

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-505069

(P2022-505069A)

(43)公表日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 3 0
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/44 (2006.01)	H 0 1 M 10/44	P
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全66頁)		

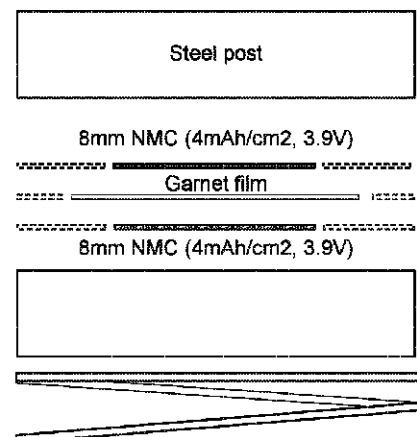
(21)出願番号	特願2021-520968(P2021-520968)	(71)出願人	520474211
(86)(22)出願日	令和1年11月5日(2019.11.5)		クアンタムスケープ バッテリー, イン
(85)翻訳文提出日	令和3年6月14日(2021.6.14)		コーポレイテッド
(86)国際出願番号	PCT/US2019/059779		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9
(87)国際公開番号	WO2020/097018		5 1 1 0, サンノゼ, テクノロジー ド
(87)国際公開日	令和2年5月14日(2020.5.14)		ライブ 1 7 3 0
(31)優先権主張番号	62/756,555	(74)代理人	100079108
(32)優先日	平成30年11月6日(2018.11.6)		弁理士 稲葉 良幸
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100109346
(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	(74)代理人	弁理士 大貫 敏史
		(74)代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74)代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	アーノルド, トーマス
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カソライト添加剤及びリチウム充填ガーネットセパレーターを有する電気化学セル

(57)【要約】

本明細書中、電気化学セルの陽極用の電解質（電解質がカソード活物質と混合される場合、カソライトとしても知られている）を製造及び使用するためのプロセスが明示される。カソライトは、陽極と接触するリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの表面フッ素化を防ぐ添加剤を含む。本明細書中、リチウム充填ガーネットソリッドステート電解質セパレーターに加えて、カソライトを含む電気化学デバイスも明示される。

FIG. 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、陰極と、それらの間のソリッドステート電解質とを含む電気化学セルであって、
 前記陽極が、
 リチウム塩；
 スルホラン、1，3－プロパンスルトン、スルホレン、チオフエン及びその組合せからなる群から選択される第1の溶媒；
 第2の溶媒；並びに
 強ルイス酸
 を含むカソライトを含み、
 前記ソリッドステート電解質がリチウム充填ガーネットを含み；且つ
 前記陰極がリチウム金属を含む、電気化学セル。

10

【請求項 2】

前記ソリッドステート電解質が薄膜である、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）及びその組合せからなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 4】

前記リチウム塩が約 0.5 M ～ 約 2.0 M の濃度で存在する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記第 2 の溶媒が、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸メチルプロピル（MPC）、2，5－ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン（THF）、 γ －ブチロラクトン（GBL）、ガンマブチラクトン、炭酸フルオロエチレン（FEC）、炭酸フルオロメチルエチレン（FMEC）、炭酸トリフルオロエチルメチル（F-EMC）、フッ素化 3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）－1，1，2，2－テトラフルオロプロパン／1，1，2，2－テトラフルオロ－3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）プロパン（F-EPE）、フッ素化環式炭酸塩（F-AEC）、ジオキソラン、プロプ－1－エン－1，3－スルトン（PES）、スルホラン、アセトニトリル（ACN）、スクシノニトリル（SCN）、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル（GLN）、アジポニトリル（ADN）、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メチレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2－メチル－5－オキソオキソラン－2－カルボニトリル及びその組合せから選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

30

40

【請求項 6】

前記第 2 の溶媒対前記第 1 の溶媒の比率が、30：70 体積／体積～50：50 v／v である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記強ルイス酸が、三価亜リン酸エステル、リン酸エステル又はホウ酸エステル化合物である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記強ルイス酸が T T S P i 及び T T S P からなる群から選択される、請求項 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

50

前記強ルイス酸が 1 重量%の M M D S 及び 1 重量%の T T S P i を含む、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 0】

前記カソライトが、1.4 M の L i P F 6、45 v / v の E C、50 v / v のスルホラン及び 5 v / v のジブチルスルホンを含む、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 1】

前記強ルイス酸が、前記塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2 重量%～5 重量%で存在する、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 1 2】

前記リチウム充填ガーネットが、 $L i A L a B M ' C M " D Z r E O F$ 、 $L i A L a B M ' C M " D T a E O F$ 及び $L i A L a B M ' C M " D N b E O F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C < 2$ 、 $0 \leq D < 2$ ； $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 14$ であり、且つ M' 及び M'' は、それぞれ独立して、Al、Mo、W、Nb、Ga、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb 及び Ta からなる群から選択される) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

【請求項 1 3】

前記リチウム充填ガーネットが、 $L i a L a b Z r c A l d M e " e O f$ (式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $0 \leq e < 2$ 、 $10 < f < 14$ であり、且つ $M e "$ は、Nb、Ta、V、W、Mo 及び Sb からなる群から選択される金属である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、請求項 1～11 のいずれか

20

【請求項 1 4】

電気化学セルの製造方法であって、

リチウム塩；

スルホラン、1,3-プロパンスルホン、スルホレン、チオフェン及びその組合せからなる群から選択される第 1 の溶媒；

第 2 の溶媒；並びに

強ルイス酸

を含むカソライトが浸透された陽極を提供することと；

焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを提供することと；

前記焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを前記陽極と接触させることと

30

を含む、方法。

【請求項 1 5】

3.9 V (対 Li) 以上の電圧において前記電気化学セルを保持することを含む、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の電気化学セルを使用する方法。

【請求項 1 6】

前記電圧が 5 V (対 Li) 未満である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 1 7】

0～4.5 V の間で前記電気化学セルの充電及び放電を実行することをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

40

【請求項 1 8】

請求項 14 に記載の方法によって製造された電気化学セル。

【請求項 1 9】

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の電気化学セルを含む充電式電池。

【請求項 2 0】

請求項 19 に記載の充電式電池を含む電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

【関連出願への相互参照】

[0001] 本出願は、2018年11月6日出願の米国仮特許出願第62/756,555号の優先権及び利益を主張する。上記米国仮特許出願の全ての内容は、全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

[0002] 従来の充電式電池は、液体電解質を使用し、陽極及び陰極（すなわち、それぞれ、カソード及びアノード）を物理的に分離し、それによって電氣的に絶縁する。しかしながら、液体電解質は、熱暴走の間の引火性、高電圧における脱気、及びリチウム金属陰極との化学的不適合性を含むいくつかの課題による損害を受ける。代わりとして、次世代充電式電池のために、固体電解質が提案されている。例えば、リチウム充填ガーネット（例えば $\text{Li}_3\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、別名LLZO）などの Li^+ イオン伝導性セラミック酸化物が電解質セパレーターとして考えられている。例えば2014年10月7日出願の2015年4月9日に公開された「GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING AND USING GARNET MATERIALS」と題された米国特許出願公開第2015/0099190号；米国特許第8,658,317号；同第8,092,941号；及び同第7,901,658号；並びに米国特許出願公開第2013/0085055号；同第2011/0281175号；同第2014/0093785号；及び同第2014/0170504号；並びにBonderer et al., “Free-Standing Ultrathin Ceramic Foils”, Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3624 - 3631; 及びMurugan et al., Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7778-7781)を参照のこと。

10

20

【0003】

[0003] LLZOが、カソード中に液体電解質を含む特定のカソード構造すなわち、いわゆるカソライトに暴露されると、カソード-LLZOの界面は、 Li^+ イオン伝導性に悪影響を及ぼし得る表面種によって汚染され得る。充電式電池が長期間高電圧に保持される場合、この表面汚染の影響は特に問題となり得る。

【0004】

[0004] 充電式電池の商業的な必要条件是、容量を失うことなく、又は抵抗を増加させることなく、それらが高電圧及び充電状態を維持するということである。現在まで、これは、本発明が関係する分野の満たされていない課題である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

[0005] LLZO電解質の界面抵抗を減少させるために有用なカソード構造及びカソライトが必要とされている。 Li^+ イオン伝導性及び比面積抵抗（area-specific resistance）に悪影響を及ぼす表面汚染物質をもたらす表面反応に対してLLZO表面を不活性化するために有用なカソード構造及びカソライトが必要とされている。これら及び他の課題に対する解決策が本明細書に明示される。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

【概要】

[0006] 一実施形態において、陽極と、陰極と、それらの間のソリッドステート電解質を含む電気化学セルが本明細書に明示される。陽極は、リチウム塩；スルホラン、1,3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフエン又はその組合せから選択される第1の溶媒；第2の溶媒；及び強ルイス酸添加剤を含むカソライトを含む。ソリッドステート電解質はリチウム充填ガーネットを含み；陰極はリチウム金属を含む。

【0007】

[0007] 第2の実施形態において、(a) (1) リチウム塩；(2) スルホラン、1,3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフエン又はその組合せから選択される第1の溶

50

媒；第2の溶媒；及び強ルイス酸添加剤を含むカソライトが浸透された陽極を提供することを含む、電気化学セルを製造するためのプロセスが本明細書に明示される。ソリッドステート電解質はリチウム充填ガーネットを含む。本プロセスは、(b)焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを提供すること；及び(c)焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを陽極と接触させることを含む。

【0008】

【0008】第3の実施形態において、3.9V（対Li）以上の電圧に電気化学セルを保持することを含む、本明細書に明示される電気化学セルを使用する方法が本明細書に明示される。いくつかの例において、リチウム充填ガーネットと陽極との間の界面における界面ASRは、室温において、少なくとも1日で10%より多く増加しない。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】【0009】図1は、炭酸エチレン：スルホラン（左側）；及びスルホラン：エチルメチルスルホン（右側）の体積比率の関数としての粘度（mPa-s）のプロットを示す。

【図2】【00010】図2は、実施例2に記載される、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター及び3種のカソライト溶液を有する一連の完全電気化学ポーチセルに関する累積的な保持時間の関数としての正規化された充電比面積抵抗（ASR）中央値のプロットを示す。

【図3】【00011】図3は、実施例2において試験された対称性電気化学セルを示す。

20

【図4】【00012】図4は、対称性Swagelokセルからの、実施例2に記載の電気化学インピーダンス分光法（EIS）プロットを示す。

【図5】【00013】図5は、フッ化物濃縮及びフッ素化反応を防止及び／又は減少させる添加剤を有するか、又は有さないリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターが、カソライトに暴露した場合に得られるASRを示す。

【図6】【00014】図6は、実施例4に記載される、高い量のHFを有するカソライトに暴露されたリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの走査電子顕微鏡検査（SEM）イメージを示す。

【図7】【00015】図7は、実施例5に記載される、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターのエネルギー分散型元素分析（EDS）元素空間マッピングによる走査電子顕微鏡検査（SEM）イメージを示す。

30

【図8】【00016】図8は、図7で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図9】【00017】図9は、図8で分析されたものとは異なる位置での、図7で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図10】【00018】図10は、実施例5に記載される、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの走査電子顕微鏡検査（SEM）イメージを示す。

【図11】【00019】図11は、図10で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図12】【00020】図12は、実施例5に記載される、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの走査電子顕微鏡検査（SEM）イメージを示す。

40

【図13】【00021】図13は、図12で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図14】【00022】図14は、図13で分析されたものとは異なる位置での、図12で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図15】【00023】図15は、実施例5に記載される、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの走査電子顕微鏡検査（SEM）イメージを示す。

【図16】【00024】図16は、図15で観察された試料のエネルギー分散型元素分析（EDS）を示す。

【図17】【00025】図17は、図16で分析されたものとは異なる位置での、図15で

50

観察された試料のエネルギー分散型元素分析 (EDS) を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

【詳細な説明】

[00026] 以下の説明は、当業者が本発明を製造及び使用することを可能にするため、そして特定の適用状況においてそれを組み込むことを可能にするために提示される。多様な変更、並びに種々の応用における様々な用途が当業者にとって容易に明らかになるであろう。そして本明細書中に定義される一般的な原理は、広範囲の実施形態に適用され得る。したがって、本発明は、本明細書に示される実施形態に限定されるように意図されるものではなく、本明細書に開示される原理及び新規な特徴と一致する最も広い範囲に適用される。

10

【0011】

[00027] (添付の請求の範囲、要約及び図面のいずれを含む) 本明細書に開示される全ての特徴は、他に明示されない限り、同一、又は同等、又は類似の目的を果たす別の特徴と取り替えられてもよい。したがって、他に明示されない限り、開示されるそれぞれの特徴は、一般的な一連の同等又は類似の特徴の単なる一例である。

【0012】

[00028] 使用される場合、左、右、前、後、上部、底部、前方、後方、逆、時計回り及び逆時計回りという記載は、便宜上使用されるだけであり、任意の特定の一定方向を意味するように意図されないことに留意されたい。その代わりに、それらの語は、対象の様々な部分の間の相対的な位置及び／又は方向を反映するように使用される。

20

【0013】

I. 一般的事項

[00029] 本開示は、陽極と陰極の間にリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを含む電気化学セル (例えば充電式電池) の陽極 (すなわち、カソード) において有用である、カソライトと呼ばれる電解質を明示する。本明細書に明示されるカソライトは、リチウム充填ガーネットソリッドステート電解質セパレーターとリチウム充填ガーネットソリッドステート電解質に直接接触する陽極との間の界面におけるこれらの電気化学セルにおける比面積抵抗 (ASR) の増加を防止及び／又は減少させる。いくつかの実施例において、本明細書に明示されるカソライトは、電気化学セルが長期間 (例えば1～30日)、高電圧 (例えばLiに対して4.2V以上) に貯蔵される場合、リチウム充填ガーネットソリッドステート電解質セパレーターとリチウム充填ガーネットソリッドステート電解質に直接接触する陽極との間の界面におけるこれらの電気化学セルにおける比面積抵抗 (ASR) の増加を防止及び／又は減少させる。いくつかの実施例において、本明細書に明示されるカソライトは、陽極及びその中のカソライトと接触するリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの表面のフッ素化を防止及び／又は減少させることによって、比面積抵抗 (ASR) の増加を防止及び／又は減少させる。

30

【0014】

[00030] 炭酸エチレン (EC)、スルホラン (S) 及びヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を含むカソライトは、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを有する電気化学セル中で使用するために適切である。しかしながら、これらのカソライトは、リチウム充填ガーネットの表面で望まない反応をして、その表面のフッ素化がもたらされ得る。リチウム充填ガーネットがカソライトに絶えず暴露されるため、このフッ素化により、高いインピーダンスの経時的増加が引き起こされ得る。本開示は、フッ素アニオンを除去する (getter) か又はフッ化物層を溶解する添加剤はASR安定性を改善し、ガーネット表面電荷移動インピーダンスの変動を減少することを示す。本開示は、例えば、トリス (トリメチルシリル) ホスフェート及び他のそのような添加剤が、HF汚染から生じ得る界面ASR増加を減少することを実証する。本開示は、これらの添加剤が、高充電状態に保持される電圧の間、ASR増加を軽減することも実証する。いくつかの実施例において、添加剤は、TTSPiと線形スルホン共溶媒を含み、この添加剤は、

40

50

最終電解質溶液の均一性を改善する。

【00015】

【00031】 商業的に実行可能な充電式電池は、容量を失うことなく、又は抵抗を増加させることなく、高電圧及び充電状態を維持することが必要である。しかしながら、これは、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを含むソリッドステート電池に関しては問題となる。本開示は、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター及び液体電解質を有するカソードを含む完全電気化学セルに高電圧保持が適用された後の、低く且つ安定なASR増加を実証する。本開示は、例えばルイス酸型添加剤が、カソードと接触するリチウム充填ガーネット表面を不活性化し得、結果として低いインピーダンス界面が生じ得ることを実証する。添加剤は、アニオンの攻撃からガーネット表面への害を減少し得る。例えば、PF₆⁻は、高電圧において、及び／又は水の存在下で熱的に分解し得る。リチウム充填ガーネット表面は、PF₆⁻のいくつかの分解副産物と反応する。本明細書中、添加剤のいくつかは、理論に束縛されることなく、限定されないが、PF₆⁻分解生成物などの反応性アニオンと錯体を形成することによって；SEI様不活性化膜でガーネット表面を安定化させることによって；そしてLLZOの表面に形成され得るLiF又はAlF₃を溶解することによって、PF₆⁻分解を軽減し得る。一例は、アニオンと錯体形成をすることができ、且つガーネット表面を不活性化することができるか、又はLiFを溶解することができる、TTSPiである。ホウ酸エステル及びリン酸エステルベースの強ルイス酸添加剤は、本明細書中、TTSPiと類似の効果を有することが示される。

10

20

【00016】

II. 定義

【00032】 本明細書で使用される場合、数、例えば15% w/wを限定する時の「約」という用語は、限定される数、及び任意選択的に数の±10%を含むその限定される数の周囲の範囲に含まれる数を指す。例えば、約15% w/wは、15% w/w、並びに13.5% w/w、14% w/w、14.5% w/w、15.5% w/w、16% w/w又は16.5% w/wを含む。例えば、「約75℃」は、75℃、並びに68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、又は83℃を含む。

【00017】

【00033】 本明細書で使用される場合、「周囲条件」という句は、室温及び自然雰囲気、例えば約78%のN₂及び21%のO₂を含む惑星地球の雰囲気；及び／又は湿分も存在する雰囲気を指す。周囲条件は、少なくとも1%の相対湿度の、標準温度及び圧力を含む。

30

【00018】

【00034】 本明細書で使用される場合、「アニーリング」という用語は、焼結電解質薄膜が、限定されないが、アルゴン、水素、又はそれらの組合せなどの還元雰囲気で200℃～1000℃に加熱されるプロセスを指す。アニーリングプロセスの例は、全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、「ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS」と題された2018年5月8日発行の米国特許第9,966,630B2号に記載される。

40

【00019】

【00035】 本明細書で使用される場合、「群から選択される少なくとも1つ」という句は、群からの単一のメンバー、群からの2つ以上のメンバー、又は群からのメンバーの組合せを含む。A、B及びCからなる群から選択される少なくとも1つは、例えば、Aのみ、Bのみ又はCのみ、並びにA及びB並びにA及びC並びにB及びC並びにA、B及びC、或いはA、B及びCの任意の組合せを含む。

【00020】

【00036】 本明細書で使用される場合、「ASR」という用語は、比面積抵抗を指す。

【00021】

50

[00037] 本明細書で使用される場合、「汚染物質」という用語は、元材料からの化学的偏向を指す。リチウム充填ガーネット中の汚染物質としては、限定されないが、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、その水和物、その酸化物、又はその組合せなど（ただし酸化物及び酸化リチウムはリチウム充填ガーネットを含まない）のリチウム充填ガーネット以外の任意の材料が含まれ得る。ガーネットの汚染物質としては、限定されないが、リチウム充填ガーネットではない水酸化物、過酸化物、酸化物、炭酸塩及びその組合せが含まれる。

