

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-504134

(P2022-504134A)

(43)公表日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M 10/0585	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/13(2010.01)	H 0 1 M 4/13	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全58頁)

(21)出願番号	特願2021-518176(P2021-518176)	(71)出願人	520474211 クアンタムスケープ バッテリー、イン コーポレイテッド
(86)(22)出願日	令和1年10月1日(2019.10.1)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0, サンノゼ, テクノロジー ド ライブ 1 7 3 0
(85)翻訳文提出日	令和3年5月31日(2021.5.31)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/US2019/054117	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2020/072524	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87)国際公開日	令和2年4月9日(2020.4.9)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(31)優先権主張番号	62/740,332	(72)発明者	ベック, ラリー
(32)優先日	平成30年10月2日(2018.10.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中間層を含む電気化学セルを製造及び使用する方法

(57)【要約】

本明細書に提供されるのは、負極集電体及び/又は金属負極に近接して配設された中間層を含む電気化学セル及び/又は電極スタックであり、中間層は、負極集電体と固体電解質セパレーターとの間にそれらに接触して、又は金属負極と固体電解質セパレーターとの間にそれらに接触して配設される。

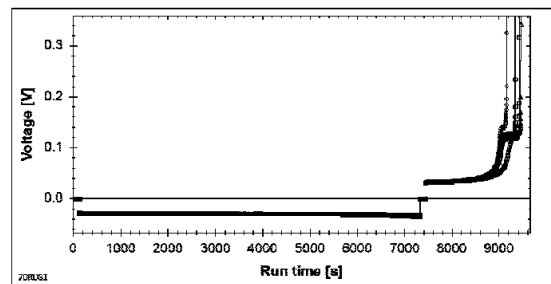


FIG. 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体 (NECC) と、
固体電解質セパレーターと、
前記 NECC と前記電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つを含む中間層と、
を含む電気化学スタック。

10

【請求項 2】

前記中間層が、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、及びビスマス (Bi) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

【請求項 3】

前記中間層が、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO₂)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化銀 (Ag₂O)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化インジウム (In₂O₃)、及び酸化ビスマス (Bi₂O₃) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

【請求項 4】

前記電解質セパレーターが薄膜又はペレットである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

20

【請求項 5】

前記中間層が酸素含有化合物をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 6】

前記中間層が亜鉛を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 7】

前記中間層がスズを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 8】

前記中間層がマグネシウムを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

30

【請求項 9】

前記中間層が銀を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 10】

前記中間層がアルミニウムを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 11】

前記中間層がインジウムを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

40

【請求項 12】

前記中間層がビスマスを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 13】

前記中間層が金を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 14】

前記 NECC と前記中間層との間に、それらに直接接触している Li 金属負極をさらに含み、前記中間層が前記リチウム金属負極と前記電解質セパレーターとの間にあり、それらに直接接触している、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 15】

50

前記電解質セパレーターがリチウム充填ガーネットを含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 16】

前記リチウム充填ガーネットが $Li_A La_B M'_C M'_D ZrE O F$ (式中、 $4 < A < 8$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ 、且つ M' 及び M'' は、各々独立して、いずれの場合も、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、Ga、及びTaからなる群から選択される)を含む、請求項 15 に記載の電気化学スタック。

【請求項 17】

前記リチウム充填ガーネットが $Li_j La_k Zr L O M \cdot y Al_2 O_3$ (式中、 $5 < j < 8$ 、 $2 < k < 5$ 、 $0 < l < 3$ 、 $10 < m < 13$ 、且つ $0 < y < 1$)を含む、請求項 15 に記載の電気化学スタック。 10

【請求項 18】

前記リチウム充填ガーネットが $Li_x La_3 Zr_z O_{12} y Al_2 O_3$ (式中、 $5 < x < 8$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 2.5$)を含む、請求項 15 に記載の電気化学スタック。

【請求項 19】

前記中間層及び前記リチウム金属負極が 99.9 モル% ~ 95 モル% のリチウムと 0.1 モル% ~ 5 モル% の亜鉛とを含む、請求項 14 ~ 19 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 20】

前記中間層が、Al、Au、Ag、Bi、Cr、Ge、Sb、Si、Ti、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。 20

【請求項 21】

前記中間層の厚さが $0.1 \mu m$ ~ 約 $0.5 \mu m$ である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 22】

液状リチウム金属を前記中間層に接触して配置したとき、液状リチウム金属を前記電解質セパレーターに接触して配置したときと比較して、前記中間層が液状リチウム金属の接触角を減少させる、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。 30

【請求項 23】

前記 NECC が、炭素 (C) 被覆ニッケル (Ni)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ステンレス鋼、及びそれらの組合せからなる群から選択される材料を含む、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 24】

前記電解質セパレーターが薄膜であり、且つ前記薄膜の厚さが $0.1 \mu m$ ~ 約 $200 \mu m$ である、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。

【請求項 25】

前記固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの前記 NECC とは反対側に設けられた正極をさらに含む、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の電気化学スタック。 40

【請求項 26】

固体電解質セパレーターを提供することと、
前記固体セパレーターの片面に中間層を提供することと、
負極集電体 (NECC) を提供することとあって、前記中間層が前記 NECC と前記固体セパレーターとの間にある、提供することと、
前記固体セパレーター、中間層、及び NECC に少なくとも 10 ポンド / 平方インチ (psi) の圧力を加えることと、
を含む、電気化学スタックの製造プロセス。

【請求項 27】

前記電解質セパレーターが薄膜又はペレットである、請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 28】

前記固体セパレーターの片面に中間層を提供することが、前記固体セパレーター上に前記中間層を堆積することを含む、請求項 26 又は 27 に記載のプロセス。

【請求項 29】

前記固体セパレーターの片面に中間層を提供することが、前記負極集電体上に前記中間層を堆積することを含む、請求項 26 又は 27 に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記中間層が、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せを含む、請求項 26 ~ 29 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 31】

前記中間層が、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、及びそれらの組合せを含む、請求項 26 ~ 29 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 32】

中間層を堆積することが Zn 箔を堆積することを含む、請求項 26 ~ 29 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 33】

中間層を堆積することが Ni 箔を堆積することを含む、請求項 26 ~ 29 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 34】

中間層を堆積することが、前記中間層を蒸着又はスパッターすることを含む、請求項 26 ~ 33 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 35】

中間層を堆積することが、金属又は金属前駆体の粒子を堆積することを含む、請求項 26 ~ 33 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 36】

金属及び / 又は金属前駆体の堆積粒子を加熱することをさらに含む、請求項 26 ~ 35 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 37】

請求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の電気化学スタックを含む電気化学セルであって、前記電気化学セルが少なくとも 10 ポンド / 平方インチ (psi) の圧力で加圧されている、電気化学セル。

【請求項 38】

前記電気化学セルが少なくとも 100 psi の圧力で加圧されている、請求項 37 に記載の電気化学セル。

【請求項 39】

前記電気化学セルが 300 psi 未満の圧力で加圧されている、請求項 37 又は 38 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 40】

負極集電体 (NECC) と、
固体電解質セパレーターと、

前記負極と前記固体セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つを含む中間層と、
正極と、

50

正極集電体と、
を含む電気化学セルであって、
300 psi未満の圧力で加圧されている、電気化学セル。

【請求項41】

前記中間層と前記セパレーターとの間の界面の面積比抵抗(ASR)が10で10 cm² ~ 0.01 cm²である、請求項40に記載の電気化学セル。

【請求項42】

前記セパレーターの表面の面積比抵抗(ASR)が10で10 cm² ~ 0.01 cm²である、請求項40に記載の電気化学セル。

【請求項43】

1つ以上の電極スタックをさらに含む、請求項40 ~ 42のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項44】

- (a) 前記1つ以上の電極スタック、
- (b) 正極集電体、又は
- (c) 負極集電体

に直接接触している圧力誘起エレメントをさらに含む、請求項43に記載の電気化学セル。

【請求項45】

各電気化学セルが請求項40に記載の電気化学セルである複数の電気化学セルであって、
圧力誘起エレメントが前記複数の電気化学セルに接触している、複数の電気化学セル。

【請求項46】

前記圧力誘起エレメントが、静水圧、等方圧、一軸圧、又はそれらの組合せを提供する、
請求項45に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

[0001] 本願は、2018年10月2日出願の米国仮特許出願第62/740,332号に基づく優先権及び利益を主張し、当該出願の内容はすべて、その全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される。

【0002】

[0002] 本開示は、固体電気化学セル及びそれを含有する充電式電池に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003] 充電式Li⁺イオンバッテリーでは、Li⁺イオンは、放電時に負極から正極に移動し、充電時にその反対方向に移動する。このプロセスは、上記電極を接続する回路で電気エネルギー(エネルギー=電圧×電流)を生成し、回路は、Li⁺イオン伝導路から電氣的に絶縁されているが、平行している。バッテリー電圧(V対Li)は、負極に位置するLiと比較したときの正極に位置するLiの化学ポテンシャル差の関数であり、Li金属を負極として使用したときに最大化される。電解質は、正極と負極とを物理的に分離し且つ電氣的に絶縁するが、一方、Li⁺イオンに対する伝導媒体も提供する。電解質は、Li金属が放電時に負極で酸化されて(たとえば、Li → Li⁺ + e⁻)電子を生成した時に、こうした電子が、Li⁺イオンがたどる経路とは同じでない外部回路を介して電極間を伝導することを保証する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

[0004] 正極、電解質、及び負極が固体材料で作製されるか又は実質的に固体材料で作製されるとき、得られる充電式電池は、固体充電式電池といわれる。固体電解質セパレー

10

20

30

40

50

ターとリチウム金属負極とを有するバッテリーでは、セパレーター - リチウム金属界面は、プレーティング（すなわち充電）及びストリップング（すなわち放電）の際に、セパレーターへ及びセパレーターからリチウム金属が局所的に流れるために十分な接触を必要とする。セルサイクリング時に繰り返される膨張及び収縮は、固体セパレーターからの負極の剥離をもたらす可能性がある。したがって、電気化学セルのリチウム金属アノードと固体セパレーターとの間の接触を保持する改善された方法の必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

[概要]

[0005] 一態様では、本明細書に提供されるのは、負極集電体（NECC）と、固体電解質セパレーターと、NECCと固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛（Zn）、酸化亜鉛（ZnO）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、を含む電気化学スタックである。

10

【0006】

[0006] 第2の態様では、本明細書に提供されるのは、固体電解質セパレーターを提供することと、固体電解質セパレーターの片面に中間層を堆積することと、負極集電体（NECC）を提供することであって、中間層がNECCと固体電解質セパレーターとの間にある、提供することと、固体電解質セパレーター、中間層、及びNECCに圧力を加えることと、を含む、電気化学スタックの製造プロセスである。

20

【0007】

[0007] 第3の態様では、本明細書に提供されるのは、負極集電体（NECC）と、固体電解質セパレーターと、負極と固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛（Zn）、酸化亜鉛（ZnO）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、正極と、正極集電体と、を含む加圧電気化学セルであって、300ポンド/平方インチ（psi）未満の圧力で加圧されている電気化学セルである。

【0008】

[0008] 第4の態様では、本明細書に提供されるのは、本明細書に記載の電気化学セル又は電気化学スタックを含む電気化学デバイスである。

30

【0009】

[0009] 第5では、本明細書に提供されるのは、負極集電体（NECC）と、固体電解質セパレーターと、NECCと電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、銀（Ag）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、ビスマス（Bi）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、を含む電気化学スタックである。

【0010】

[0010] 第6の態様では、本明細書に提供されるのは、Li水酸化物、Li酸化物、Li過酸化物、Zn水酸化物、Zn酸化物、Zn過酸化物、又はそれらの組合せを含む中間層である。

40

【0011】

[0011] 第7の態様では、本明細書に提供されるのは、固体電解質セパレーターを提供することと、固体セパレーターの片面に中間層を堆積することと、負極集電体（NECC）を提供することであって、中間層がNECCと固体セパレーターとの間にある、提供することと、固体セパレーター、中間層、及びNECCに圧力を加えることと、を含む、電気化学スタックの製造プロセスである。

【0012】

[0012] 第8の態様では、本明細書に提供されるのは、本明細書に開示される電気化学スタックを含む電気化学セルであって、少なくとも約10psiの圧力で加圧されている

50

電気化学セルである。

【0013】

[0013] 第9の態様では、本明細書に提供されるのは、負極集電体（NECC）と、固体電解質セパレーターと、負極と固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、銀（Ag）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、ビスマス（Bi）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、正極と、正極集電体と、を含む加圧電気化学セルであって、300psi未満の圧力で加圧されている電気化学セルである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】[0014]試験セル（100）の模式図を示す。トップからボトムの方に、トップ層はLi金属（101）であり、その次の層はLiZn合金（102）を含む界面層であり、その次の層は固体電解質（103、たとえばリチウム充填ガーネット）であり、且つ最後の層はボトム電極（104）としての蒸着リチウムである。模式図は原寸通り描かれていない。

【図2】[0015]実施例1に記載の2つの電気化学セル（対照及びセル1）の試験セルの電圧対時間のプロットを示す。

【図3】[0016]外圧なし45及び1mA/cm²電流密度で実施例1に記載の2つの電気化学セル（対照及びセル1）のトップ電極からストリップされたLiの量を示す。

【図4】[0017]実施例1に記載の2つの電気化学セル（対照及びセル1）の電圧対時間のプロットを示す。

【図5】[0018]実施例3に記載される、中間層として蒸着亜鉛を含むセルにおけるリチウムプレATINGの電圧対時間のプロットを示す。

【図6】[0019]実施例4に記載のさまざまな金属サンプルにおける溶融リチウムの接触角を示す。

【図7A】[0020]電解質セパレーター上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図7B】[0020]電解質セパレーター上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図7C】[0020]電解質セパレーター上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図8A】[0021]負極集電体上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図8B】[0021]負極集電体上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図8C】[0021]負極集電体上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。

【図9A】[0022]複数サイクル後のシード層の挙動を例示する。

【図9B】[0022]複数サイクル後のシード層の挙動を例示する。

【図10】[0023]実施例5に示される亜鉛中間層を含むセルのフルセルデータ（規格化放電容量対累積サイクルインデックス）を示す。セルは、電解質セパレーター上への亜鉛中間層の堆積を介して作製された。

【図11】[0024]実施例6に示される亜鉛中間層を含むセルのフルセルデータ（規格化放電容量対累積サイクルインデックス）を示す。セルは、負極集電体上への亜鉛中間層の堆積を介して作製された。

【図12】[0025]実施例7に示されるアルミニウム中間層を含むセルのフルセルデータ（規格化放電容量対累積サイクルインデックス）を示す。セルは、電解質セパレーター上へのアルミニウム中間層の堆積を介して作製された。

【図13】[0026]実施例8に示されるアルミニウム中間層を含むセルのフルセルデータ

10

20

30

40

50

(規格化放電容量対累積サイクルインデックス)を示す。セルは、負極集電体上へのアルミニウム中間層の堆積を介して作製された。

【図14】[0027]固体セパレーター上に蒸着スズを含むフルセルの残存率を示す。

【図15】[0028]固体セパレーター上に蒸着亜鉛を含むセルのサイクル寿命における迅速な容量のフェードの発生率を示す。

【図16】[0029]サイクル200及びサイクル350での固体セパレーター上に蒸着アルミニウムを含むフルセルの残存率を示す。

【図17】[0030]リチウム層と、固体セパレーターペレットと、ピスマス中間層と、リチウム層とを含む非対称構造に及ぼす総インピーダンスの影響を例示する。

【発明を実施するための形態】

10

【0015】

[詳細な説明]

A. 一般的事項

[0031] 充電式電池には、リチウム金属負極の使用に関する一連の難題が存在する。難題の1つは、放電時にリチウムが固体セパレーターとの密な接触を維持するのに十分な程度に速く変形しないおそれがあることである。リチウム金属アノード(すなわち負極)とそれに接触する固体電解質との間にギャップ及び/又はキャビティーが成長し又は形成された場合或いは固体電解質に接触するリチウム金属の表面積が減少した場合、電気化学スタックのイオン抵抗(すなわちインピーダンス)が増加する可能性がある。リチウム金属負極と酸化物セパレーターとの剥離を防止してリチウム金属負極とセパレーターとの間の接触の損失を軽減するために、高圧が必要なこともある。しかしながら、高圧は、バッテリーのコスト及びボリューム要件を増加させ、全体的なエネルギー密度及び信頼性を低減するおそれがある。

20

【0016】

[0032] 本明細書に提供されるのは、セルサイクリング時の剥離(すなわち、固体電解質に物理的に接触するリチウム金属の表面積であるリチウム金属の活性表面積の減少)を低減する電極スタック及び/又は電気化学セルである。本明細書に記載のデバイス及び方法は、本明細書に記載のように、リチウム金属負極及び/又は負極集電体と酸化物セパレーターとの間に中間層を含み、積層を維持するための高圧の必要性を低減又は排除する。

【0017】

30

B. 定義

[0033] 本明細書で用いられる場合、約15%w/wのように数に言及するときの「約」という用語は、言及された数、及び任意選択的にその言及された数を中心としてその数の±10%を含む範囲内に含まれる数を意味する。たとえば、約15%w/wは、15%w/w、さらには13.5%w/w、14%w/w、14.5%w/w、15.5%w/w、16%w/w、又は16.5%w/wを含む。たとえば、「約75」は、75、さらには68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、又は83を含む。

【0018】

[0034] 本明細書で用いられる場合、「からなる群から選択される」とは、その群の単一メンバー、その群の2つ以上のメンバー、又はその群のメンバーの組合せを意味する。A、B、及びCからなる群から選択されるメンバーは、たとえば、Aのみ、Bのみ、又はCのみ、さらにはAとB、AとC、BとC、さらにはAとBとCを含む。

40

【0019】

[0035] 本明細書で用いられる場合、「中間層」という用語は、固体セパレーターと負極集電体(NCC)及び/又はLi金属負極との間に提供され又は位置する材料層を意味する。ある実施形態では、リチウム金属のすべてが負極からストリップされる場合、すなわち、電気化学セルが完全放電される場合、中間層はNCCに直接接触する。ある実施形態では、電気化学セルが完全充電又は部分充電又は部分放電されるとき、中間層の一部は負極に接触する。中間層は、1種以上の金属及び/又はそれらの合金、並びにそれら

