



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I863752 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：112148989

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/0562(2010.01)****H01B1/06 (2006.01)****C04B35/50 (2006.01)**

(30)優先權：2023/01/19 日本

2023-006763

(71)申請人：日商電裝股份有限公司(日本) DENSO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小野寺仁志 ONODERA, HITOSHI (JP)；吉田周平 YOSHIDA, SHUHEI (JP)；下西裕太 SHIMONISHI, YUTA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 111918837A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 36 頁

(54)名稱

二次電池用固體電解質及使用此之二次電池

(57)摘要

二次電池用固體電解質具備：粒子狀的核相、以及覆蓋核相的至少一部分的殼相。殼相由 1 個或多個相組成。核相的構成材料包括由組成式 $Aa_{2-\alpha}Ab_{(1+\alpha)/3}B_2O_{7-\beta}X_\beta$ (Aa：鹼金屬、Ab：鋁系元素、B：陽離子金屬、X：能替換 O 的陰離子) 表示的燒綠石型固體電解質。殼相的構成材料包括化學組成與燒綠石型固體電解質不同且含有 Li、並且熔點低於燒綠石型固體電解質的材料。

指定代表圖：

符號簡單說明：

100:複合固體電解質

101:核相

102:殼相

	核相	殼相			殼相 厚度(μm)	相對密度(%)	離子傳導率 (S/cm)
		第一相	第二相	第三相			
實施例1	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	—	—	0.1	88	5.0×10 ⁻³
實施例2	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	—	—	0.4	92	8.0×10 ⁻³
實施例3	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	—	—	2.0	93	6.0×10 ⁻³
實施例4	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	LiNbO ₃	—	0.4	85	4.2×10 ⁻³
實施例5	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	LiNb ₆ O ₁₅ F	—	1.0	87	6.3×10 ⁻³
實施例6	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	LiF	LiNb ₆ O ₁₅ F	LiNbO ₃	2.0	87	6.0×10 ⁻³
實施例7	Li _{1.25} La _{0.5} Ta ₂ O ₆ F	LiF	—	—	0.1	85	1.3×10 ⁻³
比較例1	Li _{1.25} La _{0.58} Nb ₂ O ₆ F	—	—	—	—	68	2.3×10 ⁻⁴
比較例2	Li _{1.25} La _{0.5} Ta ₂ O ₆ F	—	—	—	—	65	5.0×10 ⁻⁵

【圖 7】



公告本

I863752

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二次電池用固體電解質及使用此之二次電池

【中文】

二次電池用固體電解質具備：粒子狀的核相、以及覆蓋核相的至少一部分的殼相。殼相由1個或多個相組成。核相的構成材料包括由組成式 $Aa_{2-\alpha}Ab_{(1+\alpha)/3}B_2O_{7-\beta}X_\beta$ (Aa：鹼金屬、Ab：鑰系元素、B：陽離子金屬、X：能替換O的陰離子)表示的燒綠石型固體電解質。殼相的構成材料包括化學組成與燒綠石型固體電解質不同且含有Li、並且熔點低於燒綠石型固體電解質的材料。

【指定代表圖】圖 5

【代表圖之符號簡單說明】

100:複合固體電解質

101:核相

102:殼相

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二次電池用固體電解質及使用此之二次電池

【技術領域】

【0001】本發明關於一種二次電池用固體電解質及使用此之二次電池。

【先前技術】

【0002】近年來，從提高安全性的觀點出發，作為不使用有機溶劑作為電解質的二次電池，使用固體電解質而使電池整體固體化的二次電池受到關注。作為這種二次電池用固體電解質，提出了硫化物型固體電解質和氧化物固體電解質等。例如，作為在空氣中更穩定的固體電解質，專利文獻1中公開了石榴石結構的氧化物型固體電解質(例如LLZO)，專利文獻2中公開了NASICON結構的氧化物型固體電解質(例如LAGP)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本專利特開2021-150140號公報

[專利文獻2] 日本專利特開2020-80231號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】但是，以往使用的氧化物系固體電解質的離子傳導率(即離子電導率)低，難以充分提高二次電池的功率密度。因此，本發明人提出了作為二次電池用固體電解質的燒綠石結構的氧化物系固體電解質。燒綠石型固體電解質與以往使用的氧化物系固體電解質相比，能夠提高離子傳導率，但為了進一步提高二次電池的性能，希望進一步提高離子傳導率。

[解決問題之技術手段]

【0005】本發明有鑒於該問題，其目的在於提供一種能夠提高離子傳導率的二次電池用固體電解質。

【0006】本發明的一個樣態相關的二次電池用固體電解質，具備：粒子狀的核相、以及覆蓋核相的至少一部分的殼相。殼相由1個或多個相組成。核相的構成材料包括由組成式 $Aa_{2-\alpha}Ab_{(1+\alpha)/3}B_2O_{7-\beta}X_\beta$ 表示的燒綠石型固體電解質，在該組成式中，Aa為鹼金屬，Ab為鑼系元素，B為陽離子金屬，X為能替換O的陰離子。殼相的構成材料包括化學組成與燒綠石型固體電解質不同且含有Li、並且熔點低於燒綠石型固體電解質的材料。燒綠石型固體電解質含有缺陷結構，在該組成式中， α 在 $0.6 < \alpha < 2.0$ 的範圍內， β 在 $0 < \beta \leq 1$ 的範圍內，並且由Aa、Ab和B構成的陽離子與由O和X構成的陰離子的價數總和為負。

[發明之效果]

【0007】藉此，能夠提高二次電池用固體電解質的相對密度和接觸面積，其結果是能夠提高二次電池用固體電解質的離子傳導率。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1]表示第1實施方式相關的二次電池的結構的剖面圖。

[圖2]表示複合固體電解質的剖面結構的圖。

[圖3]表示燒綠石型固體電解質的製造步驟的圖。

[圖4]表示燒綠石型固體電解質的晶體結構的圖。

[圖5]複合固體電解質的SEM圖像。

[圖6]表示複合固體電解質的壓制粉末體和燒結體的圖。

[圖7]表示第1實施方式的實施例和比較例的相對密度、離子傳導率的圖表。

[圖8]表示第2實施方式的正極活性物質和複合固體電解質的壓制粉末體和燒結體的圖。

[圖9]表示第2實施方式的實施例和比較例的副產物、離子傳導率的圖表。

[圖10]表示第3實施方式相關的二次電池的結構的剖面圖。

【實施方式】

【0009】 以下，參照附圖說明用於實施本發明的多個實施方式。在各實施方式中，有時對與前述實施方式中說明的事項對應的部分賦予相同的參照符號並省略重複的說明。在各實施方式中僅說明了部分結構的情況下，可以對結構的其他部分應用前述的其他實施方式。

【0010】 各實施方式中具體明示可以組合的部分之間可以進行組合，不僅如此，只要不存在組合阻礙，即使沒有明示，也可以對各實施方式進行部分組合。

【0011】

(第1實施方式)

以下，使用附圖說明將本發明的二次電池用固體電解質應用於鋰離子電池的實施方式。本實施方式的二次電池10是透過鋰離子在負極12和正極14之間移動來進行充放電的鋰離子電池。

