(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118946936 A
(43)申请公布日 2024.11.12

(21)申请号 202380027197.5
(22)申请日 2023.03.17
(30)优先权数据
2022-042604 2022.03.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/010634 2023.03.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/176967 JA 2023.09.21
(71)申请人 TDK株式会社
地址 日本
(72)发明人 竹内启子 田中祯一 益子泰辅 塚田岳夫
(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.
H01B 1/06(2006.01)
H01B 1/08(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

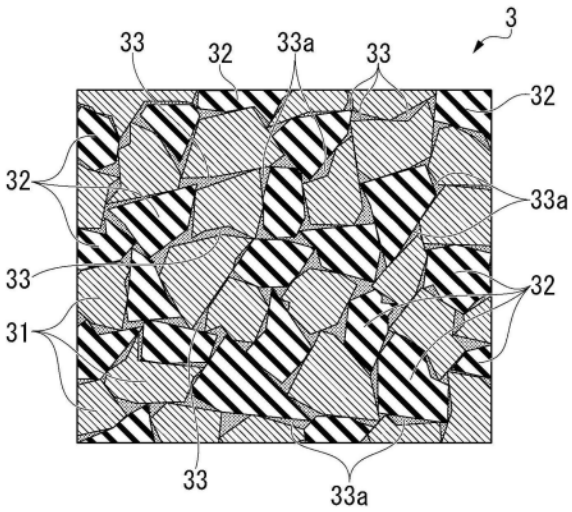
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

固体电解质层及全固体二次电池

(57)摘要

本发明的固体电解质层(3)具有:第一相区域(31),其包含第一固体电解质,该第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;以及,第二相区域(32),其包含第二固体电解质,上述第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与上述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。本发明的固体电解质层(3)中,上述第一相区域(31)的体积与上述第二相区域(32)的体积之比优选为0.1以上9以下。



CN 118946936 A

1.一种固体电解质层,其中,

具有:

第一相区域,其包含第一固体电解质,所述第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;以及

第二相区域,其包含第二固体电解质,所述第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与所述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。

2.根据权利要求1所述的固体电解质层,其中,

所述第一相区域的体积与所述第二相区域的体积之比为0.1以上9以下。

3.根据权利要求1或2所述的固体电解质层,其中,

所述第一相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比为0.1以上且低于1.5。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质层,其中,

所述第二相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比为1.5以上9以下。

5.一种全固体二次电池,其中,

具备:

权利要求1~4中任一项所述的固体电解质层;以及

夹持所述固体电解质层的正极层和负极层。

固体电解质层及全固体二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质层及全固体二次电池。

[0002] 本申请基于2022年3月17日申请于日本的特愿2022－042604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。随之,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。以往,作为全固体二次电池的固体电解质,主要使用的是硫化物类固体电解质和氧化物类固体电解质。

[0004] 硫化物类固体电解质因为可塑性优异,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,硫化物类固体电解质因为与水反应时产生硫化氢,所以存在安全性方面的问题。

[0005] 另一方面,氧化物类固体电解质不会由于与水的反应而产生硫化氢,是安全的。但是,对于氧化物类固体电解质而言,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,有时氧化物类固体电解质与活性物质产生反应,从而在氧化物类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] 作为即使是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类固体电解质,已知有LSPO($Li_{3+x}Si_xP_{1-x}O_4$)(参照非专利文献1)。但是,LSPO存在离子传导率低至1×10^{-6}S/cm台(参照非专利文献2)这样的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:《固态离子学(Solid State Ionics)》283(2015)109－114

[0010] 非专利文献2:《离子学(Ionics)》7(2001)469－473

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 以往,全固体二次电池中使用各种各样的固体电解质。但是,在全固体二次电池中,要求进一步提高离子传导性,并且要求离子传导性进一步更优异的固体电解质层。

[0013] 本发明是鉴于上述问题而研发的,其目的在于,提供离子传导率高的固体电解质层及具备该固体电解质层的全固体二次电池。

[0014] 用于解决问题的技术方案

[0015] 为了解决上述问题,提供以下的技术方案。

[0016] [1]本发明的一方式提供一种固体电解质层,其中,具有:

[0017] 第一相区域,其包含第一固体电解质,该第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具

有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;以及

[0018] 第二相区域,其包含第二固体电解质,该第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与上述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。

