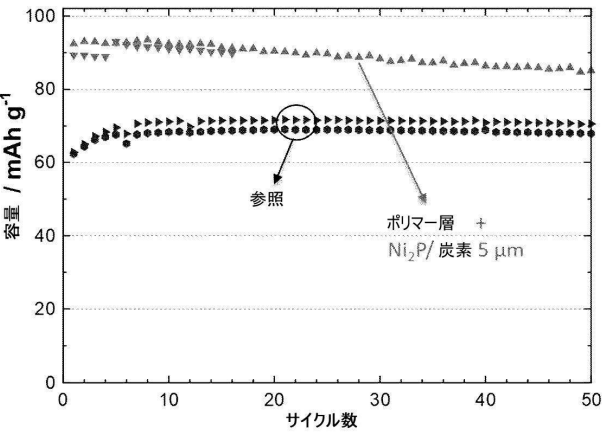
【図 1 5 - 1】

Figures 15(a) および 15(b)



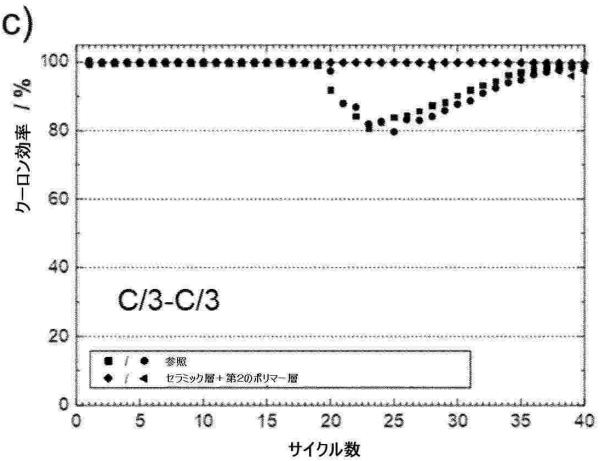
【図 1 4】

Figure 14



【図 1 5 - 2】

Figure 15(c)



