

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



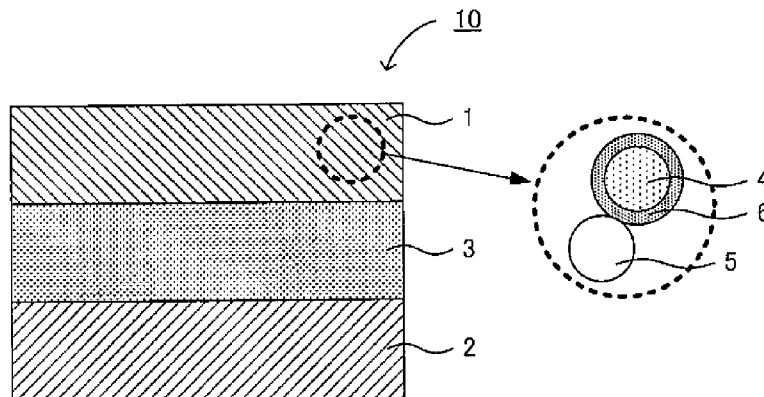
(10) 国際公開番号
WO 2012/157119 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061564
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 怜 (YOSHIDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID-STATE LITHIUM BATTERY

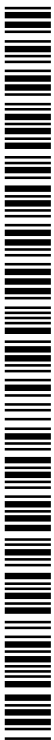
(54) 発明の名称: リチウム固体電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a solid-state lithium battery in which a reaction resistance is reduced. This solid-state lithium battery is provided with a cathode active material layer containing a cathode active material; an anode active material layer containing an anode active material; and a solid-electrolyte layer formed between the cathode active material layer and the anode active material layer, wherein a reaction control unit, which consists of an Li ion conductive oxide having a B-O-Si structure, is formed in the interface between the cathode active material and a high resistance layer-forming solid-electrolyte material that reacts with the cathode active material to form the high resistance layer. The aforementioned problem is solved by providing this solid-state lithium battery.

(57) 要約: 本発明は、反応抵抗を低減したリチウム固体電池を提供することを課題とする。本発明は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、上記正極活物質と、上記正極活物質と反応し高抵抗層を形成する高抵抗層形成固体電解質材料との界面に、B-O-Si構造を有するLiイオン伝導性酸化物からなる反応抑制部が形成されていることを特徴とするリチウム固体電池を提供することにより、上記課題を解決する。



WO 2012/157119 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、反応抵抗が低減したリチウム固体電池に関する。

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、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む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、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、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の分野において、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ある。例えば、特許文献1においては、ポリアニオン構造含有化合物からなる反応抑制部で表面を被覆した正極活物質を用いた全固体電池が開示されている。これは、正極活物質の表面を、電気化学的安定性の高いポリアニオン構造部を有する化合物で被覆することにより、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗の経時的な増加を抑制し、電池の高耐久化を図ったものである。

[0005] 一方、特許文献2には、リチウム化合物表面に酸化物層を形成するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-135090号公報

特許文献2：特許第4384380号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1のように、電気陰性度が高い元素のLi複合酸化物（ポリアニオン構造含有化合物）は、反応抑制効果が高いことが知られている。一方、本発明者等の検討により、B、Siを含むLi複合酸化物は、Liイオン伝導性が高い傾向にあることが判明している。しかしながら、B、Si複合系のポリアニオン構造含有化合物からなる反応抑制部を用いると、固体電解質材料と反応し、リチウム固体電池の反応抵抗が高くなってしまう場合がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、反応抵抗が低減したリチウム固体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

[0008] 上記課題を解決するために、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、上記正極活物質と、上記正極活物質と反応し高抵抗層を形成する高抵抗層形成固体電解質材料との界面に、B-O-Si構造を有するLiイオン伝導性酸化物からなる反応抑制部が形成されていることを特徴とするリチウム固体電池を提供する。

[0009] 本発明によれば、反応抑制部が、B-O-Si構造を有するLiイオン伝導性酸化物から構成されていることから、反応抵抗が低減したリチウム固体電池とすることができる。

[0010] 上記発明においては、上記Liイオン伝導性酸化物が、上記B-O-Si構造を主成分として有することが好ましい。本発明の効果をより発揮することができるからである。

- [0011] 上記発明においては、上記正極活物質層が、上記高抵抗層形成固体電解質材料を含有することが好ましい。正極活物質層の Li イオン伝導性を向上させることができるからである。
- [0012] 上記発明においては、上記固体電解質層が、上記高抵抗層形成固体電解質材料を含有することが好ましい。 Li イオン伝導性に優れたリチウム固体電池とすることができるからである。
- [0013] 上記発明においては、上記反応抑制部が、上記正極活物質の表面を被覆するように形成されていることが好ましい。正極活物質は、高抵抗層形成固体電解質材料と比較して硬いため、被覆された反応抑制部が剥離されにくくなるからである。
- [0014] 上記発明においては、上記高抵抗層形成固体電解質材料が、硫化物固体電解質材料であることが好ましい。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ことができるからである。
- [0015] 上記発明においては、上記正極活物質が、酸化物正極活物質であることが好ましい。エネルギー密度の高いリチウム固体電池とすることができるからである。

発明の効果

- [0016] 本発明においては、リチウム固体電池の反応抵抗を低減することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明のリチウム固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。
- [図2]本発明における反応抑制部を説明する概略断面図である。
- [図3]本発明における反応抑制部を説明する概略断面図である。
- [図4]実施例1～3および比較例1で作製された反応抑制部における $B-K$ 損失端の $R-EEL S$ スペクトルである。
- [図5]リファレンス材における $B-K$ 損失端の $R-EEL S$ スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の固体電池について、詳細に説明する。

