

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7273513号
(P7273513)

(45)発行日 令和5年5月15日(2023.5.15)

(24)登録日 令和5年5月2日(2023.5.2)

(51)Int.Cl.

F I

H 01 M	10/0562	(2010.01)	H 01 M	10/0562
H 01 M	4/40	(2006.01)	H 01 M	4/40
H 01 M	4/62	(2006.01)	H 01 M	4/62
H 01 M	4/1395	(2010.01)	H 01 M	4/1395
H 01 M	4/38	(2006.01)	H 01 M	4/38

Z

Z

請求項の数 20 (全 86 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2018-547869(P2018-547869)

(86)(22)出願日

平成28年11月30日(2016.11.30)

(65)公表番号

特表2019-500737(P2019-500737A)

(43)公表日

平成31年1月10日(2019.1.10)

(86)国際出願番号

PCT/US2016/064232

(87)国際公開番号

W02017/116599

(87)国際公開日

平成29年7月6日(2017.7.6)

審査請求日 令和1年11月27日(2019.11.27)

(31)優先権主張番号

62/260,955

(32)優先日

平成27年11月30日(2015.11.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(73)特許権者 520159592

ユニバーシティ オブ メリーランド,

カレッジ パーク

アメリカ合衆国, メリーランド州 207

42, カレッジ パーク, リージェンツ

ドライブ 7809, 0134 リービ

ルディング, ユーエム ベンチャーズ -

カレッジ パーク

(74)代理人 100102978

弁理士 清水 初志

(74)代理人 100102118

弁理士 春名 雅夫

(74)代理人 100160923

弁理士 山口 裕孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体Li-S電池およびその作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

稠密な電解質材料を含み、第一の面および該第一の面とは反対側の第二の面を有する稠密な中心層；

該稠密な中心層の該第一の面上に配置され、

第一の細孔ネットワークを内部に有する第一の多孔質電解質材料と、

該第一の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤したカソード材料であつて、該カソード材料が、硫化物、S、Li₂S、Li₂S₂、Li₂S₃、Li₂S₄、Li₂S₆およびLi₂S₈ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択されるカソード材料と、

カーボンファイバ、カーボンナノチューブ、および炭化したポリアクリロニトリルからなる群から選択された導電性材料と

を含む、第一の電極であつて、該第一の多孔質電解質材料および該カソード材料それぞれが該第一の電極に広がっている（percolate）、第一の電極；

該稠密な中心層の該第二の面上に配置され、

第二の細孔ネットワークを内部に有する第二の多孔質電解質材料と、

該第二の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤した、リチウムを含むアノード材料と

を含む、第二の電極であつて、該第二の多孔質電解質材料および該アノード材料それぞれが該第二の電極に広がっている（percolate）、第二の電極

を含む電池であつて、

該稠密な電解質材料、該第一の多孔質電解質材料および該第二の多孔質電解質材料がそれ

10

を含む、第一の電極であつて、該第一の多孔質電解質材料および該カソード材料それぞれが該第一の電極に広がっている（percolate）、第一の電極；

該稠密な中心層の該第二の面上に配置され、

第二の細孔ネットワークを内部に有する第二の多孔質電解質材料と、

該第二の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤した、リチウムを含むアノード材料と

を含む、第二の電極であつて、該第二の多孔質電解質材料および該アノード材料それぞれが該第二の電極に広がっている（percolate）、第二の電極

を含む電池であつて、

該稠密な電解質材料、該第一の多孔質電解質材料および該第二の多孔質電解質材料がそれ

20

ぞれ独立してガーネット材料から選択され、該第一の多孔質電解質材料と該第二の多孔質電解質材料が一緒に焼結され、
該第一の多孔質電解質材料および該第二の多孔質電解質材料それぞれが、10%～90%の多孔率を有し、かつ
稠密領域は、該第一の多孔質電解質材料および該第二の多孔質電解質材料のそれぞれより
小さい多孔率を有する、
電池。

【請求項2】

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それぞれが同じものである、請求項1記載の電池。 10

【請求項3】

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それぞれが異なる、請求項1記載の電池。

【請求項4】

稠密な中心層が1～30ミクロンの厚さを有し、第一の電極が10～200ミクロンの厚さを有し、第二の電極が10～200ミクロンの厚さを有する、請求項1～3のいずれか一項記載の電池。

【請求項5】

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料がそれぞれ独立して、 20

1) バリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウム、およびそれらの組み合わせでカチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ （式中、M^lは、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合わせである）、

2) イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウム、およびそれらの組み合わせでカチオンドープされた $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、

3) バリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムおよびそれらの組み合わせでカチオンドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、および

4) イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムおよびそれらの組み合わせでカチオンドープされた $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$

から選択される、請求項1～4のいずれか一項記載の電池。 30

【請求項6】

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料がそれぞれ独立して、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$

、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{B}$

$\text{a}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ （式中、M^lは、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合わせである）、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ およ

びそれらの組み合わせから選択される、請求項1～4のいずれか一項記載の電池。

【請求項7】

アノード材料がLi金属であるか、または

アノード材料がLi金属でありかつカソード材料がSである、 40

請求項1～6のいずれか一項記載の電池。

【請求項8】

カソード材料と導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質中の細孔容積の40～60%を充填する、請求項1～7のいずれか一項記載の電池。

【請求項9】

アノード材料が、0.4～0.6mg/cm²の密度を有し、導電性材料が、0.4～0.6mg/cm²の密度を有する、請求項1～8のいずれか一項記載の電池。

【請求項10】

稠密な電解質材料を含み、第一の面および該第一の面とは反対側の第二の面を有する稠密な中心層と； 50

第一の多孔質電解質材料を含み、該稠密な中心層の該第一の面上に配置された第一の多孔質層であって、該第一の多孔質電解質材料が第一の細孔ネットワークをその内部に有する、第一の多孔質層と

を含む骨格を提供する工程であって、該稠密な電解質材料および該第一の多孔質電解質材料がそれぞれ独立してガーネット材料から選択される、工程；

炭素を該第一の多孔質層に浸潤させる工程；

第一の電極としてカソードを形成するために、硫黄系材料を該第一の多孔質層に浸潤させる工程

を含み、

該第一の多孔質電解質材料が、10%～90%の多孔率を有し、

10

稠密領域は、該第一の多孔質電解質材料より小さい多孔率を有し、

該稠密な中心層と該第一の多孔質層が一緒に焼結されている、固体電解質を有する電池または電池部品を製造する方法であって、

前記炭素を該第一の多孔質層に浸潤させる工程が、

(i) 第一の多孔質層を溶液中のカーボンナノチューブに曝露すること；

(ii) カーボンナノファイバを第一の多孔質層内でマイクロ波合成によって成長させること；

(iii) 第一の多孔質層を溶液中のグラフェンフレークに曝露すること；

(iv) 第一の多孔質層をジメチルホルムアミド中のポリアクリロニトリルの溶液に曝露し、その後、熱への曝露によって該ポリアクリロニトリルを炭化させること；または

20

(v) 第一の多孔質層をジメチルホルムアミド中のポリアクリロニトリルの溶液に曝露し、その後、該ポリアクリロニトリルを、30分～3時間の範囲の期間の500～700°Cの温度への曝露によって炭化させること

を含む；および／または

前記硫黄系材料を該第一の多孔質層に浸潤させる工程が、

(vi) 蒸着によって；

(vii) 気体状の硫黄への曝露によって；

(viii) 不活性雰囲気中または真空中で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって；

(ix) 不活性雰囲気中または真空中、225～700°Cの温度で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって；

30

(x) アルゴン雰囲気中、200～300°Cの温度で30分～2時間の範囲の期間の、気体状の硫黄への曝露によって；

(xi) 第一の多孔質層を硫黄含有液と接触させることによって；

(xii) 第一の多孔質層を、CS₂中に溶解したSの溶液と接触させることによって；または

(xiii) 第一の多孔質層を、CS₂中に溶解したSの溶液と接触させ、その後、該CS₂を真空乾燥によって蒸発させることによって

実施される、

前記固体電解質を有する電池または電池部品を製造する方法。

【請求項11】

40

硫黄系材料を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、炭素を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後で実施される、請求項10記載の方法。

【請求項12】

骨格が、第二の多孔質電解質材料を含み稠密な中心層の第二の面上に第二の電極を形成するため配置された第二の多孔質層をさらに含み、該第二の多孔質電解質材料が第二の細孔ネットワークをその内部に有し、

該第二の多孔質電解質材料が、10%～90%の多孔率を有し、

稠密領域は、該第二の多孔質電解質材料より小さい多孔率を有し、

方法が、リチウムを該第二の多孔質層に浸潤させる工程をさらに含む、請求項10または請求項11記載の方法。

50

【請求項 13】

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄系材料を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、カソード材料と炭素を含む導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質材料中の細孔容積の40～60%を充填している、請求項12記載の方法。

【請求項 14】

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄系材料を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、アノード材料が、0.4～0.6mg/cm²の密度を有し、炭素を含む導電性材料が、0.4～0.6mg/cm²の密度を有する、請求項12または請求項13記載の方法。

【請求項 15】

第一の多孔質層に浸潤する硫黄がS、Li₂Sおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項10～14のいずれか一項記載の方法。 10

【請求項 16】

導電性材料がカーボンナノファイバである、請求項1～9のいずれか一項記載の電池。

【請求項 17】

導電性材料がカーボンナノチューブである、請求項1～9のいずれか一項記載の電池。

【請求項 18】

導電性材料が炭化したポリアクリロニトリルである、請求項1～9のいずれか一項記載の電池。

【請求項 19】

導電性材料が第一の細孔ネットワーク内にコンフォーマル被覆を形成する、請求項1～9または請求項16～18のいずれか一項記載の電池。 20

【請求項 20】

導電性材料が第1の細孔ネットワークに浸潤された後、カソード材料が該第1の細孔ネットワークに浸潤される、請求項1～9または請求項16～19のいずれか一項記載の電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】****関連出願の相互参照**

以下の文献が参照により全体として本明細書に組み入れられる。

2015年11月30日出願の米国特許出願第62/260,955号

30

2014年3月21日出願の米国特許公開公報第US2014/0287305号

【0002】**連邦政府資金援助を受けた研究開発に関する声明**

本発明は、NASAによって付与されたNNC14CA27Cの下、政府援助を受けて成されたものである。政府は本発明に特定の権利を所有する。

【0003】**開示の分野**

本開示は、固体電解質を用いた電池に関する。より具体的には、本開示は、独特の固体電解質および材料の組み合わせを有する固体電池ならびにそのような電池を作製する方法に関する。 40

【背景技術】**【0004】****開示の背景**

リチウムイオン電池（LiB）は、他すべての充電式電池と比べ、最高の体積エネルギー密度および質量エネルギー密度を有し、LiBを、ポータブル電子機器から電気自動車（EV）に及ぶ広い範囲の用途のための最有力候補にする。最新のLiBは、主にLiCoO₂またはLiFePO₄タイプの正極、Li⁺伝導性有機電解質（たとえば、炭酸エチレンー炭酸ジエチルに溶解したLiPF₆）およびLi金属またはグラファイトアノードに基づく。残念ながら、最先端のLiBにはいくつかの技術的問題：可燃性有機成分による安全性；アノードおよびカソード電解質界面（固体電解質界面—SEI）における反応生成物の形成による劣化；ならびに有機

50

電解質の低い電気化学的安定性による電力／エネルギー密度の制限がある。ナトリウムイオン、マグネシウムイオンおよび他のイオン伝導性電解質に基づく他の電池もまた、同様の問題を抱えている。

【0005】

硫黄は、その高い理論比容量（1673mAh/g）、低いコストおよび環境適合性のおかげで、リチウム電池のための有望なカソードである。従来のLiイオン電池のエネルギー密度の10倍である2500Wh/kgの高い理論比エネルギー密度により、Li-S電池は、次世代高エネルギー蓄積システムとして高いポテンシャルを有する。しかし、いくつかの主要な難題、たとえば、従来の液体電解質中への中間放出物（ Li_2S_x 、 $2 < X < 8$ ）の溶解が未解決のままであるため、これまでのところ、大規模な工業的使用は限られている。他方、全固体電池（SSB）は、純粋な電気自動車（EV）のための究極の電源であると考えられている。SSBシステムは、新規なLi-S電池のための新たなアプローチを実証する。有機電解質に代えて固体電解質（SSE）を用いることは、多硫化物の溶解を本質的に排除する。しかし、最先端のSSEを組み込むすべての固体Li-S電池は、その小さい表面積に起因して、高い界面インピーダンスをこうむる。

【発明の概要】

【0006】

概要

(a) カソード材料またはアノード材料；(b) 複数の細孔を有する多孔質領域と稠密領域とを含む固体電解質（SSE）材料であって、カソード材料またはアノード材料が多孔質領域の少なくとも一部分の上に配置され、稠密領域がカソード材料およびアノード材料を含まない、固体電解質（SSE）材料；ならびにカソード材料またはアノード材料の少なくとも一部分の上に配置された集電体を含む、固体イオン伝導性電池が提供される。

【0007】

1つの態様において、SSE材料は2つの多孔質領域を含み、電池はカソード材料およびアノード材料を含み、カソード材料は一方の多孔質領域の少なくとも一部分の上に配置されてカソード側多孔質領域を形成し、アノード材料は他方の多孔質領域の少なくとも一部分の上に配置されてアノード側多孔質領域を形成し、カソード側領域およびアノード側領域は稠密領域の各向かい合う側に配置され、電池はカソード側集電体およびアノード側集電体をさらに含む。

【0008】

1つの態様において、カソード材料は、リチウム含有材料、ナトリウム含有カソード材料またはマグネシウム含有カソード材料である。別の態様において、カソード材料は導電性炭素材料を含み、カソード材料は任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む。別の態様において、リチウム含有電極材料は、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_{2M}\text{Mn}_3\text{O}_8$ （式中、Mは、Fe、Coおよびそれらの組み合わせから選択される）から選択されるリチウム含有イオン伝導性カソード材料である。別の態様において、ナトリウム含有カソード材料は、 $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaMn}_{1/3}\text{CO}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{P}_2\text{O}_4$ および $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ グラフェン複合材から選択されるナトリウム含有イオン伝導性カソード材料である。別の態様において、マグネシウム含有カソード材料はマグネシウム含有イオン伝導性カソード材料である。別の態様において、マグネシウム含有カソード材料はドープされた酸化マンガンである。

【0009】

1つの態様において、アノード材料は、リチウム含有アノード材料、ナトリウム含有アノード材料またはマグネシウム含有アノード材料である。別の態様において、リチウム含有アノード材料はリチウム金属である。別の態様において、ナトリウム含有アノード材料は、ナトリウム金属または $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ および $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ から選択されるイオン伝導性ナトリウム含有アノード材料である。ある態様において、マグネシウム含有アノード材料はマグネシウム金属である。

【0010】

10

20

30

40

50

1つの態様において、SSE材料は、リチウム含有SSE材料、ナトリウム含有SSE材料またはマグネシウム含有SSE材料である。別の態様において、リチウム含有SSE材料はLi—ガーネットSSE材料である。別の態様において、Li—ガーネットSSE材料は、カチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^{\text{l}}_1\text{O}_{12}$ （式中、 M^{l} は、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合わせである）、カチオンドープされた $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびカチオンドープされた $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ であり、カチオンドーパントは、バリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムまたはそれらの組み合わせである。ある態様において、Li—ガーネットSSE材料は、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLazTa}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ である。

【0011】

1つの態様において、集電体は導電性金属または金属合金である。

【0012】

1つの態様において、SSE材料の稠密領域は $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の厚さを有する。別の態様において、上に配置されたカソード材料を有するSSE材料の多孔質領域は $20\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の厚さを有する。別の態様において、上に配置されたアノード材料を有するSSE材料の多孔質領域は $20\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0013】

1つの態様において、イオン伝導性カソード材料、イオン伝導性アノード材料、SSE材料、集電体が1つのセルを形成し、固体イオン伝導性電池は複数のセルを含み、セルの各隣接対がプレートによって分離されている。1つの態様において、プレートはバイポーラプレートである。

【0014】

また、電解質材料の稠密領域上に配置された電解質材料の多孔質領域を含む固体電解質（SSE）材料を含む固体イオン伝導性電池であって、SSE材料が、電池の充電および／または放電中、イオンがSSE材料の多孔質領域の中および外に拡散するように構成されている、固体イオン伝導性電池が提供される。1つの態様において、SSE材料は、SSE材料の稠密領域の各向かい合う側に配置された2つの多孔質領域を含む。

【0015】

いくつかの態様において、電池は稠密な中心層を含む。稠密な中心層は、稠密な電解質材料を含み、第一の面および第一の面とは反対側の第二の面を有する。第一の電極が稠密な中心層の第一の面上に配置されている。第一の電極は、第一の細孔ネットワークを内部に有する第一の多孔質電解質材料と、第一の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤したカソード材料とを含む。カソード材料は硫黄を含む。第一の多孔質電解質材料およびカソード材料それが第一の電極に浸潤する。第二の電極が稠密な中心層の第二の面上に配置されている。第二の電極は、第二の細孔ネットワークを内部に有する第二の多孔質電解質材料と、第二の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤したアノード材料とを含む。アノード材料はリチウムを含む。第二の多孔質電解質材料およびアノード材料それが第二の電極に浸潤する。稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料は、それぞれ独立して、ガーネット材料から選択される。

【0016】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それは同じものである。

【0017】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それは異なる。

【0018】

10

20

30

40

50

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、稠密な中心層は1~30ミクロンの厚さを有し、第一の電極は10~200ミクロンの厚さを有し、第二の電極は10~200ミクロンの厚さを有する。

【0019】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料はそれぞれ独立して、カチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^{l} は、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合せである）、カチオンドープされた $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびカチオンドープされた $\text{Li}_3\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ から選択され、カチオンドーパントは、バリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムおよびそれらの組み合わせである。 10

【0020】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料はそれぞれ独立して、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{l}}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ およびそれらの組み合わせから選択される。

【0021】

いくつかの態様において、アノード材料はリチウム金属である。

【0022】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、カソード材料は、SおよびLi-S化合物（ Li_2S_2 、 Li_2S_2 、 Li_2S_3 、 Li_2S_4 、 Li_2S_6 、 Li_2S_8 ）ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの態様において、カソード材料はSである。いくつかの態様において、カソード材料は、 Li_2S 、 Li_2S_2 、 Li_2S_3 、 Li_2S_4 、 Li_2S_6 および Li_2S_8 ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。 20

【0023】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、カソードは、炭素を含む導電性材料をさらに含む。

【0024】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、導電性材料は、導電性ポリマー、カーボンナノチューブおよびカーボンファイバからなる群から選択される。 30

【0025】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、アノード材料と炭素を含む導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質中の細孔容積の40~60%を充填する。

【0026】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、アノード材料は、第一の電極中、0.4~0.6mg/cm²の密度を有し、炭素を含む導電性材料は、第一の電極中、0.4~0.6mg/cm²の密度を有する。 40

【0027】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、固体電解質を有する電池を製造する方法が提供される。稠密な電解質材料を含み第一の面および第一の面とは反対側の第二の面を有する稠密な中心層と；第一の多孔質電解質材料を含み稠密な中心層の第一の面上に配置された第一の多孔質層であって、第一の多孔質電解質材料が第一の細孔ネットワークをその内部に有する、第一の多孔質層とを含む骨格であつて、稠密な電解質材料および第一の多孔質電解質材料がそれぞれ独立してガーネット材料から選択される、骨格を提供する。炭素を第一の多孔質層に浸潤させる。また、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる。

【0028】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程の後で実施される。

【0029】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、第一の多孔質層を懸濁液または溶液中のカーボンナノチューブに曝露することを含む。

【0030】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、第一の多孔質層を懸濁液中または溶液中のグラフエンフレークに曝露することを含む。 10

【0031】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、第一の多孔質層をジメチルホルムアミド中のポリアクリロニトリルの溶液に曝露し、その後、熱への曝露によってポリアクリロニトリルを炭化させることを含む。

【0032】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、ポリアクリロニトリルを、30分～3時間の範囲の期間の500～700°Cの温度への曝露によって炭化させる。 20

【0033】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、カーボンナノファイバを第一の多孔質層内でマイクロ波合成によって成長させる。

【0034】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は蒸着によって実施される。

【0035】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は気体状の硫黄への曝露によって実施される。

【0036】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、不活性雰囲気中または真空中で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって実施される。 30

【0037】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、不活性雰囲気中または真空中、225～700°Cの温度で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって実施される。

【0038】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程中に第一の多孔質層を気体状の硫黄に曝露することは、第一の多孔質層を、アルゴン雰囲気中、200～300°Cの温度で30分～2時間の範囲の期間、気体状の硫黄に曝露することを含む。 40

【0039】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、第一の多孔質層を硫黄含有液と接触させることによって実施される。

【0040】

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程は、第一の多孔質層を、CS₂中に溶解したSの溶液に接触させることを含む。 50

[0041]

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、方法は、第一の多孔質層を、 CS_2 中に溶解したSの溶液に接触させたのち、 CS_2 を真空乾燥によって蒸発させる工程をさらに含む。

[0042]

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、アノード材料と炭素を含む導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質中の細孔容積の40~60%を充填している。

[0043]

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、アノード材料は、第一の電極中、 $0.4\sim0.6\text{mg/cm}^2$ の密度を有し、炭素を含む導電性材料は、第一の電極中、 $0.4\sim0.6\text{mg/cm}^2$ の密度を有する。

[0044]

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、骨格は、第二の多孔質電解質材料を含み稠密な中心層の第二の面上に配置された第二の多孔質層をさらに含み、第二の多孔質電解質材料は第二の細孔ネットワークをその内部に有する。そして、方法は、リチウムを第二の多孔質層に浸潤させる工程をさらに含む。

[0045]

いくつかの態様において、前記段落の任意の組み合わせに記載された特徴に加えて、第一の多孔質層に浸潤する硫黄はS、 Li_2S およびそれらの組み合わせである。

[本発明1001]

稠密な電解質材料を含み、第一の面および該第一の面とは反対側の第二の面を有する稠密な中心層；

該稠密な中心層の該第一の面上に配置され、

第一の細孔ネットワークを内部に有する第一の多孔質電解質材料と、

該第一の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤した、硫黄を含むカソード材料と

を含む第一の電極であって、該第一の多孔質電解質材料および該カソード材料それぞれが該第一の電極に広がっている（percolate）、第一の電極；

該稠密な中心層の該第二の面上に配置され、

第二の細孔ネットワークを内部に有する第二の多孔質電解質材料と、

該第二の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤した、リチウムを含むアノード材料と

を含む第二の電極であって、該第二の多孔質電解質材料および該アノード材料それぞれが該第二の電極に広がっている、第二の電極

を含む電池であって、

該稠密な電解質材料、該第一の多孔質電解質材料および該第二の多孔質電解質材料がそれぞれ独立してガーネット材料から選択され、

硫黄を含む該カソード材料が、S、 Li_2S およびそれらの組み合わせから選択される、

電池。

[本発明1002]

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それぞれが同じものである、本発明1001の電池。

[本発明1003]

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料それぞれが異なる、本発明1001の電池。

[本発明1004]

稠密な中心層が1~30ミクロンの厚さを有し、第一の電極が10~200ミクロンの厚さを有し、第二の電極が10~200ミクロンの厚さを有する、本発明1001の電池。

[本発明1005]

10

20

30

40

50

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料がそれぞれ独立して、カチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^{\text{I}}_{0.12}$ （式中、 M^{I} は、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合わせである）、カチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_2\text{BaTa}_{0.12}$ 、カチオンドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.12}$ およびカチオンドープされた $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{I}}_{0.12}$ から選択され、カチオンドーパントがバリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムおよびそれらの組み合わせである、本発明1001の電池。

[本発明1006]

稠密な電解質材料、第一の多孔質電解質材料および第二の多孔質電解質材料がそれぞれ独立して、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Z}_{1.4}\text{Ta}_{0.60}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZr}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^{\text{I}}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}_{0.12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}_{0.12}$ およびそれらの組み合わせから選択される、本発明1001の電池。

10

[本発明1007]

アノード材料がLi金属である、本発明1001の電池。

[本発明1008]

カソード材料がSである、本発明1001の電池。

[本発明1009]

カソード材料が、S、 Li_2S 、 Li_2S_2 、 Li_2S_3 、 Li_2S_4 、 Li_2S_6 および Li_2S_8 ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される、本発明1001の電池。

[本発明1010]

20

カソードが、炭素を含む導電性材料をさらに含む、本発明1001の電池。

[本発明1011]

導電性材料が、導電性ポリマー、カーボンナノチューブおよびカーボンファイバからなる群から選択される、本発明1010の電池。

[本発明1012]

アノード材料と炭素を含む導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質中の細孔容積の40～60%を充填する、本発明1010の電池。

[本発明1013]

アノード材料が、第一の電極中、 $0.4\sim0.6\text{mg/cm}^2$ の密度を有し、炭素を含む導電性材料が第一の電極中、 $0.4\sim0.6\text{mg/cm}^2$ の密度を有する、本発明1010の電池。

30

[本発明1014]

稠密な電解質材料を含み、第一の面および該第一の面とは反対側の第二の面を有する稠密な中心層と；

第一の多孔質電解質材料を含み、該稠密な中心層の該第一の面上に配置された第一の多孔質層であって、該第一の多孔質電解質材料が第一の細孔ネットワークをその内部に有する、第一の多孔質層と

を含む骨格を提供する工程であって、該稠密な電解質材料および該第一の多孔質電解質材料がそれぞれ独立してガーネット材料から選択される、工程；

炭素を該第一の多孔質層に浸潤させる工程；

硫黄を該第一の多孔質層に浸潤させる工程

40

を含む、固体電解質を有する電池または電池部品を製造する方法。

[本発明1015]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、炭素を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後で実施される、本発明1014の方法。

[本発明1016]

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、第一の多孔質層を溶液中のカーボンナノチューブに曝露することを含む、本発明1015の方法。

[本発明1017]

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、第一の多孔質層を溶液中のグラフェンフレークに曝露することを含む、本発明1015の方法。

50

[本発明1018]

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、第一の多孔質層をジメチルホルムアミド中のポリアクリロニトリルの溶液に曝露し、その後、熱への曝露によって該ポリアクリロニトリルを炭化させることを含む、本発明1015の方法。

[本発明1019]

ポリアクリロニトリルを、30分～3時間の範囲の期間の500～700°Cの温度への曝露によって炭化させる、本発明1018の方法。

[本発明1020]

カーボンナノファイバを第一の多孔質層内でマイクロ波合成によって成長させる、本発明1018の方法。

10

[本発明1021]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が蒸着によって実施される、本発明1015の方法。

[本発明1022]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が気体状の硫黄への曝露によって実施される、本発明1021の方法。

[本発明1023]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、不活性雰囲気中または真空中で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって実施される、本発明1022の方法。

[本発明1024]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、不活性雰囲気中または真空中、225～700°Cの温度で30分～6時間の期間の、気体状の硫黄への曝露によって実施される、本発明1023の方法。

20

[本発明1025]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程中に該第一の多孔質層を気体状の硫黄に曝露することが、該第一の多孔質層を、アルゴン雰囲気中、200～300°Cの温度で30分～2時間の範囲の期間、気体状の硫黄に曝露することを含む、本発明1024の方法。

[本発明1026]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、第一の多孔質層を硫黄含有液と接触させることによって実施される、本発明1015の方法。

[本発明1027]

硫黄を第一の多孔質層に浸潤させる工程が、第一の多孔質層を、CS₂中に溶解したSの溶液に曝露することを含む、本発明1026の方法。

30

[本発明1028]

第一の多孔質層を、CS₂中に溶解したSの溶液に曝露したのち、該CS₂を真空乾燥によって蒸発させる工程をさらに含む、本発明1027の方法。

[本発明1029]

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、アノード材料と炭素を含む導電性材料とがいっしょになって、第一の多孔質電解質中の細孔容積の40～60%を充填している、本発明1014の方法。

[本発明1030]

40

炭素を第一の多孔質層に浸潤させる工程および硫黄を該第一の多孔質層に浸潤させる工程の後、アノード材料が、第一の電極中、0.4～0.6mg/cm²の密度を有し、炭素を含む導電性材料が、該第一の電極中、0.4～0.6mg/cm²の密度を有する、本発明1014の方法。

[本発明1031]

骨格が、第二の多孔質電解質材料を含み稠密な中心層の第二の面上に配置された第二の多孔質層をさらに含み、該第二の多孔質電解質材料が第二の細孔ネットワークをその内部に有し、

方法が、リチウムを該第二の多孔質層に浸潤させる工程をさらに含む、本発明1014の方法

～[本発明1032]

50

第一の多孔質層に浸潤する硫黄がS、Li₂Sおよびそれらの組み合わせである、本発明1014の方法。

【図面の簡単な説明】

【0046】

以下の図面は、例示のためだけに提供されるものであり、したがって、本開示の範囲を限定することを意図したものではない。

【0047】

【図1】ガーネット型化合物：(1) Li₅La₃Ta₂O₁₂、(2) Li₅La₃Sb₂O₁₂、(3) Li₅La₃Nb₂O₁₂、(4) Li_{5.5}BaLa₂Ta₂O_{11.75}、(5) Li₆La₂BaTaO₁₂、(6) Li_{6.5}BaLa₂Ta₂O_{12.25}、(7) Li₇La₃Zr₂O₁₂、(8) Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO₁₂(900°Cで焼結) および(9) Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO₁₂(1100°Cで焼結) のイオン伝導率対拡散係数を示すグラフである。 10

【図2(a)]】図2(a)～2(c)は、Liイオン伝導が最適化されたガーネット型固体電解質(SSE)を示す。Li⁺伝導の経路。

【図2(b)]】図2(a)～2(c)は、Liイオン伝導が最適化されたガーネット型固体電解質(SSE)を示す。Li⁺伝導の経路。

【図2(c)]】図2(a)～2(c)は、Liイオン伝導が最適化されたガーネット型固体電解質(SSE)を示す。伝導率に対するLi⁺サイト占有の効果。

【図3】固体電解質(SSE)層のための構造支持ならびに分極減少のための大きな表面積および連続的なイオン輸送経路を提供するために、特製ナノ／ミクロ構造化骨格として(Li金属充填)アノードおよび(Li₂MMn₃O₈、M=Fe、Co、グラフェンと混合)カソードの中へと延びる薄い(約10μm)ガーネットSSE層を示す、固体リチウム電池(SSLiB)の例の模式図である。マルチパーカスの約40μmのAl集電体(アノード側に約200ÅのCuを有する)が強度ならびに熱伝導および電気伝導を提供する。約170μmの反復単位が直列に積み重ねられて、所望の電池パック電圧および強度を提供する(300Vパックは厚さ1cm未満になるであろう)。高多孔質のSSE骨格が大きな界面面積を創出してセルインピーダンスを有意に減らす。 20

【図4】図4(a)は、Liガーネットの例のイオン伝導率を示すグラフを示す。図4(b)は、Li_{6.75}La₂BaTa_{1.75}Zn_{0.25}O₁₂の例を示すPXRDを示す。

【図5】LiFePO₄カソード(20%カーボンブラック)、稠密SSE、Li浸潤SSE骨格およびAl集電体を有するSSE電池の例の電気化学インピーダンス分光法(EIS)を示す。さらなる低周波数切片の非存在が、Liイオンの場合に電解質界面が可逆性であることを示す。 30

【図6】ガーネット型Li_{6.75}La₂BaTa_{1.75}Zn_{0.25}O₁₂の形成を示すPXRDを温度の関数として示す。SEMイメージおよび伝導率は、焼結温度が密度、粒度および伝導率を制御することができるることを示す。

【図7】図7(a)～7(c)は、多層セラミック加工の例を示す。図7(a)テープキャストされた支持体；図7(b)バイモーダルに組み込まれたアノード機能層(BI-AFL)を有する積層多孔質アノード支持体上の薄い電解質；および図7(c)従来のセラミック加工による減少した界面インピーダンスのためのナノスケール形体を組み込む能力を示すBI-AFLの拡大図。

【図8】図8(a)～8(d)は、SSE骨格の顕微鏡写真を示す。アノードおよびカソード材料が充填される多孔質骨格を有するSSEの例の、図8(a)断面図および図8(b)平面図。 40

図8(c) Li金属浸潤後のSSE骨格の断面図。図8(d) Li金属－稠密SSE界面の断面図。画像は、SSEの優れたLi湿潤が得られたことを実証する。

【図9】固体電解質層のための構造支持ならびに分極減少のための大きな表面積および連続的なイオン輸送経路を提供するために、特製ナノ／ミクロ構造化骨格として(Li金属充填)アノードおよび硫黄カソードの中へと延びる薄いガーネットSSE層を示す、固体電池の模式図を示す。高多孔質のSSE骨格が大きな界面面積を創出してセルインピーダンスを有意に減らす。

【図10】図10(a)は、Li浸潤多孔質ガーネットの断面SEM画像を示す。図10(b)は、S/C共浸潤の元素マッピングを示す。図10(c)は、電気化学的試験のためのセルアセンブ 50

りの模式図を示す。

【図11】図11 (a) は、1mA/mgの定電流密度下での三層SSE動作可能Li-S電池のサイクリング性能のグラフを示す。図11 (b) は、図11 (a) のLi-S電池の長期サイクリング安定性のグラフを示す。

【図12】SSE層のための構造支持ならびに分極減少のための大きな表面積および連続的なイオン輸送経路を提供するために、特製ナノ／ミクロ構造化骨格としてLi_{金属}充填アノードおよび硫黄充填カソードの中へと延びる薄い(10μm)ガーネットSSE層を有する固体電池の模式図を示す。マルチパープスの10μmのTi集電体が強度ならびに熱伝導および電気伝導を提供する。高多孔質のSSE骨格が大きな界面面積を創出してセルインピーダンスを有意に減らす。

【図13】Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}T_{0.6-x}Nb_xO₁₂(0<=x<=0.3)、Li_{6.65}La_{2.75}Ba_{0.25}Zr_{1.4}Ta_{0.5}Nb_{0.1}O₁₂およびアンドープのLi₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)の場合のアレニウス伝導率プロットを示す。

【図14】図14 (a) は、大きなガーネットテープの写真を示す。挿入画像はテープの可撓性を示す。図14 (b) は、ラミネート加工三層テープを示す。図14 (c) は、焼結三層ペレットを示す。図14 (d) は、稠密な中央SSE層および多孔質外層を示す焼結三層のSEM画像を示す。

【図15】図15 (a) は、LLCZN上に1nmのALD-AL₂O₃被膜を有する対称セルおよびそれを有しない対称セルの模式図を示す。図15 (b) は、図15 (a) のセルの場合のナイキスト電気化学インピーダンス分光法(EIS)プロットを示す。図15 (b) 中の挿入画は高周波数での拡大EISを示す。図15 (c) は、71μA/cm²の電流密度での定電流サイクリングを示すプロットを示す。

【図16】図16 (a) は、3mA/cm²の電流密度で360サイクル後、Li_{金属}が細孔を充填する(そして湿潤させる)三層ガーネット構造のSEM画像を示す。図16 (b) は、電流密度から独立して、かつLi樹枝状結晶の形成なしで、約2Ωcm²のASRに相当する安定な電圧応答を実証する、図16 (a) の構造の、1、2および3mA/cm²の電流密度での定電流サイクリング中に得られた計測値のプロットを示す。

【図17】図17 (a) は、炭素および硫黄浸潤三層ガーネットのSEM画像を示す。図17 (b) は、図17 (a) の構造の元素マッピングを示す。図17 (c) は、図17 (a) の構造のラマン分光結果を示す。図17 (d) は、図17 (a) の構造のXRDパターンを示す。

【図18】図18 (a) は、LED装置を点灯させる、ガーネット電解質を有する作動Li-Sセルを示す写真である。図18 (b) は、図18 (a) のLi-Sセルの電圧-容量プロフィールを示す。

【図19】図19 (a) は、セル間のチタンバイポーラ層を用いた直列の14個のセルを有する28Vスタックの構造を示す。図19 (b) は、図19 (a) のスタック層のパイルへのアセンブルを示す。図19 (c) は、完全にアセンブルされたパイルを示す。図19 (d) は、9つのパイルからなる100kgの装置を示す。

【図20】図20 (a) は、カーボンナノチューブスponジのSEMを示す。図20 (b) は、圧縮性カーボンナノチューブ(CNT)スponジの第一の写真を示す。図20 (c) は、圧縮性カーボンナノチューブ(CNT)スponジの第二の写真を示す。

【図21】図21 (a) は、三層ガーネットを有する10cm×10cmのLi-Sセルの模式図である。図21 (b) は、本発明者らによって製造された10cm×10cmの固体酸化物形燃料電池(SOFC)の写真である。

【図22】直列に積み重ねられたセルのパッケージングデザインを示す模式図である。

【図23】図23 (a) は、膨張計の写真である。図23 (b) は、金属プレート上のカーボンナノチューブ(CNT)の成長を示す。

【図24】図24 (a) ~24 (d) は、ガーネット電解質の安定性ウィンドウおよびC/Sカソードの安定性の計測結果を示す。

【図25】図25 (a) は、1050°Cで焼結させたガーネット電解質およびその稠密なミクロ構造の写真である。図25 (b) は、図25 (a) の電解質の稠密層の第一のSEMである。図25

10

20

30

40

50

(c) は、図25 (a) の電解質の稠密層の第二のSEMである。

【図26】図26 (a) は、LLCZNのXRDパターンを示す。図26 (b) は、LLCZNに関して室温から50°Cで計測したインピーダンスを示すグラフである。図26 (c) は、LLCZNに関してリチウムイオン伝導率を温度の関数として示すグラフである。

