



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119278514 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202380043172.4

(22) 申请日 2023.05.31

(30) 优先权数据

2022-089967 2022.06.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/020302 2023.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/234358 JA 2023.12.07

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 木下郁雄

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 庞东成

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

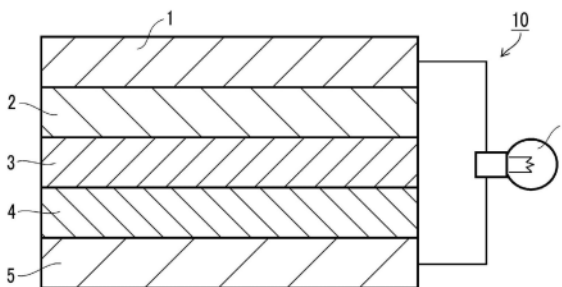
权利要求书2页 说明书42页 附图6页

(54) 发明名称

全固态二次电池用电极组合物、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池以及全固态二次电池用电极片及全固态二次电池的制造方法

(57) 摘要

一种全固态二次电池用电极组合物、使用该全固态二次电池用电极组合物的全固态二次电池用电极片及全固态二次电池以及这些的制造方法,所述全固态二次电池用电极组合物包含非晶状态的固态电解质及活性物质,上述固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水,上述活性物质的中值径M相对于上述固态电解质的中值径N之比为 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 。



1. 一种全固态二次电池用电极组合物,其包含非晶状态的固态电解质及活性物质,其中,

所述固态电解质包含:

包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐、以及水,

所述活性物质的中值径M相对于所述固态电解质的中值径N之比为 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 。

2. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

所述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,上述金属盐为锂盐。

3. 根据权利要求1或2所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

所述固态电解质的中值径N为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

所述全固态二次电池用电极组合物中,所述固态电解质的含量与所述活性物质的含量之比以质量比计为所述固态电解质:上述活性物质=20:80~80:20。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

在所述固态电解质中,所述水的含量相对于所述含金属氧化物的含量的比值以摩尔比计为1~12。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

所述固态电解质中,所述金属盐的含量相对于所述含金属氧化物的含量的比值以摩尔比计为0.001~1.5。

7. 一种全固态二次电池用电极片,其具有包含非晶状态的固态电解质及活性物质的活性物质层,其中,

所述固态电解质包含:

包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐、以及水,

所述活性物质层的孔隙率为0.1~15%。

8. 根据权利要求7所述的全固态二次电池用电极片,其中,

所述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,所述金属盐为锂盐。

9. 一种全固态二次电池,其依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成,其中,

所述正极活性物质层及所述负极活性物质层中的至少一者为包含非晶状态的固态电解质及活性物质的活性物质层,

所述非晶状态的固态电解质包含:

包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐、以及水,

所述活性物质层的孔隙率为0.1~15%。

10. 根据权利要求9所述的全固态二次电池,其中,

所述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,所述金属盐为锂盐。

11.一种全固态二次电池用电极片的制造方法,其包括如下步骤:

对使用权利要求1至6中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物而形成的层进行加压处理而形成活性物质层。

12.一种全固态二次电池的制造方法,所述全固态二次电池依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成,所述全固态二次电池的制造方法包括如下步骤:

对使用权利要求1至6中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物而形成的层进行加压处理而形成所述正极活性物质层及所述负极活性物质层中的至少一者。

全固态二次电池用电极组合物、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池以及全固态二次电池用电极片及全固态二次电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固态二次电池用电极组合物、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池以及全固态二次电池用电极片及全固态二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,在锂离子二次电池中,一直使用具有高离子传导性的有机溶剂作为电解质。然而,由于有机溶剂具有可燃性,因此存在安全性的问题。并且,由于处于液体状态,因此难以使其紧凑,在电池变大时,有关容量的限制也成为问题。

[0003] 相对于此,全固态锂离子二次电池等全固态二次电池为能够解决这些问题的下一代电池之一。将作为全固态二次电池的一方式的全固态锂离子二次电池的基本结构示于图1中。从负极侧观察,全固态锂离子二次电池10依次具有负极集电体层1、负极活性物质层2、固态电解质层3、正极活性物质层4及正极集电体层5。各层彼此接触,呈相邻的结构。通过采用这种结构,在充电时,电子(e⁻)被供给到负极侧,从而使通过固态电解质层3而移动的锂离子(Li⁺)积聚于此。另一方面,在放电时,积聚在负极的锂离子(Li⁺)通过固态电解质层3返回到正极侧,从而电子被供给到工作部位6。在图示的例子中,在工作部位6处将灯泡用作模型,通过放电将其点亮。

[0004] 如上所述,在全固态锂离子二次电池中,为了获得所期望的充放电特性,需要固态电解质层具有优异的锂离子传导性。

[0005] 作为构成固态电解质层的固态电解质,主要使用硫化物系固态电解质或氧化物系固态电解质。

[0006] 由于硫化物系固态电解质柔软且会塑性变形,因此仅通过加压成型即可将粒子粘结在一起。因此,硫化物系固态电解质的粒子之间的界面电阻低,离子传导性优异。然而,硫化物系固态电解质存在与水进行反应而产生有毒的硫化氢的问题。

[0007] 相对于此,氧化物系固态电解质具有安全性高的优点。然而,氧化物系固态电解质硬且不容易发生塑性变形。为了提高氧化物系固态电解质的粒子之间的粘结性,需要高温的烧结处理,从电池的生产效率、能源成本的观点等方面受到限制。例如,在专利文献1中公开了一种由特定的元素组成的含锂氧化物形成的固态电解质,并且记载有该固态电解质显示出高离子传导性,但是为了将该含锂氧化物用作固态电解质片,需要高温的烧结处理。

[0008] 作为应对该问题的技术,例如,在专利文献2中记载有一种包含锂化合物及四硼酸锂的复合体,所述锂化合物在25℃下的锂离子传导率为 $1.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 以上,所述四硼酸锂从总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数G(r)显示出特定的分布。根据专利文献2中所记载的技术,该复合体虽由含锂氧化物构成,并且四硼酸锂在锂化合物之间发生塑性变形而发挥连接锂化合物彼此的作用,因此,该复合体即使不进行高温的烧结处理,也能够通过加压处理来形成显示良好的锂离子传导性的锂离子导体。

[0009] 在全固态二次电池中,正极活性物质层及负极活性物质层(也统称为“活性物质层”)通常由包含粉体状的固态电解质及活性物质的组合物形成。由于活性物质层如此彼此包含不同种类的粉体,因此正在研究通过控制这些粒径来提高活性物质层或电池的性能。例如,在专利文献3中公开了一种锂离子电池用混合粉末,其为锂离子电池用正极活性物质与固态电解质的混合粉末,锂离子电池用正极活性物质由包含特定的锂金属复合氧化物的粒子构成,锂离子电池用正极活性物质与固态电解质分别具有特定的粒度分布。通过使用该锂离子电池用混合粉末,能够提高初次充放电效率。在专利文献4中公开了一种活性物质层,其以特定量包含活性物质、纤维状导电材料、粒状导电材料及固态电解质,并且将这些活性物质、粒状导电剂及固态电解质彼此直接接触的部分的面积设为特定关系。该活性物质层被设为高密度并且低电阻的活性物质层。

[0010] 在活性物质层中,通过使固态电解质与活性物质紧紧地密合在一起而减少空隙,从而能够实现电池的低电阻化。另一方面,由于空隙变少,因此存在活性物质层的柔韧性下降,容易产生活性物质层的裂纹、剥离等,从而操作性变差(成品率下降)的问题。该问题在将活性物质层与其他层重合而进行卷绕来使用的卷绕型全固态二次电池中更加明显。

[0011] 以往技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2018-052755号公报

[0014] 专利文献2:国际公开第2021/193204号

[0015] 专利文献3:日本特开2021-114407号公报

[0016] 专利文献4:国际公开第2020/130069号

发明内容

[0017] 发明要解决的技术课题

[0018] 本发明的课题在于提供一种能够形成低孔隙率并且柔韧性也优异的活性物质层的全固态二次电池用电极组合物。并且,本发明的课题还在于提供一种具有低孔隙率并且柔韧性也优异的活性物质层的全固态二次电池用电极片及全固态二次电池。此外,本发明的课题还在于提供一种上述的全固态二次电池用电极片及全固态二次电池的制造方法。

[0019] 用于解决技术课题的手段

[0020] 通过下述的方案解决了本发明的上述课题。

[0021] (1)

[0022] 一种全固态二次电池用电极组合物,其包含非晶状态的固态电解质及活性物质,其中,

[0023] 上述固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水,

[0024] 上述活性物质的中值径M相对于上述固态电解质的中值径N之比为 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 。

[0025] (2)

[0026] 根据(1)所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,

[0027] 上述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,上述金属盐为锂盐。

- [0028] (3)
- [0029] 根据(1)或(2)所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,
- [0030] 上述固态电解质的中值径N为0.1~10 μm 。
- [0031] (4)
- [0032] 根据(1)至(3)中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,
- [0033] 上述全固态二次电池用电极组合物中,上述固态电解质的含量与上述活性物质的含量之比以质量比计为上述固态电解质:上述活性物质=20:80~80:20。
- [0034] (5)
- [0035] 根据(1)至(4)中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,
- [0036] 在上述固态电解质中,上述水的含量相对于上述含金属氧化物的含量的比值以摩尔比计为1~12。
- [0037] (6)
- [0038] 根据(1)至(5)中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物,其中,
- [0039] 在上述固态电解质中,上述金属盐的含量相对于上述含金属氧化物的量的比值以摩尔比计为0.001~1.5。
- [0040] (7)
- [0041] 一种全固态二次电池用电极片,其具有包含非晶状态的固态电解质及活性物质的活性物质层,其中,
- [0042] 上述固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水,
- [0043] 上述活性物质层的孔隙率为0.1~15%。
- [0044] (8)
- [0045] 根据(7)所述的全固态二次电池用电极片,其中,
- [0046] 上述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,上述金属盐为锂盐。
- [0047] (9)
- [0048] 一种全固态二次电池,其依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成,其中,
- [0049] 上述正极活性物质层及上述负极活性物质层中的至少一者为包含非晶状态的固态电解质及活性物质的活性物质层,
- [0050] 上述非晶状态的固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水,
- [0051] 上述活性物质层的孔隙率为0.1~15%。
- [0052] (10)
- [0053] 根据(9)所述的全固态二次电池,其中,
- [0054] 上述含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物,上述金属盐为锂盐。
- [0055] (11)
- [0056] 一种全固态二次电池用电极片的制造方法,其包括如下步骤:
- [0057] 对使用(1)至(6)中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物而形成的层进行加压处理而形成活性物质层。

[0058] (12)

[0059] 一种全固态二次电池的制造方法,所述全固态二次电池依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成,所述全固态二次电池的制造方法包括如下步骤:

[0060] 对使用(1)~(6)中任一项所述的全固态二次电池用电极组合物而形成的层进行加压处理而形成上述正极活性物质层及上述负极活性物质层中的至少一者。

[0061] 在本发明或说明书中,使用“~”表示的数值范围是指,将记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0062] 发明效果

[0063] 本发明的全固态二次电池用电极组合物能够形成低孔隙率并且不易产生裂纹或剥离的柔韧性优异活性物质层。本发明的全固态二次电池用电极片为低孔隙率并且柔韧性也优异。在本发明的全固态二次电池中,活性物质层为低孔隙率并且柔韧性也优异,其结果,能够在其制造中提高成品率,也能够实现电池的高寿命化。根据本发明的全固态二次电池用电极片的制造方法,能够获得显示出上述特性的本发明的二次电池用电极片。根据本发明的全固态二次电池的制造方法,能够获得上述的本发明的二次电池。

附图说明

[0064] 图1是示意性地表示全固态锂离子二次电池的结构的一例的剖视图。

[0065] 图2是表示用于说明本发明中所使用的固态电解质(II)的X射线衍射特性的X射线衍射图谱的一例的图。

[0066] 图3是表示从本发明中所使用的固态电解质(II)的总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 的一例的图。

[0067] 图4是表示在20℃或120℃下进行本发明中所使用的固态电解质(II)的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱的一例的图。

[0068] 图5是表示在20℃或120℃下进行四硼酸锂晶体的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱的一例的图。

[0069] 图6是表示在20℃下进行本发明中所使用的固态电解质(II)的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱的一例的图。

[0070] 图7是将图6所示的峰值波形分离的图。

[0071] 图8是表示本发明中所使用的固态电解质(II)的拉曼光谱的一例的图。

[0072] 图9是表示四硼酸锂晶体的拉曼光谱的图。

[0073] 图10是表示通过粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体的总X射线散射测量而获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 的图。

[0074] 图11是表示粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体的X射线衍射图谱的图。

具体实施方式

[0075] [全固态二次电池用电极组合物]

[0076] 本发明的全固态二次电池用电极组合物(以下,还称为“本发明的电极组合物”)包含非晶状态的固态电解质及活性物质。该固态电解质为包括包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种以及水

的固态粒子状的电解质。在本发明的电极组合物中,活性物质的中直径M相对于上述固态电解质的中直径N之比(M/N)被控制为 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 。

[0077] 本发明的电极组合物能够优选用于形成全固态二次电池中的活性物质层。

[0078] 本发明的电极组合物中,固态电解质具有特定的组成,并且处于非晶状态,且显示出比较容易发生塑性变形的柔韧性高的物性。此外,通过进一步控制固态电解质及活性物质的各中直径的关系以使其满足上述比,能够使使用本发明的电极组合物而获得的活性物质层的孔隙率进一步得到抑制,固态电解质还起到如粘合剂那样的作用而使固态粒子彼此的密合性也得到提高,另外,柔韧性也优异。如此,通过使用本发明的电极组合物,即使在不使用硫化物系固态电解质作为固态电解质,并且不使用有机聚合物之类的粘合剂的情况下,也能够形成柔韧性高的活性物质层。

[0079] 上述比M/N优选为 $1.5 \leq M/N \leq 4.0$,更优选为 $1.8 \leq M/N \leq 3.0$ 。

[0080] 在本发明的电极组合物中,固态电解质的含量与活性物质的含量之比以质量比计优选固态电解质:活性物质=20:80~80:20,更优选20:80~50:50,进一步优选25:75~40:60。

[0081] <固态电解质>

[0082] 构成本发明的电极组合物的固态电解质为非晶状态(与非结晶状态或非晶质状态的含义相同),并且包括包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种以及水。(以下,将该固态电解质还称为“固态电解质(I)”)。固态电解质(I)通常为无机固态电解质。

[0083] 固态电解质(I)处于非晶状态,且显示出容易发生塑性变形的弹性特性。其结果,在通过加压处理等而形成的包含固态电解质(I)的层中,固态电解质(I)彼此的密合性和/或固态电解质(I)与存在于其他结构层中的成分(例如,活性物质)等的密合性得到提高,能够降低界面电阻,从而获得更优异的离子传导性。通过使用该固态电解质(I),虽然是安全性高的氧化物系固态电解质,但是即使不进行高温的烧结处理,也能够通过加压处理等,对显示出优异的离子传导性的离子导体、全固态二次电池形成结构层等。

[0084] 在本发明中,固态电解质(I)为“非晶状态”是指,通过使用了CuK α 射线的X射线衍射法具有在2 θ 值为20°~40°的区域具有顶点的宽的散射带,可以具有结晶性衍射线。

[0085] 固态电解质(I)的中直径N只要成为上述M/N,则没有特别限制,优选为0.01~20 μ m,更优选为0.1~10 μ m,更优选为0.1~2.0 μ m。上述中直径(D50)的测量方法为如下方法:通过流式粒子图像分析法获取粒子图像而计算出粒径分布,并且根据所获得的分布进行了分析。另外,上述粒径对应于当量圆直径。

[0086] 中直径的控制方法没有特别限定,例如,能够通过后述的机械研磨处理将粒子细化,并且通过筛分来控制。

[0087] -水-

[0088] 固态电解质(I)中所包含的上述的水至少包含结合水(Bound water)。固态电解质(I)显示出高锂离子传导性的原因虽然尚不明确,但是在非晶状态的固态电解质(I)中,容易在含金属氧化物的表面形成柔软的水合层,在该水合层中包含大量的源自金属盐的金属,其结果,认为进一步提高了离子传导性。

[0089] 在此,在本发明或说明书中,“结合水”是指,除了作为游离水而存在的水以外的水

或与含金属氧化物键合的OH基。固态电解质(I)即使包含水,也处于固态粒子(包括固态粒子彼此粘结在一起的状态)的状态,并且作为全固态二次电池的固态电解质而发挥功能。即,固态电解质(I)包含在通常的干燥条件下不被去除或难以去除的结合水。另外,只要固态电解质(I)以固态粒子的状态(能够以粉末的状态处理的状态),作为全固态二次电池的固态电解质而发挥功能,则固态电解质(I)可以包含游离水。即,在本发明中,若能够将固态电解质作为固态粒子(固态粉末)来处理,则“电极组合物”也包括固态电解质包含水的方式。并且,例如,后述的水的含量相对于含金属氧化物的含量的比值以摩尔比计为12以下的固态电解质(I)不是糊状及凝胶状中的任一状态,而是处于固态粒子(固态粉末)的状态。

[0090] 在固态电解质(I)中,从进一步提高离子导电性的观点出发,优选水的含量相对于含金属氧化物的含量的比值(水/含金属氧化物)以摩尔比计控制在1~12,进一步优选2~12,进一步优选3~11。并且,该摩尔比也优选为2~10,也优选为2~8,也优选为2~7,也优选为3~7。

[0091] -含金属氧化物-

[0092] 作为含金属氧化物所含有的碱金属元素或碱土类金属元素,可举出Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Ca、Sr、Ba及Ra,优选Li或Na,更优选Li。

[0093] 含金属氧化物除了碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种及氧元素以外,还优选进一步含有除了这些以外的典型元素。作为典型元素,可举出B、C、N、F、Si、P、S、Cl、As、Se、Br、Te及I,优选B。

[0094] 含金属氧化物的优选方式为包含Li、B及O的含锂氧化物(以下,还简称为“含锂氧化物”)。

[0095] -碱金属盐及碱土类金属盐-

[0096] 碱金属盐及碱土类金属盐(以下,也称为金属盐)只要是碱金属或碱土类金属的盐,则没有特别限定。例如,碱金属或碱土类金属的盐可举出由碱金属阳离子或碱土类金属阳离子及阴离子构成的盐。

[0097] 作为碱金属盐的碱金属及碱土类金属盐的碱土类金属,可举出Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Ca、Sr、Ba及Ra,优选Li或Na,更优选Li。本发明的电极组合物中所包含的上述含金属氧化物中的碱金属元素或碱土类金属元素与本发明的电极组合物中所包含的上述金属盐中的碱金属元素或碱土类金属元素可以相同,也可以不同。

[0098] 碱金属盐的碱金属及碱土类金属盐的阴离子优选有机阴离子,更优选具有卤原子的有机阴离子。作为具体的阴离子,可举出 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 BrO_4^- 、 IO_4^- 、 AlCl_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ 、 $[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ 、双(草酸根)硼酸钠阴离子、二氟草酸硼酸根阴离子等,优选 Br^- 、 I^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ 、 $[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$,更优选 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ 。

[0099] 在固态电解质(I)中,上述金属盐的含量相对于上述含金属氧化物的含量的比值(金属盐/含金属氧化物)以摩尔比计优选为0.001~1.5,更优选0.001~1.2,进一步优选

0.01 ~ 1.2, 尤其优选0.1 ~ 1.2, 最优选0.5 ~ 1.2。

[0100] 上述固态电解质(I) 优选为含金属氧化物为包含Li、B及O的含锂氧化物并且金属盐为锂盐的方式。该上述固态电解质(I) 的优选方式也称为固态电解质(II)。

