

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-522761
(P2023-522761A)

(43)公表日 令和5年5月31日(2023.5.31)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	10/056 (2010.01)	H O 1 M	10/056	5 H O 2 9	
H O 1 M	4/13 (2010.01)	H O 1 M	4/13	5 H O 5 0	
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M	10/052 (2010.01)	H O 1 M	10/052		
H O 1 M	10/054 (2010.01)	H O 1 M	10/054		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全49頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-564748(P2022-564748)	(71)出願人	513138072
(86)(22)出願日	令和3年4月27日(2021.4.27)		ハイドローケベック
(85)翻訳文提出日	令和4年12月20日(2022.12.20)		カナダ国 エイチ 2 ゼット 1 エー 4 ケ
(86)国際出願番号	PCT/CA2021/050575		ベック, モントリオール, ブール.
(87)国際公開番号	WO2021/237335		ルネーレベスク オー., 7 5
(87)国際公開日	令和3年12月2日(2021.12.2)	(74)代理人	100078282
(31)優先権主張番号	63/015,952		弁理士 山本 秀策
(32)優先日	令和2年4月27日(2020.4.27)	(74)代理人	100113413
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 森下 夏樹
	米国(US)	(74)代理人	100181674
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁理士 飯田 貴敏
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(	(74)代理人	100181641
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		弁理士 石川 大輔
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR	(74)代理人	230113332
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		弁護士 山本 健策
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電気化学セル、その調製方法およびその使用

(57)【要約】

無機粒子ーポリマー複合材料を含む全固体電気化学セルであって、ポリマーが架橋ポリマーであり、複合材料中の無機粒子の含有率が少なくとも50重量%である、全固体電気化学セルが記載されている。このような全固体電気化学セルを調製する方法、それらを備える全固体電池、および携帯機器、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギー貯蔵におけるそれらの使用も記載されている。本技術は、概して、イオン伝導性無機粒子および架橋非プロトン性ポリマーからなる複合材料を含む電気化学セルの分野、およびその製造方法に関する。

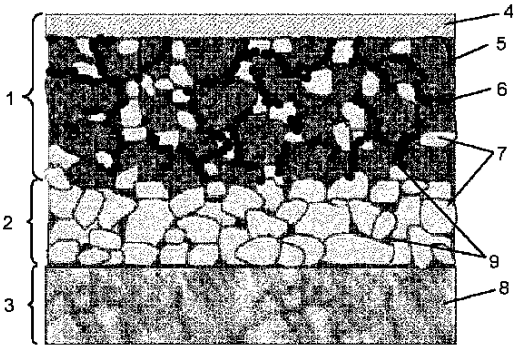


FIGURE 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極電気化学的活物質を含む正極、負極電気化学的活物質を含む負極、および前記正極と前記負極との間の電解質を備える全固体電気化学セルであって、
前記正極、前記負極および前記電解質が、それぞれ、固体層を形成し、
前記正極、前記負極および前記電解質のうちの少なくとも 1 つが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子および架橋非プロトン性ポリマーを含む複合材料を含み、

前記複合材料中の無機粒子の含有率が、50 重量%～99.9 重量%の範囲にあり、
前記架橋非プロトン性ポリマーが、25℃において固体形態にある一方、架橋前のそのポリマー前駆体が、25℃において、液体形態にある、
全固体電気化学セル。

10

【請求項 2】

前記無機粒子が、アモルファス、セラミックまたはガラスーセラミックタイプ、例えば、酸化物、硫化物またはオキシ硫化物のイオン伝導性無機化合物を含む、請求項 1 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 3】

前記無機粒子が、ガーネット、NASICON、LISICON、チオールISICON、LIPON、ペロブスカイト、逆ペロブスカイト、アルジロダイトから選択される構造を有する酸化物、硫化物またはオキシ硫化物化合物を含むか、または M-P-S、M-P-S-O、M-P-S-X という元素組合せ物を含む化合物を含み、M は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、X は、F、Cl、Br、I またはそれらの混合物であり、元素組合せ物は、必要に応じて、1 種または複数の追加の元素（金属、メタロイドまたは非金属）を含み、前記化合物が、結晶形態、アモルファス形態、ガラスーセラミック形態またはそれらの少なくとも 2 種の混合物である、請求項 2 に記載の全固体電気化学セル。

20

【請求項 4】

前記無機粒子が、結晶形態、アモルファス形態、ガラスーセラミック形態、またはそれらの少なくとも 2 種の混合物にある、以下：

- $MLZO$ ($M_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr_2Al_bO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr_2Ga_bO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr(2-b)Ta_bO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr(2-b)Nb_bO_{12}$ など)；
- $MLTaO$ ($M_7La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$ など)；
- $MLSnO$ ($M_7La_3Sn_2O_{12}$ など)；
- $MAGP$ ($M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$ など)；
- $MATP$ ($M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$ など)；
- $MLTiO$ ($M_{3a}La(2/3-a)TiO_3$ など)；
- MZP ($M_aZr_b(PO_4)_c$ など)；
- $MCZP$ ($M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$ など)；
- $MGPS$ ($M_aGe_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}GeP_2S_{12}$)；
- $MGPSO$ ($M_aGe_bP_cS_dO_e$ など)；
- $MSiPS$ ($M_aSi_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}SiP_2S_{12}$)；
- $MSiPSO$ ($M_aSi_bP_cS_dO_e$ など)；
- $MSnPS$ ($M_aSn_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}SnP_2S_{12}$)；
- $MSnPSO$ ($M_aSn_bP_cS_dO_e$ など)；
- MPS ($M_aP_bS_c$ など、例えば、 $M_7P_3S_{11}$)；
- $MPSO$ ($M_aP_bS_cO_d$ など)；
- $MZPS$ ($M_aZn_bP_cS_d$ など)；
- $MZPSO$ ($M_aZn_bP_cS_dO_e$ など)；

30

40

50

- $x M_2 S - y P_2 S_5$;
- $x M_2 S - y P_2 S_5 - z M X$;
- $x M_2 S - y P_2 S_5 - z P_2 O_5$;
- $x M_2 S - y P_2 S_5 - z P_2 O_5 - w M X$;
- $x M_2 S - y M_2 O - z P_2 S_5$;
- $x M_2 S - y M_2 O - z P_2 S_5 - w M X$;
- $x M_2 S - y M_2 O - z P_2 S_5 - w P_2 O_5$;
- $x M_2 S - y M_2 O - z P_2 S_5 - w P_2 O_5 - v M X$;
- $x M_2 S - y S i S_2$;
- $M P S X$ ($M_a P_b S_c X_d$ など、例えば、 $M_7 P_3 S_{11} X$ 、 $M_7 P_2 S_8 X$ 、 $M_6 P S_5 X$) ;
- $M P S O X$ ($M_a P_b S_c O_d X_e$ など) ;
- $M G P S X$ ($M_a G e_b P_c S_d X_e$) ;
- $M G P S O X$ ($M_a G e_b P_c S_d O_e X_f$) ;
- $M S i P S X$ ($M_a S i_b P_c S_d X_e$) ;
- $M S i P S O X$ ($M_a S i_b P_c S_d O_e X_f$) ;
- $M S n P S X$ ($M_a S n_b P_c S_d X_e$) ;
- $M S n P S O X$ ($M_a S n_b P_c S_d O_e X_f$) ;
- $M Z P S X$ ($M_a Z n_b P_c S_d X_e$) ;
- $M Z P S O X$ ($M_a Z n_b P_c S_d O_e X_f$) ;
- $M_3 O X$;
- $M_2 H O X$;
- $M_3 P O_4$;
- $M_3 P S_4$; または
- $M_a P O_b N_c$ ($a = 2 b + 3 c - 5$) ;

10

20

30

40

50

(式中、

Mは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはそれらの組合せであり、Mが、アルカリ土類金属イオンを含む場合、Mの数は、電気的中性を達成するよう調節され、Xは、F、Cl、Br、Iまたはそれらの組合せであり、

a、b、c、d、eおよびfは、ゼロ以外の数であり、各式中、独立して、電気的中性を達成するよう選択され、

v、w、x、yおよびzは、ゼロ以外の数であり、各式中、独立して、安定な化合物を得るよう選択される)

から選択される、少なくとも1種の化合物を含む、請求項2に記載の全固体電気化学セル。

【請求項5】

Mが、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baまたはそれらの組合せから選択される、請求項3または4に記載の全固体電気化学セル。

【請求項6】

Mがリチウムである、請求項3または4に記載の全固体電気化学セル。

【請求項7】

Mが、Li、ならびにNa、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、SrおよびBaのうちの少なくとも1種を含む、請求項3または4に記載の全固体電気化学セル。

【請求項8】

Mが、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baまたはそれらの組合せである、請求項3または4に記載の全固体電気化学セル。

【請求項9】

Mが、Na、K、Mgまたはそれらの組合せである、請求項3または4に記載の全固体電気化学セル。

【請求項10】

前記架橋非プロトン性ポリマーが、 $>4\text{ V}$ （対 Li^+/Li ）において安定である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 1】

前記架橋非プロトン性ポリマーが、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼンおよびポリウレタンセグメント、またはそれらの少なくとも 2 種のコポリマーもしくは組合せから選択される少なくとも 1 種の非プロトン性ポリマーセグメントを含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 2】

前記架橋非プロトン性ポリマーが、前記架橋ポリマーの結晶化度を低下させるための少なくとも 2 種の異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む、少なくとも 1 種の非プロトン性ポリマーセグメントを含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

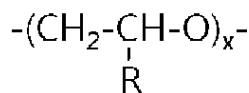
【請求項 1 3】

前記非プロトン性ポリマーセグメントが、架橋の前に、少なくとも 1 種のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントおよび架橋性単位を含む架橋性セグメントを含むブロックコポリマーを含む、請求項 1 2 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 4】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントが、式（I）：

【化 3】



式 (I)

（式中、

R は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルおよび $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_a\text{R}_b)$ から選択され、

R_a は、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y$ であり、

R_b は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基である）

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される、請求項 1 3 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 5】

前記架橋性単位が、アクリレート、メタクリレート、アリル、ビニルおよびそれらの組合せの 1 つから選択される官能基を含む、請求項 1 3 または 1 4 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 6】

前記複合材料が、前記電解質層を形成する、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 7】

前記架橋非プロトン性ポリマーが、前記無機粒子間に存在する、請求項 1 6 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 1 8】

前記電解質層が、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと、陰イオンであるヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ TFSI^- ）、ビス（フルオロスルホニル）イミド（ FSI^- ）、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $(\text{FSI})(\text{TFSI})^-$ ）、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート（ TDI^- ）、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（ DCTA^- ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホ

10

20

30

40

50

ニル) イミド (BETI^-)、ジフルオロリン酸イオン (DFP^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ビス(オキサラト)ホウ酸イオン (BOB^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、フッ化物イオン (F^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (SO_3CF_3^-) (Tf^-)、フルオロアルキルリン酸イオン [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$] (FAP^-)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$] (TFA B^-)、ビス(1, 2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$] (BBB^-)、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸イオン ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ の陰イオン ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル) およびそれらの組合せから選択される陰イオンとを含む少なくとも1種の塩をさらに含む、請求項1から17のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

10

【請求項19】

前記塩のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の前記陽イオンが、前記無機粒子中に存在する前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属と同一である、請求項18に記載の全固体電気化学セル。

【請求項20】

前記電解質層が、例えば、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびモルホリニウム陽イオンから、または1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI)、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム (PY_{13}^+)、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム (PY_{14}^+)、 n -プロピル- n -メチルピペリジニウム (PP_{13}^+) および n -ブチル- n -メチルピペリジニウム (PP_{14}^+) 陽イオンから選択される陽イオン、ならびに PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI)、 $(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (BETI)、 PO_2F_2^- (DFP)、2-トリフルオロメチル-4, 5-ジシアノイミダゾール (TDI)、4, 5-ジシアノ-1, 2, 3-トリアゾレート (DCTA)、ビス-オキサラトボレート (BOB) および $(\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x)^-$ ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキル) 陰イオンから選択される陰イオンを含む、イオン性液体をさらに含み、前記イオン性液体が、前記電解質層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項1から19のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

20

30

【請求項21】

前記電解質層が、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ガンマ-ブチロラクトン ($\gamma\text{-BL}$)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル (PEGDME)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、1, 3-プロピレンサルファイト、1, 3-プロパンスルトン (PS)、リン酸トリエチル (TEPa)、トリエチルホスファイト (TEPi)、リン酸トリメチル (TMPa)、トリメチルホスファイト (TMPi)、ジメチルメチルホスホネート (DMMP)、ジエチルエチルホスホネート (DEEP)、トリス(トリフルオロエチル)ホスフェート (TFFP)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) およびそれらの混合物のうちの1種から選択される、 150°C より高い沸点を有する非プロトン性溶媒をさらに含み、前記非プロトン性溶媒が、前記電解質層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項1から20のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

40

【請求項22】

前記正極電気化学的活物質が、金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物、硫黄、セレンまたはそれらの少なくとも2種の混合物を含む、請求項1から21のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項23】

50

前記金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩または金属ハロゲン化物の前記金属が、鉄（Fe）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）、バナジウム（V）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、アルミニウム（Al）、クロム（Cr）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）およびそれらの少なくとも2種の組合せから選択される金属を含む、請求項22に記載の全固体電気化学セル。

【請求項24】

前記金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩または金属ハロゲン化物の前記金属が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属をさらに含む、請求項23に記載の全固体電気化学セル。

10

【請求項25】

前記正極電気化学的活物質が、リチウム化金属酸化物、例えばリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（NCM）を含む、請求項24に記載の全固体電気化学セル。

【請求項26】

前記正極電気化学的活物質が、リチウム化金属リン酸塩、例えばリチウム化リン酸鉄（LiFePO₄）を含む、請求項24に記載の全固体電気化学セル。

【請求項27】

前記正極層が、カーボンブラック（例えば、Ketjenblack（商標）またはSuper P（商標））、アセチレンブラック（例えば、Shawinigan blackまたはDenka（商標）black）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維またはナノ繊維（例えば、蒸気成長炭素繊維（VGCF））、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT））または金属粉末のうちの少なくとも1種を含む、導電性材料をさらに含む、請求項1から26のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

20

【請求項28】

前記正極層が、前記複合材料を含む、請求項1から27のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項29】

前記架橋非プロトン性ポリマーが、前記無機粒子間、および前記正極電気化学的活物質の粒子間に存在する、請求項28に記載の全固体電気化学セル。

30

【請求項30】

前記正極層が、請求項10から15のいずれか一項に記載の架橋非プロトン性ポリマー、フッ素化ポリマー、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリ（スチレン-エチレン-ブチレン）コポリマー（SEB）および合成ゴムから選択される、ポリマー結合剤をさらに含む、請求項1から29のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項31】

前記ポリマー結合剤が、PVDF、HFP、PTFE、およびそれらの2種もしくは3種のコポリマーまたは混合物から選択されるフッ素化ポリマーを含む、請求項30に記載の全固体電気化学セル。

40

【請求項32】

前記ポリマー結合剤が、SBR（スチレンブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、HNBR（水素化NBR）、CHR（エピクロロヒドリンゴム）、ACM（アクリレートゴム）、EPDM（エチレンプロピレンジエンモノマーゴム）、およびそれらの組合せから選択される合成ゴムであって、必要に応じてカルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースまたはそれらの組合せをさらに含む、合成ゴムを含む、請求項30に記載の全固体電気化学セル。

【請求項33】

前記正極層が、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと、ヘキサフルオロリン酸イオン（PF₆⁻）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（TF

50

S I⁻）、ビス（フルオロスルホニル）イミド（F S I⁻）、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（（F S I）（T F S I）⁻）、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート（T D I⁻）、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（D C T A⁻）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（B E T I⁻）、ジフルオロリン酸イオン（D F P⁻）、テトラフルオロホウ酸イオン（B F₄⁻）、ビス（オキサト）ホウ酸イオン（B O B⁻）、硝酸イオン（N O₃⁻）、塩化物イオン（C l⁻）、臭化物イオン（B r⁻）、フッ化物イオン（F⁻）、過塩素酸イオン（C l O₄⁻）、ヘキサフルオロヒ酸イオン（A s F₆⁻）、トリフルオロメタンスルホン酸イオン（S O₃ C F₃⁻）（T f⁻）、フルオロアルキルリン酸イオン〔P F₃（C F₂ C F₃）₃⁻〕（F A P⁻）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ホウ酸イオン〔B（O C O C F₃）₄〕⁻（T F A B⁻）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ホウ酸イオン〔B（C₆O₂）₂〕⁻（B B B⁻）、ジフルオロ（オキサト）ホウ酸イオン（B F₂（C₂O₄）⁻）（F O B⁻）陰イオン、式B F₂O₄R_x⁻の陰イオン（R_x=C₂~4アルキル）およびそれらの組合せから選択される陰イオンとを含む少なくとも1種の塩をさらに含む、請求項1から32のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

10

【請求項34】

前記塩の前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属陽イオンが、前記無機粒子中に存在する前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属と同一である、請求項33に記載の全固体電気化学セル。

20

【請求項35】

前記正極層が、例えば、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびモルホリニウム陽イオンから、または1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（E M I）、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム（P Y₁₃⁺）、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム（P Y₁₄⁺）、n-プロピル-n-メチルピペリジニウム（P P₁₃⁺）およびn-ブチル-n-メチルピペリジニウム（P P₁₄⁺）陽イオンから選択される陽イオン、ならびにP F₆⁻、B F₄⁻、A s F₆⁻、C l O₄⁻、C F₃S O₃⁻、（C F₃S O₂）₂N⁻（T F S I）、（F S O₂）₂N⁻（F S I）、（F S O₂）（C F₃S O₂）N⁻、（C₂F₅S O₂）₂N⁻（B E T I）、P O₂F₂⁻（D F P）、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾール（T D I）、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（D C T A）、ビス-オキサトボレート（B O B）および（B F₂O₄R_x）⁻（R_x=C₂~C₄アルキル）陰イオンから選択される陰イオンを含むイオン性液体をさらに含み、前記イオン性液体が、前記正極層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項1から34のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

