

(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2017-532736

(P2017-532736A)

(43) 公表日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/1395 (2010.01)	H01M 4/1395	5H017
H01M 4/64 (2006.01)	H01M 4/64 A	5H050
H01M 4/66 (2006.01)	H01M 4/66 A	
H01M 4/74 (2006.01)	H01M 4/74 C	
H01M 4/40 (2006.01)	H01M 4/40	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-515709 (P2017-515709)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月23日 (2015. 9. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年5月18日 (2017. 5. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/051759
 (87) 国際公開番号 W02016/049213
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)
 (31) 優先権主張番号 62/054, 267
 (32) 優先日 平成26年9月23日 (2014. 9. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660
 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
 APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ パウアーズ アベニュー 3050
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ハール, サブラーマンヤ ピー.
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 94040, マウンテン ビュー, エフ435, ショワーズ ドライブ 49
 Fターム(参考) 5H017 AA03 CC03 CC05 DD05
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護された負極を有する電気化学セル

(57) 【要約】

電気化学セルのための負極を製造する方法は、導電性基板を提供することと；基板の上に金属層を堆積させることと；基板の上に多孔性層を形成するために金属層を陽極酸化することと；多孔性層の上に、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化することと；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと；アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、仮の電極と基板との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して基板の表面までアルカリ金属を駆動し、基板の表面にアルカリ金属リザーバを形成することと含み得る。更に、導電性メッシュは、基板の上の多孔性層の代わりに使用されてもよい。

【選択図】 図 1 1

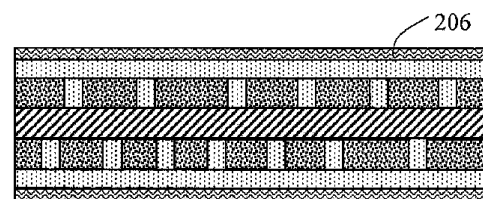


FIG. 11

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電気化学セルのための負極を製造する方法であって、
導電性である基板を提供することと、
前記基板の上に金属層を堆積させることと、
前記基板の上に多孔性層を形成するために前記金属層を陽極酸化することと、
前記多孔性層の上に、前記多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと、
前記イオン伝導性材料の層を高密度化することと、
高密度化された前記イオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと
、
前記アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、前記仮の電極と前記基板との間に電流を通して、高密度化された前記イオン伝導性材料の層を通して前記基板の表面までアルカリ金属を駆動し、前記基板の前記表面にアルカリ金属リザーバを形成することとを含む方法。

【請求項 2】

前記アルカリ金属がリチウム金属である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属層が、アルミニウム、ジルコニウム及びチタニウムから成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポアがナノメートルスケールのポアである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基板が導電性材料でコーティングされたガラスである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属層を前記堆積させることが、前記金属層の物理的気相堆積を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記イオン伝導性材料の層を前記堆積させることが、前記イオン伝導性材料の物理的気相堆積を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記イオン伝導性材料の層を前記高密度化することが、前記イオン伝導性材料の層を炉アニールすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

電気化学セルのための負極を製造する方法であって、
導電性メッシュを提供することと、
前記導電性メッシュの上に、前記導電性メッシュの孔の中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと、
前記イオン伝導性材料の層を高密度化することと、
高密度化された前記イオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと
、
前記アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、前記仮の電極と前記導電性メッシュとの間に電流を通して、高密度化された前記イオン伝導性材料の層を通して前記導電性メッシュの表面までアルカリ金属を駆動し、前記導電性メッシュの前記表面にアルカリ金属リザーバを形成することとを含む方法。

【請求項 10】

前記アルカリ金属がリチウム金属である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記孔がマイクロメートルスケールの孔である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記負極がフレキシブルである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

