

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-282948

(P2010-282948A)

(43) 公開日 平成22年12月16日 (2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	5 G 3 O 1
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 1	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-9118 (P2010-9118)
 (22) 出願日 平成22年1月19日 (2010.1.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-112030 (P2009-112030)
 (32) 優先日 平成21年5月1日 (2009.5.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100108800
 弁理士 星野 哲郎
 (72) 発明者 土田 靖
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 川本 浩二
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

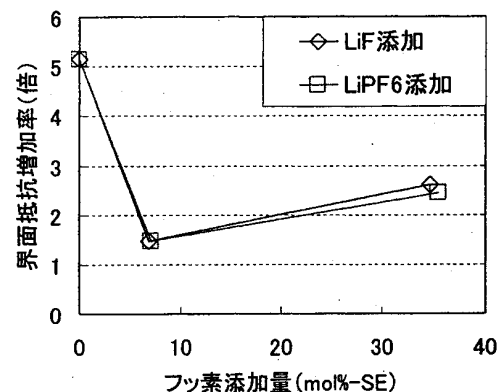
(54) 【発明の名称】 固体電解質材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】全固体二次電池において、固体電解質と電極活物質との界面にて高抵抗部位が生成されることを抑制することが可能な固体電解質材料を提供する。

【解決手段】電極活物質と反応して高抵抗部位を形成しやすい硫化物系固体電解質材料に対して、フッ化物を添加したのちに非晶質化処理を行った固体電解質材料を用いることを特徴とする。該固体電解質二次電池においては、活物質表面にニオブ酸リチウムの如きイオン導電性酸化物を被覆した酸化物系正極活物質を用いることが好ましい。

【選択図】 図 1 0



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極活物質と反応し高抵抗部位を形成し得る固体電解質材料であって、フッ素を含有することを特徴とする固体電解質材料。

【請求項 2】

硫化物系固体電解質材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質材料。

【請求項 3】

前記フッ素の含有量が当該固体電解質材料に対して 0.1 モル % 以上 20 モル % 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の固体電解質材料。

【請求項 4】

F - NMR で 190 ppm 付近にピークを有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の固体電解質材料。

【請求項 5】

骨格元素としてリン (P) を含有し、P - NMR で 40 ppm 付近にピークを有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の固体電解質材料。

【請求項 6】

電極活物質と、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の固体電解質材料とを含有することを特徴とする電極体。

【請求項 7】

前記電極活物質の表面が、酸化物により被覆されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電極体。

【請求項 8】

前記酸化物がイオン伝導性酸化物であることを特徴とする請求項 7 に記載の電極体。

【請求項 9】

前記イオン伝導性酸化物が、ニオブ酸リチウムであることを特徴とする請求項 8 に記載の電極体。

【請求項 10】

前記電極活物質が正極活物質であることを特徴とする請求項 6 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の電極体。

【請求項 11】

前記正極活物質が酸化物系正極活物質であることを特徴とする請求項 10 に記載の電極体。

【請求項 12】

正極層と、負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体電池であって、

前記正極層、前記負極層および前記固体電解質層の少なくとも一つが、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の固体電解質材料を含有することを特徴とする全固体電池。

【請求項 13】

前記正極層が、請求項 6 から請求項 11 までのいずれかに記載の電極体であることを特徴とする請求項 12 に記載の全固体電池。

【請求項 14】

固体電解質材料の構成元素を含む原料組成物にフッ化物を添加した後、非晶質化処理を行うことを特徴とする固体電解質材料の製造方法。

【請求項 15】

前記フッ化物が、前記固体電解質材料の骨格元素を含有することを特徴とする請求項 14 に記載の固体電解質材料の製造方法。

【請求項 16】

前記フッ化物を、フッ素に換算して当該固体電解質材料に対して 0.1 モル % 以上 20 モル % 以下の範囲内で添加することを特徴とする請求項 14 または請求項 15 に記載の固体電解質材料の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体電池に用いられる固体電解質材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として優れた電池（例えばリチウム電池）の開発が重要視されている。また、情報関連機器や通信関連機器以外の分野では、例えば自動車産業界において、電気自動車やハイブリッド自動車に用いられるリチウム電池等の開発が進められている。

10

【0003】

ここで、従来市販されているリチウム電池には、可燃性の有機溶媒を用いた有機電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対して、液体電解質を固体電解質に変更した全固体電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

【0004】

このような全固体電池は、正極層および負極層と、これらの間に配置される固体電解質層とを備える。したがって、正極活物質のみを用いて粉末成形により正極層を構成する場合、電解質が固体であるため、電解質が正極層の内部へ浸透しにくく、正極活物質と電解質との界面が低減し、電池性能が低下してしまう。それゆえ、正極活物質の粉末と固体電解質材料の粉末とを混合した混合粉末を含有する正極合剤を用いて正極層とすることにより、界面の面積を増大させている。

20

しかしながら、正極合剤を用いて粉末成形により正極層を構成した場合、正極活物質と固体電解質材料との界面をリチウムイオンが移動する際の界面抵抗が増大しやすい。これは、正極活物質と固体電解質材料とが反応することにより、正極活物質の表面に高抵抗部位が形成されるためであると言われている（非特許文献1）。

【0005】

固体電解質材料としては硫化物固体電解質材料が知られており、硫化物固体電解質材料は Li イオン伝導性が高く電池の高出力化を図る上で有用である。例えば特許文献1においては、硫化物固体電解質材料として $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系結晶化ガラスが開示されている。しかしながら、上述の理由から、硫化物固体電解質材料の Li イオン伝導性を高めたとしても、正極合剤に硫化物固体電解質材料を用いた場合には十分な性能は得られない。

30

【0006】

そこで、従来から、正極活物質および固体電解質材料の界面に着目し、全固体電池の性能向上を図る試みがなされている。例えば、非特許文献1においては、 LiCoO_2 （正極活物質）の表面を LiNbO_3 （ニオブ酸リチウム）で被覆した材料が開示されている。この技術は、 LiCoO_2 の表面を LiNbO_3 で被覆することで、 LiCoO_2 および固体電解質材料の反応を抑制し、界面抵抗を低減させ、電池の高出力化を図ったものである。

40

【0007】

また、負極活物質と固体電解質材料とが反応し、負極活物質の表面に高抵抗部位が形成され、負極活物質と固体電解質材料との界面をリチウムイオンが移動する際の界面抵抗が増大することも知られている（特許文献2）。この問題を解決するために、特許文献2においては、第1の固体電解質層（硫化物系固体電解質材料）と金属リチウムの負極との間に、第1の固体電解質層よりもイオン伝導性が低く、第1の固体電解質と化学的に反応しない第2の固体電解質層が形成された全固体電池が開示されている。この技術は、第2の固体電解質層を形成することで、硫化物系固体電解質材料と金属リチウムとの反応を抑制するものである。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-228570号公報

【特許文献2】特開2004-206942号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Narumi Ohta et al., "LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries", Electrochemistry Communications 9 (2007) 1486-1490

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

非特許文献1には、LiCoO₂（正極活物質）の表面上に、LiNbO₃の前駆体を含むコート溶液を塗布し、その後、酸素雰囲気中で熱処理することによって、LiCoO₂の表面をLiNbO₃で被覆する方法が開示されている。正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制するためには、正極活物質粒子の表面をLiNbO₃で被覆する必要がある、しかも正極活物質粒子の表面を薄く均一にLiNbO₃で被覆することが望ましい。このような方法としては、転動流動コーティング法が用いられる。しかしながら、転動流動コーティング法はバッチ処理であり、また装置が大型であることから、製造コストが高いという問題がある。また、LiNbO₃はLiCoO₂（正極活物質）表面への接着力が弱く、せん断力が加えられると容易に剥がれてしまう。転動流動コーティング装置には凝集解砕機構（スクリーン）が設けられているため、LiNbO₃の剥がれを完全に抑制するのは困難である。

20

【0011】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電極活物質との界面にて高抵抗部位の生成を抑制することが可能な固体電解質材料を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明は、電極活物質と反応し高抵抗部位を形成し得る固体電解質材料であって、フッ素を含有することを特徴とする固体電解質材料を提供する。

30

【0013】

本発明によれば、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、全固体電池とした際には、電極の電位によって電極活物質と固体電解質材料との接触部分において電極活物質中の金属元素と固体電解質材料中のフッ素とが反応して安定なフッ化物が形成される、あるいは、固体電解質材料自体の電気化学的安定性が向上すると考えられ、電極活物質と固体電解質材料との界面に高抵抗部位が生成されるのを抑制することができる。

【0014】

本発明の固体電解質材料は硫化物系固体電解質材料であることが好ましい。硫化物系固体電解質材料はイオン伝導性に優れているからである。

40

【0015】

また本発明においては、上記フッ素の含有量が当該固体電解質材料に対して0.1モル%以上20モル%以下の範囲内であることが好ましい。フッ素の含有量が多すぎるとイオン伝導度が低下し、またフッ素の含有量を多くしても界面抵抗低減の効果は増大しないからである。また、フッ素の含有量が少なすぎても界面抵抗低減の効果が十分に得られないからである。

【0016】

さらに本発明の固体電解質材料は、F-NMRで190ppm付近にピークを有することが好ましい。例えば、固体電解質材料の構成元素を含有する原料組成物とフッ化物とを用いて固体電解質材料を合成した場合、このピークは固体電解質材料の合成時に用いたフ

