

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7287904号
(P7287904)

(45)発行日 令和5年6月6日(2023.6.6)

(24)登録日 令和5年5月29日(2023.5.29)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/40 (2006.01)	H 0 1 M 4/40	
H 0 1 M 4/42 (2006.01)	H 0 1 M 4/42	
H 0 1 M 4/46 (2006.01)	H 0 1 M 4/46	
請求項の数 26 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2019-567250(P2019-567250)	(73)特許権者	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
(86)(22)出願日	平成30年6月6日(2018.6.6)	(74)代理人	100134832 弁理士 瀧野 文雄
(65)公表番号	特表2020-522854(P2020-522854 A)	(74)代理人	100165308 弁理士 津田 俊明
(43)公表日	令和2年7月30日(2020.7.30)	(74)代理人	100115048 弁理士 福田 康弘
(86)国際出願番号	PCT/US2018/036254	(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 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2018/226826		
(87)国際公開日	平成30年12月13日(2018.12.13)		
審査請求日	令和3年5月7日(2021.5.7)		
(31)優先権主張番号	62/515,676		
(32)優先日	平成29年6月6日(2017.6.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

(54)【発明の名称】 固体電解質中の金属の伝播を抑制する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状電解質および金属を含む電極を含む電気化学デバイスのサイクリング中に前記固体状電解質中の金属の伝播を抑制する方法であって、

前記固体状電解質が、金属イオン導電性材料の複数の粒子と、前記粒子の間の粒界の一部またはすべてに位置する粒界相と、を含む構造を有するように前記固体状電解質を形成するために金属酸化物被覆粉末金属イオン導電性材料を焼結する工程を含み、

前記粒界相は、サイクリング中の前記固体状電解質の中の金属の伝播を抑制する、方法。

【請求項 2】

前記粒界相が電気絶縁材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属がリチウムである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記粒界相がイオン導電性材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒界相がイオン抵抗性材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記粒界相が、 Li^+ / Li^0 酸化還元電位以下で電気化学的に安定している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記粒界相は、前記粒子の間の粒界の表面エネルギーを増加させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記電極がアノードを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属が本質的にリチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛からなる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記粒界相が金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記粒界相が、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、およびそれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属イオン導電性材料が、 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ の式を有するセラミック材料を含み、

w は 5 ~ 7.5 であり、

A は B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25}La_{2.7}Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

金属イオン導電性材料が、ガーネット、ペロブスカイト、NASICON、または LISICON 相との酸化物またはリン酸塩材料の任意の組み合わせを有する材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

固体状電解質を形成するために、金属酸化物被覆粉末金属イオン導電性材料を焼結する工程を含む、固体状電解質を形成する方法。

【請求項 16】

前記焼結する工程が、前記固体状電解質を圧縮することを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記金属酸化物が、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、またはそれらの混合物を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記金属イオン導電性材料が、式 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ を有するセラミック材料を含み、

w は 5 ~ 7.5 であり、

A は B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、および

10

20

30

40

50

それらの任意の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、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する、請求項 1.5 に記載の方法。

10

【請求項 19】

前記金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25}La_{2.7}Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有する、請求項 1.5 に記載の方法。

【請求項 20】

前記金属イオン導電性材料が、ガーネット、ペロブスカイト、NaSICON、または LiSICON 相との酸化物またはリン酸塩材料の任意の組み合わせを有する材料を含む、請求項 1.5 に記載の方法。

【請求項 21】

前記金属イオンが、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛のイオンである、請求項 1.5 に記載の方法。

20

【請求項 22】

前記金属イオンがリチウムのイオンである、請求項 1.5 に記載の方法。

【請求項 23】

前記焼結する工程は大気圧で行う、請求項 1.5 に記載の方法。

【請求項 24】

前記金属酸化物被覆粉末金属イオン導電性材料を作成するために、原子層堆積、物理蒸着、化学蒸着、ゾルゲル化学、および固体状反応からなるグループから選択された手法を使用して、粉末金属イオン導電性材料をコーティングする工程をさらに含む、請求項 1.5 に記載の方法。

【請求項 25】

前記焼結する工程は 500 から 1500 の間の温度で行う、請求項 1.5 に記載の方法。

30

【請求項 26】

前記金属イオン導電性材料が粒界を含み、前記金属酸化物が前記粒界を少なくとも部分的に充填する、請求項 1.5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願への相互参照]

本出願は、2017年6月6日に出願された米国特許出願第 62 / 515, 676 号からの優先権を主張する。

40

【0002】

[連邦政府による資金提供を受けた研究に関する声明]

本発明は、エネルギー省から授与された助成金 DE - EE 0006821 の下で政府の支援を受けて行われた。政府は本発明に一定の権利を有する。

【0003】

[発明の背景]

1. 発明の分野

本発明は、リチウム電池電極、リチウムイオン伝導性固体状電解質、およびこれらの電極および固体状電解質を含む固体状リチウムイオン電池等の、電気化学デバイスに関する。

50

【背景技術】

【0004】

2. 関連技術の説明

現在の最新技術のリチウムイオン電池は、2つの電極（アノードおよびカソード）、前記電極に触れないようにするが Li^+ イオンを通過させるセパレータ材料、および電解質（リチウム塩を含む有機液体）を含む。充電および放電中に、 Li^+ イオンが前記電極間で交換される。

【0005】

最先端の Li イオン技術は現在、少量生産のプラグインハイブリッドおよびニッチな高性能車両で使用されている。ただし、電動パワートレインを広く採用するには、25%低いコスト、4倍のパフォーマンス、および火災の可能性のない安全なバッテリーが必要となる。したがって、将来のエネルギー貯蔵には、エネルギー貯蔵のより安全で安価で高性能な手段が必要となる。

10

【0006】

1つの戦略は、液体電解質を Li^+ イオンに伝導性であり、バッテリーバックコストを約20%削減しながら3~4倍のエネルギー密度を提供できる固体材料で置き換える固体状電池（solid state batterie）を開発することである。これらの魅力的な特徴にもかかわらず、電気自動車等の大規模用途向けの固体状電池の製造とテストは実証されていない。

【0007】

現在、 Li イオン電池に使用される液体電解質は、リチウム金属アノードまたは高電圧カソードの使用等の先発の電池の概念と互換性がない。さらに、リチウムイオン電池で使用される液体は可燃性であり、熱暴走時に燃焼しやすい。固体電解質を使用してバッテリーで使用される液体を置き換えることにより、高度なセル化学が可能になると同時に、燃焼のリスクが排除される。窒素ドープリン酸リチウム（ $LiPON$ ）または硫化物ベースのガラスを含むいくつかの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業化するために企業が設立された。これらのタイプの電池の性能は進歩しているが、 $LiPON$ は蒸着する必要があるため、硫化物ガラスは周囲の空気にさらされると有毒な H_2S を形成するため、大規模な製造は実証されていない。したがって、これらのシステムには特別な製造技術が必要となる。その結果、異なるクラスの固体電解質、すなわち超伝導酸化物が標的にされた。

20

30

【0008】

固体状電解質に使用するための超伝導性酸化物が提案されてきた。いくつかの酸化物電解質が文献で報告されているが、特定の材料の選択は、いくつかの基準を同時に満たす必要があるため、簡単ではない。最先端のリチウムイオン電池技術ベースラインの組み合わせで、次の指標が特定された。その指標とは、（1）導電率 $> 0.2 \text{ mS/cm}$ 、最先端のリチウムイオン電池技術に匹敵する、（2）無視できる電子伝導性、（3）高電圧カソードおよびリチウム金属アノードに対する電気化学的安定性、（4）高温安定性、（5）周囲の空気および湿度への合理的な安定性、および（6）厚さ < 50 ミクロンで製造される能力がある。その後、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ （ $LLZO$ ）は、上記の固体電解質に必要なすべての基準を満たすことができることが示されている。

40

【0009】

長年にわたって、リチウム（ Li ）金属は、不活性なホスト材料または導電性足場を必要とせずに金属形態で軽量リチウムを貯蔵する能力のため、「理想的な」アノード材料と考えられてきた。これにより、 3860 mAh/g の容量と理論上の最低アノード電位が得られるため、 Li 硫黄や Li 空気を含む次世代バッテリーシステムの実現可能な技術となります。残念ながら、電極と電解質の相互作用に起因する反応性の問題が、リチウム金属のサイクルの延長を妨げる。これらの相互作用により、クーロン効率が低下する要因となる不安定な樹状構造が形成され、最終的に破損する。これらのタイプの障害は、バッテリーの寿命を短くするだけでなく、ガスの発生と可燃性電解質の発火の結果として安全上の問題を引き起こす可能性がある。

