(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118369800 A
(43)申请公布日 2024.07.19

(21)申请号 202280081965.0
(22)申请日 2022.11.15
(30)优先权数据
2021-202389 2021.12.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/000634 2022.11.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/111680 JA 2023.06.22
(71)申请人 日产自动车株式会社
地址 日本
(72)发明人 吉野和宙 斋藤直人 高田晴美
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)
H01M 10/0585(2006.01)

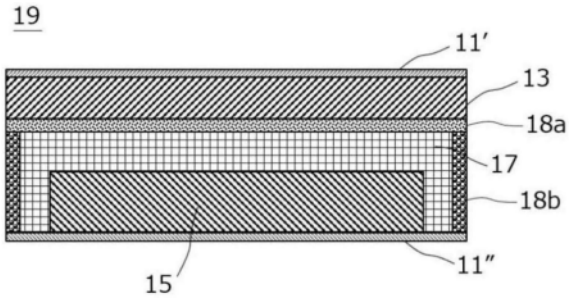
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(54)发明名称

锂二次电池

(57)摘要

提供:锂析出型的锂二次电池中能更可靠地抑制枝晶的生长的方案。[解决方案]具备锂析出型的发电元件的锂二次电池中,在固体电解质层与负极集电体相对的面的负极集电体侧、且正极活性物质层与负极集电体相对的区域设置具有锂离子传导性且抑制锂金属与固体电解质的反应的离子传导性反应抑制层,并且以与固体电解质层的外周的至少一部分相邻的方式设置抑制锂离子的透过的离子透过抑制层。



CN 118369800 A

1.一种锂二次电池,其具备发电元件,所述发电元件具有:

正极,其是含有能吸储释放锂离子的正极活性物质的正极活性物质层配置于正极集电体的表面而成的;

负极,其具有负极集电体,且充电时锂金属在所述负极集电体上析出;和,

固体电解质层,其夹设于所述正极和所述负极之间,且含有固体电解质,

在所述固体电解质层与所述负极集电体相对的主表面的、所述正极活性物质层与所述负极集电体相对的区域的至少一部分,设有具有锂离子传导性且抑制所述锂金属与所述固体电解质的反应的离子传导性反应抑制层,

以与所述固体电解质层的外周的至少一部分相邻的方式,设有抑制锂离子的透过的离子透过抑制层。

2.根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述固体电解质层以覆盖所述正极活性物质层的外周的至少一部分的方式延伸。

3.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子透过抑制层与所述正极活性物质层的外周的至少一部分进一步相邻。

4.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子传导性反应抑制层以覆盖所述固体电解质层的外周的至少一部分的方式延伸。

5.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子传导性反应抑制层的构成材料的锂离子传导率为所述离子透过抑制层的构成材料的锂离子传导率的100倍以上。

6.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子透过抑制层的构成材料的25℃下的锂离子传导率为1×10^{-5}[S/cm]以下。

7.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子传导性反应抑制层包含具有锂离子传导性的第1纳米颗粒,所述离子透过抑制层包含不具有锂离子传导性的第2纳米颗粒。

8.根据权利要求7所述的锂二次电池,其中,所述第1纳米颗粒的平均粒径为60nm以下,所述第2纳米颗粒的平均粒径为40nm以下。

9.根据权利要求8所述的锂二次电池,其中,所述第1纳米颗粒包含选自由碳、金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡和锌组成的组中的1种或2种以上的元素。

10.根据权利要求8所述的锂二次电池,其中,所述第2纳米颗粒包含金属的氧化物或氮化物。

11.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述离子传导性反应抑制层设置于包含所述区域整体的区域,遍及所述固体电解质层的整个外周地设有所述离子透过抑制层。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,关于在电解质中使用了氧化物系、硫化物系的固体电解质的全固态锂二次电池的研究开发正盛行。固体电解质是以能够在固体中进行离子传导的离子传导体为主体而构成的材料。因此,在全固态锂二次电池中,原理上不会产生如以往的液系锂离子二次电池那样由可燃性的有机电解液引起的各种问题。另外,通常使用高电位、大容量的正极材料、大容量的负极材料时,能够谋求电池的输出密度和能量密度的大幅提高。

[0003] 以往,作为全固态锂二次电池的一种,已知有在充电过程中使锂金属在负极集电体上析出的所谓锂析出型的电池(例如,参照美国专利申请公开第2019/0157723号说明书)。在这样的锂析出型的全固态锂二次电池的充电过程中,锂金属在固体电解质层与负极集电体之间析出。在美国专利申请公开第2019/0157723号说明书中,公开了在构成锂二次电池的发电元件的负极集电体与固体电解质层之间配置由非晶碳、硅、银、锡、铝、铋等细粒构成的细粒层的技术。根据美国专利申请公开第2019/0157723号说明书,通过设为这样的构成,在充电时锂金属在上述细粒层与负极集电体之间析出时,该细粒层发挥针对锂金属层的保护层的作用,并且抑制枝晶从锂金属层生长,结果防止锂二次电池的短路、由此引起的容量的降低等。

发明内容

[0004] 发明要解决的问题

[0005] 然而,根据本发明的发明人的研究,证实了即使使用美国专利申请公开第2019/0157723号说明书中记载的技术,有时也依然无法防止枝晶的生长。

[0006] 因此,本发明的目的在于,提供一种在锂析出型的锂二次电池中能够更可靠地抑制枝晶生长的手段。

[0007] 用于解决问题的方案

[0008] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究。其结果发现,在具备锂析出型的发电元件的锂二次电池中,通过在固体电解质层与负极集电体相对的面的负极集电体侧且是正极活性物质层与负极集电体相对的区域,设置具有锂离子传导性且抑制锂金属与固体电解质的反应的离子传导性反应抑制层,并且以与固体电解质层的外周的至少一部分相邻的方式设置抑制锂离子的透过的离子透过抑制层,从而能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0009] 即,本发明的一方式涉及一种锂二次电池,其具备发电元件,该发电元件具有:正极,其是含有能够吸储释放锂离子的正极活性物质的正极活性物质层配置于正极集电体的表面而成的;负极,其具有负极集电体,充电时锂金属在所述负极集电体上析出;以及固体电解质层,其介于所述正极和所述负极之间,含有固体电解质。并且,在该锂二次电池中,特

征在于,在所述固体电解质层与所述负极集电体相对的主表面的、所述正极活性物质层与所述负极集电体相对的区域的至少一部分,设有具有锂离子传导性且抑制所述锂金属与所述固体电解质的反应的离子传导性反应抑制层,以与前述固体电解质层的外周的至少一部分相邻的方式,设有抑制锂离子透过的离子透过抑制层。

[0010] 发明的效果

[0011] 根据本发明,在锂析出型的锂二次电池中可以更可靠地抑制枝晶的生长。

附图说明

[0012] 图1是示意性地表示作为本发明的一实施方式的层叠型(内部并联连接型)的全固态锂二次电池(层叠型二次电池)的整体结构的剖视图。

[0013] 图2是本发明的一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。图2对应于在后述的实施例1中制作的评价用电池单元的结构。

[0014] 图3是本发明的一实施方式的层叠型二次电池的立体图。

[0015] 图4是从图3所示的A方向观察的侧视图。

[0016] 图5是表示本发明的一实施方式的层叠型二次电池的外观的立体图。

[0017] 图6是本发明的另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。图6对应于后述的实施例2中制作的评价用电池单元的构成。

[0018] 图7是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。图7对应于后述的实施例3中制作的评价用电池单元的构成。

[0019] 图8是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。图8对应于后述的实施例4中制作的评价用电池单元的构成。

[0020] 图9是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0021] 图10是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0022] 图11是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0023] 图12是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0024] 图13是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0025] 图14是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0026] 图15是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0027] 图16是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0028] 图17是本发明的进一步另一实施方式的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