[0019] [2]根据所述[1]所记载的固体电解质层,其中,所述第一相区域的体积与所述第二相区域的体积之比优选为0.1以上9以下。

[0020] [3]根据所述[1]或[2]中任一项所记载的固体电解质层,其中,所述第一相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比优选为0.1以上且低于1.5。

[0021] [4]根据所述[1]~[3]中任一项所记载的固体电解质层,其中,所述第二相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比优选为1.5以上9以下。

[0022] [5]本发明的一方式提供一种全固体二次电池,其中,具备:所述[1]~[4]中任一项所记载的固体电解质层;以及夹着所述固体电解质层的正极层和负极层。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的固体电解质层具有:第一相区域,其包含第一固体电解质,所述第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;以及,第二相区域,其包含第二固体电解质,所述第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与所述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。因此,本发明的固体电解质层的离子传导率高。

[0025] 因此,具备本发明的固体电解质层、以及夹持固体电解质层的正极层和负极层的全固体二次电池的离子传导性良好。

附图说明

[0026] 图1是表示第一实施方式的全固体二次电池的截面示意图。

[0027] 图2是将图1所示的全固体二次电池10的固体电解质层3的一部分放大表示的截面示意图。

具体实施方式

[0028] 本发明人为了解决上述问题,在包含含有Li、Si、P以及O的氧化物类固体电解质的固体电解质层中,着眼于晶体结构和离子传导率的关系,重复进行了深入研究。

[0029] 其结果发现:在固体电解质层具有第一相区域以及第二相区域的情况下,与仅由第一相区域或仅由第二相区域构成的固体电解质层相比,离子传导率高,从而想到了本发明。其中,第一相区域包含第一固体电解质,该第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;第二相区域包含第二固体电解质,该第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与上述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。

[0030] 在具有上述的第一相区域和上述的第二相区域的固体电解质层中,与仅由第一相区域或仅由第二相区域构成的固体电解质层相比,离子传导率变高的机制尚未确定,但估计是由于在全固体二次电池的制造过程中的烧成工序等中,在晶相不同的第一相区域和第二相区域的界面上生成离子传导性高的晶界层。

[0031] 以下,对于本实施方式的固体电解质层及全固体二次电池,一边适当参照附图一边详细地进行说明。在下述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。下述说

明中示例的材料、尺寸等为一例,本发明不限定于这些,能够在不变更其宗旨的范围内适当变更并实施。

[0032] [全固体二次电池]

[0033] 图1是表示本实施方式的全固体二次电池10的截面示意图。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分别与层叠体4的相对的面相接。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。

[0034] 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的层数可以分别为一层,也可以为两层以上。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。

[0035] 全固体二次电池10在正极层1和负极层2之间通过经由固体电解质层3的离子的授受而进行充电或放电。

[0036] [固体电解质层]

[0037] 通过从外部施加的电场,固体电解质层3能够使离子移动。形成固体电解质层3的固体电解质是通过从外部施加的电场能够使离子移动的物质(例如,颗粒)。

[0038] 图2是将图1所示的全固体二次电池10的固体电解质层3的一部分放大表示的截面示意图。如图2所示,固体电解质层3具有第一相区域31和第二相区域32。

[0039] 第一相区域31包含第一固体电解质,该第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构。第一相区域31也可以由第一固体电解质构成。第二相区域32包含第二固体电解质,该第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与上述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。第二相区域32也可以由第二固体电解质构成。固体电解质层3优选仅由第一相区域31和第二相区域32构成。

[0040] 在固体电解质层3中,也可以在不损害本发明效果的范围内包含第一相区域31及第二相区域32以外的区域。第一相区域31及第二相区域32以外的区域例如也可以是由具有与第一相区域31及第二相区域32不同的组成及晶体结构的金属氧化物构成的相。

[0041] 在固体电解质层3中,第一相区域31和第二相区域32可以均匀地分布,也可以不均匀地分布,为了使第一相区域31和第二相区域32容易接触、且第一相区域31和第二相区域32的界面的面积增大,优选大致均匀地分布。另外,对于第一相区域31及第二相区域32的形状及大小没有特别的限定,例如,如图2所示,也可以是无定形的颗粒状。

[0042] 在图2中,附图标记33表示第一相区域31和第二相区域32之间、第一相区域31彼此之间、第二相区域32彼此之间的晶界。在晶界33中的第一相区域31和第二相区域32之间的晶界33形成有离子传导性高的晶界层33a。