【0012】 如圖1所示，二次電池10具備負極電流收集器11、負極12、正極電流收集器13、正極14、電解質層15。各層11~15層疊設置。

【0013】 負極12和正極14之間夾著設置電解質層15。負極12和正極14與電解質層15接觸，負極12和正極14透過電解質層15連接。本實施方式的二次電池10是透過鋰離子經由電解質層15在負極12和正極14之間移動而進行充放電的鋰離子電池單元。

【0014】 包含這些負極12、正極14以及電解質層15的

層疊體設置在負極電流收集器11與正極電流收集器13之間。負極電流收集器11與負極12接觸。正極電流收集器13與正極14接觸。負極電流收集器11和正極電流收集器13透過層疊體連接。

【0015】負極電流收集器11和正極電流收集器13可以使用能夠用作鋰離子電池用電流收集器的任意材料。在本實施方式中，使用Cu作為負極電流收集器11，使用Al作為正極電流收集器13。

【0016】負極12含有負極活性物質。負極活性物質可以使用能夠用作鋰離子電池用負極活性物質的任意材料，例如可以使用鋰金屬、石墨、Si或它們的混合體。負極12中可以含有黏合劑。

【0017】正極14中含有正極活性物質。正極活性物質可以使用能夠用作鋰離子電池用正極活性物質的任意材料。正極14中可以含有黏合劑。作為正極14中含有的黏合劑，例如可以使用有機系黏合劑。作為有機溶劑系黏合劑，例如可以使用聚偏氟乙烯(PVdF)、丙烯酸系黏合劑、聚氨酯系黏合劑等。

【0018】作為正極活性物質，例如可以使用層狀活性物質、尖晶石型活性物質、橄欖石型活性物質。作為層狀活性物質，例如可以使用 LiCoO_2 (LCO)、 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 這樣的三元系正極材料。作為尖晶石型活性物質，例如可以使用 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

。作為橄欖石型活性物質，例如可以使用 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP)、 LiFePO_4 (LFP)。

【0019】電解質層15被設置成與負極12和正極14直接接觸。電解質層15包含具有鋰離子傳導性的電解質材料。電解質層15的電解質材料具有離子傳導性，能夠使鋰離子在負極12和正極14之間移動。

【0020】在本實施方式中，作為電解質層15的電解質材料，包括圖2所示的複合固體電解質100。除了複合固體電解質100之外，電解質層15還可以包括聚合物(例如聚環氧乙烷)。另外，複合固體電解質100相當於本發明的二次電池用固體電解質。

【0021】複合固體電解質100為粒子狀，具有核相101和殼相102。核相101形成為粒子狀，殼相102形成為覆蓋核相101的至少一部分。殼相102可以覆蓋整個核相101，或者可以覆蓋核相101的一部分。

【0022】核相101的構成材料和殼相102的構成材料分別是化學組成不同的離子傳導性物質。殼相102由1個或多個相構成。在殼相102由多個相構成的情況下，各相的化學組成不同，各相形成為層狀。圖2顯示了殼相102由1個相構成的示例。核相101的構成材料的離子傳導率高於殼相102的構成材料的離子傳導率。

【0023】另外，殼相102還具有作為元素擴散阻擋層的功能。例如，在複合固體電解質100與正極活性物質接觸的狀態下進行加熱的情況下，會抑制核相101含有的元

素向正極活性物質擴散，抑制正極活性物質含有的元素向核相 101 擴散。

【0024】核相 101 的構成材料是氧化物系固體電解質，是具有燒綠石結構的燒綠石型固體電解質。殼相 102 的構成材料具有包含作為核相 101 構成材料的燒綠石型固體電解質的構成元素中的任意種的化學組成。

【0025】在本實施方式中，核相 101 的燒綠石型固體電解質含有 Li 和 F 中的至少任意一種，殼相 102 的構成物質具有含有 Li 和 F 中的至少任意一種的化學組成。作為核相 101 的構成物質，例如可以例示 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 、 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ 。作為殼相 102 的構成物質，例如可以例示 LiF、 $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ 、 LiNbO_3 。

【0026】殼相 102 的構成材料是熔點低於核相 101 的構成材料的材料。殼相 102 的構成材料是楊氏模量低於核相 101 的構成材料的材料。例如，由 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 構成的核相 101 的楊氏模量為 100GPa 左右，由 LiF 構成的殼相 102 的楊氏模量為 50~70GPa 左右。

【0027】在這裡，對核相 101 的燒綠石型固體電解質進行說明。核相 101 的燒綠石型固體電解質具有組成式由“ $\text{Aa}_{2-\alpha}\text{Ab}_{(1+\alpha)/3}\text{B}_2\text{O}_{7-\beta}\text{X}_\beta$ ”表示的燒綠石結構。

【0028】在該組成式中，O 是氧原子，Aa、Ab、B、X 表示任意的元素或基團。Aa、Ab 和 B 是各自不同種類的陽離子，O 和 X 是各自不同種類的陰離子。

【0029】在該組成式中， $0.6 < \alpha < 2.0$ 、 $0 < \beta \leq 1$ 。 α 的變

化導致Aa和Ab的組成比的變化， β 的變化導致O和X的組成比的變化。

【0030】Aa是鹼金屬。作為Aa表示的鹼金屬，可以使用Li、Na、K中的任意一種。在本實施方式中，使用Li作為Aa。Aa的組成比 $(2-\alpha)$ 在 $0 < (2-\alpha) < 1.4$ 的範圍內。

【0031】Ab至少含有鑷系元素。作為Ab表示的鑷系元素，可以使用La、Ce、Nd、Sm中的至少任意一種。在本實施方式中，使用La作為Ab。Ab的組成比 $(1+\alpha)/3$ 在 $0.53 < (1+\alpha)/3 < 1$ 的範圍內。

【0032】Ab的基本組成由鑷系元素構成，構成Ab的鑷系元素的一部分也可以替換為鹼土金屬(Ca、Mg、Sr等)。可以認為，本實施方式的電解質材料的該組成式中，透過在 $0.6 < \alpha < 2.0$ 、 $0 < \beta \leq 1$ 的燒綠石結構中含有鑷系元素，藉此在晶體結構中產生缺陷，提高離子傳導率。

【0033】本實施方式的燒綠石型固體電解質中，一般的燒綠石結構的組成式「 $A_2B_2O_7$ 」中的A陽離子是使用了鋰和鑷系元素的複合陽離子。可以認為，這有助於提高本實施方式的燒綠石型固體電解質的離子傳導率。

【0034】B是與Aa和Ab不同的陽離子金屬，是選自過渡金屬或第15列族元素的金屬。B在晶體中構成被6個O原子包圍的八面體。作為B表示的過渡金屬，可以使用第4列族過渡金屬或第5列族過渡金屬，更具體而言，可以使用Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、V中的至少任意一種。作為由B表示的第15列族元素，可以使用Sb、Bi。

