

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6570995号
(P6570995)

(45) 発行日 令和1年9月4日 (2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日 (2019.8.16)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 15 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-249560 (P2015-249560)	(73) 特許権者	507342261
(22) 出願日	平成27年12月22日 (2015.12.22)		トヨタ モーター エンジニアリング ア ンド マニュファクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイティド
(65) 公開番号	特開2016-122650 (P2016-122650A)		アメリカ合衆国、75024 テキサス州 、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド クォーターズ・ドライブ、6565
(43) 公開日	平成28年7月7日 (2016.7.7)		
審査請求日	平成29年10月11日 (2017.10.11)	(74) 代理人	110001195
(31) 優先権主張番号	14/582,699		特許業務法人深見特許事務所
(32) 優先日	平成26年12月24日 (2014.12.24)	(72) 発明者	水野 史敦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国、48105 ミシガン州 、アナーバー、ホワイト・テイル・ラン・ コート、2514
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 全固体金属-金属電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性アノード金属としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属アノードと、
活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、
活性カソード遷移金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質と、
活性カソード金属として前記遷移金属イオンの金属元素を含む金属カソードとを、この
順に含む、全固体金属-金属電池。

【請求項2】

前記活性アノード金属は、リチウム、ナトリウム、またはマグネシウムである、請求項
1に記載の全固体金属-金属電池。

【請求項3】

前記活性アノード金属は、リチウムである、請求項2に記載の全固体金属-金属電池。

【請求項4】

前記アノード電解質は、リチウムリン硫化物である、請求項3に記載の全固体金属-金
属電池。

【請求項5】

前記活性カソード金属は、銀または銅である、請求項1に記載の全固体金属-金属電池
。

【請求項6】

前記活性カソード金属は、銀である、請求項5に記載の全固体金属-金属電池。

【請求項 7】

前記カソード電解質は、銀リン硫化物である、請求項 6 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 8】

前記アノードは、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体電解質をさらに含む、複合金属電極である、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 9】

前記カソードは、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体電解質をさらに含む、複合金属電極である、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 10】

前記アノード電解質は、アモルファスである、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 11】

前記アノード電解質は、非イオン伝導性結着剤をさらに含む、複合体である、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 12】

前記カソード電解質は、アモルファスである、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 13】

前記カソード電解質は、非イオン伝導性結着剤をさらに含む、複合体である、請求項 1 に記載の全固体金属 - 金属電池。

【請求項 14】

初めの充電前に活性アノード金属を含まないアノード集電体と、
活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、
活性カソード遷移金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質と、
活性カソード金属として前記遷移金属を含む金属カソードとを、この順に含み、
前記活性アノード金属イオンはアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンである、全固体金属 - 金属電池。

【請求項 15】

活性アノード金属としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含むアノードと、
活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、
活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質と、
初めの充電前に活性カソード金属を含まないカソード集電体とを、この順に含み、
前記アノード電解質は、前記活性アノード金属に対応するアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを含み、
前記カソード電解質は遷移金属イオンを含む、全固体金属 - 金属電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明
背景

本出願は、全固体電池に関する。特に、本出願は、電解質としてイオン伝導性セラミック固体を含む全固体金属 - 金属電池に関する。

【背景技術】

【0002】

充電式電池は、日常生活においてより一層重要となっている。特に、高いエネルギー密度および高いパワー密度を兼ね備えた充電式電池を有することが望ましい。

【0003】

リチウム (Li) イオン電池は、より高いエネルギー密度およびパワー密度を有するため、ニッケル - 金属水素化物 (Ni - MH) 電池より優れている。従来の Li イオン電池

10

20

30

40

50

は、アノードおよびカソードの両方における同時の Li イオン脱離および挿入の「ロッキングチェア」原理に基づいている。外部回路を介した電子輸送とともに、 Li イオンは、充放電過程中に 2 つの電極間で電解質を介して移動する。このため、 Li イオン電池内部では、 Li イオンは、放出され、かつ電子を受取る 1 つのタイプの担体である。 Li イオン電池のパワー密度は、電解質における Li イオンの拡散速度に関連している。しかしながら、エネルギー密度は、ホスト - ゲストの関係に関連している。このため、 Li イオン電池のエネルギー密度は、電極ホスト構造によって制御されている。

【0004】

1990年代初期における Li イオン電池の商業化以来、 Li イオン電池の性能を改善させることに大変な努力が捧げられてきた。しかしながら、最も進化した Li イオン電池でさえも将来の商業用電気自動車 (EV) の需要を満たすことの可能な電力源として実現可能であるとは考えられない。たとえば、300マイルの走行距離の EV が現在の従来の内燃機関車両に相当するパワートレインを有するためには、およそ 2000 Wh/L のエネルギー密度を有する EV 電池パックが必要とされる。このエネルギー密度は、リチウムイオン活物質の理論限界に近い。

【0005】

さらに、電池は、典型的には、高いエネルギー密度および高いパワー密度を兼ね備えていない。なぜなら、通常、これらの 2 つの特徴の間にはトレードオフの関係が存在するためである。自動車用途のために高い十分なエネルギー密度および高い十分なパワー密度を兼ね備えた究極の充電式電池は、未だ開発されていない。このような次の Li イオン電池の開発に大きな努力が捧げられている。

