(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115699216 B
(45)授权公告日 2024.10.29

(21)申请号 202180041262.0

(22)申请日 2021.06.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115699216 A

(43)申请公布日 2023.02.03

(30)优先权数据
2020-100591 2020.06.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/021835 2021.06.09

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/251409 JA 2021.12.16

(73)专利权人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都

(72)发明人 清良辅 李建灿

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 曾祯

(51)Int.Cl.
H01B 1/06(2006.01)
H01M 4/40(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 4/485(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)
H01B 1/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 109755641 A,2019.05.14
CN 111033858 A,2020.04.17
CN 111033859 A,2020.04.17

审查员 韩星

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

固体电解质材料、固体电解质、固体电解质的制造方法和全固体电池

(57)摘要

本发明的一个技术方案涉及固体电解质材料、固体电解质、固体电解质的制造方法或全固体电池，该固体电解质材料包含锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素，^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置在-15.0～-5.0ppm的范围。

CN 115699216 B

1.一种固体电解质材料,包含锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素,

^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置在-15.0~-5.0ppm的范围,

所述固体电解质为非晶质,

钽元素的含量为10.6~16.6原子%,

硼元素的含量为0.1~5.0原子%,

磷元素的含量为5.3~8.8原子%,

锂元素的含量为5.0~20.0原子%,

所述固体电解质材料是采用包括将含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的粉碎对象材料使用球磨机或珠磨机进行0.5~48小时粉碎混合的粉碎工序的方法,作为含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的成分而制造的,其中,作为所述粉碎对象材料使用的含硼原子的化合物是$Li_4B_2O_5$。

2.根据权利要求1所述的固体电解质材料,包含选自Nb和Si中的一种以上元素作为构成元素,所述选自Nb和Si中的一种以上元素各自的含量为0.1~5.0原子%。

3.一种固体电解质,是使用权利要求1或2所述的固体电解质材料而得到的固体电解质。

4.一种固体电解质,是权利要求1或2所述的固体电解质材料的烧结体。

5.一种固体电解质的制造方法,包括将权利要求1或2所述的固体电解质材料以500~900℃进行烧成的工序,所述固体电解质是权利要求3或4所述的固体电解质。

6.一种全固体电池,包含正极、负极和固体电解质层,

所述正极具有正极活性物质,

所述负极具有负极活性物质,

所述固体电解质层位于所述正极与所述负极之间,

所述固体电解质层包含权利要求3或4所述的固体电解质。

7.根据权利要求6所述的全固体电池,所述正极活性物质包含选自$LiM3PO_4$、$LiM5VO_4$、$Li_2M6P_2O_7$、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2CoP_2O_7$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$和$Li_4Ti_5O_{12}$中的一种以上化合物,

M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素,

M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素,

M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素,

$2 \leqslant x7 \leqslant 4$、$1 \leqslant y7 \leqslant 3$、$0 \leqslant z7 \leqslant 1$、$1 \leqslant y7+z7 \leqslant 3$,

M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素,

$0 \leqslant x8 \leqslant 0.8$,

M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素。

8.根据权利要求6或7所述的全固体电池,所述负极活性物质包含选自$LiM3PO_4$、$LiM5VO_4$、$Li_2M6P_2O_7$、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$、$(Li_{3-a9x9+(5-b9)y9}M9_{x9})(V_{1-y9}M10_{y9})O_4$、$LiNb_2O_7$、$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_4Ti_5PO_{12}$、$TiO_2$、LiSi和石墨中的一种以上化合物,

M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素,

M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素,

M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素,

$2 \leqslant x7 \leqslant 4$、$1 \leqslant y7 \leqslant 3$、$0 \leqslant z7 \leqslant 1$、$1 \leqslant y7+z7 \leqslant 3$,

M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素,

$0 \leqslant x8 \leqslant 0.8$,

M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素,

M9是选自Mg、Al、Ga和Zn中的一种以上元素,

M10是选自Zn、Al、Ga、Si、Ge、P和Ti中的一种以上元素,

$0 \leqslant x9 \leqslant 1.0$、$0 \leqslant y9 \leqslant 0.6$,

a9是M9的平均价数,b9是M10的平均价数。

9.根据权利要求6或7所述的全固体电池,

所述正极和负极含有权利要求3或4所述的固体电解质。

固体电解质材料、固体电解质、固体电解质的制造方法和全固体电池

技术领域

[0001] 本发明的一个技术方案涉及固体电解质材料、固体电解质、固体电解质的制造方法或全固体电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为笔记本电脑、平板终端、移动电话、智能手机和电动汽车(EV)等的电源,要求开发高输出且高容量的电池。其中,使用固体电解质代替有机溶剂等液体电解质的全固体电池,作为充放电效率、充电速度、安全性和生产性优异的电池备受关注。

[0003] 作为上述固体电解质,无机固体电解质受到关注,作为该无机固体电解质,已知主要有氧化物系和硫化物系的固体电解质。

[0004] 在使用硫化物系的固体电解质的情况下,虽然具有能够通过冷压等方式来制作电池等优点,但由于相对于湿度不稳定,有可能产生有害的硫化氢气体,因此正在从安全性等方面出发进行氧化物系的固体电解质的开发。

[0005] 作为这样的氧化物系的固体电解质,非专利文献1记载了具有单斜晶的晶体结构的$LiTa_2PO_8$显示出高的锂离子传导率(总电导率(25℃):$2.5\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$)。

[0006] 在先技术文献

[0007] 非专利文献1:J.Kim et al.,J.Mater.Chem.A,2018,6,p22478-22482

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 氧化物系的固体电解质的晶界电阻极大,为了得到能够用于全固体电池的离子传导率,不仅需要将固体电解质的粉末加压成型,还需要制成高密度的烧结体。而且,为了得到这样的高密度的烧结体,例如需要在1100℃左右的高温下进行烧成。

[0010] 另外,在使用氧化物系的固体电解质制作全固体电池时,为了得到高的离子传导率,需要与正极材料、负极材料等一起进行烧结。

[0011] 在这些烧成时,在经济性或设备方面,为了抑制正极、负极材料等其他材料的分解、变质等,期望即使在低温(例如:900℃以下)下进行烧成也能得到离子传导率高的烧结体,但将非专利文献1记载的$LiTa_2PO_8$在低温下进行烧成的情况下,没能得到显示充分的离子传导率的烧结体。

[0012] 本发明的一个技术方案提供一种即使在低温(例如:900℃以下)下进行烧成也能够得到离子传导率充分的烧结体的固体电解质材料。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人等进行了深入研究,结果发现根据下述技术构成例,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 本发明的技术构成例如下所述。

[0016] [1]一种固体电解质材料,包含锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素,^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置在-15.0～-5.0ppm的范围。

[0017] [2]根据[1]所述的固体电解质材料,为非晶质。

[0018] [3]根据[1]或[2]所述的固体电解质材料,钽元素的含量为10.6～16.6原子%。

[0019] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的固体电解质材料,硼元素的含量为0.1～5.0原子%。

[0020] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的固体电解质材料,磷元素的含量为5.3～8.8原子%。

[0021] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的固体电解质材料,锂元素的含量为5.0～20.0原子%。

[0022] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的固体电解质材料,包含选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素作为构成元素。

[0023] [8]一种固体电解质,是使用[1]～[7]中任一项所述的固体电解质材料而得到的固体电解质。

[0024] [9]一种固体电解质,是[1]～[7]中任一项所述的固体电解质材料的烧结体。

[0025] [10]一种固体电解质的制造方法,包括将[1]～[7]中任一项所述的固体电解质材料以500～900℃进行烧成的工序,所述固体电解质是[8]或[9]所述的固体电解质。

