

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6964003号
(P6964003)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021.11.10)

(24) 登録日 令和3年10月20日(2021.10.20)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 34 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-560242 (P2017-560242)
(86) (22) 出願日	平成28年5月20日 (2016.5.20)
(65) 公表番号	特表2018-518803 (P2018-518803A)
(43) 公表日	平成30年7月12日 (2018.7.12)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/033456
(87) 國際公開番号	W02016/187510
(87) 國際公開日	平成28年11月24日 (2016.11.24)
審査請求日	令和1年5月17日 (2019.5.17)
(31) 優先権主張番号	62/164, 200
(32) 優先日	平成27年5月20日 (2015.5.20)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	500287732 シオン・パワー・コーポレーション アメリカ合衆国85756、アリゾナ州、 ツーソン、イースト・エルビラ・ロード 2900
(74) 代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(72) 発明者	マイケル・ジー・ララミー アメリカ合衆国85743アリゾナ州ツー ソン、ヌエバ・ビスタ6693番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電極用保護層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属リチウムを含む第1の層；および
該第1の層上に配置した第2の層
を含み、
該第2の層が複数の粒子を含み、かつ実質的に非多孔性であり、
該複数の粒子がイオン伝導性材料を含み、
該複数の粒子の少なくとも一部が、少なくとも部分的に該第1の層内に埋め込まれてお
り、
該複数の粒子の少なくとも一部が、互いと融着しており、

10

該互いと融着した複数の粒子の少なくともいくつかが、0.75 μm以上の平均最大断
面寸法を有し、

該第2の層が、10⁻⁶ ~ 10⁻² [S/cm] のイオン伝導率を有し、

該第2の層が、0.5 ~ 50 μmの平均厚さを有する、電極用保護層を含む電極構造体
。

【請求項 2】

前記複数の粒子が、0.75 ~ 20 μmの平均最大断面寸法を有する、請求項1に記載
の電極構造体。

【請求項 3】

前記第2の層が、イオン伝導性材料および非イオン伝導性材料を含む、請求項1に記載

20

の電極構造体。

【請求項 4】

前記イオン伝導性材料が無機材料を含む、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 5】

前記イオン伝導性材料がセラミックを含み、任意に該セラミックがザクロ石である、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6】

前記イオン伝導性材料が、1 ~ 99 % 結晶性である、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 7】

前記イオン伝導性材料が、少なくとも 1 GPa のヤング率を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。 10

【請求項 8】

前記第 2 の層が、イオン伝導性材料および非イオン伝導性材料を含み、該非イオン伝導性材料が、イオン伝導性材料のヤング率の少なくとも 2 倍小さいヤング率を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 9】

前記非イオン伝導性材料がポリマーを含む、請求項 3 に記載の電極構造体。

【請求項 10】

前記第 2 の層が、 $1.5 \sim 6 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。 20

【請求項 11】

前記第 2 の層が、5 % 未満の気孔率を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 12】

前記第 1 の層がポリマーを含む、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 13】

前記第 1 の層がポリマーを含み、該ポリマーがポリマーゲルであるか、または液体電解質に暴露するとポリマーゲルを形成する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 14】

液体電解質を含み、前記第 2 の層が液体電解質に対して不透過性である、請求項 1 に記載の電極構造体。 30

【請求項 15】

液体電解質を含む、請求項 1 に記載の電極構造体を含む電気化学電池。

【請求項 16】

金属リチウムを含む第 1 の層を、少なくともいくつかの粒子を融着させるのに十分な速度を有する複数の粒子に暴露する工程；

該粒子の少なくとも一部を該第 1 の層内に埋め込む工程；および

第 2 材料を含む第 2 の層を形成する工程

を含み、

該粒子が第 2 材料を含み、

該第 2 の層が $10^{-6} \sim 10^{-2} [\text{s/cm}]$ のイオン伝導率を有する、電極用保護層を含む電極構造体を形成する方法。 40

【請求項 17】

前記複数の粒子からイオン伝導性連続経路を形成する工程を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記第 1 の層を前記複数の粒子に暴露する工程が、エアロゾル沈着法を用いて前記複数の粒子を前記第 1 の層上に噴霧する工程を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記暴露する工程が、500 未満の温度で行われる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

50

前記第1の層を500～2000m/sの速度を有する前記複数の粒子に暴露する工程を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

前記第2の層が、3～25μmの平均厚さを有する、請求項16に記載の方法。

【請求項22】

前記複数の粒子が、0.5～20μmの平均最大断面寸法を有する、請求項16に記載の方法。

【請求項23】

前記第2の層が、イオン伝導性材料および非イオン伝導性材料を含む、請求項16に記載の方法。

10

【請求項24】

前記イオン伝導性材料が無機材料を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記イオン伝導性材料がセラミックを含み、任意に該セラミックがザクロ石である、請求項23に記載の方法。

【請求項26】

前記イオン伝導性材料が、1～99%結晶性である、請求項23に記載の方法。

【請求項27】

前記非イオン伝導性材料がポリマーを含む、請求項23に記載の方法。

【請求項28】

前記第2の層が、5%未満の気孔率を有する、請求項16に記載の方法。

20

【請求項29】

前記第1の層が電気活性材料を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項30】

前記暴露する工程が、0.5～100mTorrの圧力で行われる、請求項16に記載の方法。

【請求項31】

前記複数の粒子の少なくとも一部が、前記暴露する工程中に、互いと融着している、請求項16に記載の方法。

【請求項32】

前記第2の層を液体電解質に暴露する工程を含む、請求項16に記載の方法。

30

【請求項33】

粒子の元の表面が、互いと融着した前記複数の粒子中で識別することができない、請求項1に記載の電極構造体。

【請求項34】

粒子の元の表面が、互いと融着した前記複数の粒子中で識別することができない、請求項31に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

例えば、電気化学電池中の電極の保護用のイオン伝導性層を含む物品および方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

リチウム系電池（または他のアルカリ金属系電池或いはアルカリ土類金属系電池）のサイクル寿命を低下させる要因の1つは、電極中に存在する金属リチウムの電解質との反応による電池のサイクル時の電解質の消費である。この反応を最小化、または実質的に防止し、その結果、電池のサイクル寿命を増加させるために、電解液から金属リチウムを単離することが望ましい。これは、しばしば、金属リチウムの表面上にコーティングされたりチウムイオン伝導性材料層の使用を含む。電解質がリチウムの表面に接触することを排除

50

し、従ってリチウムと電解質との間の任意の副反応を防止するが、この材料は、リチウムイオンが金属リチウム表面へ、および金属リチウム表面から拡散することを可能にする。特定の保護構造体が製造されてきたが、リチウムと他のアルカリ金属電極用の保護構造体における改良は有益であり、そのような電池および電極の使用を含む多数の異なる技術分野における用途を有する。

【発明の概要】

【0003】

電気化学電池における電極の保護のためのイオン伝導性層を含む物品および方法を提供する。いくらかの実施形態では、リチウム金属またはリチウム金属合金含むアノード、および本明細書中に記載の複数の粒子（例えば、溶融無機粒子）を含むイオン伝導性層を含む電極構造体および／または電極構造体を製造するための方法を提供する。本明細書に開示される要件は、いくつかの場合、相互に関連する製品、別の特定の問題に対する解決策、および／または1つ以上のシステムおよび／または物品の複数の異なる使用を含む。10

【0004】

1組の実施形態では、一連の物品を提供する。1つの実施形態では、電気化学電池に使用するための物品は、第1の層および第1の層上に配置された第2の層を含み、第2の層は複数の粒子を含み、第2の層は実質的に非多孔性である。上記複数の粒子がイオン伝導性材料を含む。上記複数の粒子の少なくとも一部が、少なくとも部分的に上記第1の層内に埋め込まれている。上記複数の粒子の少なくとも一部が、互いに融着している。上記第2の層が、約 10^{-6} ～約 10^{-2} [S/cm]のイオン伝導率を有する。上記第2の層が、約0.5～約50 μmの平均厚さを有する。20

【0005】

別の実施形態では、電気化学電池に使用するための物品は、第1の層および第1の層上に配置された第2の層を含み、上記第2の層がイオン伝導性材料および非イオン伝導性材料を含む。上記イオン伝導性材料の少なくとも一部が結晶性である。上記イオン伝導性材料が、上記第2の層の85重量%より多い量で上記第2の層中に存在する。上記第2の層が、約 10^{-6} ～約 10^{-2} [S/cm]のイオン伝導率を有する。上記第2の層が、約0.5～約50 μmの平均厚さを有する。

【0006】

他の実施形態では、電気化学電池を提供する。1つの実施形態では、電気化学電池は、第1の層および第1の層上に配置された第2の層を含み、上記第2の層は0.5 μmより大きい粒径を有する複数の粒子を含み、上記複数の粒子はイオン伝導性材料を含む。上記第2の層が、約 10^{-6} ～約 10^{-2} [S/cm]のイオン伝導率を有する。上記第2の層が、約0.5～約50 μmの平均厚さを有する。電気化学電池は、液体電解質も含む。第2の層は、液体電解質に対して実質的に不透過性である。30

【0007】

他の実施形態では、一連の方法を提供する。1つの実施形態では、電気化学電池に使用するための物品を形成する方法を提供する。上記方法は、第1材料を含む第1の層を、少なくとも400 m/sの速度を有する複数の粒子に暴露する工程を含み、上記粒子が、上記第1材料と異なる第2材料を含む。上記方法はまた、上記粒子の少なくとも一部を上記第1の層内に埋め込む工程、および第2材料を含む第2の層を形成する工程を含み、上記第2の層が約 10^{-6} ～約 10^{-2} [S/cm]のイオン伝導率を有する。40

【0008】

別の実施形態では、電気化学電池に使用するための物品を形成する方法は、第1材料を含む第1の層を、少なくともいくつかの粒子を融着させるのに十分な速度を有する複数の粒子に暴露する工程を含み、上記粒子が第2材料を含む。上記方法は、上記粒子の少なくとも一部を上記第1の層内に埋め込む工程、および第2材料を含む第2の層を形成する工程を含み、上記第2の層が約 10^{-6} ～約 10^{-2} [S/cm]のイオン伝導率を有する。50

【0009】

本発明の他の優位性および新規な特徴が、添付の図面と併せて考慮する場合に、以下の発明の様々な非限定的態様の詳細な説明から明らかとなる。本明細書および参照により組み込まれた文献が、対立するおよび／または矛盾する開示を含む場合、本明細書中により統制すべきである。参考として援用される二つ以上の文書が互いに相反するおよび／または矛盾する開示を含む場合には、遅い有効日を有する文書が支配するものとする。

【図面の簡単な説明】

【0010】

本発明の非限定的な実施形態は、概略的であり、一定の縮尺で描かれることを意図されていない添付の図面を参照して一例として説明する。図面において、図示の同一またはほぼ同一の各構成要素は、通常、単一の数字で表される。明瞭にするために、必ずしもすべての構成要素は、すべての図においてラベル付け、また図は、当業者が本発明を理解できるようにする必要がない場合に示された本発明の各実施形態の全ての構成要素である。図面において：

【図1A】1組の実施形態に従った、下地層上に付着させたイオン伝導性層の概略図である。

【図1B】1組の実施形態に従った、下地層上に付着させたイオン伝導性層の別の概略図である。

【図1C】1組の実施形態に従った、下地層上に付着させたイオン伝導性層および電解質層の概略図である。

【図2A】～

20

【図2B】1組の実施形態に従った、電極構造体を製造する方法の概略図である。

【図3A】1組の実施形態に従った、イオン伝導性層の断面SEM画像を示す。

【図3B】1組の実施形態に従った、図3Aのイオン伝導性層の別の断面SEM画像を示す。

【図3C】～

【図3D】1組の実施形態に従った、図3A～図3Bのイオン伝導性層の上面SEM画像を示す。

【図4A】～

【図4C】1組の実施形態に従った、別のイオン伝導性層の断面SEM画像を示す。

【図5A】～

30

【図5C】1組の実施形態に従った、更に別のイオン伝導性層の上面SEM画像を示す。

【図5D】1組の実施形態に従った、図5A～図5Cのイオン伝導性層の断面SEM画像を示す。

【図6A】～

【図6B】1組の実施形態に従った、イオン伝導性層の上面SEM画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

電気化学電池における電極の保護のための層を含む物品および方法を提供する。本明細書中に記載のように、電極用保護層などの層は、複数の粒子（例えば、結晶性無機粒子、非晶質無機粒子）を含んでもよい。いくつかの実施形態では、複数の粒子（例えば、無機粒子）の少なくとも一部は、互いに融着している。例えば、いくつかの実施形態では、上記層は、エアロゾル沈着法または粒子の融着が沈着中に生じるように粒子を比較的高速度にすることを含む、他の好適な方法によって形成してもよい。いくつかの実施形態では、上記層（例えば、複数の粒子を含む層）は、イオン伝導性層である。いくつかの場合において、上記層（例えば、イオン伝導性層）は、比較的少ない量のポリマーを含む（例えば、上記層の総体積分率に対して約20体積%以下のポリマー）。複数の粒子の少なくとも一部は、他の層（例えば電極などの基材）内に埋め込まれてもよい。いくらかの実施形態では、複数の粒子は第1の材料（例えば、無機材料）から形成され、上記層は上記第1の材料とは異なる第2の材料（例えば、無機材料、ポリマー材料）を含んでもよい。保護層として使用する場合、上記保護層は、液体電解質に対して実質的に不透過性であって

40

50

もよい。

【0012】

有利なことに、本明細書中に記載のイオン伝導性層は、上記層を形成するために使用される材料のバルク特性（例えば、結晶性、イオン伝導性）を維持することができ、向上した可撓性を示すことができ、および／またはそれは、従来の真空蒸着法の下で一般的に実現できない材料（例えば、セラミックス）を組み込むことを可能にする。

【0013】

開示されたイオン伝導性層は、リチウム系電気化学電池（例えば、リチウム 硫黄電気化学電池、リチウムイオン電気化学電池）などの電気化学電池に組み込まれてもよい。本明細書中に記載の実施形態のいくつかは電極用保護層としてのそのような層の使用を含むが、上記層が電気化学電池内の任意の他の好適な構成要素として使用されてもよいことを理解すべきである。10

【0014】

電気化学電池がリチウム 硫黄電気化学電池であるいくつかの実施態様において、本明細書中に記載されるようなイオン伝導性層を電気化学電池に組み込むことによって、ポリスルフィド（例えば、ポリスルフィドを含む電解質中に見られる）およびアノードの電気活性材料（例えば、金属リチウム等のリチウムを含むアノード）の間の化学反応を防止または減少させることができる。本明細書中に記載されるようなイオン伝導性層を使用することによって、電気化学電池内の硫黄の利用率の増加、その相互作用の低減または排除、および／または電解質の枯渇の低減または排除など、いくらかの従来の保護層を超えるいくつかの利点を提供することができる。イオン伝導性層および／または本明細書中により詳細に記載されるような複数の粒子を含む複合構造体は、いくつかの場合、選択的にリチウムカチオンを伝導することができる。いくつかの実施形態において、イオン伝導性層および／または複数の粒子を含む複合構造は、ポリスルフィドアニオンのような特定のイオンに対して伝導性を有さず、および／または電解質（例えば液体電解質）用のバリア（例えば、保護構造体）として機能することができる。20

【0015】

また、本明細書中に記載されるようなイオン伝導性層は、リチウムアノードと電解質との間の、向上した可撓性、機械的安定性、化学的安定性、および／またはイオン伝導性などの、いくらかの従来の保護層を超える更なる利点を提供することができる。例えば、薄い、均一なフィルムの形のいくらかの保護層などのいくらかの既存の保護層（例えば、いくらかのセラミック系イオン伝導性層を含む）は、非常に薄く、脆く、取扱いまたは使用時に割れ易く、多孔性で、および／または結果として、電解質および／またはポリスルフィドが、拡散および／またはアノード（例えば、リチウムを含むアノード）の電気活性材料と反応するのを防止するのに十分なバリア特性を有さないという欠陥を含む。対照的に、融着した複数の粒子を含むイオン伝導性層は、上記層を形成するために使用される材料のバルク特性を維持し、向上した可撓性を示し、従来の真空蒸着法下では一般に実現できない材料（例えば、セラミック）の組み込みを可能にし、および／または製造コストを下げることができる。30

