(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-545403
(P2024-545403A)
(43)公表日　令和6年12月6日(2024.12.6)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01M	*4/62 (2006.01)*	H01M	4/62	Z	5H029
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052		5H050
H01M	*10/0562(2010.01)*	H01M	10/0562		
H01M	*4/13 (2010.01)*	H01M	4/13		
H01M	*10/0565(2010.01)*	H01M	10/0565		

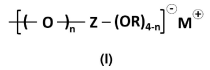
審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全31頁）

(21)出願番号　特願2024-529369(P2024-529369)
(86)(22)出願日　令和4年11月11日(2022.11.11)
(85)翻訳文提出日　令和6年5月16日(2024.5.16)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/081573
(87)国際公開番号　WO2023/099162
(87)国際公開日　令和5年6月8日(2023.6.8)
(31)優先権主張番号　102021131511.5
(32)優先日　令和3年12月1日(2021.12.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)
(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,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

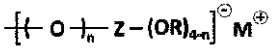
(71)出願人　398037767
バイエリシエ・モトーレンウエルケ・アクチエンゲゼルシヤフト
ドイツ連邦共和国，８０８０９ミュンヒェン、ペトウエルリング　１３０
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎 光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤 實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西 克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山 一郎
(74)代理人　100221981
弁理士　石田 大成
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　フッ素含有ポリマーを有するカソードおよび当該カソードを有する用いた固体電池

(57)【要約】
本発明は、固体電池（１０）用のカソード（２６）に関するものであり、カソード（２６）は、以下の成分を含む：（Ａ）少なくとも１つのカソード活物質（２０）；（Ｂ）少なくとも部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された骨格を有する少なくとも１つの第１のフッ素含有ポリマー（２２）。第１のフッ素含有ポリマー（２２）は、式（Ｉ）のイオン性基を少なくとも１つ含む。Ｍは、プロトンおよびアルカリ金属からなる群から選択されるカチオンであり、ｎは、１～４の整数であり、Ｚは、アルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される中心イオンである。Ｒは、Ｃ１－Ｃ８－アルキル、Ｃ２－Ｃ１０－アルケニル、Ｃ２－Ｃ１０－アルキニル、Ｃ６－Ｃ１２－シクロアルキルおよびＣ６－Ｃ１２－アリールからなる群より選択される一価の任意選択でフッ素置換された炭化水素残基を表す。イオン性基は、イオン性基の少なくとも１つの架橋酸素原子を介して、第１のフッ素含有ポリマー（２２）の骨格と結合する。



(I)



(I)

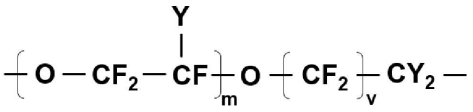
【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体電池（１０）用のカソード（２６）であって、該カソード（２６）は、以下の成分を含み：
（Ａ）少なくとも１つのカソード活物質（２０）；
（Ｂ）少なくとも部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された骨格を有する少なくとも１つの第１のフッ素含有ポリマー（２２）、ここで、該第１のフッ素含有ポリマー（２２）が、下記式（Ｉ）
【化１】

$$\left[\left(-O-\right)_n Z-(OR)_{4-n}\right]^{\ominus} M^{\oplus}$$

(I)

の少なくとも１つのイオン性基を含有する：
式中、
－　Ｍは、プロトンおよびアルカリ金属からなる群から選択されるカチオンであり；
－　ｎは１～４の整数であり；
－　Ｚは、アルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される中心イオンを意味し；かつ、
－　Ｒは、一価の、任意に、フッ素置換された炭化水素残基を表し、Ｃ１－Ｃ８－アルキル、Ｃ２－Ｃ１０－アルケニル、Ｃ２－Ｃ１０－アルキニル、Ｃ６－Ｃ１２－シクロアルキルおよびＣ６－Ｃ１２－アリールからなる群から選択される；
ここで、該イオン性基は、該イオン性基の少なくとも１つの架橋酸素原子を介して、該第１のフッ素含有ポリマー（２２）の骨格と結合している、前記カソード（２６）。
【請求項２】
炭化水素残基Ｒが、少なくとも部分的にフッ素置換されており、好ましくは完全にフッ素置換されていることを特徴とする、請求項１に記載のカソード（２６）。
【請求項３】
第１のフッ素含有ポリマー（２２）が、ｎ＝１である一般式（Ｉ）の少なくとも１つのイオン性末端基、および／または、ｎ＝２、３もしくは４である一般式（Ｉ）の少なくとも１つのイオン性架橋基を含むことを特徴とする、請求項１または２に記載のカソード（２６）。
【請求項４】
一般式（Ｉ）が以下の特徴の１つ以上を有することを特徴とする、請求項１～３のいずれか一つに記載のカソード（２６）：
－　Ｚはアルミニウムを意味する、
－　Ｍはリチウムを意味する、
－　Ｒは直鎖状、分岐状または環状のＣ１－Ｃ１０パーフルオロアルキル残基、好ましくはトリフルオロメチル残基、特に好ましくはパーフルオロ－ｔｅｒｔ－ブチル残基を表す。
【請求項５】
第１のフッ素含有ポリマー（２２）の骨格が、テトラフルオロエチレン（－Ｃ２Ｆ４－）の繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項１～４のいずれか一つに記載のカソード（２６）。
【請求項６】
第１のフッ素含有ポリマー（２２）の骨格が、一般式（ＶＩＩ）の少なくとも１つの側鎖を含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれか一つに記載のカソード（２６）。

【化２】



(VII)

（式中、
－　Ｙはフッ素原子または直鎖状、分岐状もしくは環状のＣ１－Ｃ１０パーフルオロアルキル残基を意味し；
－　ｍは０、１または２であり；
－　ｖは０または１であり、
ここで、一般式（Ｉ）のイオン性基は、前記側鎖のＣＹ２残基を介して骨格に結合している。）

【請求項７】
前記カソード（２６）は、第２のフッ素含有ポリマー（３０）を含み、第２のフッ素含有ポリマー（３０）は、スルホン化パーフルオロポリマーの群から選択され、好ましくは、ＳＯ３Ｌｉ含有、ＳＯ２－Ｎ－Ｌｉ＋－ＳＯ２ＣＦ３－含有および／またはＳＯ２Ｃ（ＣＮ）２Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖を有するポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）の誘導体から選択されることを特徴とする、請求項１～６のいずれか一つに記載のカソード（２６）。

【請求項８】
前記カソード（２６）は、少なくとも１つの溶媒成分（２８）を含み、溶媒成分（２８）が、パーフルオロカーボネート、パーフルオロ芳香族類、パーフルオロエーテルおよびパーフルオロエステルならびにそれらの組み合わせおよび誘導体からなる群から選択され、さらに好ましくは、溶媒成分（２８）が、第１および／または第２のフッ素含有ポリマー（２２、３０）とゲルを形成することを特徴とする、請求項１～７のいずれか一つに記載のカソード（２６）。

【請求項９】
前記カソード（２６）は、各場合にカソード（２６）の総重量に基づいて、以下の成分
（Ａ）４０～９８質量％の少なくとも１種のカソード活物質（２０）；
（Ｂ）０．１～３０質量％の少なくとも１種の第１のフッ素含有ポリマー（２２）；
（Ｃ）０～３０質量％の少なくとも１種の第２のフッ素含有ポリマーであって、好ましくは、スルホン化パーフルオロポリマーの群から選択され、好ましくは、ＳＯ３Ｌｉ含有、ＳＯ２－Ｎ－Ｌｉ＋－ＳＯ２ＣＦ３－含有および／またはＳＯ２Ｃ（ＣＮ）２Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖を有するポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）の誘導体の群から選択される、フッ素含有ポリマー；
（Ｄ）０～７０質量％、好ましくは０．１～７０質量％の、パーフルオロカーボネート、パーフルオロ芳香族類、パーフルオロエーテルおよびパーフルオロエステル、ならびにそれらの組み合わせおよび誘導体からなる少なくとも１種の溶媒成分（２８）；
（ここで、成分（Ａ）～（Ｄ）の割合は、相互に補完して１００％である）
を含むことを特徴とする、請求項１～８のいずれか一つに記載の固体電池（１０）用のカソード（２６）。