30

【請求項36】

前記正極層が、例えば、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ガンマ-ブチロラクトン（γ-B L）、ポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル（P E G D M E）、ジメチルスルホキシド（D M S O）、ビニレンカーボネート（V C）、ビニルエチレンカーボネート（V E C）、1,3-プロピレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン（P S）、リン酸トリエチル（T E P a）、トリエチルホスファイト（T E P i）、リン酸トリメチル（T M P a）、トリメチルホスファイト（T M P i）、ジメチルメチルホスホネート（D M M P）、ジエチルエチルホスホネート（D E E P）、トリス（トリフルオロエチル）ホスフェート（T F F P）、フルオロエチレンカーボネート（F E C）およびそれらの混合物から選択される、150℃より高い沸点を有する非プロトン性溶媒をさらに含み、前記非プロトン性溶媒が、前記正極層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項1から35のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

40

【請求項37】

前記負極電気化学的活物質が、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはそれら

50

の少なくとも１種を含む合金の金属フィルムを含む、請求項１から３６のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項３８】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が、リチウム、またはリチウムを含む合金である、請求項３７に記載の全固体電気化学セル。

【請求項３９】

前記負極電気化学的活物質が、非アルカリ金属および非アルカリ土類金属（ In 、 Ge 、 Bi など）、またはそれらの合金もしくは金属間化合物（例えば、 SnSb 、 TiSnSb 、 Cu_2Sb 、 AlSb 、 FeSb_2 、 FeSn_2 、 CoSn_2 ）の金属フィルムを含む、請求項１から３６のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

10

【請求項４０】

前記金属フィルムが、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、請求項３６から３８のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項４１】

前記負極電気化学的活物質が、粒子の形態にあり、前記正極電気化学的活物質の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有する、請求項１から３６のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項４２】

前記負極電気化学的活物質が、非アルカリ金属または非アルカリ土類金属（ In 、 Ge 、 Bi など）、金属間化合物（例えば、 SnSb 、 TiSnSb 、 Cu_2Sb 、 AlSb 、 FeSb_2 、 FeSn_2 、 CoSn_2 ）、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩（ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ など）、金属ハロゲン化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物またはそれらの組合せ、または炭素（グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、剥離グラファイトおよびアモルファスカーボンなど）、ケイ素（ Si ）、ケイ素－炭素複合材料（ $\text{Si}-\text{C}$ ）、酸化ケイ素（ SiO_x ）、酸化ケイ素－炭素複合材料（ SiO_x-C ）、スズ（ Sn ）、スズ－炭素複合材料（ $\text{Sn}-\text{C}$ ）、酸化スズ（ SnO_x ）、酸化スズ－炭素複合材料（ SnO_x-C ）、ならびにそれらの混合物を含む、請求項４１に記載の全固体電気化学セル。

20

【請求項４３】

前記金属酸化物が、式 $\text{M}'_b\text{O}_c$ の化合物（ M' は、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Nb またはそれらの組合せであり、 b および c は、比 $c:b$ が、２～３の範囲にあるような数である（ MoO_3 、 MoO_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 および TiNb_2O_7 など）、スピネル酸化物 $\text{M}'\text{M}'_2\text{O}_4$ （ NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 、 CuCo_2O_4 および CoFe_2O_4 など）および $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_c$ （ M' は、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Nb またはそれらの組合せである（チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のような）など）、またはモリブデン酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ のような））から選択される、請求項４２に記載の全固体電気化学セル。

30

【請求項４４】

前記負極層が、カーボンブラック（例えば、Ketjenblack（商標）またはSuper P（商標））、アセチレンブラック（例えば、Shawinigan blackまたはDenka（商標）black）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維またはナノ繊維（例えば、蒸気成長炭素繊維（VGCf））、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT））または金属粉末のうちの少なくとも１種を含む、導電性材料をさらに含む、請求項４１から４３のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

40

【請求項４５】

前記負極層が、前記複合材料を含む、請求項４１から４４のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項４６】

50

前記架橋非プロトン性ポリマーが、前記無機粒子間、および前記負極電気化学的活物質の粒子間に存在する、請求項 45 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 47】

前記負極層が、請求項 10 から 15 のいずれか一項に記載の架橋非プロトン性ポリマー、フッ素化ポリマー、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン) コポリマー (SEB) および合成ゴムから選択されるポリマー結合剤をさらに含む、請求項 41 から 46 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 48】

前記ポリマー結合剤が、PVDF、HFP、PTFE、およびそれらの 2 種もしくは 3 種のコポリマーまたは混合物から選択されるフッ素化ポリマーを含む、請求項 47 に記載の全固体電気化学セル。

10

【請求項 49】

前記ポリマー結合剤が、SBR (スチレンブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリルブタジエンゴム)、HNBR (水素化 NBR)、CHR (エピクロロヒドリンゴム)、ACM (アクリレートゴム)、EPDM (エチレンプロピレンジエンモノマーゴム)、およびそれらの組合せから選択される合成ゴムであって、必要に応じてカルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースまたはそれらの組合せをさらに含む合成ゴムを含む、請求項 47 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 50】

前記負極層が、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSE^-)、ビス(フルオロスルホニル)イミド (FSI^-)、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{FSI})(\text{TFSE})^-$)、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート (TDE^-)、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (DCTA^-)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (BETI^-)、ジフルオロリン酸イオン (DFP^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ビス(オキサラト)ホウ酸イオン (BOB^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、フッ化物イオン (F^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (SO_3CF_3^-) (Tf^-)、フルオロアルキルリン酸イオン [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$] (FAP^-)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$] (TFAB^-)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$] (BBB^-)、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸イオン ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-) 陰イオン、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ の陰イオン ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル) およびそれらの組合せから選択される陰イオンとを含む少なくとも 1 種の塩をさらに含む、請求項 41 から 49 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

20

30

【請求項 51】

前記塩の前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属陽イオンが、前記無機粒子中に存在する前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属と同一である、請求項 50 に記載の全固体電気化学セル。

40

【請求項 52】

前記負極層が、例えば、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびモルホリニウム陽イオンから、または 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI)、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム (PY_{13}^+)、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム (PY_{14}^+)、n-プロピル-n-メチルピペリジニウム (PP_{13}^+) および n-ブチル-n-メチルピペリジニウム (PP_{14}^+) 陽イオンから選択される陽イオン、ならびに PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSE)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI)、 $(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (BET

50

I)、 PO_2F_2^- (DFP)、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾール (TDI)、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (DCTA)、ビス-オキサトボレート (BOB) および $(\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x)^-$ ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキル) 陰イオンから選択される陰イオンを含むイオン性液体をさらに含み、前記イオン性液体が、前記負極層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項 41 から 51 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 53】

前記負極層が、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ガンマ-ブチロラクトン (γ -BL)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル (PEGDME)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、1,3-プロピレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン (PS)、リン酸トリエチル (TEPa)、トリエチルホスファイト (TEPi)、リン酸トリメチル (TMPa)、トリメチルホスファイト (TMPi)、ジメチルメチルホスホネート (DMMP)、ジエチルエチルホスホネート (DEEP)、トリス(トリフルオロエチル)ホスフェート (TFEP)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) およびそれらの混合物のうちの 1 種から選択される、150℃より高い沸点を有する非プロトン性溶媒をさらに含み、前記非プロトン性溶媒が、前記負極層が依然として固体状態にあるような量で存在する、請求項 41 から 52 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 54】

前記正極層と前記電解質層との間に中間層をさらに含む、請求項 1 から 53 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 55】

前記負極層と前記電解質層との間に中間層をさらに含む、請求項 1 から 54 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 56】

前記中間層が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性ポリマー層、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子を含む層、またはそれらの組合せである、請求項 54 または 55 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 57】

前記中間層が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性ポリマー層 (例えば、リチウムイオン伝導性ポリマー) である、請求項 56 に記載の全固体電気化学セル。

【請求項 58】

請求項 1 から 57 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セルを調製するための方法であって、前記方法が、

(i) 集電体上に前記正極電気化学的活物質を含む前記正極層を調製するステップ、

(ii) 前記電解質層を調製するステップ、

(iii) 必要に応じて集電体上に、前記負極電気化学的活物質を含む前記負極層を調製するまたは用意するステップ、ならびに

(iv) 前記正極層、前記電解質層および前記負極層を組み合わせることによって、前記全固体電気化学セルを組み立てるステップ

を含み、ステップ (i) ~ (iii) が、任意の順番で行なわれ、ステップ (iv) が、ステップ (i) ~ (iii) の後に、またはステップ (i) ~ (iii) のうちの 1 つもしくは 2 つと同時に進行されるか、またはステップ (i) ~ (iii) のうちの 2 つが、行なわれた後に、一部が行なわれ、

ステップ (i)、(ii) および (iii) のうちの少なくとも 1 つが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子およびポリマー前駆体、ならびに必要に応じて溶媒を混合するステップであって、前記ポリマー前駆体が、架橋性単位を含む非プロトン性ポリマーセグメントであり、25℃において液体形態にあるステップ、および前記ポ

10

20

30

40

50

リマー前駆体の前記架橋性単位を架橋するステップであって、前記架橋ポリマーが、25℃において固体形態にある、ステップをさらに含み、
粒子およびポリマー前駆体の混合物中の無機粒子の含有率が、50重量%～99.9重量%の範囲にある、
方法。

【請求項59】

ステップ(i)が、前記正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および集電体上にそれを塗布するステップを含み、ステップ(ii)が、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に前記組成物を塗布するステップを含み、前記方法が、前記正極層および前記電解質層を組み立てるステップ、ならびに前記正極層との組み立て前またはその後に、前記電解質層から前記支持体を除去するステップ、必要に応じて、次に、圧力および／または熱を適用するステップを含む、請求項58に記載の方法。

10

【請求項60】

ステップ(i)が、前記正極層上に中間層を塗布するステップをさらに含む、請求項59に記載の方法。

【請求項61】

ステップ(i)が、前記正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および集電体上にそれを塗布するステップ、必要に応じて、その後に、前記正極層上に中間層を塗布するステップを含み、ステップ(ii)が、電解質組成物を調製するステップ、および前記正極層上、または存在する場合、前記中間層上に前記組成物を塗布するステップを含む、請求項58に記載の方法。

20

【請求項62】

ステップ(ii)が、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に前記組成物を塗布するステップを含み、ステップ(i)が、前記正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および前記電解質層上にそれを塗布するステップであって、必要に応じて、前記電解質層上に中間層を塗布した後に塗布するステップを含み、前記支持体が、前記正極の形成前または形成後に前記電解質層から除去される、請求項58に記載の方法。

【請求項63】

前記負極電気化学的活物質が、金属フィルムを含み、ステップ(iii)が、前記金属フィルムを調製するステップ、およびそれを前記正極層の反対側の前記電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要に応じて、塗布前に、前記負極層上または前記電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含む、請求項59から62のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項64】

前記負極電気化学的活物質が、粒子の形態の材料を含み、ステップ(iii)が、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップ、およびそれを前記正極層の反対側の前記電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要に応じて、前記電解質層上に中間層を形成するステップ、および前記中間層上に前記負極材料混合物を塗布するステップをさらに含む、請求項59から62のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項65】

前記負極電気化学的活物質が、粒子の形態の材料を含み、ステップ(iii)が、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップ、およびそれを集電体上に塗布して、前記負極層を形成するステップ、および前記正極層の反対側の前記電解質層の表面に前記負極層を塗布するステップを含み、必要に応じて、塗布前に、前記負極層上または前記電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含む、請求項59から62のいずれか一項に記載の方法。

【請求項66】

ステップ(iii)が、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、および必要に応じてそれを集電体上に塗布するステップを含み、ステップ(ii)が、

50

電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に前記組成物を塗布するステップを含み、前記方法が、前記前記負極層および前記電解質層を組み立てるステップ、ならびに前記負極層との組み立て前またはその後に、前記電解質層から前記支持体を除去するステップ、必要に応じて、次に、圧力および／または熱を適用するステップを含む、請求項 58 に記載の方法。

【請求項 67】

ステップ (iii) が、前記負極層上に中間層を塗布するステップをさらに含む、請求項 66 に記載の方法。

【請求項 68】

ステップ (iii) が、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、および必要に応じて、それを集電体上に塗布するステップ、必要に応じて、その後に、前記負極層上に中間層を形成するステップを含み、ステップ (ii) が、電解質組成物を調製するステップ、およびそれを前記負極層上、または存在する場合、前記中間層上に塗布するステップを含む、請求項 58 に記載の方法。

10

【請求項 69】

ステップ (ii) が、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に前記組成物を塗布するステップを含み、ステップ (iii) が、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、およびそれを前記電解質層上に塗布するステップであって、必要に応じて、前記電解質層上または前記負極層上に中間層を塗布した後に塗布するステップを含み、前記支持体が、前記負極の形成前または形成後に前記電解質層から除去される、請求項 58 に記載の方法。

20

【請求項 70】

ステップ (i) が、前記正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および前記負極層の反対側の前記電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要に応じて、前記電解質層上に中間層を形成するステップ、および前記中間層上に前記正極材料混合物を塗布するステップをさらに含む、請求項 66 から 69 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 71】

ステップ (i) が、前記正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および集電体上に塗布して前記正極層を形成するステップ、および前記負極層の反対側の前記電解質層の表面に前記正極層を塗布するステップを含み、必要に応じて、前記塗布前に、前記正極層上または前記電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含む、請求項 66 から 69 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 72】

前記負極電気化学的活物質が、金属フィルムを含み、ステップ (iii) が、前記金属フィルムを調製するステップを含む、請求項 66 から 71 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 73】

前記負極電気化学的活物質が、粒子の形態にある材料を含み、ステップ (iii) が、塗布前に、前記負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップを含む、請求項 66 から 71 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 74】

前記負極材料混合物が、導電性材料、ならびに必要に応じて塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含む、請求項 64、65 および 73 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 75】

前記負極材料混合物が、ポリマー結合剤をさらに含む、請求項 64、65、73 および 74 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 76】

前記負極材料混合物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒をさらに含む、ステップ (iii) が、

50

前記混合物が塗布された後に、前記ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む、請求項 64、65、および 73 から 75 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 77】

前記負極材料混合物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、ステップ (iii) が、前記固体混合物を塗布するステップ、前記粒子間に前記ポリマー前駆体を分散させるため、前記塗布した固体混合物上に、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、および架橋するステップを含む、請求項 64、65 および 73 から 75 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 78】

前記電解質組成物が、ポリマーまたはポリマー前駆体、ならびに必要に応じて、塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒を含む、請求項 59 から 77 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 79】

前記電解質組成物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を含み、ステップ (ii) が、前記組成物の塗布後、前記ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む、請求項 59 から 77 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 80】

前記電解質組成物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子を含む固体組成物であり、ステップ (ii) が、前記固体組成物を塗布するステップ、前記粒子間に前記ポリマー前駆体を浸透させるため、前記塗布した固体組成物上に、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、および前記ポリマー前駆体を架橋するステップを含む、請求項 59 から 77 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 81】

前記正極材料混合物が、導電性材料、ならびに必要に応じて塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含む、請求項 59 から 77 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 82】

前記正極材料混合物が、ポリマー結合剤をさらに含む、請求項 59 から 81 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 83】

前記正極材料混合物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒をさらに含み、ステップ (iii) が、前記混合物の塗布後、前記ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む、請求項 59 から 82 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 84】

前記正極材料混合物が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、ステップ (iii) が、前記固体混合物を塗布するステップ、前記粒子間に前記ポリマー前駆体を分散させるため、前記塗布した固体混合物上に、前記ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、および架橋するステップを含む、請求項 59 から 82 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 85】

光開始剤であって、前記架橋するステップが UV 照射によって実施される、光開始剤、もしくは熱開始剤であって、前記架橋するステップが加熱処理によって実施される、熱開始剤、またはそれらの組合せをさらに含む、請求項 58 から 84 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 86】

前記架橋するステップが、開始剤の使用と共に、またはこれを使用しないで、電子線または別のエネルギー源によって行なわれる、請求項 58 から 84 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 87】

請求項 1 から 57 のいずれか一項に記載の全固体電気化学セルを少なくとも 1 つ備える、全固体電池。

【請求項 88】

前記全固体電池が、再充電可能な電池である、請求項 87 に記載の全固体電池。

【請求項 89】

前記全固体電池が、リチウム電池またはリチウムイオン電池である、請求項 87 または 88 に記載の全固体電池。

【請求項 90】

携帯電話、カメラ、タブレットもしくはラップトップなどの携帯機器において、電気自動車もしくはハイブリッド自動車において、または再生可能エネルギー貯蔵において、使用するための、請求項 87 から 89 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、適用法の下、すべての目的のため、その全内容が参照により本明細書に組み込まれている、2020年4月27日出願の米国仮特許出願第63／015,952号への優先権を主張する。

【0002】

技術分野

本技術は、概して、イオン伝導性無機粒子および架橋非プロトン性ポリマーからなる複合材料を含む電気化学セルの分野、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

背景

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質は、一層安全かつ一層手頃な製造方法の開発が可能であり、大型の全固体電池に容易にスケールアップされる（例えば、米国特許第6,903,174号を参照されたい）。しかし、イオン伝導率が低いため、室温でのその用途が限定され、従来のリチウムイオン電池に比べると、充電／放電速度が比較的遅い。

