



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106252585 B

(45) 授权公告日 2021.03.19

(21) 申请号 201610405630.6

(22) 申请日 2016.06.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106252585 A

(43) 申请公布日 2016.12.21

(30) 优先权数据

2015-116403 2015.06.09 JP

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 横山知史

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 田喜庆 吴孟秋

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 103972472 A, 2014.08.06

CN 103633329 A, 2014.03.12

EP 0176115 A1, 1986.04.02

Paromita Ghosh. Lanthanum-doped LiCoO<sub>2</sub> cathode with high rate capability.

《Electrochimica Acta》.2008, 第54卷第1654-1661页.

审查员 范征

权利要求书1页 说明书15页 附图6页

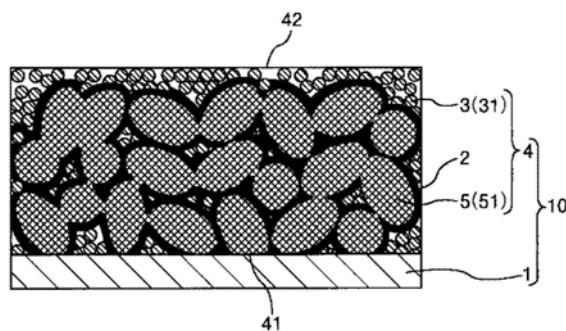
(54) 发明名称

电极复合体及电池

(57) 摘要

本发明提供电极复合体及电池,电极复合体通过应用于电池使电池能长期持续地维持稳定的高输出和高容量,电池具备这种电极复合体并能长期持续地维持稳定的高输出和高容量。电极复合体具有所述复合体,具备:包含由过渡金属氧化物构成的活性物质的活性物质层、包含固体电解质的固体电解质层(固体电介质部)、由以下通式(1)表示的包含金属复合氧化物及其衍生物的至少一方的复合氧化物成形体;以及集电体,与活性物质层接合并设置在复合体的一个面(一方的面),并且,在复合体中,复合氧化物成形体、活性物质层以及固体电解质层从复合体的一个面侧按照该顺序彼此接触而形成:  

$$\text{Ln}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4 \cdots \cdots (1)$$
(式中,Ln表示镧系元素,M表示过渡金属)。



1. 一种电极复合体,其特征在于,具备:

复合体以及与所述复合体接合的集电体,

所述复合体具有活性物质部、固体电解质部以及包含多孔质的复合氧化物粒子的复合氧化物部,

所述复合氧化物部在内部具有多个连通孔,

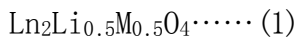
在所述复合氧化物部的所述连通孔内露出的所述复合氧化物粒子的表面被所述活性物质部选择性地覆盖,并且所述复合氧化物粒子彼此接触的区域未被所述活性物质部覆盖,

所述活性物质部包含由过渡金属氧化物构成的活性物质,

所述固体电解质部包含具有离子传导性的固体电解质,

所述复合氧化物部包含由下述式(1)表示的金属复合氧化物和所述金属复合氧化物的衍生物中的至少一方,

在所述复合体中,所述活性物质部在所述复合氧化物部和所述固体电解质部之间以与所述复合氧化物部和所述固体电解质部接触的方式而形成,



式中,Ln表示镧系元素,M表示过渡金属。

2. 根据权利要求1所述的电极复合体,其特征在于,

所述活性物质部形成为覆盖所述复合氧化物部的层状。

3. 根据权利要求1或2所述的电极复合体,其特征在于,

与用于构成电池的其它电极接合的所述复合体的面的表面是所述固体电解质部。

4. 根据权利要求1或2所述的电极复合体,其特征在于,

所述复合氧化物部的电子传导率比所述活性物质部的电子传导率高。

5. 根据权利要求1或2所述的电极复合体,其特征在于,

所述过渡金属氧化物包含钴、锰和镍中的至少一种以及锂。

6. 根据权利要求1或2所述的电极复合体,其特征在于,

所述固体电解质具有石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构。

7. 一种电池,其特征在于,具有:

根据权利要求1至6中任一项所述的电极复合体;以及

电极,设置在所述复合体的与其它电极接合的面。

## 电极复合体及电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电极复合体及电池。

### 背景技术

[0002] 锂电池(包括一次电池及二次电池)这样的电池被作为以便携式信息设备为代表的许多电气设备的电源使用。锂电池具备正极、负极、以及设置在这些层之间作为锂离子的传导媒介的电解质层。

[0003] 近年来,作为同时具备高能量密度和安全性的锂电池,在先技术提出了将固体电解质用于电解质层的形成材料上的全固体型锂电池(例如,参照专利文献1至3)。

[0004] 然而,这些全固体型锂电池必需能长期持续维持稳定的高输出和高容量的锂电池,但在先技术的全固体型锂电池并非已经获得足够的这些特性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2006-277997号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2004-179158号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第4615339号公报。

### 发明内容

[0010] 上述目的由下述的本发明而实现。

[0011] 本发明的电极复合体的特征在于,具备:复合体以及与所述复合体接合的集电体,所述复合体具有活性物质部、固体电解质部以及复合氧化物部,所述活性物质部包含由过渡金属氧化物构成的活性物质,所述固体电解质部包含具有离子传导性的固体电解质,所述复合氧化物部包含由下述式(1)表示的金属复合氧化物和所述金属复合氧化物的衍生物中的至少一方,在所述复合体中,所述活性物质部在所述复合氧化物部和所述固体电解质部之间以与所述复合氧化物部和所述固体电解质部接触的方式而形成,

[0012]  $\text{Ln}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4 \cdots \cdots (1)$

[0013] 式中,Ln表示镧系元素,M表示过渡金属。

[0014] 由于将这种结构的电极复合体应用于电池,电池会长期性地稳定地维持高输出且高容量。

[0015] 在本发明的电极复合体中,优选为,所述活性物质部形成为覆盖所述复合氧化物部的层状。

[0016] 由于将这种结构的电极复合体应用于电池,电池会长期性地稳定地维持高输出且高容量。

[0017] 在本发明的电极复合体中,优选为,所述复合氧化物部在内部具有多个连通孔,所述活性物质部覆盖所述多个连通孔的表面。

[0018] 由于将这种电极复合体应用于电池,电池会长期性地稳定地维持高输出且高容

量。

[0019] 在本发明的电极复合体中,优选为,用于构成电池的其它电极被接合的所述复合体的面的表面是所述固体电解质部。

[0020] 由于将这种结构的电极复合体应用于电池,活性物质部及复合氧化物部能够不与其它电极接触从而提高安全性。

[0021] 在本发明的电极复合体中,优选为,所述复合氧化物部的电子传导率比所述活性物质部的电子传导率高。

[0022] 由于将这种结构的电极复合体应用于电池,电池会长期性地稳定地维持高输出且高容量。

[0023] 在本发明的电极复合体中,优选为,所述过渡金属氧化物包含钴、锰和镍中的至少一种以及锂。

[0024] 由此,活性物质部能够同时具有电子传导性高和充放电时体积变化率小的两种特性。其结果是,能够实现锂二次电池的高容量化和长寿命化。

[0025] 在本发明的电极复合体中,优选为,所述固体电解质具有石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构。

[0026] 由于具有石榴石型晶体结构或者石榴石型相似晶体结构的固体电解质的离子传导性高并且电化学稳定,因此优选用于作为固体电解质。

[0027] 本发明的电池的特征在于,具有:本发明的电极复合体;以及电极,设置在所述复合体的与其它电极接合的面。

[0028] 由于将这种结构的电极复合体,电池会长期性地稳定地维持高输出且高容量。

## 附图说明

[0029] 图1是第一实施方式的电极复合体的纵截面图。

[0030] 图2是使用了第一实施方式的电极复合体的锂二次电池的纵截面图。

[0031] 图3的(a)和(b)是用于说明图2所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0032] 图4的(a)和(b)是用于说明图2所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0033] 图5的(a)至(c)是用于说明图2所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0034] 图6是用于说明图2所示的锂二次电池的制造方法的图。

[0035] 图7是示出将本发明的电池应用于锂二次电池的第二实施方式的纵截面图。

[0036] 图8是示出将本发明的电池应用于锂二次电池的第三实施方式的纵截面图。

[0037] 图9是示出将本发明的电池应用于锂二次电池的第四实施方式的纵截面图。

[0038] 符号说明

[0039] 1集电体;2、2A、2B活性物质层;3固体电解质层;3X液状体;4、4A、4B、4C、4D复合体;41一个面;42另一个面;5复合氧化物成形体;51复合氧化物粒子;10电极复合体;20电极;26料浆;30填充层;31粒状体;35电解液浸渗层;36电解液;100、100A、100B、100C、100D锂二次电池;D分配器;F、F2成形模具;F21底部;F22盖部;F25凹部;

## 具体实施方式

[0040] 下面,通过附图,对本发明涉及的实施方式及实施例进行说明。另外,用于说明的

附图中,为便于说明,有的情况下图示的构成成分的尺寸和比例等和实物不同。此外,在附图的说明中,将所示的图的上侧称为“上”,将下侧称为“下”。

[0041] 第一实施方式

[0042] 本实施方式对电极复合体的一种实施方式和使用该电极复合体的锂二次电池进行说明。

[0043] 图1示出了电极复合体10。电极复合体10具有集电体1、活性物质层2、复合氧化物成形体5以及固体电解质层3。

[0044] 图2示出了使用电极复合体10的锂二次电池100。锂二次电池100包括电极复合体10及电极20来作为构成成分。该锂二次电池100是所谓的全固体型锂(离子)二次电池。

