



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108780919 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201780016324.6

(22)申请日 2017.03.09

(30)优先权数据

2016-048271 2016.03.11 JP

2017-034652 2017.02.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/009358 2017.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/155011 JA 2017.09.14

(71)申请人 东京电力控股株式会社

地址 日本东京都

申请人 公立大学法人首都大学东京

(72)发明人 道畑日出夫 金村圣志 庄司真雄

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 包跃华 金玉兰

(51)Int.Cl.

H01M 10/0562(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/139(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 10/0585(2006.01)

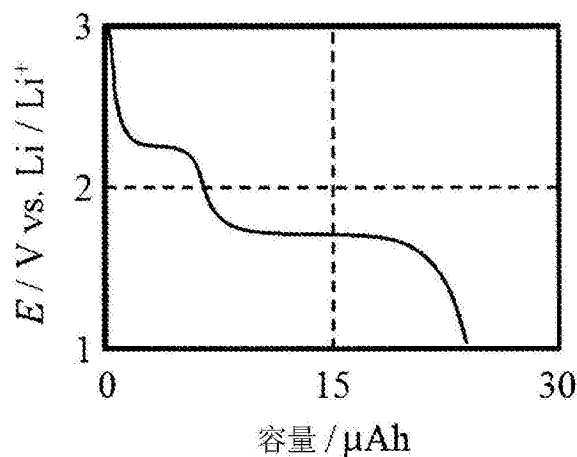
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

全固态锂硫电池及其制造方法

(57)摘要

提供一种即使反复进行充放电循环,也减少电池性能的下降,在电池破损的情况下不产生有毒气体等,且不需要附加用于管理水分和/或氧的浓度的设备等的全固态锂硫电池及其制造方法。通过使用含有硫和导电材料的正极、含有锂金属的负极、以及作为介于正极和负极之间的电解质层的氧化物系固态电解质,从而得到高性能且性能劣化低的全固态锂硫电池。在氧化物系固态电解质成形体的正极侧涂覆含有硫的正极浆料,并使正极浆料干燥而形成正极,之后将该氧化物系固态电解质成形体载置于成为负极的锂箔之上而使锂箔紧密贴合。由此,能够有效地组装使氧化物系固态电解质介于正极和负极之间的构成的电池单元。



1. 一种全固态锂硫电池, 其具备: 正极, 含有硫和导电材料; 负极, 含有锂金属; 以及介于正极和负极之间的固态电解质的层, 所述全固态锂硫电池的特征在于,

所述固态电解质是氧化物系固态电解质, 且在正极与固态电解质的层之间不具有电子传导层。

2. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
所述氧化物系固态电解质是锂复合氧化物。

3. 根据权利要求2所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
锂复合氧化物是锂-镧-锆复合氧化物。

4. 根据权利要求3所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
锂-镧-锆复合氧化物是还含有选自铝、钽、铌和铪的一种以上的元素的复合氧化物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
所述正极以70/30~95/5 (质量比) 含有硫和导电性炭黑。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
所述正极还含有粘合剂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
所述负极是锂箔。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的全固态锂硫电池, 其特征在于,
所述全固态锂硫电池的动作温度为110℃以下。

9. 一种汽车, 其特征在于, 搭载了权利要求1~8中任一项所述的全固态锂硫电池。

10. 一种电力储存系统, 其特征在于,

从权利要求1~8中任一项所述的全固态锂硫电池向电力网供应电力, 或者, 从电力网向所述全固态锂硫电池供应电力。

11. 一种全固态锂硫电池的制造方法, 所述全固态锂硫电池具有含有硫的正极、含有锂金属的负极以及介于正极和负极之间的氧化物系固态电解质的层,

所述全固态锂硫电池的制造方法的特征在于, 包括:

在氧化物系固态电解质成形体的正极侧留出形成正极的部分而粘贴遮蔽胶带的步骤;

在氧化物系固态电解质成形体的正极侧的未被遮蔽胶带覆盖的部分涂覆含有硫的正极浆料, 并将所述正极浆料均匀地推开, 进行真空干燥而使其固化, 然后除掉遮蔽胶带而在氧化物系固态电解质成形体上形成正极的步骤; 以及

在负极集电体上载置锂箔, 以使负极面与锂箔接触的方式载置氧化物系固态电解质成形体, 并进一步在正极上载置正极集电体而组装成单元的步骤。

12. 根据权利要求11所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,

在以使负极面与锂箔接触的方式载置氧化物系固态电解质成形体之后, 包括对锂箔进行加热处理而使所述锂箔紧密贴合于所述固态电解质成形体的步骤。

13. 根据权利要求11或12所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,
所述氧化物系固态电解质是锂-镧-锆复合氧化物。

14. 根据权利要求13所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,
锂-镧-锆复合氧化物是还含有选自铝、钽、铌和铪的一种以上的元素的复合氧化物。