【0006】

高いエネルギー密度および高いパワー密度を兼ね備えた電池を得るための思想の 1 つは、従来の「ロッキングチェア」原理を超えることである。

【0007】

たとえば、リチウム空気電池は、酸化剤を内部に貯蔵する代わりに、外部 (すなわち空気) から無尽蔵の酸素を使用している。このため、従来の Li イオン電池と比べて、 Li 空気電池はよりずっと高いエネルギー密度を有し、長距離走行電気自動車の分野における用途の可能性がある。しかしながら、正極における不十分な酸素酸化還元反応速度ならびに負極における有害な体積および形態の変化などの未解決の根本的な問題により、 Li 空気電池の実用的用途は、大きく限定されている。このため、 Li 空気電池は、依然として今日の研究テーマである。

【0008】

Placke et al. は、J. Electrochem. Soc., 159 (11), pp. A1755 - A1765 (2012) において、電解質からの二重移動イオンが電池内部で担体として作用する「二重イオン」セルを記載している。すなわち、電解質からの陽イオンおよび陰イオンの両方が、二重イオンセルにおいて充放電反応に関与している。Placke et al. によって記載された二重イオン系は、優れた充放電サイクリング挙動を有するが、最大理論エネルギー密度は、自動車用途に十分であるとは思われない。

【0009】

Takada et al. は、Solid State Ionics, 158, pp. 269 - 274 (2003) において、アノードとしてグラファイト、カソードとして LiCoO_2 、アノード電解質として $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス、およびカソード電解質として $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ ガラスまたは $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ 結晶材料を用いた固体 Li 電池を記載している。ここで、2 種類の Li イオン伝導性固体電解質が電池において使用されているものの、 Li イオンはここでも、両方の電解質において輸送される 1 つのタイプの担体である。このような固体 Li 電池のエネルギー密度は、市販の Li イオン電池のエネルギー密度と同等であることがわかっている。

【0010】

Wang et al. は、Electrochem. Commun., 11, pp. 1834 - 1837 (2009) において、非水系アノード電解質中のLiアノードおよび水系カソード電解質中のCuカソードが、Li超イオン性伝導体ガラス膜であるLISICONによって分離された、金属 - 金属電池を記載している。この金属 - 金属電池においては、Cu溶解/堆積によって従来のLiイオン電池におけるLi挿入/脱離のカソード反応が置き換えられている。このため、Cuカソードは再生可能である。ここで、この金属 - 金属電池においては、Li陽イオンおよびCu陽イオンの2種類の異なる陽イオンが存在している。しかしながら、アノード電解質およびカソード電解質は、Liイオンのみを透過するガラス膜によって分離されているため、Cuイオンはカソード電解質にのみ存在し、Liイオンは、アノード電解質およびカソード電解質の両方に存在している。

10

【0011】

Liイオンは、溶液中では溶媒和された移動担体であるが、伝導性固体中では単独で拡散することが知られている。Wang et al. に記載されている金属 - 金属電池は、溶液および伝導性固体の両方を含有するため、Liイオンは、複雑な工程、すなわち、一方の電極での脱溶媒和、一方の電解質での溶媒和、LISICON膜での脱溶媒和、他方の電解質での溶媒和、および他方の電極での脱溶媒和を経て、一方の電極から他方の電極に移動する。これは、充放電状態の変化とともに界面抵抗変化を引起すため、全体の電池抵抗および性能に悪影響が及ぼされ得る。

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0012】

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., 159(11), pp. A1755 - A1765 (2012)

【非特許文献2】Solid State Ionics, 158, pp. 269 - 274 (2003)

【非特許文献3】Electrochem. Commun., 11, pp. 1834 - 1837 (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

30

全固体電池は、このような複雑な溶媒和 - 脱溶媒和過程を緩和または阻止する可能性がある。さらに、金属は、一般的に、従来のインターカレーション材料より高い理論容量を有しており、金属溶解/堆積メカニズムは、従来の「ロッキングチェア」原理より電池のより高いエネルギー密度を達成する見込みがある。全固体金属 - 金属電池のこれらのすべての可能性を認識して、本発明の発明者らは、高いエネルギー密度および高いパワー密度を兼ね備えた次世代全固体金属 - 金属電池を得るために、このような電池の研究に努力および資源を注いでいる。

【0014】

したがって、本発明の目的は、従来のLiイオン電池より高いエネルギー密度および高いパワー密度の全固体金属 - 金属電池を提供することである。別の目的は、簡単な構造を有する全固体金属 - 金属電池を提供することである。本発明のこれらおよび他の目的、特徴、および利点は、以下の説明および図面からより明らかになるであろう。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

概要

本発明の一実施形態においては、全固体金属 - 金属電池は、活性アノード金属としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含むアノードと、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質と、活性カソード金属として遷移金属を含むカソードとを、この順に含む。

50

【 0 0 1 6 】

別の実施形態においては、全固体金属 - 金属電池は、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質とによって分離された、初期充電前に活性アノード金属を含まないアノード集電体と、活性カソード金属を含むカソードとを含む。

