



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242558 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202010674859.6

H01M 4/139 (2010.01)

(22) 申请日 2020.07.14

H01M 4/13 (2010.01)

(30) 优先权数据

2019-131337 2019.07.16 JP

(71) 申请人 株式会社电装

地址 日本爱知县

申请人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 林真大 高桥圭太 山本亮平

佐藤郁奈 太田慎吾 渡边真祈

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 金世煜 李书慧

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

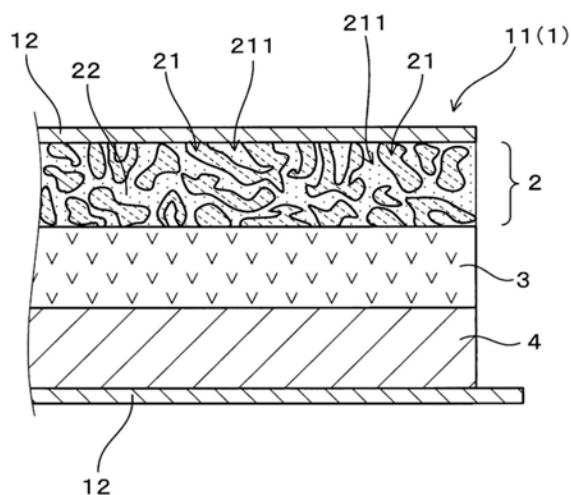
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子二次电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子二次电池及其制造方法。锂离子二次电池(1、102)具有单电池(11),该单电池(11)具备第1电极(2)、层叠在第1电极上的隔离件(3)和层叠在隔离件上的第2电极(4、402)。第1电极具备具有细孔(211)的多孔体(21)和保持于细孔的活性物质(22),该多孔体(21)含有锆酸镧锂和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质。隔离件具有80%以上的相对密度,含有LLZ系固体电解质与B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上,所述LLZ系固体电解质是锆酸镧锂和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上。



1. 一种锂离子二次电池 (1,102), 具有单电池 (11), 所述单电池 (11) 具备第1电极 (2)、层叠于所述第1电极上的隔离件 (3)、和层叠于所述隔离件上的第2电极 (4,402),

所述第1电极具备具有细孔 (211) 的多孔体 (21) 和保持于所述细孔的活性物质 (22), 所述多孔体 (21) 含有锆酸镧锂和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质,

所述隔离件具有80%以上的相对密度, 含有LLZ系固体电解质与B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上, 所述LLZ系固体电解质是锆酸镧锂和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池, 其中, 所述多孔体中含有B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上, 所述多孔体中的B原子、P原子和Si原子的合计含量比隔离件中的B原子、P原子和Si原子的合计含量少。

3. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池, 其中, 所述隔离件中含有B原子, 所述多孔体中含有P原子和Si原子中的1种或者2种。

4. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池, 其中, 所述隔离件中含有P原子, 所述多孔体中含有Si原子。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池, 其中, 所述隔离件中的LLZ系固体电解质的平均晶粒直径比所述多孔体中的LLZ系固体电解质的平均晶粒直径大。

6. 一种锂离子二次电池的制造方法, 是权利要求1~5中任1项所述的锂离子二次电池的制造方法, 具有如下工序:

层叠工序, 将第1层与第2层重叠而制作层叠体, 所述第1层包含所述LLZ系固体电解质和造孔材料, 所述第2层包含所述LLZ系固体电解质和含有B原子、P原子、Si原子中的1种或者2种以上的烧结助剂,

共烧结工序, 通过将所述层叠体在700℃以上且小于1050℃的温度进行烧结从而一体地形成所述多孔体和所述隔离件。

7. 根据权利要求6所述的锂离子二次电池的制造方法, 其中, 所述烧结助剂为 $\text{Li}_3\text{B}_3\text{O}_3$ 、 B_2O_3 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 和 Li_2SiO_4 中的1种或者2种以上。

锂离子二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及锂离子二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为汽车、电子设备的电池,提出了在正极与负极之间夹着固体电解质的所谓的全固体电池。例如专利文献1中记载了一种电池,其包含:包含致密的电解质材料且具有第一面和与该第一面相反的一侧的第二面的致密的中心层,配置在该致密的中心层的该第一面上的第一电极,和配置在该致密的中心层的该第二面上的第二电极。另外,专利文献1中记载了中心层的电解质材料、第一电极中含有的第一多孔电解质材料与第二电极中含有的第二多孔电解质材料可以相同。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:P2019-500737A

发明内容

[0006] 像专利文献1的电池那样,将中心层与多孔电解质材料层叠时,例如,通过将含有电解质粒子和粘合剂的中心层的生坯片(Green sheet)与含有电解质粒子、粘合剂和造孔材料的多孔电解质材料的生坯片的层叠体进行烧结,能够一体地形成中心层和多孔电解质材料。

[0007] 但是,像专利文献1那样,由相同的电解质构成中心层和多孔电解质材料时,在烧结中,中心层和多孔电解质材料中的电解质粒子同样地结晶生长。因此,如果升高烧结时的加热温度,则存在多孔电解质材料的细孔容积随着电解质粒子的结晶生长而变小,容易导致电池的容量降低的问题。另一方面,如果降低烧结时的加热温度,则存在中心层、多孔电解质材料内的电解质粒子彼此的接合变得不充分,容易导致电池的内部电阻增加的问题。

[0008] 本公开的目的是要提供能够兼得高容量和低内部电阻的锂离子二次电池及其制造方法。

[0009] 本公开的一个形态在于一种锂离子二次电池,其具有单电池,该单电池具备第1电极、层叠于第1电极上的隔离件和层叠于隔离件上的第2电极,第1电极具备具有细孔的多孔体和保持于细孔的活性物质,该多孔体包含锆酸镧锂和掺杂了除Li(锂)原子、La(镧)原子、Zr(锆)原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质,隔离件具有80%以上的相对密度,含有LLZ系固体电解质与B(硼)原子、P(磷)原子和Si(硅)原子中的1种或者2种以上,所述LLZ系固体电解质是锆酸镧锂和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上。