[0045] 首先,通过图1,对电极复合体10进行说明。

[0046] 在此,将活性物质层2、固体电解质层3以及复合氧化物成形体5统称为复合体4。电极复合体10由集电体1和复合体4构成。活性物质层2设置成覆盖复合氧化物成形体5的形状,复合氧化物成形体5经由活性物质层2与固体电解质层3相接。

[0047] 集电体1设置成与复合体4的一个面(一方的表面)41相接。

[0048] 该集电体1在活性物质层2由正极活性物质构成的情况下作为正极发挥作用,在活性物质层2由负极活性物质构成的情况下作为负极发挥作用。

[0049] 作为集电体1的形成材料(构成材料),例如可以举出,从由铜(Cu)、镁(Mg)、钛(Ti)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、铝(Al)、锗(Ge)、铟(In)、金(Au)、铂(Pt)、银(Ag)及钯(Pd)构成的组中选出的一种金属(金属单体)、以及包含从该组中选出两种以上的金属元素的合金等。

[0050] 集电体1的形状并不特别限定,例如可以举出板状、箔状、网状等。另外,集电体1的表面可以是平滑的,也可以是形成凹凸的。

[0051] 活性物质层2形成为层状,并且在后述的复合氧化物成形体5的空隙(连通孔)内,覆盖于复合氧化物粒子51的表面。此外,在本实施方式中,选择性地覆盖在复合氧化物成形体5的空隙(连通孔)内露出的复合氧化物粒子51的表面,并且复合氧化物粒子51彼此接触的区域未被活性物质层2覆盖。

[0052] 该活性物质层2含有包含锂复合氧化物作为过渡金属氧化物的无机物的电极活性物质(活性物质)作为形成材料(构成材料),通过适当地选择该形成材料的种类,集电体1既可以成为正极也可以成为负极。

[0053] 此外,在本说明书中,“锂复合氧化物”是指,必定含有锂,并且整体上含有两种以上的金属离子的氧化物,同时不承认含氧酸离子的存在。

[0054] 作为将集电体1作为正极的情况下的锂复合氧化物,可以举出例如:LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.16</sub>Al<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、LiMnPO<sub>4</sub>、LiFeBO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>、LiFeF<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>等。其中,优选含有以包含锂、以及钴、锰和镍中至少一种的化合物作为主材料,具体而言,优选含有从由钴酸锂、镍-锰-钴酸锂、镍酸锂、以及镍-钴-铝酸锂构成的组中选出的化合物作为主成分。通过含有这样的锂复合氧化物,活性物质层2在其层中进行电子的授受,并在活性物质层2和固体电解质层3之间进行锂离子的授受,发挥作为活性物质的功能。由此,能够使活性物质层2同时具有电子传导性高和充放电时体积变化率小的两种特性。其结果是,能够实现锂二次电池

100的高容量化和长寿命化。

[0055] 另外,这些锂复合氧化物的晶体中的一部分原子被其它过渡金属、典型金属、碱金属、碱稀土类、镧系元素、硫属化物、卤素等取代后的固溶体也包含于锂复合氧化物中,这些固溶体也能够作为正极活性物质使用。

[0056] 另外,对于以将集电体1作为负极的情况下的活性物质层2的形成材料,例如,可以使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等锂复合氧化物、以及Si、 $\text{SiO}$ 、Sn等能吸收锂的材料作为负极活性物质。

[0057] 活性物质层2的平均膜厚根据在复合氧化物成形体5中的表面积的不同而不同,例如优选为300nm以上10 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为500nm以上5 $\mu\text{m}$ 以下。由于具有这样的平均膜厚,作为有助于电池反应的活性物质层2能够确保充分量的容积。其结果是,更容易提高使用了电极复合体10的锂二次电池的容量。

[0058] 固体电解质层3被构成为包含具有锂离子传导性的形成材料。固体电解质层3与活性物质层2相接,固体电解质层3也存在于形成在复合氧化物成形体5中的空隙内。复合体4被设置为与电极20连接的其它面侧42上,活性物质层2及复合氧化物成形体5不会露出,而只有固体电解质层3露出。由此,能够防止集电体1与电极20之间的短路。

[0059] 作为固体电解质的形成材料,并不特别限定,可以举出 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{LiCl}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{CaI}_2$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{CaO}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ - $\text{LiI}$ - $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ - $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_6\text{NBr}_3$ 、 $\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{LiMoO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等的氧化物、硫化物、卤化物、氮化物、氢氧化物等,可以将这些化合物中的一种或两种以上组合使用。另外,也可以使用它们的部分取代物的晶体质、非晶质(非晶态)以及部分晶体化玻璃的某一种。并且,通过在这些固体电解质中埋入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等绝缘物的微粒,可以将复合化的复合物作为固体电解质的形成材料使用。

[0060] 另外,作为固体电解质,优选具有石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构的。具有石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构的固体电解质,由于离子传导性高且在电化学方面稳定而优选作为固体电解质使用。

[0061] 另外,石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构的特征在于,在其与结晶构造是具有正方晶的物质之间,能够顺利地进行锂离子的授受。

[0062] 作为可以容易地形成石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构的物质,举一个具体的例子,有由通式 $\text{Li}_x\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_{12}$ 表示的物质。由此,可以使固体电解质容易地具有石榴石型晶体结构或石榴石型相似晶体结构。

[0063] 此外,作为 $\text{M}^1$ ,可以选择能形成石榴石晶体的任意元素,其中,为形成离子传导率高的晶体,尤其优选使用Zr、Nb、Ta、Sn、W、Sb以及Bi中的至少一种。此外,作为 $\text{M}^2$ ,可以选择能和 $\text{M}^1$ 一起形成石榴石晶体的任意元素,其中,为形成离子传导率高的晶体,优选镧系元素,更优选La。

[0064] 此外,这些组合物的部分原子被其它过渡金属、典型金属、碱金属、碱稀土类、镧系

元素、硫属化物、卤素等取代后的固溶体,也可以作为固体电解质使用。

[0065] 优选固体电解质层3的离子传导率在 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上。通过使固体电解质层3具有这样的离子传导率,从而使得离开活性物质层2的表面的位置上的固体电解质层3中含有的离子也能到达活性物质层2的表面,有助于活性物质层2的电池反应。因此,能够提高活性物质层2的活性物质的利用率,增大容量。

[0066] 此外,“固体电解质层3的离子传导率”是指构成固体电解质层3的上述固体电介质本身的传导率即“体积电导率”、和无机电解质是结晶质时结晶的粒子间的传导率即“晶界离子传导率”的总和“总离子传导率”。

[0067] 此外,固体电解质层3的离子传导率可以通过例如在624Mpa下将固体电解质粉末冲压成形制成药片形后,在大气空气下在700℃进行8小时烧结,利用溅射法在冲压成形体两面形成直径0.5cm、厚度100nm的铂电极,并实施交流阻抗法进行测量。测量装置使用例如阻抗分析仪(Solartron公司制、型号SI1260)。

[0068] 接着,对复合氧化物成形体5进行说明。复合氧化物成形体5是由多个多孔质的复合氧化物粒子51三维方式连接而形成的成形体,并且具有由多个复合氧化物粒子51连接形成的多个细孔。该多个细孔在复合氧化物成形体5的内部形成互相连通为网状的连通孔。换言之,复合氧化物成形体5是具备由连通孔构成的空隙的多孔质体。

[0069] 复合氧化物粒子51为粒子状,包含由下述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的至少一方。该化合物具有优异的电子传导性。

[0070]  $\text{Ln}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4 \cdots (1)$

[0071] (在式子中,Ln表示镧系元素,M表示过渡金属。)

[0072] 通过由含有这样的由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的至少一方的化合物构成复合氧化物粒子51,复合氧化物粒子51在多个复合氧化物粒子51彼此之间进行电子的授受,并发挥作为复合氧化物成形体5的功能。

[0073] 复合氧化物粒子51的平均粒径优选为300nm以上5 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为450nm以上3 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为500nm以上1 $\mu\text{m}$ 以下。

[0074] 作为锂二次电池100,为了追求更高的性能,需要在复合氧化物成形体5具有的空隙内,存在更多的固体电解质层3。如果复合氧化物粒子51的平均粒径不足上述下限值,会存在构成空隙的细孔的半径容易变为微小的几十nm,难以使用于形成活性物质层2及固体电解质层3的材料浸入的情况。其结果是,难以将细孔的内部充满活性物质层2及固体电解质层3,并难以形成高容量的锂二次电池。

[0075] 如果复合氧化物粒子51的平均粒径超过所述上限值,则尽管构成空隙的细孔的半径会变得更大,但形成的复合氧化物成形体5的每单位质量的表面积比表面积会变得更小,因此,经由活性物质层2的复合氧化物成形体5与固体电解质层3的接触面积会变得更小,作为锂二次电池的容量会变得更小。