【0035】X是可以替換構成燒綠石結構的O原子的陰離子。X與O原子的電負性和極化率不同。作為X表示的陰離子，可以使用F、S、Cl、OH中的至少任意一種。X的組成比 β 在 $0 < \beta \leq 1$ 的範圍內，構成燒綠石結構的O原子的至少一部分被X替換。在本實施方式中，使用F作為X。

【0036】本實施方式的燒綠石型固體電解質中，透過將構成燒綠石結構的部分O原子替換為與O原子的電負性和極化率不同的陰離子，藉此具有晶體中含有晶格缺陷的缺陷結構。可以認為，本實施方式的燒綠石型固體電解質透過在燒綠石結構中含有缺陷結構，提高了離子傳導率。

【0037】在本實施方式的燒綠石型固體電解質中，作為缺陷結構，Aa、Ab的一部分處於缺損的狀態。一般的燒綠石結構的組成式為「 $A_2B_2O_7$ 」，A陽離子的組成比為2。與此相對，在本實施方式的燒綠石型固體電解質中，Aa、Ab的組成比分別為「 $2-\alpha$ 」和「 $(1+\alpha)/3$ 」，且 $0.6 < \alpha < 2.0$ ，因此Aa、Ab的組成比的合計不足2。即，在本實施方式的燒綠石型固體電解質中，Aa和Ab的至少任意一個的一部分缺損。另外，與Aa和Ab的缺損部分對應的組成比為 $(2\alpha-1)/3$ 。

【0038】另外，除了組成比的偏差以外，在該組成式中，透過使由Aa、Ab和B構成的陽離子和由O和X構成的陰離子的價數總和為負，也可以形成缺陷結構。

【0039】另外，本實施方式的燒綠石型固體電解質，是燒綠石結構中含有O和X這樣的多種陰離子的複合陰離

子化合物，BO₆八面體配位元結構中有X表示的陰離子。因此，Aa的鹼金屬能夠不靠近BO₆配位八面體、位於與BO₆配位八面體的空間的中央部。因此，可以認為，本實施方式的燒綠石型固體電解質在施加電池那樣的電場使用時具有較高的離子傳導。

【0040】另外，由於該組成式的 α 和 β 對晶格缺陷和離子傳導率有影響，因此優選在適當的範圍內使用。如果 α 和 β 的值較大，則晶格內的缺陷濃度變大，但如果超過一定量，則以Aa表示的鹼金屬的濃度減少，離子傳導率降低。因此，優選將 α 控制在 $0.6 < \alpha < 2.0$ 的範圍內，將 β 控制在 $0 < \beta \leq 1$ 的範圍內。

【0041】接著，對本實施方式的複合固體電解質100的製造方法進行說明。在本實施方式中，在製造核相101的燒綠石型固體電解質時，也同時形成殼相102。即，透過製造燒綠石型固體電解質，形成具有核相101和殼相102的複合固體電解質100。

【0042】透過使一部分燒綠石型固體電解質的製造原料比所需量過剩，由過剩的原料形成殼相102。例如，在燒綠石型固體電解質的製造步驟中，透過比所需量過量地添加作為燒綠石型固體電解質的製造原料的LiF，能夠在由燒綠石型固體電解質構成的核相101的表面形成由LiF構成的殼相102。

【0043】圖3表示本實施方式的燒綠石型固體電解質的製造方法。在燒綠石型固體電解質的製造方法中，依序

進行第1混合步驟S10、第1燒成步驟S20、第2混合步驟S30、成形步驟S40、第2燒成步驟S50。

【0044】

<第1混合步驟>

首先，進行準備作為燒綠石型固體電解質原料的鐳源、鋰源、鈮源，並將它們混合的第1混合步驟S10。作為鐳源、鋰源、鈮源，可以使用金屬氧化物或碳酸金屬化合物等。在本實施方式中，作為鐳源使用 La_2O_3 ，作為鋰源使用 Li_2CO_3 ，作為鈮源使用 Nb_2O_5 。在第1混合步驟中，以規定的比例混合 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 。

【0045】

<第1燒成步驟>

接著，進行對 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 的混合物進行燒成的第1燒成步驟S20。在第1燒成步驟S20中，進行兩階段的燒成。作為第1階段，進行在空氣中將混合物在 500°C 下加熱6小時的預燒。透過預燒，可以從混合物中除去水分等，提高反應性。在預燒之後，進行在空氣中將混合物在 1200°C 下加熱4小時的正式燒。藉此，得到作為目標物前驅體的 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 。

【0046】

<第2混合步驟>

接著，進行準備氟源作為原料並將其混合到前驅體 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 中的第2混合步驟S30。作為氟源，可以使用金屬氟化物。在本實施方式中，作為氟源使用 LiF 和

LaF_3 。 LiF 是氟源又是鋰源， LaF_3 是氟源又是鐳源。在第2混合步驟中， LiF 和 LaF_3 以規定比率與 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 混合。

【0047】在本實施方式中，為了形成由 LiF 構成的殼相102，添加的 LiF 的量多於製造燒綠石型固體電解質所需的量。

【0048】

<成形步驟>

接著，進行將 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 LiF 、 LaF_3 的混合粉末加工成顆粒狀，以100MPa加壓的成形步驟S40。藉此， $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 LiF 、 LaF_3 的混合物成形為顆粒狀。

【0049】

<第2燒成步驟>

接著，進行對 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 LiF 、 LaF_3 的混合物進行燒成的第2燒成步驟S50。在第2燒成步驟S50中，在氮氣環境下將 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 LiF 、 LaF_3 的混合物在1000℃下加熱6小時而進行燒成。

【0050】透過以上的步驟，可以得到具有由組成式「 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 」表示的燒綠石型固體電解質構成的核相101和由 LiF 構成的殼相102的複合固體電解質100。在第2燒成步驟S50中得到的複合固體電解質100為粒子狀，可以作為電解質層15的電解質材料使用。

【0051】另外，透過在上述製造步驟中變更 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 的混合比、 LiF 和 LaF_3 的混合比，可以得到

由組成式「 $\text{Li}_{2-\alpha}\text{La}_{(1+\alpha)/3}\text{Nb}_2\text{O}_{7-\beta}\text{F}_\beta$ 」表示的燒綠石型固體電解質。

【0052】該組成式中記載的 α 可以透過變更 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 的混合比來進行調整。 β 可以透過改變 LiF 和 LaF_3 的混合比來調整。此外，進行燒成時，部分材料昇華。因此，透過變更第1燒成步驟和第2燒成步驟的燒成條件、燒成爐環境和燒成爐尺寸，也能夠調整 α 和 β 。

【0053】接著，使用圖4對本實施方式的燒綠石型固體電解質的晶體結構進行說明。圖4表示對本實施方式的燒綠石型固體電解質進行放射線分析而得到的晶體結構。在放射線分析中，透過使用基於X射線繞射(XRD)測量的資料進行特沃爾德解析(Rietveld分析)獲得晶體結構。

【0054】如圖4所示，燒綠石型固體電解質具有由 NbO_6 構成的八面體的三維網路形成的晶體結構。 NbO_6 中的O配置在以Nb為中心的頂點，並且與相鄰的 NbO_6 共用頂點。在由 NbO_6 構成的三維網路中，形成有六邊形的隧道結構，其中配置有由La/Li構成的陽離子和由F構成的陰離子。