[0010] 本公开的另一个形态在于锂离子二次电池的制造方法,是上述形态的锂离子二次电池的制造方法,具有如下工序:层叠工序,将第1层与第2层重叠而制作层叠体,所述第1层包含LLZ系固体电解质和造孔材料,所述第2层包含LLZ系固体电解质和含有B原子、P原子和

Si原子中的1种或者2种以上的烧结助剂；共烧结工序，通过将层叠体在700℃以上且小于1050℃的温度进行烧结从而一体地形成多孔体和隔离件。

[0011] 锂离子二次电池中的多孔体包含锆酸镧锂（也就是LLZ）和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的LLZ中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质，隔离件包含LLZ系固体电解质和B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上。B原子、P原子和Si原子是在锂离子二次电池的制造过程中使用的烧结助剂所含有的原子。

[0012] 锂离子二次电池的制造过程中，通过使用含有上述原子的烧结助剂，能够在烧结中抑制多孔体中的LLZ系固体电解质的结晶生长的过度进行，同时能够使隔离件中的LLZ系固体电解质充分地结晶生长。其结果，能够兼得高容量和低内部电阻。

[0013] 另外，锂离子二次电池的制造方法中，将烧结后成为多孔体的第1层与烧结后成为隔离件的第2层重叠而制作层叠体。通过烧结该层叠体，能够一体地形成多孔体和隔离件。第2层中包含含有B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上的烧结助剂，因此能够在烧结中抑制多孔体中的LLZ系固体电解质的结晶生长的过度进行，同时能够使隔离件中的LLZ系固体电解质充分地结晶生长。其结果，能够兼得高容量和低内部电阻。

[0014] 如上所述，根据上述形态，能够提供可兼得高容量和低内部电阻的锂离子二次电池及其制造方法。

附图说明

[0015] 本公开的上述目的和其他目的、特征、优点通过参照说明书附图并通过下述的详细记述变得更明确。其附图如下，

[0016] 图1是表示实施方式1中的锂离子二次电池的主要部分的剖视图。

[0017] 图2是表示实施方式2中的在第1电极和第2电极这两方具有多孔体的锂离子二次电池的主要部分的剖视图。

[0018] 图3是实验例中的试验体T12的多孔体的SEM图像。

[0019] 图4是实验例中的试验体T12的隔离件的SEM图像。

[0020] 图5是实验例中的试验体T14的多孔体的SEM图像。

[0021] 图6是实验例中的试验体T14的隔离件的SEM图像。

具体实施方式

[0022] （实施方式1）

[0023] 参照图1对锂离子二次电池及其制造方法的实施方式进行说明。锂离子二次电池1具有单电池11，该单电池11具备第1电极2、层叠于第1电极2上的隔离件3和层叠于隔离件3上的第2电极4。第1电极2具备具有大量细孔211的多孔体21和保持于细孔211的活性物质22，所述多孔体21包含锆酸镧锂（LLZ）和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质。隔离件3包含LLZ和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质、以及B原子、P原子和Si原子中1种或者2种以上。另外，隔离件3的相对密度为80%以上。

[0024] 锂离子二次电池1可以具有一个单电池11，也可以具有多个单电池11。例如，本形态的锂离子二次电池1具有一个单电池11。在单电池11中的第1电极2的表面和第2电极4的

表面分别层叠有集电体12。通过对这些集电体12附加或者连接发电装置,能够对锂离子二次电池1进行充电、放电。作为集电体12,例如,可以使用金属箔、金属板等导体,在玻璃等绝缘体中分散有碳、导电性氧化物等导电性粉末的复合材料等。

[0025] 虽未在图中示出,但锂离子二次电池1具有多个单电池11时,通过将集电体12与单电池11交替重叠,能够经由集电体12将多个单电池11电连接。例如,通过集电体12的一个面与第1电极2抵接,另一个面与第2电极4抵接而将集电体12与单电池11重叠,能够串联地连接多个单电池11。另外,通过集电体12夹在同种的电极2、4彼此之间而将集电体12与单电池11重叠,能够并联地连接多个单电池11。

[0026] 第1电极2可以是正极,也可以是负极。本方式的第1电极2具体而言为正极。

[0027] 另外,第1电极2的形状可以为各种形态。例如,本方式的第1电极2虽未在图中示出,但呈由多孔体21形成的长方形的板状。

[0028] 多孔体21中包含LLZ和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的锆酸镧锂中1种或者2种以上的LLZ系固体电解质。即,多孔体21可以由LLZ系固体电解质构成,也可以含有LLZ系固体电解质和除LLZ系固体电解质以外的物质。

[0029] 例如,多孔体21还可以包含B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上。即,锂离子二次电池1的制造过程中,多孔体21中还可以添加含有这些原子的烧结助剂。此时,能够进一步降低多孔体21烧结时的加热温度,进一步降低锂离子二次电池1的制造过程中的能量的消耗量。

[0030] 锂离子二次电池1的制造过程中,多孔体21中也添加烧结助剂时,优选多孔体21中的B原子、P原子和Si原子的合计含量比隔离件3中的B原子、P原子和Si原子的合计含量少。此时,能够促进隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长,并且更可靠地抑制多孔体21中的LLZ系固体电解质的过度的结晶生长。其结果,能够更有效地抑制多孔体21的相对密度的增加,能够进一步增大锂离子二次电池1的容量。

[0031] 多孔体21具有细孔211。在多孔体21的细孔211内保持活性物质22。细孔211内除了活性物质22以外,还可以保持导电助剂、与LLZ系固体电解质不同的其他固体电解质、液体电解质等。