【0004】

一方、固体無機電解質は、液体電解質に匹敵する、一層高いリチウムイオン伝導率をもたらすので、それらは、固体電池向けの有望な候補となる。さらに、無機電解質の特有のイオン伝導特性は、リチウム金属界面における濃度の偏りをより小さくし、高速電池充電および放電が可能となる。高密度化したバルク相では、そのイオン伝導率が高いにもかかわらず、セラミック固体電解質を使用するコンプリートセルは、セラミック粒子の結晶粒界において、ならびに活物質粒子、炭素添加物および固体電解質の混合物からなる複合電極の粒子間で界面抵抗が大きいため、電気化学性能に乏しいという問題を抱えている。Li⁺イオンの伝導は、粒子同士の様式で行なわれなければならないので、固体電解質粒子の分布が不良であることによって、および粒子間の空隙の存在によって、電気化学性能が制限される（図1を参照されたい）。

【0005】

K. Yoshimaらのグループは、複合カソード中に、LLZO粒子およびゲルポリマー電解質を含むハイブリッド型電解質を記載しており、この電解質は、一層低い界面抵抗および改善された電気化学性能を示した。しかし、液体電解質の存在は、その可燃性のため、安全性問題を引き起こす恐れのある、電解質漏出のリスクを有する（K. Yoshima et al., Journal of Power Sources, (2016), vol. 302, 283-290を参照されたい）。

【0006】

L. Congらは、低分子量PVdF-HFPポリマーをLGPS (Li₁₀GeP₂

10

20

30

40

50

S₁₂) 粒子に組み込み、これによって、フィルムの機械特性およびその加工性を改善したが、絶縁性ポリマーが、Li⁺イオンの伝導の妨げとなり、ハイブリッド型固体電解質のイオン伝導率を低下させる (L. Cong et al., Journal of Power Sources, (2020), vol. 446, 227365を参照されたい)。

【0007】

D. Sugiyuraらは、固体スルフィドセラミックの粒子サイズを制御して、自立電解質フィルムを形成させるための添加物として、ブタジエンゴムを使用した。やはり、絶縁性ポリマーの存在により、界面抵抗が増大し、イオン伝導率が低下する (米国特許出願公開第20140093785A1号を参照されたい)。

J. Zhangらのグループは、アルジロナイト粒子 (Li₆PS₅X) に5~20重量%のポリ (エチレンオキシド) (POE) を添加すると、機械特性が改善され、リチウムデンドライトの形成の低減に伴い電解質界面が安定化されると報告した (J. Zhang et al., Journal of Power Sources, (2019), vol. 412, 78を参照されたい)。しかし、使用される高分子量POEホモポリマーを、多量の極性溶媒に溶解しなければならない。これらの条件は、大スケールでの製造方法に応用するには有利ではなく、溶媒蒸発に起因する、粒子の沈殿および多孔度の増大などの技術上の問題を引き起こす恐れがある。

したがって、新規な電解質および固体電池の開発、ならびにその生成方法の開発が必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6,903,174号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第20140093785A1号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】K. Yoshima et al., Journal of Power Sources, (2016), vol. 302, 283-290

【非特許文献2】L. Cong et al., Journal of Power Sources, (2020), vol. 446, 227365

【非特許文献3】J. Zhang et al., Journal of Power Sources, (2019), vol. 412, 78

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

要約

第1の態様によれば、本明細書は、正極電気化学的活物質を含む正極、負極電気化学的活物質を含む負極、および正極と負極との間の電解質を備える全固体電気化学セルであって、

正極、負極および電解質が、それぞれ、固体層を形成し、

正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子および架橋非プロトン性ポリマーを含む複合材料を含み、

複合材料中の無機粒子の含有率が、50重量%~99.9重量%の範囲にあり、

架橋非プロトン性ポリマーが、25℃において固体形態にある一方、架橋前のそのポリマー前駆体が、25℃において、液体形態にある、全固体電気化学セルに関する。

【0011】

一実施形態では、無機粒子は、例えば、酸化物、硫化物またはオキシ硫化物ファミリーから選択される、アモルファス、セラミックまたはガラスセラミックタイプのイオン伝導性無機化合物を含む。別の実施形態では、無機粒子は、ガーネット、NASICON、

L I S I C O N、チオーL I S I C O N、L I P O N、ペロブスカイト、逆ペロブスカイト、アルジロダイトから選択される構造を有する化合物を含むか、またはM-P-S、M-P-S-O、M-P-S-X、M-P-S-O-Xという元素組合せ物を含む化合物を含み、Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Xは、F、Cl、Br、Iまたはそれらの混合物であり、元素組合せ物は、必要に応じて、1種または複数の追加の元素（金属、メタロイドまたは非金属）を含み、化合物は、結晶形態、アモルファス形態、ガラスーセラミック形態またはそれらの少なくとも2種の混合物である。

【0012】

別の実施形態では、無機粒子は、結晶形態、アモルファス形態、ガラスーセラミック形態またはそれらの少なくとも2種の混合物にある、化合物MLZO ($M_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr_2AlbO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr_2GabbO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr(2-b)TabO_{12}$ 、 $M(7-a)La_3Zr(2-b)Nb_bO_{12}$ など)；MLTaO ($M_7La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$ など)；MLSnO ($M_7La_3Sn_2O_{12}$ など)；MAGP ($M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$ など)；MATP ($M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$ など)；MLTiO ($M_3aLa(2/3-a)TiO_3$ など)；MZP ($M_aZr_b(PO_4)_c$ など)；MCZP ($M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$ など)；MGPS ($M_aGe_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}GeP_2S_{12}$)；MGPSO ($M_aGe_bP_cS_dO_e$ など)；MSiPS ($M_aSi_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}SiP_2S_{12}$)；MSiPSO ($M_aSi_bP_cS_dO_e$ など)；MSnPS ($M_aSn_bP_cS_d$ など、例えば、 $M_{10}SnP_2S_{12}$)；MSnPSO ($M_aSn_bP_cS_dO_e$ など)；MPS ($M_aP_bS_c$ など、例えば、 $M_7P_3S_{11}$)；MPSO ($M_aP_bS_cO_d$ など)；MZPS ($M_aZn_bP_cS_d$ など)；MZPSO ($M_aZn_bP_cS_dO_e$ など)； $xM_2S-yP_2S_5$ ； $xM_2S-yP_2S_5-zMX$ ； $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5$ ； $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5-wMX$ ； $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5$ ； $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wMX$ ； $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5$ ； $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5-vMX$ ； $xM_2S-ySiS_2$ ；MPSX ($M_aP_bS_cX_d$ など、例えば、 $M_7P_3S_{11}X$ 、 $M_7P_2S_8X$ 、 M_6PS_5X)；MPSOX ($M_aP_bS_cO_dX_e$ など)；MGPSX ($M_aGe_bP_cS_dX_e$)；MGPSOX ($M_aGe_bP_cS_dO_eX_f$)；MSiPSX ($M_aSi_bP_cS_dX_e$)；MSiPSOX ($M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$)；MSnPSX ($M_aSn_bP_cS_dX_e$)；MSnPSOX ($M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$)；MZPSX ($M_aZn_bP_cS_dX_e$)；MZPSOX ($M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$)； M_3OX ； M_2HOX ； M_3PO_4 ； M_3PS_4 ；または $M_aPO_bN_c$ ($a=2b+3c-5$)のうちの少なくとも1種を含み、

式中、

Mは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはそれらの組合せであり、Mの数は、Mが、アルカリ土類金属イオンを含む場合、電気的中性を達成するよう調節され、Xは、F、Cl、Br、Iまたはそれらの組合せであり、

a、b、c、d、eおよびfは、ゼロ以外の数であり、各式中、独立して、電気的中性を達成するよう選択され、

v、w、x、yおよびzは、ゼロ以外の数であり、各式中、独立して、安定な化合物を得るよう選択される。

【0013】

一実施形態では、Mは、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baまたはそれらの組合せから選択され、例えば、Mは、リチウムである。代替的に、Mは、Li、ならびにNa、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、SrおよびBaのうちの少なくとも1種を含む。他の実施形態によれば、Mは、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baまたはそれらの組合せであるか、またはMは、Na、K、Mgまたはそれらの組合せである。

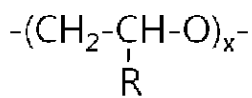
【0014】

別の実施形態では、架橋非プロトン性ポリマーは、 $>4\text{ V}$ （対 Li^+/Li ）において安定である。別の実施形態では、架橋非プロトン性ポリマーは、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼン、ポリウレタンセグメント、またはそれらの少なくとも2種のコポリマーもしくは組合せから選択される少なくとも1種の非プロトン性ポリマーセグメントを含む。

【0015】

一実施形態では、架橋非プロトン性ポリマーは、架橋ポリマーの結晶化度を低下させるための少なくとも2種の異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む、少なくとも1種の非プロトン性ポリマーセグメントを含む。別の実施形態では、非プロトン性ポリマーセグメントは、架橋の前に、少なくとも1種のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントおよび架橋性単位を含む架橋性セグメントを含むブロックコポリマーを含む。一実施形態では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントは、式（I）：

【化1】



式 (I)

（式中、

R は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルおよび $\text{-(CH}_2\text{-O-R}_a\text{R}_b\text{)}$ から選択され、

R_a は、 $\text{(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_y$ であり、

R_b は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基である）

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される。

【0016】

別の実施形態では、架橋性単位は、アクリレート、メタクリレート、アリル、ビニルおよびそれらの組合せから選択される官能基を含む。

【0017】

一実施形態では、複合材料は、電解質層を形成し、例えば、架橋非プロトン性ポリマーは、無機粒子間に存在する。

【0018】

別の実施形態では、電解質層は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSE^-)、ビス(フルオロスルホニル)イミド (FSI^-)、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{FSI})(\text{TFSE})^-$)、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート (TDI^-)、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (DCTA^-)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (BETI^-)、ジフルオロリン酸イオン (DFP^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ビス(オキサラト)ホウ酸イオン (BOB^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、フッ化物イオン (F^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (SO_3CF_3^-) (Tf^-)、フルオロアルキルリン酸イオン [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$] (FAP^-)、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$] (TFAB^-)、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ホウ酸イオン [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$] (BBB^-)、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸イオン ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ の陰イオン ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル) およびそれらの組合せから選択される陰イ

オンとを含む少なくとも1種の塩をさらに含む。一実施形態では、塩のアルカリ金属またはアルカリ土類金属陽イオンは、無機粒子中に存在するアルカリ金属またはアルカリ土類金属と同一である。

【0019】

別の実施形態では、電解質層は、例えば、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ペリジニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびモルホリニウム陽イオンから、または1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI)、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム (PY_{13}^{+})、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム (PY_{14}^{+})、 n -プロピル- n -メチルペリジニウム (PP_{13}^{+}) および n -ブチル- n -メチルペリジニウム (PP_{14}^{+}) 陽イオンから選択される陽イオン、ならびに PF_6^{-} 、 BF_4^{-} 、 AsF_6^{-} 、 ClO_4^{-} 、 $CF_3SO_3^{-}$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^{-}$ (TFSI)、 $(FSO_2)_2N^{-}$ (FSI)、 $(FSO_2)(CF_3SO_2)N^{-}$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^{-}$ (BETI)、 $PO_2F_2^{-}$ (DFP)、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾール (TDI)、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (DCTA)、ビス-オキサトボレート (BOB) および $(BF_2O_4R_x)^{-}$ ($R_x = C_2 \sim C_4$ アルキル) から選択される陰イオンを含む、イオン性ゲルまたはイオン性液体をさらに含み、前記イオン性液体は、電解質層が依然として固体状態にあるような量で存在する。

10

【0020】

別の実施形態では、電解質層は、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ガンマ-ブチロラクトン (γ -BL)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル (PEGDME)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、1,3-プロピレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン (PS)、リン酸トリエチル (TEPa)、トリエチルホスファイト (TEPi)、リン酸トリメチル (TMPa)、トリメチルホスファイト (TMPi)、ジメチルメチルホスホネート (DMMP)、ジエチルエチルホスホネート (DEEP)、トリス(トリフルオロエチル)ホスフェート (TFEP)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) およびそれらの混合物から選択される、150℃より高い沸点を有する非プロトン性溶媒をさらに含み、前記非プロトン性溶媒は、電解質層が依然として固体状態にあるような量で存在する。

20

30

【0021】

別の実施形態によれば、正極層に存在する正極電気化学的活物質は、金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物、硫黄、セレンまたはそれらの少なくとも2種の混合物を含む。一実施形態では、金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩または金属ハロゲン化物の金属は、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb) から選択される金属、およびそれらの少なくとも2種の組合せを含み、必要に応じてアルカリ金属またはアルカリ土類金属をさらに含む。一実施形態では、正極電気化学的活物質は、リチウム化金属酸化物、例えばリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM) を含む。別の実施形態では、正極電気化学的活物質は、リチウム化金属リン酸塩、例えばリチウム化リン酸鉄 ($LiFePO_4$) を含む。

40

【0022】

別の実施形態では、正極層は、カーボンブラック (例えば、Ketjenblack (商標) または Super P (商標))、アセチレンブラック (例えば、Shawinigan black または Denka (商標) black)、グラファイト、グラフェン、炭素繊維またはナノ繊維 (例えば、蒸気成長炭素繊維 (VGCF))、カーボンナノチューブ (例えば、単層カーボンナノチューブ (SWNT)、多層カーボンナノチューブ (MWNT)) または金属粉末のうちの少なくとも1種を含む、導電性材料をさらに含む。

50

【0023】

別の実施形態では、正極層は、複合材料を含み、例えば、架橋非プロトン性ポリマーは、無機粒子間、および正極電気化学的活物質の粒子間に、および存在する場合、必要に応じて導電性材料の粒子間に存在する。

【0024】

別の実施形態では、正極層は、本明細書で定義されている架橋非プロトン性ポリマー、フッ素化ポリマー（例えば、P V D F、H F P、P T F E、およびそれらの2種もしくは3種のコポリマーまたは混合物）、ポリビニルピロリドン（P V P）、ポリ（スチレンーエチレンーブチレン）コポリマー（S E B）および合成ゴム（例えば、S B R（スチレンブタジエンゴム）、N B R（アクリロニトリルブタジエンゴム）、H N B R（水素化N B R）、C H R（エピクロロヒドリンゴム）、A C M（アクリレートゴム）、E P D M（エチレンプロピレンジエンモノマーゴム）、およびそれらの組合せであり、必要に応じて、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースまたはそれらの組合せをさらに含む）から選択されるポリマー結合剤をさらに含む。

【0025】

別の実施形態によれば、正極層は、少なくとも1種の塩、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンを含む、本明細書で定義されている塩をさらに含み、好ましくは、塩のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンは、無機粒子中に存在するアルカリ金属またはアルカリ土類金属と同じである。別の実施形態では、正極層は、電解質層に関して記載されているものなどの、イオン性ゲルまたはイオン性液体をさらに含む。別の実施形態では、正極層は、150℃より高い沸点を有する、例えば、本明細書に記載されているものから選択される、非プロトン性溶媒をさらに含む。イオン性液体および／または非プロトン性溶媒の量は、正極層が依然として固体状態にあるような量であることが理解される。

【0026】

一実施形態によれば、負極電気化学的活物質は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはそれらの少なくとも1種を含む合金の金属フィルムを含み、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、リチウムであるか、またはリチウムを含む合金である。代替的な実施形態では、負極電気化学的活物質は、非アルカリ金属および非アルカリ土類金属（I n、G e、B iなど）、またはそれらの合金もしくは金属間化合物（例えば、S n S b、T i S n S b、C u₂ S b、A l S b、F e S b₂、F e S n₂、C o S n₂）の金属フィルムを含む。一実施形態では、金属フィルムは、5 μm～500 μmの範囲、好ましくは10 μm～100 μmの範囲の厚さを有する。

【0027】

さらに別の実施形態では、負極電気化学的活物質は、粒子の形態にあり、正極電気化学的活物質の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有する。一実施形態では、負極電気化学的活物質は、非アルカリ金属または非アルカリ土類金属（I n、G e、B iなど）、金属間化合物（例えば、S n S b、T i S n S b、C u₂ S b、A l S b、F e S b₂、F e S n₂、C o S n₂）、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩（L i T i₂（P O₄）₃など）、金属ハロゲン化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物またはそれらの組合せ、または炭素（グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、剥離グラファイトおよびアモルファスカーボンなど）、ケイ素（S i）、ケイ素-炭素複合材料（S i-C）、酸化ケイ素（S i O_x）、酸化ケイ素-炭素複合材料（S i O_x-C）、スズ（S n）、スズ-炭素複合材料（S n-C）、酸化スズ（S n O_x）、酸化スズ-炭素複合材料（S n O_x-C）、ならびにそれらの混合物を含む。一実施形態では、金属酸化物は、式M[']_bO_cの化合物（M[']は、T i、M o、M n、N i、C o、C u、V、F e、Z n、N bまたはそれらの組合せであり、bおよびcは、比c:bが、2～3の範囲にあるような数である（M o O₃、M o O₂、M o S₂、V₂O₅およびT i N b₂O₇など））、スピネル酸化物M[']M₂O₄（N i C o₂O₄、Z n C o₂O₄、M n C o₂O₄、C u C o₂O₄およびC o F e₂O₄など）およびL i_aM[']_bO_c

(M'は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nbまたはそれらの組合せである(チタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂など)など)、またはモリブデン酸リチウム(Li₂Mo₄O₁₃など))から選択される。

【0028】

一実施形態によれば、負極層は、正極層に関して定義されているものなどの、導電性材料をさらに含む。

【0029】

別の実施形態では、負極層は、複合材料を含み、例えば、架橋非プロトン性ポリマーは、無機粒子間、および負極電気化学的活物質の粒子間、および存在する場合、導電性材料の粒子間に存在する。