50

の酸化物、水酸化物、及び/又は過酸化物、並びにそれらのいずれかの組合せを含む。中間層は、中間層を介して負極に又は中間層から固体電解質セパレーターに負極からリチウムイオンを伝導する層を提供する。いくつかの場合には、中間層をシード層という。

【0020】

[0036] 本明細書で用いられる場合、「電気化学セル」又は「電池セル」という語句は、正極と負極とを含み、両者間の電解質を介したイオン伝達を有する単一セルを意味するものとする。とくに相反しない限り、電解質は固体電解質である。いくつかの例では、電解質は、液状電解質及び/又はゲル状電解質のほか固体電解質を含む。いくつかの実施形態では、同一の電池セルは、1つの容器内に封入された複数の正極及び/又は複数の負極を含む。

10

【0021】

[0037] 本明細書で用いられる場合、「直接接触」という語句は、材料が電気伝導性又はイオン伝導性である場合、2つの材料が電子電流又はイオン電流を伝導するのに十分な物理的接触にあることを意味する。一方が電気絶縁性又はイオン絶縁性である2つの材料間の直接接触は、加えられた力又は圧力を伝達する界面を2つの材料が共有することを意味する。

【0022】

[0038] 本明細書で用いられる場合、「接触」という用語は、とくに明記されていない限り、直接接触を意味する。電気伝導性材料では、接触は、接触材料間に電気伝導を起こすのに十分な接触を意味する。イオン伝導性材料では、接触は、接触材料間にイオン伝導を起こすのに十分な接触を意味する。直接接触する2つの材料は、2つの材料間を隔離する層を設けずに位置決めされる。

20

【0023】

[0039] 本明細書で用いられる場合、「電気化学デバイス」という語句は、電気化学反応、たとえば、 $3Li + FeF_3 \rightarrow 3LiF + Fe$ などの変換化学反応により電気又は電流を操作又は生成するLi二次バッテリー（ただしこれに限定されるものではない）などのエネルギー貯蔵デバイスを意味する。電気化学デバイスとしては、コバルト酸化物、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸化物(NCA)、ニッケル-マンガン-コバルト酸化物(NMC)、リン酸鉄リチウム(LFP)、チタン酸リチウム(LTO)カソード活物質（ただしこれらに限定されるものではない）などのカソード活物質で起こるLiインターカレーション反応（ただしこれに限定されるものではない）などのインターカレーション化学電気化学反応により電気又は電流を操作又は生成するデバイスが挙げられる。

30

【0024】

[0040] 本明細書で用いられる場合、「エネルギー貯蔵電極」という語句は、たとえば、リチウム充電式電池又はLi二次バッテリーなどのエネルギー貯蔵デバイスに使用するのに好適な電極を意味する。本明細書で用いられる場合、かかる電極は、充電式電池の充電及び放電に必要な電子及びLiイオンを伝導可能である。

【0025】

[0041] 本明細書で用いられる場合、「製造」という用語は、製造される物体を形成する又は形成させるプロセス又は方法を意味する。たとえば、エネルギー貯蔵電極の製造は、エネルギー貯蔵デバイスの電極を形成させるプロセス、プロセス工程、又は方法を含む。エネルギー貯蔵電極の製造を構成する工程の最終結果は、Li⁺イオンを可逆的に充電及び放電するための電極として機能する材料の製造である。

40

【0026】

[0042] 本明細書で用いられる場合、「提供」という語句は、提供されるものの準備、生成、提示、又は輸送を意味する。

【0027】

[0043] 本明細書で用いられる場合、「電極スタック」又は「電気化学スタック」という用語は、少なくとも正極、負極、及び正極と負極との間に位置する固体電解質を意味する。いくつかの例では、スタックは、正極、固体セパレーター、及び負極の一連の繰返し

50

層を含む。

【0028】

[0044] 本明細書で用いられる場合、「カソード」及び「アノード」という用語は、バッテリーの電極を意味する。充電サイクル時、 Li イオンは、カソードを離れて電解質を通してアノードに移動する。充電サイクル時、電子は、カソードを離れて外部回路を通してアノードに移動する。放電サイクル時、 Li イオンは、アノードから電解質を通してカソードに向かってマイグレートする。放電サイクル時、電子は、アノードを離れて外部回路を通してカソードに移動する。

【0029】

[0045] 本明細書で用いられる場合、「負極」という用語は、とくに相反して明記されていない限り、リチウム金属負極を意味する。

10

【0030】

[0046] 本明細書で用いられる場合、「正極」という用語は、電気化学セルの放電時にイオン及び電子が流れ込む電気化学セルの部分の意味する。

【0031】

[0047] 本明細書で用いられる場合、「電解質」という用語は、イオン伝導性且つ電気絶縁性の材料を意味する。電解質は、電解質を介する Li^+ などのイオンの伝導を可能にしつつ、充電式電池の正極及び負極を電気絶縁するのに有用である。本明細書に記載の電気化学デバイスのいくつかでは、電解質は、リチウム充填ガーネットなどの Li^+ 伝導性酸化物の固体フィルム、ペレット、又はモノリスを含む。いくつかの例では、電解質は、

20

【0032】

[0048] 本明細書で用いられる場合、「固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーター」とは、薄膜又はプレス粉末ペレットとして存在しうる固体電解質を意味する。薄膜又はペレットは、リチウム充填ガーネットなどの焼結性又は未焼結性の Li^+ 伝導性酸化物を含みうる。

【0033】

[0049] 本明細書で用いられる場合、「固体電解質」という用語は、電解質が固体である本明細書に定義される電解質を意味する。

30

【0034】

[0050] 本明細書で用いられる場合、「セパレーター」及び「 Li^+ イオン伝導性セパレーター」という用語は、とくに明示的に記載されていない限り、同義的に用いられ、セパレーターは、 Li^+ イオン伝導性セパレーターの短縮形である。セパレーターとは、 Li^+ イオンを伝導し、実質的に電子絶縁性であり、且つ電気化学セル又は充電式電池の正極と負極との間の物理的バリア又はスペーサーとして使用するのに好適である固体電解質を意味する。本明細書で用いられるセパレーターは、実質的に電子絶縁性である。セパレーターのリチウムイオン伝導率は、セパレーターの電子伝導率の少なくとも 10^3 倍、典型的には 10^6 倍である。

【0035】

[0051] 本明細書で用いられる場合、「有理数」という用語は、2つの整数（たとえば p 及び q ）の商又は分数（たとえば p/q ）として表現可能ないずれかの数を意味し、ただし、除数（たとえば q ）はゼロに等しくない。有理数の例としては、限定されるものではないが、 1 、 1.1 、 1.52 、 2 、 2.5 、 3 、 3.12 、及び 7 が挙げられる。

40

【0036】

[0052] 相反して明記されていない限り、実験式中の下付き文字及びモル係数は、記載の材料を製造するために最初にバッチされた原料の量に基づく。たとえば、材料 $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ では、下付き文字 7 、 3 、 2 、 12 、及び係数 0.35 は、 $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ の調製に使用される化学前駆体（たとえば、 $LiOH$ 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 ）中のそれぞれの元素比を

50

意味する。本明細書で用いられる場合、相反する記載がない限り、比はモル比である。

【0037】

[0053] 本明細書で用いられる場合、「リチウム充填ガーネット (lithium-stuffed garnet)」又は「Li 充填」という語句は、ガーネット結晶構造に関連する結晶構造により特性付けられる Li、La、Zr、及び O 元素を含む酸化物を意味する。2014年10月7日に第14/509,029号として出願されて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、参照によりその全体が本明細書に組み込まれ、リチウム充填ガーネットの非限定的な例示を提供する。本願は、固体リチウム充電式電池に使用される Li 充填ガーネット電解質を記載する。これらの Li 充填ガーネットは、一般に、 $Li_{A}La_{B}M'_{C}M''_{D}Zr_{E}O_{F}$ 、 $Li_{A}La_{B}M'_{C}M''_{D}Ta_{E}O_{F}$ 、若しくは $Li_{A}La_{B}M'_{C}M''_{D}Nb_{E}O_{F}$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ であり、且つ M' 及び M'' は、各々独立して、いずれの場合も、Ga、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、若しくは Ta から選択される)、又は $Li_{a}La_{b}Zr_{c}Al_{d}Me'_{e}O_{f}$ (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、且つ Me' は、Ga、Nb、Ta、V、W、Mo、又は Sb から選択される金属である) に基づく組成を有し、米国特許出願公開第2015/0099190号に別途記載される通りである。本明細書で用いられる場合、リチウム充填ガーネット及びガーネットは、限定されるものではないが、一般に、 $Li_{7-x}La_{3}(Zr_{t1} + Nb_{t2} + Ta_{t3})O_{12} + 0.35Al_{2}O_{3}$ を含み、式中、 $La : (Zr / Nb / Ta)$ 比が 3 : 2 になるように ($t1 + t2 + t3 = 2$) 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、 $Li_{x}La_{3}Zr_{2}O_{F} + yAl_{2}O_{3}$ (式中、 x は 5.5 ~ 9 の範囲内であり、且つ y は 0.05 ~ 1 の範囲内である) を含む。これらの例では、下付き文字 x 及び F 並びに係数 y は、ガーネットが電荷中性になるように選択される。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 1.0 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.35 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.7 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.75 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.8 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.5 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例では、 x は 6 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例では、 x は 8 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例では、 x は 9 であり、且つ y は 0.4 である。いくつかの例では、 x は 7 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例では、 x は 5 であり、且つ y は 0.3 である。いくつかの例では、 x は

6であり、且つyは0.3である。いくつかの例では、xは8であり、且つyは0.3である。いくつかの例では、xは9であり、且つyは0.3である。いくつかの例では、xは7であり、且つyは0.22である。いくつかの例では、xは5であり、且つyは0.22である。いくつかの例では、xは6であり、且つyは0.22である。いくつかの例では、xは8であり、且つyは0.22である。いくつかの例では、xは9であり、且つyは0.22である。また、本明細書で用いられるガーネットは、限定されるものではないが、 $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$ を含む。一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12}$ の組成を有する。他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ の組成を有する。そのうえさらに他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12} \cdot 0.22Al_2O_3$ の組成を有する。そのうえさらに他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ の組成を有する。ある特定の他の実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12} \cdot 0.5Al_2O_3$ の組成を有する。他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7Li_3Zr_2O_{12} \cdot 0.75Al_2O_3$ の組成を有する。他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7 - xLi_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ （式中、xは0~2.5である）の組成を有する。さらに他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $xLi_3Zr_2O_{12} \cdot 0.22Al_2O_3$ （式中、xは0~2.5である）の組成を有する。いくつかの例では、xは0である。他の例では、xは0.1である。ある特定の他の例では、xは0.2である。さらに他の例では、xは0.3である。いくつかの他の例では、xは0.4である。さらにいくつかの他の例では、xは0.5である。いくつかの例では、xは0.6である。他の例では、xは0.7である。ある特定の他の例では、xは0.8である。さらに他の例では、xは0.9である。いくつかの他の例では、xは1.0である。さらにいくつかの他の例では、xは1.1である。いくつかの例では、xは1.2である。他の例では、xは1.3である。ある特定の他の例では、xは1.4である。さらに他の例では、xは1.5である。いくつかの他の例では、xは1.6である。さらにいくつかの他の例では、xは1.7である。いくつかの例では、xは1.8である。他の例では、xは1.9である。ある特定の他の例では、xは2.1である。さらに他の例では、xは2.2である。いくつかの他の例では、xは2.3である。さらにいくつかの他の例では、xは2.4である。他の例では、xは2.5である。さらに他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7 - xLi_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ （式中、xは0~2.5である）の組成を有する。ある特定の他の実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7 - xLi_3Zr_2O_{12} \cdot 0.5Al_2O_3$ （式中、xは0~2.5である）の組成を有する。他の一実施形態では、本明細書のLi充填ガーネットは、 $Li_7 - xLi_3Zr_2O_{12} \cdot 0.75Al_2O_3$ （式中、xは0~2.5である）の組成を有する。いくつかの例では、xは0である。他の例では、xは0.1である。ある特定の他の例では、xは0.2である。さらに他の例では、xは0.3である。いくつかの他の例では、xは0.4である。さらにいくつかの他の例では、xは0.5である。いくつかの例では、xは0.6である。他の例では、xは0.7である。ある特定の他の例では、xは0.8である。さらに他の例では、xは0.9である。いくつかの他の例では、xは1.0である。さらにいくつかの他の例では、xは1.1である。いくつかの例では、xは1.2である。他の例では、xは1.3である。ある特定の他の例では、xは1.4である。さらに他の例では、xは1.5である。いくつかの他の例では、xは1.6である。さらにいくつかの他の例では、xは1.7である。いくつかの例では、xは1.8である。他の例では、xは1.9である。ある特定の他の例では、xは2.1である。さらに他の例では、xは2.2である。いくつかの他の例では、xは2.3である。さらにいくつかの他の例では、xは2.4である。他の例では、xは2.5である。

【0038】

[0054] 本明細書で用いられる場合、「ガーネット」又は「リチウム充填ガーネット」

は、YAGガーネット（すなわち、イットリウムアルミニウムガーネット、又はたとえば $Y_3Al_5O_{12}$ ）を含まない。本明細書で用いられる場合、「ガーネット」は、シリケート系ガーネット、たとえば、パイロープ、アルマンディン、スベサルティン、グロッシュユラー、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、並びに固溶体パイロープ-アルマンディン-スベッサライト（spessarite）及びウバロバイト-グロッシュユラー-アンドラダイトを含まない。本明細書のガーネットは、一般式 $X_3Y_2(SiO_4)_3$ （式中、Xは、Ca、Mg、Fe、及び/又はMnであり、且つYは、Al、Fe、及び/又はCrである）を有するネソシリケートを含まない。

【0039】

[0055] 本明細書で用いられる場合、「硫化物電解質」又は「硫化リチウム」という語句は、限定されるものではないが、LSS、LTS、LXPS、又はLXPSO、式中、Xは、Si、Ge、Sn、As、Al、又はLi-Sn-Si-P-S、又はLi-As-Sn-Sとして本明細書で参照される電解質を含む。これらの頭字語（LSS、LTS、LXPS、又はLXPSO）では、Sは、元素S、Si、又はそれらの組合せを意味し、且つTは元素Snを意味する。「硫化物電解質」はまた、 $Li_aP_bS_cX_d$ 、 $Li_aB_bS_cX_d$ 、 $Li_aS_n b S_c X_d$ 、又は $Li_aS_i b S_c X_d$ （式中、 $X = F, Cl, Br, I$ であり、且つ $10\% \leq a \leq 50\%$ 、 $10\% \leq b \leq 44\%$ 、 $24\% \leq c \leq 70\%$ 、 $0 \leq d \leq 18\%$ であり、%は原子%である）を含みうる。硫化物電解質中には、設計により又は混入物質種としてのどちらかで10at%までの酸素が存在しうる。

【0040】

[0056] 本明細書で用いられる場合、「SLOPS」は、とくに明記されていない限り、 $0.1 \sim 10 \text{ mol. \%}$ の Li_3PO_4 を含む60:40のモル比の $Li_2S : SiS_2$ を含む。いくつかの例では、「SLOPS」は、 $0.1 \sim 10 \text{ mol. \%}$ の Li_3PO_4 を含む $Li_{10}Si_4S_{13}$ （50:50の $Li_2S : SiS_2$ ）を含む。いくつかの例では、「SLOPS」は、 $0.1 \sim 10 \text{ mol. \%}$ の Li_3PO_4 を含む $Li_{26}Si_7S_{27}$ （65:35の $Li_2S : SiS_2$ ）を含む。いくつかの例では、「SLOPS」は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol. \%}$ の Li_3PO_4 を含む Li_4SiS_4 （67:33の $Li_2S : SiS_2$ ）を含む。いくつかの例では、「SLOPS」は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol. \%}$ の Li_3PO_4 を含む $Li_{14}Si_3S_{13}$ （70:30の $Li_2S : SiS_2$ ）を含む。いくつかの例では、「SLOPS」は、式 $(1-x)(Li_3PO_4)$ （式中、 x は $0.01 \sim 0.99$ である）により特徴付けられる。

【0041】

[0057] 本明細書で用いられる場合、「LBS-POX」とは、 $Li_2S : B_2S_3 : Li_3PO_4 : LiX$ （式中、Xはハロゲンである（ $X = F, Cl, Br, I$ ））の電解質組成物を意味する。組成物は、 $0 \sim 30\%$ のハロゲン化リチウム、たとえばLiI及び/又は $0 \sim 10\%$ の Li_3PO_4 でドーブされた Li_3BS_3 又は $Li_5B_7S_{13}$ を含みうる。

【0042】

[0058] 本明細書で用いられる場合、「LSS」は、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li - SiS_2$ 、 $Li - S - Si$ として記述可能な硫化ケイ素リチウムを意味する。LSSは、LiとSとSiとから本質的になる。LSSは、式 $Li_xSi_yS_z$ （式中、 $0.33 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.55$ ）により特徴付けられる電解質材料を意味し、それは10原子%までの酸素を含みうる。LSSはまた、LiとSiとSとを含む電解質材料を意味する。いくつかの例では、LSSは、 Li_2S と SiS_2 との混合物である。いくつかの例では、 $Li_2S : SiS_2$ の比は、90:10、85:15、80:20、75:25、70:30、2:1、65:35、60:40、55:45、又は50:50のモル比である。LSSは、 Li_xPO_y 、 Li_xBO_y 、 Li_4SiO_4 、 Li_3MO_4 、 Li_3MO_3 、 PS_x 、及び/又はハロゲン化リチウム、たとえば、限定されるものではないがLiI、LiCl、LiF、若しくはLiBrなどの化合物でド

10

20

30

40

50

ープされうる（式中、 $0 < x \leq 5$ 且つ $0 < y \leq 5$ ）。

【0043】

[0059] 本明細書で用いられる場合、「LTS」は、 $Li_2S : SnS_2 : As_2S_5$ 、 $Li_2S - SnS_2$ 、 $Li_2S - SnS$ 、 $Li - S - Sn$ として記述可能な硫化スズリチウム化合物、及び/又はLiとSとSnとから本質的になるカソライトを意味する。組成物は、 $Li_x S_n y S_z$ （式中、 $0.25 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、且つ $0.25 \leq z \leq 0.65$ ）でありうる。いくつかの例では、LTSは、モル比で80 : 20、75 : 25、70 : 30、2 : 1、又は1 : 1の比の Li_2S と SnS_2 との混合物である。LTSは、10原子%までの酸素を含みうる。LTSは、Bi、Sb、As、P、B、Al、Ge、Ga、及び/又はIn、及び/又はハロゲン化リチウム、たとえば、限定されるものではないがLiI、LiCl、LiF、又はLiBrでドーブされうる。本明細書で用いられる場合、「LATS」は、ヒ素（As）をさらに含む、以上で使用されるLTSを意味する。