[0101] 以下, 以使用固态电解质(II) 的方式为例对本发明进行说明, 但是本发明除了本发明中所规定的以外, 并不限定于下述的方式。

[0102] 在本发明中, 在固态电解质(II) 处于“非晶状态”的情况下, 优选满足下述的X射线衍射特性。即, 在固态电解质(II) 满足下述的X射线衍射特性的情况下, 固态电解质(II) 处于“非晶状态”。

[0103] (X射线衍射特性)

[0104] 在固态电解质(II) 的从使用了CuK α 射线的X射线衍射测量中获得的X射线衍射图谱中, 峰顶位于衍射角 2θ 在 $21.6 \sim 22.0^\circ$ 的范围内且半峰全宽为 0.65° 以下的第1峰值、峰顶位于衍射角 2θ 在 $25.4 \sim 25.8^\circ$ 的范围内且半峰全宽为 0.65° 以下的第2峰值、峰顶位于衍射角 2θ 在 $33.4 \sim 33.8^\circ$ 的范围内且半峰全宽为 0.65° 以下的第3峰值及峰顶位于衍射角 2θ 在 $34.4 \sim 34.8^\circ$ 的范围内且半峰全宽为 0.65° 以下的第4峰值均不存在, 或者

[0105] 在X射线衍射图谱中, 在存在上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值中的至少一个峰值(以下, 称为“峰值X”)的情况下, 峰值X中的至少一个峰值通过下述的强度测量方法而计算出的强度比为5.0以下。

[0106] -强度测量方法-

[0107] 从峰值X的峰顶的衍射角 2θ 计算出 $+0.45^\circ \sim +0.55^\circ$ 的范围内的平均强度(Av1), 从峰值X的峰顶的衍射角 2θ 计算出 $-0.55^\circ \sim -0.45^\circ$ 的范围内的平均强度(Av2), 从而计算出上述Av1及Av2的算数平均值。将峰值X的峰顶中的峰值强度相对于该算数平均值的比值(峰值X的峰顶中的峰值强度/算数平均值)作为强度比。

[0108] 对X射线衍射特性进行更详细的说明。

[0109] 在通过固态电解质(II) 的从使用了CuK α 射线的X射线衍射测量中获得的X射线衍射图谱中, 在上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值均不存在的情况下, 满足上述X射线衍射特性, 固态电解质(II) 处于非晶状态。

[0110] 并且, 在固态电解质(II) 的从使用了CuK α 射线的X射线衍射测量中获得的X射线衍射图谱中, 在存在上述的峰值X的情况下, 在峰值X中的至少一个峰值的通过上述的强度测量方法而获得的强度比也满足5.0以下的情况下, 也满足上述的X射线衍射特性, 并且固态电解质(II) 处于非晶状态。

[0111] 在此, 峰值的半峰全宽(FWHM) 是指, 峰顶中的峰值强度的1/2点处的峰宽($^\circ$)。

[0112] 参考图2, 对上述的强度测量方法进行更详细的说明。

[0113] 图2是表示固态电解质(II) 的从使用了CuK α 射线的X射线衍射测量中获得的衍射图谱中出现的峰值X的一例的图。在图2所示的衍射图谱中, 示出了峰顶的强度显示强度1的特定峰值。在强度测量方法中, 如图2所示, 从峰值X的峰顶的衍射角 2θ 计算出在 $+0.45^\circ \sim +0.55^\circ$ 的范围内的平均强度(Av1), 另外, 从峰值X的峰顶的衍射角 2θ 计算出在 $-0.55^\circ \sim -0.45^\circ$ 的范围内的平均强度(Av2)。接着, 计算出Av1及Av2的算数平均值, 而求出强度1相对于算数平均值的比值作为强度比。在满足上述X射线衍射特性的情况是指, 在固态电解质(II) 中不存在晶体结构或几乎不存在晶体结构而处于非晶状态。

[0114] 即,上述的第1峰值~第4峰值为主要源自固态电解质中的晶体结构(例如,四硼酸锂的晶体结构)的峰值,不存在这些峰值的情况意味着处于非晶状态。并且,即使在存在第1峰值~第4峰值中的至少一个峰值的情况下,其所存在的峰值X中的至少一个峰值的强度比也为5.0以下情况是指,在固态电解质(II)中,几乎不存在阻碍本发明的效果的晶体结构。另外,例如,源自特定成分(例如,锂盐)的峰值有时与上述的第1峰值~第4峰值中的任一个重叠。然而,在非晶状态的固态电解质中,通常第1峰值~第4峰值都会下降,因此,即使假设由上述的特定成分引起的峰值与第1峰值~第4峰值中的任一个巧合地重叠而出现一个大的峰值,也存在至少1个强度比为规定值以下的峰值X的情况,可以说这表示固态电解质(II)处于非晶状态。

[0115] 使用CuK α 射线,并且在0.01°/步长、3°/分钟的测量条件下进行上述X射线衍射测量。

[0116] 在固态电解质(II)的从使用了CuK α 射线的X射线衍射测量中获得的X射线衍射图谱中,即使上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值均不存在,或者存在上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值中的至少一个峰值X,也优选峰值X中的至少一个峰值的强度比为3.0以下。

[0117] 其中,即使上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值均不存在,或者存在上述的第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值中的至少一个峰值X,也优选峰值X中的至少一个峰值的强度比为2.0以下。

[0118] 另外,在上述X射线衍射图谱中,在峰顶位于21.6~22.0°的范围内且半峰全宽为0.65°以下的峰值存在2个以上的情况下,作为第1峰值而选择衍射X射线强度最大的峰值,进行上述X射线衍射特性的判定。

[0119] 并且,在上述X射线衍射图谱中,在峰顶位于25.4~25.8°的范围内且半峰全宽为0.65°以下的峰值存在2个以上的情况下,作为第2峰值而选择衍射X射线强度最大的峰值,进行上述X射线衍射特性的判定。

[0120] 并且,在上述X射线衍射图谱中,在峰顶位于33.4~33.8°的范围内且半峰全宽为0.65°以下的峰值存在2个以上的情况下,作为第3峰值而选择衍射X射线强度最大的峰值,进行上述X射线衍射特性的判定。

[0121] 并且,在上述X射线衍射图谱中,在峰顶位于34.4~34.8°的范围内且半峰全宽为0.65°以下的峰值存在2个以上的情况下,作为第4峰值而选择衍射X射线强度最大的峰值,进行上述X射线衍射特性的判定。

[0122] (总X射线散射特性)

[0123] 固态电解质(II)优选满足下述要件A-1作为总X射线散射特性。并且,在固态电解质(II)满足上述的X射线衍射特性的情况下,该固态电解质(II)通常满足下述要件A-2。

[0124] -要件A-1-

[0125] 在从固态电解质(II)的总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数G(r)中,存在峰顶位于r为1.43±0.2Å的范围内的第1峰值及峰顶位于r为2.40±0.2Å的范围内的第2峰值,第1峰值的峰顶G(r)显示超过1.0,第2峰值的峰顶G(r)显示0.8以上。

[0126] -要件A-2-

[0127] 在从固态电解质(II)的总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数G(r)中,在r

为超过5Å且10Å以下的范围内的G(r)的绝对值小于1.0。

[0128] 在固态电解质(II)满足要件A-1及要件A-2的情况下,具有与B-O及B-B的原子间距离相关的短程有序结构,但是几乎不具有长程有序结构,因此氧化物固态电解质本身显示出比以往含锂氧化物更柔软且更容易发生塑性变形的弹性特性。其结果,推测为如下:在通过加压处理等而形成的包含固态电解质(II)的层中,固态电解质(II)彼此的密合性和/或固态电解质(II)与其他离子导体(例如,活性物质)的密合性得到提高,能够降低界面电阻,从而获得更优异的离子传导性。

[0129] 参考附图,对要件A-1及要件A-2进行更详细的说明。

[0130] 图3表示通过固态电解质(II)的总X射线散射测量而获得的还原二体分布函数G(r)的一例。图3的纵轴是通过X射线散射进行傅里叶变换而获得的还原二体分布函数,表示在距离r的位置存在原子的概率。总X射线散射测量能够通过SPring-8 BL04B2(加速电压61.4keV、波长0.2019Å)进行。将通过实验而获得的散射强度 I_{obs} 按下述的步骤进行变换,从而获得了还原二体分布函数G(r)。

[0131] 首先,散射强度 I_{obs} 由下述式(1)表示。并且,如下述式(2)所示,结构因子S(Q)(Q:散射矢量)通过将相干散射 I_{coh} 除以原子的个数N与原子散射因子f的平方的乘积来获得。

$$[0132] \quad I_{obs} = I_{coh} + I_{incoh} + I_{\text{荧光}} \quad (1)$$

[0133] [数式1]

$$[0134] \quad S(Q) = \frac{I_{coh}}{Nf^2} \quad (2)$$

[0135] 在PDF(Pair Distribution Function:对分布函数)分析中使用结构因子S(Q)。在上述式(2)中,需要的强度仅为相干散射 I_{coh} 。非相干散射 I_{incoh} 及荧光X射线 $I_{\text{荧光}}$ 能够通过空白测量、理论公式来减去以及通过检测器的鉴别器从散射强度 I_{obs} 中减去。

[0136] 相干散射 I_{coh} 由Debye的散射式(下述式(3))表示(N:原子的总数,f:原子散射因子, r_{ij} :i-j之间的原子间距离)。

[0137] [数式2]

$$[0138] \quad I_{coh} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}} \quad (3)$$

[0139] 只要着眼于任意的原子并且将距离r处的原子密度设为 $\rho(r)$,则存在于r-r+d(r)的半径的球内的原子的数成为 $4\pi r^2 \rho(r) dr$,因此由下述式(4)来表示上述式(3)。

[0140] [数式3]

$$[0141] \quad I_{coh} = Nf^2 \left[1 + 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin Q r}{Q r} dr \right] \quad (4)$$

[0142] 若将原子的平均密度设为 ρ_0 ,并且变形上述式(4),则可以获得下述式(5)。

[0143] [数式4]

$$[0144] \quad \frac{I_{\text{coh}}}{N} = f^2 \left[1 + 4\pi \int_0^{\infty} r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin Qr}{Qr} \right] \quad (5)$$

[0145] 通过上述式(5)及式(2)可以获得下述式(6)。

[0146] [数式5]

$$[0147] \quad 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (6)$$

[0148] 二体分布函数 $g(r)$ 由下述式(7)表示。

[0149] [数式6]

$$[0150] \quad g(r) = \frac{\rho_r}{\rho_0} \quad (7)$$

[0151] 通过上述式(6)及式(7)可以获得下述式(8)。

[0152] [数式7]

$$[0153] \quad g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (8)$$

[0154] 如上所述,二体分布函数能够通过对其结构因子 $S(Q)$ 进行傅里叶变换来求出。为了容易观测中程秩序/长程秩序,将二体分布函数 $g(r)$ 转换为式: $G(r) = 4\pi r (g(r) - 1)$ 的函数为还原二体分布函数 $G(r)$ (图3)。在0的周围震动的 $g(r)$ 表示各个原子间距离处的与平均密度的密度差,在特定的原子间距离处存在相关性的情况下,平均密度变得高于1。因此,反映了从局部至中间距离相对应的元素的距离及配位数。若有序性消失,则 $\rho(r)$ 接近平均密度,因此 $g(r)$ 逐渐接近1。因此,由于在非晶质结构中, r 变得越大,则有序性越消失,因此 $g(r)$ 成为1,即 $G(r)$ 成为0。

[0155] 在要件A-1中,如图3所示,在从固态电解质(II)的总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 中,存在峰顶位于 r 为 $1.43 \pm 0.2\text{\AA}$ 的范围内的第1峰值P1及峰顶位于 r 为 $2.40 \pm 0.2\text{\AA}$ 的范围内的第2峰值P2,第1峰值P1的峰顶 $G(r)$ 显示超过1.0(优选为1.2以上),第2峰值P2的峰顶 $G(r)$ 显示0.8以上(优选为超过1.0)。

[0156] 另外,在图3中,第1峰值P1的峰顶位于 1.43\AA ,第2峰值P2的峰顶位于 2.40\AA 。

[0157] 在 1.43\AA 的位置处存在归因于B(硼)-O(氧)的原子间距离的峰值。并且,在 2.40\AA 的位置处存在归因于B(硼)-B(硼)的原子间距离的峰值。即,观测到上述2个峰值(第1峰值及第2峰值)的情况是指,与上述2个原子间距离相对应的周期结构存在于固态电解质(II)中。

[0158] 并且,在要件A-2中,如图3所示,在 r 为超过 5\AA 且 10\AA 以下的范围内, $G(r)$ 的绝对值小于1.0。如上所述,在 r 为超过 5\AA 且 10\AA 以下的范围内的 $G(r)$ 的绝对值小于1.0情况是指,在固态电解质(II)中几乎不存在长程有序结构。

[0159] 另外,在上述还原二体分布函数 $G(r)$ 中,可以在 r 为 5\AA 以下的范围内存在除了第1峰值以外且除了第2峰值以外的峰值。

[0160] 对用于将固态电解质(II)设为非晶状态的方法进行说明。通过相同的方法,也能够将固态电解质(I)设为非晶质状态。

[0161] 用于将固态电解质(II)设为非晶状态的方法没有特别限制。例如,有如下方法:在固态电解质(II)的制备中,作为原料的含锂氧化物,使用实施了机械研磨处理的含锂氧化物。该机械研磨处理也可以在存在锂盐的情况下进行。

[0162] -机械研磨处理-

[0163] 机械研磨处理是指,一边对试样赋予机械能,一边将其粉碎的处理。作为机械研磨处理,例如,可举出使用球磨机、振动磨机、涡轮磨机或圆盘磨机的研磨处理,从以良好的生产率获得非晶状态的固态电解质(II)的观点出发,优选使用了球磨机的研磨处理。作为球磨机,例如,可举出振动球磨机、旋转球磨机及行星式球磨机,更优选行星式球磨机。

[0164] 球磨处理的条件可以根据处理对象适当地调整。粉碎用球(介质)的材质没有特别限制,例如,可举出玛瑙、氮化硅、氧化锆、氧化铝及铁系合金,优选氧化钇稳定氧化锆(YSZ)。粉碎用球的平均粒径没有特别限制,从能够以良好的生产率制造固态电解质(II)的观点出发,优选1~10mm,更优选3~7mm。上述平均粒径是随机测量50个粉碎用球的直径,并且对这些进行算术平均而得到的值。在粉碎用球不是圆球状的情况下,将长径设定为直径。粉碎用球的数量没有特别限制,通常使用10~100个,优选为使用40~60个进行球磨处理。

[0165] 球磨处理中的粉碎用罐的材质也没有特别限制。例如,可举出玛瑙、氮化硅、氧化锆、氧化铝及铁系合金,优选氧化钇稳定氧化锆(YSZ)。

[0166] 球磨处理的转速没有特别限制,例如能够设为200~700rpm,优选350~550rpm。球磨机的处理时间没有特别限制,例如能够设为10~200小时,优选20~140小时。球磨处理的气氛可以为大气下,也可以为惰性气体(例如,氩气、氦气、氮气等)气氛下。

[0167] 在固态电解质(II)的制造中,优选进行下述的工序1A~3A。

[0168] 工序1A:在存在锂盐的情况下,对含锂氧化物实施机械研磨处理的工序

[0169] 工序2A:混合工序1A中所获得的产物及水的工序

[0170] 工序3A:从工序2A中所获得的分散液中去除水而获得固态电解质(II)的工序

[0171] 在工序1A中,锂盐的使用量没有特别限制,可以适当地调整以获得本发明中所规定的固态电解质(II)。

[0172] 在上述工序2A中,水的使用量没有特别限制。例如,相对于工序1A中所获得的产物100质量份,能够将水的使用量设为10~200质量份,优选将水的使用量设为50~150质量份。

[0173] 混合工序1A中所获得的产物及水的方法没有特别限制,可以一并混合,也可以对工序1A中所获得的产物阶段性地加入水而进行混合。在进行混合时,可以根据需要实施超声波处理。超声波处理的时间没有特别限制,例如,能够设为10分钟~5小时。

[0174] 工序3A为从工序2A中所获得的分散液中去除水而获得固态电解质(II)的工序。从工序2A中所获得的分散液中去除水的方法没有特别限制,可以通过加热处理来去除水,也可以通过真空干燥处理来去除水。

[0175] 干燥条件没有特别限制,例如,可举出实施例中所应用的各干燥条件。

[0176] 也可以在上述工序1A之前,实施在不存在锂盐的环境下对含锂氧化物实施机械研磨处理的工序0。

[0177] 在固态电解质(II)的制造中,也优选进行下述的工序1B~3B来代替上述工序1A~3A。

[0178] 工序1B:对含锂氧化物实施机械研磨处理的工序

[0179] 工序2B:混合工序1B中所获得的产物、水及锂盐的工序

[0180] 工序3B:从工序2B中所获得的分散液中去除水而获得固态电解质(II)的工序

[0181] 工序1B与工序1A的不同点在于,在工序1A中,在存在锂盐的情况下实施机械研磨处理,相对于此,在工序1B中,在不使用锂盐的情况下实施机械研磨处理。因此,在工序2B中,混合工序1B中所获得的产物、水及锂盐。

[0182] 工序2B的步骤没有特别限制,可以为将工序1B中所获得的产物、水及锂盐一并混合的方法(方法1),也可以为混合工序1B中所获得的产物及水而制备分散液之后,混合所获得的分散液及锂盐的方法(方法2),也可以为混合工序1B中所获得的产物及水而制备分散液1,混合锂盐及水而制备溶液2,并且混合分散液1及溶液2的方法(方法3)。在混合工序1B中所获得的产物及水时,可以适当地实施超声波处理等分散处理。

[0183] 在方法2中,在对混合工序1B中所获得的产物与水而得到的分散液及锂盐进行混合时,若锂盐过多,则所获得的液体容易凝胶化,锂盐的混合量受到限制。相对于此,在方法3中,即使混合约等摩尔量的工序1B中所获得的产物及锂盐,也不易发生分散液的凝胶化,能够进一步增加锂盐的混合量。从该观点考虑,优选方法3。

[0184] 工序3B与工序3A的步骤相同。

[0185] 在固态电解质(II)的制造中,也优选进行下述的工序1C~3C来代替上述工序1A~3A。

[0186] 工序1C:对含锂氧化物实施机械研磨处理的工序

[0187] 工序2C:混合工序1C中所获得的产物及水的工序

[0188] 工序3C:混合从工序2C中所获得的分散液中去除水而获得的产物及锂盐来获得固态电解质(II)的工序

[0189] 工序1C与工序1B的步骤相同。

[0190] 工序2C与工序2A的步骤相同。

[0191] 工序3C在混合从工序2C中所获得的分散液中去除水而获得的产物及锂盐这一点上,与工序3A及3B不同。

[0192] 在工序3C中,锂盐的使用量没有特别限制,可以适当地调整以获得本发明中所规定的固态电解质(II)。

[0193] 混合从工序2C中所获得的分散液中去除水而获得的产物及锂盐的方法没有特别限制,可以为将使锂盐溶解于水中而得到的溶液浸渍于上述产物中,并混合两者的方法。

[0194] (固态电解质(II)的成分组成)

[0195] 如上所述,本发明中所使用的固态电解质(II)为非晶状态的固态电解质,在该固态电解质(II)中,包含含锂氧化物、锂盐及水。

[0196] 固态电解质(II)中的水的含量相对于含锂氧化物的含量的比值以摩尔比计优选1~12,进一步优选2~12,进一步优选3~11。并且,该摩尔比也优选为2~10,也优选为2~8,也优选为2~7,也优选为3~7。

[0197] 固态电解质(II)中的锂盐的含量相对于含锂氧化物的含量的比值以摩尔比计优选0.001~1.5,更优选0.001~1.2,进一步优选0.01~1.2,尤其优选0.1~1.2,最优选0.5~1.2。