[0026] [11]一种全固体电池,包含正极、负极和固体电解质层,

[0027] 所述正极具有正极活性物质,

[0028] 所述负极具有负极活性物质,

[0029] 所述固体电解质层位于所述正极与所述负极之间,

[0030] 所述固体电解质层包含[8]或[9]所述的固体电解质。

[0031] [12]根据[11]所述的全固体电池,所述正极活性物质包含选自$LiM3PO_4$[M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiM5VO_4$[M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素]、$Li_2M6P_2O_7$[M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$[2≤x7≤4、1≤y7≤3、0≤z7≤1、1≤y7+z7≤3,M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素]、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$[0≤x8≤0.8,M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素]、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2CoP_2O_7$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$和$Li_4Ti_5O_{12}$中的一种以上化合物。

[0032] [13]根据[11]或[12]所述的全固体电池,所述负极活性物质包含选自$LiM3PO_4$[M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiM5VO_4$[M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素]、$Li_2M6P_2O_7$[M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$[2≤x7≤4、1≤y7≤3、0≤z7≤1、1≤y7+z7≤3,M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素]、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$[0≤x8≤0.8,M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素]、$(Li_{3-a9x9+(5-b9)y9}M9_{x9})(V_{1-y9}M10_{y9})O_4$[M9是选自Mg、Al、Ga和Zn中的一种以上元素,M10是选自Zn、Al、Ga、Si、Ge、P和Ti中的一种以上元素,0≤x9≤1.0、0≤y9≤0.6,a9是M9的平均价数,b9是M10的平均价数]、$LiNb_2O_7$、$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_4Ti_5PO_{12}$、TiO_2、LiSi和石墨中的一种以上化合物。

[0033] [14]根据[11]～[13]中任一项所述的全固体电池,所述正极和负极含有[8]或[9]

所述的固体电解质。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明的一个实施方式,即使在低温(例如:900℃以下)下进行烧成,也能够得到离子传导率充分、特别是锂离子传导率充分的烧结体。因此,通过使用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质材料,能够容易地制作经济性优异、正极或负极材料等其他材料的分解或变质等得到抑制、并且包含离子传导率充分的固体电解质的全固体电池。

附图说明

[0036] 图1是实施例1、2、3和比较例2中得到的固体电解质材料的^{11}B-NMR谱。

[0037] 图2是实施例1中得到的固体电解质材料的XRD图形。

[0038] 图3是比较例2中得到的固体电解质材料的XRD图形。

具体实施方式

[0039] 《固体电解质材料》

[0040] 本发明的一个实施方式涉及的固体电解质材料(以下也称为“本材料”)包含锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素,^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置在-15.0～-5.0ppm的范围。

[0041] 本材料的^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置,从能够使得到离子传导率充分的烧结体时的烧成温度更低温化等方面出发,优选在-13.0～-7.0ppm的范围。

[0042] 该^{11}B-NMR谱具体可以采用下述实施例记载的方法得到。

[0043] 本材料优选为非晶质。关于本材料为非晶质,例如可以通过在X射线衍射(XRD)图形中没有观测到峰(可以观测到宽峰)、即在20≤2θ≤40°的范围观测到的具有最大强度的衍射峰的半值宽大于0.15°来进行判断。换言之,该衍射峰的半值宽为0.15°以下的情况判断为结晶。

[0044] 通过本材料为非晶质,由该本材料得到的固体电解质、特别是将本材料烧成而得到的固体电解质(烧结体)具有发挥更高的离子传导率的倾向。

[0045] 对于本材料的形状、大小等没有特别限制,优选为粒子状(粉末状),本材料的平均粒径(D50)优选为0.1～10μm,更优选为0.1～5μm。

[0046] 通过本材料的平均粒径为上述范围,由该本材料得到的固体电解质、特别是将本材料烧成而得到的固体电解质(烧结体)具有发挥更高的离子传导率的倾向。

[0047] 作为构成本材料的元素,只要含有锂、钽、硼、磷和氧,就不特别限制,可以包含选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素。

[0048] 本材料中的锂元素的含量,从能够容易地得到锂离子传导率更高的固体电解质等方面出发,优选为5.0～20.0原子%,更优选为9.0～15.0原子%。

[0049] 另外,本材料中的各元素的含量,例如作为$LiCoO_2$等含锂的过渡金属氧化物,使用以1:1:1的比例含有Mn、Co、Ni的标准粉末试料,通过俄歇电子能谱法(AES:Auger Electron Spectroscopy)的绝对强度定量法进行测定。此外,也可以通过以往公知的定量分析来求出。例如,可以向试料中加入酸进行热分解后,定容热分解物,使用高频感应耦合等离子体(ICP)发光分析装置,求出本材料中的各元素的含量。

[0050] 本材料中的钽元素的含量,从能够容易地得到锂离子传导率更高的固体电解质等方面出发,优选为10.6～16.6原子%,更优选为11.0～16.0原子%。

[0051] 本材料中的硼元素的含量,从能够使得到离子传导率充分的烧结体时的烧成温度更低温化等方面出发,优选为0.1～5.0原子%,更优选为0.5～3.0原子%。

[0052] 本材料中的磷元素的含量,从能够容易地得到锂离子传导率更高的固体电解质等方面出发,优选为5.3～8.8原子%,更优选5.8～8.3原子%。

[0053] 本材料包含选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素的情况下,从具有能够容易地得到发挥更高的离子传导率的固体电解质的倾向等方面出发,本材料中的上述金属元素各自的含量优选为0.1～5.0原子%,更优选为0.1～3.0原子%。

[0054] ＜本材料的制造方法＞

[0055] 本材料例如优选采用包括将含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的粉碎对象材料进行粉碎的粉碎工序的方法(I),作为含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的成分(Z)来制造。

[0056] 上述粉碎工序中,优选以所得到的本材料通过机械化学反应成为非晶质的方式、和/或本材料的平均粒径成为上述范围的方式进行粉碎混合。

[0057] 作为上述粉碎工序,例如可以举出使用轧辊滚动磨机、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨机、气流粉碎机、研钵、自动混炼研钵、槽分解机、喷磨机等进行粉碎的方法。其中,从在由本材料得到固体电解质时能够容易地得到发挥更高的离子传导率的固体电解质等方面出发,优选使用球磨机或珠磨机进行粉碎混合的方法,更优选通过使用直径为0.1～10mm的球的球磨机进行粉碎混合的方法。

[0058] 上述粉碎工序的时间,从能够容易地得到通过机械化学反应而成为非晶质、平均粒径(D50)为上述范围的本材料等方面出发,优选为0.5～48小时,更优选为2～48小时。

[0059] 在上述粉碎工序时,可以根据需要一边加热一边粉碎并混合,但通常在室温下进行。

[0060] 另外,上述粉碎工序可以在大气下进行,优选在将氧气含量调整为0～20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0061] 从容易处理的观点出发,上述粉碎对象材料中使用的原材料优选为无机化合物。

[0062] 原材料可以采用以往公知的方法制造而得到,也可以使用市售品。

[0063] 作为上述方法(I),例如可以举出:

[0064] 作为上述粉碎对象材料使用含锂原子的化合物、含钽原子的化合物、含硼原子的化合物、以及含磷原子的化合物的方法(i)。

[0065] 另外,在方法(i)中,从能够使得到离子传导率充分的烧结体时的烧成温度更低温化等方面出发,可以使用含有选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素的化合物,特别是选自含铌原子的化合物、含铋原子的化合物、以及含硅原子的化合物中的至少一种化合物。

[0066] 作为含锂原子的化合物,例如可以举出碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锂(Li_2O)、氢氧化锂(LiOH)、醋酸锂($LiCH_3COO$)以及它们的水合物。其中,从容易分解、反应的角度出发,优选碳酸锂、氢氧化锂和醋酸锂。

[0067] 含锂原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0068] 作为含钽原子的化合物,例如可以举出五氧化二钽(Ta_2O_5)、硝酸钽($Ta(NO_3)_5$)。其中,从成本方面考虑,优选五氧化二钽。

