



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I395360B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098140999

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl. : H01M10/052 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2008/12/02 日本

2008-307276

(71)申請人：豐田自動車股份有限公司 (日本) TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本獨立行政法人物質 材料研究機構 (日本) NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE (JP)

日本

(72)發明人：土田靖 TSUCHIDA, YASUSHI (JP)；上野幸義 UENO, YUKIYOSHI (JP)；濱重
規 HAMA, SHIGENORI (JP)；中本博文 NAKAMOTO, HIROFUMI (JP)；長瀬浩
NAGASE, HIROSHI (JP)；神谷正人 KAMIYA, MASATO (JP)；高田和典
TAKADA, KAZUNORI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200711204A

WO 2007/004590A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：23 共 0 頁

(54)名稱

全固體電池

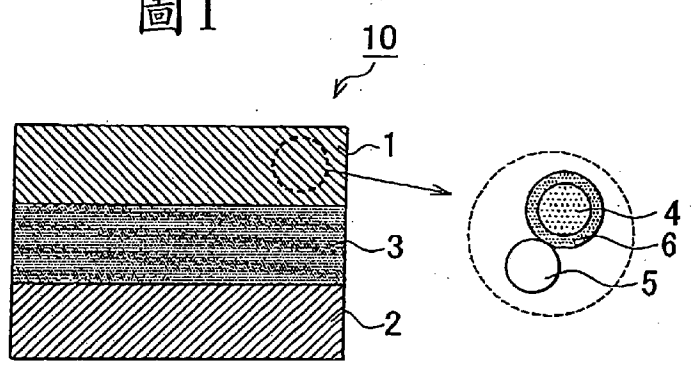
ALL-SOLID BATTERY

(57)摘要

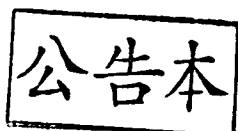
本發明係關於一種全固體電池，其包括：正極活性材料層，其包括正極活性材料；負極活性材料層，其包括負極活性材料；及固體電解質層，其係形成於正極活性材料層與負極活性材料層之間。正極活性材料層或固體電解質層進一步包括固體電解質材料。反應抑制部分係形成於正極活性材料與固體電解質材料之間的界面上。反應抑制部分為一種化合物，而該化合物包括由金屬元素所形成的陽離子部分及由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成的聚陰離子部分。

An all-solid battery includes: a positive electrode active material layer that includes a positive electrode active material; a negative electrode active material layer that includes a negative electrode active material; and a solid electrolyte layer that is formed between the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer. The positive electrode active material layer or the solid electrolyte layer further includes a solid electrolyte material. A reaction suppressing portion is formed at an interface between the positive electrode active material and the solid electrolyte material. The reaction suppressing portion is a chemical compound that includes a cation portion formed of a metal element and a polyanion portion formed of a central element that forms covalent bonds with a plurality of oxygen elements.

圖1



- 1 . . . 正極活性材料層
- 2 . . . 負極活性材料層
- 3 . . . 固體電解質層
- 4 . . . 正極活性材料
- 5 . . . 固體電解質材料
- 6 . . . 反應抑制部分
- 10 . . . 能量產生元件



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98140999

※申請日：98 年 12 月 01 日

※IPC 分類：H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

全固體電池

All-solid battery

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種全固體電池，其包括：正極活性材料層，其包括正極活性材料；負極活性材料層，其包括負極活性材料；及固體電解質層，其係形成於正極活性材料層與負極活性材料層之間。正極活性材料層或固體電解質層進一步包括固體電解質材料。反應抑制部分係形成於正極活性材料與固體電解質材料之間的界面上。反應抑制部分為一種化合物，而該化合物包括由金屬元素所形成的陽離子部分及由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成的聚陰離子部分。

三、英文發明摘要：

An all-solid battery includes: a positive electrode active material layer that includes a positive electrode active material; a negative electrode active material layer that includes a negative electrode active material; and a solid electrolyte layer that is formed between the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer. The positive electrode active material layer or the solid electrolyte layer further includes a solid electrolyte material. A reaction suppressing portion is formed at an interface between the positive electrode active material and the solid electrolyte material. The reaction suppressing portion is a chemical compound that includes a cation portion formed of a metal element and a polyanion portion formed of a central element that forms covalent bonds with a plurality of oxygen elements.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：正極活性材料層

2：負極活性材料層

3：固體電解質層

4：正極活性材料

5：固體電解質材料

6：反應抑制部分

10：能量產生元件

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種全固體電池，其能夠抑制在正極活性材料與固體電解質材料之間隨時間增加的界面電阻。

【先前技術】

由於近年來在資訊相關設備及通訊設備（諸如個人電腦、攝錄像機及行動電話）的快速激增，故發展出極佳的電池（例如，鋰電池）作為資訊相關設備及通訊設備的電源變得重要。另外，在除了資訊相關設備及通訊設備以外的領域中，例如在汽車工業中，用於電動車或混合動力車的鋰電池及類似物的發展已繼續進行中。

在此，現行的市售鋰電池係使用有機電解質溶液，其使用可燃性有機溶劑。因此，必須設置在短路時可抑制溫度增加的安全裝置或改進用以預防短路之結構或材料。與此相反地，以固體電解質代替液體電解質的全固體電池不包括可燃性有機溶劑於電池中。就此理由，應認為全固體電池促成安全設備的簡化且在製造成本或生產力上極為優異。

在此等全固體電池的領域中，在現行技藝中，有嘗試藉由聚焦在正極活性材料與固體電解質材料之間的界面上來改進全固體電池的性能。例如，Narumi Ohta 等人之“LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries”, Electrochemistry

[5]

Communication 9 (2007) 1486-1490 敘述在 LiCoO_2 (正極活性材料) 之表面塗覆以 LiNbO_3 。此技術嘗試以 LiCoO_2 之表面被塗以 LiNbO_3 來減少在 LiCoO_2 與固體電解質材料之間的界面電阻之方式獲得高能量電池。另外，日本專利申請公開案第 2008-027581 號 (JP-A-2008-027581) 揭示表面以硫及／或磷處理之全固體二次電池的電極材料。此嘗試以表面處理的方式改進離子導電途徑。日本專利申請公開案第 2001-052733 號 (JP-A-2001-052733) 說明以硫化物為底之固體電池，其中氯化鋰受載於正極活性材料之表面上。此嘗試以氯化鋰受載於正極活性材料之表面上的方式降低界面電阻。

如 Narumi Ohta 等人之 “ LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries”, Electrochemistry Communication 9 (2007) 1486-1490 中所述，當 LiCoO_2 之表面被塗以 LiNbO_3 時，有可能在初期階段降低正極活性材料與固體電解質材料之間的界面電阻。然而，界面電阻會隨時間增加。

【發明內容】

發明總論

本發明提供一種能夠抑制在正極活性材料與固體電解質材料之間隨時間增加的界面電阻之全固體電池。

界面電阻隨時間增加是因為 LiNbO_3 與正極活性材料及固體電解質材料反應以產生反應產物，且接著該反應產

物作為電阻層。這係由於 LiNbO_3 相對低的電化學穩定性。接著發現當使用具有包括共價鍵之聚陰離子部分的化合物代替 LiNbO_3 時，上述化合物不易與正極活性材料或固體電解質材料反應。本發明的態樣係以上述發現為基準。

亦即，本發明的第一個態樣係提供一種全固體電池。全固體電池包括：正極活性材料層，其包括正極活性材料；負極活性材料層，其包括負極活性材料；及固體電解質層，其係形成於正極活性材料層與負極活性材料層之間。當固體電解質材料與正極活性材料反應時，固體電解質材料在固體電解質材料與正極活性材料之間的界面上形成電阻層，且該電阻層增加界面的電阻。反應抑制部分係形成於正極活性材料與固體電解質材料之間的界面上。反應抑制部分抑制在固體電解質材料與正極活性材料之間的反應。反應抑制部分為化合物，其包括由金屬元素所形成的陽離子部分及由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成的聚陰離子部分。

