

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2022-540834
(P2022-540834A)

(43)公表日 令和4年9月20日(2022.9.20)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	10/052	5 H O 1 7
<i>H O 1 M</i>	<i>4/13</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	4/13	5 H O 2 9
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0566</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	10/0566	5 H O 3 2
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0568</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	10/0568	5 H O 5 0
<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	4/134	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-501002(P2022-501002)	(71)出願人	590004718
(86)(22)出願日	令和2年7月9日(2020.7.9)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(85)翻訳文提出日	令和4年1月7日(2022.1.7)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(86)国際出願番号	PCT/GB2020/051660		イギリス国ロンドン、フェアドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(87)国際公開番号	W02021/005377	(74)代理人	100145403
(87)国際公開日	令和3年1月14日(2021.1.14)		弁理士 山尾 憲人
(31)優先権主張番号	1909929.0	(74)代理人	100132263
(32)優先日	令和1年7月10日(2019.7.10)		弁理士 江間 晴彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)	(72)発明者	ロック、ジェイコブ
			イギリス国 オックスフォードシャー OX14 3DB, アビンドン, カルハムサイエンス センター E1
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】アノード保護層

(57)【要約】

【解決手段】 電気化学電池アセンブリが、少なくとも1つの電気化学電池を備え、電気化学電池が、電気化学的活性材料を含むカソードであって、アルカリ金属がカソード中に存在する、カソードと、電子伝導性の不活性金属又は非金属を含む集電体を含むアノードであって、第1の層及び第2の層を含む保護層を更に含む、アノードと、を含み、第1の層が、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含み、集電層上に形成され、第2の層が第1の層上に堆積され、第2の層が、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層であり、電池アセンブリが、少なくとも1つの電気化学電池に圧力を加える手段を更に備える。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学電池アセンブリであって、
少なくとも 1 つの電気化学電池であって、
電気化学的活性材料を含むカソードであって、アルカリ金属が前記カソード中に存在する、カソードと、
電子伝導性の不活性金属又は非金属を含む集電体を含むアノードであって、第 1 の層及び第 2 の層を含む保護層を更に含む、アノードと、
を含む電気化学電池を備え、前記第 1 の層が、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含み、集電層上に形成され、前記第 2 の層が前記第 1 の層上に堆積され、前記第 2 の層が、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層であり、
前記電池アセンブリが、前記少なくとも 1 つの電気化学電池に圧力を加える手段を更に備える、電気化学電池アセンブリ。

10

【請求項 2】

前記電池が、電解質を更に含む、請求項 1 に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 3】

前記電池が、液体電解質を更に含む、請求項 2 に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 4】

前記電解質が、飽和濃度の 75 % 超の濃度でアルカリ金属塩を含有する、請求項 3 に記載の電気化学電池アセンブリ。

20

【請求項 5】

前記第 1 の層が、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、ガリウム、インジウム、炭素、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、銀、金、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの混合物、好ましくはインジウム又は亜鉛から選択される少なくとも 1 つの金属又は非金属を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 6】

前記第 1 の層が、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは 1 S cm^{-1} 超の電子伝導率を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 7】

前記第 1 の層が、サイクル中に、 $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 超のリチウム拡散率を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

30

【請求項 8】

前記第 1 の層が、 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 超のイオン伝導率を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 9】

前記第 1 の層が、 $1 \text{ nm} \sim 5000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$ 、例えば $100 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$ の厚さを有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

40

【請求項 10】

前記第 2 の層が、セラミック材料、ポリマー材料、ポリマー及びセラミック複合材料の、並びにそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 11】

前記第 2 の層が、酸窒化物、硫化物、リン酸塩、酸化物、オキシ硫化物、チオリン酸塩、ホウ酸塩、オキシホウ酸塩、ホウ水素化物、ケイ酸塩、アルミン酸塩、若しくはチオアルミン酸塩化合物、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項 12】

50

前記セラミック材料が、LiPONである、請求項11に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項13】

前記ポリマー材料が、ポリ酸化エチレンである、請求項10に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項14】

前記第2の層が、 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 超のイオン伝導率を有する、請求項1～13のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項15】

前記第2の層が、 $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、例えば $100 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ の厚さを有する、請求項1～14のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。 10

【請求項16】

力を加える前記手段が、前記電池の外側に位置付けられたバンド、ラップ、又はチューブを含む、請求項1～15のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項17】

前記集電体が、ニッケル又は銅を含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の電子電池アセンブリ。

【請求項18】

前記第1の層内に貯蔵することができる前記アルカリ金属の総量が、前記カソード内の前記電気活性材料の前記電気化学アルカリ金属貯蔵容量の10%未満である、請求項1～17のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。 20

【請求項19】

前記電池が、リチウム硫黄電池、ナトリウム硫黄電池、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、又はナトリウム空気電池から選択される、請求項1～18のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリ。

【請求項20】

請求項1～19のいずれか一項に記載の電気化学電池アセンブリを形成する方法であって、

- a) 集電体を設ける工程と、 30
- b) アルカリ金属との合金を形成する少なくとも1つの金属及び／又は非金属を前記集電体と接触させて、連続的な第1の層を形成する工程と、
- c) 前記第1の層の表面上に、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層を堆積させて、連続的な第2の層を形成する工程と、前記工程a)～c)がアノードを形成し、
- d) カソードを設ける工程と、前記工程a)～d)が電気化学電池を形成し、
- e) 前記工程a)～d)に従って、少なくとも1つの電池に力を加える手段を適用する工程と、を含む、方法。

【請求項21】

前記第1及び第2の層のうちの少なくとも1つが、物理的蒸着によって形成される、請求項20に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学電池に関する。本発明はまた、電気化学電池を形成する方法、特に、電気化学電池のアノード上にコーティングを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ又はアルカリ土類金属を含む電極は、一次及び二次電気化学電池の両方で使用されている。特に、リチウム及びナトリウムなどのアルカリ金属は、それらが提供すること 50

ができる単位質量当たりの高エネルギー伝達のために特に有益であり得る。電池は、例えばリチウム又はナトリウム金属又は金属合金箔として、アノード（即ち、負極）にリチウム又はナトリウムを組み込むことができるが、様々な他の電池構造が採用されてもよい。例えば、リチウム又はナトリウム電池は、アルカリ金属を含有しないアノードを含んでもよい。