【0055】圖5是複合固體電解質100的SEM圖像。如圖5所示，可以確認本實施方式中製造的複合固體電解質100在核相101的表面上形成有殼相102。

【0056】粒子狀的複合固體電解質100例如可以以壓制粉末體或燒結體的狀態用作電解質層15。

【0057】如圖6所示，透過在規定壓力(例如100MPa)

下對粒子狀的複合固體電解質 100 進行加壓成形，能夠得到複合固體電解質 100 的壓制粉末體。複合固體電解質 100 的壓制粉末體為楊氏模量較低的殼相 102 經加壓而被壓碎的狀態。因此，複合固體電解質 100 的相對密度變高，進而與相鄰的複合固體電解質 100 的接觸面積擴大。其結果是，能夠降低相鄰的複合固體電解質 100 的介面阻抗，提高複合固體電解質 100 的離子傳導率。

【0058】如圖 6 所示，透過在規定溫度(例如 1000℃ 下 6 小時)下加熱複合固體電解質 100 的壓制粉末體並進行燒結，可以得到複合固體電解質 100 的燒結體。用於生成燒結體的加熱溫度優選設定為殼相 102 的構成物質的熔點以上，且低於核相 101 的構成物質的熔點。

【0059】透過將複合固體電解質 100 的燒結體加熱到殼相 102 的熔點以上，殼相 102 熔融，相鄰的複合固體電解質 100 的殼相 102 成為一體。因此，複合固體電解質 100 的相對密度變高，進而與相鄰的複合固體電解質 100 的接觸面積擴大。其結果是，能夠降低相鄰的複合固體電解質 100 的介面阻抗，提高複合固體電解質 100 的離子傳導率。複合固體電解質 100 的燒結體與複合固體電解質 100 的壓制粉末體相比，相對密度變高，接觸面積也增大，因此能夠進一步提高電解質層 15 的離子傳導率。

【0060】在這裡，使用實施例和比較例對本實施方式的複合固體電解質 100 的離子傳導率等進行說明。如圖 7 所示，實施例 1~7 的固體電解質是具有核相 101 和殼相 102 的

複合固體電解質100。核相101的構成材料是燒綠石型固體電解質，殼相102的構成材料是由燒綠石型固體電解質的部分構成元素構成的化合物。比較例1、2的固體電解質僅由燒綠石型固體電解質構成的核相構成，沒有形成殼相。

【0061】首先，在實施例1~7和比較例1、2中，透過X射線繞射(XRD)對核相101的構成材料進行了分析。實施例1~6、比較例1的核相101為 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 。實施例7、比較例2的核相101為 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ 。

【0062】然後，在實施例1~7中，透過能量色散X射線光譜(SEM-EDX)和X射線光電子能譜(XPS)分析殼相102的構成材料和厚度。

【0063】實施例1~3、7的殼相102由1個相構成，實施例4、5的殼相102由2個相構成，實施例6的殼相102由3個相構成。在殼相102具有多個相的情況下，第一相形成於接近核相101的一側，第二相、第三相依序在遠離核相101的一側形成層狀。

【0064】實施例1~3、7的複合固體電解質100的殼相102僅具有由LiF構成的第一相。實施例4的複合固體電解質100的殼相102具有由LiF構成的第一相和由 LiNbO_3 構成的第二相。實施例5的複合固體電解質100的殼相102具有由LiF構成的第一相和由 $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ 構成的第二相。實施例6的複合固體電解質100的殼相102具有由LiF構成的第一相、由 $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ 構成的第二相以及由 LiNbO_3 構成的第三相。

【0065】殼相 102 的厚度在實施例 1 中為 $0.1\mu\text{m}$ ，在實施例 2 中為 $0.4\mu\text{m}$ ，在實施例 3 中為 $2.0\mu\text{m}$ ，在實施例 4 中為 $0.4\mu\text{m}$ ，在實施例 5 中為 $1.0\mu\text{m}$ ，在實施例 6 中為 $2.0\mu\text{m}$ ，在實施例 7 中為 $0.1\mu\text{m}$ 。

【0066】接著，根據顆粒尺寸和重量計算實施例 1~7 和比較例 1、2 的固體電解質的相對密度。

【0067】固體電解質的相對密度在實施例 1 中為 88%，在實施例 2 中為 92%，在實施例 3 中為 93%，在實施例 4 中為 85%，在實施例 5 中為 87%，在實施例 6 中為 87%，在實施例 7 中為 85%，在比較例 1 中為 68%，在比較例 2 中為 65%。即，相比於實施例 1~7 的相對密度為 85~93%，比較例 1、2 的相對密度為 65~68%。這樣，在形成有殼相的實施例 1~7 中，得到了比未形成殼相的比較例 1、2 高的相對密度。

【0068】接著，透過交流阻抗法測定實施例 1~7 和比較例 1、2 的固體電解質的離子傳導率。在阻抗測定中，以多個頻率對固體電解質施加交流信號，按各頻率測定交流阻抗。透過在複數平面上繪製測量的阻抗，得到了包含圓弧軌跡的複數阻抗圖。然後，從阻抗以弧狀減少的多個測量點的延長線和橫軸的接點取得測量樣品的電阻值，透過將電阻值的倒數乘以測量樣品的厚度 (cm)/電極面積 (cm^2)，算出離子傳導率。

【0069】離子傳導率在實施例 1 中為 $5.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，在實施例 2 中為 $8.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，在實施例 3 中為 $6.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，

在實施例4中為 $4.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，在實施例5中為 $6.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，在實施例6中為 $6.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，在實施例7中為 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，在比較例1中為 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，在比較例2中為 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

【0070】實施例1~7的固體電解質為 10^{-3} S/cm 級的離子傳導率，比較例1的固體電解質為 10^{-4} S/cm 級的離子傳導率，比較例2的固體電解質為 10^{-5} S/cm 級的離子傳導率。這樣，實施例1~7的固體電解質與比較例1、2的固體電解質相比，離子傳導率的位數不同，得到明顯較高的離子傳導率。

【0071】在以上說明的本實施方式的二次電池10中，作為電解質層15的電解質材料，使用具有核相101和殼相102的複合固體電解質100。藉此，能夠提高複合固體電解質100的相對密度和接觸面積，其結果是，能夠提高複合固體電解質100的離子傳導率。

【0072】

(第2實施方式)

接下來，說明本發明的第2實施方式。以下，僅對與該第1實施方式不同的部分進行說明。

【0073】在本第2實施方式的二次電池10中，除了電解質層15之外，正極14中也含有複合固體電解質100。在正極14中，除了正極活性物質以外，還含有在電解質層15中使用的複合固體電解質100。正極活性物質和複合固體電解質100混合使用。因此，在正極14中，正極活性物質

和複合固體電解質 100 成為直接接觸的狀態。粒子狀的複合固體電解質 100 例如可以以壓制粉末體或燒結體的狀態使用。

【0074】如圖 8 所示，透過在規定壓力(例如 100MPa)下對粒子狀的正極活性物質 200 和粒子狀的複合固體電解質 100 進行加壓成形，可以得到正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的壓制粉末體。正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的壓制粉末體為複合固體電解質 100 的殼相 102 經加壓而被壓碎的狀態。因此，正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的相對密度變高，接觸面積擴大。其結果是，能夠降低正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的介面阻抗，提高離子傳導率。

