



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118749140 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 08

(21) 申请号 202280092561.1

(22) 申请日 2022.09.30

(30) 优先权数据

2022-029456 2022.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036665 2022.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162317 JA 2023.08.31

(71) 申请人 TDK株式会社

地址 日本

(72) 发明人 佐藤洋 山口裕介 铃木翔太

小宅久司 室井雅之

(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 陈明霞

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

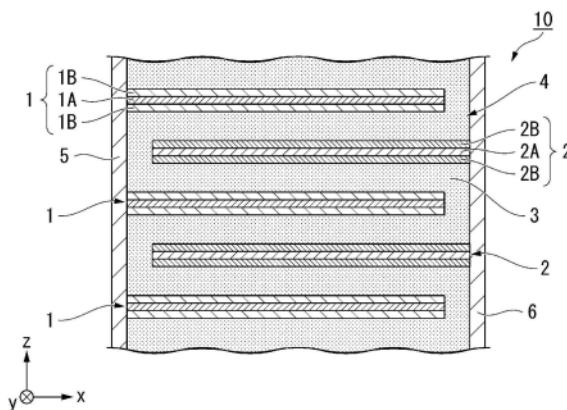
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

全固体电池

(57) 摘要

一种全固体电池,其具备烧结体,该烧结体具有:正极、负极、和在所述正极与所述负极之间的固体电解质层,所述正极具有:包含Ag的化合物、含Li过渡金属氧化物和具有与所述Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,所述氧化物包含Ag,所述包含Ag的化合物和所述Li过渡金属氧化物的至少一部分经由所述氧化物存在于所述正极的内部。



1. 一种全固体电池, 其中,
具备烧结体, 该烧结体具有: 正极、负极、和在所述正极与所述负极之间的固体电解质层,
所述正极具有: 包含Ag的化合物、含Li过渡金属氧化物、和具有与所述Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,
所述氧化物包含Ag,
所述包含Ag的化合物和所述Li过渡金属氧化物的至少一部分经由所述氧化物存在于所述正极的内部。
2. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述氧化物包含构成所述Li过渡金属氧化物的过渡金属元素。
3. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
介于所述包含Ag的化合物与所述Li过渡金属氧化物的至少一部分之间的所述氧化物的最小厚度为0.01 μm 以上且2.0 μm 以下。
4. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述正极的截面中的所述Li过渡金属氧化物与所述包含Ag的化合物的接触率为0.1%以上且10%以下。
5. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述包含Ag的化合物为选自Ag或Ag/Pd中的任一种。
6. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述正极具备: 第1层; 以及第2层, 其位于所述第1层的至少一个主面,
所述第1层包括所述包含Ag的化合物、所述含Li过渡金属氧化物和所述氧化物。
7. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述第2层包含所述Li过渡金属氧化物。
8. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述第1层和所述第2层包含具有相同组成的Li过渡金属氧化物。
9. 如权利要求1所述的全固体电池, 其中,
所述正极包含钴酸锂。

全固体电池

技术领域

[0001] 本发明涉及全固体电池。

[0002] 本申请基于2022年2月28日在日本申请的特愿2022-029456号主张优先权,并在此引用其内容。

背景技术

[0003] 近年来,电子技术的发展显著,实现了便携电子设备的小型轻量化、薄型化、多功能化。伴随于此,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,使用固体电解质作为电解质的全固体电池备受关注。

[0004] 全固体电池有薄膜型和块体型。薄膜型使用物理蒸镀(PVD)法、溶胶凝胶法等薄膜技术来制作。块体型使用粉末成形法、烧结法等制作。各个全固体电池因制造方法的不同而能够应用的物质不同,或性能不同。例如,使用了烧结体的块体型需要使用能够耐受烧结的材料,另一方面,由于能够增厚各层,所以成为高容量。

[0005] 例如,在专利文献1中公开了在固体电解质中使用了氧化物类固体电解质的烧结型的全固体电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] [专利文献1]国际公开第2007/135790号

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 在电池中,反复进行多次充放电后性能的劣化也少是重要的,要求循环特性优异的全固体电池。

[0011] 本发明是鉴于上述技术问题而完成的,其目的在于提高全固体电池的循环特性。

[0012] 用于解决技术问题的手段

[0013] 为了解决上述技术问题,提供以下的手段。

[0014] (1) 第1方式的全固体电池具备烧结体,该烧结体具有:正极、负极、和在所述正极与所述负极之间的固体电解质层,所述正极具有包含Ag的化合物、含Li过渡金属氧化物和具有与所述Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,所述氧化物包含Ag,所述包含Ag的化合物和所述Li过渡金属氧化物的至少一部分经由所述氧化物存在于所述正极的内部。

[0015] (2) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述氧化物包含构成所述Li过渡金属氧化物的过渡金属元素。

[0016] (3) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,介于所述包含Ag的化合物与所述Li过渡金属氧化物的至少一部分之间的所述氧化物的最小厚度为0.01 μm 以上且2.0 μm 以下。

[0017] (4) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述正极的截面中的所述Li过渡金属氧化物与所述包含Ag的化合物的接触率为0.1%以上且10%以下。

[0018] (5) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述包含Ag的化合物为选自Ag或Ag/Pd中的任一种。

[0019] (6) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述正极具备:第1层;以及第2层,其位于所述第1层的至少一个主面,所述第1层包括所述包含Ag的化合物、所述含Li过渡金属氧化物和所述氧化物。

[0020] (7) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述第2层包含所述Li过渡金属氧化物。

[0021] (8) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述第1层和所述第2层包含具有相同组成的Li过渡金属氧化物。

[0022] (9) 在上述方式的全固体电池中,也可以是,所述正极包含钴酸锂。

[0023] 发明效果

[0024] 上述方式的全固体电池能够提高循环特性。

附图说明

[0025] 图1是第1实施方式的全固体电池的截面图。

[0026] 图2是将第1实施方式的正极的一部分放大的截面图。

[0027] 图3是将第1实施方式的正极的另一例的一部分放大的截面图。

[0028] 图4是将第1实施方式的负极的一部分放大的截面图。

[0029] 图5是将第1实施方式的负极的另一例的一部分放大的截面图。

[0030] 附图标记说明

[0031] 1……正极;

[0032] 1A、1C……正极集电体层(第1层);