[0029] 图18是对应于比较例3中制作的评价用电池单元的构成的层叠型二次电池的单电池层的放大剖视图。

具体实施方式

[0030] 以下,参照附图对本方式进行说明,但本发明的保护范围应该基于权利要求书的记载来确定,并不仅限于以下的方式。需要说明的是,附图的尺寸比率为了便于说明而被夸大,有时与实际的比率不同。

[0031] 图1是示意性地表示作为本发明的一实施方式的层叠型(内部并联连接型)的全固态锂二次电池(以下,也简称为“层叠型二次电池”)的整体结构的剖视图。图1所示的层叠型二次电池10a具有实际进行充放电反应的大致矩形的发电元件21被密封在作为电池外壳体的层压膜29的内部的结构。需要说明的是,图1表示充电时的层叠型二次电池的截面,因此,在负极集电体11’与固体电解质层17之间存在由锂金属构成的负极活性物质层13。另外,在层叠型二次电池10a中,通过加压构件在发电元件21的层叠方向上赋予了约束压力(未图示)。因此,发电元件21的体积保持恒定。

[0032] 如图1所示,本方式的层叠型二次电池10a的发电元件21具有将在负极集电体11’的两面配置有包含锂金属的负极活性物质层13的负极、固体电解质层17以及在正极集电体11”的两面配置有包含锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质层15的正极层叠而成的结构。具体而言,以一个负极活性物质层13和与其相邻的正极活性物质层15隔着固体电解质层17相对的方式,依次层叠负极、固体电解质层以及正极。由此,相邻的负极、固体电解质层以及正极构成1个单电池层19。因而,图1所示的层叠型二次电池10a也可以说具有通过层叠多个单电池层19而并联电连接而成的结构。

[0033] 在负极集电体11’和正极集电体11”分别安装有与各电极(负极和正极)导通的负极集电板25和正极集电板27,具有以夹在层压膜29的端部的方式导出到层压膜29的外部的结构。负极集电板25和正极集电板27也可以分别根据需要经由负极端子引线和正极端子引线(未图示)通过超声波焊接、电阻焊接等安装于各电极的负极集电体11’和正极集电体11”。

[0034] 图2是本发明的一实施方式的层叠型二次电池的单电池层19的放大剖视图。如图2所示,构成本实施方式的层叠型二次电池10a的单电池层19具有由正极集电体11”和配置于其表面的正极活性物质层15构成的正极。另外,在正极活性物质层15的与正极集电体11”相反的一侧的面上,配置有包含固体电解质的固体电解质层17。另外,图2所示的实施方式中,该固体电解质层17以覆盖正极活性物质层15的整个外周的方式延伸直至到达正极集电体11”。而且,在图2所示的实施方式中,在包括固体电解质层17与负极集电体11’相对的主表面的、正极活性物质层15与负极集电体11’相对的区域的整体的区域(换言之,以俯视发电元件21时比正极活性物质层15大一圈的尺寸),设有包含碳黑的纳米颗粒的碳黑层18a。构成该碳黑层18a的碳黑具有锂离子传导性,因此碳黑层18a能够传导锂离子。因此,通过配置碳黑层18a,不会妨碍电池反应的进行。另外,该碳黑层18a还具有抑制充电时在负极集电体11’上析出的锂金属(负极活性物质层13)与固体电解质层17中所含的固体电解质的反应的功能。因此,可以说该碳黑层18a作为离子传导性反应抑制层发挥功能。

[0035] 另外,如图2所示,在构成本实施方式的层叠型二次电池10a的单电池层19中,遍及

固体电解质层17的整个外周地设有包含氧化铝(aluminium oxide)的纳米颗粒的氧化铝层18b。构成该氧化铝层18b的氧化铝是不具有锂离子传导性的材料。因而,该氧化铝层18b作为抑制锂离子透过的离子透过抑制层发挥功能。需要说明的是,如图2所示,固体电解质层17以覆盖正极活性物质层15的外周的方式延伸,以与如此延伸的固体电解质层17的外周相邻的方式设置氧化铝层(离子透过抑制层)时,得到的电池的QC性能更进而提高。这是由于,固体电解质层17通过延伸直至正极活性物质层15的外周而存在,从而成为物理势垒,此外,氧化铝层(离子透过抑制层)与正极活性物质层15相比,跟固体电解质层17的密合性更高,因此,可以更有效地防止枝晶的生长和起因于其的短路。

[0036] 图3是本发明的一实施方式的层叠型二次电池的立体图。图4是从图3所示的A方向观察的侧视图。如图3和图4所示,本实施方式的层叠型二次电池100具有:图1所示的层叠型二次电池10a、夹持层叠型二次电池10a的2张金属板200、以及作为紧固构件的螺栓300和螺母400。该紧固构件(螺栓300和螺母400)具有在金属板200夹持层叠型二次电池10a的状态下固定的功能。由此,金属板200和紧固构件(螺栓300和螺母400)作为将层叠型二次电池10a在其层叠方向上加压(约束)的加压构件而发挥功能。需要说明的是,加压构件只要是能够将层叠型二次电池10a在其层叠方向上加压的构件即可,没有特别限制。作为加压构件,典型地使用由金属板200那样具有刚性的材料形成的板与上述紧固构件的组合。另外,关于紧固构件,不仅可以使用螺栓300和螺母400,也可以使用以将层叠型二次电池10a在其层叠方向上约束的方式固定金属板200的端部的张紧板(tension plate)等。

[0037] 需要说明的是,施加于层叠型二次电池10a的载荷(层叠型二次电池的层叠方向上的约束压力)的下限例如为0.1MPa以上,优选为1MPa以上,更优选为3MPa以上,进一步优选为5MPa以上。层叠型二次电池的层叠方向上的约束压力的上限例如为100MPa以下,优选为70MPa以下,更优选为40MPa以下,进一步优选为10MPa以下。

[0038] 以下,对上述的层叠型二次电池10a的主要的构成元件进行说明。

[0039] [正极集电体]

[0040] 对构成正极集电体的材料没有特别限制。作为正极集电体的构成材料,例如可以采用金属、具有导电性的树脂(非导电性高分子材料中添加有导电性填料的树脂等)。

[0041] 需要说明的是,集电体可以为由单独的材料形成的单层结构,或者也可以为适宜组合了由这些材料形成的层的层叠结构。从集电体的轻量化的观点出发,优选至少包含由具有导电性的树脂形成的导电性树脂层。另外,从阻断单电池层间的锂离子迁移的观点出发,在集电体的一部分也可以设有金属层。对正极集电体的厚度没有特别限制,作为一例,为10～100μm。

[0042] [正极活性物质层]

[0043] 构成本方式的锂二次电池的正极具有含有能够吸储释放锂离子的正极活性物质的正极活性物质层。如图1所示,正极活性物质层15配置在正极集电体11”的表面。

[0044] 作为正极活性物质,只要是在二次电池的充电过程中释放锂离子、在放电过程中能够吸储锂离子的物质就没有特别限制。作为这种正极活性物质的一例,可以举出含有M1元素和O元素、且前述M1元素含有选自由Li、Mn、Ni、Co、Cr、Fe和P组成的组中的至少1种元素者。作为这种正极活性物质,例如可以举出$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、Li(Ni-Mn-Co)O_2等层状岩盐型活性物质、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等尖晶石型活性物质、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$等橄榄石型

活性物质、Li_2FeSiO_4、Li_2MnSiO_4等含Si的活性物质等。另外,作为上述以外的氧化物活性物质,例如可以举出$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiVO_2$。根据情况,也可以并用2种以上的正极活性物质。需要说明的是,当然也可以使用上述以外的正极活性物质。优选的实施方式中,从功率特性的观点出发,构成本方式的锂二次电池的正极活性物质层15包含含有锂和钴层状岩盐型活性物质(例如$Li(Ni\text{-}Mn\text{-}Co)O_2$)作为正极活性物质。