【0075】如圖 8 所示，透過在規定溫度(例如 850℃ 下 6 小時)下加熱正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的壓制粉末體並進行燒結，能夠得到正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的燒結體。用於生成燒結體的加熱溫度優選設定為殼相 102 的構成物質的熔點以上、且低於核相 101 的構成物質的熔點。

【0076】正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的燒結體透過殼相 102 的熔融而一體化。因此，正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的相對密度變高，接觸面積擴大。其結果是，能夠降低正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的介面阻抗，提高離子傳導率。

【0077】在本第 2 實施方式中，透過在正極 14 中添加

具有鋰離子傳導性的複合固體電解質100，能夠提高正極14的離子傳導性。

【0078】另外，在本實施方式2的結構中，複合固體電解質100的殼相102具有作為元素擴散阻擋層的功能。因此，在複合固體電解質100和正極活性物質直接接觸的狀態下進行加熱時，能夠抑制核相101含有的元素向正極活性物質擴散，能夠抑制正極活性物質含有的元素向核相101擴散。

【0079】在這裡，使用實施例和比較例對混合使用本第2實施方式的複合固體電解質100和正極活性物質時的副產物進行說明。如圖9所示，實施例8、9的固體電解質是具有核相101和殼相102的複合固體電解質100，是與該第1實施方式的實施例4相同的固體電解質。比較例3、4的固體電解質僅由燒綠石型固體電解質構成的核相構成，沒有形成殼相。

【0080】實施例8、9、比較例1的核相101是 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 。比較例4的核相101是 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。實施例8、9的固體電解質的殼相102具有由 LiF 構成的第一相和由 LiNbO_3 構成的第二相。

【0081】在實施例8、比較例3、4中，使用 LiCoO_2 作為正極活性物質，在實施例9中，使用 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 作為正極活性物質。

【0082】如圖9所示，在使用具有殼相102的固體電解質的實施例8、9中，在固體電解質和正極活性物質的燒結

體中沒有生成副產物。另一方面，在使用不具有殼相 102 的固體電解質的比較例 3、4 中，在固體電解質和正極活性物質的燒結體中生成了副產物。在比較例 3 中生成了作為副產物的 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ，在比較例 4 中生成了作為副產物的 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_2$ 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

【0083】在將正極活性物質和比較例 3、4 的不存在殼相 102 的固體電解質混合並加熱的情況下，可以認為，正極活性物質含有的元素和固體電解質含有的元素相互擴散，結果生成了副產物。與此相對，在實施例 8、9 中，複合固體電解質 100 的殼相 102 作為元素擴散阻擋層發揮功能，藉此可以抑制核相 101 含有的元素和正極活性物質含有的元素相互擴散，可以抑制副產物的生成。

【0084】接著，在實施例 8、9、比較例 3、4 中，測定固體電解質和正極活性物質的燒結體的離子傳導率。實施例 8 的離子傳導率為 $2.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，實施例 9 的離子傳導率為 $3.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。比較例 3 的離子傳導率為 $7.0 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ ，比較例 4 的離子傳導率為 $8.0 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 。

【0085】這樣，沒有生成副產物的實施例 8、9 與生成了副產物的比較例 3、4 相比，得到了明顯更高的離子傳導率。

【0086】根據以上說明的本第 2 實施方式，在將正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 混合並加熱的情況下，複合固體電解質 100 的殼相 102 作為元素擴散阻擋層發揮功能，能夠抑制核相 101 含有的元素和正極活性物質含有的

元素相互擴散。藉此，在混合正極活性物質和複合固體電解質 100 並進行加熱的情況下，能夠抑制副生成物的生成，能夠抑制離子傳導率的降低。

【0087】另外，根據本第2實施方式，透過對正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 進行加壓成形，成為楊氏模量較低的複合固體電解質 100 的殼相 102 被壓碎的狀態。藉此，正極活性物質 200 與複合固體電解質 100 的接觸面積擴大，能夠降低介面阻抗。

【0088】另外，在本實施方式 2 的複合固體電解質 100 中，雖然在殼相 102 中僅含有無機化合物，但在正極 14 中含有有機系黏合劑的情況下，殼相 102 中除了無機化合物之外，還可以含有來自有機系黏合劑的有機化合物。

【0089】另外，在本第2實施方式的結構中，透過加壓和燒結生成正極活性物質 200 與複合固體電解質 100 的混合體，但也可以透過加壓和燒結以外的方法生成正極活性物質 200 與複合固體電解質 100 的混合體。例如，可以將正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 漿料化，也可以在正極活性物質 200 上靜電噴霧複合固體電解質 100，也可以透過球磨機粉碎正極活性物質 200 和複合固體電解質 100。或者，也可以在正極活性物質 200 的表面透過 PVD(濺射法)、CVD(化學氣相蒸鍍法)、ALD(原子層沉積法)塗布複合固體電解質 100。進而，也可以對透過上述方法生成的正極活性物質 200 和複合固體電解質 100 的混合物進行加壓、燒結。

【 0090】

(第3實施方式)

接下來，說明本發明的第3實施方式。以下，僅對與前面這些的各實施方式不同的部分進行說明。

【 0091】如圖 10所示，在本實施方式3的二次電池 10中設置有隔離層 16。在圖 10所示的例子中，隔離層 16設置在負極 12與電解質層 15之間。

【 0092】隔離層 16可為例如具有電解液和隔膜的構成。隔膜為細孔結構，具有分隔負極 12和正極 14的同時使離子通過的功能。作為隔膜，例如可以使用多孔體。作為電解液，可以使用例如碳酸乙烯酯等。在隔離層 16中使用電解液的情況下，與固體電解質相比，能夠抑制短路的發生。

【 0093】複合固體電解質 100可以塗布在隔膜的表面或正極 14的表面上。在將複合固體電解質 100塗布在隔膜表面的情況下，能夠提高隔膜與複合固體電解質 100的接觸面積，降低隔膜與複合固體電解質 100的介面阻抗。在將複合固體電解質 100塗布於正極 14表面的情況下，能夠提高正極 14與複合固體電解質 100的接觸面積，降低正極 14與複合固體電解質 100的介面阻抗。

【 0094】複合固體電解質 100中所含的燒綠石型固體電解質，作為B陽離子，在使用Nb、V、Sb、Bi中的至少任一種的情況下，具有透過與鋰金屬接觸而減低鋰離子傳導率、增大電阻、從而絕緣化的性質。因此，透過將複合

固體電解質 100 設置在正極 14 側，能夠抑制鋰金屬與燒綠石型固體電解質直接接觸而使離子傳導率降低。

【0095】另外，在本第3實施方式中，隔離層 16 也可以由固體電解質或聚合物構成。在該情況下，能夠提高構成隔離層 16 的固體電解質或聚合物與複合固體電解質 100 的接觸面積，降低介面阻抗。