【0030】

他の実施形態では、負極層は、本明細書で定義されている架橋非プロトン性ポリマー、フッ素化ポリマー(PVDF、HFP、PTFE、およびそれらの2種もしくは3種のコポリマーまたは混合物など)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン)コポリマー(SEB)および合成ゴム(SBR(スチレンブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリルブタジエンゴム)、HNBR(水素化NBR)、CHR(エピクロロヒドリンゴム)、ACM(アクリレートゴム)、EPDM(エチレンプロピレンジエンモノマーゴム)など、およびそれらの組合せであり、必要に応じて、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースまたはそれらの組合せをさらに含む)から選択されるポリマー結合剤をさらに含む。

【0031】

別の実施形態によれば、負極層は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンを含む、本明細書で定義されている少なくとも1種の塩をさらに含み、例えば、塩のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンは、無機粒子中に存在するアルカリ金属またはアルカリ土類金属と同じであってもよい。別の実施形態では、負極層は、本明細書において定義されているものなどの、イオン性液体をさらに含む。別の実施形態では、負極層は、150℃より高い沸点を有する非プロトン性溶媒をさらに含む。イオン性液体および/または非プロトン性溶媒の量は、負極層が依然として固体状態にあるような量であることが理解される。

【0032】

一部の実施形態では、全固体電気化学セルは、正極層と電解質層との間、および/または負極層と電解質層との間に中間層をさらに含む。一実施形態では、中間層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属-イオン伝導性ポリマー層であり、層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子またはそれらの組合せを含み、好ましくは、中間層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属-イオン伝導性ポリマー層(例えば、リチウムイオン伝導性ポリマー)である。

【0033】

第2の態様によれば、本明細書は、本明細書で定義されている全固体電気化学セルを調製するための方法であって、前記方法が、

(i) 集電体上に正極電気化学的活物質を含む正極層を調製するステップ、

(ii) 電解質層を調製するステップ、

(iii) 必要に応じて集電体上に、負極電気化学的活物質を含む負極層を調製するまたは用意するステップ、ならびに

(iv) 正極層、電解質層および負極層を組み合わせることによって、全固体電気化学セルを組み立てるステップ
を含み、

ステップ(i)~(iii)が、任意の順番で行なわれ、ステップ(iv)が、ステップ(i)~(iii)の後に、またはステップ(i)~(iii)のうちの1つもしくは2つと同時に
行なわれるか、またはステップ(i)~(iii)のうちの2つが、行なわれた後に、一部が行なわれ、

10

20

30

40

50

ステップ (i)、(ii) および (iii) のうちの少なくとも 1 つが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子およびポリマー前駆体、ならびに必要なに応じて溶媒を混合するステップであって、前記ポリマー前駆体が、架橋性単位を含む非プロトン性ポリマーセグメントであり、25℃において液体形態にある、ステップ、およびポリマー前駆体の架橋性単位を架橋するステップであって、架橋ポリマーが、25℃において固体形態にある、ステップをさらに含み、

粒子およびポリマー前駆体の混合物中の無機粒子の含有率が、50重量%～99.9重量%の範囲にある、方法に関する。

【0034】

本方法の第1の実施形態では、ステップ (i) は、正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および集電体上にそれを塗布するステップを含み、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に組成物を塗布するステップを含み、本方法は、正極層および電解質層を組み立てるステップ、ならびに正極層との組み立て前またはその後に、電解質層から支持体を除去するステップ、必要なに応じて、次に、圧力および／または熱を適用するステップを含む。一実施形態では、ステップ (i) は、正極層上に中間層を塗布するステップをさらに含む。

【0035】

本方法の第2の実施形態では、ステップ (i) は、正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および集電体上にそれを塗布するステップ、必要なに応じて、その後に、正極層上に中間層を塗布するステップを含み、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、および正極層上、または存在する場合、中間層上に組成物を塗布するステップを含む。

【0036】

本方法の第3の実施形態では、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に組成物を塗布するステップを含み、ステップ (i) は、正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、および電解質層上にそれを塗布するステップであって、必要なに応じて、電解質層上に中間層を塗布した後に塗布するステップを含み、支持体が、正極の形成前または形成後に電解質層から除去される。

【0037】

本方法の第1、第2または第3の実施形態の一部の実施形態では、負極電気化学的活物質は、

ー 金属フィルムを含み、ステップ (iii) が、金属フィルムを調製するステップ、およびそれを正極層の反対側の電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要なに応じて、塗布前に、負極層上または電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含むか、または

ー 粒子の形態にあり、ステップ (iii) が、負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップ、およびそれを正極層の反対側の電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要なに応じて、電解質層上に中間層を形成するステップ、および中間層上に負極材料混合物を塗布するステップをさらに含むか、または

ー 粒子の形態にあり、ステップ (iii) が、負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップ、およびそれを集電体上に塗布して、負極層を形成するステップ、および正極層の反対側の電解質層の表面に負極層を塗布するステップを含み、必要なに応じて、塗布前に、負極層上または電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含む。

【0038】

本方法の第4の実施形態では、ステップ (iii) は、負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、および必要なに応じて集電体上にそれを塗布するステップを含み、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に組成物を塗布するステップを含み、本方法は、負極層および電解質層を組み立てるステップ、なら

10

20

30

40

50

びに負極層との組み立て前またはその後に、電解質層から支持体を除去するステップ、必要に応じて、次に、圧力および／または熱を適用するステップを含む。実施形態では、ステップ (iii) は、負極層上に中間層を塗布するステップをさらに含む。

【0039】

本方法の第5の実施形態では、ステップ (iii) は、負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、および必要に応じて、集電体上にそれを塗布するステップ、必要に応じて、その後に、負極層上に中間層を形成するステップを含み、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、およびそれを負極層上、または存在する場合、中間層上に塗布するステップを含む。

【0040】

本方法の第6の実施形態では、ステップ (ii) は、電解質組成物を調製するステップ、および支持体上に組成物を塗布するステップを含み、ステップ (iii) は、負極電気化学的活物質を含む負極材料を調製するステップ、および電解質層上にそれを塗布するステップであって、必要に応じて、電解質層上または負極層上に中間層を塗布した後に塗布するステップを含み、支持体が、負極の形成前または形成後に電解質層から除去される。

【0041】

本方法の第4、第5または第6の実施形態のうちの一部の実施形態では、ステップ (i) は、

- － 正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、およびそれを負極層の反対側の電解質層の表面に塗布するステップを含み、必要に応じて、電解質層上に中間層を形成するステップ、および中間層上に正極材料混合物を塗布するステップをさらに含むか、または

- － 正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、およびそれを集電体上に塗布して正極層を形成するステップ、および負極層の反対側の電解質層の表面に正極層を塗布するステップを含み、必要に応じて、塗布前に、正極層上または電解質層上に中間層を形成するステップをさらに含む。

【0042】

本方法の第4、第5または第6の実施形態のうちの一部の実施形態では、負極電気化学的活物質は、金属フィルムを含み、ステップ (iii) は、金属フィルムを調製するステップを含む。本方法の第4、第5または第6の実施形態のうちの他の実施形態では、負極電気化学的活物質は、粒子の形態にある材料を含み、ステップ (iii) は、塗布前に、負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップを含む。

【0043】

本方法の上述の実施形態の1つにおいて、負極電気化学的活物質が、粒子の形態にある場合、負極材料混合物は、導電性材料、ならびに必要に応じて塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含んでもよい。一実施形態では、負極材料混合物は、ポリマー結合剤をさらに含む。別の実施形態では、負極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒をさらに含み、ステップ (iii) は、混合物の塗布後、ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む。代替的に、負極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、ステップ (iii) は、固体混合物を塗布するステップ、粒子間にポリマー前駆体を分散させるため、塗布した固体混合物上に、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、および架橋するステップを含む。

【0044】

本方法の上述の実施形態の1つにおいて、電解質組成物は、ポリマーまたはポリマー前駆体、ならびに必要に応じて、塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒を含む。

【0045】

本方法の上述の実施形態のいずれかの一実施形態では、電解質組成物は、アルカリ金属

10

20

30

40

50

またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を含み、ステップ (i i) は、組成物の塗布後、ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む。代替的に、電解質組成物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子を含む固体組成物であり、ステップ (i i) は、固体組成物を塗布するステップ、粒子間にポリマー前駆体を浸透させるため、塗布した固体組成物上に、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、およびポリマー前駆体を架橋するステップを含む。

【0046】

本方法の上述の実施形態のいずれかの別の実施形態では、正極材料混合物は、導電性材料、ならびに必要に応じて塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含む。一実施形態では、正極材料混合物は、ポリマー結合剤をさらに含む。別の実施形態では、正極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒をさらに含む、ステップ (i i i) は、混合物の塗布後、ポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む。代替的に、正極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、ステップ (i i i) は、固体混合物を塗布するステップ、粒子間にポリマー前駆体を分散させるため、塗布した固体混合物上に、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、および架橋するステップを含む。

10

【0047】

別の実施形態によれば、本方法は、光開始剤であって、架橋するステップがUV照射によって実施される、光開始剤、もしくは熱開始剤であって、架橋するステップが熱処理によって実施される、熱開始剤、またはそれらの組合せをさらに含む。別の実施形態では、架橋するステップは、開始剤の使用と共に、またはこれを使用しないで、電子線または別のエネルギー源によって行なわれる。

20

【0048】

第3の態様によれば、本明細書は、本発明の全固体電気化学セルの少なくとも1つを備える全固体電池に関する。一実施形態では、全固体電池は、再充電可能な電池である。別の実施形態では、全固体電池は、リチウム電池またはリチウムイオン電池である。さらに別の実施形態では、全固体電池は、携帯電話、カメラ、タブレットもしくはラップトップなどの携帯機器において、電気自動車もしくはハイブリッド自動車において、または再生可能エネルギー貯蔵において、使用するためのものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】図1 (比較例) は、ポリマー電解質を含まず、かつポリマー結合剤を含まない、無機電解質粒子を含む固体電池を例示する。

【0050】

【図2】図2は、架橋ポリマーによって相互連結されている無機粒子からなる電解質、無機粒子および架橋ポリマーを含む正極層を含む本電気化学セルの実施形態を例示し、金属フィルムが、負極材料として使用されている。

【0051】

【図3】図3は、正極と金属負極との間にポリマー電解質層を含む、本電気化学セルの実施形態を例示し、この場合、正極層は、無機粒子および架橋ポリマーを含む。

40

【0052】

【図4】図4は、各々が無機粒子および架橋ポリマーを含む正極と電解質層との間に中間ポリマー、および負極材料として金属フィルムを含む、本電気化学セルの別の実施形態を例示する。

【0053】

【図5】図5は、各々が、無機粒子および架橋ポリマーを含む正極と電解質層との間に中間ポリマー層、および負極と電解質層との間に第2の中間ポリマー層、金属フィルムを含む負極層を含む、本電気化学セルの一実施形態を例示する。

50

【0054】

【図6】図6は、本電気化学セルの別の実施形態を例示しており、この場合、正極層および電解質層の各々が、無機粒子および架橋ポリマーを含み、セルが、負極層と電解質層との間に中間ポリマー層、金属フィルムを含む負極層を含む。

【0055】

【図7】図7は、本電気化学セルの別の実施形態を例示しており、この場合、負極活物質は、粒子の形態にあり、正極層、電解質層および負極層はそれぞれ、無機粒子および架橋ポリマーを含む。

【0056】

【図8】図8は、実施例1の固体電池の場合の、30℃において、C/12の速度で4.0Vと2.0Vとの間でサイクルした場合の、サイクル数の関数としての容量保持結果（サイクル寿命）を示す。

10

【0057】

【図9】図9は、実施例2の固体電池の場合の、30℃において、C/6またはC/12の速度で4.0Vと2.0Vとの間でサイクルした場合の、サイクル数の関数としての容量保持結果（サイクル寿命）を示す。

【0058】

【図10】図10は、実施例3（b）において調製したハーフセルの、（a）二次電子モードにおける断面図、および（b）後方散乱電子モードにおける断面図の走査型電子顕微鏡画像を示す。

20

【0059】

【図11】図11は、実施例3において調製したセルに関する、印加電流の関数として、2.5Vと4.3Vとの間での充電および放電サイクルに関する容量結果を示す。

【0060】

【図12】図12は、実施例4において調製したセルに関する、印加電流の関数として、2.5Vと4.3Vとの間での充電および放電サイクルに関する容量結果を示す。

【0061】

【図13】図13は、実施例5において調製した電解質層の、（a）表面（上部）、および（b）断面図の走査型電子顕微鏡画像を示す。

【0062】

【図14】図14は、実施例5において調製した電解質層の場合の温度の関数としてのイオン伝導率結果を示す。

30

【発明を実施するための形態】

【0063】

詳細な説明

本明細書において使用されるすべての技術用語および科学用語および表現は、本技術の当業者によって一般に理解されるものと同じ定義を有する。それでもやはり、明確にするため、本明細書において使用したいくつかの用語および表現の定義を以下に提示する。

【0064】

用語「約」が、本明細書において使用される場合、それは、ほぼ、領域内および周辺を意味する。数値に関して、用語「約」が使用されている場合、それは、その数値を修飾することができ、例えば、その見かけ上の値から10%のばらつき分だけ、高いおよび低い。この用語はまた、例えば、測定装置に固有の実験誤差、または値の丸めを考慮することもある。

40

【0065】

値の範囲が、本出願において明記されている場合、別段の指定がない限り、その範囲の下限值および上限値が、常に、この定義に含まれる。値の範囲が、本出願において明記されている場合、すべての中間範囲および部分範囲、ならびに値のこれらの範囲に含まれる個々の値が、この定義に含まれる。

【0066】

50

冠詞「a」が、本出願における要素を導入するために使用される場合、「1つだけ」の意味を有するのではなく、むしろ、「1つまたは複数の」を意味する。当然ながら、本明細書が、ステップ、構成成分、要素または特定の特徴が、「含まれてもよい」か、または「含まれ得る」と明記している場合、そのステップ、構成成分、要素または特定の特徴は、各実施形態に含まれることを必要としない。

【0067】

本明細書は、正極電気化学的活物質を含む正極、負極電気化学的活物質を含む負極、および正極と負極との間の電解質を備える固体電気化学セルであって、正極、負極および電解質がそれぞれ、固体層の形態にある、固体電気化学セルを記載する。本電気化学セルは、正極、負極および電解質層のうちの少なくとも1つが、本明細書で定義されている複合材料を含むことを特徴とする。

10

【0068】

上記の層の1つまたは複数に存在する複合材料は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオン伝導性無機粒子、および架橋非プロトン性ポリマーを含み、複合材料中の無機粒子の濃度は、少なくとも50重量%、例えば、50重量%～99.9重量%の範囲にあり、架橋非プロトン性ポリマーは、25℃において固体形態にある一方、架橋前のポリマー前駆体は、25℃において液体形態にある。

【0069】

複合材料中の無機粒子の濃度は少なくとも50重量%（例えば、50重量%と99.9重量%の間）であるが、使用した無機粒子（例えば、粒子サイズ、表面積などに応じて）、および複合材料が、電解質層中に、または電極材料の一部として存在するかどうかに応じて、この範囲内の他の値が好ましいことがある。無機粒子の濃度範囲の非限定例は、50重量%～80重量%、60重量%～80重量%、55重量%～75重量%、70重量%～99.9重量%、80重量%～99.9重量%、75重量%～90重量%、65重量%～85重量%、および他の類似範囲を含む。

20

【0070】

例えば、無機粒子は、酸化物、硫化物もしくはオキシ硫化物タイプの無機化合物、またはガーネット、NASICON、LISICON、チオ-LISICON、LIPON、ペロブスカイト、逆ペロブスカイト、アルジロダイトタイプから選択される構造を有する化合物を含むことができる、および／またはM-P-S、M-P-S-O、M-P-S-XもしくはM-P-S-O-X（Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Xは、F、Cl、Br、Iまたはそれらの混合物である）という元素を含む化合物を含むことができ、上記の元素を含む化合物は、1種または複数の追加の元素（金属、メタロイドまたは非金属）をさらに含んでもよく、結晶形態、アモルファス形態、ガラス-セラミック形態、またはそれらの少なくとも2種の混合物であってもよい。

30

【0071】

粒子を形成する無機化合物の非限定例は、結晶形態、アモルファス形態、ガラス-セラミック形態またはそれらの少なくとも2種の混合物にある、化合物 $MLZO$ （ $M_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $M_{(7-a)}La_3Zr_2Al_bO_{12}$ 、 $M_{(7-a)}La_3Zr_2Ga_bO_{12}$ 、 $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Ta_bO_{12}$ 、 $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Nb_bO_{12}$ など）； $MLTaO$ （ $M_7La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$ など）； $MLSnO$ （ $M_7La_3Sn_2O_{12}$ など）； $MAGP$ （ $M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$ など）； $MATP$ （ $M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$ など）； $MLTiO$ （ $M_3aLa_{(2/3-a)}TiO_3$ など）； MZP （ $MaZrb(PO_4)_c$ など）； $MCZP$ （ $MaCabZrc(PO_4)_d$ など）； $MGPS$ （ $MaGebPcSd$ など、例えば、 $M_{10}GeP_2S_{12}$ ）； $MGPSO$ （ $MaGebPcSdO_e$ など）； $MSiPS$ （ $MaSibPcSd$ など、例えば、 $M_{10}SiP_2S_{12}$ ）； $MSiPSO$ （ $MaSibPcSdO_e$ など）； $MSnPS$ （ $MaSnbPcSd$ など、例えば、 $M_{10}SnP_2S_{12}$ ）； $MSnPSO$ （ $MaSnbPcSdO_e$ など）； MPS （ $MaPbSc$ など、例えば、 $M_7P_3S_{11}$ ）； $MPSO$ （ $MaPbScOd$ など

