

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6878302号
(P6878302)

(45) 発行日 令和3年5月26日(2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年5月6日(2021.5.6)

(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 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z
CO 4 B 35/50 (2006.01)	CO 4 B 35/50

請求項の数 29 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-553934 (P2017-553934)	(73) 特許権者	515316414
(86) (22) 出願日	平成28年4月15日 (2016. 4. 15)		クアンタムスケイプ バattery, インク
(65) 公表番号	特表2018-518797 (P2018-518797A)		.
(43) 公表日	平成30年7月12日 (2018. 7. 12)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/027922		110 サン ジョセ テクノロジー ド
(87) 国際公開番号	W02016/168723		ライブ 1730
(87) 国際公開日	平成28年10月20日 (2016. 10. 20)	(74) 代理人	100097456
審査請求日	平成31年4月12日 (2019. 4. 12)		弁理士 石川 徹
(31) 優先権主張番号	62/148, 337	(72) 発明者	スリラム イイエル
(32) 優先日	平成27年4月16日 (2015. 4. 16)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		110 サン ジョセ テクノロジー ド
			ライブ 1730 シー/オー クアンタムスケイプ コーポレイション

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質製造用のセッタープレート及びこれを用いて高密度固体電解質を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充電式電池の リチウム充填ガーネット 固体電解質を製造するためのセッタープレートであって、

該セッタープレートが、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 $LiLaO_2$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2O 、及び Li_3PO_4 からなる群から選択される化合物を含み；かつ

該セッタープレートが、式 $Li_A La_B M' C M'' D Zr_E O_F$ （式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 13$ であり、かつM'及びM''はそれぞれ、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、及びTaから独立に選択される）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物を含み；

該セッタープレートが、1cm～96cmの第1の横寸法及び1cm～96cmの第2の横寸法によって画定された表面を有し；かつ

該セッタープレートが、0.1mm～100mmの厚みを有する、前記セッタープレート。

【請求項 2】

前記第1の横寸法が3cm～30cmであり、かつ前記第2の横寸法が3cm～30cmである、請求項1記載のセッタープレート。

【請求項 3】

前記厚みが、0.1mm～10mmである、請求項1記載のセッタープレート。

【請求項 4】

前記表面が、 $1.0 \mu m Ra \sim 4 \mu m Ra$ の表面粗さを有し、ここで、Raは、サンプルされた表

面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、請求項 1 記載のセッタープレート。

【請求項 5】

0.1 μm ~ 100 μm の平面度を有する、請求項 1 記載のセッタープレート。

【請求項 6】

0.02 mol/cm³ を超えるリチウム濃度及び 1100 を超える融点を有する酸化物材料；及び 3cm ~ 30cm の第 1 の横寸法及び 3cm ~ 30cm の第 2 の横寸法によって画定された表面；及び 0.1mm ~ 100mm の厚みを含む、請求項 1 記載のセッタープレート。

【請求項 7】

前記酸化物材料が、LiLaO₂ を含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 8】

前記酸化物材料が、Al₂O₃ を更に含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 9】

前記酸化物材料が、ZrO₂ を更に含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 10】

前記酸化物材料が、La₂O₃ を更に含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 11】

前記酸化物材料が、LiAlO₂ を含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 12】

前記酸化物材料が、Li₂O を含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 13】

前記酸化物材料が、Li₃PO₄ を含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 14】

前記酸化物材料が、LiLaO₂、LiAlO₂、Li₂O、及び Li₃PO₄ からなる群から選択される化合物を含み；かつ前記酸化物材料が、式 Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃ (式中、4 < x < 10、1 < y < 4、1 < z < 3、6 < t < 14、0 < q < 1) によって特徴付けられる Li 充填ガーネット化合物を含む、請求項 6 記載のセッタープレート。

【請求項 15】

充電式電池用の Li 充填ガーネット固体電解質を製造するためにグリーンフィルムを焼結する方法であって、該方法が、

非焼結 Li 充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムをセッタープレートの上部に配置するステップであって、

該セッタープレートが、Li₂ZrO₃、Li₂SiO₃、LiLaO₂、LiAlO₂、Li₂O、及び Li₃PO₄ からなる群から選択される化合物を含み；かつ

該セッタープレートが、式 Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F (式中、4 < A < 8.5、1.5 < B < 4、0 < C < 2、0 < D < 2、0 < E < 2、10 < F < 13 であり、かつ M' 及び M'' はそれぞれ、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、及び Ta から独立に選択される) によって特徴付けられる Li 充填ガーネット化合物を含む、前記ステップ；及び

該セッタープレートの上部の該グリーンフィルムを焼結して焼結ガーネット膜を形成するステップを含む、前記方法。

【請求項 16】

前記グリーンフィルムが、1cm ~ 50cm の第 1 の横寸法及び 1cm ~ 50cm の第 2 の横寸法によって画定された表面を有する、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記グリーンフィルムが、1 μm ~ 約 100 μm の厚みを有する、請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

前記グリーンフィルムが、テープキャストグリーンフィルムである、請求項 15 記載の方法。

【請求項 19】

前記非焼結 Li 充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを前記セッタープレートの上部に配置するステップの前に、Li 充填ガーネットセッタープレートを焼結サイクルで少

10

20

30

40

50

なくとも1回使用することによって、該Li充填ガーネットセッタープレートをシーズニングするステップを更に含む、請求項15記載の方法。

【請求項20】

前記グリーンフィルムが、2つのセッタープレート間に配置される、請求項15記載の方法。

【請求項21】

前記焼結するステップが、オープン又は加熱炉内で行われ、Li(g)、LiO(g)、及び/又はLi₂O(g)の分圧が、10⁻⁵~10⁻⁵パスカル(Pa)である、請求項15記載の方法。

【請求項22】

前記グリーンフィルムが、少なくとも1つのLi充填ガーネットセッタープレートの上部にある、請求項15記載の方法。 10

【請求項23】

前記グリーンフィルムを焼結するステップの前に、金属箔又は金属粉を前記セッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む、請求項15記載の方法。

【請求項24】

前記金属箔が、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、Niの合金、Cuの合金、Feの合金、Alの合金、Agの合金、又はこれらの組み合わせである、請求項23記載の方法。

【請求項25】

前記金属粉が、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、これらの組み合わせ、又はこれらの合金である、請求項23記載の方法。 20

【請求項26】

前記焼結するステップにより、厚みが100µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質が生成される、請求項15記載の方法。

【請求項27】

前記焼結するステップが、前記グリーンフィルム及びLi充填ガーネットセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む、請求項15記載の方法。

【請求項28】

生成された焼結Li充填ガーネット固体電解質が、50 で0.5 cm² ~ 10 cm²のASRを有する、請求項15記載の方法。 30

【請求項29】

生成された焼結Li充填ガーネット固体電解質が、1.0µm Ra ~ 4µm Raの表面粗さを有し、ここで、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、請求項15記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年4月16日出願の米国仮特許出願第62/148,337号「名称：固体電解質製造用のリチウム充填ガーネットセッタープレート(LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION)」の優先権及び利益を主張する。この出願の全内容は、あらゆる目的のためにその全体の引用により本明細書中に組み込まれている。 40

【背景技術】

【0002】

(背景)

クリーンな形態のエネルギー貯蔵は、大きな需要がある。クリーンエネルギーの貯蔵の例としては、放電中にLi⁺イオンが負極から正極に移動する充電式リチウム(Li)イオン電池(即ち、Li二次電池)が挙げられる。多数の適用例(例えば、携帯型電子機器及び輸送機関)では、液体成分(例えば、可燃性液体電解質)を含む電池とは対照的な固体材料、例えば、固体電解質を含む固体Liイオン電池を使用することが有利であろう。完全に固体の成分を使用することにより、電池の安全性及びエネルギー密度が向上する。このエネ 50

ルギー密度の向上の一因は、電極及び電解質の体積及び重量の減少によるものである。

【0003】

固体電池の成分は、正極と負極を電氣的に絶縁する電解質、正極活物質と緊密に混合されて内部のイオン伝導率を向上させるカソライトを含む。一部のLiイオン電池における第3の成分は、アノード材料（即ち、負極材料；例えば、Li金属）に積層される又は接触するアノライトである。しかしながら、現在利用可能な電解質、カソライト、及びアノライトの材料は、固体電池動作電圧範囲内で安定ではないか、さもなくば別の状況下、リチウム金属アノードのような特定のカソード又はアノード活性材料と接触したときには、固体電池動作電圧範囲での使用に好適になる。

【0004】

ガーネット（例えば、Li充填ガーネット）は、固体電池中のカソライト、電解質、及びアノライトの1つ以上としての使用に適した潜在性を有するクラスの酸化物である。しかしながら、ガーネット材料は、商業的利用において機能するのに十分な伝導率又は粒子間結合を有する適切な形態（例えば、薄膜、又は焼結により十分に高密度の膜若しくはペレットにすることができるナノ構造を有する粉末）では未だ製造されていない。特定のガーネット材料及び処理技術は公知であるが（例えば、米国特許第5,840,436号；同第8,658,317号；同第8,092,941号；及び同第7,901,658号；又は米国特許出願公開第2013/0085055号；第2011/0281175号；第2014/0093785号；第2014/0134483号；第2015/0099190号；第2014/0060723号；第2009/0197172号；第2010/00119800号；及び第2014/0170504号；国際公開第WO2010/0051345号；同第WO2010/096370号又はBondererらの論文（Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11):3624 - 3631）；及びMuruganらの論文（Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7778-7781）も参照されたい）、これらの材料及び技術には様々な欠陥がある。これらの技術によって形成される電解質膜は、商業用途で使用される高電流密度及び/又は低温では不十分なLi⁺イオン伝導率及び/又はサイクル寿命を有し、これらの技術は、多くの電池成分に適合しない。

【0005】

特定の酸化物焼結技術は公知であるが（例えば、米国特許第5,628,849号；同第6,447,712号；及び同第5620637号）、これらの方法は、リチウム充填ガーネット酸化物の焼結には直接適用することはできない。リチウム充填酸化物を焼結するために使用される場合、当分野で公知の技術は、適切なリチウム充填ガーネット化学組成も結晶構造も維持しておらず、デバイスで使用するのに十分な機械的完全性も有しておらず、その他として、リチウム樹枝状結晶を形成することなく高いLi⁺電流密度に適合できるような十分な密度でも、欠陥がないわけでも、イオン伝導性でもない酸化物膜をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、固体電解質、例えば、焼結リチウム充填ガーネット電解質を製造して処理する改善された方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

（概要）

本開示は、一般に、リチウム充電式電池用の成分の製造に関する。特に、本開示は、リチウム充填ガーネット酸化物を含むセッタープレートの製造、及びリチウム充電式電池用の固体電解質又は固体電極を焼結するためのこれらのセッタープレートの使用に関する。一部の例では、本明細書で説明されるセッタープレートは、Li⁺イオン伝導率が高く、低い面積当たりの抵抗（ASR：area-specific resistance）を有するリチウム充填ガーネット酸化物の高密度薄膜の形成に有用である。

【0008】

本明細書で説明されるセッタープレートは、Liが、焼結固体電解質（即ち、本明細書では、完全に焼結される前の「グリーンフィルム(green film)」）から該セッタープレート

10

20

30

40

50

中若しくは周囲大気に拡散する、又は移動するための化学ポテンシャルを低下させ、これにより焼結電解質の化学組成を維持する。更に、驚くべきことに、本明細書に示される、同一又は同様の組成のセッタープレートを含むLi充填ガーネットを用いて製造される薄膜Li充填ガーネット固体電解質は、グリーンフィルム、又は1回焼結された該グリーンフィルムから形成される固体電解質とは異なる化学組成又はLi活性を有する従来のセッタープレート間で焼結されたLi充填固体電解質と比較して優れたイオン伝導率、同様に優れた機械的完全性（例えば、低いクラック面密度（areal crack density）、表面粗さのばらつきの少なさ）、より小さくてより均一な厚み、更にはより良好な焼結後のセッタープレートからの放出も有する。

【0009】

本明細書の開示は、特に、充電式電池用の固体電解質の製造に有用なセッタープレートを示す。本明細書で説明されるセッタープレートは、その上部で、リチウム充填ガーネット又はその化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結することができる表面を提供する。一部の例では、本明細書で説明されるセッタープレートは、それらの間で、リチウム充填ガーネット又はその化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結することができる表面を提供する。本明細書に示されるセッタープレートを用いてグリーンフィルムを焼結することにより、焼結膜の化学組成が制御される。焼結膜の化学組成は、本明細書で説明されるセッタープレートが、焼結膜と該焼結膜に接触しているセッタープレートとの間の適切なLi活性又はLi化学ポテンシャルを維持するため、ある程度制御される。焼結膜の化学組成は、本明細書で説明されるセッタープレートが、焼結膜と該焼結膜に接触している大気との間の適切なLi活性又はLi化学ポテンシャルを維持するため、ある程度制御される。

【0010】

また、固体電解質の大規模な処理に有用な、その間にグリーンフィルムを有するセッタープレートの積層繰り返しユニットが本明細書に示される。これらの一部の例では、各ユニットは、少なくとも2つのセッター、及び該セッター間に配置され、該少なくとも2つのセッターのそれぞれと接触しているグリーンフィルムを含む。一部の例では、それぞれ2つのセッター及び該セッター間に配置されたフィルムを含む、いくつか又はそれ以上のこれらのユニットが、アレイ状に並べられる。一部の例では、このアレイが積層される。一部の例では、ユニットは、カラム状に積層される。

【0011】

一部の例では、セッターは、一緒に積層された又は互いに近接して配置された1つ以上のセッタープレートを含む複合材セッタープレートである。一部の例では、複合材セッタープレートは、一緒に調合されて1つのセッタープレートにされる2つ以上の材料を含む。一部の例では、各複合材セッターは、不活性耐熱材料、例えば、限定されるものではないが、 Al_2O_3 、 $LiAlO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、又はこれらの誘導体から選択される少なくとも1つのメンバー、及びリチウム源、例えば、限定されるものではないが、式 $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、及び $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるリチウム充填ガーネット酸化物、 Li_2O 、 Li 、 Li_5AlO_4 、 $LiAl_5O_8$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SnO_3 、 $LiNbO_3$ 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_8PbO_6 、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのメンバーを含む。リチウム充填ガーネット電解質を焼結するために使用される場合、これらの複合材セッターは、焼結膜のセッタープレートへの付着を防止すると共に、焼結膜の近傍に適正なLi活性を提供し、これにより該焼結膜の化学組成が制御される。一部の例における複合材セッターは、焼結膜と相互作用するコーティングを表面に備える。一部の例では、このコーティングは、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $LiAlO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、又はこれらの誘導体を含む。一部の例では、本明細書に示される複合材セッターは、グリーンフィルムを焼結してリチウム充填ガーネット固体電解質を製造するために使用される場合、焼結ガーネット薄膜界面での十分なLi蒸気圧を維持し、これにより、焼結中及び焼結後にリチウム充填ガーネットの化学組成及び/又は結晶構造が維持さ

10

20

30

40

50

れる。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ PaのLi、LiO、又はLi₂Oである。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余はアルゴンである。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余はアルゴン：H₂である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余がアルゴン：H₂：H₂Oである。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余がN₂である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余がN₂：H₂である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paであり、残余がH₂である。一部の例では、本明細書に示される複合材セッターは、グリーンフィルムを焼結してリチウム充填ガーネット固体電解質を製造するために使用される場合、焼結膜のセッタープレートへの接着、結合、又は付着を完全に又は部分的に防止する。

【0012】

これらのセッタープレートは、一部の例では、式Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、かつ $0 < q < 1$) によって特徴付けられるLi充填ガーネット酸化物の薄いモノリスである。下付き文字tの値は、式Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃によって特徴付けられるガーネット酸化物が電荷中性であるように選択される。指定されていないどの下付き文字の値も、電荷中性化合物の記述となる下付き文字の値に限定される。一部の例では、qは0.1である。一部の例では、qは0.2である。一部の例では、qは0.3である。一部の例では、qは0.4である。一部の例では、qは0.5である。一部の例では、qは0.6である。一部の例では、qは0.7である。一部の例では、qは0.8である。一部の例では、qは0.9である。一部の例では、qは1.0である。一部の例では、qは0.21である。一部の例では、qは0.22である。一部の例では、qは0.23である。一部の例では、qは0.24である。一部の例では、qは0.25である。一部の例では、qは0.26である。一部の例では、qは0.27である。一部の例では、qは0.28である。一部の例では、qは0.29である。一部の例では、qは0.91である。一部の例では、qは0.92である。一部の例では、qは0.93である。一部の例では、qは0.94である。一部の例では、qは0.95である。一部の例では、qは0.96である。一部の例では、qは0.97である。一部の例では、qは0.98である。一部の例では、qは0.99である。特定の例では、これらのセッタープレートは、約5 cm～約20 cmの第1の横寸法及び約5 cm～約20 cmの第2の横寸法によって画定された表面：及び約1 mm～約100 mmの厚みを有する。セッタープレートが焼結ガーネット電解質を製造するために使用される所与の充電式電池の寸法によって、これらのセッタープレートは、サイズを大きくする(例えば、表面積を大きくする)ことができる。例えば、セッタープレートが焼結ガーネット電解質を製造するために使用される所与の充電式電池の寸法によって、セッターの面は、本明細書で説明される特定の実施例及び実施態様よりも大きい寸法を有する電解質を製造するために約10 cm × 7 cm、又は4 cm × 4 cm、更には最大15 cm × 25 cm、更には最大96 cm × 96 cmである。様々なサイズのセッタープレートを、本明細書で説明される特徴に従って形成することができる。

【0013】

また、セッタープレートを形成する方法も本明細書に示される。一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを形成する方法は、反応時に、Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、及び $0 < q < 1$) の組成を有するLi充填ガーネット化合物を生成するのに十分な割合で、リチウム充填ガーネット及び/又はその化学前駆体物質を混合して混合物を調製するステップを含む。下付き文字x、y、z、及びt、並びに係数qは、化合物が電荷中性になるように選択される。一部の例では、この方法は、混合物をか焼するステップを更に含む。特定の例では、この方法は、混合物をか焼する前に該混合物を粉砕するステップを更に含む。一部の例では、この方法は、混合物をか焼した後に該混合物を粉砕するステップを含む。一部の例では、この方法は、混合物をか焼する

前及びか焼した後に該混合物を粉砕するステップを含む。一部の例では、この方法は、粉砕前駆体物質を、Li充填ガーネットを含むペレット又はセッタープレートに成形（例えば、圧縮）するステップ；該ペレット又はセッタープレートを基板に配置するステップ；該ペレットを450 ~ 1300 の温度で焼結するステップ；及び、任意である、1気圧の空気中、25 でペレットを冷却するステップを含む。一部の例では、焼結は、少なくとも1000 の温度である。一部の例では、焼結は、少なくとも1000 ~ 1300 未満の温度である。

【0014】

セッタープレートを形成する方法の一部の他の例では、この方法は、以下のステップを含む。第1のステップでは、ガーネット前駆体化学物質を混合して混合物を調製する。一部の例では、この第1のステップ中に、ガーネット前駆体化学物質を他の酸化物又は酸化物前駆体化学物質と混合して混合物を調製する。第2のステップでは、混合物を粉砕する。一部の例では、この混合物を粉砕して、前駆体化学物質の粒径を小さくし、かつ/又は表面積を大きくする。一部の例では、前駆体化学物質をか焼しない。一部の例では、この混合物を、セッタープレートとして使用するのに適したフォームファクタ（form factor）に成形する。一部の例では、フォームファクタを焼結してセッタープレートを形成する。