【0096】

(其他實施方式)

本發明不限定於前面這些實施方式，在不脫離本發明主旨的範圍內，可以如下進行各種變形。另外，前面這些的各實施方式所公開的手段也可以在可實施的範圍內適當組合。

【0097】例如，在前面這些實施方式中，將本發明的二次電池用固體電解質應用於鋰離子電池，但也可以將本發明的二次電池用固體電解質應用於其他二次電池。具體而言，在使用鉀(K)作為組成式中的 Aa 所表示的鹼金屬的情況下，可以用作鉀離子電池用固體電解質，在使用鈉(Na)作為組成式中的 Aa 所表示的鹼金屬的情況下，可以用作鈉離子電池用固體電解質。

【符號說明】

【0098】

10:二次電池

11:負極電流收集器

12:負極

13:正極電流收集器

14:正極

15:電解質層

16:隔離層

100:複合固體電解質

101:核相

102:殼相

200:正極活性物質

S10:第1混合步驟

S20:第1燒成步驟

S30:第2混合步驟

S40:成形步驟

S50:第2燒成步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種二次電池用固體電解質，具備：
粒子狀的核相、以及覆蓋該核相的至少一部分的殼相；

其中，

該殼相由1個或多個相組成；

該核相的構成材料包括由組成式 $Aa_{2-\alpha}Ab_{(1+\alpha)/3}B_2O_{7-\beta}X_\beta$ 表示的燒綠石型固體電解質；

在該組成式中，Aa為鹼金屬，Ab為鑷系元素，B為陽離子金屬，X為能替換O的陰離子；

該殼相的構成材料包括化學組成與該燒綠石型固體電解質不同且含有Li、並且熔點低於該燒綠石型固體電解質的材料；

該燒綠石型固體電解質含有缺陷結構，在該組成式中， α 在 $0.6 < \alpha < 2.0$ 的範圍內， β 在 $0 < \beta \leq 1$ 的範圍內，並且由Aa、Ab和B構成的陽離子與由O和X構成的陰離子的價數總和為負。