【 0 0 1 7 】

別の実施形態においては、全固体金属 - 金属電池は、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質とによって分離された、活性アノード金属を含むアノードと、初期充電前に活性カソード金属を含まないカソード集電体とを含む。

10

【 0 0 1 8 】

別の実施形態においては、活性アノード金属は、アルカリ金属であり、好ましくは、リチウムまたはナトリウムである。

【 0 0 1 9 】

別の実施形態においては、活性アノード金属は、アルカリ土類金属であり、好ましくは、マグネシウムである。

【 0 0 2 0 】

別の実施形態においては、活性カソード金属は、遷移金属であり、好ましくは、銀または銅である。

【 0 0 2 1 】

20

別の実施形態においては、アノードは、活性アノード金属および活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体電解質を含む、複合金属電極である。

【 0 0 2 2 】

別の実施形態においては、カソードは、活性カソード金属および活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体電解質を含む、複合金属電極である。

【 0 0 2 3 】

別の実施形態においては、アノード電解質および/またはカソード電解質は、アモルファスである。

【 0 0 2 4 】

さらに別の実施形態においては、アノード電解質および/またはカソード電解質は、非イオン伝導性結着剤をさらに含む、複合物である。

30

【 0 0 2 5 】

上記の段落を一般的な紹介として設けたが、以下の請求の範囲を限定することを意図するものではない。本開示およびそれに伴う利点の多くは、添付の図面と関連して検討されると、以下の詳細な説明を参照してよりよく理解されるため、そのより完全な理解が容易に得られるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る全固体金属 - 金属電池の概略構造（電極用基板は図示せず）を示す図である。

40

【図 2】初期充電前の本発明の別の実施形態に係る全固体金属 - 金属電池の概略構造（アノード用基板は図示せず）を示す図である。

【図 3】初期充電前の本発明のさらなる実施形態に係る全固体金属 - 金属電池の概略構造（カソード用基板は図示せず）を示す図である。

【図 4】5 mV / 秒のスキャン速度での Li_3PS_4 (LPS) ガラスのサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図 5】5 mV / 秒のスキャン速度での $Ag_7P_3S_{11}$ (APS) ガラスのサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図 6】25 °C での $0.032 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の初期電流密度および $0.13 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の次の電流密度での「 $Li / LPS / APS / Ag$ 」セルの初期放電プロファイルを示す

50

図である。

【図 7】25 での 0.1 mA/cm^2 の電流密度での「Li / LPS / APS / Ag」セルの初めの 10 サイクルの充放電プロファイルを示す図である。

【図 8】25 での 0.1 mA/cm^2 の電流密度でのサイクル数に対する Li / LPS / APS / Ag セルの放電電圧の長期安定性を示す図である。

【図 9】25 での電流密度に対する Li / LPS / APS / Ag セルの放電 $I - V$ 試験結果を示す図である。

【図 10】25 での 0.127 mA/cm^2 の電流密度での「Li / LPS2 / APS / カソード集電体」セルの初期放電プロファイルを示す図である。

【図 11】25 での 0.127 mA/cm^2 の電流密度での初期放電の終了時の「Li / LPS2 / APS / カソード集電体」セルについての APS カソード 電解質の XRD スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

詳細な説明

この説明全体を通して、「電気化学セル」および「電池」という用語は、説明の文脈において電気化学セルと電池とを明らかに区別しない限り同義に使用され得る。

【0028】

本発明の発明者らは、最終的に電気自動車用の電力源として機能し得る、高パワー密度および高エネルギー密度を兼ね備えた電池の生産に好適な材料および方法の広範囲の研究および評価を行なった。驚くべきことに、発明者らは、発明した全固体金属 - 金属電池が、従来の電池より高い充放電率能力および高いパワー密度を有し、典型的なパワー密度とエネルギー密度とのトレードオフの関係を克服する可能性があることを発見した。

【0029】

発明した全固体金属 - 金属電池は、2つの移動担体（すなわち、活性アノード金属イオンおよび活性カソード金属イオン）と、アノード電解質として少なくとも1つの活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体と、カソード電解質として少なくとも1つの活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体とを含有する。電池の動作中、一方の移動担体は、他方の担体に切換えられて、アノード / 電解質およびカソード / 電解質界面における酸化還元反応を独立して充足する。

【0030】

理論によって限定されることを望まないが、本発明者らは、発明した全固体金属 - 金属電池の突出した性能が、とりわけ、伝導性固体中の移動担体の高い移動性、金属電極の高い容量、および、従来の「ロッキングチェア」原理の代替りの金属溶解 / 堆積メカニズムによって説明され得ると考える。伝導性固体中の移動担体の輸率は、ほぼ均一であるため、Wang et al. に記載された電池に生じ得るような複雑な溶媒和 - 脱溶媒和過程は、典型的には、伝導性固体中の移動担体の輸送に影響を及ぼさないであろう。さらに、イオン伝導性固体は、高いイオン伝導度および僅かな電子伝導度しか有さず、伝導性固体内部のイオン拡散は、インターカレーション化合物におけるよりもずっと速い。金属は、一般的に、従来のインターカレーション材料より高い理論容量を有しているため、金属電極を用いた電池は、インターカレーション材料からなる電極を用いた電池より高いエネルギー密度を有する可能性がある。さらに、金属堆積および溶解は、固体上でも速く、金属溶解 / 堆積メカニズムは、従来の「ロッキングチェア」原理より電池のより高いエネルギー密度を達成する見込みが大きい。このため、発明した全固体金属 - 金属電池は、高いパワー密度および高いエネルギー密度の両方を兼ね備えるように、パワー密度とエネルギー密度との典型的なトレードオフの関係を克服する可能性がある。

