

(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2019-192581

(P2019-192581A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/05	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/583 (2010.01)	HO 1 M 4/583	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-86509 (P2018-86509)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成30年4月27日 (2018. 4. 27)		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	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	三木 秀敦
			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)	5H029 AJ05 AJ12 AK06 AK11 AL11
			AM11 BJ12 BJ13 HJ02 HJ12
			5H050 AA07 AA15 BA15 CA14 CA17
			CB11 FA02 HA02

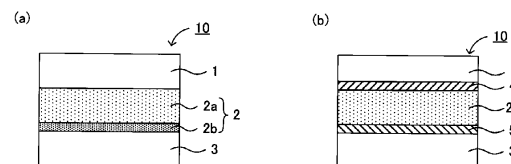
(54) 【発明の名称】 フッ化物イオン電池

(57) 【要約】

【課題】本開示は、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池を提供することを主目的とする。

【解決手段】本開示においては、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層と、上記第一の金属元素または上記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層と、負極集電体と、をこの順に備え、上記固体電解質層および上記負極集電体の間に負極活物質層を有さず、上記固体電解質層は、上記負極集電体側の表面に、上記固体電解質、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する短絡抑制部を有する、フッ化物イオン電池を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層と、
前記第一の金属元素または前記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層と、
負極集電体と、をこの順に備え、
前記固体電解質層および前記負極集電体の間に負極活物質層を有さず、
前記固体電解質層は、前記負極集電体側の表面に、前記固体電解質、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する短絡抑制部を有する、フッ化物イオン電池。

10

【請求項 2】

前記短絡抑制部の表面に、前記負極集電体が直接配置されている、請求項 1 に記載のフッ化物イオン電池。

【請求項 3】

第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層と、
前記第一の金属元素または前記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層と、
負極集電体と、をこの順に備え、
前記電極層の前記負極集電体側の表面に、前記第一の金属元素または前記炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層を有し、
前記固体電解質層の前記負極集電体側の表面に、前記第二の金属元素の単体、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する負極活物質層を有する、フッ化物イオン電池。

20

【請求項 4】

前記第一の金属元素が、Pb、Cu、Sn、In、Bi、Sb、Ni、Co、La、Ce、Mn、V、Fe、Cr、Nb、TiおよびZnの少なくとも一種である、請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池。

【請求項 5】

前記第二の金属元素が、La、Ba、Pb、Sn、CaおよびCeの少なくとも一種である、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池。

30

【請求項 6】

前記固体電解質が、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) および $\text{Ce}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) の少なくとも一種である、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フッ化物イオン電池に関する。

【背景技術】

40

【0002】

高電圧かつ高エネルギー密度な電池として、例えばLiイオン電池が知られている。Liイオン電池は、Liイオンをキャリアとして用いるカチオンベースの電池である。一方、アニオンベースの電池として、フッ化物イオンをキャリアとして用いるフッ化物イオン電池が知られている。例えば、特許文献 1 には、正極と、負極と、アニオン電荷キャリア (F^-) を伝導することができる電解質と、を備える電気化学セル（フッ化物イオン電池）が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

50

【特許文献1】特開2013-145758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般的なフッ化物イオン電池では、正極集電体、正極活物質層、電解質層、負極活物質層および負極集電体という5種類の部材が用いられている。一方、例えば電池の低コスト化の観点に基づくと、シンプルな構造を有する電池が好ましい。この点に鑑み、本願発明者が研究を重ねたところ、電極層および固体電解質層の2種類の部材で、電池の発電要素（正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）を形成可能であるとの知見を得た。具体的には、固体電解質層から自己形成的に負極活物質層が生じるフッ化物イオン電池が得られるとの知見を得た。一方、このような構造を有するフッ化物イオン電池は、短絡が発生しやすい傾向にある。

10

【0005】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池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】

【0006】

本開示においては、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層と、上記第一の金属元素または上記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層と、負極集電体と、をこの順に備え、上記固体電解質層および上記負極集電体の間に負極活物質層を有さず、上記固体電解質層は、上記負極集電体側の表面に、上記固体電解質、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する短絡抑制部を有する、フッ化物イオン電池を提供する。

20

【0007】

本開示によれば、特定の短絡抑制部を設けることで、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池を得ることができる。

【0008】

上記開示においては、上記短絡抑制部の表面に、上記負極集電体が直接配置されていてもよい。

30

【0009】

また、本開示においては、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層と、上記第一の金属元素または上記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層と、負極集電体と、をこの順に備え、上記電極層の上記負極集電体側の表面に、上記第一の金属元素または上記炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層を有し、上記固体電解質層の上記負極集電体側の表面に、上記第二の金属元素の単体、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する負極活物質層を有する、フッ化物イオン電池を提供する。

【0010】

本開示によれば、特定の負極活物質層を有するため、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池を得ることができる。