[0069] 含钽原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0070] 作为含硼原子的化合物,例如可以举出$LiBO_2$、LiB_3O_5、$Li_2B_4O_7$、$Li_3B_{11}O_{18}$、Li_3BO_3、$Li_3B_7O_{12}$、$Li_4B_2O_5$、$Li_6B_4O_9$、$Li_{3-x5}B_{1-x5}C_{x5}O_3$($0<x5<1$)、$Li_{4-x6}B_{2-x6}C_{x6}O_5$($0<x6<2$)、$Li_{2.4}Al_{0.2}BO_3$、$Li_{2.7}Al_{0.1}BO_3$、$B_2O_3$、$H_3BO_3$。

[0071] 含硼原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0072] 作为含磷原子的化合物,优选磷酸盐,作为磷酸盐,从容易分解、反应的角度出发,例如可以举出磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)、磷酸二氢一铵($NH_4H_2PO_4$)。

[0073] 含磷原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0074] 作为包括将含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的粉碎对象材料进行粉碎的粉碎工序的方法,在本材料含有选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W和Mo中的一种以上元素M1的情况下,和/或含有选自Si、Al和Ge中的一种以上元素M2的情况下,可以举出作为上述粉碎对象材料使用含锂原子的化合物、含钽原子的化合物、含硼原子的化合物、含磷原子的化合物以及含元素M1的化合物和/或含元素M2的化合物的方法(i')。

[0075] 作为含元素M1的化合物没有特别限定,从容易处理的角度出发,优选无机化合物,例如可以举出M1的氧化物、硝酸盐。其中,从成本方面出发,优选氧化物。

[0076] 含M1的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0077] 在M1为Nb的情况下,作为含铌原子的化合物,例如可以举出Nb_2O_5、$LiNbO_3$、$LiNb_3O_8$、$NbPO_5$。

[0078] 含铌原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0079] 在M1为Bi的情况下,作为含铋原子的化合物,例如可以举出$LiBiO_2$、Li_3BiO_3、$Li_4Bi_2O_5$、$Li_{2.4}Al_{0.2}BiO_3$、Bi_2O_3。

[0080] 含铋原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0081] 在M1为Ga或Sn的情况下,作为所述氧化物分别可以举出氧化镓(Ga_2O_3)、氧化锡(SnO_2)等。

[0082] 在M1为Zr、Hf、W或Mo的情况下,作为所述氧化物分别可以举出氧化锆(ZrO_2)、氧化铪(HfO_2)、氧化钨(WO_3)、氧化钼(MoO_3)等。在M1为Zr、Hf、W或Mo的情况下,除了该氧化物以外,从容易反应的角度出发,也可以使用氢氧化锆($Zr(OH)_4$)、氢氧化铪($Hf(OH)_4$)、钨酸(H_2WO_4)、钼酸(H_2MoO_4)。

[0083] 作为含元素M2的化合物没有特别限定,从容易处理的角度出发,优选无机化合物,例如可以举出M2的氧化物。

[0084] 含元素M2的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0085] 在M2为Si的情况下,作为含硅原子的化合物,例如可以举出SiO_2、Li_2SiO_3、$Li_2Si_2O_5$、$Li_2Si_3O_7$、Li_4SiO_4、$Li_6Si_2O_7$、Li_8SiO_6。

[0086] 含硅原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0087] 在M2为Ge或Al的情况下,作为所述氧化物分别可以举出氧化锗(GeO_2)、氧化铝(Al_2O_3)等。

[0088] 上述原材料的混合比率,例如以使所得到的本材料中的各构成元素的含量成为上

述范围的量混合即可。

[0089] 另外,在后述的烧成工序中,由于锂原子容易向系统外流出,因此可以过剩地使用1～2成左右的上述含锂原子的化合物。

[0090] 另外,在后述的烧成工序中,为了抑制副产物的生成,可以过剩地使用0.1～1成左右的上述含磷原子的化合物。

[0091] 另外,在方法(i)和方法(i')中,可以在上述粉碎工序之前预先将各原材料混合,但优选在上述粉碎工序中将各原材料一边粉碎一边混合(粉碎混合)。

[0092] 另外,作为上述方法(I),例如可以举出:

[0093] 作为上述粉碎对象材料使用包含锂、钽、磷和氧作为构成元素的化合物(a)以及硼化合物(b)(以下也简称为化合物(b))的方法(ii),或

[0094] 作为上述粉碎对象材料使用包含锂、钽、磷和氧作为构成元素的化合物(c)的方法(iii)。

[0095] 在这些方法(ii)、(iii)中,从能够使得到离子传导率充分的烧结体时的烧成温度更低温化等方面出发,可以进一步使用含有选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素的化合物,特别是选自含铌原子的化合物、含铋原子的化合物、以及含硅原子的化合物中的至少一种化合物。

[0096] 另外,在方法(ii)中,可以在上述粉碎工序前预先将化合物(a)和化合物(b)混合,但优选在上述粉碎工序中将化合物(a)和化合物(b)一边粉碎一边混合(粉碎混合)。

[0097] •化合物(a)

[0098] 化合物(a)是包含锂、钽、磷和氧作为构成元素的化合物,优选为包含这些元素的氧化物,更优选为包含这些元素的锂离子传导性化合物。

[0099] 方法(ii)中使用的化合物(a)可以为1种,也可以为2种以上。

[0100] 化合物(a)优选为具有单斜晶型结构的化合物。关于化合物(a)具有单斜晶型结构,例如可以通过对化合物(a)的X射线衍射(XRD)图形进行Rietveld分析来判断,具体可以采用下述实施例的方法进行判断。

[0101] 作为化合物(a),具体而言可以举出包含锂、钽、磷和氧作为构成元素并且还可以含有选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W和Mo中的一种以上元素M1的化合物(a1),包含锂、钽、磷和氧作为构成元素并且还可以含有选自Si、Al和Ge中的一种以上元素M2的化合物(a2)等。其中,从进一步发挥本发明的效果等方面出发,作为化合物(a),优选构成元素仅由锂、钽、磷和氧构成的化合物,更优选为$LiTa_2PO_8$。

[0102] 上述化合物(a1)优选为$LiTa_2PO_8$、或$LiTa_2PO_8$中的一部分Ta被元素M1置换了的化合物,优选具有单斜晶型结构。

[0103] 具体而言,化合物(a1)优选为由组成式$Li_{\{1+(5-a)x\}}Ta_{2-x}M1_xPO_8$[M1是选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W和Mo中的一种以上元素,$0.0 \leq x < 1.0$,a是M1的平均价数]表示的化合物。

[0104] 在使用化合物(a)得到的固体电解质中,从提高晶界处的锂离子传导率等方面出发,M1更优选为Bi、Nb、W、Mo,进一步优选为Bi、Nb、W,特别优选为Bi、Nb。

[0105] 上述x优选为0.95以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.85以下,更优选为0.80以下,特别优选为0.75以下。

[0106] 如果x为上述范围,则在使用化合物(a)得到的固体电解质中,具有晶界处的锂离

子传导率提高的倾向。

[0107] 根据M1的价数和含量,Li的量对应于M1的平均价数发生变动,以获得上述化合物(a)的电荷中性。上述a表示的平均价数可以如下所述求出。在M1由两种以上元素构成的情况下,上述a通过使用各元素的价数和各元素的含量进行加权平均而算出。例如,在M1由80原子%的Nb和20原子%的Zr构成的情况下,a计算为(+5×0.8)+(+4×0.2)=+4.8。另外,在M1由80原子%的Nb和20原子%的W构成的情况下,a计算为(+5×0.8)+(+6×0.2)=+5.2。

[0108] 上述化合物(a2)优选为$LiTa_2PO_8$、或$LiTa_2PO_8$中的一部分P被元素M2置换了的化合物,优选具有单斜晶型结构。

[0109] 具体而言,化合物(a2)优选为由组成式$Li_{\{1+(5-b)y\}}Ta_2P_{1-y}M2_yO_8$[M2是选自Si、Al和Ge中的一种以上元素,$0.0 \leq y < 0.7$,b是M2的平均价数]表示的化合物。

