

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243718 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 1/08 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022430

(22) 国際出願日: 2023年6月16日(16.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-098325 2022年6月17日(17.06.2022) JP

(71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 野本 和誠 (NOMOTO, Kazushige); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 西村 英晃 (NISHIMURA, Hideaki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 水野 史教 (MIZUNO, Fuminori); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 平賀 健太郎 (HIRAGA, Kentaro); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山田 貴哉 (YAMADA, Takaya); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 杉山 明平 (SUGIYAMA, Akinari); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

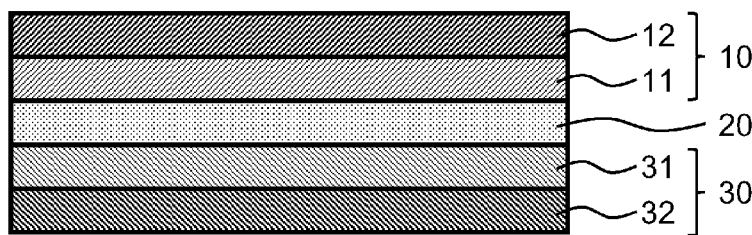
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23

(54) Title: LITHIUM ION-CONDUCTIVE MATERIAL AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導材料及び二次電池

図1

100



(57) Abstract: A novel lithium ion-conductive material is disclosed. The lithium ion-conductive material according to the present disclosure comprises a perfluoropolyether represented by formula (1) and LiI dissolved in this perfluoropolyether.

(1) $E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2$ [In formula (1), Rf_1 and Rf_2 are each independently a C1-16 divalent alkylene group, which may be substituted by one or more fluorine atoms; E_1 and E_2 are each independently a monovalent group selected from the group consisting of a fluorine group, hydrogen group, hydroxyl group, aldehyde group, carboxylic acid group, C1-10 alkyl ester group, amide group possibly having one or more substituents, and amino group possibly having one or more substituents; and R^F is a divalent fluoropolyether group.]

[続葉有]

番 1 号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特
許法律事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 新規のリチウムイオン伝導材料を開示する。本開示のリチウムイオン伝導材料は、下記式 (1) で示されるパーフルオロポリエーテルと、前記パーフルオロポリエーテルに溶解した Li と、を含む。
 $E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2$ (1) [式 (1) 中、 Rf_1 及び Rf_2 は、それぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C 1-16 の 2 価のアルキレン基であり、 E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、フッ素基、水素基、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、C 1-10 のアルキルエステル基、1 個以上の置換基を有してもよいアミド基、1 個以上の置換基を有してもよいアミノ基、からなる群より選ばれる 1 価の基であり、 R^F は、2 価のフルオロポリエーテル基である。]

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン伝導材料及び二次電池

技術分野

[0001] 本願はリチウムイオン伝導材料及び二次電池を開示する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、固体高分子電解質にテクスチャリング剤としてパーフルオロポリエーテルを混合することが開示されている。また、特許文献2には、非水電解液の添加成分としてのパーフルオロポリエーテルが開示されている。特許文献3には、電極の保存性を高めるために、電極の表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物を存在させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2018-513539号公報

特許文献2：特開2018-200866号公報

特許文献3：特開2018-147887号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1～3に開示されているように、各種の電池材料としてパーフルオロポリエーテルが採用されている。しかしながら、パーフルオロポリエーテルそのものは、リチウムイオン伝導性を有しないため、電池材料としてパーフルオロポリエーテルが採用された場合、電池の抵抗が増大し易い。この点、パーフルオロポリエーテルにリチウムイオン伝導性を発現させることが可能な新たな技術が必要である。

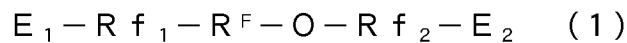
[0005] また、電池等の各種用途への適用を想定した場合、リチウムイオン伝導材料には、リチウムイオン伝導性を有することに加えて、リチウムに対する反応性が低いことが求められる。

課題を解決するための手段

[0006] 本願は上記課題を解決するための手段として、以下の複数の態様を開示する。

<態様 1>

下記式 (1) で示されるパーフルオロポリエーテルと、
前記パーフルオロポリエーテルに溶解した Li と、
を含む、リチウムイオン伝導材料。



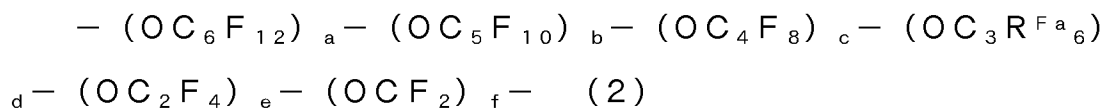
[式 (1) 中、 R^{F_1} 及び R^{F_2} は、それぞれ独立して、1 個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} の 2 価のアルキレン基であり、

E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、フッ素基、水素基、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、 C_{1-10} のアルキルエステル基、1 個以上の置換基を有してもよいアミド基、1 個以上の置換基を有してもよいアミノ基、かなる群より選ばれる 1 価の基であり、

R^F は、2 価のフルオロポリエーテル基である。]

<態様 2>

前記 R^F は、式 (2) :



[式 (2) 中、 R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は、それぞれ独立して、0～200 の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f の和は 1 以上であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり、

ただし、すべての R^{Fa} が水素原子又は塩素原子である場合、 a 、 b 、 c 、 e 及び f の少なくとも 1 つは、1 以上である。]

で表される基である、

態様1のリチウムイオン伝導材料。

<態様3>

前記 R^{Fa} は、フッ素原子である、

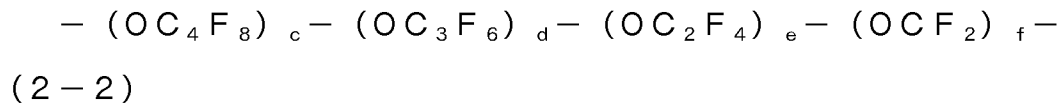
態様2のリチウムイオン伝導材料。

<態様4>

前記 R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)又は(2-5)：



[式(2-1)中、 d は1~200の整数であり、 e は0又は1である。]、

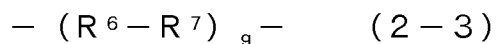


[式(2-2)中、 c 及び d は、それぞれ独立して、0~30の整数であり、

e 及び f は、それぞれ独立して、1~200の整数であり、

c 、 d 、 e 及び f の和は、10~200の整数であり、

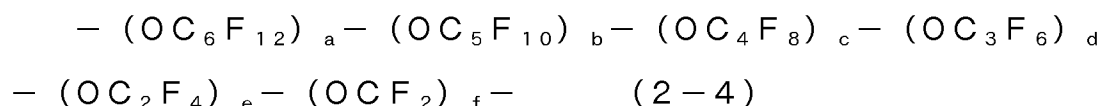
添字 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]、