【0003】

例えば、金属又は金属合金箔の形態でアノード中にアルカリ金属を含む電池は、当該アルカリ金属を電解質と反応させることができ、これにより、経時的にバッテリー性能を低下させる可能性のあるアノード上に抵抗層を形成し、また、サイクル中のアルカリ金属樹枝状結晶／苔状析出物を形成し得る。この結果、短絡及びサイクル性能の低下が生じる場合がある。代替アノード（アルカリ金属を含まない）に基づく電池は、当初はこうした問題に悩まされないかもしれないが、アルカリ金属が表面上にめっきされる際、アルカリ金属層がサイクル中にアノードの表面上に形成されることがある。樹枝状突起も形成されることがある。したがって、そのような電池の性能及び／又は寿命も影響を受ける可能性がある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の問題を考慮に入れて、アノードの表面に保護層を含めることが望ましい場合がある。様々な保護層が提案されている。例えば、アノードの上の合金層が、電池のサイクル又は容量特性を改善する手段として示唆されている。しかしながら、アルカリ金属合金を含む合金層は、高度に還元性であり、電解質と経時的に反応する結果、電極上にイオン抵抗層を形成することがある。合金層上のアルカリ金属めっきはまた、不均一な剥離と共に観察される場合がある。セラミック材料も、アノード上に保護層を形成するための候補として提案されている。しかしながら、セラミック層の使用は、アノードの電荷移動抵抗を増加させ、これにより、アルカリ金属の不均一な剥離及びめっきをもたらす場合がある。次いで、アルカリ金属の不均一なめっき及び剥離は、局所的な高い電流密度を引き起こし、保護層上にアルカリ金属の堆積をもたらす得る。更に、不均一な体積変化により、セラミック層の機械的完全性が損なわれる可能性もある。

20

【0005】

説明

本発明の具体的な例を説明する前に、本開示は、本明細書に開示される特定の電池、方法、又は材料に限定されないことを理解されたい。保護範囲は特許請求の範囲及びその等価物によって定義されるため、本明細書で使用される用語は、単に特定の実施例を説明するために使用され、限定することを意図するものではないことも理解されたい。

30

【0006】

本発明の電池及び方法を説明及び請求する際に、以下の用語が使用される。単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈上他に明確に指示されない限り、複数形を含む。したがって、例えば、「アノード」への言及は、そのような要素のうちの1つ以上への言及を含む。

40

【0007】

本発明の第1の態様によれば、電気化学電池アセンブリが提供され、電気化学電池アセンブリは、
少なくとも1つの電気化学電池であって、
電気化学的活性材料を含むカソードであって、アルカリ金属がカソード中に存在する、カソードと、
電子伝導性の不活性金属又は非金属を含む集電体を含むアノードであって、第1の層及び第2の層を含む保護層を更に含む、アノードと、
を含む電気化学電池を備え、第1の層が、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含み、集電体上に形成され、第2の層が第1の層上に堆積され、第2の層が、10-

50

5 S c m^{-1} 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層であり、電池アセンブリは、少なくとも1つの電気化学電池に圧力を加える手段を更に備える。

【0008】

本発明の別の態様によれば、電気化学電池アセンブリが提供され、電気化学電池アセンブリは、
少なくとも1つの電気化学電池であって、
電気化学的活性材料を含むカソードであって、アルカリ金属がカソード中に存在する、カソードと、
電子伝導性の不活性金属又は非金属を含む集電体を含むアノードであって、第1の層及び第2の層を含む保護層を更に含む、アノードと、
を含む電気化学電池を備え、第1の層が、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含み、集電体上に形成され、第2の層が第1の層上に堆積され、第2の層が、伝導性ポリマー、セラミック又はガラス材料、ポリマー及びセラミック複合材料のうちの少なくとも1つを含むイオン伝導層を含み、
電池アセンブリは、少なくとも1つの電気化学電池に圧力を加える手段を更に備える。

【0009】

本発明の別の態様によれば、上記のような電気化学電池アセンブリを形成する方法が提供され、当該方法は、

- a) 電子伝導性の不活性金属又は非金属を含む集電体を設ける工程と、
- b) アルカリ金属との合金を形成する少なくとも1つの金属及び／又は非金属を集電体と接触させて、連続的な第1の層を形成する工程と、
- c) 第1の層の表面上に、 $10^{-5} \text{ S c m}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層を堆積させて、連続的な第2の層を形成する工程と、工程a)～c)がアノードを形成し、
- d) カソードを設ける工程と、工程a)～d)が電気化学電池を形成し、
工程a)～d)に従って、少なくとも1つの電池に力を加える手段を適用する工程と、を含む。

本明細書全体を通じて使用される場合、「アノード」という用語は、電気化学電池内の負極、即ち、電池の充電中に酸化が発生する電極を指す。本明細書全体を通じて使用される場合、「カソード」という用語は、電気化学電池内の正極、即ち、電池の充電中に還元が発生する電極を指す。

【0010】

本発明による保護層は、2つの副層を含むことができる。好ましくは、保護層は、第1及び第2の層を含み、第2の層は、電池の電解質と直接接触していてもよい。あるいは、第2の層は、電池のカソードと直接接触していてもよい。保護層が3つ以上の層を含む電池も想定され得る。例えば、保護層は、アルカリ金属と合金をなし得る2つ以上の層を含んでもよい。追加的又は代替的に、保護層は、2つ以上のイオン伝導層を含んでもよい。他の好適な層も、保護層内に含まれてもよい。好ましくは、保護層は、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含み、集電体上に形成され、第2の層が第1の層上に堆積され、第2の層が、 $10^{-5} \text{ S c m}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層である。

【0011】

本明細書に記載の第1及び第2の層を含む保護層を形成する際に、本発明者らは、電池性能に有益な効果を発揮し得るコーティングを提供した。そのような保護層は、アノード上の多数の異なるコーティングを含む電池と比較して、改善された特性、例えば、低い界面抵抗を有することができる。第1及び第2の層は、組み合わせて、 $2 \text{ nm} \sim 10000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 4000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $100 \text{ nm} \sim 5000 \text{ nm}$ 、例えば $500 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$ の厚さを有してもよい。個々の層の比較的薄い厚さ、及び層の組み合わせの比較的薄い厚さを維持することにより、保護層が亀裂する傾向を低減又は排除することができる。亀裂の回避又は最小化は、電池の寿命の点で有益であり得る。

【0012】

本発明による保護層又はコーティングは、改善されたバッテリー性能を提供することができ

る。例えば、本発明による電気化学電池は、サイクル及び容量寿命を改善することができる。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、保護層は、保護層下でリチウム及びナトリウムなどの反応性アルカリ金属を可逆的に貯蔵することができると考えられる。アルカリ金属での合金層の飽和後、電池のサイクル中、更なるアルカリ金属を保護層の第1の層の下にめっきすることができる。保護層はまた、放電中、保護層の下に蓄積されたアルカリ金属の均質な剥離を可能にし得る。均質でない剥離は、電池の寿命及び／又は性能を低下させる可能性があるアルカリ金属堆積物の点食及び／又は亀裂をもたらす得るために、このことは有益であり得る。均質でない剥離及びめっきはまた、アルカリ金属樹枝状突起の形成をもたらして、安全上の問題及び短絡のリスクを引き起こし、電池のエネルギー密度を低下させる場合がある。