15. 根据权利要求11~14中任一项所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,

所述正极浆料是由由70质量%~95质量%的硫和5质量%~30质量%的导电性炭黑构成的混合物添加有机溶剂进行浆料化而成。

16. 根据权利要求15所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,
所述有机溶剂是锂离子电池用有机溶剂。

17. 根据权利要求11~16中任一项所述的全固态锂硫电池的制造方法, 其特征在于,
所述正极集电体是不锈钢箔或铝箔, 所述负极集电体是铜箔。

全固态锂硫电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用固态电解质作为电解质的全固态锂硫电池及其制造方法。具体地,涉及以含有硫与导电性炭黑的混合物的正极、含有锂金属的负极、和由锂复合氧化物构成的固态电解质为构成材料的全固态锂硫电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,AV设备、个人电脑等电子设备和/或通信设备等的便携化、无线化急速发展。作为这些电子设备和/或通信设备的电源,要求使用能量密度高且负载特性优异的二次电池,高电压、高能量密度,且循环特性也优异的锂二次电池的应用正在扩大。

[0003] 另一方面,随着电动车的普及和自然能源利用的推进,需要能量密度更大的电池,期望开发代替以 LiCoO_2 等锂复合氧化物为正极材料的锂离子二次电池的锂二次电池。

[0004] 由于硫具有 1675mAh/g 的极高的理论容量密度,所以以硫为正极材料的锂-硫电池(以下,称为Li-S电池)是具有在理论上能够达到最高能量密度的可能性的电池。该Li-S电池的开发虽然处于基础研究阶段,但很多大学和厂商等都在研究开发。

[0005] 在使用有机电解液作为Li-S电池的电解质的情况下,因在充放电时等硫分子和/或反应中间体(多硫化锂等)等在有机电解液中溶解并扩散而引起自放电的发生和/或负极的劣化,因此,存在电池性能下降这样的问题。

[0006] 因此,提出了向电解液添加盐酸和/或硝酸等酸而改良电解液的方法(参照专利文献1)、使用在科琴黑中含有硫纳米粒子而成的复合体作为正极材料的方法(参照专利文献2)等。然而,在这些方法中,由于电解质自身为液态,所以无法完全抑制硫分子和/或多硫化物离子溶解于电解液的情况,存在无法获得充分的效果的情况。

[0007] 作为解决这样的电解液的课题的方法,考虑使用固态电解质的方法。可是,基本上没有进行使用氧化物系固态电解质作为固态电解质的研究,即使有研究,也是使用 LiCoO_2 等化学性质稳定的材料,虽然电池性能的下降整体上减少,但电池性能自身有变差的趋势。

[0008] 因此,作为Li-S电池的固态电解质,通常采用硫化物系固态电解质(参照专利文献3)。硫化物系固态电解质与其他固态电解质相比内部电阻低,并具有显示出高能量密度的趋势,但由充放电循环引起的电池性能的劣化剧烈,在寿命和/或安全性等上遗留有课题。

[0009] 此外,硫化物系固态电解质因化学稳定性差、与电极材料发生反应等而存在导电率的下降变得剧烈的情况。进一步地,由于硫化物系固态电解质与水分和/或氧发生反应而产生硫化氢和/或氧化硫等有毒气体,所以需要在能够管理水分和/或氧的手套箱内实施硫化物系固态电解质的制作和/或电池的组装这样的安全对策。此外,由于强度也低,所以要慎重进行容易裂缝、剥离的处理。另外,还存在需要采取在电池破损的情况下,也使硫化物系固态电解质不会简单地暴露于外部气体那样的电池结构和/或将吸收所产生的有毒气体的部件组装在电池内等措施的课题。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

- [0012] 专利文献1:日本特开2013-114920号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2012-204332号公报
[0014] 专利文献3:日本特开2015-179615号公报

发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 本发明的目的在于提供一种即使反复进行充放电循环,也减少电池性能的下降,在电池破损的情况下不产生有毒气体等,且不需要用于管理水分和/或氧的浓度的特别的设备等的全固态锂硫电池及其制造方法。

[0017] 技术方案

[0018] 为了解决上述课题,本发明人等进行了锐意研究,结果发现通过使用氧化物系固态电解质作为电解质,并且作为该氧化物系固态电解质优选采用锂-镧-锆复合氧化物,从而得到高性能且性能劣化低的固态电池。

[0019] 进一步地,发现通过在对氧化物系固态电解质进行成形而制作的成形体的一面的预定位置涂覆含有硫的正极浆料,并使正极浆料干燥而形成正极,然后在该氧化物系固态电解质成形体的另一面载置成为负极的锂箔等金属锂,从而能够有效地组装使氧化物系固态电解质介于正极和负极之间的构成的电池单元,并实现本发明。