電気化学セルのための負極を製造する方法であって、

導電性基板を提供することと、

前記導電性基板の上にイオン伝導性材料の層を堆積させることと、

前記イオン伝導性材料の層を高密度化することと、

高密度化された前記イオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと

、
前記アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、前記仮の電極と前記導電性基板との間に電流を通して、高密度化された前記イオン伝導性材料の層を通して前記導電性基板の表面までアルカリ金属を駆動し、前記導電性基板の前記表面にアルカリ金属リザーバを形成することと

を含む方法。

【請求項 1 4】

前記アルカリ金属がリチウム金属である、請求項 1 3 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、全体として参照により本書に組み込まれている 2014 年 9 月 23 日出願の米国仮特許出願第 62 / 054 , 267 号の利益を主張する。

【0002】

本開示の実施形態は、概して電気化学セルに関し、より具体的には、排他的ではないが、保護された負極に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウム系バッテリーの一般的な故障モードは、バッテリーの電極を短絡させるように成長することがあるリチウムデンドライトの成長である。明らかに、デンドライト形成の発生を減少させるアルカリ金属系のバッテリー設計が必要とされている。

【発明の概要】

【0004】

本開示には、セパレータによって分離された正極及び負極と、イオン伝導性マトリックスとして作用する電解質とを含む、バッテリーなどの電気化学エネルギーストレージデバイスであって、負極が、アルカリ金属デンドライト形成の発生を低減又は排除するように構成される、電気化学エネルギーストレージデバイスが記載される。負極は、セパレータとして作用する高密度化されたイオン伝導性材料で製造され得る。更に、負極は、保護されたアルカリ金属電極として構成され得る。

【0005】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極を製造する方法は、導電性である基板を提供することと；基板の上に金属層を堆積させることと；基板の上に多孔性層を形成するために金属層を陽極酸化することと；多孔性層の上に、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化することと；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと；アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、仮の電極と基板との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して基板の表面までアルカリ金属を駆動し、基板の表面にアルカリ金属リザーバを形成することと含み得る。

【0006】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極を製造する方法は、導電性メッシュを提供することと；多孔性層の上に、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延び

10

20

30

40

50

るイオン伝導性材料の層を堆積させることと；導電性メッシュの上に、導電性メッシュの孔の中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化することと；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと；アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、仮の電極と導電性基板との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して導電性メッシュの表面までアルカリ金属を駆動し、導電性メッシュの表面にアルカリ金属リザーバを形成することと含み得る。

【 0 0 0 7 】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極を製造する方法は、導電性基板を提供することと；導電性基板の上にイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化することと；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと；アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、仮の電極と導電性メッシュとの間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して導電性基板の表面までアルカリ金属を駆動し、導電性基板の表面にアルカリ金属リザーバを形成することと含み得る。

10

【 0 0 0 8 】

本開示の上記及びその他の態様と特徴は、添付の図と併せて特定の実施形態の下記の説明を読むことで、当業者には明らかになるだろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

20

【図 1】ある実施形態による第 1 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 2】ある実施形態による第 1 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 3】ある実施形態による第 1 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 4】ある実施形態による第 1 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 5】ある実施形態による第 1 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 6】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 7】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 8】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 9】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

30

【図 10】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 11】ある実施形態による第 2 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 12】ある実施形態による、多孔性層 203 がリチウムイオン伝導体であるときのリチウム金属の基板への移動後の図 11 の構造を示す。

【図 13】ある実施形態による、多孔性層 203 がリチウムイオン伝導体でないときのリチウム金属の基板への移動後の図 11 の構造を示す。

【図 14】ある実施形態による第 3 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 15】ある実施形態による第 3 の負極製造プロセスの概略断面図である。

【図 16】ある実施形態による更なる負極構造の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

40

以下、本開示の実施形態について、当業者が本開示を実施できるように本開示の実施例として提供される図面を参照して、詳細に説明する。本書の図面は、縮尺通りに描かれていない、デバイス及びデバイスプロセスフローの図を含む。とりわけ、図及び以下の例は、本開示の範囲を単一の実施形態に限定することを意図するものではなく、説明又は図示する要素の一部又は全てを入れ替えることによって、他の実施形態も可能になる。更に、既知の構成要素を使用して、本開示のある要素が部分的に又は完全に実施可能である場合、かかる既知の構成要素のうちの、本開示の理解に必要な部分のみを説明し、かかる既知の構成要素の他の部分の詳細な説明は、本開示を曖昧にしないように省略する。本明細書では、単数の構成要素を示す実施形態を限定的と見なすべきではなく、むしろ、本開示は、本書に別段の明示的な記載がない限り、複数の同一の構成要素を含む他の実施形態を包