40

50

); $MZPS$ ($M_a Z_n P_c S_d$ など); $MZPSO$ ($M_a Z_n P_c S_d O_e$ など); $xM_2S - yP_2S_5$; $xM_2S - yP_2S_5 - zMX$; $xM_2S - yP_2S_5 - zP_2O_5$; $xM_2S - yP_2S_5 - zP_2O_5 - wMX$; $xM_2S - yM_2O - zP_2S_5$; $xM_2S - yM_2O - zP_2S_5 - wMX$; $xM_2S - yM_2O - zP_2S_5 - wP_2O_5$; $xM_2S - yM_2O - zP_2S_5 - wP_2O_5 - vMX$; $xM_2S - ySiS_2$; $MPSX$ ($M_a P_b S_c X_d$ など、例えば、 $M_7P_3S_{11}X$ 、 $M_7P_2S_8X$ 、 M_6PS_5X); $MPSOX$ ($M_a P_b S_c O_d X_e$ など); $MGPSX$ ($M_a Ge_b P_c S_d X_e$ など); $MGPSOX$ ($M_a Ge_b P_c S_d O_e X_f$ など); $MSiPSX$ ($M_a Si_b P_c S_d X_e$ など); $MSiPSOX$ ($M_a Si_b P_c S_d O_e X_f$ など); $MSnPSX$ ($M_a Sn_b P_c S_d X_e$ など); $MSnPSOX$ ($M_a Sn_b P_c S_d O_e X_f$ など); $MZPSX$ ($M_a Z_n P_c S_d X_e$ など); $MZPSOX$ ($M_a Z_n P_c S_d O_e X_f$ など); M_3OX ; M_2HOX ; M_3PO_4 ; M_3PS_4 ; $M_aPO_bN_c$ ($a = 2b + 3c - 5$) を含み、 M は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはそれらの組合せであり、 M が、アルカリ金属イオンを含む場合、 M の数は、電気的中性を達成するよう調節され、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I またはそれらの組合せであり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f は、ゼロ以外の数であり、各式中、独立して、電気的中性を達成するよう選択され、 v 、 w 、 x 、 y および z は、ゼロ以外の数であり、各式中、安定な化合物が得るよう独立して選択される。

10

【0072】

例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属 (M) は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba またはそれらの組合せから選択される。一例によれば、 M は、リチウム、または Li と Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba のうちの少なくとも 1 種との組合せである。代替的に、 M は、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba またはそれらの少なくとも 2 種の組合せであり、例えば、 M は、 Na 、 K 、 Mg またはそれらの少なくとも 2 種の組合せである。

20

【0073】

複合材料では、架橋非プロトン性ポリマーは、一般に、ヘテロ原子 (例えば、 O 、 N 、 P 、 S 、 Si など) を含む非プロトン性ポリマーセグメントの形態のポリマー前駆体および架橋性単位から調製される。架橋ポリマーは、室温で固体であり、 $-40^\circ C$ またはそれ未満のガラス転移温度 T_g を有する。ポリマーは、好ましくは、リチウムイオン転移を促進するよう、高い鎖柔軟性を示す。

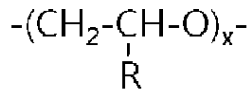
30

【0074】

架橋非プロトン性ポリマーは、 $4V$ およびそれより高く (対 Li^+ / Li) で、好ましくは電気化学的に安定である、および / または高い容量正極材料 ($> 150 mAh / g$) と適合性がある。架橋非プロトン性ポリマーは、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼン、ポリウレタン、またはそれらのコポリマーもしくは混合物などの非プロトン性ポリマーセグメントを好ましくは含む。例えば、非プロトン性ポリマーセグメントは、架橋後にポリマーの結晶化度を低下させるための異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む。一部の例において、非プロトン性ポリマーセグメントは、架橋前に、少なくとも 1 種のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントおよび架橋性単位を含む少なくとも 1 種の架橋性セグメントからなるブロックコポリマーを含む。例えば、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントは、式 (I)

40

【化 2】



式 (I)

(式中、

R は、H、C₁～C₁₀アルキルまたは－(CH₂－O－R_aR_b)から選択され、R_aは、(CH₂－CH₂－O)_yであり、R_bは、C₁～C₁₀アルキル基である)

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される。

【0075】

架橋性単位は、一般に、不飽和結合を含み、これは、フィルムキャスト後に架橋されてもよい。ポリマーは、架橋後に、多分枝または超分枝ネットワークを含めた、多次元ネットワークを形成させるために、1つより多い架橋性官能基を含んでもよい。架橋性単位中に存在する官能基の例は、アクリレート、メタクリレート、アリルおよびビニルから選択される、少なくとも1つの基を含む。

【0076】

ポリマーの分枝部はまた、ブロックコポリマーセグメントを含有するグラフトコポリマーを含んでもよい。コポリマーはまた、フィルムの機械的強度を改善することができる、非溶媒和セグメントをさらに含んでもよい。

【0077】

上記の通り、非プロトン性ポリマーは、架橋前に、室温において液相にあり、これによって、かなり多くの量の追加の溶媒を使用することなく、非プロトン性ポリマーが、電極／電解質界面における、および／または電極材料内部の、電解質の粒子ネットワーク内に入り込むことが促進される。無機粒子（および、電極の場合、電極材料の無機粒子）間の細孔は、架橋前に、液相中のポリマー前駆体により満たされる。架橋前のポリマー前駆体の平均分子量は、250～50,000 g/molの範囲にあるのが好ましい。

【0078】

電解質は、複合材料の層からなってもよい、または複合材料および追加の構成成分を含んでもよい。代替的に、複合材料が、電極の一方に存在する場合、電解質層は、例えば、本明細書で定義されている架橋非プロトン性ポリマー、および必要に応じて追加の構成成分を含む、固体ポリマー電解質層であってもよい。

【0079】

電解質層は、少なくとも1種のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩をさらに含んでもよい。塩の非限定例は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオン、ならびにヘキサフルオロリン酸イオン(PF₆[−])、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI[−])、ビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI[−])、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミド((FSI)(TFSI)[−])、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート(TDI[−])、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート(DCTA[−])、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド(BETI[−])、ジフルオロリン酸イオン(DFP[−])、テトラフルオロホウ酸イオン(BF₄[−])、ビス(オキサト)ホウ酸イオン(BOB[−])、硝酸イオン(NO₃[−])、塩化物イオン(Cl[−])、臭化物イオン(Br[−])、フッ化物イオン(F[−])、過塩素酸イオン(ClO₄[−])、ヘキサフルオロヒ酸イオン(AsF₆[−])、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(SO₃CF₃[−])(Tf[−])、フルオロアルキルリン酸イオン[PF₃(CF₂CF₃)₃[−]](FAP[−])、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ホウ酸イオン[B(OCOCF₃)₄][−](TFAB[−])、ビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O,O')ホウ酸イオン[B(C₆O₂)₂][−](BBB[−])、ジフルオロ(

10

20

30

40

50

オキサト) ホウ酸イオン ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ の化合物 ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル) およびそれらの少なくとも 2 種の組合せから選択される陰イオンを含む。例えば、非プロトン性ポリマーのヘテロ原子：塩のアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンのモル比は、4 : 1 ~ 50 : 1 の範囲、好ましくは 10 : 1 ~ 30 : 1 の範囲にあることができる。一部の好ましい例では、塩の陽イオンを形成するアルカリ金属またはアルカリ土類金属は、無機粒子中に存在するアルカリ金属またはアルカリ土類金属と同一である。

【0080】

本電解質はまた、少なくとも 1 種のイオン性液体をさらに含むことができる。イオン性液体の非限定例は、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびモルホリニウムから選択される陽イオン、または 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI^+)、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム (PY_{13}^+)、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム (PY_{14}^+)、n-プロピル-n-メチルピペリジニウム (PP_{13}^+) および n-ブチル-n-メチルピペリジニウム (PP_{14}^+) から選択される陽イオン、ならびに PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI^-)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI^-)、 $(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (BETI^-)、 PO_2F_2^- (DFP^-)、2-トリフルオロメチル-4, 5-ジシアノイミダゾール (TDI^-)、4, 5-ジシアノ-1, 2, 3-トリアゾレート (DCTA^-)、ビス-オキサトボレート (BOB^-) および $(\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x)^-$ ($\text{R}_x = \text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキル) から選択される陰イオンを含み、イオン性液体は、電解質層が、依然として固体であるような量で存在する (例えば、30 重量%未満、または 20 重量%未満、または 10 重量%未満の電解質の固体層)。

【0081】

150℃より高い沸点を有する非プロトン性溶媒もまた、電解質に含まれていてもよい。このような非プロトン性溶媒の例は、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ガンマ-ブチロラクトン ($\gamma\text{-BL}$)、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル (PEGDME)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、1, 3-プロピレンサルファイト、1, 3-プロパンスルトン (PS)、リン酸トリエチル (TEPa)、トリエチルホスファイト (TEPi)、リン酸トリメチル (TMPa)、トリメチルホスファイト (TMPi)、ジメチルメチルホスホネート (DMMP)、ジエチルエチルホスホネート (DEEP)、トリス(トリフルオロエチル)ホスフェート (TFFP)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) またはそれらの混合物を含み、非プロトン性溶媒は、電解質層が依然として固体であるような量で存在する (例えば、30 重量%未満、または 20 重量%未満、または 10 重量%未満の電解質の固体層)。

【0082】

正極層は、好ましくは、集電体上に電極材料を含み、この場合、材料は、少なくとも 1 種の電気化学的活物質を含む。正極電気化学的活物質の非限定例は、金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物、硫黄、セレンまたはそれらの少なくとも 2 種の混合物を含む。例えば、金属酸化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物、金属リン酸塩、金属フルオロリン酸塩、金属オキシフルオロリン酸塩、金属硫酸塩または金属ハロゲン化物は、元素である鉄 (Fe)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb) から選択される金属、およびそれらの少なくとも 2 種の組合せを含む。一部の例では、金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属 (例えば、リチウム) をさらに含む。好ましい一例では、正極電気化学的活物質は、リチウム化金属酸化物、例えば、リチウム化ニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM) を含む。別の好ましい例では、正極電気化学的活物質は、リチウム化金属リン酸塩、例えばリチウム化リン

酸鉄 (LiFePO_4) を含む。

【0083】

正極は、1種または複数の導電性材料、結合剤および／または無機イオン伝導性材料（例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導体）などの追加の元素を含んでもよい。導電性材料の例は、非限定的に、カーボンブラック（Ketjenblack（商標）およびSuper P（商標）など）、アセチレンブラック（Shawinigan blackおよびDenka（商標）blackなど）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維またはナノ繊維（例えば、蒸気成長炭素繊維（VGCF））、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT））または金属粉末を含む。

10

【0084】

一部の場合、正極材料は、本明細書において記載されている複合材料を含み、架橋非プロトン性ポリマーは、結合剤として働き、無機粒子間および正極電気化学的活物質の粒子間に存在する。

【0085】

代替的に、正極層は、本明細書で定義されている架橋非プロトン性ポリマー、フッ素化ポリマー（PVDF、HFP、PTFE、またはそれらの少なくとも2種のコポリマーもしくは混合物）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリ（スチレンーエチレンーブチレン）コポリマー（SEB）および合成ゴム（例えば、SBR（スチレンブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、HNBR（水素化NBR）、CHR（エピクロロヒドリンゴム）、ACM（アクリレートゴム）、EPDM（エチレンプロピレンジエンモノマーゴム）など、必要に応じて、カルボキシアルキルセルロースまたはヒドロキシアルキルセルロースをさらに含む）から選択されるポリマー結合剤をさらに含む。

20

【0086】

必要に応じて、正極層はまた、本明細書で定義されている、塩、イオン性液体および／または高沸点非プロトン性溶媒をさらに含むことができる。

【0087】

一部の実施形態では、負極電気化学的活物質は、金属フィルムを含む。例えば、金属フィルムは、リチウムまたはその合金のフィルムなどの、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属、またはそれらを含む合金のフィルムである。代替的に、金属フィルムは、非アルカリ金属および非アルカリ土類金属（例えば、In、Ge、Bi）、または、合金、または金属間化合物（SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂、CoSn₂など）から作製される。好ましくは、金属フィルムは、5 μm～500 μm、好ましくは10 μm～100 μmの厚さを有する。

30

【0088】

他の実施形態では、負極電気化学的活物質は、正極電気化学的活物質の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有する微粒子材料を含む。負極電気化学的活物質の非限定例は、非アルカリ金属および非アルカリ土類金属（例えば、In、Ge、Bi）、金属間化合物（SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂、CoSn₂など）、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩（LiTi₂(PO₄)₃など）、金属ハロゲン化物、金属硫化物、金属オキシ硫化物またはそれらの組合せ、または炭素（グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、剥離グラファイトおよびアモルファスカーボンなど）、ケイ素（Si）、ケイ素-炭素複合材料（Si-C）、酸化ケイ素（SiO_x）、酸化ケイ素-炭素複合材料（SiO_x-C）、スズ（Sn）、スズ-炭素複合材料（Sn-C）、酸化スズ（SnO_x）、酸化スズ-炭素複合材料（SnO_x-C）、またはそれらの混合物を含む。金属酸化物の例は、非限定的に、式M'_bO_cの化合物（M'は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nbまたはそれらの組合せであり、bおよびcは、bに対するcの比が、2～3の範囲にあるような数である（MoO₃、MoO₂、MoS₂、V₂O₅およびTiNb₂O₇など））、式M'M₂O₄のスピンル酸化物（NiCo₂O₄、ZnCo₂O₄

40

50

、 MnCo_2O_4 、 CuCo_2O_4 および CoFe_2O_4 など）および式 $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_c$ の酸化物（ M' は、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Nb またはそれらの組合せである（チタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）など）、またはモリブデン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ））を含む。

【0089】

負極電気化学的活物質が、粒子の形態である場合、負極はまた、導電性材料、結合剤および／または無機のリチウムイオン伝導性材料などの、追加の元素を含んでもよい。可能な導電性材料および結合剤の例は、正極材料に関して、上で定義されている通りである。必要に応じて、負極層はまた、本明細書で定義されている、塩、イオン性液体、および／または高沸点非プロトン性溶媒を含むことができる。

10

【0090】

一部の例では、負極材料は、本複合材料を含み、架橋非プロトン性ポリマーは、結合剤として働き、無機粒子間および負極電気化学的活物質の粒子間に存在する。

【0091】

本電気化学セルはまた、電解質層と正極層との間、電解質層と負極層との間、または電解質層と正極層および負極層のそれぞれとの間に、中間層をさらに含んでもよい。このような中間層は、好ましくは、電解質層の厚さよりも薄い厚さを有する固体フィルムであり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性ポリマー層、またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機層を含むフィルム、またはそれらの組合せを含む。好ましい一実施形態では、中間層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性ポリマー層（例えば、リチウムイオン伝導性ポリマー）である。中間層の役割は、電解質から電極材料を、または電極材料から電解質層を保護すること、または電極層と電解質層との間の粘着を促進することを含むことができる。この中間層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導、および電子トンネル抵抗特性を有するべきである。

20

【0092】

本全固体電気化学セルは、

(i) 集電体上に正極電気化学的活物質を含む固体正極層を調製するステップ、

(ii) 固体電解質層を調製するステップ、

(iii) 必要に応じて集電体上に、負極電気化学的活物質を含む固体負極層を調製するまたは用意するステップ、ならびに

30

(iv) 固体正極層、固体電解質層および固体負極層を組み合わせることによって、固体電気化学セルを組み立てるステップを含む方法によって、好ましくは調製される。

【0093】

ステップ(i)～(iii)は、任意の順番で行なわれてもよく、ステップ(iv)は、ステップ(i)～(iii)の後に、またはステップ(i)～(iii)のうちの1つもしくは2つと同時に進行されるか、またはステップ(i)～(iii)のうちの2つが完了した後に、一部が行なわれる。

【0094】

この方法では、ステップ(i)、(ii)および(iii)のうちの少なくとも1つは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、およびポリマー前駆体、ならびに必要に応じて溶媒を混合するステップをさらに含み、この場合、ポリマー前駆体は、架橋性単位を含む非プロトン性ポリマーセグメントであり、25℃において液体状態にある。本方法は、ポリマー前駆体の架橋性単位を架橋させて、25℃において固体形態にある架橋ポリマーを得るステップをさらに含む。粒子とポリマー前駆体との混合物中の無機粒子の濃度は、50重量%～99.9重量%の範囲にある。

40

【0095】

一代替肢によれば、固体正極層、固体電解質層および固体負極層はそれぞれ、個別に形成され、これらの3つの層は、一度に一緒に組み立てられるか、または電極層および電解質層の一方が、一緒に組み立てられて、次いで、電解質層のフリーの表面に他の電極層が

50

組み立てられる。電解質層の形成は、支持体の使用を含んでもよく、この支持体は、この後、除去されてもよく、または電解質と電極の一方との間の中間層として働くことができる。これらの層の形成を含むこのような方法は、独立して、加熱しながら、または加熱しないで、2つまたは3つの層と一緒に圧縮するステップをさらに含んでもよい。