[0019] 本発明の全固体電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、上記正極活物質と、上記正極活物質と反応し高抵抗層を形成する高抵抗層形成固体電解質材料との界面に、 $B-O-Si$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部が形成されていることを特徴とするものである。

[0020] 本発明によれば、反応抑制部が、 $B-O-Si$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物から構成されていることから、反応抵抗が低減したリチウム固体電池とすることができる。これは、反応抑制部が $B-O-Si$ 構造を有することで、共有結合網が広がることによって、高抵抗層形成固体電解質材料に対する安定性が増すためと考えられる。また、本発明においては、正極活物質および高抵抗層形成固体電解質材料の界面に反応抑制部が形成されているため、正極活物質と高抵抗層形成固体電解質材料との界面抵抗の増加を抑制することができる。

[0021] 図1は、本発明のリチウム固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。図1に示されるリチウム固体電池の発電要素10は、正極活物質層1と、負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された固体電解質層3とを有する。さらに、正極活物質層1は、正極活物質4と、正極活物質4と反応し高抵抗層を形成する高抵抗層形成固体電解質材料5と、正極活物質4および高抵抗層形成固体電解質材料5の界面に形成された反応抑制部6とを有する。図1において、反応抑制部6は、正極活物質4の表面を被覆するように形成されており、さらに、 $B-O-Si$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなるものである。

以下、本発明のリチウム固体電池について、構成ごとに説明する。

[0022] 1. 正極活物質層

まず、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、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、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層に含まれる固体電解質材料が、高抵抗層形成固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質層の Li イオン伝導性を向上させることができるからである。また、本発明において、正極活物質層が、正極活物質および高抵抗層形成固体電解質材料の両方を含有する場合、通常、 B-O-Si 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部も正極活物質層内に形成される。

[0023] (1) 正極活物質

本発明に用いられる正極活物質は、 Li イオンを吸蔵・放出する。また、上記正極活物質は、通常、後述する固体電解質材料（高抵抗層形成固体電解質材料）と反応し高抵抗層を形成するものである。なお、高抵抗層の形成は、透過型電子顕微鏡（TEM）、エネルギー分散型X線分光法（EDX）等により確認することができる。

[0024] 本発明に用いられる正極活物質としては、高抵抗層形成固体電解質材料と反応し高抵抗層を形成するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酸化物正極活物質を挙げることができる。酸化物正極活物質を用いることにより、エネルギー密度の高いリチウム固体電池とすることができる。本発明に用いられる酸化物正極活物質としては、例えば、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （Mは遷移金属元素であり、 $x=0.02\sim2.2$ 、 $y=1\sim2$ 、 $z=1.4\sim4$ ）で表される酸化物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 および Fe 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。このような酸化物活物質としては、具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質等を挙げることができる。また、上記一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 以外の酸化物活物質としては、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_2MnS

SiO₄等のSi含有活物質等を挙げることができる。

[0025] 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（D₅₀）は、例えば、0.1 μm～50 μmの範囲内であることが好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。また、正極活物質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。

[0026] (2) 高抵抗層形成固体電解質材料

本発明においては、正極活物質層が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有することが好ましい。正極活物質層のLiイオン伝導性を向上させることができるからである。また、本発明に用いられる高抵抗層形成固体電解質材料は、通常、上述した正極活物質と反応し高抵抗層を形成するものである。なお、高抵抗層の形成は、透過型電子顕微鏡（TEM）、エネルギー分散型X線分光法（EDX）等により確認することができる。

[0027] 本発明に用いられる高抵抗層形成固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質材料および酸化物固体電解質材料を挙げることができ、中でも、硫化物固体電解質材料であることが好ましい。Liイオン伝導性が高く、正極活物質層のLiイオン伝導性を向上させることができ、電池の高出力化を図ることができるからである。一方、硫化物固体電解質材料は、酸化物固体電解質材料に比べて安定性が低いため、反応抵抗が高くなると考えられる。これに対して、本発明においては、反応抑制部がB-O-Si構造を有するLiイオン伝導性酸化物から構成されているため、反応抵抗を低減することができると考えられる。したがって、硫化物固体電解質材料を用いることにより、Liイオン伝導性を向上させつつ、反応抵抗の低減を図ることができると考えられる。

[0028] 本発明に用いられる硫化物固体電解質材料としては、例えば、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-LiI、Li₂S-P₂S₅-Li₂O、Li₂S-P

$\text{Li}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、
 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれか。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。）等を挙げることができる。
 なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。

[0029] また、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S および P_2S_5 を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 Li_2S および P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば、 $70\text{mol}\%$ ～ $80\text{mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $72\text{mol}\%$ ～ $78\text{mol}\%$ の範囲内であることがより好ましく、 $74\text{mol}\%$ ～ $76\text{mol}\%$ の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質材料とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。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。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物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。なお、上記原料組成物における P_2S_5 の代わりに、 Al_2S_3 または B_2S_3 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系では Li_3AlS_3 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系では Li_3BS_3 がオルト組成に該当する。

[0030] また、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S および SiS_2 を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 Li_2S および SiS_2 の合計に対する Li_2S

Li_2S の割合は、例えば、60mol%～72mol%の範囲内であることが好ましく、62mol%～70mol%の範囲内であることがより好ましく、64mol%～68mol%の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質材料とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系では Li_4SiS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の硫化物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、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.6:33.3$ である。なお、上記原料組成物における SiS_2 の代わりに、 GeS_2 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系では Li_4GeS_4 がオルト組成に該当する。