[0045] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量没有特别限定,例如优选30~99质量%的范围内、更优选40~90质量%的范围内、进一步优选45~80质量%的范围内。

[0046] 在本方式的锂二次电池中,正极活性物质层15优选还包含固体电解质。作为固体电解质,可列举出硫化物固体电解质和氧化物固体电解质。在本方式的二次电池的优选的实施方式中,从显示优异的锂离子传导性、并且能够进一步追随伴随充放电的电极活性物质的体积变化的观点出发,固体电解质优选为包含S元素的硫化物固体电解质,更优选为包含Li元素、M元素和S元素、且所述M元素含有选自由P、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Nb、Al、Sb、Br、Cl以及I组成的组中的至少1种元素的硫化物固体电解质,进一步优选为包含S元素、Li元素以及P元素的硫化物固体电解质。

[0047] 正极活性物质层中的固体电解质的含量没有特别限定,例如优选1~70质量%的范围内、更优选10~60质量%的范围内、进一步优选20~55质量%的范围内。

[0048] (导电助剂和粘合剂)

[0049] 除了正极活性物质和固体电解质之外,正极活性物质层也可以进一步含有导电助剂和粘合剂中的至少1种。

[0050] 正极活性物质层的厚度根据作为目标的锂二次电池的结构而不同,例如优选在0.1μm~1000μm的范围内,更优选为40μm~100μm。

[0051] [固体电解质层]

[0052] 固体电解质层是在完全放电时通常夹设于正极活性物质层与负极集电体之间的层,含有固体电解质(通常作为主成分)。关于固体电解质层中含有的固体电解质的具体形态,与上述的形态是同样的,因此在此省略详细的说明。固体电解质层中的固体电解质的含量相对于固体电解质层的总质量,例如优选10~100质量%的范围内、更优选50~100质量%的范围内、进一步优选90~100质量%的范围内。

[0053] 除了上述固体电解质之外,固体电解质层也可以还含有粘合剂。固体电解质层的厚度根据作为目标的锂二次电池的结构而不同,例如优选在0.1μm~1000μm的范围内,更优选为10μm~40μm。

[0054] [负极集电体]

[0055] 负极集电体是作为随着电池反应(充放电反应)的进行而从负极向电源释放或者从外部负载向负极流入的电子的流路而发挥功能的导电性的构件。构成负极集电体的材料没有特别限制。作为负极集电体的构成材料,例如可以采用金属、具有导电性的树脂。对于负极集电体的厚度没有特别限制,作为一例为10μm~100μm。

[0056] [负极活性物质层]

[0057] 本方式的锂二次电池是在充电过程中使锂金属在负极集电体上析出的所谓锂析出型的电池。由在该充电过程中在负极集电体上析出的锂金属构成的层是本方式的锂二次电池的负极活性物质层。因而,随着充电过程的进行,负极活性物质层的厚度变大,随着放

电过程的进行,负极活性物质层的厚度变小。在完全放电时也可以不存在负极活性物质层,但根据情况也可以在完全放电时配置由某种程度的锂金属构成的负极活性物质层。另外,完全充电时的负极活性物质层(锂金属层)的厚度没有特别限制,通常为0.1μm～1000μm。

[0058] [离子传导性反应抑制层]

[0059] 本方式的锂二次电池的特征之一在于,在固体电解质层与负极集电体相对的主表面的、正极活性物质层与负极集电体相对的区域的至少一部分,设有离子传导性反应抑制层。该离子传导性反应抑制层是具有锂离子传导性且抑制锂金属(负极活性物质层)与固体电解质的反应的层。因此,通过设置离子传导性反应抑制层,不会妨碍电池反应的进行,能够防止因锂金属(负极活性物质层)与固体电解质反应而引起的固体电解质的劣化、电池容量的降低。

[0060] 在此,某种材料"具有锂离子传导性"是指,该材料在25℃下的锂离子传导率为1×10^{-4}[S/cm]以上。另一方面,某种材料"不具有锂离子传导性"是指,该材料在25℃下的锂离子传导率小于1×10^{-4}[S/cm]。在本方式的锂二次电池中,离子传导性反应抑制层的构成材料在25℃下的锂离子传导率为1×10^{-4}[S/cm]以上,优选为1.5×10^{-4}[S/cm]以上,更优选为2.0×10^{-4}[S/cm]以上,进一步优选为2.5×10^{-4}[S/cm]以上,特别优选为3.0×10^{-4}[S/cm]以上。

[0061] 离子传导性反应抑制层的构成材料没有特别限制,可以采用能够体现出上述功能的各种材料。作为离子传导性反应抑制层的构成材料的一例,可列举出具有锂离子传导性的纳米颗粒(本说明书中,也将作为离子传导性反应抑制层的构成材料的纳米颗粒简称为"第1纳米颗粒")。通过离子传导性反应抑制层包含第1纳米颗粒,能够提供离子传导性反应抑制层的功能特别优异的锂二次电池。在此,"纳米颗粒"是指,具有平均粒径为纳米(nm)的尺度的颗粒。另外,纳米颗粒的"平均粒径"是指,通过用扫描型电子显微镜(SEM)观察包含纳米颗粒的层的截面而测定的粒径(所观察的颗粒的轮廓线上的任意2点间的距离中的最大距离)的50％累计直径(D50)。第1纳米颗粒的平均粒径优选为500nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为150nm以下,特别优选为100nm以下,最优选为60nm以下。特别地,当第1纳米颗粒的平均粒径为60nm以下时,能够提供枝晶的生长抑制效果特别优异的锂二次电池。需要说明的是,第1纳米颗粒的平均粒径的下限值没有特别限制,通常为10nm以上,优选为20nm以上。

[0062] 从作为离子传导性反应抑制层的功能特别优异的观点出发,这样的第1纳米颗粒优选包含例如选自由碳、金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡以及锌组成的组中的1种或2种以上的元素,更优选由这些元素的单质或合金中的1种或2种以上构成。另外,第1纳米颗粒优选包含碳,更优选由碳的单质构成。作为这样的由碳的单质构成的材料,例如可列举出乙炔黑、Vulcan(注册商标)、Black Pearl(注册商标)、碳纳米纤维、科琴黑(注册商标)、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米球以及富勒烯等。需要说明的是,在离子传导性反应抑制层包含这样的纳米颗粒的情况下,该层也可以还包含粘合剂。

[0063] 对在固体电解质层的负极集电体侧的表面形成如上所述的包含第1纳米颗粒的离子传导性反应抑制层的方法没有特别限制,例如可以采用如下方法:将在适当的溶剂中分散有上述纳米颗粒和根据需要的粘合剂的浆料涂敷在固体电解质层的负极集电体侧的表面,将溶剂干燥。另外,利用等静压等方法,使将上述浆料涂覆于不锈钢箔等支撑体的表面

并使溶剂干燥而得到的涂膜与固体电解质层的负极集电体侧的表面贴合后,将上述支撑体剥离,从而也可以形成离子传导性反应抑制层。需要说明的是,根据情况,也可以不是纳米颗粒的形态,而是通过溅射等方法形成包含上述材料中的任一种的连续层来作为离子传导性反应抑制层。

