

【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】令和2年5月14日(2020.5.14)

【公表番号】特表2019-518311(P2019-518311A)

【公表日】令和1年6月27日(2019.6.27)

【年通号数】公開・登録公報2019-025

【出願番号】特願2018-565039(P2018-565039)

【国際特許分類】

H 01M 4/13 (2010.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

H 01M 10/0566 (2010.01)

H 01M 10/0585 (2010.01)

H 01M 4/139 (2010.01)

【F I】

H 01M 4/13

H 01M 10/052

H 01M 10/0566

H 01M 10/0585

H 01M 4/139

【手続補正書】

【提出日】令和2年3月31日(2020.3.31)

【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】

電極活物質を含む電極であって、

前記電極の表面は、ホウケイ酸リチウム組成物によって改変されていて、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて81～83原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電極。

【請求項2】

請求項1の電極であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて7.5～15原子%のホウ素を含む、

電極。

【請求項3】

請求項1または2の電極であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて6～17原子%のケイ素を含む、

電極。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項の電極であって、

前記電極は、リチウムインターカレーション電極である、

電極。

**【請求項 5】**

請求項1から4のいずれか一項の電極であって、

前記電極は、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiMnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{VOPO}_4$ 、および、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ からなる群より選択される正極活物質を含む、

電極。

**【請求項 6】**

請求項1から5のいずれか一項の電極であって、

前記電極は、リチウム、ケイ素、スズ、マグネシウム、アルミニウム、アンチモン、および、炭素からなる群より選択される負極活物質を含む、

電極。

**【請求項 7】**

請求項1から6のいずれか一項の電極であって、

前記電極は、薄膜である、

電極。

**【請求項 8】**

請求項1から7のいずれか一項の電極であって、

前記ホウケイ酸リチウム組成物は、前記電極の表面上の層として与えられる、

電極。

**【請求項 9】**

請求項8の電極であって、

前記のホウケイ酸リチウムのガラス層は、 $2\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の厚さである、

電極。

**【請求項 10】**

請求項8または9の電極であって、

前記のホウケイ酸リチウムのガラス層は、 $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の厚さである、

電極。

**【請求項 11】**

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間の電解質を含む電池であって、

前記正極および／または前記負極の表面は、ホウケイ酸リチウム組成物によって改変されていて、

ここで前記電解質は、有機電解質、液体電解質、イオン液体、または室温溶融塩を含み、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて $70 \sim 83$ 原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電池。

**【請求項 12】**

請求項11の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて $71 \sim 76$ 原子%のリチウムを含む、

電池。

**【請求項 13】**

請求項11の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせ

た原子パーセンテージに基づいて 79 ~ 83 原子%のリチウムを含む、電池。

【請求項 14】

請求項13の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 81 ~ 83 原子%のリチウムを含む、電池。

【請求項 15】

請求項11から14のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 1 ~ 25 原子%のホウ素を含む、電池。

【請求項 16】

請求項11から14のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 7.5 ~ 15 原子%のホウ素を含む、電池。

【請求項 17】

請求項11から16のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 1 ~ 25 原子%のケイ素を含む、電池。

【請求項 18】

請求項11から16のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 6 ~ 17 原子%のケイ素を含む、電池。

【請求項 19】

請求項11の電池であって、

前記ホウケイ酸リチウム組成物の mol % は、 79.6 mol % Li<sub>2</sub>O - 12.2 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8.2 mol % SiO<sub>2</sub>; 60.3 mol % Li<sub>2</sub>O - 12.1 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 27.6 mol % SiO<sub>2</sub>; 73.8 mol % Li<sub>2</sub>O - 3.8 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 22.4 mol % SiO<sub>2</sub>; および 62.2 mol % Li<sub>2</sub>O - 15.6 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 22.2 mol % SiO<sub>2</sub> の間である、電池。

【請求項 20】

請求項11の電池であって、

前記正極の表面は、前記ホウケイ酸リチウム組成物によって改変されている、電池。

【請求項 21】

請求項11の電池であって、

前記負極の表面は、前記ホウケイ酸リチウム組成物によって改変されている、電池。

【請求項 22】

請求項11の電池であって、

前記正極は、LiCoPO<sub>4</sub>、LiMnPO<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiPO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F、Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F、Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>、FeF<sub>3</sub>、Li<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>、および、Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F からなる群より選択される正極活性物質を含む、電池。

**【請求項 2 3】**

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間の電解質を含む電池であって、

ここで前記負極は、リチウムを含み、ここで前記電解質は、ホウケイ酸リチウム組成物であり、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になり、

ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 70 ~ 83 原子% のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電池。

**【請求項 2 4】**

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間の電解質を含む電池であって、

前記正極は、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiMnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{VPO}_4$ 、および、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ からなる群より選択される正極活物質を含み、ここで前記電解質は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になるホウケイ酸リチウム組成物であり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 70 ~ 83 原子% のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電池。

