



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110574207 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 11

(21) 申请号 201880027234.1

(22) 申请日 2018.04.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110574207 A

(43) 申请公布日 2019.12.13

(30) 优先权数据
2017-086752 2017.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/016826 2018.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/199171 JA 2018.11.01

(73) 专利权人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 竹内雄基 狮子原大介 彦坂英昭
水谷秀俊

(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 10/0562 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)

审查员 曹鹏

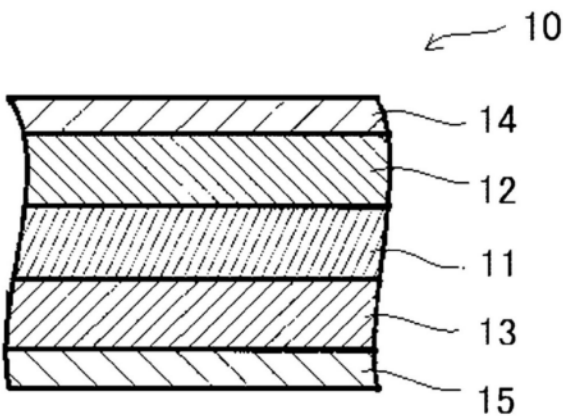
权利要求书1页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

锂离子传导性陶瓷材料、锂离子传导性陶瓷
体和锂电池

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷材料,以及通过具备这样的锂离子传导性陶瓷材料从而提供高容量且高功率的锂电池。本发明提供锂离子传导性陶瓷材料、和具备该锂离子传导性陶瓷材料作为固体电解质层或保护层的锂电池,所述锂离子传导性陶瓷材料具有:第1晶相,其含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构;和,第2晶相,其含有Li、Mg、Zr和O,所述锂离子传导性陶瓷材料的截面的规定区域中,相对于依次交替地连接锂离子传导性陶瓷材料的表面的峰点与谷点的线段的总长度L1的、仅依次连接谷点的线段的总长度L2之比(L2/L1)为0.95以上且小于1。



1. 一种锂离子传导性陶瓷材料,其具有:第1晶相,其含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构;和,第2晶相,其含有Li、Mg、Zr和O,

所述锂离子传导性陶瓷材料的至少1个截面的规定区域中,相对于依次交替地连接所述锂离子传导性陶瓷材料的表面的峰点与谷点的线段的总长度L1的、仅依次连接所述谷点的线段的总长度L2之比 ($L2/L1$) 为0.95以上且小于1,

所述锂离子传导性陶瓷材料的切断面中,以0.5面积%以上且3面积%以下的比率含有所述第2晶相。

2. 根据权利要求1所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,所述第1晶相包含Li、La、Zr和Mg。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,所述第1晶相包含Li、La、Zr、Mg和A元素,A元素为选自由Ca、Sr和Ba组成的组中的至少一种元素。

4. 根据权利要求3所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,所述A元素为Sr。

5. 一种锂离子传导性陶瓷体,其具备:

权利要求1~4中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料;和,

覆盖层,其形成于所述锂离子传导性陶瓷材料的表面,含有Li、C和O,且厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下。

6. 一种锂电池,其特征在于,其为具备权利要求1~4中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料的锂电池,

所述锂离子传导性陶瓷材料为固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层。

7. 一种锂电池,其特征在于,其为具备权利要求5所述的锂离子传导性陶瓷体的锂电池,

所述锂离子传导性陶瓷体为固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层。

锂离子传导性陶瓷材料、锂离子传导性陶瓷体和锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子传导性陶瓷材料、锂离子传导性陶瓷体和锂电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机和移动电话等电子设备的普及、自然能源的贮藏技术的发展、和电动汽车等的普及,安全、长寿命且高性能的电池的需求高涨。以往的锂离子二次电池中,有时使用有机溶剂中溶解有锂盐的有机电解质层作为电解质层。在这种使用了液体的有机电解质层的电池中,存在有机溶剂的泄漏、着火、爆炸等危险性,在安全方面存在不优选的情况。因此,近年来,为了确保高的安全性,推进了使用固体电解质层代替液体的有机电解质层且全部由固体构成其他电池单元的全固体电池的开发。

[0003] 全固体电池由于电解质层为陶瓷,因此没有泄漏、着火的担心,是安全的。另外,全固体电池可以将设于使用了液体的有机电解质层的锂离子二次电池的外饰简化,通过使各电池单元层叠化而可以小型化,因此,可以改善每单位体积的能量密度和每单位重量的能量密度。全固体电池中,可以期待电极中包含锂金属的全固体锂离子二次电池实现高能量密度化。全固体锂离子二次电池中,锂金属的反应性高,因此,需要使用由对锂金属稳定的、特定的材料构成的固体电解质层。作为化学稳定性优异的固体电解质层,具有石榴石型晶体结构的陶瓷备受关注。

[0004] 例如,专利文献1中记载了“组成式 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ (式中,A为选自Nb和Ta组成的组中的1种以上的元素, x 为 $1.4 \leq x < 2$)所示的、石榴石型锂离子传导性氧化物。”(专利文献1的权利要求1)。公开了该石榴石型锂离子传导性氧化物与以往的石榴石型锂离子传导性氧化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 相比,化学稳定性、电位窗的幅度等同,且传导率高(专利文献1的0010栏等)。

[0005] 专利文献2中记载了“一种陶瓷材料,……该陶瓷材料为至少由Li、La、Zr和O构成、且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的氧化物烧结体,该氧化物烧结体还包含Al和Mg作为添加元素。”(专利文献2的权利要求1)。公开了该陶瓷材料可以抑制或避免焙烧不均、裂纹、孔隙等缺陷、异常粒生长等的发生,从而实现高密度和高强度(专利文献2的0016栏等)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第5083336号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2013/128759号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 因而,关于全固体型的锂电池,期望容量和功率进一步改善。作为制成高容量和高功率的全固体型的锂电池的方法之一,例如,认为通过改善专利文献1和2中记载的由具有

石榴石型晶体结构的烧结体形成的固体电解质层的离子传导率、以及形成薄的固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层等,从而使锂电池的内阻降低。例如,如果在形成固体电解质层的烧结体中存在晶界,则有所形成的薄的固体电解质层断裂的担心,并且由于晶界电阻上升而有锂电池的内阻上升的可能性。为了抑制晶界的形成,考虑通过高温焙烧而形成烧结体。然而,如果进行高温焙烧,则锂在焙烧过程中挥发,由此烧结体中变得容易形成孔隙,导致离子传导率降低。为了降低锂电池的内阻,通过进行高温焙烧而形成烧结体,即使抑制晶界的形成也形成孔隙,从而离子传导率降低,因此,无法形成高容量且高功率的锂电池。因此,本发明人等尝试了改善烧结体的离子传导率来制成高容量且高功率的锂电池。

[0012] 本发明的目的在于,提供具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷材料;提供具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷体;以及通过具备具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷材料或锂离子传导性陶瓷体从而提供高容量且高功率的锂电池。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 用于解决前述课题的方案如下:

[0015] [1]一种锂离子传导性陶瓷材料,其具有:第1晶相,其含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构;和,第2晶相,其含有Li、Mg、Zr和O,前述锂离子传导性陶瓷材料的至少1个截面的规定区域中,相对于依次交替地连接前述锂离子传导性陶瓷材料的表面的峰点与谷点的线段的总长度L1的、仅依次连接前述谷点的线段的总长度L2之比(L2/L1)为0.95以上且小于1。需要说明的是,锂离子传导性陶瓷材料包含锂离子传导性陶瓷烧结体(例如具有规定的大小的块体、颗粒和粉末)、或将该烧结体通过粘结剂等固定而成者等。

[0016] 前述[1]的优选方式如下所述。

[0017] [2]根据前述[1]所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,前述第1晶相包含Li、La、Zr和Mg。

[0018] [3]根据前述[1]或[2]所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,前述第1晶相包含Li、La、Zr、Mg和A元素(A元素为选自Ca、Sr和Ba组成的组中的至少一种元素)。

[0019] [4]根据前述[1]~前述[3]中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,前述A元素为Sr。

[0020] [5]根据前述[1]~前述[4]中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料,其中,在所述锂离子传导性陶瓷烧结体的切断面中,以10面积%以下的比率含有前述第2晶相。

[0021] 解决前述另一课题的方案如下:

[0022] [6]一种锂离子传导性陶瓷体,其具备:前述[1]~前述[5]中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料;和,覆盖层,其形成于前述锂离子传导性陶瓷材料的表面,含有Li、C和O,且厚度为3 μ m以下。

[0023] 用于解决前述另一课题的方案如下:

[0024] [7]一种锂电池,其特征在于,其为具备前述[1]~前述[5]中任一项所述的锂离子传导性陶瓷材料的锂电池,

[0025] 前述锂离子传导性陶瓷材料为固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层。

[0026] [8]一种锂电池,其特征在于,其为具备前述[6]所述的锂离子传导性陶瓷体的锂

电池，

[0027] 前述锂离子传导性陶瓷体为固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的锂离子传导性陶瓷材料由于具有含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的第1晶相和含有Li、Mg、Zr和O的第2晶相，因此，与不含第2晶相而是由第1晶相形成的陶瓷材料相比，本发明的锂离子传导性陶瓷材料具有高的离子传导率。本发明的锂离子传导性陶瓷材料通过包含第2晶相而具有高的离子传导率的原因推测基于以下理由。首先，推测通过锂离子传导性陶瓷材料具有包含Li的第2晶相，在焙烧时第2晶相中的Li优先挥发，可以将作为高离子传导相的第1晶相中的Li量调整为恒定，可以得到稳定的离子传导率。另外，推测由于第2晶相的一部分存在于第1晶相中形成的孔隙中，因此孔隙被第2晶相填埋，而不是直接存在大的孔隙，在这种情况下，Li离子容易移动，离子传导率改善。因此，根据本发明，可以提供具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷材料。

[0030] 另外，对于本发明的锂离子传导性陶瓷材料，锂离子传导性陶瓷材料的至少1个截面的规定区域中，相对于依次交替地连接锂离子传导性陶瓷材料的表面的峰点与谷点的线段的总长度L1的、仅依次连接谷点的线段的总长度L2之比 ($L2/L1$) 为0.95以上且小于1。上述比 ($L2/L1$) 为0.95以上且小于1是指，锂离子传导性陶瓷材料的表面不是完全的平坦，但为凹凸较少的形状。因此，根据本发明的锂离子传导性陶瓷材料，可以使锂离子传导性陶瓷材料与其他构件良好地接触，可以改善两者之间的锂离子传导性。

[0031] 本发明的锂离子传导性陶瓷体具备：上述锂离子传导性陶瓷材料；和，覆盖层，其形成于该锂离子传导性陶瓷材料的表面，含有Li、C和O，且厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下。锂离子传导性陶瓷材料如果被暴露于大气，则有时在锂离子传导性陶瓷材料的表面形成含有Li、C和O的覆盖层。含有Li、C和O的覆盖层的锂离子传导率非常低。本发明的锂离子传导性陶瓷体中，通过使锂离子传导率非常低的覆盖层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下，从而可以抑制由覆盖层存在带来的锂离子传导性陶瓷体的锂离子传导率的降低。

[0032] 本发明的锂电池具备具有高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷材料或锂离子传导性陶瓷体作为固体电解质层或配置于固体电解质层与电极之间的保护层，因此，可以降低锂电池的内阻。其结果，根据本发明的锂电池，可以提供高容量且高功率的锂电池。

附图说明

[0033] 图1为示出本发明的锂离子传导性陶瓷体的构成的截面概略说明图。

[0034] 图2为示出作为本发明的锂电池的一实施例的全固体电池的截面概略说明图。

[0035] 图3为示出作为本发明的锂电池的另一实施例的全固体电池的截面概略说明图。

[0036] 图4的(a)为用SEM拍摄样品1的研磨面而得到的图像。图4的(b)为用SEM拍摄样品2的研磨面而得到的图像。图4的(c)为用SEM拍摄样品3的研磨面而得到的图像。图4的(d)为用SEM拍摄样品4的研磨面而得到的图像。图4的(e)为用SEM拍摄样品5的研磨面而得到的图像。

[0037] 图5为对样品1~5进行XRD分析而得到的X射线衍射谱图。

[0038] 图6为示出锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的峰点MP和谷点VP的特定方法的

说明图。

具体实施方式

[0039] (锂离子传导性陶瓷烧结体)

[0040] 首先,对本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体的一实施例进行说明。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体具有:第1晶相,其含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构;和,第2晶相,其含有Li、Mg、Zr和O。前述锂离子传导性陶瓷烧结体与不含第2晶相而由第1晶相形成的陶瓷烧结体相比,具有高的离子传导率。

[0041] 本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体与不含第2晶相而由第1晶相形成的陶瓷烧结体相比,具有高的离子传导率的机制不清楚,但发明人等考虑如下。首先,推测通过锂离子传导性陶瓷烧结体具有包含Li的第2晶相,在焙烧时第2晶相中的Li优先挥发,可以将作为高离子传导相的第1晶相中的Li量调整为恒定,可以得到稳定的离子传导率。另外,例如如图4的(d)所示那样,第2晶相的一部分存在于第1晶相中形成的孔隙中,因此孔隙被第2晶相填埋,而不是直接存在大的孔隙,在这种情况下,Li离子容易移动,离子传导率改善。因此,形成第1晶相的同时也形成第2晶相的锂离子传导性陶瓷烧结体具有高的离子传导率。

[0042] 第1晶相为至少含有Li、且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的金属氧化物。作为第1晶相,例如可以举出:含有Li、La、Zr和O、且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的、通式(I): $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下,有时称为LLZ)所示的晶体。该晶体具有配置有Li的位点(称为Li位点)、配置有La的位点(称为La位点)和配置有Zr的位点(称为Zr位点)。

[0043] 通式(I)所示的晶体中,优选在Li位点至少配置Li,Li的一部分被Mg置换。Mg的置换率没有特别限定,将Li位点的原子数(Li的原子数与Mg的原子数的总计)设为1时,优选0以上且0.273以下的原子数的Li被Mg置换。认为,Mg的离子半径接近于Li,因此,容易与配置于Li位点的Li置换。第1晶相如果含有Li、La、Zr和Mg、且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构,则可以提供具有更进一步高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷烧结体。需要说明的是,从离子传导率的改善的方面出发,Mg优选配置于Li位点,但Mg的存在形态没有特别限定,例如,可以侵入至晶体结构内和/或在晶界等中以其他相的形式存在。

[0044] 通式(I)所示的晶体中,优选在La位点至少配置La,La的一部分被A元素(A元素为选自Ca、Sr和Ba组成的组中的至少一种元素)置换。A元素的置换率没有特别限定,将La位点的原子数(La的原子数与A元素的原子数的总计)设为1时,优选0以上且0.667以下的原子数的La被A元素置换。Ca、Sr和Ba是周期表中的第2族元素,容易成为2价的阳离子,具有离子半径均接近的共同的性质。Ca、Sr和Ba的离子半径均接近于La,因此认为,与配置于La位点的La容易置换。其中,从得到高的离子传导率的方面出发,优选La的一部分被Sr置换。第1晶相如果含有Li、La、Zr和A元素、特别是含有Li、La、Zr、Mg和A元素,且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构,则可以提供具有更进一步高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷烧结体。需要说明的是,从离子传导率的改善的方面出发,A元素优选配置于La位点,但A元素的存在形态没有特别限定,例如可以侵入至晶体结构内和/或在晶界等中以其他相的形式存在等。另外,La的一部分可以被除A元素以外的元素、例如选自K、Y、Pr、Nd、Sm、Gd和Lu中的至少一种元素置换。

[0045] 通式(I)所示的晶体中,在Zr位点至少配置Zr,且Zr的一部分可以被B元素(B元素为选自Sc、Ti、V、Ga、Y、Nb、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Si、Ge、Sb和Te组成的元素组中的至少一种元素)置换。

[0046] 第2晶相为至少含有Li、Mg、Zr和O的金属氧化物,是晶体。第2晶相优选以分散于作为主晶相的第1晶相的方式形成,优选以填埋第1晶相中的孔隙的方式形成。通过第2晶相以填埋第1晶相中的孔隙的方式形成,可以提供具有更进一步高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷烧结体。另外,通过锂离子传导性陶瓷烧结体具有包含Li的第2晶相,在焙烧时第2晶相中的Li优先挥发,可以将作为高离子传导相的第1晶相中的Li量调整为恒定,可以得到稳定的离子传导率。

[0047] 锂离子传导性陶瓷烧结体含有具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的第1晶相时,可以通过对锂离子传导性陶瓷烧结体的粉碎粉末用X射线衍射装置(XRD)进行分析而确认。具体而言,首先,通过X射线衍射装置(XRD)对将锂离子传导性陶瓷烧结体粉碎而得到的粉末进行分析,得到X射线衍射谱图。将所得X射线衍射谱图与ICDD(国际衍射数据中心,International Center for Diffraction Data)卡对照,从而鉴定锂离子传导性陶瓷烧结体中含有的物质。例如,假定第1晶相为通式(I)所示的晶体的情况下,X射线衍射谱图的对照利用对应于LLZ的ICDD卡(01-080-4947)($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)而进行。第1晶相也有LLZ的一部分被其他元素置换的情况,上述情况下,也有稍偏离对应于LLZ的ICDD卡中的衍射峰的衍射角度和衍射强度比的情况,但X射线衍射谱图跟对应于LLZ的ICDD卡中的衍射峰的衍射角度和衍射强度比如果大致一致,则可以判断第1晶相具有类似于石榴石型的晶体结构。