40

【0011】

上記開示においては、上記第一の金属元素が、Pb、Cu、Sn、In、Bi、Sb、Ni、Co、La、Ce、Mn、V、Fe、Cr、Nb、TiおよびZnの少なくとも一種であってもよい。

【0012】

上記開示においては、上記第二の金属元素が、La、Ba、Pb、Sn、CaおよびCeの少なくとも一種であってもよい。

【0013】

50

上記開示においては、上記固体電解質が、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) および $\text{Ce}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) の少なくとも一種であってもよい。

【発明の効果】

【0014】

本開示においては、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池が得られるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】固体電解質層から自己形成的に負極活物質層が生じるフッ化物イオン電池を例示する概略断面図である。 10

【図2】短絡発生の推定メカニズムを説明する概略断面図である。

【図3】本開示におけるフッ化物イオン電池を例示する概略断面図である。

【図4】本開示におけるフッ化物イオン電池の製造方法を例示する概略断面図である。

【図5】実施例1で作製した CeSF に対する XRD 測定の結果である。

【図6】実施例1で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。

【図7】比較例1で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。

【図8】比較例2で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。

【図9】比較例3で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。

【図10】比較例4で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。 20

【図11】参考例1で得られた評価用セルに対する充放電試験の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本開示におけるフッ化物イオン電池について、詳細に説明する。

【0017】

図1は、固体電解質層から自己形成的に負極活物質層が生じるフッ化物イオン電池を例示する概略断面図であり、図1(a)は充電前の状態を示し、図1(b)は充電後の状態を示している。図1(a)、(b)に示されるフッ化物イオン電池10は、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層1と、第一の金属元素または炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する固体電解質層2と、負極集電体3とを、厚さ方向においてこの順に備えている。 30

【0018】

図1(a)に示すフッ化物イオン電池10は、固体電解質層2および負極集電体3の間に、負極活物質層を有しない。図1(a)においては、固体電解質層2の一方の表面に、電極層1が直接配置され、固体電解質層2の他方の表面に、負極集電体3が直接配置されている。ここで、電極層1が Pb 箔であり、固体電解質層2が $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ (固体電解質) を含有する場合を考える。図1(a)に示すフッ化物イオン電池10に充電を行うと、電極層1および固体電解質層2の界面において、電極層1 (Pb 箔) のフッ素化反応が生じ、 PbF_2 が得られる。 PbF_2 は、充電状態の正極活物質層4に相当する。なお、フッ化物イオンと反応していない電極層1 (Pb 箔) は、正極集電体として機能する。 40

【0019】

一方、固体電解質層2および負極集電体3の界面において、固体電解質層2 ($\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$) の脱フッ素化反応が生じ、 La 単体が生じる ($\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9} + 2.7\text{e}^- \rightarrow 0.9\text{La} + 0.1\text{BaF}_2 + 2.7\text{F}^-$)。 La 単体は、第二の金属元素の単体に相当し、 La 単体を含有する層が負極活物質層5に相当する。すなわち、固体電解質層2から自己形成的に負極活物質層5が生じる。このように、例えば Pb 箔および $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ の2種類の部材で、電池の発電要素 (正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層) を作製できる。 50

【0020】

すなわち、図1(a)に示すフッ化物イオン電池10を充電することで、図1(b)に示すように、電極層1の負極集電体3側の表面に、第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層4を有し、固体電解質層2の負極集電体3側の表面に、第二の金属元素の単体を含有する負極活物質層5を有するフッ化物イオン電池10が得られる。

【0021】

このように、特定の電極層および固体電解質層という2種類の部材で、電池の発電要素を形成可能なフッ化物イオン電池とすることができる。用いる部材の種類が減ることで、電池の低コスト化を図ることができる。また、電極層は、集電体および正極活物質層の機能兼ね備える。そのため、別部材として正極集電体を用いる必要がないため、電池の高エネルギー密度化を図りやすい。

【0022】

また、自己形成反応により負極活物質層となり得る固体電解質層と、電極層とを組み合わせるだけで、電池の発電要素（正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）を作製できる。このような反応機構は、フッ化物イオン全固体電池（固体電解質層を有するフッ化物イオン電池）に特有であり、従来知られていない反応機構である。

【0023】

一方、図1(a)、(b)に例示するフッ化物イオン電池10は、短絡が発生しやすい傾向にある。その推定メカニズムについて、図2を用いて説明する。なお、図2においては、便宜上、正極活物質層4の記載は省略する。ここで、図2(a)に示すように、固体電解質層2から理想的に負極活物質層5が生じる場合、充電の進行とともに、負極活物質層5の厚さが均一に増加する。しかしながら、実際には、負極活物質層5の自己形成反応は局所的に進行する。すなわち、脱フッ素化反応が不均一に進行する。具体的には、図2(b)に示すように、負極活物質層5が局所的に発生する。負極活物質層5は第二の金属元素の単体を有し、この金属単体は非常に高い電子伝導性を有するため、この金属単体の表面が優先的に次の脱フッ素化反応の活性点となる。活性点となる理由は、フッ化物イオン伝導パスが最短にできるポイントが金属単体の表面であるためである。この反応が連続的に生じることで、充電の進行とともに、負極活物質層5がデンドライト状に析出し、短絡に至る。このようなメカニズムにより、短絡が発生すると推定される。