50

ッ化物では観測されないはずの新たなピークであり、固体電解質材料はフッ化物が単に混合されたものではなく、その一部がフッ化されたものであるといえる。

【0017】

また本発明の固体電解質材料は、骨格元素としてリン(P)を含有し、P-NMRで40ppm付近にピークを有することが好ましい。例えば、固体電解質材料の構成元素を含有する原料組成物とフッ化物とを用いて固体電解質材料を合成した場合、このピークは、固体電解質材料の骨格構造においても固体電解質材料の合成時に用いたフッ化物においても観測されないはずの新たなピークであり、固体電解質材料はフッ化物が単に混合されたものではなく、その一部がフッ化されたものであるといえる。

【0018】

また本発明は、電極活物質と、上述の固体電解質材料とを含有することを特徴とする電極体を提供する。

【0019】

本発明の電極体は、上述の固体電解質材料を含有するので、電極活物質と固体電解質材料との界面に高抵抗部位が生成されるのを抑制することができる。よって、本発明の電極体を全固体電池に用いた際には、界面抵抗を低減し、出力の低下を抑制することができる。

【0020】

上記発明においては、上記電極活物質の表面が、酸化物により被覆されていることが好ましい。電極活物質と固体電解質材料とが反応し、高抵抗部位が生成することをさらに抑制できるからである。

【0021】

上記発明においては、上記酸化物がイオン伝導性酸化物であることが好ましい。イオン伝導性酸化物の内部をイオンが伝導することにより、正極活物質の表面における抵抗を低くすることができるからである。

【0022】

上記発明においては、上記イオン伝導性酸化物が、ニオブ酸リチウムであることが好ましい。Liイオン伝導性に優れ、高抵抗部位の生成を効果的に抑制できるからである。

【0023】

上記発明においては、上記電極活物質が正極活物質であることが好ましい。一般に正極層は負極層よりも抵抗が大きいため、正極活物質を含有する正極層に、本発明の電極体を用いることが好ましいからである。

【0024】

上記の場合、上記正極活物質が酸化物系正極活物質であることが好ましい。固体電解質材料が硫化物系固体電解質材料である場合、酸化物系正極活物質中の金属元素は酸素よりも硫黄と結合しやすいために硫化物系固体電解質材料中の硫黄と反応し、硫化金属を形成する。この硫化金属自体が抵抗部位となるとともに、酸化物系正極活物質および硫化物系固体電解質材料の界面付近では金属イオンおよび硫黄イオンの欠損(分解)が起きる。よって、硫化物系固体電解質材料と反応しやすい酸化物系正極活物質を用いた場合には、高抵抗部位の生成を効果的に抑制することができる。

【0025】

さらに本発明は、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体電池であって、上記正極層、上記負極層および上記固体電解質層の少なくともいずれかが一つが、上述の固体電解質材料を含有することを特徴とする全固体電池を提供する。

【0026】

本発明によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくともいずれかが一つが上述の固体電解質材料を含有するので、電極活物質と固体電解質材料との界面に高抵抗部位が生成されるのを抑制することができ、使用耐久性に優れた全固体電池とすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

上記発明においては、上記正極層が、上述の電極体であることが好ましい。上述したように、一般に正極層は負極層よりも抵抗が大きいため、正極活物質を含有する正極層に上述の電極体を用いることが好ましいのである。

【 0 0 2 8 】

また本発明は、固体電解質材料の構成元素を含む原料組成物にフッ化物を添加した後、非晶質化処理を行うことを特徴とする固体電解質材料の製造方法を提供する。

【 0 0 2 9 】

本発明によれば、簡便な工程でしかも低コストで、電極活物質との界面にて高抵抗部位の生成を抑制することが可能な、フッ素を含有する固体電解質材料を合成することができる。

10

【 0 0 3 0 】

上記発明においては、上記フッ化物が、上記固体電解質材料の骨格元素を含有することが好ましい。骨格元素を含有するフッ化物を用いることにより、固体電解質材料のフッ化が促進されると考えられ、初期の界面抵抗を低減することができるからである。

【 0 0 3 1 】

また本発明においては、上記フッ化物を、フッ素に換算して当該固体電解質材料に対して 0 . 1 モル % 以上 2 0 モル % 以下の範囲内で添加することが好ましい。フッ化物の添加量が多すぎるとイオン伝導度が低下し、またフッ化物の添加量を多くしても界面抵抗低減の効果は増大しないからである。また、フッ化物の添加量が少なすぎても界面抵抗低減の効果が十分に得られないからである。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

本発明においては、電極活物質と固体電解質材料との界面での高抵抗部位の生成を抑制することができ、界面抵抗を低減し、耐久性を向上させることができるという効果を奏する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 本発明の全固体電池の発電要素の一例を示す模式図である。

【 図 2 】 本発明の全固体電池の発電要素の他の例を示す模式図である。

30

【 図 3 】 本発明の全固体電池の発電要素の他の例を示す模式図である。

【 図 4 】 本発明における正極活物質および固体電解質材料の界面の状態を説明する模式図である。

【 図 5 】 本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示す工程図である。

【 図 6 】 実施例 1 ~ 4 の固体電解質材料の X 線回折パターンである。

【 図 7 】 実施例 1 ~ 4 の固体電解質材料の P - N M R スペクトルである。

【 図 8 】 比較例 1 の固体電解質材料および L i P F ₆ の P - N M R スペクトルである。

【 図 9 】 実施例 1 ~ 4 の固体電解質材料、L i F および L i P F ₆ の F - N M R スペクトルである。

【 図 1 0 】 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の全固体電池におけるフッ素添加量と界面抵抗増加率との関係を示すグラフである。

40

【 図 1 1 】 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の全固体電池におけるフッ素添加量と界面抵抗（初期）との関係を示すグラフである。

【 図 1 2 】 実施例 6 および比較例 2 の固体電解質材料 A の X P S スペクトルである。

【 図 1 3 】 実施例 5 ~ 7 および比較例 2 の全固体電池におけるフッ素添加量と界面抵抗との関係を示すグラフである。

【 図 1 4 】 参考例 1、2 の全固体電池における保存時間と界面抵抗との関係を示すグラフである。

【 図 1 5 】 参考例 3、4 の全固体電池における保存時間と界面抵抗との関係を示すグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、本発明の固体電解質材料、電極体、全固体電池および固体電解質材料の製造方法について詳細に説明する。

【0035】

A．固体電解質材料

本発明の固体電解質材料は、電極活物質と反応し高抵抗部位を形成し得る固体電解質材料であって、フッ素を含有することを特徴とするものである。

【0036】

本発明の固体電解質材料について図面を参照しながら説明する。

10

図1は、本発明の固体電解質材料を用いた全固体電池の発電要素の一例を示す模式図である。図1に示される全固体電池の発電要素10は、正極層1（正極合剤層）と、負極層2と、正極層1および負極層2の間に形成された固体電解質層3とを有する。正極層1（正極合剤層）には、正極活物質4および固体電解質材料5が含有され、これらが均一に混合されている。固体電解質材料5は図示しないがフッ素を含有しており、固体電解質材料5中にはフッ素が均一に分散されている。

【0037】

図1において、全固体電池の充電時には、正極層1の正極活物質4からリチウムイオンが引き抜かれ、このリチウムイオンが固体電解質材料5および固体電解質層3を伝って、負極層2へと達する。これに対し、全固体電池の放電時には、負極層2から放出されたり
20
リチウムイオンが、固体電解質層3および固体電解質材料5を伝って、正極活物質4へと達する。このように、全固体電池の充放電時には、正極活物質と固体電解質材料との界面をリチウムイオンが移動するため、全固体電池の高容量化・高出力化を図るには、界面抵抗を低減することが重要である。

【0038】

本発明においては、固体電解質材料がフッ素を含有し、固体電解質材料中にフッ素が均一に分散されていることにより、正極活物質と固体電解質材料とが反応して高抵抗部位が形成されるのを抑制することができる。

【0039】

固体電解質材料がフッ素を含有することにより、正極活物質および固体電解質材料の界面にて高抵抗部位の生成が抑制される理由については明らかではないが、次のように推測される。

30

すなわち、正極の電位によって、正極活物質と固体電解質材料との接触部分において、正極活物質中の金属元素と固体電解質材料中のフッ素とが反応してフッ化物が生成し、このフッ化物が正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制する反応抑制部位として機能するものと考えられる。例えば、固体電解質材料として $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料を用い、正極活物質として LiCoO_2 を用いた場合には、正極の電位によって、正極活物質と固体電解質材料との接触部分において、正極活物質中の金属元素（ Li ）と固体電解質材料中のフッ素とが反応してフッ化リチウム（ LiF ）が生成し、この LiF が正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制する反応抑制部位として機能すると考えられる
40
。これは、 LiF の電気化学的安定性が相対的に高いことにも起因すると推量される。

また、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、固体電解質材料自体の電気化学的安定性が高くなり、正極活物質と反応しにくくなるとも考えられる。固体電解質材料が硫化物系固体電解質材料であり、正極活物質が酸化物系正極活物質である場合、酸化物系正極活物質中の金属元素は、酸素よりも硫黄と反応しやすいため、硫化物系固体電解質材料中の硫黄と反応し、硫黄金属を形成する。この硫黄金属自体が抵抗部位になるとともに、酸化物系正極活物質および硫化物系固体電解質材料の界面付近では、金属イオンおよび硫黄イオンの欠損（分解）が起こる。これに対し、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、固体電解質材料の耐酸化性が向上し、酸化分解が抑制されるものと推量される。

