



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201527218 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：103137263

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*C01G23/00 (2006.01)**C04B35/465 (2006.01)**C04B35/622 (2006.01)**H01B1/06 (2006.01)**H01B13/00 (2006.01)**H01M10/0562(2010.01)**H01M6/18 (2006.01)*

(30)優先權：2013/10/31

日本

2013-227435

(71)申請人：精工愛普生股份有限公司 (日本) SEIKO EPSON CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：橫山知史 YOKOYAMA, TOMOFUMI (JP)；寺岡努 TERAOKA, TSUTOMU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 25 頁

(54)名稱

固體電解質、固體電解質之製造方法及鋰離子電池

SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE, AND LITHIUM-ION BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種使晶界電阻降低而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。又，本發明提供一種顯示較高之總離子傳導率之高性能之固體電解質之製造方法、及包含此種固體電解質之鋰離子電池。

該固體電解質包含具有鋰離子傳導性之複數個粒子 P、及與粒子 P 接觸並介存於粒子 P 之間且以含有下述(a)(b)之非晶質作為形成材料之基質 M：

(a)鋰原子

(b)選自由硼、第 3 週期以下之 14 族元素、及第 3 週期以下之 15 族元素所組成之群中之 1 種以上元素之氧化物。

A solid electrolyte includes a plurality of particles having lithium ionic conductivity and a matrix which is interposed among the particles so as to be in contact with each of the particles and is formed from an amorphous material containing the following (a) and (b): (a) lithium atoms; and (b) an oxide of at least one element selected from the group consisting of boron, a Group 14 element in period 3 or lower, and a Group 15 element in period 3 or lower.

P . . . 粒子

M . . . 基質

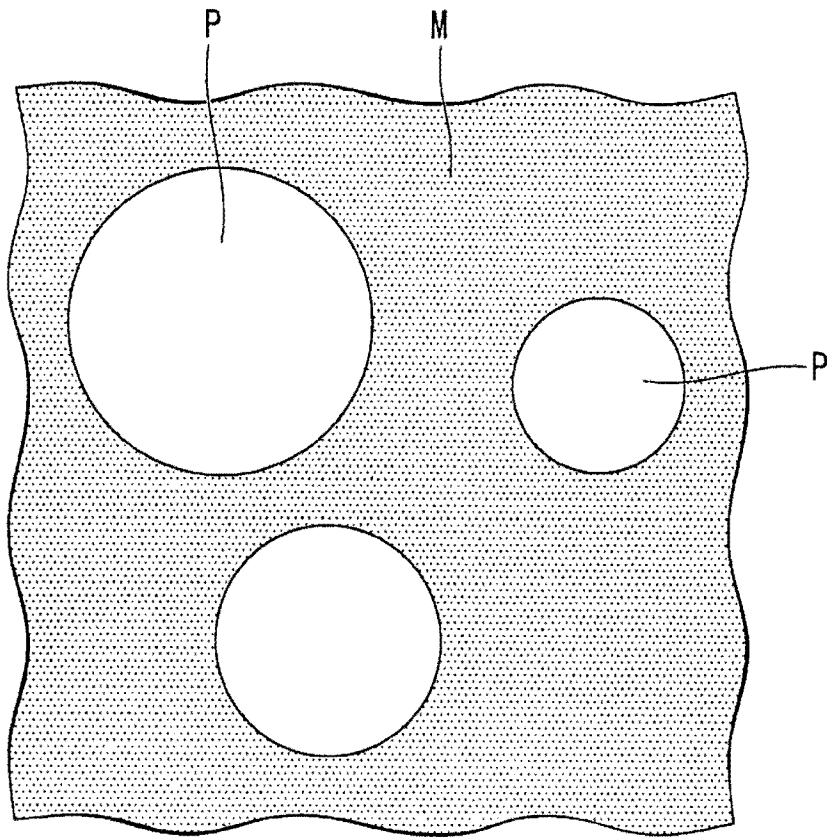


圖1

發明摘要

C01G23/00(2006.01)
C04B35/465(2006.01)
C04B35/622(2006.01)
H01B1/06(2006.01)
H01B13/00(2006.01)
H01M10/0562(2010.01)
H01M6/18(2006.01)

※ 申請案號：103137263

※ 申請日：103. 10. 28

※IPC 分類：C01G; H01M; H01B

【發明名稱】

固體電解質、固體電解質之製造方法及鋰離子電池

SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR PRODUCING SOLID
ELECTROLYTE, AND LITHIUM-ION BATTERY

【中文】

本發明提供一種使晶界電阻降低而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。又，本發明提供一種顯示較高之總離子傳導率之高性能之固體電解質之製造方法、及包含此種固體電解質之鋰離子電池。

該固體電解質包含具有鋰離子傳導性之複數個粒子P、及與粒子P接觸並介存於粒子P之間且以含有下述(a)(b)之非晶質作為形成材料之基質M：

(a)鋰原子

(b)選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之1種以上元素之氧化物。

【英文】

A solid electrolyte includes a plurality of particles having lithium ionic conductivity and a matrix which is interposed among the particles so as to be in contact with each of the particles and is formed from an amorphous material containing the following (a) and (b): (a) lithium atoms; and (b) an oxide of at least one element selected from the group consisting of boron, a Group 14 element in period 3 or lower, and a Group 15 element in period 3 or lower.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