[0020] 即,本发明如下。

[0021] (1) 一种全固态锂硫电池,具备:正极,含有硫和导电材料;负极,含有锂金属;以及介于正极和负极之间的固态电解质的层,所述全固态锂硫电池的特征在于,

[0022] 所述固态电解质是氧化物系固态电解质,且在正极与固态电解质的层之间不具有电子传导层。

[0023] (2) 根据(1)所述的全固态锂硫电池,所述氧化物系固态电解质是锂复合氧化物。

[0024] (3) 根据(2)所述的全固态锂硫电池,锂复合氧化物是锂-镧-锆复合氧化物。

[0025] (4) 根据(3)所述的全固态锂硫电池,锂-镧-锆复合氧化物是还含有选自铝、钽、铌和铍的一种以上的元素的复合氧化物。

[0026] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的全固态锂硫电池,所述正极以70/30~95/5(质量比)含有硫和导电性炭黑。

[0027] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的全固态锂硫电池,所述正极还含有粘合剂。

[0028] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的全固态锂硫电池,所述负极是锂箔。

[0029] (8) 根据(1)~(7)中任一项所述的全固态锂硫电池,所述全固态锂硫电池的动作温度为110℃以下。

[0030] (9) 一种汽车,搭载了(1)~(8)中任一项所述的全固态锂硫电池。

[0031] (10) 一种电力储存系统,从(1)~(8)中任一项所述的全固态锂硫电池向电力网供应电力,或者,从电力网向所述全固态锂硫电池供应电力。

[0032] (11) 一种全固态锂硫电池的制造方法,所述全固态锂硫电池具有含有硫的正极、含有锂金属的负极以及介于正极和负极之间的氧化物系固态电解质的层,

[0033] 所述全固态锂硫电池的制造方法的特征在于,包括:

[0034] 在氧化物系固态电解质成形体的正极侧保留形成正极的部分而粘贴遮蔽胶带的

步骤;

[0035] 在氧化物系固态电解质成形体的正极侧的未被遮蔽胶带覆盖的部分涂覆含有硫的正极浆料,并将所述正极浆料均匀地推开,进行真空干燥而使其固化,之后,除掉遮蔽胶带而在氧化物系固态电解质成形体上形成正极的步骤;以及

[0036] 在负极集电体上载置锂箔,以使负极面与锂箔接触的方式载置氧化物系固态电解质成形体,并进一步在正极上载置正极集电体而组装成单元的步骤。

[0037] (12) 根据(11)所述的全固态锂硫电池的制造方法,在以使负极面与锂箔接触的方式载置氧化物系固态电解质成形体之后,包括对锂箔进行加热处理而使所述锂箔紧密贴合于所述固态电解质成形体的步骤。

[0038] (13) 根据(11)或(12)所述的全固态锂硫电池的制造方法,所述氧化物系固态电解质是锂-镧-锆复合氧化物。

[0039] (14) 根据(13)所述的全固态锂硫电池的制造方法,锂-镧-锆复合氧化物是还含有选自铝、钽、铌和铋的一种以上的元素的复合氧化物。

[0040] (15) 根据(11)~(14)中任一项所述的全固态锂硫电池的制造方法,所述正极浆料是向由70质量%~95质量%的硫和5质量%~30质量%的导电性炭黑构成的混合物添加有机溶剂进行浆料化而成。

[0041] (16) 根据(15)所述的全固态锂硫电池的制造方法,所述有机溶剂是锂离子电池用有机溶剂。

[0042] (17) 根据(11)~(16)中任一项所述的全固态锂硫电池的制造方法,所述正极集电体是不锈钢箔或铝箔,所述负极集电体是铜箔。

[0043] 技术效果

[0044] 本发明的全固态锂硫电池使用由锂复合氧化物构成的固态电解质来作为固态电解质,因此,像硫化物系固态电解质那样与电极材料发生反应的隐患减少,能够抑制电池性能的下降。由于动作温度为110℃以下,所以安全性高。

[0045] 此外,锂复合氧化物不会与水分和/或氧发生反应而没有产生有毒气体的隐患,因此能够制作安全性高的电池。此外,由于不需要在电解质的制作和/或电池单元的组装时考虑水分和/或氧的影响,所以能够不增加特别的设备而高效地制作电池。

[0046] 进一步地,根据本发明的全固态锂硫电池的制造方法,能够在由锂复合氧化物构成的固态电解质上以紧密贴合的状态形成正极,因此,能够抑制由在电解质与正极的界面的接触不良引起的界面电阻的上升。不需要在正极与固态电解质之间设置电子传导层。

[0047] 在本发明中,能够在锂-镧-锆复合氧化物(以下,有时称为“LLZ”)成形体的负极侧的面,即形成正极材料的面的相反侧的面贴合锂箔等金属锂,并通过在例如60℃~170℃附近加热来使负极与固态电解质之间的接触性(紧密贴合性)提高,降低表面电阻。或者,也可以在将正极材料形成于LLZ成形体的表面之前,通过溅射将金薄膜预先形成在LLZ的负极侧的面。能够在组装电池单元时将金薄膜与作为负极的金属锂贴合,如果需要则通过在60℃~170℃下加热来使金属锂与金进行合金化,降低负极与固态电解质之间的界面电阻。