【0015】

一部の例では、複合材セッタープレートを形成する方法が本明細書に示され、この方法は、不活性耐熱材料をリチウム源材料と混合して混合物を形成するステップを含む。一部の例では、不活性耐熱材料とリチウム源材料に対する比率は、90 : 10、80 : 20、70 : 30、60 : 40、50 : 50、40 : 50、30 : 70、20 : 80、又は10 : 90である。一部の例では、この方法は、混合物をボールミル粉砕するステップ、バインダーを該混合物に加えるステップ、バインダーを含む該混合物を粉砕するステップ、そして、該粉砕混合物からセッタープレートフォームファクタを形成するステップを含む。一部の例では、次いで、複合材セッタープレートを、焼結条件下でフォームファクタを加熱して複合材セッターを高密度にすることによって形成する。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Al_2O_3 、 $LiAlO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせである。一部の例では、リチウム源材料は、本明細書に示されるリチウム充填ガーネット、 Li_2O 、 Li 、 Li_5AlO_4 、 $LiAl_5O_8$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SnO_3 、 $LiNbO_3$ 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_8PbO_6 、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせである。一部の例では、複合材セッターは、限定されるものではないが、 Li_2ZrO_3 と Li_2TiO_3 ；又は $LiAlO_2$ と $Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、かつ $0 < q < 1$ ）の組成を有するLi充填ガーネット化合物であり得る。下付き文字 x 、 y 、 z 、及び t 、並びに係数 q は、化合物が電荷中性になるように選択される。一部の例では、複合材セッターは、 $LiAlO_2$ 及び Li_2ZrO_3 を含む。一部の例では、複合材セッターは、 $LiAlO_2$ 、及び Li_2ZrO_3 、及びリチウム充填ガーネットを含む。一部の例では、複合材セッターは、 $LiAlO_2$ 及びリチウム充填ガーネットを含む。

【0016】

一部の例では、複合材セッターは、1000 超、1100 超、又は1200 超に加熱された場合、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ の Li 、 LiO 、又は Li_2O のLi蒸気圧を維持又は提供する。一部の例では、複合材セッターは、1000 超、1100 超、又は1200 超に加熱された場合、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ の Li のLi蒸気圧を維持又は提供する。一部の例では、複合材セッターは、1000 超、1100 超、又は1200 超に加熱された場合、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ の Li_2O のLi蒸気圧を維持又は提供する。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中での Li 、 LiO 、又は Li_2O の分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ であり、残余がアルゴンである。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中での Li 、 LiO 、又は Li_2O の分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ であり、残余がアルゴン： H_2 である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中での Li 、 LiO 、又は Li_2O の分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ であり、残余がアルゴン： H_2 ： H_2O である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中での Li 、 LiO 、又は Li_2O の分圧が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} Pa$ であり、残余が H_2 である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は

10

20

30

40

50

、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ Paであり、残余がN₂ : H₂である。一部の例では、この十分なLi蒸気圧は、混合物中でのLi、LiO、又はLi₂Oの分圧が、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ Paであり、残余がN₂である。

【0017】

一部の例では、本明細書で説明される複合材セッターは、約0.1 μm ~ 30 μmの表面粗さを有する。一部の例では、本明細書で説明される複合材セッターは、約0.2 g/cm² ~ 約4 g/cm²の質量面密度 (mass areal density) を有する。一部の例では、本明細書で説明される複合材セッターは、約2.2 g/cm² ~ 約3 g/cm³の密度を有する。一部の例では、本明細書で説明される複合材セッターは、約0.1 μm ~ 約50 μmの表面平面度 (surface flatness) を有する。一部の例では、本明細書で説明される複合材セッターは、約10 ~ 50%の気孔率を有する。

10

【0018】

一部の他の例では、セッタープレートを使用する方法が本明細書に示される。Li充填ガーネットセッタープレートを用いるこれらの一部の方法は、充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造するステップ；非焼結Li充填ガーネット前駆体物質を2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップ；及び非焼結膜を2つのLi充填ガーネットセッタープレート間で焼結するステップを含む。一部の例では、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質は、テープキャスト又は他の方法で提供することができるグリーンフィルムとしても本明細書で知られる、ガーネット前駆体、バインダー、分散剤、溶媒、ポリマー、及びこれらの組み合わせの非焼結膜である。Li充填ガーネットセッタープレートを使用するこれらの一部の方法は、充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造するステップ、Li充填ガーネット前駆体物質の非焼結膜をLi充填ガーネットセッタープレートの上部に配置するステップ、及び該Li充填ガーネットセッタープレートの上部の該非焼結膜を焼結するステップを含む。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

(図面の簡単な説明)

【図1】図1Aは、一実施態様における、セッタープレート、及び電池材料の製造におけるセッタープレートの使用方法を例示している。

【0020】

図1Bは、一実施態様における、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの平面図、及び図1Bの線A - A' に沿って切り取られた断面図を例示している。

30

【0021】

【図2】図2は、一実施態様における、Li充填ガーネットセッタープレートの製造方法を例示している。

【0022】

【図3】図3Aは、一実施態様における、図2に例示されている方法に従って製造された本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの断面の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) である。

【0023】

図3Bは、一実施態様における、粒径を大きくして焼結グリーンフィルムに付着する性質を軽減するように熱サイクルされた (即ち、シーズニングされた) 本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの断面のSEMである。

40

【0024】

【図4】図4は、一実施態様における、図2に示されている方法に従って製造されたLi充填ガーネットセッタープレートの4つの表面粗さの測定値を例示している。

【0025】

【図5】図5A ~ 5Dは、特定の実施態様における、研磨小粒子セッタープレート、非研磨小粒子セッタープレート、研磨大粒子セッタープレート、又は非研磨大粒子セッタープレートのいずれかとともに焼結された焼結Li充填ガーネット電解質のX線回折パターン (XRD)

50

スペクトルを例示している。図2に例示されている方法に記載されているように、セッタープレートは、製造後に最初に研磨される。本明細書の非研磨は、熱サイクル（例えば、加熱、即ち、シーズニング）されたが、この熱サイクル後にその後研磨されていないセッターを指す。本明細書の研磨は、熱サイクルされ、続いて研磨されたセッターを指す。

【0026】

【図6】図6は、一実施態様における、Li充填ガーネットセッターを使用してLi充填ガーネット固体電解質を焼結する方法を例示している。

【0027】

【図7】図7は、図6に例示されている方法に従って製造され、セッタープレートを含む2つのLi充填ガーネット間で焼結された、固体Li充填電解質膜についての電気インピーダンス分光法（EIS）の結果のアレニウスプロット（ $\log(\quad)$ 対 $1000/T$ （ケルビン））を例示し、この分光法では、リチウム金属が焼結電解質に堆積され、次いで、対称なLi | ガーネット | Li電池における20、50、60、及び80でのイオン伝導率が試験された。

10

【0028】

【図8】図8は、図6に例示されている方法に従って製造され、本開示のセッタープレートを含む2つのLi充填ガーネット間で焼結された、Li充填ガーネット電解質についてのDC試験結果を示し、この試験では、該電解質は、対称なLi | ガーネット | Li電池で試験された。

【0029】

【図9】図9は、本開示のLi充填セッタープレートを用いて製造されたLi充填ガーネット電解質の60でのEIS（ACインピーダンス）試験の一例を示し、この試験では、該電解質は、対称なLi | ガーネット | Li電池で試験された。

20

【0030】

【図10】図10は、図6に例示されている方法に従って製造され、2つの ZrO_2 セッタープレート（上部、A）、2つの Al_2O_3 セッタープレート（中央、B）、又は2つのリチウム充填ガーネットセッタープレート（底部、C）間で焼結された、3つのリチウム充填ガーネット膜のXRDスペクトルを示している。

【0031】

【図11】図11は、一実施態様における、複合材セッターを形成する方法を示している。

【0032】

【図12】図12は、複合材セッター（1204）を示し、その上部に焼結リチウム充填ガーネット固体電解質（1208）が設けられている。

30

【0033】

【図13】図13は、一実施態様における、図6に例示されている方法に従って製造され、複合材セッターとともに焼結された、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの断面の走査型電子顕微鏡写真（SEM）である。

【0034】

【図14】図14は、リチウム充填ガーネット材料（1404）及び $LiAlO_2$ （1408）材料を含む複合材セッター（1400）の断面の走査電子顕微鏡写真（SEM）である。

【0035】

【図15】図15は、一実施態様における、複合材セッタープレート、及び固体電解質膜の製造における該複合材セッタープレートの使用方法が例示されている。

40

【0036】

【図16】図16は、第1の材料（1604）及び第2の材料（1608）を含む複合材セッターを例示している。

【0037】

【図17】図17は、一実施態様における、複合材セッタープレート、及び固体電解質膜の製造における該複合材セッタープレートの使用方法を例示している。

【0038】

【図18】図18は、一実施態様における、複合材セッタープレート、及び固体電解質膜の

50

製造における該複合材セッタープレートの使用方法を例示している。

【0039】

【図19】図19は、一実施態様における、複合材セッタープレート、及び固体電解質膜の製造における該複合材セッタープレートの使用方法を例示している。

【0040】

【図20】図20は、一実施態様における、図6に例示された方法に従って製造され、複合材セッターとともに焼結された、透き通った焼結リチウム充填ガーネット ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$) 電解質薄膜の写真を示している。

【0041】

【図21】図21は、一実施態様における、図6に例示された方法に従って製造され、複合材セッターとともに焼結された、薄膜の -30 (A) 及び0 (B) でのナイキストプロットを示している。

10

【0042】

【図22】図22は、上部セッターの表面積当たりの質量 (g/cm^2) の関数である、リチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結されたりチウム充填ガーネット膜の半径方向の収縮率 (%) のプロットを示している。

【0043】

図面は、例示目的のためだけに本開示の様々な実施態様を示している。当業者であれば、以下の説明から、本明細書に例示される構造及び方法の代替の実施態様を、本明細書で説明される原理から逸脱することなく利用できることを容易に理解されよう。

20

【発明を実施するための形態】

【0044】

(詳細な説明)

定義

2014年10月7日に米国特許出願第14/509,029号として出願され、2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号は、引用により全内容が本明細書中に組み込まれている。この出願は、固体リチウム充電式電池に使用されるLi充填ガーネット固体電解質について記載している。これらのLi充填ガーネットは、一般に、 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 、 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$ 、又は $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 13$ であり、かつM'及びM''はそれぞれ、いずれの場合もAl、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、若しくはTaから独立に選択され)、又は $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}'_e\text{O}_f$ (式中、 $5 < a < 8.5$ 、 $2 < b < 4$ 、 $0 < c < 2.5$ 、 $0 < d < 2$ 、 $0 < e < 2$ 、及び $10 < f < 13$ であり、かつMe'は、Nb、Ta、V、W、Mo、又はSbから選択される金属である) に一致する組成、及び別途米国特許出願公開第2015/0099190号に記載されている組成を有する。本明細書で使用されるリチウム充填ガーネット及びガーネットは、一般に、限定されるものではないが、 $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1} + \text{Nb}_{t2} + \text{Ta}_{t3})\text{O}_{12} + 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ を含み；La : (Zr/Nb/Ta) 比が3 : 2となるように (下付き文字 $t1 + t2 + t3 =$ 下付き文字2) である。また、本明細書で使用されるガーネットは、限定されるものではないが、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、xは5.5~9であり；yは0~1である) を含む。これらの例では、x及びyは、ガーネットが電荷中性であるように選択される。一部の例では、xは7であり、yは1.0である。一部の例では、xは5であり、yは1.0である。一部の例では、xは6であり、yは1.0である。一部の例では、xは8であり、yは1.0である。一部の例では、xは9であり、yは1.0である。一部の例では、xは7であり、yは0.35である。一部の例では、xは5であり、yは0.35である。一部の例では、xは6であり、yは0.35である。一部の例では、xは8であり、yは0.35である。一部の例では、xは9であり、yは0.35である。一部の例では、xは7であり、yは0.7である。一部の例では、xは5であり、yは0.7である。一部の例では、xは6であり、yは0.7である。一部の例では、xは8であり、yは0.7である。一部の例では、xは9であり、yは0.7である。一部の例では、xは7であり、yは0.75である。一部の例では、xは5であり、yは0.75である。一部の例では、xは6であり、yは0.75である。一部の例では、xは8であり、yは0.75である。一部の例では、xは9であり、yは0.75である。一部の例では、xは7であ

30

40

50

り、yは0.8である。一部の例では、xは5であり、yは0.8である。一部の例では、xは6であり、yは0.8である。一部の例では、xは8であり、yは0.8である。一部の例では、xは9であり、yは0.8である。一部の例では、xは7であり、yは0.5である。一部の例では、xは5であり、yは0.5である。一部の例では、xは6であり、yは0.5である。一部の例では、xは8であり、yは0.5である。一部の例では、xは9であり、yは0.5である。一部の例では、xは7であり、yは0.4である。一部の例では、xは5であり、yは0.4である。一部の例では、xは6であり、yは0.4である。一部の例では、xは8であり、yは0.4である。一部の例では、xは9であり、yは0.4である。一部の例では、xは7であり、yは0.3である。一部の例では、xは5であり、yは0.3である。一部の例では、xは6であり、yは0.3である。一部の例では、xは8であり、yは0.3である。一部の例では、xは9であり、yは0.3である。一部の例では、xは7であり、yは0.22である。一部の例では、xは5であり、yは0.22である。一部の例では、xは6であり、yは0.22である。一部の例では、xは8であり、yは0.22である。一部の例では、xは9であり、yは0.22である。また、本明細書で使用されるガーネットは、限定されるものではないが、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む。一実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成を有する。別の実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。更に別の実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.22\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。更に別の実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。特定の他の実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。別の実施態様では、本開示のセッタープレートを形成するために使用されるLi充填ガーネットは、 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を有する。

【0045】

本明細書で使用される「不活性耐熱材料 (inert refractory material)」とは、焼結温度 (例えば、450 ~ 1300) に加熱されたときに実質的に変形せず、かつ焼結グリーンフィルムと反応する耐熱材料のことである。焼結グリーンフィルムとの反応には、例えば、限定されるものではないが、グリーンフィルムと耐熱材料との間での化学種の相互拡散、焼結膜中の結晶相の減少、膜のセッターへの接着、膜のセッターへの結合、又は焼結プロセス中に膜にクラッキングが生じるようなグリーンフィルムの不活性耐熱材料への付着が含まれる。

【0046】

本明細書で使用されるガーネットは、YAGガーネット (即ち、イットリウムアルミニウムガーネット、又は、例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) を含まない。本明細書で使用されるガーネットには、ケイ酸塩系ガーネット、例えば、パイロープ、アルマンディン、スペサルティン、グロッシュラー、ヘソナイト、又はシナモン石、ツァボライト、ウバロバイト、及びアンドラダイト、及び固溶体パイロープ - アルマンディン - スペサルタイト及びウバロバイト - グロッシュラー - アンドラダイトは含まれない。本明細書のガーネットには、一般式 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ (式中、Xは、Ca、Mg、Fe、及び/又はMnであり；Yは、Al、Fe、及び/又はCrである) を有するネソケイ酸塩が含まれない。

【0047】

本明細書で使用される語句「ガーネット前駆体化学物質」、「ガーネット型電解質の化学前駆体物質」、「ガーネットの前駆体物質」、及び「ガーネット前駆体物質」は、反応して、本明細書で説明されるリチウム充填ガーネット材料を生成する化学物質を指す。これらの化学前駆体物質は、限定されるものではないが、水酸化リチウム (例えば、 LiOH)、酸化リチウム (例えば、 Li_2O)、炭酸リチウム (例えば、 LiCO_3)、酸化ジルコニウム (例えば、 ZrO_2)、酸化ランタン (例えば、 La_2O_3)、水酸化ランタン (例えば、 $\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化アルミニウム (例えば、 Al_2O_3)、水酸化アルミニウム (例えば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$)、アルミニウム (例えば、Al)、硝酸アルミニウム (例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸アルミニウム九水和物、酸化ニオブ (例えば、 Nb_2O_5)、及び酸化タンタル (例えば、 Ta_2O_5) を含む。

本開示が関連する関連分野で公知の他のガーネット材料の前駆体物質は、本明細書に示される方法と共に使用するのに適し得る。

【0048】

本明細書で使用される語句「ガーネット型電解質」は、 Li^+ イオン導体として本明細書で説明されるリチウム充填ガーネット材料を含む電解質を指す。リチウム充填ガーネット固体電解質の利点は、リチウム充電式電池に一般的に使用される液体可燃性電解質の代替を含め、多数存在する。

【0049】

本明細書で使用される語句「 d_{50} 径」は、顕微鏡技術又は他の粒径分析技術、例えば、限定されるものではないが、走査電子顕微鏡又は動的光散乱によって測定される粒度分布におけるメジアン径を指す。 d_{50} は、50%の粒子が記載されるサイズよりも小さい粒子の特徴的な寸法を指す。

10

【0050】

本明細書で使用される語句「粒径」は、均質な組成物、結晶構造、及び結晶方位を有する領域を定義する、特徴的な寸法又は最大寸法（例えば、球形粒子の径）を指す。粒子は、高分解能TEM又は電子後方散乱回折（EBSD）によって観察することができる。

【0051】

セッタープレートの文脈における語「研磨されていない」は、熱サイクル（例えば、加熱又はシーズニング）されているが、その後には研磨されていないセッタープレートを指す。

20

【0052】

セッタープレートの文脈における語「研磨された」は、熱サイクル（例えば、加熱又はシーズニング）され、その後には研磨されたセッタープレートを指す。

【0053】

セッタープレートの文脈において本明細書で使用される「熱サイクル」は、その上のグリーンフィルムを焼結することなくセッタープレートを加熱することを指す。

【0054】

本明細書で使用される語句「グリーンフィルム」は、ガーネット材料、ガーネット材料の前駆体、バインダー、溶媒、炭素、分散剤、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのメンバーを含む非焼結膜を指す。

30

【0055】

本明細書で使用される表面の「平面度」は、表面の最も低い点と該表面上の最も高い3つの点を含む平面との間の最大垂直距離、あるいは表面の最も高い点と該表面の最も低い3つの点を含む平面との間の最大垂直距離を指す。平面度は、AFM、高精度光学顕微鏡、又は表面のレーザー干渉高さマッピングで測定することができる。

【0056】

本明細書で使用される本体の「気孔率」は、材料によって占められていない体積割合である。気孔率は、水銀ポロジメトリーによって、又は本体を垂直に切ってその断面の気孔の2D面積割合を光学的に決定することによって測定することができる。

【0057】

40

Li充填ガーネット固体電解質の高レベルでの製造は、前駆体物質、か焼ガーネット材料、又はこれらの組み合わせとバインダーとの混合物を調製することを含む。一部の例では、この製造は、混合物を所望のフォームファクタ（例えば、プレート、ディスク、膜、又はペレット）に圧縮する、提供する、若しくは形成する、又は膜としてキャスト（例えば、テープキャスト、スロット-ダイ、スクリーン印刷、噴霧析出、スリップキャスト、ゲル-キャスト、若しくはドクターブレード）すること更にを含む。一部の例では、この製造は、焼結される混合物又は膜と接触して配置されるセッターの重量によって焼結電解質に加えられる圧力下、該混合物又は膜を焼結することを更に含む。固体電解質の特定の製造方法はまた、引用によりその全内容が本明細書中に組み込まれている、2014年10月7日に出願され、2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号にも記載され