【0022】

[00038] 本明細書で使用される場合、「電解質」という用語は、イオン伝導性であり、且つ電気絶縁性の材料を指す。電解質は、電解質を通してのイオン、例えば Li^+ の伝導を可能にしながら、充電式電池の陽極及び陰極を電氣的に絶縁するために有用である。

10

【0023】

[00039] 本明細書で使用される場合、「カソライト」という用語は、電気化学セルの陽極空間に閉じ込められた液体又はゲル電解質を指す。カソライトは、陽極活物質と緊密に混合されたか、又は陽極活物質を包囲し且つ陽極活物質と接触する Li イオン導体を指すか、或いは陽極活物質と接触して、活物質へ／からのイオン経路を Li^+ に提供する Li イオン導体を指す。カソライトは、液体、ゲル、半流動体、半固体、ポリマー及び／又は固体ポリマーイオン導体でもあり得る。いくつかの例において、カソライトは、本明細書に明示されるゲルを含む。いくつかの例において、ゲル電解質は、ニトリル、ジニトリル、有機硫黄含有溶媒又はその組合せを含む本明細書に明示される任意の電解質を含む。

20

【0024】

[00040] 本明細書で使用される場合、「ゲル電解質」という句は、特に明記されない限り、適切な Li^+ イオン伝導性ゲル又は液体ベース電解質、例えば、「RECHARGEABLE LITHIUM INTERCALATION BATTERY WITH HYBRID POLYMERIC ELECTROLYTE」と題された米国特許第5,296,318号に記載のものを指す。ゲル電解質は、室温で 10^{-5} S/cm より高いリチウムイオン伝導性、 $0.05 \sim 0.95$ の間のリチウム輸率及びいくつかの温度において損失弾性率より大きい貯蔵弾性率を有する。ゲル電解質は、ポリマーマトリックス、ポリマーをゲル化する溶媒、及び Li^+ イオンとアニオンとに少なくとも部分的に分離されるリチウム含有塩を含み得る。代わりに、ゲル電解質は、多孔性ポリマーマトリックス、 $10 \mu\text{m}$ 未満の1つの長さスケールを有する細孔を充填する溶媒、及び Li^+ イオンとアニオンとに少なくとも部分的に分離されるリチウム含有塩を含んでいてもよい。

30

【0025】

[00041] 本明細書で使用される場合、「電気化学セル」又は「電池セル」という句は、他に明示されない限り、電解質を使用してそれら2つの間にイオン伝達を有する陽極及び陰極を含む単一セルを意味する。いくつかの実施形態において、電池又はモジュールは、1つの容器に封入された複数の陽極及び／又は複数の陰極、すなわち、電気化学セルのスタックを含む。対称性セルは、他に明示されない限り、ソリッドステート電解質によって分離された2つの Li 金属アノードを有するセルである。

【0026】

40

[00042] 本明細書で使用される場合、「電気化学スタック」という句は、それぞれが少なくとも陰極（例えば、 Li 、 LiC_6 ）、陽極（例えば、任意選択的にカソライト又はゲル電解質と組み合わせた Li -ニッケル-マンガン-酸化物又は FeF_3 ）、及び陽極と陰極の間にあり、且つそれと接触する固体電解質（例えば、本明細書に明示されるリチウム充填ガーネット電解質）を含む1つ又はそれ以上のユニットを指す。いくつかの実施例において、固体電解質と陽極との間にゲル電解質を含む追加的な層が存在する。電気化学スタックは、これらの上記ユニットの1つを含み得る。電気化学スタックは、電氣的に接続された（例えば、直列又は並列な電気接続）上記ユニットのいくつかを含み得る。いくつかの例において、電気化学スタックがいくつかのユニットを含む場合、ユニットはカラム状に共に積層（layered）され、又は積層（laminated）される。いくつかの例

50

において、電気化学スタックがいくつかのユニットを含む場合、ユニットはアレイ状に共に積層 (layered) され、又は積層 (laminated) される。いくつかの例において、電気化学スタックがいくつかのユニットを含む場合、スタックは、1つの陰極が2つ以上の陽極と共有されるように配置される。或いは、いくつかの例において、電気化学スタックがいくつかのユニットを含む場合、スタックは、1つの陽極が2つ以上の陰極と共有されるように配置される。他に明記されない限り、電気化学スタックは、1つの陽極、1つの固体電解質及び1つの陰極を含み、そして任意選択的に、陽極と固体電解質との間にゲル電解質層を含む。

【0027】

[00043] 本明細書で使用される場合、「直接接触」という句は、イオン又は電子流を伝導するために2つの材料が互いに十分に接触するような2つの材料の並置を指す。本明細書で使用される場合、直接接触は、互いに接触し、そして、直接接触する2つの材料の間に配置される材料をなんら有さない2つの材料を指す。

10

【0028】

[00044] 本明細書で使用される場合、「電気化学デバイス」という句は、限定されないが、電気化学反応、例えば、 $3\text{Li} + \text{FeF}_3 \rightleftharpoons 3\text{LiF} + \text{Fe}$ などの変換化学反応によって作用するか、又は電気若しくは電流を発生するLi二次電池などのエネルギー貯蔵デバイスを指す。

【0029】

[00045] 本明細書で使用される場合、「膜」又は「薄膜」という句は、厚さが0.5 mm未満であり、且つ10 nmより厚い薄膜を指す。薄膜は、横の寸法も5 mmより大きい。「膜」又は「薄膜」は、テープキャスト、スリップキャスト又はスクリーン印刷などの連続プロセスによって製造され得る。

20

【0030】

[00046] 本明細書で使用される場合、「膜厚」という句は、膜の上面と底面の間の距離又は中央測定された距離を指す。本明細書で使用される場合、上面及び底面は、最大表面積を有する膜の面を指す。本明細書で使用される場合、厚さは断面走査電子顕微鏡検査によって測定される。

【0031】

[00047] 本明細書で使用される場合、「ペレット」という用語は、例えば、いくつかの形状及びサイズ、例えば、円柱形、長方形又は球形のいずれかに圧縮される嵩高い材料の小ユニットを指す。圧縮された材料はディスク形であり、直径5~20 cm及び高さ0.5~2 cmであり得る。典型的に、圧縮された材料はディスク形であり、直径10 cm及び高さ1 cmである。ペレットは、ペレットへと圧縮された材料を結合することを補助するための追加的な試薬も含み得る。いくつかの例において、これらの追加的な試薬は結合剤と記載され、そして限定されないが、ポリ(エチレン)オキシドなどのようなポリマーが含まれ得る。いくつかの例において、ポリビニルブチラルが結合剤として使用される。ペレットは、典型的に、プレスにおいて粉末材料の集合を押圧することによって製造される。押圧する前の粉末材料の集合の密度と比較した場合、この押圧によって粉末材料は互いに接着し、そして粉末材料の集合の密度を増加させる。いくつかの例において、粉末材料は加熱され、及び／又は押圧の間に粉末材料に電流が通される。

30

40

【0032】

[00048] 本明細書で使用される場合、「押圧されたペレット」という用語は、さらにペレットを圧縮するために圧力(例えば、5000 PSI)を受けたペレットを指す。

【0033】

[00049] 本明細書で使用される場合、「リチウム充填ガーネット」という句は、ガーネット結晶構造に関連する結晶構造によって特徴づけられる酸化物を指す。米国特許出願第14/509,029号として2014年10月7日に出願された、2015年4月9日に公表された米国特許出願公開第2015/0099190号は、本明細書において完全に参照によって組み込まれる。この出願は、ソリッドステートリチウム充電式電池で使

50

用さる Li 充填ガーネットソリッドステート電解質を記載する。これらの Li 充填ガーネットは、一般に、 $\text{LiAlaBM}'\text{CM}''\text{DZrEO}_F$ 、 $\text{LiAlaBM}'\text{CM}''\text{DTaEO}_F$ 、又は $\text{LiAlaBM}'\text{CM}''\text{DNbEO}_F$ （式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C \leq 2$ 、 $0 \leq D \leq 2$ ； $0 \leq E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ であり、且つ M' 及び M'' は、それぞれ独立して、それぞれの例において、 Ga 、 Al 、 Mo 、 W 、 Nb 、 Sb 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Ce 、 Hf 、 Rb 及び Ta から選択される）、或いは $\text{Li}_a\text{LabZrcAl}_d\text{Me}''\text{eO}_f$ （式中、 $5 < a < 8.5$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c \leq 2.5$ ； $0 \leq d < 2$ ； $0 \leq e < 2$ 及び $10 < f < 13$ であり、且つ Me'' は、 Ga 、 Nb 、 Ta 、 V 、 W 、 Mo 及び Sb から選択される金属である）、並びに米国特許出願公開第 2015/0099190 号に記載される他のものによる組成を有する。本明細書で使用される場合、リチウム充填ガーネット及びガーネットは、一般に、限定されないが、 $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1} + \text{Nb}_{t2} + \text{Ta}_{t3})\text{O}_{12} + 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $\text{La} : (\text{Zr} / \text{Nb} / \text{Ta})$ 比が 3 : 2 であるように（ $t1 + t2 + t3 = 2$ ）である）を含む。また、本明細書において使用されるガーネットとしては、限定されないが、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_F + y\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 x は 5.5 ~ 9 の範囲であり；且つ y は 0.05 ~ 1 の範囲である）が含まれる。これらの例において、下付き文字 x 、 y 及び F は、ガーネットが電荷中性であるように選択される。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例において、 x は 7 であり、且つ y は 0.22 である。いくつかの例において、 x は 5 であり、且つ y は 0.22 である。いくつかの例において、 x は 6 であり、且つ y は 0.22 である。いくつかの例において、 x は 8 であり、且つ y は 0.22 である。いくつかの例において、 x は 9 であり、且つ y は 0.22 である。また、本明細書で使用されるガーネットとして、限定されないが

10

20

30

40

50

、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ も含まれる。一実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成を有する。別の実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。さらに別の実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.22\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。さらに別の実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。特定の他の実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。別の実施形態において、 Li 充填ガーネットは、本明細書中、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。

10

【0034】

[00050] 本明細書で使用される場合、ガーネットには、 YAG ガーネット（すなわち、イットリウムアルミニウムガーネット又は、例えば $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）は含まれない。本明細書で使用される場合、ガーネットには、パイロープ、アルマンディン、スペッサルティングロッシュラー、エソナイト又はシナモンストーン、ツァボライト、ウバロバイト及びアンドラダイト、並びに固溶体パイロープ-アルマンディン-スペッサルライト及びウバロバイト-グロッシュラー-アンドラダイトなどのシリケートベースのガーネットは含まれない。本明細書中、ガーネットには、 X が Ca 、 Mg 、 Fe 及び、又は Mn であり；且つ Y が Al 、 Fe 及び、又は Cr である一般式 $X_3Y_2(\text{SiO}_4)_3$ を有するネソシリケートは含まれない。

20

【0035】

[00051] 本明細書で使用される場合、「リチウム界面抵抗」という句は、 Li^+ イオンの組み込みに対する材料の界面抵抗を指す。リチウム界面 ASR (ASR interface) は、 A はセパレーターと接触する電極の面積であり、セルが対称性である場合、 $\text{ASR interface} = \text{R interface} * A / 2$ (2 の因子は 2 つの界面を意味する) によって、界面抵抗 (R interface) から算出される。

【0036】

[00052] 本明細書で使用される場合、「陽極」という句は、電池の放電の間、それに向かって陽イオン、例えば Li^+ が伝導する二次電池中の電極を指す。本明細書で使用される場合、「陰極」という句は、電池の放電の間、それから陽イオン、例えば Li^+ が伝導する二次電池中の電極を指す。 Li 金属電極、及び変換化学電極（すなわち、活物質；例えば、 NiF_x ）から構成される電池において、変換化学材料を有する電極は、陽極として指される。いくつかの一般的な使用において、カソードが陽極の代わりに使用され、そしてアノードが陰極の代わりに使用される。 Li 二次電池が充電される場合、 Li イオンは、陽極（例えば、 NiF_x ）から陰極（ Li 金属）の方へ伝導する。 Li 二次電池が放電する場合、 Li イオンは、陰極（例えば Li 金属；すなわちアノード）から陽極（例えば NiF_x ；すなわちカソード）の方へ伝導する。

30

【0037】

[00053] 本明細書で使用される場合、「セパレーター」という用語は、 Li^+ イオンを伝導し、電子に対して実質的に絶縁性であり、且つ電気化学セル又は充電式電池の陽極と陰極との間の物理的バリア又はスペーサーとして使用するのに適切である固体電解質を指す。本明細書で使用される場合、セパレーターのリチウムイオン伝導性が、セパレーターの電子伝導性より少なくとも 10^3 倍、典型的に 10^6 倍高い場合、セパレーターは、電子に対して実質的に絶縁性である。他に明示されない限り、本明細書で使用されるセパレーターは、リチウム金属と接触している場合に安定である。

40

【0038】

[00054] 本明細書で使用される場合、「 Li^+ イオン伝導性セパレーター」という句は、 Li^+ イオンを伝導し、電子に対して実質的に絶縁性であり（例えば、リチウムイオン伝導性は電子伝導性より少なくとも 10^3 倍、しばしば 10^6 倍高い）、且つ電気化学セルの陽極と陰極との間の物理的バリア又はスペーサーとして作用する電解質を指す。

50

【0039】

[00055] 本明細書で使用される場合、「固体セパレーター」、「固体電解質」、「ソリッドステートセパレーター」及び「ソリッドステート電解質」という句は、室温で固体であり、且つ少なくとも50体積%のセラミック材料を含むLi⁺イオン伝導性セパレーターを指す。

【0040】

[001] 本明細書で使用される場合、「表面」という用語は、2つの異なる相、化学物質又は物質状態の間の界面付近、又は界面にある材料、又は材料の一部を指す。表面は、2つの異なる相又は物質状態（例えば、固体-気体、液体-気体又は固体-液体）の間の接触領域である。例えば、互いに直接接触する2つの固体の界面は表面である。例えば、薄膜ガーネットセパレーターは、空気に暴露された時、空気と接触するセパレーターの周辺又は外側部分によって記載される表面を有する。長方形セパレーターに関して、上面及び底面があり、これらはいずれも4つの側面のそれぞれよりも高い全幾何学的表面積を有する。この長方形セパレーターの例において、上面及び底面のいずれかよりも小さい幾何学的表面積をそれぞれが有する4つの側面がある。ディスク形セパレーターに関して、上面及び底面があり、これらはいずれもディスク形セパレーターの円周側よりも高い幾何学的表面積を有する。幾何学的表面積は、正方形又は長方形表面に関しては、表面の長さ×表面の幅とを乗算することによって算出される。幾何学的表面積は、ディスク形表面に関しては、 π とディスクの半径の二乗とを乗算すること（すなわち、 πr^2 、 r はディスク表面の半径である）によって算出される。幾何学的表面積は、ディスク側面に関して、ディスク円周とディスクの側面の幅とを乗算することによって算出される。電気化学セルの電解質として使用される場合、上面又は底面は、陰極（例えばLi金属）、陽極（すなわち、カソード、又はカソード中のカソライト）、及び／又はセパレーターと陽極との間に配置された層若しくは接着結合剤に、直接接触するセパレーターの表面である。表面は、表面に対して垂直な z 軸物理寸法よりも大きいか、又はより延在する x 軸及び y 軸物理寸法を有する面積によって定義される。表面の深さ、粗さ又は厚さは、分子オーダー（0.1～10ナノメートル）の大きさ、又は最高1、2、3、4若しくは5 μm であることが可能である。

【0041】

[002] 本明細書で使用される場合、「上面及び底面」という用語は、2つより多くの表面を有する材料に関して、最大全幾何学的表面積を有する2つの表面を指す。例えば長方形は、6つの表面、すなわち、4つの側面及び1つの上面及び1つの底面を有する。そのような長方形において、互いに平行である1つの上面及び1つの底面がある。長方形において、上面及び底面の両方に対して垂直である4つの側面がある。長方形において、上面及び底面は、個々の4つの側面のそれぞれの全幾何学的表面積よりも大きい全幾何学的表面積を個々に有する。

【0042】

[003] 本明細書で使用される場合、「フッ素化」という句は、フッ素又はフッ化物を含む化学種の存在を指す。

【0043】

[004] 本明細書で使用される場合、「フッ素化表面」という句は、XPS又はNMRによって決定されるように、フッ化物が結合されているか、又は組み込まれている表面を指す。他に明示されない限り、フッ素化表面特徴はXPSによって決定される。

【0044】

[005] 本明細書で使用される場合、「オキシフッ素化」という句は、酸素及びフッ素又は酸素及びフッ化物を含む化学種の存在を指す。

【0045】

[006] 本明細書で使用される場合、「オキシフッ素化表面」という句は、XPS又はNMRによって決定されるように、酸素及びフッ素が結合されているか、又は組み込まれている表面を指す。他に明示されない限り、オキシフッ素化表面特徴はXPSによって決定

される。

【0046】

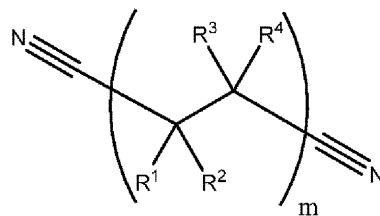
[007] 本明細書で使用される場合、「実質的に含まない」という句は、XPS検出可能限度より低い化学種の存在を指す。例えば、その表面上に Li_2CO_3 を実質的に含まないリチウム充填ガーネットは、XPSによって測定される1原子%未満の量で表面上に Li_2CO_3 を有する。本明細書で使用される場合、「微量 (trace amount) の汚染物質」という句は、XPS検出可能限度より低い化学種の存在を指す。

【0047】

[008] 本明細書で使用される場合、「ジニトリル」又は「ジニトリル溶媒」という句は、鎖の両端がシアノ（すなわち、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ ）基によって終了される線形炭化水素鎖を指す。ジニトリル溶媒の例は、式（I）：

10

【化1】



(I)

20

（式中、

$\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ 、 $\text{R}3$ 及び $\text{R}4$ は、それぞれの例において独立して、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CO}_2$ 、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3$ 、 $-\text{CHF}-\text{SO}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{SO}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 及び $-\text{I}$ から選択され；そして下付き文字 m は 1 ～ 1000 の整数である）によって特徴づけられる。

【0048】

[009] いくつかの例示的なニトリル及びジニトリル溶媒としては、限定されないが、アジポニトリル（ヘキサジニトリル）、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブタンジニトリル（スクシノニトリル）、ブチロニトリル、デカンニトリル、エトキシアセトニトリル、フルオロアセトニトリル、グルタロニトリル、ヘキサニトリル、ヘプタンニトリル、ヘプタンジニトリル、イソブチロニトリル、マロノニトリル（プロパンジニトリル）、マロノジニトリル、メトキシアセトニトリル、ニトロアセトニトリル、ノナンニトリル、ノナンジニトリル、オクタンジニトリル（スベロジニトリル）、オクタンニトリル、プロパンニトリル、ペンタンニトリル、ペンタンジニトリル、セバコニトリル（デカンジニトリル）、スクシノニトリル及びその組合せが含まれる。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