10

【0013】

リチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属との合金の形成を可能にする個々の保護層が想定され得るが、有意な量のアルカリ金属めっきが、表面上の亀裂及び／又は点食の形成と共に合金層上に生じ得る。セラミック保護層単独の使用はまた、電荷移動抵抗を増加させ得る一方、表面上に均質でないアルカリ金属の剥離及び／又はめっきをもたらす。したがって、合金層単独、又はセラミック保護層単独のいずれかは、改善されたアノード構造を提供する適切な手段ではない場合がある。本発明者らは、驚くべきことに、本明細書で定義される第1及び第2の層を有する保護層が、サイクル中に保護層下に形成されたアルカリ金属堆積物の均質な剥離をもたらす得ることを発見した。本発明者らはまた、充電中に、合金層下でアルカリ金属の堆積が生じ得ることを発見した。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、これは、他の保護システムと比較して界面抵抗が低減された結果であり得る。これは、第1の層と第2の層との間の界面が非常に高密度であることに起因する可能性があり、つまり、アルカリ金属核形成が、集電体と合金層との間で優先的に発生することを意味する。合金層下のリチウムなどのアルカリ金属の堆積は、アルカリ金属のより均一な堆積を有益に提供し、滑らかなアノード表面を設けることができる。合金層下のアルカリ金属の堆積はまた、アルカリ金属と電解質との間の化学的副反応を防止することができる。また、アノード表面における亀裂及び空隙の形成も最小化又は防止することができる。本発明者らはまた、同等の保護されていないアノードと比べて、本発明によるアノードにおいてインピーダンスが低減されることを発見した。また、本発明者らは、合金保護層単独又はセラミック保護層単独のいずれかを有するアノードと比べて、インピーダンスが低減されることを発見した。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、この低減されたインピーダンスは、保護層下での堆積／剥離を可能にし得ると考えられる。

20

30

【0014】

本発明による電気化学電池は、任意の好適な電池であってもよい。好ましくは、電池は全固体電池である。好適な電気化学電池の非限定的な例としては、リチウム又はナトリウム硫黄電池、リチウム又はナトリウムイオン電池（例えば、リチウム又はナトリウムのNMC電池）、又はリチウム若しくはナトリウム空気電池が挙げられる。好ましくは、電気化学電池は、リチウム硫黄電池又はリチウムイオン電池である。あるいは、電池は、リチウム又はナトリウムの代わりにマグネシウムなどのアルカリ土類金属を含んでもよい。各電気化学電池は、アノード及びカソード、並びにアノードとカソードとの間に存在する電解質を含んでもよい。保護層の第2の層は、電解質、即ち固体電解質として作用することができる。この場合、追加の電解質は存在しなくてもよい。あるいは、保護層の第2の層は、電池内に更なる電解質を有する固体電解質として作用することができる。更なる電解質は、固体及び／又は液体であってもよい。

40

【0015】

本発明による電気化学電池は、集電体を含む。集電体は、アノードの一部を形成する。集電体は、電子伝導性基板を含む。任意の好適な集電体は、本明細書に記載の保護コーティングでコーティングされてもよい。集電体は、導電性の金属箔、シート、又はメッシュを含んでもよい。集電体は、典型的には、実質的に不活性である金属導体で構成されてもよ

50

く、即ち、金属導体は、電池のサイクル中の還元又は酸化反応に関与しない。例えば、集電体は、リチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属で形成されなくてもよい。集電体の形成に好適な金属の例としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はタングステンなどの不活性金属が挙げられる。好ましい例では、集電体は、銅又はニッケル、例えば銅又はニッケル箔を含む。集電体はまた、上記で定義されたような金属導体を含んでもよく、金属導体は、ポリマー基板などの基板に適用される。基板は、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリマーの形態をとることができる。集電体は、 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 、例えば $15\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の厚さを有してもよい。

【0016】

保護層は、集電体上に第1の層を含む。好ましくは、第1の層は連続層であり、即ち、集電体の表面全体を覆う。第1の層は、集電体と密接に接触している。第1の層は、リチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属と合金を形成することができる少なくとも1つの金属及び／又は非金属を含む。「合金」という用語は、2つ以上の金属の組み合わせ、又は1つ以上の金属と他の非金属元素との組み合わせを指す。好適な合金金属及び非金属の例としては、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、インジウム、亜鉛、炭素、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、銀、金、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの混合物が挙げられる。合金層に含まれ得る塩基リチウム合金の例には、 Li_nAl_x 、 Li_nZn_x 、 Li_nGa_x 、 Li_nIn_x 、 Li_nC_x 、 Li_nC_x 、 Li_nSi_x 、 Li_nGe_x 、 Li_nSn_x 、 Li_nPb_x 、 Li_nSb_x 、 Li_nAg_x 、 Li_nAu_x 、 Li_nNa_x 、 Li_nK_x 、 Li_nMg_x 、 Li_nCa_x が含まれ、式中、 n は、 $0.1\sim 20$ 、例えば $1\sim 5$ であつてもよく、 x は、 $0.5\sim 10$ 、例えば $1\sim 5$ であつてもよい。例えば、第1の層に形成され得るリチウム－インジウム合金は、 $\text{Li}_{0.3}\text{In}_{1.7}$ 、 LiIn 、 Li_5In_4 、 Li_3In_2 、 Li_2In 、及び $\text{Li}_{13}\text{In}_3$ を含んでもよいが、更なる合金が追加的／代替的に形成されてもよい。1つ以上の卑金属合金が、合金層に含まれてもよい。好ましい実施形態では、合金層は、リチウム－インジウム合金を含む。あるいは、合金層は、リチウム－亜鉛合金を含む。合金層は、ナトリウム－インジウム又はナトリウム－亜鉛合金を含んでもよい。合金金属及び／又は非金属とアルカリ金属との合金化は、電池のサイクル中に起こり得る。

【0017】

第1の層は、電子伝導性である。第1の層は、 10^{-5}Scm^{-1} 超、好ましくは 10^{-3}Scm^{-1} 超、より好ましくは 10^{-1}Scm^{-1} 超、例えば 1Scm^{-1} 超の電子伝導率を有してもよい。電子伝導率はまた、第1の層と電池内、例えば電解質中に存在するアルカリ金属イオンとの間で合金反応が生じることを可能にし得る。電子伝導率は、好適な方法によって測定され得る。