50

ている。

【0058】

概要

イオン（例えば、 Li^+ ）移動度は、典型的には、従来使用されている可燃性液体電解質のイオン移動度と比較して固体電解質で低い。この低いイオン移動度を補うために、固体電解質の寸法、例えば、膜の厚みが、（従来の液体電解質と比較して）該固体電解質を通るイオン移動距離の著しい短縮が低い移動度を補うように（約 $200\ \mu\text{m}$ 又は $100\ \mu\text{m}$ から約 $50\ \mu\text{m}$ 又は $10\ \mu\text{m}$ に）減少されている。この結果、可燃性液体電解質を使用する二次電池のエネルギー送出量に相当する又は上回るエネルギー送出量（即ち、出力）を提供する固体電解質となる。

10

【0059】

しかしながら、約 $100\ \mu\text{m}$ よりも薄く、かつ固体電池内で確実に機能するのに十分な機械的完全性を有する固体電解質の製造には課題が残っている。例えば、クラック、間隙、及び他の不均一性は、リチウムイオンの核生成部位として機能し得る。リチウムイオンが、これらの部位で核をなすため、金属リチウムは、電池の放電中にこれらの部位で融合し続けることができ、リチウム樹枝状結晶が、アノードをカソードに電気的に接続する又はカソードをアノードに電気的に接続すると、電池の短絡が起こり得る。他の状況では、不均一性、クラック、及び/又は表面粗さが、固体電解質と対応する正極及び負極との間の界面における抵抗を増大させ得る。これは、電池の効率及び出力を低下させる影響を有する。更に、上述のように、固体電解質の化学量論の維持は、出力及びエネルギー送出効率に関する電池の正常な機能の重要な因子である。

20

【0060】

本開示の実施態様は、Li充填ガーネットセッタープレート又はLi充填ガーネット酸化物を含むセッタープレートを使用して、同様に、実質的に同様に、又は同一に構成されたLi充填固体電解質膜に圧力を加え、この加えられる圧力は、該セッタープレートの重量に関連する。典型的には、セッタープレートに追加の外部圧力は加えられず；むしろ、該セッタープレートは、該プレートの重量が、焼結膜を押圧して平滑な表面を形成するのに十分であるが、焼結中又は焼結後に該焼結膜を割らないように設計されている。図1に示されているように、Li充填ガーネットセッタープレート100を使用して、焼結中に前駆体物質及びバインダー104の乾燥スラリー（本明細書及び米国特許出願公開第2015/0200420号では「グリーンフィルム」と呼ばれる）に圧力を加える。一部の例では、乾燥スラリーは、グリーンテープ（green tape）と呼ばれる。固体電解質は、本明細書では、焼結前及び焼結中に固体電解質前駆体物質に圧力を加える「セッタープレート」を使用して製造される。これらのプレートは、通常は平面であり、一般に焼結材料とは反応しない。従来の不活性セッタープレートは、金属（例えば、プラチナ）又はセラミック（例えば、ジルコニア（ ZrO_2 ）又はアルミナ（ Al_2O_3 ））とすることができ、任意に、焼結中にガス及び蒸気が通過して拡散するように多孔質とすることができる。しかしながら、いくつかの問題、例えば、従来のセッタープレートの焼結薄膜への付着、又は焼結薄膜中のLi充填ガーネット化学成分の破壊が、従来のセッタープレートに関連している。

30

【0061】

本明細書で説明される一部の例では、他のセッタープレートは、該セッタープレートが還元雰囲気が高い融点、高いリチウム活性、及び安定性を有する場合に限り、例えば、本明細書で説明されるリチウム充填ガーネットセッタープレートと組み合わせて使用することができる。これらの他の材料の一部の例は、 Li_2ZrO_3 、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ （式中、 $x = 0.01 \sim 0.99$ ）、 $a\text{Li}_2\text{O} \cdot b\text{B}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2$ （式中、 $a+b+c=1$ ）、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択されるメンバーを含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2ZrO_3 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2SiO_3 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 LiLaO_2 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 LiAlO_2 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2O を含む。一部の実施態様では、他のセッター

40

50

ープレートは、 Li_3PO_4 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、Li充填ガーネットを含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、及びLi充填ガーネットの少なくとも2つ、3つ、4つ、又はそれ以上を含む。加えて、これらの他のセッタープレートは、焼結膜から、例えば、セッタープレート中へのLiの拡散をもたらす化学ポテンシャルを焼結膜に誘導するべきではない。

【0062】

一部のセッタープレートは、他の関連のないガーネット型材料（即ち、 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ ）に一致する組成を有し、式中、Xは二価カチオン（例えば、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ）であり、Yは三価カチオン（例えば、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} ）である）から製造することができるが、これらの他の関連のないガーネット型セッタープレートの組成は、たとえ構造的にガーネットであっても、リチウム二次電池用のリチウム充填ガーネット固体電解質の製造には適していない。従来のセッタープレート及び/又は市販のセッタープレートは、焼結Li電解質に接触すると、焼結プロセス中にLiの減少（例えば、Liの電解質への拡散）を誘導する化学ポテンシャル、及びLi電解質の化学成分の破壊（例えば、Li充填ガーネット成分の破壊又はその変化）をもたらす。十分に平滑な表面を有し、かつ十分な機械的完全性（即ち、金属リチウム核生成の機械的障害部位としての役割を果たすクラック、気孔、又は不均一性が殆ど又は全くない）を有するLi充填ガーネット固体電解質を焼結するために、これらの別のセッタープレートの一部を使用できたと仮定しても、欠陥が残る。例えば、従来のセッタープレートは、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、又はリチウムとのプラチナ合金であっても、リチウムの前駆体物質からのセッタープレートへの拡散を可能にする。従って、Li充填固体電解質は、焼結温度で、リチウムがセッタープレートに拡散すると組成が変化する。これは、この焼結プロセスによって生成された固体電解質の性能を低下させる。

【0063】

一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2ZrO_3 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2SiO_3 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_4SiO_4 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_8SiO_6 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_3BO_3 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 LiBO_2 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 LiLaO_2 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 LiAlO_2 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2O を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_3PO_4 を含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、Li充填ガーネットを含む。一部の実施態様では、他のセッタープレートは、 Li_2ZrO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_8SiO_6 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも2つ、3つ、4つ、又はそれ以上のメンバーを含む。

【0064】

対照的に、本開示の実施態様は、Li充填ガーネット固体電解質と同一又は実質的に同様の組成を有するガーネット材料からセッタープレートを製造する。本開示のセッタープレートは、固体電極前駆体物質混合物に圧力を加える表面を提供することに加えて、Li充填ガーネット固体電解質自体の組成に影響を与えない。これは、加熱するとリチウムが固体電解質から拡散する傾向にある場合に、焼結中の固体電解質自体の組成制御を維持するという利点を有する。更に、驚くべきことに、同一又は実質的に同様の組成のセッタープレートを使用することによって製造されるLi充填固体電解質は、該固体電解質とは異なる組成を有する従来のセッタープレート間で焼結されたLi充填固体電解質と比較して優れた機械的完全性（例えば、低いクラック面密度（areal crack density）、表面粗さのばらつき）の少なさを有する。

【0065】

セッター

一部の例では、本開示は、充電式電池の固体電解質の製造に使用するのに適したセッタープレートを提供し、該セッタープレートは、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、かつ $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物を含む。一部の例では、セッタープレートは、2 cm~30 cmの第1の横寸法及び2 cm~30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；及び0.1 mm~100 mmの厚みを有する。

【0066】

一部の例では、表面は、5 cm~20 cmの第1の横寸法及び5 cm~20 cmの第2の横寸法によって画定される。

【0067】

一部の例では、厚みは、1 mm~100 mmである。他の例では、厚みは、0.1 mm~10 mmである。更に他の例では、厚みは、0.5 mm~5 mmである。一部の他の例では、厚みは、1 mm~1.5 mmである

【0068】

一部の例では、Li充填ガーネット化合物は、直径が $1 \mu\text{m}$ ~ $400 \mu\text{m}$ の粒子を含む。一部の例では、Li充填ガーネット化合物は、 $2 \mu\text{m}$ ~ $10 \mu\text{m}$ の粒径を有する粒子を含む。他の例では、Li充填ガーネット化合物は、 $100 \mu\text{m}$ ~ $400 \mu\text{m}$ の粒径を有する粒子を含む。

【0069】

本明細書に示されるセッタープレートの一部の例では、セッタープレートの表面は、 $1.0 \mu\text{m Ra}$ ~ $4 \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有し、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である。一部の例では、表面は、 $0.5 \mu\text{m Rt}$ ~ $30 \mu\text{m Rt}$ の表面粗さを有し、Rtは、サンプルされた表面粗さの振幅の最大ピーク高さである。一部の例では、表面粗さは、 $1.6 \mu\text{m Ra}$ ~ $2.2 \mu\text{m Ra}$ である。他の例では、表面粗さは、 $3.2 \mu\text{m Ra}$ ~ $3.7 \mu\text{m Ra}$ である。更に他の例では、表面粗さは、 $1 \mu\text{m Rt}$ ~ $28 \mu\text{m Rt}$ である。一部の他の例では、表面粗さは、 $10 \mu\text{m Rt}$ ~ $30 \mu\text{m Rt}$ である。特定の例では、表面粗さは、 $15 \mu\text{m Rt}$ ~ $30 \mu\text{m Rt}$ である。一部の例では、粒子中の結晶サイズは、約 200 nm ~ $1 \mu\text{m}$ である。一部の例では、粒子中の結晶サイズは、約 100 nm ~ $5 \mu\text{m}$ である。

【0070】

一部の例では、qは、0.35又は1である。一部の例では、セッタープレートの特徴付ける式は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、qは、0、0.3、0.35、0.5、0.75、又は1.0である。

【0071】

一部の例では、充電式電池の固体電解質の製造に使用するのに適したセッタープレートが本明細書に示され、該セッタープレートは、 0.02 mol/cm^3 を超えるリチウム濃度及び1100を超える融点を有する酸化物材料を含む。一部の例では、セッタープレートの表面は、3 cm~30 cmの第1の横寸法及び3 cm~30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；及び0.1 mm~100 mmの厚みを有する。

【0072】

一部の例では、セッタープレートは、 LiLaO_2 から選択される酸化物材料を含む。

【0073】

一部の例では、セッタープレートは、 Al_2O_3 から選択される酸化物材料を含む。

【0074】

一部の例では、セッタープレートは、 ZrO_2 から選択される酸化物材料を含む。

【0075】

一部の例では、セッタープレートは、 La_2O_3 から選択される酸化物材料を含む。

【0076】

一部の例では、セッタープレートは、 LiAlO_2 から選択される酸化物材料を含む。

【0077】

一部の例では、セッタープレートは、 Li_2O から選択される酸化物材料を含む。

【0078】

一部の例では、セッタープレートは、 Li_3PO_4 から選択される酸化物材料を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

一部の例では、セッタープレートは、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、又は式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物、又はこれらの組み合わせから選択される酸化物材料を含む。

【 0 0 8 0 】

一部の例では、充電式電池の固体電解質の製造用のセッタープレートが本明細書に示され、該セッタープレートは、少なくとも1つの不活性耐熱材料及び少なくとも1つのリチウム源材料を含む。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 LaAlO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、又はこれらの誘導体から選択される。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Al_2O_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 LiAlO_2 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 LaAlO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Al_2O_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 ZrO_2 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 La_2O_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2ZrO_2 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2TiO_3 である。一部の例では、リチウム源材料は、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、及び $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるリチウム充填ガーネット化合物、 Li_2O 、 Li 、 Li_5AlO_4 、 LiAl_5O_8 、 LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SnO_3 、 LiNbO_3 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_8PbO_6 、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせから選択される。一部の例では、不活性耐熱材料は、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、及び $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるリチウム充填ガーネット化合物である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2O である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_5AlO_4 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 LiAl_5O_8 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 LiAlO_2 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2SiO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_4SiO_4 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2SnO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 LiNbO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_4TiO_4 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2TiO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_2ZrO_3 である。一部の例では、不活性耐熱材料は、 Li_8PbO_6 である。

【 0 0 8 1 】

一部の例では、本明細書の複合材セッターは、2 cm ~ 30 cmの第1の横寸法及び2 cm ~ 30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；及び0.1 mm ~ 100 mmの厚みを有する。

【 0 0 8 2 】

本明細書のいずれの例でも、リチウム源材料は、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、及び $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物であり得る。

【 0 0 8 3 】

本明細書の一部の例では、セッターは、約0.2 g/cm² ~ 約4 g/cm²の質量面密度を有する。本明細書の一部の例では、セッターの気孔率は、10 ~ 50%である。本明細書の一部の例では、セッター密度は、約2.2 ~ 3 g/cm³である。本明細書の一部の例では、セッターは、約0.1 μm ~ 約30 μmの表面粗さを有する。本明細書の一部の例では、セッターは、約0.1 μm ~ 約50 μmの表面平面度を有する。

【 0 0 8 4 】

一部の例では、本明細書に示されるセッターを用いて製造されるリチウム充填ガーネット電解質を含むデバイスが本明細書に示される。

【 0 0 8 5 】

一部の例では、本明細書に示される方法を用いて製造されるリチウム充填ガーネット電解質を含むデバイスが本明細書に示される。リチウム充填ガーネットセッターを説明する本明細書で説明されるいずれの方法も、任意に、一部の例ではリチウム充填ガーネットセッターの代わりに複合材セッターを含み得る。

10

20

30

40

50

【0086】

一部の例では、少なくとも2つのセッタープレート及び該少なくとも2つのセッタープレート間に配置されたグリーンフィルムを含むシステムが本明細書に示され、該少なくとも2つのセッタープレートの1つは、本明細書で説明されるセッタープレート（例えば、複合材セッター又はリチウム充填ガーネットセッター）である。

【0087】

一部の例では、少なくとも2つのセッタープレート及び該少なくとも2つのセッタープレート間に配置されたグリーンフィルムを含むスタックが本明細書に示され、該少なくとも2つのセッタープレートの1つは、本明細書で説明されるセッタープレート（例えば、複合材セッター又はリチウム充填ガーネットセッター）である。

10

【0088】

一部の例では、本明細書で説明されるシステムの繰り返しユニットを含むカラムが本明細書に示される。

【0089】

一部の例では、本明細書で説明されるシステムの繰り返しユニットを含むアレイが本明細書に示される。

【0090】

一部の例では、複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。

20

【0091】

一部の例では、少なくとも1つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。

【0092】

一部の例では、少なくとも2つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムを含むシステムが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。

【0093】

一部の例では、少なくとも2つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムを含むスタックが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。

30

【0094】

一部の例では、Li源粉末、少なくとも2つの不活性耐熱セッター、及びグリーンフィルムを含む密閉環境が本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。

【0095】

一部の例では、この環境は、オープン又は加熱炉から選択される。

【0096】

一部の例では、Li充填ガーネットセッター、少なくとも2つの不活性耐熱セッター、及びグリーンフィルムを含む密閉環境が本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの不活性耐熱セッター間にある。一部の例では、この環境は、オープン又は加熱炉から選択される。

40

【0097】

一部の例では、少なくとも2つの複合材セッタープレート及びグリーンフィルムを含むシステムが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの複合材セッタープレート間にある。

【0098】

一部の例では、少なくとも2つの複合材セッタープレート及びグリーンフィルムを含むスタックが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの複合材セッタープレート

50

間にある。

【0099】

一部の例では、少なくとも2つのリチウム充填ガーネットセッタープレート及びグリーンフィルムを含むシステムが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの複合材セッタープレート間にある。

【0100】

一部の例では、少なくとも2つのリチウム充填ガーネットセッタープレート及びグリーンフィルムを含むスタックが本明細書に示され、該グリーンフィルムは、該2つの複合材セッタープレート間にある。

【0101】

一部の例では、 $1.0\ \mu\text{m Ra} \sim 4\ \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有するセッターを備えたシステム又はスタックが本明細書に示され、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である。

【0102】

本明細書の一部の例では、セッターは、 $0.5\ \mu\text{m Rt} \sim 30\ \mu\text{m Rt}$ の表面粗さを有し、Rtは、サンプルされた表面粗さの振幅の最大ピーク高さである。

【0103】

本明細書の一部の例では、セッタープレートは、 $0.02\ \text{mol}/\text{cm}^3$ を超えるリチウム濃度及び 1100 を超える融点を有する酸化物材料を含む。

【0104】

一部の例では、セッターは、 $3\ \text{cm} \sim 30\ \text{cm}$ の第1の横寸法及び $3\ \text{cm} \sim 30\ \text{cm}$ の第2の横寸法によって画定された表面；及び $0.1\ \text{mm} \sim 100\ \text{mm}$ の厚みを有する。

【0105】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 LiLaO_2 を含む。

【0106】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 Al_2O_3 を含む。

【0107】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 ZrO_2 を含む。

【0108】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 La_2O_3 を含む。

【0109】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 LiAlO_2 を含む。

【0110】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 Li_2O を含む。

【0111】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 Li_3PO_4 を含む。

【0112】

本明細書の一部の例では、複合材セッターは、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$ ）によって特徴付けられるリチウム充填ガーネット化合物、又はこれらの組み合わせを含む。

【0113】

図12に示されているように、一部の例では、複合材セッター1204は、円形又はディスクのような形状である。焼結膜1208は、本明細書に開示される方法によって製造することができ、グリーンフィルムは、2つの複合材セッター1204間に配置され、そして焼結される。

【0114】

図13に示されているように、本明細書の方法によって製造されるリチウム充填ガーネット焼結膜は、あまり気孔又は欠陥を含まない高密度リチウム充填ガーネットを含む。

【0115】

図14に示されているように、一部の例では、複合材セッター1400は、 LiAlO_2 から選択さ

10

20

30

40

50

れる不活性耐熱材料1408、及びリチウム充填ガーネット（例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）から選択されるリチウム源材料1404を含む。

【0116】

図14の複合材セッターは、複合材セッター1600として図16に図形で例示されている。この複合材セッターでは、該セッターは、不活性耐熱材料1604及びリチウム源材料1608を含む。

【0117】

セッターの製造方法

図1Bは、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの平面図、及び図1Aの線A-A'に沿って切り取られた断面図を例示している。平面図120は、一実施態様では、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートが、一辺が最大10 cmであることを例示しているが、他の実施態様は、10 cm超又は未満の横寸法を有し得ることを理解されたい。一部の実施態様では、横寸法は、最小で5 cm、最大で20 cmである。一部の他の実施態様では、横寸法は、最小で1 cm、最大で96 cmである。また、本開示のセッタープレートは、一般に、正方形又は長方形であるが、他の実施態様は、あらゆる正多角形若しくは不規則な多角形である、又は円形若しくは楕円形の断面さえも有するセッタープレートを含む。断面図130は、一実施態様では最大2 mmの厚みの本開示のLi充填ガーネットセッタープレートを例示している。他の実施態様は、約1 mm~1.5 mmの厚みである。更に他の実施態様は、100 mmもの厚みである。この厚みは、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの利点であり、これらの比較的薄い構造でも機械的完全性を維持する。しかしながら、セッタープレートは、厚過ぎてはならない（例えば、 1.7 g/cm^2 を超える面密度）、又はセッタープレートの重量は、該セッタープレート間に配置された焼結膜を割る、又は該焼結膜に付着する可能性がある。従って、一部の例では、セッタープレートを、セッターの重量及びそのサイズにより面密度が 1.7 g/cm^2 以下となるようなサイズにすることが有利である。

