

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-534242

(P2015-534242A)

(43) 公表日 平成27年11月26日 (2015. 11. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H O 5 O
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-535772 (P2015-535772)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年4月7日 (2015. 4. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/063160
 (87) 国際公開番号 W02014/058683
 (87) 国際公開日 平成26年4月17日 (2014. 4. 17)
 (31) 優先権主張番号 61/711, 676
 (32) 優先日 平成24年10月9日 (2012. 10. 9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/829, 951
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 314015767
 マイクロソフト テクノロジー ライセン
 シング, エルエルシー
 アメリカ合衆国 ワシントン州 9805
 2 レッドモンド ワン マイクロソフト
 ウェイ
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (74) 代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電池の電極

(57) 【要約】

固体電池、電池部材、および関連の構成方法の実施例について示した。これは、特に、再充電可能な固体電池電極の1または2以上の実施例を含み、リチウム系活性材料粒子は、 LiPON 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 、 $\text{U}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 、 $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 、または $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ のような、低融点電解質を介して結合される。活性粉末材料および固体電解質は、相互に結合され、600 未満で電極が形成される。これは、さらに、低融点電解質成分を有する複合材セパレータの、1または2以上の実施例を有する。固体電池および電池部材の方法の実施例について示した。これらの方法は、共押出ステップ、ホットプレスステップ、およびロールキャストステップを含む。

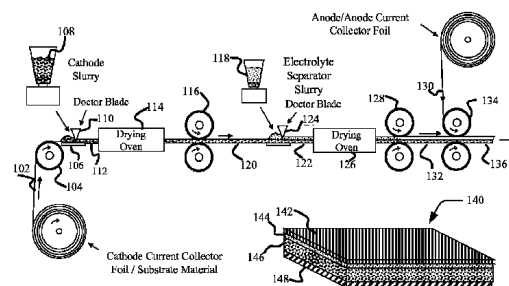


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

再充電可能な固体電池の電極であって、
電気化学的に活性な粉末材料と、
前記電気化学的に活性な粉末材料を相互に結合するように構成された、熔融性無機固体
電解質と、
を有する、電極。

【請求項 2】

さらに、
高いイオン伝導性を有する電解質粉末材料と、
導電性材料と、
を有し、

10

前記熔融性無機固体電解質は、さらに、前記電気化学的に活性な粉末材料、前記電解質
粉末、および前記導電性材料を相互に結合するように構成されることを特徴とする請求項
1に記載の電極。

【請求項 3】

前記電気化学的に活性な粉末材料は、リチウム系であることを特徴とする請求項1に記
載の電極。

【請求項 4】

前記無機固体電解質は、500 の最大反応温度で熔融可能であることを特徴とする請求
項1に記載の電極。

20

【請求項 5】

固体電池であって、
金属箔アノード基板と、
前記金属箔アノード基板にロールキャストされたセパレータを含む、アノード - セパレ
ータキャストと、
を有する固体電池。

【請求項 6】

さらに、
カソードを有し、該カソードは、前記アノード - セパレータキャストにロールキャスト
され、アノード - セパレータ - カソードスタックが形成されることを特徴とする請求項5
に記載の固体電池。

30

【請求項 7】

さらに、カソード集電体を有し、該カソード集電体は、前記アノード - セパレータ - カ
ソードスタックに、ホットプレスロールされることを特徴とする請求項6に記載の固体電
池。

【請求項 8】

前記ロールキャストすることは、
前記金属箔アノード基板に前記セパレータスラリーを設置するステップと、
ドクターブレードを用いて、前記印加されたセパレータスラリーの厚さを制御するステ
ップと、
ドライオープンで、前記セパレータスラリーを乾燥するステップと、
ホットプレスローラで、前記金属箔アノード基板に、前記乾燥したセパレータスラリー
を結合するステップと、
を有することを特徴とする請求項5に記載の固体電池。

40

【請求項 9】

固体電池のアノードであって、
リチウム活性粉末材料と、
前記リチウム活性粉末材料の個々の粒子に、保護コーティングを形成するように構成さ
れた熔融性無機固体電解質と、

50

を有するアノード。

【請求項10】

前記アノードは、ロールキャスト法により形成されることを特徴とする請求項9に記載のアノード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、固体電池の電極に関する。

【背景技術】

【0002】

10

固体リチウム電池は、1970年代にDuracellにより開発され、1980年代に市販されたが、いまは製造されていない。セルは、リチウム金属アノード、ヨウ化リチウムと Al_2O_3 の分散相電解質、およびカソードとしての金属塩を使用する。 $\text{Li/LiI}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{金属塩}$ の構成は、純粋な固体電池である。これらの電池は、再充電できなかった。

【0003】

20

パッシベーション反応、および液体と固体高分子の電解質のような有機電解質材料同士の間形成される不安定な界面のため、無機固体電解質材料を用いる再充電可能な固体リチウム系電池を開発することは、長期にわたる課題である。1990年代初期には、オークリッジ国立研究所で、別の全固体電池が開発された。これらのセルは、セラミック基板に成膜された、カソード、無機電解質およびアノード材料の薄膜で構成され、カソードおよび電解質は、RFスパッタリング法を含む真空成膜技術を用いて成膜され、Li金属アノードは、真空蒸着法で構成される。通常、セルの全厚さは、 $10\mu\text{m}$ 未満であり、カソードは $4\mu\text{m}$ 未満、固体電解質は約 $2\mu\text{m}$ （単に、カソードとアノードの電気的分離を提供するのに必要な十分な厚さ）、Liアノードも約 $2\mu\text{m}$ である。物理気相成膜技術では、（各層内、およびセルの層同士の間両方において）強固な化学的結合が提供されるため、輸送特性は良好である。LiPON固体電解質は、わずか $2 \times 10^{-6} \text{S/cm}^{-1}$ の導電性（前述のDuracell電池で用いられる $\text{LiI}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 固体電解質よりも50倍小さい）しか有しないものの、薄い $2\mu\text{m}$ の層のインピーダンスは、極めて小さく、このため、極めて大きなレート機能（rate capability）が得られる。この技術に基づく電池は、製造が極めて高額となり、極めて低い容量を有する。