[式(2-3)中、 R^6 は、 OCF_2 又は OC_2F_4 であり；

R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 及び OC_6F_{12} から選択される基であるか、或いは、これらの基から選択される2つ又は3つの基の組み合わせであり、

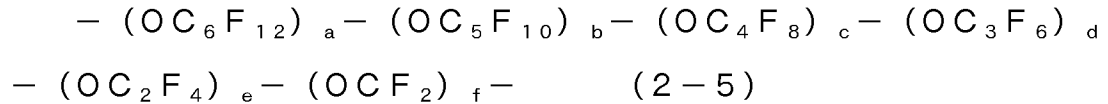
g は、2~100の整数である。]、



[式(2-4)中、 e は、1以上200以下の整数であり、

a、b、c、d及びfは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であり、

a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]



[式(2-5)中、fは、1以上200以下の整数であり、

a、b、c、d及びeは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であり、

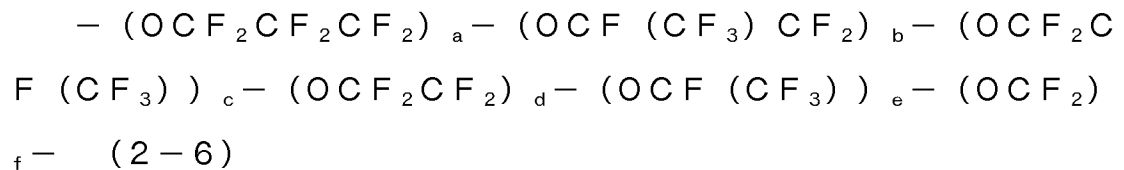
a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

態様3のリチウムイオン伝導材料。

<態様5>

前記R^Fは、下記式(2-6)：



[式(2-6)中、a、b、c、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

a、b、c、d、e及びfの和は1以上であり、

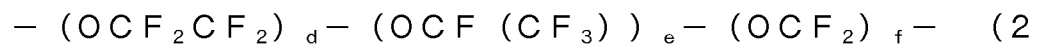
a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

態様4のリチウムイオン伝導材料。

<態様6>

前記R^Fは、下記式(2-7)：



－ 7)

[式 (2 - 7) 中、 d 、 e 及び f は、それぞれ独立して、 $0 \sim 200$ の整数であり、

d 、 e 及び f の和は 1 以上であり、

d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

態様 4 のリチウムイオン伝導材料。

< 態様 7 >

前記 $E_1 - R f_1$ 及び前記 $E_2 - R f_2$ は、それぞれ独立して、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、及び、 $-CF_2CF_2CF_3$ からなる群から選択される基である、

態様 1 ～ 6 のいずれかのリチウムイオン伝導材料。

< 態様 8 >

二次電池であって、正極、電解質層及び負極を有し、

前記正極、前記電解質層及び前記負極のうちの少なくとも 1 つが、態様 1 ～ 7 のいずれかのリチウムイオン伝導材料を含む、

二次電池。

発明の効果

[0007] 本開示の技術によれば、パーフルオロポリエーテルに対してリチウムイオン伝導性を発現させることができる。本開示のリチウムイオン伝導材料は、リチウムイオン伝導性を有する一方で、リチウムに対する反応性が低い。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]二次電池の構成の一例を概略的に示している。

発明を実施するための形態

[0009] 1. リチウムイオン伝導材料

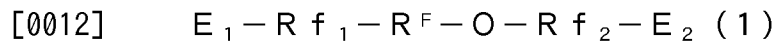
以下、本開示の技術の実施形態について説明するが、本開示の技術は以下の実施形態に限定されるものではない。本開示のリチウムイオン伝導材料は、下記式 (1) で示されるパーフルオロポリエーテルと、前記パーフルオロ

ポリエーテルに溶解したLiと、を含む。

[0010] 1. 1 パーフフルオロポリエーテル (PFPE)

パーフルオロポリエーテル (PFPE) は、電池材料の機械特性等を変化させるテクスチャリング剤となり得る。本発明者の新たな知見によれば、固体の電池材料（活物質、固体電解質、導電材等）とPFPEとを混合した場合、例えば、PFPEによる潤滑効果によって当該電池材料の流動性が向上し、当該電池材料を成形した際の当該電池材料の充填率が高まり易い。また、PFPEは多数のエーテル結合を有することから、各種の電池材料に対する親和性が高いものと考えられ、電池材料とともに適切に存在し易い。さらに、PFPEは絶縁性を有することから、例えば、PFPEを電池のセパレータ層（電解質層）に含ませることで、セパレータ層の耐電圧性が向上し得る。

[0011] パーフフルオロポリエーテルは、下記式（1）で示されるものである。



[式（1）中、 R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC1－16の2価のアルキレン基であり、

E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、フッ素基、水素基、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、C1－10のアルキルエステル基、1個以上の置換基を有してもよいアミド基、1個以上の置換基を有してもよいアミノ基、かなる群より選ばれる1価の基であり、

R^F は、2価のフルオロポリエーテル基である。]

[0013] 上記式（1）において、 R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC1－16の2価のアルキレン基である。

[0014] 一の態様において、上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC1－16の2価のアルキレン基における「C1－16の2価のアルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、

直鎖又は分枝鎖のC 1－6 アルキルアルキレン基、特にC 1－3 アルキレン基であってもよく、より好ましくは直鎖のC 1－6 アルキレン基、特にC 1－3 アルキレン基であってもよい。

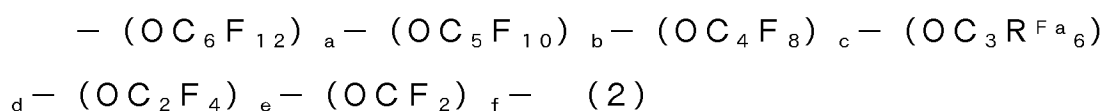
[0015] 一の態様において、上記1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC 1－16の2価のアルキレン基における「C 1－16の2価のアルキレン」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖又は分枝鎖のC 1－6 フルオロアルキレン基、特にC 1－3 フルオロアルキレン基であり、具体的には、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、及び、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ であってもよく、また、より好ましくは直鎖のC 1－6 パーフルオロアルキレン基、特にC 1－3 パーフルオロアルキレン基であり、具体的には、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、及び、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ からなる群から選択される基であってもよい。

[0016] 上記式(1)において、 E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、フッ素基、水素基、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、C 1－10のアルキルエステル基、1個以上の置換基を有してもよいアミド基、1個以上の置換基を有してもよいアミノ基、からなる群より選ばれる1価の基である。

[0017] 上記のPFPEはリチウムに対する反応性が低い。特に、PFPEが、末端基としての非極性基を有するものである場合に、リチウムに対する反応性が一層抑制され得る。この点、上記 E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、好ましくは、フッ素基である。一の態様において、 E_1-Rf_1 及び E_2-Rf_2 は、それぞれ独立して、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、及び、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ からなる群から選択される基であってもよい。

