

(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2021-514101

(P2021-514101A)

(43) 公表日 令和3年6月3日 (2021. 6. 3)

(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 E 0 7 8
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H 1 2 6
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-543368 (P2020-543368)
 (86) (22) 出願日 平成31年2月15日 (2019. 2. 15)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年9月18日 (2020. 9. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2019/018349
 (87) 国際公開番号 W02019/161301
 (87) 国際公開日 令和1年8月22日 (2019. 8. 22)
 (31) 優先権主張番号 62/631, 324
 (32) 優先日 平成30年2月15日 (2018. 2. 15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 501073817
 ユニバシティ オブ メリーランド カレ
 ッジ パーク
 アメリカ合衆国 20742 メリーラン
 ド州, カレッジ パーク, 2130 ミッ
 チェル ビルディング, オフィス オブ
 テクノロジー コマーシャライゼーション
 (74) 代理人 100131451
 弁理士 津田 理
 (74) 代理人 230117802
 弁護士 大野 浩之
 (74) 代理人 100167933
 弁理士 松野 知絃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 規則性多孔質固体電解質構造体、それを含む電気化学デバイス、その製造方法

(57) 【要約】

提供されるのは固体型電解質構造体である。固体型電解質構造体はイオン伝導性材料である。固体型電解質構造体は、3D印刷可能な組成物を使用して、3D印刷により形成することができる。3D印刷可能な組成物は、イオン伝導性材料、および少なくとも1つの分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒あるいは1種もしくは複数の分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒の任意の組合せを含んでよい。固体型電解質構造体は、電気化学デバイスにおいて使用することができる。

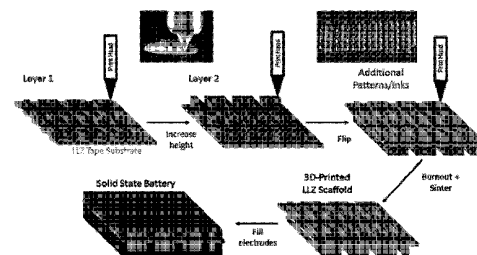


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 のイオン伝導性材料からなり、第 1 の表面を有する基板と、

前記基板の前記第 1 の表面上に配置された第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体であって、少なくとも 1 つの特徴により画定された細孔を有し、前記少なくとも 1 つの特徴が、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の少なくとも 1 つの寸法を有し、前記特徴が、第 2 のイオン伝導性材料からなる、第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体と、

を備える、固体型電解質構造体。

【請求項 2】

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が、 $1\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の高さを有する、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。 10

【請求項 3】

前記細孔がそれぞれ、前記基板に平行な平面内に $1\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の少なくとも 1 つの寸法を有し、および／または独立して、 $1\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の高さを有する、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの特徴の前記少なくとも 1 つの寸法が $1\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 5】

前記基板が、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。 20

【請求項 6】

前記第 2 のイオン伝導性材料が、前記第 1 のイオン伝導性材料と同じかまたは異なる、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 7】

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が、複数の柱状構造、1 つの線構造、1 つの格子構造、1 つの多層格子構造またはそれらの組合せを備える、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 8】

前記特徴が線であり、前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が、前記基板の前記第 1 の表面上に配列された平行線の層である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。 30

【請求項 9】

前記複数の平行線が、近接した線から形成されたラスタパターンである、請求項 8 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 10】

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が、平行線の前記第 1 の層上に配置された平行線の第 2 の層を備える、請求項 8 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 11】

平行線の前記第 2 の層が、前記第 1 の層の前記平行線に対して格子角度をなす、請求項 10 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 12】

前記格子角度が $1\sim 90$ （両端を含む）およびその間の整数値を含むすべての値である、請求項 11 に記載の固体型電解質構造体。 40

【請求項 13】

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が複数の層を備え、各層が、平行線の隣接層上に配置された前記第 2 のイオン伝導性材料の平行線を備える、請求項 8 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 14】

前記特徴が、前記基板の前記第 1 の表面に対して概して垂直な方向に延びる柱であり、前記マイクロ構造体が、前記基板の前記第 1 の表面上に 2 次元配列で配列された複数の特徴である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。 50

【請求項 15】

各柱が、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の高さを有する、請求項 14 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 16】

各柱が、 $50\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の高さを有する、請求項 15 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 17】

前記基板が、前記第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面を有し、前記基板の前記第 2 の表面上に配置された第 2 の規則性多孔質ミクロ構造体をさらに含み、前記第 2 の規則性多孔質ミクロ構造体が、少なくとも 1 つの第 2 の特徴により画定された細孔を有し、前記少なくとも 1 つの第 2 の特徴が、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 未満の直径を有し、前記第 2 の特徴が、第 3 のイオン伝導性材料を含む、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

10

【請求項 18】

前記第 3 のイオン伝導性材料が、前記第 1 のイオン伝導性材料および／もしくは前記第 2 のイオン伝導性材料と同じである、または前記第 1 のイオン伝導性材料および／もしくは前記第 2 のイオン伝導性材料と異なる、請求項 17 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 19】

前記第 2 の規則性多孔質ミクロ構造体が、複数の柱状構造、1 つの線構造、1 つの格子構造または 1 つの多層格子構造を備える、請求項 17 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 20】

イオン伝導性ポリマー材料、イオン伝導性無機材料またはそれらの組合せを含む、請求項 17 に記載の固体型電解質構造体。

20

【請求項 21】

前記基板が、前記第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面を有する、前記基板の前記第 2 の表面上に配置されたイオン伝導性材料を含む不規則性多孔質ミクロ構造体をさらに含み、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 22】

前記イオン伝導性材料がイオン伝導性ポリマー性材料である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 23】

前記イオン伝導性ポリマー性材料が、ポリ（エチレン）（PE）類、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）類、ポリ（プロピレン）（PP）類、ポリ（プロピレンオキシド）類、PEO 含有コポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリ（アクリロニトリルー c o o メチルアクリレート）、PVdF 含有コポリマー、PMMA コポリマーおよびそれらの組合せから選ばれたイオン伝導性ポリマーならびに、任意選択で、伝導性塩を含む、請求項 22 に記載の固体型電解質構造体。

30

【請求項 24】

前記イオン伝導性材料が、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 25】

前記リチウムイオン伝導性材料がリチウム－ガーネット材料である、請求項 24 に記載の固体型電解質構造体。

40

【請求項 26】

前記リチウム－ガーネット材料が $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-y}\text{M}^1_y\text{Zr}_{2-z}\text{M}^2_z\text{O}_{12}$ （式中、0 より大きく、かつ 2 未満の x 、

M^1 は、Ba、Ca、Y およびそれらの組合せから選ばれ、

M^2 は、Nb、Ta およびそれらの組合せから選ばれる）

である、請求項 25 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 27】

前記リチウム－ガーネット材料が、カチオンドープ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、

50

M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである）、カチオンドープ $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$ 、カチオンドープ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ またはカチオンドープ $Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$ （式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである）であり、前記カチオンドープが、バリウム、イットリウム、亜鉛またはそれらの組合せである、請求項 25 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 28】

前記リチウム—ガーネット材料が、 $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_6La_2SrNb_2O_{12}$ 、 $Li_6La_2BaNb_2O_{12}$ 、 $Li_6La_2SrTa_2O_{12}$ 、 $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$ 、 $Li_7Y_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_6La_2Y_3Zr_1Ta_0O_{12}$ 、 $Li_6La_2Ba_0TaZrO_{12}$ 、 $Li_6BaY_2M^1_2O_{12}$ 、 $Li_7Y_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_6BaLa_2Nb_1Zn_0O_{12}$ 、 $Li_6BaLa_2Ta_1Zn_0O_{12}$ またはそれらの組合せである、請求項 25 に記載の固体型電解質構造体。

10

【請求項 29】

前記ナトリウム伝導性材料が、 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ （NASICON）または β -アルミナである、請求項 24 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 30】

前記マグネシウム伝導性材料が $MgZr_4P_6O_{24}$ である、請求項 24 に記載の固体型電解質構造体。

20

【請求項 31】

前記イオン伝導性材料が、結晶ドメイン、多結晶ドメイン、非晶ドメインまたはそれらの組合せを含む、請求項 24 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 32】

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体の少なくとも一部に配置されたカソード材料をさらに含む、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 33】

前記イオン伝導性カソード材料が伝導性炭素材料を含み、前記イオン伝導性カソード材料が、任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む、請求項 32 に記載の電気化学デバイス。

30

【請求項 34】

前記カソード材料が、硫黄、空気または酸素である、請求項 32 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 35】

前記カソード材料が、リチウム含有カソード材料、ナトリウム含有カソード材料またはマグネシウム含有カソード材料である、請求項 32 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 36】

前記リチウム含有カソード材料が、 $LiCoO_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $Li_2MMn_3O_8$ （式中、M は、Fe、Co およびそれらの組合せから選択される）、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiCoAlO_2$ 、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ （式中、 $x+y+z=1$ ）およびそれらの組合せから選ばれる、請求項 35 に記載の固体型電解質構造体。

40

【請求項 37】

前記ナトリウム含有材料が、 $Na_2V_2O_5$ 、 $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}PO_4$ 、および $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ @ グラフェン複合材、ならびにそれらの組合せから選ばれる、請求項 35 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 38】

前記マグネシウム含有材料が、ドープマンガン酸化物およびその組合せから選ばれる、請求項 36 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 39】

50

前記第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体の少なくとも一部に配置されたアノード材料をさらに含む、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 40】

前記アノードが金属アノードである、請求項 39 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 41】

前記アノードが、リチウム含有アノード材料、ナトリウム含有材料またはマグネシウム含有材料である、請求項 39 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 42】

前記リチウム含有アノード材料が、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) およびその組合せから選ばれる、請求項 41 に記載の固体型電解質構造体。

10

【請求項 43】

前記ナトリウム含有アノード材料が、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ およびそれらの組合せから選ばれる、請求項 41 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 44】

前記マグネシウム含有アノード材料が、 Mg_2Si およびその組合せから選ばれる、請求項 43 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 45】

前記アノードが、炭素、ケイ素、スズまたはそれらの組合せを含む、請求項 39 に記載の固体型電解質構造体。

20

【請求項 46】

前記マイクロ構造体がカソード側多孔質マイクロ構造体であり、前記マイクロ構造体が複数の柱状構造を備え、前記カソード材料がリチウム含有材料である、または前記マイクロ構造体が格子構造もしくは多層格子構造を備え、カソード材料が硫黄である、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

【請求項 47】

前記固体型電解質構造体の前記基板が、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の少なくとも 1 つの寸法を有し、および／またはその上に配置された前記カソード材料を有する前記固体型電解質構造体の前記規則性多孔質マイクロ構造体が、 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の少なくとも 1 つの寸法を有し、および／またはその上に配置された前記アノード材料を有する前記固体型電解質構造体の前記規則性多孔質マイクロ構造体が、少なくとも 1 つの寸法 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ を有する、請求項 1 に記載の固体型電解質構造体。

30

【請求項 48】

請求項 1 に記載の 1 つまたは複数の固体型電解質構造体を含む電気化学デバイス。

【請求項 49】

イオン伝導性バッテリー、電解セル、キャパシタ、燃料電池または燃料電池／バッテリーである、請求項 48 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 50】

カソード材料またはアノード材料と、

請求項 1 に記載の固体型電解質構造体であって、

40

前記カソード材料または前記アノード材料は、前記固体型電解質構造体の規則性多孔質領域の少なくとも一部に配置されており、緻密領域は、前記カソード材料および前記アノード材料を含まない、固体型電解質構造体と、

前記カソード材料または前記アノード材料の少なくとも一部に配置された集電体と、

を備える固体型イオン伝導性バッテリーである、請求項 48 に記載の電気化学デバイス。

。

【請求項 51】

前記固体型電解質構造体が、

カソード側集電体；または

アノード側集電体

50

を含む、請求項 50 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 52】

前記集電体または前記カソード側集電体もしくはアノード側集電体が、伝導性金属、伝導性金属合金であるか、または炭素を含む、請求項 50 または 51 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 53】

前記カソード材料（存在する場合）、前記アノード材料（存在する場合）、前記固体型電解質構造体および前記集電体がセルを形成し、前記固体型イオン伝導性バッテリーが複数の前記セルを備え、前記セルの各隣接対がバイポーラ板により分離されている、請求項 51 に記載の電気化学デバイス。

10

【請求項 54】

前記イオン伝導性固体型バッテリーの前記固体型電解質構造体が、前記バッテリーの充電および／または放電の間、前記固体型電解質構造体の前記規則性多孔質領域内に、かつそこからイオンが拡散するように構成されている、請求項 50 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 55】

i) イオン伝導性材料、または

ii) 加熱されたときイオン伝導性無機材料を生成する前駆体材料の組合せ；および分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒のうちの少なくとも 1 つを含む、3D 印刷可能な組成物。

20

【請求項 56】

前記イオン伝導性材料がポリマー性材料である、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 57】

前記ポリマー性材料が、ポリ（エチレン）（PE）類、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）類、ポリ（プロピレン）（PP）類、ポリ（プロピレンオキシド）類、PEO 含有コポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリ（アクリロニトリル- α -メチルアクリレート）、PVdF 含有コポリマー、PMMA コポリマーおよびそれらの組合せから選ばれたイオン伝導性ポリマーを含む、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 58】

前記ポリマー性材料が伝導性塩を含む、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

30

【請求項 59】

前記イオン伝導性材料、または金属酸化物粉末の組合せが、（組成物の全重量に基づいて）10～90 wt. % で存在する、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 60】

前記イオン伝導性材料が、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料である、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 61】

前記リチウムイオン伝導性材料がリチウム-ガーネットセラミック材料である、請求項 60 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

40

【請求項 62】

前記リチウム-ガーネットセラミック材料が $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-y}\text{M}^1_y\text{Zr}_{2-z}\text{M}^2_z\text{O}_{12}$

（式中、0 より大きく、かつ 2 未満の x 、

M^1 は、Ba、Ca、Y およびそれらの組合せから選ばれ、

M^2 は、Nb、Ta およびそれらの組合せから選ばれる）

である、請求項 61 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 63】

前記リチウム-ガーネット材料が、カチオンドープ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである）、カチオンドープ Li_6La_2

50

BaTa₂O₁₂、カチオンドープLi₇La₃Zr₂O₁₂またはカチオンドープLi₆BaY₂M²₂O₁₂（式中、M²は、Nb、Zr、Taまたはそれらの組合せである）であり、前記カチオンドープが、バリウム、イットリウム、亜鉛またはそれらの組合せである、請求項61に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項64】

前記リチウム-ガーネットセラミック材料が、Li₅La₃Nb₂O₁₂、Li₅La₃Ta₂O₁₂、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li₆La₂SrNb₂O₁₂、Li₆La₂BaNb₂O₁₂、Li₆La₂SrTa₂O₁₂、Li₆La₂BaTa₂O₁₂、Li₇Y₃Zr₂O₁₂、Li₆.₄Y₃Zr₁.₄Ta₀.₆O₁₂、Li₆.₅La₂.₅Ba₀.₅TaZrO₁₂、Li₆BaY₂M¹₂O₁₂、Li₇Y₃Zr₂O₁₂、Li₆.₇₅BaLa₂Nb₁.₇₅Zn₀.₂₅O₁₂、Li₆.₇₅BaLa₂Ta₁.₇₅Zn₀.₂₅O₁₂またはそれらの組合せである、請求項61に記載の3D印刷可能な組成物。

10

【請求項65】

前記ナトリウム伝導性材料が、Na₃Zr₂Si₂PO₁₂（NASICON）またはβ-アルミナである、請求項60に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項66】

前記マグネシウム伝導性材料がMgZr₄P₆O₂₄である、請求項60に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項67】

前記イオン伝導性材料が、結晶ドメイン、多結晶ドメイン、非晶ドメインもしくはそれらの組合せを含む、または単結晶性である、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

20

【請求項68】

前記イオン伝導性材料がリチウム含有材料粒子であり、前記リチウム含有材料粒子が、10～10,000nmの平均サイズを有する、またはセラミック粉末粒子が、10～10,000nmの平均サイズを有する、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項69】

前記分散剤が、（組成物の全重量に基づいて）0.01～10wt.%で存在する、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項70】

前記分散剤が、ブローンメンヘーデン魚油、トウモロコシ油、サフラワー油、亜麻仁油、グリセロールトリオレエート、ポリ（ビニルブチラル）、脂肪酸エステルおよびそれらの組合せから選ばれる、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

30

【請求項71】

前記バインダーが、（組成物の全重量に基づいて）20～50wt.%で存在する、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項72】

前記バインダーが、ビニルポリマー、アクリルポリマー、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンカーボネートおよびポリテトラフルオロエチレン、ならびにそれらの組合せから選ばれる、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

40

【請求項73】

前記可塑剤が、（組成物の全重量に基づいて）0～20wt.%で存在する、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項74】

前記可塑剤が、フタレート、ポリオール、トリアルキルホスフェートおよび同種のもの、ならびにそれらの組合せから選ばれる、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項75】

前記溶媒が、（組成物の全重量に基づいて）0～10wt.%で存在する、請求項55に記載の3D印刷可能な組成物。

【請求項76】

50

前記溶媒が、アルコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、 α -テルピネオール、水およびそれらの組合せから選ばれる、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 77】

100~1,000,000 cP の粘度を有し、および／または降伏応力が 0 Pa より大きい、もしくは 0 Pa に等しい、請求項 55 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

【請求項 78】

規則性多孔質固体型電解質の製造方法であって、

a) 緻密層上に配置された規則性固体型電解質前駆体材料の第 1 の層が形成されるように、前記緻密層上に配置された請求項 55 に記載の組成物の第 1 の層を形成するために、あらかじめ選択された量の請求項 55 に記載の組成物を堆積させることと、

b) 規則性固体型電解質前駆体材料の第 2 の層において形成され、規則性固体型電解質材料の前記第 2 の層が、規則性多孔質固体型材料の前記第 1 の層の少なくとも一部に配置されるように、請求項 55 に記載の組成物の第 2 の層を形成するために、あらかじめ選択された量の請求項 55 に記載の組成物を任意選択で堆積させることと、

c) 任意選択で、所定の時間待つこと、および／または前記層を加熱することと、

d) 任意選択で、b) の前記堆積を繰り返すこと、および、任意選択で、c) を所望の回数繰り返すことと、

e) 規則性固体型電解質前駆体材料の前記層を乾燥することと、

f) 前記規則性多孔質固体型電解質を形成するために、前記層または規則性固体型電解質前駆体材料構造体を加熱することと、
を備える、製造方法。

【請求項 79】

前記曝露および形成が 3D プリンタを使用して行われる、請求項 78 に記載の方法。

【請求項 80】

規則性固体型電解質前駆体材料の前記層のすべてが、同じ公称組成を有する、請求項 78 に記載の方法。

【請求項 81】

規則性固体型電解質前駆体材料の前記層のうちの 2 つ以上が、異なる公称組成を有する、請求項 78 に記載の方法。

【請求項 82】

請求項 55 に記載の組成物の第 1 の層の前記堆積が、異なる公称組成を有する領域を有する第 1 の層を形成するために、請求項 55 に記載の第 1 の組成物、および請求項 55 に記載の第 1 の組成物とは異なる組成を有する請求項 55 に記載の第 2 の組成物を堆積させることを含む、請求項 78 に記載の方法。