[0033] 1B……正极活性物质层(第2层);

[0034] 1D……中间层;

[0035] 2、2C……负极;

[0036] 2A……负极集电体层;

[0037] 2B……负极活性物质层;

[0038] 3……固体电解质层;

[0039] 4……层叠体;

[0040] 5、6……端子电极;

[0041] 10……全固体电池;

[0042] 11……正极集电体(包含Ag的化合物);

[0043] 21……负极集电体;

[0044] 12……正极活性物质(Li过渡金属氧化物);

[0045] 13……具有与Li过渡金属氧化物不同组成的氧化物(氧化物);

[0046] 22……负极活性物质;

[0047] 23……固体电解质。

具体实施方式

[0048] 以下,适当参照附图对本实施方式进行详细说明。在以下的说明中使用的附图中,为了容易理解本发明的特征,有时为了方便而将成为特征的部分放大表示,各构成要素的尺寸比率等有时与实际不同。在以下的说明中例示的材料、尺寸等是一例,本发明并不限于此,能够在不变更其主旨的范围内适当变更来实施。

[0049] 对方向进行定义。将层叠体4的层叠方向设为z方向,将与z方向正交的面内的一个方向设为x方向,将与x方向和z方向正交的方向设为y方向。以下,有时将z方向的一个方向表述为“上”,将与该方向相反的方向表述为“下”。上下不一定与施加重力的方向一致。

[0050] 图1是本实施方式的全固体电池10的截面示意图。全固体电池10具有层叠体4和端子电极5、6。端子电极5、6分别与层叠体4的相对的面接触。端子电极5、6在与层叠体4的层叠面交叉(正交)的z方向上延伸。

[0051] 层叠体4具有正极1、负极2和固体电解质层3。层叠体4是层叠正极1、负极2和固体电解质层3并烧结而成的烧结体。正极1和负极2的层数没有限制。固体电解质层3至少位于正极1与负极2之间。在正极1与端子电极6之间和负极2与端子电极5之间,例如有与固体电解质层3相同的固体电解质。正极1的一端与端子电极5连接。负极2的一端与端子电极6连接。

[0052] 全固体电池10通过在正极1与负极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。在图1中,表示了层叠型的电池,但也可以是卷绕型的电池。全固体电池10例如可用于层压电池、方型电池、圆筒型电池、硬币型电池、纽扣型电池等。另外,全固体电池10也可以是使固体电解质层3溶解或分散于溶剂的注液型。

[0053] “正极”

[0054] 图2是第1实施方式的正极1的一部分的放大图。从结构方面来说,正极1例如具有正极集电体层1A(本说明书中有时称为“第1层”)和正极活性物质层1B(本说明书中有时称为“第2层”)。从组合方面来说,正极1例如具有包含Ag的化合物、含Li过渡金属氧化物、和具有与含Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物(以下,称为“氧化物”)。

[0055] 所述氧化物包含Ag。

[0056] 所述包含Ag的化合物和所述含Li过渡金属氧化物的至少一部分经由所述氧化物存在于所述正极的内部(例如,正极集电体层的内部或正极集电体层与正极活性物质层的内部)。

[0057] [正极集电体层]

[0058] 正极集电体层(第1层)1A例如具有正极集电体11(本说明书中有时称为“包含Ag的化合物”)和正极活性物质12(本说明书中有时称为“Li过渡金属氧化物”)和具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)。在该情况下,将通过具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的最上部的xy平面与通过最下部的xy平面之间视为正极集电体层1A。

[0059] 正极集电体11包含Ag。正极集电体11例如含有包含Ag的金属或合金。Ag的金属或合金即使在大气气氛中加热层叠体4也不会熔融,难以氧化。正极集电体11例如是Ag、AgPd合金。

[0060] 正极集电体11例如由多个导电颗粒构成。多个导电颗粒相互连接,并在xy面内电

连接。正极集电体11不限于该例,例如也可以是在xy面内扩展的箔、冲压膜、延展品的各形态。

[0061] 正极活性物质12与正极集电体11一起混合存在于正极集电体层1A内。如果在正极集电体层1A内含有正极活性物质12,则正极活性物质12与正极集电体11之间的电子的授受变得顺畅。

[0062] 正极活性物质12只要能够可逆地进行锂离子的放出和吸附、锂离子的脱离和插入,就没有特别限定。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。

[0063] 正极活性物质12例如为复合过渡金属氧化物(包含Li过渡金属氧化物)。正极活性物质12优选为包含选自Co、Ni、Mn、Fe、V中的任一种以上的过渡金属氧化物。正极活性物质12优选为锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、锂钴复合氧化物、锂钒复合氧化物、锂钛复合氧化物、二氧化锰、氧化钛、氧化铌、氧化钽、氧化钨等。例如,正极活性物质12为 LiCoO_2 、 LiMnO_2 。这些化合物可以从化学计量组成偏离。

[0064] 例如,正极活性物质12可以由 Li_xCoO_2 表示的钴酸锂,伴随全固体电池的充放电,x在0.4~1.2的范围内变动。

[0065] 另外,作为正极活性物质12,也可以使用不含有锂的正极活性物质。这些正极活性物质能够通过预先在负极配置掺杂有金属锂、锂离子的负极活性物质,并从放电开始来使用电池。例如,不含锂的金属氧化物(MnO_2 、 V_2O_5 等)等是这些正极活性物质的一例。

[0066] 具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)位于正极集电体11与正极活性物质12之间。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13是包含Ag的氧化物。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13防止正极集电体11中所含的Ag的氧化,全固体电池10的循环特性提高。

[0067] 具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13优选包含构成正极活性物质12的构成元素。例如,在正极活性物质12为 LiCoO_2 的情况下,具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13优选为 AgCoO_2 。例如,在正极活性物质12为 LiMn_2O_4 的情况下,具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13优选为 AgMn_2O_4 。

[0068] 具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的厚度例如为0.01 μm 以上。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的厚度优选为0.1 μm 以上。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的厚度能够由扫描型电子显微镜图像求出。首先,在图像中,引出通过正极集电体11的最上部的第1假想线。接着,引出通过具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的最上部的第2假想线。将第1假想线与第2假想线之间的宽度设为具有与该图像中的Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的厚度。在10个图像中进行该处理,将其平均值定义为“具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的厚度(包含Ag的化合物和经由Li过渡金属氧化物的至少一部分的氧化物的厚度)”。另外,在此,将第1假想线和第2假想线分别设为通过正极集电体11的最上部的线和具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13的最上部的线,但也可以用通过各自的最下部的线定义。

