

(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2020-530188

(P2020-530188A)

(43) 公表日 令和2年10月15日 (2020. 10. 15)

(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 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/40 (2006. 01)	HO 1 M 4/40	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-506789 (P2020-506789)
 (86) (22) 出願日 平成30年8月7日 (2018. 8. 7)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年4月1日 (2020. 4. 1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/045508
 (87) 国際公開番号 W02019/032514
 (87) 国際公開日 平成31年2月14日 (2019. 2. 14)
 (31) 優先権主張番号 62/542, 010
 (32) 優先日 平成29年8月7日 (2017. 8. 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】 固体状電池用イオン電子混合伝導体

(57) 【要約】

リチウムイオン電池電極、リチウムイオン伝導性固体状電解質並びにこれらの電極及び固体状電解質を含む固体状リチウムイオン電池などの電子化学デバイスが開示される。また、そのような電子化学デバイスを作成するための方法が開示される。また、固体状電気化学デバイス用の複合電極が開示される。複合電極は、電極活物質相内に電子及びイオンの伝導経路を提供する 1 以上の別個の相を電極内に含む。

【選択図】 図 1

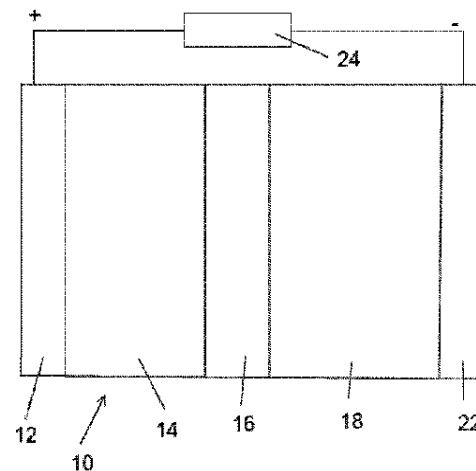


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える伝導性材料を備え、

前記伝導性材料は、リチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、

前記伝導性材料電子伝導率は、前記結晶構造内に前記ドーパントのない前記結晶構造を有する前記セラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きく、

前記セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備え、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造であり、

前記ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、電子化学デバイス用の固体状電解質。

10

【請求項 2】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 3】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 4】

前記ドーパントは前記結晶構造内に、前記結晶構造内の化学元素の全重量に対して $0.05 \sim 3$ 重量パーセントで存在する、請求項 1 に記載の固体状電解質。

20

【請求項 5】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-6} S / cm よりも大きい、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 6】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 7】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項 1 に記載の固体状電解質。

30

【請求項 8】

前記セラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有し、式中、

w は、 $5 \sim 7.5$ であり、

A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

x は、 $0 \sim 2$ であり、

M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

40

y は、 $0 \sim 0.75$ であり、

z は、 $10.875 \sim 13.125$ である、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 9】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 10】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、 \pm は 0.125 である、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 11】

前記ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi

50

、S n、P b、C d、S c、Y、M g、C a、S r、B a、F eのイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 1 2】

前記ドーパントはコバルトイオンを備える、請求項 1 に記載の固体状電解質。

【請求項 1 3】

リチウム母材と、

結晶構造と前記結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体状伝導性材料と、を備え、

前記伝導性材料は、リチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、

前記伝導性材料電子伝導率は、前記結晶構造内に前記ドーパントのない前記結晶構造を有する前記セラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きく、

前記伝導性材料は、前記リチウム母材の構造の少なくとも一部を満たす、電子化学デバイス用の電極。

【請求項 1 4】

前記セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備え、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造であり、

前記ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 5】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 6】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 7】

前記ドーパントは前記結晶構造内に、前記結晶構造内の化学元素の全重量に対して 0 . 0 5 ~ 3 重量パーセントで存在する、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 8】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-6} S / cm よりも大きい、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 9】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 2 0】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 2 1】

前記セラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有し、式中、

w は、5 ~ 7 . 5 であり、

A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

x は、0 ~ 2 であり、

M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

y は、0 ~ 0 . 7 5 であり、

z は、10 . 8 7 5 ~ 1 3 . 1 2 5 である、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 2 2】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 2 3】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、は 0 . 1 2 5 である、請求項 1 3 に記載の電極。

10

20

30

40

50

【請求項 24】

前記ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feのイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項13に記載の電極。

【請求項 25】

前記ドーパントはコバルトイオンを備える、請求項13に記載の電極。

【請求項 26】

リチウム母材を備えるカソードと、
リチウム金属又はリチウム母材を備えるアノードと、
前記アノードと前記カソード間のイオンの移動を促進するよう構成された固体状電解質と、

結晶構造と前記結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体伝導性材料と、を備え、

前記伝導性材料は、リチウムイオン伝導率及び電子伝導率を有し、

前記伝導性材料の前記電子伝導率は、前記結晶構造内に前記ドーパントのない前記結晶構造を有する前記セラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きく、

前記伝導性材料は、前記カソードの前記リチウム母材の第1構造と、前記アノードの前記リチウム母材の第2構造と、のうちの少なくとも一部を満たす、電子化学デバイス。

【請求項 27】

前記セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備え、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造であり、

前記ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 28】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 29】

前記リチウムイオン伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 30】

前記ドーパントは前記結晶構造内に、前記結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～3重量パーセントで存在する、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 31】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-6} S / cm よりも大きい、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 32】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-5} S / cm よりも大きい、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 33】

前記伝導性材料電子伝導率は 10^{-4} S / cm よりも大きい、請求項26に記載の電子化学デバイス。

【請求項 34】

前記セラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有し、式中、

wは、5～7.5であり、

Aは、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

xは、0～2であり、

Mは、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

10

20

30

40

50

Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

y は、0 ~ 0.75 であり、

z は、10.875 ~ 13.125 であり、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 35】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 36】

前記セラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、は 0.125 である、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 37】

前記ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe のイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 38】

前記ドーパントはコバルトイオンを備える、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 39】

前記伝導性材料は前記第 1 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 40】

前記伝導性材料は前記第 2 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 41】

前記カソードの前記リチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択され、

前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 LiMPO_4 を有し式中の M がコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの 1 以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの 1 以上であり、

前記伝導性材料は前記第 1 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 42】

前記カソードの前記リチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択され、

前記伝導性材料は前記第 1 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 43】

前記カソードの前記リチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択され、

前記伝導性材料は前記第 1 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 44】

前記カソードの前記リチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択され、

前記伝導性材料は前記第 1 構造の少なくとも一部を満たす、請求項 26 に記載の電子化学デバイス。

【請求項 45】

前記アノードは、前記アノードの前記リチウム母材を備え、

前記アノードの前記リチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸

10

20

30

40

50

化物、硬質炭素、スズ／コバルト合金又はケイ素／炭素からなるグループから選択され、
前記伝導性材料は前記第２構造の少なくとも一部を満たす、請求項２６に記載の電子化学デバイス。

【請求項４６】

前記アノードはリチウム金属を備える、請求項２６に記載の電子化学デバイス。

【請求項４７】

前記固体状電解質は、ガーネット、ペロブスカイト、 NaSiCON 及び LiSiCO
 N 相又はポリマーを有するあらゆる組み合わせの酸化物又はリン酸塩材料からなるグループから選択される固体電解質材料を備える、請求項２６に記載の電子化学デバイス。