[0198] 固态电解质(II)中,锂盐的含量相对于含锂氧化物的含量的比值以摩尔比计为0.001~1.5,水的含量相对于含锂氧化物的含量的比值以摩尔比计为1~12。

[0199] 固态电解质(II)中的含锂氧化物、锂盐及水的摩尔量能够根据元素分析来确定。作为元素分析,例如,可举出在后述的固态电解质(II)的元素组成中记载的元素分析的方法。并且,水的摩尔量也能够通过卡尔费休法等来确定。

[0200] 固态电解质(II)中的水的含量优选50质量%以下,更优选45质量%以下,进一步优选40质量%以下,尤其优选35质量%以下。并且,固态电解质(II)中的水的含量也优选为30质量%以下,也优选为25质量%以下。

[0201] 并且,固态电解质(II)中的水的含量通常为5质量%以上,也优选为10质量%以上,也优选为15质量%以上。因此,固态电解质(II)中的水的含量优选5~50质量%,更优选5~45质量%,进一步优选10~40质量%,进一步优选10~35质量%,也优选为10~30质量%,也优选为15~30质量%,也优选为15~25质量%。

[0202] 固态电解质(II)中的含锂氧化物的含量优选20~80质量%,更优选20~75质量%,进一步优选25~70质量%。

[0203] 并且,固态电解质(II)中的锂盐的含量优选0.5~60质量%,更优选1.0~55质量%,进一步优选2.0~50质量%,也优选为5.0~50质量%。

[0204] -含锂氧化物-

[0205] 如上所述,构成固态电解质(II)的含锂氧化物包含Li、B及O。

[0206] 上述含锂氧化物优选由 $\text{Li}_{2+x}\text{B}_{4+y}\text{O}_{7+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$, $-0.3 < y < 0.3$, $-0.3 < z < 0.3$)表示的化合物。即,在将B的摩尔量设为4.00来表示Li的摩尔量时,Li的摩尔量优选为1.58~2.49(即, $1.7 \times 4/4.3 \sim 2.3 \times 4/3.7$),O的摩尔量为6.23~7.89(即, $6.7 \times 4/4.3 \sim 7.3 \times 4/3.7$)。换言之,在将B的摩尔含量设为4.00时,优选Li的摩尔含量的相对值为1.58~2.49,并且O的摩尔量为6.23~7.89。作为这种含锂氧化物,典型地,可举出四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。

[0207] 并且,上述含锂氧化物也优选由 $\text{Li}_{1+x}\text{B}_{3+y}\text{O}_{5+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$, $-0.3 < y < 0.3$, $-0.3 < z < 0.3$)表示的化合物。作为这种含锂氧化物,典型地,可举出三硼酸锂(LiB_3O_5)。

[0208] 并且,上述含锂氧化物也优选由 $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{11+y}\text{O}_{18+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$, $-0.3 < y < 0.3$, $-0.3 < z < 0.3$)表示的化合物。作为这种含锂氧化物,典型地,可举出 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 。

[0209] 并且,上述含锂氧化物也优选由 $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{7+y}\text{O}_{12+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$, $-0.3 < y < 0.3$, $-0.3 < z < 0.3$)表示的化合物。作为这种含锂氧化物,典型地,可举出 $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ 。

[0210] 因此,上述含锂氧化物优选为上述 $\text{Li}_{2+x}\text{B}_{4+y}\text{O}_{7+z}$ 、上述 $\text{Li}_{1+x}\text{B}_{3+y}\text{O}_{5+z}$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{11+y}\text{O}_{18+z}$ 及 $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{7+y}\text{O}_{12+z}$ 中的至少1种。

[0211] 并且,也能够代替上述的含锂氧化物或者与上述的含锂氧化物一起使用 LiBO_5 、 $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Li}_4\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 等中的至少1种作为含锂氧化物。

[0212] 在固态电解质(II)中,优选为含锂氧化物处于非晶状态。即,优选在固态电解质(II)中的含锂氧化物也处于所期望的非晶状态,以使固态电解质(II)成为上述的非晶状态。

[0213] 其中,含锂氧化物优选为非晶状态的四硼酸锂。

[0214] -锂盐-

[0215] 构成本发明中所使用的固态电解质(II)的锂盐没有特别限制,可举出由 Li^+ 及阴离子构成的盐,优选由 Li^+ 及有机阴离子构成的盐,更优选由 Li^+ 及具有卤原子的有机阴离子构成的盐。

[0216] 构成本发明中所使用的固态电解质(II)的锂盐优选包含2种以上的选自包括周期表第3族元素、周期表第4族元素、周期表第13族元素、周期表第14族元素、周期表第15族元素、周期表第16族元素、周期表第17族元素及H的组中的元素。

[0217] 作为构成本发明中所使用的固态电解质(II)的锂盐,例如,优选由下述式(1)表示的化合物。

[0218] 式(1) $\text{LiN}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)$

[0219] R_{f1} 及 R_{f2} 分别独立地表示卤原子或全氟烷基。

[0220] R_{f1} 及 R_{f2} 为全氟烷基的情况下,全氟烷基中的碳原子数没有特别限制。

[0221] R_{f1} 及 R_{f2} 优选为卤原子或碳原子数1~6的全氟烷基,更优选为卤原子或碳原子数1~2的全氟烷基,进一步优选为卤原子。若末端基团的体积增加,则空间位阻变大,成为阻碍离子传导的因素,因此 R_{f1} 及 R_{f2} 为全氟烷基的情况下,优选碳原子数少。

[0222] 本发明中所使用的固态电解质(II)中能够包含的锂盐并不限定于由上述式(1)表示的化合物。以下例示出本发明中所使用的固态电解质(II)中能够包含的锂盐。

[0223] (L-1)无机锂盐: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及 LiSbF_6 等无机氟化物盐; LiClO_4 、 LiBrO_4 及 LiIO_4 等高卤酸盐; LiAlCl_4 等无机氯化物盐。

[0224] (L-2)含氟有机锂盐: LiCF_3SO_3 等全氟烷基磺酸盐; $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (在本说明书中,还记载为 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等氟磺酰亚胺盐或全氟烷基磺酰亚胺盐; $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等全氟烷基磺酰甲基化物盐; $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 及 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等氟烷基氟磷酸盐(优选为全氟烷基氟磷酸盐)。

[0225] (L-3)草酸硼酸盐:双(草酸根)硼酸锂及二氟草酸硼酸锂。

[0226] 除了上述以外,作为锂盐的例子,可举出 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 CH_3COOLi 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 及 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等。

[0227] 其中,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)(\text{R}_{f12}\text{SO}_2)$,更优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)(\text{R}_{f12}\text{SO}_2)$ 。在这些例示中, R_{f11} 及 R_{f12} 分别独立地表示全氟烷基,碳原子数优选为1~6,更优选为1~2。并且,作为锂盐,也优选 LiNO_3 及1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺酰亚胺锂。

[0228] (固态电解质(II)的元素组成)

[0229] 关于固态电解质(II),以构成固态电解质(II)的化合物为基准,对其成分组成进行了说明。接着,从优选的元素组成的观点出发,对固态电解质(II)进行说明。即,在本发明的电极组合物的一方式中,关于固态电解质(II),不将具有“含锂氧化物”及“锂盐”作为发明特定事项,而能够通过元素组成,例如,如下来确定。

[0230] 本发明中所使用的固态电解质(II)中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00的情况下,Li的摩尔量优选为1.58~3.49(优选为1.58~3.00,更优选为1.90~3.00,进一步优选为2.00~3.00)。并且,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00情况下,0

的摩尔量优选为6.23~25.00(优选为6.50~23.00,更优选为8.00~23.00,进一步优选为10.00~23.00,尤其优选为10.00~18.00)。并且,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00情况下,优选除了B以外且Li以外且O以外的元素的摩尔量分别为0.001~10.00(优选为0.001~6.00,更优选为0.01~5.00)。

[0231] 各元素的含量通过通常的元素分析来确定。作为元素分析的方法,例如,关于Li及B,通过ICP-OES(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry:电感耦合等离子体发射光谱法)来分析,N等通过惰性气体熔融法来分析,例如,关于F及S,通过燃烧离子色谱法来分析。关于O,能够将除了O以外的元素的分析质量相加,并且作为与粉末总量的差分来计算。另外,各元素的含量的计算方法并不限于上述,考虑到所使用的化合物的结构,可以根据1个元素的含量的分析结果来估算其他元素的含量。

[0232] 根据通过元素分析计算出的各元素的含量,计算将B的摩尔量设为4.00时的Li、O及其他的元素的摩尔量。

[0233] 在固态电解质(II)的优选方式中,固态电解质(II)除了包含Li、B及O以外,还包含1种以上的选自周期表第4族元素、周期表第15族元素、周期表第16族元素、周期表第17族元素、Si、C、Sc及Y中的元素(E),更优选为包含2种以上。

[0234] 作为周期表第4族元素,可举出Ti、Zr、Hf及Rf。作为周期表第15族元素,可举出N、P、As、Sb、Bi及Mc。作为周期表第16族元素,可举出S、Se、Te、Po及Lv。作为周期表第17族元素,可举出F、Cl、Br、I、At及Ts。

[0235] 其中,优选包含1种以上的选自F、Cl、Br、I、S、P、Si、Se、Te、C、Sb、As、Sc、Y、Zr、Ti、Hf及N中的元素(E),更优选包含2种以上的选自F、Cl、Br、I、S、P、Si、Se、Te、C、Sb、As、Sc、Y、Zr、Ti、Hf及N中的元素(E)。

[0236] 固态电解质(II)中所包含的元素(E)的种类可以为3种以上,优选2~5种,更优选2~4种。

[0237] 固态电解质(II)的优选实施方式优选包含选自F、S、N、P及C中的2种以上的元素(E),更优选包含选自F、S、C及N中的2种以上的元素(E),进一步优选包含F、S及N这3种元素(E)。

[0238] 在包含1种以上(优选为2种以上)的上述的元素(E)的固态电解质(II)中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示Li的摩尔量时,Li的摩尔量优选为1.58~3.49。即,在将B的摩尔含量设为4.00时,Li的摩尔含量的相对值优选为1.58~3.49。其中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示Li的摩尔量时,Li的摩尔量优选1.58~3.00,更优选1.90~3.00,进一步优选2.00~3.00。

[0239] 在包含1种以上(优选为2种以上)的上述的元素(E)的固态电解质(II)中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示O的摩尔量时,O的摩尔量优选为6.23~25.00。即,在将B的摩尔含量设为4.00时,O的摩尔含量的相对值优选为6.23~25.00。其中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示O的摩尔量时,O的摩尔量优选6.50~23.00,更优选8.00~23.00,更优选10.00~23.00,尤其优选10.00~18.00。

[0240] 在包含1种以上(优选为2种以上)的上述的元素(E)的固态电解质(II)中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示元素(E)的摩尔量时,元素(E)各自的摩尔量优选为0.001~10.00。即,在将B的摩尔含量设为4.00时,元素(E)各自的摩尔含量的相对值

优选为0.001~10.00。其中,在将固态电解质(II)中的B的摩尔量设为4.00来表示元素(E)的摩尔量时,元素(E)各自的摩尔量优选0.001~6.00,更优选0.01~5.00。

[0241] 作为包含1种以上(优选为2种以上)的上述的元素(E)的固态电解质(II)的元素组成的优选方式之一,可举出在包含Li、B、O、F、S及N,并且将B的摩尔量设为4.00时,Li的摩尔量为1.58~3.49(优选为1.58~3.00,更优选为1.90~3.00,进一步优选为2.00~3.00),O的摩尔量为6.23~25.00(优选为6.50~23.00,更优选为8.00~23.00,进一步优选为10.00~23.00,尤其优选为10.00~18.00),F的摩尔量为0.001~10.00(优选为0.01~10.00),S的摩尔量为0.001~2.00(优选为0.01~2.00),N的摩尔量为0.001~1.00(优选为0.005~1.00)的固态电解质。

[0242] 本发明中所使用的固态电解质(II)为上述的非晶状态的固态电解质,其结果,优选该固态电解质(II)除了显示上述X射线衍射特性以外,还显示下述的各特性。

[0243] (固态⁷Li-NMR光谱特性)

[0244] 关于固态电解质(II),在20℃及120℃下进行固态电解质(II)的固态⁷Li-NMR测量,并且通过下述的方法从所获得的光谱计算出的半峰全宽比例优选为50%以下,更优选为40%以下,进一步优选为35%以下。下限没有特别限制,但是多数情况下为10%以上。

[0245] 上述的半峰全宽比例通过如下计算来获得:分别在20℃及120℃下进行固态电解质(II)的固态⁷Li-NMR测量,而求出在20℃下的测量中获得的光谱中的化学位移出现在-100~+100ppm的范围内的峰值的半峰全宽(半峰全宽1)及在120℃下的测量中获得的光谱中的化学位移出现在-100~+100ppm的范围内的峰值的半峰全宽(半峰全宽2)之后,计算半峰全宽2相对于半峰全宽1的比例的百分比{(半峰全宽2/半峰全宽1)×100}。峰值的半峰全宽(FWHM)是指,在峰值的高度(H)的1/2点处(H/2)的宽度(ppm)。

[0246] 以下,使用图4对上述特性进行说明。在图4中,示出在20℃或120℃下进行固态电解质(II)的固态⁷Li-NMR测量时所获得的光谱的一例。在图4中的下侧所示的实线的光谱为在20℃下进行固态⁷Li-NMR测量时所获得的光谱,在图4中的上侧所示的虚线的光谱为在120℃下进行固态⁷Li-NMR测量时所获得的光谱。

[0247] 一般而言,在固态⁷Li-NMR测量中,在Li⁺的运动性高的情况下,所获得的峰值更尖锐。在图4所示的方式中,在比较20℃下的光谱与120℃下的光谱时,120℃下的光谱变得更尖锐。即,在图4所示的方式中,示出由于存在Li缺陷等,因此Li⁺的运动性变高。认为这种固态电解质(II)由于如上所述的缺陷结构,变得容易发生塑性变形,并且Li⁺的跳跃性优异。

[0248] 另外,为了参考,关于通常的四硼酸锂晶体,在20℃或120℃下进行固态⁷Li-NMR测量时,图5的下侧所示的由实线表示的在20℃下测量的光谱及图5的上侧所示的由虚线表示的在120℃下测量的光谱容易成为大致相同的形状。即,在四硼酸锂晶体中,不存在Li缺陷等,其结果,弹性模量高并且不易塑性变形。

[0249] 上述固态⁷Li-NMR测量条件为如下。

[0250] 使用4mm HX CP-MAS探针,并且通过单脉冲法在90°脉冲宽度:3.2μs、观测频率:155.546MHz、观测宽度:1397.6ppm、重复时间:15秒钟、累计·积算:1次、MAS转速:0Hz下进行测量。

[0251] 并且,本发明中所使用的固态电解质(II)优选为如下:将在20℃下进行固态⁷Li-NMR测量时所获得的光谱中出现在-100~+100ppm的范围内的第1峰值进行波形分离时,具

有化学位移在 $-3 \sim 3\text{ppm}$ 的范围内的半峰全宽为 5ppm 以下的第2峰值,第2峰值的面积强度相对于第1峰值的面积强度的比例为 0.5% 以上。上述面积强度的比例更优选 2% 以上,进一步优选 5% 以上,尤其优选 10% 以上,最优选 15% 以上。在固态电解质(II)包含水的本发明的方式中,固态电解质(II)的固态 ^7Li -NMR光谱特性趋于如上所述。上述面积强度的比例的上限没有特别限制,但是多数情况下为 50% 以下。

[0252] 以下,使用图6及图7对上述特性进行说明。

[0253] 在图6中,示出在 20°C 下进行固态电解质(II)的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱的一例。如图6所示,固态电解质(II)在 $-100 \sim +100\text{ppm}$ 的范围内观测到峰值(对应于第1峰值),在该第1峰值中,在化学位移 0ppm 附近观测到如由虚线包围的小的峰值。如上所述,认为在 Li^+ 的运动性高的情况下,由于能够观测到尖锐的峰值,因此产生其影响。

[0254] 接着,在图7中,示出将第1峰值波形分离的图。如图7所示,第1峰值被波形分离成由实线表示的小的峰值(对应于第2峰值)及由虚线表示的大的峰值。上述第2峰值为化学位移出现在 $-3 \sim 3\text{ppm}$ 的范围内且半峰全宽为 5ppm 以下的峰值。

[0255] 固态电解质(II)优选由图7的实线表示的第2峰值的面积强度相对于由图6表示的第1峰值(波形分离前的峰值)的面积强度的比例 $\{(\text{第2峰值的面积强度}/\text{第1峰值的面积强度}) \times 100(\%) \}$ 在上述范围内。

[0256] 作为波形分离的方法,可举出使用公知的软件的方法,作为软件,例如,可举出WaveMetrics, Inc.的图形处理软件Igor Pro。

[0257] (拉曼光谱特性)

[0258] 关于固态电解质(II),在固态电解质(II)的拉曼光谱的 $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,通过最小二乘法进行线性回归分析而获得的决定系数优选为 0.9400 以上,更优选为 0.9600 以上,也优选为 0.9800 以上。上限没有特别限制,但是通常为 1.0000 以下。

[0259] 参考图8,对上述拉曼光谱特性进行说明。

[0260] 首先,获取固态电解质(II)的拉曼光谱。作为拉曼光谱的测量方法,实施拉曼成像。拉曼成像是指,在拉曼光谱法中与显微技术相结合的显微光谱法。具体而言,是通过在试样上扫描激励光而检测出包含拉曼散射光的测量光,并且基于测量光的强度来可视化成分分布的方法。

[0261] 作为拉曼成像的测量条件,设为如下:在 27°C 且在大气下,激励光为 532nm 、物镜为 100 倍、映射方式的点扫描、 $1\mu\text{m}$ 步长、每个点的曝光时间为 1 秒钟、累计·积算次数为 1 次、测量范围在 $70\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 的范围。其中,有时根据试样的膜厚而测量范围也变得更狭小。

[0262] 并且,对拉曼光谱的数据实施主成分分析(PCA)处理来去除噪声。具体而言,在主成分分析处理中,使用自相关系数为 0.6 以上的成分对光谱进行重组。

[0263] 在图8中,示出固态电解质(II)的拉曼光谱的一例。在图8所示的图形中,纵轴表示拉曼强度、横轴表示拉曼位移。在图8所示的拉曼光谱的 $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,计算通过最小二乘法进行线性回归分析而获得的决定系数(决定系数 R^2)。即,在图8的拉曼光谱的 $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,通过最小二乘法来求出回归直线(图8中的粗线),并且计算其回归直线的决定系数 R^2 。另外,决定系数根据测量值的线性相关,采取 0 (无线性相关)与 1 (测量值的完全的线性相关)之间的值。

[0264] 在固态电解质(II)中,如图8所示,在 $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,几乎没有观测到

峰值,其结果,显示高决定系数。

[0265] 另外,上述决定系数 R^2 相当于相关系数(皮尔逊积矩相关系数)的平方。更具体而言,在本说明书中,决定系数 R^2 通过以下的式来计算。式中, x_1 及 y_1 表示拉曼光谱中的波数及与其波数相对应的拉曼强度, x_2 表示波数的(相加)平均, y_2 表示拉曼强度的(相加)平均。

[0266] [数式8]

$$[0267] \quad R^2 = \frac{(\sum (x_1 - x_2) \cdot (y_1 - y_2))^2}{\sum (x_1 - x_2)^2 \cdot \sum (y_1 - y_2)^2}$$

