

(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2019-530963

(P2019-530963A)

(43) 公表日 令和1年10月24日 (2019. 10. 24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562	5 G 3 0 1
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0585 (2010. 01)	HO 1 M 10/0585	
HO 1 B 13/00 (2006. 01)	HO 1 B 13/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-518459 (P2019-518459)
 (86) (22) 出願日 平成29年10月9日 (2017. 10. 9)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年5月30日 (2019. 5. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/055704
 (87) 国際公開番号 W02018/068034
 (87) 国際公開日 平成30年4月12日 (2018. 4. 12)
 (31) 優先権主張番号 62/405, 515
 (32) 優先日 平成28年10月7日 (2016. 10. 7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 507238218
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
 ティ オブ ミシガン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 9 - 2 5 9 0
 ミシガン、アナーバー、ヒューロン パー
 クウェイ 1 6 0 0、セカンド フロアー
 (74) 代理人 100134832
 弁理士 瀧野 文雄
 (74) 代理人 100165308
 弁理士 津田 俊明
 (74) 代理人 100115048
 弁理士 福田 康弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電池用安定化コーティング

(57) 【要約】

本開示は、固体電池に使用される固体電解質、電極、集電体、および / または導電性添加剤を形成するための方法に関する。一変形例では、この方法は、粉末電解質材料、または粉末電極材料、または粉末導電添加剤材料の上に安定化コーティングを堆積させるステップと、コーティングされた材料を含むスラリーを形成するステップとを含む。次に、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、層を焼結して固体電解質、または電極、または導電性添加剤を有する電極を形成する。

【選択図】 図 1

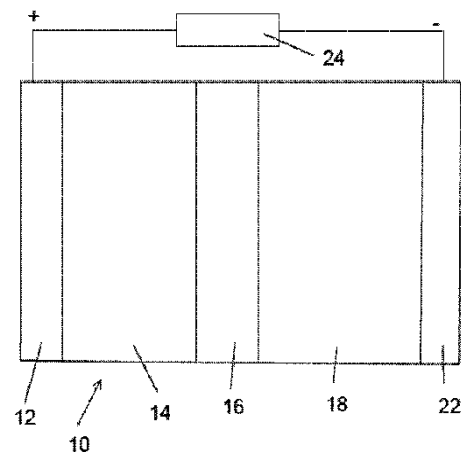


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法であって、
 (a) 粉末電解質材料上に安定化コーティングを堆積させるステップと、
 (b) コーティングされた前記電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、
 (c) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、
 (d) 前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、
 を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 2】

ステップ (a) は、ゾル - ゲル湿式化学、原子層堆積、化学蒸着、または物理蒸着を用いて安定化コーティングを堆積するステップを備えることを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

10

【請求項 3】

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 4】

前記固体電解質上の前記安定化コーティングの材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

20

【請求項 5】

前記電解質材料は、ガーネット相、ペロブスカイト相、 $NaSiCON$ 相、または $LiSiCON$ 相との任意の組み合わせの酸化物材料またはリン酸塩材料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 6】

前記電解質材料は式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有し、
 ここで、 Re は、 La 、 Nd 、 Pr 、 Pm 、 Sm 、 Sc 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Lu を含む名目価数が + 3 の元素の任意の組み合わせであり、

M は、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sb 、 W 、 Hf 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Bi 、 Ge 、および Si を含む、名目価数が + 3、+ 4、+ 5 または + 6 の金属の任意の組み合わせであり、

30

A は、 H 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Al 、 B 、 Mn を含む名目価数が + 1、+ 2、+ 3 または + 4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 7】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

40

【請求項 8】

前記電解質材料は式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有することを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 9】

ステップ (d) が、500 ~ 1300 の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えることを特徴とする請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 10】

前記層は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載

50

の形成方法。

【請求項 1 1】

リチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法であって、

(a) 固体電解質材料および安定化コーティング材料を含むスラリーを形成するステップと、

(b) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、

(c) 前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、

を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 1 2】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に 1 つ以上の酸化物を形成する 1 つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

10

【請求項 1 3】

前記固体電解質上の前記安定化コーティング材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

【請求項 1 4】

前記電解質材料は、ガーネット相、ペロブスカイト相、 $NaSiCON$ 相、または $LiSiCON$ 相との任意の組み合わせの酸化物材料またはリン酸塩材料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

20

【請求項 1 5】

前記電解質材料は式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有し、

ここで、 Re は、 La 、 Nd 、 Pr 、 Pm 、 Sm 、 Sc 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Lu を含む名目価数が +3 の元素の任意の組み合わせであり、

M は、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sb 、 W 、 Hf 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Bi 、 Ge 、および Si を含む、名目価数が +3、+4、+5 または +6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、 H 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Al 、 B 、 Mn を含む名目価数が +1、+2、+3 または +4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

30

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

【請求項 1 6】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

【請求項 1 7】

前記電解質材料は式 $Li_{6.25}La_{2.7}Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有することを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

40

【請求項 1 8】

ステップ (c) が、500 ~ 1300 の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えることを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

【請求項 1 9】

前記層は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 1 1 に記載の形成方法。

【請求項 2 0】

リチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法であって、

50

(a) 固体電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、
 (b) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、
 (c) 前記層を焼結するステップと、
 (d) 焼結した前記層上に安定化コーティングを堆積して固体電解質を形成するステップと、
 を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 21】

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

10

【請求項 22】

前記固体電解質上の前記安定化コーティングの材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

【請求項 23】

前記電解質材料は、ガーネット相、ペロブスカイト相、 $NaSiCON$ 相、または $LiSiCON$ 相との任意の組み合わせの酸化物材料またはリン酸塩材料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

【請求項 24】

前記電解質材料は式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有し、
 ここで、 Re は、 La 、 Nd 、 Pr 、 Pm 、 Sm 、 Sc 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Lu を含む名目価数が +3 の元素の任意の組み合わせであり、

20

M は、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sb 、 W 、 Hf 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Bi 、 Ge 、および Si を含む、名目価数が +3、+4、+5 または +6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、 H 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Al 、 B 、 Mn を含む名目価数が +1、+2、+3 または +4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

30

【請求項 25】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

【請求項 26】

前記電解質材料は式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有することを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

【請求項 27】

ステップ (c) が、500 ~ 1300 の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えることを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

40

【請求項 28】

前記層は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 20 に記載の形成方法。

【請求項 29】

リチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法であって、

(a) 固体電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、

(b) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、

(c) 前記層上に安定化コーティング材料を堆積するステップと、

50

(d) 前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、
を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 30】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に 1 つ以上の酸化物を形成する 1 つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 31】

前記固体電解質上の前記安定化コーティング材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 32】

前記電解質材料は、ガーネット相、ペロブスカイト相、 $NaSiCON$ 相、または $LiSiCON$ 相との任意の組み合わせの酸化物材料またはリン酸塩材料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 33】

前記電解質材料は式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有し、
ここで、 Re は、 La 、 Nd 、 Pr 、 Pm 、 Sm 、 Sc 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Lu を含む名目価数が +3 の元素の任意の組み合わせであり、

M は、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sb 、 W 、 Hf 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Bi 、 Ge 、および Si を含む、名目価数が +3、+4、+5 または +6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、 H 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Al 、 B 、 Mn を含む名目価数が +1、+2、+3 または +4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 34】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 35】

前記電解質材料は式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有することを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 36】

ステップ (d) が、500 ~ 1300 の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えることを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 37】

前記層は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 29 に記載の形成方法。

【請求項 38】

電気化学デバイス用の電極形成方法であって、

(a) 粉末リチウムホスト材料上に安定化コーティングを堆積させるステップと、

(b) コーティングされた前記リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、

(c) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、

(d) 前記層を焼結して電極を形成するステップと、

を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 39】

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 40】

前記電極上の前記安定化コーティングの材料は MgO を含むことを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 41】

前記電極上の前記安定化コーティングの材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。 10

【請求項 42】

前記表面は集電体の表面であることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 43】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 44】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの 1 つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここで M は、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの 1 つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。 20

【請求項 45】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 46】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ/コバルト合金、またはシリコン/カーボンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。 30

【請求項 47】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムチタン酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 48】

ステップ (b) は、 $108 \sim 1300$ の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えていることを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。

【請求項 49】

前記層は $1 \sim 200$ ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 38 に記載の形成方法。 40

【請求項 50】

電気化学デバイス用の電極形成方法であって、

(a) リチウムホスト材料と安定化コーティング材料とを含むスラリーを形成するステップと、

(b) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、

(c) 前記層を焼結して電極を形成するステップと、

を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項 51】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、 50

酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物または、(i) 熱処理時に１つ以上の酸化物を形成する１つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項５２】

前記電極上の前記安定化コーティング材料は MgO を含むことを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項５３】

前記電極上の前記安定化コーティング材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

10

【請求項５４】

前記表面は集電体の表面であることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項５５】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項５６】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの１つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここで M は、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの１つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

20

【請求項５７】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項５８】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ/コバルト合金、またはシリコン/カーボンからなる群から選択されることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

30

【請求項５９】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムチタン酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項６０】

ステップ(c)は、 $108 \sim 1300$ の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えていることを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

【請求項６１】

前記層は $1 \sim 200$ ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項５０に記載の形成方法。

40

【請求項６２】

電気化学デバイス用の電極形成方法であって、

- (a) リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、
 - (b) 前記スラリーを表面にキャストして層を形成するステップと、
 - (c) 前記層を焼結するステップと、
 - (d) 焼結した前記層上に安定化コーティングを堆積して電極を形成するステップと、
- を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項６３】

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリ

50

ウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項６４】

前記電極上の前記安定化コーティングの材料は MgO を含むことを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項６５】

前記電極上の前記安定化コーティングの材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項６６】

前記表面は集電体の表面であることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

10

【請求項６７】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項６８】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの１つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここで M は、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの１つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項６９】

20

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項７０】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ／コバルト合金、またはシリコン／カーボンからなる群から選択されることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項７１】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムチタン酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

30

【請求項７２】

ステップ(c)は、 $108 \sim 1300$ の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えていることを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項７３】

前記層は $1 \sim 200$ ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項６２に記載の形成方法。

【請求項７４】

電気化学デバイス用の電極形成方法であって、

40

- (a) リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、
 - (b) 前記スラリーを表面にキャストして層を形成するステップと、
 - (c) 前記層上に安定化コーティング材料を堆積するステップと、
 - (d) 前記層を焼結して電極を形成するステップと、
- を備えたことを特徴とする形成方法。

【請求項７５】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に１つ以上の酸化物を形成する１つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴

50

とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 7 6】

前記電極上の前記安定化コーティング材料は MgO を含むことを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 7 7】