【請求項 83】

請求項 55 に記載の組成物の第 1 の層の前記堆積が、第 1 の特徴を形成し、次いで、請求項 55 に記載の組成物の第 2 の層の堆積が、第 2 の特徴を形成し、前記第 1 の特徴および第 2 の特徴が、異なる形状を有する、請求項 78 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2018 年 2 月 15 日に提出された米国特許仮出願第 62/631,324 号に対する優先権を主張するものであり、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

連邦政府による資金提供を受けた研究に関する記載

本発明は、NASA グレン研究センターから受けた NNC 16CA03C およびエネル

10

20

30

40

50

ギー省から受けたDE-E E 0 0 0 8 2 0 1の下、政府の支援によりなされた。政府は、本発明において一定の権利を有する。

【0003】

本開示は概して、規則性固体型電解質構造体に関する。

とりわけ本開示は概して、規則性固体型電解質構造体の製造方法および電気化学デバイスにおける規則性固体型電解質構造体の使用に関する。

【背景技術】

【0004】

ガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)などの固体型リチウム伝導体は、バッテリー技術に革命をもたらし得るこれらの材料が持つ利点のために、固体型リチウムバッテリー用電解質として非常に大きな関心を生んだ。それらは一般に、より安全な不燃性材料であり、従来の Li イオンバッテリー電解質において使用される、これらのバッテリーが発火する恐れがある主な理由と見なされている揮発性のカーボネート溶媒および反応性のリチウム塩とは異なる。さらに、ガーネット型リチウム伝導体の多くは、高い電気化学的安定性を有する。LLZは特にリチウム金属に対して安定であり、選ばれたリチウム金属のバッテリーアノードは、任意の電極において最も高い比容量および最も負の酸化還元電位を有する。しかし、リチウム金属は、セルを短絡させて破局故障を招く Li デンドライト成長のために、液体電解質を含む従来の Li イオンバッテリーでは使用することができない。 Li 金属なしでは、達成可能なバッテリーのエネルギー密度は限定される。

【0005】

固体型バッテリーにおけるLLZおよび類似の固体電解質の商業化を妨げている主な障害は、高いセル面積比抵抗(ASR)であり、これは、厚い電解質のインピーダンスおよび不十分な電極-電解質の接触によって引き起こされる界面インピーダンスの両方の寄与による。電解質の高インピーダンスは、それ自体、2つの因子：比較的低い伝導度および長い拡散距離によって引き起こされる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

不十分な電極-電解質の接触は問題を悪化させる。液体電解質は濡らすことができ、電極表面と共形となることができるが、固体電解質では不可能であり、これは、電極と電解質との間の全領域の界面を大幅に制限する。

さらに、ガーネット電解質および他のセラミック電解質は、典型的には平坦な平面形態で研究され、すなわち、電解質粉末がペレットにプレスされ、焼結されて、均一な高密度を達成し、これにより、強度および高い伝導度が与えられる。しかし、ペレットの平面形状は、電極とのあらゆる界面が幾何学的な接触領域のみに限定されることを意味する。電解質と電極との間の均一な固体-固体接触の実現における困難に関連するこの因子は、固体電解質が知られている高い界面インピーダンスに寄与する。これらの因子のそれぞれが高抵抗セルに寄与し、バッテリーにおいて実現可能な電流密度を著しく制限し、これでは標準的な液体電解質 Li イオン技術と競うことができない。

【0007】

3D印刷技術は、様々な構造-特性関係を広範囲の長さスケールで迅速に探索することができるその能力で有名ではある。しかし、固体電解質の3D印刷の報告は存在しない。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、規則性多孔質ミクロ構造体を含む固体型電解質構造体およびその使用を提供する。固体型電解質構造体は、固体型電解質として使用することができる。本開示はまた、規則性多孔質ミクロ構造体を含む固体型電解質の製造方法およびそれを製造するための組成物も提供する。

【0009】

ある態様において、本開示は規則性多孔質固体型電解質構造体を提供する。規則性多孔

10

20

30

40

50

質固体型電解質構造体は、本開示の1種または複数種の3D印刷可能な組成物を使用して、および／または本開示の3D印刷の方法により製造することができる。

【0010】

固体型電解質構造体は、イオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン）を、例えば、アノードとカソードとの間で伝導する。固体型電解質構造体は、基板であってよい緻密領域（例えば、緻密層）を有し、これは、1つまたは複数の規則性多孔質ミクロ構造体（例えば、規則性多孔質層）により支持されている。固体型電解質構造体の規則性多孔質ミクロ構造体は規則性多孔質構造を有する。規則性多孔質構造は、固体型電解質構造体の1つまたは複数の特徴により形成されている。固体型電解質構造体は、固体型電解質構造体の規則性ミクロ構造体の少なくとも一部に配置されたカソード材料および／またはアノード材料を有してよい。

10

【0011】

ある態様において、本開示は、規則性多孔質固体型電解質構造体を3D印刷するための組成物を提供する。この組成物は、本開示の固体型電解質を製造するために（例えば、本開示の方法において）使用されてよい。3D印刷可能な組成物は、イオン伝導性材料（例えば、イオン伝導性ポリマー性材料、例えば、イオン伝導性ポリマーなど、イオン伝導性無機材料、例えば、イオン伝導性無機粉末など、またはイオン伝導性ハイブリッドポリマー／無機材料）、または加熱されたときイオン伝導性無機材料（例えば、イオン伝導性セラミック材料）を生成する前駆体材料（例えば、粉末）（例えば、金属酸化物、カーボネート、ナイトレートおよび同種のものなど）の組合せ；および分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒のうちの少なくとも1つ（例えば、1種もしくは複数種の分散剤、1種もしくは複数種のバインダー、1種もしくは複数種の可塑剤、またはさらに1種の溶媒、あるいはそれらのうちの1つもしくは複数の任意の組合せまたはそれらの任意の組合せ）を含む。

20

【0012】

ある態様において、本開示は、規則性多孔質固体型電解質構造体を3D印刷する方法を提供する。この方法では、本開示の1種または複数種の組成物が使用されてよく、および／またはこの方法が、本開示の規則性多孔質固体型電解質構造体を製造するために使用されてよい。この方法では、緻密層上に配置された規則性固体型電解質前駆体材料の1つまたは複数の層を形成するために、同じかまたは異なる組成物を使用することができる。この方法は、同じ特徴、または少なくとも1つの異なる形状を有する前駆体材料特徴の組合せの堆積を含んでよい。この前駆体材料は、（例えば、個々の特徴および／もしくは層が堆積される間に、または前駆体材料の特徴および／もしくは層のすべてが堆積された後に）乾燥させてよい。堆積が完了した後、規則性固体型電解質前駆体材料は、固体型電解質構造体を提供するために加熱される（例えば、焼結される）。この方法は、3Dプリンタ上で行われてよい。規則性多孔質固体型電解質の製造方法の非限定的な例が本明細書に記載されている。

30

【0013】

ある態様において、本開示は電気化学デバイスを提供する。このデバイスは、本開示の1つまたは複数の固体型電解質構造体を含む。デバイスの非限定的な例には、バッテリー、電解セル、キャパシタ、燃料電池または燃料電池／バッテリーデバイスが含まれる。このデバイスは、リチウムイオン伝導性デバイス、ナトリウムイオン伝導性デバイスまたはマグネシウムイオン伝導性デバイスであってよい。

40

【0014】

本開示の性質および目的をより完全に理解するために、以下の詳細な説明を添付図面と併せて参照されたい。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】固体電解質構造体を3D印刷するためのプロセスの概略図である。この場合、インクはLLZ基板上に印刷され、これは、共形インクを使用して3D印刷されたLLZ膜

50

、またはLLZテープであり得る。構造体の高さは層を加えることにより高くなり、異なる設計を基板のいずれの側にも印刷することができる。乾燥したら、3D印刷されたLLZインクおよび基板は、バインダーの完全燃焼および焼結のために炉内に置かれ、そうすると、バッテリーアセンブリを完成させるための電極浸透の準備が整う。

【図2(a)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、サブミクロンLLZ粉末の粒子サイズ分布および(挿入)SEM像を示す図である。

【図2(b)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、堆積直後の自己支持性インクの安定性を示す、 -50° 傾けた堆積されたインクの写真である。

【図2(c)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、純粋な立方相ガーネットを示す、インクを調製するために使用されたLLZのXRDを示す図である。

【図2(d)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、ニュートン挙動および粘度450 cPを有する共形インク(緑色)と対比した、降伏応力(τ) 280 Paおよび粘度1500 cPを有する自己支持性インクのレオロジーデータを示す図である。

【図2(e)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、使用される溶媒の量を変更することにより粘度を制御した3種の共形インクのレオロジーデータを示す図である。1.0(緑色)、1.1(黒色)および1.2(灰色)の規格化した溶媒割合の増加は、粘度(η)の低下に対応する。

【図2(f)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、共形インクの堆積された単層の写真である。

【図2(g)】LLZ粉末およびそれから調製されたインクの特性を示し、5~10 μ m厚を有する焼結後のインクの単層のSEM断面像を示す図である。

【図3】線パターン(a、d、g)、格子パターン(b、e、h)および柱パターン(c、f、i)を含む、印刷および焼結された共形インク(d~f)および自己支持性インク(g~i)を比較する、3D印刷されたLLZマイクロ構造体の図(a~c)およびSEM像(d~i)である。各パターンは、インクの異なるレオロジー特性に適応するように変更を加えた類似の印刷スクリプトを使用して印刷された。

【図4(a)】LLZ基板上的積層配列パターンの3D印刷されたLLZ格子間のLi充填細孔の概略図である。

【図4(b)】3D印刷されたLLZ | Li金属界面(赤線)の断面SEMを示す図である。

【図4(c)】様々な電流密度におけるLi | 3D印刷されたLLZ | Li金属セルのDCサイクルを示す図である。各プレーティング/ストリッピングサイクルの長さは1 h (h = 時間)であった。

【図5】ポロジェンありとなしでインクを3D印刷して、多層構造体内に不規則な孔を作り出す能力を示す、多孔質一緻密二層構造体のSEM断面像を示す図である。

【図6】自己支持性インクを使用した印刷されたままの柱の写真である。

【図7(1)】3D印刷プロセスのビデオスクリーンショットを示す図である。セラミックノズルが基板表面に近づき、分配インクが基板に接触する。

【図7(2)】3D印刷プロセスのビデオスクリーンショットを示す図である。このノズルが上向きに動き、柱を作り出す。

【図7(3)】3D印刷プロセスのビデオスクリーンショットを示す図である。このノズルが上向きに動き、柱を作り出す。

【図7(4)】3D印刷プロセスのビデオスクリーンショットを示す図である。次いで、このノズルが右に動いて、次の柱を印刷する。上述の4つの画像は約1秒間にわたる。

【図8】印刷のために使用されたLLZ粉末の粒子サイズ分布およびX線回折パターンを示す図である。

【図9(a)】ガーネット：バインダー比2.08：1を有する3D印刷LLCZNガーネットインクのレオロジーデータを示す図である。

【図9(b)】ガーネット：バインダー比1.85：1を有する3D印刷LLCZNガー

10

20

30

40

50

ネットインクのレオロジーデータを示す図である。溶媒 w t % が各線上に示されている。

【図 10 (a)】3D印刷された低粘度 L L C Z N インクの $5 \times 5 \text{ cm}$ 単層薄膜の写真である。

【図 10 (b)】焼結された膜の S E M 断面像である。

【図 10 (c)】低粘度共形インクを使用して印刷された焼結された L L C Z N 線パターンの S E M 断面像である。

【図 10 (d)】高粘度自己支持性インクを使用して印刷された焼結された L L C Z N 線パターンの S E M 断面像である。

【図 11 (a)】3D印刷された L L C Z N ガーネットインクの画像であり、典型的な印刷領域の写真である。

【図 11 (b)】3D印刷された L L C Z N ガーネットインクの画像であり、ラスタパターンおよび他の印刷変数を調整することにより様々な線の太さおよび間隔を有する線パターンの顕微鏡像である。

【図 11 (c)】3D印刷された L L C Z N ガーネットインクの画像であり、ラスタパターンおよび他の印刷変数を調整することにより様々な線の太さおよび間隔を有する線パターンの顕微鏡像である。

【図 11 (d)】3D印刷された L L C Z N ガーネットインクの画像であり、ラスタパターンおよび他の印刷変数を調整することにより様々な線の太さおよび間隔を有する線パターンの顕微鏡像である。

【図 12】ガーネット基板上的アスペクト比 $0.65 \sim 1.8$ を有する印刷されたままの 3D印刷された多層柱構造体の写真（上）およびガーネット基板上的アスペクト比 $0.65 \sim 1.8$ を有する焼結された 3D印刷された多層柱構造体の S E M 像（下）である。

【図 13】ガーネット基板上的印刷されたままの 3D印刷された多層格子構造体の写真（上）およびガーネット基板上的焼結された 3D印刷された多層格子構造体の S E M 像（下）である。

【図 14】化学拡散（左）対電気移動（右）の図である。

【図 15】セルが放電されときの電極内の Li 濃度を可視化した図である（初期は濃青色）。初期（充電）状態が左に示されており、右に向かって放電状態になる。

【図 16】放電中のガーネットピラー内のリチウム輸送を示す図である。

【図 17】平均リチウムにより決定される所与のボクセルの電位を決定するために使用されたリチウム化曲線を示す図である。

【図 18】層格子構造内のリチウム輸送に対する電解質特徴の影響を示す図である。

【図 19 (a)】格子構造体について（電解質構造体の多孔度を 85% 、高さを $200 \mu\text{m}$ に固定することにより）固定された電極負荷および様々な特徴直径を用いた時間に応じた電極リチウム化のモデル化を示す図である。

【図 19 (b)】柱構造体について（電解質構造体の多孔度を 85% 、高さを $200 \mu\text{m}$ に固定することにより）固定された電極負荷および様々な特徴直径を用いた時間に応じた電極リチウム化のモデル化を示す図である。

【図 19 (c)】特徴直径に応じたこれらの構造体の相対（充電／放電）C レートを示す図である。

【図 20】選択された実証された 3D ガーネット構造体：特徴直径 $75 \mu\text{m}$ ならびに間隔 $300 \mu\text{m}$ および $500 \mu\text{m}$ （それぞれ多孔度 80% および 89% ）を有する二層格子構造体、直径 $150 \mu\text{m}$ 、高さ $225 \mu\text{m}$ および間隔 $500 \mu\text{m}$ （多孔度 93% ）を有する柱構造体、ならびに比較のための二層のモデル化を示す図である。

【図 21 (a)】質量負荷約 $14 \text{ mg} / \text{cm}^2$ NMC および電流密度 $10 \sim 30 \text{ mA} / \text{g}$ に対するカソード側に二層格子構造体を使用した 60°C での Li-NMC バッテリーの電気化学的性能を示し、室温（青色）および 60°C （赤色）での全セルの E I S を示す図である。

【図 21 (b)】質量負荷約 $14 \text{ mg} / \text{cm}^2$ NMC および電流密度 $10 \sim 30 \text{ mA} / \text{g}$ に対するカソード側に二層格子構造体を使用した 60°C での Li-NMC バッテリーの

10

20

30

40

50

電気化学的性能を示し、サイクル数に対する放電容量を示す図である。

【図 2 1 (c)】質量負荷約 14 mg/cm^2 NMC および電流密度 $10 \sim 30 \text{ mA/g}$ に対するカソード側に二層格子構造体を使用した 60°C での Li-NMC バッテリーの電気化学的性能を示し、選択されたサイクル 1 および 5 (10 mA/g) ならびにサイクル 10 および 13 (30 mA/g) の電圧プロファイルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

特許請求される主題が特定の実施形態および例に関して説明されるが、本明細書に記載の利益および特徴をすべて提供するわけではない実施形態および例を含む他の実施形態および例も本開示の範囲内である。本開示の範囲から逸脱することなく構造的に、論理的に、プロセスステップに、および電子的に様々な変更を加えることができる。

10

【0017】

値の範囲が本明細書に開示される。この範囲は下限値および上限値の例を示す。他に記載されていない限り、この範囲は、最小値（下限値または上限値のいずれか）の大きさまでのすべての値および記載された範囲の値の間の範囲を含む。

【0018】

本開示は、規則性多孔質ミクロ構造体を含む固体型電解質構造体およびその使用を提供する。固体型電解質構造体は、固体型電解質として使用することができる。本開示はまた、規則性多孔質ミクロ構造体を含む固体型電解質の製造方法およびそれを製造するための組成物も提供する。

20

【0019】

ある態様において、本開示は規則性多孔質固体型電解質構造体を提供する。規則性多孔質固体型電解質構造体は、本開示の 1 種または複数種の 3D 印刷可能な組成物を使用して、および／または本開示の 3D 印刷の方法により製造することができる。

【0020】

固体型電解質構造体は、イオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオンまたは同種のもの）を、例えば、アノードとカソードとの間で伝導する。固体型電解質構造体は、基板であってよい緻密領域（例えば、緻密層）を有し、これは、1 つまたは複数の規則性多孔質ミクロ構造体（例えば、規則性多孔質層）により支持されている。規則性多孔質ミクロ構造体は、同じイオン伝導性材料または、独立して、異なるイオン伝導性材料を含んでよい。