10

20

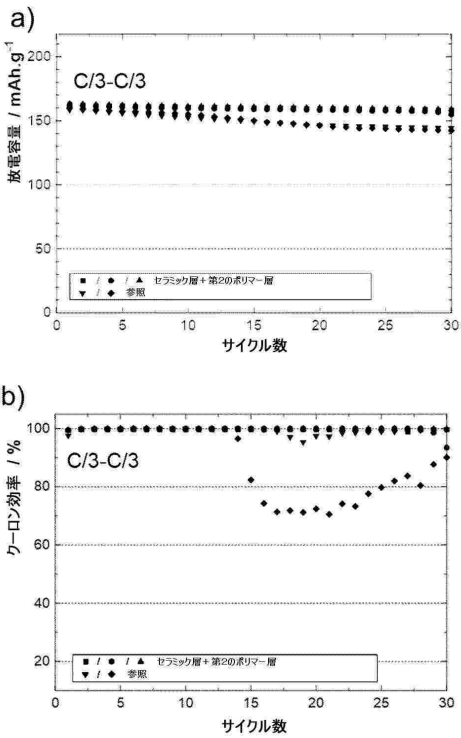
30

40

50

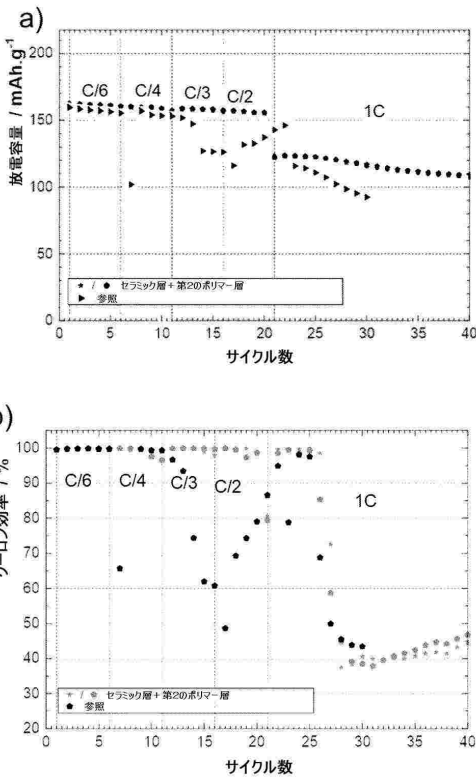
【図 1 6】

Figure 16



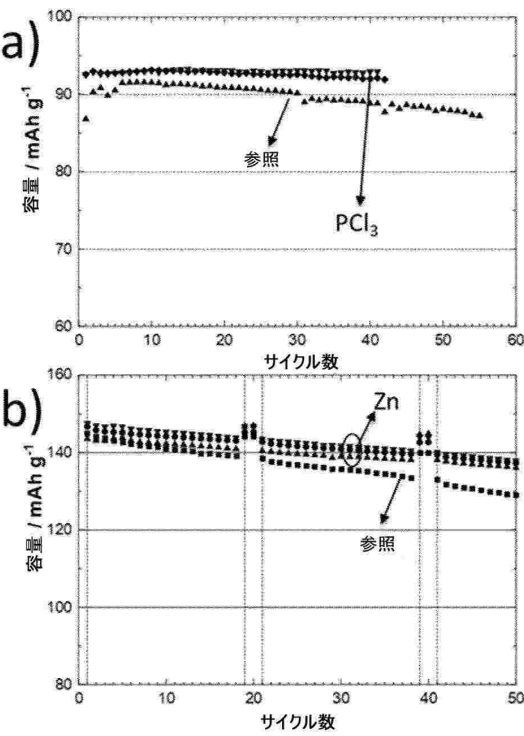
【図 1 7】

Figure 17



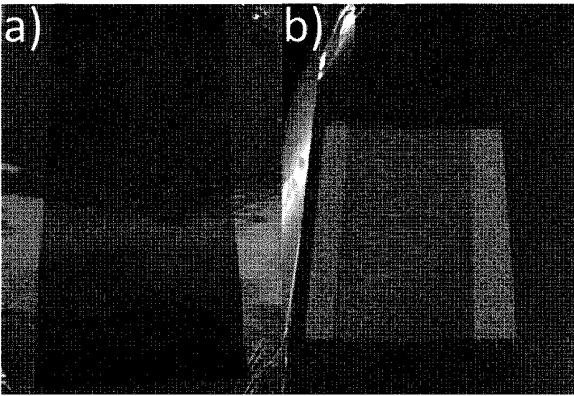
【図 1 8】

Figure 18



【図 1 9】

Figure 19



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2022/051231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CIB: H01M 4/62 (2006.01), H01M 10/0525 (2010.01) CCB: H01M 4/622 (2020.01), H01M 4/366 (2020.01), H01M 4/0404 (2020.01), H01M 10/0525 (2020.01) 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)		
CIB/CCB : 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)		
QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); SCIFINDER; GOOGLE SCHOLAR; BASE DE DONNÉES SUR LES BREVETS CANADIENS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019/0393482 A1; HE ET COLL.; 26 December 2019 (26-12-2019) Abstract; paragraphs 0002-0029, 0034, 0051-0054, 0062, 0067, 0071-0082, 0088, 0124-0125, 0134, 0142, 0168; Fig. 2	1-48, 96-99
A	US 2019/0058185 A1; LEE ET COLL.; 21 February 2019 (21-02-2019) The whole document	
A	US 2020/0212446 A1; XIAO ET COLL.; 2 July 2020 (02-07-2020) The whole document	
☒ 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 09 September 2022 (09.09.2022)		Date of mailing of the international search report 20 October 2022 (20.10.2022)
Name and mailing address of the ISA/ CA		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2022/051231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2021/0043939 A; PARIS ESCRIBANO ET COLL.; 11 February 2021 (11-02-2021) The whole document	10
A	WO 2021/093607 A; LI ET COLL.; 20 May 2021 (20-05-2021) The whole document	
A	KR20190054970 A; KOH ET COLL.; 22 May 2019 (22-05-2019) Automatic translation	
A	US 2019/0393544 A; ZHAMU ET COLL.; 26 December 2019 (26-12-2019) The whole document	
A	Yan, C., Cheng, X.-B., Tian, Y., Chen, X., Zhang, X.-Q., Li, W.-J., Huang, J.-Q., Zhang, Q., Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition Adv. Mater. 2018, 30, 1707629. https://doi.org/10.1002/adma.201707629	20
A	Delaporte N, Wang Y and Zaghib K, (2019) Pre-treatments of Lithium Poil Surface for Improving the Cycling Life of Li Metal Batteries. Front. Mater. 6:267. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00267	
A	Li, J, Kong, Z, Liu, X, et al. Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review. InfoMat. 2021; 3(12): 1333- 1363. https://doi.org/10.1002/inf2.12189	30
A	Han, Z. Y., Zhang, C., Lin, Q. W., Zhang, Y. B., Deng, Y. Q., Han, J. W., Wu, D. C., Kang, F. Y., Yang, Q.-H., Lv, W., A Protective Layer for Lithium Metal Anode: Why and How. Small Methods 2021, 5, 2001035. https://doi.org/10.1002/smt.202001035	
A	US 2016/0072132 A; LIAO ET COLL.; 10 March 2016 (10-03-2016) The whole document	
P, A	CA3072784 A; DELAPORTE ET COLL.; 14 August 2021 (14-08-2021) Document entire	40