[0018] 上記式(1)において、 R^{F} は、各出現においてそれぞれ独立して、2価のフルオロポリエーテル基である。

[0019] R^{F} は、好ましくは、式(2)：



[式(2)中： R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、

フッ素原子又は塩素原子であり、

a、b、c、d、e 及び f は、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

a、b、c、d、e 及び f の和は1以上であり、

a、b、c、d、e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり、

ただし、すべての R^{Fa} が水素原子又は塩素原子である場合、a、b、c、e 及び f の少なくとも1つは、1以上である。]

で表される基である。

[0020] R^{Fa} は、好ましくは、水素原子又はフッ素原子であり、より好ましくは、フッ素原子である。

[0021] a、b、c、d、e 及び f は、好ましくは、それぞれ独立して、0～100の整数であってもよい。

[0022] a、b、c、d、e 及び f の和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上であり、例えば15以上又は20以上であってもよい。a、b、c、d、e 及び f の和は、好ましくは200以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは60以下であり、例えば50以下又は30以下であってもよい。

[0023] これら繰り返し単位は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよい。例えば、

—(OC₆F₁₂)—は、—(OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF₂CF(CF₃)CF₂)—、及び、—(OCF₂CF₂CF₂CF(CF₃))—のいずれかであってもよい。

—(OC₅F₁₀)—は、—(OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF(CF₃)CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF(CF₃)CF₂)—、及び、—(OCF₂CF₂CF₂CF(CF₃))—のいずれかであってもよい。

$F_2CF(CF_3)-$ のいずれかであってもよい。

$-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ 、及び、 $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ のいずれかであってもよい。

$-(OC_3F_6)-$ （即ち、上記式（2）中、 R^{Fa} がフッ素原子である場合）は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 、及び、 $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれかであってもよい。

$-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ 、及び、 $-(OCF(CF_3))-$ のいずれかであってもよい。

[0024] 一の態様において、 R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式（2-1）～（2-5）のいずれかで表される基であってもよい。

[0025] $-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(2-1)$

[式（2-1）中、 d は、1～200の整数であり、 e は、0又は1である。]

[0026] $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-(2-2)$

[式（2-2）中、 c 及び d は、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、

e 及び f は、それぞれ独立して1以上200以下の整数であり、

c 、 d 、 e 及び f の和は2以上であり、

添字 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

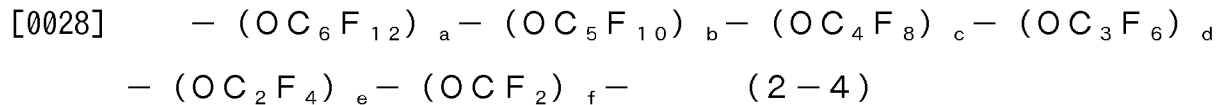
[0027] $-(R^6-R^7)_g-(2-3)$

[式（2-3）中、 R^6 は、 OCF_2 又は OC_2F_4 であり、

R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 及び OC_6F_{12} から

選択される基であるか、或いは、これらの基から選択される2つ又は3つの基の組み合わせであり、

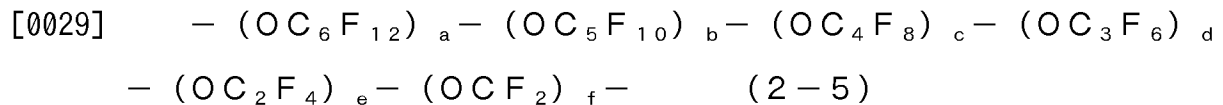
g は、 $2 \sim 100$ の整数である。] ;



[式(2-4)中、 e は、 1 以上 200 以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 及び f は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]



[式(2-5)中、 f は、 1 以上 200 以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 及び e は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

[0030] 上記式(2-1)において、 d は、好ましくは $5 \sim 200$ 、より好ましくは $10 \sim 100$ 、さらに好ましくは $15 \sim 50$ 、例えば $25 \sim 35$ の整数である。上記式(2-1)は、好ましくは、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d-$ 、又は、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_d-$ で表される基であり、より好ましくは、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d-$ で表される基である。一の態様において、 e は 0 である。別の態様において、 e は 1 である。

[0031] 上記式(2-2)において、 e 及び f は、それぞれ独立して、好ましくは $5 \sim 200$ 、より好ましくは $10 \sim 200$ の整数である。また、 c 、 d 、 e 及び f の和は、好ましくは 5 以上であり、より好ましくは 10 以上であり、例えば 15 以上又は 20 以上であってもよい。一の態様において、上記式(2-2)は、好ましくは、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_c - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_e - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_f - (2-2)$

$_2\text{CF}_2)_d - (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_e - (\text{OCF}_2)_f$ で表される基である。別の態様において、式 (2-2) は、 $-(\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f$ で表される基であってもよい。

[0032] 上記式 (2-3) において、 R^6 は、好ましくは、 OC_2F_4 である。上記 (2-3) において、 R^7 は、好ましくは、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 及び OC_4F_8 から選択される基であるか、或いは、これらの基から独立して選択される 2 又は 3 つの基の組み合わせであり、より好ましくは、 OC_3F_6 及び OC_4F_8 から選択される基である。 OC_2F_4 、 OC_3F_6 及び OC_4F_8 から独立して選択される 2 又は 3 つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、及び、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-$ 等が挙げられる。上記式 (2-3) において、 g は、好ましくは 3 以上、より好ましくは 5 以上の整数である。上記 g は、好ましくは 50 以下の整数である。上記式 (2-3) において、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 、及び、 OC_6F_{12} は、直鎖又は分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、上記式 (2-3) は、好ましくは、 $-(\text{OC}_2\text{F}_4 - \text{OC}_3\text{F}_6)_g -$ 、又は、 $-(\text{OC}_2\text{F}_4 - \text{OC}_4\text{F}_8)_g -$ である。

[0033] 上記式 (2-4) において、 e は、好ましくは、1 以上 100 以下、より好ましくは 5 以上 100 以下の整数である。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f の和は、好ましくは 5 以上であり、より好ましくは 10 以上、例えば 10 以上 100 以下である。

[0034] 上記式 (2-5) において、 f は、好ましくは、1 以上 100 以下、より好ましくは 5 以上 100 以下の整数である。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f の和