30

【0021】

固体型電解質構造体の規則性多孔質ミクロ構造体は規則性多孔質構造を有する。規則性多孔質構造は、固体型電解質構造体の 1 つまたは複数の特徴により形成されている。規則性多孔質ミクロ構造体が存在する場合、2 つのミクロ構造体の細孔構造は同じでも、異なってもよい。個々のミクロ構造体の細孔構造は、例えば、その後のスクリーン印刷ステップまたは浸透ステップにおいて、例えば、加工ステップに適応させ（例えば、ある種の細孔構造は、電極材料（例えば、電荷貯蔵材料）（例えば、カソード材料またはアノード材料）で充填するのがより容易な場合がある）、所望の電極材料容量、すなわち、伝導性材料（例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} ）が電極材料中に貯蔵される程度を達成するように選択されてよい。ミクロ構造体はまた、緻密相（固体電解質）のイオン伝導を電極層内に広げて、電極内のイオン伝導および電極／電解質界面での電荷移動反応に起因する界面抵抗の両方の点から電極抵抗を低減し、後者は、より大きい電極／電解質界面積を有することにより改善される。

40

【0022】

固体型イオン伝導性電解質材料は、バッテリーの充電および／または放電の間、固体型イオン伝導性電解質材料の多孔質領域（例えば、多孔質層）内に、かつそこからイオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン）が拡散するように構成されている。ある実施形態において、固体型イオン伝導性バッテリーは、バッテリーの充電および／または放電の間、固体型イオン伝導性電解質材料の多孔質領域内に、か

50

つそこからイオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン）が拡散するように構成された1つまたは2つの多孔質領域（例えば、多孔質層）を含む固体型イオン伝導性電解質材料を含む。

【0023】

固体型電解質構造体は、基板と呼ばれることもあるイオン伝導性材料の緻密層の表面上に配置された少なくとも1つの規則性多孔質マイクロ構造体を含む。この構造体は、イオン伝導性材料の緻密層の両側に配置された2つの規則性多孔質マイクロ構造体を有してよい。

【0024】

規則性多孔質マイクロ構造体は細孔を備える。細孔はボイドと呼ばれることもある。細孔は、イオン伝導性材料を含む特徴により画定される。特徴の非限定的な例には、柱、線、格子、それらの組合せおよび同種のものが含まれる。特徴は、3D印刷により形成することができる。規則性多孔質マイクロ構造体は多層構造体（例えば、2～100層、その間のすべての整数の層および範囲を含む）であってよい。多層構造体には、柱、線、格子、それらの組合せおよび同種のものが含まれ得る。

【0025】

細孔は、様々なサイズを有してよい。例えば、規則性多孔質マイクロ構造体は、基板（例えば、第1の表面）に平行な平面内で測定される $1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ （例えば、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ ）の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）を有する複数の細孔を備え、および／または規則性多孔質マイクロ構造体は、（例えば、基板（例えば、第1の表面）に対して垂直に測定される $1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ （例えば、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ ）の高さを有する複数の細孔を備える。細孔は、実質的に同じ（または同じ）サイズを有してよく、または1つもしくは複数の異なるサイズを有してよい。「実質的に」によって、個々の細孔サイズの差が5%以下または1%以下であることを意味する。

【0026】

特徴は、様々なサイズを有してよい。例えば、規則性多孔質マイクロ構造体は、複数の特徴を備え、かつ $300\mu\text{m}$ 以下の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）を有する少なくとも1つの特徴により画定された細孔を有する。様々な例において、規則性多孔質マイクロ構造体は、 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ およびその間の整数のミクロン値を含むすべての値の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）を有する少なくとも1つの特徴により画定された細孔を有する複数の特徴を備える。特徴は、実質的に同じ（または同じ）サイズを有してよく、または1つもしくは複数の異なるサイズを有してよい。

【0027】

特徴は、様々な量の緻密層（例えば、基板）表面上に配置されてよい。例えば、特徴は、緻密層の外面の10～90%（その間のすべての整数%値および範囲を含む）の上に配置されている。他の例では、特徴は、緻密層の外面の15～50%または20～40%の上に配置されている。

【0028】

規則性多孔質マイクロ構造体は、様々な厚さを有してよい。厚さは、マイクロ構造体の高さと呼ばれることもある。厚いマイクロ構造体（例えば、最大 $2000\mu\text{m}$ （例えば、最大 $1000\mu\text{m}$ ）の厚さを有するマイクロ構造体）を有することが望ましい。

【0029】

緻密層は、様々な厚さを有してよい。例えば、緻密層は、 $100\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $5\sim 30\mu\text{m}$ ）の厚さを有する。緻密層は基板と呼ばれることもある。

【0030】

緻密層および規則性多孔質マイクロ構造体は、様々なイオン伝導性材料（例えば、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料およびマグネシウムイオン伝導性材料）から形成することができる。イオン伝導性材料は、イオン伝導性無機（例えば、セラミック）材料、イオン伝導性ポリマー性（例えば、イオン伝導性ポリマー材料）、またはイオン伝導性ハイブリッド材料（例えば、イオン伝導性無機（例えば、セラミック材料）およびイオン伝導性ポリマー性（例えば、ポリマー）材料の両方を含む）であってよい。緻密

層および規則性多孔質マイクロ構造体は、同じかまたは異なるイオン伝導性材料であってよい。個々のマイクロ構造体は、同じかまたは異なるイオン伝導性材料の特徴を有してよい。

【0031】

緻密層は、イオン伝導性ポリマー材料を含んでよい。様々なイオン伝導性ポリマー材料を使用することができる。ポリマー材料は、1種もしくは複数種のイオン伝導性ポリマー、1種もしくは複数種のイオン伝導性コポリマーまたはそれらの組合せを含んでよい。この（複数種の）ポリマーおよび／または（複数種の）コポリマーの分子量は特に限定されない。例えば、デバイス（例えば、固体型イオン伝導性バッテリー）の性能（例えば、イオン伝導度）要件に応じて、（複数種の）ポリマーおよび／または（複数種の）コポリマーは、幅広い分子量を有することができる。ポリマー性材料は、（複数種の）伝導性ポリマーおよび／または（複数種の）伝導性コポリマーならびに（複数種の）非伝導性ポリマーおよび／または（複数種の）非伝導性コポリマーの混合物を含んでよい。

イオン伝導性ポリマーの例が本明細書に記載されている。（複数種の）ポリマーおよび／またはコポリマーは、様々な構造（例えば、二次構造）を有することができる。様々な例において、（複数種の）ポリマーおよび／または（複数種の）コポリマーは、非晶性、結晶性またはそれらの組合せである。（複数種の）ポリマーおよび／またはコポリマーが低い結晶化度を有することが望ましい場合がある。

【0032】

緻密層は、無機材料を含んでよい。緻密層は、規則性多孔質マイクロ構造体のものと同じ無機材料であってよい。

【0033】

一例として、緻密層はガーネット材料である。ガーネット材料の非限定的な例には、リチウムガーネット材料、ドーブリチウムガーネット材料、リチウムガーネット複合材料およびそれらの組合せが含まれる。リチウムガーネット材料の非限定的な例には、 Li_3 相リチウムガーネット SSE 材料（例えば、 $\text{Li}_3\text{M}^1\text{Te}_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^1 は、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Zr、Ta などのランタニドまたはそれらの組合せである）および $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{O}_{12}$ （式中、 x は、0.05～1.5 である）、 Li_5 相リチウムガーネット SSE 材料（例えば、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta、Sb またはそれらの組合せである）、カチオン置換 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ 、例えば、 $\text{Li}_6\text{M}^1\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^1 は、Mg、Ca、Sr、Ba またはそれらの組合せである）および $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^2 は、Zr、Sn またはそれらの組合せである）など； Li_6 相リチウムガーネット SSE 材料（例えば、 $\text{Li}_6\text{M}^1\text{La}_2\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^1 は、Mg、Ca、Sr、Ba またはそれらの組合せであり、 M^2 は、Nb、Ta またはそれらの組合せである）；カチオンドーブ $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ；カチオンドーブ $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ （式中、 M^2 は、Nb、Ta またはそれらの組合せであり、カチオンドーバントは、バリウム、イットリウム、亜鉛またはそれらの組合せである）、 Li_7 相リチウムガーネット SSE 材料（例えば、立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、）；カチオンドーブ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{O}_{12}$ （式中、 x は、0.1～1 である）、 $\text{Li}_{6.8}(\text{La}_{2.95}, \text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.75}, \text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ （LLCZN）、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^1_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ ）、リチウムガーネット複合材料（例えば、リチウムガーネットー伝導性炭素マトリックスまたは他の材料との複合材）が含まれる。リチウムイオン伝導性 SSE 材料の他の例には、3mol% YSZ ドーブ $\text{Li}_{7.06}\text{La}_3\text{Zr}_{1.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{12}$ および 8mol% YSZ ドーブ $\text{Li}_{7.16}\text{La}_3\text{Zr}_{1.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{12}$ などの立方晶ガーネット型材料が含まれる。適した Li -ガーネット SSE 材料の追加の例には、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 Li_7La

$3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ が含まれるが、これらに限定されない。

【0034】

緻密層はナトリウムイオン伝導性材料であり得る。例えば、緻密層材料は、 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) またはカチオンドープ NASICON (例えば、 $\text{Na}_4\text{ZrAlSi}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{ZrFeSi}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.94}\text{Y}_{0.06}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{ZrSbSi}_2\text{PO}_{12}$ または $\text{Na}_4\text{ZrDySi}_2\text{PO}_{12}$) を含む。

10

【0035】

緻密層はマグネシウムイオン伝導性材料であり得る。例えば、緻密層材料は、 $\text{Mg}_{1+x}(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{PO}_4)_6$ 、NASICON 型マグネシウムイオン伝導性材料 (例えば、 $\text{Mg}_{1-2x}(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{P}_6\text{O}_{24}$) または $\text{Mg}_{1-2x}(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)(\text{WO}_4)_3$ (式中、 x は、 $0.01 \sim 0.5$ である) を含む。

【0036】

固体型電解質構造体のイオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料であってよい。固体型電解質構造体のイオン伝導性材料は、無機イオン伝導性材料、ポリマー性イオン伝導性材料またはそれらの組合せであってよい。

20

【0037】

規則性多孔質マイクロ構造体のイオン伝導性材料はイオン伝導性ポリマー性材料であってよい。様々な伝導性ポリマー性材料を使用することができる。ポリマー性材料は、1 種もしくは複数種のイオン伝導性ポリマー、1 種もしくは複数種のイオン伝導性コポリマーまたはそれらの組合せを含んでよい。この (複数種の) ポリマーおよび／または (複数種の) コポリマーの分子量は特に限定されない。例えば、デバイス (例えば、固体型イオン伝導性バッテリー) の性能 (例えば、イオン伝導度) 要件に応じて、(複数種の) ポリマーおよび／または (複数種の) コポリマーは、幅広い分子量を有することができる。ポリマー性材料は、(複数種の) 伝導性ポリマーおよび／または (複数種の) 伝導性コポリマーならびに (複数種の) 非伝導性ポリマーおよび／または (複数種の) 非伝導性コポリマーの混合物を含んでよい。適した伝導性ポリマーの例は、当技術分野において既知である。

30

【0038】

ポリマー性材料は、伝導性塩を含んでよい。塩の非限定的な例には、リチウム塩 (例えば、 LiTFSO および同種のもの)、ナトリウム塩およびマグネシウム塩ならびにイオン性液体が含まれる。適した塩およびイオン性液体の例は、当技術分野において既知である。

【0039】

(複数種の) ポリマーおよび／またはコポリマーは、様々な構造 (例えば、二次構造) を有することができる。様々な例において、(複数種の) ポリマーおよび／または (複数種の) コポリマーは、非晶性、結晶性またはそれらの組合せである。(複数種の) ポリマーおよび／またはコポリマーが低い結晶化度を有することが望ましい場合がある。

40

【0040】

イオン伝導性ポリマー性材料の非限定的な例には、ポリ (エチレン) (PE)、ポリ (エチレンオキシド) (PEO)、ポリ (プロピレン) (PP)、ポリ (プロピレンオキシド)、PEO 含有コポリマー (例えば、ポリスチレン (PS) - PEO コポリマーおよびポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) - PEO コポリマー)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリ (アクリロニトリル- α -メチルアクリレート)、PVdF 含有コポリマー (例えば、ポリフッ化ビニリデン- α -ヘキサフルオロプロピレン (PVdF

50

ー c o - H F P)) 、 P M M A コポリマー（例えば、ポリ（メチルメタクリレートー c o - エチルアクリレート））およびそれらの組合せから選ばれたイオン伝導性ポリマーならびに、任意選択で、伝導性塩（例えば、イオン性液体）を含む材料が含まれる。

【0041】

規則性多孔質マイクロ構造体のイオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料であってよい。規則性多孔質マイクロ構造体のイオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料であってよい。適したリチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料およびマグネシウムイオン伝導性材料の例は、当技術分野において既知である。イオン伝導性材料は、様々な構造および／または組成を有してよい。リチウムイオン伝導性材料はセラミック材料であってよい。リチウムイオン伝導性材料はリチウムガーネット材料であってよい。イオン伝導性材料の例が本明細書に記載されている。

10

【0042】

固体型電解質構造体は、固体型電解質構造体の規則性マイクロ構造体の少なくとも一部に配置されたカソード材料および／またはアノード材料を有してよい。カソード材料およびアノード材料の例が本明細書に記載されている。

【0043】

ある種のカソード材料を含む特定のマイクロ構造体を使用することが望ましい場合がある。マイクロ構造体とカソード材料とのある種の組合せは、プロセスの利点および／または改善されたデバイス性能をもたらすことができる。例えば、マイクロ構造体はカソード側多孔質マイクロ構造体であり、このマイクロ構造体は複数の柱状構造を備え、カソード材料はリチウム含有材料である。別の例において、マイクロ構造体は格子構造または多層格子構造を備え、カソード材料は硫黄である。

20

【0044】

固体型電解質は、基板の一部に配置された不規則な多孔質マイクロ構造体を含んでよい。適した不規則な多孔質マイクロ構造体の非限定的な例が、2014年3月21日に出願された国際出願番号 P C T / U S 1 4 / 3 1 4 9 2、2016年11月30日に出願された米国特許出願第 1 5 / 3 6 4, 5 2 8 号に記載されており、多孔質層に関するこれらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0045】

ある態様において、本開示は、規則性多孔質固体型電解質構造体を 3 D 印刷するための組成物を提供する。この組成物は、本開示の固体型電解質を製造するために（例えば、本開示の方法において）使用されてよい。

【0046】

本開示は、固体電解質組成物（本明細書においてインクと呼ばれることもある）を提供し、これは、ミクロンスケールの特徴を印刷するために使用することができ、基板の表面と共形であり、例えば、5 ~ 1 0 μ m の焼結された固体電解質膜を作り出すものから、自己支持性であり、例えば、積層配列構造体または「ロゲーキャビン」型構造体などの構造体をもたらすものにわたる構造体を作り出すように調整することができる。これらのインクは、

40

特定の目的、例えば、所望のレオロジー特性および／または構造特性のためにインクの組成を変更することにより操作することができる幅広いレオロジー特性を有することができる。一例として、固体電解質材料は L L Z ガーネットである。

【0047】

3 D 印刷可能な組成物は、イオン伝導性材料（例えば、イオン伝導性ポリマー性材料、例えば、イオン伝導性ポリマーなど、イオン伝導性無機材料、例えば、イオン伝導性無機粉末など、またはイオン伝導性ハイブリッドポリマー／無機材料）、または加熱されたときイオン伝導性無機材料（例えば、イオン伝導性セラミック材料）を生成する前駆体材料（例えば、粉末）（例えば、金属酸化物、カーボネート、ナイトレートおよび同種のもの

50

など)の組合せ;および分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒のうちの少なくとも1つ(例えば、1種もしくは複数種の分散剤、1種もしくは複数種のバインダー、1種もしくは複数種の可塑剤、またはさらに1種の溶媒、あるいはそれらのうちの1つもしくは複数の任意の組合せまたはそれらの任意の組合せ)を含む。様々な例において、イオン伝導性材料または前駆体材料ならびに、存在する場合、(複数種の)分散剤、(複数種の)バインダー、(複数種の)可塑剤および(複数種の)溶媒の組合せの重量%は100%に等しい。

【0048】

イオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性材料、ナトリウムイオン伝導性材料またはマグネシウムイオン伝導性材料であってよい。イオン伝導性材料は、無機イオン伝導性材料、ポリマー性イオン伝導性材料またはそれらの組合せであってよい。

10

【0049】

様々なイオン伝導性ポリマー性材料を使用することができる。イオン伝導性ポリマー性材料は、1種もしくは複数種のイオン伝導性ポリマー、1種もしくは複数種のイオン伝導性コポリマーまたはそれらの組合せを含んでよい。(複数種の)イオン伝導性ポリマーおよび/または(複数種の)イオン伝導性コポリマーの分子量は特に限定されない。例えば、デバイス(例えば、固体型イオン伝導性バッテリー)の性能(例えば、イオン伝導度)要件に応じて、(複数種の)イオン伝導性ポリマーおよび/または(複数種の)イオン伝導性コポリマーは、幅広い分子量を有することができる。(複数種の)イオン伝導性ポリマーおよび/または(複数種の)イオン伝導性コポリマーの非限定的な例には、ポリ(エチレン)(PE)類、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)類、ポリ(プロピレン)(PP)類、ポリ(プロピレンオキシド)類、PEO含有コポリマー(例えば、ポリスチレン(PS)-PEOコポリマーおよびポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)-PEOコポリマー)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリ(アクリロニトリル-co-メチルアクリレート)、PVdF含有コポリマー(例えば、ポリフッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン(PVdF-co-HFP))、PMMAコポリマー(例えば、ポリ(メチルメタクリレート-co-エチルアクリレート))およびそれらの組合せが含まれる。ポリマー性材料は、伝導性塩(例えば、イオン性液体)を含んでよい。

20

【0050】

イオン伝導性材料は無機材料であってよい。例えば、イオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性無機材料、ナトリウムイオン伝導性無機材料またはマグネシウムイオン伝導性無機材料である。イオン伝導性無機材料は、粒子の形態であってよい。この無機材料は、本明細書に記載の様々な量およびサイズで存在してよい。

30

【0051】

組成物は、1種もしくは複数種の分散剤、1種もしくは複数種のバインダー、1種もしくは複数種の可塑剤、1種もしくは複数種の溶媒またはそれらの組合せを含むことができる。個々の分散剤、バインダー、可塑剤または溶媒は、分散剤、バインダー、可塑剤、溶媒またはそれらの組合せと見なすこともできる。分散剤、バインダー、可塑剤および溶媒の様々な例が本明細書に記載されている。(複数種の)分散剤、(複数種の)バインダー、(複数種の)可塑剤または(複数種の)溶媒は、本明細書に記載の様々な量で存在してよい。組成物は、分散剤、バインダー、可塑剤、溶媒またはそれらの組合せとして働く1種または複数種の成分を有してよい。