P 粒子

M 基質

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

固體電解質、固體電解質之製造方法及鋰離子電池

SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR PRODUCING SOLID
ELECTROLYTE, AND LITHIUM-ION BATTERY

【技術領域】

本發明係關於一種固體電解質、固體電解質之製造方法及鋰離子電池。

【先前技術】

作為以可攜式資訊設備為首之眾多電氣設備之電源，使用有鋰電池(包含一次電池及二次電池)。其中，作為兼顧高能量密度及安全性之鋰電池，提案有對正、負極間之鋰傳導使用固體電解質之全固體型鋰電池(例如，參照專利文獻1)。

固體電解質由於不使用有機電解液便可對鋰離子進行傳導，不會產生電解液洩漏或因驅動發熱而引起之電解液之揮發等，故而作為安全性較高之材料而受到關注。

作為此種全固體型鋰電池所使用之固體電解質，鋰離子傳導性較高、絕緣性優異、且化學穩定性較高之氧化物系之固體電解質被廣泛知曉。作為此種氧化物，鈦酸鋁鋰系之材料具有值得大書特書之高鋰離子傳導率，期待將其應用於電池。

於此種固體電解質為粒子狀之形狀(以下，有時稱為固體電解質粒子)之情形時，多藉由壓縮成形並配合所需之形狀而成形。但，由於固體電解質粒子非常堅硬，故而所得之成形品中，固體電解質粒子彼此之接觸不充分，晶界電阻變高，容易使鋰離子傳導度變低。

作為降低晶界電阻之方法，已知有藉由將固體電解質粒子壓縮成形後於 1000°C 以上之高溫下燒結而使粒子彼此熔接之方法。但，就該方法而言，易因高熱而使組成產生變化，難以製造具有所需物性之固體電解質之成形體。

因此，作為用以降低固體電解質之晶界電阻之方法，正研究利用 SiO_2 被覆鈦酸鋰之粒子表面後於高溫下燒結之方法(例如，參照專利文獻2)。

另一方面，作為形成固體電解質之方法，存在採用使用有液相材料之合成系統、尤其是溶膠-凝膠法之情形。藉由溶膠-凝膠法，例如可製造鈦酸鋰(例如，參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2009-215130號公報

[專利文獻2]日本專利特開2011-529243號公報

[專利文獻3]日本專利特開2003-346895號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，上述方法中存在如下之問題。就專利文獻2之方法而言，利用 SiO_2 被覆固體電解質粒子之表面之操作較難。並且，因於高溫下進行煅燒而有如下之虞：鋰自所獲得之固體電解質揮發或與構成電極之材料發生反應，而使組成發生偏差，進而大量地形成異相。若為了抑制形成異相而降低煅燒溫度，則粒子彼此之界面不會充分地燒結，無法降低晶界電阻。

就專利文獻3之方法而言，由於產物形成均一層，故而難以控制所形成之固體電解質粒子之構造，從而難以獲得所需之物性。

本發明係有鑒於此種情況而完成者，其目的在於提供一種使晶

界電阻降低而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。又，本發明之目的之一併在於提供一種顯示較高之總離子傳導率之高性能之固體電解質之製造方法及包含此種固體電解質之鋰離子電池。

[解決問題之技術手段]

為解決上述課題，本發明之一態樣提供一種固體電解質，其包含具有鋰離子傳導性之複數個粒子、及與上述粒子接觸並介存於上述粒子之間且以含有下述(a)(b)之非晶質作為形成材料之基質：(a)鋰原子；(b)選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之1種以上元素之氧化物。

根據該構成，藉由利用具有鋰離子傳導性且軟化點溫度及熔點較低之基質連接粒子之間，可提供使晶界電阻降低而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。

於本發明之一態樣中，亦可設為上述粒子由上述非晶質所被覆之構成。

根據該構成，可製成基質良好地促進粒子間之離子傳導而離子傳導性優異之固體電解質。又，藉由使基質被覆粒子，可製成粒子彼此接觸，不產生顯示較高晶界電阻之部分之構造。

於本發明之一態樣中，亦可設為上述複數個粒子之間由上述非晶質所填充之構成。

根據該構成，可製成基質良好地促進粒子間之離子傳導而離子傳導性優異之固體電解質。

於本發明之一態樣中，亦可設為上述基質含有上述鋰原子及氧化矽之構成。

於本發明之一態樣中，亦可設為上述粒子以至少含有鋰原子之立方晶鈣鈦礦型之結晶質作為形成材料之構成。

此種結晶質可製成可對粒子期待較高之離子傳導性而顯示較高

之總離子傳導率之固體電解質。

又，本發明之一態樣提供一種固體電解質之製造方法，該製造方法包括如下步驟：利用含有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素之分散劑，對具有鋰離子傳導性之複數個粒子之表面進行表面改質；使經表面改質之上述粒子分散於含有鋰化合物之溶液中；自所獲得之分散液去除溶劑使其凝膠化；及對所獲得之凝膠進行熱處理。