50

含することが意図されており、その逆も同様である。更に、出願人は、そのように明示しない限り、本明細書又は特許請求の範囲内のいかなる用語も、一般的でない意味又は特殊な意味を有すると見なされることを意図していない。更に、本開示は、本書で例示のために言及される既知の構成要素の現在既知である均等物及び将来既知となる均等物も包含する。

【0011】

本開示には、セパレータによって分離された正極及び負極と、イオン伝導性マトリックスとして作用する電解質とを含む、バッテリーなどの電気化学エネルギーストレージデバイスであって、負極が、リチウム金属デンドライト形成の発生を低減又は排除するように構成される、電気化学エネルギーストレージデバイスが記載される。更に、負極は、保護されたりチウム電極として構成され得る。

10

【0012】

図1から図3は、負極の第1の実施形態の製造を示す。図1では、例えば銅、ステンレス鋼、又は導電性材料でコーティングされたガラスなどの誘電体材料などから形成された集電体でもあり得る基板101が提供される。図2において、基板は、ガーネット(LiLaZrO₃(LiLaZr酸化物)、LLZTO(LiLaZrTa酸化物)、硫化物(Li₁₀GeP₂S₁₂、Li₃PS₄)、アンチペロブスカイト(ドーパされたLi₃OX、X=ハロゲン)、LiPON、適切なポリマー材料及び/又は適切なポリマー/ゲル材料などのイオン伝導性材料102でコーティングされ；コーティングは、基板の片面又は両面に堆積されてもよく、PVD、プラズマスプレー、熱スプレー、グリーンテープ堆積などの堆積技術を用いて堆積されてもよい。図3では、焼成、焼結、レーザ若しくは炉アニール、RTPなどの方法を用いて、イオン伝導性材料が高密度化され、高密度化されたイオン伝導性材料103が形成される。高密度化されたイオン伝導性材料は、デンドライト成長を阻止するために、ピンホールがないか、高アスペクト比のポアを有しているべきである。図3に示された負極は、実施形態においては負極の上に直接堆積され得る正極と取り合わされてもよい。負極の高密度化されたイオン伝導性材料103は、もたらされるバッテリーの中でイオン伝導性セパレータとして作用する。この実施形態では、リチウム金属は正極からのものである。正極は、液体電解質を含む又は含まないA1集電体に印刷又はコーティングすることができ、活物質は、正極の液体電解質を減らすためにLi導電性固体電解質と混合することができる。したがって、電気化学セルアセンブリは、正極で液体電解質を減少させ得るため、負電極側に液体電解質は存在しない。加えて、正極は、曲がりや低減し、より高い充電速度性能を得るためにパターン形成され得る。

20

30

【0013】

更に、図3の負極の処理は、図4及び図5に示されるように継続されてもよい。図4では、リチウム金属104が、高密度化されたイオン伝導性材料103の上に堆積されている。(安全上の理由から、リチウム金属堆積面積は、上に堆積されるイオン伝導性材料の表面積よりも小さくされ、リチウム金属がエッジから離れた状態で維持されていることに留意されたい。)図5において、高密度化されたイオン伝導性材料103を通して、リチウムリザーバ105が形成される基板/集電体101の表面までリチウム104を駆動させるために、仮の電極と基板/集電体との間に電流を通すことができるように、例えば銅で形成された仮の電極(図示されず)が、高密度化されたイオン伝導性材料のリチウムで覆われた上面に取り付けられる。全てのリチウムが、有効に、基板と高密度化されたイオン伝導性材料との間の界面に電気化学的に移動できるように、高密度化されたイオン伝導性材料の層とリチウム金属の層との間に混合されたイオン伝導性酸化物を堆積させることができる。図5の負極は、バッテリーを形成するために、上記のような正極と一緒に取り合わされてもよい。図5の実施形態では、リチウムリザーバは、保護されている - リチウムが環境中の酸化元素/化合物を酸化させるのを防止する際に効果的であり得るイオン伝導性材料の層によって負極の表面から分離されており、負極の取り扱いがより容易になることに留意されたい。