【0096】

代替的に、多層材料は、第1の層（電極または電解質）を形成し、次いで、第1の層の上に第2の層（電解質または電極）を直接、塗布することによって調製されてもよい。

【0097】

これらの層は、上記のステップ（i）、（ii）および（iii）に従うことによって、および／または以下に例示されている通りに形成される。

【0098】

例えば、ステップ（ii）は、電解質組成物を調製するステップ、および得られた混合物を塗布するステップを含む。電解質組成物は、ポリマーまたはポリマー前駆体、ならびに必要に応じて、塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒を含み、塗布の後に塗布された混合物の乾燥および／または架橋が続く。電解質組成物はまた、本明細書で定義されているアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を含んでもよく、ステップ（ii）は、組成物の塗布後にポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む、または電解質組成物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子を含む固体組成物であり、ステップ（ii）は、粒子間に前駆体を浸透させるため、塗布された固体組成物上にポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、およびポリマー前駆体を架橋するステップを含む。電解質組成物は、事前に形成された電解質層上の正極または負極と共に組み立てる前に、または事前に形成された電解質層上に正極または負極を塗布する前に、基材に塗布されてもよい。代替的に、電解質組成物は、正極層もしくは負極層上に、または中間層（電解質層と電極層との間に配設されている）上に塗布される。次に、他の電極層（正極または負極）は、電解質層上に形成されるか、または集電体上に事前に形成され、電解質と共に組み立てられる。中間層はまた、組み立て前に、電解質層上、または電極上に塗布されてもよい。

【0099】

ステップ（i）は、一般に、正極電気化学的活物質を含む正極材料混合物を調製するステップ、およびそれを集電体、中間層上に、または固体電解質層（上で説明した通り）上に塗布するステップを含む。正極材料混合物は、本明細書で定義されている導電性材料、ならびに必要に応じて結合剤、塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含んでもよい。例えば、正極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体、および必要に応じて溶媒をさらに含み、本方法は、混合物の塗布後にポリマー前駆体を架橋するステップをさらに含む、または正極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、本方法は、固体混合物を塗布するステップ、粒子間に分散させるため、ポリマー前駆体および必要に応じて、塗布された固体混合物上に溶媒を添加するステップ、および架橋するステップを含む。

【0100】

一例では、負極電気化学的活物質は、金属フィルムを含み、ステップ（iii）は、本明細書で定義されている金属フィルムを調製するステップを含む。

【0101】

別の例によれば、負極電気化学的活物質は、微粒子材料を含み、ステップ（iii）は、塗布前に負極電気化学的活物質を含む負極材料混合物を調製するステップを含む。負極材料混合物はまた、導電性材料、ならびに必要に応じて結合剤、塩、イオン性液体および／または非プロトン性溶媒をさらに含んでもよい。負極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子、ポリマー前駆体、および必要に応じて溶媒をさらに含んでもよく、ステップ（iii）は、混合物の塗布後、ポリマー前駆体を架橋す

10

20

30

40

50

るステップを含む。代替的に、負極材料混合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン伝導性無機粒子をさらに含む固体混合物であり、ステップ (i i i) は、固体混合物を塗布するステップ、粒子間に分散させるため、塗布された固体混合物上に、ポリマー前駆体および必要に応じて溶媒を添加するステップ、ならびに架橋するステップを含む。

【0102】

上記の方法において、架橋されるポリマーは、光開始剤をさらに含んでもよく、架橋は、UV照射によって行なわれてもよく、または熱開始剤を含み、架橋は、加熱処理によって、またはそれらの組合せによって行なわれてもよい。代替的に、架橋は、開始剤の使用と共に、または開始剤を使用しないで、電子線または別のエネルギー源によって行なわれる。

10

【0103】

図1は、比較目的のため、全固体-粉末セルのための考えられる立体構成を例示している。この例は、集電体(4)上に、正極電気化学的活物質粒子(5)、導電性材料(6)、および無機粒子(7)を含有する正極層(1)を含む。電解質層(2)は、無機粒子(7)を含み、負極層(3)は、金属フィルム(8)を含む。粒子間同士の接触は、圧縮状態の維持下でしか確実にならない。

【0104】

図2は、本セルに関する考えられる立体構成を例示しており、この場合、複合材料は、正極層および電解質に存在する。この例は、集電体(4)上に、正極電気化学的活物質粒子(5)、導電性材料(6)、無機粒子(7)および架橋非プロトン性ポリマー(9)を含有する正極層(1)を含む。電解質層(2)は、無機粒子(7)および架橋非プロトン性ポリマー(9)からなる複合材料を含む。この例では、負極層(3)は、金属フィルム(8)を含む。ポリマー前駆体は、架橋前に、液体であるので、架橋非プロトン性ポリマーが、細孔内に見出され、こうして、正極および電解質層中のポリマーによって相互連結されている粒子のネットワークが形成される。ポリマー前駆体は、塗布前にスラリーに添加されてもよく(例えば、正極スラリー)、またはそれは、乾燥固体フィルムの形成後、細孔に浸透させてもよい。正極および電解質フィルムは、個別にキャストされて、次いで、加圧および熱により積層され得る。好ましくは、電解質スラリーは、乾燥正極上に直接、キャストして、電解質層を形成させてもよい。

20

【0105】

図3は、本セルの別の立体構成を示しており、この場合、複合材料は、正極層中に存在し、電解質は、好ましくは少なくとも1種の塩を含有する架橋非プロトン性ポリマー層(9)からなる。この場合、ポリマー電解質層(2)は、本明細書で定義されている正極電気化学的活物質(5)、炭素などの導電性材料(6)および無機粒子(7)を含む、正極層(1)上に塗布されてもよい。次に、ポリマーは、正極と、負極材料の金属フィルム(8)との間に薄いポリマー電解質層を形成する。架橋ポリマー電解質の固体層は、一般に、約3 μm ~約100 μm の範囲、好ましくは約5 μm ~約30 μm の範囲の厚さを有する。正極層の内側に見られるポリマーは、結合剤として働き、スラリー調製ステップ(混合)に添加されてもよく、または電解質層の過剰コーティングが行なわれる時に、正極層の多孔質フィルムの内側の細孔に浸透させてもよい。

30

40

【0106】

図4は、中間層(10)(保護層など)が、電解質層(2)と正極層(1)との間に挿入されている立体構成を示す。この例における中間層は、架橋非プロトン性ポリマー(9)のフィルムであり、本明細書で定義されている少なくとも1種の塩をさらに含んでもよい。この中間層は、他方の層の形成前に、正極層上または電解質層上に形成されてもよく、接着性を改善して、正極層とハイブリッド電解質層との間の界面抵抗を低下させることができる。

【0107】

図5は、中間層(10)が、電解質層(2)と正極層との間に挿入されており、中間層(11)が、電解質層(2)と負極層との間に挿入されている、立体構成を例示する。こ

50

の例における中間層は、架橋非プロトン性ポリマー（９）のフィルムであり、本明細書で定義されている少なくとも１種の塩をさらに含んでもよい。しかし、中間層（１０）および中間層（１１）はまた、異なってもよい。好ましくは、中間層（１０）は、 $>4\text{ V}$ において高い酸化安定性を有しており、負極に接触している中間層（１１）は、使用される負極金属材料（８）に対して、高い還元安定性があることを実証している。これらの中間層は、他方の層の形成前に、電極層または電解質層上に塗布することによって形成されてもよい。

【０１０８】

図６は、中間層（１１）が、電解質層と負極層との間に挿入されている立体構成を示す。この例における中間層は、架橋非プロトン性ポリマーのフィルムであってもよく、本明細書で定義されている少なくとも１種の塩をさらに含むか、または電解質の無機粒子とは異なる密度の高い無機材料から構成されてもよい。中間層は、一般に、電子トンネルに対する高い抵抗を有すると同時に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属に対するイオン伝導率を有する。中間層は、もう一方の層との形成前または組み立て前に、負極層上または電解質層上に形成されてもよい。

10

【０１０９】

図７は、本セルの例の立体構成を例示しており、この場合、複合材料は、正極層、電解質層および負極層中に存在する。この例は、集電体（４）上に、正極電気化学的活物質粒子（５）、導電性材料（６）、無機粒子（７）、および架橋非プロトン性ポリマー（９）を含む正極層（１）を含む。電解質層（２）は、無機粒子（７）および架橋非プロトン性ポリマー（９）からなる複合材料を含む。負極層（３）は、正極の材料とは異なる材料から作製され得る集電体（４）上に、本明細書で定義されている負極電気化学的活物質粒子（１２）、導電性材料（６）、無機粒子（７）および架橋非プロトン性ポリマー（９）を含む。次に、架橋非プロトン性ポリマーは、セル全体の細孔内部に存在し、こうして、すべての要素中のポリマーによって相互連結された粒子のネットワークが形成される。ポリマー前駆体は、塗布前にスラリー（例えば、正極または負極のスラリー）に添加されてもよく、またはそれは、既に調製された乾燥固体フィルムの細孔に浸透させてもよい。電極フィルムおよび電解質フィルムは、個別にキャストされて、次いで、加圧および熱により積層され得る。好ましくは、電解質スラリーは、乾燥した正極または負極の固体フィルム上に直接、キャストさせて、電解質層のコーティングを形成させてもよい。

20

30

【０１１０】

本明細書で定義されている少なくとも１つの電気化学セルを備える全固体電池もまた、本明細書において企図されている。例えば、全固体電池は、再充電可能な電池である。一部の例では、全固体電池は、リチウム電池またはリチウムイオン電池である。同様に、携帯電話、カメラ、タブレットもしくはラップトップなどの携帯機器における、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギー貯蔵における、本全固体電池の使用が企図される。

【実施例】

【０１１１】

以下の非限定例は、例示的实施形態であり、本発明の範囲をさらに限定すると解釈されるべきではない。これらの例は、添付の図面を参照することによってよりよく理解される。

40

【０１１２】

特に示さない限り、本明細書において使用される、構成成分、調製条件、濃度、特性などの量を表現するすべての数は、すべての場合において、用語「約」によって修飾されていると理解されるべきである。少なくとも、各数値パラメータは、報告されている有効数字に照らし合わせて、および標準的な丸め技法を適用することによって少なくとも解釈されるべきである。したがって、特に示さない限り、本明細書において説明されている数値パラメータは、得ようとする特性に応じて、様々になり得る概数である。実施形態の幅広い範囲を説明する数値範囲およびパラメータが概数である場合にかかわらず、以下の実施

50

例に説明されている数値は、できる限り正確に報告されている。しかし、いずれの数値も、本質的に、実験、試験測定、統計解析などにおいて、ばらつきに起因するある程度の誤差を含む。

【0113】

以下の実施例において使用した架橋性ポリマー（ポリマー前駆体）は、アクリレート官能基を含む、非プロトン性ポリ（エチレンオキシド）コポリマーである。使用されるポリマーは、約8,000 g/molの分子量を有しており、架橋前に、25℃において液相にある。

（実施例1）

（a）正極フィルム（LLZOを有するC-LFP）の調製

【0114】

200 nmの平均径を有するC-LFP粒子（炭素コーティングされているLiFePO₄、6.50 g）の粉末を、5 μmの平均径を有するc-LLZO（立方晶系相Li₇La₃Zr₂O₁₂、1.90 g）およびカーボンブラック（0.20 g）と混合し、乾燥粉末混合物を形成した。トルエン（0.31 g）およびアセトニトリル（1.24 g）の混合物中で、LiTFSI（0.16 g）、開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（4 mg）、および架橋性ポリマー（0.67 g）を個別に溶解することによって、ポリマー溶液を調製した。上記の乾燥粉末混合物にポリマー溶液を加え、プラネタリー型遠心ミキサー（Thinky（商標）ARE-250ミキサー）を使用して混合した。このスラリーにさらなる溶媒（アセトニトリルおよびトルエンを8：2の体積比で）を加え、コーティングにとって適切な粘度（約10,000 cP）に到達させた。ドクターブレード法を使用して、得られた濃厚なスラリーを炭素コーティングされているアルミニウムホイルに塗布した。60℃で10分間、溶媒を乾燥した後、窒素パージした雰囲気中で5分間、UV光をフィルムに照射した。

（b）c-LLZO-ポリマー電解質の調製および堆積（ハーフセル）

【0115】

グローブボックス中、ステンレス鋼製ボール（1 mmと3 mmのボールの1：1混合物）を30%の体積分で充填した100 mLのポリプロピレン製バイアル中でc-LLZO（20 g）および架橋性ポリマー（7.2 g）を混合した。次に、高エネルギーボールミル（8000 M Mixer/Mill（商標）、SPEX Sample Prep（商標）LLC）で、過熱（>60℃）を回避するため断続的に停止しながら、この混合物を2時間、混合した。このスラリーにさらなる溶媒（アセトニトリルおよびトルエンを8：2の体積比で）を加え、コーティングにとって適切な粘度（約10,000 cP）に到達させた。このスラリーに開始剤2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（36 mg）を加え、この混合をさらに1分間、再開した。次に、このスラリーを、（a）において得た電極フィルムのフリーの表面にコーティングし、真空下で30分間、置いて、複合電解質を細孔内に浸透させた。次に、コーティングされたフィルムに、窒素パージした雰囲気中で、UV光を2分間、照射した。正極上のセラミック-ポリマー電解質層は、28 μmの厚さを有した。

（c）セルの組み立て

【0116】

ステップ（b）において調製したハーフセルを、金属リチウムの薄層フィルム（約40 μm）に置き、80℃の温度に加熱した2枚のプレートの間で10分間、このセルを100 psiで圧縮した。次に、このセルを金属化したプラスチック製バッグ中、真空で密封した。組み立てたセルの活性面積は4 cm²であった。

（d）電気化学試験

【0117】

30℃において、C/12の速度で、4.0 V～2.0 Vの間でセルをサイクルした。充電および放電に同じ電流を印加した。このセルの放電容量の結果を図8に提示する。

（実施例2）

(a) 正極フィルム (C-LFP) の調製

【0118】

200 nmの平均径を有するC-LFP粒子 (6.80 g) の粉末をカーボンブラック (0.20 g) と混合した。トルエン (0.74 g) およびアセトニトリル (2.97 g) の混合物中で、LiTFSI (0.32 g)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (8 mg)、および架橋性ポリマー (1.59 g) を個別に溶解することによって、ポリマー溶液を調製した。上記の乾燥粉末にポリマー溶液を加え、この組合せ物をプラネタリー型遠心ミキサー (Thinky (商標) ARE-250 ミキサー) を使用して混合した。このスラリーにさらなる溶媒 (アセトニトリルおよびトルエンを 8 : 2 v/v) を加え、コーティングにとって適切な粘度 (約 10,000 cP) に到達させた。ドクターブレードを使用して、スラリーを炭素コーティングされているアルミニウムホイルにコーティングした。60℃で10分間、溶媒を乾燥した後、窒素パージした雰囲気中で5分間、UV光をフィルムに照射した。

10

(b) c-LLZO-ポリマー電解質の調製および堆積 (ハーフセル)

【0119】

グローブボックス中、ステンレス鋼製ボール (1 mmと3 mmのボールの1 : 1混合物) を30%の体積分で充填した100 mLのポリプロピレン製バイアル中でc-LLZO (16.67 g) および液相中の架橋性ポリマー (9.72 g) を混合した。次に、過熱 (> 60℃) を回避するために断続的に停止しながら、高エネルギーボールミル (8000 M Mixer/Mill (商標)、SPEX Sample Prep (商標) LLC) で、全体を2時間、混合した。このスラリーにさらなる溶媒 (アセトニトリルおよびトルエンを 8 : 2 v/v) を加え、コーティングにとって適切な粘度 (約 10,000 cP) に到達させた。このスラリーにLiTFSI (1.94 g) および2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (49 mg) を加え、この混合を5分間、再開した。次に、このスラリーを、(a) において得た電極フィルムのフリーの表面にコーティングし、真空下で30分間、置いて、複合電解質を細孔内に浸透させた。次に、コーティングされたフィルムに、窒素パージした雰囲気中で、UV光を2分間、照射した。正極上の電解質層は、20 μmの厚さを有した。80℃において、100 psi下、2枚のホットプレート間に、2つの層の組合せ物を置くことによって、電解質フィルムを正極に積層し、ハーフセルの形成を完了した。

20

30

(c) セルの組み立て

【0120】

ステップ (b) において調製したハーフセルに金属リチウムの薄層フィルム (約 40 μm) を置き、セルを80℃の温度において、100 psiで積層した。次に、このセルを金属化したプラスチック製バッグ中、真空で密閉した。組み立てたセルの活性面積は4 cm²であった。

(d) 電気化学試験

【0121】

30℃において、C/6およびC/12の速度で、4.0 V~2.0 Vの間でセルをサイクルした。充電および放電に同じ電流を印加した。このセルの放電容量の結果を図9に提示する。

40

(実施例3)

(a) 正極フィルム (NMC) の調製

【0122】

混合物の温度が60℃超に上昇するのを回避するために断続的に停止しながら、15分間、高エネルギーミル粉碎によって、NBR (ニトリル-ブタジエンゴム 1.2 g) の存在下で、無水キシレン (22.8 g) 中、カーボンブラック (0.8 g) を分散させた。平均粒子径7 μmを有するNCM (Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂, 2.0 g) 粉末、および平均径3 μmを有するアルジロナイト (Li₆PS₅Cl, 0.71 g) 粒子を、上記の混合物1.77 gに加えた。次に、この組合せ物を混合し、均一スラリー

50

ーを形成させた。ドクターブレードによりこのスラリーを炭素コーティングされているアルミニウムホイルにキャストし、溶媒蒸発させるため、120℃で真空下、乾燥した。この手順を水分レベルが10ppm未満のアルゴン下で行った。

(b) 電解質の調製および堆積 (ハーフセル)

【0123】

300mLのガラス瓶中、この瓶を室温で24時間、回転させることによって、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(15mg)を含む液相中の架橋性ポリマー(30g)にLiTFSI(6g)を溶解した。(a)において得られた正極フィルムにこの溶液をキャストし、1時間、真空下に置き、液相ポリマー前駆体で電極材料の細孔を満たし、これを次に、窒素下で5分間、UV照射によって架橋した。