根據該方法，藉由利用塗佈、含浸等任意簡便之方法將溶液配置於所需之材料表面，並進行凝膠化及熱處理，可於所需之材料表面容易地形成鋰離子傳導性優異之固體氧化物。

於本發明之一態樣中，亦可設為上述溶液含有矽酮化合物或聚磷酸之製造方法。

該等物質於進行凝膠化時亦殘存於凝膠中，進而，藉由熱處理變為構成基質之氧化物。若於溶液中含有該等化合物，則能夠容易地利用基質被覆粒子，又，利用基質填充粒子之間。

又，若於溶劑中含有該等化合物，則可抑制於凝膠化及熱處理中，溶劑佔有之空間急遽地丟失。因此，可製成填充密度更高之固體電解質。

又，本發明之一態樣提供一種鋰離子電池，其包含正極與負極、及夾於上述正極及上述負極間之固體電解質層，且上述固體電解質層以上述固體電解質作為形成材料。

根據該構成，可製成固體電解質層之總離子傳導率較高而具有高性能之鋰離子電池。

【圖式簡單說明】

圖1係本實施形態之固體電解質之模式圖。

圖2係表示本實施形態之固體電解質之製造方法之流程圖。

圖3係表示本實施形態之鋰離子電池之剖面圖。

圖4係表示實施例之測定結果之曲線圖。

【實施方式】

[固體電解質]

以下，一面參照圖1～圖3，一面對本實施形態之固體電解質及固體電解質之製造方法進行說明。再者，於以下所有圖式中，為使圖式易於觀察，

而使各構成要素之尺寸或比率等適當不同。

圖1係本實施形態之固體電解質之模式圖，且係固體電解質在任意位置之剖面圖。如圖所示，本實施形態之固體電解質包含以結晶質作為形成材料之複數個粒子P、及以非晶質作為形成材料之基質M。

粒子P具有鋰離子傳導性。粒子P亦可以立方晶鈣鈦礦型之結晶質作為形成材料。

構成粒子P之結晶質只要為以組成式 ABO_3 表示之複合氧化物即可。此處，式中，A及B為互不相同之金屬元素，A含有Li，進而含有選自由La、Mg、及Ba所組成之群中之1種以上元素，B為選自由Ti、Ta、Zr、及Al所組成之群中之1種以上元素。

此種結晶質可製成可對粒子P期待較高之離子傳導性而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。

作為本實施形態之粒子P，可使用 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 、及 $Li_2O-SiO_2-P_2O_5$ 等。

再者，作為粒子P，亦可為非晶質。

基質M為介存於粒子P間之區域，且以含有下述(a)(b)之非晶質作為形成材料：

(a)鋰原子

(b)選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之1種以上元素之氧化物。

所謂「第3週期以下之14族元素」，具體而言，為Si、Ge、Sn、及Pb。其中，較佳為Si。

所謂「第3週期以下之15族元素」，具體而言，為P、As、Sb、及Bi。其中，較佳為P。

此種基質M由於具有鋰離子傳導性，故而可作為離子傳導體而發揮功能。

較佳為基質M被覆粒子P之表面。藉此，可製成基質M良好地促進粒子P間之離子傳導而離子傳導性優異之固體電解質。又，藉由使基質M被覆粒子P，可製成粒子P彼此接觸，不產生顯示較高晶界電阻之部分之構造。

又，較佳為基質M填充複數個粒子P之間。藉此，可製成基質M良好地促進粒子P間之離子傳導而離子傳導性優異之固體電解質。

較佳為基質M例如含有鋰原子及氧化矽。

[固體電解質之製造方法]

圖2係表示本實施形態之固體電解質之製造方法之流程圖。以下，一併參照圖1，使用圖1所示之符號進行說明。

本實施形態之固體電解質之製造方法包括如下步驟：(1)利用含有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素之分散劑對具有鋰離子傳導性之複數個粒子之表面進行表面改質；(2)使經表面改質之上述粒子分散於含有鋰化合物之溶液中；(3)自所得之分散液去除溶劑使其凝膠化；(4)對所得之凝膠進行熱處理。

此處，對使用有機矽化合物作為分散劑之情況進行說明。

[1.表面改質步驟]

首先，利用含有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素之分散劑對具有鋰離子傳導性之複數個粒子之表面進行表面改質(步驟S1)。

作為分散劑，可列舉除具有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之1種以上元素以外，亦具有有機基、及可於粒子表面形成化學鍵之官能基之有機化合物。

作為有機基，可使用烷基或芳基。作為烷基，可使用直鏈狀、支鏈狀之任一種，但較佳為直鏈狀。作為烷基，可使用例如碳數6～20之直鏈狀之飽和烷基，可較佳地使用十八烷基。

作為芳基，可例示例如自如苯基、甲苯基之單環之芳香族化合物除去1個氫原子而獲得之基、自如萘基之複數環之芳香族化合物除去1個氫原子而獲得之基、及自具有噻吩環或吡啶環等之雜環式化合物除去1個氫原子而獲得之基。