【0031】

本明細書に開示される本発明の実施形態は、発明した全固体金属 - 金属電池について最適な構成を示す。

【0032】

図 1 に概略的に示されるように、発明した電気化学セルの一実施形態は、活性アノード金属を含むアノードと、活性カソード金属を含むカソードとを有し、これらは、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質層と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質層とによって分離されている。

【 0 0 3 3 】

金属活性アノードおよび金属活性カソードは、さらなる伝導性材料または結着剤を含む必要はない。金属活性電極はまた、集電体としても作用し得る。さらに、固体電解質が使用されるため、セパレータが省略され得る。このため、本発明は、簡単な構造を有する高性能電池を提供する。

【 0 0 3 4 】

任意に、本発明の全固体金属 - 金属電池は、セパレータおよび / または集電体を含んでいてもよい。

【 0 0 3 5 】

セパレータは、カソードとアノードとの間の電気絶縁を維持する助けをする。セパレータは、繊維、粒子、網、多孔シート、または、電極間の物理的接触および / または短絡のリスクを低下させるように構成された他の形態の材料を含んでいてもよい。セパレータは、一体型要素であってもよく、または、粒子もしくは繊維などの複数の別個のスペーサ要素を含んでいてもよい。

【 0 0 3 6 】

集電体は、その上に電極が支持される金属または他の導電性シートを含んでいてもよい。集電体は、カーボン、カーボンペーパー、カーボクロスまたは金属もしくは貴金属メッシュもしくは箔から形成されていてもよい。好ましい集電体は、カーボン、ステンレス鋼、およびニッケルであり得る。ある実施形態においては、集電体は、集電体を酸化から保護するために、耐酸化性金属または合金の保護被膜を含んでいてもよい。

【 0 0 3 7 】

図 2 および図 3 は、初期充電前の本発明の他の実施形態に係る電気化学セルの概略図をそれぞれ示す。

【 0 0 3 8 】

図 2 は、活性アノード金属を含むアノードと、初期充電前に活性カソード金属を含まないカソード集電体との間に挟まれた、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質層と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質層とを有するセルを示す。初期充電後、活性カソード金属がカソード集電体上に堆積し、その後、活性金属カソードが形成される。この結果、図 1 に示されるのと同様の構造を有する金属 - 金属電池が得られ得る。

【 0 0 3 9 】

好適なカソード集電体は、カーボン、カーボンペーパー、カーボクロスまたは金属もしくは貴金属メッシュもしくは箔から形成されていてもよい。好ましいカソード集電体は、カーボン、ステンレス鋼およびニッケルであり得る。

【 0 0 4 0 】

図 3 は、初期充電前に活性アノード金属を含まないアノード集電体と、活性カソード金属を含むカソードとの間に挟まれた、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体を含むアノード電解質層と、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体を含むカソード電解質層とを有するセルを示す。図 2 に示されたセルと同様に、初期充電後、活性アノード金属がアノード集電体上に堆積し、その後、活性金属アノードが形成される。この結果、ここでも、図 1 に示されたのと同様の構造を有する金属 - 金属電池が得られ得る。

【 0 0 4 1 】

好適なアノード集電体は、カーボン、カーボンペーパー、カーボクロスまたは金属もしくは貴金属メッシュもしくは箔から形成されていてもよい。好ましいアノード集電体は、カーボン、ステンレス鋼およびニッケルであり得る。

【 0 0 4 2 】

活性アノード金属は、好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。アルカリ金属は、好ましくは、リチウムまたはナトリウムであり、より好ましくは、リチウムである。アルカリ土類金属は、好ましくはマグネシウムである。いくつかの実施形態においては、アノードは、活性アノード金属と、アノード電解質と同一または同一でなくてもよい、活性アノード金属イオン伝導性セラミック固体電解質とを含む、複合金属電極であってもよい。

【0043】

活性カソード金属は、好ましくは遷移金属、より好ましくは、銀または銅である。いくつかの実施形態においては、カソードは、活性カソード金属と、カソード電解質と同一または同一でなくてもよい、活性カソード金属イオン伝導性セラミック固体電解質とを含む、複合金属電極であってもよい。