40

【0014】

50

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極は、導電性基板と；導電性基板の上の高密度化されたイオン伝導性材料の層と；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上のアルカリ金属の層と；導電性基板の表面にあり、仮の電極をアルカリ金属の層に取り付け、仮の電極と導電性基板との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して導電性基板の表面までアルカリ金属を駆動させることによって形成されたアルカリ金属リザーバとを含み得る。

【0015】

図6から図11は、負極の第2の実施形態の製造を示す。図6では、例えば銅、ステンレス鋼、又は導電性材料でコーティングされたガラスなどの誘電体材料などから形成された集電体でもあり得る基板201が提供される。図7において、基板は、アルミニウム、ジルコニウム又はチタニウムなどの多孔性層を形成するのに適した金属202でコーティングされており、コーティングは、基板の片面又は両面に堆積されてもよく、PVDなどの堆積技術を用いて堆積されてもよい。図8において、金属は、陽極酸化されて多孔性層203を形成する。ポアは、金属層の厚さの一部のみ又は全部を通して延び得、ポアは、典型的にはナノメートルスケール（直径が数十ナノメートルから数百ナノメートル以下、実施形態においては10nmから500nmの範囲）であり、低密度又は高密度のいずれかを有し得る。多孔性層は、典型的には1 - 10ミクロンの厚さの範囲にあり、実施形態では、2 - 5ミクロンの厚さである。図9において、多孔性層は、ガーネット（LLZO、LLZTO）、硫化物（LGPS、 Li_3PS_4 ）、アンチペロブスカイト（ドーブされた Li_3OX 、 X = ハロゲン） LiPON などのイオン伝導材料204、適切なポリマー材料及び/又は適切なポリマー/ゲル材料などでコーティングされる。コーティング204は、PVD、熱蒸発、熱スプレー、電子ビーム蒸発、化学溶液堆積又は化学気相堆積を使用して、ポア内に少なくとも部分的に堆積される。図10において、イオン伝導材料は、焼成、焼結、レーザ又は炉アニール、RTPなどの方法を用いて、高密度化したイオン伝導材料205を形成するために高密度化される。実施形態における高密度化されたイオン伝導材料は、デンドライトの成長を阻止するために、ピンホールがないか、高いアスペクト比のポアを有している。図10に示された負極は、上記のような正極と取り合わされてもよく、実施形態においては、負極の上に直接堆積され得、本実施形態では、リチウム金属は、正極からのものである。

【0016】

更に、図10の負極の処理は、図11から図13に示されるように継続されてもよい。図11では、リチウム金属206が、高密度化されたイオン伝導性材料205の上に堆積されている。（安全上の理由から、リチウム金属堆積面積は、上に堆積されるイオン伝導性材料の表面積よりも小さくされ、リチウム金属がエッジから離れた状態で維持されていることに留意されたい。）図12及び図13において、高密度化されたイオン伝導性材料205を通して、リチウムリザーバ207/208が形成される基板/集電体201の表面までリチウム206を駆動させるために、仮の電極と基板/集電体との間に電流を通すことができるように、例えば銅で形成された仮の電極（図示されず）が、高密度化されたイオン伝導性材料のリチウムで覆われた上面に取り付けられる。なお、図12は、陽極酸化金属がイオン伝導体である場合、例えば、金属がジルコニウム又はチタニウムであり、多孔性層が ZrO_x 又は TiO_x から形成される場合の実施形態に対する結果を示しており、図13は、陽極酸化された金属がイオン伝導体ではないが、リチウムがポアの表面に沿って移動し得る、例えば、金属がアルミニウムであり、多孔性層が Al_2O_3 から形成される場合の実施形態に対する結果を示していることに留意されたい。図12又は図13の負極は、バッテリーを形成するために正極と一緒に取り合わされてもよい。図12及び図13の実施形態では、リチウムリザーバは、保護されている - リチウムが環境中の酸化元素/化合物を酸化させるのを防止する際に効果的であり得るイオン伝導性材料の層によって負極の表面から分離されており、負極の取り扱いがより容易になることに留意されたい。