附图说明

[0048] 图1是示出实施例1的全固态锂硫电池的通过循环伏安法(CV)测定放电曲线而得

到的结果的图。

[0049] 图2是示出实施例2的全固态锂硫电池的通过循环伏安法 (CV) 测定放电曲线而得到的结果的图。

具体实施方式

[0050] 在本发明的全固态锂硫电池中,关键是使用氧化物系固态电解质作为固态电解质,并且优选使用锂复合氧化物作为氧化物系固态电解质。

[0051] 作为锂复合氧化物,例如可列举:锂-镧-锆复合氧化物、锂-镧-钛复合氧化物、锂-铈复合氧化物、锂-铈-锆复合氧化物等,但优选为锂-镧-锆复合氧化物(LLZ)。LLZ是利用金属锂都无法还原的稳定的材料。

[0052] LLZ是以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 为其基本组成的由锂、镧和锆构成的复合氧化物,但也可以根据需要含有选自铝、钽、铌和铋等的一种以上的元素。

[0053] 本发明的LLZ的制造方法可以使用公知的方法。例如,可列举日本特开2015-146299号公报所公开的方法等。

[0054] 即,作为一例,将化学计算量的镧化合物的粉末与锆化合物的粉末一边粉碎一边混合,并在利用压力机进行成形之后,利用电炉在优选 $1300^\circ\text{C}\sim 1700^\circ\text{C}$ 下进行烧结而形成镧-锆氧化物成形体。该成形体的孔隙率优选为75%以上,更优选为80%~90%。如果孔隙率为75%以上,则锂化合物变得容易被含浸。另一方面,如果孔隙率为90%以下,则能够维持成形体的强度。孔隙率是根据基于水银压入法(依据JIS R1655)得到的总孔容(cm^3/g)和利用阿基米德法测定的表观密度(g/cm^3)计算出的值。孔隙率能够通过烧结温度等进行调整。

[0055] 接下来,向镧-锆氧化物成形体添加将化学计算量的锂化合物溶解而成的水溶液,使镧-锆氧化物成形体的孔隙的内部含浸锂化合物,之后通过利用微波烧结炉进行烧结,从而能够制作成本发明的LLZ。通过使用微波作为加热源,从而能够得到致密的LLZ烧结体。烧结温度优选为 $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$,更优选为 $300^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 。在利用热风、红外线作为加热源的情况下,由于在加热部分锂化合物发生反应,所以仅在成形体的表面进行反应,难以得到 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 结构的致密的成形体。微波的频率为 $1\text{GHz}\sim 300\text{GHz}$,通常照射 2.45GHz 的微波。微波的输出在 $1.5\text{kW}\sim 9.5\text{kW}$ 的范围进行调整,优选在达到预定的烧结温度之后,通过PID控制等来控制微波照射而维持温度的方法。

[0056] 含浸于镧-锆氧化物成形体的锂化合物以按照LLZ的基本组成使锂、镧、锆的摩尔比成为7:3:2的方式来使用。

[0057] 作为镧化合物,没有特别限定。例如,可以使用氢氧化镧、氧化镧、氯化镧、硝酸镧等。优选在烧结时产生有害气体少的氢氧化镧。

[0058] 作为锆化合物,没有特别限定。例如,可以使用氧化锆、氯化锆、硝酸锆、醋酸锆等。优选在烧结时产生有毒气体少的氧化锆。

[0059] 作为锂化合物,没有特别限定。例如,可以使用氢氧化锂、氧化锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、醋酸锂等。其中,从在水中的溶解度高且烧结时产生有毒气体少的观点出发,优选氢氧化锂(LiOH)或溶解于水而成为氢氧化锂的氧化锂(Li_2O)。

[0060] 作为使镧-锆氧化物成形体含浸锂的方法,只要是能够含浸化学计算量的锂的方

法即可,没有特别限定。例如,可以列举以下方法。

[0061] (1) 使将所需量的锂化合物溶解于溶剂而得到的溶液的一部分含浸于镧-锆氧化物成形体,之后将该成形体干燥而去除溶剂。再次,使上述溶液的一部分含浸于上述成形体,之后进行干燥而去除溶剂。然后,反复进行含浸和干燥,直到准备的溶液消失。

[0062] (2) 将使所需量的氢氧化锂等分散于少量的水中而成的浆料含浸于镧-锆氧化物成形体。在此情况下,作为氢氧化锂,优选使用容易进入到成形体的孔隙(空隙)的微粒状的氢氧化锂。