30

【0049】

[0010] 本明細書で使用される場合、「有機硫黄含有溶媒」という句は、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、スルホラン、アリルメチルスルホン、ブタジエンスルホン、ブチルスルホン、スルホン酸メチルメタン及び硫酸ジメチルから選択される溶媒を指す。

40

【0050】

[0011] 本明細書で使用される場合、「結合層」という句は、2つの他の層の間、例えばカソードと固体セパレーターの間の、イオン伝導性の層を指す。例示的な結合層は、全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、2017年11月16日公開の米国特許出願公開第2017-0331092号に明示される、ゲル電解質、及び関連するセパレーター結合剤を含む。

【0051】

50

[0012] 本明細書で使用される場合、「HOMO」又は「最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital)」という用語は、真空エネルギーを参照した場合の最高被占軌道を占める電子のエネルギーを指す。本明細書で使用される場合、「LUMO」は「最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)」を指す。HOMO及びLUMOエネルギー準位は、真空水準を参照したDFT計算によって算出される。他に明記されない限り、DFT計算は、交換及び相関及び6-311++g**基底関数系に関するB3LYP関数を使用する。

【0052】

[0013] 本明細書で使用される場合、「安定性ウインドウ」という句は、電気化学セルにおける材料の機能を物質的に、又は有意に低下させる反応が生じない電圧範囲を指す。それは、充電／放電サイクルの間のセル抵抗及びクーロン効率を測定することによって、電気化学セルにおいて測定され得る。安定性ウインドウ中の電圧（すなわち、安定性ウインドウ中の参照電極に対する作用電極）に関して、セル抵抗の増加は低い。例えば、この抵抗増加は、100サイクルあたり1%未満であり得る。例えば、材料はLiに対して4Vで安定性である。別の例に関して、材料はLiに対して4V以上で安定性である。別の例に関して、材料はLiに対して4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V、4.8V、4.9V、5V、5.1V又は5.2Vで安定性である。例えば、材料はLiに対して5.2V以上で安定性である。

10

【0053】

[0014] 本明細書で使用される場合、「高電圧安定性カソライト」という用語は、1週間、室温において高電圧で保持される場合、物質的に、又は有意にカソライトのイオン伝導性を低下させるような様式で高電圧（Li金属に対して4.2V以上）において反応しないカソライトを指す。本明細書中、イオン伝導性の物質的又は有意な低下は、一桁以上のオーダーでのイオン伝導性の低下である。例えば、カソライトが $10\text{E}-3\text{S}/\text{cm}$ のイオン伝導性を有しており、4.2V以上まで充電されたときに、そのカソライトが $10\text{E}-4\text{S}/\text{cm}$ のイオン伝導性を有したとすると、そのカソライトはイオン伝導性がその電圧で物質的に、そして有意に低下しているため、4.2V以上で安定性がない。本明細書で使用される場合、高電圧は、（0Vである）リチウム金属参照電極に対して（すなわち、Liに対して）4V以上であるということを意味する。高電圧は、より高い電圧、例えば、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0V以上とも言及し得る。

20

30

【0054】

[0015] 本明細書で使用される場合、「Liに対して4V以上で安定性である」とは、物質的に、又は有意にイオン伝導性を低下させる様式で、リチウム金属アノードに対して高電圧の4V以上で反応しない材料を指す。本明細書で使用される場合、「Liに対して4V、4.1V、4.2V、4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V、4.8V、4.9V、5.0V、5.1V又は5.2Vで安定性である」とは、物質的に、又は有意にイオン伝導性を低下させる様式で、リチウム金属アノードに対して上記電圧で反応しない材料を指す。

【0055】

40

[0016] 本明細書で使用される場合、「化学的に適合性」という用語は、材料が互いに物理的に暴露可能であり、且つ材料が電気化学性能を物質的に、又は有意に低下させる様式で反応しない場合、2つ以上の材料又は化学物質が互いに化学的に適合性であることを意味する。本明細書において、電気化学性能は、イオン伝導性又は比面積抵抗（ASR）のいずれかを指す。イオン伝導性の物質的又は有意な低下は、一桁以上のオーダーでの低下である。1週間室温で保持される場合、ASRの物質的又は有意な低下は2倍以上の低下である。

【0056】

[0017] 本明細書で使用される場合、「LIBETI」という用語は、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホン）イミドを指す。

50

【0057】

[0018] 本明細書で使用される場合、「LiTFSI」という用語は、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドを指す。

【0058】

[0019] 本明細書で使用される場合、「LiFSI」という用語は、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドを指す。

【0059】

[0020] 本明細書で使用される場合、「LiBOB」という用語は、リチウムビス（オキソラト）ボレート指す。

【0060】

[0021] 本明細書で使用される場合、「XPS」という用語は、1000分の1範囲の元素組成、経験式、材料内に存在する元素の化学状態及び電子状態を測定する表面センシティブ（surface-sensitive）な定量分光器技術であるX線光電子分光法を指す。

【0061】

[0022] 本明細書で使用される場合、「LLZO」という用語は、リチウム－ランタン－ジルコニウム－酸素含有化合物を指す。その化合物がガーネット結晶構造に結晶化される場合、LLZOは、上記で定義されるリチウム充填ガーネットである。

【0062】

[0023] 本明細書で使用される場合、「GITT」という用語は、定電流間欠滴定技術（Galvanostatic Intermittent Titration Technique）を指す。

【0063】

[0024] 本明細書で使用される場合、「EIS」という用語は、電気化学インピーダンス分光法（Electrochemical Impedance Spectroscopy）を指す。

【0064】

[0025] 本明細書で使用される場合、「ECS」という用語は、炭酸エチレン及びスルホランの混合物を指す。本明細書中、スルホランは、次に示す環式スルホラン構造を有する、テトラヒドロチオフェン1，1－二酸化物を指す：

【化2】



【0065】

[0026] 本明細書で使用される場合、「EDS」はエネルギー分散型分光法を指す。

【0066】

[0027] 本明細書で使用される場合、「SCN」という用語は、スクシノニトリルを指す。

【0067】

[0028] 本明細書で使用される場合、「リチウム塩」という用語は、EMCなどの溶媒中に浸漬された時に少なくとも部分的に解離する、室温において固体であるリチウム含有化合物を指す。リチウム塩としては、限定されないが、LiPF₆、LiBOB、LiTFSi、LiFSI、LiAsF₆、LiClO₄、LiI、LiBETI又はLiBF₄が含まれ得る。

【0068】

[0029] 本明細書で使用される場合、「カーボネート溶媒」という用語は、カーボネート基C（＝O）（O[－]）を含有する溶媒の分類を指す。カーボネート溶媒としては、限定されないが、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、炭酸エチル

10

20

30

40

50

メチル、炭酸ジメチルエチレン、炭酸イソブチレン、炭酸ニトロエチル、炭酸モノフルオロエチレン、炭酸フルオロメチルエチレン、炭酸1, 2-ブチレン、炭酸メチルプロピル、炭酸イソプロピルメチルなどが含まれる。

【0069】

[0030] 本明細書で使用される場合、比面積抵抗 (ASR) は、他に明記されない限り、Arbin又はBiologicを使用する電気化学サイクリングによって測定される。

【0070】

[0031] 本明細書で使用される場合、イオン伝導性は、電気インピーダンス分光法によって測定される。

【0071】

[0032] 本明細書で使用される場合、「強ルイス酸」は、F、OH、HF、PF₆及び／又はH₂O、又はそのアニオンと競争的に結合することができるルイス酸、例えば、H⁺、H⁺より良好であるものを指す。ルイス酸は、当該技術分野において、供与体化合物又は種からの電子を受けることができる化学種又は種として知られている。典型的なルイス酸はカチオンH⁺である。強ルイス酸の例としては、限定されないが、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド(LIBETI)、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(LITFSI)、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆及びリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LIFSI)が含まれる。

【0072】

III. 電気化学セル

[0033] 一実施形態において、陽極と、陰極と、それらの間のソリッドステート電解質とを含む電気化学セルが本明細書に明示される。陽極は、リチウム塩；スルホラン、1, 3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフエン及びその組合せからなる群から選択される第1の溶媒；第2の溶媒；及び強ルイス酸添加剤を含むカソライトを含む。ソリッドステート電解質はリチウム充填ガーネットを含み；陰極はリチウム金属を含む。

【0073】

[0034] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒は1, 3-プロパンスルトンから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホレンから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はチオフエンから選択される。

【0074】

[0035] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ソリッドステート電解質は薄膜である。

【0075】

[0036] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ソリッドステート電解質は、焼結リチウム充填ガーネット薄膜である。

【0076】

[0037] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、LiPF₆、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド(LIBETI)、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩(LITFSI)、LiBF₄、LiAsF₆、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LIFSI)及びその組合せからなる群から選択される。

【0077】

[0038] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、LiPF₆から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド(LIBETI)から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(LITFSI)から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、LiBF₄から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において

、リチウム塩は、 LiAsF_6 から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）から選択される。

【0078】

[0039] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 2.0\text{ M}$ の濃度で存在する。

【0079】

[0040] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ の濃度で存在する。

【0080】

[0041] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $1.0\text{ M} \sim 1.4\text{ M}$ の濃度で存在する。

【0081】

[0042] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 又は 1.5 M の濃度で存在する。

【0082】

[0043] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、約 0.5 M 、約 0.55 M 、約 0.6 M 、約 0.65 M 、約 0.7 M 、約 0.75 M 、約 0.8 M 、約 0.85 M 、約 0.9 M 、約 0.95 M 又は約 1.5 M の濃度で存在する。

【0083】

[0044] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は、約 $0.5\text{ M} \sim$ 約 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は、約 0.5 M 、約 0.55 M 、約 0.6 M 、約 0.65 M 、約 0.7 M 、約 0.75 M 、約 0.8 M 、約 0.85 M 、約 0.9 M 、約 0.95 M 、約 1.0 M 、約 1.05 、約 1.10 、約 1.15 、約 1.2 、約 1.25 、約 1.30 、約 1.35 、約 1.4 、約 1.45 又は約 1.5 M である。

【0084】

[0045] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 $0.5\text{ M} \sim$ 約 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 、 1.0 M 、 1.05 、 1.10 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.30 、 1.35 、 1.4 、 1.45 又は 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.55 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.6 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.65 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.7 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.75 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.8 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.85 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.9 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.95 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 0.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 0.55 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 0.6 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 0.65 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 0.7 M である。上記のいずれ

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

[0049] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジメチル（

DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸メチルプロピル(MPC)、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン(THF)、γ-ブチロラクトン(GBL)、ガンマブチロラクトン、炭酸フルオロエチレン(FEC)、炭酸フルオロメチルエチレン(FMEC)、炭酸トリフルオロエチルメチル(F-EMC)、フッ素化3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン/1,1,2,2-テトラフルオロ-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)プロパン(F-EPE)、フッ素化環式炭酸塩(F-AEC)、ジオキソラン、プロプ-1-エン-1,3-スルトン(PES)、スルホラン、アセトニトリル(ACN)、スクシノニトリル(SCN)、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル(GLN)、アジポニトリル(ADN)、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メチレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル(DME)、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリル及びその組合せから選択される。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

10

【0089】

[0050] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、プロプ-1-エン-1,3-スルトン(PES)、スルホラン、アセトニトリル(ACN)、スクシノニトリル(SCN)、グルタロニトリル(GLN)、アジポニトリル(ADN)及びその組合せから選択される。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

20

【0090】

[0051] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は炭酸エチレンから選択される。

【0091】

[0052] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、20℃において15mPa-s未満の粘度を有する。

30

【0092】

[0053] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、200ppm未満、又は150ppm未満、又は100ppm未満、又は60ppm未満、又は50ppm未満、又は40ppm未満、又は30ppm未満、又は20ppm未満、又は10ppm未満の含水量を有する。

【0093】

[0054] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、線形スルホンから選択される第3の溶媒をさらに含む。

【0094】

[0055] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、0体積%~15体積%で存在する。

40

【0095】

[0056] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、5体積%~10体積%で存在する。

【0096】

[0057] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン、アリルメチルスルホン、エチルスルホン、ジプロピルスルホン、エチルフェニルスルホン、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル及びその組合せからなる群から選択される。いくつかの例において、溶媒の組合せは混和性の組合せである。

50

【0097】

[0058] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、ジブチルスルホン、ジプロピルスルホン及びその組合せからなる群から選択される。

【0098】

[0059] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、溶媒の共融混合物である。

【0099】

[0060] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、共融混合物は、30℃未満で融解する。

【0100】

[0061] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、スルホランは、最大体積パーセントでカソライト中に存在する溶媒である。

【0101】

[0062] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、30:70体積/体積(v/v)~50:50v/vである。

【0102】

[0063] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、50:50v/v又は45:55v/vのいずれかである。

【0103】

[0064] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、約50:50v/v又は約45:55v/vのいずれかである。

【0104】

[0065] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC:スルホランの比率は、30:70v/v~50:50v/vである。

【0105】

[0066] いくつかの例において、EC:スルホランの比率は45:55体積%である。いくつかの例において、EC:スルホランの比率は、3:7~5:5v/vの範囲であり得るが、45:55体積%であることが可能である。

【0106】

[0067] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC:スルホランの比率は、50:50v/v又は45:55v/vのいずれかである。

【0107】

[0068] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF、PF₆及び/又はH₂Oと競争的に結合する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、LiPF₆と結合するよりも強く、F、OH、HF、PF₆及び/又はH₂Oと競争的に結合する。

【0108】

[0069] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF、PF₆及びH₂Oと競争的に結合する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、LiPF₆と結合するよりも強く、F、OH、HF、PF₆及びH₂Oと競争的に結合する。

【0109】

[0070] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、PF₆のアニオン分解生成物と競争的に結合する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、LiPF₆と結合するよりも強く、F、OH、HF、PF₆及び/又はH₂Oと競争的に結合する。

【0110】

[0071] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、リチウム

10

20

30

40

50

充填ガーネットの表面と競争的に結合する。

【0111】

[0072] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸は、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（LIBETI）、ビス（トリフルオロメタン）スルホニイミドリチウム塩（LITFSI）、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆及びリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LIFS I）からなる群から選択されるリチウム塩と結合するよりも強く、リチウム充填ガーネットの表面に結合する。

【0112】

[0073] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、HFからのF⁻ゲッター（F⁻ getter）である。F⁻ゲッターは、HFの存在下でF⁻を隔離するか、又はそれと反応するか、又はそれと結合する種を指す。ゲッターは、捕捉剤と記載されてもよい。例えば、F⁻ゲッターは、HFの存在下でF⁻を捕捉する種を指す。F⁻ゲッターの例は、HAN et al., “Distinct Reaction Characteristics of Electrolyte Additives for High-Voltage Lithium-Ion Batteries: Tris(trimethylsilyl) Phosphite, Borate, and Phosphate,” *Electrochimica Acta* 215 (2016) 455-465及びQI et al., “Lifetime limit of tris(trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries,” *RSC Adv.*, 2016, 6, 38342-38349, 10.1039/C6RA06555Dに開示される。これらの刊行物におけるこの例示されたF⁻ゲッターが、全ての可能なF⁻ゲッターを網羅するというわけではない。

10

20

【0113】

[0074] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、H₂OからのOH⁻ゲッターである。OH⁻ゲッターは、H₂Oの存在下でOH⁻を隔離するか、又はそれと反応するか、又はそれと結合する種を指す。ゲッターは、捕捉剤と記載されてもよい。例えば、OH⁻ゲッターは、H₂Oの存在下でOH⁻を捕捉する種を指す。OH⁻ゲッターの例は、HAN et al., “Distinct Reaction Characteristics of Electrolyte Additives for High-Voltage Lithium-Ion Batteries: Tris(trimethylsilyl) Phosphite, Borate, and Phosphate,” *Electrochimica Acta* 215 (2016) 455-465及びQI et al., “Lifetime limit of tris(trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries,” *RSC Adv.*, 2016, 6, 38342-38349, 10.1039/C6RA06555Dに開示される。これらの刊行物におけるこの例示されたOH⁻ゲッターが、全ての可能なOH⁻ゲッターを網羅するというわけではない。

30

【0114】

[0075] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、三価亜リン酸エステル（trivalent phosphite）、リン酸エステル（phosphate）又はホウ酸エステル（borate）化合物である。

【0115】

[0076] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート（TTSP）、トリメトキシボロキシン（C₃H₉B₃O₆、TMOBX）、炭酸ビニレン（VC）、炭酸ビニルエチレン（VEC）、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）、プロプー１－エン－１，３スルトン（PES）、炭酸フルオロエチレン（FEC）、LITFSI、LiBOB、１，３－プロパンスルトン（PS）、スクシノニトリル、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）、硫酸トリメチレン（TMS）、リン酸トリアリル（TAP）、トリス（トリメチルシリル）ボレート（TMSB）又はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPFPB）及びその組合せからなる群から選択される。いくつかの例において、溶媒の組合せは混和性の組合せである。

40

【0116】

[0077] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤はTTSPi

50

及び／又は T T S P である。

【0117】

[0078] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、T T S P i 及び T T S P からなる群から選択される。

【0118】

[0079] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、T M O B X 及び炭酸ビニレンの組合せである。

【0119】

[0080] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は V C である。

【0120】

[0081] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、V C 及び M M D S の組合せである。

【0121】

[0082] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、V C 及び／又は P E S の組合せである。

【0122】

[0083] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、P E S、M D S 及び T T S P の組合せである。

【0123】

[0084] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、2 重量%の P E S を含む。

【0124】

[0085] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、1 重量%の M M D S 及び 1 重量%の T T S P i を含む。

【0125】

[0086] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、1.4 M の L i P F₆、45 v / v の E C、50 v / v のスルホラン及び 5 v / v のジブチルスルホンを含む。

【0126】

[0087] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸は、塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2 重量%～5 重量%で存在する。

【0127】

[0088] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、化学式 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} + y A l_2 O_3$ (式中、x は 5.8～7.0 であり、且つ y は、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 又は 1.0 である) によって特徴づけられる。

【0128】

[0089] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $L i A L a B M ' C M '' D Z r E O F$ 、 $L i A L a B M ' C M '' D T a E O F$ 及び $L i A L a B M ' C M '' D N b E O F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C < 2$ 、 $0 \leq D < 2$ ； $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 14$ であり、且つ M' 及び M'' は、それぞれ独立して、Al、Mo、W、Nb、Ga、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb 及び Ta からなる群から選択される) からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0129】

[0090] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、式 $L i A L a B M ' C M '' D Z r E O F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C \leq 2$ 、 $0 \leq D \leq 3$ ； $0 < E \leq 2$ 、 $10 < F < 14$ であり、且つ M' 及び M'' は、それぞれ独立して、Al、Mo、W、Nb、Ga、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb 及び Ta からなる群から選択される) によって特徴づけられる。