30

【0004】

現在、Liイオン電池化学技術は、最大の特性を提供し、全ての電池化学技術に最も広範に使用されている。セルは、薄い（ $\sim 10\mu\text{m}$ ）Al箔集電体上の厚い（ $\sim 100\mu\text{m}$ ）多孔質複合材カソードキャストで構成される。通常、複合材カソードは、その高い容量および良好なサイクル寿命から、活性材料として、 LiCoO_2 を有し、また層全体に導電性を提供するため、カーボンブラックを有する。カソードとカーボン系アノードの間に電気的分離を提供するため、薄い高分子セパレータが使用される。アノードには、充電サイクルの間、Liがインターカレーションされる。セルは、液体電解質中に浸漬され、充電および放電中のカソードとアノードの間のLiイオンの輸送用に、極めて良好な導電性が提供される。厚い複合材カソードは多孔質であるため、液体電解質は、構造内に吸収、充填される。従って、 LiCoO_2 活性材料との間に優れた表面接触が提供され、セル全体で、最小のインピーダンスでLiイオンの迅速な輸送が可能となる。

40

【0005】

液体電解質自身は、エチレンカーボネート、およびジメチルカーボネートのような他の直線状カーボネートを含む溶媒混合物中のLi塩（例えば LiPF_6 ）で構成される。エネルギー密度のおよびサイクル寿命の改善にも関わらず、液体電解質を有する電池に関して、根本的な課題が残存する。一般に、液体電解質は、揮発しやすく、高充電速度、高放電速度、および/または内部短絡条件では、圧力増加による爆発や発火の可能性がある。高速での充電により、アノードの表面に、デンドライト状リチウムの成長が生じる。得られるデンドライトは、セパレータを貫通して延伸し、セルの短絡を引き起こす。自己放電および

50

電池の効率、液体電解質による副反応、およびカソードの腐食により制限される。また、液体電解質は、過電圧状態または短絡状態により、セルがオーバーヒートすると、有害物質を生成し、これは、別の発火または爆発の問題につながり得る。

【0006】

液体電解質を使用するリチウム系電池の安全性および信頼性の問題に対処するため、ならびに高いエネルギー密度を得るため、高容量のリチウムインターカレーション化合物を用いた固体電池が開発されている。これらの全固体電池は、活性電池カソード材料（例えば LiNiMnCoO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{12}$ 、または同様の材料）、導電性材料（例えばカーボンブラック）、および低温ゾルゲルプロセスを介して液体前駆体からin-situで形成された、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.11$) (LLTO)、または $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) のような、リチウムイオン伝導性ガラス電解質材料、を含む複合材カソードで構成される。ゲル化およびその後の硬化の際に、前駆体は、固体リチウムイオン伝導性ガラス電解質に輸送される。そのような全固体電池の構成に関する過去の試みは、界面を横断する際に効果的なリチウムイオン輸送を可能にするための、材料同士の結合の必要性に妨げられている。この結合プロセスは、高温で焼結することにより行われている。効果的な焼結に必要な温度は、600 以上の範囲にある。そのような焼結温度では、カソード材料と電解質材料が相互に反応し、高インピーダンスの界面および効率の劣る電池が生じるという問題がある。

10

【0007】

低温ゾルゲル法を用いて固体電池を構成する際には、カソードは、リチウム活性材料、導電性材料、および液体ゾルゲル前駆体を混合し、スラリーまたはペーストを形成することにより形成される。カソードは、カソード成分の混合物を含む、厚いペレットとして、または薄いキャストとして形成される。カソードは、ゾルゲル前駆体溶液のゲル化および硬化により形成されたイオン伝導性ガラス電解質マトリクスによって、相互に保持される。ゲル化前駆体の硬化温度は、300 内の範囲であり、従って、寄生反応は回避される。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

バインダとしてガラス電解質を生成するため、ゾルゲル法を用いて電池電極を構成するには、前駆体の適当なゲル化ステップ、乾燥ステップ、および硬化ステップが必要となる。LLTOおよびLLZO用の前駆体のゲル化ステップは、吸湿性のプロセスである。水分は、カソード材料が適切に完全にゲル化するように、緻密な稠密カソード粉末材料により形成された蛇行経路を介して、カソード構造に拡散しなければならない。第2に、ゲル化ステップ後の前駆体の乾燥ステップは、時間がかかる。溶媒およびアルコールは、蛇行稠密電極粉末構造内で、ゲル化電解質を介して拡散しなければならないからである。

30

【0009】

前述のDuracellにより開発された全固体一次電池セルは、最大1000Wh/Lの極めて高いエネルギー密度を示し、安全性、安定性、および低自己放電の観点で、優れた特性を示している。しかしながら、圧縮粉末構成のため、および厚い電解質分離層が必要なため、セルインピーダンスは、極めて高く、電池の放電速度が極めて大きな制限を受ける。また、この種のセルは、約3Vよりも高い電圧で酸化される電解質中のヨウ化物イオンにより、電気化学的窓が3V未満に限られるため、用途が限定される。さらに、このセルの安定な再充電可能なタイプのものは、未だ開発されていない。

40

【0010】

また、前述のオークリッジ国立研究所で開発された全固体薄膜電池は、Liイオン技術に関する多くの問題に対処できるが、それ自身の限界がある。セルの製作に必要な真空成膜装置は、極めて高額であり、成膜速度が遅いため、極めて高い製造コストにつながる。また、薄膜の使用により得られる、高エネルギー密度および電力密度の利点を得るためには、不活性基板およびパッケージ部材に比べて、電池層が十分な体積部分および電池の重量を構成するように、電池層自身よりも小さくて軽い基板上に、膜を成膜する必要がある。

50

活性材料内でのリチウムの拡散速度は、有益な速度で充電および放電ができるカソードの厚さに制限を受けるため、カソードの厚さは限られ、単に層を厚く成膜することは、現実的ではない。従って、膜は、極めて薄い基板 ($< 10 \mu\text{m}$) 上に成膜しなければならない、あるいは単一の基板上に、複数の電池を構成しなければならない。これは、成膜後のカソード材料に必要な高温熱処理中、電解質との間に低い界面インピーダンスを維持する際に問題となる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

(サマリー)

このサマリーは、以下の詳細な説明に記載されている、単純化された形態の概念の選定を導入するために提供される。このサマリーは、請求項に記載の主題の基本的特徴または本質的な特徴を同定することを意図するものではなく、請求項に記載の手段の範囲を限定するために使用することを意図するものでもない。

10

【0012】

再充電可能固体電池の電極の実施例について示す。少なくともある実施例において、電極は、電気化学的に活性な粉末材料、および溶解性無機固体電解質から製作される。溶解性無機固体電解質は、電気化学的に活性な粉末材料を相互に結合し、電極を形成するように構成される。

【0013】

再充電可能固体電池の実施例について示す。少なくともある実施例において、電池は、金属箔ノード基板およびセパレータから製作され、セパレータは、金属箔アノード基板上にロールキャストされ、アノード - セパレータキャストが形成される。