[0031] また、硫化物固体電解質材料が、 LiX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I) を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 LiX の割合は、例えば、1mol%～60mol%の範囲内であることが好ましく、5mol%～50mol%の範囲内であることがより好ましく、10mol%～40mol%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0032] また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、結晶化硫化物ガラスであっても良く、結晶質材料（固相法により得られる材料）であっても良い。

[0033] なお、本発明においては、高抵抗層形成固体電解質材料として、酸化物固体電解質材料を用いることもできる。

[0034] また、本発明においては、高抵抗層形成固体電解質材料が、架橋カルコゲンを有することが好ましい。 Li イオン伝導性が高く、正極活物質層の Li イオン伝導性を向上させることができ、電池の高出力化を図ることができるからである。一方、架橋カルコゲンを有する固体電解質材料（架橋カルコゲン含有固体電解質材料）は、架橋カルコゲンの電気化学的安定性が相対的に低いため、反応抵抗が高くなると考えられる。これに対して、本発明においては、反応抑制部が $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物から

構成されているため、反応抵抗を低減することができると考えられる。したがって、架橋カルコゲン含有固体電解質材料を用いることにより、 Li イオン伝導性を向上させつつ、反応抵抗の低減を図ることができると考えられる。

[0035] 本発明においては、上記架橋カルコゲンが、架橋硫黄（ $-\text{S}-$ ）または架橋酸素（ $-\text{O}-$ ）であることが好ましく、架橋硫黄であることがより好ましい。 Li イオン伝導性に優れた固体電解質材料とすることができるからである。架橋硫黄を有する固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_{7/3}\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ 、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{GeS}_2$ 等を挙げることができる。ここで、上記の $\text{Li}_{7/3}\text{P}_3\text{S}_{11}$ は、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造と、 PS_4 構造とを有する固体電解質材料であり、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造が架橋硫黄を有する。このように、本発明においては、高抵抗層形成固体電解質材料が、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造を有することが好ましい。本発明の効果を十分に発揮することができるからである。一方、架橋酸素を有する固体電解質材料としては、例えば、 $95(0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2)-5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $95(0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5)-5\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $95(0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{GeS}_2)-5\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。

[0036] また、高抵抗層形成固体電解質材料が架橋カルコゲンを有しない材料である場合、その具体例としては、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等を挙げることができる。

[0037] 高抵抗層形成固体電解質材料の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができる。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、高抵抗層形成固体電解質材料が粒子形状である場合、その平均粒径（ D_{50} ）は、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。また、高抵抗層形成固体電解質材料の常温における Li イオン伝導度は、例えば、 $1\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times$

10^{-3} S/cm 以上であることがより好ましい。また、正極活物質層における高抵抗層形成固体電解質材料の含有量は、例えば、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。

[0038] (3) 反応抑制部

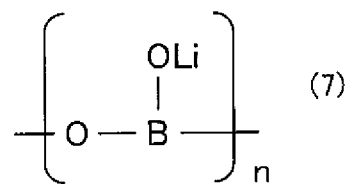
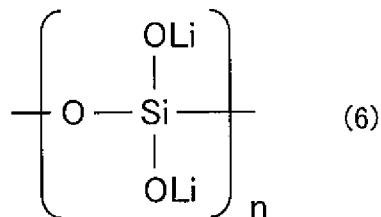
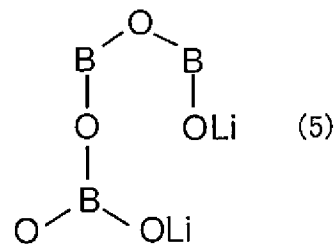
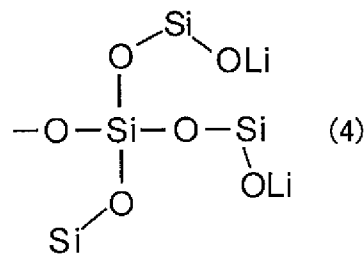
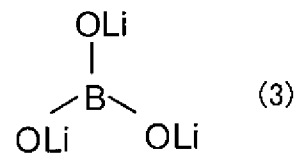
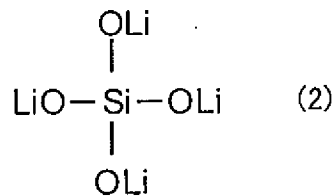
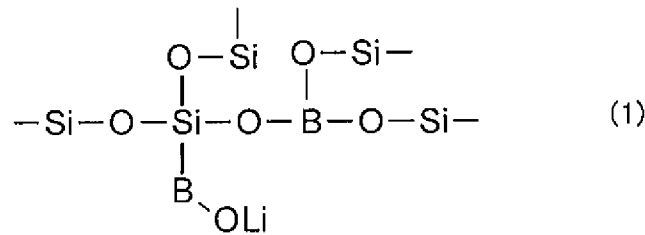
本発明において、正極活物質層が、正極活物質および高抵抗層形成固体電解質材料の両方を含有する場合、通常、 B-O-Si 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部も正極活物質層内に形成される。これは、反応抑制部が、正極活物質と、高抵抗層形成固体電解質材料との界面に形成される必要があるからである。反応抑制部は、電池使用時に生じる、正極活物質と、高抵抗層形成固体電解質材料との反応を抑制する機能を有する。反応抑制部が有する B-O-Si 構造は、高抵抗層形成固体電解質材料に対する安定性が高いため、反応抵抗を低減することができる。

[0039] まず、反応抑制部を構成する Li イオン伝導性酸化物について説明する。本発明における Li イオン伝導性酸化物は、 B-O-Si 構造を有するものであり、通常、 Li 、 B 、 O および Si を含有するものである。

