(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2023 115 960 A1** 2024.02.15

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2023 115 960.7**
(22) Anmeldetag: **19.06.2023**
(43) Offenlegungstag: **15.02.2024**

(51) Int Cl.: ***H01M 4/46*** (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2022-129048 12.08.2022 JP

(71) Anmelder:
TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

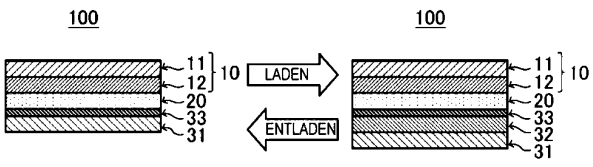
(72) Erfinder:
Li, Ximeng, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **SEKUNDÄRBATTERIE**

(57) Zusammenfassung: Die Sekundärbatterie beinhaltet eine positive Elektrode, eine Festelektrolytschicht, einen Negativelektrodenstromabnehmer und metallisches Lithium als ein Negativelektrodenaktivmaterial, das durch Laden zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer abgeschieden wird, wobei eine Mg-Mischschicht zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, die Festelektrolytschicht einen ersten Festelektrolyt beinhaltet, die Mg-Mischschicht Mg und einen zweiten Festelektrolyt beinhaltet und ein Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten niedriger ist als ein Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Anwendung offenbart eine Sekundärbatterie.

2. Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0002] Die ungeprüfte japanische Patentanmeldungsoffenlegungsschrift Nr. 2020-184513 (JP 2020 - 184 513 A) offenbart eine Festkörperbatterie, die eine positive Elektrode, eine Positivelektrodenstromabnehmerschicht, einen Negativelektrodenstromabnehmer und metallisches Lithium als Negativelektrodenaktivmaterial beinhaltet, das durch Laden zwischen der Elektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer abgeschieden wird. In JP 2020 - 184 513 A ist eine Metall-Mg-Schicht zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer angeordnet, so dass eine Li-Mg-Legierung als metallisches Lithium zum Zeitpunkt des Ladens abgeschieden werden kann. JP 2020 - 184 407 A offenbart eine Festkörperbatterie, die eine positive Elektrode, eine Festelektrolytschicht, eine Schutzschicht und eine negative Elektrode enthält, wobei die negative Elektrode metallisches Lithium beinhaltet und die Schutzschicht ein bestimmtes Li-Komplexoxid enthält.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0003] Eine Sekundärbatterie, die eine abgeschiedene Lithium-Metall-Negativelektrode beinhaltet, bietet Raum für Verbesserungen bei Widerstand und Zykluseigenschaften.

[0004] Die vorliegende Anmeldung offenbart die folgenden Gesichtspunkte als Mittel zur Lösung des oben genannten Problems.

Erster Gesichtspunkt

[0005] Eine Sekundärbatterie beinhaltet: eine positive Elektrode; eine Positivelektrodenstromabnehmerschicht, die einen ersten Festelektrolyt enthält; einen Negativelektrodenstromabnehmer; metallisches Lithium als ein Negativelektrodenaktivmaterial, das durch Laden zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer abgeschieden wird; und eine Mg-Mischschicht, die zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, wobei die Mg-Mischschicht Mg und einen zweiten Festelektrolyt enthält. Ein Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten ist niedriger als ein Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten.

Zweiter Gesichtspunkt

[0006] In der Sekundärbatterie nach dem ersten Gesichtspunkt beträgt der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten 1 GPa oder mehr und 20 GPa oder weniger.

Dritter Gesichtspunkt

[0007] In der Sekundärbatterie nach dem ersten und zweiten Gesichtspunkt ist der erste Festelektrolyt ein Sulfid-Festelektrolyt.

Vierter Gesichtspunkt

[0008] In der Sekundärbatterie nach einem der ersten bis dritten Gesichtspunkte ist der zweite Festelektrolyt ein Komplexhydrid, das Li enthält.

Fünfter Gesichtspunkt

[0009] Die Sekundärbatterie nach einem der ersten bis vierten Gesichtspunkte beinhaltet ferner eine Schutzschicht zwischen der Mg-Mischschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer. Die Schutzschicht beinhaltet Mg und keinen Elektrolyten.

Sechster Gesichtspunkt

[0010] In der Sekundärbatterie nach einem der ersten bis fünften Gesichtspunkte beinhaltet die Positivelektrode ein Lithium-enthaltendes Oxid als Positivelektrodenaktivmaterial.

Siebter Gesichtspunkt

[0011] In der Sekundärbatterie nach einem der ersten bis sechsten Gesichtspunkte beinhaltet der Negativelektrodenstromabnehmer Edelstahl.