前記電極上の前記安定化コーティング材料は、 B_2O_3 、 SiO_2 、および P_2O_5 の混合物を含むことを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 7 8】

前記表面は集電体の表面であることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 7 9】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 0】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの 1 つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここで M は、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの 1 つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 1】

前記電極はリチウムイオン電池用のカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 2】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ / コバルト合金、またはシリコン / カーボンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 3】

前記電極はリチウムイオン電池用のアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムチタン酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 4】

ステップ (d) は、 $108 \sim 1300$ の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えていることを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 5】

前記層は $1 \sim 200$ ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 7 4 に記載の形成方法。

【請求項 8 6】

電気化学デバイス用集電体のコーティング方法であって、

(a) 安定化コーティング材料を集電体上に堆積させるステップと、
(b) コーティングされた前記集電体を加熱して安定化した集電体を形成するステップと、
を備えたことを特徴とするコーティング方法。

【請求項 8 7】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に 1 つ以上の酸化物を形成する 1 つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項 8 6 に記載のコーティング方法。

【請求項 8 8】

10

20

30

40

50

前記電極上の前記安定化コーティング材料はMgOを含むことを特徴とする請求項86に記載のコーティング方法。

【請求項89】

前記集電体上の前記安定化コーティング材料は Y_2O_3 を含むことを特徴とする請求項86に記載のコーティング方法。

【請求項90】

前記集電体は、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、またはモリブデンを含むことを特徴とする請求項86に記載のコーティング方法。

【請求項91】

前記安定化コーティング材料は、1オングストロームから10ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項86に記載のコーティング方法。

【請求項92】

電気化学デバイスの形成方法であって、

(a) 第1リチウムホスト材料を含む第1スラリーを表面上にキャストリングして第1層を形成するステップと、

(b) 固体電解質材料を含む第2スラリーを前記第1層上にキャストリングして前記第1層上に第2層を形成するステップと、

(c) 第2リチウムホスト材料を含む第3スラリーを前記第2層上にキャストリングして前記第2層上に第3層を形成し、それにより前記第1層、前記第2層および前記第3層の層状構造を形成するステップと、

(d) 前記層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成するステップと、を備え、

前記第1リチウムホスト材料、前記固体電解質材料、および前記第2リチウムホスト材料のうちの少なくとも1つは、安定化コーティング材料で予めコーティングされていることを特徴とする形成方法。

【請求項93】

電気化学デバイスの形成方法であって、

(a) 第1リチウムホスト材料を含む第1スラリーを表面上にキャストリングして第1層を形成するステップと、

(b) 固体電解質材料を含む第2スラリーを前記第1層上にキャストリングして前記第1層上に第2層を形成するステップと、

(c) 第2リチウムホスト材料を含む第3スラリーを前記第2層上にキャストリングして前記第2層上に第3層を形成し、それにより前記第1層、前記第2層および前記第3層の層状構造を形成するステップと、

(d) 前記層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成するステップと、を備え、

前記第1スラリー、前記第2スラリー、および前記第3スラリーのうちの少なくとも1つは安定化コーティング材料を含むことを特徴とする形成方法。

【請求項94】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される1つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に1つ以上の酸化物を形成する1つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項92または93に記載の形成方法。

【請求項95】

前記第1リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの1つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここでMは、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの1つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる第1群および、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ/コバルト合金、またはシリコン/カーボンからなる第2群から選択され、

前記第1リチウムホスト材料が前記第1群から選択される場合、前記第2リチウムホス

10

20

30

40

50

ト材料は前記第 2 群から選択され、

前記第 1 リチウムホスト材料が前記第 2 群から選択される場合、前記第 2 リチウムホスト材料は前記第 1 群から選択されることを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

【請求項 9 6】

前記表面は集電体の表面であることを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

【請求項 9 7】

前記第 1 層は、1 ~ 200 ミクロンの範囲の厚さを有し、前記第 2 層は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有し、前記第 3 層は 1 ~ 200 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

10

【請求項 9 8】

前記固体電解質材料は式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有し、

ここで、Re は、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu を含む名目価数が +3 の元素の任意の組み合わせであり、

M は、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、および Si を含む、名目価数が +3、+4、+5 または +6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、H、Na、K、Rb、Cs、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B、Mn を含む名目価数が +1、+2、+3 または +4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

20

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

【請求項 9 9】

前記固体電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

30

【請求項 100】

前記固体電解質材料は式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有することを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

【請求項 101】

ステップ (d) が、1080 ~ 1300 の範囲の温度で前記層を焼結するステップを備えることを特徴とする請求項 9 2 または 9 3 に記載の形成方法。

【請求項 102】

電気化学デバイス用導電性添加剤の形成方法であって、

(a) 安定化コーティング材料を導電性材料上に堆積させるステップと、

(b) コーティングされた前記導電性材料を焼結するステップと、

を備えたことを特徴とする形成方法。

40

【請求項 103】

前記安定化コーティング材料が、(i) 酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物または、(ii) 熱処理時に 1 つ以上の酸化物を形成する 1 つ以上の酸化物前駆体、を含むことを特徴とする請求項 102 に記載の形成方法。

【請求項 104】

前記導電性材料は、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラ

50

ック、導電性繊維、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 102 に記載の形成方法。

【請求項 105】

前記導電性材料は、ニッケル粉末またはアルミニウム粉末を含むことを特徴とする請求項 102 に記載の形成方法。

【請求項 106】

固体電解質材料と、
前記固体電解質材料上の安定化コーティングと、
を備えたりチウムイオン伝導性固体電解質であって、

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする固体電解質。

10

【請求項 107】

前記電解質材料は、ガーネット相、ペロブスカイト相、 NaSiCON 相、または LiSiCON 相との任意の組み合わせの酸化物材料またはリン酸塩材料からなる群から選択されることを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 108】

前記電解質材料は式 $\text{Li}_u\text{Re}_v\text{M}_w\text{A}_x\text{O}_y$ を有し、
ここで、 Re は、 La 、 Nd 、 Pr 、 Pm 、 Sm 、 Sc 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Lu を含む名目価数が +3 の元素の任意の組み合わせであり、

20

M は、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sb 、 W 、 Hf 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Bi 、 Ge 、および Si を含む、名目価数が +3、+4、+5 または +6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、 H 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Al 、 B 、 Mn を含む名目価数が +1、+2、+3 または +4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

30

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であることを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 109】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 110】

前記電解質材料は式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ を有することを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 111】

前記固体電解質は、500 ~ 1300 の範囲の温度で焼結することによって形成されることを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

40

【請求項 112】

前記固体電解質は、1 ~ 100 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 113】

前記安定化コーティングは、1 オングストロームから 10 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 106 に記載の固体電解質。

【請求項 114】

電極と、

固体電解質と、

50

前記電極上の安定化コーティングと、
を備えた電気化学デバイスであって、

前記固体電解質は、式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有する電解質材料を含み、
ここで、Re は、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu を含む名目価数が + 3 の元素の任意の組み合わせであり、

M は、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、および Si を含む、名目価数が + 3、+ 4、+ 5 または + 6 の金属の任意の組み合わせであり、

A は、H、Na、K、Rb、Cs、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B、Mn を含む名目価数が + 1、+ 2、+ 3 または + 4 のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

u は 3 ~ 7.5 の間であり、

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 11 ~ 12.5 の間であり、

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される 1 つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 115】

前記電極はカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの 1 つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここで M は、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの 1 つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 116】

前記電極はカソードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 117】

前記電極はアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、ハードカーボン、スズ/コバルト合金、またはシリコン/カーボンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 118】

前記電極はアノードであり、

前記リチウムホスト材料は、リチウムチタン酸化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 119】

前記電極は、1 ~ 200 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 120】

前記安定化コーティングは、1 オングストロームから 10 ミクロンの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 114 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 121】

安定化コーティングを有する導電性材料を含む導電性添加剤を備えた電極を、備えていることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 122】

10

20

30

40

50

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項１２１に記載の電気化学デバイス。

【請求項１２３】

前記導電性材料は、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、導電性繊維、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性樹枝状構造、導電性金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項１２１に記載の電気化学デバイス。

10

【請求項１２４】

前記導電性材料は、ニッケル粉末またはアルミニウム粉末を含むことを特徴とする請求項１２１に記載の電気化学デバイス。

【請求項１２５】

安定化コーティングを有する導電性基板材料を含む集電体を備えていることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項１２６】

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする請求項１２５に記載の電気化学デバイス。

20

【請求項１２７】

前記導電性基板材料は、モリブデン、アルミニウム、ニッケル、銅、それらの組み合わせおよび合金、あるいはステンレス鋼を含むことを特徴とする請求項１２５に記載の電気化学デバイス。

【請求項１２８】

固体電解質材料を組み込んだ電極を備えた電気化学デバイスであって、

前記固体電解質材料は、前記固体電解質材料上に安定化コーティングを有し、

前記安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される１つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする電気化学デバイス。

30

【請求項１２９】

前記電極は、リチウムホスト材料を含み、

前記リチウムホスト材料は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの１つ以上であるリチウム金属酸化物と、一般式 $LiMPO_4$ を有し、ここでMは、コバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの１つ以上であるリチウム含有リン酸塩と、からなる群から選択されることを特徴とする請求項１２８に記載の電気化学デバイス。

【請求項１３０】

40

前記電解質材料は式 $Li_uRe_vM_wA_xO_y$ を有し、

ここで、Reは、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuを含む名目価数が+3の元素の任意の組み合わせであり、

Mは、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、およびSiを含む、名目価数が+3、+4、+5または+6の金属の任意の組み合わせであり、

Aは、H、Na、K、Rb、Cs、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B、Mnを含む名目価数が+1、+2、+3または+4のドーパント原子の任意の組み合わせであり、

uは3～7.5の間であり、

50

v は 0 ~ 3 の間であり、

w は 0 ~ 2 の間であり、

x は 0 ~ 2 の間であり、

y は 1 1 ~ 1 2 . 5 の間であることを特徴とする請求項 1 2 8 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 1 3 1】

前記電解質材料はリチウムランタンジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項 1 2 8 に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2 0 1 6 年 1 0 月 7 日に提出された米国特許出願第 6 2 / 4 0 5 , 5 1 5 号に対する優先権を主張する。

【0 0 0 2】

(連邦政府による資金提供を受けた研究に関する陳述)

該当せず。

【0 0 0 3】

本発明は、リチウムイオン電池電極、リチウムイオン伝導性固体電解質、およびこれらの電極および固体電解質を含む固体リチウムイオン電池などの電気化学デバイスに関する。本発明はまた、そのような電気化学デバイスを製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 4】

