



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105470521 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201510628052. 8

H01M 4/139(2010. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 28

H01M 10/0562(2010. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/052(2010. 01)

2014-200018 2014. 09. 30 JP

(71) 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 寺冈努 横山知史

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 田喜庆 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01M 4/64(2006. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

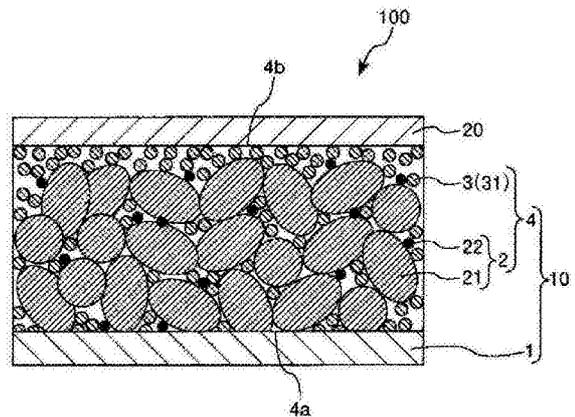
权利要求书2页 说明书16页 附图10页

(54) 发明名称

电极复合体、电极复合体的制造方法及锂电池

(57) 摘要

本发明提供了通过适用于锂电池而得到长期稳定地维持高输出且高容量的锂电池的电极复合体、能制造上述电极复合体的制造方法、具备所述电极复合体且能长期稳定地维持高输出且高容量的锂电池。本发明的电极复合体(10)具备:复合体(4);集电体(1),设置成在复合体(4)的一面(4a)且与活性物质成形体(2)接合,复合体(4)具有:活性物质成形体(2),将多个形成为包含锂复合氧化物的粒子状的活性物质粒子(21)和形成为包含具有1000℃以上的熔点的贵金属的粒子状的贵金属粒子(22)三维地连结形成,由具备连通孔的多孔质体构成;固体电解质层(3),在包含活性物质成形体(2)的连通孔的活性物质成形体(2)的表面形成。



1. 一种电极复合体,其特征在于,
所述电极复合体具备:
复合体,具有形成为包含活性物质粒子和贵金属粒子的多孔质的活性物质成形体及固体电解质层;以及
集电体,与所述复合体接合,
所述活性物质粒子包含锂复氧化物,
所述贵金属粒子包含具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属,
所述固体电解质层含有固体电解质且形成于所述活性物质成形体的表面,
所述集电体与向所述复合体的表面露出的所述活性物质成形体接合。
2. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述活性物质成形体具有连通孔,所述固体电解质层也形成于所述连通孔内。
3. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述贵金属是钯及铂中的至少一种。
4. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述活性物质成形体中的、所述贵金属粒子的含有率为 0.1wt% 以上 10wt% 以下。
5. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述贵金属粒子的平均粒径为 0.1 μm 以上 10 μm 以下。
6. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述活性物质粒子的平均粒径比所述贵金属粒子的平均粒径大。
7. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述复合体具有所述活性物质成形体和所述固体电解质层两者露出的第一部分、以及所述固体电解质层单独露出的第二部分,所述集电体与所述第一部分接合。
8. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述锂复氧化物是 LiCoO_2 。
9. 根据权利要求 1 所述的电极复合体,其特征在于,
所述固体电解质是 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 。
10. 一种电极复合体的制造方法,其特征在于,包括:
第一工序,通过加热包含锂复氧化物的活性物质粒子以及包含具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属的贵金属粒子,从而得到连结多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子的多孔质的活性物质成形体;
第二工序,通过涂敷包含无机固体电解质的形成材料的液状材料后进行加热,从而得到在所述活性物质成形体的表面形成有固体电解质层的复合体;以及
第三工序,以与所述复合体的表面露出的所述活性物质成形体相接的方式接合集电体。
11. 根据权利要求 10 所述的电极复合体的制造方法,其特征在于,
所述活性物质成形体具有连通孔。
12. 根据权利要求 10 所述的电极复合体的制造方法,其特征在于,
所述第一工序包括在对多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子的混合物进行压缩成形后进行加热的工序。

13. 根据权利要求 10 所述的电极复合体的制造方法,其特征在于,
所述第一工序包含对使多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子的混合物分散到溶剂的悬浊液进行加热的工序。

14. 根据权利要求 10 所述的电极复合体的制造方法,其特征在于,
所述第一工序中的加热在 850℃以上不足 1000℃的温度条件下进行。

15. 一种锂电池,其特征在于,具有:
根据权利要求 7 所述的电极复合体;以及
电极,与所述第二部分接合。

电极复合体、电极复合体的制造方法及锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电极复合体、电极复合体的制造方法及锂电池。

背景技术

[0002] 利用锂电池（包括一次电池及二次电池）作为以便携型信息设备为首的许多电设备的电源。锂电池具备正极和负极、以及设于这些层间作为锂离子的传导的媒介的电解质层。

[0003] 近年来，作为兼顾高能量密度和安全性的锂电池，提出了在电解质层的形成材料上使用固体电解质的全固体型锂电池（例如，参照专利文献 1～3）。

[0004] 寻求这些全固体型锂电池是长期稳定、高输出且高容量的电池，但现有的全固体型锂电池难以说充分得到了这些特性。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2006-277997 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开 2004-179158 号公报

[0009] 专利文献 3 :专利第 4615339 号公报。

发明内容

[0010] 本发明的目的之一在于提供通过适用于锂电池而能得到长期稳定地维持高输出且高容量的锂电池的电极复合体，能制造所述电极复合体的电极复合体的制造方法、以及具备所述电极复合体且能长期稳定地维持高输出且高容量的锂电池。

[0011] 这样的目的由下述的本发明达到。

[0012] 本发明的电极复合体的特征在于，具有：复合体；以及集电体，在所述复合体的一个面设置成与所述活性物质成形体接合，该复合体具有：活性物质成形体，将多个形成为包含锂复氧化物的粒子状的活性物质粒子和形成为包含具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属的粒子状的贵金属粒子三维地连结而形成且由具备连通孔的多孔质体构成；以及固体电解质层，在包含所述活性物质成形体的所述连通孔的所述活性物质成形体的表面形成的且含有固体电解质。

[0013] 通过将具备上述结构的活性物质成形体的电极复合体适用于锂电池，从而锂电池长期稳定地维持高输出且高容量。

[0014] 在本发明的电极复合体中，优选具有所述 1000℃ 以上的熔点的贵金属是钯及铂中的至少一种。

[0015] 这些贵金属在贵金属中比较廉价且操作容易，同时在锂离子及电子的传导性方面也优异。因此，通过用作贵金属粒子的构成材料，能更流畅地进行多个活性物质粒子彼此间的电子传递、及活性物质粒子和固体电解质层之间的锂离子的传递，且能长期稳定地维持。

[0016] 在本发明的电极复合体中，优选所述活性物质成形体中的、所述贵金属粒子的含

有率为 0.1wt% 以上 10wt% 以下。

[0017] 由此,能使贵金属粒子更可靠地附着于活性物质粒子的表面、或能介入活性物质粒子彼此间。其结果是,能更流畅地进行多个活性物质粒子彼此间的电子传递、及活性物质粒子和固体电解质层之间的锂离子的传递,并长期稳定地维持。

[0018] 在本发明的电极复合体中,优选所述贵金属粒子的平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

[0019] 由此,能使贵金属粒子更可靠地附着在活性物质粒子的表面、或介于活性物质粒子彼此之间。其结果是,能更流畅地进行多个活性物质粒子彼此间的电子传递、及活性物质粒子和固体电解质层之间的锂离子的传递,并长期稳定地维持。

[0020] 在本发明的电极复合体中,优选所述活性物质粒子的粒径比所述贵金属粒子的粒径大。

[0021] 由此,能在一个活性物质粒子的表面附着多个贵金属粒子。其结果是,能更流畅地进行多个活性物质粒子彼此间的电子传递、及活性物质粒子和固体电解质层之间的锂离子的传递。

[0022] 在本发明的电极复合体中,优选所述复合体在所述一个面使所述活性物质成形体和所述固体电解质层两者露出,在另一个面仅使所述固体电解质层露出。

[0023] 由此,在适用了该电极复合体的锂电池中,能防止电极和集电体经由活性物质成形体连接,即防止短路。

[0024] 在本发明的电极复合体中,优选所述锂复氧化物为 LiCoO_2 。

[0025] 由此,能更可靠地得到烧结活性物质粒子彼此并一体化的活性物质成形体,并能更可靠地防止因含有贵金属粒子导致的活性物质粒子的变质 / 劣化。

[0026] 在本发明的电极复合体中,优选所述固体电解质为 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 。

[0027] 如果是由 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 构成的固体电解质,则能从前驱体可靠地生成。

[0028] 本发明的电极复合体的制造方法的特征在于,具有:第一工序,得到由具备连通孔的多孔质体组成的活性物质成形体,所述多孔质体通过加热形成成为包含锂复氧化物的粒子状的活性物质粒子和形成成为包含具有 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的熔点的贵金属的粒子状的贵金属粒子而连结多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子;第二工序,在包含所述活性物质成形体的连通孔的内部的所述活性物质成形体的表面,涂敷包含无机固体电解质的形成材料的液状材料后进行加热,形成固体电解质层;以及第三工序,在所述复合体的一个面与所述活性物质成形体相接地接合集电体。

[0029] 通过将经过这样的工序而制造的电极复合体适用于锂电池,得到的锂电池能长期稳定地维持高输出且高容量。

[0030] 在在本发明的电极复合体的制造方法中,在所述第一工序中,优选通过对多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子的混合物进行压缩成形后并加热,得到所述活性物质成形体。

[0031] 由此,能得到由多孔质体组成的活性物质成形体。

[0032] 在本发明的电极复合体的制造方法中,在所述第一工序中,优选通过对使多个所述活性物质粒子和多个所述贵金属粒子的混合物分散到溶剂的悬浊液加热,得到所述活性物质成形体。

[0033] 由此,能得到由多孔质体组成的活性物质成形体。

[0034] 在本发明的电极复合体的制造方法中,所述第一工序中的所述活性物质粒子及所述贵金属粒子的加热优选在 850℃ 以上不足 1000℃ 的温度条件下进行。

[0035] 由此,能可靠地得到烧结活性物质粒子彼此而一体化的活性物质成形体。而且,能可靠地防止在该活性物质粒子彼此的烧结时,具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属熔化。

[0036] 本发明的锂电池的特征在于具有:本发明的电极复合体、以及在所述复合体的另一面设置成与所述固体电解质层接合的电极。

[0037] 通过具有具备上述结构的活性物质成形体的电极复合体,锂电池能长期稳定地维持高输出且高容量。

附图说明

[0038] 图 1 是示出将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第一实施方式的纵截面图。

[0039] 图 2 的 (a)、(b) 是说明图 1 所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0040] 图 3 的 (a)、(b) 是说明图 1 所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0041] 图 4 的 (a)、(b)、(c) 是说明图 1 所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0042] 图 5 是说明图 1 所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0043] 图 6 是示出将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第二实施方式的纵截面图。

