



(10) 申请公布号 CN 118749151 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 08

(21) 申请号 202280092072.6

(22) 申请日 2022.09.30

(30) 优先权数据

2022-058652 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036679 2022.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188470 JA 2023.10.05

(71) 申请人 TDK株式会社

地址 日本

(72) 发明人 竹内启子 山口裕介 铃木翔太

永富绚加

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 杨琦 尹明花

(51) Int.Cl.

H01M 10/0585 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

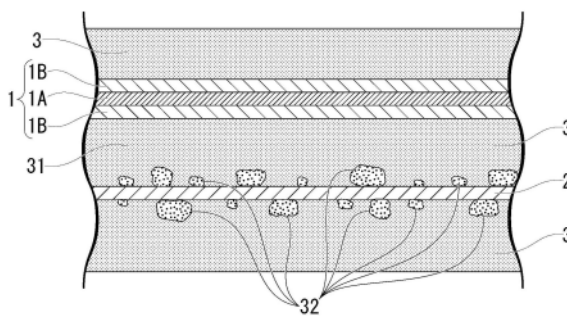
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

全固体二次电池

(57) 摘要

一种全固体二次电池,其特征在于,具备烧结体,该烧结体具有:正极层、负极层、以及夹持于上述正极层和上述负极层之间的固体电解质层,上述固体电解质层包含:由下述式(1)所示的电解质构成的主相;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相,上述副相的至少一部分与上述负极层和上述固体电解质层的界面的一部分相接。 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (1) (式(1)满足 $0 < x < 1$ 。)



1. 一种全固体二次电池,其特征在于,
具备烧结体,该烧结体具有:正极层、负极层、以及夹持于所述正极层和所述负极层之间的固体电解质层,
所述固体电解质层包含:由下述式(1)所示的电解质构成的主相;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相,
所述副相的至少一部分与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接,
$$\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4 \text{ (1)}$$

式(1)满足 $0 < x < 1$ 。
2. 根据权利要求1所述的全固体二次电池,其中,
所述固体电解质层中的所述副相的体积比例为1体积%以上10体积%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的全固体二次电池,其中,
所述副相由粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒形成。
4. 根据权利要求1所述的全固体二次电池,其中,
与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接而存在的副相的比例大于与所述正极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接而存在的副相的比例。
5. 根据权利要求1所述的全固体二次电池,其中,
所述固体电解质层中的所述主相的体积与所述副相的体积之和为90体积%以上。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固体二次电池,其中,
所述负极层含有选自Ag、Pd、Au和Pt中的任一种金属。

全固体二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及全固体二次电池。

[0002] 本申请基于2022年3月31日申请于日本的特愿2022—058652号主张优先权,并将其内容引用于此。

背景技术

[0003] 近年来,电子技术的发展迅速,实现了便携式电子设备的小型轻量化、薄型化、多功能化。与之伴随地,对于成为电子设备的电源的电池,强烈期望小型轻量化、薄型化、可靠性的提高。因此,使用固体电解质作为电解质的全固体二次电池备受关注。目前,作为全固体二次电池的固体电解质,主要使用硫化物固体电解质和氧化物固体电解质。

[0004] 硫化物固体电解质因为塑化性优异,所以通过压粉,能够形成固体电解质和活性物质的界面。但是,硫化物固体电解质因为与水反应时产生硫化氢,所以在安全性方面存在问题。

[0005] 另一方面,氧化物固体电解质不会由于与水的反应而产生硫化氢,所以是安全的。但是,对于氧化物固体电解质而言,为了得到高的离子传导率,需要使其致密化,因此,需要在高温下进行烧结。但是,在用于形成致密的固体电解质层的烧结中,氧化物固体电解质与活性物质产生反应,有时会在氧化物固体电解质和活性物质的界面上生成离子传导性低的反应层。

[0006] 作为即使在为了致密化而以高温烧结的情况下,相对于活性物质也比较稳定的氧化物固体电解质,已知有LSP0 ($\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$) (参照非专利文献1)。但是,LSP0存在离子传导率低至 $1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 台(参照非专利文献2)这样的问题。

[0007] 作为提高LSP0的离子传导率的技术,已知有添加硼作为烧结助剂的方法。例如,在非专利文献1中记载了,通过向LSP0中添加硼酸锂,促进烧结,从而提高离子传导率。

[0008] 另外,作为内部电阻低、电容大的锂离子二次电池,专利文献1中记载了:在正极层、负极层、及固体电解质层中含有由锂和硼构成的化合物的全固体型的锂离子二次电池。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本国专利第6455807号公报(B)

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:《固态离子学(Solid State Ionics)》283(2015)109—114

[0014] 非专利文献2:《离子学(Ionics)》7(2001)469—473

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 目前,在全固体二次电池中,要求更进一步增大电容。

[0017] 本发明是鉴于上述问题而研发的,其目的在于,提供一种大电容的全固体二次电

池。

[0018] 用于解决问题的技术方案

[0019] 为了解决上述问题,提供以下的技术方案。

[0020] [1]一种全固体二次电池,其特征在于,具备烧结体,该烧结体具有正极层、负极层、以及夹持于所述正极层和所述负极层之间的固体电解质层,所述固体电解质层包含:由下述式(1)所示的电解质构成的主相;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相,所述副相的至少一部分与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接。

[0021] $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (1)

[0022] (式(1)满足 $0 < x < 1$ 。)

[0023] [2]根据[1]所记载的全固体二次电池,其中,所述固体电解质层中的所述副相的体积比例为1体积%以上10体积%以下。

[0024] [3]根据[1]或[2]所记载的全固体二次电池,其中,所述副相由粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒形成。

[0025] [4]根据[1]所记载的全固体二次电池,其中,与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接而存在的副相的比例大于与所述正极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接而存在的副相的比例。

[0026] [5]根据[1]所记载的全固体二次电池,其中,所述固体电解质层中的所述主相的体积与所述副相的体积之和为90体积%以上。

[0027] [6]根据[1]~[3]中任一项所记载的全固体二次电池,其中,所述负极层含有选自Ag、Pd、Au和Pt中的任一种金属。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明的全固体二次电池具有固体电解质层,该固体电解质层包含:含有式(1)所示的电解质的主相(第一相);和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相(第二相),副相以与负极层和固体电解质层的界面的一部分相接的方式存在。在本发明的全固体二次电池中,固体电解质层中的副相成为离子的授受中的反应的起点,因此,电容大。

附图说明

[0030] 图1是表示本发明的全固体二次电池的一例的截面示意图。

[0031] 图2是将图1所示的全固体二次电池10的一部分放大表示的截面示意图。

[0032] 图3是表示本发明的全固体二次电池的另一例的截面示意图。

具体实施方式

[0033] 本发明人为了解决上述问题,并且为了提供大电容的全固体二次电池,着眼于固体电解质层,如下所示,重复地进行了深入研究。

[0034] 首先,本发明人研究了使用下述式(1)所示的电解质和含硼化合物作为固体电解质层的材料的情况。

[0035] $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (1)

[0036] (式(1)满足 $0 < x < 1$ 。)

[0037] 在非专利文献1中记载有一种全固体型的锂离子二次电池,其中,使用了式(1)所

示的电解质、锂化合物 Li_2CO_3 、以及硼化合物 H_3BO_4 作为固体电解质层的材料。但是,在非专利文献1所记载的技术中,得不到具有充分大的电容的全固体二次电池。

[0038] 因此,本发明人等着眼于固体电解质层中所含的含硼化合物的化学组成及分布,进一步进行了研究。

[0039] 其结果发现,只要将固体电解质层制成如下即可,即,固体电解质层包含:含有式(1)所示的电解质的主相;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相,且副相以与负极层和固体电解质层的界面的一部分相接的方式存在,从而完成了本发明。