【0016】

1つの特定の実施形態では、イオン伝導性層の可撓性をイオン伝導性層のポリマーを含むことによって（例えば、複数の粒子を用いて）達成してもよい。ポリマー層は、電気化学電池と共に使用される電解液中で膨潤しないように、いくつかの場合、非イオン伝導性であってもよい。いくつかのこののような実施形態では、（例えば、イオン伝導性層の第1の表面からイオン伝導性層の第2の表面への）連続的な経路が存在するため（例えば、上記層内の粒子の少なくとも一部の融着による）、イオン伝導性が上記層を横切って維持される。また、上記層内の粒子が比較的高いイオン伝導性を有することができるので、本明細書中に記載される上記層のイオン伝導性は、いくらかの既存の保護層のイオン伝導性と同等であってもよい。

【0017】

50

20

30

40

50

開示された上記イオン伝導性層を、多数回の充放電が可能な電気化学電池、例えば、一次電池または二次電池に組み込んでもよい。いくつかの実施形態において、本明細書中に記載された材料、システム、および方法は、リチウム電池（例えば、リチウム 硫黄電池、リチウムイオン電池）に関連して使用することができる。本明細書中に記載の電気化学電池は、自動車、コンピュータ、パーソナルデジタルアシスタント、携帯電話、時計、ビデオカメラ、デジタルカメラ、温度計、電卓、ラップトップB IOS、通信機器またはリモートカーロックを製造または操作する、例えば、種々の用途に使用してもよい。なお、本明細書中の記載の多くは、リチウム 硫黄および／またはリチウムイオン電池に関するものであるが、本明細書中に記載のイオン伝導性層は、他のリチウム系電池、並びに他のアルカリ金属系電池に適用してもよいと解するべきである。

10

【0018】

図面を参照すると、本開示の様々な実施形態を、以下により詳細に記載する。図面に示されたいくらかの層が互いの上に直接配置されているが、他の中間層はまた、いくらかの実施形態において示された層の間に存在してもよいと解されるべきである。従って、本明細書中で使用される場合、層が別の層の「上に配置」される、別の層の「上に付着」される、または別の層の「上に」と記載される場合、上記層の上に直接配置される、上記層の上に直接付着される、または直接上記層の上に、を意味するか、或いは介在層も存在してもよいことを意味する。これに対して、別の層「上に直接配置」されている、別の層「と接触している」、別の層「上に直接付着」されている、別の層「の直接上」である層は、介在層が存在しないことを示している。

20

【0019】

図1Aには、電極構造体10の1つの実施形態を示す。上記電極構造体には、第1の層20（例えば、電気活性層）と第1の表面30'の第1の層上に付着された第2の層30（例えば、イオン伝導性層）を含む。本明細書中に記載されるように、第2の層30は、下地層を（例えば、電解質との反応から、または電解質内の種から）保護するための保護層として使用されてもよい。第2の層30は、いくつかの場合、複数の粒子を含んでいてもよい。以下でより詳細に説明するように、上記複数の粒子は、単一のタイプの、または複数のタイプのものであってもよい。いくつかの実施形態では、第1の層は、第1の材料（例えば、電気活性材料、セパレータ、基材、または他の構成要素を形成するために使用される材料）を含み、第2の層は第1の材料とは異なる第2の材料（例えば、第1の層を形成するために使用される材料とは異なる無機材料を含む複数の粒子）を含む。

30

【0020】

いくつかの実施形態では、複数の粒子（例えば、無機粒子）を融着させる。例えば、図1Bに示すように、電極構造体10は、第1の層20（例えば、電気活性層、または本明細書中に記載の他の層）、第2の層30（例えば、イオン伝導性層）、および複数の粒子40を含む。いくつかのそのような実施形態において、複数の粒子40の少なくとも一部を、上記図に例示的に示されるように融着する。いくらかの実施形態では、複数の粒子（例えば、融着した無機粒子）が第1の層内に埋め込まれている。以下でより詳細に説明するように、例えば、粒子が接触時に第1の層に衝突し、および／または衝突時に互いと融着するように、第1の層がある一定の速度で移動する粒子に施すことによって、第2の層を少なくとも部分的に形成してもよい。この実施形態に示すように、第2の層30は、第1の層20と隣接していてもよい第1の表面30'を有する。複数の粒子（例えば、融着された複数の粒子）は、いくつかの場合、接触してもよく、および／または第1の表面30'で第1の層20の少なくとも一部内に埋め込まれていてもよい。

40

【0021】

いくつかの実施形態では、（例えば、融着される前または融着がない）上記粒子の平均最大断面寸法は、例えば、20 μm以下、約10 μm以下、約5 μm以下、約2 μm以下、約1 μm以下、または約0.75 μm以下であってもよい。いくつかの実施形態では、（例えば、融着される前または融着がない）複数の粒子の平均最大断面寸法は、約0.5 μm以上、約0.75 μm以上、約1 μm以上、約1.5 μm以上、約2 μm以上、約3

50

μm 以上、約 $5\mu\text{m}$ 以上、約 $10\mu\text{m}$ 以上、または約 $15\mu\text{m}$ 以上であってもよい。上記範囲の組み合わせもまた可能である（約 $20\mu\text{m}$ 未満および約 $0.5\mu\text{m}$ より大きい最大断面寸法、約 $15\mu\text{m}$ 未満および約 $1\mu\text{m}$ よりも大きい最大断面寸法）。層中に複数の粒子タイプが含まれるいくつかの実施形態では、各粒子タイプは、1つ以上の上記範囲内の粒径の値を有してもよい。

【0022】

いくつかの実施形態では、（例えば、表面上に付着された後の）上記粒子の平均最大断面寸法は、例えば、約 $10\mu\text{m}$ 以下、約 $5\mu\text{m}$ 以下、約 $2\mu\text{m}$ 以下、約 $1\mu\text{m}$ 以下、約 $0.75\mu\text{m}$ 以下、約 $0.5\mu\text{m}$ 以下、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下、約 $0.1\mu\text{m}$ 以下であってもよい。¹⁰ いくつかの実施形態では、（例えば、表面上に付着された後の）複数の粒子の平均最大断面寸法は、約 $0.01\mu\text{m}$ 以上、約 $0.1\mu\text{m}$ 以上、約 $0.5\mu\text{m}$ 以上、約 $0.75\mu\text{m}$ 以上、約 $1\mu\text{m}$ 以上、約 $1.5\mu\text{m}$ 以上、約 $2\mu\text{m}$ 以上、約 $3\mu\text{m}$ 以上、または約 $5\mu\text{m}$ 以上であってもよい。上記範囲の組み合わせもまた可能である（約 $10\mu\text{m}$ 未満および約 $0.1\mu\text{m}$ より大きい最大断面寸法、約 $5\mu\text{m}$ 未満および約 $0.01\mu\text{m}$ よりも大きい最大断面寸法）。層中に複数の粒子タイプが含まれるいくつかの実施形態では、各粒子タイプは、1つ以上の上記範囲内の粒径の値を有してもよい。

【0023】

前述したように、いくつかの実施形態では、層中の複数の粒子の少なくとも一部が融着していてもよい。用語「融着する」と「融着した」（および「融着」）は、当技術分野においてその一般的な意味を与えられ、一般的に、それらが单一の物体を形成するように、2つの以上の物体（例えば、粒子）の物理的接合を意味している。例えば、いくつかの場合において、融着前に单一粒子が占める体積（例えば、粒子の外表面内の全体積）は、2個の融着した粒子によって占められる体積の半分に実質的に等しい。当業者であれば、用語「融着する」、「融着した」および「融着」により、単に1つ以上の表面で互いに接触する粒子を指すのではなく、個々の粒子の元の表面の少なくとも一部は、もはや他の粒子から識別することはできないことを指すと理解する。²⁰

【0024】

いくつかの場合において、複数の粒子の少なくとも一部が第2の層を横切って（例えば、第2の層の第1の表面および第2の層の第2の面の間の）連続経路を形成するように、粒子が融着されている。連続経路には、例えば、上記経路内に割れ目、破損、または不連続点が実質的でない層の第1の表面から第2の対向面までのイオン伝導性経路を含んでもよい。層を横切る融着粒子は連続経路を形成することができるのに対し、充填された融着していない粒子を含む経路は、経路を連続的にさせない粒子間の割れ目または不連続点を有する。いくらかの実施形態では、上記層は、上記層を横切る複数のこののような連続経路を含む。いくつかの実施形態において、第2の層の少なくとも 10体積\% 、少なくとも 30体積\% 、少なくとも 50体積\% 、または少なくとも 70体積\% が、（例えば、イオン伝導性材料を含んでもよい）融着粒子を含む1つ以上の連続経路を含む。いくらかの実施形態では、第2の層の約 100体積\% 以下、約 90体積\% 以下、約 70体積\% 以下、約 50体積\% 以下、約 30体積\% 以下、約 10体積\% 以下または約 5体積\% 以下が、融着粒子を含む1つ以上の連続経路を含む。上記範囲の組み合わせ（例えば、少なくとも約 10体積\% および約 100体積\% 以下）も可能である。³⁰ いくつかの場合、第2の層の 100体積\% が、融着粒子を含む1つ以上の連続経路を含む。即ち、いくつかの実施形態では、第2の層は、本質的に融着粒子からなる（例えば、第2の層は、実質的に非融着粒子を含まない）。他の実施形態では、実質的に全ての粒子が融着していない。⁴⁰

【0025】

当業者は、例えば、共焦点ラマン顕微鏡法（CRM）を含む、粒子が融着されているかどうかを決定するための好適な方法を選択することができる。本明細書中に記載の層内の融着領域の割合を決定するために、CRMを使用してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、融着領域は、層内の非融着領域（例えば、粒子）と比較して、より少ない結晶性（より多い非晶質）であってもよく、非融着領域のものとは異なるラマン特性分光バンド

10

20

30

40

50

を提供することができる。いくらかの実施形態では、融着領域は非晶質であってもよく、かつ上記層内の非融着領域（例えば、粒子）は結晶性であってもよい。非晶質ピークは結晶性領域のピークよりプロードで／強度が小さいかもしれないが、結晶性および非晶質領域は、同一／類似の波長にピークを有してもよい。いくつかの例では、非融着領域は、上記層を形成する前のバルク粒子の分光バンド（バルクスペクトル）と実質的に類似の分光バンドを含んでもよい。例えば、非融着領域は、同一または類似の波長にピークを含み、層の形成前の粒子の分光バンド内のピークとしてピーク（積分信号）の下で類似の面積を有する。非融着領域は、例えば、バルクスペクトルの対応する最大ピークに対する積分信号の値の少なくとも 70 %、少なくとも 75 %、少なくとも 80 %、少なくとも 85 %、少なくとも 90 %、少なくとも 95 %、または少なくとも 97 % の範囲内であってもよい 10 スペクトルにおける最大ピーク（最大積分信号を有するピーク）積分信号（ピーク下面積）を有していてもよい。対照的に、融着領域は、上記層を形成する前の粒子の分光バンドと異なる分光バンドを含んでもよい（例えば、同一または類似の波長であるが、実質的に異なる／より低い積分信号より有するピーク）。融着領域は、例えば、バルクスペクトルの対応する最大ピークに対する積分信号の値の 50 % 未満、60 % 未満、70 % 未満、75 % 未満、80 % 未満、85 % 未満、90 % 未満、95 % 未満、または 97 % 未満であってもよいスペクトルにおける最大ピーク（最大積分信号を有するピーク）に対する積分信号（ピーク下面積）を有していてもよい。いくつかの実施形態では、CRM の 2 次元または 20 3 次元のマッピングを、上記層中の融着領域の割合（例えば、前述のように、上記層を形成する前の粒子に対するスペクトルとは異なるスペクトルの最大ピークに対する積分信号を有する、最小断面積内の領域の割合）を決定するために用いてもよい。そのような分析のために使用される上記層の最小断面積は、例えば、少なくとも $600 \mu m^2$ 、少なくとも $900 \mu m^2$ 、少なくとも $1000 \mu m^2$ 、少なくとも $2000 \mu m^2$ 、少なくとも $3000 \mu m^2$ 、少なくとも $5000 \mu m^2$ 、少なくとも $7000 \mu m^2$ 、または少なくとも $10,000 \mu m^2$ であってもよく、上記面積範囲内の測定間隔（空間分解能）は、例えば、 $1 \mu m^2$ 以下、 $2 \mu m^2$ 以下、 $4 \mu m^2$ 以下、 $6 \mu m^2$ 以下、または $9 \mu m^2$ 以下であってもよい。（3 次元画像が得られた場合、このような分析のために使用される層の最小体積は、例えば、少なくとも $600 \mu m^3$ 、少なくとも $900 \mu m^3$ 、少なくとも $1000 \mu m^3$ 、少なくとも $2000 \mu m^3$ 、少なくとも $3000 \mu m^3$ 、少なくとも $5000 \mu m^3$ 、少なくとも $7000 \mu m^3$ 、または少なくとも $10,000 \mu m^3$ であってもよく、上記体積範囲内の測定間隔（空間分解能）は、例えば、 $1 \mu m^3$ 以下、 $4 \mu m^3$ 以下、 $8 \mu m^3$ 以下、 $16 \mu m^3$ 以下、 $27 \mu m^3$ 以下、または $64 \mu m^3$ 以下であってもよい。）少なくとも 3.5 画像、または 7 画像の平均を、特定のサンプルに対する融着領域の割合を決定するために用いてもよい。 30

【0026】

他の実施形態において、融着粒子の存在は、層の伝導率を測定することによって決定してもよい。例えば、融着粒子を含む層は、粒子が融着されておらず、他のすべての要因が等しい層の平均伝導率よりも大きい平均伝導率を有していてもよい。少なくとも 3.5、または 7 つの測定値の平均を、特定のサンプルに対する伝導率を決定するために用いてもよい。 40

【0027】

任意の好適な方法を用いて、複数の粒子を付着および／または融着してもよい。いくつかの実施形態では、方法には、第 1 の層（例えば、リチウムを含むアノード、（例えば、本明細書中に記載のように、硫黄または他の好適な基材を含む）カソードなどの電気活性材料）の一部に隣接して、またはその上にイオン伝導性層（例えば、第 2 の層）を形成する工程を含んでもよい。1 組の実施形態では、複数の粒子は、エアロゾル沈着法によって付着および／または融着される。エアロゾル沈着法は、当技術分野で既知であり、一般的に表面上に比較的高い速度で粒子（例えば、無機粒子、ポリマー粒子）を付着（例えば、噴霧）する工程を含む。例えば、いくつかの実施形態では、複数の粒子は、複数の粒子の少なくとも一部が融着するように、第 1 の層（例えば、電気活性材料層）上に比較的高 50

い速度で付着される（例えば、第1の層上に第2の層を形成する工程）。粒子の融着のために必要な速度は、粒子の材料組成、粒子のサイズ、粒子のヤング率、および／または粒子または粒子を形成する材料の降伏強さなどの要因に依存し得る。

【0028】

本明細書中に記載されているように、いくつかの実施形態では、粒子は、粒子の少なくともいくつかの融着を引き起こすのに十分な速度で付着される。しかしながら、いくつかの実施形態では、粒子は、粒子の少なくともいくつかが融着されないような速度で付着されると理解されるべきである。いくらかの実施形態では、粒子の速度は、少なくとも約150m/s、少なくとも約200m/s、少なくとも約300m/s、少なくとも約400m/s、少なくとも約500m/s、少なくとも約600m/s、少なくとも約800m/s、少なくとも約1000m/s、または少なくとも約1500m/sである。いくつかの実施形態では、速度は、約2000m/s以下、約1500m/s以下、約1000m/s以下、約800m/s以下、約600m/s以下、約500m/s以下、約400m/s以下、約300m/s以下、または約200m/s以下である。前述した範囲の組み合わせ（例えば、約150m/s～約2000m/s、約150m/s～約600m/s、約200m/s～約500m/s、約200m/s～約400m/s、約500m/s～約2000m/s）もまた可能である。他の速度もまた可能である。複数の粒子タイプが1つの層中に含まれるいくつかの実施形態では、各粒子タイプは、上記範囲の1つ以上における速度で付着させてよい。

【0029】

いくつかの実施形態では、上記付着法は、粒子とキャリアガスを加圧することにより、第1の層の表面上に（例えば、エアロゾル沈着法によって）粒子を噴霧する工程を含む。いくつかの実施形態では、キャリアガスの圧力は、少なくとも約5psi、少なくとも約10psi、少なくとも約20psi、少なくとも約50psi、少なくとも約90psi、少なくとも約100psi、少なくとも約150psi、少なくとも約200psi、少なくとも約250psi、または少なくとも約300psiである。いくらかの実施形態では、キャリアガスの圧力は、約350psi以下、約300psi以下、約250psi以下、約200psi以下、約150psi以下、約100psi以下、約90psi以下、約50psi以下、約20psi以下、または約10psi以下である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約5psi～約350psi）も可能である。他の範囲も可能であり、当業者は、本明細書の教示に基づいて、キャリアガスの圧力を選択することができる。例えば、いくつかの実施形態では、キャリアガスの圧力は、第1の層上に付着した粒子の速度が、粒子の少なくともいくつかを互いに融着するのに十分であるようにする。