作為「可於粒子表面形成化學鍵之官能基」，可列舉烷氧基、及鹵素原子。

作為具有此種基之分散劑，可較佳地使用有機硼化合物或有機矽化合物或有機磷化合物。具體而言，可列舉十八烷基三乙氧基矽烷、及十八烷基膦酸，較佳為十八烷基三乙氧基矽烷。

表面處理係藉由將粒子P及分散劑添加於分散介質中，並一面攪拌一面加熱而進行。分散介質只要為於表面處理中不與分散劑或粒子P發生反應者，則可使用各種分散介質。例如，可藉由將粒子P及十八烷基三乙氧基矽烷添加於正十六烷中，並於180℃下一面加熱一面攪拌而進行表面處理。

[2.分散步驟]

首先，繼而，使經表面改質之粒子分散於含有鋰化合物之溶液中(步驟S2)。

作為溶液中所含有之鋰化合物，可列舉： LiOH 、 LiF 、 LiBr 、 LiCl 、 LiNO_3 、及 Li_2SO_4 等無機鹽；

甲酸鋰(LiHCOO)、乙酸鋰(LiCH_3COO)、 $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_3$ 、檸檬酸鋰($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、 $\text{LiC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ 、及 $\text{LiC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ 等有機酸鹽；

甲基鋰(CH_3Li)、丁基鋰(LiC_4H_9)、及苯基鋰($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$)等有機鋰化合物；

及甲醇鋰(LiOCH_3)、乙醇鋰(LiOC_2H_5)、及丙醇鋰(LiOC_3H_7)等醇鋰等。

構成醇鋰之烷氧基可為直鏈狀，亦可分支。

作為「含有鋰化合物之溶液」之溶劑，可使用溶解鋰化合物之極性溶劑，可列舉如乙醇之醇。

又，於「含有鋰化合物之溶液」中，亦可溶解有含有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素之化合物。

[3.凝膠化步驟]

繼而，自所得之分散液去除溶劑使其凝膠化(步驟S3)。

例如，藉由將前驅物溶液加熱至 140°C 並保持1小時，而獲得透明之凝膠。

再者，本步驟亦可與後續之熱處理步驟連續地進行。

[4.熱處理步驟]

繼而，對所得之凝膠進行熱處理，獲得固體氧化物(步驟S4)。

藉由進行熱處理，而由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素產生各元素之氧化物，從而成為基質M。又，由於凝膠中含有源自鋰化合物之鋰原子，故而與不含鋰化合物之情形相比，會於較低溫度下使氧化物玻璃化(非晶質化)。

例如，已知有於製造玻璃時為降低凝固點而添加鈣之技術。

但，若為獲得相同之效果而於本發明之基質M中添加鈉、鈣等，則因「混合鹼效應(mixed-alkali effect)」，鋰離子傳導性降低，而使作為固體電解質之性能降低。因此，期望可於低溫下進行熱處理而於基質M中添加鈉、鈣等之方法不能採用。

相對於此，本實施形態之基質M由於添加有鋰化合物，故而能夠於不產生上述競爭性抑制之情況下使基質M於低溫下玻璃化(非晶質化)。

又，基質M中所含有之鋰原子有助於鋰離子之傳導。

因此，如此而得之基質M能夠較佳地對鋰離子進行傳導，進而於較先前低之溫度下非晶質化。

熱處理溫度為高於溶液中所含之鋰化合物之熔融熱分解溫度，且低於鋰原子與基質M之反應起始溫度之溫度即可。

例如，於使用硝酸鋰(LiNO_3)作為鋰化合物之情形時，由於 LiNO_3 之熔融熱分解溫度為 400°C ，故而只要於高於 400°C 之溫度下進行熱處理即可。

又，若為低於鋰化合物之熔融熱分解溫度之程度之較低溫度，則粒子P表面之分散劑不會充分氧化，而無法用作作為有機化合物之分散劑，且易殘存於粒子P之表面。此種情形時，由於會於粒子P之表面產生高電阻之有機物層，故而欠佳。

又，於基質M中所含有之14族元素之元素之氧化物為氧化矽之情形時，由於 LiNO_3 與氧化矽發生反應而產生鋰離子傳導性較小之矽酸鋰之溫度為 450°C 以上，故而只要於未達 450°C 下進行熱處理即可。

再者，於使通常所知之電極活性物質與作為固體電解質而使用之氧化物進行固相反應時，必需 800°C 以上之溫度。因此，於以上述溫度進行之熱處理中，即便與電極活性物質接觸，產生固相反應之虞亦非常小。因此，可降低晶界電阻，且抑制如高溫燒結之弊害。

如此，獲得包含結晶質之粒子P、及介存於粒子P間之非晶質之基質M之固體電解質。

於本實施形態之固體氧化物之製造方法中，如上所述，藉由利用分散劑對粒子P之表面進行處理，並對經分散之分散液進行凝膠化且進行熱處理，可較佳地製造包含結晶質之粒子P及非晶質之基質M之固體氧化物。

進而，由於對粒子P之表面進行改質之分散劑中含有作為基質M之成分之選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素，故而可使熱處理後所產生之基質M與粒子P良好地結合，而降低界面之電阻。