【0118】

図2は、Li充填ガーネットセッタープレートを製造するための方法200の一実施態様を例示している。図2に示されているように、方法200は、説明の都合のためだけに、2つのメタステップ：原料の調製204；及びセッタープレートの製造260で示すことができる。方法200は、以下により詳細に説明される。

【0119】

原料の調製204のメタステップでは、前駆体物質 LiOH 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 、 ZrO_2 、及び La_2O_3 を、上記説明され、かつ2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号の様々な実験的な例にも説明されているように、最終Li充填ガーネットセッタープレートの最終組成（ $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 、 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$ 、又は $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 、式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2$ 、 $10 < F < 13$ 、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）のモル量に一致する量で収集する（208）。一実施態様では、前駆体物質は、反応して $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 又は $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} (0.35 - 1.0) \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成物を生成する割合で組み合わせられる。前駆体物質は、少なくとも45分間、120 °Cで乾燥させる（212）。乾燥前駆体物質を混合し、一部の実施態様では、任意に、一部の例では0.3 mmのイットリア安定化ジルコニア酸化物粉砕媒体ビーズを用いて6~8時間、ボールミルで粉砕する（216）。結果として、 d_{50} が約100 nmの前駆体物質の粒径分布となる。一部の例では、結果として、 d_{50} が約100 nm~600 nmの前駆体物質の粒径分布となる。前駆体物質は、任意に、Retzschミルを用いてし、40メッシュの篩で5分間、篩にかける（220）。次いで、前駆体物質を、アルミナ坩堝に入れ、覆い、約900 °C（又は400 ~ 1200 °Cの温度で）約6時間（又は約2時間、4時間、6時間、若しくは8時間）か焼する（224）。次いで、か焼産物を、例えば、すり鉢とすりこぎで粉砕するが（228）、他の粉砕及び製粉機構を使用することもできる。次いで、か焼して粉砕した前駆体物質を、約62.5重量%の固体及び10重量%の分散剤を、重量の残余（即ち、約27.5重量%）を占める懸濁媒体、例えば、イソプロピルアルコールで懸濁することによって摩擦粉砕する（232）。一部の例では、ステップ232は、約60 gのガーネット、約30 gの溶媒、及び約10 gの分散剤を含む。一部の例では、溶媒は、イソプロパ

ノール及びブタノールである。

【0120】

か焼して粉碎した前駆体物質のイソプロピルアルコール中での懸濁を容易にするために使用される分散剤の例としては、限定されるものではないが、リン酸エステル、RHODOLINE (商標) 4160、RHODOLINE (商標) 4188、Phoschem R6、Phoschem PD、ホスホラン - 131 (商標)、エステル、例えば、魚油、BYK (商標) 22124、界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ポリビニルピリジン (PVP)、ポリビニルブタジエン (PVB)、TRITON (商標)、ホスホラン - 131 (商標)、BYK (商標) 22124、BYK (商標) 22416、Hypermer KD1 (商標)、ポリアルキレンアミン、例えば、Hypermer KD2、アクリルポリマー、例えば、Hypermer K D6 (商標)、Hypermer KD7 (商標)、及びその他、例えば、Dispersbyk - 118、BYK (商標) 22146、Hypermer KD7 (商標) が挙げられる。この例ではイソプロピルアルコールが使用されるが、トルエン、エタノール、これらの組み合わせ (即ち、トルエン : エタノール (4 : 1))、及びその他を含む他の溶媒も使用することができる。摩擦粉碎は、約100 nm ~ 約1 µm (例えば、約300 nm ~ 約400 nm) の d_{50} 粒径分布を形成するために不活性ジルコニア粉碎媒体で約8時間行うことができる。

10

【0121】

メタステップ260は、入力としてメタステップ232によって調製されるスラリーで開始する。スラリーは、任意に、2000 rpmで1~12時間遠心分離する(264)。ステップ264は、任意であり、使用しても使用しなくても良い。しかしながら、スラリーが遠心分離される(264)場合は、上清を排出し、残りのスラリー中の固体のパーセンテージを決定する(268)。スラリーが遠心分離されない場合は、固体負荷を決定して適切に調製する。一部の例では、スラリー中の固体のパーセンテージが、約40重量%、50重量%、60重量%、又は70重量%、又は任意の重量%のいずれか2つの値の間に入る範囲である。一部の例では、スラリーは、該スラリーが、相対量でそれぞれ、約60 gのガーネット、約100 gの溶媒、約4 gのバインダー (PVB)、及び約1 gの可塑剤 (例えば、フタル酸ジブチル、及びフタル酸ベンジルブチルなど) を含むように調整又は調製する。

20

【0122】

次いで、スラリーを、トルエン中、4重量%のポリビニルブチラールバインダーの溶液と1:1の重量比で混合する(272)。次いで、この混合物を、乾燥させ、(例えば、すり鉢とすりこぎを用いて) 機械的に粉碎し、そして、例えば、80メッシュの篩を用いて篩にかける(276)。この276により、約100 gのガーネット、4 gのバインダー、及び1 gの可塑剤を含むスラリーが得られる。

30

【0123】

次いで、Li充填ガーネット粉末、溶媒、バインダー、及び可塑剤の組み合わせを混合し、そして上記の技術を用いて粉碎する。図2に記載されているように、組み合わせの概算の組成は、一部の例では：約50 wt%の粉末、47.5wt%の溶媒、2 wt%のバインダー、及び0.5 wt%の可塑剤である。バインダー及び溶媒は、本明細書、上、及び下で説明される。次いで、組み合わせ成分を、混合し、かつ/又は任意に約8時間粉碎する (例えば、手動での攪拌によって行われるが、該成分は、適切なミキサー又はブレンダーを用いて混合しても良い)。混合された成分を、ホットプレート又はオープンに入れて、図2のステップ276の通りに溶媒を除去する。溶媒を除去するための他の方法、例えば、ROTO - VAP (商標) 又は噴霧乾燥を使用することもできる。

40

【0124】

乾燥させ、粉碎し、そして篩にかけた(276)後に製造された粉末を、機械プレス及び対応するダイを用いてセッタープレート型に押し込む(280)。例えば、セッタープレートを、一辺が約2.5 cmの正方形の型に成形するステップは、2000ポンド (約907.2 kg) の力を粉末に加えることを含む。他の例では、セッタープレートを、一辺が約10 cmの正方形の型に成形するステップを含む方法は、2000ポンド (約907.2 kg) の力を粉末に加えることを含む。

【0125】

50

次いで、この型押しプレートを、市販の（例えば、プラチナ）セッタープレート間に、又は該セッタープレートの上部（或いは1つの基板上）に配置して、アルゴン雰囲気中で約3時間～約6時間、約500～約1300（好ましくは、1075～約1150）で、加熱炉内で焼結する(284)。一部の例では、セッタープレートを加熱炉から取り出して、室温において風冷する。一部の他の例では、セッタープレートをオープン内に残して長時間（例えば、少なくとも2時間、3時間、4時間、6時間、12時間、15時間、18時間、24時間、30時間、又は36時間）かけて冷却する。加熱炉のランプ速度は、約1/分～約10/分である。加熱炉から取り出されたら、Li充填ガーネットセッタープレートを、30 μm、15 μm、9 μm、及び5 μmのアルミナ磨き粉で連続して研磨する(288)。一部の例では、セッターを、30 μmのアルミナ磨き粉を用いて研磨する。

10

【0126】

一部の例では、次いで、セッタープレートを、連続的に熱サイクルを行って（即ち、シーズニングして）、セッタープレートが所与の焼結膜に接着する性質を軽減する。本明細書で使用される熱サイクルは、セッタープレート上のグリーンフィルムを焼結せずに該セッタープレートを加熱することを含む。この熱サイクルは、セッタープレート中の粒子の成長に関連する。熱サイクル間に、セッタープレートを、研磨する又は研磨しない。セッタープレートが熱サイクル後に研磨される場合は、本明細書では、セッタープレートを研磨セッタープレートと呼ぶ。セッタープレートが熱サイクル後に研磨されない場合は、本明細書では、セッタープレートを非研磨セッタープレートと呼ぶ。

【0127】

20

一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを製造する方法が本明細書に示され、この方法は、反応時に $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$ ）の組成を有するLi充填ガーネット化合物を生成するのに十分な割合で前駆体物質を混合して混合物を調製するステップ；任意である、該混合物をか焼してガーネット粉末を形成するステップ；該混合物又は該ガーネット粉末を粉砕するステップ；Li充填ガーネットセッタープレートのペレットを形成するステップ；該ペレットを基板上に配置するステップ；該ペレットを450～1300の温度で焼結するステップ；及び任意である、1気圧、25℃、空气中で該ペレットを冷却するステップを含む。

【0128】

一部の例では、本明細書の方法は、ペレットを形成するステップを含み、このステップは、混合物又はガーネット粉末を、Li充填ガーネットセッタープレートのペレットに圧縮することを含む。

30

【0129】

一部の例では、本明細書の方法は、ガーネットセッタープレートを研磨するステップを含む。

【0130】

一部の例では、本明細書の方法は、混合前駆体物質を粉砕するステップを含み、このステップは、ニトリル、ニトリルブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、PVDF-HFP、PAN、水性適合性ポリマー（aqueous-compatible polymer）、アタクチックポリプロピレン（aPP）、シリコーン、ポリイソブチレン（PIB）、エチレンプロピレンゴム（EPR）、PMX-200 PDMS（ポリジメチルシロキサン/ポリシロキサン、即ち、PDMS又はシリコーン）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルブチラール（PVB）、又はポリフッ化（ビニリデン）-ヘキサフルオロプロピレンPVDF-HFPから選択されるバインダー又はポリマーを含めることを含む。

40

【0131】

一部の例では、バインダーは、PVB、又はDuramax B-1000、又はDuramax B-1022、又はポリエチレンイミンである。

【0132】

一部の例では、本明細書の方法は、ペレットをシーズニング焼結サイクルで使用するこ

50

とを含む。

【0133】

一部の例では、基板は金属である。一部の例では、基板は、金属のプラチナ又はニッケルである。

【0134】

本明細書の一部の方法では、反応時に $\text{Li}_x\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、 q は、0、0.35、0.5、0.75、又は1であり、 x は、5.0~7.7である)の組成を有するLi充填ガーネット化合物を生成する割合の前駆体物質を混合する。

【0135】

一部の例では複合材セッターは、図11に示されるプロセス1100によって形成される。図11では、プロセス1100は、複合材セッターを製造するための一例を説明する。第1のステップ1104では、試薬を混合することを含む。一部の例では、これらの試薬は、不活性耐熱材料、リチウム源材料、又は不活性耐熱材料及びリチウム源材料の一方又は両方の化学前駆体物質を含む。これらの試薬を1つにまとめてから、ステップ1108でこれらを粉砕する。次に、ステップ1112で粉砕混合物をバインダーと混合する。ステップ1116で、このバインダーとの混合物を粉砕する。次に、ステップ1120で、粉砕混合物を脱気して、空気、溶媒、及び他の揮発性種を除去する。コーティングステップ1124では、混合物を、フォームファクタに成形する。サイズ調整ステップ1128で、必要に応じて、該フォームファクタのサイズを調整する。次に、ステップ1132で、このフォームファクタを焼結して高密度にする。

【0136】

焼結電解質膜を製造する方法

一部の例では、非焼結薄膜を、次の焼結処理でセッタープレート間に配置できるように形成又はキャストする。このプロセスは、スラリー調製ステップを含み、このステップでは、メタステップ204の産物である粉砕Li充填ガーネット粉末の組み合わせを、溶媒、バインダー、及び可塑剤(例えば、フタル酸ジブチル)の1つ以上と組み合わせる。

【0137】

一部の例では、スラリーは、イソプロパノール、水、ブタノール、テトラヒドロフラン(THF)から選択される溶媒を、バインダー(例えば、PVB)及び/又は可塑剤と共に含む。一部の例では、溶媒は、約10~30%(w/w)のイソプロパノール、1~10%(w/w)の水、1~10%(w/w)のブタノール、及び10~30%(w/w)のテトラヒドロフラン(THF)[例えば、100グラムのガーネット、12グラムのバインダー、12グラムのDBP、20~30グラムの溶媒]を含む。一部の例では、溶媒は、約20~30%(w/w)のイソプロパノール、3~6%(w/w)の水、3~6%(w/w)のブタノール、及び20~30%(w/w)のテトラヒドロフラン(THF)を含む。一部の例では、バインダーは5%(w/w)である。一部の例では、可塑剤は5%(w/w)である。これらの例では、ガーネット又はか焼前駆体物質は、残余%(w/w)(例えば、40、50、又は60%(w/w))を表す。一部の例では、粉砕プロセス中に分散剤が使用される。一部の例では、分散剤はリン酸エステルである。一部の例では、可塑剤は、フタル酸ジブチル又はフタル酸ベンジルブチルである。一部の例では、溶媒は、ブタノール及びTHFである。一部の例では、溶媒は、ブタノール、水、及びTHFである。一部の例では、溶媒は、ブタノール、水、トルエン、及びTHFである。一部の例では、溶媒は、ブタノール及びトルエンである。一部の例では、溶媒は、ブタノール、水、及びTHFである。

【0138】

溶媒の例としては、トルエン、エタノール、ジアセトンアルコール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。溶媒の他の例としては、イソプロパノール、ブタノール、及びトルエンの組み合わせが挙げられる。溶媒の他の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、トルエン：エタノール、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)ジアセトンアルコール、酢酸エチル、アセトニトリル、ヘキサン、ノナン、ドデカン、メチ

10

20

30

40

50

ルエチルケトン (MEK)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0139】

Li充填ガーネット粒子間の接着を容易にするために使用されるバインダーの例としては、限定されるものではないが、ポリプロピレン (PPP)、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリエチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニルピロリドン (PVP)、アタクチックポリプロピレン (aPP)、イソタクチック (isotactic) ポリプロピレンエチレンプロピレンゴム (EPR)、エチレンペンテンコポリマー (EPC)、ポリイソブチレン (PIB)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリオレフィン、ポリエチレン - コポリ - 1 オクテン (PE-co-PO); PE - コ - ポリ (メチレンシクロペンタン) (PE-co-PMCP); ステレオブロックポリプロピレン、ポリプロピレンポリメチルペンテンコポリマー、ポリプロピレンカーボネート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、及びシリコンを含む。他のバインダーは、ポリプロピレン (PP)、アタクチックポリプロピレン (aPP)、イソタクチックポリプロピレン (iPP)、エチレンプロピレンゴム (EPR)、エチレンペンテンコポリマー (EPC)、ポリイソブチレン (PIB)、スチレンブタジエン (SBR)、ポリオレフィン、ポリエチレン - コ - ポリ - 1 - オクテン (PE-co-PO)、PE - コ - ポリ (メチレンシクロペンタン) (PE-co-PMCP)、ステレオブロックポリプロピレン、ポリプロピレンポリメチルペンテン、ポリエチレンオキシド (PEO)、PEOブロックコポリマー、シリコン、及びこれらの組み合わせから選択されるバインダーを含む。

10

【0140】

焼結のためにセッタープレート間に配置することができる非焼結テープキャストフィルム (tape-cast film) (即ち、グリーンフィルム) を形成するために、以下のステップを利用することができる。焼結後に、化学反応物質の割合が、質量損失がないと仮定した最終ガーネット電解質膜中の構成成分の割合に一致するような量で、ガーネット前駆体を溶媒及びバインダーと組み合わせる。これらの前駆体物質を混合し、粉碎する。約8時間後に、可塑剤を、約5重量%の組み合わせ成分の量で添加する。溶媒を、約5~50重量%の組み合わせ成分の量で添加する。可塑剤及び溶媒の添加後に、任意に、更に12時間の混合及び粉碎を続けることができる。混合及び粉碎の完了後に、得られたスラリーを濾過して、全ての残存粉碎媒体及び凝集物を除去する又は本明細書の粒径の均一性を保障する。次いで、スラリーを、例えば、ドクターブレード法によってキャストして非焼結グリーンフィルムの薄膜を形成することができる。

20

30

【0141】

一部の実施態様では、次いで、非焼結グリーンフィルムを、Li充填ガーネットセッタープレートの上部に配置して、Li充填ガーネット固体電解質を製造する。このような実施態様では、非焼結グリーンフィルムを、Li充填ガーネットセッタープレートの上部で焼結して、焼結ガーネット膜を形成する。任意に、金属箔又は金属粉を、焼結の前にセッタープレートと非焼結グリーンフィルムとの間に配置することができる。金属箔又は金属粉は、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、これらの合金、又はこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。追加の実施態様が、以下に更に詳細に説明される。

【0142】

一部の例では、セッタープレートを、Li充填ガーネットセッタープレートの上部にある非焼結グリーンフィルムの上に配置し、続いて焼結してLi充填ガーネット固体電解質を製造する。

40

【0143】

一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法が本明細書に示され、この方法は：非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップ；及び該2つのLi充填ガーネットセッタープレート間で該グリーンフィルムを焼結するステップを含む。

【0144】

一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガ

50

ーネット固体電解質を製造する方法が本明細書に示され、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムをLi充填ガーネットセッタープレートの上部に配置するステップ；及び該Li充填ガーネットセッタープレートの上部の該グリーンフィルムを焼結して焼結ガーネット膜を形成するステップを含む。

【0145】

一部の例では、本明細書の方法は、グリーンフィルムの焼結の前に、金属箔又は金属粉を少なくとも1つのセッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む。一部の例では、本明細書の方法は、グリーンフィルムの焼結の前に、金属箔又は金属粉をセッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む。

10

【0146】

一部の例では、金属はNi、Cu、Fe、Al、Ag、これらの組み合わせ、又はこれらの合金である。

【0147】

一部の例では、グリーンフィルムは、1 cm~50 cmの第1の横寸法及び1 cm~50 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する。他の例では、グリーンフィルムは、1 cm~30 cmの第1の横寸法及び1 cm~30 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する。

【0148】

一部の例では、グリーンフィルムは、1 μm~約100 μmの厚みを有する。他の例では、グリーンフィルムは、20 μm~約100 μmの厚みを有する。

20

【0149】

一部の例では、焼結するステップは、グリーン電解質膜 (green electrolyte film) 及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む。

【0150】

一部の例では、焼結するステップは、グリーン電解質膜及びLi充填ガーネットセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む。

【0151】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂混合雰囲気中に曝露することを含む。

【0152】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン雰囲気に曝露することを含む。

30

【0153】

一部の例では、グリーンフィルムは、非焼結グリーンフィルムである。特定の例では、グリーンフィルムは、テープキャストグリーンフィルムである。

【0154】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、テープキャストグリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂：H₂O混合雰囲気に曝露することを含む。

【0155】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートを酸素含有雰囲気に曝露することを含む。

40

【0156】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂ (95：5) 雰囲気に曝露することを含む。

【0157】

一部の例では、焼結するステップにより、厚みが100 μm未満であり、かつ1 nmを超える焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。一部の例では、焼結するステップにより、厚みが80 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。一部の例では、焼結するステップにより、厚みが70 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。特