**【請求項 2 5】**

正極、負極、および、前記正極と前記負極との間の電解質を含む電池であって、

ここで前記正極は、式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}$  を有する正極活物質を含み、ここで M は、Ni、V および Co からなる群より選択されて、N は、M とは異なるヘテロ原子種であり、Ni、V、Co および P からなる群より選択されて、ここで前記電解質は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になるホウケイ酸リチウム組成物であり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 70 ~ 83 原子% のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電池。

**【請求項 2 6】**

請求項 2 3 から 2 5 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 71 ~ 76 原子% のリチウムを含む、

電池。

**【請求項 2 7】**

請求項 2 3 から 2 5 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 79 ~ 83 原子% のリチウムを含む、

電池。

**【請求項 2 8】**

請求項 2 7 の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 81 ~ 83 原子% のリチウムを含む、

電池。

**【請求項 2 9】**

請求項 2 3 から 2 8 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 1 ~ 25 原子% のホウ素を含む、

電池。

【請求項 3 0】

請求項 2 3 から 2 8 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 7.5 ~ 15 原子%のホウ素を含む、電池。

【請求項 3 1】

請求項 2 3 から 3 0 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 1 ~ 25 原子%のケイ素を含む、電池。

【請求項 3 2】

請求項 2 3 から 3 1 のいずれか一項の電池であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 6 ~ 17 原子%のケイ素を含む、電池。

【請求項 3 3】

請求項 2 3 から 2 5 のいずれか一項の電池であって、

前記ホウケイ酸リチウム組成物の mol % は、 79.6 mol % Li<sub>2</sub>O - 12.2 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8.2 mol % SiO<sub>2</sub>; 60.3 mol % Li<sub>2</sub>O - 12.1 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 27.6 mol % SiO<sub>2</sub>; 73.8 mol % Li<sub>2</sub>O - 3.8 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 22.4 mol % SiO<sub>2</sub>; および 62.2 mol % Li<sub>2</sub>O - 15.6 mol % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 22.2 mol % SiO<sub>2</sub> の間である、電池。

【請求項 3 4】

請求項 2 3 から 3 3 のいずれか一項の電池であって、

前記電池は、リチウムイオン二次電池である、電池。

【請求項 3 5】

請求項 2 3、または、請求項 2 3 に従属する場合の請求項 2 6 から 3 4 のいずれか一項の電池であって、

前記正極は、LiCoPO<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、LiMnPO<sub>4</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiPO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F、Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F、LiMnPO<sub>4</sub>F、Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>、FeF<sub>3</sub>、LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>1-x</sub>VOPo<sub>4</sub>、および、Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F からなる群より選択される正極活物質を含む、電池。

【請求項 3 6】

請求項 2 4 または 2 5、または、請求項 2 4 または 2 5 に従属する場合の請求項 2 6 から 3 4 のいずれか一項の電池であって、

前記負極は、リチウム、ケイ素、スズ、マグネシウム、アルミニウム アンチモン、および、炭素からなる群より選択される負極活物質を含む、電池。

【請求項 3 7】

請求項 2 4 または 2 5、または、請求項 2 4 または 2 5 に従属する場合の請求項 2 6 から 3 4 のいずれか一項の電池であって、

前記負極活物質は、リチウムである、電池。

【請求項 3 8】

請求項 2 3 から 3 7 のいずれか一項の電池であって、  
前記電池は、固体電池である、  
固体電池。

【請求項 3 9】

請求項 3 8 の固体電池であって、  
前記電池は、積層型電池である、  
電池。

【請求項 4 0】

請求項 2 3 から 3 9 のいずれか一項の電池であって、  
前記負極は、0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$  の厚さである、  
電池。

【請求項 4 1】

請求項 2 3 から 4 0 のいずれか一項の電池であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質層は、0.3 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  の厚さである、  
電池。

【請求項 4 2】

請求項 2 3 から 4 1 のいずれか一項の電池であって、  
前記電池は、4.5 V よりも大きな開路電圧を有する、  
電池。

【請求項 4 3】

請求項 2 3 から 4 2 のいずれか一項の電池であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質は、2.5 で少なくとも  $2.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  のイオン伝導性および 2.5 で  $8 \times 10^{-14} \text{ S / cm}$  未満の電子伝導性を有する、  
電池。

【請求項 4 4】

請求項 2 3 から 4 3 のいずれか一個の電池であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質は、2.5 で少なくとも  $3.0 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$  のイオン伝導性および 2.5 で  $6 \times 10^{-14} \text{ S / cm}$  未満の電子伝導性を有する、  
電池。

【請求項 4 5】

請求項 2 3 から 4 4 のいずれか一項の電池であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質は、2.5 で少なくとも  $3.0 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$  のイオン伝導性および 2.5 で  $5 \times 10^{-14} \text{ S / cm}$  未満の電子伝導性を有する、  
電池。

【請求項 4 6】

請求項 2 3 から 4 5 のいずれか一項の電池であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質は、0 ~ 1.0 V の電位で電気化学的に安定である  
、  
電池。

【請求項 4 7】

請求項 2 3 から 4 6 のいずれか一項の電池であって、  
前記正活物質 (positive active material) は、リチウムと  
比較して少なくともおよそ 3.6 V の電気化学電位を有する、  
電池。