[0043] 因为包含具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构的第一固体电解质的第一相区域31和包含具有Li_4SiO_4型的晶体结构的第二固体电解质的第二相区域32的晶相不同,所以估计晶界层33a形成于第一相区域31和第二相区域32的界面。因此,在固体电解质层仅具有一种晶相的情况下,例如,在固体电解质层仅由第一相区域31和第二相区域32中的任一方构成的情况

等的情况下,未形成离子传导率高的晶界层。因此,与多个晶相共存的本实施方式的固体电解质层3相比,仅具有一种晶相的固体电解质层的离子传导率小。

[0044] 关于固体电解质层3中所含的第一相区域31的体积与第二相区域32的体积之比(第一相区域/第二相区域)没有特别的限定,但优选为0.1以上9以下,更优选为0.25以上4以下,进一步优选为0.5以上1.5以下。当第一相区域31的体积与第二相区域32的体积之比为0.1以上9以下时,第一相区域31和第二相区域32容易接触,因此,第一相区域31和第二相区域32的界面的面积增大,生成大量的离子传导率高的晶界层33a。因此,形成具有高离子传导率的固体电解质层3。

[0045] 第一固体电解质可以是仅由Li、Si、P以及O构成,也可以根据全固体二次电池10所要求的特性等需要,在能够保持γ-Li_3PO_4型的晶体结构的范围内含有选自Ti、Co、Ni、Mn中的至少一种元素。

[0046] 另外,在第一相区域31中,不仅包含第一固体电解质,在不损害本发明效果的范围内还可以包含例如源自烧结助剂、形成正极层1和/或负极层2(正极层1和负极层2中的至少一方)的活性物质材料等的成分。

[0047] 第一相区域31中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(Si/P)优选0.1以上且低于1.5,Si/P进一步优选为0.8以上1.2以下。如果第一相区域31中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(Si/P)为0.1以上且低于1.5,则第一相区域31具有稳定的(结合强而不易损坏的)γ-Li_3PO_4型的晶体结构,因此,在与第二相区域32的界面生成大量离子传导率高的晶界层33a。因此,能够形成具有高离子传导率的固体电解质层3。

[0048] 第二固体电解质可以是仅由Li、Si、P以及O构成,也可以根据全固体二次电池10所要求的特性等需要,在能够保持Li_4SiO_4型的晶体结构的范围内含有选自Ti、Co、Ni、Mn中的至少一种元素。

[0049] 另外,在第二相区域32中,不仅包含第二固体电解质,在不损害本发明效果的范围内还可以包含例如源自烧结助剂、形成正极层1和/或负极层2的活性物质材料等的成分。

[0050] 第二相区域32中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(Si/P)优选为1.5以上9以下,Si/P进一步优选为2以上4以下。如果第二相区域32中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(Si/P)为1.5以上9以下,则第二相区域32具有稳定的Li_4SiO_4型的晶体结构,因此,在与第一相区域31的界面生成大量离子传导率高的晶界层33a。因此,形成具有高离子传导率的固体电解质层3。

[0051] 在层叠体4为烧结体的情况下,由于形成固体电解质层3时的生产力提高、成品率提高等制造上的原因,也可以使用第一固体电解质及第二固体电解质和烧结助剂作为固体电解质层3的材料。在该情况下,也可以在固体电解质层3中包含在用于制造层叠体4的烧成工序等中未被除去而残留的烧结助剂。

[0052] 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,可举出例如含有锂(Li)、硼(B)、锌(Zn)、铋(Bi)等的化合物等。

[0053] [正极层]

[0054] 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的两面上,也可以仅形成于一面上。

[0055] (正极集电体)

[0056] 正极集电体1A的导电率优异。正极集电体1A例如由银、钯、金、铂、铝、铜、镍、不锈钢、铁等金属构成，或由含有这些金属中的至少一种的合金构成。正极集电体1A例如也可以含有锂钒化合物(LiV_2O_5、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$LiVOPO_4$)等正极活性物质。

[0057] (正极活性物质层)

[0058] 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。

[0059] (正极活性物质)

[0060] 关于正极活性物质，只要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。

[0061] 正极活性物质例如优选为选自过渡金属氧化物、过渡金属复合氧化物中的一种或两种以上。

[0062] 作为正极活性物质，也可以使用例如钴酸锂($LiCoO_2$)、镍酸锂($LiNiO_2$)、锂锰尖晶石($LiMn_2O_4$)、及以通式：$LiNi_xCo_yMn_zM_aO_2$(x+y+z+a＝1，0≤x≤1，0≤y≤1，0≤z≤1，0≤a≤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($Li_4Ti_5O_{12}$)等。