40

【0052】

組成物が、その組成物を3D印刷可能にする1つまたは複数の特性を有することが望ましい。例えば、組成物は、100~1,000,000cP(例えば、500~50,000cP)(その間のすべての整数のcP値および範囲を含む)の粘度を有し、および/または降伏応力は0Paより大きい、もしくは0Paに等しい。

【0053】

ある態様において、本開示は、規則性多孔質固体型電解質構造体を3D印刷する方法を提供する。この方法では、本開示の1種または複数種の組成物が使用されてよく、および

50

／またはこの方法が、本開示の規則性多孔質固体型電解質構造体を製造するために使用されてよい。

【0054】

この方法では、緻密層上に配置された規則性固体型電解質前駆体材料の1つまたは複数の層を形成するために、同じかまたは異なる組成物を使用することができる。この方法は、同じ特徴、または少なくとも1つの異なる形状を有する前駆体材料特徴の組合せの（例えば、単層または複数の層への）堆積を含んでよい。この前駆体材料は、（例えば、個々の特徴および／もしくは層が堆積される間に、または前駆体材料の特徴および／もしくは層のすべてが堆積された後に）乾燥させてよい。堆積が完了した後、規則性固体型電解質前駆体材料は、固体型電解質構造体を提供するために加熱される（例えば、焼結される）。この方法は、3Dプリンタ上で行われてよい。規則性多孔質固体型電解質の製造方法の非限定的な例が本明細書に記載されている。

10

【0055】

ある態様において、本開示は電気化学デバイスを提供する。このデバイスは、本開示の1つまたは複数の固体型電解質構造体を含む。

【0056】

様々な電気化学デバイスが、本開示の1つまたは複数の固体型電解質構造体を含むことができる。デバイスの非限定的な例には、バッテリー、電解セル、キャパシタ、燃料電池または燃料電池／バッテリーデバイスが含まれる。このデバイスは、リチウムイオン伝導性デバイス、ナトリウムイオン伝導性デバイスまたはマグネシウムイオン伝導性デバイスであってよい。

20

【0057】

バッテリーは固体型バッテリーであってよく、これは再充電可能なバッテリーであってよい。固体型バッテリー（例えば、リチウムイオン固体型電解質バッテリー、ナトリウムイオン固体型電解質バッテリーまたはマグネシウムイオン固体型電解質バッテリー）は、様々な追加の構造部品（バイポーラ板、外装、およびワイヤを接続するための電気接点／リードなどを備えてよい。ある実施形態において、バッテリーはバイポーラ板をさらに備える。ある実施形態において、バッテリーは、バイポーラ板および外装、ならびにワイヤを接続するための電気接点／リードをさらに備える。ある実施形態において、リピータバッテリーセルユニットがバイポーラ板により分離されている。

30

【0058】

カソード材料（存在する場合）、アノード材料（存在する場合）、SSE材料、カソード側（第1の）集電体（存在する場合）およびアノード側（第2の）集電体（存在する場合）がセルを形成してよい。この場合、固体型イオン伝導性バッテリーは、1つまたは複数のバイポーラ板により分離された複数のセルを備える。バッテリー内のセルの数はバッテリーの性能要件（例えば、電圧出力）によって決まり、製作上の制約によってのみ制限される。例えば、固体型イオン伝導性バッテリーは、1～500個のセル（その間のすべての整数個のセルおよび範囲を含む）を備える。

【0059】

一例として、固体型イオン伝導性バッテリーは、a) カソード材料；b) 本開示の金属合金層を備えるアノード；c) 固体型電解質材料；およびd) 任意選択で、カソード材料またはリチウム金属アノードの少なくとも一部に配置された集電体を含む。

40

【0060】

固体型バッテリーは、様々なカソード材料を含むことができる。カソード材料の例には、イオン伝導性（例えば、リチウム、ナトリウムまたはマグネシウムイオン伝導性）バッテリーにおいて使用される既知のカソード材料が含まれるが、これに限定されない。カソード材料は、金属合金層に対して特異的であってよい。

【0061】

カソード材料の例には、伝導性炭素材料、硫黄（S）、酸素（O₂）、有機硫化物または多硫化物（例えば、カルビン多硫化物および共重合硫黄）および同種のものが含まれる

50

が、これらに限定されない。伝導性炭素材料は、任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む。

【0062】

カソード材料は空気電極であり得る。空気電極に適した材料の例には、空気カソードを備える固体型リチウムイオンバッテリーにおいて使用されるもの、例えば、メッシュ（例えば、P V D F バインダーなどのポリマーバインダー）内に束縛された大表面積炭素粒子（例えば、伝導性カーボンブラックである Super P）および触媒粒子（例えば、 α - MnO_2 ナノロッド）が含まれる。

【0063】

リチウムイオン伝導性バッテリーの場合、カソード材料はリチウム含有材料であり得る。例えば、リチウムイオン伝導性カソード材料は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（NMC、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ （式中、 $x+y+z=1$ ））、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、リチウムマンガ氧化物（LMO）、例えば LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、リン酸鉄リチウム（LFP）、例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 および LiCoPO_4 、ならびに $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ （式中、Mは、Fe、Co およびそれらの組合せから選択される）である。イオン伝導性カソード材料は高エネルギーイオン伝導性カソード材料、例えば $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ （式中、Mは、Fe、Co およびそれらの組合せから選択される）であり得る。一例として、リチウムイオン伝導性カソード材料は LiCoO_2 である。

【0064】

ナトリウムイオン伝導性バッテリーの場合、カソード材料はナトリウム含有材料であり得る。ナトリウム含有材料の例には、 Na_xMO_2 材料（ $x=0.17\sim0.67$ 、 $M=\text{Mn}$ 、 Ni 、 Co またはそれらの組合せ）（例えば、 Na_xMnO_2 、 $\text{Na}_x[\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$ 、 $y=0\sim1$ ）、 Na_xCoO_2 、 $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ）、 NaMPO_4 （ $M=\text{Fe}$ 、 Mn ）材料、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 材料、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料および同種のものが含まれるが、これらに限定されない。

【0065】

マグネシウムイオン伝導性バッテリーの場合、カソード材料は、マグネシウム含有材料、 FeS_2 材料、 MoS_2 材料、 TiS_2 材料および同種のものであり得る。マグネシウム含有材料の例には、 MgMSiO_4 （ $M=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co ）材料および MgFePO_4F 材料および同種のものが含まれるが、これらに限定されない。

【0066】

電子伝導性材料をイオン伝導性カソード材料の一部として使用することが望ましい場合がある。例えば、イオン伝導性カソード材料は、導電性炭素材料（例えば、グラフェンまたはカーボンブラック）も含み、イオン伝導性カソード材料は、任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む。電子伝導性材料は、イオン伝導性カソード材料から分離してよい。例えば、電子伝導性材料（例えば、グラフェン）は、SSE電解質構造体の多孔質領域の表面（例えば、細孔表面）の少なくとも一部に配置されており、イオン伝導性カソード材料は、導電性材料（例えば、グラフェン）の少なくとも一部に配置されている。

【0067】

様々な集電体を使用することができる。集電体の例には、伝導性金属または伝導性金属合金が含まれるが、これらに限定されない。適した集電体は、当技術分野において既知である。

【0068】

カソード材料、アノード、SSE材料および集電体は、セルを形成することができる。一例として、固体型バッテリーは複数のセルを備え、セルの各隣接対はバイポーラ板により分離されている。

【0069】

様々な製造品が、本開示の1つまたは複数のデバイスを備えることができる。製造品の

10

20

30

40

50

非限定的な例には、消費者製品、例えば、デジタルカメラ、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）、携帯電話（例えば、スマートフォン）、腕時計、電動工具、温度計、リモートカーロック、レーザポインタ、MP3プレーヤ、補聴器、電卓、玩具（例えば、リモコン玩具）、電源（例えば、バックアップシステム、例えば、非常用電源バックアップ、無停電電源、ならびに風力および太陽光発電システムなどの代替エネルギー源用電力貯蔵）、監視または警報システム、医療デバイス／機器、移動装置（例えば、電動車椅子および階段昇降機）、ポータブルパワーバック、輸送手段（例えば、電動の乗り物、例えば、車、バスおよびモーターサイクル）、充電ステーションおよび同種のものなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0070】

本明細書に開示の様々な実施形態および例に記載の方法のステップは、本開示の方法を行うのに十分である。したがって、一例として、ある方法は、本明細書に開示の方法のステップの組合せから実質的になる。別の例において、ある方法は、そのようなステップからなる。

【0071】

以下のステートメントは、本開示の固体型電解質構造体、電気化学デバイス、固体型電解質構造体の製造方法、および3D印刷可能な組成物の非限定的な例を提供する。

ステートメント1. 本明細書に記載の第1のイオン伝導性材料からなり、第1の表面を有する本明細書に記載の基板；および基板の第1の表面上に配置された本明細書に記載の第1の規則性多孔質マイクロ構造体であって、少なくとも1つの特徴により画定された細孔を有し、少なくとも1つの特徴が、 $300\mu\text{m}$ 未満（例えば、 $1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ ）の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）を有し、特徴が、本明細書に記載の第2のイオン伝導性材料からなる、第1の規則性多孔質マイクロ構造体を含む、固体型電解質構造体。特徴は、緻密層の外面の $10\sim 90\%$ 、 $15\sim 50\%$ または $20\sim 40\%$ の上に配置されてよい。複数の特徴が多層構造体を形成してよい。

ステートメント2. 第1の規則性多孔質マイクロ構造体が、 $2000\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $1000\mu\text{m}$ 以下）（例えば、 $1\sim 2000\mu\text{m}$ または $1\sim 1000\mu\text{m}$ ）の高さを有する、ステートメント1に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント3. 細孔がそれぞれ、 $1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ （例えば、 $1\sim 1000$ または $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ）（両端を含む）およびその間の整数値を含むすべての値の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）を有する、ステートメント1または2に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント4. 少なくとも1つの特徴の少なくとも1つの寸法（例えば、直径）が $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ （両端を含む）およびその間の整数値を含むすべての値である、先行するステートメントのいずれか1項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント5. 基板が、 $100\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $5\sim 30\mu\text{m}$ ）の厚さを有する、先行するステートメントのいずれか1項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント6. 第2のイオン伝導性材料が、第1のイオン伝導性材料と同じかまたは異なる、先行するステートメントのいずれか1項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント7. 第1の規則性多孔質マイクロ構造体が、1つの柱状構造、複数の柱状構造、1つの線構造、1つの格子構造、1つの多層格子構造またはそれらの組合せを備える、先行するステートメントのいずれか1項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント8. 特徴が線であり、第1の規則性多孔質マイクロ構造体が、基板の第1の表面上に配列された平行線の層である、先行するステートメントのいずれか1項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント9. 複数の平行線が、近接した線から形成されたラスタパターンである、ステートメント8に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント10. 第1の規則性多孔質マイクロ構造体が、平行線の第1の層上に配置された平行線の第2の層を備える、ステートメント8に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント11. 平行線の第2の層が、第1の層の平行線に対して格子角度をなす

10

20

30

40

50

、ステートメント 10 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 12. 格子角度が $1 \sim 90$ (両端を含む) およびその間の整数値を含むすべての値である、ステートメント 11 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 13. 第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体が複数の層 (例えば、 $2 \sim 10$ 層) を備え、各層が、平行線の隣接層上に配置された第 2 のイオン伝導性材料の平行線を備える、ステートメント 8 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 14. 特徴が、基板の第 1 の表面に対して概して垂直な方向に延びる柱であり、マイクロ構造体が、基板の第 1 の表面上に 2 次元配列で配列された複数の特徴である、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 15. 各柱が、 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ (両端を含む) およびその間の整数値を含むすべての値の高さを有する、ステートメント 14 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 16. 各柱が、 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ (両端を含む) およびその間の整数値を含むすべての値の高さを有する、ステートメント 15 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 17. 基板が、第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面を有し、基板の第 2 の表面上に配置された本明細書に記載の第 2 の規則性多孔質マイクロ構造体をさらに含み、第 2 の規則性多孔質マイクロ構造体が、少なくとも 1 つの第 2 の特徴により画定された細孔を有し、少なくとも 1 つの第 2 の特徴が、 $200 \mu\text{m}$ 未満の直径を有し、第 2 の特徴が、第 3 のイオン伝導性材料を含む、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 18. 本明細書に記載の第 3 のイオン伝導性材料が、第 1 のイオン伝導性材料および／もしくは第 2 のイオン伝導性材料と同じである、または第 1 のイオン伝導性材料および／もしくは第 2 のイオン伝導性材料と異なる、ステートメント 17 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 19. 第 2 の規則性多孔質マイクロ構造体が、複数の柱状構造、1 つの線構造、1 つの格子構造または 1 つの多層格子構造を備える、ステートメント 17 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 20. 固体型電解質構造体 (例えば、第 1 の規則性多孔質マイクロ構造体、第 2 の規則性多孔質マイクロ構造体、基板またはそれらの組合せ) が、イオン伝導性ポリマー材料、イオン伝導性無機材料 (例えば、セラミック材料) またはそれらの組合せを含む (例えば、イオン伝導性ポリマー材料、イオン伝導性無機材料 (例えば、セラミック材料) またはそれらの組合せである)、ステートメント 17 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 21. 基板が、第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面を有する、基板の第 2 の表面上に配置されたイオン伝導性材料を含む本明細書に記載の不規則性多孔質マイクロ構造体をさらに含む、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 22. イオン伝導性材料がイオン伝導性ポリマー性材料である、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 23. イオン伝導性ポリマー性材料が、本明細書に記載のイオン伝導性ポリマー (例えば、ポリ (エチレン) (PE)、ポリ (エチレンオキシド) (PEO)、ポリ (プロピレン) (PP)、ポリ (プロピレンオキシド)、PEO 含有コポリマー (例えば、ポリスチレン (PS) - PEO コポリマーおよびポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) - PEO コポリマー)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリ (アクリロニトリル-co-メチルアクリレート)、PVdF 含有コポリマー (例えば、ポリフッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン (PVdF-co-HFP))、PMMA コポリマー (例えば、ポリ (メチルメタクリレート-co-エチルアクリレート)) およびそれらの組合せから選ばれたイオン伝導性ポリマー) ならびに、任意選択で、伝導性塩 (例えば、リチウム塩、例えば、LiTFSI など、またはイオン性液体) を含む、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

10

20

30

40

50

ステートメント 24. イオン伝導性材料が、本明細書に記載のリチウムイオン伝導性材料、本明細書に記載のナトリウムイオン伝導性材料または本明細書に記載のマグネシウムイオン伝導性材料である、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 25. リチウムイオン伝導性材料が本明細書のリチウム－ガーネット材料である、ステートメント 24 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 26. リチウム－ガーネット材料が $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-y}\text{M}^1_y\text{Zr}_2-z\text{M}^2_z\text{O}_{12}$ (式中、0 より大きく、かつ 2 未満の x 、 M^1 は、Ba、Ca、Y およびそれらの組合せから選ばれ、 M^2 は、Nb、Ta およびそれらの組合せから選ばれる) である、ステートメント 25 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 27. リチウム－ガーネット材料が、カチオンドープ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ (式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである)、カチオンドープ $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ またはカチオンドープ $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ (式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである) であり、カチオンドープが、バリウム、イットリウム、亜鉛またはそれらの組合せである、ステートメント 25 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 28. リチウム－ガーネット材料が、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^1_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ またはそれらの組合せである、ステートメント 25 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 29. ナトリウム伝導性材料が、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) または β -アルミナである、ステートメント 24 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 30. マグネシウム伝導性材料が $\text{MgZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ である、ステートメント 24 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 31. イオン伝導性材料が、結晶ドメイン、多結晶ドメイン、非晶ドメインまたはそれらの組合せを含む (例えば、多結晶性もしくは非晶性またはそれらの組合せである)、ステートメント 25 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 32. 第 1 の規則性多孔質ミクロ構造体の少なくとも一部に配置されたカソード材料をさらに含む、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 33. イオン伝導性カソード材料が伝導性炭素材料を含み、イオン伝導性カソード材料が、任意選択で、有機またはゲルイオン伝導性電解質をさらに含む、ステートメント 32 に記載の電気化学デバイス。

ステートメント 34. カソード材料が、硫黄、空気または酸素である、ステートメント 32 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 35. カソード材料が、リチウム含有カソード材料、ナトリウム含有カソード材料またはマグネシウム含有カソード材料である、ステートメント 32 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 36. リチウム含有カソード材料が、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MMn}_3\text{O}_8$ (式中、M は、Fe、Co およびそれらの組合せから選択される)、 LiMn_2O_4 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (式中、 $x+y+z=1$ (例えば、0.5:0.3:0.2)) およびそれらの組合せから選ばれる、ステートメント 35 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 37. ナトリウム含有材料が、 $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}$

10

20

30

40

50

PO_4 、および $\text{Na}_2 / 3 \text{Fe}_1 / 2 \text{Mn}_1 / 2 \text{O}_2$ @ グラフェン複合材、ならびにそれらの組合せから選ばれる、ステートメント 35 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 38. マグネシウム含有材料が、ドーブマンガン酸化物およびその組合せから選ばれる、ステートメント 36 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 39. 第 1 の規則性多孔質ミクロ構造体の少なくとも一部に配置された本明細書に記載のアノード材料をさらに含む、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 40. アノードが本明細書に記載の金属アノード（例えば、リチウム金属、ナトリウム金属またはマグネシウム金属）である、ステートメント 39 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 41. アノードが、本明細書に記載のリチウム含有アノード材料、本明細書に記載のナトリウム含有材料または本明細書のマグネシウム含有材料である、ステートメント 39 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 42. リチウム含有アノード材料が、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) およびその組合せから選ばれる、ステートメント 41 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 43. ナトリウム含有アノード材料が、 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ およびそれらの組合せから選ばれる、ステートメント 41 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 44. マグネシウム含有アノード材料が、 Mg_2Si およびその組合せから選ばれる、ステートメント 43 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 45. アノードが、炭素、ケイ素、スズまたはそれらの組合せ（例えば、 Si-C 、 Sn-C 、 Si_xSn_y 、 SiO および同種のもの）を含む、ステートメント 39 に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 46. ミクロ構造体がカソード側多孔質ミクロ構造体であり、ミクロ構造体が複数の柱状構造を備え、カソード材料がリチウム含有材料である、またはミクロ構造体が格子構造もしくは多層格子構造を備え、カソード材料が硫黄である、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 47. 固体型電解質構造体の基板（例えば、緻密層）が、 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ （例えば、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ または $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ）の少なくとも 1 つの寸法（例えば、厚さ）を有し、および／またはその上に配置されたカソード材料を有する固体型電解質構造体の規則性多孔質ミクロ構造体が、 $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ （例えば、 $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ ）の少なくとも 1 つの寸法（例えば、厚さ）を有し、および／またはその上に配置されたアノード材料を有する固体型電解質構造体の規則性多孔質ミクロ構造体が、少なくとも 1 つの寸法（例えば、厚さ） $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ （例えば、 $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ ）を有する、先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の固体型電解質構造体。