[0048] 第1晶相和第2晶相所含有的元素可以如下确认。首先,切断锂离子传导性陶瓷烧结体,使切断面露出,对该切断面进行研磨,得到研磨面。将前述研磨面中占最大面积的主晶相作为第1晶相,利用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)中附带的能量色散型X射线光谱仪(EDS)进行元素分析,从而确认第1晶相中含有的元素的种类。另外,对于第2晶相,将分散于主晶相中的颗粒视为第2晶相,用EDS对该颗粒进行元素分析,从而确认第2晶相中含有的元素的种类。另外,SEM-EDS和TEM-EDS中,对于无法进行元素分析的Li,在所述研磨面中,用飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS)进行Li映射分析,从而可以确认第1晶相和第2晶相分别具有Li。另外,第2晶相为晶体的情况下,对于用EDS经元素分析的颗粒,通过SEM或TEM得到电子束衍射谱图,从而可以确认。

[0049] 第2晶相在锂离子传导性陶瓷烧结体的切断面中,优选以0.5%以上且10%以下的面积比率含有,更优选以0.5%以上且5%以下的面积比率含有,另外,进一步更优选以0.5%以上且3%以下的面积比率含有。第2晶相的含有比率如果处于前述范围内,则焙烧时第2晶相中的Li优先挥发,可以抑制Li从第1晶相挥发,另外,第1晶相中的孔隙被第2晶相填埋,从而可以提供具有更进一步高的离子传导率的锂离子传导性陶瓷烧结体。第2晶相的面积比率如果过小,则变得不易得到改善离子传导率的效果,第2晶相的面积比率如果过大,则离子传导率高的第1晶相的比率相对变小,有离子传导率降低的倾向。

[0050] 锂离子传导性陶瓷烧结体中的第2晶相的面积比率可以如下求出。首先,与前述EDS分析同样地得到研磨面。用SEM,以能确认多个第2晶相的颗粒的程度的倍率(例如1000倍)拍摄该研磨面的任意多个部位。对于能由该SEM图像确认的第2晶相的颗粒的轮廓,该颗粒的轮廓全部进入、且以SEM图像上的面积成为最小的方式作直线,包围颗粒的轮廓。算出

由该直线所围成的区域作为一个第2晶相的颗粒的面积,测定SEM图像中的第2晶相的总面积。接着,算出SEM图像整体的面积,算出第2晶相的总面积相对于SEM图像整体的面积的比率。

[0051] 锂离子传导性陶瓷烧结体优选为致密。具体而言,锂离子传导性陶瓷烧结体的相对于理论密度的相对密度优选80%以上、更优选90%以上。锂离子传导性陶瓷烧结体的相对密度如果为80%以上、特别是90%以上,则以锂离子传导性陶瓷烧结体形成固体电解质层的情况下,即使较薄地形成其厚度,也可以防止固体电解质层中正极层与负极层短路,可以满足作为固体电解质层的功能,可以降低锂电池的内阻。

[0052] 前述相对密度可以如下求出。首先,例如用电子天平测定锂离子传导性陶瓷烧结体的干燥质量,用游标卡尺测定体积。测定密度通过测定的干燥质量除以体积而算出。另外,算出锂离子传导性陶瓷烧结体的理论密度。相对密度(%)可以以将测定密度除以理论密度并乘以100的值求出。

[0053] 对于锂离子传导性陶瓷烧结体,室温下的离子传导率优选 1×10^{-4} S/cm以上、更优选 1×10^{-3} S/cm以上。锂离子传导性陶瓷烧结体的离子传导率如果为 1×10^{-4} S/cm以上、特别是 1×10^{-3} S/cm以上,则以该锂离子传导性陶瓷烧结体形成锂电池的固体电解质层的情况下,可以降低锂电池的内阻,可以提供高容量且高功率的锂电池。

[0054] 离子传导率可以如下求出。首先,对锂离子传导性陶瓷烧结体的两面分别进行研磨,对研磨面实施金涂覆后,通过交流阻抗法,测定室温下的锂离子传导性陶瓷烧结体的电阻率。离子传导率可以以电阻率的倒数算出。

[0055] 锂离子传导性陶瓷烧结体对其形态没有特别限定,例如可以举出:具有规定大小的块体、颗粒状和粉末状等。另外,锂离子传导性陶瓷烧结体为块体的情况下,其形状没有特别限定,可以举出粒料状、薄板状、薄膜状等。锂离子传导性陶瓷烧结体作为后述的固体电解质层11或保护层216、217使用的情况下,通常为薄板状的形态,作为正极层12和负极层13中所含的固体电解质使用的情况下,通常将粉末状的锂离子传导性陶瓷烧结体与正极活性物质和负极活性物质等电极材料混合,可以制作正极层12和负极层13。

[0056] 另外,如图1所示那样,锂离子传导性陶瓷烧结体110如果被暴露于大气,则在锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面可以形成含有Li、C和O的覆盖层120(例如碳酸锂(Li_2CO_3)的层)。本说明书中,将具备锂离子传导性陶瓷烧结体110和覆盖层120的构成称为锂离子传导性陶瓷体100。锂离子传导性陶瓷体100中的覆盖层120的厚度T1优选 $3\mu\text{m}$ 以下。含有Li、C和O的覆盖层120的锂离子传导率非常低。因此,通过使覆盖层120的厚度T1为 $3\mu\text{m}$ 以下,从而可以抑制由覆盖层120存在带来的锂离子传导性陶瓷体100的锂离子传导率的降低。需要说明的是,覆盖层120的厚度T1优选 $2\mu\text{m}$ 以下、更优选 $1\mu\text{m}$ 以下、进一步优选 $0.5\mu\text{m}$ 以下。另外,覆盖层120的厚度T1可以为 $0.01\mu\text{m}$ 以上。

[0057] 另外,锂离子传导性陶瓷体100的至少1个截面的规定区域(例如利用扫描型电子显微镜(SEM)的3000倍的图像区域)中,特定锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的峰点MP和谷点VP时,仅依次连接谷点VP的线段的总长度L2相对于依次交替地连接峰点MP与谷点VP的线段的总长度L1之比($L2/L1$)优选为0.95以上且小于1。此处,峰点MP为锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面中的局部的凸部的顶点,谷点VP为该表面中的局部的凹部的底点。上述比($L2/L1$)为0.95以上且小于1是指,锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面不是完全平坦,但

为凹凸较少的形状。因此,上述比 (L_2/L_1) 如果为0.95以上且小于1,则可以使锂离子传导性陶瓷体100与其他构件良好地接触,可以改善两者之间的锂离子传导性。例如,锂离子传导性陶瓷体100作为后述的固体电解质层11使用的情况下,可以改善固体电解质层11与电极之间的锂离子传导性。

[0058] 需要说明的是,锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的峰点MP和谷点VP的特定如下进行。图6为示出锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的峰点MP和谷点VP的特定方法的说明图。如图6所示那样,锂离子传导性陶瓷体100的截面的规定区域(利用扫描型电子显微镜(SEM)的3000倍的图像区域)中,画出连接表示锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的线(以下,称为“表面线”)L11的两端点P11、P12的直线(以下,称为“基准线”)L12。接着,以1 μ m间隔画出多条与基准线L12垂直的直线(以下,称为“分割线”)L13。接着,画出将各分割线L13与表面线L11的各交点P13作为切点的表面线L11的切线L14。使锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面为图像的向上时的、横轴的正方向(从左侧向右侧的方向)上,尝试观察各切线L14相对于基准线L12的斜率,将切线L14的斜率从正值变化为0以下时的切点P13作为峰点MP,将切线L14的斜率从负值变化为0以上时的切点P13作为谷点VP。

[0059] 本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体或锂离子传导性陶瓷体具有高的离子传导率。因此,可以适合作为构成锂电池的各种材料使用。作为构成锂电池的材料,可以举出形成正极层、负极层、固体电解质层、配置于固体电解质层和正极层或负极层之间的至少一者的保护层的材料等。

[0060] 需要说明的是,本发明不限于锂离子传导性陶瓷烧结体,可以用于锂离子传导性陶瓷材料整体(包含锂离子传导性陶瓷烧结体或将该烧结体用粘结剂等固定而成者等)。

[0061] (锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法)

[0062] 接着,对本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法的一例进行说明。以下,对将本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体制成块体的情况进行说明。锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法具备:配混工序,配混原料而得到配混材料;和,焙烧工序,将得到的配混材料焙烧。