[0044] 图 7 是示出将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第三实施方式的纵截面图。

[0045] 图 8 是实施例 1 的活性物质成形体中的截面的电子显微镜照片。

[0046] 图 9 是示出比较例 1 的活性物质成形体中的电阻值的变化了的图表。

[0047] 图 10 是示出比较例 2 的活性物质成形体中的电阻值的变化了的图表。

[0048] 图 11 是示出实施例 1 的活性物质成形体中的电阻值的变化了的图表。

[0049] 图 12 是示出实施例 2 的活性物质成形体中的电阻值的变化了的图表。

[0050] 符号说明

[0051] 1 集电体 2 活性物质成形体

[0052] 3 固体电解质层 3X 液状体

[0053] 4、4A、4B 复合体 4a 一面

[0054] 4b 另一面 10 电极复合体

[0055] 20 电极 21 活性物质粒子

[0056] 22 贵金属粒子 26 悬浊液

[0057] 30 填充层 31 粒状体

[0058] 35 电解液浸入层 36 电解液

[0059] 100、100A、100B 锂二次电池

[0060] D 分配器 F 成型型

[0061] F2 成型型 F21 底部

[0062] F22 盖部 F25 凹部。

具体实施方式

[0063] 以下,基于附图所示的实施方式详细说明本发明的电极复合体、电极复合体的制

造方法及锂电池。

[0064] 此外,以下,首先说明适用本发明的锂电池的锂二次电池。

[0065] <锂二次电池>

[0066] <<第一实施方式>>

[0067] 图 1 是将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第一实施方式的纵截面图。此外,以下,为了便于说明,称图 1 的上侧为“上”,称下侧为“下”。另外,在图 1 中,为了容易看清附图,适当改变各结构单元的尺寸、比率等来描述。

[0068] 锂二次电池 100 具有电极复合体 10、与电极复合体 10 上接合的电极 20。该锂二次电池 100 是所谓的全固体型锂(离子)二次电池。

[0069] 如图 1 所示,电极复合体(本发明的电极复合体)10 具备集电体 1、活性物质成形体 2、固体电解质层 3。此外,以下称组合活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的结构为复合体 4。该复合体 4 位于集电体 1 和电极 20 之间,在对置的一对面 4a、4b,相对于它们分别接合。

[0070] 集电体 1 是取出由电池反应生成的电流的电极,在复合体 4 的一面(一个面)4a 中,与固体电解质层 3 和从该固体电解质层 3 露出的活性物质成形体 2 相接地设置。

[0071] 该集电体 1 在由后述的活性物质成形体 2 构成正极活性物质的情况下,作为正极起作用,该集电体 1 在活性物质成形体 2 由负极活性物质构成的情况下,作为负极起作用。

[0072] 另外,作为集电体 1 的形成材料(构成材料),例如有从由铜(Cu)、镁(Mg)、钛(Ti)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、铝(Al)、锗(Ge)、镉(In)、金(Au)、铂(Pt)、银(Ag)及钯(Pd)组成的群中选择的 1 种金属(金属单体)、包含从该群选择的 2 种以上的金属元素的合金等。

[0073] 集电体 1 的形状并无特别限定,例如可例举呈板状、箔状、网状等。另外,集电体 1 的表面可以是平滑的,也可凹凸地形成。

[0074] 活性物质成形体 2 具有:形成为包含锂复氧化物的粒子状的活性物质粒子 21、以及形成为包含具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属的粒子状的贵金属粒子 22,活性物质成形体 2 是三维地多个连结多个活性物质粒子 21 和多个贵金属粒子 22 而形成的多孔质的成形体。

[0075] 作为该多孔质的成形体的活性物质成形体 2 具有的多个细孔,形成在活性物质成形体 2 的内部互相网状连通的连通孔。也就是说,活性物质成形体 2 由具备由连通孔组成的空隙的多孔质体构成。

[0076] 活性物质粒子 21 形成为粒子状,构成为活性物质成形体 2 的主材料,通过使多个活性物质粒子 21 互相连结形成多孔质体。

[0077] 该活性物质粒子 21 含有包含锂复氧化物的无机物的电极活性物质作为形成材料(构成材料),适当选择该形成材料的种类,集电体 1 可成为正极,也可成为负极。

[0078] 在设集电体 1 为正极的情况下,对该活性物质成形体 2 的形成材料,例如能使用公知的锂复氧化物作为正极活性物质。

[0079] 此外,在本说明书中“锂复氧化物”是指必然含锂且整体含有 2 种以上的金属离子的氧化物且不认为含氧酸离子的存在。

[0080] 作为这样的锂复氧化物,可例举 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 LiFePO_4 、

$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 LiMnPO_4 、 LiFeBO_3 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Li_2CuO_2 、 LiFeF_3 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等。另外，在本说明书中，用其他过渡金属、典型金属、碱金属、碱土类、稀土、硫类、氯等置换这些锂复氧化物的结晶内的一部分原子的固溶体也包含于锂复氧化物中，这些固溶体也能用作正极活性物质。

[0081] 而且，在设集电体 1 为负极的情况下，对活性物质成形体 2 的形成材料，例如能使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等的锂复氧化物作为负极活性物质。

[0082] 通过包含这样的锂复氧化物，活性物质粒子 21 在多个活性物质粒子 21 彼此间进行电子传递，在活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 之间进行锂离子的传递，发挥作为活性物质成形体 2 的功能。

[0083] 活性物质粒子 21 的平均粒径优选为 300nm 以上 5 μm 以下，更优选 450nm 以上 3 μm 以下，进一步优选 500nm 以上 1 μm 以下。使用这样的平均粒径的活性物质，能将得到的活性物质成形体 2 的空隙率设定为后述的范围内。由此，容易扩大活性物质成形体 2 的细孔内的表面积，且扩大活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积，容易将使用电极复合体 10 的锂电池变为高容量。

[0084] 活性物质粒子 21 的平均粒径不足上述下限值时，随下述液状体的种类的不同，形成的活性物质成形体的细孔的半径容易微小到数十 nm，在后述的锂二次电池的制造方法中，包含无机固体电解质的前驱体的液状体难以浸入细孔的内部，其结果是，有难以形成与细孔的内部的表面接触的固体电解质层 3 之忧。

[0085] 另外，活性物质粒子 21 的平均粒径超过所述上限值时，作为形成的活性物质成形体 2 的每单位质量的表面积的比表面积变小，活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积变小。因此，在锂二次电池 100 中，有无法得到充分的输出之忧。另外，从活性物质粒子 21 的内部到固体电解质层 3 的离子扩散距离变长，所以在活性物质粒子 21 中，存在中心附近的锂复氧化物无助于电池的功能之忧。

[0086] 此外，活性物质粒子 21 的平均粒径能如下地测定：例如在将活性物质粒子 21 分散到 n-辛醇中以其浓度在 0.1 质量%~10 质量%的范围后，使用光散射式粒度分布测定装置（日机装社制，Nanotracer UPA-EX250），求出中值粒径（median size）。

[0087] 贵金属粒子 22 形成为粒子状，作为活性物质成形体 2 的副材料而被包含，附着在互相连结的多个活性物质粒子 21 的表面或介于活性物质粒子 21 彼此之间，包含于多孔质体中。

[0088] 该贵金属粒子 22 含有具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属作为形成材料（构成材料）。由此，通过对多个活性物质粒子 21 彼此间的电子传递、及活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 之间的锂离子的传递介入贵金属粒子 22，能使它们都更流畅地进行。而且，可长期稳定地维持多个活性物质粒子 21 彼此间的电子传递、及活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 之间的锂离子的传递。

[0089] 另外，在充电时锂离子从活性物质粒子 21 表面发射、放电时锂离子蓄积到活性物质粒子 21 表面，故活性物质粒子 21 发生体积变动。因此，存在电子传导的路径在充放电时发生变化的可能性。然而，活性物质粒子 21 的粒径比贵金属粒子 22 的粒径大，贵金属粒子 22 分散并附着在活性物质成形体 2 的表面，能确保与体积变动对应的不同电子传导的路径。

[0090] 因此,通过将具备所述结构的活性物质成形体 2 的电极复合体 10 适用到锂二次电池 100,从而锂二次电池 100 长期稳定地维持高输出且高容量。

[0091] 作为具有 1000 °C 以上的熔点的贵金属,并无特别限定,可例举金 (Au ;熔点 1061 °C)、铂 (Pt ;熔点 1768 °C)、钯 (Pd ;熔点 1554 °C)、铑 (Rh ;熔点 1964 °C)、铱 (Ir ;熔点 2466 °C)、钌 (Ru ;熔点 2334 °C)、锇 (Os ;熔点 3033 °C),也能单独使用这些金属,也可使用这些金属的合金。其中,优选是铂及钯的至少 1 种。这些贵金属在贵金属中比较廉价、操作容易,且锂离子及电子的传导性方面优异。因此,通过用作贵金属粒子 22 的构成材料,使得能更流畅地进行并长期稳定地维持多个活性物质粒子 21 彼此间的电子传递、及活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 之间的锂离子的传递成为可能。

[0092] 另外,贵金属粒子 22 优选其平均粒径为 0.1 μm 以上 10 μm 以下,更优选为 0.1 μm 以上 5 μm 以下。此外,贵金属粒子 22 的平均粒径能使用与测定活性物质粒子 21 的平均粒径同样的方法来测定。

[0093] 而且,活性物质成形体 2 中的贵金属粒子 22 的含有率优选为 0.1wt% 以上 10wt% 以下,更优选为 1wt% 以上 10wt% 以下。

[0094] 通过分别将贵金属粒子 22 的平均粒径及含有率设定在上述范围内,能使贵金属粒子 22 更可靠地附着到活性物质粒子 21 的表面、或介入活性物质粒子 21 彼此间。其结果是,使得能更流畅地进行并长期稳定地维持多个活性物质粒子 21 彼此间的电子传递、及活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 之间的锂离子的传递成为可能。

[0095] 具有如上所述的活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 的活性物质成形体 2 优选其空隙率为 10% 以上 50% 以下,更优选为 30% 以上 50% 以下。通过使活性物质成形体 2 具有这样的空隙率,容易扩大活性物质成形体 2 的细孔内的表面积,且扩大活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积,容易让使用电极复合体 10 的锂电池成为高容量。

[0096] 空隙率例如能根据 (1) 从活性物质成形体 2 的外形尺寸获得的、包含细孔的活性物质成形体 2 的体积 (外观体积)、(2) 活性物质成形体 2 的质量、(3) 构成活性物质成形体 2 的活性物质的密度,基于下述的式 (I) 而测定。

[0097] [式 1]

[0098]

$$\text{空隙率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{活性物质成形体的质量}}{(\text{外观体积}) \times (\text{活性物质的密度})} \right) \times 100 \quad \dots (1)$$

[0099] 另外,在形成活性物质成形体 2 的工序中,通过使用由粒子状的有机物构成的造孔材料可控制活性物质成形体 2 的空隙率,详细后述。

[0100] 固体电解质层 (第一固体电解质层) 3 设固体电解质为形成材料 (构成材料),设置成与包含活性物质成形体 2 的细孔 (空隙) 内的活性物质成形体 2 的表面相接。

[0101] 作为固体电解质,可例举 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 LiPON 、 Li_3N 、 LiI 、 LiI-CaI_2 、 LiI-CaO 、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、 $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 Li_3NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiCl}$ 、 Li_6NBr_3 、 LiSO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiMoO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-Li}_4\text{ZrO}_4$ 等的氧化

物、硫化物、氯化物、氮化物。此外，固体电解质可以是结晶质也可以是非晶质（非晶体）。另外，在本说明书中，这些组成物的一部分原子用其他过渡金属、典型金属、碱金属、碱土类、稀土、硫类、氯等置换的固溶体也能用作固体电解质。

[0102] 作为该固体电解质层 3 的构成材料的固体电解质，如在后述的锂二次电池的制造法中说明的那样，通过锻烧（加热）固体电解质的前驱体而生成。在该锻烧时，生成的固体电解质构成由通过该一次粒子进行造粒而形成的二次粒子组成的粒状体 31。因此，固体电解质层 3 设置成与包含活性物质成形体 2 的空隙内的活性物质成形体 2 的表面相接，但因为用所述粒状体 31 的集合体构成，故固体电解质层 3 与活性物质成形体 2 同样地用多孔质体构成。因此，以填充活性物质成形体 2 的空隙内的方式形成固体电解质层 3，但即使采用该填充，也残留有所述空隙的一部分。即，在本实施方式中，具备活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的复合体 4 具备空隙。