ステートメント 48. 先行するステートメントのいずれか 1 項に記載の 1 つまたは複数の固体型電解質構造体を含む電気化学デバイス。

ステートメント 49. イオン伝導性バッテリー、電解セル、キャパシタ、燃料電池または燃料電池／バッテリーである、ステートメント 48 に記載の電気化学デバイス。

ステートメント 50. カソード材料またはアノード材料（例えば、本明細書に記載のカソード材料またはアノード材料）；固体型電解質構造体（例えば、例えば、ステートメント 1 に記載の固体型電解質構造体などの固体型電解質構造体）であって、カソード材料またはアノード材料は、固体型電解質構造体の規則性多孔質領域の少なくとも一部に配置されており、緻密領域は、カソード材料およびアノード材料を含まない、固体型電解質構造体、ならびにカソード材料またはアノード材料の少なくとも一部に配置された集電体（例えば、本明細書に記載の集電体）を含む固体型イオン伝導性バッテリーである、ステートメント 48 に記載の電気化学デバイス。

ステートメント 51. 固体型電解質構造体が、カソード側集電体；またはアノード側集電体を含む、ステートメント 50 に記載の電気化学デバイス。

10

20

30

40

50

ステートメント 5 2. 集電体またはカソード側集電体もしくはアノード側集電体が、伝導性金属、伝導性金属合金であるか、または炭素を含む（もしくは、である）、ステートメント 5 0 または 5 1 に記載の電気化学デバイス。例えば、集電体は、独立して伝導性金属、伝導性金属合金であるか、または炭素を含む（もしくは、である）。

ステートメント 5 3. カソード材料（存在する場合）、アノード材料（存在する場合）、固体型電解質構造体および集電体がセルを形成し、固体型イオン伝導性バッテリーが複数のセルを備え、セルの各隣接対がバイポーラ板により分離されている、ステートメント 5 0 ～ 5 2 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

ステートメント 5 4. イオン伝導性固体型バッテリーの固体型電解質構造体が、バッテリーの充電および／または放電の間、固体型電解質構造体の規則性多孔質領域内に、かつそこからイオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン）が拡散するように構成されている、ステートメント 5 0 ～ 5 3 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

ステートメント 5 5. i) 本明細書に記載のイオン伝導性材料（例えば、本明細書に記載のイオン伝導性ポリマー、本明細書に記載のイオン伝導性無機材料、例えば、イオン伝導性無機材料（例えば、粉末）など、または本明細書に記載のイオン伝導性ハイブリッドポリマー／無機材料（例えば、本明細書に記載のイオン伝導性ポリマー性材料および本明細書に記載のイオン伝導性無機材料を含む））、または ii) 加熱されたとき本明細書に記載のイオン伝導性無機材料（例えば、イオン伝導性セラミック材料）を生成する本明細書に記載の前駆体材料（例えば、粉末）（例えば、金属酸化物、カーボネート、ナイトレートおよび同種のものなど）の組合せ；および本明細書に記載の分散剤、本明細書に記載のバインダー、本明細書に記載の可塑剤または本明細書に記載の溶媒のうちの少なくとも 1 つを含む、3 D 印刷可能な組成物。例えば、イオン伝導性材料または前駆体材料ならびに、存在する場合、（複数種の）分散剤、（複数種の）バインダー；（複数種の）可塑剤および（複数種の）溶媒の組合せの重量％は 1 0 0 % に等しい。

ステートメント 5 6. イオン伝導性材料がポリマー性材料（例えば、イオン伝導性ポリマー、イオン伝導性コポリマーまたはそれらの組合せを含む）である、ステートメント 5 5 に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

ステートメント 5 7. ポリマー性材料が、本明細書に記載のイオン伝導性ポリマー（例えば、ポリ（エチレン）（PE）、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）、ポリ（プロピレン）（PP）、ポリ（プロピレンオキシド）、PEO 含有コポリマー（例えば、ポリスチレン（PS）－PEO コポリマーおよびポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）－PEO コポリマー）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリ（アクリロニトリル－c o－メチルアクリレート）、PVdF 含有コポリマー（例えば、ポリフッ化ビニリデン－c o－ヘキサフルオロプロピレン（PVdF－c o－HFP））、PMMA コポリマー（例えば、ポリ（メチルメタクリレート－c o－エチルアクリレート））から選ばれたイオン伝導性ポリマー）およびそれらの組合せを含む、ステートメント 5 6 に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

ステートメント 5 8. ポリマー性材料が、本明細書に記載の伝導性塩（例えば、イオン性液体）を含む、ステートメント 5 6 または 5 7 に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

ステートメント 5 9. イオン伝導性材料、または前駆体材料（例えば、金属酸化物、カーボネート、ナイトレートおよびまたは同種のもの）の組合せが、（組成物の全重量に基づいて）1 0 ～ 9 0 w t . %（例えば、5 0 ～ 8 0 w t . % または 6 0 ～ 6 6 w t . %）で存在する、ステートメント 5 5 ～ 5 8 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

ステートメント 6 0. イオン伝導性材料が、本明細書に記載のリチウムイオン伝導性材料、本明細書に記載のナトリウムイオン伝導性材料または本明細書に記載のマグネシウムイオン伝導性材料である、ステートメント 5 5 ～ 5 9 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

ステートメント 6 1. リチウムイオン伝導性材料が、本明細書に記載のリチウム－ガーネットセラミック材料である、ステートメント 6 0 に記載の 3 D 印刷可能な組成物。

10

20

30

40

50

ステートメント 62. リチウム-ガーネットセラミック材料が $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-y}\text{M}^1_y\text{Zr}_{2-z}\text{M}^2_z\text{O}_{12}$ (式中、0 より大きく、かつ 2 未満の x 、 M^1 は、Ba、Ca、Y およびそれらの組合せから選ばれ、 M^2 は、Nb、Ta およびそれらの組合せから選ばれる) である、ステートメント 61 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 63. リチウム-ガーネット材料が、カチオンドープ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ (式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである)、カチオンドープ $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、カチオンドープ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ またはカチオンドープ $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^2_2\text{O}_{12}$ (式中、 M^2 は、Nb、Zr、Ta またはそれらの組合せである) であり、カチオンドープが、バリウム、イットリウム、亜鉛またはそれらの組合せである、ステートメント 61 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 64. リチウム-ガーネットセラミック材料が、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{Y}_3\text{Zr}_1\text{Ta}_0\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{Ba}_0\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaY}_2\text{M}^1_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{Ba}_1\text{Zn}_0\text{O}_{12}$ またはそれらの組合せである、ステートメント 61 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 65. ナトリウム伝導性材料が、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) または β -アルミナである、ステートメント 60 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 66. マグネシウム伝導性材料が $\text{MgZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ である、ステートメント 60 に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 67. イオン伝導性材料が、結晶ドメイン、多結晶ドメイン、非晶ドメインもしくはそれらの組合せを含む (例えば、多結晶性または非晶性である)、または単結晶性である、ステートメント 55~66 のいずれか 1 項に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 68. イオン伝導性材料がイオン伝導性材料含有粒子 (例えば、リチウム含有、ナトリウム含有またはマグネシウム含有材料粒子) であり、イオン伝導性材料含有粒子 (例えば、リチウム含有、ナトリウム含有またはマグネシウム含有材料粒子) が、 $10 \sim 10,000 \text{ nm}$ (例えば、 $50 \sim 500 \text{ nm}$) の平均サイズ (例えば、最長寸法) を有する、または本明細書に記載のセラミック粉末粒子が、 $10 \sim 10,000 \text{ nm}$ (例えば、 $50 \sim 500 \text{ nm}$) の平均サイズ (例えば、最長寸法) を有する、ステートメント 55~67 のいずれか 1 項に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 69. 分散剤が、(組成物の全重量に基づいて) $0.01 \sim 10 \text{ wt. \%}$ (例えば、 $0.5 \sim 1 \text{ wt. \%}$) で存在する、ステートメント 55~68 のいずれか 1 項に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 70. 分散剤が、ブローンメンヘーデン魚油、トウモロコシ油、サフラワー油、亜麻仁油、グリセロールトリオレエート、ポリ (ビニルブチラール)、脂肪酸エステルおよびそれらの組合せから選ばれる、ステートメント 55~69 のいずれか 1 項に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 71. バインダーが、(組成物の全重量に基づいて) $20 \sim 50 \text{ wt. \%}$ (例えば、 $30 \sim 38 \text{ wt. \%}$) で存在する、ステートメント 55~70 のいずれか 1 項に記載の 3D 印刷可能な組成物。

ステートメント 72. バインダーが、ビニルポリマー (例えば、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルおよび同種のもの)、アクリルポリマー (例えば、ポリアクリレートエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレートおよび同種のもの)、セルロース (例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよび同種のもの) ; ポリエチレン、ポリプロピレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンおよび E S L 441 (商標登録されたテキサ

10

20

30

40

50

ノールベースの組成物)ならびにそれらの組合せ(例えば、 α -テルピネオール溶媒とのバインダーの使用としてのエチルセルロース)から選ばれる、ステートメント55~71のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント73. 可塑剤が、(組成物の全重量に基づいて)0~20wt.%で存在する、ステートメント55~72のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント74. 可塑剤が、フタレート(例えば、アルキルフタレート、例えば、 n -ブチルフタレート、ジメチルフタレートおよび同種のものなど、ならびにアリールフタリエート、例えば、ベンジルブチルフタレート(BBP)および同種のものなど)、ポリオール(例えば、グリセロール、グリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールおよび同種のものなど)、トリアルキルホスフェート(例えば、トリー n -ブチルホスフェートおよび同種のもの)および同種のもの、ならびにそれらの組合せから選ばれる、ステートメント55~73のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント75. 溶媒が、(組成物の全重量に基づいて)0~10wt.% (例えば、0.01~3wt.%)で存在する、ステートメント55~74のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント76. 溶媒が、アルコール(例えば、エタノール、プロパノール(例えば、イソプロパノールおよび n -プロパノールなど)、ブタノール(例えば、 n -ブタノールなど)、ペンタノール、ヘキサノールおよび同種のもの)、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、 α -テルピネオール、水およびそれらの組合せから選ばれる、ステートメント55~75のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント77. 100~1,000,000cP(例えば、500~50,000cP)の粘度を有し、および/または降伏応力が0Paより大きい、もしくは0Paに等しい、ステートメント55~76のいずれか1項に記載の3D印刷可能な組成物。

ステートメント78. 規則性多孔質固体型電解質の製造方法であって、緻密層上に配置された(例えば、本明細書に記載の1つの特徴または複数の特徴を備える)前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料)の第1の層が形成されるように、緻密層上に配置された(例えば、本明細書に記載の1つの特徴または複数の特徴を備える)ステートメント55~77のいずれか1項に記載の組成物の第1の層を形成するために、あらかじめ選択された量のステートメント55~77のいずれか1項に記載の組成物を堆積させること; (例えば、本明細書に記載の1つの特徴または複数の特徴を備える)前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料)の第2の層において形成され、(例えば、本明細書に記載の1つの特徴または複数の特徴を備える)前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料)の第2の層が、前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料)の第1の層の少なくとも一部に配置されるように、ステートメント55~77のいずれか1項に記載の組成物の第2の層を形成するために、あらかじめ選択された量のステートメント55~77のいずれか1項に記載の組成物を任意選択で堆積させること; 任意選択で、所定の時間待つこと、および/または層を加熱すること; 任意選択で、b)の堆積を繰り返すこと、および、任意選択で、c)を所望の回数繰り返すこと; ならびにe)前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料/構造体)の層を乾燥すること(例えば、(複数種の)液体、例えば、(複数種の)溶媒などを除去すること); ならびにe)規則性多孔質固体型電解質を形成するために、母セラミック粉末床内の前駆体材料(すなわち、規則性固体型電解質前駆体材料/構造体)の層)規則性固体型電解質前駆体材料構造体を加熱すること(例えば、例えば、ある雰囲気中、例えば、酸素雰囲気中などで焼結すること)を含む、製造方法。

ステートメント79. 曝露および形成が3Dプリンタを使用して行われる(例えば、分配が、少なくとも1つの印刷ヘッドからである)、ステートメント78に記載の方法。

ステートメント80. 規則性固体型電解質材料の層のすべてが、同じ公称組成を有する(例えば、同じ3D印刷可能な組成物から形成されている)、ステートメント78または79に記載の方法。

10

20

30

40

50

ステートメント 8 1. 規則性固体型電解質材料の層のうちの 2 つ以上が、異なる公称組成を有する（例えば、2 種以上の 3 D 印刷可能な組成物から形成されている）、ステートメント 7 8 ~ 8 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

ステートメント 8 2. ステートメント 5 5 ~ 7 7 のいずれか 1 項に記載の組成物の第 1 の層の堆積が、異なる公称組成を有する領域を有する第 1 の層を形成するために、ステートメント 5 5 ~ 7 7 のいずれか 1 項に記載の第 1 の組成物、およびステートメント 5 5 ~ 7 7 のいずれか 1 項に記載の第 1 の組成物を堆積させることを含む、ステートメント 7 8 ~ 8 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

ステートメント 8 3. ステートメント 5 5 ~ 7 7 のいずれか 1 項に記載の組成物の第 1 の層の堆積が、第 1 の構造体を形成し、ステートメント 5 5 ~ 7 7 のいずれか 1 項に記載の組成物の第 2 の層の堆積が、第 2 の構造体を形成し、第 1 の構造体および第 2 の構造体が、異なる形状を有する、ステートメント 7 8 ~ 8 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【0072】

以下の実施例は、本開示を例示するために提示される。それらは、いかなる点においても限定するものではない。

【実施例 1】

【0073】

この実施例では、固体型電解質構造体、固体型電解質構造体を含むデバイスおよびその特性評価、固体型電解質構造体の製造方法、ならびに 3 D 印刷可能な組成物を説明する。

【0074】

この実施例では、LLZ 固体電解質からなる薄い非平面状の複雑な構造を明らかにする、印刷および焼結された構造体のサンプリングを説明する。ガーネットインクの有効性を実証するために、対称な Li | 3 D 印刷された LLZ | Li セルを低 ASR でサイクルさせる。他の設計も本開示に記載のインクを用いて得ることができる。本明細書に記載の材料を用いた 3 D 印刷を使用して、固体型バッテリーに、より低い全セル ASR ならびにより高いエネルギーおよび電力密度を与えることができる。

【0075】

図 1 は、3 D 印刷プロセスを使用したセル製作の概要を示す。

この方法は、系統的な研究のための他の方法では実験室規模での生成が困難であり得る多種多様な規則性高表面積 LLZ 構造体を印刷することができる。これらの構造体の例には、線、格子、柱、積層配列または組合せが含まれる。まず、印刷された特徴の幅は、印刷ヘッドにおいて使用されているノズルのサイズに依存し、これは、12.5 ~ 125 μ m の範囲である。次いで、特徴の高さは、追加の層を印刷することにより容易に高くなる。しかし、印刷された特徴の厳密な形状およびそれらがどのように互いにかつ基板に接続するかは、インク自体の特性に強く依存する。具体的には、粒子サイズ、バインダー系、溶媒ブレンドおよび割合は、インクレオロジーおよびその結果得られる構造型にとって極めて重要である。マイクロスケールの特徴を印刷するために、固体電解質粒子は、好ましくは、所望の特徴幅よりも 1 桁を超えて小さい。加えて、サブマイクロ粒子は、より容易に分散し、懸濁して保たれ、これは、印刷および保管を通じてインク特性を一定に保つのに役立つ。LLZ 電解質の粒子サイズは、単純なボールミル粉碎またはゾルゲル合成経路により減少させることができる。図 2 a は、インクに使用された LLZ の典型的な粒子サイズ分布（平均粒子サイズ約 300 nm）および SEM 像を示す。

【0076】

インクを構成するために 2 つのバインダー系を選んだ。そのそれぞれは、分配されたインクのインクレオロジーおよび特性に異なる影響を与える。ベンジルブチルフタレート（BBP）可塑剤を含むポリビニルブチラル（PVB）バインダーが第 1 のバインダー系であり、商標登録されたテキサノールベースの組成物である ESL 441 が第 2 のバインダー系である。図 2 b および図 2 d に示す通り、2 つのバインダー系によるインクのレオロジーは劇的に異なる。PVB-BBP バインダーベースのインクは、ニュートン挙動を示し、粘度 1090 cP を有するが、粘度は、インク中の溶媒の量を変更することによ

り容易に変更することができる（図 2 e）。E S L バインダーベースのインクは、降伏応力 280 Pa および粘度 1500 cP と共に、根本的に異なるビンガム塑性挙動を示す。ビンガム塑性挙動は、E S L バインダー系自体の結果であり、それによってインクは高剪断応力下でない限りその形状を保持する。バインダー系の異なる特性を利用して、異なるタイプの印刷された構造体を生成することができる。P V B-B B P バインダー系は、そのレオロジー挙動のために、その上が印刷される表面を部分的に濡らし、かつその表面と共形となるインクを生成する（図 3 d）。P V B-B B P インク（以下、「共形インク」と呼ぶ）は、その共形性およびパターン内の他の線との継ぎ目のない接合のために、固体電解質の薄い均質な膜の印刷に適切である。共形インクを使用して印刷された 5×5 cm の均質な膜の実証を図 2 f に示した。この膜の単層を焼結することにより、高純度の立方相 L L Z ガーネット（図 2 c）による $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の自立型高密度膜が実現した（図 2 g）。大部分の領域において、この膜は全体にわたって単一結晶粒のみである。これは、費用がかかる、または生産量が少ない薄膜堆積法（例えば、P L D、A L D など）を用いずに $10 \mu\text{m}$ 未満の L L Z 電解質の緻密層を製作する能力を初めて実証するものである。P V B-B B P バインダー系を同じく使用した、さらに規模を拡大できる類似のテープキャスティング法では最近、 $14 \mu\text{m}$ の緻密層が実現した。不規則な多孔質-緻密二層、例えば H i t z らによって最近実証されたものも、類似のインクを用いた 3 D 印刷により製造することができる（図 5）。したがって、例外的に薄い高密度を生成できる。