[0268] 另一方面,为了参考,在图9中,示出通常的四硼酸锂晶体的拉曼光谱。如图9所示,在通常的四硼酸锂晶体的情况下,在源自其结构的 $716 \sim 726 \text{cm}^{-1}$ 及 $771 \sim 785 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,观测到峰值。在存在这种峰值的情况下,在 $600 \sim 850 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,通过最小二乘法进行线性回归分析来计算决定系数时,其决定系数小于0.9400。

[0269] 即,上述决定系数为0.9400以上的情况表示固态电解质(II)中几乎不包含晶体结构。因此,其结果,认为固态电解质(II)具有容易发生塑性变形的特性及 Li^+ 的跳跃性优异的特性。

[0270] (红外吸收光谱特性)

[0271] 固态电解质(II)在红外吸收光谱中,在 $3000 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度相对于在 $800 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度的比值(在 $3000 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度/在 $800 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度)优选为1/5以上(0.2以上)。其中,上述比优选3/10以上,更优选2/5以上。上限没有特别限制,但是优选1以下。

[0272] 在红外吸收光谱的 $3000 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内观察到OH伸缩振动模式,在 $800 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域观察到B-O伸缩振动模式。可知固态电解质(II)中,观测到源自OH伸缩振动模式的吸收强度强,由此可知包含大量的OH基和/或大量的水。在这种固态电解质(II)中,锂离子变得容易移动,其结果,趋于提高离子传导性。

[0273] 另外,在 $800 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,也能够观察到源自锂盐的振动模式。

[0274] 能够将上述红外吸收光谱测量条件设为如下。

[0275] 使用物镜:32倍卡塞格伦式(NA0.65)、检测器:MCT-A、测量范围: $650 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 、解像力: 4cm^{-1} 、试样池:用金刚石池进行测量。

[0276] 关于所获得的红外吸收光谱,为了去除源自大气的水及 CO_2 的信号而进行校正,另外,对背景进行偏移校正来使吸收强度成为0。并且,在 40°C 下真空干燥2小时之后,在大气下进行测量。

[0277] 固态电解质(II)的离子传导率(27°C)没有特别限制,从应用于各种用途的观点出发,优选 $1.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上,更优选 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上,进一步优选 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上,尤其优选 $3.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上。上限没有特别限制,但是多数情况下为 $1.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 以下。

[0278] 并且,固态电解质(II)也优选显示出下述的特性或物性。

[0279] (质量减少率)

[0280] 将固态电解质(II)加热至 800°C 时的质量减少率优选为20~40质量%,更优选为

25 ~ 35质量%。由上述加热引起的质量减少认为是去除了固态电解质(II)中所包含的水分。固态电解质(II)通过含有这种水分,能够进一步提高锂离子的传导性。

[0281] 在上述加热处理中,在25℃至800℃的范围内以20℃/秒钟的升温速度进行加热。在测量质量减少量时,能够使用公知的热重差热分析(TG-DTA)装置。上述质量减少率通过如下来计算:

[0282] $\{(25^\circ\text{C}\text{下的质量}-800^\circ\text{C}\text{下的质量})/25^\circ\text{C}\text{下的质量}\} \times 100$ 。

[0283] 在测量质量减少率时,固态电解质(II)事先在40℃下进行2小时的真空干燥。并且,质量减少率的测量在大气下进行。

[0284] 并且,本发明的电极组合物可以包含除了固态电解质(I)以外的其他固态电解质。其他固态电解质是指,能够使离子在其内部移动的固体状的电解质。作为固态电解质,优选无机的固态电解质。作为其他固态电解质,可举出除了固态电解质(I)以外的氧化物系固态电解质、卤化物系固态电解质及氢化物系固态电解质,优选氧化物系固态电解质。

[0285] <活性物质>

[0286] 作为构成本发明的电极组合物的活性物质,能够无特别限制地使用能够用于通常的全固态二次电池的正极活性物质及负极活性物质。

[0287] 活性物质的形状为粒子状。活性物质的中值径M只要成为上述M/N,则没有特别限制,例如,优选0.2 ~ 30 μm ,更优选0.5 ~ 20 μm ,尤其优选0.8 ~ 15 μm 。活性物质的中值径M能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置来测量。

[0288] 活性物质的中值径M的控制方法没有特别限定,能够通过通常的方法来进行。

[0289] 活性物质的中值径的控制能够使用粉碎机或分级机来进行。例如,可以优选使用研钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、卫星球磨机、行星球磨机、回转气流型喷磨机或筛子等。在进行粉碎时,还能够在水或甲醇等有机溶剂共存的情况下进行湿式粉碎。为了制成所希望的粒径,优选进行分级。作为分级方法,并没有特别限定,能够根据期望使用筛子、风力分级机等。关于分级,干式及湿式均能够使用。优选为以与固态电解质(I)相同的方式,通过机械研磨处理将粒径微细化,并且通过筛分来控制。

[0290] 以下,对正极活性物质及负极活性物质的优选方式进行说明。

[0291] 在以下说明中,以使用固态电解质(II)的情况(全固态锂离子二次电池的形态)为例进行说明,但是即使在使用包含除了锂以外的碱金属或碱土类金属的固态电解质(I)的情况下,也能够参考该记载来适当地实施。

[0292] 以下,对正极活性物质的优选的方式进行说明。

[0293] (正极活性物质)

[0294] 正极活性物质优选能够可逆地插入和/或释放锂离子的正极活性物。正极活性物质没有特别限制,优选过渡金属氧化物,更优选包含过渡金属元素Ma(选自Co、Ni、Fe、Mn、Cu及V中的1种以上的元素)的过渡金属氧化物。并且,可以在该过渡金属氧化物中混合元素Mb(锂以外的周期表的第1(Ia)族的金属元素、第2(IIa)族的元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及B等元素)。作为元素Mb的混合量,相对于过渡金属元素Ma的量(100mol%),优选0 ~ 30mol%。更优选以Li/Ma的摩尔比成为0.3 ~ 2.2的方式进行混合来合成的物质。

[0295] 作为过渡金属氧化物的具体例,可举出(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物、(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物、(MC)含有锂的过渡金属磷酸化合物、(MD)含

有锂的过渡金属卤代磷酸化合物及(ME)含有锂的过渡金属硅酸化合物等。其中,优选(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物等,更优选 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0296] 作为(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物,例如,可举出 LiCoO_2 (钴酸锂[LCO])、 LiNiO_2 (镍酸锂[LNO])、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (镍钴铝酸锂[NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (镍锰钴酸锂[NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (锰镍酸锂)及 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNiMnCoO}_2$ 。

[0297] 作为(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物,例如可举出 LiMn_2O_4 (LMO)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ([LNMO])、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 。

[0298] 作为(MC)含有锂的过渡金属磷酸化合物,例如,可举出 LiFePO_4 ([LFP])及 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等橄榄石型磷酸铁盐、 LiFeP_2O_7 等焦磷酸铁盐、 LiMnPO_4 [LMP]等橄榄石型磷酸锰盐、 LiNiPO_4 [LNP]等橄榄石型磷酸镍盐、 LiCoPO_4 [LCP]等橄榄石型磷酸钴盐、 $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 等橄榄石型焦磷酸钴盐以及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (磷酸钒锂)等单斜晶NASICON型磷酸钒盐。

[0299] 作为(MD)含有锂的过渡金属卤代磷酸化合物,例如,可举出 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等氟磷酸铁盐、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等氟磷酸锰盐及 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等氟磷酸钴盐。

[0300] 作为(ME)含有锂的过渡金属硅酸化合物,例如,可举出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 及 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 。

[0301] 通过煅烧法获得的正极活性物质可以在用水、酸性水溶液、碱性水溶液、有机溶剂进行清洗之后使用。

[0302] 正极活性物质以与后述的负极活性物质相同的方式,可以用后述的表面涂覆剂、硫或磷,另外通过活性光线进行表面涂覆。

[0303] 正极活性物质可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0304] 在这些中,作为正极活性物质,优选 LiCoO_2 (LCO)、 LiMn_2O_4 (LMO)及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)。

[0305] 以下,对负极活性物质的优选的方式进行说明。

[0306] (负极活性物质)

[0307] 负极活性物质优选能够可逆地插入及释放锂离子的负极活性物质。负极活性物质没有特别限制,例如,可举出碳质材料、金属元素或半金属元素的氧化物、锂单体、锂合金及能够与锂形成合金的负极活性物质。

[0308] 用作负极活性物质的碳质材料是指,实质上由碳构成的材料。例如,可举出煅烧石油沥青、乙炔黑(AB)等炭黑、石墨(天然石墨及气相生长石墨等人造石墨)及PAN(聚丙烯腈)系树脂或糠醇树脂等各种合成树脂而成的碳质材料。

[0309] 此外,还可举出PAN类碳纤维、纤维素类碳纤维、沥青类碳纤维、气相生长碳纤维、脱水PVA(聚乙烯醇)类碳纤维、木质素碳纤维、玻璃状碳纤维及活性碳纤维等各种碳纤维类、中间相微小球体、石墨晶须以及平板状石墨。

[0310] 这些碳质材料还能够根据石墨化的程度而分为难石墨化碳质材料(也称为硬碳。)及石墨系碳质材料。

[0311] 并且,碳质材料优选具有日本特开昭62-022066号公报、日本特开平2-006856号公报及日本特开平3-045473号公报中所记载的面间隔、密度或微晶的尺寸。碳质材料不必是单一的材料,还能够使用具有日本特开平5-090844号公报中所记载的天然石墨与人造石墨的混合物及日本特开平6-004516号公报中所记载的具有涂覆层的石墨。

[0312] 作为碳质材料,优选硬碳或石墨,更优选石墨。

[0313] 关于作为用作负极活性物质的金属元素或半金属元素的氧化物,只要是能够吸留及释放锂的氧化物,则没有特别限制,可举出 Fe_3O_4 等金属元素的氧化物(金属氧化物)、金属元素的复合氧化物、金属元素与半金属元素的复合氧化物及半金属元素的氧化物(半金属氧化物)。另外,也将金属元素的复合氧化物及金属元素与半金属元素的复合氧化物统称为金属复合氧化物。

[0314] 作为这些氧化物,优选非晶质氧化物,也优选金属元素与周期表第16族的元素的反应产物即硫属化物。

[0315] 在本发明中,半金属元素是指,显示出介于金属元素与非金属元素之间的性质的元素,通常,包含硼、硅、锗、砷、锑及碲这6种元素,还包含硒、钋及砒这3种元素。

[0316] 并且,非晶质氧化物的“非晶质”是指,通过使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的X射线衍射法,具有在 2θ 值为 $20\sim 40^\circ$ 的区域具有顶点的宽的散射带,也可以具有结晶性的衍射线。优选在 2θ 值为 $40\sim 70^\circ$ 的区域内看到的结晶性的衍射线中最强的强度为在 2θ 值为 $20\sim 40^\circ$ 的区域内看到的宽的散射带的顶点的衍射线强度的100倍以下,更优选为5倍以下,进一步优选为不具有结晶性的衍射线。

[0317] 在由上述非晶质氧化物及硫属化物组成的化合物组中,更优选半金属元素的非晶质氧化物或上述硫属化物,进一步优选由选自周期表第13(IIIB)族~15(VB)族的元素(例如,Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb以及Bi)中的单独1种或这些中的2种以上的组合组成的(复合)氧化物或硫属化物。

[0318] 作为非晶质氧化物及硫属化物,优选 Ga_2O_3 、 GeO 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 GeS 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 或 Sb_2S_5 。

[0319] 作为能够与以Sn、Si或Ge为中心的非晶质氧化物负极活性物质一并使用的负极活性物质,优选能够吸留和/或释放锂离子或锂金属的碳质材料、锂单体、锂合金、或能够与锂合金化的负极活性物质。

[0320] 从高电流密度充放电特性的观点考虑,金属元素或者半金属元素的氧化物(尤其是金属(复合)氧化物)及上述硫属化物优选包含钛及锂中的至少一者作为构成成分。

[0321] 作为包含锂的金属复合氧化物(锂复合金属氧化物),例如,可举出氧化锂与上述金属氧化物、上述金属复合氧化物或上述硫属化物的复合氧化物。更具体而言,可举出 Li_2SnO_2 。

[0322] 负极活性物质(例如,金属氧化物)也优选包含钛元素(钛氧化物)。具体而言,由于吸留及释放锂离子时的体积变动小,因此快速充放电特性优异,从能够提高抑制了电极的劣化的全固态锂离子二次电池的寿命的观点考虑,优选 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (钛酸锂[LTO])。

[0323] 关于作为负极活性物质的锂合金,只要是作为全固态锂离子二次电池的负极活性物质而通常所使用的合金,则没有特别限制,例如,可举出锂铝合金。

[0324] 能够与锂形成合金的负极活性物质只要是作为全固态锂离子二次电池的负极活性物质而通常所使用的物质,则没有特别限制。作为上述负极活性物质,可举出包含硅元素或锡元素的负极活性物质(合金)以及Al及In等各金属,优选包含能够实现更高的电池容量的硅元素的负极活性物质(含有硅元素的活性物质),更优选硅元素的含量为所有构成元素的50mol%以上的含有硅元素的活性物质。

[0325] 一般而言,包含这些负极活性物质的负极(例如,包含含有硅元素的活性物质的Si负极、包含含有锡元素的活性物质的Sn负极)与碳负极(石墨及乙炔黑等)相比,能够吸留更多的Li离子。即,每单位质量的Li离子的吸留量增加。因此,能够增大电池容量。其结果,具有能够延长电池驱动时间的优点。

[0326] 作为含有硅元素的活性物质,例如,可举出Si、SiO_x (0<x≤1)等硅材料,进一步举出包含钛、钒、铬、锰、镍、铜或镧的含有硅的合金(例如,LaSi₂、VSi₂、La-Si、Gd-Si及Ni-Si)或者被组织化的活性物质(例如,LaSi₂/Si)。此外,可举出SnSiO₃及SnSiS₃等含有硅元素及锡元素的活性物质。另外,关于SiO_x,能够将其本身用作负极活性物质(半金属氧化物),并且,通过全固态锂离子二次电池的运行而生成Si,因此能够将其用作能够与锂合金化的负极活性物质(其前体物质)。

[0327] 作为具有锡元素的负极活性物质,例如,可举出包含Sn、SnO、SnO₂、SnS、SnS₂及上述硅元素及锡元素的活性物质。

[0328] 从电池容量的观点考虑,作为负极活性物质,优选能够与锂合金化的负极活性物质,更优选上述硅材料或含有硅的合金(包含硅元素的合金),进一步优选硅(Si)或者含有硅的合金。

[0329] 作为负极活性物质,也优选使用钛铌复合氧化物。钛铌复合氧化物的理论体积容量密度高,可以期待其具有长寿命且也能够进行快速充电。作为钛铌复合氧化物,例如,可举出TiNb₂O₇ ([TNO])。

[0330] 负极活性物质可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0331] 负极活性物质的表面可以用其他金属氧化物等氧化物或碳系材料等进行表面涂覆。这些表面涂覆层能够作为界面电阻稳定层而发挥功能。

[0332] 作为表面涂覆剂,可举出包含Ti、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si或Li的金属氧化物。具体而言,可举出钛酸尖晶石、钽系氧化物、铌系氧化物及铌酸锂系化合物,例如,可举出Li₄Ti₅O₁₂、Li₂Ti₂O₅、LiTaO₃、LiNbO₃、LiAlO₂、Li₂ZrO₃、Li₂WO₄、Li₂TiO₃、Li₂B₄O₇、Li₃PO₄、Li₂MoO₄、Li₃BO₃、LiBO₂、Li₂CO₃、Li₂SiO₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、B₂O₃及Li₃AlF₆。并且,C、SiC、SiOC(碳掺杂氧化硅氧化物)等碳系材料也能够用作表面涂覆材料。

[0333] 并且,负极活性物质的表面可以用硫或磷进行表面处理。

[0334] 此外,负极活性物质的粒子表面可以在上述表面进行涂覆的前后,通过活性光线或活性气体(例如,等离子体)实施表面处理。

[0335] 在这些中,作为负极活性物质,优选Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)。

[0336] <其他成分>

[0337] 本发明的电极组合物可以包含除了固态电解质以外且活性物质以外的成分(其他成分)。例如,能够包含导电助剂。

[0338] 作为导电助剂,能够使用通常作为导电助剂而已知的物质。作为导电助剂,例如,可举出作为电子传导性材料的天然石墨及人造石墨等石墨类、乙炔黑、科琴黑及炉法炭黑等炭黑类、针状焦等无定形碳、气相生长碳纤维及碳纳米管等纤维状碳以及石墨烯及富勒烯等碳质材料。并且,可以使用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及聚苯衍生物等导电性高分子。

[0339] 除了上述导电助剂以外,可以使用金属粉末或金属纤维等不含有碳原子的通常的

导电助剂。

[0340] 导电助剂是指,在电池充放电时不会发生Li的插入及释放,并且不作为活性物质而发挥功能的助剂。因此,在导电助剂中,在电池充放电时,在活性物质层中作为活性物质而发挥功能的物质,也分类为活性物质而不是导电助剂。在电池充放电时是否作为活性物质而发挥功能并不是唯一的,而是通过与活性物质的组合来确定。

[0341] 导电助剂在正极活性物质层用的电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,例如,优选为0~10质量%,更优选为1~8质量%。

[0342] 导电助剂在负极活性物质层用的电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,例如,优选为0~10质量%,更优选为1~8质量%。

[0343] 作为其他成分,也可举出粘合剂。

[0344] 作为粘合剂,能够包含由有机聚合物构成的粘合剂。构成粘合剂的有机聚合物可以为粒子状,也可以为非粒子状。通过包含粘合剂,能够更可靠地防止在活性物质层中产生裂纹等。

[0345] 作为构成粘合剂的有机聚合物,能够使用电极组合物中所使用的通常的有机聚合物。有机聚合物可以为水溶性,也可以为非水溶性。作为水溶性聚合物,能够举出聚丙烯酸钠(PAA-Na)、水溶性藻酸衍生物、羧甲基纤维素等纤维素类高分子、聚丙烯酰胺等。

[0346] 本发明的电极组合物中所包含的粘合剂可以含有共聚物胶乳。共聚物胶乳的种类没有特别限定,可举出苯乙烯-丁二烯系共聚物、丙烯腈-丁二烯系共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯系共聚物、乙烯基吡啶-丁二烯系共聚物等共轭二烯系共聚物、丙烯酸系聚合物、乙酸乙烯酯系聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物、氯丁二烯聚合物、天然橡胶等水系分散体,其中,优选共轭二烯系共聚物、丙烯酸系共聚物。其中,能够使用1种或2种以上。共聚物胶乳的基于光子相关法的中直径优选10~500nm,更优选50~300nm,进一步优选100~200nm。

[0347] 作为其他成分,可以另外含有上述的锂盐,而不作为固态电解质(I)的成分。

[0348] 作为其他成分,也可举出液体介质。

[0349] 本发明的电极组合物优选含有水,但也可以含有除了水以外的液体介质。作为除了水以外的液体介质,例如,可举出与水混合时不发生相分离而混合的有机溶剂(以下,称为水溶性有机溶剂。),具体而言,可举出N-甲基吡咯烷酮、甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃等。

[0350] 在本发明的电极组合物含有液体介质的情况下,本发明的电极组合物中的固体成分(固态电解质(I)、活性物质等除了液体介质以外的成分)的含量例如能够调整为10~90质量%,优选设为20~80质量%,更优选设为30~70质量%。本发明的电极组合物中的固体成分的浓度也能够设为10~54质量%,优选20~53质量%,更优选30~52质量%,进一步优选40~52质量%。

[0351] 在本发明的电极组合物为正极活性物质层用的电极组合物的情况下,正极活性物质在电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,优选10~97质量%,更优选30~95质量%,进一步优选40~93质量%,尤其优选50~90质量%。

[0352] 在本发明的电极组合物为正极活性物质层用的电极组合物的情况下,固态电解质(I)在电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,作为与正极活性物质的合计含量,优选50~99.9质量%,更优选70~99.5质量%,进一步优选90~99质量%。