【0030】

いくつかの実施形態では、キャリアガス（例えば、粒子を含むキャリアガス）が付着前に加熱される。いくつかの実施形態では、キャリアガスの温度は、少なくとも約20、少なくとも約25、少なくとも約30、少なくとも約50、少なくとも約75、少なくとも約100、少なくとも約150、少なくとも約200、少なくとも約300、または少なくとも約400である。いくらかの実施形態では、キャリアガスの温度は、約500以下、約400以下、約300以下、約200以下、約150以下、約100以下、約75以下、約50以下、約30以下、または約20以下である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約20～約500）も可能である。他の範囲も可能である。

【0031】

いくらかの実施形態において、粒子は、真空環境下で付着される。例えば、いくつかの実施形態では、粒子を、（例えば、粒子流に対する大気の抵抗を除去するために、粒子の高い速度を可能にするために、および／または汚染物質を除去するために）容器内を真空にする容器中で第1の層上に付着させてよい。いくらかの実施形態では、容器内の真空圧は、少なくとも約0.5mTorr、少なくとも約1mTorr、少なくとも約2mT

orr、少なくとも約5mTorr、少なくとも約10mTorr、少なくとも約20mTorr、または少なくとも約50mTorrである。いくらかの実施形態では、容器内の真空圧力は、約100mTorr以下、約50mTorr以下、約20mTorr以下、約10mTorr以下、約5mTorr以下、約2mTorr以下、または約1mTorr以下である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約0.5～約100mTorr）も可能である。他の範囲も可能である。

【0032】

本明細書中に記載されるように、いくつかの実施形態では、層（例えば、イオン伝導性層などの第2の層）を、粒子のエアロゾル沈着法を含む方法によって形成する。本明細書中に記載されるように、エアロゾル沈着は、一般的に複数の粒子の少なくともいくつかの衝突および／または弾性変形をもたらす。いくつかの実施形態では、エアロゾル沈着は、複数の粒子の少なくとも別の部分に複数の粒子の少なくともいくつかの融着を引き起こすのに十分な条件下で（例えば、速度を用いて）実施することができる。10

【0033】

いくつかの実施形態において、第2の層を形成するための本明細書中に記載された方法は、このような前駆体材料（例えば、粒子）のバルク特性（例えば、結晶性、イオン伝導性）を得られる層内に維持することを実施することができる。いくつかの場合、エアロゾル沈着法の使用は、他の付着技術（例えば、真空蒸着法）を用いて実現可能ではない特定の材料（例えば、セラミック）から形成された粒子の付着を可能にする。例えば、（スパッタリング、電子ビーム蒸着などの）真空蒸着は、典型的には、いくつかのセラミック材料を、付着時に、そのバルク特性（例えば、結晶性および／またはイオン伝導性）を失わせる比較的高い温度を含む。他の実施形態では、いくらかの材料の真空蒸着は、このような材料は（例えば、非晶質膜として）真空蒸着中に失われ、（例えば、基材と層との間の強度および／または熱的特性の不一致の結果として）層中に形成される亀裂の形成および／または機械的応力が生じる結晶状態において望ましい機械的特性を有してもよいので、得られる層の割れにつながる。ある場合には、材料の焼戻しは、少なくとも前述の理由のために真空蒸着した後には可能ではないかもしれない。エアロゾル沈着は、例えば、いくらかの真空蒸着技術と比較して、比較的低い温度で実施することができるので、一般的にイオン伝導性層／保護層を形成することと矛盾するいくつかの材料（例えば、結晶性材料）をここで使用することができる。20

【0034】

1つの例示的な方法において、および図2Bを参照して、第2の層（例えば、イオン伝導性層）を形成する工程には、第2の層の形成のための基材としての第1の層120（例えば、電気活性層、または本明細書中に記載の他の層）を提供する工程を含んでもよい。粒子140（例えば、無機粒子）は、任意の好適な方法（例えば、エアロゾル沈着法）によって付着させてもよい。ここで図2Bを参照すると、（矢印によって示されるように）粒子140を第1の層120上に付着させてもよい。粒子の付着により、粒子を、少なくとも部分的に第1の層内に埋め込んでもよい。いくらかの実施形態において、粒子は、少なくとも粒子の一部が直接接触し、および／または少なくとも部分的に第1の層内に埋め込まれるように十分な速度で付着される。いくつかの実施形態において、粒子は、十分な速度で付着されるような複数の粒子の少なくとも一部は、少なくとも部分的に第1の層内に埋め込まれており、粒子の少なくとも一部が融着している（図2B）。40

【0035】

いくつかの実施形態では、層の複数の粒子の少なくとも一部、または複数の粒子の表面の少なくとも一部は、第1の層（例えば、電気活性層または本明細書中に記載の他の層）と接触（例えば、直接接触）している。この構成は、上記粒子から第1の層への直接のイオン（例えば、リチウムイオンなどの金属イオン）の輸送を可能にすることができます。いくつかの場合、複数の粒子の少なくとも一部は、第1の層内に埋め込まれている。例えば、いくつかの場合、層（例えば、第2の層）の粒子の少なくとも約0.1体積%は、第1の層内に埋め込まれている。いくつかの実施形態では、上記粒子の少なくとも約1体積%50

、少なくとも約 5 体積%、少なくとも約 10 体積%、または少なくとも 20 体積%は、第 1 の層内に埋め込まれている。いくらかの実施形態では、上記粒子の約 25 体積%以下、約 20 体積%以下、約 15 体積%以下、または約 10 体積%以下は、第 1 の層内に埋め込まれている。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 0.1 体積%～約 25 体積%）も可能である。他の範囲も可能である。層内の粒子の体積分率を決定するための方法は、当技術分野で既知であり、いくつかの実施形態において、イオン伝導性層を分析すること、および例えば、走査型電子顕微鏡を用いて画像形成することを含んでもよい。

【 0 0 3 6 】

いくらかの従来の電極および／または電気化学電池は、電気活性層および／または（例えば、サイクルの前に）可能な限り平滑であるイオン伝導性層を含むように製造されており、このような平滑性が（例えば、孔食または他の悪影響を低減することによって）サイクル寿命を増加するのに役立つと考えられていた。本明細書中に記載の特定の実施形態において、イオン伝導性層（例えば、保護層）を形成するために使用される粒子の少なくとも一部は、電気活性材料層に埋め込まれ、電気活性材料層および／またはイオン伝導性層の特定の粗さをもたらす結果となる。電気活性材料層および／またはイオン伝導性層は、（例えば、サイクルの前に）本明細書中に記載されるように、ピークから谷までの平均粗さの特定の値または範囲を有してもよい。いくつかの実施形態では、このような粗さは、実質的にサイクル寿命に悪影響を与えない。

10

【 0 0 3 7 】

本明細書中に記載されるように、いくつかの実施形態では、第 2 の層は、イオン伝導性層である。イオン伝導性層は、（例えば、電気活性層などの第 1 の層と接触して）第 1 の表面および上記第 1 の表面に対向する第 2 の表面を含んでもよい。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層の表面（例えば、第 2 の表面）は、電極または電気化学電池の追加の層（例えば、図 1 C における任意の電解質層 50）と接触している。いくつかの実施形態では、粒子（例えば、融着粒子）の少なくともいくつかは、イオンの第 2 の表面にイオン伝導性層の第 1 の表面での電気活性層と直接接觸する第 1 部分、およびイオン伝導性層の第 2 の表面での第 2 の部分を含む。例えば、第 2 の表面での融着粒子の少なくともいくつかの第 2 の部分は、電解質材料（例えば、電解質層）と直接接觸していてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

前述まように、複数の粒子を含む層は、保護層として機能することができる。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、液状の電解質（例えば、保護層を含む電気化学電池に使用される液体電解質）に対して実質的に不透過性である。例えば、いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、イオン伝導性層の総重量に対して、液体電解質の約 10 重量%以下、約 5 重量%以下、約 1 重量%以下、約 0.5 重量%以下、または約 0.1 重量%以下を吸収する。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、イオン伝導性層の総重量に対して、液体電解質の少なくとも約 0.01 重量%、少なくとも約 0.1 重量%、少なくとも約 0.5 重量%、少なくとも約 1 重量%、または少なくとも約 5 重量%を吸収する。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 0.01 重量%～約 5 重量%、約 0.01 重量%～約 0.5 重量%）も可能である。当業者であれば、例えば、液体電解質を吸収した後（例えば、周囲温度および圧力で 1 時間、上記層を電解質に暴露した後）、液体電解質を吸収する前のイオン伝導性層の重量に対する、イオン伝導性層の重量差を測定する工程を含むイオン伝導性層によって吸収された液体電解質を決定するための好適な方法を選択することができる。

30

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施形態では、複数の粒子（例えば、融着粒子）を含む層は、実質的に非膨潤性である。例えば、層（例えば、イオン伝導性層）は、保護層を含む電気化学電池に使用される液体電解質中で実質的に非膨潤性であるポリマーを含んでもよい。いくつかのこのような実施形態では、上記ポリマーは実質的に非イオン伝導性である（例えば、上記ポリマーは約 10⁻⁸ [S / cm] 未満のイオン伝導率を有していてもよい）。非イオン伝導性ポリマーを含むポリマーを、以下に、より詳細に記載する。

40

50

【0040】

イオン伝導性層および／または本明細書中に記載された得られたイオン伝導性層の粒子は、様々な種類の材料から形成することができる。いくらかの実施形態では、粒子が形成される材料は、イオン（例えば、リチウムイオンなどの電気化学的に活性なイオン）を上記材料に通過させることを可能にするが、電子が上記材料を横切って通過するのを実質的に妨害するように選択してもよい。本明細書中において「実質的に妨害する」とは、この実施形態において材料は、電子の通過よりも少なくとも10倍大きくなりチウムイオンが流出することを可能にすることを意味する。上記粒子は、例えば、イオン伝導性材料を含んでもよい（例えば、イオン伝導性層のいずれかの側の材料間のイオンの移動を容易にするために）。有利なことに、このような粒子は、特定のアニオン（例えば、ポリスルフィドアニオン）を伝導しないが、特定のカチオン（例えば、リチウムカチオン）を伝導することが可能であってもよく、および／または電解質および／または電気活性層用のポリスルフィド種に対するバリアとして作用することが可能であってもよい。

【0041】

いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の粒子および／またはイオン伝導性層は、無機材料を含み、および／または無機材料から形成されている。いくらかの実施形態では、上記無機材料は、セラミック材料（例えば、ガラス、ガラス状セラミック材料）を含む。好適なセラミック材料の非限定的な例としては、酸化物（例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化リチウム）、窒化物、および／またはアルミニウム、ケイ素、亜鉛、スズ、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、インジウムの酸窒化物、およびそれらの合金、 $\text{Li}_x\text{MP}_y\text{S}_z$ （ここで、 x 、 y および z は整数、例えば20未満の整数であり、 $M = \text{Sn}$ 、 Ge または Si である。）、例えば $\text{LiMP}_2\text{S}_{1.2}$ （例えばここで、 $M = \text{Sn}$ 、 Ge 、 Si である。）および LiSiPS 、ザクロ石、結晶性またはガラス硫化物、ホスフェート、ペロブスカイト、抗ペロブスカイト、他のイオン伝導性無機材料およびその混合物が挙げられる。 $\text{Li}_x\text{MP}_y\text{S}_z$ 粒子を、例えば原料成分 Li_2S 、 SiS_2 および P_2S_5 （または代わりに Li_2S 、 Si 、 S および P_2S_5 ）を用いて形成することができる。

【0042】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の粒子、および／またはイオン伝導性層自体は、窒化リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、窒化リン酸リチウム、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、酸化リチウム（例えば、 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 、ここでRは希土類金属である）、酸化リチウムランタン、酸化リチウムチタン、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、およびリチウムホスホスルフィド、オキシスルフィド（例えば、リチウムオキシスルフィド）並びにそれらの混合物の1つ以上などの材料を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、複数の粒子は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 、および／または Al_2TiO_5 を含んでいてもよい。特定の実施形態において、複数の粒子は、 LiAlTiPO_4 （LATP）を含んでいてもよい。材料（例えば、セラミック）の選択は、これらに限定されないが、電池内で使用される電解質、アノードおよびカソードの特性などの多数の要因に依存する。

【0043】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の粒子、および／またはイオン伝導性層自体は、ポリマー材料（例えば、非イオン伝導性ポリマー材料および／またはイオン伝導性ポリマー材料）を含んでいてもよい。イオン伝導性層（またはイオン伝導性層を形成するための粒子として）に使用するのに好適なポリマー材料を、以下により詳細に記載する。

【0044】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の粒子、および／またはイオン伝導性層自体は、実質的に非晶質である。いくらかの実施形態では、本明細書中に記載の粒子および／またはイオン伝導性層は、実質的に結晶性である。いくつかの場合、本明細書中に記載の粒子および／またはイオン伝導性層は半結晶性であってもよい。例えば、いくつかの実施

形態では、粒子および／または本明細書中に記載のイオン伝導性層は、少なくとも約1%結晶性、少なくとも約2%結晶性、少なくとも約5%結晶性、少なくとも約10%結晶性、少なくとも約25%結晶性、少なくとも、少なくとも約50%結晶性、少なくとも約75%結晶性、少なくとも約80%結晶性、少なくとも約90%結晶性、少なくとも約95%結晶性、少なくとも約98%結晶性、少なくとも約99%結晶性であってもよい。いくらかの実施形態では、本明細書中に記載の粒子および／またはイオン伝導性層は、100%結晶性であってもよい。いくつかの実施形態では、本明細書中に記載の粒子および／またはイオン伝導性層は、約99.9%以下結晶性、約99.5%以下結晶性、約98%以下結晶性、約95%以下結晶性、約90%以下結晶性、約80%以下結晶性、約75%以下結晶性、約50%以下結晶性、約25%以下結晶性、約10%以下結晶性、約5%以下結晶性、または約2%以下結晶性であってもよい。上記範囲の組み合わせ（例えば、約1%結晶性～約100%結晶性、約1%結晶性～約99.9%結晶性）も可能である。当業者であれば、例えば、粒子および／またはイオン伝導性層のX線回折スペクトルを含むパーセント結晶化度を決定するための好適な方法を選択することができる。10

【0045】

複数の粒子は、粒子の複数のタイプを含んでもよい。例えば、複数の粒子の第1の部分は、無機材料の第1のタイプを含んでもよく、複数の粒子の第2の部分は、無機材料の第2のタイプを含んでもよい。別の例では、複数の粒子の第1の部分は無機材料を含んでもよく、複数の粒子の第2の部分はポリマー材料を含んでもよい。更に別の例では、複数の粒子の第1の部分は第1のタイプのポリマー材料を含んでもよく、複数の粒子の第2の部分は第2のタイプのポリマー材料を含んでもよい。いくつかの実施形態では、複数の粒子は、1つ以上、2つ以上、または3つ以上のタイプの粒子（例えば、無機粒子、ポリマー粒子、またはそれらの組み合わせ）を含む。例えば、層は、粒子タイプの各々が異なる、少なくとも2つのタイプの粒子、少なくとも3つのタイプの粒子、少なくとも4つのタイプの粒子を含んでもよい。20

【0046】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の粒子は、望ましいイオン伝導性を有するように選択してもよい。例えば、いくらかの実施形態において、上記粒子は、電気活性材料（例えば、リチウム）のイオンに対して伝導性であってもよい。いくつかの場合、上記粒子は、少なくとも約 10^{-6} [S/cm] の平均イオン伝導率（例えば、リチウムイオン伝導率）を有していてもよい。いくらかの実施形態では、イオン伝導性層内の粒子の平均イオン伝導率（例えば、リチウムイオンなどの金属イオン伝導率）は、少なくとも約 10^{-6} [S/cm]、少なくとも約 10^{-5} [S/cm]、少なくとも約 10^{-4} [S/cm]、または少なくとも約 10^{-3} [S/cm] である。いくつかの実施形態では、上記粒子の平均イオン伝導率は、約 10^{-2} [S/cm] 未満、約 10^{-3} [S/cm] 未満、または約 10^{-4} [S/cm] 未満である。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、約 10^{-2} ～約 10^{-6} [S/cm] のイオン伝導率、約 10^{-3} ～約 10^{-5} [S/cm] のイオン伝導率）。他のイオン伝導率も可能である。伝導率は、室温（例えば、25℃）で測定してもよい。3040

