

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

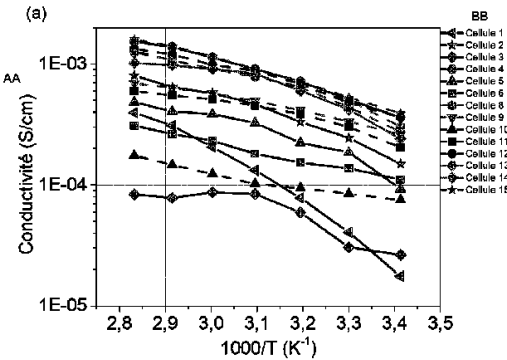
(11)公表番号
特表2024-528404
(P2024-528404A)

(43)公表日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	10/056 (2010.01)	H 0 1 M	10/056	4 J 0 0 2	
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	5 G 3 0 1	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C	5 H 0 2 9
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	5 H 0 5 0
H 0 1 B	1/06 (2006.01)	H 0 1 B	1/06	A	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全39頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-577163(P2023-577163)				
(86)(22)出願日	令和4年6月17日(2022.6.17)				
(85)翻訳文提出日	令和6年1月25日(2024.1.25)				
(86)国際出願番号	PCT/CA2022/050978				
(87)国際公開番号	WO2022/261785				
(87)国際公開日	令和4年12月22日(2022.12.22)				
(31)優先権主張番号	3,122,820				
(32)優先日	令和3年6月18日(2021.6.18)				
(33)優先権主張国・地域又は機関	カナダ(CA)				
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く				
(71)出願人	513138072 ハイドローケベック カナダ国 エイチ 2 ゼット 1 エー 4 ケ ベック, モントリオール, プール. ルネーレベスク オー., 7 5				
(74)代理人	100078282 弁理士 山本 秀策				
(74)代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹				
(74)代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏				
(74)代理人	100181641 弁理士 石川 大輔				
(74)代理人	230113332 弁護士 山本 健策				
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素化アミドを含む複合材料および電気化学セルにおけるその使用

(57)【要約】
本発明の技術は、無機粒子、フッ素化アミド化合物、および必要に応じて電解質ポリマー、可塑剤および／または塩を含む複合材料、ならびに複合材料を調製するための方法に関する。本発明の複合材料を含む固体電解質および電極材料、ならびにそれらを含む電気化学セルおよび蓄電池におけるそれらの使用についても記述されている。本出願は、有機添加物を含むポリマーセラミック複合電解質、それらの製造方法、およびそれらを含む電気化学セルに関する。

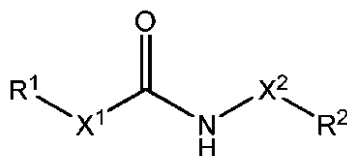


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機粒子、フッ素化合物および必要に応じてポリマーを含む複合材料であって、前記フッ素化合物が、式 I：

【化 5】



式 I

10

[式中、

R^1 および R^2 は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基、必要に応じて置換されている $\text{C}_{3\sim 8}$ シクロアルキル基、必要に応じて置換されている C_6 アリール基、必要に応じて置換されている $\text{C}_{3\sim 8}$ ヘテロシクロアルキル基および必要に応じて置換されている $\text{C}_{5\sim 6}$ ヘテロアリール基から選択され、

X^1 は、O および NH から選択されるか、または X^1 は存在せず、

X^2 は、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ および $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$ から選択され、ここで、 R^3 および R^4 は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基であるか、または X^2 は存在せず、

20

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの少なくとも 1 つは、1 個または複数のフッ素原子によって置換されている基である]

のものである、複合材料。

【請求項 2】

X^1 が存在せず、 X^2 が、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ および $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$ から選択される、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

X^1 が、O および NH から選択され、 X^2 が存在しない、請求項 1 に記載の複合材料。

30

【請求項 4】

X^1 および X^2 が存在しない、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

R^1 が、1 個または複数のフッ素原子によって置換されている基である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 6】

R^1 が過フッ素化基である、請求項 5 に記載の複合材料。

【請求項 7】

R^1 が、直鎖状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基、または $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキル基である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の複合材料。

40

【請求項 8】

R^2 が、1 個または複数のフッ素原子によって置換されている基である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 9】

R^2 が過フッ素化基である、請求項 8 に記載の複合材料。

【請求項 10】

R^2 が、直鎖状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基、または $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキル基である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の複合材料。

50

【請求項 1 1】

R² が、必要に応じて置換されている C₃～8 シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₃～6 シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₅～6 シクロアルキル基である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 1 2】

前記化合物が、N-メチルトリフルオロアセトアミド (NMTFAM)、N-メチルペンタプロピオンアミド (NMPPAM)、N-シクロペンチルトリフルオロアセトアミド (NCPTFAM)、N-トリフルオロメチルスルホニルトリフルオロアセトアミド (NTFMSTFAM)、N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (NTMSTFAM) およびビストリフルオロアセトアミド (BTFAM) から選択される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の複合材料。

10

【請求項 1 3】

前記複合材料中における前記化合物の濃度が、1 重量% から 90 重量%、または 1 重量% から 70 重量%、または 1 重量% から 50 重量%、または 1 重量% から 40 重量%、または 5 重量% から 30 重量%、または 10 重量% から 25 重量%、または 15 重量% から 20 重量% の範囲内である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 1 4】

前記ポリマーが存在する、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 1 5】

前記ポリマーが架橋非プロトン性ポリマーである、請求項 1 4 に記載の複合材料。

20

【請求項 1 6】

前記ポリマーが、分枝鎖状ポリマー、好ましくは多分枝型のものである、請求項 1 4 または 1 5 に記載の複合材料。

【請求項 1 7】

前記ポリマーが、イオン伝導性セグメントであるポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼン、およびイオン非伝導性セグメントであるポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くのコポリマーもしくは組合せから選択される少なくとも 1 つのポリマーセグメントを含む、請求項 1 4 から 1 6 のいずれか一項に記載の複合材料。

30

【請求項 1 8】

前記ポリマーが、架橋ポリマーの結晶化度を低減させるために、少なくとも 2 つの異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む少なくとも 1 つのポリマーセグメントを含む、請求項 1 4 から 1 7 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 1 9】

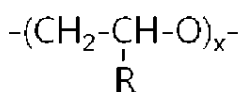
前記ポリマーセグメントが、架橋前に、少なくとも 1 つのアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントと、架橋可能な単位を含む架橋可能なセグメントとを含む、ブロックコポリマーを含む、請求項 1 8 に記載の複合材料。

40

【請求項 2 0】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントが、式 II :

【化 6】



式 II

【式中、

R は、H、C₁～C₁₀ アルキルおよび -(CH₂-O-R_aR_b) から選択され、

50

R_a は、 $(CH_2-CH_2-O)_y$ であり、

R_b は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である]

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される、請求項 19 に記載の複合材料。

【請求項 21】

前記架橋可能な単位が、アクリレート、メタクリレート、アリル、ビニル、水酸化物、エポキシド、アルデヒド、カルボン酸、ハロフェニル、ハロベンジル、アルキン、アジド、アミン、チオールおよびそれらの任意の組合せから選択される官能基を含む、請求項 19 または 20 に記載の複合材料。

【請求項 22】

前記ポリマーが、前記複合材料中に、1 重量% から 80 重量%、5 重量% から 70 重量%、または 10 重量% から 50 重量%、または 20 重量% から 40 重量% の範囲内の濃度で存在する、請求項 14 から 21 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 23】

前記無機粒子が、非晶質、セラミックまたはガラスセラミック型の無機化合物、例えば、酸化物、硫化物または酸硫化物を含む、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 24】

前記非晶質、セラミックまたはガラスセラミック型の無機化合物が、酸化物である、請求項 23 に記載の複合材料。

【請求項 25】

前記無機粒子が、 Al_2O_3 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $\gamma-LiAlO_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩の、メソポーラスシリカの）、硫化物セラミック（ $Li_7P_3S_{11}$ 等）、ガラスセラミック（例えば LIPON 等）および他のセラミック、ならびにそれらの組合せから選択されるセラミックを含む、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 26】

前記セラミックが、 Al_2O_3 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $\gamma-LiAlO_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩、メソポーラスシリカ）、ガラスセラミック（例えば LIPON 等）、ならびにそれらの組合せから選択される、請求項 25 に記載の複合材料。

【請求項 27】

前記無機粒子が、球状粒子、ロッド、ニードル、ナノチューブ、またはそれらの組合せの 1 つの形態である、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 28】

前記無機粒子が、式：



【式中、M は、Ti、Ge またはそれらの組合せであり、z は、 $0 < z < 1$ となるようなものである】

の化合物から選択される化合物を含む、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 29】

z が、0.1 から 0.9 の、または 0.3 から 0.7 の、または 0.2 から 0.4 の範囲内である、請求項 28 に記載の複合材料。

【請求項 30】

前記無機粒子が、式：



【式中、

M^x は、Al、Ga、Ta、Fe および Nb から選択され、

M^y は、Ba、B、Al、Si および Ta から選択され、

x は、 $0 \leq x \leq 1$ となるようなものであり、

y は、 $0 < y < 0.67$ となるようなものであり、

y' は、 $0 \leq y' < 1$ となるようなものである】

の化合物から選択される化合物を含む、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の複合材料。

10

【請求項 31】

x が 0 から 0.5 の範囲内であり、好ましくは x がゼロであり、 M^x が存在しない、請求項 30 に記載の複合材料。

【請求項 32】

前記無機粒子含有量が、1 重量% から 95 重量% まで、または 5 重量% から 90 重量% まで、または 5 重量% から 80 重量% まで、または 5 重量% から 70 重量% まで、または 5 重量% から 60 重量% まで、または 5 重量% から 50 重量% まで、または 5 重量% から 40 重量% まで、または 5 重量% から 25 重量% まで、または 5 重量% から 15 重量% までの範囲内である、請求項 1 から 31 のいずれか一項に記載の複合材料。

20

【請求項 33】

前記ポリマーが存在し、前記複合材料が可塑剤をさらに含む、請求項 1 から 32 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 34】

前記可塑剤が、グリコールジエーテル系の液体（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）等）、炭酸エステル、イオン液体等から選択される、請求項 33 に記載の複合材料。

【請求項 35】

前記可塑剤が、前記複合材料中に、0.1 重量% から 50 重量% の、または 10 重量% から 50 重量% の、または 20 重量% から 40 重量% の範囲内の濃度で存在する、請求項 33 または 34 に記載の複合材料。

30

【請求項 36】

塩をさらに含む、請求項 1 から 35 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 37】

前記塩が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、好ましくはアルカリ金属（好ましくは Li）のカチオンと、アニオンであるヘキサフルオロホスフェート（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $TFSE^-$ ）、ビス（フルオロスルホニル）イミド（ FSI^- ）、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $(FSI)(TFSE)^-$ ）、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート（ TDI^- ）、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（ $DCTA^-$ ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ $BETI^-$ ）、ジフルオロホスフェート（ DFP^- ）、テトラフルオロボレート（ BF_4^- ）、ビス（オキサラト）ボレート（ BOB^- ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、臭化物イオン（ Br^- ）、フッ化物イオン（ F^- ）、過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）、ヘキサフルオロアルセネート（ AsF_6^- ）、トリフルオロメタンスルホネート（ $SO_3CF_3^-$ ）（ Tf^- ）、フルオロアルキルホスフェート [$PF_3(CF_2CF_3)_3^-$]（ FAP^- ）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ボレート [$B(OCOCF_3)_4^-$]（ $TFAB^-$ ）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ボレート [$B(C_6O_2)_2^-$]（ BBB^- ）、ジフルオロ（オキサラト）ボレート（ $BF_2(C_2O_4)^-$ ）（ FOB^- ）、式

40

50

$\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ のアニオン（式中、 $\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル）、およびそれらの組合せの 1 つ、例えば LiTFSI または LiFSI から選択されるアニオンとを含む、請求項 36 に記載の複合材料。