【0044】

[0060] 本明細書で用いられる場合、「LXPS」又は「LPSX」は、式 $Li_a M P_b S_c$ （式中、Mは、Si、Ge、Sn、及び/又はAlであり、且つ $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $4 \leq c \leq 12$ である）により特徴付けられる材料を意味する。「LSPS」は、式 $Li_a S_i P_b S_c$ （式中、 $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $4 \leq c \leq 12$ ）により特徴付けられる電解質材料を意味する。LSPSは、式 $Li_a S_i P_b S_c$ （式中、 $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 4$ 、 $c \leq 12$ 、 $d < 3$ ）により特徴付けられる電解質材料を意味する。これらの例では、下付き文字は、化合物が中性荷電になるように選択される。代表的LXPS材料は、たとえば、2014年5月15日に出願されたSOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING $Li_a M P_b S_c$ (M=Si, Ge, AND/OR Sn)という名称の国際特許出願公開第2014/186634号（その全体が参照により本明細書に援用される）に見いだされる。MがSn及びSiであるとき（両方とも存在する）、LXPS材料は、LSTPSを意味する。本明細書で用いられる場合、「LSTPSO」は、存在するOでドーブされた又はそれを有するLSTPSを意味する。いくつかの例では、「LSTPSO」は、0.01~10原子%の酸素含有率を有するLSTPS材料である。「LSPS」は、Li、Si、P、及びS化学成分を有する電解質材料を意味する。「LSPI」は、Li、P、S、及びI化学成分を有する電解質材料を意味する。「LSPSCL」は、Li、Si、P、S及びCl化学成分を有する電解質材料を意味する。本明細書で用いられる場合、「LSTPS」は、Li、Si、P、Sn、及びS化学成分を有する電解質材料を意味する。本明細書で用いられる場合、「LSPSO」は、存在するOでドーブされた又はそれを有するLSPSを意味する。いくつかの例では、「LSPSO」は、0.01~10原子%の酸素含有率を有するLSPS材料である。本明細書で用いられる場合、「LATP」は、Li、As、Sn、及びP化学成分を有する電解質材料を意味する。本明細書で用いられる場合、「LAGP」は、Li、As、Ge、及びP化学成分を有する電解質材料を意味する。本明細書で用いられる場合、「LXPSO」は、式 $Li_a M P_b S_c O_d$ （式中、Mは、Si、Ge、Sn、及び/又はAlであり、且つ $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $4 \leq c \leq 12$ 、 $d < 3$ である）により特徴付けられるカソライト材料を意味する。LXPSOは、0.1~約10原子%の酸素ドーピングを有する、以上に定義されるLXPSを意味する。LPSOは、0.1~約10原子%の酸素ドーピングを有する、以上に定義されるLPSを意味する。

【0045】

[0061] 本明細書で用いられる場合、「LPS」は、Li、P、及びS化学成分を有する電解質を意味する。本明細書で用いられる場合、「LPSO」は、存在するOでドーブされた又はそれを有するLPSを意味する。いくつかの例では、「LPSO」は、0.01~10原子%の酸素含有率を有するLPS材料である。LPSは、式 $Li_x P_y S_z$ （式中、 $0.33 \leq x \leq 0.67$ 、 $0.07 \leq y \leq 0.2$ 、且つ $0.4 \leq z \leq 0.55$ ）により特徴付け可能な電解質材料を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ （式中、

モル比は、10 : 1、9 : 1、8 : 1、7 : 1、6 : 1、5 : 1、4 : 1、3 : 1、7 : 3、2 : 1、又は1 : 1である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は95原子%であり、且つ P_2S_5 は5原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は90原子%であり、且つ P_2S_5 が10原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は85原子%であり、且つ P_2S_5 が15原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は80原子%であり、且つ P_2S_5 が20原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は75原子%であり、且つ P_2S_5 が25原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は70原子%であり、且つ P_2S_5 が30原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は65原子%であり、且つ P_2S_5 が35原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、 $Li_2S : P_2S_5$ (式中、 Li_2S の反応体又は前駆体の量は60原子%であり、且つ P_2S_5 が40原子%である)の混合物から形成される生成物により特徴付けられる電解質を意味する。LPSはまた、0 ~ 40%のモル含有率のLiF、LiCl、LiBr、LiIなどのハロゲン化リチウムでドーブされうる。

【0046】

[0062] 本明細書で用いられる場合、「LBS」は、式 $Li_aB_bS_c$ により特徴付けられる電解質材料を意味し、且つ0 ~ 40mol%の酸素及び/又はハロゲン化リチウム(LiF、LiCl、LiBr、LiI)を含みうる。

【0047】

[0063] 本明細書で用いられる場合、「LPSO」は、式 $Li_xP_yS_zO_w$ (式中、 $0.33 \leq x \leq 0.67$ 、 $0.07 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 \leq w \leq 1.5$)により特徴付けられる電解質材料を意味する。また、LPSOは、0.01 ~ 10原子%の酸素含有率を含む以上に定義されるLPSを意味する。いくつかの例では、酸素含有率は1原子%である。他の例では、酸素含有率は2原子%である。いくつかの他の例では、酸素含有率は3原子%である。いくつかの例では、酸素含有率は4原子%である。他の例では、酸素含有率は5原子%である。いくつかの他の例では、酸素含有率は6原子%である。いくつかの例では、酸素含有率は7原子%である。他の例では、酸素含有率は8原子%である。いくつかの他の例では、酸素含有率は9原子%である。いくつかの例では、酸素含有率は10原子%である。

【0048】

[0064] 本明細書で用いられる場合、「LBHI」という用語は、Li、B、H、及びIを含むリチウム伝導性電解質を意味する。LBHIは、式 $aLiBH_4 + bLiX$ (式中、 $X = Cl, Br$ 、及び/又はIであり、且つ $a : b = 7 : 1, 6 : 1, 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1$ であるか、又は $a / b = 2 \sim 4$ の範囲内である)を有する化合物を含む。LBHIは、式 $aLiBH_4 + bLiX + cLiNH_2$ (式中、 $(a + c) / b = 2 \sim 4$ 、且つ $c / a = 0 \sim 10$)を有する化合物の形態で窒素をさらに含みうる。

【0049】

[0065] 本明細書で用いられる場合、「LPSI」という用語は、Li、P、S、及びIを含むリチウム伝導性電解質を意味する。LPSIは、式 $aLi_2S + bP_2S_y + cLiX$ (式中、 $X = Cl, Br$ 、及び/又はI、且つ $y = 3 \sim 5$ 、且つ $a / b = 2.5 \sim 4.5$ 、且つ $(a + b) / c = 0.5 \sim 1.5$)を有する化合物を含む。LPSIはまた、

10 原子%までの酸素を含有しうる。

【0050】

[0066] 本明細書で用いられる場合、「LIRAP」という用語は、リチウムリッチアンチペロブスカイトを意味し、「LOC」又は「Li₃OCl」と同義的に用いられる。LIRAPの組成は、 $aLi_2O + bLiX + cLiOH + dAl_2O_3$ (式中、 $X = Cl, Br$ 、及び/又はI、 $a/b = .7 \sim 9$ 、 $c/a = 0.01 \sim 1$ 、 $d/a = 0.001 \sim 0.1$) である。

【0051】

[0067] 本明細書で用いられる場合、「リチウム金属の活性表面積」という語句は、固体電解質に直接接触しているリチウム金属アノードの表面積を意味する。

10

【0052】

[0068] 本明細書で用いられる場合、「幾何学的測定により決定される密度」という語句は、物理的質量及び体積測定により得られる密度の測定値を意味する。密度は、測定質量と測定体積との比により決定される。かかる決定には、アルキメデス法をはじめとする慣用的技術が利用されてきた。

【0053】

[0069] 本明細書で用いられる場合、「走査電子顕微鏡 (SEM) により決定される密度」という語句は、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像の解析を意味する。この解析は、完全に緻密な電解質セパレーターに対して多孔性又は多空性の電解質セパレーターの相対量を測定することを含む。この解析に有用なSEM画像は、フォーカスイオンビーム (FIB) ミリングを用いたSEM断面解析により得られるものを含む。

20

【0054】

[0070] 本明細書で用いられる場合、「リチウム界面抵抗」という語句は、Li⁺イオンの取り込みに対する材料の界面抵抗を意味する。リチウム界面ASR (ASR_{interface}) は、本明細書の実施例4で実証されるように、 $ASR_{interface} = R_{interface} * A / 2$ (式中、Aは、セパレーターに接触する電極の面積であり、且つ因数2は、対称であると仮定して2つの界面を考慮する) により界面抵抗 (R_{interface}) から計算される。R_{interface} は、電気インピーダンス分光法により測定される。

【0055】

30

[0071] 本明細書で用いられる場合、電圧は、とくに明記されていない限り、リチウム (すなわちV対Li) 金属に対して示される。

【0056】

[0072] 「加圧電気化学セル」とは、圧力下に維持されたセル又は電極スタックを意味する。圧力は、たとえば、ユニットセル容器又はパウチにセルを閉じ込めることにより加えられうる。電気化学セルは、スタック構成、セル構成、セルハウジング、又は内部セル機械的及び/又はガススプリング、又は電気化学スタックにガス圧を加えるバネのどれかを介して適切に加圧され、スタックが放電されるときに、圧力を加えることにより固体セパレーターを介したリチウムイオンの安定した及び/又は一定した移動/伝導が維持される。加えられた圧力は、スタックが膨張/収縮する間、作用電極表面全体にわたり機械的圧力の大きさ及び均一性を維持する。いくつかの例では、ガススプリングは、ガス、液体、又はその両方を含みうる圧縮性流体である。加圧セルの例は、「Pressurized Electrochemical Cell」という名称の国際出願公開第2018/098494号 (その開示は参照により本明細書に援用される) に開示されている。

40

【0057】

[0073] 本明細書では、等方圧、静水圧、及び/又は一軸圧力は、2つの決定方法のうちの1つにより次のように決定される。一決定方法では、アセンブリー時にロードセル (又は圧力トランスデューサー) をサンプルコインセル又はパウチセルに挿入し、セルがアセンブル状態のときにコインセル又はパウチセル内の圧力をそれから得る。他の一決定方法では、アセンブリー時に圧力紙をサンプルコインセル又はパウチセルに挿入し、ディス

50

アセンブリー時にディスアSEMBル状態でコインセル又はパウチセル内の圧力をそれから得る。等方圧は、ガス圧力ゲージで測定される。等方圧、静水圧、及び/又は一軸圧は、とくに明記されていない限り、圧力トランスデューサーを用いて決定される。

【0058】

[0074] 本明細書では、とくに明記されていない限り、ポリマーの分子量は、Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, First Edition. Edited by Enrique Saldívar-Guerra and Eduardo Vivaldo-Lima. (著作権) 2013 John Wiley & Sons, Inc. Published 2013 by John Wiley & Sons, Inc. に準拠して決定される。

【0059】

C. 電気化学セル

[0075] いくつかの例では、本明細書に提供されるのは、負極集電体 (NECC) と、固体電解質セパレーターと、NECCと固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、酸化亜鉛 (ZnO)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、を含む電気化学スタックである。ある場合には、中間層は亜鉛を含む。他の場合には、中間層はリチウム - 亜鉛合金を含む。

【0060】

[0076] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、本明細書に提供されるのは、負極集電体 (NECC) と、固体電解質セパレーターと、負極と固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、酸化亜鉛 (ZnO)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、正極と、正極集電体と、を含む加圧電気化学セルであって、300ポンド/平方インチ (psi) 未満の圧力で加圧されている電気化学セルである。

【0061】

[0077] その他の態様では、本明細書に提供されるのは、本明細書に記載の電気化学セル又はスタックを含む電気化学デバイスである。

【0062】

[0078] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、本開示は、負極集電体 (NECC) と、固体電解質セパレーターと、NECCと電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含み、中間層が電荷中性になるようにx及びyが選択される、中間層と、を含む電気化学スタックを提供する。いくつかの実施形態では、中間層は、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、及びビスマス (Bi) からなる群から選択される少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、中間層は、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO₂)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化銀 (Ag₂O)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化インジウム (In₂O₃)、及び酸化ビスマス (Bi₂O₃) からなる群から選択される少なくとも1つを含む。

【0063】

[0079] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、本開示は、負極集電体 (NECC) と、固体電解質セパレーターと、NECCと電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ビスマス (Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、を含む電気化学スタックを提供する。いくつかの実施形態では、中間層は、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、

10

20

30

40

50

アルミニウム (Al)、インジウム (In)、及びビスマス (Bi) からなる群から選択される少なくとも1つを含み、且つ電解質セパレーターは、リチウム充填ガーネット薄膜である。いくつかの実施形態では、電解質セパレーターは、固体薄膜電解質セパレーター又はペレット電解質セパレーターである。いくつかの実施形態では、中間層は、リチウム (Li) 金属の融点未満の融点を有する。いくつかの実施形態では、中間層は、酸素含有化合物をさらに含む。

【0064】

[0080] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、Li水酸化物、Li酸化物、Li過酸化物、Zn水酸化物、Zn酸化物、Zn過酸化物、又はそれらの組合せを含む。いくつかの実施形態では、中間層はZnOを含まない。いくつかの実施形態では、中間層は亜鉛を含む。いくつかの実施形態では、中間層はリチウム-亜鉛合金を含む。いくつかの実施形態では、電気化学スタックは、NECCと中間層との間に、それらに直接接触しているLi金属負極をさらに含み、中間層は、リチウム金属負極と電解質セパレーターとの間にあり、それらに直接接触している。いくつかの実施形態では、電解質セパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、LBHI、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む。

10

【0065】

[0081] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、電解質セパレーターはリチウム充填ガーネットを含む。いくつかの実施形態では、リチウム充填ガーネットは、 $Li_A La_B M'_C M'_D ZrE OF$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ 、且つM'及びM''は、各々独立して、いずれの場合も、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、Ga、及びTaからなる群から選択される)を含む。いくつかの実施形態では、リチウム充填ガーネットは、 $Li_J La_K Zr_L O_M \cdot y Al_2 O_3$ (式中、 $5 < J < 8$ 、 $2 < K < 5$ 、 $0 < L < 3$ 、 $10 < M < 13$ 、且つ $0 < y < 1$)を含む。いくつかの実施形態では、リチウム充填ガーネットは、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} y Al_2 O_3$ (式中、 $5 < x < 8$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 2.5$)を含む。

20

【0066】

[0082] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネットは、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.20 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.25 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.30 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.35 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.40 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.45 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.50 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.55 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.60 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.65 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.70 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.75 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.80 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.85 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.90 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} 0.95 Al_2 O_3$ 、 $Li_x La_3 Zr_z O_{12} Al_2 O_3$ 、又はそれらの組合せから選択される。

30

【0067】

[0083] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~95モル%のリチウムと、0.1モル%~5モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの実施形態では、リチウム負極は、98.9モル%のリチウムと、1.1モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの実施形態では、リチウム負極は、97.8モル%のリチウムと、2.2モル%の亜鉛と、を含む。

40

【0068】

[0084] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、Al、Au、Ag、Bi、Cr、Ge、Sb、Si、Ti、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、及びそれらの過酸化物、並びにそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つをさらに含む。

50

【0069】

[0085] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層の厚さは、約 $0.01\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.4\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.6\ \mu\text{m}$ 、 $0.7\ \mu\text{m}$ 、 $0.8\ \mu\text{m}$ 、 $0.9\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ 、又は $10\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、中間層の厚さは約 $2\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、中間層の厚さは約 $0.1\ \mu\text{m}$ ～約 $0.5\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、中間層の厚さは約 $0.1\ \mu\text{m}$ ～約 $0.3\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、中間層の厚さは、少なくとも約 $25\ \text{nm}$ 、 $50\ \text{nm}$ 、 $100\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$ 、 $300\ \text{nm}$ 、 $400\ \text{nm}$ 、 $500\ \text{nm}$ 、又はそれ以上である。いくつかの実施形態では、中間層の厚さは約 $0.05\ \mu\text{m}$ ～約 $0.5\ \mu\text{m}$ である。

10

【0070】

[0086] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム金属を中間層に接触して配置したとき、リチウム金属を電解質セパレーターに接触して配置したときと比較して、中間層は液状リチウム金属の接触角を減少させる。いくつかの実施形態では、中間層は、電解質セパレーターのNECC側を被覆する連続層である。いくつかの実施形態では、中間層は、電解質セパレーターのNECC側を部分的に被覆する不連続層である。いくつかの実施形態では、NECCは、炭素(C)被覆ニッケル(Ni)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、及びステンレス鋼、並びにそれらの組合せからなる群から選択される材料を含む。

20

【0071】

[0087] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、電解質セパレーターの厚さは、約 $0.1\ \mu\text{m}$ ～約 $200\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、電解質セパレーターは薄膜であり、且つ薄膜の厚さは約 $0.1\ \mu\text{m}$ ～約 $200\ \mu\text{m}$ である。いくつかの実施形態では、電気化学スタックは、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECCとは反対側に設けられた正極をさらに含む。いくつかの例では、電気化学スタックは固体薄膜を含む。いくつかの例では、電気化学スタックは固体ペレットを含む。

【0072】

[0088] いくつかの例では、本開示は、本明細書に開示される電気化学スタックを含む電気化学セルであって、少なくとも約 $10\ \text{psi}$ の圧力で加圧されている電気化学セルを提供する。いくつかの実施形態では、電気化学セルは少なくとも約 $100\ \text{psi}$ の圧力で加圧されている。いくつかの実施形態では、電気化学セルは加圧電気化学セルである。

30

【0073】

[0089] いくつかの他の例では、本開示は、負極集電体(NECC)と、固体電解質セパレーターと、負極と固体電解質セパレーターとの間の中間層であって、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、マグネシウム(Mg)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ビスマス(Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含み、中間層が電荷中性になるようにx及びyが選択される、中間層と、正極と、正極集電体と、を含む加圧電気化学セルであって、 $300\ \text{psi}$ 未満の圧力で加圧されている電気化学セルを提供する。