【0018】

第1の層は、高アルカリ金属拡散率を有してもよく、即ち、層を通るアルカリ金属イオンの通過を可能にする。第1の層は、 $10^{-15}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-10}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 超、より好ましくは $10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 超、例えば、 $10^{-7}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 超の初期アルカリ金属拡散率を有してもよい。第1の層は、初期形態で、即ち、サイクル前に高いアルカリ金属拡散率を有してもよい。あるいは、第1の層は、サイクル前に、例えば、 $10^{-15}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 未満のアルカリ金属拡散率を有してもよい。サイクル中、第1の層内のアルカリ金属含有量は、例えば、充電又は放電点により変化し、合金層内の濃度勾配は、充電／放電の関数である。したがって、アルカリ金属拡散率は、第1の層に含まれるアルカリ金属がサイクル中に剥離されるときに増加し得る。第1の層内に形成される「中間」種（アルカリ金属合金など）の高い拡散率は、保護層下に形成されたアルカリ金属の自発的かつ均一な剥離を可能にし得る。これは、例えば、電池の最初の充電後に、第1の層がリチウム化／ナトリウム化され、過剰なりチウム／ナトリウムが集電体と第1の層との間に層を形成するとき生じることができる。

【0019】

第1の層はイオン伝導性であり、即ち、層を通るアルカリ金属イオンの通過を可能にする

。したがって、電池放電中に、アルカリ金属イオンは、層を通して固体又は液体電解質に流れ込むことができる。同様に、電池が充填されると、電解質からのアルカリ金属イオンは、コーティングを通して移動し、アルカリ金属、例えばチウム又はナトリウムとしてコーティングの下に堆積することができる。第1の層は、 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 超、より好ましくは $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 超、例えば、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 超のイオン伝導率を有してもよい。イオン伝導率は、任意の好適な方法によって測定され得る。

【0020】

第1の層は、高いイオン伝導率及び／又は高アルカリ金属拡散率を有し得る。一実施形態では、第1の層は、 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 超のイオン伝導率及び $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 超のアルカリ金属拡散率を有してもよい。

10

【0021】

第1の層は、ある量のアルカリ金属を貯蔵することができる。第1の層内に貯蔵されるアルカリ金属の量は、電池のサイクル中の異なる段階で変動する。第1の層内に貯蔵することができるアルカリ金属の総量は、カソード内の電気活性材料の電気化学アルカリ金属貯蔵容量の60%未満、好ましくは30%未満、好ましくは10%未満、例えば5%未満であってもよい。電気化学電池の充電中、第1の層はアルカリ金属で飽和し得る。充電が完了に向かって進行すると、合金層下で元素アルカリ金属の形成（核形成及び成長）が生じ得る。

【0022】

第1の層の厚さは、 $1 \text{ nm} \sim 5000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$ 、例えば $100 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ であってもよい。

20

【0023】

保護層は、第1の層上に堆積された第2の層を更に含んでもよい。第2の層は、第1の層と密接に接触している。好ましくは、第2の層は連続層であり、即ち、第1の層の表面全体を覆う。第2の層は、均一な厚さを有してもよい。第2の層の厚さは、 $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、例えば $100 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ であってもよい。第2の層はまた、電解質として作用するだけでなく、アノード上で保護機能を果たすことができ、ここで、電池は全固体電池である。

【0024】

第2の層はイオン伝導性であり、即ち、層を通るアルカリ金属イオンの通過を可能にする。したがって、電池の放電中、アルカリ金属イオンは、コーティングを通して流れることができる。同様に、電池が充填されるとき、アルカリ金属イオンは、コーティングを通して合金層に移動することができ、その後、それらのイオンは、アルカリ金属、例えばチウム又はナトリウムとして堆積し得る。したがって、第2の層は、充電及び放電中のアルカリ金属イオンの通過を可能にしながら、保護機能を提供することができる。第2の層は、 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 超、好ましくは $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 超、より好ましくは $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 超、例えば、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 超のイオン伝導率を有してもよい。

30

【0025】

第2の層は、低電子伝導率を有する、即ち、実質的に電子的に絶縁されている。低電子伝導率の層を含めることにより、保護層上への Li^+ 及び Na^+ などのアルカリ金属イオンの堆積を回避することができる。低電子伝導率はまた、第2の層が電池内の更なる集電体として効果的に作用するのを防ぐ役割も果たすことができる。第2の層は、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満、好ましくは $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 未満、より好ましくは $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有してもよい。一例では、電子伝導率は $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ 未満である。

40

【0026】

第2の層は、セラミック若しくはガラス材料、ポリマー材料、ポリマー及びセラミック複合材料、並びにそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含んでもよい。好適なセラ

50

ミック又はガラス材料には、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、酸素、リン、窒素、シリコン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アルミニウム、硫黄、ホウ素、セレン、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素から選択される1つ以上の元素を含む。好適なセラミック材料は、化学量論的であってもよく、又は非化学量論的であってもよい。セラミック材料は、酸窒化物、硫化物、リン酸塩、酸化物、オキシ硫化物、チオリン酸塩、ホウ酸塩、オキシホウ酸塩、ホウ水素化物、ケイ酸塩、アルミン酸塩、若しくはチオアルミン酸塩化合物、又はそれらの組み合わせであってもよい。好適な材料の例としては、酸窒化リチウム、硫化リチウム、リン酸リチウム、酸化リチウム、オキシ硫化リチウム、チオリン酸リチウム、ホウ酸リチウム、オキシホウ酸リチウム、水素化ホウ素リチウム、ケイ酸リチウム、アルミン酸リチウム、及びチオアルミン酸リチウム、又はそれらの組み合わせが挙げられる。あるいは、材料は、酸窒化ナトリウム、硫化ナトリウム、リン酸ナトリウム、酸化ナトリウム、オキシ硫化ナトリウム、チオリン酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、オキシホウ酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、及びチオアルミン酸ナトリウムのうちの1つ以上から選択されてもよい。セラミック材料は、非晶質材料であってもよい。

【0027】

好適なセラミック材料の例としては、 LiPON 、 LLZO 、 LATP 、 LGPS 、 LPS 、及び LAGP が挙げられる。 LiPON 、 LLZO 、 LATP 、 LGPS 、 LPS 、及び LAGP は、固体伝導性電解質としても有用な材料の例である。伝導性セラミック又はガラス材料の更なる例には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ が含まれる。

【0028】

特に好ましいセラミック材料は、リチウムリン酸窒素酸化物などの酸窒化リチウムである。 LiPON は、低電子伝導率及び高イオン伝導率を有する非晶質の非化学量論的リチウムリン酸窒素酸化物の例である。 LiPON の電子伝導率及びイオン伝導率の例示的な値はそれぞれ、 $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ 及び $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲内にある。

【0029】

第2の層は、伝導性ポリマー材料、例えばイオン伝導性ポリマーを含んでもよい。追加的又は代替的に、第2の層は、ポリマー材料内に分散されたアルカリ金属塩を有するポリマー材料を含んでもよい。これにより、ポリマー内のイオン伝導性を提供又は増加させることができる。代替的に又は追加的、第2の層は、ポリマー-セラミック複合材料を含んでもよい。ポリマー-セラミック複合材料は、少なくとも1つのポリマー材料によって共に結合されたセラミック粒子を含んでもよい。ポリマー-セラミック複合材料を形成するために使用されるポリマー（複数も可）は、固有のアルカリ金属イオン伝導率を有してもよく、又はアルカリ金属塩と混合されてもよい。