[0353] 在本发明的电极组合物为负极活性物质层用的电极组合物的情况下,负极活性物质在电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,优选为10~90质量%,更优选为20~85质量%,进一步优选为30~80质量%,尤其优选为40~75质量%。

[0354] 在本发明的电极组合物为负极活性物质层用的电极组合物的情况下,固态电解质(I)在电极组合物的固体成分中的含量没有特别限制,作为与负极活性物质的合计含量,优选50~99.9质量%,更优选70~99.5质量%,进一步优选90~99质量%。

[0355] 上述固体成分中的各含量在使用电极组合物而形成的活性物质层、使用该活性物质层的二次电池中,实质上相同。

[0356] 本发明的电极组合物能够通过混合固态电解质(I)及活性物质,根据需要还混合上述的其他成分来获得。

[0357] [全固态二次电池用电极片]

[0358] 本发明的全固态二次电池用电极片(以下,也称为本发明的电极片)具有包含非晶状态的固态电解质及活性物质的活性物质层,该固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水。即,本发明的电极片在活性物质层中包含上述固态电解质(I)及活性物质。此外,在本发明的电极片中,活性物质层的孔隙率被控制在0.1~15%。

[0359] 本发明的电极片具有孔隙率被控制在上述的低范围内,并且显示出优异的柔韧性的活性物质层。即,由于固态电解质(I)为能够在压力下容易发生塑性变形的氧化物系固态电解质,因此认为通过固态电解质(I)的塑性变形,虽然使固态电解质(I)彼此,还有活性物质密合,并且孔隙率降低,但是以该状态显示出较高的柔韧性。此外,固态电解质(I)其本身柔软且发生塑性变形,其作用类似于粘合剂,有助于提高粒子之间的粘结性,因此也能够不使用有机聚合物之类的粘合剂而进行层的形成。

[0360] 本发明的电极片的活性物质层优选对使用本发明的电极组合物而形成的层进行加压处理而形成。关于该优选方式的电极片,其活性物质层包含固态电解质(I)及活性物质,活性物质层的孔隙率被控制在上述范围内,另外,活性物质的中值径M相对于固态电解质的中值径N之比为 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 。

[0361] 在本发明的电极片中,从降低电阻的观点出发,活性物质层的孔隙率优选0.1~10%,更优选0.1~5%。

[0362] 活性物质层的孔隙率能够通过实施例中所记载的方法进行测量。具体而言,活性物质层的孔隙率能够通过如下来计算而求出:使用开源且公共领域的图像处理软件“ImageJ”,进行二值化处理,所述二值化处理将孔隙部分设为黑色且将其他部分设为白色,将黑色部的面积除以整体的面积。在此,孔隙率通常是在经过加压处理而形成的活性物质层中进行测量的。

[0363] 二次电池的电极片通常由集电体及活性物质层构成,但是本发明的电极片在活性物质层(例如,使用本发明的电极组合物而形成的层)也作为集电体而发挥功能的情况下,也可以为活性物质层单层。

[0364] 本发明的电极片所具有的活性物质层可以为包含正极活性物质的正极活性物质层,也可以为包含负极活性物质的负极活性物质层。

[0365] 构成本发明的电极片的活性物质层的厚度没有特别限制,例如,能够设为10~200

μm , 优选15~150 μm 。

[0366] 并且,构成本发明的电极片的集电体的厚度没有特别限制,例如,能够设为5~50 μm ,优选8~30 μm 。

[0367] 构成本发明的电极片的集电体为电子传递体,通常为片状。集电体能够根据活性物质来适当选择。

[0368] 作为正极集电体的构成材料,可举出铝(A1)、铝合金(A1合金)、不锈钢、镍及钛,优选铝或铝合金。另外,作为正极集电体,也可举出在铝或不锈钢的表面经过碳、镍、钛或银的处理的正极集电体(形成薄膜的正极集电体)。

[0369] 作为负极集电体的构成材料,可举出铝、铜(Cu)、铜合金、不锈钢、镍及钛,优选铝、铜、铜合金或不锈钢。另外,作为负极集电体,也可举出在铝、铜、铜合金或不锈钢的表面经过碳、镍、钛或银的处理的负极集电体。

[0370] 本发明的电极片例如可以具有剥离片等保护层、涂层作为其他层。

[0371] 本发明的电极片能够优选用作构成二次电池的负极活性物质层或正极活性物质层的材料、或者负极集电体与负极活性物质层的层叠体(负极层)或正极集电体与正极活性物质层的层叠体(正极层)。

[0372] [全固态二次电池]

[0373] 本发明的全固态二次电池(以下,也称为“本发明的二次电池”)依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成,其中,正极活性物质层及负极活性物质层中的至少一者为包含非晶状态的固态电解质及活性物质(正极活性物质层的情况下为正极活性物质,负极活性物质层的情况下为负极活性物质)的活性物质层,上述非晶状态的固态电解质包含:包含碱金属元素及碱土类金属元素中的至少1种和氧元素的含金属氧化物、碱金属盐及碱土类金属盐中的至少1种金属盐以及水。即,本发明的二次电池具有包含上述固态电解质(I)及活性物质的活性物质层(以下,也称为活性物质层J)作为其正极活性物质层及负极活性物质层中的至少一者。此外,活性物质层J的孔隙率被控制在0.1~15%。

[0374] 活性物质层J的孔隙率与本发明的电极片的活性物质层中的孔隙率相同,其优选范围也相同。

[0375] 在本发明的二次电池中,正极活性物质层及负极活性物质层中,只要这些中的任一者为活性物质层J即可。剩余的正极活性物质层及负极活性物质层能够与通常的全固态二次电池中的正极活性物质层及负极活性物质层相同。也能够将正极活性物质层及负极活性物质层这两者设为活性物质层J。

[0376] 构成本发明的二次电池的正极活性物质层及负极活性物质层的厚度与本发明的电极片中的活性物质层的厚度相同,优选的范围也相同。

[0377] 构成本发明的二次电池的固态电解质层没有特别限制,能够设为与通常的全固态二次电池中的固态电解质层相同的结构。从提高离子传导性及柔韧性的观点出发,作为固态电解质,优选使用上述固态电解质(I),更优选使用固态电解质(II)。固态电解质层除了固态电解质(I)以外,还可以包含上述的“粘合剂”、上述的“其他固态电解质”等。

[0378] 构成本发明的二次电池的固态电解质层的厚度没有特别限制,例如,能够设为5~1000 μm ,优选10~100 μm 。

[0379] 本发明的二次电池优选为所谓的全固态锂离子二次电池。在正极活性物质层、固

态电解质层及负极活性物质层中,均优选使用固态电解质(II)。

[0380] 在本发明的二次电池中所使用的材料、部件等除了本发明的二次电池具有上述特定的正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层以外,没有特别限制。能够使用通常的全固态二次电池中所使用的材料、部件。

[0381] [全固态二次电池用电极片的制造方法]

[0382] 关于本发明的二次电池用电极片的制造方法,对使用本发明的电极组合物而形成的层进行加压处理而形成活性物质层,除此以外,能够参考通常的全固态二次电池用电极片的制造方法来进行。即,本发明的电极片的制造方法包括对使用本发明的电极组合物而形成的层进行加压处理而形成活性物质层的步骤。进行加压处理以使活性物质层的孔隙率在上述范围内。

[0383] 具体而言,能够通过涂布本发明的电极组合物(电极浆料)来形成层,并且通过对该层进行加压处理来形成活性物质层。

[0384] 在使用集电体的情况下,能够在集电体上涂布本发明的电极组合物而形成涂布层,并且根据需要进行干燥之后,通过对整体进行加压处理来形成活性物质层。

[0385] 并且,活性物质层也能够通过如下来形成:将本发明的电极组合物简单地加压成型,并且形成为层状。例如,能够通过将本发明的电极组合物的粉末填充到规定的模具中并且进行加压成型而形成活性物质层。

[0386] 加压处理的条件只要在设为后述的活性物质层时,能够实现所期望的孔隙率,则没有特别限定,但是优选在1~300MPa下进行加压处理,更优选在3~200MPa下进行加压处理。

[0387] 在加压处理中,可以对电极组合物的层(加压处理前的活性物质层)单独进行加压处理,也可以在与其它层层叠的状态下进行加压处理。例如,可以在形成正极活性物质层形成用的电极组合物层/固态电解质层/负极活性物质层形成用的电极组合物层的层叠体之后,进行加压处理。

[0388] 加压处理的方法没有特别限制,可以通过加压来进行,也可以一边在容器内进行加压一边进行密封。

[0389] 在电极组合物包含液体介质的情况下,可以在干燥涂布层之后进行加压处理。干燥方法没有特别限制,例如,能够使用干燥器,或者进行真空干燥,或者进行冷冻真空干燥,或者进行加热处理来进行。

[0390] [全固态二次电池的制造方法]

[0391] 关于本发明的二次电池的制造方法,至少对正极活性物质层及负极活性物质层中的至少一者通过对使用本发明的电极组合物而形成的层进行加压处理来形成,除此以外,能够参考通常的全固态二次电池的制造方法来进行。即,本发明的二次电池的制造方法为依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层而成的全固态二次电池的制造方法,其包括如下步骤:对使用本发明的电极组合物而形成的层进行加压处理而形成正极活性物质层及负极活性物质层中的至少一者。

[0392] 正极活性物质层及负极活性物质层的形成方法能够适当参考上述的[全固态二次电池用电极片的制造方法]的记载来进行。

[0393] 依次配置正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层的层叠体的形成方法

没有特别限制。例如,在作为正极集电体层的金属箔上涂布包含正极活性物质的正极形成用组合物(正极浆料)而形成正极活性物质层,接着,在该正极活性物质层上涂布包含固态电解质的固态电解质层形成用分散液(固态电解质浆料)而形成固态电解质层,另外,在固态电解质层上涂布包含负极活性物质的负极形成用组合物(负极浆料)而形成负极活性物质层,在负极活性物质层上重叠负极集电体层(金属箔)。能够根据需要对整体进行加压处理,从而获得如图1所示的全固态二次电池。

[0394] 并且,也能够通过将各层的形成方法进行颠倒,在负极集电体层上形成负极活性物质层、固态电解质层及正极活性物质层,并且在正极活性物质层上重叠正极集电体层(金属箔),根据需要对整体进行加压处理来制造全固态二次电池。

[0395] 作为另一种方法,也能够分别单独制作正极活性物质层、固态电解质层及负极活性物质层,并且将它们分别在正极集电体层与负极集电体层之间依次层叠为正极集电体层(金属箔)、正极活性物质层、固态电解质层、负极活性物质层、负极集电体层(金属箔),根据需要加压,从而制造全固态锂离子二次电池。

[0396] 在该情况下,在各层的形成中,根据需要能够配置无纺布等支撑体,使各层成为自支撑薄膜。另外,通常,在层叠各层而制作全固态锂离子二次电池时,优选去除自支撑薄膜中的支撑体后使用。

[0397] 用于形成活性物质层的加压处理的条件只要能够在所获得的活性物质层中实现所期望的孔隙率,则没有特别限定,能够通过与本发明的电极片的制造方法中的加压处理相同的条件及方法来进行。

[0398] 加压处理可以对使用电极组合物而形成的层本身进行,在如上所述层叠各层的情况下,可以在成为层叠体的状态下进行。

[0399] 另外,本发明的二次电池只要可以获得本发明中所规定的二次电池,则其制造方法并不限定于上述中所说明的制造方法。

[0400] 在本发明的二次电池的制造中,即使不使用硫化物系固态电解质作为固态电解质,通过能够在压力下容易进行塑性变形的氧化物系的上述固态电解质(I)的作用,也能够进行抑制了固态粒子之间或层之间的界面电阻的层的形成。

[0401] 固态电解质(I)其本身柔软且会塑性变形,其作用类似于粘合剂,有助于提高固态粒子之间至层之间的粘结性,因此也能够不使用有机聚合物之类的粘合剂而进行层的形成。

[0402] 本发明的二次电池优选在制造后或使用前进行初始化。初始化的方法没有特别限制,例如,能够通过提高加压压力的状态下进行初始充放电,然后,释放压力直至成为使用二次电池时的压力条件的范围来进行。

[0403] [全固态锂离子二次电池的用途]

[0404] 本发明的二次电池能够应用于各种用途。应用方式没有特别限制,例如,在搭载于电子设备的情况下,可举出笔记本电脑、笔输入计算机、移动式计算机、电子书阅读器、移动电话、无线电话子机、寻呼机、手持终端、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、立体声耳机、视频电影、液晶电视、手持清洁器、便携式CD播放器、微型光盘播放器、电动剃须刀、收发器、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机及备用电源。作为其他消费品,可举出汽车、电动车、马达、照明设备、玩具、游戏机、负荷调节器、钟表、闪光灯、相机及医疗

设备(心脏起搏器、助听器及肩部按摩机等)。此外,能够用于各种军事目的及太空目的。并且,还能够与太阳能电池组合。

[0405] 本发明根据实施例进一步详细地进行说明,但是本发明的解释不限于这些实施例。

[0406] 实施例

[0407] [参考例1:基于上述工序0、1A~3A的制作]

[0408] 使用球磨机(Fritsch Japan Co.,Ltd.制造、行星式球磨机P-7),在罐:氧化钇稳定氧化锆(YSZ)(45mL)、粉碎用球:YSZ(平均粒径:5mm、数量:50个)、转速:370rpm(revolutions per minute:每分钟转速)、LB0粉末量:1g、气氛:大气、球磨机的处理时间:100小时的条件下,对粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体(LB0粉末)(RARE METALLIC Co.,Ltd.制造)进行球磨,从而获得了微细化的含锂氧化物(以下,也称为“含锂氧化物的微细物质”)。

[0409] 在所获得的含锂氧化物的微细物质1g中添加0.05g的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐(相对于含锂氧化物的微细物质为5质量%),另外,进行了100小时的球磨。将所获得的粉末添加到水中,以使粉末浓度成为42质量%,并且进行了30分钟的超声波分散。接着,将所获得的分散液转移到玻璃培养皿中,在大气下且在 120°C 下将其干燥2小时,从而获得了固态电解质的薄膜。接着,剥离所获得的薄膜而获得了粉末状的固态电解质(II)-1。

[0410] <固态电解质的成型体的制作及评价>

[0411] 将上述中所获得的粉末状的固态电解质(II)-1在 27°C (室温)下以有效压力220MPa进行压制成型,从而获得了固态电解质的成型体(压粉体1)。压粉体1的形状为直径10mm、1mm厚的圆柱状。测量了所获得的压粉体1的离子传导率的结果,压粉体1的离子传导率在 27°C 下为 $1.5 \times 10^{-4}\text{S/cm}$,且在 60°C 下为 $4.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

[0412] 上述固态电解质(II)-1的离子传导率通过如下方法进行了计算:以夹持压粉体1的方式配置由2个In箔构成的电极,在测量温度 27°C 或 60°C 下及施加电压50mV的条件下,在1Hz~1MHz的测量频率区域内测量两个In电极之间的交流阻抗,并且对所获得的Cole-Cole(科尔-科尔)图(奈奎斯特图)的圆弧直径进行分析。

[0413] 如上所述,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线,进行了固态电解质(II)-1的X射线衍射测量。测量条件设为 $0.01^\circ/\text{步长}$ 、 $3^\circ/\text{分钟}$ 。其结果,表明满足上述的X射线衍射特性,由此可知固态电解质(II)-1处于非晶状态。

[0414] 使用上述中所获得的固态电解质(II)-1,并且通过SPring-8 L04B2(加速电压:61.4keV、波长:0.2019Å)进行了总X射线散射测量。将样品密封在2mm ϕ 或1mm ϕ 的Kapton毛细管中,进行了实验。如上所述,对所获得的数据进行傅里叶变换而获得了还原二体分布函数。

[0415] 分析的结果,在从总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 中,确认到在 r 为1~5Å的范围内,峰顶 $G(r)$ 显示超过1.0,并且峰顶位于1.43Å的第1峰值、及峰顶 $G(r)$ 显示超过1.0,并且峰顶位于2.40Å的第2峰值。

[0416] 另一方面,在固态电解质(II)-1中,在通常的四硼酸锂晶体中观察到的归因于B-O间距离及B-B间距离的峰值得到维持。通常的四硼酸锂晶体为 BO_4 四面体及 BO_3 三角形以1:1存在的结构(二硼酸盐结构),从而推断在固态电解质(II)-1中,其结构得到维持。

[0417] 在 120°C 下进行固态电解质(II)-1的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱中化学位

移出在 $-100 \sim +100\text{ppm}$ 的范围内的峰值的半峰全宽(半峰全宽2)相对于在 20°C 下进行对上述中所获得的固态电解质(II)-1的固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱中化学位移出现在 $-100 \sim +100\text{ppm}$ 的范围内的峰值的半峰全宽(半峰全宽1)的比例 $\{(\text{半峰全宽}2/\text{半峰全宽}1) \times 100\}$ 为33%。

[0418] 将在 20°C 下进行固态 ^7Li -NMR测量时所获得的光谱中出现在 $-100 \sim +100\text{ppm}$ 的范围内的第1峰值进行波形分离时,具有化学位移在 $-3 \sim 3\text{ppm}$ 的范围内的半峰全宽为 5ppm 以下的第2峰值,第2峰值的面积强度相对于第1峰值的面积强度的比例为4%。

[0419] 使用上述中所获得的固态电解质(II)-1,并且在上述的条件下进行红外吸收光谱测量,在所获得的红外吸收光谱中,在 $3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度相对于在 $800 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度的比值为0.72。

[0420] 在上述中所获得的固态电解质(II)-1的拉曼光谱中,在 $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内通过最小二乘法进行线性回归分析而获得的决定系数为0.9974。

[0421] 如上所述,将固态电解质(II)-1从 25°C 加热至 800°C 时的质量减少率为29.8%。

[0422] 关于所获得的固态电解质(II)-1中的各元素的分析,通过ICP-OES对锂及硼进行定量分析,并且通过燃烧离子色谱法(燃烧IC)对氟及硫进行定量分析,关于N,考虑到Li盐中的各原子量而根据硫的分析质量进行估算,关于O,将除了O以外的元素的分析质量相加,并且作为与粉末总量的差分进行了计算。将结果示于下表中。

[0423] [参考例2:基于上述工序1B~3B、方法2的制作]

[0424] 将参考例1中所使用的含锂氧化物的微细物质 1g 添加到水中,以使该微细物质的浓度成为42质量%,并且进行了30分钟的超声波分散。在所获得的分散液中添加 0.05g 的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐(相对于含锂氧化物的微细物质为5质量%),另外,进行了30分钟的超声波分散。

[0425] 将所获得的分散液转移到玻璃培养皿中,在大气下且在 120°C 下将其干燥2小时,从而获得了固态电解质的薄膜。接着,剥离所获得的薄膜而获得了粉末状的固态电解质(II)-2。关于固态电解质(II)-2,以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0426] [参考例3:基于上述工序1B~3B、方法3的制作]

[0427] 使用球磨机(Fritsch Japan Co.,Ltd.制造、行星式球磨机P-7),在罐:YSZ(45ml)、粉碎用球:YSZ(平均粒径: 5mm 、重量: 70g)、转速: 530rpm (revolutions per minute:每分钟转速)、LBO粉末量: 4.2g 、气氛:大气、球磨机的处理时间: 100 小时的条件下,对粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO粉末)(RARE METALLIC Co.,Ltd.制造)进行球磨,从而获得了含锂氧化物的微细物质。

[0428] 将所获得的含锂氧化物的微细物质以使该微细物质的浓度成为42质量%的方式添加到水中,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了分散液1。

[0429] 接着,将 3.25g 的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐添加到水中,以使其成为浓度87质量%,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了溶液2。