40

【0074】

[0090] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面の面積比抵抗(ASR)は、 10 で $10\ \text{cm}^2$ ～ $0.01\ \text{cm}^2$ である。いくつかの実施形態では、電気化学セルは、(a)1つ以上の電極スタック、(b)正極集電体、又は(c)負極集電体に直接接触している圧力誘起エレメント(pressure inducing element)をさらに含む。

【0075】

[0091] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層の表面の面積比抵抗(ASR)は、 10 で $10\ \text{cm}^2$ ～ $0.01\ \text{cm}^2$ である。いくつかの実施形態では、電気化学セルは、(a)1つ以上の電極スタック、(b)正極集電体、又は(c)負極集電体

50

に直接接触している圧力誘起エレメントをさらに含む。

【0076】

[0092] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、セパレーターの表面の面積比抵抗 (ASR) は、 $10 \text{ cm}^2 \sim 0.01 \text{ cm}^2$ である。いくつかの実施形態では、電気化学セルは、(a) 1つ以上の電極スタック、(b) 正極集電体、又は(c) 負極集電体に直接接触している圧力誘起エレメントをさらに含む。

【0077】

[0093] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、リチウム金属負極又は正極の一方又は両方に直接接触している。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは、ある電極スタックのリチウム金属負極と、別の隣接する電極スタックの正極と、に直接接触している。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは、負極集電体又は正極集電体の一方又は両方に直接接触している。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは、ある電極スタックの負極集電体と、別の隣接する電極スタックの正極と、に直接接触している。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは、静水圧、等方圧、又は一軸圧を提供する。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは静水圧を提供する。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは等方圧を提供する。いくつかの実施形態では、圧力誘起エレメントは一軸圧を提供する。

【0078】

[0094] いくつかの実施形態では、電気化学セルは、電極スタック全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの実施形態では、セルは、電極スタックの $100 \mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの実施形態では、セルは、電極スタックの $1,000 \mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの実施形態では、セルは、電極スタックの $10,000 \mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの実施形態では、セルは、電極スタックの少なくとも $1000 \mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。

【0079】

[0095] いくつかの例では、本開示は、本明細書に開示される電気化学セル又は本明細書に開示される電極スタックを含む電気化学デバイスを提供する。

【0080】

[0096] 図1は、本明細書に開示される試験電気化学セル100のある実施形態を示す。電気化学セル100は、トップ電極101と、中間層102と、固体電解質103と、ボトム電極104と、を含む。負極集電体及び正極集電体は、試験セルのこの図には示されていない。

【0081】

[0097] いくつかの例では、ボトム電極104はリチウム金属電極でありうる。いくつかの他の例では、ボトム電極104は正極でありうる。

【0082】

[0098] 100には、各スタックが正極と、固体電解質と、負極とを含む電極スタックが存在しうる。いくつかの実施形態では、正極を固体電解質に結合するために結合層が使用される。いくつかの実施形態では、負極はリチウム金属負極である。電極スタックは、電気化学セルが放電及び充電する際に、正極及び負極に、又はそれらから、電子を伝導する伝導性リードを含みうる。伝導性リードは、正極及び負極に個別に接触する。伝導性リードは、いずれかの圧力誘起手段(たとえば静水材料)及びいずれかの外側シェル材料(たとえば、バッテリー又はバッテリースタックの封入容器)を介して延在しうる。バッテリー操作時に電極又は電極スタックが膨張及び収縮する間、伝導性リードは電子を伝導する。

【0083】

[0099] いくつかの例では、本明細書に提供されるのは、負極集電体(N ECC)と、固体電解質セパレーターと、N ECCと固体電解質セパレーターとの間の中間層であって

10

20

30

40

50

、亜鉛（Zn）、酸化亜鉛、リチウム - 亜鉛合金、 Li_xZn_y （式中、 $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$ ）、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、を含む電気化学スタックである。いくつかの例では、固体電解質セパレーターは薄膜状電解質セパレーターである。いくつかの例では、固体電解質セパレーターはペレットである。一例では、中間層は亜鉛を含む。他の一例では、中間層はリチウム - 亜鉛合金を含む。他の一例では、中間層は酸化亜鉛を含まない。他の一例では、中間層はZnOを含まない。

【0084】

[0100] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は箔（foil）である。いくつかの例では、中間層は、ニッケル、アルミニウム、銅、又はそれらの組合せを含む箔である。いくつかの例では、中間層は市販のニッケル箔である。いくつかの例では、中間層は市販の銅箔である。いくつかの例では、中間層は蒸着層である。いくつかの例では、中間層は、被覆金属及び/又は金属前駆体と好適な溶媒とを含む混合物をスプレーしてから溶媒を蒸発させることにより堆積される。

10

【0085】

[0101] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層中の金属は、リチウムとの合金を形成する。かかる例のいくつかでは、合金は、純リチウム金属の融点未満の融点を有する。かかる場合には、合金は、リチウム金属単独よりも速く変形することにより、金属負極及び固体電解質（SSE）の界面間又はNECC及びSSEの界面間でのキャビティ形成の可能性を減少させる。いくつかの例では、中間層は、リチウム亜鉛合金、リチウムスズ合金、リチウムマグネシウム合金、リチウム銀合金、リチウムアルミニウム合金、リチウムインジウム合金、リチウムビスマス合金、又はそれらの組合せを含む。

20

【0086】

[0102] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、5.2原子%未満の亜鉛を含む。一例では、中間層は、5.1原子%未満の亜鉛を含む。他の一例では、中間層は、5原子%未満の亜鉛を含む。他の一例では、中間層は、4.9原子%未満の亜鉛、4.8原子%の亜鉛、4.7原子%の亜鉛、4.6原子%の亜鉛、4.5原子%の亜鉛、4.4原子%の亜鉛、4.3原子%の亜鉛、4.2原子%の亜鉛、4.1原子%の亜鉛、4.0原子%の亜鉛、3.9.3.8原子%の亜鉛、3.7原子%の亜鉛、3.6原子%の亜鉛、3.5原子%の亜鉛、3.4原子%の亜鉛、3.3原子%の亜鉛、3.2原子%の亜鉛、3.1原子%の亜鉛、3.0原子%の亜鉛、2.9原子%の亜鉛、2.8原子%の亜鉛、2.7原子%の亜鉛、2.6原子%の亜鉛、2.5原子%の亜鉛、2.4原子%の亜鉛、2.3原子%の亜鉛、2.2原子%の亜鉛、2.1原子%の亜鉛、2.0原子%の亜鉛、1.9原子%の亜鉛、1.8原子%の亜鉛、1.7原子%の亜鉛、1.6原子%の亜鉛、1.5原子%の亜鉛、1.4原子%の亜鉛、1.3原子%の亜鉛、1.2原子%の亜鉛、1.1原子%の亜鉛、1.0原子%の亜鉛、0.9原子%の亜鉛、0.8原子%の亜鉛、0.7原子%の亜鉛、0.6原子%の亜鉛、又は0.5原子%の亜鉛を含む。一例では、中間層は、3.8原子%未満の亜鉛を含む。いくつかの例では、中間層は、リチウム金属の融点未満の融点を有する。

30

【0087】

[0103] いくつかの例では、中間層は酸素をさらに含む。かかる場合には、酸素は、配位結合又は共有結合を形成する。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの水酸化物、酸化物、又は過酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの水酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの過酸化物を含む。

40

【0088】

[0104] 一例では、本明細書に記載の電気化学スタックでは、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、リチウム充填ガーネットを含む。一例では、固体セパレーターは硫化物を含む。一例では、固体セパレーターはホウ水素化物（borohydride）を含

50

む。いくつかの例では、固体セパレーターは薄膜である。いくつかの例では、固体セパレーターはペレットである。

【0089】

[0105] 固体セパレーターとして使用するのに好適な硫化物の例としては、「Solid state catholytes and electrolytes for energy storage devices」という名称の米国特許第9,634,354号、「Solid state catholytes and electrolytes for energy storage devices」という名称の米国特許第9,172,114号、「Solid state catholytes and electrolytes for energy storage devices」という名称の米国特許第9,553,332号、「Solid state catholytes and electrolytes for energy storage devices」という名称の米国特許第9,819,024号、「Metal sulfide anolytes for electrochemical cells」という名称のPCT国際出願公開第2016/126610号、「Lithium, phosphorus, sulfur, and iodine including electrolyte and catholyte compositions, electrolyte membranes for electrochemical devices, and annealing methods of making these electrolytes and catholytes」という名称のPCT国際出願公開第2017/096088号（硫化物の開示はその全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される）に開示される硫化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0090】

[0106] 固体セパレーターとして使用するのに好適なホウ水素化物の例としては、「Electrolyte separators including lithium borohydride and composite electrolyte separators of lithium-stuffed garnet and lithium borohydride」という名称のPCT国際出願公開第2018/075972号、「Borohydride-sulfide interfacial layer in all solid-state battery」という名称の2017年10月20日出願のPCT国際出願第PCT/US2017/057739号（ホウ水素化物の開示はその全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される）に開示されるホウ水素化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0091】

[0107] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、NECCと固体電解質セパレーターとの間にあり、それらに直接接触している。かかる場合、セルは放電されている。

30

【0092】

[0108] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、電気化学スタックは、NECCと中間層との間に、それらに直接接触しているリチウム金属負極を含み、中間層は、リチウム金属アノードと固体電解質セパレーターとの間にあり、それらに直接接触している。かかる場合には、セルは充電又は部分充電されている。

【0093】

[0109] いくつかの場合には、電気化学スタックでは、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIからなる群から選択される少なくとも1つ又はそれらの組合せを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLPSIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLPSXを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLSTPSを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLSPSCIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLBHIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIのいずれか2つを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIのいずれか3つを含む。

40

【0094】

[0110] いくつかの場合には、電気化学スタックは、リチウム充填ガーネットを含み、

50

かかるリチウム充填ガーネットは、式 $LiAl_4La_2B_2M_1'cM_1'dZrE_2O_6F$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ であり、且つ M_1' 及び M_1'' は、各々独立して、いずれの場合も、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、Ga、及びTaからなる群から選択される)により表わされる。いくつかの実施形態では、 $6 < A < 8.5$ 、 $2.5 < B < 4$ 、 $1 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $1 < E < 2.5$ 、 $11 < F < 13$ である。いくつかの実施形態では、 $6 < A < 8.5$ 、 $2.5 < B < 4$ 、 $1 < C < 2$ 、 $0 < D < 1$ 、 $1 < E < 2.5$ 、 $11 < F < 13$ である。いくつかの実施形態では、 $6 < A < 8.5$ 、 $2.5 < B < 4$ 、 $1 < C < 2$ 、 $D = 0$ 、 $1 < E < 2.5$ 、 $11 < F < 13$ である。いくつかの実施形態では、 M_1' はAlである。

10

【0095】

[0111] いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、式 $Li_xLa_yZr_zO_{t+q}Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 1$)により表される。いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、式 $Li_xLa_yZr_zO_{t+q}Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 < q < 0.5$)により表される。いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは式 $Li_xLa_yZr_zO_{t+q}Al_2O_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0.5 < q < 1$)により表される。

【0096】

[0112] いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_jLa_kZr_lOm \cdot yAl_2O_3$ (式中、 $5 < j < 8$ 、 $2 < k < 5$ 、 $0 < l < 3$ 、 $10 < m < 13$ 、且つ $0 < y < 1$)を含む。いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_jLa_kZr_lOm \cdot yAl_2O_3$ (式中、 $6.5 < j < 8$ 、 $2 < k < 4$ 、 $1 < l < 3$ 、 $11 < m < 13$ 、且つ $0 < y < 1$)を含む。いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_jLa_kZr_lOm \cdot yAl_2O_3$ (式中、 $6.5 < j < 8$ 、 $2 < k < 4$ 、 $1 < l < 3$ 、 $11 < m < 13$ 、且つ $0 < y < 0.5$)を含む。いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_jLa_kZr_lOm \cdot yAl_2O_3$ (式中、 $6.5 < j < 8$ 、 $2 < k < 4$ 、 $1 < l < 3$ 、 $11 < m < 13$ 、且つ $0.5 < y < 1$)を含む。

20

【0097】

[0113] いくつかの場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+y}Al_2O_3$ (式中、 $5 < x < 8$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 2.5$)を含む。

30

【0098】

[0114] ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.25}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.35}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.45}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.55}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.65}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.75}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.85}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.95}Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}Al_2O_3$ 、又はそれらの組合せを含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.25}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.35}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.45}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.55}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.65}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.75}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.85}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12+0.95}Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}Al_2O_3$ を含む。

40

【0099】

50

[0115] ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 20Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 30Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 40Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 50Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 60Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 70Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 80Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 90Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}Al_2O_3$ 、又はそれらの組合せを含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 20Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 30Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 40Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 50Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 60Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 70Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 80Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12} \cdot 90Al_2O_3$ を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}Al_2O_3$ を含む。

10

【0100】

[0116] いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~95モル%のリチウムと、0.1モル%~5モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~99モル%のリチウムと、0.1モル%~1モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~98モル%のリチウムと、0.1モル%~2モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~97モル%のリチウムと、0.1モル%~3モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9モル%~96モル%のリチウムと、0.1モル%~4モル%の亜鉛と、を含む。組成は、XPS、SIMS、オージェ、又はTEM-EDSにより測定されうる。いくつかの例では、電気化学スタック中、負極は、99.9モル%~95モル%のリチウムと、0.1モル%~5モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、負極は、98.9モル%のリチウムと、1.1モル%の亜鉛と、を含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、負極は、97.8モル%のリチウムと、2.2モル%の亜鉛と、を含む。中間層及びリチウム金属負極の組成は、XPS、SIMS、オージェ、又はTEM-EDSにより測定されうる。中間層及びリチウム金属負極の組成は、放電状態又は充電状態で決定される。いくつかの場合には、中間層及びリチウム金属負極の組成は、すべてのリチウムに対して、又はセパレーターに最も近い1 μ mインチの厚さ部分に対して決定される。

20

30

【0101】

[0117] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、ビスマス(Bi)、クロム(Cr)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、アンチモン(Sb)、ケイ素(Si)、スズ(Sn)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、及び過酸化物、並びにそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む。

40

【0102】

[0118] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化銀(Ag_2O)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化インジウム(In_2O_3)、及び酸化ビスマス(Bi_2O_3)からなる群から選択される少なくとも1つを含む。

【0103】

50

[0119] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、2種以上の金属の合金を含む。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、金（Au）、銀（Ag）、ビスマス（Bi）、クロム（Cr）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、アンチモン（Sb）、ケイ素（Si）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、及び過酸化物、並びにそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも2つを含む。いくつかの例では、中間層は、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、それらのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、及び過酸化物、並びにそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも2つを含む。

10

【0104】

[0120] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、中間層は、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、及びチタン（Ti）からなる群から選択される少なくとも2つを含む。

【0105】

[0121] いくつかの場合には、中間層は、Al、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Au、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Ag、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Bi、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Cr、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Ge、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Sb、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Si、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。いくつかの場合には、中間層は、Ti、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物を含む。

20

【0106】

[0122] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは、少なくとも約10ナノメートル（nm）、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1 μ m、2 μ m、3 μ m、4 μ m、5 μ m、6 μ m、7 μ m、8 μ m、9 μ m、又は10 μ mである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは2 μ mである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは約100nm～約500nmである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは約100nm～約800nmである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは約200nm～約600nmである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは少なくとも約200nmである。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層の厚さは少なくとも約1 μ mである。これらの実施形態のいくつかでは、中間層はSnを含む。これらの実施形態のいくつかでは、中間層はZnを含む。これらの実施形態のいくつかでは、中間層はBiを含む。

30

40

【0107】

[0123] いくつかの場合には、中間層の厚さは約10,000 μ m未満である。いくつかの場合には、中間層の厚さは約2,000 μ m未満である。いくつかの場合には、中間層の厚さは約1,000 μ m未満である。いくつかの例では、中間層の厚さは、約900 μ m、800 μ m、700 μ m、600 μ m、500 μ m、400 μ m、300 μ m、200 μ m、又は100 μ m未満である。これらの実施形態のいくつかでは、中間層はSnを含む。これらの実施形態のいくつかでは、中間層はZnを含む。これらの実施形態のい

50

くつかでは、中間層は Zn を含む。これらの実施形態のいくつかでは、中間層は Al を含む。これらの実施形態のいくつかでは、中間層は Bi を含む。

【0138】

[0154] 理論により拘束されることを望むものではないが、より厚い中間層は、リチウムのより多くの側方拡散を可能にしようるので、充電及び放電サイクル時、リチウムのより均一なプレーティング及びストリッピングをもたらしよう。これとは対照的に、理論により拘束されることを望むものではないが、より薄い中間層は、セルのより低いコスト、より良好なエネルギー密度、より少ないプロセス時間、及びスケラビリティの増加を可能にしようと共に、リチウム-金属合金としてより少ないリチウムを消費しよう。

【0139】

[0155] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側を被覆する連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側を被覆する不連続層である。いくつかの例では、電気化学スタックは固体薄膜を含む。いくつかの例では、電気化学スタックは固体ペレットを含む。

【0140】

[0156] いくつかの場合には、中間層は、層の全表面にわたり層の厚さの変動を有しよう。いくつかの場合には、層の一部は、層の他の部分よりも厚くなりうるので、パッチ、グレイン、隆起部分、ヘアスポット、又はそれらの組合せを形成しよう。ある特定の場合には、電気化学スタックが充電及び放電される際、中間層の厚さ及び/又は中間層の均一性が変化しよう。たとえば、いくつかの例では、中間層は、NECC 又は固体セパレーターのどちらかの表面全体にわたり均一に分布する。これらの場合のいくつかでは、電気化学スタックが充電及び放電される際、電気化学スタックを最初にアSEMBルしたときに存在しなかったパッチ、グレイン、隆起部分、ヘアスポット、又はそれらの組合せの形成が始まりう。

【0141】

[0157] 他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 50% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 60% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 70% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 80% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 90% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 99% を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの NECC 側の表面積の 50~99% を被覆する不連続層である。

【0142】

[0158] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体セパレーターでの液状リチウム金属の接触角を減少させる。接触角は、実施例 4 に記載され、図 6 に示されるように、表面上に溶融リチウムを落下させて画像を取得し幾何学的接触角を測定することにより測定される。中間層の接触角は、中間層の 1 種又は複数種の金属に依存しよう。いくつかの場合には、接触角は、約 10 ~ 約 200 の範囲内でありう。

【0143】

[0159] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、NECC は、炭素 (C) 被覆ニッケル (Ni)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ステンレス鋼、及びそれらの組合せからなる群から選択される材料を含む。