は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上、例えば10以上100以下である。

[0035] 一の態様において、上記R^Fは、上記式(2-1)で表される基である。

[0036] 一の態様において、上記R^Fは、上記式(2-2)で表される基である。

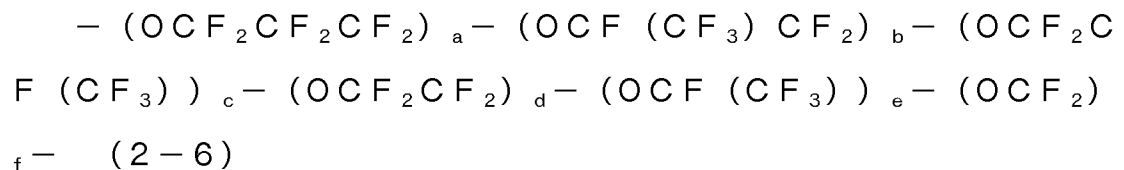
[0037] 一の態様において、上記R^Fは、上記式(2-3)で表される基である。

[0038] 一の態様において、上記R^Fは、上記式(2-4)で表される基である。

[0039] 一の態様において、上記R^Fは、上記式(2-5)で表される基である。

[0040] R^Fにおいて、fに対するeの比(以下、「e/f比」という)は、0.5～4であってもよく、好ましくは0.6～3であり、より好ましくは0.7～2であり、さらにより好ましくは0.8～1.4である。e/f比を4以下にすることにより、潤滑性、化学的安定性がより向上する。e/f比がより小さいほど、潤滑性はより向上する。一方、e/f比を0.5以上にすることにより、化合物の安定性をより高めることができる。e/f比がより大きいほど、フルオロポリエーテル構造の安定性はより向上する。この場合、fの値は0.8以上であることが好ましい。

[0041] 一の態様において、上記R^Fは、下記式(2-6)：



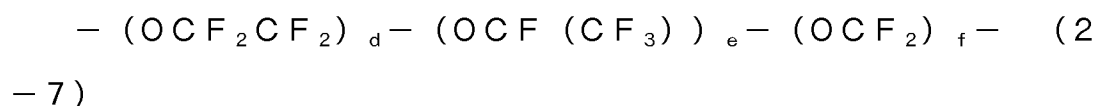
[式(2-6)中、a、b、c、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

a、b、c、d、e及びfの和は1以上であり、

a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基であってもよい。

[0042] 一の態様において、上記R^Fは、下記式(2-7)：



[式(2-7)中、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

d、e及びfの和は1以上であり、

d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基であってもよい。

[0043] R^Fにおいて、fに対するdの比(以下、「d/f比」という)は、0.5～4であってもよく、好ましくは0.6～3であり、より好ましくは0.7～2であり、さらにより好ましくは0.8～1.4である。d/f比を4以下にすることにより、潤滑性、化学的安定性がより向上する。d/f比がより小さいほど、潤滑性はより向上する。一方、d/f比を0.5以上にすることにより、化合物の安定性をより高めることができる。d/f比がより大きいほど、フルオロポリエーテル構造の安定性はより向上する。この場合、fの値は0.8以上であることが好ましい。

[0044] 本発明者の知見によると、PFPEにおけるパーフルオロオキシアルキレン単位の炭素数が2以下である場合、PFPEに対するリチウム塩の溶解性が一層高まる。すなわち、PFPEにおいて、R^Fが上記式(2-7)で示されるものである場合、より高い効果が期待できる。R^Fが上記式(2-7)で示されるものである場合、PFPEにおけるエーテル結合の数が増える。PFPEにおけるエーテル結合の数が多いと、PFPEに対してリチウムイオンが一層配位し易くなるものと考えられる。これにより、PFPEに対するリチウム塩の溶解性が向上するものと考えられる。

[0045] 上記フルオロポリエーテル基含有化合物において、R^F部分の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、例えば500～30,000、好ましくは1,500～30,000、より好ましくは2,000～10,000である。本明細書において、R^Fの数平均分子量は、¹⁹F-NMRにより測定される値とする。

[0046] 1.2 PFPEに溶解したLiI

本発明者の知見によると、P F P Eそのものはリチウムイオン伝導性を有しないことから、電池材料とともにP F P Eを混合すると、P F P Eが電池抵抗となり易い。このような課題に対し、本発明者は、P F P Eにリチウム塩を溶解させることで、P F P Eにリチウムイオン伝導性を発現させることができるのではと考えた。

[0047] 電池材料として採用され得るリチウム塩としては、例えば、ハロゲン化物（L i F、L i C l、L i B r、L i I）やイミド塩（L i T F S I）等が挙げられる。本発明者の知見によれば、数あるリチウム塩の中でも特にL i Iが、上記のP F P Eに対して溶解し易く、P F P Eに対してリチウムイオン伝導性を発現させ易い。ヨウ素は、フッ素、塩素及び臭素と比較して、電気陰性度が低い。すなわち、L i Iは、L i F、L i C l及びL i B rと比較して、リチウムイオンを解離し易い性質を有するため、上記のP F P Eに対する溶解性が高いものと考えられる。

[0048] P F P EにおけるL i Iの濃度は、特に限定されるものではなく、目的とするリチウムイオン伝導性に応じて適宜調整されればよい。例えば、P F P EにおけるL i Iのモル濃度は、0.01 M以上、0.02 M以上、0.03 M以上、0.04 M以上又は0.05 M以上、且つ、飽和濃度以下であってもよい。

[0049] P F P Eに対してL i Iが溶解しているか否かは、P F P Eに溶解している成分（元素、イオン）を分析することにより判断することができる。ここで、L i Iは、P F P Eにおいて、リチウムイオンとヨウ素イオンとに完全に解離しているとは限らず、何らかの会合体等として存在することもあり得る。いずれにしても、P F P EにL i Iを溶解させることで、P F P Eに対してリチウムイオン伝導性を発現させることができる。

[0050] 尚、本願において、「P F P Eに溶解したL i I」とは、P F P Eに対してリチウム塩であるL i Iを添加して溶解させた状態に限られず、P F P Eに対してL i源とI源とを別々に添加して溶解させた結果として、P F P EにL i Iが溶解したような状態となっているものも含む。

[0051] 1. 3 その他の成分

本開示のリチウムイオン伝導材料は、上記のPFPEとLiIとに加えて、その他の添加成分を含んでいてもよい。その他の添加成分は、目的とする性能に応じて様々なものが採用され得る。

[0052] 2. 二次電池

本開示の技術は上記のリチウムイオン伝導材料を有する二次電池としての側面も有する。すなわち、図1に示されるように、一実施形態に係る二次電池100は、正極10、電解質層20及び負極30を有し、前記正極10、前記電解質層20及び前記負極30のうちの少なくとも1つが、上記の本開示のリチウムイオン伝導材料を含む。

[0053] 2. 1 正極

正極10は、二次電池の正極として適切に機能し得るものであればよく、その構成は特に限定されるものではない。図1に示されるように、正極10は、正極活物質層11と正極集電体12とを備えるものであってよい。