[0063] 前述配混工序中,对于作为原料的例如包含Li、Mg、 M_L 元素(M_L 元素为La、或包含La和选自K、Ca、Sr、Y、Ba、Pr、Nd、Sm、Gd和Lu组成的元素组中的至少1种)、和 M_Z 元素(M_Z 元素为Zr、或包含Zr和选自Sc、Ti、V、Ga、Y、Nb、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Si、Ge、Sb和Te组成的元素组中的至少1种)的各成分的材料,比具有石榴石型晶体结构的晶体的理论组成过剩地配混Li、Mg和Zr,得到配混材料。前述理论组成为作为烧结体得到的预计的具有石榴石型晶体结构的晶体组成。作为具有石榴石型晶体结构的晶体的理论组成,可以举出:通式(I)所示的LLZ中,Li、La和Zr中,至少Li的一部分被Mg置换,根据期望La或Zr被其他元素置换的组成。这样的组成可以用通式(II): $Li_{7-2\alpha}Mg_{\alpha}M_{L3}M_{Z2}O_{12}$ ($0 < \alpha \leq 1.5$)表示。在容易形成具有石榴石型晶体结构的晶体、具有高的离子传导率的方面,通式(II)所示的组成中,优选La以规定的置换率被其他元素置换,Zr可以以规定的置换率被其他元素置换。即,将 M_L 元素中除La以外的元素设为A2元素、 M_Z 元素中除Zr以外的元素设为B元素时,优选具有通式(III): $Li_{\delta}Mg_{\alpha}La_{3-\beta}A_{2\beta}Zr_{2-\gamma}B_{\gamma}O_{12}$ ($0 < \alpha \leq 1.5, 0 < \beta \leq 2, 0 < \gamma \leq 1.5, 5 \leq \delta \leq 9$)所示的组成。优选以相对于通式(II)和通式(III)所示的组成1摩尔、Li过剩地成为0~15摩尔%、Mg过剩地成为1~20摩尔%、Zr过剩地成为1~20摩尔%的方式进行配混。关于Mg、Zr,进一步优选的是,优选以Mg过剩地成

为1~10摩尔%、Zr过剩地成为1~10摩尔%的方式进行配混。通过将在前述范围内过剩地配混有Li、Mg、和Zr的配混材料进行焙烧,从而变得容易形成具有含有Li且具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的第1晶相作为主晶相、另外以适度的比率具有含有Li、Mg、Zr和O的第2晶相的锂离子传导性陶瓷烧结体,具有高的离子传导率。需要说明的是,使第2结晶层析出的方法不限于上述方法,可以采用其他方法。

[0064] 包含前述各成分的材料只要为通过焙烧而转化为各成分的材料就没有特别限制,例如可以举出包含Li、Mg、 M_L 元素和 M_Z 元素的各成分的、氧化物、复合氧化物、氢氧化物、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐、和磷酸盐等。作为包含前述各成分的材料,具体而言,可以举出 Li_2O 、 $LiOH$ 、 Li_2CO_3 、 MgO 、 $MgCO_3$ 、 La_2O_3 、 $La(OH)_3$ 、 ZrO_2 、 CaO 、 $CaCO_3$ 、 SrO 、 $SrCO_3$ 、 BaO 、 $BaCO_3$ 等的粉末。包含前述各成分的材料可以包含氧(O)成分也可以不包含氧(O)成分。包含前述各成分的材料不包含氧(O)成分的情况下,通过在氧化气氛中进行后述的焙烧工序等适宜设定焙烧气氛,可以得到具有第1晶相和第2晶相的锂离子传导性陶瓷烧结体。

[0065] 前述配混材料的制备可以适宜采用公知的陶瓷的合成中的原料粉末的制备方法。例如,将包含前述各成分的材料与氧化锆球一起投入尼龙罐,在有机溶剂中经8~20小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到配混材料。作为前述有机溶剂,例如可以举出乙醇、丁醇等醇、丙酮等。

[0066] 在前述焙烧工序之前,优选具备将配混材料进行预焙烧的工序。该工序中,例如,将前述配混材料在 MgO 板上以 $900\sim 1100^{\circ}C$ 进行2~15小时的预焙烧,得到预焙烧材料。通过进行预焙烧工序,从而在焙烧工序后,变得容易得到具有石榴石型或类似于石榴石型的晶体结构的烧结体。

[0067] 在前述焙烧工序之前,优选具备在前述预焙烧材料中加入粘结剂并进行粉碎混合的工序。该工序中,例如,在前述预焙烧材料中加入粘结剂,在有机溶剂中经8~100小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到未焙烧材料。通过将预焙烧材料进一步进行粉碎混合,从而在焙烧工序后变得容易得到均匀的晶相。作为前述粘结剂,可以举出甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇和聚乙烯醇缩丁醛等。作为前述有机溶剂,可以举出乙醇、丁醇和丙酮等。

[0068] 前述焙烧工序中,对经前述配混工序得到的配混材料进行焙烧。具体而言,将前述配混材料投入具有期望形状和大小的模具,并进行加压成型后,例如用冷等静压制机(CIP: Cold Isostatic Pressing),施加 $1\sim 2t/cm^2$ 的静水压,得到成型体。将该成型体以 $1000\sim 1250^{\circ}C$ 经3~36小时进行焙烧,从而可以得到锂离子传导性陶瓷烧结体。

[0069] 前述配混材料不含氧成分的情况下,优选在氧气氛中将前述成型体焙烧,前述配混材料包含氧成分的情况下,可以在由氮气等非活性气体形成的非活性气体气氛或还原气氛中将前述成型体焙烧。需要说明的是,在前述配混工序后,进一步实施进行预焙烧的工序的情况下,对前述预焙烧材料进行前述焙烧工序。在前述配混工序后,进一步实施加入粘结剂并进行粉碎的工序的情况下,对前述未焙烧材料进行前述焙烧工序。

[0070] 根据该锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法,可以容易地制造具有第1晶相和第2晶相的锂离子传导性陶瓷烧结体。锂离子传导性陶瓷烧结体可以直接作为后述的锂电池的固体电解质层或保护层使用、或进行适宜加工而作为后述的锂电池的固体电解质层或保护层使用。

[0071] 另外,使用锂离子传导性陶瓷烧结体作为正极层和负极层中所含的固体电解质的情况下,可以使用在前述焙烧工序中不对配混材料进行加压成型而是焙烧成粉末状得到的锂离子传导性陶瓷烧结体。

[0072] 需要说明的是,上述锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法中,在焙烧工序后,可以进行对锂离子传导性陶瓷烧结体(锂离子传导性陶瓷体(即,具有锂离子传导性陶瓷烧结体和形成于其表面的覆盖层120的构成))的表面用研磨纸等进行研磨的工序。通过该研磨工序,可以使相对于依次交替地连接锂离子传导性陶瓷烧结体110的表面的峰点MP与谷点VP的线段的总长度L1的、仅依次连接谷点VP的线段的总长度L2之比(L2/L1)为0.95以上且小于1的值。另外,研磨后,即使锂离子传导性陶瓷烧结体的表面被暴露于大气,也可以使上述覆盖层120的厚度T1为3 μ m以下,通过研磨,也可以使锂离子传导性陶瓷烧结体的表面成为凹凸较少的形状(大致平坦的形状),且可以得到厚度均匀的覆盖层120。

[0073] (第1实施方式的锂电池)

[0074] 参照附图的同时对作为本发明的锂电池的第1实施方式的全固体电池进行说明。图2为示出作为本发明的锂电池的一实施例的全固体电池的截面概略说明图。

[0075] 该全固体电池10是构成材料全部为固体的锂离子电池,具备:固体电解质层11、正极层12、负极层13、第1集电部14和第2集电部15。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体(锂离子传导性陶瓷材料、或锂离子传导性陶瓷体、以下同样)包含于固体电解质层11、正极层12和负极层13中的至少一者中。

[0076] 前述固体电解质层11没有特别限定,只要为具有锂离子传导性的材料即可。作为形成固体电解质层11的材料,例如,由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体、NASICON型结构的锂铝钛磷酸复合氧化物(例如 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$ (称为LATP))、锂铝锆磷酸复合氧化物(例如 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ge})_2(\text{PO}_4)_3$ (称为LAGP))、和钙钛矿型结构的锂镧钛复合氧化物(例如 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (称为LLT))等构成。其中,固体电解质层11优选由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体形成。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体对锂金属稳定,因此,正极层12或负极层13中包含锂成分的情况下,如果由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体形成固体电解质层11,则可以抑制固体电解质层11的氧化劣化和还原劣化。进一步,本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体具有高的离子传导率,因此,可以提供高容量且高功率的全固体电池10。

[0077] 前述正极层12和前述负极层13(也有时简称为电极)分别配置于固体电解质层11的两侧。

[0078] 正极层12由含有正极活性物质和固体电解质的材料形成。作为正极活性物质,没有特别限定,例如可以举出硫、 TiS_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、和 LiFePO_4 等。作为正极层12中含有的固体电解质,没有特别限定,只要为具有锂离子传导性的材料即可。作为固体电解质,可以举出本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体等前述的形成固体电解质层11的材料。需要说明的是,正极活性物质中没有电子导电性的情况下,可以同时含有正极活性物质和固体电解质以及导电助剂。作为导电助剂,没有特别限定,只要为具有电子导电性的材料即可。例如作为导电助剂,可以举出导电性碳、镍(Ni)、铂(Pt)和银(Ag)等。

[0079] 前述负极层13由含有负极活性物质和固体电解质的材料形成。作为负极活性物质,没有特别限定,例如可以举出Li金属、锂-铝合金(Li-Al合金)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、碳、硅(Si)、一氧化硅(SiO)等。作为负极层13中含有的固体电解质,没有特别限定,只要为具有Li离子传