【0030】

例えば、ポリマー材料は、ポリマー相、例えばポリ酸化エチレン内に溶解されたりチウム塩（例えば、 LiTFSI ）を含んでもよい。リチウム塩の更なる塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、硝酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムビス（オキサレート）ホウ酸塩、及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが挙げられる。好適なナトリウム塩としては、ヘキサフルオリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロヒ酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、ナトリウムトリフルオロメタンスルホンイミド、ナトリウムビス（オキサレート）ホウ酸塩、及びトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。塩の組み合わせが採用されてもよい。

【0031】

ポリマーは、アミン、アミド、カルボニル、カルボキシル、エーテル、チオエーテル、及びヒドロキシル基、並びにそれらの混合物から選択される少なくとも1つの官能基を含ん

でもよい。ポリマーの非限定的な例としては、ポリ無水物、ポリケトン、ポリエステル、ポリストリン、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリビニリデンが挙げられる。イオン伝導性ポリマーの非限定的な例としては、窒素又は硫黄含有ポリマー、例えば、ポリピロール（PPY）、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリアニリン、ポリチオフェン、PEDOT、PPSが挙げられ得る。イオン伝導性ポリマーの更なる例としては、ポリ（フルオレン）、ポリフェニレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフタレン、ポリ（アセチレン）（PAC）、及びポリ（p-フェニレンビニレン）（PPV）が挙げられ得る。好ましい実施形態では、ポリマー材料は、ポリ酸化エチレンである。

【0032】

集電体が、任意の好適な電池を組み立てるために使用されてもよい。アノードは、正極材料を含む任意の好適なカソードに結合されてもよい。例えば、集電体と電気活性材料及び固体導電性材料の混合物を含むカソードとは、電解質と接触して配置されてもよい。電解質は、固体又は液体電解質であってもよく、保護層の第2の層とカソードとの間に配置されてもよい。あるいは、保護層の第2の層自体が電解質として機能し、追加の電解質が存在しなくてもよい。

【0033】

電気化学電池のカソードは、電気活性硫黄材料などの好適な電気活性材料を含む。カソードはイオン伝導性であってもよく、即ち、固体状態でイオン（即ち、アルカリカチオン、 Li^+ 又は Na^+ ）の伝導を可能にし得る。カソードは、リチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属を含むため、リチウム化又はナトリウム化されたカソードは、電池のサイクル中にアルカリ金属イオン源を提供することができる。リチウム系電池に好適な正電気活性材料の例には、硫化リチウム、硫黄、酸化リチウム、酸素、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルアルミニウム酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄リン酸塩、リチウムマンガンリン酸塩、リチウムコバルトリン酸塩、リチウムフッ化鉄、及びそれらの組み合わせを含む複合材料が挙げられる。ナトリウム系電池に好適な正電気活性材料の例としては、ナトリウムコバルト酸化物、ナトリウムバナジウム酸化物、ナトリウムマンガン酸化物、ナトリウムニッケルコバルトマンガン酸化物、ナトリウムクロム酸化物、ナトリウム鉄リン酸塩、ナトリウムバナジルフルオロリン酸、ナトリウムフッ化鉄、及びそれらの組み合わせを含む複合材料が挙げられる。

【0034】

カソードが電気活性硫黄材料を含む場合、元素硫黄、硫黄系有機化合物、硫黄系無機化合物、及び硫黄含有ポリマーを含むことができる。好ましくは、元素硫黄又は Li_2S が使用される。一実施形態では、カソードは、硫黄-炭素複合材料を含む。カソードは、イオン伝導性でもあり得る電気活性硫黄材料を含んでもよい。この材料は、硫黄だけでなく、 Li 、 Na 、 Mg 、 P 、 N 、 Si 、 Ge 、 Ti 、 Zr 、 Sn 、 B 、 Al 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 O 、又はそれらの任意の組み合わせなどの追加の元素を含有してもよい。イオン伝導性でもある硫黄含有材料の例としては、 $LGPS$ 、 Li_3PS_4 又は $Li_7P_3S_{11}$ が挙げられる。一実施形態では、カソードは、イオン伝導性でもある硫黄-炭素複合材料を含んでもよい。

【0035】

カソードは、固体導電性材料を更に含んでもよい。固体導電性材料は、任意の好適な導電性材料であってもよい。好ましくは、この固体導電性材料は、炭素で形成されてもよい。例としては、カーボンブラック、炭素繊維、グラフェン、還元グラフェン酸化物、及びカーボンナノチューブが挙げられる。他の好適な材料としては、金属（例えば、フレーク、フィリング、及び粉末）及び伝導性ポリマーが挙げられる。伝導性ポリマーの例としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、及びポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）が挙げられる。好ましくは、カーボンブラックが採用される。一実施形態では、カソードが硫黄-炭素複合材料を含む場

10

20

30

40

50

合、更なる固体導電性材料がカソード中に存在しなくてもよい。

【0036】

カソードは、イオン伝導性材料、具体的には、固体 Li^+ 又は Na^+ イオン導体を更にも含んでもよい。イオン伝導性材料は、 25°C で $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 超、例えば $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 超のバルクイオン伝導率を有してもよい。カソードが、 Li_3PSS_4 又は $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ などの電気活性のイオン伝導性材料を含有する場合、更なるイオン伝導性材料が存在しなくてもよい。いくつかの例では、リチウムイオン伝導性材料は、セラミック材料を含む。セラミック材料は、結晶、多結晶、部分的結晶、又は非結晶構造を有してもよい。好適なセラミック材料としては、酸化物、炭酸塩、窒化物、炭化物、硫化物、オキシ硫化物、及び／又は金属及び／又は半金属の酸窒化物が挙げられるが、これらに限定されない。場合によっては、セラミック材料はリチウムを含む。十分なイオン伝導性を有する好適な固体電解質の非限定的な例は、リチウムを含むセラミック材料などの様々なリチウム化合物の組み合わせ、例えば、リチウム酸化物（例えば、 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 、式中、Rは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及び／又はルテチウム）、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、窒化リチウム（例えば、 Li_3N ）、オキシ硫化リチウム、オキシ窒化リチウム、リチウムガーネット型酸化物（例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、リチウムリン酸窒素酸化物、リチウムシリコスル

フィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタン酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノシルフィド、リチウムホスホスルフィド、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、及び上記の組み合わせによって生成されてもよい。特定の場合において、セラミック材料は、酸化リチウム、窒化リチウム、又はオキシ硫化リチウムを含む。いくつかの実施形態では、セラミックは、炭酸塩及び／又は炭化物を含む。ナトリウム系電池では、これらの材料のうちのいずれかのナトリウムイオン同等物を使用することができる。