[0110] 在使用化合物(a)得到的固体电解质中,从提高晶界处的锂离子传导率等方面出发,M2更优选为Si、Al,进一步优选为Si。

[0111] 上述y优选为0.65以下,更优选为0.60以下,进一步优选为0.55以下。

[0112] 如果y为上述范围,则在使用化合物(a)得到的固体电解质中,具有晶粒内与晶界处的锂离子传导率的合计即总电导率提高的倾向。

[0113] 上述b表示的平均价数,可以与上述平均价数a的计算方法同样地求出。

[0114] 作为化合物(a)的制造方法没有特别限制,例如可以采用固相反应、液相反应等以往公知的制造方法。作为该制造方法,具体可以举出至少分别包括1阶段的混合工序和烧成工序的方法。

[0115] 作为上述化合物(a)的制造方法中的混合工序,例如可举出将作为原材料的含锂原子的化合物(例如:氧化物、碳酸化物)、含钽原子的化合物(例如:氧化物、硝酸化物)、含磷原子的化合物(例如:铵盐)、以及根据需要而使用的含元素M1的化合物(例如:氧化物)和/或含元素M2的化合物(例如:氧化物)混合的工序。

[0116] 上述原材料分别可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0117] 作为上述原材料的混合方法,例如可以举出使用轧辊滚动磨机、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨机、气流粉碎机、研钵、自动混炼研钵、槽分解机、喷磨机等进行混合的方法。

[0118] 原材料的混合比率例如以能够成为化合物(a)的期望组成的化学计量比混合即可。

[0119] 另外,在后述的烧成工序中,由于锂原子容易向系统外流出,因此可以过剩地使用1~2成左右的上述含锂原子的化合物。另外,在后述的烧成工序中,为了抑制副产物的生成,可以过剩地使用0.1~1成左右的上述含磷原子的化合物。

[0120] 在上述混合时,根据需要可以一边加热一边混合,但通常在室温下进行。

[0121] 另外,上述混合可以在大气下进行,但优选在将氧气含量调整为0~20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0122] 在上述化合物(a)的制造方法的烧成工序中,对在混合工序中得到的混合物进行烧成。在进行多次烧成工序的情况下,为了将在烧成工序中得到的烧成物粉碎或小粒径化,可以设置使用球磨机或研钵等的粉碎工序。特别是化合物(a)的相生成的反应速度慢,因此有时在第1次烧成中会存在反应中间体。该情况下,优选进行第1次烧成,在进行粉碎工序后

再进行烧成工序。

[0123] 烧成工序可以在大气下进行,但优选在将氧气含量调整为0～20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0124] 烧成温度根据烧成时间而不同,优选为800～1200℃,更优选为950～1100℃,进一步优选为950～1000℃。

[0125] 如果烧成温度为上述范围,则锂原子难以向系统外流出,具有容易得到离子传导率高的化合物(a)的倾向。

[0126] 烧成时间(在进行几次烧成工序的情况下为合计烧成时间)根据烧成温度而不同,优选为1～16小时,更优选为3～12小时。

[0127] 如果烧成时间为上述范围,则锂原子难以向系统外流出,具有容易得到离子传导率高的化合物的倾向。

[0128] 在烧成工序后得到的烧成物,如果放置在大气中,则有时会吸湿或与二氧化碳反应而发生变质。因此,在烧成工序后得到的烧成物,优选在烧成工序后的降温中成为200℃以下的温度时,转移到除湿了的惰性气体气氛下保管。

[0129] •硼化合物(b)

[0130] 硼化合物(b)是与化合物(a)不同的化合物。

[0131] 方法(ii)中使用的化合物(b)可以是1种,也可以是2种以上。

[0132] 从容易处理的角度出发,化合物(b)优选为无机化合物,更优选为包含锂或氢作为构成元素的化合物,进一步优选包含锂作为构成元素的复合氧化物。

[0133] 化合物(b)可以采用以往公知的方法制造而得到,也可以使用市售品。

[0134] 化合物(b)优选为结晶性的化合物。关于化合物(b)为结晶性的化合物,例如可以根据化合物(b)的X射线衍射(XRD)图形来判断。

[0135] 作为化合物(b),例如可以举出$LiBO_2$、LiB_3O_5、$Li_2B_4O_7$、$Li_3B_{11}O_{18}$、Li_3BO_3、$Li_3B_7O_{12}$、$Li_4B_2O_5$、$Li_6B_4O_9$、$Li_{3-x5}B_{1-x5}C_{x5}O_3$(0＜x5＜1)、$Li_{4-x6}B_{2-x6}C_{x6}O_5$(0＜x6＜2)、$Li_{2.4}Al_{0.2}BO_3$、$Li_{2.7}Al_{0.1}BO_3$、$B_2O_3$、$H_3BO_3$。

[0136] 作为化合物(b)的制造方法没有特别限制,例如可以采用固相反应、液相反应等以往公知的制造方法。作为该制造方法,具体可以举出包括混合工序和烧成工序的方法。

[0137] 另外,作为化合物(b),可以使用市售品。

[0138] •混合工序

[0139] 作为上述混合工序,例如在制造包含锂作为构成元素的复合氧化物的情况下,将作为原材料的含锂原子的化合物与含硼原子的化合物混合。

[0140] 根据化合物(b)的种类,也可以不进行该混合工序。

[0141] 作为含锂原子的化合物没有特别限定,从容易处理的角度出发,优选为无机化合物,作为含锂原子的无机化合物,例如可以举出碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锂(Li_2O)、氢氧化锂(LiOH)、醋酸锂($LiCH_3COO$)以及它们的水合物。其中,从容易分解、反应的角度出发,优选为碳酸锂。另外,也优选使用氢氧化锂一水合物($LiOH•H_2O$)。

[0142] 含锂原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0143] 作为含硼原子的化合物没有特别限定,从容易处理的角度出发,优选为无机化合物,作为含硼原子的无机化合物,例如可以举出硼酸(H_3BO_3)、氧化硼(B_2O_3)。其中,优选硼

酸。

[0144] 含硼原子的化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0145] 作为上述原材料的混合方法,例如可以举出使用轧辊滚动磨机、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨机、气流粉碎机、研钵、自动混炼研钵、槽分解机、喷磨机等进行混合的方法。

[0146] 原材料的混合比率例如以能够成为化合物(b)的期望组成的化学计量比混合即可。

[0147] 另外,在后述的烧成工序中,由于锂原子容易向系统外流出,因此可以过剩地使用1~2成左右的上述含锂原子的化合物。

[0148] 在上述混合时,根据需要可以一边加热一边混合,但通常在室温下进行。

[0149] 另外,上述混合可以在大气下进行,但优选在将氧气含量调整为0~20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0150] •烧成工序

[0151] 在上述烧成工序中,对在混合工序中得到的混合物进行烧成。在进行多次烧成工序的情况下,为了将在烧成工序中得到的烧成物粉碎或小粒径化,可以设置使用球磨机或研钵等的粉碎工序。

[0152] 烧成工序可以在大气下进行,但优选在将氧气含量调整为0~20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0153] 烧成温度根据烧成时间而不同,优选为400~1000℃,更优选为500~900℃。

[0154] 如果烧成温度为上述范围,则锂原子难以向系统外流出,具有容易得到期望的化合物(b)的倾向。

[0155] 烧成时间(在进行几次烧成工序的情况下为合计烧成时间)根据烧成温度而不同,优选为1~48小时,更优选为3~24小时。

[0156] 如果烧成时间为上述范围,则锂原子难以向系统外流出,具有容易得到期望的化合物(b)的倾向。

[0157] 在烧成工序后得到的烧成物,如果放置在大气中,则有时会吸湿或与二氧化碳反应而发生变质。因此,在烧成工序后得到的烧成物,优选在烧成工序后的降温中成为200℃以下的温度时,转移到除湿了的惰性气体气氛下保管。