リチウムイオン (Li イオン) 電池の技術は飛躍的に進歩しており、2019 年までに 105 億ドルの市場規模が予測されている。現在の最先端のリチウムイオン電池は、2 つの電極 (アノードとカソード)、電極が接触しないようにするが Li⁺ イオンを通過させるセパレータ材料、および電解質 (リチウム塩を含む有機液体) を含む。充電および放電中に、Li⁺ イオンは電極間で交換される。

【0 0 0 5】

最先端のリチウムイオン技術は、現在、少量生産のプラグインハイブリッドおよびニッチな高性能自動車で使用されているが、ただし、電動パワートレインの普及には、25% の低コスト化、4 倍の高性能化、そして火災の可能性のないより安全なバッテリーが必要である。したがって、将来のエネルギー貯蔵は、エネルギー貯蔵のより安全でより安価でより高性能な手段を要求する。

30

【0 0 0 6】

1 つの戦略は、固体電解質電池を開発することであり、ここで液体電解質は Li⁺ イオンを伝導する固体材料に置換され、バッテリーパックのコストを約 20% 削減しながら 3 ~ 4 倍のエネルギー密度を提供できる。これらの魅力的な特徴にもかかわらず、電気自動車などの大規模用途のための固体電池の製造および試験は実証されていない。固体電池に関連する主な課題は、薄いセラミック層のための新しい製造技術の開発とこれらの層の新しいセル構造への組み立てである。

40

【0 0 0 7】

現在、最先端の (SOA) Li イオン電池で使用されている液体電解質は、リチウム金属アノードまたは高電圧カソードの使用などの高度な電池の概念とは両立しない。さらに、SOA Li イオン電池に利用される液体は可燃性であり、熱暴走時に燃焼しやすい。固体電解質を使用して SOA で使用される液体を置き換えることで、高度なセル化学反応が可能になり、同時に燃焼の危険性がなくなる。窒素ドープリン酸リチウム (LiPON) または硫化物系ガラスを含むいくつかの固体電解質が確認されており、これらのタイプの技術を商業化するために会社が設立されている。これらのタイプの電池の性能に向けての進歩がなされているが、LiPON は蒸着されなければならないそして硫化物ガラスは周

50

囲空気に曝されると有毒な H_2S を形成するので大規模製造は実証されていない。したがって、これらのシステムのために特別な製造技術が要求される。

【0008】

極めて導電率の高い酸化物 (SCO) もまた、固体電解質に使用するために提案されている。いくつかの酸化物電解質が文献に報告されているが、いくつかの基準が同時に満たされなければならないので、特定の材料の選択は自明ではない。以下の基準 (metrics) が、SOAリチウムイオンバッテリー技術基準 (baseline) の組み合わせで認定された。(1) 導電率 $> 0.2 \text{ mS/cm}$ 、SOAリチウムイオン電池技術と同等。(2) ごくわずかな電子伝導性。(3) 高電圧カソードおよびリチウム金属アノードに対する電気化学的安定性。(4) 高温安定性。(5) 周囲の空気や湿気の中での妥当な (reasonable) 安定性。(6) $< 50 \text{ ミクロン}$ の厚さで製造することができる能力。最近まで、SCOは上記の基準を同時に満たしていなかった。

10

【0009】

2007年には、ガーネット族の極めて導電率の高い酸化物における高いLiイオン伝導性が確認され [Thangadurai, et al., Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 107及びThangadurai, et al., Ionics 2006, 12, 81参照]、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) をベースにしたSCOガーネットで最大化された [Murugan, et al., Angew. Chem. Inter. Ed. 2007, 46, 7778参照]。それ以来、LLZOは上記の固体電解質に必要な基準の全てを満たすことができることが示されてきた。

20

【0010】

ガーネット族材料のいくつかの組成物は、一般式 $Li_{3+a}M_2Re_3O_{12}$ を有してLiイオン伝導を示すことが知られている (ここで、 $a = 0 \sim 3$ 、 $M = +4, +5$ 、または+6価の金属、 $Re = +3$ 価の希土類元素) [Xu, et al., Phys. Rev. B 2012, 85, 052301参照]。T. Thompson, A. Sharafi, M.D. Johannes, A. Huq, J.L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Advanced Energy Materials 2015, 11, 1500096は、Li含有量に基づいて、どの組成が最大のLiイオン伝導性を示すかを確認した。LLZOは特に有望なガーネット組成物である。LLZOの導電性を高めるためのいくつかの戦略には、(1) Al、Fe、Y、Ga、Ba、Caなどの元素のドーピング (2) LLTO ($Li_5La_3Ta_2O_{12}$) や LLNO ($Li_5La_3Nb_2O_{12}$) などの他のガーネット族との固溶体の形成、が含まれることが確認された [Thompson, et al., Advanced Energy Materials 2015, 11, 1500096参照]。言及された両方のメカニズム (ドーピングおよび固溶体) は、Liおよび/またはMサイト上の置換に依存している。Reサイトでの置換も試みられたが [E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J.L. Allen, J. Sakamoto, Journal of Power Sources 2013, 230, 261参照]、しかし、これまでの実験的および計算的な報告によると、このサイトは特に安定しており、限られた成功しか収めていない [S. Mukhopadhyay, T. Thompson, J. Sakamoto, A. Huq, J. Wolfenstine, J.L. Allen, N. Bernstein, D.A. Stewart, M.D. Johannes, Chemistry of Materials 2015, 27, 3658参照]。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

固体電池の電解質は要求が厳しく、ガーネットの結晶構造に基づく材料が最も有望である。しかしながら、高温処理中の反応を妨げる結晶構造の組成の柔軟性のために、層を結合することは簡単ではない。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、複合固体電池電極における活物質、導電性添加剤、固体電解質、および集電体の間の界面を安定化させるために金属酸化物コーティングを施す方法を提供する。上記の説明から、ガーネット結晶構造上に多数の元素を置換できることは明らかである。同様に、Liイオンカソードおよびアノード材料は、ドーパントを含むいくつかのカチオンから構成することができる。最後に、導電性添加剤は、炭素、金属、または他のセラミック

50

相から構成することができる。従って、複合カソード構造中で混合された多くのカチオンは焼結中の製造工程を複雑にする。多くの場合、焼結前に形成された不連続な相混合物は互いに反応して、焼結後の複合カソードの電気化学的性質を変化させる。それ故、複合電極成分の過剰化学反応は避けなければならない。しかしながら、成分間の化学反応が完全に欠如していると、電気化学的界面が不十分になる。従って、複合カソード構成要素間の化学反応のバランスが達成されなければならない。高温で起こる化学反応を排除はしないが遅くすることによって界面を安定化させるためのコーティング材料の塗布は、本発明の開示の焦点である。

【0013】

一態様において、本発明は、粉末材料からリチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法を提供する。この方法は、(a)粉末電解質材料上に安定化コーティングを堆積させるステップと、(b)コーティングされた前記電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、(c)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(d)前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、を備える。

10

【0014】

他の態様において、本発明は、スラリーからリチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法を提供する。この方法は、(a)固体電解質材料および安定化コーティング材料を含むスラリーを形成するステップと、(b)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c)前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、を備える。

20

【0015】

本発明はまた、乾燥テープからリチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法を提供する。この方法は、(a)固体電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、(b)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c)前記層を焼結するステップと、(d)焼結した前記層上に安定化コーティングを堆積して固体電解質を形成するステップと、を備える。

【0016】

本発明はさらに、スラリーからリチウムイオン伝導性固体電解質の形成方法を提供する。この方法は、(a)固体電解質材料を含むスラリーを形成するステップと、(b)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c)前記層上に安定化コーティングを堆積するステップと、(d)前記層を焼結して固体電解質を形成するステップと、を備える。

30

【0017】

他の態様では、本発明は、粉末から電気化学デバイス用電極の形成方法を提供する。この方法は、(a)粉末リチウムホスト材料上に安定化コーティングを堆積させるステップと、(b)コーティングされた前記リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、(c)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(d)前記層を焼結して電極を形成するステップと、を備える。

【0018】

さらに、本発明は、スラリーから電気化学デバイス用電極の形成方法を提供する。この方法は、(a)リチウムホスト材料と安定化コーティング材料とを含むスラリーを形成するステップと、(b)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c)前記層を焼結して電極を形成するステップと、を備える。

40

【0019】

本発明はまた、焼結した層から電気化学デバイス用の電極形成方法を提供する。この方法は、(a)リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、(b)前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c)前記層を焼結するステップと、(d)焼結した前記層上に安定化コーティングを堆積して電極を形成するステップと、を備える。

50

【0020】

本発明はさらに、電気化学デバイス用の電極形成方法を提供する。この方法は、(a) リチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップと、(b) 前記スラリーを表面にキャストリングして層を形成するステップと、(c) 前記層上に安定化コーティングを堆積するステップと、(d) 前記層を焼結して電極を形成するステップと、を備える。

【0021】

別の態様では、本発明は電気化学デバイス用集電体のコーティング方法を提供する。この方法は、(a) 安定化コーティング材料を集電体上に堆積させるステップと、(b) コーティングされた前記集電体を加熱して安定化した集電体を形成するステップと、を備える。

10

【0022】

別の態様では、本発明は電気化学デバイスを組み立てる方法を提供する。この方法は、(a) 第1リチウムホスト材料を含む第1スラリーを表面上にキャストリングして第1層を形成するステップと、(b) 固体電解質材料を含む第2スラリーを前記第1層上にキャストリングして前記第1層上に第2層を形成するステップと、(c) 第2リチウムホスト材料を含む第3スラリーを前記第2層上にキャストリングして前記第2層上に第3層を形成し、それにより前記第1層、前記第2層および前記第3層の層状構造を形成するステップと、(d) 前記層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成するステップと、を備え、前記第1リチウムホスト材料、前記固体電解質材料、および前記第2リチウムホスト材料のうちの少なくとも1つは、安定化コーティング材料で予めコーティングされていることを特徴とする。

20

【0023】

本発明はまた、電気化学デバイスを組み立てるための他の方法を提供する。この方法は、(a) 第1リチウムホスト材料を含む第1スラリーを表面上にキャストリングして第1層を形成するステップと、(b) 固体電解質材料を含む第2スラリーを前記第1層上にキャストリングして前記第1層上に第2層を形成するステップと、(c) 第2リチウムホスト材料を含む第3スラリーを前記第2層上にキャストリングして前記第2層上に第3層を形成し、それにより前記第1層、前記第2層および前記第3層の層状構造を形成するステップと、(d) 前記層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成するステップと、を備え、前記第1スラリー、前記第2スラリー、および前記第3スラリーのうちの少なくとも1つは安定化コーティング材料を含むことを特徴とする。