50

【0010】

無数の固体電解質は高速イオン導電性(298Kで $\sim 1\text{ mS/cm}$)を示すが、リチウム金属に対して安定なものはほとんどない[参考文献2-4]。公称式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)に基づくガーネット型固体電解質は、高速イオン伝導体であり、リチウムに対して安定していると考えられている固体電解質の例である。さらに、ガーネット型Li導電体は酸化物であるため、比較的高い弾性率($\sim 150\text{ GPa}$)および剛性率($\sim 60\text{ GPa}$)を示し、負極として金属リチウムを使用する前世代の充電式バッテリーを悩ませていた樹状突起の開始と伝播を抑制できる[参考文献5]。

【0011】

おそらくアモルファスポリマーまたはガラスセラミック電解質に、より適用可能であるが、Monroe et alによって提案された理論[参考文献6]は、リチウムと固体電解質のせん断弾性率によって支配される金属フィラメント開始の基準を確立する。Monroe et alは、固体電解質のせん断弾性率がリチウムよりも2倍大きい場合(298Kで 4.8 GPa)、リチウムフィラメントの開始は発生しないことを提案している。したがって、LLZOのせん断弾性率はリチウムのせん断弾性率の ~ 12 倍であるため、Monroe et alによれば、リチウムフィラメントは形成されない。

【0012】

したがって、樹状突起の形成を軽減するための1つのアプローチは、Liイオンの容易な輸送を可能にしつつ、Li電解質界面を物理的に安定化する固体電解質の使用を伴う。原則としてこのアプローチは機能するが、リチウム堆積速度(電気自動車、マイクロエレクトロニクス、電動工具で使用される速度に匹敵する)で、リチウム金属は比較的硬いセラミック電解質を通して伝播することが観察されている。最近の研究では、LLZOでリチウムフィラメントが実際に形成されることが示されている[参考文献5-7]。たとえば、Sharafi et alは、電流密度と温度が固体状Li-LLZO-Liセルのリチウムフィラメントの形成に及ぼす影響を特徴付けた[参考文献7]。肉眼的には、電流密度が室温で 0.1 mA/cm^2 、 160 で 20 mA/cm^2 を超えると、LLZO表面に暗い特徴(dark feature)が形成された。サイクリング後の電気化学インピーダンス分光法(EIS)スペクトルの誘導挙動は、金属短絡が発生したことを示した。同様に、RenおよびImanishi et alは、室温で同等の電流密度を超える暗い特徴の構造を確認した[参考文献8-10]。

【0013】

したがって、必要なのは、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)等の固体状電解質中の金属(例えば、リチウム)の伝播を抑制する方法である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

ガーネット鉱物構造 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)に基づく有望な多結晶固体電解質を通るリチウム金属の伝播を直接観察した。さらに、我々はリチウムが粒界に沿って(粒界に(intergranularly))優先的に堆積することを観察した。図3Cを参照。本開示は、多結晶固体電解質における金属(例えば、リチウム)の伝播を抑制または排除するための材料技術を提示する。

【0015】

一態様では、本開示は、固体状電解質および金属を含む電極を含む電気化学デバイスのサイクリング中に固体電解質中の金属の伝播を抑制する方法を提供する。この方法は、固体状電解質が、金属イオン導電性材料の複数の粒子と、粒子間の粒界の一部またはすべてに位置する粒界相とを含む構造を有するように、固体状電解質を形成するステップを含み、粒界相は、サイクリング中の固体状電解質中の金属の伝播を抑制します。

【0016】

本方法の1つのバージョンでは、粒界相は電気絶縁材料を含む。本方法の別のバージョンでは、粒界相はイオン導電性材料を含む。本方法の別のバージョンでは、粒界相はイオ

10

20

30

40

50

ン抵抗性材料を含む。この方法の別のバージョンでは、粒界相は、 Li^+ / Li^0 酸化還元電位以下で電気化学的に安定している。この方法の別のバージョンでは、粒界相は、粒間の粒界の表面エネルギーを増加させる。

【0017】

この方法において、電極はアノードを備えてもよく、金属はリチウムであってもよい。金属は、本質的にリチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛から構成されていてもよい。粒界相は金属酸化物を含んでもよい。粒界相は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、およびそれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物を含んでもよい。固体状電解質の構造は、5グレイン以下の厚さを有してもよい。金属イオン導電性材料は、式 $Li_w A_x M_2 R e_3 - y O_z$ を有するセラミック材料を含んでもよい。

10

ここで、 w は 5 ~ 7.5 であり、

A は B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Zn 、 Cd 、 Y 、 Sc 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、およびそれらの任意の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 、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の組み合わせから選択され、

y は 0 ~ 0.75 であり、

20

z は 10.875 ~ 13.125 であり、

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する。

金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有することができる。金属イオン導電性材料は、ガーネット、ペロブスカイト、 $NaSiCON$ 、または $LiSiCON$ 相と酸化物またはリン酸塩材料の任意の組み合わせを有する材料を含んでもよい。

【0018】

別の態様では、本開示は、(i) 金属イオン導電性材料の複数の粒子と、ここで、金属イオン導電性材料は、式 $Li_w A_x M_2 R e_3 - y O_z$ を有するセラミック材料を含み、

w は 5 ~ 7.5 であり、

30

A は B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Zn 、 Cd 、 Y 、 Sc 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、およびそれらの任意の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 、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

前記材料はガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有し、

40

(ii) 粒子の間の粒界の一部またはすべてに位置する電気絶縁性粒界相と、を含む固体状電解質を提供する。

【0019】

固体状電解質の1つのバージョンでは、金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25} La_{2.7} Zr_2 Al_{0.25} O_{12}$ を有し、金属はリチウムである。固体状電解質の1つのバージョンでは、電気絶縁性粒界相はイオン導電性材料を含む。固体状電解質の1つのバージョンでは、電気絶縁性粒界相はイオン抵抗性材料を含む。固体状電解質の1つのバージョンでは、電気絶縁性粒界相は、 Li^+ / Li^0 酸化還元電位以下で電気化学的に安定している。固体状電解質の1つのバージョンでは、電気絶縁性粒界相が粒界の表面エネルギーを増加させる。固体状電解質の1つのバージョンでは、電気絶縁性粒界相は金属酸化物を

50

含む。固体状電解質の1つのバージョンでは、粒界相は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、およびそれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物を含む。

【0020】

別の態様では、本開示は、カソードと、上記の固体状電解質と、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛等の電気化学的に活性な金属を含むアノードと、を備える電気化学デバイスを提供する。電気化学的に活性な金属はリチウムを含んでもよい。アノードは、本質的にリチウム金属から成り得る。カソードは、リチウム金属酸化物からなる群から選択されるリチウムホスト材料を含んでもよく、金属はアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つ以上であり、および一般式 $LiMP_4O_4$ を有するリチウム含有リン酸塩を含み、Mがコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上である。

10

【0021】

別の態様では、本開示は、固体状電解質を形成する方法を提供する。この方法は、固体状電解質を形成するために、金属酸化物被覆粉末金属イオン導電性材料を焼結するステップを含む。この方法では、焼結するステップは固体状電解質を圧縮する工程を含んでもよい。金属酸化物は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、またはそれらの混合物を含んでもよい。金属イオン導電性材料は、式 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ を有するセラミック材料を含むことができ、

20

ここで、wは5～7.5であり、

AはB、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

30

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する。

金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25}La_{2.7}Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有してもよい。金属イオン導電性材料は、ガーネット、ペロブスカイト、 $NaSiCON$ 、または $LiSiCON$ 相との酸化物またはリン酸塩材料の任意の組み合わせを有する材料を含んでもよい。金属イオンは、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛のイオンであってもよい。金属イオンはリチウムイオンであってもよい。この方法において、焼結する工程は大気圧で行ってもよい。この方法は、金属酸化物被覆粉末金属イオン導電性材料を作成するために、原子層堆積、物理蒸着、化学蒸着、ゾルゲル化学、および固体状反応からなるグループから選択された手法を使用して、粉末金属イオン導電性材料をコーティングする工程をさらに含んでもよい。この方法では、焼結する工程は500 から1500 の間の温度で行ってもよい。この方法では、金属イオン導電性材料は粒界を含んでもよく、金属酸化物は粒界を少なくとも部分的に充填する。

40

【0022】

別の態様では、本開示は、固体状電解質を形成する方法を提供する。この方法は、(a) 第1の表面および粒界を有する焼結金属イオン導電性材料を作成するために、金属イオン導電性材料を焼結する工程と、(b) 少なくとも部分的に粒界を満たすために、焼結金属イオン導電性材料の前記第1の表面の金属酸化物を加熱する工程と、を含む。金属イオンは、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛のイオンであってもよい。金属イオン導電性材料は、式 $Li_wA_xM_2Re_{3-y}O_z$ を有するセラミック材料を含んでもよく、