[0076] 复合氧化物粒子51以三维方式多个连接而形成的多孔质体所构成的复合氧化物成形体5优选其空隙率为10%以上50%以下,更优选为30%以上50%以下。通过使复合氧化物粒子51的平均粒径在上述的范围内,可以像上述那样设定复合氧化物成形体的空隙率。由此,能够实现使用了电极复合体10的锂二次电池的高容量化。

[0077] 此外,复合氧化物粒子51的平均粒径例如可以通过将复合氧化物粒子51分散于

正-辛醇中,使其浓度在0.1质量%~10质量%的范围内,使用光散射型粒度分布测量仪(日机装公司制,nanotracUPA-EX250)求出中值直径来测量。

[0078] 空隙率可以根据下述式(I),由例如(1)通过复合氧化物成形体5的外形尺寸中求得的、包括细孔在内的复合氧化物成形体5的体积(表观体积),(2)复合氧化物成形体5的质量、(3)构成复合氧化物成形体5的活性物质的密度进行测量。

[0079] 数学式1

$$[0080] \quad \text{空隙率(\%)} = \left( 1 - \frac{\text{复合氧化物成形体的质量}}{(\text{表观体积}) \times (\text{活性物质的密度})} \right) \times 100 \quad (1)$$

[0081] 由于活性物质层2覆盖复合氧化物成形体5,复合氧化物成形体5的锂离子传导率及电子传导率有助于锂二次电池的高容量化及高输出。

[0082] 由于复合氧化物成形体5在复合体4中能够作为对复合体4的厚度方向传导电子的途径而发挥作用,顺利地使集电体1供给电子,因此,复合体4中的内部电阻会减小。而且,由于能够像这样使复合氧化物成形体5发挥作为传导电子的途径的功能,因此,将会扩大用于活性物质成形体的材料的电极活性物质的种类的选择范围。此外,由于复合氧化物成形体5在一个面41上从复合体4露出而与集电体1接触,因此,能够更顺利地使集电体1传导电子。

[0083] 通过使锂二次电池具备复合氧化物成形体5,相比只具备活性物质层2时,电子及锂离子的传导性变得更高,可以减缓电位下降导致的库伦效率的下降。由此,能够提高锂二次电池100的输出和容量密度。锂二次电池100可以长期维持稳定的高输出和高容量。

[0084] 另外,如上所述,复合氧化物成形体5是包含由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的至少一方的化合物。但如果是形成四方晶的衍生物,则包含这种衍生物的复合氧化物成形体5也和包含上述通式(1)表示的金属复合氧化物的复合氧化物成形体5同样地,具有优异的电子及锂离子的传导性。即,通过在活性物质层2的表面形成包含形成四方晶的衍生物的复合氧化物成形体5,能够得到上述效果。

[0085] 进一步地,由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物所含有的M优选为与活性物质层2所含有的过渡金属相同。由此,能够使含有由上述通式(1)表示金属复合氧化物及其衍生物的至少一方的复合氧化物成形体5具有相对于活性物质层2优异的密合性。其结果是,即使从这种角度出发,能够更顺利地进行在复合氧化物成形体5与活性物质层2之间的电子的授受。

[0086] 另外,在上述通式(1)中、Ln表示镧系元素,其中,优选为La、Pr及Nd中的至少一种。

[0087] 此外,上述通式(1)中、M表示过渡金属,其中,优选为Co、Ni、Mn、Fe及Cu中的至少一种。

[0088] 通过选择这些元素作为镧系元素及过渡金属,能使复合氧化物成形体5的电子传导性更加优异。

[0089] 此外,作为由上述通式(1)表示的晶体形成为四方晶的金属复合氧化物的衍生物的例子,可以举出 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

[0090] 如果复合氧化物成形体5的电子传导率比活性物质层2的电子传导率高,则通过具备复合氧化物成形体5,能够确实地降低复合体4中的内部电阻。

[0091] 为此,复合氧化物成形体5的电子传导率优选为 $1.2 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上。



[0092] 在复合体4的一个面41上,活性物质层2及复合氧化物成形体5从固体电解质层3露出。存在为使活性物质层2及复合氧化物成形体5露出,而对一个面41进行研磨工序的情况。在实施研磨加工的情况下,在一个面41会留下作为研磨加工痕迹即擦过痕迹(研磨痕迹)。

[0093] 另外,本实施方式的电极复合体10在对复合氧化物成形体5进行成形时,可以不使用用于使复合氧化物粒子彼此连接的粘结剂等有机物而成形,在该情况下,几乎只由无机物构成。具体而言,在本实施方式的电极复合体10中,在400℃下对复合体4(活性物质层2、固体电解质层3及复合氧化物成形体5)进行30分钟加热后的质量减少率是5质量%以下。优选质量减少率在3质量%以下,更优选在1质量%以下,尤其优选无法观测到质量减少或在误差范围内。为使复合体4具有这样的质量减少率,规定相对整体构成而言,复合体4中只能含有5质量%以下的在预定的加热条件下蒸发的溶剂及吸附水等物质、以及在预定的加热条件下燃烧或被氧化而气化的有机物。

[0094] 此外,可以使用示差热-热重量同时测量装置(TG-DTA),通过在预定的加热条件下对复合体4进行加热,测量利用预定的加热条件加热后的复合体4的质量,由加热前的质量与加热后的质量的比而算出复合体4的质量减少率。

[0095] 另外,在本实施方式的电极复合体10中,由于复合体4具有上述的结构,因此复合体4所含有的粘结剂等的添加量被抑制,与使用粘结剂等的情况相比,电极复合体10的每单位体积的容量密度得到提高。

[0096] 综上所述,通过以下说明的本实施方式的制造方法制造的、形成上述构成的电极复合体10能够提高使用电极复合体10的锂二次电池的容量,并使其形成高输出的电池。

[0097] 而且,复合体4中,在一个面41上,有活性物质层2和固体电解质层3和复合氧化物成形体5露出,在另一个面42上,只有固体电解质层3单独露出,在这种状态下,一个面41上接合有集电极1,另一个面42上接合有电极20。通过形成这种构成,在锂二次电池100中,能够防止电极20和集电极1通过活性物质层2连接,即可以防止短路。就是说,固体电解质层3也可以发挥其作为防止锂二次电池100发生短路的防短路层的功能。

[0098] 电极20被设置成在复合体4的与集电极1相反一侧的另一个面42上,不与活性物质层2接触而与固体电解质层3接触。

[0099] 当活性物质层2由正极活性物质构成时,电极20作为负极发挥作用。此外,当活性物质层2由负极活性物质构成时,电极20作为正极发挥作用。

[0100] 作为电极20的形成材料(构成材料),当电极20是负极时,可以举出锂(Li)的例子,当电极是正极时,可以举出铝(Al)的例子。

[0101] 电极20的厚度并不特别限定,例如,优选为1μm以上100μm以下,更优选为20μm以上50μm以下。

[0102] 另外,在电极20为负极的情况下,在固体电解质层3和电极20之间,也可以插入含有负极活性物质作为主材料的负极层。

[0103] 作为负极活性物质,例如有:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、NiO、ITO(添加有Sn的氧化铟)、AZO(添加有铝的氧化锌)、GZO(添加有镓的氧化锌)、ATO(添加有锑的氧化锡)、FTO(添加有氟的氧化锡)、TiO<sub>2</sub>的锐钛矿相、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>等锂复合氧化物、Si、Sn、Si-Mn、Si-Co、Si-Ni等金属及合金、碳原子材料、碳原子材料的层间插入有锂离子的物质等。

[0104] 接下来,对电极复合体10及锂二次电池100的制造方法进行说明。

[0105] 首先,使用图3至图6,对电极复合体10的制造方法进行说明。

[0106] 首先,通过对形成粒子状的多个复合氧化物粒子51进行加热,以三维方式将其连接,得到由多孔质体构成的复合氧化物成形体5(第一工序)。

[0107] 复合氧化物成形体5是例如如图3所示,利用成形模具F将多个复合氧化物粒子51进行压缩而形成压缩成型物(参照图3的(a)),之后,然后,通过对得到的压缩成型物进行热处理(第一加热处理)而将多个复合氧化物粒子51彼此以三维方式连接而形成(参照图3的(b))。

[0108] 该第一加热处理优选在600℃以上900℃以下的温度条件下进行,更优选在650℃以上850℃以下的温度条件下进行。由此,能够将复合氧化物粒子51彼此烧结,可靠地得到一体化的复合氧化物成形体5。

[0109] 另外,第一加热处理优选进行5分钟以上36小时以下,更优选进行4小时以上14小时以下。

[0110] 通过实施上述这种热处理,可以进行复合氧化物粒子51内的晶界的成长,以及复合氧化物粒子51之间的烧结,因此,得到的复合氧化物成形体5容易保持形状,从而能够减少复合氧化物成形体5的粘结剂的添加量。另外,通过烧结,在复合氧化物粒子51之间会形成连接,从而能够形成在复合氧化物粒子51之间的电子的移动路径。

[0111] 另外,作为用于复合氧化物粒子51的形成的形成材料,也可以将聚偏二氟乙烯(PVDF)及聚乙烯醇(PVA)、多聚聚碳酸(ポリポリプロピレンカーボネート)(PPC)等有机高分子化合物作为粘结剂添加。这些粘结剂在本工序的热处理中会燃烧或氧化,量将减少。