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2022/051231

US2019393482A1	26 décembre 2019 (26-12-2019)	US2019393543A1 US10727531B2 US2019393495A1 US10734646B2 US2019393487A1 US10777810B2 US2019393485A1 US10784509B2 US2019393541A1 US11276852B2 US2019393486A1 US2019393496A1 US2019393508A1 US2019393542A1 WO2019246474A1 WO2020046444A1 WO2020050895A1 WO2020050896A1 WO2020086117A1	26 décembre 2019 (26-12-2019) 28 juillet 2020 (28-07-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 04 août 2020 (04-08-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 15 septembre 2020 (15-09-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 22 septembre 2020 (22-09-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 15 mars 2022 (15-03-2022) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 05 mars 2020 (05-03-2020) 12 mars 2020 (12-03-2020) 12 mars 2020 (12-03-2020) 30 avril 2020 (30-04-2020)
US2019058185A1	21 février 2019 (21-02-2019)	US10497930B2 CN108713267A CN108713267B EP3413380A1 EP3413380A4 EP3413380B1 JP2019506715A JP6685542B2 KR20180020599A KR102140122B1 WO2018034526A1	03 décembre 2019 (03-12-2019) 26 octobre 2018 (26-10-2018) 11 mai 2021 (11-05-2021) 12 décembre 2018 (12-12-2018) 05 juin 2019 (05-06-2019) 13 mai 2020 (13-05-2020) 07 mars 2019 (07-03-2019) 22 avril 2020 (22-04-2020) 28 février 2018 (28-02-2018) 31 juillet 2020 (31-07-2020) 22 février 2018 (22-02-2018)
US2020212446A1	02 juillet 2020 (02-07-2020)	US11430994B2 CN111384399A DE102019115873A1	30 août 2022 (30-08-2022) 07 juillet 2020 (07-07-2020) 02 juillet 2020 (02-07-2020)
US2021043939A1	11 février 2021 (11-02-2021)	CN111886725A EP3750203A1 JP2021513722A KR20200118014A WO2019149939A1	03 novembre 2020 (03-11-2020) 16 décembre 2020 (16-12-2020) 27 mai 2021 (27-05-2021) 14 octobre 2020 (14-10-2020) 08 août 2019 (08-08-2019)
WO2021093607A1	20 mai 2021 (20-05-2021)	CN110993945A CN110993945B EP3963647A1 EP3963647A4 US2022223871A1	10 avril 2020 (10-04-2020) 27 août 2021 (27-08-2021) 09 mars 2022 (09-03-2022) 06 juillet 2022 (06-07-2022) 14 juillet 2022 (14-07-2022)
KR20190054970A	22 mai 2019 (22-05-2019)	KR102315390B1 CN111201644A EP3675244A1 EP3675244A4 JP2020534663A JP7062190B2 US2020235386A1 WO2019093851A1	20 octobre 2021 (20-10-2021) 26 mai 2020 (26-05-2020) 01 juillet 2020 (01-07-2020) 02 décembre 2020 (02-12-2020) 26 novembre 2020 (26-11-2020) 06 mai 2022 (06-05-2022) 23 juillet 2020 (23-07-2020) 16 mai 2019 (16-05-2019)
US2019393544A1	26 décembre 2019 (26-12-2019)	US10770748B2	08 septembre 2020 (08-09-2020)

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

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2022/051231

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
		US2019393510A1 US10873088B2 WO2020005868A1	26 décembre 2019 (26-12-2019) 22 décembre 2020 (22-12-2020) 02 janvier 2020 (02-01-2020)
US2016072132A1	10 mars 2016 (10-03-2016)	US11038178B2 CN107078277A CN107078277B EP3192112A1 EP3192112A4 JP2017527970A JP6770952B2 KR20170048579A US2021408550A1 WO2016040461A1	15 juin 2021 (15-06-2021) 18 août 2017 (18-08-2017) 22 juillet 2022 (22-07-2022) 19 juillet 2017 (19-07-2017) 11 avril 2018 (11-04-2018) 21 septembre 2017 (21-09-2017) 21 octobre 2020 (21-10-2020) 08 mai 2017 (08-05-2017) 30 décembre 2021 (30-12-2021) 17 mars 2016 (17-03-2016)
CA3072784A1	14 août 2021 (14-08-2021)	CN115136359A WO2021159209A1	30 septembre 2022 (30-09-2022) 19 août 2021 (19-08-2021)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2022/051231

