

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6918982号

(P6918982)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月27日(2021.7.27)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/1395 (2010.01) HO 1 M 4/1395
 HO 1 M 4/66 (2006.01) HO 1 M 4/66 A
 HO 1 M 4/04 (2006.01) HO 1 M 4/04 Z

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2019-563470 (P2019-563470)	(73) 特許権者	515230084
(86) (22) 出願日	平成30年5月15日 (2018.5.15)		フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツ
(65) 公表番号	特表2020-520542 (P2020-520542A)		ウァ フェアデルング デア アンゲヴァ
(43) 公表日	令和2年7月9日 (2020.7.9)		ンドテン フォアシュング エー、ファウ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/062458		.
(87) 国際公開番号	W02018/210791		ドイツ連邦共和国 80686 ミュンヘ
(87) 国際公開日	平成30年11月22日 (2018.11.22)		ン、ハンザシュトラーセ 27ツェー
審査請求日	令和2年3月23日 (2020.3.23)	(73) 特許権者	516386144
(31) 優先権主張番号	102017208218.6		テヒニシュ ウニヴェルズィテート ドレ
(32) 優先日	平成29年5月16日 (2017.5.16)		スデン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国 01069 ドレスデ
		(74) 代理人	100103894
			弁理士 家入 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロモータ層を用いてアルカリ金属で被覆された基板を製造する方法、及び被覆された基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム層 (1) で被覆された、銅又はニッケルから構成される基板 (2) を製造する
 方法であって、

銅酸化物で作られたメディエータ層 (3) が、銅で作られた基板 (2) の表面に塗布さ
れるか、あるいは、ニッケル酸化物で作られたメディエータ層 (3) が、ニッケルで作ら
れた基板 (2) の表面に塗布され、

前記メディエータ層 (3) の表面が、液体リチウムに押しつけられ、前記メディエータ
層 (3) は少なくとも部分的な還元によって前記液体リチウムと反応し、続いて前記液体
リチウムが、固相に変わり、コーティング (1) がリチウムから形成される、方法。

【請求項 2】

前記メディエータ層 (3) が、前記リチウム層 (1) のリチウムに接して反応して、媒
介界面又は境界層を形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記メディエータ層 (3) が、熱酸化、気相コーティング操作、湿式化学コーティング
、及び / 又は熱処理によって形成されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方
法。

【請求項 4】

前記リチウム層 (1) のリチウムが、レーザ融解、加熱装置を用いた融解、ナイフコー
ティング、スロットダイを用いた塗布、噴射、展着、浸漬コーティング、溶射、及び / 又

10

20

はラミネーションによって前記メディーエータ層(3)上に塗布されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記メディーエータ層(3)が、0.1nmから1000nmまでの間の厚みで形成されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

リチウム層(1)およびメディーエータ層(3)を有する基板(2)であって、
前記基板(2)が銅で構成されかつ前記メディーエータ層(3)が銅酸化物で構成されるか、あるいは、前記基板(2)がニッケルで構成されかつ前記メディーエータ層(3)がニッケル酸化物で構成され、

10

前記メディーエータ層(3)と前記リチウム層(1)との間の媒介界面又は境界層は、少なくとも、前記メディーエータ層(3)の構成材料の液体リチウムとの部分的な還元生成物を含む、基板(2)。

【請求項7】

アノードとして、請求項6に記載の基板を有する電池セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メディーエータ層を用いてアルカリ金属で被覆された基板を製造する方法、メディーエータ層、及び被覆された基板に関する。

20

【0002】

リチウムベース電池の技術は、多数あり、金属リチウムアノードが、例えばリチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、固体電池、又はリチウム空気電池の場合のように、エネルギー密度を高める鍵となる。箔の厚さが50μm未満で箔の幅が100mmを超える、必要とされるリチウム箔に現在使用されている押出成形及び圧延等の生産技術は、リチウムの機械的特性によって決まる限界に達しているため、指定された寸法の圧延製品を製造するために利用可能なプロセスがなく、これは、より大きなセルの形態の電池技術のスケールアップに対する障壁である。

【0003】

リチウムの低い機械的安定性にも関わらず薄い材料を得るために、薄いリチウム箔は、銅箔にラミネートされる；しかしながら、これは、求められる厚さを実現することができない。蒸着のプロセスによる銅箔上への金属リチウムの堆積は、例えば、国際公開2005/001157A2号に開示されている。この方法の欠点は、堆積が生じる速度が比較的遅く、銅箔だけでなく基板付近のシステムの構成要素もリチウムで被覆されるため、システムのメンテナンス、修理、及び洗浄にかなりの労力及びコストがかかることである。