50

【 0 0 4 0 】

なお、上記説明では、正極層が固体電解質材料を含有する場合を例示したが、本発明は上記形態に限定されるものではない。

図 2 に例示するように、負極層 2 が負極活物質 6 と固体電解質材料 5 を含有する場合には、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、負極活物質および固体電解質材料が反応して負極活物質および固体電解質材料の界面に高抵抗部位が形成されるのを抑制することができる。これは、上述の場合と同様に、負極の電位によって、負極活物質と固体電解質材料との接触部分において、負極活物質中の金属元素と固体電解質材料中のフッ素とが反応してフッ化物が生成し、このフッ化物が負極活物質と固体電解質材料との反応を抑制する反応抑制部位として機能するものと考えられる。

10

また、図 3 に例示するように、固体電解質層 3 が固体電解質材料 5 を含有する場合には、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方と固体電解質材料とが接触している部分、すなわち正極層および負極層の少なくとも一方と固体電解質層との界面にフッ化物が生成し、このフッ化物が正極活物質や負極活物質と固体電解質材料との反応を抑制する反応抑制部位として機能するものと考えられる。

【 0 0 4 1 】

したがって本発明においては、電極活物質および固体電解質材料の界面での高抵抗部位の生成が抑制されるので、本発明の固体電解質材料を用いて全固体電池とした場合、電極活物質と固体電解質材料との界面をイオンが移動する際の界面抵抗を低減することができ、出力の低下を抑制することができる。

20

以下、本発明の固体電解質材料の各構成について説明する。

【 0 0 4 2 】

本発明の固体電解質材料は、電極活物質と反応し高抵抗部位を形成し得るものである。なお、高抵抗部位の生成は、透過型電子顕微鏡 (TEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により確認することができる。

【 0 0 4 3 】

固体電解質材料としては、電極活物質と反応し高抵抗部位を形成し得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、硫化物系固体電解質材料、酸化物系固体電解質材料、ポリマー固体電解質材料等を挙げることができる。中でも、硫化物系固体電解質材料が好ましい。硫化物系固体電解質材料はイオン伝導性に優れているからである。また、硫化物系固体電解質材料は正極活物質と比較して軟らかく、プレス成形等して正極層とした場合、正極層内において、硫化物系固体電解質材料は、潰れて正極活物質の表面を覆うような形状となる。そのため、正極活物質と固体電解質材料との接触面積が増えるので、高抵抗部位が形成される割合が高くなる。本発明においては、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、正極活物質と固体電解質材料との界面での高抵抗部位の形成を抑制することができるので、硫化物系固体電解質材料を用いた場合のように高抵抗部位が多く形成されるような場合には、その効果を特に発揮することができる。

30

硫化物系固体電解質材料の具体例としては、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $80\text{Li}_2\text{S} - 20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 等を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

40

また、上記硫化物系固体電解質材料は、 Li 、第 13 族～第 15 族の元素、 S および F を含有することが好ましい。さらに、上記の第 13 族～第 15 族の元素の中でも、第 14 族または第 15 族の元素が好ましい。第 13 族～第 15 族の元素としては、特に限定されるものではないが、例えば P 、 Si 、 Ge 、 As 、 Sb 、 Al 等を挙げることができ、中でも P 、 Si 、 Ge が好ましく、特に P が好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、上記硫化物系固体電解質材料は、 Li_2S 、および第 13 族～第 15 族の元素の硫化物を含有する原料組成物と、フッ化物とを含む混合物を非晶質化してなるものであることが好ましい。良好な Li イオン伝導性を有する硫化物系固体電解質材料とすることができるからである。

50

【0046】

上記原料組成物に含まれる Li_2S は、不純物が少ないことが好ましい。副反応を抑制することができるからである。 Li_2S の合成方法としては、例えば特開平7-330312号公報に記載された方法等を挙げることができる。さらに、 Li_2S は、WO2005/040039に記載された方法等を用いて精製されていることが好ましい。一方、原料組成物に含まれる第13族～第15族の元素の硫化物としては、例えば、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 Al_2S_3 等を挙げることができる。

【0047】

また、上記硫化物系固体電解質材料は、 Li_2S を実質的に含有しないことが好ましい。硫化水素発生量の少ない硫化物系固体電解質材料とすることができるからである。 Li_2S は水と反応することで、硫化水素が発生する。例えば、原料組成物に含まれる Li_2S の割合が大きいと、 Li_2S が残存しやすい。「 Li_2S を実質的に含有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 Li_2S のピーク($2\theta = 27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 、 53.1°)を有しない場合は、 Li_2S を実質的に含有しないと判断することができる。

10

【0048】

また、上記硫化物系固体電解質材料は、架橋硫黄を含有しないことが好ましい。硫化水素発生量の少ない硫化物系固体電解質材料とすることができるからである。「架橋硫黄」とは、 Li_2S と第13族～第15族の元素の硫化物とが反応してなる化合物における架橋硫黄をいう。例えば、 Li_2S および P_2S_5 が反応してなる $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ ユニットの架橋硫黄が該当する。このような架橋硫黄は、水と反応しやすく、硫化水素が発生しやすい。さらに、「架橋硫黄を実質的に含有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定により、確認することができる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物系固体電解質材料の場合、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ ユニットのピークが、通常 402 cm^{-1} に表れる。そのため、このピークが検出されないことが好ましい。また、 PS_4 ユニットのピークは、通常 417 cm^{-1} に表れる。本発明においては、 402 cm^{-1} における強度 I_{402} が、 417 cm^{-1} における強度 I_{417} よりも小さいことが好ましい。より具体的には、強度 I_{417} に対して、強度 I_{402} は、例えば70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、35%以下であることがさらに好ましい。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系以外の硫化物系固体電解質材料についても、架橋硫黄を含有するユニットを特定し、そのユニットのピークを測定することにより、架橋硫黄を実質的に含有していないことを判断することができる。

20

30

【0049】

また、上記硫化物系固体電解質材料が、 Li_2S および架橋硫黄を実質的に含有しない場合、通常、硫化物系固体電解質材料は、オルト組成またはその近傍の組成を有している。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本発明においては、硫化物で最も Li_2S が付加している結晶組成をオルト組成という。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系では Li_3AlS_3 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系では Li_4SiS_4 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系では Li_4GeS_4 がオルト組成に該当する。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物系固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5 = 75:25$ である。同様に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系の硫化物系固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および Al_2S_3 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{Al}_2\text{S}_3 = 75:25$ である。一方、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の硫化物系固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および SiS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2 = 66.7:33.3$ である。同様に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系の硫化物系固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および GeS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{GeS}_2 = 66.7:33.3$ である。

40

50

【0050】

上記原料組成物が、 Li_2S および P_2S_5 を含有する場合、 Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 \sim 85 : 15 \sim 30$ の範囲内であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 \sim 80 : 20 \sim 30$ の範囲内であることがより好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 72 \sim 78 : 22 \sim 28$ の範囲内であることがさらに好ましい。なお、上記原料組成物が、 Li_2S および Al_2S_3 を含有する場合、 Li_2S および Al_2S_3 の割合等は、上述した Li_2S および P_2S_5 の割合等と同様であることが好ましい。

【0051】

一方、上記原料組成物が、 Li_2S および SiS_2 を含有する場合、 Li_2S および SiS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 50 \sim 80 : 20 \sim 50$ の範囲内であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 55 \sim 75 : 25 \sim 45$ の範囲内であることがより好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 60 \sim 70 : 30 \sim 40$ の範囲内であることがさらに好ましい。なお、上記原料組成物が、 Li_2S および GeS_2 を含有する場合、 Li_2S および GeS_2 の割合等は、上述した Li_2S および SiS_2 の割合等と同様であることが好ましい。

10

【0052】

また、本発明の固体電解質材料はフッ素を含有するものである。フッ素は、固体電解質材料中に均一に分散されていることが好ましい。固体電解質材料が硫化物系固体電解質材料である場合、上述したように、硫化物系固体電解質材料は比較的軟らかく、プレス成形等した場合には潰れてしまう。そのため、フッ素が均一に分散されていることで、プレス成形後においても正極層内にて正極活物質と固体電解質材料との接触部分にフッ素を存在させることができ、高抵抗部位の生成を抑制することができる。

20

【0053】

フッ素が含有される形態としては、固体電解質材料の一部がフッ化された形態であることが好ましい。すなわち、固体電解質材料は、固体電解質材料とフッ化物との単なる混合物ではないことが好ましい。例えば、固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料である場合には、固体電解質材料は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料とフッ化物との単なる混合物ではないことが好ましい。具体的には、固体電解質材料の骨格元素の一部がフッ化されていることが好ましい。例えば、固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料である場合には、固体電解質材料の骨格元素であるリン(P)の一部がフッ化されていることが好ましい。

