(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7703557号
(P7703557)

(45)発行日　令和7年7月7日(2025.7.7)

(24)登録日　令和7年6月27日(2025.6.27)

(51)国際特許分類

H01M 10/0562(2010.01)	H01M	10/0562		
H01M 10/052(2010.01)	H01M	10/052		
H01B 1/06 (2006.01)	H01B	1/06	A	
H01B 1/10 (2006.01)	H01B	1/10		
H01B 13/00 (2006.01)	H01B	13/00	Z	

FI

請求項の数　5　（全19頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-555673(P2022-555673)
(86)(22)出願日　令和3年3月15日(2021.3.15)
(65)公表番号　特表2023-518230(P2023-518230A)
(43)公表日　令和5年4月28日(2023.4.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2021/022324
(87)国際公開番号　WO2021/188418
(87)国際公開日　令和3年9月23日(2021.9.23)
審査請求日　令和6年3月14日(2024.3.14)
(31)優先権主張番号　62/990,636
(32)優先日　令和2年3月17日(2020.3.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　521461247
デュポン セイフティー アンド コンストラクション インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 デラウェア州 １９８０５ ウィルミントン センター ロード ９７４ チェスナット ラン プラザ ７３０ ピーオーボックス ２９１５
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アラミドポリマーフィブリルを含む固体複合電解質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

固体複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて７０～９９重量パーセントの無機固体電解質と１～３０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルとを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質であって、

前記アラミドポリマーフィブリルが

ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、

ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、

ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び

ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度

を有する、

５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質。

【請求項２】

前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが、５０重量パーセント超のポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と少なくとも１つの他のポリマーとを含む、請求項１に記載の固体複合電解質。

【請求項３】

アノードと、カソードと、請求項１又は２に記載の固体複合電解質とを含む全固体電池。

【請求項４】

ａ）無機固体電解質及びアラミドフィブリルの合計１００部に基づいて７０～９９重量

部の無機固体電解質と１～３０重量部のアラミドポリマーフィブリルとを組み合わせて、混合物を形成する工程と、
ｂ）５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質を形成するために十分な時間の間圧力及び熱を適用することによって前記混合物を固結する工程とを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質の製造方法であって、
前記アラミドポリマーフィブリルが
ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、
ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、
ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び
ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度
を有する、固体複合電解質の製造方法。
【請求項５】
前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが、５０重量パーセント超のポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と少なくとも１つの他のポリマーとを含む、請求項４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
本発明は、全固体電池において使用するために適した繊維強化固体複合電解質に関する。
【０００２】
Ｙｅｒｓａｋ ｅｔ ａｌ．，“Ｈｏｔ Ｐｒｅｓｓｅｄ，Ｆｉｂｅｒ－Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｄ（Li_2S）$_{70}$（P_2S_5）$_{30}$Ｓｏｌｉｄ－Ｓｔａｔｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｓｅｐａｒａｔｏｒｓ ｆｏｒ Ｌｉ Ｍｅｔａｌ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ”（ＡＣＳ Ａｐｐｌ．Ｅｎｅｒｇｙ Ｍａｔｅｒ．，２０１９，２，ｐｐ．３５２３－３５３１）という出版物には、２４０℃及び２００ＭＰａにおける熱圧によるアラミド繊維強化（Li_2S）$_{70}$（P_2S_5）$_{30}$固体状態電解質複合電解質セパレーターの高密度化が開示されている。この出版物は更に、５４０～９２０マイクロメートルの複合電解質の厚さのデータを開示し、１００マイクロメートルの厚さを有すると言われる単一の薄い複合電解質試料の写真を提供する。この出版物におけるＳＥＭ画像によって明らかであるようにアラミド繊維パルプは単独で、複合電解質の横断面において大きな領域を占める。
【０００３】
より効率的、軽量、及び様々な電池が開発されているので、非常に薄い固体複合電解質を製造するための柔軟性など、広範囲の固体状態電解質の厚さを製造するための能力が望ましいことが見出された。いくつかの場合、１００マイクロメートルより小さい厚さを有する固体複合電解質が望ましく、いくつかの場合１００マイクロメートルよりもかなり小さい厚さが望ましい。しかしながら、このより薄い固体状態電解質の開発は、強化を必要とする、無機固体電解質の機械的強度の低下によって妨げられていると考えられる。更に、Ｙｅｒｓａｋらの出版物において説明されているように、パルプ繊維の大きなサイズは、非常に薄い固体複合電解質のための強化として実際的ではない。したがって、必要とされるのは、非常に薄い固体複合電解質を製造する能力を含む、製造における柔軟性を可能にする適した繊維強化材を有する全固体電池において使用するために適した固体複合電解質である。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明は、固体複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて７０～９９重量パーセントの無機固体電解質と１～３０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルとを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質に関し、ここでアラミドポリマーフィブリルは、
ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、

ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、
ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び
ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度
を有し、
固体複合電解質は、５～１０００マイクロメートルの厚さを有する。
【０００５】
また、本発明は、
ａ）無機固体電解質及びアラミドフィブリルの合計１００部に基づいて７０～９９重量部の無機固体電解質と１～３０重量部のアラミドポリマーフィブリルとを組み合わせて、混合物を形成する工程と、
ｂ）５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質を形成するために十分な時間の間圧力及び熱を適用することによって混合物を固結する工程とを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質の製造方法に関し、
ここでアラミドポリマーフィブリルは
ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、
ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、
ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び
ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度
を有する。
【図面の簡単な説明】
【０００６】
【図１】アラミドポリマーフィブリルの１０００倍で撮られたデジタル写真である。
【図２】市販のアラミドパルプの５００倍で撮られたデジタル写真である。
【図３】ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフィラメント対ＰＰＤ－Ｔフィラメントにおける細孔の分布を比較しているグラフ表示である。
【図４】アラミドパルプで強化された非常に薄い固体複合電解質の非常に理想化された表示である。
【図５】アラミドポリマーフィブリルで強化された非常に薄い固体複合電解質の非常に理想化された表示である。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
本発明は、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質及びその固体複合電解質を含む全固体電池に関する。固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて７０～９９重量パーセントの無機固体電解質と１～３０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルとを含む。いくつかの好ましい実施形態では、アラミドポリマーフィブリルは、複合電解質中の唯一の繊維成分である。アラミドポリマーフィブリルは、１０～２０００ナノメートルの直径、０．２～３ミリメートルの長さ、３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度を有する。
【０００８】
全固体電池（ＳＳＢ）は、リチウムイオン又はリチウムポリマー電池において見い出される液体又はポリマーゲル電解質の代わりに、固体電極と固体電解質とを使用する電池技術である。「固体複合電解質」とは、固体状態電解質の機械的特性を強化する繊維強化材を更に有する無機材料から製造される固体状態電解質を意味する。好ましくは、繊維材料は、固体複合電解質全体にわたって均一に分散される。
【０００９】
本明細書中で用いられるとき、用語「電池」は、電池だけでなく、（１）カソード、（２）アノード、（３）短絡を防ぐことを促進するための、カソードとアノードとの間の物理的分離デバイス、及び（４）ある種の電解質を有する、キャパシタ及び他のデバイスなども含むことを意図している。具体的には、全固体電池において固体電解質は、電解質が

セパレーターを通る電流の通過を支援することを可能にしながら、正（カソード）と負（アノード）プレートとの間に配置される電池セパレーターとしても機能し、反対の電荷のこれらの電極間に構造的分離を提供する。