【請求項４８】

前記固体電解質材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有し、式中、
wは、 $5 \sim 7.5$ であり、
Aは、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、
xは、 $0 \sim 2$ であり、
Mは、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、
Reは、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

10

yは、 $0 \sim 0.75$ であり、

20

zは、 $10.875 \sim 13.125$ であり、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項４７に記載の電子化学デバイス。

【請求項４９】

前記カソードは、電池を放電させる電気負荷又は電池を充電する充電器と前記電子化学デバイスとを導通させるよう構成された電流コレクタを備える、請求項２６に記載の電子化学デバイス。

【請求項５０】

(a) リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第１固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第２固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第３固体と、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える第４固体とを、混合物を形成するために混合する工程と、

30

(b) リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料を形成するために、前記混合物をか焼する工程と、を有し、

前記第４固体は、前記固体電解質材料電子伝導率が化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう選択される、固体電解質材料を形成するための方法。

【請求項５１】

前記第４固体は遷移金属を備え、

前記遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項５０に記載の方法。

40

【請求項５２】

前記第４固体は遷移金属酸化物を備え、

前記遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項５０に記載の方法。

【請求項５３】

前記第４固体は遷移金属塩を備え、

前記遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi

50

、S n、P b、C d、S c、Y、M g、C a、S r、B a、F eの塩及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項50に記載の方法。

【請求項54】

前記第4固体はコバルト酸化物又はコバルト金属を備える、請求項50に記載の方法。

【請求項55】

前記(b)の工程は、前記混合物を、400 ~ 1200 の温度で焼する工程を含む、請求項50に記載の方法。

【請求項56】

(a)リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第1固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第2固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第3固体と、を混合する工程と、

10

(b)結晶構造を有するセラミック材料を形成するために混合物をか焼する工程と、

(c)リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料を形成するために、前記結晶構造に遷移金属イオンをドーピングする工程と、を有し、

前記遷移金属イオンは、前記固体電解質材料電子伝導率が化学式 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう選択される、固体電解質材料を形成するための方法。

【請求項57】

前記(c)の工程が、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える固体から、気相輸送を用いて、前記遷移金属イオンを前記結晶構造に拡散する工程を含む、請求項56に記載の方法。

20

【請求項58】

前記遷移金属は、C o、M n、C r、V、T i、M o、N i、C u、Z n、W、B i、S n、P b、C d、S c、Y、M g、C a、S r、B a、F e及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

前記遷移金属酸化物は、C o、M n、C r、V、T i、M o、N i、C u、Z n、W、B i、S n、P b、C d、S c、Y、M g、C a、S r、B a、F eの酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

前記遷移金属塩は、C o、M n、C r、V、T i、M o、N i、C u、Z n、W、B i、S n、P b、C d、S c、Y、M g、C a、S r、B a、F eの塩及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項57に記載の方法。

30

【請求項59】

前記(c)の工程は、コバルト金属、コバルト酸化物又はコバルト塩を含む粉末から、気相輸送を用いて、1以上のコバルトイオンを前記結晶構造に拡散する工程を含む、請求項56に記載の方法。

【請求項60】

前記(b)の工程は、前記混合物を400 ~ 1200 の温度で焼する工程を含む、請求項56に記載の方法。

【請求項61】

前記セラミック材料は、 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ の化学式を有し、式中、

40

wは、5 ~ 7.5であり、

Aは、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、F e及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

xは、0 ~ 2であり、

Mは、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

Reは、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

yは、0 ~ 0.75であり、

zは、10.875 ~ 13.125であり、

50

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 6 2】

電子化学デバイス用の電極を形成するための方法であって、

(a) 層を形成するために表面上にスラリーをキャスト成形する工程と、

(b) 前記電極を形成するために前記層を焼結する工程と、を有し、

前記スラリーは、(i) リチウム母材と、(i i) リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、(i i i) 遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備えるドーパントと、を備える、方法。

10

【請求項 6 3】

前記リチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択され、

前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 $LiMPO_4$ を有し式中の M がコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの 1 以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの 1 以上である、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 4】

前記リチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 5】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 6 2 に記載の方法。

20

【請求項 6 6】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択される、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 7】

前記リチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ / コバルト合金及びケイ素 / 炭素からなるグループから選択される、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 8】

前記遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe 及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

30

前記遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe の酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

前記遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe の塩及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 9】

前記ドーパントは、前記セラミック材料の結晶構造にコバルトイオンを提供する、請求項 6 2 に記載の方法。

40

【請求項 7 0】

前記セラミック材料は、 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ の化学式を有し、式中、

w は、5 ~ 7.5 であり、

A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

x は、0 ~ 2 であり、

M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

50

R e は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

y は、0 ~ 0 . 7 5 であり、

z は、1 0 . 8 7 5 ~ 1 3 . 1 2 5 であり、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 7 1】

電子化学デバイス用の電極を形成するための方法であって、

(a) 層を形成するために表面上に、リチウム母材を備えるスラリーをキャスト成形する工程と、

(b) 内部に多孔質構造を有する電極活物質を形成するために、前記層を焼結する工程と、

(c) 前記多孔質構造の少なくとも一部を、結晶構造と前記結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体状伝導性材料で満たす工程と、を有し、

前記伝導性材料は、リチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、

前記伝導性材料電子伝導率は、前記結晶構造内にドーパントのない前記結晶構造を有する前記セラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きく、

前記セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備え、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造であり、

前記ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、方法。

【請求項 7 2】

前記リチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択され、

前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 $LiMPO_4$ を有し式中の M がコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの 1 以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの 1 以上である、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 3】

前記リチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 4】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 5】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択される、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 6】

前記リチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ / コバルト合金又はケイ素 / 炭素からなるグループから選択される、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 7】

前記遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe 及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

前記遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe の酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択され、

前記遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe の塩及びこれらの混合物

10

20

30

40

50

からなるグループから選択される、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 8】

前記ドーパントは、前記セラミック材料の結晶構造にコバルトイオンを提供する、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 9】

前記セラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有し、式中、

w は、5 ~ 7.5 であり、

A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

x は、0 ~ 2 であり、

M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

y は、0 ~ 0.75 であり、

z は、10.875 ~ 13.125 であり、

前記結晶構造は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 8 0】

前記 (c) の工程は、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える固体から、気相輸送を用いて、前記遷移金属イオンを前記結晶構造に拡散する工程を含む、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 8 1】

前記 (c) の工程は、コバルト金属、コバルト酸化物又はコバルト塩を備える粉末から、気相輸送を用いて、1 以上のコバルトイオンを前記結晶構造に拡散する工程を含む、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 8 2】

前記 (b) の工程は、前記混合物を 400 ~ 1200 の温度で熱処理する工程を含む、請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 8 3】

電子化学デバイス用の電極を形成するための方法であって、

(a) (i) 遷移金属イオンを含むリチウム金属酸化物を備えるリチウム母材と、(ii) リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、を備えるスラリーを、層を形成するために表面上にキャスト成形する工程と、

(b) 前記リチウム金属酸化物の前記遷移金属イオンの前記セラミック材料への拡散によって前記電極の焼結セラミック材料の結晶構造内に遷移金属イオンドーパントが提供されるよう、前記層を焼結する工程と、を有する、方法。

【請求項 8 4】

前記遷移金属イオンは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe のイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択される、請求項 8 3 に記載の方法。