[0040] Li イオン伝導性酸化物に含まれる B-O-Si 構造としては、例えば、下記式(1)に示す構造を挙げることができる。また、 Li イオン伝導性酸化物は、少なくとも B-O-Si 構造を有していれば良く、その他に、下記式(2)および(3)に示すオルト構造(Li_4SiO_4 構造および Li_3BO_3 構造)、下記式(4)に示す SiO_2 構造、下記式(5)に示す B_2O_3 構造、下記式(6)および(7)に示すメタ構造(Li_2SiO_3 構造および LiBO_2 構造)等を有していても良い。

[0041]

[化1]



[0042] Liイオン伝導性酸化物に含まれるB-O-Si構造の割合は、反応抵抗を低減することができる割合であれば特に限定されるものではないが、本発明においては、Liイオン伝導性酸化物が、B-O-Si構造を主成分として有することが好ましい。本発明の効果をより発揮することができるからである。ここで、「B-O-Si構造を主成分として有する」とは、Liイオン伝導性酸化物に含まれる全構造(B)に対するB-O-Si構造(A)の割合(A/B)が、Liイオン伝導性酸化物に含まれる全構造(B)に対する他の各構造(X)の割合(X/B)と比較して最も多いことをいう。ここ

で、 Li イオン伝導性酸化物に含まれる全構造 (B) は、例えば、上記式 (1) ~ (7) に示される構造とすることができる。中でも、上記 A/B は、45 mol % 以上であることが好ましく、75 mol % 以上であることがより好ましい。なお、上記 A/B の測定方法としては、例えば、反射型電子エネルギー損失法 (R-EELS)、TEM-EELS、XAFS 等を挙げることができる。特に、本発明においては、 Li イオン伝導性酸化物が B-O-Si 構造のみを有することが好ましい。反応抵抗を効果的に低減することができるからである。

[0043] また、 Li イオン伝導性酸化物に含まれる B (ホウ素) を含有する全構造 (C) に対する B-O-Si 構造 (A) の割合 (A/C) は、例えば、45 mol % 以上であることが好ましく、75 mol % 以上であることがより好ましい。ここで、 Li イオン伝導性酸化物に含まれる B (ホウ素) を含有する全構造 (C) は、例えば、 B-O-Si 構造、 Li_3BO_3 構造、 LiBO_2 構造および B_2O_3 構造とすることができる。なお、 Li イオン伝導性酸化物に含まれる B 基準の B-O-Si 構造の割合は、例えば、反射型電子エネルギー損失法 (R-EELS) により測定することができる。具体的には、反応抑制部を構成する Li イオン伝導性酸化物の R-EELS スペクトルを、上記 Li イオン伝導性酸化物に含まれ得る構造を有する標準サンプルの R-EELS スペクトルでフィッティングすることによって得られる。

[0044] 本発明において、正極活物質層における Li イオン伝導性酸化物の含有量は、例えば、0.01 重量% ~ 20 重量% の範囲内であることが好ましく、0.1 重量% ~ 10 重量% の範囲内であることがより好ましい。

[0045] 次に、正極活物質層における反応抑制部の形態について説明する。本発明において、正極活物質層が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有する場合、 B-O-Si 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部は、通常、正極活物質層内に形成される。この場合における反応抑制部の形態としては、例えば、図 2 に示すように、反応抑制部 6 が正極活物質 4 の表面を被覆するように形成される形態 (図 2 (a))、反応抑制部 6 が、高抵抗層

形成固体電解質材料 5 の表面を被覆するように形成される形態（図 2（b））、反応抑制部 6 が、正極活物質 4 および高抵抗層形成固体電解質材料 5 の表面を被覆するように形成される形態（図 2（c））等を挙げることができる。中でも、本発明においては、反応抑制部が、正極活物質の表面を被覆するように形成されていることが好ましい。正極活物質は、高抵抗層形成固体電解質材料と比較して硬いため、被覆された反応抑制部が剥離されにくくなるからである。

[0046] なお、正極活物質と、高抵抗層形成固体電解質材料と、 Li イオン伝導性酸化物とを単に混合しただけでも、図 2（d）に示すように、正極活物質 4 と、高抵抗層形成固体電解質材料 5 との界面に、 B-O-Si 構造を有する Li イオン伝導性酸化物 6 a が配置され、反応抑制部 6 を形成することができる。この場合、反応抵抗を低減する効果は若干劣るものの、正極活物質層の製造工程が簡略化されるという利点を有する。

[0047] また、正極活物質または高抵抗層形成固体電解質材料を被覆する反応抑制部の厚さは、これらの材料が反応を生じない程度の厚さであることが好ましく、例えば、 $0.1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の範囲内であることがより好ましい。反応抑制部の厚さが小さすぎると、正極活物質と高抵抗層形成固体電解質材料とが反応する可能性があるからであり、反応抑制部の厚さが大きすぎると、 Li イオン伝導性および電子伝導性が低下する可能性があるからである。なお、反応抑制部の厚さの測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）等を挙げることができる。また、正極活物質または高抵抗層形成固体電解質材料の表面における反応抑制部の被覆率は、反応抵抗の低減の観点から高いことが好ましく、具体的には、 50% 以上であることが好ましく、 80% 以上であることがより好ましい。また、反応抑制部は、正極活物質または高抵抗層形成固体電解質材料の表面全てを覆っていても良い。なお、反応抑制部の被覆率の測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）および X 線光電子分光法（XPS）等を挙げることができる。

[0048] 本発明における反応抑制部の形成方法は、上述した反応抑制部の形態に応じて、適宜選択することが好ましい。例えば、正極活物質を被覆する反応抑制部を形成する場合は、反応抑制部の形成方法として、具体的には、転動流動コーティング法（ゾルゲル法）、スプレードライ等を挙げることができる。