[0032] 例如,如图1所示,多孔体21的细孔211可以具有连续气孔结构。多孔体21的相对密度,也就是多孔体21中的包含细孔211的多孔体21整体的表观密度与除细孔211以外的部分的密度的比率例如可以为60%以下。另外,从维持多孔体21的形状的观点考虑,多孔体21的相对密度例如可以为30%以上。

[0033] 应予说明,多孔体21的相对密度是基于由FIB/SEM(也就是聚焦离子束/扫描式电子显微镜)层析成像方法得到的三维重建图像而算出的值。更具体而言,重复进行利用FIB装置加工试料和利用SEM观察加工面,得到多个SEM图像。通过在图像解析软件上重建这些SEM图像,得到试料的三维重建图像。而且,以多孔体21与其以外的边界不被破坏的方式对得到的三维重建图像实施二值化处理。将基于由以上得到的二值化像算出的、LLZ系固体电解质的体积和烧结助剂的体积的合计与多孔体21的表观体积的比率设为多孔体21的相对密度。

[0034] 活性物质22可以根据第1电极2的极性适当地选择。例如,第1电极2为正极时,作为第1电极2的活性物质22,可以使用含有硫原子的硫系活性物质、由氧化物构成的氧化物系

活性物质。作为硫系活性物质,具体而言,可以使用硫的单质、硫化锂(Li_2S)、掺杂了锂的硫等。作为氧化物系活性物质,具体而言,可以使用钴酸锂(LiCoO_2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、锰酸锂(LiMnO_2)、磷酸铁锂(LiFePO_4)等。

[0035] 第1电极2为正极时,优选活性物质22中含有硫原子。此时,能够进一步增大锂离子二次电池1的容量。本方式的活性物质22具体而言为硫的单体。

[0036] 应予说明,第1电极2为负极时,作为第1电极2的活性物质22,可以使用金属锂、碳、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。

[0037] 如图1所示,隔离件3与第1电极2的多孔体21一体地形成。隔离件3的相对密度为80%以上。由此,隔离件3能够抑制第1电极2与第2电极4的短路。从更可靠地抑制第1电极2与第2电极4的短路的观点出发,隔离件3的相对密度优选为90%以上,更优选为95%以上。另外,可以与计算多孔体21的相对密度的情况同样地计算隔离件3的相对密度。

[0038] 隔离件3中包含LLZ和掺杂了除Li原子、La原子、Zr原子以外的原子的LLZ中的1种或者2种以上的LLZ系固体电解质、以及B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上。即,锂离子二次电池1的制造过程中,隔离件3可以添加含有这些原子的烧结助剂。含有这些原子的烧结助剂在锂离子二次电池1的制造过程中将多孔体21和隔离件3烧结时比LLZ系固体电解质先熔融。而且,通过烧结助剂的熔液与LLZ系固体电解质接触,能够促进LLZ系固体电解质的结晶生长。

[0039] 因此,通过在锂离子二次电池1的制造过程中向隔离件3添加烧结助剂,能够加快烧结中的隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长的速度。其结果,能够抑制多孔体21中的LLZ系固体电解质的结晶生长的过度进行,同时能够促进隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长。

[0040] 从提高促进LLZ系固体电解质的结晶生长的效果的观点考虑,优选使用熔点低的烧结助剂。另外,对于烧结助剂的熔点,存在含有B原子的烧结助剂最低,含有P原子的烧结助剂、含有Si原子的烧结助剂依次升高的趋势。因此,从促进隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长的观点考虑,最优选隔离件3中含有B原子,其次优选含有P原子。

[0041] 另外,在锂离子二次电池1的制造过程中,也向多孔体21添加烧结助剂时,优选多孔体21中使用的烧结助剂的熔点高于隔离件3中使用的烧结助剂的熔点。即,隔离件3中含有B原子时,优选多孔体21中含有P原子和Si原子中的1种或者2种。另外,隔离件3中含有P原子时,优选多孔体21含有Si原子。

[0042] 这样,通过使多孔体21中的烧结助剂的熔点高于隔离件3中的烧结助剂的熔点,能够促进隔离件3的结晶生长,并且,更可靠地抑制多孔体21的过度的结晶生长。其结果,能够更有效地抑制多孔体21的相对密度的增加,进一步增大锂离子二次电池1的容量。

[0043] 优选隔离件3中的B原子、P原子和Si原子的含量相对于隔离件3中的La(镧)原子为12摩尔%~65摩尔%。此时,能够充分确保隔离件3中的LLZ系固体电解质的量而提高锂离子传导性,并且,得到由烧结助剂带来的烧结促进效果。

[0044] 隔离件3中含有的LLZ系固体电解质可以与多孔体21的LLZ系固体电解质相同,也可以不同。优选隔离件3中的LLZ系固体电解质的平均晶粒直径大于多孔体21中的LLZ系固体电解质的平均晶粒直径。此时,能够进一步增大隔离件3的相对密度,并且进一步降低多孔体21的相对密度。其结果,能够进一步提高锂离子传导性而进一步降低内部电阻。并且,

能够增加可贮藏在细孔211内的锂的量来进一步增大锂离子二次电池1的容量。

[0045] 多孔体21和隔离件3中的LLZ系固体电解质的平均晶粒直径可以利用以下的方法测定。即,首先,将锂离子二次电池1在多孔体21与隔离件3的层叠方向切断而使剖面露出。用扫描式电子显微镜观察该剖面,得到SEM图像。然后,测定在SEM图像内存在的多个LLZ系固体电解质的晶体的最大直径。将这些最大直径的平均值作为LLZ系固体电解质的平均晶粒直径。应予说明,平均晶粒直径的计算中使用的LLZ系固体电解质的晶体的个数没有特别限定,但平均晶粒直径的计算中使用的晶体的个数越多,越能够计算正确的值。从上述观点考虑,平均晶粒直径的计算中使用的LLZ系固体电解质的晶体的个数优选为10个以上,更优选为20个以上。