30

なお、固体電解質材料がフッ化されていることは、X線回折分析法(XRD)、核磁気共鳴法(NMR)、ラマン分光法により確認することができる。

例えば、フッ素の固体NMR(F-NMR)において、固体電解質材料の合成時に用いたフッ化物に帰属されるピークが検出されず、新たなピークが検出されることで、固体電解質材料がフッ化されていることを確認することができる。具体的には、固体電解質材料がF-NMRで190ppm付近にピークを有することが好ましい。このピークは、固体電解質材料の合成時に用いたフッ化物では観測されないはずの新たなピークである。これにより、フッ素(F)が固体電解質材料の合成時に用いたフッ化物として存在する化学状態とは異なった化学状態を持ち、上記フッ化物とは異なる化学結合を有するといえる。

40

また例えば、固体電解質材料が骨格元素としてリン(P)を含有する場合には、リンの固体NMR(P-NMR)において、固体電解質材料の骨格構造に帰属されるピークが検出されず、さらに固体電解質材料の合成時にリン(P)を含有するフッ化物を用いた場合はこのフッ化物に帰属されるピークも検出されず、新たなピークが検出されることで、固体電解質材料がフッ化されていることを確認することができる。具体的には、固体電解質材料がP-NMRで40ppm付近にピークを有することが好ましい。このピークは、固体電解質材料の骨格構造では観測されないはずの新たなピークであり、また固体電解質材料の合成時にリン(P)を含有するフッ化物を用いた場合においても観測されないはずの新たなピークである。これにより、リン(P)が固体電解質材料の骨格構造における化学

50

状態とは異なった化学状態を持ち、上記骨格構造とは異なる化学結合を有するといえる。

【0054】

ここで、固体電解質材料の「骨格元素」とは、固体電解質材料の構成元素のうち、伝導イオンとなる元素とフッ素とを除いた元素をいう。例えば、固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料である場合、構成元素はリチウム (Li)、リン (P) および硫黄 (S) であり、伝導イオンとなる元素はリチウム (Li) であり、骨格元素はリン (P) および硫黄 (S) である。

【0055】

フッ素の含有量としては、固体電解質材料に対して 0.1 モル% 以上 20 モル% 以下の範囲内であることが好ましく、中でも 0.2 モル% 以上 15 モル% 以下の範囲内、特に 0.5 モル% 以上 10 モル% 以下の範囲内であることが好ましい。フッ素の含有量が多すぎると、固体電解質材料のイオン伝導度が低下するからである。また、フッ素の含有量を多くしても界面抵抗低減の効果は増大しないからである。一方、フッ素の含有量が少なすぎると、界面抵抗低減の効果十分に得られないからである。

10

【0056】

本発明の固体電解質材料は、結晶質であってもよく、非晶質であってもよいが、中でも非晶質であることが好ましい。非晶質であれば、フッ素が均一に分散されているということができ、本発明の効果を十分に発揮させることができるからである。また、上述したように、非晶質であれば、固体電解質材料の合成時に用いたフッ化物に帰属されるピークが検出されないことがいえるからである。なお、非晶質であることは、X 線回折 (XRD) 測定により確認することができる。

20

【0057】

本発明の固体電解質材料は、通常粉末状であり、その平均径は例えば 0.1 μm ~ 50 μm の範囲内である。

【0058】

本発明の固体電解質材料の用途としては、例えば、全固体電池用途を挙げることができる。全固体電池の種類としては、全固体リチウム電池、全固体ナトリウム電池、全固体マグネシウム電池および全固体カルシウム電池等を挙げることができる。中でも全固体リチウム電池および全固体ナトリウム電池が好ましく、特に全固体リチウム電池が好ましい。全固体電池においては、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つが固体電解質材料を含有する。中でも、正極層および負極層の少なくとも一方が固体電解質材料を含有することが好ましく、特に、正極層が固体電解質材料を含有することが好ましい。

30

【0059】

なお、固体電解質材料の製造方法については、後述の「D. 固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。

【0060】

B. 電極体

本発明の電極体は、電極活物質と、上述の固体電解質材料とを含有することを特徴とするものである。

【0061】

本発明によれば、電極体が上述の固体電解質材料を含有することにより、電極活物質と固体電解質材料との界面での高抵抗部位の生成を抑制し、界面抵抗を低減することが可能な電極体とすることができる。

40

以下、本発明の電極体の各構成について説明する。

【0062】

1. 固体電解質材料

本発明の電極体における固体電解質材料の含有量は、電極体の用途に応じて適宜選択される。例えば電極体を正極層として用いる場合、正極層における固体電解質材料の含有量は、1 重量% ~ 90 重量% の範囲内であることが好ましく、10 重量% ~ 80 重量% の範囲内であることがより好ましい。一方、例えば電極体を負極層として用いる場合、負極層

50

における固体電解質材料の含有量は、１０重量％～９０重量％の範囲内、中でも２０重量％～８０重量％の範囲内であることが好ましい。

なお、固体電解質材料については、上記「Ａ．固体電解質材料」に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。

【００６３】

２．電極活物質

本発明に用いられる電極活物質は、正極活物質であってもよく、負極活物質であってもよいが、中でも、正極活物質であることが好ましい。一般に、正極層は抵抗が比較的高く、負極層は抵抗が比較的低い。そのため、正極活物質を含有する正極層に、本発明の電極体を用いることが好ましいのである。

10

以下、正極活物質および負極活物質に分けて説明する。

【００６４】

（１）正極活物質

本発明に用いられる正極活物質は、目的とする全固体電池の伝導イオンの種類により異なるものである。例えば、本発明の全固体電池が全固体リチウム二次電池である場合、正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出する。また、本発明に用いられる正極活物質は、通常、上述の固体電解質材料と反応し高抵抗部位を形成し得るものである。

【００６５】

正極活物質としては、固体電解質材料と反応し高抵抗部位を形成し得るものであれば特に限定されるものではないが、中でも、酸化物系正極活物質が好ましい。上述のように、固体電解質材料が硫化物系固体電解質材料である場合、酸化物系正極活物質中の金属元素は、酸素よりも硫黄と反応しやすいため、硫化物系固体電解質材料中の硫黄と反応し、硫黄金属を形成する。この硫黄金属自体が抵抗部位になるとともに、酸化物系正極活物質および硫化物系固体電解質材料の界面付近では、金属イオンおよび硫黄イオンの欠損（分解）が起こる。本発明においては、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、正極活物質と固体電解質材料との界面での高抵抗部位の形成を抑制することができるので、酸化物系正極活物質を用いた場合には、その効果を特に発揮することができる。また、酸化物系正極活物質を用いることにより、エネルギー密度の高い全固体電池とすることができる。

20

【００６６】

全固体リチウム電池に用いられる酸化物系正極活物質としては、例えば、一般式 $Li_x M_y O_z$ （ M は遷移金属元素であり、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1 \sim 2$ 、 $z = 1.4 \sim 4$ ）で表される正極活物質を挙げることができる。上記一般式において、 M は、 Co 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Fe および Si からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、 Co 、 Ni および Mn からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。このような酸化物系正極活物質としては、具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$ 、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 等を挙げることができる。また、上記一般式 $Li_x M_y O_z$ 以外の正極活物質としては、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 等のオリビン型正極活物質を挙げることができる。

30

40

【００６７】

また、正極活物質の表面は、酸化物により被覆されていることが好ましい。正極活物質と固体電解質材料とが反応し、高抵抗部位が生成することをさらに抑制できるからである。なお、本発明においては、正極活物質が酸化物により被覆されていなくても、高抵抗部位の生成を抑制することができる。具体的には、図４（ａ）に示すように、本発明における固体電解質材料５はフッ素を含有するため、正極活物質４との界面にフッ化物７を形成すると考えられる。これは、一般的に、フッ素は拡散速度が速いため、固体電解質材料５および正極活物質４の間で相互拡散が生じて高抵抗部位が生成する前に、固体電解質材料５に含まれるフッ素が正極活物質中の金属（例えば Li ）と反応し、フッ化物７（例えば LiF ）が生成するためであると考えられる。また、このフッ化物７が、反応抑制部位と

50

して機能すると考えられる。

【0068】

このように、本発明においては、正極活物質が酸化物により被覆されていなくても、高抵抗部位の生成を抑制することができる。しかしながら、例えば、正極活物質が金属イオンの挿入・脱離により膨張・収縮した場合、フッ化物が形成されていない箇所、正極活物質および固体電解質材料が接触し、新たな高抵抗部位が生成する可能性がある。このような場合に、正極活物質の表面を酸化物により被覆すれば、新たな高抵抗部位が生成することを抑制することができる。具体的には、図4(b)に示すように、正極活物質4を酸化物8により被覆することにより、新たな高抵抗部位の生成を抑制することができる。一方、逆の観点から考えると、従来の方法により正極活物質4を酸化物8で被覆しても、完全に被覆することは通常困難であり、正極活物質4は被覆されていない露出部を有することになる。このような場合であっても、本発明における固体電解質材料5はフッ素を含有するため、正極活物質4の露出部に固体電解質材料5が接触しても、フッ化物7が形成され、高抵抗部位の生成を抑制することができる。また例えば、正極活物質4を被覆する酸化物8の一部が、物理的または化学的な作用により剥離した場合であっても、同様に高抵抗部位の生成を抑制することができる。また、例えば、酸化物8の被覆率が高い正極活物質4を用いることにより、正極活物質4および固体電解質材料5の界面に生成するフッ化物7の量を最小限に留めることもできる。