50

ここで、 w は5～7.5であり、

A はB、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する。

金属イオン導電性材料は、式 $Li_{6.25}La_{2.7}Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有することができる。金属イオンはリチウムイオンであってもよい。金属酸化物は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、またはそれらの混合物を含むことができる。

【0023】

本開示の利点は、電気化学反応中の金属浸透 (metal penetration) を防止するために、固体電解質材料の粒界を修正する方法を提供することである。修正により、粒界が電気絶縁体になる場合がある。修正は、粒界をイオン導電性にする場合としない場合がある。修正された粒界の化学的性質は、固体電解質粒子 (solid electrolyte grain) に溶けない場合がある。粒界の修正は、 Li^+ / Li^0 酸化還元電位以下で電気化学的に安定する可能性がある。粒界の修正は、リチウム金属の伝播を抑制するために、リチウム金属 - 多結晶固体電解質 - 粒界 - 多結晶固体電解質粒子接合 (the lithium metal-polycrystalline solid electrolyte-grain boundary-polycrystalline solid electrolyte grain junction) の表面エネルギーを増加させることができる。粒界の修正は、最初に1つ以上の個々の粒子を有する固体電解質粉末粒子をコーティングし、その後ホットプレスまたは無加圧焼結 (pressure-less sintering) を使用して高密度化することにより、粒子間に挿入することができる。原子層堆積、物理蒸着、化学蒸着、ゾルゲル化学、または固相反応等の技術を使用して、粒界の修正を固体電解質粒子に堆積させることができる。不溶性の粒界の修正は、合成中に固体電解質粒子にドーブされ、固体電解質の焼成または高密度化中に溶け出すことがある。粒界の修正は、高密度化後に、粒界と反応してその化学的性質を変化させて金属の浸透を防ぐ液体、気体、または蒸気にさらすことによって行うことができる。

【0024】

本開示の方法は、多結晶固体電解質における安定性を改善し、金属伝播劣化メカニズム (metal propagation degradation mechanism) を抑制する。この方法は、電気化学反応 (このような構造で観察される不安定性と劣化メカニズム) 中の金属の浸透を防ぐために、多結晶固体電解質 (固体状リチウム電池等で使用) の粒界を修正する。

【0025】

負極として金属リチウムを使用するバルク規模の全てが固体状の電池 (bulk-scale all-solid-state batterie) が開発されており、電気自動車用のリチウム電池において前例のない性能、耐久性、および安全性を可能にするポテンシャルを提供している。しかしながら、バッテリー性能の低下につながる不安定性は、このような不安定性を物理的に防ぐことを目的とした、比較的硬い、固体セラミック電解質を使用するこれらの固体状の電池の他の有望なタイプで最近観察された。この不安定性の原因は、固体セラミック電解質を介した金属リチウムの伝播と堆積であり、これは粒界を介して / 粒界に沿って発生するものとして特定され、本開示内で説明されている。本開示の方法は、粒間のリチウムの伝播を抑制し、潜在的に排除するために、これらの粒界を意図的に修正したものである。明確に定義されたターゲット材料の挙動と、修正された粒界の実施形態を設計するためのガイドラインを、それらの実践へ還元する方法とともに、本明細書で提示した。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明は、固体状電池、特に多結晶金属酸化物材料に基づく電池における用途を有する。本開示の方法およびデバイスは、これらの固体酸化物電解質固体状電池の劣化を抑制することにより安定性を高め、充電率を改善する。

【0027】

本開示は、固体電解質におけるリチウム金属の伝播を抑制または排除する別の材料技術を提示する。本開示は、カソードと、リチウム、マグネシウム、ナトリウムまたは亜鉛等の電気化学的に活性な金属を含むアノードと、カソードとアノードの間に配置された固体電解質を含み、固体電解質は固体電解質材料の単結晶を含む、電気化学セルを提供する。固体電解質材料は、ガーネット相を有する酸化物材料からなる群から選択されてもよい。固体電解質材料は、式 $Li_uRe_vM_wA_xO_y$ を持つことができ、

ここで、Reは、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuを含む、+3の公称価数(a nominal valance)を持つ元素の任意の組み合わせであり、

Mは、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、およびSiを含む、+3、+4、+5または+6の公称価数を持つ金属の任意の組み合わせであり、

Aは、H、Na、K、Rb、Cs、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Al、B、およびMnを含む、+1、+2、+3、または+4の公称価数を持つドーパント原子の任意の組み合わせであり、

uは3~7.5の範囲で変更可能であり、

vは0~3の範囲で変更可能であり、

wは0~2の範囲で変更可能であり、

xは0~2の範囲で変更可能であり、

yは11~12.5の範囲で変更可能である。

一実施形態では、固体電解質材料は、式 $Li_{6.25}La_3Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物である。アノードはリチウム金属を含むことができる。アノードは、本質的にリチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛で構成できる。カソードは、リチウム金属酸化物からなる群から選択されるリチウムホスト材料を含み、金属は、アルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つ以上であり、および一般式 $LiMPO_4$ を有するリチウム含有リン酸塩を含み、Mがコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上であってもよい。これは、電気化学セルの固体状電解質の粒界での金属の伝播を緩和する代替ソリューションを提供する。

【0028】

別の態様では、本開示は、複数の離間したセルを含む電気化学デバイスを提供し、各セルは、(i)カソード、(ii)金属を含むアノード、および(iii)カソードとアノードの間に配置された固体状電解質を含み、固体状電解質は固体電解質材料の単結晶を含む。固体電解質材料は、ガーネット相を有する酸化物材料からなる群から選択されてもよい。固体電解質材料は、ガーネット相を持つ酸化物材料からなる群から選択できる。固体電解質材料は、式 $Li_uRe_vM_wA_xO_y$ を持つことができ、

ここで、Reは、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuを含む、+3の公称価数を持つ元素の任意の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、およびSiを含む、+3、+4、+5または+6の公称価数を持つ金属の任意の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、およびMnを含む、+1、+2、+3、または+4の公称価数を持つドーパント原子の任意の組み合わせとすることができ、

uは3~7.5の範囲で変更可能であり、

10

20

30

40

50

- v は 0 ~ 3 の範囲で変更可能であり、
- w は 0 ~ 2 の範囲で変更可能であり、
- x は 0 ~ 2 の範囲で変更可能であり、
- y は 1 1 ~ 1 2 . 5 の範囲で変更可能である。

一実施形態では、固体電解質材料は、式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物である。アノードはリチウム金属を含むことができる。アノードは、本質的にリチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛で構成できる。電気化学デバイスの1つのバージョンでは、各セルの固体状電解質は、アノードまたはカソードに化学的または物理的に結合されていない。電気化学デバイスの別のバージョンでは、各セルの固体状電解質がカソードに化学的に結合され、カソードによって物理的に支持される。電気化学デバイスの1つのバージョンでは、複数のセルは連続集電体に結合され、複数のセルの間隔は不連続であり、アスペクト比を低下させて各セルの固体状電解質への物理的応力 (physical stress) を緩和する。電気化学デバイスの1つのバージョンでは、各セルの固体状電解質は、1ナノメートルから1ミリメートルの範囲の厚さを有する。カソードは、リチウム金属酸化物からなる群から選択されるリチウムホスト材料を含み、前記金属が、アルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つ以上であり、および一般式 LiMPO_4 を有するリチウム含有リン酸塩を含み、M がコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上であってもよい。これにより、電気化学デバイスの各セルの固体状電解質の粒界での金属の伝播を緩和する代替ソリューションを提供する。

【0029】

別の態様では、本開示は、カソードと、リチウム、マグネシウム、ナトリウムまたは亜鉛等の電気化学的に活性な金属を含むアノードと、カソードとアノードの間に配置された固体状電解質と、カソードと接触する液体電解質と、を備える電気化学セルを提供する。固体状電解質は、金属イオン導電性材料 (例えば、 LLZO) の複数の粒子と、粒子の間の粒界の一部またはすべてに位置する粒界相 (例えば、金属酸化物) とを含む構造を有することができる。金属イオン導電性材料は、式 $\text{Li}_w\text{A}_x\text{M}_2\text{Re}_{3-y}\text{O}_z$ を有するセラミック材料を含むことができ、

ここで、w は 5 ~ 7 . 5 であり、

A は B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr、Ba、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、およびそれらの任意の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、

前記材料は、ガーネット型またはガーネット様の結晶構造を有する。

一実施形態において、金属イオン導電性材料は、式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物である。粒界相は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、およびそれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物を含むことができる。アノードはリチウム金属を含むことができる。液体電解質は、有機溶媒中のリチウム化合物を含むことができる。リチウム化合物は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、および LiCF_3SO_3 (LiTf) から選択でき、有機溶媒は炭酸塩ベースの溶媒、エーテルベースの溶媒、イオン液体、およびそれらの混合物から選択できる。アノードは、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、および亜鉛からなる群から選択される電気化学的に活性な金属を含むことができる。カソードは、リチウム金属酸化物からなる群