[0064] 以上,对关于离子传导性反应抑制层的构成材料的第1纳米颗粒进行了说明,但离子传导性反应抑制层也可以由其他构成材料构成。作为其他构成材料,例如可列举出选自由卤化锂(氟化锂(LiF)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、碘化锂(LiI))、由Li-M-O(M为选自由Mg、Au、Al、Sn以及Zn组成的组中的1种或2种以上的金属元素)表示的复合金属氧化物、以及Li-Ba-TiO_3复合氧化物组成的组中的1种或2种以上的含锂化合物。这些材料在通过与锂金属接触而进行的还原分解方面均比固体电解质稳定。即,在对构成固体电解质层的固体电解质通过与锂金属接触而受到还原分解的倾向和作为离子传导性反应抑制层的构成材料的上述含锂化合物通过与锂金属接触而受到还原分解的倾向进行比较时,后者的倾向小。因此,上述含锂化合物也能够作为离子传导性反应抑制层发挥功能。对于形成包含这样的含锂化合物的离子传导性反应抑制层的方法也没有特别限制,例如能够通过溅射等方法形成包含上述含锂化合物的连续层来作为离子传导性反应抑制层。

[0065] 离子传导性反应抑制层的平均厚度没有特别限制,只要以能够体现出上述功能的厚度配置即可。但是,如果离子传导性反应抑制层的平均厚度过大,则使内部电阻上升,从而成为使充放电效率降低的主要原因。因此,离子传导性反应抑制层的平均厚度优选小于固体电解质层的平均厚度。另外,如果离子传导性反应抑制层的平均厚度过小,则有可能无法充分得到设置离子传导性反应抑制层所带来的反应抑制效果。从这些观点出发,在该层为包含第1纳米颗粒的层的情况下,离子传导性反应抑制层的平均厚度优选为300nm～20μm,更优选为500nm～15μm,进一步优选为1μm～10μm。另外,在该层为通过溅射等方法形成的由含锂化合物等构成的连续层的情况下,优选为0.5nm～20nm。需要说明的是,保护层的"平均厚度"是指,对于构成锂二次电池的离子传导性反应抑制层,对不同的几～十几处分别测定厚度,作为它们的算术平均值而计算出的值。

[0066] [离子透过抑制层]

[0067] 如图2所示,本方式的锂二次电池的特征还在于,在固体电解质层的外周的至少一部分设有离子透过抑制层。该离子透过抑制层是抑制锂离子的透过的层。因此,通过设置离子透过抑制层,从而枝晶从负极活性物质层13的锂金属产生的情况下,也可以有效地防止该枝晶在固体电解质层17的外周迂回生长所导致的短路发生。

[0068] 离子透过抑制层的构成材料没有特别限制,可以采用能够体现出上述功能的各种材料。离子透过抑制层的构成材料优选为不具有锂离子传导性的材料。在本方式的锂二次电池中,离子透过抑制层的构成材料在25℃下的锂离子传导率小于1×10^{-4}[S/cm],优选为1×10^{-5}[S/cm]以下,更优选为1×10^{-6}[S/cm]以下,进一步优选为1×10^{-7}[S/cm]以下,特别优选为1×10^{-8}[S/cm]以下。在离子透过抑制层的构成材料的锂离子传导率为这些范围内的值时,特别是抑制锂离子透过的效果高。另外,作为离子传导性反应抑制层的构成材料和离子透过抑制层的构成材料各自的锂离子传导率的相对关系,离子传导性反应抑制层的构成材料的锂离子传导率(25℃)优选为离子透过抑制层的构成材料的锂离子传导率(25℃)的10倍以上,更优选为100倍以上,进一步优选为300倍以上,特别优选为500倍以上。若各材料的

锂离子传导率在该程度上不同,则可以说显示出作为各层的构成材料优选的锂离子传导率。

[0069] 作为离子透过抑制层的构成材料,例如可列举出不具有锂离子传导性的纳米颗粒(本说明书中,也将作为离子透过抑制层的构成材料的纳米颗粒简称为“第2纳米颗粒”)。通过离子透过抑制层包含第2纳米颗粒,能够提供离子透过抑制层的功能特别优异的锂二次电池。第2纳米颗粒的平均粒径优选为500nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为150nm以下,更进一步优选为100nm以下,特别优选为70nm以下,最优选为40nm以下。特别地,当第2纳米颗粒的平均粒径为40nm以下时,能够提供枝晶的生长抑制效果特别优异的锂二次电池。需要说明的是,第2纳米颗粒的平均粒径的下限值没有特别限制,通常为10nm以上,优选为20nm以上。

[0070] 从锂离子传导性低且能够有效地抑制枝晶生长的观点出发,第2纳米颗粒优选包含金属的氧化物或氮化物。作为这样的金属的氧化物或氮化物,可列举出铝、硅、镁、钙、钾、锡、钠、硼、钛、铅、锆、钇等金属的氧化物或氮化物。其中,第2纳米颗粒优选包含这些金属的氧化物,更优选包含铝的氧化物(氧化铝;alumina)或硅的氧化物(氧化硅;二氧化硅),进一步优选包含氧化铝。需要说明的是,在离子透过抑制层包含这样的纳米颗粒的情况下,该层也可以还包含粘合剂。

[0071] 对以与固体电解质层的外周相邻的方式形成上述那样的包含第2纳米颗粒的离子透过抑制层的方法没有特别限制,例如可以采用如下方法:将适当的溶剂中分散有上述纳米颗粒和根据需要的粘合剂的浆料涂覆于固体电解质层的外周的表面,使溶剂干燥。另外,利用等静压等方法,使将上述浆料涂覆于不锈钢箔等支撑体的表面并使溶剂干燥而得到的涂膜与固体电解质层的外周的表面贴合后,将上述支撑体剥离,从而也可以形成离子透过抑制层。需要说明的是,根据情况,也可以不是纳米颗粒的形态,而是通过溅射等方法形成包含上述材料中的任一种的连续层来作为离子透过抑制层。

[0072] 另外,根据情况,也可以由S-B-Na系的玻璃料等无机粉末、树脂材料或橡胶材料来构成离子透过抑制层。由于特别是树脂材料、橡胶材料具有弹性,因此例如即使在形成有离子透过抑制层的区域产生内部应力,离子透过抑制层也不会断裂而伸长,由此能够有效地防止短路的发生。

[0073] 图5是表示本发明的一实施方式的层叠型二次电池的外观的立体图。如图5所示,在扁平的层叠型二次电池50中,具有长方形状的扁平的形状,从其两侧部引出用于取出电力的正极极耳58、负极极耳59。发电元件57被层叠型二次电池50的电池外壳体(层压膜52)包围,其周围被热熔接,发电元件57在将正极极耳58和负极极耳59引出到外部的状态下被密封。

[0074] 上述中,列举图2所示的实施方式的层叠型二次电池10a(锂二次电池)的层叠结构、各层的配置形态作为例子进行说明,但本方式的锂二次电池除此以外也可以采用各种层叠结构、各层的配置形态。作为这种其他实施方式,例如可以举出图6~图8所示的实施方式。图6所示的实施方式中,固体电解质层17不延伸直至正极活性物质层15的外周,仅配置于正极活性物质层15与炭黑层18a(离子传导性反应抑制层)之间。而且,在该固体电解质层17的外周配置有氧化铝层18b(离子透过抑制层)。另外,图7所示的实施方式中,以相同的尺寸制作固体电解质层17和正极活性物质层15,以与这两者的外周相邻的方式配置有氧化铝

层18b(离子透过抑制层)。如此,离子透过抑制层除固体电解质层的外周之外还与正极活性物质层的外周的至少一部分进一步相邻,对于有效地防止枝晶的生长、起因于其的短路来说,也是优选方式之一。进而,图8所示的实施方式中,炭黑层18a(离子传导性反应抑制层)以覆盖固体电解质层17的外周的至少一部分的方式延伸。这种形态对于有效地防止枝晶的生长、起因于其的短路来说也是优选方式之一。需要说明的是,本方式的锂二次电池中,除上述实施方式以外,还可以采用例如图10~图17所示的层叠结构、各层的配置形态等。