關於上述全固體電池，反應抑制部分係由具有高度電化學穩定性之聚陰離子結構的化合物所形成。因此，有可能防止反應抑制部分與正極活性材料或固體電解質材料反應而形成電阻層。此可抑制在正極活性材料與固體電解質材料之間的界面之界面電阻隨時間增加。因此，有可能獲得具有極佳的耐久性之全固體電池。具有聚陰離子結構的化合物之聚陰離子部分包括與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素，所以增加電化學穩定性。

在根據上述觀點之全固體電池中，聚陰離子部分的中心元素之陰電性可大於或等於 1.74。藉此作為有可能形成更穩定的共價鍵。

在根據上述觀點之全固體電池中，正極活性材料層可包括固體電解質材料。藉此作為有可能改進正極活性材料層之離子導電性。

在根據上述觀點之全固體電池中，固體電解質層可包括固體電解質材料。藉此作為有可能獲得具有極佳的離子導電性之全固體電池。

在根據上述觀點之全固體電池中，正極活性材料之表面可被塗以反應抑制部分。正極活性材料比固體電解質材料更硬，所以塗布正極活性材料之反應抑制部分不易剝離。

在根據上述觀點之全固體電池中，陽離子部分可為 Li^+ 。藉此作為有可能獲得有用於各種應用的全固體電池。

在根據上述觀點之全固體電池中，聚陰離子部分可為 PO_4^{3-} 或 SiO_4^{4-} 。藉此作為有可能有效抑制界面電阻隨時間增加。

在根據上述觀點之全固體電池中，固體電解質材料可包括橋連的氧族（chalcogen）元素。包括橋連的氧族元素之固體電解質材料具有高的離子導電性，所以有可能獲得高能量電池。

在根據上述觀點之全固體電池中，橋連的氧族元素可

[5]

為橋連的硫或橋連的氧。藉此作為有可能獲得具有極佳的離子導電性之固體電解質材料。

在根據上述觀點之全固體電池中，正極活性材料可為以氧化物為底之正極活性材料。藉此作為有可能獲得具有高能量密度之全固體電池。

具體例的詳細說明

下文將詳細說明根據本發明的具體例之全固體電池。

圖 1 為說明全固體電池之能量產生元件 10 的實例之圖。顯示於圖 1 中的全固體電池之能量產生元件 10 包括正極活性材料層 1、負極活性材料層 2 及固體電解質層 3。正極活性材料層 1 包括正極活性材料 4。負極活性材料層 2 包括負極活性材料。固體電解質層 3 係形成於正極活性材料層 1 與負極活性材料層 2 之間。除了正極活性材料 4 以外，正極活性材料層 1 進一步包括固體電解質材料 5 及反應抑制部分 6。當固體電解質材料 5 與正極活性材料 4 反應時，固體電解質材料 5 形成高電阻層。反應抑制部分 6 係形成於正極活性材料 4 與固體電解質材料 5 之間的界面上。另外，反應抑制部分 6 為具有聚陰離子結構之化合物。聚陰離子結構具有陽離子部分及聚陰離子部分。陽離子部分係由作為導電離子之金屬元素所形成。聚陰離子部分係由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成。

如圖 1 中所示，正極活性材料 4 之表面被塗以反應抑制部分 6。另外，反應抑制部分 6 為具有聚陰離子結構之 [S]

化合物（例如， Li_3PO_4 ）。在此如圖 2 中所示， Li_3PO_4 具有陽離子部分（ Li^+ ）及聚陰離子部分（ PO_4^{3-} ）。陽離子部分係由鋰元素所形成。聚陰離子部分係由與複數個氧元素形成共價鍵之磷元素所形成。

反應抑制部分 6 為具有聚陰離子結構之化合物。聚陰離子結構具有高度電化學穩定性。因此，有可能防止反應抑制部分 6 與正極活性材料 4 或固體電解質材料 5 反應。此可抑制在正極活性材料 4 與固體電解質材料 5 之間的界面電阻隨時間增加。結果，有可能獲得具有高耐久性之全固體電池。具有聚陰離子結構的化合物之聚陰離子部分具有與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素。因此，聚陰離子部分具有高度電化學穩定性。

應注意上述之 JP-A-2008-027581 說明從 Li_2S 、 B_2S_3 及 Li_3PO_4 所製成之以硫化物為底之玻璃被用於正極材料及負極材料之表面處理（在 JP-A-2008-027581 中的實例 13 至 15）。在這些實例中的 Li_3PO_4 （以 Li_aMO_b 表示之化合物）及具有根據本發明的具體例之聚陰離子結構的化合物彼此具有類似的化學組成物，但是彼此具有顯著不同的功能。

在 JP-A-2008-027581 中的 Li_3PO_4 （以 Li_aMO_b 表示之化合物）在此被持續地用作為改進以硫化物為底之玻璃的鋰離子導電性之添加劑。正氧鹽（ortho oxysalt）（諸如 Li_3PO_4 ）為什麼會改進以硫化物為底之玻璃的鋰離子導電性之原因如下。添加正氧鹽（諸如 Li_3PO_4 ）使其有可能以

[5]

橋連的氧代替以硫化物為底的玻璃之橋連的硫。因此，橋連的氧強力地吸引電子，使其更容易產生鋰離子。Tsutomu Minami 等人之“Recent Progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries”, 177 (2006) 2715-2720 說明 Li_4SiO_4 (在 JP-A-2008-027581 中以 Li_aMO_b 表示之化合物) 被添加至 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{Si}_2\text{S}$ 之以硫化物為底之玻璃中，藉此以橋連的氧代替橋連的硫，如圖 3 中所示，並接著以橋連的氧強力地吸引電子，因此改進鋰離子導電性。

在此方式中，在 JP-A-2008-027581 中的 Li_3PO_4 (以 Li_aMO_b 表示之化合物) 為引入橋連的氧至以硫化物為底之玻璃中的添加劑，並不維持具有高度電化學穩定性的聚陰離子結構 (PO_4^{3-})。對照之下，根據本發明的具體例之 Li_3PO_4 (具有聚陰離子結構之化合物) 形成反應抑制部分 6 且維持聚陰離子結構 (PO_4^{3-})。就此點而論，在 JP-A-2008-027581 中的 Li_3PO_4 (以 Li_aMO_b 表示之化合物) 及在本發明的具體例中的具有聚陰離子結構之化合物顯然彼此不同。另外，在 JP-A-2008-027581 中的 Li_3PO_4 (以 Li_aMO_b 表示之化合物) 持續為添加劑。因此，不單獨使用 Li_3PO_4 ，並有必要與作為以硫化物為底之玻璃的主要組份之 Li_2S 、 B_2S_3 或類似物一起使用。對照之下，在本發明的具體例中之 Li_3PO_4 (具有聚陰離子結構之化合物) 為反應抑制部分 6 的主要組份，且與 JP-A-2008-027581 的 Li_3PO_4 大不相同，其不同在於具有聚陰離子結構之化合物

[5]

可單獨使用。下文將依序說明根據本發明的具體例之全固體電池的能量產生單元 10 之各個組件。

首先將說明正極活性材料層 1。正極活性材料層 1 至少包括正極活性材料 4。在必要時，正極活性材料層 1 可包括固體電解質材料 5 及導電材料中至少一者。在此例子中，在正極活性材料層 1 中所包括的固體電解質材料 5 可為與正極活性材料 4 反應以形成高電阻層之固體電解質材料 5。另外，當正極活性材料層 1 包括正極活性材料 4 及形成高電阻層之固體電解質材料 5 二者時，由具有聚陰離子結構之化合物所製成之反應抑制部分 6 亦形成於正極活性材料層 1 中。

接下來將說明正極活性材料 4。正極活性材料 4 係取決於全固體電池的導電離子之類型而變動。例如，當全固體電池為全固體鋰二次電池時，正極活性材料 4 吸藏或釋出鋰離子。另外，正極活性材料 4 與固體電解質材料 5 反應以形成高電阻層。

未特別限制正極活性材料 4，只要其與固體電解質材料 5 反應以形成高電阻層。例如，正極活性材料 4 可為以氧化物為底之正極活性材料。藉由使用以氧化物為底之正極活性材料可獲得具有高能量密度之全固體電池。用於全固體鋰電池的以氧化物為底之正極活性材料 4 可為例如通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （其中 M 為過渡金屬元素， $x=0.02$ 至 2.2 ， $y=1$ 至 2 及 $z=1.4$ 至 4 ）。在上述通式中，M 可為至少一種選自 Co、Mn、Ni、V、Fe 及 Si 者，而更希望為至少一種選