[0046] 在隔离件3的与设置有第1电极2的面相反的一侧的面上层叠有第2电极4。第2电极4具有与第1电极2不同的极性。也就是说,第1电极2作为正极构成时,第2电极4作为负极构成。另外,第1电极2作为负极构成时,第2电极4作为正极构成。

[0047] 第2电极4的构成没有特别限定。例如,第2电极4可以仅由与第1电极2的活性物质22不同的活性物质构成,也可以与第1电极2同样地为在多孔体的细孔内保持活性物质的构成。

[0048] 第2电极4的活性物质可以根据第2电极4的极性而适当地选择。例如,本方式的第2电极4为由作为活性物质的金属锂构成的锂板。

[0049] 接着,对本方式的锂离子二次电池1的制造方法进行说明。本方式的锂离子二次电池1的制造方法具有:将烧结后成为多孔体21的第1层与烧结后成为隔离件3的第2层重叠而制作层叠体的层叠工序;将层叠体在700℃~1050℃的温度进行烧结而一体地形成多孔体21和隔离件3的共烧结工序。

[0050] 层叠工序中,制作第1层和第2层的具体方法可以采用各种方式。例如,在层叠工序的一个方式中,可以通过制备含有LLZ系固体电解质、溶剂、烧结助剂和粘合剂的隔离件用混合物后,将该隔离件用混合物成型为片状,由此制作作为第1层的生坯片。作为隔离件用混合物中使用的LLZ系固体电解质,例如可以使用将固体电解质的晶体粉碎为粉末状而得的物质。

[0051] 隔离件用混合物中使用的LLZ系固体电解质的体积基准的累积50%粒径(也就是d50)优选为1.0μm以下。此时,第1层中的LLZ系固体电解质的表面积进一步增加,因此能够进一步促进烧结中的LLZ系固体电解质的结晶生长。其结果,能够进一步增加隔离件3的相对密度。并且,此时,能够抑制第1层中的针孔等缺陷的形成,同时容易减薄第1层的厚度。其结果,能够进一步减薄得到的隔离件3的厚度。

[0052] 作为烧结助剂,可以使用含有B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种的无机化合物等。从进一步增大锂离子二次电池1的容量的观点考虑,作为烧结助剂,优选使用Li₃BO₃、Li₆B₄O₉、Li₄B₂O₅、LiBO₂、B₂O₃、Li₃PO₄、Li₄SiO₄和Li₂SiO₃中的1种或者2种以上。

[0053] 另外,可以在制备含有LLZ系固体电解质、溶剂、造孔材料和粘合剂的电极用混合物后,将该电极用混合物成型为片状,由此制作作为第2层的生坯片。作为造孔材料,例如,可以使用丙烯酸树脂的粉末等。应予说明,电极用混合物中除了LLZ系固体电解质、溶剂、造孔材料和粘合剂以外,还可以含有上述的烧结助剂。

[0054] 在将这样得到的多孔体21的生坯片和隔离件3的生坯片重叠后,通过利用热压接

等方法进行一体化,由此可以得到层叠体。

[0055] 另外,层叠工序的另一方式中,通过将含有LLZ系固体电解质和造孔材料的混合粉末压缩成型,由此可以制作作为第1层的压粉体。通过在该压粉体上配置含有LLZ系固体电解质和烧结助剂的混合粉末进行压缩成型,从而可以在第1层上形成作为第2层的压粉体,得到层叠体。

[0056] 共烧结工序中,将层叠工序中得到的层叠体在700℃以上且小于1050℃的温度加热。共烧结工序中的加热温度为上述的特定范围时,烧结助剂先于LLZ系固体电解质熔融,产生烧结助剂的熔液。通过该烧结助剂的熔液与LLZ系固体电解质接触,能够促进LLZ系固体电解质的结晶生长。因此,通过在上述的特定范围的温度进行加热,能够促进隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长。

[0057] 另一方面,在多孔体21的前体中包含造孔材料。因此,共烧结工序中,首先造孔材料消失,形成细孔211。其后,多孔体21的前体中的LLZ系固体电解质开始结晶生长。此时,多孔体21的前体中不含有烧结助剂,或者,与隔离件3的前体相比烧结助剂的效果变低地构成。因此,多孔体21中的LLZ系固体电解质的结晶生长的速度与隔离件3中的LLZ系固体电解质相比更慢。

[0058] 因此,共烧结工序中,通过在上述的特定范围的温度加热层叠体,能够抑制多孔体21中的LLZ系固体电解质的结晶生长的过度进行,同时使隔离件3中的LLZ系固体电解质充分地结晶生长。

[0059] 共烧结工序中的加热温度优选为900℃以上。此时,能够保持上述的结晶生长的速度的大小关系,在多孔体21和隔离件3这两方进一步加快LLZ系固体电解质的结晶生长的速度。

[0060] 另一方面,共烧结工序中的加热温度过高时,在LLZ系固体电解质单独的状态下容易引起结晶生长。因此,多孔体21中的LLZ系固体电解质的结晶生长过度进行,可能导致锂离子二次电池1的容量的降低。通过使共烧结工序中的加热温度小于1050℃,能够避免上述问题。从相同的观点考虑,共烧结工序中的加热温度优选为1000℃以下。

[0061] 通过以上,能够一体地形成多孔体21和隔离件3。而且,通过在这样得到的多孔体21的细孔211中保持活性物质22,并且在隔离件3中的具有多孔体21的一侧的背面配置第2电极4,能够形成锂离子二次电池1。

[0062] 使多孔体21的细孔211保持活性物质22的方法,可以采用各种方式。例如,可以通过在细孔211内填充活性物质22本身而在细孔211内保持活性物质22。另外,例如,也可以在细孔211内填充活性物质22的前体后,进行加热等处理而将前体转换为活性物质22。