【0044】

アノード電解質は、活性アノード金属イオン伝導性セラミックを含む。アノード電解質は、結晶質またはアモルファスであってもよい。アノード電解質は、活性アノード金属イオン伝導性セラミック、非イオン伝導性結着剤、および/またはポリマー電解質の固体複合物であってもよい。好適なセラミック活性アノード金属イオン伝導体としては、酸化物系ガラス、硫化物系ガラス、窒化物系ガラス、リン化物系ガラス、セレン化物系ガラスなどによって代表されるようなガラス状またはアモルファス金属イオン伝導体、および、
- アルミナ、 LiSiCON (リチウム超イオン伝導体)、チオ- LiSiCON 、 NaSiCON (ナトリウム超イオン伝導体)、ペロブスカイト、ガーネット、ホウ化水素、窒化物、ヨウ化物などによって分類されるような結晶質金属イオン伝導体が含まれる。好ましい実施形態においては、アノード電解質は、リチウムを含むアノードに使用される、 Li_3PO_4 - Li_3BO_3 ガラス、 LiNbO_3 ガラス、 Li_3PS_4 ガラス、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ - Li_4SiO_4 ガラス、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LiPON) ガラス、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 結晶、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 結晶、 $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ 結晶、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_4$ 結晶、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶、 LiBH_4 結晶、および Li_3N 結晶などのリチウムイオン伝導性セラミック；ナトリウムを含むアノードに使用される、
- Al_2O_3 、 Na_3PS_4 ガラス、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 結晶、および $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 結晶などのナトリウムイオン伝導性セラミック；または、マグネシウムを含むアノードに使用される、 MgBH_4 - MgNH_2 結晶などのマグネシウムイオン伝導性セラミックである。

【0045】

カソード電解質は、活性カソード金属イオン伝導性セラミックを含む。カソード電解質は、結晶質であってもアモルファスであってもよい。カソード電解質は、活性カソード金属イオン伝導性セラミック、非イオン伝導性結着剤、および/またはポリマー電解質の固体複合物であってもよい。好適なセラミック活性カソード金属イオン伝導性としては、酸化物系ガラス、硫化物系ガラス、窒化物系ガラス、リン化物系ガラス、セレン化物系ガラスなどによって代表されるようなガラス状またはアモルファス金属イオン伝導体、および、ヨウ化物および硫化物によって代表されるような結晶質金属イオン伝導体が含まれる。好ましい実施形態においては、カソード電解質は、銀を含むカソードに使用される、 $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスおよび結晶、 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス、 AgI 結晶、ならびに RbAg_4I_5 結晶などの銀イオン伝導性セラミック；または、銅を含むカソードに使用される、 $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス、 CuI 結晶、および RbCu_4I_5 結晶などの銅イオン伝導性セラミックである。

【0046】

Li_3PS_4 (LPS) ガラスのサイクリックボルタンモグラムおよび $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (APS) ガラスのサイクリックボルタンモグラムが、それぞれ図4および図5に示される。これらの図から、 LPS ガラスおよび APS ガラスの両方が、高いアノード安定性

10

20

30

40

50

を伴う金属堆積および溶解の可逆対を有することが明らかであり、これらは直ちに全固体金属 - 金属電池に使用可能である。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態においては、アノード金属として、 Li 、 Na および/または Mg が選択され、アノード電解質として、 Li イオン、 Na イオンおよび/または Mg イオン伝導性固体電解質が選択される。

【 0 0 4 8 】

いくつかの他の好ましい実施形態においては、カソード金属として、 Ag および/または Cu が選択され、カソード電解質として、 Ag イオンおよび/または Cu イオン伝導性固体電解質が選択される。

10

【 0 0 4 9 】

本発明の実施形態は、以下に説明される実施例によりより詳しく例示される。しかしながら、これらの実施例は、一例に過ぎず、本発明の好ましい実施形態を例示することを目的とするに過ぎないことが理解されるべきである。これらの実施例は、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。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

実施例 1

Li イオン伝導性セラミックアノード電解質の材料として、 Li_3PS_4 (LPS) ガラスを選択した。 Ag イオン伝導性セラミックカソード電解質の材料として、 $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (APS) ガラスを選択した。 LPS ガラスおよび APS ガラスはいずれも、 ZrO_2 ポットおよびボールを用いて、まず、 370rpm 下で20時間出発材料をメカニカルミリングすることによって調製した。その後、アノード電解質およびカソード電解質をプレスして、二相ペレットを作製した。

20

【 0 0 5 1 】

次に、カソード用 Ag 粉末を Ag イオン伝導性カソード電解質上にプレスして、 Li 箔アノードを Li イオン伝導性アノード電解質の上に取付けた。

【 0 0 5 2 】

得られた全固体 $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルは、これにより、図1に概略的に図示されるような構造を有していた。

30

【 0 0 5 3 】

図6は、25 での得られた $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルの初期放電プロファイルを示す。電流密度は、初めは $0.032\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、その後、 $0.13\text{mA}/\text{cm}^2$ に変更された。図6に示されるように、セルは、2.0Vで少なくとも300時間動作した。

【 0 0 5 4 】

図7は、25 での $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルの初めの10サイクルの充放電プロファイルを示す。放電のカットオフ条件は、 0.16mAh ($2\text{mAh}/\text{g}$ - カソード電解質) であり、充電のカットオフ電圧は、3.0Vであった。図7に示されるように、得られた $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルは、2.1Vあたりで10サイクルの間非常によく動作し、不可逆容量は6%に過ぎなかった。