10

【0124】

図10は、(a)二次電子モード、および(b)後方散乱電子モードにおけるハーフセルの断面図の走査型電子顕微鏡画像を示しており、ここでは、底部から上部：集電体、(a)において調製した、細孔内に浸透した架橋ポリマーを含む正極層、および架橋ポリマー電解質層を観察することができる。

(c) セルの組み立て

【0125】

(b)において得られたハーフセルおよび薄層金属リチウムホイル(約40μm)を使用して、セルをコインセルに組み立て、100psi下、70℃で圧縮した。

(d) 電気化学試験

20

【0126】

30℃において、C/10の速度で、2.5V~4.3Vの間でセルをサイクルした。充電および放電に同じ電流を印加した。このセルの場合の印加電流の関数としての、充電および放電サイクルに関する容量結果を図11に提示する。

(実施例4)

【0127】

ハーフセルを実施例3(a)および(b)と同様に調製した。平均径100μmを有するアルジロナイト粒子(100mg)を、2枚のステンレス鋼製プレートの間で、300Mpaで圧縮した。ハーフセルと金属リチウムの薄層フィルム(約40μm)の間に成形したアルジロナイトペレットを置き、100psiの圧力下、70℃で圧縮した。

30

【0128】

セルを実施例3(d)と同様にサイクルした。このセルの印加電流の関数としての、充電および放電サイクルに関する容量結果を図12に提示する。

(実施例5)

【0129】

グローブボックス中、アルジロナイト粒子を100mLのポリプロピレン製バイアル中で、液相中の架橋性ポリマーと混合する。過熱を回避するため、断続的に停止しながら、スラリーを15分間、ミキサー中で混合した。このスラリーに必要な応じてさらなる溶媒(アセトニトリルおよびトルエンを8:2 v/v)を加え、コーティングにとって適切な粘度(約10,000cP)に到達させた。LiTFSI(20重量%のポリマー)およびAIBN(ポリマーの0.5重量%)をスラリーに加え、全体を再度、5分間、混合した。スラリーをアルミニウムホイル上にキャストし、真空下に置いて溶媒を蒸発させた。

40

【0130】

図13は、複合材料を含む電解質層の、(a)表面(上部)および(b)断面図の走査型電子顕微鏡画像を示している。

【0131】

次に、調製したフィルムの場合のイオン伝導率を、0℃~80℃の間の温度の関数として測定した。得られた結果が、図14に提示されている。

【0132】

50

多数の改変が、企図されている本発明の範囲から逸脱することなく、上記の実施形態のいずれかに行なうことができる。本明細書において言及されている参照文献、特許または科学文献の文書が、すべての目的のため、その全体が参照により組み込まれている。

【図面】

【図 1】

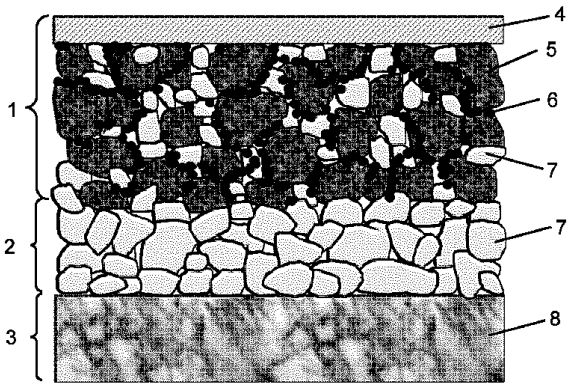


FIGURE 1

【図 2】

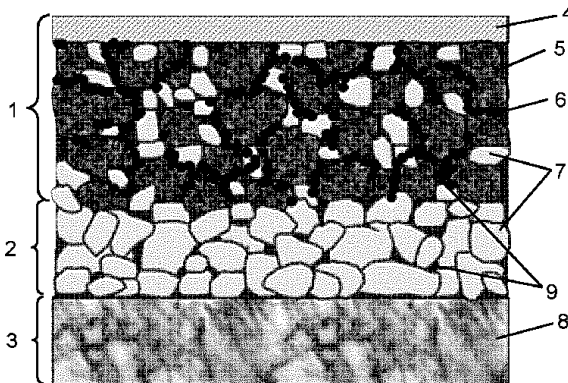


FIGURE 2

【図 3】

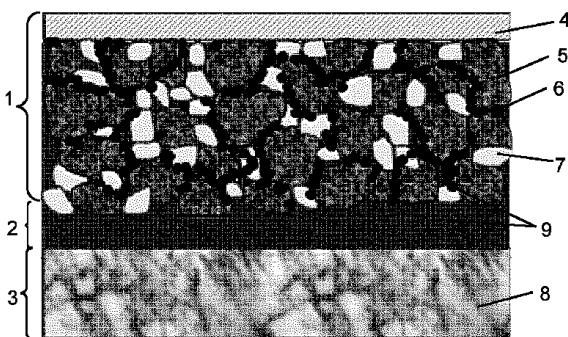


FIGURE 3

【図 4】

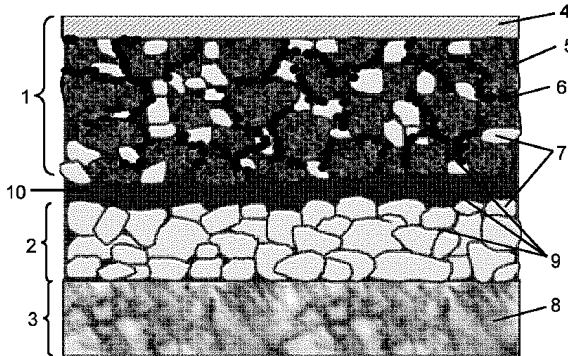


FIGURE 4

10

20

30

40

50

【 図 5 】

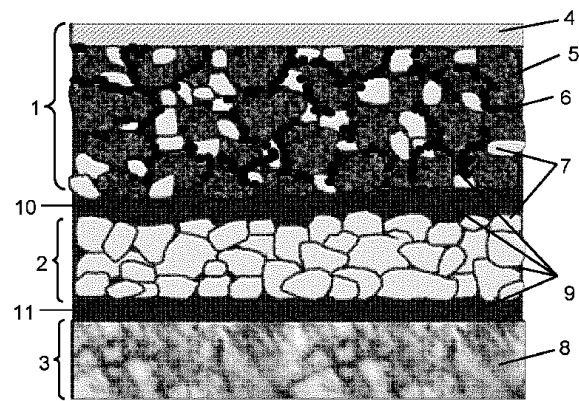


FIGURE 5

【 図 6 】

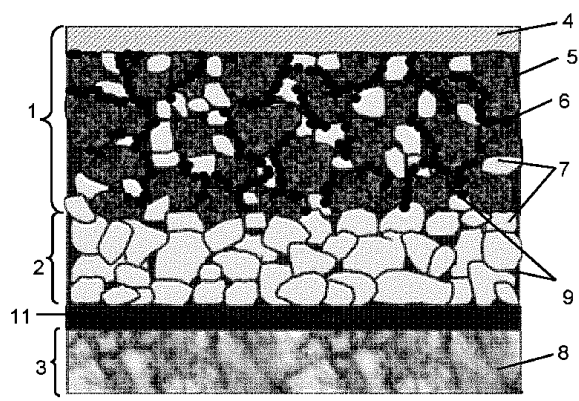


FIGURE 6

【 図 7 】

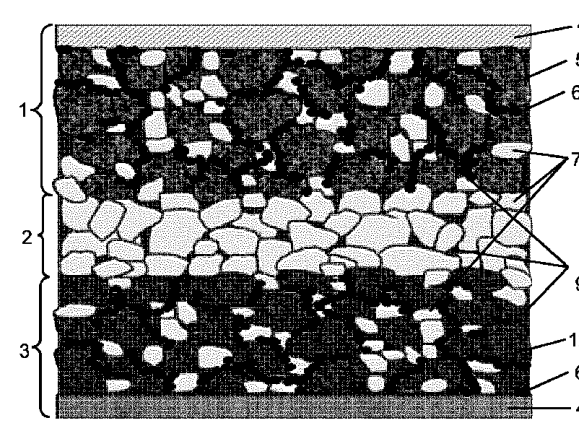


FIGURE 7

【 図 8 】

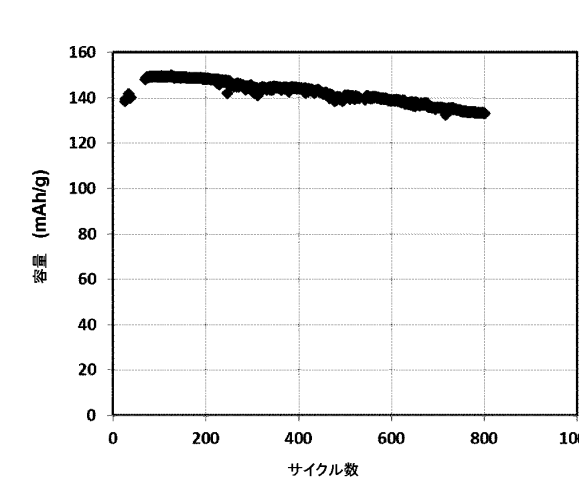


FIGURE 8

10

20

30

40

50

【図 9】

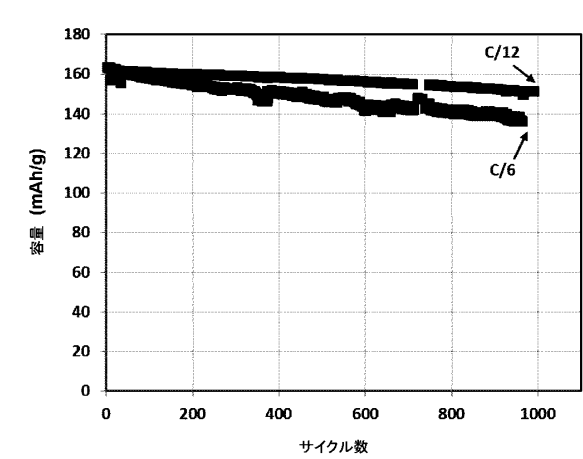
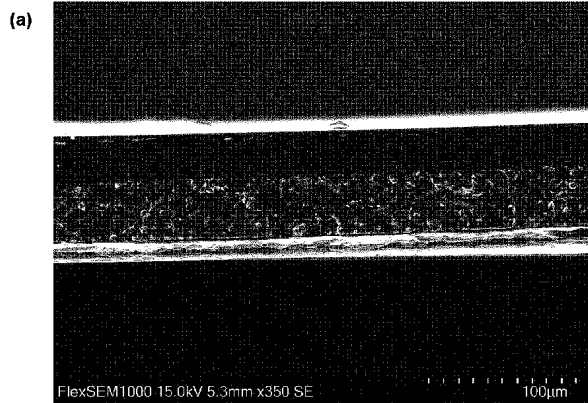


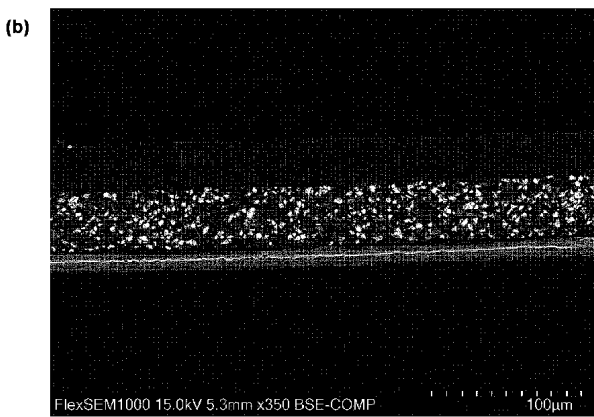
FIGURE 9

【図 10 (a)】



10

【図 10 (b)】



【図 11】

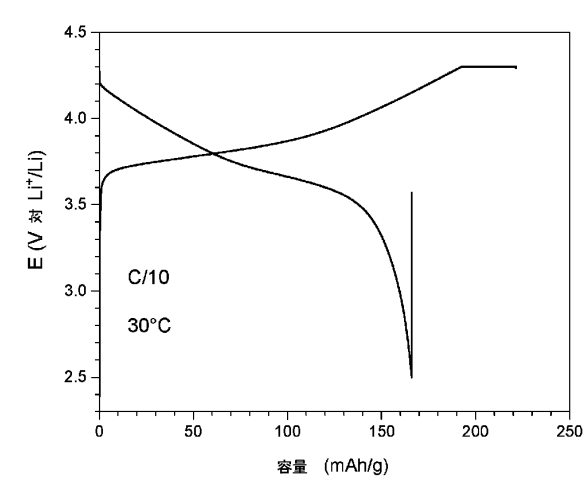


FIGURE 11

20

30

40

50

【図 1 2】

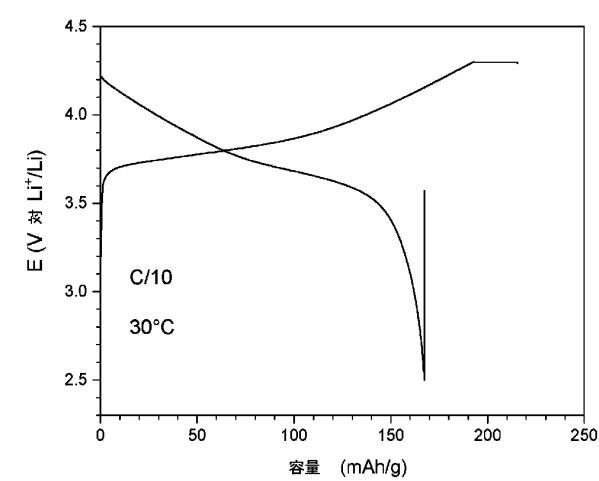
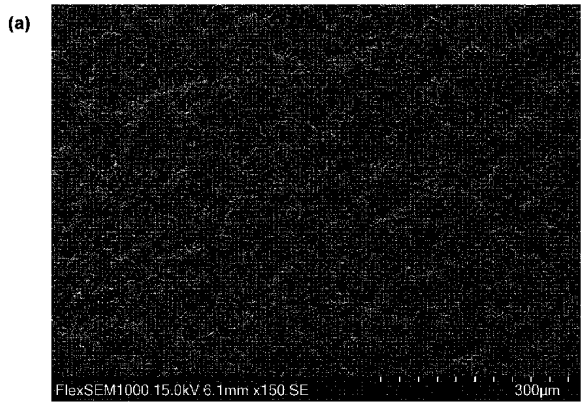
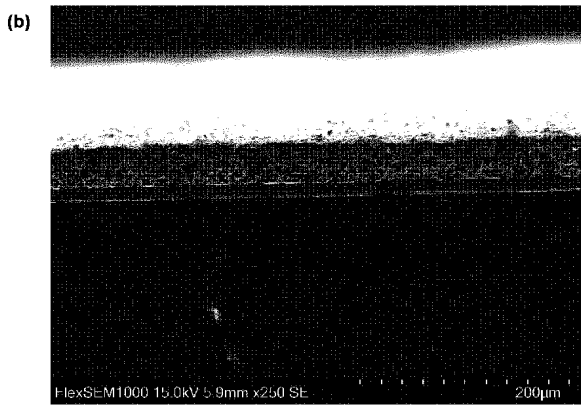


FIGURE 12

【図 1 3 (a)】



【図 1 3 (b)】



【図 1 4】

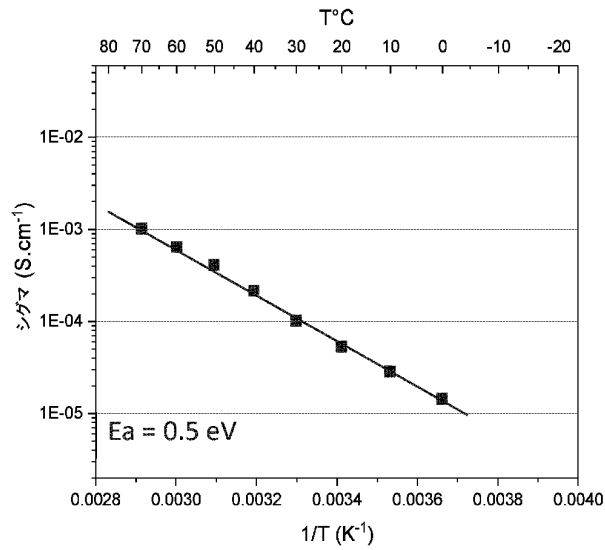


FIGURE 14

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2021/050575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
CIB: <i>H01M 4/62</i> (2006.01), <i>H01M 10/056</i> (2010.01), <i>H01M 4/13</i> (2010.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC/CPC : H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS; SCIFINDER-N; CANADIAN PATENT DATABASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jiang, Yu et al. "Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries." <i>Polymers</i> vol. 10,11 1237. 7 Nov. 2018, https://doi.org/10.3390/polym10111237	
A	Pan, K., Zhang, L., Qian, W., Wu, X., Dong, K., Zhang, H., Zhang, S., A Flexible Ceramic/Polymer Hybrid Solid Electrolyte for Solid-State Lithium Metal Batteries. <i>Adv. Mater.</i> 2020, 32, 2000399. https://doi.org/10.1002/adma.202000399	
A	A - Yan-Jie Wang, Yi Pan, Dukjoon Kim, Conductivity studies on ceramic Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes, <i>Journal of Power Sources</i> , Volume 159, Issue 1, 2006, Pages 690-701, ISSN 0378-7753, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.104 .	
☒ 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
31 May 2021 31/05/2021		2 June 2021 02/06/2021
Name and mailing address of the ISA/CA		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2021/050575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020/0112050 A1; EU ET AL.; 9 April 2020 (09-04-2020) Whole document	
A	US 5,435,054; TONDERET AL.; 25 July 1995 (25-07-1995) Whole document	
A	US 2009/0029263 A1; ZAGHIB ET AL.; 29 January 2009 (29-01-2009) Whole document	
A	US 4,792,504; SCHWAB ETAL.; 20 December 1988 (20-12-1988) Whole document	
A	US 5,202,009; ANDRIEU ET AL.; 13 Avril 1993 (13-04-1993) Whole document	
A	US 6,903,174 B2; HARVEY ET AL.; 7 June 2005 (07-06-2005) Whole document	
A	US 2005/0159561 A1; HARVEY ET AL.; 21 July 2005 (21-07-2005) Whole document	
A	US 2009/0280410 A1; ZAGHIB ET AL.; 12 November 2009 (12-11-2009) Whole document	
A	US 2015/0349377 A1; SUGIURA ET AL.; 3 December 2015 (03-12-2015) Whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2021/050575