30

【0004】

同様の欠点は、リチウムの電気化学的堆積に影響する。融解物からのリチウムの直接堆積もまた、金属融解物の高い表面超量によって銅箔又は同様の基板の濡れが悪いため、同様に容易に可能ではなく、このルートによっても、求められる厚さを得ることができない。

40

【0005】

したがって、本発明の目的は、述べられた欠点を回避する方法を提案することであり、それは、大きな面積及び薄い厚さのアルカリ金属を堆積することを可能にする。

【0006】

この目的は、本発明によれば、請求項1に主張される方法と、請求項11及び12に主張される被覆された基板と、によって達成される。有利な実施形態及び展開は、従属請求項に記載されている。

【0007】

アルカリ金属で被覆された基板を製造する方法は、メディーエータ層が、基板の表面に塗布されるステップを備える。メディーエータ層は、少なくとも部分的な化学的還元によって

50

アルカリ金属と反応する材料で作られている。メディエータ層の表面は、アルカリ金属に押しつけられ、続いてアルカリ金属は、固相に変わり、アルカリ金属でコーティングが形成される。

【0008】

メディエータ層は、メディエータ層の少なくとも部分的な化学的還元によって、アルカリ金属と化学的に反応し、及び/又は合金を形成し、アルカリ金属による基板の濡れが改善され、したがって比較的大きな面積でも被覆され、及び/又は、比較的厚い厚さを達成することができる。アルカリ金属は、塗布時又は押し付け時に、気体、液体、又は固体であってもよい。メディエータ層は、典型的には、気相又は液相から、又は固相として塗布される。アルカリ金属の塗布に続いて、アルカリ金属は、熱還元によって、固相又は固体凝集状態に変わってもよい。メディエータ層の表面は、好ましくは高温で、特に好ましくは塗布されるアルカリ金属の融解温度で、アルカリ金属と濡れる又は接触する。

10

【0009】

メディエータ層は、ケイ素、すず、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス又は記載された化学元素の合金から形成されてもよく、又は記載された元素又は合金を含んでいてもよい。これらの元素又は合金は、好ましくはリチウム等のアルカリ金属と合金を形成する。

【0010】

メディエータ層は、例えば、酸化物材料の還元により、アルカリ金属と接しており、反応して媒介界面又は境界層を形成する材料から形成されてもよい。酸化物材料は、好ましくはケイ素、すず、鉛、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、鉄、ニッケル、銅、コバルト、マンガン、チタン、クロム、バナジウム、及び/又はタングステンの酸化物から形成される。メディエータ層は、典型的には、アルカリ金属と反応して、金属酸化物の少なくとも部分的な還元によって媒介境界層を形成する。

20

【0011】

それは、メディエータ層が、化学反応として、アルカリ金属のインターカレーション（例えばグラファイトにおける）又はインサージョン（例えば LiMeO_2 における）、合金の形成、又は還元による物理的な変換（転換）を可能にする。還元による物理的な変換は、 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Cu}$ 又は $\text{NiO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Ni}$ として行われることが好ましい。

30

【0012】

メディエータ層は、典型的には、これらが液体リチウムによって容易に還元可能であるため、 Cu_2O 又は NiO として設計される。しかしながら、メディエータ層は、これらの材料がインターカレーションだけでなくインサージョンを可能にするため、リチウム金属酸化物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、又はこれらの誘導体等）又はグラファイト状のカーボンから形成されてもよい。

【0013】

メディエータ層は、熱酸化、気相コーティング操作、好ましくは、スパッタリング及び/又は化学蒸着（CVD）、湿式化学コーティング、及び/又は熱処理によって形成されてもよい。特に、ここでの銅箔又はニッケル箔の熱酸化は、メディエータ層の速くかつ効果的な形成を可能にする。

40

【0014】

アルカリ金属は、典型的には、レーザ融解、加熱装置を用いた融解、ナイフコーティング、スロットダイを用いた塗布、噴射、展着、浸漬コーティング、気相方法、溶射、及び/又はラミネーションによって塗布される。記載された方法は、アルカリ金属を溶解させ又は気体状態に変え、既定の寸法でメディエータ層の表面に塗布されることを可能にする。しかしながら、メディエータ層は、気相からのアルカリ金属の堆積の文脈で、物理的蒸着（PVD）において使用されてもよい。

【0015】

50

メディエータ層は、典型的には、続くアルカリ金属のための基板の十分な被覆を達成するために、0.1 nmから1000 nmまでの間、好ましくは1 nmから500 nmまでの間、特に好ましくは10 nmから200 nmまでの間の厚みで形成される。