[0103] 固体电解质层 3 的离子传导率优选为 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上。通过使固体电解质层 3 具有这样的离子传导率，从而即使从活性物质成形体 2 的表面离开的位置的固体电解质层 3 所含有的离子也到达活性物质成形体 2 的表面，可有助于活性物质成形体 2 中的电池反应。因此，能提高活性物质成形体 2 中的活性物质的利用率，增大容量。此时，离子传导率不足所述下限值时，随固体电解质层 3 的种类而不同，在活性物质成形体 2 中，只有与对极相对的面表层附近的活性物质有助于电池反应，有容量下降之忧。

[0104] 此外，“固体电解质层 3 的离子传导率”是指“总离子传导率”，“总离子传导率”是作为构成固体电解质层 3 的上述的无机电解质自身的传导率的“体传导率”、以及作为无机电解质是结晶质的情况下的结晶的粒子间的传导率的“粒界离子传导率”的总和。

[0105] 此外，固体电解质层 3 的离子传导率例如能够如下地测定：将在 624MPa 下将固体电解质粉末按压成型为片剂型的物质，在大气气氛下以 700℃ 烧结 8 小时，利用溅射在按压成型体两面形成直径 0.5cm 厚度 100nm 的铂电极，并实施交流阻抗法。测定装置使用例如阻抗分析仪（Solatron 社制，型号 SI1260）。

[0106] 另外，复合体 4 的一面 4a 优选为在制造时进行研磨加工的研磨面，从固体电解质层 3 露出活性物质成形体 2，细节后述。因此，在实施这样的研磨加工的情况下，在一面 4a 残留作为研磨加工的痕迹的划痕（研磨痕）。

[0107] 此外，本实施方式的电极复合体 10 在对活性物质成形体 2 成形时，不使用结合活性物质彼此的粘结剂、用于保证活性物质成形体 2 的导电性的导电助剂等的有机物来成形，基本仅用无机物构成。具体而言，在本实施方式的电极复合体 10 中，对复合体 4（活性物质成形体 2 及固体电解质层 3）在 400℃ 下加热 30 分钟时的质量减少率为 5 质量% 以下。质量减少率优选为 3 质量% 以下，进一步优选为 1 质量% 以下，特别优选观测不到质量减少或在误差范围内。即，对复合体 4 在 400℃ 下加热 30 分钟时的质量减少率可以为 0 质量% 以上。复合体 4 具有这样的质量减少率，故在复合体 4 中，相对结构整体，在规定的加热条件蒸发的溶剂、吸附水等的物质或在规定的加热条件燃烧或氧化从而气化的有机物，仅含有 5 质量% 以下。

[0108] 此外，复合体 4 的质量减少率能如下地算出：使用示差热 - 热重量同时测定装置（TG-DTA）对复合体 4 在规定的加热条件下加热，测定采用规定加热条件的加热后的复合体 4 的质量，根据加热前的质量和加热后的质量之比来计算。

[0109] 在本实施方式的电极复合体 10 中,在活性物质成形体 2 中,多个细孔构成在内部网状连通的连通孔,活性物质成形体 2 的固体部分也形成网状构造。例如,作为正极活性物质的 LiCoO_2 已知在结晶的电子传导性上具有各向异性。因此,假设要将 LiCoO_2 作为形成材料来形成活性物质成形体,在用机械加工形成细孔的、设置成沿指定方向延伸细孔的结构中,可认为随表示结晶的电子传导性的方向的不同,在内部难以进行电子传导。然而,如活性物质成形体 2 那样,细孔网状连通、活性物质成形体 2 的固体部分具有网状构造时,能与结晶的电子传导性或离子传导性的各向异性无关地形成电化学平滑性的连续表面。因此,能与使用的活性物质的种类无关地保证良好的电子传导。

[0110] 另外,在本实施方式的电极复合体 10 中,复合体 4 是上述的结构,故复合体 4 所含有的粘结剂、导电助剂的添加量得到抑制,与使用粘结剂、导电助剂的情况相比,每电极复合体 10 的单位体积的容量密度提高。

[0111] 另外,在本实施方式的电极复合体 10(复合体 4) 中,固体电解质层 3 与多孔质的活性物质成形体 2 的细孔内的表面相接。因此,与活性物质成形体 2 非多孔质体的情况、或在细孔内未形成固体电解质层 3 的情况相比,活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积变大,能降低界面阻抗。因此,在活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面中,可实现良好的电荷移动。

[0112] 而且,在本实施方式的电极复合体 10 中,集电体 1 与在复合体 4 的一面露出的活性物质成形体 2 接触,相对于此,固体电解质层 3 闯入到多孔质的活性物质成形体 2 的细孔内,和与包含细孔内的集电体 1 相接的面以外的活性物质成形体 2 的表面相接。在这样的构造的电极复合体 10 中,可知与集电体 1 和活性物质成形体 2 的接触面积(第一接触面积)相比,活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积(第二接触面积)较大。

[0113] 这里,假设电极复合体中第一接触面积和第二接触面积是相同结构,集电体 1 和活性物质成形体 2 的界面与活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面相比,电荷移动较容易,故活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面成为电荷移动的瓶颈。因此,作为电极复合体整体,阻碍了良好的电荷移动。然而,在本实施方式的电极复合体 10 中,通过使第一接触面积比第二接触面积大,从而容易消除上述的瓶颈,作为电极复合体整体,可实现良好的电荷移动。

[0114] 由此,用以下说明的本实施方式的制造方法制造的、形成上述的结构电极复合体 10,提高了使用电极复合体 10 的锂电池的容量,且进行高输出。

[0115] 另外,具有这样的活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的复合体 4,在一面 4a 中露出活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 两者,在另一面 4b,固体电解质层 3 单独露出,在该状态下,集电体 1 与一面 4a 接合,电极 20 与另一面 4b 接合。通过采用所述结构,在锂二次电池 100 中,能防止电极 20 和集电体 1 经由活性物质成形体 2 连接,即能防止短路。即,固体电解质层 3 还发挥作为防止锂二次电池 100 中产生短路的短路防止层的功能。

[0116] 电极 20 在复合体 4 的集电体 1 的相反侧的另一面(另一表面)4b,设置成不用与活性物质成形体 2 相接而与固体电解质层 3 相接。

[0117] 该电极 20 在用正极活性物质构成活性物质成形体 2 情况下,作为负极起作用,在用负极活性物质构成活性物质成形体 2 的情况下,作为正极起作用。

[0118] 作为该电极 20 的形成材料(构成材料),在电极 20 是负极的情况下,可例举锂

(Li),在电极 20 是正极的情况,可例举铝 (Al)。

[0119] 电极 20 的厚度并无特别限定,例如优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下,更优选 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下。

[0120] [锂二次电池的制造方法]

[0121] 接着,说明如图 1 所示的第一实施方式的锂二次电池 100 的制造方法。

[0122] 图 2 ~ 图 5 是说明图 1 所示的锂二次电池的制造方法的图。此外,以下为了方便说明,称图 2 ~ 图 5 的上侧为“上”,下侧为“下”。另外,在图 2 ~ 图 5 中,为了使附图清楚,适当改变各结构单元的尺寸、比率等来进行描述。

[0123] [1] 首先,分别对形成为粒子状的多个活性物质粒子 21 和多个贵金属粒子 22 进行加热,并三维地连结它们,得到由多孔质体组成的活性物质成形体 2 (第一工序)。

[0124] 能如下地得到该活性物质成形体 2:例如,如图 2 所示,使用成形型 F 压缩多个活性物质粒子 21 和多个贵金属粒子 22 的混合物而成形(参照图 2 的 (a)),其后,对得到的压缩成形物进行热处理(加热)(参照图 2 的 (b))。

[0125] 该热处理(加热)优选在 850°C 以上、不足 1000°C 的温度条件下进行。由此,能可靠地得到烧结活性物质粒子 21 彼此并一体化的活性物质成形体 2。而且,在该活性物质粒子 21 彼此的烧结时,能可靠地防止具有 1000°C 以上的熔点的贵金属熔化。因此,能可靠地防止活性物质粒子 21 所含有的锂复氧化物和具有 1000°C 以上的熔点的贵金属反应而生成不同化合物。即,能可靠地防止因包含贵金属粒子 22 而引起的活性物质粒子 21 的变质/劣化。

[0126] 因此,通过在这样的温度范围内进行热处理,不用添加与贵金属粒子 22 不同的导电助剂,就能使得到的活性物质成形体 2 的电阻率成为优选 $700\ \Omega$ 以下。由此,得到的锂二次电池 100 具备充足的输出。

[0127] 此时,处理温度不足 850°C 时,随使用的锂复氧化物的种类而不同,不仅未充分地进行烧结,活性物质的结晶内的电子传导性自身也下降,得到的锂二次电池 100 有不能获得期望的输出之忧。

[0128] 另外,处理温度超过 1000°C 时,锂离子过多地从锂复氧化物的结晶内挥发,引起锂复氧化物的电子传导性下降,有得到的电极复合体 10 的容量下降之忧。另外,随贵金属粒子 22 的种类而不同,有贵金属粒子 22 熔化,在锂复氧化物之间生成反应物,活性物质粒子 21 的特性发生变化之忧。

[0129] 因此,为了得到适当的输出和容量,优选上述处理温度为 850°C 以上不足 1000°C ,更优选为 875°C 以上不足 1000°C ,进一步优选 900°C 以上 920°C 以下。

[0130] 另外,本工序的热处理优选进行 5 分钟以上 36 小时以下,更优选进行 4 小时以上 14 小时以下。

[0131] 通过实施如上所述的热处理,不用使贵金属粒子 22 熔化,就能进行活性物质粒子 21 内的粒界的成长、活性物质粒子 21 间的烧结,故得到的活性物质成形体 2 容易保持形状,能降低活性物质成形体 2 的粘结剂的添加量。另外,利用烧结在活性物质粒子 21 间形成耦合,形成了活性物质粒子 21 间的电子的移动路径,因此也能抑制导电助剂的添加量。

[0132] 此外,作为活性物质粒子 21 的形成材料,能合适地使用 LiCoO_2 。由此,能更显著地发挥所述效果。即,能更可靠地获得烧结活性物质粒子 21 彼此而一体化的活性物质成形体

2,并且能更可靠地防止因含有贵金属粒子 22 而引起的活性物质粒子 21 的变质 / 劣化。

[0133] 另外,得到的活性物质成形体 2 由活性物质成形体 2 所具有的多个细孔在活性物质成形体 2 的内部互相网状连通的连通孔构成。

[0134] 另外,也可对用于活性物质粒子 21 的形成的形成材料添加聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚乙烯醇 (PVA) 等的有机高分子化合物作为粘结剂。这些粘结剂在本工序的热处理中燃烧或氧化而量有所降低。

[0135] 另外,使用的形成材料优选在压粉成形时添加以高分子、碳粉末为形成材料的粒子状的造孔材料作为细孔的铸模。通过混入这些造孔材料,可容易地控制活性物质成形体的空隙率。这样的造孔材料在热处理时通过燃烧、氧化而分解除去,在得到的活性物质成形体中含量降低。

[0136] 造孔材料的平均粒径优选为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

[0137] 此外,造孔材料优选包含以具有潮解性的物质作为形成材料的粒子(第一粒子)。第一粒子潮解而在第一粒子的周围产生的水,作为结合粒子状的锂复氧化物的粘结剂起作用,故在对粒子状的锂复氧化物压缩成形并进行热处理为止的期间,可维持形状。因此,不用添加其他粘结剂、或降低粘结剂的添加量,就能得到活性物质成形体,能简单地制成高容量的电极复合体。

[0138] 作为这样的第一粒子,能例举以聚丙烯酸为形成材料的粒子。

[0139] 另外,造孔材料优选还包含以不具有潮解性的物质作为形成材料的粒子(第二粒子)。包含这样的第二粒子的造孔材料操作变得容易。另外,造孔材料具有潮解性时,根据造孔材料的周围的水分量,有时活性物质成形体的空隙率偏离期望的设定值,但通过同时包含不潮解的第二粒子作为造孔材料,可抑制空隙率的偏离。