【0047】

いくつかの実施形態では、粒子をイオン伝導性層に組み込む前に、粒子の平均イオン伝導率を決定することができる。平均イオン伝導率は、3トン/cm²以下の圧力で、2つの銅シリンダ間の粒子をプレスすることによって測定することができる。いくらかの実施形態では、平均イオン伝導率（即ち、平均抵抗率の逆数）は、1kHzで動作する導電ブリッジ（すなわち、インピーダンス測定回路）を用いて500kg/cm²増分で測定することができる。いくつかのこののような実施形態では、上記試料において平均イオン伝導率の変化がもはや観察されなくなるまで、圧力が上昇する。

【0048】

いくらかの実施形態において、上記粒子は、約 10^{-10} [S/cm] 未満の電子伝導50

率を有していてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、上記粒子の電気伝導度は、約 $10^{-1.1}$ [S/cm]以下、約 $10^{-1.2}$ [S/cm]以下、約 $10^{-1.3}$ [S/cm]以下、約 $10^{-1.4}$ [S/cm]以下、約 $10^{-1.5}$ [S/cm]以下、約 $10^{-1.7}$ [S/cm]以下、または約 $10^{-1.9}$ [S/cm]以下である。電子伝導率の他の値および範囲も可能である。

【0049】

いくらかの実施形態において、イオン伝導性層の粒子（例えば、融着粒子）を実質的に非多孔性である。例えば、いくつかの実施形態において、空気などの望ましくない種の捕捉によって、粒子のイオン伝導率を低減する可能性があるので、上記粒子は、このような種が粒子内で捕捉されることができる実質的な「デッドスペース」を有さない。いくつかの場合、粒子の平均気孔率は、約10体積%未満、約5体積%未満、約2体積%未満、約1体積%未満、または約0.1体積%未満であってもよい。いくつかの実施形態では、粒子の平均気孔率は、約0.01体積%～約0.1体積%、または約0.1体積%～約2体積%であってもよい。

10

【0050】

平均気孔率は、例えば、水銀ポロシメータを用いて測定することができる。簡潔に述べると、平均気孔率は（例えば、液体と細孔との間の表面張力の対向力に抗して）細孔に液体（例えば、水銀）を強制的に押し込むのに必要な外部圧力を測定することによって決定することができる。当業者は、選択された粒子に基づいて、外部圧力の好適な範囲を選択することができる。

20

【0051】

粒子は、電気化学電池の1つ以上の層と接触する時に、化学的に安定である材料を含むことが有利である。一般に、粒子を形成する材料が、粒子と直接接触することができる1つ以上の材料の成分と化学的に反応しない（例えば、副生成物を形成する）場合、粒子は化学的に安定である。例えば、いくらかの実施形態において、電気活性材料と接触し、ポリマー材料と接触し、電解質材料と接触し、および／またはポリスルフィドと接触する場合に、上記粒子は化学的に安定である。

【0052】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層内の粒子（例えば、融着粒子）の重量パーセントは約80重量%～約99.9重量%である。即ち、いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、約80重量%～約99.9重量%のイオン伝導性材料を含む。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、イオン伝導性層の全組成物の約80重量%以上、約85重量%以上、約90重量%以上、約95重量%以上、約97重量%以上、約98重量%以上、または約99重量%以上の粒子（またはイオン伝導性材料）を含む。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層中の粒子（またはイオン伝導性材料）の重量百分率は、イオン伝導性層の全組成物の約99.9重量%未満、約99.5重量%未満、約99重量%未満、98重量%未満、約97重量%未満、約95重量%未満、約90重量%未満、または約85重量%未満である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約80重量%～約99.9重量%、約80重量%～約95重量%、約80重量%～約90重量%）も可能である。他の範囲も可能である。層内の粒子の重量百分率を決定するための方法は、当技術分野で知られており、いくつかの実施形態において、イオン伝導性層を形成する前に、粒子とポリマーを秤量する工程を含んでもよい。

30

【0053】

本明細書中に記載されるように、粒子のエアロゾル沈着法は、基材上にイオン伝導性層を形成するのに用いてもよい。いくらかの実施形態において、粒子の硬度と粒子が付着される基材の硬度との間の硬度差は、200%以下、100%以下、80%以下、60%以下、40%以下、20%以下、10%以下、または5%以下であってもよい。いくつかの実施形態では、上記硬度の差は、少なくとも0.01%、少なくとも0.1%、少なくとも1%、少なくとも5%、少なくとも10%、または少なくとも50%であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である。上記硬度差は、硬度の大きい方の値から硬度の小さ

40

50

い方の値を減算し、硬度の大きい方の値で除算し、100を掛けることによって計算してもよい。当業者であれば、本明細書中に記載の材料の硬度を決定するための好適な方法、例えば、ナノインデンテーション法を選択することができる。

【0054】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、追加の材料を含む。例えば、いくつかの場合、イオン伝導性層は、非イオン伝導性材料を含む。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、追加の伝導性材料（例えば、イオン伝導性材料）を含む。追加の材料は、粒状または非粒状であってもよい。

【0055】

いくつかの実施形態では、上記追加の材料は、無機材料である。無機材料は、複数の粒子に関しては、前述の通りであり、追加の材料として使用するのに好適である。10

【0056】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、ポリマー材料を含んでもよい。ポリマー材料は、層を形成する粒子（例えば、融着粒子）間の空間においてイオン伝導性層中に存在してもよい。例えば、上記層は、粒子（例えば、融着粒子）およびポリマー材料の領域の複合物を含んでもよい。

【0057】

いくつかの実施形態において、ポリマー材料は、第1の層上に付着される（例えば、エアロゾル沈着）。いくらかの実施形態では、ポリマー材料を含む粒子（例えば、ポリマー粒子）は、第1の層上に付着される。ポリマー材料は、無機材料の付着と実質的に同時に付着させてもよい（例えば、粒子およびポリマー材料を付着前に混合してもよく、または異なるソースから同一基材上に導入されてもよい）。20

【0058】

他の実施形態では、ポリマー材料を、無機材料の粒子の付着前に第1の層上に付着させてもよい。例えば、（例えば、エアロゾル沈着法により、または塗布法などのポリマー層を形成するための任意の他の好適な方法によって付着させてもよい）ポリマー材料を含む第1の層を形成した後、無機粒子をポリマー材料上および／またはポリマー材料中へ付着させてもよい。いくらかの実施形態では、無機粒子は、無機粒子の少なくとも一部が融着するようにポリマー材料の後におよびポリマー材料の上／中に付着されてもよい。

【0059】

ポリマー層上に無機（例えば、セラミック）粒子を付着する工程を含むいくつかの実施形態では、上記層の厚さを横切る無機材料／粒子の密度勾配を形成してもよい。例えば、1つの方法では、ポリマー層を、第1の層（例えば、基材）上に配置する。ポリマー材料は、任意の好適な形態（例えば、ゲル、固体）であってもよい。次に、無機粒子を（例えば、エアロゾル沈着法により）ポリマー層上に付着させてよい。得られた構造体は、得られた構造体の厚さの少なくとも一部（または実質的に全て）を横切って構造体の第1の層から外表面まで無機材料の密度が増加する、無機粒子とポリマー材料との複合体であってもよい。いくつかの実施形態において、付着を通して無機粒子の速度を徐々に増加させることによって、そのような構造体を形成してもよい。いくつかの例では、上記付着は、無機粒子の少なくとも一部が融着するように生じる。第1の表面に隣接する粒子／無機材料は、実質的に融着していないまま、部分的に融着したまま、または、外表面に比べてより少ない程度に融着されたままであってもよいが、例えば、得られる構造体の外表面における粒子／無機材料は、実質的に融着されてもよい。他の実施形態では、逆の勾配を形成することができる。40

【0060】

材料を付着するための方法および条件（例えば、速度、圧力）が、本明細書中に詳細に記載されている。

【0061】

任意の好適なポリマー材料は、イオン伝導性層に含めることができる。いくつかの実施形態において、ポリマー材料は1つ以上のポリマー材料を含んでいても、または1つ以上50

のポリマー材料から本質的になつてもよい。ポリマー材料は、いくつかの実施形態では、モノマー、共重合体の混合物、ブロックコポリマー、或いは相互侵入網目または半相互侵入網目中にある2つ以上のポリマーの組み合わせであつてもよい。別の実施形態では、ポリマー材料は、充填剤および／または固体の添加剤を含んでもよい。充填剤および／または固体の添加剤は、上記ポリマーに強度、可撓性、および／または改善された接着特性を付与することができる。いくつかの実施形態において、上記ポリマーは、可塑剤、または固相変化材料などの他の添加剤を含んでいてもよい。可塑剤の添加は、ポリマーの可撓性を向上し、チキソトロピー性を向上させることができる。固相変化材料の添加は、結果として高温で溶融する材料の添加をもたらし、それによって、ヒートシンクとして作用し、熱暴走を防止することができる。

10

【0062】

いくつかの実施形態において、ポリマー材料は、可撓性であるように選択してもよい。ナノ硬度試験は、クリープおよび／または硬さを測定し、それによってポリマー材料の可撓性および／または脆性を評価するために実施されてもよい。いくらかの場合、ポリマー材料は、100、150、200、250、300、350、または400

を超える温度で熱的に安定であるように選択してもよい。熱安定性は、示差走査熱量測定(DSC)によって評価してもよい。高温で熱安定性を示すことができるポリマー材料の非限定的な例としては、ポリシロキサン、ポリシアヌレート、およびポリイソシアヌレートが挙げられる。

【0063】

20

上記ポリマー材料は、いくらかの場合、電解液および／またはリチウムポリスルフィドの腐食に対して実質的に不活性であるように選択してもよい。電解液中のポリマー材料の安定性を決定する手段は、電解質溶媒の蒸気に、または電解質溶媒自体にポリマー材料の小試料を暴露することを含む。電解質溶液中で安定であることができるポリマー材料の例には、それらに限定されないが、ポリウレタンおよびポリシロキサンが挙げられる。種々の特性を調べるためにポリマー材料に実施することができる追加の試験には、ポリマー材料が硬化または架橋されたことを確認するためのフーリエ変換赤外分光法(FTIR)、ポリマー材料が亀裂を有するかどうかを決定するためのエネルギー分散型X線分光法を備える走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)が挙げられる。そのような試験および他の試験を、イオン伝導性層が不連続層、相互侵入網目または半相互侵入網目を含むかどうかを決定するためにも用いることができる。プロフィロメトリーは、ポリマー材料の表面がどれくらい粗いかを評価するために使用することができる。

30

【0064】

(例えば、イオン伝導性層の形成時に融着される粒子として)イオン伝導性層に用いるのに好適である他のクラスのポリマー材料には、それらに限定されないが、ポリアミン(例えば、ポリ(エチレンイミン)およびポリプロピレンイミン(PP1))；ポリアミド(例えば、ポリアミド(ナイロン)、ポリ(-カブロラクタム)(ナイロン6)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)(ナイロン66))、ポリイミド(例えば、ポリイミド、ポリニトリル、およびポリ(ピロメリットイミド1,4ジフェニルエーテル)(Kapton))；ビニルポリマー(例えば、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(メチルシアノアクリレート)、ポリ(エチルシアノアクリレート)、ポリ(ブチルシアノアクリレート)、ポリ(イソブチルシアノアクリレート)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(フッ化ビニル)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ビニルポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリ(イソヘキシルシアノアクリレート))；ポリアセタール；ポリオレフィン(例えば、ポリ(ブテン1)、ポリ(n-ペンテン2)、ポリブロピレン、ポリテトラフルオロエチレン)；ポリエステル(例えば、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシブチレート)；ポリエーテル(ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(プロピレンオキシド)(PPO)、ポリ(テトラメチレンオキシド)(PTMO))；ビニリデンポリマー(例えば、ポリイソブチレン、ポリ

40

50

(メチルスチレン)、ポリ(メチルメタクリレート)(P M M A)、ポリ(塩化ビニリデン)、およびポリ(フッ化ビニリデン))；ポリアラミド(例えば、ポリ(イミノ1,3フェニレンイミノイソフタロイル)およびポリ(イミノ1,4フェニレンイミノテレフタロイル))；ポリヘテロ芳香族化合物(例えば、ポリベンズイミダゾール(P B I)、ポリベンゾピスオキサゾール(P B O)およびポリベンゾピスチアゾール(P B T))；多複素環化合物(例えば、ポリピロール)；ポリウレタン；フェノール系ポリマー(例えば、フェノールホルムアルデヒド)；ポリアルキン(例えば、ポリアセチレン)；ポリジエン(例えば、1,2ポリブタジエン、シスまたはトランス1,4ポリブタジエン)；ポリシロキサン(例えば、ポリ(ジメチルシロキサン)(P D M S)、ポリ(ジエチルシロキサン)(P D E S)、ポリジフェニルシロキサン(P D P S)、およびポリメチルフェニルシロキサン(P M P S))；並びに無機ポリマー(例えば、ポリホスファゼン、ポリホスホネート、ポリシラン、ポリシラザン)が挙げられる。いくつかの態様において、上記ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリイソブチレン、エポキシ、ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択してもよい。これらのポリマーの機械的および電子的特性(例えば、伝導率、抵抗率)は既知である。

【0065】

従って、当業者は、それらの機械的および/または電子的特性(例えば、イオン伝導性および/または電子伝導性)に基づいて、好適なポリマーを選択することができ、および/または本明細書の記載と組み合わせて、当該技術分野の知識に基づいて、このようなポリマーをイオン伝導性(例えば、単一のイオンに対して伝導性)および/または電子伝導性に変性することができる。例えば、前述のポリマー材料は、イオン伝導性を向上させるために、更に塩、例えば、リチウム塩(例えば、LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、またはLiB(Ph)₄、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃、およびLiN(SO₂CF₃)₂)を含んでもよい。塩は、例えば、0～50モル%の範囲で材料に添加してもよい。いくらかの態様において、塩は、上記材料の少なくとも5モル%、少なくとも10モル%、少なくとも20モル%、少なくとも30モル%、少なくとも40モル%、または少なくとも50モル%含まれる。いくらかの態様において、追加の塩は、上記材料の50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、または10モル%以下である。上記範囲の組み合わせも可能である。モル%の他の値も可能である。

【0066】

いくらかの実施形態では、上記ポリマー材料の平均イオン伝導率は、約10⁻³[S/cm]以下、約10⁻⁴[S/cm]以下、約10⁻⁵[S/cm]以下、約10⁻⁶[S/cm]以下、または約10⁻⁷[S/cm]以下であってもよい。

【0067】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層のポリマー材料の平均イオン伝導率は、少なくとも約10⁻⁸[S/cm]、少なくとも約10⁻⁷[S/cm]、少なくとも約10⁻⁶[S/cm]、少なくとも約10⁻⁵[S/cm]、少なくとも約10⁻⁴[S/cm]、または少なくとも約10⁻³[S/cm]である。上記範囲の組み合わせも可能である(例えば、少なくとも約10⁻⁸[S/cm]および約10⁻⁶[S/cm]以下の電解質中の平均イオン伝導率)。伝導率は、室温(例えば、25)で測定されてもよい。

【0068】

いくつかの実施形態において、ポリマー材料は、実質的に非イオン伝導性および実質的に非電気伝導性であってもよい。例えば、本明細書中に記載のものなどの非電気伝導性材料(例えば、電気絶縁材料)を用いることができる。他の実施形態では、上記ポリマー材料は、イオン伝導性であるが、実質的に非電気伝導性であってもよい。そのようなポリマー材料の例としては、アクリレート、ポリエチレンオキシド、シリコーン、およびポリ塩化ビニルなどの、リチウム塩でドープされた非電気伝導性材料(例えば、電気絶縁性材料