【請求項 38】

請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料の層を含む、固体電解質。

【請求項 39】

負極、正極および固体電解質を含み、ここで、前記正極、前記負極および前記電解質のうちの少なくとも 1 つが、請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料を含む、電気化学セル。

【請求項 40】

負極、正極および固体電解質を含み、ここで、前記固体電解質が、請求項 38 に記載の通りである、電気化学セル。

【請求項 41】

負極、正極および固体電解質を含み、ここで、前記固体電解質が、請求項 38 に記載の通りであり、前記負極および前記正極のうちの少なくとも 1 つが、請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料を含む、電気化学セル。

【請求項 42】

前記正極が、必要に応じて集電体上にある、正極の材料を含み、ここで、前記正極の材料が、正極の電気化学的に活性な材料を含む、請求項 39 から 41 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 43】

前記正極の電気化学的に活性な材料が、金属リン酸塩、リチウム化金属リン酸塩、金属酸化物およびリチウム化金属酸化物から選択される、請求項 42 に記載の電気化学セル。

【請求項 44】

前記正極の電気化学的に活性な材料が、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ [式中、 M' は、 Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはそれらの組合せである]、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}$ [式中、 M'' は、 Mn 、 Co 、 Ni 、またはそれらの組合せである]（ NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 等、ここで、 $x + y + z = 1$ ）、 $\text{Li}(\text{NiM}'')_2\text{O}$ [式中、 M'' は、 Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはそれらの組合せである）、元素硫黄、セレンもしくはヨウ素、フッ化鉄（ III ）、フッ化銅（ II ）、ヨウ化リチウム、グラファイト等の炭素をベースとした活性材料、有機カソード活性材料（ポリイミド、ポリ（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート）（ PTMA ）、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸四リチウム（ PTCLi_4 ）、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物（ NTCDA ）、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物（ PTCDA ）、 π 共役ジカルボキシレートおよびアントラキノン等）、または互いに適合する場合、これらの材料の 2 つもしくはそれよりも多くの組合せである、請求項 42 に記載の電気化学セル。

【請求項 45】

前記正極の電気化学的に活性な材料が、（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの組合せで）必要に応じてコーティングされている粒子の形態である、請求項 42 から 44 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 46】

前記正極の材料が、例えば、カーボンブラック（例えば、 Ketjenblack （商標）または Super P （商標））、アセチレンブラック（例えば、シャウィニガンブラックまたは Denka （商標）ブラック）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維もしくはナノファイバー（例えば、気相成長炭素繊維（ VGCF ））、カーボンナノチューブ（例えば、単層（ SWNT ）、多層（ MWNT ））または金属粉末のうちの少なくとも 1 つを含む電子伝導性材料をさらに含む、請求項 42 から 45 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

20

30

40

50

【請求項 47】

前記正極の材料が、バインダーをさらに含む、請求項 42 から 46 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 48】

前記バインダーが、請求項 15 から 21 に定義されるポリマー、またはゴム系バインダー（SBR（スチレンーブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、HNBR（水素化NBR）、CHR（エピクロロヒドリノム）、ACM（アクリル酸ゴム）等）もしくはフッ素化ポリマー系バインダー（PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、およびそれらの組合せ等）から選択されるバインダーであり、CMC（カルボキシメチルセルロース）等の添加物を必要に応じて含む、請求項 47 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 49】

前記正極の材料が、塩、セラミックもしくはガラス型の無機粒子、または他の適合する活性材料（例えば、硫黄）をさらに含む、請求項 42 から 48 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 50】

前記正極の材料が、請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料をさらに含む、請求項 42 から 48 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 51】

前記負極が、負極の電気化学的に活性な材料を含む、請求項 39 から 50 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【請求項 52】

前記負極の電気化学的に活性な材料が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属フィルムを含む、請求項 51 に記載の電気化学セル。

【請求項 53】

前記金属フィルムが、1000ppm未満（または0.1質量%未満）の不純物を含むリチウムを含む、請求項 52 に記載の電気化学セル。

【請求項 54】

前記金属フィルムが、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属（Na、K、RbおよびCs等）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、SrおよびBa等）、希土類金属（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等）、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケルおよびゲルマニウム（例えば、Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、NiまたはGe）から選択される元素との合金を含む、請求項 52 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 55】

前記合金が、少なくとも75重量%のリチウム、または85重量%から99.9重量%の間のリチウムを含む、請求項 54 に記載の電気化学セル。

【請求項 56】

前記負極の電気化学的に活性な材料が、金属間化合物（例えば、SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂およびCoSn₂）、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩（例えば、LiTi₂(PO₄)₃）、金属ハロゲン化物（例えば、金属フッ化物）、金属硫化物、金属酸硫化物、炭素（例えば、グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、膨張グラファイトおよび非晶質炭素）、ケイ素（Si）、ケイ素-炭素複合材（Si-C）、酸化ケイ素（SiO_x）、酸化ケイ素-炭素複合材（SiO_x-C）、スズ（Sn）、スズ-炭素複合材（Sn-C）、酸化スズ（SnO_x）、酸化スズ-炭素複合材（SnO_x-C）、および適合する場合、それらの組合せを含む、請求項 51 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 57】

50

前記金属酸化物が、式 $M'_{b'}O_{c'}$ の化合物（式中、 M' は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb、またはそれらの組合せであり； b' および c' は、 $c' : b'$ 比が 2 から 3 の範囲内となるような数字である）（例えば、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 および $TiNb_2O_7$ ）、酸化スピネル（例えば、 $NiCo_2O_4$ 、 $ZnCo_2O_4$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $CuCo_2O_4$ および $CoFe_2O_4$ ）および $LiM''''O$ （式中、 M'''' は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb、またはそれらの組合せである）（例えば、チタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ 等）または酸化リチウムモリブデン（ $Li_2Mo_4O_{13}$ 等））から選択される、請求項 56 に記載の電気化学セル。

【請求項 58】

10

前記負極の電気化学的に活性な材料が、（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの組合せで）必要に応じてコーティングされている粒子の形態である、請求項 56 または 57 に記載の電気化学セル。

【請求項 59】

前記負極の材料が、例えば、カーボンブラック（例えば、Ketjenblack（商標）またはSuper P（商標））、アセチレンブラック（例えば、シャウィニガンブラックまたはDenka（商標）ブラック）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維もしくはナノファイバー（例えば、気相成長炭素繊維（VGCF））、カーボンナノチューブ（例えば、単層（SWNT）、多層（MWNT））または金属粉末のうちの少なくとも 1 つを含む電子伝導性材料をさらに含む、請求項 58 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 60】

前記負極の材料が、バインダーをさらに含む、請求項 58 または 59 に記載の電気化学セル。

【請求項 61】

前記バインダーが、請求項 15 から 21 に定義されるポリマー、またはゴム系バインダー（SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、HNBR（水素化NBR）、CHR（エピクロロヒドリンゴム）、ACM（アクリル酸ゴム）等）もしくはフッ素化ポリマー系バインダー（PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、およびそれらの組合せ等）から選択されるバインダーであり、CMC（カルボキシメチルセルロース）等の添加物を必要に応じて含む、請求項 60 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 62】

前記負極の材料が、塩、セラミックもしくはガラス型の無機粒子、または他の適合する活性材料をさらに含む、請求項 58 から 61 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 63】

前記負極の材料が、請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料をさらに含む、請求項 58 から 62 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 64】

請求項 39 から 63 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの電気化学セルを含む、電気化学蓄電池。

40

【請求項 65】

前記電気化学蓄電池が、リチウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである、請求項 64 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 66】

モバイルデバイス、例えば携帯電話、カメラ、タブレットもしくはノートパソコンにおける、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギー貯蔵における、請求項 64 または 65 に記載の電気化学蓄電池の使用。

【請求項 67】

請求項 1 から 37 のいずれか一項に記載の複合材料を調製するための方法であって、前記無機粒子、前記フッ素化合物および必要に応じて前記ポリマーを混合するステップを

50

含む、方法。

【請求項 68】

前記混合するステップが、前記ポリマーおよび必要に応じて架橋剤を含む、請求項 67 に記載の方法。

【請求項 69】

前記混合するステップが、前記架橋剤を含み、前記方法が、ポリマー架橋ステップをさらに含む、請求項 68 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

関連出願

本出願は、適用法下で、2021年6月18日に出願されたカナダ特許出願第3,122,820号の優先権を主張するものであり、その内容は、参照によりその全体があらゆる目的のために本明細書に組み込まれる。

【0002】

技術分野

本出願は、有機添加物を含むポリマー-セラミック複合電解質、それらの製造方法、およびそれらを含む電気化学セルに関する。

【背景技術】

【0003】

20

背景

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質は、より安全でより手頃な価格の製造方法の開発を可能にし、これらは、大判全固体状態バッテリーのために簡単にスケールアップされる（例えば、米国特許第6,903,174号を参照）。しかしながら、低いイオン伝導率は、室温におけるその適用を限定し、従来のリチウムイオンバッテリーと比較して比較的低い充／放電率をもたらす。

【0004】

他方で、固体無機電解質は、液体電解質に匹敵するより高いリチウムイオン伝導率を提供することから、固体状態バッテリーのための有望な候補である。加えて、無機電解質の独自のイオン伝導特性は、リチウム金属界面におけるより低い濃度分極を可能にし、高速バッテリー充電および放電を許容する。高密度塊の相におけるその高いイオン伝導率にもかかわらず、セラミック固体電解質を使用する完全なセルは、セラミック粒子の粒界における、ならびに活性材料粒子、炭素添加物および固体電解質の混合物から作製された複合電極の粒子間における、有意な界面抵抗により、乏しい電気化学的性能に悩まされる。Li⁺イオン伝導は粒子間モードで行われなくてはならないことから、電気化学的性能は、固体電解質粒子の乏しい分布によっておよび粒子間における空隙の存在によって限定される。

【0005】

ポリマーおよび固体電解質粒子を含む種々の複合型電解質の最近の総説が、S. Tangらのグループによって公開された(Adv. Energy Mater., 2021, 11, 2000802 (1~29頁))。イオン伝導率を改善するために、種々の有機溶媒（炭酸エステル等）および他の可塑剤（1-プロペン-1,3-スルトン、グリセリン、テトラエチレンジリコールジメチルエーテル（TEGDME）またはヘキサフルオロプロピレン（HFP）等）を複合材に添加することができる。しかしながら、これらは、例えば、過剰な分量で存在する場合、機械的強度を低減させることができる。これらの複合電解質を用いると、特に電解質層とリチウム金属電極等の電極の1つとの間の界面において、電気化学的不安定性の問題に遭遇する場合もある。実際に、Tangらによれば、複合電解質において達成された進歩にもかかわらず、これらは、イオン伝導率、電気化学的安定性および界面相互作用の観点から種々の難題に依然として直面する。

【0006】

50

Z h uらのチームは、固体無機－有機複合電解質のイオン伝導率および界面適合性を増大させるために使用され得るいくつかの戦略についても最近記述している（Energy Storage Materials, 2021, 36, 291-308を参照）。イオン伝導率を増大させるための戦略は、無機粒子含有量を調整すること、粒径および形態学を最適化すること、無機粒子を配向させること、無機粒子の表面を（例えば、ポリドーパミン、シラン等で）修飾すること、または小分子の形態の可塑剤等の添加物（スクシノニトリル、TEGDME等）を添加することを含む。固体複合電解質の界面適合性を改善するために記述されている戦略は、対称または非対称多層配置、ポリマー（ポリカプロラクトン等）と無機粒子との間の相互作用、2つの異なるポリマー（ポリ（エチレンオキシド）（PEO）およびホウ素化ポリ（エチレングリコール）（BPEG）等）の混合物と粒子との間の相互作用等を含む。

10

したがって、上記で言及した側面のうちの少なくとも1つを改善しながら、それに一般に関連する利点がある、固体電解質の開発が常に必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,903,174号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