[0063] 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(金属锂和锂离子中的至少一方)的负极活性物质，并且对全固体二次电池10从放电开始而使用。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。

[0064] (导电助剂)

[0065] 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、碳黑、石墨烯、碳纳米管等碳系材料，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。导电助剂也可以是各种形态如粉体、纤维。

[0066] (固体电解质)

[0067] 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，也可以使用与上述的固体电解质层3中使用的第一固体电解质或第二固体电解质相同的固体电解质。

[0068] [负极层]

[0069] 如图1所示，负极层2例如具有负极集电体2A和负极活性物质层2B。如图1所示，负极活性物质层2B可以形成于负极集电体2A的两面上，也可以仅形成于一面上。

[0070] (负极集电体)

[0071] 负极集电体2A的结构与正极集电体1A的结构相同。

[0072] (负极活性物质层)

[0073] 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。

[0074] (负极活性物质)

[0075] 负极活性物质是能够吸藏和释放离子的化合物。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。

[0076] (导电助剂)

[0077] 导电助剂使负极活性物质层2B的电子传导性良好。关于导电助剂,能够使用与正极活性物质层1B相同的材料。

[0078] (固体电解质)

[0079] 负极活性物质层2B中所含的固体电解质使负极活性物质层2B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,也可以使用与上述的固体电解质层3中使用的第一固体电解质或第二固体电解质相同的固体电解质。

[0080] [全固体二次电池的制造方法]

[0081] 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。

[0082] 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的情况来并说明层叠体4的制造方法。

[0083] 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、负极活性物质层2B、及负极集电体2A的各材料进行膏化,制造与各层的材料对应的膏。

[0084] 固体电解质层3的膏例如通过对固体电解质材料进行膏化而得到,其中,固体电解质材料是以规定的体积比混合由第一固体电解质构成的颗粒、由第二固体电解质构成的颗粒、以及根据需要含有的烧结助剂而成。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 成为层叠片的生片也可以是预先制作的正极单元及负极单元。

[0089] 作为正极单元的制作顺序,具体而言,首先,通过刮刀法在PET膜等的基材之上涂布固体电解质层3用的膏并进行干燥,形成片状的固体电解质层3。接着,通过丝网印刷在固体电解质层3之上印刷正极活性物质层1B用的膏并进行干燥,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层1B之上印刷正极集电体1A用的膏并进行干燥,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用的膏并进行干燥,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了固体电解质层3、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。

[0090] 另外,以相同的顺序制作负极单元。负极单元是依次层叠了固体电解质层3、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。

[0091] 接着,将正极单元和负极单元层叠。此时,正极单元的固体电解质层3和负极单元的负极活性物质层2B以面对面的方式层叠。或者,正极单元的正极活性物质层1B和负极单元的固体电解质层3以面对面的方式层叠。由此,得到依次层叠了正极活性物质层1B、正极集电体1A、正极活性物质层1B、固体电解质层3、负极活性物质层2B、负极集电体2A、负极活性物质层2B、及固体电解质层3的层叠片。此外,在将正极单元和负极单元进行层叠时,将正极单元的正极集电体1A和负极单元的负极集电体2A交替错开地层叠。

[0092] 接着,将所制作的层叠片一并加压,提高各层的密合性,制成层叠基板。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℃。

[0093] 接着,使用切割装置切断加压后得到的层叠基板,设为层叠体。然后,对得到的层叠体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。

[0094] 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。

[0095] 当脱粘合剂及烧成工序中的加热温度为550℃以上时,容易在固体电解质层3的第一相区域31和第二相区域32之间的晶界33形成离子传导性高的晶界层33a,形成具有高离子传导率的固体电解质层3。当脱粘合剂及烧成工序中的加热温度为1100℃以下时,抑制构成第一相区域31及第二相区域32的颗粒的粗大化,晶界层33a的量变多。其结果,形成具有第一相区域31和第二相区域32且具有高离子传导率的固体电解质层3。脱粘合剂及烧成工序中的加热温度优选为600℃～1000℃。

[0096] 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的角的倒角。层叠体4的研磨也可以使用喷砂法进行。喷砂法能够仅削减层叠体4表面的特定部分,故而优选。