[0054] 2. 1. 1 正極活物質層

正極活物質層11は、少なくとも正極活物質を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてもよい。正極活物質層11はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。正極活物質層11における各成分の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極活物質層11全体（固形分全体）を100質量%として、正極活物質の含有量が40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上又は70質量%以上であってもよく、100質量%以下又は90質量%以下であってもよい。正極活物質層11の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の正極活物質層であってもよい。正極活物質層11の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1 μm 以上、1 μm 以上又は10 μm 以上であってもよく、2 mm以下、1 mm以下又は500 μm 以下であってもよい。

[0055] 正極活物質としては、二次電池の正極活物質として公知のものをを用いれば

よい。公知の活物質のうち、リチウムイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）が、相対的に貴である物質を正極活物質とし、相対的に卑である物質を後述の負極活物質として用いることができる。正極活物質は、例えば、各種のリチウム含有化合物、単体硫黄及び硫黄化合物等から選ばれる少なくとも1種であってもよい。正極活物質としてのリチウム含有化合物は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、 $\text{Li}_{1\pm\alpha}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2\pm\delta}$ 、マンガン酸リチウム、スピネル系リチウム化合物（ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （MはAl、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる一種以上）で表わされる組成の異種元素置換Li-Mnスピネル等）、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム（ LiMPO_4 等、MはFe、Mn、Co及びNiから選ばれる一種以上）等の各種のリチウム含有酸化物であってもよい。特に、正極活物質が、構成元素として、少なくとも、Liと、Ni、Co及びMnのうちの少なくとも一つと、Oとを含むリチウム含有酸化物を含む場合に、一層高い効果が期待できる。正極活物質は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0056] 正極活物質の形状は、電池の正極活物質として一般的な形状であればよい。正極活物質は、例えば、粒子状であってもよい。正極活物質は、中空のものであってもよく、空隙を有するものであってもよく、多孔質であってもよい。正極活物質は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。正極活物質の平均粒子径D50は、例えば1nm以上、5nm以上又は10nm以上であってもよく、また500μm以下、100μm以下、50μm以下又は30μm以下であってもよい。尚、本願にいう平均粒子径D50とは、レーザー回折・散乱法によって求めた体積基準の粒度分布における積算値50%での粒子径（メジアン径）である。

[0057] 正極活物質の表面には、イオン伝導性酸化物を含有する保護層が形成されていてもよい。これにより、正極物活物質と硫化物（例えば、後述する硫化物固体電解質）との反応等が抑制され易くなる。イオン伝導性酸化物としては、例えば、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4S

Li_2O 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 など挙げられる。イオン伝導性酸化物は、PやB等のドーパ元素によって一部の元素が置換されたものであってもよい。正極活物質の表面に対する保護層の被覆率（面積率）は、例えば、70%以上であってもよく、80%以上であってもよく、90%以上であってもよい。保護層の厚さは、例えば、0.1 nm以上又は1 nm以上であってもよく、100 nm以下又は20 nm以下であってもよい。

[0058] 正極活物質層11に含まれ得る電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。特に、正極活物質層11が電解質として少なくとも固体電解質を含む場合に、高い効果が得られ易い。また、正極活物質層11が、電解質として、少なくとも固体電解質と上記の本開示のリチウムイオン伝導材料とを含む場合に、さらに高い効果が得られ易い。

[0059] 固体電解質は、二次電池の固体電解質として公知のものをを用いればよい。固体電解質は無機固体電解質であっても、有機ポリマー電解質であってもよい。特に、無機固体電解質は、優れたイオン伝導度及び耐熱性を有する。無機固体電解質としては、例えば、ランタンジルコン酸リチウム、 LiPON 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 Li-SiO 系ガラス、 Li-Al-S-O 系ガラス等の酸化物固体電解質； $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Si}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 LiI-LiBr 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$ 等の硫化物固体電解質を例示することができる。特に、硫化物固体電解質、中でも構成元素として少なくともLi、S及びPを含む硫化物固体電解質の性能が高い。固体電解質は、非晶質であってもよいし、結晶であってもよい。固体電解質は例えば粒子状であってもよい。固体電解質は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0060] 電解液は、所定のキャリアイオン（例えば、リチウムイオン）を含み得る。電解液は、例えば、非水系電解液であってよい。電解液の組成は二次電池の電解液の組成として公知のものと同様とすればよい。例えば、電解液として、カーボネート系溶媒にリチウム塩を所定濃度で溶解させたものを用いることができる。カーボネート系溶媒としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 等が挙げられる。

[0061] 正極活物質層 11 に含まれ得る導電助剤としては、例えば、気相法炭素繊維（VGCF）やアセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）やカーボンナノチューブ（CNT）やカーボンナノファイバー（CNF）等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料が挙げられる。導電助剤は、例えば、粒子状又は繊維状であってもよく、その大きさは特に限定されるものではない。導電助剤は 1 種のみが単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0062] 正極活物質層 11 に含まれ得るバインダーとしては、例えば、ブタジエンゴム（BR）系バインダー、ブチレンゴム（IIR）系バインダー、アクリレートブタジエンゴム（ABR）系バインダー、スチレンブタジエンゴム（SBR）系バインダー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）系バインダー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）系バインダー、ポリイミド（PI）系バインダー等が挙げられる。バインダーは 1 種のみが単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0063] 2. 1. 2 正極集電体

図 1 に示されるように、正極 10 は、上記の正極活物質層 11 と接触する正極集電体 12 を備えていてもよい。正極集電体 12 は、電池の正極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。また、正極集電体 12 は、箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってよい。正極集電体 12 は、金属箔又は金属メッシュによって構成されていても

よい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。正極集電体 12 は、複数枚の箔からなっているてもよい。正極集電体 12 を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、酸化耐性を確保する観点等から、正極集電体 12 が Al を含むものであってもよい。正極集電体 12 は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、正極集電体 12 は、金属箔や基材に上記の金属がめっき又は蒸着されたものであってもよい。また、正極集電体 12 が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔間に何らかの層を有していてもよい。正極集電体 12 の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上又は $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1\ \text{mm}$ 以下又は $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0064] 2. 2 電解質層

電解質層 20 は、正極 10 と負極 30 との間に配置され、セパレータとして機能し得る。電解質層 20 は、少なくとも電解質を含み、さらに任意に、バインダー等を含んでいてもよい。電解質層 20 はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。電解質層 20 における各成分の含有量は特に限定されず、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。電解質層 20 の形状は特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状であってもよい。電解質層 20 の厚みは特に限定されるものではなく、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上又は $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $2\ \text{mm}$ 以下又は $1\ \text{mm}$ 以下であってもよい。

[0065] 2. 2. 1 電解質

電解質層 20 に含まれる電解質としては、上記の正極活物質層に含まれ得る電解質として例示されたものの中から適宜選択されればよい。特に、固体電解質、中でも硫化物固体電解質、さらにその中でも構成元素として少なくとも Li、S 及び P を含む硫化物固体電解質を含む電解質層 20 の性能が高い。また、電解質層 20 が、電解質として、少なくとも固体電解質と上記の本開示のリチウムイオン伝導材料とを含む場合に、さらに高い効果が得られ