20

【0014】

再充電可能な固体電池用のアノードの実施例について示す。少なくともある実施例では、アノードは、リチウム活性粉末材料および溶解性無機固体電解質から製作される。溶解性無機固体電解質は、リチウム活性粉末材料の個々の粒子に、保護コーティングを形成するように構成される。

【0015】

以下、図面を参照して、固体電池電極の実施例について説明する。図に示された同様の特徴物および部材には、図面を通して、同じ参照符号が使用される。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】低融点電解質結合固体再充電電池電極の代表的な最終セル構造を有する固体電池を構成するための一プロセス例を示した図である。

【図2】固体電池の1または2以上の実施例における、活性アノードを有する全固体リチウムイオン電池セルの一構成例を示した図である。

【図3】固体電池の1または2以上の実施例における、自立ペレット状またはウェハ状にホットプレスされた粉末材料により形成された電極を有する全固体リチウムイオン電池セルの一構成例を示した図である。

【図4】固体電池の1または2以上の実施例における、リチウムマグネシウム合金を有する全固体リチウムイオン電池セルの一構成例を示した図である。

40

【図5】固体電池の1または2以上の実施例における、同時押出されたカソード、セパレータ、およびアノード材料を有する全固体リチウムイオン電池セルの一構成例を示した図である。

【図6】固体電池の1または2以上の実施例における、同時押出されたカソードおよびセパレータ材料を有する全固体リチウムイオン電池セルの一構成例を示した図である。

【図7】固体電池の1または2以上の実施例における、複数のセルを有する全固体リチウムイオン電池の一構成例を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

50

固体電池の実施形態は、低融点電解質結合固体再充電可能電池電極の1または2以上の実施例；低融点電解質部材を有する複合材セパレータの1または2以上の実施例；固体電池電極、セパレータ共押出、およびロールキャストの1または2以上の実施例；および/または複合材低融点電解質コートリチウムおよびリチウム合金アノードの1または2以上の実施例を含む、各種全固体電池の構成に関する。固体電池は、(1)長寿命、(2)長期間安定な電力容量、(3)ガス発生がないこと、(4)広い作動温度範囲：純粋なリチウムアノードの場合、40 から170 であり、活性複合材アノードを用いた場合、最大300 超、(5)最大2000Wh/Lの高い体積エネルギー密度、を含む魅力的な特性のため、大きな注目を受けている。これらは、低ドレイン条件または開回路条件下で長寿命が必要な用途に特に適する。

10

【0018】

実施例では、ドクターブレードキャスト法、ホットロール法のような、簡単な製造技術を用いて、既存の固体電池を超える改善された製造性、ならびに既存のLiイオン技術を超える改善された特性および安全性を有する固体電池が構成される。また、固体電池の製作に、ホットプレス法またはロール法を含むプロセスを用いる低温圧縮技術のような、他の簡単に迅速な技術が利用され得る。さらに、固体電池は、鑄造およびホットロール熱処理法のようなセラミック処理技術を用いて、低コストで製造され得る。全固体セルは、低インピーダンスを有するように構成され、不活性部材の厚さに対して厚い活性電極を利用し、大スケールで製造することができ、携帯電話、コンピュータ、いかなる他の種類の電子装置、および電気自動車のような用途に対して安全である。再充電可能固体電池は、長期安定性および信頼性を有し、そのような装置における恒久部材としての使用に適する。

20

【0019】

実施例では、固体電池は、構成材料を相互に結合して、連続的なイオン伝導性を可能にする低溶融温度反応により、in-situで形成された無機ガラス電解質によって相互に結合された構成部材を有する。バッテリーの構成材料の低温結合または焼結では、リチウム活性材料とリチウム電解質材料の間の高界面インピーダンスにつながる、原子拡散および泳動のような、高温焼結に関する問題が回避される。1または2以上の実施形態では、600 未満で焼結が生じることが望ましい。電池電極は、リチウムチタン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、または他のリチウム系電気化学活性電池材料のような、リチウム活性材料の粉末で構成される。ランタンリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.11$))、ランタンリチウムジルコニウム酸化物 (ガーネット ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$))、硫化物 ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)、Ohara社 (LiSICON)、または同様の高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質のような、固体電解質、ならびにカーボンブラック、カーボンナノチューブ、またはリチウムリン酸窒化物 (LiPON) のような無機電解質により、全てを相互に結合し、導電性を提供する他の適当な材料のような、添加物が利用され得る。

30

【0020】

所与の電極に含有するために選定される活性材料は、所望の作動電圧および容量、ならびにその意図する機能が最終セルにおいてカソードであるかアノードであるかに基づいて選択され得る。実施例では、セパレータは、ランタンリチウムジルコニウム酸化物、または低温反応での溶融および反応により生じるリチウムリン酸窒化物 (LiPON) のような、in-situで構成された電解質によって相互に結合された高いリチウムイオン伝導性を有する同様の固体電解質のような、固体電解質の粉末材料を含む。

40

【0021】

最初に、電極またはセパレータの粉末成分が、十分に混合される。混合物は、ペレットとしてホットプレスされ、あるいは基板上に回転され、スプレーされ、ドクターブレードキャストされ、または印刷され、3 μm から1mmの厚さで、セルのカソード、電解質セパレータ、およびアノード部材層が形成される。次に、形成されたセルの部材は、電極の低融点電解質成分の軟化または溶融に十分な加熱温度で、ホットプレスまたはロールされる。冷却および再硬化の際、低溶融成分は、電極を相互に結合し、成分粉末粒子の間に、連続的なイオン伝導性を提供する。電極内に分散された高イオン伝導性粉末電解質成分は、電

50

極の構造全体にわたって、リチウムイオン伝導用の低インピーダンスを提供し、得られたセルは、高い充放電レート容量を有するようになる。カソードに分散された導電性成分は、カソード構造にわたって、電子輸送用の低いインピーダンスを提供し、高いレート容量が可能となる。

【0022】

電極は、プレス化ペレットとして、自立式に構成され（製造、加工等を含む）、または基板に設置された薄いコーティングとして製作される。自立式の構成を使用した場合、集電体（アルミニウム、ニッケル、銅、または同様の金属）は、コーティングとして、電極上にスパッタされ、または蒸着され、集電体として機能し、電氣的接触を提供する。また、集電体は、高温プレスプロセスの間、電極の表面に箔として結合される。あるいは、非導電性基板上に電極がコーティングされる場合、まず、基板が適当な集電体でコーティングされ、カソードとの電氣的接触が提供される。基板材料は、金属箔、セラミック、高分子、および/または他の適当な材料である。