【図27】図27 (a) は、テープキャスティングによって製造された大きなガーネットテーブルの写真である。図27 (b) は、高多孔質のガーネットのSEM画像である。

【図28】図28 (a) は、多孔質ガーネット表面上のコンフォーマルCNT被膜のSEM画像を示す。図28 (b) は、マイクロ波法によって成長させたCNFのSEM画像である。

【図29】図29 (a) は、ナノ炭素被覆ガーネット電解質中の硫黄注入の第一のSEM画像である。図29 (b) は、ナノ炭素被覆ガーネット電解質中の硫黄注入の第二のSEM画像である。図29 (c) は、Sとガーネットとの間に反応がないことを確認する、Sをガーネット電解質に充填した後のXRD計測である。
10

【図30】図30 (a) は、金属リチウム（暗色）が多孔質ガーネット骨格（淡色）をコンフォーマルに被覆することを示す、リチウム浸潤リチウムガーネット骨格のSEM画像である。図30 (b) は、Li金属－稠密SSE界面の断面図である。画像は、SSEの優れたLi湿潤が得られたことを示す。

【図31】Liが5.5Vまで安定であることを示す、金||ガーネット||リチウムの構成を有するガーネット電極に関する電流対電圧のプロットを示す。

【図32】図32 (a) は、三層ガーネット電解質のカソード多孔質側に共浸潤した硫黄および炭素のSEM画像である。図32 (b) は、図32 (a) の構造中の硫黄の元素マッピングを示す。図32 (c) は、図32 (a) の構造中のジルコニウムの元素マッピングを示す。図32 (d) は、図32 (a) の構造の、Zrを有するカソード材料のSおよびCマッピングの重なりを示す。
20

【図33】図33 (a) は、リチウム－硫黄ガーネット電解質電池のセル性能を示すグラフである。セルの3回目、4回目、5回目および10回目の充放電曲線が示されている。図33 (b) は、図33 (a) のセルの比容量およびクーロン効率をサイクル数依存性とともに示すグラフである。

【図34】図34 (a) は、室温でのLi||三層ガーネット||Li電極セルの電気化学インピーダンス分光法 (EIS) のプロットである。等価回路フィッティング結果が図34 (a) 中に実線として示されている。しかし、この線は計測データと非常に近く重なるため、容易には見えない。図34 (b) は、室温でのLi||三層ガーネット||Sセルの電気化学インピーダンス分光法 (EIS) のプロットである。等価回路フィッティング結果が図34 (b) 中に実線として示されている。しかし、この線は計測データと非常に近く重なるため、等価回路フィッティング結果線が逸れ、見えるようになるX軸上での高めの値を除き、容易には見えない。
30

【図35】図35 (a) は、電池セルの最初の27サイクルのサイクリング安定性を示すグラフである。セルは、合計で10uAの定電流で1V～3Vの間でサイクリングさせた。図35 (b) は、第26サイクルの充放電曲線および第27サイクルの放電曲線を示すグラフである。

【図36】電池セルの予備充放電曲線を示すグラフである。全試験電流は、1回目の放電および2回目の充電の場合には50uAであり、2回目の放電の場合には10uAであった。
40

【発明を実施するための形態】

【0048】

開示の詳細な説明

本開示は、固体電解質 (SSE) を有するイオン伝導性電池を提供する。たとえば、電池は、リチウムイオン固体電解質電池、ナトリウムイオン固体電解質電池またはマグネシウムイオン固体電解質電池である。リチウムイオン (Li^+) 電池は、たとえばポータブル電子機器および電気自動車に使用され、ナトリウムイオン (Na^+) 電池は、たとえば、太陽光および風力のような断続的な再生可能エネルギー展開を可能にするために電力供給網蓄電に使用され、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 電池は、 Mg^{2+} が1イオンあたり2倍の電荷を有するため、 Li^+ よりも高い性能を有することが予想される。
50

【0049】

固体電池は従来の電池に勝る利点を有する。たとえば、固体電解質は不燃性であって、高められた安全性を提供し、また、より大きな安定性を提供して、より高いエネルギー密度のための高電圧電極を可能にする。電池デザイン（図3）は、薄い電解質層およびより大きな電解質／電極界面面積を可能にし、それらがいずれも、より低い抵抗、ひいてはより大きな電力およびエネルギー密度をもたらすという点で、さらなる利点を提供する。加えて、その構造は、充電および放電サイクル中のイオンインターカレーションからの機械的応力ならびに固体電解質界面（SEI）層の形成を排除して、したがって、最新の電池技術の寿命を制限する容量低下劣化機構を除く。

【0050】

10 固体電池は、カソード材料、アノード材料およびイオン伝導性固体電解質材料を含む。固体電解質材料は、稠密領域（たとえば層）および1つまたは2つの多孔質領域（層）を有する。多孔質領域は、稠密領域の一方の側に配置されることもできるし、稠密領域の向かい合う両側に配置されることもできる。稠密領域および多孔質領域は同じ固体電解質材料から製造される。電池は、イオン、たとえばリチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオンを伝導する。

【0051】

カソードは、イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域と電気的に接触しているカソード材料を含む。たとえば、カソード材料は、インターラーションのような機構によってイオンを貯蔵する、またはイオンと反応して二次相（たとえば空気電極または硫化物電極）を形成するイオン伝導性材料である。適当なカソード材料の例は当技術分野において公知である。

【0052】

カソード材料は、イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域の表面（たとえば細孔の1つの細孔表面）の少なくとも一部分の上に配置される。カソード材料は、存在する場合、イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域または多孔質領域の1つの1つまたは複数の細孔（たとえば細孔の大多数）を少なくとも部分的に充填する。1つの態様において、カソード材料は、イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域の細孔の少なくとも一部分に浸潤する。

【0053】

ある態様において、カソード材料は、イオン伝導性SSE材料の多孔質領域のカソード側の細孔表面の少なくとも一部分の上に配置され、イオン伝導性SSE材料の多孔質領域のカソード側は、アノード材料が配置されるイオン伝導性SSE材料の多孔質領域のアノード側とは反対側にある。

【0054】

ある態様において、カソード材料はリチウムイオン伝導性材料である。たとえば、リチウムイオン伝導性カソード材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（NMC、 $\text{LiNi}_{x}\text{Mn}_{y}\text{Co}_{z}\text{O}_2$ 、式中 $x+y+z=1$ ）、たとえば LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、リチウムマンガン酸化物（LMO）、たとえば LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、リン酸鉄リチウム（LFP）、たとえば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 および LiCoPO_4 ならびに $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ （Mは、Fe、Coおよびそれらの組み合わせから選択される）である。ある態様において、イオン伝導性カソード材料は、高エネルギーイオン伝導性カソード材料、たとえば $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ （Mは、Fe、Coおよびそれらの組み合わせから選択される）である。

【0055】

ある態様において、カソード材料はナトリウムイオン伝導性材料である。たとえば、ナトリウムイオン伝導性カソード材料は、 $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{P}_2\text{O}_4$ およびそれらの複合材料（たとえばカーボンブラックとの複合材）、たとえば $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ グラフェン複合材である。

【0056】

ある態様において、カソード材料はマグネシウムイオン伝導性材料である。たとえば、マ

10

20

30

40

50

グネシウムイオン伝導性カソード材料は、ドープされた酸化マンガン（たとえば $Mg_xMnO_2 \cdot yH_2O$ ）である。

【0057】

ある態様において、カソード材料は有機硫化物または多硫化物である。有機硫化物の例はカルビン多硫化物および共重合硫黄を含む。

【0058】

ある態様において、カソード材料は空気電極である。空気電極に適した材料の例は、空気カソードを有する固体リチウムイオン電池に使用されるもの、たとえば、メッシュ（たとえばポリマーバインダ、たとえばPVDFバインダ）中に束縛された大表面積炭素粒子（たとえば、導電性カーボンブラックであるSuper P）および触媒粒子（たとえば $\alpha-MnO_2$ ナノロッド）を含む。

10

【0059】

導電性材料をイオン伝導性カソード材料の一部として使用することが望ましい場合がある。1つの態様において、イオン伝導性カソード材料はまた、導電性炭素材料（たとえばグラフェンまたはカーボンブラック）を含み、イオン伝導性カソード材料は任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む。導電性材料はイオン伝導性カソード材料から離れていてもよい。たとえば、導電性材料（たとえばグラフェン）がイオン伝導性SSE電解質材料の多孔質領域の表面（たとえば細孔表面）の少なくとも一部分の上に配置され、イオン伝導性カソード材料が導電性材料（たとえばグラフェン）の少なくとも一部分の上に配置される。

20

【0060】

アノードは、イオン伝導性SSE材料の多孔質領域と電気的に接触しているアノード材料を含む。たとえば、アノード材料は、固体電解質中で伝導されるイオンの金属形態（たとえば、リチウムイオン電池の場合には金属リチウム）または伝導するイオンをインターラートする化合物（たとえば、リチウムイオン電池の場合には炭化リチウム Li_6C ）である。適当なアノード材料の例は当技術分野において公知である。

【0061】

アノード材料は、イオン伝導性SSE材料の多孔質領域の表面（たとえば細孔の1つの細孔表面）の少なくとも一部分の上に配置される。アノード材料は、存在する場合、イオン伝導性SSE電解質材料の多孔質領域の1つまたは複数の細孔（たとえば細孔の大多数）を少なくとも部分的に充填する。ある態様において、アノード材料は、イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域の細孔の少なくとも一部分に浸潤する。

30

【0062】

1つの態様において、アノード材料は、イオン伝導性SSE電解質材料のアノード側多孔質領域の細孔表面の少なくとも一部分の上に配置され、イオン伝導性固体電解質材料のアノード側は、カソード材料が配置される多孔質イオン伝導性SSEのカソード側とは反対側にある。

【0063】

1つの態様において、アノード材料はリチウム含有材料である。たとえば、アノード材料は、リチウム金属またはイオン伝導性リチウム含有アノード材料、たとえばチタン酸リチウム（LT0）、たとえば $Li_4Ti_{10}O_{12}$ である。

40

【0064】

1つの態様において、アノード材料はナトリウム含有材料である。たとえば、アノード材料は、ナトリウム金属またはイオン伝導性ナトリウム含有アノード材料、たとえば $Na_2C_8H_{40}_4$ および $Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ である。

【0065】

1つの態様において、アノード材料はマグネシウム含有材料である。たとえば、アノード材料はマグネシウム金属である。

【0066】

1つの態様において、アノード材料は、導電性材料、たとえばグラファイト、硬質炭素、

50

多孔質中空炭素球およびチューブ、ならびにスズおよびその合金、スズ／炭素、スズ／コバルト合金またはケイ素／炭素である。

【0067】

イオン伝導性固体電解質材料は、稠密領域（たとえば稠密層）および1つまたは2つの多孔質領域（たとえば多孔質層）を有する。稠密領域の多孔率は多孔質領域の多孔率よりも低い。1つの態様において、稠密領域は多孔質ではない。カソード材料および／またはアノード材料はSSE材料の多孔質領域上に配置されて、イオン伝導性固体電解質材料の別個のカソード材料含有領域および／または別個のアノード材料含有領域を形成する。たとえば、イオン伝導性固体電解質材料のこれらの領域は、それぞれ独立して、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim200\text{ }\mu\text{m}$ （その間のすべての整数ミクロン値および範囲を含む）の厚さ（たとえば、材料の最長寸法に対して垂直方向の厚さ）を有する。10

【0068】

本明細書に記載される稠密領域および多孔質領域は別個の稠密層および別個の多孔質層であることができる。したがって、ある態様において、イオン伝導性固体電解質材料は稠密層および1つまたは2つの多孔質層を有する。

【0069】

イオン伝導性固体電解質材料は、アノードとカソードとの間でイオン（たとえばリチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン）を伝導する。イオン伝導性固体電解質材料はピンホール欠陥を有しない。電池または電池セル用のイオン伝導性固体電解質材料は、同じイオン伝導性固体電解質材料で構成された1つまたは複数の多孔質領域（たとえば多孔質層（多孔質領域／層は、本明細書中、骨格構造とも呼ばれる））によって支持される稠密領域（たとえば稠密層）を有する。20

【0070】

ある態様において、イオン伝導性固体電解質は稠密領域（たとえば稠密層）および2つの多孔質領域（たとえば多孔質層）を有し、多孔質領域が稠密領域の各向かい合う側に配置され、カソード材料が多孔質領域の一方に配置され、アノード材料が他方の多孔質領域に配置される。

【0071】

イオン伝導性固体電解質材料の多孔質領域（たとえば多孔質層）は多孔質構造を有する。多孔質構造は、ミクロ構造的特徴（たとえばミクロ多孔性）および／またはナノ構造的特徴（たとえばナノ多孔性）を有する。たとえば、各多孔質領域は、独立して、10%～90%（その間のすべての整数%値および範囲を含む）の多孔率を有する。別の例において、各多孔質領域は、独立して、30%～70%（その間のすべての整数%値および範囲を含む）の多孔率を有する。2つの多孔質領域が存在する場合、2つの層の多孔率は同じであってもよいし異なってもよい。個々の領域の多孔率は、たとえば、後続のスクリーン印刷または浸潤工程における加工工程を受け入れ（たとえば、より高い多孔率は、電極材料（たとえば電荷貯蔵材料）（たとえばカソード）により充填しやすい）、所望の電極材料容量（すなわち、伝導性材料（たとえばLi、Na、Mg）のどれほど多くが電極材料に貯蔵されるか）を達成するように選択することができる。多孔質領域（たとえば層）は、稠密層の厚さを減らし、ひいてはその抵抗を減らすことができるよう、構造的支持を稠密層に提供する。多孔質層はまた、稠密相（固体電解質）のイオン伝導を電極層中へと延長して、電極を通過するイオン伝導および電極／電解質界面における電荷移動反応による界面抵抗の両方の点で電極抵抗を減らし、後者は、より大きな電極／電解質界面面積を有することによって改善される。40

【0072】

ある態様において、固体イオン伝導性電解質材料は固体電解質リチウム含有材料である。たとえば、固体電解質リチウム含有材料はリチウムーガーネットSSE材料である。

【0073】

ある態様において、固体イオン伝導性電解質材料は、カチオンドープされた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープされた $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープされた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびカチ

10

20

30

40

50

オンドープされた $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}'_2\text{O}_{12}$ を含むLi-ガーネットSSE材料である。カチオンドーパントは、バリウム、イットリウム、亜鉛、鉄、ガリウムまたはそれらの組み合わせであり、M'は、Nb、Zr、Taまたはそれらの組み合わせである。

【0074】

ある態様において、Li-ガーネットSSE材料は、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}'_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ を含む。

【0075】

ある態様において、固体イオン伝導性電解質材料はナトリウム含有固体電解質材料である。
たとえば、ナトリウム含有固体電解質は $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_0_{12}$ (NASICON) または β アルミナである。

【0076】

ある態様において、固体イオン伝導性電解質材料は固体電解質マグネシウム含有材料である。たとえば、マグネシウムイオン伝導性電解質材料は $\text{MgZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ である。

【0077】

イオン伝導性固体電解質材料は、カソード材料およびアノード材料を有しない稠密領域を有する。たとえば、この領域は、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ (その間のすべての整数ミクロン値および範囲を含む) の厚さ (たとえば、材料の最長寸法に対して垂直方向の厚さ) を有する。別の例において、この領域は $5\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0078】

1つの態様において、固体電池は、リチウム含有カソード材料および/またはリチウム含有アノード材料ならびにリチウム含有イオン伝導性固体電解質材料を含む。ある態様において、固体電池は、ナトリウム含有カソード材料および/またはナトリウム含有アノード材料ならびにナトリウム含有イオン伝導性固体電解質材料を含む。別の態様において、固体電池は、マグネシウム含有カソード材料および/またはマグネシウム含有アノード材料ならびにマグネシウム含有イオン伝導性固体電解質材料を含む。

【0079】

固体イオン伝導性電解質材料は、電池の充電および/または放電中にイオン (たとえばリチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン) が固体イオン伝導性電解質材料の多孔質領域 (たとえば多孔質層) の中および外に拡散するように構成されている。1つの態様において、固体イオン伝導性電池は、電池の充電および/または放電中にイオン (たとえばリチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン) が固体イオン伝導性電解質材料の多孔質領域の中および外に拡散するように構成された1つまたは2つの多孔質領域 (たとえば多孔質層) を含む固体イオン伝導性電解質材料を含む。

【0080】

当業者は、多孔質固体イオン伝導性電解質材料を加工/成形するための数多くの加工法、たとえば高温固相反応法、共沈法、水熱法、ゾルゲル法が公知であることを理解するであろう。

【0081】

材料は、固体混合技術によって体系的に合成することができる。たとえば、出発原料の混合物を有機溶媒 (たとえばエタノールまたはメタノール) 中で混合し、出発原料の混合物を乾燥させて有機溶媒を放出させ得る。出発原料の混合物をボールミル粉碎してもよい。ボールミル粉碎した混合物をか焼してもよい。たとえば、ボールミル粉碎した混合物を、 $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ (その間のすべての整数°C値および範囲を含む) の温度で少なくとも30分間～少なくとも50時間、か焼する。か焼した混合物を、安定化ジルコニアもしくはアルミナのような媒体または当業者に公知の別の媒体を用いて粉碎して、前提条件の粒度分布を達成してもよい。か焼した混合物を焼結させてもよい。たとえば、か焼した混合物を $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ (その間のすべての整数°C値および範囲を含む) の温度で少なくとも30分間～少なくとも50時間、焼結させる。前提条件の粒度分布を達成するために、か焼した混合物

10

20

30

40

50

を、振動ミリング、アトリションミリング、ジェットミリング、ポールミリングのような技術または当業者に公知の別の技術を使用し、安定化ジルコニア、アルミナのような媒体または当業者に公知の別の媒体を使用して、粉碎してもよい。

【0082】

当業者は、上記のようなイオン伝導性SSE材料を未処理形態で加工するための数多くの従来の製造加工法が公知であることを理解するであろう。そのような方法は、テープキャスティング法、カレンダー加工法、エンボス加工法、パンチング法、レーザー切断法、溶剤接着法、ラミネート加工法、熱ラミネート加工法、押出し法、同時押出し法、遠心キャスティング法、スリップキャスティング法、ゲルキャスティング法、ダイキャスティング法、プレス法、静水圧プレス法、熱間静水圧プレス法、一軸プレス法およびゾルゲル加工法を含むが、これらに限定されない。次いで、空気中、またはイオン伝導性SSE材料の個々の成分の損失を最小限にするように制御された雰囲気中、当業者に公知の技術、たとえば従来の熱加工法を使用して、得られた未処理形態材料を焼結させて、イオン伝導性SSE材料を形成し得る。本発明のいくつかの態様において、ダイプレス法、次いで任意選択で静水圧プレス法によってイオン伝導性SSE材料を未処理形態で製造することが有利である。他の態様において、テープキャスティング法、パンチング法、レーザー切断法、溶剤接着法、熱ラミネート加工法のような技術または当業者に公知の他の技術の組み合わせを使用して、イオン伝導性SSE材料をマルチチャネル装置として未処理形態で製造することが有利である。

【0083】

標準的なX線回折分析技術を実施して、焼結セラミックメンブレン中の固体ナトリウム電解質の結晶構造および相純度を識別し得る。

【0084】

固体電池（たとえばリチウムイオン固体電解質電池、ナトリウムイオン固体電解質電池またはマグネシウムイオン固体電解質電池）は集電体を含む。電池は、多孔質固体電解質材料のカソード側に配置されたカソード側（第一の）集電体と、多孔質固体電解質材料のアノード側に配置されたアノード側（第二の）集電体とを有する。集電体は、それぞれ独立して、金属（たとえばアルミニウム、銅またはチタン）または金属合金（アルミニウム合金、銅合金またはチタン合金）で製造されている。

【0085】

固体電池（たとえばリチウムイオン固体電解質電池、ナトリウムイオン固体電解質電池またはマグネシウムイオン固体電解質電池）は、様々な追加的構造部品（たとえばバイポーラプレート、外部パッケージングおよびワイヤを接続するための電気接点／リード線を含み得る。ある態様において、電池はバイポーラプレートをさらに含む。ある態様において、電池は、バイポーラプレートおよび外部パッケージングならびにワイヤを接続するための電気接点／リード線をさらに含む。ある態様において、反復電池セル単位がバイポーラプレートによって分離される。

【0086】

カソード材料、アノード材料、SSE材料、カソード側（第一の）集電体（存在する場合）およびアノード側（第二の）集電体（存在する場合）が1つのセルを形成し得る。この場合、固体イオン伝導性電池は、1つまたは複数のバイポーラプレートによって分離された複数のセルを含む。電池中のセルの数は、電池の性能要件（たとえば電圧出力）によって決まり、製造上の制約によってのみ制限される。たとえば、固体イオン伝導性電池は1～500個（その間のすべての整数個数および範囲を含む）のセルを含む。

【0087】

ある態様において、イオン伝導性固体電池または電池セルは、1つの平面カソードおよび／またはアノード電解質インタフェースを有するか、または平面カソードおよび／またはアノード電解質インタフェースを有しない。ある態様において、電池または電池セルは固体電解質界面（SEI）を示さない。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0088】

本開示を説明するための以下の実施例を提示する。実施例は、いかようにも限定的であることを意図しない。

【0089】**実施例1**

以下は、本開示の固体リチウムイオン電池およびその作製を記載する例である。

【0090】

従来の電池の可燃性有機電解質を、たとえば 10^{-3}Scm^{-1} 以上の室温イオン伝導率および6Vまでの電気化学的安定性を示す不燃性セラミック系固体電解質(SSE)によって置換することができる。これはさらに、典型的な LiCoO_2 カソードをより高電圧のカソード材料で置換することを可能にして、電力／エネルギー密度を増すことができる。そのうえ、これらのセラミック電解質を金属集電体とともに平面積み重ね構造に組み込むことが電池強度を提供する。10

【0091】

高伝導率ガーネット型固体Liイオン電解質および高電圧カソードを、低成本支持型薄膜セラミック技術によって製造される特製ミクロ／ナノ構造に組み込むことにより、本質的に安全かつ丈夫で低成本の高エネルギー密度全固体Liイオン電池(SSLiB)を製造することができる。このような電池は電気自動車に使用することができる。

【0092】

たとえば約 10^{-3}Scm^{-1} (有機電解質に匹敵する)の室温(RT)伝導率を有するLi—ガーネット固体電解質(SSE)を使用することができる。Li副格子の乱れを増すことによって伝導率を約 10^{-2}Scm^{-1} まで高めることができる。高安定性のガーネットSSEは、安定性または可燃性の心配なく、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (M=Fe、Co)高電圧(約6V)カソードおよびLi金属アノードの使用を可能にする。20

【0093】

公知の製造技術を使用して電極支持型薄膜(約10ミクロン) SSEを形成すると、わずか約 $0.01\Omega\text{cm}^2$ の面積比抵抗(ASR)を得ることができる。スケーラブルな多層セラミック製造技術の使用は、ドライルームまたは真空設備を必要とすることなく、劇的に低減した製造コストを提供する。

【0094】

そのうえ、特製ミクロ／ナノ構造化電極支持体(骨格)は界面面積を増し、平面形状固体リチウムイオン電池(SSLiB)に典型的な高いインピーダンスを克服して、わずか5.02mVのC/3抵抗降下をもたらす。加えて、細孔充填によるLiアノードおよび $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ カソード骨格の充放電が、典型的な電極で見られる機械的サイクリング疲労なしで高い放電深度能力を提供する。30

【0095】

約170ミクロン／反復単位では、300V電池パックはわずか1cm未満の厚さになるであろう。このフォームファクタが、Alバイポーラプレートによる高い強度とともに、フレーミング要素間の相乗的な配置を可能にして、有効重量および体積を減らす。SSLiB合理的設計、目標とするSSE伝導率、高電圧カソードおよび高容量電極に基づき、予想される有効比エネルギーは、構造的バイポーラプレートを含め、C/3で約600Wh/kgである。バイポーラプレートが強度を提供し、温度制御が不要であるため、これは、外部容器を除いては、本質的に完全な電池パック仕様である。対応する有効エネルギー密度は1810Wh/Lである。40

【0096】

ドライルーム、真空蒸着またはグローブボックスの必要なしに、周囲空气中で従来のセラミック加工装備によってすべての製造プロセスを実施して、製造コストを劇的に減らすことができる。

【0097】

現在の最先端Li電池につきもののSEIまたは他の性能低下機構を有しない全固体電池の場合、本電池のカレンダ寿命は10年を超えると予想され、サイクル寿命は5000サイクルを超50

えると予想される。

【0098】

固体Li—ガーネット電解質（SSE）は、可燃性の心配なしで、約 10^{-3}Scm^{-1} （有機電解質に匹敵する）の室温（RT）伝導率ならびに高電圧（約6V）カソードおよびLi金属アノードに対する安定性を含む、SSLiBのための独特的な性質を有する。

【0099】

SSE酸化物粉末の使用は、低成本でスケーラブルな多層セラミック製造技術の使用を可能にして、ドライルームまたは真空設備の必要なしで電極支持型薄膜（約 $10\mu\text{m}$ ）SSEを形成し、また、界面面積を劇的に増すように工作されたミクロ／ナノ構造化電極支持体を形成することができる。後者は、平面形状SSLiBに典型的な高い界面インピーダンスを克服し、典型的な電極で見られる機械的サイクリング疲労なしで高い放電深度能力を提供し、SEI層形成を回避する。

【0100】

SSE骨格／電解質／骨格構造はまた、平面セル間への構造金属インターフェクト（バイポーラプレート）の組み込みを可能にする機械的強度を提供して、強度、重量、熱均一性およびフォームファクタを改善する。結果として得られる強度およびフォームファクタは、電池パックが耐荷性となる潜在性を提供する。

【0101】

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中のTaおよびZrのための特定のカチオンをドープしてRT伝導率を約 10^{-3} から約 10^{-2}Scm^{-1} まで延ばすことにより、高 Li^+ 伝導性かつ高電圧安定性のガーネット型固体電解質を製造することができる。所望の伝導率、イオン輸率および元素Liに対して6Vまでの電気化学的安定性を有する組成を決定することができる。

【0102】

電極支持型薄膜SSEを製造することができる。サブミクロンSSE粉末およびそのSSEインク／ペースト配合物を製造することができる。多孔質骨格上に稠密な薄膜（約 $10\mu\text{m}$ ）ガーネットSSEを調製するためのテープキャスティング、コロイド堆積および焼結の条件を開発することができる。

【0103】

カソードおよびアノードを組み込むことができる。電極—SSE界面構造およびSSE表面は、目標とする電極組成の界面インピーダンスを最小化するように最適化することができる。高電圧カソードおよびLi金属アノードがSSE骨格に組み込まれたSSLiBを製造するために、高電圧カソードインクを使用することができる。SSLiB電気化学的性能は、CV、エネルギー／電力密度およびサイクリング性能を含む計測によって決定することができる。

【0104】

Al/Cu バイポーラプレートを有する積み重ねマルチセルSSLiBをアセンブルすることができる。積み重ねマルチセルSSLiBの層厚さおよび面積の関数として、エネルギー／電力密度、サイクル寿命および機械的強度を決定することができる。

【0105】

LiをスタッフィングしたガーネットSSE。Li—ガーネットSSEの伝導率は、ガーネット構造のLi含有量を増すためのドーピング（「スタッフィング」）によって改善することができる。Liをスタッフィングしたガーネットは、以下を含む、SSEに望ましい物理的および化学的性質を示す：

- ・立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のRTバルク伝導率（約 10^{-3}S/cm ）。
- ・最新の有機電解質よりも約2V高く、より一般的なLiPONよりも約1V高い、高電圧カソードの場合の高い電気化学的安定性（6Vまで）。
- ・400°Cまでの元素および溶融Liアノードとの接触における優れた化学的安定性。
- ・典型的なポリマー電解質はわずか約0.35であるが、電池サイクル効率にとって重要な、1.00の最大値に近い Li^+ 輸率。
- ・幅広い動作温度能力、温度上昇とともに増大して300°Cで 0.1 Scm^{-1} に達し、0°C未満で

10

20

30

40

50

もかなりの伝導率を維持する導電性。対照的に、ポリマー電解質は高温で可燃性である。

・空気中で簡単な混合酸化物粉末として合成可能であり、ひいては、バルク合成の場合にスケールアップが容易である。

【0106】

ガーネットSSEのLi⁺伝導率をさらに高めることができる。ガーネットのLiイオン伝導率は結晶構造中のLi⁺の濃度と強く相関している。図1は、様々なLiをスタッフィングしたガーネットの場合のLi⁺伝導率と拡散係数との関係を示す。伝導率はLi含有量とともに増大し、たとえば、立方晶Li₇相 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2012}$) は $5 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ のRT伝導率を示す。しかし、伝導率はまた、焼結温度をはじめとする合成条件にも依存する。組成および合成法の効果は、骨格支持型SSE層の場合に約 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ の最小RT伝導率を達成するように決定することができる。ドーピングによってLi副格子の乱れを増すことによってRT伝導率を約 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ まで高めることができると予想される。ガーネット構造中のイオン伝導は金属-酸素八面体の周囲で起こり、四面体サイト対八面体サイトにおけるLiイオンのサイト占有率がLiイオン伝導率を直接制御する(図2(a)～(c))。たとえば、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ においては、Liイオンの約80%が四面体サイトを占有し、20%だけが八面体サイトを占有する。八面体サイトにおけるLi⁺濃度を増しながら四面体サイトの占有率を下げることが、イオン伝導率の桁違いの増大を招くことが示されている(図2(b))。元素Liと接触しても化学的に安定であり、Laと等原子価である、より小さな半径の金属イオン(たとえばY³⁺)をドーピングして、新たな系のガーネット： $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびそれらの固溶体を開発して；イオン伝導率を高めることができる。Y₂O₃の生成エンタルピー(-1932kJ/mol)はLa₂O₃のそれ(-1794kJ/mol)よりも低いため、Laに代わるYのドーピングはY-O結合強度を増し、Li-O結合を弱める。したがって、より弱いリチウム酸素相互作用エネルギーに起因してLi⁺移動度が増す。さらに、Yは、そのより小さなイオン半径に起因して、金属酸素八面体の周囲のイオン伝導のためのより滑らかな経路を提供すると予想される(図2a)。

【0107】

別の手法においては、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ 中のM⁵⁺サイトの代わりに、M²⁺カチオン(たとえば、Zn²⁺、ゆがんだ金属-酸素八面体を形成することが知られている3d°カチオン)を用いることができる。ZnOは、構造中の移動性Liイオンの濃度をさらに高め、かつ最終焼結温度を下げるという二重の役割を演じると予想される。各M²⁺は荷電平衡のためにさらに3つのLi⁺を加え、これらのイオンがガーネット構造中の空のLi⁺サイトを占有する。したがって、ガーネット組成を改変することによりさらに増大したLi⁺伝導を得る結晶構造、Liサイト占有率を制御し、伝導経路活性化エネルギーを最小化することができる。

【0108】

Li-ガーネットのセラミック粉末性のおかげで、SSLiBは、従来の製造技術を使用して製造することができる。これは、コストおよび性能の両方の点で大きな利点を有する。ドライルーム、真空蒸着またはグローブボックスの必要なしに、周囲空气中で従来のセラミック加工設備によってすべての製造プロセスを実施して、製造コストを劇的に減らすことができる。

【0109】

今日までに調査されたSSLiBは、その低い表面積、平面電極/電解質界面による高い界面インピーダンスの問題を抱えている(たとえばLiPON系SSLiB)。電子およびイオン伝導相の組み込みによって低面積比抵抗(ASR)カソードおよびアノードを達成して、電解質/電極界面面積を増し、電気化学的活性領域を電解質/電極平面界面からさらに遠く延ばすことができる。電解質/電極界面のナノ/ミクロ構造の改変(たとえば粉末のコロイド堆積または塩溶液含浸による)は、全体的なセル面積比抵抗(ASR)を減らして、結果として、同一の組成および層厚さのセルと比べて電力密度の増大を生じさせることができる。これらの同じ進歩を適用してSSLiB界面インピーダンスを減らすことができる。SSLiBは公知の製造技術によって製造される。低コストかつ高速の、スケーラブルな多層セラミック加工を使用して、特製ナノ/ミクロ構造化電極骨格上に支持型薄膜(約10μm) SSEを製造

10

20

30

40

50

することができる。約 $50\mu\text{m}$ および約 $70\mu\text{m}$ の特製多孔率（ナノ／ミクロ形体）SSEガーネット支持層（骨格）をテープキャストしたのち、約 $10\mu\text{m}$ の稠密ガーネットSSE層をコロイド堆積させ、焼結させることができる。得られるピンホールフリーのSSE層は、支持層のおかげで機械的に堅牢であり、たとえばわずか $0.01\Omega\text{cm}^2$ の低い面積比抵抗ASRを有すると予想される。 $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ を多孔質カソード骨格中にスクリーン印刷し、初期Li金属を多孔質アノード骨格に浸潤させる（図3）。たとえば、 $\text{Li}_2(\text{Co},\text{Fe})\text{Mn}_3\text{O}_8$ 高電圧カソードは、湿式化学法を使用して、ナノサイズ粉末の形態で調製することができる。ナノサイズの電極粉末は、NMP溶媒中で導電性材料、たとえばグラフエンまたはカーボンブラックおよびポリマーバインダと混合することができる。カソード、導電性添加物またはバインダの典型的な質量比は85重量%：10重量%：5重量%である。多孔質SSE骨格を充填するためにスラリー粘度を最適化し、浸潤させ、乾燥させることができる。Liナノ粒子のLi金属フラッシングを多孔質アノード骨格に浸潤させてもよいし、ドライルーム加工を回避することができるようLiを完全にカソード組成物から提供することもできる。

【0110】

この構造の別の大きな利点は、充放電サイクルが、炭素アノード粉末／纖維をインターフェースし、膨張させるのではなく、SSE骨格細孔を充填する／空化することを含むというである（図3参照）。その結果、充電状態と放電状態との間で電極寸法に変化はない。これは、サイクル疲労および放電深度に対する制限の両方を除くと予想される。前者はより長いサイクル寿命を可能にし、後者はより大きな実電池容量を可能にする。

【0111】

そのうえ、全体的なセル寸法に変化がなく、電池を構造単位として積み重ねることを可能にする。軽量で厚さ約40ミクロンのAlプレートは、集電体として働くだけでなく、機械的強度をも提供する。Liとの電気化学的適合性のために、約20nmのCuをアノード側に電着することができる。バイポーラ集電体と電極材料との間の電気的接触を改善するために、バイポーラ集電体プレートは、スラリーが完全に乾かされ、プレス加工される前に適用することができる。

【0112】

本質的に安全な固体化学的性質を有するSSLiBは、有機電解質を有する最新のLiBと比較して、比エネルギー密度を高め、セルレベルでコストを下げるだけでなく、厳しいパッキングレベルおよびシステムレベルのエンジニアリング要件を回避すると予想される。最先端技術と比べて、以下により、セルおよびシステムレベルの両方で高い比エネルギー密度を達成することができる：

- ・ガーネットSSEの安定な電気化学的電位ウインドウが高電圧カソードを可能にして、高いセル電圧（約6V）を生じさせる。
- ・多孔質SSE骨格が高比容量Li金属アノードの使用を可能にする。
- ・多孔質三次元ネットワーク化SSE骨格が、電極材料がより小さい電荷移動抵抗で容積を満たすことを可能にして、活性電極材料の質量%を増加させる。
- ・バイポーラプレートは、約 $40\mu\text{m}$ のAlプレートに約 200\AA のCuを電気めっきすることによって製造される。Cuに対するAlの3倍の低さの密度を仮定すると、得られるプレートは、従来の電池に使用される約 $10\mu\text{m}$ のAlおよびCu箔の合計と同じ重量を有する。しかし、3倍の強度（Cuに対するAlの約9倍の高さの強度重量比のため）。
- ・次いで、所望の電池パック電圧を得るために、反復単位（SSLiB／バイポーラプレート）を直列に積み重ねる（たとえば、300V電池パックの場合、50個の6V SSLiBは厚さ1cm未満になるであろう）。
- ・熱暴走の心配がないため、熱および電気制御／管理システムは不要である。
- ・提案された本質的に安全なSSLiBはまた、機械的保護の必要性を大幅に減らす。

【0113】

エネルギー密度は、面積 1cm^2 に正規化された装置構造（図4（a）および図4（b））の部品厚さから計算される（表1のデータを参照）。推定されたSSE骨格多孔率は、カソードの場合で70%、アノードの場合で30%である。電荷／容量は、 $m_{\text{Li}} \times C_{\text{Li}} = m_{\text{LMFO}} \times C_{\text{LMFO}}$ （式中

10

20

30

40

50

、LFMOは $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ を表す)により、アノードおよびカソードで平衡される。したがって、総質量(カソードー骨格/SSE/骨格およびバイポーラプレート)は、面積 1cm^2 あたり50.92mgと計算される。ドライルームの必要性を避けるために、すべてのLiがカソード中にある充電されたセルを製造することが本発明者らの意図であることに留意されたい。したがって、エネルギー密度計算の場合、アノード骨格はLi金属を有しないであろう。