【0077】

L L Z 電解質を生成することが可能であり、これは、固体型バッテリーの高インピーダンスの問題を解決するのに役立ち得る。規則性構造体を作り出すために使用されるとき、共形インクは、低いアスペクト比を有する丸みのある線または柱を作り出す（図 3 d ~ 図 3 f）。これは、インクの低粘度および濡れ性に起因する。共形インクの別の特性は、互いに交差する線を印刷したとき継ぎ目のない接合部を作り出すその能力であり（図 3 e）、これは、高強度構造部材を作り出したり、またはイオン伝導経路の数を増やしたりするのに有用であり得る。

【0078】

共形インクとは異なり、E S L バインダーインクのビンガム塑性挙動は、印刷直後にその形状を保つ構造的特徴を作り出す（図 3 g ~ 図 3 i）。注目すべきことに、このインク（以下、「自己支持性」インクと呼ぶ）のその後の印刷された層は、それぞれ積層配列構造体および柱構造体を示す図 3 h ~ 図 3 i に示す通り、印刷後および焼結プロセスを通じて垂れることなくそれ自身を支持することができる。共形インク（図 3 d ~ 図 3 f）または自己支持性インク（図 3 g ~ 図 3 i）のいずれかを用いて印刷された類似の設計を比較すると、自己支持性インクを用いて印刷されたものが、より高いアスペクト比、したがって、より大きい表面積を有することは明らかである。例えば、共形インク（図 3 d）および自己支持性インク（図 3 g）を用いて印刷された線パターンのアスペクト比は、それぞれ 0.37 および 0.83 である。積層配列構造体は、第 2 の印刷された層の下側により作り出された露出部のために、表面積がさらに大きい。

【0079】

2 つの異なるタイプの L L Z インクのみを使用して多種多様な構造体を印刷することができ、おそらく、セル特性および性能に対する電解質-電極界面構造特性（屈曲、表面積など）の影響の迅速な調査が可能になる。

【0080】

結果は、他の方法により生成された L L Z ペレットと同じ特性を有することができる L L Z 固体電解質を 3 D 印刷する能力を実証するものである。固体電解質を 3 D 印刷する能力は、特有の規則性構造体の製作を可能にするのに対し、ダイプレス法およびテープキャスティング法は、平面形状および不規則な孔に限定される。

2 つのタイプの 3 D 印刷可能な L L Z インクが、異なる構造上の目的のために開発された。「共形」インクおよび「自己支持性」インクを使用して、均一な膜から柱、積層「ロゲーキャビン」型構造体まで多種多様な異なる構造体を作り出し、探索することができる

。これらのインク組成物はLLZに限定されず、他のセラミック材料を印刷するために使用することができることに留意されたい。これらのインクは、安全で高エネルギー密度の固体型バッテリーを実現するための固体電解質の研究を可能にし、その中の1つが、電気化学的特性および機械的特性（すなわち、電極／電解質界面接触、セルインピーダンス、機械的強度など）に対する、固体電解質を使用した3次元電解質構造の影響である。

【0081】

方法。LLZ合成。CaドープおよびNbドープ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ガーネットを、先述の固相合成またはゾルーゲル法により調製した。固相合成については、化学量論量の La_2O_3 （GFS Chemicals、99.9%）、 ZrO_2 （Inframaterial Advanced Materials）、 CaCO_3 （Carolina、Laboratory Grade）、 Nb_2O_5 （Alfa Aesar、99.9%）および10%過剰 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ （Alfa Aesar、98%）を、イソプロパノール中の直径5mmの Y_2O_3 安定化 ZrO_2 （YSZ）粉砕媒体を用いて1日間ミル粉砕した。次いで、前駆体を乾燥し、900℃で焼成した。X線回折による相分析を図2cに示した。所望の粒子サイズを得るために、焼成した粉末を5mmのYSZ粉砕媒体を用いてイソプロパノール中でミル粉砕し、続いて2mmの媒体でミル粉砕して、粒子サイズを1μm未満にさらに減少させた。ゾルーゲル法については、化学量論量の $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ （99.9%、Alfa Aesar）、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_x$ （99.9%、Alfa Aesar）、 LiNO_3 （99%、Alfa Aesar）、 NbCl_5 （99.9%、Alfa Aesar）および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ （99.9%、Sigma Aldrich）を脱イオン水に溶解し、5%wt過剰 LiNO_3 を加えて、高温プロセス中のリチウム揮発を補った。前駆体を800℃で10時間焼成し、200プルーフエタノール中で48時間ボールミル粉砕して、立方相ガーネット粉末（平均粒子サイズ300nm）を得た。各方法により生成された粉末は特性上類似していた。

【0082】

インク組成物。「共形インク」については、LLZ粉末（37%）をまず、 n -ブタノール（99%、Alfa Aesar）： α -テルピネオール（96%、Alfa Aesar）の7：3混合物中の分散剤としての少量のブロンメンヘーデン魚油（Z-3、Tape Casting Warehouse, Inc.）と振動ミルで24時間混合した。混合物が均質になったら、ポリビニルブチラルバインダー（PVB、B-98、Tape Casting Warehouse, Inc.）およびブチルベンジルフタレート可塑剤（BBP、S-160、Tape Casting Warehouse, Inc.）を重量比1.6：1で加えて、全固形分負荷を30%にした。印刷前にインクを振動ミル内で24時間混合した。

【0083】

ガーネット粉末20%、Electro Science Lab（ESL）441テキサノールベースのバインダー系10%および200プルーフエタノール70%から構成される希薄懸濁液をまず生成することにより「自己支持性インク」を生成し、2mmのイットリア安定化ジルコニア球状ミル粉砕媒体を使用して24時間ボールミル粉砕して、ガーネット粉末を分散させた。ボールミル粉砕後、懸濁液をThinkyミキサー内の250ml HDPEジャーに移し、1,500rpmで30分間混合して、溶媒を蒸発させ、印刷スラリーを生成する。

【0084】

3D印刷。2つのSmart Pumpを備え、ノズル開口部が12.5、25または125μmのセラミックノズルを用いたnScrypt 3Dn-300プリンタを使用してインクを印刷した。均一で均質な膜を製作するために、インクをマイラーシート上に印刷した。規則性構造体を印刷するために、構造支持のための、3D印刷された均一な膜と特性上同一である先述の多孔質緻密多層LLZテープ基板上にインクを印刷した。すべての場合において、印刷ステージを30～35℃まで加熱して、乾燥プロセスを促進した。次いで、3D印刷された構造体を他の場所に記載の焼結法と類似の管状炉内で母粉末床

内で焼結した。

【0085】

材料特性評価。LLZ粉末の相特性評価をメリーランド大学のX線結晶学センターでBruker D8 X線回折計を使用して実施した。粒子サイズデータをN-メチル-2-ピロリジノン溶媒中のLLZおよびTriton X-100分散剤の希薄溶液についてHoriba Partica LA-950レーザ回折粒子サイズ分布分析装置を使用して収集した。レオロジーデータを1~100 Hz、25℃でTA Instruments DHR-2レオメーターを使用して収集した。UMD AIMLabのHitachi SU-70 SEMおよびUMD FabLabのHitachi S-3400 SEMをLLZ粉末および焼結されたLLZ 3D印刷された層を画像化するために使用した。

10

【実施例2】

【0086】

この実施例では、固体型電解質構造体、固体型電解質構造体を含むデバイスおよびその特性評価、固体型電解質構造体の製造方法、ならびに3D印刷可能な組成物を説明する。

【0087】

この実施例では、低屈曲ガーネット骨格の3D印刷を説明する。本方法により調製される3D多孔質固体型電解質構造体は規則性であり、電極内の速いイオン輸送を容易にしながら電極支持体として働くことができる。これにより、より高いバッテリーCレートおよびより高い負荷のためのより厚い電極が可能になる。3D構造体は、固体型バッテリーの機械的強度を高めることもできる。

20

【0088】

よく分散したガーネット粒子を含む安定なガーネットインクの開発。組成 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_2.75\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZ)を有するリチウムガーネット粉末を固相反応により合成した。XRD結果は、図8aにおいて純粋な立方相ガーネットを示す。次いで、媒体のサイズが減少する複数のステップで粉末をボールミル粉砕して粒子サイズを減少させた。粉末の d_{90} は、3D印刷に適している255 nmであった。次いで、インクをESLバインダーおよび200プルーフエタノールと混合して3D印刷インクを生成した。いくつかの系列のインクを調製して、粘度に対するバインダー、ガーネットの比、および溶媒濃度の影響を試験した。2つのガーネット：バインダー比を選んだ(2.08：1および1.85：1)。これらの混合物に15~50 wt %の溶媒を加えた。図9は、異なるインクのレオロジー特性を示す。図9aおよび図9bは、それぞれ2.08：1および1.85：1のガーネット：バインダー比を有するインクを示す。異なる溶媒割合がプロット内にパーセントで示されている。最少量のバインダー(ガーネット：バインダー2.08：1)および溶媒(エタノール18%)を含む、したがって固形分負荷が最も高いインクは不安定であった(図9a)。他のすべてのインクは安定しており、粘度値345 cP~52,000 cPを有していた。最も粘性の高いインク(図9b)は、使用されたより多くの量のバインダーおよび限られた量の溶媒のために、シアニング挙動も幾分示した。図9bの挿入写真は、高粘度インクが、シリンジのノズルを出た後、その形状をどれほど保持するかを示す。

30

40

【0089】

線配列構造体の印刷。LLCZNを3D印刷するために安定なインクを使用した。面積の広い均一な膜の単層を印刷するために低粘度インクを使用した。例の単層膜を図10aに示した。次いで、この膜を焼結して、厚さがわずか5~10 μmの純粋なLLCZNガーネットの膜を得た(図10b)。様々な線パターンを同じく印刷して、高表面積の開孔構造体を生成した。パターンをLLCZNテープ基板上に印刷した。これは、焼結後、セルの電極分離緻密層として働くであろう。低粘度インクをまず高粘度インクと比較した。図10cおよび図10dは、より共形となる低粘度インク(図10c)およびより高粘度の自己支持性インク(図10d)を使用してLLCZN基板上に印刷された線パターンの断面SEM像を示す。より低粘度のインクは、低い接触角により観察される、表面と部分

50

的に共形となる線になる。対照的に、より高粘度のインクは基板をそれほど濡らさず、線は円形を保つ。線パターン寸法の追加の変形形態を図11に示した。線幅200、220および285 μm および線間隔110、200、260 μm が得られ、3D印刷プロセスの制御が示された。

【0090】

柱構造体の印刷。様々な直径および高さのガーネット柱をガーネットテープ基板上に3D印刷した。印刷領域は $1 \times 1 \text{ cm}$ 以上、中心間の柱間隔は0.5~1 mmであった。印刷物の写真を図12に示す。柱を直径300 μm ~約75 μm および高さの範囲50~200 μm で印刷した。得られた最大アスペクト比は約2.0であった。これらの値は、バインダーの完全燃焼およびガーネットの緻密化のために著しい収縮が起こる焼結前に測定した。図12は、焼結された3D印刷された柱のSEM像を示す。焼結された柱の最大高さは約180 μm 、直径約100 μm と測定され、アスペクト比は1.8となる。

10

【0091】

多層格子構造体の印刷。多層格子構造体などの自己支持性構造体にレオロジー特性を最適化するようにインク処方を含ませることができた。加えて、乾燥速度を注意深く制御することが、印刷と焼結との間で構造劣化を防ぐために考慮すべき非常に重要な事項であった。

【0092】

3D印刷プロセスの制御により、3D多層格子構造体の印刷の成功を通じて改善が示された。これらのインクを使用して、図13に見られるようにガーネット基板上の $1 \times 1 \text{ cm}$ 領域内にオーバレイ直交ラスタパターンを印刷して多層格子構造体を作り出した。焼結後の構造体は、275 μm ~約315 μm の様々な線間距離を90~200 μm の範囲の線の太さと共に有していた。

20

【実施例3】

【0093】

この実施例では、固体型電解質構造体、固体型電解質構造体を含むデバイスおよびその特性評価を説明する。

【0094】

3D印刷された積層配列LLZおよびリチウム電極を使用して作られた対称セルを製作して、3D印刷された電解質の有効性を検証した(図11)。実施例1にしたがって電解質を印刷した。ALD被覆をLLZの両側に施して、LLZ表面にリチウムが濡れるようにした。図11aはセル構造の図を示し、図11bは、LLZ積層配列構造体の細孔を充填するリチウム金属の近接画像を示す。リチウムとLLZとの間の密接な接触および3D印刷されたLLZパターンによりもたらされた接触面積の増加により、リチウム金属|LLZ電解質界面インピーダンスが確実に低くなる。

30

【0095】

図11cは、セルの対称なDCサイクルを示す。電流密度を0.1 mA/cm^2 から0.33 mA/cm^2 まで変化させ、低下させて0.1 mA/cm^2 に戻した。0.1 mA/cm^2 および0.33 mA/cm^2 における平均過電圧は2.3 mVおよび7.2 mVであり、そのいずれも、面積比抵抗(ASR)22 $\Omega\text{-cm}^2$ に対応する。電流密度を0.1 mA/cm^2 まで低下させたとき、平均過電圧は2.0 mVまで低下して戻り、これも20 $\Omega\text{-cm}^2$ のASRに相当する。電流密度に依存しない一定のASRは、3D印刷されたLLZの高い伝導度を実証するものである。さらに、Li|LLZ界面インピーダンスがALD被覆により打ち消されるため、極めて低いASRは、すべての3D印刷されたLLZ層間の接続に継ぎ目がないことも示す。したがって、3D印刷されたLLZは、デンドライト成長を妨げる能力およびLLZ電解質に特徴的な高い伝導度を保つ連続的な多層規則性電解質構造を作り出す。

40

【0096】

Li浸透および対称セル試験。焼結された3D印刷されたLLZ層をまずALD表面被覆で処理して、Liの濡れおよびLLZ電解質に対するLi金属の界面接触を改善した。

50

次いで、L i 金属をA r グローブボックス内で200℃で溶融することによりL L Z 構造体の両側に被覆した。B i o L o g i c V M P 3 ポテンシostatで試験するため、対称セルをステンレス鋼集電体と共にコイン電池内にパッケージ化した。セルを0.10～0.33mA/cm²、室温で1時間サイクルさせた。

【実施例4】

【0097】

この実施例では、固体型電解質構造体、固体型電解質構造体を含むデバイスおよびそのモデル化を説明する。

【0098】

L i - S 全セルの性能を予測するための理論モデルの開発。3D印刷された構造体の性能および輸送特性を予測するための理論モデルの構築を2次元アプローチで開始した。以下の図14は、柱構造体のモデル化において使用された基本概念を示す。第1の構成要素は、化学的濃度勾配に起因する駆動力およびその結果としての拡散を示す。第2の構成要素は、電場によって引き起こされるイオンの電気移動である。これら2つの構成要素は、重なり合って充電状態に応じた全体的なリチウム濃度プロファイルを生じる多少異なるプロファイルを有する。

【0099】

図15は、充電状態に応じたガーネットピラー間の電極内の濃度プロファイルを示す。明らかに柱の高さならびに柱間隔に依存している。図16は、様々なピラー直径を有するガーネットピラー内のリチウム輸送を示し、これは、リチウムが電極に接近することができる速度にも影響を及ぼす。

【0100】

このモデルは、リチウムイオン-化学拡散および電磁力それぞれに影響を与える物理的力を考慮することにより、電解質内および硫黄電極内のリチウムイオンの動きを追跡する。

【0101】

化学拡散

【0102】

熱力学では、濃度に関する拡散は、流束の確率モデルで記述される。

$$J = -D \nabla c$$

式中、流束Jは、拡散係数Dによる濃度cの一次空間導関数に関する。それを保持する式とまとめると、質量は系内に保存される：

【数1】

$$0 = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x}$$

【0103】

この式は、より認識できる熱-波動方程式（フィックの第2法則）に書き換えることができる。

【数2】

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \nabla^2 c$$

【0104】

電気拡散。濃度勾配中の粒子のランダムウォークに加えて、本発明者らの系内のリチウムイオンは電位の引力も受ける。特定点の電位は、その点の電極の化学量論、または多硫化リチウム中のリチウムの量によって決まる。各多硫化物の電位は実験的に決定され、図17に示した。

【数 3】

$$J_{electrical} = -\frac{DzF}{RT} c(\nabla\phi)$$

（式中、 z は、移動イオンに関連する電荷数（ Li イオンの場合、 $z = 1$ ）であり、 F はファラデー定数であり、 R は理想気体定数であり、 ϕ は、ボクセルにおける電気化学ポテンシャルである）。全ボクセルのこの電位は、ボクセル内のリチウム濃度をその領域の平均と見なし、その電位を図 17 のリチウム化曲線に当てはめることにより決定される。

【0105】

全濃度変化は、すべての流束式を正味流束項にまとめた後、決定することができる：

10

【数 4】

$$J_{net} = J_{chemical} + J_{electrical}$$

$$J_{net} = -\left[D\nabla c + \frac{DzF}{RT} c(\nabla\phi)\right]$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\nabla^2 c + \frac{zF}{RT} (\nabla c \nabla \phi + c \nabla^2 \phi) \right]$$

【0106】

このモデルでは、離散反復アプローチを利用して、リチウムイオンの濃度、ひいては 3 D 体積全体にわたる多硫化リチウムの濃度を計算する。

20

【0107】

まず、各セルが数千の 3 次元ボクセルのうちの 1 つを表す 3 D 配列を作り出す。各セルには、その位置に関する情報、例えば、最も優勢な材料（電極または電解質）、リチウムの量、そのリチウム化に関連する電荷および拡散係数を記憶するオブジェクトが格納されている。次いで、当該セルを出入りするイオンの動きに最近接サイトが及ぼす影響を考慮しながら、この配列をセル毎に評価する。次いで、これらの変化をすべてのセルに反復して適用する。この評価および適用は、情報伝達の遅延に伴う何らかの問題を回避するため、2 つの異なるプロセスに分離される。このプロセスを図 18 に示した。

【0108】

30

初期リチウム濃度は、化学量論によって決まるように電極ドメインについては 0、電解質ドメインについては 6.75 である。硫黄およびガーネットの相対密度を考慮した後、所与のボクセル内に含まれるリチウム原子の最大数を比較できる。