[0140] 此外,如上所述,活性物质成形体 2 除了对活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 的混合物进行压缩成形后再加热而获取的方法外,也可使用加热使活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 的混合物分散到溶剂的悬浊液的方法来获取。

[0141] 即,在使用悬浊液的方法中,具有调制含有活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 的悬浊液的调制工序、以及加热悬浊液得到活性物质成形体 2 的干燥工序。以下,说明这些工序。

[0142] [1-1] 首先,在溶剂中溶解粘结剂,对其分散活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 而调制悬浊液 26。此外,在悬浊液 26 中也可包含油胺那样的分散剂。

[0143] 其后,准备具有具备凹部 F25 的底部 F21 和盖部 F22 的成型型 F2,向底部 F21 的凹部 F25 滴下悬浊液 26 后,用盖部 F22 盖住底部 F21(参照图 5。)。

[0144] 另外,优选悬浊液 26 中的活性物质粒子 21 和贵金属粒子 22 的总计的含有量为 10wt% 以上 60wt% 以下,更优选为 30wt% 以上 50wt% 以下。由此,在下一工序 [1-2] 中,能得到填充率高的活性物质成形体 2。

[0145] 而且,作为粘结剂,虽无特别限定,但除了聚碳酸酯外,可例举纤维素类粘结剂、丙烯类粘结剂、聚乙烯醇类粘结剂、聚乙烯醇缩丁醛类粘结剂等,能组合其中的 1 种或 2 种以上使用。

[0146] 另外,作为溶剂,虽无特别限定,例如优选为非质子性的溶剂。由此,能降低与溶剂的接触代理的活性物质粒子 21 的劣化。

[0147] 作为这样的非质子性溶剂,具体而言可例举丁醇、乙醇、丙醇、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯等,能将该单溶剂或混合溶剂用作溶剂。

[0148] [1-2]接着,通过加热含有活性物质粒子21的悬浊液26,干燥悬浊液26,同时烧结悬浊液26中所含有的活性物质粒子21彼此,得到活性物质成形体2。

[0149] 此外,作为加热含有活性物质粒子21的悬浊液26的方法,虽无特别限定,例如可例举通过利用喷雾干燥器等喷雾干燥悬浊液26来加热的方法等。

[0150] 另外,加热悬浊液26时的加热条件可设定为与对上述的压缩成形物进行热处理时的条件相同。

[0151] 而且,该悬浊液26的加热优选在阶段地上升温度条件的多个阶段进行,具体而言,优选在室温下干燥后,从室温到300℃烧成2小时,到350℃为止烧成0.5小时,到1000℃花2小时升温,其后,用盖部F22盖住凹部F25并在1000℃下烧成8小时。在这样的条件下升温,能可靠地烧飞(焼き飛ばす)溶剂中所含有的粘结剂。

[0152] 经过如上的工序,也能得到活性物质成形体2。此外,通过采用使用这样的悬浊液的方法,能将贵金属粒子22更均匀地分散到悬浊液中,因此得到的活性物质成形体2整体上成为贵金属粒子22更均匀分散的成形体。

[0153] [2]接下来,如图3所示,向包含活性物质成形体2的连通孔的内部活性物质成形体2的表面,涂敷包含固体电解质的前驱体的液状体3X(图3的(a)),其后,进行烧成(加热),从而将前驱体作为无机固体电解质形成固体电解质层3(图3的(b);第二工序)。

[0154] 由此,形成具备活性物质成形体2和固体电解质层3的复合体4。

[0155] 液状体3X除了前驱体外,还可包含使前驱体可溶的溶剂。在液状体3X包含溶剂的情况下,可在液状体3X的涂敷后、烧成前,适当除去溶剂。溶剂的除去能够采用加热、减压、送风等公知的方法的1种、或组合2种以上的方法。

[0156] 这里,由于涂敷具有流动性的液状体3X来形成固体电解质层3,故在细微的活性物质成形体2的细孔的内部表面也可良好地形成固体电解质。因此,容易放大活性物质成形体2和固体电解质层3的接触面积,降低活性物质成形体2和固体电解质层3的界面的电流密度,其结果是,能容易地获得大的输出。

[0157] 液状体3X的涂敷只要是使液状体3X浸透到活性物质成形体2的细孔的内部的方法即可,能用各种方法来进行。例如,可在承载活性物质成形体2之处滴下液状体3X来进行,也可在存积液状体3X之处浸渍活性物质成形体2来进行,也可在存积液状体3X之处接触活性物质成形体2的端部,利用毛细现象使其浸入细孔内。在图3的(a)中,示出了上述之中、使用分配器(dispenser)D滴下液状体3X的方法。

[0158] 另外,在本工序中,固体电解质通过烧成(加热)固体电解质的前驱体而生成,在该烧成时生成的固体电解质形成由通过该一次粒子造粒而形成的二次粒子组成的粒状体31。因此,固体电解质层3也在细微的活性物质成形体2的细孔(空隙)的内部形成,但被设置为所述粒状体31的集合体。因此,固体电解质层3与活性物质成形体2同样形成为多孔质体。因此,以填充活性物质成形体2的空隙内的方式形成固体电解质层3,但该填充也残留了所述空隙的一部分。即,在本实施方式中,具备活性物质成形体2和固体电解质层3的复合体4形成为具备空隙。

[0159] 而且,作为固体电解质的前驱体,例如例举以下的(A)(B)(C)。

[0160] (A) 具有以对应于无机固体电解质的组成式的比例包含无机固体电解质具有的金属原子、因氧化而成为无机固体电解质的盐的组成物

[0161] (B) 具有以对应于无机固体电解质的组成式的比例包含无机固体电解质具有的金属原子的金属醇盐的组成物

[0162] (C) 将以对应于无机固体电解质的组成式的比例包含无机固体电解质微粒子、或无机固体电解质具有的金属原子的微粒溶胶分散到溶剂、或 (A) 或 (B) 的分散液

[0163] 此外, (A) 所含有的盐中包含金属络化物。另外, (B) 是使用所谓的溶胶凝胶法形成无机固体电解质的情况的前驱体。

[0164] 前驱体的烧成在大气气氛下以比用于获得上述的活性物质成形体 2 的热处理更低的温度进行。具体而言, 优选在烧成温度为 300℃ 以上 700℃ 以下的温度范围内进行。由此, 利用烧成从前驱体生成无机固体电解质, 形成固体电解质层 3。此外, 作为固体电解质层的形成材料, 能合适地使用 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 。

[0165] 通过在这样的温度范围下烧成, 在活性物质成形体 2 中的活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 的界面中, 能抑制发生构成各自的元素的相互扩散导致的固相反应而生成电化学性不活跃的副产物。另外, 能提高无机固体电解质的结晶性, 提高固体电解质层 3 的离子电导性。此外, 在活性物质粒子 21 和固体电解质层 3 的界面产生烧结的部分, 界面中的电荷移动变得容易。由此, 锂二次电池 100 的容量、输出提高。而且, 能可靠地防止因包含具有 1000℃ 以上的熔点的贵金属的贵金属粒子 22 熔化而导致在活性物质粒子 21 或固体电解质层 3 和贵金属粒子 22 之间生成副产物。

[0166] 此外, 烧成也在 1 次热处理中进行, 也可分为将前驱体附着在所述多孔质体的表面的第一热处理和在第一热处理的温度以上 700℃ 以下的温度条件下进行加热的第二热处理来进行。通过在这样的阶段性热处理中进行烧成, 能在期望的位置容易地形成固体电解质层 3。

[0167] [3] 接下来, 通过研削 / 研磨 (研削 · 研磨) 复合体 4 的一面 4a, 从该一面 4a 露出活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 两者 (参照图 4 的 (a))。

[0168] 此外, 在该情况下, 在一面 4a 残留有作为研削 / 研磨加工的痕迹的划痕 (研削 / 研磨痕迹)。

[0169] 此外, 在所述工序 [2], 在形成复合体 4 时, 有时从一面 4a 露出活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 两者。在该情况下, 也能省略复合体 4 的一面 4a 中的研削 · 研磨, 即本工序 [3]。

[0170] [4] 接下来, 如图 4 的 (b) 所示, 在复合体 4 的一面 4a 接合集电极 1 (第三工序)。

[0171] 由此, 形成具备活性物质成形体 2、固体电解质层 3 和集电极 1 的电极复合体 (本发明的电极复合体) 10。

[0172] 集电极 1 的接合可通过将另体形成的集电极接合到复合体 4 的一面 4a 来进行, 也可在复合体 4 的一面 4a 使上述的集电极 1 的形成材料成膜, 在复合体 4 的一面 4a 形成集电极 1。

[0173] 此外, 集电极 1 的成膜方法能使用各种的物理气相成长法 (PVD) 及化学气相成长法 (CVD)。

[0174] 此外, 用如上所述的工序 [1] ~ [4] 构成制造电极复合体 10 的本发明的电极复合

体的制造方法。

[0175] [5] 接下来,如图 4 的 (c) 所示,在复合体 4 的另一面 4b 中接合电极 20。

[0176] 电极 20 的接合可通过将另体形成的电极与复合体 4 的另一面 4b 接合来进行,也可在复合体 4 的另一面 4b 使上述的电极 20 的形成材料成膜,在复合体 4 的另一面 4b 形成电极 20。

[0177] 此外,电极 20 的成膜方法能使用与前述工序 [4] 中集电极 1 的成膜方法同样的方法。

[0178] 经过如上的工序制造锂二次电池 100。

[0179] <<第二实施方式>>

[0180] 接着,说明对本发明的锂电池适用锂二次电池的第二实施方式。

[0181] 图 6 是示出对本发明的锂电池适用锂二次电池的第二实施方式的纵截面图。

[0182] 以下,对第二实施方式中的锂二次电池 100A,以与前述第一实施方式中的锂二次电池 100 的不同点为中心进行说明,对同样的事项省略其说明。

[0183] 图 6 所示的锂二次电池 100A 除了在集电极 1 和电极 20 之间与集电极 1 和电极 20 接合地设置与复合体 4 结构不同的复合体 4A 以外,与图 1 所示的锂二次电池 100 相同。

[0184] 即,在第二实施方式的锂二次电池 100A 中,复合体 4A 具有:由具备空隙的多孔质体构成的活性物质成形体 2、设置成与包含活性物质成形体 2 的空隙内的活性物质成形体 2 的表面相接的固体电解质层 3、以及填充到因固体电解质层 3 的形成而残留的空隙的填充层 30。换言之,复合体 4A 还具有设成填充残留在前述第一实施方式的复合体 4 的空隙的填充层 30。

[0185] 该填充层(第二固体电解质层)30 用传导锂离子、在室温下非晶质(玻璃质,非晶体)的固体电解质形成。填充层 30 例如用具备锂离子传导性、包含 Si 或 B 的锂复氧化物形成。具体而言,填充层 30 可包含 Li_2SiO_3 及 Li_6SiO_5 的至少一个。

[0186] 这样的填充层 30 例如能用如下的方法形成:在将具备填充层 30 的流动性的前驱体溶液、即在室温下非晶质的固体电解质的前驱体浸入残留的溶液的空隙后进行加热。

[0187] 另外,作为填充层 30,优选使用在室温下为固体(非晶质)、烧成前驱体时的体积收缩比固体电解质层 3 小的材料。另外,填充层 30 优选能与固体电解质层 3 同程度或比其低的温度形成。这是为了抑制固体电解质层 3 和填充层 30 的相互扩散。考虑例如使用 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 作为固体电解质层 3,使用 Li_2SiO_3 作为填充层 30 的情况。在该情况下,形成固体电解质层 3 时的烧成温度为 700°C 左右形成填充层 30 时的形成温度超过 800°C 时,由固体电解质层 3 和填充层 30 产生相互扩散之忧。另外,作为填充层 30 的前驱体,与固体电解质层 3 的前驱体同样,如 (A) ~ (C) 任一个那样使用即可。用溶剂(例如酒精类的化合物)稀释它而得到前驱体溶液。将该前驱体溶液浸入到残留的空隙中。浸入前驱体溶液的方法与就固体电解质层 3 所说明的相同。