【請求項 8 5】

前記リチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 8 3 に記載の方法。

【請求項 8 6】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択される、請求項 8 3 に記載の方法。

【請求項 8 7】

前記リチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループ

10

20

30

40

50

から選択される、請求項 83 に記載の方法。

【請求項 88】

前記遷移金属イオンはコバルトイオンである、請求項 83 に記載の方法。

【請求項 89】

前記セラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有し、式中、

w は、5 ~ 7.5 であり、

A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

x は、0 ~ 2 であり、

M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、

y は、0 ~ 0.75 であり、

z は、10.875 ~ 13.125 であり、

前記結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である、請求項 83 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

< 関連出願の相互参照 >

本出願は、2017年8月7日に出願された米国仮出願第 62 / 542, 010 号に対する優先権を主張する。

【0002】

< 連邦政府の支援による研究に関する言明 >

本発明は、米国エネルギー省によって与えられた DE - AR 0000653 に従う政府の支持とともになされた。政府は、本発明において一定の権利を有する。

【0003】

本発明は、リチウムイオン電池電極並びにこれらの電極及び固体状電解質を含む固体状リチウムイオン電池などの電子化学デバイスに関する。また、本発明は、そのような電子化学デバイスを作成するための方法に関する。特に、本発明は、固体状電気化学デバイス用の複合電極であって、電極が電極活物質相内で電子及びイオンの伝導経路を提供するような複合電極に関する。

【背景技術】

【0004】

リチウムイオン (Li イオン) 電池技術は大きく進歩しており、その市場規模は 2019 年には 105 億ドルになると推定される。現在の最先端のリチウムイオン電池は、2つの電極 (アノード及びカソード) と、これらの電極同士の接触は防止するが Li^+ イオンの通過は許容するセパレータ材料と、電解質 (リチウム塩を含む有機液体) と、を有する。充電及び放電中に Li^+ イオンが電極間で交換される。

40

【0005】

最先端の Li イオン技術は現在、少量生産プラグインハイブリッド及びニッチ高性能車両に用いられているが、電動パワートレインの普及には 25% 低いコスト、4 倍高い性能及び発火の可能性の無いより安全な電池が必要である。したがって、将来のエネルギー貯蔵として、より安全で、より安価で、そしてより高性能なエネルギー貯蔵手段が求められている。

【0006】

現在、最先端 Li イオン電池に使用されている液体電解質は、リチウム金属アノード又は高電圧カソードの使用などの先進電池概念とは馴染まない。さらに、最先端 Li イオン電池に利用されている液体は可燃性であり、熱暴走すると燃焼を生じやすい。1つの戦略

50

として、液体電解質を、 Li^+ イオンの伝導性を有するとともにバッテリーパックコストを約20%削減しつつも3~4倍のエネルギー密度を提供可能な固体材料に置き換えた固体電池の開発が挙げられる。最先端 Li イオンで使用する液体を置き換えるために固体電解質を使用することによって、高度な電池化学が可能となると同時に燃焼のリスクがなくなる。窒素ドー布林酸リチウム(LiPON)又は硫化物系ガラスを含むさまざまな固体電解質が特定されており、これらのタイプの技術を商品化するために会社が設立されてきた。これらのタイプの電池の性能に向けた進展がみられるものの、 LiPON は蒸着する必要があり、また硫化物ガラスは環境大気に暴露されると有毒な H_2S を発生することから、大規模製造は行われていない。したがってこれらのシステムには特殊な製造手法が必要とされる。

10

【0007】

また、固体電解質用の酸化物超伝導体(SCO)も提案されている。種々の酸化物電解質が文献で報告されているものの、さまざまな基準を同時に満たす必要があることから特定の材料の選択は簡単ではない。最先端 Li イオン電池技術ベースラインの組み合わせについて以下の指標が特定されている。即ち、(1)最先端 Li イオン電池技術と同等の、伝導率 $> 0.2 \text{ mS/cm}$ 、(2)無視できる電子伝導率($\text{electronic conductivity}$)、(3)高電圧カソード及びリチウム金属アノードに対する電子化学的安定性、(4)高温安定性(5)環境大気及び湿気に対する妥当な安定性及び(6)50マイクロメートル未満の厚さで製造が可能であること、である。最近まで、上記の基準を同時に満たす SCO は見つかっていなかった。

20

【0008】

2007年に、酸化物超伝導体のガーネット群において高いリチウムイオン伝導率が確認され(Thangaduraiら著, *Adv. Funct. Mater.*, 2005年, 15, 107及びThangaduraiら著, *Ionics*, 2006年, 12, 81参照)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)に基づく SCO ガーネットで最大限となることが確認された(Muruganら著, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 2007年, 46, 7778参照)。以来、 LLZO が、上で概説した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いる。

【0009】

材料のガーネット群における様々な組成物が、一般式 $\text{Li}_{3+a}\text{M}_2\text{Re}_3\text{O}_{12}$ (式中、 $a = 0 \sim 3$ 、 M = 原子価(valence)が+4価、+5価又は+6価である金属、 Re = 原子価が+3の希土類元素)を有して、リチウムイオン伝導性を示すことが知られている(Xuら著, *Phys. Rev. B* 2012年, 85, 052301参照)。T. Thompson, A. Sharafi, M. D. Johannes, A. Huq, J. L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto著, *Advanced Energy Materials*, 2015年, 11, 1500096において、リチウム含有量に基づき、どの組成物が最大のリチウムイオン伝導率を示すのかが特定されている。 LLZO は特に有望なガーネット群組成物である。

30

【0010】

液体電解質を有するリチウムイオン電池において、キャスト成形カソード電極($\text{cast cathode electrode}$)は、カソード粒子、高分子バインダー(典型的にはポリフッ化ビニリデン)及び伝導性添加物(典型的にはアセチレンブラック)を備えてもよい。電子伝達は、伝導性添加物を經由してカソード粒子間で生じ、カソード粒子は、 Li^+ イオンがカソード粒子内に伝達されるためのイオン経路を提供する液体電解質によって湿らされる。固体電池においては、このカソードの構造が、 Li^+ 伝達のための Li イオン伝導固体電解質と、酸化物カソード活物質相と、電子伝導性相と、を備えた複合カソードで置き換えられる。固体複合カソードはかなりの伝達をもたらし、これによりカソード活物質相へのイオン及び電子の移動が容易となる。

40

【0011】

薄膜タイプの LiPON (窒素ドー布林酸リチウム)電池は、10マイクロメートル

50

未満のカソード層を用いてうまく製造されているが、これは低面積ローディングにおいてである。 $1 \sim 5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ という面積容量を有する液体電解質リチウムイオン電池についての代替品としての全固体状電池を製造するには、カソード層は厚さが100マイクロメートルにまでなくてはならない。層タイプ、オリビン又はスピネルなどの一般的に使用されているカソードは、この厚さのカソードを可能にするには電子及びイオンの伝導率が十分でない。

【0012】

したがって、電極活物質相内で電子及びイオンの伝導経路を提供する、電極内に1以上の別の相を有する複合電極が必要とされる。

【発明の概要】

【0013】

上記のニーズは、本開示の固体状電解質によって対処することができる。固体状電解質は、電極活物質相内への電子及びイオンの移動を容易にするために複合カソードにおいて使用することができる。固体状電解質は、結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える伝導性材料を備える。伝導性材料は、リチウムイオン電導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。セラミック材料は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するリチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えることができ、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。例えば、ガーネットLLZO相への遷移金属ドーピングによって、電子伝導率を大幅に増大させることができ、一方でイオン伝導率は最小限度で変化する。特にコバルトは、LLZO構造に容易にドーパされ、大きな電子伝導率を与える。