【0024】

図3は、本開示におけるフッ化物イオン電池を例示する概略断面図であり、図3(a)は充電前の状態を示し、図3(b)は充電後の状態を示している。図3におけるフッ化物イオン電池10の基本的な構成は、図1におけるフッ化物イオン電池10と同様である。一方、図3(a)に示すフッ化物イオン電池10は、固体電解質層2が、負極集電体3側の表面に、第二の金属元素を有する固体電解質、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する短絡抑制部2bを有する。

【0025】

また、図3(a)に示すフッ化物イオン電池10を充電することで、図3(b)に示すように、電極層1の負極集電体3側の表面に、第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層4を有し、固体電解質層2の負極集電体3側の表面に、第二の金属元素の単体と、Ce化合物と、電子伝導性材料とを含有する負極活物質層5を有するフッ化物イオン電池10が得られる。なお、図3(b)では、短絡抑制部2bの全てが、負極活物質層5になっているが、充電の程度が小さいと、短絡抑制部2bの一部のみが、負極活物質層5になる場合がある。逆に、充電の程度が大きいと、短絡抑制部2bのみならず、固体電解質部2aの負極集電体3側の一部が、負極活物質層5になる場合がある。

【0026】

本開示によれば、特定の短絡抑制部を設けることで、短絡の発生を抑制したフッ化物イオン電池を得ることができる。また、後述する参考例に記載するように、例えば負極集電体にPb箔等の柔らかい材料を用いることで、短絡の発生を抑制することができる。しか

しながら、Pb箔等を用いると、充放電電位が貴にシフトし、電池電圧が小さくなりやすい。これに対して、第二の金属元素を有する固体電解質と、Ce化合物と、電子伝導性材料とを含有する短絡抑制部を設けることで、充放電電位が貴にシフトすることを抑制できる。そのため、電池電圧の点で有利である。

以下、本開示におけるフッ化物イオン電池について、構成ごとに説明する。

【0027】

1. 電極層

本開示における電極層は、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な層である。第一の金属元素または炭素元素は、通常、充電時にフッ素化され、放電時に脱フッ素化される。フッ化物イオンは、求核性が非常に高いことから、多くの元素と反応し、フッ化物を形成する。一方、電極層では、放電時に脱フッ素化反応が生じる必要がある。すなわち、電極層は、フッ素化反応のみならず、脱フッ素化反応が生じ得る層である必要がある。また、電極層は、正極集電体（または中間集電体）および正極活物質層の機能を兼ね備える。

【0028】

電極層としては、例えば、第一の金属元素を有する金属電極層、および、炭素元素を有するカーボン電極層を挙げることができる。金属電極層としては、例えば、第一の金属元素を有する単体および合金を挙げることができる。第一の金属元素としては、例えば、Pb、Cu、Sn、In、Bi、Sb、Ni、Co、La、Ce、Mn、V、Fe、Cr、Nb、TiおよびZnの少なくとも一種を挙げることができる。金属電極層が合金である場合、その合金は、第一の金属元素を1種類のみ有していてもよく、2種類以上有していてもよい。後者の場合、複数の第一の金属元素の中で、フッ素化電位および脱フッ素化電位が最も高い金属元素（金属元素A）が、合金の主成分であることが好ましい。合金における金属元素Aの割合は、50mol%以上であってもよく、70mol%以上であってもよく、90mol%以上であってもよい。また、カーボン電極層としては、例えば、グラファイト、グラフェン等を挙げることができる。

【0029】

充電前の電極層の厚さは、例えば5μm以上であり、50μm以上であることが好ましい。充電前の電極層の厚さが小さすぎると、充電時に集電体として機能する部分（フッ化物イオンと反応していない部分）の厚さが小さくなり、十分な集電機能が得られない可能性がある。なお、充電前の電極層とは、第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層が存在しない電極層をいう。また、電極層は、正極集電体として機能するが、フッ素化による腐食を考慮して、化学的安定性の高い補助集電体を別途設けてもよい。補助集電体としては、Au、Pt等の貴金属を有する集電体を挙げることができる。

【0030】

2. 固体電解質層

本開示における固体電解質層は、上記第一の金属元素または上記炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を含有する層である。第二の金属元素は、通常、充電時に金属単体として析出し、放電時にフッ素化される。