10

20

30

40

50

【0144】

[0160] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの厚さは、約 $0.1 \mu\text{m}$ ~ 約 $200 \mu\text{m}$ である。いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの厚さは、約 $1 \mu\text{m}$ ~ 約 $200 \mu\text{m}$ である。

【0145】

[0161] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、固体薄膜セパレーターはガーネットを含み、且つ固体薄膜セパレーターの厚さは、約 $1 \mu\text{m}$ ~ 約 $200 \mu\text{m}$ 、約 $10 \mu\text{m}$ ~ 約 $100 \mu\text{m}$ 、又は約 $20 \mu\text{m}$ ~ 約 $50 \mu\text{m}$ である。

【0146】

[0162] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、スタックは、固体電解質セパレーターのNECCとは反対側に設けられた正極をさらに含む。

【0147】

[0163] いくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、スタックは、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECCとは反対側に設けられた正極をさらに含む。

【0148】

[0164] いくつかの場合には、本明細書に提供されるのは、以上に記載の電気化学スタックを含む電気化学セルであって、 300 psi 未満の圧力で加圧されている電気化学セルである。

【0149】

[0165] いくつかの場合には、本明細書に提供されるのは、以上に記載の電気化学スタックを含む電気化学セルであって、加圧電気化学セルである、電気化学セルである。

【0150】

[0166] ある実施形態では、本明細書に提供されるのは、負極集電体 (NECC) と、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターと、負極と固体薄膜又はペレットとの間の中間層であって、亜鉛 (Zn)、酸化亜鉛、リチウム - 亜鉛合金、 Li_xZn_y (式中、 $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$)、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む中間層と、正極と、正極集電体と、を含む加圧電気化学セルであって、 300 psi 未満の圧力で加圧されている電気化学セルである。一例では、中間層は亜鉛を含む。他の一例では、中間層はリチウム - 亜鉛合金を含む。他の一例では、中間層は酸化亜鉛を含まない。他の一例では、中間層は ZnO を含まない。

【0151】

[0167] かかる実施形態では、加圧電気化学セルは、リチウム金属負極をさらに含む。

【0152】

[0168] いくつかの例では、セルはいずれの外圧下にもない。いくつかの例では、セルは少なくとも約 10 psi に加圧されている。いくつかの例では、セルは少なくとも約 50 psi に加圧されている。いくつかの例では、セルは少なくとも約 100 psi に加圧されている。いくつかの例では、セルは少なくとも約 200 psi に加圧されている。いくつかの例では、セルは、約 10 psi ~ 約 200 psi 、又は約 50 psi ~ 約 150 psi に加圧されている。

【0153】

[0169] いくつかの例では、セルは外圧下にある。いくつかの例では、セルは、セルハウジング内に含まれる機械的圧力からの圧力下にある。

【0154】

[0170] いくつかの例では、中間層中の金属は、リチウムとの合金を形成する。かかる例のいくつかでは、合金は、純リチウム金属の融点未満の融点を有する。かかる場合には、合金は、リチウム金属単独よりも速く変形することにより、金属負極及びガーネットの界面間又はNECC及びガーネットの界面間でのキャビティ形成の可能性を減少させる

10

20

30

40

50

。一例では、中間層は、5.2原子%未満の亜鉛を含む。一例では、中間層は、5.1原子%未満の亜鉛を含む。他の一例では、中間層は、5原子%未満の亜鉛を含む。他の一例では、中間層は、4.9、4.8、4.7、4.6、4.5、4.4、4.3、4.2、4.1、4.0、3.9、3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5、1.4、1.3、1.2、1.1、1.0、0.9、0.8、0.7、0.6、又は0.5原子%未満の亜鉛を含む。一例では、中間層は、3.8原子%未満の亜鉛を含む。ある場合には、以上に記載の加圧電気化学セル内の中間層は、リチウム金属の融点未満の融点を有する。

【0155】

10

[0171] ある特定の場合には、以上に記載の加圧電気化学セル内の中間層は、酸素又は酸素を含む化合物をさらに含む。かかる例のいくつかでは、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの水酸化物、酸化物、又は過酸化物を含む。かかる場合には、酸素は、配位結合又は共有結合を形成する。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの水酸化物、酸化物、又は過酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの水酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの酸化物を含む。一例では、中間層は、リチウム、亜鉛、又はそれらの組合せの過酸化物を含む。

【0156】

[0172] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、リチウム充填ガーネットを含む。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体セパレーターは、本明細書に記載の硫化物を含む。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体セパレーターは、本明細書に記載のホウ水素化物を含む。

20

【0157】

[0173] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、セルは完全に放電され、且つ中間層はNECCと固体薄膜又はペレットとの間にあり、それらに直接接触している。

【0158】

[0174] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIから選択される少なくとも1つを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLPSIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLPSXを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLSTPSを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLSPSCIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLBHIを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIのいずれか2つを含む。いくつかの場合には、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターは、LPSI、LPSX、LSTPS、LSPSCI、及びLBHIのいずれか3つを含む。

30

40

【0159】

[0175] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_bM'_cM''_dZr_eO_f$ (式中、 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 < C < 2$ 、 $0 < D < 2$ 、 $0 < E < 2.5$ 、 $10 < F < 13$ であり、且つ M' 及び M'' は、各々独立して、いずれの場合も、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、Ga、及びTaからなる群から選択される)を含む。かかる例のいくつかでは、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}yAl_2O_3$ (式中、 $5 < x < 8$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 2.5$)を含む。ある特定の場合には、リチウム充填ガーネットは、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}0.25Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}0.25Al_2O_3$ 、 $Li_xLa_3Zr_zO_{12}0.25Al_2O_3$ 、

50

20.35Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、45Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、55Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、25Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、65Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、25Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、75Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、85Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、95Al₂O₃、Li_xLa₃Zr_zO₁₂Al₂O₃、又はそれらの組合せを含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、25Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、35Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、45Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、55Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、25Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、65Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、25Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、75Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、85Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂O、95Al₂O₃を含む。ある特定の 경우에는、リチウム充填ガーネットは、Li_xLa₃Zr_zO₁₂Al₂O₃を含む。

10

【0160】

20

[0176] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、硫化物は、下記の式：

$Li_a S_i b S_n c P_d S_e O_f$ (式中、 $2 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.5 \leq d \leq 2.5$ 、 $4 \leq e \leq 12$ 、且つ $0 < f \leq 10$)、

$Li_a S_i b P_c S_d X_e$ (式中、 $8 < a < 12$ 、 $1 < b < 3$ 、 $1 < c < 3$ 、 $8 < d < 14$ 、且つ $0 < e < 1$ であり、Xは、F、Cl、Br、又はIである)、

$Li_g A_s h S_n j S_k O_l$ (式中、 $2 \leq g \leq 6$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 1$ 、 $2 \leq k \leq 6$ 、且つ $0 \leq l \leq 10$)、

$Li_m P_n S_p I_q$ (式中、 $2 \leq m \leq 6$ 、 $0 \leq n \leq 1$ 、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $2 \leq q \leq 6$)、

約10:1~約6:4のLi₂S:P₂S₅のモル比を有する(Li₂S):(P₂S₅)と、LiIと、の混合物(ただし、[(Li₂S):(P₂S₅)] : LiIの比は95:5~50:50である)、

30

LPS + X (式中、Xは、Cl、I、又はBrから選択される)、

$v Li_2 S + w P_2 S_5 + y LiX$ 、

$v Li_2 S + w SiS_2 + y LiX$ 、又は

の1つにより特徴付けられる。

【0161】

[0177] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、硫化物は、LSTPS、 $2S + wB_2S_3 + yLiX$ を含む。

【0162】

[0178] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターはLSTPSを含む。

40

【0163】

[0179] 本明細書で用いられる場合、「ホウ水素化物(borohydride)」という語句は、ホウ水素化物化合物を含み、且つ硫化物電解質層又は硫化物を含む緩衝材にリチウム充填ガーネット層を接着させる層を意味する。ホウ水素化物の非限定的な例としては、 $3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$ (LBHIN) 又は $3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 9LiNH_2$ が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ホウ水素化物は、「Electrolyte separators including lithium borohydride and composite electrolyte separators of lithium-stuffed garnet and lithium borohydride」という名称で国際PCT特許出願第PCT/US2017/057735号として出願さ

50

れ2018年4月26日に公開された国際公開第2018/075972号(その全内容はその全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される)に示されるいずれかの化合物でありうる。ホウ水素化物は、「Borohydride-sulfide interfacial layer in a ll solid state battery」という名称で2017年10月20日に出願された国際PCT特許出願第PCT/US2017/057739号(その全内容はその全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される)に示されるいずれかの化合物でありうる。

【0164】

[0180] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、又は水素化ホウ素カリウムを含む。

【0165】

[0181] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、又は水素化ホウ素カリウムは、 $LiNH_2$ でドーブされる。

【0166】

[0182] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、又は水素化ホウ素カリウムのいずれか1つ以上は、 LiI でドーブされる。

【0167】

[0183] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、又は水素化ホウ素カリウムのいずれか1つ以上は、 $LiNH_2$ 及び LiI でドーブされる。

【0168】

[0184] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、 $A(LiBH_4)(1-A)(P_2S_5)$ (式中、 $0.05 < A < 0.95$)を含むホウ水素化物組成物を含む。いくつかの例では、 $0.5 < A < 0.95$ である。いくつかの例では、 A は、 0.85 、 0.9 、又は 0.95 である。

【0169】

[0185] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、 $0.9(LiBH_4)0.1(P_2S_5)$ を含む。

【0170】

[0186] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、 $A \cdot (LiBH_4) \cdot B \cdot (LiX) \cdot C \cdot (LiNH_2)$ を含むホウ水素化物組成物を含む。いくつかの例では、 $2.5 < A < 3.5$ 、 $3.5 < B < 4.5$ 、且つ $8.5 < C < 9.5$ である。

【0171】

[0187] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、ホウ水素化物組成物(ただし、組成物は、 $3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$ 又は $3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 9LiNH_2$ である)を含む。

【0172】

[0188] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、 $LBHIN$ 及び $LBHN$ から選択されるホウ水素化物組成物を含む。

【0173】

[0189] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は、 KBH_4 及び $LiNH_2$ を含む。

【0174】

[0190] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物はアモルファスである。

【0175】

[0191] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は半結晶性である。

【0176】

[0192] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、ホウ水素化物は多結晶性である。

【0177】

[0193] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネット層は、 Li

10

20

30

40

50

$xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$ (式中、 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、且つ $0 < q < 1$) から選択されるリチウム充填ガーネットを含む。

【0178】

[0194] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネット層は、 $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ 及び $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ から選択されるリチウム充填ガーネットを含む。

【0179】

[0195] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネットは、Nb、Ga、及び / 又は Ta でドーブされた $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$ 及び $Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$ である。

10

【0180】

[0196] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネット層は、式 $Li_aLa_bZr_cAl_dMe'e'O_f$ (式中、 $5 < a < 8.5$ 、 $2 < b < 4$ 、 $0 < c < 2.5$ 、 $0 < d < 2$ 、 $0 < e < 2$ 、且つ $10 < f < 13$ であり、且つ Me' は、Nb、Ga、Ta、及びそれらの組合せからなる群から選択される金属である) により特徴付けられるリチウム充填ガーネットを含む。

【0181】

[0197] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、リチウム充填ガーネット層は、式 $Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zAl_2O_3$ (式中、 u は 4 ~ 8 の有理数であり、 v は 2 ~ 4 の有理数であり、 x は 1 ~ 3 の有理数であり、 y は 10 ~ 14 の有理数であり、且つ z は 0.05 ~ 1 の有理数であり、 u 、 v 、 x 、 y 、及び z は、リチウム充填ガーネット酸化物が電荷中性になるように選択される) により特徴付けられるリチウム充填ガーネット酸化物を含む。

20

【0182】

[0198] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層及びリチウム金属負極は、99.9 ~ 95 at% のリチウムと 0.1 ~ 5 at% の亜鉛とを含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9 ~ 99 at% のリチウムと 0.1 ~ 1 at% の亜鉛とを含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9 ~ 98 at% のリチウムと 0.1 ~ 2 at% の亜鉛とを含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9 ~ 97 at% のリチウムと 0.1 ~ 3 at% の亜鉛とを含む。いくつかの例では、電気化学スタック中、中間層及びリチウム金属負極は、99.9 ~ 96 at% のリチウムと 0.1 ~ 4 at% の亜鉛とを含む。中間層及びリチウム金属負極の組成は、XPS、SIMS、オージェ、又は TEM-EDS により測定されうる。

30

【0183】

[0199] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層及び負極は、99.9 ~ 95 at% のリチウムと 0.1 ~ 5 at% の亜鉛とを含む。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、負極は、98.9 at% のリチウムと 1.1 at% の亜鉛とを含む。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、負極は、97.8 at% のリチウムと 2.2 at% の亜鉛とを含む。

40

【0184】

[0200] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層は、Al、Au、Ag、Bi、Cr、Ge、Sb、Si、Ti、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Al、及び / 又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Au、及び / 又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Ag、及び / 又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Bi、及び / 又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Al、Au、Ag、Bi、Cr、Ge、Sb、Si、Ti、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む。

50

合には、中間層は、Cr、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Ge、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Sb、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Si、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。いくつかの場合には、中間層は、Ti、及び/又はそのリチウム合金、それらの酸化物、水酸化物、又は過酸化物をさらに含む。

【0185】

[0201] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは、約0.1 μm、0.2 μm、0.3 μm、0.4 μm、0.5 μm、1 μm、2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、6 μm、7 μm、8 μm、9 μm又は10 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.1 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.2 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.3 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.4 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.5 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.6 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.7 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.8 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約0.9 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約1 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約2 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約3 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約4 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約5 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約6 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約7 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約8 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約9 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約10 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは約2 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは、約0.1 μm～約0.5 μmである。以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層の厚さは、約0.1 μm～約0.3 μmである。

【0186】

[0202] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層は、固体セパレーターでの液状リチウム金属の接触角を減少させる。

【0187】

[0203] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの負極又はNECC側を被覆する連続層である。

【0188】

[0204] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの負極又はNECC側を被覆する不連続層である。

【0189】

[0205] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側を被覆する連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペ

レットセパレーターのNECC側の表面積の50%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の60%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の70%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の80%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の90%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の99%を被覆する不連続層である。他の場合には、以上に記載の電気化学スタック中、中間層は、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターのNECC側の表面積の50~99%を被覆する不連続層である。

【0190】

[0206] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、NECCは、炭素(C)被覆ニッケル(Ni)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、及びステンレス鋼からなる群から選択される材料を含む。

【0191】

[0207] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの厚さは、約0.1 μm ~約200 μm である。

【0192】

[0208] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、固体薄膜セパレーター又はペレットセパレーターの厚さは、約1 μm ~約200 μm である。

【0193】

[0209] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、10 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 の面積比抵抗(ASR)を有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、0 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、-10 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、-20 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、-30 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、20 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。いくつかの例では、中間層とセパレーターとの間の界面は、30 Ωcm^2 で測定したとき10 cm^2 ~0.01 cm^2 のASRを有する。

【0194】

[0210] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、セルは、1つ以上の電極スタックに直接接触している、又は1つ以上の電極スタックに直接接触している正極集電体若しくは負極集電体に直接接触している、圧力誘起エレメントをさらに含む。

【0195】

[0211] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、リチウム金属負極又は正極の一方又は両方に直接接触している。

【0196】

[0212] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、ある電極スタックのリチウム金属負極と、別の電極スタックの正極とに直接接触している。

【0197】

[0213] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、負極集電体又は正極集電体の一方又は両方に直接接触している。

【 0 1 9 8 】

[0214] 以上に記載の加圧電気化学セルのいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、ある電極スタックの負極集電体と、別の電極スタックの正極とに直接接触している。

【 0 1 9 9 】

[0215] いくつかの場合には、セル又は電極スタックは、ある圧力誘起エレメント（たとえば、静水材料、又はネジ、又はゴムバンドなど）に加えて、それ自体が圧力誘起エレメントの働きをするセルハウジングにより所定の位置に保持される。圧力誘起エレメントとアセンブリーとの組合せは、密閉セル/スタックに圧力を提供する。いくつかの例では、圧力誘起エレメントは、ゴム材料（たとえば、ゴムバンド又は弾性バンド）である。いくつかの例では、圧力誘起エレメントは金属バネである。いくつかの例では、圧力誘起エレメントはガスである。いくつかの例では、圧力誘起エレメントはブラダー内に含有されるガスである。いくつかの例では、圧力誘起エレメントはブラダー内に含有される流体である。

10

【 0 2 0 0 】

[0216] いくつかの場合には、スタック/電極が充電時に膨張することにより、スタック/電極は幅が増加する。この膨張（又は放電時の対応する収縮）から生じる圧力変化に対応するために及びスタックへの均一圧を維持するために、ガス及び/又は液体を含む圧縮性流体バネが圧力誘起エレメントとして含まれる。いくつかの例では、圧縮性流体バネはアルゴンガスを含む。いくつかの例では、圧縮性流体バネはヘリウムガスを含む。いくつかの例では、圧縮性流体バネはポリプロピレンを含む。いくつかの例では、圧縮性流体バネはP V d Fを含む。いくつかの例では、圧縮性流体バネはアルゴン及びヘリウムガスを含む。これらの例のいくつかでは、アルゴン及び/又はヘリウムガスは、ポリプロピレンブラダー内に含有される。これらの例のいくつかでは、アルゴン及び/又はヘリウムガスは、ポリビニリデンフルオライドブラダー内に含有される。いくつかの場合には、圧縮性流体は、スタック/電極に圧力を加える気相を形成するように蒸発する液体である。

20

【 0 2 0 1 】

[0217] いくつかの他の例では、外圧は、圧力誘起モジュール（図示せず）により加えられる。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、5 p s iまで、10 p s iまで、20 p s iまで、30 p s iまで、40 p s iまで、50 p s iまで、又は100 p s iまで、又は300 p s iまで、又は500 p s iまで、又は1000 p s iまでの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、50 p s iの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、100 p s iの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、300 p s iの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、500 p s iの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、圧力誘起モジュールは、1000 p s iの圧力を誘起可能である。いくつかの例では、外側封入容器の壁は、圧力を解放するように作動させることが可能な圧力解放バルブをシャットダウン機構として含む。この機構は、セル/スタック内の面積比抵抗が電流伝導の閾値を超える点までセル又はスタック内の圧力が低下するように圧力を解放するであろう。