10

20

30

40

50

) が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

いくつかの実施形態において、複合体に含まれるポリマー材料は、このようなイオン伝導性層を含む電気化学電池に使用する電解質溶媒に実質的に非膨潤性である。例えば、上記ポリマー材料は、イオン伝導性層を含む電気化学電池に使用される（存在する任意の塩または添加剤を含む）電解液溶媒と少なくとも 24 時間接触した時に、10%未満、8%未満、6%未満、5%未満、4%未満、2%未満、または1%未満の体積変化を生じてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー材料（例えば、ポリマー材料を含むゲル）は、液体電解質の存在下で、少なくとも約 0.01 体積%、少なくとも約 0.1 体積%、少なくとも約 0.2 体積%、少なくとも約 0.5 体積%、少なくとも約 1 体積%、または少なくとも約 2 体積%だけ体積を増加（即ち、膨潤）してもよい。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 0.01 体積%～約 5 体積%）も可能である。このようなポリマーの簡単なスクリーニング試験は、（存在する任意の塩または添加剤を含む）電解質溶媒中にポリマー片を配置し、24 時間前と後のポリマー片の重量または体積変化を測定し、溶媒中に配置する前の体積変化率を決定することによって行うことができる。
10

【 0 0 7 0 】

ポリマー材料が、電気化学電池の 1 つ以上の層（例えば、電解質層）と接触した時に、化学的に安定である材料を含む、またはそのような材料で形成されることが、いくつかの実施形態では、有利である。例えば、材料が、ポリマー材料と直接接觸している電気化学電池の 1 つ以上の追加の層の成分と化学的に反応しない（例えば、副生成物を形成する）場合、ポリマー材料は化学的に安定であることができる。例えば、いくらかの実施形態において、ポリマー材料は、電気活性材料と接觸している場合、電解質材料と接觸している場合、および／またはポリスルフィドと接觸している場合に、化学的に安定である。いくらかの実施形態では、ポリマー材料は、電気化学電池用電極の成分（例えば、電気活性材料、電解質材料（例えば、電解質内の種）、および／またはポリスルフィド）との反応生成物を形成してもよい。しかしながら、そのような実施形態において、上記反応生成物は、ポリマー材料を含む層の機能を妨害しない（例えば、層は、イオン伝導性のままである）。
20

【 0 0 7 1 】

いくらかの実施形態では、ポリマー材料は、実質的に非架橋であってもよい。しかしながら、他の実施形態では、ポリマー材料は架橋されている。いくつかのこのような実施形態では、ポリマー材料を、複数の粒子の一部で架橋してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、複数の粒子の一部は、（例えば、複数の粒子の一部の表面に結合した）架橋ポリマーでコーティングされていてもよい。架橋は、例えば、ポリマーに架橋剤を添加して架橋反応を行うことによって、例えば、熱的または光化学的硬化によって、例えば、UV 照射／可視光照射によって、線照射、電子ビーム、または加熱（熱架橋）によって、達成することができる。架橋剤の例には、2 個以上の炭素-炭素二重結合を有する分子から選択されたもの、例えば、2 個以上のビニル基を有するものが挙げられる。特に有用な架橋剤は、グリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3 プロパンジオール、1,4 ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのジオールのジ（メタ）アクリレート；シクロペンタジエンダイマー、1,3 ジビニルベンゼンおよび 1,4 ジビニルベンゼンから選択される。いくつかの好適な架橋剤は、例えば、ビスフェノール F、ビスフェノール A、1,4 ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテルなど、分子中に 2 つの以上のエポキシ基を含んでもよい。
30
40

【 0 0 7 2 】

いくつかの実施形態において、ポリマー材料は、ゲルの形態であってもよい。いくつかの実施形態では、液体電解質に暴露された時、ポリマー材料はポリマーゲルを形成する。いくらかの実施形態では、ポリマー材料は、液体電解質の存在下で膨潤してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、ポリマー材料（例えば、ポリマー材料を含むゲル）は、液
50

体電解質の存在下で、少なくとも約 20 体積%、少なくとも約 30 体積%、少なくとも約 40 体積%、少なくとも約 50 体積%、少なくとも約 60 体積%、少なくとも約 70 体積%、少なくとも約 80 体積%、または少なくとも約 90 体積%だけ体積を増加（即ち、膨潤）してもよい。いくらかの実施形態では、ポリマー材料は、液体電解質の存在下で、約 200 体積%以下、約 100 体積%以下、約 80 体積%以下、約 60 体積%、約 40 体積%以下、または約 20 体積%以下だけ体積を増加（即ち、膨潤）してもよい。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 50 体積%～約 100 体積%）も可能である。このようなポリマーゲルの簡単なスクリーニング試験は、（存在する任意の塩または添加剤を含む）電解質溶媒中にポリマーゲル片を配置し、24 時間前と後のゲル片の重量または体積変化を測定し、溶媒中に配置する前の体積変化率を決定することによって行うことができる。

10

【 0 0 7 3 】

いくつかの実施形態では、追加の材料（例えば、ポリマー材料）は、少なくとも約 5 重量%、少なくとも約 10 重量%、少なくとも約 20 重量%、または少なくとも約 25 重量%の量でイオン伝導性層中に存在する。いくらかの実施形態では、追加の材料は、以下、約 30 重量%以下、約 25 重量%以下、約 20 重量%以下、約 15 重量%以下、または約 10 重量%以下の量でイオン伝導性層中に存在する。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 5 重量%～約 30 重量%）も可能である。他の範囲も可能である。いくつかの場合、イオン伝導性層は、実質的に追加の材料を含まない。

【 0 0 7 4 】

前述のように、いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の可撓性は、イオン伝導性層中にポリマーを含むことによって達成してもよい。

20

【 0 0 7 5 】

いくつかの場合、可撓性は、例えば、臨界曲率半径（例えば、特定の曲げ半径で行われた曲げ試験および走査型電子顕微鏡および／またはプロフィロメトリー測定によって）を決定すること、ナノ硬度試験、および／またはまたは AFM（原子間力顕微鏡）インデント法（例えば、ナノインデンテーション法）によって特徴付けることができる。

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態では、上記イオン伝導性層は、特定の臨界曲率半径を有していてよい。例えば、複数の粒子と追加の材料を含む第 1 のイオン伝導性層は、全体の厚さ、粒子（例えば、融着粒子）の合計量、および追加の材料の合計量を有してもよい。第 2 の、比較のイオン伝導性層（例えば、複数の粒子を含む）は、同一または類似の全体の厚さを有してもよく、同一／類似の無機材料の合計量を有してもよいが実質的に追加の材料を有さず、または同一／類似の追加の材料の合計量を有してもよいが無機材料を含む追加の材料を有さない。第 1 のイオン伝導性層は、第 2 のイオン伝導性層の臨界曲率半径よりも、例えば少なくとも約 2 倍、少なくとも約 10 倍、少なくとも約 20 倍、少なくとも約 50 倍、または少なくとも約 100 倍、いくつか実施形態では、1000 倍以下、または 500 倍以下だけ大きい臨界曲率半径を有してもよい。第 2 のイオン伝導性層の臨界曲率半径よりも大きい第 1 のイオン伝導性層の臨界曲率半径により、第 1 の複合物が第 2 の複合物より高い可撓性を有することを示すことができる。臨界曲率半径は、当技術分野で既知の任意の方法に従って各イオン伝導性層のために決定されてもよい。例えば、臨界曲率半径は、曲げ試験を用いて決定してもよい。このような試験は、試料（例えば、5 cm × 2.5 cm の寸法を有する試料）を得る工程を含んでもよい。試料の幾何学的中心は、光学的プロフィロメトリーによって決定される。上記試料の端部を、共に動かせて、試料をアーチ形状に折り曲げる。例えば、長さ 5 cm を有する試料に対して、上記試料の端部を、約 4.5 cm（例えば、僅かな変化、または比較的小さい曲率半径）から約 2.5 cm（例えば、大きい変化、または比較的大きい曲率半径）までの距離だけ動かしてもよい。異なる距離において、上記試料の曲率半径を測定してもよく、幾何学中心において光学的形状測定によって破壊の有無を決定してもよい。臨界曲率半径は、上記試料の幾何学中心において破壊が起こり始める最小曲率半径である。

30

【 0 0 7 7 】

40

50

いくつかの実施形態では、複数の粒子は、特定のヤング率を有するイオン伝導性材料を含む。いくつかの実施形態では、複数の粒子のヤング率は、少なくとも約 0.1 GPa、少なくとも約 0.5 GPa、少なくとも約 1 GPa、少なくとも約 2 GPa、少なくとも約 5 GPa、少なくとも約 10 GPa、少なくとも約 20 GPa、少なくとも約 50 GPa、少なくとも約 100 GPa、少なくとも約 200 GPa、または少なくとも約 400 GPa である。いくらかの実施形態では、複数の粒子のヤング率は、約 500 GPa 以下、約 400 GPa 以下、約 200 GPa 以下、約 100 GPa 以下、約 50 GPa 以下、約 20 GPa 以下、約 10 GPa 以下、約 5 GPa 以下、約 2 GPa 以下、約 1 GPa 以下、または約 0.5 GPa 以下である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 0.1 GPa ~ 約 500 GPa）も可能である。特定の実施形態において、上記粒子のヤング率は、少なくとも約 1 GPa である。いくらかの実施形態において、融着粒子のヤング率は、融着する前の粒子としてのヤング率と実質的に同じである。ヤング率は、ナノインデンテーション法（AFM）により測定してもよい。

【0078】

いくらかの実施形態では、追加のまたは第 2 の材料（例えば、非イオン伝導性材料などのポリマー材料）は、イオン伝導性層を形成するために使用される、および／またはイオン伝導性層中に存在する粒子（例えば、融着粒子）のヤング率より、少なくとも約 2 倍、少なくとも約 5 倍、少なくとも約 10 倍、少なくとも約 20 倍、少なくとも約 50 倍、または少なくとも約 100 倍低いヤング率を有する。上記追加のまたは第 2 の材料（例えば、非イオン伝導性材料などのポリマー材料）は、イオン伝導性層を形成するために使用される、および／またはイオン伝導性層中に存在する粒子（例えば、融着粒子）のヤング率の約 100 倍以下、約 50 倍以下、約 10 倍以下であるヤング率を有してもよい。上記範囲の組み合わせも可能である。当業者であれば、本明細書中に記載の材料のヤング率を決定するための好適な方法を選択することができる。

【0079】

いくらかの実施形態において、追加のまたは第 2 の材料（例えば、非イオン伝導性材料などのポリマー材料）は、イオン伝導性層を形成するために使用される、および／またはイオン伝導性層中に存在する粒子（例えば、融着粒子、および／または無機粒子）の降伏強さより少なくとも約 2 倍、少なくとも約 5 倍、少なくとも約 10 倍、または少なくとも約 100 倍低い降伏強さを有する。上記追加のまたは第 2 の材料（例えば、非イオン伝導性材料などのポリマー材料）は、イオン伝導性層を形成するために使用される、および／またはイオン伝導性層中に存在する粒子（例えば、融着粒子）のヤング率の約 100 倍以下、約 50 倍以下、約 10 倍以下である降伏強さを有してもよい。上記範囲の組み合わせも可能である。当業者であれば、本明細書中に記載の材料の降伏強さを決定するための好適な方法、例えば、ナノインデンテーション法を選択することができる。

【0080】

いくつかの実施形態において、イオン伝導性層中に存在するイオン伝導性材料（例えば、複数の粒子を含む）および非イオン伝導性材料（例えば、ポリマー材料を含む）の重量比は、他の範囲も可能であるが、約 80 : 20 ~ 約 95 : 5 である。いくつかの実施形態において、イオン伝導性材料および非イオン伝導性材料の重量比は、少なくとも約 70 : 30、少なくとも約 80 : 20、少なくとも 85 : 15、または少なくとも約 90 : 10 である。いくつかの実施形態において、イオン伝導性材料および非イオン伝導性材料の重量比は、約 95 : 5 以下、約 90 : 10 以下、または約 85 : 15 以下である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 80 : 20 ~ 約 95 : 5）も可能である。

【0081】

複数の粒子（例えば、融着粒子）を含むイオン伝導性層は、任意の好適な厚さを有してもよい。いくつかの実施形態において、本明細書中に記載のイオン伝導性層は、少なくとも約 0.5 μm、少なくとも約 1 μm、少なくとも約 3 μm、少なくとも約 5 μm、少なくとも約 10 μm、少なくとも約 15 μm、または少なくとも約 20 μm の平均厚さを有してもよい。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の平均厚さは、約 25 μm 以下、

約 20 μm 以下、約 10 μm 以下、約 5 μm 以下または約 3 μm 以下である。他の範囲も可能である。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 3 μm ~ 約 25 μm 、約 5 μm ~ 約 10 μm ）も可能である。上記イオン伝導性層の平均厚さは、前述のように、例えば、ドロップゲージまたは走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて決定することができる。

【0082】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は実質的に非多孔性（例えば、低い多孔性を有する）であってもよい。例えば、いくつかの場合、複数の粒子は、（必要に応じて追加 / 第 2 の材料を有する）第 1 の層上に付着され、実質的に非多孔性であるイオン伝導性層を形成する。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層の約 99.9% 以下、約 99.5% 以下、約 99% 以下、約 98% 以下、または約 97% 以下は非多孔性である。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層の少なくとも約 95%、少なくとも約 97%、少なくとも約 98%、少なくとも約 99%、または少なくとも約 99.5% が非多孔性である。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、特定の気孔率を有する。例えば、イオン伝導性層の気孔率は、約 5% 以下、約 3% 以下、約 2% 以下、または約 1% 以下であってもよい。気孔率 / 非気孔率は、例えば、水銀圧入法（例えば、Brunauer Emmett Teller 気孔率）によって決定することができる。

【0083】

イオン伝導性層は、任意の好適な密度を有していてもよい。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層の密度は約 1.5 g / cm³ ~ 約 6 g / cm³ である。例えば、いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、少なくとも約 1.5 g / cm³、少なくとも約 2 g / cm³、少なくとも約 2.5 g / cm³、少なくとも約 3 g / cm³、少なくとも約 4 g / cm³、または少なくとも約 5 g / cm³ の密度を有する。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、約 6 g / cm³ 以下、約 5 g / cm³ 以下、約 4 g / cm³ 以下、約 3 g / cm³ 以下、約 2.5 g / cm³ 以下、または約 2 g / cm³ 以下の密度を有する。上記範囲の組み合わせ（例えば、約 1.5 g / cm³ ~ 約 6 g / cm³）。他の範囲も可能である。

【0084】

いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、少なくとも約 10⁻⁷ [S / cm]、少なくとも約 10⁻⁶ [S / cm]、少なくとも約 10⁻⁵ [S / cm]、少なくとも約 10⁻⁴ [S / cm]、または少なくとも約 10⁻³ [S / cm] の全体のイオン伝導率（例えば、リチウムイオン伝導率）を有する。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層の平均イオン伝導率（例えば、リチウムイオン伝導率）は、約 10⁻² [S / cm] 以下、約 10⁻³ [S / cm] 以下、約 10⁻⁴ [S / cm] 以下、約 10⁻⁵ [S / cm] 以下、または約 10⁻⁶ [S / cm] 以下であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、少なくとも約 10⁻⁷ [S / cm] および約 10⁻² [S / cm] 以下の平均イオン伝導率、少なくとも約 10⁻⁶ [S / cm] および約 10⁻³ [S / cm] 以下の平均イオン伝導率、少なくとも約 10⁻⁵ [S / cm] および約 10⁻⁴ [S / cm] 以下の平均イオン伝導率）。伝導率（例えば、乾燥した伝導率）を、室温（例えば、25）で、例えば、電解質および / または溶媒の不在下で（即ち、乾燥イオン伝導性層用）1 kHz で動作する導電ブリッジ（即ち、インピーダンス測定回路）を使用して測定してもよい。

【0085】

いくつかの実施形態では、（例えば、付着前または融着前の）粒子と（例えば、粒子を含む）得られた層の間のイオン伝導率差は、約 1000% 未満、約 700% 未満、約 500% 未満、約 200% 未満、約 100% 未満、約 50% 未満、約 40% 未満、約 30% 未満、約 20% 未満、約 10% 未満、約 5% 未満、約 3% 未満、約 1% 未満、または約 0.5% 未満であってもよい。いくつかの場合、（例えば、付着前または融着前の）上記粒子と（例えば、粒子を含む）得られた層の間のイオン伝導率差は、約 0.1% 以上、約 0.5% 以上、約 1% 以上、約 3% 以上、約 5% 以上、約 10% 以上、約 20% 以上、約 50% 以上、約 100% 以上、約 200% 以上、約 500% 以上、約 700%、または約 1000%

10

20

30

40

50

0.0%以上であってもよい。上記範囲の組み合わせ（例えば、約0.1%～約10%）も可能である。いくつかの実施形態においては、上記粒子および得られた層の間のイオン伝導率差は実質的に存在しない。上記イオン伝導率差は、イオン伝導率の高い方の値からイオン伝導率の低い方の値を減算し、イオン伝導率の高い方の値で割ることによって計算することができる。