【0031】

固体電解質は、通常、第二の金属元素およびF元素を有し、フッ化物イオン伝導性を有する材料である。第二の金属元素は、第一の金属元素または炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い。すなわち、電極層が第一の金属元素を有する場合、第二の金属元素は第一の金属元素のフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い。同様に、電極層が炭素元素を有する場合、第二の金属元素は炭素元素のフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い。フッ素化電位および脱フッ素化電位は、例えば、サイクリックボルタンメトリ（CV）により求めることができる。第一の金属元素または炭素元素と、第二の金属元素とのフッ素化電位の差は、例えば0.05V以上であり、0.1V以上であることが好ましい。また、第一の金属元素または炭素元素と、第二の金属元素との脱フッ素化電位の差

も、例えば0.05V以上であり、0.1V以上であることが好ましい。

【0032】

第二の金属元素としては、例えば、La、Ba、Pb、Sn、CaおよびCeの少なくとも一種を挙げることができる。固体電解質は、第二の金属元素を1種類のみ有していてもよく、2種類以上有していてもよい。後者の場合、複数の第二の金属元素の中で、フッ素化電位および脱フッ素化電位が最も高い金属元素（金属元素B）が、固体電解質に含まれる全金属元素の主成分であることが好ましい。固体電解質に含まれる全金属元素における金属元素Bの割合は、50mol%以上であってもよく、70mol%以上であってもよく、90mol%以上であってもよい。

【0033】

固体電解質としては、例えば、 $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $Pb_{2-x}Sn_xF_4$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $Ca_{2-x}Ba_xF_4$ ($0 \leq x \leq 2$) および $Ce_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) の少なくとも一種を挙げることができる。上記xは、それぞれ、0よりも大きくてもよく、0.3以上であってもよく、0.5以上であってもよく、0.9以上であってもよい。また、上記xは、それぞれ、1よりも小さくてもよく、0.9以下であってもよく、0.5以下であってもよく、0.3以下であってもよい。固体電解質の形状は、特に限定されないが、例えば粒子状を挙げることができる。

【0034】

図3(a)に示すように、例えば充電前のフッ化物イオン電池10は、固体電解質層2が、負極集電体3側の表面に、固体電解質、Ce元素、S元素およびF元素を含有するCe化合物、および、電子伝導性材料を含有する短絡抑制部2bを有することが好ましい。さらに、固体電解質層2は、短絡抑制部2bよりも電極層1側に、固体電解質を含有する固体電解質部2aを有することが好ましい。また、フッ化物イオン電池10は、固体電解質層2および負極集電体3の間に、負極活物質層を有しないことが好ましい。

【0035】

短絡抑制部に含まれる固体電解質（第二の金属元素を有する固体電解質）については、上述した内容と同様である。また、短絡抑制部における固体電解質の割合は、例えば、10重量%以上であり、30重量%以上であってもよく、50重量%以上であってもよい。固体電解質の割合が少なすぎると、短絡抑制部内におけるイオン伝導パスが不足する可能性がある。一方、短絡抑制部における固体電解質の割合は、例えば、90重量%以下であり、80重量%以下であってもよい。固体電解質の割合が多すぎると、相対的に、Ce化合物および電子伝導性材の割合が少なくなり、十分な短絡抑制効果が得られない可能性がある。

【0036】

Ce化合物は、Ce元素、S元素およびF元素を含有する化合物である。Ce化合物は、例えば、 CeS_xF_{2-x} ($0 < x < 2$) で表される組成を有することが好ましい。xは、例えば0.1以上であり、0.5以上であってもよく、0.7以上であってもよく、0.9以上であってもよい。一方、xは、例えば1.9以下であり、1.5以下であってもよく、1.3以下であってもよく、1.1以下であってもよい。

【0037】

Ce化合物は、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 25.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $31.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $41.0^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $45.0^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $52.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $65.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 $71.9^\circ \pm 0.5^\circ$ の少なくともいずれかの位置にピークを有することが好ましい。なお、これらのピーク位置の幅は、 $\pm 0.3^\circ$ であってもよく、 $\pm 0.1^\circ$ であってもよい。また、上記ピークを有する結晶相は、CeSF結晶相と称する場合がある。Ce化合物は、CeSF結晶相を主相として含有することが好ましい。Ce化合物に含まれる全ての結晶相に対するCeSF結晶相の割合は、例えば、50重量%以上であり、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。

【0038】

10

20

30

40

50

また、短絡抑制部におけるCe化合物の割合は、例えば、10重量%以上であり、20重量%以上であってもよい。Ce化合物の割合が少なすぎると、十分な短絡抑制効果が得られない可能性がある。一方、短絡抑制部におけるCe化合物の割合は、例えば、50重量%以下であり、40重量%以下であってもよい。Ce化合物の割合が多すぎると、相対的に、固体電解質および電子伝導性材の割合が少なくなり、短絡抑制部内におけるイオン伝導パスおよび電子伝導パスが不足する可能性がある。