30

【 0 2 0 2 】

[0218] 例として、一定の圧力（気相中の材料のモル数）は、圧力センサーによるアクティブフィードバック制御と、セルから個別リザーバーに液体又は気体を除去するアクチュエーターと、を使用することにより、広い温度範囲にわたり維持されうる。アクチュエーターは、蠕動ポンプなどでありうる。気液平衡は、異なる成分の混合物又は一成分を含みうる。材料は、バッテリーの他の成分、とくに電極材料及び電解質に対して不活性であるべきである。追加の要件は、材料又は材料の組合せが操作温度範囲全体にわたり連続した有限蒸気圧を有すること及び操作温度範囲全体にわたりいくらかの液相を保持することである。好適な材料の例としては、短鎖炭化水素が挙げられる。したがって、ガスにより圧力が提供されるにもかかわらず、有効バネ定数は温度により変動しない。いくつかの例では、気液平衡は、エタン（すなわちC₂H₆）とトルエンとの混合物の平衡である。

40

50

【0203】

[0219] いくつかの場合には、圧力誘起エレメントは、1つ以上の電気化学セルに一軸静水圧を提供し、且つ1つ以上の電気化学セルの周りにシールを含む。1つ以上の電気化学セルは、トッププレートとボトムプレートとにより密閉される。ネジは、トッププレートとボトムプレートとの間に張力を適用する。

【0204】

[0220] 電気化学セルのいくつかの例では、圧力誘起エレメントは、静水圧、等方圧、又は一軸圧を提供する。

【0205】

[0221] 電気化学セルのいくつかの例では、セルは、電極スタック全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。電気化学セルのいくつかの例では、セルは、電極スタックの $100\mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。電気化学セルのいくつかの例では、セルは、電極スタックの $1,000\mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。電気化学セルのいくつかの例では、セルは、電極スタックの $10,000\mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。

10

【0206】

[0222] 本明細書に記載の電気化学セルのいくつかの例では、電気化学セルは、本明細書に記載の1つ以上の電極スタックを含み、電気化学セルは加圧されない。

【0207】

[0223] また、以上に記載の加圧電気化学セル及び/又は電極スタックを含む電気化学デバイスも提供される。

20

【0208】

[0224] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、1つ以上の電極スタックと、中間層と、任意選択的圧力誘起エレメントと、外側シェル材料と、を含む電気化学セルであって、電極スタックがリチウム金属負極と固体電解質と正極とを含む、電気化学セルである。これらの例のいくつかでは、電気化学セル内に1つのスタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に2、3、4、5、又は6つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に2つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に2つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に3つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に4つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に5つの電気化学スタックが存在する。いくつかの他の例では、電気化学セル内に6つの電気化学スタックが存在する。いくつかの例では、電気化学セル内に少なくとも50、又は少なくとも75、又は少なくとも100、又は少なくとも125、又は少なくとも150の電気化学スタックが存在する。いくつかの例では、電気化学スタックは、約1~200の電気化学セル、約10~150の電気化学セル、又は約50~100の電気化学セルを構成する。

30

【0209】

[0225] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、本明細書に示される電気化学セルを含む電気化学デバイスである。いくつかの例では、デバイスは、コインセル、パウチセル、及び缶セルから選択される。ある特定の例では、デバイスはコインセルである。ある特定の例では、デバイスはパウチセルである。ある特定の例では、デバイスは缶セルである。

40

【0210】

[0226] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、1つ以上の電極スタックと、本明細書に記載の圧力誘起エレメントと、外側シェル材料と、2つの伝導性リードと、を含む電気化学デバイスであって、電極スタックがリチウム金属負極と中間層と固体電解質と正極とを含み、圧力誘起材料が1つ以上の電極スタックと外側シェル材料の少なくとも1つの表面とに接触し、1つの伝導性リードがリチウム金属負極と1つのタブとに電気接触

50

し、且つ第2の伝導性リードが正極と1つのセルタブとに電気接触する、電気化学デバイスである。

【0211】

[0227] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、電極スタックを含む加圧スタックであって、電極スタックがリチウム金属負極と中間層と固体電解質と正極とを含み、約0 ~ 約150 の温度且つ約0.1 mA/cm² ~ 約10 mA/cm²の電流密度で放電したとき、スタックが固体電解質の表面積の少なくとも50%をリチウム金属に接触した状態で維持する、加圧スタックである。

【0212】

[0228] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、電極スタックを含む加圧電気化学セルであって、電極スタックがリチウム金属負極と中間層と固体電解質と正極とを含み、約0 ~ 約150 の温度且つ約0.1 mA/cm² ~ 約10 mA/cm²の電流密度で放電したとき、加圧電気化学セルが電気化学セルのバルク界面抵抗が増加するのを1/10未満に阻害する、加圧電気化学セルである。

10

【0213】

[0229] いくつかの例では、加圧電気化学セルは、本明細書に示される電気化学セルである。いくつかの例では、セルは等方圧を維持する。いくつかの例では、等方圧は0 ~ 5000 psiである。いくつかの例では、セルは静水圧を維持する。いくつかの例では、静水圧は0 ~ 5000 psiである。いくつかの例では、セルは一軸圧を維持する。いくつかの例では、一軸圧は0 ~ 5000 psiである。

20

【0214】

[0230] いくつかの追加例では、本明細書に記載の電気化学スタック又は電気化学セルの固体電解質は、リチウム充填ガーネット、硫化リチウム、水素化ホウ素リチウム、酸リチウム、炭酸リチウム、窒化リチウム、リチウムチタンリン酸アルミニウム、リン酸リチウムゲルマニウムアルミニウム、リン酸チタンリチウムゲルマニウムアルミニウム、OHARAガラス、LIPON、NASICON、LISICON、及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0215】

[0231] いくつかの追加例では、固体電解質はリチウム充填ガーネットである。いくつかの例では、固体電解質は硫化リチウムである。いくつかの例では、固体電解質は水素化ホウ素リチウムである。いくつかの例では、固体電解質は酸化リチウムである。いくつかの例では、固体電解質は炭酸リチウムである。いくつかの例では、固体電解質は窒化リチウムである。いくつかの例では、固体電解質はリチウムチタンリン酸アルミニウムである。いくつかの例では、固体電解質はリン酸リチウムゲルマニウムアルミニウムである。いくつかの例では、固体電解質はリン酸チタンリチウムゲルマニウムアルミニウムである。いくつかの例では、固体電解質はOHARAガラスである。いくつかの例では、固体電解質はLIPONである。いくつかの例では、固体電解質は、NASICON、LISICON、及びそれらの組合せである。

30

【0216】

[0232] いくつかの例では、固体電解質は、少なくとも2種以上の固体電解質を層状構成で含む。

40

【0217】

[0233] いくつかの例では、固体電解質は、非伝導性ポリマー相と伝導性セラミック相を含む複合材を含む。いくつかの例では、固体電解質は、ポリマーをさらに含む。いくつかの例では、固体電解質は、液状又はゲル状電解質で膨張されている。

【0218】

[0234] いくつかの例では、固体電解質は、理論密度の少なくとも95% ~ 100%の密度を有する焼結固体電解質である。

【0219】

[0235] いくつかの例では、中間層を含む本明細書に記載の電気化学スタック又は加圧

50

電気化学セルは、リチウム金属負極の活性表面積の維持を可能にし、及び/又はリチウム金属負極の活性表面積の減少を遅延する。ただし、活性表面積とは、固体電解質に直接接触しているリチウム金属負極の表面積のことである。いくつかの例では、中間層（ただし、中間層中の亜鉛の原子%は3.8原子%未満である）を含む本明細書に記載の電気化学スタック又は電気化学セルは、外圧の適用なしで、リチウム金属アノードの活性表面積の維持を可能にし、及び/又はリチウム金属アノードの活性表面積の減少を遅延する。

【0220】

[0236] いくつかの例では、電気化学スタック又は加圧電気化学セルは、電気化学セルへの又は電気化学セルからのガスの伝導のためのポートを含む。いくつかの例では、電気化学セル又は加圧電気化学セルは、ゲル状電解質をさらに含む。

10

【0221】

[0237] 本明細書に示されるいくつかの例では、電気化学セルは、電極スタック全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり19%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり18%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり17%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり16%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり15%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり14%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり13%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり12%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり11%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり10%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり9%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり9%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり7%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり6%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり5%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり4%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり3%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり2%未満で変動する。いくつかの例では、圧力の大きさは、電極スタック全体にわたり1%未満で変動する。いくつかの例では、この圧力の大きさの変動は、電極スタックのモックアップアセンブリーにおいて圧力紙を用いることにより測定される。

20

30

【0222】

[0238] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、1つ以上の電極スタックと、静水材料と、外側シェル材料と、を含む電気化学セルであって、1つ以上の電極スタックの各々がリチウム金属負極と中間層と固体電解質と正極とを含み、静水材料が1つ以上の電極スタックに接触し、静水材料が外側シェル材料により含有され、且つ外側シェル材料の体積弾性率が静水材料の体積弾性率よりも大きい、電気化学セルである。

【0223】

[0239] いくつかの例では、セルは、1つ以上のスタックへの等方圧を維持する。いくつかの例では、等方圧は、0~5000ポンド/平方インチ(psi)ゲージである。いくつかの例では、セルは静水圧を維持する。いくつかの例では、静水圧は0~5000psiである。いくつかの例では、静水圧はガスを介して加えられる。いくつかの例では、セルは一軸圧を維持する。いくつかの例では、一軸圧は0~5000psiである。いくつかの例では、セルは、電極スタック全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの例では、セルは、電極スタックの100 μm^2 の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの例では、セルは、電極スタックの1,000 μm^2 の表面積全体にわたり20%未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの例では、セルは、電極スタックの10,000 μm^2 の表面積全体にわ

40

50

たり 20% 未満で変動する圧力の大きさを維持する。いくつかの例では、セルは、電極スタックの少なくとも $1000 \mu\text{m}^2$ の表面積全体にわたり 20% 未満で変動する圧力の大きさを維持する。

【0224】

D. 使用方法

[0240] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、本明細書に記載の電気化学スタック又は加圧電気化学セルの使用方法であって、約 0.01 mA/cm^2 ~ 約 10 mA/cm^2 の電流密度及び約 -30 ~ 約 150 の温度でスタックを放電することを含む使用方法である。

【0225】

[0241] 上記したものを含むいくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の少なくとも 50% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持することを含む。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 60% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 70% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 80% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 90% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 91% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 92% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 93% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 94% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 95% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 96% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 97% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 98% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。いくつかの例では、本方法は、リチウム金属の活性表面積の 99% を中間層若しくは固体電解質に、又は中間層と固体電解質との両方に接触させた状態で維持する。リチウム金属のパーセント活性表面積は、電極の面積比抵抗の変化をモニターすることにより又は EIS によるキャパシタンス測定により測定される。

【0226】

[0242] いくつかの例では、中間層は、本明細書に記載のセルのサイクリング後、単一層で存在しうる。

【0227】

[0243] いくつかの例では、本明細書に記載のセルのサイクリング後、中間層の一部は分散されうる。いくつかの場合には、中間層の金属粒子は、充電のトップでリチウム金属層内に分散されうるか又はクラスター状態になりうる。

【0228】

[0244] いくつかの例では、本明細書に示されるのは、本明細書に示される電気化学スタック又は加圧電気化学セルの使用方法であって、約 0.01 mA/cm^2 ~ 約 10 mA/cm^2 の電流密度及び約 -30 ~ 約 150 の温度でスタックを放電することと、電

10

20

30

40

50

気化学セル又は加圧スタックの界面抵抗が増加することを1/1.50未満に阻害することと、を含む使用方法である。

【0229】

[0245] いくつかの例では、本方法は、少なくとも1 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも2 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも3 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも4 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも5 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも6 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも7 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも8 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも9 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。いくつかの例では、本方法は、少なくとも10 mA/cm²の電流密度でスタックを放電することを含む。

10

【0230】

E. 製造方法

[0246] 本明細書に提供されるのは、固体セパレーター薄膜又はペレットを提供することと、固体セパレーターの片面に中間層を堆積することと、負極集電体(N E C C)を提供することと、中間層がN E C Cと固体セパレーターとの間にある、提供することと、を含む、電気化学スタックの製造プロセスである。いくつかの場合には、本方法は、固体セパレーターと中間層とN E C Cを含む電気化学スタックに圧力を加えることをさらに含む。いくつかの例では、固体セパレーターは薄膜である。いくつかの例では、固体セパレーターはペレットである。

20

【0231】

[0247] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、本明細書に提供されるのは、固体電解質セパレーターを提供することと、固体電解質セパレーターの片面に中間層を堆積することと、負極集電体(N E C C)を提供することと、中間層がN E C Cと固体電解質セパレーターとの間にある、提供することと、固体電解質セパレーター、中間層、及びN E C Cに圧力を加えることと、を含む、電気化学スタックの製造プロセスである。

30

【0232】

[0248] 上記のいずれをも含むいくつかの例では、本明細書に提供されるのは、固体電解質セパレーターを提供することと、固体セパレーターの片面に中間層を堆積することと、負極集電体(N E C C)を提供することと、中間層がN E C Cと固体セパレーターとの間にある、提供することと、固体セパレーター、中間層、及びN E C Cに圧力を加えることと、を含む、電気化学スタックの製造プロセスである。いくつかの実施形態では、電解質セパレーターは薄膜又はペレットである。いくつかの実施形態では、中間層は、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、マグネシウム(Mg)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ビスマス(Bi)、それらのリチウム合金、それらの酸化物、それらの水酸化物、それらの過酸化物、及びそれらの組合せを含み、x及びyは、中間層が電荷中性になるように選択される。いくつかの実施形態では、中間層を堆積することは、Zn箔のロールを使用することを含む。いくつかの実施形態では、中間層を堆積することは、Znを蒸着又はスパッターすることを含む。いくつかの実施形態では、中間層を堆積することは、Znを蒸着することを含む。いくつかの実施形態では、中間層を堆積することは、Znをスパッターすることを含む。いくつかの実施形態では、中間層を堆積することは、金属又は金属前駆体の粒子を堆積することを含む。いくつかの実施形態では、粒子は、酸化リチウムランタン、酸化ジルコニウムリチウムランタン、リチウム充填ガーネット、酸化チタンリチウム、酸化ニオブリチウム、酸化ジルコニウムリチウム、酸化リチウムアルミニウム、酸化タンタルリチウム、酸化リチウムハフニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化ハフニウム、パリレン

40

50

、ポリプロピレン、ポリエチレン、炭酸リチウム、ガラス（ただし、ガラスは、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 及び Al_2O_3 からなる群から選択される）、又はそれらの組合せで被覆される。いくつかの実施形態では、プロセスは、金属及び/又は金属前駆体の堆積された粒子を加熱することをさらに含む。

【0233】

[0249] いくつかの例では、金属前駆体は、金属を形成するように反応する試薬である。たとえば、金属ハロゲン化物は、金属ハロゲン化物の堆積後に金属ハロゲン化物が金属に還元されるように使用されうる。たとえば、金属酸化物は、金属ハロゲン化物の堆積後に金属ハロゲン化物が金属に還元されるように使用されうる。たとえば、金属酸化物は、金属ハロゲン化物の堆積後に金属ハロゲン化物が金属に還元されるように使用されうる。たとえば、金属硫化物は、金属ハロゲン化物の堆積後に金属ハロゲン化物が金属に還元されるように使用されうる。

10

【0234】

[0250] 一例では、中間層を堆積することは、Zn箔のロールを使用することを含む。他の場合には、中間層を堆積することは、Znを蒸着又はスパッターすることを含む。他の場合には、中間層を堆積することは、Znを蒸着することを含む。他の場合には、中間層を堆積することは、Znをスパッターすることを含む。さらに他の一例では、中間層を堆積することは、堆積前に金属及び/又は金属前駆体（たとえば、亜鉛又は亜鉛前駆体）の粒子を被覆することと、次いで、被覆された金属粒子を堆積することと、を含む。かかる例のいくつかでは、粒子は、酸化リチウムランタン、酸化ジルコニウムリチウムランタン、リチウム充填ガーネット、酸化チタンリチウム、酸化ニオブリチウム、酸化ジルコニウムリチウム、酸化リチウムアルミニウム、酸化タンタルリチウム、酸化リチウムハフニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化ハフニウム、パリレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、炭酸リチウム、又はガラス（ただし、ガラスは、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 及び Al_2O_3 からなる群から選択される）、或いはそれらの組合せで被覆される。

20

【0235】

[0251] いくつかの実施形態では、上記実施形態のいずれをも含めて、中間層粒子は、パリレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、アルミナ、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、二元酸化物、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、炭酸リチウム種、及びガラス（ただし、ガラスは、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 又は Al_2O_3 から選択される）からなる群から選択されるコーティングを有する。いくつかの実施形態では、コーティングはパリレンである。いくつかの実施形態では、コーティングはポリプロピレンである。いくつかの実施形態では、コーティングはポリエチレンである。いくつかの実施形態では、コーティングはアルミナである。いくつかの実施形態では、コーティングは Al_2O_3 である。いくつかの実施形態では、コーティングは ZrO_2 である。いくつかの実施形態では、コーティングは TiO_2 である。いくつかの実施形態では、コーティングは SiO_2 である。いくつかの実施形態では、コーティングは二元酸化物である。いくつかの実施形態では、コーティングは $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ である。いくつかの実施形態では、コーティングは炭酸リチウム種である。いくつかの実施形態では、コーティングはガラスである。

30

40

【0236】

[0252] いくつかの実施形態では、コーティングは酸化リチウムランタンである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化ジルコニウムリチウムランタンである。いくつかの実施形態では、コーティングはリチウム充填ガーネットである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化チタンリチウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化ニオブリチウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化ジルコニウムリチウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化リチウムアルミニウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化タンタルリチウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化リチウムハフニウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化ニオブである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸

50

化ジルコニウムである。いくつかの実施形態では、コーティングは酸化ハフニウムである。いくつかの実施形態では、上記実施形態のいずれをも含めて、中間層粒子は、パリレン、ポリプロピレン、及びポリエチレンからなる群から選択されるコーティングを有する。