[0430] 混合所获得的分散液1及溶液2,并且用磁力搅拌器搅拌混合了60分钟。接着,将所获得的分散液在 40°C 、 10Pa 下真空干燥15小时,从而获得了粉末状的固态电解质(II)-3。将所获得的粉末在大气下静置一定期间,使用固态电解质(II)-3,以与参考例1相同的方式,

在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0431] [参考例4:基于上述工序1B~3B、方法3的制作]

[0432] 以与参考例3中的分散液1的制备相同的方式获得了分散液3。

[0433] 接着,将2.32g的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐以浓度87质量%添加到水中,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了溶液4。

[0434] 混合所获得的分散液3及溶液4,并且用磁力搅拌器搅拌混合了60分钟。接着,将所获得的分散液在40℃、10Pa下真空干燥15小时,从而获得了粉末状的固态电解质(II)-4。将所获得的粉末在大气下静置一定期间,使用固态电解质(II)-4,以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0435] [参考例5:基于上述工序1B~3B、方法3的制作]

[0436] 以与参考例3中的分散液1的制备相同的方式获得了分散液5。

[0437] 接着,将4.65g的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐以浓度87质量%添加到水中,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了溶液6。

[0438] 混合所获得的分散液5及溶液6,并且用磁力搅拌器搅拌混合了60分钟。接着,将所获得的分散液在40℃、10Pa下真空干燥15小时,从而获得了粉末状的固态电解质(II)-5。立即使用所获得的粉末状的固态电解质(II)-5,以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0439] [参考例6:基于上述工序1B~3B、方法3的制作]

[0440] 以与参考例3中的分散液1的制备相同的方式获得了分散液7。

[0441] 接着,将7.13g的LiTFSI(化学式: $\text{Li}(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐以浓度87质量%添加到水中,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了溶液8。

[0442] 混合所获得的分散液7及溶液8,并且用磁力搅拌器搅拌混合了60分钟。接着,将所获得的分散液在40℃、10Pa下真空干燥15小时,从而获得了粉末状的固态电解质(II)-6。将所获得的粉末在大气下静置一定期间,使用固态电解质(II)-6,以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0443] 另外,在参考例6中,关于下述表1所示的碳含量,考虑到锂盐中的各原子量而根据硫的分析质量而进行了估算。

[0444] [比较参考例1]

[0445] 对参考例1中所使用的LBO粉末(未进行球磨的粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体)进行元素分析的结果,所获得的LBO粉末的组成为 $\text{Li}_{1.96}\text{B}_{4.00}\text{O}_{6.80}$ 。将LBO粉末在27℃(室温)下以有效压力220MPa进行压制成型,从而获得了比较参考用的压粉体C1。无法检测出所获得的压粉体C1的离子传导率。

[0446] 并且,以与参考例1相同的方式,使用LBO粉末进行总X射线散射测量,从而获得了还原二体分布函数 $G(r)$ 。在图10中,示出从总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 。

[0447] 分析结果,从LBO粉末的总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数 $G(r)$ 中,存在峰顶位于1.40Å的第1峰值(对应于接近B-O)及峰顶位于2.40Å的第2峰值(对应于接近B-B),第1峰值及第2峰值的峰顶 $G(r)$ 为1.0以上(参考图10)。并且,除此以外,存在峰顶位于3.65Å、5.22Å、5.51Å及8.54Å的峰值,各个峰值的峰顶 $G(r)$ 的绝对值明显超过了1.0(参

考图10)。

[0448] 使用CuK α 射线,对比较参考例1的LBO粉末进行了X射线衍射测量。测量条件为0.01°/步长、3°/分钟。

[0449] 在图11中,示出比较参考例1的LBO粉末的X射线衍射图谱。如图11所示,在比较参考例1中所使用的LBO粉末中,观测到多个宽度的小的峰值。更具体而言,在2 θ 值为21.78°的位置观察到对应于(1,1,2)面的最强的峰值。作为其他的主要的衍射峰值,在25.54°的位置表现出相当于(2,0,2)面的峰值、在33.58°的位置表现出相当于(2,1,3)面的峰值、在34.62°的位置表现出相当于(3,1,2)面的峰值,这3个峰值的强度大致相同。这些峰值源自晶体成分。

[0450] [比较参考例2]

[0451] 对参考例1中制备出的含锂氧化物的微细物质(对粉末状的Li₂B₄O₇晶体进行球磨而得到的物质)进行元素分析的结果,含锂氧化物的微细物质的组成为Li_{1.94}B_{4.00}O_{6.80}。

[0452] 接着,将上述含锂氧化物的微细物质在27°C(室温)下以有效压力220MPa进行压制成型,从而获得了比较参考用的压粉体(压粉体R1)。所获得的压粉体R1的离子传导率在27°C下为7.5×10⁻⁹S/cm,且在60°C下为7.5×10⁻⁸S/cm。

[0453] 在下表中,如上所述,在从总X射线散射测量中获得的还原二体分布函数G(r)中,存在峰顶位于r为1.43±0.2Å的范围内的第1峰值及峰顶位于r为2.40±0.2Å的范围内的第2峰值,在第1峰值的峰顶G(r)及第2峰值的峰顶G(r)显示超过1.0的情况下,将“短程G(r)”栏设为“A”,并且将除此以外的情况设为“B”。

[0454] 另外,在下表所示的参考例1~5及参考例9~13中,第1峰值的峰顶G(r)的值为1.2以上。

[0455] 并且,在上述还原二体分布函数G(r)中,在r为超过5Å且10Å以下的范围内的G(r)的绝对值小于1.0的情况下,将下表的“长程G(r)”栏设为“A”,并且将G(r)的绝对值不满足小于1.0的情况设为“B”。

[0456] 并且,使用了上述的CuK α 射线的X射线衍射测量的结果,将满足上述的X射线衍射特性的情况设为“A”,并且将不满足上述X射线衍射特性的情况设为“B”。另外,在下表所示的参考例1~6及后述的参考例7~13中,在X射线衍射图谱中,第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值均不存在,或者第1峰值、第2峰值、第3峰值及第4峰值中的至少一个峰值的强度比为2.0以下。

[0457] 下表中,“元素分析”栏中,对于各参考例中所获得的固态电解质(II)及各比较参考例中的含锂氧化物的组成,作为将B的含量设为“4.00”的相对值,而以各元素的摩尔量来表示。

[0458] 下表中,空白是指,不含有相对应的元素。

[0459] 下表中,“半峰全宽比例(%)”、“决定系数”及“质量减少率(%)”与参考例1的上述记载中所说明的相同。

[0460] 下表中,“面积强度的比例”为在上述的固态⁷Li-NMR测量中,第2峰值的面积强度相对于第1峰值的面积强度的比例,并且基于下述标准记载了评价结果。

[0461] <面积强度的比例的标准>

[0462] A:面积强度的比例为15%以上的情况

[0463] B:面积强度的比例为0.5%以上且小于15%的情况

[0464] C:面积强度的比例小于0.5%的情况

[0465] 下表中,“最大吸收强度比”栏表示是否满足上述的红外吸收光谱特性,将 $[3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度]/ $[800 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内的最大吸收强度]为0.20以上时,表示为“A”,将小于0.20时,表示为“B”。

[0466] 下表中,“-”是指,未示出测量值。

[0467] [表1]

	固态电解质的元素组成						
	Li	B	O	F	S	N	C
参考例 1	1.94	4.00	10.66	0.03	0.02	0.01	
参考例 2	2.04	4.00	11.09	0.06	0.05	0.02	
参考例 3	2.70	4.00	20.90	1.36	1.38	0.69	
参考例 4	2.50	4.00	19.90	0.95	0.98	0.49	
参考例 5	3.00	4.00	17.10	1.95	1.98	0.99	
参考例 6	2.90	4.00	21.45	5.00	1.90	0.95	1.90
比较参考例 1	1.96	4.00	6.80				
比较参考例 2	1.94	4.00	6.80				

[0469] [表2]

	半峰全宽比例 (%)	面积强度的比例	最大吸收强度比	决定系数	质量减少率 (%)	短程 G(r)	长程 G(r)	X 射线衍射特性	离子传导率 (S/cm)	
									27°C	60°C
参考例 1	33	B	A	0.9974	29.8	A	A	A	1.5×10^{-4}	4.0×10^{-4}
参考例 2	-	A	A	0.9908	30	A	-	A	1.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}
参考例 3	-	A	A	-	-	A	A	A	4.7×10^{-3}	-
参考例 4	-	A	A	-	-	A	-	A	4.1×10^{-3}	-
参考例 5	-	A	A	-	-	A	-	A	3.0×10^{-3}	-
参考例 6	-	B	A	-	-	-	-	A	7.4×10^{-4}	-
比较参考例 1	100	C	B	0.1660	0.2	A	B	B	无法检测	无法检测
比较参考例 2	46	C	B	0.9677	-	A	A	A	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-8}

[0471] 如上述表所示,可知参考例1~6的固态电解质(II)-1、(II)-2、(II)-3、(II)-4、(II)-5及(II)-6的离子传导性优异。并且,根据元素分析的结果,确认到在参考例3~6中,固态电解质中的Li的含量更多。在参考例3~6中,将包含经机械研磨处理的含锂氧化物的水分散液及包含锂盐的水溶液(上述的工序2B中的方法3)进行混合,能够混合更多的锂盐,其结果,推测为进入固态电解质中的Li量已增加。并且,还可知在使用LiFSI作为锂盐的参考例3、4及5中,进一步提高了离子传导率。推测这是因为在所增加的Li中包含运动性高的Li。

[0472] <固态电解质中的水的影响>

[0473] 将参考例3中所获得的固态电解质(II)-3的压粉体(颗粒)(直径10mm、0.9mm厚)在60MPa约束下且在27°C下进行真空干燥,并对相对于真空干燥时间的压力变化及离子传导

率进行了调查。另外,压粉体的制作方法及离子传导率评价除了将In电极变更为Ti电极以外,如上所述。将结果示于表3中。

[0474] [表3]

真空干燥时间 (分钟)	压力 (Pa)	离子传导率 (27°C、S/cm)
0	101325	4.8×10^{-3}
[0475] 5	200	3.8×10^{-3}
20	20	3.3×10^{-3}
50	10	2.6×10^{-3}
1080	15	5.7×10^{-4}

[0476] 参考例3的固态电解质(II)-3在红外吸收光谱中的 $3000 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 的波数区域内,观测到源自OH伸缩峰值的吸收强度高,因此认为存在大量的OH基或水。并且,关于水,推测存在游离水及结合水。在上述中,通过真空干燥,首先在认为从游离水挥发的条件下对颗粒进行干燥,进一步在严格的干燥条件下对颗粒进行干燥,从而对各阶段的离子传导率进行了评价。

[0477] 如上述表所示,干燥时间为5分钟且压力为200Pa,认为游离水处于蒸发的状态,但是离子传导率显示出 $3.8 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 的高值,即使干燥时间为1080分钟且压力为15Pa下,离子传导率也显示出 $5.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。该结果表示存在除了游离水以外的结合水,且这有助于离子传导性。

[0478] [参考例7:基于上述工序1B~3B、方法3的制作]

[0479] 以与上述参考例3中的分散液1的制备相同的方式,获得了含锂氧化物的微细物质的浓度为42质量%的分散液9。

[0480] 接着,将7.12g的LiTFSI(化学式: $\text{Li}(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐添加到水中,以使其成为浓度87质量%,并且进行60分钟的超声波处理,从而获得了溶液10。

[0481] 混合所获得的分散液9及溶液10,并且用磁力搅拌器搅拌混合了60分钟。接着,将所获得的分散液在 40°C 、10Pa下真空干燥15小时,从而获得了粉末状的固态电解质(II)-7。将所获得的粉末在大气下静置一定期间,使用固态电解质(II)-7,以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0482] [参考例8]

[0483] 将所获得的固态电解质(II)中的水及LiTFSI的含量变更为下表中所记载的量,除此以外,以与参考例7相同的方式获得固态电解质(II)-8,并且以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。

[0484] [参考例9~13]

[0485] 将LiTFSI变更为LiFSI,并且将所获得的固态电解质(II)中的水及LiFSI的含量变更为下表中所记载的量,除此以外,以与参考例7相同的方式获得固态电解质(II)-9~(II)-13,并且以与参考例1相同的方式,在大气下实施了各种评价。将结果汇总示于下表中。但是,参考例13中,对通过真空干燥而获得的粉末立即在大气下实施了评价。

[0486] 下表中,“含锂氧化物的微细物质”栏、“锂盐”栏及“水”栏表示相对摩尔比。例如,在参考例7中,锂盐相对于含锂氧化物的微细物质的摩尔比为1,水相对于含锂氧化物的微

细物质的摩尔比为11。另外,上述摩尔比通过以下的方法进行了计算。

[0487] 关于各元素的分析,通过ICP-OES对锂及硼进行定量分析,并且通过燃烧离子色谱法(燃烧IC)对氟及硫进行定量分析,关于N,考虑到Li盐中的各原子量而根据硫的分析质量进行估算,关于O,将除了O以外的元素的分析质量相加,并且作为与固态电解质的总量的差分进行了计算。另外,在参考例7及8中,关于碳含量,考虑到锂盐中的各原子量而根据硫的分析质量而进行了估算。固态电解质中的含锂氧化物的微细物质与锂盐的摩尔比根据仅存在于含锂氧化物的微细物质中的元素(例如,B)与仅存在于锂盐中的元素的摩尔比进行了计算。并且,含锂氧化物的微细物质与水的摩尔比通过从固态电解质中的O的摩尔比中减去含锂氧化物的微细物质、锂盐中所包含的O的摩尔比,计算出源自水的O的摩尔量,并且使用所获得的源自水的O的摩尔量及含锂氧化物的微细物质的摩尔量进行了计算。

[0488] [表4]

[0489]

	含锂氧化物的微细物质	锂盐	水
比较参考例2	1	0	0
参考例7	1	1	11
参考例8	1	1.2	11
参考例9	1	0.01	4
参考例10	1	0.03	4
参考例11	1	0.5	11
参考例12	1	0.7	11
参考例13	1	1.0	6

[0490] 并且,根据表4中所记载的摩尔量及分子量,计算出固态电解质(II)中的各成分的含量(质量%)。将结果示于下表A中。

[0491] [表A]

[0492]

	含锂氧化物的微细物质	锂盐	水
比较参考例2	100	0	0
参考例7	26	44	30
参考例8	24	48	28
参考例9	70	1	29
参考例10	69	2	29
参考例11	37	20	43
参考例12	34	26	40
参考例13	36	40	24

[0493] [表5]

	半峰全宽比例 (%)	面积强度的比例	最大吸收强度比	决定系数	质量减少率 (%)	短程 G(r)	长程 G(r)	X 射线衍射特性	离子传导率 (S/cm)	
									27°C	60°C
比较参考例 2	46	C	B	0.9677	-	A	A	A	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-8}
[0494] 参考例 7	-	B	A	-	-	-	-	A	7.4×10^{-4}	-
参考例 8	-	B	A	-	-	-	-	A	7.2×10^{-4}	-
参考例 9	33	B	A	0.9974	29.8	A	-	A	1.5×10^{-4}	4.0×10^{-4}
参考例 10	-	A	A	0.9908	30	A	-	A	1.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}
参考例 11	-	A	A	-	-	A	-	A	4.1×10^{-3}	-
参考例 12	-	A	A	-	-	A	-	A	4.7×10^{-3}	-
参考例 13	-	A	A	-	-	A	-	A	3.0×10^{-3}	-

[0495] 如上述表所示,各参考例的固态电解质具有所期望的特性或物性,并且显示出优异的离子传导性。

[0496] <电极组合物(浆料)的制备>

[0497] (实施例1-1)

[0498] 1. 固态电解质的制备

[0499] 使用球磨机(Fritsch Japan Co.,Ltd.制造、行星式球磨机P-7),在罐:氧化钇稳定氧化锆(YSZ)(45mL)、粉碎用球:YSZ(平均粒径:5mm、数量:50个)、转速:370rpm(revolutions per minute:每分钟转速)、LB0粉末量:1g、气氛:大气、球磨机的处理时间:100小时的条件下,对粉末状的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体(LBO粉末)(RARE METALLIC Co.,Ltd.制造)进行球磨,从而获得了微细化的含锂氧化物。

[0500] 在所获得的含锂氧化物的微细物质1g中添加0.05g的LiFSI(化学式: $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)作为锂盐(相对于含锂氧化物的微细物质为5质量%),另外,进行了100小时的球磨。将所获得的粉末添加到水中,以使粉末浓度成为42质量%,并且进行了30分钟的超声波分散。接着,将所获得的分散液转移到玻璃培养皿中,在大气下且在120°C下将其干燥2小时,从而获得了固态电解质的薄膜。接着,剥离所获得的薄膜而获得了粉末状的固态电解质SE1(实施例1-1用的固态电解质)。

[0501] 固态电解质SE1的粒度分布为几 μm ~30 μm 左右,中值径(D50)为7.8 μm 。固态电解质的粒度分布通过流式粒子图像分析法获取粒子图像,而制作固态电解质的粒径的直方图(粒度分布)并进行了计算。上述粒径相当于当量圆直径。

[0502] 对该固态电解质SE1的粉末进行分析的结果,确认到具有上述的X射线衍射特性,并且处于非晶状态。并且,通过上述的方法测量了离子传导率的结果为27°C下为 1.5×10^{-4} S/cm。关于元素组成,与参考例1相同。

[0503] 2. 活性物质的制备

[0504] 将粉末状的 LiCoO_2 晶体(LCO粉末)(正极活性物质)分级为下表所示的中值径,并且用作活性物质AC。

[0505] 活性物质AC的粒度分布为3 μm ~25 μm 左右,中值径为10.5 μm 。活性物质AC的粒度分布使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置(HORIBA, Ltd.制造、LA-920)进行了测量。

[0506] 3. 电极组合物(浆料)的制备

[0507] 向容器中投入4.6g的活性物质AC、4.6g的固态电解质SE1、碳纳米管(CNT)分散液(固体成分8.0质量%) (KJ Specialty Paper Co., LTD. 制造) 10.0g、0.8g的水,并且使用自转-公转搅拌机(THINKY CORPORATION制造,商品名称:Awatori Rentaro ARE310)在自转速度2000rpm、公转速度800rpm、20分钟的条件实施搅拌,从而获得了作为固体成分50质量%的电极组合物的浆料SL-1。

[0508] (实施例1-2~1-6、比较例1-1~1-3)

[0509] 以使固态电解质的中值径成为下表所示的中值径的方式变更球磨机条件,另外,作为活性物质使用了下表所示的中值径的活性物质,除此以外,以与实施例1-1相同的方式获得固态电解质及活性物质,并且将这些以与实施例1-1相同的方式进行混合而获得了各浆料。

[0510] (实施例2-1~2-6、比较例2-1~2-3)

[0511] 将活性物质从LCO粉末变更为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO粉末)(负极活性物质),以使固态电解质的中值径成为下表所示的中值径的方式变更球磨机条件,另外,作为活性物质使用了下表所示的中值径的活性物质,除此以外,以与实施例1-1相同的方式获得固态电解质及活性物质,并且将这些以与实施例1-1相同的方式进行混合而获得了各浆料。

[0512] (实施例3-1~3-5、比较例3-1~3-3)

[0513] 将活性物质从LCO粉末变更为 LiMn_2O_4 (LMO粉末)(正极活性物质),以使固态电解质的中值径成为下表所示的中值径的方式变更球磨机条件,另外,作为活性物质使用了下表所示的中值径的活性物质,除此以外,以与实施例1-1相同的方式获得固态电解质及活性物质,并且将这些以与实施例1-1相同的方式进行混合而获得了各浆料。

[0514] (实施例4-1~4-5、比较例4-1~4-3)