[0063] (3) 将溶解度大的Li盐(例如,LiCl)溶解于水而调制高浓度的LiCl水溶液,并使该水溶液含浸于镧-锆氧化物成形体。

[0064] (4) 向镧-锆氧化物成形体添加粉末状的LiOH,并通过热熔融来含浸LiOH。在此情况下,熔融温度优选为LiOH的熔点(462℃)以上。

[0065] LLZ的形状、大小没有特别限定。可以根据电池的结构成形为例如板状、片状、圆筒状等。

[0066] 在本发明中,作为正极的活性物质而使用硫,但由于硫自身具有电传导性差的问题,所以需要与导电材料一块使用。作为导电材料,只要是具有导电性的材料即可,没有特别限定。例如,可以使用乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑等导电性炭黑类;鳞片石墨等天然石墨、人造石墨等石墨类;碳纤维、金属纤维等导电性纤维;铜、银等金属粉末;聚亚苯基化合物等有机导电材料;碳纳米管等。其中,由于通过利用多孔性将硫引入到其孔隙内从而发挥作为粘合剂的效果,并且导电性高,所以优选炭黑类,特别地优选乙炔黑、科琴黑。就导电性炭黑类而言,优选基于氮气吸附法得到的BET比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0067] 由于与硫混合使用的导电性炭黑类如果过少则无法确保导电性和无法期待粘合剂效果,相反如果过多则因硫含量降低而使电池的容量密度下降,所以优选硫为70质量%~95质量%的范围,导电性炭黑为5质量%~30质量%的范围。更优选地,硫为80质量%~90质量%的范围,导电性炭黑为10质量%~20质量%的范围。

[0068] 本发明的负极只要含有吸留、释放锂离子的材料作为负极活性物质即可,没有特别限定。例如,可列举:锂箔等锂金属、作为锂与铝、硅、锡、镁等的合金的锂合金,除此之外有能够吸留、释放锂离子的金属氧化物、金属硫化物、碳材料等。从理论容量密度高、容易处理且容易组装电池单元的观点出发,优选锂金属。

[0069] 作为集电体,没有特别限定。例如,可以使用铜、铝、镍、不锈钢等金属。作为负极集电体,从容易加工成薄膜且难以与锂进行合金化的观点出发,优选使用铜。作为正极集电体,从价格低廉的观点出发,优选使用不锈钢箔、铝箔。

[0070] 本发明的全固态锂硫电池由于正极材料含有硫和导电材料,并使用氧化物系固态电解质作为固态电解质,所以正极与固态电解质之间的电子传导性优异。因此,不需要在正极与固态电解质之间和负极与固态电解质之间设置含有钛酸锂等的电子传导层。由于钛酸锂中的钛在1.5V附近被还原,所以负极材料受限,并存在由此导致因动作电压下降引起的能量密度的下降的隐患。

[0071] 此外,本发明的全固态锂硫电池由于电子传导性优异,所以动作温度极低,为110℃以下。这样,由于动作温度低,使得未使用时的电池保温变得容易,并提高最终的充放电

效率。与随着动作温度越高则越需要用于电池保温的热能,总效率下降的情况相对,本发明的全固态锂硫电池能够设置成火灾的危险极少的安全的电池,并能够提高耐久性、电池的安全性、循环安全性。

[0072] 接下来,列举优选实施方式对本发明的全固态锂硫电池的制造方法进行说明。

[0073] 本发明的全固态锂硫电池的制造方法的目的是通过使固态电解质与正极和负极尽可能地紧密贴合,从而抑制在固态电解质与电极的界面产生的界面电阻。正极是以紧密贴合于固态电解质的与负极侧相反的面而的预定位置的方式而形成。

[0074] 另一方面,负极的形成优选将锂箔等金属锂粘贴于以预定的形状成形的氧化物系固态电解质的一面,之后通过加热处理来使锂箔紧密贴合于所述固态电解质成形体。在此情况下,可以在将正极形成在氧化物系固态电解质上之后,将锂箔粘贴在氧化物系固态电解质的与正极相反侧的面而进行加热处理,也可以在将锂箔粘贴在氧化物系固态电解质而进行加热处理之后,将正极形成在氧化物系固态电解质的与粘贴有锂箔的面相反侧的面上。加热处理温度只要是锂箔软化的温度即可,没有特别限定。优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$,更优选为 $100^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

[0075] 或者,也可以在以预定的形状成形的氧化物系固态电解质的一面上通过溅射形成金的薄膜之后,粘贴锂箔等金属锂作为负极侧的面。在实际应用上,优选不进行金的溅射而将锂箔等金属锂粘贴在氧化物系固态电解质成形体的负极侧的面,之后对金属锂加热并根据需要对金属锂进行按压的方法。由此,能够提高负极与固态电解质之间的接触性(紧密贴合性),降低界面电阻。