[0040] 在具有这种固体电解质层的全固体二次电池中,与负极层和固体电解质层的界面的一部分相接地存在的副相成为锂离子的授受中的反应的起点。其结果,估计成为了电容大的全固体二次电池。

[0041] 此外,在非专利文献1中没有关于使用含有锂、硼以及氧的含硼化合物例如硼酸锂等作为固体电解质层的材料而制造的全固体二次电池、及其电容的记载,目前,还未确认使用含有锂、硼以及氧的含硼化合物作为固体电解质层的材料的全固体二次电池中的电容提高效果。

[0042] 以下,适当参照附图对本实施方式的全固体二次电池进行详细说明。以下说明中使用的附图中,为了容易理解本发明的特征,方便起见,有时将成为特征的部分放大表示。因此,各构成要素的尺寸比率等有时与实际不同。以下的说明中示例的材料、尺寸等只是一例,本发明不限于这些,能够在不改变其宗旨的范围内适当变更并实施。

[0043] [全固体二次电池]

[0044] 图1是表示本发明的全固体二次电池的一例的截面示意图。图2是将图1所示的全固体二次电池的一部分放大表示的截面示意图。

[0045] 在图1中,附图标记10表示本实施方式的全固体二次电池。图1所示的全固体二次电池10具有层叠体4、第一外部端子5、以及第二外部端子6。第一外部端子5及第二外部端子6由导电材料形成。第一外部端子5及第二外部端子6与层叠体4的相对的面分别相接。第一外部端子5及第二外部端子6沿与层叠体4的层叠面交叉(正交)的方向延伸。

[0046] 层叠体4具有正极层1、负极层2、以及夹持于正极层1和负极层2之间的固体电解质层3。层叠体4是将正极层1和负极层2经由固体电解质层3层叠并烧结而成的烧结体。层叠体4中所含的正极层1及负极层2的层数可以分别各为一层,也可以分别各为两层以上。如图1所示,固体电解质层3不仅处于正极层1和负极层2之间,还处于正极层1和第二外部端子6之间、负极层2和第一外部端子5之间。另外,如图1所示,正极层1的一端与第一外部端子5连接。负极层2的一端与第二外部端子6连接。

[0047] 全固体二次电池10通过在正极层1和负极层2之间经由固体电解质层3的离子的授受而进行充电或放电。在本实施方式中,举例说明图1所示的层叠型的全固体二次电池10。

[0048] [固体电解质层]

[0049] 通过从外部施加的电场,固体电解质层3能够使离子移动。固体电解质层3例如传导锂离子,阻碍电子的移动。固体电解质层3包含:含有下述式(1)所示的固体电解质的主相;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相。

[0050] $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (1)

[0051] (式(1)满足 $0 < x < 1$ 。)

[0052] 主相含有式(1)所示的固体电解质。式(1)所示的固体电解质是,即使在为了致密化而以高温烧结的情况下,相对于活性物质也比较稳定的化合物。因此,本实施方式的全固体电池10不易劣化,可靠性优异。式(1)所示的固体电解质只要满足 $0 < x < 1$ 即可,成为相对于活性物质进一步更稳定的固体电解质,因此,更优选满足 $0.3 \leq x \leq 0.8$ 。形成主相的式(1)所示的固体电解质可以是仅为一种,也可以是式(1)中的x不同的两种以上的固体电解质,能够根据全固体电池10所要求的特性等必要而适当地确定。

[0053] 主相也可以仅由式(1)所示的固体电解质构成。在主相中,也可以在不损害本发明效果的范围内包含式(1)所示的电解质以外的化合物。作为式(1)所示的电解质以外的化合物,例如,可举出作为固体电解质而使用的公知的化合物。具体而言,也可以是式(1)中的P的一部分被选自Ti、Co、Mn、Ni中的至少一种元素取代的化合物。

[0054] 在主相中也可以含有源自例如烧结助剂、形成正极层1和/或负极层2的活性物质材料等的化合物和/或元素。

[0055] 副相由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成。形成副相的含硼化合物只要是含有锂、硼以及氧的化合物即可,也可以是不仅含有锂、硼以及氧,还含有磷、碳等元素的化合物。上述的含硼化合物优选为烧结体,也可以是例如 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 $\text{B}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ 、 LiBPO_4 等。上述的含硼化合物也可以是含有锂、硼、磷以及氧的玻璃。为了成为电容更大的全固体二次电池10,形成副相的含硼化合物特别优选为 Li_3BO_3 。形成副相的上述的含硼化合物可以是仅为一种,也可以为两种以上,能够根据全固体二次电池10所要求的特性等必要而适当确定。

[0056] 在本实施方式中,从提高形成固体电解质层3时的生产力、提高成品率等制造上的理由考虑,作为固体电解质层3的材料,在使用式(1)所示的电解质以及成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物的同时,也可以并用烧结助剂。在该情况下,在固体电解质层3的主相中,也可以含有在用于制造层叠体4的烧成工序等中未被除去而残留的源自烧结助剂的化合物(该化合物不是含有锂、硼以及氧的化合物)和/或元素。另外,在该情况下,副相也可以包含:含有锂、硼以及氧的含硼化合物;和在用于制造层叠体4的烧成工序等中未被除去而残留的源自烧结助剂的化合物(该化合物不是含有锂、硼以及氧的化合物)和/或元素。

[0057] 作为烧结助剂,只要具有烧结性改善效果即可,能够使用公知的烧结助剂。具体而言,作为烧结助剂,可举出例如含有锌(Zn)、铋(Bi)等的化合物等。

[0058] 如图2所示,本实施方式的全固体二次电池10中的固体电解质层3由层状地形成于正极层1和负极层2之间的整个区域的主相31、和颗粒状的多个副相32构成。

[0059] 在本实施方式的全固体二次电池10中的固体电解质层3中,副相32以与负极层2和固体电解质层3的界面的一部分相接的方式存在。其结果,例如,与副相存在于固体电解质层3中的与负极层2的界面的整个面的全固体二次电池、以及副相大致均匀地存在于固体电解质层3的整体中的全固体二次电池相比,本实施方式的全固体二次电池10的电容更大。

[0060] 成为大电容的全固体二次电池的理由还未确定,但估计是由例如固体电解质层3中的副相32成为锂离子的授受中的反应的起点发挥作用而引起的。

[0061] 在本实施方式的全固体二次电池10中,固体电解质层3中所含的副相32的全部优选以与负极层2和固体电解质层3的界面相接的方式存在。在该情况下,所有的副相32均作为在固体电解质层3中锂离子的授受中的反应的起点发挥作用,因此,成为电容更大的全固体二次电池10。在本实施方式的全固体二次电池10中,也可以是:在得到本发明效果的范围

内,存在不与负极层2和固体电解质层3的界面相接的副相32。

[0062] 副相32也可以由多个颗粒(块)构成。这些多个颗粒的簇的一部分也可以与固体电解质层3和正极层1的界面相接。在该情况下,所述多个颗粒中的与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接的副相颗粒的比例(体积比例)也可以大于所述多个颗粒中的与所述正极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接的副相颗粒的比例。

[0063] 固体电解质层中所含的副相颗粒中的与所述负极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接的副相颗粒的比例(体积比例)、和固体电解质层中所含的副相颗粒中的与所述正极层和所述固体电解质层的界面的一部分相接的副相颗粒的比例(体积比例)之比,可以为1以上,也可以为1.5以上。