【0014】

別の側面において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を提供する。電極はカソード又はアノードであってもよい。電極は、構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材と、この構造の少なくとも一部（又は全体）を満たす本開示の固体状伝導性電解質材料と、を備える。

【0015】

別の側面において、リチウムイオン電池又はリチウム金属電池などの電子化学デバイスを提供する。電子化学デバイスは、カソードと、アノードと、アノードとカソード間のイオンの移動を促進するよう構成された固体状電解質と、を備える。カソードは、第1構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材を備えることができる。アノードは、リチウム金属、又は第2構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材を備えることができる。本開示の固体状伝導性電解質材料は、カソードのリチウム母材の第1構造及び/又はアノードのリチウム母材の第2構造（リチウムイオン電池の場合）の少なくとも一部（又は全体）を満たす。

【0016】

一実施形態において、本発明は、固体電解質材料を形成するための方法を提供する。この方法では、リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第1固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第2固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第3固体と、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える第4固体とが、混合物を形成するために混合される。この混合物は、リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料を形成するために、か焼される。この方法において、第4固体は、前記固体電解質材料電子伝導率が化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう選択される。

【0017】

別の実施形態において、本発明は、固体電解質材料を形成するための方法を提供する。この方法では、リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第1固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第2固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第3固

10

20

30

40

50

体と、が混合される。この混合物は、結晶構造を有するセラミック材料を形成するために、か焼される。リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料を形成するために、結晶構造に遷移金属イオンがドーブされる。遷移金属イオンは、固体電解質材料電子伝導率が化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう選択される。

【0018】

別の実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、層を形成するために表面上にスラリーがキャスト成形される。スラリーは、(i) リチウム母材と、(ii) リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、(iii) 遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備えるドーパントと、を備える。層は、電極を形成するために焼結される。

10

【0019】

別の実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、リチウム母材を備えるスラリーが表面上にキャスト成形されて層が形成される。層は焼結されて、内部に多孔質構造を有する電極活物質が形成され、多孔質構造の少なくとも一部（又は全体）が、本開示の固体状伝導性材料で満たされている。伝導性材料はリチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物とすることができ、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造とすることができ、そして、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。

20

【0020】

別の実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、表面上にスラリーがキャスト成形されて層が形成される。スラリーは、(i) 遷移金属イオンを含むリチウム金属酸化物を備えるリチウム母材と、(ii) リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、を備える。リチウム金属酸化物の遷移金属イオンのセラミック材料への拡散によって電極の焼結セラミック材料の結晶構造内に遷移金属イオンドーパントが提供されるよう、層が焼結される。

30

【0021】

本発明の利点の1つは、全固体状電池の製造のための改善された方法が提供されるということである。全固体状複合電極の製造は、加工中における化学反応が原因で困難である。本発明は、高い導電性をもたらすリチウムイオン伝導性固体電解質の化学的改良を通して複合電極を単純化する。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は有望な固体状電池用固体電解質であり、エネルギー密度が大幅に増大するとともに現在の最新の液体電解質を備えるリチウムイオン電池よりも安全性が大幅に増大することが見込まれる。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 構造にコバルトイオンなどの遷移金属イオンをドーピングすることによって、LLZOには高い電子伝導性が与えられる。このイオン/電子混合伝導体は、全固体状電池電極に有益な材料であり、電流コレクタから電極活物質粒子に電氣的経路を提供する別の相を不要とする。

40

【0022】

本発明の上記の及び他の特徴、側面及び利点は、以下の詳細な説明、特許請求の範囲及び図面を考慮することでより深く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】リチウムイオン電池の概図である。

【図2】リチウム金属電池の概図である。

【図3】コバルト(Co)の添加前後の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) の電子及びイ

50

オンの伝導率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

一の実施形態の非限定的かつ例示的な応用では、本発明の実施形態による電極は、図1に示すリチウムイオン電池において用いることができる。図1のリチウムイオン電池10は、カソード14と接触する電流コレクタ12（例えばアルミニウム）を含む。固体状電解質16は、カソード14と、電流コレクタ22（例えばアルミニウム）と接触するアノード18との間に配置されている。リチウムイオン電池10の電流コレクタ12及び22は電気部品24と導通してもよい。電気部品24は、リチウムイオン電池10を、電池を放電させる電気負荷又は電池を充電する充電器と導通させることができる。

10

【0025】

リチウムイオン電池10のカソード14についての適切な活物質は、リチウムイオンを貯蔵しその後放出することが可能なリチウム母材である。例示的なカソード活物質はリチウム金属酸化物であり、前記金属は、アルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル及びバナジウムのうちの1以上である。非限定的かつ例示的なリチウム金属酸化物は、 LiCoO_2 (LCO)、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 (LMO)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 及びその他である。カソード活物質の別の例は、リン酸鉄リチウム (LFP) 及びフルオロリン酸鉄リチウムなどの一般式が LiMPO_4 であるリチウム含有リン酸塩であり、式中のMは、コバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの1以上である。カソード材料の電子伝導率、層の順序 (ordering of the layer)、脱リチウム化の安定性及びサイクル特性に影響を与えるために、例えばCo, Mn, Ni, Cr, Al又はLiなどの多くの異なる元素を構造内に代入又は追加してもよい。カソード活物質は、あらゆる数のこれらのカソード活物質の足し合わせでもよい。

20

【0026】

リチウムイオン電池10のアノード18についての適切な活物質は、リチウムイオンを貯蔵しその後放出することが可能な、例えばグラファイト、リチウム金属酸化物（例えばリチウムチタン酸化物）、硬質炭素、スズ/コバルト合金又はケイ素/炭素などのリチウム母材である。アノード活物質は、あらゆる数のこれらのアノード活物質の足し合わせでもよい。

30

【0027】

リチウムイオン電池10についての適切な固体状電解質16は、化学式 $\text{Li}_u\text{Re}_v\text{M}_w\text{A}_x\text{O}_y$ を有する電解質材料を含み、式中、Reは、La, Nd, Pr, Pm, Sm, Sc, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb及びLuを含む、原子価 (nominal valance) が+3価である元素のあらゆる組み合わせとすることができ、Mは、Zr, Ta, Nb, Sb, W, Hf, Sn, Ti, V, Bi, Ge及びSiを含む、原子価が+3価、+4価、+5価又は+6価である金属のあらゆる組み合わせとすることができ、Aは、H, Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, B及びMnを含む、原子価が+1価、+2価、+3価又は+4価であるドーパント原子のあらゆる組み合わせとすることができ、uは3~7.5の範囲でさまざまであり、vは0~3の範囲でさまざまであり、wは0~2の範囲でさまざまであり、xは0~2であり、yは11~12.5の範囲でさまざまである。

40

【0028】

本発明の非限定的かつ例示的な実施形態では、電解質材料は、化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_{2.25}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、 \pm は0.125である。

【0029】

別の非限定的かつ例示的な応用では、本発明の実施形態による電極は、図2に示すリチウム金属電池において用いることができる。図2のリチウム金属電池110は、カソード114と接触する電流コレクタ112を含む。固体状電解質116は、カソード114と