[0069] [正极活性物质层]

[0070] 正极活性物质层1B(第2层)形成于正极集电体层1A的单面或两面。正极活性物质层1B包含正极活性物质。正极活性物质层1B可以包含导电助剂、粘结材料、后述的固体电解质。在正极活性物质层1B包含固体电解质的情况下,将通过正极活性物质的最外部的xy平

面与正极集电体层1A的边界之间视为正极活性物质层1B。

[0071] 正极活性物质层1B中包含的正极活性物质与正极集电体层1A中包含的正极活性物质12相同。

[0072] 导电助剂只要能够使正极活性物质层1B内的电子传导性良好就没有特别限定,能够使用公知的导电助剂。导电助剂例如可以举出石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管等碳类材料、金、铂、银、钯、铝、铜、镍、不锈钢、铁等金属、ITO等传导性氧化物、或这些的混合物。导电助剂可以是粉体、纤维的各形态。

[0073] 粘结材料将正极集电体层1A和正极活性物质层1B、正极活性物质层1B和固体电解质层3、以及构成正极活性物质层1B的各种材料彼此接合。

[0074] 粘结材料能够在不丧失正极活性物质层1B的功能的范围内使用。只要不需要,粘结材料也可以不含有。正极活性物质层1B中的粘结材料的含量例如为正极活性物质层的0.5~30体积%。如果粘结材料的含量足够小,则正极活性物质层1B的电阻变得足够低。在此,体积%例如与用扫描型电子显微镜测量的截面中的面积%大致一致。因此,能够将用扫描型电子显微镜测量的截面中的面积比直接视为体积比。

[0075] 粘结材料只要能够进行上述接合即可,例如可列举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂。进而,除了上述以外,作为粘结材料,例如也可以使用纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。另外,作为粘结材料,也可以使用具有电子传导性的导电性高分子、具有离子传导性的离子导电性高分子。作为具有电子传导性的导电性高分子,例如可列举聚乙炔等。在该情况下,粘结材料也发挥导电助剂的功能,所以也可以不添加导电助剂。作为具有离子传导性的离子导电性高分子,例如能够使用传导锂离子等的离子导电性高分子,能够举出使高分子化合物(聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等聚醚类高分子化合物、聚磷腈等)的单体与 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等锂盐或以锂为主体的碱金属盐复合化而得到的物质等。作为复合化中使用的聚合引发剂,例如为适合于上述单体的光聚合引发剂或热聚合引发剂等。作为粘结材料所要求的特性,可举出具有氧化·还原耐性、粘接性良好。

[0076] 至此,表示了正极的一例的具体例,但正极不限于这些例子。例如,正极集电体层(第1层)可以仅由正极集电体11(包含Ag的化合物)构成。在该情况下,具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)位于正极集电体层(第1层)与正极活性物质层(第2层)之间。另外,正极可以是正极集电体11(包含Ag的化合物)、正极活性物质12(Li过渡金属氧化物)和具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)混合存在的单层。

[0077] 另外,图3是第1实施方式的正极的另一例的沿着层叠方向的截面图。图3所示的正极具有正极集电体层1C、中间层1D和正极活性物质层1B。正极集电体层1C具有正极集电体11和具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)。中间层1D由具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)构成。图3所示的例子对应于具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13(氧化物)的厚度比图2所示的例子厚的情况。

[0078] “固体电解质层”

[0079] 固体电解质层3包含固体电解质。固体电解质是能够通过从外部施加的电场使离子移动的物质。例如,固体电解质层3传导锂离子,阻碍电子的移动。固体电解质层3例如是通过烧结而得到的烧结体。

[0080] 固体电解质层3例如包含具有 γ - Li_3PO_4 型晶体结构的固体电解质。具有 γ - Li_3PO_4 型晶体结构的固体电解质的离子传导性优异。固体电解质例如为 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 等,优选为 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ 。x满足 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 。另外,固体电解质也可以是包含Si、V和Ge等的三元系的锂氧化物。

[0081] “负极”

[0082] 图4是第1实施方式的负极2的一部分的放大图。负极2例如具有负极集电体层2A和包含负极活性物质的负极活性物质层2B。

[0083] 负极集电体层2A例如具有负极集电体21和负极活性物质22。在该情况下,将通过负极集电体21的最上部的xy平面与通过最下部的xy平面之间视为负极集电体层2A。

[0084] 负极集电体21例如具备包含选自Ag、Pd、Au、Pt中的任一种的金属或合金。负极集电体21例如优选AgPd合金、Au、Pt。

[0085] 负极集电体21例如由多个导电颗粒构成。多个导电颗粒相互连接,并在xy面内电连接。负极集电体21不限于该例,例如也可以是在xy面内扩展的箔、冲压膜、延展品的各形态。

[0086] 负极活性物质22例如与负极集电体21一起混合存在于负极集电体层2A内。负极活性物质22与负极集电体21接触。如果在负极集电体层2A内含有负极活性物质22,则负极活性物质22与负极集电体21之间的电子的授受变得顺畅。负极活性物质22与后述的负极活性物质层2B中所含的负极活性物质相同。

[0087] 负极活性物质层2B形成于负极集电体层2A的单面或两面。负极活性物质层2B包含负极活性物质。负极活性物质层2B可以包含导电助剂、粘合剂、上述的固体电解质。在负极活性物质层2B包含固体电解质的情况下,将通过负极活性物质的最外部的xy平面与负极集电体层2A的边界面之间视为负极活性物质层2B。

[0088] 负极活性物质是能够吸附、释放离子的化合物。负极活性物质是显示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,决定用于全固体电池10的负极活性物质和正极活性物质。负极活性物质例如为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ 。

[0089] 导电助剂使负极活性物质层2B的电子传导性良好。导电助剂能够使用与正极活性物质层1B同样的材料。

[0090] 粘结材料将负极集电体层2A和负极活性物质层2B、负极活性物质层2B和固体电解质层3、以及构成负极活性物质层2B的各种材料彼此接合。粘结材料能够使用与正极活性物质层1B相同的材料。粘结材料的含有比率也可以与正极活性物质层1B同样。只要不需要粘结材料,也可以不含有粘结材料。