[0112] 另外,在用于复合氧化物粒子51的形成的形成材料中,优选添加以高分子及碳粉末为形成材料的粒子状的造孔材料,以作为压粉成形时细孔的铸模。通过混入这些造孔材料,控制复合氧化物成形体的空隙率将变得容易。这种造孔材料在热处理时可通过燃烧及氧化被分解除去,其在得到的复合氧化物成形体中的量会减少。这种造孔材料的平均粒径优选为0.5μm~10μm。

[0113] 此外,造孔材料优选含有以具有潮解性的物质作为形成材料的粒子(第一粒子)。由于第一粒子潮解,在第一粒子的周围产生的水可作为连接粒子状的锂复合氧化物的粘结剂而起作用,因此,在对粒子状的锂复合氧化物进行压缩成形并进行热处理之前,能够维持形状。因此,能够在无需添加其它粘结剂的情况下,或在减少粘结剂的添加量的同时得到活性物质成形体,容易地制得高容量的电极复合体。作为具有潮解性的粒子,可举例如聚丙烯酸。

[0114] 另外,造孔材料优选还含有以不具有潮解性的物质作为形成材料的粒子(第二粒子)。在第一粒子的周围会生成水,有时这会导致复合氧化物成形体的空隙率背离所需的设定值。因此,通过同时含有第二粒子,可以在维持第一粒子作为粘结剂的功能的状态下抑制空隙率的背离。

[0115] 另外,作为由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的前驱体,例如可以举出以下的(A1)、(B1)、(C1)。

[0116] (A1)是一种根据该组成式按比例含有由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物所具有的金属原子,并具有由于氧化而成为由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的盐的组合物。

[0117] (B1) 是一种具有金属烷氧基的组合物,其根据该组成式按比例含有由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物所具有的金属原子。

[0118] (C1) 是一种将微粒子溶胶分散于溶剂中,或分散于(A1)或(B1)中的分散液,该微粒子溶胶根据该组成式按比例包含有由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物的微粒子、或由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物所具有的金属原子。

[0119] 此外,(A1)所包含的盐中含有金属络合物。另外,(B1)是使用所谓的溶胶凝胶法形成由上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物时的前驱体。

[0120] 前驱体的烧成例如是大气空气下进行的。具体而言,烧成温度优选在300℃以上700℃以下的温度范围内进行。由此,通过烧成,由前驱体中生成上述通式(1)表示的金属复合氧化物及其衍生物。

[0121] 通过在这样的温度范围内进行烧成,能够提高由上述通式(1)表示金属复合氧化物及其衍生物的晶体性,并能够提高复合氧化物的电子传导性。

[0122] 如图4所示,对包含复合氧化物成形体5的连通孔的内部的复合氧化物成形体5的表面涂敷固体电解质的前驱体的液状体3X(图4的(a)),然后,通过烧成(加热),形成将前驱体作为无机固体电解质由粒状体31构成的固体电解质层3与在该固体电解质层3和复合氧化物成形体5之间覆盖复合氧化物粒子51的表面的活性物质层2(图4的(b);第二工序)。

[0123] 由此,活性物质层2和固体电解质层3依次层叠的状态下形成在复合氧化物成形体5的空隙(连通孔)内露出的复合氧化物粒子51的表面,其结果是,形成具备活性物质层2、固体电解质层3和复合氧化物成形体5的复合体4。

[0124] 除了前驱体以外,液状体3X还可以含有能溶解前驱体的溶剂。在液状体3X含有溶剂的情况下,最好在涂敷液状体3X后,在烧成之前,适当地除去溶剂。溶剂的除去,可以采用加热、减压、送风等已知的普通方法中的一种或者两种以上组合后的方法。

[0125] 在此,由于涂敷具有流动性的液状体3X而形成有粒状体31构成的固体电解质层3和活性物质层2,在细微的复合氧化物成形体5的细孔的内部表面也能够形成良好的固体电解质及活性物质。因此,更容易地扩大活性物质层2和固体电解质层3的接触面积,并且活性物质层2和固体电解质层3的界面的电流密度会被降低,其结果是,能够容易地加大输出。

[0126] 只要是液状体3X能渗透至复合氧化物成形体5的细孔的内部的方法,液状体3X的涂敷可以采用各种方法进行。例如,例如,可以采用对装有复合氧化物成形体5的地方滴下液状体3X的方法,也可以采用在存留有液状体3X的地方浸渍复合氧化物成形体5的方法,还可以采用使复合氧化物成形体5的端部接触存留有液状体3X的地方,利用毛细管现象使液体浸入细孔中的方法来进行。图4的(a)示出了上述方法中使用分配器D滴下液状体3X的方法。

[0127] 另外,作为固体电解质的前驱体,例如可以举出以下的(A2)、(B2)、(C2)。

[0128] (A2) 是一种根据无机固体电解质的组成式按比例含有无机固体电解质所具有的金属原子,并具有通过氧化而成为无机固体电解质的盐的组合物。

[0129] (B2) 是一种具有金属烷氧基的组合物,其根据无机固体电解质的组成式按比例含有无机固体电解质所具有的金属原子。

[0130] (C2) 是一种将微粒子溶胶分散于溶剂中,或分散于(A2)或(B2)中的分散液,该微粒子溶胶根据该无机固体电解质的组成式按比例含有无机固体电解质微粒子或无机固体

电解质所具有的金属原子。

[0131] 此外,在(A2)所含有的盐中含有金属络合物。另外,(B2)是使用所谓的溶胶凝胶法形成来形成无机固体电解质的情况下的前驱体。

[0132] 前驱体的烧成通常是在大气空气下进行的。具体而言,烧成温度优选在300℃以上700℃以下的温度范围内进行。由此,通过烧成,从前驱体中产生无机固体电解质,从而形成固体电解质层3。

[0133] 通过在这种温度范围内烧成,在复合氧化物粒子51的表面和固体电解质的前驱体之间的界面会生成由构成其的元素的相互扩散导致的固相反应,并通过抽出复合氧化物粒子51所含有的La,活性物质层2会形成于复合氧化物粒子51的表面。而且,由于从固体电解质的前驱体中产生粒状体31,在活性物质层2上会产生由该粒状体31构成的固体电解质层3。

[0134] 此外,从将该复合氧化物粒子51所含有的La从复合氧化物粒子51中抽走的观点来看,优选为固体电解质的前驱体含有Ln,并且该固体电解质的前驱体的Ln与复合氧化物粒子51所含有的Ln为相同物质。由此,由于在使用固体电解质的前驱体形成固体电解质层3时,能够将复合氧化物粒子51所含有的La可靠地抽走,因此能够复合氧化物粒子51和固体电解质层3之间可靠地形成活性物质层2,同时使活性物质层2及固体电解质层3相对于复合氧化物成形体5具有优异的密合性。此外,作为这样的固体电解质层3的构成材料,例如可以举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 等。

[0135] 而且,烧成既可以进行一次热处理,也可以分成使前驱体覆盖上述多孔质体的表面的第一热处理、和在第一热处理的处理温度以上且700℃以下的温度条件下加热的第二热处理两步进行。采用这种阶段性的热处理进行烧成,可以在所需的位置上容易地形成固体电解质层3。

[0136] 接下来,通过对复合体4的一个面41进行研削和研磨,使固体电解质层3和复合氧化物成形体5双方从该一个面41露出(参照图5的(a))。

[0137] 此外,此时如图5的(a)所示,优选活性物质层2也露出。此外,在这种情况下,在一个面41上残留有研削和研磨加工的痕迹即擦过痕迹(研削和研磨痕迹)。

[0138] 此外,在形成复合体4时,存在活性物质层2和复合氧化物成形体5双方从一个面41中露出的情况。在该情况下,也可以省略复合体4的一个面41的研削和研磨。

[0139] 接下来,如图5的(b)所示,在复合体4的一个面41形成集电体1(第三工序)。

[0140] 由此,可以形成具备活性物质层2、固体电解质层3、复合氧化物成形体5和集电体1的电极复合体(本发明的电极复合体)10。

[0141] 集电体1的接合,可以采用将另外形成的集电体接合到复合体4的一个面41上的方法,也可以采用使上述集电体1在复合体4的一个面41上成膜的方法。

[0142] 而且,集电体1的成膜方法,可以采用各种物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。

[0143] 通过上述制造方法能形成电极复合体10。

[0144] 接下来,如图5的(c)所示,将电极20接合到复合体4的另一个面42上。电极20的接合,可以采用将另外形成的电极接合到复合体4的另一个面42上的方法,也可以采用使上述电极20的形成材料在复合体4的另一个面42上成膜的方法。

[0145] 此外,电极20的成膜方法可以和集电体1的成膜方法中所示的方法相同。由此制得锂二次电池100。

[0146] 而且,如上所述,制得氧化物成形体5的方法,除了通过压缩氧化物成形体5而成形后,再加热以外,还有对将活性物质粒子21分散于溶剂后的浆料进行加热的方法。

[0147] 使用浆料的方法,包括制备含有复合氧化物粒子51的浆料的制备工序、和对浆料进行加热而得到复合氧化物成形体5的干燥工序。

[0148] 接着,对这些工序进行说明。

[0149] 首先,使粘结剂溶解在溶剂中,使复合氧化物粒子51分散在其中,制备浆料26。另外,浆料26中也可以包含油胺这样的分散剂。

[0150] 然后,准备好具有具备凹部F25的底部F21和盖部F22的成形模具F2,在底部21的凹部F25滴下浆料26后,使用盖部F22盖住底部F21(参照图6)。