【００１０】

比較的小さい繊維がより良く、固体複合電解質全体にわたってより均一に分散されるので、固体複合電解質における繊維強化材として非常に小さい直径のアラミドポリマーフィブリルの使用は、固体複合電解質の機械的性能を高め、非常に薄い固体複合電解質において特に有用であると考えられる。また、アラミドポリマーフィブリルを加えることによって、固体複合電解質の柔軟性を改良し、固体複合電解質が好ましくない亀裂を生じずに特定の屈曲に耐えることを可能にする。

【００１１】

本明細書で使用されるとき用語アラミドは、アミド（－ＣＯＮＨ－）結合の少なくとも８５％が直接２つの芳香族環に結合している芳香族ポリアミドを意味する。添加剤がアラミドと共に使用され得、ポリマー構造全体にわたり分散されていてもよい。約１０重量パーセントまでの他の支持材料をアラミドとブレンドできることが見出された。アラミドのジアミンを置換する約１０パーセントもの他のジアミン、又はアラミドの二酸塩化物を置換する約１０パーセントもの他の二酸塩化物を有するコポリマーを使用できることも見出された。

【００１２】

本明細書中で用いられるとき用語「アラミドポリマーフィブリル」は、アラミドポリマー、又は過半量（５０重量パーセント超）のアラミドポリマーが存在している少なくとも２つのポリマーを含有するポリマーブレンドから製造される、１０～２０００ナノメートル、好ましくは１０～１２００ナノメートルの直径を有する毛状繊維材料である。図１は、アラミドポリマーフィブリルの代表的なデジタル写真である。アラミドポリマーフィブリルは、０．２～３ミリメートルの好ましい長さを更に有する。アラミドポリマーフィブリル及びパルプなど、本明細書において言及される繊維材料の「長さ」は、測定された「長さ加重平均」の長さであることを意味する。いくつかの好ましい実施形態では、アラミドポリマーフィブリルは、フロックをより小さいアラミドポリマーフィブリルに剪断する精製工程にフロックを曝すことによりフロックから作製された精製されたアラミドポリマーフィブリルである。いくつかの好ましい実施形態では、アラミドポリマーフィブリルは、０．４～３ミリメートル（ｍｍ）、好ましくは０．８～３ｍｍの長さを有する。

【００１３】

アラミドポリマーフィブリルの直径は固体複合電解質の細孔径に影響を与え、２０００ナノメートル超の直径を有するアラミドポリマーフィブリルは、望ましくない高い細孔径を有する固体複合電解質を作り出し、それは、電解質のミクロ亀裂及び短絡を最終的にもたらし得ると考えられる。また、１０ナノメートル未満の直径又は約０．２ミリメートル未満の長さを有するアラミドポリマーフィブリルは、固体複合電解質の機械的強度に寄与しないと考えられるため、アラミドポリマーフィブリルの大部分が０．２ミリメートル以上の長さを有することが望ましい。更に、アラミドポリマーフィブリルの小さい直径は非常に薄い固体複合電解質における繊維材料の使用を容易にする。

【００１４】

更に、アラミドポリマーフィブリルは、約１５０～３００，０００の範囲であり得るアスペクト比を有する。また、アスペクト比は、長さを直径で割ったものとして知られており、「アスペクト比」、「平均の長さ対直径比」及び「長さ対直径」という句は、本明細書では交換可能に使用される。いくつかの実施形態では、アラミドポリマーフィブリルの平均の長さ対直径比は、約１０００以上である。いくつかの実施形態では、アラミドポリマーフィブリルは、約３０００以下の平均の長さ対直径比を有する。いくつかの好ましい実施形態では、平均の長さ対直径比は、約１０００～３０００の範囲である。アラミドポリマーフィブリルの平均の長さ対直径比がより高くなると、より良い機械的強化に寄与し、したがって複合電解質のより良い機械的特性に寄与すると考えられる。

【００１５】
アラミドポリマーフィブリルのような特定の繊維材料の定性的測定は難しいことがあり得るので、このような繊維材料は、繊維材料の「濾水度」を測定することによって比較することができる。濾水度を測定する最も一般的な技術は、カナダ標準濾水度（ＣＳＦ）又はショッパーリグラー濾水度（ＳＲＦ）のどちらかを測定する。
【００１６】
本発明者は、本明細書で使用されるアラミドポリマーフィブリルを特性決定するための好ましい技術としてカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）を考えている。アラミドポリマーフィブリルは好ましくは、アラミドポリマー繊維又はフロックを精製してフィブリルを製造することによって製造される。このようなフィブリルは好ましくは、０～５０ミリリットルのＣＳＦを有し、いくつかの実施形態では、０～２０ミリリットルのＣＳＦを有する。ＣＳＦは、アラミドポリマーフィブリルの細かさ又は精製中にフィブリル化される程度の１つの指標であり、非常に細いアラミドポリマーフィブリルは非常に低いＣＳＦを有する。また、サイズの分布が広い材料は、一般的に高いＣＳＦ値を有するため、低いＣＳＦ値は、均一なサイズのフィブリルを示す。
【００１７】
本明細書で定義されるアラミドポリマーフィブリルは繊維材料であり、先行技術のアラミドポリマーパルプと全く異なっている。このようなアラミドポリマーパルプは好ましくは、フロックを精製することによって製造されるか又は米国特許第５，２０２，１８４号明細書、米国特許第５，５２３，０３４号明細書、及び米国特許第５，５３２，０３４号明細書において教示されている成分から直接に製造され得る。しかしながら、このような方法は、このような方法を制御するのが難しいため、より広範囲の繊維サイズ及び長さを有する繊維材料を提供するのみならず、「ストーク」及びストークから延在するフィブリルの両方を提供することができ、ストークは、元のアラミドポリマーフロックの略柱状残部であり、直径約１０～５０ミクロンである。更に、アラミドポリマーパルプの場合、長さの測定値は、「パルプストーク」とも呼ばれるパルプのストークの特徴の長さであると理解される。
【００１８】
また、アラミドポリマーフィブリルの平均の長さ対直径比は、米国特許第５，０８４，１３６号明細書、米国特許第５，１７１，４０２号明細書及び米国特許第８，２１１，２７２号明細書のプロセスによって作製されるような従来のアラミドポリマーパルプの平均の長さ対直径比よりはるかに大きく、これは、平均の長さ対直径比が一般的に１５０未満であると考えられるか、又は米国特許出願公開第２０１６／０３６２５２５号明細書及び米国特許出願公開第２０１７／０２０４２５８号明細書に開示されているような高度に精製されたパルプの平均の長さ対直径比は、従来のパルプの平均の長さ対直径比よりも小さいと考えられる（例えば、一般的に１００未満）。
【００１９】
更に、アラミドポリマーフィブリルは、複合電解質において使用されるとき、ストークが本質的に存在していないか、又はストークを含まないアラミドポリマーフィブリルである。本明細書中で用いられるとき、用語「ストークを含まないアラミドポリマーフィブリル」は、繊維材料の少なくとも９５重量％が、５００倍又は１０００倍の倍率を使用するフィブリル試料の光学測定によって所望の１０～２０００ナノメートルの直径を有するアラミドポリマーフィブリルであることを意味する。いくつかの実施形態では、繊維材料の少なくとも９８重量％が、５００倍又は１０００倍の倍率を使用するフィブリル試料の光学測定によって所望の１０～２０００ナノメートルの直径を有するアラミドポリマーフィブリルである。いくつかの実施形態では、繊維材料の１００重量％が、５００倍又は１０００倍の倍率を使用するフィブリル試料の光学測定によって所望の１０～２０００ナノメートルの直径を有するアラミドポリマーフィブリルである。
【００２０】
ストークを含まないアラミドポリマーフィブリルを生成する１つの好ましい方法は、ア