【0039】

電子伝導性材料としては、例えば、カーボン材料および金属材料が挙げられ、カーボン材料が好ましい。カーボン材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブが挙げられる。短絡抑制部における電子伝導性材料の割合は、例えば、0.1重量%以上であり、1重量%以上であってもよい。電子伝導性材料の割合が少なすぎると、短絡抑制部内における電子伝導パスが不足する可能性がある。一方、短絡抑制部における電子伝導性材料の割合は、例えば、20重量%以下であり、15重量%以下であってもよい。固体電解質の割合が多すぎると、相対的に、固体電解質およびCe化合物の割合が少なくなり、十分な短絡抑制効果が得られない可能性がある。

【0040】

短絡抑制部の厚さは、例えば5 μm 以上であり、10 μm 以上であってもよい。短絡抑制部の厚さが小さすぎると、十分な短絡抑制効果が得られない可能性がある。一方、短絡抑制部の厚さは、例えば200 μm 以下であり、100 μm 以下であってもよい。短絡抑制部の厚さが大きすぎると、固体電解質層の全体の厚さが大きくなり、電池のエネルギー密度が低下する可能性がある。

【0041】

また、上述したように、固体電解質層が短絡抑制部を有する場合、固体電解質層は、通常、短絡抑制部よりも電極層側に、固体電解質部を有する。固体電解質部は、固体電解質層の主たる機能を発揮する層であり、少なくとも固体電解質（第二の金属元素を有する固体電解質）を含有する。一方、固体電解質部は、その機能上、電子伝導性材料を含有しない。固体電解質部における固体電解質の割合は、例えば、70重量%以上であり、90重量%以上であってもよく、100重量%であってもよい。

【0042】

固体電解質部の厚さは、短絡抑制部の厚さよりも大きくてもよい。この場合、固体電解質部の厚さは、短絡抑制部の厚さに対して、例えば2倍以上であり、5倍以上であってもよく、10倍以上であってもよい。一方で、固体電解質部の厚さは、短絡抑制部の厚さよりも小さくてもよい。この場合、固体電解質部の厚さは、短絡抑制部の厚さに対して、例えば0.6倍以下であり、0.5倍以下であってもよく、0.4倍以下であってもよく、0.3倍以下であってもよい。また、固体電解質部の厚さは、例えば10 μm 以上であり、20 μm 以上であってもよい。一方、固体電解質部の厚さは、例えば1000 μm 以下であり、800 μm 以下であってもよい。

【0043】

また、図3(b)に示すように、例えば充電後のフッ化物イオン電池10は、電極層1の負極集電体3側の表面に、第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層4を有することが好ましい。さらに、固体電解質層2の負極集電体3側の表面に、第二の金属元素の単体、Ce化合物および、電子伝導性材料を含有する負極活物質層5を有することが好ましい。固体電解質層の一部（特に短絡抑制部）は、充電時に、自己形成反応により負極活物質層となる。

【0044】

正極活物質層（フッ化物層）は、電極層に含まれる第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する層であり、充電状態の正極活物質層に相当する。正極活物質層の厚さは、充電状態によって異なるものであり、特に限定されない。また、完全放電状態の電極層（例えば図3(a)における電極層1）は、均一な組成を有することが好ましい。一方、

10

20

30

40

50

充電状態の電極層は、フッ素化反応が生じていない集電体部分（例えば図3（b）における電極層1）と、フッ素化反応が生じた活物質部分（例えば図3（b）における正極活物質層4）とが、原子的な連続性を有することが好ましい。原子的な連続性を有することは、例えば、透過型電子顕微鏡により界面を観察することで確認できる。

【0045】

負極活物質層は、第二の金属元素の単体、Ce化合物、および、電子伝導性材料を含有する層であり、通常、固体電解質層から自己形成的に生じる。負極活物質層の厚さは、充電状態によって異なるものであり、特に限定されない。また、負極活物質層（例えば図3（b）における負極活物質層5）は、第二の金属元素の単体に加えて、固体電解質の残渣成分を含有することが好ましい。残渣成分とは、固体電解質を構成する元素のうち、金属単体として析出した第二の金属元素以外の元素を含む成分をいう。例えば、後述する実施例においては、充電時に、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9} + 2.7\text{e}^- \rightarrow 0.9\text{La} + 0.1\text{BaF}_2 + 2.7\text{F}^-$ という反応が生じている。この場合、Laが第二の金属元素の単体に該当し、BaF₂が残渣成分に該当する。残渣成分は金属フッ化物であることが好ましい。