导性的材料即可。例如,作为固体电解质,可以举出本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体等前述的形成固体电解质层11的材料。需要说明的是,负极活性物质中没有电子导电性的情况下,可以同时含有负极活性物质和固体电解质以及导电助剂。作为导电助剂,没有特别限定,只要为具有电子导电性的材料即可。例如,作为导电助剂,可以举出导电性碳、镍(Ni)、铂(Pt)和银(Ag)等。

[0080] 前述正极层12和前述负极层13中的至少一者中,如果使用本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体作为固体电解质,则本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体具有高的离子传导率,因此,可以提供高容量且高功率的全固体电池10。

[0081] 前述第1集电部14配置在正极层12中的与配置有固体电解质层11的一侧为相反侧。前述第2集电部15配置在负极层13中的与配置有固体电解质层11的一侧为相反侧。第1集电部14和第2集电部15为具有导电性的构件,例如由选自不锈钢(SUS)、镍(Ni)、钛(Ti)、铁(Fe)、铜(Cu)、铝(Al)、和它们的合金中的导电性金属材料、碳材料等构成。

[0082] 前述全固体电池10以固体电解质层11、正极层12和负极层13中的至少一者包含本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体的方式构成。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体具有高的离子传导率,因此,该全固体电池10为高容量且高功率。

[0083] 接着,对该全固体电池10的制造方法的一例进行说明。

[0084] 前述固体电解质层11可以适宜采用公知的陶瓷成型体的制造方法而制造。另外,固体电解质层11由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体形成的情况下,可以与前述锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法同样地制造。

[0085] 前述正极层12和前述负极层13可以适宜采用公知的陶瓷成型体的制造方法而制造。例如,首先,将前述正极活性物质、固体电解质、根据期望成为导电助剂的化合物的粉末以规定的比率混合,得到混合粉末。使用本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体作为固体电解质的情况下,前述锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法的焙烧工序中,将锂离子传导性陶瓷烧结体焙烧成粉末状,将其根据需要通过粉碎等调整粒度,并与正极活性物质等混合,从而也可以得到混合粉末。

[0086] 之后,将该混合粉末放入能加压成型的圆筒模内。将作为第1集电部14使用的例如SUS制的基材和得到的混合粉末依次层叠配置于前述圆筒模内,并进行加压成型,从而得到正极粒料。对于负极粒料,也与正极粒料同样地制作。

[0087] 接着,将正极粒料、固体电解质层和负极粒料依次层叠使得正极粒料和负极粒料的集电部14、15配置于外侧,得到层叠体。接着,借助第1集电部14和第2集电部15以规定的压力夹持前述层叠体,从而将各构件固定。如此,可以得到全固体电池10。

[0088] 需要说明的是,作为全固体电池10的制造方法,除上述方法以外,还有如下方法:将电极12、13与固体电解质层11同时焙烧的方法;在焙烧成板状的固体电解质层11上粘着电极12、13的方法;和在焙烧成板状的固体电解质层11上粘着电极12、13时施加压力并粘着的方法(热压法);等。

[0089] (第2实施方式的锂电池)

[0090] 参照附图的同时对作为本发明的锂电池的第2实施方式的全固体电池进行说明。图3为示出作为本发明的锂电池的一实施例的全固体电池的截面概略说明图。第2实施方式的全固体电池210除以下所说明的方面以外具有与第1实施方式的全固体电池10相同的构

成。

[0091] 对于第2实施方式的全固体电池210,在固体电解质层211与正极层212之间、和固体电解质层211与负极层213之间,分别配置有第1保护层216和第2保护层217(以下,将它们也有时统一简称为“保护层”)。即,该全固体电池210依次层叠有第1集电部214、正极层212、第1保护层216、固体电解质层211、第2保护层217、负极层213、第2集电部215。

[0092] 第1保护层216和第2保护层217由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体构成。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体对锂金属稳定,因此,第1保护层216和第2保护层217如果由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体构成,则正极层212和负极层213中的至少一者含有锂成分的情况下,可以抑制锂与构成固体电解质层211的材料发生反应,可以抑制固体电解质层211的氧化劣化或还原劣化。

[0093] 固体电解质层211可以由与第1实施方式中的固体电解质层11同样的材料形成。第2实施方式的全固体电池210具备保护层216、217,因此,固体电解质层211可以由与本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体相比、与电极成分更容易发生反应的材料形成。即,作为形成固体电解质层211的材料,可以举出NASICON型结构的锂铝钛磷酸复合氧化物、锂铝锆磷酸复合氧化物、和钙钛矿型结构的锂镧钛复合氧化物等。

[0094] 全固体电池210具有由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体构成的保护层216、217。本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体与锂成分不易反应,具有高的离子传导率,因此,该全固体电池210为高容量且高功率。

[0095] 第1保护层216和第2保护层217可以与前述本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体的制造方法同样地制造。依次层叠第1集电部214、正极层212、第1保护层216、固体电解质层211、第2保护层217、负极层213和第2集电部215并以规定的压力夹持,从而可以得到全固体电池210。

[0096] 需要说明的是,作为全固体电池210的制造方法,除上述方法以外,还有如下方法:将正极层212、第1保护层216、固体电解质层211、第2保护层217、负极层213分别在未焙烧的阶段依次层叠,同时进行焙烧的方法;在焙烧成板状的固体电解质层211上粘着第1保护层216和第2保护层217后,在第1保护层216侧粘着正极层212,在第2保护层217侧粘着负极层213的方法;和在焙烧成板状的固体电解质层211上粘着保护层216、217时,在保护层216、217上粘着电极212、213时施加压力并粘着的方法(热压法);等。

[0097] 本发明的锂电池为正极层和负极层中的两者或一者中包含锂成分的电池,包括一次电池和二次电池。因此,作为本发明的锂电池,不限于作为锂离子电池的一例示出的全固体电池10、210,例如也包括:负极活性物质为锂金属、正极活性物质为氧的锂空气电池。需要说明的是,正极层和/或负极层中含有的锂成分可以为锂金属或锂合金,也可以为锂化合物。

[0098] 本发明的锂电池不限于前述实施方式,在能达成本发明的目的的范围内,可以加以各种变更。

[0099] 例如,第2实施方式的全固体电池210中,在固体电解质层211的两侧设有第1保护层216和第2保护层217,但也可以仅设置第1保护层216或第2保护层217中的任一者。另外,第2实施方式的全固体电池210中,设置于固体电解质层211的两侧的第1保护层216和第2保护层217由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体构成,但也可以仅第1保护层216或第2保护层

217中的任一者由本发明的锂离子传导性陶瓷烧结体构成。

[0100] 另外,第1实施方式和第2实施方式的全固体电池10、210的形状没有特别限定,可以具有硬币型、圆筒型、方型、箱型、层压型等各种形状。

[0101] 实施例

[0102] [锂离子传导性陶瓷烧结体的制作]

[0103] 如下称量作为原料粉末的、 Li_2CO_3 、 MgO 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SrCO_3 、 ZrO_2 。即,使作为烧结体得到的具有预计的石榴石型晶体结构的晶体的理论组成为 $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$,进一步加入 Li_2CO_3 ,使得相对于其理论组成1摩尔,以元素换算计、Li过剩地成为10摩尔%,如表1所示那样,进一步加入 MgO 和 ZrO_2 ,使得Mg和Zr分别在0~20摩尔%的范围内成为过剩。将称量好的原料粉末与氧化锆球一起投入尼龙罐,在乙醇中经15小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到配混材料。

[0104] 将得到的配混材料以1100℃经10小时在 MgO 板上进行预焙烧,得到预焙烧材料。在该预焙烧材料中加入粘结剂,在有机溶剂中经15小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到未焙烧材料。将该未焙烧材料投入直径12mm的模具,进行加压成型使得厚度成为1.5mm左右后,用冷等静压制机(CIP),施加 $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ 的静水压,得到成型体。将该成型体用与成型体相同的组成的预焙烧粉末覆盖,在氮气气氛中,以1200℃经4小时进行焙烧,从而得到锂离子传导性陶瓷烧结体的样品1~5。

[0105] [锂离子传导性陶瓷烧结体的SEM观察]

[0106] 对切断样品1~5得到的切断面进一步进行研磨,通过扫描型电子显微镜(SEM)对该研磨面进行图像拍摄(500倍)。将结果示于图4。图4的(a)所示的样品1的烧结体中,存在有大量的粗大孔隙(3),未确认到除主晶相1以外的晶相。对于图4的(b)~(e)所示的样品2~5的烧结体,在作为主晶相的第1晶相(1)中分散有为小颗粒的第2晶相(2),观察到其一部分以填埋形成于第1晶相(1)的孔隙的方式存在。