[0049] 転動流動コーティング法を用いた反応抑制部の形成方法においては、まず、 Li 源、 B 源、 Si 源を溶媒に溶解した混合溶液を攪拌し、加水分解することにより、反応抑制部形成用コート溶液を調製する。次に、正極活物質に反応抑制部形成用コート溶液を転動流動コーティング法により被覆する。さらに、反応抑制部形成用コート溶液で表面を被覆された正極活物質を焼成することにより、正極活物質の表面を被覆する反応抑制部を形成する。ここで、 Li 源としては、例えば、 Li 塩もしくは Li アルコキシド等を挙げることができ、具体的には、酢酸リチウム（ CH_3COOLi ）を用いることができる。 B 源および Si 源としては、例えば、末端に OH 基を有するもの、もしくは加水分解して水酸化物になるもの等を挙げることができ、具体的には、ホウ酸（ H_3BO_3 ）およびテトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ）をそれぞれ用いることができる。溶媒としては、 Li 源、 B 源、 Si 源を溶解できる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、エタノール等を挙げることができる。なお、上記溶媒は、無水溶媒であることが好ましい。また、本発明においては、加水分解条件および焼成条件を制御することで、 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部を形成することができる。

[0050] 加水分解は十分に完了していることが好ましい。加水分解温度としては、例えば、 $5^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。また、加水分解時間（攪拌時間）は、加水分解温度に応じて調整することが好ましい。例えば、加水分解温度が 10°C であれば、加水分解時間は51時間以上であることが好ましく、加水分解温度が 19.1°C であれば、加水分解時間は23時間以上であることが好ましい。なお、本発明において加水分解が十分に完了して

いることは、例えば、平板上に溶液をキャストし、形成された膜をマイクロスコープ等の顕微鏡で観察したときに、均一な膜が形成されていることにより、確認できる。なお、加水分解が進行していないと、膜にムラやアルコキシドの残存で乾かない部分ができるしまう。

[0051] 焼成温度としては、例えば、 $300^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、 $350^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることがより好ましい。また、焼成時間としては、例えば、1時間～10時間の範囲内であることが好ましい。また、焼成雰囲気としては、酸素存在下であることが好ましく、具体的には、大気雰囲気、純酸素雰囲気等を挙げることができる。また、焼成方法としては、例えば、マッフル炉等の焼成炉を用いた方法等を挙げることができる。

[0052] (4) 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、正極活物質層の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。また、本発明における正極活物質層は、さらに結着材を含有していても良い。結着材としては、例えば、PTFE、PVDF等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、目的とするリチウム固体電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0053] 2. 固体電解質層

次に、本発明における固体電解質層について説明する。本発明における固体電解質層は、正極活物質層および負極活物質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層である。上述したように、正極活物質層が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有する場合、固体電解質層に用いられる固体電解質材料は、特に限定されるものではなく、高抵抗層形成固体電解質材料であっても良く、それ以外の固体電解質材料であっても良い。

一方、正極活物質層が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有しない場合、通常、固体電解質層は、高抵抗層形成固体電解質材料を含有する。特に、本発明においては、正極活物質層および固体電解質層の両方が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有することが好ましい。本発明の効果を十分に発揮することができるからである。また、固体電解質層に用いられる固体電解質材料は、高抵抗層形成固体電解質材料のみであることが好ましい。

[0054] なお、高抵抗層形成固体電解質材料については、上記「1. 正極活物質層」に記載した内容と同様である。また、高抵抗層形成固体電解質材料以外の固体電解質材料については、一般的なりチウム固体電池に用いられる固体電解質材料と同様の材料を用いることができる。

[0055] 本発明において、固体電解質層が、高抵抗層形成固体電解質材料を含有する場合、上述したB-O-Si構造を有するLiイオン伝導性酸化物からなる反応抑制部は、通常、正極活物質層内、固体電解質層内、または正極活物質層および固体電解質層の界面に形成される。この場合における反応抑制部の形態としては、例えば、図3に示すように、反応抑制部6が、正極活物質4を含む正極活物質層1と、高抵抗層形成固体電解質材料5を含む固体電解質層3との界面に形成される形態（図3（a））、反応抑制部6が、正極活物質4の表面を被覆するように形成される形態（図3（b））、反応抑制部6が、高抵抗層形成固体電解質材料5の表面を被覆するように形成される形態（図3（c））、反応抑制部6が、正極活物質4および高抵抗層形成固体電解質材料5の表面を被覆するように形成される形態（図3（d））等を挙げることができる。中でも、本発明においては、反応抑制部が、正極活物質の表面を被覆するように形成されていることが好ましい。正極活物質は、高抵抗層形成固体電解質材料と比較して硬いため、被覆された反応抑制部が剥離されにくくなるからである。

[0056] 固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、10重量%～100重量%の範囲内であることが好ましく、50重量%～100重量%の範囲内であることがより好ましい。また、固体電解質層は、さらに結着材を

含有していても良い。結着材としては、例えば、PTFE、PVDF等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、固体電解質層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0057] 3. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、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、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。負極活物質としては、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、Li合金、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)等の黒鉛、ハードカーボンおよびソフトカーボン等の非晶質炭素等を挙げることができる。なお、負極活物質として、SiC等を用いることもできる。負極活物質層における負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。なお、負極活物質層に用いられる固体電解質材料、導電化材および結着材については、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、目的とするリチウム固体電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0058] 4. その他の構成

本発明のリチウム固体電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質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る。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る。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、リチウム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、一般的なリチウム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。