【0086】

いくつかの実施形態では、（例えば、ポリマーおよび複数の粒子を含む）イオン伝導性層は、本明細書中に記載されるように、約2μm以下、約1.5μm以下、約1μm以下、約0.9μm以下、約0.8μm以下、約0.7μm以下、約0.6μm以下、約0.5μm以下、または任意の他の好適な粗さのピークから谷までの平均粗さ（R_z）を有してもよい。¹⁰ いくつかの実施形態では、上記イオン伝導性層は、約50nm以上、約0.1μm以上、約0.2μm以上、約0.4μm以上、約0.6μm以上、約0.8μm以上、約1μm以上、または任意の他の好適な粗さのR_zを有する。上記範囲の組み合わせが可能である（例えば、約0.1μm以上および約1μm以下のR_z）。他の範囲も可能である。

【0087】

上記ピークから谷までの平均粗さ（R_z）は、例えば、非接触3次元光学顕微鏡（例えば、光学プロファイラ）で表面の画像を形成することによって、計算してもよい。簡単に言えば、画像は約5倍～約110倍の倍率（例えば、約50μm×50μmおよび約1.2mm×1.2mmの間の領域）で、全体の表面粗さに依存して、取得してもよい。当業者であれば、試料の画像を形成するための好適な倍率を選択することができる。上記ピークから谷までの平均粗さは、試料上のいくつかの異なる場所での（例えば、試料上の5つの異なる領域で取得した画像）所定の試料サイズに対して最も高いピークおよび最も低い谷の間の高低差の平均を取る（例えば、試料の画像形成領域を横切る5つの最も高いピークおよび5つの最も低い谷の間の高低差を平均化する）ことによって決定することができる。²⁰

【0088】

いくつかの実施形態では、イオン伝導性層上の第1の層（例えば、電気活性層）は、イオン伝導性層に対する上記範囲の1つ以上内にピークから谷までの平均粗さを有してもよい。いくつかの場合、粗さの少なくとも一部は、第1の層内に埋め込まれた粒子によって生じる可能性がある。³⁰

【0089】

本明細書中に記載されるように、（例えば、複数の融着粒子を含む）イオン伝導性層は、特定の電気化学システムのための、保護層として使用される他の材料（例えば、ポリマー材料単独から形成される保護層、イオン伝導性材料単独で形成された保護層、またはそれらの組み合わせ）と比較して有利な特性を有するかどうかを決定することが望ましいかもしれない。電気化学電池は次いで、複数の放電／充電サイクルを行ってもよく、電気化学電池では、阻害または他の破壊的挙動が、制御システムに比べて生じているかどうかに關して観察することができる。阻害またはその他の破壊的挙動が、制御システムと比較して、上記電池のサイクル中に観察された場合、組み立てられた電気化学電池内のイオン伝導性層の劣化メカニズムを示すことができる。同じ電気化学的電池を使用することにより、当業者に既知の方法を用いて、イオン伝導性層の電気伝導度およびイオン伝導率を評価することも可能である。測定値は、候補物質間で選択するために比較されてもよく、コントロールのベースライン材料との比較のために使用してもよい。⁴⁰

【0090】

いくつかの実施形態では、（存在する任意の塩または添加剤を含む）電気化学電池に使用される特定の電解質や溶媒の存在下での膨潤についてイオン伝導性層を試験することが望ましい。簡単なスクリーニング試験には、例えば、秤量し、次いで電気化学電池に使用される溶媒または電解液中に任意の好適な時間（例えば、24時間）配置されたイオン伝導性層片を含むことができる。溶媒または電解質の添加前後のイオン伝導性層の重量（ま⁵⁰

たは体積)の差により、電解質または溶媒の存在下でのイオン伝導性層の膨潤量を決定してもよい。

【0091】

別の簡単なスクリーンテストには、(例えばリチウム 硫黄電気化学電池で使用するための)ポリスルフィドおよび/または(例えば、リチウムイオン電気化学電池で使用するための)電解質に対するイオン伝導性層の安定性(すなわち、保全性)を決定することを含む。簡単に述べると、イオン伝導性層を、任意の好適な量の時間(例えば、72時間)ポリスルフィド溶液/混合物または液体電解質に暴露してもよく、ポリスルフィド溶液または液体電解液への暴露後のイオン伝導性層の重量損失を、上記暴露前後のイオン伝導性層の重量差を計算することによって決定してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、10 ポリスルフィド溶液または液体電解質への暴露後のイオン伝導性層の重量損失は、約15重量%以下、約10重量%以下、約5重量%以下、約2重量%以下、約1重量%以下、または約0.5重量%以下であってもよい。いくらかの実施形態では、ポリスルフィド溶液または液体電解質への暴露後のイオン伝導性層の重量損失は、約0.1重量%より大きく、約0.5重量%より大きく、約1重量%より大きく、約2重量%より大きく、約5重量%より大きく、または約10重量%より大きくてよい。上記範囲の組み合わせ(例えば、約0.1重量%~約5重量%)も可能である。いくつかの場合において、X線回折を、ポリスルフィドまたは液体電解質に対するイオン伝導性層の安定性を決定するために用いてよい。

【0092】

前述のスクリーニング試験をまた、イオン伝導性層の個々の成分(例えば、ポリマー材料/ポリマー層および/または複数の粒子)の特性を決定するために、適合させ、および用いてよい。

【0093】

本明細書中に記載の多くの実施形態は、リチウム 硫黄電気化学電池および/またはリチウムイオン電気化学電池に関するが、(アルカリ金属アノードを含む)任意の類似したアルカリ金属/硫黄電気化学電池を使用することができると解されるべきである。前述のようにおよび本明細書でより詳細に説明されているように、いくつかの実施形態では、イオン伝導性層を、電極の保護層として電気化学電池に組み込む。いくつかの実施形態において、本明細書中に開示されたイオン伝導性層は、少なくとも1つの電極構造体を含む電気化学電池内に含んでもよい。いくつかの場合、電気化学電池は、電極構造体、1つ以上のイオン伝導性層、および電解質層を設けることにより製造することができる。電極構造体は、電気活性層(例えば、アノードまたはカソード)および1つ以上のイオン伝導性層を含んでもよい。上記イオン伝導性層は、電気活性材料イオンに対して高伝導性であってもよく、前述のように、下層の電気活性材料の表面を、電解液中の成分との反応から保護してもよい。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、アノードに隣接していてよい。いくつかの実施形態では、イオン伝導性層は、カソードに隣接していてよい。いくらかの実施形態において、イオン伝導性層は、セパレータに隣接していてよい。30

【0094】

電気化学電池または電気化学電池に用いるための物品は、電気活性材料層を含んでいてよい。いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の第1の層(例えば、その上にイオン伝導性層が形成された層)が(例えば、第1の層は電気活性層である)電気活性材料を含む。いくつかの場合において、第1の層は、アノード(例えば、電気化学電池のアノード)であってもよい。

【0095】

本明細書中に記載の電気化学電池におけるアノード活性材料として使用するのに好適な電気活性材料には、それらに限定されないが、リチウム金属(例えば、リチウム箔および伝導性基材上に付着させたりチウム)、およびリチウム合金(例えば、リチウム アルミニウム合金およびリチウム 錫合金)が挙げられる。リチウムは、必要に応じて、本明細書中に記載のセラミック材料またはイオン伝導性材料などの保護材料によって分離された4050

、一枚の膜、またはいくつかの膜として含有されることができる。好適なセラミック材料には、シリカ、アルミナ、或いはリン酸リチウム、アルミニ酸リチウム、ケイ酸リチウム、リン酸窒化リチウム、リチウム酸化タンタル、リチウムアルミノスルフィド、リチウム酸化チタン、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムボロスルフィド、およびリチウムホスホスルフィドなどのリチウム含有ガラス状物質、並びにそれらの2つ以上の組み合わせが挙げられる。本明細書中に記載の実施形態で使用するのに好適なリチウム合金には、リチウムとアルミニウム、マグネシウム、ケイ素、インジウムおよび／または錫との合金が挙げられる。これらの材料は、いくつかの実施形態において好ましいかもしれないが、他の電池化学もまた意図される。いくつかの実施形態では、アノードは、1つ以上のバインダー材料（例えば、ポリマーなど）を含んでもよい。

【0096】

1つ以上の電気活性層（例えば、電気活性材料を含む）は、本明細書中に記載のように、約10μm以下、約2μm以下、約1.5μm以下、約1μm以下、約0.9μm以下、約0.8μm以下、約0.7μm以下、約0.6μm以下、約0.5μm以下、または任意の他の好適な粗さのピークから谷までの平均粗さ（Rz）を有してもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上の電気活性層（例えば、電気活性材料を含む）は、約50nm以上、約0.1μm以上、約0.2μm程度以上、約0.4μm以上、約0.6μm以上、約0.8μm以上、約1μm以上、約2μm以上、約5μm以上、または他の好適な粗さのRzを有する。上記範囲の組み合わせが可能である（例えば、約0.1μm以上および約1μm以下のRz）。他の範囲も可能である。いくつかの実施形態では、1つ以上の電気活性層のピークから谷までの平均粗さは、電気化学電池の充放電前に決定される。1つ以上の電気活性層の上記ピークから谷までの平均粗さ（Rz）は、例えば、非接触3次元光学顕微鏡（例えば、光学プロファイラ）で表面の画像を形成することによって、決定してもよい。

【0097】

いくつかのこのような実施形態において、本明細書中に記載された第1の層（例えば、その上にイオン伝導性層を形成する層）はカソード（電気化学電池のカソード）であってもよい。本明細書中に記載された電気化学電池のカソードにおいてカソード活性材料として使用するのに好適な電気活性材料には、それらに限定されないが、電気活性遷移金属カルコゲン化物、電気活性伝導性ポリマー、硫黄、炭素、および／またはそれらの組み合わせが挙げられる。本明細書で使用されるように、用語「カルコゲン化物」は、酸素、硫黄、およびセレンの元素の1つ以上を含む化合物に関する。好適な遷移金属カルコゲン化物の例には、それらに限定されないが、マンガン、バナジウム、クロム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニア、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウムおよびイリジウムからなる群から選択される遷移金属の電気活性酸化物、硫化物、およびセレン化物が挙げられる。1つの実施形態において、上記遷移金属カルコゲン化物は、ニッケル、マンガン、コバルト、およびバナジウムの電気活性酸化物、並びに鉄の電気活性硫化物からなる群から選択される。いくらかの実施形態において、上記カソードは、電気活性種として硫黄元素、硫化物、および／またはポリスルフィドを含んでもよい。他の実施形態において、挿入電極（例えば、リチウム挿入カソード）を用いてもよい。電気活性材料のイオン（例えば、アルカリ金属イオン）を挿入することができる好適な材料の非限定的な例には、酸化物、硫化チタン、および硫化鉄が挙げられる。更なる例には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xFePO_4 、 Li_xCoPO_4 、 Li_xMnPO_4 、および Li_xNiPO_4 （ここで、 $0 < x \leq 1$ ）、並びに $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ （ここで、 $x + y + z = 1$ ）が挙げられる。

【0098】

1つの実施形態では、カソードは、以下の材料：二酸化マンガン、ヨウ素、クロム酸銀、酸化銀および五酸化バナジウム、酸化銅、オキシリンド酸銅、硫化鉛、硫化銅、硫化鉄、

10

20

30

40

50

鉛ビスマス、三酸化ビスマス、二酸化コバルト、塩化銅、二酸化マンガン、および炭素：の1つ以上を含む。別の実施形態では、カソード活性層は、電気活性伝導性ポリマーを含む。好適な電気活性伝導性ポリマーの例としては、それらに限定されないが、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリチオフェン、およびポリアセチレンからなる群から選択される、電気活性および電子伝導性ポリマーが挙げられる。伝導性ポリマーの例としては、ポリピロール、ポリアニリン、およびポリアセチレンが挙げられる。

【0099】

いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の電気化学電池におけるカソード活性材料として使用するための電気活性材料は、電気活性硫黄含有材料（例えば、リチウム硫黄電気化学電池）を含む。本明細書中で使用される「電気活性硫黄含有材料」は、電気化学的活性が硫黄原子または硫黄部分の酸化または還元を含む、任意の形態の硫黄元素を含むカソード活性材料に関する。本発明の実施において有用な電気活性硫黄含有材料の性質は、当技術分野で知られているように、広く変化してもよい。例えば、1つの実施形態では、電気活性硫黄含有材料は、硫黄元素を含む。別の実施形態では、電気活性硫黄含有材料は、硫黄元素および硫黄含有ポリマーの混合物を含む。従って、好適な電気活性硫黄含有材料には、それらに限定されないが、硫黄元素、並びにポリマーであってもなくてもよい、硫黄原子および炭素原子を含む有機材料が挙げられる。好適な有機材料には、ヘテロ原子、伝導性ポリマーセグメント、複合材、および伝導性ポリマーを更に含むものが挙げられる。

【0100】

いくらかの実施形態において、（例えば、酸化された形態での）硫黄含有材料は、共有結合性 S_m 部分、イオン性 S_m 部分およびイオン性 S_{m_2} 部分からなる群から選択されるポリスルフィド部分 S_m を含む（ここで、 m は 3 以上の整数である。）。いくつかの実施形態では、硫黄含有ポリマーのポリスルフィド部分 S_m の m は、6 以上の整数、または 8 以上の整数である。いくつかの場合、硫黄含有材料は、硫黄含有ポリマーであってもよい。いくつかの実施形態では、硫黄含有ポリマーはポリマー主鎖を有し、ポリスルフィド部分 S_m を、側基としての末端硫黄原子の一方または両方によって、上記ポリマー主鎖に共有結合する。いくらかの実施形態では、硫黄含有ポリマーはポリマー主鎖を有し、ポリスルフィド部分 S_m を、上記ポリスルフィド部分の末端硫黄原子の共有結合によって、上記ポリマー主鎖に組み込む。

【0101】

いくつかの実施形態において、電気活性硫黄含有材料は、50重量%より多い硫黄を含む。いくらかの実施形態において、電気活性硫黄含有材料は、75重量%より多い硫黄（例えば、90重量%より多い硫黄）を含む。

【0102】

当業者に知られているように、本明細書中に記載の電気活性硫黄含有材料の性質は広範囲に変化する。いくつかの実施形態では、電気活性硫黄含有材料は、硫黄元素を含む。いくらかの実施形態において、電気活性硫黄含有材料は、硫黄元素および硫黄含有ポリマーの混合物を含む。

【0103】

いくらかの実施形態では、本明細書中に記載の電気化学電池は、カソード活性種として硫黄を含む1つ以上のカソードを含む。いくつかのこのような実施形態では、カソードは、カソード活性種として硫黄元素を含む。

【0104】

いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の第1の層（例えば、その上にイオン伝導性層が形成された層）はセパレータである。例えば、いくつかの実施形態では、複数の粒子を、（例えば、エアロゾル沈着法によって）セパレータ上に付着させる。そのようなセパレータは、一般に、ポリマー材料（例えば、電解質への暴露時に膨潤するか、または膨潤しないポリマー材料）を含む。いくつかの実施形態において、セパレータを、イオン伝導性層と電極（例えば、アノード、カソード）の間に配置する。

10

20

30

40

50

【0105】

上記セパレータは、電気化学電池の短絡をもたらす可能性がある、第1の電極と第2の電極との間の物理的接触を阻害（例えば、防止）するように構成することができる。セパレータは、実質的に電子的に非伝導性であるように構成することができ、それによって電気化学電池の短絡を引き起こす程度を抑制することができる。いくらかの実施形態では、セパレータの全てまたは一部は、少なくとも約 10^{-4} [· m]、少なくとも約 10^{-5} [· m]、少なくとも約 10^{-10} [· m]、少なくとも約 10^{-15} [· m]、または少なくとも約 10^{-20} [· m]のバルク電気抵抗率を有する材料から形成することができる。バルク電気抵抗率は、室温（例えば、25℃）で測定してもよい。