10

20

30

40

50

から選択されるリチウムホスト材料を含み、前記金属が、アルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つ以上であり、および一般式 $LiMPO_4$ を有するリチウム含有リン酸塩を含み、Mがコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上であってもよい。

【0030】

別の態様では、本開示は、カソードと、リチウム、マグネシウム、ナトリウムまたは亜鉛等の電気化学的に活性な金属を含むアノードと、カソードとアノードの間に配置された固体状電解質と、カソードと接触する液体電解質と、を備える電気化学セルを提供する。固体状電解質は、式 $Li_uRe_vM_wA_xO_y$ を有する固体電解質材料の単結晶を含むことができ、

ここで、Reは、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuを含む、+3の公称価数を持つ元素の任意の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、およびSiを含む、+3、+4、+5または+6の公称価数を持つ金属の任意の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、およびMnを含む、+1、+2、+3、または+4の公称価数を持つドーパント原子の任意の組み合わせとすることができ、

uは3~7.5の範囲で変更可能であり、

vは0~3の範囲で変更可能であり、

wは0~2の範囲で変更可能であり、

xは0~2の範囲で変更可能であり、

yは11~12.5の範囲で変更可能である。

固体状電解質は、式 $Li_{6.25}La_3Zr_2Al_{0.25}O_{12}$ を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物等の固体電解質材料の単結晶を含むことができる。アノードはリチウム金属を含むことができる。液体電解質は、有機溶媒中のリチウム化合物を含むことができる。リチウム化合物は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($LiFSI$)、 $LiN(CF_3SO_2)_2(LiTFSI)$ 、および $LiCF_3SO_3(LiTf)$ から選択でき、有機溶媒は炭酸塩ベースの溶媒、エーテルベースの溶媒、イオン液体、およびそれらの混合物から選択できる。アノードは、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、および亜鉛からなる群から選択される電気化学的に活性な金属を含むことができる。カソードは、リチウム金属酸化物からなる群から選択されるリチウムホスト材料を含み、前記金属が、アルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つ以上であり、および一般式 $LiMPO_4$ を有するリチウム含有リン酸塩を含み、Mがコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルのうちの1つ以上であってもよい。

【0031】

固体状セルは、最新技術と比較してそれらのエネルギー密度、比較的低コスト、および安全性のために、電気自動車のエネルギー貯蔵方法として広く採用されるように位置付けられている。固体状セルは充電式であり、通常、広い温度範囲(高温と低温の両方)で安全で実用的である。本明細書で開示される技術は、これらの利点に貢献し、これらのタイプの電池で観察された欠点を克服する。電気自動車での採用を超えて、固体状電池は、家電や住宅/商業用緊急バックアップ電源システムを含む、ただしこれらに限定されず、さまざまなエネルギー貯蔵アプリケーション向けに開発されている。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、リチウム金属電池の概略図である。

【図2A】図2Aは、粒内移行方式(a transgranular manner)で多結晶固体電解質(例えば、LLZO)を通るリチウム金属めっきを示す電気化学セルの断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2 B】図 2 B は、粒間方式 (an intergranular manner) での多結晶固体電解質 (例えば、LLZO) を通るリチウム金属めっきを示す電気化学セルの断面図である。

【図 3 A】図 3 A は、未修正の粒界 (unmodified grain boundaries) を有する金属イオン導電性材料 (例えば、LLZO) を含む粒を有する固体電解質を使用するリチウム電気化学セルの断面図である。

【図 3 B】図 3 B は、リチウム金属の伝播を防ぐ修正された粒界を有する金属イオン導電性材料 (例えば、LLZO) を含む粒を有する固体電解質を使用するリチウム電気化学セルの断面図である。

【図 3 C】図 3 C は、未修正の粒界を有する金属イオン導電性材料 (例えば、LLZO) を含む粒を有する固体電解質を使用するリチウム電気化学セル内の未修正の粒界に集積するリチウム金属を示す概略図である。

10

【図 4 A】図 4 A は、単結晶固体 LLZO 電解質膜を使用するリチウム電気化学ユニットセルの断面図である。

【図 4 B】図 4 B は、連続金属箔集電体 (a continuous metal foil current collector) に結合された単結晶固体 LLZO 電解質膜 (a single-crystal solid LLZO electrolyte membrane) を含む複数のユニットセルを使用するが、ユニットセルの間のギャップまたは応力緩和によって物理的に分離されたリチウム電気化学デバイスの断面図である。

【図 5】図 5 は、ゾル-ゲル化学を用いて MgO でコーティングされた LLZO の X 線回折データを示す。(i) ゾル-ゲルコーティング後かつ加熱前 (下)、および (ii) MgO 被覆 LLZO 粉末をペレットにホットプレスした後 (上)。図 5 では、ラベル 501 は Mg_2AlO_4 スピネルが第 2 相であることを示し、ラベル 502 は MgO 被覆 LLZO ペレットを示し、ラベル 503 は MgO 被覆 LLZO 粉末を示す。

20

【図 6】図 6 は、ホットプレスおよび研磨後の MgO ゾルゲル被覆 LLZO (MgO sol-gel coated LLZO) の後方散乱電子走査型電子顕微鏡要素マッピング (backscattered electron scanning electron microscopy element mapping) を示す。マトリックスは La と Zr の均一な分布を示すが、二次相は Mg、Al、O、C に富んでいる。

【図 7】図 7 は、Au-LLZO+MgO-Au および Li-LLZO+MgO-Li セルの電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を示す。

【図 8 A】図 8 A は、比較的大きな LLZO 粒子を作成できることを確認する粒子サイズのヒストグラムである。

30

【図 8 B】図 8 B は、大きな粒子の LLZO の電子後方散乱選択領域回折 (EBSD) 画像である。各色は、例えば、結晶の固有の配向 (例えば、粒) を表す。

【図 9】図 9 A は、リチウム金属の伝播を防止する修正された粒界を有する金属イオン導電性材料 (例えば、LLZO) を含む粒を有する固体電解質を使用するリチウム金属電気化学セルの断面図である。図 9 B は、図 9 A のリチウム金属電気化学セルの側面図および斜視図写真を示す。

【図 10】図 10 は、60 で 0.1 から 1.0 mAh/cm² までの MgO 修正 LLZTO ($Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$) の段階的な定電流サイクリング (stepped galvanostatic cycling) のグラフを示す。

【図 11】図 11 は、60 で 0.1 から 1.0 mAh/cm² までの非修正 LLZTO ($Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$) の段階的な定電流サイクリングのグラフを示す。

40

【0033】

以下の詳細な説明を考慮すると、本発明はよりよく理解され、上記のもの以外の特徴、態様および利点が明らかになるであろう。そのような詳細な説明は、図面を参照し、図面では、同じ参照番号が、図から図の同じ部分を指すために使用される。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の任意の実施形態を詳細に説明する前に、本発明は、その適用において、以下の説明に記載されるかまたは以下の図面に示される構成の詳細および構成要素の配置に限定

50

されないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施または実行することができる。また、本明細書で使用される語法および用語は説明のためのものであり、限定と見なされるべきではないことを理解されたい。本明細書における「含む」、「含む」または「有する」およびその変形の使用は、その後列挙されるアイテムおよびその同等物ならびに追加アイテムを包含することを意味する。

【0035】

以下の議論は、当業者が本発明の実施形態を作成および使用することを可能にするために提示される。例示された実施形態に対する様々な修正は、当業者には容易に明らかであり、本明細書の一般的な原理は、本発明の実施形態から逸脱することなく他の実施形態および用途に適用できる。したがって、本発明の実施形態は、示される実施形態に限定されることを意図するものではなく、本明細書に開示される原理および特徴と一致する最も広い範囲を与えられるべきである。当業者は、本明細書で提供される例が多くのある有用な代替物を有し、本発明の実施形態の範囲内に入ることを認識するであろう。

10

【0036】

1つの非限定的な応用例では、本発明の固体電解質116は、図1に示されるようなりチウム金属電池110で使用することができる。リチウム金属電池110は、カソード114と接触する集電体112（例えば、アルミニウム）を含む。固体電解質116は、カソード114とアノード118との間に配置され、アノード118は、集電体122（例えば、アルミニウム）と接触している。リチウム金属電池110の集電体112および122は、電気部品（electrical component）124と電気的に連絡することができる。電気部品124は、リチウム金属電池110を、電池を放電する電気負荷または充電する充電器と電気的に連絡することができる。