10

【0023】

複合材電池電極は、バインダとして、低融点電解質を用いて形成され、構成部材の間に、低い界面インピーダンスが得られる。この方法で得られる複合材電極の表面は、複合材カソードの内部に使用される低融点電解質と同じ薄い層でコーティングされ、カソードとアノードの間の電解質セパレータとして機能する。コーティングは、高イオン伝導性材料のフィラー粉末を含んでも良く、この場合、複合材セパレータが形成される。電解質セパレータコーティング上には、リチウム金属の薄いコーティングが蒸着され、アノードが形成され、これにより電池が完成する。

20

【0024】

Liイオンセルを製造する別の設計では、第1の電極は、低リチウム反応電位を有する、Liイオンインターカレーション化合物を含むアノードとして形成される。第2の電極は、第1の電極に使用される材料に比べて高い反応電位を有するLiイオンインターカレーション材料を含むカソードとして形成される。従って、形成されるアノードおよびカソードは、低融点電解質セパレータ層を用いて、相互に結合され、固体ガラス電解質結合カソード、および固体ガラス電解質結合アノードを有する全固体電池が形成される。

【0025】

10^{-3} S/cm の範囲の伝導性を有する金属酸化物電解質が製作される。ただし、全固体電池の固体電解質として、そのような材料を使用することには限界がある。一つの問題は、電解質と活性カソード材料の間の結合を形成するため、高温焼結プロセスを使用する結果として生じる、高い界面インピーダンスである。結合化には、材料間に、リチウムイオン伝導性が必要となる。しかしながら、焼結中の内部原子泳動の結果、極めて大きな界面インピーダンスが生じ、得られるセルの機能が極めて限定される。

30

【0026】

一方、リチウムリン酸窒化物（LiPON）は、 10^{-6} S/cm の範囲の、比較的低いイオン伝導性を有する固体電解質である。この材料は、通常、反応性スパッタ成膜法により、薄膜コーティングとして生成される。しかしながら、現在生成される材料は、正確な組成を有さず、低いイオン伝導性を示すものの、固体反応により、同様のイオン伝導性材料を、バルクで製作しても良い。LiPONは、300 °C の範囲の温度で軟化するガラス電解質である。製作される反応性スパッタ組成物は、 $9.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 程度の伝導性を示す。薄膜電池の構成の際には、LiPONは、 $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の薄いコーティングとして、カソード層の上部にスパッタ成膜される。その後、通常リチウムのようなアノード材料が蒸着コーティングされる。LiPONの実際の伝導性は、わずか $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、薄膜形態でのこの使用は、比較的低いレベルのセル抵抗が得られる。通常、LiPONの「高い」伝導性形態は、化学式 $\text{Li}_3\text{PN}_{0.14}\text{O}_4$ を有する。しかしながら、ガラスとして、構成要素の混合比は範囲を有し、その伝導性は、組成とともに変化する。反応性スパッタ成膜法により形成されたものと同等のイオン伝導性を有するLiPONを、バルクで生成する方法を開発することが要望されている。低融点のイオン伝導性材料の別の例は、 LiNO_3 および NaAl_2O_3 のアモルファス混合物である。Li

40

50

NO_3 と Al_2O_3 の混合物のイオン伝導性は、 10^{-6}S/cm の範囲にあり、これは、 LiPON と同様である。 LiNO_3 と LiNO_2 は、それぞれ、255 および220 の融点を有するリチウム窒化物塩である。 LiH_2PO_4 および P_2O_5 は、それぞれ、189 および340 の融点を有する固体酸である。通常、これらの塩の一つと酸の一つの間のバランス化反応では、反応生成物として、リン酸リチウム (LiPO_3 および/または Li_3PO_4) が生成する。しかしながら、反応体として少量の過剰な塩を含むと、リン酸リチウム反応生成物に分散された窒素塩を含む、反応生成物の混合物が得られる。反応性スパッタ成膜により生成された LiPON と同様のレベルのイオン伝導性を示す LiPON 混合物の形態で、分散されたりチウム窒化物塩が得られることは、予期しない結果である。得られる反応生成物は、低温では溶融しない。あるいは、使用可能な伝導性および融点特性を示す他の電解質は、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ 、 $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ 、および $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ を含む。

10

【0027】

これらの例の低融点電解質は、イオン伝導性が低いものの、この低融点により、これらは、リチウム活性電池材料および他の速いリチウムイオン伝導性材料と有効に結合し、低イオンインピーダンス界面を形成する。これらは、溶融またはほぼ溶融状態に加熱され、リチウム活性材料と界面を形成する。従来の高温焼結に関する内部原子泳動の問題、今まで実際の高温特性全固体電池の構成を妨げている問題は、生じない。低伝導性電解質が薄膜電池に使用されるのと同様の方法で、高伝導性レートを得るため、低伝導性の低融点電解質は、実際は、薄膜形態で使用される。

【0028】

低融点低伝導性電解質を用いて、電極の粉末構成成分同士の間の薄膜リンクまたは界面を形成しても良い。リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物のようなリチウム活性粉末、カーボンブラックまたは粉末状カーボンナノチューブのような導電性粉末、および 10^{-3}S/cm の範囲のイオン伝導度を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物 (LLZO) のような速いイオン伝導性固体電解質粉末は、 LiNO_2 または LiNO_3 および LiH_2PO_4 または P_2O_5 の塩および酸混合物と組み合わせられる。加圧下、比較的低温で混合物を加熱すると、塩が溶融して、酸と反応し、構造同士を結合するリチウムイオン伝導性ガラスマトリクスが生成される。一旦、構成成分の粉末全てが、in-situ形成された電解質成分により得られる低界面インピーダンスを介して、相互にリンクされると、速い LLZO 成分は、カソードの全深さにわたって、高伝導レートを提供する。

20

30

【0029】

電極 (カソードまたはアノード) を構成するため、粉末状の低融点電解質を含む粉末成分は、全て混合され、その後ペレット状またはキャスト状にホットプレスされる。熱と圧力の組み合わせにより、低融点電解質が軟化し、他の成分粉末粒子の間のボイドに流れ込む低融点電解質は、他の成分粒子同士を結合し、これらの間にイオン伝導性が得られる。速いイオン伝導性電解質成分は、電極の厚さにわたってイオン伝導する、一次リチウムイオン伝導性材料として機能する。まず、低融点電解質は、成分粒子同士の間に薄い界面層を形成し、電極全体のイオン性インピーダンスを最小限に抑制する。2つの電解質の異なる機能のため、比較的厚くて低インピーダンスの電極を構成することができる (製造、加工などを含む)。