【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一つに記載のカソード（２６）と、アノード（１６）と、前記カソード（２６）を前記アノード（１６）から空間的に分離し、前記カソード（２６）および前記アノード（１６）とイオン伝導性に接触している固体セパレータ（１８）とを備える固体電池（１０）であって、前記固体セパレータ（１８）が少なくとも１つのセラミック固体電解質、ポリマーベースの固体電解質、ゲルベースの固体電解質、またはそれらの組み合わせを含む、前記固体電池（１０）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、カソードおよびそのカソードを備えた固体電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
以下では、「固体電池」という用語は、金属固体電池、金属固体アキュムレータ、全固体電池（ＡＳＳＢ）、セル、固体セル、ポリマーセルおよびアキュムレータなど、カソードとアノードとの間のイオン伝導接続として少なくとも１つの固体電解質を使用するガルバニック素子およびセルについて従来技術で一般的に使用されているすべての用語と同義に使用される。特に、再充電可能な電池（二次電池）が含まれる。また、「電池」、「セル」、「電気化学セル」という用語は、「固体電池」という用語と同義に使用される。
【０００３】
固体電池は、液体電解質を用いた電池をさらに発展させたものである。液体に浸された多孔質のセパレータは、イオンを輸送し、カソードとアノードの間の電荷を均一化するためのものであるが、イオン伝導性の固体に置き換えられている。
【０００４】
リチウムイオン固体電池は、固体電池の一種である。
【０００５】
従来から知られているリチウムイオン固体電池は、カソード（正極）とアノード（負極）という２つの異なる電極を有している。リチウムイオン固体電池において、カソードは、リチウムイオンを可逆的に吸収または放出することができるカソード活物質からなる。アノードは、アノード活物質から構成されてもよく、アノード活物質は、リチウム金属、リチウム含有合金、または同じくリチウムイオンを可逆的に吸収または放出するように設計された代替材料のいずれかから構成される。従来技術で一般的に使用されている材料は、例えばグラファイト、シリコン、亜酸化ケイ素（SiO_x、$0<x<2$）である。
【０００６】
リチウムイオン固体電池の製造直後にはアノードにリチウム金属が含まれないが、最初の充電工程で少なくとも部分的にリチウム金属が析出する場合、これは「リチウムフリー」アノードの概念と呼ばれる。この文脈で「リチウムフリー」とは、製造後、セルが形成される前の非充電状態のアノードに金属リチウムが含まれないことを意味する。金属リチウムは、対応する充電プロセスの後にのみアノードに形成される。
【０００７】
さらに、固体セパレータはカソードとアノードを空間的に分離する。固体セパレータは、カソードとアノード間のリチウムイオンの輸送を確実にする。したがって、固体セパレータは、固体中でリチウムイオンを輸送することによって電流を伝導する。したがって、固体セパレータは固体リチウムイオン伝導体である。
【０００８】
固体セパレータは、セラミック固体電解質、ポリマーベースの固体電解質、ゲルベースの固体電解質に分類することができる。特にセラミック固体電解質としては、硫化系固体電解質と酸化系固体電解質が使用され、その電気化学的安定性と高いリチウムイオン伝導性により、重要性が増している。一方、ポリマーベースの固体電解質は無溶媒であり、ポリマー鎖に沿ったイオン伝導に基づく。例えば、ポリエチレンオキシドにリチウム含有導電性添加剤を混合したものをポリマーベースの固体電解質として使用することができる。ゲルベースの固体電解質は、イオン伝導を確保する液体電解質に浸透する固体ポリマーマトリックスを含む。
【０００９】
ＵＳ２０１９／０１５７７２３Ａ１には、カソード活物質を有するカソードとアノード活物質を有するアノードとを含むリチウムイオン固体電池が記載されている。さらに、アノードはアノード集電体（コレクタ）を含む。アノード活物質は、金属リチウムと合金または化合物を形成できるように選択される。アノード活物質とカソード活物質とは、固体

電解質によって空間的に分離されている。固体電解質は、アーギュロダイト（ａｒｇｙｒｏｄｉｔｅ）構造を有するLi_6PS_5Clなどの硫化物からなる。カソード活物質は、特にＮＭＣなどの公知のリチウム含有層状酸化物からなる。アノード活物質は、アモルファス炭素、金、白金、パラジウム、ケイ素、銀、アルミニウム、ビスマス、スズ、亜鉛、およびそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

【００１０】

上記のリチウムイオン固体電池は、リチウムフリーのアノードコンセプトを採用しており、金属リチウムは初期充電工程でアノード集電体とアノード活物質の間に析出する。そのため、製造後のセルには金属リチウムは最初から存在しない。

【００１１】

ＷＯ２０２０／０７２５５２４Ａ１は、アノード集電体、固体電解質、およびアノード集電体と固体電解質との間の遷移層を含むリチウムイオン固体電池を開示している。遷移層は、亜鉛、スズ、マグネシウム、銀、アルミニウム、インジウム、ビスマス、リチウム合金、酸化リチウム、および過酸化リチウム、並びに、それらの組み合わせからなる群から選択される。特に、固体電解質は、リチウム含有ガーネット、好ましくは化学式$Li_7La_3Zr_2O_{12}$で表されるジルコン酸ランタンリチウム（ＬＬＺＯ）で構成され、リチウムイオンを輸送することによってアノードとカソードの間の電荷平衡化を保証する。ここでも、リチウムフリーのアノードコンセプトが用いられている。

【００１２】

セラミック固体電解質はＵＳ２０２１／０１２２６２８１Ａ１から知られており、以下の一般式で記載できる：

$$Li_{1-a-b-c-d}P_aT_bA_cX_d$$

ここで、$0 \leqq a \leqq 0.129$、$0 \leqq b \leqq 0.096$、$0.316 \leqq c \leqq 0.484$、$0.012 \leqq d \leqq 0.125$であり、ＴはＡｓ、Ｓｉ、Ｇｅ、ＡｌおよびＢからなる群からの元素であり、Ｘは１つ以上のハロゲンまたはＮであり、Ａは１つ以上のＳおよびＳｅである。

【００１３】

ＷＯ２０１９／０５１３０５Ａ１は、カソード、アノード、およびカソードとアノードとの間に配置された固体電解質を開示する。少なくともカソード、アノードまたは固体電解質は、リチウム（Ｌｉ）、ホウ素（Ｂ）および硫黄（Ｓ）を含むセラミック材料からなる。セラミック材料は、複数の結晶相を示し、Ｌｉ：Ｂ：Ｓのａ：ｂ：ｃモル比によって特徴付けられる全体組成を有し、ｃ／ｂは約１～約３の範囲である。

【００１４】

ＥＰ３４９６２０２Ａ１には、一般式$Li_{6-3z}Y_zX_6$（式中、$0 < z < 2$およびＸはＣｌまたはＢｒである）のリチウムイオン伝導性リチウムイットリウムハライドが記載されている。このハロゲン化リチウムイットリウムは、リチウムイオン固体電池の固体電解質として使用される。

【００１５】

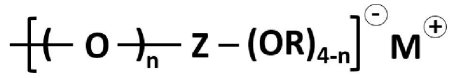
ＵＳ１０８１１６８８Ｂ２およびＵＳ２０１７／０３３８４９２Ａ１は、イオン伝導性ポリマーに基づく固体電解質、イオン源、例えば、Li_2O、Na_2O、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＫＯＨ、ＮａＯＨ、$CaCl_2$、$AlCl_3$、$MgCl_2$、ＬｉＴＦＳＩ（リチウムビス－トリフルオロメタンスルホンイミド）、ＬｉＢＯＢ（リチウムビス（シュウ酸塩）ホウ酸塩）、またはそれらの組み合わせ、および電子受容体を有するリチウムイオン固体電池を開示している。リチウムイオン伝導性ポリマーとしては、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、結晶化度３０％以上の半結晶性ポリマーなどが挙げられる。

【００１６】

ＵＳ２０１９／００５１９３９Ａ１は、ポリマーベースの固体電解質としてポリリチウムアクリレートを含むリチウムイオン固体電池を示す。固体電解質は、親水性ポリマー、リチウム塩およびルイス酸をさらに含む。

【００１７】
電極と固体電解質との間で十分なイオン伝導を確保するためには、カソードの活物質と固体電解質との間に密接な接触が必要である。この目的のために、固体電解質はカソードに組み込まれる。これは、固体電解質と活物質の混合物、いわゆる複合電極を提供することによって行われる。
【００１８】
しかし、固体電解質とカソード活物質の組み合わせには多くの問題がある。
【００１９】
リチウムイオン固体電池の通常の作動中、活物質の絶え間ない再リチウム化と脱リチウム化は、これらの材料内の体積変化につながる可能性がある。このような体積変化は、長期間にわたってセル内の機械的応力（ストレス）につながる可能性がある。この機械的応力は、固体電解質内にクラックを発生させ、セルの適切な作動を損なう可能性がある。クラックは、硬質セラミック固体電解質では特に問題となる。
【００２０】
さらに、セラミック固体電解質は、製造時に６５０℃から１２００℃の温度での焼結工程を必要とすることが多い。しかし、このような温度は、複合カソード、特に複合カソードに存在するカソード活物質に回復不能な損傷を与える可能性がある。
【００２１】
カソード複合材料中の有機バインダーまたはポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）のような高分子電解質のいずれかが、救済策を提供することができる。しかし、有機バインダーにはイオン伝導性がなく、ＰＥＯのようなポリマーの酸化安定性はカソード側の電極材料の電位（４Ｖ以上）には十分でないことが多い。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００２２】
【特許文献１】ＵＳ２０１９／０１５７７２３Ａ１
【特許文献２】ＷＯ２０２０／０７２５５２４Ａ１
【特許文献３】ＵＳ２０２１／０１２２６２８１Ａ１
【特許文献４】ＷＯ２０１９／０５１３０５Ａ１
【特許文献５】ＥＰ３４９６２０２Ａ１
【特許文献６】ＵＳ１０８１１６８８Ｂ２
【特許文献７】ＵＳ２０１７／０３３８４９２Ａ１
【特許文献８】ＵＳ２０１９／００５１９３９Ａ１
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２３】
本発明は、従来技術から知られている固体電池の欠点を回避し、製造が容易で、より長期間にわたって安定に作動させることができる固体電池を提供するという課題に基づく。
【課題を解決するための手段】
【００２４】
本発明によれば、この課題は、請求項１に記載の固体電池用カソードを提供することによって解決される。
【００２５】
固体電池用の本発明によるカソードの有利な実施形態は、従属請求項に記載されており、これらは任意に互いに組み合わせることができる。
【００２６】
本発明によれば、固体電池用カソードは以下の構成要素を含む：
（Ａ）少なくとも１つのカソード活物質；
（Ｂ）少なくとも部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された骨格を有する少なくとも１つの第１のフッ素含有ポリマー、ここで、該第１のフッ素含有ポリマーが、下記式（Ｉ

）の少なくとも１つのイオン性基を含有する：
【化１】



(I)