【0106】

他の実施形態では、セパレータは実質的にイオン非伝導性であるが、いくつかの実施形態では、セパレータはイオン伝導性であってもよい。いくつかの実施形態では、セパレータの平均イオン伝導率は、少なくとも約 10^{-7} [S / cm]、少なくとも約 10^{-6} [S / cm]、少なくとも約 10^{-5} [S / cm]、少なくとも約 10^{-4} [S / cm]、少なくとも約 10^{-2} [S / cm]、または少なくとも約 10^{-1} [S / cm]である。いくらかの実施形態では、セパレータの平均イオン伝導率は、約1 [S / cm]以下、約 10^{-1} [S / cm]以下、約 10^{-2} [S / cm]以下、約 10^{-3} [S / cm]以下、約 10^{-4} [S / cm]以下、約 10^{-5} [S / cm]以下、約 10^{-6} [S / cm]以下、[S / cm]以下、約 10^{-7} [S / cm]以下、または約 10^{-8} [S / cm]以下であってもよい。上記範囲の組み合わせも可能である（例えば、少なくとも約 10^{-8} および約 10^{-1} [S / cm]以下の平均イオン伝導率）。

10

【0107】

いくつかの実施形態では、セパレータは、固体であってもよい。セパレータは、電解質溶媒がそれを通過できるように多孔性であってもよい。いくつかの場合、セパレータは、セパレータの細孔を通過またはセパレータの細孔中に存在してもよい溶媒を除いて、実質的に（ゲル中のような）溶媒を含まない。他の実施形態では、セパレータは、ゲルの形態であってもよい。

【0108】

本明細書中に記載のセパレータは、様々な材料から形成されてもよい。セパレータは、いくつかの場合にはポリマー、または他の場合には、無機材料（例えば、ガラス纖維濾紙）から形成されてもよい。好適なセパレータ材料の例としては、限定されるものではないが、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリ（ブテン-1）、ポリ（n-ペンテン-2）、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン）、ポリアミン（例えば、ポリ（エチレンイミン）およびポリプロピレンイミン（PPI））；ポリアミド類（例えば、ポリアミド（Ny10n）、ポリ（-カプロラクタム）（Ny10n-6）、ポリ（ヘキサメチレンアジパミド）（Ny10n-66））、ポリイミド類（例えば、ポリイミド、ポリニトリル、およびポリ（ピロメリットイミド-1,4ジフェニルエーテル）（Kaptan；登録商標）（NOMEX；登録商標）（KEVLAR；登録商標））；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）；ビニルポリマー（例えば、ポリアクリルアミド、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（N-ビニルピロリドン）、ポリ（メチルシアノアクリレート）、ポリ（エチルシアノアクリレート）、ポリ（ブチルシアノアクリレート）、ポリ（イソブチルシアノアクリレート）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（フッ化ビニル）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ビニルポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリ（イソヘキシルシアノアクリレート））；ポリアセタール；ポリエステル（例えば、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシブチレート）；ポリエーテル（ポリ（エチレンオキシド）（PEO）、ポリ（プロピレンオキシド）（PPG）、ポリ（テトラメチレンオキシド）（PTMO））；ビニリデンポリマー（例えば、ポリイソブチレン、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（フッ化ビニリデン））；ポリアラミド（例えば、ポリ（イミノ-1,3フェニレンイミノイソ-

30

40

50

フタロイル) およびポリ(イミノ 1, 4 フェニレンイミノテレフタロイル)) ; ポリヘテロ芳香族化合物(例えば、ポリベンズイミダゾール(PBI)、ポリベンゾビスオキサゾール(PBO) およびポリベンゾビスチアゾール(PBT)) ; 多複素環化合物(例えば、ポリピロール) ; ポリウレタン ; フェノール系ポリマー(例えば、フェノール ホルムアルデヒド) ; ポリアルキン(例えば、ポリアセチレン) ; ポリジエン(例えば、1, 2 ポリブタジエン、シスまたはトランス 1, 4 ポリブタジエン) ; ポリシロキサン(例えば、ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)、ポリ(ジエチルシロキサン)(PDES)、ポリジフェニルシロキサン(PDPS)、およびポリメチルフェニルシロキサン(PMPS)) ; 並びに無機ポリマー(例えば、ポリホスファゼン、ポリホスホネート、ポリシラン、ポリシラザン)が挙げられる。いくつかの実施形態において、上記ポリマーは、ポリ(n-ペンテン-2)、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド類(例えば、ポリアミド(Nylon)、ポリ(-カプロラクタム)(Nylon 6)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)(Nylon 66))、ポリイミド類(例えば、ポリニトリル、およびポリ(ピロメリットイミド 1, 4 ジフェニルエーテル)(Kapton; 登録商標)(NOMEX; 登録商標)(KEVLAR; 登録商標)) ; ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、およびこれらの組み合わせから選択してもよい。
10

【0109】

これらのポリマーの機械的および電子的特性(例えば、伝導率、抵抗率)は知られている。従って、当業者であれば、本明細書中の記載と組み合わせて、それらの機械的および/または電子的特性(例えば、イオンおよび/または電子伝導性/抵抗率)に基づいて好適な材料を選択することができ、および/または当該技術分野の知識に基づいて、そのようなポリマーをイオン伝導性に変性することができる(例えば、单一イオンに対して伝導性である)。例えば、前述のおよび本明細書中に記載されたポリマー材料は、所望であれば、イオン伝導性を向上させるために、更に塩、例えばリチウム塩(例えば、LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、のLiB(Ph)4、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃、およびLiN(SO₂CF₃)₂)を含んでもよい。
20

【0110】

本開示を提供された当業者は、セパレータとして使用するための好適な材料を選択することができる。そのような選択を行う際に考慮されるかもしれない関連する要因には、セパレータ材料のイオン伝導性；セパレータ材料を電気化学電池内の他の材料上にまたは他の材料を用いて付着または形成する能力；セパレータ材料の可撓性；セパレータ材料の気孔率(例えば、全体的な気孔率、平均孔径、孔径分布、および/または屈曲度)；電気化学電池を形成するのに用いられる製造方法とのセパレータ材料の適合性；電気化学電池の電解質とのセパレータ材料の適合性；および/またはイオン伝導材料にセパレータ材料を付着させる能力；を含む。いくらかの実施形態では、セパレータ材料は、機械的欠陥なしにエアロゾル沈着法を切り抜ける能力に基づいて選択することができる。例えば、比較的速度を複数の粒子(例えば、無機粒子)を付着するのに使用している実施形態では、セパレータ材料を、付着に耐えるように選択または構成することができる。
30

【0111】

第1の層(例えば、セパレータ)が多孔性であってもよい。いくつかの実施形態では、セパレータの細孔径は、例えば、5 μm未満であってもよい。いくらかの実施形態では、セパレータの細孔径は、50 nm ~ 5 μm、50 nm ~ 500 nm、100 nm ~ 300 nm、300 nm ~ 1 μm、500 nm ~ 5 μmであってもよい。いくつかの実施形態では、上記細孔径は、5 μm以下、1 μm以下、500 nm以下、300 nm以下、100 nm以下、または50 nm以下であってもよい。いくつかの実施形態では、上記細孔径は、50 nm、100 nm、300 nm、500 nm、または1 μmより大きくてよい。他の値も可能である。上記範囲の組み合わせも可能である(例えば、300 nm未満および100 nmより大きい細孔径)。いくらかの実施形態では、セパレータは、実質的に非
40

多孔性であってもよい。

【0112】

本明細書中に記載されるように、いくらかの実施形態において、電気化学電池は、電解質を含む。電気化学電池またはバッテリセルに使用される電解質は、イオンの貯蔵および輸送のための媒体として機能することができ、固体電解質およびゲル電解質の特別な場合には、これらの材料は更に、アノードとカソードとの間のセパレータとして機能してもよい。上記材料が、アノードとカソードとの間のイオン（例えば、リチウムイオン）の輸送を促進する限り、イオンを貯蔵および輸送することができる任意の好適な液体、固体、またはゲル材料を用いてもよい。上記電解質は、アノードとカソードとの間の短絡を防止するために、電子的に非伝導性である。いくつかの実施形態では、電解質は、非固体電解質を含んでもよい。10

【0113】

いくつかの実施形態では、電解質は、特定の厚さを有する層の形態である。電解質層は、例えば、少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $5\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $15\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $25\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $30\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $40\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $50\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $70\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $200\text{ }\mu\text{m}$ 、少なくとも $500\text{ }\mu\text{m}$ 、または少なくとも 1 mm の厚さを有してもよい。いくつかの実施形態では、電解質層の厚さは 1 mm 以下、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下または $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。他の値も可能である。上記範囲の組み合わせも可能である。20

【0114】

いくつかの実施形態では、電解質は、非水性電解質を含む。好適な非水性電解質には、液体電解質、ゲルポリマー電解質、および固体高分子電解質などの有機電解質が挙げられる。これらの電解質は、本明細書中に記載されるように、（例えば、イオン伝導性を付与または増強するために）1つ以上のイオン性電解質塩を必要に応じて含んでもよい。有用な非水性液体電解質溶媒の例には、それらに限定されないが、非水性有機溶媒、例えばN-メチルアセトアミド、アセトニトリル、アセタール、ケタール、エステル、カーボネート、スルホン、スルフィット、スルホラン、脂肪族エーテル、非環式エーテル、環式エーテル、グライム、ポリエーテル、リン酸エステル、シロキサン、ジオキソラン、N-アルキルピロリドン、それらの置換した形、およびそれらのブレンドが挙げられる。使用してもよい非環式エーテルの例としては、それらに限定されないが、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、および1,3-ジメトキシプロパンが挙げられる。使用されてもよい環状エーテルの例としては、それらに限定されないが、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、およびトリオキサンが挙げられる。使用してもよいポリエーテルの例としては、それらに限定されないが、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、高級グライム、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、およびブチレングリコールエーテルが挙げられる。使用してもよいスルホンの例としては、それらに限定されないが、スルホラン、3-メチルスルホラン、および3-スルホレンが挙げられる。上記のもののフッ素化誘導体も、液体電解質溶媒として有用である。30

【0115】

いくつかの場合において、本明細書中に記載の溶媒の混合物も使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、溶媒の混合物は、1,3-ジオキソランおよびジメトキシエタン、1,3-ジオキソランおよびジエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソランおよびトリエチレングリコールジメチルエーテル、並びに1,3-ジオ40

キソランおよびスルホランからなる群から選択される。混合物中の2つの溶媒の重量比は、いくつかの場合、約5重量% : 95重量% ~ 95重量% : 5重量%の範囲であってもよい。

【0116】

好適なゲルポリマー電解質の非限定的な例としては、それらに限定されないが、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリエーテル、スルホン化ポリイミド、全フッ素化膜（N AFION樹脂）、ポリジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、それらの誘導体、それらの共重合体、それらの架橋構造体および網目状構造体、並びにそれらのブレンドが挙げられる。10

【0117】

好適な固体高分子電解質の非限定的な例としては、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、それらの誘導体、それらの共重合体、それらの構造体および網目状構造体、並びにそれらのブレンドが挙げられる。

【0118】

いくつかの実施形態では、非水性電解質は、少なくとも1つのリチウム塩を含む。例えば、いくつかの場合、少なくとも1つのリチウム塩は、LiNO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、ビス（オキサラート）ホウ酸リチウム、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂F)₂、LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃（ここで、nは1~20の整数である。）および(C_nF_{2n+1}SO₂)_mXLi（ここで、nは1~20の整数であり、Xが酸素または硫黄から選択される場合にmは1であり、Xが窒素またはリンから選択される場合にmは2であり、Xが炭素またはケイ素から選択される場合にmは3である。）からなる群から選択される20

【0119】

いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の第1の層（例えば、その上にイオン伝導性層が形成された層）は、電気化学電池と共に使用される電解液中に、または任意の他の好適な溶媒（例えば、非電解質溶媒）中に溶解することができる材料を含む。従って、第1の層の少なくとも一部、またはすべてを、イオン伝導性層から除去してもよい。第1の層の少なくとも一部または全ての除去は、イオン伝導性層を電気化学電池内に配置する前に行つても、またはイオン伝導性層を電気化学電池内に配置した後に行つてもよい。いくつかの場合、除去は、電気化学電池のサイクル中に行うことができる。電解液または任意の他の好適な溶媒中に溶解することができる材料の非限定的な例としては、例えば、ポリスルホン、ポリエチレンオキシド、KYNAR（登録商標）、およびポリスチレンが挙げられる。例えば、いくつかの実施形態において、第1の層の少なくとも約10体積%、少なくとも約20体積%、少なくとも約30体積%、少なくとも約50体積%、少なくとも約70体積%、または少なくとも約90体積%を、イオン伝導性層から除去してもよい。いくらかの実施形態では、第1の層の約100体積%以下、約90体積%以下、約70体積%以下、約50体積%以下、約30体積%以下、または約20体積%以下を、イオン伝導性層から除去してもよい。上記範囲の組み合わせ（例えば、約10~約100体積%）も可能である。いくつかの場合、第1の層の実質的に全て（例えば、100%）を、イオン伝導性層から除去してもよい。3040

【0120】

いくつかの実施形態において、本明細書中に記載の電極構造体は、少なくとも1つの集電体を含む。集電体の材料は、いくつかの場合、金属（例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、不動態化金属、および他の好適な金属）、金属化ポリマー、導電性ポリマー、その中に分散された導電性粒子を含むポリマー、および他の好適な材料から選択されてもよい。いくらかの実施形態では、集電体は、物理蒸着、化学蒸着、電気化学蒸着、スパッタリング、ドクターブレード法、フラッシュ蒸着、または選択された材料のための任意の他の好適な付着技術を用いて、電極層上に付着される。いくつかの場合、集電体は、別々に形

成され、電極構造体に結合する。しかしながら、いくつかの実施形態では、電気活性層とは別個の集電体が必要とされないかもしれないことが、理解されるべきである。

【実施例】

【0121】

以下の実施例は、本発明のいくつかの実施形態を説明するためのものであり、本発明の全範囲を例証するものではない。

【0122】

(実施例1)

この実施例には、基材上にエアロゾル沈着法によって複数の粒子を付着させ、融着させることによるイオン伝導性層の形成を示した。

LiSiPS のアニオン伝導性固体粒子を、約 $10 \mu\text{m}$ の平均を有する粒子分布を有するように作製した。 Li_2S 、 SiS_2 および P_2S_5 を混合し、約 700 に上記成分を加熱することによって、粒子を作製した。冷却後、所望の粒径分布を達成するために、上記材料を粉碎し、(例えば、乾燥アルカンなどのドライヘキサン / 水を含まない非反応性有機溶媒中で) 部分的に湿式粉碎した。いくつかの場合、上記分布からより大きな粒子(例えば、 $25 \mu\text{m}$ よりも大きい直径を有する粒子)を除去するために、篩い分けも行った。上記粒子を、エアロゾル沈着法 (ADM) 粉末供給システムに充填し、90PSI のキャリアガス圧を用いて、低真空環境 (0.5 mTorr) で $4 \mu\text{m}$ 厚の PET 基材上に噴霧した。基材上に所望のセラミック被覆を得るために、運動制御システムによって、基材ホルダとエアゾールノズルの両方を移動させてもよい。最終コーティングの SEM 画像を図 3A ~ 図 3B に示す。上記画像から分かるように、得られたコーティングは、緻密であり、厚さが約 $27 \mu\text{m}$ ~ 約 $34 \mu\text{m}$ であった。上記コーティングの一部(図 3B における $27 \mu\text{m}$ 以上の断面)を処理中に破断し、そのようなものとして、コーティングの測定部分の厚さは、図 3A に示されるものよりも小さい。

図 3C ~ 図 3D は PET 基材上に付着した LiSiPS 材料の上面図である。融着領域が、表面上の小さな粒子を含む図 3D の拡大図中で見ることができる。

【0123】

(実施例2)

この実施例には、基材上にエアロゾル沈着法によって複数の粒子を付着させ、融着させることによる他のイオン伝導性層の形成を示す。

エアロゾル沈着法によって $4 \mu\text{m}$ 厚さの PET 基材上に付着させたザクロ石粒子の SEM 断面画像を図 4A ~ 図 4B に示す。100PSI のキャリアガス圧力および 1 Torr の圧力を用いた以外は、実施例 1 と同様の付着方法に従った。図 4A には、約 $3.8 \mu\text{m}$ の厚さを有する融着された結晶性部分 210 を示している。頂部 220 には、いくつかの融着粒子が含まれたが、この部分は、融着の少ない上記部分 210 であった。上記層の全体の厚さは $4.9 \mu\text{m}$ であった(図 4B)。

【0124】

(実施例2-2)

この実施例には、複数の粒子の部分的な融着を有する、実施例 2 におけるイオン伝導性層の形成を示す。

実施例 2 に記載されるように、エアロゾル沈着法によって $4 \mu\text{m}$ 厚さの PET 基材上に付着させたザクロ石粒子の SEM 断面画像を図 4C に示す。図 4C には、融着された結晶性部分 250 および部分的に融着した部分 260 を示す。80PSI のキャリアガス圧力および 1 Torr の圧力を用いた以外は、実施例 1 と同様の付着方法に従った。