[0188] 另外,作为加热填充到空隙的前驱体溶液的加热温度,例如设定为 300°C 以上 450°C 以下。

[0189] 利用这样的第二实施方式的锂二次电池 100A,能取得与前述第一实施方式同样的效果。

[0190] <<第三实施方式>>

[0191] 接着,说明将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第三实施方式。

[0192] 图 7 是示出将本发明的锂电池适用于锂二次电池的第三实施方式的纵截面图。

[0193] 以下,对第三实施方式中的锂二次电池 100B,以与所述第一实施方式中的锂二次电池 100 的不同点为中心进行说明,对同样的事项,省略其说明。

[0194] 图 7 所示的锂二次电池 100B 除了在集电体 1 和电极 20 之间与集电体 1 和电极 20 接合地设置与复合体 4 结构不同的复合体 4B 以外,与图 1 所示的锂二次电池 100 是同样的。

[0195] 即,在第三实施方式的锂二次电池 100B 中,复合体 4B 具有:由具备空隙的多孔质体构成的活性物质成形体 2、设置成与包含活性物质成形体 2 的空隙内的活性物质成形体 2 的表面相接的固体电解质层 3、填充因固体电解质层 3 的形成而残留的空隙的电解液 36、以及在固体电解质层 3 和电极 20 之间与它们双方接合的电解液浸入层 35。换言之,复合体 4B 还具有:设置成填充在所述第一实施方式的复合体 4 残留的空隙的电解液 36、以及设于复合体 4 和电极 20 之间的电解液浸入层 35。

[0196] 在该复合体 4B 中,在复合体 4 和电极 20 之间设置有电解液浸入层 35,通过从该电解液浸入层 35 向残留的空隙供给电解液 36 来填充。由此,使得在空隙中活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积下降,能可靠地防止活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 之间的电阻增大而导致的活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 之间的离子传导率下降。

[0197] 另外,通常,在锂二次电池中重复充放电周期时,存在活性物质成形体或固体电解质层的体积发生变动的情况。相对于此,在本实施方式中,例如即使体积收缩空隙扩大,从电解液浸入层 35 仍浸出电解液,空隙被电解液 36 填充。另一方面,即使体积放大而空隙变窄,空隙的电解液 36 也浸入电解液浸入层 35。这样,复合体 4B 的空隙成为吸收体积变动的缓冲空间,确保电荷的传导路径。即,能得到高输出的电池。

[0198] 此外,电解液 36(电解液浸入层中的离子液体)是少量且非易失性的,故不存在液体泄漏及燃烧的问题。

[0199] 电解液浸入层 35 是耐锂膜及作为聚合物凝胶电解质的供给源起作用的膜。该电解液浸入层 35 是浸入传导锂离子的电解液的膜。即,电解液浸入层 35 包括支撑体和聚合物凝胶电解质(电解液)。

[0200] 支撑体是物理支撑电解液浸入层(PEG 膜)35 的构造的物体。支撑体优选不析出杂质,不与聚合物凝胶电解质等的其他材料反应,对离子液体+Li 盐+单体的润湿性高。析出杂质或发生化学反应则特性可能发生变化。另外,润湿性差则可能不能在支撑体均匀地形成高分子。此外,不使用支撑体,能提高聚合物凝胶电解质中的聚合物成分的比率来改善强度,但提高聚合物成分的比率则导致 Li 的传导率下降,故优选使用支撑体。例如使用长纤维素、疏水性的 PVDF(聚偏氟乙烯)作为支撑体。

[0201] 聚合物凝胶电解质要求对 Li 化学稳定、具有能凝胶化并与电解液融合的特性。通常的 PEG(聚乙烯乙二醇)类膜成为抑制还原的耐锂还原层,能确认电池动作。然而,在 PEG 膜中,看不到离子传导率的改善,得不到作为电池实用的输出。为了得到作为电池实用的输出,需要提高 Li 的传导性。因此在本实施方式中,使用电解液不挥发的凝胶聚合物电解质。

[0202] 这样的复合体 4B 例如能使用如下的方法形成:在残留空隙的活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的复合体的一面,贴附电解液浸入层 35,由此,从电解液浸入层 35 供给电解液到空隙。

[0203] 电解液浸入层 35 例如通过向支撑体（基体材料）浸入包含电解液及单体的前驱体溶液并使其光聚合来制作。电解液包含离子液体及锂盐。例如可使用 P13-TFSI (N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲烷磺酰)亚胺) 作为离子液体。可使用 Li-TFSI (锂 N,N-双(三氟甲烷磺酰)亚胺) 作为锂盐。例如可用聚乙烯乙二醇二丙烯酸酯 (TEGDA) 作为单体。向以上的电解液混合聚合引发剂及碳酸乙烯, 得到 PGE 制作溶液。例如使用自由基型光聚合引发剂 (例如, BASF 社制 IRGACURE651, 2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮) 作为聚合引发剂。聚合引发剂例如按重量比为 6:1 的混合比率来混合。碳酸乙烯用作 SEI (Solid Electrolyte Interface, 固体电解质界面) 形成材料。SEI 是使 Li 电极表面不活化 / 稳定化的覆盖膜 (被膜)。SEI 由电解液的还原的分解反应生成, 在最初的周期中, 确认因碳酸乙烯的分解反应消耗了电荷。碳酸乙烯按混合比率 1 混合。将该 PGE 制作溶液浸入支撑体。使用例如 MILLIPORE 社制的疏水性 PVDF 膜过滤器作为支撑体。向浸入了 PGE 制作溶液的支撑体照射规定波长带的光 (例如紫外光), 使单体光聚合而聚合物化, 得到电解液浸入层 35。电解液浸入层 35 所含有的电解液填充到残留的空隙并作为电解液 36 起作用。

[0204] 该电解液浸入层 35 所含有的电解液对固体电解质 ($\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$) 的润湿性良好, 顺着固体电解质层 3 浸入到残留的空隙内, 由此, 电解液 36 填充到空隙内。

[0205] 利用这样的第三实施方式的锂二次电池 100B 能得到与所述第一实施方式同样的效果。

[0206] 以上, 基于图示的实施方式说明了本发明的电极复合体、电极复合体的制造方法及锂电池, 但本发明不限于此。

[0207] 例如, 本发明的电极复合体及锂电池中的各部的结构能置换为具有同样的功能的任意的结构。另外, 本发明可附加其他任意的构成物。另外, 本发明也可以组合所述各实施方式中的任意 2 个以上的结构 (特征) 来实现。

[0208] 另外, 本发明的锂电池除了适用于所述各实施方式中说明的锂二次电池外, 也适用于一次电池。

[0209] 而且, 本发明的电极复合体的制造方法可添加 1 个或 2 个以上的任意的工序。

[0210] [实施例]

[0211] 接着, 说明本发明的具体的实施例。

[0212] 1. 活性物质成形体的制造

[0213] [实施例 1]

[0214] 对二氧杂环乙烷 (dioxane) 溶解 PCC10wt% 的粘结剂, 按粉末状的 LiCoO_2 (Sigma-Aldrich 社制, 以下, 也称“LCO”。) 50wt%、粉末状的钯金属粒子相对 LCO 为 3wt% 的比例, 搅拌、分散该溶剂, 得到悬浊液。

[0215] 在将得到的悬浊液加入 10mm Φ 的塑模 (dies) 的状态下干燥并挥发溶剂, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 8 小时热处理来烧结。在热处理中, 设升温率为 3 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟, 设降温率到 500 $^{\circ}\text{C}$ 为止为 3 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟, 制作多孔质的活性物质成形体。得到的活性物质成形体的厚度大概为 300 μm 。利用烧结完全烧飞粘结剂、溶剂, 故金属粒子相对 LCO 粉末为 6wt%。

[0216] [实施例 2]

[0217] 除了向二氧杂环乙烷中溶解 PCC10wt% 的粘结剂, 对该溶剂设粉末状的 LiCoO_2 50wt%、相对 LCO 设粉末状的钯金属粒子为 1.5wt% 的比例以外, 与实施例 1 相同, 生成

多孔质的活性物质成形体。利用烧结完全烧飞粘结剂、溶剂,故金属粒子相对 LCO 粉末为 3wt%。

[0218] [比较例 1]

[0219] 除了省略钪金属粒子的添加以外,与实施例 1 同样,生成多孔质的活性物质成形体。

[0220] [比较例 2]

[0221] 除了省略钪金属粒子的添加以外,与实施例 2 同样,生成多孔质的活性物质成形体。

[0222] 2. 活性物质成形体的评价

[0223] 2.1 活性物质成形体的截面的观察

[0224] 对各实施例的活性物质成形体,分别切出截面并用电子显微镜观察该截面,对其中任一个,使钪金属粒子以不凝聚地分散到活性物质成形体具备的连通孔的内表面的方式附着。

[0225] 此外,作为参考,图 8 生成实施例 1 的活性物质成形体中的截面的电子显微镜照片。

[0226] 2.2 采用活性物质成形体的 X 射线衍射的分析

[0227] 对各实施例的活性物质成形体,分别获得 X 射线衍射光谱。

[0228] 从得到的 X 射线衍射光谱确认各实施例的活性物质成形体的组成,其结果,各实施例中,活性物质成形体由 LCO 构成,不能确认异相,未观察到钪的化合物。

[0229] 2.3 活性物质成形体的电阻值变化的观察

[0230] 对比较例 1 的活性物质成形体,在制造之后、制造 1 个月后测定其电阻值。

[0231] 另外,对实施例 1、2 及比较例 2 的活性物质成形体,分别在制造之后、制造 5 日后、制造 1 个月后测定其电阻值。

[0232] 图 9 示出比较例 1 的活性物质成形体中的电阻值的变化,图 10 示出比较例 2 的活性物质成形体中的电阻值的变化,图 11 示出实施例 1 的活性物质成形体中的电阻值的变化,图 12 示出实施例 2 的活性物质成形体中的电阻值的变化。

[0233] 其结果如下:在各实施例中,在制造 1 个月后都抑制了电阻值随时间的变化,但在各比较例中,随着时间从制造之后到制造 5 日后、制造 1 个月后变化,电阻值显著变大。