【0114】

(表1) エネルギー密度計算のための材料パラメータ

材料	密度 (g/cm ³)	1cm ² あたりの質量 (mg)	容量 (mA/g)	電圧(対Li) (V)
カソードLFMO	3.59	17.00	300	6
アノードLi	0.54	0	3800	0
SSE	5.00	27.5	N/A	N/A
Al	2.70	5.40	N/A	N/A
Cu	8.69	0.02	N/A	N/A
炭素添加物	1.00	1.00	N/A	N/A
セル全体		50.92		

【0115】

対応する全エネルギーは、 $E_{\text{tot}} = C \times V = 5.13\text{mAh} \times 6\text{V} = 30.78\text{mWh}$ である。全体積は、面積 1cm^2 の場合、 $1.7 \times 10^{-5}\text{L}$ である。したがって、理論有効比エネルギーは、構造的バイポーラプレートを含め、約603.29Wh/kgである。以下に計算するように、C/3における過電位は、セル電圧に比べ、無視し得る程度であり、このレートで理論値に近いエネルギー密度が得られる。バイポーラプレートが強度を提供し、温度制御が不要であるため、これは、外部容器を除いては、本質的に完全な電池パック仕様である(対照的に、最先端のLiBは、セルレベルからパックレベルで約40%のエネルギー密度低下を示す)。完全な電池パックの対応する有効エネルギー密度は約1810Wh/Lである。

【0116】

SSLiBにより、三次元(3D)ネットワーク化骨格構造のおかげで、有機電解質系のものに匹敵しうる、かつ従来の平面固体電池よりも良好な、望ましいレート性能が予想される。この理由は以下を含む:

- ・多孔質SSE骨格が拡張された3D電極-電解質界面を提供して、表面接触面積を劇的に増し、電荷移動インピーダンスを減らす。
- ・連続的な Li^+ 伝導経路を提供するための、電極骨格中の、 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{S/cm}$ の伝導率を有するSSEの使用。
- ・連続的な電子伝導経路を提供するための、電極細孔における高アスペクト比(横寸法対厚さ)グラフエンの使用。

【0117】

レート性能を計算するために、電解質インピーダンス(Z_{SSE})および電極-電解質界面インピーダンス($Z_{\text{界面}}$)を含め、図3に示すSSLiBの過電位を推定した。

【0118】

多孔質SSE骨格は、 $1/Z_{\text{界面}} = S * G_s$ (式中、Sは、多孔質SSEに近い界面面積であり、 G_s は、比面積あたりの界面コンダクタンスである)により、より小さな界面インピーダンスを達

10

20

30

40

50

成する。多孔質SSEが大きな電極－電解質界面面積を生じさせるため、界面インピーダンスは小さくなると予想される。SSE構造全体を通過するイオン輸送インピーダンスの場合、 $Z_{SSE} = Z_{カソード-骨格} + Z_{稠密-SSE} + Z_{アノード-骨格}$ ；および $Z = (\rho L) / (A * (1 - \varepsilon))$ である。式中、 $\rho = 100 \Omega \text{ cm}$ であり、 L は厚さ（図3）であり、 A は 1 cm^2 であり、 ε は多孔率（カソード骨格の場合には70%、アノード骨格の場合には50%、稠密SSE層の場合には0%）である。したがって、 $Z_{カソード-骨格} = 2.3 \Omega / \text{cm}^2$ であり、 $Z_{稠密-SSE} = 0.01 \Omega / \text{cm}^2$ であり、 $Z_{アノード-骨格} = 1 \Omega / \text{cm}^2$ であり； $Z_{total} = 3.31 \Omega / \text{cm}^2$ となる。C/3で、電流密度 $= 1.71 \text{ mA/cm}^2$ であり、電圧降下は 5.02 mV/cm^2 であり、それは、6Vセル電圧と比べて無視し得る程度である。

【0119】

10

以下の利点のおかげで、望ましいサイクリング性能が予想される：

- ・3D多孔質構造の充填により、Liのインターラーチョンおよび脱インターラーチョンに伴う構造的課題がない。
- ・3D多孔質SSE構造による優れた機械的および電気化学的電解質－電極界面安定性。
- ・電解質を消費し、セルインピーダンスを増大させる、現在最先端のLiBにつきもののSEI形成がない。
- ・稠密セラミックSSEにより、Li樹枝状結晶形成（Liアノードを有するLiBの場合に問題となる）がない。したがって、カレンダ寿命は優に10年を超え、サイクル寿命は優に5000サイクルを超えるはずである。

【0120】

20

SSLiBは、電池材料およびアーキテクチャにおける進歩である。それは、電池性能およびコストに必要な革新的変化を提供して、車の電化を加速することができる。その結果、車のエネルギー効率を改善し、エネルギー関連の放出を削減し、エネルギー輸入を減らすことができる。

【0121】

図4 (a) および4 (b) は、 $\text{Li}_{0.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ を含むLiガーネットの伝導率を示す。この組成のより低い活性化エネルギーが、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中で同様の置換が実施されるとき、約 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ のRT伝導率を達成するための経路を提供すると予想される。

【0122】

30

ガーネットSSEはセラミック粉末として合成することができるため（LiPONとは異なり）、高速のスケーラブルな多層セラミック製造技術を使用して、特製ナノ／ミクロ構造化電極骨格上に支持型薄膜（約 $10 \mu\text{m}$ ）SSEを製造することができる（図3）。 $50 \mu\text{m}$ および $70 \mu\text{m}$ の特製多孔率（ナノ／ミクロ形体）SSE支持層をテープキャストしたのち、約 $10 \mu\text{m}$ の稠密SSE層をコロイド堆積させ、焼結させる方法を使用することができる。得られるピンホールフリーのSSE層は、支持層のおかげで機械的に堅牢であり、わずか約 $0.01 \Omega \text{ cm}^{-2}$ の低い面積比抵抗ASRを有する。

【0123】

約6.0ボルトカソード組成物（ $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ 、M=Fe、Co）を合成した。これらをSSE骨格およびグラフエンと組み合わせると、それぞれイオン伝導率および電子伝導を高め、界面インピーダンスを減らすことができる。 $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ を多孔質カソード骨格中にスクリーン印刷し、Li金属を多孔質アノード骨格に含浸させることができる。

40

【0124】

図5は、薄い稠密SSE層を支持するLi浸潤多孔質骨格アノードおよびスクリーン印刷したLiFePO₄カソードを使用して試験した固体LiセルのEIS結果を示す。高周波数切片は稠密SSEインピーダンスに対応し、低周波数切片は全セルインピーダンスに対応する。

【0125】

バイポーラプレートは、約 $40 \mu\text{m}$ のAlに約200ÅのCuを電気めっきすることによって製造することができる。Cuに対するAlの3倍の低さの密度を仮定すると、得られるプレートは、従来の電池に使用される約 $10 \mu\text{m}$ のAlおよびCu箔の合計と同じ重量を有する。しかし、3倍の強度（Cuに対するAlの約9倍の高さの強度重量比のため）。強度の増大は、Alプレート

50

厚さを増すだけで、重量エネルギー密度および体積エネルギー密度またはコストには無視し得る影響しか及ぼさずに、達成することができる。反復単位（SSLiB／バイポーラプレート）を直列に積み重ねて所望の電池パック電圧を得ることができる（たとえば、300V電池パックの場合の50個の6V SSLiBは厚さ1cm未満になるであろう）。

【0126】

性能およびコストの点では以下である。

【0127】

図3に示すSSLiBのエネルギー密度は、6Vセルに基づくと、約600Wh/kgである。Li₂FeMn₃O₈カソードは、Liに対して5.5Vの電圧を有する。このカードを用いると、550Wh/kgのエネルギー密度を達成することができる。

10

【0128】

表3のエネルギー密度の計算は、熱暴走および機械的損傷の保護のためのパッキングを含まない。理由は、それがSSLiBには不要であるからである。20%のパッケージングが含まれるならば、全エネルギー密度はそれでも500Wh/kgである。

・C/3の場合の約5mVの電圧降下は、約10⁻²S/cmのイオン伝導率を有するSSEに基づくものであった（稠密SSE層を有する多孔質SSE骨格および対応する小さな界面電荷移動抵抗を使用する）。5×10⁻⁴S/cmのイオン伝導率で、C/3レートの場合の電圧降下はわずか約0.1Vであり、それは、6Vのセル電圧よりも有意に低い。

・SSLiBの材料コストは、高いSSLiBエネルギー密度および同じ量のエネルギーを達成するための材料の対応する減少のおかげで、わずか約50\$/KWhである。本発明者らのSSLiBが現在最先端のLiBのそれよりも低くなるために、ドライルームの必要なしの、非材料製造コストが予想される。

20

【0129】

SSE材料は、固体および湿式化学法を使用して合成することができる。たとえば、対応する金属酸化物または塩を固体または溶液前駆体として混合し、乾燥させ、合成した粉末を空气中、700～1200°Cでか焼して相純物質を得ることができる。相純度は、合成法およびか焼温度に応じて、粉末X線回折法（PXRD, D8, Bruker, Cuk α ）によって測定することができる。構造は、リートベルト精密化によって決定することができる。構造精密化データを使用して、金属-酸素結合長およびLi--O結合距離を推定して、伝導率に対するガーネット構造中のドーパントの役割を決定することができる。インサイチューPXRDを実施して、ガーネット-SSEとLi₂(Fe, Co)Mn₃O₈高電圧カソードとの間の任意の化学反応性を温度の関数として識別することができる。Liイオン伝導率は、電気化学インピーダンス分光法（EIS-Solartron 1260）およびDC（Solartron Potentiostat 1287）四点法によって測定することができる。導電性は、Li⁺プロッキングAu電極および可逆性元素Li電極の両方を使用して調査することができる。Li可逆性電極計測は、電解質のイオン伝導率に加えてSSE/電極界面インピーダンスに関する情報を提供し、プロッキング電極は任意の電子伝導に関する情報（輸率測定）を提供する。イオン伝導率に対するLi含有量の役割を理解するために、誘導結合プラズマ（ICP）および電子エネルギー損失分光法（EELS）を使用してLi⁺および他の金属イオンの濃度を測定することができる。ガーネット構造の3つの異なる結晶学的サイトにおけるLiの実際量およびその分布は、伝導率を改善するために重要になることがある。可動Liイオンの濃度は、10⁻²S/cmのRT伝導率値に達するように最適化される。

30

【0130】

低密度のLi-ガーネット試料の焼結が、伝導率における多くの文献可変性の原因である（たとえば、図6に示すような）。稠密SSEを得る際の主な問題は、サブミクロン（またはナノスケール）粉末から出発することである。ナノスケール粉末から出発することにより、完全に稠密な電解質を得るために必要な焼結温度を下げることができると予想される。ナノスケール電解質および電極粉末は、共沈法、リバースストライク共沈法、硝酸グリシン法および他の湿式合成法を使用して製造することができる。これらの方法を使用して、所望のLi-ガーネット組成物を作製し、サブミクロンSSE粉末を得ることができる。そして

40

50

、サブミクロンSSE粉末を、適切なバインダおよび溶媒と混合することによってインク／ペースト配合物中に使用して、所望の粘度および固形分を達成することができる。多孔質 SSE骨格上の稠密薄膜（約 $10\mu\text{m}$ ）ガーネットSSE（たとえば図9）は、テープキャスティング（図7（a））、コロイド堆積および焼結によって形成することができる。記載される方法を使用してナノ寸法の電極／電解質界面区域を創出して、界面分極を最小化することができる（たとえば図7（c））。図3に示す対称骨格／SSE／骨格構造は、加熱ラミネートプレスを使用して、骨格／SSE層を未処理状態（焼結前）で別の骨格層とラミネートすることによって達成することができる。

【0131】

カソードおよびアノード組み込み。ナノサイズ（約100nm）のカソード材料 $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ （M =Fe、Co）を合成することができる。6Vまで安定であるSSEを用いると、300mAh/gの比容量が予想される。ナノ粒子をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液中に10%（重量）のカーボンブラックおよび5%（重量）のポリフッ化ビニリデン（PVDF）ポリマーバインダとともに分散させることにより、カソード材料のスラリーを調製することができる。電池スラリーをドロップキャスティングによって多孔質SSE骨格のカソード側に塗布することができる。カソード材料を有するSSEを100°Cで2時間加熱して溶媒を乾燥させ、電極－電解質界面接触を増強することができる。界面を最適化するために、さらなる熱処理が必要になることもある。所望の充填を達成するために、固形分およびバインダ／溶媒濃度を変更することによってスラリーの粘度を制御する。SSE中の細孔充填を制御するために、カソード粒子サイズを変更することができる。一例において、可動Liのすべてがカソードから来る（アノードSSE骨格は、セル中の電子伝導を「始動」するために溶液処理によってグラファイト材料の薄層で被覆されてもよい）。別の例においては、Li金属の薄層を浸潤させ、アノードSSE骨格の内側にコンフォーマルに被覆する。Li金属箔または市販のナノ粒子の穏やかな加熱（約400°C）を使用して、Liを溶融させ、浸潤させることができる。Li金属とSSEとの間の優れた湿潤は重要であり、SSE骨格の表面を改質することによって得た（図8（a）～8（d））。アノード側のSSE細孔を高導電性グラファイト材料で充填するためには、公知の方法によってグラフェン分散液を調製することができる。たとえば、グラフェンと混合溶媒との間の表面エネルギーを一致させることにより、1mg/mLのグラフェンフレークを水／IPA溶媒中に分散させることができる。ドロップコーティングを使用して、多孔質SSEアノード骨格の内側に厚さ約10nmの導電性グラフェンを堆積させることができる。骨格細孔をうまく充填したのち、金属集電体とでセルを完成させることができる。Al箔をカソードに使用し、Cu箔をアノードに使用することができる。バイポーラ金属をセル積み重ねおよび組み込みに使用することができる。電極と集電体との間の電気的接触を改善するために、薄いグラフェン層を適用してもよい。完成した装置を100°Cで10分間加熱して層間の電気的接触をさらに改善してもよい。SSLiBの電気化学的性能を、サイクリックボルタンメトリー、異なるレートでの定電流充放電、電気化学インピーダンス分光法（EIS）およびC/3でのサイクリング性能によって評価することができる。EISを1MHz～0.1MHzの広い周波数範囲で使用して、対称セルとLi金属電極のEISを比較することにより、装置インピーダンスに対する様々な寄与を調査し、カソードとSSEとの間の界面インピーダンスを明らかにすることができる。各セルのエネルギー密度、電力密度、レート依存性およびサイクリング性能を、SSE、電極、SSE－電解質界面および集電体－電極界面の関数として測定することができる。

【0132】

Al/Cuバイポーラプレートを有するマルチセル（セル2～3個が直列）SSLiBを製造することができる。エネルギー／パワー密度および機械的強度を層厚さおよび面積の関数として決定することができる。

【0133】

実施例2

いくつかの態様において、3D Li-S電池は三層固体電解質構造に基づく。この電池構造が図9に示されている。

10

20

30

40

50

【0134】

図9は、異なる状態の固体リチウム硫黄電池900の例を示す。電池901は充電状態にある。電池902は放電状態にある。

【0135】

電池900は三層固体骨格910を含む。三層固体骨格910は、稠密な中心層911、第一の細孔ネットワークを内部に有する第一の多孔質電解質材料912および第二の細孔ネットワークを内部に有する第二の多孔質電解質材料913を含む。稠密な中心層911は、第一の多孔質電解質材料912が配置される第一の面および第二の多孔質電解質材料913が配置される、第一の面とは反対側の第二の面を有する。

【0136】

カソード材料920が第一の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤している。また、炭素材料925、たとえばカーボンナノファイバが第一の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤している。第一の多孔質電解質材料912、カソード材料920および炭素材料925がいっしょになって第一の電極950を形成する。第一の多孔質電極材料912およびカソード材料920それぞれは第一の電極950に広がっている（percolate）。換言するならば、第一の多孔質電極材料912およびカソード材料920それぞれにおいて、第一の電極950を通る伝導経路がある。いくつかの態様において、カソード材料920は固体材料、好ましくはSまたはLi₂Sである。電池が充電および放電すると、Liイオンが骨格910を通って移動する。したがって、充電状態では、カソード材料920はSであり得、放電状態では、カソード材料はLi₂Sであり得る。

10

【0137】

アノード材料930が第二の細孔ネットワーク全体にわたって浸潤している。第二の多孔質電極材料913とアノード材料930とがいっしょになって第二の電極960を形成する。第二の多孔質電極材料913およびアノード材料930それぞれは第二の電極960に広がっている。換言するならば、第二の多孔質電極材料913およびアノード材料930それぞれにおいて、第二の電極960を通る伝導経路がある。いくつかの態様において、アノード材料930はLiである。

20

【0138】

電池900は、他の特徴、たとえば第一の集電体970、第二の集電体980および第三の集電体990を含み得る。これらの集電体は、任意の適当な材料、たとえば、第一の集電体970および第二の集電体980それぞれのためのCuおよびTiでできていてもよい。

30

【0139】

稠密な中心層911は5～30ミクロン、好ましくは10～30ミクロンの厚さを有し得る。小さめの厚さでは、層を通過する望ましくないピンホールまたは経路の可能性が増す。大きめの厚さでは、電池にかかる抵抗が望ましくないほどに増大し得、相応の恩恵はない。もっとも望ましい厚さは、稠密な中心層911に使用される具体的な電解質材料およびその層の材料の密度のような要因によって影響され得る。

【0140】

第一の電極950は20～200ミクロンの厚さを有し得る。第一の電極のエネルギー密度は厚さとともに増大する。小さめの厚さでは、エネルギー密度は望ましくないほど低くなるおそれがある。しかし、厚さが大きすぎると、イオンが電極を横切って移動することが困難になり得、それが望ましくないほど抵抗を増大させる。第二の電極960もまた、同じ理由で、同じ範囲の厚さを有し得る。しかし、第一の電極950および第二の電極960の厚さ。第一の電極950および第二の電極960の厚さは、2つの電極が同様のエネルギー密度を有するように調節され得る。図9に示すように、第一の電極950は35ミクロンの厚さを有し、稠密な中心層911は10ミクロンの厚さを有し、第二の電極960は50ミクロンの厚さを有し、第一の集電体970は20ミクロンの厚さを有し、第二の集電体980は20ミクロンの厚さを有する。

40

【0141】

3D Li-S電池は、以下の属性を有する三層構造に基づく。電池は、3つの部品：三層固体電解質、カソードおよびリチウム金属アノードからなる。三層固体電解質は、中央の支持型

50

薄膜稠密層と、カソード側およびアノード側それぞれのより厚い多孔質骨格支持層とを有する。カソード側の多孔質骨格は、固体カソード (S、 Li_2S) または液体カソード (多硫化物 Li_2S_x 、 $8 > x > 2$) であることができる硫黄系材料をホストするように設計されている。浸潤法は液体浸透またはガス注入であることができる。アノード側では、Li金属が骨格の細孔に浸潤している。この高多孔質の骨格は、大きな界面面積を提供して、カソードおよびアノードとのより良好な接触を可能にし、それがセルインピーダンスを有意に下げることができる。この固体Li-S電池は、電池のエネルギー密度を効果的に増大させ、稠密な固体電解質を通過するリチウム樹枝状結晶の浸透を防ぐことができる。電子伝達を改善するために、導電性の内容物がSSE骨格の2つの外層に加えられる。これらの導電性材料は、導電性ポリマーまたは多孔質カーボンナノチューブ (CNT) / ファイバまたは他の導電性炭素材料であることができる。電極はサイクリングするとき膨張も収縮もしないため、3Dネットワーク化SSE骨格中の充放電サイクルが細孔充填／空化によって起こり、したがって電極サイクリング疲労を除き、厳密なセル寸法公差を許容する。例示的なセルを製造した。セルは、カソードに浸潤した液体カソード (多硫化物および単壁CNT) およびアノードに浸潤したLi金属を有する三層セラミックリチウム導体 $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}O_{12}$ を有するものであった。以下の手順にしたがってセルを製造した。固相反応によって $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}O_{12}$ 粉末を合成した。テープキャスティング法によって三層SSEを製造し、 O_2 中1050°Cで焼成することによって理想的な構造を達成した。三層SSEの一方の側にリチウム箔を押し付け、300°Cで1時間加熱することによってLi金属を浸潤させた。全プロセスをアルゴン充填グローブボックス中で実施した。図10 (a) は、Li金属を浸潤させた多孔質ガーネットの断面SEMを示す。2つの工程によってカソードを浸潤した。第一の工程において、導電性材料としてCNTを添加してカソードにおける電子伝導率を改善した。概して、CNTを、イソプロピルアルコール (IPA) 中、1mg/mlの濃度で分散させ、終夜かく拌して均一なCNT溶液を達成した。次いで、このCNT溶液を前述の三層SSEの他方の側に滴下し、その後、アルゴン充填炉中、100°Cで1時間乾燥させた。第二の工程において、硫黄／二硫化炭素 (S/CS₂) 溶液をCNT被覆多孔質ガーネットに添加し、アルゴン充填炉中、100°Cで乾燥させて表面のバルク硫黄を除去した。図10 (b) は、S/C充填三層SSEの断面SEM画像上の元素マッピングを示す。テトラエチレングリコールジメチルエーテルとn-メチル (n-ブチル) ピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドとの容量比1:1の混合物中、少量のイオン液体1Mリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド [LiTFSI] を硫黄カソードに添加して、界面イオン伝導率および硫黄とガーネットとの間の電荷移動を増大させた。調製したセルを、図10 (c) に示す構成設計にしたがって、標準的な2032コインセル電池へとアセンブルした。

【0142】

図10 (c) は、電気化学的試験のためのセルアセンブリ1000の模式図を示す。セルアセンブリ1000は、ステンレス鋼プレート1072、第二の電極1060、稠密な中心層1011、第一の電極1050、カーボンナノファイバ層1071およびステンレス鋼プレート1073を順に積み重ねたものを含む。第二の電極1060、稠密な中心層1011および第一の電極1050は、それぞれ図9の第二の電極960、稠密な中心層911および第一の電極950に類似した構造を有する。

【0143】

セルを、1~3Vの電位ウインドウで、1mA/mg-Sの電流密度で試験した。30サイクルのセルのサイクリング性能が図11 (a) に示されている。最初のサイクルで、放電容量は1300mAh/gよりも大きく、充電容量は約700mAh/gであり、クーロン効率は54%であった。次のサイクルでは、放電容量は700mAh/gに安定した。第30サイクルまで容量は700mAh/gのままであった。図11 (b) は、300サイクルの電池サイクリング性能を示す。第100サイクルの後、容量は、第300サイクルまで230mAh/gの安定なレベルを維持した。クーロン効率は99%で安定であり、この固体Li-Sセルに多硫化物シャトリング効果が生じなかつことを実証したことが注目される。

【0144】

いくつかの態様において、Li-ガーネット動作可能Li-S電池は、優れたクーロン効率、高

10

20

30

40

50

いパワー密度ならびに広い動作温度および圧力能力をはじめとする、実用的なエネルギー蓄積用途に望ましいいくつかの利点を有する。いくつかの態様において、本明細書に記載される電池は、電気自動車（EV）、家庭用電化製品（携帯電話、カメラ、ラップトップなど）、ドローン（無人航空機、UAV）および再生可能エネルギー（風力、太陽光）のための固定エネルギー蓄積装置に使用され得る。

【0145】

実施例3

例示的な固体Li-Sセル設計

いくつかの態様の「超高比エネルギー装置」が図12に示されている。図12の装置は、望ましいセラミック燃料電池製造技術を使用して、Liーガーネット系固体電解質（SSE）を最大理論容量Li金属アノードおよび高容量Sカソードとともに独特の三層多孔質／稠密／多孔質構造に組み込む。

【0146】

図12は、異なる状態にある固体リチウム硫黄電池1200の例を示す。電池1200は電池900に類似し、電池901、電池902、三層固体骨格910、稠密な中心層911、第一の多孔質電解質材料912、第二の多孔質電解質材料913、カソード材料920、炭素材料925、第一の電極950、アノード材料930、第二の電極960および第一の集電体970が、電池1200の電池1201、電池1202、三層固体骨格1210、稠密な中心層1211、第一の多孔質電解質材料1212、第二の多孔質電解質材料1213、カソード材料1220、炭素材料1225、第一の電極1250、アノード材料1230、第二の電極1260および第一の集電体1270に対応している。電池1200は、電池900の第二の集電体980に対応する第二の集電体を有さず、電池1200の第一の集電体1270が厚さ10ミクロンであり、Tiでできているという点で、電池900とは異なる。

【0147】

ガーネットSSEの使用はいくつかの望ましい利点を提供する：液体／ポリマー電解質に匹敵する高いRTバルク伝導率（約 10^{-3} S/cm）⁵⁻⁶（しかしほらミックSSEは可燃性である）。Li金属由来の、高電圧（6V）までの高い電気化学的安定性。元素および溶融Liアノードと接触したときの、400°Cまでの優れた化学的安定性。0°C未満でかなりの伝導率を維持し、300°Cで0.1 Scm⁻¹に達する温度とともに増加する幅広い動作温度能力。

【0148】

さらに、三層ガーネット構造はさらなる望ましい利点を提供する：三層のいずれかの側の多孔質SSE骨格が、非常に薄い稠密な中心層の製造のための構造的支持を提供し、対応する面積比抵抗は低い（ $2\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）。多孔質3Dネットワーク化SSE骨格層が、電解質／電極接触面積を劇的に増大させ、ひいては電極界面インピーダンスを減少させる。電極はサイクルするとき膨張も収縮もしないため、3Dネットワーク化SSE骨格中の充放電サイクルが細孔充填／空化によって起こり、したがって電極サイクリング疲労を除き、厳密なセル寸法公差を許容する。支持型稠密セラミックSSE層は樹枝状結晶短絡を防ぐ。

【0149】

いくつかの態様において、様々な望ましい特徴が電池に組み込まれる。これらの望ましい特徴は以下を含む。

1. より高い伝導率およびより低い焼結温度のガーネット組成物

【0150】

いくつかの態様において、特定のガーネット型SSEを使用する。焼結温度を下げ、イオン伝導率を改善するために、いくつかのガーネット型SSE組成物を開発した。Li₇La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂（LLCZN）を固相反応およびゾルゲル法によってうまく合成した。LLCZNは、有意に低めの温度（1050°C）で焼結させることができ、それでもなお、高いLiイオン伝導率（室温で約0.4mS/cm）を生むということが実証された。より低いLLCZN焼結温度はリチウム損失を減らし、三層製造プロセスを改善する。より高いイオン伝導率のLi系ガーネットを、Ba²⁺によるLa³⁺サイトの置換およびTa⁵⁺およびNb⁵⁺によるZr⁴⁺サイトの置換によって開発した。図13に示すように、Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.5}Nb_xO₁₂（0≤x≤0.3）およびLi_{6.65}La_{2.75}Ba_{0.25}Zr_{1.4}Ta_{0.5}Nb_{0.1}O₁₂はLLZよりも有意に高い伝導率を示し、25°Cで0.72

10

20

30

40

50

mS/cmのLiイオン伝導率を達成する。

【0151】

実施例4

スケーラブルな三層ガーネット製造プロセスの開発

いくつかの態様において、テープキャスティングによって製造された三層（多孔質－稠密－多孔質）ガーネットSSE（図12と一致する）を使用する。か焼LLCZN粉末スラリーからテープを調製し、外側の二層テープのための犠牲細孔形成剤としてPMMA球を添加した。図14 (a) は、可撓性であり、ピンホールを有しない、典型的な長さ2mのガーネットテープを示す。図14 (a) の挿入画はテープ可撓性を示す。2つの多孔質テープと中央の稠密なテープとをラミネートすることによって未処理の三層テープを調製した（図14 (b) を参照）。焼結三層SSEは100 μmの全厚さを有し（図14 (c) を参照）、所望の薄い（10 μm）稠密な中心層および多孔質外層を有する（図14 (d) を参照）。

【0152】

図14 (d) は、焼結三層骨格1410のSEM画像を示す。骨格1410は、稠密な中心層1411、第一の多孔質電解質材料1412および第二の多孔質電解質材料1413を含む。

【0153】

実施例5

Li_{金属}－ガーネット界面インピーダンスを克服

いくつかの態様において、Li_{金属}－ガーネット界面インピーダンスを減らすために界面層を使用する。固体電池に多大な関心が寄せられ、SSEのリチウムイオン伝導率を高める進歩が達成されているが、これらのSSEを使用する高性能電池の開発はほとんど成功していない。大きな問題は、SSEと固体電極材料との間の高い界面インピーダンスである。Li_{金属}とガーネットSSEとの間のこの界面インピーダンスを、図15 (a) ~ (c) に示すように、原子層堆積（ALD）によって堆積される超薄Al₂O₃界面層を使用して減らし得る。

【0154】

一方はALD Al₂O₃を有し、他方はALD Al₂O₃を有しない、2つの稠密な（厚さ150 μm）ガーネットペレットを調製し、各ペレットの両側にLi_{金属}箔を適用した（図14 (a) ~ (c)）。電気化学インピーダンス分光法（EIS）およびDCサイクリングの両方を使用すると、1nmのAl₂O₃層は、Al₂O₃層を有さないペレットと比べ、約20倍のインピーダンス低下をもたらした（図15 (b) を参照）。面積比抵抗（ASR）は、2つのLi_{金属}－ガーネット界面とガーネットペレット自体のバルクインピーダンスとの両方を含む。バルクガーネット寄与分を差し引いたのち（既知の伝導率および厚さを使用して）、Li_{金属}－ガーネット界面インピーダンスは本質的にゼロになり、1nmのAl₂O₃層がLi_{金属}－ガーネット界面インピーダンスを効果的に打ち消すことを示す。さらに、インピーダンスの変化なしで800サイクルの安定したサイクリングが認められ（図15 (c) を参照）、Li_{金属}とAl₂O₃被膜ガーネットSSEとの間の安定な界面が確認された。

【0155】

図15 (a) は、対称なセル1501および1502の模式図を示す。セル1501は、稠密な中心層1511、第一の電極1550および第二の電極1560を含む。セル1502は、セル1501と同じ層を含み、さらに、1nmのALD-Al₂O₃被膜1590を含む。稠密な中央層1511はLLCZNでできている。第一の電極1550および第二の電極1560はいずれもLiでできている。

【0156】

実施例6

Li_{金属}の高電流密度および放電サイクリング深度

いくつかの態様において、約17 μmの稠密な中心層および各側の約50 μmの多孔質層を用いて、三層（多孔質－稠密－多孔質）ガーネットSSE構造を横切るLi_{金属}の高い電流密度（3 mA/cm²）および高い放電（95%）サイクリング深度が実証された（図16 (a) および (b) を参照）。高い電流密度で360サイクルを超えて安定な定電流サイクリングが認められた。1~3mA/cm²で、ASRは、わずか約2 Ω cm²で本質的に一定のままであり（電解質および2つの対称Li_{金属}電極の両方を含む）、電流密度または放電深度の増大とともに増大しなかつ

10

20

30

40

50

た（図16（b）を参照）。サイクリング後のSEMイメージングは、Li金属が、本発明者らのセル設計概念（図12を参照）と一致して、ガーネット細孔を充填したことを実証する（図16（a）を参照）。さらに、SEMは、本発明者らのAl₂O₃被膜を用いると、Li金属が細孔を充填するときガーネット表面を湿潤させるということを実証する。そのうえ、電気化学的サイクリングデータまたは試料幅にわたる稠密ガーネット層界面の広範なSEMイメージングのいずれからも、Li樹枝状結晶形成は認められなかった。

【0157】

実施例7

多孔質ガーネット骨格に共浸潤した硫黄および炭素

いくつかの態様において、蒸気（真空中600°C）および液体（DMF中2M Li₂S₈とPAN）浸潤法の両方を使用して、硫黄（S）および炭素（C）を多孔質ガーネットSSEにうまく浸潤させた。DMF中で液体Li₂S-PANを使用して浸潤させた硫黄をCと共に浸潤させる。3つの相：電子伝導性C、Li貯蔵Sおよびイオン伝導性ガーネットの均一な分布が達成され（図17（a）および17（b）を参照）、これが硫黄カソードの場合に速やかな電荷移動速度を可能にするであろう。図17（c）のラマン分光法は、浸潤した炭素がグラファイト層の非晶質構造を示すことを示し、XRD（図17（d）を参照）は、ガーネットSSEが高温炭化プロセス中に安定であることを実証する。したがって、本発明者らは、このカソードを用いるために必要なすべてを達成した。

【0158】

本明細書に記載される多孔質ガーネットSSEへの硫黄および炭素の浸潤は、好都合にも、多種多様な電池構造と組み合わせてカソードとして使用することができる。そのような構造は、リチウム含有アノードを有する電池を含むが、それに限定されない。そのような構造は、多孔質構造に浸潤したアノード材料を含むアノードを有する電池を含むが、それに限定されない。たとえば、多孔質構造を有しないアノードを使用し得る。予想外に優れた性能を示す好ましい態様において、固体電池は、図12に示す構造を有する。この構造は、ガーネット材料を含むSSE骨格を中央の稠密層および両側の多孔質層とともに使用する。多孔質層の一方にリチウムが浸潤してアノードを形成する。他方の多孔質層には硫黄および炭素が浸潤してアノードを形成する。この特徴の組み合わせが予想外に優れた結果を示す。層厚さ、具体的な材料選択などの他の可変要素がこれらの予想外の結果をさらに増幅することもある。しかし、他の構造と比較すると、基本構造の予想外に優れた結果がなおも存在する。

【0159】

実施例8

全固体Li-Sの化学的性質を有する作動セル

Li-Sの化学的性質およびガーネットSSE三層構造を有する作動セルを実証した。いくつかの態様において、ガーネット表面をALD被覆してLi_{金属}湿潤を改善した。次いで、硫黄カソードを一方の側に浸潤させたのち、他方の側にLi_{金属}アノードを浸潤させた。電気的接触を改善するために、薄いカーボンナノチューブスポンジを金属箔集電体とガーネットとの間に配置した。図18（a）および（b）は、セルが作動し、S電圧プラトーを示すことを実証する。このセルのS質量添加量がわずか3mg/cm²であったことに注目されたい。今後、硫黄質量添加量を増すことによって容量およびサイクリング安定性における有意な増大が達成され得る。しかし、これらの結果は、本明細書に記載される固体Li-Sセルの実現可能性を明らかに実証する。

【0160】

図18（a）は、LED装置1850を点灯させるガーネット電解質を有する作動Li-Sセル1800を示す。

【0161】

実施例9

セルおよびパック性能

いくつかの態様において、10cm×10cmの寸法を有する、エネルギー密度541Wh/kgのフルフ

10

20

30

40

50

オーマットセルを製造し得る。これらのフルフォーマットセルを製造するために、スケーラブルなプロセスを使用し得る。集電体、シーリング、パッケージングの特徴を追加してもよい。フルフォーマットセルのマルチセルスタックを製造してもよい。パックを設計し得る。SOFC製造技術をセルスケールアップに使用してもよい。表Bは、いくつかの態様の層の寸法および厚さを示す。ガーネットSSEを有するLi-S電池の優れた機械的強度および安全性のおかげで、電池パックレベルでの性能は、セルレベルでの値に類似すると予想される。いくつかの態様において、14個のセルを直列に積み重ねて28Vスタックを達成し得る（図19（a）を参照）。次いで、それらのスタックを平行な集電体と直列に積み重ねて「パイル」を形成する（図19（b）および19（c）を参照）。いくつかの態様において、9つのそのようなパイルを使用して、53kWhの総パックエネルギーおよび100kgの質量を達成し得る（図19（d）を参照）。

【0162】

図20（b）は、圧縮性カーボンナノチューブ（CNT）スポンジ2010の第一の写真を示す。圧縮装置2020はスポンジ2010を圧縮していない。図20（c）は、圧縮性カーボンナノチューブ（CNT）スポンジ2010の第二の写真を示す。圧縮装置2020はスポンジ2010を圧縮している。

【0163】

実施例10

宇宙飛行システムおよび注入ポテンシャルとの関連性

固体電池は、ロボット科学および人類の宇宙探査の両方に関連する複数の任務アプリケーションのための重要なエネルギー蓄積必要性に変革的解決策を提供する潜在性を有する。ガーネット電解質は、広い温度範囲にわたって高伝導性である。本明細書に記載される固体電池は、煩雑で複雑な温度制御の必要なしに、-10~30°Cの所望の範囲を優に超える広い温度範囲にわたって、特にその上端で作動することができ、したがって、複数の宇宙関連アプリケーションに必要な大きな動作温度範囲を独特に提供する。エネルギー密度に関して、本明細書に記載される固体Li-Sエネルギー蓄積技術は、望ましいパラメータを超えると予想される。たとえば、いくつかの態様の推定エネルギー密度はセルレベルで541Wh/kgである（表Bを参照）。そのうえ、ガーネットSSE材料の温度制御不要性ならびにガーネット固有のSSE強度を利用する本明細書に記載される設計のおかげで、パックレベルでの推定エネルギー密度は本質的に同じであり、望ましいパラメータを優に超える。加えて、本発明者らの独特的な設計が、Li_{金属}アノードおよびSカソードが、セルサイクリング中に多孔質ガーネット骨格内で膨張および収縮することを可能にして、巨視的な電池スケールで体積変化を生じさせない。これは、例外的なサイクリング安定性を提供するだけでなく、寸法公差が重要である宇宙関連アプリケーションのための破壊的解決策をも提供する。

【0164】

いくつかの態様において、以下の結果が達成される：高伝導性ガーネットSSEの合成；三層多孔質／稠密／多孔質SSE構造の製造；界面インピーダンスを打ち消すためのSSE表面の改質；Li_{金属}アノードを有する多孔質SSE層の浸潤および劣化または樹枝状結晶成長なしでLiを繰り返しサイクリングさせる能力；CおよびSカソードによる多孔質SSE層の浸潤；ならびに作動固体Li-S電池の実証。