[0064] 另外,在本实施方式的全固体二次电池10中的固体电解质层3中,主相31层状地形成于正极层1和负极层2之间的整个区域,因此,副相32不与正极层1相接。其结果,副相32作为在固体电解质层3中锂离子的授受中的反应的起点更有效地发挥作用,成为电容更大的全固体二次电池10。

[0065] 对于固体电解质层3中所含的副相32的形状及大小没有特别的限定,例如,可以为薄片状,也可以如图2所示为颗粒状。如图2所示,在多个副相32存在于固体电解质层3中的情况下,多个副相32的形状及大小可以是大致均匀的,也可以是不均匀的。

[0066] 如图2所示,在沿着固体电解质3和负极层2的界面分散有多个颗粒状的副相32的情况下,副相32作为在固体电解质层3中锂离子的授受中的反应的起点更有效地发挥作用,因此,成为电容更大的全固体二次电池10。

[0067] 存在于固体电解质3中的副相32优选为平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒,更优选为平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的颗粒。在副相32为平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒的情况下,副相32的比表面积充分大。因此,副相32作为锂离子的授受中的反应的起点更有效地发挥作用。而且,在副相32为平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒的情况下,主相31的离子传导不易被副相32阻碍。由于这些理由,在副相32为平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒的情况下,成为具有进一步更大的电容的全固体二次电池10。

[0068] 固体电解质层3中所含的副相32的体积的比例优选为1体积%以上10体积%以下,更优选为1体积%以上5体积%以下,进一步优选为1体积%以上3体积%以下。当副相32的体积的比例为1体积%以上时,副相32充分存在于固体电解质层3中,因此,副相32作为锂离子的授受中的反应的起点更有效地发挥作用。因此,成为电容更大的全固体二次电池10。另外,在副相32的体积的比例为1体积%以上的情况下,成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物通过烧结并结合而成的副相32容易成为粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的颗粒,故而优选。另外,当副相32的体积的比例为10体积%以下时,成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物通过烧结并结合,容易形成在面方向上被分割的副相32。其结果,多个颗粒状的副相32沿着固体电解质3和负极层2的界面分散,容易形成在相邻的副相32之间及副相32和正极活性物质层1B之间配置有主相31的固体电解质层3,成为电容更大的全固体二次电池10。另外,当副相32的体积的比例为10体积%以下时,成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物通过烧结并结合而成的副相32容易成为粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的颗粒,故而优选。

[0069] 固体电解质层3中的主相31的体积与副相32的体积之和也可以为90体积%以上。该和也可以为100体积%以下。

[0070] [正极层]

[0071] 如图1所示,正极层1例如具有正极集电体1A和正极活性物质层1B。如图1所示,正极活性物质层1B可以形成于正极集电体1A的两面,也可以仅形成于一面。

[0072] (正极集电体)

[0073] 正极集电体1A的导电率高。正极集电体1A例如包含银、钯、金、铂、铝、铜、镍、不锈钢、铁等金属及它们的合金、导电性树脂等导电材料。正极集电体1A也可以包含例如钴酸锂(LiCoO_2)、锂钒化合物(LiV_2O_5 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVPO_4)等正极活性物质。

[0074] (正极活性物质层)

[0075] 正极活性物质层1B包含正极活性物质。正极活性物质层1B也可以包含导电助剂、固体电解质。

[0076] (正极活性物质)

[0077] 关于正极活性物质,只要其能够可逆地进行锂离子的释放及吸藏、锂离子的脱离及插入即可,没有特别的限定。例如,能够使用公知的锂离子二次电池中使用的正极活性物质。

[0078] 正极活性物质例如优选为选自复合过渡金属氧化物、过渡金属复合氧化物中的一种或两种以上。

[0079] 作为正极活性物质,可举出例如钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锂锰尖晶石(LiMn_2O_4)、及以通式: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a \leq 1$, M表示选自Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr中的一种以上的元素)表示的复合金属氧化物、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等。

[0080] 作为正极活性物质,也可以使用不含有锂的正极活性物质。对于不含有锂的正极活性物质而言,能够以如下方式使用:预先在负极层2中配置掺杂有金属锂和/或锂离子的负极活性物质,并且将全固体二次电池10从放电开始工作。作为不含有锂的正极活性物质,可举出例如金属氧化物(MnO_2 、 V_2O_5 等)等。

[0081] (导电助剂)

[0082] 关于导电助剂,只要是使正极活性物质层1B内的电子传导性良好的物质即可,没有特别的限定,能够使用公知的导电助剂。关于导电助剂,可举出例如石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管等的碳系材料,金、铂、银、钯、铝、铜、镍、不锈钢、铁等金属,ITO(氧化铟锡)等传导性氧化物,或它们的混合物等。导电助剂也可以是粉体、纤维的各形态。

[0083] (固体电解质)

[0084] 正极活性物质层1B中所含的固体电解质使正极活性物质层1B内的离子传导率良好。作为固体电解质,能够使用一种或混合使用两种以上的公知的固体电解质。作为固体电解质,也可以包含与形成上述的固体电解质层3的化合物相同的化合物。

[0085] [负极层]

[0086] 图1所示的负极层2兼作负极集电体和负极活性物质层。负极层2呈现比正极活性物质低的电位。负极层2优选含有选自银(Ag)、钯(Pd)、金(Au)及铂(Pt)中的任一种金属。这是由于Ag、Pd、Au及Pt即使是在大气气氛中进行用于制作层叠体4的烧结工序时也不溶解且不易氧化。负极层2可以由上述任一种金属构成,也可以由含有上述任一种金属的合金构成。

[0087] 负极层2特别优选含有AgPd合金。这是由于与负极层2相接地存在的固体电解质层3中所含的副相32作为锂离子的授受中的反应的起点更有效地发挥作用,从而使电容进一步增大。另外,在负极层2含有AgPd合金的情况下,会成为能量密度高的全固体二次电池10,故而优选。作为AgPd合金,例如,能够使用以摩尔比8:2 (Ag: Pd) 的比例含有Ag和Pd的合金。

[0088] 负极层2也可以包含:由上述任一种金属构成的金属颗粒和/或由含有上述任一种金属的合金构成的合金颗粒;和选自导电助剂、固体电解质中任一种以上。

[0089] (导电助剂)

[0090] 导电助剂使负极层2的电子传导性良好。作为导电助剂,能够使用与正极活性物质层1B相同的材料。

[0091] (固体电解质)

[0092] 负极层2中所含的固体电解质使负极层2内的离子传导良好。作为固体电解质,能够使用一种或混合使用两种以上的公知的固体电解质。作为固体电解质,也可以包含与形成上述的固体电解质层3的化合物相同的化合物。

[0093] [全固体二次电池的制造方法]

[0094] 接着,对本实施方式的全固体二次电池10的制造方法进行说明。

[0095] 首先,制作层叠体4。层叠体4例如能够使用同时烧成法或逐次烧成法制作,优选使用同时烧成法制作。同时烧成法是将形成各层的材料层叠后,通过一并烧成而制作层叠体4的方法。逐次烧成法是每当形成各层时进行烧成的方法。同时烧成法能够通过比逐次烧成法更少的作业工序制作层叠体4。另外,通过同时烧成法制作的层叠体4比使用逐次烧成法制作的层叠体4更致密。以下,举例采用同时烧成法制作层叠体4的情况来说明层叠体4的制造方法。

[0096] 首先,将构成层叠体4的正极集电体1A、正极活性物质层1B、固体电解质层3、负极层2的各材料进行膏化,制造与各层的材料对应的膏。

[0097] 在本实施方式中,作为固体电解质层3的膏,制造包含式(1)所示的电解质的第一膏,并且制造包含成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物的第二膏。第一膏用于形成主相31。第二膏用于形成副相32。