【0109】

連続モデルから離散モデルへ。連続モデルから離散モデルへのいかなる飛躍も、わずかに過大評価／過小評価を伴うことになるが、しかし、モデルの背後にある動力学および中核概念は変わらない。濃度に関する本発明者らの式には、離散的にする必要がある次の 5 つの連続成分が存在する—時間ステップ dt 、濃度の一次および二次空間導関数 ∇c および $\nabla^2 c$ ；ならびに電位の一次および二次空間導関数 $\nabla \phi$ および $\nabla^2 \phi$ 。計算を反復アルゴリズムに分割すると、時間ステップが自動的に設定される。濃度に関する情報は一度に 1 つのブロックを伝わるので、律速段階は、ブロックの数、したがってブロックのサイズに依存する。モデルの空間分解能が高いほど、各時間ステップ dt は短くなる。

40

【0110】

連続空間を離散空間に変換するプロセスは比較的単純である。1 次元の任意の所与の特性 v において、

【数 5】

$$\nabla v \stackrel{1D}{=} \frac{d}{dx} v$$

$$\nabla^2 v \stackrel{1D}{=} \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} v \right)$$

ここで、単位サイズについて $dx = 1$ とすると、

【数 6】

$$\frac{dv(x)}{dx} = \frac{v(x+1) - v(x) + v(x) - v(x-1)}{2 dx}$$

$$dv = \frac{1}{2} (v(x+1) - v(x-1))$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} v \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{v(x+1) - v(x) + v(x) - v(x-1)}{2 dx} \right)$$

$$d^2 v = v(x-1) + v(x+1) - 2v(x)$$

【0 1 1 1】

同じプロセスを任意のデカルト座標に使用することができて、追加の各次元について式を線形結合することにより、より高い次元にスケーリングされる。3Dでは、これらの導関数を配列として処理することができる：

【数 7】

$$\nabla_{3D} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{-1}, \begin{bmatrix} 0 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & -0.5 & 0 \end{bmatrix}_0, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_1$$

$$\nabla_{3D}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{-1}, \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -6 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}_0, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_1$$

【0 1 1 2】

放電率と印刷された特徴のサイズとの間の関係を、85%の固定された多孔度および200 μmのカソード厚さを使用してシミュレートした。これらの値は、カソード負荷、したがってエネルギー密度を固定する。モデル化されたセル設計パラメータに基づいて、これは900 Wh/kgになると推定される。図19に示したモデル結果は、この場合、カソードのこの厚さにおいて十分な電力密度を実現するためにどんな構造および寸法が必要であるかを決定するのに有用である。比較のために、二層（3D印刷された構造体を含まない平坦な表面）もモデル化し、図19に含めた。全体として、モデルは、どの印刷された構造体も二層よりはるかに速い速度で電極を利用すること、および特徴サイズが減少するにつれて電極利用率が相応に増加することを示す。相対電力密度をさらに分析したものを図19cに示しており、これは、二層（概してC/10に限られる）をベースラインとして使用して、特徴直径に応じた相対Cレートをプロットしたものである。この結果は、柱が、セルを横切る、より直接的なイオン経路を与えるため、概して柱が格子構造体より幾分高い電力密度を有することを示唆する。加えて、約30 μm未満の特徴直径では1を超えるCレートが達成可能であり、10 μm未満では3Cを超えるレートが可能である。より小さい特徴は、セル性能の明らかな利点を有する。

【0113】

図20は、これまで示してきた3D印刷された構造体の一部のモデル化結果を示す。具体的には、比較のための二層と共に、線直径75 μm と二層高さ(150 μm)ならびに線間の間隔300および500 μm を有し、その結果、層多孔度がそれぞれ80%および89%となる格子構造体；高さ225 μm を有する直径150 μm の柱および柱間隔500 μm (多孔度93%)を有する柱構造体。これらの結果は明らかに、電力密度に対する3D印刷された構造体の利益を実証するものであり、これらの場合のそれぞれにおける理論エネルギー密度が700~1000Wh/kgになると推定されることも注目に値する。

【実施例5】

10

【0114】

この実施例では、固体型電解質構造体、固体型電解質構造体を含むデバイスおよびその特性評価、固体型電解質構造体の製造方法を説明する。

【0115】

市販のNMCカソードを使用した全セルを以下の通り製作した：ガーネット粒子の非ニュートン性インクを使用して、二層ガーネット格子構造体を多孔質—緻密二層ガーネット電解質の緻密層上に本明細書に記載の通り3D印刷した。次いで、この構造体を焼結し、格子粒子を互いにかつ二層に融合させた。格子構造体を構成する線は、直径およそ75 μm および中心間の水平間隔385 μm を有し、これは、層多孔度85%に相当する。Li金属を二層の裏側の不規則な多孔質層内に充填し、一方、市販の811 NMC粉末、PVDFおよびカーボンブラックを溶媒としてのNMPと共に格子構造体内に充填した。全NMC負荷は14mg/cm²であった。セルサイクル結果を図21に示す。図21aの本発明者らの最初のセルのインピーダンス測定は室温で高抵抗を示し、これは、固体型バッテリーが極めて安定になる温度である60℃まで加熱されると劇的に低下する。充電/放電率C/20(10mA/g)では、185mAh/gのほぼ理論放電容量(200mAh/g)が達成される。5サイクル後、この率をC/7(30mA/g)まで増加させると、容量は170mAh/gまでわずかに減少した(カソード液の蒸発に起因)。

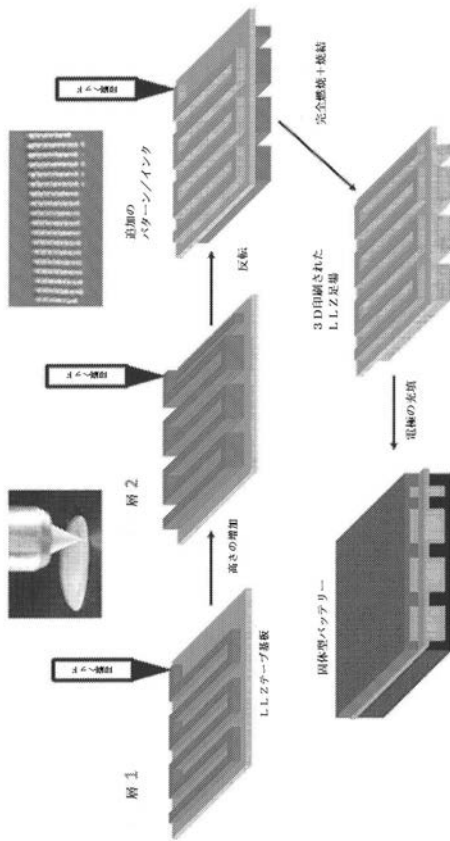
20

【0116】

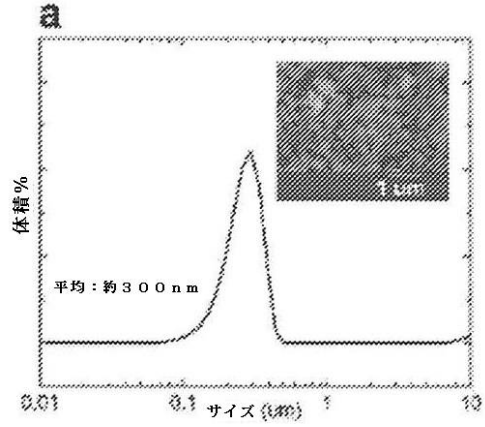
1つまたは複数の特定の実施形態および／または例に関して本開示を説明してきたが、本開示の範囲から逸脱することなく本開示の他の実施形態および／または例を行うことができることが理解されるであろう。

30

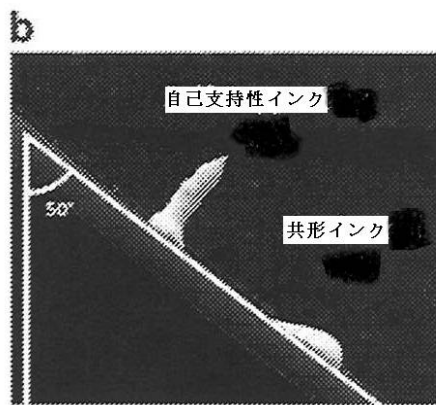
【図 1】



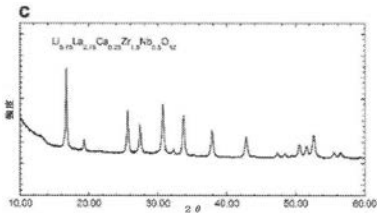
【図 2 (a)】



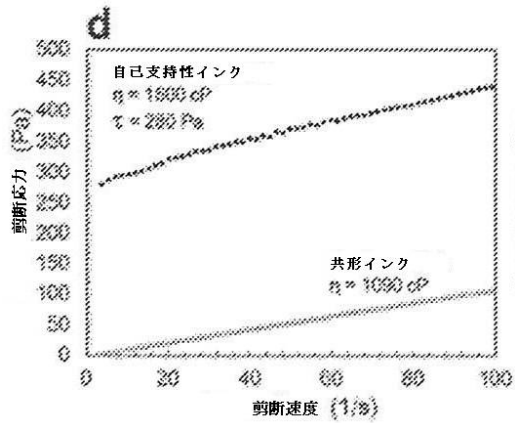
【図 2 (b)】



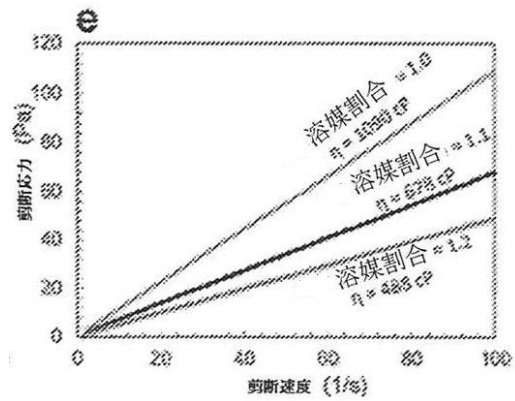
【図 2 (c)】



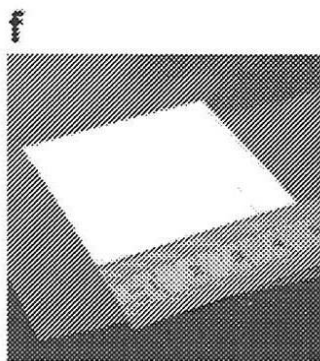
【図 2 (d)】



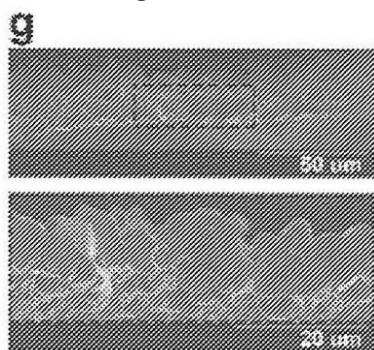
【図 2 (e)】



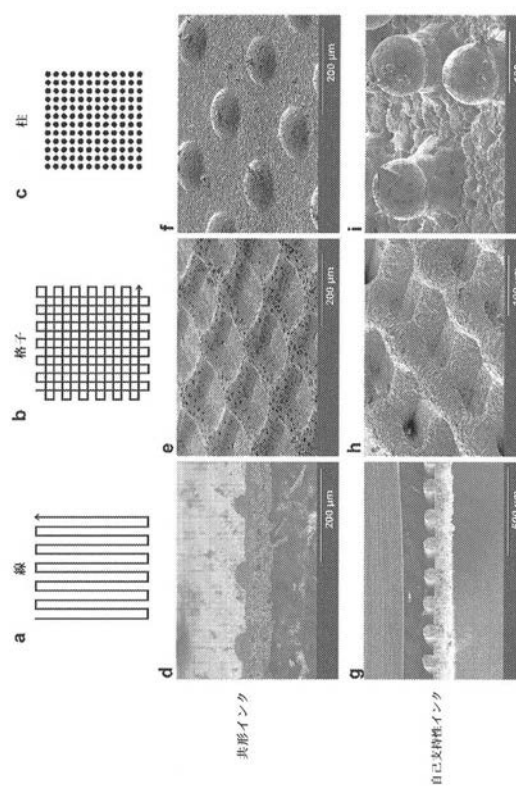
【図 2 (f)】



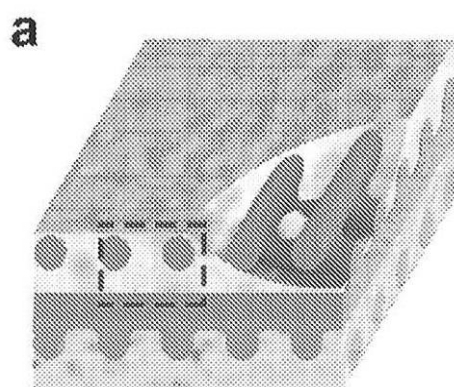
【図 2 (g)】



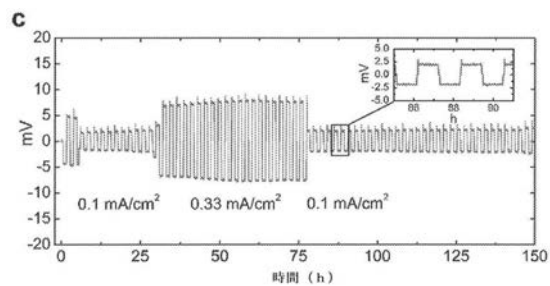
【図 3】



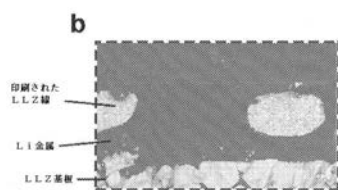
【図 4 (a)】



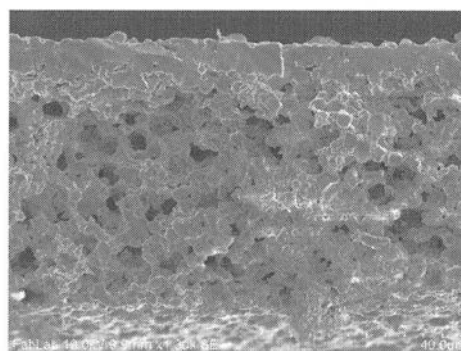
【図 4 (c)】



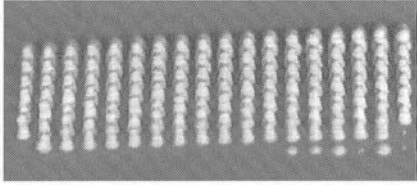
【図 4 (b)】



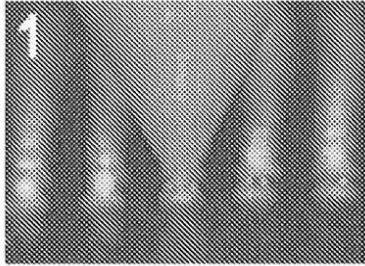
【図 5】



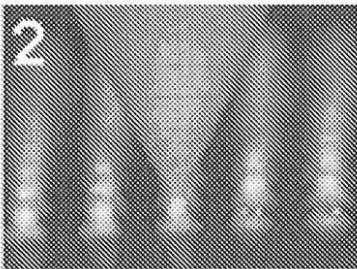
【図 6】



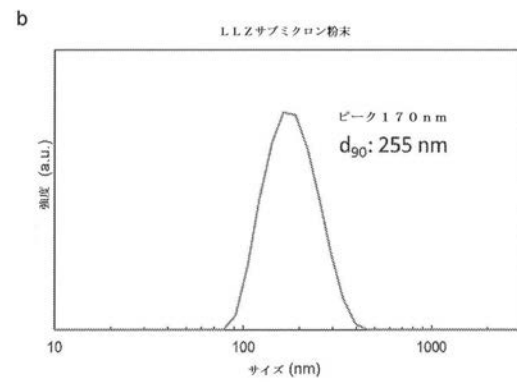
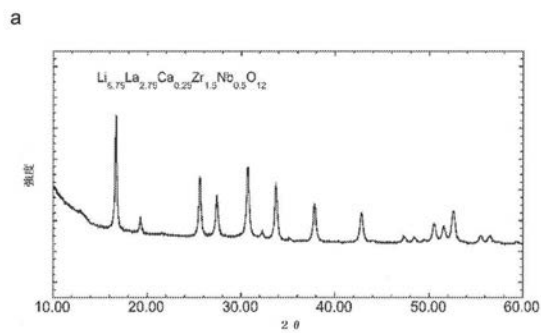
【図 7 (1)】