50

定の例では、焼結するステップにより、厚みが60 μm 未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。特定の例では、焼結するステップにより、厚みが50 μm 未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。特定の例では、焼結するステップにより、厚みが40 μm 未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。特定の例では、焼結するステップにより、厚みが30 μm 未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。特定の例では、焼結するステップにより、厚みが20 μm 未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を製造する。

【0158】

一部の例では、本明細書の方法によって形成される焼結Li充填ガーネット固体電解質は、50 で0.5 $\text{cm}^2 \sim 10 \text{ cm}^2$ のASRを有する。他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、50 で10 cm^2 未満のASRを有する。更に他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、0 で10 cm^2 未満のASRを有する。他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、-30 で20 cm^2 未満のASRを有する。更に他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、-30 で20 cm^2 未満であるが1 cm^2 を超えるASRを有する。一部の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、80 μm の厚みを有し、かつ50 で cm^2 未満のASRを有する。更に他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、80 μm の厚みを有し、かつ20 で cm^2 未満のASRを有する。

10

【0159】

一部の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、1.0 $\mu\text{m Ra} \sim 4 \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有し、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である。一部の他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、1.6 $\mu\text{m Ra} \sim 2.2 \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有し、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である。一部の他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、3.2 $\mu\text{m Ra} \sim 3.7 \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有し、Raは、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である。

20

【0160】

一部の例では、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、焼結サイクルでそれぞれ少なくとも1回使用することによってシーズニングするステップを含む。

30

【0161】

一部の例では、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、加熱及び冷却（サーマル）サイクルでそれぞれ少なくとも1回使用することによってシーズニングするステップを含む。

【0162】

一部の例では、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング焼結サイクルで少なくとも1回使用するステップを含み、該使用するステップが、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径の増大に関連する。

40

【0163】

一部の例では、この方法は、2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径を拡大するためにシーズニング焼結サイクルで少なくとも1回使用するステップを含む。

【0164】

一部の例では、この方法は、2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径を拡大するため、若しくは該Li充填ガーネットセッタープレートが後の焼結ステップ中に膜に付着する性質を軽減するため、又はこれらの両方のためにシーズニング焼結サイクルで少なくとも3回使用するステップを含み、該シーズニングが、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィ

50

ルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前である。

【0165】

一部の例では、この方法は、2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング焼結サイクルで少なくとも5回使用するステップを含む。

【0166】

一部の例では、この方法は、2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング熱サイクルで少なくとも1回使用することによってガーネットセッター中のLi濃度を大幅に低下させるステップを含む。これらの方法の一部では、ガーネットセッターは、焼結薄膜に接着又は付着する弱い性質を有する。

【0167】

一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法が本明細書に示され、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを、 Li_2ZrO_3 、 $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ (式中、 $x=0.01\sim 0.99$)、 $a\text{Li}_2\text{O} - b\text{B}_2\text{O}_3 - c\text{SiO}_2$ (式中、 $a+b+c=1$)、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択される2つセッタープレート間に配置するステップ；及び該グリーンフィルムを該2つのセッタープレート間で焼結するステップを含む。

【0168】

一部の例では、Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法が本明細書に示され、この方法は、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを、 Li_2ZrO_3 、 $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ (式中、 $x=0.01\sim 0.99$)、 $a\text{Li}_2\text{O} - b\text{B}_2\text{O}_3 - c\text{SiO}_2$ (式中、 $a+b+c=1$)、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択される2つセッタープレート間に配置するステップ；及び該2つのセッタープレート間で該グリーンフィルムを焼結するステップを含む。

【0169】

本明細書のどの方法でも、グリーンフィルムをテープキャストフィルムとすることができる。

【0170】

一部の例では、焼結雰囲気は、空気、アルゴン、窒素、アルゴン： H_2 混合物、又はアルゴン： H_2 ： H_2O 混合物を含む。

【0171】

一部の例では、バインダーは、アクリルバインダーである。

【0172】

一部の例では、バインダーは、ポリメチルメタクリレート又はエチルメチルメタクリレートである。

【0173】

一部の例では、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結する方法が本明細書に示され、この方法は、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；及びグリーンフィルムの焼結によるLiの減少をLi充填ガーネットセッターが防止するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含む。

【0174】

一部の例では、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結する方法が本明細書に示され、この方法は、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；及びLi充填ガーネットセッターが、グリーンフィルムの焼結でLiの量を維持するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含む。

【0175】

一部の例では、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリー

10

20

30

40

50

ンフィルムを焼結する方法が本明細書に示され、この方法は、Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；Li充填ガーネットセッターが、グリーンフィルムの焼結でLiの量を維持するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含み；該焼結するステップが、オープン又は加熱炉内で行われ、Li (g)、LiO (g)、及び/又はLi₂O (g) の分圧が、10⁻⁵パスカル (Pa) である。

【0176】

これらの一部の方法では、グリーンフィルムは、少なくとも1つのLi充填ガーネットセッターの上部にある。

【0177】

一部の例では、本明細書の方法は、グリーンフィルムを焼結するステップの前に、金属箔又は金属粉をセッタープレートとグリーンフィルムとの間に配置するステップを含む。一部の例では、金属は、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、これらの組み合わせ、又はこれらの合金である。

【0178】

一部の例では、グリーンフィルムは、1 cm~50 cmの第1の横寸法及び1 cm~50 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する。一部の例では、グリーンフィルムは、1 μm~約100 μmの厚みを有する。一部の例では、グリーンフィルムは、10 μm~約50 μmの厚みを有する。

【0179】

本明細書の一部の例では、焼結するステップは、グリーン電解質膜及びセッタープレートを450 ~1300 に加熱することを含む。

【0180】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂混合雰囲気中に曝露することを含む。

【0181】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及びLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン雰囲気中に曝露することを含む。

【0182】

一部の例では、グリーンフィルムは、非焼結グリーンフィルムである。一部のこれらの例では、グリーンフィルムは、テープキャストグリーンフィルムである。

【0183】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、テープキャストグリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂：H₂O混合雰囲気中に曝露することを含む。

【0184】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートを酸素含有雰囲気中に曝露することを含む。

【0185】

一部の例では、焼結するステップは、加熱中に、グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂ (95：5) 雰囲気中に曝露することを含む。

【0186】

一部の例では、焼結するステップにより、厚みが100 μm未満であり、かつ1 nmを超える焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する。一部の他の例では、焼結するステップにより、厚みが50 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する。一部の例では、焼結するステップにより、厚みが40 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する。一部の他の例では、焼結するステップにより、厚みが30 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する。一部の例では、焼結するステップにより、厚みが20 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する。他の例では、焼結Li充填ガーネット固体電解質は、0 で0.1 cm²~10 cm²のASRを有する。

10

20

30

40

50

【0187】

一部の例では、焼結中の、Li (g)、LiO (g)、又はLi₂O (g) の分圧が本明細書に示され、この分圧は10⁻¹パスカル (Pa) である。他の例では、Li (g)、LiO (g)、又はLi₂O (g) の分圧は、10⁻²パスカル (Pa) である。一部の他の例では、Li (g)、LiO (g)、又はLi₂O (g) の分圧は、10⁻³パスカル (Pa) である。更に他の例では、Li (g)、LiO (g)、又はLi₂O (g) の分圧は、10⁻⁴パスカル (Pa) である。一部の他の例では、Li (g)、LiO (g)、又はLi₂O (g) の分圧は、10⁻⁵パスカル (Pa) である。

【0188】

研磨及び相集合

方法200から製造されるLi充填ガーネットセッタープレートの一例は、図3Aに示され、これは、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの断面の走査型電子顕微鏡写真である。図3Aの画像は、目盛の表示を含み、約50倍の拡大のために10 keVの加速電圧で、走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮られた。図3Aのスケールバーは1.0 mmである。図示されているように、図3AのLi充填ガーネットセッタープレートの粒径は、約3 μm ~ 約5 μmである。他の実施態様では、Li充填ガーネットセッタープレートの粒径は、2 μm ~ 10 μmである。Li充填ガーネットセッタープレートの厚みは約1.2 mmである。一実施態様では、Li充填ガーネットセッタープレートは、約1 mm ~ 約2 mmの厚み、5 μm ~ 10 μmの粒径、及び鑄型を有する。これらのプレートは、所望の寸法、例えば、一辺が約10 cmの正方形又は長方形の型にキャストする、又は後にダイシングすることができる。約0.1又は0.5 mmよりも薄く、かつ/又は約500 μmよりも大きいd₅₀の粒子を有するLi充填ガーネットセッタープレートは、使用中に機械的障害が起きる傾向にある。ほぼセッタープレートの厚みである特徴的な寸法 (例えば、結晶端の直径又は長さ) を有する粒子と組み合わせられたときのLi充填ガーネットセッタープレート自体の重量は、内部の粒子クラックの形成及び/又は伝播を引き起こし得る。これらのクラックは、Li充填ガーネットセッタープレートの破壊を引き起こし得、セッタープレートとしての継続的な使用に不適切とする。

【0189】

更に、好ましい粒径及び表面の特徴は、Li充填ガーネット固体電解質の製造に使用される温度下、Li充填ガーネットセッタープレートを2回 ~ 5回サイクルさせること (即ち、セッタープレートをシーズニングすること) によって形成することができる。更に、好ましい粒径及び表面の特徴は、Li充填ガーネットセッタープレートがLi充填ガーネット固体電解質に接触して配置され、2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号に記載されている温度及び圧力に従ってサイクルされるときに製造される。この「犠牲焼結 (sacrificial sintering)」又は「シーズニング焼結」は、セッタープレート及び固体電解質の両方におけるリチウム含有量及びガーネット相を維持するという更なる利点を有する。シーズニング熱サイクル間で、セッタープレートを研磨しても良いし、又はしなくても良い。

【0190】

本明細書で説明されるリチウム充填ガーネットは、非晶質ガーネットと組み合わせられた結晶ガーネットを含む。セッターの結晶成分は粒子であり、該粒子は、単結晶であっても良いし、又は多結晶凝集体であっても良い。一部の例では、ガーネットセッターの粒子は、ガーネットの単結晶である。他の例では、ガーネットセッターの粒子は多結晶である。本明細書に開示される方法では、熱サイクルによるセッターのシーズニングは、焼結処理中にセッタープレート間に配置される焼結膜にセッターが接着するのが防止されるように該セッターを調整するという予想外の利点を有する。

【0191】

図3Bは、Li充填ガーネット固体電解質の製造に使用され、従って、電解質の焼結段階中に熱サイクルが (この場合は、約10回 ~ 約20回) 繰り返されたLi充填ガーネットセッタープレートを示している。図示されているように、セッタープレート自体は、約400 μm (0.4 mm) の厚みであり、その内部の粒子は、約100 μm ~ 約300 μmである。この粒径は、熱サイクルに関連して成長することが分かっており、この熱サイクルにより、セッターが所与

10

20

30

40

50

の焼結膜に接着しにくくなる。セッタープレートをシーズニングする1つの利点は、セッタープレートが焼結Li電解質からLiを吸収する能力が低下することである。

【0192】

他の利点は、より結晶質のガーネットセッタープレートを含む。他の利点は、表面に不純物がないガーネットセッタープレートを含む。他の利点は、焼結ガーネット膜からLiを吸収するための化学ポテンシャルが低いガーネットセッタープレートを含む。加えて、膜との最初の使用の前のセッターの熱サイクルは、セッターと膜との間の接着する性質を軽減する。一部の例では、セッターは、主焼結ステップに加えて、1~5回の熱サイクルを行うべきである。

【0193】

一部の例では、セッタープレートを、それぞれの熱サイクルの前に研磨して、新鮮な表面を露出させる。熱処理なしでは、セッターの最初の数回の使用により、セッターと薄膜との間の接着が広がり得る。

【0194】

図4は、方法200によって形成されたLi充填セッタープレートの4つの例の表面粗さの測定値を例示している。上の2つの画像は、研磨されたセッタープレートの画像であり、下の2つの画像は、非研磨セッタープレートの画像である。図から分かるように、たとえ研磨の前であっても、セッタープレートの長方形のサンプル領域（一辺が約1.4 mm~2 mm）のそれぞれは、かなり均一な表面トポグラフィーを有する。図から分かるように、最大50 μm の突出部が時折、表面の一部から突き出ている。これは、非研磨のままの約2.0 Ra~2.7 Raと比較して研磨したときに約1.8 Ra~2.4 Raの小さい粒子（2 μm ~10 μm ）を有するLi充填ガーネットセッタープレートに表面粗さを形成する。大きい粒子（100 μm ~400 μm ）を有するLi充填ガーネットセッタープレートでは、表面粗さは、研磨された場合又は研磨されない場合に3.5 Ra~5.6 Raである。Raは、表面粗さを数値で表すための単位であり、所与のサンプルに対して測定された粗さの振幅の全ての絶対値の算術平均から計算される。

【0195】

一部の他の例では、本明細書で説明されるLi充填ガーネットセッタープレートを説明する別の方法は、 $R_{\text{peak}} - R_{\text{valley}}$ に等しい R_t パラメーターを含み、所与の表面粗さの測定における最大ピーク高さを表す。一部の例では、 R_t は、約1 μm ~30 μm であり得る。一部の例では、 R_t は、約1 μm ~28 μm であり得る。一部の例では、 R_t は、約10 μm ~30 μm であり得る。一部の例では、 R_t は、約15 μm ~30 μm であり得る。

【0196】

小さい突出部（通常は、研磨中に除去される又は高さが低くされる）のみを有する均一なトポグラフィーは、Li充填セッタープレートの予想外の利点の1つである。この均一なトポグラフィーにより、Li充填セッタープレートを用いて形成されるLi充填固体電解質の均一で平坦な表面が容易となり、これにより、固体電解質と電池の対応する正極及び負極との間の緊密な電氣的接触が促進される。

【0197】

非焼結膜の焼結でのLi充填ガーネットセッタープレートの使用の前の該Li充填ガーネットセッタープレートの再研磨（即ち、熱サイクル間の研磨）の効果、及びLi充填ガーネット固体電解質で形成される相上のLi充填ガーネットセッタープレートの粒径も研究した。図5A~図5Dは、様々な粒径の研磨及び非研磨Li充填ガーネットセッタープレートの様々な組み合わせによって形成されたLi充填ガーネット固体電解質のX線回折パターン（Cu K- α によって生成され、2 θ 検出器の構成によって測定された）を例示している。図5Aのグラフには、約2~10 μm の d_{50} の小さい粒子を有する再研磨Li充填ガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填固体電解質のX線回折パターンが示されている。図5Bのグラフには、約2~10 μm の d_{50} の小さい粒子を有する非研磨Li充填ガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填固体電解質のX線回折パターンが示されている。図5Cのグラフには、約100~400 μm の d_{50} の大きい粒子を有する再研磨Li充填ガーネットセッタープレ

10

20

30

40

50

レートを用いて製造されたLi充填固体電解質のX線回折パターンが示されている。図5Dのグラフには、約100~400 μm の d_{50} の大きい粒子を有する非研磨（即ち、セッターが最初に形成されて熱サイクルの前に研磨された後、該セッターの熱サイクル後に再仕上げされていない）Li充填ガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填固体電解質のX線回折パターンが示されている。検査から明らかなように、全てのX線回折パターンは、焼結膜中のLi充填ガーネット相の存在及び維持を示している。

【0198】

高伝導性のガーネット電解質を、約100 μm ~約400 μm の粒径を有する、研磨されたLi充填ガーネットセッタープレートを用いて製造した。他の高伝導性ガーネット電解質を、約100 μm ~約400 μm の粒径を有する非研磨Li充填ガーネットセッタープレートを用いて製造した。一部の他の高伝導性ガーネット電解質を、約2 μm ~10 μm の粒径を有する、研磨されていないLi充填ガーネットセッタープレートを用いて製造した。同等に伝導性のガーネット電解質を、約2 μm ~10 μm の粒径を有する、研磨されたLi充填ガーネットセッタープレートを用いて製造した。

【0199】

セッターを用いる方法

図6は、一実施態様において、Li充填ガーネットセッタープレートを用いてLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法600を例示している。テープキャスト「グリーンフィルム」（即ち、引用により本明細書中に組み込まれている、2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号に記載されているLi充填ガーネット固体電解質の製造に使用される、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質、バインダー、及び他の材料の膜）を、焼結に備えて受け取る(604)。テープキャストグリーンフィルムを、ステップ608で、本開示の2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置する。一部の例では、テープキャストグリーンフィルムを、Li充填ガーネットセッタープレートの上部に配置する。一部の実施態様では、Li充填ガーネットセッタープレートのそれぞれは、平面図では4つの片のそれぞれが約10 cmの概ね正方形の形状であり、約1 mm~約2 mmの厚みである。従って、配置されると、固体電解質「グリーンフィルム」は、アルゴン： H_2 (99.94：0.06) 雰囲気で、約1100 で焼結されるが(612)、約850 ~約1300 の温度も、焼結電解質でのLi充填ガーネット相の形成に有効であることが見出された。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、850 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、900 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、950 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、1000 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、1050 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、アルゴン： H_2 雰囲気で、1100 で焼結される。焼結が0.5時間~6時間行われる。一部の例では、焼結は、グリーンフィルムがその可能な最大密度に達するまで行われる。他の例では、固体電解質「グリーンフィルム」は、アルゴン： H_2 (95：5) 雰囲気で、約1100 で焼結されるが(612)、約850 ~約1300 の温度も、焼結電解質でのLi充填ガーネット相の形成に有効であることが見出された。次いで、焼結が0.5時間~6時間（例えば、4時間）行われる。

【0200】

例えば、焼結は、約0.5時間、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、又はこれらの値のいずれか2つの間のあらゆる期間行うことができる。

【0201】

一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、850 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、900 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、950 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、1000 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、1050 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素： H_2 雰囲気で、1100 で焼結される。

【0202】

10

20

30

40

50

一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、850 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、900 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、950 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、1000 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、1050 で焼結される。一部の例では、グリーンフィルムは、窒素雰囲気、1100 で焼結される。

【0203】

一部の例では、セッタープレート及び該セッタープレート間の非焼結膜が加熱オープン内に入れられた状態で該オープン室温から焼結温度に加熱する。一部の他の例では、サンプルを、既に加熱されたオープンに入れる。一部の例では、サンプルを、オープンから取り出して自然に冷却する。例えば、サンプルをオープンから取り出して、室温（約22～25）に置くことができる。他の例では、サンプルを、オープンの温度を徐々に下げることによって制御可能に冷却する。セラミックの熱衝撃を回避するために、冷却プロトコルを使用する。

10

【0204】

セッタープレート及び固体電解質を加熱炉から取り出す(616)。本開示のLi充填ガーネットセッタープレートの1つの予想外の利点は（上述の固体電解質のLi充填ガーネット相を維持することに加えて）、Li充填ガーネットセッタープレートの固体電解質に対する低い接着性、及び従来使用される市販のセッタープレート、例えば、多孔質イットリア安定化ジルコニア、アルミナ、黒鉛と比較して比較的有利なLi充填ガーネットセッタープレートの密度である。適切な密度及び低い接着性により、Li充填ガーネットセッタープレートが、僅か約10 μm～約100 μmの厚みの場合に比較的脆弱であり得るLi充填ガーネット固体電解質から該固体電解質を損傷することなく取り外される。固体電解質のこの厚みの値の範囲は、上述のように、十分なイオン伝導率及びエネルギー送出量を有する固体電池の製造に有用である。市販のセッタープレート（例えば、アルミナ、ジルコニア、及びプラチナ）は、焼結膜に接着又は付着して、10 μm～100 μmの厚みを有する固体電解質のクラック又は機械的故障をよく引き起こして、電気特性が低下するため、一般にLi充填ガーネット固体電解質の製造での使用に適していない（例えば、反応性である）。