50

、電流コレクタ 1 2 2 と接触するアノード 1 1 8 と、の間に配置されている。リチウム金属電池 1 1 0 の電流コレクタ 1 1 2 及び 1 2 2 は電気部品 1 2 4 と導通してもよい。電気部品 1 2 4 は、リチウム金属電池 1 1 0 を、電池を放電させる電気負荷又は電池を充電する充電器と導通させることができる。リチウム金属電池 1 1 0 のカソード 1 1 4 についての適切な活物質は、上記のリチウム母材のうちの 1 以上、又は（リチウム空気電池について）多孔質炭素、又は（リチウム硫黄電池について）硫黄含有物質である。リチウム金属電池 1 1 0 のアノード 1 1 8 についての適切な活物質はリチウム金属である。リチウム金属電池 1 1 0 の固体状電解質 1 1 6 についての適切な固体状電解質は、上記の固体状電解質材料のうちの 1 以上である。

【0030】

本発明は、図 1 のリチウムイオン電池 1 0 又は図 2 のリチウム金属電池 1 1 0 での使用に適したカソード又はアノードの電極活物質相（例えばリチウム母材）内における向上した電子及びイオン伝導経路を提供する電極の実施形態を提供する。

【0031】

固体状電池における電解質層のための魅力的な固体状電解質は、1 に近いイオン輸率を必要とし、即ち高いイオン伝達及び低い電子伝達を必要とする。LLZO は、イオン輸率が 0.99999 に達することが可能である（Buschmann 著，Physical Chemistry Chemical Physics，2011 年，13，19378 参照）。しかしながら、全固体状複合電極（例えばカソード）内において、固体状伝導性材料も明らかな電子伝導性を有するよう、1 未満のイオン輸率を有する固体状伝導性材料、これは電子イオン混合伝導体（mixed ionic electronic conductor）としても知られる、を使用することが望ましい。

【0032】

ガーネット LLZO 相への遷移金属ドーピングによって、イオン伝導率を最小限変化させながら電子伝導率を大きく増大させることができる。特にコバルトは、LLZO 構造に容易にドーブされて図 3 に示すように大きな電子伝送率を与える。図 3 において、ドーブされていない $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）は、より低いイオン伝導率の値及びより低い電子伝導率の値を有する。図 3 において、ドーピングは、蛍光 X 線分析装置（XRF）で測定したときに LLZO 中に Co_3O_4 が約 0.3 重量% となるよう行われた。LLZO に約 0.3 重量% の Co_3O_4 をドーブすることによって、図 3 に示すように、イオン伝導率の値がより高くなるとともに電子伝導率の値がより高くなる。

【0033】

コバルトドーブ LLZO は、合成中におけるコバルト酸化物又はコバルト金属と LLZO との直接固相反応によって作成することができる。加えて、コバルトドーブ LLZO は、 LiCoO_2 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（NMC）又はリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（NCA）などのコバルト含有カソード材料を共焼結することで、その場で（in-situ）生成することができる。別の実施形態では、コバルトは、気相のコバルト又はコバルト酸化物の種から、ある温度（例えば 600 ~ 1000）で、LLZO のなかに拡散される。コバルトは単なる例として用いているが、遷移金属を含む他のドーパントも同様に、イオン伝導率を最小限に変化させながら電子伝導率を増大させることができると期待される。

【0034】

< 固体状電解質 >

一実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の固体状電解質を提供する。固体状電解質は、電極活物質相へのイオン及び電子の移動を容易にするために複合カソードにおいて使用することができる。固体状電解質は、結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える伝導性材料を備える。伝導性材料はリチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。セラミック材料は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するリ

10

20

30

40

50

チウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えることができ、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～3重量パーセントで存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.01重量パーセントより多く存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.1～1重量パーセントで存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～1.5重量パーセントで存在してもよい。例えば、ガーネットLLZO相への遷移金属ドーピングによって、電子伝導率を大幅に増大させることができ、一方でイオン伝導率は最小限度で変化する。特にコバルトは、LLZO構造に容易にドーパされ、大きな電子伝導率を与える。遷移金属ドーパント（例えばコバルト）は、あらゆる適切な遷移金属含有源からのものであってもよい。

10

【0035】

固体状電解質は、 10^{-5} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きいリチウムイオン伝導率を有することができる。固体状電解質は、 10^{-6} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-5} S/cm よりも大きい、より好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きい電子伝導率を有することができる。

【0036】

固体状電解質のセラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有することができる、式中、 w は、5～7.5であり、 A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、0～2であり、 M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、0～0.75であり、 z は、10.875～13.125である。

20

【0037】

1つの非限定的な例では、セラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する。別の非限定的な例では、セラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、 \pm は0.125である。

【0038】

固体状電解質において、ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feのイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。1つの非限定的な例では、ドーパントはコバルトイオンを備える。

30

【0039】

< 複合電極 >

別の実施形態では、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を提供する。電極はカソード又はアノードであってもよい。電極は、構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材と、結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体状伝導性材料と、を備える。伝導性材料はリチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。伝導性材料は、電極の構造の少なくとも一部（又は全体）を満たす。電極の固体状伝導性材料のセラミック材料は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するリチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えることができ、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～3重量パーセントで存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.01重量パーセントより多く存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.1～1重量パーセントで存在してもよく、あるいはド

40

50

ーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～1.5重量パーセントで存在してもよい。例えば、ガーネットLLZO相への遷移金属ドーピングによって、電子伝導率を大幅に増大させることができ、一方でイオン伝導率は最小限度で変化する。特にコバルトは、LLZO構造に容易にドーピングされ、大きな電子伝導率を与える。遷移金属ドーパント（例えばコバルト）は、あらゆる適切な遷移金属含有源からのものであってもよい。

【0040】

電極の固体状伝導性材料は、 10^{-5} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きいリチウムイオン伝導率を有することができる。電極の固体状伝導性材料は 10^{-6} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-5} S/cm よりも大きい、より好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きい電子伝導率を有することができる。

10

【0041】

電極の固体状伝導性材料のセラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有することができる、式中、 w は、5～7.5であり、 A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、0～2であり、 M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、0～0.75であり、 z は、10.875～13.125である。

20

【0042】

1つの非限定的な例では、電極の固体状伝導性材料のセラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する。別の非限定的な例では、電極の固体状伝導性材料のセラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、 \pm は0.125である。

【0043】

電極の固体状伝導性材料において、ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feのイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。1つの非限定的な例では、ドーパントはコバルトイオンを備える。

30

【0044】

< 電子化学デバイス >

一実施形態において、本発明は、図1のリチウムイオン電池10又は図2のリチウム金属電池110などの電子化学デバイスを提供する。電子化学デバイスは、カソードと、アノードと、アノードとカソード間のイオンの移動を促進するよう構成された固体状電解質と、を備える。カソードは、第1構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材を備えることができる。アノードは、リチウム金属、又は第2構造（多孔質であってもよい）を有するリチウム母材を備えることができる。

【0045】

電子化学デバイスにおいて、結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体状伝導性材料は、カソードのリチウム母材の第1構造及び/又はアノードのリチウム母材の第2構造（リチウムイオン電池の場合）の少なくとも一部（又は全体）を満たす。典型的には、リチウム母材は焼結されている。

40

【0046】

伝導性材料はリチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。電子化学デバイスの（複数の）電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料のセラミック材料は、ガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するリチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えることができ、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して