[0059] 5. リチウム固体電池

本発明のリチウム固体電池は、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。本発明のリチウム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る。また、本発明のリチウム固体電池の製造方法は、上述したリチウム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、一般的なリチウム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。

[0060] 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

[0061] 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。

[0062] [実施例 1]

(反応抑制部形成用コート溶液の調製)

まず、ホウ酸 (H_3BO_3 、和光純薬工業製)、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 、高純度化学製)、酢酸リチウム (CH_3COOLi 、和光純薬工業製) を、それぞれ 0.066mol/L 、 0.066mol/L 、 0.463mol/L の濃度となるように、無水エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、和光純薬工業製) に溶解し、混合した。次に、この混合溶液を 19.1°C で

24時間攪拌することにより加水分解を行い、反応抑制部形成用コート溶液を調製した。

[0063] (反応抑制部で表面を被覆された正極活物質の作製)

転動流動層コート装置（パウレック製）を用いて、正極活物質（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）1.25kgに上記反応抑制部形成用コート溶液をコーティングした。さらに、マッフル炉を用いて、上記反応抑制部形成用コート溶液で表面を被覆された正極活物質を大気雰囲気にて400℃で1時間焼成することにより、反応抑制部で表面を被覆された正極活物質を作製した。

[0064] (高抵抗層形成固体電解質材料の合成)

まず、出発原料として、硫化リチウム（ Li_2S ）および五硫化リン（ P_2S_5 ）を用いた。これらの粉末をAr雰囲気下（露点−70℃）のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ のモル比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合し、原料組成物を得た。次に、得られた原料組成物1g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（Φ10mm、10個）を投入し、ポットを完全に密閉した（Ar雰囲気）。このポットを遊星型ボールミル機（フリッチュ製 P7）に取り付け、台盤回転数370rpmで40時間メカニカルミリングを行い、高抵抗層形成固体電解質材料（75 Li_2S −25 P_2S_5 、硫化物ガラス）を得た。

[0065] (リチウム固体電池の作製)

まず、上記の反応抑制部で表面を被覆された正極活物質と、75 Li_2S −25 P_2S_5 とを、7 : 3の重量比で混合し、正極合材を得た。また、グラファイト（三菱化学製 MF−6）と、75 Li_2S −25 P_2S_5 とを、5 : 5の重量比で混合し、負極合材を得た。次に、プレス機を用いて、上述した図1に示すようなリチウム固体電池の発電要素10を作製した。正極活物質層1を構成する材料として上記の正極合材を用い、負極活物質層2を構成する材料として上記の負極合材を用い、固体電解質層3を構成する材料として75 Li_2S −25 P_2S_5 を用いた。この発電要素を用いて、リチウム固体電池

を得た。

[0066] [実施例 2]

反応抑制部で表面を被覆された正極活物質の作製において、大気雰囲気にて 350℃で 10 時間焼成したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を得た。

[0067] [実施例 3]

反応抑制部で表面を被覆された正極活物質の作製において、純酸素雰囲気にて 350℃で 5 時間焼成したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を得た。

[0068] [比較例 1]

反応抑制部形成用塗工液の調製において、10℃で 21 時間攪拌することにより加水分解を行い、反応抑制部で表面を被覆された正極活物質の作製において、大気雰囲気にて 350℃で 5 時間焼成したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を得た。

[0069] [評価]

(R-EELS 分析)

実施例 1～3 および比較例 1 で作製された、反応抑制部で表面を被覆された正極活物質を用いて、反射型電子エネルギー損失法 (R-EELS) による分析を行った。まず、反応抑制部における B-K 損失端の R-EELS スペクトルを測定し、 Li_3BO_3 構造、 LiBO_2 構造、 B_2O_3 構造、 B-O-Si 構造をそれぞれ有するリファレンス材における B-K 損失端の R-EELS スペクトルを測定した。その結果を図 1 および図 2 に示す。次に、反応抑制部の R-EELS スペクトルをリファレンス材の R-EELS スペクトルでフィッティングすることによりピーク分離を行い、反応抑制部の構造を同定し、反応抑制部の構造比率を求めた。その結果を表 1 に示す。なお、R-EELS 測定において、装置条件は、分析装置：Perkin-Elmer 社製 PHI 4300 改 走査型オージェ電子分光装置、Omicron 社製 EA 125 静電半球型検出器、照射電流：約 40 nA、ビーム径：

約 $8\ \mu\text{m}\phi$ 、分析面積：ビーム径に同じ（スポット分析）、入射角：試料法線に対して 45° であり、B K 損失端（約 $188\ \text{eV}$ ）コアロススペクトルの分析条件は、加速電圧： $0.55\ \text{kV}$ 、エネルギー取り込み範囲： $45.00\ \text{eV}$ 、エネルギー掃引範囲： $300\ \text{eV} \sim 400\ \text{eV}$ （運動エネルギー）、 $150\ \text{eV} \sim 250\ \text{eV}$ （損失エネルギー）、エネルギーステップ幅： $0.10\ \text{eV}$ 、信号積算時間： $0.10\ \text{秒} \times 50\ \text{回}$ であった。

[0070] （反応抵抗測定）

実施例 1～3 および比較例 1 で得られたリチウム固体電池を用いて、反応抵抗測定を行った。リチウム固体電池の電位を $3.7\ \text{V}$ に調整した後、複素インピーダンス測定を行うことにより、電池の反応抵抗を算出した。なお、反応抵抗は、インピーダンス曲線の円弧の直径から求めた。その結果を表 1 に示す。

[0071] [表1]