30

【0024】

別の態様では、本発明は電気化学デバイス用導電性添加剤の形成方法を提供する。この方法は、複合電極または電気化学装置において、(a) 安定化コーティング材料を導電性材料上に堆積させるステップと、(b) コーティングされた前記導電性材料を焼結するステップと、を備える。

【0025】

別の態様では、本発明はリチウムイオン伝導性固体電解質を提供する。この電解質は、固体電解質材料と、固体電解質材料上の安定化コーティングとを含む。このコーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される1つまたは複数の酸化物を含むことができる。

40

【0026】

さらに、本発明は電気化学デバイス用電極を提供する。この電極は、リチウムホスト材料、および電極上の安定化コーティングを含み得る。このコーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される1つまたは複数の酸化物を含むことができる。

【0027】

別の態様では、本発明は電気化学デバイスの電極用の導電性添加剤を提供する。導電性

50

添加剤は安定化コーティングを有する導電性材料を含む。

【0028】

別の態様では、本発明は、安定化コーティングを有する導電性基板材料を含む集電体を備えた電気化学デバイスを提供する。

【0029】

別の態様では、本発明は、固体電解質材料を組み込んだ電極を備えた電気化学デバイスであって、この固体電解質材料は、この固体電解質材料上に安定化コーティングを有し、この安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、または酸化ケイ素から選択される1つまたは複数の酸化物を含むことを特徴とする、電気化学デバイスを提供する。

10

【0030】

本発明のこれらおよび他の特徴、態様、および利点は、以下の詳細な説明、図面、および添付の特許請求の範囲を考慮するとよりよく理解されるようになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】リチウムイオン電池の概略図である。

【図2】リチウム金属電池の概略図である。

【図3】1つまたは複数の構成要素に対して構成された安定化コーティングを有するリチウムイオン電池の概略図である。

20

【図4】図3のカソード内に分散された安定化コーティングの線4-4に沿った拡大図である。

【図5】図3の固体電解質内に分散された安定化コーティングの線5-5に沿った拡大図である。

【図6】図3のアノード内に分散された安定化コーティングの線6-6に沿った拡大図である。

【図7】LLZO電解質相、導電性添加剤(Ni)、および活物質を示す焼結複合カソードのXRDパターンである。

【図8A】導電性添加剤上にコーティングがない粉末混合物のXRDプロットである。

【図8B】異なる形態の領域が観察され得る複合カソードのSEM画像を示し、MgOコーティングが界面での化学反応を安定化させることを裏付けている。

30

【図9A】コーティングされていないステンレス鋼製集電体コントロールのFe-KシェルEDSラインスキャンのプロットである。

【図9B】 Y_2O_3 被覆ステンレス鋼集電体のFe-KシェルEDSラインスキャンのプロットである。青いドットは生データ、緑のドットは生データの移動平均、そして赤い線は相互拡散を推定するためのS字状ラインフィット(sigmoidal line fit)である。近似線の係数値はプロット上で注釈が付けられており、数値が大きいほど相互拡散が少ないことを表す。

【図10A】コーティングされていないステンレス鋼製集電体コントロールに接着された固体電解質層の二次SEM画像である。

40

【図10B】 Y_2O_3 被覆ステンレス鋼集電体に接着された固体電解質層の二次SEM画像である。ステンレス鋼上に形成される自然酸化物層の厚さの減少は、右に示されるコーティングされた集電体を用いて定性的に観察することができる。

【図11】 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 活物質粉末の Li_3BO_3 コーティングを示すオーバーレイEDS分光法による暗視野STEM顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の任意の実施形態が詳細に説明される前に、本発明は、その適用において、以下の説明に記載されるかまたは以下の図面に示される構成の詳細および構成要素の配置に限定されないことを理解されたい。本発明は他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施

50

または実行することができる。また、本明細書で使用されている表現および用語は説明を目的としており、限定と見なされるべきではないことを理解されたい。本明細書における「備える」、「含む」、または「有する」およびその変形の使用は、その後に列挙される項目およびその均等物、ならびに追加の項目を包含することを意味する。

【0033】

以下の説明は、当業者が本発明の実施形態を製作および使用することを可能にするために提示される。図示の実施形態に対する様々な変形は、当業者には容易に明らかとなるであろうし、本明細書における一般的な原理は、本発明の実施形態から逸脱することなく他の実施形態および用途に適用することができる。したがって、本発明の実施形態は、示されている実施形態に限定されることを意図するものではなく、本明細書に開示されている原理および特徴と矛盾しない最も広い範囲を与えるべきである。当業者は、本明細書に提供された例が多く、有用な代替物を有しそして本発明の態様の範囲内に入ることを認識するであろう。

【0034】

本発明は、電極、固体電解質、集電体、および/または複合固体電池電極に使用される導電性添加剤に安定化コーティング材料を塗布する方法を提供する。さらに、本発明は安定化電極および固体電解質用の処方 (formulations) を提供する。

【0035】

本明細書で使用されるとき、用語「安定化コーティング」は、構成要素が少なくとも1つの他の構成要素 (同じでも異なってもよい) に焼結されるように設計されている構成要素上のコーティングを意味し、ここで、コーティングは成分の他の成分中への拡散または成分の化学反応を遅くするが排除しない。例えば、安定化コーティングは、成分間の焼結結合の形成をなお可能にしながら、成分の互いとの高レベルの相互拡散によって引き起こされる電気化学的性質の望ましくない変化を防ぐための拡散防止剤として作用し得る。

【0036】

図1は、本開示の一実施形態に係るリチウムイオン電池10の非限定的な適用例を示す。リチウムイオン電池10は、カソード14と接触する第1の集電体12 (例えばアルミニウム) を備える。固体電解質16は、カソード14とアノード18との間に配置され、アノード18は、第2の集電体22 (例えば、アルミニウム) と接触している。リチウムイオン電池10の第1および第2の集電体12および22は、電気部品24と電気的に連絡 (communication) していてもよい。電気部品24は、リチウムイオン電池10を、電池を放電する電気負荷または電池を充電する充電器と電気的に連絡するように配置することができる。

【0037】

リチウムイオン電池10のカソード14用の適切な活物質は、リチウムイオンを貯蔵し、続いてリチウムイオンを放出することができるリチウムホスト材料である。カソード活物質の例は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムの1種以上であるリチウム金属酸化物である。非限定的な例としてのリチウム金属酸化物は、 LiCoO_2 (LCO)、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 (LMO)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等である。カソード活物質の別の例は、リン酸鉄リチウム (LFP) およびフルオロリン酸鉄リチウムなどの一般式 LiMPO_4 (式中、Mはコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上である) を有するリチウム含有リン酸塩である。カソード活物質は、これらのカソード活物質の任意の数の混合物であり得る。

【0038】

いくつかの態様では、カソード14は導電性添加剤を含み得る。多くの異なる導電性添加剤、例えば、Co、Mn、Ni、Cr、Al、またはLiが、電子伝導性、層の順序、脱リチウム化に対する安定性およびカソード材料のサイクル性能に影響を与えるために構造に置換または追加され得る。他の適切な導電性添加剤としては、グラファイト、カーボ

10

20

30

40

50

ンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーン
スブラック、ランプブラック、サーマルブラック、導電性繊維、金属粉末、導電性ウイス
カー、導電性金属酸化物、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0039】

リチウムイオン電池10のアノード18に適した活物質は、グラファイト、リチウム金
属酸化物（例えば、リチウムチタン酸化物）、ハードカーボン、スズ/コバルト合金、ま
たはケイ素/炭素などのリチウムイオンを組み込んでその後放出することができるリチウ
ムホスト材料である。アノード活物質は、任意の数のこれらのアノード活物質の混合物で
あり得る。いくつかの実施形態では、アノード18はまた、カソード14について上に列
挙したものと同様の1つまたは複数の導電性添加剤を含み得る。

10

【0040】

リチウムイオン電池10の適切な固体電解質16は、式 $Li_u Re_v M_w A_x O_y$ を有
する電解質材料を含み、

ここで、Reは、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y
、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuを含む名目価数（nominal valance）が+3の元
素の任意の組み合わせであり、

Mは、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、およびSi
を含む、名目価数が+3、+4、+5または+6の金属の任意の組み合わせであり、

Aは、H、Na、K、Rb、Cs、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu
、Zn、Ga、Al、B、Mnを含む名目価数が+1、+2、+3または+4のドーパント
原子の任意の組み合わせであり、

20

uは3～7.5の間であり、

vは0～3の間であり、

wは0～2の間であり、

xは0～2の間であり、

yは11～12.5の間である。電解質材料は、リチウムランタンジルコニウム酸化物
であり得る。電解質材料は、式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有す
ることができる。

【0041】

別の例示的な固体電解質16は、ガーネット、ペロブスカイト、NaSICON、また
はLiSICON相を有する任意の組み合わせの酸化物またはリン酸塩材料を含み得る。
リチウムイオン電池10の固体電解質16は、アノード18とカソード14との間でイオ
ンを貯蔵および輸送することができる任意の固体様材料を含むことができる。

30

【0042】

集電体12および集電体22は導電性材料を含むことができる。例えば、集電体12お
よび集電体22は、モリブデン、アルミニウム、ニッケル、銅、それらの組み合わせおよ
び合金、あるいはステンレス鋼を含むことができる。

【0043】

図2は、本開示の一実施形態によるリチウム金属電池110の非限定的な例示的用途を
示す。リチウム金属電池110は、カソード114と接触する集電体112を備える。固
体電解質116は、カソード114とアノード118との間に配置され、アノード118
は集電体112と接触している。リチウム金属電池110の集電体112および112は
、電気部品124と電氣的に連絡していてもよい。電気部品124は、リチウム金属電池
110を、電池を放電する電気負荷または電池を充電する充電器と電氣的に連絡するよう
に配置することができる。リチウム金属電池110のカソード114に適した活物質は、
電池10について上に挙げた1つ以上のリチウムホスト材料、または多孔質炭素（リチウ
ム空気電池用）、または硫黄含有材料（リチウム硫黄電池用）である。リチウム金属電池
110のアノード118に適した活物質はリチウム金属である。リチウム金属電池110
の固体電解質116のための適切な固体電解質材料は、電池10について上に列挙された
1つまたは複数の固体電解質材料である。