式中、
－　Ｍは、プロトンおよびアルカリ金属からなる群から選択されるカチオンであり；
－　ｎは１～４の整数であり；
－　Ｚは、アルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される中心イオンであり；かつ、
－　Ｒは、一価の任意選択でフッ素置換された炭化水素残基であり、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{8}$－アルキル、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルケニル、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルキニル、Ｃ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－シクロアルキルおよびＣ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－アリールからなる群から選択される；
ここで、該イオン性基は、該イオン性基の少なくとも１つの架橋酸素原子を介して、該第１のフッ素含有ポリマーの骨格と結合している。
【００２７】
本発明は、固体電池のカソード用のカソード活物質と第１のフッ素含有ポリマーとの組み合わせを提供するという基本的な考えに基づいており、本発明に従って提案される組み合わせは、多くの有利な特性を有する。
【００２８】
フッ素含有ポリマーは、必須の特徴としてイオン性基を持つ。イオン性基は、カソード内でのほぼ妨げのないイオン輸送を可能にする。したがって、第一のフッ素含有ポリマーはイオン伝導体である。したがって、ヘキサフルオロリン酸リチウムのような古典的な導電性塩を添加する必要はない。イオン伝導はフッ素含有ポリマーを介して行われる。これらの官能性イオン性基により、第一フッ素含有ポリマーは輸送数が１に近い。
【００２９】
同時に、少なくとも部分的にフッ素化された骨格またはパーフルオロ化された骨格を有するフッ素含有ポリマーは、化学的および電気化学的安定性が高い。その結果、これらは固体電池のカソードに特に適している。
【００３０】
また、第一のフッ素含有ポリマーは機械的に柔軟で弾性がある。そのため、ポリマーはセル作動中のカソード活物質の体積変化を補償することができる。従って、カソード活物質は、再リチウム化および脱リチウム化の間、妨げられることなく再び膨張および収縮することができる。カソード活物質と第一のフッ素含有ポリマーの組み合わせは、これらの体積変化を補償し、セル内の機械的応力を防止することができる。
【００３１】
さらに、「硬い」成分としてのカソード活物質と「柔らかい」成分としてのフッ素含有ポリマーとの間には相乗効果がある。「柔らかい」成分としてのフッ素含有ポリマーは、カソード活物質の剛直な形状に優先的に適応することができる。その結果、接触面が増大し、フッ素含有ポリマーとカソード活物質との間のイオン伝導が確保される。
【００３２】
カソードに適したカソード活物質は、当技術分野で知られているカソード活物質であればいずれでもよい。
【００３３】
本発明によるカソードのための好ましいカソード活物質としては、リチウム－コバルト酸化物（ＬＣＯ）、リチウム－ニッケル酸化物（ＬＮＯ）、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウム酸化物（ＮＣＡ）、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物（ＮＭＣ）、リチウムおよびマンガンに富むリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物またはリチウム－ニッケル－マンガン酸化物（ＬＭＲ）、リチウム－マンガン酸化物（ＬＭＯ）、リチウム－鉄－リン酸（ＬＦＰ）、リチウム－ニッケル－マンガン酸化物－ス

ピネル（ＬＮＭＯ）およびその誘導体リチウム、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

【００３４】

リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト化合物は、ＮＭＣという略称でも知られ、ＮＣＭという技術的略称で呼ばれることもある。ＮＭＣベースのカソード材料は、特に自動車用リチウムイオン電池に使用されている。カソード材料としてのＮＭＣは、例えば、高い比容量、低減されたコバルト含有量、高い大電流能力、高い固有の安全性など、望ましい特性の好ましい組み合わせを有しており、これは、例えば、過充電時の十分な安定性によって実証されている。

【００３５】

ＮＭＣは、一般式$Li_{\alpha}Ni_{x}Mn_{y}Co_{z}O_{2}$、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１で記述することができ、ここで、αはリチウムの化学量論的割合を示し、通常０．８～１．１５である。いくつかの化学量論は、例えばＮＭＣ８１１、ＮＭＣ６２２、ＮＭＣ５３２、ＮＭＣ１１１のように、三重項数として文献に記載されている。三重項数は、それぞれの場合におけるニッケル：マンガン：コバルトの相対的な含有量を示す。すなわち、例えばＮＭＣ８１１は、一般式単位$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_{2}$、すなわちα＝１のカソード材料である。さらに、一般式単位$Li_{1+\varepsilon}(Ni_{x}Mn_{y}Co_{z})_{1-\varepsilon}O_{2}$のいわゆるリチウムおよびマンガンに富むＮＭＣまたはＬＭＲも使用することができ、ここで、εは特に０．１～０．６、好ましくは０．２～０．４である。これらのリチウムに富む層状酸化物は、オーバーライト化（層状）酸化物（ＯＬＯ）としても知られている。

【００３６】

本発明によれば、第１のフッ素含有ポリマーは、一般式（Ｉ）のイオン性基を少なくとも１つ含む。

【００３７】

イオン性基は、カチオンM^{+}、アニオン$[-(O)_{n}-Z-(OR)_{4-n}]^{-}$を含むイオンである。

【００３８】

一般式（Ｉ）において、アニオンの負電荷はカチオンの正電荷と化学量論的に釣り合う。

【００３９】

カチオンは、プロトンおよびアルカリ金属からなる群から選択される。好ましくは、カチオンはリチウムである。

【００４０】

式（Ｉ）において、Ｚはアルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される中心イオンである。したがって、イオン性基は、アルミネートまたはホウ酸塩のいずれかであり、式（Ｉ）のアニオンは、対応して一価で負に帯電している。

【００４１】

残基Ｒはそれぞれ、一価の任意選択でフッ素置換された炭化水素残基を表し、$C_{1}-C_{8}$－アルキル、$C_{2}-C_{10}$－アルケニル、$C_{2}-C_{10}$－アルキニル、$C_{6}-C_{12}$－シクロアルキルおよび$C_{6}-C_{14}$－アリールからなる群から独立して選択される。本発明の目的において、一価とは、炭化水素残基Ｒがそれぞれ単一の酸素原子を介して中心イオンＺに結合することを意味する。

【００４２】

本発明の目的において、$C_{1}-C_{8}$－アルキルという用語は、１～８個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の飽和炭化水素残基を含む。好ましい炭化水素残基としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉｓｏ－ペンチル、２，２－ジメチルプロピル、ｎ－ヘキシル、ｉｓｏ－ヘキシル、２－エチルヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｉｓｏ－ヘプチル、ｎ－オクチルおよびｉｓｏ－オクチルが挙げられる。

【００４３】

本発明の目的において、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルケニルという用語は、２～１０個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の少なくとも部分的に不飽和の炭化水素残基を含み、炭化水素残基は少なくとも１個のＣ－Ｃ二重結合を有する。好ましい炭化水素残基としては、例えば、エテニル、１－プロペニル、２－プロペニル、１－ｎ－ブテニル、２－ｎ－ブテニル、ｉｓｏ－ブテニル、１－ペンテニル、１－ヘキセニル、１－ヘプテニル、１－オクテニル、１－ノネニルおよび１－デセニルが挙げられる。

【００４４】

本発明の目的において、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルキニルという用語は、２～１０個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の少なくとも部分的に直鎖状の不飽和炭化水素残基を含み、炭化水素残基は少なくとも１個のＣ－Ｃ三重結合を有する。好ましい炭化水素残基としては、例えば、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル、１－ｎ－ブチニル、２－ｎ－ブチニル、ｉｓｏ－ブチニル、１－ペンチニル、１－ヘキシニル、１－ヘプチニル、１－オクチニル、１－ノニルおよび１－デシニルが挙げられる。

【００４５】

本発明の目的において、Ｃ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－シクロアルキルという用語は、６～１２個の炭素原子を有する環状の飽和炭化水素残基を含む。好ましい炭化水素残基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロヘキシル、シクロノニルおよびシクロデカニルが挙げられる。

【００４６】

本発明の目的において、Ｃ$_{6}$－Ｃ$_{14}$－アリールという用語は、６～１２個の炭素原子を有する芳香族炭化水素残基を含む。好ましい炭化水素残基としては、例えば、フェニル、ナフチルおよびアントラシルが挙げられる。

【００４７】

好ましい実施形態において、炭化水素残基Ｒは、少なくとも部分的にフッ素置換されており、好ましくは完全にフッ素置換されている。

【００４８】

フッ素置換炭化水素残基は、式（Ｉ）の特に安定なイオン性基を形成するアニオンをもたらす。

【００４９】

ｎは１～４の整数であり、従ってｎは、第１のフッ素含有ポリマーの少なくとも部分的にフッ素化された骨格またはパーフルオロ化された骨格に対する中心イオンＺの結合数を規定する。中心イオンＺは、イオン性基の少なくとも１つの架橋酸素原子を介して、常に第１のフッ素含有ポリマーに結合している。

【００５０】

残基－ＯＲの数は、一般式（Ｉ）において４－ｎとして与えられる。したがって、残基－ＯＲの数は、第１のフッ素含有ポリマーの少なくとも部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された骨格に対する中心イオンＺの結合数（ｎ）に直接結合する。

【００５１】

ｎによって、イオン性基の結合度を設定することができる。一般的に、ｎの選択によって２種類の結合が与えられる：

・　イオン性末端基（ｎ＝１）；および
・　イオン性架橋基（ｎ＝２、３または４）

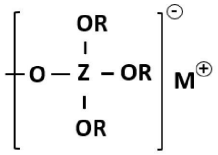
【００５２】

一実施形態においては、第１のフッ素含有ポリマーは、一般式（Ｉ）のイオン性末端基を少なくとも１つ有し、ｎは１である。

【００５３】

式（Ｉ）中のｎが１に等しい場合、中心イオンＺは、イオン性基中の架橋酸素原子を介して第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合される。このような中心イオンＺは、３つの－残基ＯＲに結合する。このようなイオン性末端基の例は、以下の式（ＩＩ）によって与えられる：

【化２】



(II)

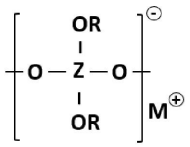
【００５４】

さらなる実施形態においては、第１のフッ素含有ポリマーは、一般式（Ｉ）のイオン性架橋基を少なくとも１つ有し、式中、ｎは２、３または４である。

【００５５】

式（Ｉ）中のｎが２に等しい場合、中心イオンＺは、イオン性基中の２つの架橋酸素原子を介して第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合される。このような中心イオンＺは、次に２つの残基－ＯＲに結合する。このようなイオン構造の例は、以下の式（ＩＩＩ）によって与えられる：