40

【0030】

別の実施例では、低融点電解質を用いて、個々のリチウム活性粉末粒子に保護コーティングが形成される。この方法では、乾燥混合物として、十分なエネルギーを有するミル内で、リチウム活性導電性カーボンナノチューブ、および低融点電解質粉末がミル処理され、粒子間の摩擦より十分な熱が生じ、低融点電解質成分が溶融する。個々のリチウム活性粒子は、イオン伝導性ガラスの膜で個々にコーティングされ、埋設された炭素により、電子伝導性が発現される。コーティングされた粒子は、その後、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ のようなリチウムリン硫黄化物系超イオン伝導性電解質材料とともに、コーティングが劣化しないような低いエネルギーで混合される。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は、ガラス電解質コーティングを行わない場合、リチウム活性材料との間で不安定な界面を形成する可能性がある。さらに別の実施

50

例では、リチウム活性電極（アノードまたはカソード）の表面に、低融点電解質、または低融点電解質と速いリチウムイオン伝導性電解質の混合物の、薄い電解質セパレータコーティングが行われる。コーティングは、ホットプレス、またはホットロールコーティング／押出法により行われても良い。

【0031】

図1には、固体電池の1または2以上の実施例における、リチウム金属アノードを有し、スラリーコーティングの構成を表す全固体リチウム電池セルの構成の例100を示す。カソード集電体箔102は、電池の基板およびカソード集電体として使用される。箔は、ローラ104を通り、キャストリングテーブル106に載置される。スラリー108は、ミル処理により予備混合され、キャストリングテーブルに供給される。スラリーは、活性カソード粉末、低融点電解質粉末、速いイオン伝導性電解質粉末、および導電性粉末を含むキャリア液体を含む。スラリー内の構成成分の粉末との間の化学的安定性に基づいて、および気化により容易に除去されるような十分な蒸気圧を有することに基づいて、スラリーの液体成分として、アセトニトリルのような液体が選定される。基板がキャストリングテーブル106を通過した際に、スラリー108は、箔基板102にコーティングされる。得られるコーティングの厚さの制御には、ドクターブレード110が使用される。

【0032】

コーティングされた箔112は、ドライヤオープン114を通過し、気化によりキャリア液体が除去され、キャストは、ホットロール116の通過の前に予備加熱される。コーティングされた箔112は、ホットローラ116を通過する。ローラ116の温度は、通常、約500 未満である。ローラ116の温度は、低融点電解質の溶融または軟化に十分であり、これにより、粒子がローラにより印加される力で相互に近づくようにプレスされると、ローラの圧力の下、低融点電解質が、構成成分粉末粒子同士のボアおよびギャップに流れ込む。

【0033】

次に、カソードキャスト120の上部に電解質セパレータスラリー118がコーティングされる。電解質セパレータスラリー118は、電解質粉末と、アセトニトリルのような液体キャリアである。スラリー118は、任意で、速い伝導性電解質粉末、および低融点成分を含有しても良い。ドクターブレード124を用いて、キャストの厚さが制御される。次に、マルチレイヤキャスト122は、ドライヤオープン126を通過し、コーティングからキャリア液体が除去される。ホットローラ128により、熱および圧力が印加され、カソードの表面にコーティングされた電解質粉末が溶融または軟化する。溶融と同時に、低融点電解質の少なくとも一部は、カソードに入り、集電体箔上に、一体化ガラス電解質結合およびコーティングカソードキャスト132が得られる。最後に、アノード箔130がホットプレスされ、ホットローラ134により、ガラス電解質コーティングの表面に結合され、セルキャスト136が完成する。箔130は、リチウム箔、銅箔、リチウムコーティングされた銅箔、または他の適当なアノードもしくはアノード集電体材料であっても良い。あるいは、アノードは、真空蒸着で設置されても良い。リチウムが使用されない場合、リチウムアノードは、最初に、セルの初期充電の際に、リチウムがアノード集電体の下部にめっきされることで形成されても良い。固体電池セル140は、全固体リチウム電池セルの代表構造を表し、カソード集電体／基板148、複合材カソード146、ガラス電解質コーティング144、およびアノード／アノード集電体142を有する。

【0034】

図2には、固体電池の1または2以上の実施例における、アノード集電体箔を有し、スラリーコーティングの構成で表される全固体リチウム電池セルの構成の例200を示す。リチウム金属アノードの代わりに、活性アノードが使用される。リチウム金属アノードセルの構成と同様に、電池の基板およびカソード集電体として、カソード集電体箔102が使用される。箔102は、ローラ104を通過し、キャストリングテーブル106に載置される。ドクターブレード110を用いて、基板上に、活性カソード粉末、低融点電解質粉末、速いイオン伝導性電解質粉末、導電性粉末、およびキャリア液体スラリー108がコーティングされる。スラリーは、オープン114で乾燥され、ホットローラ116を用いてカレンダー処理され、構

造が相互に結合する。

【0035】

次に、ドクターブレード124を用いて、カソードキャスト120上に、電解質セパレータ粉末118のスラリーがコーティングされる。電解質セパレータ粉末118は、電解質反応体粉末、およびアセトニトリルのようなキャリア液体である。スラリー118は、任意で、速い伝導性電解質粉末、および低融点成分を有しても良い。得られたキャスト112は、オープン126で乾燥される。ホットローラ128の与える熱および圧力により、低融点電解質材料がカソードおよびセパレータ内に流れ込み、構造が相互に結合される。次に、ドクターブレード206を用いて、セパレータコーティング202の上に、活性アノード材料204のスラリーがコーティングされる。マルチレイヤキャスト232は、乾燥および任意の予備加熱のため、オープン210を通過し、その後、電解質の再流動およびカレンダー化のため、ホットローラ208を通過し、構造が相互に結合される。最後に、ホットローラ134により、セルキャスト212の形成された活性アノード層216の表面に、アノード集電体箔214がホットプレスされ、セルキャスト218が完成する。あるいは、アノード集電体は蒸着により設置されても良い。カソード層の適当な活性材料は、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (LiNiCoMnO_2) であり、適当なアノード活性材料は、リチウムチタン酸化物 (LTO) である。この組み合わせでは、平均電圧が約2.0Vのセルが得られる。固体電池セル220は、全固体リチウム電池セルの代表構造を表し、カソード集電体/基板230、複合材カソード228、ガラス電解質コーティング226、複合材アノード224、およびアノード/アノード集電体222を有する。