[0158] 在方法(ii)中,优选以所得到的本材料中的各构成元素的含量成为上述范围的量使用化合物(a)和化合物(b)。

[0159] •化合物(c)

[0160] 化合物(c)是包含锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素的化合物,优选为包含这些元素的氧化物,更优选为包含这些元素的锂离子传导性化合物。

[0161] 化合物(c)可以包含选自Bi、Nb、Zr、Ga、Sn、Hf、W、Mo、Si、Al和Ge中的一种以上元素。

[0162] 化合物(c)优选为具有单斜晶型结构的化合物。关于化合物(c)具有单斜晶型结构,例如可以通过对化合物(c)的X射线衍射(XRD)图形进行Rietveld分析来判断,具体可以采用下述实施例的方法进行判断。

[0163] 作为化合物(c)的制造方法没有特别限制,例如可以采用固相反应、液相反应等以

往公知的制造方法。作为该制造方法,具体可以举出至少分别包含1阶段的混合工序和烧成工序的方法。

[0164] 作为上述化合物(c)的制造方法中的混合工序,例如可以举出将作为原材料的含锂原子的化合物(例如:氧化物、氢氧化物、碳酸化物)、含钽原子的化合物(例如:氧化物、硝酸化物)、含硼原子的化合物(例如:氧化物)、以及含磷原子的化合物(例如:铵盐)混合的工序。作为上述含硼原子的化合物,可以使用上述化合物(b)。

[0165] 上述原材料分别可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0166] 原材料的混合比率例如以所得到的本材料中的各构成元素的含量能够成为上述范围的量混合即可。

[0167] 另外,在后述的烧成工序中,由于锂原子容易向系统外流出,因此可以过剩地使用1~2成左右的上述含锂原子的化合物。另外,在后述的烧成工序中,为了抑制副产物的生成,可以过剩地使用0.1~1.0成左右的上述含磷原子的化合物。

[0168] 作为上述原材料的混合方法、混合时的条件(温度、气氛等),例如可以举出与制造上述化合物(a)时的混合工序同样的方法、条件。

[0169] 在上述化合物(c)的制造方法的烧成工序中,对在混合工序中得到的混合物进行烧成。在进行多次烧成工序的情况下,为了将在烧成工序中得到的烧成物粉碎或小粒径化,可以设置使用球磨机或研钵等的粉碎工序。与制造化合物(a)时不同,化合物(c)的相生成的反应速度快,能够通过1次烧成工序制造期望的化合物(c),因此优选通过1次烧成工序来制造化合物(c)。

[0170] 作为上述烧成工序中的条件(温度、时间、气氛等),例如可以举出与制造上述化合物(a)时的烧成工序同样的条件,另外,基于与制造化合物(a)时同样的理由,在烧成工序后得到的烧成物与制造化合物(a)时同样地,优选转移到除湿了的惰性气体气氛下保管。

[0171] 《固体电解质》

[0172] 本发明的一个实施方式涉及的固体电解质(以下也称为“本电解质”)使用上述本材料而得到,优选为将本材料进行烧成而得到的本材料的烧结体。

[0173] 将本材料以850℃以上且900℃以下进行烧成而得到的本材料的烧结体的总离子传导率优选为$2.00\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$以上,更优选为$4.00\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$以上。

[0174] 将本材料以750℃以上且低于850℃进行烧成而得到的本材料的烧结体的总离子传导率优选为$1.00\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$以上,更优选为$2.00\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$以上。

[0175] 将本材料以700℃以上且低于750℃进行烧成而得到的本材料的烧结体的总离子传导率优选为$2.00\times10^{-5}S\cdot cm^{-1}$以上,更优选为$4.00\times10^{-5}S\cdot cm^{-1}$以上。

[0176] 将本材料以650℃以上且低于700℃进行烧成而得到的本材料的烧结体的总离子传导率优选为$1.00\times10^{-5}S\cdot cm^{-1}$以上,更优选为$2.00\times10^{-5}S\cdot cm^{-1}$以上。

[0177] 如果该总离子传导率为上述范围,则可以说将本材料在低温下进行烧成而得到的烧结体具有充分的离子传导率。

[0178] 该总离子传导率具体可以采用下述实施例记载的方法测定。

[0179] <本电解质的制造方法>

[0180] 作为本电解质的制造方法,优选包括将上述本材料进行烧成的工序A,更优选在将上述本材料成型之后进行烧成而制成烧结体的方法。

[0181] 上述工序A中的烧成温度优选为500～900℃,更优选为600～850℃,进一步优选为650～850℃。

[0182] 由于使用本材料,因此即使在这样的低温下进行烧成,也能够得到离子传导率充分的烧结体。

[0183] 上述工序A中的烧成时间根据烧成温度而不同,优选为12～144小时,更优选为48～96小时。

[0184] 如果烧成时间为上述范围,则即使在低温下进行烧成,也能够得到离子传导率充分的烧结体。

[0185] 上述工序A中的烧成可以在大气下进行,但优选在将氧气含量调整为0～20体积%的范围的氮气和/或氩气的气氛下进行。

[0186] 另外,上述工序A中的烧成也可以在含有氢气等还原性气体的氮氢混合气体等还原性气体气氛下进行。氮氢混合气体所含有的氢气的比率例如可以举出1～10体积%。作为还原性气体,除了氢气以外,也可以使用氨气、一氧化碳气体等。

[0187] 上述工序A中,从能够容易地得到离子传导率更高的固体电解质(烧结体)等方面出发,优选对将本材料成型而得到的成型体进行烧成,更优选对将本材料冲压成型而得到的成型体进行烧成。

[0188] 作为将本材料冲压成型时的压力没有特别限制,优选为50～500MPa,更优选为100～400MPa。

[0189] 对于将本材料冲压成型而得到的成型体的形状也没有特别限制,优选为与将该成型体进行烧成而得到的烧结体(固体电解质)的用途相对应的形状。

[0190] 另外,在制造本电解质时,也可以使用本材料以外的其他成分。作为该其他成分,可以举出在全固体电池的固体电解质中使用的以往公知的材料,例如作为锂离子传导性化合物,可以举出具有NASICON型、LISICON型等结构的锂离子传导性材料。

[0191] 上述其他成分分别可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0192] 上述其他成分的使用量相对于与本材料的合计100质量%,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,优选不使用上述其他成分。

[0193] 《全固体电池》

[0194] 本发明的一个实施方式涉及的全固体电池(以下也称为“本电池”),包含具有正极活性物质的正极、具有负极活性物质的负极、以及位于所述正极与负极之间的固体电解质层,所述固体电解质层包含本电解质。

[0195] 本电池可以是一次电池,也可以是二次电池,从进一步发挥本发明的效果等方面出发,优选为二次电池,更优选为锂离子二次电池。

[0196] 本电池的结构只要包含正极、负极、以及位于该正极与负极之间的固体电解质层,就不特别限制,可以是所谓的薄膜型、层叠型、块状(bulk)型中的任一种。

[0197] ＜固体电解质层＞

[0198] 固体电解质层只要含有本电解质就没有特别限制,根据需要可以含有在全固体电池的固体电解质层中使用的以往公知的添加剂,优选由本电解质构成。

[0199] 固体电解质层的厚度可以根据想要形成的电池的结构(薄膜型等)而适当选择,优选为50nm～1000μm,更优选为100nm～100μm。

[0200] ＜正极＞

[0201] 正极只要具有正极活性物质就没有特别限制,优选举出具有正极集电体和正极活性物质层的正极。

[0202] [正极活性物质层]