[0098] 第一膏例如通过将由式(1)所示的电解质构成的颗粒、和根据需要所含有的烧结助剂进行膏化而得到。由式(1)所示的电解质构成的颗粒能够通过公知的制造方法制造。

[0099] 第二膏例如通过将含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒、和根据需要所含有的烧结助剂进行膏化而得到。第二膏也可以根据需要还包含由式(1)所示的电解质构成的颗粒。

[0100] 作为用作第二膏的材料的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒,例如,能够使用平均粒径为 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒,优选使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒。当上述的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,在将含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒进行膏化的情况下,含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒在膏中不易凝聚,故而优选。当上述的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,平均粒径充分小,容易生成比表面积大的多个副相32。其结果,更有效地得到由副相32产生的作为锂离子的授受的反应起点的作用。上述的平均粒径能够根据副相32的组成、粒径、烧成工序中的加热温度及烧成时间等适当确定。

[0101] 对用于制造层叠体4的各材料进行膏化的方法没有特别的限定,例如,能够采用向

载体中混合各材料的粉末而得到膏的方法。在此,载体是液相中的介质的总称。本实施方式的载体中包含溶剂、粘结材料(粘合剂)、增塑剂。作为溶剂,例如能够使用二氢松油醇。作为粘合剂,例如能够使用乙基纤维素。

[0102] 接着,制作生片。生片以如下方式得到:即,在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜等的基材上涂布按各个材料制作的膏,根据需要干燥后,将基材剥离。对于膏的涂布方法没有特别的限定,例如,能够采用丝网印刷、涂布、转印、刮刀法等公知的方法。

[0103] 接着,将按各个材料制作的生片以期望的顺序及层叠数量进行层叠,制从而作层叠片。在层叠生片时,根据需要进行对准及切断等。例如,在制作并联型或串联并联型的电池的情况下,优选以正极集电体1A的端面和负极集电体2A的端面不一致的方式进行对准,并将各个生片进行层叠。

[0104] 成为层叠片的生片也可以是预先制作的固体电解质层单元、正极单元、以及成为负极层2的生片。

[0105] 作为正极单元的制作顺序,首先,通过丝网印刷在PET膜等的基材之上印刷正极活性物质层1B用的膏并干燥,形成正极活性物质层1B。接着,通过丝网印刷在正极活性物质1B之上印刷正极集电体1A用的膏并干燥,形成正极集电体1A。接着,通过丝网印刷在正极集电体1A之上印刷正极活性物质层1B用的膏并干燥,形成正极活性物质层1B。然后,通过剥离PET膜,得到正极单元。正极单元是依次层叠有正极活性物质层1B、正极集电体1A及正极活性物质层1B的生片。

[0106] 另外,关于固体电解质层单元,通过刮刀法在PET膜等基材之上涂布第一膏并干燥,从而形成为片状。接着,通过刮刀法在使用第一膏制作的片之上涂布第二膏并干燥,从而形成为片状。固体电解质层单元是层叠有使用第一膏制作的片和使用第二膏制作的片的生片。

[0107] 接着,将所制作的正极单元和成为负极层2的生片经由固体电解质层单元进行层叠。此时,固体电解质层单元中的使用第二膏制作的片以与成为负极层2的生片面对面的方式配置并层叠。由此,得到依次层叠有正极活性物质层1B、正极集电体1A、正极活性物质层1B、使用第一膏制作的片、使用第二膏制作的片、成为负极层2的生片、使用第二膏制作的片、使用第一膏制作的片的层叠片。

[0108] 此外,在层叠正极单元、固体电解质层单元、以及成为负极层2的生片时,以正极单元仅延伸到层叠片的一个端面、并且成为负极层2的生片仅延伸到层叠片的相反侧的端面的方式,交替错开地进行层叠。

[0109] 接着,对所制作的层叠用片一并加压,提高各层的密合性,制成层叠体。加压能够通过例如模压机、温等静压机(WIP)、冷等静压机(CIP)、等静压机等进行。关于加压,优选一边加热一边进行加压。加压时的加热温度例如能够设为40~95℃。

[0110] 接着,使用切割装置切断加压后得到的层叠基板,设为层叠芯片。然后,对得到的层叠芯片进行脱粘合剂及烧成工序。由此,得到由烧结体构成的层叠体4。

[0111] 脱粘合剂及烧成工序例如能够在陶瓷台上载置层叠体来进行。脱粘合剂及烧成工序例如是在大气气氛下加热到550℃~1100℃的工序。加热时间(烧成时间)例如能够设为0.1小时~6小时。脱粘合剂及烧成工序中的加热温度及烧成时间能够根据构成层叠体4的各层的组成等而适当确定。

[0112] 在本实施方式中,通过进行脱粘合剂及烧成工序,第二膏中所含的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒彼此接合,从而被一体化。由此,以与负极层2面对面的方式配置的使用第二膏制作的片(形成于使用第一膏制作的片之上的涂布膜)在面方向缩小并被分断,生成颗粒状的副相32,在相邻的副相32之间形成主相31。成为副相32的含有锂、硼以及氧的含硼化合物不易与成为主相31的式(1)所示的电解质固溶,也作为固体电解质层3的烧结助剂发挥作用。其结果,多个颗粒状的副相32沿着固体电解质3和负极层2的界面分散,形成在相邻的副相32之间及副相32和正极活性物质层1B之间配置有主相31的固体电解质层3。

[0113] 脱粘合剂及烧成工序中的加热温度优选为550℃~1100℃,更优选为600℃~1000℃。当脱粘合剂及烧成工序中的加热温度为550℃以上时,促进第二膏中所含的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒彼此的接合。由此,以与负极层2面对面的方式配置的使用第二膏制作的片容易在面方向上缩小并被分断。其结果,多个颗粒状的副相32沿着固体电解质3和负极层2的界面分散,容易形成在相邻的副相32之间及副相32和正极活性物质层1B之间配置有主相31的固体电解质层3。另外,当烧成工序中的加热温度为1100℃以下时,能够防止成为副相32的含有锂、硼以及氧的含硼化合物和成为主相31的式(1)所示的电解质成为固溶体。

[0114] 也可以将烧结后的层叠体4(烧结体)与氧化铝等研磨材料一起装入到圆筒型的容器中,通过滚筒研磨的方法进行研磨。由此,能够进行层叠体4的角部的倒角。层叠体4的研磨也可以采用喷砂法来进行。喷砂法能够仅削减层叠体4表面的特定部分,故而优选。

[0115] 接着,在所制作的层叠体4的相互相对的侧面分别形成第一外部端子5及第二外部端子6。第一外部端子5及第二外部端子6能够分别使用溅射法、浸渍法、丝网印刷法、喷涂法等方法形成。

[0116] 通过经由以上的工序,能够制造全固体二次电池10。

[0117] 在本实施方式中,在全固体二次电池10的制造方法中,适当改变下述(1)~(7)的条件中的任意一个以上的条件。由此,得到具有副相32的体积的比例及副相32的粒径在期望的范围内的固体电解质层3的全固体二次电池10。

[0118] (1) 第二膏中所含的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的组成。

[0119] (2) 第二膏中所含的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的平均粒径。

[0120] (3) 在第二膏包含由式(1)所示的电解质构成的颗粒的情况下,由式(1)所示的电解质构成的颗粒的组成。

[0121] (4) 在第二膏包含由式(1)所示的电解质构成的颗粒的情况下,第二膏中所含的由式(1)所示的电解质构成的颗粒与含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的比例。