10

【0069】

また、本発明においては、上記酸化物がイオン伝導性酸化物であることが好ましい。イオン伝導性酸化物の内部をイオンが伝導することにより、正極活物質の表面における抵抗を低くすることができるからである。これにより、界面抵抗の低い電極体を得ることができる。本発明の電極体を全固体リチウム電池に用いる場合、イオン伝導性酸化物は、Li元素と、M元素(Mは金属元素)と、O元素とを有することが好ましい。上記Mは、特に限定されるものではないが、例えば、Nb、Ti、Zr等を挙げることができる。さらに、このようなイオン伝導性酸化物の具体例としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_3 、 Li_2ZrO_3 等を挙げることができる。一方、上記酸化物は、イオン伝導性を有しないものであっても良い。このような酸化物を用いた場合、界面抵抗の初期特性を向上させることはできないものの、高抵抗部位の生成を抑制することができる。イオン伝導性を有しない酸化物としては、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 等を挙げることができる。

20

30

【0070】

正極活物質を被覆する酸化物の厚さは、例えば1nm~500nmの範囲内であることが好ましく、2nm~100nmの範囲内であることがより好ましい。上記範囲内であれば、正極活物質と固体電解質材料との反応を十分に抑制できるからである。酸化物は、正極活物質の表面の多くを被覆していることが好ましく、具体的には、被覆率が40%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。正極活物質を酸化物で被覆する方法としては、例えば、転動流動コーティング法(ゾルゲル法)、メカノフュージョン法、CVD法およびPVD法等を挙げることができる。

40

【0071】

正極活物質の形状としては、例えば粒子形状を挙げることができ、中でも真球状または楕円球状であることが好ましい。また、正極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径は、例えば0.1μm~50μmの範囲内であることが好ましい。

【0072】

電極体を正極層として用いる場合、正極層における正極活物質の含有量は、例えば10重量%~99重量%の範囲内であることが好ましく、20重量%~90重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0073】

(2) 負極活物質

50

本発明に用いられる負極活物質は、目的とする全固体電池の伝導イオンの種類により異なるものである。例えば、本発明の全固体電池が全固体リチウム二次電池である場合、負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出する。また、本発明に用いられる負極活物質は、通常、上述の固体電解質材料と反応し高抵抗部位を形成し得るものである。

【0074】

負極活物質としては、固体電解質材料と反応し高抵抗部位を形成し得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えばIn、Al、SiおよびSn等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。また、負極活物質の表面は、正極活物質の表面と同様に、上述した酸化物により被覆されていることが好ましい。

10

【0075】

電極体を負極層として用いる場合、負極層における負極活物質の含有量は、例えば10重量%~90重量%の範囲内であることが好ましく、20重量%~80重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0076】

3. 添加物

本発明の電極体は、さらに導電化材を含有していてもよい。導電化材の添加により、導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。

20

また、電極体は、結着材を含有していてもよい。結着材の種類としては、例えば、フッ素含有結着材等を挙げることができる。

【0077】

4. 電極体

本発明の電極体の厚さは、目的とする全固体電池の種類および電極体の用途によって異なるものである。例えば電極体を正極層として用いる場合、正極層の厚さは1 μ m~100 μ mの範囲内であることが好ましい。一方、例えば電極体を負極層として用いる場合、負極層の厚さは1 μ m~200 μ mの範囲内であることが好ましい。

【0078】

30

電極体の形成方法としては、例えば、電極活物質と固体電解質材料とを混合し、圧縮成形する方法等を挙げることができる。

【0079】

本発明の電極体の用途としては、例えば、全固体電池用途を挙げることができる。なお、全固体電池の種類については、上記「A. 固体電解質材料」に記載したので、ここでの説明は省略する。全固体電池においては、電極体が正極層および負極層の少なくとも一方として用いられる。中でも、電極体が正極層として用いられることが好ましい。

【0080】

C. 全固体電池

本発明の全固体電池は、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体電池であって、上記正極層、上記負極層および上記固体電解質層の少なくとも一つが、上述の固体電解質材料を含有することを特徴とするものである。

40

【0081】

図1~図3はそれぞれ、本発明の全固体電池の発電要素の一例を示す説明図である。図1~図3に示される全固体電池の発電要素10は、正極層1と、負極層2と、正極層1および負極層2の間に形成された固体電解質層3とを有する。図1においては、正極層1(正極合剤層)が正極活物質4および固体電解質材料5を含有し、これらが均一に混合されている。図2においては、負極層2が負極活物質6および固体電解質材料5を含有し、これらが均一に混合されている。図3においては、固体電解質層3が固体電解質材料5を含

50

有している。図 1 ~ 図 3 において、固体電解質材料 5 は図示しないがフッ素を含有しており、固体電解質材料 5 中にはフッ素が均一に分散されている。

【 0 0 8 2 】

本発明によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つが、上述の固体電解質材料を含有することにより、正極層や負極層に含まれる電極活物質と固体電解質材料とが反応して高抵抗部位が生成するのを抑制することができる。これにより、電極活物質と固体電解質材料との界面抵抗の経時的な増加を抑制することができ、その結果、耐久性に優れた全固体電池とすることができる。車載用の全固体電池は高温環境下に曝されるため、高温でも高抵抗部位を形成せず、出力特性の低下が小さい本発明の全固体電池は有用である。

10

【 0 0 8 3 】

本発明においては、中でも、正極層が上述の固体電解質材料を含有することが好ましい。すなわち、正極層が上述の電極体であることが好ましい。上述したように、一般に正極層は負極層よりも抵抗が高いため、正極層として上述の電極体を用いることが好ましいのである。

【 0 0 8 4 】

なお、固体電解質材料については、上記「 A . 固体電解質材料」に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。以下、本発明の全固体電池の他の構成について説明する。

【 0 0 8 5 】

1 . 正極層

20

本発明における正極層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料を含有していてもよい。正極層が固体電解質材料を含有する場合、正極層に含まれる固体電解質材料は、上述したフッ素を含有する固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗を低減することができるからである。

【 0 0 8 6 】

なお、正極層のその他の点については、上記「 B . 電極体」に記載の電極体を正極層に用いる場合と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【 0 0 8 7 】

2 . 負極層

30

本発明における負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料を含有していてもよい。負極層が固体電解質材料を含有する場合、負極層に含まれる固体電解質材料は、上述した固体電解質材料であることが好ましい。負極活物質および固体電解質材料の界面抵抗を低減することができるからである。

【 0 0 8 8 】

なお、負極層のその他の点については、上記「 B . 電極体」に記載の電極体を負極層に用いる場合と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【 0 0 8 9 】

3 . 固体電解質層

40

本発明における固体電解質層は、正極層および負極層の間に形成される層であり、少なくとも固体電解質材料を含有するものである。上述したように、正極層が上述のフッ素を含有する固体電解質材料を含有する場合には、固体電解質層に含まれる固体電解質材料は、上述のフッ素を含有する固体電解質材料であってもよく、それ以外の固体電解質材料であってもよい。一方、正極層が上述のフッ素を含有する固体電解質材料を含有しない場合には、通常、固体電解質層は上述のフッ素を含有する固体電解質材料を含有する。固体電解質層が上述のフッ素を含有する固体電解質材料を含有する場合、固体電解質層に含まれる固体電解質材料は上述のフッ素を含有する固体電解質材料のみであることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

固体電解質層に含まれる固体電解質材料が、上述のフッ素を含有する固体電解質材料以外の固体電解質材料である場合、固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、

50

$80\text{Li}_2\text{S} - 20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{O}_4$ 等を挙げることができる。

【0091】

固体電解質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0092】

4. その他の構成

本発明の全固体電池は、上述した正極層、固体電解質層および負極層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および負極層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、全固体電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な全固体電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。また、本発明の全固体電池は、発電要素を絶縁リングの内部に形成したものであってもよい。

【0093】

5. 全固体電池

本発明において、伝導イオンの種類は特に限定されるものではない。本発明の全固体電池の種類としては、全固体リチウム電池、全固体ナトリウム電池、全固体マグネシウム電池および全固体カルシウム電池等を挙げることができ、中でも、全固体リチウム電池および全固体ナトリウム電池が好ましく、特に、全固体リチウム電池が好ましい。また、本発明の全固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の全固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができ、中でも角型およびラミネート型が好ましく、特にラミネート型が好ましい。

【0094】

また、本発明の全固体電池の製造方法は、上述した全固体電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な全固体電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。全固体電池の製造方法の一例としては、正極層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

【0095】

D. 固体電解質材料の製造方法

本発明の固体電解質材料の製造方法は、固体電解質材料の構成元素を含む原料組成物にフッ化物を添加した後、非晶質化処理を行うことを特徴とするものである。

【0096】

本発明によれば、原料組成物およびフッ化物に対して非晶質化処理を行うことにより、フッ素を含有する固体電解質材料、好ましくは一部がフッ化された固体電解質材料を得ることができる。本発明においては、簡便な工程でしかも低コストで、電極活物質との界面にて高抵抗部位の生成を抑制することが可能な、フッ素を含有する固体電解質材料を合成することができる。

【0097】

図5は、本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。図5に示される製造方法においては、まず原料組成物に所定の割合でフッ化物を添加し、次いで非晶質化処理を行う。