40

50

【0044】

図3は、本開示の一実施形態によるリチウムイオン電池210を示す。一般に、リチウムイオン電池210は、リチウムイオン電池210内の1つ以上の構成要素上に安定化コーティングを備える。本発明の安定化コーティングは、複合固体状態バッテリー中の電極、固体電解質、集電体、および導電性添加剤の間の界面で高温の間に起こる固有の化学反応を制御する問題に対処することによって固体電池に適合する。前の議論から明らかなように、固体電解質の結晶構造上に多数の元素を置換することができる。さらに、Liイオンカソードおよびアノード材料は、ドーパントを含むいくつかのカチオンから構成することができる。従って、複合カソード構造中で一緒に混合された多くのカチオンは、焼結中の製造を複雑にする。多くの場合、焼結前に形成された相の不連続な混合物は互いに反応して、複合材料の界面間の電気化学的性質を変化させる。それ故、複合電極成分の過剰化学反応は避けなければならない。しかしながら、成分間の化学反応が完全に欠如していると、電気化学的界面が不十分になる。従って、複合カソード構成要素間の化学反応のバランスが達成されるべきである。高温で起こる化学反応を遅くするが排除しないことによって界面を安定化させるためのコーティング材料の塗布は、本開示の1つの焦点である。

10

【0045】

SOA Liイオン電池の電極用のコーティングが開発されているが、これらの電極は高温では処理されない。カソード用のコーティングが開示されているが、これらのコーティングは硫化物材料を含んでいた。一般に、硫化物材料は高温では処理されない。

【0046】

図3を参照すると、リチウムイオン電池210は、安定化コーティング226と接触している集電体212を備える。安定化コーティング226と安定化コーティング228との間にカソード214が配置されている。いくつかの実施形態では、安定化コーティング226を省略して、集電体212と安定化コーティング228との間にカソード214を配置することができる。固体電解質216が安定化コーティング228と安定化コーティング230との間に配置されている。いくつかの実施形態では、安定化コーティング228を省略して、カソード214と安定化コーティング230との間に固体電解質216を配置することができる。

20

【0047】

アノード218が安定化コーティング230と安定化コーティング232との間に配置され、安定化コーティング232は集電体222と接触している。安定化コーティング230を省略して、アノード218を固体電解質216と安定化コーティング232との間に配置することができる。同様に、安定化コーティング232を省略して、集電体222をアノード218と接触させることができる。リチウムイオン電池210の集電体212および222は、電気部品224と電氣的に連絡することができる。電気部品224は、リチウムイオン電池210を、電池を放電する電気負荷または電池を充電する充電器と電氣的に連絡するように配置することができる。

30

【0048】

図4は、本開示の一実施形態によるカソード214の内容積の拡大概略図を示す。カソード214の内容積はリチウムホスト材料402を含み、全体に分散した導電性添加剤404を含むことができる。いくつかの実施形態では、安定化コーティング406は、リチウムホスト材料402および導電性添加剤404の少なくとも一部をコーティングするように構成されている。いくつかの実施形態では、安定化コーティング406は、導電性添加剤404またはリチウムホスト材料402をコーティングするように構成されてもよい。安定化コーティング406はまた、リチウムホスト材料402および導電性添加剤404のコーティングを省略してもよい。

40

【0049】

図5は、本開示の一実施形態による固体電解質216の内容積の拡大概略図を示す。固体電解質216の内容積は、イオンを貯蔵および輸送することができる少なくとも1つの固体電解質材料408を含む。いくつかの実施形態では、安定化コーティング406は、

50

固体電解質材料 408 の少なくとも一部分をコーティングするように構成されている。安定化コーティング 406 はまた、固体電解質材料 408 のコーティングを省略してもよい。

【0050】

図 6 は、本開示の一実施形態によるアノード 218 の内容積の拡大概略図を示す。アノード 218 の内容積は、リチウムホスト材料 410 を含み、必要に応じて導電性添加剤 412 を含み得る。いくつかの実施形態では、安定化コーティング 406 は、リチウムホスト材料 410 および導電性添加剤 412 の少なくとも一部をコーティングするように構成されている。いくつかの実施形態では、安定化コーティング 406 は、導電性添加剤 412 またはリチウムホスト材料 410 をコーティングするように構成されてもよい。安定化コーティング 406 はまた、リチウムホスト材料 402 および導電性添加剤 404 のコーティングを省略してもよい。

10

【0051】

リチウムイオン電池 210 のカソード 214 およびアノード 218 に適した活物質は、電池 10 について上述した 1 つまたは複数のリチウムホスト材料を含む。リチウムイオン電池 210 に適した固体電解質 216 は、電池 10 について上述した 1 つ以上の固体電解質材料である。集電体 212 および集電体 222 に適した材料は、電池 10 について上述したものと同様の導電性材料である。リチウムイオン電池 210 に適した導電性添加剤は、電池 10 について上述したものと同様の導電性添加剤材料を含む。

20

【0052】

リチウムイオン電池 210 に使用するのに適した安定化コーティングは、酸化ホウ素、酸化ホウ素リチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化リン、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ケイ素、酸化ケイ素およびそれらの誘導体から選択される 1 種以上の酸化物を含む。非限定的な例には、 B_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、およびそれらの混合物が含まれる。他の適切な安定化コーティングとしては、固体電解質中で低い溶解度を有する酸化物、例えば、LLZO 相、ペロブスカイト相、または NaSICON 相である。

【0053】

いくつかの実施形態では、安定化コーティングは、熱処理時に 1 つまたは複数の酸化物に分解する酸化物前駆体として塗布することができる。適切な酸化物前駆体としては、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、水酸化物、アルコキシド、カルボン酸塩、 β -ジケトネートなどの熱分解できる塩を含有する無機金属塩および有機金属塩が挙げられる。無機金属塩および有機金属塩の非限定的な例としては、マグネシウムメトキシド、酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、トリイソプロピルボレート、メチルトリメトキシシラン、酢酸バリウム、酢酸イットリウム、酢酸カルシウムなどが挙げられる。コーティングがスラリー添加剤の一部として塗布されるか、または乾燥スラリーキャストフィルムに塗布されるとき、コーティング前駆体の熱分解は電極フィルムのバインダーバーンアウト工程と同時に起こり得る。

30

【0054】

(電気化学デバイスの製造方法)

本開示はまた、リチウムイオン電池またはリチウム金属電池などの電気化学デバイスに使用するための電極、固体電解質、導電性添加剤、および集電体の製造方法に関する。一般に、この方法は、製造中に電気化学デバイス中の構成要素、例えば電極、固体電解質、導電性添加剤、または集電体の任意の組み合わせの表面に安定化コーティングを堆積させることに関する。

40

【0055】

安定化コーティングは、いくつかの方法で電気化学デバイスの構成要素に塗布することができる。例えば、安定化コーティングは、構成要素を焼結する前に粉末に塗布するか、またはスラリーに添加することができる。これにより、図 5 に示す概略図と同様に、構成要素のうちの 1 つの全体にわたって分散している安定化コーティングが得られる。あるいは、構成要素を最初に形成してもよく、例えばスラリーをキャストリングして乾燥させ、

50

次いで安定化コーティングを焼結前に構成要素の外面に堆積させてもよい。これにより、１種以上の構成要素の外面にコーティングされた安定化コーティングが得られる。あるいは、構成要素を最初に形成してもよく、例えば、スラリーをキャストリングおよび焼結し、次いで安定化コーティングを焼結した構成要素の外面に堆積させてもよい。これにより、１種以上の構成要素の外面にコーティングされた安定化コーティングが得られる。

【００５６】

安定化コーティングは、ゾル-ゲル湿式化学、原子層堆積（ＡＬＤ）、化学蒸着（ＣＶＤ）、物理蒸着（ＰＶＤ）、または当業者に知られている任意の適切な代替のコーティング方法を使用して堆積することができる。

【００５７】

（電気化学デバイス用の固体電解質の形成）

一実施形態では、本開示は、リチウムイオン伝導性固体電解質の形成に関する。一般に、安定化コーティングは、安定化コーティングが固体電解質全体に分散されるように、および／または安定化コーティングが固体電解質の外面にコーティングされるように、製造中に固体電解質上に堆積させることができる。リチウムイオン伝導性固体電解質のための適切な固体電解質材料は、電池１０について上に列挙された１つまたは複数の固体電解質材料である。リチウムイオン伝導性固体電解質用の適切な安定化コーティングは、電池１０について上に列挙された１つ以上の安定化コーティング、または電池１０について上に列挙された１つまたは複数の酸化物前駆体である。

【００５８】

一実施形態では、この方法は、粉末電解質材料上に安定化コーティングを堆積するステップと、コーティングされた電解質材料を含むスラリーを形成するステップとを含む。次いで、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、その層を焼結して固体電解質を形成する。

【００５９】

別の実施形態では、リチウムイオン伝導性固体電解質は、固体電解質および安定化コーティング材料を含むスラリーを最初に形成することによって製造することができる。次に、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、その層を焼結して固体電解質を形成する。

【００６０】

一実施形態では、リチウムイオン伝導性固体電解質は、固体電解質材料を含むスラリーを形成し、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、そして層を焼結することによって製造することができる。次いで、安定化コーティングが焼結した層上に堆積されて、固体電解質の外面上に薄膜を形成する。

【００６１】

別の実施形態では、リチウムイオン伝導性固体電解質は、最初に固体電解質材料を含むスラリーを形成し、そのスラリーを表面上にキャストして層を形成することによって製造することができる。次いで、安定化コーティングを層上に堆積させることができ、層を焼結させて固体電解質の外面上に薄膜を形成させることができる。

【００６２】

前述の実施形態のいずれかに記載のスラリーは、電解質材料またはコーティングされた電解質材料を水性溶媒または有機溶媒と混合することによって形成することができる。適切な溶媒は、Ｎ-メチル-２-ピロリドン（ＮＭＰ）、または当業者には容易に理解されるだろう他の適切な代替物を含み得る。ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）または当業者には容易に理解されるだろう任意の適切な代替物などのバインダーもスラリーに添加することができる。

【００６３】

前述の実施形態のいずれかで論じたような固体電解質の層は、１～１００ミクロンの範囲の厚さを有するように焼結することができる。いくつかの実施形態では、固体電解質の厚さは、９０ミクロン未満、または８０ミクロン未満、または７０ミクロン未満、または

10

20

30

40

50

60ミクロン未満、または50ミクロン未満、または30ミクロン未満、または20ミクロン未満である。

【0064】

前述の実施形態のいずれかで論じたような固体電解質の外面上の薄膜安定化コーティングは、1オングストローム～10ミクロンの範囲の厚さを有することができる。

【0065】

前述の実施形態のいずれかで論じた固体電解質の焼結は、500～1300の間の範囲の温度で実施することができる。いくつかの実施形態において、固体電解質は、500～1100、または550～1050、または600～1000、または650～950、または700～900、または750～850の間の温度で焼結される。

10

【0066】

(電気化学デバイス用の電極形成)