[0122] (5) 使用第一膏制作的片和使用第二膏制作的片的厚度之比。

[0123] (6) 第一膏中所含的由式(1)所示的电解质构成的颗粒的组成。

[0124] (7) 脱粘合剂及烧成工序中的加热温度及烧成时间。

[0125] 在本实施方式中,也可以是:以代替第二膏中所含的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的方式,或者在使用含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的同时,使用通过烧成而成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的一种或两种以上的化合物和/或通过烧成而成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的由一种或两种以上的元素构成的颗粒。

[0126] 作为用作第二膏的材料成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物和/或元

素,可举出例如氧化硼、硼酸、氢氧化硼、硼酸锂、氧化锂、碳酸锂、磷酸锂等。成为这些含硼化合物的化合物的颗粒(粉末)和/或元素的颗粒(粉末)能够通过公知的制造方法制造,能够根据作为目标物的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的组成,使用一种或混合使用两种以上。

[0127] 作为成为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的化合物和/或元素的颗粒,例如,能够使用平均粒径为 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒,优选使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的颗粒。当上述的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,在将上述的化合物和/或元素的颗粒膏化的情况下,上述的化合物和/或元素的颗粒在膏中不易凝聚,故而优选。当上述的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,颗粒的比表面积充分大,由此,在烧成工序中,良好地进行生成含有锂、硼以及氧的含硼化合物的反应,故而优选。另外,当上述的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,平均粒径充分小,容易生成比表面积大的多个副相32。其结果,更有效地得到由副相32产生的作为锂离子的授受的反应的起点的功能。上述的平均粒径能够根据副相32的组成、粒径、烧成工序中的加热温度及烧成时间等而适当确定。

[0128] 图1及图2所示的本实施方式的全固体二次电池10具备烧结体,该烧结体具有正极层1、负极层2、以及夹持于正极层1和负极层2之间的固体电解质层3,固体电解质层3包含:含有式(1)所示的电解质的主相31;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相32。而且,副相32以与负极层2和固体电解质层3的界面的一部分相接的方式存在。因此,在本实施方式的全固体二次电池10中,固体电解质层3中的副相32成为锂离子的授受中的反应的起点。其结果,成为电容大的全固体二次电池10。

[0129] 以上,参照附图对本发明的实施方式进行了详细叙述,但各实施方式中的各结构及它们的组合等为一例,能够在不脱离本发明宗旨的范围内,进行结构的附加、省略、置换、及其它的变更。

[0130] 例如,在上述的实施方式的全固体二次电池10中,如图1所示,举例说明了负极层2兼作负极集电体和负极活性物质层的情况,但本发明的全固体二次电池中的负极层也可以分别具有负极集电体和负极活性物质层。

[0131] 图3是表示本发明的全固体二次电池的另一例的截面示意图。图在3所示的全固体二次电池20中,对与上述的图1所示的全固体二次电池10相同的部件标注相同的附图标记,并省略说明。图3所示的全固体二次电池20与图1所示的全固体二次电池10的不同之处仅在于负极层21。

[0132] 图3所示的全固体二次电池20中的负极层21例如具有负极集电体2A和负极活性物质层2B。负极活性物质层2B可以如图3所示形成于负极集电体2A的两面,也可以仅形成于一面。

[0133] (负极集电体)

[0134] 负极集电体2A与正极集电体1A相同。具体而言,作为负极集电体2A,例如,能够使用包含银、钯、金、铂、铝、铜、镍、不锈钢、铁等金属及它们的合金、导电性树脂等导电材料的物质。

[0135] (负极活性物质层)

[0136] 负极活性物质层2B包含负极活性物质。负极活性物质层2B也可以包含导电助剂、固体电解质。作为可以包含于负极活性物质层2B中的导电助剂、固体电解质,能够使用与图

1所示的全固体二次电池10的负极层2中所含的物质相同的物质。

[0137] (负极活性物质)

[0138] 负极活性物质是能够吸藏并释放离子的化合物。负极活性物质是呈现比正极活性物质低的电位的化合物。作为负极活性物质,能够使用与正极活性物质相同的材料。考虑负极活性物质的电位和正极活性物质的电位来确定全固体二次电池10中使用的负极活性物质及正极活性物质。

[0139] 图3所示的全固体二次电池20例如能够通过以下所示的方法来制造。

[0140] 即,使用以下所示的负极单元来代替上述的实施方式中制作的成为负极层2的生片,除此以外,能够通过图1及图2所示的全固体二次电池10的制造方法相同的方法来进行制造。

[0141] 负极单元能够以与在上述的实施方式中制作的正极单元相同的顺序制作。具体而言,首先,通过丝网印刷在PET膜等的基材之上印刷负极活性物质层2B用的膏并干燥,形成负极活性物质层2B。接着,通过丝网印刷在负极活性物质层2B之上印刷负极集电体2A用的膏并干燥,形成负极集电体2A。接着,通过丝网印刷在负极集电体2A之上印刷负极活性物质层2B用的膏并干燥,形成负极活性物质层2B。然后,通过剥离PET膜,得到负极单元。负极单元是依次层叠有负极活性物质层2B、负极集电体2A、及负极活性物质层2B的生片。

[0142] 在图3所示的全固体二次电池20中,与图1及图2所示的全固体二次电池10相同,也具有固体电解质层3,该固体电解质层3包含:含有式(1)所示的电解质的主相31;和由含有锂、硼以及氧的含硼化合物构成的副相32,并且,副相32以与负极层2和固体电解质层3的界面的一部分相接的方式存在。因此,图3所示的全固体二次电池20中,与图1及图2所示的全固体二次电池10相同,固体电解质层3中的副相32也成为锂离子的授受中的反应的起点,因此,成为电容大的全固体二次电池。

[0143] 实施例

[0144] 实施例1

[0145] (固体电解质层的膏的制作)

[0146] 作为固体电解质层的膏,通过下述方法制造了第一膏和第二膏。

[0147] (第一膏)

[0148] 将由 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (式(1)中的x为0.5)构成的颗粒、乙基纤维素、以及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,制作包含15体积%的由 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (式(1)中的x为0.5)构成的颗粒的实施例1的第一膏。

[0149] (第二膏)

[0150] 将作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的由 $\text{Li}_3\text{B}_3\text{O}_3$ (硼酸三锂)构成的颗粒、乙基纤维素、以及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,制作包含2体积%的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的实施例1的第二膏。

[0151] (正极集电体膏的制作)

[0152] 将由以摩尔比8:2(Ag:Pd)的比例含有Ag和Pd的Ag-Pd合金构成的粉末、乙基纤维素、以及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,制作实施例1的正极集电体膏。

[0153] (正极活性物质层膏的制作)

[0154] 将钴酸锂(LiCoO_2)、乙基纤维素、以及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,

制作包含15体积%的钴酸锂 (LiCoO_2) 颗粒的实施例1的正极活性物质层膏。

[0155] (负极层膏的制作)

[0156] 将由以摩尔比8:2 (Ag: Pd) 的比例含有Ag和Pd的Ag-Pd合金构成的粉末、乙基纤维素、以及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合, 制作包含15体积%的AgPd粉末的实施例1的负极层膏。

[0157] 上述的各膏中使用的乙基纤维素为粘合剂。二氢松油醇为溶剂。

[0158] (正极单元的制作)

[0159] 在由PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜构成的基材上, 采用丝网印刷以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布正极活性物质层膏, 以 80°C 干燥5分钟。在干燥后的正极活性物质层膏上, 采用丝网印刷以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布正极集电体膏, 以 80°C 干燥5分钟。在干燥后的正极集电体膏上, 采用丝网印刷以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布正极活性物质层膏, 以 80°C 干燥5分钟后, 从基材剥离。由此, 得到依次层叠有正极活性物质层、正极集电体、以及正极活性物质层正极单元。

[0160] (固体电解质层单元的制作)