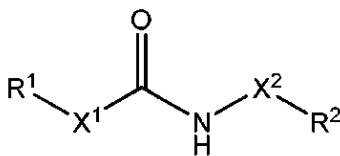
【0008】

20

概要

第1の態様によれば、本発明の技術は、無機粒子、フッ素化合物および必要に応じてポリマーを含む複合材料であって、フッ素化合物が、式I：

【化1】



式 I

30

【式中、

R¹およびR²は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状C₁～8アルキル基、必要に応じて置換されているC₃～8シクロアルキル基、必要に応じて置換されているC₆アリール基、必要に応じて置換されているC₃～8ヘテロシクロアルキル基、および必要に応じて置換されているC₅～6ヘテロアリール基から選択され、

X¹は、OおよびNHから選択されるか、またはX¹は存在せず、

X²は、C(O)、S(O)₂およびSi(R³R⁴)から選択され、ここで、R³およびR⁴は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状C₁～8アルキル基であるか、またはX²は存在せず、

40

ここで、R¹、R²、R³およびR⁴のうちの少なくとも1つは、1個または複数のフッ素原子によって置換されている基である]

のものである、複合材料に関する。

【0009】

一実施形態によれば、X¹は存在せず、X²は、C(O)、S(O)₂およびSi(R³R⁴)から選択されるか、またはX¹はOおよびNHから選択され、X²は存在しないか、またはX¹およびX²はいずれも存在しない。

【0010】

別の実施形態によれば、R¹は、1個または複数のフッ素原子によって置換されている

50

基であり、例えば、 R^1 は過フッ素化基であることができる。一実施形態では、 R^1 は、直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 \sim 8$ アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 \sim 4$ アルキル基、または $C_1 \sim 2$ アルキル基である。

【0011】

一部の実施形態では、 R^2 は、1個または複数のフッ素原子によって置換されている基であり、例えば、 R^2 は過フッ素化基であることができる。一実施形態によれば、 R^2 は、直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 \sim 8$ アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 \sim 4$ アルキル基、または $C_1 \sim 2$ アルキル基である。代替として、 R^2 は、必要に応じて置換されている $C_3 \sim 8$ シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_5 \sim 6$ シクロアルキル基である。

10

【0012】

一部の実施形態では、フッ素化化合物は、N-メチルトリフルオロアセトアミド (NMTFAm)、N-メチルペンタプロピオンアミド (methylpentapropionamide) (NMPPPAm)、N-シクロペンチルトリフルオロアセトアミド (cylcopentyltrifluoroacetamide) (NCPTFAm)、N-トリフルオロメチルスルホニルトリフルオロアセトアミド (NTFMSTFAm)、N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (NTMSTFAm) およびビストリフルオロアセトアミド (BTFAm) から選択される。

【0013】

一実施形態では、複合材料中における化合物の濃度は、1重量%から90重量%、または1重量%から70重量%、または1重量%から50重量%、または1重量%から40重量%、または5重量%から30重量%、または10重量%から25重量%、または15重量%から20重量%の範囲内である。

20

【0014】

別の実施形態では、ポリマーが存在し、架橋非プロトン性ポリマーおよび／または分枝鎖状ポリマー、好ましくは多分枝型のものであってよい。一実施形態によれば、ポリマーは、イオン伝導性セグメントであるポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼン、およびイオン非伝導性セグメントであるポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはそのうちの2つもしくはそれよりも多くのコポリマーもしくは組合せから選択される少なくとも1つのポリマーセグメントを含む。

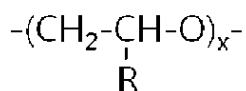
30

【0015】

別の実施形態によれば、ポリマーは、架橋ポリマーの結晶化度を低減させるために、少なくとも2つの異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む少なくとも1つのポリマーセグメントを含み、例えば、ポリマーセグメントは、架橋前に、少なくとも1つのアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントと、架橋可能な単位を含む架橋可能なセグメントとを含む、ブロックコポリマーを含む。ある実施形態によれば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントは、式II:

40

【化2】



式 II

[式中、

Rは、H、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルおよび $-(CH_2-O-R_aR_b)$ から選択され、 R_a は、 $(CH_2-CH_2-O)_y$ であり、

50

R_b は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である]

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される。

【0016】

一実施形態では、架橋可能な単位は、アクリレート、メタクリレート、アリル、ビニル、水酸化物、エポキシド、アルデヒド、カルボン酸、ハロフェニル、ハロベンジル、アルキン、アジド、アミン、チオールおよびそれらの任意の組合せから選択される官能基を含む。

【0017】

一部の実施形態では、ポリマーは、複合材料中に、1重量%から80重量%、5重量%から70重量%、または10重量%から50重量%、または20重量%から40重量%の範囲内の濃度で存在する。

10

【0018】

別の実施形態によれば、無機粒子は、非晶質、セラミックまたはガラスセラミック型の無機化合物、例えば、酸化物、硫化物または酸硫化物を含む。好ましくは、非晶質、セラミックまたはガラスセラミック型の無機化合物は、酸化物である。別の実施形態では、無機粒子は、 Al_2O_3 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $\gamma-LiAlO_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩、メソポーラスシリカ）、硫化物セラミック（ $Li_7P_3S_{11}$ 等）、ガラスセラミック（例えばLIPOON等）および他のセラミック、ならびにそれらの組合せから選択されるセラミックを含む。好ましくは、セラミックは、 Al_2O_3 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $\gamma-LiAlO_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩、メソポーラスシリカ）、ガラスセラミック（例えばLIPOON等）、ならびにそれらの組合せから選択される。

20

【0019】

一実施形態によれば、無機粒子は、球状粒子、ロッド、ニードル、ナノチューブ、またはそれらの組合せの1つの形態である。

30

【0020】

一実施形態によれば、無機粒子は、式 $Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$ [式中、M は、Ti、Geまたはそれらの組合せであり、 $0 < z < 1$ であり、例えば、ここで、 z は、0.1から0.9の、または0.3から0.7の、または0.2から0.4の範囲内であることができる] の化合物から選択される化合物を含む。

【0021】

別の実施形態では、無機粒子は、式 $Li_{7-x}La_3Zr_2M^xO_{12}$ および $Li_{3y}La_{(2/3)-y}Ti_{1-y}M^yO_3$ [式中、 M^x は、Al、Ga、Ta、FeおよびNbから選択され； M^y は、Ba、B、Al、SiおよびTaから選択され； x は、 $0 \leq x \leq 1$ となるようなものであり； y は、 $0 < y < 0.67$ となるようなものであり； y' は、 $0 \leq y' < 1$ となるようなものである] の化合物から選択される化合物を含む。例えば、 x は、0から0.5の範囲内であってよい、または x はゼロであり、 M^x は存在しない。

40

【0022】

一実施形態によれば、無機粒子含有量は、1重量%から95重量%まで、または5重量%から90重量%まで、または5重量%から80重量%まで、または5重量%から70重量%まで、または5重量%から60重量%まで、または5重量%から50重量%まで、または5重量%から40重量%まで、または5重量%から25重量%まで、または5重量%から15重量%までの範囲内である。

50

【0023】

別の実施形態によれば、複合材料は、ポリマーおよび追加で可塑剤を含む。例えば、可塑剤は、液体グリコールジエーテル（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）等）、炭酸エステル、イオン液体等から選択されてよい。一実施形態では、可塑剤は、複合材料中に、0.1重量%から50重量%の、または10重量%から50重量%の、または20重量%から40重量%の範囲内の濃度で存在してよい。

【0024】

別の実施形態によれば、複合材料は塩をさらに含む。例えば、塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、好ましくはアルカリ金属（好ましくはLi）のカチオンと、ヘキサフルオロホスフェート（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ TFSI^- ）、ビス（フルオロスルホニル）イミド（ FSI^- ）、（フルオロスルホニル（fluorosulfonyl））（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ FSI^- ）（ TFSI^- ）、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート（ TDI^- ）、4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート（ DCTA^- ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ BETI^- ）、ジフルオロホスフェート（ DFP^- ）、テトラフルオロボレート（ BF_4^- ）、ビス（オキサト）ボレート（ BOB^- ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、臭化物イオン（ Br^- ）、フッ化物イオン（ F^- ）、過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）、ヘキサフルオロアルセネート（ AsF_6^- ）、トリフルオロメタンスルホネート（ SO_3CF_3^- ）（ Tf^- ）、フルオロアルキルホスフェート [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$]（ FAP^- ）、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）ボレート [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$]（ TFAB^- ）、ビス（1,2-ベンゼンジオラト（2-）-O, O'）ボレート [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$]（ BBB^- ）、ジフルオロ（オキサト）ボレート（ $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ ）（ FOB^- ）、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ のアニオン（式中、 $\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル）、およびそれらの組合せの1つ、例えばLiTFSIまたはLiFSIから選択されるアニオンとを含んでよい。

【0025】

第2の態様によれば、本文書は、本明細書で定義されている通りの複合材料の層を含む、固体電解質に関する。

【0026】

第3の態様によれば、本発明の技術は、負極、正極および固体電解質を含み、ここで、正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つが、本明細書で定義されている通りの複合材料を含む、電気化学セルに関する。一実施形態によれば、電気化学セルは、負極、正極および固体電解質を含み、ここで、固体電解質は、本明細書で定義されている通りである。別の実施形態によれば、固体電解質は、本明細書で定義されている通りであり、負極および正極のうちの少なくとも1つは、本明細書で定義されている通りの複合材料を含む。

【0027】

一実施形態によれば、正極は、必要に応じて集電体上にある、正極の材料を含み、ここで、正極の材料は、正極の電気化学的に活性な材料を含む。別の実施形態によれば、正極の電気化学的に活性な材料は、金属リン酸塩、リチウム化金属リン酸塩、金属酸化物およびリチウム化金属酸化物から選択される。さらに別の実施形態によれば、正極の電気化学的に活性な材料は、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ [式中、 M' は、Fe、Ni、Mn、Co、またはそれらの組合せである]、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}'\text{'O}$ [式中、 $\text{M}'\text{'}$ は、Mn、Co、Ni、またはそれらの組合せである]（NMC、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 等、ここで、 $x+y+z=1$ ）、 $\text{Li}(\text{NiM}'\text{'})_2\text{O}$ 式中、 $\text{M}'\text{'}$ は、Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr、またはそれらの組合せである）、元素硫黄、セレンもしくはヨウ素、フッ化鉄（III）、フッ化銅（II）、ヨウ化リチウム、グラファイト等の炭素をベースとした活性材料、有機カソード活性材料（ポリイミド、ポリ（2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート）（PTMA）、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸四リチウム（PT

C L i₄)、ナフタレンー1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物 (N T C D A)、ペリレンー3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物 (P T C D A)、 π 共役ジカルボキシレートおよびアントラキノン等)、または互いに適合する場合、これらの材料の2つもしくはそれよりも多くの組合せである。

【0028】

一実施形態によれば、正極の電気化学的に活性な材料は、(例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはそのうちの2つもしくはそれよりも多くの組合せで)必要に応じてコーティングされている粒子の形態である。

【0029】

別の実施形態によれば、正極の材料は、例えば、カーボンブラック(例えば、K e t j e n b l a c k (商標)またはS u p e r P (商標))、アセチレンブラック(例えば、シャウィニガンブラックまたはD e n k a (商標)ブラック)、グラファイト、グラフェン、炭素繊維もしくはナノファイバー(例えば、気相成長炭素繊維(V G C F))、カーボンナノチューブ(例えば、単層(S W N T)、多層(M W N T))または金属粉末のうちの少なくとも1つを含む電子伝導性材料をさらに含む。

【0030】

一部の実施形態では、正極の材料は、バインダーをさらに含み、例えば、バインダーは、上記で定義した通りのポリマー、またはゴム系バインダー(S B R (スチレンーブタジエンゴム)、N B R (アクリロニトリルーブタジエンゴム)、H N B R (水素化N B R)、C H R (エピクロロヒドリンゴム)、A C M (アクリル酸ゴム)等)もしくはフッ素化ポリマー系バインダー(P V D F (ポリフッ化ビニリデン)、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)、およびそれらの組合せ等)から選択されるバインダーであり、C M C (カルボキシメチルセルロース)等の添加物を必要に応じて含む。他の実施形態によれば、正極の材料は、塩、セラミックもしくはガラス型の無機粒子、または他の適合する活性材料(例えば、硫黄)をさらに含む、および／あるいは正極の材料は、本明細書で定義されている複合材料をさらに含む。