[5]

自 Co、Ni 及 Mn 者。上述以氧化物為底之正極活性材料尤其可為 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 或類似物。另外，除了上述通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 以外，正極活性材料 4 可為橄欖石正極活性材料，諸如 LiFePO_4 及 LiMnPO_4 。

正極活性材料 4 的形狀可為例如微粒狀，而尤其希望形狀為球狀或橢圓狀。另外，當正極活性材料 4 為微粒狀時，平均粒子直徑可例如從 0.1 微米至 50 微米為範圍。在正極活性材料層 1 中的正極活性材料 4 之含量可例如從 10 重量%至 99 重量%為範圍，而更希望從 20 重量%至 90 重量%為範圍。

正極活性材料層 1 可包括形成高電阻層之固體電解質材料 5。藉此作為可改進正極活性材料層 1 之離子導電性。另外，形成高電阻層之固體電解質材料 5 通常與上述正極活性材料 4 反應，以形成高電阻層。應注意此高電阻層的形成可由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 或 X-射線能量散佈光譜法 (EDX) 來鑑證。

形成高電阻層之固體電解質材料 5 可包括橋連的氧族元素。包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 具有高離子導電性。因此，有可能改進正極活性材料層 1 之離子導電性，且有可能獲得高能量電池。另一方面，如在參考實例中所述，在包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 中，橋連的氧族元素具有相對低的電化學穩定性。就此原因

[S]

而言，固體電解質材料 5 更輕易與現存的反應抑制部分（例如，由 LiNbO_3 所製成之反應抑制部分）反應，以形成高電阻層，所以界面電阻很明顯地隨時間增加。對照之下，根據本發明的具體例之反應抑制部分 6 具有比 LiNbO_3 更高的電化學穩定性。因此，反應抑制部分 6 不易與包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 反應，所以有可能抑制高電阻層的形成。藉此作為有可能改進離子導電性且抑制界面電阻隨時間增加。

橋連的氧族元素可為橋連的硫（-S-）或橋連的氧（-O-），而更希望為橋連的硫。藉此作為可獲得具有極佳的離子導電性之固體電解質材料 5。包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 為例如 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ 、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{GeS}_2$ 或類似物。在此，上述之 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 為具有 $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構及 PS_4 結構之固體電解質材料。 $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構包括橋連的硫。依此方式中，形成高電阻層之固體電解質材料 5 可具有 $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構。藉此作為有可能改進離子導電性且抑制界面電阻隨時間增加。另一方面，包括橋連的氧之固體電解質材料可為例如 $95 (0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2) - 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $95 (0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5) - 5\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $95 (0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{GeS}_2) - 5\text{Li}_3\text{PO}_4$ 或類似物。

另外，當形成高電阻層之固體電解質材料 5 為不包括橋連的氧族元素之材料時，上述材料的特殊實例可為 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7} (\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7} (\text{PO}_4)_3$ 、 $0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 或類似物。應注意固

體電解質材料 5 可為以硫化物為底之固體電解質材料或以氧化物為底之固體電解質材料。

另外，固體電解質材料 5 的形狀可為例如微粒狀，而尤其希望形狀為球狀或橢圓狀。另外，當固體電解質材料 5 為微粒狀時，平均粒子直徑可例如從 0.1 微米至 50 微米為範圍。在正極活性材料層 1 中的固體電解質材料 5 之含量可例如從 1 重量%至 90 重量%為範圍，而更希望從 10 重量%至 80 重量%為範圍。

接下來將說明反應抑制部分 6。當正極活性材料層 1 包括正極活性材料 4 及形成高電阻層之固體電解質材料 5 二者時，通常由具有聚陰離子結構之化合物所製成之反應抑制部分 6 亦形成於正極活性材料層 1 中。這是因為反應抑制部分 6 必須形成於正極活性材料 4 與形成高電阻層之固體電解質材料 5 之間的界面上。反應抑制部分 6 具有抑制在正極活性材料 4 與形成高電阻層之固體電解質材料 5 之間的反應之功能。反應係發生在使用電池的同時。具有聚陰離子結構且構成反應抑制部分 6 之化合物具有比現存氧化鋰（例如， LiNbO_3 ）更高的電化學穩定性。因此，有可能抑制界面電阻隨時間增加。

首先將說明具有聚陰離子結構及構成反應抑制部分 6 之化合物。具有聚陰離子結構之化合物通常包括陽離子部分及聚陰離子部分。陽離子部分係由作為導電離子之金屬元素所形成。聚陰離子部分係由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成。

用於陽離子部分之金屬元素係取決於全固體電池之類型而變動。金屬元素為例如鹼金屬（諸如 Li 及 Na）或鹼土金屬（諸如 Mg 及 Ca），而尤其希望金屬元素為 Li。亦即，在本發明的具體例中，陽離子部分希望為 Li^+ 。藉此作為有可能獲得有用於各種應用的全固體鋰電池。

另一方面，聚陰離子部分係由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成。在聚陰離子部分中，中心元素與氧元素互相形成共價鍵，所以有可能增加電化學穩定性。在中心元素之陰電性與每個氧元素之陰電性之間的差異可為 1.7 或更小。藉此作為有可能形成穩定的共價鍵。在此認為氧元素之陰電性為 3.44 個陰電性（Pauling），聚陰離子部分的中心元素之陰電性可大於或等於 1.74。此外，中心元素之陰電性可大於或等於 1.8，而可能更希望大於或等於 1.9。藉此作為形成更穩定的共價鍵。用於參考之圖 4 顯示屬於 12 族至 16 族的元素之以陰電性（Pauling）表示之陰電性。雖然未顯示於下表中，但是用於現存氧化鋱（例如， LiNbO_3 ）之鋱的陰電性為 1.60。

未特別限制根據本發明的具體例之聚陰離子部分，只要其係由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成。例如，聚陰離子部分可為 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 GeO_4^{4-} 、 BO_3^{3-} 或類似物。

另外，反應抑制部分 6 可由具有聚陰離子結構之上述化合物的複合化合物所形成。上述複合化合物為具有聚陰離子結構之上述化合物的選擇組合。複合化合物可為例如

[5]

$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4$ 或類似物。上述複合化合物可藉由例如使用標靶之 PVD 法（例如，脈衝雷射沉積（PLD）、濺鍍）形成。標靶係經製成包括複數個具有聚陰離子結構之化合物。另外，複合化合物可藉由液相法形成，諸如溶膠－凝膠法或機械研磨，諸如球磨。

另外，反應抑制部分 6 可為具有聚陰離子結構之非晶形化合物。藉由使用具有聚陰離子結構之非晶形化合物有可能形成薄且均勻的反應抑制部分 6，因此使其有可能增加表面覆蓋率。藉此作為可改進離子導電性且可進一步抑制界面電阻隨時間增加。另外，具有聚陰離子結構之非晶形化合物具有高的離子導電性，所以有可能獲得高能量電池。應注意具有聚陰離子結構之化合物為非晶形的事實可經由 X-射線繞射（XRD）測量來鑑證。

在正極活性材料層 1 中的具有聚陰離子結構之化合物的含量可例如從 0.1 重量%至 20 重量%為範圍，而更希望從 0.5 重量%至 10 重量%為範圍。

接下來將說明在正極活性材料層 1 中的反應抑制部分 6 之形式。當正極活性材料層 1 包括形成高電阻層之固體電解質材料 5 時，由具有聚陰離子結構之化合物所製成之反應抑制部分 6 通常形成於正極活性材料層 1 中。在此例子中的反應抑制部分 6 之形式可為例如其中正極活性材料 4 之表面被塗以反應抑制部分 6 之形式（圖 5A）、其中固體電解質材料 5 之表面被塗以反應抑制部分 6 之形式（圖 5B）。

5B)、其中正極活性材料 4 之表面及固體電解質材料 5 之表面二者被塗以反應抑制部分 6 之形式(圖 5C)或類似形式。尤其希望形成反應抑制部分 6 以塗布正極活性材料 4 之表面。正極活性材料 4 比形成高電阻層之固體電解質材料 5 更硬,所以塗布的反應抑制部分 6 不易剝離。