[0151] 而且,优选浆料26中的复合氧化物粒子51的含量在10wt%以上60wt%以下,更优选在30wt%以上50wt%以下。由此,可以得到固体电解质的填充率高的复合氧化物粒子51。

[0152] 而且,作为粘结剂,并不受特别限定,除了聚丙烯碳酸酯(PPC)这样的聚碳酸酯以外,可以列举纤维素类粘结剂、丙烯酸类粘结剂、聚乙烯醇类粘结剂、聚乙烯醇缩丁醛类粘结剂等,可以将它们中的一种或两种以上组合使用。

[0153] 而且,作为溶剂,不受特别限定,优选是例如非质子性溶剂。由此,能够减少复合氧化物粒子51与溶剂的接触而导致的劣化。

[0154] 作为这种非质子性溶剂,具体而言,例如有:丁醇、乙醇、丙醇、甲基异丁酮、1,4-二氧六环、甲苯、二甲苯等,可以将该单溶剂或混合溶剂作为溶剂使用。

[0155] 接下来,通过对含有复合氧化物粒子51的浆料26进行加热,使浆料26干燥,同时,对浆料26中含有的复合氧化物粒子51之间进行烧结,从而可得到复合氧化物成形体5。

[0156] 此外,作为对含有复合氧化物粒子51的浆料26进行加热的方法,不受特别限定,但可以举出例如通过喷雾干燥机等对浆料26进行喷雾干燥来加热的方法等。

[0157] 而且,对浆料26进行加热时,加热条件设定为和对上述压缩成形物进行热处理时的条件相同。

[0158] 而且,该浆料26的加热,优选以温度条件分阶段上升的多阶段方式进行,具体而言,优选使其在室温下干燥后,从室温上升至300℃用2小时,上升至350℃用0.5小时,用2小时升温至1000℃,然后,使用盖部F22盖住凹部F25,在1000℃下进行8小时的烧成。采用这样的条件升温,能够确实地使溶剂中含有的粘结剂灰化。

[0159] 通过以上的工序,也能得到复合氧化物成形体5。

[0160] 第二实施方式

[0161] 本实施方式对与第一实施方式所示不同的电极复合体进行说明。此外,在包括本实施方式在内的以下的实施方式或实施例,对和第一实施方式相同的构成成分采用相同的符号,有的情况下省略对其的说明。

[0162] 图7示出了本实施方式中的电极复合体10的纵截面图。

[0163] 电极复合体10具有与第一实施方式中的活性物质层2不同类型的活性物质层2A。

[0164] 活性物质层2A形成为覆盖几乎整个复合氧化物粒子51,复合氧化物成形体5在复合氧化物粒子51的几乎整个面被活性物质层2A覆盖的状态下多个连接并形成。

[0165] 因此,第一实施方式中的复合氧化物成形体5的复合氧化物粒子51是彼此是直接连接的,但在本实施方式中的复合氧化物成形体5中,复合氧化物粒子彼此经由活性物质层2A连接。本实施方式中的电极复合体10的其它部分具有与第一实施方式中的电极复合体10同样的结构。

[0166] 在本实施方式中,在复合氧化物成形体5的连接孔内部和复合氧化物成形体5的周围,经由活性物质层2A而形成固体电解质层3。具有活性物质层2A的复合体4A的一个面41形成有集电体1。而且,如图7所示,通过在复合体4A的另一个面42形成电极20,从而形成锂二次电池100A。

[0167] 第三实施方式

[0168] 图8示出了应用本实施方式的电极复合体10的锂二次电池100C的纵截面图。

[0169] 电极复合体10C包括具有活性物质层2、固体电解质层3、填充层30及复合氧化物成形体5的复合体4C、和集电体1。复合体4C除了包括填充层30以外,具有和复合体4相同的构成成分。

[0170] 填充层(第二固体电解质层)30由传导锂离子、且在室温下为非晶质(玻璃质、非晶相)的固体电解质形成。填充层30由例如具备锂离子传导性的包含C、Si或B的锂氧化物形成。具体而言,填充层30也可以包含 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  ( $0.1 < x < 0.4$ ) 及 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 中的至少一种或多种。

[0171] 若仅有固体电解质层3则会形成空隙,填充层30用于在此种情况下减小该空隙的容积。因此,优选因填充层30的前驱体的加热导致的体积的收缩小于因固体电解质层3的前驱体的加热导致的体积的收缩。

[0172] 因此,填充层30可以在固体电解质层3形成后,将具备填充层30的流动性的前驱体溶液,即、在室温下为非晶相的固体电解质的前驱体溶液渗入至残留的空隙内后,采用加热的方法形成。

[0173] 而且,优选填充层30是能在和固体电解质层3的温度等同或比其更低的温度下形成的物质。这是为了抑制固体电解质层3和填充层30之间的相互扩散。例如,考虑将 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 用作固体电解质层3,将 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 用作填充层30的情况。这种情况下,形成固体电解质层3时的烧成温度是700℃左右,但形成填充层30时的形成温度超过900℃时,固体电解质层3和填充层30有可能发生相互扩散。此外,与固体电解质层3的前驱体相同,填充层30的前驱体可以使用(A2)~(C2)中的任一种。使用溶剂(例如醇类化合物)将其稀释,得到前驱体溶液。将该前驱体溶液浸渗到残留的空隙中。使前驱体溶液浸渗的方法,和对固体电解质层3进行的说明中所述的方法相同。

[0174] 而且,对填充在空隙中的前驱体溶液进行加热的加热温度,例如,设定在300℃以上450℃以下。

[0175] 通过使用具有复合体4C的电极复合体10C,能实现锂二次电池100C的特性的提高。

[0176] 第四实施方式

[0177] 图9示出了本实施方式的锂二次电池100D的纵截面图。锂二次电池100D的构成成分,包括:具有复合体4D的电极复合体、电极20、以及在复合体4D与电极20之间的电解液浸渗层35。

[0178] 复合体4D是在固体电解质层3的形成后,使电解液36浸渗在存在的空隙中而形成。

通过这种方式,复合氧化物成形体5未与固体电解质层3接触的部分变成电解液36与复合氧化物成形体5接触的部分。

[0179] 锂二次电池100D中,复合体4D具备:由具有空隙的多孔质体构成的复合氧化物成形体5、覆盖复合氧化物成形体5的空隙中露出的复合氧化物粒子51的表面的活性物质层2、通过活性物质层2设置在包括复合氧化物成形体5的空隙内部的复合氧化物成形体5的表面上的固体电解质层3、由于固体电解质层3及活性物质层2的形成而被填充在残留的空隙中的电解液36、在固体电解质层3和电极20之间与它们两者接合的电解液浸渗层35。换言之,复合体4D还具备设置在与上述第一实施方式的复合体4不同的复合体4D中填充残留的空隙的电解液36、和设置在复合体4D与电极20之间的电解液浸渗层35。

[0180] 在该复合体4D中,复合体4D和电极20之间设置有电解液浸渗层35,通过从该电解液浸渗层35对残留的空隙供给电解液36来填充。由此,在空隙中,能够切实防止由于活性物质层2和固体电解质层3之间的接触面积减少,且活性物质层2和固体电解质层3之间的电阻增大,而最终导致活性物质层2和固体电解质层3之间的离子传导率降低的问题。

[0181] 而且,通常,在锂二次电池中,如果重复充放电周期,有时活性物质成形体或固体电解质层的体积会变化。与此相对,本实施方式中,例如,即使体积收缩而空隙扩大,电解液也会进一步地从电解液浸渗层35渗出,空隙被电解液36填充。另一方面,即使体积扩大空隙变狭窄,空隙的电解液35也会渗入电解液浸渗层35。通过这种方式,复合体4D的空隙变成吸收体积变化的缓冲空间,从而能确保电荷的传导路径。即,能得到高输出的锂二次电池。

[0182] 另外,由于电解液36(电解液浸渗层中的离子液体)量少且不具挥发性,因此,不存在液体外溢以及燃烧的问题。

[0183] 电解液浸渗层35是作为聚凝胶电解质的供给源而发挥作用的膜。该电解液浸渗层35是使传导锂离子的电解液浸渗的膜。即,电解液浸渗层35包括支撑体、和聚凝胶电解质(电解液)。

[0184] 支撑体是用于以物理方式支撑电解液浸渗层(PEG膜)35的部分。优选支撑体不析出杂质,不与聚凝胶电解质等其它材料反应,与离子液体+Li盐+单体的濡湿性高。如果会析出杂质,或起化学反应,则有可能特性会改变。而且,如果濡湿性差,则高分子有可能无法均匀地形成在支撑体上。不使用支撑体也可以提高聚凝胶电解质中的聚合物成分的比率,改善强度,但如果聚合物成分的比率提高,会导致Li的传导率的降低,因此,优选使用支撑体。作为支撑体,可以使用例如长纤维纤维素、及疏水性的PVDF(聚偏二氟乙烯)。

[0185] 聚凝胶电解质被要求在化学上对Li稳定,具有能凝胶化并包裹电解液的特性。通常的PEG(聚乙二醇)类膜在化学上对Li稳定,可以确认电池动作。但是,PEG膜离子传导率低,无法得到其作为电池的实用的输出。因此,本实施方式使用电解液不挥发的聚凝胶电解质。