[0107] 需要说明的是,图4中,(b)为样品2的SEM图像,(c)为样品3的SEM图像,(d)为样品4的SEM图像,(e)为样品5的SEM图像。

[0108] 另外,在任意的5个部位,获得SEM图像(1000倍),如前述通过测量测定SEM图像中的第2晶相(2)的总面积。接着,算出第2晶相(2)的总面积相对于SEM图像整体的面积的比率,算出所得值的算术平均(即,5个部位中的面积比率的平均值)。将结果示于表1。如表1和图4所示那样,Mg和Zr的过剩添加量越增加,第2晶相(2)的面积比率越变大。

[0109] 另外,在任意的5个部位,获得SEM图像,与第2晶相的面积同样地测定最大直径为 $10\mu\text{m}$ 以上的粗大孔隙(3)所占的面积,算出粗大孔隙(3)所占的总面积相对于SEM图像的总面积的比率,算出所得值的算术平均。将结果示于表1。如表1和图4所示那样,Mg和Zr的过剩添加量越增加,粗大孔隙(3)所占的面积比率越变小。

[0110] 认为在焙烧过程中通过Li挥发而形成粗大孔隙,第2晶相的面积比率越变大,粗大孔隙所占的面积比率越变小,因此,推测第2晶相抑制Li的挥发。

[0111] [锂离子传导性陶瓷烧结体的XRD分析]

[0112] 对粉碎样品1~5的烧结体而得到的粉末用X射线衍射装置(XRD)进行分析,得到X射线衍射谱图。将对照了所得X射线衍射谱图与ICDD卡的结果示于图5。如图5所示那样,确认了样品1~5的烧结体与LLZ立方晶的ICDD卡基本一致。因此,可以判断:样品1~5的烧结

体包含具有石榴石型晶体结构或类似于石榴石型的晶体结构的晶体。

[0113] [锂离子传导性陶瓷烧结体的TEM-EDS分析]

[0114] 对样品1~5中的前述研磨面用透射电子显微镜(TEM)所附带的能量色散型X射线光谱仪(EDS)进行分析。具体而言,对在前述研磨面中占最大面积的主晶相即第1晶相用EDS进行元素分析,结果确认了含有作为原料添加的成分即Mg、La、Sr、Zr和O。另外,对分散于第1晶相中的颗粒即第2晶相用EDS进行元素分析,结果确认了含有Mg、Zr和O。

[0115] 另外,向作为颗粒的第2晶相入射电子束,获得电子衍射谱图,结果确认了第2晶相为晶体。

[0116] [锂离子传导性陶瓷烧结体的TOF-SIMS分析]

[0117] 对样品1~5中的前述研磨面用飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS)进行Li映射,结果确认了第1晶相和第2晶相均含有Li。

[0118] [锂离子传导性陶瓷烧结体的相对密度]

[0119] 如前述那样进行测定密度的测定,根据测定密度和理论密度算出样品1~5的烧结体的相对密度,结果任意烧结体均为85%以上。

[0120] [离子传导率]

[0121] 对样品1~5各自的两面分别进行研磨,通过金溅射,对研磨面实施涂覆后,通过交流阻抗法,在室温下,测定各样品1~5的电阻率和离子传导率。该测定中,Solartron公司制1470E型Multistat与Solartron公司制1255B型频率响应分析仪连接而使用。需要说明的是,测定的电阻R(电阻率)为粒内电阻 r_a 与晶界电阻 r_b 的总计($R=r_a+r_b$)。另外,离子传导率 I_c 以其电阻R的倒数求出($I_c=1/R$)。将结果示于表1。

[0122] [表1]

样品编号	Mg, Zr 过剩添加量 (摩尔%)	第2晶相 的面积比率 (%)	粗大孔隙 的面积比率 (%)	离子传导率 (S/cm)
1	0	0	9.2	5.7×10^{-4}
2	1	0.5	7.0	1.2×10^{-3}
3	5	1.5	7.4	1.0×10^{-3}
4	10	2.7	2.3	1.1×10^{-3}
5	20	4.3	1.7	8.4×10^{-4}

[0124] 如表1所示那样,处于本申请发明的范围内的样品2~5的锂离子传导性陶瓷烧结体的离子传导率为 8.4×10^{-4} S/cm以上,体现高的离子传导率。另一方面,不含第2晶相、且处于本申请发明的范围外的样品1的锂离子传导性陶瓷烧结体与样品2~5相比,离子传导率低。

[0125] 推测由于样品2~5的烧结体均具有含有Li、Mg、Zr和O的第2晶相,因此,通过存在第2晶相,在焙烧时第2晶相中的Li优先挥发,可抑制第1晶相中的Li挥发,离子传导率大于样品1的烧结体。另外,推测由于第2晶相的一部分以填埋粗大孔隙的方式存在,因此,与粗大孔隙直接存在的情况相比,粗大孔隙由第2晶相填埋的情况下,Li离子容易移动,离子传导率大于样品1的烧结体。

[0126] 另外,第2晶相的面积比率处于0.5%以上且3%以下的范围内的样品2~4的第2晶相相对于第1晶相的比率存在于最优选的范围,从而与样品1、5相比,体现高的离子传导率。

[0127] 将具有高的离子传导率的样品2~5的锂离子传导性陶瓷烧结体作为锂电池中的、固体电解质层、保护层使用的情况下,可以降低锂电池的内阻,可以提供高容量且高功率的锂电池。

[0128] [锂离子传导性陶瓷体的实施例]

[0129] 制作锂离子传导性陶瓷体的样品并进行评价。将结果示于表2。

[0130] [表2]

[0131]	样品编号	研磨工序	覆盖层的厚度 (μm)	L 2 / L 1	离子传导率 (S / cm)
	1 1	有	3	9 7 . 6	$1 . 2 \times 10^{-3}$
	1 2	无	5 . 2	9 3 . 7	$7 . 4 \times 10^{-4}$

[0132] [锂离子传导性陶瓷体的制作]

[0133] 如下称量作为原料粉末的、 Li_2CO_3 、 MgO 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SrCO_3 、 ZrO_2 。即,使作为烧结体得到的具有预计的石榴石型晶体结构的晶体的理论组成为 $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$,考虑焙烧时的Li的挥发,进一步加入 Li_2CO_3 使得以元素换算计、过剩地成为10摩尔%左右,且过剩地配混Mg和Zr使得第2结晶层析出。将称量好的原料粉末与氧化锆球一起投入尼龙罐,在有机溶剂中经15小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到配混材料。

[0134] 将所得配混材料以1100℃经10小时在 MgO 板上进行预焙烧,得到预焙烧材料。在该预焙烧材料中加入粘结剂,在有机溶剂中经15小时在球磨机中进行粉碎混合,进一步干燥,得到未焙烧材料。将该未焙烧材料投入直径12mm的模具,进行加压成型使得厚度成为1.5mm左右后,用冷等静压制机(CIP)施加 $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ 的静水压,得到成型体。将该成型体在氮气气氛中以1200℃经4小时进行焙烧,从而得到锂离子传导性陶瓷烧结体。将所得锂离子传导性陶瓷烧结体暴露于大气,从而在锂离子传导性陶瓷烧结体的表面形成碳酸锂(Li_2CO_3)的覆盖层。由此,得到由锂离子传导性陶瓷烧结体和覆盖层构成的锂离子传导性陶瓷体。

[0135] 最后,对锂离子传导性陶瓷体的表面用研磨纸进行研磨,得到锂离子传导性陶瓷体的样品11。另外,通过与样品11同样的制造方法(其中,不进行最后的研磨工序),得到锂离子传导性陶瓷体的样品12。

[0136] [覆盖层的观察]

[0137] 将通过CP加工(截面抛光机加工、离子研磨加工)得到的样品11、12的截面作为对象,用飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS)进行元素映射,结果确认了在作为锂离子传导性陶瓷烧结体的LLZ-MgSr的表面存在有Li和 CO_3 ,确认了存在有作为覆盖层的碳酸锂(Li_2CO_3)的层。进行了基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察,结果样品11中,覆盖层的厚度为 $3\mu\text{m}$,样品12中,覆盖层的厚度为 $5.2\mu\text{m}$ 。覆盖层的厚度是以各样品的截面的覆盖层的任意5个部位中的LLZ-MgSr的表面的法线方向的厚度的平均值算出的值。

[0138] [锂离子传导性陶瓷烧结体的观察]

[0139] 将通过CP加工得到的样品11、12的截面作为对象,以1000倍观察基于扫描型电子

显微镜 (SEM) 的反射电子图像, 算出相对于依次交替地连接锂离子传导性陶瓷烧结体的表面的峰点MP与谷点VP的线段的总长度L1的、仅依次连接谷点VP的线段的总长度L2之比 ($L2/L1$)。样品11中, 该比 ($L2/L1$) 为97.6, 样品12中, 该比 ($L2/L1$) 为93.7。比 ($L2/L1$) 是对于各样品的截面的任意5个部位, 观察基于扫描型电子显微镜 (SEM) 的反射电子图像, 以5张反射电子图像中的平均值算出的值。

[0140] [离子传导率]