【0130】

10

20

30

40

50

[0091] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_aLa_bZr_cAl_dMe''eOf$ （式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $0 \leq e < 2$ 、 $10 < f < 14$ であり、且つ Me'' は、Nb、Ta、V、W、Mo及びSbからなる群から選択される金属である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0131】

[0092] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_aLa_bZr_cAl_dOf$ （式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $10 < f < 14$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

10

【0132】

[0093] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0133】

[0094] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot 0.5Al_2O_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0134】

[0095] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot 0.65Al_2O_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

20

【0135】

[0096] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0136】

[0097] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、以下：（a）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン及び1.0Mの $LiPF_6$ の溶液；（b）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン及び1.4Mの $LiPF_6$ ；（c）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン及び1.5Mの $LiPF_6$ ；（d）炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び1.0Mの $LiPF_6$ ；（e）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン及び1.4Mの $LiPF_6$ ；（f）炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び1.5Mの $LiPF_6$ ；45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン及び1.5Mの $LiPF_6$ ；（g）5体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積％のEC；50体積％のスルホラン；1.0Mの $LiPF_6$ 及び2重量％のTTSPi；（h）5体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積％のEC；50体積％のスルホラン；1.4Mの $LiPF_6$ 及び2重量％のTTSPi；（i）5体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積％のEC；50体積％のスルホラン；1.5Mの $LiPF_6$ 及び2重量％のTTSPi；（j）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン、並びに1Mの $LiPF_6$ 及び0.3重量パーセント（重量％）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）；（k）5体積パーセント（体積％）のジプロピルスルホンと、45体積％の炭酸エチレン及び50体積％のスルホラン、並びに1Mの $LiPF_6$ 及び0.3重量パーセント（重量％）のTTSPi；（l）45体積％の炭酸エチレン及び55体積％のスルホラン、並びに1Mの $LiPF_6$ 及び2重量パーセント（重量％）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）；（m）5体積パーセント（体積％）のジプロピルスルホンと、45体積％の炭酸エチレン及び50体積％のスルホラン、並びに1Mの $LiPF_6$ 及び2重量パーセント（重量％）のTTSPi；の任意の

30

40

50

1つから選択されるカソライトを含む。

【0137】

[0098] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、以下：(a) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン及び0.5M～2.0MのLiPF₆の溶液；(b) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；(c) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；(d) 炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；(e) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；(f) 炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン及び0.5～2.0MのLiPF₆；(g) 3～8体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60体積%のEC；50体積%のスルホラン；0.5～2.0MのLiPF₆及び1～4重量%のTTSPi；(h) 3～7体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60体積%のEC；40～60体積%のスルホラン；0.5～2.0MのLiPF₆及び1～4重量%のTTSPi；(i) 4～6体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60体積%のEC；40～60体積%のスルホラン；0.5～2.0MのLiPF₆及び1～3重量%のTTSPi；(j) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン、並びに1MのLiPF₆及び0.3重量パーセント（重量%）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）；(k) 4～6体積パーセント（体積%）のジプロピルスルホンと、40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び0.1～0.6重量パーセント（重量%）のTTSPi；(l) 40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び1～5重量パーセント（重量%）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）；(m) 4～6体積パーセント（体積%）のジプロピルスルホンと、40～60体積%の炭酸エチレン及び40～60体積%のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び1～3重量パーセント（重量%）のTTSPi；の任意の1つから選択されるカソライトを含む。

【0138】

[0099] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、以下：(a) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン及び1.0MのLiPF₆の溶液；(b) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン及び1.4MのLiPF₆；(c) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン及び1.5MのLiPF₆；(d) 炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び1.0MのLiPF₆；(e) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン及び1.4MのLiPF₆；(f) 炭酸エチレン：スルホランの比率が3：7～5：5体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び1.5MのLiPF₆；45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン及び1.5MのLiPF₆；(g) 5体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積%のEC；50体積%のスルホラン；1.0MのLiPF₆及び2重量%のTTSPi；(h) 5体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積%のEC；50体積%のスルホラン；1.4MのLiPF₆及び2重量%のTTSPi；(i) 5体積%のジブチル又はジプロピルスルホン；45体積%のEC；50体積%のスルホラン；1.5MのLiPF₆及び2重量%のTTSPi；(j) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラン、並びに1MのLiPF₆及び0.3重量パーセント（重量%）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）；(k) 5体積%のジプロピルスルホンと、45体積%の炭酸エチレン及び50体積%のスルホラン、並びに1MのLiPF₆及び0.3重量パーセント（重量%）のTTSPi；(l) 45体積%の炭酸エチレン及び55体積%の

スルホラン、並びに 1 M の LiPF_6 及び 2 重量パーセント（重量％）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（ TTSPi ）；（m）5 体積パーセント（体積％）のジプロピルスルホンと、45 体積％の炭酸エチレン及び 50 体積％のスルホラン、並びに 1 M の LiPF_6 及び 2 重量パーセント（重量％）の TTSPi ；の任意の 1 つから選択されるカソライトを含む。

【0139】

[00100] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン及び 0.5 M～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0140】

[00101] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0141】

[00102] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0142】

[00103] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、炭酸エチレン：スルホランの比率が 3：7～5：5 体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0143】

[00104] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0144】

[00105] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、炭酸エチレン：スルホランの比率が 3：7～5：5 体積／体積の範囲である、炭酸エチレン：スルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 ；40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン及び 0.5～2.0 M の LiPF_6 の溶液を含むカソライトを含む。

【0145】

[00106] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、3～8 体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60 体積％の EC；50 体積％のスルホラン；0.5～2.0 M の LiPF_6 及び 1～4 重量％の TTSPi の溶液を含むカソライトを含む。

【0146】

[00107] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、3～7 体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60 体積％の EC；40～60 体積％のスルホラン；0.5～2.0 M の LiPF_6 及び 1～4 重量％の TTSPi の溶液を含むカソライトを含む。

【0147】

[00108] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、4～6 体積％のジブチル又はジプロピルスルホン；40～60 体積％の EC；40～60 体積％のスルホラン；0.5～2.0 M の LiPF_6 及び 1～3 重量％の TTSPi の溶液を含むカソライトを含む。

【0148】

[00109] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60 体積％の炭酸エチレン及び 40～60 体積％のスルホラン、並びに 1 M の LiPF_6 及び 0.3 重量パーセント（重量％）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（ TTSPi ）を含む。

10

20

30

40

50

i) の溶液を含むカソライトを含む。

【0149】

[00110] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、4～6体積パーセント（体積％）のジプロピルスルホンと、40～60体積％の炭酸エチレン及び40～60体積％のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び0.1～0.6重量パーセント（重量％）のTTSPiの溶液を含むカソライトを含む。

【0150】

[00111] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、40～60体積％の炭酸エチレン及び40～60体積％のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び1～5重量パーセント（重量％）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）の溶液を含むカソライトを含む。 10

【0151】

[00112] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは、4～6体積パーセント（体積％）のジプロピルスルホンと、40～60体積％の炭酸エチレン及び40～60体積％のスルホラン、並びに0.5～2.0MのLiPF₆及び1～3重量パーセント（重量％）のTTSPiの溶液を含むカソライトを含む。

【0152】

IV. リチウム充填ガーネット電解質セパレーター

[00113] いくつかの例において、強ルイス酸の表面層を有するリチウム充填ガーネット電解質が本明細書に明示される。 20

【0153】

[00114] いくつかの例において、強ルイス酸で不活性化された少なくとも1つの表面を有するリチウム充填ガーネットソリッドステート電解質が本明細書に明示される。

【0154】

[00115] いくつかの例において、図7～17のいずれか1つに実質的に示される表面層を有するリチウム充填ガーネット電解質が本明細書に明示される。

【0155】

V. 電気化学セルの製造プロセス

[00116] 電気化学セルの製造プロセスは、リチウム塩；スルホラン、1，3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフェン及びその組合せからなる群から選択される第1の溶媒；第2の溶媒；及び強ルイス酸添加剤を含むカソライトが浸透された陽極を提供することと；焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを提供することと；焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを陽極と接触させることとを含む。 30

【0156】

[00117] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、接触させることは、焼結リチウム充填ガーネット薄膜又はペレットの1つの側面と陽極の1つの側面との間である。

【0157】

[00118] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本プロセスは、リチウム金属を含む陰極を提供することを含む。 40

【0158】

[00119] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ソリッドステート電解質は薄膜である。

【0159】

[00120] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ソリッドステート電解質は、焼結リチウム充填ガーネット薄膜である。

【0160】

[00121] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、LiPF₆、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（LIBETI）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドリチウム塩（LITFSI）、LiBF₄、LiAsF₆ 50

、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）及びその組合せからなる群から選択される。

【0161】

【00122】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 2.0\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $1.0\text{ M} \sim 1.4\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 又は 1.5 M の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 2.0\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 $1.0\text{ M} \sim 1.4\text{ M}$ の濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 又は 1.5 M の濃度で存在する。

10

【0162】

【00123】 いくつかの例において、 $0.5\text{ M} \sim 2.0\text{ M}$ の濃度で、リチウム塩は、 LiPF_6 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドリチウム塩（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）からなる群から選択される。

20

【0163】

【00124】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、約 0.5 M 、約 0.55 M 、約 0.6 M 、約 0.65 M 、約 0.7 M 、約 0.75 M 、約 0.8 M 、約 0.85 M 、約 0.9 M 、約 0.95 M 又は約 1.5 M の濃度で存在する。

【0164】

【00125】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は約 0.5 M 、約 0.55 M 、約 0.6 M 、約 0.65 M 、約 0.7 M 、約 0.75 M 、約 0.8 M 、約 0.85 M 、約 0.9 M 、約 0.95 M 、約 1.0 M 、約 1.05 、約 1.10 、約 1.15 、約 1.2 、約 1.25 、約 1.30 、約 1.35 、約 1.4 、約 1.45 又は約 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約 $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 、 1.0 M 、 1.05 、 1.10 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.30 、 1.35 、 1.4 、 1.45 又は 1.5 M である。

30

【0165】

【00126】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 、 1.0 M 、 1.05 、 1.10 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.30 、 1.35 、 1.4 、 1.45 又は 1.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は $0.5\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$ である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は 0.5 M 、 0.55 M 、 0.6 M 、 0.65 M 、 0.7 M 、 0.75 M 、 0.8 M 、 0.85 M 、 0.9 M 、 0.95 M 、 1.0 M 、 1.05 、 1.10 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.30 、 1.35 、 1.4 、 1.45 又は 1.5 M である。

40

【0166】

【00127】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は 0.5 M である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃

50

[00129] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸メチルプロピル（MPC）、2，5－ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン（THF）、γ－ブチロラクトン（GBL）、ガンマブチラクトン、炭酸フルオロエチレン（FEC）、炭酸フルオロメチルエチレン（FMEC）、炭酸トリフルオロエチルメチル（F－EMC）、フッ素化3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）－1，1，2，2－テトラフルオロプロパン／1，1，2，2－テトラフルオロ－3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）プロパン（F－EPE）、フッ素化環式炭酸塩（F－AEC）、ジオキソラン、プロブー1－エン－1，3－スルトン（PES）、スルホラン、アセトニトリル（ACN）、スクシノニトリル（SCN）、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル（GLN）、アジポニトリル（ADN）、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メチレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2－メチル－5－オキソオキソラン－2－カルボニトリル及びその組合せから選択される。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

10

【0169】

[00130] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジメチル（DMC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチルメチル（EMC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸プロピルメチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ニトロエチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸プロピレン（PC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジエチル（DEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸メチルプロピル（MPC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、2，5－ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン（THF）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、γ－ブチロラクトン（GBL）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ガンマブチラクトンから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸フルオロエチレン（FEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸フルオロメチルエチレン（FMEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸トリフルオロエチルメチル（F－EMC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、フッ素化3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）－1，1，2，2－テトラフルオロプロパン／1，1，2，2－テトラフルオロ－3－（1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ）プロパン（F－EPE）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、フッ素化環式炭酸塩（F－AEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジオキソランから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロブー1－エン－1，3－スルトン（PES）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スルホランから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アセトニトリル（ACN）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スクシノニトリル（SCN）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ピメロニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スベロニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例におい

20

30

40

50

て、第2の溶媒は、プロパンジニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、グルタロニトリル（GLN）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アジポニトリル（ADN）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ヘキサンジニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ペンタンジニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アセトフェノンから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、イソホロンから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ベンゾニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオン酸エチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオン酸メチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、メチレンメタンジスルホネートから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、硫酸ジメチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジメチルスルホキシド（DMSO）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、酢酸エチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、酪酸メチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジメチルエーテル（DME）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジエチルエーテルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジオキソランから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、安息香酸メチルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリルから選択される。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

10

20

30

40

50

【0170】

[00131] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸フルオロエチレン（FEC）、プロブ-1-エン-1,3-スルトン（PES）、スルホラン、アセトニトリル（ACN）、スクシノニトリル（SCN）、グルタロニトリル（GLN）、アジポニトリル（ADN）及びその組合せから選択される。

【0171】

[00132] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は炭酸エチレンから選択される。

【0172】

[00133] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、20℃において15 mPa・s未満の粘度を有する。

【0173】

[00134] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、200 ppm未満、又は150 ppm未満、又は100 ppm未満、又は60 ppm未満、又は50 ppm未満、又は40 ppm未満、又は30 ppm未満、又は20 ppm未満、又は10 ppm未満の含水量を有する。

【0174】

[00135] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本プロセスは、線形スルホンから選択される第3の溶媒をさらに含む。

【0175】

[00136] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、0体積%～15体積%で存在する。

【0176】

[00137] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、5体積%～

10 体積%で存在する。

【0177】

[00138] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン、アリルメチルスルホン、エチルスルホン、ジプロピルスルホン、エチルフェニルスルホン、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル及びその組合せからなる群から選択される。

【0178】

[00139] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、ジブチルスルホン、ジプロピルスルホン及びその組合せからなる群から選択される。

【0179】

[00140] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、溶媒の共融混合物である。

【0180】

[00141] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、共融混合物は、30℃未満で融解する。

【0181】

[00142] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、スルホランは、最大体積パーセントでカソライト中に存在する溶媒である。

【0182】

[00143] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、30:70 v/v ~ 50:50 v/v である。

【0183】

[00144] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、50:50又は45:55 v/v のいずれかである。

【0184】

[00145] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC:スルホランの比率は、30:70 v/v ~ 50:50 v/v である。

【0185】

[00146] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC:スルホランの比率は、50:50又は45:55 v/v のいずれかである。

【0186】

[00147] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF及び/又はH₂Oと競争的に結合する。

【0187】

[00148] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF及びH₂Oと競争的に結合する。

【0188】

[00149] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、リチウム充填ガーネットの表面と競争的に結合する。

【0189】

[00150] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸は、それが、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド(LIBETI)、ビス(トリフルオロメタン)スルホニイミドリチウム塩(LITFSI)、LiBF₄、LiAsF₆及びリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LIFS I)からなる群から選択されるリチウム塩と結合するよりも強く、リチウム充填ガーネットの表面に結合する。

【0190】

[00151] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、HFからのF-ゲッターである。

10

20

30

40

50

【0191】

[00152] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 H_2O からのOH-ゲッターである。

【0192】

[00153] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、三価亜リン酸エステル、リン酸エステル又はホウエステル塩化合物である。

【0193】

[00154] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート（TTSP）、トリメトキシボロキシン（ $C_3H_9B_3O_6$ 、TMOBX）、炭酸ビニレン（VC）、炭酸ビニルエチレン（VEC）、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）、プロブー1-エン-1,3スルトン（PES）、炭酸フルオロエチレン（FEC）、LiTFSi、LiBOB、1,3-プロパンスルトン（PS）、スクシノニトリル、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）、硫酸トリメチレン（TMS）、リン酸トリアリル（TAP）、トリス（トリメチルシリル）ボレート（TMSB）又はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPFPB）及びその組合せからなる群から選択される。

10

【0194】

[00155] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート（TTSP）からなる群から選択される。[00152] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリメトキシボロキシン（ $C_3H_9B_3O_6$ ）から選択される。[00152] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、TMOBX）から選択される。[00152] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、炭酸ビニレン（VC）から選択される。[00152] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、炭酸ビニルエチレン（VEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、プロブー1-エン-1から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、3スルトン（PES）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、炭酸フルオロエチレン（FEC）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、LiTFSiから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、LiBOBから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、1,3-プロパンスルトン（PS）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、スクシノニトリルから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、メチレンメタンジスルホネート（MMDS）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、硫酸トリメチレン（TMS）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、リン酸トリアリル（TAP）から選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリス（トリメチルシリル）ボレートから選択される。上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、（TMSB）又はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPFPB）から選択される。

20

30

40

【0195】

[00156] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤はTTSPi及び／又はTTSPである。

【0196】

[00157] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、TTSPi及びTTSPからなる群から選択される。

50

【0197】

[00158] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、TMOBX及び炭酸ビニレンの組合せである。

【0198】

[00159] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤はVCである。

【0199】

[00160] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、VC及びMMDSの組合せである。

【0200】

[00161] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、VC及び／又はPESの組合せである。

【0201】

[00162] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、PES、MDS及びTTSPの組合せである。

【0202】

[00163] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、2重量%のPESを含む。

【0203】

[00164] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、1重量%のMMDS及び1重量%のTTSPを含む。

【0204】

[00165] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、1.4MのLiPF₆、45v/vのEC、50v/vのスルホラン及び5v/vのジブチルスルホンを含む。

【0205】

[00166] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ルイス酸は、塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2重量%～5重量%で存在する。

【0206】

[00167] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、化学式 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$ （式中、xは5.8～7.0であり、且つyは、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9又は1.0である）によって特徴づけられる。

【0207】

[00168] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $LiALaBM'C M''DZrEO F$ 、 $LiALaBM'C M''DTaEO F$ 及び $LiALaBM'C M''DNbEO F$ （式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C < 2$ 、 $0 \leq D < 2$ ； $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 14$ であり、且つM'及びM''は、それぞれ独立して、Al、Mo、W、Nb、Ga、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb及びTaからなる群から選択される）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。いくつかの例において、M'及びM''は、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb及びTaからなる群から選択される同一元素である。しかしながら、他に明記されない限り、M'及びM''は同一元素でない。

【0208】

[00169] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $Li_aLa_bZr_cAl_dMe''eO f$ （式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $0 \leq e < 2$ 、 $10 < f < 14$ であり、且つMe''は、Nb、Ta、V、W、Mo及びSbからなる群から選択される金属である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0209】

10

20

30

40

50

[00170] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{O}_f$ （式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $10 < f < 14$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0210】

[00171] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0211】

[00172] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

10

【0212】

[00173] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.65\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

【0213】

[00174] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットは、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 8.5$ である）からなる群から選択される式によって特徴づけられる。