ラミドポリマーの過半量（５０重量パーセント超）が存在している少なくとも２つのポリマーを含有するポリマーブレンドから製造される繊維又はフロックを精製することである。１つの好ましいポリマーブレンドは、８０～９６重量パーセントのポリパラフェニレンテレフタルアミド（ＰＰＤ－Ｔ）と、４～２０重量パーセントのポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）とのポリマーブレンドである。このＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰポリマーブレンドから作製されたアラミド繊維又はアラミドフロックが精製されると、得られた繊維材料は本質的に全てフィブリルであり、図１のデジタル写真に示されているように、より大きいストークが材料中に本質的に存在していない。元の繊維又はフロックが本質的にストークを残さずにフィブリルに精製されるために、少なくとも４重量のＰＶＰが繊維又はフロック中に存在しなければならないと考えられる。これは、可視的なストークを有する、図２に示されるポリパラフェニレンテレフタルアミド（ＰＰＤ－Ｔ）ホモポリマーから製造される従来の精製アラミドパルプと比較される。

【００２１】

８０～９６重量パーセントのＰＰＤ－Ｔと、４～２０重量パーセントのＰＶＰとのブレンドから作製されたフィラメントの間隙率及び結晶性は、ＰＰＤ－Ｔのみからなるフィラメントと劇的に異なることがわかっている。本明細書において用語「繊維」は、用語「フィラメント」と互いに交換可能に用いられる。切断せずにポリマー溶液からボビンに直接紡糸された繊維は、一般に連続繊維又は連続フィラメントと呼ばれ、マルチフィラメント糸は、複数の連続フィラメントを含む。

【００２２】

図３は、２つの種類のフィラメントのｘ線散乱の差を説明する。曲線２０は、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドのフィラメントを表しており、曲線３０は、ＰＰＤ－Ｔのみで作製されたフィラメントを表している。曲線３０は、ＰＰＤ－Ｔフィラメントが約２オングストロームを中心とする重大なピーク（及び４オングストロームを中心とするはるかに小さいピーク）を有することを例示しており、これは、繊維の非常に小さい細孔を示している。曲線２０は、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドの孔径の分布がはるかに広く、ピークが約３オングストロームを中心とし、非常に広い傾斜ピークが約２５０オングストロームを中心とするが、約７０～６００オングストロームの範囲の領域に広がっていることを例示している。これは、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドから作製されたフィラメントが、ＰＰＤ－Ｔフィラメントよりもはるかに大きい非常に多くの数の細孔を有することを示していると考えられる。

【００２３】

更に、図１に例示されるように、繊維の結晶化度及び細孔構造におけるこの違いのため、フィラメントを機械的に精製すると、フィブリルがはるかに細かくより均一に分布する結果になると考えられる。換言すれば、ＰＰＤ－Ｔ繊維の非常に高い結晶化度及び低い間隙率は、機械的に精製されると、精製剪断作用が主にフィラメントの表面を研磨して、典型的なフィブリル付きストーク構造（図２に示される）を生成することを意味する一方、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドのフィラメントの結晶化度が低く、間隙率が高いため、同じ剪断作用下で個々の精製されたフィブリルに簡単に分離でき、より小さく比較的より均一な直径のフィブリルが多数あり、更に重要なことに、いかなるストークも本質的に存在しない（即ちストークがない）と考えられる。アラミドポリマーフィブリルは、ＳＥＭ顕微鏡写真から視覚的に測定されるように、約３００ナノメートルの総直径サイズ範囲を有する比較的均一な直径を有すると考えられる。

【００２４】

アラミドポリマーフィブリルは好ましくは、重量で過半量のポリマー材料の成分としてＰＰＤ－Ｔと、少なくとも１つの他のポリマー材料の成分とを有するアラミドフロックから製造される。少なくとも２つのポリマー材料が、よく混合されるが別個の固相としてフロック中に存在しているように、これらの成分は好ましくは相互に不混和性である。こうしたアラミドフロックは、精製されると、２つの異なるポリマー材料のドメインを有するアラミドポリマーフィブリルを生成し、一方の相は、連続若しくは一次ポリマー相又はＰ

ＰＤ－Ｔポリマーであり、もう一方の相は、不連続若しくは二次ポリマー相であり、それは好ましい場合ＰＶＰポリマーである。

【００２５】

不連続又は二次ポリマー相は、フロックを通過し、精製プロセスでフロック構造の破壊点として機能する材料の小さいナノメートルサイズの結晶ドメインとして存在し、フロックの迅速でより完全な精製を促進して、フィブリルを形成すると考えられる。精製後、各破壊点からの不連続又は二次ポリマーの一部は、精製プロセスから生じる各フィブリルの上に又はその表面に存在する。

【００２６】

また、アラミドポリマーフィブリルは高い表面積を有する。「表面積」、「比表面積」及び「ＢＥＴ表面積」という語は、本明細書では交換可能に使用される。アラミドポリマーフィブリルは、約３～４０m^2／ｇの比表面積を有する。いくつかの実施形態では、比表面積は、６m^2／ｇ以上であり、いくつかの実施形態では、比表面積は、８m^2／ｇ以上である。比表面積の特に好ましい範囲の１つは、６～２０m^2／ｇである。

【００２７】

比較すると、単一のポリマー材料から作製されたフロックから又は不連続な二次ポリマーのドメインを有さないポリマー材料の混和性ブレンドから精製された従来のパルプは、こうした高い表面積を有さないであろう。更に、このフロックが、このような測定された高い表面積を有するように十分に精製される場合、得られるパルプ粒子は、このような低いアスペクト比（非常に低い平均長さから生じる）を有し、それらは複合物の十分な強化をもたらさない。

【００２８】

好ましいアラミドフィブリルは、８０～９６重量パーセントのポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（本明細書でポリパラフェニレンテレフタルアミド又はＰＰＤ－Ｔとしても知られ且つ使用される）を含む。ＰＰＤ－Ｔとは、ｐ－フェニレンジアミンとテレフタロイルクロリドとのモル対モル重合から得られるホモポリマー並びにまたｐ－フェニレンジアミンとともに少量の他のジアミン及びテレフタロイルクロリドとともに少量の他の二酸塩化物の組み込みから得られるコポリマーを意味する。通常、他のジアミン及び他の二酸塩化物は、他のジアミン及び二酸塩化物が重合反応を妨げる反応性基を有さないことのみを条件として、ｐ－フェニレンジアミン又はテレフタロイルクロリドの約１０モルパーセントまでもの量で使用することができる。また、ＰＰＤ－Ｔは、他の芳香族ジアミン及び他の芳香族二酸塩化物、例えば２，６－ナフタロイルクロリド又はクロロ－若しくはジクロロ－テレフタロイルクロリドなどの組み込みから得られるコポリマーを意味し、但し、他の芳香族ジアミン及び芳香族二酸塩化物が、異方性紡糸ドープの調製を可能にする量で存在することのみを条件とする。ＰＰＤ－Ｔの調製は、米国特許第３，８６９，４２９号明細書、米国特許第４，３０８，３７４号明細書及び米国特許第４，６９８，４１４号明細書に記載されている。

【００２９】

また、好ましいアラミドフィブリルは、４～２０重量パーセントのポリ（ビニルピロリドン）（本明細書ではポリビニルピロリドン又はＰＶＰとしても知られ且つ使用される）を含む。ＰＶＰとは、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンのモノマー単位の線状重合から生じ、ＰＶＰのＰＰＤ－Ｔとの相互作用を妨害しない濃度よりも低い濃度で存在し得る少量のコモノマーを含むポリマーを意味する。約５０００～約１，０００，０００の範囲の分子量のＰＶＰを使用することができる。非常に高い分子量のＰＶＰは、高粘度の紡糸ドープを生成する。分子量が約１０，０００～約３６０，０００であるＰＶＰが好ましい。