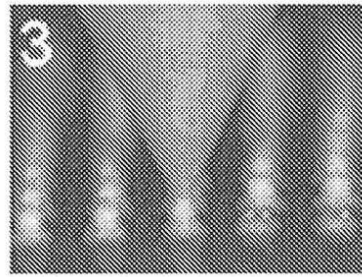
【図 7 (2)】



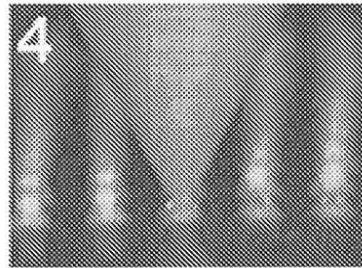
【図 8】



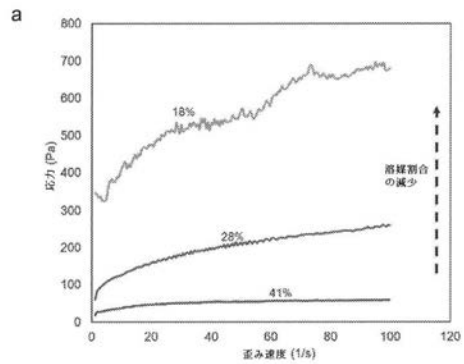
【図 7 (3)】



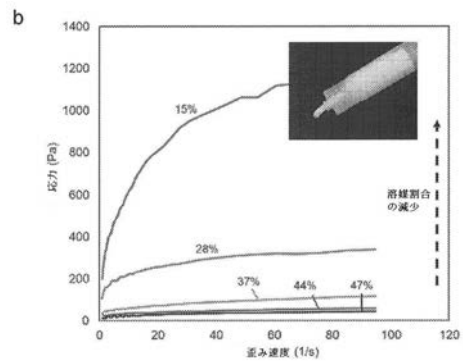
【図 7 (4)】



【図 9 (a)】

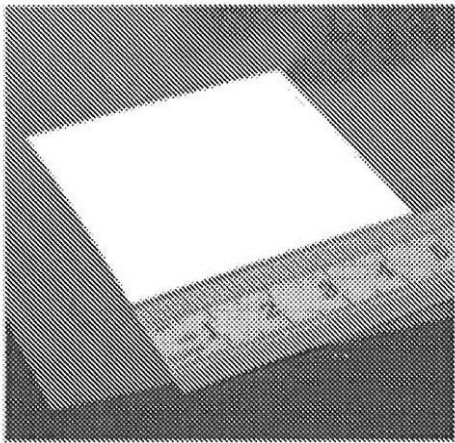


【図 9 (b)】



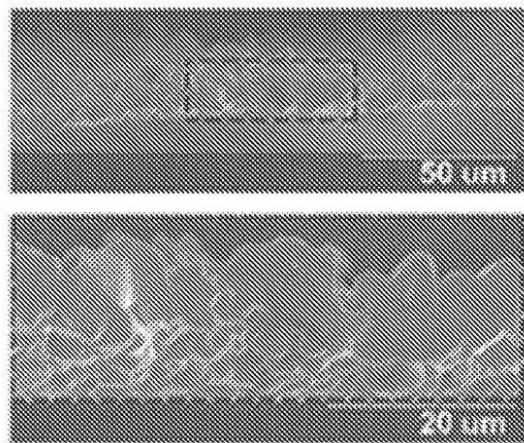
【図 10 (a)】

a



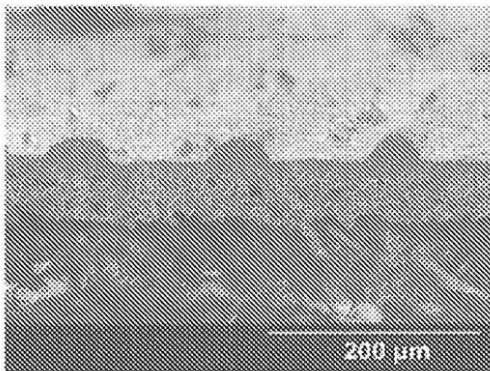
【図 10 (b)】

b



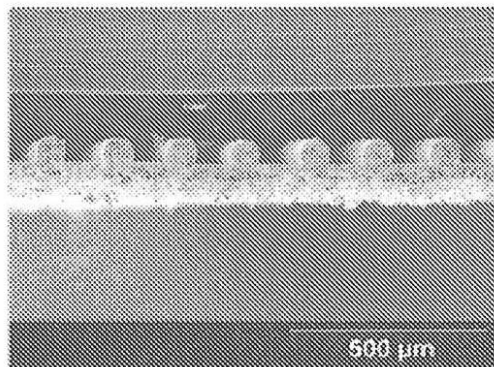
【図 10 (c)】

c



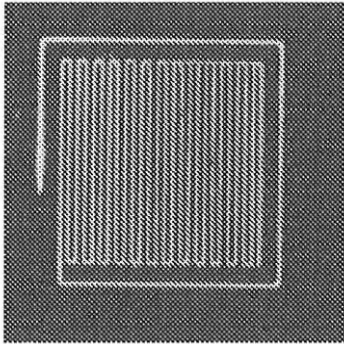
【図 10 (d)】

d



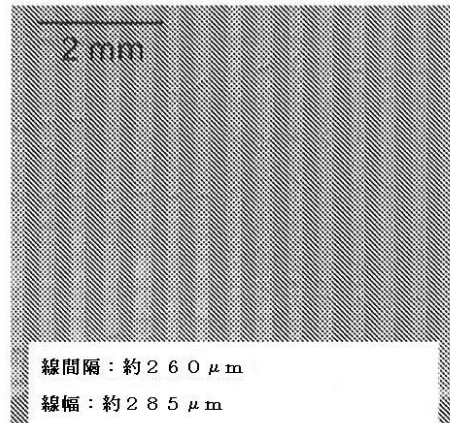
【図 1 1 (a) 】

a



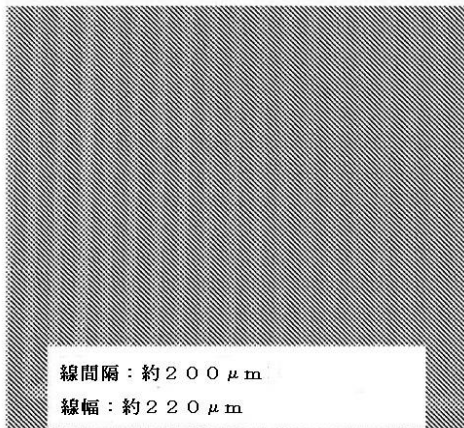
【図 1 1 (b) 】

b



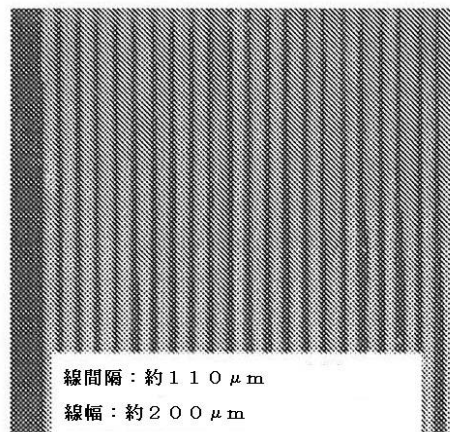
【図 1 1 (c) 】

c

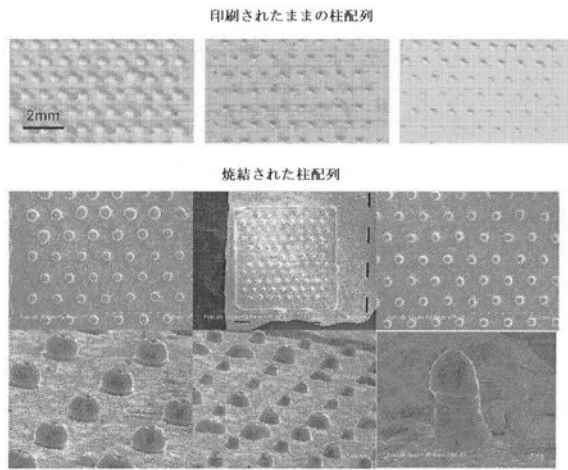


【図 1 1 (d) 】

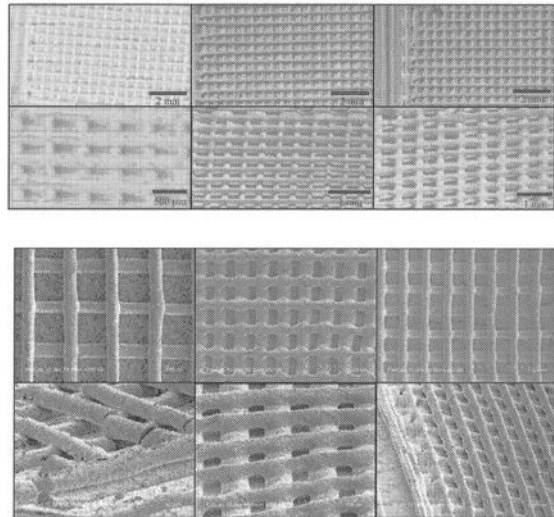
d



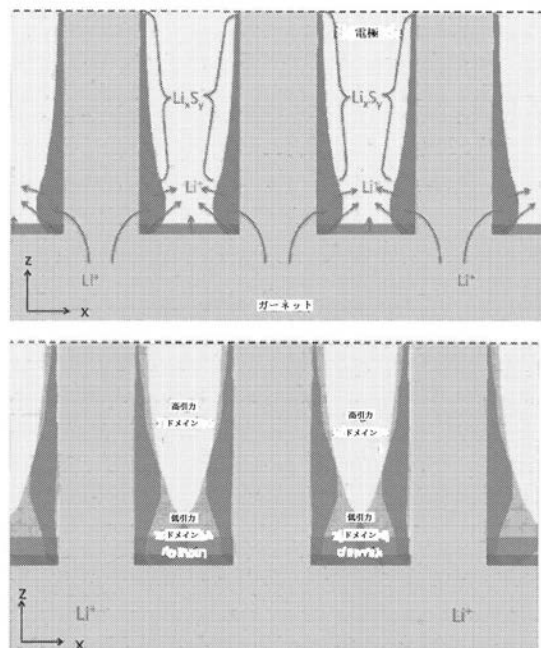
【図 1 2】



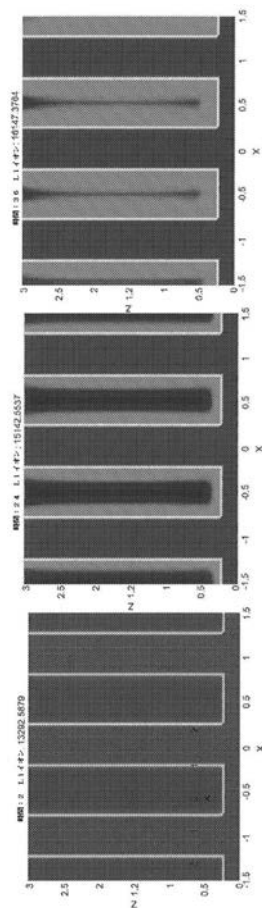
【図 1 3】



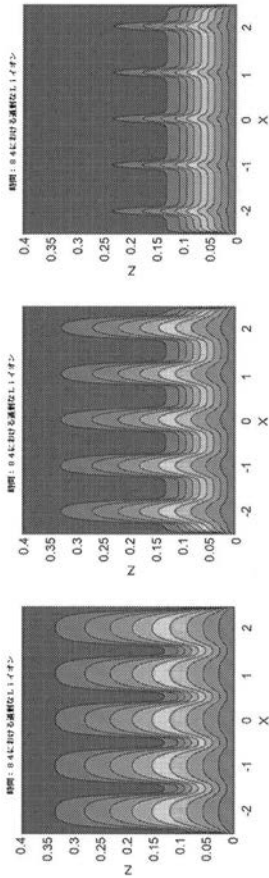
【図 1 4】



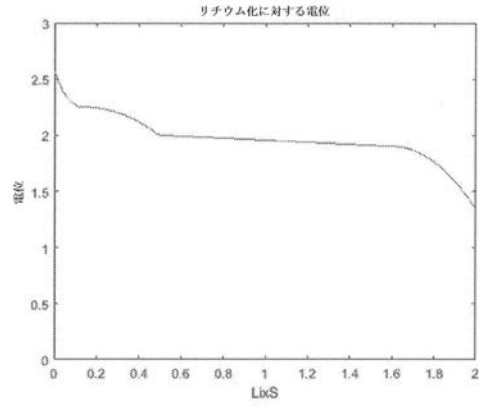
【図 1 5】



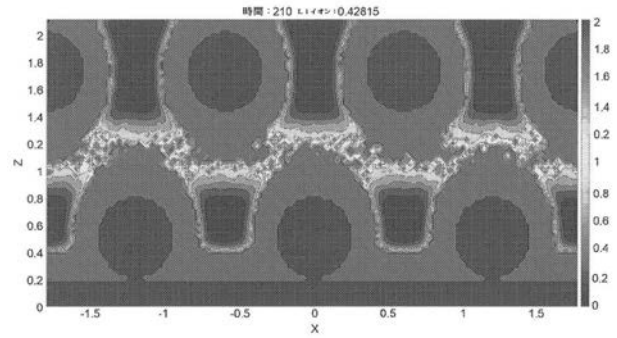
【図 16】



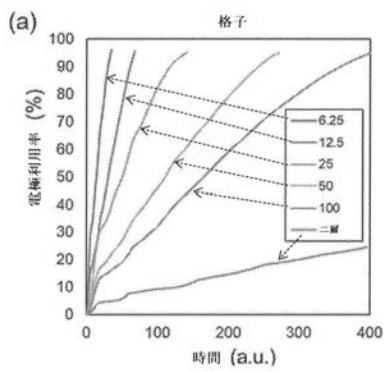
【図 17】



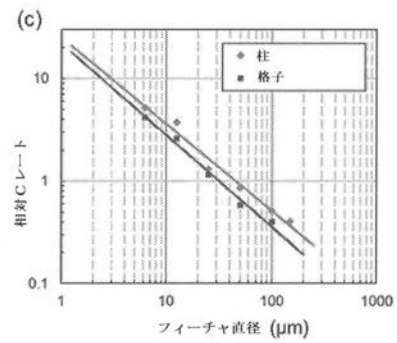
【図 18】



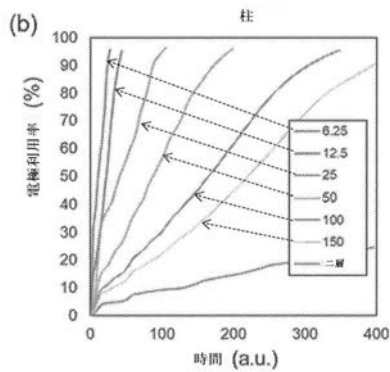
【図 19 (a)】



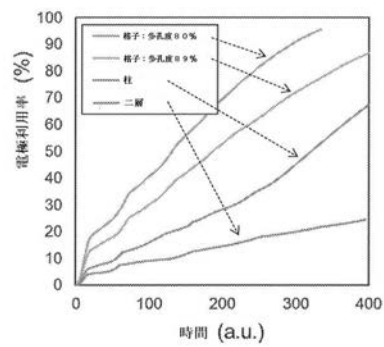
【図 19 (c)】



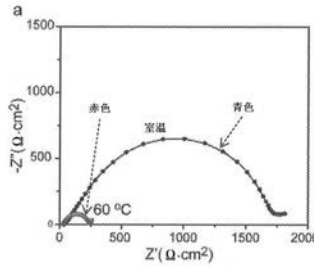
【図 19 (b)】



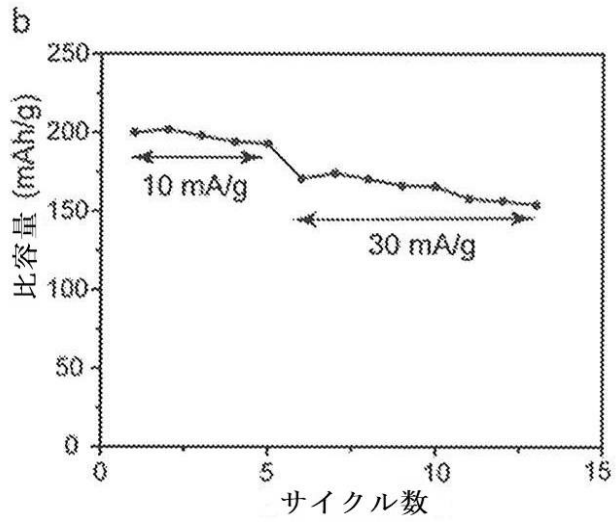
【図 20】



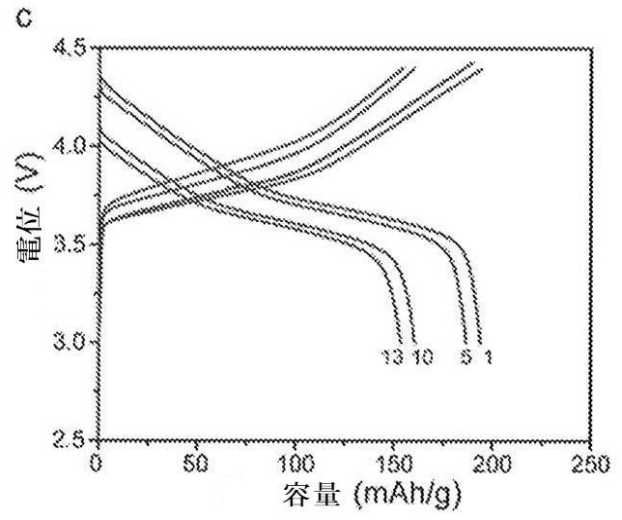
【図 2 1 (a)】



【図 2 1 (b)】



【図 2 1 (c)】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US19/18349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - B22F 3/10; B33Y 10/00; H01M 8/10, 10/052, 10/0562 (2019.01) CPC - B22F 3/10; B33Y 10/00; H01M 8/10, 10/052, 10/0562		
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	WO 2017/116599 A2 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 06 July 2017; paragraphs [0013], [0124]-[0126], [0130], [0131], [0133]-[0136], [0142]-[0146], [0149], [0151], [0165], [0171], [0172], [0175]-[0179], [184], [0192], [0198], [0199], [0201]-[0207], [0209], [0218] [0276], [0300] & [0302], figures 3 & 9	1-6, 17, 18, 20-43, 45, 47-69, 72, 74, 76, 78, 80-83 ---
-		
Y		7-16, 19, 44, 46, 70, 71, 73, 75, 77, 79
Y	US 2016/0167132 A1 (WASHINGTON STATE UNIVERSITY) 16 June 2016; figures 3C-3F, paragraphs [0002], [0008], [0028], [0033], [0048]-[0050], [0067], claim 8	7-16, 19, 46 & 79
Y	US 5,294,503 A (HUANG, C et al.) 15 March 1994; column 2, lines 19-34, column 3, lines 47-56	44
Y	US 4,957,673 A (SCHROEDER, J et al.) 18 September 1990; column 5, lines 36-41, column 10, lines 37-45	70
Y	US 5,894,656 A (MENON, K et al.) 20 April 1999; column 8, lines 4-10 & lines 55-65, column 10, lines 4-13	71, 73, 75 & 77
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 14 April 2019 (14.04.2019)		Date of mailing of the international search report 02 MAY 2019
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

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58		
H O 1 M 10/054 (2010.01)	H O 1 M	10/054		
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M	4/485		
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	
H O 1 M 4/583 (2010.01)	H O 1 M	4/583		
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M	10/0565		
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B	1/06	A	
H O 1 M 8/1016 (2016.01)	H O 1 M	8/1016		
H O 1 G 11/56 (2013.01)	H O 1 G	11/56		

(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 ワックスマン, エリック, ディー.

アメリカ合衆国 20759 メリーランド州, フルトン, ロヴァット ロード 9469

(72)発明者 マクオーウェン, デニス

アメリカ合衆国 20018 ワシントン, ディーシー, トゥエンティフィフス ストリート 3002, ノースイースト, ユニット エー

(72)発明者 ゴン, ユンフィ

アメリカ合衆国 20129 メリーランド州, クラークスヴィル, トランペット サウンド コート 5902

(72)発明者 ウェン, ヤン

アメリカ合衆国 58283 アリゾナ州, テンピ, イースト ベイスライン ロード 577, #3011

Fターム(参考) 5E078 AA14 AA15 AB01 DA11

5G301 CA02 CA16 CA18 CA26 CA27 CA28 CA30 CD01

5H029 AJ06 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL11 AL12 AM12

AM16 DJ09 EJ05 HJ02 HJ04

5H050 AA12 BA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB07

CB11 CB12 DA13 EA12 HA02 HA04

5H126 AA03