[0091] 在图4中,表示了负极2由负极集电体层2A和负极活性物质层2B构成的例子,但不限于该情况。例如,负极集电体层2A也可以仅由负极集电体21构成。

[0092] 另外,图5是第1实施方式的负极的另一例的一部分的放大图。图5所示的负极2C具有负极集电体21和固体电解质23。负极集电体21例如是包含Ag的金属或合金。Ag也作为活性物质发挥功能。Ag作为负极活性物质发挥功能时,全固体电池的电位窗扩展,在高电位(约3.8V)与低电位(约0V)之间发生充放电反应。其结果是,全固体电池成为高容量,全固体电池的能量密度提高。

[0093] “全固体电池的制造方法”

[0094] 接着,对全固体电池10的制造方法进行说明。首先,制作层叠体4。层叠体4例如通过同时烧成法或逐次烧成法来制作。

[0095] 同时烧成法是将形成各层的材料层叠后,通过一并烧成来制作层叠体4的方法。逐次烧成法是每当形成各层时就进行烧成的方法。同时烧成法能够通过比逐次烧成法更少的作业工序来制作层叠体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,以使用同时烧成法的情况为例进行说明。

[0096] 首先,将构成层叠体4的正极集电体层1A、正极活性物质层1B、固体电解质层3、负极活性物质层2B和负极集电体层2A的各材料膏体化。在图2所示的例子情况下,将正极集电体11用具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13包覆后进行膏体化。在图3所示的例子情况下,构成中间层1D的材料也膏体化。

[0097] 对各材料进行膏体化的方法没有特别限定,例如可使用在载体中混合各材料的粉末而得到膏体的方法。在此,载体是指液相中的介质的总称。载体中包含溶剂、粘合剂。

[0098] 接着,制作生片。生片是将按各个材料制作的膏体涂敷在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜等基材上,根据需要使其干燥后,剥离基材而得到的。膏体的涂敷方法没有特别限定,例如能够使用丝网印刷、涂敷、转印、刮刀等公知的方法。

[0099] 接着,将按每个材料制作的生片以期望的顺序和层叠数堆叠而制作层叠片材。在堆叠生片时,根据需要进行对齐、切断等。例如,在制作并联型或串并联型的电池的情况下,以正极集电体层1A的端面与负极集电体层2A的端面不一致的方式进行对齐,将各个生片堆叠。

[0100] 层叠片材可以使用制作正极单元和负极单元并将这些单元层叠的方法来制作。正极单元是依次层叠有固体电解质层3、正极活性物质层1B、正极集电体层1A和正极活性物质层1B的层叠片材。在图3所示的例子情况下,在正极集电体层1A与正极活性物质层1B之间层叠中间层1D。负极单元是依次堆叠有固体电解质层3、负极活性物质层2B、负极集电体层2A和负极活性物质层2B的层叠片材。以正极单元的固体电解质层3与负极单元的负极活性物质层2B相对的方式或以正极单元的正极活性物质层1B与负极单元的固体电解质层3相对的方式层叠。

[0101] 接着,将制作的层叠片材一并加压,提高各层的密合性。加压例如能够通过模压机、温等静压机(WIP)、冷等静压机(CIP)、等静压机等进行。加压优选一边加热一边进行。压接时的加热温度例如设为40~95℃。接下来,使用切割装置将加压后的层叠体切断,并芯片化。然后,通过对芯片进行脱粘合剂处理和烧成,得到由烧结体构成的层叠体4。

[0102] 脱粘合剂处理能够作为与烧成工序不同的工序来进行。如果进行脱粘合剂工序,则在烧成工序之前芯片内所包含的粘合剂成分被加热分解,能够抑制在烧成工序中粘合剂成分急剧地分解。脱粘合剂工序例如通过在大气气氛下以300~800℃的温度加热0.1~10小时来进行。脱粘合剂工序的气氛是构成正极、负极和固体电解质的材料不发生氧化还原或难以发生氧化还原的氧分压环境下,能够任意地选择气体种类,以使构成正极、负极和固体电解质的材料与气氛气体不发生反应。例如,可以在氮气气氛、氩气氛、氮氢混合气氛、水蒸气气氛以及将它们混合的气氛下进行。

[0103] 烧成工序例如在陶瓷台上载置芯片而进行。烧成例如通过在大气气氛下加热至

600~1000℃来进行。烧结工序的气氛是构成正极、负极和固体电解质的材料不发生氧化还原或难以发生氧化还原的氧分压环境下,能够任意地选择气体种类,以使构成正极、负极和固体电解质的材料与气氛气体不发生反应。例如,可以在氮气气氛、氩气氛、氮氢混合气氛、水蒸气气氛以及将它们混合的气氛下进行。

[0104] 另外,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放入圆筒型的容器中,进行滚筒研磨。由此,能够进行层叠体的角的倒角。研磨可以使用喷砂进行。喷砂能够仅削去特定的部分,所以优选。

[0105] 在所制作的层叠体4的相互相对的侧面形成端子电极5、6。端子电极5、6能够分别使用溅射法、浸渍法、丝网印刷法、喷涂法等手段形成。通过经过以上那样的工序,能够制作全固体电池10。在仅在规定的部分形成端子电极5、6的情况下,用胶带等进行遮盖,进行上述处理。

[0106] 本实施方式的全固体电池的循环特性优异。其原因尚不明确,但认为是由于具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13作为防止充放电时的Ag的氧化的覆膜发挥功能。正极中包含的Ag以3.84V以上的电位被氧化。在Ag的氧化的反应中使用能量是在全固体电池的充放电反应以外的反应中消耗能量,能量效率差。如果在正极集电体11与正极活性物质12之间预先形成具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物13,则能够抑制Ag的氧化。其结果是,认为全固体电池的循环特性提高。

[0107] 以上,参照附图对本发明的实施方式进行了详述,但各实施方式中的各结构和它们的组合等是一个例子,在不脱离本发明的主旨的范围内,能够进行结构的附加、省略、置换和其它变更。

[0108] 【实施例】

[0109] “实施例1”

[0110] (正极膏体的制作)