【００３０】

固体複合電解質は無機固体電解質とアラミドポリマーフィブリルとを含む。いくつかの実施形態では、無機固体電解質は、硫化リチウム、酸化リチウム、硫化リチウムと酸化リチウムとの混合物、硫化リン、又はこれらの硫化物／酸化物のいずれかの混合物を含む。いくつかの実施形態では、無機固体電解質は、硫化リチウム又は酸化リチウムと硫化リン

とのブレンドを含む。いくつかの好ましい実施形態では、無機固体電解質は、無機固体電解質中のａ）及びｂ）の全重量に基づいて６０～８０重量パーセントの硫化リチウム又は酸化リチウム又はそれらの混合物と、ｂ）２０～４０重量パーセントの硫化リンとのブレンドを含む。いくつかの最も好ましい実施形態では、無機固体電解質は、無機固体電解質中のａ）及びｂ）の全重量に基づいて７０～８０重量パーセントの硫化リチウム又は酸化リチウム又はそれらの混合物と、ｂ）２０～３０重量パーセントの硫化リンとのブレンドを含む。

【００３１】

また、無機固体電解質は、ジルコニア、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物、又はそれらの混合物から選択され得る。これらは、先述の硫化物及び／又は酸化物に加えて、無機固体電解質の全重量に基づいて２０重量パーセント以上の量で使用されるか、又は固体複合電解質中で別々に使用され得る。

【００３２】

固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて７０～９９重量パーセントの無機固体電解質と１～３０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルとを含む。固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量が少なくとも１重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルを有する場合に改良された特性を有し、また、複合物が３０重量パーセントを超えるアラミドポリマーフィブリルを有する場合、特性の改良は低下すると考えられる。いくつかの実施形態では、固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて少なくとも３重量パーセントのフィブリルを有する。いくつかの他の実施形態では、固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて少なくとも５重量パーセントのフィブリルを有する。いくつかの実施形態では、固体複合電解質は２０重量パーセント以下のフィブリルを有するが、いくつかの他の実施形態では、固体複合電解質は１５重量パーセント以下のフィブリルを有し、両方の実施形態が複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいている。いくつかの実施形態では、固体複合電解質は、複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて５～１５重量パーセントのフィブリルを有する。

【００３３】

固体複合電解質は多数の好ましい特性を有する。これらの好ましい特性には、所望の厚さ、所望の破壊靭性、及び所望のイオン導電率が含まれる。また、耐燃性繊維強化材も望ましい。好ましい固体複合電解質は、無機電解質及びアラミドポリマーフィブリルからのみ製造することができ、付加的なポリマーバインダーを必要としないので、難燃性である。本明細書で定義されるアラミドポリマーフィブリルは、強化材として使用されるとき本質的に耐火性である。また、アラミドポリマーフィブリルは、高い強度、高い弾性率、靭性及び熱安定性（３５０℃まで安定）並びに広範囲の電極材料との電気化学的適合性の独自の組合せを有する。

【００３４】

固体複合電解質は、５～１０００マイクロメートルの厚さを有する。この厚さの範囲は、ＳＳＢ内のセパレーターとして固体複合電解質のために利用可能な典型的なスペースと適合している。５マイクロメートル未満の固体複合電解質の厚さは、電池の製造工程に対処するのに十分な強度を有すると考えられず、１０００マイクロメートルを超える固体複合電解質の厚さは、典型的な電池のスペースが限られているため、適用が制限され、また、このような厚めの固体複合電解質は、費用が増加し、これは、望ましくない。いくつかの実施形態では、固体複合電解質の厚さは、１０マイクロメートル以上であり、いくつかの実施形態では、固体複合電解質の厚さは、８００マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態では、固体複合電解質の厚さは７００マイクロメートル以下であり、いくつかの特殊用途では、固体複合電解質の厚さは４００マイクロメートル以下である。１つの好ましい固体複合電解質の厚さの範囲は１０～７００マイクロメートルである。別の好ま

しい固体複合電解質の厚さの範囲は１５～４５０マイクロメートルである。また、極めて薄い固体複合電解質、１００マイクロメートル以下の厚さを有するそれらの薄い電解質が、いくつかの場合望ましく、１０～９５マイクロメートルなどの厚さの範囲を有する薄い電解質が特に望ましい。

【００３５】

図４及び５は、理想化された方法で、非常に薄い固体複合電解質中のパルプの上のアラミドポリマーフィブリルの値を示す。図４は、アラミドパルプ４０の塊で強化された非常に薄い固体複合電解質４５の理想化された図示である。他方、図５は、アラミドポリマーフィブリル５０で強化された非常に薄い固体複合電解質５５の理想化された図示である。これらの図の複合電解質又は繊維材料は縮尺通りに厳密に描かれていないが、パルプは複合物中であまりにも大きい体積又は断面積を占有するので、複合物の厚さが低減される場合にアラミドパルプの大きなサイズは問題になり得ることが図４から理解され得る。しかしながら、図５が示すように、それらのずっと小さいナノスケール寸法のアラミドポリマーフィブリルは、複合物中でずっと小さい相対的な体積又は断面積を占有し、それは本明細書にすでに記載した利点を提供する。

【００３６】

固体複合電解質は好ましくは、０．５～１０メガパスカル・平方根メートル（$MPam^{1/2}$）の破壊靭性を有する。硫化物ガラスなどの固体電解質は、それらのガラス－セラミック状態のために本質的に脆いので、この範囲は重要である。これは、マクロ又はミクロ亀裂を生じずに無機電解質を製造するための製造プロセスにおける重要な課題の一つである。このような脆い構造物は損傷を与えずに扱うことが難しいので、０．５$MPam^{1/2}$未満の破壊靭性は望ましくない。１０$MPam^{1/2}$超の破壊靭性は、アラミドポリマーフィブリルを加えることによって提供される強化の上限であると考えられる。いくつかの実施形態では、固体複合電解質は好ましくは、少なくとも０．５$MPam^{1/2}$の破壊靭性を有する。いくつかの実施形態では固体複合電解質は好ましくは、５$MPam^{1/2}$以下の破壊靭性を有する。１つの好ましい固体複合電解質の破壊靭性の範囲は、１～５$MPam^{1/2}$である。

【００３７】

固体複合電解質は好ましくは、０．１～１００ミリシーメンス／センチメートル（ｍＳ／ｃｍ）のイオン導電率を有する。イオン導電率は固体状態電解質電池性能に影響を与えるので、この範囲は重要である。イオン導電率が電池において使用するために事実上低すぎるので、０．１ｍＳ／ｃｍ未満のイオン導電率は望ましくない。すなわち、このようなイオン導電率は室温で非常に低いクーロン効率（ＣＥ）を有し、それはファラデー効率又は電流効率とも呼ばれ、電池内で電子を移動させる充電効率を説明する。いくつかの実施形態では固体複合電解質は好ましくは、少なくとも０．１ｍＳ／ｃｍのイオン導電率を有する。いくつかの実施形態では固体複合電解質は好ましくは、５０ｍＳ／ｃｍ以下のイオン導電率を有する。１つの好ましい固体複合電解質のイオン導電率の範囲は１～５０ｍＳ／ｃｍである。別の好ましい固体複合電解質の破壊イオン導電率は１～２５ｍＳ／ｃｍである。