【化３】

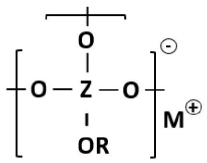


(III)

【００５６】

式（Ｉ）中のｎが３に等しい場合、中心イオンＺは、イオン性基中の３つの架橋酸素原子を介して、第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合される。このような中心イオンＺは、次に残基－ＯＲに結合する。このようなイオン構造の例は、以下の式（ＩＶ）で示される：

【化４】

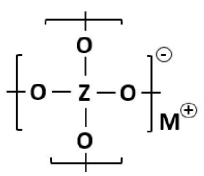


(IV)

【００５７】

式（Ｉ）中のｎが４に等しい場合、中心イオンＺは、イオン性基中の４つの架橋酸素原子を介して
第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合される。このような中心イオンＺは、いかなる－ＯＲ残基とも結合しない。このようなイオン構造の例は、以下の式（Ｖ）で示される：

【化５】



(V)

【００５８】

一般に、第１のフッ素含有ポリマーは、式（ＩＩ）のイオン性末端基および式（ＩＩＩ）～（Ｖ）のイオン性架橋基の両方を有し得る。しかしながら、第１のフッ素含有ポリマーがイオン性末端基のみまたはイオン性架橋基のみを含有することも考慮できる。

【００５９】

好ましい実施形態においては、一般式（Ｉ）は、以下の特徴の少なくとも１つ以上を有する：

・　Ｚはアルミニウムを意味する；
・　Ｍはリチウムを意味する。
・　Ｒは、直鎖状の分岐または環状のＣ$_1$－Ｃ$_4$－パーフルオロアルキル残基を表す。

【００６０】

本発明の目的において、Ｃ$_1$－Ｃ$_4$－パーフルオロアルキル（パーフル化オロアルキル）という用語は、１～４個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の飽和パーフルオロ炭化水素残基からなる。

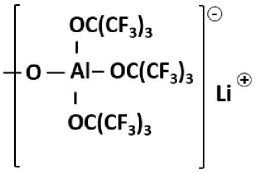
【００６１】

適切なパーフルオロアルキル残基の例は、トリフルオロメチル、パーフルオロ－エチル、パーフルオロ－プロピル、パーフルオロ－イソプロピル、パーフルオロ－ｎ－ブチル、パーフルオロ－ｓｅｃ－ブチル、パーフルオロ－ｉｓｏ－ブチルおよびパーフルオロ－ｔｅｒｔ－ブチルである。

【００６２】

特に好ましい実施形態においては、イオン性基は、下記式（ＶＩ）のイオン性末端基である：

【化６】



(VI)

【００６３】

一実施形態においては、第１のフッ素含有ポリマーの骨格は完全にフッ素化されており、テトラフルオロエチレン（－Ｃ$_2$Ｆ$_4$－）の繰り返し単位を有する。このように、第１のフッ素含有ポリマーの骨格は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に由来する。さらに、骨格は分岐しておらず（直鎖状）、本質的にフッ素と炭素からなる。

【００６４】

第１のフッ素含有ポリマーは、少なくとも１つのパーフルオロ側鎖を含み得る。パーフルオロ側鎖は、骨格と一般式（Ｉ）のイオン性基とを結合する役割を果たす。

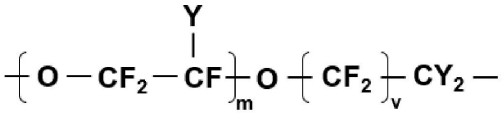
【００６５】

本発明は、パーフルオロ側鎖に関して限定されない。パーフルオロポリマーの先行技術で知られているすべてのパーフルオロ側鎖が存在し得る。特に、ここで言及するＤＥ２８１７３１５から公知のパーフルオロ側鎖を使用することができる。

【００６６】

好ましい実施形態においては、第１のフッ素含有ポリマーの骨格は、下記式（ＶＩＩ）の少なくとも１つの側鎖を含む：

【化７】



(VII)

式中、
－　Ｙはフッ素原子または直鎖状、分岐状または環状のＣ１－Ｃ８－パーフルオロアルキル残基であり；
－　ｍは、０、１または２であり、
－　ｖは、０または１である；
ここで、一般式（Ｉ）のイオン性基は、側鎖のＣＹ２残基に結合している。

【００６７】

一般式（Ｉ）のイオン性基の中心イオンＺは、イオン性基の架橋酸素原子を介して側鎖のＣＹ２残基に結合することができる。したがって、側鎖は、骨格とイオン性基との間の結合要素を表す。

【００６８】

イオン性末端基は、１つの側鎖を介してのみ第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合する。イオン性架橋基は、その代わりに、いくつかの側鎖を介してフッ素含有ポリマーの骨格に結合する。しかし、イオン性架橋基が複数の第１のフッ素含有ポリマーの骨格を架橋することも考慮される。

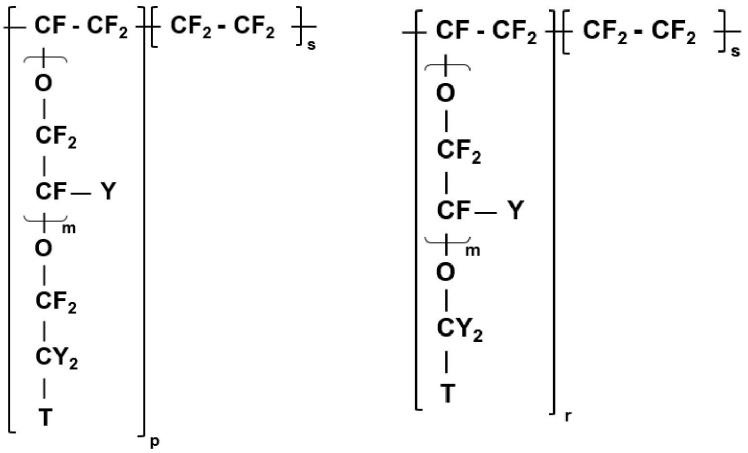
【００６９】

例えば、一般式（Ｉ）においてｎが２に等しい場合、イオン性架橋基は、２つの側鎖を介して第１のポリマーの骨格に結合する。

【００７０】

さらなる実施形態において、第１のフッ素含有ポリマーは、下記式（ＶＩＩＩ）または（ＩＸ）のコポリマーである：

【化８】



(VIII)　(IX)

式中
－　ｍは、０、１または２である；
－　ｐは、１～１０であり；
－　ｒは、１～１０であり；
－　ｓは１～１５であり；かつ、
－　Ｙは、フッ素原子、または直鎖状、分岐状もしくは環状のＣ１－Ｃ１０－パーフルオロアルキル残基を表し；そして

－　Ｔは一般式（Ｉ）のイオン性基で表す。

【００７１】

ここでも、一般式（Ｉ）のイオン性基Ｔは、－ＣＹ$_2$残基に結合している。このように、一般式（Ｉ）のイオン性基は、フッ素含有ポリマーに容易に組み込むことができる。

【００７２】

さらに、フッ素置換により、側鎖はセルの作動中の酸化ストレスに対して化学的に安定である。

【００７３】

第１のフッ素含有ポリマーは、ヒドロキシ基含有フルオロポリマーを合成することによって製造することができ、これは、パーフルオロアルコールの存在下、パーフルオロヘキサン（Ｃ$_6$Ｆ$_{14}$）中、７０～８０℃で水素化アルミニウムリチウム（ＬｉＡｌＨ$_4$）と反応させることができる。カソードは、第２のフッ素含有ポリマーをさらに含んでもよく、第２のフッ素含有ポリマーは、スルホン化パーフルオロポリマーの群から選択される。

【００７４】

本発明は、スルホン化パーフルオロポリマーに関してさらに限定されるものではない。原則として、従来技術で一般的に使用されている全てのスルホン化パーフルオロポリマーを使用することができる。

【００７５】

例えば、ＤＥ２８１７３１５から公知のポリマーを使用することができる。

【００７６】

好ましい実施形態においては、スルホン化パーフルオロポリマーは、ＮＡＦＩＯＮ（登録商標）、のようなポリテトラフルオロエチレンをベースであるか、またはこれ由来である。

【００７７】

さらなる実施形態において、スルホン化パーフルオロポリマーは、官能基を有するパーフルオロアルキル側鎖を有する。

【００７８】

第２のフッ素含有ポリマーは、パーフルオロアルキル側鎖の官能基に関して制限されない。原則として、イオン性であり、カチオンとしてリチウムイオンを有する限り、先行技術で一般的に使用されているすべての官能基をパーフルオロアルキル側鎖に使用することができる。

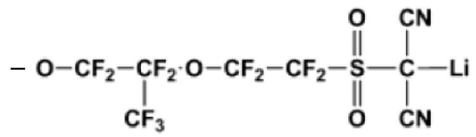
【００７９】

好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンをベースとするスルホン化パーフルオロポリマーは、ＳＯ$_3$Ｌｉ含有、ＳＯ$_2$－Ｎ$^-$Ｌｉ$^+$－ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$－含有および／またはＳＯ$_2$Ｃ（ＣＮ）$_2$Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖を有する。

【００８０】

ＳＯ$_2$Ｃ（ＣＮ）$_2$Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖の好適な例は、以下の式（Ｘ）の構造である：

【化９】

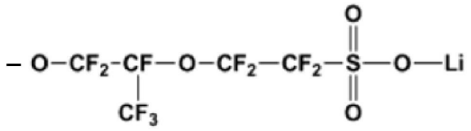


(X)

【００８１】

ＳＯ$_3$Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖の好適な例は、以下の式（ＸＩ）の構造である：