40

【 0 0 5 5 】

図8は、25 でのサイクル数に対する $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルの放電電圧の長期安定性を示す。電流密度は $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。充放電のカットオフ条件は、図7と同一であった。図8に示されるように、セルは、70サイクルの間満足に動作し、その後、セル電圧は1Vに減少した。

【 0 0 5 6 】

図9は、25 での電流密度に対する $\text{Li}/\text{LPS}/\text{APS}/\text{Ag}$ セルの放電I-V試験結果を示す。電流密度は、 $0.013\text{mA}/\text{cm}^2$ から $2.6\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲内で10分毎に変更された。見られるように、セルは、より高い電流密度で動作可能であった

50

。

【0057】

実施例2

Liイオン伝導性セラミックアノード電解質の材料として、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS2) ガラスを選択し、Agイオン伝導性セラミックカソード電解質の材料として、APSガラスを選択した。LPS2ガラスおよびAPSガラスの両方を調製し、その後、アノード電解質およびカソード電解質をプレスして、実施例1に記載したのと同じの方法で二相ペレットを作製した。

【0058】

Li箔アノードをLiイオン伝導性アノード電解質の上に取付けた。カソード集電体としてステンレス鋼をAgイオン伝導性セラミックカソード電解質に取付けた。

10

【0059】

これにより、初期充電前には、セルは、「Li/LPS2/APS/カソード集電体」と呼ばれ得、図2に概略的に示すような構造を有していた。

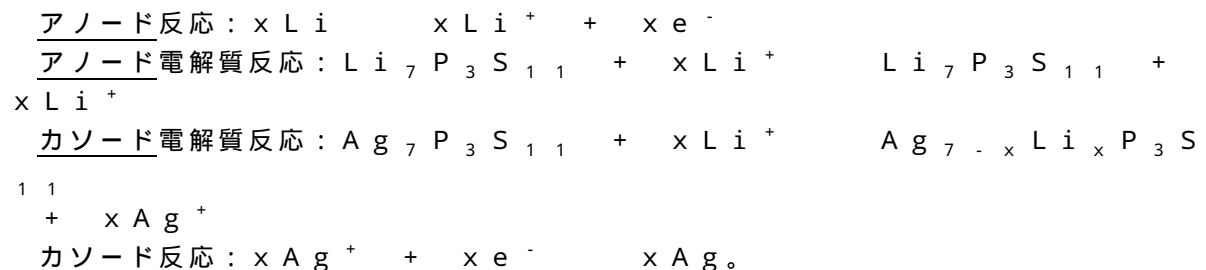
【0060】

図10は、25℃での $0.127\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度でのLi/LPS2/APS/カソード集電体セルの初期放電プロファイルを示す。図10から、放電の終了時に、APSの理論容量の70%が、2Vにおいて平坦なプラトーで回収されたことがわかる。

【0061】

放電中のLi/LPS2/APS/カソード集電体セルの提案される反応は、次のように概略的に示され得る：

20



【0062】

上記のカソード電解質反応が、単斜晶系APSから単斜晶系LPS2へのものであるとすると、理論電圧は、1.996Vであると想定され、これは、図10に示すような実験結果と非常によく一致していた。

30

【0063】

Agがカソード集電体上に堆積されたことは、図11に示すような、APSカソード電解質のXRDスペクトルによってさらに確認された。

【0064】

比較例1

固体電解質として、 Li_3PS_4 (LPS) ガラスを選択した。LPSガラスは、ZrO₂ポットおよびボールを用いて、まず、370rpm下で20時間出発材料をメカニカルミリングすることによって調製し、その後プレスして、ペレットを作製した。その後、カソード用Ag粉末をLPSガラスの一方側にプレスして、Li箔アノードをLPSガラスの他方側に取付けて、「Li/LPS/Ag」セルを得た。

40

【0065】

Li/LPS/Agセルについての開路電圧(OCV)は、2.15Vであり、2Vでは充放電プラトーは観察されなかった。結果を表1にまとめた。

【0066】

比較例2

固体電解質として、 $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (APS) ガラスを選択した。APSガラスは、ZrO₂ポットおよびボールを用いて、まず、370rpm下で20時間出発材料をメカニカルミリングすることによって調製し、その後プレスして、ペレットを作製した。その

50

後、カソード用 A g 粉末を A P S ガラスの一方側にプレスし、L i 箔アノードを A P S ガラスの他方側に取り付けて、「L i / A P S / A g」セルを得た。

【 0 0 6 7 】

L i / A P S / A g セルについての O C V は、0 . 1 0 V に過ぎず、2 V では充放電プラトーは観察されなかった。結果をさらに表 1 にまとめた。

【 0 0 6 8 】

表 1 は、実施例 1 および 2 ならびに比較例 1 および 2 のセルの性能を比較している。表 1 に示されるように、動作可能な全固体金属 - 金属セルを得るためには、セルは、二重イオン伝導性固体電解質層を有する必要がある。