50

0.05～3重量パーセントで存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.01重量パーセントより多く存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.1～1重量パーセントで存在してもよく、あるいはドーパントは結晶構造内に、結晶構造内の化学元素の全重量に対して0.05～1.5重量パーセントで存在してもよい。例えば、ガーネットLLZO相への遷移金属ドーピングによって、電子伝導率を大幅に増大させることができ、一方でイオン伝導率は最小限度で変化する。特にコバルトは、LLZO構造に容易にドーパされ、大きな電子伝導率を与える。遷移金属ドーパント（例えばコバルト）は、あらゆる適切な遷移金属含有源からのものであってもよい。

【0047】

電子化学デバイスの電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料は、 10^{-5} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きいリチウムイオン伝導率を有することができる。電子化学デバイスの電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料は、 10^{-6} S/cm よりも大きい、好ましくは 10^{-5} S/cm よりも大きい、より好ましくは 10^{-4} S/cm よりも大きい電子伝導率を有することができる。

【0048】

電子化学デバイスの電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料のセラミック材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有することができ、式中、 w は、5～7.5であり、 A は、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、0～2であり、 M は、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、0～0.75であり、 z は、10.875～13.125である。

【0049】

1つの非限定的な例では、電子化学デバイスの（複数の）電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料のセラミック材料は化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有する。別の非限定的な例では、電子化学デバイスの電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料のセラミック材料は化学式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12\pm}$ を有し、式中、 \pm は0.125である。

【0050】

電子化学デバイスの電極のうちの一方又は両方の固体状伝導性材料において、ドーパントは、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feのイオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。1つの非限定的な例では、ドーパントはコバルトイオンを備える。

【0051】

電子化学デバイスのカソードのリチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択することができ、前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 LiMPO_4 を有し式中の M がコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの1以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの1以上である。電子化学デバイスのカソードのリチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。電子化学デバイスのカソードのリチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。電子化学デバイスのカソードのリチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択することができる。

【0052】

電子化学デバイスのアノードのリチウム母材（リチウムイオン電池の場合）は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ/コバルト合金及びケイ素/炭素からなるグループから選択することができる。リチウム金属電池では、アノード

10

20

30

40

50

はリチウム金属を備える。

【0053】

電子化学デバイスのアノード及びカソード間でのイオンの移動を促進する固体状電解質は、ガーネット、ペロブスカイト、 NaSICON 及び LiSICON 相又はポリマーを有するあらゆる組み合わせの酸化物又はリン酸塩材料からなるグループから選択される固体電解質材料を備えることができる。

【0054】

固体電解質材料は、 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ の化学式を有することができ、式中、 w は、5～7.5であり、 A は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Zn 、 Cd 、 Y 、 Sc 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Co 、 Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、0～2であり、 M は、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Sn 、 Ge 、 Si 、 Sb 、 Se 、 Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、0～0.75であり、 z は、10.875～13.125であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

【0055】

電子化学デバイスのカソードとアノードは電池を放電させる電気負荷又は電池を充電する充電器と電子化学デバイスとを導通させるよう構成された電流コレクタを備えることができる。

【0056】

< 固体電解質材料を形成するための方法 >

一実施形態において、本発明は、固体電解質材料を形成するための方法を提供する。この方法において、リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第1固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第2固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第3固体と、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える第4固体とが、混合物を形成するために組み合わせられる。混合物は、好ましくは400～1200の温度で焼かれて、リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料が形成される。この方法において、第4固体は、固体電解質材料電子伝導率が化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう、選択される。

【0057】

第4固体は遷移金属を備えることができ、遷移金属は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe 及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。第4固体は遷移金属酸化物を備えることができ、遷移金属酸化物は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe の酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。第4固体は遷移金属塩を備えることができ、遷移金属塩は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe の塩及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。第4固体はコバルト酸化物又はコバルト金属を備えることができる。

【0058】

別の実施形態では、本発明は、固体電解質材料を形成するための方法を提供する。この方法において、リチウム酸化物又はリチウム塩を備える第1固体と、ランタン酸化物又はランタン塩を備える第2固体と、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム塩を備える第3固体と、が組み合わせられる。混合物は、好ましくは400～1200の温度で焼かれて、結晶構造を有するセラミック材料が形成される。リチウムイオン伝導率及び固体電解質材料電子伝導率を有する固体電解質材料を形成するために、結晶構造に遷移金属イオンがドーピングされる。遷移金属イオンは、固体電解質材料電子伝導率が化学式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を有するリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きくなるよう、選択

10

20

30

40

50

される。

【0059】

この方法のセラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有することができ、式中、wは、5～7.5であり、Aは、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、xは、0～2であり、Mは、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、Reは、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、yは、0～0.75であり、zは、10.875～13.125であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

10

【0060】

この方法の1つのバージョンにおいて、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える固体から、気相輸送を用いて、遷移金属イオンが結晶構造に拡散される。遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの塩及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。この方法の1つのバージョンにおいて、コバルト金属、コバルト酸化物又はコバルト塩を備える粉末から、気相輸送を用いて、1以上のコバルトイオンが結晶構造に拡散される。

20

【0061】

< 複合電極を形成するための方法 >

一実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、表面上にスラリーがキャスト成形(cast)されて層が形成され、ここでスラリーは、(i)リチウム母材と、(ii)リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、(iii)遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備えるドーパントと、を備える。前記層は、好ましくは400～1200の温度で焼結されて、電極が形成される。

30

【0062】

この方法において、典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択することができ、前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 $LiMPO_4$ を有し式中のMがコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの1以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの1以上である。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはアノード用のリチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ/コバルト合金及びケイ素/炭素からなるグループから選択することができる。

40

【0063】

この方法のドーパントについて、遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの酸化物及びこれらの混合物からなるグループか

50

ら選択することができ、遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの塩及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは、セラミック材料の結晶構造にコバルトイオンを提供することができる。

【0064】

この方法において、セラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有することができ、式中、wは、5～7.5であり、Aは、B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Fe及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、xは、0～2であり、Mは、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、Reは、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、yは、0～0.75であり、zは、10.875～13.125であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

10

【0065】

別の実施形態において、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、表面上にスラリーがキャスト成形されて層が形成され、ここでスラリーはリチウム母材を備える。前記層は、好ましくは400～1200の温度で焼結されて、内部に多孔質構造を有する電極活物質が形成され、多孔質構造の少なくとも一部（又は全体）が、結晶構造と結晶構造内のドーパントとを有するセラミック材料を備える固体状伝導性材料で満たされている。伝導性材料はリチウムイオン伝導率及び伝導性材料電子伝導率を有し、伝導性材料電子伝導率は、結晶構造内にドーパントのない結晶構造を有するセラミック材料を備えるリファレンス材料のリファレンス電子伝導率よりも大きい。セラミック材料は、リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物とすることができ、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造とすることができ、そして、ドーパントは、遷移金属イオン及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。

20

【0066】

この方法では、典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択することができ、前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガんと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 $LiMPO_4$ を有し式中のMがコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの1以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの1以上である。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはアノード用のリチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ/コバルト合金及びケイ素/炭素からなるグループから選択することができる。

30

【0067】

この方法のドーパントについて、遷移金属は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属酸化物は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属塩は、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Ni、Cu、Zn、W、Bi、Sn、Pb、Cd、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Feの塩及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは、セラミック材料の結晶構造にコバルトイオンを提供することができる。