【0098】

10

20

30

40

50

以下、本発明の固体電解質材料の製造方法における原料組成物、フッ化物および各工程について説明する。

【0099】

1. 原料組成物

本発明に用いられる原料組成物は、固体電解質材料の構成元素を含有するものである。

【0100】

固体電解質材料の構成元素を含有する化合物としては、目的とする固体電解質材料に応じて適宜選択される。例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料を合成する場合、原料組成物としては、硫化リチウム (Li_2S) と硫化リン (P_2S_5) とを含有する組成物が用いられる。

10

【0101】

固体電解質材料の構成元素を含有する化合物のモル分率は、目的とする固体電解質材料に応じて適宜選択される。

上記化合物を所定の割合で混合する際には不活性ガス雰囲気下 (例えば Ar ガス雰囲気下) とすることが好ましい。

【0102】

2. フッ化物

本発明に用いられるフッ化物としては、固体電解質材料の構成元素を含有することが好ましい。この場合、フッ化物は、フッ素と固体電解質材料の構成元素とのみを含有していてもよく、フッ素と固体電解質材料の構成元素とそれ以外の元素とを含有していてもよいが、中でも、フッ素と固体電解質材料の構成元素とのみを含有することが好ましい。

20

固体電解質材料の構成元素を含有するフッ化物としては、固体電解質材料の種類に応じて適宜選択される。例えば、全固体リチウム電池に用いる固体電解質材料を合成する場合、固体電解質材料の構成元素を含有するフッ化物としては、フッ化リチウム (LiF)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 等を挙げることができる。

【0103】

特に、フッ化物は、固体電解質材料の骨格元素を含有することが好ましい。骨格元素を含有するフッ化物を用いることにより、初期の界面抵抗を低減することができるからである。これは、フッ化物が骨格元素を含有することにより、フッ素が固体電解質材料の骨格構造に取り込まれやすくなることが起因しているものと考えられる。すなわち、固体電解質材料がフッ化されやすくなるためであると考えられる。

30

なお、「骨格元素」とは、上述したように、固体電解質材料の構成元素のうち、伝導イオンとなる元素とフッ素とを除いた元素をいう。例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質材料を合成する場合、構成元素はリチウム (Li)、リン (P) および硫黄 (S) であり、伝導イオンとなる元素はリチウム (Li) であり、骨格元素はリン (P) および硫黄 (S) である。

上述の例のうち、固体電解質材料の骨格元素を含有するフッ化物としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) が好ましく用いられる。

【0104】

フッ化物の添加量は、フッ素に換算して固体電解質材料に対して 0.1 モル% 以上 20 モル% 以下の範囲内であることが好ましく、中でも 0.2 モル% 以上 15 モル% 以下の範囲内、特に 0.5 モル% 以上 10 モル% 以下の範囲内であることが好ましい。フッ化物の添加量が多すぎると、固体電解質材料のイオン伝導度が低下するからである。また、フッ化物の添加量を多くしても界面抵抗低減の効果は増大しないからである。一方、フッ化物の添加量が少なすぎると、界面抵抗低減の効果が十分に得られないからである。

40

フッ化物を所定の割合で添加する際には不活性ガス雰囲気下 (例えば Ar ガス雰囲気下) とすることが好ましい。

【0105】

3. 非晶質化处理

本発明においては、上記の原料組成物およびフッ化物を非晶質化处理によって非晶質化

50

し、固体電解質材料を得る。非晶質化処理としては、例えばメカニカルミリング法および溶融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

【0106】

メカニカルミリングは、原料組成物およびフッ化物を、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に遊星型ボールミルが好ましい。所望の固体電解質材料を効率良く得ることができるからである。

【0107】

また、メカニカルミリングの各種条件は、十分に非晶質化した固体電解質材料を得ることができる程度に設定することが好ましい。例えば、遊星型ボールミルにより固体電解質材料を合成する場合、ポット内に、原料組成物、フッ化物および粉碎用ボールを加え、所定の回転数および時間で処理を行う。一般的に、回転数が多いほど、固体電解質材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物から固体電解質材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の回転数としては、例えば200rpm～500rpmの範囲内、中でも250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内、中でも1時間～50時間の範囲内であることが好ましい。

また、本工程は不活性ガス雰囲気下（例えばArガス雰囲気下）で行うことが好ましい。

【0108】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0109】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例1]

（固体電解質材料の合成）

原料組成物として、硫化リチウム（ Li_2S ）および硫化リン（ P_2S_5 ）を用い、フッ化物として、フッ化リチウム（ LiF ）を用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S を0.3828g、 P_2S_5 を0.6172g、 LiF を0.01g秤量し、これらをメノウ乳鉢で混合した。この際、 Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ であった。また、 LiF の添加量は、得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で6.5モル%とした。次に、混合した組成物を45mlのジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボールを投入し、ポットを完全に密閉した。このポットを遊星型ボールミル機に取り付け、回転数370rpmで40時間メカニカルミリングを行い、固体電解質材料（フッ素を含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質材料）を得た。

【0110】

（全固体電池の作製）

まず、正極活物質として LiCoO_2 を用い、正極活物質と上述の固体電解質材料とを、重量比7:3で混合し、正極合剤とした。

次に、プレス機により、上述の図1に示すような発電要素10を作製した。正極層1には上述の正極合剤を用い、固体電解質層3には特開2005-228570号公報に記載された方法により作製した固体電解質材料（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）を用い、負極層2にはIn箔を用いた。この発電要素を用いて全固体電池を得た。

【0111】

[実施例2]

LiFの添加量を0.05gに変更した以外は、実施例1と同様にして、固体電解質材料を合成し、全固体電池を作製した。この際、LiFの添加量は、得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で33モル%とした。

【0112】

[実施例3]

フッ化リチウム(LiF)の代わりに六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いた以外は、実施例1と同様にして、固体電解質材料を合成し、全固体電池を作製した。この際、LiPF₆の添加量は、得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で6.6モル%とした。

【0113】

[実施例4]

フッ化リチウム(LiF)の代わりに六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いた以外は、実施例2と同様にして、固体電解質材料を合成し、全固体電池を作製した。この際、LiPF₆の添加量は、得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で33モル%とした。

【0114】

[比較例1]

LiFを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、固体電解質材料を合成し、全固体電池を作製した。

【0115】

[評価1]

(X線回折測定)

実施例1~4で得られた固体電解質材料を、X線回折(装置:RINT-Ultima III、測定条件:測定角度範囲10°~40°、スキャン速度2°/min)により分析した。その結果を図6に示す。実施例1~4のすべてにおいて、フッ化物(LiFまたはLiPF₆)に帰属されるピークは検出されなかった。

【0116】

(NMR測定)

実施例1~4および比較例1で得られた固体電解質材料についてNMR測定を行った。図7(a)~(d)にそれぞれ実施例1~4の固体電解質材料のP-NMRスペクトル、図8(a)に比較例1の固体電解質材料のP-NMRスペクトル、図8(b)にLiPF₆のP-NMRスペクトルを示す。また、図9(a)~(f)にそれぞれ実施例1~4の固体電解質材料、LiFおよびLiPF₆のF-NMRスペクトルを示す。P-NMR測定の結果、比較例1の固体電解質材料にも、また実施例1,2で用いたフッ化物(LiPF₆)にも40ppm付近にピークは無いが、実施例1~4の固体電解質材料では40ppm付近に新規ピークが観測された。また、F-NMR測定の結果、実施例1~4で用いたフッ化物(LiF、LiPF₆)には190ppm付近にピークは無いが、実施例1~4の固体電解質材料では190ppm付近に新規ピークが観測された。これらの新規ピークはP-F結合の生成を示していると考えられ、固体電解質材料の骨格元素であるPがフッ化されたことが示唆された。

【0117】

(界面抵抗の測定)

まず、実施例1~4および比較例1で得られた全固体電池の充電を行った。充電条件は、0.1Cで4.2VvsLiまで充電する条件とした。充電後、交流インピーダンス法によるインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値(初期)を求めた。インピーダンス測定の条件は、電圧振幅±10mV、25とした。

次に、上記インピーダンス測定後の全固体電池を60の環境下に15日保存した。その後、25の環境下に2時間置き、続いて、上記と同様の条件のインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値(高温放置後)を求めた。

結果を図10および図11に示す。図10はフッ素添加量と界面抵抗増加率(界面抵抗

10

20

30

40

50

(初期)に対する界面抵抗(高温放置後)の増加率)との関係を示すグラフであり、図11はフッ素添加量と界面抵抗(初期)との関係を示すグラフである。

【0118】

図10および図11より、実施例1～4では、固体電解質材料がフッ素を含有することにより、高温での界面抵抗上昇が抑制されることが確認された。また、フッ素の添加量が多くなるほど界面抵抗低減の効果が増大するわけではなく、最適値があることが確認された。さらに、実施例1, 2および実施例3, 4を比較することで、フッ化物が固体電解質材料の骨格元素(ここでは、リン(P))を含有する場合には、初期の界面抵抗が低減されることが確認された。

【0119】

10

[実施例5]

(固体電解質材料の合成)

原料組成物として、硫化リチウム(Li_2S)および硫化リン(P_2S_5)を用い、フッ化物として、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S を0.3828g、 P_2S_5 を0.6172g、 LiPF_6 を0.001g秤量し、これらをメノウ乳鉢で混合した。この際、 Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ であった。また、 LiPF_6 の添加量は、得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で0.7モル%とした。次に、混合した組成物を45mlのジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボールを投入し、ポットを完全に密閉した。このポットを遊星型ボールミル機に取り付け、回転数370rpmで40時間メカニカルミリングを行い、固体電解質材料A(フッ素を含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質材料)を得た。