[0161] 在由PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜构成的基材上, 采用丝网印刷以 $20\mu\text{m}$ 的厚度涂布第一膏, 以 80°C 干燥10分钟。在干燥后的第一膏上, 采用丝网印刷以 $1\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二膏, 以 80°C 干燥5分钟后, 从基材剥离。由此, 得到层叠有使用第一膏制作的片和使用第二膏制作的片的固体电解质层单元。

[0162] (成为负极层的生片的制作)

[0163] 在由PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜构成的基材上, 采用丝网印刷, 以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布负极层膏, 以 80°C 干燥5分钟后, 从基材剥离。由此, 得到成为负极层的生片。

[0164] (全固体二次电池的制作)

[0165] 将4张正极单元和4张成为负极层的生片以夹着固体电解质层单元的方式交替层叠, 得到成为层叠体4的层叠片。此时, 层叠片内的固体电解质层单元中的使用第二膏制作的片以与成为负极层的生片面对面的方式配置。另外, 以层叠片的最上表面及最下表面成为固体电解质层单元的方式进行层叠。另外, 以正极单元仅延伸到层叠片的一个端面、且成为负极层的生片仅延伸到相反侧的端面的方式, 错开地进行层叠。

[0166] 接着, 将所制作的层叠片一并加压, 使用切割装置切断, 制作层叠芯片。然后, 对层叠芯片进行脱粘合剂-烧成, 得到由烧结体构成的实施例1的层叠体。在脱粘合剂时, 将层叠芯片在大气气氛下以 500°C 对层叠体加热处理10小时, 由此, 进行层叠芯片的脱粘合剂处理。烧成在大气气氛下以 900°C 进行1小时。

[0167] 接着, 通过Au溅射法, 在所制作的层叠体的相互相对的侧面分别形成第一外部端子及第二外部端子。

[0168] 通过以上的工序得到了图1所示的实施例1的全固体二次电池10。

[0169] 实施例2

[0170] 将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例 (体积%) 设为实施例1的3倍来制作固体电解质层单元, 除此以外, 与实施例1同样地进行, 得到实施例2的全固体二次电池10。

[0171] 实施例3

[0172] 将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例 (体积%) 设为实

实施例1的15倍来制作固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例3的全固体二次电池10。

[0173] 实施例4

[0174] 将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例(体积%)设为实施例1的0.5倍来制作固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例4的全固体二次电池10。

[0175] 实施例5

[0176] 使用平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂)构成的颗粒作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒来制作第二膏,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例5的全固体二次电池10。

[0177] 实施例6

[0178] 使用平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂)构成的颗粒作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒来制作第二膏,将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例(体积%)设为实施例1的0.1倍,在干燥后的第一膏上以 $10\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二膏,由此制作固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例6的全固体二次电池10。

[0179] 实施例7

[0180] 使用平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂)构成的颗粒作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒来制作第二膏,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例7的全固体二次电池10。

[0181] 实施例8

[0182] 将负极层变更为由Cu/钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)构成的结构,且将烧成气氛变更为氮气气氛,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例8的全固体二次电池10。关于负极层的形成方法,按照以下的顺序进行。

[0183] 首先,将钛酸锂粉末、乙基纤维素及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,制作包含15体积%的钛酸锂颗粒的第二负极膏。接着,将Cu粉末、乙基纤维素及二氢松油醇添加到球磨机中进行湿式混合,制作包含15体积%的Cu颗粒的负极集电体膏。

[0184] 接着,在由PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜构成的基材上,采用丝网印刷以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二负极层膏,以 80°C 干燥5分钟后,涂布负极集电体膏,干燥5分钟后,以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二负极层膏,以 80°C 干燥5分钟,然后,从基材剥离。由此,得到依次层叠有第二负极层/负极集电体层/第二负极层的负极层。

[0185] 实施例9

[0186] 作为固体电解质层的膏,使用了将实施例1的第一膏和第二膏以由 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (式(1)中的x为0.5)构成的颗粒与含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比成为100:1的方式进行了混合的膏,以此来代替代替第一膏,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例9的全固体二次电池10。

[0187] 实施例10

[0188] 作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒使用平均粒径 $1\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂)构成的颗粒来制作第二膏,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例10的全固体二

次电池10。

[0189] 实施例11

[0190] 作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒使用平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂) 构成的颗粒制作第二膏,除此以外,与实施例6同样地进行,得到实施例11的全固体二次电池10。

[0191] 实施例12

[0192] 作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒使用平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂) 构成的颗粒制作第二膏,除此以外,与实施例6同样地进行,得到实施例13的全固体二次电池12。

[0193] 实施例13

[0194] 将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例(体积%)设为实施例1的10倍来制作固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例13的全固体二次电池10。

[0195] 实施例14

[0196] 将第二膏中的含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比例(体积%)设为实施例1的11倍来制作固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例14的全固体二次电池10。

[0197] 实施例15

[0198] 使用了平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 的由 Li_3BO_3 (硼酸三锂) 构成的颗粒作为含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒,除此以外,与实施例1同样地进行,从而制作第二膏。

[0199] 接着,在固体电解质层单元的制作中,在由PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜构成的基材上,采用丝网印刷以 $10\mu\text{m}$ 的厚度涂布第一膏,以 80°C 干燥10分钟,在干燥后的第一膏上,采用丝网印刷以 $1\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二膏,以 80°C 干燥5分钟后,从基材剥离,以此进行第一固体电解质层单元的制作。

[0200] 接着,以 $10\mu\text{m}$ 的厚度涂布第一膏,以 80°C 干燥10分钟,在干燥后的第一膏上,采用丝网印刷以 $1.25\mu\text{m}$ 的厚度涂布第二膏,以 80°C 干燥5分钟后,从基材剥离,以此进行第二固体电解质层单元的制作。

[0201] 将第一固体电解层单元和第二固体电解层单元以固体电解质层彼此面对面的方式贴附,由此,得到依次层叠有厚度 $1\mu\text{m}$ 的使用第二膏制作的片、厚度 $20\mu\text{m}$ 的使用第一膏制作的片、以及厚度 $1.25\mu\text{m}$ 的使用第二膏制作的片的第三固体电解质层单元。

[0202] 另外,以第一固体电解质单元与成为负极层的生片面对面、且第二固体电解质单元与成为正极层的生片面对面的方式配置第三固体电解质单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例15的全固体二次电池10。

[0203] 实施例16

[0204] 将第二固体电解层单元的第二膏设为 $1\mu\text{m}$ 的厚度,除此以外,与实施例15同样地进行,得到实施例16的全固体二次电池10。

[0205] 实施例17

[0206] 将第二固体电解层单元的第二膏设为 $0.8\mu\text{m}$ 的厚度,除此以外,与实施例15同样地进行,得到实施例17的全固体二次电池10。

[0207] 实施例18

[0208] 将第二固体电解层单元的第二膏设为 $0.7\mu\text{m}$ 的厚度,除此以外,与实施例15同样地进行,得到实施例18的全固体二次电池10。

[0209] 比较例1

[0210] 使用通过以下所示的方法制作的成为固体电解质层的层叠用片来代替固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例1的全固体二次电池10。

[0211] 在由PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜构成的基材上,采用丝网印刷以 $20\mu\text{m}$ 的厚度涂布实施例1的第一膏,以 80°C 干燥10分钟后,从基材剥离。由此,得到成为固体电解质层的层叠用片。

[0212] 比较例2

[0213] 使用通过以下所示的方法制作的成为固体电解质层的生片来代替固体电解质层单元,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例2的全固体二次电池10。

[0214] 将实施例1的第一膏和第二膏以由 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ (式(1)中的 x 为0.5)构成的颗粒和含有锂、硼以及氧的含硼化合物的颗粒的体积比成为100:1的方式进行混合,由此制作比较例2的固体电解质层的膏。