[0515] 将活性物质从LCO粉末变更为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC粉末)(正极活性物质),以使固态电解质的中值径成为下表所示的中值径的方式变更球磨机条件,另外,作为活性物质使用了下表所示的中值径的活性物质,除此以外,以与实施例1-1相同的方式获得固态电解质及活性物质,并且将这些以与实施例1-1相同的方式进行混合而获得了各浆料。

[0516] (孔隙率评价)

[0517] 使用台式涂布机,将上述实施例及比较例中所制作的各浆料涂布于集电箔(20 μm 厚的A4尺寸的A1箔上)上,以使合剂(固体成分)量成为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将其在相对湿度5%以下的干燥器内保管12小时以进行干燥,从而制作了电极层叠体(活性物质层/A1集电体层、加压前)。

[0518] 将所获得的电极层叠体使用平板挤压机进行加压,由此以5MPa进行了加压处理,从而制作了具有活性物质层的电极片。

[0519] 使用横截面抛光机(商品名称:IM4000型离子研磨装置,Hitachi, Ltd. 制造),根据所获得的电极片制作了片材的厚度方向的截面露出的试样。通过SEM(扫描电子显微镜, Scanning Electron Microscope)拍摄了该截面上的活性物质层。使用图像处理软件“ImageJ”对所获得的SEM图像(倍率:1000倍)进行二值化处理,所述二值化处理将孔隙部分设为黑色且将其他部分设为白色,将黑色部的面积除以整体的面积(面积 $10000\mu\text{m}^2$ {纵:50 μm ×横:200 μm }),由此计算出孔隙率,并且使用下述评价标准对所获得的孔隙率进行了评价。另外,SEM使用了Hitachi High-Technologies Corporation.制造的商品名称为SU-

8030型的SEM。

[0520] --评价标准--

[0521] A:小于5%

[0522] B:5%以上且15%以下

[0523] C:超过15%且30%以下

[0524] D:超过30%

[0525] (电极弯曲评价)

[0526] 通过使用芯轴试验机的耐弯曲性试验(遵照JIS K 5600-5-1:1999)如下所述,对电极片的柔韧性进行了评价。

[0527] 使用台式涂布机,将上述实施例及比较例中所制作的各浆料(固体成分50质量%)涂布于集电箔(20 μm 厚的A4尺寸的A1箔上)上,以使合剂(固体成分)成为5mg/cm²,并且在相对湿度5%以下的干燥器内保管12小时以进行干燥,从而制作了电极层叠体(活性物质层/A1集电体层、加压前)。

[0528] 将所获得的电极层叠体使用平板挤压机进行加压,由此以5MPa进行了加压处理,从而获得了电极片。另外,所获得的电极片的活性物质层的孔隙率与通过上述的孔隙率评价而获得的孔隙率大致相同。

[0529] 从各电极片切出宽度10mm、长度100mm的长条状试验片。将该试验片的活性物质层侧的面设置于与芯轴相反的一侧(将集电体设为芯轴侧),并且设置成试验片的宽度方向与芯轴的轴平行,目视观察了沿着芯轴的外周面弯曲(1次)180°之后,在活性物质层中是否产生了裂纹和/或剥离。该试验首先使用直径32mm的芯轴进行,在未发生任何裂纹及剥离的情况下,将芯轴的直径(单位mm)逐渐减小为32、25、20、16、12、10、8、6、5、4、3、2,并且记录了最初发生裂纹和/或剥离的芯轴的直径。将最初产生该裂纹和/或剥离的直径(产生缺陷的直径)使用下述评价标准,对柔韧性进行了评价。在本发明中,表示产生缺陷的直径越小,电极片就越柔韧。

[0530] --评价标准--

[0531] A:5mm以下

[0532] B:6mm以上且12mm以下

[0533] C:16mm以上且25mm以下

[0534] D:32mm

[0535] (循环特性及电阻评价)

[0536] 使用上述实施例及比较例中所获得的各浆料来制造全固态二次电池(实施例20-01~20-06、比较例20-01及20-02),并且将它们的循环特性及电阻如下进行了评价。以下,示出详细内容。

[0537] 1.全固态二次电池的制造

[0538] 1)正极层叠体的制备

[0539] 作为正极层叠体,使用台式涂布机,将表10中所记载的各浆料(实施例1-1、实施例1-5、实施例1-4、比较例1-1及比较例1-2中所制作的浆料)分别涂布于集电箔(20 μm 厚的A4尺寸的A1箔)上,以使合剂(固体成分)量成为3mg/cm²,并且在相对湿度5%以下的干燥器内保管12小时以进行干燥,从而制备了正极层叠体(正极活性物质层/A1集电体层、加压前)。

[0540] 2) 负极层叠体的制作

[0541] 作为负极层叠体,使用台式涂布机,将表10中所记载的各浆料(在实施例2-1、实施例2-2、实施例2-3、实施例2-5、实施例2-6、比较例2-1及比较例2-2中所制作的浆料)分别涂布于集电箔(20 μm 厚的A4尺寸的A1箔)上,以使合剂(固体成分)量成为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$,并且在相对湿度5%以下的干燥器内保管12小时以进行干燥,从而制备了负极层叠体(负极活性物质层/A1集电体层、加压前)。

[0542] 3) 全固态二次电池的制造

[0543] 使用全固态电池评价池(KP-SolidCell,Hohsen Corp.制造)而制造了电池。

[0544] 具体而言,将上述中所获得的固态电解质SE1:80mg投入到直径10mm的电池保护管内,以60MPa进行加压,从而形成了固态电解质层。在固态电解质层的一个面上以夹持该固态电解质层的方式配置上述中所获得的正极层叠体,在固态电解质层的另一面上以使活性物质层侧朝向固态电解质层的方式配置上述中所获得的负极层叠体,并且以60MPa的压力状态进行密封,从而制作了全固态电池评价池(全固态二次电池)。该全固态二次电池除了具有固态电解质层以外,还具有对各电极组合物层进行加压处理而形成的正极活性物质层及负极活性物质层。

[0545] 2. 循环特性试验

[0546] 使用ABE1024-5V0.1A-4充放电试验装置(商品名称,Electricfield Company制造)对上述中所制造的全固态电池评价池进行充放电试验,从而对循环特性进行了评价。详细内容如下。

[0547] 在以下条件1A下进行充放电,对全固态电池评价池进行了初始化。

[0548] (条件1A)

充电	恒流	0.1C、2.65V	终止
----	----	------------	----

[0549]

放电	恒流	0.1C、1.5V	终止
----	----	-----------	----

[0550] 将上述重复进行了3次。

[0551] 按照下述条件2A-1、条件2A-2及条件2A-3的顺序对初始化后的全固态电池评价池进行了充放电。

[0552] (条件2A-1)

充电	恒流恒压	0.5C、2.65V-0.1C	终止
----	------	-----------------	----

[0553]

放电	恒流	0.1C、1.5V	终止
----	----	-----------	----

[0554] (条件2A-2)

充电	恒流恒压	0.5C、2.65V-0.1C	终止
----	------	-----------------	----

[0555]

放电	恒流	0.5C、1.5V	终止
----	----	-----------	----

[0556] 将上述的充电及放电设为1个循环,进行49个循环的充放电。

[0557] (条件2A-3)

充电	恒流恒压	0.5C、2.65V-0.1C	终止
----	------	-----------------	----

[0558]

放电	恒流	0.1C、1.5V	终止
----	----	-----------	----

[0559] 放电容量维持率A(%) = (条件2A-3下的放电容量) \div (条件2A-1下的放电容量) \times

100,并且使用下述评价标准对放电容量维持率A进行了评价。放电容量维持率A越高,就越表示循环特性优异(循环寿命越长)。

[0560] --评价标准--

[0561] A:90%以上

[0562] B:85%以上且低于90%

[0563] C:80%以上且小于85%

[0564] D:70%以上且小于80%

[0565] E:50%以上且小于70%

[0566] F:小于50%

[0567] 3. 电池的电阻试验

[0568] 使用ABE1024-5V 0.1A-4充放电试验装置(商品名称,Electricfield Company制造)对上述中所制造的全固态电池评价池进行充放电试验,从而对电池的电阻进行了评价。详细内容如下。

[0569] 在以下条件1B下进行充放电,对全固态电池评价池进行了初始化。

[0570] (条件1B)

[0571] 充电 恒流 0.1C、2.65V 终止

[0571] 放电 恒流 0.1C、1.5V 终止

[0572] 将上述重复进行了3次。

[0573] 对初始化后的全固态电池评价池实施了下述条件2B及3B的充电及放电。

[0574] (条件2B)

[0575] 充电 恒流恒压 1C、2.65V-0.1C 终止

[0575] 放电 恒流 1C、1.5V 终止

[0576] (条件3B)

[0577] 充电 恒流恒压 1C、2.65V-0.1C 终止

[0577] 放电 恒流 3C、1.5V 终止

[0578] 放电容量维持率B(%) = (条件3B下的放电容量) ÷ (条件2B下的放电容量) × 100,并且使用下述评价标准对放电容量维持率B进行了评价。放电容量维持率B越高,就越表示电池的电阻低。

[0579] --评价标准--

[0580] A:96%以上

[0581] B:94%以上且小于96%

[0582] C:92%以上且小于94%

[0583] D:87%以上且小于92%

[0584] E:80%以上且小于87%

[0585] F:小于80%

[0586] [表6]

	固态电解质的中直径(N)	正极活性物质(LCO)的中直径(M)	M/N	孔隙率	电极弯曲
[0587] 实施例 1-1	7.8	10.5	1.3	B	A
实施例 1-2	4.9	7.3	1.5	B	A
实施例 1-3	4.9	10.5	2.1	B	B
实施例 1-4	4.0	10.5	2.6	A	B
实施例 1-5	2.2	5.1	2.3	A	A
实施例 1-6	2.2	8.5	3.9	A	B
比较例 1-1	1.8	10.5	5.8	C	D
比较例 1-2	5.2	5.1	1.0	D	D
比较例 1-3	7.8	5.1	0.7	D	D

[0588] [表7]

	固态电解质的中直径(N)	负极活性物质(LTO)的中直径(M)	M/N	孔隙率	电极弯曲
[0589] 实施例 2-1	0.7	2.2	3.1	A	A
实施例 2-2	0.9	2.2	2.4	A	A
实施例 2-3	1.8	5.2	2.9	A	B
实施例 2-4	2.2	5.2	2.4	A	B
实施例 2-5	3.5	5.2	1.5	B	B
实施例 2-6	1.8	2.2	1.2	B	B
比较例 2-1	0.7	0.8	1.1	D	C
比较例 2-2	0.9	0.8	0.9	D	C
比较例 2-3	3.5	0.8	0.2	D	C

[0590] [表8]

	固态电解质的中直径(N)	正极活性物质(LMO)的中直径(M)	M/N	孔隙率	电极弯曲
[0591] 实施例 3-1	4.9	13.1	2.7	B	A
实施例 3-2	7.8	13.1	1.7	B	B
实施例 3-3	2.2	5.2	2.4	A	A
实施例 3-4	4.0	5.3	1.3	B	B
实施例 3-5	1.8	5.2	2.9	A	A
比较例 3-1	2.2	13.1	6.0	C	D
比较例 3-2	4.9	5.2	1.1	C	D
比较例 3-3	7.8	5.2	0.7	D	D

[0592] [表9]

	固态电解质的中直径(N)	正极活性物质(NMC)的中直径(M)	M/N	孔隙率	电极弯曲
[0593] 实施例 4-1	1.1	2.3	2.1	A	A
实施例 4-2	1.8	2.3	1.3	B	A
实施例 4-3	1.1	4.9	4.5	B	B
实施例 4-4	1.8	4.9	2.7	B	A
实施例 4-5	0.5	2.3	4.6	B	B
比较例 4-1	0.5	4.9	9.8	C	D
比较例 4-2	1.1	1.0	0.9	D	C
比较例 4-3	1.8	1.0	0.6	D	C

[0594] 在表6~9中,各固态电解质及各活性物质的中直径的单位均为“ μm ”。

[0595] [表10]

电池	正极活性物质层	负极活性物质层	电阻评价	循环特性
[0596] 实施例20-01	实施例1-1	实施例2-6	B	C
实施例20-02	实施例1-1	实施例2-2	B	B
实施例20-03	实施例1-5	实施例2-3	A	B
实施例20-04	实施例1-4	实施例2-5	A	C
实施例20-05	实施例1-4	实施例2-1	A	A
实施例20-06	实施例1-5	实施例2-1	A	A
比较例20-01	比较例1-1	比较例2-1	E	E
比较例20-02	比较例1-2	比较例2-2	F	F

[0597] 如上述表6~9所示,在电极组合物中的活性物质的中直径M与固态电解质的中直径N不满足本发明中所规定的 $1.2 \leq M/N \leq 5.0$ 的情况下,无法制作具有孔隙率降低到本发明中所规定的特定范围的活性物质层的电极片,并且该电极片虽然孔隙率高,但是柔韧性也差。

[0598] 相对于此,通过将电极组合物中的活性物质与固态电解质的粒径比控制在本发明中所规定的范围内,能够制作孔隙率得到降低的电极片,而且,该电极片显示出优异的柔韧性。

[0599] 并且,如上述表10所示,具有孔隙率不在本发明中所规定的范围内的活性物质层的二次电池在1C放电及3C放电下的放电容量比低且相对高电阻,循环特性也差。

[0600] 相对于此,具有孔隙率在本发明中所规定的范围内的活性物质层的二次电池的电阻相对较低,其循环特性也优异。

[0601] 将本发明与其实施方式一起进行了说明,但是只要没有特别指定,则认为本发明不应被限定在说明中的任何细节中,且在不脱离所附的技术方案所示的发明的精神的范围内,应广泛地解释。

[0602] 本申请主张基于2022年6月1日于日本进行专利申请的日本专利申请2022-089967的优先权,在此,将这些作为参考并将其内容作为本说明书中记载的一部分编入本说明书中。