[0111] 首先,以体积比Ag粉末: Pd粉末=80:20的方式准备Ag粉末和Pd粉末。接着,准备成为具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的AgCoO₂粉末。接着,将这些粉末投入机械化学反应装置(Hosokawa Micron株式会社制,产品名:循环型机械融合(注册商标)系统AMS)。然后,在AgPd粉末的表面通过机械化学反应形成AgCoO₂覆膜。然后,向以体积比50:50混合了该粉末和作为正极活性物质的LiCoO₂的粉末中加入乙基纤维素和二氢松油醇,并进行混合,制作了正极集电体层膏体。乙基纤维素为粘合剂,二氢松油醇为溶剂。

[0112] 正极活性物质层膏体是在LiCoO₂中加入乙基纤维素和二氢松油醇并混合而制作的。LiCoO₂是正极活性物质。

[0113] (固体电解质层膏体的制作)

[0114] 将Li₂CO₃、SiO₂和Li₃PO₄作为起始材料,将它们以摩尔比2:1:1进行混合。混合中使用球磨机将水作为分散介质湿式混合16小时。将混合的物质在950℃下煅烧2小时,制作了Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O₄。

[0115] 然后,将该煅烧粉末100质量份、乙醇100质量份、甲苯200质量份加入球磨机中进行湿式混合。然后,进一步投入聚乙烯醇缩丁醛类粘合剂16份和邻苯二甲酸丁苄酯4.8质量份,混合,制作了固体电解质层膏体。

[0116] (负极膏体的制作)

[0117] 负极膏体使用了以体积比计为40:10:50的比例混合了Ag、Pd和 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 所得到的粉末。向该粉末中加入乙基纤维素和二氢松油醇,进行混合。Ag作为负极集电体和负极活性物质发挥功能。通过Ag作为负极活性物质发挥功能,全固体电池的输出电压接近3.8V。

[0118] (全固体电池的制作)

[0119] 接着,按照以下的顺序制作了正极单元和负极单元。首先,在上述的固体电解质层片材上,使用丝网印刷,以厚度 $5\mu\text{m}$ 印刷了正极活性物质层膏体。接着,将印刷的正极活性物质层膏体在 80°C 下干燥5分钟。然后,在干燥后的正极活性物质层膏体上,使用丝网印刷,以厚度 $5\mu\text{m}$ 印刷正极集电体层膏体。接着,将印刷的正极集电体层膏体在 80°C 下干燥5分钟。然后,在干燥后的正极集电体层膏体上,使用丝网印刷,以厚度 $5\mu\text{m}$ 再次印刷正极活性物质层膏体,进行干燥。然后,剥离PET膜。这样,得到在固体电解质层的主面上依次层叠有正极活性物质层/正极集电体层/正极活性物质层的正极单元。

[0120] 接着,在固体电解质层的主面上以厚度 $10\mu\text{m}$ 印刷负极膏体。接着,将印刷的负极膏体以 80°C 干燥5分钟。按照该顺序制作了负极单元。

[0121] 接着,制作了将5片固体电解质层片材重叠而成的固体电解质单元。层叠体以夹持固体电解质单元的方式交替堆叠电极单元50片(正极单元25片、负极单元25片)而制作。此时,将各单元错开堆叠,使得第奇数片电极单元仅在一个端面伸出,且第偶数片电极单元仅在相反侧的端面伸出。在该堆叠的单元上堆叠6片固体电解质层片材。然后,通过热压接将其成形后切断,制作了层叠芯片。然后,同时烧成层叠芯片,得到了层叠体。同时烧成中,在大气气氛中以升温速度 $200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 升温至烧成温度 800°C ,在该温度下保持2小时,烧成后自然冷却。

[0122] 通过公知的方法,在烧结后的层叠体(烧结体)上设置端子电极5、6,制作了全固体电池。然后,用扫描型电子显微镜确认所制作的全固体电池的截面,测量具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚。具有与实施例1的Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.01\mu\text{m}$ 。另外,各层的体积比在烧结前的膏体状态和烧结后的状态下没有变化。Ag有以Ag单体存在的形态和作为AgPd合金的含有元素而被含有的形态。

[0123] 然后,测量了在相同条件下制作的全固体电池的循环特性。循环特性通过以第1外部端子和第2外部端子以相对的方式用弹簧探针夹持,在温度 60°C 的条件下反复进行充放电试验而进行。测量条件设为:充电和放电时的电流均为 $100\mu\text{A}$,充电时和放电时的终止电压分别为3.9V、0V。将放电容量稳定的第十次放电时的容量作为初次放电容量。另外,循环特性是将第500次循环的放电容量除以第十次的放电容量而求出的。

[0124] “实施例2~5”

[0125] 实施例2~5中,改变了具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚,这一点与实施例1不同。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚通过增加进行机械化学反应时添加的 AgCoO_2 的量来控制。

[0126] 实施例2的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 。实施例3的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 。实施例4的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $1.0\mu\text{m}$ 。实施例5的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $2.0\mu\text{m}$ 。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0127] “实施例6”

[0128] 实施例6中,将正极集电体层膏体和正极活性物质层膏体中包含的正极活性物质从 LiCoO_2 改变为 LiMn_2O_4 ,这与实施例1不同。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0129] “实施例7”

[0130] 实施例7中,将正极集电体层膏体和正极活性物质层膏体中所含的正极活性物质从 LiCoO_2 改变为 LiMn_2O_4 ,将成为具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的 AgCoO_2 改变为 AgMn_2O_4 ,这些点与实施例1不同。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0131] “实施例8”

[0132] 实施例8中,将成为具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的 AgCoO_2 改变为 AgMn_2O_4 ,这一点与实施例1不同。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0133] “实施例9”~“实施例10”

[0134] 实施例9中,改变了具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚,这一点与实施例1不同。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚通过增加进行机械化学反应时添加的 AgCoO_2 的量来控制。

[0135] 实施例9的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.009\mu\text{m}$ 。实施例10的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $2.1\mu\text{m}$ 。

[0136] “实施例11”~“实施例14”

[0137] 实施例11中,改变了正极活性物质与正极集电体的接触率,这一点与实施例1不同。通过改变进行机械化学反应时的时间来调整正极活性物质与正极集电体的接触率。具体而言,通过缩短进行机械化学反应时的时间,减少与 AgPd 粉末的表面接触而形成的 AgCoO_2 覆膜的量,由此正极活性物质与未被 AgCoO_2 覆膜覆盖的正极集电体的接触率增大。相反,通过延长进行机械化学反应时的时间,使与 AgPd 粉末的表面接触而形成的 AgCoO_2 覆膜的量增多,从而正极活性物质与未被 AgCoO_2 覆膜覆盖的正极集电体的接触率减少。