[0203] 正极活性物质层只要含有正极活性物质就没有特别限制,优选包含正极活性物质和固体电解质,可以还含有导电助剂、烧结助剂等添加剂。

[0204] 正极活性物质层的厚度可以根据想要形成的电池的结构(薄膜型等)而适当选择,优选为10～200μm,更优选为30～150μm,进一步优选为50～100μm。

[0205] •正极活性物质

[0206] 作为正极活性物质,例如可以举出LiCo氧化物、LiNiCo氧化物、LiNiCoMn氧化物、LiNiMn氧化物、LiMn氧化物、LiMn系尖晶石、LiMnNi氧化物、LiMnAl氧化物、LiMnMg氧化物、LiMnCo氧化物、LiMnFe氧化物、LiMnZn氧化物、LiCrNiMn氧化物、LiCrMn氧化物、钛酸锂、磷酸金属锂、过渡金属氧化物、硫化钛、石墨、硬碳、含过渡金属的锂氮化物、氧化硅、硅酸锂、锂金属、锂合金、含Li的固溶体、锂贮藏性金属间化合物。

[0207] 其中,从与固体电解质的亲和性好、宏观导电性、微观导电性和离子传导性的平衡优异、且平均电位高、在比容量与稳定性的平衡中能够提高能量密度或电池容量等方面出发,优选LiNiCoMn氧化物、LiNiCo氧化物、LiCo氧化物,更优选LiNiCoMn氧化物。

[0208] 另外,正极活性物质可以由作为离子传导性氧化物的铌酸锂、磷酸锂或硼酸锂等被覆表面。

[0209] 正极活性物质层中使用的正极活性物质可以是1种,也可以是2种以上。

[0210] 作为上述正极活性物质的优选例,可以举出$LiM3PO_4$[M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiM5VO_4$[M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素]、$Li_2M6P_2O_7$[M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素、或者是V和O这两种元素]、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$[$2\leqslant x7\leqslant 4$、$1\leqslant y7\leqslant 3$、$0\leqslant z7\leqslant 1$、$1\leqslant y7+z7\leqslant 3$,M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素]、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$[$0\leqslant x8\leqslant 0.8$,M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素]、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2CoP_2O_7$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_4Ti_5O_{12}$。

[0211] 正极活性物质优选为粒子状。其体积基准粒度分布中的50％直径优选为0.1～30μm,更优选为0.3～20μm,进一步优选为0.4～10μm,特别优选为0.5～3μm。

[0212] 另外,正极活性物质的长径的长度相对于短径的长度之比(长径的长度/短径的长度)即纵横比优选小于3,更优选小于2。

[0213] 正极活性物质可以形成二次粒子。该情况下,一次粒子的数量基准粒度分布中的50％直径优选为0.1～20μm,更优选为0.3～15μm,进一步优选为0.4～10μm,特别优选为0.5～2μm。

[0214] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量优选为20～80体积％,更优选为30～70体积％。

[0215] 如果正极活性物质的含量为上述范围,则正极活性物质良好地发挥作用,具有能够容易地得到能量密度高的电池的倾向。

[0216] •固体电解质

[0217] 作为正极活性物质层中可使用的固体电解质,没有特别限制,可以使用以往公知的固体电解质,从进一步发挥本发明的效果等方面出发,优选使用本电解质。

[0218] 正极活性物质层中使用的固体电解质可以是1种,也可以是2种以上。

[0219] •添加剂

[0220] 作为上述导电助剂的优选例,可以举出Ag、Au、Pd、Pt、Cu、Sn等金属材料、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维等碳材料。

[0221] 作为上述烧结助剂,优选与上述化合物(b)同样的化合物。

[0222] 正极活性物质层中使用的添加剂分别可以是1种,也可以是2种以上。

[0223] •正极集电体

[0224] 正极集电体只要其材质是不引发电化学反应而传导电子的材质,就没有特别限定。作为正极集电体的材质,例如可以举出铜、铝、铁等金属单质、包含这些金属的合金、掺杂锑的氧化锡(ATO)、掺杂锡的氧化铟(ITO)等导电性金属氧化物。

[0225] 另外,作为正极集电体,也可以使用在集电体的表面设有导电性粘接层的集电体。作为该导电性粘接层,例如可以举出含有粒状导电材料或纤维状导电材料等的层。

[0226] <负极>

[0227] 负极只要具有负极活性物质就没有特别限制,优选举出具有负极集电体和负极活性物质层的负极。

[0228] [负极活性物质层]

[0229] 负极活性物质层只要含有负极活性物质就没有特别限制,优选包含负极活性物质和固体电解质,可以还含有导电助剂、烧结助剂等添加剂。

[0230] 负极活性物质层的厚度可以根据想要形成的电池的结构(薄膜型等)而适当选择,优选为10~200μm,更优选为30~150μm,进一步优选为50~100μm。

[0231] •负极活性物质

[0232] 作为负极活性物质,例如可以举出锂合金、金属氧化物、石墨、硬碳、软碳、硅、硅合金、硅氧化物SiO_n(0<n≤2)、硅/碳复合材料、在多孔碳的细孔内含有硅畴的复合材料、钛酸锂、由钛酸锂被覆了的石墨。

[0233] 其中,硅/碳复合材料和在多孔碳的细孔内含有硅畴的复合材料,比容量高,能够提高能量密度和电池容量,因此优选。更优选在多孔碳的细孔内含有硅畴的复合材料,硅伴随锂吸藏/释放的体积膨胀的缓和性优异,能够良好地维持宏观导电性、微观导电性和离子传导性的平衡。特别优选硅畴为非晶质、硅畴的尺寸为10nm以下、在硅畴附近存在来自多孔碳的细孔的、在多孔碳的细孔内含有硅畴的复合材料。

[0234] 作为上述负极活性物质的优选例,可以举出$LiM3PO_4$[M3是选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiM5VO_4$[M5是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al和Ti中的一种以上元素]、$Li_2M6P_2O_7$[M6是选自Fe、Mn、Co、Ni、Al、Ti和V中的一种以上元素,或者是V和O这两种元素]、$LiVP_2O_7$、$Li_{x7}V_{y7}M7_{z7}$[2≤x7≤4、1≤y7≤3、0≤z7≤1、1≤y7+z7≤3,M7是选自Ti、Ge、Al、Ga和Zr中的一种以上元素]、$Li_{1+x8}Al_{x8}M8_{2-x8}(PO_4)_3$[0≤x8≤0.8,M8是选自Ti和Ge中的一种以上元素]、$(Li_{3-a9x9+(5-b9)y9}M9_{x9})(V_{1-y9}M10_{y9})O_4$[M9是选自Mg、Al、Ga和Zn中的一种以上元素,M10是选自Zn、Al、Ga、Si、Ge、P和Ti中的一种以上元素,0≤x9≤1.0、0≤y9≤0.6,a9是M9的平均价数,b9是M10的平均价数]、$LiNb_2O_7$、$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_4Ti_5PO_{12}$、TiO_2、

LiSi、石墨。

[0235] 负极活性物质优选为粒子状。其体积基准粒度分布中的50％直径、纵横比、以及负极活性物质形成二次粒子的情况下的一次粒子的数量基准粒度分布中的50％直径，优选为与上述正极活性物质同样的范围。

[0236] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量优选为20～80体积％，更优选为30～70体积％。

[0237] 如果负极活性物质的含量为上述范围，则负极活性物质很好地发挥作用，具有能够容易地得到能量密度高的电池的倾向。

[0238] •固体电解质

[0239] 作为负极活性物质层中可使用的固体电解质，没有特别限制，可以使用以往公知的固体电解质，从进一步发挥本发明的效果等方面出发，优选使用本电解质。

[0240] 负极活性物质层中使用的固体电解质可以是1种，也可以是2种以上。

[0241] •添加剂

[0242] 作为上述导电助剂的优选例，可以举出Ag、Au、Pd、Pt、Cu、Sn等金属材料、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维等碳材料。