20

【0205】

本明細書で説明されるリチウム充填ガーネットセッター及び複合材セッターは、様々な方法に使用することができる。

30

【0206】

図15に示されているように、セッターを使用する1つの方法は構成1500を含む。この例では、グリーンフィルム1512は、2つのセッター1504と1508との間に配置されている。セッター1504及び1508はそれぞれ、本明細書で説明されるように、いずれの場合も、複合材セッター又はリチウム充填ガーネットセッターから個別に選択される。

【0207】

図17に示されているように、セッターを使用する1つの方法は構成1700を含む。この例では、グリーンフィルム1712は、2つの不活性耐熱セッター1716と1720との間に配置されている。2つの不活性耐熱セッター1716及び1720は、セッター1704と1708との間に配置されている。セッター1704及び1708はそれぞれ、本明細書で説明されるように、いずれの場合も、複合材セッター又はリチウム充填ガーネットセッターから個別に選択される。

40

【0208】

図18に示されているように、セッターを用いる1つの方法は、密閉環境1804内にある構成1800を含む。一部の例では、密閉環境はオープンである。一部の例では、密閉環境は加熱炉である。この例では、グリーンフィルム1812は、2つの多孔質不活性耐熱セッター1808と1816との間に配置されている。2つの不活性耐熱セッター1808及び1816は、密閉環境内でリチウム源材料1820に近接して配置されている。

【0209】

図19に示されているように、セッターを用いる1つの方法は、密閉環境1904内にある構

50

成1900を含む。一部の例では、密閉環境はオープンである。一部の例では、密閉環境は加熱炉である。この例では、グリーンフィルム1916は、2つの多孔質不活性耐熱セッター1912間に配置されている。リチウム充填ガーネットセッター1908は、2つの多孔質不活性耐熱セッター1912に近接して配置される。一部の例では、リチウム充填ガーネットセッター1908は、2つの多孔質不活性耐熱セッター1912の一方の上部に配置される。2つの不活性耐熱セッター1912は、密閉環境1904内に配置されている。一部の例では、1920は真空である。一部の例では、1920は、本明細書で説明される焼結環境、例えば、限定されるものではないが、Ar、Ar : H₂、N₂、N₂ : H₂、及びAr : H₂ : H₂Oである。

【0210】

図20に示されているように、焼結リチウム充填ガーネット電解質2004及び2008の薄膜は、図6の方法によって形成することができる。これらの焼結リチウム充填ガーネット電解質2004及び2008は、高密度で薄い。図20に示されているように、焼結リチウム充填ガーネット電解質2004及び2008は、一部の例では、透き通るほど薄い。この開示は、図6の方法も含むが、この方法のステップ608は、グリーンフィルムが2つの複合材セッタープレート間に配置されるステップに置き換えられている。

10

【0211】

本明細書の方法によって焼結されたこれらの膜のナイキストプロットが図21に示されている。

【0212】

図22は、上部セッターの面積当たりの質量の関数である、焼結中及び焼結後のグリーンフィルムの半径方向の収縮の観察結果を示している。このプロットは、上部セッタープレートの単位面積当たりの質量 (g/cm²) の関数である半径方向の収縮率である。図22は、約0.2 g/cm² ~ 約4 g/cm²の質量面密度を有するセッターのある程度の利点を示している。

20

【0213】

電気性能

セッタープレートの機械性能の利点が、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートについて上述されたが、本開示のLi充填ガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填ガーネット固体電解質の電気性能、特にイオン伝導率についての利点も述べられる。

【0214】

リチウム充填ガーネット膜を、図6の方法に従って製造した。これらの膜は、実験式Li₇La₃Zr₂O₁₂Al₂O₃によって特徴付けられた。これらの膜を、1150 で6時間、リチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結した。焼結後、これらの膜は、約50 μmの厚みであり、上部の表面積が約0.5 cm²の円形の形状であった。2015年4月9日に公開された米国特許出願公開第2015/0099190号に記載されている面積当たりの抵抗すなわち「ASR」を、20、50、60、又は80 で、これらの膜の電気インピーダンス分光法によって測定した。AC及びDCの両方のインピーダンス試験を、各側にリチウム電極が堆積されたこれらの膜で行った。この結果が、以下の表1に一覧にされ、R1は、バルク抵抗を表し、R2は、界面抵抗を表し、ASRは、(R2/2) × 面積に等しく、係数2は、試験における2つの界面を説明する。この実施例では、面積は、約0.5 cm²であった。

30

表1

40

【表 1】

	R1 (Ω)	R1 (Ω)	ASR (Ωcm^2)
80 °C	9.9 ± 0.1	0.0	0
60 °C	16 ± 0.1	0.0	0
50 °C	20.9 ± 0.2	0.0	0
20 °C	46.2 ± 0.4	6.5	1.6

10

【 0 2 1 5 】

図7は、対称なLi | ガーネット | Li電池における3つのLi充填ガーネット固体電解質サンプルに対する80、60、50、及び20 °CでのEIS (ACインピーダンス) 試験結果のアレニウスプロットを示している。60 °Cで $1.03\text{E} - 3 \text{ S/cm}$ の伝導率の値を観察した。これらの結果は、本開示のガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填ガーネット固体電解質の驚くほど高いイオン伝導率を示している。図7に示されているように、低い界面インピーダンス値は、方法600に従って製造が完了した後にLi充填ガーネット電解質に金属リチウムが堆積される場合に達成可能である。図7は、試験した膜の $1000/T$ の関数である伝導率のアレニウスプロットである。

20

【 0 2 1 6 】

図8は、リチウムのめっき及び除去の実験を示している。この実施例では、リチウム充填ガーネット膜を、図6の方法に従って形成した。これらの膜は、実験式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ によって特徴付けられた。これらの膜は、1150 °Cで6時間、リチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結した。焼結後、これらの膜は、約50 μm の厚みであり、上部表面積が約0.5 cm^2 の円形の形状であった。これらの膜は、0.1 mA/cm^2 でのLiの最初のめっきステップ (5分間)、続いて、0.2 mA/cm^2 でのLiのめっきステップ (5分間)、そして0.4 mA/cm^2 でのLiのめっきステップ (15分間)、続いて2分間の開回路電圧 (OCV) ステップを行って試験した。これに続いて、間に30秒間のOCVステップを伴う、各極性での120秒間の0.2 mA/cm^2 の10サイクルのサイクルステップを行った。次いで、0.4 mA/cm^2 でのLiの完全な除去を含む最終ステップを行った。図8のデータは、対称なLi | ガーネット | Li電池のDC試験で観察された。

30

【 0 2 1 7 】

別の実施例では、図6の方法に従ってリチウム充填ガーネット膜を製造した。これらの膜は、実験式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ によって特徴付けられた。これらの膜を、1150 °Cで6時間、リチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結した。焼結後、これらの膜は、約50 μm の厚みであり、上部の表面積が約0.5 cm^2 の円形の形状であった。これらの膜を、60 °CでのEISプロットの例を示す図9に示されているように試験した。このプロットは、 $\text{ASR (面積当たりの抵抗)} = (\text{DCインピーダンス} - \text{ACバルクインピーダンス}) / 2 \times \text{面積} = (22 - 14.8) / 2 \times 0.5 \text{ cm}^2 = 1.8 \text{ cm}^2$ を実証している。これらの結果は、本開示のガーネットセッタープレートを用いて製造されたLi充填ガーネット固体電解質の驚くほど低いインピーダンスを示している。

40

【 0 2 1 8 】

セッターの性能

$\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ のガーネット前駆体を含む一連のグリーンフィルムを以下のように製造し、これを、 ZrO_2 セッタープレート間、 Al_2O_3 セッタープレート間、又は組成 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ によって特徴付けられるリチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結した。図10 (上部、A部) に示されているように、 ZrO_2 セッタープレート間で焼結された膜は、ガーネット結晶構造を維持せず、このガーネット相の完全な喪失を証明した。図10 (中央、B部) に示されているように、 Al_2O_3 セッタープレート間で焼結された膜も、ガーネ

50

ットに関連したある程度のXRD反射は観察しているが、ガーネット結晶構造を維持しなかった。図10のB部も、いくらかの非晶質材料が焼結後に存在したことを示している。しかしながら、図10(底部、C部)に示されているように、組成 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ によって特徴付けられるリチウム充填ガーネットセッタープレート間で焼結された膜は、ガーネット結晶構造を維持した。図10のA部及びB部の結果は、 ZrO_2 セッター中又は Al_2O_3 セッター中のLiの化学ポテンシャルと比較した焼結グリーンフィルム中のLiの化学ポテンシャルの差異による焼結グリーンフィルムからのLiの減少に起因し得る。

【0219】

セッターの条件

Ikeda, Y.らの論文(Journal of Nuclear Materials 97 (1981) 47-58)及びKato, Yらの論文(Journal of Nuclear Materials 203 (1993) 27-35)にも記載されているように、様々なリチウム含有酸化物は、測定可能なLi蒸気圧を有する。加熱されると、リチウム化合物、例えば、 Li_2ZrO_3 は、ガス種、例えば、限定されるものではないが、 Li(g) 、 LiO(g) 、 $\text{Li}_2\text{O(g)}$ 、及び $\text{O}_2(g)$ を揮発させて導入することができる。他の材料、例えば、 Li_5AlO_4 、又は LiAlO_2 、 LiAl_5O_8 もこれらの種を揮発させることができる。本開示は、Li充填ガーネットセッタープレートを使用することにより、これらの種、例えば、 Li 、 LiO(g) 、又は $\text{Li}_2\text{O(g)}$ の分圧が、 $1 \sim 10^{-5}$ パスカル(Pa)の範囲を維持することができることを見出すものである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は1 Paである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は 10^{-1} Paである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は 10^{-2} Paである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は 10^{-3} Paである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は 10^{-4} Paである。一部の例では、揮発性Li種の分圧は 10^{-5} Paである。この範囲は、焼結グリーンフィルム中のLi含有量の維持に有用であることが分かっている。一部の例では、本明細書で使用されるセッタープレートは、焼結炉又は加熱炉内で、揮発性Li種の分圧をこの範囲内に維持する。

【0220】

本開示の実施態様の前述の説明は、例示目的で述べたものであり；包括的であることを意図するものでも、特許請求の範囲を開示される正確な形に限定するものでもない。当該分野の技術者であれば、上記開示から、多数の変形態態及び変形形態が可能であることを理解できよう。

【0221】

本明細書で使用される言語は、主に読みやすさ及び指示目的で選択されたものであり、本発明の主題を線引きする又は制限するために選択されるものでなくても良い。従って、本開示の範囲は、この詳細な説明によって限定されるものではなく、むしろ、詳細な説明に基づいた適用例に関するいずれかの請求項によって限定されるものとする。従って、実施態様の開示は、例示目的であり、以下の特許請求の範囲で示される本発明の範囲を限定するものではない。

本件出願は、以下の構成の発明を提供する。

(構成1)

充電式電池の固体電解質を製造するためのセッタープレートであって：

式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$)によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物；

2 cm ~ 30 cmの第1の横寸法及び2 cm ~ 30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；並びに

0.1 mm ~ 100 mmの厚みを有する、前記セッタープレート。

(構成2)

表面が、5 cm ~ 20 cmの第1の横寸法及び5 cm ~ 20 cmの第2の横寸法によって画定される、構成1記載のセッタープレート。

(構成3)

前記厚みが、1 mm ~ 100 mmである、構成1又は2記載のセッタープレート。

(構成4)

10

20

30

40

50

- 前記厚みが、0.1 mm～10 mmである、構成1記載のセッタープレート。
(構成5)
- 前記厚みが、0.5 mm～5 mmである、構成1記載のセッタープレート。
(構成6)
- 前記厚みが、1 mm～1.5 mmである、構成1記載のセッタープレート。
(構成7)
- 前記Li充填ガーネット化合物が、粒径が1 μm～400 μmの粒子を含む、構成1記載のセッタープレート。
(構成8)
- 前記Li充填ガーネット化合物が、粒径が2 μm～10 μmの粒子を含む、構成1又は7記載のセッタープレート。 10
(構成9)
- 前記Li充填ガーネット化合物が、粒径が100 μm～400 μmの粒子を含む、構成1又は7記載のセッタープレート。
(構成10)
- 前記表面が、1.0 μm Ra～4 μm Raの表面粗さを有し、Raが、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、構成1記載のセッタープレート。
(構成11)
- 前記表面が、0.5 μm Rt～30 μm Rtの表面粗さを有し、Rtが、サンプルされた表面粗さの振幅の最大ピーク高さである、構成1記載のセッタープレート。 20
(構成12)
- 前記表面粗さが、1.6 μm Ra～2.2 μm Raである、構成10記載のセッタープレート。
(構成13)
- 前記表面粗さが、3.2 μm Ra～3.7 μm Raである、構成10記載のセッタープレート。
(構成14)
- 前記表面粗さが、1 μm Rt～28 μm Rtである、構成1又は11記載のセッタープレート。
(構成15)
- 前記表面粗さが、10 μm Rt～30 μm Rtである、構成1又は11記載のセッタープレート。
(構成16)
- 前記表面粗さが、15 μm Rt～30 μm Rtである、構成1又は11記載のセッタープレート。 30
(構成17)
- 前記粒子中の微結晶サイズが、約200 nm～1 μmである、構成1又は9記載のセッタープレート。
(構成18)
- 前記粒子中の微結晶サイズが、約100 nm～5 μmである、構成1又は9記載のセッタープレート。
(構成19)
- qが、0.35又は1である、構成1記載のセッタープレート。
(構成20)
- 前記式が、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、qが、0、0.05、0.1、0.11、0.125、0.2、0.3、0.35、0.5、0.75、又は1.0である、構成1記載のセッタープレート。 40
(構成21)
- Li充填ガーネットセッタープレートを用いて充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法であって：
非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップ；及び
該グリーンフィルムを該2つのLi充填ガーネットセッタープレート間で焼結するステップを含む、前記方法。
(構成22)
- Li充填ガーネットセッタープレートを用いて充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解 50

質を製造する方法であって：

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムをLi充填ガーネットセッタープレートの上に配置するステップ；及び

該Li充填ガーネットセッタープレートの上部の該グリーンフィルムを焼結して焼結ガーネット膜を形成するステップを含む、前記方法。

(構成23)

前記グリーンフィルムを焼結するステップの前に、金属箔又は金属粉を少なくとも1つのセッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む、構成21記載の方法。

(構成24)

前記グリーンフィルムを焼結するステップの前に、金属箔又は金属粉を前記セッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む、構成22記載の方法。

(構成25)

前記金属が、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、これらの組み合わせ、又はこれらの合金である、構成23又は24記載の方法。

(構成26)

前記グリーンフィルムが、1 cm ~ 50 cmの第1の横寸法及び1 cm ~ 50 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する、構成21又は22記載の方法。

(構成27)

前記グリーンフィルムが、1 cm ~ 30 cmの第1の横寸法及び1 cm ~ 30 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する、構成21又は22記載の方法。

(構成28)

前記グリーンフィルムが、1 μm ~ 約100 μmの厚みを有する、構成21 ~ 27のいずれか1項記載の方法。

(構成29)

前記グリーンフィルムが、10 μm ~ 約80 μmの厚みを有する、構成25記載の方法。

(構成30)

前記焼結するステップが、前記グリーン電解質膜及び前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む、構成21記載の方法。

(構成31)

前記焼結するステップが、前記グリーン電解質膜及びLi充填ガーネットセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む、構成22記載の方法。

(構成32)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂混合雰囲気中に曝露することを含む、構成21記載の方法。

(構成33)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン雰囲気に曝露することを含む、構成21記載の方法。

(構成34)

前記グリーンフィルムが非焼結グリーンフィルムである、構成21又は22記載の方法。

(構成35)

前記グリーンフィルムが、テープキャストグリーンフィルムである、構成21 ~ 34のいずれか1項記載の方法。

(構成36)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記テープキャストグリーンフィルム及び前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂：H₂O混合雰囲気中に曝露することを含む、構成21記載の方法。

(構成37)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び前記2つのLi充填ガー

10

20

30

40

50

ネットセッタープレートを酸素含有雰囲気には曝露することを含み、構成21記載の方法。

(構成38)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂（95：5）雰囲気には曝露することを含み、構成21記載の方法。

(構成39)

前記焼結するステップが、厚みが100µm未満であり、かつ1nmを超える焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21記載の方法。

(構成40)

前記焼結するステップが、厚みが80µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

10

(構成41)

前記焼結するステップが、厚みが70µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

(構成42)

前記焼結するステップが、厚みが60µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

(構成43)

前記焼結するステップが、厚みが50µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

20

(構成44)

前記焼結するステップが、厚みが40µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

(構成45)

前記焼結するステップが、厚みが30µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

(構成46)

前記焼結するステップが、厚みが20µm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成21又は39記載の方法。

(構成47)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、50で0.1cm²～10cm²のASRを有する、構成21記載の方法。

30

(構成48)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、50で10cm²未満のASRを有する、構成21記載の方法。

(構成49)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、0で10cm²未満のASRを有する、構成21記載の方法。

(構成50)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、-30で20cm²未満のASRを有する、構成21記載の方法。

40

(構成51)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、-30で20cm²未満であるが1cm²を超えるASRを有する、構成21記載の方法。

(構成52)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、80µmの厚みを有し、かつ50で10cm²未満のASRを有する、構成21記載の方法。

(構成53)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、80µmの厚みを有し、かつ20で10cm²未満のASRを有する、構成21記載の方法。

50

(構成 5 4)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、1.0 μm Ra ~ 4 μm Raの表面粗さを有し、Raが、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、構成21記載の方法。

(構成 5 5)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、1.6 μm Ra ~ 2.2 μm Raの表面粗さを有し、Raが、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、構成21記載の方法。

(構成 5 6)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、3.2 μm Ra ~ 3.7 μm Raの表面粗さを有し、Raが、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、構成21記載の方法。

(構成 5 7)

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、焼結サイクルでそれぞれ少なくとも1回使用することによってシーズニングするステップを更に含む、構成21記載の方法。

10

(構成 5 8)

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、加熱及び冷却(熱)サイクルでそれぞれ少なくとも1回使用することによってシーズニングするステップを更に含む、構成21記載の方法。

(構成 5 9)

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前に、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング焼結サイクルで少なくとも1回使用するステップを更に含む、該使用するステップが、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径の増大に関連する、構成21記載の方法。

20

(構成 6 0)

前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径を拡大するためにシーズニング焼結サイクルで少なくとも1回使用するステップを更に含む、構成21記載の方法。

(構成 6 1)

前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートを、該2つのLi充填ガーネットセッタープレートのそれぞれにおける粒径を拡大するため、若しくは該Li充填ガーネットセッタープレートが後の焼結ステップ中に膜に付着する性質を軽減するため、又はこれらの両方のためにシーズニング焼結サイクルで少なくとも3回使用するステップを更に含む、該シーズニングが、非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のテープキャストフィルムを2つのLi充填ガーネットセッタープレート間に配置するステップの前である、構成21記載の方法。