[0138] 实施例9的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.009\mu\text{m}$ 。实施例10的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $2.1\mu\text{m}$ 。

[0139] “实施例15”~“实施例18”

[0140] 实施例15中,将正极集电体从 AgPd 改变为 Ag ,这一点与实施例1不同。实施例16~18中,改变了具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚,这点与实施例15不同。具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚通过增加进行机械化学反应时添加的 AgCoO_2 的量来控制。

[0141] 实施例15中具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.01\mu\text{m}$ 。实施例16的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 。实施例17的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 。实施例18的具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物的膜厚为 $1.0\mu\text{m}$ 。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0142] “比较例1”

[0143] 比较例1中,不形成具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,将正极集电体层膏体和正极活性物质层膏体中包含的正极活性物质从 LiCoO_2 改变为 LiMn_2O_4 ,这点与实施例1不同。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0144] “比较例2”

[0145] 比较例2中,没有形成具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,这点与实施例1不同。其它条件与实施例1同样地求出了循环特性。

[0146] “比较例3”

[0147] 比较例3中,没有形成具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物,这点与实施例15不同。其它条件与实施例15同样地求出了循环特性。

[0148] 将实施例1~18和比较例1~3的结果汇总于以下的表1中。

[0149] [表1]

[0150]

	正极集电体层					正极活性物质层	正极活性物质与正极集电体的接触率	固体电解质层	负极	500次循环后的容量维持率(%)	
	正极集电体		中间氧化物		正极活性物质						
	组成	厚度(μm)	组成	厚度(μm)	组成						厚度(μm)
实施例1	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	4.2	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86	
实施例2	Ag:Pd=80:20	0.1	AgCoO ₂	0.1	LiCoO ₂	50	4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	89	
实施例3	Ag:Pd=80:20	0.5	AgCoO ₂	0.5	LiCoO ₂	50	4.1	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	90	
实施例4	Ag:Pd=80:20	1.0	AgCoO ₂	1.0	LiCoO ₂	50	4.2	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	89	
实施例5	Ag:Pd=80:20	2.0	AgCoO ₂	2.0	LiCoO ₂	50	4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	91	
实施例8	Ag:Pd=80:20	0.01	AgMn ₂ O ₄	0.01	LiCoO ₂	50	4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	78	
实施例9	Ag:Pd=80:20	0.009	AgCoO ₂	0.009	LiCoO ₂	50	4.3	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	75	
实施例10	Ag:Pd=80:20	2.1	AgCoO ₂	2.1	LiCoO ₂	50	4.2	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	79	
实施例11	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	9.7	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86	
实施例12	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	0.8	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86	
实施例13	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	0.07	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	71	
实施例14	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	10.4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	70	
实施例15	Ag	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	4.3	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	73	
实施例16	Ag	0.1	AgCoO ₂	0.1	LiCoO ₂	50	4.4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	77	
实施例17	Ag	0.5	AgCoO ₂	0.5	LiCoO ₂	50	4.2	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	71	
实施例18	Ag	1.0	AgCoO ₂	1.0	LiCoO ₂	50	4.3	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	74	
比较例2	Ag:Pd=80:20	—	—	—	LiCoO ₂	50	—	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	50	
比较例3	Ag	—	—	—	LiCoO ₂	50	—	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	43	
实施例6	Ag:Pd=80:20	0.01	AgCoO ₂	0.01	LiMn ₂ O ₄	50	4.4	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	70	
实施例7	Ag:Pd=80:20	0.01	AgMn ₂ O ₄	0.01	LiMn ₂ O ₄	50	4.3	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	83	
比较例1	Ag:Pd=80:20	—	—	—	LiMn ₂ O ₄	50	—	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	40	

[0151] 实施例1~18与比较例1~3相比,循环特性优异。认为这是因为具有与Li过渡金属氧化物不同的组成的氧化物(氧化物)抑制了充放电时的Ag的氧化。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 与现有技术相比,能够提高全固体电池的循环特性。