[0076] 具体地,以使用锂-镧-锆复合氧化物(LLZ)作为氧化物系固态电解质来组装硬币型电池单元的情况为例,说明其制造方法。

[0077] 将化学计算量的镧化合物粉末与锆化合物粉末一边粉碎一边混合,并利用模具和压力机形成为板状,移动至烧结用容器而在电炉中进行烧结,制作镧-锆氧化物的成形体。烧结温度优选为 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 。

[0078] 将自然冷却后取出的镧-锆氧化物的成形体再次放入烧结用容器,并添加将另外调制的化学计算量的锂化合物溶解而成的水溶液而进行含浸,之后再次烧结制作成板状的LLZ成形体。烧结温度优选为 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。由于能够高效地烧结渗透到镧-锆氧化物的孔隙的内部的锂化合物,所以优选使用微波烧结炉作为烧结炉。

[0079] 制作的板状的LLZ成形体的形状没有特别限定。可以根据组装的硬币型电池的大小来选择。如果使用市场上销售的电池单元容器,则优选直径为12mm左右,厚度为0.5mm~1mm程度的圆形状。

[0080] 根据需要通过溅射在所制作的LLZ成形体的一面形成金属的薄膜。LLZ成形体的形成有金属的薄膜的面成为负极侧。作为通过溅射形成薄膜的金属,优选为金、银、铝等,特别优选金。

[0081] 接下来,将剪切出正极形成部分的聚酰亚胺胶带作为遮蔽胶带粘贴在LLZ成形体的一面(形成有金属的薄膜的面的相反面),并在该遮蔽胶带的正极形成部分涂覆正极浆料而形成正极。应予说明,遮蔽胶带只要是不溶于浆料溶剂且在后述的真空干燥时不熔融的聚合物即可,不限于聚酰亚胺。

[0082] 遮蔽胶带的正极形成部分的形状、大小可以是以使形成后的正极不超出固态电解

质的周围而发生短路的方式将至少宽度为2mm程度的LLZ成形体部分保留在正极的周围那样的形状、大小。例如,如果使用直径为12mm左右的LLZ成形体来制作硬币型电池,则可以使用具有直径为8mm左右的圆形的正极形成部分的聚酰亚胺胶带作为遮蔽胶带。

[0083] 在聚酰亚胺胶带的正极形成部分载置适量的正极浆料,并使用刮刀、玻璃板等将正极浆料刮平而以使其平坦的方式展开,之后,通过真空干燥来去除正极浆料中的溶剂。在去除溶剂后,将聚酰亚胺胶带剥离而除掉,能够得到紧密贴合在LLZ成形体上的状态的正极。

[0084] 由于涂覆的正极浆料的厚度与聚酰亚胺胶带的厚度相同,所以形成的正极的重量或厚度可以通过改变所使用的聚酰亚胺胶带的厚度来进行调整。

[0085] 虽然真空干燥的条件没有特别限定,但在使正极浆料中的溶剂急剧蒸发的情况下,存在阻碍正极紧密贴合于LLZ成形体的表面的隐患。可以在70℃~90℃程度的温度下进行。时间优选为10个小时~15个小时程度。

[0086] 正极浆料的调制方法可以通过公知的方法进行,在将硫和导电性炭黑等炭黑按预定的比例进行混合之后,一边添加溶剂一边搅拌而使其浆料化。作为溶剂,可以使用锂离子电池用的公知的溶剂。例如,可列举:N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等酰胺类溶剂;四氢呋喃等醚类溶剂;甲苯、二甲苯、环己烷等烃类溶剂等。这些溶剂的使用量可以为如下所述的使用量,该使用量使正极浆料具有能够使用玻璃棒等移动到LLZ成形体的正极形成部分的程度的流动性,且表现出在移动到正极形成部分之后停留而不会流动展开的程度的粘度。

[0087] 上述的正极浆料可以根据需要含有粘合剂和/或其他正极活性物质。粘合剂的添加方法没有特别限定。例如可以以粉末来使用,也可以以溶解于有机溶剂的溶液或以水为溶剂的乳浊液来使用。作为有机溶剂,优选为N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0088] 作为粘合剂,例如,可列举:聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、丙烯-四氟乙烯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)等,但优选使用聚偏二氟乙烯。这些粘合剂可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0089] 粘合剂的含有量优选在硫、导电材料和粘合剂的合计量中为0.1质量%~10质量%。如果粘合剂为0.1质量%以上,则能够更有效地提高硫在乙炔黑等导电性炭黑的孔隙中的保持和/或导电性炭黑向LLZ成形体上的固着。另一方面,如果粘合剂为10质量%以下,则能够避免由粘合剂自身为绝缘体而引起的正极材料的导电性的下降。