【0165】

実施例11

多孔質－稠密－多孔質三層ガーネット電解質の改良

図12に概念的に示すように、三層SSEは、電解質および個々のセルのための機械的支持体の両方として製造され得る。両側に多孔質層を有する、中心にある薄い稠密（LiアノードおよびSカソードの短絡を回避するため）層として（図14（d）、16（a）および17（a）を参照）、高伝導性ガーネットSSEを実証した。

【0166】

三層製造プロセス

多数の三層SSE構造が製造されているが、系統的調査がプロセスを改善し、その再現性を

10

20

30

40

50

高め得る。たとえば、改善は、焼結中の三層のカールおよびクラックを減らすことにより、収率を増大し得る。これは、テープ調合ならびに焼結ランプ速度（1～10°C／分）、焼成時間（10分～12時間）および周囲ガス（Ar、O₂および空気）の焼成条件を改善し、次いで構造（XRD、SEM、TEMおよびFIB/SEM）および組成分析（XRD、ICP、EDS）を含む。

【0167】

多孔質層構造

非対称三層SSE中の多孔質層それは、Li/S容量を平衡させるために細孔容積および厚さに関して異なるパラメータを有し得る。細孔のサイズおよび分布は、初期電極充填ならびに充放電速度および機械的強度を改善するように調節され得る。

【0168】

大バッチ処理

フルセル調査およびセルスケールアップのための十分な供給を保証するために、各バッチにおける再現性および量を改善し得る。

【0169】

実施例12

硫黄カソードの組み込みおよび改善

Sの無視し得る程度のイオン伝導性および電子伝導性に起因して、カソード中のS、Cおよびガーネットの均一な分布が高いエネルギーおよび電力密度に寄与する。蒸気および液体法を使用して、SおよびCを多孔質層内に均一に浸潤させた（図17（a）～（d）に示すように）。さらなる改善は以下を含み得る。

【0170】

改善された溶液ベースのSおよびC共浸潤

Li₂S₈およびPAN溶液組成は、多孔質ガーネット中の均衡したイオンおよび電子伝導率ならびに高いS添加量を達成するように調節され得る。ガーネットSSEの多孔率およびDMF溶液中のLi₂S₈およびPANの相対量は、S添加量、電子／イオン伝導および内在多孔率を均衡化するように調節され得る。たとえば、放電中の大きなS体積変化（79%）を受け入れるために、カソード中のS添加量を均衡させることが望ましい。PAN炭化温度もまた、炭化中にガーネットと反応することなく、高電子伝導性の浸潤炭素を得るように調節され得る。

【0171】

改善された蒸気ベースのSおよびC共浸潤

十分な電子伝導率を得るためにCを多孔質ガーネットSSE層に浸潤させ得る。次いで、改善されたCおよびS浸潤を得るために、浸潤させるSの量を温度、圧力および持続時間の関数として決定し得る。

【0172】

SおよびC共浸潤カソードの評価

EISおよびブロッキング電極を使用して、S-C浸潤ガーネットSSEカソードのイオンおよび電子伝導率を測定し得る。S-C-ガーネットカソードの電気化学的性能を、Li／ガーネット／S-C-ガーネットコインセル中で評価し、イオン／電子伝導率、ガーネット細孔構造およびS/C添加量に関連させ得る。構造－性能関係を使用してSカソードを改善し得る。

【0173】

実施例13

Li金属アノードの組み込みおよび改善

いくつかの態様において、界面層を使用して、Li_{金属}-ガーネット界面インピーダンスを効果的に打ち消し得る（図15（a）～（c）および図16（a）、16（b）に示すように）。改善は以下を含み得る。

【0174】

多孔質ガーネット内のナノカーボンのコンフォーマル被覆

伝導率および構造／メソ孔充填の観点における多孔質ガーネットプロセス内のPANの炭化は、インク濃度、乾燥時間および温度を調節することによって改善され得る。

【0175】

10

20

30

40

50

Al₂O₃層の改善

Al₂O₃の厚さの影響は、ALDプロセスを使用して決定することができる。ゾルゲルを使用するAl₂O₃層堆積はよりスケーラブルであり得る。たとえば、硫酸アルミニウムをイソプロパノール中に溶解したのち、ガーネットペレットを上記溶液に浸漬し、真空浸潤させ得る。次いで、湿潤したガーネットペレットを室温で乾燥させ、750°Cで3時間焼結させ得る。被膜層厚さは、前駆体溶液濃度によって制御され得る。

【0176】

多孔質ガーネットのLi金属充填の改善

Li金属充填は、ガーネットSSE細孔構造およびLi浸潤条件と相関している。Al₂O₃被覆ガーネットSSEを200°Cまで加熱するとき、変化する圧力下でLi金属箔を適用し得る。SEM、EIS 10および電流サイクリングを使用してLiアノードを特性決定し得る。

【0177】

実施例14

Li-Sコインセルのアセンブリおよび検証

いくつかの態様において、フルコインセルはガーネットSSE、Li_{金属}アノードおよびSカソードを含む。

【0178】

フルセルのアセンブリ

三層ガーネットから出発して、一方の側の細孔をS/Cカソードで充填し、稠密層の他方の側の細孔をLi_{金属}アノードで充填し得る。Tiは、LiおよびSの両方にに関して電気化学的に安定である。したがって、Ti箔集電体をLiアノード側およびS/Cカソード側の両方に取り付け得る。電極と集電体との間の電気的接触を改善するために、圧縮性の薄いCNTスポンジ層を適用してもよい。

20

【0179】

フルセル試験

コインセルの電気化学的性能を、サイクリックボルタニメトリー、異なるレートでの定電流充放電およびC/10でのサイクリング性能によって評価し得る。EISを1MHz～0.1mHzで使用して、対称セルとLi_{金属}電極のEISを比較することにより、装置インピーダンスの任意のソースを決定し、カソードとSSEとの間の界面インピーダンスを明らかにし得る。各セルのエネルギー密度、電力密度、レート能力およびサイクリング性能を、SSE、電極、SSE-電解質界面および集電体-電極界面の関数として特性決定し得る。分解されたセルのEIS、SEMおよびTEMを使用して、電極-電解質界面ならびにセルインピーダンスおよび電池劣化におけるその役割を特性決定して、任意の劣化機構を理解し得る。電気化学的性能試験を、環境チャンバ中、-10°C～30°Cの温度範囲で実施し得る。

30

【0180】

実施例15

フルフォーマット10cm×10cmセルへのスケールアップ

いくつかの態様において、エネルギー密度540Wh/gおよび200サイクル後の容量保持率80%のフルフォーマットセルを使用して、作動Li-S電池を提供する。本明細書に記載される電池セルをフルフォーマット（10cm×10cm）セルへとスケールアップして、次のような結果を達成し得る。

40

【0181】

10cm×10cm三層ガーネットセルの製造

いくつかの態様において、図21（a）に示すように、10cm×10cmの寸法のスケールアップされたセルを製造し得る。このSSEスケールアップは、クラック、カールおよび異方性収縮を減らすことによって収率を改善するための、テープキャスティング、ラミネート加工および焼結プロセスの改善およびより良い品質管理を含み得る。たとえば、未処理の三層テープを13cm×13cmの正方形に切断し、両方の寸法に25%の収縮率を可能にし得る。切り抜いた未処理テープを予備焼結させて応力を解放し、有機含有物を除去したのち、粉末床中で高温焼結させて所望の多孔質-稠密-多孔質構造を達成し得る。平坦性を改善するた

50

めに、多孔質アルミナプレートを使用して、焼結させる間に適切な力を三層プレートに加えてよい。改善され得る望ましい特徴は、稠密層の連続性および多孔質層の均一性を含む。次いで、焼結したフルフォーマット三層ガーネットの一方の側を表面処理して、多孔質SSE骨格の内側に超薄Al₂O₃表面層を達成し得る。

【0182】

図21(a)は、三層ガーネットを有する10cm×10cmのLi-Sセル2100の模式図を示す。セル2100は、稠密な中心層2111、第一の電極2150、第二の電極2160、第一の集電体2170および第二の集電体2190を含む。稠密な中央層2111、第一の電極2150、第二の電極2160および第一の集電体2170は、図9の稠密な中心層911、第一の電極950、第二の電極960、第一の集電体970および第三の集電体990に類似している。

10

【0183】

SカソードおよびLi金属アノードの浸潤

本明細書に記載されるS浸潤のための真空および溶液法をスケールアップし得る。真空法の場合、単にチューブサイズを増すことにより、10cm×10cmのガーネットに対してS浸潤を実施することができる。スケールアップののち、S浸潤の均一性および量を評価してもよい。S浸潤ののち、10cm×10cmサイズの市販のLi箔をガーネット三層のアノード側上面に加圧接触させ、200°Cに加熱することにより、スケールアップされたLi金属浸潤を実施し得る。

【0184】

フルフォーマットセルの試験

20

Li金属アノードおよびSカソードを三層ガーネットにうまく組み込んだのち、良好な電気的接触を保証するためにTi集電体を適用し得る。電気化学的性能を、環境チャンバ中、-10°C～30°Cの温度範囲で、C/10のレートで評価し得る。

【0185】

実施例16

フルフォーマットセルのためのパッケージングおよびバイポーラプレートの開発

いくつかの態様において、セルを直列に積み重ねるために、パッケージング、バイポーラプレートおよびコンタクトを使用し得る。たとえば、市販のヒートシール可能なパウチセルを使用し得る。または、カスタム3D印刷パッケージングを使用して、一体化された気密シールによってセルを包装してもよい（図22を参照）。

30

【0186】

図22は、直列に積み重ねられたセル2200のためのパッケージング設計を示す。セル2200は、3D印刷された一体化気密シールパッケージング2250によって包囲されている。

【0187】

いくつかの態様において、厚さ10μmのTi箔をバイポーラプレートとして、すなわちアノードおよびカソード両方のための集電体として使用し得る。Tiタブは、外部電気リード線として外へ延びる。大きな温度範囲におけるガーネット固有の熱安定性のおかげで、ガーネットLi-S電池には熱管理は不要である。

【0188】

実施例17

40

フルフォーマットマルチセルスタッツのアセンブリおよび試験

3個のセル（10cm×10cm）の積み重ね

いくつかの態様において、多くのセルを直列に積み重ねて電池パックを形成し得る。たとえば、3個のフルフォーマット（10cm×10cm）セルを直列に積み重ねることにより、総重量100Kgの28V電池パックを形成し得る。図22は、まずパウチセル内に、次いで3D印刷プラスチック容器内にシールされた、Tiバイポーラプレートとともに直列にアセンブルされた3個のフラットなフルフォーマットセルの外観図を示す。

【0189】

積み重ねたセルの試験（-10°C～30°C）

電気化学的特性決定試験（コインセルに関して上述したような）を、環境チャンバ中、-

50

10°C～30°Cの温度範囲で実施し得る。

【0190】

熱膨張、バイポーラプレートおよび接触問題

有機電解質系は広い範囲の熱的課題を有し得る。本明細書に記載される三層ガーネット構造中のLi_{金属}アノードおよびSカソードの場合、熱的課題はより限られ、セル、バイポーラプレートおよびパッケージングの間の膨張ミスマッチを含む。

【0191】

熱関連問題

膨張計を使用して温度に対する寸法変化を計測し得る（図23（a）を参照）。様々な層の熱膨張ミスマッチがある熱疲労試験中、EISを使用して界面インピーダンスを計測し得る

10

。

【0192】

接触問題に対処する方法

いくつかの態様において、集電体とLiアノード/Sカソードとの間の界面問題には多様な方法で対処し得る。たとえば、高速マイクロ波法を使用して、1分以内に金属箔上に垂直方向のカーボンナノファイバを成長させ得る（図23（b）を参照）。垂直方向のカーボンナノファイバは、ばねのような機械的緩衝装置として機能して、金属と電極材料との間の界面および界面安定性を改善することができる。

【0193】

図23（b）は、金属プレート上のカーボンナノチューブ（CNT）の成長を示す。カーボンナノチューブ2301がプレート2302上で成長している。

20

【0194】

フルフォーマットマルチセルスタックのパッケージング

2つのフルフォーマットマルチセル電池スタックをうまく製造し、パッケージングした。

【0195】

実施例18

本質的に安全である革新的エネルギー蓄積装置および高性能ガーネット電解質液体有機電解質に関する問題、たとえば安全性および劣化を克服するために、数多くの固体無機Li⁺電解質、たとえばペロブスカイトLi_{0.36}La_{0.55}□_{0.09}TiO₃（□=空位）、積層Li₃NおよびLi- β アルミナ、Li₁₄ZnGe₄O₁₆（リチウム超イオン伝導体（LISICON））、Li_{i2.88}Po_{3.86}N_{0.14}（LiPON）、Li₉AlSi_{0.8}およびLi₁₀GeP₂S₁₂が、液体有機LIB電解質に代わる可能性がある。しかし、これらの固体電解質はいずれも有意な問題を抱えている：Li₃Nは、伝導が非等方性であり、安定性が室温（RT）で0.44Vまでしかない。Li- β アルミナは、吸湿性であり、純粋な相として調製しにくく、伝導が非等方性である。Li₁₄ZnGe₄O₁₆は、RTではLi⁺伝導率が並程度であり、周囲空气中で化学的に安定性を欠き、Liアノードと接触したときの長期安定性は未知である。Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}P₃O₁₂は、Ti⁴⁺からTi³⁺への還元に起因して、Li_{金属}とでは不安定であり、アノードとカソードとの間で電子短絡を生じさせ、大きな粒界インピーダンスを示す。Li_{0.36}La_{0.55}□_{0.09}TiO₃は、バルク伝導率が約10⁻³Scm⁻¹であるが、Ti⁴⁺からTi³⁺への還元を受けるときLi_{金属}とで不安定であり、大きな粒界インピーダンスを有する。Li_{2.88}Po_{3.86}N_{0.14}（LiPON）は、イオン伝導率が低く（10⁻⁶Scm⁻¹）、化学組成を制御しにくく、一般に、調製するためにコスト高のスパッタリング技術を要する。Li₉AlSi_{0.8}は、Liと接触したとき安定であるが、RTではLi⁺伝導率が並程度しかない。Li₁₀GeP₂S₁₂は、Liイオン伝導率は高いが、高電圧カソード(>5)における長期化学的安定性およびデータの再現性が未知である。

30

【0196】

そのうえ、これらの固体電解質（SSE）を組み込む固体Liイオン電池（SSLiB）は、それらの低い表面積、平坦な電極/電解質界面に起因して、高い界面インピーダンスをこうむる

。

【0197】

実施例19

40

50

破壊材料—LiをスタッフィングしたガーネットSSE

SSEに使用可能な材料の一群がLiガーネット型金属酸化物、たとえば $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Ta) である。これらのSSEの伝導率は、本発明者らおよび他のグループにより、ガーネット構造のLi含有量を増加させる賢明なドーピング（「スタッフィング」）によって大幅に改善された。これらのLiをスタッフィングしたガーネットは、SSEにとって有望な物理的および化学的性質を示す。たとえば：知られている室温での最高のバルク伝導率（たとえば、立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の場合で約 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ ）。最新の液体有機電解質よりも約2V高く、もっとも望ましいLiPONよりも約1V高い、高電圧カソード（6Vまで）のための高い電気化学的安定性。NASICON型 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ およびペロブスカイト型 $\text{La}_{(2/3)-x}\text{Li}_{3x}\square_{(1/3)-2x}\text{Ti}_0_3$ とは違って、元素および溶融Liアノードと接触したときの、400°Cまでの優れた化学的安定性。電池サイクル効率にとって重要である Li^+ 輸率が1.00に近い（一方で典型的な液体およびポリマー電解質は約0.35でしかない）。幅広い動作温度能力、導電率が温度上昇とともに増大して300°Cで 0.1Scm^{-1} に達し、0°C未満でもかなりの導電率を維持する。対照的に、ポリマー電解質は高温で可燃性である。簡単な混合酸化物粉末および空気中でアニーリングによって合成可能であり、ひいては、低コストの大量生産のためのスケールアップが容易である。

【0198】

しかし、ガーネット系電解質には、以前からガーネット電解質の成功を制限してきた難題が存在する。これらの難題は以下を含む：

- (1) 電極粒子—電解質粒子間、電極粒子間および電解質粒子間の高い界面抵抗；
- (2) ガーネットSSEは一般に脆弱であるため、サイクリング中の不十分な構造界面結着性；
- (3) 大部分のアノードおよびカソード材料に適合しない高温加工。

【0199】

実施例20

新規なガーネット電解質に基づくLi-S設計

いくつかの態様において、Li-S電池構成は、図9に示すように、ガーネット電解質を含む。そのような3D Li-S電池は、以下の属性を有する三層ガーネット構造に基づき得る：

- (1) セルは、中間にある支持型薄膜（約 $10\mu\text{m}$ ）稠密SSE層、カソード側にあるより厚い（約 $35\mu\text{m}$ ）多孔質骨格支持層およびアノード側にあるより厚い（約 $50\mu\text{m}$ ）多孔質骨格支持層を有するガーネット三層構造から製造される。
- (2) ガーネット電解質は約 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ のイオン伝導率を有する。
- (3) Li金属が多孔質アノード骨格層を充填し、Sが多孔質カソード骨格層を充填する。
- (4) 電子伝達を改善するために、高伝導性の多孔質カーボンナノチューブ／ファイバが溶液被覆またはマイクロ波成長によってガーネット骨格の2つの外層に組み込まれている。
- (5) ガーネット電解質は、たとえば固体酸化物燃料電池（SOFC）製造に使用可能な低コストのテープキャスティング法で製造される。

(6) 高多孔質のガーネット電解質骨格が、界面インピーダンスを減少させる大きな電解質—電極界面を提供する。

(7) Sとガーネット電解質との間およびLiアノードとガーネット電極との間の界面インピーダンスが界面エンジニアリング法によって最小化されて約 $1\sim10\Omega/\text{cm}^2$ を達成する。

(8) リチウムの充放電過程中、ガーネット骨格は充放電中その構造結合性を維持する。

(9) フルセルの予想電圧は2Vであり、目標エネルギー密度はC/10のCレートで600Wh/kgである。

【0200】

ガーネット電解質を用いる全固体Li-S電池の最初の実証が本明細書に記載されている。他の固体電池化学において見られるような多くの難題があるが、いくつかの態様において、多孔質ガーネットおよび $\text{Li}-\text{Li}_2\text{MnFe}_3\text{O}_8$ の化学的性質はそのような難題を克服する。表Bは、いくつかの態様の層の寸法および厚さを示す。

10

20

30

40

50

【0201】

実施例21

宇宙飛行システムおよび強い注入ポテンシャルとの関連性

固体Li-Sの化学的性質に基づくエネルギー蓄積技術は、とりわけ、ロボット科学および人類の宇宙探査に好適である。表Bに示すように、理論エネルギー密度は1212Wh/kgである。現在の努力は、いくつかの宇宙探査活動に必要とされるエネルギー密度を超える、600Wh/kgのエネルギー密度を有する作動フルセルを実証することに向けられている。固体蓄積装置は、ロボット科学および人類の宇宙探査の両方に関連する複数の任務アプリケーションに望ましい。ガーネット電解質は広い温度範囲にわたって高伝導性であり、固体電池もまた、広い温度範囲で作動するはずである。

10

【0202】

装置動作中、Li金属アノードおよびSカソードはカーボンナノファイバ(CNF)充填ガーネット骨格内で膨張および収縮し、CNFおよびガーネット骨格が電子およびイオン伝導を維持すると同時に、炭素ガーネット骨格中の空間がそれぞれの体積変化を受け入れる。このプロセスは、巨視的な電池スケールでの体積変化を生じさせず、したがって、優れたサイクリング安定性が予想される。

【0203】

実施例22

全体的戦略およびアプローチ

いくつかの態様において、スケーラブルなテープキャスティング法を使用する細孔-稠密-細孔三層ガーネットSSEの合成を使用し得る。いくつかの態様において、Li/ガーネット/S構造を使用する。Li/ガーネット/Sは、Li/ガーネット/Li₂MnFe₃O₈よりもずっと高いエネルギー密度を有する。いくつかの態様において、Sカソードを使用する。硫黄浸潤、界面エンジニアリングおよび電気化学的性能評価が、このようなSカソードの望ましい局面である。短鎖S₂/C複合カソードを使用して、液体有機電解質のシャトル反応を完全に回避し、ひいては高いクーロン効率および長いサイクリング安定性を達成し得る。この独特のSカソードは、液体炭酸塩電解質中、4020サイクルで600mAh/gの容量を印加し(1サイクルあたりの損失0.0014%)、クーロン効率は100%であり、自己放電は起こらない。液体電解質Li-Sセルの成功に基づき、このS₂/C技術は、真空中、600°CでS₂ガスをCNF充填多孔質ガーネット層に注入することにより、全固体Li-S電池に移し得る。実験が、XRD計測によって証明されるように、ガーネットは真空中600°CでさえSとは反応しないことを実証する(図29(c)を参照)。いくつかの態様において、Liアノードを使用する。Liアノード製造、フルセル組み込みおよび性能評価が、このようなLiアノードの使用の望ましい局面である。リチウムをガーネット電解質に浸潤させた。溶液ベース法およびマイクロ波法のいずれかまたは両方を使用して、多孔質ガーネットを導電性炭素でコンフォーマルに被覆し得る。多孔質ガーネット電解質内のカーボンナノチューブおよびグラフェンのコンフォーマル被膜はすでに実証されている。図24(a)~(d)は、C/Sカソードを有するガーネット電解質に関する実験結果を示す。

20

【0204】

実施例23

30

稠密多孔質三層ガーネット電解質

図9に示すように、いくつかの態様において、三層ガーネット電解質は、個々のセルのためのセパレータおよび機械的支持体の両方として製造され得る。高伝導性ガーネット電解質は、両面に多孔質層を有する、中央の薄い稠密層として形成され得る。稠密層は、LiアノードおよびSカソードの短絡を避けるために、無視し得る程度の多孔率しか有さない。いくつかの態様において、一方の多孔質層は、Li金属アノードで充填される70%の多孔率を有し、他方の多孔質層は、Sカソードで充填される70%の多孔率を有する。多孔質構造は、表面積を増し、界面および電荷輸送インピーダンスを減らす。

【0205】

実施例24

50

リチウム伝導性ガーネットの様々な組成が調査されている。好ましい組成は、 $\text{Li}_{7-\frac{1}{2}}\text{La}_{3}\text{Zr}_{3}\text{O}_{12}$ (LLZ) および $\text{Li}_{7-\frac{1}{2}}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLCZN) を含む。LLZは、約1200°Cの温度で焼結すると、より高い、 10^{-3}Scm^{-1} に近い伝導率を有する。しかし、構造を稠密化するとき、高い焼結温度でのリチウム損失が問題となることがある。ナノサイズのLLZ粒子を使用することにより、より低温で高密度。それに比べ、LLCZNはLLZの半分のリチウムイオン伝導率 ($4 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$) を示す。LLCZNの利点は、より低い、1050°Cの焼結温度であり、これがリチウム損失を減らして三層構造をより製造しやすくする。

【0206】

稠密層の製造

いくつかの態様において、ガーネット粉末を固相反応およびゾルゲル法によって調製する。図25 (a) および25 (b) は、1050°Cで12時間焼結させたLLCZNガーネットペレットを示す。ガーネットは、孤立した独立細孔が少ない稠密なミクロ構造を有し (図25 (c) を参照)、それが、多孔質支持層上に薄く稠密な電解質を製造することを可能にする。

【0207】

合成されたLLCZN稠密電解質層は、図24 (c) に示すように、立方晶ガーネット相および5.5ボルトまでの広い電気化学的ウィンドウを示す。電解質のインピーダンスを室温～50°Cで計測した。伝導率は室温で 2.2Scm^{-1} であり、活性化エネルギーは0.35eVであった。コロイド堆積法を使用して多孔質骨格支持層上に稠密な電解質層を製造し得る。スラリーは、トルエンおよびエタノール中、完全にか焼されたLLZまたはLLCZN粉末、Solsperse分散剤、PVBおよびBBPで製造し得る。このスラリーを使用前に少なくとも1週間粉碎して、ガーネットを完全に粉碎し、分散させる。次いで、粉碎したスラリーを多孔質骨格上にドロップキャストし、適切な温度で1時間焼結させ得る。製造されたLLCZN稠密電解質層は厚さ40umであった。好ましい範囲は10～20umである。スラリーのさらなる希釈が、この好ましい範囲内の細孔フリーの膜を製造するはずである。

【0208】

多孔質層の製造

SOFCの合成に利用可能な技術を使用して、直径1インチのボタンセルのための多孔質ガーネットアノード支持体を製造し得る。このような支持体は、10cm×10cmまでスケールアップし得る。関連するパラメータは、スラリー組成、テープキャスティング手順および焼結条件を含む。SOFC材料のテープスラリーは概して、所望の相で十分に粉碎された材料から出発する。この理由のため、完全にか焼されたLLZを出発原料として使用した。この出発原料を、分散剤としての魚油とともにトルエンおよびエタノールに添加した。バインダおよび可塑剤としてポリビニルブチラール (PVB) およびブチルベンジルフタレート (BBP) を添加し、終夜粉碎した。ガーネットの量に対してバインダおよび溶媒の量を変化させて、最終的に所望のレオロジーを得た。気泡を除去するために、キャスティングの直前に真空チャンバ中で2時間かく押すことによってテープスラリーを脱気した。スラリーを、スラリーをマイラーシート上に引っ張ったときに通した330umスロットを有する保持チャンバに流し込んだ。キャスティング後、テープを120°Cのベッド上で1時間乾燥させた。図27 (a) は、適切に可撓性であり、気泡を含まない完成品ガーネットテープを示す。

【0209】

多孔質LLCZN支持層のミクロ構造が図27 (b) に示されている。PMMA細孔形成剤を高温で焼失させることにより、構造中に孔を誘発させた。PMMAは、その均一な粒子分布のために、適切な細孔形成剤であることが確認された。LLCZN支持層の多孔率およびミクロ構造は、PMMAの直径および量ならびに加熱処理を変更することによって容易に制御することができる。テープの区分を焼結のためにカットし、2つの多孔質アルミナプレートの間に配置した。焼成時間および温度の研究は、1175°Cで1時間の保持時間が、図27 (a) および図27 (b) に見られるような強い多孔質のテープを製造するということを決定した。このミクロ構造はカソードおよびアノードの浸潤に好適である。

【0210】

ガーネット三層のスケーラブルな製造

10

20

30

40

50

いくつかの態様において、完成品の多孔質テープおよび稠密テープと一緒にラミネートして所望の多孔質－稠密－多孔質三層を形成したのち、共焼結させ得る。多孔質層は、より厚いテープから、細孔形成剤を用いて形成され得る。稠密な中心層は、非常に薄いテープから、細孔形成剤を用いずに形成され得る。これらの層を、たとえば160°Cおよび50MPaで10分間プレスし得る。焼結中の収縮はすべての層で同様の速度で生じる。理由は、すべての層が同じガーネット材料から形成されているからである。焼結後、三層は所望のミクロ構造を有し、アノードおよびカソード浸潤の準備が整う。

【0211】

テープキャスティングおよびラミネート加工は安価かつスケーラブルな工業プロセスである。ラボスケールでさえ、テープは一般に長さ2メートルであり、各層の1つのテープで10cm×10cmセルの全28Vスタックの創出を可能にする。工業レベルでは、可撓性のテープはロールツーロール加工を可能にし、それが理論的には、途切れのないテープを製造することができる。その後、焼結の前に個々のセルをテープから打ち抜き得る。

10

【0212】

実施例25

カソードとしての多孔質ガーネットへのSカソードの組み込み 方法

いくつかの態様において、Sをガーネット細孔に充填し得る。適当な方法は、600°CでのSガス真空注入および室温での液体S-CS₂浸透を含む。Sおよび硫化物の低い電子伝導率およびイオン伝導率に起因して、S注入前に高イオン伝導性ガーネット骨格の細孔中に高電子伝導性のCNFウェブ（カーボンナノファイバウェブ）が形成して、Sの利用率および反応速度を高める。大きな体積変化（約80%）を考慮して、充電時の体積変化を受け入れるために、S-C複合材は、カソード側の多孔質ガーネットの約50体積%だけ充填することが好ましい。

20

【0213】

方法およびデータ

カソードおよびアノード細孔中のコンフォーマルナノカーボン被覆

いくつかの態様において、多孔質のコンフォーマルな導電性被膜を多孔質ガーネット上に形成する。適当な方法は、溶液ベースのカーボンナノチューブの使用およびグラフェンの使用を含む。ガーネット電解質の細孔サイズは短いカーボンナノチューブ（CNT）またはグラフェンフレークのサイズよりも大きいため、CNTおよびグラフェン溶液はガーネット骨格層の細孔中に容易に浸透する。CNTをガーネット骨格層中にうまく充填した。いくつかの態様において、SカソードおよびLi金属アノードを充填する前に、マイクロ波合成法を使用して、CNTおよびグラフェンより安価であるCNFをガーネット電解質の細孔内に成長させてもよい。図28 (b) は、マイクロ波法によって成長させた導電性ナノファイバを示す。このマイクロ波手法は、高い炭化効率および目標とする加熱能力を有して、様々なエンジニアリング材料基材上に三次元ナノ材料成長を得るための容易かつ超高速の技術を提供する。多様な基材表面の上にCNFを成長させるのに15～30秒しか要しない。このプロセスは、従来のマイクロ波オーブン中、室温および周囲条件で、任意の不活性ガス保護または高真空を用いずに実施することができる。この手法によって合成された多成分かつ多次元のナノ材料は、エネルギーおよび電気化学的用途のための良好な候補である。

30

【0214】

多孔質ガーネット中の硫黄カソード

いくつかの態様において、事前にCNFまたはナノチューブを充填させた多孔質ガーネット中にSを浸潤させ得る。適当なS浸潤法は真空法および溶液法を含む。

40

【0215】

真空下でSガスを注入するための1つの適当な方法は、封止真空ガラス管技術を使用する。硫黄粉末およびガーネット骨格を、一端を封止したガラス管に加える。得られたガラス管を真空ポンプによって6時間かけて排気する。次いで、真空化したガラス管の開放端を高温の炎で溶融させることによって封止する。封止したガラス管をオーブンに移し、600°C

50

で3時間アニーリングしたのち、室温まで冷ます。その後、硫黄をガーネット細孔に浸潤させ、封止したガラス管を開封する。この方法を使用して、図29 (a) および29 (b) に示すように、Sを多孔質CNTガーネットにうまく浸潤させた。炭素被覆多孔質ガーネット内のSを真空ろ過したのち、XRDを実施した。XRD結果は、ガーネットSSEがその立方晶構造を高いイオン伝導率とともに維持することを示す。図29 (c) を参照すること。また、XRD結果は、ガーネット中へのSの良好な浸潤およびSとガーネット電解質との間で反応が起こらないことを示す。

【0216】

液体Sを注入するための1つの適当な方法は、SをCS₂中に溶解して溶液を形成することを含む。S-CS₂溶液を、室温でガーネット骨格の細孔に浸漬含浸したのち、CS₂を蒸発させ得る。S添加量は、複数回の浸漬含浸によって操作することができる。すると、形成された硫黄組み込み多孔質ガーネットは、電池試験の準備が整う。これらのプロセス中、三層ガーネット電解質の多孔質アノード側を封止しておいてもよい。

10

【0217】

いくつかの態様において、アノード界面インピーダンスを最小化するために、アノード側のゲル電解質を使用してカソードを評価し得る。本発明者らは、最近、ゲル電解質がガーネット系電池中のLi金属アノードのインピーダンス抵抗を効果的に減らすことができるこことをうまく実証した。いくつかの態様において、S/炭素充填多孔質ガーネットをカソードとして使用し、稠密なガーネットを電解質として使用し、Li金属をアノードとして使用するフルセルを製造し得る。これらのセルを使用して、Sカソードとガーネット電解質との間の界面インピーダンスならびに様々なマイクロ波条件、S添加量および熱処理で製造されたCNFによる電子伝達を評価し得る。電極と電解質との間のインピーダンスは初期コンディショニング後に低下すると予想される。

20

【0218】

実施例26

多孔質ガーネットアノードへのLi浸潤

いくつかの態様において、Li金属を高エネルギー密度電池中で高容量アノードとして使用し得る。Liアノードを多孔質ガーネット内に充填して、界面インピーダンスを最小化し得る。CNFのような導電性炭素の薄層を多孔質ガーネット電解質上にコンフォーマルに被覆し得る。関連するパラメータは、浸潤温度、および三層ガーネット電解質のアノード側の細孔へのLi充填前の表面改質を含む。

30

【0219】

多孔質ガーネットへのLiの浸潤

いくつかの態様において、リチウムのコンフォーマル被膜を多孔質CNT（またはCNF）充填ガーネット骨格に浸潤させてLi-S電池を製造する。ガーネット細孔中のCNTは、深放電中にLiが消費されるとても電子経路（伝導）を維持し、ひいてはLi利用率を高める。固体電池の大きな難題は、電極と電解質との間の界面抵抗である。溶融リチウムは、各細孔に完全に浸透するだけでなく、冷却後にガーネット表面およびCNTと接触した状態にとどまることが望ましい。セラミックスの低い表面エネルギーは困難を呈する。アルゴン雰囲気中でリチウムを多孔率70%のペレット上に融解させたとき、リチウムはビーズを形成し、浸透しなかった。しかし、リチウム浸潤を増すために用いることができるいくつかの戦略がある。たとえば、リチウムを適用する前にガーネット骨格をアルゴン雰囲気中で長時間加熱することが、リチウムが多孔質骨格に急速に浸透することを可能にすることが実証された。また、冷却後でも良好な接触が維持された。図30 (a) および図30 (b) を参照すること。

40

【0220】

図30 (a) は、ガーネットでできた第一の多孔質電解質材料3011（淡色）をコンフォーマルに被覆するアノード材料3040（暗色）、この場合は金属リチウムを示す、リチウム浸潤リチウムガーネット骨格のSEM画像を示す。

【0221】

50

図30 (b) は、Li金属ー稠密SSE界面の断面を示す。この画像は、稠密な中心層3011および多孔質の第一の電極950を示す。画像は、第一の電極950においてSSEの優れたLi湿潤が得られたことを示す。

【0222】

特性決定

Liーガーネット界面の特性決定は、Li金属に対するガーネット電解質の安定性およびアノードにおける界面インピーダンスへの寄与因子を理解するのに役立つ。実表面積あたりの界面インピーダンスを推定するために、様々な骨格多孔率でインピーダンスを計測し得る。界面表面エンジニアリング法、たとえば様々なALD材料（たとえば Al_2O_3 ）および厚さを評価して、界面抵抗を減らし得る。CVを使用して、Li金属アノードと接触したときのガーネット電解質の電気化学的安定性を評価し得る。計測結果は、Li金属が5.5Vまではガーネットとで非常に安定であることを示す。図31を参照すること。10

【0223】

実施例27

フルセルアセンブリおよび評価

いくつかの態様において、フルセルを製造し、評価する。集電体と電極材料との間の接触抵抗を最小化し得る。高い機械的装置強度を保証するために、機械的性質を改善し得る。安定したサイクリング性能を達成するために、SSEと電極との間の界面を改善し得る。ラボスケール固体電池のエネルギー密度、電力密度、レート性能、サイクリング、劣化性能などを電気化学的計測によって測定し得る。いくつかの態様において、作動Li-S電池は、20
10cm×10cmの寸法および600Wh/gのエネルギー密度および200サイクル後で80%の容量保持率を有する。

【0224】

フルセルアセンブリ

いくつかの態様において、三層ガーネットをメンブレンとして使用する。Sカソードを一方の側に真空充填したのち、Li金属を他方の側に真空充填する。ラボスケールで骨格細孔をLiアノードおよびSカソードでうまく充填したのち、20nmのCuで被覆されたTi箔を集電体およびバイポーラプレート用に使用し得る。これらのプレートを電池スタックへとアセンブルして高電圧を達成してもよい。電極と集電体との間の電気的接触を改善するために、薄いグラフェン層を適用してもよい。たとえば、低コストのグラフェンインクを使用し得る。層間の電気的接触をさらに改善するために、完成品装置を100°Cで10分間加熱してもよい。30

【0225】

フルセル試験

いくつかの態様において、サイクリックボルタンメトリー、異なるレートでの定電流充放電、電気化学インピーダンス分光法（EIS）およびC/3でのサイクリング性能によってSSLiBの電気化学的性能を評価し得る。EISを1MHz～0.1mHzの広い周波数範囲で使用して、対称セルとLi金属電極のEISを比較することにより、装置インピーダンスに対する様々な寄与を調査し、カソードとSSEとの間の界面インピーダンスを明らかにし得る。各セルのエネルギー密度、パワー密度、レート依存性およびサイクリング性能を、SSE、電極、SSEー電解質界面および集電体ー電極界面の関数として完全に特性決定し得る。最高性能のSSLiBを達成するために、構造ープロセスー性質の関係を分析し、改善し得る。任意の劣化機構をより良く理解するために、分解したセルのEIS、SEMおよびTEMを使用して、電極ー電解質界面ならびにセルインピーダンスおよび電池劣化におけるその役割を特性決定し得る。40