【0016】

特にリチウムが薄い層が重要な電池の塗布に使用されるため、アルカリ金属は、好ましくは、リチウム又はナトリウムである。基板は、銅、ニッケル、炭素繊維、又はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、及び/又は、述べられた材料を含むポリマーから形成されてもよい。

【0017】

基板は、好ましくは銅又はニッケルで形成され、及び/又は、銅又はニッケルを含み、メディエータ層は、銅基板の場合、銅酸化物から形成され、ニッケル基板の場合、ニッケル酸化物から形成される。

10

【0018】

基板は、典型的には、非多孔質の固体である。基板は、好ましくは20 µm未満の厚さ、特に好ましくは10 µm未満の厚さを有する薄い平面箔である。

【0019】

熱酸化は、最大の速さ及び効率を備える十分に厚い酸化物層を生成するために、2分以下、好ましくは1.5分以下、特に好ましくは1分未満の期間にわたって行われてもよい。

20

【0020】

したがって、記載された方法によって製造された被覆された基板は、基板 メディエータ層は アルカリ金属層の層配列を含む。アルカリ金属層の塗布の前に、基板は、アルカリ金属と化学的に反応する材料から形成されたメディエータ層を有する。そのため、被覆された基板は、既に記載された性質を有していてもよく、特に、記載された方法によって製造されてもよい。基板は、典型的には、電池セルにおいてアノードとして使用される。

【0021】

本発明の例示的な実施形態を図面に示し、図1から図10を参照して以下に説明する。

【図面の簡単な説明】

30

【0022】

【図1】図1は、加熱されたノズルによって塗布されるアルカリ金属の概略側面図を示す。

【図2】図2は、加熱されたリザーバによって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図3】図3は、レーザ融解によって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図4】図4は、ナイフコーティングによって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図5】図5は、展着によって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

40

【図6】図6は、浸漬によって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図7】図7は、噴射によって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図8】図8は、連続的ノズルによって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図9】図9は、圧力ロールによって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【図10】図10は、グライドによって塗布されるアルカリ金属の図1に対応する図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

50

図 1 は、概略側面図に、アルカリ金属 1 としてリチウムで被覆された基板 2 を製造する方法を示す。基板 2 は、示された例示的な実施形態において、熱酸化によってメディエータ層 3 として銅酸化物層を備える銅箔である。したがって、メディエータ層 3 は、基板と直接すなわち即時に接触している。リチウムは、加熱されたノズル 5 を用いて融解される。リチウム箔は、電氣的に加熱されたノズル 5 を通ってそのプロセスで融解する。基板 2 は、ノズル 5 の下の同一平面を通して運ばれ、メディエータ層 3 は、基板上に順々に配置される。次に、融解したリチウムは、ノズル 5 に面するメディエータ層 3 の表面に衝突し、それは、冷却されて固体凝集状態に戻り、メディエータ層 3 に直接接触する不浸透性リチウム層が形成される。

【 0 0 2 4 】

10

図 2 に示すように、図 1 に対応する図では、好ましくは電氣的に加熱されたリザーバ 6 もまた、溶解されたリチウムを収容し、リザーバ 6 のスロットダイによってメディエータ層 3 にリチウムを塗布してもよく、この停止ダイは、基板 2 に面している。この場合のリザーバ 6 は、漏斗の形状を有し、スロットダイを通る標的出口流れを可能にする。この図及び以下の図において繰り返される特徴には、同じ参照符号が付されている。

【 0 0 2 5 】

図 3 に示される本発明のさらなる実施形態では、レーザ放射源 4 は、基板 2 又はメディエータ層 3 上において、電磁レーザ放射を箔状のリチウムの衝突点に向け、この時点で箔状のリチウムは溶解し、銅酸化物メディエータ層 3 によって基板 2 上に配置される。

【 0 0 2 6 】

20

図 4 に再現されるさらなる実施形態では、基板 2 は、加熱され、リチウムは、アルカリ金属 1 として基板 2 上に融解して存在する。コーティングナイフ 7 を用いて、リチウムは、定められた厚さで削り取られてメディエータ層 3 に塗布され、前述のように塗布されるアルカリ金属 1 に面している。

【 0 0 2 7 】

図 5 に示される例示的な実施形態では、冷たいリチウム箔は、温かい基板 2 上を通過する。この場合、基板 2 は、電気オープンを通過し、そのプロセスにおいて加熱される。冷たいリチウム箔の基板 2 への展着は、基板 2 に塗布されたメディエータ層 3 上の衝突点においてリチウム箔の融解を引き起こし、融解したリチウム箔は、メディエータ層 3 を表面上濡らす。したがって、冷却後、不浸透性リチウムコーティングが再び存在する。