[0097] 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、浸涂法、丝网印刷法、喷涂法等方法形成。

[0098] 通过经由以上的工序,能够制造全固体二次电池10。

[0099] 本实施方式的全固体二次电池10具有固体电解质层3,该固体电解质层3具有:第一相区域31,其包含第一固体电解质,该第一固体电解质含有Li、Si、P以及O,且具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构;以及,第二相区域32,其包含第二固体电解质,该第二固体电解质含有Li、Si、P以及O,由与上述第一固体电解质不同的组成构成,且具有Li_4SiO_4型的晶体结构。因此,本实施方式的全固体二次电池10的固体电解质层3的离子传导率高。在本实施方式的全

固体二次电池10中,形成离子传导率高的固体电解质层3的原理尚未确定,但估计是由于在全固体二次电池10的制造过程中的烧成工序等中,在晶相不同的第一相区域31和第二相区域32的界面生成了离子传导性高的晶界层33a的缘故。

[0100] 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,在不脱离本发明宗旨的范围内能够进行结构的附加、省略、置换、及其它的变更。

[0101] 实施例

[0102] 实施例1

[0103] 准备Li_2CO_3、SiO_2以及Li_3PO_4作为起始材料。将Li_2CO_3、SiO_2、以及Li_3PO_4以摩尔比成为2:1:1的方式量取,使用球磨机,以水为分散介质进行16小时的湿式混合。将得到的混合物以1200℃煅烧2小时,得到由$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$构成的颗粒。对于得到的颗粒,使用X射线衍射装置(PANlytical公司制X‘pert PRO)进行使用了CuKα射线的X射线衍射测定,确认到具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构。通过上述工序得到由实施例1的第一固体电解质构成的颗粒。

[0104] 准备Li_2CO_3、SiO_2以及Li_3PO_4作为起始材料。将Li_2CO_3、SiO_2、以及Li_3PO_4以摩尔比成为6:3:1的方式量取,使用球磨机,以水为分散介质进行16小时的湿式混合。将得到的混合物以1200℃煅烧2小时,得到由$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$构成的颗粒。对于得到的颗粒,使用X射线衍射装置(PANlytical公司制X‘pert PRO)进行使用了CuKα射线的X射线衍射测定,确认到具有Li_4SiO_4型的晶体结构。通过上述工序得到由实施例1的第二固体电解质构成的颗粒。

[0105] 量取这样得到的由第一固体电解质构成的颗粒5体积%和由第二固体电解质构成的颗粒95体积%,以水为分散介质,利用球磨机进行湿式混合,接着使其干燥,得到第一固体电解质和第二固体电解质的混合粉。

[0106] 接着,将得到的混合粉成形为圆盘状,载置于陶瓷台上,在大气气氛下,以900℃加热0.5小时,由此进行烧成,得到由烧成体构成的实施例1的固体电解质层。

[0107] 实施例2~实施例7

[0108] 改变作为固体电解质层的材料使用的由第一固体电解质构成的颗粒和由第二固体电解质构成的颗粒的比例,其合计为100体积%,除此以外,与实施例1相同地进行,得到由烧成体构成的实施例2~实施例7的固体电解质层。

[0109] 实施例8~11

[0110] 改变作为由第一固体电解质构成的颗粒的材料而使用的Li_2CO_3、SiO_2以及Li_3PO_4的摩尔比,除此以外,与实施例1相同地进行,得到由$Li_{3.55}Si_{0.55}P_{0.45}O_4$、$Li_{3.33}Si_{0.33}P_{0.67}O_4$、$Li_{3.09}Si_{0.09}P_{0.91}O_4$、$Li_{3.05}Si_{0.05}P_{0.95}O_4$构成的颗粒。对于得到的颗粒,使用X射线衍射装置(PANlytical公司制X‘pert PRO)进行使用了CuKα射线的X射线衍射测定,确认到具有γ-Li_3PO_4型的晶体结构。通过上述工序得到实施例8~11的由第一固体电解质构成的颗粒。

[0111] 然后,除了使用了实施例8~11的由第一固体电解质构成的颗粒以外,与实施例4相同地进行,得到由烧成体构成的实施例8~11的固体电解质层。

[0112] 实施例12~15

[0113] 改变作为由第二固体电解质构成的颗粒的材料而使用的Li_2CO_3、SiO_2以及Li_3PO_4的摩尔比,除此以外,与实施例1相同地进行,得到由$Li_{3.67}Si_{0.67}P_{0.33}O_4$、$Li_{3.83}Si_{0.83}P_{0.17}O_4$、$Li_{3.91}Si_{0.91}P_{0.09}O_4$、$Li_{3.95}Si_{0.95}P_{0.05}O_4$构成的颗粒。对于得到的颗粒,使用X射线衍射装置