【化１０】

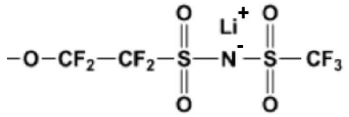


(XI)

【００８２】

ＳＯ$_2$－Ｎ$^-$Ｌｉ$^+$－ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$－含有パーフルオロアルキル側鎖の好適な例は、以下の式（ＸＩＩ）の構造である：

【化１１】



(XII)

【００８３】

パーフルオロアルキル側鎖は、上記の例に関して限定されず、特に、示されたパーフルオロエトキシ基およびパーフルオロイソプロポキシ基には限定されない。原則として、提案されたＳＯ$_3$Ｌｉ含有、ＳＯ$_2$－Ｎ$^-$Ｌｉ$^+$－ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$－含有および／またはＳＯ$_2$Ｃ（ＣＮ）$_2$Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖は、任意の分岐または非分岐パーフルオロアルコキシ基を有することができる。

【００８４】

好ましくは、カソードのリチウム含有量は、第２のフッ素含有ポリマーを導入することによって特に調整することができる。さらに、カソードのリチウムイオン伝導性も調整することができる。リチウムイオン伝導度は、主にパーフルオロアルキル側鎖の官能基を選択することによって調整される。このように、第２のフッ素含有ポリマーは第２のリチウムイオン伝導体となる。

【００８５】

好ましい実施形態において、カソードは、少なくとも１つの溶媒成分を含み、溶媒成分は、パーフルオロカーボネート、パーフルオロ芳香族類、パーフルオロエーテルおよびパーフルオロエステル、ならびにそれらの組み合わせおよび誘導体からなる群から選択される。

【００８６】

例えば、ヘキサフルオロベンゼンはパーフルオロ芳香族類として使用できる。

【００８７】

特に好ましくは、溶媒成分は第１および／または第２のフッ素含有ポリマーとゲルを形成する。このゲルは、カソードにおけるイオン輸送を確保するというゲル電解質の機能を果たす。ゲル電解質は機械的に柔軟であるため、セル動作中のカソード活物質の体積変化を補償することができる。そのため、機械的応力による固体電池の破損を防ぐことができる。

【００８８】

特に好ましい実施形態においては、カソードは、カソードの総質量に基づいて、それぞれ以下の成分を含む：

（Ａ）４０～９８質量％の少なくとも１種のカソード活物質；

（Ｂ）０．１～３０質量％の少なくとも１種の第１のフッ素含有ポリマー；

（Ｃ）ＳＯ$_3$Ｌｉ含有、ＳＯ$_2$－Ｎ$^-$Ｌｉ$^+$－ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$－含有および／またはＳＯ$_2$Ｃ（ＣＮ）$_2$Ｌｉ含有パーフルオロアルキル側鎖を有するポリテトラフルオロエチレン（

ＰＴＦＥ）を好ましくはベースとする、スルホン化パーフルオロポリマーの群から選択される少なくとも１種の第２のフッ素含有ポリマー０～３０質量％；および
（Ｄ）０～７０質量％、好ましくは０．１～７０質量％の、パーフルオロカーボネート、パーフルオロ芳香族類、パーフルオロエーテルおよびパーフルオロエステル、ならびにそれらの組み合わせおよび誘導体からなる少なくとも１種の溶媒成分；
ここで、成分（Ａ）～（Ｄ）の割合は、１００質量％である。

【００８９】

さらに、カソードは従来技術から知られている他の添加剤、例えばバインダーや導電性添加剤を含んでもよい。本発明は、さらなる添加剤に関して限定されるものではない。

【００９０】

本発明はまた、カソード、アノード、およびカソードとアノードとを空間的に分離し、カソードおよびアノードとイオン伝導性を有する固体セパレータを備えた固体電池に関する。

【００９１】

固体セパレータは、少なくとも１つのセラミックポリマーベースまたはゲルベースの固体電解質、またはそれらの組み合わせを含む。

【００９２】

本発明は、固体セパレータとして使用される固体電解質に関して限定されるものではない。原理的には、従来技術で知られている固体電解質に基づくすべてのセパレータを使用することができる。

【００９３】

固体セパレータは、少なくとも１つの固体電解質、特に少なくとも１つのセラミックの固体電解質、ポリマーベースの固体電解質、またはゲルベースの固体電解質、およびそれらの組み合わせで構成することができる。

【００９４】

一実施形態においては、固体電解質は、一般式$Li_cT_ySi_zR_q$を有する硫化リンリチウムおよび／または硫化ホウ素リチウムを含み、式中、Ｔはホウ素またはリンであり、Ｒはハロゲンであり、２≦ｃ≦７、１≦ｙ≦７、３≦ｚ≦１３、０≦ｑ≦１である。

【００９５】

適切な固体電解質のさらなる例としては、ＵＳ２０２１／０１２６２８１Ａ１から知られる一般式の化合物が挙げられる：

$$Li_{1-a-b-c-d}P_aT_bA_cX_d$$

ここで、０≦ａ≦０．１２９、０≦ｂ≦０．０９６、０．３１６≦ｃ≦０．４８４、０．０１２≦ｄ≦０．１２５であり、Ｔが、Ａｓ、Ｓｉ、Ｇｅ、ＡｌおよびＢからなる群から選択される元素であり、Ｘが、１つまたは複数のハロゲンまたはＮであり、Ａが、ＳおよびＳｅのうちの１つまたは複数であり、および、ＷＯ２０１９／０５１３０５Ａ１から公知のリチウム（Ｌｉ）、ホウ素（Ｂ）および硫黄（Ｓ）をベースとする組成物であって、Ｌｉ：Ｂ：Ｓのａ：ｂ：ｃモル比で特徴付けられ、ｃ／ｂは約１～約３の範囲である。

【００９６】

別の実施形態においては、固体電解質は、一般式$Li_nLa_mM'_pM''_qZr_sO_t$を有するリチウム含有ガーネットを含み、ここで、４＜ｎ＜８．５、１．５＜ｍ＜４、０≦ｐ≦２、０≦ｑ≦２、０≦ｓ≦２．５、および１０＜ｔ≦１３であり、Ｍ’およびＭ’’は、アルミニウム、モリブデン、タングステン、ニオブ、アンチモン、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、セリウム、ハフニウム、ルビジウム、ガリウムおよびタンタルからなる群から独立して選択される。

【００９７】

本発明のさらなる実施形態において、リチウム含有ガーネットは、一般式$Li_wLa_vZr_kO_{h-g}Al_2O_3$を有する化合物を含み、式中、５≦ｗ≦８、２≦ｖ≦５、０≦ｋ≦３、１０≦ｈ≦１３および０≦ｇ≦１である。

【００９８】

好ましい実施形態において、固体電解質は、一般式$Li_jLa_3Zr_bO_{12}-gAl_2O_3$を有するリチウム含有ガーネットであり、ここで、$5 \leqq j \leqq 8$、$0 < b \leqq 2$である。

【００９９】

特に、ポリエチレンオキシドおよびその誘導体とリチウム含有導電性塩との混合物は、ポリマー系固体電解質として使用することができる。さらなる例としては、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、および結晶化度が３０％を超える半結晶性ポリマーに基づくイオン伝導性ポリマーが挙げられ、例えば、ＵＳ２０１７／０３３８４９２Ａ１およびＵＳ１０８１１６８８Ｂ２から公知の組成物が参照される。

【００１００】

さらに、親水性ポリマー、リチウム塩およびルイス酸とともにポリリチウムアクリレートを含む、ＵＳ２０１９／００５１９３９Ａ１に記載されている固体電解質も使用することができる。

【００１０１】

さらに、ＥＰ３４９６２０２Ａ１に記載されている一般式$Li_{6-3z}Y_zX_6$のリチウムイオン伝導性ハロゲン化イットリウムリチウムは、固体電解質として使用することができ、ここで、$0 < z < 2$であり、ＸはＣｌまたはＢｒである。リチウムイットリウムハライドは、リチウムイオン電池の固体電解質として使用することができる。

【００１０２】

固体セパレータは、少なくとも１つの固体電解質を含む。ただし、複数の異なる固体電解質を使用することも考慮できる。

【００１０３】

好ましくは、固体セパレータは、上記の酸化性固体電解質の１つを含み、特に好ましくは、リチウム含有ガーネット、例えば、ジルコン酸リチウムランタン（ＬＬＺＯ）などを含む。

【００１０４】

好ましくは、固体セパレータは層として設計され、これは単層でも多層でもよい。特に、異なる固体セパレータを有する複数の層があってもよい。層の組成は段階的または徐々に変化させることができる。酸化性固体電解質は、好ましくはアノード側に配置される。

【００１０５】

アノードは、アノード集電体と、任意でアノード層を含む。

【００１０６】

アノード集電体は、アノード集電体として当該技術分野で知られている任意の材料で作ることができる。好ましくは、アノード集電体は銅製である。

【００１０７】

固体電池のアノード層は、従来技術で知られているアノード用のあらゆる構造や材料を含むことができる。

【００１０８】

例えば、アノード層はアノード活物質および／またはシード層を含むことができる。

【００１０９】

さらに、アノード層は、アノード活物質と、バインダー、導電性添加剤、固体電解質などの他の成分との混合物、およびそれらの組み合わせからなる複合層とすることもできる。

【００１１０】

最後に、アノード層は単層でも多層でもよい。

【００１１１】

リチウムイオン固体電池のアノード活物質に好ましい成分としては、リチウム金属、亜鉛、マグネシウム、銀、アルミニウム、インジウム、スズ、ビスマス、ケイ素、亜酸化ケイ素、グラファイト、ケイ素－炭素－複合材料、スズ－炭素－複合材料、ケイ素合金、リ