20

また、 LiPF_6 を用いないこと以外は、上記と同様にして、固体電解質材料B(フッ素を含有しない $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質材料、75 $\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$)を得た。

【0120】

(酸化物で被覆した正極活物質の合成)

金属源としてリチウムエトキシドおよびペンタエトキシニオブを用意し、これらの金属源を、エタノール中で、 LiNbO_3 における化学量論比と一致させるように混合した。さらに、この溶液にエタノールを追加し、 LiNbO_3 の前駆体溶液を作製した。次に、前駆体溶液を、転動流動層を用いたコート装置にて、 LiCoO_2 (酸化物正極活物質)の表面上に塗布した。その後、大気中、350℃の条件で熱処理を行い、 LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 を得た。 LiCoO_2 を被覆する LiNbO_3 は、被覆率70%、平均厚さ10nmであった。

30

【0121】

(全固体電池の作製)

まず、上記の方法で得られた正極活物質および固体電解質材料Aを重量比7:3で混合し、正極合剤とした。

次に、上記の方法で得られた固体電解質材料Bと、黒鉛とを重量比5:5で混合し、負極合剤とした。

40

次に、プレス機により、上述の図1に示すような発電要素10を作製した。正極層1には上述の正極合剤を用い、固体電解質層3には固体電解質材料Bを用い、負極層2には上記の負極合材を用いた。この発電要素を用いて全固体電池を得た。

【0122】

[実施例6]

固体電解質材料Aの合成における LiPF_6 の添加量を、0.005g(得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で3.4モル%)に変更したこと以外は、実施例5と同様にして、全固体電池を得た。

【0123】

[実施例7]

50

固体電解質材料 A の合成における LiPF_6 の添加量を、 0.01 g （得られる固体電解質材料に対してフッ素換算で $6.6\text{ mol\%}$ ）に変更したこと以外は、実施例 5 と同様にして、全固体電池を得た。

【0124】

[比較例 2]

固体電解質材料 A の合成において、 LiPF_6 を添加しなかったこと以外は、実施例 5 と同様にして、全固体電池を得た。

【0125】

[評価 2]

（X 線光電子分光測定）

実施例 6 および比較例 2 で得られた固体電解質材料 A を、XPS（装置：アルバックフアイ社製 XPS 1600、測定条件：モノクロ X 線（Spot）、 14 kV 、 350 W 、中和銃使用、測定範囲 $\phi 0.4\text{ mm}$ ）により分析した。その結果を図 12 に示す。図 12 に示されるように、実施例 6 では比較例 2 よりもピークが低エネルギー側にシフトしていることが確認された。低エネルギー側にシフトした理由は、 PS_4 構造中の S の一部が F に置換されたことによって結合が不安定化し、ピークシフトが生じたためであると考えられる。また、結合が不安定化したことにより、低エネルギー側に新たなピークが出現した可能性も考えられる。そのため、実施例 6 で得られた固体電解質材料 A は、フッ化されたものであることが確認された。

10

【0126】

（界面抵抗の測定）

実施例 5 ～ 7 および比較例 2 で得られた全固体電池の充電を行った。充電条件は、 0.1 C で 4.2 V vs Li まで充電する条件とした。充電後、交流インピーダンス法によるインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値（初期）を求めた。インピーダンス測定の条件は、電圧振幅 $\pm 10\text{ mV}$ 、 25°C とした。

20

次に、上記インピーダンス測定後の全固体電池を 60°C の環境下に 20 日保存した。その後、 25°C の環境下に 2 時間置き、続いて、上記と同様の条件のインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値（高温放置後）を求めた。

結果を図 13 に示す。図 13 はフッ素添加量と界面抵抗との関係を示すグラフである。

【0127】

まず、図 13 および図 14 を比較すると明らかなように、実施例 5 ～ 7 および比較例 2 では、実施例 1 ～ 4 および比較例 1 に比べて、全体的に界面抵抗の値が減少することが確認された。これは、正極活物質の表面を、 Li イオン伝導性酸化物である LiNbO_3 で被覆したことによる効果であると考えられる。すなわち、 LiNbO_3 の内部を Li イオンが伝導することにより、正極活物質の表面における抵抗を低くすることができたためであると考えられる。また、図 13 に示されるように、フッ素添加量（フッ素含有量）が $6\text{ mol\%}$ 以下である場合は、 60°C 20 日後（耐久後）の界面抵抗が、比較例 2 と同等以下になることが確認された。これは、固体電解質材料 A に含まれるフッ素が、反応抑制部位として機能したためであると考えられる。

30

【0128】

[参考例 1]

まず、実施例 5 と同様にして、 LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 （被覆率 70% 、平均厚さ 10 nm ）を合成した。次に、実施例 5 と同様にして、固体電解質材料 A（フッ素を含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質材料）を得た。さらに、実施例 5 と同様にして、全固体電池を得た。

40

【0129】

[参考例 2]

参考例 1 で得られた、 LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 を乳鉢で 5 分間粉碎し、 LiNbO_3 の一部を剥離することで意図的に LiCoO_2 の露出部を形成した。この正極活物質を用いたこと以外は、参考例 1 と同様にして全固体電池を得た。

50

【0130】

[参考例3]

正極層に用いる固体電解質材料として、実施例5における固体電解質材料B（フッ素を含有しない $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質材料、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ）を用いたこと以外は、参考例1と同様にして全固体電池を得た。

【0131】

[参考例4]

参考例1で得られた、 LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 を乳鉢で5分間粉碎し、 LiNbO_3 の一部を剥離することで意図的に LiCoO_2 の露出部を形成した。この正極活物質を用いたこと以外は、参考例3と同様にして全固体電池を得た。

10

【0132】

[評価3]

(界面抵抗の測定)

参考例1～4で得られた全固体電池の充電を行った。充電条件は、 0.1C で 4.2V vs Li まで充電する条件とした。充電後、交流インピーダンス法によるインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値（初期）を求めた。インピーダンス測定の条件は、電圧振幅 $\pm 10\text{mV}$ 、 25°C とした。

次に、上記インピーダンス測定後の全固体電池を 60°C の環境下に30日保存し、界面抵抗の経時変化を測定した。界面抵抗の測定の際には、全固体電池を 25°C の環境下に2時間置き、続いて、上記と同様の条件のインピーダンス測定により、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗値（高温放置後）を求めることとした。その結果を図14および図15に示す。

20

【0133】

図14に示されるように、フッ素を含有する固体電解質材料を用いた場合は、 LiNbO_3 の剥離の有無に関わらず、界面抵抗の増加の傾きが同じであった。これは、剥離により露出した正極活物質の表面に、フッ化物が生成し、高抵抗部位の生成を抑制できたためであると考えられる。一方、図15に示されるように、フッ素を含有しない固体電解質材料を用いた場合は、 LiNbO_3 の剥離により界面抵抗の傾きが大きくなった。これは、剥離により露出した正極活物質の表面に、固体電解質材料が接触し、両者の成分が相互拡散することで、高抵抗部位が生成したためであると考えられる。以上のことから、フッ素を含有する固体電解質材料を用いることにより、正極活物質および固体電解質材料の界面に高抵抗部位が生成することを抑制できることが確認された。

30

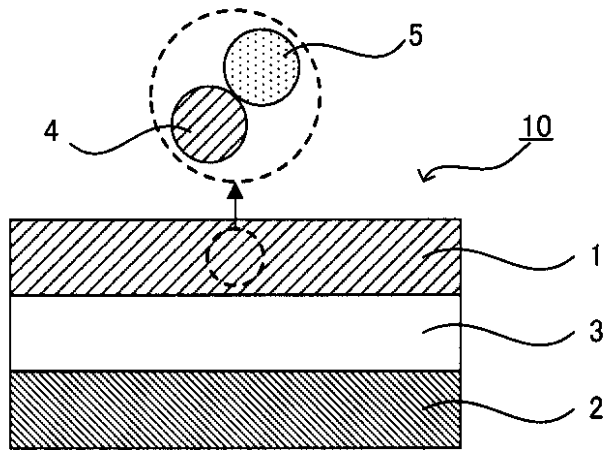
【符号の説明】

【0134】

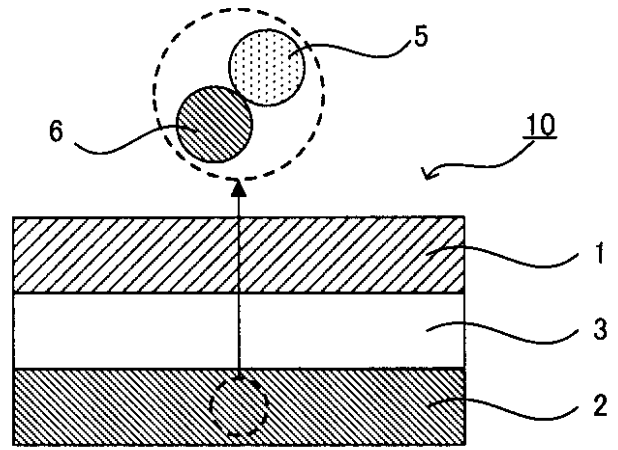
- 1 ... 正極層
- 2 ... 負極層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 正極活物質
- 5 ... 固体電解質材料
- 6 ... 負極活物質
- 7 ... フッ化物
- 8 ... 酸化物
- 10 ... 発電要素