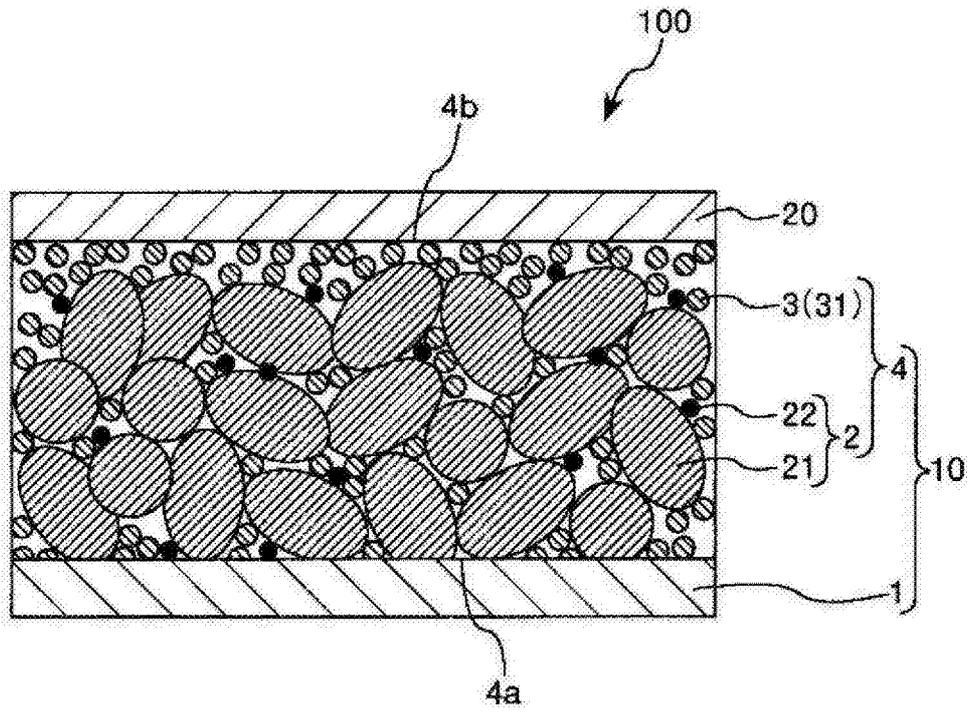


图 1

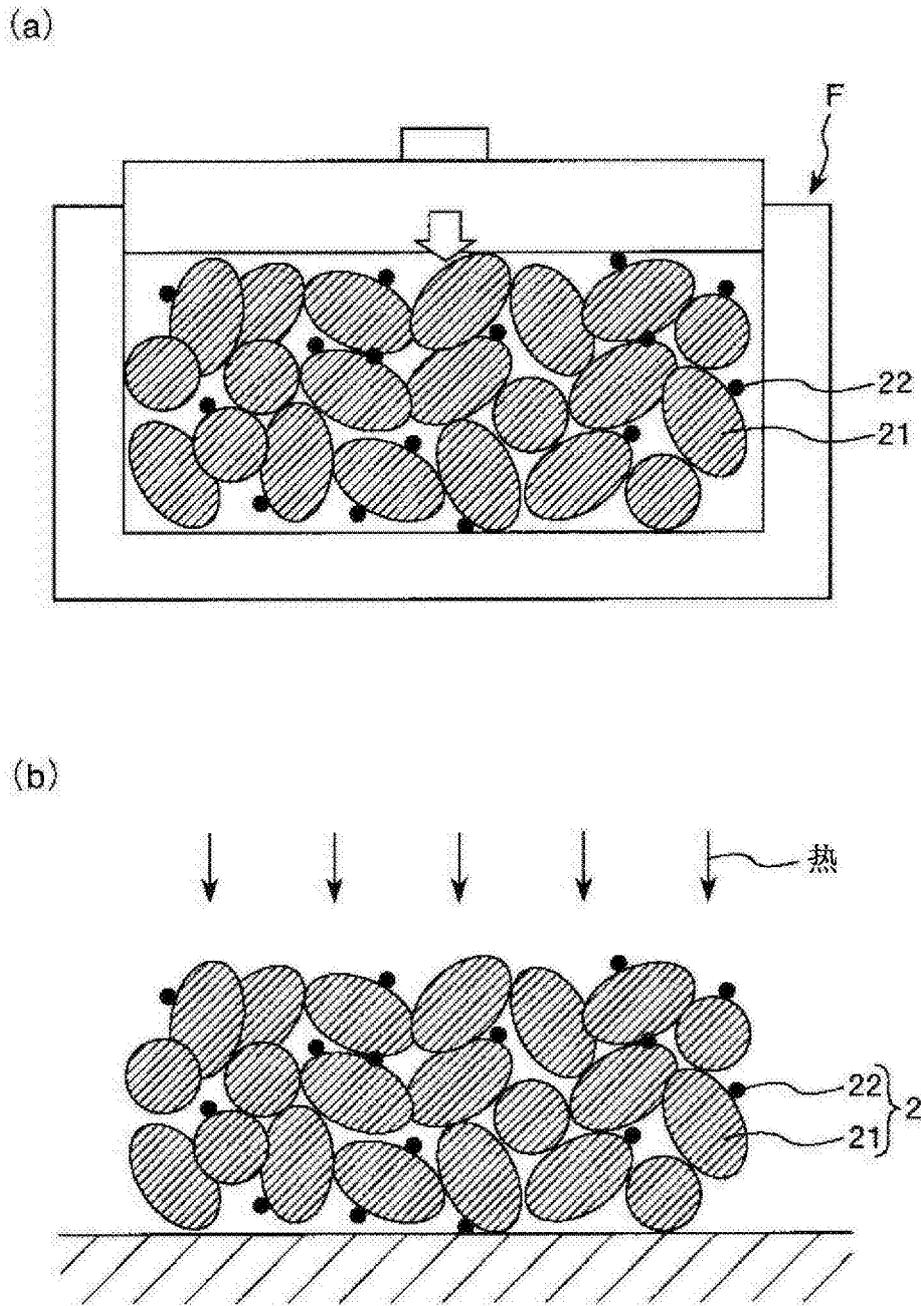


图 2

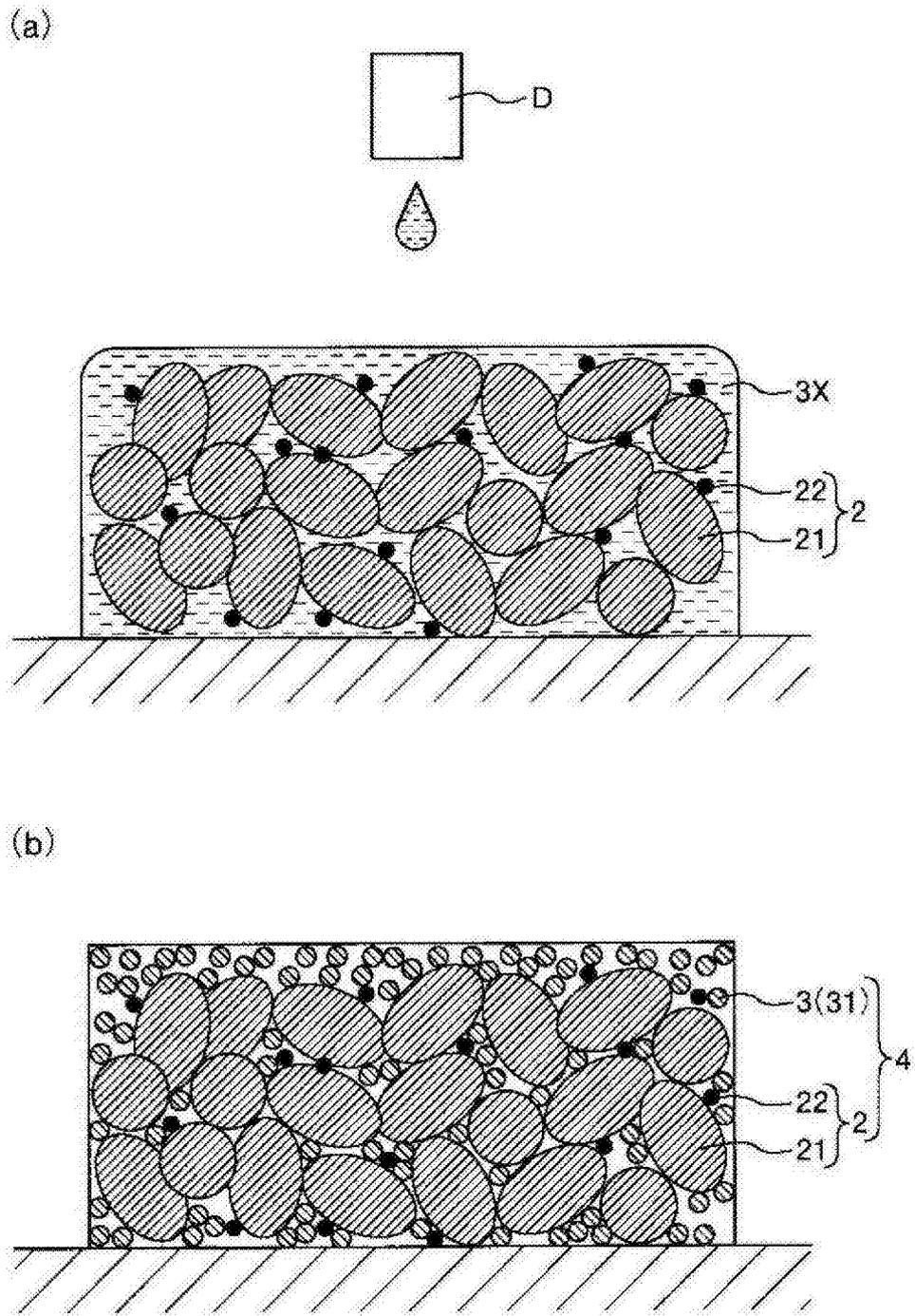


图 3

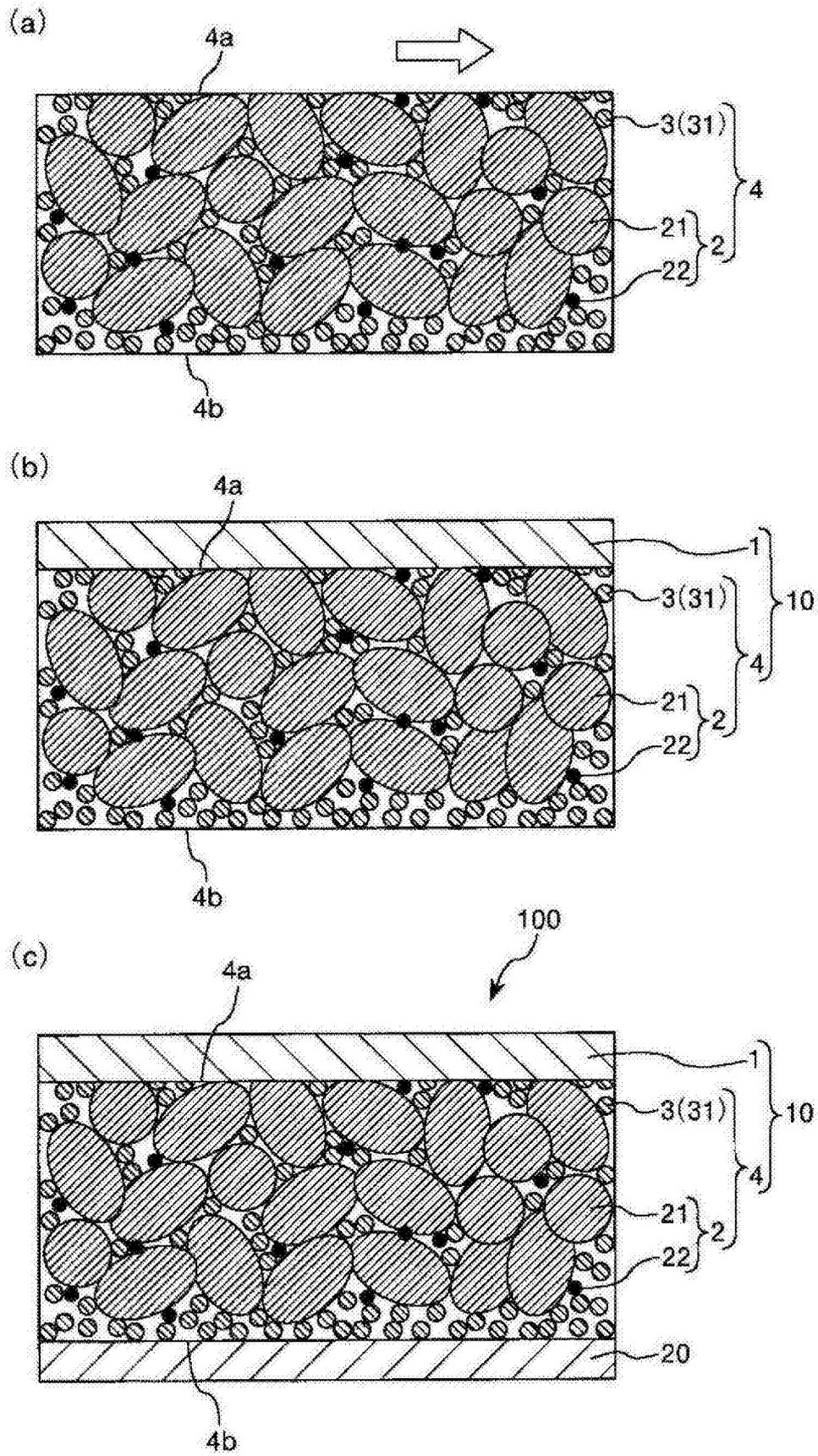


图 4