【0037】

いくつかの実施形態では、リチウムイオン伝導性材料は、電子対（例えば、ルイス塩基）を供与することができる種から選択されてもよい。適切な電子供与材料の例としては、限定はされないが、リチウム酸化物（例えば、 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 、式中、Rは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及び／又はルテチウム）、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、窒化リチウム（例えば、 Li_3N ）、オキシ硫化リチウム、オキシ窒化リチウム、リチウムガーネット型酸化物（例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、リチウムリン酸窒素酸化物、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタン酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノシルフィド、リチウムホスホスルフィド、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、及び上記の組み合わせが挙げられる。上記のナトリウム同等物も使用することができる。

【0038】

リチウムイオン伝導性材料として使用することができるセラミック材料の例としては、 Li 含有酸化物、例えば $\text{Li}_{3.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ；ナシコン構造（例えば、 $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ）； LiSICON （ $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ）； $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ；ガーネット： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ； Li_2O 、他の酸化物、例えば、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnO ；硫化物、例えば $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ；アンチペロブスカイト、例えば Li_3OCl ；水素化物、例えば LiBH_4 、 LiBH_4-LiX （ $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I ）、 LiNH 、 LiNH_2 、 Li_3AlH_6 、 Li_2NH ；ホウ酸塩又はリン酸塩、例えば $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 LiPON ；炭酸塩又

は水酸化物、例えば Li_2CO_3 、 LiOH ；フッ化物、例えば LiF ；窒化物、例えば、 Li_3N ；硫化物、例えば、リチウムボロスルフィド、リチウムホスホスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、オキシ硫化物、酸化プラセオジウム、が挙げられる。上記セラミック材料のうちの少なくとも1つが使用されてもよい、又はそれらの組み合わせが使用されてもよい。ナトリウム硫黄電池では、これらの伝導性材料のうちのいずれかのナトリウムイオン同等物を使用することができる。

【0039】

いくつかの例では、リチウムイオン伝導性材料は、本質的にイオン伝導性であるポリマー材料、例えば、ナフィオンで形成されてもよい。あるいは、 10^{-7} S/cm 超のバルク伝導率を達成することができる、リチウム（又はナトリウム）塩とブレンドされたポリマーも使用され得る。好適なポリマーの例としては、EO系ポリマー（例えば、PEO）；アクリレート系ポリマー（例えば、PMMA）；ポリアミン（ポリエチレンイミン）；シロキサン（ポリ（ジメチルシロキサン））；ポリヘテロ芳香族化合物（例えば、ポリベンゾイミダゾール）；ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリイミド（例えば、カプトン）；ポリビニル（例えば、ポリアクリルアミド、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（N-ビニルピロリドン）、ポリ（メチルシアノアクリレート）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（フッ化ビニル）；無機ポリマー（例えば、ポリシラン、ポリシラザン、ポリホスファゼン、ポリホスホネート）；ポリウレタン；ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン）；ポリエステル（例えば、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート）が挙げられる。一実施形態では、ナフィオンなどのコブロックポリマーが使用されてもよい。当該ポリマー材料のうちの少なくとも1つが使用されてもよい、又はそれらの組み合わせが使用されてもよい。一実施形態では、カソードは、1つ以上のイオン伝導性ポリマーと組み合わせてセラミック粒子を含有する。

【0040】

カソードは、カソード成分を共に結合するための結合剤、例えば、PEOを更に含んでもよい。

【0041】

任意選択的に、カソードは、伝導性材料、例えば、アルミニウムなどの金属を含む集電体を更に含んでもよい。

【0042】

追加の電解質が存在する場合、任意の好適な電解質が電気化学電池内に含まれてもよい。一実施形態では、電解質は液体電解質である。電解質は、有機溶媒及び電解質塩を含んでもよい。好適な有機溶媒としては、エーテル、エステル、アミド、アミン、スルホキシド、スルファミド、有機リン酸塩、イオン液体、炭酸塩、及びスルホンが挙げられる。1つ以上の溶媒の混合物が採用されてもよい。溶媒の例としては、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキサラン、ジグリム（2-メトキシエチルエーテル）、トリグリム、テトラグリム、ブチロラクトン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N、N、N-テトラエチルスルファミド、及びスルホン、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0043】

あるいは、例えば、全固体電池の場合、電池の電解質は、固体電解質、例えば固体ポリマー又はセラミック電解質であってもよい。固体電解質は、セラミック又はガラス材料、ポリマー材料、ポリマー及びセラミック複合材料、並びにそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含む。保護層の第2の層は、電解質として作用することができ、この場合、別個の電解質が存在しなくてもよい。あるいは、更なる電解質が存在してもよい。更なる電解質は、上記のように固体電解質であってもよく、又は液体電解質であってもよい。

【0044】

好適なセラミック又はガラス材料は、例えば、リチウム、酸素、リン、窒素、硫黄、ホウ素、セレン、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素から選択される1つ以上の元素を含む。好適なセラミック材料は、化学量論的であってもよく、又は非化学量論的であってもよい。セラミック材料は、酸窒化物、硫化物、リン酸塩、酸化物、オキシ硫化物、チオリン酸塩、ホウ酸塩、オキシホウ酸塩、ホウ水素化物、ケイ酸塩、アルミン酸塩、若しくはチオアルミン酸塩化合物、又はそれらの組み合わせであってもよい。好適な材料の例としては、酸窒化リチウム、硫化リチウム、リン酸リチウム、酸化リチウム、オキシ硫化リチウム、チオリン酸リチウム、ホウ酸リチウム、オキシホウ酸リチウム、水素化ホウ素リチウム、ケイ酸リチウム、アルミン酸リチウム、及びチオアルミン酸リチウム、又はそれらの組み合わせが挙げられる。あるいは、材料は、酸窒化ナトリウム、硫化ナトリウム、リン酸ナトリウム、酸化ナトリウム、オキシ硫化ナトリウム、チオリン酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、オキシホウ酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、及びチオアルミン酸ナトリウムのうちの1つ以上から選択されてもよい。セラミック材料は、非晶質材料であってもよい。

10

【0045】

好適なセラミック材料の例としては、 LiPON 、 LLZO 、 LATP 、 LGPS 、 LPS 、及び LAGP が挙げられる。 LiPON 、 LLZO 、 LATP 、 LGPS 、 LPS 、及び LAGP は、固体伝導性電解質としても有用な材料の例である。伝導性セラミック又はガラス材料の更なる例には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ が含まれる。

20

【0046】

特に好ましいセラミック材料は、リチウムリン酸窒素酸化物などの酸窒化リチウムである。 LiPON は、低電子伝導率及び高イオン伝導率を有する非晶質の非化学量論的リチウムリン酸窒素酸化物の例である。 LiPON の電子伝導率及びイオン伝導率の例示的な値はそれぞれ、 $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ 及び $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲内にある。