一実施形態では、本開示は、リチウムイオン電池またはリチウム金属電池などの電気化学デバイスで使用するための電極を形成することに関する。一般に、安定化コーティングは、安定化コーティングが電極全体に分散されるように、および/または安定化コーティングが固体電解質の外面にコーティングされるように、製造中に電極上に堆積させることができる。電極に適したリチウムホスト材料は、電池10について上に挙げた1つまたは複数のリチウムホスト材料である。電極に適した安定化コーティングは、電池10について上に列挙した1つ以上の安定化コーティング、または電池10について上に列挙した1つまたは複数の酸化物前駆体である。

20

【0067】

一実施形態では、電極を形成する方法は、粉末化リチウムホスト材料上に安定化コーティングを堆積させるステップ、およびコーティングされたリチウムホスト材料を含むスラリーを形成するステップを含む。次いで、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、その層を焼結して電極を形成する。

【0068】

別の実施形態では、電極は、リチウムホスト材料と安定化コーティング材料とを含むスラリーを形成することによって製造することができる。次いで、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、その層を焼結して電極を形成する。

30

【0069】

一実施形態では、電極は、リチウムホスト材料を含むスラリーを形成し、スラリーを表面上にキャストリングして層を形成し、そして層を焼結することによって製造することができる。その後、安定化コーティングを焼結した層の外面に堆積させて薄膜を形成する。その後、薄膜を焼結して電極の形成を完了することができる。

【0070】

別の実施形態では、電極は、リチウムホスト材料を含むスラリーを形成し、そのスラリーを表面上にキャストリングして層を形成することによって製造することができる。次いで、安定化コーティングを層の外面に堆積させて薄膜を形成し、層を焼結させて電極を形成する。

40

【0071】

前述の実施形態のいずれかに記載のスラリーは、リチウムホスト材料またはコーティングされたリチウムホスト材料を水性溶媒または有機溶媒と混合することによって形成することができる。適切な溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、または当業者には容易に理解されるだろう他の適切な代替物を含み得る。ポリフッ化ビニリデン(PVDF)または当業者には容易に理解されるだろう任意の適切な代替物などのバインダーもスラリーに添加することができる。導電性添加剤もスラリーに添加することができる。いくつかの実施形態では、導電性添加剤は安定化コーティングでコーティングされている。電極のための適切な導電性添加剤は、電池10に関して上に列挙された1つまたは複数の導電性添加剤である。

50

【 0 0 7 2 】

前述の実施形態のいずれかで論じたような電極の層は、1 ~ 200ミクロンの範囲の厚さを有するように焼結されてもよい。いくつかの実施形態では、電極の厚さは、175ミクロン未満、または150ミクロン未満、または125ミクロン未満、または100ミクロン未満、または75ミクロン未満、または50ミクロン未満である。

【 0 0 7 3 】

前述の実施形態のいずれかで論じた電極の外面上の薄膜安定化コーティングは、1オングストローム ~ 10ミクロンの範囲の厚さを有することができる。

【 0 0 7 4 】

前述の実施形態のすべてで論じた電極の焼結は、1080 ~ 1300 の間の範囲の温度で実施することができる。いくつかの実施形態では、電極は、500 ~ 1100、または200 ~ 1000、または300 ~ 900、または400 ~ 800 または500 ~ 700 の間の温度で焼結される。

【 0 0 7 5 】

(電気化学デバイス用の安定化集電体の形成)

一実施形態では、本開示は、リチウムイオン電池またはリチウム金属電池などの電気化学デバイスで使用するための集電体のコーティング方法に関する。この方法は、安定化コーティング材料を集電体上に堆積させるステップ、および集電体を加熱して安定化された集電体を形成するステップを備える。適切な集電体は、電池10について上に挙げた1つ以上の集電体である。適切な安定化コーティングには、電池10について上に列挙された1つ以上の安定化コーティング、または電池10について上に列挙された1つ以上の酸化物前駆体を含む。

【 0 0 7 6 】

(電気化学デバイス用の安定化導電性添加剤の形成)

本開示はまた、電気化学デバイス用の導電性添加剤の形成方法に関する。この方法は、安定化コーティング材料を導電材料上に堆積するステップ、およびコーティングされた導電材料を焼結するステップを備える。次に、電極の形成中に導電性材料を粉末またはスラリーに添加することができる。

【 0 0 7 7 】

適切な安定化コーティングは、電池10について上に列挙された1つ以上の安定化コーティング、または電池10について上に挙げた1つ以上の酸化物前駆体を含む。適切な導電性添加剤は、電池10に関して上に挙げた1つまたは複数の導電性添加剤材料を含む。

【 0 0 7 8 】

(電気化学デバイスの形成)

本開示はまた、電気化学デバイスの形成方法に関する。一実施形態では、この方法は、リチウムホスト材料を含むスラリーを表面上にキャストして第1層を形成するステップと、固体電解質を含むスラリーを第1層上にキャストして第2層を形成するステップを備える。次に、第2のリチウムホスト材料を含むスラリーを第2層上にキャストして層状構造を形成することによって第3層を形成する。次いで、層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成する。リチウムホスト材料、固体電解質、または第2のリチウムホスト材料は、安定化コーティングで予めコーティングされていてもよく、例えば第1層、第2層、または第3層を形成する前に、上述のように粉末をプレコーティングする。

【 0 0 7 9 】

別の実施形態では、電気化学デバイスを形成する方法は、リチウムホスト材料を含むスラリーを表面上にキャストして第1層を形成するステップと、固体電解質を含むスラリーを第1層上にキャストして第2層を形成するステップとを備える。次に、第2のリチウムホスト材料を含むスラリーを第2層上にキャストして層状構造を形成することによって第3層を形成する。次いで、層状構造を焼結して電気化学デバイスを形成する。焼結の前に、安定化コーティングを第1のスラリー、第2のスラリー、および第3のス

ラリーのうちの１つ以上に加えてもよい。

【００８０】

適切な安定化コーティングは、電池１０について上に挙げた１つ以上の安定化コーティング、または電池１０について上に挙げた１つ以上の酸化物前駆体を含む。電極に適したリチウムホスト材料は、電池１０について上に挙げた１つまたは複数のリチウムホスト材料である。リチウムイオン伝導性固体電解質のための適切な固体電解質材料は、電池１０について上に挙げた１つまたは複数の固体電解質材料である。

【００８１】

前述の実施形態のすべてで論じた電気化学デバイスの焼結は、１０８ ～ １３００ の間の範囲の温度で実施することができる。いくつかの実施形態では、電極は、２００ ～ １１００ 、または２００ ～ １０００ 、または３００ ～ ９００ 、または４００ ～ ８００ 、または５００ ～ ７００ の間の温度で焼結される。

10

【００８２】

前述の実施形態のすべてで論じた第１層および第３層は、１ ～ ２００ミクロンの範囲の厚さを有することができる。いくつかの実施形態では、電極の厚さは、１７５ミクロン未満、または１５０ミクロン未満、または１２５ミクロン未満、または１００ミクロン未満、または７５ミクロン未満、または５０ミクロン未満である。前述の実施形態のすべてで論じた第２層は、１ ～ １００ミクロンの間の範囲の厚さを有することができる。いくつかの実施形態では、固体電解質の厚さは、９０ミクロン未満、または８０ミクロン未満、または７０ミクロン未満、または６０ミクロン未満、または５０ミクロン未満、または３０ミクロン未満、または２０ミクロン未満である。

20

【００８３】

（実施例）

以下の実施例は、本発明をさらに説明するために提示されたものであり、決して本発明を限定することを意図するものではない。

【００８４】

（実施例１）

金属酸化物前駆体の形態の安定化コーティング材料は、集電体が固体電極および固体電解質層を支持する前に金属集電体上に堆積および焼結され得る。ゾル - ゲルスピンコーティングを用いて、マグネシウムメトキシド、酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、ホウ酸トリイソプロピル、酢酸メチルトリメトキシシラン、酢酸バリウム、酢酸イットリウム、カルボン酸亜鉛および酢酸カルシウムをそれぞれ集電体上に堆積させた。表１は安定化コーティングプロセス中に使用される材料の量を要約する。材料を混合したら、混合物を５００に加熱した。これは酸化物層の形成を確実にした。次いで、これらの集電体を使用して、焼結中に固体電池電極および電解質層を支持した。

30

【００８５】

【表 1】

表 1. 集電体をコーティングするために使用される安定化コーティング材料の量の要約。

試料	金属酸化物前駆体	およその厚さ (nm)	集電体	およその厚さ (ミクロン)
1	マグネシウムメトキシド	50 - 200	ステンレス鋼	25
2		50 - 200	ニッケル	25, 50
3		50 - 200	モリブデン	50
4	酢酸ストロンチウム	50 - 200	ステンレス鋼	25
5		50 - 200	ニッケル	25, 50
6		50 - 200	モリブデン	50
7	酢酸亜鉛	50 - 200	ステンレス鋼	25
8		50 - 200	ニッケル	25, 50
9		50 - 200	モリブデン	50
10	トリイソプロピルボレート	50 - 200	ステンレス鋼	25
11		50 - 200	ニッケル	25, 50
12		50 - 200	モリブデン	50
13	メチルトリメトキシシラン	50 - 200	ステンレス鋼	25
14		50 - 200	ニッケル	25, 50
15		50 - 200	モリブデン	50
16	酢酸バリウム	50 - 200	ステンレス鋼	25
17		50 - 200	ニッケル	25, 50
18		50 - 200	モリブデン	50
19	酢酸イットリウム	50 - 200	ステンレス鋼	25
20		50 - 200	ニッケル	25, 50
21		50 - 200	モリブデン	50
22	酢酸カルシウム	50 - 200	ステンレス鋼	25
23		50 - 200	ニッケル	25, 50
24		50 - 200	モリブデン	50

10

20

30

40

【0086】

(実施例 2)

粉末混合物を形成する前に、マグネシウムメトキシド、メチルトリメトキシシラン、およびイットリウムメトキシドを、熱処理なしで、2.2 ~ 3 ミクロンのニッケル粉末導電性添加剤および 10 ミクロンの NMC カソード上にゾル - ゲル湿式化学を用いて堆積させた。カルボン酸亜鉛を 2.2 ~ 3 ミクロンのニッケル導電性添加剤上にゾル - ゲル湿式化学で堆積させ、粉末混合物形成の前に酸化物形成を確実にするために 500 で熱処理した。

【0087】

(実施例 3)

焼結複合カソードを、LLZO ガーネット固体電解質、導電性添加剤 (Ni 金属)、および活物質 (NiO) に対応する 3 つの異なる相を用いて調製した。粉末混合物を形成する前に、ゾル - ゲル法で、マグネシウムアルコキシド (マグネシウムメトキシド) 由来の酸化マグネシウム (MgO) を粉末として Ni 導電性添加剤にコーティングした。

【0088】

図 7 は、焼結複合材料の XRD プロットを示し、LLZO ガーネット固体電解質、導電性添加剤 (Ni 金属)、および活物質 (NiO) に対応する 3 つの異なる相を示す。