10

【0046】

3. 負極集電体

本開示における負極集電体は、負極活物質の集電を行う。負極集電体としては、例えば、金属元素を有する金属集電体、および、炭素元素を有するカーボン集電体を挙げることができる。金属集電体としては、例えば、単体および合金を挙げることができる。金属集電体に用いられる金属元素としては、例えば、Au、Ag、Pt、Pd、Ph、Ir、Ru、Os、Pb、Sn、In、Bi、Sb等を挙げることができる。一方、カーボン集電体としては、例えば、グラファイト、グラフェン等を挙げることができる。

20

【0047】

また、負極集電体は、電極層と同じ部材であってもよい。この場合、電極層（負極集電体）と、固体電解質層という2つの部材のみで、正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体という5つの部材の機能を得ることができる。その結果、電池の低コスト化を図ることができる。

【0048】

負極集電体の形状としては、例えば、箔状を挙げることができる。負極集電体の厚さは、例えば5 μm以上であり、10 μm以上であってもよい。一方、負極集電体の厚さは、例えば100 μm以下であり、50 μm以下であってもよい。負極集電体の厚さが小さすぎると、短絡の発生を十分に抑制できない可能性があり、負極集電体の厚さが大きすぎると、電池の高エネルギー密度化を図りにくくなる可能性がある。また、フッ素化による腐食を考慮して、負極集電体に加えて、化学的安定性の高い補助集電体を別途設けてもよい。補助集電体としては、Au、Pt等の貴金属を有する集電体を挙げることができる。

30

【0049】

4. フッ化物イオン電池

本開示におけるフッ化物イオン電池は、単数の電極層および固体電解質層を有するモノポーラ構造を有していてもよく、複数の電極層および固体電解質層が交互に配置されたバイポーラ構造を有していてもよい。後者の場合、電池の高電圧化を図ることができる。

40

【0050】

本開示におけるフッ化物イオン電池は、通常、二次電池である。そのため、繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用である。なお、二次電池には、二次電池の一次電池的使用（充電後、一度の放電だけを目的とした使用）も含まれる。また、フッ化物イオン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る。また、フッ化物イオン電池に用いられる電池ケースは、特に限定されない。

【0051】

本開示におけるフッ化物イオン電池の製造方法は、特に限定されない。図4は、本開示

50

におけるフッ化物イオン電池の製造方法を例示する概略断面図である。図4においては、まず、第一の金属元素または炭素元素を有し、フッ素化および脱フッ素化が可能な電極層1を準備する(図4(a))。次に、電極層1の一方の表面上に、第一の金属元素または炭素元素よりもフッ素化電位および脱フッ素化電位が低い第二の金属元素を有する固体電解質を配置しプレスすることで、固体電解質部2aを形成する(図4(b))。次に、固体電解質部2aの電極層1とは反対側の表面に、第二の金属元素を有する固体電解質、Ce化合物、および、電子伝導性材料を含有する混合物を配置しプレスすることで、短絡抑制部2bを形成する(図4(c))。これにより、固体電解質部2aおよび短絡抑制部2bを有する固体電解質層2が得られる。なお、固体電解質部2aおよび短絡抑制部2bは、同時に形成してもよい。

10

【0052】

次に、固体電解質層2の電極層1とは反対側の表面上に、負極集電体3を配置しプレスする(図4(d))。このように、電極層1、固体電解質層2および負極集電体3をこの順に有する積層体を形成することにより、充電前のフッ化物イオン電池10が得られる。さらに、得られた積層体(充電前のフッ化物イオン電池10)に対して、充電処理を行い、電極層1の負極集電体3側の表面に、第一の金属元素または炭素元素のフッ化物を含有する正極活物質層4を形成し、第二の金属元素の単体、Ce化合物および電子伝導性材料を含有する負極活物質層5を形成してもよい(図4(e))。これにより、充電後のフッ化物イオン電池10が得られる。

20

【0053】

なお、本開示は、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、本開示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開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0054】

[実施例1]

(固体電解質の作製)

LaF₃およびBaF₂をモル比でLaF₃:BaF₂=9:1となるように秤量し、ボールミルにて600rpm、12時間の条件で粉碎混合した。その後、得られた混合物をAr雰囲気にて600℃、10時間の条件で熱処理し、La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}を得た。

30

【0055】

(CeSFの作製)

CeF₃およびCe₂S₃をモル比でCeF₃:Ce₂S₃=1:1となるように秤量し、ボールミルにて600rpm、3時間の条件で粉碎混合した。これにより、CeSFを得た。得られたCeSFに対して、X線回折測定(XRD測定)を行った。なお、線源としてCuKα線を使用した。その結果を図5に示す。図5に示すように、CeSFは、2θ=25.4°付近、31.2°付近、41.0°付近、45.0°付近、52.6°付近、65.9°付近、71.9°付近に典型的なピークが確認された。

【0056】

(評価用セルの作製)