[0063] (实施方式2)

[0064] 本方式中示出第2电极的其他形态。应予说明,对于本方式以后使用的附图标记中与上述方式中使用的附图标记相同的标记,只要没有特别说明,就表示与上述方式中相同的构成要素等。本方式的锂离子二次电池102中,将多孔体21称为第1多孔体21,将第1电极2的活性物质22称为第1活性物质22。本方式的第1电极2除了第1活性物质22为掺杂锂的硫以外,具有与实施方式1相同的构成。另外,本方式的隔离件3具有与实施方式1相同的构成。

[0065] 如图2所示,本方式的第2电极402具备含有LLZ系固体电解质且具有细孔411的第2多孔体41和保持于细孔411的第2活性物质42。

[0066] 第2电极402中的第2多孔体41的具体的构成与第1电极2的第1多孔体21相同。即，第2多孔体41可以由LLZ系固体电解质构成，可以含有LLZ系固体电解质和LLZ系固体电解质以外的物质。另外，第2多孔体41中含有的LLZ系固体电解质可以与第1多孔体21、隔离件3中含有的LLZ系固体电解质相同，也可以不同。

[0067] 另外，第2多孔体41中还可以进一步含有B原子、P原子和Si原子中的1种或者2种以上。即，锂离子二次电池1的制造过程中，可以在第2多孔体41中添加含有这些原子的烧结助剂。此时，能够进一步降低烧结第2多孔体41时的加热温度，进一步减少锂离子二次电池102的制造过程中的能量的消耗量。

[0068] 锂离子二次电池1的制造过程中也向第2多孔体41添加烧结助剂时，优选第2多孔体41中的B原子P原子和Si原子的合计含量比隔离件3中的B原子、P原子和Si原子的合计含量少。此时，能够促进隔离件3中的LLZ系固体电解质的结晶生长，并且，进一步可靠地抑制第2多孔体41中的LLZ系固体电解质的过度的结晶生长。其结果，能够更有效地抑制第2多孔体41的相对密度的增加，进一步增大锂离子二次电池1的容量。

[0069] 从相同的观点考虑，优选第2多孔体41中使用的烧结助剂的熔点高于隔离件3中使用的烧结助剂的熔点。更具体而言，隔离件3中含有B原子时，优选第2多孔体41中含有P原子和Si原子中的1种或者2种。另外，隔离件3中含有P原子时，优选第2多孔体41中含有Si原子。

[0070] 第2多孔体41具有细孔411。在第2多孔体41的细孔411内保持有第2活性物质42。在细孔411内除了第2活性物质42以外，还可以保持导电助剂、与LLZ系固体电解质不同的其他固体电解质、液体电解质等。

[0071] 第2多孔体41的细孔411可以具有连续气孔结构。第2多孔体41的相对密度例如可以为60%以下。另外，从维持第2多孔体41的形狀的观点考虑，第2多孔体41的相对密度例如可以为30%以上。应予说明，第2多孔体41的相对密度与第1多孔体21的相对密度同样，是基于由FIB/SEM(也就是聚焦离子束/扫描式电子显微镜)层析成像方法得到的三维重建图像而算出的值。

[0072] 第2活性物质42与第1活性物质22同样，可以根据第2电极402的极性适当地选择。本方式的第2活性物质42具体而言为金属锂。

[0073] 另外，本方式的锂离子二次电池102在层叠工序中，除了将第1多孔体21的前体、隔离件3的前体和第2多孔体41的前体层叠以外，可以利用与实施方式1相同的制造方法制作。第2多孔体41的前体的制作方法与第1多孔体21的前体相同。

[0074] 本方式的锂离子二次电池102可以起到与实施方式1相同的作用效果。

[0075] (实验例)

[0076] 本例中，对共烧结工序中的加热温度、烧结助剂进行各种变更而制作层叠有隔离件3和多孔体21的试验体，测定多孔体21和隔离件3的相对密度。以下对试验体的制作方法进行说明。应予说明，相对密度的测定方法如上所述。

[0077] (试验体T1)

[0078] 制作试验体T1时，首先，准备含有LLZ的粉末、作为烧结助剂的 Li_3BO_3 、作为造孔材料的丙烯酸树脂、溶剂和粘合剂的电极用混合物。电极用混合物中的烧结助剂的含量以相对于LLZ的La(镧)原子的B原子的摩尔比为0.13的方式进行调节。使用涂敷器将该电极用混合物成型为片状，制成作为第1层的生坯片。第1层的厚度为300 μm 。应予说明， Li_3BO_3 的熔点

为820℃。

[0079] 另外准备含有LLZ的粉末、作为烧结助剂的 Li_3BO_3 、溶剂和粘合剂的隔离件用混合物。隔离件用混合物中的烧结助剂的含量以相对于LLZ的La原子的B原子的摩尔比为0.37的方式进行调节。使用涂敷器将该隔离件用混合物成型为片状，制作作为第2层的生坯片。第2层的厚度为300 μm 。

[0080] 将这样形成的第1层和第2层切断成所希望的大小，将两者重叠而得到层叠体。对该层叠体进行热等静压压制，使2张生坯片密合后，在大气气氛中以表1所示的温度加热，一体地形成隔离件3和多孔体21。通过以上得到试验体T1。将试验体T1中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表1。

[0081] (试验体T2~T4)

[0082] 试验体T2~T4的制作方法中，如表1所示地变更烧结助剂的种类和添加量，除此以外，与试验体T1相同。将这些试验体中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表1。应予说明，试验体T2中使用的烧结助剂即 Li_3PO_4 的熔点为840℃。另外，试验体T3中使用的烧结助剂即 Li_2SiO_3 的熔点为1200℃。

[0083] (试验体T5)