【0226】

電池スタック

いくつかの態様において、10cm×10cmのセルを使用して電池スタックを製造する。たとえば、14個のセルをスタックとして直列に積み重ねて28Vを達成し得る。図19 (a) を参照すること。次いで、図19 (c) に示すように、160個の個々のセルを用いて10cm×10cmのパイルを製造し得る。9つのパイルを使用すると、119kWhの総エネルギーおよび100.27kgの総50

質量を達成し得る。図19 (d) を参照すること。

【0227】

図19 (a) は、セル間のチタンバイポーラ層1904を用いた直列の14個のセル1902を有する28Vスタック1900の構造を示す。スタック1900は、長さ10cm、幅10cm、厚さ3mmである。

【0228】

図19 (b) は、パイル1910を形成するために積み重ねられた3つのスタック1900を示す。パイル1910は、電気的接触のためのタブ1912を含む。パイル1910はまた、スタック1900間の電子分離およびパディングのための厚さ10ミクロンのLDPE層1914を含む。

【0229】

図19 (c) はパイル1920を示す。パイル1920はパイル1910に類似しているが、159のスタック1900を含み、総厚さ47cmである。パイル920は重さ11.1kgであり、6.56kWh (キロワット時) のエネルギーを供給することができ、4.7Lの体積を有する。パイル1920は、セルを接触させて維持し、かつ熱膨張を許すためのスプリングセル1922を含む。パイル1920はまた、タブ1912と接触しているレール1924を含む。LDPE層1914上のリップ1908は、隣接セルからの集電体どうしが接触しないことを保証する。

【0230】

図19 (d) は電池装置1930を示す。電池装置1930は9つのパイル1920を含む。9つのパイルそれぞれからのタブ1924が見えている。電池装置1930は重さ100kgであり、119kWhのエネルギーを供給することができ、30cm×30cm×47cmの寸法を有する。

【0231】

表Aは、電池セル1902に類似した電池セルの一連のパラメータを示す。表Bは、表Aのセルで構成された電池装置1930の一連のパラメータを示す。表Cは、電池セル1902に類似した電池セルの別の連のパラメータを示す。表Dは、表Cのセルで構成された電池装置1930の一連のパラメータを示す。

【0232】

(表A)

10

20

30

40

50

性能メトリクス	
10 cm x 10 cm セル	
電圧	2.1 V
エネルギー	1313 mAh
エネルギー密度	
(質量)	541 Wh/kg
(体積)	1304 Wh/L
スタック	
設計電圧	28 V
3 所要セル数	14
厚さ	3.0 mm
実電圧	29.4 V
エネルギー	38.6 Wh
パイル	
設計質量	11.1 kg
所要スタック数	153
厚さ	45.8 cm
エネルギー	5.9 kWh
体積	4.6L
装置 (9パイル)	
設計質量	100 kg
エネルギー	53.1 kWh
体積	41.1 L
エネルギー密度	530 Wh/kg
(質量)	120- Wh/L

【0233】

(表B)

	材料	体積比	体積 (cm ³)	密度 (g/cm ³)	質量 (g)	比容量 (mAh/g)	容量 (mAh)
カソード	ガーネット	30%	0.300	4.97	1.491	0	0.0
100 um	硫黄	40%	0.400	1.96	0.784	1,675	1,313.2
	CNT	10%	0.100	1.7	0.170	0	0.0
	空	20%	0.200	0	0.00	0	0.0
電解質	ガーネット	100%	0.100	4.97	0.497	0	0.0
10 um							
アノード	ガーネット	30%	0.274	4.97	1.363	0	0.0
91.4 um	リチウム	70%	0.640	0.54	0.346	3,800	1,313.2
	空	0%	0.000	0	0.000	0	0.0
集電体	チタン	100%	0.100	4.43	0.443	0	0.0
10 um							
		合計:	2.114		5.09		1,313.2
						エネルギー	541.4 Wh/kg
						密度	1,304.4 W/L

【0234】

(表C)

10

20

30

40

50

スタック	
設計電圧	28 V
所要セル数	14
実電圧	29.4 V
質量	68.24 g
体積	29.26 cm ³
厚さ	0.2926 cm
エネルギー	82.7513568 Wh
10 cm x 10 cm パイル	
所望エネルギー	13.22 kWh
所要電池スタック数	160
LDPE 厚さ	0.01 mm
LDPE 密度	2.2 g/gm ³
Cu 厚さ	0.01 mm
Cu 密度	8.96 g/cm ³
Al 厚さ	0.01 mm
Al 密度	2.7 g/cm ³
パイル厚さ	47.3 cm
パイル質量	11.14 kg
パイル体積	4.73 L
30 cm x 30 cm x 4.3 cm 装置	
設計エネルギー	119 kWh
使用パイル数	9
総電池質量	100.27 kg
総電池体積	42.57 L
	600
装置エネルギー密度	Wh/kg
装置エネルギー密度	2795.63 Wh/L

【0235】

(表D)

10

20

30

	材料	体積比	体積 (cm ³)	密度 (g/cm ³)	質量 (g)	比容量 (mAh/g)	容量 (mAh)
カソード	ガーネット	30%	0.300	4.97	1.49	0	0.0
100 um	硫黄	40%	0.400	2.1	0.84	1,675	1,407.0
	CNT	10%	0.100	1.7	0.17	0	0.0
	空	20%	0.200	0	0.00	0	0.0
電解質	ガーネット	100%	0.100	4.97	0.50	0	0.0
10 um							
アノード	ガーネット	30%	0.294	4.97	1.46	0	0.0
98 um	リチウム	70%	0.686	0.54	0.37	3,800	1,407.7
	空	0%	0.000	0	0.000	0	0.0
集電体	チタン	100%	0.010	4.5	0.05	0	0.0
1 um							
		合計:	2.090		4.87		1,407.0
						エネルギー	606.1 Wh/kg
						密度	1,413.7 W/L

【0236】

実施例28

界面抵抗

1つの問題は、電極とガーネット電解質との間の大きな界面抵抗である。原子層堆積法 (A

40

50

LD) またはゲル電解質のような様々な界面エンジニアリング法を使用して、界面間の電荷輸送を改善し、電池充放電プロセス中の機械的結着性を改善し得る。

【0237】

実施例29

カソードのための多孔質ガーネットへのSおよびCの組み込み

多孔質－稠密－多孔質三層ガーネット電解質の1つの多孔質層に硫黄および炭素を共に組み込むための二工程法を開発した。方法はまた、硫黄および炭素を、任意のガーネット電解質、たとえば、硫黄および炭素が組み込まれる唯一の多孔質層と、アノードを有する非多孔質界面とを有するガーネット電解質の多孔質層に共に組み込むために使用されてもよい。

10

【0238】

炭素供給源としてDMF中PAN（ポリアクリロニトリル）を調製し、多孔質－稠密－多孔質三層多孔質ガーネット電解質に浸潤させ、600°Cで1時間炭化させた。次いで、硫黄を、アルゴン雰囲気炉中、250°Cで1時間、三層多孔質ガーネット電解質中にうまく浸潤させた。元素マッピングによると、硫黄および炭素は、図32 (a) ~ (d) に示す多孔質ガーネット電解質のカソード側に均一に分布していた。この工程中の主な作業は、リチウム－硫黄ガーネット電解質セルの製造、Li-Sガーネットセルの電気化学的性能の試験および硫黄とガーネット電解質との間の界面挙動の試験に重点をおいた。

【0239】

実施例30

20

コインセルのアセンブルおよびLi-Sガーネット電解質電池の電気化学的性能の試験

硫黄カソードおよびリチウムアノードガーネット電解質電池を製造し、変形可能な接触のための炭素スポンジを用いてコインセルへとアセンブルした。電気化学的性能を、Arbin機器中、50uA/cm²の電流密度で試験した。コインセルをアセンブルする手順は次のとおりであった。

【0240】

工程1、カソード製造

炭素を浸潤させてカソードの導電性を改善した。濃度10重量%の10%PANをDMF溶液に溶解し、グローブボックス中で終夜かく拌したのち、三層多孔質ガーネット電解質のカソード側にペイントブラシで数回塗布した（各塗布後に真空を保持しながら）。PAN/DMF被覆ガーネット試料を2~5°C／分の速度で600°Cまで加熱し、アルゴン充填グローブボックス中で1~2時間アニールして炭化させた。1モル/Lの濃度の硫黄／二硫化炭素（S/CS₂）溶液を硫黄浸潤のために調製し、1~2時間かく拌した。この溶液を、炭化した多孔質ガーネット電解質試料上に滴下したのち、真空中で1~2時間乾燥させた。

30

【0241】

工程2、アノード製造

リチウム箔を三層ガーネット電解質のアノード側に取り付け、ステンレス鋼ディスクで覆った。試料を150°Cで10~30分間加熱し、次いでアルゴン充填グローブボックス中、300°Cで10~30分間加熱して、多孔質アノードガーネット層にリチウムを浸潤させた。

【0242】

40

工程3、コインセルのアセンブル

硫黄－炭素カソードおよびリチウムアノードを有する三層ガーネット電解質をコインセルへとパッケージングした。良好な電気的接触のため、および機械的圧力からガーネット電解質を保護するために、炭素スポンジをカソードに取り付けた。次いで、空気からの隔離のために、コインセルを、アルゴン充填グローブボックス中、エポキシ接着剤（AB Glue）を使用して封止した。

【0243】

このセルにおいて、三層ガーネットのカソード側に添加された硫黄の質量密度は0.5mg/cm²であり、浸潤した炭素の質量密度は0.5mg/cm²であり、リチウム箔は15mgであり、ガーネット電解質は100mgであった。リチウム－硫黄ガーネット電解質電池の3回目、4回目、5回

50

目および10回目の充放電曲線が図33 (a) に示されている。典型的なリチウム-硫黄反応に対応する2つのプラトーが認められた。この報告まで、このセルに関して10回の充放電サイクルを実施した。セルの比容量はサイクル数とともに減衰し、第10サイクルの後には560mAh/gであった。図33 (b) を参照すること。クーロン効率は、充放電サイクル中でも約100%であり、このセルにおける可逆的な高い電気エネルギー利用率を示した。

【0244】

実施例31

硫黄カソードとガーネット電解質との間の界面挙動

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を使用して、硫黄カソードおよびガーネット電解質の界面抵抗を評価した。リチウムと三層ガーネットとの間の界面抵抗を試験するために、リチウム||三層ガーネット||リチウム対称セルを製造した。しかし、これは、Li-ガーネット界面インピーダンスを打ち消すことが以前に実証されているALD Al₂O₃層なしで実施した。リチウム箔を三層ガーネットペレットの両側に取り付け、対称電極をスウェージロックセルモジュールにアセンブルした。Gamry Instruments EISを用いてEIS計測を実施し、1MHz～0.02Hzで試験した。図34 (a) は、リチウム||三層ガーネット||リチウム対称電極のEIS結果を示す。リチウム-三層ガーネット界面およびガーネットバルクのインピーダンスに対応する非対称半円が得られた。EISフィッティング結果は、リチウム-ガーネットの界面抵抗が $80\Omega\text{cm}^2$ であり、本発明者らが以前に報告したデータよりもはるかに高いことを示した。その理由は、三層ガーネットの表面がAl₂O₃原子層堆積で被覆されておらず、そのため、界面抵抗が有意に高かったからである。

10

20

【0245】

次いで、硫黄カソードおよび三層ガーネット電解質の界面抵抗を計測するために、リチウム||三層ガーネット||硫黄-炭素セル電極を製造した。リチウム箔を三層ガーネットペレットのアノード側に取り付け、硫黄および炭素をガーネット電解質のカソード側に共浸潤させたのち、セル電極をスウェージロックセルモジュールにアセンブルした。前記と同様にEIS計測を実施した。図34 (b) は、リチウム||三層ガーネット||硫黄-炭素セルのEIS結果を示す。約10Hzで、リチウム||三層ガーネット||リチウム対称電極のEISと比較して、硫黄カソードおよびガーネット電解質の界面に起因してさらなるインピーダンス半円が認められた。硫黄-炭素共浸潤カソードおよびガーネット電解質の界面抵抗は $146\Omega\text{cm}^2$ であり、Li-ガーネット対称界面セルよりも有意に高かった。したがって、この特定のセルは、改善することができる、硫黄とガーネット電解質との間の接触に関するいくつかの問題を有すると思われる。

30

30

【0246】

実施例32

Li-Sガーネット電解質電池の初期電気化学的性能

セル#1

硫黄の質量添加量0.2mg、炭素質量0.6mg、リチウム箔質量16.7mgおよびガーネット電解質質量100mgでセルNo.1を製造した。セル性能試験は事前に27サイクルにわたって実施され、初期性能が図35 (a) に示されている。セルは、図35 (b) に示すように、第27サイクルで停止されるまで、各充放電サイクルとともに性能が向上する。

40

【0247】

セル#2

セルNo.2を、「コインセルのアセンブリおよびLi-Sガーネット電解質電池の電気化学的性能の試験」のセクションで上述した方法にしたがって製造した。硫黄の質量添加量は0.5mgであり、炭素質量は0.5mgであり、リチウム箔質量は13.0mgであり、ガーネット電解質質量は100mgであった。セル性能試験は事前に2サイクルにわたって実施され、充放電曲線が図36に示されている。これらは非常に高い初期容量を示す。

【0248】

本明細書の中で使用される、電解質材料の「稠密」層は、稠密層の一方の面から反対側の面まで延びる、ピンホールまたは一連の細孔のような、稠密層を通過する任意の経路を有

50

さない。これは、たとえば、層中に存在する電解質材料の量が、稠密層の体積に収まることができる電解質材料の理論最大量の95%以上である層を創出することによって達成され得る。

【0249】

本明細書の中で使用される「S」は硫黄元素を指す。たとえば、Sは、1気圧および25°Cでは化学式S₈を有し得る。

【0250】

本明細書の中で使用される「含む」は、非限定的な移行句である。移行句「含む」の前にくる要素のリストは、リストに具体的に記載された要素の他にも要素が存在し得るような非排他的リストである。

10

【0251】

上限値および下限値を含む数値の範囲が本明細書に記載されている場合、特定の状況において別段述べられない限り、その範囲は、その終点および範囲内のすべての整数および分数を含むことを意図する。特許請求の範囲は、範囲を画定する際、記載された特定の値に限定されることを意図しない。さらに、量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、1つまたは複数の好ましい範囲または好ましい上値および好ましい下値のリストとして記される場合、これは、任意の上限範囲または好ましい値と任意の下限範囲または好ましい値との任意の対から形成されるすべての範囲を具体的に開示するものとして理解されるべきである（そのような対が別々に開示されているかどうかにかかわらず）。最後に、値または範囲の終点を記載する際に用語「約」が使用される場合、本開示は、参照される特定の値または終点を含むものと理解されるべきである。ある数値または範囲の終点が「約」を記載しない場合、その数値または範囲の終点は、2つの態様、すなわち、「約」によって修飾される態様および「約」によって修飾されない態様を含むことを意図する。

20

【0252】

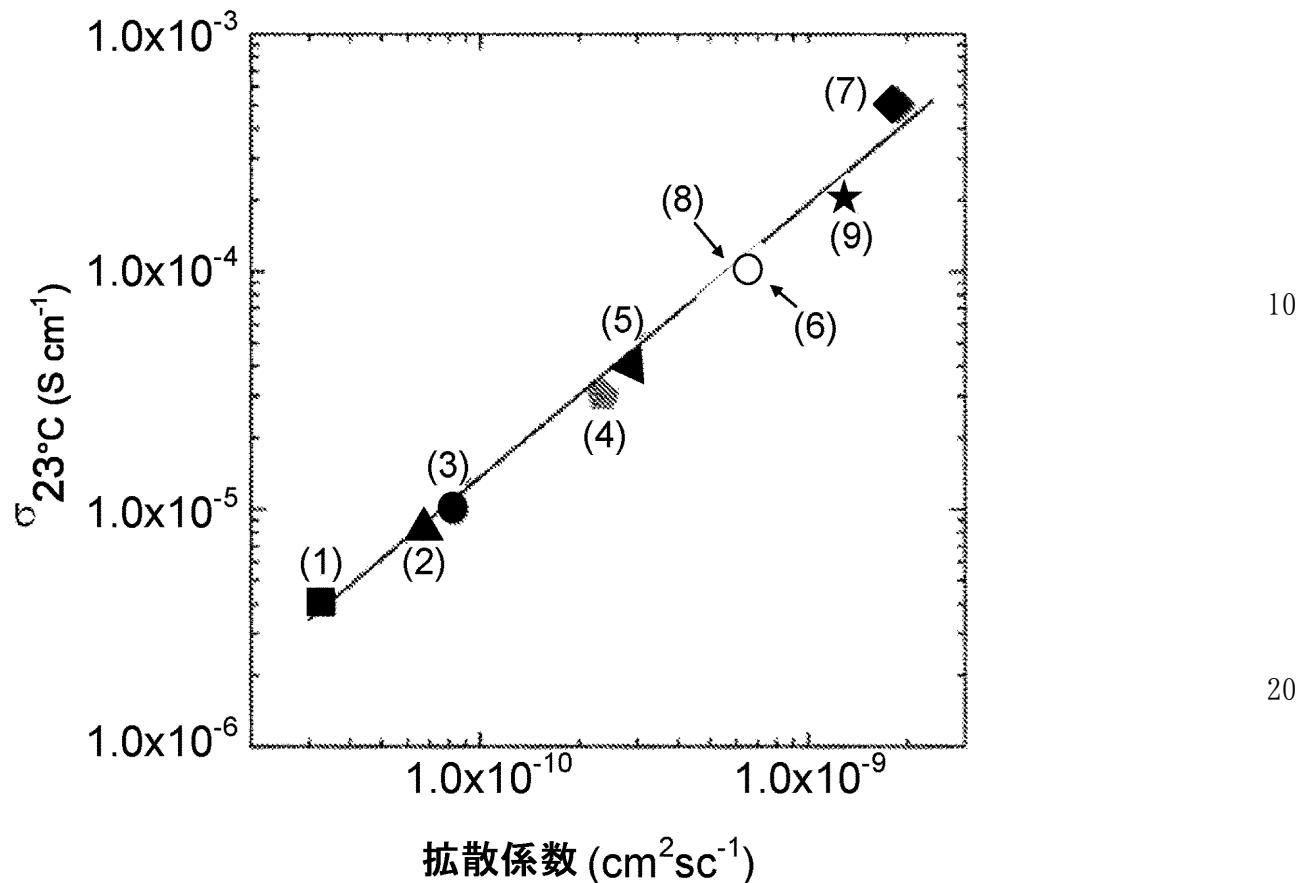
様々な態様が本明細書に記載されたが、それらは例としてのみ提示されたものであり、限定として提示されたものではない。本明細書に提示された教示および指針に基づいて、改変および変形が、開示された態様の均等物の意味および範囲内にあることが意図されるることは明らかである。したがって、本開示の精神および範囲を逸脱することなく、本明細書に開示された態様に対し、形態および詳細における様々な変更を加えることができることが当業者には明らかであろう。本明細書に提示される態様の要素は、必ずしも相互に排他的ではなく、当業者によって理解されるように、様々な必要性を満たすために交換してもよい。

30

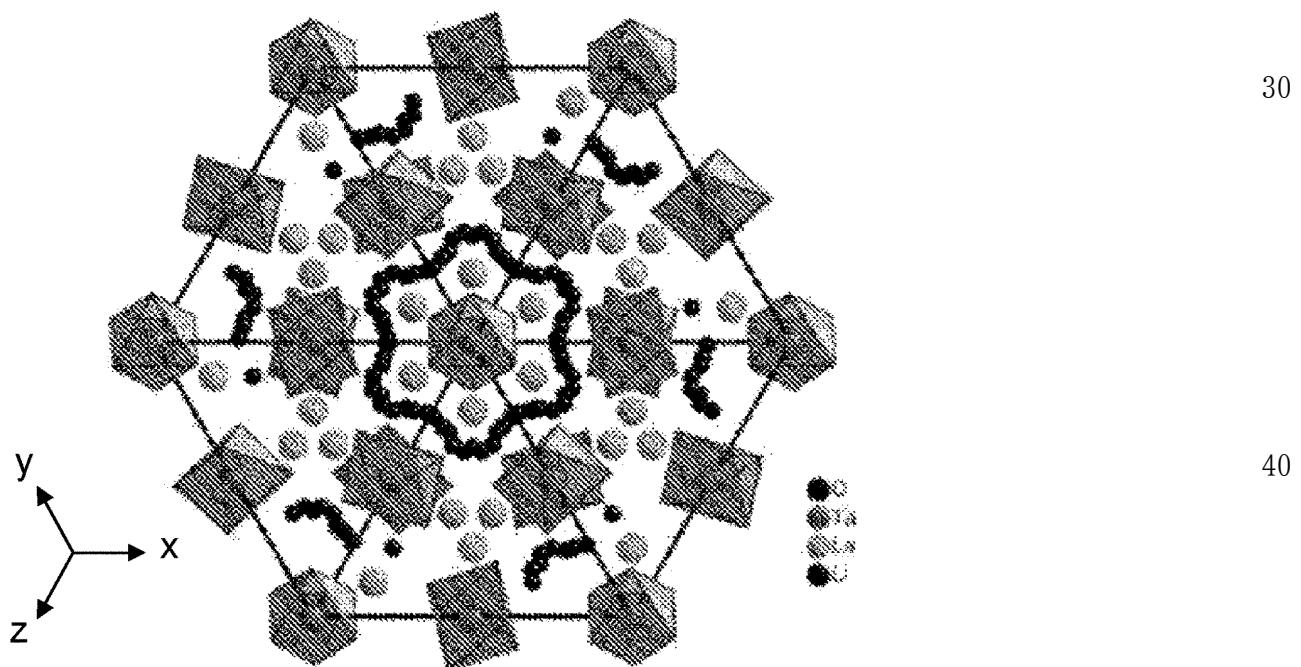
40

50

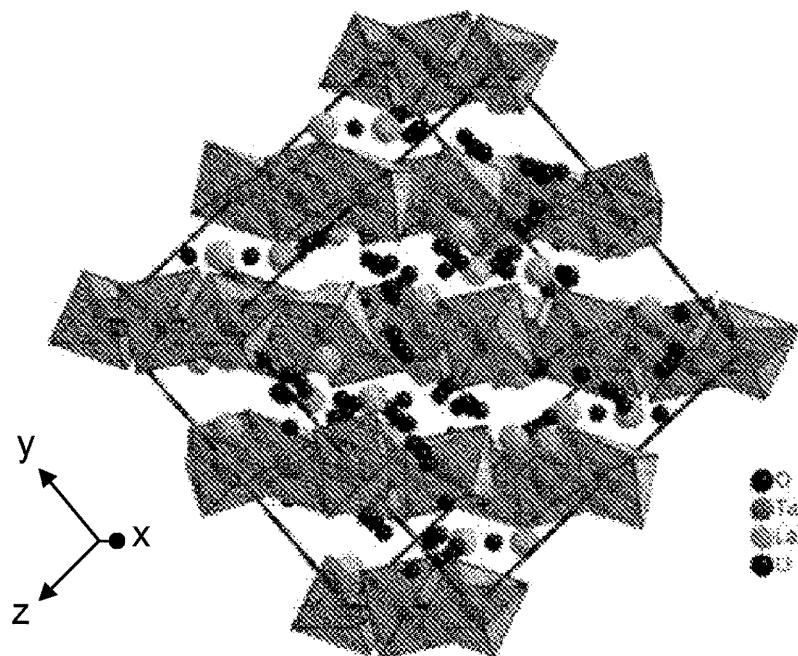
【図1】



【図2 (a)】

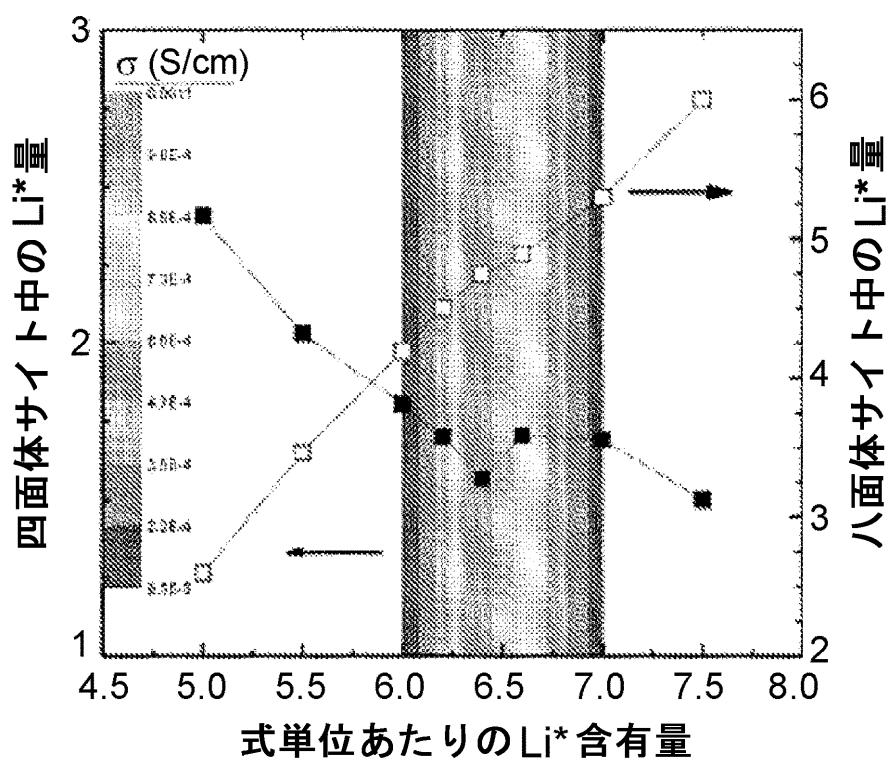


【図2 (b)】



10

【図2 (c)】



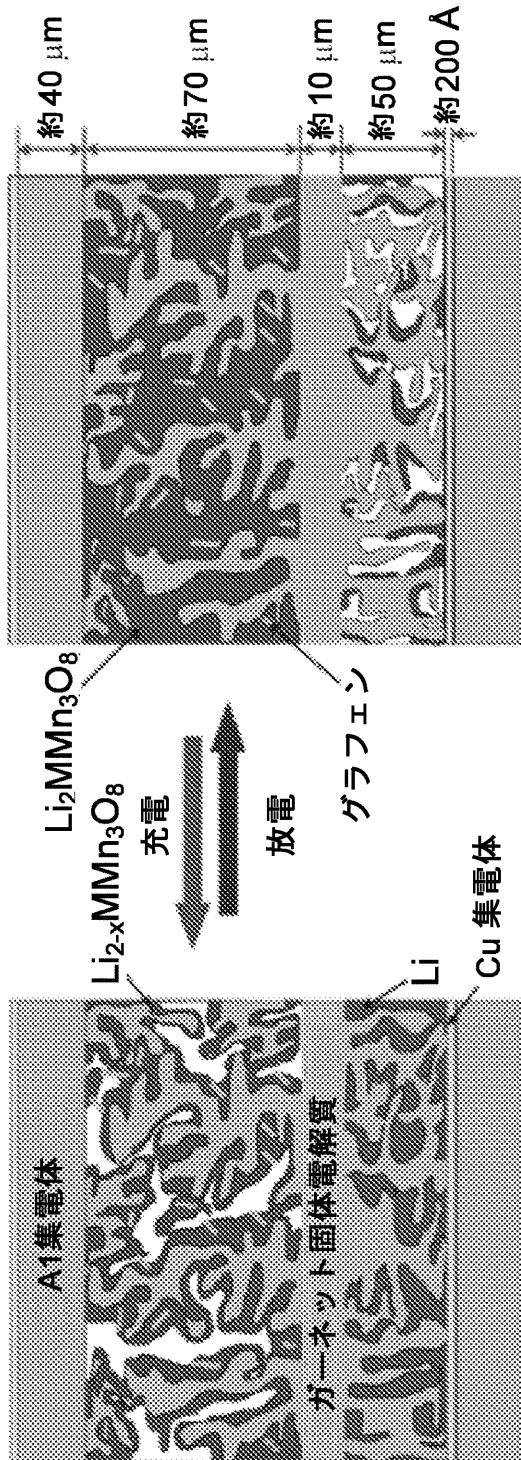
20

30

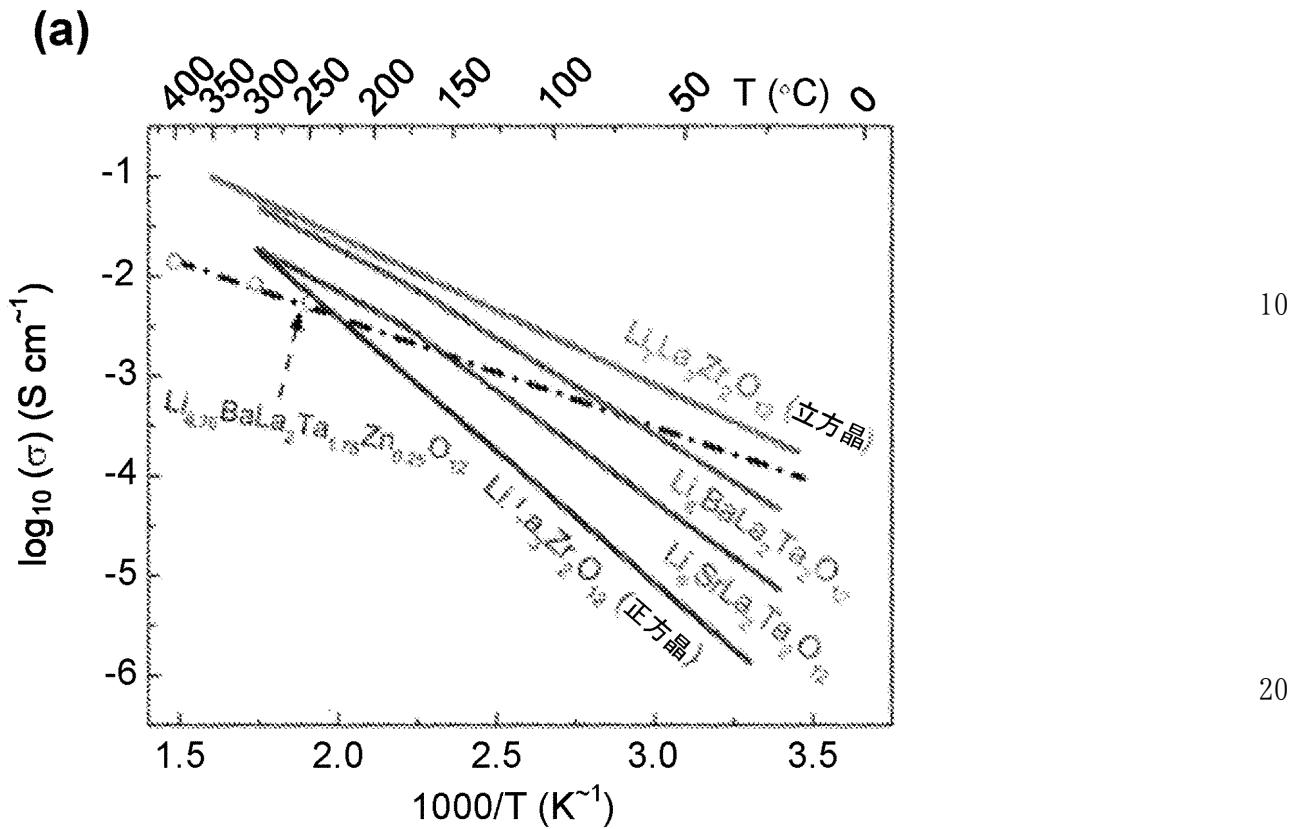
40

50

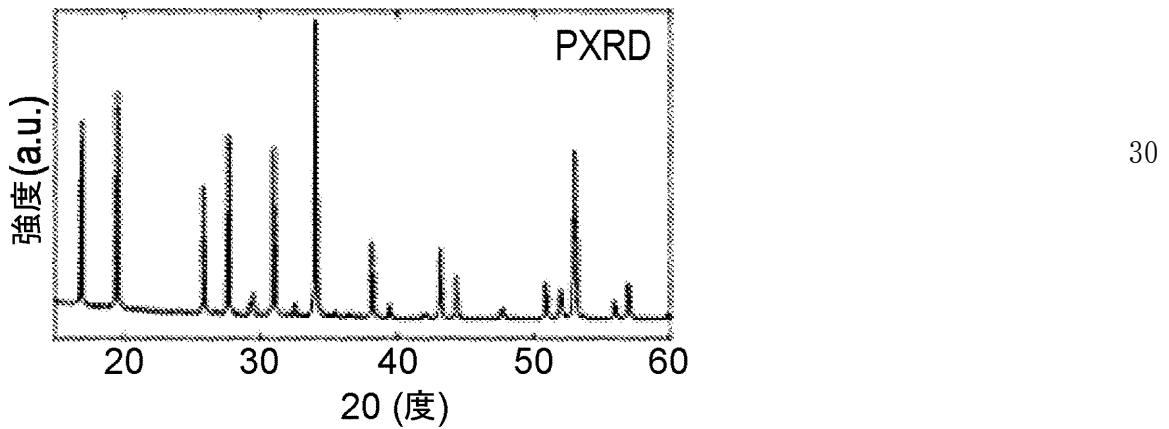
【図3】



【図4】



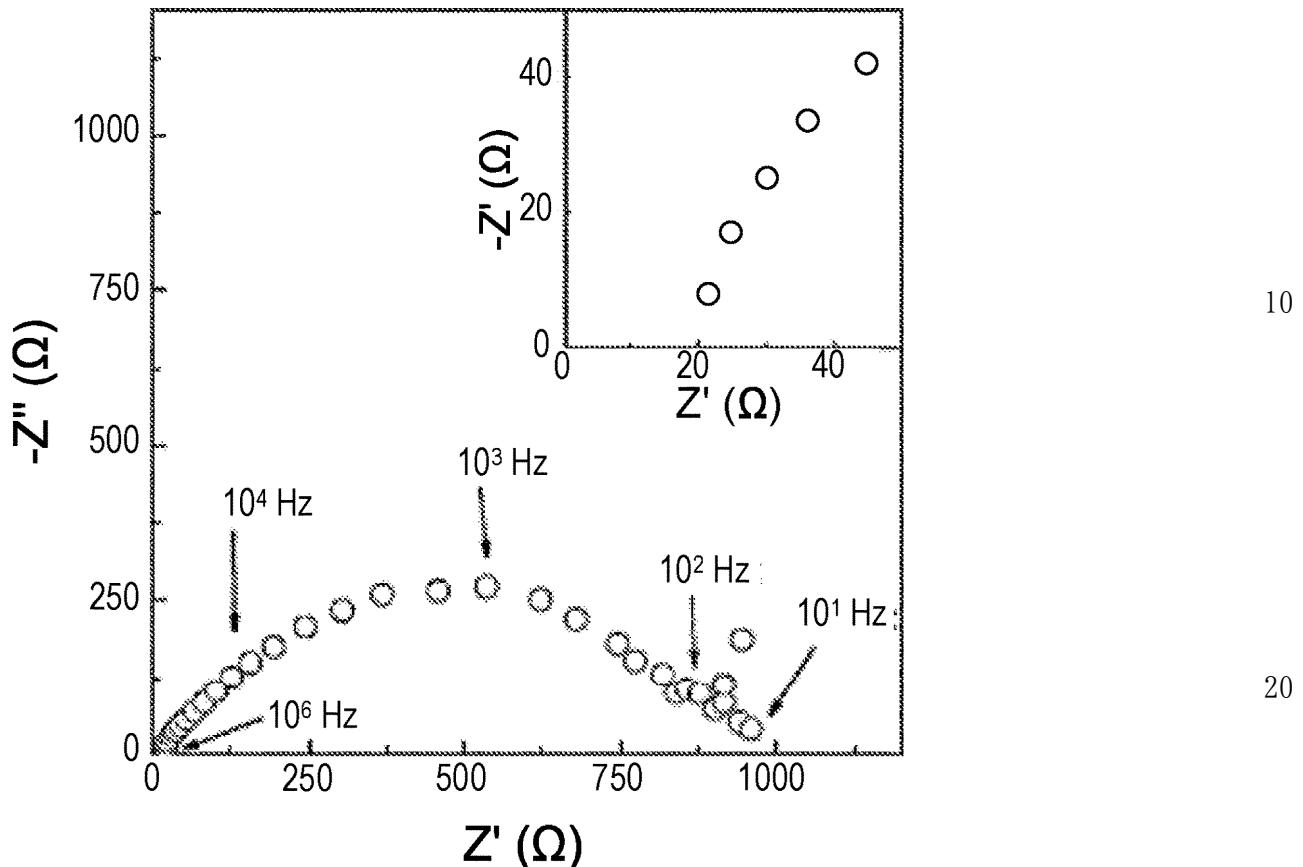
(b)