30

【 0 0 2 8 】

次に、図 6 は、概略側面図において、融解されたリチウムを含む加熱されたタンク 8 を示す。メディエータ層 3 が塗布された基板 2 は、タンク 8 を通過する。タンク 8 から出ると、スクレーパ 9 で過剰の英知有無を書き落とし、両側における層の厚さが同一である基板 2 上にリチウムの層を確立することができる。

【 0 0 2 9 】

図 7 は、メディエータ層 3 を備える基板 2 のコーティングが噴射コーティングによって達成される例示的な実施形態を示し、アルカリ金属は、噴射ノズル 10 から噴射ノズル 10 の下を通る基板上に堆積される。

【 0 0 3 0 】

40

図 8 に再現された例示的な実施形態の場合、基板 2 は、両側からの基板 2 への固体リチウムの誘導によって、両側が被覆される。リチウムが基板 2 又は基板 2 の両側に配置されたメディエータ層 3 に衝突して融解する前に、基板 2 が加熱された連続したノズル 11 を通過するため、基板 2 は、不浸透性のリチウム層が形成されるように被覆されている。

【 0 0 3 1 】

図 9 に示すさらなる例示的な実施形態では、基板 2 は、圧力ロール方法によって被覆され、加熱されたアプリケーションロールの表面くぼみに液体リチウムを導入し、ロールとともに液体リチウムを基板 2 上に輸送することにより、それは、メディエータ層 3 に衝突し、堆積する。

【 0 0 3 2 】

50

図10に示されるさらなる例示的な実施形態では、基板2は、リチウム融解浴上で基板を均一に誘導することによって被覆され、基板2は、リチウム表面とちょうど接触している。この表面接触描画では、それが呼ばれるように、層の厚さの調整は、基板2の移動速度を含む要因によって成される。コーティング幅は、リチウム融解浴の幅によって引き受けられ、その幅がリチウム融解浴よりも大きい場合、被覆されていないマージンが生成される。

【0033】

したがって、様々な実施形態で説明される方法は、薄い 典型的には、厚さが0.1 nmから1000 nmまでの間であるリチオフィリック (lithiophilic) なメディエータ層3の塗布によって、様々な基板2上にリチウムの広範な堆積を可能にする。使用可能な基板材料の例には、銅箔、ニッケル箔、穴あき金属箔、炭素繊維、特に炭素繊維マット、カーボンナノチューブ製の不織ウェブ (CNT不織)、金属ワイヤ織布、又はポリイミドフィルム、ポリイミド繊維織布、又はポリイミド繊維レイドスクрим (laid polyimide fiber scrim) などの高分子基板2、を含む。

【0034】

メディエータ層3は、ケイ素、すず、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス、又はCuSn等の述べられた化学元素の合金を材料として形成される。あるいは、メディエータ層3は、液体リチウムと接触し、反応して媒介界面を形成する材料製であってもよく、例えば、例えばアルミニウム酸化物等のリチウムと合金を形成する材料を形成する酸化物材料の還元によって反応する。これは、例えば、リチウムのインターカレーション又はインサーションを可能にする材料を通して実現されてもよい。これらは、特に、リチウムイオン電池において活物質として用いられる材料、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、又はグラファイト状のカーボンであってもよい。あるいは、しかしながら、液体リチウムと接触し、反応してインターカレーション又はインサーション又は他の化学反応を可能にする化合物を与える材料であってもよく、変換材料の例としては、インターカレーション又はインサーションがない代わりに、例えば金属酸化物が、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、硫黄又は硫化物に直接 (可逆的に) 変えられる。リチウムの代わりに、それは、融解から同質層の形成のためにナトリウムを利用することも同様に可能である。変換材料の反応例は、次の通りである： $\text{MeO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Me} + \text{Li}_2\text{O}$

【0035】

一般的に言って、リチウム又はナトリウムによって少なくとも部分的に (完全にだけでなく) 還元される酸化物メディエータ層3は、使用可能である。したがって、この酸化物メディエータ層は、金属酸化物を含み、以下の元素の酸化物又は酸化化合物が金属酸化物として適切である：マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、すず、アンチモン、鉛、ビスマス。