【0031】

別の実施形態では、電気化学セルの負極は、負極の電気化学的に活性な材料を含む。

【0032】

一実施形態によれば、負極の電気化学的に活性な材料は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属フィルムを含む。例えば、金属フィルムは、1000ppm未満(または0.1質量%未満)の不純物を含むリチウムを含む。代替として、金属フィルムは、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属(N a、K、R bおよびC s等)、アルカリ土類金属(M g、C a、S rおよびB a等)、希土類金属(S c、Y、L a、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u等)、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケルおよびゲルマニウム(例えば、Z r、C u、A g、B i、C o、Z n、A l、S i、S n、S b、C d、H g、P b、M n、B、I n、T l、N iまたはG e)から選択される元素との合金を含み、合金は、好ましくは、少なくとも75重量%のリチウム、または85重量%から99.9重量%の間のリチウムを含む。

【0033】

別の実施形態では、負極の電気化学的に活性な材料は、金属間化合物(例えば、S n S b、T i S n S b、C u₂ S b、A l S b、F e S b₂、F e S n₂およびC o S n₂)、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩(例えば、L i T i₂ (P O₄)₃)、金属ハロゲン化物(例えば、金属フッ化物)、金属硫化物、金属酸硫化物、炭素(例えば、グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、膨張グラファイトおよび非晶質炭素)、ケイ素(S i)、ケイ素ー炭素複合材(S i-C)、酸化ケイ素(S i O_x)、酸化ケイ素ー炭素複合材(S i O_x-C)、スズ(S n)、スズー炭素複合材(S n-C)、酸化スズ(S n O_x)、酸化スズー炭素複合材(S n O

10

20

30

40

50

$x - C$ ）、および適合する場合、それらの組合せを含む。別の実施形態によれば、金属酸化物は、式 $M'_{b'}O'_{c'}$ の化合物（式中、 $M'_{b'}$ は、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Nb 、またはそれらの組合せであり； b' および c' は、 $c' : b'$ 比が 2 から 3 の範囲内となるような数字である）（例えば、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 および $TiNb_2O_7$ ）、酸化スピネル（例えば、 $NiCo_2O_4$ 、 $ZnCo_2O_4$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $CuCo_2O_4$ および $CoFe_2O_4$ ）および $LiM'_{b'}O$ （式中、 $M'_{b'}$ は、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Nb 、またはそれらの組合せである）（例えば、チタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ 等）または酸化リチウムモリブデン（ $Li_2Mo_4O_{13}$ 等））から選択される。

【0034】

10

一部の実施形態では、負極の電気化学的に活性な材料は、（例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの組合せで）必要に応じてコーティングされている粒子の形態である。

【0035】

一実施形態では、負極の材料は、例えば、カーボンブラック（例えば、Ketjenblack（商標）またはSuper P（商標））、アセチレンブラック（例えば、シャウィニガンブラックまたはDenka（商標）ブラック）、グラファイト、グラフェン、炭素繊維もしくはナノファイバー（例えば、気相成長炭素繊維（VGCF））、カーボンナノチューブ（例えば、単層（SWNT）、多層（MWNT））または金属粉末のうちの少なくとも 1 つを含む電子伝導性材料をさらに含む。

20

【0036】

別の実施形態では、負極の材料は、バインダーをさらに含み、例えば、バインダーは、上記で定義した通りのポリマー、またはゴム系バインダー（SBR（スチレンーブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、HNBR（水素化NBR）、CHR（エピクロロヒドリンゴム）、ACM（アクリル酸ゴム）等）もしくはフッ素化ポリマー系バインダー（PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、およびそれらの組合せ等）から選択されるバインダーであり、CMC（カルボキシメチルセルロース）等の添加物を必要に応じて含む。

【0037】

さらに別の実施形態によれば、負極の材料は、塩、セラミックもしくはガラス型の無機粒子、または他の適合する活性材料、および／あるいは本明細書で定義されている通りの複合材料をさらに含む。

30

【0038】

第 4 の態様によれば、本発明の技術は、本明細書で定義されている通りの少なくとも 1 つの電気化学セルを含む電気化学蓄電池に関する。一実施形態によれば、電気化学蓄電池は、リチウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである。

【0039】

第 5 の態様によれば、本文書は、モバイルデバイス、例えば携帯電話、カメラ、タブレットもしくはノートパソコンにおける、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギー貯蔵における、本明細書で定義されている通りの電気化学蓄電池の使用に関する。

40

【0040】

最後の態様によれば、本発明の技術は、本明細書で定義されている通りの複合材料を調製するための方法であって、無機粒子、フッ素化合物および必要に応じてポリマーを混合するステップを含む方法にも関する。一実施形態によれば、混合するステップは、ポリマーおよび必要に応じて架橋剤を含む。別の実施形態によれば、混合するステップは、ポリマーおよび架橋剤を含み、方法は、ポリマー架橋ステップをさらに含む。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】図 1 は、（a）LATP、（b）NMTFAM、（c）DAEDAM、（d）N

50

M T F A m / L A T P 混合物および (e) D A E D A m / L A T P 混合物についての赤外分光法結果を示す。

【 0 0 4 2 】

【 図 2 】 図 2 は、固体状態 N M R 結果： (a) 1H N M T F A m および N M T F A m / L A T P 混合物、 (b) 6Li L A T P、 (c) 6Li N M T F A m / L A T P 混合物を示す。

【 0 0 4 3 】

【 図 3 】 図 3 は、実施例 1 (d) において調製された膜のヤング率を示す。

【 0 0 4 4 】

【 図 4 】 図 4 は、 (a) においてセル 1 から 6 および 8 から 1 5 について、ならびに (b) においてセル 7 について、L A T P 粉末と比較した、温度の関数としてのイオン伝導率結果を示す。

10

【 0 0 4 5 】

【 図 5 】 図 5 は、C / 3 から 5 C にまで及ぶ電流密度でサイクルさせたセル 4 についての時間の関数としての電位を示す。

【 0 0 4 6 】

【 図 6 】 図 6 は、3 . 5 V から 5 V にまで及ぶ電圧で行ったセル 4 についての電気化学的安定性結果を示す。

【 0 0 4 7 】

【 図 7 】 図 7 は、実施例 3 (e) (i) に従う N M C / L i セルの、サイクル数の関数としての容量およびクーロン効率を示す。

20

【 0 0 4 8 】

【 図 8 】 図 8 は、実施例 3 (e) (i i) に従う L F P / L i セルの、サイクル数の関数としての C / 6 における定電流充電および放電曲線を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 9 】

詳細な説明

本明細書で使用されるすべての技術的および科学的用語および表現は、本発明の技術分野の当業者によって一般的に理解されているのと同じ意味を有する。それでもなお、使用される用語および表現の一部の定義が以下で提供される。

30

【 0 0 5 0 】

用語「約」は、この文書で使用される場合、およそ、そのあたりおよび前後を意味する。用語「約」が数値に関係して使用される場合、該用語は数値を、例えば、公称値から 1 0 % の変動だけ上下に修正する。この用語は、例えば、測定デバイスの実験誤差または値の丸めを考慮することもできる。

【 0 0 5 1 】

値の範囲が本出願において言及される場合、範囲の下限および上限は、別段の定めがない限り、定義に常に含まれる。

【 0 0 5 2 】

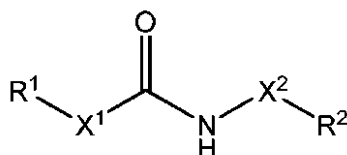
ここで記述される化学構造は、当分野の慣習に従って描かれている。また、描かれている炭素原子などの原子が、不完全な原子価を含むように見える場合、原子価は、明示的に描かれていないとしても、1 個または複数の水素原子によって満たされていることが想定されるであろう。

40

【 0 0 5 3 】

本文書は、無機粒子、フッ素化アミドおよび必要に応じてポリマーを含む、複合材料を提示する。好ましくは、フッ素化アミドは、式 I :

【化 3】



式 I

〔式中、

R¹ および R² は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状 C₁～8 アルキル基、必要に応じて置換されている C₃～8 シクロアルキル基、必要に応じて置換されている C₆ アリール基、必要に応じて置換されている C₃～8 ヘテロシクロアルキル基、および必要に応じて置換されている C₅～6 ヘテロアリール基から選択され、

X¹ は、O および NH から選択されるか、または X¹ は存在せず、

X² は、C(O)、S(O)₂ および Si(R³R⁴) から選択され、ここで、R³ および R⁴ は、各出現において独立して、必要に応じて置換されている直鎖状または分枝鎖状 C₁～8 アルキル基であるか、または X² は存在せず、

ここで、R¹、R²、R³ および R⁴ のうちの少なくとも 1 つは、1 個または複数のフッ素原子によって置換されている基である〕
の化合物である。

式 I の化合物の一部の例は、

- X¹ が存在せず、X² が、C(O)、S(O)₂ および Si(R³R⁴) から選択される、
- X¹ が、O および NH から選択され、X² が存在しない、または
- X¹ および X² が存在しない

化合物を含む。

【0054】

一部の例によれば、R¹ は、1 個または複数のフッ素原子で置換されている基であり、例えば、R¹ は過フッ素化基であることができる。この基は、直鎖状もしくは分枝鎖状 C₁～8 アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 C₁～4 アルキル基、または C₁～2 アルキル基であってよい。

【0055】

R² 基は、1 個または複数のフッ素原子で置換されている基、例えば、過フッ素化基であってよい。この基は、直鎖状もしくは分枝鎖状 C₁～8 アルキル基、または直鎖状もしくは分枝鎖状 C₁～4 アルキル基、または C₁～2 アルキル基であってよい。代替として、R² は、必要に応じて置換されている C₃～8 シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₃～6 シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₅～6 シクロアルキル基であってよい。

【0056】

フッ素化合物の非限定的な例は、化合物 N-メチルトリフルオロアセトアミド (NMTFAm)、N-メチルペンタプロピオンアミド (NMPPPAm)、N-シクロペンチルトリフルオロアセトアミド (NCPPTFAm)、N-トリフルオロメチルスルホニルトリフルオロアセトアミド (NTFMSTFAm)、N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (NTMSTFAm) およびビストリフルオロアセトアミド (BTFAm) を含む。

【0057】

複合材料中における化合物の濃度は、例えば、1 重量% から 90 重量%、または 1 重量% から 70 重量%、または 1 重量% から 50 重量%、または 1 重量% から 40 重量%、ま

10

20

30

40

50

たは 5 重量% から 30 重量%、または 10 重量% から 25 重量%、または 15 重量% から 20 重量% の範囲内であってよい。

【0058】

ポリマーは、複合材料中に存在する場合、イオン伝導性セグメントであるポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、ポリチオエステル、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンイミド、ポリアミド、ポリスルホンアミド、ポリホスファゼンから、あるいはイオン非伝導性セグメントであるポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くのコポリマーもしくは組合せから選択される少なくとも 1 つのポリマーセグメントを含んでよい。ポリマーは、これらのセグメントのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの単位、またはこれらのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの組合せを含むコポリマーであってもよい。コポリマーは、ランダムコポリマー、統計コポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー等であってよい。

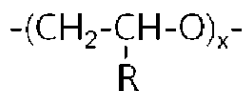
10

【0059】

ポリマーは、好ましくは架橋非プロトン性ポリマーおよび／または分枝鎖状ポリマーであり、好ましくは多分枝型（星状配置、状配置等）のものである。例えば、ポリマーは、架橋ポリマーの結晶化度を低減させるために、少なくとも 2 つの異なる繰り返し単位を有するブロックコポリマーを含む少なくとも 1 つのポリマーセグメントを含む。例えば、ポリマーセグメントは、架橋前に、少なくとも 1 つのアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントと、架橋可能な単位を含む架橋可能なセグメントとを含む、ブロックコポリマーを含んでよい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン溶媒和セグメントの例は、式 I I :