20

【0037】

第1の集電体112および第2の集電体122は、導電性金属または任意の適切な導電性材料を含むことができる。いくつかの実施形態では、第1の集電体112および第2の集電体122は、アルミニウム、ニッケル、銅、それらの組み合わせおよび合金を含む。他の実施形態では、第1の集電体112および第2の集電体122は、0.1ミクロン以上の厚さを有する。第1の集電体112および第2の集電体122はそれぞれ、0.1ミクロンから400ミクロンの間、10ミクロンから200ミクロンの間、または50ミクロンから150ミクロンの間の厚さを有することができる。図1に描かれた厚さは縮尺通りに描かれておらず、第1の集電体112と第2の集電体122の厚さは異なってもよいことを理解されたい。

30

【0038】

リチウム金属電池110のカソード114に適した活物質は、リチウムイオンを貯蔵し、その後放出することができるリチウムホスト材料である。カソード活物質の一例は、金属がアルミニウム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよびバナジウムのうちの1つまたは複数であるリチウム金属酸化物である。リチウム金属酸化物の非限定的な例は、 LiCoO_2 (LCO)、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 (LMO)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等である。カソード活物質の別の例は、一般式 LiMPO_4 を有するリチウム含有リン酸塩であり、ここで、Mは、リン酸鉄リチウム(LFP)およびフルオロリン酸鉄リチウム(lithium iron fluorophosphates)等のコバルト、鉄、マンガン、およびニッケルの1つ以上である。電子伝導性、層の順序、脱リチウムの安定性およびカソード材料のサイクル性能に影響を与えるために、Co、Mn、Ni、Cr、Al、またはLi等の多くの異なる元素を構造に置換または追加することができます。カソード活物質は、これらのカソード活物質の任意の数の混合物であり得る。カソードは、0.1ミクロンと400ミクロンの間、10ミクロンと200ミクロンの間、または50ミクロンと150ミクロンの間の厚さを有することができる。

40

【0039】

50

一部の実施形態では、リチウム金属電池 110 のアノード 118 に適した活物質は、リチウム金属からなる。他の実施形態では、例示的なアノード 118 材料は、本質的にリチウム金属からなる。あるいは、適切なアノード 118 は、本質的にマグネシウム、ナトリウム、または亜鉛金属からなる。アノードは、0.1 ミクロンから 400 ミクロンの間、10 ミクロンから 200 ミクロンの間、または 50 ミクロンから 150 ミクロンの間の厚さを有してもよい。

【0040】

固体状電解質 116 は、金属イオン導電性材料の複数の粒子を有する多結晶固体電解質を含むことができる。例えば、金属イオン導電性材料は、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、または亜鉛のイオンを伝導し得る。Monroe モデル [参考文献 6] は、多結晶固体電解質には適用できないと我々は信じている。多結晶材料は、粒と粒界を含む。しかし、金属（リチウム等）フィラメントの開始と伝播を制御する際に粒界が果たす役割は、不明な場合がある。それでも、粒子 204 と粒界 206 を含む多結晶材料の 2 つの可能な伝播メカニズム（図 2 A および 2 B を参照）のうち、リチウム電極 202、210 からのリチウムは、粒内（transgranularly）208 ではなく粒間（intergranularly）209（図 2 B）を優先的に伝播することを確認した（図 2 A 参照）。伝播モードを理解することで、金属リチウム電極を使用する固体状電池の充電中にリチウムがめっきされる電流密度を高めるために、微細構造および/またはインターフェースをより良く設計するための取り組みを進めた。

【0041】

図 2 B を参照して説明したように、リチウム金属 - 粒界 - 粒子接合（lithium metal-grain boundary-grain junction）として故障の点源を明確に特定した後、多結晶固体電解質でのリチウム金属の浸透を抑制するアプローチを開発した。図 3 A を見ると、電気化学セル 300 の動作中、リチウム金属アノード 302 からのリチウム金属 303 はカソード 310（上記のカソード材料を含む）に向かって移動し、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）粒 304 と多結晶固体電解質 305 の粒界 306 との間の接合部（三重点界面）で伝播し始める。本発明は、粒子 304 間の粒界の一部または全部に位置する粒界相 307 を含むために、電気化学セル 300 A の多結晶固体電解質 305 を修正する（図 3 B を参照）。粒界相 307 は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）粒 304 と粒界 306 との間の接合部でのリチウム金属の伝播を防止する。修正された粒界は、好ましくは以下の特性（1）電子伝導を防止する、（2）イオン導電性であってもなくてもよい、（3）高温処理中に粒界の化学的修正が粒界に残るように、粒子に溶解しない、（4） Li^+/Li^0 酸化還元電位で電気化学的に安定している、（5）リチウム金属の伝播を抑制するために、リチウム金属 - 粒界 - 粒子接合の表面エネルギーを増加させる、を示す。

【0042】

多結晶固体電解質 305 は、0.1 ~ 2000 ミクロン、または 1 ~ 1000 ミクロン、または 5 ~ 100 ミクロン、または 5 ~ 50 ミクロン、または 5 ~ 25 ミクロンの厚さを有し得る。粒界の化学的修正により粒界の抵抗が増加するかもしれないが、実際には、多結晶固体電解質膜の厚さは、1 粒または数粒（総厚約 10 μm ）の厚さに過ぎない場合がある。したがって、粒界が存在しない場合（1 つの粒子の厚さのみ）、または膜内に数個の粒子の厚さがある場合がある。これらの化学的修正は、固体電解質膜の抵抗を増加させる可能性があるが、比較的薄い（ $\sim \text{nm}$ ）粒界を生成するように（原子層堆積、物理蒸着、またはゾルゲル化学を使用して）設計できる。低次元性のおかげで、抵抗に対する修正された粒界の全体的な寄与は、比較的低い値に減少し得る。

【0043】

多結晶固体電解質 305 の粒子 304 を含む例示的な金属イオン導電性材料は、式 $\text{Li}_x\text{Re}_y\text{M}_w\text{A}_x\text{O}_y$ を有する金属イオン伝導性セラミック材料であり、ここで、Re は、La、Nd、Pr、Pm、Sm、Sc、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu を含む、+3 の公称価数を持つ元素の任意の組み合わせとすることができ、

10

20

30

40

50

Mは、Zr、Ta、Nb、Sb、W、Hf、Sn、Ti、V、Bi、Ge、およびSiを含む、+3、+4、+5または+6の公称価数を持つ金属の任意の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、およびMnを含む、+1、+2、+3、または+4の公称価数を持つドーパント原子の任意の組み合わせであり、

uは3～7.5の範囲で変更可能であり、

vは0～3の範囲で変更可能であり、

wは0～2の範囲で変更可能であり、

xは0～2の範囲で変更可能であり、

yは11～12.5の範囲で変更可能である。

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 材料は、金属イオン導電性セラミック材料としての使用に有益です。LLZO材料の電子伝導率は $2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であると報告されている。Ezhiyl Rangasamy、Jeff Wolfenstine、Jeffrey Sakamoto、「The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 」、Solid State Ionics 206 (2012) 28を参照。多結晶固体電解質305の粒304は、0.1～2000ミクロン、または1～1000ミクロン、または5～100ミクロン、または5～50ミクロン、または5～25ミクロンの粒径を有し得る。

【0044】

別の例の金属イオン導電性材料は、ガーネット、ペロブスカイト、NaSICON、またはLiSICON相との酸化物またはリン酸塩材料の任意の組み合わせを含むことができる。金属イオン導電性材料は、固体状材料が無視できる電子伝導性を有し、そして高電圧カソードおよび金属（例えば、リチウム）アノードに対して電気化学的に安定である限り、アノードとカソードの間でイオンを貯蔵および輸送できる任意の固体状材料を含むことができる。

【0045】

粒界相307は、電気絶縁材料を含むことができる。粒界相307は、イオン導電性材料またはイオン抵抗性材料を含むことができる。粒界相307は、 Li^+/Li^0 酸化還元電位以下で電気化学的に安定であり得る。粒界相307は、粒子の間の粒界の表面エネルギーを増加させることができる。一実施形態では、粒界相307は金属酸化物を含む。金属酸化物は、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Er_2O_3 、およびそれらの混合物からなる群から選択することができる。これらの二成分酸化物(binary oxide)は、低電位での安定性のために選択されることができ、通常は電子絶縁性である。