[0215] 而且,在由PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜构成的基材上,采用丝网印刷以 $20\mu\text{m}$ 的厚度涂布固体电解质层的膏,以 80°C 干燥10分钟后,从基材剥离。由此,得到比较例2的成为固体电解质层的生片。

[0216] 比较例3

[0217] 除了使用 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 作为固体电解质以外,与实施例1同样地进行,得到比较例3的全固体二次电池10。

[0218] 关于这样得到的实施例1~18及比较例1~比较例3的全固体二次电池10,在表1~表3中示出负极层的组成。

[0219]

[表 1]

	负极层的组成	主相	副相的存在部位	固体电解质层中的副相的体积比例(体积%)	形成副相的粒径(μm)	固体电解质中的主相和副相之和(%)	初始电容(μA)
实施例 4	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	0.5	0.5	100	4
实施例 1	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.5	100	6
实施例 2	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	3	0.5	100	8
实施例 13	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	10	0.5	100	7
实施例 14	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	11	0.5	100	6
实施例 3	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	15	0.5	100	4
比较例 1	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	不存在副相	-	-	100	2
比较例 2	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	大致均匀地存在于固体电解质层的整体中	1	0.5	100	2
比较例 3	AgPd	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.5	100	5

[0220]

[表 2]

	负极层的组成	主相	副相的存在部位	固体电解质层中的副相的体积比例(体积%)	形成副相的粒径(μm)	固体电解质中的主相和副相之和(%)	初始电容(μA)
实施例 7	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.05	100	4
实施例 5	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.2	100	5
实施例 10	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	1	100	5
实施例 11	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	3	100	4.5
实施例 12	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	3.2	100	4.2
实施例 6	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	5	100	4
实施例 8	LTO/Cu	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.5	100	4
实施例 9	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接、以及大致均匀地存在于固体电解质层的整体中	2	0.5	100	3
比较例 1	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	不存在副相	-	-	100	2
比较例 2	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	大致均匀地存在于固体电解质层的整体中	1	0.5	100	2
比较例 3	AgPd	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.5	100	5

[0221]

[表 3]

	负极层的组成	主相	副相的存在部位	固体电解质层中的副相的体积比例(体积%)	副相的比例 负极层界面/ 正极层界面	形成副相 的粒径 (μm)	固体电解质中 的主相和副相 之和(%)	初始电容 (μA)
实施例 7	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接	1	0.05	-	100	4
实施例 15	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和正极负极层的界面的一部分相接	2.25	0.8	0.05	100	3
实施例 16	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和正极负极层的界面的一部分相接	2	1	0.05	100	3.5
实施例 17	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和正极负极层的界面的一部分相接	1.8	1.2	0.05	100	3.7
实施例 18	AgPd	$\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	与固体电解质层和正极负极层的界面的一部分相接	1.7	1.5	0.05	100	3.8

[0222] 另外,关于实施例1~18及比较例1~比较例3的全固体二次电池10,通过以下所示的方法,求得副相的存在部位、固体电解质层中的副相的体积比例(体积%)、副相的粒径(μ

m)。将其结果在表1~3中示出。

[0223] 切断全固体二次电池10使截面露出,利用截面抛光机(CP)得到研磨截面。对于全固体二次电池10,以分割从层叠面观察层叠体时的第一外部端子和第二外部端子之间的大致中央部的方式,进行切断。然后,利用扫描电子显微镜(SEM)以5000倍观察所得到的截面,得到10个视场的反射电子图像。

[0224] 根据得到的10个视场的反射电子图像的对比度,分别判别正极层、负极层、固体电解质层中的主相和副相。

[0225] 然后,确认在固体电解质层中是否存在副相。另外,在固体电解质层中存在副相的情况下,调查其存在部位是否与固体电解质层和负极层的界面的一部分相接。

[0226] 另外,对于在固体电解质层中存在副相的全固体二次电池10,将各反射电子图像转换为黑白图像并进行二值化。然后,测定各视场内的相当于副相的部分的像素数,分别相加。接着,通过以下所示的公式,对每个视场计算副相的体积比例,并将10个视场的平均值设为副相的体积比例(体积%)。

[0227] 副相的体积比例(体积%) = (视场内的副相的像素数/视场内整体的像素数) × 100

[0228] 另外,在固体电解质层中存在副相的全固体二次电池10中,对于上述的10个视场的反射电子图像,分别提取通过对比度判别的副相,计算各个粒径的平均值,并设为副相的粒径(μm)。在副相的截面形状不是圆形(截面图中为无定形)的情况下,将副相的长轴方向的直径设为粒径。

[0229] 另外,对于实施例1~18及比较例1~比较例3的全固体二次电池10,通过以下所示的方法求出初始电容(μA)。将其结果在表1~表3中示出。

[0230] (初始电容(μA)的测定)

[0231] 电容为放电电容,在60℃的环境下,以10 μA 的恒流进行恒流充电(CC充电)直至成为3.9V的电池电压,然后,以10 μA 的恒流进行放电(CC放电)直至成为0V的电池电压,将以上工序设为一个循环,测定重复进行十个循环工序后的第十个循环的放电电容(μAh)。

[0232] 如表1~表3所示,确认到:实施例118的全固体二次电池10在固体电解质层中包含副相,副相以与负极层和固体电解质层的界面的一部分相接的方式存在。

[0233] 另外,与固体电解质层中不存在副相的比较例1的全固体二次电池、及副相大致均匀地存在于固体电解质层的整体中的比较例2的全固体二次电池相比,实施例1~18的全固体二次电池10初始电容大。估计其理由是因为:在实施例1~18的全固体二次电池10中,在固体电解质层中的与负极层的界面存在成为锂离子的授受中的反应的起点的副相。

[0234] 特别是,在固体电解质层中的副相的体积的比例为1体积%的实施例1、及副相的体积的比例为3体积%的实施例2中,与副相的体积的比例为0.5体积%的实施例4、及副相的体积的比例为15体积%的实施例3相比,初始电容更大。

[0235] 另外,在固体电解质层中的副相的粒径为0.5 μm 的实施例1中,与副相的粒径为0.2 μm 的实施例5、及副相的粒径为0.05 μm 的实施例7相比,初始电容更大。

[0236] 另外,在固体电解质层中的副相的粒径为0.5 μm 的实施例1中,与副相的粒径为5 μm 的实施例6、及副相的粒径为1 μm 的实施例10相比,初始电容更大。

[0237] 产业上的可利用性

- [0238] 能够提供与现有的电池相比安全性更高、电容更大的全固体电池。
- [0239] 附图标记说明
- [0240] 1 正极层 ;1A 正极集电体;1B 正极活性物质层;
- [0241] 2、21 负极层 ;2A 负极集电体;2B 负极活性物质层;
- [0242] 3 固体电解质层 ;4 层叠体 ;5 第一外部端子;
- [0243] 6第二外部端子;10、20全固体二次电池;31主相;32副相。