20

【0214】

VI. 陽極カソライトの製造プロセス

[00175] いくつかの例において、カソライトの製造プロセスが本明細書に明示される。本プロセスは、リチウム塩；スルホラン、1，3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフェン及びその組合せからなる群から選択される第1の溶媒；第2の溶媒；及び強ルイス酸添加剤を混合することを含む。

【0215】

[00176] いくつかの例において、このカソライトは、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターと接触する前に陽極を浸漬するために使用される。

【0216】

30

[00177] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 LiPF_6 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドリチウム塩（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）及びその組合せからなる群から選択される。

【0217】

[00178] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 LiPF_6 である。

【0218】

[00179] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）である。

40

【0219】

[00180] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミドリチウム塩（ LiTFSI ）である。

【0220】

[00181] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 LiBF_4 である。

【0221】

[00182] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、 LiAsF_6 である。

50

[00189] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、0.5 M、0.55 M、0.6 M、0.65 M、0.7 M、0.75 M、0.8 M、0.85 M、0.9 M、0.95 M又は1.5 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、0.5 M～2.0 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、0.5 M～1.5 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、1.0 M～1.4 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、0.5 M、0.55 M、0.6 M、0.65 M、0.7 M、0.75 M、0.8 M、0.85 M、0.9 M、0.95 M又は1.5 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム塩は、約0.5 M、約0.55 M、約0.6 M、約0.65 M、約0.7 M、約0.75 M、約0.8 M、約0.85 M、約0.9 M、約0.95 M又は約1.5 Mの濃度で存在する。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約0.5 M～約1.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は約0.5 M、約0.55 M、約0.6 M、約0.65 M、約0.7 M、約0.75 M、約0.8 M、約0.85 M、約0.9 M、約0.95 M、約1.0 M、約1.05、約1.10、約1.15、約1.2、約1.25、約1.30、約1.35、約1.4、約1.45又は約1.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、溶液中のリチウム塩の濃度は約0.5 M～約1.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.5 M、0.55 M、0.6 M、0.65 M、0.7 M、0.75 M、0.8 M、0.85 M、0.9 M、0.95 M、1.0 M、1.05、1.10、1.15、1.2、1.25、1.30、1.35、1.4、1.45又は1.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.55 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.6 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.65 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.7 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.75 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.8 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.85 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.9 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は0.95 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は1.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、濃度は約0.5 Mである。上記のいずれかを含むいくつ

50

10

20

30

50

[00191] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸メチルプロピル(MPC)、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン(THF)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、ガンマブチラクトン、炭酸フルオロエチレン(FEC)、炭酸フルオロメチルエチレン(FMEC)、炭酸トリフルオロエチルメチル(F-EMC)、フッ素化3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン/1,1,2,2-テトラフルオロ-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)プロパン(F-EPE)、フッ素化環式炭酸塩(F-AEC)、ジオキソラン、プロブ-1-エン-1,3-スルトン(PES)、スルホラン、アセトニトリル(ACN)、スクシノニトリル(SCN)、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル(GLN)、アジポニトリル(ADN)、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メチレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル(DME)、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリル及びその組合せから選択される。いくつかの例において、組合せは混和性の組合せである。

10

[0231]

[00192] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、プロブ-1-エン-1,3-スルトン(PES)、スルホラン、アセトニトリル(ACN)、スクシノニトリル(SCN)、グルタロニトリル(GLN)、アジポニトリル(ADN)及びその組合せから選択される。

20

[0232]

[00193] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は炭酸エチレンから選択される。

[0233]

[00194] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、20℃において15mPa-s未満の粘度を有する。

30

[0234]

[00195] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、200ppm未満、又は150ppm未満、又は100ppm未満、又は60ppm未満、又は50ppm未満、又は40ppm未満、又は30ppm未満、又は20ppm未満、又は10ppm未満の含水量を有する。

[0235]

[00196] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本プロセスは、線形スルホンから選択される第3の溶媒をさらに含む。

[0236]

40

[00197] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、0~15体積%で存在する。

[0237]

[00198] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、5~10体積%で存在する。

[0238]

[00199] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、線形スルホンは、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン、アリルメチルスルホン、エチルスルホン、ジプロピルスルホン、エチルフェニルスルホン、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル及びその組合せからなる群から選択される。

50

10

20

30

40

50

[illegible]

高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 24°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 23°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 22°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 21°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 20°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 19°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 18°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 17°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 16°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 15°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 14°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 13°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 12°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 11°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 10°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 9°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 8°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 7°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 6°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 5°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 4°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 3°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 2°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 1°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、 0°C より高い温度で融解する。いくつかの例において、共融混合物は、本段落に記載の温度間の温度で融解する。

10

20

30

40

50

【0242】

[00203] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、スルホランは、最大体積パーセントでカソライト中に存在する溶媒である。

【0243】

[00204] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、 $30:70\text{ v/v} \sim 50:50\text{ v/v}$ である。

【0244】

[00205] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒対第1の溶媒の比率は、 $50:50\text{ v/v}$ 又は $45:55\text{ v/v}$ のいずれかである。

【0245】

[00206] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC：スルホランの比率は、 $30:70\text{ v/v} \sim 50:50\text{ v/v}$ である。

【0246】

[00207] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第1の溶媒はスルホランであり、第2の溶媒はECであり、且つEC：スルホランの比率は、 $50:50\text{ v/v}$ 又は $45:55\text{ v/v}$ のいずれかである。

【0247】

[00208] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF及び／又は H_2O と競争的に結合する。

【0248】

[00209] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、F、OH、HF及び H_2O と競争的に結合する。

【0249】

[00210] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、リチウム充填ガーネットの表面と競争的に結合する。

【0250】

[00211] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸は、それが、リチ

ウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBFETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホニイミドリチウム塩（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及びリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）からなる群から選択されるリチウム塩と結合するよりも強く、リチウム充填ガーネットの表面に結合する。

【0251】

【00212】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 HF からの F －ゲッターである。

【0252】

【00213】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 H_2O からの OH －ゲッターである。

【0253】

【00214】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、三価亜リン酸エステル、リン酸エステル又はホウ酸エステル化合物である。

【0254】

【00215】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（ TTSPI ）、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート（ TTSPO ）、トリメトキシボロキシシン（ $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$ 、 TMOBX ）、炭酸ビニレン（ VC ）、炭酸ビニルエチレン（ VEC ）、メチレンメタンジスルホネート（ MMDS ）、プロプー１－エン－１，３スルトン（ PES ）、炭酸フルオロエチレン（ FEC ）、 LiTFSi 、 LiBOB 、１，３－プロパンスルトン（ PS ）、スクシノニトリル、メチレンメタンジスルホネート（ MMDS ）、硫酸トリメチレン（ TMS ）、リン酸トリアリル（ TAP ）、トリス（トリメチルシリル）ボレート（ TMSB ）又はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（ TPFPB ）及びその組合せからなる群から選択される。

【0255】

【00216】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は TTSPI 及び／又は TTSPO である。

【0256】

【00217】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 TTSPI 及び TTSPO からなる群から選択される。

【0257】

【00218】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 TMOBX 及び炭酸ビニレンの組合せである。

【0258】

【00219】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は VC である。

【0259】

【00220】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 VC 及び MMDS の組合せである。

【0260】

【00221】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 VC 及び／又は PES の組合せである。

【0261】

【00222】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、 PES 、 MDS 及び TTSPO の組合せである。

【0262】

【00223】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、２重量％の PES を含む。

【0263】

【00224】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、強ルイス酸添加剤は、１重量

10

20

30

40

50

%のMMD S及び1重量%のTTSP iを含む。

【0264】

[00225] いくつかの例において、TTSP iは、カソライト溶液中に約0.5重量%～約4重量%、約0.5重量%～約3重量%、約0.5重量%～約2重量%又は約0.5重量%～約1重量%で存在する。いくつかの例において、TTSP iは、カソライト溶液中に約1重量%～約2重量%で存在する。

【0265】

[00226] いくつかの例において、MMD Sは、カソライト溶液中に約0.5重量%～約4重量%、約0.5重量%～約3重量%、約0.5重量%～約2重量%又は約0.5重量%～約1重量%で存在する。いくつかの例において、MMD Sは、カソライト溶液中に約1重量%～約2重量%で存在する。

10

【0266】

[00227] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、約0.5重量%～約4重量%のMMD S及び0.5重量%～約4重量%のTTSP iを含む。上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、約0.5重量%～約2重量%のMMD S及び0.5重量%～約2重量%のTTSP iを含む。上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、約0.5重量%～約1重量%のMMD S及び0.5重量%～約1重量%のTTSP iを含む。

【0267】

[00228] いくつかの例において、カソライトは、MMD S及びTTSP iを約1:1の重量%比で含む。いくつかの例において、カソライトは、MMD S及びTTSP iを約10:1の重量%比～約1:10の重量%比で含む。

20

【0268】

[00229] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、1.4MのLiPF₆、45v/vのEC、50v/vのスルホラン及び5v/vのジブチルスルホンを含む。

【0269】

[00230] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ルイス酸は、塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2重量%～5重量%で存在する。

【0270】

30

[00231] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチレン(EC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジエチレンである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジメチル(DMC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸エチルメチル(EMC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸プロピルメチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ニトロエチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸プロピレン(PC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸ジエチル(DEC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸メチルプロピル(MPC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、テトラヒドロフラン(THF)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、γ-ブチロラクトン(GBL)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸フルオロエチレン(FEC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸フルオロメチルエチレン(FMEC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、炭酸トリフルオロエチルメチル(F-EMC)である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、フッ素化3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン/1,1,2,2-テトラフルオロ-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)

40

50

プロパン（F-EPE）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、フッ素化環式炭酸塩（F-AEC）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジオキソランである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロプ-1-エン-1, 3-スルトン（PES）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スルホランである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アセトニトリル（ACN）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スクシノニトリル（SCN）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ピメロニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、スベロニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロパンジニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、グルタロニトリル（GLN）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アジポニトリル（ADN）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ヘキサジニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ペンタンジニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、アセトフェノンである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、イソホロンである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ベンゾニトリルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオン酸エチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、プロピオン酸メチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、メチレンメタンジスルホネートである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド（DMSO）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、酢酸エチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、酪酸メチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジメチルエーテル（DME）である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジエチルエーテルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ジオキソランである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、ガンマブチル-ラクトンである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、安息香酸メチルである。上記のいずれかを含むいくつかの例において、第2の溶媒は、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリル（SCN）、グルタロニトリル（GLN）、スルホラン、炭酸エチレン（EC）、炭酸エチルメチル（EMC）及びその組合せからなる群から選択される。

【0271】

[00232] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、Solid electrolyte separator bonding agentと題された2017年11月16日公開の米国特許出願公開第20170331092A1号に開示される任意の溶液又は電解質を含む。

【0272】

[00233] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、200ppm未満、又は150ppm未満、又は100ppm未満、又は60ppm未満、又は50ppm未満、又は40ppm未満、又は30ppm未満、又は20ppm未満、又は10ppm未満の含水量を有する。溶媒又は完全電解質混合物液の含水量は、Mettler Toledo C20を用いて、Karl Fischer電量滴定によって測定される。滴定においてカソライト「Coulomat CG-K」及びアノライト「Hydranal AK」が使用され、そして電解質は湿気分析用の系に直接注入される。

【0273】

[00234] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、カソライトは、全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、SOLID ELECTROLY

10

20

30

40

50

TE SEPARATOR BONDING AGENTと題された2017年11月16日公開の米国特許出願公開第20170331092A1号に開示される溶液から選択される溶液を含む。

【0274】

[00235] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約20℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約25℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約30℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約35℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約40℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約45℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約50℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約55℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は約60℃である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、プロセスの温度は、20℃、25℃及び30℃からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、焼結薄膜ガーネットの少なくとも表面は、約20～約60℃の範囲の温度で電解質溶液に浸漬される。いくつかの実施形態において、温度は、20～25℃、20～30℃、20～35℃、20～40℃、20～45℃、20～50℃、25～30℃、25～35℃、25～40℃、30～35℃、30～40℃、35～40℃、35～45℃、35～50℃又は40～50℃の範囲である。

10

【0275】

[00236] いくつかの実施形態において、温度は、約20℃、約25℃、約30℃、約35℃、約40℃、約45℃、約50℃及び約55℃からなる群から選択される。

20

【0276】

[00237] いくつかの実施形態において、温度は、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃及び55℃からなる群から選択される。

【0277】

[00238] いくつかの実施形態において、温度は35℃、40℃、45℃、50℃、55℃又は60℃である。

【0278】

[00239] いくつかの実施形態において、温度は60℃である。

30

【0279】

[00240] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、温度は60℃である。

【0280】

[00241] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、上面若しくは底面、又は両面がフッ素化され、且つ微量の汚染物質を含む。いくつかの例において、微量の汚染物質は、1.0重量%未満、0.9重量%、0.8重量%、0.7重量%、0.6重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%又は0.1重量%である。

【0281】

VII. 本明細書に明示されるカソライト又は電気化学セルの使用法

[00242] いくつかの例において、3.9V（対Li）以上の電圧で電気化学セルを保持することを含む、本明細書に明示される電気化学セルを使用する方法が本明細書に明示される。

40

【0282】

[00243] いくつかの例において、電圧は5V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.9V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.8V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.7V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.6V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.5V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.3V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.2V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4.1V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は4

50

V（対Li）未満である。いくつかの例において、電圧は、少なくとも1時間、少なくとも1日、少なくとも30日又は少なくとも1年間保持される。

【0283】

【00244】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは100%充電状態である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは90%充電状態である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは80%充電状態である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは70%充電状態である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは60%充電状態である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは50%充電状態である。

10

【0284】

【00245】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルは100%充電状態である。

【0285】

【00246】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルのASRは、少なくとも1日間10%以内で安定である。

【0286】

【00247】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルのASRは、少なくとも30日間10%以内で安定である。

【0287】

【00248】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルの界面リチウム充填ガーネット／陽極ASRは、少なくとも1日間10%以内で安定である。

20

【0288】

【00249】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電気化学セルの界面リチウム充填ガーネット／陽極ASRは、少なくとも30日間10%以内で安定である。

【0289】

【00250】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本方法は、0～4.5Vの間での電気化学セルの充電及び放電を含む。

【0290】

【00251】 いくつかの例において、3.9V（対Li）以上の電圧に電気化学セルを保持することを含む、本明細書に明示される電気化学セルを使用する方法が本明細書に明示される。

30

【0291】

【00252】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、電圧は5V（対Li）未満である。

【0292】

【00253】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本方法は、0～4.5Vの間での電気化学セルの充電及び放電をさらに含む。

【0293】

【00254】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、本明細書に明示されるカソライト又は電気化学セルを提供すること、及び長期間高電圧でカソライト又は電気化学セルを保持することを含む方法が本明細書に明示される。

40

【0294】

【00255】 上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4.1V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4.2V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4.3V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4.4V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、高電圧は4.5V（対Li）より高い電圧である。上記のいずれかを含むいく

50

つかの例において、高電圧は5 V（対Li）未満の電圧である。

【0295】

[00256] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットセパレーター及び陽極間の界面は、長期間、ASRの測定可能な増加を示さない。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、50%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、40%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、30%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、20%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、10%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、9%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、8%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、7%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、6%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、5%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、4%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、3%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、2%以上のASRの増加である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRの測定可能な増加は、1%以上のASRの増加である。

10

20

【0296】

[00257] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1分である。

【0297】

[00258] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも60分間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1時間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1日間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1週間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1カ月間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、少なくとも1年間である。上記のいずれかを含むいくつかの例において、長期間とは、10年間未満である。

30

【0298】

[00259] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットセパレーターのASRは、少なくとも10 mm²の表面積において、10%より多く変動しない。

【0299】

[00260] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットセパレーターのASRは、少なくとも1日間の時間の関数として、10%より多く変動しない。

40

【0300】

[00261] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットセパレーターのASRは、少なくとも365日間の時間の関数として、10%より多く変動しない。

【0301】

[00262] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、リチウム充填ガーネットセパレーターのASRは、10%より多く増加しない。

【0302】

[00263] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、比面積抵抗（ASR）は、4

50

5℃において $100\Omega\text{cm}^2$ 未満である。いくつかの例において、ASRは、45℃において90、80、70、60、50、40、30、20又は $10\Omega\text{cm}^2$ 未満である。

【0303】

[00264] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASRは、45℃において $30\Omega\text{cm}^2$ 未満である。いくつかの例において、ASRは、45℃において $10\Omega\text{cm}^2$ 未満である。いくつかの例において、ASRは、45℃において $5\Omega\text{cm}^2$ 未満である。いくつかの例において、ASRは、25℃において $30\Omega\text{cm}^2$ 未満である。いくつかの例において、ASRは、25℃において $10\Omega\text{cm}^2$ 未満である。

【0304】

[00265] 上記のいずれかを含むいくつかの例において、ASR安定性は、図2又は図5に示される通りである。いくつかの例において、ASRは、25℃において $10\Omega\text{cm}^2$ 未満である。

10

【0305】

VIII. デバイス及び車両

[00266] いくつかの例において、本明細書に明示される電解質を含む電気化学デバイスが本明細書に明示される。

【0306】

[00267] いくつかの例において、本明細書に明示されるカソライトを含む電気化学デバイスが本明細書に明示される。

【0307】

20

[00268] いくつかの例において、本明細書に明示される焼結リチウム充填ガーネット薄膜を含む電気化学デバイスが本明細書に明示される。

【0308】

[00269] いくつかの例において、本明細書に明示される電気化学デバイスを含む電気自動車 that 本明細書に明示される。

【0309】

[00270] いくつかの例において、本明細書に明示される焼結リチウム充填ガーネット薄膜を含む電気化学デバイスを含む電気自動車 that 本明細書に明示される。

【0310】

[00271] いくつかの例において、本明細書に明示される焼結リチウム充填ガーネット薄膜を含む電気自動車 that 本明細書に明示される。

30

【0311】

[00272] 本明細書の実施例に提示されるEDS化学分析によって、リチウム充填ガーネットの表面化学の変化は、添加剤が存在せず、且つ電気化学セルが4.2Vより高く充電される場合、表面フッ素化及びカーボネートの累進的損失と一致していることが示される。

【0312】

[00273] 本明細書中、いくつかの例において、カソライトからHFを除去することに加えて、TTSPi (トリスートリメチルシリルホスファイト) の添加によって、4.2Vより高い分解 (酸化) に対して、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの表面が安定化され、且つ保護される。例えば、2重量%までのTTSPi (ECS中1.4MのLiPF₆) を含むカソライトは、TTSPi を含まないECS電解質と比較して、45℃で4.3Vにおける3日間及び7日間の定電位保持後、より安定である。カソライトガーネット界面インピーダンスは、この条件において1日あたり約 $1\Omega\text{cm}^2$ 増加するが、それに対してTTSPi 添加剤を含まない場合は1日あたり約 $5\Omega\text{cm}^2$ 増加する。