チウム合金、およびこれらの組み合わせが挙げられる。
【０１１２】
一実施形態においては、アノードは製造後の未充電状態ではリチウム金属を含まない。リチウム金属は、リチウムイオン固体電池が製造された後の充電プロセスにおいてのみアノードに析出する。
【０１１３】
したがって、リチウム金属はアノード集電体上に、あるいは任意でアノード集電体に適用できるシード層上に堆積する。
【０１１４】
しかし、アノード活物質とは異なり、シード層は、リチウムイオン固体電池の充電中にアノードに析出したリチウム金属を完全に吸収することができない。このため、シード層はアノード活物質とは異なる機能、すなわちリチウムイオン固体電池の充電過程におけるアノードへのリチウム析出を制御する機能を果たす。これは、１ｎｍ～１０μｍ、好ましくは５ｎｍ～３μｍ、特に好ましくは１０～２０００ｎｍの層厚を有するシード層を使用することによって既に達成することができる。さらなる実施形態においては、多孔質シード層を設けることができる。
【０１１５】
一般に、シード層は、リチウムまたはリチウム合金を除いて、上述のアノード活物質と同じ成分を含むことができる。
【０１１６】
シード層の成分の好適な例としては、亜鉛、マグネシウム、銀、アルミニウム、インジウム、スズ、ビスマス、ケイ素、亜酸化ケイ素、グラファイト、ケイ素－炭素－複合体、スズ－炭素－複合体、ケイ素合金、およびそれらの組み合わせが挙げられる。
【０１１７】
カソードは、カソード集電体と、カソード集電体上のカソード層とを含む。
【０１１８】
カソード集電体は、当該技術分野においてカソード集電体として知られている任意の材料で作ることができる。好ましくは、カソード集電体はアルミニウム製である。
【０１１９】
カソード層は、少なくとも１種のカソード活物質と第１のフッ素含有ポリマーとを含む。
【０１２０】
本発明によるカソードに好適なカソード活物質としては、リチウム－コバルト酸化物（ＬＣＯ）、リチウム－ニッケル酸化物（ＬＮＯ）、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウム酸化物（ＮＣＡ）、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物（ＮＭＣ）、リチウムおよびマンガンに富むリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物、およびリチウム－ニッケル－マンガン酸化物（ＬＭＲ）、リチウム－マンガン酸化物（ＬＭＯ）、リチウム－鉄－リン酸（ＬＦＰ）、リチウム－マンガン－鉄－リン酸（ＬＭＦＰ）、リチウム－ニッケル－マンガン酸化物－スピネル（ＬＮＭＯ）およびその誘導体、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。
【０１２１】
本発明の有利なさらなる発展形として、固体電池はリチウムイオン固体電池である。
【０１２２】
リチウムイオン固体電池は、カソード活物質と第１のフッ素含有ポリマーとを含むカソード層を有するカソードと、アノードと、セラミック、特に酸化性固体電解質をベースとする固体セパレータとを備える。
【０１２３】
この実施形態においては、本発明によるカソードとセラミック固体セパレータとの間に相乗効果がある。一方では、フッ素含有ポリマーがカソードと酸化物セパレータとのイオン結合を可能にし、他方では、固体セパレータをカソードとは別に製造することができる

。言い換えれば、セラミック固体セパレータ、特に酸化性固体電解質を高温で別々に焼結し、その後カソードに接合するだけでよい。その結果、カソードは製造中に高温にさらされる必要がない。それにもかかわらず、本発明によるカソードに使用されるフッ素含有ポリマーをベースとする固体電解質により、セラミック固体電解質との密接な接触が形成される。

【０１２４】

さらなる有利な組み合わせは、上述のカソード、酸化物固体セパレータ、およびアノード層を含むアノードからなるリチウムイオン固体電池の構成から得られ、アノード層はリチウム金属を含む。

【０１２５】

この配置では、セラミック、特に酸化性の固体セパレータが、アノード層のリチウム金属とカソード層の活物質との間の特に安定した保護層として機能する。そのため、カソードの成分とアノードのリチウム金属との間の望ましくない反応を避けることができる。その結果、アノード側では酸化分解が起こらない。カソード側では、第１のフッ素含有ポリマーは、保護層によってアノードのリチウム金属から空間的に分離されているため、無傷のままである。そのため、リチウムイオン固体電池の性能はわずかに制限されるだけか、または、まったく制限されない。

【０１２６】

提案されたリチウムイオン固体電池は製造が容易であり、サイクル安定性が向上した。

【０１２７】

試験セルの耐サイクル老化性は、サイクル数によって決定される。試験セルは最初、許容最大セル電圧まで一定の充電電流で充電される。上限カットオフ電圧は、充電電流が規定値まで低下するか、最大充電時間に達するまで一定に保たれる。これはＩ／Ｕ充電とも呼ばれる。その後、試験セルは一定の放電電流で指定のカットオフ電圧まで放電される。充電は、希望するサイクル数に応じて繰り返すことができる。上限カットオフ電圧と下限カットオフ電圧、および所定の充放電電流は、実験的に選択しなければならない。これは充電電流が低下した値にも適用される。

【図面の簡単な説明】

【０１２８】

以下、添付図面を参照して本発明をさらに詳細に説明する。図面には

－　図１は、第１のフッ素含有ポリマーのみを有するリチウムイオン固体電池の模式図を示す。

－　図２は、第２のフッ素含有ポリマーを有する図１のリチウムイオン固体電池の模式図を示す。

－　図３は、溶媒成分を有する図２のリチウムイオン固体電池の模式図を示す。

【発明を実施するための形態】

【０１２９】

図１は、リチウムイオン固体電池１０を示している。リチウムイオン固体電池１０は、アノード１６とカソード２６とを備えている。アノード１６とカソード２６は、固体セパレータ１８を介して互いにイオン伝導可能に接続されている。さらに、固体セパレータ１８は、アノード１６をカソード２６から空間的に分離する。

【０１３０】

このとき、イオン伝導とは、固体セパレータ１８内でのリチウムイオンの伝導を指す。

【０１３１】

アノード１６は、アノード集電体１２およびアノード集電体１２上のアノード層１４を含む。

【０１３２】

アノード集電体は公知であり、通常は金属材料で作られている。アノード集電体１２は、アノード層１４と電気的に接触するためのものである。アノード集電体１２は、例えば銅で作られることができる。

【０１３３】
アノード層１４は、少なくとも１つのアノード活物質を含む。
【０１３４】
アノード活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸収および放出することを目的とする。好ましくは、アノード活物質は、リチウム金属、亜鉛、マグネシウム、銀、アルミニウム、インジウム、スズ、ビスマス、ケイ素、亜酸化ケイ素、グラファイト、ケイ素－炭素－複合体、スズ－炭素－複合体、ケイ素合金およびリチウム合金、ならびにこれらの組み合わせからなる群からの成分で構成される。
【０１３５】
アノード活物質は、好ましくはリチウム金属を含む。
【０１３６】
カソード２６は、カソード集電体２４、および、カソード集電体２４上のカソード層２５を含む。
【０１３７】
カソード集電体は通常、アルミニウムなどの金属材料でできている。
【０１３８】
カソード層２５は複合体として存在し、カソード活物質２０と第一のフッ素含有ポリマー２２の混合物を含む。特に、カソード活物質２０は第一のフッ素含有ポリマー２２のマトリックス中に分布している。
【０１３９】
カソード活物質２０は、好ましくは、リチウム－コバルト酸化物（ＬＣＯ）、リチウム－ニッケル酸化物（ＬＮＯ）、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウム酸化物（ＮＣＡ）、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物（ＮＭＣ）、リチウムおよびマンガンに富むリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト酸化物またはリチウム－ニッケル－マンガン酸化物（ＬＭＲ）、リチウム－マンガン酸化物（ＬＭＯ）、リチウム－鉄－リン酸（ＬＦＰ）、リチウム－マンガン－鉄－リン酸（ＬＭＦＰ）、リチウム－ニッケル－マンガン酸化物－スピネル（ＬＮＭＯ）、およびそれらの誘導体ならびに組み合わせからなる群から選択される。カソード活物質２０は、リチウムイオンを可逆的に吸収および放出するように設計されている。
【０１４０】
第１のフッ素含有ポリマー２２は、部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された骨格を有し、一般式（Ｉ）のイオン性基を少なくとも１つ含む：
【化１２】

$$\left[\left(O\right)_{n}Z-(OR)_{4-n}\right]^{\ominus}M^{\oplus}$$

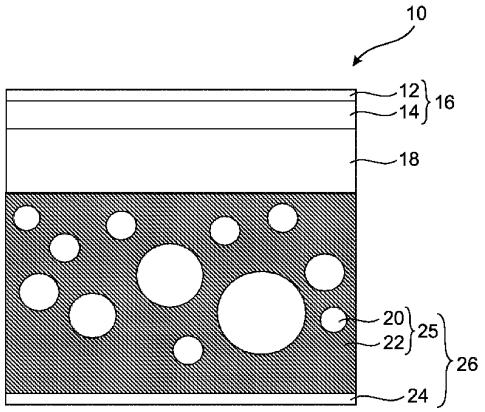
(I)

式中、
－　Ｍは、プロトンおよびアルカリ金属からなる群から選択されるカチオンであり；
－　ｎは１～４の整数であり；
－　Ｚは、アルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される中心イオンであり；かつ、
－　Ｒは、一価の任意選択でフッ素置換された炭化水素残基であり、Ｃ－Ｃ$_{18}$－アルキル、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルケニル、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{10}$－アルキニル、Ｃ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－シクロアルキルおよびＣ$_{6}$－Ｃ$_{12}$－アリールからなる群から選択され；
ここで、該イオン性基は、該イオン性基の少なくとも１つの架橋酸素原子を介して、該第１のフッ素含有ポリマーの骨格に結合されている。
【０１４１】
好ましくは、一般式（Ｉ）において、Ｍはリチウムであり、ｎは１であり、Ｚはアルミニウムである。炭化水素残基Ｒは、特に好ましくは、トリフルオロメチル残基および／またはパーフルオロ－ｔｅｒｔ－ブチル残基である。このように、第１のフッ素含有ポリマ

