

【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12月17日(2020.12.17)

【公表番号】特表2019-534539(P2019-534539A)

【公表日】令和1年11月28日(2019.11.28)

【年通号数】公開・登録公報2019-048

【出願番号】特願2019-523729(P2019-523729)

【国際特許分類】

H 01 M 10/0562 (2010.01)

H 01 B 1/06 (2006.01)

C 01 G 33/00 (2006.01)

【F I】

H 01 M 10/0562

H 01 B 1/06 A

C 01 G 33/00 A

【手続補正書】

【提出日】令和2年11月6日(2020.11.6)

【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】

(a) 固体電解質(SSE)と；

(b) 金属、金属酸化物、または金属合金であるコーティング層と
を含む固体電解質材料。

【請求項2】

固体電解質がリチウム含有SSE、ナトリウム含有SSE、またはマグネシウム含有SSEである、請求項1記載の固体電解質材料。

【請求項3】

固体電解質がガーネット構造を備えたリチウム含有SSEである、請求項1記載の固体電解質材料。

【請求項4】

固体電解質が式I：

$Li_A L_B G_C J_D Zr_E O_F$ (I)

を有し、式中

Aは4～8であり；

Bは1.5～4であり；

Cは0～2であり；

Dは0～2であり；

Eは0～2であり；

Fは10～13であり；

LはYまたはLaであり；

GはAl、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、またはTaであり；かつ

JはAl、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、またはTaであり；

ここでGとJは異なる、請求項1記載の固体電解質材料。

【請求項5】

固体電解質が式 :

Li_ALa_BGe_CJ_DZr_EO_F

を有し、式中

Aは4～8であり；

Bは1.5～4であり；

Cは0～2であり；

Dは0～2であり；

Eは0～2であり；

Fは10～13であり；

LaはLaであり；

CaはCaであり；かつ

TaはTaである、請求項1記載の固体電解質材料。

【請求項6】

SSEがLi_{6.75}La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂である、請求項1記載の固体電解質材料。

【請求項7】

コーティング層の厚さが約1nm～約100nmである、請求項1～6のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項8】

コーティング層がZn、Sn、Al、Si、Ge、Ga、Cu、Fe、Ti、Ni、Mg、Sb、Bi、Au、Ag、およびInからなる群より選択される金属であるか、またはLiもしくはNaと合金化し得、かつZn、Sn、Al、Si、Ge、Ga、Cu、Fe、Ti、Ni、Mg、Sb、Bi、Au、Ag、Inからなる群より選択される金属を含む金属合金である、請求項1～7のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項9】

コーティング層がZnの酸化物である、請求項1～7のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項10】

コーティング層がSnO、SnO₂、Al₂O₃、SiO₂、GeO、GeO₂、GaO、Ga₂O₃、V₂O₃、V₂O₅、VO₂、CuO、CuO₂、FeO、Fe₂O₃、TiO、TiO₂、NiO、Ni₂O₃、Li₂PO₂N、CoO₂、Co₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₅、およびBi₂O₃からなる群より選択される金属酸化物である、請求項1～7のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項11】

コーティング層がZnOまたはZnO₂である、請求項9記載の固体電解質材料。

【請求項12】

コーティング層による固体電解質の表面被覆率が約80%～約100%である、請求項1～11のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項13】

カソード活物質層と；

アノード活物質層と；

請求項1～12のいずれか一項記載の固体電解質材料と
を含む固体セル。

【請求項14】

約10⁻³・cm²～約1200⁻³・cm²の表面界面抵抗を有する、請求項1～13のいずれか一項記載の固体電解質材料。

【請求項15】

固体電解質上にコーティング層を塗布する工程；および
固体電解質材料を調製するためにコーティング層を加熱する工程
を含む、請求項1記載の固体電解質材料を製造する方法。

【請求項16】

塗布する工程が原子層堆積法(ALD)、プラズマALD、化学気相成長法(CVD)、減圧CVD、プラズマCVD、物理気相成長法(PVD)、エピタキシー法、電気化学めつき法、無電解堆積法、

溶液法、またはこれらの組み合わせを用いる工程である、請求項15記載の方法。

【請求項 17】

塗布する工程が原子層堆積法または溶液法を用いる工程である、請求項15または16記載の方法。

【請求項 18】

コーティング層を加熱する工程が固体電解質上にコーティング層を塗布する工程中に起こる、請求項15～17のいずれか一項記載の方法。

【請求項 19】

加熱する工程がアニーリングする工程を含む、請求項15～18のいずれか一項記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 5】

いくつかの態様では、(c)におけるアニーリングは約400～約600の温度で行われる。

[本発明1001]

(a) 固体電解質(SSE)と；

(b) 金属、金属酸化物、または金属合金であるコーティング層と
を含む固体電解質材料。

[本発明1002]

コーティング層による固体電解質の表面被覆率が約40%～約100%である、本発明1001
の固体電解質材料。

[本発明1003]

固体電解質がリチウム含有SSE、ナトリウム含有SSE、またはマグネシウム含有SSEであ
る、本発明1001または1002の固体電解質材料。

[本発明1004]