US2020112050A1	09 avril 2020 (09-04-2020)	EP3602657A1 EP3602657A4 JP2020517049A KR20190139911A WO2018183771A1	05 février 2020 (05-02-2020) 23 décembre 2020 (23-12-2020) 11 juin 2020 (11-06-2020) 18 décembre 2019 (18-12-2019) 04 octobre 2018 (04-10-2018)
US5435054A	25 juillet 1995 (25-07-1995)	None	
US2009029263A1	29 janvier 2009 (29-01-2009)	US2009263723A9 CA2482003A1 CA2582960A1 CA2582960C CN101084276A CN101084276B EP1802707A1 EP1802707A4 EP1802707B1 ES2605357T3 JP2008516287A JP4870084B2 US2018155513A1 US10954351B2 WO2006039795A1	22 octobre 2009 (22-10-2009) 12 avril 2006 (12-04-2006) 20 avril 2006 (20-04-2006) 03 février 2015 (03-02-2015) 05 décembre 2007 (05-12-2007) 04 juillet 2012 (04-07-2012) 04 juillet 2007 (04-07-2007) 21 août 2013 (21-08-2013) 07 septembre 2016 (07-09-2016) 14 mars 2017 (14-03-2017) 15 mai 2008 (15-05-2008) 08 février 2012 (08-02-2012) 07 juin 2018 (07-06-2018) 23 mars 2021 (23-03-2021) 20 avril 2006 (20-04-2006)
US4792504A	20 décembre 1988 (20-12-1988)	JPH01294768A JP2547439B2	28 novembre 1989 (28-11-1989) 23 octobre 1996 (23-10-1996)
US5202009A	13 avril 1993 (13-04-1993)	CA2028584A1 DE69004933D1 DE69004933T2 EP0424827A1 EP0424827B1 FR2653938A1 JPH03188157A JP3058341B2	27 avril 1991 (27-04-1991) 13 janvier 1994 (13-01-1994) 24 mars 1994 (24-03-1994) 02 mai 1991 (02-05-1991) 01 décembre 1993 (01-12-1993) 03 mai 1991 (03-05-1991) 16 août 1991 (16-08-1991) 04 juillet 2000 (04-07-2000)
US6903174B2	07 juin 2005 (07-06-2005)	US2004038132A1 CA2111047A1 CA2111047C DE69433319D1 DE69433319T2 EP0657484A1 EP0657484B1 JPH07206936A US2004024174A1 US6855788B2 US2005159561A1	26 février 2004 (26-02-2004) 10 juin 1995 (10-06-1995) 26 février 2002 (26-02-2002) 18 décembre 2003 (18-12-2003) 16 septembre 2004 (16-09-2004) 14 juin 1995 (14-06-1995) 12 novembre 2003 (12-11-2003) 08 août 1995 (08-08-1995) 05 février 2004 (05-02-2004) 15 février 2005 (15-02-2005) 21 juillet 2005 (21-07-2005)
US2005159561A1	21 juillet 2005 (21-07-2005)	CA2111047A1 CA2111047C DE69433319D1 DE69433319T2 EP0657484A1 EP0657484B1 JPH07206936A US2004024174A1 US6855788B2	10 juin 1995 (10-06-1995) 26 février 2002 (26-02-2002) 18 décembre 2003 (18-12-2003) 16 septembre 2004 (16-09-2004) 14 juin 1995 (14-06-1995) 12 novembre 2003 (12-11-2003) 08 août 1995 (08-08-1995) 05 février 2004 (05-02-2004) 15 février 2005 (15-02-2005)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2021/050575

		US2004038132A1 US6903174B2	26 février 2004 (26-02-2004) 07 juin 2005 (07-06-2005)
US2009280410A1	12 novembre 2009 (12-11-2009)	CA2552282A1 CA2657492A1 CA2657492C CN101489776A CN101489776B EP2040916A2 EP2040916A4 EP2040916B1 JP2009544121A JP5869203B2 JP2015038877A JP6077508B2 KR20090040442A KR101538079B1 KR20150048911A US2013122365A1 US2020243833A1 WO2008009107A2 WO2008009107A3	18 janvier 2008 (18-01-2008) 24 janvier 2008 (24-01-2008) 28 avril 2015 (28-04-2015) 22 juillet 2009 (22-07-2009) 25 février 2015 (25-02-2015) 01 avril 2009 (01-04-2009) 04 avril 2012 (04-04-2012) 30 septembre 2020 (30-09-2020) 10 décembre 2009 (10-12-2009) 24 février 2016 (24-02-2016) 26 février 2015 (26-02-2015) 08 février 2017 (08-02-2017) 24 avril 2009 (24-04-2009) 22 juillet 2015 (22-07-2015) 07 mai 2015 (07-05-2015) 16 mai 2013 (16-05-2013) 30 juillet 2020 (30-07-2020) 24 janvier 2008 (24-01-2008) 06 mars 2008 (06-03-2008)
US2015349377A1	03 décembre 2015 (03-12-2015)	US10199681B2 AU2013369026A1 AU2013369026B2 BR112015015726A2 CA2896704A1 CA2896704C CN105050976A CN105050976B EP2938583A1 EP2938583B1 JP2014127388A JP5757284B2 KR20150088849A KR101708579B1 TW201442977A TWI500589B US2019207247A1 US10938062B2 WO2014102580A1	05 février 2019 (05-02-2019) 16 juillet 2015 (16-07-2015) 21 juillet 2016 (21-07-2016) 04 février 2020 (04-02-2020) 03 juillet 2014 (03-07-2014) 23 mai 2017 (23-05-2017) 11 novembre 2015 (11-11-2015) 16 juin 2017 (16-06-2017) 04 novembre 2015 (04-11-2015) 30 novembre 2016 (30-11-2016) 07 juillet 2014 (07-07-2014) 29 juillet 2015 (29-07-2015) 03 août 2015 (03-08-2015) 20 février 2017 (20-02-2017) 16 novembre 2014 (16-11-2014) 21 septembre 2015 (21-09-2015) 04 juillet 2019 (04-07-2019) 02 mars 2021 (02-03-2021) 03 juillet 2014 (03-07-2014)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2021/050575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: <i>H01M 4/62</i> (2006.01), <i>H01M 10/056</i> (2010.01), <i>H01M 4/13</i> (2010.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) IPC/CPC : H01M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS; SCIFINDER-N; CANADIAN PATENT DATABASE		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	Jiang, Yu et al. "Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries." <i>Polymers</i> vol. 10,11 1237. 7 Nov. 2018, https://doi.org/10.3390/polym10111237	
A	Pan, K., Zhang, L., Qian, W., Wu, X., Dong, K., Zhang, H., Zhang, S., A Flexible Ceramic/Polymer Hybrid Solid Electrolyte for Solid-State Lithium Metal Batteries. <i>Adv. Mater.</i> 2020, 32, 2000399. https://doi.org/10.1002/adma.202000399	
A	A - Yan-Jie Wang, Yi Pan, Dukjoon Kim, Conductivity studies on ceramic Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes, <i>Journal of Power Sources</i> , Volume 159, Issue 1, 2006, Pages 690-701, ISSN 0378-7753, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.104 .	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 31 May 2021 (31-05-2021)		Date d'expédition du rapport de recherche 02 juin 2021 (02-06-2021)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé David Chamberlain (819) 639-8437

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande internationale n° PCT/CA2021/050575
C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	US 2020/0112050 A1; HU ET AL.; 9 avril 2020 (09-04-2020) Document entier	10
A	US 5,435,054; TONDER ET AL.; 25 juillet 1995 (25-07-1995) Document entier	
A	US 2009/0029263 A1; ZAGHIB ET AL.; 29 janvier 2009 (29-01-2009) Document entier	
A	US 4,792,504; SCHWAB ET AL.; 20 décembre 1988 (20-12-1988) Document entier	
A	US 5,202,009; ANDRIEU ET AL.; 13 avril 1993 (13-04-1993) Document entier	
A	US 6,903,174 B2; HARVEY ET AL.; 7 juin 2005 (07-06-2005) Document entier	20
A	US 2005/0159561 A1; HARVEY ET AL.; 21 juillet 2005 (21-07-2005) Document entier	
A	US 2009/0280410 A1; ZAGHIB ET AL.; 12 novembre 2009 (12-11-2009) Document entier	
A	US 2015/0349377 A1; SUGIURA ET AL.; 3 décembre 2015 (03-12-2015) Document entier	30
		40

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (Juillet 2019)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets			Demande internationale n° PCT/CA2021/050575
Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
US2020112050A1	09 avril 2020 (09-04-2020)	EP3602657A1 EP3602657A4 JP2020517049A KR20190139911A WO2018183771A1	05 février 2020 (05-02-2020) 23 décembre 2020 (23-12-2020) 11 juin 2020 (11-06-2020) 18 décembre 2019 (18-12-2019) 04 octobre 2018 (04-10-2018)
US5435054A	25 juillet 1995 (25-07-1995)	None	
US2009029263A1	29 janvier 2009 (29-01-2009)	US2009263723A9 CA2482003A1 CA2582960A1 CA2582960C CN101084276A CN101084276B EP1802707A1 EP1802707A4 EP1802707B1 ES2605357T3 JP2008516287A JP4870084B2 US2018155513A1 US10954351B2 WO2006039795A1	22 octobre 2009 (22-10-2009) 12 avril 2006 (12-04-2006) 20 avril 2006 (20-04-2006) 03 février 2015 (03-02-2015) 05 décembre 2007 (05-12-2007) 04 juillet 2012 (04-07-2012) 04 juillet 2007 (04-07-2007) 21 août 2013 (21-08-2013) 07 septembre 2016 (07-09-2016) 14 mars 2017 (14-03-2017) 15 mai 2008 (15-05-2008) 08 février 2012 (08-02-2012) 07 juin 2018 (07-06-2018) 23 mars 2021 (23-03-2021) 20 avril 2006 (20-04-2006)
US4792504A	20 décembre 1988 (20-12-1988)	JPH01294768A JP2547439B2	28 novembre 1989 (28-11-1989) 23 octobre 1996 (23-10-1996)
US5202009A	13 avril 1993 (13-04-1993)	CA2028584A1 DE69004933D1 DE69004933T2 EP0424827A1 EP0424827B1 FR2653938A1 JPH03188157A JP3058341B2	27 avril 1991 (27-04-1991) 13 janvier 1994 (13-01-1994) 24 mars 1994 (24-03-1994) 02 mai 1991 (02-05-1991) 01 décembre 1993 (01-12-1993) 03 mai 1991 (03-05-1991) 16 août 1991 (16-08-1991) 04 juillet 2000 (04-07-2000)
US6903174B2	07 juin 2005 (07-06-2005)	US2004038132A1 CA2111047A1 CA2111047C DE69433319D1 DE69433319T2 EP0657484A1 EP0657484B1 JPH07206936A US2004024174A1 US6855788B2 US2005159561A1	26 février 2004 (26-02-2004) 10 juin 1995 (10-06-1995) 26 février 2002 (26-02-2002) 18 décembre 2003 (18-12-2003) 16 septembre 2004 (16-09-2004) 14 juin 1995 (14-06-1995) 12 novembre 2003 (12-11-2003) 08 août 1995 (08-08-1995) 05 février 2004 (05-02-2004) 15 février 2005 (15-02-2005) 21 juillet 2005 (21-07-2005)
US2005159561A1	21 juillet 2005 (21-07-2005)	CA2111047A1 CA2111047C DE69433319D1 DE69433319T2 EP0657484A1 EP0657484B1 JPH07206936A US2004024174A1 US6855788B2	10 juin 1995 (10-06-1995) 26 février 2002 (26-02-2002) 18 décembre 2003 (18-12-2003) 16 septembre 2004 (16-09-2004) 14 juin 1995 (14-06-1995) 12 novembre 2003 (12-11-2003) 08 août 1995 (08-08-1995) 05 février 2004 (05-02-2004) 15 février 2005 (15-02-2005)

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe - familles de brevets) (Juillet 2019)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2021/050575

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
		US2004038132A1 US6903174B2	26 février 2004 (26-02-2004) 07 juin 2005 (07-06-2005)
US2009280410A1	12 novembre 2009 (12-11-2009)	CA2552282A1 CA2657492A1 CA2657492C CN101489776A CN101489776B EP2040916A2 EP2040916A4 EP2040916B1 JP2009544121A JP5869203B2 JP2015038877A JP6077508B2 KR20090040442A KR101538079B1 KR20150048911A US2013122365A1 US2020243833A1 WO2008009107A2 WO2008009107A3	18 janvier 2008 (18-01-2008) 24 janvier 2008 (24-01-2008) 28 avril 2015 (28-04-2015) 22 juillet 2009 (22-07-2009) 25 février 2015 (25-02-2015) 01 avril 2009 (01-04-2009) 04 avril 2012 (04-04-2012) 30 septembre 2020 (30-09-2020) 10 décembre 2009 (10-12-2009) 24 février 2016 (24-02-2016) 26 février 2015 (26-02-2015) 08 février 2017 (08-02-2017) 24 avril 2009 (24-04-2009) 22 juillet 2015 (22-07-2015) 07 mai 2015 (07-05-2015) 16 mai 2013 (16-05-2013) 30 juillet 2020 (30-07-2020) 24 janvier 2008 (24-01-2008) 06 mars 2008 (06-03-2008)
US2015349377A1	03 décembre 2015 (03-12-2015)	US10199681B2 AU2013369026A1 AU2013369026B2 BR112015015726A2 CA2896704A1 CA2896704C CN105050976A CN105050976B EP2938583A1 EP2938583B1 JP2014127388A JP5757284B2 KR20150088849A KR101708579B1 TW201442977A TWI500589B US2019207247A1 US10938062B2 WO2014102580A1	05 février 2019 (05-02-2019) 16 juillet 2015 (16-07-2015) 21 juillet 2016 (21-07-2016) 04 février 2020 (04-02-2020) 03 juillet 2014 (03-07-2014) 23 mai 2017 (23-05-2017) 11 novembre 2015 (11-11-2015) 16 juin 2017 (16-06-2017) 04 novembre 2015 (04-11-2015) 30 novembre 2016 (30-11-2016) 07 juillet 2014 (07-07-2014) 29 juillet 2015 (29-07-2015) 03 août 2015 (03-08-2015) 20 février 2017 (20-02-2017) 16 novembre 2014 (16-11-2014) 21 septembre 2015 (21-09-2015) 04 juillet 2019 (04-07-2019) 02 mars 2021 (02-03-2021) 03 juillet 2014 (03-07-2014)

Formulaire PCT/ISA/210 (feuille additionnelle) (Juillet 2019)

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)
H 0 1 M 4/505(2010.01)
H 0 1 M 4/525(2010.01)
H 0 1 M 4/38 (2006.01)
H 0 1 M 4/48 (2010.01)
H 0 1 M 4/485(2010.01)
H 0 1 M 10/058 (2010.01)

H 0 1 M 4/58
H 0 1 M 4/505
H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 4/38 Z
H 0 1 M 4/48
H 0 1 M 4/485
H 0 1 M 10/058

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,IT,JO,JP,K
 E,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,N
 G,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 キム, チス

カナダ国 ジェイ4ジー 2エル8 ケベック, ロンガイユ, リュ デ コルボー 4 2 2

(72)発明者 ダルウィシュ, アリ

カナダ国 ジェイ4ピー 3ケー3 ケベック, ルモワヌ, リュ サン ピエール 1 8 9 5

(72)発明者 フルト, ブノワ

カナダ国 ジェイ4ピー 8シー8 ケベック, ブーシャーヴィル, プールバール ドゥ モンタル
ヴィル 1 2 3 2-1 5

(72)発明者 ガリット, エマニュエル

カナダ国 エイチ2エックス 3イー1 ケベック, モントリオール, アヴニユ ラヴァル 3 7 0 3

(72)発明者 コ, キ ソク

カナダ国 ジェイ4エヌ 1エイチ8 ケベック, ロンガイユ, グリゼ 1 9 3 7

(72)発明者 ジラル, マルク-アンドレ

カナダ国 エイチ2エス 2エー7 ケベック, モントリオール, ロゼモン 1 2 7 4, アパルト
マン 3 0 1

(72)発明者 ギャニオン, キャサリン

カナダ国 ジェイ3イー 3ケー7 ケベック, サントージュリ, プラス デ エラブル 3 9

(72)発明者 ザジブ, カリム

カナダ国 ジェイ4エヌ 1ディー8 ケベック, ロンガイユ, リュ マーセル フェロン 2 0 0 6

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AL01 AL02 AL03

AL04 AL06 AL07 AL11 AL12 AL13 AM12 AM16 CJ02 CJ03 CJ08
CJ12 CJ22 HJ01 HJ02 HJ04 HJ12 HJ18

5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA10

CA11 CB01 CB02 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08 CB11 CB12 DA10
DA13 EA08 EA12 EA15 EA23 GA02 GA03 GA10 GA12 GA22 HA01
HA02 HA04 HA12 HA18