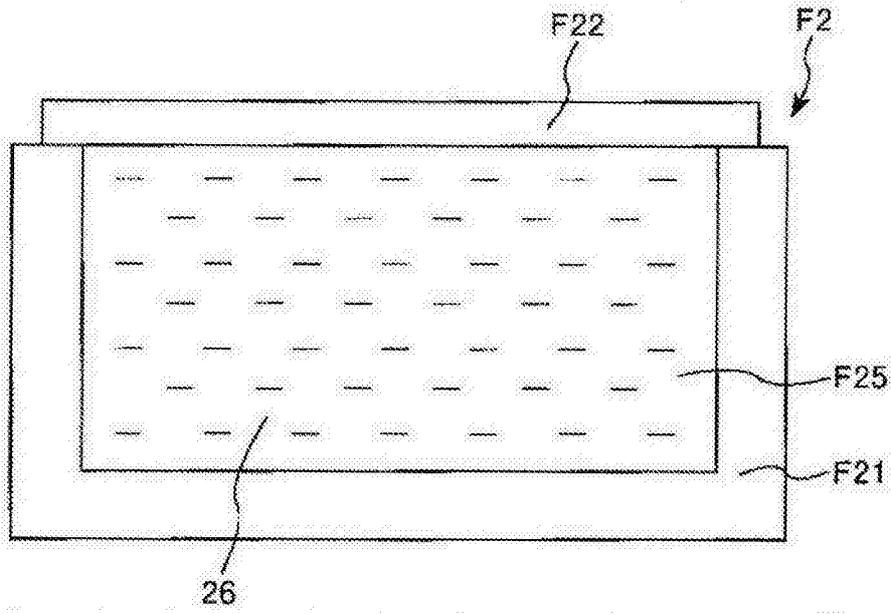


图 5

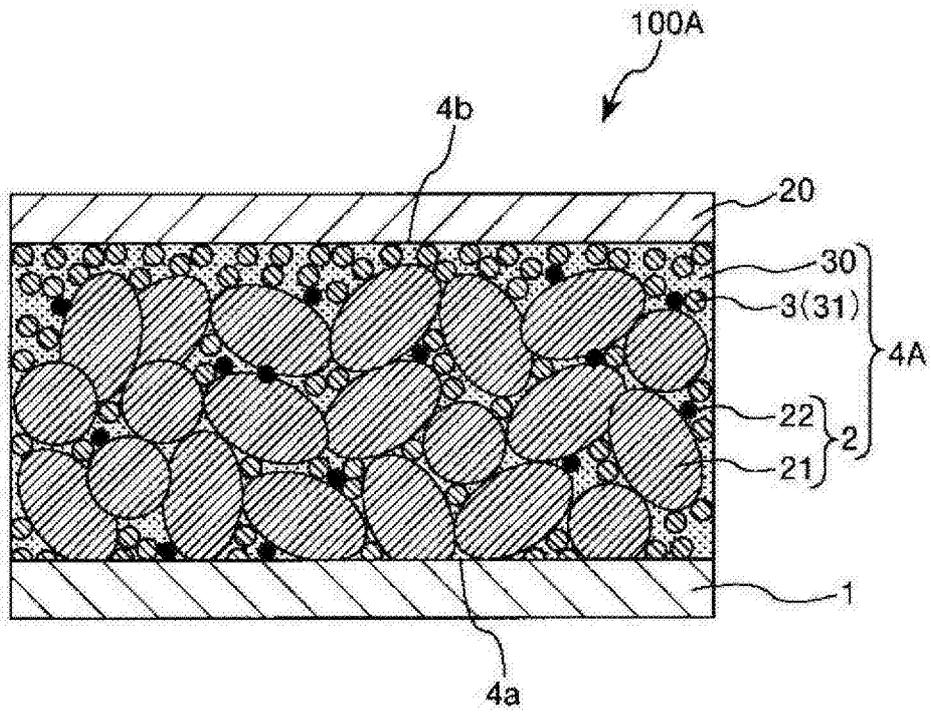


图 6

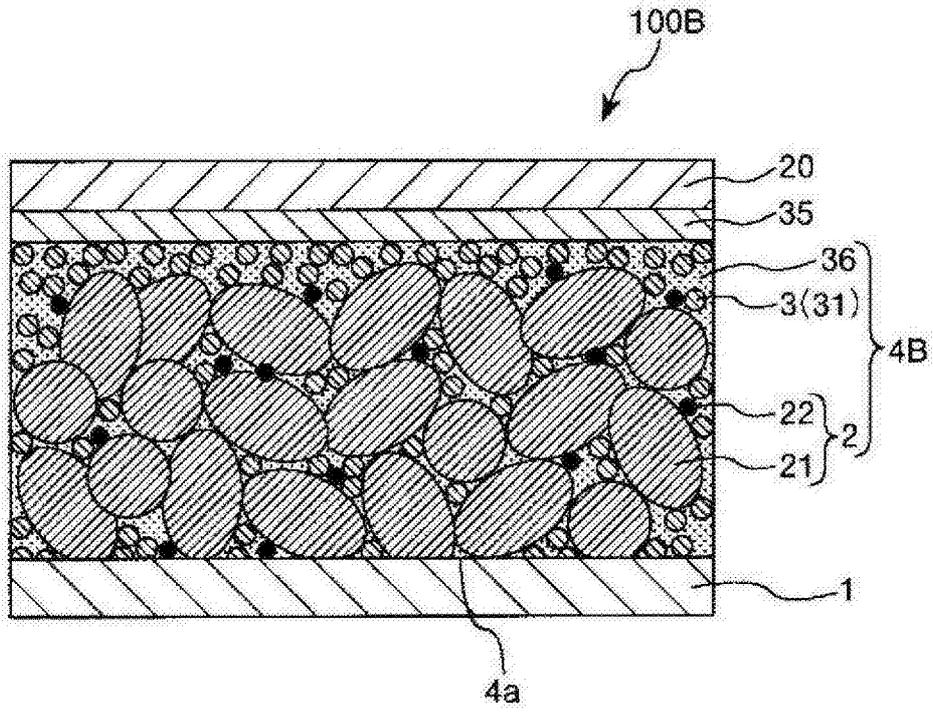


图 7

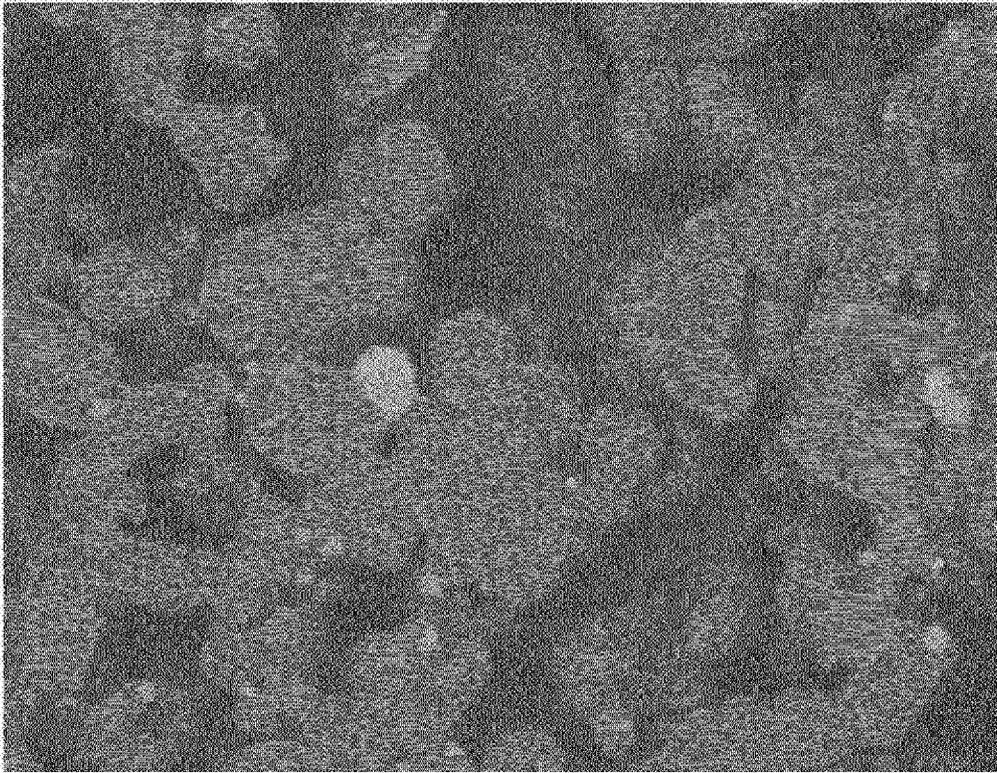


图 8