應注意可將正極活性材料 4、固體電解質材料 5 及作為反應抑制部分 6 之具有聚陰離子結構之化合物以簡單方式互相混合。在此例子中,如圖 5D 中所示,具有聚陰離子結構之化合物 6a 係排列於正極活性材料 4 與固體電解質材料 5 之間,使其有可能形成反應抑制部分 6。在此例子中,抑制界面電阻隨時間增加之效果略微不足;然而,可將正極活性材料層 1 之製造方法簡化。

另外,塗布正極活性材料 4 或固體電解質材料 5 之反應抑制部分 6 希望具有使得這些材料不到互相反應的程度之厚度。例如,反應抑制部分 6 之厚度可從 1 奈米至 500 奈米為範圍,而更希望從 2 奈米至 100 奈米為範圍。若反應抑制部分 6 之厚度太小,則有正極活性材料 4 與固體電解質材料 5 反應的可能性。若反應抑制部分 6 之厚度太大,則有離子導電性降低的可能性。另外,反應抑制部分 6 塗布在正極活性材料 4 或類似物上之表面積希望儘可能多,而更希望塗布在正極活性材料 4 或類似物上之所有表面。藉此作為有可能有效地抑制界面電阻隨時間增加。

一種形成反應抑制部分 6 之方法可以上述形式之反應抑制部分 6 為基準適當地選擇。例如,當形成用於塗布正

[5]

極活性材料 4 之反應抑制部分 6 時，一種形成反應抑制部分 6 之方法尤其為輥壓流體化塗布（溶膠-凝膠法）、機械融合、CVD、PVD 或類似方法。

正極活性材料層 1 可進一步包括導電材料。藉由添加導電材料有可能改進正極活性材料層 1 之導電性。導電材料為例如乙炔黑、克特曼（Ketjen）碳黑、碳纖維或類似物。另外，未特別限制在正極活性材料層 1 中的導電材料之含量。導電材料的含量可例如從 0.1 重量%至 20 重量%為範圍。另外，正極活性材料層 1 之厚度係取決於全固體電池之類型而變動。正極活性材料層之厚度可例如從 1 微米至 100 微米為範圍。

接下來將說明固體電解質層 3。固體電解質層 3 至少包括固體電解質材料 5。如上所述，當正極活性材料層 1 包括形成高電阻層之固體電解質材料 5 時，未特別限制用於固體電解質層 3 之固體電解質材料 5；反而其可為形成高電阻層之固體電解質材料或可為除此以外的固體電解質材料。另一方面，當正極活性材料層 1 不包括形成高電阻層之固體電解質材料 5 時，通常固體電解質層 3 包括形成高電阻層之固體電解質材料 5。具體言之，正極活性材料層 1 及固體電解質層 3 二者均希望包括形成高電阻層之固體電解質材料 5。藉此作為有可能改進離子導電性且抑制界面電阻隨時間增加。另外，用於固體電解質層 3 之固體電解質材料 5 可為唯一形成高電阻層之固體電解質材料。

應注意形成高電阻層之固體電解質材料 5 類似於上述 [5]

內容。另外，除了形成高電阻層之固體電解質材料 5 以外的固體電解質材料可為類似於用於典型的全固體電池之固體電解質材料。

當固體電解質層 3 包括形成高電阻層之固體電解質材料 5 時，包括上述具有聚陰離子結構之化合物的反應抑制部分 6 通常形成於正極活性材料層 1 中、在固體電解質層 3 中、或在正極活性材料層 1 與固體電解質層 3 之間的界面上。在此例子中的反應抑制部分 6 之形式包括其中反應抑制部分 6 形成於包括正極活性材料 4 之正極活性材料層 1 與包括形成高電阻層之固體電解質材料 5 的固體電解質層 3 之間的界面上之形式（圖 6A）、其中正極活性材料 4 之表面被塗以反應抑制部分 6 之形式（圖 6B）、其中形成高電阻層之固體電解質材料 5 之表面被塗以反應抑制部分 6 之形式（圖 6C）、其中正極活性材料 4 之表面及形成高電阻層之固體電解質材料 5 之表面二者被塗以反應抑制部分 6 之形式（圖 6D）及類似形式。反應抑制部分 6 尤其希望塗布正極活性材料 4 之表面。正極活性材料 4 比形成高電阻層之固體電解質材料 5 更硬，所以用於塗布正極活性材料 4 之表面的反應抑制部分 6 不易剝離。

固體電解質層 3 之厚度可例如從 0.1 微米至 1000 微米為範圍，而尤其可從 0.1 微米至 300 微米為範圍。

接下來將說明負極活性材料層 2。負極活性材料層 2 至少包括負極活性材料，且在必要時可包括固體電解質材料 5 及導電材料中至少一者。負極活性材料係取決於全固

[5]

體電池之導電離子類型而變動，且為例如金屬活性材料或碳活性材料。金屬活性材料可為例如 In、Al、Si、Sn 或類似物。另一方面，碳活性材料可為例如中間相碳微珠（MCMB）、高定向石墨（HOPG）、硬碳、軟碳或類似物。應注意固體電解質材料 5 及用於負極活性材料層 2 之導電材料類似於上述正極活性材料層 1 之例子中的那些材料。另外，負極活性材料層 2 之厚度例如從 1 微米至 200 微米為範圍。

全固體電池至少包括上述之正極活性材料層 1、固體電解質層 3 及負極活性材料層 2。此外，全固體電池通常包括正極電流收集器及負極電流收集器。正極電流收集器收集來自正極活性材料層 1 之電流。負極電流收集器收集來自負極活性材料之電流。正極電流收集器之材料為例如 SUS、鋁、鎳、鐵、鈦、碳或類似物，而尤其可為 SUS。另一方面，負極電流收集器之材料可為例如 SUS、銅、鎳、碳或類似物，而尤其希望為 SUS。另外，每一正極電流收集器及負極電流收集器之厚度、形狀及類似條件希望以全固體電池之應用或類似應用為基準適當地選擇。另外，全固體電池之電池箱可為用於所有全固體電池之典型的電池箱。電池箱可為例如 SUS 電池箱或類似物。另外，全固體電池可為一種其中能量產生元件 10 係形成於絕緣圈之內的電池。

在本發明的一個具體例中，使用由具有高度電化學穩定性之聚陰離子結構的化合物所製成之反應抑制部分 6， [5]

所以未特別限制導電離子之類型。全固體電池可為全固體鋰電池、全固體鈉電池、全固體鎂電池、全固體鈣電池或類似物，而尤其可為全固體鋰電池或全固體鈉電池，而特別希望為全固體鋰電池。另外，根據本發明的具體例之全固體電池可為一次電池或二次電池。二次電池可重複充電或放電且有用於例如車內用電池。全固體電池可例如具有圓幣形、層壓形、圓柱形、方形或類似形狀。

另外，未特別限制製造全固體電池之方法，只要可獲得上述之全固體電池。製造全固體電池之方法可為類似於製造全固體電池之典型方法。製造全固體電池之方法的實例包括藉由連續壓製構成正極活性材料層 1 之材料、構成固體電解質層 3 之材料及構成負極活性材料層 2 之材料而製備能量產生單元 10 之步驟；將能量產生單元 10 裝入電池箱內之步驟；及嵌合 (crimping) 電池箱之步驟。

應注意本發明的觀點不限於上述具體例。上述具體例僅為例證而已；本發明的技術範圍包含任何具體例，只要具體例具有實質上類似於本發明所附之申請專利範圍內所引述的那些技術概念之構型，以及具體例能夠抑制界面電阻隨時間增加且改進離子導電性，如本發明的觀點之情況。

【實施方式】

根據本發明的特殊實例將說明於下。

首先將說明實例 1。在製備具有反應抑制部分 6 之正 [5]

極時，將由 LiCoO_2 所製成之具有 200 奈米厚度之正極活性材料層 1 以 PLD 方式形成於 Pt 基板上。接著將市售之 Li_3PO_4 與 Li_4SiO_4 以 1 比 1 之莫耳比混合且壓製成片件。將由 Li_3PO_4 - Li_4SiO_4 所製成之具有 5 奈米至 20 奈米厚度之反應抑制部分 6 使用上述片件作為標靶以 PLD 方式形成於正極活性材料 4 上。藉此作為獲得表面上具有反應抑制部分 6 的正極。