40

【実施例】

【0313】

IX. 実施例

[00274] 試薬、化学物質及び材料は、他に明記されない限り、市販品が購入された。

50

ポーチセル容器は、昭和電工（Showa Denko）から購入された。使用された電気化学ポテンシオスタットは、Arbinポテンシオスタットであった。電気インピーダンス分光法（EIS）は、Biologic VMP3、VSP、VSP-300、SP-150又はSP-200によって実行された。電子顕微鏡検査法は、FEI Quanta SEM、Helios 600i、又はHelios 660 FIB-SEMによって実行された。XRDは、Cu K- α 放射線、6mmのスリット幅を用いて、1ステップあたり76ms又は1ステップあたり0.4秒の走査時間で、且つ室温で、Bruker D8 Advance ECO又はRigaku MiniFlex 2によって実行された。粘度は、Anton Parr Modular Compact Rheometer MCR302上での流動測定によって測定される。

【0314】

[00275] ミル加工は、Retsch PM 400 Planetary Ball Millを使用して実行された。混合は、Fischer Scientificボルテックス混合機、Flaktek速度混合機又はPrimix filmixホモジナイザーを使用して実行された。キャストリングは、TQCドロウダウンテーブル上で実行された。カレンダー加工は、IMCカレンダー上で実行された。光散乱は、Horiba、モデル：Partica、モデル番号：LA-950V2、一般用語：レーザー散乱粒径分布分析器上で実行された。

【0315】

[00276] X線光電子分光法（XPS）測定は、Thermo Scientific Model K-Alpha 1 XPS機器上で実行された。1486.6 eVのX線エネルギーを有する単色及びAl X線供給源を、400 μ mのスポットサイズで使用した。測定が実行された時のベース圧力は 2×10^{-9} mbar以下である。

【0316】

実施例1：カソライトの製造及び試験

[00277] 一連の混合物を調製し、そしてそれぞれの混合物の粘度を分析した。

【0317】

[00278] 1つのシリーズにおいて、炭酸エチレン及びスルホランをそれぞれ1：9、3：7及び5：5の体積比で混合した。このシリーズのそれぞれの試料の粘度を図1の左側パネルに示す。20℃及び1000 [1/s]の剪断速度において、炭酸エチレン：スルホラン溶液の粘度は、5～11 mPa-sの範囲である。

【0318】

[00279] 第2のシリーズにおいて、それぞれ7：3、8：2及び9：1の体積比でスルホランをエチルメチルスルホンと混合した。このシリーズのそれぞれの試料の粘度を図1の右側パネルに示す。20℃及び1000 [1/s]の剪断速度において、エチルメチルスルホン：スルホラン溶液の粘度は、15 mPa-s未満であった。

【0319】

実施例2：添加剤を含む、及び含まないカソライトを有する電気化学セルの製造

[00280] 本実施例は、電気化学セルを製造するためのプロセスを実証する。

【0320】

[00281] 電気化学セルをSwagelokセルに組み立てた。

【0321】

[00282] 3つのカソライト溶液（カソライト溶液A、カソライト溶液B及びカソライト溶液C）を調製した。溶液を最初に混合し、次いで、最後にリチウム塩及び添加剤を添加した。添加剤は、添加剤が添加されるカソライト溶液の質量に関する質量基準で報告される。溶液に対する溶媒成分は、カソライト溶液の全体積に関する体積基準で報告される。

【0322】

[00283] カソライト溶液Aは、45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホランを含んだ。カソライトは1MのLiPF₆も含んだ。

【0323】

[00284] カソライト溶液Bは、45体積%の炭酸エチレン及び55体積%のスルホラ

10

20

30

40

50

ンを含んだ。カソライトは、1 MのLiPF₆及び0.3重量パーセント（重量%）のトリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）も含んだ。

【0324】

[00285] カソライト溶液Cは、45体積パーセント（体積%）の炭酸エチレン及び50体積%のスルホランとともに5体積%のジプロピルスルホンを含んだ。カソライトは、1 MのLiPF₆及び0.3重量パーセント（重量%）のTTSPiも含んだ。

【0325】

[00286] 陽極を調製した。陽極は、アルミホイル上に4 mA h * cm² 装填を有し；活性領域は厚さ90～120 μmであり、約70体積%の、6～20 μmの粒径d₅₀を有する活物質NMC 622を有した。カソードは、カレンダー加工されて、カソライト溶液A、B又はCが浸透された。

10

【0326】

[00287] リチウム充填ガーネット薄膜ソリッドステート電解質セパレーターを調製した。全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORSと題された2018年5月8日公開の米国特許出願公開第20170214084A1号中の特定の手順を利用した。リチウム充填ガーネット粉末が調製された。焼成リチウム充填ガーネット粉末は、以下の一連のステップによって製造された。最初に、水酸化リチウム（LiOH）、硝酸アルミニウム[Al(NO₃)₃9H₂O]、ジルコニア（ZrO₂）及び酸化ランタン（La₂O₃）を計量（すなわち、重量測定）し、成分要素のモル比がLi_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃であった組合せへと混合した。組合せが100 nm～5 μmのd₅₀粒径を有するようになるまで、湿式ミル加工技術及びZrO₂ミル加工媒体を使用して、この組合せを混合及びミル加工した。Rhodaline（商標）分散剤もミル加工媒体中に含まれた。ミル加工後、ミル加工された反応物の組合せをミル加工媒体から分離した。ミル加工された反応物のd₅₀粒径を評価した。次いで、分離されたミル加工反応物をアルミナるつぼ中に配置し、そして焼成反応物に接触する制御された酸化雰囲気下、オーブン中で、摂氏約900度（900℃）で約6時間焼成した。焼成プロセスによって、残留溶媒、並びに分散剤、バインダー及び界面活性剤は燃やされ（burned）、及び／又は燃焼された（combusted）。焼成によって無機反応物が反応し、リチウム充填ガーネットが形成する。アルミナるつぼを室温まで冷却した後、焼成された生成物をアルミナるつぼから除去した。X線粉末回折（XRD）及び走査電子顕微鏡検査法を含む様々な分析技術によって、生成物を特徴づけた。この生成物は、焼成リチウム充填ガーネットと記載され、且つほぼLi_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃の実験式を有する。

20

30

【0327】

[00288] 次いで、ミル加工及び焼成された生成物を可塑剤（S160）、バインダー（B72）と混合した。第2のシリーズにおいて、アクリル、ポリビニルブツレート（polyvinylbuturate）（PVB）又はポリビニルアセテート（polyvinylacetate）（PVA）が使用された。溶媒は、ジメチルエーテル／テトラヒドロフラン（DME／THF）の混合物であった。有機成分は、スラリーの10～20重量パーセントを構成した。スラリーの残りは、ほぼLi_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃の実験式を有する固体焼成リチウム充填ガーネットであった。

40

【0328】

[00289] 次いで、スラリー混合物をテープキャストし、界面活性剤、バインダー、可塑剤及び分散剤と組み合わせて焼成された（calcined）が非焼結（unsintered）のリチウム充填ガーネットの10 μm～200 μmの薄膜を製造した。

【0329】

[00290] テープキャスト薄膜を乾燥させた。これらの乾燥した焼成されたが非焼結の薄膜は、グリーンフィルム（green film）と記載される。

【0330】

[00291] グリーンフィルムをガーネットセラミックセッタープレートの間に配置し、

50

アルゴン：H₂O混合物で充填されたオーブン中で焼成し（焼成ステップ）、続いて、アルゴン：H₂混合物で充填されたオーブン中で、6時間、1200℃まで加熱した（焼結ステップ）。全ての内容が全ての目的に関して完全に参照によって本明細書に組み込まれる、LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATIONと題された2016年10月20日公開の国際公開第2016168691A1号に実質的に明示されるセッタープレートを使用した。セッタープレートは、セッターへと形成されたリチウム充填ガーネットから主に製造された。いくつかの試料において、グリーンフィルムを、焼成反応物と接触する制御された雰囲気下、オーブン中で、1125℃で6時間焼結した。

【0331】

10

完全セル

[00292] 3つの完全セルを製造した：

- a. 1つの陽極がカソライト溶液A中に浸漬され、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上に配置され、ポーチセル中で密閉された。
- b. 1つの陽極がカソライト溶液B中に浸漬され、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上に配置され、ポーチセル中で密閉された。
- c. 1つの陽極がカソライト溶液C中に浸漬され、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上に配置され、ポーチセル中で密閉された。

【0332】

[00293] リチウム金属陰極を、それぞれの陽極の反対側で、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上に蒸着させた。ニッケル箔陰極集電体をアノードに取り付けた。

20

【0333】

[00294] セル外側につながったタブを有するポーチセルに電気化学スタックを入れて真空密閉した。セルを圧力下に配置した。ヒートシールされたポーチセルのMylarに完全セルを入れて密閉した。

【0334】

[00295] 電気化学セルを、45℃で最高30日間、トリクル電流によって4.3V（対Li）に保持した。図2に示すように、充電ASR中央値（median charge ASR）は、2重量%のTTSPi及び5体積%の線形スルホン（ジプロピルスルホン）共溶媒とともに電解質を含有するカソライト溶液Cに関して最も低かった。TTSPi添加剤を有さない電気化学セル（カソライト溶液A）は、初期ASRの最高30倍までのASR成長を有することが観察された。カソライト溶液Bは、カソライト溶液AとCの間の中央充電ASRを有した。

30

【0335】

実施例3：対称性電気化学セルの製造

対称性セル

[00296] 対称性電気化学セルは、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターの上部に、カソライト溶液A、B又はCに浸漬された陽極を積み重ねることによって調製された。

40

【0336】

[00297] セル外側につながったポストを有するSwagelokセルに電気化学スタックを入れて真空密閉した。図3に、これらの対称性セルが組み立てられた構成を示す。セルを圧力下に配置する。この構成の場合、カソードー電解質ーガーネット界面のインピーダンスをSwagelokセル中で単離することができる。NMCーガーネットーNMCの対称性スタックは、完全セルで観察される他のインピーダンス反応からデコンボリューションされた界面電荷移動の測定を可能にした。陽極は、スタックへと構築する前に3.9Vまで充電された。3.9Vは、カソードの充電の約50%の状態を示し、試験されたセルが、ガーネット電荷移動から陽極電荷移動抵抗を識別することを可能にする。

【0337】

50

[00298] 電気インピーダンス分光法を電気化学セル上で実行した。結果を図4に示す。対称性SwagelokセルのEIS走査によって、ガーネット電荷移動抵抗の容易な測定が可能となる。

【0338】

[00299] 図5は、調製された一連の対称性電気化学セルのASRの結果を示す。陽極中のカソライトの濃度には、0.3重量%の一連の添加剤が含まれた。特定の一連の試験カソライトは、約50ppmのHFを含んだ。

【0339】

[00300] 理論に束縛されることなく、インピーダンス分光法によって測定されるように、ASR成長の主要モードは、ガーネット表面電荷移動の増加に関連すると考えられている。TTSPi添加剤は、リチウム充填ガーネットの表面フッ素化によって引き起こされるASR成長のモードを緩和し得る。フッ素アニオンは、一連のPF₆⁻分解生成物のアニオンの1つ又はそれ以上のいずれかによってリチウム充填ガーネット中に導入され得る。リチウム充填ガーネットの表面種は、セル成分の分解から誘導され、且つ高いインピーダンス、すなわち、ASR成長をもたらす、LiF、AlF₃又は他の金属フッ化物を含み得る。

10

【0340】

実施例4：添加剤を有する、又は有さないカソライトを有する電気化学セル中のリチウム充填ガーネットセパレーターの表面分析

[00301] リチウム充填ガーネット表面を、高濃度のHFを有するカソライトに浸漬した。電解質は、3:7のEC:スルホランの比率のECs、1MのLiPF₆及び追加的な50ppmのHFを含む溶液であった。表面は、二次電子及び後方散乱SEM画像化技術の両方を使用して、粒界に沿って酸性エッチングの証拠を示した。これらのSEM結果を図6に示す。

20

【0341】

[00302] 理論に束縛されることを望むことなく、このエッチングはHFとリチウム充填ガーネットの間の反応の結果であり得、そして添加剤が不在であり、且つフッ素化反応を抑制することができない場合、図2に観察されるASRの増加の原因となり得る。

【0342】

[00303] 本実施例は、リチウム充填ガーネットの表面のフッ素化が生じて、有害な電気化学性能をもたらし得ることを示す。

30

【0343】

実施例5：添加剤を有する、又は有さないカソライトを有する電気化学セル中のリチウム充填ガーネットセパレーターの表面分析

[00304] 本実施例は、添加剤を有するカソライト溶液に暴露される場合の、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上に形成した表面化学層の表面分析データを示す。本実施例は、添加剤を有さないカソライト溶液に、そして高電圧で暴露される場合の、リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーター上のダメージの表面分析データも示す。

【0344】

40

[00305] セルが、Swagelokセルではなく、ポーチセルで組み立てられたことを除き、電気化学セルを実施例2の場合と同様に調製した。

【0345】

[00306] リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターは、セルが4.3V及び45℃で保持された約20日後にサイクルされたセルから除去された。

【0346】

[00307] 1つの電気化学セルは、TTSPi添加剤を含んだ。TTSPi添加剤を有する電解質は、45:55体積/体積のEC:スルホラン比のECs、1.4MのLiPF₆及び2重量%のTTSPiの溶液であった。この試料は図7に示される。より暗い領域とより明るい領域の間で高対比の領域が観察され、これは、ガーネット膜界面における

50

化学層の厚さの差異を示す。

【0347】

[00308] 次いで、界面の化学種同定を強化するために、1 kVの低入射電子ビームエネルギーでイメージを収集した。ほとんどの領域は明るくて（エネルギー分散型電子スペクトルに相当する）、表面層に炭素又はフッ素をほとんど含有しない。図8～9を参照のこと。その代わりに、スペクトルは、おそらくガーネット単一イオン導体からのO、La及びZr元素によって支配された。これによって、液体電解質と固体電解質の間の界面が、明領域において非常に薄いことが確認される。これは、おそらく、この界面で急速なリチウム伝導を可能にするものである。斑状の暗領域は、炭素リッチ層から構成される。

【0348】

[00309] 1つの電気化学セルは、T T S P i 添加剤を含まなかった。添加剤を含まないこの対照は、45：55体積／体積のEC：スルホラン比のEC S及び1.4 MのLiPF₆の溶液であった。図10に、この試料のイメージを示す。より暗い領域とより明るい領域の間での低いコントラストは、膜界面におけるより均一な化学組成を示す。界面の化学種同定を強化するために、1 kVの低入射電子ビームエネルギーでイメージを収集した。図11は、膜界面が、電解質塩及び溶媒の分解から炭素及びフッ化物が均一にリッチであることを示す。

【0349】

[00310] 別の実験では、実施例2のステップに従って新しく調製された電気化学セルからのリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターは、セルが4.25 V（対Li）及び45℃で保持された約20日後にサイクルされたセルから除去された。

【0350】

[00311] カソライトは、高酸化電位で界面をダメージから保護するための添加剤をいずれも含まなかった。カソライトは、3：7のEC：スルホラン+1 MのLiPF₆を含んだ。白色及び暗色の対照領域は、表面層化学均一性の差異に相当する。図12を参照のこと。界面の化学種同定を強化するために、1 kVの低入射電子ビームエネルギーでイメージを収集した。図13～14を参照のこと。

【0351】

[00312] 別の実験では、実施例2のステップに従って新しく調製された電気化学セルからのリチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターは、セルが4.05 V（対Li）及び45℃で保持された約20日後にサイクルされたセルから除去された。

【0352】

[00313] カソライトは、高酸化電位で界面をダメージから保護するための添加剤をいずれも含まなかった。イメージは、表面化学層が高酸化電位において充電されたセルよりも均一であることを示すコントラストの劇的な差異を示さない。図15を参照のこと。界面の化学種同定を強化するために、1 kVの低入射電子ビームエネルギーでイメージを収集した。図16～17を参照のこと。

【0353】

[00314] 上記の実施形態及び実施例は、単なる実例であり、非限定的であることが意図される。当業者は、特定の化合物、材料及び手順の多数の等価物を認識するか、又は通常以上の実験を用いずに、確認することができるであろう。全てのそのような等価物は、範囲内であると考えられ、且つ添付の特許請求の範囲に包含される。

【0354】

〔実施形態〕

1. 陽極と、陰極と、それらの間のソリッドステート電解質とを含む電気化学セルであって、

陽極が、

リチウム塩；

スルホラン、1,3-プロパンスルトン、スルホレン、チオフェン及びその組合せからなる群から選択される第1の溶媒；

10

20

30

40

50

第 2 の溶媒；並びに

強ルイス酸

を含むカソライトを含み、

ステート電解質がリチウム充填ガーネットを含み；且つ

陰極がリチウム金属を含む、

電気化学セル。

2．ソリッドステート電解質が薄膜である、実施形態 1 の電気化学セル。

3．ソリッドステート電解質が、焼結リチウム充填ガーネット薄膜である、実施形態 1 又は 2 の電気化学セル。

4．リチウム塩が、 LiPF_6 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）及びその組合せからなる群から選択される、実施形態 1～3 のいずれか 1 つの電気化学セル。

5．リチウム塩が約 0.5 M～約 2.0 M の濃度で存在する、実施形態 1～4 のいずれか 1 つの電気化学セル。

6．リチウム塩が約 0.5 M～約 1.5 M の濃度で存在する、実施形態 1～5 のいずれか 1 つの電気化学セル。

7．リチウム塩が約 1.0 M～約 1.4 M の濃度で存在する、実施形態 1～6 のいずれか 1 つの電気化学セル。

8．リチウム塩が、約 0.5 M、約 0.55 M、約 0.6 M、約 0.65 M、約 0.7 M、約 0.75 M、約 0.8 M、約 0.85 M、約 0.9 M、約 0.95 M 又は約 1.5 M の濃度で存在する、実施形態 1～6 のいずれか 1 つの電気化学セル。

9．第 1 の溶媒がスルホランである、実施形態 1～8 のいずれか 1 つの電気化学セル。

10．第 2 の溶媒が、炭酸ジメチル（ DMC ）、炭酸エチルメチル（ EMC ）、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン（ PC ）、炭酸ジエチル（ DEC ）、炭酸メチルプロピル（ MPC ）、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン（ THF ）、 γ -ブチロラクトン（ GBL ）、ガンマブチラクトン、炭酸フルオロエチレン（ FEC ）、炭酸フルオロメチルエチレン（ FMEC ）、炭酸トリフルオロエチルメチル（ F-EMC ）、フッ素化 3-（1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ）-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン／1,1,2,2-テトラフルオロ-3-（1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ）プロパン（ F-EPE ）、フッ素化環式炭酸塩（ F-AEC ）、ジオキソラン、プロプ-1-エン-1,3-スルトン（ PES ）、スルホラン、アセトニトリル（ ACN ）、スクシノニトリル（ SCN ）、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル（ GLN ）、アジポニトリル（ ADN ）、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メチレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド（ DMSO ）、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル（ DME ）、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリル及びその組合せから選択される、実施形態 1～9 のいずれか 1 つの電気化学セル。