[0186] 这种复合体4D可以采用将电解液浸渗层35粘贴在例如有空隙残留的活性物质层2和固体电解质层3和复合氧化物成形体5构成的复合体的一个面上,由此,将电解液从电解液浸渗层35供给空隙的方法来形成。

[0187] 电解液浸渗层35通过例如将包含电解液及单体的前驱体溶液浸渗到支撑体(基材),并使其进行光聚合而制作。电解液包含离子液体及锂盐。作为离子液体,可以使用例如P13-TFSI(N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲烷磺酰亚胺基)酰亚胺)。作为锂盐,可以使用

Li-TFSI (锂N,N-双(三氟甲烷磺酰亚胺基)酰亚胺)。作为单体,可以使用例如聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)。在以上的电解液中混合聚合引发剂及碳酸乙烯酯,得到PGE制作溶液。作为聚合引发剂,使用例如自由基型光聚合引发剂(例如,BASF公司制IRGACURE651、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)。聚合引发剂以例如重量比6:1的混合比率进行混合。碳酸乙烯酯作为SEI(固体电解质界面)形成材料使用。SEI是使Li电极表面非活性化和稳定化的覆膜。SEI通过电解液的还原性分解反应生成,在第一个周期里,电荷的消耗可通过碳酸乙烯酯的分解反应确认。碳酸乙烯酯以混合比率1进行混合。使该PGE制作溶液浸渗到支撑体中。作为支撑体,使用例如MILLIPORE公司制的疏水性PVDF膜过滤器。对已浸渗了PGE制作溶液的支撑体照射规定的波长频带的光(例如紫外光),使单体进行光聚合而成为聚合物,从而得到电解液浸渗层35。电解液浸渗层35中含有的电解液被填充到残留的空隙中,作为电解液36发挥作用。

[0188] 该电解液浸渗层35中含有的电解液对氧化物固体电解质的濡湿性良好,通过固体电解质层3渗透到残留的空隙中,电解液36被填充在空隙内。由此,活性物质与电解质的接合变得更优选,从而能得到特性进一步提高的锂二次电池100D。

[0189] 以上,对本发明涉及的电极复合体及锂二次电池进行了说明,但本发明不仅限于此。只要不脱离发明宗旨,本发明可以广泛适用。

[0190] 例如,本发明的电极复合体及电池的各部分的构成,可以被具有同样功能的任意的构成取代。此外,可以对本发明附加其它任意的构成物。而且,本发明也可以将上述各实施方式中的任意两个以上的构成(特征)进行组合。

[0191] 此外,本发明的电池,除了在上述各实施方式中说明的锂二次电池以外,也能适用于锂一次电池。而且,也能适用于钠离子电池、及镁电池等。

[0192] 实施例

[0193] 接下来,对本发明的具体的实施例进行说明。

[0194] 1.复合体的制造

[0195] 实施例一

[0196] (1) 首先,将 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 悬浊于异丙醇中,利用自动玛瑙研钵粉碎混合。将该混合物以 $800^\circ\text{C}$ 在大气中烧成,将烧成后的凝聚块利用玛瑙研钵研碎,得到 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 粉末(复合氧化物粒子)。接下来,向 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 粉末添加5重量份的聚碳酸亚丙酯(Sigma-Aldrich日本公司制),利用玛瑙研钵混合后,填充到内径10mm的带有排气端口的颗粒模,并以642MPa的压力单轴加压并脱模,获得冲压成型体。将其在 $800^\circ\text{C}$ 的大气下进行烧结,获得由堆积密度63%的 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 构成的多孔性烧结体(复合氧化物成形体)。

[0197] (2) 接着,将所得的多孔性烧结体渗入在将 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 及 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 溶解在2-丁氧基溶液。然后,在将其干燥后,以 $800^\circ\text{C}$ 进行大气烧成。

[0198] 由此,在堆积在多孔性烧结体的细孔内壁的固体电解质前驱体和 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 之间,会产生以La拔出为首的固相反应,其结果是,将 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 作为核心材料(复合氧化物成形体),在核心材料表面含有 $\text{LiCoO}_2$ 作为活性物质层,含有 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 作为固体电解质层,得到依次层叠的实施例一的复合体。

[0199] 比较例

[0200] 在所述工序(2)中,除了进一步地,使用添加了 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液作为前驱体



以外,和所述实施例1同样地,获得省略了活性物质层的形成的比较例的复合体。

[0201] 2.复合体的评价

[0202] 对实施例一及比较例的各个复合体,进行如下所示的充放电特性的评价。

[0203] 即,充放电特性使用多通道充放电评价装置(北斗电工公司制,HJ1001SD8)测量。测量是在电流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充电上限电压 $4.2\text{V}$ 的恒定电流-恒定电压、放电下限电压 $3.0\text{V}$ 的恒定电流驱动的条件下进行。

[0204] 另外,在实施例一及比较例的复合体中,分别用铝作为正极,使用锂及铜作为负极。对于正极,通过在研磨面上贴上铝板来形成电极。对于负极,首先形成电解质层。电解质层是通过涂敷由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(综研化学公司制)、LiTFSI(kishida化学)、乙烯碳酸酯(Sigma-Aldrich公司制)、二甲基碳酸酯(Sigma-Aldrich公司制)构成的液状组合物,使其干固而形成。接着,从电解质层按顺序层叠锂金属箔、铜箔,并将其压合,从而形成负极。对由此而得的锂二次电池进行了充放电特性的评价。

[0205] 其结果,实施例1与比较例进行比较,显示出了良好的充放电特性。即,通过在复合氧化物成形体与固体电解质层之间形成活性物质层,可以得到改善充放电特性的结果。

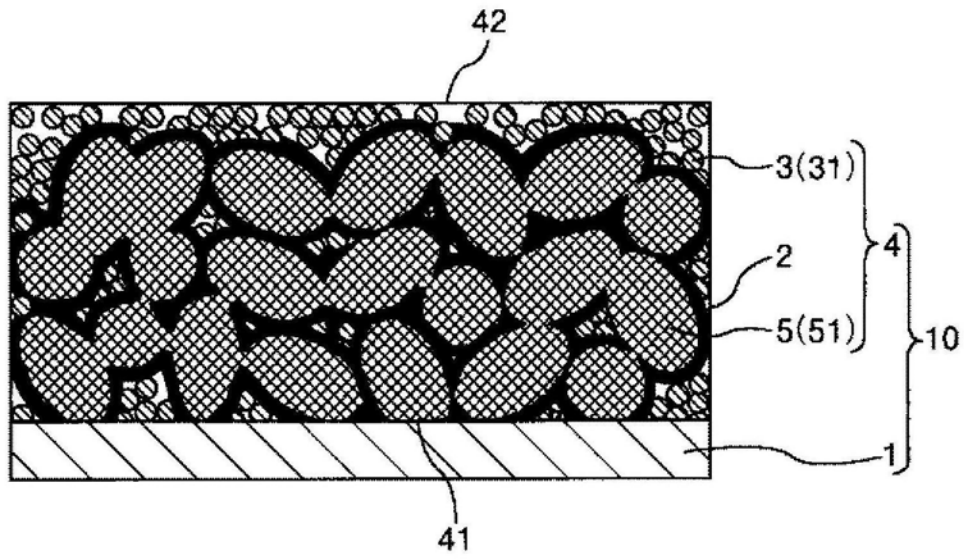


图1

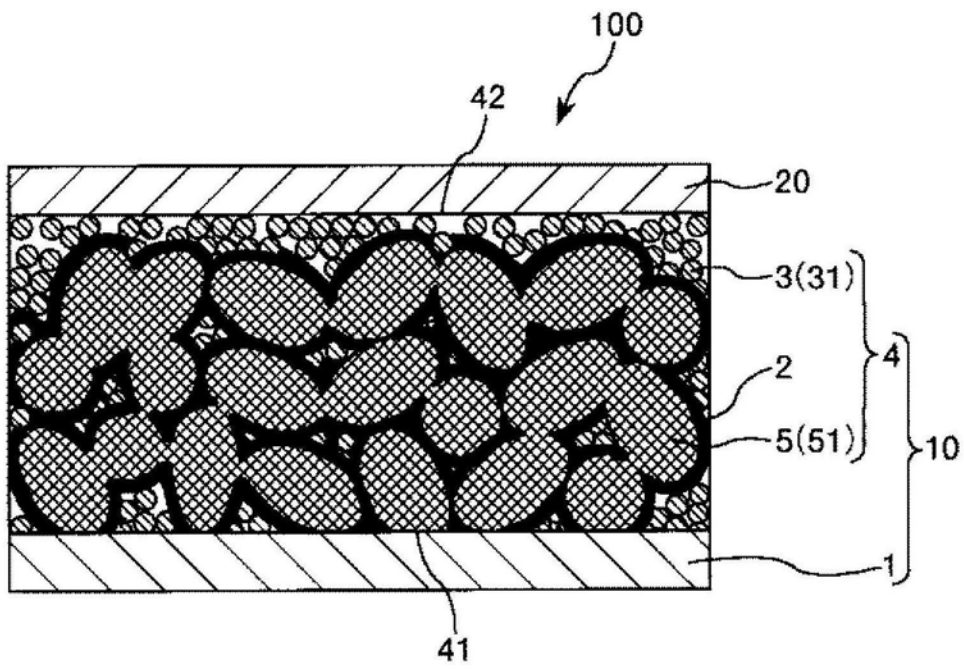
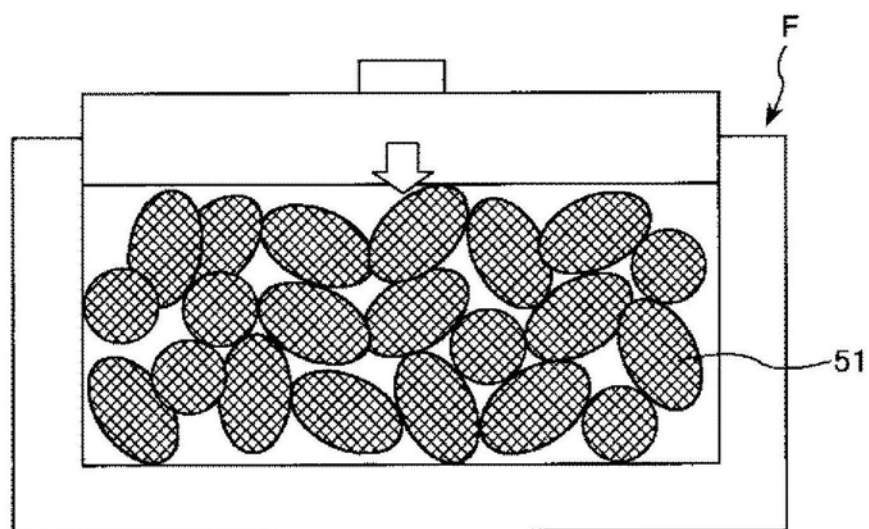