グローブボックス内で、La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}粉末を100mg秤量し、固体電解質部用の材料Aとした。また、La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}粉末、CeSF粉末およびカーボン粉末(電子伝導性材料)を、重量比で、La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}粉:CeSF粉末:カーボン粉末=6:3:1となるように秤量し混合した。得られた混合物10mgを、短絡抑制部用の材料Bとした。材料Aおよび材料Bを積層し、圧粉成形しペレットを得た。得られたペレットを、電極層(Pb箔)と、負極集電体(Pt箔)とで挟み、圧粉成形し評価用セルを得た。

40

【0057】

[比較例1]

50

材料 B の代わりに、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉末を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用セルを得た。

【0058】

[比較例 2]

$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉末およびカーボン粉末（電子伝導性材料）を、重量比で、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉：カーボン粉末＝8：2 となるように秤量し混合した。得られた混合物を、材料 B の代わりに用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用セルを得た。

【0059】

[比較例 3]

CeSF 粉末およびカーボン粉末（電子伝導性材料）を、重量比で、CeSF 粉末：カーボン粉末＝8：2 となるように秤量し混合した。得られた混合物を、材料 B の代わりに用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用セルを得た。

【0060】

[比較例 4]

$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉末および CeSF 粉末を、重量比で、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉：CeSF 粉末＝2：1 となるように秤量し混合した。得られた混合物を、材料 B の代わりに用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用セルを得た。

【0061】

[評価]

実施例 1 および比較例 1～4 で得られた評価用セルに対して、充放電試験を行った。充放電試験は 140℃ の環境下にて、電流値 0.1 mA/cm²、電圧 -2.6 V～0 V の条件で行った。なお、作用極を負極側（負極集電体側）とし、対極および参照極を正極側（電極層側）とした。その結果を図 6～図 10 に示す。

【0062】

図 6 に示すように、実施例 1 では、短絡することなく、充放電可能であることが確認された。また、実施例 1 では、充放電効率が、サイクルとともに向上し、3 サイクル目には、非常に高い可逆性が得られた。

【0063】

一方、図 7 に示すように、比較例 1 では、0.3 mAh まで充電した時点で電圧が乱れ始め、微小な短絡が生じていることが確認された。すなわち、短絡抑制部を設けない場合、短絡が生じやすいことが確認された。また、図 8 に示すように、比較例 2 では、0.5 mAh まで充電した時点で電圧が乱れ始め、微小な短絡が生じていることが確認された。すなわち、CeSF 粉末を有しない短絡抑制部では、十分な短絡抑制効果が得られないことが確認された。

【0064】

また、図 9 に示すように、比較例 3 では、0.8 mAh まで充電した時点で電圧が乱れ始め、微小な短絡が生じていることが確認された。すなわち、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 粉末を有しない短絡抑制部では、十分な短絡抑制効果が得られないことが確認された。なお、図 10 に示すように、比較例 4 では、充電初期において充電反応が停止した。これは、カーボン粉末を有しない短絡抑制部は、電池抵抗が高く、充電初期にカットオフ電圧に到達したためである。

【0065】

これらの結果から、固体電解質層が、負極集電体側の表面に、固体電解質、Ce 化合物および電子伝導性材料を含有する短絡抑制部を有することにより、短絡の発生を効果的に抑制できることが確認された。

【0066】

[参考例 1]

負極集電体として Pb 箔を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして評価用セル（Pb / $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ / Pb）を得た。参考例 1 で得られた評価用セルに対し

10

20

30

40

50

て、充放電試験を行った。充放電試験は 140°C の環境下にて、電流値 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電圧 $-2.6\ \text{V} \sim 0\ \text{V}$ の条件で行った。なお、作用極を負極側（負極集電体側）とし、対極および参照極を正極側（電極層側）とした。その結果を図 11 に示す。

【0067】

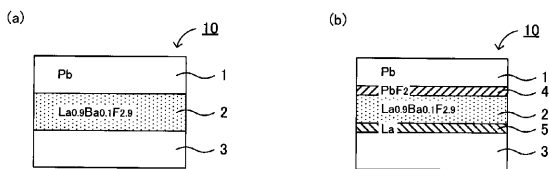
図 11 に示すように、参考例 1 では、短絡が生じなかった。負極集電体として Pb 箔のような柔らかい材料を用いることで、脱フッ素化反応が均一に進行しやすくなり、短絡の発生を抑制できたと推定される。一方、参考例 1 および実施例 1 を比べると、参考例 1 では、充放電電位が貴にシフトしており、電池電圧が小さくなりやすいことが示唆された。これに対して、実施例 1 では、参考例 1 に比べて、充放電電位が低く、電池電圧の点で有利であることが確認された。