(PANlytical公司制X‘pert PRO)进行使用了CuKα射线的X射线衍射测定,确认到具有Li_4SiO_4型的晶体结构。通过上述工序得到实施例12～15的由第二固体电解质构成的颗粒。

[0114] 然后,除了使用了实施例12～15的由第二固体电解质构成的颗粒以外,与实施例4相同地进行,得到由烧成体构成的实施例12～15的固体电解质层。

[0115] 比较例1

[0116] 使用100体积%的由第一固体电解质构成的颗粒,而不使用由第二固体电解质构成的颗粒,除此以外,与实施例1相同地进行,得到由烧成体构成的比较例1的固体电解质层。

[0117] 比较例2

[0118] 不使用由第一固体电解质构成的颗粒,而使用100体积%的由第二固体电解质构成的颗粒,除此以外,与实施例1相同地进行,得到由烧成体构成的比较例2的固体电解质层。

[0119] 对于这样得到的实施例1～实施例15、比较例1、比较例2的固体电解质层,将第一固体电解质(第一相区域31)的组成、第一相区域31中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(第一相区域的Si/P)、第二固体电解质(第二相区域32)的组成、第二相区域32中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(第二相区域的Si/P)在表1中示出。此外,在表1中,将第一相区域31记载为区域A,将第二相区域32记载为区域B。另外,将100体积%记载为1。

[0120] 此外,实施例1～实施例15、比较例1、比较例2的固体电解质层中的第一相区域31的组成能够看作与用作第一相区域31的材料的第一固体电解质相同。另外,第一相区域31中的第一固体电解质的晶体结构能够看作与用作第一相区域31的材料的第一固体电解质相同。

[0121] 同样,实施例1～实施例15、比较例1、比较例2的固体电解质层中的第二相区域32的组成能够看作与用作第二相区域32的材料的第二固体电解质相同。另外,第二相区域32中的第二固体电解质的晶体结构能够看作与用作第二相区域32的材料的第二固体电解质相同。

[0122]

[表 1]

	区域 A（γ-Li_3PO_4 结构）	区域 A（Si/P）	区域 B（Li_4SiO_4 结构）	区域 B（Si/P）	区域 A 的体积比例	区域 B 的体积比例	区域 A/区域 B 的体积之比	离子传导率（S/cm）
实施例 1	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.05	0.95	0.05	5.00E−06
实施例 2	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.1	0.9	0.11	6.00E−06
实施例 3	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.2	0.8	0.25	6.60E−06
实施例 4	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.5	0.5	1.00	9.80E−06
实施例 5	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.8	0.2	4.00	7.40E−06
实施例 6	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.9	0.1	9.00	6.20E−06
实施例 7	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.95	0.05	19.00	5.00E−06
实施例 8	$Li_{3.55}Si_{0.55}P_{0.45}O_4$	1.2	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.5	0.5	1.00	7.80E−06
实施例 9	$Li_{3.33}Si_{0.33}P_{0.67}O_4$	0.5	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.5	0.5	1.00	7.50E−06
实施例 10	$Li_{3.09}Si_{0.09}P_{0.91}O_4$	0.1	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.5	0.5	1.00	7.30E−06
实施例 11	$Li_{3.05}Si_{0.05}P_{0.95}O_4$	0.05	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	0.5	0.5	1.00	7.10E−06
实施例 12	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.67}Si_{0.67}P_{0.33}O_4$	2	0.5	0.5	1.00	7.90E−06
实施例 13	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.83}Si_{0.83}P_{0.17}O_4$	5	0.5	0.5	1.00	7.60E−06
实施例 14	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.91}Si_{0.91}P_{0.09}O_4$	10	0.5	0.5	1.00	7.00E−06
实施例 15	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	$Li_{3.95}Si_{0.95}P_{0.05}O_4$	19	0.5	0.5	1.00	6.80E−06
比较例 1	$Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$	1	—	—	0	1	—	4.60E−06
比较例 2	—	—	$Li_{3.75}Si_{0.75}P_{0.25}O_4$	3	1	0	—	5.20E−07

[0123] 另外,对于实施例1～实施例15、比较例1、比较例2的固体电解质层,通过以下所示的方法,求得固体电解质层3中的第一相区域31的体积比例(体积%)、固体电解质层3中的