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: **H01M 4/62** (2006.01), **H01M 10/0525** (2010.01)CCB: **H01M 4/622** (2020.01), **H01M 4/366** (2020.01), **H01M 4/0404** (2020.01), **H01M 10/0525** (2020.01)

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 PORTÉ

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

CIB/CCB : H01M

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)

QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); SCIFINDER; GOOGLE SCHOLAR; BASE DE DONNÉES SUR LES BREVETS CANADIENS

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	US 2019/0393482 A1; HE ET COLL.; 26 décembre 2019 (26-12-2019) Abrégé; paragraphes 0002-0029, 0034, 0051-0054, 0062, 0067, 0071-0082, 0088, 0124-0125, 0134, 0142, 0168; Fig. 2	1-48, 96-99
A	US 2019/0058185 A1; LEE ET COLL.; 21 février 2019 (21-02-2019) Document entier	
A	US 2020/0212446 A1; XIAO ET COLL.; 2 juillet 2020 (02-07-2020) Document entier	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

• Catégories spéciales de documents cités :	"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 permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée
09 septembre 2022 (09-09-2002)Date d'expédition du rapport de recherche
20 octobre 2022 (20-10-2022)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA
Office de la propriété intellectuelle du Canada
Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT
50, rue Victoria
Gatineau, Québec K1A 0C9
n° de télécopieur : 001-819-953-6742

Fonctionnaire autorisé

David Chamberlain (819) 639-8437

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande internationale n° PCT/CA2022/051231
C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	US 2021/0043939 A1; PARIS ESCRIBANO ET COLL.; 11 février 2021 (11-02-2021) Document entier	10
A	WO 2021/093607 A1; LI ET COLL.; 20 mai 2021 (20-05-2021) Document entier	
A	KR20190054970 A; KOH ET COLL.; 22 mai 2019 (22-05-2019) Traduction automatique	
A	US 2019/0393544 A1; ZHAMU ET COLL.; 26 décembre 2019 (26-12-2019) Document entier	
A	Yan, C., Cheng, X.-B., Tian, Y., Chen, X., Zhang, X.-Q., Li, W.-J., Huang, J.-Q., Zhang, Q., Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition Adv. Mater. 2018, 30, 1707629. https://doi.org/10.1002/adma.201707629	20
A	Delaporte N, Wang Y and Zaghib K, (2019) Pre-treatments of Lithium Foil Surface for Improving the Cycling Life of Li Metal Batteries. Front. Mater. 6:267. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00267	
A	Li, J, Kong, Z, Liu, X, et al. Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review. InfoMat. 2021; 3(12): 1333- 1363. https://doi.org/10.1002/inf2.12189	
A	Han, Z. Y., Zhang, C., Lin, Q. W., Zhang, Y. B., Deng, Y. Q., Han, J. W., Wu, D. C., Kang, F. Y., Yang, Q.-H., Lv, W., A Protective Layer for Lithium Metal Anode: Why and How. Small Methods 2021, 5, 2001035. https://doi.org/10.1002/smt.202001035	
A	US 2016/0072132 A1; LIAO ET COLL.; 10 mars 2016 (10-03-2016) Document entier	30
P, A	CA3072784 A1; DELAPORTE ET COLL.; 14 août 2021 (14-08-2021) Document entier	
		40