【0125】

(実施例3)

この実施例には、基材上にエアロゾル沈着法によって複数の粒子を付着させ、融着させることによる更に別のイオン伝導性層の形成を示す。

銅箔上のリチウムの $25 \mu\text{m}$ 厚さのコーティング上にエアロゾル沈着法によって付着させたオキシスルフィドセラミック粒子の上面図を図 5A ~ 図 5C に示す。30PSI のキ

10

20

30

40

50

キャリアガス圧力および1 Torrの圧力を用いた以外は、実施例1と同様の付着方法に従った。上記セラミックコーティングは、元のリチウム表面と同様、またはそれより大きな表面粗さを採用しているように見えるが、コーティング自体は、上記層の厚さを横切って連続的である。

図5Dは、銅箔上にリチウムの25 μm厚さのコーティング上にエアロゾル沈着法によって付着させた融着オキシカルフィドセラミック粒子を含むイオン伝導性層のSEM断面画像である。

【0126】

(比較例3)

この比較例では、複数の粒子の融着不良を有する、実施例3におけるイオン伝導性層の形成を示す。10

オキシカルフィドセラミック粒子は、銅箔上にリチウムの25 μm厚さのコーティング上にエアロゾル沈着法によって付着させた。15 PSIのキャリアガス圧力および1 Torrの圧力を用いた以外は、実施例1と同様の付着方法に従った。

しかしながら、上記粒子が融着しないように、または部分的に融着するように(融着不良)、オキシカルフィドセラミック粒子を付着させた。図6A～図6Bは、未融着粒子310と部分的に融着したオキシカルフィドセラミック粒子領域320の少なくとも一部を含むイオン伝導性層のSEM断面画像である。

【0127】

本発明のいくつかの実施形態が本明細書中に記載および例示されたが、当業者は、機能を実行し、および/または結果および/または前述の1つ以上の利点を得るための様々な他の手段および/または構造を容易に予測し、そのような変形および/または改良はそれぞれ、本発明の範囲内であるとみなされる。より一般的に、当業者は、本明細書中に記載の全てのパラメータ、寸法、材料、および構成が例示であることを意味することを容易に理解し、実際のパラメータ、寸法、材料、および/または構成は、そのために本発明の教示が用いられる特定の用途に依存することを容易に理解する。当業者は、日常的な実験のみを用いて、本明細書中に記載された本発明のいくつかの実施形態に対する多くの同等物を認識し、または確認することができる。従って、前述の実施形態は、例示のためだけに示され、かつ添付の特許請求の範囲およびその同等物の範囲内で、本発明は、具体的に説明され、特許請求の範囲に記載された以外の方法で実施することができると理解されるべきである。本発明は、本明細書中に記載された、個々の特徴、システム、物品、材料、キット、および/または方法に関する。また、2つ以上のそのような特徴、システム、物品、材料、キット、および/または方法の組み合わせは、そのような特徴、システム、物品、材料、キット、および/または方法が互いに矛盾しない場合には、本発明の範囲内に包含されている。20

【0128】

すべての定義は、本明細書中で定義され、使用されるように、辞書の定義、参照により組み込まれた文献における定義、および/または定義された用語の通常の意味を管理すると解されるべきである。30

【0129】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、不定冠詞「a」および「an」は、明確に示されない限り、「少なくとも1つ」を意味すると解されるべきである。40

【0130】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、句「および/または」は、結合した要素、即ち、ある場合には結合して存在し、他方で分離して存在する要素の「いずれかまたは両方」を意味すると解されるべきである。明らかに反対に示されない限り、具体的に識別されたこれらの要素に関連するかまたは関連しないかを、「および/または」の文節によって具体的に識別された要素以外に、他の要素が任意に存在してもよい。従って、非限定的な例として、「Aおよび/またはB」は、「～を含む」などのオープンエンドの語と合わせて使用される場合、1つの実施形態において、BなしのA(任意にB以50

外の要素を含む) ; 別の実施形態において、AなしのB(任意にA以外の要素を含む) ; 更に別の実施形態において、AおよびBの両方(任意に他の要素を含む) ; などを意味する。

【0131】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、「または」は、上記定義した「および／または」と同じ意味を有すると解されるべきである。例えば、1つのリスト中の項目を分離する場合、「または」または「および／または」は包括的である、即ち、多くの要素または要素のリストの、1つより多いも含む少なくとも1つ、任意に、リストに挙げられていない更なる項目を含むと解釈されるべきである。明確に示されている項目のみ、例えば、「～の内の1つのみ」または「～の内の正確に1つ」、或いは特許請求の範囲において使用される場合の「～から成る」は、多くの要素または要素のリストの内の正確に1つを含むことを意味する。一般的に、本明細書中で用いられる用語「または」は、「どちらか」、「～の内の1つ」、「～の内の1つのみ」または「～の内の正確に1つ」などの排他性を有する用語が先行する場合、排他的選択肢(即ち、「一方、または両方でない他方」)を示すものとして解釈されるのみである。特許請求の範囲において使用される場合の「本質的に～から成る」は、特許法の分野で使用されるようなその通常の意味を有する。

【0132】

明細書中および特許請求の範囲において使用されるように、1つ以上の要素の1つのリストに関する語句「少なくとも1つ」は、要素のリスト中の1つ以上の要素から選択される少なくとも1つの要素を意味すると解されるべきであるが、要素のリスト内に具体的に挙げられたそれぞれの要素の少なくとも1つを必ずしも含んでおらず、かつ要素のリスト中の要素どうしの組み合わせを必ずしも除外しない。この定義はまた、語句「少なくとも1つ」が、具体的に識別されたそれらの要素に関連するかまたは関連しないかを意味する要素のリスト内で具体的に識別された要素以外に、要素が任意に存在してもよいことを可能にする。従って、非限定的な例として、「AおよびBの少なくとも1つ」(同等に、「AまたはBの少なくとも1つ」、或いは同等に、「Aおよび／またはBの少なくとも1つ」)は、1つの実施形態において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Bが存在しないA(任意にB以外の要素を含む)；別の実施形態において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Aが存在しないB(任意にA以外の要素を含む)；更に別の実施形態において、任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、Aおよび任意に1つより多いことを含む少なくとも1つ、B(任意に他の要素を含む)；などを意味することができる。

【0133】

また、明らかに反対に示されない限り、1つ以上の工程または行為を含む特許請求の範囲に記載された方法において、上記方法の工程または行為の順序は、上記方法の工程または行為が列挙された順序に必ずしも限定されない、と解されるべきである。

【0134】

明細書中と同様に特許請求の範囲において、このような「～を含有する(comprising)」、「～を含む(including)」、「～を有する(carrying)」、「～を有する(having)」、「～を含有する(containing)」、「～を含む(involved)」、「～を含む(holding)」、「～から構成される(composed of)」などのすべての移行句は、オープンエンドである、即ち、それらに限定されないことを含むことを意味すると解される。移行句「～から成る」および「本質的に～から成る」だけは、「United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03」に記載されているように、それぞれクローズまたはセミクローズな移行句である。

【符号の説明】

【0135】

10

20

30

40

50

- 10 ... 電極構造体
 20、120 ... 第1の層
 30 ... 第2の層
 30' ... 第1の表面
 40、140 ... 複数の粒子
 50 ... 電解質層

【図 1 A】

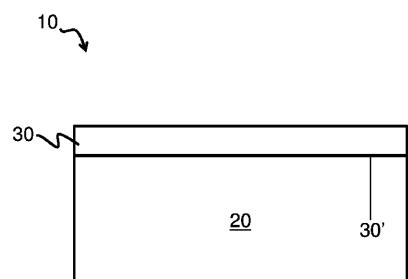


FIG. 1A

【図 1 C】

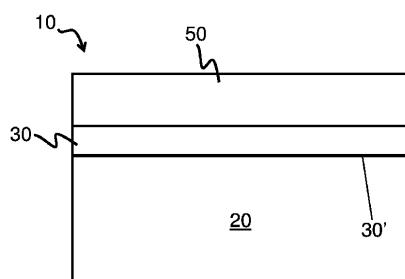


FIG. 1C

【図 1 B】

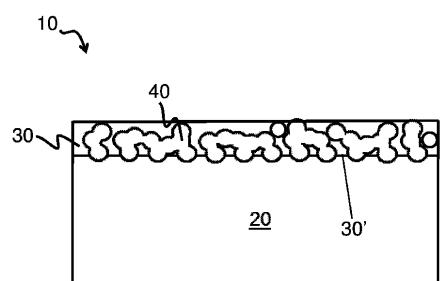
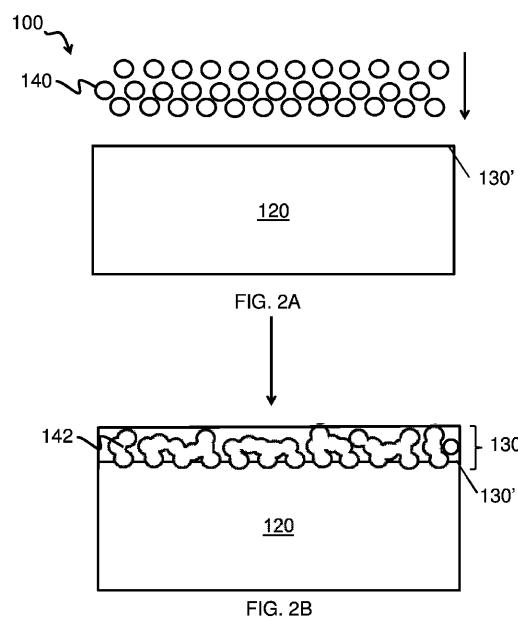


FIG. 1B

【図 2 A - 2 B】



【図 3 A】

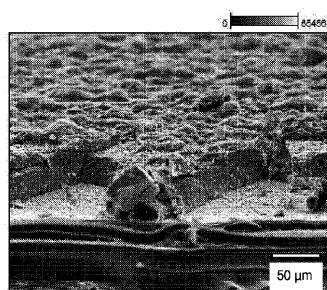


FIG. 3A

【図 3 B】

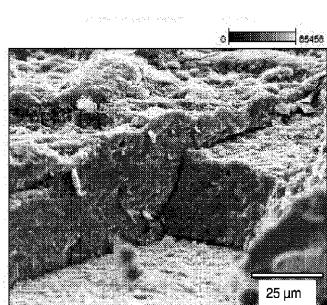


FIG. 3B

【図 3 C】

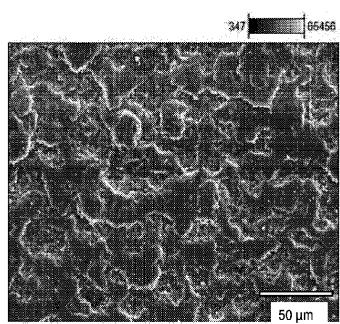


FIG. 3C

【図 4 A】

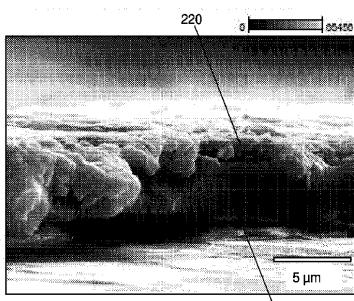


FIG. 4A

【図 3 D】

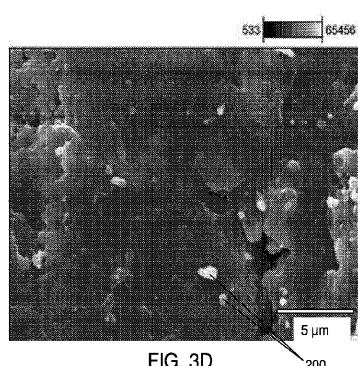


FIG. 3D

【図 4 B】

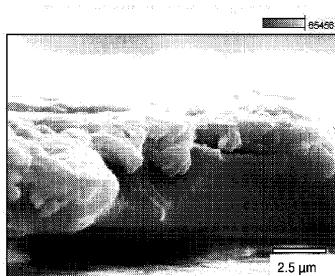


FIG. 4B

【図4C】

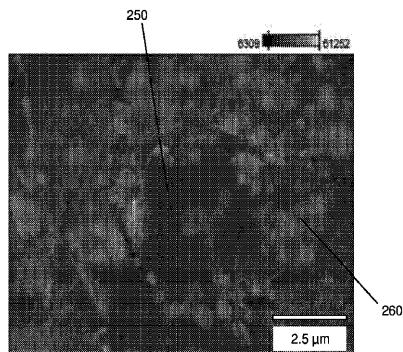


FIG. 4C

【図5B】

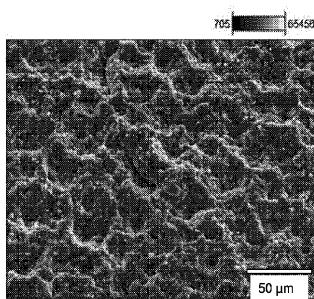


FIG. 5B

【図5A】

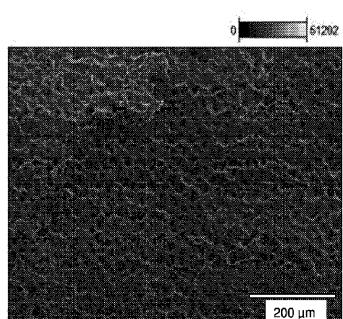


FIG. 5A

【図5C】

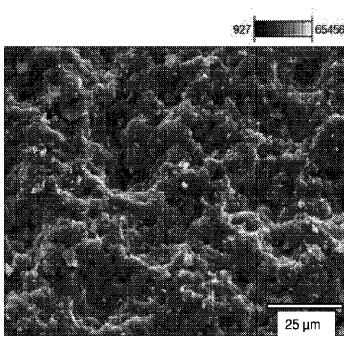


FIG. 5C

【図5D】

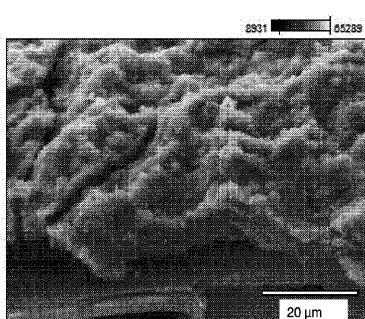


FIG. 5D

【図6B】

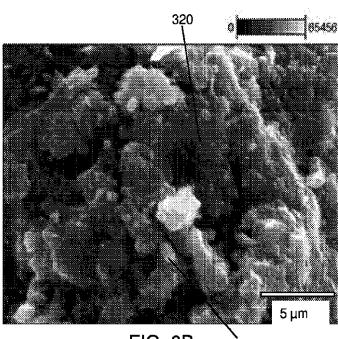


FIG. 6B

【図6A】

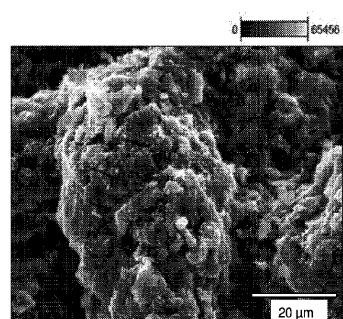


FIG. 6A

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 10/0565 (2010.01) H 01M 10/0565

- (72)発明者 ユーリー・ブイ・ミハイリク
アメリカ合衆国85748アリゾナ州ツーソン、ノース・プロモントリー・ドライブ840番
- (72)発明者 ホイ・ドゥ
アメリカ合衆国85712アリゾナ州ツーソン、ノース・サファラ・アベニュー1312番
- (72)発明者 イエルン・クリッシュ
ドイツ69214エッペルハイム、グレンツヘーファーシュトラーセ23番
- (72)発明者 マリナ・ザフォント - ゼンペレ
ドイツ67061ルートヴィヒスハーフェン、フォンターネシュトラーセ6番
- (72)発明者 クラウス・ライトナー
ドイツ67063ルートヴィヒスハーフェン、ヒュッテンミュラーシュトラーセ5番
- (72)発明者 ホルガー・シュナイダー
ドイツ67056ルートヴィヒスハーフェン、カール・ボッシュ・シュトラーセ38番

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開2008-234843(JP,A)
特開2001-003180(JP,A)
特開2001-015162(JP,A)
特開2010-073339(JP,A)
特開2013-149373(JP,A)
特開2014-093260(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 02
H 01M 4 / 62
H 01M 4 / 134
H 01M 10 / 0566
H 01M 10 / 052
H 01M 10 / 0565