40

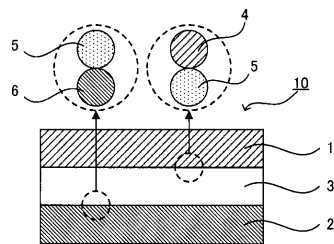
【図1】



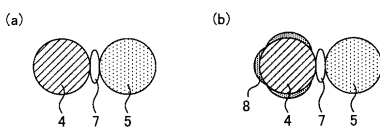
【図2】



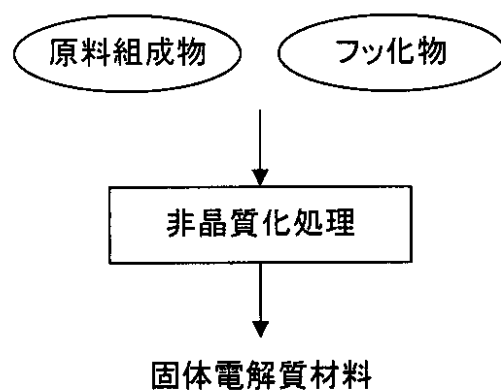
【図3】



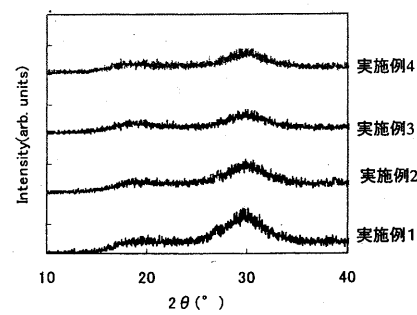
【図4】



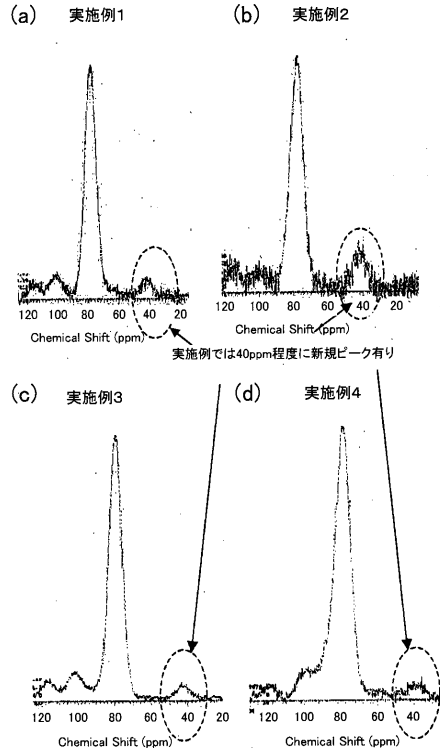
【図5】



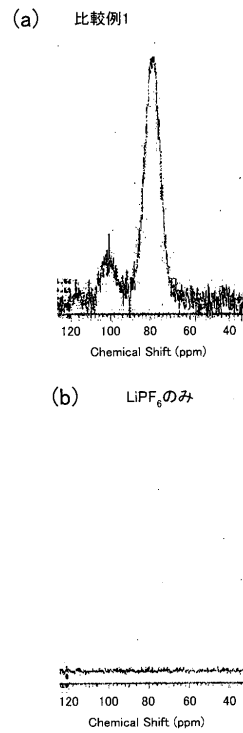
【図6】



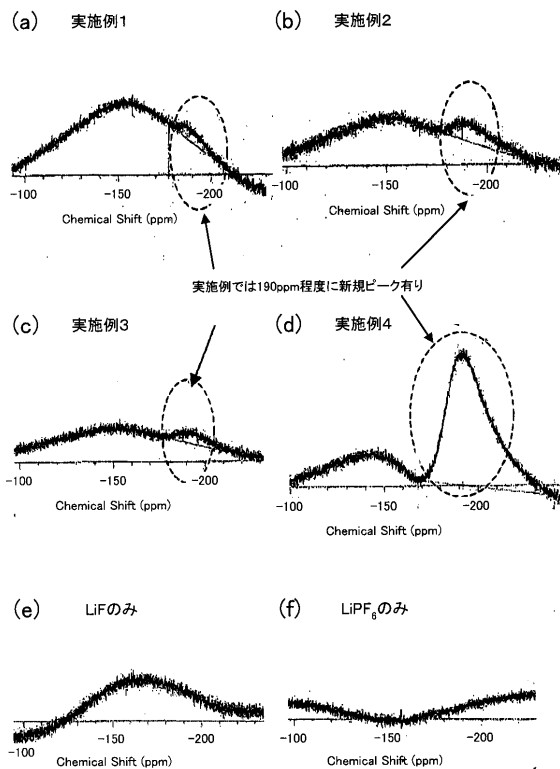
【図 7】



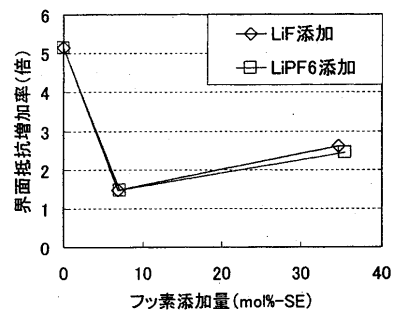
【図 8】



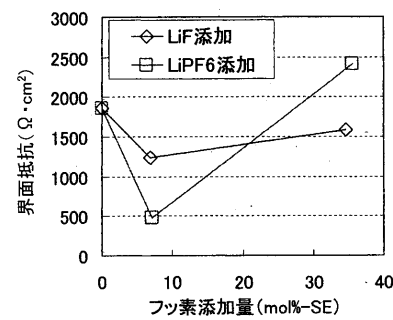
【図 9】



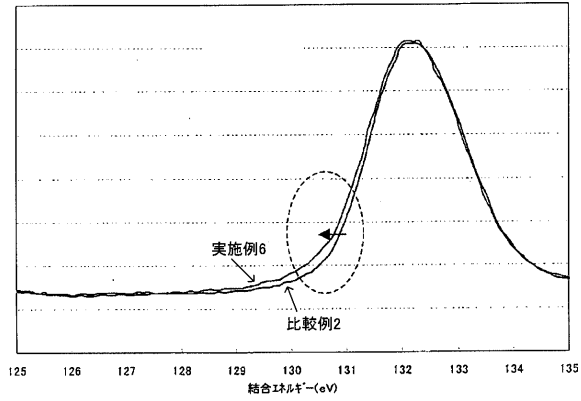
【図 10】



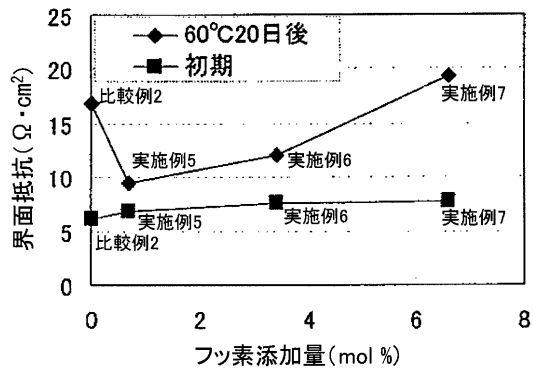
【図 11】



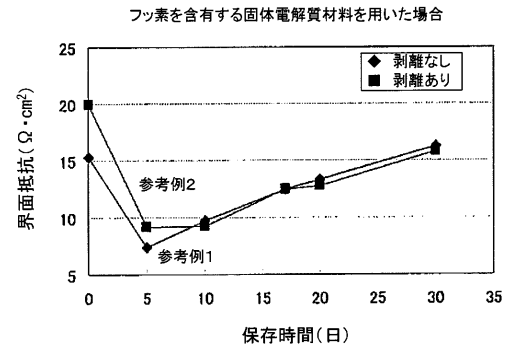
【図 1 2】



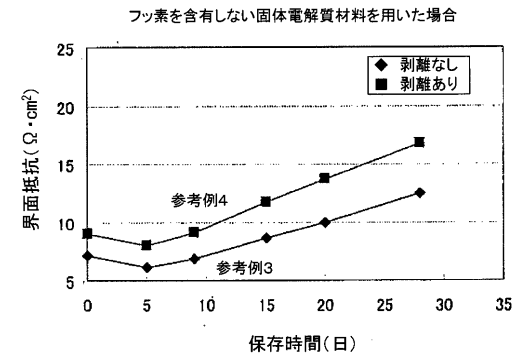
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 B 1/10 (2006.01)		H 0 1 B 1/10		
H 0 1 B 13/00 (2006.01)		H 0 1 B 13/00	Z	

(72)発明者 上野 幸義
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 濱 重規
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 神谷 正人
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 長瀬 浩
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CA18 CD01
5H029 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AM12 BJ03 BJ04
BJ12 CJ01 DJ09 DJ16 DJ18 EJ05 HJ02 HJ12
5H050 AA07 AA12 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11
DA13 EA12 EA15 FA02 FA17 FA18 FA19 FA20 GA05 GA10
GA28 HA02 HA12