因此，例如藉由利用塗佈、含浸等任意簡便之方法將溶液配置於所需之材料表面，並進行凝膠化及熱處理，可於所需之材料表面容易地形成鋰離子傳導性優異之固體氧化物。

根據如以上之構成之固體電解質，可提供使晶界電阻降低而顯示較高之總離子傳導率之固體電解質。

又，根據如以上之構成之固體電解質之製造方法，可容易地製造顯示較高之總離子傳導率之高性能之固體電解質。

再者，於本實施形態中，作為「含有鋰化合物之溶液」之溶劑，僅例示了極性溶劑，亦可進而含有矽酮化合物或聚磷酸。

該等物質於進行凝膠化時亦殘存於凝膠中，進而藉由熱處理而成為構成基質M之氧化物。若於溶液中含有該等化合物，則能夠容易地利用基質M被覆粒子P，又，利用基質M填充粒子P之間。

又，若於溶劑中含有該等化合物，則可抑制於凝膠化及熱處理中，溶劑佔有之空間急遽地丟失。因此，可製成填充密度更高之固體電解質。進而，矽酮化合物於熱處理前後體積變化較小，故而所得之固體電解質不易破損，從而較佳。

又，作為粒子P，亦能夠使用 B_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、及過渡金屬氧化物等氧化物微粒子或複氧化物之至少1種以上。

[鋰離子電池]

其次，對本實施形態之鋰離子電池進行說明。圖3係表示本實施形態之鋰離子電池之剖面圖。

圖3所示之鋰離子電池100成為依序積層有集電體1、活性物質層2、固體電解質層3、及電極4之構成。固體電解質層3使用上述固體電解質作為形成材料。

作為集電體1之形成材料，可列舉選自由銅(Cu)、鎂(Mg)、鈦(Ti)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鋅(Zn)、鋁(Al)、鍺(Ge)、銦(In)、金(Au)、鉑(Pt)、銀(Ag)及鈀(Pd)所組成之群中之1種金屬(金屬單質)、或含有選自該群中之2種以上金屬元素之合金等。

集電體1之形狀可採用板狀、箔狀、及網狀等。集電體1之表面可平滑，亦可形成有凹凸。

活性物質層2於在鋰離子電池100中將集電體1使用於正極側之情形與在鋰離子電池100中將集電體1使用於負極側之情形時形成材料不同。

於將集電體1使用於正極側之情形時，作為活性物質層2之形成材料，可使用作為正極活性物質而通常所知之物質。作為此種物質，可列舉例如鋰複氧化物。

作為鋰複氧化物，例如可列舉 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_3$ 、 $LiFePO_4$ 、 $Li_2FeP_2O_7$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiFeBO_3$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 Li_2CuO_2 、 $LiFeF_3$ 、 Li_2FeSiO_4 、及 Li_2MnSiO_4 等。又，該等鋰複氧化物之結晶內之一部分原子經其他過渡金屬、典型金屬、鹼金屬、鹼稀土類、鑼系元素、硫屬化物、及鹵素等取代之固溶體亦可用作正極活性物質。

於將集電體1使用於負極側之情形時，作為活性物質層2之形成材料，可使用作為負極活性物質而通常所知之物質。

作為負極活性物質，可列舉矽-錳合金(Si-Mn)、矽-鈷合金(Si-Co)、矽-鎳合金(Si-Ni)、五氧化二銱(Nb_2O_5)、五氧化二釩(V_2O_5)、氧化鈦(TiO_2)、氧化銦(In_2O_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化錫(SnO_2)、氧化鎳(NiO)、添加有錫(Sn)之氧化銦(ITO)、添加有鋁(Al)之氧化鋅(AZO)、添加有鎵(Ga)之氧化鋅(GZO)、添加有銻(Sb)之氧化錫(ATO)、添加有氟(F)之氧化錫(FTO)、碳材料、於碳材料之層間插入鋰離子之物質、 TiO_2 之銳鈦礦相、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等鋰複氧化物、及Li金屬等。

將集電體1使用於正極側之情形時，電極4成為負極。此情形時，可選擇鋁作為集電體1之形成材料，選擇鋰作為電極4之形成材料。

此種鋰離子電池100可以如下方式製造。

首先，準備於表面形成有活性物質層2之集電體1，藉由於活性物質層2之表面塗佈上述前驅物溶液且對前驅物溶液進行凝膠化及熱處理，而容易地於活性物質層2之表面形成鋰離子傳導性優異之固體電解質層3。

此時，用以獲得固體電解質層3之熱處理溫度如上所述較佳為 540°C 以上 800°C 以下。若於此種溫度範圍內進行熱處理，則不會有構成活性物質層2之物質與於熱處理下產生之固體氧化物反應而形成異相之情況，可容易地形成所需之固體電解質層。

繼而，於固體電解質層3之表面形成電極4。藉此，可容易地製造鋰離子電池100。

作為鋰離子電池100之製造方法，除此之外，亦可分別製造於活性物質層2之表面形成有固體電解質層之構件、及於電極4之表面形成有固體電解質層之構件後，使各構件之固體電解質層彼此貼合。