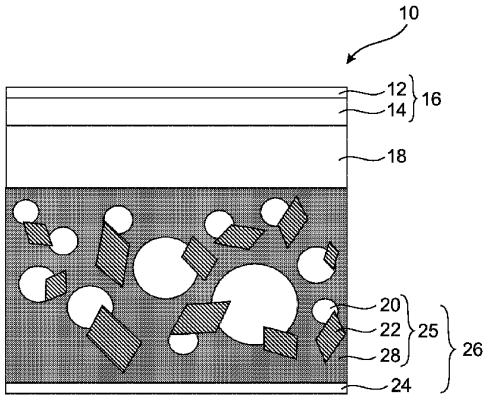
ーは、リチウムイオン伝導体である。
【０１４２】
さらに、カソード層２５は、少なくとも１つのバインダー（ここでは図示せず）を含んでもよく、バインダーは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム（ＨＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリアクリレート（ＰＡＡ）、ポリアクリル酸リチウム（ＬｉＰＡＡ）およびポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。
【０１４３】
カソード層２５は、導電性添加剤（ここでは図示せず）を含むこともでき、導電性添加剤は、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイトおよびカーボンナノファイバー、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。
【０１４４】
固体セパレータ１８は、アノード１６とカソード２６との間に配置され、少なくとも１つのセラミック固体電解質、ポリマーベースの固体電解質、ゲルベースの固体電解質、またはそれらの組み合わせを含む。
【０１４５】
特に以下の組成物は固体電解質として使用できる：
－　一般式$Li_cT_yS_zR_q$で表される硫化リンリチウムおよび／または硫化ホウ素リチウムであり、式中、Ｔはホウ素またはリンであり、Ｒはハロゲンであり、$2 \leqq c \leqq 7$、$1 \leqq y \leqq 7$、$3 \leqq z \leqq 13$、$0 \leqq q \leqq 1$である；
－　一般式$Li_{1-a-b-c-d}P_aT_bA_cX_d$（式中、$0 \leqq a \leqq 0.129$、$0 \leqq b \leqq 0.096$、$0.316 \leqq c \leqq 0.484$、$0.012 \leqq d \leqq 0.125$であり、ＴはＡｓ、Ｓｉ、Ｇｅ、ＡｌおよびＢからなる群からの元素であり、Ｘは１つ以上のハロゲンまたはＮであり、ＡはＳおよびＳｅの１つ以上である）；
－　Ｌｉ：Ｂ：Ｓのａ：ｂ：ｃモル比を特徴とする、リチウム（Ｌｉ）、ホウ素（Ｂ）および硫黄（Ｓ）をベースとする組成物であって、ｃ／ｂは約１～約３の範囲である；
－　一般式$Li_nLa_mM'_pM''_qZr_sO_t$を有するリチウム含有ガーネットであって、式中、$4 < n < 8.5$、$1.5 < m < 4$、$0 \leqq p \leqq 2$、$0 \leqq q \leqq 2$、$0 \leqq s \leqq 2.5$および$10 < t \leqq 13$であり、Ｍ’およびＭ’’は、アルミニウム、モリブデン、タングステン、ニオブ、アンチモン、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、セリウム、ハフニウム、ルビジウム、ガリウムおよびタンタルからなる群から独立して選択される；
－　一般式$Li_wLa_vZr_kO_h \cdot gAl_2O_3$（式中、$5 \leqq w \leqq 8$、$2 \leqq v \leqq 5$、$0 \leqq k \leqq 3$、$10 \leqq h \leqq 13$、$0 \leqq g \leqq 1$である）で表されるリチウム含有ガーネット；
－　一般式$Li_jLa_3Zr_bO_{12} \cdot gAl_2O_3$（式中、式中、$5 \leqq j \leqq 8$、$0 < b \leqq 2.5$、$0 \leqq g \leqq 1$である）で表されるリチウム含有ガーネット；
－　一般式$Li_{6-3z}Y_zX_6$、（式中$0 < z < 2$、ＸはＣｌまたはＢｒである）のイオン伝導性ハロゲン化イットリウムリチウム；
－　リチウム塩、好ましくはLi_2O、ＬｉＴＦＳＩ（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）、ＬｉＢＯＢ（リチウムビス（シュウ酸塩）ホウ酸塩）またはそれらの組合せと共に、ポリエチレンオキシドをベースとするイオン伝導性ポリマー、液晶ポリマーをベースとするイオン伝導性ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）をベースとするイオン伝導性ポリマー、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）をベースとするイオン伝導性ポリマーおよび結晶化度が３０％を超える半結晶性ポリマーをベースとするイオン伝導性ポリマー；および
－　ポリリチウムアクリレートと親水性ポリマー、リチウム塩、ルイス酸。
【０１４６】
固体セパレータ１８は、カソード２６とアノード１６とを導電的に接続する。特に、固体セパレータ１８は、アノード１６のアノード層１４とカソード２６のカソード層２５との間に保護層を形成する。

【０１４７】
固体セパレータ１８は、１つ以上の層を有することができる。特に、異なる固体セパレータを有する複数の層があってもよい。層の組成は段階的または徐々に変化させることができる。
【０１４８】
一実施形態によれば、固体セパレータ１８は、カソード側に配置された固体セパレータの領域よりもリチウム金属に対する抵抗が高い、アノード側に配置された領域を含むことができる。アノード側の領域は、好ましくは、酸化性固体電解質、特に好ましくは、ジルコン酸ランタンリチウム（ＬＬＺＯ）などのリチウム含有ガーネットを含む。ここに示すリチウムイオン固体電池１０は、カソード２６と固体セパレータ１８との特に良好なイオン結合を示す。第１のフッ素含有ポリマー２２が機械的に柔軟であり、固体セパレータ１８の剛性のある柔軟性のない形状に適応し、体積変化を確実に補償できることが特に有利である。
【０１４９】
図２は、カソード２６の組成を改良した図１のリチウムイオン固体電池１０を示す。
【０１５０】
図２のカソード２６は、複合体として存在し、カソード活物質２０、第１のフッ素含有ポリマー２２および溶媒成分２８の混合物を含有するカソード層２５を含む。
【０１５１】
さらに、リチウムイオン固体電池１０は、上述したのと同じ成分を含むことができる。
【０１５２】
図１とは対照的に、図２のカソードは溶媒成分２８を有する。
【０１５３】
溶媒成分２８は、好ましくは、パーフルオロカーボネート、パーフルオロ芳香族類、パーフルオロエーテル、およびそれらの組み合わせおよび誘導体からなる群から選択される。
【０１５４】
溶媒成分２８は、第１のフッ素含有ポリマーと共にゲル電解質を形成する。好ましくは、ゲル電解質はゲル状の硬さ（コンシステンシー）を有する。したがって、ゲル電解質は寸法的に安定であるが、機械的に柔軟で伸縮性もある。
【０１５５】
ゲル状の硬さであるため、カソード活物質２０とゲル電解質の間には良好なイオン結合が提供される。
【０１５６】
さらに、ゲル電解質と固体セパレータ１８との間にもイオン結合が存在する。
【０１５７】
さらに、ゲル状の粘稠性を有するゲル電解質が存在することにより、リチウムイオン固体電池１０の通常の作動時におけるカソード活物質２０の体積膨張を補償することが可能となる。
【０１５８】
図３は、カソード２６の組成が異なる図２のリチウムイオン固体電池１０を示している。
【０１５９】
図３のカソード２６は、溶媒成分２８、カソード活物質２０、第１のフッ素含有ポリマー２２および第２のフッ素含有ポリマー３０の混合物を含有するカソード層２５を含む。
【０１６０】
したがって、図２と図３の違いは、カソード２６に第２のフッ素含有ポリマーが存在することである。
【０１６１】
さらに、リチウムイオン固体電池１０は、上述したのと同じ成分を含むことができる。

【０１６２】
第２のフッ素含有ポリマー３０は、好ましくは、SO_3Li含有および／または$SO_2C(CN)_2Li$含有パーフルオロアルキル側鎖を有するスルホン化パーフルオロポリマーの群から選択され、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、例えば、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）またはＮａｆｉｏｎ（登録商標）から誘導されるポリマーである。他の可能な側鎖は、$SO_2-N^-Li^+-SO_2CF_3$－含有パーフルオロアルキル側鎖である。
【０１６３】
このように、第２のフッ素含有ポリマー３０は、リチウムイオンで飽和されたパーフルオロ側鎖を含む。したがって、第２のフッ素含有ポリマー３０は、リチウムイオン伝導体でもある。
【０１６４】
好ましくは、第２のフッ素含有ポリマー３０は、第１のフッ素含有ポリマー２２および溶媒成分２８とゲルを形成する。
【０１６５】
すなわち、カソード活物質２０は、第１のフッ素含有ポリマー２２、第２のフッ素含有ポリマー３０および溶媒成分２８からなるゲル中に存在する。
【０１６６】
このゲルは、固体セパレータ１８およびカソード集電体２４とのカソード活物質２０のイオン結合を可能にする。
【図面】
【図１】
Fig. 1