[0075] 以上,列举本方式的二次电池为全固态锂二次电池的情况为例进行了说明,但本方式的锂二次电池也可以不是全固态型。即,固体电解质层也可以还含有以往公知的液体电解质(电解液)。

[0076] 以下的方式也为本发明的范围内:包含权利要求2的特征的权利要求1的锂二次电池;包含权利要求3的特征的权利要求1或2的锂二次电池;包含权利要求4的特征的权利要求1~3中任一项的锂二次电池;包含权利要求5的特征的权利要求1~4中任一项的锂二次电池;包含权利要求6的特征的权利要求1~5中任一项的锂二次电池;包含权利要求7的特征的权利要求1~6中任一项的锂二次电池;包含权利要求8的特征的权利要求7的锂二次电池;包含权利要求9的特征的权利要求7或8的锂二次电池;包含权利要求10的特征的权利要求7~9中任一项的锂二次电池;包含权利要求11的特征的权利要求1~10中任一项的锂二次电池。

[0077] 实施例

[0078] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明。但是,本发明的保护范围并不仅限于以下的实施例。需要说明的是,以下,操作在手套箱内进行。另外,在手套箱内使用的器具和装置等事先充分地进行干燥处理。

[0079] <实施例1>

[0080] [评价用电池单元的制作]

[0081] 首先,以70:5:25的质量比称量作为正极活性物质的$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、作为导电助剂的乙炔黑和硫化物固体电解质(LPS(Li_2S-P_2S_5)),在手套箱内用玛瑙研钵混合后,用行星球磨机进一步混合搅拌。相对于得到的混合粉体100质量份,加入苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)2质量份,加入均三甲苯作为溶剂,制备正极活性物质浆料。接下来,将上述制备的正极活性物质浆料涂覆于作为正极集电体的不锈钢(SUS)箔的表面,进行干燥,由此形成正极活性物质层(厚度50μm),制作正极。

[0082] 相对于硫化物固体电解质(LPS(Li_2S-P_2S_5))100质量份,加入与上述同样的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)2质量份,加入均三甲苯作为溶剂,制备固体电解质浆料。接下来,将上述制备的固体电解质浆料涂覆于作为支承体的不锈钢箔的表面,进行干燥,在不锈钢箔的表面制作固体电解质层(厚度30μm)。需要说明的是,关于固体电解质层的外周尺寸,设为比正极活性物质层还大一圈。之后,以上述制作的正极的正极活性物质层与同样地上述制作的固体电解质层相面对的方式重叠后,以固体电解质层的外周缘部覆盖正极活性物质层的外周整体的方式,通过等静压(700MPa、25℃、1分钟)贴合,剥离固体电解质层侧的不锈钢箔,得到正极集电体/正极活性物质层/固体电解质层的层叠体。

[0083] 另一方面,准备氧化铝的纳米颗粒作为离子透过抑制层的构成材料。相对于该氧化铝纳米颗粒100质量份,加入苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)10质量份,加入均三甲苯作为溶

剂,制备氧化铝纳米颗粒浆料。接下来,将上述中制备的氧化铝纳米颗粒浆料涂覆于作为支撑体的不锈钢箔的表面并干燥,在不锈钢箔的表面制作作为离子透过抑制层的氧化铝层(厚度5μm)。需要说明的是,根据该氧化铝层的截面的SEM观察测定如此制作的氧化铝层中所含的氧化铝的纳米颗粒的平均粒径(D50),结果为40nm。

[0084] 接下来,以上述中制作的正极集电体/正极活性物质层/固体电解质层的层叠体中的固体电解质层的外周部与上述中制作的氧化铝层(离子透过抑制层)相面对的方式重叠后,通过等静压(700MPa、25℃、1分钟)贴合,剥离氧化铝层侧的不锈钢箔,在固体电解质层的整个外周形成氧化铝层。

[0085] 进而,准备炭黑的纳米颗粒作为离子传导性反应抑制层的构成材料。相对于该炭黑纳米颗粒100质量份,加入苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)10质量份,加入均三甲苯作为溶剂,制备炭黑纳米颗粒浆料。接下来,将上述中制备的炭黑纳米颗粒浆料涂覆于作为支撑体的不锈钢箔的表面并干燥,在不锈钢箔的表面制作作为离子传导性反应抑制层的炭黑层(厚度5μm)。需要说明的是,关于炭黑层(离子传导性反应抑制层)的外周尺寸,如图2所示,设为比正极活性物质层与负极集电体相对的区域还大一圈。另外,根据该炭黑层的截面的SEM观察测定如此制作的炭黑层中所含的炭黑的纳米颗粒的平均粒径(D50),结果为60nm。

[0086] 之后,以上述中形成有氧化铝层的正极集电体/正极活性物质层/固体电解质层的层叠体中的固体电解质层的暴露表面和覆盖固体电解质层的整个外周的氧化铝层的端面、与上述中制作的炭黑层(离子传导性反应抑制层)相面对的方式重叠后,通过等静压(700MPa、25℃、1分钟)贴合,剥离炭黑层侧的不锈钢箔,在固体电解质层的暴露表面形成炭黑层。最后,以覆盖上述中形成的炭黑层的方式,配置作为负极集电体的不锈钢箔,制作除不存在负极活性物质层以外为图2所示的形态的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。

[0087] <实施例2>

[0088] 根据与上述实施例1同样的方法,制作除不存在负极活性物质层以外为图6所示的形态的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。需要说明的是,制作评价用电池单元时,依次形成(层叠)正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层、氧化铝层、炭黑层、负极集电体。

[0089] <实施例3>

[0090] 根据与上述实施例1同样的方法,制作除不存在负极活性物质层以外为图7所示的形态的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。需要说明的是,制作评价用电池单元时,依次形成(层叠)正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层、氧化铝层、炭黑层、负极集电体。

[0091] <实施例4>

[0092] 根据与上述实施例1同样的方法,制作除不存在负极活性物质层以外为图8所示的形态的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。需要说明的是,制作评价用电池单元时,依次形成(层叠)正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层、氧化铝层、炭黑层、负极集电体。

[0093] <比较例1>

[0094] 除了均未形成离子传导性反应抑制层(碳黑层)和离子透过抑制层(氧化铝层)以

外,根据与上述实施例1同样的方法,制作本比较例的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。

[0095] <比较例2>

[0096] 除了均未形成离子传导性反应抑制层(炭黑层)和离子透过抑制层(氧化铝层)以外,根据与上述实施例2同样的法,制作本比较例的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。

[0097] <比较例3>

[0098] 根据与上述实施例1同样的方法,制作除不存在负极活性物质层以外为图18所示的形态的评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。需要说明的是,制作评价用电池单元时,首先,依次形成正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层。接下来,以掩蔽固体电解质层的暴露表面的状态形成氧化铝层,之后去除掩模,依次形成(层叠)炭黑层、负极集电体。

[0099] [评价用电池单元的评价(有无起因于枝晶的短路的评价)]

[0100] 在上述制作的评价用电池的正极集电体和负极集电体分别连接正极引线和负极引线,在60℃的恒温槽的内部,以3[mA/cm^2]、3.5[mA/cm^2]或4[mA/cm^2]的电流密度从SOC0%开始实施充电处理,调查30分钟以内的评价用电池有无短路。需要说明的是,在充电处理的中途评价用电池的电压降低时,判断为发生了短路。另外,对于判断为发生了短路的评价用电池,进行解体并观察电池的内部,结果均确认到由锂金属引起的枝晶的产生。将结果示于下述的表1。在表1所示的评价结果中,对于未发生短路的情况用“○”表示,对于发生短路的情况用“×”表示。

[0101] [表1]

[0102]