【符号の説明】

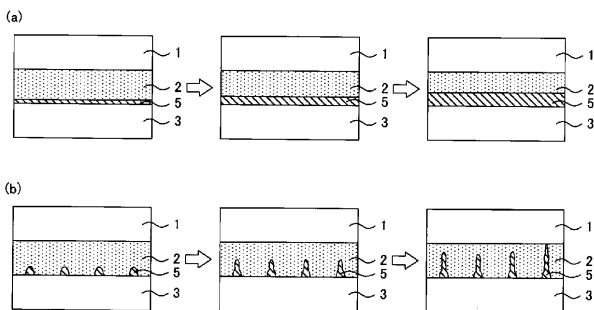
【0068】

- 1 … 電極層
- 2 … 固体電解質層
- 2a … 固体電解質部
- 2b … 短絡抑制部
- 3 … 負極集電体
- 4 … 正極活物質層
- 5 … 負極活物質層
- 10 … フッ化物イオン電池

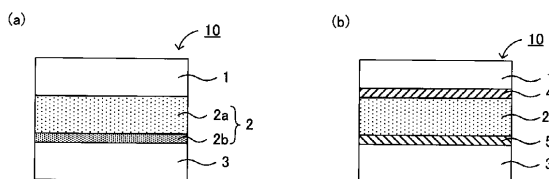
【図 1】



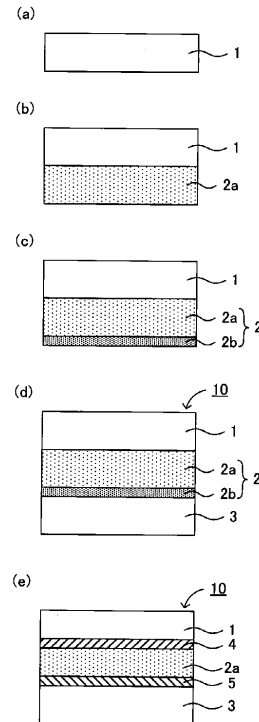
【図 2】



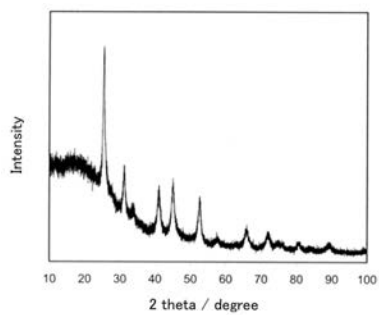
【図 3】



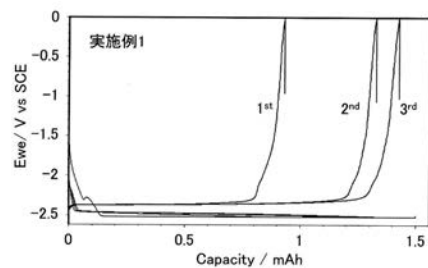
【図 4】



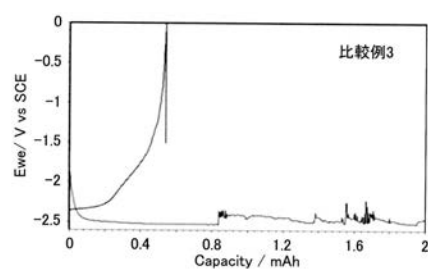
【図 5】



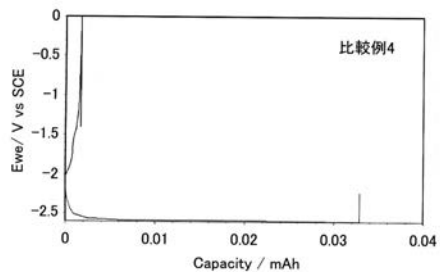
【図 6】



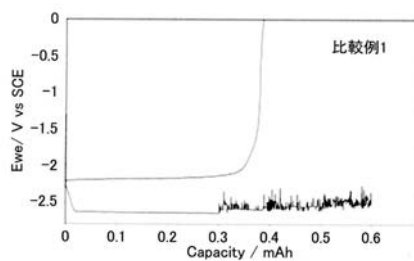
【図 9】



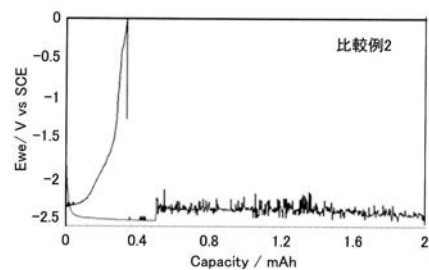
【図 10】



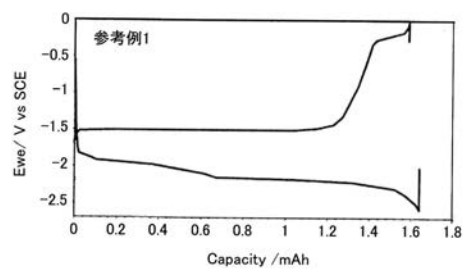
【図 7】



【図 8】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

F I

H01M 4/58

テーマコード (参考)