30

(構成 6 2)

前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング焼結サイクルで少なくとも5回使用することを更に含む、構成21記載の方法。

(構成 6 3)

前記2つのLi充填ガーネットセッタープレートをシーズニング熱サイクルで少なくとも1回使用することによってガーネットセッター中のLi濃度を大幅に低下させるステップを含む、構成21記載の方法。

40

(構成 6 4)

前記ガーネットセッターが、焼結薄膜に接着又は付着する弱い性質を有する、構成21記載の方法。

(構成 6 5)

Li充填ガーネットセッタープレートを製造する方法であって：

反応時に、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$)の組成を有するLi充填ガーネット化合物を生成するのに十分な割合で前駆体物質を

50

混合して混合物を調製するステップ；

任意である、該混合物をか焼してガーネット粉末を形成するステップ；

該混合物又は該ガーネット粉末を粉砕するステップ；

該Li充填ガーネットセッタープレートのペレットを形成するステップ；

該ペレットを基板上に配置するステップ；

該ペレットを450 ~ 1300 の温度で焼結するステップ；及び

任意である、1気圧、25 、空气中で該ペレットを冷却するステップを含む、前記方法

。

(構成66)

前記ペレットを形成するステップが、前記混合物又は前記ガーネット粉末を、前記Li充填ガーネットセッタープレートのペレットに圧縮することを含む、構成65記載の方法。

10

(構成67)

前記ガーネットセッタープレートを研磨するステップを更に含む、構成65記載の方法。

(構成68)

前記混合前駆体物質を粉砕するステップが、ニトリル、ニトリルブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、PVDF-HFP、PAN、水性適合性ポリマー、アタクチックポリプロピレン(aPP)、シリコーン、ポリイソブチレン(PIB)、エチレンプロピレンゴム(EPR)、PMX-200 PDMS(ポリジメチルシロキサン/ポリシロキサン、即ち、PDMS又はシリコーン)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルブチラール(PVB)、又はポリフッ化(ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレンPVDF-HFPから選択されるバインダー又はポリマーを含めることを含む、構成65記載の方法。

20

(構成69)

前記バインダーはPVBである、構成65又は68記載の方法。

(構成70)

前記ペレットをシーズニング焼結サイクルで使用するステップを更に含む、構成65記載の方法。

(構成71)

前記基板が金属である、構成65記載の方法。

(構成72)

前記基板が、金属のプラチナ又はニッケルである、構成65記載の方法。

30

(構成73)

反応時に、 $\text{Li}_x\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、qが、0、0.35、0.5、0.75、又は1であり、 $x = 5.0 \sim 7.7$) の組成を有するLi充填ガーネット化合物を生成する割合の前駆体物質を混合する、構成65記載の方法。

(構成74)

Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法であって：

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを、 Li_2ZrO_3 、 $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ (式中、 $x = 0.01 \sim 0.99$)、 $a\text{Li}_2\text{O} - b\text{B}_2\text{O}_3 - c\text{SiO}_2$ (式中、 $a+b+c=1$)、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択される2つのセッタープレート間に配置するステップ；及び

40

該グリーンフィルムを該2つのセッタープレート間で焼結するステップを含む、前記方法。

(構成75)

Li充填ガーネットセッタープレートを使用して充電式電池用のLi充填ガーネット固体電解質を製造する方法であって：

非焼結Li充填ガーネット前駆体物質のグリーンフィルムを、 Li_2ZrO_3 、 $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ (式中、 $x = 0.01 \sim 0.99$)、 $a\text{Li}_2\text{O} - b\text{B}_2\text{O}_3 - c\text{SiO}_2$ (式中、 $a+b+c=1$)、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li充填ガーネット、又はこれらの組み合わせから選択される2つの

50

セッタープレート間に配置するステップ；及び

該グリーンフィルムを該2つのセッタープレート間で焼結するステップを含む、前記方法。

(構成 7 6)

充電式電池の固体電解質の製造に使用されるセッタープレートであって；

0.02モル/cm³を超えるリチウム濃度及び1100 を超える融点を有する酸化物材料；

3 cm ~ 30 cmの第1の横寸法及び3 cm ~ 30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；及び

0.1 mm ~ 100 mmの厚みを有する、前記セッタープレート。

(構成 7 7)

前記酸化物材料がLiLaO₂を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 7 8)

前記酸化物材料がAl₂O₃を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 7 9)

前記酸化物材料がZrO₂を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 0)

前記酸化物材料がLa₂O₃を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 1)

前記酸化物材料がLiAlO₂を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 2)

前記酸化物材料がLi₂Oを含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 3)

前記酸化物材料がLi₃PO₄を含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 4)

前記酸化物材料が、LiLaO₂、LiAlO₂、Li₂O、Li₃PO₄、式Li_xLa_yZr_zO_t・qAl₂O₃（式中、4 < x < 10、1 < y < 4、1 < z < 3、6 < t < 14、0 ≤ q ≤ 1）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物、又はこれらの組み合わせを含む、構成76記載のセッタープレート。

(構成 8 5)

前記グリーンフィルムがテープキャストフィルムである、構成21~75のいずれか1項記載の方法。

(構成 8 6)

焼結雰囲気、空気、アルゴン、窒素、アルゴン：H₂混合物、又はアルゴン：H₂：H₂O混合物を含む、構成21又は22記載の方法。

(構成 8 7)

前記バインダーが、アクリルバインダーである、構成68記載の方法。

(構成 8 8)

前記バインダーが、ポリメチルメタクリレート又はエチルメチルメタクリレートである、構成68記載の方法。

(構成 8 9)

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結する方法であって；

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；及び

該グリーンフィルムの焼結によるLiの減少をLi充填ガーネットセッターが防止するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含む、前記方法。

(構成 9 0)

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結する方法であって；

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；及び

10

20

30

40

50

Li充填ガーネットセッターが、該グリーンフィルムの焼結でLiの量を維持するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含む、前記方法。

(構成91)

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを焼結する方法であって：

Li充填ガーネット又はLi充填ガーネットの化学前駆体物質を含むグリーンフィルムを用意するステップ；及び

Li充填ガーネットセッターが、該グリーンフィルムの焼結でLiの量を維持するように該グリーンフィルムを該セッターに近接して焼結するステップを含み；

該焼結するステップが、オープン又は加熱炉内で行われ、Li (g)、LiO (g)、及び/又はLi₂O (g) の分圧が、10⁻¹⁰ ~ 10⁻⁵パスカル (Pa) である、前記方法。

10

(構成92)

前記グリーンフィルムが、少なくとも1つのLi充填ガーネットセッターの上部にある、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成93)

前記グリーンフィルムを焼結するステップの前に、金属箔又は金属粉を前記セッタープレートと該グリーンフィルムとの間に配置するステップを更に含む、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成94)

前記金属が、Ni、Cu、Fe、Al、Ag、これらの組み合わせ、又はこれらの合金である、構成93記載の方法。

20

(構成95)

前記グリーンフィルムが、1 cm ~ 50 cmの第1の横寸法及び1 cm ~ 50 cmの第2の横寸法によって画定された表面を有する、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成96)

前記グリーンフィルムが、1 μm ~ 約100 μmの厚みを有する、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成97)

前記グリーンフィルムが、10 μm ~ 約50 μmの厚みを有する、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

30

(構成98)

前記焼結するステップが、グリーン電解質膜及びセッタープレートを450 ~ 1300 に加熱することを含む、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成99)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂混合雰囲気中に曝露することを含む、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成100)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及びLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン雰囲気に曝露することを含む、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

40

(構成101)

前記グリーンフィルムが、非焼結グリーンフィルムである、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成102)

前記グリーンフィルムが、テープキャストグリーンフィルムである、構成89~91のいずれか1項記載の方法。

(構成103)

前記焼結するステップが、加熱中に、テープキャストグリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂：H₂O混合雰囲気に曝露することを含む、

50

構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成104)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートを酸素含有雰囲気曝露することを含む、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成105)

前記焼結するステップが、加熱中に、前記グリーンフィルム及び2つのLi充填ガーネットセッタープレートをアルゴン：H₂（95：5）雰囲気曝露することを含む、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成106)

前記焼結するステップにより、厚みが100 μm未満であり、かつ1 nmを超える焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成107)

前記焼結するステップにより、厚みが50 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成106記載の方法。

(構成108)

前記焼結するステップにより、厚みが40 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成106記載の方法。

(構成109)

前記焼結するステップにより、厚みが30 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成106記載の方法。

(構成110)

前記焼結するステップにより、厚みが20 μm未満の焼結Li充填ガーネット固体電解質を生成する、構成106記載の方法。

(構成111)

前記焼結Li充填ガーネット固体電解質が、0 で0.1 cm²～20 cm²のASRを有する、構成106記載の方法。

(構成112)

Li（g）、LiO（g）、又はLi₂O（g）の分圧が10⁻¹ Paである、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成113)

Li（g）、LiO（g）、又はLi₂O（g）の分圧が10⁻² Paである、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成114)

Li（g）、LiO（g）、又はLi₂O（g）の分圧が10⁻³ Paである、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成115)

Li（g）、LiO（g）、又はLi₂O（g）の分圧が10⁻⁴ Paである、構成89～91のいずれか1項記載の方法。

(構成116)

Li（g）、LiO（g）、又はLi₂O（g）の分圧が10⁻⁵ Paである、構成91記載の方法。

(構成117)

充電式電池の固体電解質を製造するためのセッタープレートであって、不活性耐熱材料及びリチウム源材料を含む、前記セッタープレート。

(構成118)

前記不活性耐熱材料が、Al₂O₃、LiAlO₂、LaAlO₃、Al₂O₃、ZrO₂、La₂O₃、Li₂ZrO₂、Li₂TiO₃、又はこれらの誘導体から選択される、構成117記載のセッタープレート。

(構成119)

前記リチウム源材料が、式Li_xLa_yZr_zO_t・qAl₂O₃（式中、4<x<10、1<y<4、1<z<3、6<t<14、及び0 q 1）によって特徴付けられるリチウム充填ガーネット酸化物、Li₂

10

20

30

40

50

0、Li、Li₅AlO₄、LiAl₅O₈、LiAlO₂、Li₂SiO₃、Li₄SiO₄、Li₂SnO₃、LiNbO₃、Li₄TiO₄、Li₂TiO₃、Li₂ZrO₃、Li₈PbO₆、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせから選択される、構成117記載のセッタープレート。

(構成 1 2 0)

2 cm ~ 30 cmの第1の横寸法及び2 cm ~ 30 cmの第2の横寸法によって画定された表面；及び0.1 mm ~ 100 mmの厚みを有する、構成117又は118記載のセッタープレート。

(構成 1 2 1)

前記リチウム源材料が、式Li_xLa_yZr_zO_t・qAl₂O₃（式中、4 < x < 10、1 < y < 4、1 < z < 3、6 < t < 14、0 < q < 1）によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物である、構成117、118、又は119記載のセッタープレート。

10

(構成 1 2 2)

セッターが、約0.2 g/cm² ~ 約4 g/cm²の質量面密度を有する、構成117 ~ 121のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 2 3)

セッターの気孔率が、10 ~ 50%である、構成117 ~ 122のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 2 4)

セッター密度が、約2.2 ~ 3 g/cm³である、構成117 ~ 123のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 2 5)

セッターが、約0.1 μm ~ 約30 μmの表面粗さを有する、構成117 ~ 123のいずれか1項記載のセッタープレート。

20

(構成 1 2 6)

セッターが、約0.1 μm ~ 約50 μmの表面平面度を有する、構成117 ~ 123のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 2 7)

本明細書に示されるセッターを用いて製造されたりチウム充填ガーネット電解質を含む電気化学デバイス。

(構成 1 2 8)

少なくとも2つのセッタープレート及び該少なくとも2つのセッタープレート間に配置されたグリーンフィルムを含むシステムであって、該少なくとも2つのセッタープレートの1つが、構成117 ~ 126のいずれか1項記載のセッタープレートである、前記システム。

30

(構成 1 2 9)

少なくとも2つのセッタープレート及び該少なくとも2つのセッタープレート間に配置されたグリーンフィルムを含むスタックであって、該少なくとも2つのセッタープレートの1つが、構成117 ~ 126のいずれか1項記載のセッタープレートである、前記スタック。

(構成 1 3 0)

構成128記載のシステム又は構成129記載のスタックの繰り返しユニットを含むカラム。

(構成 1 3 1)

構成128記載のシステム又は構成129記載のスタックの繰り返しユニットを含むアレイ。

40

(構成 1 3 2)

少なくとも1つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムを含むシステムであって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記システム。

(構成 1 3 3)

少なくとも1つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムを含むスタックであって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記スタック。

(構成 1 3 4)

少なくとも2つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレ-

50

ト、及びグリーンフィルムを含むシステムであって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記システム。

(構成 1 3 5)

少なくとも2つの複合材セッタープレート、少なくとも2つの不活性耐熱セッタープレート、及びグリーンフィルムを含むスタックであって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記スタック。

(構成 1 3 6)

Li源粉末、少なくとも2つの不活性耐熱セッター、及びグリーンフィルムを含む密閉環境であって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記密閉環境。

(構成 1 3 7)

オープン又は加熱炉から選択される、構成136記載の密閉環境。

(構成 1 3 8)

Li充填ガーネットセッター、少なくとも2つの不活性耐熱セッター、及びグリーンフィルムを含む密閉環境であって、該グリーンフィルムが、該2つの不活性耐熱セッター間にある、前記密閉環境。

(構成 1 3 9)

オープン又は加熱炉から選択される、構成138記載の密閉環境。

(構成 1 4 0)

少なくとも2つの複合材セッタープレート及びグリーンフィルムを含むシステムであって、該グリーンフィルムが、該2つの複合材セッタープレート間にある、前記システム。

(構成 1 4 1)

少なくとも2つの複合材セッタープレート及びグリーンフィルムを含むスタックであって、該グリーンフィルムが、該2つの複合材セッタープレート間にある、前記スタック。

(構成 1 4 2)

少なくとも2つのリチウム充填ガーネットセッタープレート及びグリーンフィルムを含むシステムであって、該グリーンフィルムが、該2つの複合材セッタープレート間にある、前記システム。

(構成 1 4 3)

少なくとも2つのリチウム充填ガーネットセッタープレート及びグリーンフィルムを含むスタックであって、該グリーンフィルムが、該2つの複合材セッタープレート間にあり

、表面が、 $1.0\ \mu\text{m Ra} \sim 4\ \mu\text{m Ra}$ の表面粗さを有し、Raが、サンプルされた表面粗さの振幅の絶対値の算術平均である、前記スタック。

(構成 1 4 4)

セッターが、 $0.5\ \mu\text{m Rt} \sim 30\ \mu\text{m Rt}$ の表面粗さを有し、Rtが、サンプルされた表面粗さの振幅の最大ピーク高さである、構成117~123のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 4 5)

セッターが、 $0.02\ \text{mol/cm}^3$ を超えるリチウム濃度及び 1100 を超える融点を有する酸化物材料を含む、構成117~123のいずれか1項記載のセッタープレート。

(構成 1 4 6)

$3\ \text{cm} \sim 30\ \text{cm}$ の第1の横寸法及び $3\ \text{cm} \sim 30\ \text{cm}$ の第2の横寸法によって画定された表面；及び $0.1\ \text{mm} \sim 100\ \text{mm}$ の厚みを有する、構成145記載のセッタープレート。

(構成 1 4 7)

前記酸化物材料が LiLaO_2 を含む、構成145記載のセッタープレート。

(構成 1 4 8)

前記酸化物材料が Al_2O_3 を含む、構成145記載のセッタープレート。

(構成 1 4 9)

前記酸化物材料が ZrO_2 を含む、構成145記載のセッタープレート。

(構成 1 5 0)

10

20

30

40

50

前記酸化物材料が La_2O_3 を含む、構成145記載のセッタープレート。
(構成 1 5 1)

前記酸化物材料が LiAlO_2 を含む、構成145記載のセッタープレート。
(構成 1 5 2)

前記酸化物材料が Li_2O を含む、構成145記載のセッタープレート。
(構成 1 5 3)

前記酸化物材料が Li_3PO_4 を含む、構成145記載のセッタープレート。
(構成 1 5 4)

前記酸化物材料が、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 \leq q \leq 1$) によって特徴付けられるLi充填ガーネット化合物、又はこれらの組み合わせを含む、構成145記載のセッタープレート。

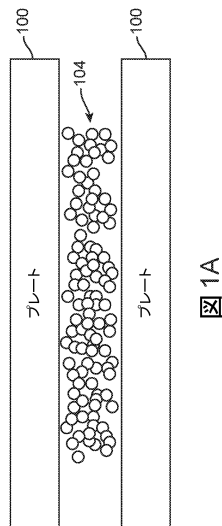
(構成 1 5 5)

0.1 μm ~ 100 μm の平面度を有する、構成1記載のセッタープレート。

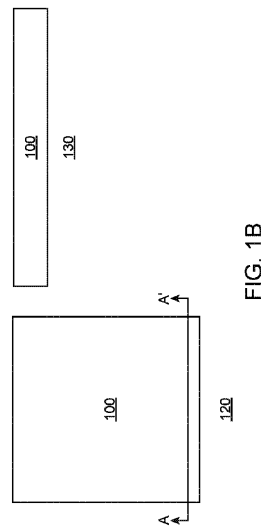
(構成 1 5 6)