图2

(a)



(b)

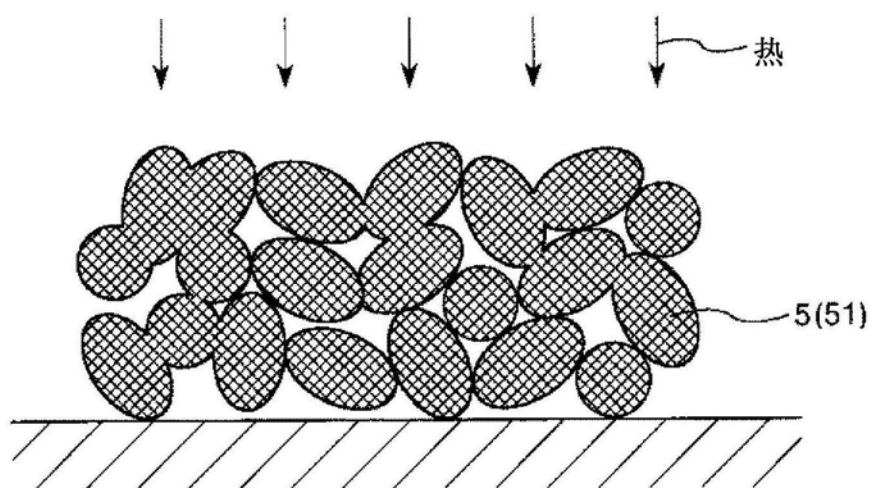
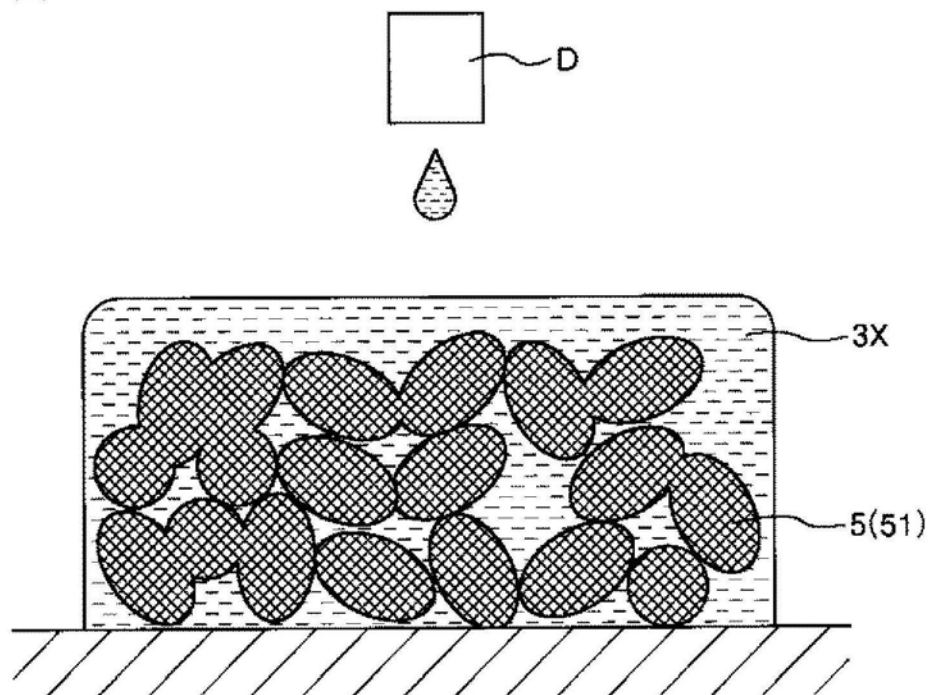


图3

(a)



(b)