【0017】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極は、導電性の基板と；基板上の

多孔性の陽極酸化された金属層と；多孔性の層の上にある、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層の高密度化された層と；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上のアルカリ金属の層と；基板の表面にあり、例えば、仮の電極をアルカリ金属の層に取り付け、仮の電極と基板との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して基板の表面までアルカリ金属を駆動させることによって形成されたアルカリ金属リザーバとを含み得る。

【0018】

図14及び図15は、負極の第3の実施形態の製造を示す。図14では、ガラス繊維メッシュ、セラミック繊維メッシュ又はポリマーメッシュなどのメッシュで形成された基板301が提供される。図15において、基板は、ガーネット（LLZO、LLZTO）、硫化物（LGPS、 Li_3PS_4 ）、及び/又はアンチペロブスカイト（ドープされた Li_3OX 、 X =ハロゲン）などのイオン伝導材料302でコーティングされ、コーティングは、メッシュ基板の上面に堆積され、PVD、プラズマスプレー、熱スプレー、グリーンテープ堆積、熱蒸発、電子ビーム蒸発、化学溶液堆積又は化学気相堆積などの堆積技術を使用して堆積されてもよい。更に、銅金属のような薄い金属層303は、もう一方の面がイオン伝導材料302で既にコーティングされたメッシュの裏側に堆積される。次に、この構造は、前述のような高密度化を経て、リチウムリザーバを含むか含まないかのどちらかの負極として使用され得る。本実施形態がフレキシブルな電極を提供することに留意されたい。

【0019】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極を製造する方法は、ガラス繊維メッシュ、セラミック繊維メッシュ又はポリマーメッシュなどのメッシュを提供することと；メッシュの前側に、メッシュの孔の中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を堆積させた後に、メッシュの裏側に金属の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化することと；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上にアルカリ金属の層を堆積させることと；アルカリ金属の層に仮の電極を取り付け、仮の電極と金属の層との間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通してメッシュの裏側の金属の層の表面までアルカリ金属を駆動し、金属の層の表面にアルカリ金属リザーバを形成することとを含み得る。

【0020】

更に、実施形態では、導電性メッシュが、上述の製造プロセスにおいて図8の構造を置き換えるために使用されてもよいが、メッシュの孔が、典型的にはミクロンスケール（直径が数十ミクロンから数百ミクロン以下、実施形態においては、1ミクロンから100ミクロンの範囲内）であるのに対し、陽極酸化された金属のポアは、典型的にはナノメートルスケールであることに留意すべきである。

【0021】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極は、導電性メッシュと；導電性メッシュの上の高密度化されたイオン伝導性材料の層であって、導電性メッシュの孔の中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層と；高密度化されたイオン伝導性材料の層の上のアルカリ金属の層と；導電性メッシュの表面にあり、例えば、仮の電極をアルカリ金属の層に取り付け、仮の電極と導電性メッシュとの間に電流を通して、高密度化されたイオン伝導性材料の層を通して導電性メッシュの表面までアルカリ金属を駆動させることによって形成されたアルカリ金属リザーバとを含み得る。実施形態において、導電性メッシュは、例えば、図15に示されるように、イオン伝導性材料の層と反対のメッシュの側が金属の層でコーティングされた、ガラス繊維メッシュ、セラミック繊維メッシュ又はポリマーメッシュなどのメッシュを含み得る。