易い。電解質が固体電解質である場合、当該固体電解質は非晶質であってもよいし、結晶であってもよい。電解質が固体電解質である場合、当該固体電解質は例えば粒子状であってもよい。電解質は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0066] 2. 2. 2 バインダー

電解質層20に含まれ得るバインダーは、例えば、上記の正極活物質層に含まれ得るバインダーとして例示したものの中から適宜選択されればよい。

[0067] 2. 3 負極

負極30は、二次電池の負極として適切に機能し得るものであればよく、その構成は特に限定されるものではない。図1に示されるように、負極30は、負極活物質層31と負極集電体32とを備えるものであってよい。

[0068] 2. 3. 1 負極活物質層

負極活物質層31は、少なくとも負極活物質を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてもよい。負極活物質層31はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。負極活物質層31における各成分の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、負極活物質層31全体（固形分全体）を100質量%として、負極活物質の含有量が40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上又は70質量%以上であってもよく、100質量%以下又は90質量%以下であってもよい。負極活物質層31の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の負極活物質層であってもよい。負極活物質層31の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1 μm 以上、1 μm 以上又は10 μm 以上であってもよく、2 mm以下、1 mm以下又は500 μm 以下であってもよい。

[0069] 負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）が上記の正極活物質と比べて卑な電位である種々の物質が採用され得る。例えば、負極活物質は、SiやSi合金や酸化ケイ素等のシリコン系活物質；グラファイトやハードカーボン等の炭素系活物質；チタン酸リチウム等の各

種酸化物系活物質；金属リチウムやリチウム合金等から選ばれる少なくとも1種であってもよい。負極活物質は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0070] 負極活物質の形状は、電池の負極活物質として一般的な形状であればよい。負極活物質は、例えば、粒子状であってもよい。負極活物質は、中空のものであってもよく、空隙を有するものであってもよく、多孔質であってもよい。負極活物質は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。負極活物質の平均粒子径 D_{50} は、例えば1 nm以上、5 nm以上又は10 nm以上であってもよく、また500 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下又は30 μm 以下であってもよい。或いは、負極活物質はリチウム箔等のシート状（箔状、膜状）であってもよい。すなわち、負極活物質層31が負極活物質のシートからなるものであってもよい。

[0071] 負極活物質層31に含まれ得る電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。特に、負極活物質層31が電解質として少なくとも固体電解質を含む場合に、高い効果が得られ易い。また、負極活物質層31が、電解質として、少なくとも固体電解質と上記の本開示のリチウムイオン伝導材料とを含む場合に、さらに高い効果が得られ易い。負極活物質層31は、固体電解質、中でも硫化物固体電解質、さらにその中でも $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物固体電解質、を含むものであってもよい。負極活物質層31に含まれ得る導電助剤としては上記の炭素材料や上記の金属材料等が挙げられる。負極活物質層31に含まれ得るバインダーは、例えば、上記の正極活物質層11に含まれ得るバインダーとして例示したものの中から適宜選択されればよい。

[0072] 2. 3. 2 負極集電体

図1に示されるように、負極30は、上記の負極活物質層31と接触する負極集電体32を備えていてもよい。負極集電体32は、電池の負極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。また、負極集電体32は、

箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってよい。負極集電体 32 は、金属箔又は金属メッシュであってもよく、或いは、カーボンシートであってもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。負極集電体 32 は、複数枚の箔やシートからなってもよい。負極集電体 32 を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、還元耐性を確保する観点及びリチウムと合金化し難い観点から、負極集電体 32 が Cu、Ni 及びステンレス鋼から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含むものであってもよい。負極集電体 32 は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、負極集電体 32 は、金属箔や基材に上記の金属がめっき又は蒸着されたものであってもよい。また、負極集電体 32 が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔の間に何らかの層を有していてもよい。負極集電体 32 の厚みは特に限定されるものではない。例えば、0.1 μm 以上又は 1 μm 以上であってもよく、1 mm 以下又は 100 μm 以下であってもよい。

[0073] 2. 4 リチウムイオン伝導材料

二次電池 100 においては、上記の本開示のリチウムイオン伝導材料が、正極 10、電解質層 20 及び負極 30 のうちの少なくとも 1 つに含まれている。当該リチウムイオン伝導材料は、例えば、正極 10、電解質層 20 及び負極 30 に存在する空隙（固体材料同士の隙間）の少なくとも一部に充填されていてもよい。また、二次電池 100 においては、上記の硫化物固体電解質が、正極 10、電解質層 20 及び負極 30 のうちの少なくとも 1 つに含まれていてもよく、且つ、上記本開示のリチウムイオン伝導材料の一部が、当該硫化物固体電解質の一部と接していてもよい。ここで、二次電池 100 においては、硫化物固体電解質に対する反応性が低い PFPE が採用されていることから、PFPE と硫化物固体電解質とが接触したとしても、硫化物固体電解質の変質や劣化が生じ難く、硫化物固体電解質の高いイオン伝導性が維持され易い。

[0074] 2. 5 その他の構成

二次電池１００は、上記の各構成が外装体の内部に收容されたものであってもよい。外装体は、電池の外装体として公知のものをいずれも採用可能である。また、複数の二次電池１００が、任意に電氣的に接続され、また、任意に重ね合わされて、組電池とされていてもよい。この場合、公知の電池ケースの内部に当該組電池が收容されてもよい。二次電池１００は、このほか必要な端子等の自明な構成を備えていてよい。二次電池１００の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、及び角型等を挙げることができる。

[0075] 2. 6 二次電池の製造方法

二次電池１００は、公知の方法を応用することで製造することができる。例えば以下のようにして製造することができる。ただし、二次電池１００の製造方法は、以下の方法に限定されるものではなく、例えば、乾式成形等によって各層が形成されてもよい。

(１) 負極活物質層を構成する負極活物質等を溶媒に分散させて負極スラリーを得る。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、水や各種有機溶媒を用いることができる。その後、ドクターブレード等を用いて、負極スラリーを負極集電体或いは後述の電解質層の表面に塗工し、その後乾燥させることで、負極集電体或いは電解質層の表面に負極活物質層を形成し、負極とする。ここで、負極活物質層がプレス成形されてもよい。

(２) 正極活物質層を構成する正極活物質等を溶媒に分散させて正極スラリーを得る。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、水や各種有機溶媒を用いることができる。その後、ドクターブレード等を用いて、正極スラリーを正極集電体或いは後述の電解質層の表面に塗工し、その後乾燥させることで、正極集電体或いは電解質層の表面に正極活物質層を形成し、正極とする。ここで、正極活物質層はプレス成形されてもよい。