20

【化 4】



式 II

〔式中、

30

R は、H、C₁～C₁₀ アルキルおよび -(CH₂-O-R_aR_b) から選択され、

R_a は、(CH₂-CH₂-O)_y であり、

R_b は、C₁～C₁₀ アルキル基である]

の繰り返し単位を含むホモポリマーおよびコポリマーから選択される。

【0060】

架橋可能な単位の非限定的な例は、アクリレート、メタクリレート、アリル、ビニル、水酸化物、エポキシド、アルデヒド、カルボン酸、ハロフェニル、ハロベンジル、アルキン、アジド、アミン、チオールおよびそれらの任意の組合せから選択される官能基を含む。別の例によれば、複合材料は架橋ポリマーを含み、ここで、架橋可能な基は、その架橋バージョンに変換されている。

40

【0061】

複合材料中におけるポリマー濃度は、一般的に、1 重量% から 80 重量%、5 重量% から 70 重量%、または 10 重量% から 50 重量%、または 20 重量% から 40 重量% の範囲内であってよい。

【0062】

無機粒子は、好ましくは、非晶質、セラミックまたはガラスセラミック型の無機化合物、例えば、酸化物、硫化物または酸硫化物、好ましくは酸化物を含む。無機化合物は、イオン伝導性であってもなくてもよく、好ましくはイオン伝導性である。

【0063】

無機化合物の非限定的な例は、化合物またはセラミック Al₂O₃、Mg₂B₂O₅、

50

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 LLTO 、 LLZO 、 LAGP 、 LATP 、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩の、メソポーラスシリカの）、硫化物セラミック（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のような）、ガラスセラミック（ LIPON 等）および他のセラミック、ならびにそれらの組合せを含み、好ましくは、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 LLTO 、 LLZO 、 LAGP 、 LATP 、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、モレキュラーシーブおよびゼオライト（例えば、アルミノケイ酸塩の、メソポーラスシリカの）、ガラスセラミック（ LIPON 等）、ならびにそれらの組合せから選択される。無機化合物は、好ましくは粒子状形態であり、粒子は、種々の形状、例えば、球状粒子、ロッド、ニードル、ナノチューブ、またはそれらの組合せの1つの形態である。

10

【0064】

例えば、無機粒子は、式 $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$ [式中、 M は、 Ti 、 Ge またはそれらの組合せであり、 $0 < z < 1$ であり、例えば、 z は、 0.1 から 0.9 の、または 0.3 から 0.7 の、または 0.4 から 0.6 の、または 0.2 から 0.5 の、または 0.2 から 0.4 の範囲内であることができる]の化合物から選択される化合物を含む。

20

【0065】

他の例によれば、無機粒子は、式 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{M}^x\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3)-y}\text{Ti}_{1-y}\text{M}^y\text{O}_3$ [式中、 M^x は、 Al 、 Ga 、 Ta 、 Fe および Nb から選択され； M^y は、 Ba 、 B 、 Al 、 Si および Ta から選択され； x は、 $0 \leq x \leq 1$ となるようなものであり； y は、 $0 < y < 0.67$ となるようなものであり； y' は、 $0 \leq y' < 1$ となるようなものである]の化合物から選択される化合物を含み、好ましくは、 x は、 0 から 0.5 の範囲内であるか、または x はゼロであり、 M^x は存在しない、好ましくは、 y' は、 0 から 0.5 の範囲内であるか、または y' は 0 であり、 M は存在しない。

30

【0066】

複合材料中における無機粒子の含有量は、 1 重量%から 95 重量%の、または 5 重量%から 90 重量%の、または 5 重量%から 80 重量%の、または 5 重量%から 70 重量%の、または 5 重量%から 60 重量%の、または 5 重量%から 50 重量%の、または 5 重量%から 40 重量%の、または 5 重量%から 25 重量%の、または 5 重量%から 15 重量%の範囲内であってよい。

【0067】

一部の例によれば、複合材料は、ポリマーおよび可塑剤を含む。可塑剤の非限定的な例は、グリコールジエーテル系の液体（テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ TGDM ）等）、炭酸エステル、イオン液体等を含む。存在する場合、複合材料中における可塑剤の濃度は、 0.1 重量%から 50 重量%の、または 10 重量%から 50 重量%の、または 20 重量%から 40 重量%の範囲内であってよい。

40

【0068】

好ましい例によれば、複合材料は、リチウム塩、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、好ましくはアルカリ金属（好ましくは Li ）のカチオンと、アニオンとを含む塩をさらに含む。アニオンの非限定的な例は、ヘキサフルオロホスフェート（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ TFSE^- ）、ビス（フルオロスルホニル）イミド（ FSSE^- ）、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $(\text{FSSE})(\text{TFSE})^-$ ）、 2 -トリフルオロメチル- $4,5$ -ジシアノイミダゾレート（ TDE^- ）、 $4,5$ -ジシアノ- $1,2,3$ -トリアゾレート（ DCTA^- ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ BETSE^- ）、ジフルオロホスフ

50

エート (DFP^-)、テトラフルオロボレート (BF_4^-)、ビス (オキサート) ボレート (BOB^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、フッ化物イオン (F^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-)、トリフルオロメタンスルホネート (SO_3CF_3^-) (Tf^-)、フルオロアルキルホスフェート [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$] (FAP^-)、テトラキス (トリフルオロアセトキシ) ボレート [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$] (TFA B^-)、ビス (1, 2-ベンゼンジオラト (2-) -O, O') ボレート [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$] (BBB^-)、ジフルオロ (オキサート) ボレート ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ のアニオン (式中、 $\text{R}_x = \text{C}_2 \sim 4$ アルキル)、およびそれらの組合せの 1 つ、例えば LiTFSI または LiFSI を含む。

10

【0069】

本発明の複合材料は、無機粒子、フッ素化合物および必要に応じてポリマー、ならびに本明細書で記述される通りの他の必要に応じた要素を混合する少なくとも 1 つのステップを含む方法に従って調製される。方法の混合するステップは、故に、ポリマーおよび必要に応じて架橋剤を含んでよい。そのような方法の混合するステップには、次いで、架橋ステップが続いてよい。

【0070】

複合材料は、固体電解質層または電極材料の組成物に組み込まれ得る。

【0071】

例えば、電解質は、本明細書で定義されている通りの複合材料を固体層中に含む。この層は、無機粒子、電解質ポリマーもしくはその前駆体、フッ素化アミドならびに必要に応じて溶媒、可塑剤および／または塩を任意の順序で混合すること、ならびに、混合物を支持体にコーティングすることによって形成され得る。支持体は一時的 (ステンレス鋼、ポリプロピレン等の支持体等) であってよく、電気化学セルの残りとの組み立て前に除去されてよい。支持体は、電極材料の表面上にあってもよく、これは事前に調製されているであろう。

20

【0072】

ポリマー前駆体を使用される場合、コーティングされた層は、例えば、熱処理、照射 (UV、マイクロ波、ガンマ線、X 線、電子ビーム等)、または両方の組合せにより、必要に応じて開始剤の存在下で、ポリマーを重合するまたは架橋するように処理される。溶媒が存在する場合、材料は、例えば架橋または電気化学セルの他の成分との組み立て前に、好ましくは乾燥させられる。

30

【0073】

本発明の複合材料は、電気化学セルにおいて、電解質、正極または負極の少なくとも 1 つ中に、好ましくは電解質層中に存在する。

【0074】

正極の材料は、一般的に、電気化学的に活性な材料を含み、自立し得るかまたは集電体に適用され得る。正極の電気化学的に活性な材料は、数ある中でも、金属リン酸塩、リチウム化金属リン酸塩、金属酸化物およびリチウム化金属酸化物から選択されてよい。

【0075】

電気化学的に活性な材料の例は、 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ [式中、 M' は、 Fe 、 Ni 、 Mn 、 Co 、またはそれらの組合せである]、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}$ [式中、 M'' は、 Mn 、 Co 、 Ni 、またはそれらの組合せである] (NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 等、ここで $x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{NiM}'')\text{O}$ (式中、 M'' は、 Mn 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、またはそれらの組合せである)、元素硫黄、セレンもしくはヨウ素、フッ化鉄 (III)、フッ化銅 (II)、ヨウ化リチウム、グラファイト等の炭素をベースとした活性材料、有機カソード活性材料 (ポリイミド、ポリ (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルオキシ-4-イルメタクリレート) (PTMA)、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸四リチウム (PTCLi_4)、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物 (N

40

50

TCDA)、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物(PTCDA)、 π 共役ジカルボキシレートおよびアントラキノン等)、または互いに適合する場合、これらの材料の2つもしくはそれよりも多くの組合せを含む。

【0076】

正極の電気化学的に活性な材料は、好ましくは、(例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはこれらの2つもしくはそれよりも多くの組合せで)必要に応じてコーティングされている粒子の形態である。

【0077】

電極材料は、例えば、カーボンブラック(例えば、Ketjenblack(商標)またはSuper P(商標))、アセチレンブラック(例えば、シャウィニガンブラックまたはDenka(商標)ブラック)、グラファイト、グラフェン、炭素繊維もしくはナノファイバー(例えば、気相成長炭素繊維(VGCF))、カーボンナノチューブ(例えば、単層(SWNT)、多層(MWNT))または金属粉末のうちの少なくとも1つを含む電子伝導性材料をさらに含んでもよい。

10

【0078】

電極材料は、展延用の支持体が固体電解質層または集電体の表面であってよいことを除き、電解質層と同じ方式で調製されてよい。

【0079】

正極の材料が複合材料を含まない場合、正極の材料は、本明細書で定義されている通りの電気化学的に活性な材料、バインダーならびに必要なに応じて本明細書で定義されている通りの電子伝導性材料および／または塩を含んでよい。

20

【0080】

電極材料バインダーの非限定的な例は、複合材料に関係して上述したポリマーだけでなく、ゴム系バインダー(SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、HNBR(水素化NBR)、CHR(エピクロロヒドリンゴム)、ACM(アクリル酸ゴム)等)またはフッ素化ポリマー系バインダー(PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、およびそれらの組合せ等)も含む。ゴムバインダー等の一部のバインダーは、CMC(カルボキシメチルセルロース)等の添加物を含んでもよい。

【0081】

セラミックもしくはガラスのような無機粒子、または他の適合する活性材料(例えば硫黄)等の他の添加物が、正極の材料中に存在してもよい。

30

【0082】

負極は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属フィルムから形成され得る負極の電気化学的に活性な材料を含む。一例によれば、金属フィルムは、1000 ppm未満(または0.1質量%未満)の不純物を含むリチウムからなる。代替として、金属フィルムは、リチウムと、リチウム以外のアルカリ金属(Na、K、RbおよびCs等)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、SrおよびBa等)、希土類金属(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等)、ジルコニウム、銅、銀、ビスマス、コバルト、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ、アンチモン、カドミウム、水銀、鉛、モリブデン、鉄、ホウ素、インジウム、タリウム、ニッケルおよびゲルマニウム(例えば、Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Ti、NiまたはGe)から選択される元素との合金を含む。合金は、少なくとも75重量%のリチウム、または85重量%から99.9重量%の間のリチウムを含んでよい。

40

【0083】

負極の電気化学的に活性な材料の他の例は、金属間化合物(例えば、SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂およびCoSn₂)、金属酸化物、金属窒化物、金属リン化物、金属リン酸塩(例えば、LiTi₂(PO₄)₃)、金属ハロゲン化物(例えば、金属フッ化物)、金属硫化物、金属酸硫化物、炭素(例えば、