[0090] 使用市场上销售的硬币型的电池单元容器等,在单元容器的下盖之上放置成为负极的锂箔,并以使锂箔与正极形成部分的相反侧的面对准的方式载置LLZ成形体。接下来,在LLZ成形体的正极之上载置成为正极集电体的不锈钢箔和/或铝箔等金属箔,由此组装电池单元,覆盖单元容器的上盖而完成电池。

[0091] 以上,以硬币型的电池单元为例对本发明的电池单元的制造方法进行了叙述,但电池单元的形状不限于硬币型。例如,也可以是纽扣型、方型、片型、层叠型、扁平型、圆筒型等的形状,并能够制作与各个电池单元适应的形状的LLZ成形体。

[0092] 本发明的全固态锂硫电池的用途没有特别限定。例如可以优选用于混合动力汽车、电动汽车、电力储存等。

[0093] 通过使用本发明的全固态锂硫电池储存电力,从而构建从所述全固态锂硫电池向电力网供应电力的电力系统。或者,构建从以火力发电、水力发电、抽水发电、核能发电,除此之外太阳能发电、风力发电等自然能源发电等为电力源的电力网向所述全固态锂硫电池供应电力的电力系统。

[0094] 实施例

[0095] 以下,通过实施例来具体地说明本发明,但本发明不仅限于以下的实施例。

[0096] (实施例1)

[0097] 称量氢氧化镧(纯度99.9%,信越化学工业制造)33.9g和氧化锆(東ソー(tosoh)制造)14.7g,并用球磨机一边粉碎一个小时一边进行混合。称取得到的粉体0.26g,投入到预定大小的模具,并用单轴压力机进行成形而制作10个直径13mm、厚度1mm的圆板状成形体。将制作的10个成形体分别移至烧结用陶瓷容器,使用电炉在1500℃下烧结36个小时,之后自然冷却,得到镧-锆氧化物成形体。

[0098] 另外,将氢氧化锂(関東化学制造)2.8g溶解于30ml的水而预先调制锂的水溶液,称取已调制的锂的水溶液1.0ml,分别添加到放入了镧-锆氧化物成形体的烧结用陶瓷容器。

[0099] 接下来,将烧结用陶瓷容器移至微波烧结炉,照射微波而在炉内温度400℃下烧结36个小时,得到直径约12mm、厚度约0.5mm的锂-镧-锆复合氧化物成形体(LLZ成形体)。

[0100] 使用得到的LLZ成形体之一(直径12mm,厚度0.51mm,质量为0.2647g),在作为负极侧的面溅射金之后,在相反侧的面形成正极。

[0101] 由于该实施例的目的是与正极和LLZ相关的试验、评价,所以为了尽可能降低来自负极侧的电池特性的影响,为了可靠地形成LLZ与金属锂的接触而设置为低电阻,在负极侧进行了金的溅射。

[0102] 正极的形成是如以下所述进行实施的。

[0103] 即,将直径12mm的圆形的聚酰亚胺胶带(厚度0.09mm)的中心部以同心圆状剪切出直径8mm的圆形而制作成环状的遮蔽胶带,并将其粘贴在LLZ成形体的成为正极侧的面,将由环状的遮蔽胶带包围的直径8mm的圆形部分作为正极形成部分。

[0104] 另一方面,将硫1.8g和乙炔黑(比表面积68m²/g,DBP吸油量170cm³/100g,デンカ株式会社(Denka Company Limited)制造)0.2g称取到玛瑙研钵中,一边粉碎一边混合15分钟后,一点一点加入N-甲基-2-吡咯烷酮同时进行混合,调制粘稠的浆料。在玻璃棒的前端取浆料,涂覆到LLZ成形体的正极形成部分的中央部,利用载玻片的端面将浆料刮平并往返2、3次以使浆料平坦且均匀地遍及整个正极形成部分的方式将浆料推开。接下来,使用真空干燥机在80℃下干燥一天一夜而将N-甲基-2-吡咯烷酮完全去除,之后将遮蔽胶带剥离,在LLZ成形体上形成直径8mm、厚度约0.09mm的正极。

[0105] 由于正极形成后的LLZ成形体的质量为0.2673g,形成的正极的质量为0.0026g,因此正极中的硫含有量为2.34mg。

[0106] 使用市场上销售的可用于电化学试验用电池单元容器,在容器侧放置铜箔(直径23mm,厚度20μm)作为集电体,并在铜箔上载置锂箔(直径8mm,厚度600μm)作为负极,接下来

以使金的溅射层重叠在锂箔上的方式载置LLZ成形体,之后在120℃下加热而使锂箔紧密贴合于LLZ成形体。在LLZ成形体的正极之上载置不锈钢箔(直径8mm,厚度20μm)作为正极侧集电体,关闭上盖而组装成电池单元。

[0107] 在将该电池单元在105℃下保管12个小时之后,在电位扫描范围为1.0V~3.5V,扫描速度为3mV/分,60℃的条件下进行循环伏安法(CV)测定。将结果示于图1。

[0108] (实施例2)