【００３８】

アラミドポリマーフィブリルは、好ましくは、アラミドポリマーを含有するドープから連続フィラメント糸を溶液紡糸し、連続フィラメント糸をフロックに切断し、次いでそのフロックを１つ以上の精製機を用いてフィブリルに機械的に精製することによって作製される。好ましい方法においてドープは、硫酸中にＰＰＤ－Ｔポリマーとポリマーとの組合せを含有する溶液である。連続フィラメント糸を作製するための代表的なプロセスの例は、米国特許第５，０７３，４４０号明細書及び米国特許第５，０９４，９１３号明細書並びに米国特許出願公開第２００６／０１１３７００号明細書に見られる。次いで、アラミドフロックが連続フィラメント糸から切断される。精製前のアラミドフロックは、一般的に、約２ミリメートル～約２５．４ミリメートル、場合により２～１０ミリメートル又は更に３～１０ミリメートルの長さを有する。

【００３９】
アラミドポリマーフィブリルは、好ましくは、紙に使いやすい機械的方法を使用して、例えば乾式及び湿式のディスク又はコーンの精製、ハイドラパルピング及び叩解などを使用して、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフロックを切断するか、こねてパルプ状にするか、又は研磨する技術を使用してＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフロックを精製するか又はフィブリル化することによってフロックから製造される。好ましくは、精製は、水中のフロックの分散液に対して行われ、好ましくは、分散液は、精製機を複数回通過して精製される。即ち、精製機を出た精製された分散液は、精製機を通る２回目の通過のために同じか又は第２の精製機を介して再循環されるなどである。出発となる分散液は、一般的に、水中のフロックの約１～４重量パーセントの固形分を有する。

【００４０】
フロックがＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフロックである場合、フロックは、精製機をちょうど３回通過した後にストークを含まないアラミドポリマーフィブリルへと完全にフィブリル化され得、その場合には固体複合電解質を製造するために適している。ストークを含まないアラミドポリマーフィブリルは、フィブリル化してフィブリルと組み合わされた大きな特質のストークを含有する混合物を形成する傾向がある繊維から製造されるパルプと比較して、非常に低いカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）を有する。適切なフィブリルは、精製機を３回通過することで得られるが、精製機を更に通過することができ、固体複合電解質の最終強度に悪影響を与えない限り、フィブリルを更に分散させて均一化するのに２０回以上もの通過が役立つと考えられる。好ましくは、フィブリルは、分散液を、精製機を通して３～２０回の通過で再循環することによって作製され、いくつかの実施形態では、３～１０回精製機を通過させることが使用される。

【００４１】
精製工程後の後続プロセスを用いてフィブリルをストークから分離又は回収する場合、十分に注意して、ストークを含まないアラミドポリマーフィブリルは旧来のＰＰＤ－Ｔ、アクリル、又はセルロースパルプから得ることができると考えられる。このようなフィブリルが本明細書に記載される「ストークを含まない」の定義を満たす場合、それらは複合電解質において使用するために適したフィブリルであると考えられる。

【００４２】
全固体電池において使用するために適した固体複合電解質は、無機固体電解質及びアラミドフィブリルの合計１００部に基づいて７０～９９重量部の無機固体電解質と１～３０重量部のアラミドポリマーフィブリルとを組み合わせて、混合物を形成する工程と、５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質を形成するために十分な時間の間圧力及び温度の適用によって混合物を固結する工程とを含む方法によって製造され得、ここでアラミドポリマーフィブリルは、１０～２０００ナノメートルの直径、０．２～３ミリメートルの長さ、３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度を有する。固体複合電解質を製造するための方法は、本明細書ですでに提供された全ての様々な特徴及び実施形態におけるものなど、本明細書で前に考察及び記載されたのと同じ無機固体電解質及び同じアラミドポリマーフィブリルを利用する。

【００４３】
精製されると、フィブリル－水混合物を無機電解質と直接に混合し、その後に、水を除去することができるか、又は最初にフィブリルを水から分離することができ、任意選択により乾燥させ、次に無機電解質と混合することができると考えられる。次に、無機電解質及びアラミドポリマーフィブリル混合物は、例えば、１５０～３００ＭＰａ又はわずかにより高めなどの高圧でダイ内で加圧することによって高密度化され得る。必要ならば混合物は加圧前に、１０分以上の間好ましくは２４０℃以上に予備加熱され得、その後に、温度を１時間以上の間維持しながら圧力を適用する。必要ならば、固体電解質は、圧力を除去するが試料上の温度を３０分以上の間維持することによって更にアニールされ得る。

【００４４】

固体複合電解質を使用して、アノードと、カソードと、固体複合電解質とを含む全固体電池を製造することができる。例えば、難燃性固体電解質（ＳＥ）を有する全固体電池（ＳＳＢ）は、リチウム（Ｌｉ）金属アノードを使用することによってエネルギー密度の著しい上昇があり得る。全ての全固体Ｌｉ電池の開発の主な障害は、室温におけるＳＥのイオン導電率の低下である。無機セラミック系固体電解質は、イオン導電率を増加させるために開発された。ＳＳＢにおいて有用な高いイオン導電率を有する有望な無機セラミック電解質の１つは、ＬＰＳ（バイナリ$Li_2S-P_2S_5$）硫化物ガラス電解質であり、それは室温で１０－３Ｓ／ｃｍより高いイオン導電率を有する。

【００４５】

試験方法

以下の試験方法が下記の実施例において使用された。

【００４６】

厚さは、ＡＳＴＭ Ｄ３７４－９９に従って測定され、ミルで記載され、マイクロメートルに変換される。

【００４７】

破壊靭性は、ＡＳＴＭ Ｃ１４２１－１０「周囲温度における先端セラミックスの破壊靭性の測定のための標準試験法」（“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ ｆｏｒ Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ Ｆｒａｃｔｕｒｅ Ｔｏｕｇｈｎｅｓｓ ｏｆ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｅｒａｍｉｃｓ ａｔ Ａｍｂｉｅｎｔ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ”）によって測定される。

【００４８】

イオン抵抗は、ＡＳＴＭ Ｄ７１４８－１３に従って測定され、ミリオーム－cm^2で記載された。

【００４９】

濾水度。フィブリル又はパルプのカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）は、Ｔｅｓｔｉｎｇ Ｍａｃｈｉｎｅｓ Ｉｎｃ．，Ｎｅｗ Ｃａｓｔｌｅ，ＤＥが提供するカナダ標準濾水度試験機モデル３３－２３を使用して、標準試験方法ＴＡＰＰＩ Ｔ２２７に従って測定され、これは、水が水性スラリー又はフィブリル／パルプの分散液から排出する容易さを測定し、フィブリルの数が多いほど、試験中に形成される紙マットを通って水が排出される速度が低下するため、パルプのフィブリル化の度合いに反比例する。標準条件下での試験から得られたデータは、１リットルの水における３グラムのパルプのスラリーから排出されるミリリットルの水で表される。より低い値は、よりフィブリル化されたパルプがより多くの水を保持し、よりゆっくりと排出されることを示す。

【００５０】

濾水度。ショッパーリグラー濾水度（ＳＲＦ）は、ＢＳ ＥＮ ＩＳＯ ５２６７－１２００１に従って決定された。ショッパーリグラー試験は、パルプの希釈懸濁液が脱水され得る速度の測定値を与えるように設計されている。ＳＲ濾水度（排水性）は、ショッパーリグラー度で表すことができる。試験される繊維材料は、上記で特定されたＩＳＯ標準で定義された試験条件に従って調製される。調製されたパルプの体積１０００ｍｌを排出チャンバーに注ぐ。底部及び側面のオリフィスからの排出物が収集される。側面のオリフィスからの濾液は、ＳＲ度で目盛りが付けられた特別なシリンダーで測定される。１０００ミリリットルの排出量は、０度のショッパーリグラーに対応する一方、０ミリリットルの排出量は、１００度のショッパーリグラーに対応する。