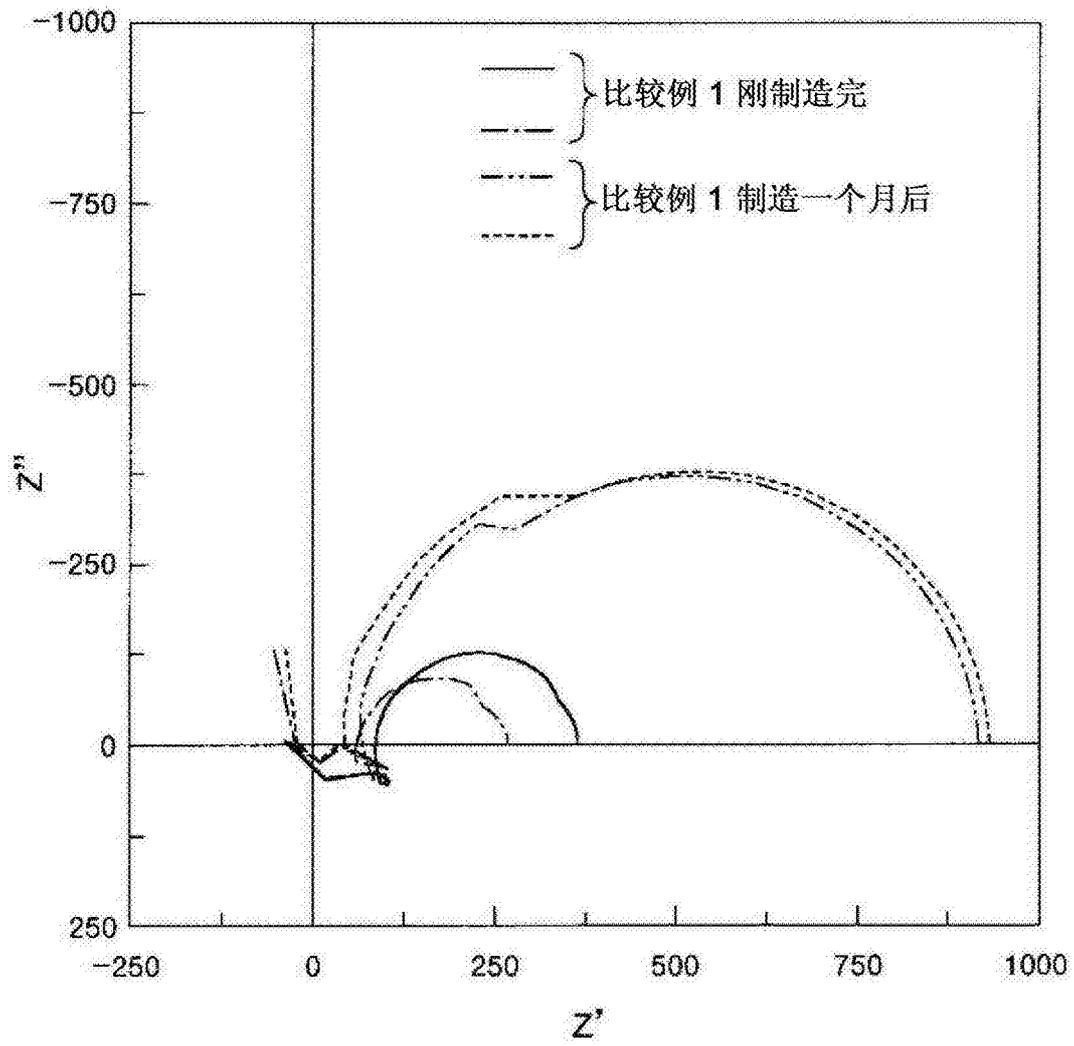


图 9

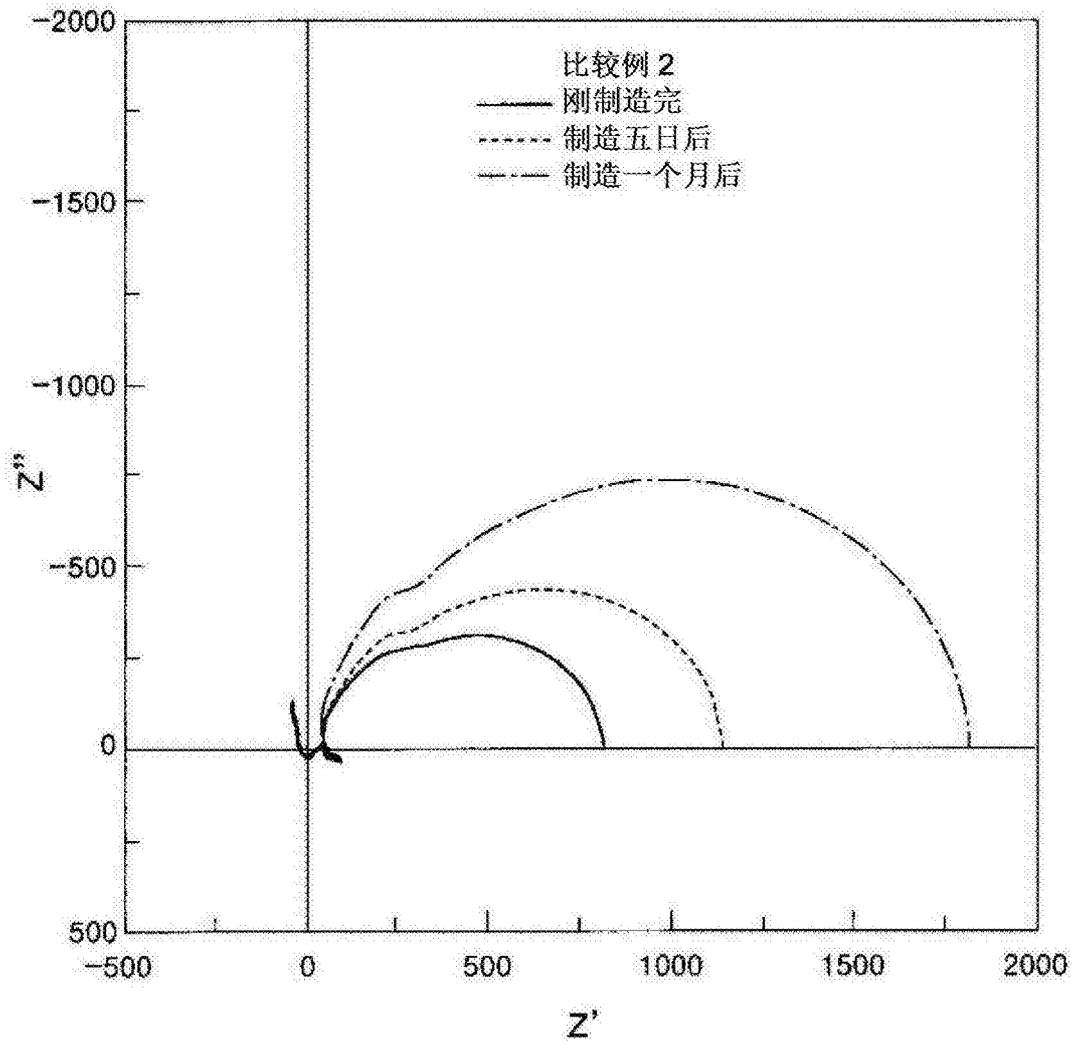


图 10

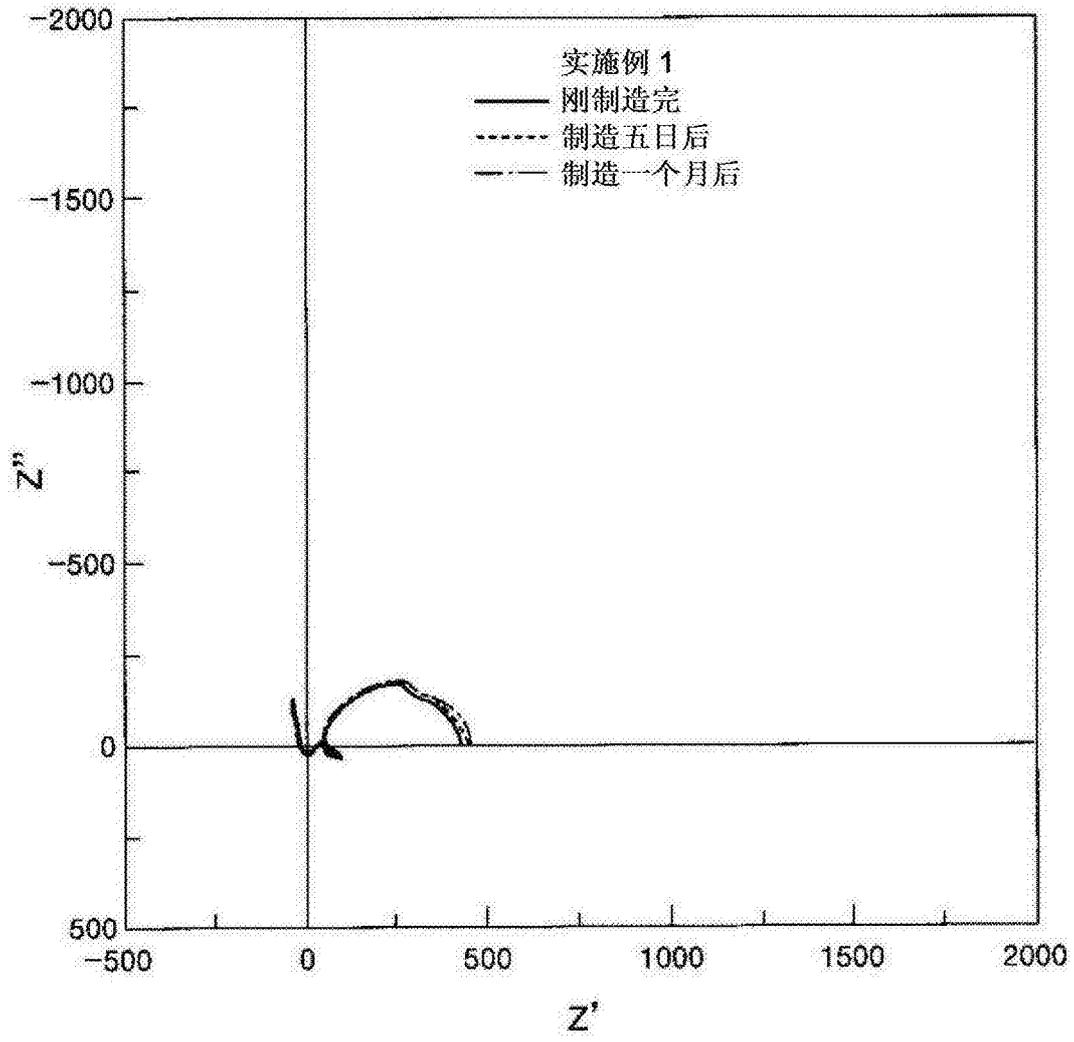


图 11

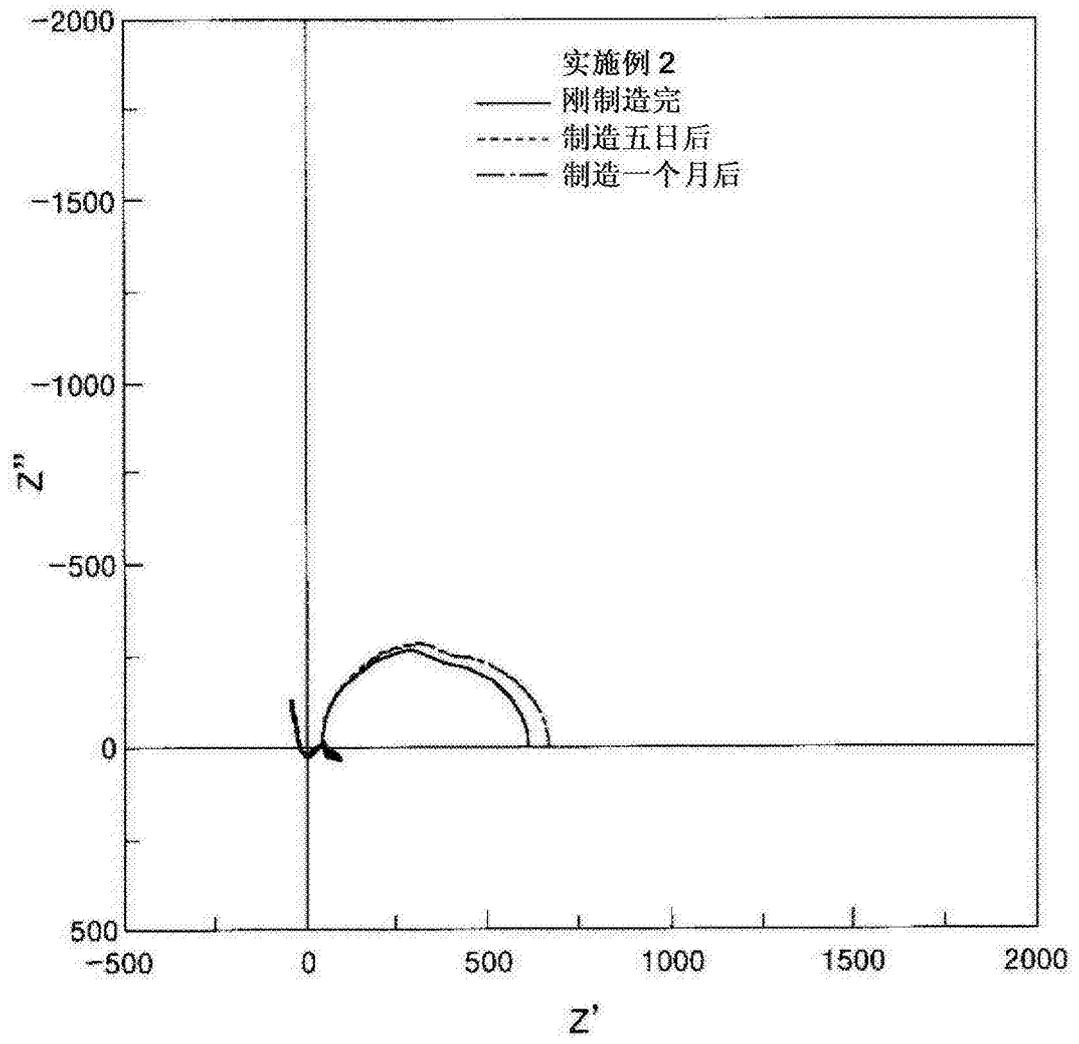


图 12