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2022/051231

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
US2019393482A1	26 décembre 2019 (26-12-2019)	US2019393543A1 US10727531B2 US2019393495A1 US10734646B2 US2019393487A1 US10777810B2 US2019393485A1 US10784509B2 US2019393541A1 US11276852B2 US2019393486A1 US2019393496A1 US2019393508A1 US2019393542A1 WO2019246474A1 WO2020046444A1 WO2020050895A1 WO2020050896A1 WO2020086117A1	26 décembre 2019 (26-12-2019) 28 juillet 2020 (28-07-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 04 août 2020 (04-08-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 15 septembre 2020 (15-09-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 22 septembre 2020 (22-09-2020) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 15 mars 2022 (15-03-2022) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 26 décembre 2019 (26-12-2019) 05 mars 2020 (05-03-2020) 12 mars 2020 (12-03-2020) 12 mars 2020 (12-03-2020) 30 avril 2020 (30-04-2020)
US2019058185A1	21 février 2019 (21-02-2019)	US10497930B2 CN108713267A CN108713267B EP3413380A1 EP3413380A4 EP3413380B1 JP2019506715A JP6685542B2 KR20180020599A KR102140122B1 WO2018034526A1	03 décembre 2019 (03-12-2019) 26 octobre 2018 (26-10-2018) 11 mai 2021 (11-05-2021) 12 décembre 2018 (12-12-2018) 05 juin 2019 (05-06-2019) 13 mai 2020 (13-05-2020) 07 mars 2019 (07-03-2019) 22 avril 2020 (22-04-2020) 28 février 2018 (28-02-2018) 31 juillet 2020 (31-07-2020) 22 février 2018 (22-02-2018)
US2020212446A1	02 juillet 2020 (02-07-2020)	US11430994B2 CN111384399A DE102019115873A1	30 août 2022 (30-08-2022) 07 juillet 2020 (07-07-2020) 02 juillet 2020 (02-07-2020)
US2021043939A1	11 février 2021 (11-02-2021)	CN111886725A EP3750203A1 JP2021513722A KR20200118014A WO2019149939A1	03 novembre 2020 (03-11-2020) 16 décembre 2020 (16-12-2020) 27 mai 2021 (27-05-2021) 14 octobre 2020 (14-10-2020) 08 août 2019 (08-08-2019)
WO2021093607A1	20 mai 2021 (20-05-2021)	CN110993945A CN110993945B EP3963647A1 EP3963647A4 US2022223871A1	10 avril 2020 (10-04-2020) 27 août 2021 (27-08-2021) 09 mars 2022 (09-03-2022) 06 juillet 2022 (06-07-2022) 14 juillet 2022 (14-07-2022)
KR20190054970A	22 mai 2019 (22-05-2019)	KR102315390B1 CN111201644A EP3675244A1 EP3675244A4 JP2020534663A JP7062190B2 US2020235386A1 WO2019093851A1	20 octobre 2021 (20-10-2021) 26 mai 2020 (26-05-2020) 01 juillet 2020 (01-07-2020) 02 décembre 2020 (02-12-2020) 26 novembre 2020 (26-11-2020) 06 mai 2022 (06-05-2022) 23 juillet 2020 (23-07-2020) 16 mai 2019 (16-05-2019)
US2019393544A1	26 décembre 2019 (26-12-2019)	US10770748B2	08 septembre 2020 (08-09-2020)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE			Demande internationale n° PCT/CA2022/051231
Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
		US2019393510A1 US10873088B2 WO2020005868A1	26 décembre 2019 (26-12-2019) 22 décembre 2020 (22-12-2020) 02 janvier 2020 (02-01-2020)
US2016072132A1	10 mars 2016 (10-03-2016)	US11038178B2 CN107078277A CN107078277B EP3192112A1 EP3192112A4 JP2017527970A JP6770952B2 KR20170048579A US2021408550A1 WO2016040461A1	15 juin 2021 (15-06-2021) 18 août 2017 (18-08-2017) 22 juillet 2022 (22-07-2022) 19 juillet 2017 (19-07-2017) 11 avril 2018 (11-04-2018) 21 septembre 2017 (21-09-2017) 21 octobre 2020 (21-10-2020) 08 mai 2017 (08-05-2017) 30 décembre 2021 (30-12-2021) 17 mars 2016 (17-03-2016)
CA3072784A1	14 août 2021 (14-08-2021)	CN115136359A WO2021159209A1	30 septembre 2022 (30-09-2022) 19 août 2021 (19-08-2021)

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 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485	
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M 4/587	
H 0 1 M 4/133(2010.01)	H 0 1 M 4/133	
H 0 1 M 4/137(2010.01)	H 0 1 M 4/137	
H 0 1 M 4/60 (2006.01)	H 0 1 M 4/60	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	

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,N
E,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,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY
,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 ドゥラポルト, ニコラス
 カナダ国 エイチ 1 ダブリュー 1 エイチ 4 ケベック, モントリオール, リュ オシュラガ 3 4 2 1
- (72)発明者 コラン-マルタン, スティーヴ
 カナダ国 ジェイ 3 ワイ 5 エス 1 ケベック, サン-ユベール, リュ デュ コレージュ 3 3 2 0

F ターム (参考) 5H017 CC01 DD05 EE01 EE04 EE06 EE07 HH01 HH03 HH04
 5H029 AJ05 AK01 AK03 AK05 AK06 AK16 AK18 AL12 AM12 AM16
 HJ01 HJ04
 5H050 AA07 AA12 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA11 CA14 CA20
 CA29 CB12 DA09 DA10 DA11 EA01 EA02 EA23 FA18 HA01 HA04
 HA05 HA07