[0084] 试验体T5的制作方法中，使电极用混合物中的烧结助剂的添加量与隔离件用混合物中的烧结助剂的添加量相同，除此以外，与试验体T1相同。将试验体T5中的多孔体21的相对密度以及隔离件3的相对密度示于表1。

[0085] (试验体T6)

[0086] 试验体T6的制作方法中，不在电极用混合物和隔离件用混合物中添加烧结助剂，除此以外，与试验体T1相同。将试验体T6中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表1。

[0087] (试验体T7~T10)

[0088] 试验体T7~T10的制作方法中，如表2所示地变更烧结助剂的种类和添加量，除此以外，与试验体T1相同。将这些试验体中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表2。

[0089] (试验体T11)

[0090] 试验体T11的制作方法中，不在电极用混合物中添加烧结助剂，除此以外，与试验体T1相同。将试验体T11中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表2。

[0091] (试验体T12和试验体T13)

[0092] 试验体T12和试验体T13的制作方法中，使烧结时的加热温度为表2所示的温度，除此以外，与试验体T11相同。将这些试验体中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表2。

[0093] (试验体T14)

[0094] 试验体T14的制作方法中，如表3所示地变更烧结助剂的添加量和烧结时的加热温度，除此以外，与试验体T1相同。将试验体T14中的多孔体21的相对密度和隔离件3的相对密度示于表3。

[0095] 另外，对试验体T12和试验体T14按以下的方法进行多孔体21和隔离件3中含有的LLZ的平均晶粒直径和试验体的电导率的测定。

[0096] (平均晶粒直径)

[0097] 沿多孔体21与隔离件3的层叠方向将试验体切断而使剖面露出。用扫描式电子显微镜观察该剖面,得到倍率5000倍的SEM图像。将试验体T12中的多孔体21的SEM图像示于图3,将隔离件3的SEM图像示于图4。另外,将试验体T14中的多孔体21的SEM图像示于图5,将隔离件3的SEM图像示于图6。如图3~图6所示,多孔体21和隔离件3中的LLZ的晶体呈粒状,相邻的LLZ的晶体彼此相连而一体化。

[0098] 对这些SEM图像中存在的LLZ的晶体中随机选择的20个以上的晶体测定最大直径。然后,将这些最大直径的平均值作为LLZ的平均晶粒直径。表3中分别示出试验体T12的多孔体21、试验体T12的隔离件3、试验体T14的多孔体21和试验体T14的隔离件3中的LLZ的平均晶粒直径。

[0099] (试验体的电导率)

[0100] 在试验体的厚度方向的两端面涂布金糊料后,在600℃进行烧结,形成端子。经由这些端子将阻抗测定装置(Solartron公司制“1260A”)与试验体连接,在10μHz~32MHz的频率范围测定电阻值。使用由以上得到的电阻值、试验体的厚度方向的端面的面积和试验体的厚度计算电导率。表3中示出试验体T12和试验体T14的电导率。

[0101] 【表1】

		试验体 T1	试验体 T2	试验体 T3	试验体 T4	试验体 T5	试验体 T6
加热温度		1000℃	1000℃	1000℃	900℃	1000℃	1000℃
多孔体	烧结助剂的种类	Li ₃ BO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃	-
	烧结助剂的摩尔比	0.13	0.11	0.094	0.37	0.37	-
	相对密度	60%	58%	55%	40%	92%	50%
隔离件	烧结助剂的种类	Li ₃ BO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃	-
	烧结助剂的摩尔比	0.37	0.3	0.27	0.45	0.37	-
	相对密度	97%	96%	95%	97%	97%	75%

[0103] 【表2】

		试验体 T7	试验体 T8	试验体 T9	试验体 T10	试验体 T11	试验体 T12	试验体 T13
加热温度		1000℃	1000℃	1000℃	1000℃	1000℃	950℃	1050℃
多孔体	烧结助剂的种类	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	-	-	-
	烧结助剂的摩尔比	0.094	0.11	0.094	0.094	-	-	-
	相对密度	55%	58%	55%	55%	50%	45%	97%
隔离件	烧结助剂的种类	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃
	烧结助剂的摩尔比	0.37	0.37	0.37	0.3	0.37	0.37	0.37
	相对密度	97%	97%	96%	96%	97%	97%	97%

[0105] 【表3】

[0106]

		试验体 T12	试验体 T14
加热温度		950℃	750℃
多孔体	烧结助剂的种类	—	Li ₃ BO ₃
	烧结助剂的含量	—	0.094
	相对密度	45%	40%
	LLZ的平均晶粒直径	2.5 μm	2.5 μm
隔离件	烧结助剂的种类	Li ₃ BO ₃	Li ₃ BO ₃
	烧结助剂的含量	0.37	0.37
	相对密度	97%	72%
	LLZ的平均晶粒直径	8 μm	2.5 μm
试验体的电导率		7.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻⁵

[0107] 如表1所示,试验体T1~T4的制造过程中,在多孔体21和隔离件3这两方使用了烧结助剂。另外,烧结助剂在多孔体21中的添加量比烧结助剂在隔离件3中的添加量少。因此,在这些试验体中,能够抑制多孔体21中的LLZ的结晶生长,同时促进隔离件3中的LLZ的结晶生长。

[0108] 另一方面,试验体T5中,多孔体21中含有的烧结助剂的种类和量与隔离件3中含有的烧结助剂的种类和量相同,因此多孔体21中的LLZ与隔离件3中的LLZ同样地结晶生长。其结果,试验体T5中,多孔体21的细孔211消失,导致相对密度的增加。

[0109] 试验体T6中,多孔体21和隔离件3均未使用烧结助剂,因此LLZ的结晶生长不充分。因此,隔离件3的相对密度低。

[0110] 如表2所示,试验体T7~T10中,多孔体21中使用的烧结助剂的熔点比隔离件3中使用的烧结助剂的熔点高。因此,这些试验体中,能够抑制多孔体21中的LLZ的结晶生长,同时促进隔离件3中的LLZ的结晶生长。