	反応抑制部の構造比率				反応抵抗
	Li_3BO_3	LiBO_2	B_2O_3	B-O-Si	
	mol%				$\Omega \cdot \text{cm}^2$
実施例1	0	0	0	100	102.3
実施例2	0	6.2	18.3	75.5	262.9
実施例3	0	22.2	30.9	46.9	371.7
比較例1	14.5	21	64.5	0	>1000

[0072] 表 1 に示されるように、実施例 1～3 で得られたリチウム固体電池の反応抵抗は、比較例 1 で得られたリチウム固体電池の反応抵抗に比べて、大幅に低いことが確認され、反応抑制部における B-O-Si 構造の割合が高いほど、反応抵抗が低減していた。よって、B-O-Si 構造には反応抵抗の低減効果があることが示唆された。

符号の説明

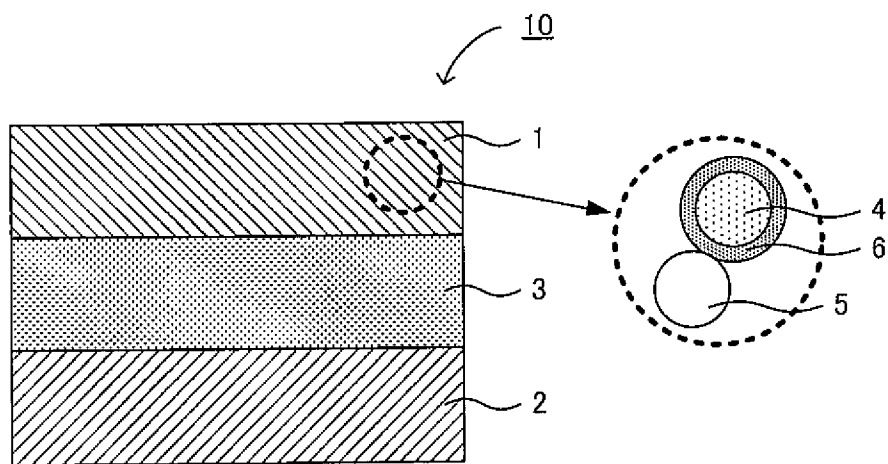
- [0073] 1 … 正極活物質層
2 … 負極活物質層

- 3 … 固体電解質層
- 4 … 正極活物質
- 5 … 高抵抗層形成固体電解質材料
- 6 … 反応抑制部
- 10 … リチウム固体電池の発電要素

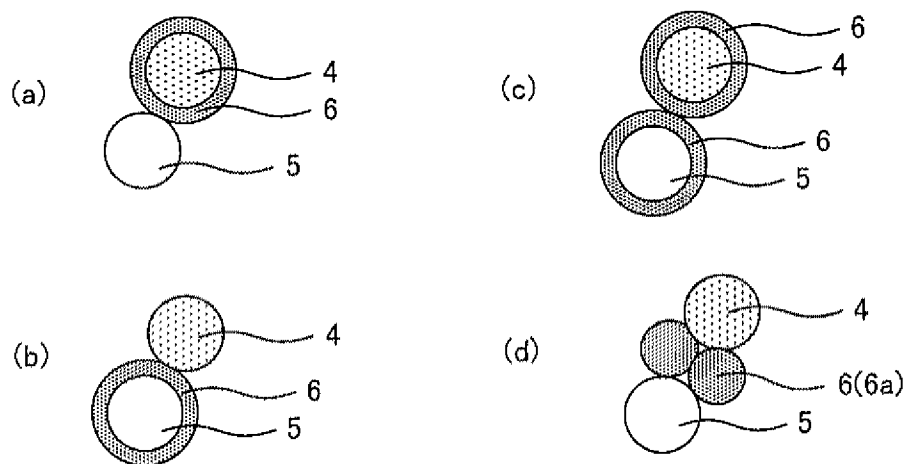
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、
- 前記正極活物質と、前記正極活物質と反応し高抵抗層を形成する高抵抗層形成固体電解質材料との界面に、 $B-O-Si$ 構造を有する Li イオン伝導性酸化物からなる反応抑制部が形成されていることを特徴とするリチウム固体電池。
- [請求項2] 前記 Li イオン伝導性酸化物が、前記 $B-O-Si$ 構造を主成分として有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム固体電池。
- [請求項3] 前記正極活物質層が、前記高抵抗層形成固体電解質材料を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム固体電池。
- [請求項4] 前記固体電解質層が、前記高抵抗層形成固体電解質材料を含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載のリチウム固体電池。
- [請求項5] 前記反応抑制部が、前記正極活物質の表面を被覆するように形成されていることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載のリチウム固体電池。
- [請求項6] 前記高抵抗層形成固体電解質材料が、硫化物固体電解質材料であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載のリチウム固体電池。
- [請求項7] 前記正極活物質が、酸化物正極活物質であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載のリチウム固体電池。