【 0 0 6 9 】

10

【表 1】

	セル構成	O C V (V)	2 V での D / C サ イクルの可能性
実施例 1	L i / L P S / A P S / A g	2 . 2 3	有
実施例 2	L i / L P S / A P S / <u>カソー ド集電体</u>	2 . 2 5	有
比較例 1	L i / L P S / A g	2 . 1 5	無
比較例 2	L i / A P S / A g	0 . 1 0	無

20

【 0 0 7 0 】

本発明の特定の実施形態を詳しく説明してきたが、本開示の全教示に照らして、それらの詳細にさまざまな変更および代替案が開発され得ることが当業者によって理解されるであろう。したがって、開示される特定の実施形態は、一例に過ぎず、添付の請求項ならびにその任意のおよびすべての均等物の全範囲が付与される本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

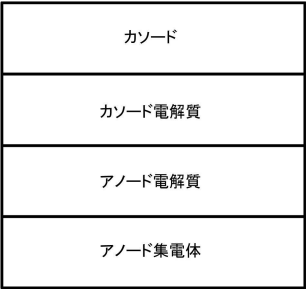
【 図 1 】

FIG. 1



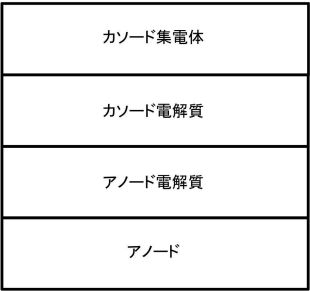
【 図 3 】

FIG. 3



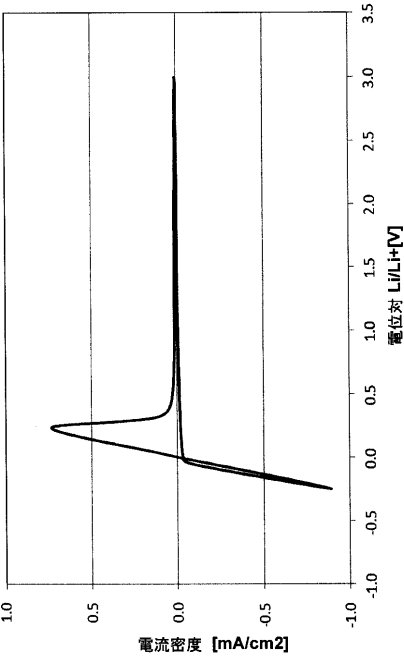
【 図 2 】

FIG. 2



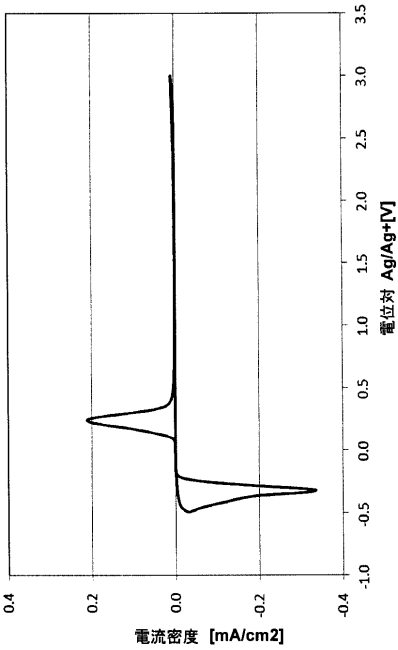
【 図 4 】

FIG. 4

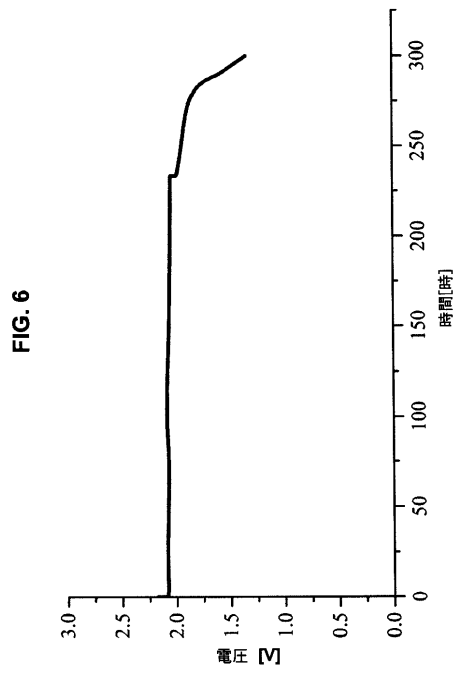


【 図 5 】

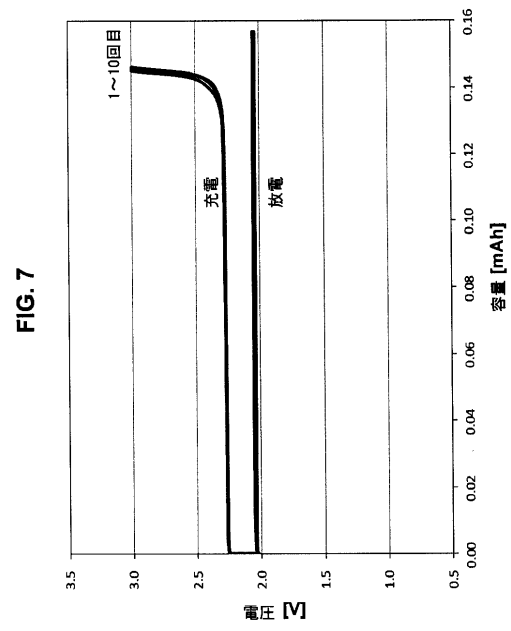
FIG. 5