【0237】

[0253] いくつかの場合には、中間層を堆積することは、金属及び/又は金属前駆体の被覆堆積粒子を加熱することをさらに含む。かかる例のいくつかでは、亜鉛 (Zn)、酸化亜鉛、若しくはリチウム - 亜鉛合金 Li_xZn_y (式中、 $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$)、又はそれらの酸化物、又はそれらの水酸化物、又はそれらの過酸化物、及び/又はそれらの組合せを、溶媒及び/又はポリマー中に懸濁して混合物を得て、混合物を S S E フィルム又はペレット上にスプレーし、混合物をスプレーした後、溶媒を蒸発させ、及び/又は加熱によりポリマーを除去する。一例では、中間層は亜鉛を含む。他の一例では、中間層はリチウム - 亜鉛合金を含む。

10

【0238】

[0254] いくつかの場合には、本明細書に提供されるのは、以上に記載の電気化学スタック又は電気化学セルの製造方法であって、第1の工程では、中間層が、固体電解質のトップにスタックされるか、固体電解質にラミネートされるか、又は固体電解質上にキャスト若しくは堆積される、製造方法である。第2の工程では、中間層上にリチウム金属がラミネート又は堆積される。第3の工程では、中間層に直接接触する面の反対側の面において、固体電解質上に正極が堆積される。これらの工程の結果として、本明細書に記載の電極スタックが得られる。いくつかの例では、初回充電時にリチウム金属アノードがプレートされる。いくつかの例では、正極と固体電解質との間にさらなる電解質、たとえばゲル状電解質が配置される。

20

【0239】

[0255] 他の一態様では、電気化学スタックの製造方法は、固体セパレーター薄膜又はペレットを提供することと、負極集電体に隣接する中間層を提供して二層を形成することと、固体セパレーターの片面に中間層/負極集電体二層を堆積することと、を含む。中間層は、ラミネーション、キャストリング、堆積、気化、又は他の方法により負極集電体上に最初に堆積されうる。中間層及び負極集電体は、二層を形成しうると共に、次いで、二層は、電気化学スタックの他の成分に近接してスタック又は配置される。

【0240】

30

[0256] いくつかの場合には、負極集電体が金属の薄層の箔であるとき、中間層は、ラミネーション、キャストリング、堆積、気化 (vaporization)、又は他の方法により負極集電体上に最初に堆積されうる。いくつかの場合には、アルミニウムや亜鉛などの金属は、箔上に蒸着されうる。いくつかの場合には、アルミニウム又は亜鉛などの金属は、箔上にスパッターされうる。

【0241】

[0257] 次いで、中間層及び負極集電体は、電気化学スタックの残りの構成に接触して配置される。

【0242】

[0258] 本開示は、亜鉛中間層が箔として堆積される方法を提供する。その他の実施形態では、亜鉛中間層は、好適な溶媒中の金属及び/又は金属前駆体のコロイド混合物 (サスペンション又はエマルジョン又は溶液) を調製することと、次いで、固体電解質上に混合物を堆積 (たとえば、スプレー又はキャスト) することと、溶媒を蒸発させることと、により堆積される。金属及び/又は金属前駆体は、本明細書に記載の被覆粒子又は非被覆粒子でありうる。

40

【0243】

[0259] 図7A~7Cは、電解質セパレーター上に堆積された中間層のアセンブリー及びサイクリング挙動を例示する。例示を目的として、フルセルの3つの層のみがこれらの図に示される。フルセルは、カソード、正極集電体、セルハウジングユニットなどの他の層又は成分を含みうる。図7Aに示されるように、中間層702は、電解質セパレーター

50

703上に堆積されている。図7Bに示されるように、負極集電体701は、中間層702に隣接してアSEMBルされる。フルセルの充電後、図7Cに示されるように、リチウム層704は、負極集電体701及び中間層702の間にプレートされる。

【0244】

[0260] 図8A~8Cは、負極集電体上に堆積された中間層のアSEMBリー及びサイクリング挙動を例示する。例示を目的として、フルセルの3つの層のみがこれらの図に示される。フルセルは、カソード、正極集電体、セルハウジングユニットなどの他の層又は成分を含みうる。図8Aに示されるように、中間層802は、負極集電体801上に堆積されている。図8Bに示されるように、電解質セパレーター803は、中間層802に隣接してアSEMBルされる。図8Cに示されるように、フルセルの充電後、リチウム層804

10

は、中間層802及び電解質セパレーター803の間にプレートされる。図9A~9Bは、複数サイクル後のシード層の挙動を例示する。例示を目的として、フルセルの3つの層のみがこれらの図に示される。フルセルは、カソード、正極集電体、セルハウジングユニットなどの他の層又は構成を含みうる。図9Aは、中間層902に隣接する負極集電体901を示し、中間層902は同様に電解質セパレーター903に隣接する。図9Bに示されるように、フルセルの充電後、リチウム層904は、リチウム層内の中間層902のポケット又は領域を含み、プレートされる。

【実施例】

【0245】

F. 実施例

20

実施例1 - 中間層を有する電気化学セルの製造及び試験

[0261] 中間層なしの試験セル(対照)の作製。リチウム充填ガーネット固体電解質ペレットの両側にリチウム金属を含む試験対称電気化学セルを作製した。電気化学セルは、おおよそ厚さ1000 μ m及び直径1.1cmのリチウム充填ガーネット焼結プレス粉末ペレットを提供することにより作製された。組成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{O} \sim 1)\text{Al}_2\text{O}_3$ を有する2gの粉末をミル処理し、プレスダイに配置し、そして800~1200の温度で液圧プレスにより5,000~10,000psiでプレスした。厚さ4 μ mのLi金属を一方の側(トップ)に蒸着し、厚さ45 μ mのLi金属をリチウム充填ガーネット固体電解質ペレットの他方の側(ボトム)に蒸着した。トップのLi金属は、直径0.8mmであった。ボトムのLi金属は、直径8mmであった。

30

【0246】

[0262] 中間層を有する試験セル(セル1)の作製。リチウム充填ガーネット固体電解質ペレットの両側にリチウム金属を含むが、一方の側のリチウム充填ガーネット固体電解質ペレットとリチウム金属との間にZn含有中間層を有する非対称電気化学セルを作製した。電気化学セルは、厚さ1000 μ m及び直径1.1cmのリチウム充填ガーネット焼結プレス粉末ペレットを提供することにより作製された。組成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{O} \sim 1)\text{Al}_2\text{O}_3$ を有する2gの粉末をミル処理し、プレスダイに配置し、そして800~1200の温度で液圧プレスにより5,000~10,000psiでプレスした。直径0.8mmを有する100nmのZnをリチウム充填ガーネットペレットの一方の側(トップ)に蒸着した。直径0.8mmを有する厚さ4 μ mのLi金属を100nmのZn層上に蒸着した。厚さ45 μ mのLi金属をリチウム充填ガーネット固体電解質ペレットの他方の側(ボトム)に蒸着した。トップのLi金属は、直径0.8mmであった。ボトムのLi金属は、直径8mmであった。

40

【0247】

[0263] 対照セルを介して1mA/cm² Li⁺電流密度を伝導するように45でバイアスを適用した。セル1を介して1mA/cm² Li⁺電流密度を伝導するように45でバイアスを適用した。電流は8mm電極から0.8mm電極に流れた。これらの試験の結果は図2に重ねて示される。

【0248】

[0264] 図2は、45でLiをストリップするように1mA/cm²電流密度を適用

50

したときの試験セル電圧対時間のプロットを示す。灰色の丸はシード層なしの対照セルである。電圧 (V) のより早期の上昇により示唆されるように、対照セルは、中間層を有するセルと比較して、面積比抵抗 (すなわちインピーダンス) の上昇のより早期の開始を示す。

【0249】

[0265] 図3は、 1 mA/cm^2 の電流密度で45、外圧なしでインピーダンスが高くなりすぎてそれ以上ストリップできなくなる前に、ボトム電極からストリップされたLiの量を示す。Zn中間層を追加すると、Zn中間層を追加しないよりも、破壊前により多くのリチウムを金属電極から固体電解質に流動させることが可能になることが、Zn中間層の存在下及び非存在下(対照)のボトム電極からストリップされたリチウムの量間の統計的差から示される。このことから、低圧力でさえも、Zn中間層を使用したときの方がZn中間層を使用しないときよりも、金属アノード及び固体セパレーターがより長く接触することが示唆される。

10

【0250】

[0266] 図4は、対照セル(中間層なし)及びZn中間層を有するセルの電圧対時間のプロットを示す。初期開放電圧(OCV)は、LiZn中間層の存在に起因して電位差の影響を受けた。いかなる理論にも拘束されるものではないが、開放電圧(OCV)差は側方リチウム再分配の可能性を表し、これにより、より長期間のストリップングを可能にすると考えられる。

【0251】

20

実施例2 - 中間層金属の同定

[0267] 中間層用の候補金属を同定するために一連の試験を行った。

【0252】

[0268] 一試験は、リチウム充填ガーネット表面への金属の接着能力を決定することを含んでいた。物理気相堆積(PVD)によりクリーンなガーネット表面上に薄い(厚さ約100nm)金属シード層を堆積した。シード層上にリチウム箔を指圧でプレスした。次いで、ピンセットを用いてリチウム箔をピールオフ/プッシュオフした。結果は以下にまとめられる。

【0253】

【表1】

30

表1

金属 シード層	ガーネット- 金属接着 (ピール試験)	Li-M 合金接着 (ピール試験)	電氣的試験 (外圧なし)
Bi (100 nm)	不十分	良好	電氣的データ は不十分な 性能を示す
Zn (100 nm)	良好	良好	電氣的データ はより遅い ASR 成長を 示す

40

50

【0254】

実施例3 - 中間層を有する電気化学セルの製造及び試験

[0269] 中間層を有する試験セル(セル2)の作製。リチウム充填ガーネット固体電解質ペレットの両側にリチウム金属を含むが一方の側のリチウム充填ガーネット固体電解質ペレットとリチウム金属との間にZn含有中間層を有する非対称電気化学セルを作製した。電気化学セルは、厚さ1000 μ m及び直径1.1cmのリチウム充填ガーネット焼結プレス粉末ペレットを提供することにより作製された。組成Li₇La₃Zr₂O₁₂(0~1)Al₂O₃を有する1gの粉末をミル処理し、プレスダイに配置し、そして800~1200で液圧プレスにより5,000~10,000psiでプレスした。直径0.8mmを有する100nmのZnをリチウム充填ガーネットペレットの一方の側(ト

10

【0255】

[0270] このセルの電気化学的試験の結果は図5に示される。

【0256】

[0271] 図5に示されるように、最初に、45で1mA/cm²でボトム電極(Zn中間層なし)からトップ電極(Zn中間層あり)に10 μ mのLiをプレートした。この結果、100nmのZn中間層の上のトップ電極上に14 μ mのLi層が得られたが、これは約3.1原子%のZnであり、完全な合金化を仮定すると残りの96.9原子%はリチウムである。圧力なしで45、1mA/cm²でトップ電極からLiをストリップにしたとき、電圧が上昇する前に約2.5 μ mのLiがアクセスされたが、これは、おそらくLi金属と固体電解質との界面の面積比抵抗(ASR)の増加に起因すると考えられる。この段階で、中間層中のZnの量は約3.8原子%のZnである。電圧は、形成されたLiZn合金に対応する約0.11Vでプラトーを示す。

20

【0257】

実施例4 - 接触角の決定

[0272] 15分間パージした後のArグローブボックス内でRockwood Lithiumにより供給されたLi金属ワイヤの表面を機械的に除去した。残りのリチウムを22Gステンレス鋼鈍針で304ステンレス鋼シリンジにロードした。サンプルをシリンジの下のステージ上に配置し、シリンジ及びステージの両方を200に加熱した。シリンジのプランジャーを押し込んで、最初の溶融Li液滴をNi箔上に分注した。サンプル上に約5 μ LのLiを分注することにより静滴を形成し、Kyowa DMO-701接触角計を用いて液滴シルエットの画像を撮影した。Kyowaにより開発されたFAMASソフトウェアにより接触角を測定した。試験パラメーター：雰囲気：Arグローブボックス、15分間測定前パージ；温度：200；液滴体積：2~10 μ L；ツール：Kyowa DMO-701接触角計；Kyowaヒーター型ディスペンサー；Kyowaヒーター型ステージ。図6は、さまざまな金属サンプル上のリチウム液滴の接触角測定値を示す。図6に示されるように、ビスマスを含むコーティングは、約120°~160°の接触角をもたらし、ゼラニウム(geranium)コーティングは、約100°の接触角をもたらし、金コーティングは、約60°~80°の接触角をもたらし、亜鉛コーティングは、約20°の接触角をもたらす。この例では、蒸着亜鉛層との接触角がサンプル中で最小である。

30

40

【0258】

実施例5 - スパッター亜鉛中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0273] スパタリングツールでは、 1×10^{-5} Torr未満のベース圧が達成された。次いで、約 2×10^{-3} Torrの圧力を達成するようにツールにアルゴンガスを充填した。60Wで30分間にわたり薄膜ガーネット電解質セパレーター上に亜鉛金属を堆積した。亜鉛層は、平均でおおよそ400nmの厚さであった。チャンバーをベントする前に少なくとも15分間の冷却時間をとった。

50

【0259】

[0274] 直径11mmの円形の厚さ100 μ mのガーネットセパレーターと、90重量%の活物質ローディングを有するニッケルマンガンコバルトカソードと、亜鉛中間層と、負極集電体と、を含むフルセルをアSEMBルした。形成サイクルを実施し、続いて1Cでサイクリングを行った。50ポンド/平方インチの力及び30で3.0V~4.2Vの電圧範囲内でセルをサイクルさせた。

【0260】

[0275] 図10は、セルのフルセルデータを示す。図10に見られるように、規格化放電容量は、フルセルの300サイクルにわたり約6%減少する。

【0261】

実施例6 - スパッター亜鉛中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0276] 厚さ11 μ mのニッケル箔上に平均でおおよそ400nmの厚さの亜鉛層をスパッターした。直径11mmの円形の厚さ100 μ mのガーネットセパレーターと、90重量%の活物質ローディングを有するニッケルマンガンコバルトカソードと、亜鉛中間層と、負極集電体と、を含むフルセルをアSEMBルした。形成サイクルを実施し、続いて1Cでサイクリングを行った。50ポンド/平方インチの力及び30で3.0V~4.2Vの電圧範囲内でセルをサイクルさせた。

【0262】

[0277] 次いで、フルセルをサイクルさせた。図11は、セルのフルセルデータを示す。図11に見られるように、規格化放電容量は、フルセルの300サイクルにわたり約15%減少する。

【0263】

実施例7 - 熱蒸着アルミニウム中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0278] 熱蒸着システムを用いて薄膜ガーネット電解質セパレーター上にアルミニウム中間層を堆積した。アルミニウム中間層は、おおよそ60nmの厚さであった。蒸着チャンパー内で1 \times 10⁻⁵Torr未満の圧力を達成した。0.25インチのアルミニウムペレットと共にアルミナ被覆タングステン坩堝を使用した。蒸着システムのパワーを10分間かけて32%パワーまで上昇させ、次いで、5分間維持した。37%パワーへの第2の上昇を2分間かけておこなった。5A/sの堆積速度を維持した。チャンパーをベントする前に少なくとも15分間の冷却時間をとった。

【0264】

[0279] 直径11mmの円形の厚さ100 μ mのガーネットセパレーターと、90重量%の活物質ローディングを有するニッケルマンガンコバルトカソードと、アルミニウム中間層と、負極集電体と、を含むフルセルをアSEMBルした。形成サイクルを実施し、続いて1Cでサイクリングを行った。50ポンド/平方インチの力及び30で3.0V~4.2Vの電圧範囲内でセルをサイクルさせた。

【0265】

[0280] 次いで、フルセルをサイクルさせた。図12は、セルのフルセルデータを示す。図12に見られるように、規格化放電容量は、フルセルの300サイクルにわたり約7%減少する。

【0266】

実施例8 - アルミニウム中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0281] 厚さ11 μ mのニッケル箔上にアルミニウムを蒸着した。アルミニウム層は、平均でおおよそ500nmの厚さであった。

【0267】

[0282] 直径11mmの円形の厚さ100 μ mのガーネットセパレーターと、90重量%の活物質ローディングを有するニッケルマンガンコバルトカソードと、ニッケル箔上のアルミニウム中間層と、負極集電体と、を含むフルセルをアSEMBルした。形成サイクルを実施し、続いて1Cでサイクリングを行った。50ポンド/平方インチの力及び30で3.0V~4.2Vの電圧範囲内でセルをサイクルさせた。

10

20

30

40

50

【 0 2 6 8 】

[0283] 次いで、フルセルをサイクルさせた。図 1 3 は、セルのフルセルデータを示す。図 1 3 に見られるように、規格化放電容量は、フルセルの 3 0 0 サイクルにわたり約 1 0 % 減少する。

【 0 2 6 9 】

実施例 9 - 熱蒸着スズ中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0284] 実施例 7 の方法に従って固体セパレーター上にスズを蒸着し、得られたフルセルを 5 0 ポンド/インチの力、3 0 、及び 1 C レートのサイクル 1 の残存に関して試験した。

【 0 2 7 0 】

[0285] 各種厚さのスズ層を試験した。7 8 個のセルの結果は図 1 4 にプロットされており、セルは蒸着スズ層の厚さにより 3 つの群：

A = 厚さ 1 ~ 1 9 9 n m

B = 厚さ 2 0 0 ~ 3 9 9 n m

C = 厚さ 4 0 0 ~ 7 9 9 n m

に分けられる。

【 0 2 7 1 】

[0286] 図 1 4 に示されるように、1 ~ 1 9 9 n m の厚さのスズを有するセルの 9 0 % 超はサイクル 1 内で短絡し、4 0 0 ~ 7 9 9 n m の厚さのスズを有するセルの 8 0 % 超はサイクル 1 内で短絡した。これとは対照的に、2 0 0 ~ 3 9 9 n m のスズ層厚さを有するセルの 9 0 % は、充放電サイクルで残存した。

【 0 2 7 2 】

実施例 1 0 - 熱蒸着ジン (Z I N E) 中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0287] 実施例 7 の方法に従って固体セパレーター上に亜鉛を蒸着し、得られたフルセルを 5 0 ポンド/インチの力、3 0 、及び 1 C レートで試験し、セルのサイクル寿命にわたる大幅な容量の低下について観察した。