40

【0068】

この方法において、セラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有すること

50

ができ、式中、 w は、 $5 \sim 7.5$ であり、 A は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Zn 、 Cd 、 Y 、 Sc 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Co 、 Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、 $0 \sim 2$ であり、 M は、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Sn 、 Ge 、 Si 、 Sb 、 Se 、 Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、 $0 \sim 0.75$ であり、 z は、 $10.875 \sim 13.125$ であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

【0069】

この方法において、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属塩を備える固体から、気相輸送を用いて、遷移金属イオンが結晶構造に拡散される。拡散工程は、コバルト金属、コバルト酸化物又はコバルト塩を備える粉末から、気相輸送を用いて、1以上のコバルトイオンを結晶構造に拡散することを含む。

10

【0070】

別の実施形態では、本発明は、電子化学デバイス用の複合電極を形成するための方法を提供する。この方法において、表面上にスラリーがキャスト成形されて層が形成される。スラリーは、(i) 遷移金属イオンを含むリチウム金属酸化物を備えるリチウム母材と、(ii) リチウム、ランタン及びジルコニウムを含む酸化物を備えるとともにガーネット型又はガーネット状結晶構造を有するセラミック材料と、を備える。リチウム金属酸化物の遷移金属イオンのセラミック材料への拡散によって電極の焼結セラミック材料の結晶構造内に遷移金属イオンドーパントが提供されるよう、前記層が、好ましくは $400 \sim 1200$ の温度で焼結される。

20

【0071】

この方法では、典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウム金属酸化物からなるグループから選択することができ、前記金属は、アルミニウムと、コバルトと、鉄と、マンガンと、ニッケルと、バナジウムと、一般式 $LiMPO_4$ を有し式中の M がコバルト、鉄、マンガン及びニッケルのうちの1以上であるリチウム含有リン酸塩と、のうちの1以上である。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはカソード用のリチウム母材は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物からなるグループから選択することができる。典型的にはアノード用のリチウム母材は、グラファイト、リチウム金属、リチウムチタン酸化物、硬質炭素、スズ/コバルト合金及びケイ素/炭素からなるグループから選択することができる。

30

【0072】

この方法のドーパントについて、遷移金属は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe 及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属酸化物は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe の酸化物及びこれらの混合物からなるグループから選択することができ、遷移金属塩は、 Co 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 W 、 Bi 、 Sn 、 Pb 、 Cd 、 Sc 、 Y 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Fe の塩及びこれらの混合物からなるグループから選択することができる。ドーパントは、セラミック材料の結晶構造にコバルトイオンを提供することができる。

40

【0073】

この方法において、セラミック材料は、 $Li_w A_x M_2 Re_{3-y} O_z$ の化学式を有することができ、式中、 w は、 $5 \sim 7.5$ であり、 A は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Zn 、 Cd 、 Y 、 Sc 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Co 、 Fe 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 x は、 $0 \sim 2$ であり、 M は、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Sn 、 Ge 、 Si 、 Sb 、 Se 、 Te 及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 Re は、ランタニド元素、アクチニド元素及びこれらのあらゆる組み合わせから選択され、 y は、 $0 \sim 0.75$ であり、 z は、 $10.875 \sim 13.125$ であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

50

75であり、zは、10.875～13.125であり、結晶構造はガーネット型又はガーネット状結晶構造である。

【0074】

複合電極を形成するための方法のいずれにおいても、キャスト成形されるスラリーはオブションの成分を含んでもよい。例えば、スラリーは、融解して液相焼結を介する本発明のキャスト成形スラリー調合物の焼結を助けることができる液体を形成する1以上の焼結助剤を、オブションで含んでもよい。例示的な焼結助剤は、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル、ホウ素アルコキシドリン酸(boron alkoxides phosphoric acid)、リン酸塩、リン酸エステル、ケイ酸、ケイ酸塩、シラノール、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド及びこれらの混合物から選択することができる。

10

【0075】

スラリーは、オブションで分散剤を含んでもよい。分散剤の目的の1つは、スラリーを安定化させ、懸濁された活電池物質粒子が沈殿するのを防止することである。分散剤は、リチウム及び脂肪酸の塩からなるグループから選択されてもよい。脂肪酸は、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸及びベヘン酸から選択されてもよい。

【0076】

スラリーは、オブションで可塑剤を含んでもよい。可塑剤の目的は、キャスト成形後加工前テープ(as-cast tape)の加工性を高めることである。好ましくは、可塑剤は天然由来の植物性油である。可塑剤は、ココナツ油、ひまし油、大豆油、パーム核油、アーモンド油、コーン油、カノーラ油、なたね油及びこれらの混合物からなるグループから選択されてもよい。

20

【0077】

スラリー調合物は、オブションでバインダーを含んでもよい。バインダーの非限定的な例は、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニルアセタート)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー(E P D M)、セルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ヒドロキシプロピルセルロース及びこれらの混合物を含む。バインダーは、好ましくは非フッ素化ポリマー材料である。

30

【0078】

スラリーは、バインダーを溶解させるとともに他の添加物を混ぜ合わせるための媒体としての役割を果たすために、スラリー調合物に有用な溶媒をオブションで含んでもよい。活電池物質粒子、分散剤及びバインダーを混合して均一なスラリーとするためにあらゆる適切な溶媒を用いてもよい。適切な溶媒は、アルカノール(例えばエタノール)、ニトリル(例えばアセトニトリル)、アルキルカーボネート、アルキレンカーボネート(例えばプロピレンカーボネート)、アルキルアセテート、スルホキシド、グリコールエーテル、エーテル、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン又はこれらの溶媒の何れかの混合物を含んでもよい。

40

【0079】

スラリー調合物は他の添加物を含んでもよい。例えば、カソード又はアノード活電池物質粒子を、伝導性粒子などの他の粒子と混ぜ合わせてもよい。製造電池に化学変化を生じさせることなく適切な伝導性を有するものであれば、あらゆる伝導性材料を特に制限することなしに使用してもよい。伝導性材料の例は、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、ランブブラック及びサーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維及び金属繊維などの伝導性繊維；；アルミニウム粉末及びニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛及びチタン酸カリウムなどの伝導性ウィスカー；酸化チタンなどの伝導性金属酸化物；並びにポリフ

50

エニレン誘導体を含む。

【0080】

スラリー成分を混合して均一なスラリーとするためにあらゆる適切な方法を用いてもよい。適切な混合方法は、超音波処理、機械攪拌、物理的振とう、ボールテックス、ボールミル及びあらゆる他の適切な手段を含んでもよい。

【0081】

均一なスラリーを得た後、調合物は、キャスト成形テープ層を形成するために、基板表面上にキャスト成形される。基板は、電池用の電流コレクタとして適切なあらゆる安定性及び伝導性金属を含んでもよい。適切な金属基板は、アルミニウム、銅、銀、鉄、金、ニッケル、コバルト、チタン、モリブデン、鋼鉄、ジルコニウム、タンタル及びステンレス鋼を含んでもよい。一実施形態において、金属基板はアルミニウムである。