隨後，在製備全固體鋰二次電池時，首先經由類似於 JP-A-2005-228570 中所述之方法獲得 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ （具有橋連的硫之固體電解質材料）。應注意 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 為具有 PS_3 - S - PS_3 結構及 PS_4 結構之固體電解質材料 5。接著使用壓製機製備如圖 1 中所示之上述能量產生元件 10。具有正極活性材料層 1 之正極為上述之正極。構成負極活性材料層 2 之材料為 In 箔及金屬 Li 片。構成固體電解質層 3 之材料為 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 。能量產生元件 10 被用於獲得全固體鋰二次電池。

接下來將說明比較性實例 1。除了使用單晶 LiNbO_3 作為形成反應抑制部分 6 之標靶以外，以類似於實例 1 之方法獲得全固體鋰二次電池。

接下來將說明實例 1 及比較性實例 1 之評估。測量實例 1 及比較性實例 1 中所獲得的全固體鋰二次電池之界面電阻且以 TEM 觀察界面。

將說明界面電阻的測量。首先將全固體鋰二次電池充電。充電係在 3.34 V 之固定電壓下進行 12 小時。在充電 [5]

之後，進行阻抗測量以獲得在正極活性材料層 1 與固體電解質層 3 之間的界面電阻。阻抗測量係在 10 mV 之電壓振幅、1 MHz 至 0.1 Hz 之測量頻率及 25°C 之溫度下進行。隨後，將全固體鋰二次電池在 60°C 下保存 8 天，且同樣地測量在正極活性材料層 1 與固體電解質層 3 之間的界面電阻。界面電阻之變化速率係從初充電之後的界面電阻值（在第 0 天之界面電阻值）、在第 5 天之界面電阻值及在第 8 天之界面電阻值計算而來。將結果顯示於圖 7 中。

如圖 7 中所示，實例 1 之全固體鋰二次電池的界面電阻之變化速率的結果比比較性實例 1 之全固體鋰二次電池的界面電阻之變化速率的結果更好。這是因為在實例 1 中所使用之 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 具有比在比較性實例 1 中所使用之 LiNbO_3 更高的電化學穩定性且具有更好之反應抑制部分 6 的功能。應注意實例 1 之界面電阻值在第 8 天為 9 k Ω 。

接下來將說明以 TEM 之界面觀察。在完成上述充電及放電之後，將全固體鋰二次電池拆卸，且接著以穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察在正極活性材料 4 與包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 之間的界面。結果，在比較性實例 1 中所獲得的全固體鋰二次電池中，在正極活性材料 4（ LiCoO_2 ）與包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）之間的界面上存在的反應抑制部分 6（ LiNbO_3 ）中鑑證出高電阻層的形成。對照之下，在實例 1 中所獲得的全固體鋰二次電池中，在反應抑制部分 6（

$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$) 中鑑證出沒有高電阻層的形成。藉此作為測定出 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 比 LiCoO_2 及 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 更為穩定。

接下來將說明實例 2。在實例 2 中評估在具有聚陰離子結構之化合物 (Li_4SiO_4) 與正極活性材料 4 (LiCoO_2) 之間隨時間變化的反應性及在具有聚陰離子結構之化合物 (Li_4SiO_4) 與具有橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) 之間隨時間變化的反應性。在此以機械能及熱能施加於這些材料的技術評估這些材料的界面狀態。

首先將 Li_4SiO_4 及 LiCoO_2 以 1 比 1 之體積比放入罐中且接受在 150 rpm 旋轉速度下的球磨 20 小時。接著使所獲得的粉末接受在 120°C 下及 Ar 氣中的熱處理 2 週，以獲得評估樣品 (實例 2-1)。另外，除了使用 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 代替 LiCoO_2 以外，使用類似於實例 2-1 之技術獲得評估樣品 (實例 2-2)。

接下來將說明實例 3。在實例 3 中，除了使用 Li_3PO_4 代替 Li_4SiO_4 以外，使用類似於實例 2-1 及實例 2-2 的技術獲得評估樣品 (實例 3-1，實例 3-2)。

接下來將說明比較性實例 2。在比較性實例 2 中，除了使用 LiNbO_3 代替 Li_4SiO_4 以外，使用類似於實例 2-1 及實例 2-2 的技術獲得評估樣品 (比較性實例 2-1，比較性實例 2-2)。

接下來將說明比較性實例 3。在比較性實例 3 中，評估在正極活性材料 4 (LiCoO_2) 與包括橋連的氧族元素之 [S]

固體電解質材料 5 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) 之間的反應性。特別地，除了將 LiCoO_2 對 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 之體積比設定在 1 比 1 以外，使用類似於實例 2-1 之技術獲得評估樣品（比較性實例 3-1）。另外，將 LiCoO_2 與 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 以與比較性實例 3-1 相同之比混合，以獲得評估樣品（比較性實例 3-2）。比較性實例 3-2 未接受球磨及熱處理。

接下來將說明第二次評估。使用實例 2 及 3 和比較性實例 2 及 3 中所獲得的評估樣品，且接受 X-射線繞射（XRD）測量。將結果顯示於圖 8A 至圖 11B 中。如顯示實例 2-1 之 XRD 測量結果的圖 8A 中所示及如顯示實例 2-2 之 XRD 測量結果的圖 8B 中所示，經測定出 Li_4SiO_4 不與 LiCoO_2 或 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 形成反應相。同樣地，如顯示實例 3-1 之 XRD 測量結果的圖 9A 中所示及如顯示實例 3-2 之 XRD 測量結果的圖 9B 中所示，經測定出 Li_3PO_4 不與 LiCoO_2 或 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 形成反應相。這是因為具有聚陰離子結構之化合物在 Si 或 P 與 O 之間具有共價鍵及具有高度電化學穩定性。對照之下，如顯示比較性實例 2-1 之 XRD 測量結果的圖 10A 中所示及如顯示比較性實例 2-2 之 XRD 測量結果的圖 10B 中所示，經測定出 LiNbO_3 與 LiCoO_2 反應以產生 $\text{CoO}(\text{NbO})$ ，及 LiNbO_3 與 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 反應以產生 NbO 或 S。鑑於上述結果，可理解這些反應產物係當作增加界面電阻之高電阻層。另外，如顯示比較性實例 3-1 之 XRD 測量結果的圖 11A 中所示及如顯示比較性實例 3-2 之 XRD 測量結果的圖 11B 中所示，經測定出 Co_9S_8 、 CoS 、

CoSO_4 及類似物係在 LiCoO_2 與 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 反應時產生。亦鑑於上述結果，可理解這些反應產物係當作增加界面電阻之高電阻層。

接下來將說明參考實例。在參考實例中，在正極活性材料 4 與包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5 之間的界面狀態係以拉曼光譜法觀察。首先， LiCoO_2 被提供作為正極活性材料及以實例 1 合成之 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 被提供作為包括橋連的氧族元素之固體電解質材料。接著如圖 12 中所示，製備正極活性材料 4 被埋入包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5a 之一部分中的兩相片件。隨後，在下列區域中進行拉曼光譜測量：區域 B，其為包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5a 之區域；區域 C，其為包括橋連的氧族元素之固體電解質材料 5a 與正極活性材料 4 之間的界面區域；及區域 D，其為正極活性材料 4 之區域。將結果顯示於圖 13 中。

在圖 13 中， 402 公分^{-1} 之波峰為 $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構之波峰及 417 公分^{-1} 之波峰為 PS_4 結構之波峰。在區域 B 中，在 402 公分^{-1} 及 417 公分^{-1} 偵測出大波峰，反而在區域 C 中，這些是兩個小波峰。在 402 公分^{-1} 之波峰（ $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構之波峰）縮減特別明顯。鑑於這些事實，經測定出主要促成鋰離子導電的 $\text{PS}_3\text{-S-PS}_3$ 結構更容易失效。另外，建議藉由使用上述之固體電解質材料，能夠使全固體電池抑制界面電阻隨時間增加且改進離子導電性。