10

20

【0036】

図3には、固体電池の1または2以上の実施例における、ホットプレス電極粉末の構成を表す全固体リチウムイオン電池セルの構成の例300を示す。セルの基本構造は、図1および図2に示したセルと同様である。ただし、ある実施例では、液体キャリアを使用して基板上にキャストするスラリーを形成する代わりに、電極粉末材料は、自立式のペレットまたはウェハにホットプレスされる。カソードおよびアノードペレットを使用して、一体化回路チップまたはペレット状構成を有する電池が形成される。キャスト電極の場合、低融点電解質は、粒子間伝導に対する低界面インピーダンスの提供、および構成成分粉末同士の結合という、二重の機能を発揮する。秤量された電極またはセパレータ粉末混合物がダイに配置され、約300 の温度でホットプレスされる。この温度は、粉末の低融点電解質成分が再流動し、構成成分粉末同士が結合するのに十分である。ダイの形状、およびダイに設置される粉末量は、得られるペレットまたはウェハの物理的寸法を定める。

30

【0037】

図3において、秤量されたカソード粉末混合物302、セパレータ粉末304、および活性アノード粉末306は、加熱ダイ314のキャビティ310に、それぞれ個々に配置され、電源316からの加熱素子318により、ダイが加熱され、ピストン308によりホットプレスされ、電池セルの各構成層が形成される。ダイは、角柱状のカソード324、角柱状の電解質セパレータ322、および角柱状の活性アノード320を形成するように構成される。同様に、ダイは、カソード326、セパレータ330、アノード332で表されるディスク状のセル部材を形成するように構成されても良く、あるいは他の構成を有しても良い。構成層の厚さは、使用する粉末の量に依存する。個々の部材334、336、338は、参照符号340に示すような加熱ダイにいっしょに配置され、ピストン342でホットプレスされても良い。この場合、部材は、いっしょに溶融し、最終的なセル構造が形成される。ダイ340のキャビティ形状は、セル部材に所望の形状が得られるように選定され、角柱状セル344、ディスク状セル328、または他の形状が形成される。アノードおよびカソードの集電体は、セルのアノードおよびカソードの表面に、箔として真空蒸着され、またはホットプレスされても良い。

40

【0038】

図4には、1または2以上の固体電池の実施例における、全固体リチウムイオン電池セルの例400を示す。基板およびアノードとして、リチウムマグネシウム合金が使用され得る。リチウムマグネシウム合金箔402は、ローラ404を通過し、キャストリングテーブル406

50

に載置される。ドクターブレード410を用いて、リチウムマグネシウム箔402に、電解質セパレータ材料408がキャストされる。コーティングされた箔412は、ドライヤオープン414を通過し、気化によりキャリア液体が除去され、ホットローラ416を通過する前に、キャストが予備加熱される。乾燥およびホットロール処理の後、電解質の溶融部分が再流動化し、連続コーティングが形成され、ドクターブレード424を用いて、アノード - セパレータキャスト420の電解質セパレータ層の上に、カソードコーティング材料418が設置される。アノード、セパレータ、カソードスタック422は、ドライヤオープン426で乾燥され、ホットローラ428でホットロール処理される。その後、完成したアノード、セパレータ、カソードスタック432に、ホットローラ434で集電体箔層430を設置し、得られたセルキャスト436を相互に結合することにより、セル構造が完成する。固体電解質コーティングを有するアノードは、液体または高分子のような有機電解質を使用する電池を含む、他の種類の電池に有益であることに留意する必要がある。固体電池セル440は、全固体リチウム電池セルの代表構造であり、リチウムマグネシウム合金アノード / 基板448、複合材カソード446、ガラス電解質コーティング444、およびカソード集電体442を有する。箔402は、銅箔のような不活性材料であっても良い。そのような実施例では、リチウムアノードは、最初の充電サイクル中に形成される。

10

【 0 0 3 9 】

図5には、1または2以上の固体電池の実施例における、全固体リチウムイオン電池セルの例500を示す。例500では、押出ダイ510を用いて、カソード材料508、セパレータ材料506、およびアノード材料504が共押出される。押し出された材料は、ローラ502に供給され、カソード集電体512およびアノード集電体514が、得られた電池構造に積層される。次に、図に示すように、バッテリー構造の連続ウェブは、レーザ切断テーブル516により、個々のバッテリーセルに切断される。固体電池セル520は、全固体リチウムイオン電池セルの代表構造であり、カソード集電体 / 基板528、複合材カソード526、セパレータ材料524、複合材アノード522、およびアノード集電体530を有する。

20

【 0 0 4 0 】

図6には、1または2以上の固体電池の実施例における、全固体リチウムイオン電池の例600を示す。例600では、ダイ606が使用され、カソード材料604とセパレータ材料602が共押出される。ローラ610により、カソードセパレータ構造のカソード側に、カソード集電体608が積層される。アノード成膜チャンバ626において、蒸着装置622を用いた蒸着により、カソード - セパレータスタック624のセパレータの表面に、アノードコーティングが設置される。蒸着されるリチウムの成膜パターンを定める一連の開放窓領域を有する連続マスク612が構成される。これは、同じ速度で、押し出されたカソード / セパレータの表面上を移動し、アノード材料が成膜されるセパレータ表面の特定の領域が定められる。電池構造628は、セパレータ表面に沿って設置された、一連のアノードの一例を示す。そのようなパターン化された成膜は、連続ウェブを個々のセルに切断することを容易化する。例えば、セルは、切断線に沿ったアノードとカソードの短絡の問題が生じないように、破線630で示された個々のセルの間で切断される。

30

【 0 0 4 1 】

セパレータの表面に、予備切断されたアノード集電体を熱積層する際には、ホットプレス616が利用される。アノード集電体は、供給リール614から搬送され、ホットプレス616を通り、ここでセパレータに積層される。予備切断アノード集電体用の残りのキャリアテープは、巻き取りスプール618により回収される。蒸着および熱積層は、連続して行われ、蒸着リチウムは、ウェット層として機能し、その後の熱結合化アノード集電体構造の結合を高める。熱結合化アノード構造は、リチウム、銅、または他の適当な材料であっても良い。あるいは、蒸着チャンバ626は、リチウム層の代わりに、アノード構造として銅を設置しても良い。銅は集電体として機能し、これによりリチウムは、最初の充電時にカソードからめっきされた際に、アノードとして形成される。

40

【 0 0 4 2 】

図7には、複数のセルを有する全固体リチウムイオン電池の例700を示す。これらは、ア

50

ルミニウム集電体702、ゾルゲルLLZOガラスセパレータ704、ゾルゲルLLZO結合LTOアノード706、およびゾルゲルLLZO結合カソード708で構成される。この全固体電池の例は、カソード、カソード集電体、カソード、セパレータ、アノード、アノード集電体、アノード、セパレータ、カソード等、交互の一連の層を用いて構成される。