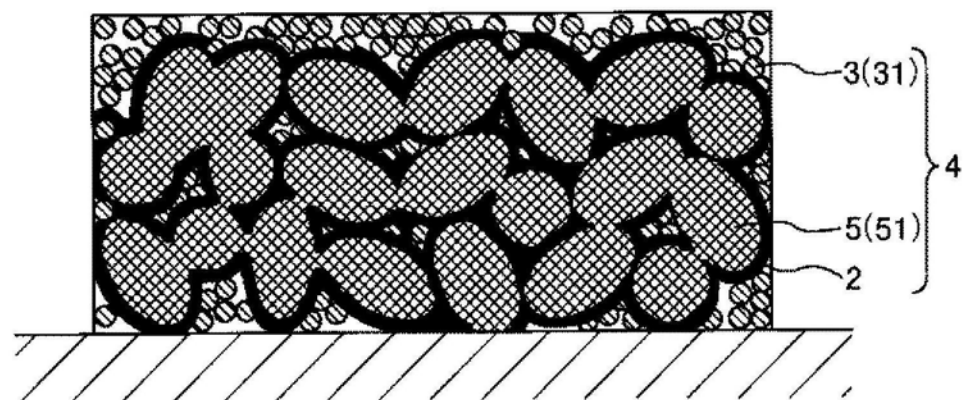


图4

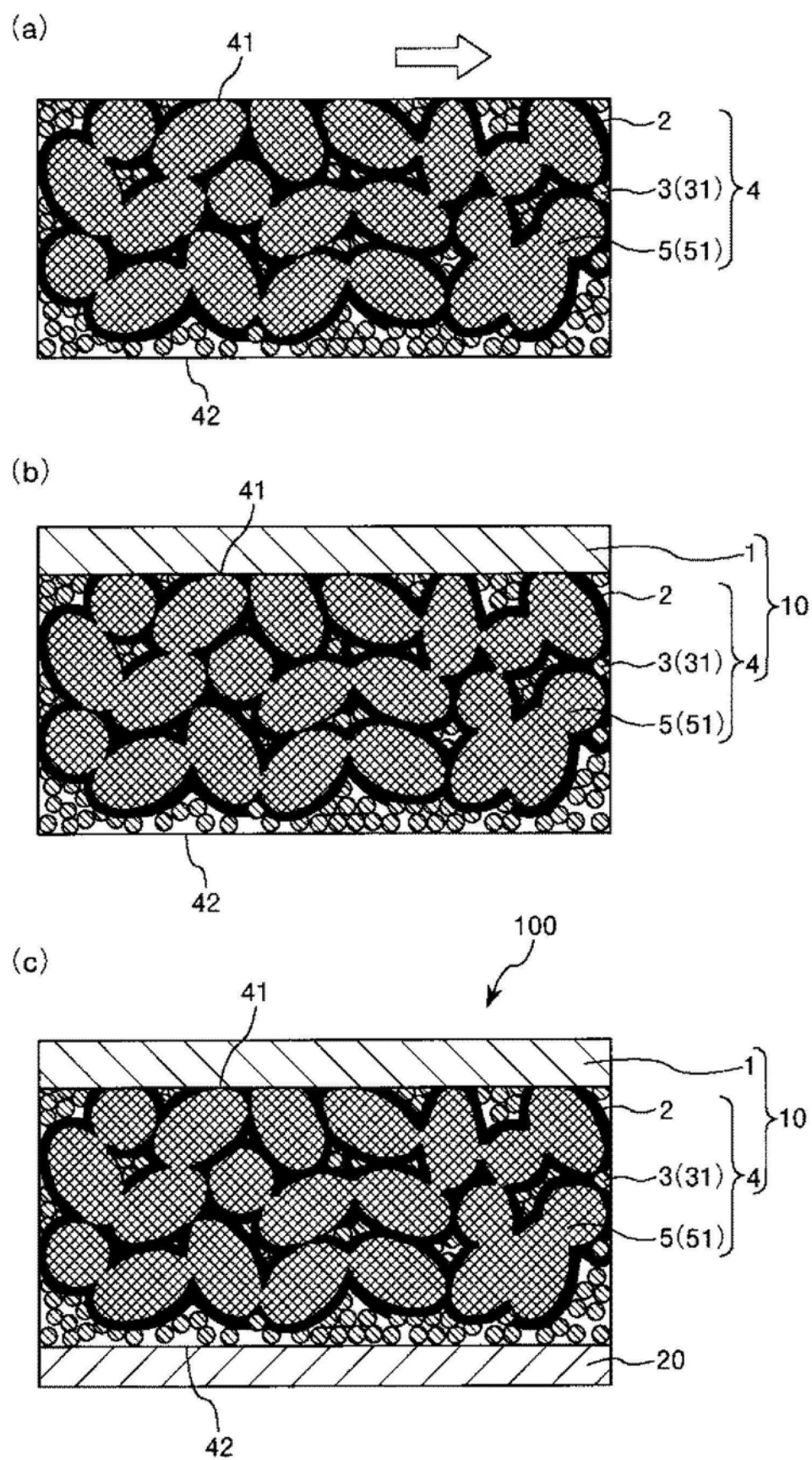


图5

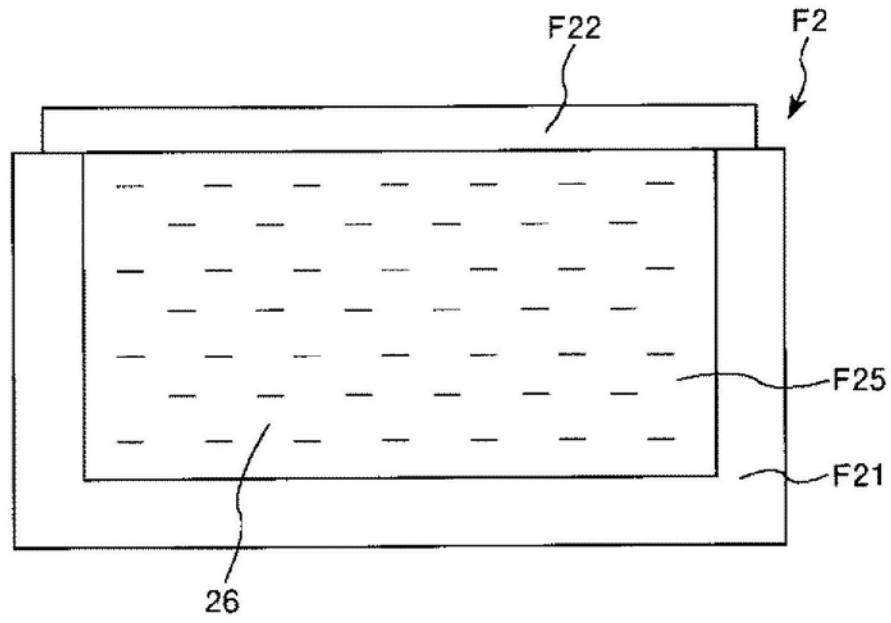


图6

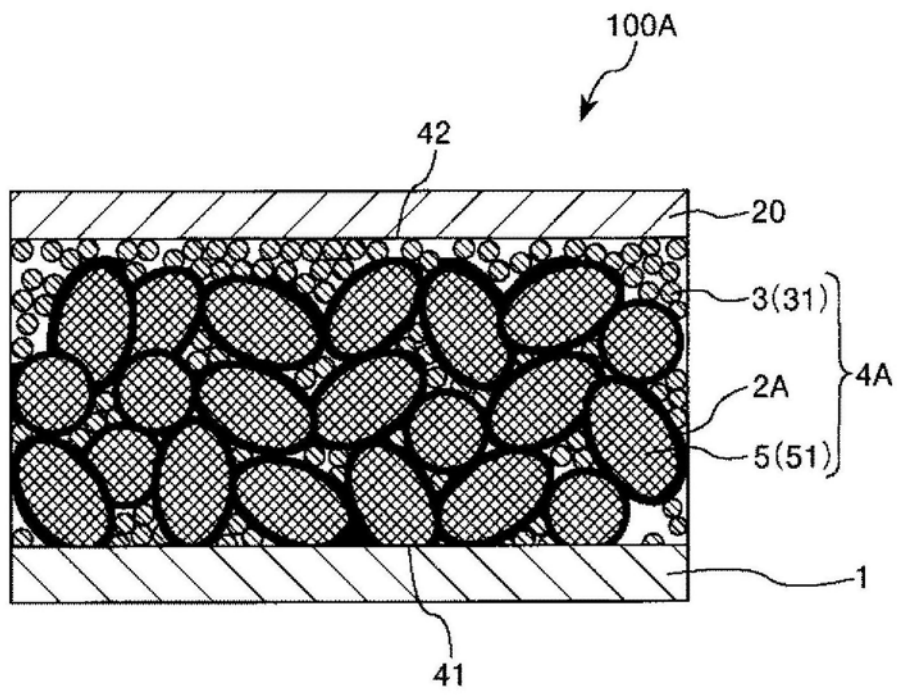


图7

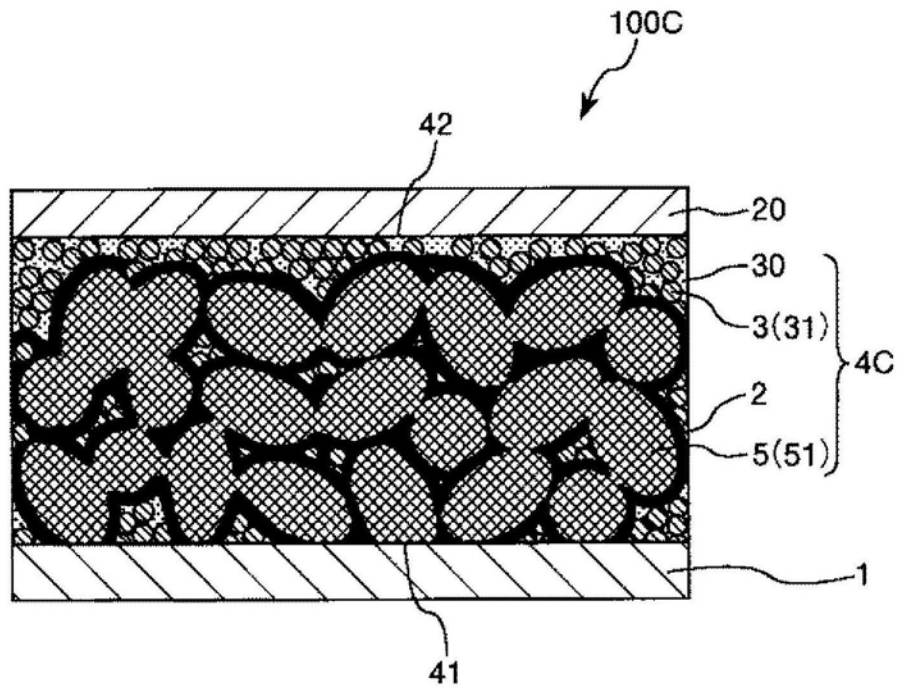


图8

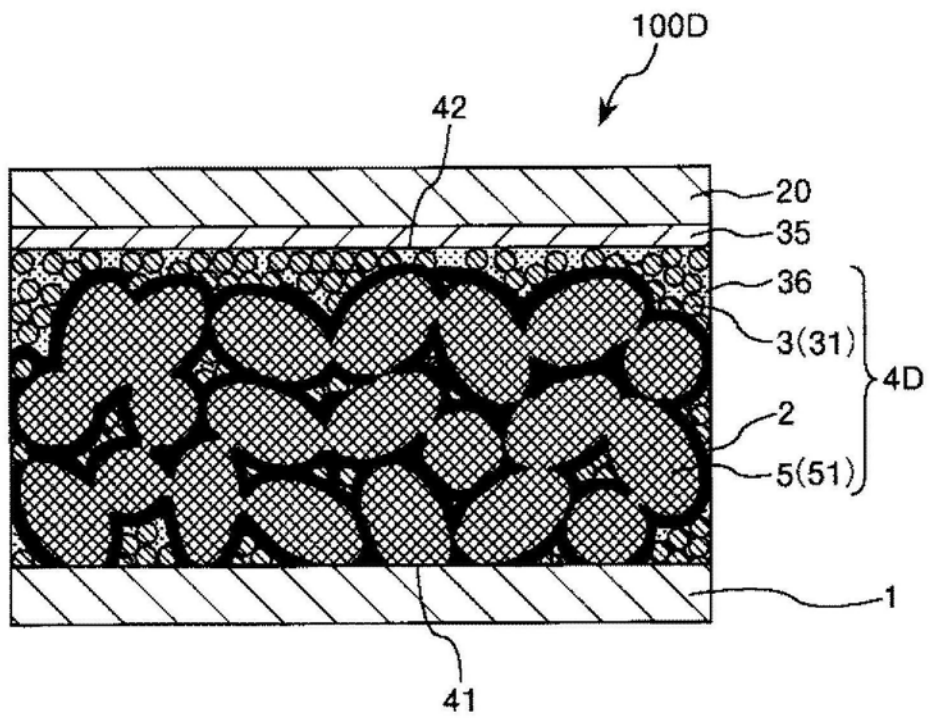


图9