[0243] 作为上述烧结助剂，优选与上述化合物(b)同样的化合物。

[0244] 负极活性物质层中使用的添加剂分别可以为1种，也可以为2种以上。

[0245] •负极集电体

[0246] 作为负极集电体，可以使用与正极集电体同样的集电体。

[0247] ＜全固体电池的制造方法＞

[0248] 全固体电池例如可以通过公知的粉末成型法形成。例如，将正极集电体、正极活性物质层用粉末、固体电解质层用粉末、负极活性物质层用粉末和负极集电体依次重叠，同时对它们进行粉末成型，由此同时进行正极活性物质层、固体电解质层和负极活性物质层各个层的形成，以及正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层、负极活性物质层和负极集电体各自之间的连接。

[0249] 在该粉末成型时，优选一边施加与上述工序A中将本材料压制成型时的压力相同程度的压力，一边在与上述工序A中的烧成温度相同的温度下进行烧成。

[0250] 根据本发明的一个实施方式，即使制作该全固体电池时的烧成温度为低温，也能够得到发挥充分的离子传导率的全固体电池，因此能够抑制正极或负极材料等其他材料的分解或变质等，经济性优异、节省设备地制作全固体电池。

[0251] 另外，可以对正极活性物质层、固体电解质层、负极活性物质层各层分别进行上述粉末成型，在使用所得到的各层制作全固体电池时，优选对各层进行压制、烧成。

[0252] 另外，全固体电池例如也可以采用以下方法制作。

[0253] 通过在正极活性物质层形成用材料、固体电解质层形成用材料、负极活性物质层形成用材料中适当混合溶剂、树脂等，调制各层形成用糊剂，将该糊剂涂布在基片上并使其干燥，由此制作正极活性物质层用生片、固体电解质层用生片、负极活性物质层用生片。接着，从各生片上剥离基片，将正极活性物质层用生片、固体电解质层用生片和负极活性物质层用生片依次层叠，以预定压力进行热压接后，封入容器中，通过热等静压压制、冷等静压压制、静水压压制等进行加压，由此制作层叠结构体。

[0254] 然后,根据需要,在预定温度下对该层叠结构体进行脱脂处理后,进行烧成处理,制作层叠烧结体。

[0255] 该烧成处理中的烧成温度优选为与上述工序A中的烧成温度相同的温度。

[0256] 接着,根据需要,可以通过溅射法、真空蒸镀法、金属糊的涂布或浸渍等,在层叠烧结体的两个主面上形成正极集电体和负极集电体,由此制作全固体电池。

[0257] 实施例

[0258] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明。再者,本发明不限定于这些实施例。

[0259] [合成例1]$Li_4B_2O_5$的合成

[0260] 将氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为98.0%以上)和硼酸(H_3BO_3)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为99.5%以上)以锂与硼的原子数比(Li:B)成为2.00:1.00进行称量。将称量的各原料粉末用玛瑙研钵粉碎混合15分钟,得到混合物。

[0261] 将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至500℃,在500℃进行2小时烧成,得到一次烧成物。

[0262] 将所得到的一次烧成物用玛瑙研钵粉碎混合15分钟,将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至630℃,在630℃进行24小时烧成,得到二次烧成物($Li_4B_2O_5$)。

[0263] 将所得到的二次烧成物降温至室温后,从旋转烧成炉中取出,转移到除湿了的氮气气氛下保管。

[0264] [实施例1]

[0265] 向五氧化二钽(Ta_2O_5)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为99.9%)中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径3mm)粉碎2小时。

[0266] 接着,将碳酸锂(Li_2CO_3)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为99.0%以上)、粉碎了的上述五氧化二钽(Ta_2O_5)、上述合成例1中得到的$Li_4B_2O_5$、以及磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为98%以上),以锂、钽、硼和磷的原子数比(Li:Ta:B:P)如表1所示进行称量,进而为了在烧成工序中抑制副产物的生成,将磷酸氢二铵以成为表1中的磷原子量的1.065倍的量进行称量。向称量的各原料粉末中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径1mm)粉碎混合2小时,制作了固体电解质材料。

[0267] 所得到的固体电解质材料通过后述的粉末X射线衍射进行评价,为非晶质。

[0268] [实施例2]

[0269] 向五氧化二铌(Nb_2O_5)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为99.9%)中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径3mm)粉碎2小时。

[0270] 接着,在实施例1的基础上进一步使用粉碎了的上述五氧化二铌(Nb_2O_5),并且以锂、钽、铌、硼和磷的原子数比(Li:Ta:Nb:B:P)如表1所示的方式使用各原料粉末,除此以外与实施例1同样地进行制作,得到了非晶质的固体电解质材料。

[0271] [实施例3]

[0272] 在实施例1的基础上进一步使用氧化硅(SiO_2)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为

99.9%),并且以锂、钽、硼、磷和硅的原子数比(Li:Ta:B:P:Si)如表1所示的方式使用各原料粉末,除此以外与实施例1同样地进行制作,得到了非晶质的固体电解质材料。

[0273] [比较例1]

[0274] 将碳酸锂(Li_2CO_3)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为99.0%以上)、五氧化二钽(Ta_2O_5)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为99.9%)以及磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为98%以上),以锂、钽和磷的原子数比(Li:Ta:P)如表1所示的方式进行称量,进而考虑到在烧成工序中向系统外流出的锂原子,将碳酸锂以成为表1中的锂原子量的1.1倍的量进行称量,进而为了在烧成工序中抑制副产物的生成,将磷酸氢二铵以成为表1中的磷原子量的1.065倍的量进行称量。向称量的各原料粉末中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径1mm)粉碎混合2小时。

[0275] 将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至1000℃,在1000℃进行4小时烧成,得到了一次烧成物。

[0276] 将所得到的一次烧成物用玛瑙研钵粉碎混合15分钟,将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至1000℃,在1000℃进行1小时烧成,得到二次烧成物。

[0277] 向所得到的烧成物中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径1mm)粉碎混合2小时,得到非晶质的固体电解质材料。

[0278] [比较例2]

[0279] 将碳酸锂(Li_2CO_3)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为99.0%以上)、五氧化二钽(Ta_2O_5)(富士胶片和光纯药(株)制,纯度为99.9%)以及磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)(Sigma-Aldrich公司制,纯度为98%以上),以锂、钽和磷的原子数比成为1:2:1的方式进行称量,进而考虑到在烧成工序中向系统外流出的锂原子,将碳酸锂以成为表1中的锂原子量的1.1倍的量进行称量,进而为了在烧成工序中抑制副产物的生成,将磷酸氢二铵以成为表1中的磷原子量的1.065倍的量进行称量。向称量的各原料粉末中添加适量的甲苯,使用氧化锆球磨机(氧化锆球:直径1mm)粉碎混合2小时。

[0280] 将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至1000℃,在1000℃进行4小时烧成,得到了一次烧成物。

[0281] 将所得到的一次烧成物用玛瑙研钵粉碎混合15分钟,将所得到的混合物放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至1000℃,在1000℃进行1小时烧成,得到二次烧成物。

[0282] 将所得到的二次烧成物与上述合成例1中得到的$Li_4B_2O_5$以锂、钽、硼和磷的原子数比(Li:Ta:B:P)如表1所示进行称量。将称量的各原料粉末用玛瑙研钵粉碎混合30分钟,得到固体电解质材料。

[0283] 所得到的固体电解质材料通过后述的粉末X射线衍射进行评价,为结晶。

[0284] $<^{11}$B-NMR>

[0285] 使用在核磁共振分光装置(NMR;Bruker公司制,AV500NMR)上安装有4mmCP/MAS探针的装置,得到了所得的固体电解质材料的^{11}B-NMR谱。

[0286] 具体而言,测定温度设为室温,采用单脉冲法,在90°脉冲4μs、魔角(magic angle)转速10kHz的条件下进行测定。测定范围为-305～290ppm。化学位移以硼酸(H_3BO_3)为外部基准(0.3ppm)。