[0141] 对样品11、12的两面实施金蒸镀, 从而制作测定用试样, 通过交流阻抗法, 在室温下, 测定各测定用试样的离子传导率。该测定中, Solartron公司制1470E型Multistat与Solartron公司制1255B型频率响应分析仪连接而使用。使用样品11的试样中, 离子传导率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$, 体现高的离子传导率。另一方面, 使用样品12的试样中, 离子传导率为 $7.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$, 低于使用样品11的试样。

[0142] 样品12中, 认为由于锂离子传导率非常低的覆盖层的厚度超过 $3\mu\text{m}$, 因此, 由覆盖层存在带来锂离子传导性陶瓷体的锂离子传导率降低。另一方面, 样品11中, 认为由于覆盖层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下, 因此, 可以抑制由覆盖层存在带来的锂离子传导性陶瓷体的锂离子传导率的降低。

[0143] 另外, 样品12中, 认为由于上述比 ($L2/L1$) 低于0.95, 因此, 锂离子传导性陶瓷烧结体的表面的凹凸较多, 锂离子传导性陶瓷烧结体与电极之间的非接触点变多, 两者之间的锂离子传导性降低。另一方面, 样品11中, 认为由于上述比 ($L2/L1$) 为0.95以上, 因此, 锂离子传导性陶瓷烧结体的表面的凹凸较少, 锂离子传导性陶瓷烧结体与电极之间的非接触点变少, 两者之间的锂离子传导性改善。

[0144] 将具有高的离子传导率的样品11的锂离子传导性陶瓷体作为锂电池中的、固体电解质层、保护层使用的情况下, 可以降低锂电池的内阻, 可以提供高容量且高功率的锂电池。