【００５１】

繊維の長さ。繊維材料の長さ（「長さ加重平均の」長さ）は、ＴＡＰＰＩ試験方法Ｔ２７１に従って測定された。

【００５２】

平均の長さ対直径比。これは、フィブリル又はパルプの「長さ加重平均」の長さを、それぞれの平均の視覚的に測定された直径で割ることによって計算された。「長さ加重平均」の長さは、以下の式

【数１】

$$L_W = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i}$$

（式中、ｎは、フィブリル又はパルプストークの数であり、ｌは、個々のフィブリル又はパルプのストーク（パルプストーク）の長さである）から計算された長さを意味する。

【００５３】

フィブリル及び／又はパルプの平均の「視覚的に測定された直径」は、フィブリル及び／又はパルプの５００倍又は１０００倍の顕微鏡写真から、フィブリル又はパルプのストークの長さに沿ったいくつかの点（少なくとも３つ）で個々のフィブリル又はパルプのストークの幅を視覚的に測定することによって得られた。これは、顕微鏡写真に描かれている少なくとも１２のフィブリル又はパルプのストークに対して行われ、平均の視覚的に測定された繊維直径が計算された。

【００５４】

フィブリル及び／又はパルプの「長さ加重平均」の長さは、Ｍｅｔｓｏ Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ Ｉｎｃ．，Ｋａｊａａｎｉ，Ｆｉｎｌａｎｄが提供する繊維 Ｅｘｐｅｒｔ卓上分析器を使用して測定された。分析装置は、スラリーが分析装置を流れるとき、水に分散してスラリーを形成した繊維材料の写真画像をデジタルＣＣＤカメラで撮影し、統合コンピューターがこれらの画像の繊維を分析して、加重平均としてミリメートルで表される長さを計算する。パルプの「長さ加重平均」の長さは、Ｂｅｃｋｍａｎ Ｃｏｕｌｔｅｒ Ｉｎｃ．，Ｍｉａｍｉ，ＦＬが提供するＬＳ２００レーザー回折分析装置を使用して測定され、マイクロメートルで表された。

【００５５】

比表面積。乾燥繊維材料（フィブリルを含む）の比表面積は、Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ ＡＳＡＰ ２４０５ポロシメーターを使用して液体窒素温度（７７．３Ｋ）での窒素の吸着／脱着によって測定され、１グラム当たりの平方メートルの単位で表される（m^2／ｇ）。特に断りのない限り、測定前に試料を１５０℃の温度で一晩ガス抜きし、吸着した水分による重量損失を決定した。０．０５～０．２０の相対圧力、Ｐ／P_0の範囲にわたり、５点窒素吸着等温線を収集し、ＢＥＴ法（Ｓ．Ｂｒｕｎａｕｅｒ，Ｐ．Ｈ．Ｅｍｍｅｔｔ，ａｎｄ Ｅ．Ｔｅｌｌｅｒ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９３８，６０，３０９）に従って分析し、Ｐは、試料の上の平衡ガス圧力であり、P_0は、典型的には、７６０トールを超える試料の飽和ガス圧力である。

【００５６】

結晶化度及び間隙率の測定には、広角及び小角Ｘ線散乱試験法を使用した。

装置：Ｒｉｇａｋｕ Ｍｉｃｒｏｍａｘ ００７ ｃｕｓｔｏｍ ｐｉｎｈｏｌｅ ＳＡＸＳシステム又はＡｄｖａｎｃｅｄ Ｐｈｏｔｏｎ Ｓｏｕｒｃｅ ＤＮＤ－ＣＡＴ（セクター５）、ｌｉｎｅ ＩＤ－Ｄ。

Ｘ線源：Ｒｉｇａｋｕ装置の場合：回転アノード銅ｋα１源。ＡＰＳ放射エネルギーは、可変であるが、典型的には約９ｋｅＶが使用される（１．３８Å）

検出器：Ｒｉｇａｋｕ用Ｂｒｕｋｅｒ Ｖａｎｔｅｃ ２０００ ２０４８×２０４８ピクセル２Ｄ検出器。ＡＰＳで３つのＭＡＲ検出器のセット、広角、中角及び小角の距離にセットアップされ、同時にデータが収集される。Ｖａｎｔｅｃ ２０００データ収集ソフトウェアにおいて、検出器に固有の空間的及び強度の変動を補正するために、歪み補正ルーチンが採用されている。

試料取り付け：ＷＡＸＳ：コロジオン溶液で糸の長さを直線にし、小片を切り取り、試料プレートに単層を貼り付ける。ＳＡＸＳ：スロット付き試料プレートに繊維を１０回巻き付け、テープで固定する。プレートには、Ｘ線透過用の繊維束の中央に孔がある。

データ収集：Ｒｉｇａｋｕ：データは、真空下で試料ごとに３０分収集され、ＡＰＳデータ収集は、典型的には、約１秒毎の５フレームで空中において実行される。これは、２回

行われ、１回は、減衰器を使用し（低いｑで高強度の場合）、１回は、減衰器を使用しない。データは、様々な距離／減衰でともにつなぎ合わされる。

【実施例】

【００５７】

参考例Ａ

以下の実施例の固体複合電解質の製造において使用するために適したアラミドポリマーフィブリルの試料を以下のように作製した。Ｓｏｋａｌａｎ（登録商標）Ｋ３０－Ｐの名称で販売されているポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）ポリマーは、ＢＡＳＦから入手される。ポリパラフェニレンテレフタルアミド（ＰＰＤ－Ｔ）ポリマーは、米国特許第３，８６９，４２９号明細書、米国特許第４，３０８，３７４号明細書及び米国特許第４，６９８，４１４号明細書に一般的に開示されているような一般的な重合手順を使用して作製した。

【００５８】

ＰＰＤ－Ｔポリマー／ＰＶＰポリマーブレンド繊維は、Ｈａｒｔｚｌｅｒらの米国特許出願公開第２００６／０１１３７００号明細書に示されている一般的な手順に従い、別個のポリマー溶液及び紡糸繊維を形成することによって作製された。第１の溶液は、硫酸における１９．５重量％のＰＶＰであり、ＰＶＰを硫酸において室温で混合することによって作製した。また、第２の溶液は、硫酸中の１９．５重量％のＰＰＤ－Ｔであった。次いで、ＰＶＰポリマー溶液をＰＰＤ－Ｔ溶液と組み合わせて混合し、ポリマーのブレンドを有する紡糸溶液を形成した。これは、ＰＰＤ－Ｔポリマー溶液を運ぶパイプへのギアポンプによるＰＶＰポリマー溶液の中心線注入、それに続く静的混合機によって行われた。これにより、連続ＰＰＤ－Ｔポリマー溶液相において分散されたＰＶＰポリマー溶液粒子が形成された。

【００５９】

繊維糸は、ポリマーのブレンドを有する紡糸溶液を、複数の紡糸口金孔を有する紡糸口金を通して押し出して、ドープフィラメントを形成することによって作製した。具体的には、前述のポリマーのブレンドを有する紡糸溶液は、０．０６３ｍｍのオリフィス直径を有する６６７の孔の紡糸口金を通して０．８ｃｍのエアギャップを通して、約５％の硫酸を含む５℃の温度の水性凝固浴に溶液を押し出すことによってエアギャップ紡糸されマルチフィラメント糸を形成した。次いで、マルチフィラメント糸を洗浄及び中和して硫酸溶媒を除去し、乾燥させてボビンに巻き付けた。