	离子传导性反应抑制层(炭黑层)		离子透过抑制层(氧化铝层)		固体电解质层对正极活性物质层外周的延伸存在	有无短路的评价		
	有无	D50 [nm]	有无	D50 [nm]		电流密度 3 mA/cm^2	电流密度 3.5 mA/cm^2	电流密度 4 mA/cm^2
实施例1	有	60	有	40	有	○	○	○
实施例2	有	60	有	40	无	○	○	×
实施例3	有	60	有	40	无	○	○	×
实施例4	有	60	有	40	无	○	○	×
比较例1	无	—	无	—	有	×	×	×
比较例2	无	—	无	—	无	×	×	×
比较例3	有	60	有*1)	40	无	○	×	×

[0103] ※1)配置于炭黑层的外周。

[0104] 由表1所示的结果可知,根据本发明的一方式,具备锂析出型的发电元件的锂二次电池中,在固体电解质层的负极集电体侧设置离子传导性反应抑制层,且与固体电解质层的外周相邻的方式配置离子透过抑制层,从而与未配置这些层的情况相比,可以更可靠地抑制枝晶的生长。特别是可知,除了配置上述离子传导性反应抑制层和离子透过抑制层之外,固体电解质层延伸直至正极活性物质层的外周的实施例1中,通过更大电流密度下的电流处理也可以抑制枝晶的发生。