[0145] 附图标记说明

[0146] 10、210 全固体电池

[0147] 11、211 固体电解质层

[0148] 12、212 正极层

[0149] 13、213 负极层

[0150] 14、214 第1集电部

[0151] 15、215 第2集电部

[0152] 216 第1保护层

[0153] 217 第2保护层

[0154] 100 锂离子传导性陶瓷体

[0155] 110 锂离子传导性陶瓷烧结体

[0156] 120 覆盖层

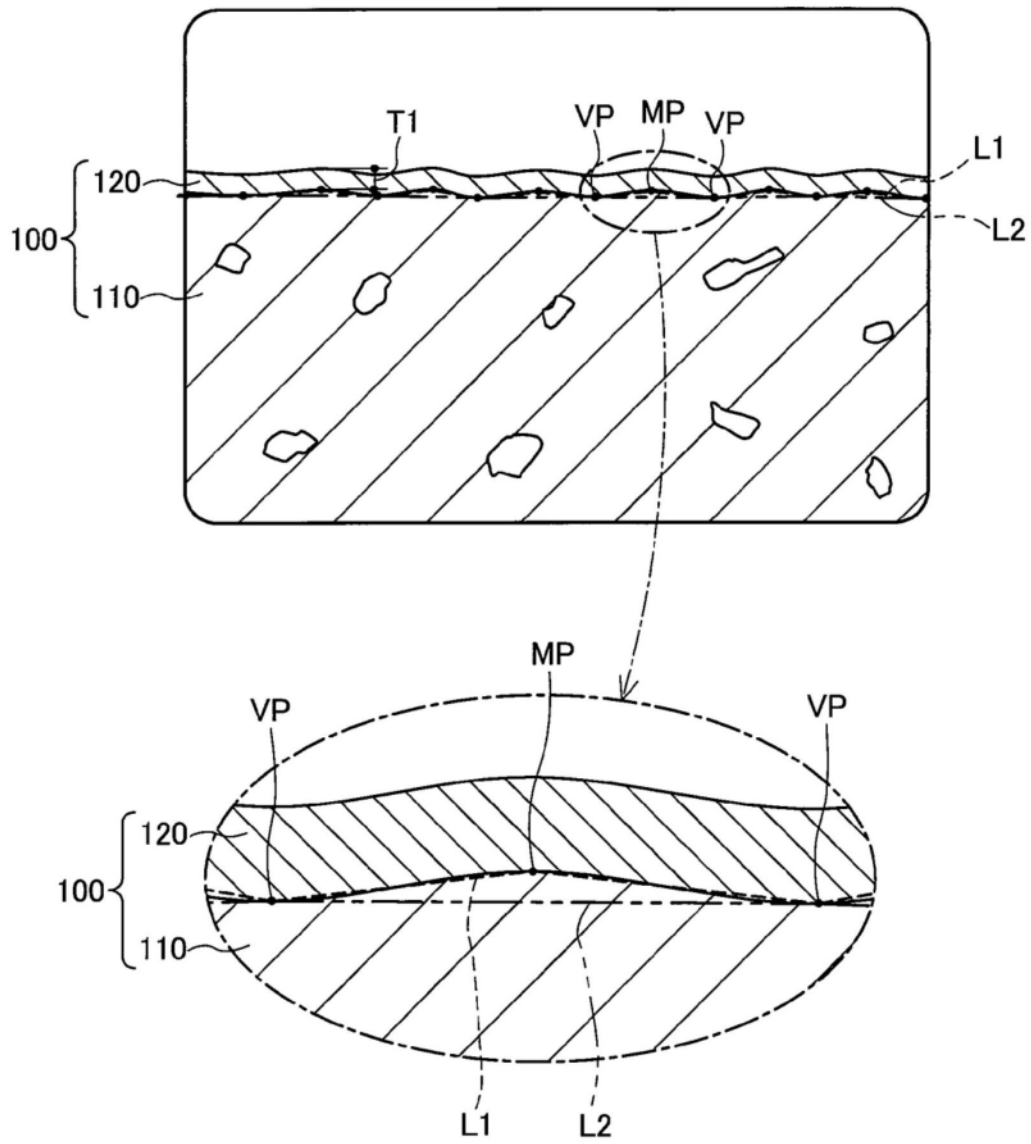


图1

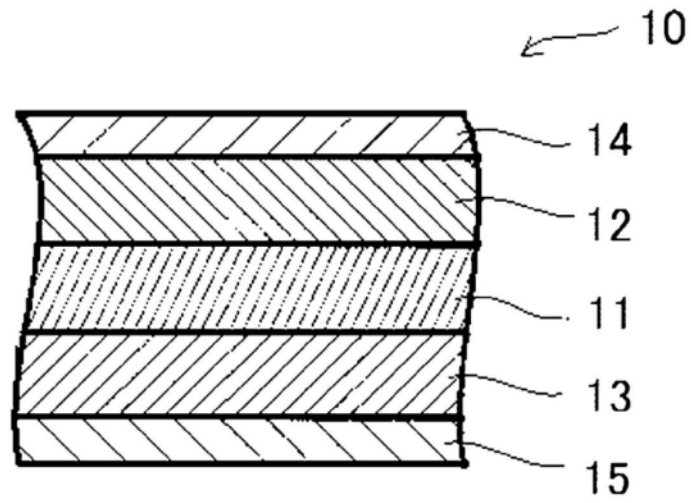


图2

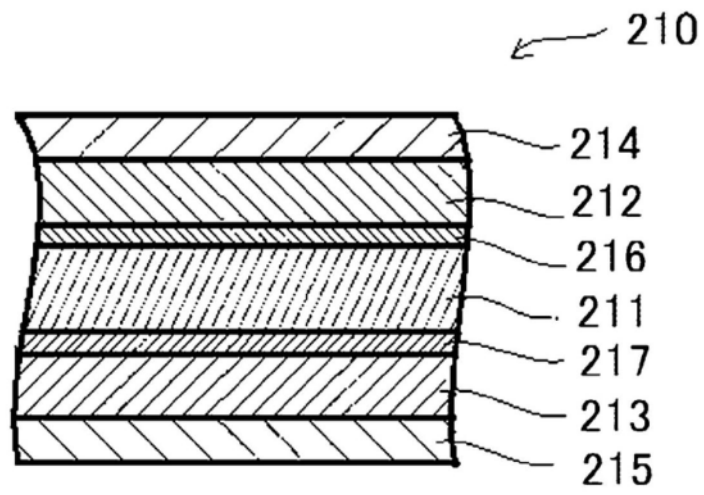


图3

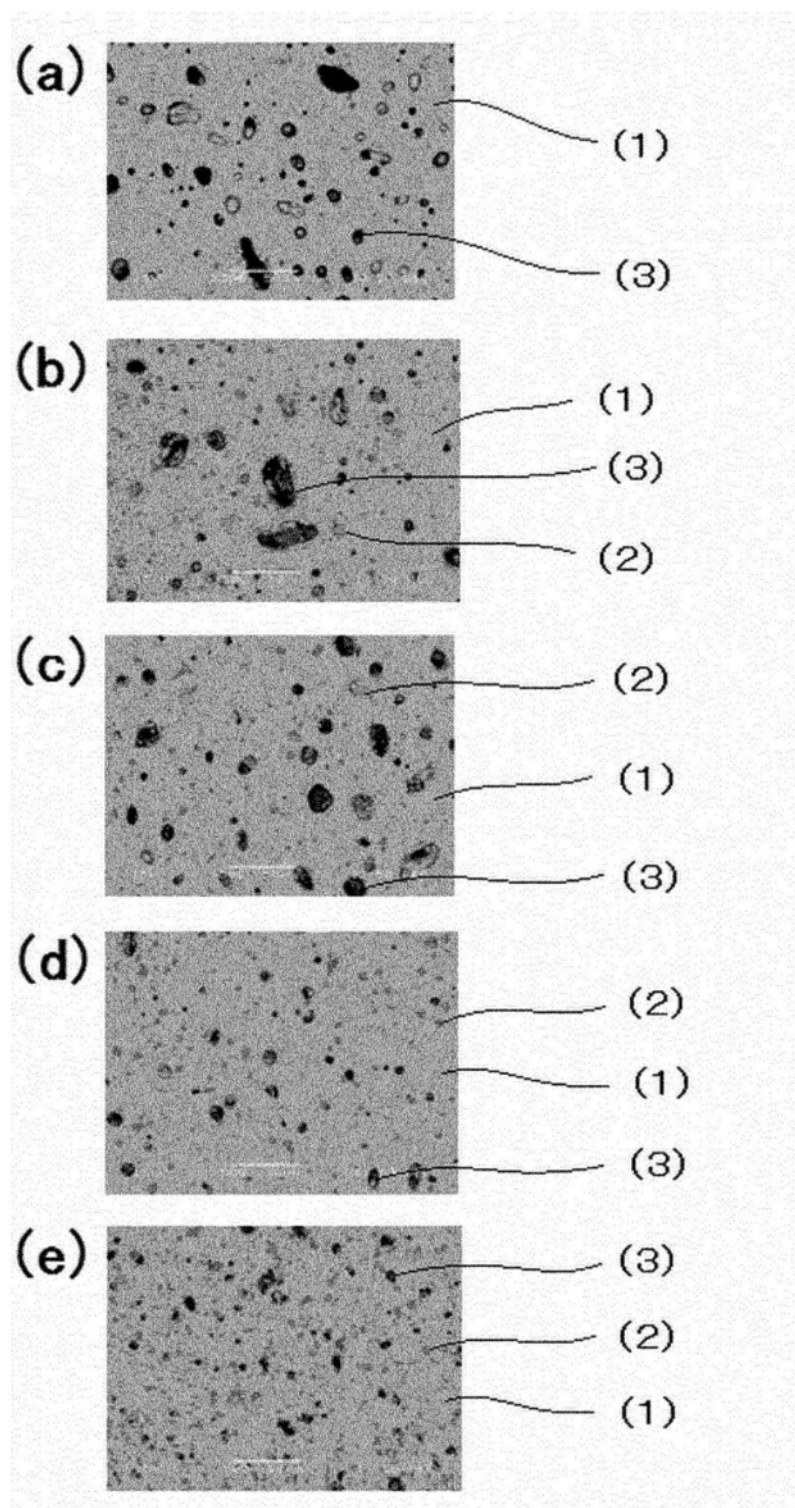


图4

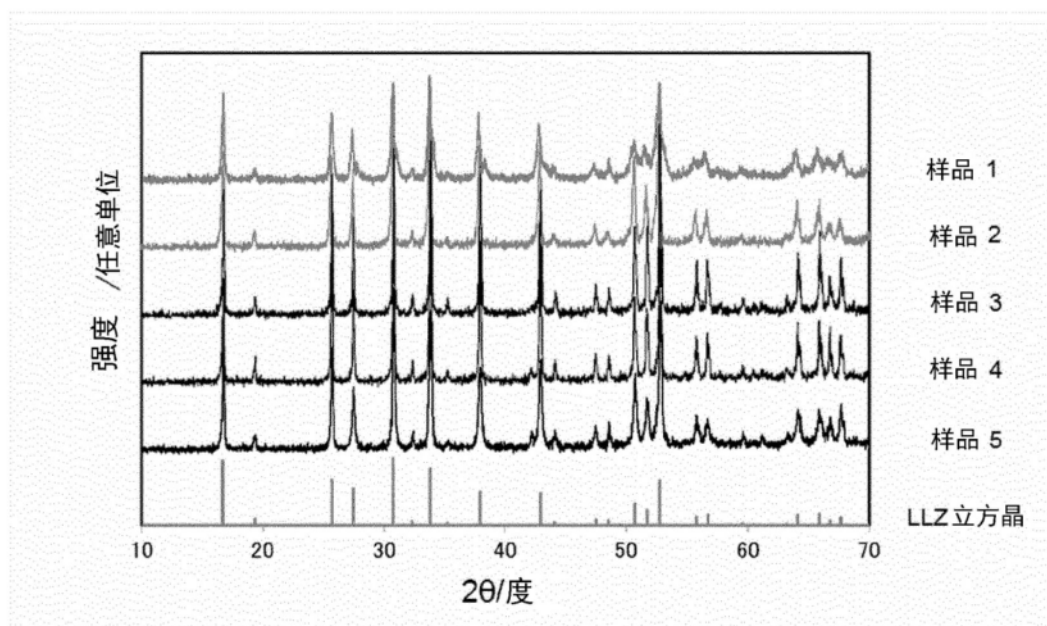


图5

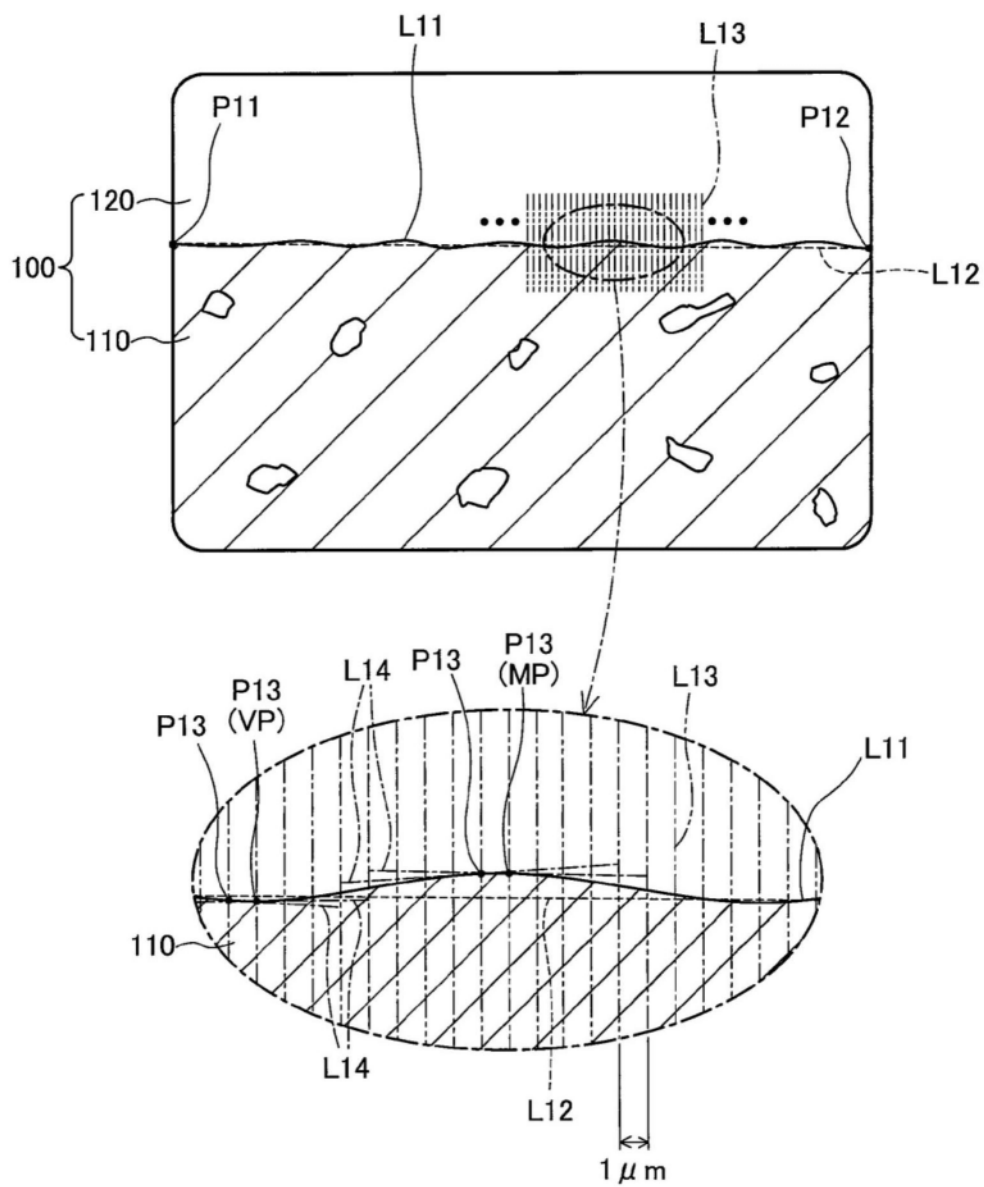


图6