[0287] 将实施例1、2、3和比较例2中得到的固体电解质材料的^{11}B-NMR谱示于图1。将各个谱之中峰强度最大的峰的峰位置一并示于表1。

[0288] ＜粉末X射线衍射(XRD)＞

[0289] 使用粉末X射线衍射测定装置PanalyticalMPD(Spectris(株)制),对所得到的固体电解质材料进行X射线衍射测定(Cu-Kα射线(输出:45kV、40mA),衍射角2θ＝10～50°的范围,台阶宽度:0.013°,入射侧Sollerslit:0.04rad,入射侧Anti-scatter slit:2°,受光侧Sollerslit:0.04rad,受光侧Anti-scatter slit:5mm),得到X射线衍射(XRD)图形。对于所得到的XRD图形,使用公知的分析软件RIETAN-FP(可以从制作者泉富士夫的主页“RIETAN-FP・VENUS系统分发文件”(http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html)获得)进行Rietveld分析,由此确认晶体结构。

[0290] 将实施例1和比较例2中得到的固体电解质材料的XRD图形分别示于图2和图3。

[0291] 在表1中,将与图2同样没能观察到峰(为宽峰图形)、非晶质的情况设为“非晶质”,将如图3那样在20°≤2θ≤40°的范围能够确认的具有最大强度的衍射峰的半值宽为0.15°以下的情况设为“结晶”。

[0292] ＜颗粒的制作＞

[0293] 使用片剂成型机,利用液压机对所得到的固体电解质材料施加40MPa的压力,由此形成直径为10mm、厚度为1mm的圆盘状成型体,然后通过CIP(冷等静压)对圆盘状成型体施加300MPa的压力,由此制作颗粒。

[0294] ＜烧结体的制作＞

[0295] 将所得到的颗粒放入氧化铝器皿中,使用旋转烧成炉((株)Motoyama制),在空气(流量:100mL/分钟)的气氛下,以升温速度为10℃/分钟的条件升温至表1的总电导率一栏记载的温度(650℃、700℃、750℃或850℃),在该温度下进行96小时烧成,得到烧结体。

[0296] 将所得到的烧成物降温至室温后,从旋转烧成炉中取出,转移到除湿了的氮气气氛下保管。

[0297] ＜总电导率＞

[0298] 通过在所得到的烧结体的两面上使用溅射机形成金层,得到离子传导率评价用的测定颗粒。

[0299] 将所得到的测定颗粒,在测定前在25℃的恒温槽中保持2小时。接着,在25℃下,使用阻抗分析仪(SolartronAnalytical公司制,型号:1260A),在振幅为25mV的条件下,进行频率为1Hz～10MHz的范围内的AC阻抗测定。使用装置附带的等效电路分析软件ZView,用等效电路对所得到的阻抗谱进行拟合,求出晶粒内和晶界处的各锂离子传导率,将它们合计,由此算出总电导率。结果示于表1。另外,使用比较例1中得到的固体电解质材料以650℃烧成而得到的烧结体的总电导率过低,没有得到测定值。

[0300]

表1

	原子数比（原子%）						固体电解质材料状态	^{11}B NMR峰位置	总电导率（S·cm^{-1}）			
	Li	B	Si	P	Nb	Ta			850°C	750°C	700°C	650°C
实施例1	12.2	2.5	0.0	7.2	0.0	14.3	非晶质	-9.3	7.59×10^{-4}	2.36×10^{-4}	2.64×10^{-4}	3.62×10^{-5}
实施例2	12.2	2.5	0.0	7.2	1.4	12.9	非晶质	-9.3	4.78×10^{-4}	—	1.17×10^{-4}	—
实施例3	13.5	2.5	1.4	5.7	0.0	14.1	非晶质	-9.1	—	—	4.37×10^{-5}	—
比较例1	8.3	0.0	0.0	8.3	0.0	16.7	非晶质	无	1.87×10^{-4}	6.67×10^{-7}	3.85×10^{-7}	测定下限之外
比较例2	12.2	2.5	0.0	7.2	0.0	14.3	结晶	-0.1	2.31×10^{-6}	—	1.75×10^{-9}	—

[0301] 由表1可知，含有锂、钽、硼、磷和氧作为构成元素，并且^{11}B-NMR的峰之中峰强度最大的峰的峰位置在-15.0～-5.0ppm的范围内的固体电解质材料，即使在900℃以下的低温

下进行烧成,也能够得到总电导率充分的烧结体。

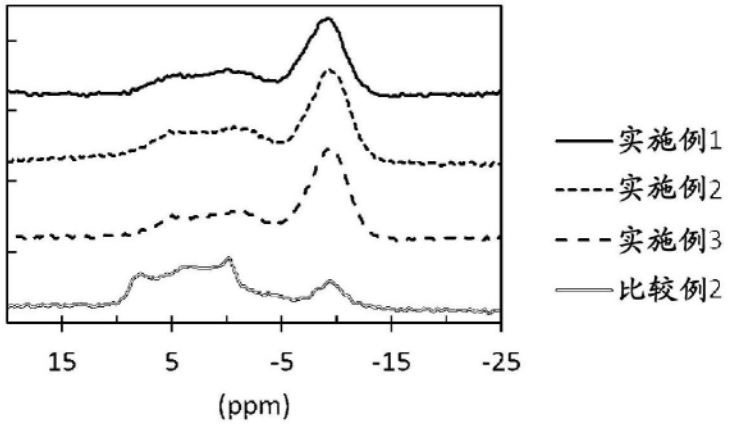
实施例1
实施例2
实施例3
比较例2
15
5
-5
-15
-25
(ppm)

图1

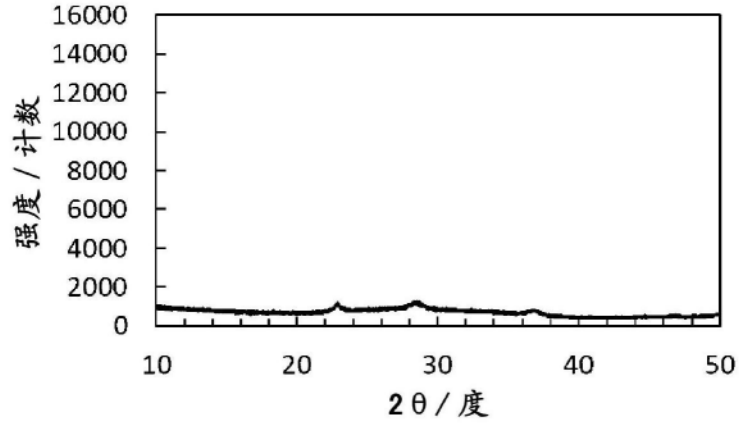
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
强度 / 计数
10
20
30
40
50
2θ / 度

图2

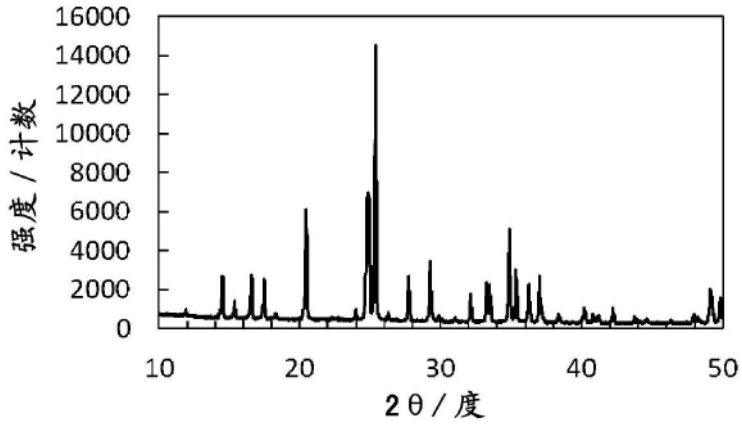
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
强度 / 计数
10
20
30
40
50
2θ / 度

图3