0.5 μm ~ 20 μm の平面度を有する、構成1記載のセッタープレート。

【図 1 A】



【図 1 B】



【 図 2 】

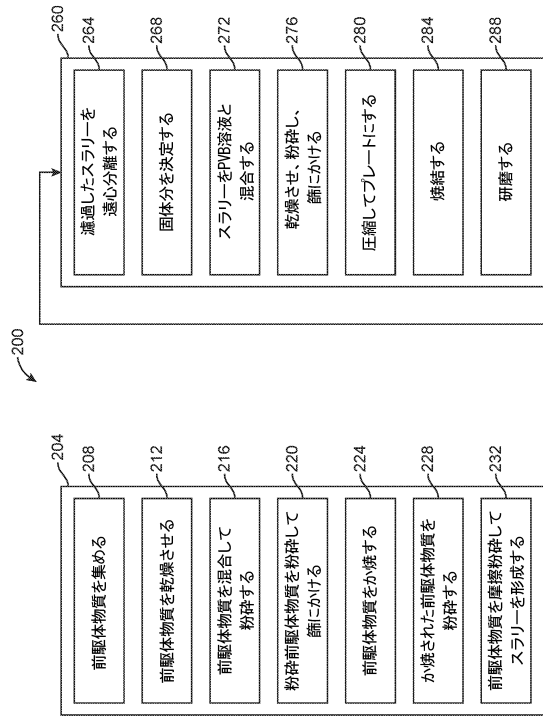


図 2

【 図 3 A 】

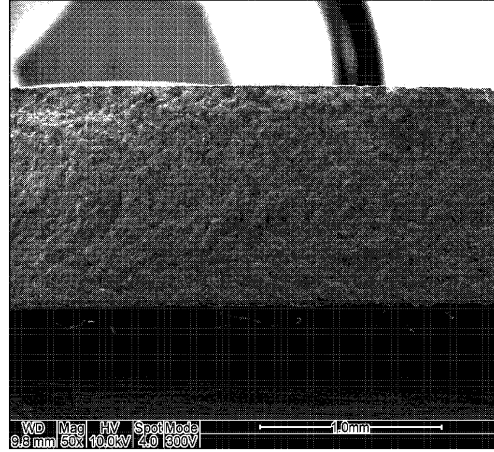


FIG. 3A

【 図 3 B 】

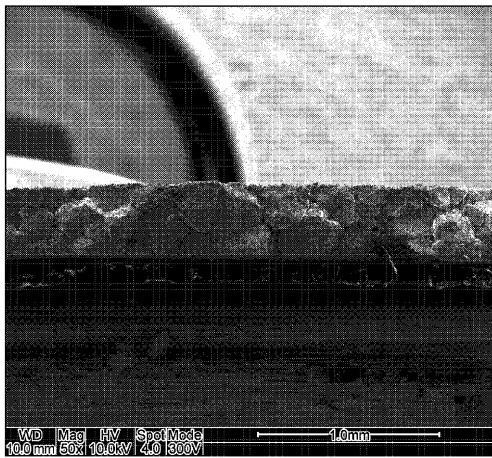


FIG. 3B

【 図 4 】

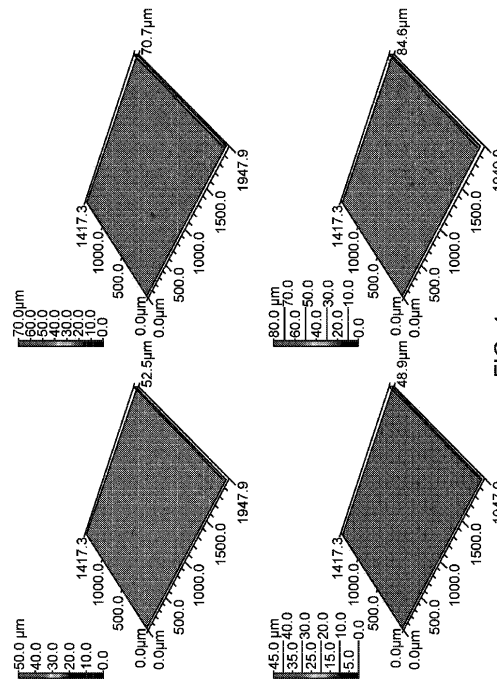
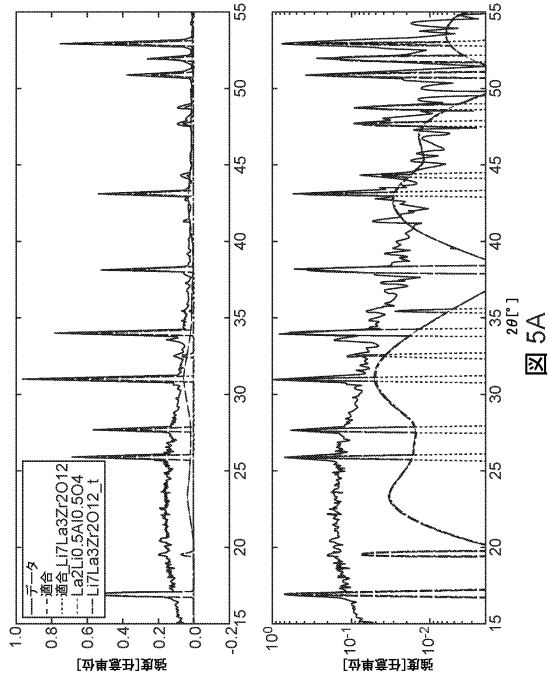
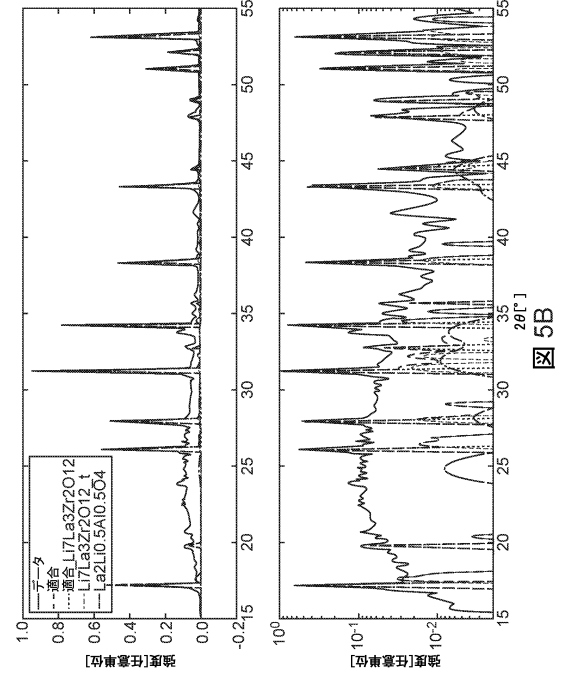


FIG. 4

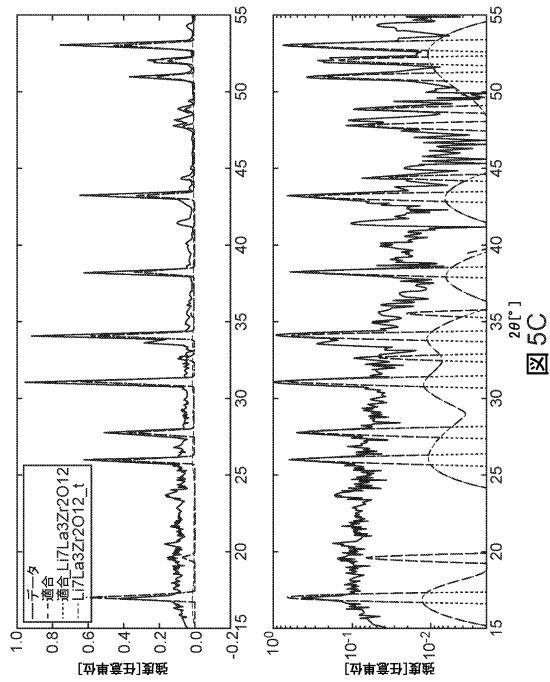
【図 5 A】



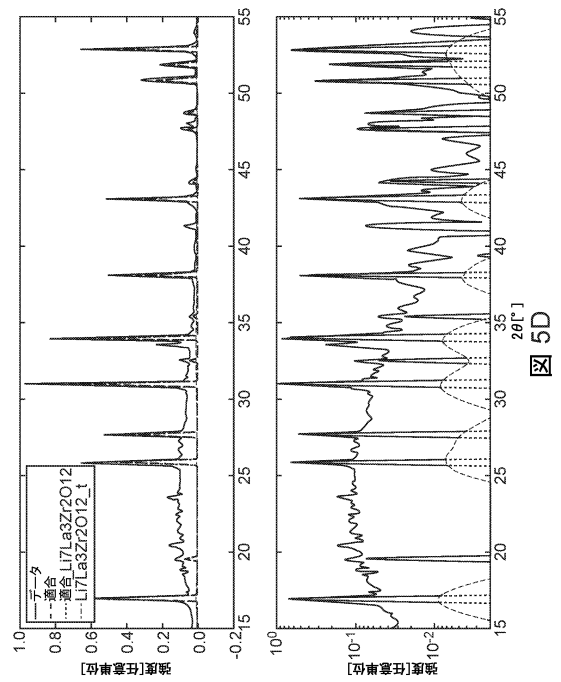
【図 5 B】



【図 5 C】



【図 5 D】



【 図 6 】

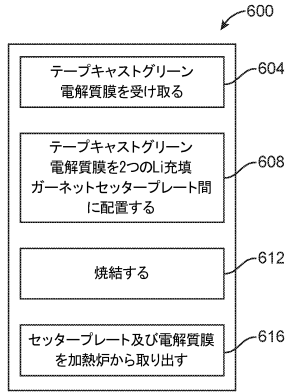


図 6

【 図 7 】

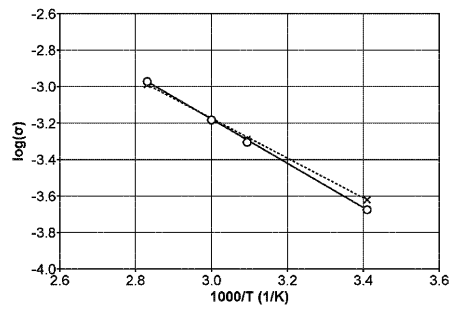


FIG. 7

【 図 9 】

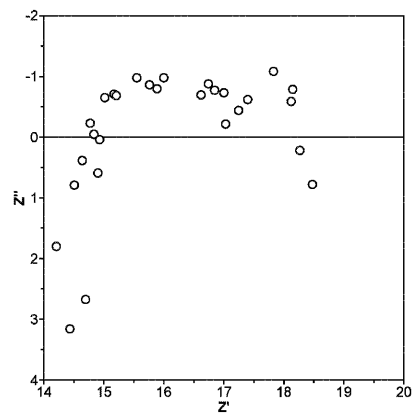


FIG. 9

【 図 8 】

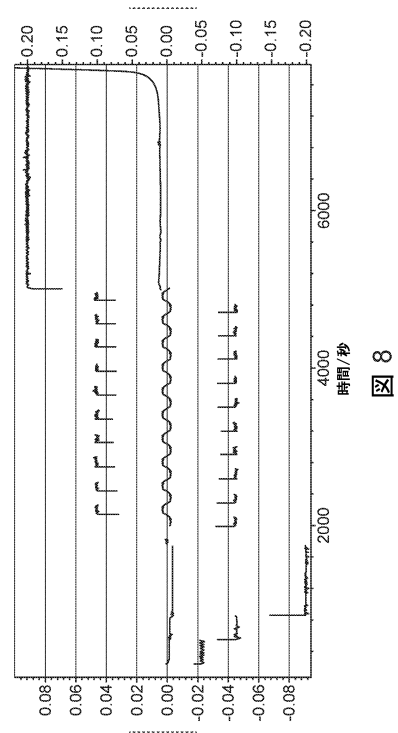


図 8

【 図 10 】

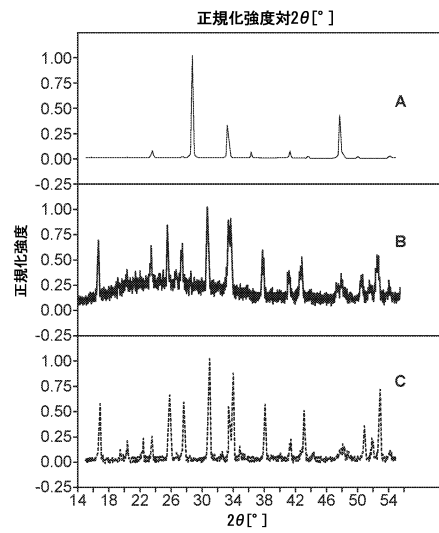
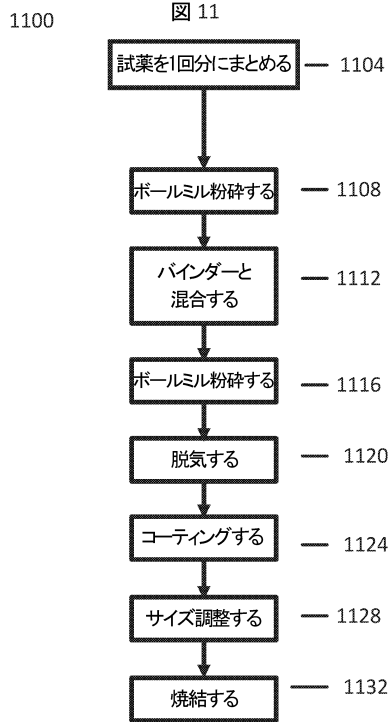
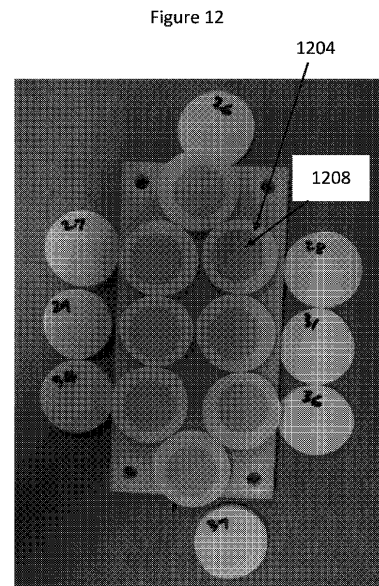


図 10

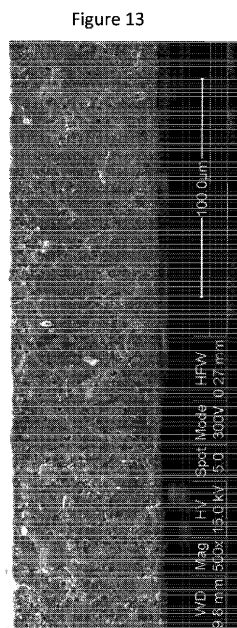
【図 1 1】



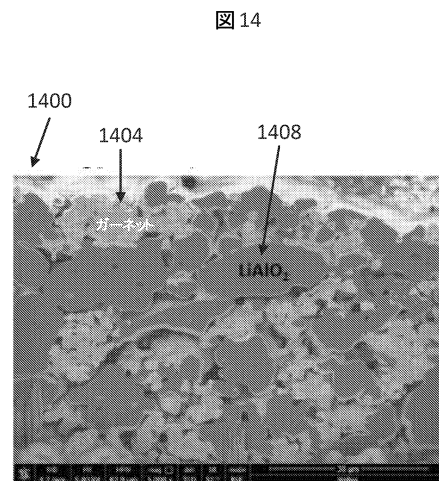
【図 1 2】



【図 1 3】

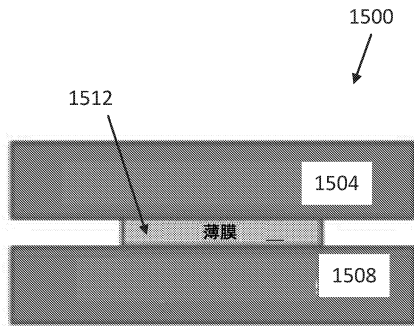


【図 1 4】



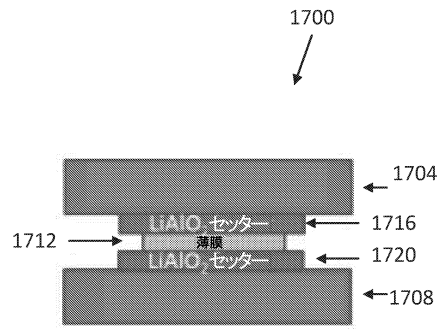
【図15】

図15



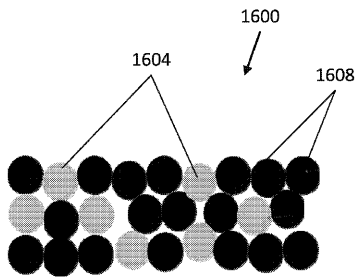
【図17】

図17



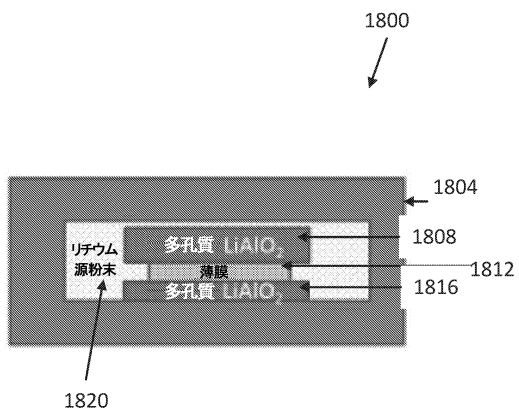
【図16】

Figure 16



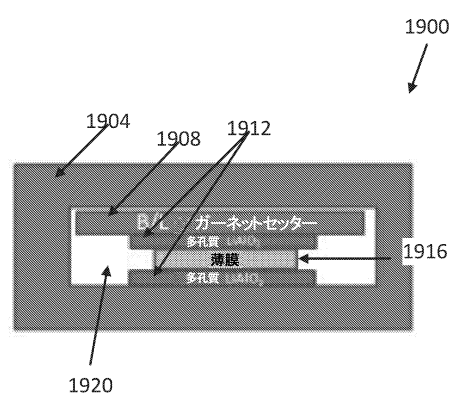
【図18】

図18

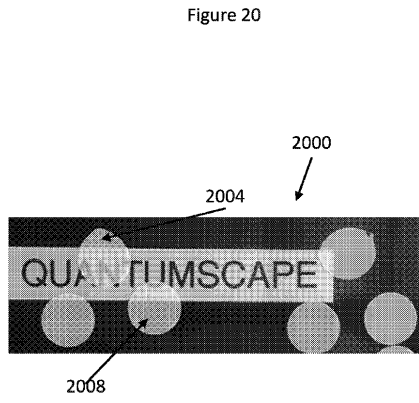


【図19】

図19



【 図 2 0 】



【 図 2 2 】

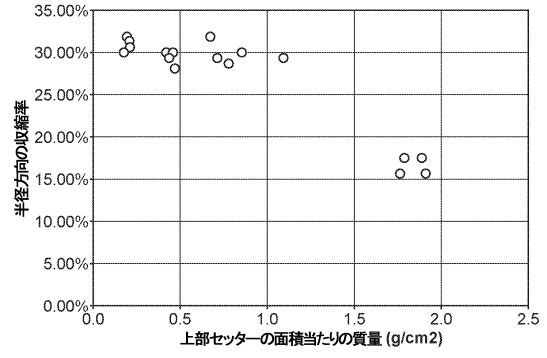


図 22

【 図 2 1 】

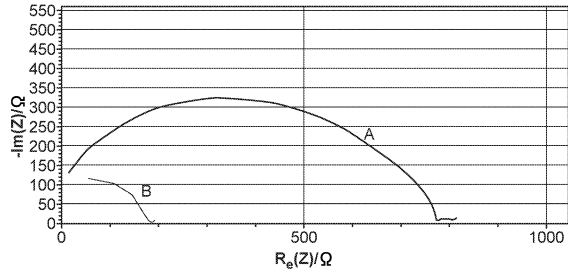


図 21

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 4 B 35/44	(2006.01)	C 0 4 B 35/44
H 0 1 G 11/56	(2013.01)	H 0 1 G 11/56

- (72)発明者 ティム ホルメ
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 1 0 サン ジョセ テクノロジー ドライブ 1 7
 3 0 シー/オー クアंटムスケイプ コーポレイション
- (72)発明者 ニオール ドネリ
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 1 0 サン ジョセ テクノロジー ドライブ 1 7
 3 0 シー/オー クアंटムスケイプ コーポレイション
- (72)発明者 ゲングフ シュー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 1 0 サン ジョセ テクノロジー ドライブ 1 7
 3 0 シー/オー クアंटムスケイプ コーポレイション
- (72)発明者 アンナ チョイ
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 1 0 サン ジョセ テクノロジー ドライブ 1 7
 3 0 シー/オー クアंटムスケイプ コーポレイション

審査官 福井 晃三

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0099190(US, A1)
 特開2004-063261(JP, A)
 特開2012-224487(JP, A)
 特開2011-073963(JP, A)
 特開2011-117663(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 |
| H 0 1 M | 4 / 0 0 - 4 / 6 2 |
| H 0 1 G | 1 1 / 5 6 |
| H 0 1 B | 1 3 / 0 0 |
| C 0 4 B | 3 5 / 5 0 |
| C 0 4 B | 3 5 / 4 4 |