【0036】

アルカリ金属1の塗布に関し、メディエータ層3を形成するために使用可能な様々な可能な手順がある。例えば、厚さ12 μm の銅箔は、予熱されたマッフル炉内 (又は連続基板用の高温連続オープン内) において300 から500 で表面酸化可能であり、メディエータ層3として機能する厚さが0.1 nmから1000 nmまでの薄い酸化物層を生成する。同様に、厚さが20 μm のニッケル箔の酸化によって、ニッケル酸化物メディエータ層は、600 で形成可能である。 Cu_2O の形成は、X線解析 (XRD) によって実証可能である。続いて、Ar環境で、固体リチウムを200 に加熱された酸化された銅箔と接触させ、リチウムの融解させることが可能である。そして、図4に示すように、コーティングナイフ7を使用して、厚さが20 μm から160 μm のリチウム層を生成可能である。

【0037】

上述の例示的な実施形態の場合、方法のパラメータは、意図する用途に適合可能である。銅箔は、好ましくは300で1分間処理され、溶解したリチウムによって非常に効果的に濡れることが可能な厚さ約10nmのCu₂O層を形成する。400~500では、処理時間は、1分間未満であるが、CuO等のあまり好ましくない酸化銅も形成される。

【0038】

この例示的な実施形態の変形例では、メディエータ層3は、基板2上の特定の領域にのみ生成される。これによって、これらの領域にのみ基板2上にリチウム層を作ることが可能である。それに応じて、パターン化されたリチウム層及び/又は、幾何学的形状の実現、又は電流コレクタ等のための被覆されていないマージン領域の生成が可能である。

10

【0039】

さらなる例示的な実施形態では、炭素繊維不織布(Freudenberg H14)をSnCl₂又はSbCl₃のエタノール溶液(0.15M)に30秒含浸させ、5分間乾燥し、予熱されたマッフル炉内において300~5分間空气中で熱処理可能である。その後、酸素が存在しない状態で700~60分間、還元が行われる。このようにして製造された基板2は、続いてリチウム融解物に浸漬される。

【0040】

他の例示的な実施形態では、銅織布(ワイヤ厚さが0.05mm、メッシュサイズ0.2mm)もまた、銅箔と同じ条件下で処理可能であり、リチウムで被覆されている、又はED箔と呼ばれる粗い銅箔を使用し、1桁以下のμm範囲の樹状銅構造を持ち、電着を行うと、熱酸化によって濡れ製のある状態に変わる。

20

【0041】

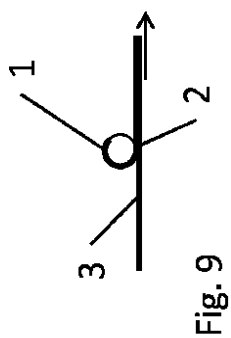
例えば、リチウムビーズは、銅箔の未処理表面上での濡れに不向きであるが、リチウムビーズは、上述のように処理された表面の場合、アルゴンで約200まで加熱すると、箔表面を濡らすことが可能である。したがって、リチウムイオン電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池又は固体電池等の二次電池用電極、又はリチウムチオリム塩化物電離、リチウムマンガノ酸化物電池、リチウム硫黄酸化物電池、リチウムカーボンフッ化物電池、リチウム要素電池又はリチウム鉄硫化物電池等の一次電池用電極を製造することができる。

【0042】

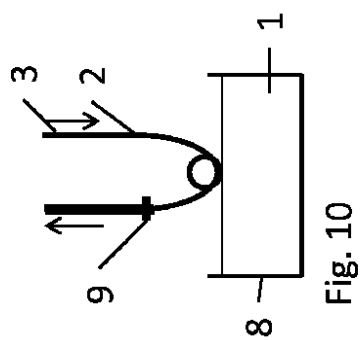
30

例示的な実施形態でのみ開示されている様々な実施形態の特徴は、互いに組み合わせて個々で請求可能である。

【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (72)発明者 カスケル シュテファン
ドイツ連邦共和国 0 1 1 5 9 ドレスデン, ハイニツヒェナー シュトラーセ 2 6
- (72)発明者 アルテウス ホルガー
ドイツ連邦共和国 0 1 3 0 9 ドレスデン, ベルクマンシュトラーセ 2 9
- (72)発明者 シューム ベンジャミン
ドイツ連邦共和国 0 1 3 0 7 ドレスデン, ノイベルトシュトラーセ 2 1
- (72)発明者 ドレセル ニコライ
ドイツ連邦共和国 0 1 1 5 9 ドレスデン, クララ - ツェトキン - シュトラーセ 1 6
- (72)発明者 シェーンヘル カイ
ドイツ連邦共和国 0 1 2 3 7 ドレスデン, ヒュセシュトラーセ 1 8

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 7 / 0 1 3 3 6 6 2 (U S , A 1)
特開2 0 0 4 - 2 5 9 4 8 3 (J P , A)
国際公開第2 0 1 3 / 0 4 7 6 5 7 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2