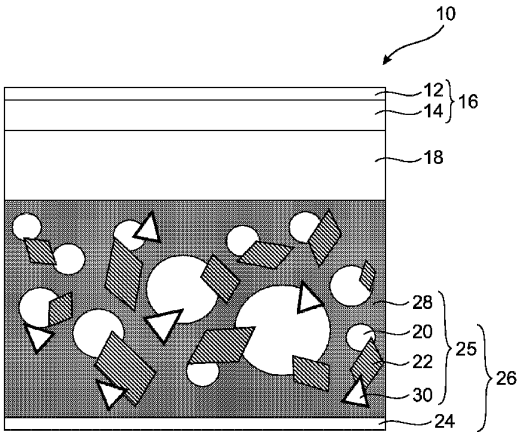


【図２】
Fig. 2



【図３】

Fig. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/081573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; ***H01M 10/056***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i; ***H01M 10/0565***(2010.01)i; *H01M 4/02*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AUBREY MICHAEL L. ET AL. "Dependence of Linker Length and Composition on Ionic Conductivity and Lithium Deposition in Single-Ion Conducting Network Polymers" *MACROMOLECULES*, US, Vol. 54, No. 16, 09 August 2021 (2021-08-09), pages 7582-7589 DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00911 ISSN: 0024-9297, XP093018040 the whole document	1-10
A	EP 3772129 A1 (INNOLITH ASSETS AG [CH]) 03 February 2021 (2021-02-03) the whole document	1-10
A	Onishi Ken ET AL. "Synthesis of Aluminate Polymer Complexes as Single-Ionic Solid Electrolytes" 01 January 1995 (1995-01-01), Retrieved from the Internet: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm950388a [retrieved on 2023-01-26] XP093018013 the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2023	**03 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Götz, Heide** Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/081573

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 3772129 A1	03 February 2021	AU 2020319679 A1	23 December 2021
		AU 2020319847 A1	23 December 2021
		AU 2020320033 A1	16 December 2021
		AU 2020321601 A1	23 December 2021
		AU 2020322166 A1	23 December 2021
		AU 2020323712 A1	23 December 2021
		BR 112021022989 A2	08 February 2022
		BR 112021022996 A2	12 April 2022
		BR 112021022999 A2	12 April 2022
		BR 112021023001 A2	08 February 2022
		BR 112021023003 A2	08 February 2022
		BR 112021023657 A2	08 February 2022
		CA 3139798 A1	04 February 2021
		CA 3139800 A1	04 February 2021
		CA 3139803 A1	04 February 2021
		CA 3139807 A1	04 February 2021
		CA 3139843 A1	04 February 2021
		CA 3141137 A1	04 February 2021
		CN 113196541 A	30 July 2021
		CN 113196542 A	30 July 2021
		CN 113196543 A	30 July 2021
		CN 113273000 A	17 August 2021
		CN 113348578 A	03 September 2021
		CN 113348579 A	03 September 2021
		DK 3772129 T3	26 July 2021
		DK 3794666 T3	28 February 2022
		EP 3772129 A1	03 February 2021
		EP 3791437 A1	17 March 2021
		EP 3794663 A1	24 March 2021
		EP 3794664 A1	24 March 2021
		EP 3794665 A1	24 March 2021
		EP 3794666 A1	24 March 2021
		ES 2884936 T3	13 December 2021
		ES 2902219 T3	25 March 2022
		ES 2902452 T3	28 March 2022
		ES 2902968 T3	30 March 2022
		ES 2906730 T3	20 April 2022
		ES 2908086 T3	27 April 2022
		HU E055324 T2	29 November 2021
		HU E057151 T2	28 April 2022
		HU E057443 T2	28 May 2022
		HU E057612 T2	28 May 2022
		HU E058100 T2	28 July 2022
		HU E058122 T2	28 July 2022
		IL 288108 A	01 January 2022
		IL 288109 A	01 January 2022
		IL 288186 A	01 January 2022
		IL 288762 A	01 February 2022
		IL 288765 A	01 February 2022
		IL 288766 A	01 February 2022

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/081573

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		JP	2022538203	A	01 September 2022
		JP	2022538376	A	02 September 2022
		JP	2022538377	A	02 September 2022
		JP	2022538513	A	05 September 2022
		JP	2022538962	A	07 September 2022
		JP	2022539947	A	14 September 2022
		KR	20220007083	A	18 January 2022
		KR	20220007868	A	19 January 2022
		KR	20220007869	A	19 January 2022
		KR	20220007870	A	19 January 2022
		KR	20220008288	A	20 January 2022
		KR	20220011137	A	27 January 2022
		PL	3772129	T3	27 September 2021
		PL	3791437	T3	21 February 2022
		PL	3794663	T3	19 April 2022
		PL	3794664	T3	14 February 2022
		PL	3794665	T3	14 February 2022
		PL	3794666	T3	19 April 2022
		US	2021036358	A1	04 February 2021
		US	2022077461	A1	10 March 2022
		US	2022077494	A1	10 March 2022
		US	2022077511	A1	10 March 2022
		US	2022085408	A1	17 March 2022
		US	2022085409	A1	17 March 2022
		WO	2021019041	A1	04 February 2021
		WO	2021019042	A1	04 February 2021
		WO	2021019043	A1	04 February 2021
		WO	2021019044	A1	04 February 2021
		WO	2021019045	A1	04 February 2021
		WO	2021019047	A1	04 February 2021

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/081573

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/62 H01M10/056 H01M10/0562 H01M10/0565
ADD. H01M4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	AUBREY MICHAEL L. ET AL: "Dependence of Linker Length and Composition on Ionic Conductivity and Lithium Deposition in Single-Ion Conducting Network Polymers", MACROMOLECULES, Bd. 54, Nr. 16, 9. August 2021 (2021-08-09), Seiten 7582-7589, XP093018040, US ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00911 das ganze Dokument	1-10
A	EP 3 772 129 A1 (INNOLITH ASSETS AG [CH]) 3. Februar 2021 (2021-02-03) das ganze Dokument	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2023	03/02/2023

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Götz, Heide

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/081573

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Onishi Ken ET AL: "Synthesis of Aluminate Polymer Complexes as Single-Ionic Solid Electrolytes", , 1. Januar 1995 (1995-01-01), XP093018013, Gefunden im Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm950388a [gefunden am 2023-01-26] das ganze Dokument -----	1-10

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/081573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3772129 A1	03-02-2021	AU 2020319679 A1	23-12-2021
		AU 2020319847 A1	23-12-2021
		AU 2020320033 A1	16-12-2021
		AU 2020321601 A1	23-12-2021
		AU 2020322166 A1	23-12-2021
		AU 2020323712 A1	23-12-2021
		BR 112021022989 A2	08-02-2022
		BR 112021022996 A2	12-04-2022
		BR 112021022999 A2	12-04-2022
		BR 112021023001 A2	08-02-2022
		BR 112021023003 A2	08-02-2022
		BR 112021023657 A2	08-02-2022
		CA 3139798 A1	04-02-2021
		CA 3139800 A1	04-02-2021
		CA 3139803 A1	04-02-2021
		CA 3139807 A1	04-02-2021
		CA 3139843 A1	04-02-2021
		CA 3141137 A1	04-02-2021
		CN 113196541 A	30-07-2021
		CN 113196542 A	30-07-2021
		CN 113196543 A	30-07-2021
		CN 113273000 A	17-08-2021
		CN 113348578 A	03-09-2021
		CN 113348579 A	03-09-2021
		DK 3772129 T3	26-07-2021
		DK 3794666 T3	28-02-2022
		EP 3772129 A1	03-02-2021
		EP 3791437 A1	17-03-2021
		EP 3794663 A1	24-03-2021
		EP 3794664 A1	24-03-2021
		EP 3794665 A1	24-03-2021
		EP 3794666 A1	24-03-2021
		ES 2884936 T3	13-12-2021
		ES 2902219 T3	25-03-2022
		ES 2902452 T3	28-03-2022
		ES 2902968 T3	30-03-2022
		ES 2906730 T3	20-04-2022
		ES 2908086 T3	27-04-2022
		HU E055324 T2	29-11-2021
		HU E057151 T2	28-04-2022
		HU E057443 T2	28-05-2022
		HU E057612 T2	28-05-2022
		HU E058100 T2	28-07-2022
		HU E058122 T2	28-07-2022
		IL 288108 A	01-01-2022
		IL 288109 A	01-01-2022
		IL 288186 A	01-01-2022
		IL 288762 A	01-02-2022
		IL 288765 A	01-02-2022
		IL 288766 A	01-02-2022
		JP 2022538203 A	01-09-2022
		JP 2022538376 A	02-09-2022
		JP 2022538377 A	02-09-2022
		JP 2022538513 A	05-09-2022
		JP 2022538962 A	07-09-2022
		JP 2022539947 A	14-09-2022
		KR 20220007083 A	18-01-2022
		KR 20220007868 A	19-01-2022

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/081573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		KR 20220007869 A	19-01-2022
		KR 20220007870 A	19-01-2022
		KR 20220008288 A	20-01-2022
		KR 20220011137 A	27-01-2022
		PL 3772129 T3	27-09-2021
		PL 3791437 T3	21-02-2022
		PL 3794663 T3	19-04-2022
		PL 3794664 T3	14-02-2022
		PL 3794665 T3	14-02-2022
		PL 3794666 T3	19-04-2022
		US 2021036358 A1	04-02-2021
		US 2022077461 A1	10-03-2022
		US 2022077494 A1	10-03-2022
		US 2022077511 A1	10-03-2022
		US 2022085408 A1	17-03-2022
		US 2022085409 A1	17-03-2022
		WO 2021019041 A1	04-02-2021
		WO 2021019042 A1	04-02-2021
		WO 2021019043 A1	04-02-2021
		WO 2021019044 A1	04-02-2021
		WO 2021019045 A1	04-02-2021
		WO 2021019047 A1	04-02-2021

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

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,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　ケルヴァー・ライムント
ドイツ連邦共和国、８０８０７　ミュンヒェン、マックス－ビル－ストラーセ、４６
(72)発明者　シャルナー・ゼバスティアン
ドイツ連邦共和国、８２２９９　テュルケンフェルト、グラーフ－レーシュ－ストラーセ、２
(72)発明者　クルーゲ・ユリアーネ
イギリス国、オーエクス２・７エヌエル　オクスフォード、クリア・ウォーター・プレイス、１４

Ｆターム（参考）　5H029　AJ05 AK01 AK03 AK18 AL02 AL07 AL11 AL12 AL18 AM12 AM16
5H050　AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CA29 CB02 CB08 CB11 CB12 CB29 DA02 DA13 EA24 HA01