【0047】

電解質は、伝導性ポリマー材料、例えばイオン伝導性ポリマーを含んでもよい。追加的又は代替的に、電解質は、ポリマー材料内に分散されたアルカリ金属塩を有するポリマー材料を含んでもよい。これにより、ポリマー内のイオン伝導性を提供又は増加させることができる。代替的に又は追加的、電解質は、ポリマー-セラミック複合材料を含んでもよい。ポリマー-セラミック複合材料は、少なくとも1つのポリマー材料によって共に結合されたセラミック粒子を含んでもよい。ポリマー-セラミック複合材料を形成するために使用されるポリマー又はポリマーは、アルカリ金属塩と混合されてもよい。

30

【0048】

電解質に含めるのに好適なアルカリ金属塩としては、リチウム塩又はナトリウム塩が挙げられる。好適なリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、硝酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムビス（オキサレート）ホウ酸塩、及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが挙げられる。好適なナトリウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロヒ酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、ナトリウムトリフルオロメタンスルホンイミド、ナトリウムビス（オキサレート）ホウ酸塩、及びトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。好ましくは、リチウム塩は、リチウムトリフルオロメタンスルホネート（リチウムトリフラートとしても知られる）である。塩の組み合わせが採用されてもよい。例えば、リチウムトリフラートは、硝酸リチウムと組み合わせて使用されてもよい。リチウム塩は、0.1～6 M、好ましくは0.5～3 M、例えば1 Mの濃度で電解質中に存在してもよい。

40

【0049】

50

電解質はまた、多硫化リチウム又はナトリウムを含んでもよい。例えば、電池が放電される前に、多硫化リチウムが電解質に添加されてもよい。電解質に溶解した多硫化リチウムの濃度は、0.1重量%～20重量%（好ましい濃度1.5%）であってもよい。好適な多硫化リチウムの例としては、 Li_2S_n が挙げられ、式中、 n は少なくとも5、例えば、6～15、例えば、8～12（例えば、8）である。多硫化リチウム又はナトリウムは、電解質を緩衝し、電池の容量を増加させるか、又は非導電種の形成による硫黄の損失を補うために硫黄源として機能するのに役立てることができる。

【0050】

本発明による電池は、好適なハウジング内に提供されてもよい。このハウジングは、電気化学区画を画定することができる。好ましくは、ハウジングは可撓性であり、例えば可撓性パウチである。パウチは、複合材料、例えば、金属及びポリマー複合材料で形成されてもよい。一実施形態では、1つ以上の電池がハウジング内に封入される。電池又は電池は、パウチ内に封止されてもよい。電池又は電池の各々の領域は、ハウジングから突出してもよい。この領域は、例えば、ニッケルで形成された接触タブに結合されてもよい。接触タブは、任意の好適な方法、例えば（超音波）溶接によってアルカリ金属又はアルカリ金属合金に接続されてもよい。あるいは、接触タブ自体は、ハウジングから突出してもよい。複数の電気化学電池が電池アセンブリ内に存在する場合、アノードの各々の領域が一緒に押圧又は結合されて、接触タブに接続され得る多数のアノードを形成することができる。

10

【0051】

本発明による電池は、力を受けることができる。好ましくは、力は異方性力である、即ち、異なる方向で測定されるときに異なる値を有する。力の成分は、例えば、電気化学電池のアノードの活性表面に垂直に印加される。一実施形態では、力は、電池に連続的に加えられる。一実施形態では、力は、特定の値に維持される。あるいは、力は経時的に変化してもよい。力は、アノードの表面全体にわたって加えられてもよい。あるいは、力は、アノードの表面の一部にわたって、例えば、表面の少なくとも80%にわたって、好ましくは表面の少なくとも60%にわたって、好ましくは表面の少なくとも40%にわたって、表面の少なくとも20%にわたって、加えられてもよい。力は、電池に直接加えられてもよい。あるいは、力は、電池の外側に位置する1つ以上のプレート、例えば金属プレートに加えられてもよい。力は、1つ以上の電池が含まれるハウジングの外部に加えられてもよい。例えば、1つ以上の電池が可撓性パウチ内に含まれてもよく、可撓性パウチの外部に力が加えられてもよい。

20

30

【0052】

力は、電気化学電池の性能を向上させることができる。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、アノードに加えられる圧力は、保護層とアルカリ金属又は金属合金層との間に密接な接触を維持させることができると考えられる。アノードへの圧力の印加は、保護層とアルカリ金属／金属合金との間の、保護層下でのアルカリ金属めっきの形成を可能にし得る。これにより、均質でなく、表面に亀裂又は点食をもたらす得る保護層上へのめっきの形成を回避又は低減することができる。保護層下でめっきが行われる場合、アノードの滑らかな表面を保存することができ、表面上の亀裂又は空隙の形成を低減することができる。次いで、樹枝状突起の形成を防止することができる。更に、保護層下に位置するアルカリ金属の堆積物は、電解質と直接接触していない。これにより、サイクル中に電解質が低減するのを防ぐことで、電池のサイクル寿命の低下を回避することができる。

40

【0053】

一実施形態では、力は締付力であってもよい。あるいは、力は圧縮力であってもよい。締付力は、クランプを使用して電池に印加されてもよい。あるいは、1つ以上の狭窄要素が、電池（複数も可）の外部の周りに配置されてもよい。狭窄要素は、電池（複数も可）の外部の少なくとも一部を取り囲むバンド又はチューブの形態をとってもよい。バンドは、任意の好適な材料で作製することができる。一実施形態では、バンドは、電池（複数も可

50

）の周りに延伸され得る弾性材料で形成され、定位置にあるとき、狭窄力を加える。一実施形態では、バンドは弾性バンドである。あるいは、バンドは、電池又は電池の周りで締められてもよい。狭窄要素はまた、収縮ラップ材料の形態をとってもよい。更なる構成では、1つ以上の圧縮ばねが使用されてもよく、例えば、電池（複数も可）は格納構造内に収容され、1つ以上の圧縮ばねが格納構造と電池との間に配置されてもよい。力を加える他の手段は、ねじ又はおもりを含んでもよい。

【0054】

力を加える上記の方法のうちの1つ以上が採用されてもよい。0 MPa 超えの好適な力を使用することができる。電池又は電池に加えられる力は、最大0.5 MPa、好ましくは最大2 MPa、例えば最大5 MPaの範囲内であってもよい。力は、少なくとも0.1 MPa、好ましくは少なくとも0.5 MPa、例えば、少なくとも1 MPaであってもよい。力は、0.1 MPa～5 MPa、好ましくは0.5 MPa～3 MPa、例えば1 MPa～1.5 MPaであってもよい。

