

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成30年5月10日(2018.5.10)

【公開番号】特開2016-72210(P2016-72210A)

【公開日】平成28年5月9日(2016.5.9)

【年通号数】公開・登録公報2016-027

【出願番号】特願2015-64331(P2015-64331)

【国際特許分類】

H 01M 10/0562 (2010.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

H 01M 10/0585 (2010.01)

H 01M 4/13 (2010.01)

H 01B 1/06 (2006.01)

H 01B 13/00 (2006.01)

H 01B 1/08 (2006.01)

【F I】

H 01M 10/0562

H 01M 10/052

H 01M 10/0585

H 01M 4/13

H 01B 1/06 A

H 01B 13/00 Z

H 01B 1/08

【手続補正書】

【提出日】平成30年3月23日(2018.3.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶媒と、

リチウム化合物と、ランタン化合物と、ジルコニウム化合物と、元素Mを備える化合物と、を含み、

前記リチウム化合物、前記ランタン化合物、前記ジルコニウム化合物および前記元素Mを備える化合物は前記溶媒に対して溶解性を示し、

一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記リチウム化合物が1.05倍以上2.50倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記ランタン化合物が0.70倍以上1.00倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記ジルコニウム化合物が0.70倍以上1.00倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記元素Mを備える化合物が等倍に含む、ことを特徴とする耐リチウム還元層形成用組成物。

L i<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>(Zr<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>12</sub> · · · (I)

[式中、元素MはNb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのうちのいづれかを表し、Xは0~2を表す。]

**【請求項 2】**

前記リチウム化合物は、リチウム金属塩化合物およびリチウムアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記ランタン化合物は、ランタン金属塩化合物およびランタンアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウム金属塩化合物およびジルコニウムアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記元素Mを備える化合物は、前記元素Mの金属塩化合物および金属アルコキシド化合物のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の耐リチウム還元層形成用組成物。

**【請求項 3】**

前記溶媒は、水、単一の有機溶媒、水と有機溶媒を含む混合溶媒、および、少なくとも2種類以上の有機溶媒を含む混合溶媒のいずれかである請求項1または2に記載の耐リチウム還元層形成用組成物。

**【請求項 4】**

請求項1ないし3のいずれか1項に記載の耐リチウム還元層形成用組成物を用いて液状被膜を形成する第1の工程と、

前記液状被膜を加熱する第2の工程と、を含み、

前記一般式(I)で表される化合物を含む耐リチウム還元層を得ることを特徴する耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 5】**

前記液状被膜は、塗付法を用いて形成される請求項4に記載の耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 6】**

前記第2の工程は、前記液状被膜を乾燥する第1の加熱処理と、リチウム、ランタン、ジルコニウムおよび前記元素Mの金属酸化物を生成する第2の加熱処理と、前記一般式(I)で表される化合物を生成、焼結する第3の加熱処理とを有する請求項4または5に記載の耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 7】**

前記第1の加熱処理における加熱温度は、50以上250以下である請求項6に記載の耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 8】**

前記第2の加熱処理における加熱温度は、400以上550以下である請求項6または7に記載の耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 9】**

前記第3の加熱処理における加熱温度は、600以上900以下である請求項6ないし8のいずれか1項に記載の耐リチウム還元層の成膜方法。

**【請求項 10】**

リチウム二次電池であって、

固体電解質層と、

前記固体電解質層に接して配置された耐リチウム還元層と、を備え、

前記耐リチウム還元層は、一般式(I)で表される化合物を含有し、

前記耐リチウム還元層と前記固体電解質層との間に、連続層を有することを特徴とするリチウム二次電池。

$L_i_{7-x}La_3(Zr_{2-x}, M_x)O_{12} \dots \quad (I)$

[式中、元素MはNb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのいずれかを表し、Xは0~2を表す。]

**【請求項 11】**

活物質を備え、

前記耐リチウム還元層と前記活物質との間に、前記連続層を有する請求項10に記載のリチウム二次電池。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の耐リチウム還元層形成用組成物は、溶媒と、

リチウム化合物と、ランタン化合物と、ジルコニウム化合物と、元素Mを備える化合物と、を含み、

前記リチウム化合物、前記ランタン化合物、前記ジルコニウム化合物および前記元素Mを備える化合物は前記溶媒に対して溶解性を示し、

一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記リチウム化合物が1.05倍以上2.50倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記ランタン化合物が0.70倍以上1.00倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記ジルコニウム化合物が0.70倍以上1.00倍以下であり、

前記一般式(I)で表される化合物における化学量論組成に対して、前記元素Mを備える化合物が等倍に含む、ことを特徴とする。

$L_i_{7-x}La_3(Zr_{2-x},M_x)O_{12} \dots \quad (I)$

[式中、元素MはNb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのうちのいずれかを表し、Xは0~2を表す。]

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の耐リチウム還元層形成用組成物では、前記リチウム化合物は、リチウム金属塩化合物およびリチウムアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記ランタン化合物は、ランタン金属塩化合物およびランタンアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウム金属塩化合物およびジルコニウムアルコキシド化合物のいずれかであり、

前記元素Mを備える化合物は、前記元素Mの金属塩化合物および金属アルコキシド化合物のいずれかであることが好ましい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明の耐リチウム還元層形成用組成物では、前記溶媒は、水、单一の有機溶媒、水と有機溶媒を含む混合溶媒、および、少なくとも2種類以上の有機溶媒を含む混合溶媒のいずれかであることが好ましい。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

**【補正の内容】****【0022】**

本発明の耐リチウム還元層の成膜方法では、前記第2の工程は、前記液状被膜を乾燥する第1の加熱処理と、リチウム、ランタン、ジルコニウムおよび前記元素Mの金属酸化物を生成する第2の加熱処理と、前記一般式(I)で表される化合物を生成、焼結する第3の加熱処理とを有することが好ましい。

**【手続補正6】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0030****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0030】**

本発明のリチウム二次電池は、固体電解質層と、

前記固体電解質層に接して配置された耐リチウム還元層と、を備え、

前記耐リチウム還元層は、一般式(I)で表される化合物を含有し、

前記耐リチウム還元層と前記固体電解質層との間に、連続層を有することを特徴とする

。

$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{M}_x)\text{O}_{12} \cdots \quad (\text{I})$

[式中、元素MはNb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのいずれかを表し、Xは0~2を表す。]

**【手続補正7】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0032****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0032】**

本発明のリチウム二次電池では、活物質を備え、

前記耐リチウム還元層と前記活物質との間に、前記連続層を有することが好ましい。