50

【 0 0 8 9 】

図 8 A は、同じ条件下であるが導電性添加剤上にコーティングを施していない同じ粉末混合物の X R D プロットを示す。

【 0 0 9 0 】

図 8 B は、異なる形態の領域が観察され得る同じ複合カソードの S E M 画像を示し、MgO コーティングが界面での化学反応を安定化させることを裏付けている。

【 0 0 9 1 】

(実施例 4)

酢酸イットリウムを安定なゾルに調製し、ゾル - ゲル湿式化学およびその後のスピンコーティングによって 2.5 ミクロンのステンレス鋼上に堆積させ、酸化物の形成を確実にするために 500 °C で熱処理した。これとは別に、スラリーキャストリングにより自立型 LLZO 電解質テープを製造した。LLZO テープを Y_2O_3 被覆ステンレス鋼集電体上に置き、焼結した。得られた試料の断面を EDS 分析のために分析装置に載せた。コーティング工程を省略した同じ手順に従った同様のサンプルも製作した。図 9 A, 9 B は、集電体と LLZO 界面の EDS ラインスキャンを示す。図 9 A は、コーティングされていないステンレス鋼金属集電体のプロットであり、図 9 B は、 Y_2O_3 安定化材料でコーティングされたステンレス鋼集電体のプロットである。S 字状ラインフィットを濃度プロファイルに使用して、相互拡散の程度を推定することができる。より低い指数 (exponent) は、EDS ラインスキャンにおけるより多くの相互拡散に対応する。指数値は図に注釈が付けられており、金属酸化物コーティングが相互拡散の量を減少させたことを示している。図 10 A, 10 B は、コーティングされていないステンレス鋼集電体および LLZO 界面 (図 10 A)、ならびに Y_2O_3 安定化材料でコーティングされた集電体 (図 10 B) の二次 SEM 画像である。集電体が安定化層でコーティングされている場合、自然酸化物層の質的な減少を観察することができる。

【 0 0 9 2 】

(実施例 5)

原子層堆積 (ALD) を用いて、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 活物質の粒子を Li_3BO_3 でコーティングした。図 11 は、オーバーレイされた EDS ラインスキャンを伴う暗視野 STEM 顕微鏡写真を示す。O - K および B - K 信号は、粒子コア内の Ni - K、Co - K、または Mn - K 信号を超えて広がり、 Li_3BO_3 による $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 活物質粒子のコーティングを示す。

【 0 0 9 3 】

(参考文献)

- [1] DOE EERE Vehicle Technology Office, EV everywhere grand challenge: <http://energy.gov/eere/vehicles/ev-everywhere-grand-challenge-does-10-year-vision-plug-electric-vehicles>.
- [2] V. Thangadurai, W. Weppner, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 107.
- [3] V. Thangadurai, W. Weppner, Ionics 2006, 12, 81.
- [4] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. Inter. Ed. 2007, 46, 77 78.
- [5] M. Xu, M. S. Park, J. M. Lee, T. Y. Kim, Y. S. Park, E. Ma, Phys. Rev. B 2012, 85, 052301
- [6] T. Thompson, A. Sharafi, M.D. Johannes, A. Huq, J.L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Advanced Energy Materials 2015, 11, 1500096.
- [7] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J.L. Allen, J. Sakamoto, Journal of Power Sources 2013, 230, 261.
- [8] S. Mukhopadhyay, T. Thompson, J. Sakamoto, A. Huq, J. Wolfenstine, J.L. Allen, N. Bernstein, D.A. Stewart, M.D. Johannes, Chemistry of Materials 2015, 27, 3 658.
- [9] Yamamura, Y., Hattori, T., Yoshida, T., Honda, A. and Sato, Y., Ngk Insulato

10

20

30

40

50

rs, Ltd., 2014. Ceramic material and preparation method therefor. U.S. Patent No. 8,841,033.

[10] Weppner, W. and Thangadurai, V., 2012. Chemically stable solid lithium ion conductor. U.S. Patent No. 8,092,941.

[11] Weppner, W. and Murugan, R., Basf Se, 2014. Solid ion conductor which has a garnet-like crystal structure and has the stoichiometric composition $L_{7+}XAXG_3-XZr_{20}12$. U.S. Patent No. 8,658,317.

いかなる文書または参考文献の引用も、それが本発明に関する先行技術であることの承認として解釈されるべきではない。

【 0 0 9 4 】

このように、本発明は、リチウムイオン電池電極、リチウムイオン伝導性固体電解質、およびこれらの電極および固体電解質を含む固体リチウムイオン電池などの電気化学デバイスを提供する。本発明はまた、そのような電気化学デバイスを製造する方法を提供する。

【 0 0 9 5 】

本明細書に記載され例示された原理および例示的实施形態に照らして、例示的实施形態はそのような原理から逸脱することなく配置および詳細において変更され得ることが認識されるであろう。また、前述の説明は特定の实施形態に焦点を当ててきたが、他の構成も考えられる。具体的には、本明細書で「一実施形態では」、「別の実施形態では」などの表現が使用されているとしても、これらの表現は一般に实施形態の可能性を指すものであって、本発明を特定の实施形態の構成に限定することを意図しない。本明細書で使用されるとき、これらの用語は、他の实施形態に組み合わせることができる同じまたは異なる实施形態を指すことがある。概して、本明細書で参照される任意の実施形態は、本明細書で参照される他の实施形態のうちの任意の1つ以上と自由に組み合わせることができ、特に明記しない限り、異なる实施形態の任意の数の特徴を互いに組み合わせることができる。

【 0 0 9 6 】

特定の实施形態を参照しながら本発明をかなり詳細に説明してきたが、当業者であれば、説明のために提示されたものであり、限定するものではない記載された实施形態以外によって本発明を実施できることを理解するであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は、本明細書に含まれる实施形態の説明に限定されるべきではない。

10

20

30

【 図 1 】

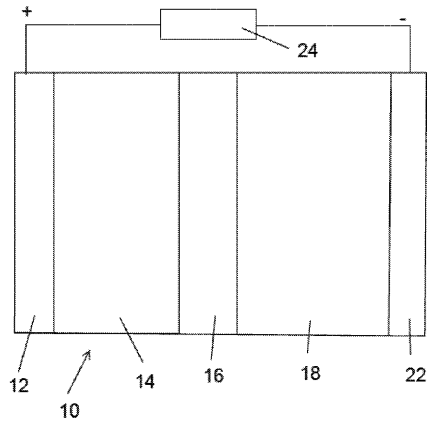


Fig. 1

【 図 2 】

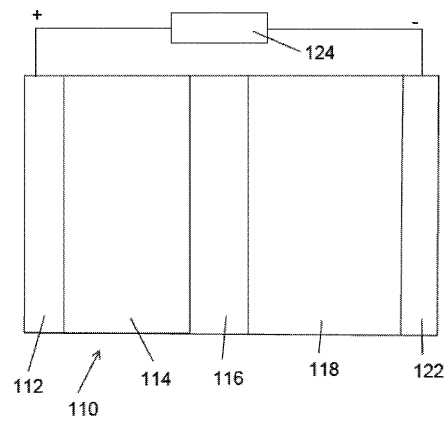


Fig. 2

【 図 3 】

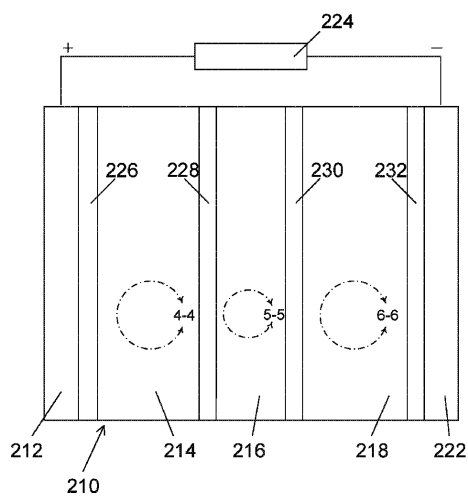


Fig. 3

【 図 5 】

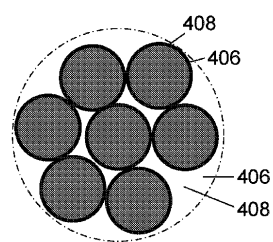


Fig. 5

【 図 6 】

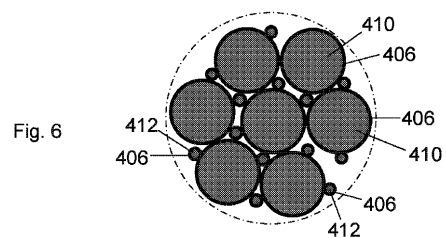


Fig. 6

【 図 4 】

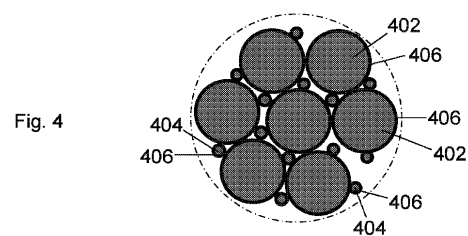
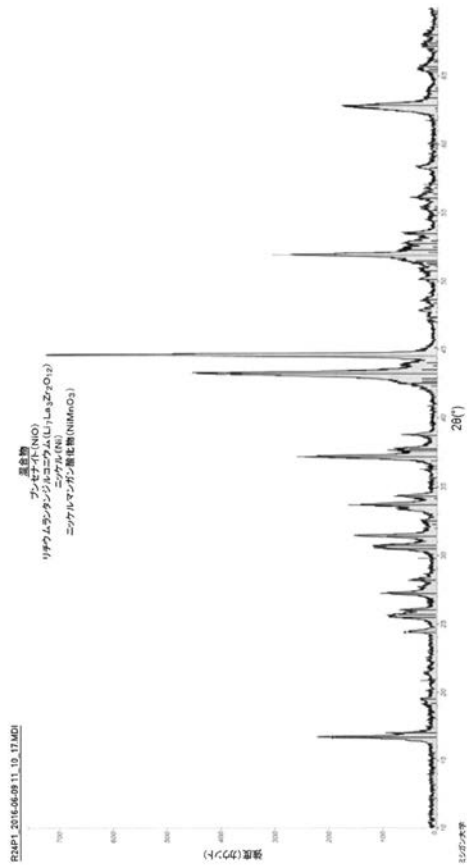
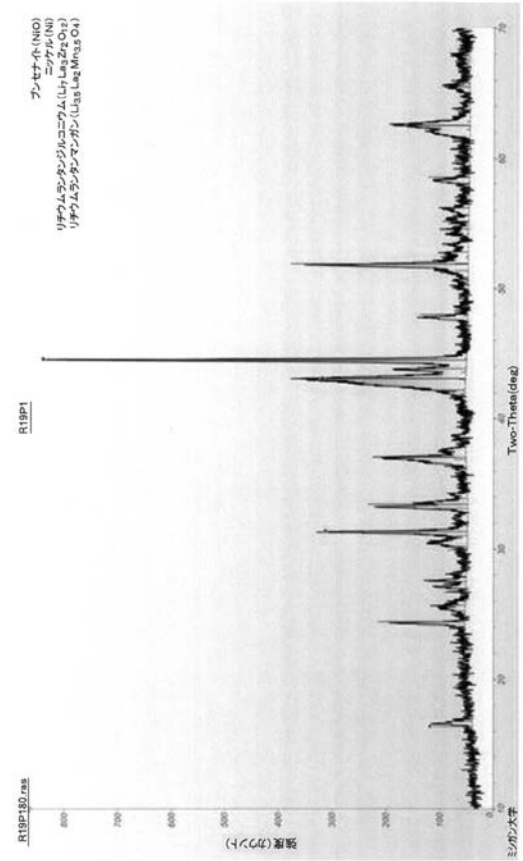