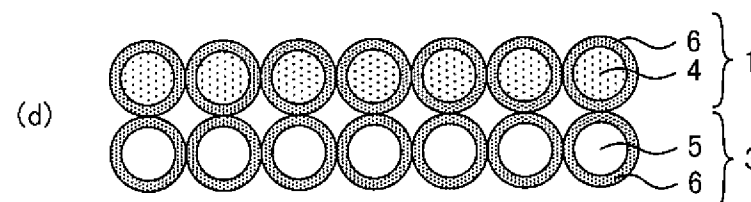
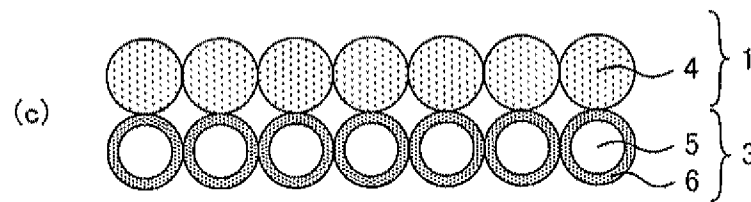
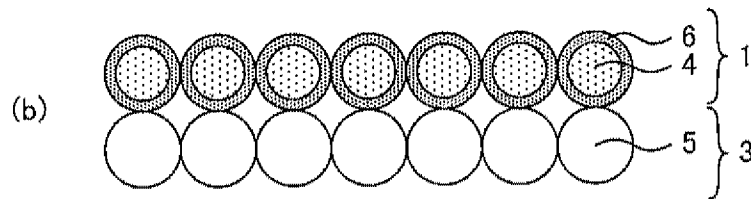
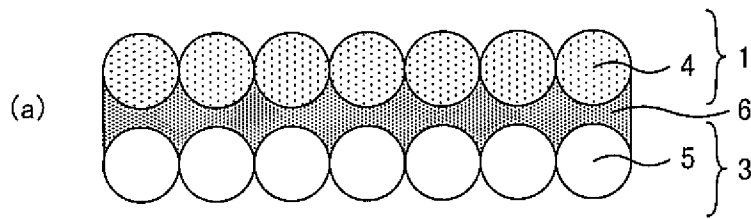
[図1]



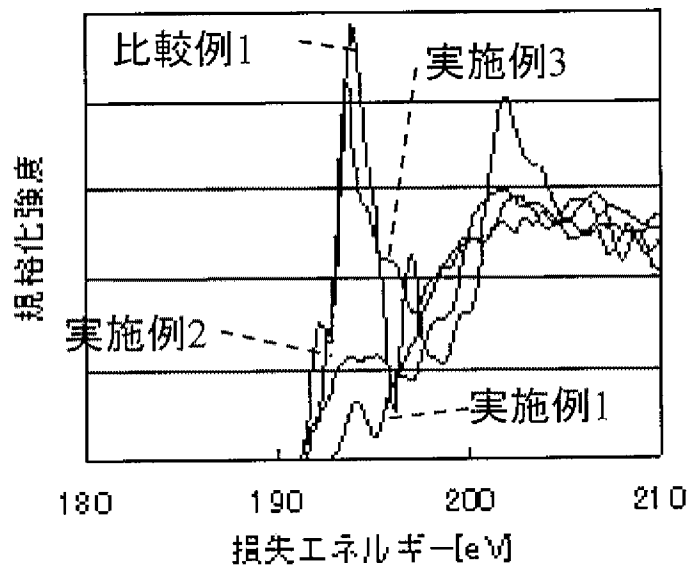
[図2]



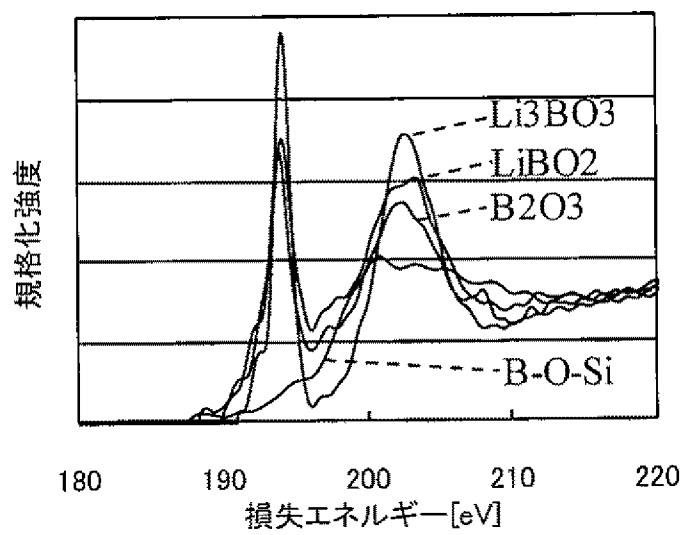
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/131, H01M4/36, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-65982 A (Seiko Epson Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), claim 1; paragraphs [0029] to [0031], [0044]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-5, 7 6
Y	JP 8-195219 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), paragraph [0107] (Family: none)	6
Y	JP 8-138724 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 May 1996 (31.05.1996), paragraph [0045] (Family: none)	6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 July, 2011 (25.07.11)

Date of mailing of the international search report
09 August, 2011 (09.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-238484 A (Toyota Motor Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), (Family: none)	1-7
A	JP 2001-283908 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 October 2001 (12.10.2001), (Family: none)	1-7
A	JP 2002-367610 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 20 December 2002 (20.12.2002), (Family: none)	1-7
A	JP 2005-293962 A (Sony Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), & US 2005/0221195 A1 & EP 1585142 A1 & KR 10-2006-0044982 A & CN 1840550 A & TW 279935 B	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/131, H01M4/36, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-65982 A（セイコーエプソン株式会社）2011.03.31, 請求項1, 段落0029-0031, 0044, 図1-6 （ファミリーなし）	1-5, 7 6
Y	JP 8-195219 A（松下電器産業株式会社）1996.07.30, 段落0107（ファミリーなし）	6
Y	JP 8-138724 A（松下電器産業株式会社）1996.05.31, 段落0045（ファミリーなし）	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-238484 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 10. 21, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-283908 A (松下電器産業株式会社) 2001. 10. 12, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-367610 A (日立マクセル株式会社) 2002. 12. 20, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-293962 A (ソニー株式会社) 2005. 10. 20, & US 2005/0221195 A1 & EP 1585142 A1 & KR 10-2006-0044982 A & CN 1840550 A & TW 279935 B	1-7