40

50

【図5】



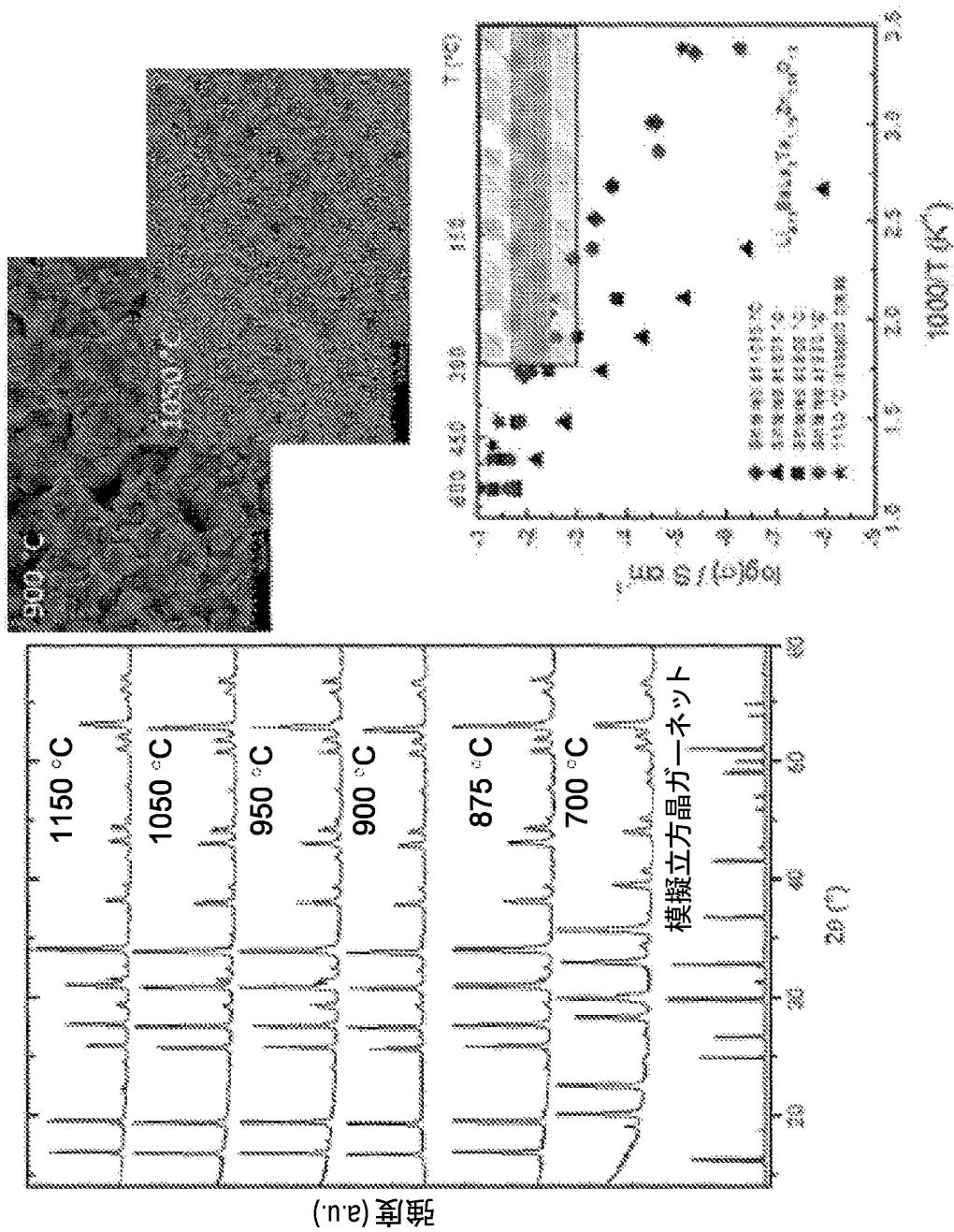
30

40

50

【図6】

$\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$



10

20

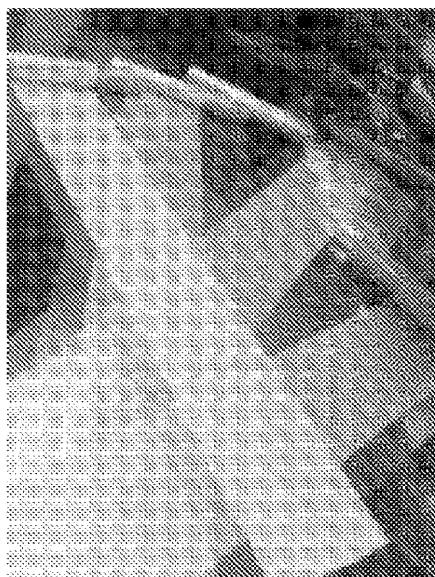
30

40

50

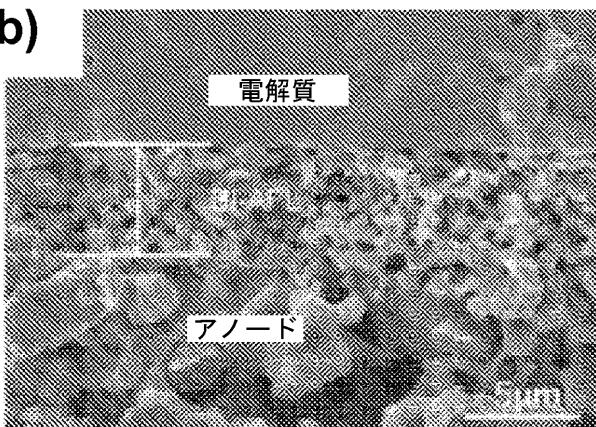
【図7】

(a)



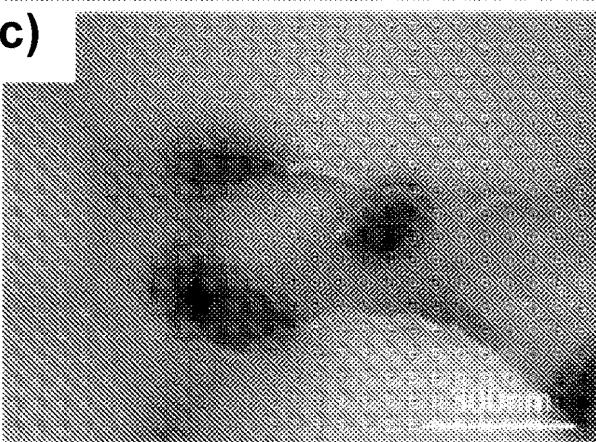
10

(b)



20

(c)

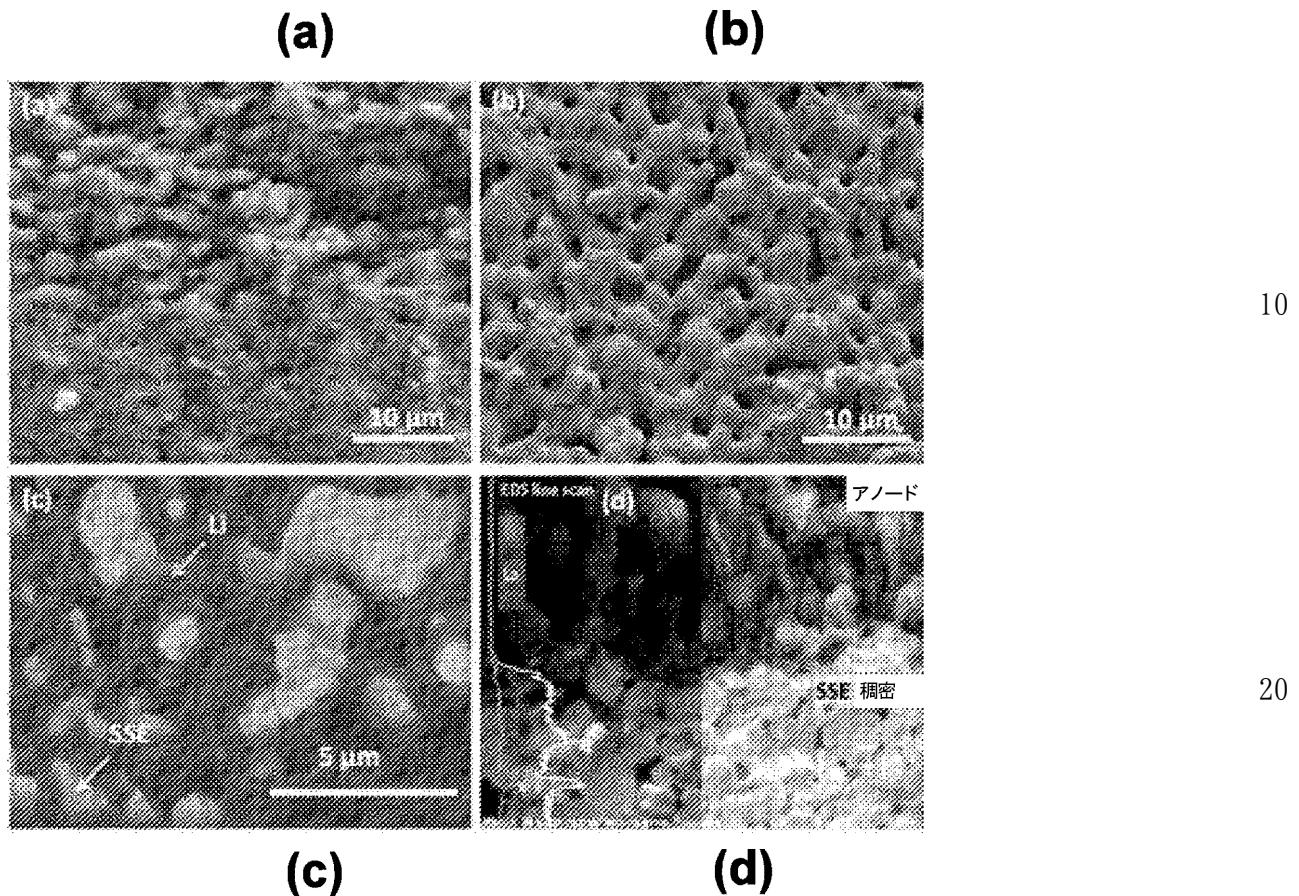


30

40

50

【図8】



10

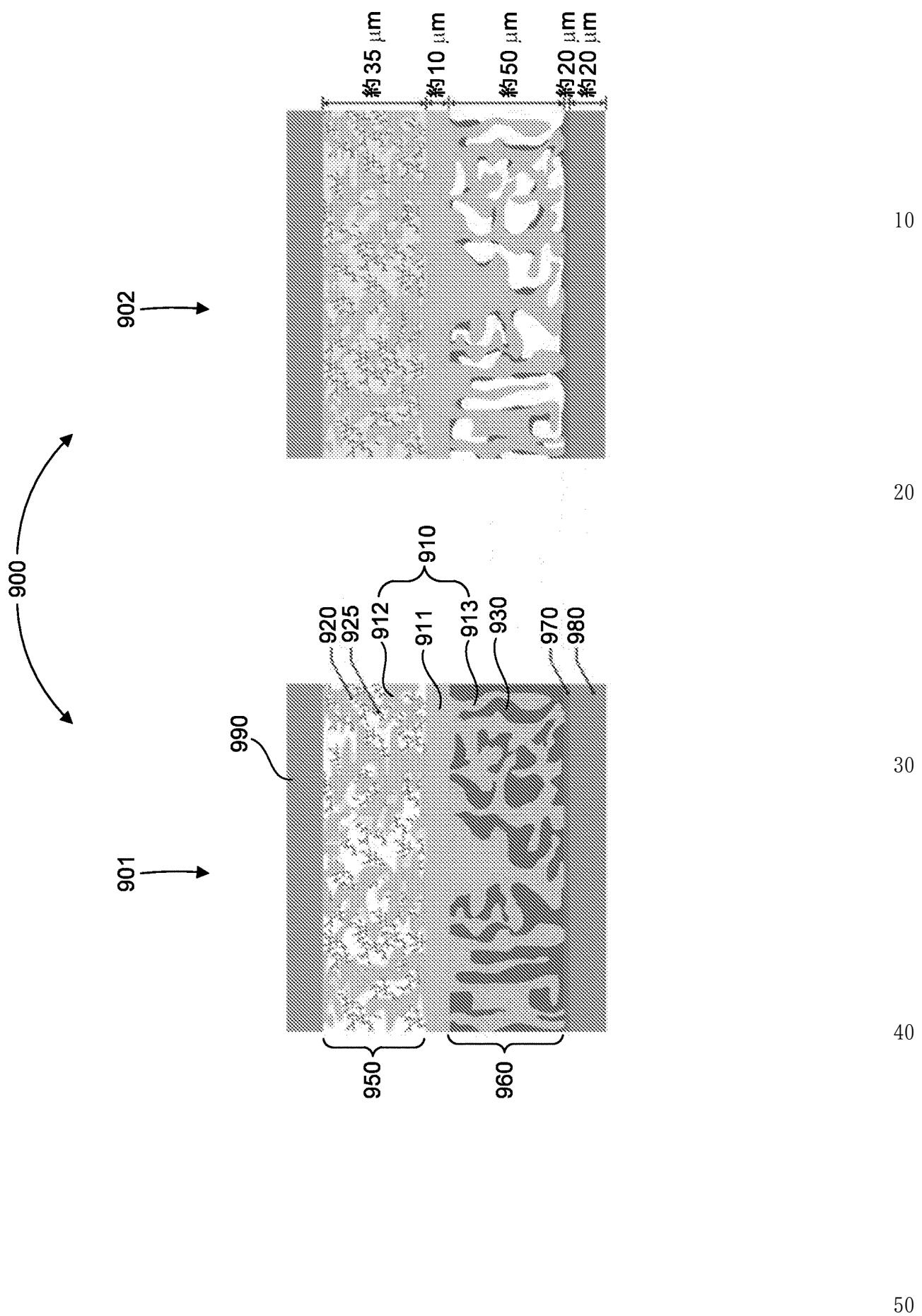
20

30

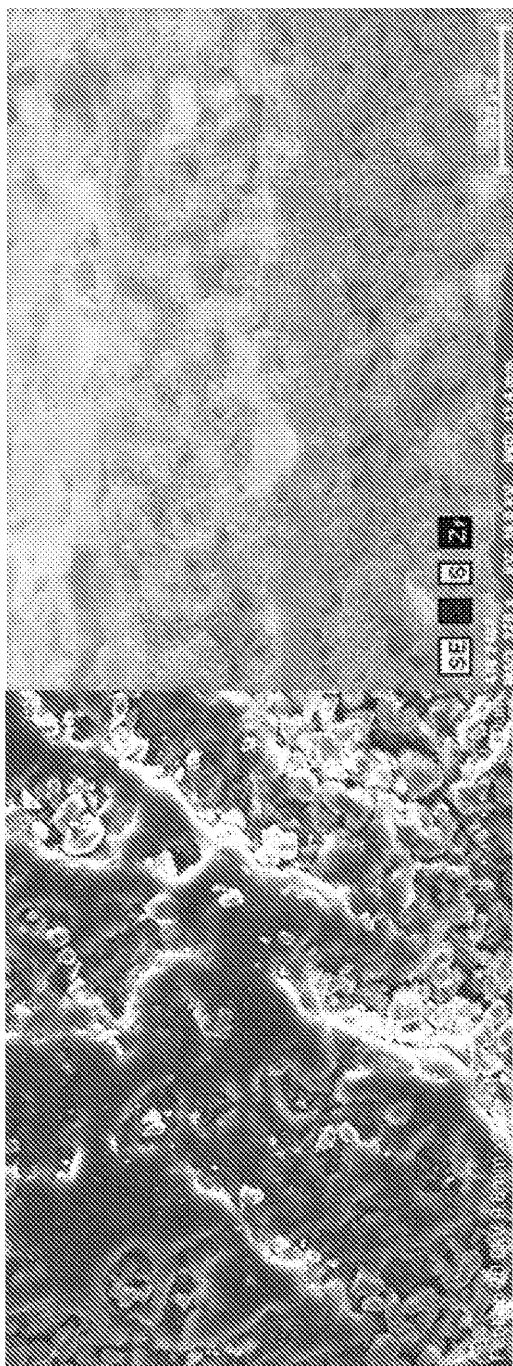
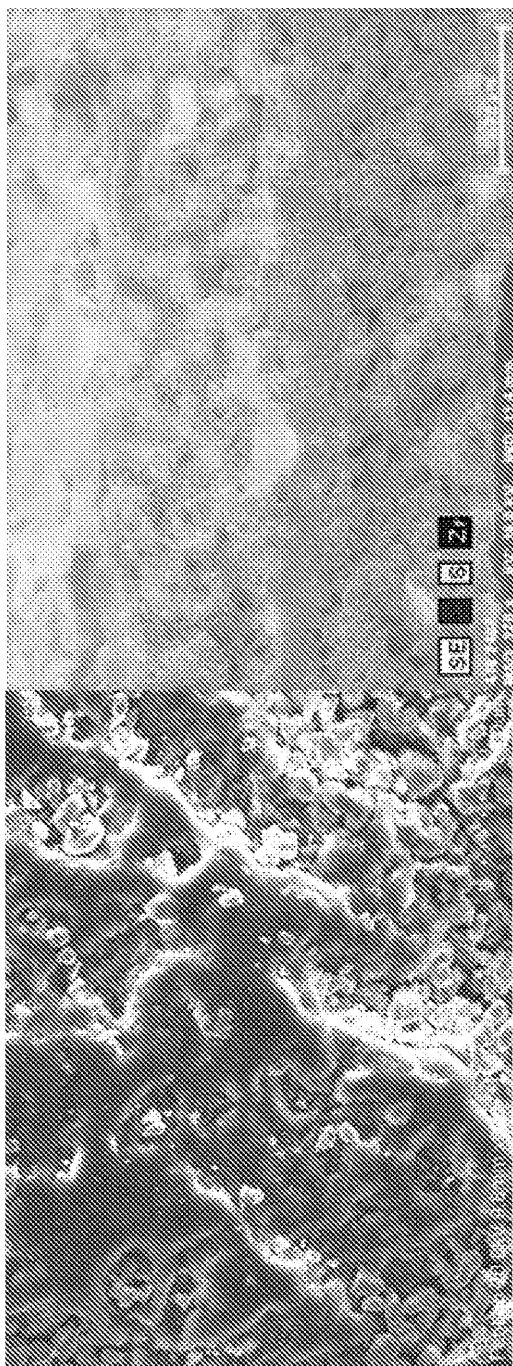
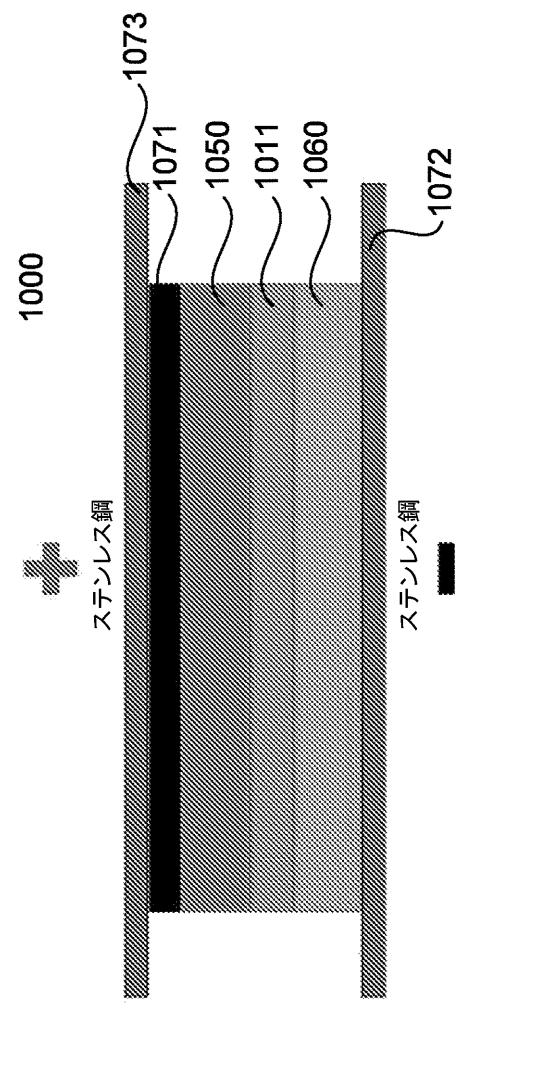
40

50

【図9】



【図10】

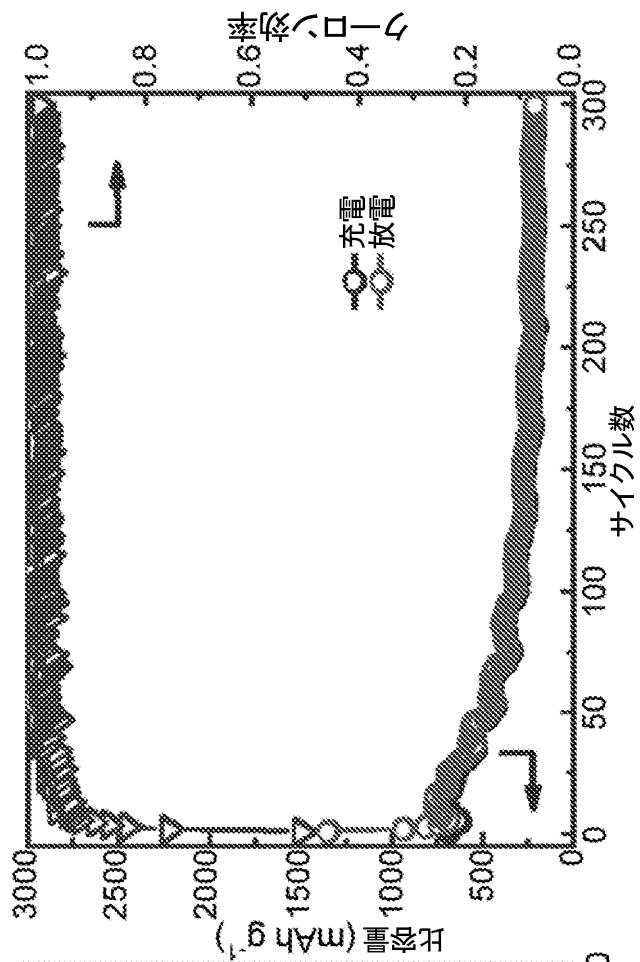
(a)**(b)****(c)**

40

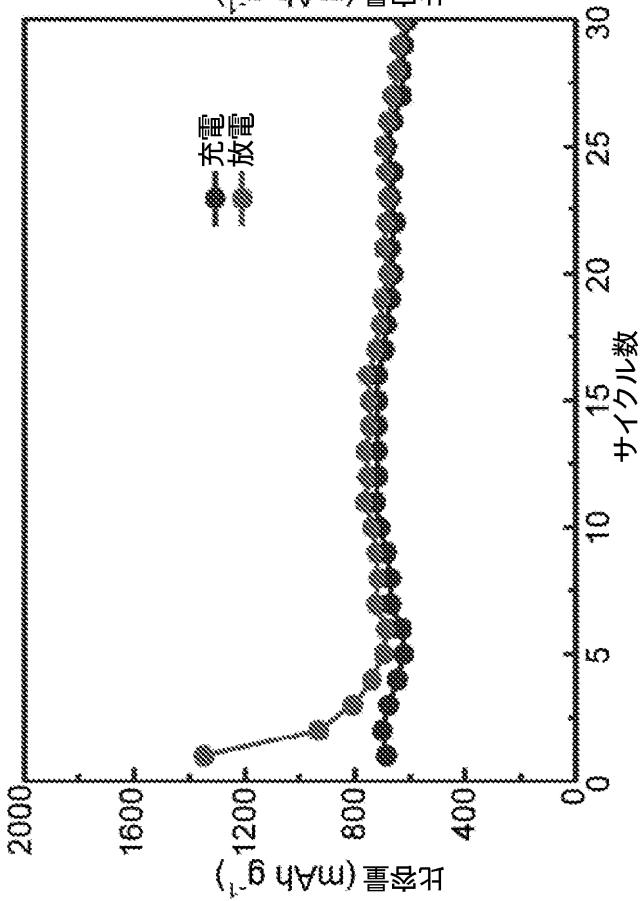
50

【図11】

(b)



(a)



10

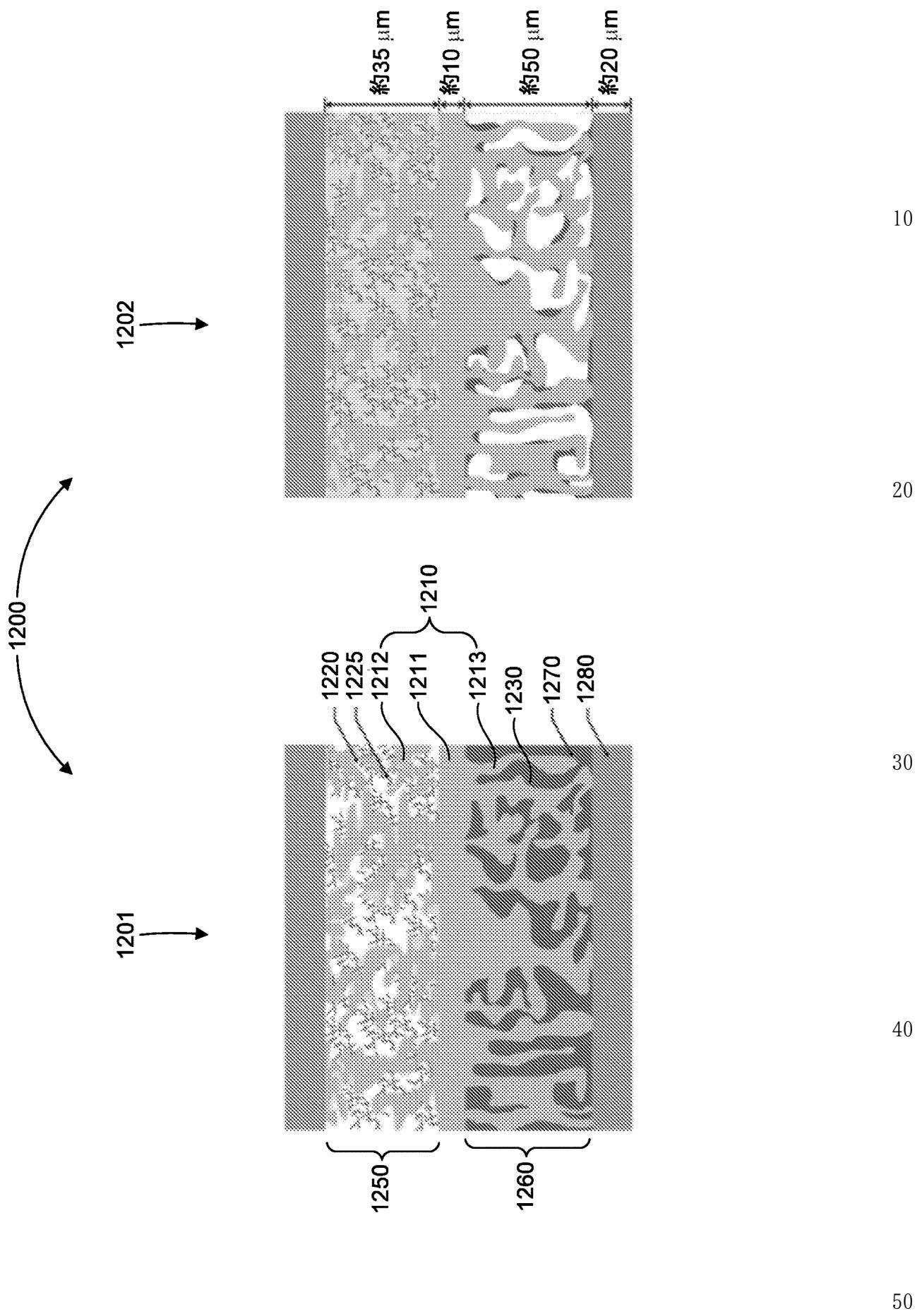
20

30

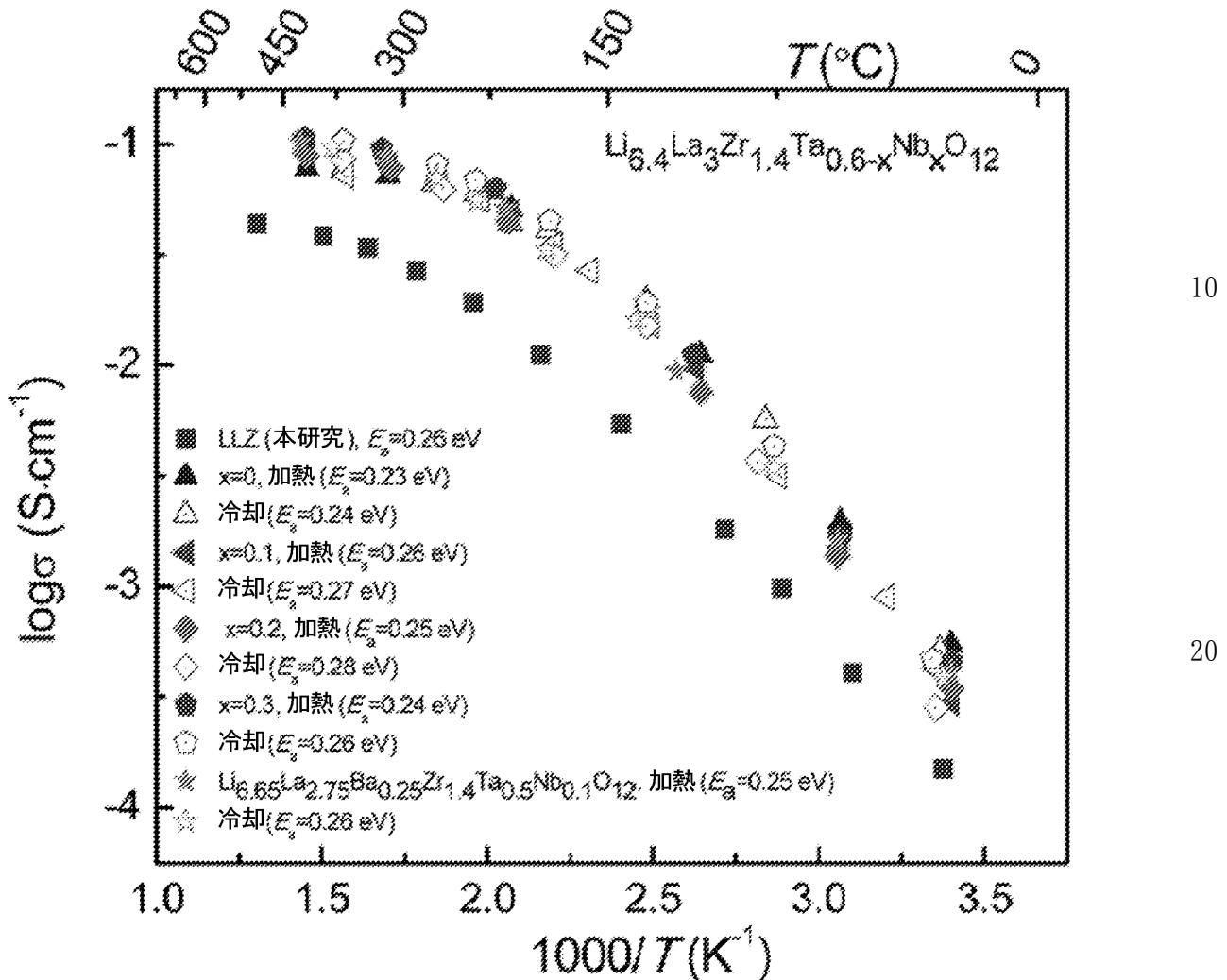
40

50

【図12】



【図13】

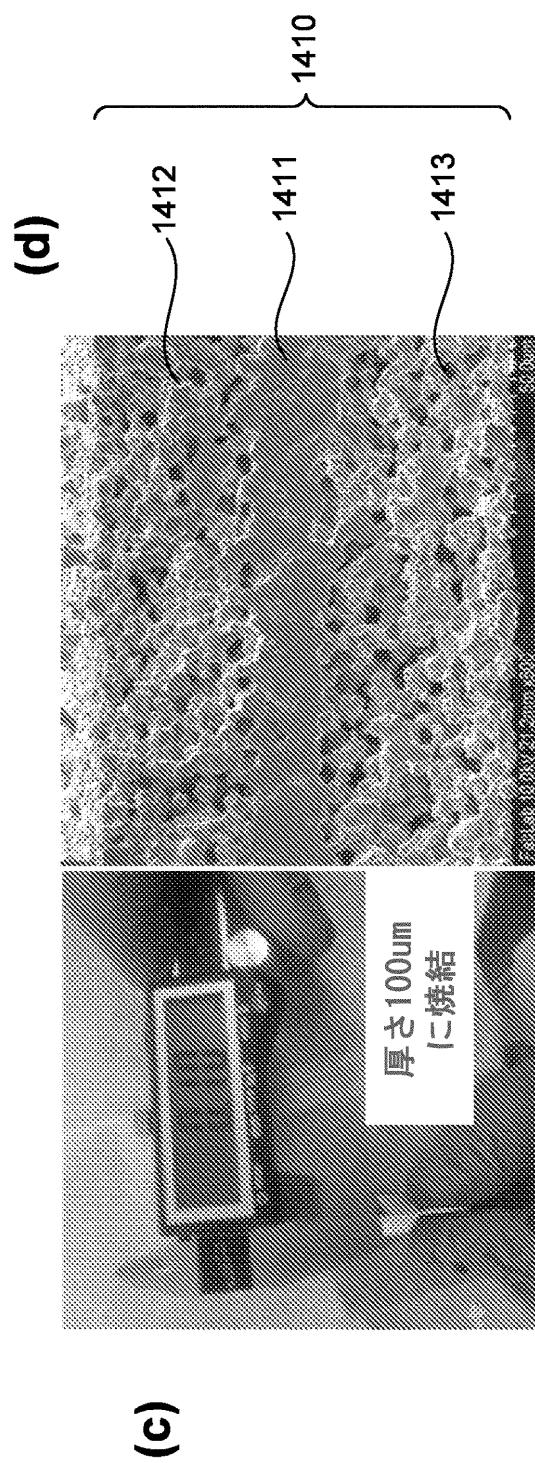
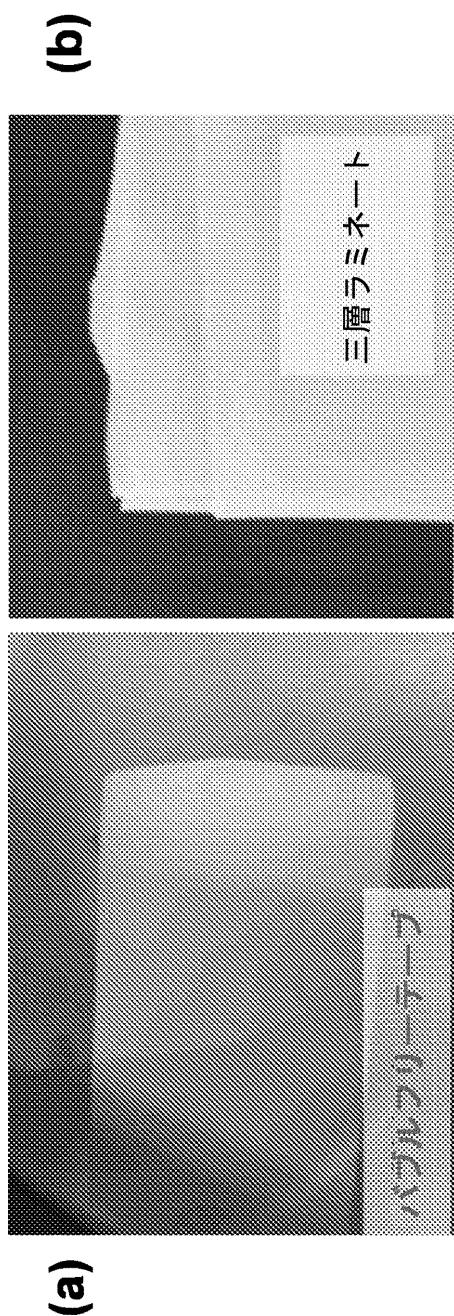