【圖式簡單說明】

本發明的前述及更多目的、特色及優點將從下列參考所附圖式之具體例的說明變得顯而易見，其中使用相同的號碼代表相同的元件，且其中：

圖 1 為說明根據本發明的全固體電池之能量產生元件的實例的圖；

圖 2 為顯示具有聚陰離子結構之化合物的圖；

圖 3 為顯示根據相關先前技藝之以橋連的氧代替橋連的硫之圖；

圖 4 為顯示屬於 12 族至 16 族的元素之以陰電性（Pauling）表示之陰電性的參照表；

圖 5A 為說明其中正極活性材料之表面被塗以反應抑制部分之狀態的橫截面圖示；

圖 5B 為說明固體電解質材料之表面被塗以反應抑制部分之狀態的橫截面圖示；

圖 5C 為說明正極活性材料之表面及固體電解質材料之表面二者被塗以反應抑制部分之狀態的橫截面圖示；

圖 5D 為說明正極活性材料、固體電解質材料與反應抑制部分互相混合之狀態的橫截面圖示；

圖 6A 為說明反應抑制部分係形成於正極活性材料層（包括正極活性材料）之與固體電解質層（包括形成高電阻層的固體電解質材料）之間的界面上之狀態的橫截面圖示；

圖 6B 為說明正極活性材料之表面被塗以反應抑制部

[5]

分之狀態的橫截面圖示；

圖 6C 為說明形成高電阻層的固體電解質材料之表面被塗以反應抑制部分之狀態的橫截面圖示；

圖 6D 為說明正極活性材料之表面及形成高電阻層的固體電解質材料之表面二者被塗以反應抑制部分之狀態的橫截面圖示；

圖 7 為顯示在實例 1 及比較性實例 1 中所獲得的全固體鋰二次電池之界面電阻的變化速率之測量結果之圖；

圖 8A 為顯示實例 2-1 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 8B 為顯示實例 2-2 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 9A 為顯示實例 3-1 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 9B 為顯示實例 3-2 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 10A 為顯示比較性實例 2-1 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 10B 為顯示比較性實例 2-2 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 11A 為顯示比較性實例 3-1 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

圖 11B 為顯示比較性實例 3-2 之評估樣品的 XRD 測量結果之圖；

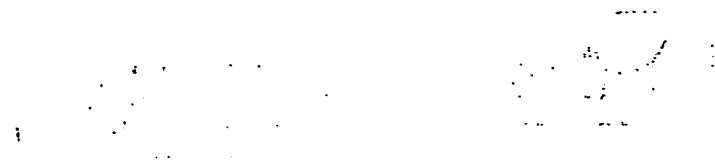


圖 12 為例證在參考實例中所製備的兩相片件之圖；
及

圖 13 為顯示兩相片件之拉曼（Raman）光譜測量結果之圖。

【主要元件符號說明】

- 1：正極活性材料層
- 2：負極活性材料層
- 3：固體電解質層
- 4：正極活性材料
- 5：固體電解質材料
- 5a：固體電解質材料
- 6：反應抑制部分
- 6a：具有聚陰離子結構之化合物
- 10：能量產生元件

公告本

101年12月12日修正
劃線頁(本)

第 098140999 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 12 月 12 日修正

七、申請專利範圍：

1. 一種全固體電池，其特徵在於其包含：

正極活性材料層，其包括正極活性材料；

負極活性材料層，其包括負極活性材料；及

固體電解質層，其係形成於該正極活性材料層與該負極活性材料層之間，其中

當該固體電解質材料與該正極活性材料反應時，該固體電解質材料在該固體電解質材料與該正極活性材料之間的界面上形成電阻層，且該電阻層增加界面的電阻，

反應抑制部分係形成於該正極活性材料與該固體電解質材料之間的界面上，

反應抑制部分抑制在該固體電解質材料與該正極活性材料之間的反應，及

反應抑制部分為化合物，而該化合物包括由金屬元素所形成的陽離子部分及由與複數個氧元素形成共價鍵之中心元素所形成的聚陰離子部分，其中該聚陰離子部分的中心元素之陰電性大於或等於 1.74。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該正極活性材料層包括該固體電解質材料。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該固體電解質層包括該固體電解質材料。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該

正極活性材料的表面被塗以該反應抑制部分。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該陽離子部分為 Li^+ 。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該聚陰離子部分為 PO_4^{3-} 或 SiO_4^{4-} 。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該固體電解質材料包括橋連的氧族 (chalcogen) 元素。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之全固體電池，其中該橋連的氧族元素為橋連的硫或橋連的氧。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該正極活性材料為以氧化物為底之正極活性材料。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該反應抑制部分係在維持聚陰離子部分的聚陰離子結構的狀態下形成。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該化合物為非晶形化合物。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中將該正極活性材料、固體電解質材料與化合物互相混合，以該在正極活性材料與該固體電解質材料之間的界面上形成反應抑制部分。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之全固體電池，其中該反應抑制部分的厚度係以從 1 奈米至 500 奈米為範圍。

圖 1

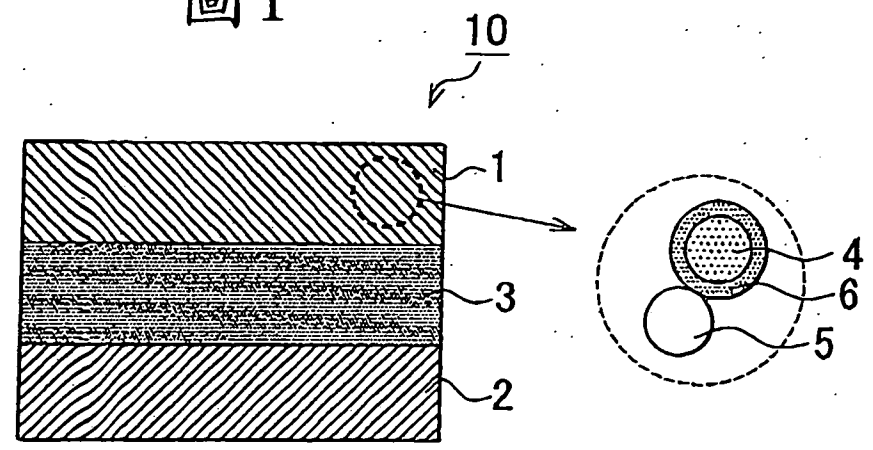


圖 2

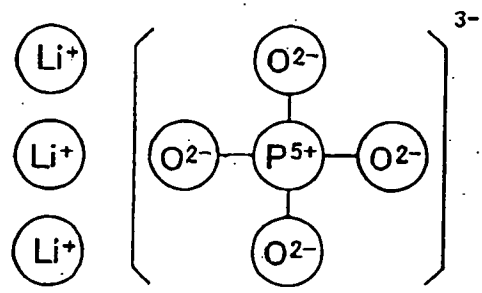


圖 3

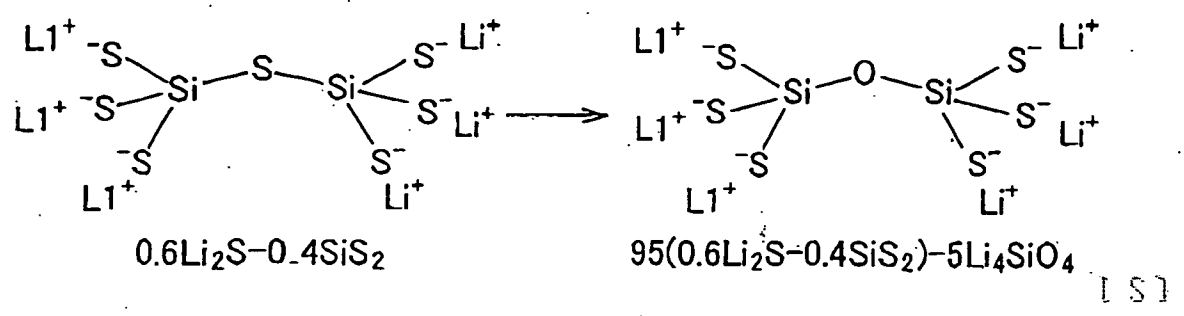


圖 4

		族				
		12	13	14	15	16
期 間	2		B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44
	3		Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58
	4	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55
	5	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10
	6	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.00