【請求項 4 8】

電池であって、  
正極層、負極層、前記正極層と前記負極層との間の電解質層、および、前記正極層と前  
記電解質層との間および / または前記負極層と前記電解質層との間のホウケイ酸リチウム  
組成物の層を備え、ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、酸化ケイ素および酸化ホウ  
素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは

、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて70～83原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、電池。

【請求項49】

電池であって、

正極活物質の粒子を含む複合正極層、負極層、前記正極層と前記負極層との間の電解質層、および、前記の正極活物質の粒子および／または前記負極層と前記電解質層との間をコーティングするホウケイ酸リチウム組成物の層を備え、ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になり、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて70～83原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウムは、ガラスである、

電池。

【請求項50】

請求項48または49の電池であって、

前記のホウケイ酸リチウム組成物の層は、前記正極と前記電解質層との間である、電池。

【請求項51】

請求項48または49の電池であって、

前記のホウケイ酸リチウム組成物の層は、前記負極と前記電解質層との間である、電池。

【請求項52】

請求項48から51のいずれか一項の電池であって、

前記電池は、リチウムイオン二次電池である、  
電池。

【請求項53】

請求項48から52のいずれか一項の電池であって、

前記電池は、薄膜電池である、  
電池。

【請求項54】

請求項48から53のいずれか一項の電池であって、

前記電解質は、有機電解質、液体電解質、ゲル電解質、室温溶融塩、または、固体電解質を含む、  
電池。

【請求項55】

請求項48から54のいずれか一項の電池であって、

前記電解質は、有機電解質、非水性電解質、ゲル電解質、室温溶融塩電解質、または、  
固体電解質である、  
電池。

【請求項56】

酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になるホウケイ酸リチウム組成物であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて81～83原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、ガラスである、  
ホウケイ酸リチウム組成物。

【請求項57】

請求項56のホウケイ酸リチウム組成物であって、

リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて7.5～15原子%のホウ素を含む、

ホウケイ酸リチウム組成物。

【請求項 5 8】

請求項5 6 または 5 7のホウケイ酸リチウム組成物であって、  
リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子パーセンテージに基づいて 6 ~ 17  
原子%のケイ素を含む、  
ホウケイ酸リチウム組成物。

【請求項 5 9】

請求項5 6 から 5 8のいずれか一項に記載のホウケイ酸リチウム組成物を作製する方法  
であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウム組成物は、真空蒸着処理によって形成されて、  
前記方法は、

前記ホウケイ酸リチウムガラスのそれぞれの成分元素のための個別の蒸発源を提供する  
ステップ；ここで前記蒸発源は、リチウム源、酸素源、ホウ素源、および、ケイ素源を含  
む；および、

それらの個別の蒸発源由来の前記成分元素を、基板上に共蒸着させるステップ、ここで  
前記成分元素は、前記基板上で反応して前記ホウケイ酸リチウム組成物を形成する、  
を含む、

方法。

【請求項 6 0】

請求項2 3 から 2 5のいずれか一項の電池を作製する方法であって、  
前記ホウケイ酸リチウムガラス電解質は、真空蒸着処理によって形成されて、  
前記方法は、

第 1 の電極層を対象とした化合物のそれぞれの成分元素の個別の蒸発源を提供するステ  
ップ、ホウケイ酸リチウムガラス電解質層を対象とした化合物のそれぞれの成分元素の個  
別の蒸発源を提供するステップ、および、第 2 の電極層を対象とした化合物のそれぞれの  
成分元素の個別の蒸発源を提供するステップ、

基板を第 1 の温度まで加熱して、第 1 の個別の蒸発源由来の成分元素を前記基板上に共  
蒸着するステップ、ここで前記成分元素は反応して前記の第 1 の電極層を形成する、

前記基板を第 2 の温度まで加熱して、第 2 の個別の蒸発源由来の成分元素を前記の第 1  
の電極層上に共蒸着するステップ、ここで前記成分元素は反応してホウケイ酸リチウムガ  
ラス電解質層を形成する、

前記基板を第 3 の温度まで加熱して、第 3 の個別の蒸発源由来の成分元素を前記ホウケ  
イ酸リチウムガラス電解質層上に共蒸着するステップ、ここで前記成分元素は反応して第  
2 の電極層を形成する、

を含む、  
方法。

【請求項 6 1】

請求項6 0の電池を作製する方法であって、  
前記の第 1 の電極層は正極である、  
方法。

【請求項 6 2】

酸化ケイ素および酸化ホウ素と組み合わせて酸化リチウムの系から本質的になるホウケ  
イ酸リチウム組成物の使用であって、

ここで前記ホウケイ酸リチウムは、リチウム、ホウ素およびケイ素の組み合わせた原子  
パーセンテージに基づいて 70 ~ 83 原子%のリチウムを含み、ここで前記ホウケイ酸リ  
チウムは、電池内の電極保護剤としてのガラスである、

使用。

【請求項 6 3】

請求項6 2に記載の使用であって、  
前記電極はアノードである、

使用。

【請求項 6 4】

請求項6 2 または 6 3に記載の使用であつて、  
前記電池はリチウムイオン電池である、  
使用。