[0603] 符号说明

[0604] 1-负极集电体,2-负极活性物质层,3-固态电解质层,4-正极活性物质层,5-正极

集电体,6-工作部位,10-全固态锂离子二次电池。

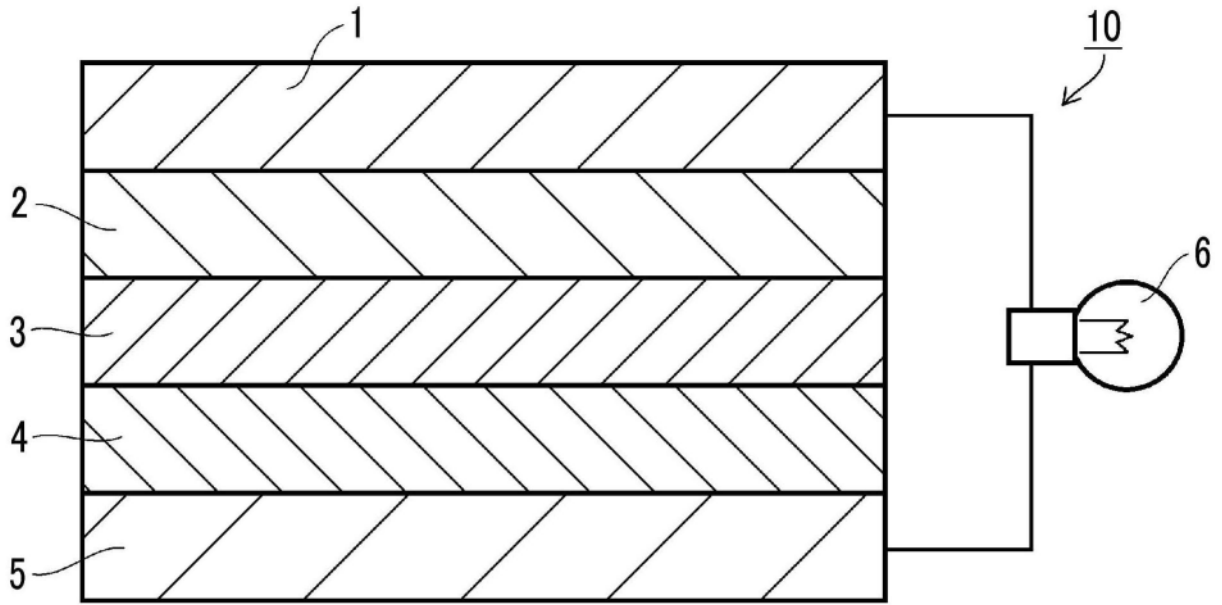


图1

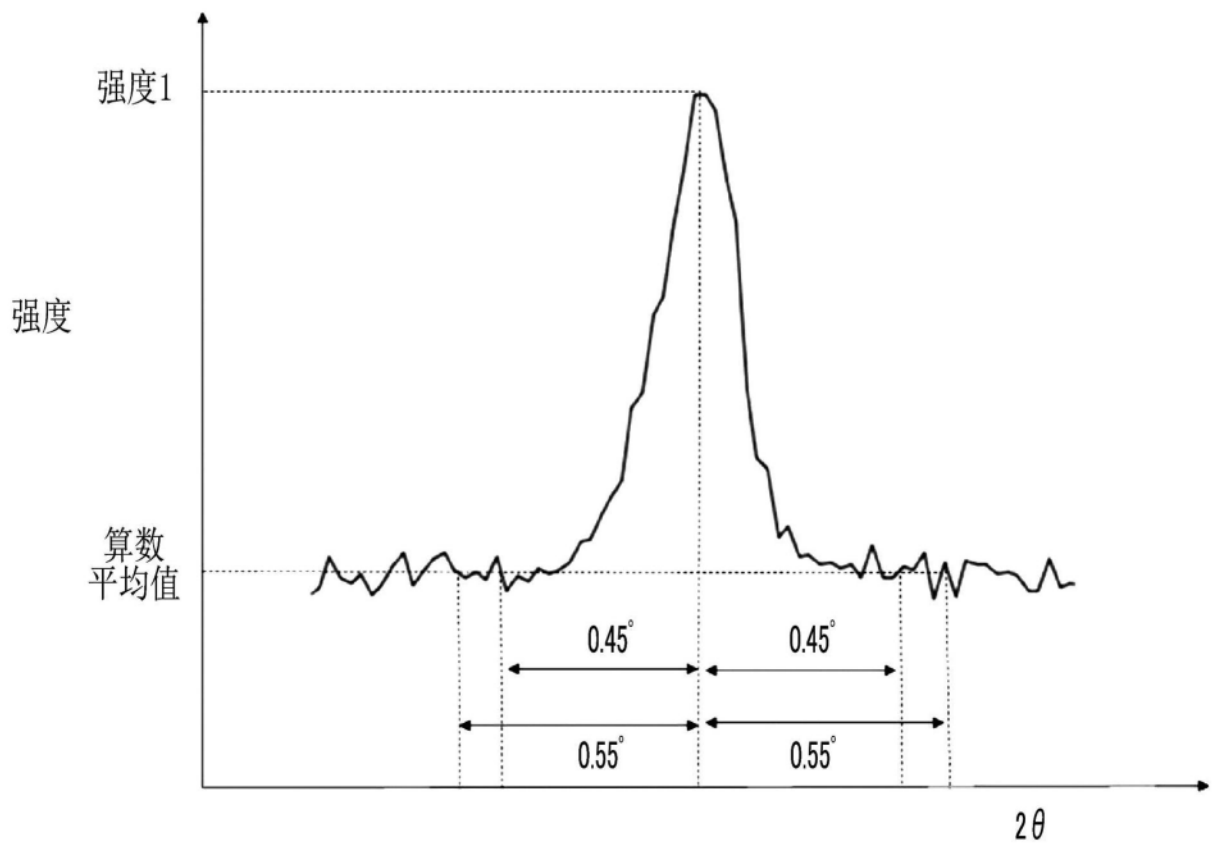


图2

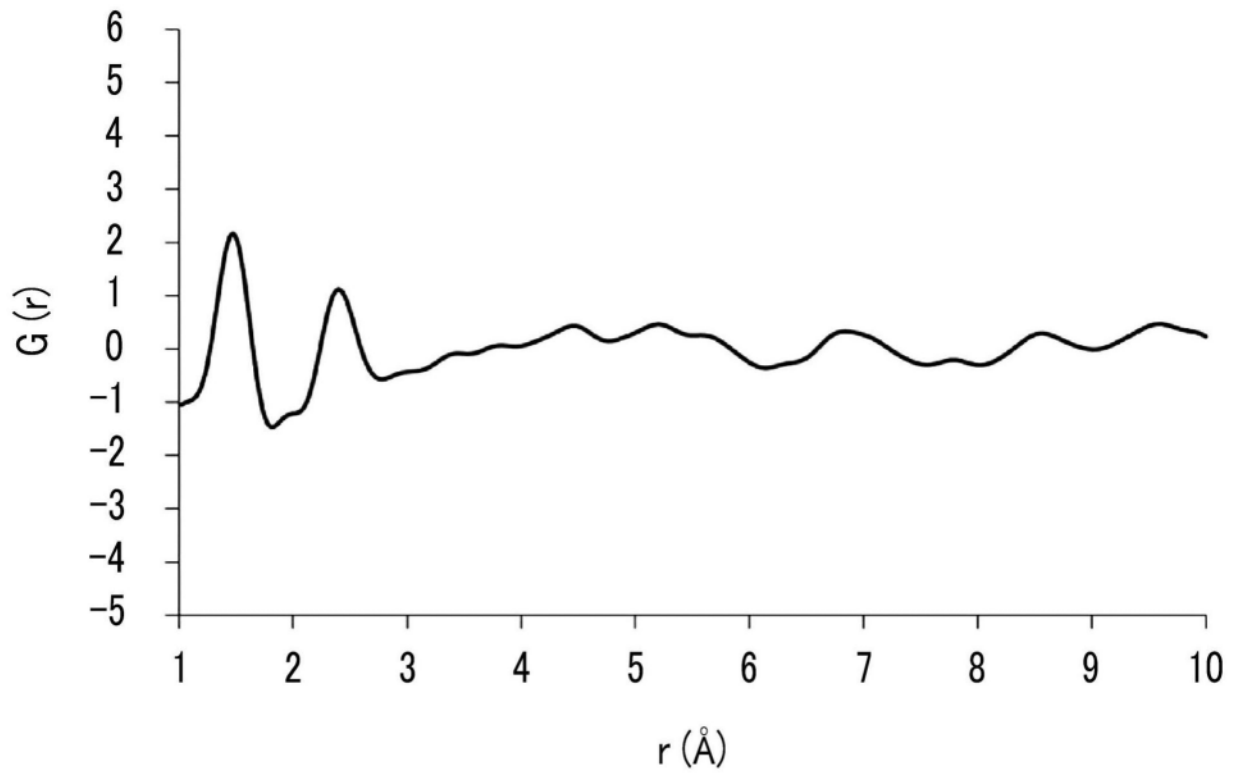


图3

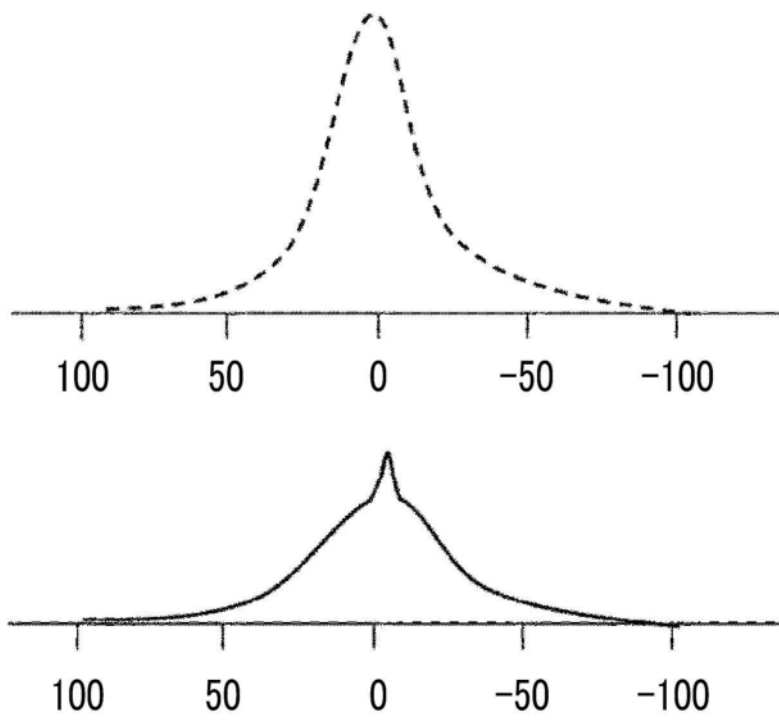


图4

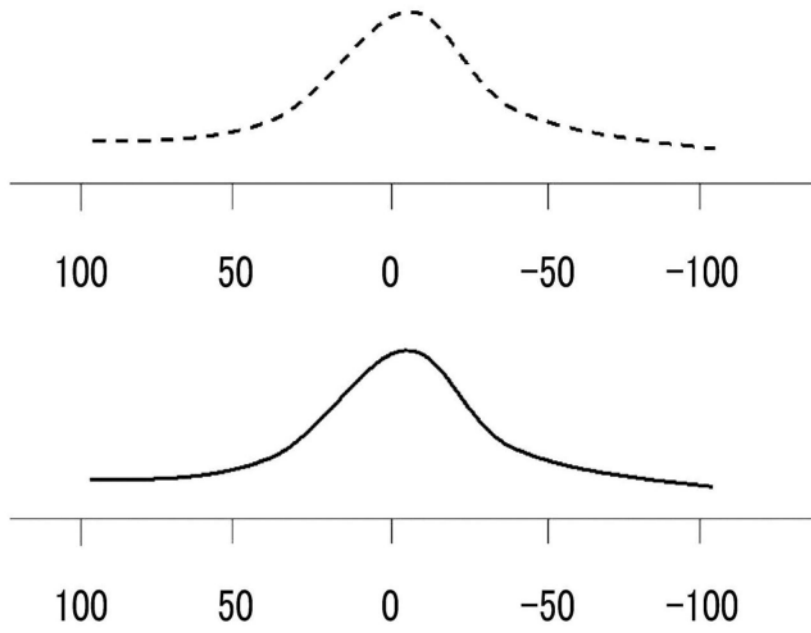


图5

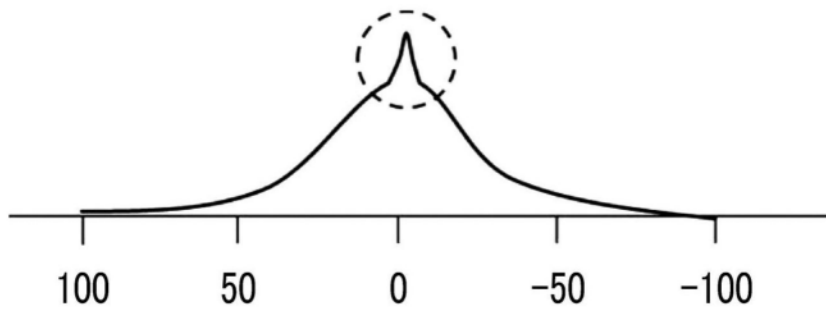


图6

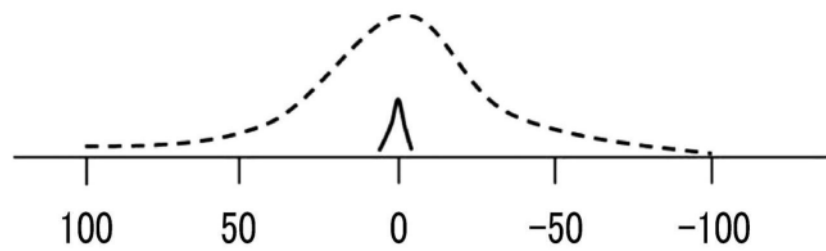


图7

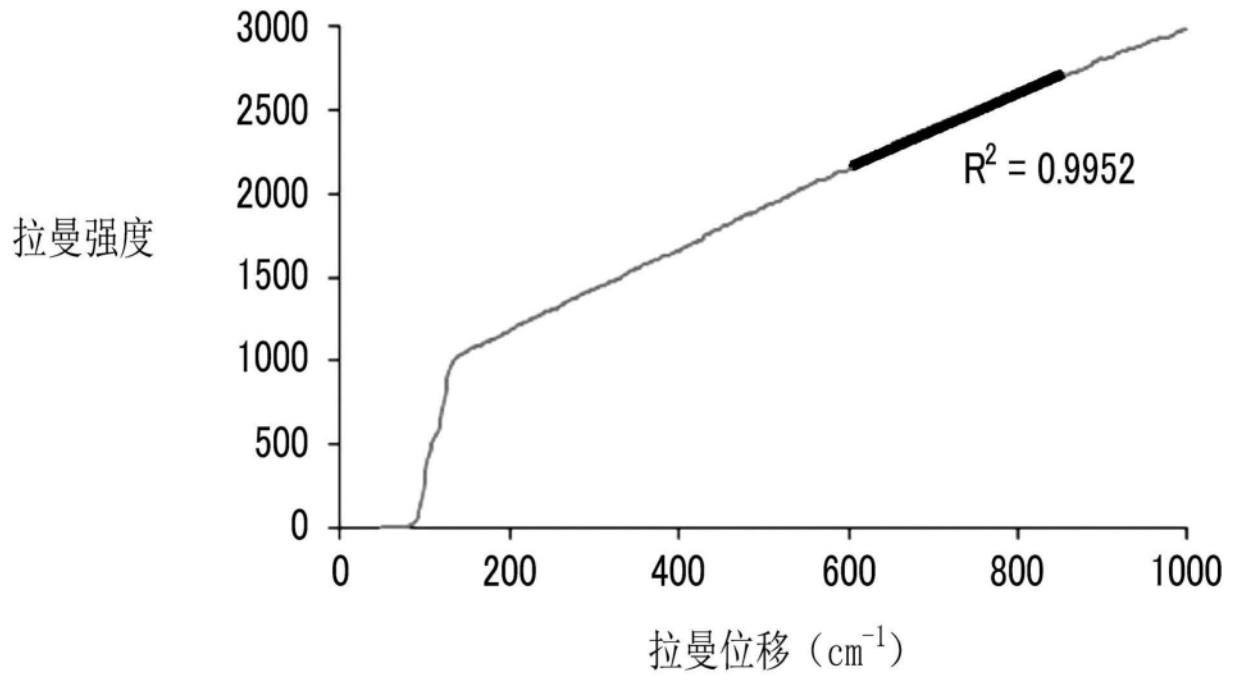


图8

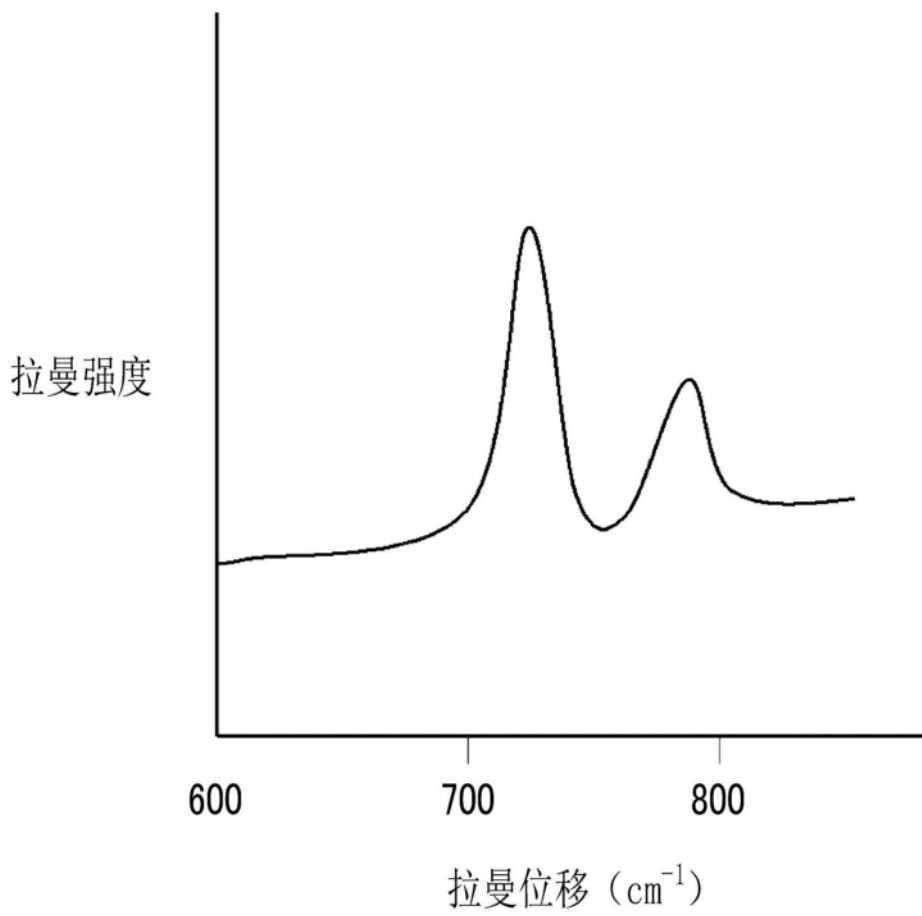


图9

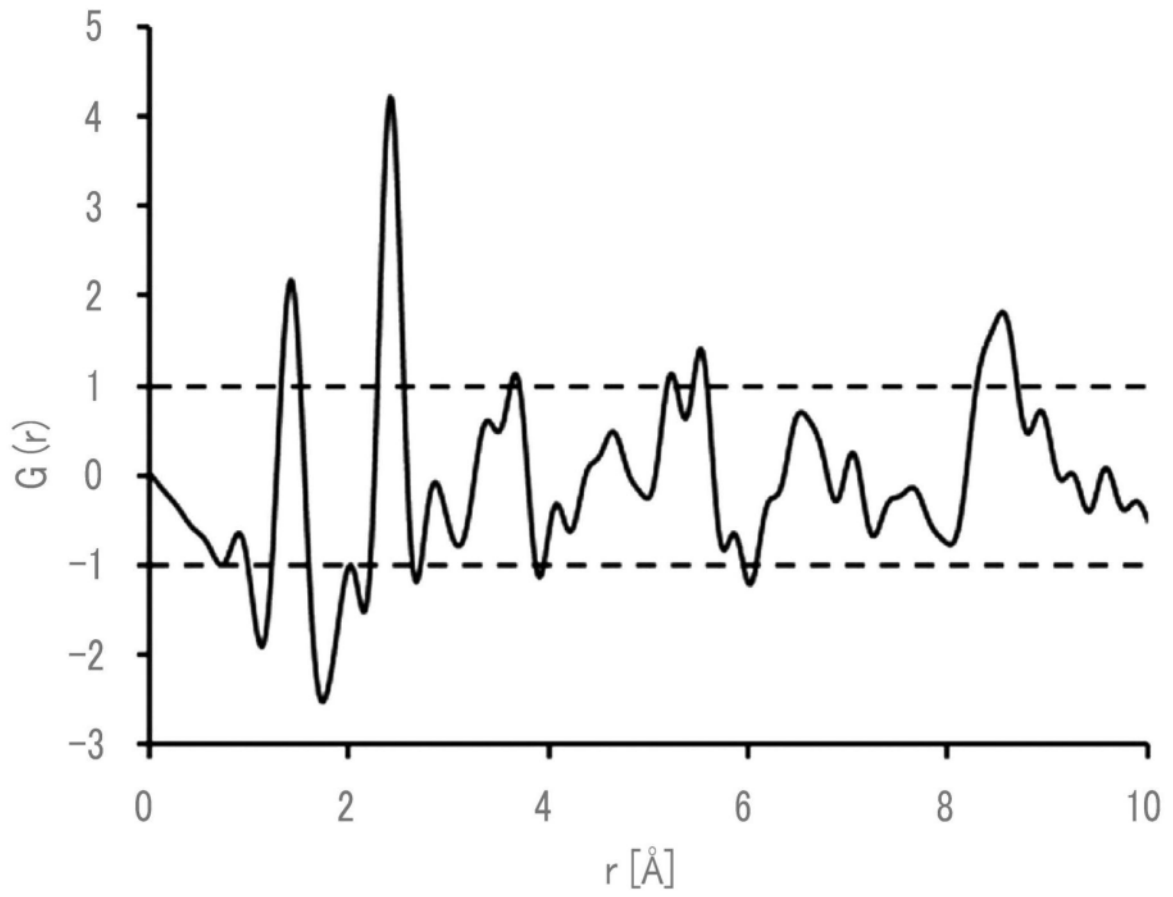


图10

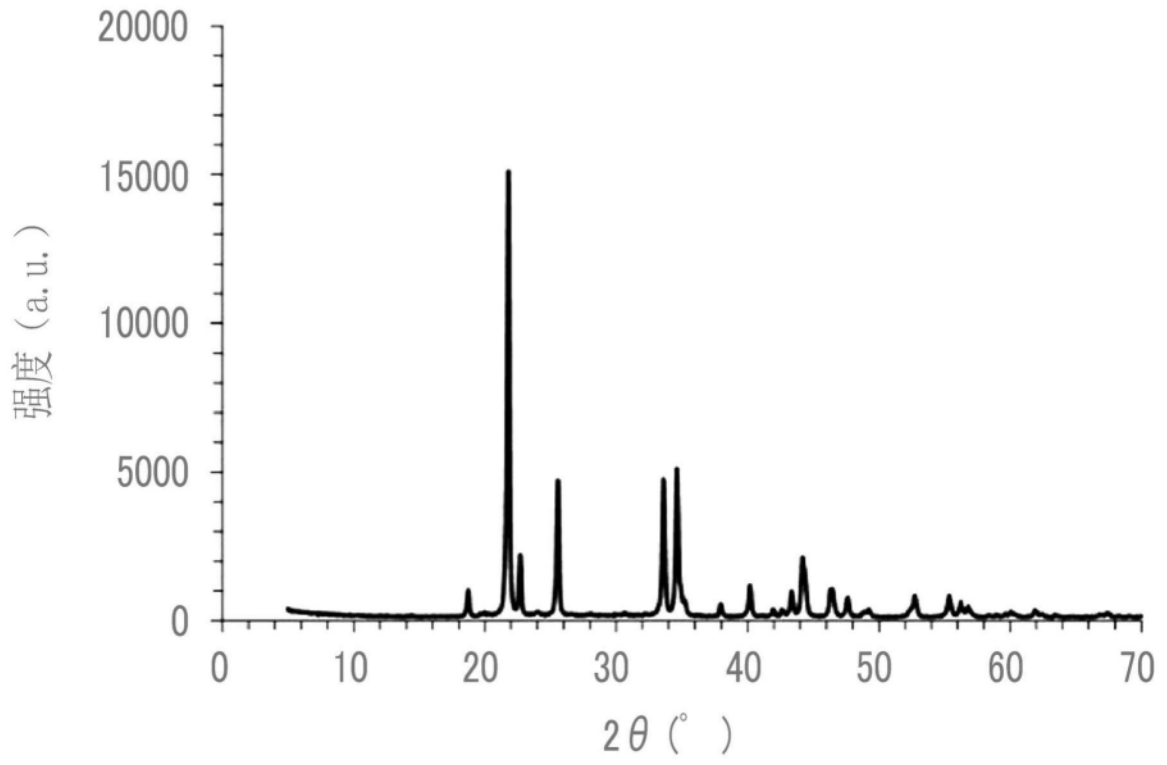


图11