第二相区域32的体积比例(体积%)、第一相区域31的体积与第二相区域32的体积之比(第一相区域/第二相区域)。将其结果在表1中示出。

[0124] 对固体电解质层3进行切断加工,使截面露出,利用截面抛光机(CP)得到光滑的截面。然后,使用扫描电子显微镜(SEM)以5000倍观察所得到的截面,得到10个视场的二次电子组成图像。

[0125] 对于得到的10个视场的二次电子组成图像的对比度亮的颗粒和暗的颗粒,分别通过能量色散X射线分析(EDS)进行组成分析,判别第一相区域31和第二相区域32。然后,将各二次电子组成图像转换为黑白图像并进行二值化,测定各视场内的相当于第一相区域31的部分及相当于第二相区域32的部分的像素数,分别相加。

[0126] 然后,通过以下所示的公式,对每个视场计算出第一相区域31及第二相区域32的体积比例,将10个视场的平均值设为各区域的体积比例(体积%)。

[0127] 第一相区域31(或第二相区域32)的体积比例(体积%)=(视场内的第一相区域31(或第二相区域32)的像素数/视场内整体的像素数)×100

[0128] 另外,使用所得到的各区域的体积比例计算出第一相区域31的体积比例与第二相区域32的体积比例之比,并将其设为(第一相区域/

[0129] 第二相区域)。

[0130] (离子传导率的测定)

[0131] 将在实施例1～实施例15的固体电解质层的制造工序中制造的混合粉末、在比较例1的固体电解质层的制造工序中制造的由第一固体电解质构成的颗粒、在比较例2的固体电解质层的制造工序中制造的由第二固体电解质构成的颗粒分别成形为圆盘状,得到成形体。将得到的成形体在大气气氛下以900℃加热1小时,由此进行烧成,得到离子传导率的测定用的固体电解质层。

[0132] 在得到的固体电解质层的两面连接电极,利用阻抗分析仪(Solartron公司制、型号SI1260),在振幅50mV、频率0.5Hz～1MHz的条件下测定了离子传导率。将其结果在表1中表示。

[0133] 如表1所示,与比较例1、比较例2的固体电解质层相比,实施例1～实施例15的固体电解质层的离子传导率更高。

[0134] 特别是,与实施例1、实施例7的固体电解质层相比,第一相区域的体积与第二相区域的体积之比(第一相区域/第二相区域)为0.1以上9以下的实施例2～实施例6、实施例8～实施例15的固体电解质层的离子传导率更高。

[0135] 另外,与第一相区域的Si/P低于0.1、且区域A和区域B为与实施例4相同的体积比例的实施例11相比,第一相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(第一相区域的Si/P)为1的实施例4的离子传导率更高。

[0136] 另外,与第二相区域的Si/P超过9、且区域A和区域B为与实施例4相同的体积比例的实施例14、15相比,第二相区域中所含的Si的原子数相对于P的原子数之比(第二相区域的Si/P)为3的实施例4的离子传导率更高。

[0137] 附图标记说明

[0138] 1正极层 ;1A正极集电体 ;

[0139] 1B正极活性物质层;2负极层 ;

[0140] 2A负极集电体 ;2B负极活性物质层;

[0141] 3固体电解质层 ;4层叠体 ;

[0142] 5第一外部端子 ;6第二外部端子 ;

[0143] 10全固体二次电池;31第一相区域 ;

[0144] 32第二相区域 ;33晶界 ;