圖 5A

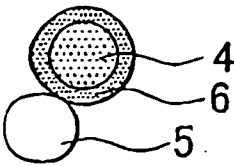


圖 5C

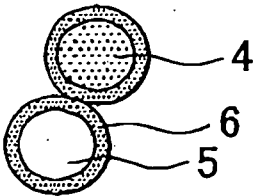


圖 5B

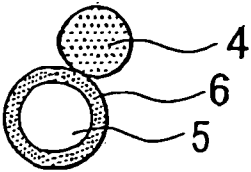


圖 5D

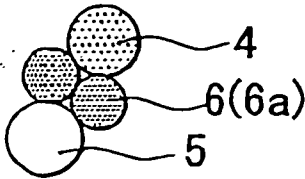


圖 6A

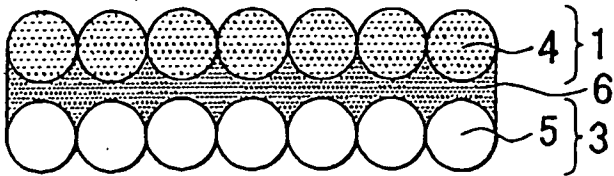


圖 6B

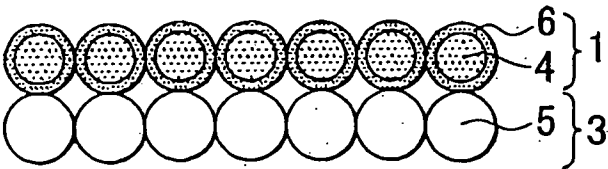


圖 6C

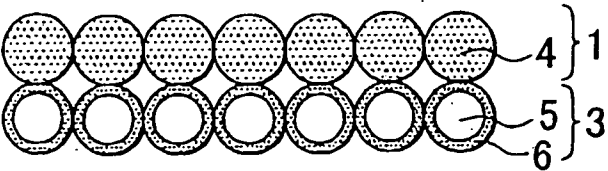


圖 6D

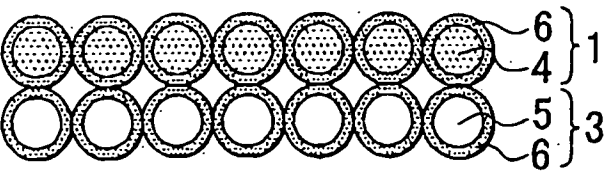
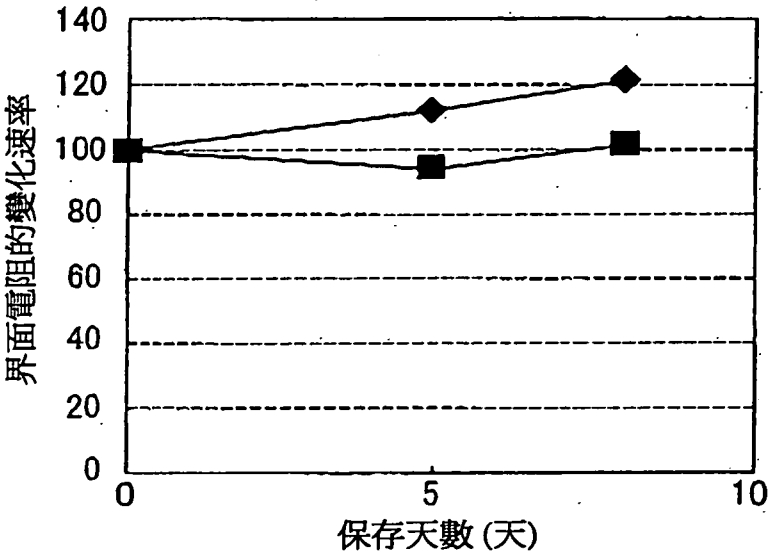


圖 7



■ 實例 1
($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$)
◆ 比較性實例 1
(LiNbO_3)