【0046】

図4Aに目を向けると、粒界でのLi金属の伝播を緩和するための代替ソリューションは、カソード410（上記のカソード材料を含み得る）、リチウム金属アノード402、および、単一のLLZO結晶を含む、つまりLLZO粒界を完全に排除する固体電解質404を含む電気化学セル400である。単結晶セラミックは脆くて弱いため、LLZO結晶のアスペクト比は比較的小さくなければならない。図4Bは、各セル400に単結晶LLZO固体電解質404を使用する複数セル構成を有する電池400Aの例示的な実施形態を示す。ギャップ415または応力緩和の導入によりセル400を個々のユニットに分割することにより、LLZO膜のアスペクト比を小さくすることができる。つまり、大面積 ($> 1 \text{ m}^2$) および薄いシートの代わりに、面積を劇的に縮小 ($< 1 \text{ m}^2$) しながら、比較的薄い（たとえば、1nmから1mmの厚さ）を維持する。加えて、LLZO単結晶404は、カソード410がLLZO単結晶404の物理的支持を提供するように、カソード410に化学的および/または強く結合される。電池400Aは、上記の集電体材料であり得る集電体412、414を含むことができる。別の実施形態では、LLZOは、カソード410またはアノード402に結合する必要はない。別の実施形態では、LLZ

10

20

30

40

50

Oは、直接、または無機、有機ポリマー材料を含む中間層を使用して、または機械的「ロックアンドキー」ボンドを通して、カソード410に結合することができる。

【実施例】

【0047】

以下の実施例は、本発明の特定の実施形態および態様を実証およびさらに説明するために提供され、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0048】

[実施例1]

LLZAO(立方晶相を安定化させるためにLLZOに0.25モルのAlを添加)粒界が上述の酸化物の1つを使用して修正できることを実証するために、MgOをLLZAO微細構造に組み込んだ。ゾルゲル法を使用してLLZAO粒子をコーティングし、1100で1時間ホットプレスした。X線回折-XRD(図5を参照)、走査型電子顕微鏡(SEM)(図6を参照)、および電気化学インピーダンス分光法(EIS)(図7を参照)を使用して、高密度ペレットを特徴付けた。

【0049】

XRDデータは、ホットプレス後にLLZAOがMgAl₂O₄を含んだことを示している。MgOはLLZOのAlの一部と反応して、MgAl₂O₄を形成し、LLZAO微細構造内に二次相が残っている可能性がある。SEM(図6)分析により、Mg、Al、およびOに富む領域がMgAl₂O₄である可能性が高いことが確認され、これはXRDデータと一致する。MgAl₂O₄にはかなりの量のCも含まれていた。EISデータは、微細構造にMgAl₂O₄が存在するにもかかわらず、LLZAOは依然としてイオン導電体であることを確認する。さらに、LLZAO+MgOは、MgOが存在しない典型的なLLZAOよりも著しく高い合計抵抗を示した。これは、MgAl₂O₄またはMgOが粒界に存在し、結果として抵抗が増加したことを示唆する。これらのデータは、MgOがLLZAO内で安定した相を形成し、粒界でより均一に分布することを確認するものである。

【0050】

[実施例2]

単結晶LLZOセルアプローチを実証するために、粒径を1μmから>1500μmの間に制御するプロセスが開発された。このプロセスでは、粒子を成長させるためにLLZOを1100から1400の間で高密度化した。電子後方散乱選択領域回折(EBSD)を使用して粒子を(結晶方位によって)識別し、粒子サイズと粒子サイズ分布を決定した(図8Aを参照)。大きな粒子に加えて、LLZOも光学的に透明になり、その結果として無視できる気孔率を示す。この処理アプローチを使用して、図4Aのセル構成を有効にすることができる。図8Aおよび8Bを見ると、大きなLLZO粒子の製造が示されている。図8Aでは、粒子サイズのヒストグラムにより、比較的大きなLLZO粒子を作成できることが確認された。図8Bでは、大きい粒子のLLZOのEBSD画像が示されており、各色は、粒子等のユニークな結晶方位を表している。

【0051】

[実施例3]

高密度フィルムが形成できることを実証するために、例示的な電気化学セル構造が準備された。図9Aに示すように、セル構造500は、ニッケル箔集電体510、リチウム金属アノード512、リチウム金属の伝播を防ぐMgO修正された粒界を含むLLZOを含む粒子を有する10μm厚の固体電解質514、液体電解質516中のLiMO₂粒子(ここでMは金属、例えばLiCoO₂)を含むカソード活物質518、およびアルミニウム集電体520を含む。図9Bから、緻密な膜を形成できることが分かる。図9Bのフィルムは、0.1~0.2mS/cmの総イオン伝導度を有していた。

【0052】

図9Aの電気化学セルでは、例示的な液体電解質516は、有機溶媒中にリチウム化合物を含む。リチウム化合物は、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、リチウムビス(フ

10

20

30

40

50

ルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、および LiCF_3SO_3 (LiTf)から選択することができる。有機溶媒は、炭酸塩ベースの溶媒、エーテルベースの溶媒、イオン液体、およびそれらの混合物から選択されてもよい。炭酸塩ベースの溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびブチレンカーボネートからなる群から選択されてもよい。エーテルベースの溶媒は、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、モノグライム、ジグライム、テトラグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、1,2-ジメトキシエタン、および1,4-ジオキサランからなる群から選択されてもよい。

10

【0053】

図9Aの電気化学セル500では、代替固体状電解質は、好ましくは式 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物等の固体電解質材料の単結晶を含む。

【0054】

図9Aの電気化学セルにおいて、液体電解質の代替物は、ゲル化電解質または固体状電解質である。

【0055】

[実施例4]

LLZTO($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$)の修正を実証するために、20サイクルのMgOでの原子層堆積(ALD)によりゆるいLLZTO粉末をコーティングした。コーティングされた粉末は、1150で30分間、急速誘導加熱プレスされた。高密度化されたペレットはディスクに切断され、研磨された。ペレットの両側にリチウムを適用し、セルを $0.10\text{mA}/\text{cm}^2$ から $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度から60で定電流で循環させ、サイクルごとに $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ずつ増加し、 $0.250\text{mAh}/\text{cm}^2$ のリチウムがめっきされた後に方向を反転させた(図10を参照)。平坦な電圧プロファイルは、Li/LLZO界面が安定しており、最大 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ の電流密度で界面または粒界に沿って劣化が発生していないことを示す。

20

【0056】

サンプルの第2セットは、LLZTOホットプレスおよび処理ステップを繰り返したが、処理の前に粉末上にMgOのALD堆積は行わなかった。その後、Li/LLZTO/Liセルが製造されました。同じ条件下でのステップ定電流試験では、図11に示すような電圧プロファイルが生成された。これらの電圧プロファイルは、各定電流ステップサイクルで顕著な分極を示し、Li/LLZTO界面または粒界での劣化によるLi/LLZTO/Liセルからの抵抗の増加を示している。

30

【0057】

[参照:]

1. EV Everywhere Grand Challenge, Available from: <http://energy.gov/eere/vehicles/ev-everywhere-grand-challenge-does-10-year-vision-plug-electric-vehicles>.

40

2. Sakamoto J., Super-ionic Conducting Oxide Electrolytes. Handbook of Solid State Batteries. 2015;6:391.

3. Stramare S, Thangadurai V, Weppner W., Lithium lanthanum titanates: a review. Chemistry of materials. 2003;15(21):3974-90.

4. Bohnke O, Bohnke C, Fourquet J., Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. Solid State Ionics. 1996;91(1-2):21-31.

5. Ni JE, Case ED, Sakamoto JS, Rangasamy E, Wolfenstine JB., Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic g

50

arnet. Journal of Materials Science. 2012;47(23):7978-85.

6. Monroe C, Newman J., The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. Journal of The Electrochemical Society. 2005;152(2):A396-A404.

7. Sharafi A, Meyer HM, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J., Characterizing the Li-Li₇La₃Zr₂O₁₂ interface stability and kinetics as a function of temperature and current density. Journal of Power Sources. 2016;302:135-9.

8. Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan C-W., Direct observation of lithium dendrites inside garnet type lithium-ion solid electrolyte. Electrochemistry Communications. 2015;57:27-30. 10

9. Ishiguro K, Nakata Y, Matsui M, Uechi I, Takeda Y, Yamamoto O, et al., Stability of Nb-Doped Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂ with Lithium Metal. Journal of The Electrochemical Society. 2013;160(10):A1690-A3.

10. Kim Y, Yoo A, Schmidt R, Sharafi A, Lee H, Wolfenstine J, et al., Electrochemical Stability of Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Mo_{0.5}O₁₂ (M= Nb or Ta) against Metallic Lithium. Frontiers in Energy Research. 2016;4:20.