(3) 負極と正極とで電解質層を挟み込むように各層を積層し、負極集電体、負極活物質層、電解質層、正極活物質層及び正極集電体をこの順に有する積層体を得る。電解質層は、例えば、電解質とバインダーとを含む電解質合剤を成形して得られたものであってよく、プレス成形されて得られたものであってもよい。或いは、電解液電池を製造する場合は、電解質層となるセパレータを負極活物質層と正極活物質層との間に挟み込めばよい。ここで、さらに積層体がプレス成形されてもよい。積層体には必要に応じて端子等のその他の部材が取り付けられる。

(4) 積層体を任意に電解液とともに電池ケースに収容し密封することで、二次電池が得られる。尚、正極、電解質層及び負極のうちの少なくとも1つに本開示のリチウムイオン伝導材料を含ませるタイミングは特に限定されるものではなく、例えば、上記(1)～(3)のうちの1以上のタイミングであってもよいし、積層体を電池ケースへの収容する際、又はその後のタイミングであってもよい。

実施例

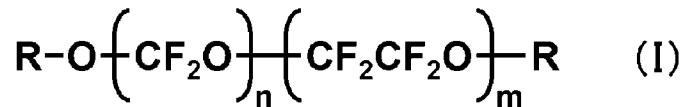
[0076] 以下、実施例を示しつつ、本開示の技術についてさらに詳細に説明するが、本開示の技術は以下の実施例に限定されるものではない。

[0077] 1. リチウムイオン伝導材料の作製

パーフルオロポリエーテルとしてPFPE (I) 又は (II) と、リチウム塩としてリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI)、フッ化リチウム (LiF) 及びヨウ化リチウム (LiI) のうちのいずれか1つと、を混合して評価用材料を作製した。PFPE に対するリチウム塩の濃度は下記表1に示される通りである。尚、PFPE (I) は下記式 (I) (m/n は1.2、数平均分子量は5120、末端Rは CF_3 と CF_2CF_3 とが平均して1:0.17の割合で存在する) で示される化学構造を有する液体状のものであり、PFPE (II) は下記式 (II) (m/n は1.3、数平均分子量は4238) で示される化学構造を有する液体状のものである。

[0078]

[化1]



[0079] 2. イオン伝導度の測定

各々の評価用材料について、交流インピーダンス法により抵抗を測定することでリチウムイオン伝導性を確認した。

[0080] 3. リチウムに対する反応性の評価

PFPE (I) 又は (II) を金属リチウム箔と接触させ、変色の有無を確認した。変色が確認された場合、PFPE がリチウムと反応したものといえる。

[0081] 4. 評価結果

評価結果を下記表 1 に示す。

[0082] [表1]

(表1)

	PFPE	リチウム塩		イオン伝導度 (nS/cm)	Liとの反応性
	種類	種類	濃度 (M)		
比較例1	PFPE (I)	LITFSI	0.05	なし	なし
比較例2	PFPE (I)	LIF	0.05	なし	なし
比較例3	PFPE (II)	LITFSI	0.05	なし	なし
比較例4	PFPE (II)	LIF	0.05	なし	なし
実施例1	PFPE (I)	LiI	0.01	1.2	なし
実施例2	PFPE (I)	LiI	0.05	2.3	なし
実施例3	PFPE (II)	LiI	0.01	1.0	なし
実施例4	PFPE (II)	LiI	0.05	2.3	なし

[0083] 表 1 に示される結果から以下のことが分かる。

(1) 比較例 1 ～ 4 については、リチウム塩として LiTFSI 又は LiF を用いたことから、PFPE に対してリチウム塩を適切に溶解させることができず、PFPE にリチウムイオン伝導性を発現させることができなかった。

(2) 実施例 1～4 については、リチウム塩として LiI を用いたことから、PFPE (I) 又は (II) に対して LiI を溶解させることができた。結果として、PFPE にリチウムイオン伝導性を発現させることができた。また、PFPE とリチウムとの反応も確認されず、例えば、二次電池用のリチウムイオン伝導材料として好適なものであった。

[0084] 尚、上記の実施例では、特定の化学構造を有する PFPE を例示したが、PFPE の化学構造はこれに限定されない。また、リチウムイオン伝導材料におけるリチウム塩の濃度も、上記の特定の濃度に限定されるものではない。

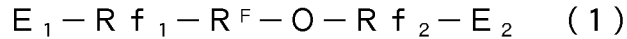
[0085] 以上の通り、所定のパーフルオロポリエーテルと、前記パーフルオロポリエーテルに溶解した LiI とを含む材料は、リチウムイオン伝導性を有するとともに、リチウムに対する反応性が低く、例えば二次電池におけるリチウムイオン伝導材料として好適なものといえる。

符号の説明

- [0086] 10 正極
- 11 正極活物質層
 - 12 正極集電体
- 20 電解質層
- 30 負極
- 31 負極活物質層
 - 32 負極集電体
- 100 二次電池

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示されるパーフルオロポリエーテルと、
前記パーフルオロポリエーテルに溶解したLiと、
を含む、リチウムイオン伝導材料。

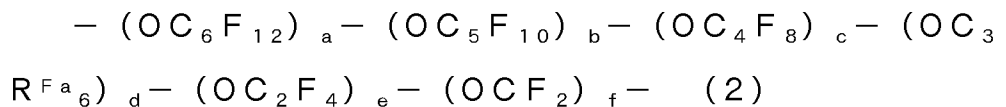


[式（１）中、 Rf_1 及び Rf_2 は、それぞれ独立して、１個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC1－16の2価のアルキレン基であり、

E_1 及び E_2 は、それぞれ独立して、フッ素基、水素基、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、C1－10のアルキルエステル基、１個以上の置換基を有してもよいアミド基、１個以上の置換基を有してもよいアミノ基、からなる群より選ばれる１価の基であり、

R^F は、２価のフルオロポリエーテル基である。]

[請求項2] 前記 R^F は、式（２）：



[式（２）中、 R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、

a、b、c、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

a、b、c、d、e及びfの和は1以上であり、

a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり、

ただし、すべての R^{Fa} が水素原子又は塩素原子である場合、a、b、c、e及びfの少なくとも１つは、1以上である。]

で表される基である、

請求項1に記載のリチウムイオン伝導材料。

[請求項3] 前記 R^{Fa} は、フッ素原子である、

請求項2に記載のリチウムイオン伝導材料。

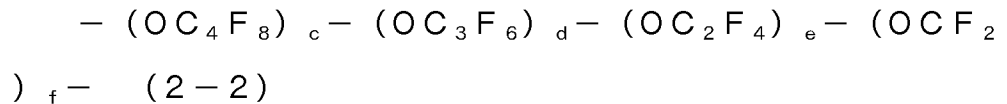
[請求項4]

前記 R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式(2-1)