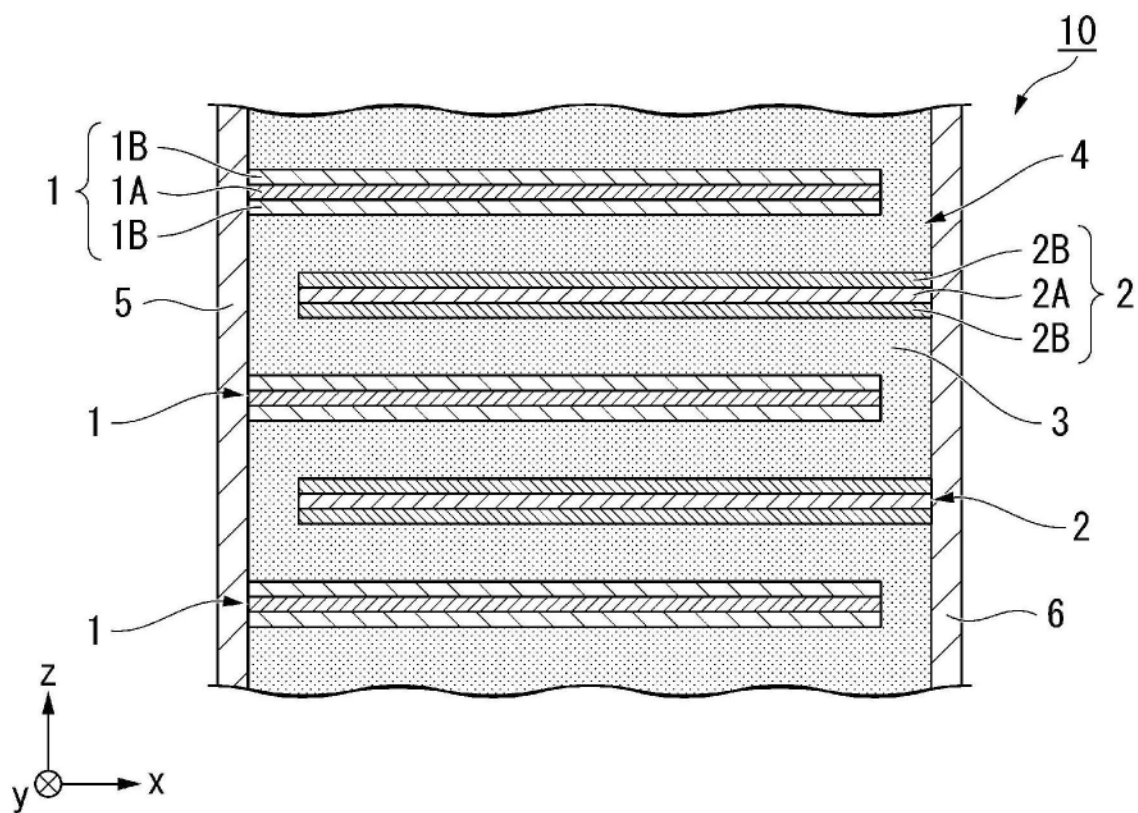


图1

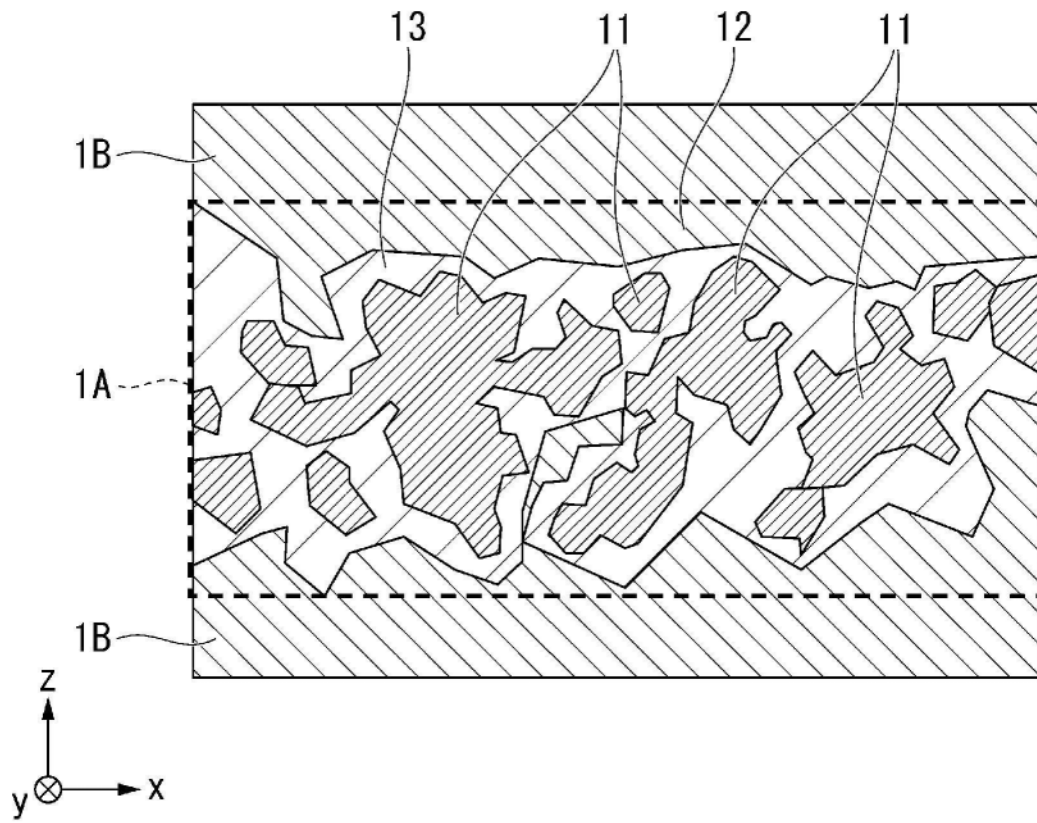


图2

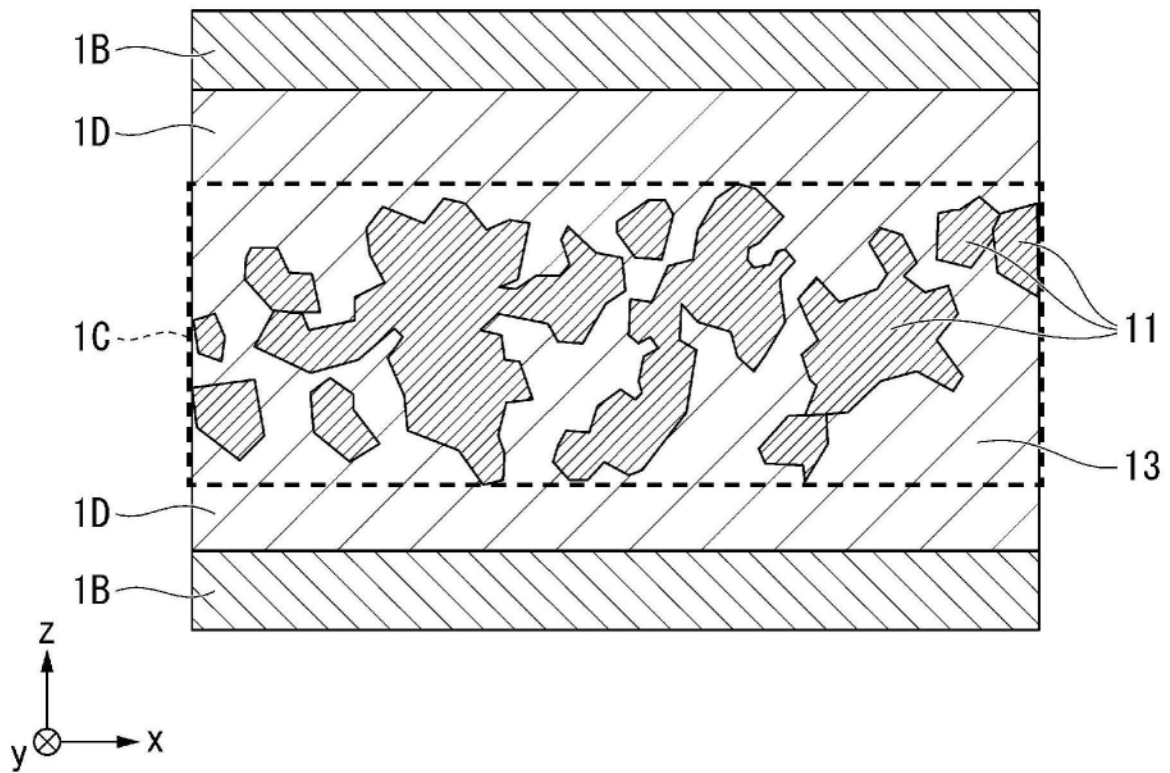