[0111] 试验体T11和试验体T12中,仅隔离件3使用烧结助剂,因此能够抑制多孔体21中的LLZ的结晶生长,同时促进隔离件3中的LLZ的结晶生长。

[0112] 试验体T13,因为烧结时的加热温度过高,所以多孔体21中的LLZ与隔离件3中的LLZ同样地结晶生长。其结果,试验体T5中,多孔体21的细孔211消失,导致相对密度增加。

[0113] 表3所示的试验体T14在比烧结助剂的熔点即830℃更低的温度下进行加热,因此无法充分形成烧结助剂的熔液。因此,试验体T14中,无法使隔离件3中的LLZ充分地结晶生长,导致锂离子传导性的降低。

[0114] 本公开不限于上述各实施方式和实验例,可以在不脱离其要旨的范围内应用于各种实施方式。

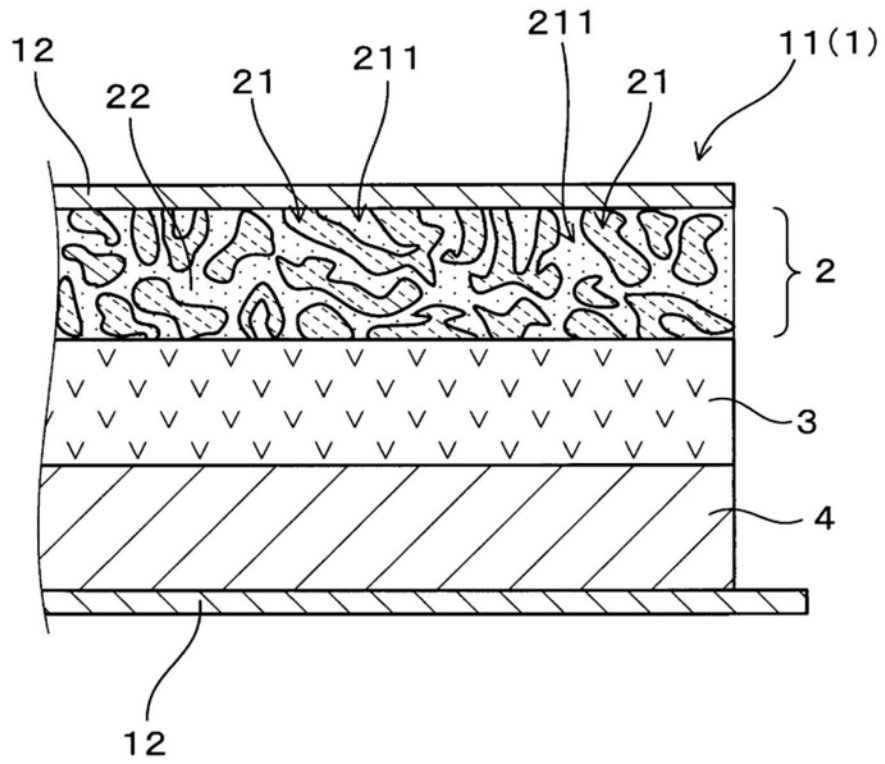


图1

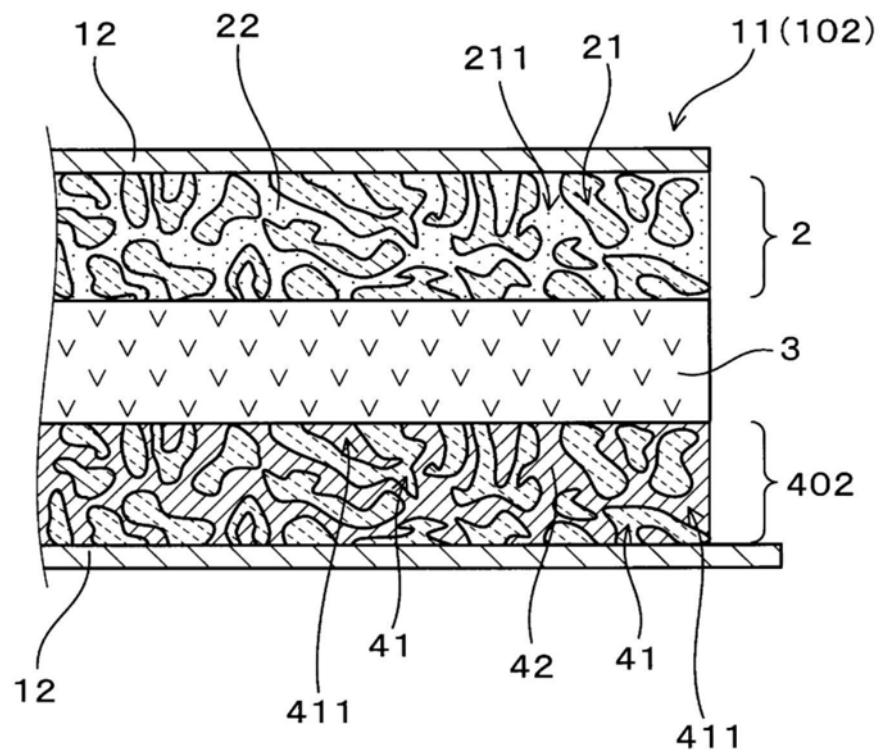


图2

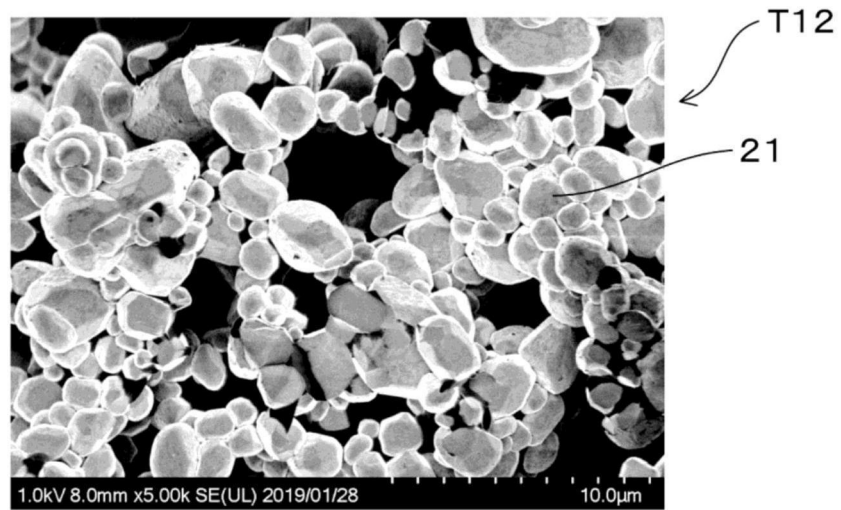


图3

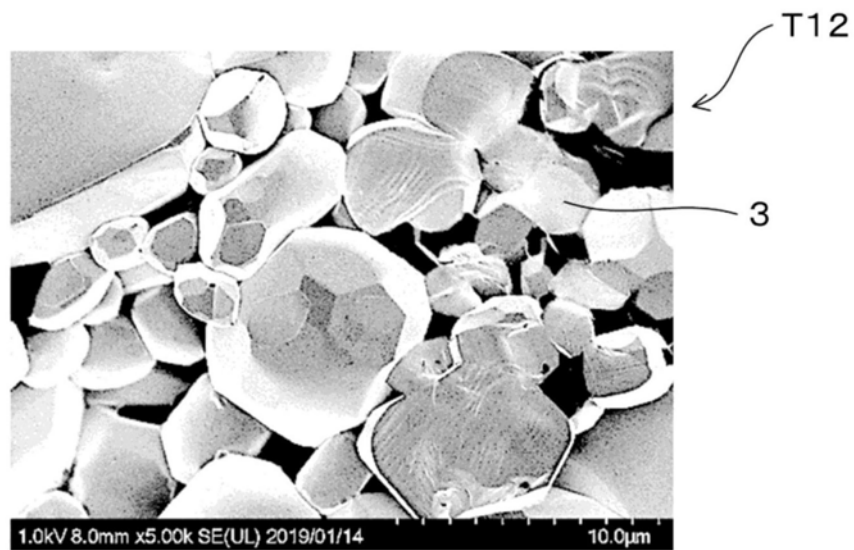


图4

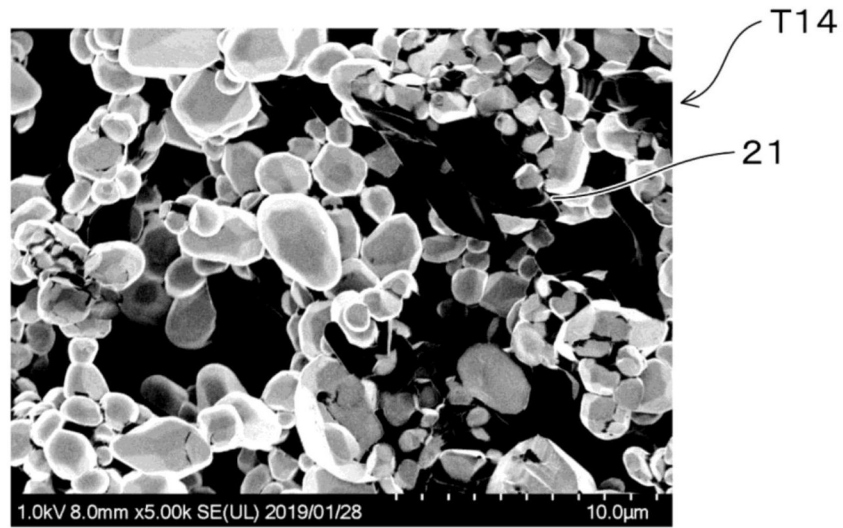


图5

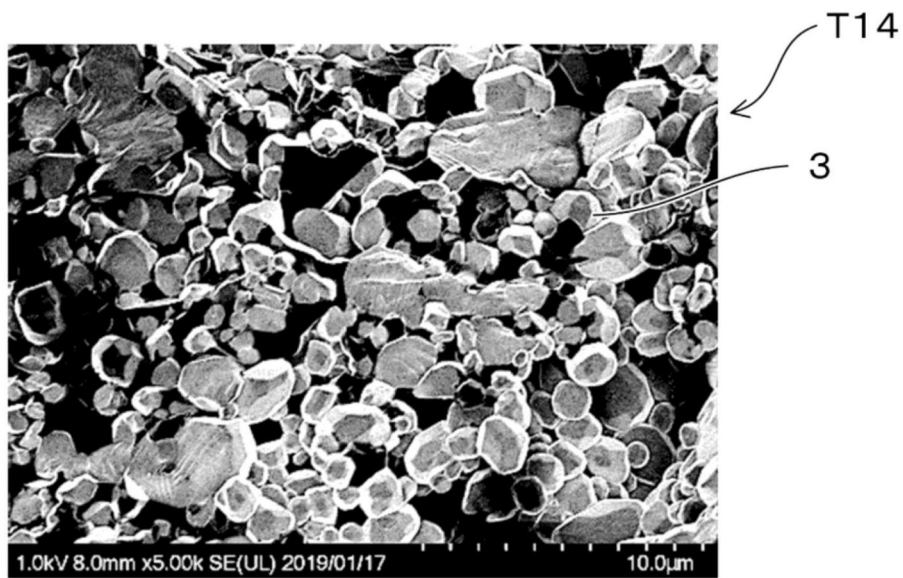


图6