50

グラファイト、グラフェン、還元型酸化グラフェン、硬質炭素、軟質炭素、膨張グラファイトおよび非晶質炭素)、ケイ素 (Si)、ケイ素-炭素複合材 (Si-C)、酸化ケイ素 (SiO_x)、酸化ケイ素-炭素複合材 ($\text{SiO}_x\text{-C}$)、スズ (Sn)、スズ-炭素複合材 (Sn-C)、酸化スズ (SnO_x)、酸化スズ-炭素複合材 ($\text{SnO}_x\text{-C}$)、および適合する場合、それらの組合せを含む。例えば、金属酸化物は、式 $\text{M}'_b\text{O}'_c$ の化合物 (式中、 M' は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb、またはそれらの組合せであり; b および c は、 $c:b$ 比が 2 から 3 の範囲内となるような数字である) (例えば、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 および TiNb_2O_7)、酸化スピネル (例えば、 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 、 CuCo_2O_4 および CoFe_2O_4) および $\text{LiM}'_b\text{O}'_c$ (式中、 M' は、Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb、またはそれらの組合せである) (例えば、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等) または酸化リチウムモリブデン ($\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{O}_{13}$ 等)) から選択されてよい。

【0084】

負極が金属フィルムの形態でない場合、負極は、負極の電気化学的に活性な材料の、(例えば、ポリマー、セラミック、炭素、またはそのうちの 2 つもしくはそれよりも多くの組合せで) 必要に応じてコーティングされている粒子をむしろ含む。負極の材料は、負極について記述された通りの他の成分 (電子伝導性材料、本発明の複合材料、塩、バインダー、セラミックもしくはガラス型の無機粒子、または他の適合する活性材料等) を含んでもよい。

20

【0085】

本文書は、本明細書で定義されている通りの少なくとも 1 つの電気化学セルを含む電気化学蓄電池にも関係する。例えば、電気化学蓄電池は、リチウムバッテリーまたはリチウムイオンバッテリーである。

【0086】

第 5 の態様によれば、本出願の電気化学蓄電池の使用は、モバイルデバイス、例えば携帯電話、カメラ、タブレットもしくはノートパソコンにおける、電気自動車もしくはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギー貯蔵における使用が意図されている。

【実施例】

30

【0087】

以下の実施例は、例証を目的としており、記述されている通りの発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0088】

別段の定めがない限り、本明細書で使用される成分の分量、調製条件、濃度、特性等を表現する数字は、各事例において、用語「約」によって修飾されているとして解釈されるべきである。最低限でも、各数値パラメーターは、報告された有効桁数を踏まえて、および通常の丸め技法の適用によって解釈されるべきである。したがって、別段の指示がない限り、ここで言及される数値パラメーターは、求められる特性に応じて変動し得る近似である。それでもなお、最も広い実施形態を定義しているパラメーターは近似であるが、以下の実施例において提示される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、いかなる数値も、実験、測定、統計分析等における変動によって生じるある特定の誤差限界を本質的に含有する。

40

【0089】

以下の実施例において使用される架橋性ポリマーは、米国特許第 7,897,674 号において (以後「ポリマー US'674」と称され、これは、架橋可能な単位を含む分枝鎖状多分枝型ポリマーである) または米国特許第 6,903,174 号において (以後「ポリマー US'174」と称され、これは、直鎖状であり、架橋可能なペンダント基を含む) 記述されている通りの架橋可能な単位を含むポリエーテルである。

(実施例 1)

50

電解質の調製

(a) ポリマー電解質 (比較例)

【0090】

2 g のビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドリチウム (LiTFSI)、8 g のポリマーUS'674 および 0.08 g のIrgacure (商標) を、フラスコ中、室温で混合する。均一溶液が取得されたら、溶液を薄いステンレス鋼板にコーティングする。窒素下、3 分間にわたるUV照射後、固体ポリマー電解質膜がこのようにして取得される。

(b) HNT および DAEDAm を用いる複合電解質 (比較例)

【0091】

0.5 g のLiTFSI、0.77 g のテトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME)、0.25 g のN,N'-ジアセチルエチレンジアミン (DAEDAm) および 0.24 g のハロイサイトナノチューブ (HNT) を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.75 g のポリマーUS'674 および 0.01 g のIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(c) HNT および NMTFAm を用いる複合電解質

【0092】

0.5 g のLiTFSI、0.69 g のTEGDME、0.44 g のN-メチルトリフルオロアセトアミド (NMTFAm) および 0.26 g のHNT を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 g のポリマーUS'674 および 0.01 g のIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(d) LATP および NMTFAm を用いる複合電解質

【0093】

0.5 g のLiTFSI、0.77 g のTEGDME、0.44 g のNMTFAm および 0.26 g のLi_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 g のポリマーUS'674 および 0.01 g のIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(e) LATP および DAEDAm を用いる複合電解質 (比較例)

【0094】

0.5 g のLiTFSI、0.77 g のTEGDME、0.25 g のDAEDAm および 0.24 g のLATP を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.75 g のポリマーUS'674 および 0.01 g のIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(f) NMTFAm を用いるポリマー電解質 (比較例)

【0095】

0.5 g のLiTFSI、0.77 g のTEGDME および 0.25 g のNMTFAm を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一溶液が取得されたら、0.99 g のポリマーUS'674 および 0.01 g のIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、溶液を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得されたポリマー電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(g) LATP および NMTFAm を用いるセラミック電解質

10

20

30

40

50

【0096】

0.35 gのLATPおよび0.15 gのNMTFAMを徹底的に混合し、モルタル中、室温で粉砕する。次いで、粉末を、120 psiの圧力で、16 mmの直径および420 μmの厚さを持つ丸いペレットに圧縮する。純粋なLATP粉末を用いる比較試料も同じ手法で調製した。

(h) LLZOおよびNMTFAMを用いる複合電解質

【0097】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのNMTFAMおよび0.26 gのLi₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) を、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS' 674および0.01 gのIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

10

(i) LATP、NMTFAMおよびポリマーUS' 174を用いる複合電解質

【0098】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのNMTFAMおよび0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS' 174および0.01 gのIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

20

(j) LATPおよびNMPPAMを用いる複合電解質

【0099】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのN-メチルペンタプロピオンアミド (NMPPAM) および0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS' 674および0.01 gのIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(k) LATPおよびNCPTFAMを用いる複合電解質

30

【0100】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのN-シクロペンタトリフルオロアセトアミド (NCPTFAM) および0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS' 674および0.01 gのIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(l) LATPおよびNTFMSTFAMを用いる複合電解質

【0101】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのN-トリフルオロメチルスルホニトリフルオロアセトアミド (NTFMSTFAM) および0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS' 674および0.01 gのIrgacure (商標) を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

40

(m) LATPおよびNTMSTFAMを用いる複合電解質

【0102】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのN-トリメチルシリトリフルオロアセトアミド (NTMSTFAM) および0.26 gのLATPを、フ

50

ラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS'674および0.01 gのIrgacure（商標）を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

(n) LATPおよびBTFAmを用いる複合電解質

【0103】

0.5 gのLiTFSI、0.77 gのTEGDME、0.44 gのビストリフルオロアセトアミド（BTFAm）および0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.67 gのポリマーUS'674および0.01 gのIrgacure（商標）を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

10

(o) LATPおよびより少ないNMTFAmを用いる複合電解質

【0104】

0.5 gのLiTFSI、0.65 gのTEGDME、0.37 gの1,1'-ヘキサメチレンビス（1-メチルピロリジニウム）ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、0.11 gのNMTFAmおよび0.26 gのLATPを、フラスコ中、室温で徹底的に混合する。均一分散体が取得されたら、0.60 gのポリマーUS'674および0.01 gのIrgacure（商標）を添加する。室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を薄いステンレス鋼板にコーティングする。このようにして取得された複合電解質膜を、窒素下、UV照射によって3分間にわたって硬化させる。

20

（実施例2）

物理化学的特性

(a) 粒子-アミド混合物の赤外分光法

【0105】

フッ素化アミドの存在の効果をよりよく理解するために、化学分析を行った。固体状態赤外分光法をAgilent-Cary 630（登録商標）FTIR分光計で実施した。粒子-アミド混合物は、NMTFAm/LATPについて1.7:1重量比およびDAEDAm/LATPについて1:1重量比を用い、モルタル中で細砕することによって調製した。LATP、NMTFAm、DAEDAmの、ならびにLATP/NMTFAmおよびLATP/DAEDAm混合物の赤外スペクトルを、図1(a)から(e)に示す。

30

【0106】

図1(d)は、LATP/NMTFAm混合物について 3550 cm^{-1} 前後で新たなシグナルが見られたことを示し、これは、図1(e)におけるLATP/DAEDAmの場合には存在しなかった。この新たなシグナルは、フッ素化アミドとLATPセラミックとの間に相互作用があることを指し示し、この相互作用は、非フッ素化アミドDAEDAmの場合には存在しない。

(b) NMTFAm/LATP混合物のNMR化学構造

【0107】

赤外分光法によって観察された結果を裏付けるために、NMTFAmおよびNMTFAm/LATP混合物の固体NMR分析を、MAS（マジック角スピニング）を用いる4 mmの三重共鳴プローブを備えた500 MHz NMR分光計で、最大15 kHzにて行った。NMTFAm/LATP混合物は、2(a)において記述されている通りに調製した。NMTFAm、LATPの、およびNMTFAm/LATP混合物の、 ^1H および ^6Li NMRスペクトルを、図2(a)から(c)に示す。

40

【0108】

図2(a)は、NMTFAmシグナルがNMTFAm/LATP混合物のものよりも広いことを示し、NMTFAmにおける分子移動度の制限を有意に低減させるNMTFAmとLATPとの間の相互作用を指し示している。加えて、NMTFAmのNHプロトンに対応するピークがより高い周波数に向かうシフトは、混合物中のより多くのNHプロトン

50

が水素結合に関与していることを指し示している場合がある。

【0109】

図2(c)は、図2(b)と比較して、1.2 ppmの追加のシグナルが、1日貯蔵後の混合物の ^6Li NMRスペクトルにおいて見られたことを示し、NMTFAMとLATPとの間の相互作用によって新たな Li^+ イオンが生成されたことを指し示している。

(c) 膜のヤング率

【0110】

実施例1(d)において調製された膜について、ヤング率をTA Discovery DMA 850で20℃にて評価した。測定用フィルムサイズは、10.7 mm×5.3 mm×0.167 mm(長さ×幅×厚さ)であった。速度制御ひずみ傾斜手順を使用した。図3は、実施例1(d)において調製された膜のヤング率のグラフを示す。

(d) 拡散係数

【0111】

実施例1(d)において調製された膜の種々の元素のイオン拡散係数を、 ^1H 、 ^7Li および ^{19}F 核のパルス磁場勾配固体状態NMR分光法によって評価した。NMR実験は、Diff50(商標)プローブならびに二重共鳴 ^7Li – ^{19}F および ^1H – ^{19}F RFインサートを備えた500 MHz NMR分光計で行った。

【0112】

測定は、25℃および50℃で行った。勾配パルスは0.6から2.0 msまでの範囲に及び、拡散時間は核に応じて40から100 msの範囲内であった。勾配の強度は、100 G/cmから2500 G/cmまで16ステップで変動させた。

【0113】

拡散測定には、0.06から0.6 msのエコーディレイでCPMGパルス列を使用するT2関連実験が付随していた。実験1回あたり最大64エコーを収集した。結果を表1に提示する。

【表1】

表1. NMR分光法によって測定された拡散係数

温度	ポリマー (m^2/s)	NMTFAM ^1H (m^2/s)	NMTFAM ^{19}F (m^2/s)	TFSI ⁻ (m^2/s)	Li^+ (m^2/s)	LATP中 Li (m^2/s)
50℃	3.1×10^{-13}	3.8×10^{-11}	3.7×10^{-11}	1.7×10^{-11}	1.1×10^{-11}	5.7×10^{-12}
25℃	5.7×10^{-14}	1.4×10^{-11}	1.4×10^{-11}	6.6×10^{-12}	4.7×10^{-12}	2.9×10^{-12}

【0114】

種のほとんどは試料中で高移動性であり、NMRスペクトルのより高い分解能を可能にしていた。

【0115】

^1H および ^{19}F NMRにより測定されたNMTFAMの拡散係数は、互いに完全に一致している。

【0116】

25および50℃におけるLATP中の Li の拡散係数は、他のLATP含有試料を用いて取得された値と合致する。この観察は、NMR実験中における種の平均二乗変位が0.5から1 μm 前後である(10 μm 前後であるLATP粒径よりもはるかに小さい)ことをとりわけ考慮すると、LATP中のリチウム拡散が、ポリマーに包囲されたLATP粒子に依存していないことを裏付ける。