[0105] 本申请基于2021年12月14日申请的日本专利申请第2021-202389号,将其公开内

容通过参照作为整体引用。

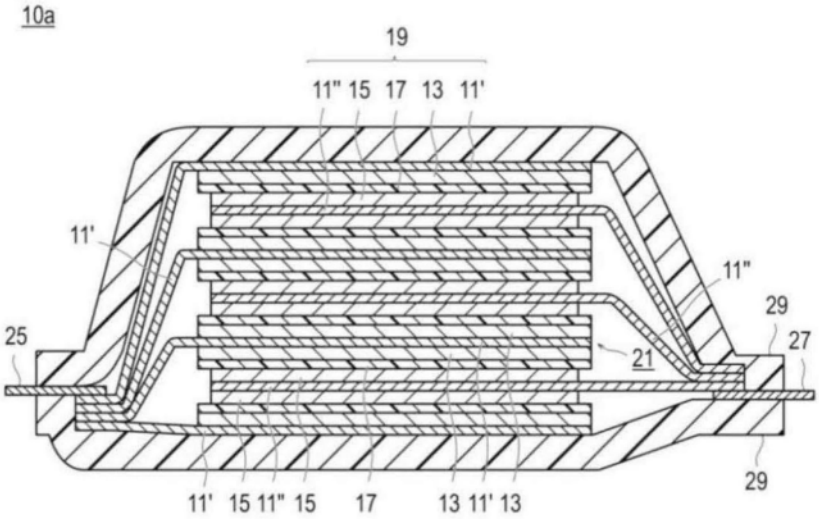

10a
19
11" 15 17 13 11'
11'
11"
29
27
25
21
29
11' 15 11" 15 17 13 11' 13

图1

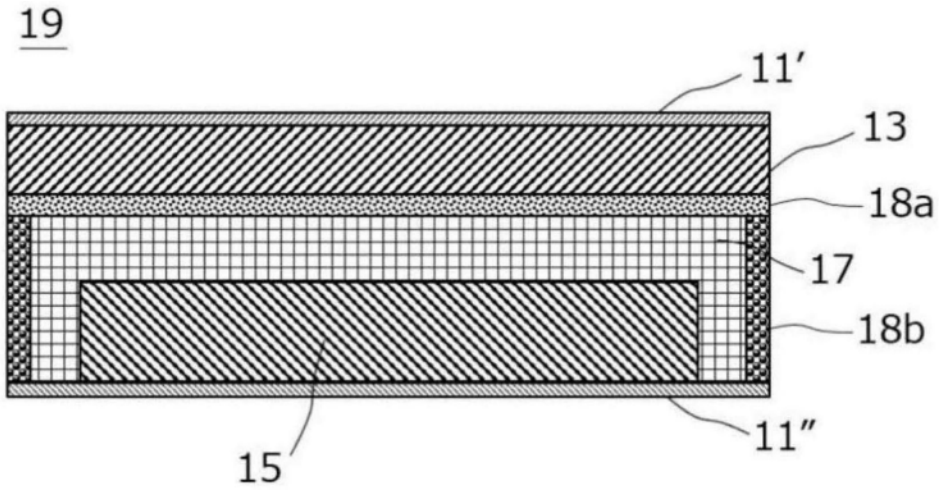

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图2

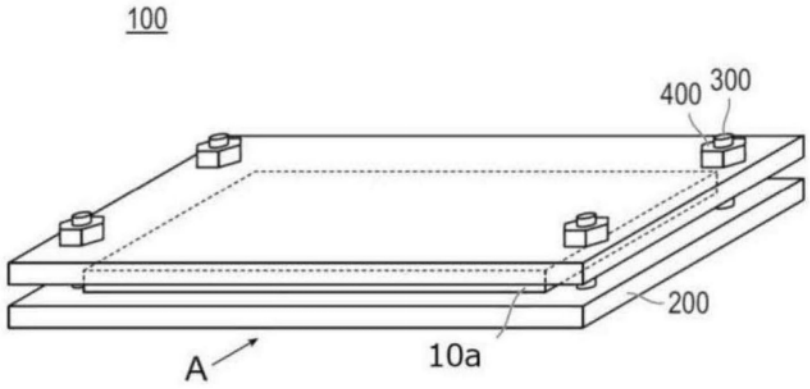

100
400
300
200
A
10a

图3

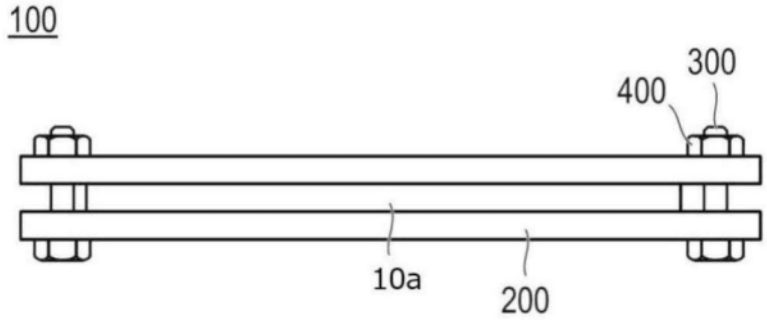


图4

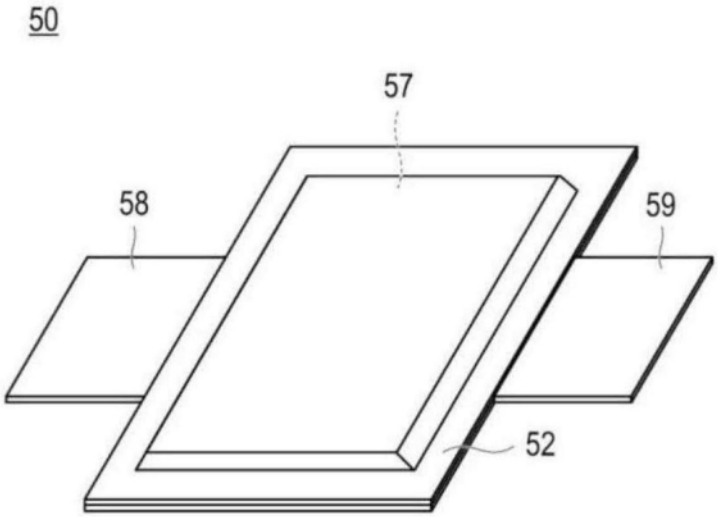


图5

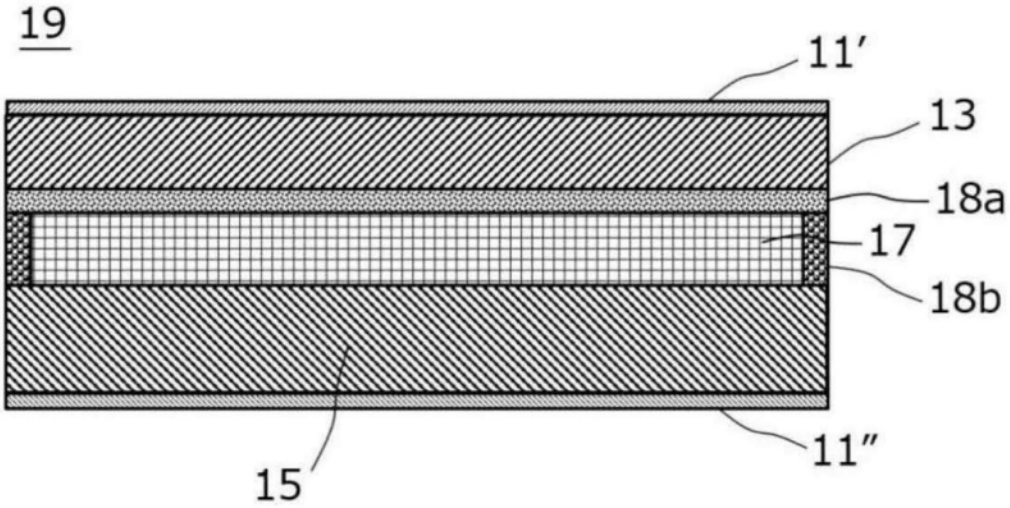


图6

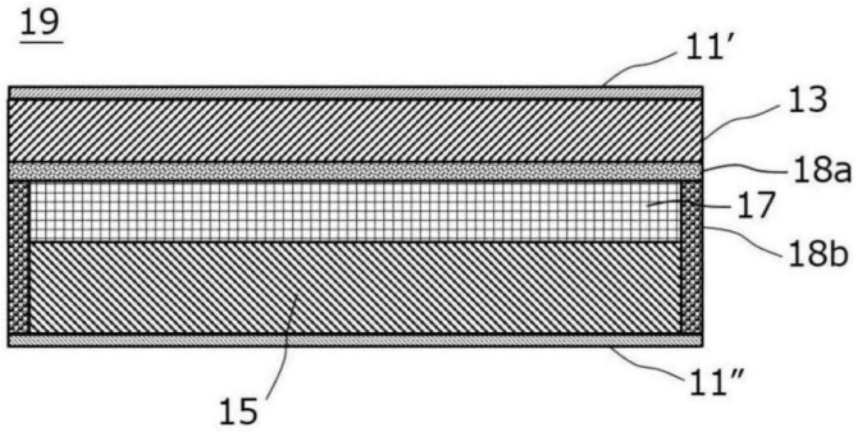

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图7

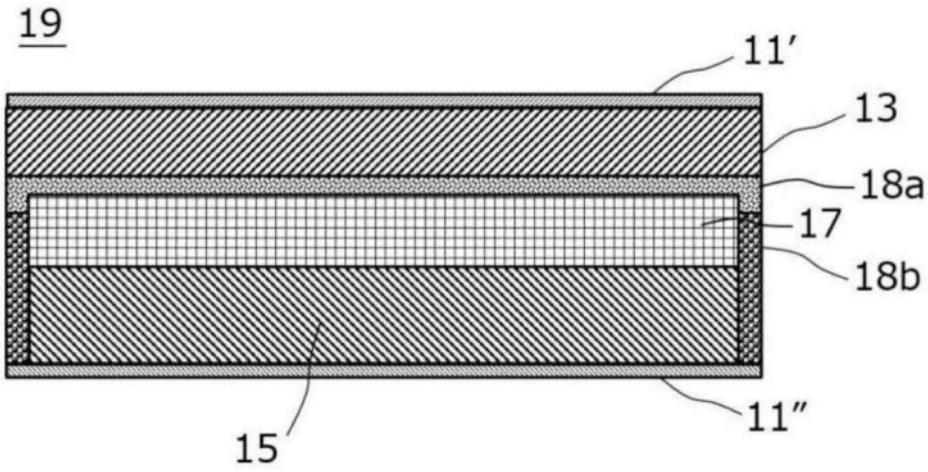

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图8

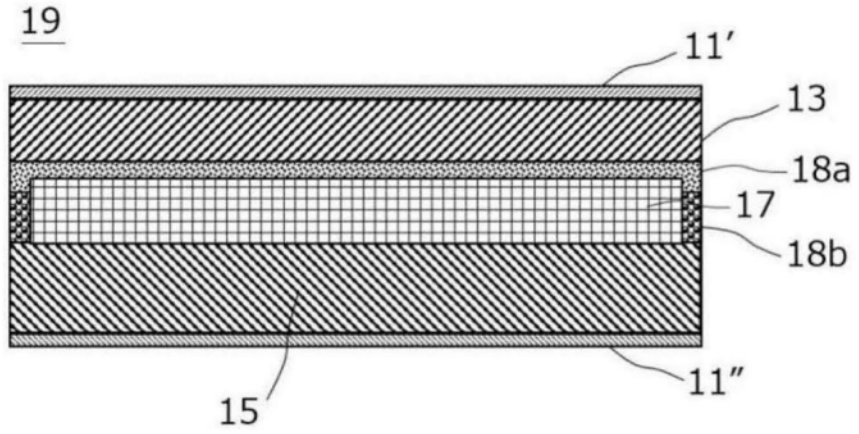

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图9