固体電解質がリチウム含有SSEである、本発明1001～1003のいずれかの固体電解質材料

[本発明1005]

固体電解質がガーネット構造を備えたリチウム含有SSEである、本発明1001～1004のい
ずれかの固体電解質材料。

[本発明1006]

固体電解質が式I：

Li_ALa_BG_CJ_DZr_EO_F (I)

を有し、式中

Aは4～8であり；

Bは1.5～4であり；

Cは0～2であり；

Dは0～2であり；

Eは0～2であり；

Fは10～13であり；

LaはYまたはLaであり；

GはAl、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、またはTaであり；かつ

JはAl、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、またはTaであり；

ここでGとJは異なる、本発明1001～1005のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1007]

SSEがLi₅La₃Nb₂O₁₂、Li₅La₃Ta₂O₁₂、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li₆La₂SrNb₂O₁₂、Li₆La₂BaNb₂O₁₂

、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Y}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Y}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{TaZrO}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.7}\text{BaLa}_2\text{Nb}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{BaLa}_2\text{Ta}_{1.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、および $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ からなる群より選択される、本発明1001～1006のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1008]

SSEが $\text{Li}_{6.75}\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ である、本発明1001～1007のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1009]

SSEの厚さが約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ である、本発明1001～1008のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1010]

コーティング層の厚さが約 1nm ～約 100nm である、本発明1001～1009のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1011]

コーティング層が金属である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1012]

コーティング層が Zn 、 Sn 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Cu 、 Fe 、 Ti 、 Ni 、 Mg 、 Sb 、 Bi 、 Au 、 Ag 、および In からなる群より選択される金属である、本発明1001～1011のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1013]

コーティング層が金属酸化物である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1014]

コーティング層が Zn 、 Sn 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Cu 、 Fe 、 Ti 、 Ni 、 Mg 、 Sb 、 Bi 、 Au 、 Ag 、および In からなる群より選択される金属の酸化物である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1015]

コーティング層が ZnO 、 ZnO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 GaO 、 Ga_2O_3 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 VO_2 、 CuO 、 CuO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_5 、および Bi_2O_3 からなる群より選択される金属酸化物である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1016]

コーティング層が金属合金である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1017]

コーティング層が、 Li および Li と合金化し得る金属を含む金属合金である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1018]

Li と合金化し得る金属が Zn 、 Sn 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Cu 、 Fe 、 Ti 、 Ni 、 Mg 、 Sb 、 Bi 、 Au 、 Ag 、 In 、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、本発明1017の固体電解質材料。

[本発明1019]

コーティング層が、 Na および Na と合金化し得る金属を含む金属合金である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1020]

Na と合金化し得る金属が Zn 、 Sn 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Cu 、 Fe 、 Ti 、 Ni 、 Mg 、 Sb 、 Bi 、 Au 、 Ag 、 In 、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、本発明1019の固体電解質材料。

[本発明1021]

金属酸化物が ZnO である、本発明1001～1010のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1022]

コーティング層による固体電解質の表面被覆率が約 60% ～約 100% である、本発明1001

～1021のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1023]

コーティング層による固体電解質の表面被覆率が約80%～約100%である、本発明1001～1022のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1024]

約10 \cdot cm²～約1200 \cdot cm²の表面界面抵抗を有する、本発明1001～1023のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1025]

約10 \cdot cm²～約800 \cdot cm²の表面界面抵抗を有する、本発明1001～1024のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1026]

約10 \cdot cm²～約400 \cdot cm²の表面界面抵抗を有する、本発明1001～1025のいずれかの固体電解質材料。

[本発明1027]

(a) カソード活物質層と；
(b) アノード活物質層と；
(c) 本発明1001～1026のいずれかの固体電解質材料と
を含む固体電池。

[本発明1028]

(a) 固体電解質上にコーティング層を塗布する工程；および
(b) 固体電解質材料を調製するために(a)の複合物を加熱する工程
を含む、本発明1001の固体電解質材料を製造する方法。

[本発明1029]

(a) における塗布が原子層堆積法(ALD)、プラズマALD、化学気相成長法(CVD)、減圧CVD
、プラズマCVD、物理気相成長法(PVD)、エピタキシー法、電気化学めつき法、無電解堆積
法、溶液法、またはこれらの組み合わせを用いることである、本発明1028の方法。

[本発明1030]

(a) における塗布が原子層堆積法または溶液法を用いることである、本発明1028または1029の方法。

[本発明1031]

(b) における加熱が約50～約300の温度で行われる、本発明1028～1030のいずれかの
方法。

[本発明1032]

(b) における加熱が約75～約125の温度で行われる、本発明1028～1031のいずれかの
方法。

[本発明1033]

(c) (b)の複合物をアニーリングする工程
をさらに含む、本発明1028～1032のいずれかの方法。

[本発明1034]

(c) におけるアニーリングが約100～約1000の温度で行われる、本発明1033の方法。

[本発明1035]

(c) におけるアニーリングが約400～約600の温度で行われる、本発明1033または1034の
方法。