【0043】

(結論)

再充電可能な固体電池の電極の実施例について説明した。少なくともいくつかの実施例では、電極は、電気化学的活性粉末材料、および熔融性固体電解質で製作される。熔融性無機固体電解質は、電気化学的活性粉末材料を相互に結合し、電極が形成されるように構成される。

10

【0044】

再充電可能な固体電池の電極の実施例について説明した。少なくともいくつかの実施例では、電極は、電気化学的活性粉末材料、および熔融性無機固体電解質から製作される。熔融性無機固体電解質は、電気化学的活性粉末材料を相互に結合し、電極が形成されるように構成される。

【0045】

再充電可能な固体電池の実施例について説明した。少なくともいくつかの実施例では、電池は、金属箔アノード基板、およびセパレータから製作され、これは、金属箔アノード基板にロールキャストされ、アノード - セパレータキャストが形成される。

【0046】

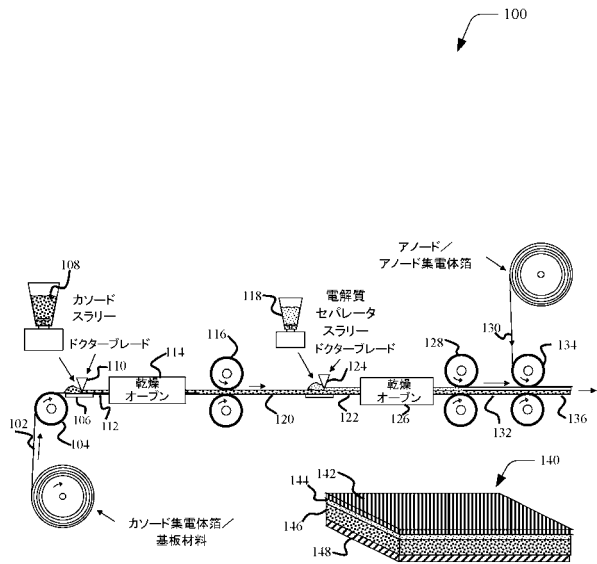
再充電可能な固体電池用のアノードの実施例について説明した。少なくともいくつかの実施例では、アノードは、リチウム活性粉末材料、および熔融性無機固体電解質から製作される。熔融性無機固体電解質は、リチウム活性粉末材料の個々の粒子に、保護コーティングを形成するように構成される。

20

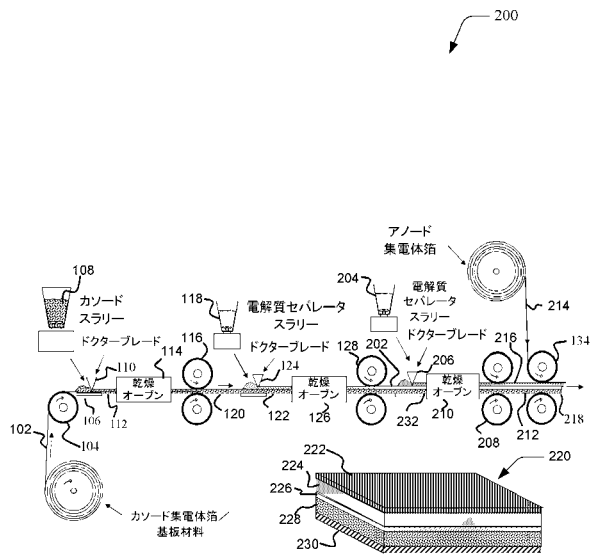
【0047】

構造的特徴および/または方法的態様に関し、実施例について説明したが、特許請求の範囲に記載の実施例は、必ずしも、示された特定の特徴物または態様に限定されないことが理解される。むしろ、特定の特徴および態様は、特許請求の範囲の実施例を実施するための一例として開示されたものである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

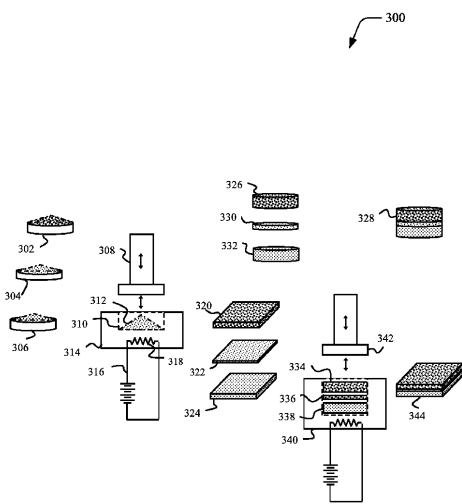
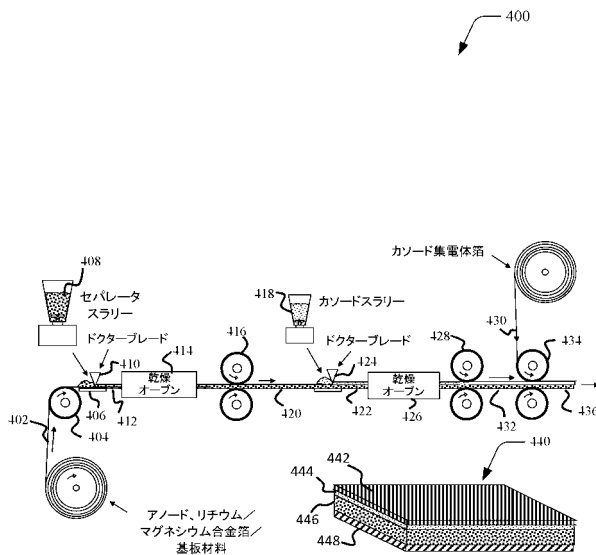