[0109] 使用与在实施例1中使用的LLZ成形体不同的圆板状LLZ成形体(直径11mm,厚度0.53mm,质量0.2766g),与实施例1同样地在LLZ成形体上形成正极。形成的正极的质量为0.0007g,正极中的硫的含有量为0.63mg。使用形成有正极的该LLZ成形体,与实施例1同样地组装成硬币型电池单元。

[0110] 在将该电池单元在120℃下保管12个小时之后,在电位扫描范围为1.0V~3.5V,扫描速度为3mV/分,60℃的条件下进行循环伏安法(CV)测定。将结果示于图2。

[0111] 根据图1和图2,由于实施例1、2的电池的开路电压都是3V,所以可知该LLZ成形体为没有内部短路的优异的电解质。并且,由于在放电时示出从3V到1V稳定的放电曲线,所以可以说使用了该LLZ成形体的锂硫电池具有作为蓄电池的功能。即,可知通过采用锂-镧-锆复合氧化物(LLZ)作为固态电解质,从而能够将锂硫电池设置为全固态型的电池。

[0112] 此外,在实施例2中,与实施例1相比各放电平台的电位高,可以说具有极化更小的电池特性。

[0113] 工业上的可利用性

[0114] 根据本发明能够使正极与固态电解质的界面和负极与固态电解质的界面紧密,因此能够提供安全性高且循环特性也优异的全固态锂硫电池。

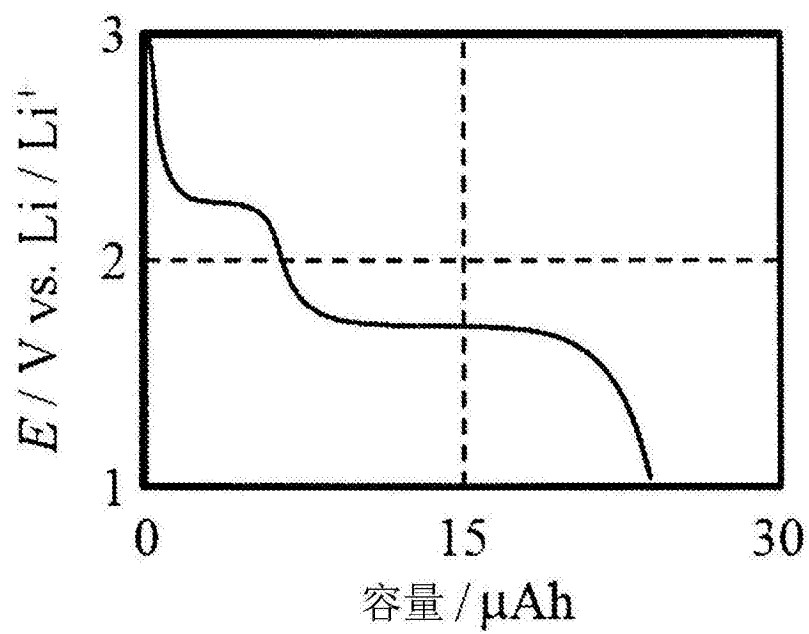


图1

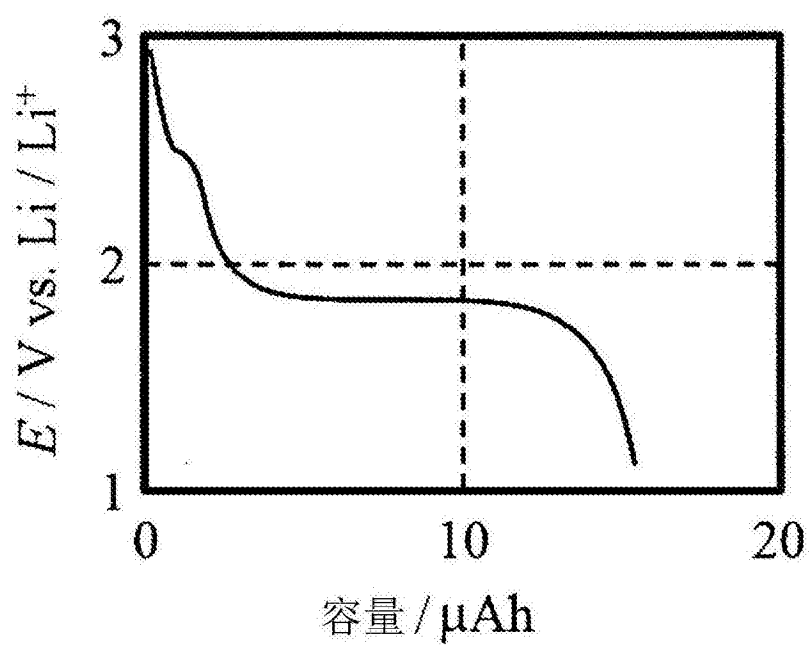


图2