【００６０】

糸は、０．２５インチ（０．２０ｃｍ）の長さを有するフロックに切断された。次いで、フロックは、２重量パーセントのフロックを有する水性スラリーを使用して、単一ディスクの１２インチＡｎｄｒｉｔｚラボラトリー精製機によって精製された。ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフィブリルは、精製機を３回のみ通過した後で適切に形成された。試験のために試料が採取され、材料は、更に３回の通過で精製された。試験のために更なる試料が採取され、材料は、更に３回の通過で精製された。表１は、得られたフィブリルに関するデータを示しており、これは、カナダ標準濾水度（ＣＳＦ）及びショッパーリグラー濾水度（ＳＲＦ）に関するデータを含め、わずか３回の通過で非常に細かいフィブリルを得ることができたことを示している。精製機をわずか３回通過した後、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドのフロックは、ＣＳＦがゼロのフィブリルに完全にフィブリル化された。精製時間を長くする、即ち精製機を通過する回数を増やすと、ナノフィブリルの長さが短くなった。表１のデータとの比較として、精製機を３回通過させて作製されたＰＰＤ－Ｔパルプは、約３００ｍｌのＣＳＦを有した。

【００６１】

【表１】

表1

通過数	CSF (ml)	平均長さ (mm)	SRF (度)
3	0	2	54.8
6	0	1.6	44.2
7	0	1.0	25

【００６２】

次いで、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドのフィブリルの様々な組成を、ＤｕＰｏｎｔ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥから入手可能な市販の１００％ＰＰＤ－Ｔパルプと比較した。表２は、様々なＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドを有するフロックで作製され、精製機を３回通過して作製されたフィブリルの特性情報を示している。精製機を３回通過して作製された１００％ＰＰＤ－Ｔパルプの特性も示されている。

【００６３】

図３の曲線２０は、８７／１３ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドの場合であり、表２は、ＰＶＰを含め、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰブレンドのフィラメントの見かけの結晶サイズ（ＡＣＳ１１０）が１００％ＰＰＤ－Ｔフィラメントに対して減少し、ＰＰＤ－Ｔ／ＰＶＰフィラメントがはるかに大きい孔径を有し、孔径の分布が、従来のＰＰＤ－Ｔパルプの作製に使用されるＰＰＤ－Ｔフィラメントを代表する曲線３０とまったく異なることを例示している。

【００６４】

【表２】

表2

PPD-T 対 PVP 比 (wt.%)	表面積 (m^2/g)	ACS 110 (Å)	ACS 200 (Å)	ACS 平均 (Å)	配向角 (°)	間隙率 体積 (%)	中間細孔径 (nm)
87 / 13	14	40.6	43.8	42.2	11.8	1.4	25.9
90 / 10	8.6	39.5	45	42.3	12.3	2.1	19.9
92.5 / 7.5	NA	40.4	45.4	42.9	13	1.3	17.2
100 / 0	4	45	44.1	44.6	15.7	0.5	2.3

【００６５】

参考例Ｂ

以下の実施例の固体複合電解質の製造において使用するために適した７５モルパーセントの硫化リチウム（Li_2S）及び２５モルパーセントの硫化リン（P_2S_5）を含有する無機電解質の試料が以下のように製造される。Li_2S（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ、９９．９８％）及びP_2S_5（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ、９９％）の無機電解質混合物を一緒に配合し、室温のグローブボックス内のアルゴン雰囲気中で少なくとも２０時間の間、ZrO_2粉砕用ボウル及び直径３ｍｍを有する１１０グラムのZrO_2ボールを使用する、５００ｒｐｍの遊星形ボールミル装置を使用して機械的にボールミルする。

【００６６】

個々の複合ペレット試料は、混合物２００ｍｇをサーキュラーダイ内で３００ＭＰａで加圧することによって形成される。次に、複合ペレット試料を最初に１０分間の間２４０Ｃに加熱し、次いで１５０～２００ＭＰａの圧力を１時間の間試料に適用する間温度を維持する。次に圧力を解除し、複合物ペレット試料を３０分間の間同じ温度で更にアニールして、高密度化プロセスから残りの機械的応力を除去する。次に複合ペレット試料を追加の試験前に数時間の間冷却させる。

【００６７】

実施例１～４

参考例Ａのアラミドポリマーフィブリルの４つの個々の試料は各々、１、３、５、及び１０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルをそれぞれ有する無機電解質の４つの個々の試料を作る量で、参考例Ｂの無機電解質混合物の４つの個々の試料と組み合わせられる。次に、４つの個々の試料を１０分間の間２，０００ｒｐｍで超音波ミキサー内で混合する。

【００６８】

参考例Ｂにおいて行われたように４つの個々の試料を別々に加圧することによって無機電解質とアラミドポリマーフィブリルの両方を含有する複合電解質の複合ペレットを形成する。

【００６９】

比較例Ａ～Ｄ

実施例１～４を繰り返す。しかしながら参考例Ａのアラミドポリマーフィブリルを１００％の商用ＰＰＤ－Ｔパルプ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏ．，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，Ｄｅｌａｗａｒｅから入手可能なＳｔｙｌｅ　１Ｆ３６１）と取り替える。パルプは、本明細書で定義されるようなストークを含まないものではなく、２６０ｍｌのカナダ標準濾水度及び９m^2／ｇの乾燥後の比表面積を有する。参考例Ｂにおいて行われるように４つの個々の試料を別々に加圧することによって無機電解質とＰＰＤ－Ｔパルプの両方を含有する複合電解質の複合ペレットを形成する。

【００７０】

考察

比較例Ａ～Ｄの複合ペレットの横断面の目視検査は、アラミドパルプの大きな可視領域を示す。これらの大きな領域は明らかに、非常に薄い複合物について問題になるであろう。実施例１～４の複合ペレットの横断面の目視検査は、非常に薄い複合物のためにより適した構造物を作る、微細な分散されたアラミドポリマーフィブリルを示す。

付記

本開示は以下の実施形態を含む。

＜実施形態１＞

固体複合電解質中の無機固体電解質及びアラミドフィブリルの全重量に基づいて７０～９９重量パーセントの無機固体電解質と１～３０重量パーセントのアラミドポリマーフィブリルとを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質であって、

前記アラミドポリマーフィブリルが

ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、

ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、

ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び

ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度
を有する、
５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質。
＜実施形態２＞
前記無機固体電解質が硫化リチウム、酸化リチウム、又はそれらの混合物を含む、実施形態１に記載の固体複合電解質。
＜実施形態３＞
前記無機固体電解質が、前記無機固体電解質中のａ）及びｂ）の全重量に基づいて
ａ）６０～８０重量パーセントの硫化リチウム又は酸化リチウム又はそれらの混合物と、
ｂ）２０～４０重量パーセントの硫化リンとのブレンドを含む、実施形態２に記載の固体複合電解質。
＜実施形態４＞
前記無機固体電解質が、前記無機固体電解質の全重量に基づいてジルコニア、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物、又はそれらの混合物を２０重量パーセント以上の量で含む、実施形態１～３のいずれか一項に記載の固体複合電解質。
＜実施形態５＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）を含む、実施形態１～４のいずれか一項に記載の固体複合電解質。
＜実施形態６＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが、５０重量パーセント超のポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と少なくとも１つの他のポリマーとを含む、実施形態５に記載の固体複合電解質。
＜実施形態７＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが８０～９６重量パーセントのポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と４～２０重量パーセントのポリ（ビニルピロリドン）とを含む、実施形態６に記載の固体複合電解質。
＜実施形態８＞
０．５～１０メガパスカル（ＭＰａ）の破壊靭性を有する実施形態１～７のいずれか一項に記載の固体複合電解質。
＜実施形態９＞
０．１～１００ミリシーメンス／センチメートル（ｍＳ／ｃｍ）のイオン導電率を有する実施形態１～８のいずれか一項に記載の固体複合電解質。
＜実施形態１０＞
アノードと、カソードと、実施形態１～９のいずれか一項に記載の固体複合電解質とを含む全固体電池。
＜実施形態１１＞
ａ）無機固体電解質及びアラミドフィブリルの合計１００部に基づいて７０～９９重量部の無機固体電解質と１～３０重量部のアラミドポリマーフィブリルとを組み合わせて、混合物を形成する工程と、
ｂ）５～１０００マイクロメートルの厚さを有する固体複合電解質を形成するために十分な時間の間圧力及び熱を適用することによって前記混合物を固結する工程とを含む、全固体電池において使用するために適した固体複合電解質の製造方法であって、
前記アラミドポリマーフィブリルが
ｉ）１０～２０００ナノメートルの直径、
ｉｉ）０．２～３ミリメートルの長さ、
ｉｉｉ）３～４０平方メートル／グラムの比表面積、及び
ｉｖ）０～１００ミリリットルのカナダ標準濾水度
を有する、固体複合電解質の製造方法。
＜実施形態１２＞
前記無機固体電解質が硫化リチウム、酸化リチウム、又はそれらの混合物を含む、実施