【請求項2】如請求項1之二次電池用固體電解質，
其中，該殼相的構成材料含有LiF。

【請求項3】如請求項1之二次電池用固體電解質，
其中，該二次電池用固體電解質是以燒結體的狀態形成，且該燒結體是由具備該核相和該殼相的多個粒子燒結而成。

【請求項4】一種二次電池，具備：

電解質層，含有請求項1至3中任一項之二次電池用固體電解質；以及

夾著該電解質層而設置的正極和負極。

【請求項5】如請求項4之二次電池，

其中，該正極中所含的正極活性物質與該二次電池用固體電解質設置成直接接觸。

【請求項6】如請求項4之二次電池，具備：

分隔該正極和該負極的隔離層；

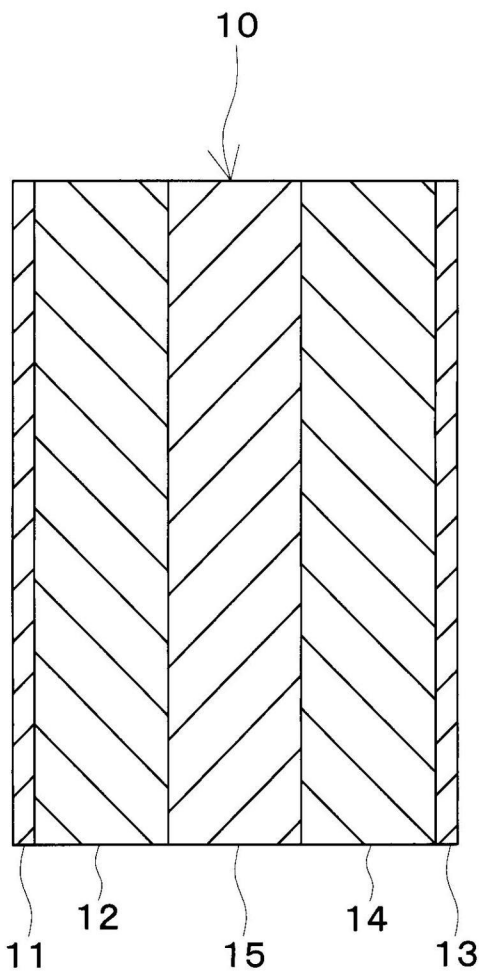
其中，該二次電池用固體電解質塗布設置在該隔離層的表面。

【請求項7】如請求項4之二次電池，具備：

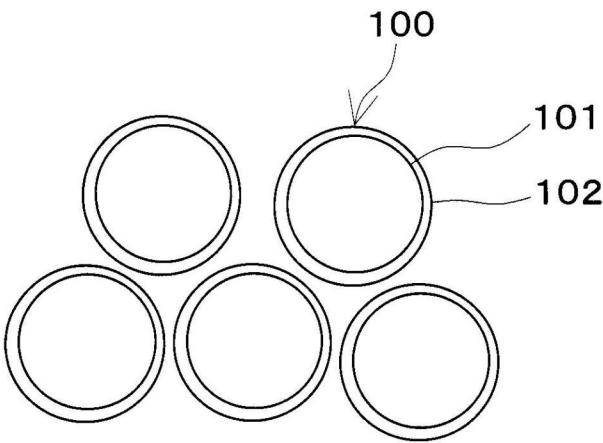
分隔該正極和該負極的隔離層；

其中，該二次電池用固體電解質塗布設置在該正極的表面。

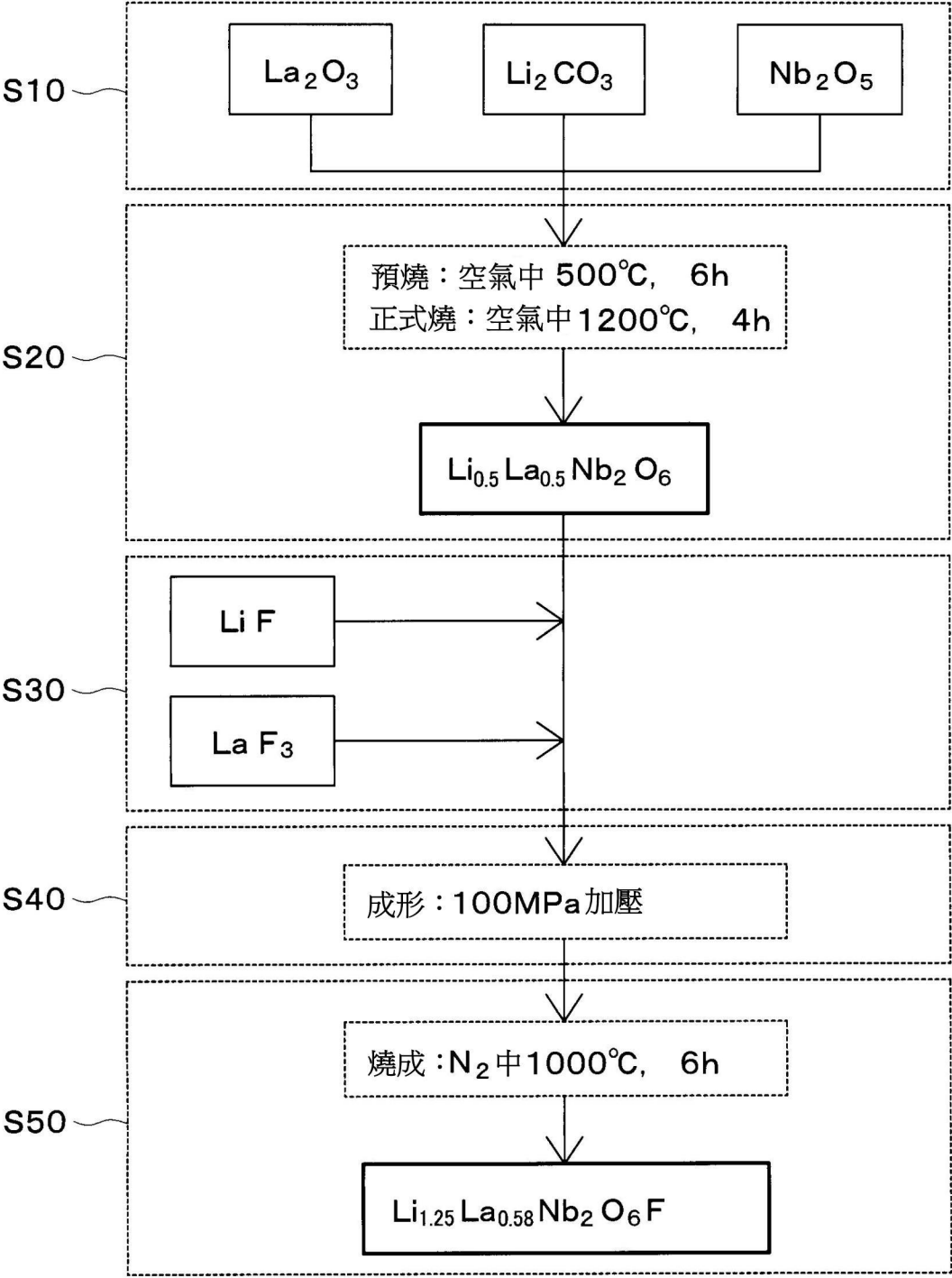
【發明圖式】



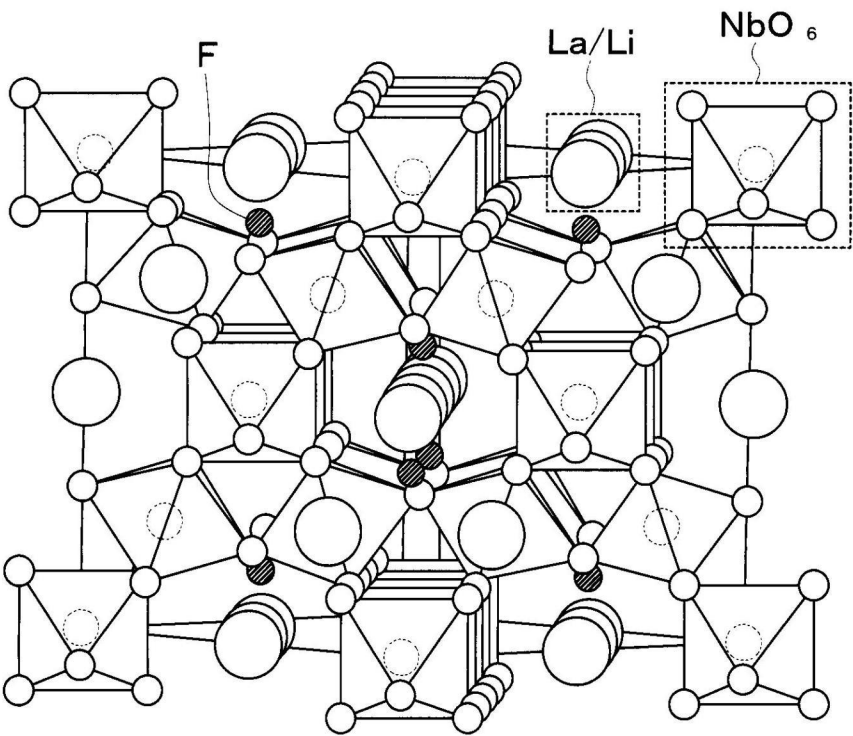
【圖 1】



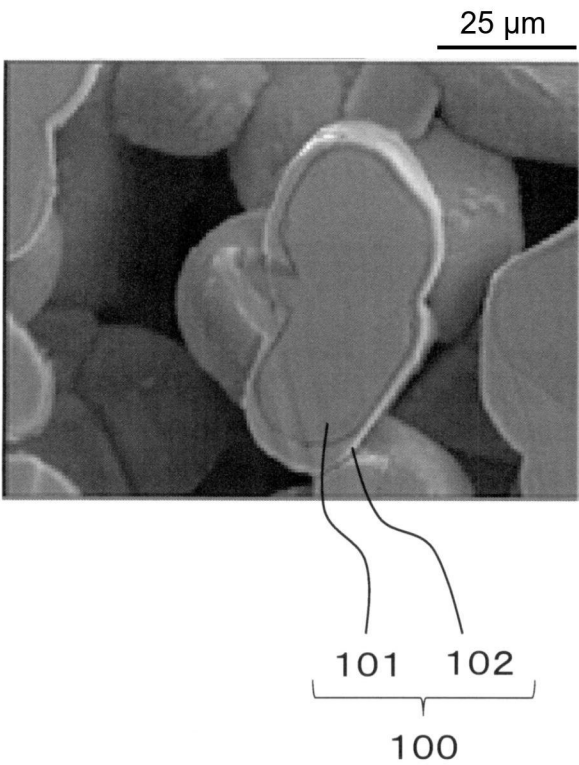
【圖 2】



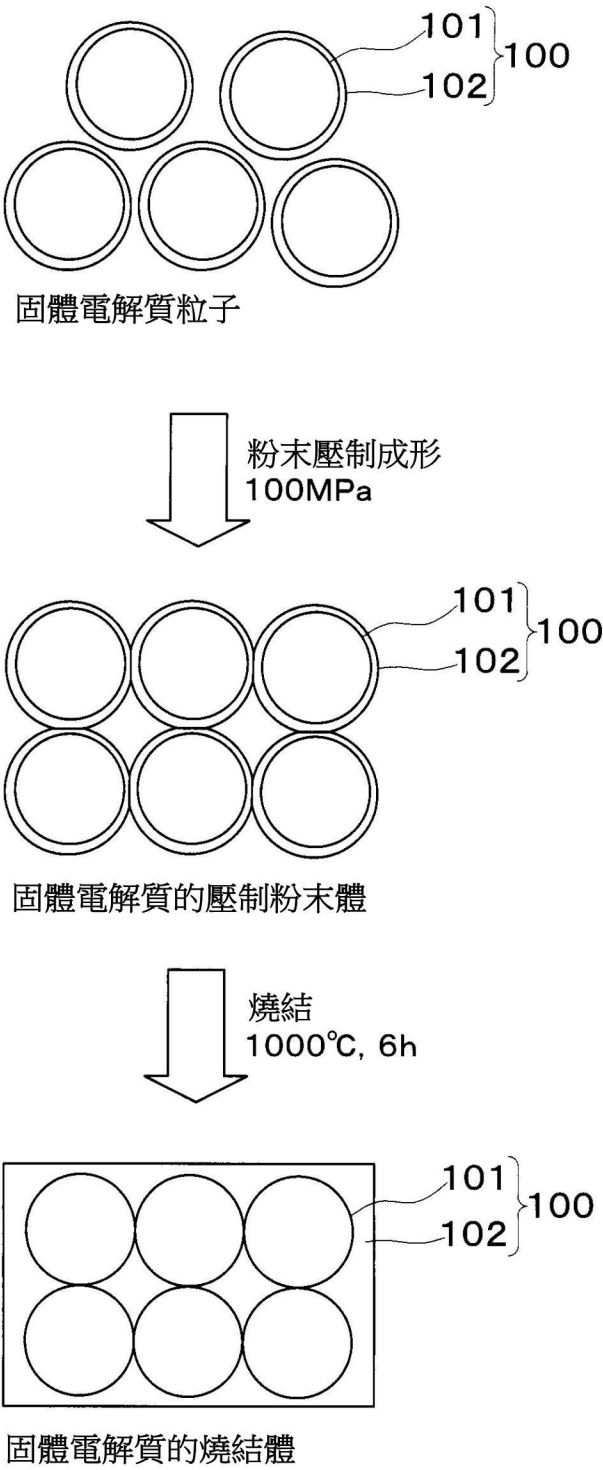
【圖 3】



【圖 4】



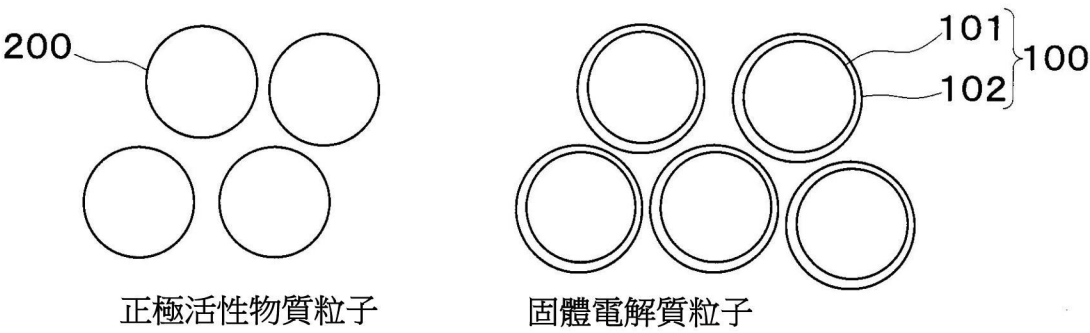
【圖 5】



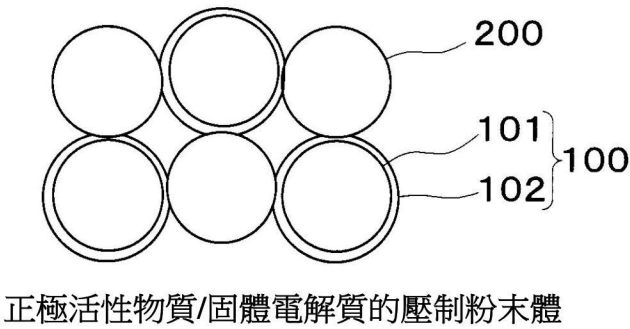
【圖 6】

	核相	殼相			殼相厚度(μm)	相對密度(%)	離子傳導率(S/cm)
		第一相	第二相	第三相			
實施例1	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	—	—	0.1	88	5.0×10^{-3}
實施例2	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	—	—	0.4	92	8.0×10^{-3}
實施例3	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	—	—	2.0	93	6.0×10^{-3}
實施例4	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	LiNbO_3	—	0.4	85	4.2×10^{-3}
實施例5	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	$\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$	—	1.0	87	6.3×10^{-3}