根據此種鋰離子電池，可製成固體電解質層之總離子傳導率較高而具有高性能之鋰離子電池。

以上，一面參照隨附圖式一面對本發明之較佳之實施形態例進行了說明，但當然本發明不限定於相關之例。於上述例中所示之各構成構件之各種形狀或組合等為一例，能夠在不脫離本發明之主旨之範圍內基於設計要求等進行各種變更。

於上述實施形態中，對將本發明之氧化物粒子用作鋰離子電池之固體電解質層之形成材料之情況進行了說明，但本發明不限於此，例如亦能夠用作鋰空氣電池之固體電解質層之形成材料。

[實施例]

以下藉由實施例對本發明進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

(實施例1)

使用行星型球磨機將 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (高純度化學)粉碎，而調整體積分率之中徑為200 nm之粒子。

繼而，於正十六烷10 ml中添加 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 之粒子1 g、及十八烷基三乙氧基矽烷(AZmax)0.05 g，使用附加熱板之磁力攪拌器一面以300 rpm攪拌一面於180℃下加熱2小時。

繼而，使用冷卻至10℃之離心分離機，以15000 rpm進行10分鐘離心分離，而使粒子沈澱。將上清液去除之後，再次使粒子分散於10 ml之正十六烷中，再於相同條件下進行離心分離。將上清液去除，並使所得之沈澱物分散於正十六烷10 ml中，從而獲得經過表面處理之粒子之分散液。

繼而，對所得之分散液10 ml混合四乙氧基矽烷(高純度化學)0.28 g。又，使 LiNO_3 (關東化學)0.138 g於2 ml之乙醇中溶解，將所得之溶液亦添加於相同分散液中。

繼而，藉由將所得之分散液在大氣中於450℃下加熱1小時，而獲得白色之固形物。

利用瑪瑙鉢將所得之產物粉碎後，將粉碎物100 mg填充於內徑10 mm之打粒鑄模(pellet dies)中，以624 MPa之壓力進行壓製，藉此獲得厚度為0.5 mm之錠劑型顆粒物。藉由將所得之顆粒物在大氣環境中於450℃下煅燒4小時，而獲得固體電解質之成形體。

(實施例2)

除使用參照非專利文獻(Electrochemical and Solid-State Letters, 15(3)A37-A39(2012))而合成之 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 微粒子作為粒子以外，與實施例1同樣地獲得固體電解質之成形體。

(比較例1)

除使用中徑為200 nm之 SiO_2 (Sigma-Aldrich公司製造)作為粒子以外，與實施例1同樣地獲得固體電解質之成形體。

(比較例2)

除使用中徑為200 nm之 TiO_2 (Sigma-Aldrich公司製造)作為粒子以外，與實施例1同樣地獲得固體電解質之成形體。

(離子傳導率之測量)

藉由濺鍍於所得之固體電解質之成形體之表面形成Pt電極，並使用交流阻抗分析儀(1620型，Solartron公司製造)對離子傳導率進行分析。

將測定結果示於下述表1。

[表1]

	微粒子	總離子傳導率(S/cm)
實施例1	$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$	2.4×10^{-4}
實施例2	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	9.4×10^{-5}
比較例1	SiO_2	8.3×10^{-6}
比較例2	TiO_2	1.9×10^{-5}



根據測定之結果可知，實施例1、2顯示高於比較例1、2之總離子傳導率，作為固體電解質較佳。

(實施例3)

使用十八烷基三乙氧基矽烷0.28 g，且添加矽酮(KF-96-10cs，Shin-Etsu Silicones)4 ml、及茚滿3 ml代替四乙氧基矽烷(高純度化學)0.28 g，除此以外，與實施例1同樣地獲得固體電解質之成形體。

與實施例1同樣地對所得之固體電解質之成形體之離子傳導率進行測定，結果總離子傳導率為 2.1×10^{-4} S/cm。

(比較例3)

除不添加LiNO₃以外，與實施例1同樣地獲得固體電解質之成形體。

與實施例1同樣地對所得之固體電解質之成形體之離子傳導率進行測定，結果總離子傳導率為 3.4×10^{-6} S/cm。

圖4係對實施例1及比較例3之固體電解質進行測定所得之交流阻抗光譜之尼奎斯特圖(Nyquist plot)。圖中，橫軸表示實數之阻抗(單位：Ω)，橫軸表示虛數之阻抗(單位：Ω)。又，圖中實線表示實施例1之結果，虛線表示比較例3之結果。

如圖所示，可知兩者皆於高頻率區域確認有Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃之塊體離子傳導成分與基質之塊體離子傳導成分之總和，但於基質中不含含有鋰化合物之比較例3中，體電阻顯著增大。

根據以上之結果，可確認本發明有用。

【符號說明】

- 1 集電體
- 2 活性物質層
- 3 固體電解質層
- 4 電極

100	鋰離子電池
M	基質
P	粒子

申請專利範圍

1. 一種固體電解質，其包含具有鋰離子傳導性之複數個粒子、及與上述複數個粒子各者接觸且以含有下述(a)(b)之非晶質作為形成材料之基質：
 - (a)鋰原子
 - (b)選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之1種以上元素之氧化物。
2. 如請求項1之固體電解質，其中上述複數個粒子各者係由上述非晶質所被覆。
3. 如請求項1或2之固體電解質，其中上述複數個粒子各者之間由上述非晶質所填充。
4. 如請求項1至3中任一項之固體電解質，其中上述基質含有上述鋰原子及氧化矽。
5. 如請求項1至4中任一項之固體電解質，其中上述複數個粒子各者係以至少含有鋰原子之立方晶鈣鈦礦型之結晶質作為形成材料。
6. 一種固體電解質之製造方法，其包括如下步驟：