【 0 2 7 3 】

[0288] 各種厚さの亜鉛層を試験した。2 4 2 個のセルの結果は図 1 5 にプロットされており、セルは蒸着亜鉛層の厚さにより 3 つの群：

A = 厚さ 1 ~ 2 9 9 n m

B = 厚さ 3 0 0 ~ 6 9 9 n m

C = 厚さ 7 0 0 ~ 1 8 9 9 n m

に分けられる。

【 0 2 7 4 】

[0289] 図 1 5 に示されるように、A 群のセルの 9 0 % 超が迅速な容量のフェードを呈した。C 群では、セルの 1 0 0 % が迅速な容量のフェードを呈した。これとは対照的に、亜鉛層が 3 0 0 ~ 6 9 9 n m の厚さを有する B 群のセルでは、セルの約 5 0 % が迅速な容量のフェードを呈した。

【 0 2 7 5 】

実施例 1 1 - 熱蒸着アルミニウム中間層を有するフルセルの製造及び試験

[0290] 実施例 7 の方法に従って固体セパレーター上にアルミニウムを蒸着した。得られたフルセルを 5 0 ポンド/インチの力、3 0 、及び 1 C レートで試験した。それらのセルの 2 0 0 サイクル及び 3 5 0 サイクルにおける残存率が図 1 6 にプロットされている。

【 0 2 7 6 】

[0291] 各種厚さのアルミニウム層を試験した。8 0 個超のセルの結果は図 1 6 にプロットされており、セルは蒸着アルミニウム層の厚さにより 3 つの群：

A = 厚さ 1 ~ 9 9 n m

B = 厚さ 1 0 0 ~ 3 9 9 n m

C = 厚さ 4 0 0 ~ 6 9 9 n m

10

20

30

40

50

に分けられる。

【0277】

[0292] 図16に示されるように、200サイクルの残存率はC群が最高で、B群がそれに続き、さらにセルが約40%の残存率であるA群が続く。350サイクルでは、セルの70%が依然としてサイクルできたが、A群及びB群ではセルのわずか25%が依然としてサイクルできるにすぎなかった。

【0278】

実施例12 - ビスマス中間層を有する非対称セルの製造及び試験

[0293] 厚さ1000µm及び直径1.1cmのガーネットペレットを下記方法により製造した。組成Li₇La₃Zr₂O₁₂(0~1)Al₂O₃を有する2gの粉末をミル処理し、プレスダイに配置し、そして800~1200の温度で液圧プレスにより5,000~10,000psiでプレスした。順に、厚さ2µmのリチウム層と、1mmのガーネットペレットと、2µmの蒸着ビスマスと、0.2µmの蒸着リチウムと、を含む非対称構造を製造した。5.7%ビスマス及び12.1%ビスマスを含む2つのセルの総インピーダンスは、それぞれ、80で121オーム及び131オームと計算された。ビスマスのパーセントは、ガーネットペレットの同じ側のビスマス及びリチウム層内のビスマスの原子パーセントである。このデータは図17に示される。比較として、標準的リチウム-リチウムセルの総インピーダンスは88~105オームにある。

【0279】

[0294] 以上に記載の実施形態及び実施例は、単に例示することを意図したものであって、限定することを意図したものではない。当業者であれば、定型的な実験の域を出ることなく、特定の化合物、材料、及び手順の数多くの均等物を認識、又は確認できるであろう。すべてのかかる均等物は、添付の特許請求の範囲の範囲内にあるとみなされ、添付の特許請求の範囲に包含される。

【図面】

【図1】

【図2】

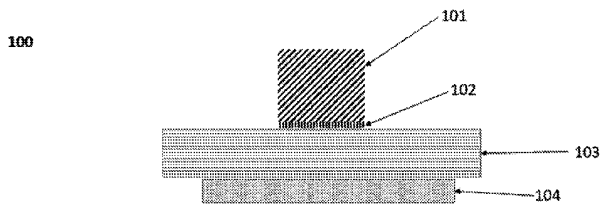
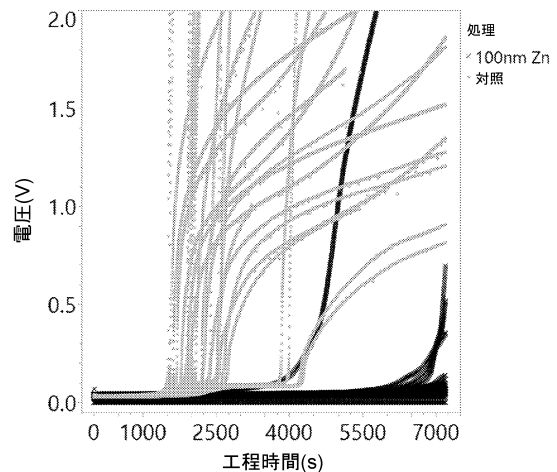
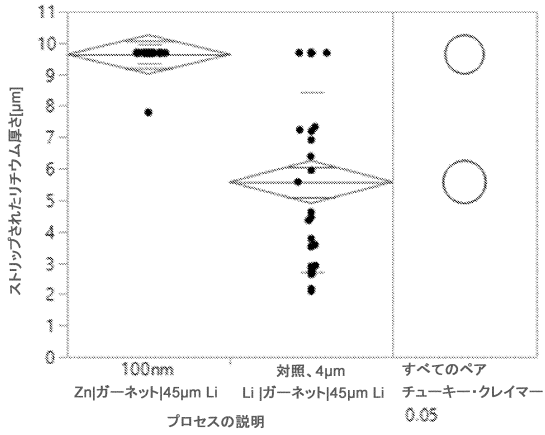


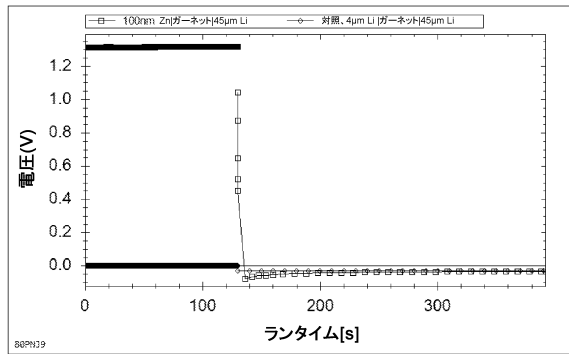
FIG. 1



【 図 3 】

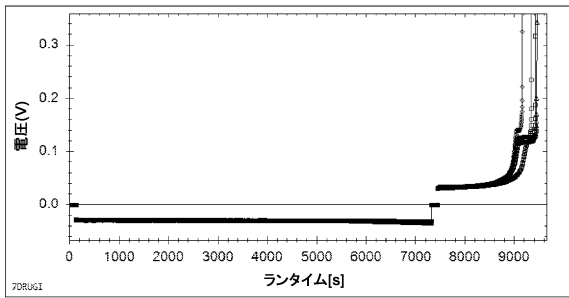


【 図 4 】

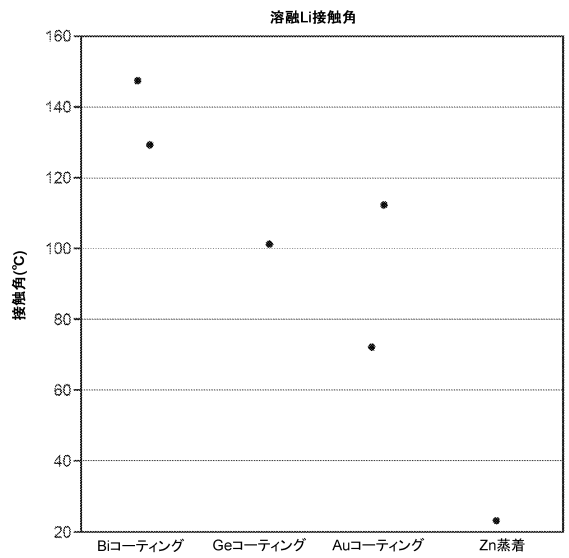


10

【 図 5 】



【 図 6 】



20

30

40

50

【 図 7 A 】



FIG. 7A

【 図 7 B 】

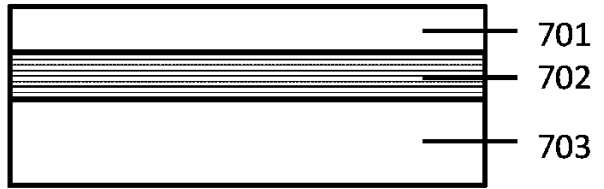


FIG. 7B

10

【 図 7 C 】

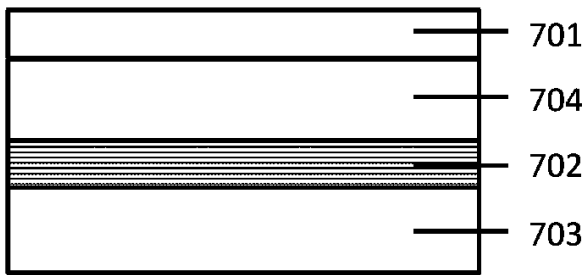


FIG. 7C

【 図 8 A 】

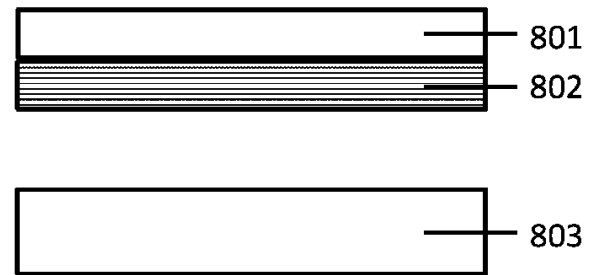


FIG. 8A

20

【 図 8 B 】

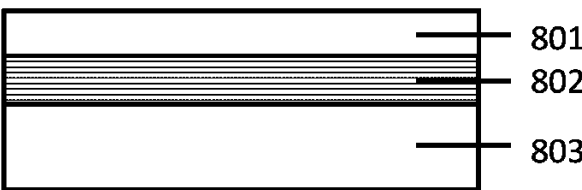


FIG. 8B

【 図 8 C 】



FIG. 8C

30

40

50

【図 9 A】

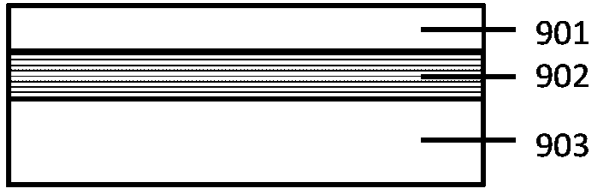


FIG. 9A

【図 9 B】

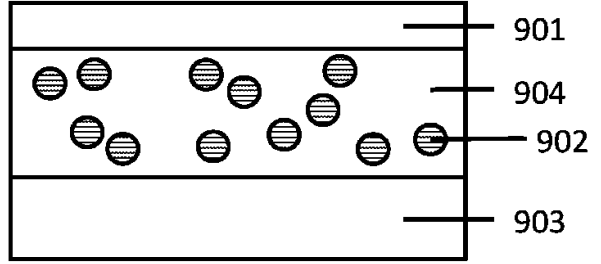
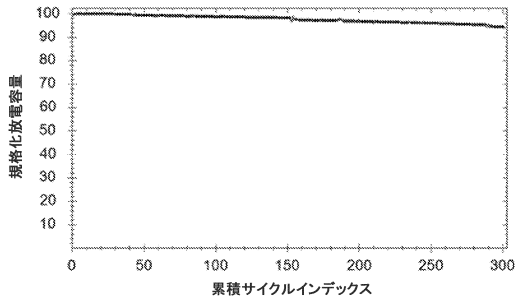


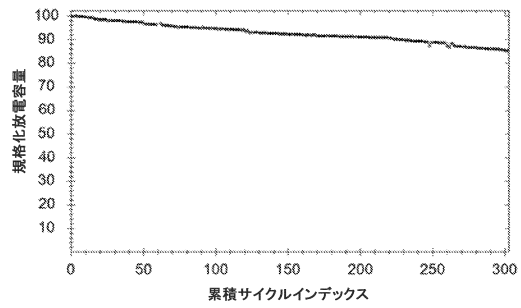
FIG. 9B

10

【図 1 0】



【図 1 1】



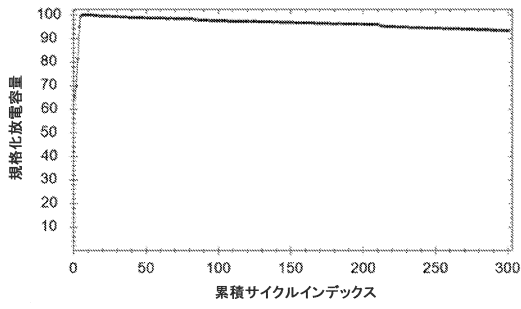
20

30

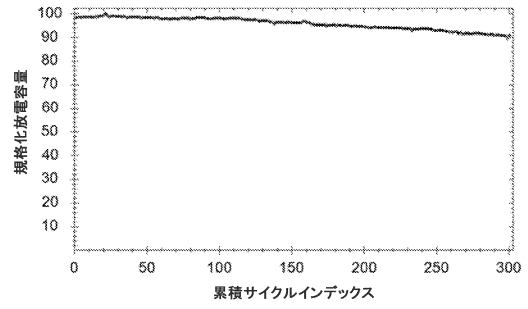
40

50

【 図 1 2 】

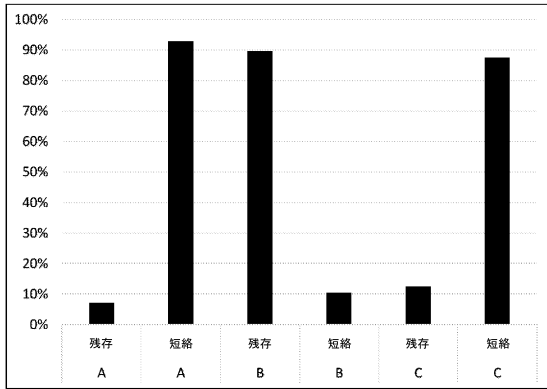


【 図 1 3 】

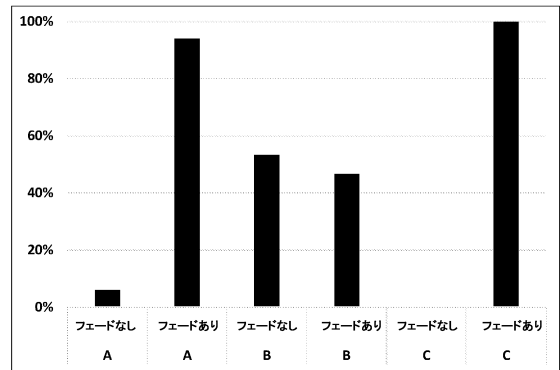


10

【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



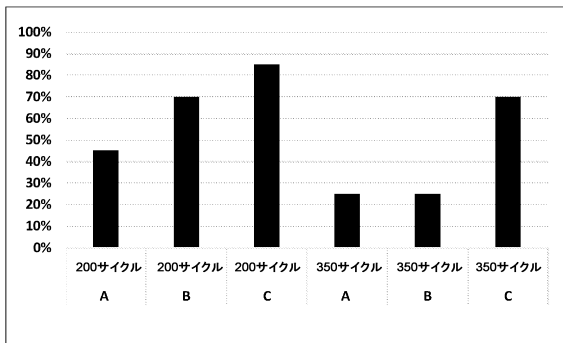
20

30

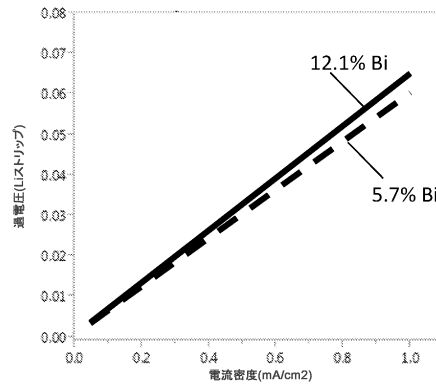
40

50

【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/054117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/052 H01M10/0562 H01M2/16 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/279155 A1 (SUN LIZHONG [US] ET AL) 28 September 2017 (2017-09-28)	1-25
Y	paragraphs [0021] - [0023] claims 1-14	26-46
X	US 6 733 924 B1 (SKOTHEIM TERJE A [US] ET AL) 11 May 2004 (2004-05-11)	1-13, 19-25
Y	abstract claims 1-31	26-46
X	US 2006/222954 A1 (SKOTHEIM TERJE A [US] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05)	1-18, 21-25
Y	paragraphs [0154], [0155] claims 1-34	26-46
X	US 2016/380315 A1 (WEICKER PHIL [US] ET AL) 29 December 2016 (2016-12-29)	1,2,4-25
Y	paragraphs [0062] - [0066] paragraph [0165]	26-46
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier application or patent but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 November 2019	05/12/2019	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Haering, Christian	

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/054117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017279155	A1	28-09-2017	CN 106663840 A 10-05-2017
			EP 3186852 A1 05-07-2017
			JP 2017529662 A 05-10-2017
			KR 20170046754 A 02-05-2017
			TW 201628249 A 01-08-2016
			US 2017279155 A1 28-09-2017
			WO 2016033453 A1 03-03-2016

US 6733924	B1	11-05-2004	NONE

US 2006222954	A1	05-10-2006	AU 2002312067 A1 03-12-2002
			CN 1511351 A 07-07-2004
			DE 60205380 T2 08-06-2006
			EP 1407505 A2 14-04-2004
			JP 4347577 B2 21-10-2009
			JP 2004527888 A 09-09-2004
			KR 20040007597 A 24-01-2004
			KR 20120032044 A 04-04-2012
			US 2002012846 A1 31-01-2002
			US 2006222954 A1 05-10-2006
			US 2008014501 A1 17-01-2008
			US 2008057397 A1 06-03-2008
			US 2008213672 A1 04-09-2008
			US 2012276449 A1 01-11-2012
			US 2014045075 A1 13-02-2014
			US 2014205912 A1 24-07-2014
			US 2015318552 A1 05-11-2015
US 2016301080 A1 13-10-2016			
US 2017373321 A1 28-12-2017			
WO 02095849 A2 28-11-2002			

US 2016380315	A1	29-12-2016	NONE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 チャオ, チェン - チー

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ドネリー, ナイル

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ホーム, ティム

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 リー, シュアン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 バン ベルケル, キム

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ジヤンドロン, ダニエル

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 スミス, ショーナ

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 スガノ, カレン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

(72)発明者 ヨー, クラリッサ

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 ,
クアンタムスケープ コーポレーション 内

F ターム (参考) 5H029 AJ06 AK01 AK02 AK03 AL12 AM11 CJ02 CJ03 CJ24 HJ01

HJ02 HJ04 HJ15

5H050 AA12 BA16 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05 CA07 CB12 GA02

GA03 GA24 HA01 HA02 HA04 HA15