【0022】

更に、図8から図15の実施形態など、多孔性基板を含む負極は、多孔性基板を含まない負極と比較すると、バッテリーサイクル（充電サイクル及び放電サイクル中に負極への又は負極からの繰り返されるリチウムの移動）のため改善した応力の取り扱いを示すと予想

されることに留意すべきである。

【0023】

更なる実施形態では、電気化学セルを製造する方法は、ポリオレフィンセパレータなどのセパレータ401の上にA1などの一又は複数の金属を堆積させることと、金属の層を陽極酸化して、デンドライト成長を阻止する垂直に位置合わせされたナノポアを含む陽極酸化された層402を形成し、ゆえに保護シートを形成することと、リチウムと面する陽極酸化された金属を含む、銅層などの、リチウム金属403でコーティングされた集電体層404にこの保護シートを積層することとを含み得る。更に、実施形態において、保護シートは、積層前に、少なくとも部分的にポアの中に堆積するイオン伝導性材料405でコーティングすることができ（イオン伝導性材料は高密度化され得る）、したがって、イオン伝導性材料がリチウムに面することになり、デンドライト形成の防止に役立つ。イオン伝導性材料は、前述の実施形態についての例として提供されるイオン伝導性材料の一又は複数であり得、上述のように方法及び機器を使用して堆積及び高密度化され得る。図16は、イオン伝導性材料を含む、結果としてもたらされた負極構造を示す。

10

【0024】

幾つかの実施形態によれば、電気化学セルのための負極を製造する方法は、セパレータを提供することと；セパレータの上に金属層を堆積させることと；セパレータの上に多孔性層を形成するために金属層を陽極酸化することと；多孔性層の上に、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びるイオン伝導性材料の層を堆積させることと；イオン伝導性材料の層を高密度化し、保護シートを形成することと；高密度化されたイオン伝導性材料に面しているアルカリ金属の層でコーティングされた集電体層を保護シートに積層することとを含み得る。実施形態では、アルカリ金属はリチウムである。

20

【0025】

幾つかの実施形態では、電気化学セルのための負極は、セパレータと；当該セパレータの上の陽極酸化された金属の多孔性層と；多孔性層の上にある、多孔性層のポアの中に少なくとも部分的に延びる高密度化されたイオン伝導性材料の層と；当該高密度化されたイオン伝導性材料の上のアルカリ金属の層と；アルカリ金属の層の上の集電体とを含み得る。実施形態では、アルカリ金属はリチウムである。

【0026】

本開示の実施形態は、特にリチウム負極を参照して説明されてきたが、本開示の原理及び教示は、例えば、ナトリウム又はカリウムなど、他のアルカリ金属負極にも適用される。

30

【0027】

本開示の実施形態は、特に本開示のある実施形態を参照して説明されているが、本開示の精神及び範囲から逸脱することなく、形態及び詳細に変更及び修正を加え得ることは、当業者には容易に明らかになるはずである。