11. Cheng EJ, Sharafi A, Sakamoto J., Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ ceramic electrolyte. Electrochimica Acta. 2017;223:85- 91. 20

【 0 0 5 8 】

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

【 0 0 5 9 】

したがって、本発明は、固体状電池の多結晶固体電解質を通る金属の伝播を抑制し、潜在的に排除する方法を提供する。以前に提案された理論では、リチウム/電解質界面での金属フィラメントの開始は、リチウム/電解質せん断弾性率によって支配され、固体電解質せん断弾性率がリチウムの係数よりも2倍高いように、リチウムフィラメントの開始を防止できると述べていた。これは、多結晶固体電解質には適用できないことが示されている。比較的高いせん断弾性率を持つ多結晶固体電解質を通る金属リチウムの伝播が観察されている。本開示の方法は、この最近観察された問題に対する解決策を提供し、リチウム/電解質界面の安定性を向上させ、固体状電池の劣化を軽減し、充電率を改善する。 30

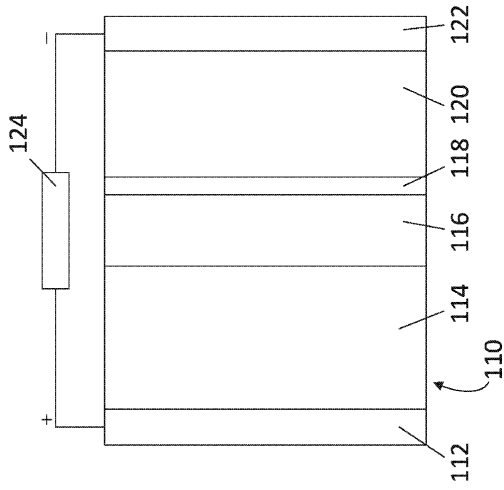
【 0 0 6 0 】

本発明はまた、固体電解質におけるリチウム金属の伝播を抑制または排除するための別の材料技術を提供する。本発明の電気化学セルの実施形態は、カソードと、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、亜鉛等の電気化学的に活性な金属を含むアノードと、カソードとアノードの間に配置された固体状電解質とを含み、固体状電解質は固体電解質材料の単結晶を含む。これは、電気化学セルの固体状電解質の粒界での金属の伝播を緩和する代替ソリューションを提供します。

【 0 0 6 1 】

特定の実施形態を参照して本発明をかなり詳細に説明したが、当業者は、本発明が、説明された実施形態以外にも実施できることを理解するであろう。ここで、説明された実施形態は説明のために提示されたものであり、本発明はこれに制限されない。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説明に限定されるべきではない。 40