實施例6	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	$\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$	LiNbO_3	2.0	87	6.0×10^{-3}
實施例7	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	—	—	0.1	85	1.3×10^{-3}
比較例1	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	—	—	—	—	68	2.3×10^{-4}
比較例2	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$	—	—	—	—	65	5.0×10^{-5}

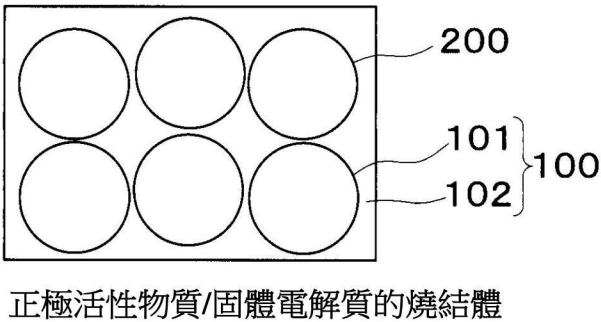
【圖 7】



↓ 粉末壓制成形
100MPa



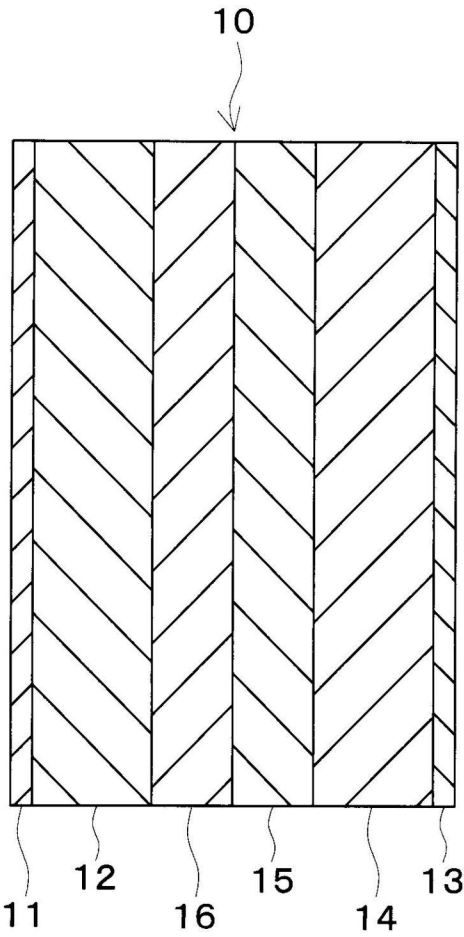
↓ 燒結
850°C, 6h



【圖 8】

	核相	殼相		正極活性物質	副產物	離子傳導率 (S/cm)
		第一相	第二相			
實施例8	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	LiNbO ₃	LiCoO ₂	—	2.0×10^{-4}
實施例9	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	LiF	LiNbO ₃	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	—	3.0×10^{-5}
比較例3	$\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	—	—	LiCoO ₂	$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_2$ $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	7.0×10^{-8}
比較例4	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	—	—	LiCoO ₂	$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_2$ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8.0×10^{-9}

【圖 9】



【圖 10】