【図 1】



FIG. 1

【図 2】

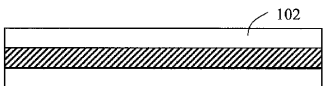


FIG. 2

【図 3】

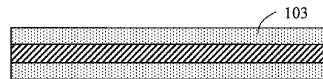


FIG. 3

【図 4】



FIG. 4

【図 5】

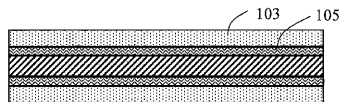


FIG. 5

【図 6】



FIG. 6

【図 7】

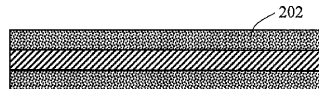


FIG. 7

【図 8】

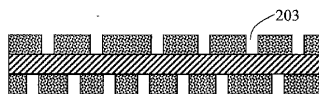


FIG. 8

【図 9】

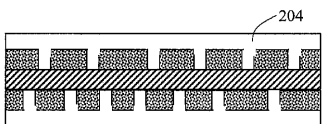


FIG. 9

【図 10】

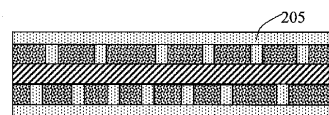


FIG. 10

【図 11】

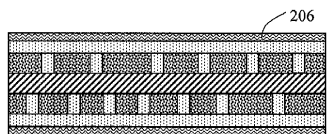


FIG. 11

【図 12】

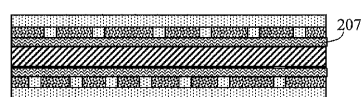


FIG. 12

【図 13】

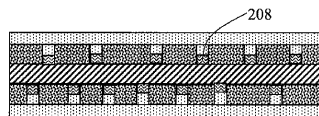


FIG. 13

【図 14】



FIG. 14

【図 15】

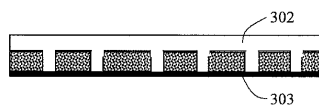


FIG. 15

【図 16】

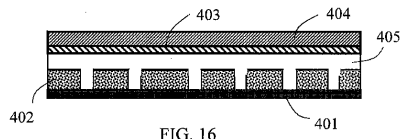


FIG. 16

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/051759
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
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) H01M 4/04; H01M 4/40; H01M 10/40; H01M 4/38; H01M 6/00; H01M 4/133; H01M 2/18; H01M 10/02; H01M 4/139; H01M 10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: negative electrode, attach, temporary electrode, current, alkali metal, densify		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008-0153000 A1 (SALOT, RAPHAEL et al.) 26 June 2008 See claims 1 and 13-16; figures 7 and 11-12.	1-14
A	US 2013-0295452 A1 (RYU, HEE YEON et al.) 7 November 2013 See claim 5.	1-14
A	KR 10-2014-0070156 A (KORBA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 10 June 2014 See claim 1.	1-14
A	US 2008-0050644 A1 (CHRISTENSEN, JOHN F. et al.) 28 February 2008 See claims 14-15.	1-14
A	JP 10-012279 A (DENSO CORPORATION) 16 January 1998 See claims 1-3.	1-14
☐ 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 28 December 2015 (28.12.2015)		Date of mailing of the international search report 28 December 2015 (28.12.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/051759

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0153000 A1	26/06/2008	DE 602007006401 D1 EP 1936722 A2 EP 1936722 A3 EP 1936722 B1 FR 2910721 A1 FR 2910721 B1 JP 2008-159589 A KR 10-2008-0058284 A	24/06/2010 25/06/2008 14/01/2009 12/05/2010 27/06/2008 27/03/2009 10/07/2008 25/06/2008
US 2013-0295452 A1	07/11/2013	CN 103384000 A KR 10-1417268 B1 KR 10-2013-0123142 A	06/11/2013 08/07/2014 12/11/2013
KR 10-2014-0070156 A	10/06/2014	KR 10-1410848 B1	23/06/2014
US 2008-0050644 A1	28/02/2008	CN 101517792 A EP 2041828 A2 EP 2041828 A4 JP 05710122 B2 JP 2009-543294 A KR 10-1294936 B1 KR 10-1361419 B1 KR 10-2009-0029739 A KR 10-2012-0034733 A KR 10-2013-0025948 A US 2008-0003490 A1 US 2011-0081563 A1 US 2015-0004444 A1 US 7726975 B2 US 7846571 B2 US 8859120 B2 WO 2008-002626 A2 WO 2008-002626 A3	26/08/2009 01/04/2009 01/09/2010 30/04/2015 03/12/2009 08/08/2013 11/02/2014 23/03/2009 12/04/2012 12/03/2013 03/01/2008 07/04/2011 01/01/2015 01/06/2010 07/12/2010 14/10/2014 03/01/2008 03/04/2008
JP 10-012279 A	16/01/1998	None	

フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 5H050 AA15 BA16 CB12 FA02 FA04 FA13 HA06