11．第 2 の溶媒が、炭酸エチレン、炭酸ジメチル（ DMC ）、炭酸エチルメチル（ EMC ）、炭酸プロピレン（ PC ）、炭酸ジエチル（ DEC ）、炭酸フルオロエチレン（ FEC ）、プロプ-1-エン-1,3-スルトン（ PES ）、スルホラン、アセトニトリル（ ACN ）、スクシノニトリル（ SCN ）、グルタロニトリル（ GLN ）、アジポニトリル（ ADN ）及びその組合せから選択される、実施形態 10 の電気化学セル。

12．第 2 の溶媒が炭酸エチレンである、実施形態 10 又は 11 の電気化学セル。

13．カソライトが 20℃において 15 mPa-s 未満の粘度を有する、実施形態 1～12 のいずれか 1 つの電気化学セル。

14．カソライトが、200 ppm 未満、又は 150 ppm 未満、又は 100 ppm 未満、又は 60 ppm 未満、又は 50 ppm 未満、又は 40 ppm 未満、又は 30 ppm 未満

10

20

30

40

50

、又は20ppm未満、又は10ppm未満の含水量を有する、実施形態1～14のいずれか1つの電気化学セル。

15．線形スルホンから選択される第3の溶媒をさらに含む、実施形態1～14のいずれか1つの電気化学セル。

16．線形スルホンが0～15体積%で存在する、実施形態15の電気化学セル。

17．線形スルホンが5～10体積%で存在する、実施形態16の電気化学セル。

18．線形スルホンが、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン、アシルメチルスルホン、エチルスルホン、ジプロピルスルホン、エチルフェニルスルホン、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル及びその組合せからなる群から選択される、実施形態15～17のいずれか1つの電気化学セル。

19．線形スルホンが、ジブチルスルホン、ジプロピルスルホン及びその組合せからなる群から選択される、実施形態18の電気化学セル。

20．スルホランが、最大体積パーセントでカソライト中に存在する溶媒である、実施形態1～19のいずれか1つの電気化学セル。

21．第2の溶媒対第1の溶媒の比率が、30：70体積／体積(v／v)～50：50v／vである、実施形態1～12のいずれか1つの電気化学セル。

22．第2の溶媒対第1の溶媒の比率が、50：50v／v又は45：55v／vのいずれかである、実施形態1～12のいずれか1つの電気化学セル。

23．第1の溶媒がスルホランであり、第2の溶媒がECであり、EC：スルホランの比率が30：70v／v～50：50v／vである、実施形態21の電気化学セル。

24．第1の溶媒がスルホランであり、第2の溶媒がECであり、EC：スルホランの比率が50：50v／v又は45：55v／vのいずれかである、実施形態22の電気化学セル。

25．強ルイス酸が、F、OH、HF及び／又はH₂Oと競争的に結合する、実施形態1～24のいずれか1つの電気化学セル。

26．強ルイス酸が、F、OH、HF及びH₂Oと競争的に結合する、実施形態1～25のいずれか1つの電気化学セル。

27．強ルイス酸が、リチウム充填ガーネットの表面と競争的に結合する、実施形態1～26のいずれか1つの電気化学セル。

28．強ルイス酸が、それが、リチウムビス(ペルフルオロエタンスルホニル)イミド(LIBETI)、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(LITFSI)、LiBF₄、LiAsF₆及びリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LIFSII)からなる群から選択されるリチウム塩と結合するよりも強く、リチウム充填ガーネットの表面に結合する、実施形態1～27のいずれか1つの電気化学セル。

29．強ルイス酸が、HFからのF-ゲッターである、実施形態1～28のいずれか1つの電気化学セル。

30．強ルイス酸が、H₂OからのOH-ゲッターである、実施形態1～29のいずれか1つの電気化学セル。

31．強ルイス酸が、三価亜リン酸エステル、リン酸エステル又はホウ酸エステル化合物である、実施形態1～30のいずれか1つの電気化学セル。

32．強ルイス酸が、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト(TTSPi)、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート(TTSP又はTTSPa)、トリメトキシボロキシ(C₃H₉B₃O₆、TMOBX)、炭酸ビニレン(VC)、炭酸ビニルエチレン(VEC)、メチレンメタンジスルホネート(MMDS)、プロプ-1-エン-1,3スルトン(PES)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、LiTFSi、LiBOB、1,3-プロパンスルトン(PS)、スクシノニトリル、硫酸トリメチレン(TMS)、リン酸トリアリル(TAP)、トリス(トリメチルシリル)ボレート(TMSB)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFPB)、トリス(トリメチルシリル)ボレート(TMSB)又はトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFPB)及びその組合せからなる群から選択される、実施形態1～31のいずれか1つの電気化学セル。

10

20

30

40

50

33. 強ルイス酸が T T S P i 及び／又は T T S P である、実施形態 32 の電気化学セル。
34. 強ルイス酸が、T T S P i 及び T T S P からなる群から選択される、実施形態 32 の電気化学セル。
35. 強ルイス酸が、T M O B X 及び炭酸ビニレンの組合せである、実施形態 32 の電気化学セル。
36. 強ルイス酸が V C である、実施形態 32 の電気化学セル。
37. 強ルイス酸が V C 及び M M D S の組合せである、実施形態 32 の電気化学セル。
38. 強ルイス酸が V C 及び／又は P E S の組合せである、実施形態 32 の電気化学セル。
39. 強ルイス酸が P E S、M M D S 及び T T S P の組合せである、実施形態 32 の電気化学セル。
40. 強ルイス酸が 2 重量%の P E S を含む、実施形態 32 の電気化学セル。
41. 強ルイス酸が 1 重量%の M M D S 及び 1 重量%の T T S P i を含む、実施形態 1 の電気化学セル。
42. カソライトが、1.4 M の L i P F ₆、45 v / v の E C、50 v / v のスルホラン及び 5 v / v のジブチルスルホンを含む、実施形態 1 の電気化学セル。
43. ルイス酸が、塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2 重量%～5 重量%で存在する、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
44. リチウム充填ガーネットが、化学式 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} + y A l_2 O_3$ (式中、x は 5.8～7.0 であり、且つ y は、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 又は 1.0 である) によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
45. リチウム充填ガーネットが、 $L i A L a B M ' C M '' D Z r E O F$ 、 $L i A L a B M ' C M '' D T a E O F$ 及び $L i A L a B M ' C M '' D N b E O F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C < 2$ 、 $0 \leq D < 2$ ； $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 14$ であり、且つ M' 及び M'' は、それぞれ独立して、A l、M o、W、N b、G a、S b、C a、B a、S r、C e、H f、R b 及び T a からなる群から選択される) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
46. リチウム充填ガーネットが、 $L i_a L a_b Z r_c A l_d M e '' e O f$ (式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $0 \leq e < 2$ 、 $10 < f < 14$ であり、且つ M e '' は、N b、T a、V、W、M o 及び S b からなる群から選択される金属である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
47. リチウム充填ガーネットが、 $L i_a L a_b Z r_c A l_d O f$ (式中、 $5 < a < 7.7$ ； $2 < b < 4$ ； $0 < c < 2.5$ ； $0 < d < 2$ ； $10 < f < 14$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
48. リチウム充填ガーネットが、 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} \cdot 0.35 A l_2 O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
49. リチウム充填ガーネットが、 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} \cdot 0.5 A l_2 O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
50. リチウム充填ガーネットが、 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} \cdot 0.65 A l_2 O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。
51. リチウム充填ガーネットが、 $L i_x L a_3 Z r_2 O_{12} \cdot A l_2 O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 1～42 のいずれか 1 つの電気化学セル。

10

20

30

40

50

５２．強ルイス酸の表面層を有するリチウム充填ガーネット電解質。

５３．強ルイス酸で不活性化された少なくとも１つの表面を有するリチウム充填ガーネットソリッドステート電解質。

５４．図７～１７のいずれか１つに実質的に示されるか、又はそれによって特徴づけられる表面層を有するリチウム充填ガーネット電解質。

５５．電気化学セルの製造プロセスであって、
リチウム塩；

スルホラン、１，３－プロパンスルトン、スルホレン、チオフェン及びその組合せからなる群から選択される第１の溶媒；

第２の溶媒；並びに

強ルイス酸

を含むカソライトが浸透された陽極を提供することと；

焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを提供することと；

焼結リチウム充填ガーネットソリッドステートセパレーターを陽極と接触させることとを含む、プロセス。

５６．接触が、焼結リチウム充填ガーネット薄膜又はペレットの１つの側面と陽極の１つの側面との間である、実施形態５５のプロセス。

５７．リチウム金属を含む陰極を提供することをさらに含む、実施形態５５又は５６のプロセス。

５８．ソリッドステート電解質が薄膜である、実施形態５６のプロセス。

５９．ソリッドステート電解質が、焼結リチウム充填ガーネット薄膜である、実施形態５６のプロセス。

６０．リチウム塩が、 LiPF_6 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（ LiBETI ）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（ LiTFSI ）、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）及びその組合せからなる群から選択される、実施形態５５～５９のいずれか１つのプロセス。

６１．リチウム塩が約０．５Ｍ～２．０Ｍの濃度で存在する、実施形態５５～５９のいずれか１つのプロセス。

６２．リチウム塩が約０．５Ｍ～約１．５Ｍの濃度で存在する、実施形態５５～５９のいずれか１つのプロセス。

６３．リチウム塩が約１．０Ｍ～約１．４Ｍの濃度で存在する、実施形態５５～６２のいずれか１つのプロセス。

６４．リチウム塩が、約０．５Ｍ、約０．５５Ｍ、約０．６Ｍ、約０．６５Ｍ、約０．７Ｍ、約０．７５Ｍ、約０．８Ｍ、約０．８５Ｍ、約０．９Ｍ、約０．９５Ｍ又は約１．５Ｍの濃度で存在する、実施形態５５～６２のいずれか１つのプロセス。

６５．第１の溶媒がスルホランである、実施形態５５～６４のいずれか１つのプロセス。

６６．第２の溶媒が、炭酸ジメチル（ DMC ）、炭酸エチルメチル（ EMC ）、炭酸プロピルメチル、炭酸ニトロエチル、炭酸プロピレン（ PC ）、炭酸ジエチル（ DEC ）、炭酸メチルプロピル（ MPC ）、２，５－ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、テトラヒドロフラン（ THF ）、 γ －ブチロラクトン（ GBL ）、ガンマブチラクトン、炭酸フルオロエチレン（ FEC ）、炭酸フルオロメチルエチレン（ FMEC ）、炭酸トリフルオロエチルメチル（ F-EMC ）、フッ素化３－（１，１，２，２－テトラフルオロエトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロプロパン／１，１，２，２－テトラフルオロ－３－（１，１，２，２－テトラフルオロエトキシ）プロパン（ F-EPE ）、フッ素化環式炭酸塩（ F-AEC ）、ジオキソラン、プロプ－１－エン－１，３－スルトン（ PES ）、スルホラン、アセトニトリル（ ACN ）、スクシノニトリル（ SCN ）、ピメロニトリル、スベロニトリル、プロピオニトリル、プロパンジニトリル、グルタロニトリル（ GLN ）、アジボニトリル（ ADN ）、ヘキサンジニトリル、ペンタンジニトリル、アセトフェノン、イソホロン、ベンゾニトリル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、メ

10

20

30

40

50

チレンメタンジスルホネート、硫酸ジメチル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、酢酸エチル、酪酸メチル、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテル、ジオキソラン、安息香酸メチル、2-メチル-5-オキソオキソラン-2-カルボニトリル及びその組合せから選択される、実施形態55～65のいずれか1つのプロセス。

67. 第2の溶媒が、炭酸エチレン、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸フルオロエチレン（FEC）、プロブ-1-エン-1,3-スルトン（PES）、スルホラン、アセトニトリル（ACN）、スクシノニトリル（SCN）、グルタロニトリル（GLN）、アジポニトリル（ADN）及びその組合せから選択される、実施形態66のプロセス。

68. 第2の溶媒が炭酸エチレンから選択される、実施形態67のプロセス。

69. カソライトが20℃において15 mPa-s未満の粘度を有する、実施形態55～68のいずれか1つのプロセス。

70. カソライトが、200 ppm未満、又は150 ppm未満、又は100 ppm未満、又は60 ppm未満、又は50 ppm未満、又は40 ppm未満、又は30 ppm未満、又は20 ppm未満、又は10 ppm未満の含水量を有する、実施形態55～69のいずれか1つのプロセス。

71. 線形スルホンから選択される第3の溶媒をさらに含む、実施形態55～70のいずれか1つのプロセス。

72. 線形スルホンが0～15体積%で存在する、実施形態71のプロセス。

73. 線形スルホンが5～10体積%で存在する、実施形態71又は72のプロセス。

74. 線形スルホンが、エチルメチルスルホン、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン、アシルメチルスルホン、エチルスルホン、ジプロピルスルホン、エチルフェニルスルホン、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル及びその組合せからなる群から選択される、実施形態72～73のいずれか1つのプロセス。

75. 線形スルホンが、ジブチルスルホン、ジプロピルスルホン及びその組合せからなる群から選択される、実施形態72～74のいずれか1つのプロセス。

76. スルホランが、最大体積パーセントでカソライト中に存在する溶媒である、実施形態55～75のいずれか1つのプロセス。

77. 第2の溶媒対第1の溶媒の比率が、30:70 v/v～50:50 v/vである、実施形態55～76のいずれか1つのプロセス。

78. 第2の溶媒対第1の溶媒の比率が、50:50 v/v又は45:55 v/vのいずれかである、実施形態55～75のいずれか1つのプロセス。

79. 第1の溶媒がスルホランであり、第2の溶媒がECであり、EC:スルホランの比率が30:70 v/v～50:50 v/vである、実施形態55～78のプロセス。

80. 第1の溶媒がスルホランであり、第2の溶媒がECであり、EC:スルホランの比率が50:50又は45:55 v/vのいずれかである、実施形態79のプロセス。

81. 強ルイス酸が、F、OH、HF及び／又はH₂Oと競争的に結合する、実施形態55～80のいずれか1つのプロセス。

82. 強ルイス酸が、F、OH、HF及びH₂Oと競争的に結合する、実施形態55～81のいずれか1つのプロセス。

83. 強ルイス酸が、リチウム充填ガーネットの表面と競争的に結合する、実施形態55～82のいずれか1つのプロセス。

84. 強ルイス酸が、それが、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホニル）イミド（LIBETI）、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（LITFSI）、LiBF₄、LiAsF₆及びリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LIFSI）からなる群から選択されるリチウム塩と結合するよりも強く、リチウム充填ガーネットの表面に結合する、実施形態55～83のいずれか1つのプロセス。

85. 強ルイス酸が、HFからのF-ゲッターである、実施形態55～84のいずれか1つのプロセス。

86. 強ルイス酸が、H₂OからのOH-ゲッターである、実施形態55～85のいずれ

10

20

30

40

50

か1つのプロセス。

87. 強ルイス酸が、三価垂リン酸エステル、リン酸エステル又はホウ酸エステル化合物である、実施形態55～86のいずれか1つのプロセス。

88. 強ルイス酸が、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト(TTSPi)、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート(TTSP)、トリメトキシボロキシン(C₃H₉B₃O₆、TMOBX)、炭酸ビニレン(VC)、炭酸ビニルエチレン(VEC)、メチレンメタンジスルホネート(MMDS)、プロプー1-エン-1,3スルトン(PES)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、LiTFSi、LiBOB、1,3-プロパンスルトン(PS)、スクシノニトリル、硫酸トリメチレン(TMS)、リン酸トリアリル(TAP)、トリス(トリメチルシリル)ボレート(TMSB)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFPB)及びその組合せからなる群から選択される、実施形態55～87のいずれか1つのプロセス。

10

89. 強ルイス酸がTTSPi及び／又はTTSPである、実施形態88のプロセス。

90. 強ルイス酸が、TTSPi及びTTSPからなる群から選択される、実施形態88のプロセス。

91. 強ルイス酸が、TMOBX及び炭酸ビニレンの組合せである、実施形態87のプロセス。

92. 強ルイス酸がVCである、実施形態87のプロセス。

93. 強ルイス酸がVC及びMMDSの組合せである、実施形態87のプロセス。

94. 強ルイス酸がVC及び／又はPESの組合せである、実施形態87のプロセス。

20

95. 強ルイス酸がPES、MMDS及びTTSPの組合せである、実施形態87のプロセス。

96. 強ルイス酸が2重量%のPESを含む、実施形態87のプロセス。

97. 強ルイス酸が1重量%のMMDS及び1重量%のTTSPiを含む、実施形態55のプロセス。

98. カソライトが、1.4MのLiPF₆、45v/vのEC、50v/vのスルホラン及び5v/vのジブチルスルホンを含む、実施形態55のプロセス。

99. ルイス酸が、塩及び溶媒の混合物の全正味質量に基づく重量%で、0.2重量%～5重量%で存在する、実施形態55～95のいずれか1つのプロセス。

100. リチウム充填ガーネットが、化学式Li_xLa₃Zr₂O₁₂+yAl₂O₃(式中、xは5.8～7.0であり、且つyは、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9又は1.0である)によって特徴づけられる、実施形態55～95のいずれか1つのプロセス。

30

101. リチウム充填ガーネットが、LiAlLaBM[']CM["]DZrEO_F、LiAlLaBM[']CM["]DTaEO_F及びLiAlLaBM[']CM["]DNbEO_F(式中、4<A<8.5、1.5<B<4、0≤C<2、0≤D<2；0<E<2、10<F<14であり、且つM[']及びM["]は、それぞれ独立して、Al、Mo、W、Nb、Ga、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb及びTaからなる群から選択される)からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態55～95のいずれか1つのプロセス。

102. リチウム充填ガーネットが、Li_aLa_bZr_cAl_dMe["]eO_f(式中、5<a<7.7；2<b<4；0<c<2.5；0<d<2；0≤e<2、10<f<14であり、且つMe["]は、Nb、Ta、V、W、Mo及びSbからなる群から選択される金属である)からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態55～99のいずれか1つのプロセス。

40

103. リチウム充填ガーネットが、Li_aLa_bZr_cAl_dO_f(式中、5<a<7.7；2<b<4；0<c<2.5；0<d<2；10<f<14である)からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態55～99のいずれか1つのプロセス。

104. リチウム充填ガーネットが、Li_xLa₃Zr₂O₁₂・0.35Al₂O₃(式中、4<x<8.5である)からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実

50

施形態 55～99 のいずれか 1 つのプロセス。

105. リチウム充填ガーネットが、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot 0.5Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 55～99 のいずれか 1 つのプロセス。

106. リチウム充填ガーネットが、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot 0.65Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 55～99 のいずれか 1 つのプロセス。