10

【0082】

基板の上にキャスト成形されたスラリー層は、数マイクロメートルから数センチメートルの範囲の厚さを有してもよい。一実施形態において、キャスト成形されたスラリー層の厚さは、10マイクロメートル～150マイクロメートル、好ましくは10マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲である。テープを形成するために基板表面上にスラリーがキャスト成形された後、未乾燥のテープを乾燥させ焼結させて、10マイクロメートル～150マイクロメートル、好ましくは20マイクロメートル～100マイクロメートル、より好ましくは50マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲の厚さを有する複合電極を得ることができる。オプションで、複数の層を重ねてキャスト成形することができ、例えば、最初にアノードを金属基板上にキャスト成形し、続いてこのアノードの上に固体電解質をキャスト成形し、最後にこの電解質の上にカソードをキャスト成形することができる。あるいは、最初にカソードを金属基板上にキャスト成形し、続いて固体電解質、最後にアノードをキャスト成形することができる。複数層の未乾燥テープを、必要な電子化学特性を得るために乾燥及び焼結させることができる。

20

【0083】

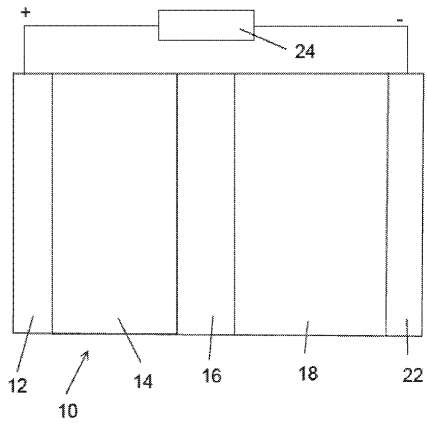
したがって、本発明は、リチウムイオン電池複合電極並びにこれらの複合電極及び固体電解質を含む固体状リチウムイオン電池などの電子化学デバイスを提供することができる。複合電極は、電極活物質相内に電子及びイオンの伝導経路を提供する1以上の別個の相を電極内に含む。固体状電気化学デバイスは、電気自動車、家庭用電化製品、医療装置、オイル/ガス、軍事及び航空宇宙において用途を有する。

30

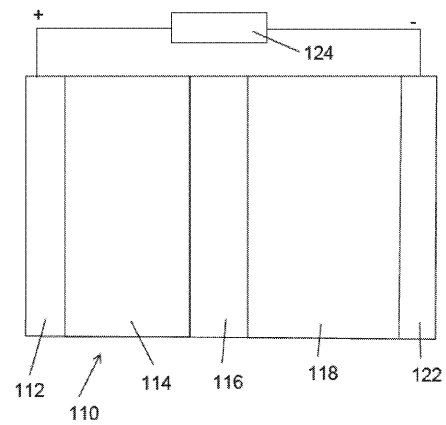
【0084】

本発明について特定の実施形態を参照してかなり詳細に記載したが、本発明は、例示目的でかつ限定を意図せずに記載された実施形態以外によっても実施可能であることは当業者に理解されるであろう。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実施形態の記載に限定されるべきではない。

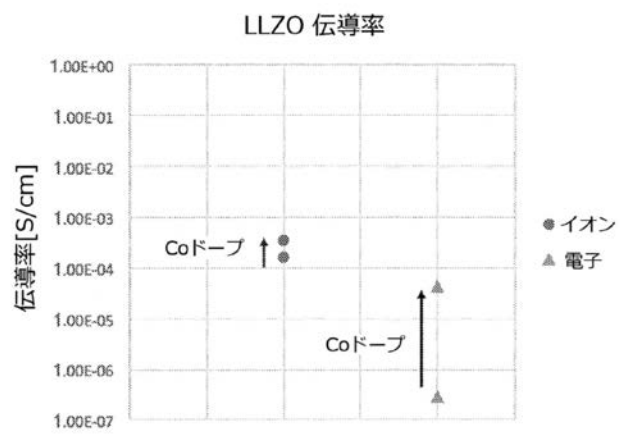
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 18/45508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/62 (2018.01) CPC - H01M 4/62; H01M 4/624; H01M 10/052; H01M 10/0561; H01M 10/0564		
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 --- A A A A	US 2017/0179522 A1 (QUANTUMSCAPE CORPORATION) 22 June 2017 (22.06.2017), entire document, especially: para [0006], [0079]-[0081], [0094], [0196], [0209], [0225], [0226], [0251], [0272], [0274], [0304], [0319] US 2016/0190636 A1 (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC) 30 June 2016 (30.06.2016), entire document, especially: para [0001], [0038], [0053] US 2012/0115039 A1 (OUCHI et al.) 10 May 2012 (10.05.2012), entire document, especially: para [0002], [0033]-[0035], [0055] US 2017/0125842 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 May 2017 (04.05.2017), entire document.	62-68, 70 ----- 1-49, 69, 71-89 1-49 1-49, 62-89 1-49, 62-89
<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 29 November 2018		Date of mailing of the international search report 14 DEC 2018
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 18/45508

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:
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 fees must be paid.

Group I: Claims 1-49, 62-88 drawn to a device.

Group II: Claims 50-61, drawn to a method.

--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.:
1-49, 62-88

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/US 18/45508

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

The inventions listed in the above-mentioned groups 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:

Special Technical Features

Group I includes the special technical feature of a dopant in the crystal structure, not included in the other group.

Group II includes the special technical feature of calcining the mixture and the reference material having a formula of Li7La3Zr2O12 , not included in the other group.

Common Technical Features:

The only technical feature shared by Groups I and II that would otherwise unify the groups, is a solid electrolyte comprising lithium, lanthanum, zirconium, and transition metal, the solid electrolyte material electronic conductivity is greater than a reference electronic conductivity. However, this shared technical feature does not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is disclosed by US 2015/0349376 A1 to Electronics and Telecommunications Research Institute (hereinafter Institute).

Institute discloses a solid electrolyte (para [0032]) comprising lithium, lanthanum, zirconium (para [0033]: a lithium compound, a lanthanum compound, a metal compound; para [0035]: metal selected from the group consisting of zirconium, niobium, and tantalum), and transition metal (para [0038]: second dopant selected from the group consisting of zirconium, niobium, and tantalum, wherein the second dopant precursor may include a metal that is different from the metal included in the metal compound), the solid electrolyte material electronic conductivity is greater than a reference electronic conductivity (para [0066]).

As the common technical feature was known in the art at the time of the invention, this cannot be considered a special technical feature that would otherwise unify the groups.

Therefore, Groups I-II lack unity under PCT Rule 13.

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 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/505		
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58		
H 0 1 M 4/131 (2010.01)	H 0 1 M	4/131		
H 0 1 M 4/136 (2010.01)	H 0 1 M	4/136		
H 0 1 M 4/587 (2010.01)	H 0 1 M	4/587		
H 0 1 M 4/485 (2010.01)	H 0 1 M	4/485		
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
H 0 1 M 4/1391 (2010.01)	H 0 1 M	4/1391		
H 0 1 M 4/1397 (2010.01)	H 0 1 M	4/1397		
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

F ターム(参考) 5G301 CA04 CA12 CA13 CA14 CA15 CA16 CA18 CA22 CA23 CA24
CA25 CA26 CA27 CA28 CD01
5H029 AJ14 AK02 AL01 AL03 AL07 AL08 AL11 AL12 AM12 CJ02
CJ08 CJ15 CJ22 DJ16 HJ01 HJ02 HJ14 HJ20
5H050 AA19 CA07 CA08 CA09 CB01 CB03 CB08 CB09 CB11 CB12
FA17 GA02 GA10 GA16 GA22 HA01 HA02 HA14 HA17