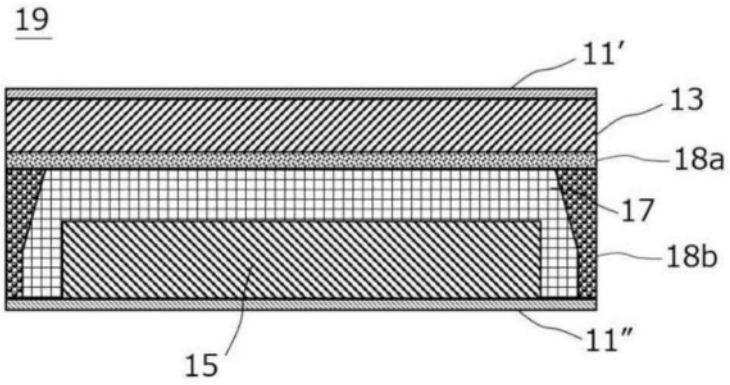

19
11′
13
18a
17
18b
11″
15

图10

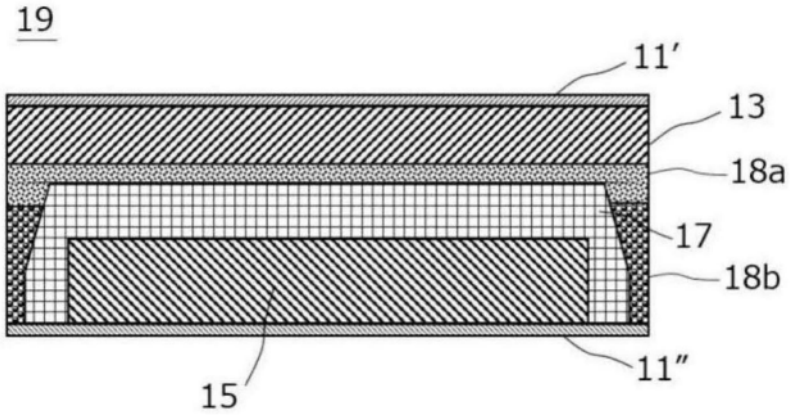

19
11′
13
18a
17
18b
11″
15

图11

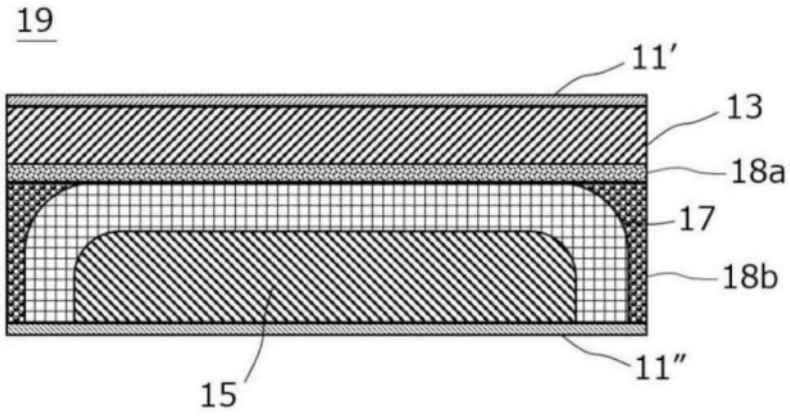

19
11′
13
18a
17
18b
11″
15

图12

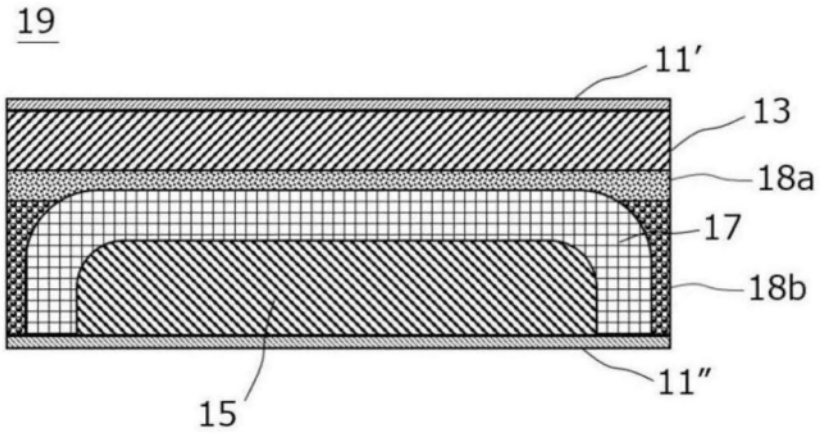

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图13

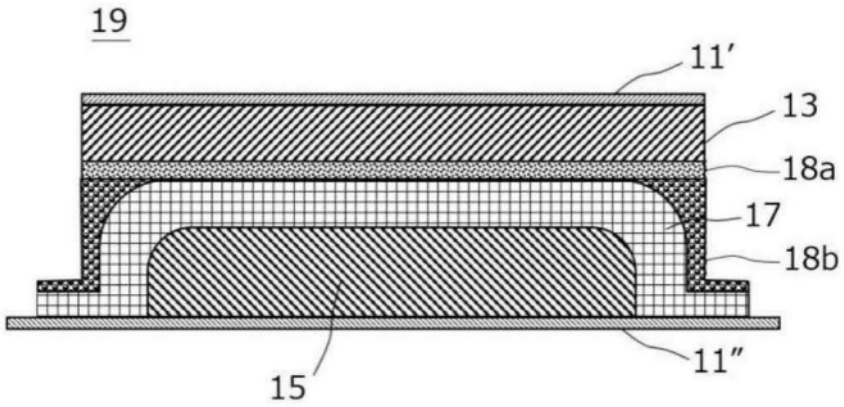

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图14

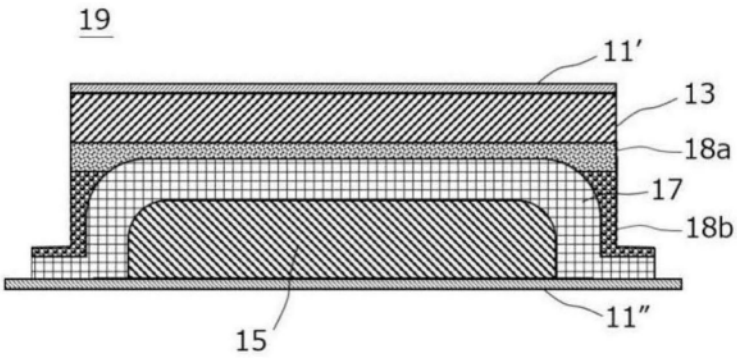

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图15

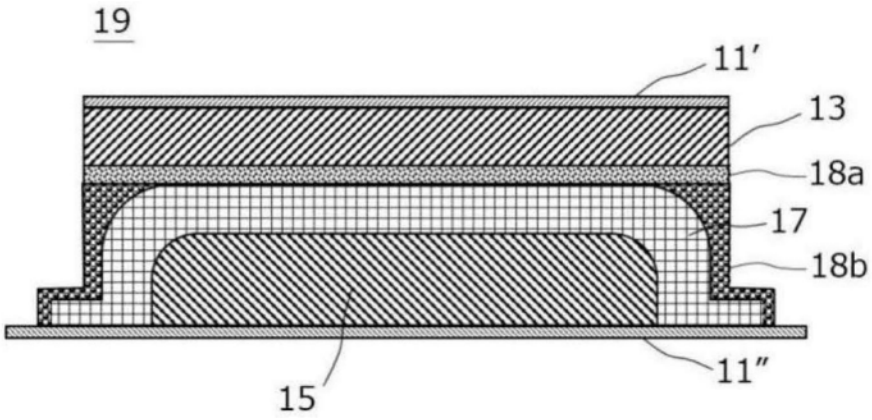

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图16

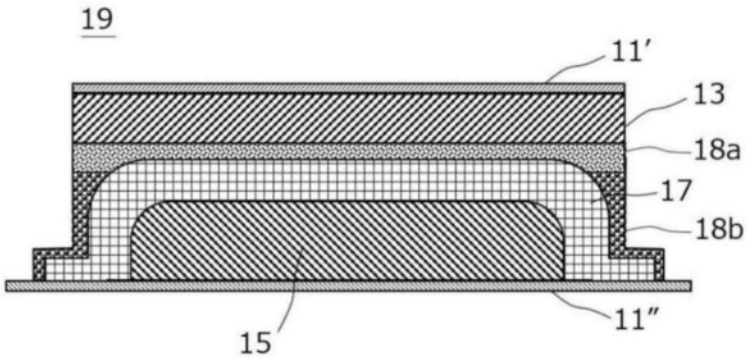

19
11′
13
18a
17
18b
15
11″

图17

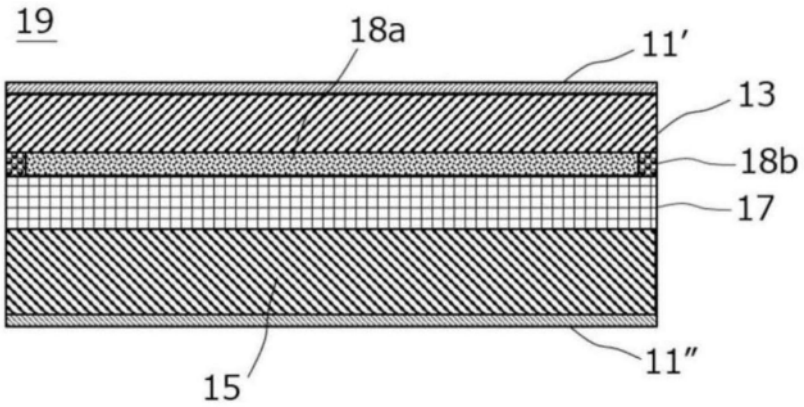

19
18a
11′
13
18b
17
15
11″

图18