(実施例3)

電気化学的特性

(a) セル組み立て(対称バッテリー)

【0117】

臨界電流密度（CCD）測定用のLi／電解質／Li型およびイオン伝導率測定用のステンレス鋼／電解質／ステンレス鋼型の対称コインセルを組み立てた。ポリマー電解質膜ディスクを16mmの直径（イオン伝導率測定用）および14mmの直径（CCD測定用）に切断し、2つの電極間に挟み込んだ。各セルの配置は次の通りに提示される：

- － セル1：電極／実施例1（a）／電極
- － セル2：電極／実施例1（b）／電極
- － セル3：電極／実施例1（c）／電極
- － セル4：電極／実施例1（d）／電極
- － セル5：電極／実施例1（e）／電極
- － セル6：電極／実施例1（f）／電極
- － セル7：電極／実施例1（g）／電極
- － セル8：電極／実施例1（h）／電極
- － セル9：電極／実施例1（i）／電極
- － セル10：電極／実施例1（j）／電極
- － セル11：電極／実施例1（k）／電極
- － セル12：電極／実施例1（l）／電極
- － セル13：電極／実施例1（m）／電極
- － セル14：電極／実施例1（n）／電極
- － セル15：電極／実施例1（o）／電極

10

電極＝金属リチウムまたはステンレス鋼

20

（b）イオン伝導率

【0118】

電気化学インピーダンス分光法は、Bio-logic（登録商標）VMP-300システムを用い、100mVの振幅および1MHzから200mHzの周波数範囲で実施した。

【0119】

図4（a）および4（b）は、セル1から15についてのイオン伝導率結果を示す。50℃および25℃における伝導率結果を以下の表2にも示す。

【0120】

例えば、20℃でのLATP／フッ素化アミド電解質（NMTFAM、 $3.62 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）におけるイオン伝導率は、LATP／非フッ素化アミドの（DAEDAM、 $9.29 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ）およびハロイサイトナノチューブ／NMTFAMの（ $2.64 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ）ものよりはるかに高いことが分かる。20℃におけるイオン伝導率も、一般的に、フッ素化アミドを含むすべての電解質について、フッ素化アミドのない電解質と比較して高い。

30

（c）臨界電流密度

【0121】

臨界電流密度は、Bio-logic（登録商標）VMP-3システムを使用して評定した。試験は、C/24の電流密度（ $1\text{C} = 3.0 \text{ mA/cm}^2$ ）で開始し、漸進的に増大させる。同じ電流密度を印加して、バッテリーを充電および放電させた。

40

【0122】

図5は、実施例1（d）からのLATP／NMTFAM電解質を用いる対称Li／電解質／Liセルであるセル4が、25℃にて最大5C（ $1\text{C} = 3.0 \text{ mA/cm}^2$ ）まで安定であることを示す。結果を以下の表2にもまとめる。

50

【表 2－1】

表2. セル1から15についての電解質組成(重量%)および結果

#	LiTFSI (%)	ポリマー ^a (%)	TEGDME (%)	添加物 (%)	セラミック (%)	伝導率 ($\times 10^{-4}$ S/cm)		25°C における CCD
						50°C における	25°C における	
1	20	80	0	0	0	1.35	0.163	C/6
2	20	30	30	10 DAEDAm	10 HNT	4.66	1.14	C/3
3	20	26	27	17 NMTFAm	10 HNT	0.842	0.264	1C
4	20	26	27	17 NMTFAm	10 LATP	9.08	3.62	5C
5	20	30	30	10 DAEDAm	10 LATP	4.0	0.929	C/3
6	20	36	27	17 NMTFAm	0	2.1	1.1	C/2
7	0	0	0	30 NMTFAm	70 LATP	8.1	0.32	NM ^b
8	20	26	27	17 NMTFAm	10 LLZO	7.8	4.01	NM ^b
9	20	26	27	17 NMTFAm	10 LATP	4.93	3.04	C/12
10	20	26	27	17 NMPPPA _m	10 LATP	1.02	0.801	C/2
11	20	26	27	17 NCPTFA _m	10 LATP	4.54	2.61	1C
12	20	26	27	17 NTFMSTFA _m	10 LATP	8.8	4.15	C/2

【表 2－2】

13	20	26	27	17 NTMSTFA _m	10 LATP	8.01	3.67	C/2
14	20	26	27	17 BTFA _m	10 LATP	8.3	3.3	C/2
15 ^c	20	24	26	5 NMTFAm	10 LATP	9.78	4.13	1C

- a. ポリマーUS' 174が使用されたセル9を除き、ポリマーUS' 674。
b. NM：測定されず
c. 電解質は、15重量%の1，1'-ヘキサメチレンビス（1-メチルピロリジニウム）
ビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミドも含む。

（d）電気化学的安定性

【0123】

実施例1（d）において調製された膜の電気化学的安定性を評価するために、20重量%のカーボンブラック（Ketjenblack（商標））を含む溶液を調製した。

【0124】

0.5gのLiTFSI、0.77gのTEGDME、0.44gのNMTFAmおよび0.26gのLi_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP)を、フラスコ中、室温で徹底的に混合した。均一分散体が取得されたら、0.67gのポリマーUS' 674、0.01gのアゾビスイソブチロニトリル、および6mLのアセトニトリル中の0.528gのカーボンブラックの分散体を添加した。遊星型遠心ミキサーにより室温で1時間にわたって攪拌した後、分散体を伝導性カーボンでコーティングされたアルミニウム

箔にコーティングした。次いで、溶媒を真空下 40℃で蒸発させ、次いで、膜を窒素下 100℃のオーブンに 10 分間にわたって入れた。実施例 1 (a) または実施例 1 (d) 由来の電解質の層を、炭素膜にコーティングした。電解質層を、窒素下、UV 照射によって 3 分間にわたって硬化させる。電気化学的安定性測定のための完全な膜がこのようにして取得される。

【0125】

コインセルを組み立てるために、膜ディスクを 16 mm の直径で切断した。電解質側をリチウム箔で覆う。実施例 1 (a) および 1 (d) の膜をそれぞれ含む、このようにして形成されたセルを、セル 8 およびセル 9 と命名する。

【0126】

電気化学的安定性は、Bio-logic (登録商標) VMP-3 システムを使用して評価した。電圧を、2 時間ごとに 0.1 V の増大率で、3.5 V から 5 V まで変動させた。

【0127】

図 6 は、実施例 1 (d) において調製された膜を含むセル 9 についておよび実施例 1 (a) において調製された膜を含むセル 8 についての電気化学的安定性を示す。

【0128】

まとめると、ポリマー US' 674 および LATP (リン酸塩型酸化物セラミック) をベースとした複合電解質への N-メチルトリフルオロアセトアミド (NMTFAM) の添加は、25℃にて Li/電解質界面におけるイオン伝導率および安定性を大きく改善することができ (図 1 を参照)、酸化安定性は最大 4.5 V に達することが観察され得る。この観察は、他のセラミックまたはアミドと比較した、電解質を含む対称セルにおけるイオン伝導率および臨界電流密度 (CCD) によって裏付けられる。

(e) 完全なセルの組み立ておよび性能

【0129】

実施例 1 (d) の電解質を使用する完全なセルを組み立て、それらの性能を評価した。

(i) セル NMC811/電解質/Li

【0130】

カソードは、73.2 重量%のリチウム化ニッケルマンガンコバルト酸化物 (NMC811) 活性材料を含み、およそ 8 mg/cm^2 の負荷率を与えることにより、特許出願 PCT/CA2022/050159 号において記述されている通りに調製した。実施例 1 (d) の電解質分散体をカソードに直接コーティングし、窒素下、UV 照射によって 3 分間にわたって硬化させた。電解質の厚さはおよそ $40 \mu\text{m}$ である。 $50 \mu\text{m}$ の厚さを持つリチウム金属箔を、アノードとして使用した。 3.8 cm^2 のコインセルを組み立てて、性能を評価した。

【0131】

性能評価は、Bio-logic BCS-810 システムで、2.75 ~ 4.2 V の電圧および C/6 ~ 1 C ($1 \text{ C} = 1.2 \text{ mA/cm}^2$) の充放電率を用い、45℃にて行った。セル容量は 4.4 mAh (1.2 mAh/cm^2) 前後である。

【0132】

図 7 は、サイクル数の関数としての、セル容量およびクーロン効率を示す。

(ii) セル LFP/電解質/Li

【0133】

LiFePO₄ (LFP) カソードは、70 重量%の濃度の活性材料として NMC811 を LFP で置き換え、およそ 12 mg/cm^2 の負荷率を与えることにより、実施例 3 (e) (i) のように調製した。実施例 1 (d) の電解質分散体をカソードに直接コーティングし、窒素下、UV 照射によって 3 分間にわたって硬化させた。電解質の厚さはおよそ $40 \mu\text{m}$ である。 $40 \mu\text{m}$ の厚さを持つリチウム金属箔を、アノードとして使用した。 3.8 cm^2 のコインセルを組み立てて、性能を評価した。

【0134】

性能評価は、Bio-Logic BCS-810システムで、2～3.8 Vの電圧およびC/6～C/6 (1C=1.2 mA/cm²)の充放電率を用い、45℃にて行った。セル容量は約3 mAh (0.8 mAh/cm²)のものである。

【0135】

図8は、C/6の充電および放電速度における定電流充電および放電曲線を示す。

【0136】

企図される通りの本発明の範囲から逸脱することなく、上記の実施形態のいずれかに多数の修正がなされ得る。本出願において参照される参考文献、特許または科学文献文書は、参照によりその全体があらゆる目的のために本明細書に組み込まれる。