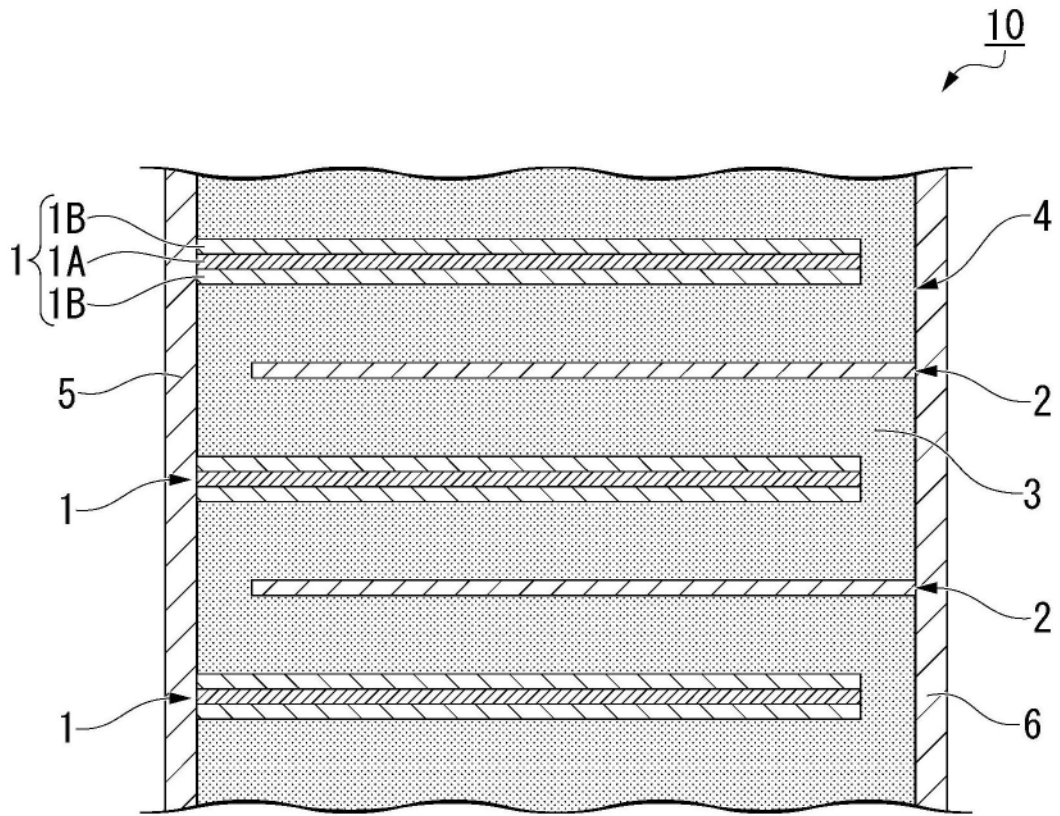


图1

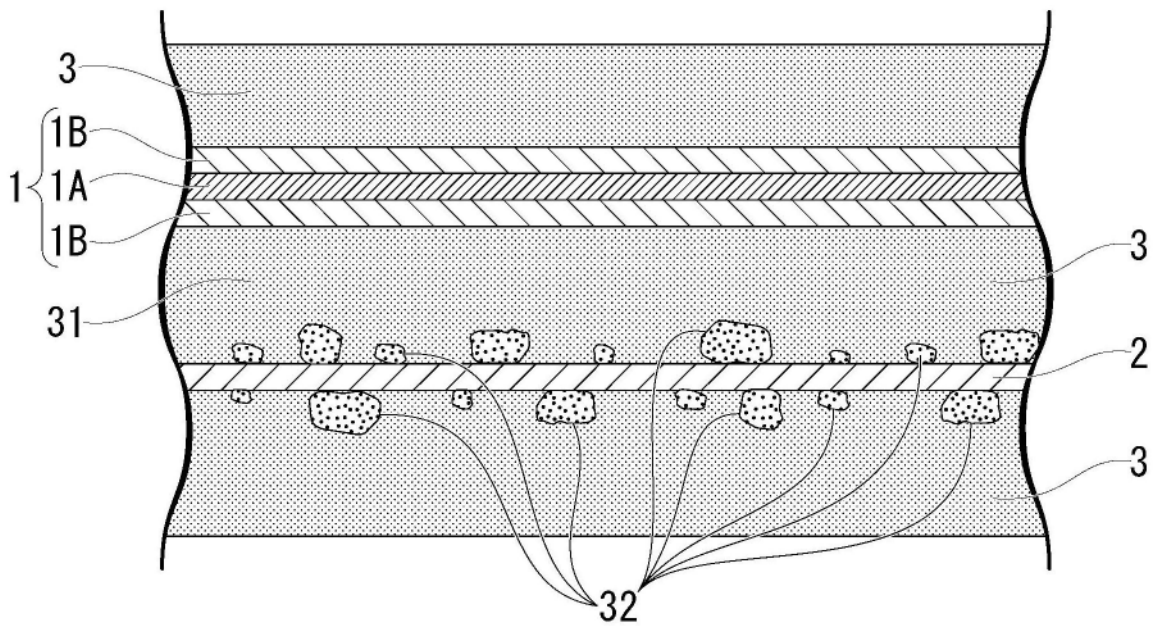


图2

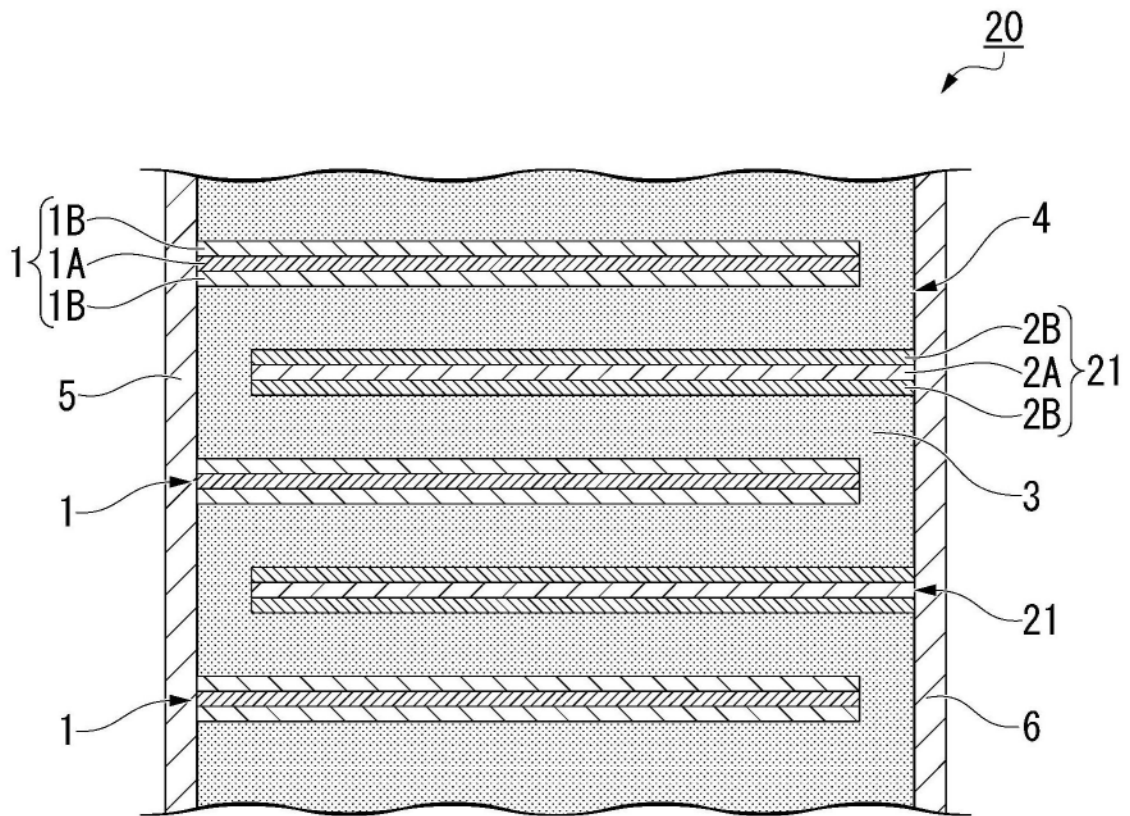


图3