【図面】
【図 1】



【図 2 A】

Fig. 1

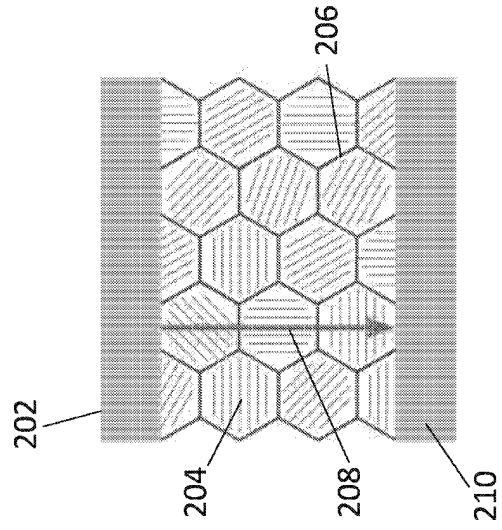


Fig. 2A

10

【図 2 B】

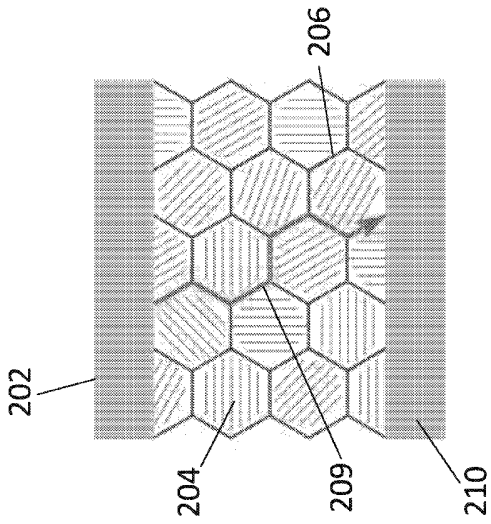


Fig. 2B

【図 3 A】

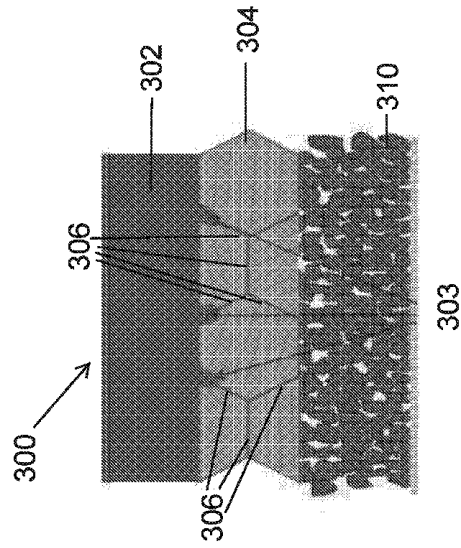


Fig. 3A

20

30

40

50

【図 3 B】

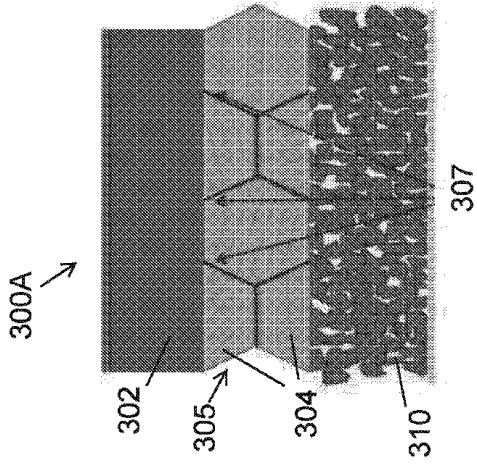


Fig. 3B

【図 3 C】

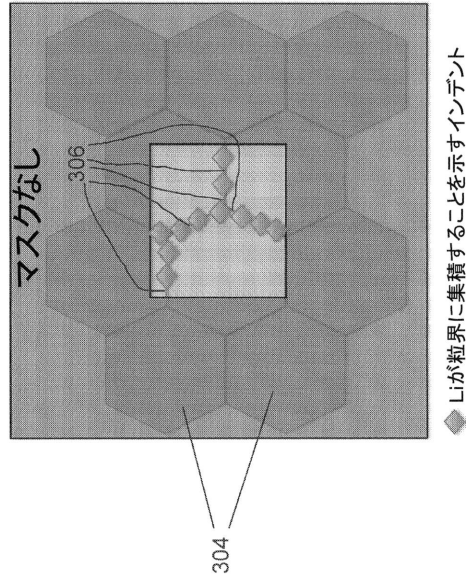


Fig. 3C

【図 4 A】

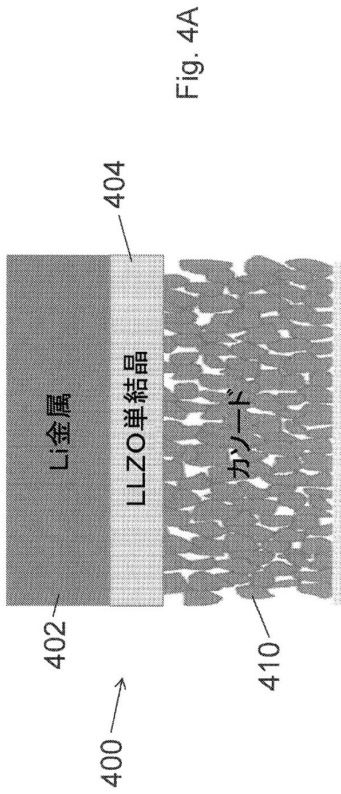


Fig. 4A

【図 4 B】

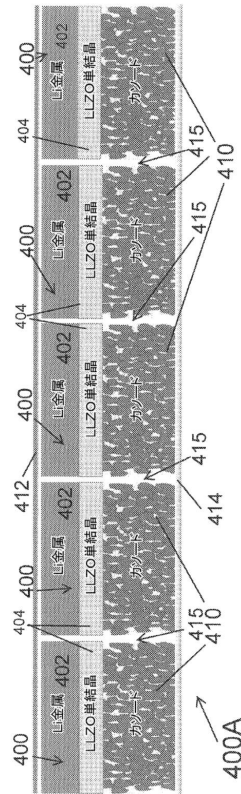


Fig. 4B

【 図 5 】

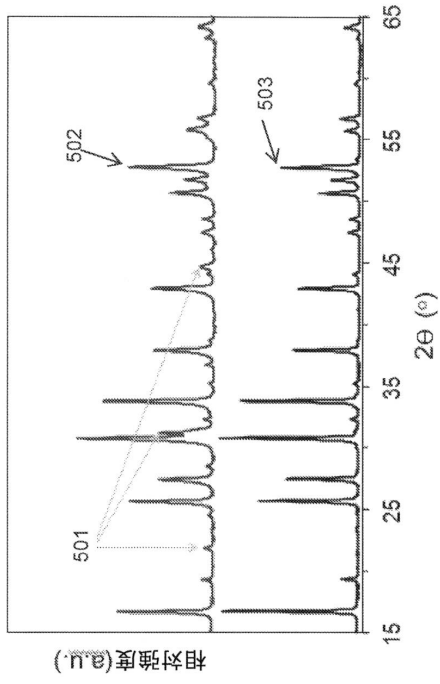


Fig. 5

【 図 6 】

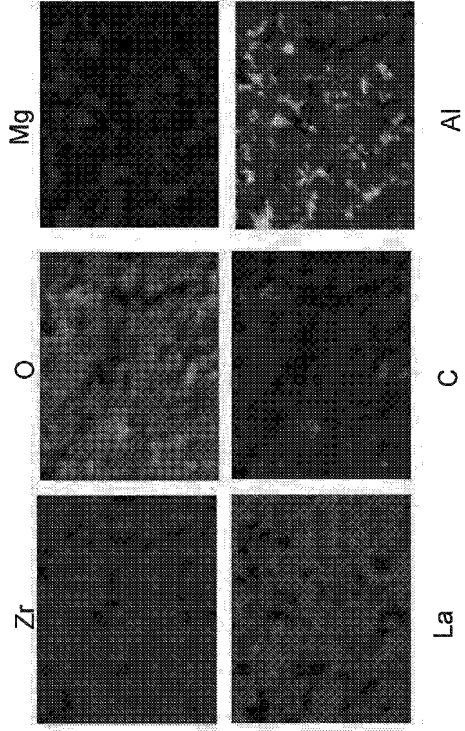


Fig. 6

【 図 7 】

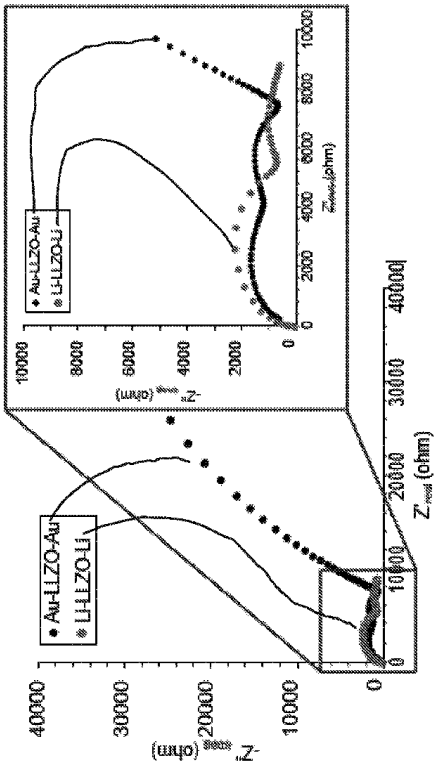


Fig. 7

【 図 8 A 】

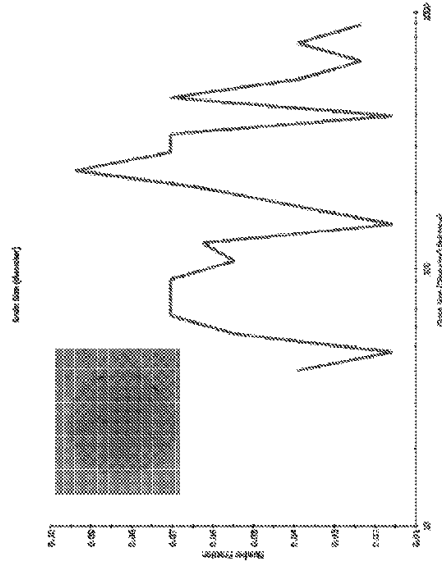


Fig. 8A

10

20

30

40

50

【 8 B 】

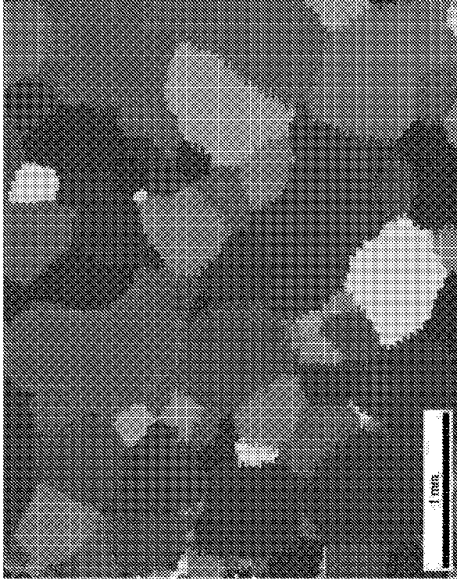


Fig. 8B

【 9 】

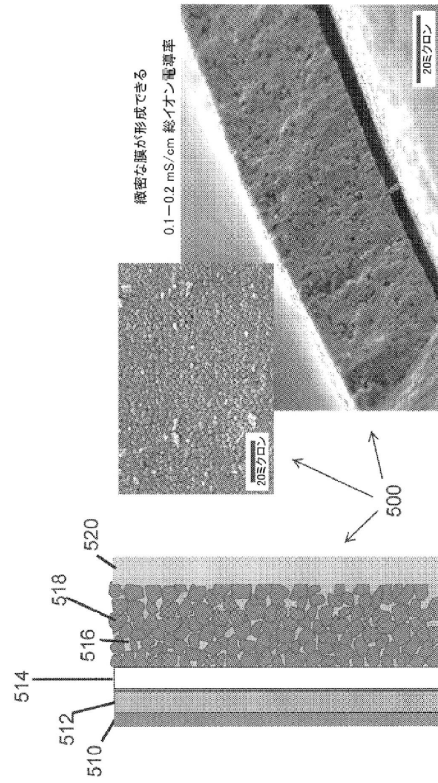


Fig. 9B

Fig. 9A

【 1 0 】

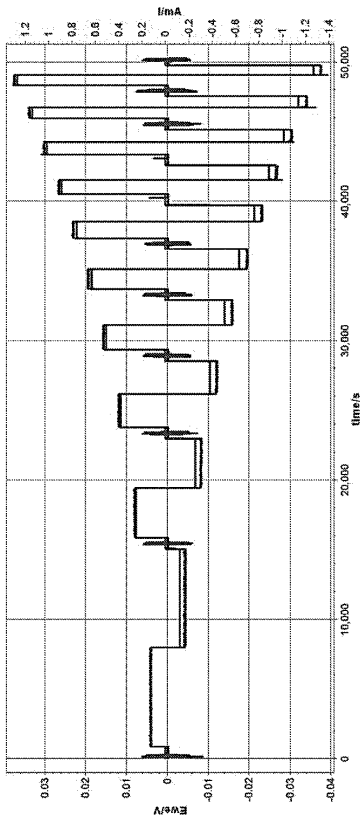


Fig. 10

【 1 1 】

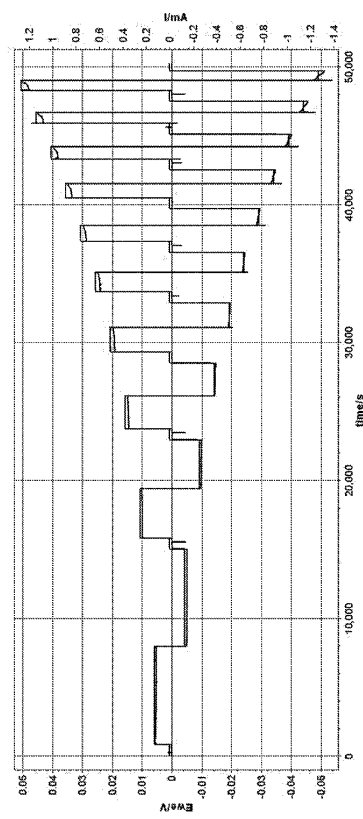


Fig. 11

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/052(2010.01) H 0 1 M 10/052
 H 0 1 M 10/054(2010.01) H 0 1 M 10/054

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

シャラフィ アスマ

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

(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

(72)発明者

ダスグプタ ネイル ピー .

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

カジヤック エリック

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

審査官 結城 佐織

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 6 / 0 6 9 7 4 9 (W O , A 1)

HAN,X.etal. , Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries , Nature Materials , 2016年 , volume 16 , 572-579

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 4 / 4 0

H 0 1 M 4 / 4 2

H 0 1 M 4 / 4 6

H 0 1 M 1 0 / 0 5 4

H 0 1 M 4 / 3 8