FIG. 3

【図 4】



【図5】

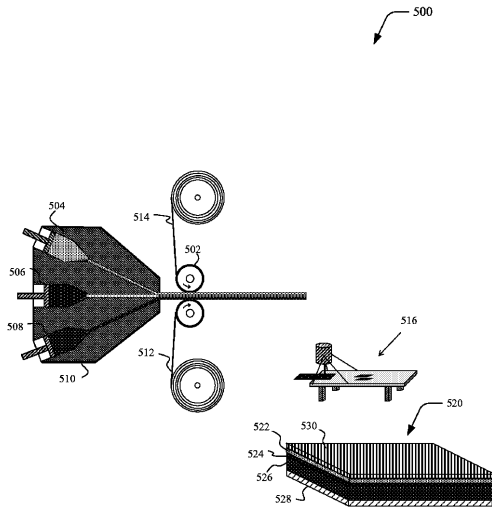


FIG. 5

【図6】

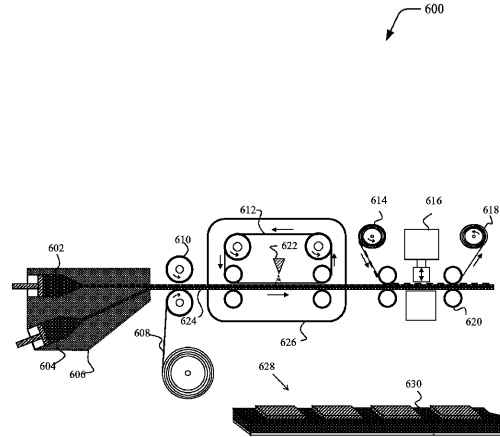
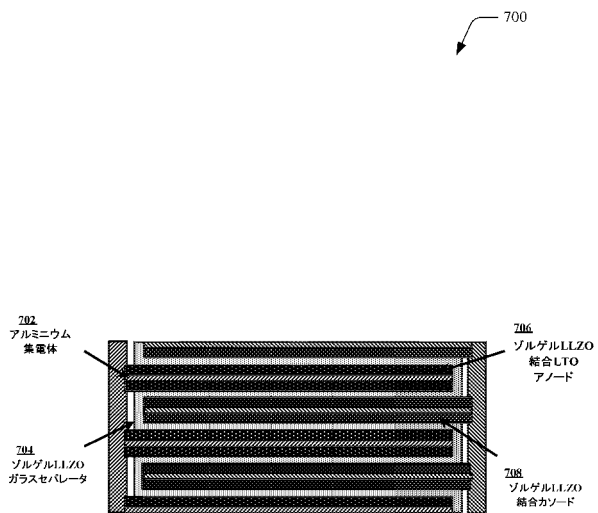


FIG. 6

【図7】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/063160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/13 H01M4/62 H01M10/04
 ADD. H01M10/052 H01M10/0562 H01M4/131 H01M4/139 H01M4/02

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	JP 2012 099315 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 May 2012 (2012-05-24) paragraphs [0001], [0008], [0009], [0028], [0031], [0032], [0033], [0035], [0036], [0037], [0042] -----	1-4
X	JP 2012 146479 A (IDEMITSU KOSAN CO; UNIV TOTTORI) 2 August 2012 (2012-08-02) paragraphs [0001], [0024], [0025] -----	1,3,4
X	JP 2009 176741 A (KYOCERA CORP) 6 August 2009 (2009-08-06) paragraphs [0007], [0031], [0047], [0059], [0060], [0062] -----	1
X	US 2003/118897 A1 (MINO SHINJI [JP] ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraphs [0002], [0057] -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2013

Date of mailing of the international search report

25/03/2014

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

Fauché, Yann

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2013/063160**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-4(partially)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2013/ 063160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-4

This first group of claims relates to a "meltable inorganic solid electrolyte configured to bond the electrochemically active powder material together" (see claim 1).

2. claims: 5-8

This second group of claims relates to "an anode-separator casting that includes a separator that is roll cast" on a metal foil anode substrate (see claim 5).

3. claims: 9, 10

This third group of claims relates to a "meltable temperature inorganic solid electrolyte configured to form a protective coating on individual particles" of a lithium active powder material (see claim 9).

International Application No. PCT/ US2013/ 063160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-4(partially)

LACK OF CLARITY

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1 and 2 are not clear.

* Claims 1 and 2 do not meet the requirements of Article 6 PCT because the matter for which protection is sought is not clearly defined. Through the wordings "configured to bond the electrochemically active powder material" or "configured to further bond the electrochemically active powder material", said claims attempt to define the subject-matter in terms of the result to be achieved (a better bonding, and thereby a better conductivity), which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result (the technical features of the solid electrolyte that allows said electrolyte to bond the electrochemically active powder material together are not specified in the claims).

NO MEANINGFUL SEARCH POSSIBLE

Independent claim 1 fails to comply with the requirement of Article 6 PCT (clarity) to such an extent that it is difficult to make a meaningful search of the subject-matter of said claim.

RESTRICTION OF THE SEARCH

In view of the description (see especially paragraphs 24 and 25), the currently claimed bonding between the inorganic solid electrolyte and the electrochemically active powder material appears to be achieved only when a so-called "low melt temperatures electrolyte" is used and when the manufacturing does not involve a temperature higher than 600°C (see paragraph 17). The following examples of so-called "low melt temperatures electrolytes" are mentioned in the description (see paragraph 24): LiPON (when properly manufactured), $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-WO}_3$, $\text{LiBr-Li}_2\text{O-WO}_3$, and $\text{LiBr-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. These inorganic solid electrolyte materials apparently soften at temperatures below 600°C (see paragraph 17).

With due regard to the teaching of the application in the context of the claimed invention first mentioned in the claims (claims 1-4), this Authority has therefore decided to restrict the search to the following subject-matter:

An electrode of a rechargeable solid-state battery, the electrode comprising: an electrochemically active powder material; and an inorganic solid electrolyte comprising one of LiPON, $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-WO}_3$, $\text{LiBr-Li}_2\text{O-WO}_3$, or $\text{LiBr-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, wherein said powder material and said solid electrolyte are bonded together at a temperature lower than 600°C.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO

International Application No. PCT/ US2013/ 063160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines C-IV, 7.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/063160

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2012099315	A	24-05-2012	NONE	

JP 2012146479	A	02-08-2012	NONE	

JP 2009176741	A	06-08-2009	JP 5132614 B2	30-01-2013
			JP 2009176741 A	06-08-2009

US 2003118897	A1	26-06-2003	US 2003118897 A1	26-06-2003
			WO 02065573 A1	22-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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, NE, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, 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

(72)発明者 ジョンソン, ロニー ジー.

アメリカ合衆国 98052-6399 ワシントン州 レッドモンド ワン マイクロソフト
ウェイ マイクロソフト コーポレーション エルシーエー - インターナショナル パテンツ 内

(72)発明者 ジョンソン, デイヴィッド ケイ.

アメリカ合衆国 98052-6399 ワシントン州 レッドモンド ワン マイクロソフト
ウェイ マイクロソフト コーポレーション エルシーエー - インターナショナル パテンツ 内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA13 AA19 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB12

DA13 EA12 GA02 GA03 GA10 GA22 HA14