圖 8A

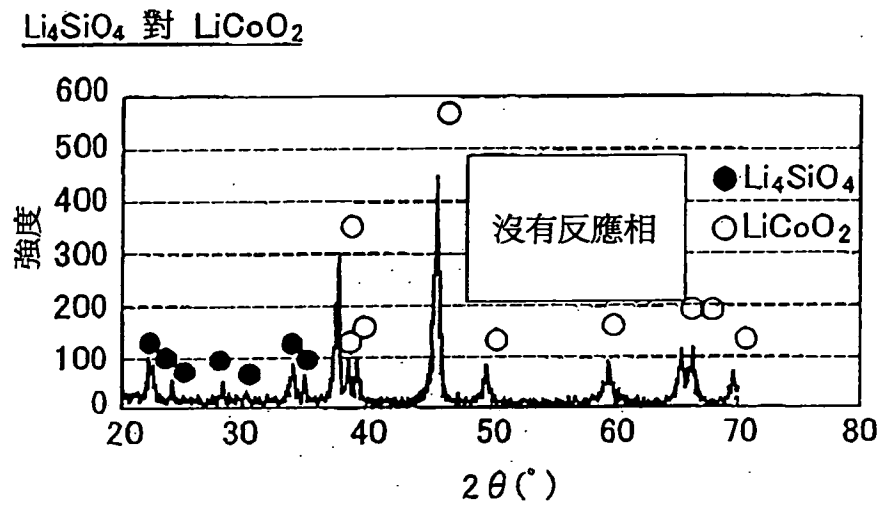


圖 8B

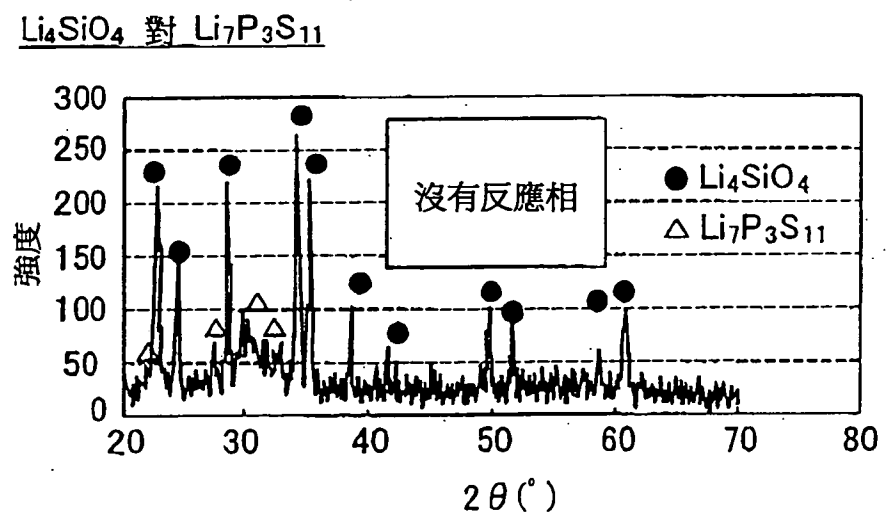


圖 9A

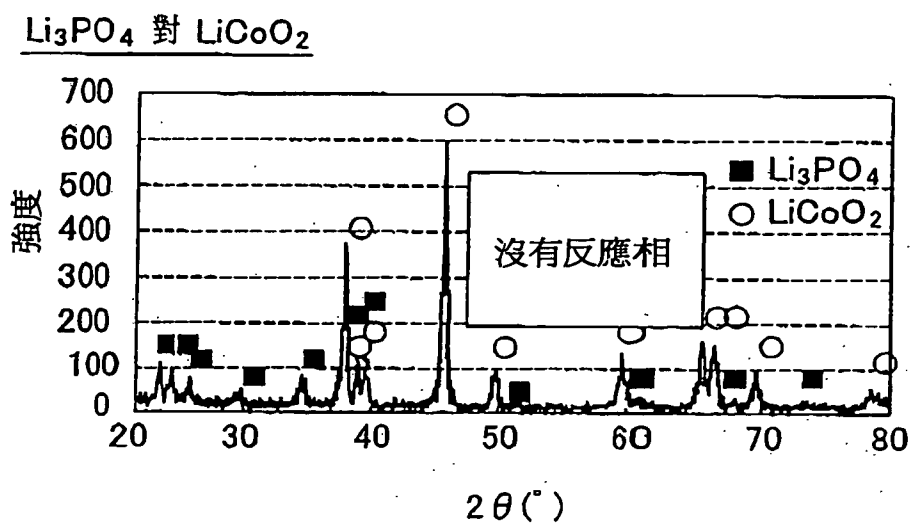


圖 9B

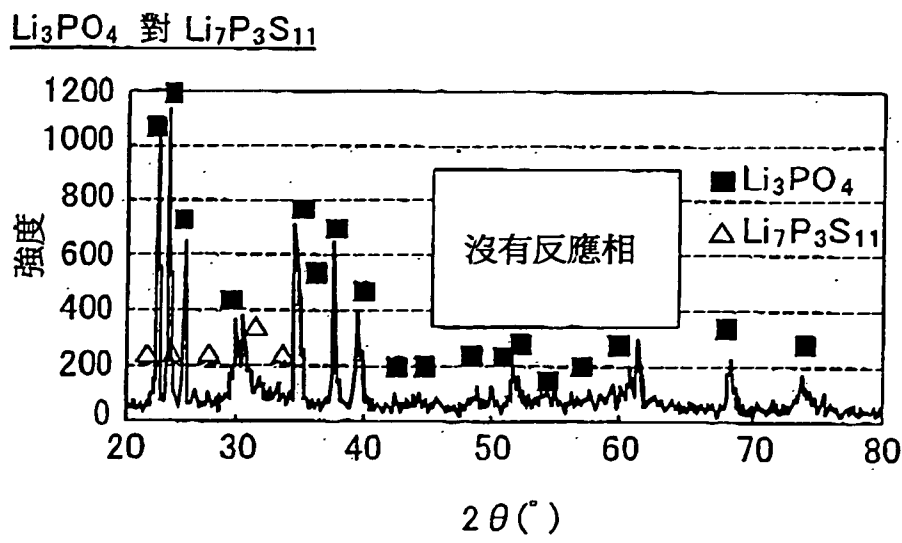


圖 10A

LiNbO₃ 對 LiCoO₂

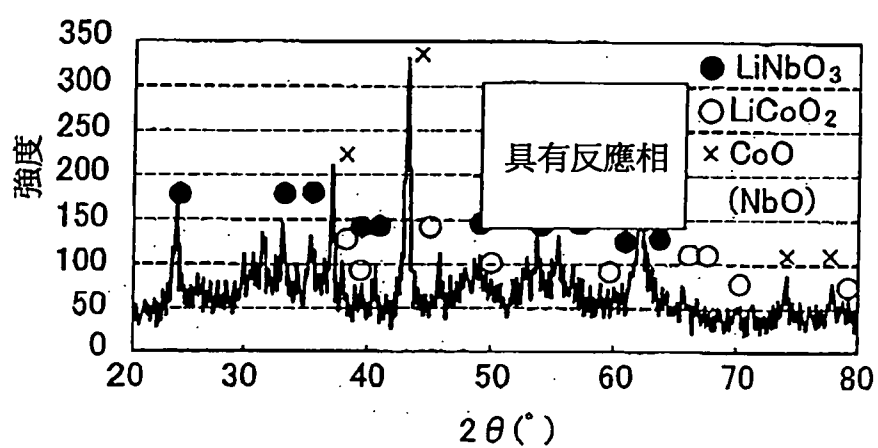


圖 10B

LiNbO₃ 對 Li₇P₃S₁₁

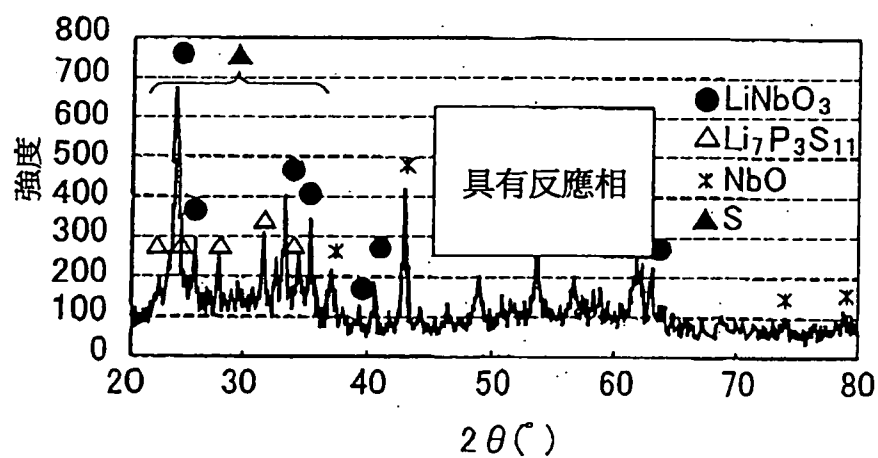


圖 11A

LiCoO₂ 對 Li₇P₃S₁₁ (以球磨及熱處理)

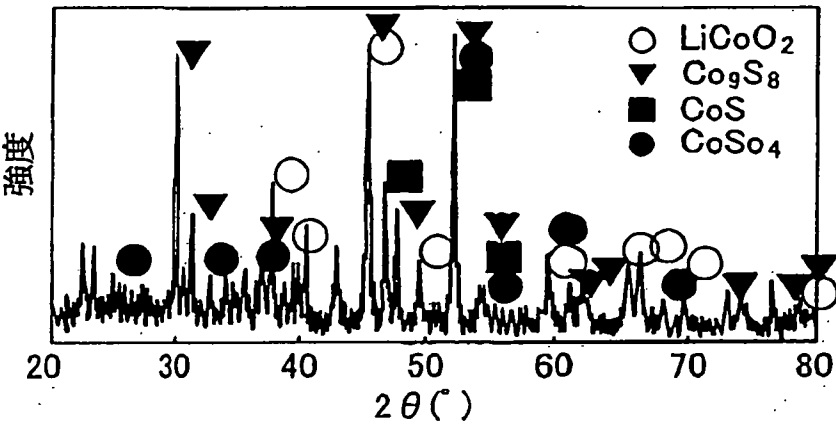


圖 11B

LiCoO₂ 對 Li₇P₃S₁₁ (沒有球磨及熱處理)

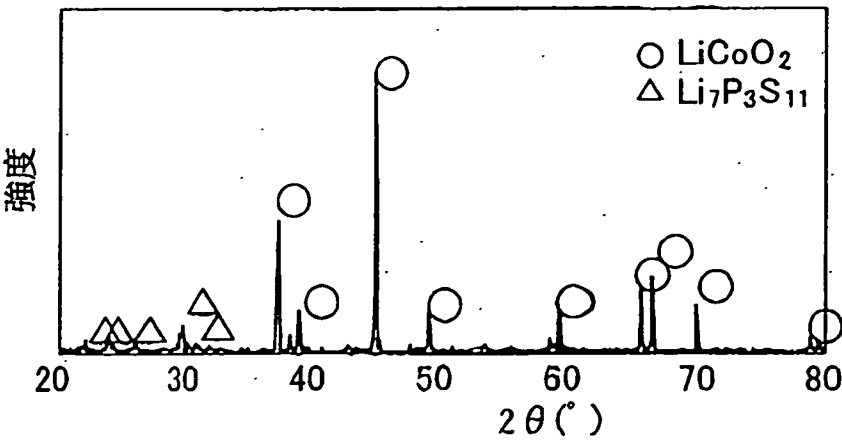


圖 12

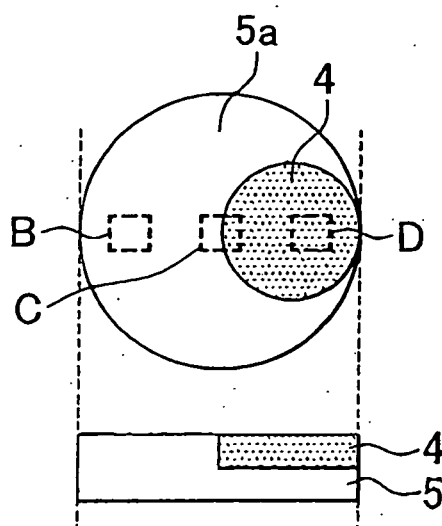


圖13