利用含有選自由硼、第3週期以下之14族元素、及第3週期以下之15族元素所組成之群中之元素之分散劑對具有鋰離子傳導性之複數個粒子之各者表面進行表面改質；

使經表面改質之上述複數個粒子分散於含有鋰化合物之溶液中；

自所獲得之分散液去除溶劑使其凝膠化；及

對所獲得之凝膠進行熱處理。
7. 如請求項6之固體電解質之製造方法，其中上述溶液含有矽酮化

合物或聚磷酸。

8. 一種鋰離子電池，其包括正極與負極、及夾於上述正極及上述負極間之固體電解質層，且

上述固體電解質層係以如請求項1至5中任一項之固體電解質作為形成材料。

圖式

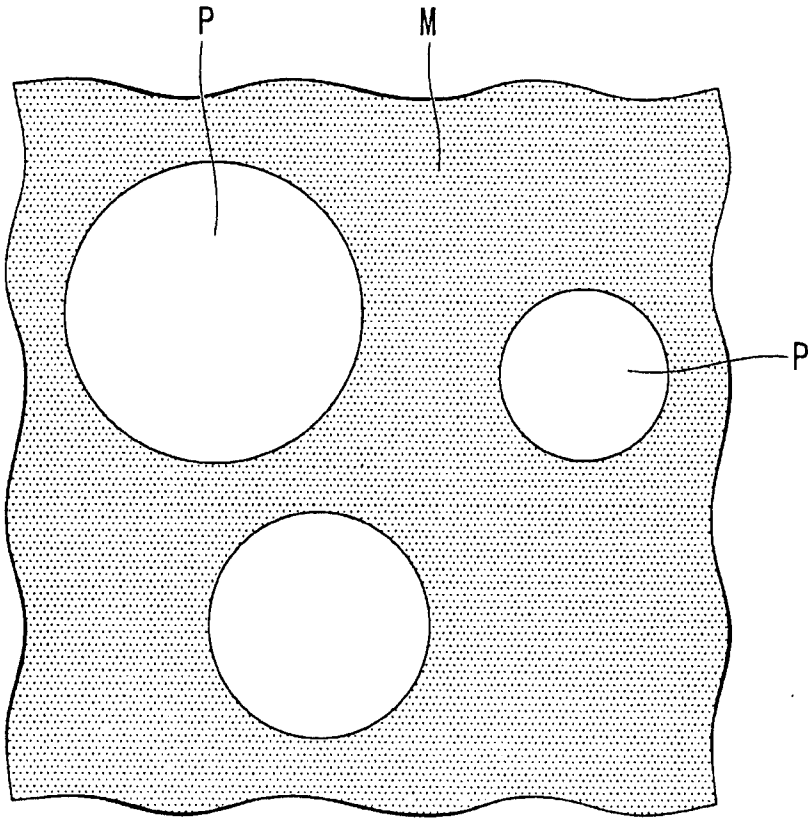


圖1

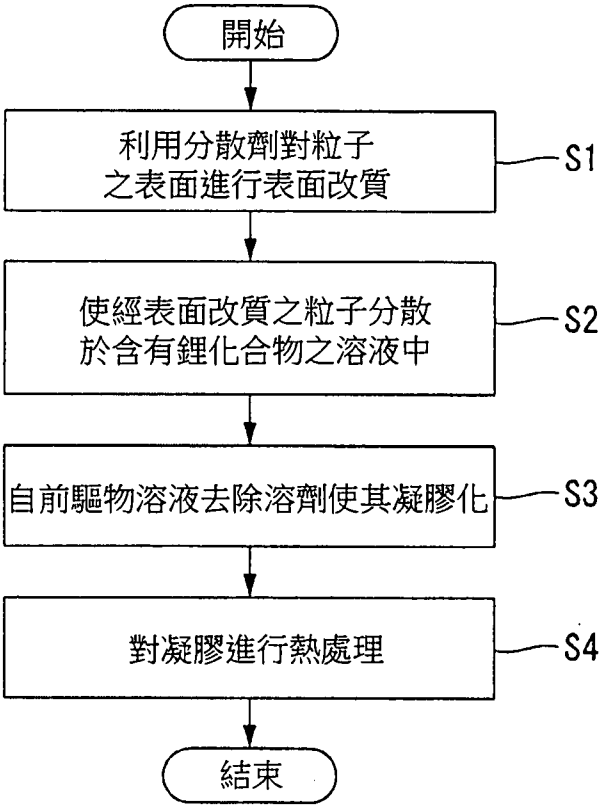


圖2

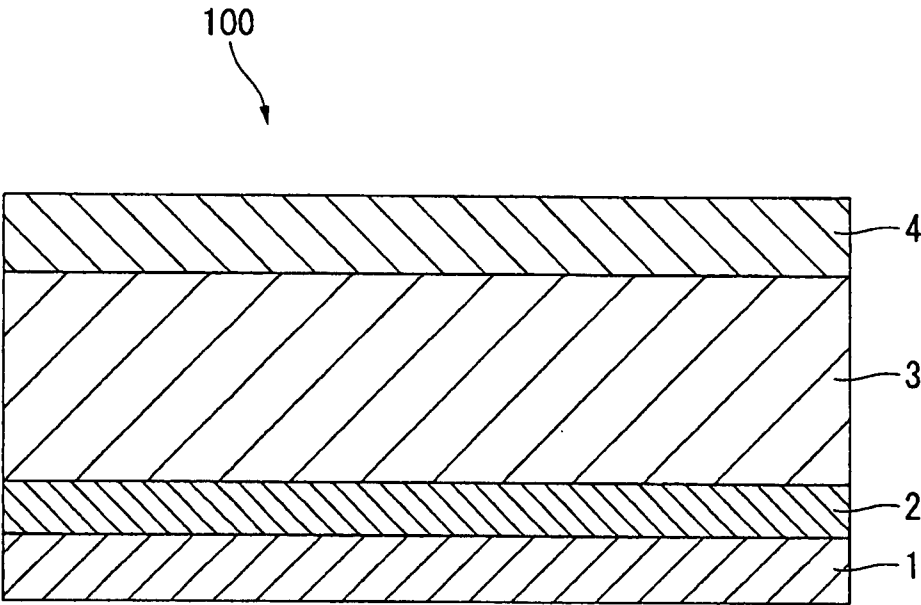


圖3

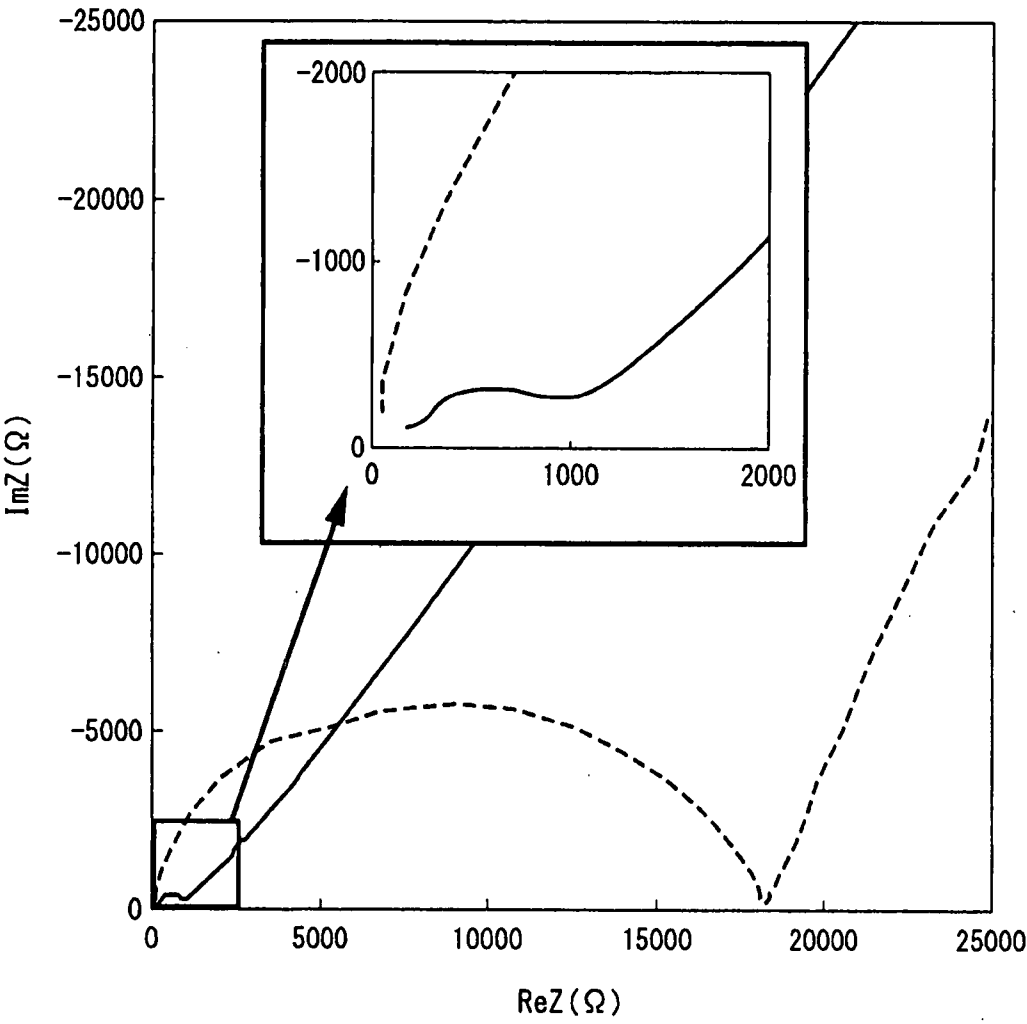


圖4