【0055】

本明細書には、上記のような保護層を含む電気化学電池を形成するための方法も開示される。特に、保護層は、アルカリ金属と合金をなす金属及び／又は非金属を含んでもよく、集電体上に形成され、第2の層が第1の層上に堆積され、第2の層は、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層である。本発明の一態様によれば、上記のような電気化学電池アセンブリを形成する方法が提供され、当該方法は、a) 集電体を設ける工程と、b) アルカリ金属と合金を形成する少なくとも1つの金属及び／又は非金属を集電体と接触させて、連続的な第1の層を形成する工程と、c) $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 未満の電子伝導率を有するイオン伝導層を第1の層の表面に堆積させて、連続的な第2の層を形成する工程と、カソードを設ける工程と、工程a)～d)が電気化学電池を形成し、工程a)～d)に従って形成された少なくとも1つの電池に力を加えるための手段を適用する工程と、を含む。好ましくは、第1及び第2の層のうちの少なくとも1つは連続層であり、より好ましくは、第1及び第2の層の両方が連続的である。

【0056】

任意の好適な方法を使用して、第1の層を形成することができる。好適な方法の例としては、物理的又は化学的蒸着などの物理的又は化学的堆積方法が挙げられる。好適な方法は、プラズマ誘起化学蒸着、スパッタリング、蒸発、電子ビーム蒸着、及び化学蒸着(CVD)を含むことができる。これらの方法は、例えば、集電層上に第1の層を堆積させるために使用されてもよい。追加的又は代替的に、これらの方法を使用して、保護層の第2の層を第1の層上に堆積させてもよい。第1及び／又は第2の層を形成する代替的な方法は、インクジェット印刷、スロットダイ及びスプレーコーティングを含んでもよい。これらの方法は、例えば、ポリマーを含む第2の層の適用のために使用されてもよい。

【0057】

本明細書の説明及び特許請求の範囲を通して、「含む(comprising)」及び「含有する(comprising)」という語及びそれらの変形は、「含むが、これらに限定されない」という意味であり、他の部分、添加物、成分、整数、又は工程を除外することを意図するものではない(及び除外しない)。本明細書の説明及び特許請求の範囲を通して、文脈が別途必要とされない限り、単数形は複数形を包含する。特に、不定冠詞が使用される場合、本明細書は、文脈が他に必要とされない限り、複数並びに単数を企図するものとして理解されるべきである。

【0058】

本発明の特定の態様、実施形態、又は実施例と併せて記載された特徴、整数、特性、化合物、化学部分又は基は、互いに不適合でない限り、本明細書に記載の任意の他の態様、実施形態、又は実施例に適用可能であると理解されるべきである。本明細書(添付の特許請求の範囲、要約、及び図面を含む)に開示される特徴の全て、及び／又はそのように開示された方法又はプロセスの工程の全てが、そのような特徴及び／又は工程のうちの少なくともいくつかは相互に排他的である組み合わせを除いて、任意の組み合わせで組み合わせ

ることができる。本発明は、任意の前述の実施形態の詳細に限定されない。本発明は、本明細書（添付の特許請求の範囲、要約、及び図面を含む）に開示される特徴の任意の新規の1つ又は任意の新規の組み合わせ、又はそのように開示された方法又はプロセスの工程の任意の新規の1つ若しくは任意の新規の組み合わせまで拡張される。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International application No PCT/GB2020/051660	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
INV.	H01M4/04	H01M4/134	H01M4/1395	H01M4/36	H01M4/38	
	H01M4/40	H01M2/16	H01M4/66	H01M10/04	H01M10/052	
	H01M10/056					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED						
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.	
Y	EP 3 413 380 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 12 December 2018 (2018-12-12) paragraphs [0044], [0052], [0066], [0070], [0073], [0075], [0086] -----				1-8, 10, 13-16, 18-20	
Y	US 6 733 924 B1 (SKOTHEIM TERJE A [US] ET AL) 11 May 2004 (2004-05-11) column 6, lines 28-38 column 6, lines 50-61 column 8, lines 3-12 column 8, lines 65-67 column 10, lines 50-65 column 11, lines 8-19 column 12, lines 10-24; example 1 ----- -/--				1-12, 14-17, 19-21	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search 11 September 2020				Date of mailing of the international search report 22/09/2020		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016				Authorized officer Meini, Stefano		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2020/051660

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/177377 A1 (DUBE WILLIAM P [US]) 21 July 2011 (2011-07-21) paragraphs [0028], [0030], [0031]; figure 2 -----	1-21

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2020/051660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 3413380	A1	12-12-2018	CN 108713267 A	26-10-2018
			EP 3413380 A1	12-12-2018
			JP 6685542 B2	22-04-2020
			JP 2019506715 A	07-03-2019
			KR 20180020599 A	28-02-2018
			US 2019058185 A1	21-02-2019
			WO 2018034526 A1	22-02-2018

US 6733924	B1	11-05-2004	NONE	

US 2011177377	A1	21-07-2011	NONE	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<i>H O 1 M 4/38 (2006.01)</i>	H O 1 M	4/38		Z
<i>H O 1 M 4/66 (2006.01)</i>	H O 1 M	4/66		A
<i>H O 1 M 4/1395 (2010.01)</i>	H O 1 M	4/1395		
<i>H O 1 M 10/054 (2010.01)</i>	H O 1 M	10/054		
<i>H O 1 M 10/058 (2010.01)</i>	H O 1 M	10/058		
<i>H O 1 M 12/08 (2006.01)</i>	H O 1 M	12/08		K

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

- (72)発明者 リカルテ、ジョキン
イギリス国 オックスフォードシャー OX14 3DB, アビンドン, カルハム サイエンス
センター E1
- (72)発明者 カルボーニ、マルコ
イギリス国 オックスフォードシャー OX14 3DB, アビンドン, カルハム サイエンス
センター E1
- (72)発明者 リア、レイチェル
イギリス国 オックスフォードシャー OX14 3DB, アビンドン, カルハム サイエンス
センター E1
- (72)発明者 ウリッシ、ウルデリコ
イギリス国 オックスフォードシャー OX14 3DB, アビンドン, カルハム サイエンス
センター E1

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 EE01 EE04
5H029 AK01 AK03 AK05 AK06 AL11 AL13 AM02 AM03 AM04 AM12
AM14 AM16 BJ12 BJ13 CJ03 CJ24 DJ07 EJ01 EJ08 EJ12
HJ04 HJ20
5H032 AA01 AS01 AS02 AS11 CC11 HH04 HH08
5H050 AA07 BA15 BA16 BA17 BA20 CA01 CA08 CA09 CA11 CA12
CA14 CB07 CB11 CB12 DA03 DA06 DA07 DA09 EA14 EA23
FA04 GA03 GA24 HA04 HA17