形態１１に記載の方法。
＜実施形態１３＞
前記無機固体電解質が、前記無機固体電解質中のａ）及びｂ）の全重量に基づいて
ａ）６０～８０重量パーセントの硫化リチウム又は酸化リチウム又はそれらの混合物と、
ｂ）２０～４０重量パーセントの硫化リンとのブレンドを含む、実施形態１２に記載の方法。
＜実施形態１４＞
前記無機固体電解質が、前記無機固体電解質の全重量に基づいてジルコニア、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物、又はそれらの混合物を２０重量パーセント以上の量で含む、実施形態１１～１３のいずれか一項に記載の方法。
＜実施形態１５＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）を含む、実施形態１１～１４のいずれか一項に記載の方法。
＜実施形態１６＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが、５０重量パーセント超のポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と少なくとも１つの他のポリマーとを含む、実施形態１５に記載の方法。
＜実施形態１７＞
前記アラミドポリマーフィブリルがポリマーのブレンドを含み、ポリマーの前記ブレンドが８０～９６重量パーセントのポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）と４～２０重量パーセントのポリ（ビニルピロリドン）とを含む、実施形態１６に記載の方法。
＜実施形態１８＞
前記固体複合電解質が０．５～１０メガパスカル（ＭＰａ）の破壊靭性を有する、実施形態１１～１７のいずれか一項に記載の方法。
＜実施形態１９＞
前記固体複合電解質が０．１～１００ミリシーメンス／センチメートル（ｍＳ／ｃｍ）のイオン導電率を有する、実施形態１１～１８のいずれか一項に記載の方法。
【図面】
【図１】

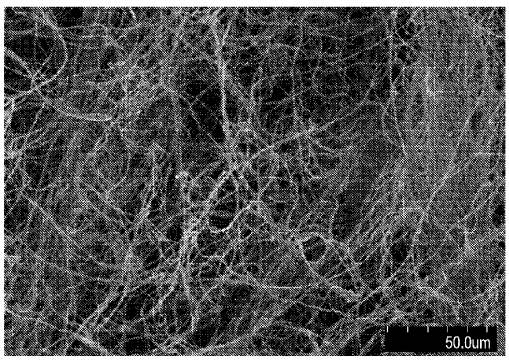


FIG. 1

【図２】

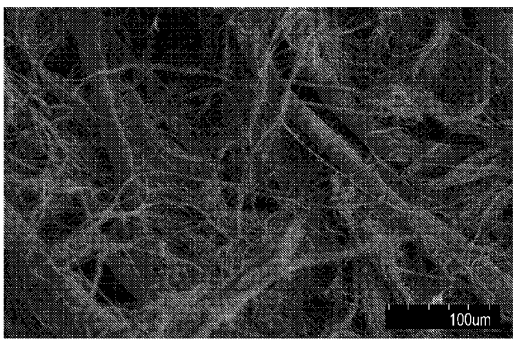


FIG. 2

【図３】

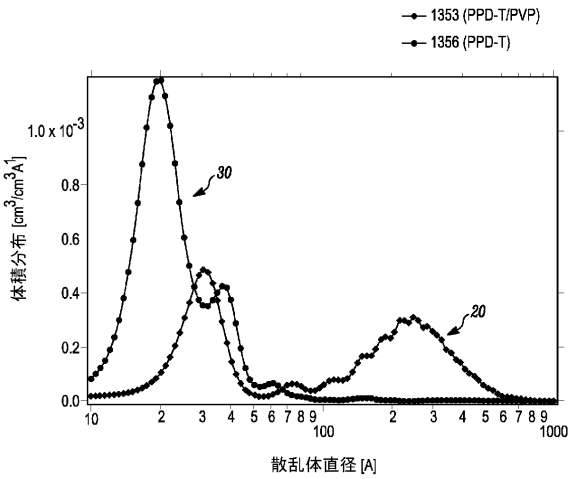


FIG. 3

【図４】

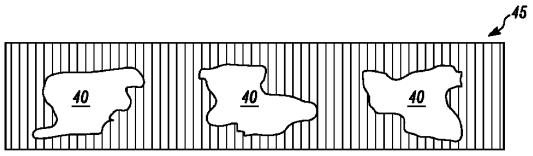


FIG. 4

【図５】

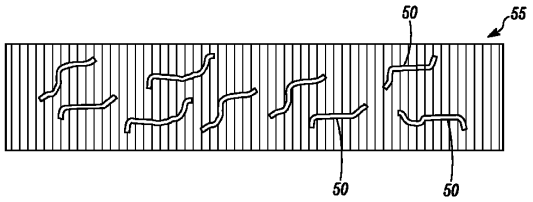


FIG. 5

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　FI
C01D 15/06 (2006.01)　　C01D 15/06
H01G 11/56 (2013.01)　　H01G 11/56

(74)代理人　100123777
弁理士　市川 さつき
(74)代理人　100111796
弁理士　服部 博信
(74)代理人　100123766
弁理士　松田 七重
(74)代理人　100202603
弁理士　宮崎 智史
(72)発明者　アフシャリ メディー
アメリカ合衆国 バージニア州 ２３１１２ ミッドロージアン エバーショット ドライブ ３５１９
(72)発明者　カン ビョン サム
アメリカ合衆国 バージニア州 ２３１１２ ミッドロージアン ウォーターズ ショア ドライブ １４６０１

審査官　遠藤 尊志

(56)参考文献
米国特許第５５３２０５９（ＵＳ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／３７５１４８（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００７／８２１９８（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／１４７３０１（ＵＳ，Ａ１）
特開２０２０－７７４８８（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１１００３４３３０（ＣＮ，Ａ）
THOMAS Yersak et al.，Hot pressed, Fiber-Reinforced (Li2S)70(P2S5)30 Solid-State Electrolyte Separators for Li Metal Batteries，ACS Applied Energy Materials [オンライン]，米国，ACS Publications，2019年05月08日，2,5，pp.3523-3531，[検索日 2025.05.23]〈URL:https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.9b00290〉，〈DOI:10.1021/acsaem.9b00290〉

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２
Ｈ０１Ｂ　１／０６
Ｈ０１Ｂ　１／１０
Ｈ０１Ｂ　１３／００
Ｃ０１Ｄ　１５／０６
Ｈ０１Ｇ　１１／５６