107. リチウム充填ガーネットが、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 8.5$ である) からなる群から選択される式によって特徴づけられる、実施形態 55～99 のいずれか 1 つのプロセス。

108. リチウム充填ガーネット電解質が電気化学セル中にあり、且つ陽極中にカソライトを有する陽極と接触する、実施形態 52 又は実施形態 1～54 のいずれか 1 つのリチウム充填ガーネット電解質。

109. 3.9 V (対 Li) 以上の電圧において電気化学セルを保持することを含む、実施形態 1～54 のいずれか 1 つの電気化学セルを使用する方法。

110. 電圧が 5 V (対 Li) 未満である、実施形態 109 の方法。

111. 0～4.5 V の間で電気化学セルの充電及び放電を実行することをさらに含む、実施形態 109 の方法。

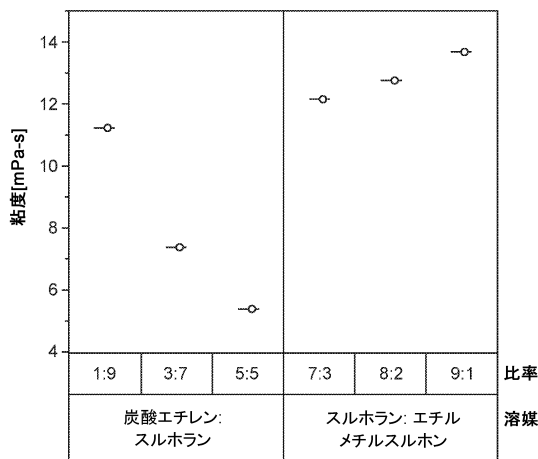
112. 実施形態 55～107 のプロセスによって製造された電気化学セル。

113. 実施形態 1～54 若しくは 112 のいずれか 1 つの電気化学セル、又は実施形態 108 のリチウム充填ガーネット電解質を含む充電式電池。

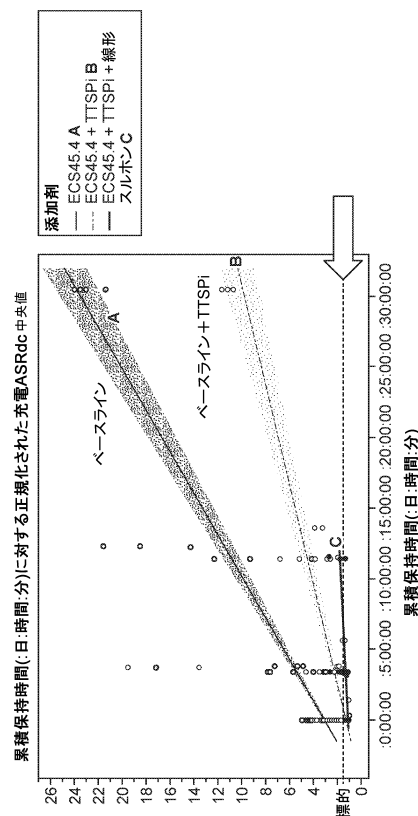
114. 実施形態 113 の充電式電池を含む電気自動車。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

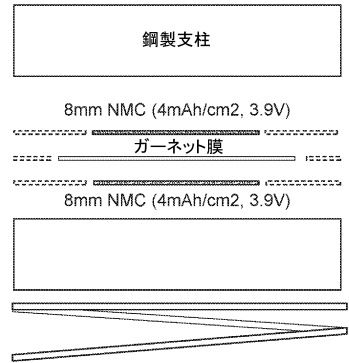
20

30

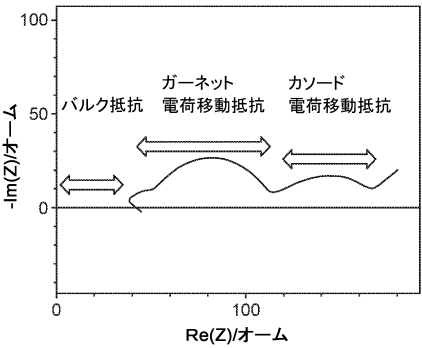
40

50

【 図 3 】



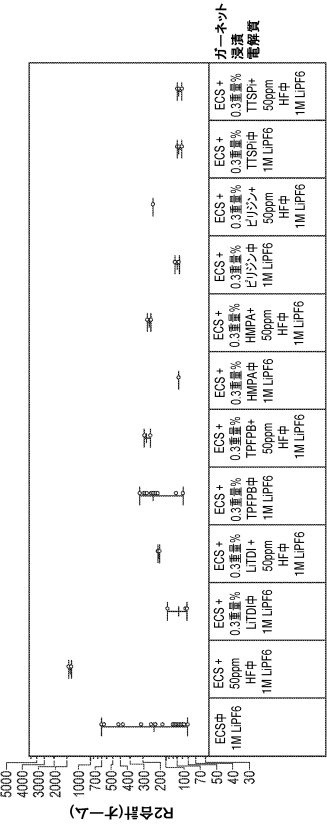
【 図 4 】



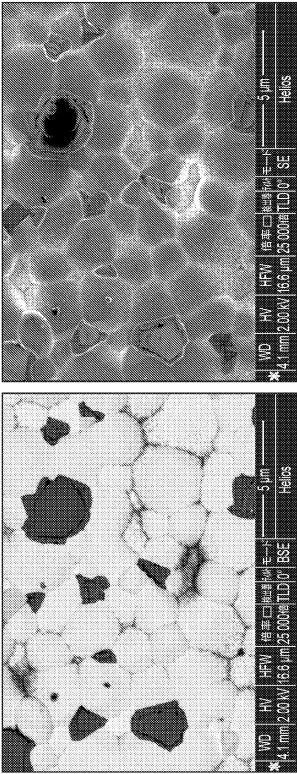
10

20

【 図 5 】



【 図 6 】

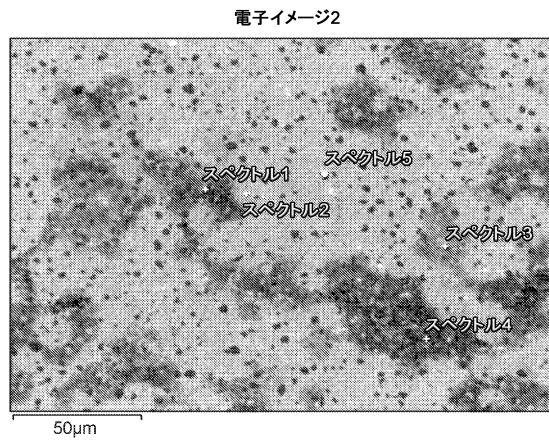


30

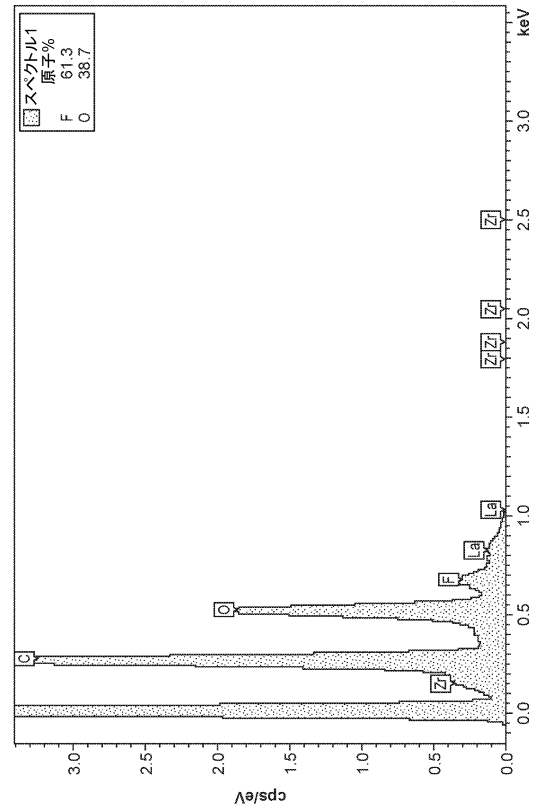
40

50

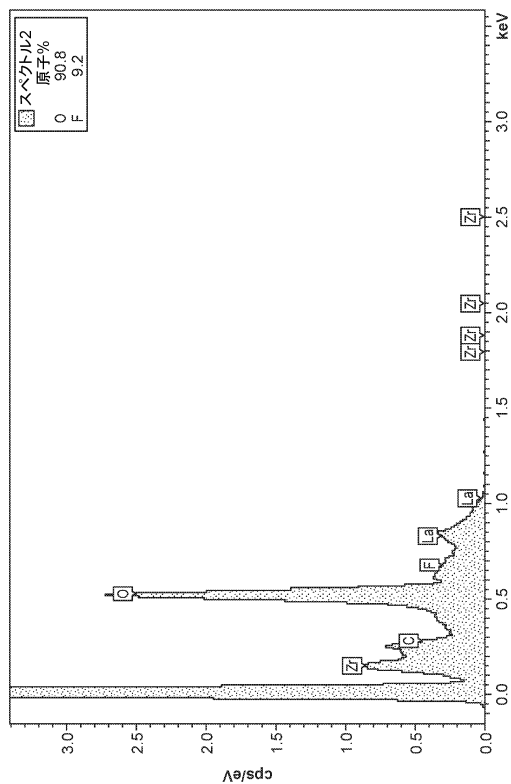
【圖 7】



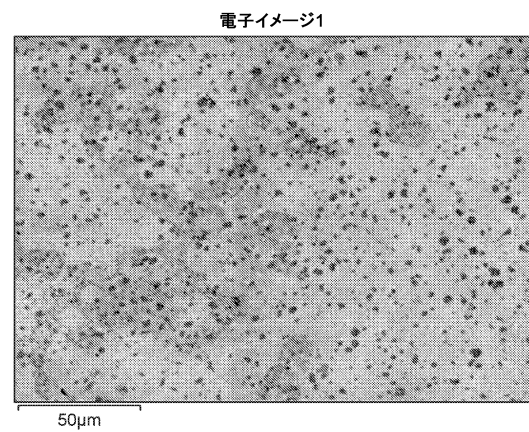
【圖 8】



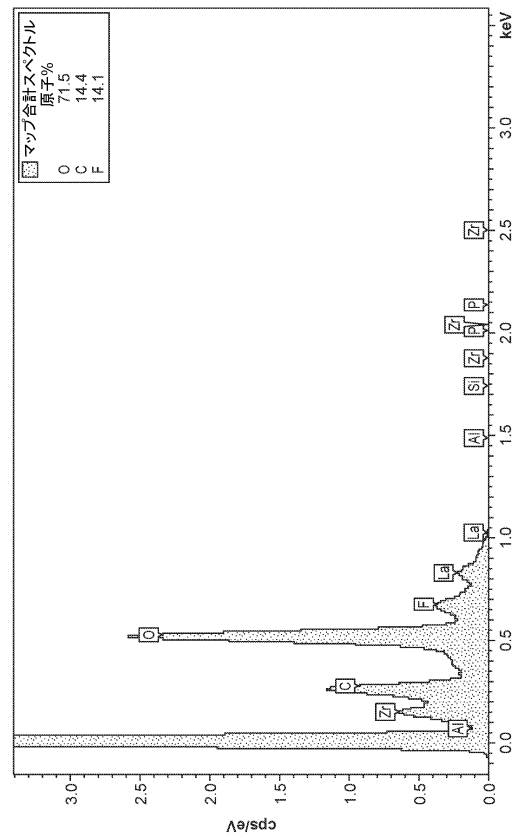
【圖 9】



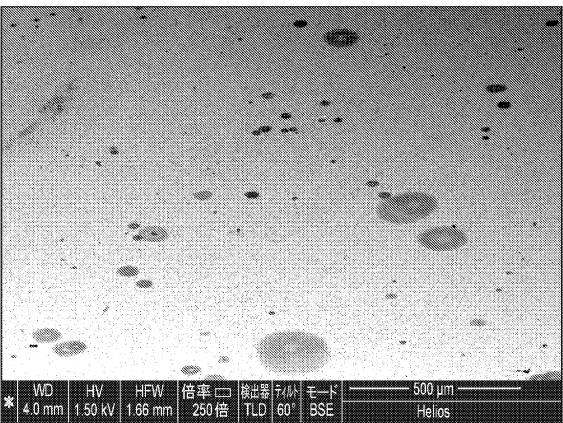
【図 10】



【図 1 1】



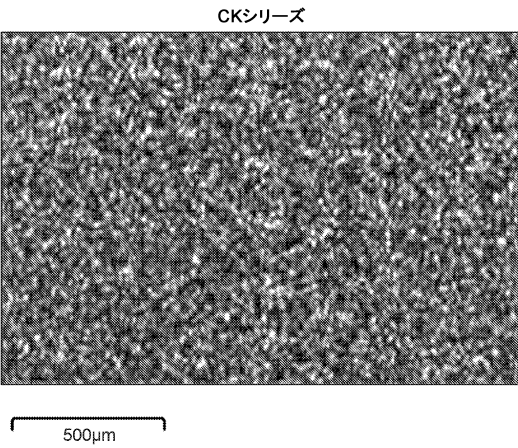
【図 1 2】



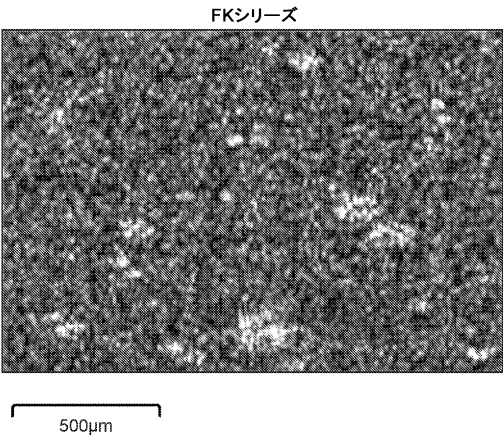
10

20

【図 1 3】



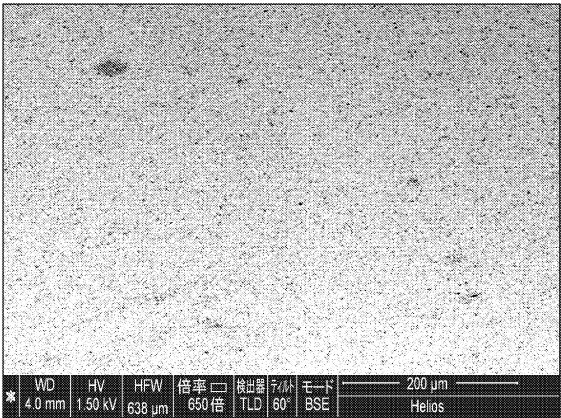
【図 1 4】



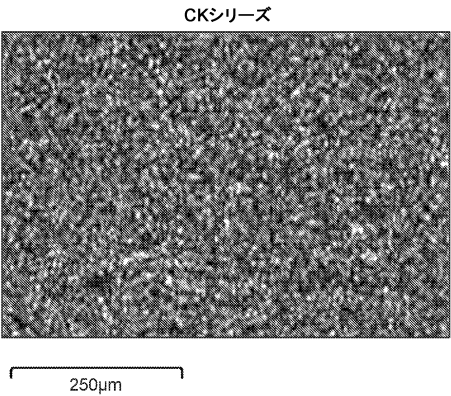
30

40

【図 1 5】



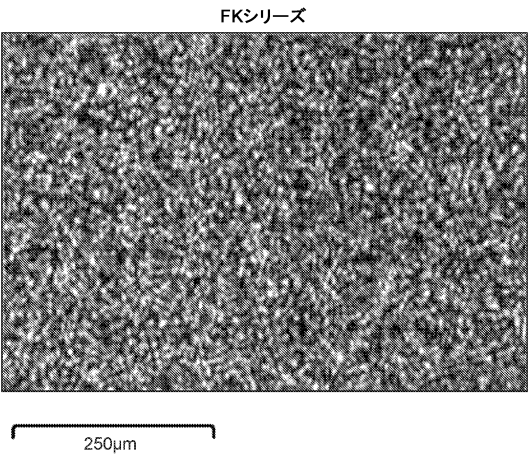
【図 1 6】



10

20

【図 1 7】



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/059779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/38 H01M10/056 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y	WO 2018/044952 A1 (QUANTUMSCAPE CORP [US]) 8 March 2018 (2018-03-08) paragraph [0027] paragraph [0033] paragraph [0092] paragraph [0007] paragraph [0116] paragraph [0009] paragraph [0020]; figure 7 paragraph [0096] paragraph [0112] paragraph [0130] paragraph [0305]; table 2 paragraph [0158] paragraph [0171] paragraph [0188] paragraph [0087] paragraph [0253] paragraph [0028] - paragraph [0029] -/--	1-10, 12-20 11		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td> "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 doubt 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			"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 doubt 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
"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 doubt 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 21 January 2020		Date of mailing of the international search report 29/01/2020		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tylus, Urszula		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/059779

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	----- CN 105 006 594 A (DONGUAN KAIXIN BATTERY MATERIAL CO LTD) 28 October 2015 (2015-10-28) page 2, paragraph 1 - paragraph 6	11
A		1-10, 12-20
A	----- NIE MENGYUN ET AL: "Some Lewis acid-base adducts involving boron trifluoride as electrolyte additives for lithium ion cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 328, 17 August 2016 (2016-08-17), pages 433-442, XP029711332, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.08.048 page 442, left-hand column, paragraph 2	1-20
A	----- BORKOWSKA R ET AL: "Composite polyether electrolytes with Lewis acid type additives", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 46, no. 10-11, 15 March 2001 (2001-03-15), pages 1737-1746, XP004231591, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00779-9 the whole document	1-20
A	----- ZHOU HONGMING ET AL: "Enhanced performance of the electrolytes based on sulfolane and lithium difluoro(oxalate)borate with enhanced interfacial stability for LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ cathode", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 808, 17 December 2017 (2017-12-17), pages 293-302, XP085334304, ISSN: 1572-6657, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2017.12.040 the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/059779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2018044952 A1	08-03-2018	EP 3504749 A1	03-07-2019
		US 2019198838 A1	27-06-2019
		WO 2018044952 A1	08-03-2018

CN 105006594 A	28-10-2015	NONE	

フロントページの続き

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,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,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,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

アメリカ合衆国，カリフォルニア州 9 5 1 1 0，サンノゼ，テクノロジー ドライブ 1 7 3 0，
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ベック，ラリー

アメリカ合衆国，カリフォルニア州 9 5 1 1 0，サンノゼ，テクノロジー ドライブ 1 7 3 0，
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ホー，ティファニー

アメリカ合衆国，カリフォルニア州 9 5 1 1 0，サンノゼ，テクノロジー ドライブ 1 7 3 0，
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ヤン，アラム

アメリカ合衆国，カリフォルニア州 9 5 1 1 0，サンノゼ，テクノロジー ドライブ 1 7 3 0，
クアンタムスケープ コーポレーション 内

F ターム (参考) 5H029 AJ06 AL12 AM11 HJ18

5H030 BB01 BB02 BB21

5H050 AA12 BA16 CB12 HA02 HA18