【図面】

【図1】

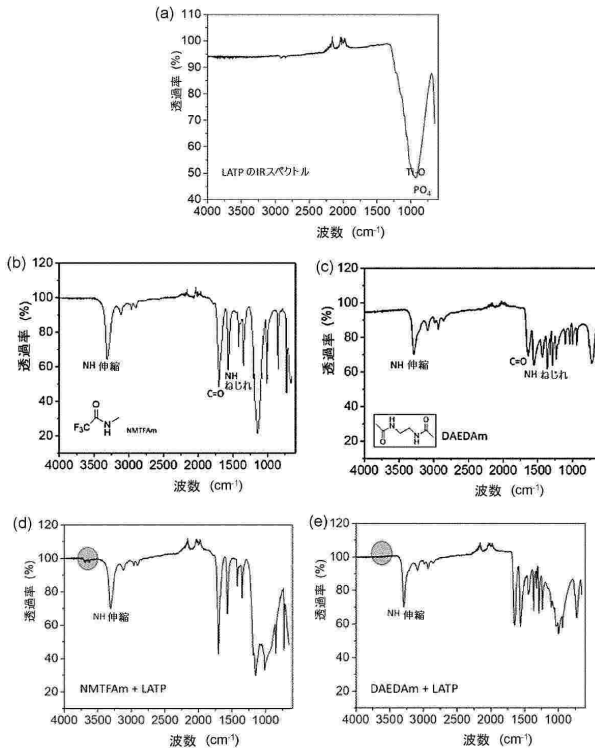


Figure 1

【図2】

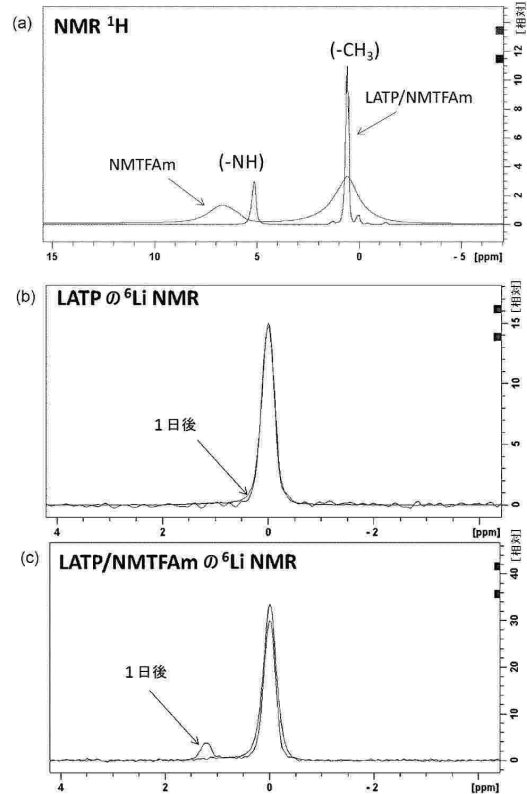


Figure 2

【 図 3 】

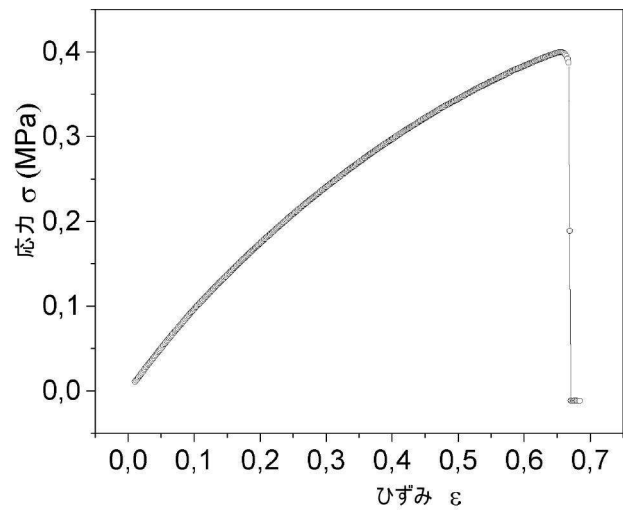


Figure 3

【 図 4 】

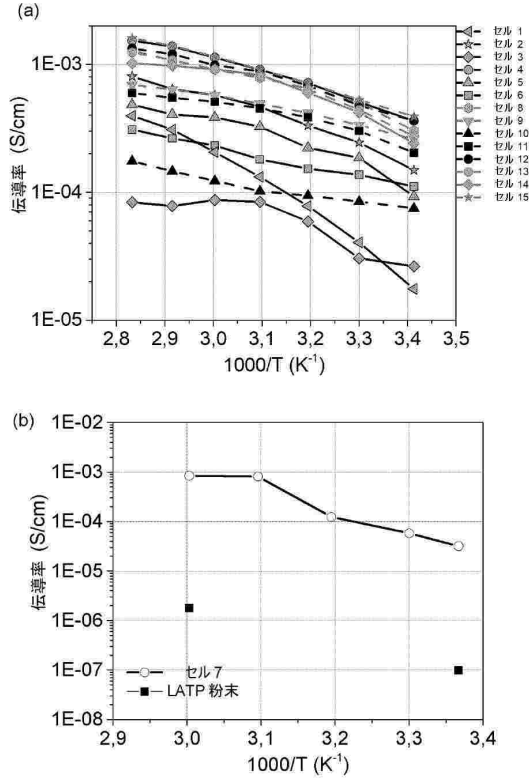


Figure 4

【 図 5 】

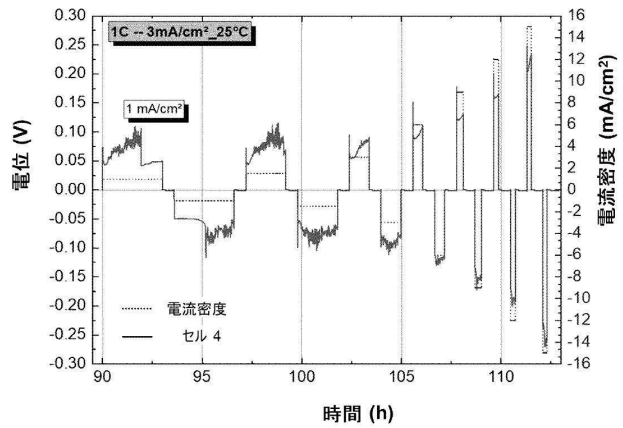


Figure 5

【 図 6 】

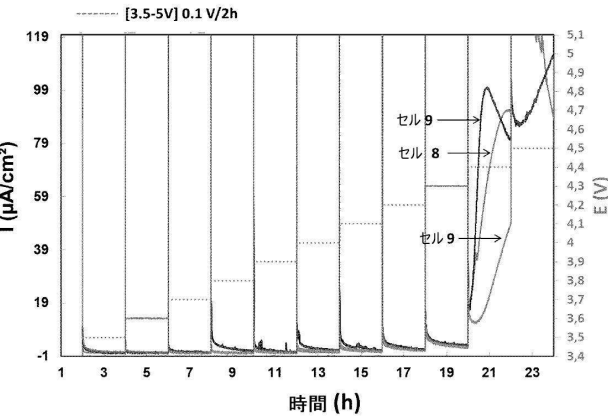


Figure 6

10

20

30

40

50

【図 7】

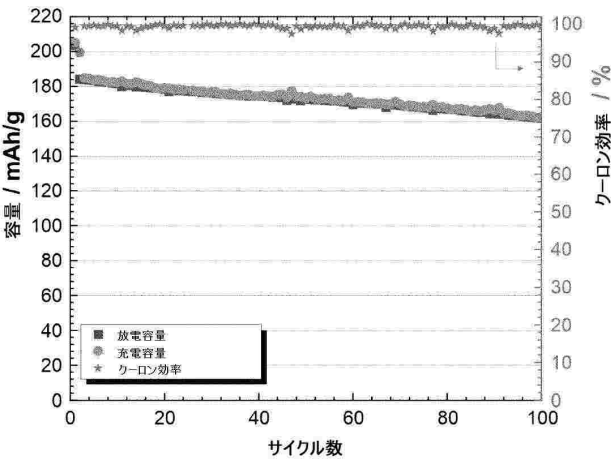


Figure 7

【図 8】

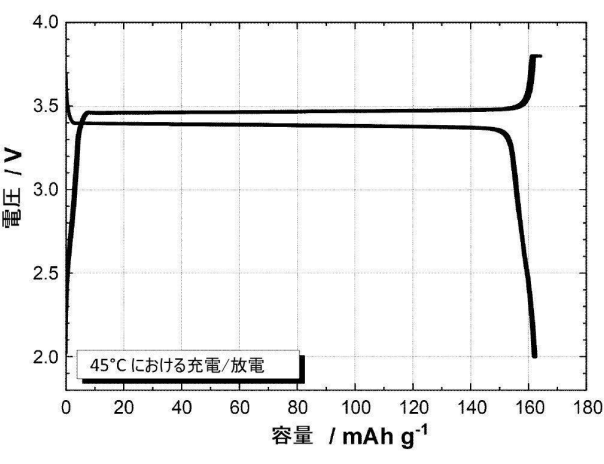


Figure 8

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2022/050978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01),**H01M 4/36** (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01) (More IPC on the last sheet)CCB: , **C09K 3/00** (2020.01), **H01M 4/06** (2020.01), **H01M 4/13** (2020.01),**H01M 4/36** (2022.01), **H01M 6/00** (2020.01) (More IPC on the last sheet)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01), **H01M 4/36** (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01), **H01M 10/0525** (2010.01) CCB: **C09K 3/00** (2020.01), **H01M 4/06** (2020.01), **H01M 4/13** (2020.01), **H01M 4/36** (2022.01)(...)

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

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

Questel-Orbit, Internet

Mot clés : NMTFAm, NMPPAm, NCPTFAm, NTFMSTFAm, NTMSTFAm, BTFAm, +trifluoroacetamide, +fluoroacetamide +fluoroacetamide +propionamide, electrochemical cell, inorganic particle+, polymer+, composite material, N-methyltrifluoroacetamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015/072865 A (OHASHI, A) 16 April 2015 (16-04-2015) * the whole document *	1-69

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 SEP 2022 (20.09.2022)

Date of mailing of the international search report

20 SEP 2022 (20.09.2022)

Name and mailing address of the ISA/

ISA/CA

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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

International application No.

PCT/CA2022/050978

16 April 2015 (16-04-2015)

None

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2022/050978

CIB :
H01M 10/0525 (2010.01)

10

CCB :
H01M 10/056 (2022.01) , H01M 10/0525 (2020.01)

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2022/050978

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01),
H01M 4/36 (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01) (autre CIBs sur la dernière page)
 CCB: , **C09K 3/00** (2020.01), **H01M 4/06** (2020.01), **H01M 4/13** (2020.01),
H01M 4/36 (2022.01), **H01M 6/00** (2020.01) (autre CCBs sur la dernière page)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01), **H01M 4/36** (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01), **H01M 10/0525** (2010.01) CCB: **C09K 3/00** (2020.01), **H01M 4/06** (2020.01), **H01M 4/13** (2020.01), **H01M 4/36** (2022.01)(...)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

Questel-Orbit, Internet

Mot clés : NMTFAM, NMPPAM, NCPTFAM, NTFMSTFAM, NTMSTFAM, BTFAM, +trifluoroacetamide, +fluoroacetamide +fluoroacetamide +propionamide, electrochemical cell, inorganic particle+, polymer+, composite material, N-methyltrifluoroacetamide

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	JP 2015/072865 A (OHASHI, A) 16 April 2015 (16-04-2015) * the whole document *	1-69

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

• Catégories spéciales de documents cités :	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée
20 septembre 2022 (20-09-2022)

Date d'expédition du rapport de recherche
20 septembre 2022 (20-09-2022)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA
Office de la propriété intellectuelle du Canada
Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT
50, rue Victoria
Gatineau, Québec K1A 0C9
n° de télécopieur : 001-819-953-6742

Fonctionnaire autorisé

Pierre Cuerrier (819) 635-5078

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2022/050978

CIB :
H01M 10/0525 (2010.01)

10

CCB :
H01M 10/056 (2022.01) , **H01M 10/0525** (2020.01)

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L	101/00	(2006.01)	C O 8 L	101/00
C O 8 K	5/20	(2006.01)	C O 8 K	5/20
C O 8 K	3/00	(2018.01)	C O 8 K	3/00
C O 8 K	5/06	(2006.01)	C O 8 K	5/06
C O 8 K	3/04	(2006.01)	C O 8 K	3/04

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

(72)発明者 ジャン, シュエウエイ

カナダ国 ジェイ4ティー 1ビー5 ケベック, セントーヒューバート, リュ バルモラル 1 8 2 7

(72)発明者 ダイグル, ジャンークリストフ

カナダ国 ジェイ3ブイ 1ブイ7 ケベック, サンーブルノードーモンタルヴィル, リュ シコ
2 7 0

(72)発明者 キム, チス

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

F ターム (参考)

4J002 AA001 BB031 BB121 BC031 BG001 CF001 CG001 CH001 CK021 CL001
CM041 CN011 CN031 CN061 CP031 CQ011 DA019 DA039 DA069 DD009 DE066
DE096 DE106 DE116 DE136 DE146 DE186 DE199 DF039 DG026 DH009 DJ006
DJ016 DK006 DK009 DL006 DM006 ED036 EP017 EU119 EU169 EV259 EV269
EV287 EW049 EX077 EY019 FA049 FD016 FD028 FD119 GQ00 GQ02
5G301 CA02 CA04 CA12 CA16 CA18 CA28 CA30 CD01 CE01
5H029 AJ05 AJ06 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AK07 AK15
AL01 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM12 AM16
CJ08 DJ08 DJ09 DJ16 EJ04 EJ05 EJ07 EJ08 EJ12 EJ14 HJ01
HJ02
5H050 AA07 AA12 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09
CA10 CA11 CA19 CA22 CA25 CB01 CB02 CB03 CB04 CB05 CB07
CB08 CB09 CB11 CB12 DA10 DA11 DA13 EA08 EA09 EA10 EA12
EA14 EA15 EA23 EA24 EA28 FA16 FA17 FA18 GA10 HA01 HA02