30

40

50

【図14】



10

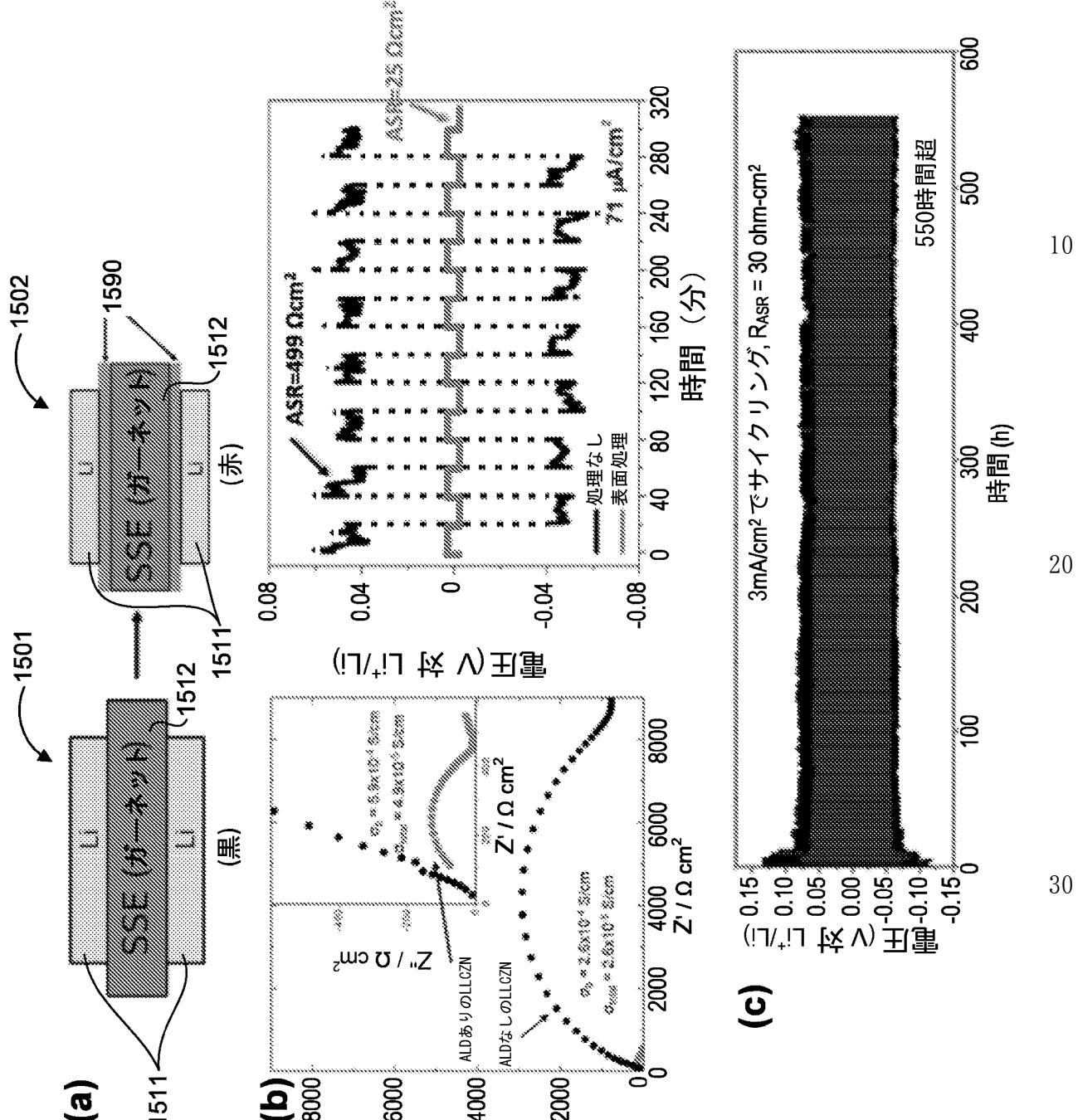
20

30

40

50

【図15】



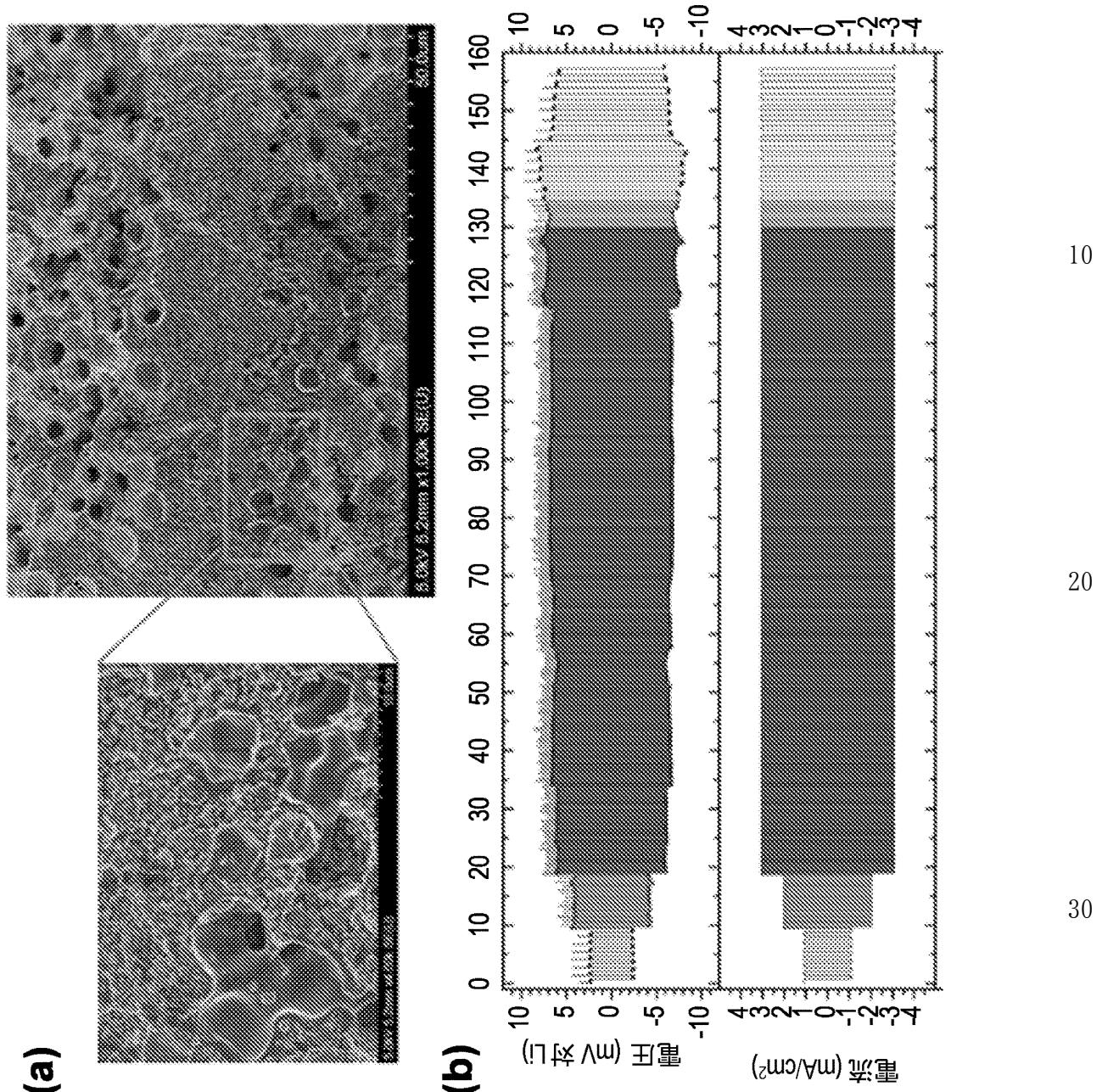
40

50

20

10

【図16】



10

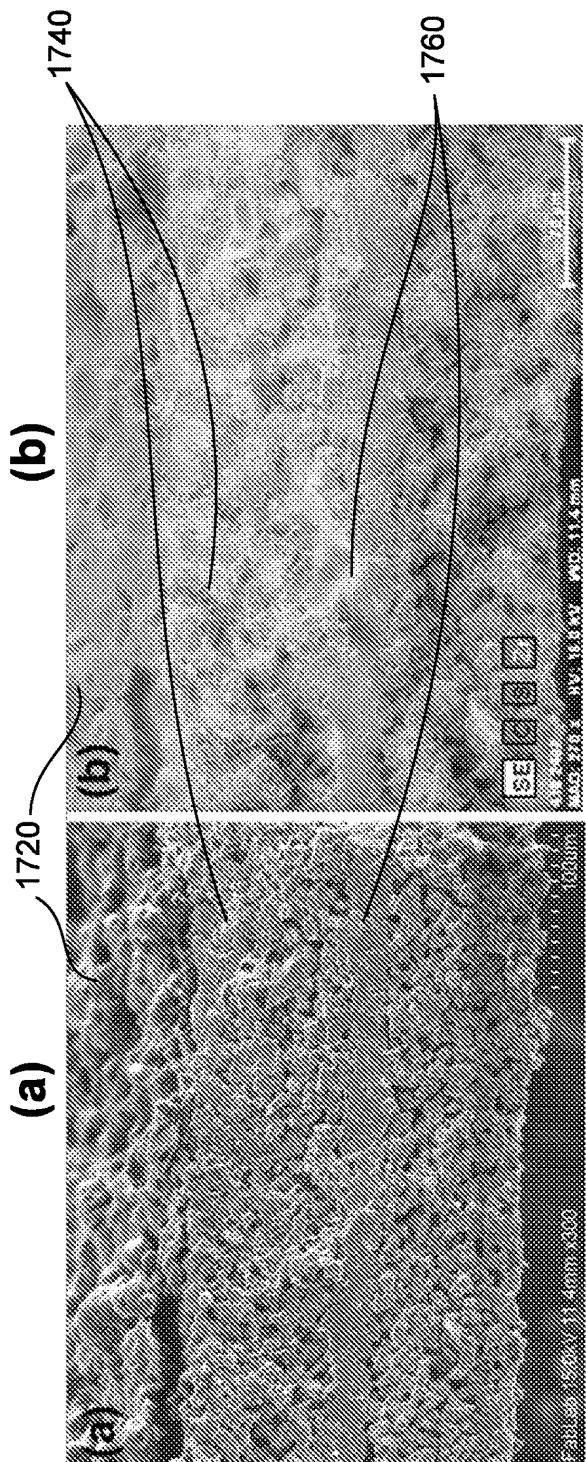
20

30

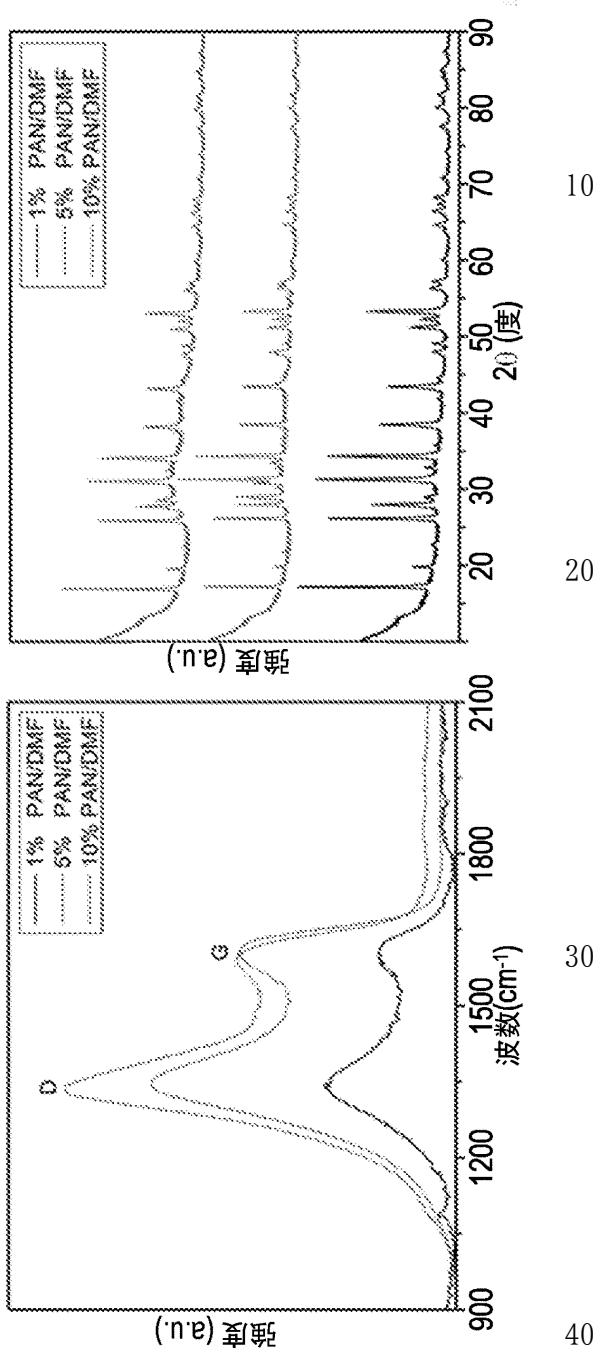
40

50

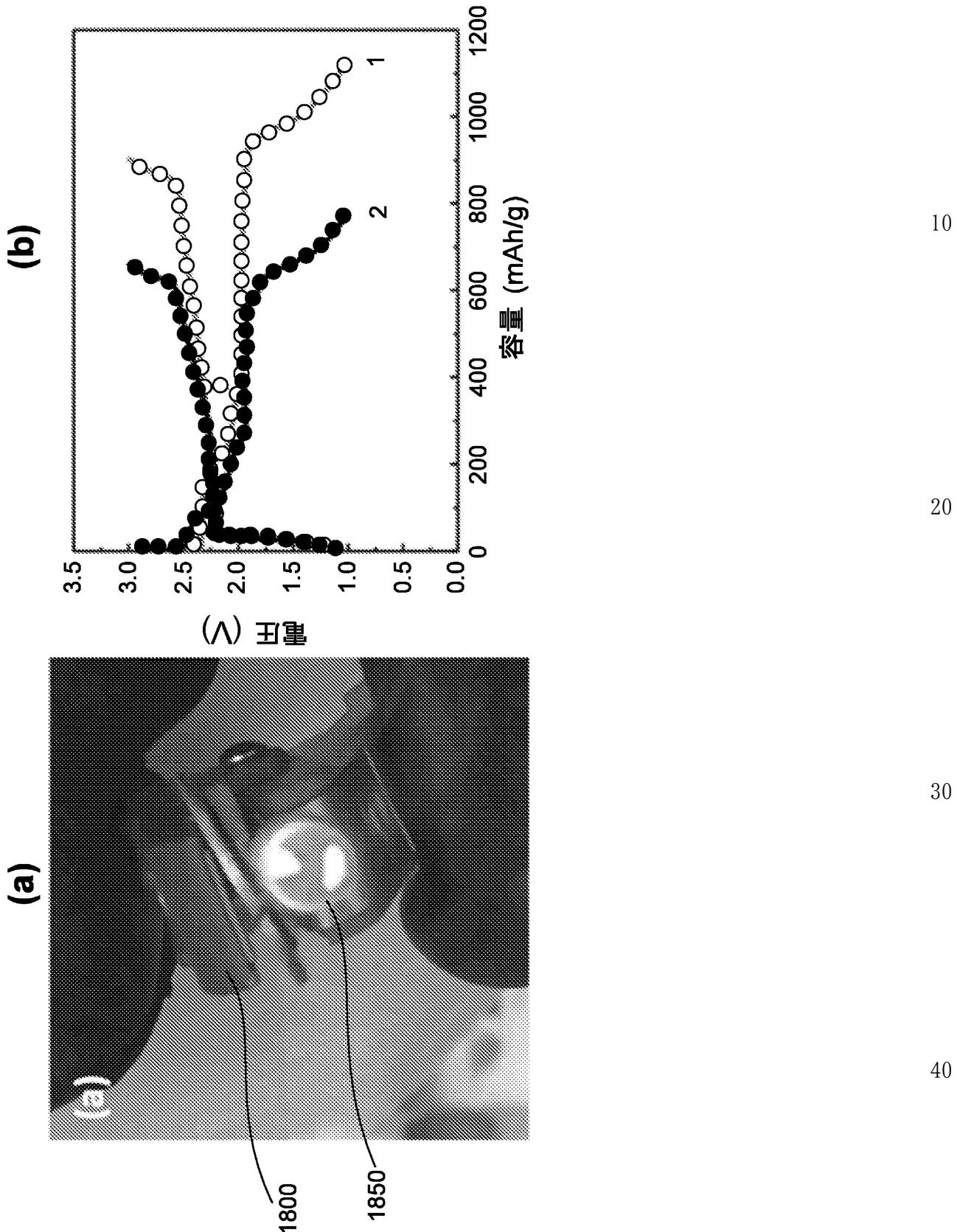
[図17]



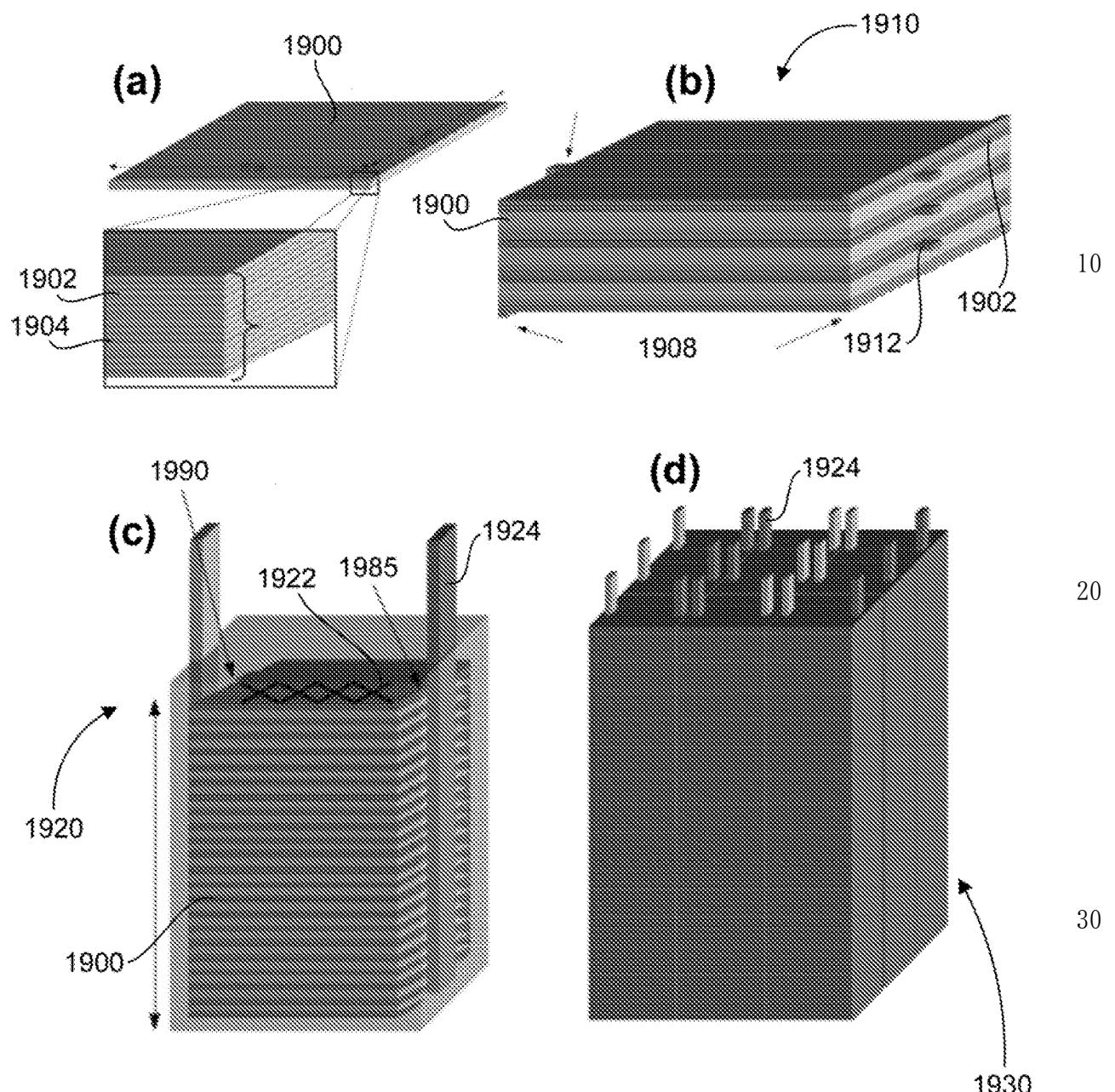
(d)



【図18】



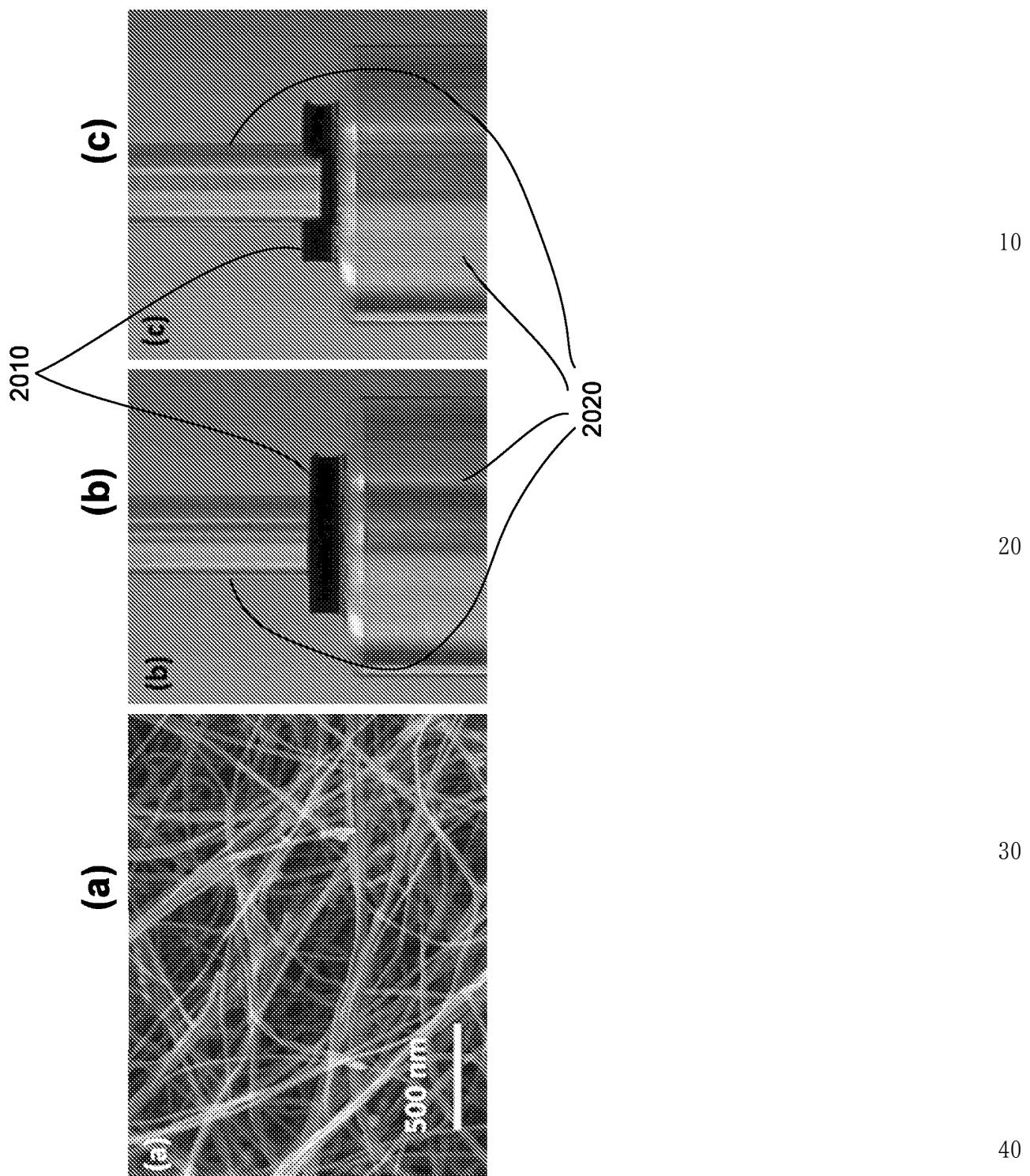
【図19】



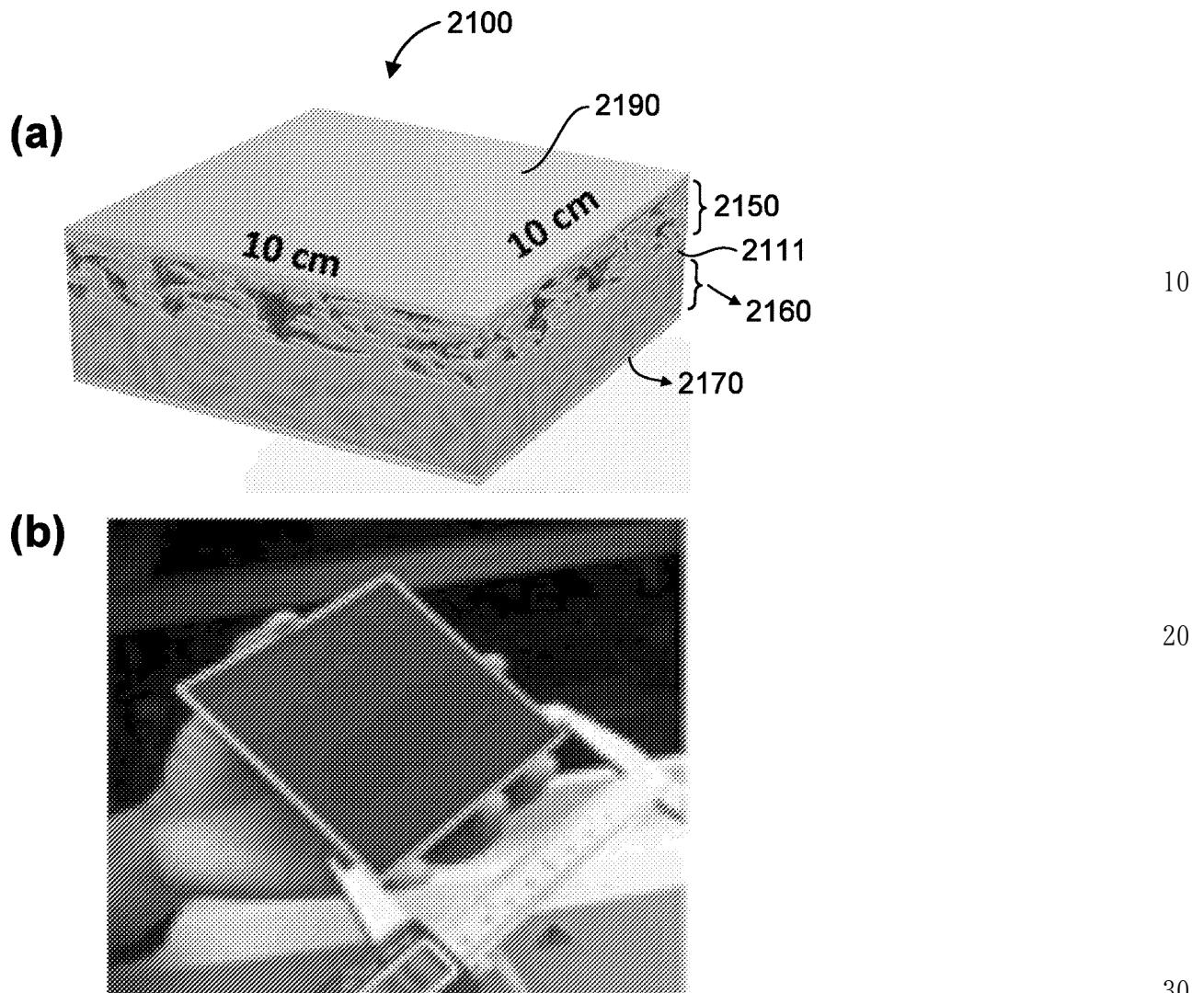
40

50

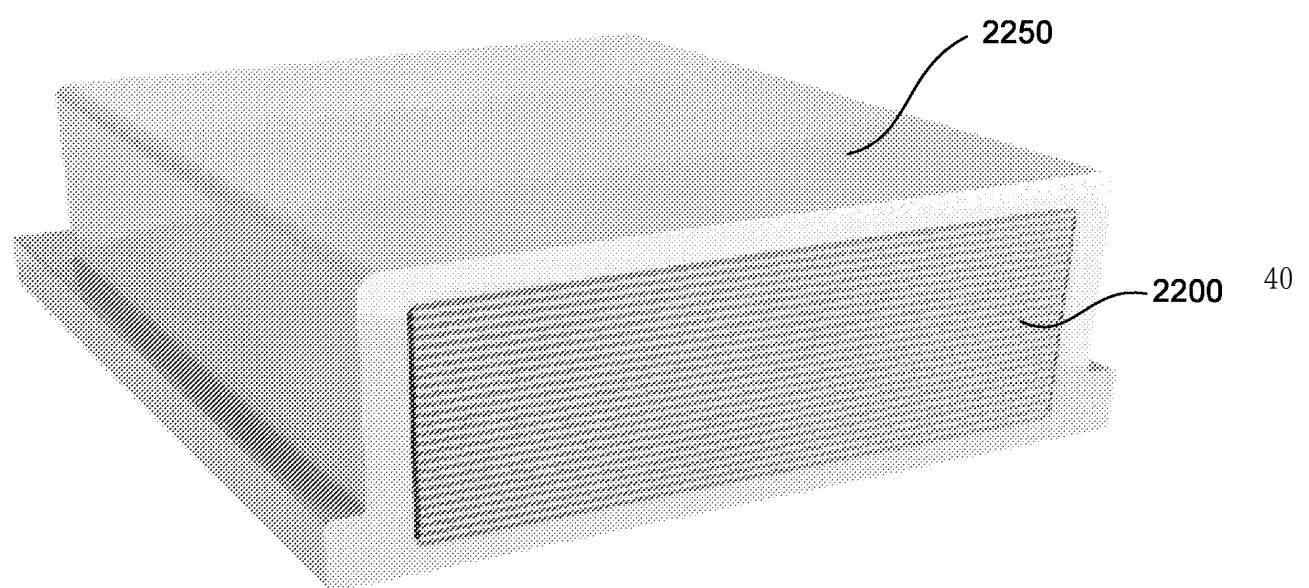
【図20】



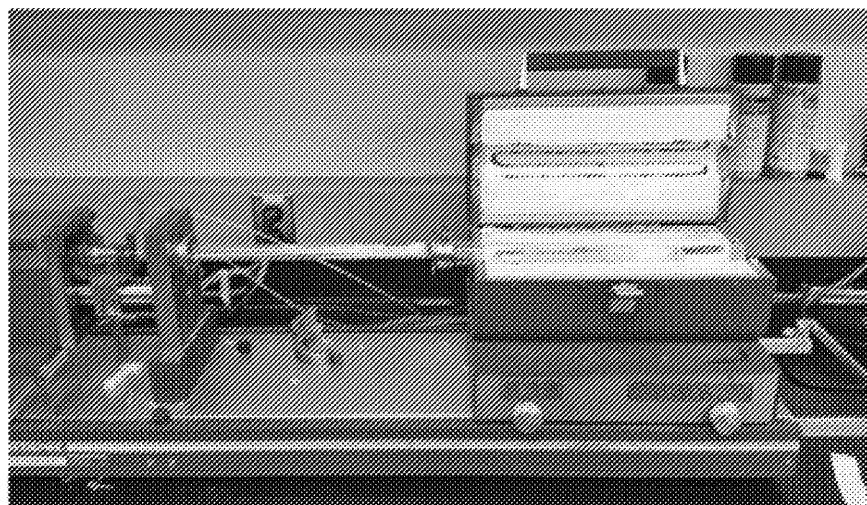
【図21】



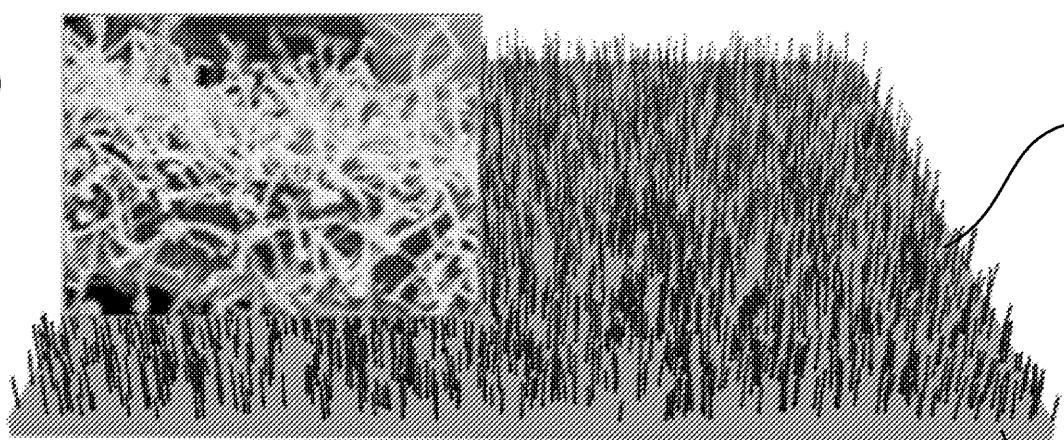
【図22】



【図23】

(a)

10

(b)

2301

20

2302

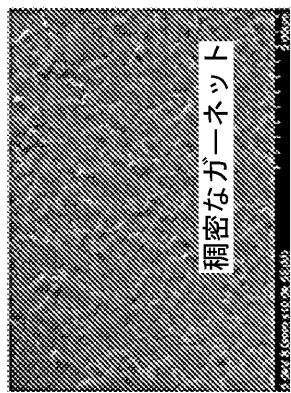
30

40

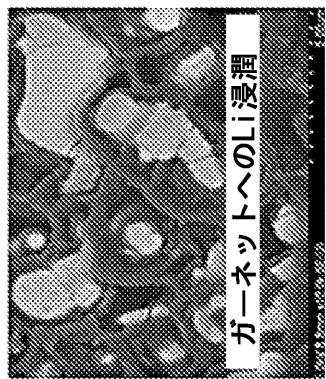
50

【図24】

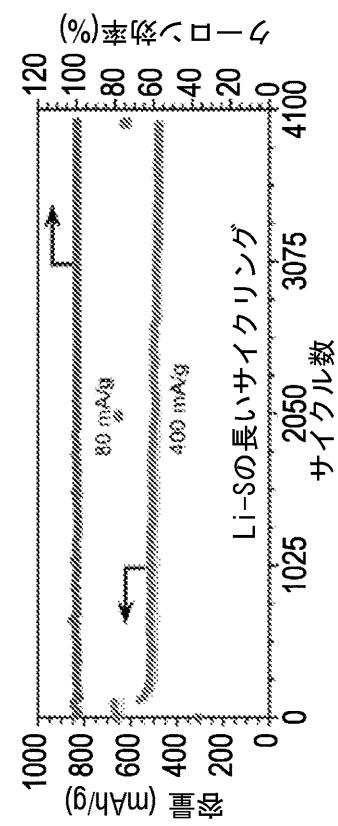
(b)



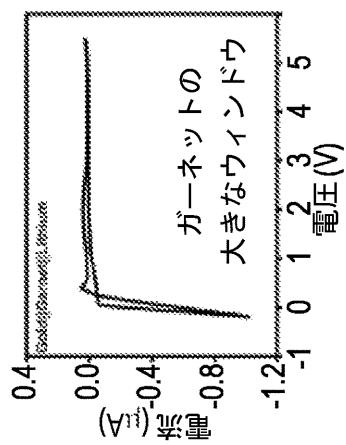
(a)



(d)



(c)



10

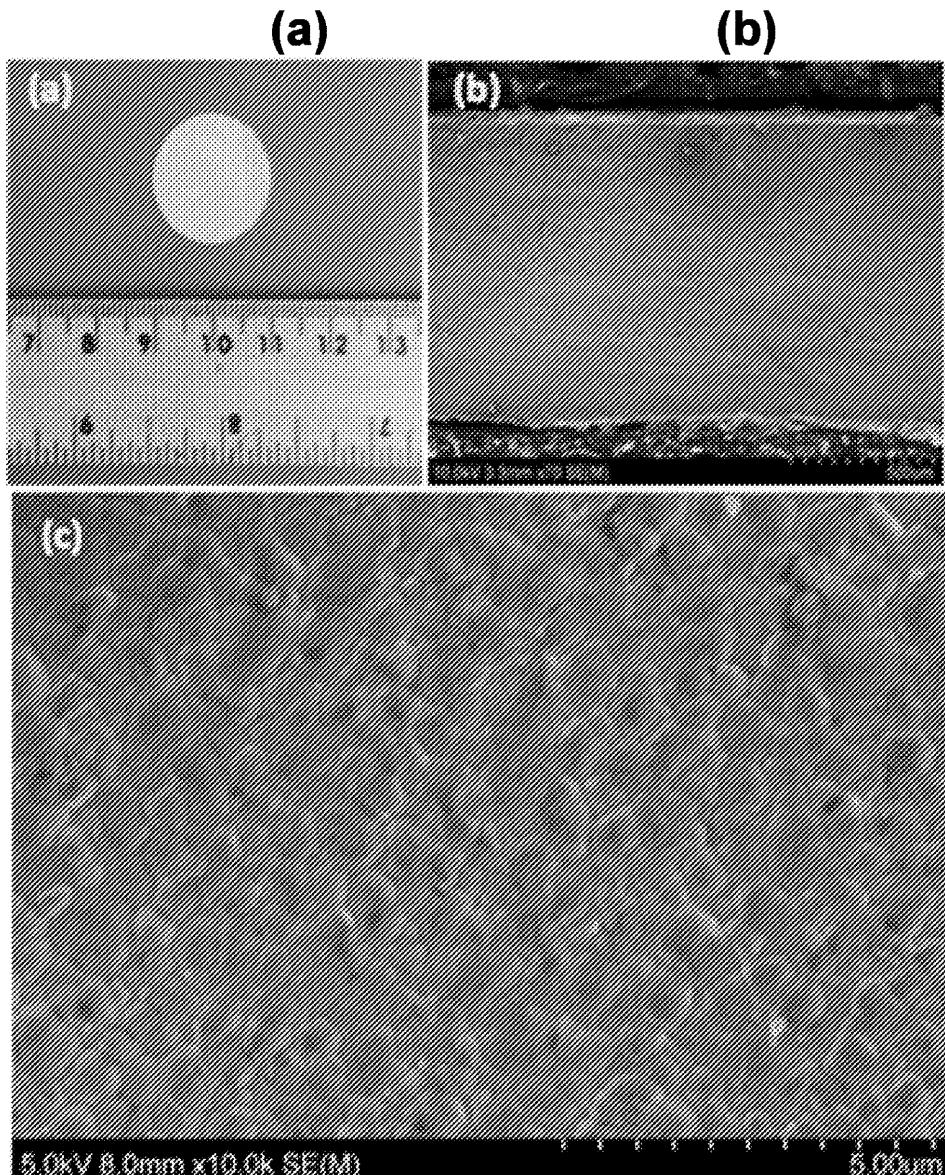
20

30

40

50

【図25】



10

20

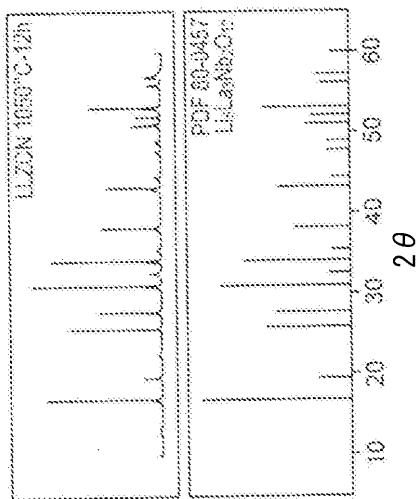
30

40

50

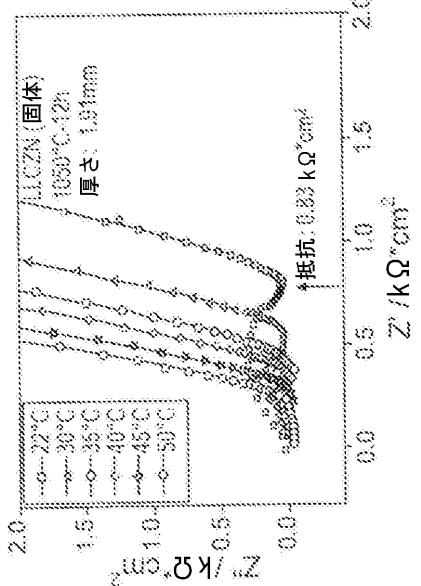
【図26】

(a)