、(2-2)、(2-3)、(2-4)又は(2-5)：



[式(2-1)中、 d は1～200の整数であり、 e は0又は1である。]、

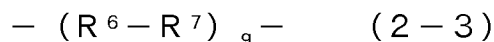


[式(2-2)中、 c 及び d は、それぞれ独立して、0～30の整数であり、

e 及び f は、それぞれ独立して、1～200の整数であり、

c 、 d 、 e 及び f の和は、10～200の整数であり、

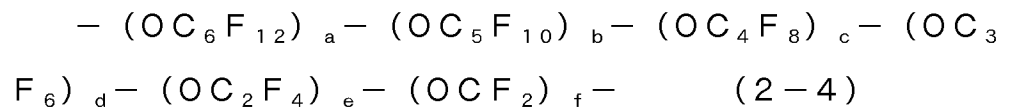
添字 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]、



[式(2-3)中、 R^6 は、 OCF_2 又は OC_2F_4 であり；

R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 及び OC_6F_{12} から選択される基であるか、或いは、これらの基から選択される2つ又は3つの基の組み合わせであり、

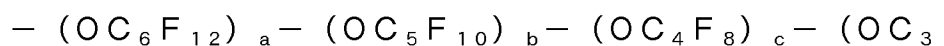
g は、2～100の整数である。]、



[式(2-4)中、 e は、1以上200以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 及び f は、それぞれ独立して0以上200以下の整数であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 又は f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]



$$F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f - \quad (2-5)$$

[式(2-5)中、fは、1以上200以下の整数であり、

a、b、c、d及びeは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であり、

a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

請求項3に記載のリチウムイオン伝導材料。

[請求項5] 前記 R^F は、下記式(2-6)：

$$- (OCF_2CF_2CF_2)_a - (OCF(CF_3)CF_2)_b - (OCF_2CF(CF_3))_c - (OCF_2CF_2)_d - (OCF(CF_3))_e - (OCF_2)_f - \quad (2-6)$$

[式(2-6)中、a、b、c、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

a、b、c、d、e及びfの和は1以上であり、

a、b、c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

請求項4に記載のリチウムイオン伝導材料。

[請求項6] 前記 R^F は、下記式(2-7)：

$$- (OCF_2CF_2)_d - (OCF(CF_3))_e - (OCF_2)_f - \quad (2-7)$$

[式(2-7)中、d、e及びfは、それぞれ独立して、0～200の整数であり、

d、e及びfの和は1以上であり、

d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、

請求項4に記載のリチウムイオン伝導材料。

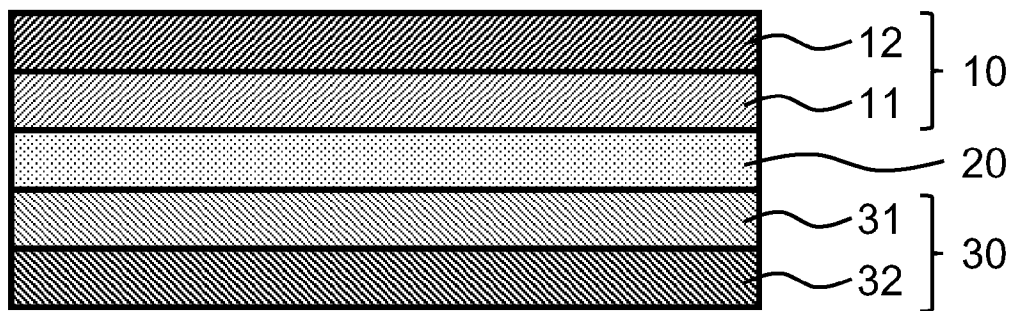
[請求項7] 前記 $E_1 - Rf_1$ 及び前記 $E_2 - Rf_2$ は、それぞれ独立して、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、及び、 $-CF_2CF_2CF_3$ からなる群から選択される基である、

請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導材料。

[請求項8] 二次電池であって、正極、電解質層及び負極を有し、
前記正極、前記電解質層及び前記負極のうちの少なくとも1つが、
請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウムイオン伝導材料を含む
、
二次電池。

[図1]

図1

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i; **H01B 1/08**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i;
H01M 10/0562(2010.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01B1/06 A; H01B1/08; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562

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)

H01M4/62; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-524977 A (BLUE CURRENT, INC.) 05 September 2019 (2019-09-05) claim 72, paragraphs [0103], [0165]-[0166], [0179]-[0183]	1-6, 8
A		7
A	JP 2018-515893 A (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 14 June 2018 (2018-06-14) entire text	1-8
A	WO 2021/060541 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text	1-8
A	WO 2018/084265 A1 (DAIKIN IND LTD) 11 May 2018 (2018-05-11) entire text	1-8



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

31 July 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/022430

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2019-524977	A	05 September 2019	US	2018/0034061	A1
					paragraphs [0103], [0165]- [0166], [0179]-[0183]	
				WO	2018/023079	A1
				KR	10-2019-0036548	A
				CN	109661743	A
JP	2018-515893	A	14 June 2018	US	2017/0141430	A1
				WO	2016/187448	A1
				CN	107534181	A
				KR	10-2018-0011100	A
WO	2021/060541	A1	01 April 2021	KR	10-2022-0050191	A
				CN	114531927	A
WO	2018/084265	A1	11 May 2018	US	2020/0067097	A1
				EP	3537515	A1
				KR	10-2019-0056407	A
				CN	109937497	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01B1/06 A; H01B1/08; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/62; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-524977 A（ブルー カレント、インコーポレイテッド）05.09.2019（2019 - 09 - 05） 請求項 7 2, 段落 0 1 0 3, 1 6 5 - 1 6 6, 1 7 9 ~ 1 8 3	1-6, 8
A		7
A	JP 2018-515893 A（ザ ユニバーシティ オブ ノース カロライナ アット チャペル ヒル）14.06.2018（2018 - 06 - 14） 全文	1-8
A	WO 2021/060541 A1（富士フイルム株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 全文	1-8
A	WO 2018/084265 A1（ダイキン工業株式会社）11.05.2018（2018 - 05 - 11） 全文	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 31.07.2023		国際調査報告の発送日 15.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 山下 裕久 4X 3951 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/022430

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-524977	A	05.09.2019	US	2018/0034061	A1	
					段落 0103, 165-166, 179~183		
				WO	2018/023079	A1	
				KR	10-2019-0036548	A	
				CN	109661743	A	
JP	2018-515893	A	14.06.2018	US	2017/0141430	A1	
				WO	2016/187448	A1	
				CN	107534181	A	
				KR	10-2018-0011100	A	
WO	2021/060541	A1	01.04.2021	KR	10-2022-0050191	A	
				CN	114531927	A	
WO	2018/084265	A1	11.05.2018	US	2020/0067097	A1	
				EP	3537515	A1	
				KR	10-2019-0056407	A	
				CN	109937497	A	