Fig. 4

【図 7】



【図 8 A】



【図 8 B】

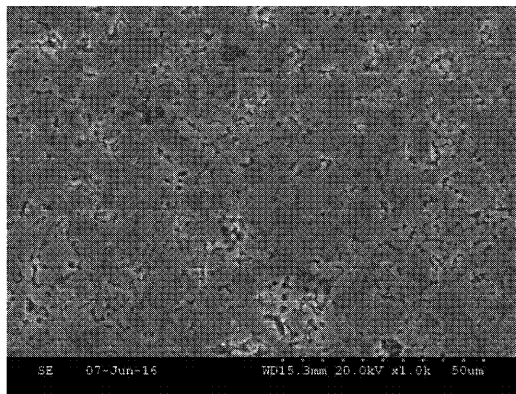
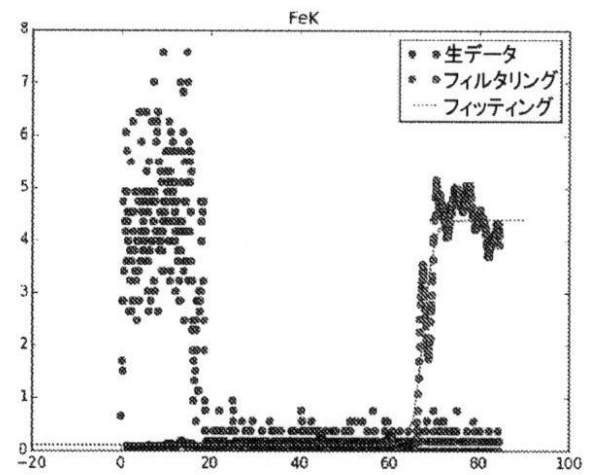
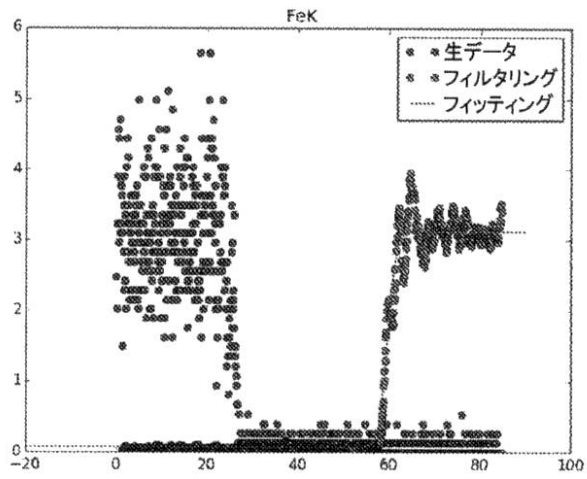


Fig. 8B

【図 9 A】



【図 9 B】



【図 1 0】

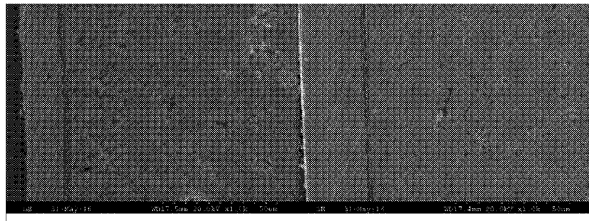


Fig. 10

【図 1 1】

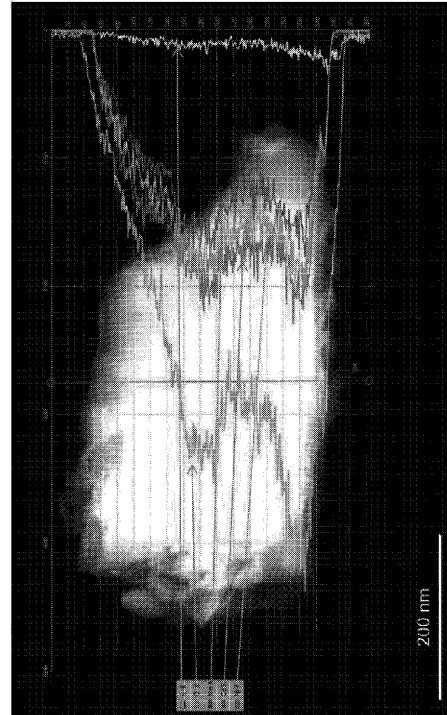


Fig. 11

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US17/55704
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - H01M 2/26, 6/40, 10/052, 10/056 (2017.01) CPC - H01M 10/052, 10/056, 2/26, 4/505, 4/525		
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) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 2014/0099538 A1 (MICROSOFT CORPORATION) April 10, 2014; figures 1-3; paragraphs [0032, 0025, 0027, 0034, 0036, 0040, 0042-0043].	1-3, 5-7, 9-10 --- 4, 8
Y	EP 2,696,353 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) February 12, 2014; paragraphs [0031, 0035-0038].	4
Y	US 2014/0377665 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) December 25, 2014; paragraphs [0031].	8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 28 November 2017 (28.11.2017)		Date of mailing of the international search report 25 JAN 2018
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US17/55704

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE EXTRA SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-10

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US17/55704

---Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking ---

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fee must be paid.

Group I: Claims 1-10 are directed towards a method for forming a lithium ion conducting solid-state electrolyte, comprising powdered electrolyte material.

Group II: Claims 11-37 and 92-101 are directed towards methods for forming a lithium ion conducting solid-state electrolyte, comprising a solid electrolyte material.

Group III: Claims 38-85 are directed towards methods for forming an electrode for an electrochemical device.

Group IV: Claims 86-91 and 125-127 are directed towards a method for coating a current collector for an electrochemical device.

Group V: Claims 102-105 and 121-124 are directed towards a method of forming a conductive additive for an electrochemical device.

Group VI: Claims 106-120 and 128-131 are directed towards a lithium ion conducting solid-state electrolyte and electrochemical devices, comprising one or more oxides.

The inventions listed as Groups I-VI do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The special technical features of Group I include at least depositing a stabilization coating on a powdered electrolyte material, which are not present in Groups II-VI.

The special technical features of Group II include at least forming a slurry comprising a solid electrolyte material and a stabilization coating material, which are not present in Groups I and III-VI.

The special technical features of Group III include at least a lithium host material, which are not present in Groups I-II and IV-VI.

The special technical features of Group IV include at least coating a current collector, comprising depositing a stabilization coating material onto the current collector; and heating the coated current collector to form a stabilized current collector, which are not present in Groups I-III and V-VI.

The special technical features of Group V include at least forming a conductive additive, comprising depositing a stabilization coating material onto a conductive material, which are not present in Groups I-IV and VI.

The special technical features of Group VI include at least the stabilization coating comprising one or more oxides selected from boron oxide, lithium boron oxide, zinc oxide, magnesium oxide, phosphorus oxide, strontium oxide, calcium oxide, barium oxide, yttrium oxide, or silicon oxide, which are not present in Groups I-V.

The common technical features shared by Groups I-VI are an electrode; method for forming a lithium ion conducting solid-state electrolyte, the method comprising: depositing a stabilization coating; forming a slurry; casting the slurry on a surface to form a layer; and sintering the layer to form the solid-state electrolyte.

However, these common features are previously disclosed by US 2014/0099538 A1 to Microsoft Corporation (hereinafter "Microsoft"). Microsoft discloses an electrode (a solid state lithium ion battery has a cathode; figure 1; paragraph [0036, 0040]); method for forming a lithium ion conducting solid-state electrolyte (a solid state lithium ion battery has a cathode with a low-melt temperature electrolyte material; figure 1; paragraph [0036, 0040]), the method comprising: depositing a stabilization coating (a low melt temperature electrolyte using P205 in a mixture to form a ion conductive glass is used to form a protective coating (stabilization coating) on individual lithium active powder particles; figure 1; paragraphs [0034, 0036]); forming a slurry (a slurry 108 contains the cathode powder, low melt temperature electrolyte and powder electrolyte powder which are coated on to the substrate; figures 2 and 3; paragraphs [0040, 0042]); casting the slurry on a surface to form a layer (a slurry 108 is then coated on to the substrate on casting table 106 using doctor blade 110; figures 2 and 3; paragraphs [0040, 0042]); and sintering the layer to form the solid-state electrolyte (the casting is then dried by the oven using hot rollers 116 (sintered) with the low melt electrolyte reflowed into the solid state cathode; figures 2 and 3; paragraphs [0040, 0042-0043]).

Since the common technical features are previously disclosed by the Microsoft reference, these common features are not special and so Groups I-VI lack unity.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
H 0 1 B	1/08	(2006.01)	H 0 1 B	1/08	

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 サカモト ジェフリー
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 9 ミシガン州 アナーバー ヒューロン パークウェイ 1 6 0 0
 セカンド フロア

(72)発明者 トンプソン トラヴィス
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 5 ミシガン州 アナーバー ハイウェイ アヴェニュー 2 5 3 0

(72)発明者 テイラー ネイザン
 アメリカ合衆国 4 8 1 0 9 ミシガン州 アナーバー ハイワード ストリート 2 3 5 0
 ジー ブラウン ルーム 2 6 5 1

F ターム(参考) 5G301 CA02 CA12 CA13 CA14 CA16 CA17 CA18 CA20 CA22 CA23
 CA25 CA26 CA27 CA28 CD01
 5H029 AJ14 AK01 AK03 AL01 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM12
 CJ02 CJ08 CJ22 CJ24 HJ02 HJ04 HJ14
 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB03 CB07 CB08
 CB11 CB12 DA10 DA13 EA02 EA08 GA02 GA10 GA22 HA02
 HA04 HA14