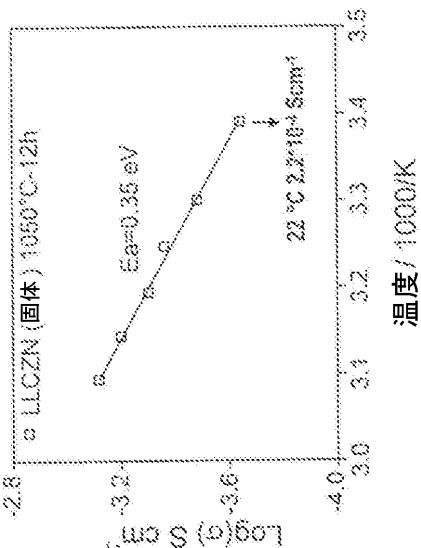
40

(b)



30

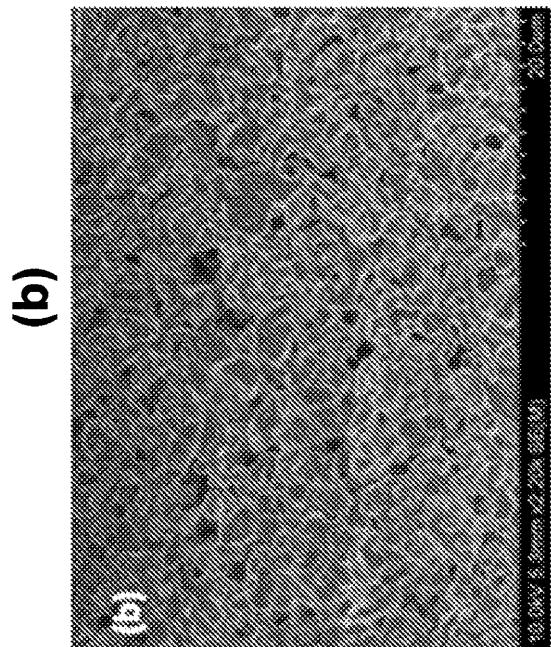
(c)



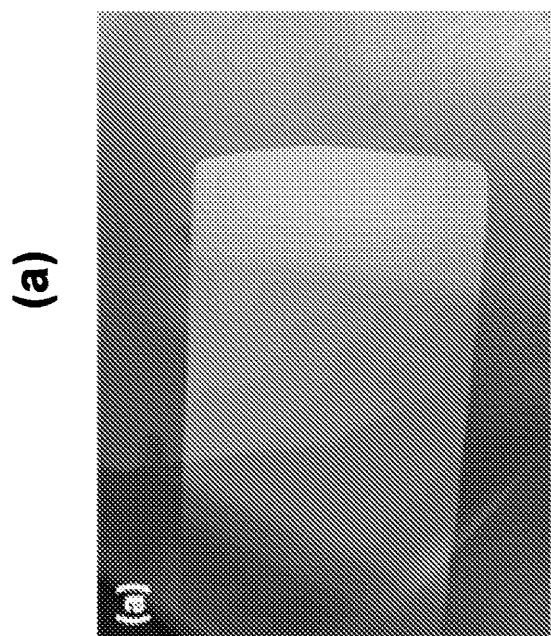
20

10

【図27】



10



20

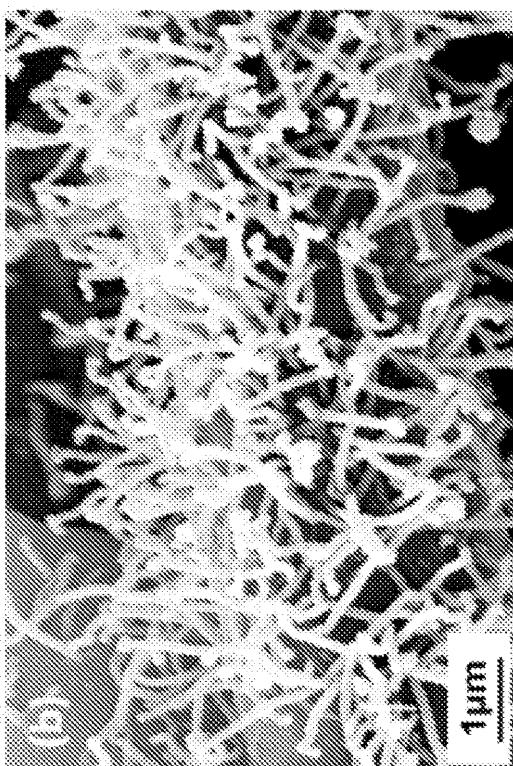
30

40

50

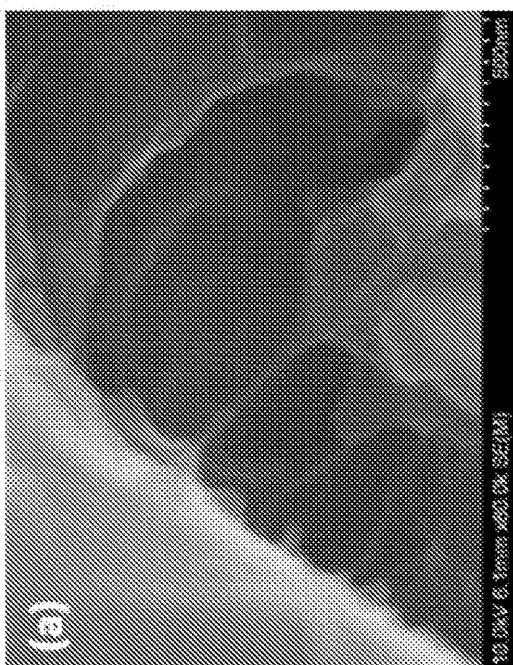
【図28】

(b)



10

(a)

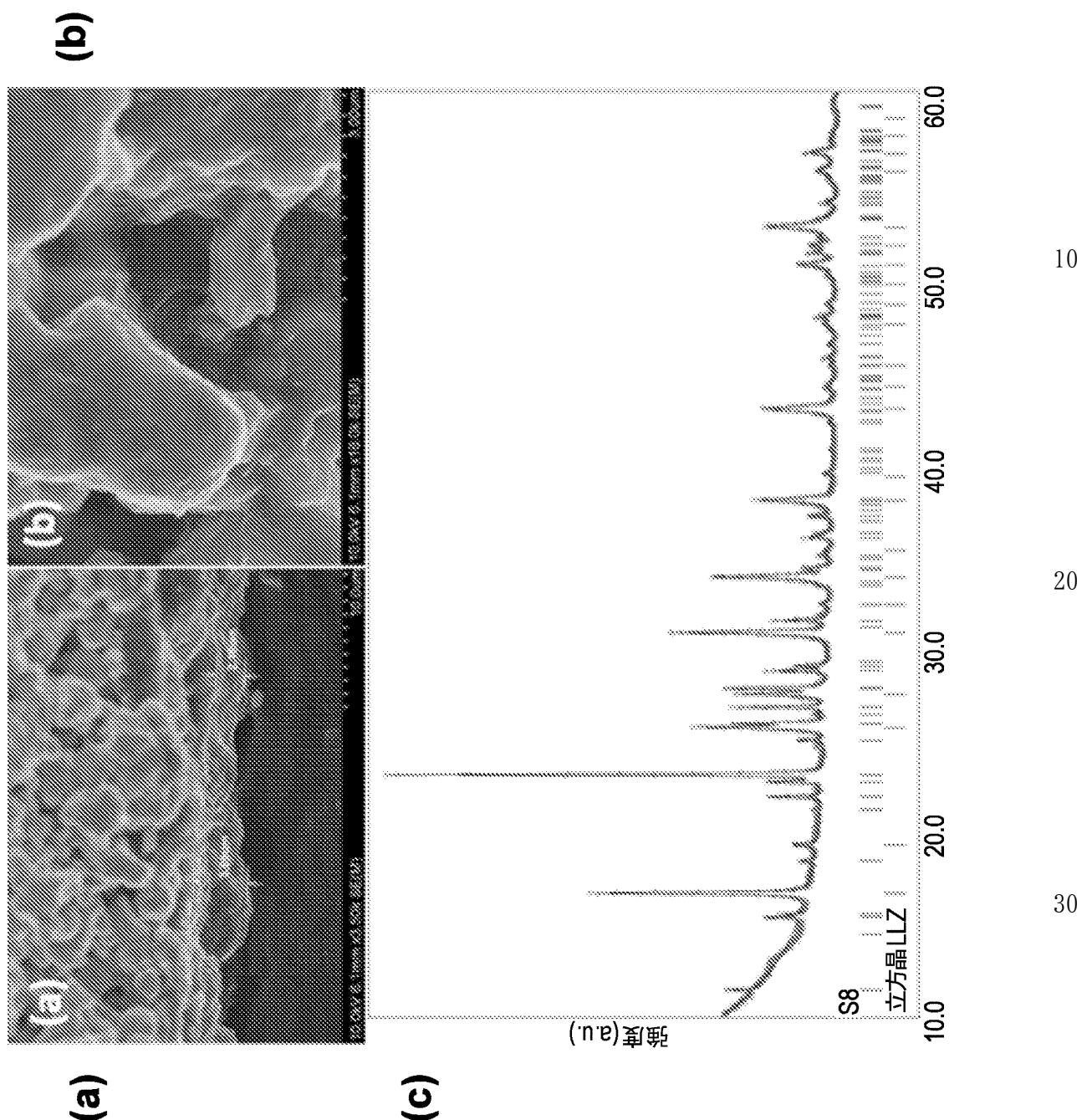


30

40

50

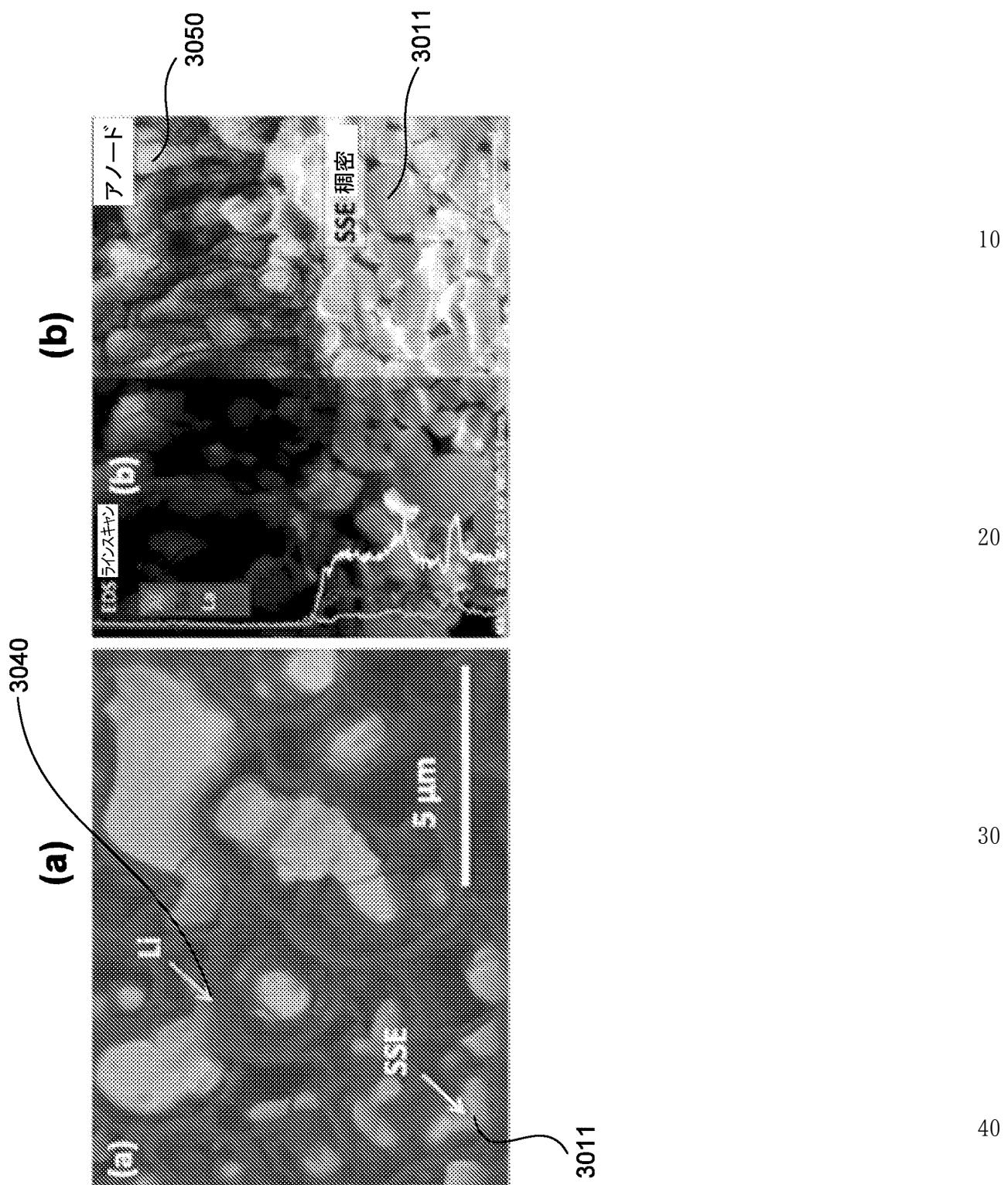
【図29】



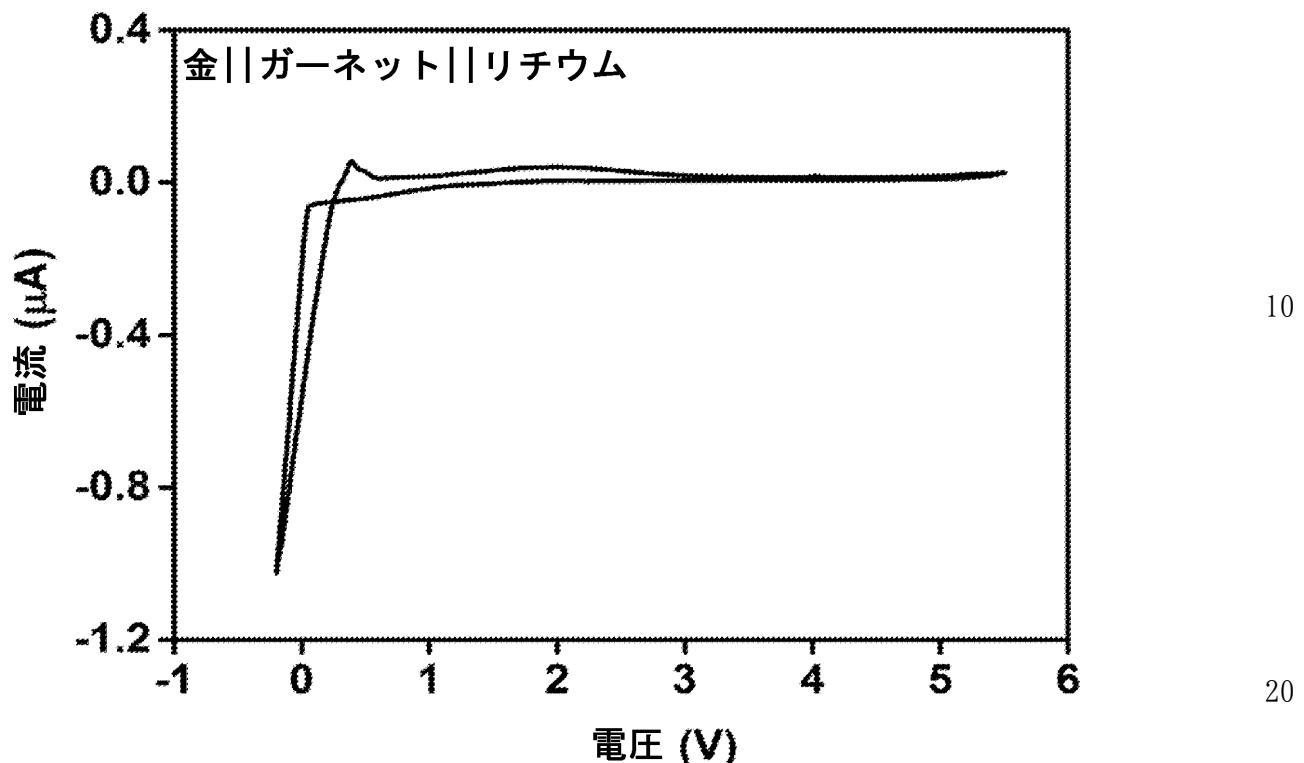
40

50

【図30】



【図31】

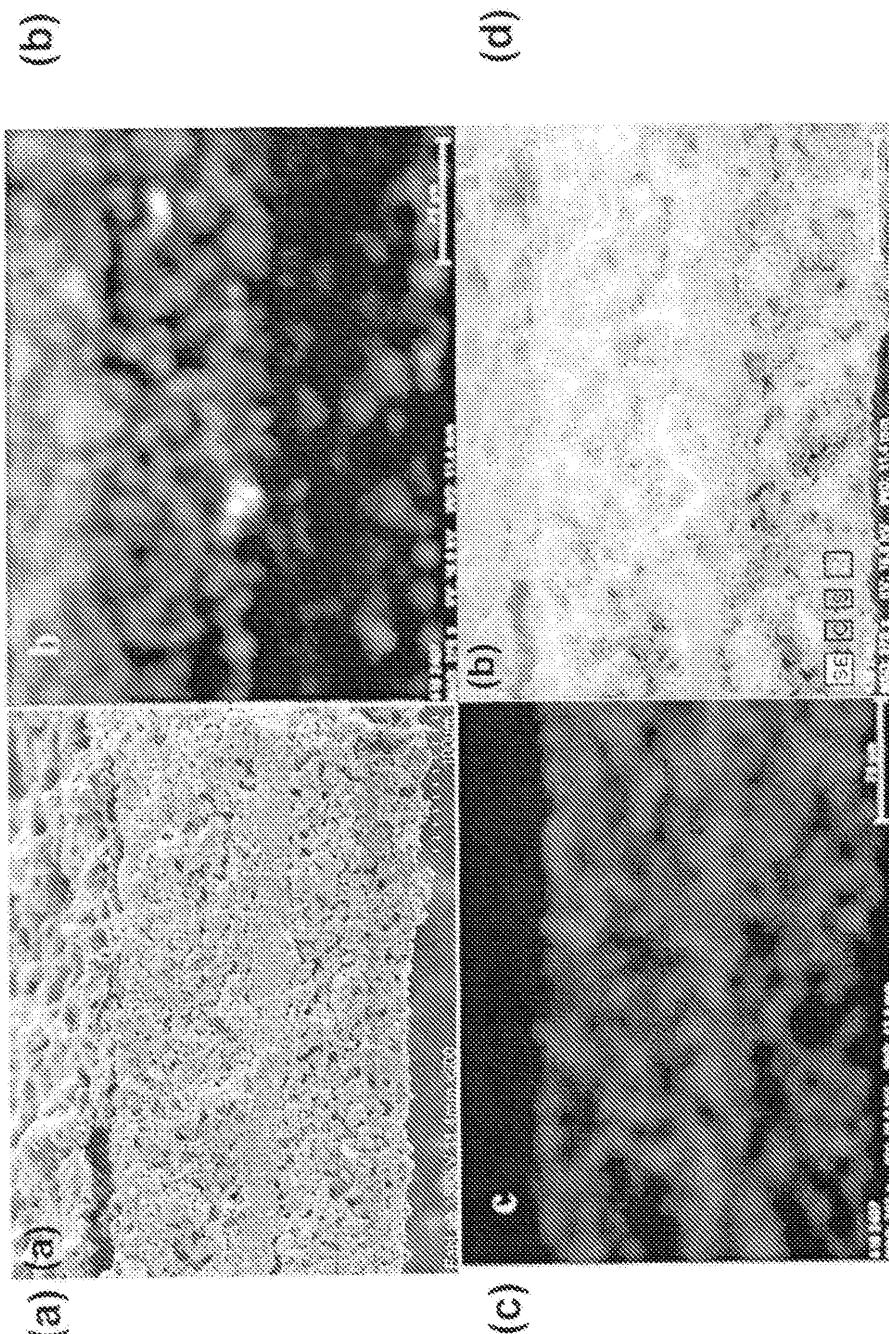


30

40

50

【図32】



10

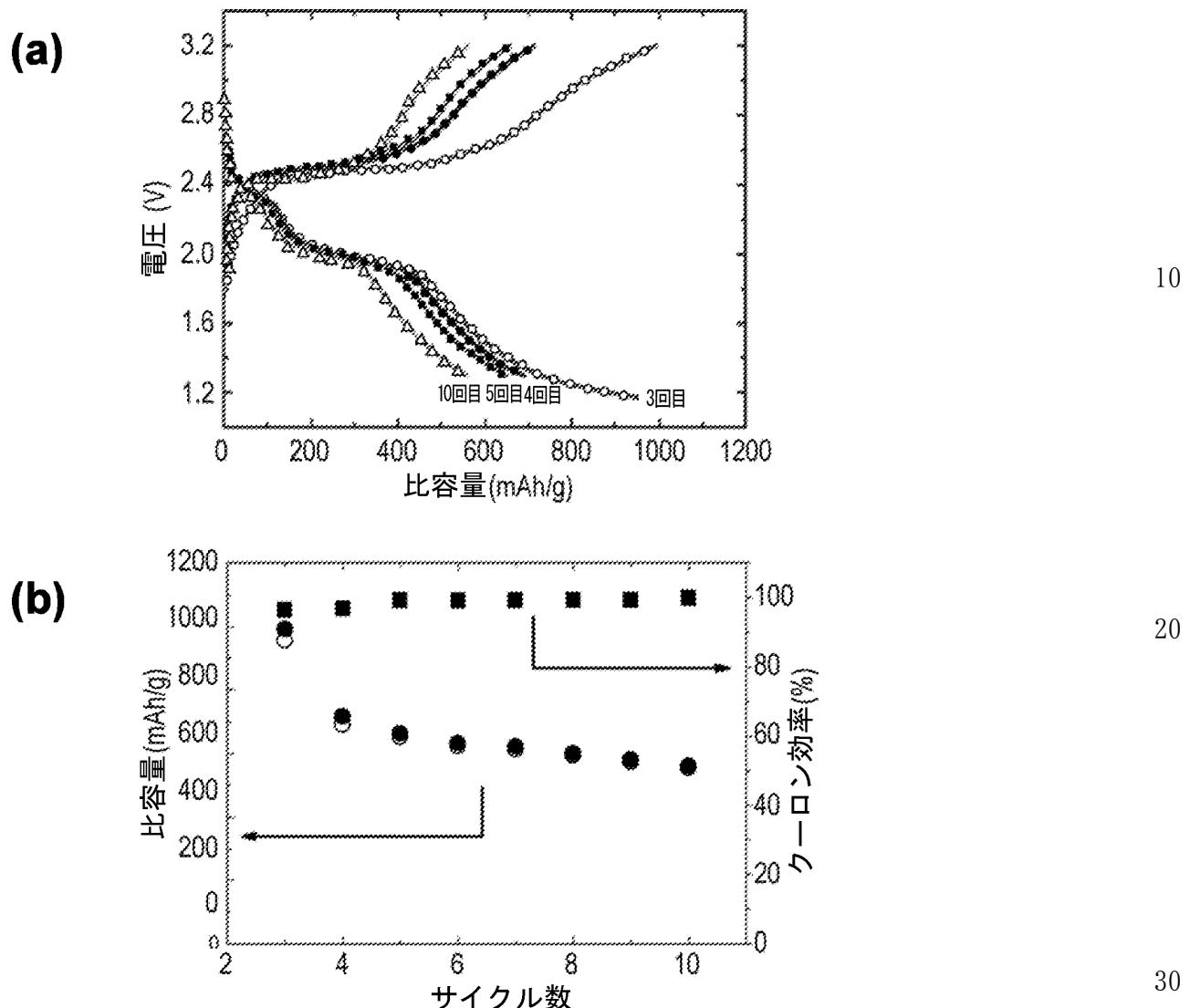
20

30

40

50

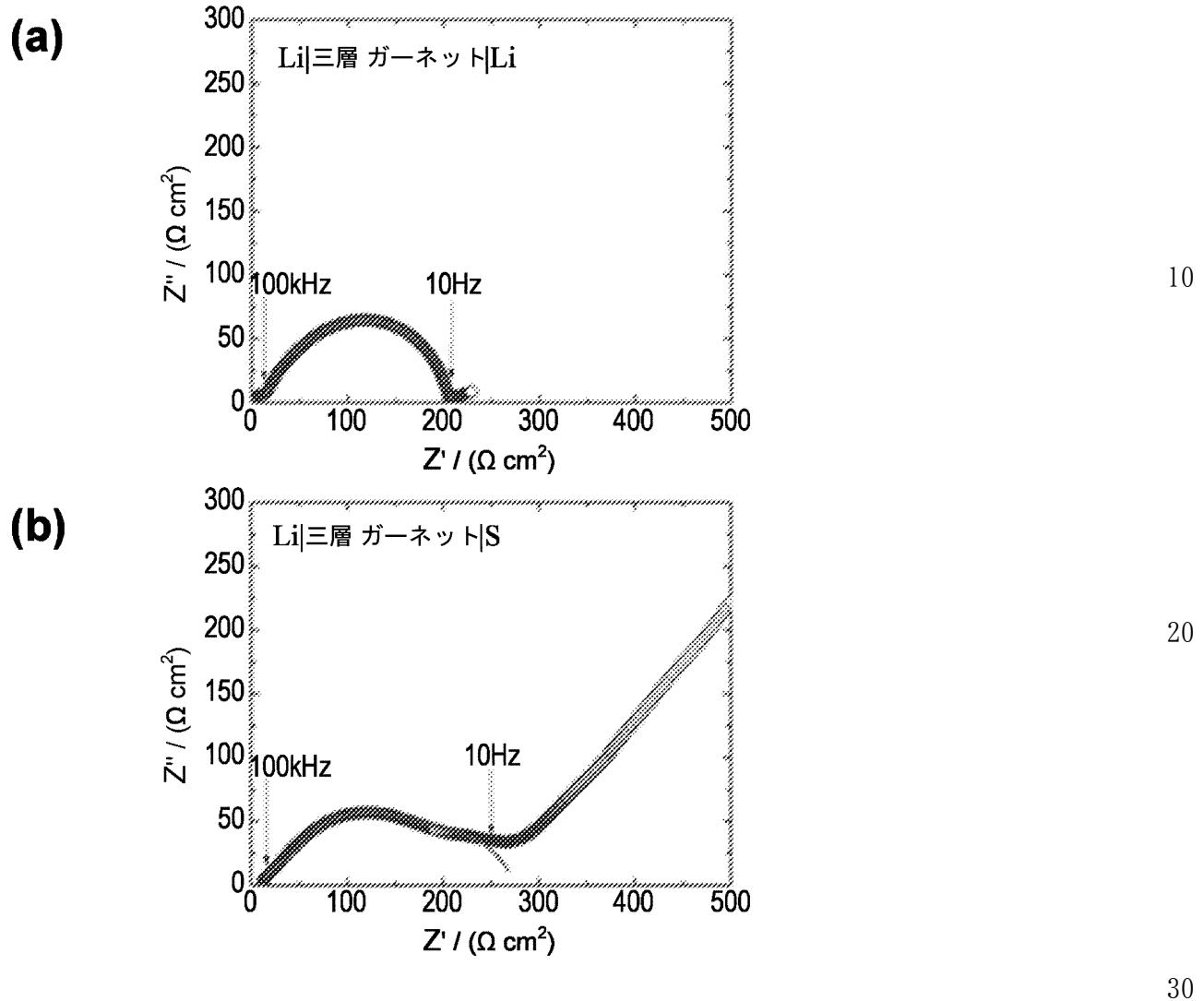
【図33】



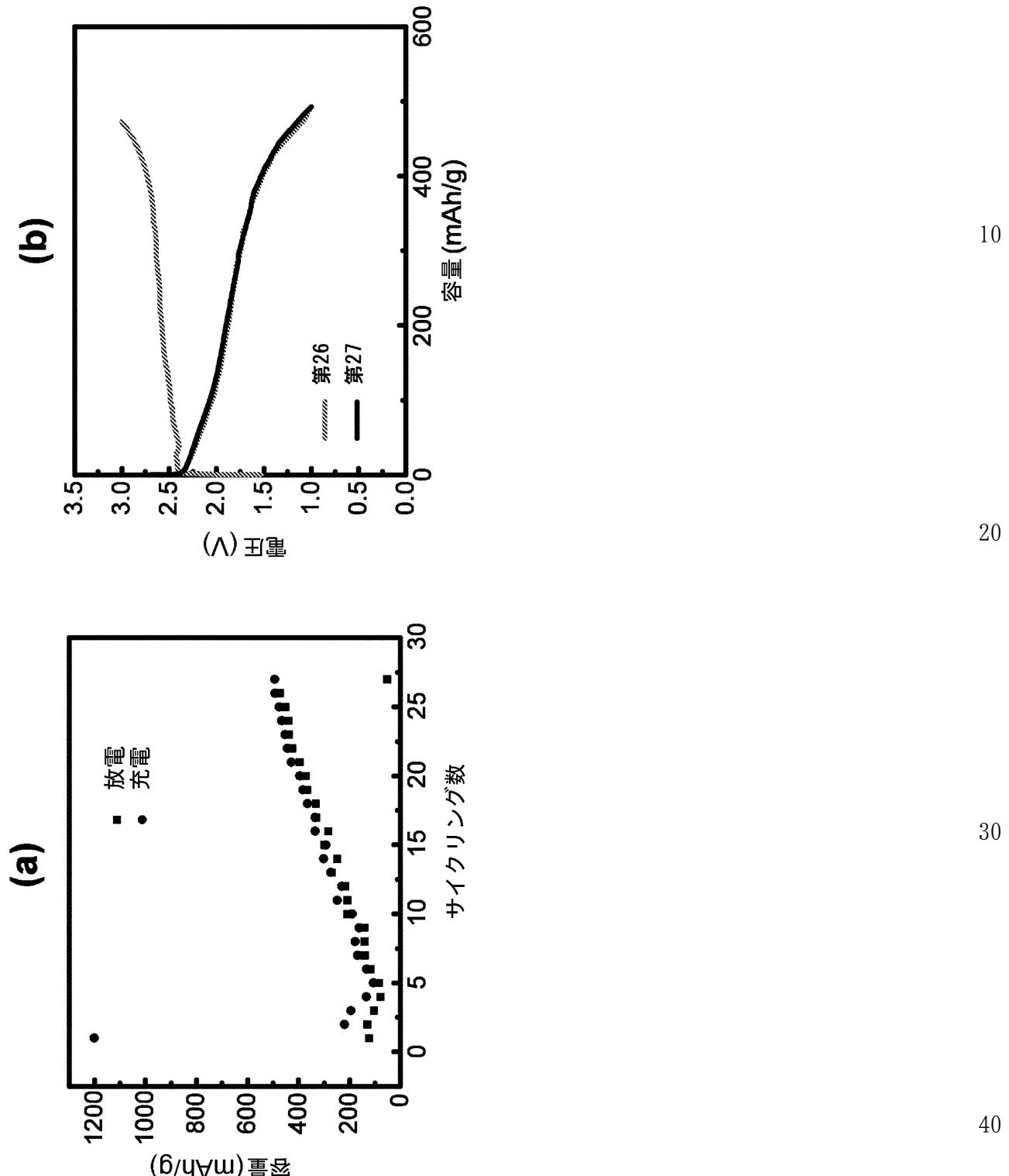
40

50

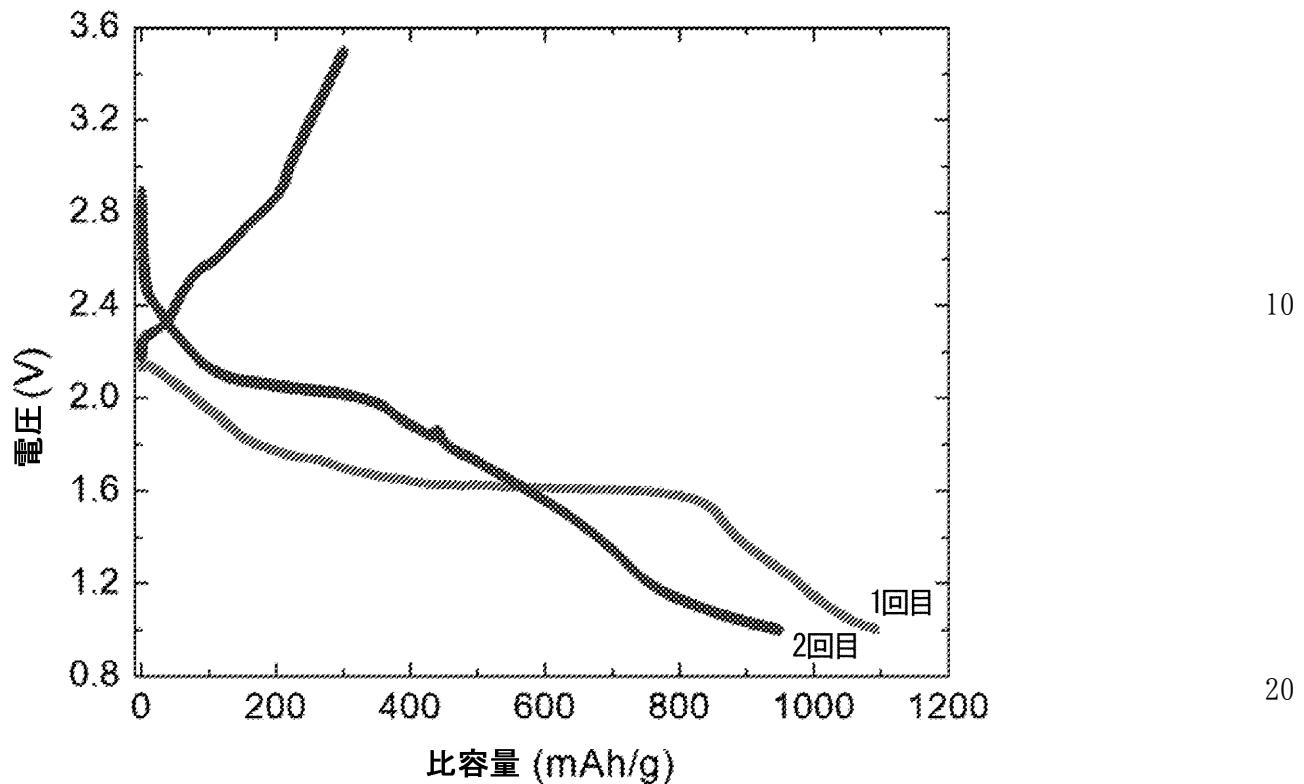
【図3-4】



【図35】



【図36】



30

40

50

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
<i>H01M 4/136 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/136
<i>H01M 10/052 (2010.01)</i>	H 0 1 M 10/052
<i>H01M 4/58 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/58
<i>H01M 4/1397 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/1397
<i>H01M 4/134 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/134
<i>H01M 4/36 (2006.01)</i>	H 0 1 M 4/36 D

(74)代理人 100119507
弁理士 刑部 俊

(74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100205707
弁理士 小寺 秀紀

(74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥

(72)発明者 ワックスマン エリック ディー。
アメリカ合衆国 20759 メリーランド州 フルトン ロバット ロード 9469

(72)発明者 フー リアンビン
アメリカ合衆国 20782 メリーランド州 ハイアツツビル ハンター レーン 7014

(72)発明者 ワン チュンシェン
アメリカ合衆国 20905 メリーランド州 シルバー スプリング アンバリー ドライブ
263

(72)発明者 ウエン ヤン
アメリカ合衆国 20783 メリーランド州 ハイアツツビル テュレーン ドライブ 341
2 #34

(72)発明者 フー クン
アメリカ合衆国 20740 メリーランド州 カレッジ パーク チェリー ヒル ロード 9
308 #220

(72)発明者 ハン フードン
アメリカ合衆国 20770 メリーランド州 グリーンベルト リッジ ロード 438 アパートメント 4

審査官 柳引 明佳

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0323603 (U.S., A1)
米国特許出願公開第2014/0287305 (U.S., A1)
特開2006-032143 (J.P., A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 - 1 0 / 5 8 7

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2