图3

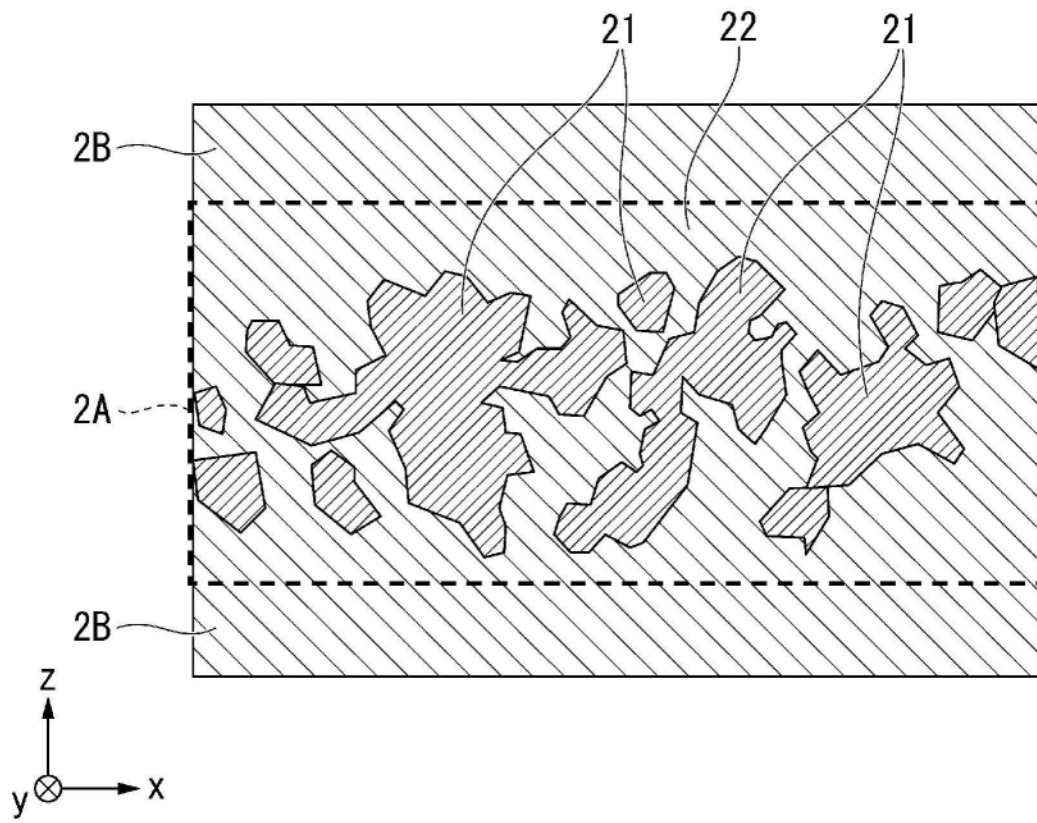


图4

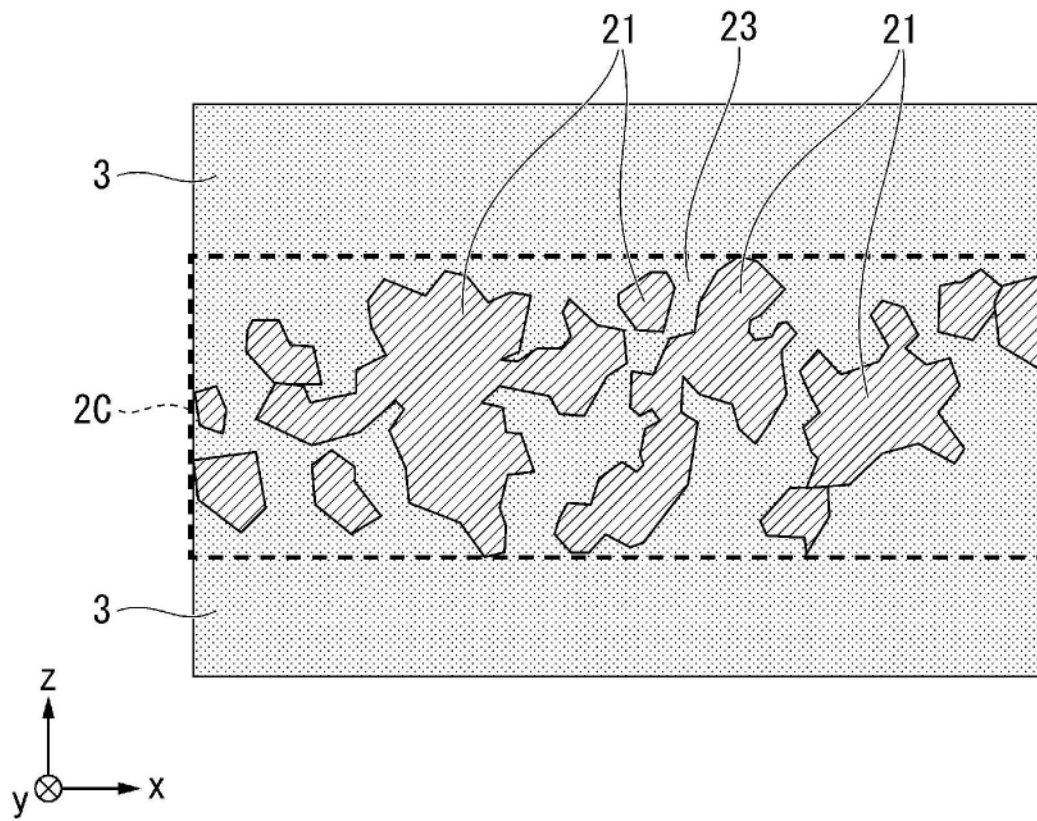


图5