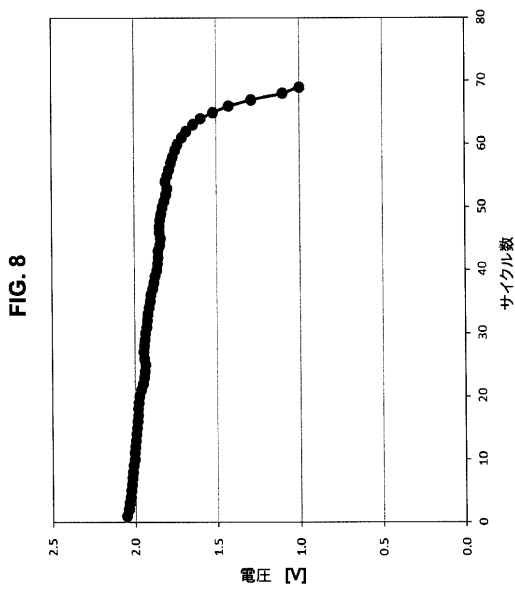
【図 6】



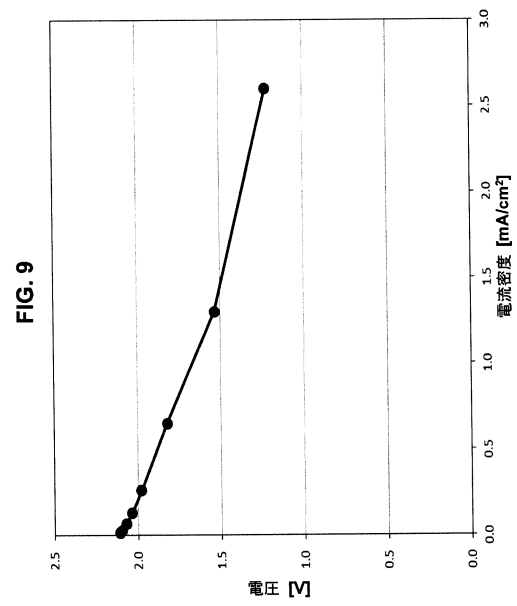
【図 7】



【図 8】

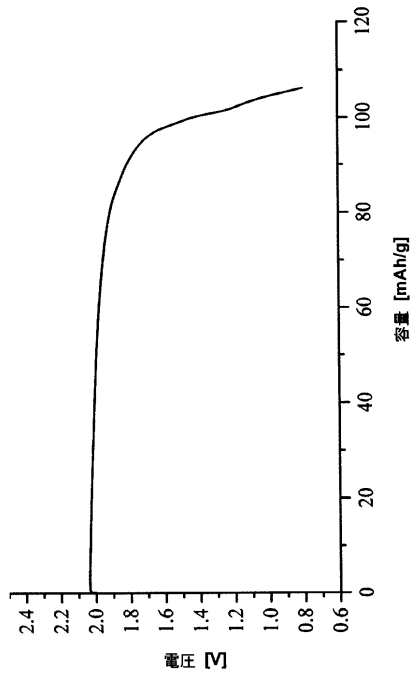


【図 9】



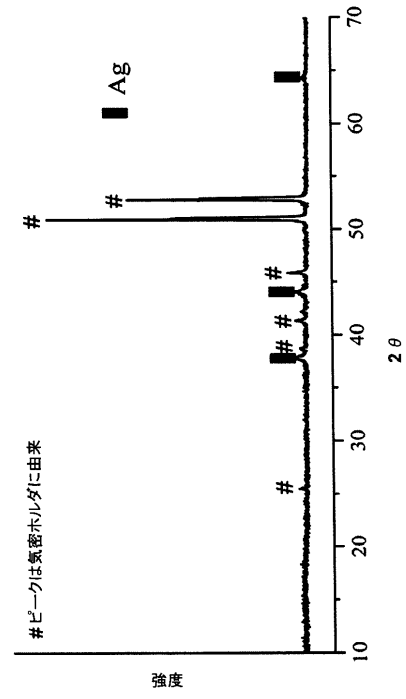
【図 10】

FIG. 10



【図 11】

FIG. 11



フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー・エス・アーサー
アメリカ合衆国、48103 ミシガン州、アナーバー、アーバービュー・ブルバード、2114
- (72)発明者 チャン・ルイガン
アメリカ合衆国、48108 ミシガン州、アナーバー、ウォッシュテナウ・アベニュー、4808、アパートメント・ナンバー・ビィ・7

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開2010-225356(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0141881(US,A1)
特開平06-275312(JP,A)
特開平06-275322(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0234715(US,A1)
特開2009-080999(JP,A)
国際公開第2010/073978(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562
H01M 4/38
H01M 4/62
H01M 10/052
H01M 10/054