[0145] 33a晶界层。

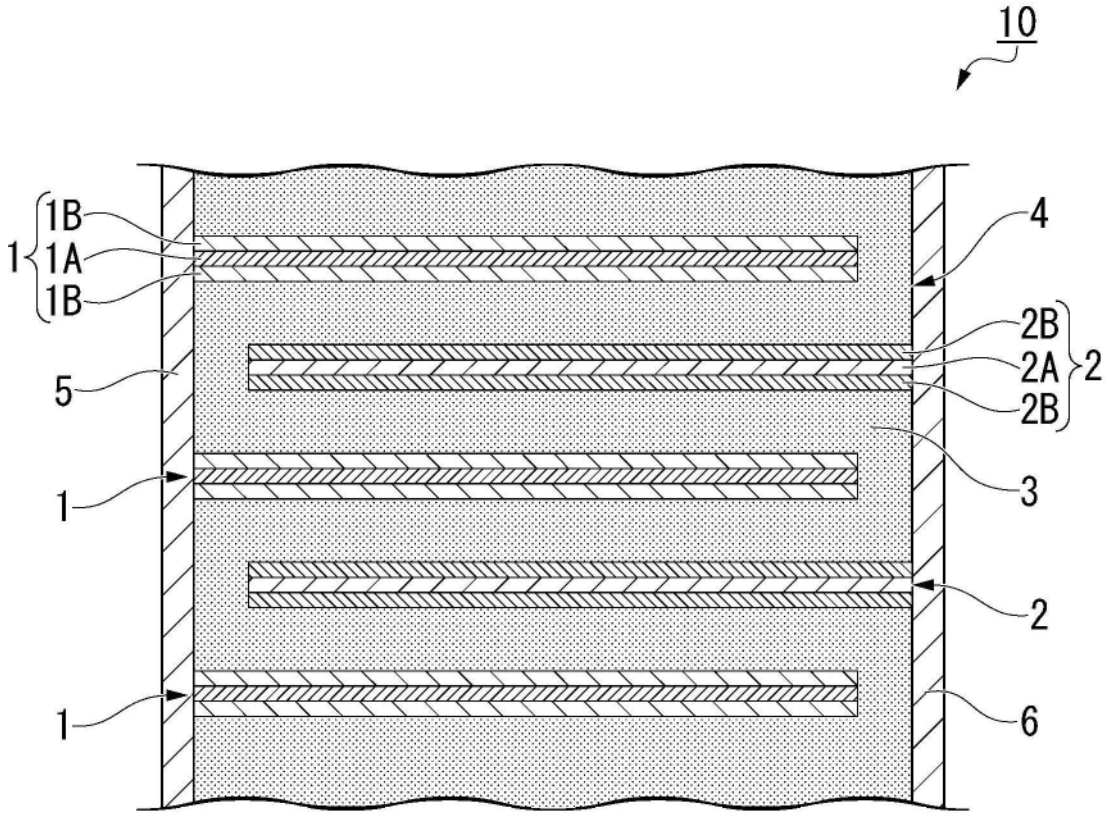


图1

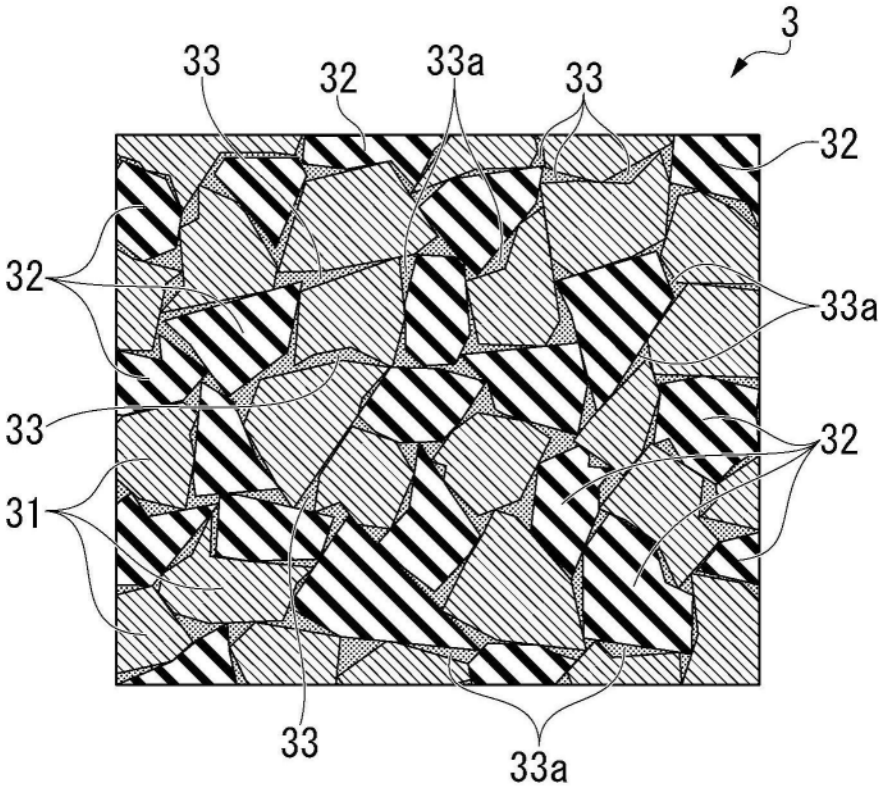


图2