[0012] Die Sekundärbatterie der vorliegenden Offenbarung beinhaltet eine metallische Lithium-Negativelektrode vom Abscheidungs-Typ und weist einen geringen Widerstand und hervorragende Zykluseigenschaften auf.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Merkmale, Vorteile und technische und industrielle Bedeutung beispielhafter Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, in denen gleiche Zeichen gleiche Elemente bezeichnen, wobei:

Fig. 1 zeigt schematisch ein Beispiel für die Konfiguration jeder der Sekundärbatterien 100 nach dem Laden und nach dem Entladen;

Fig. 2 zeigt schematisch ein Beispiel für jede Konfiguration der Sekundärbatterie 100 nach dem Laden und nach dem Entladen;

Fig. 3A ist eine schematische Darstellung des Herstellungsprozesses einer Sekundärbatterie 100;

Fig. 3B ist ein schematisches Diagramm, das den Herstellungsprozess einer Sekundärbatterie 100 zeigt; und

Fig. 3C ist ein schematisches Diagramm, das einen beispielhaften Ablauf eines Verfahrens zur Herstellung der Sekundärbatterien 100 zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

1. Sekundärbatterie

[0014] Nachfolgend wird eine Sekundärbatterie nach einer Ausführungsform unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben. Die Technik der vorliegenden Offenbarung ist jedoch nicht auf die folgenden Ausführungsformen beschränkt. **Fig.** 1 zeigt eine Konfiguration einer Sekundärbatterie 100 nach einer Ausführungsform. Wie in **Fig.** 1 dargestellt, beinhaltet die Sekundärbatterie 100 eine positive Elektrode 10, eine Festelektrolytschicht 20, einen Negativelektrodenstromabnehmer 31 und metallisches Lithium 32 als Positivelektrodenaktivmaterial, das zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 durch Laden abgeschieden wird. Zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 befindet sich eine Mg-Mischschicht 33. Die Festelektrolytschicht 20 beinhaltet einen ersten Festelektrolyt. Die Mg-Mischschicht 33 beinhaltet Mg und einen zweiten Festelektrolyt. Der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten ist niedriger als der Young'sche Modul des ersten Festelektrolyten.

1.1 Positive Elektrode

[0015] Die Positivelektrode 10 beinhaltet mindestens ein Positivelektrodenaktivmaterial. Beim Laden der Sekundärbatterie 100 gelangen die aus dem Positivelektrodenaktivmaterial freigesetzten Lithiumionen über die Festelektrolytschicht 20 und den Negativelektrodenstromabnehmer 31 zwischen die Festelektrolytschicht 20, nehmen Elektronen auf und scheiden sich als metallisches Lithium 32 aus. Beim Entladen der Batterie wird das metallische Lithium 32 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 gelöst (ionisiert) und zur Positivelektrode 10 zurückgeführt. Die Form der positiven Elektrode 10 kann jede bekannte Form einer positiven Elektrode einer Sekundärbatterie sein. Zum Beispiel kann die positive Elektrode 10, wie in **Fig.** 1 gezeigt, einen Positivelektrodenstromabnehmer 11 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 beinhalten.

1.1.1 Positivelektrodenstromabnehmer

[0016] Der Positivelektrodenstromabnehmer 11 kann ein beliebiger Stromabnehmer sein, der als Positivelektrodenstromabnehmer einer Sekundärbatterie fungieren kann. Der Positivelektrodenstromabnehmer 11 kann eine Metallfolie oder ein Metallnetz sein. Insbesondere eine Metallfolie ist hervorragend in der Handhabung und dergleichen. Der Positivelektrodenstromabnehmer 11 kann aus einer Vielzahl von Metallfolien gebildet werden. Der Positivelektrodenstromabnehmer 11 kann aus Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, Edelstahl oder ähnlichem bestehen. Insbesondere kann der Positivelektrodenstromabnehmer 11 unter dem Gesichtspunkt der Oxidationsbeständigkeit Al enthalten. Der Positivelektrodenstromabnehmer 11 kann auf seiner Oberfläche eine Beschichtung aufweisen, um den Widerstand zu regulieren oder ähnliches. Wenn der Positivelektrodenstromabnehmer 11 aus einer Vielzahl von Metallfolien gemacht ist, kann der Positivelektrodenstromabnehmer 11 eine Schicht zwischen der Vielzahl von Metallfolien aufweisen. Die Dicke des Positivelektrodenstromabnehmers 11 ist nicht besonders begrenzt. Die Dicke des Positivelektrodenstromabnehmers 11 kann z. B. 0,1 µm oder mehr oder 1 µm oder mehr betragen. Die Dicke des Positivelektrodenstromabnehmers 11 kann z. B. 1 mm oder weniger oder 100 Mikrometer oder weniger betragen.

1.1.2 Positivelektrodenaktivmaterialschicht

[0017] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 beinhaltet ein Positivelektrodenaktivmaterial. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 kann ferner optional einen Elektrolyten, ein Leitfähigkeitshilfsmittel, ein Bindemittel und dergleichen beinhalten. Außerdem kann die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 verschiedene Additive enthalten. Der Gehalt des Positivelektrodenaktivmaterials, des Elektrolyten, des Leitfähigkeitshilfsmittels, des Bindemittels und dergleichen in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 kann in geeigneter Weise nach der gewünschten Batterieleistung bestimmt werden. Beispielsweise kann der Gehalt des Positivelektrodenaktivmaterials 40 Massen-% oder mehr, 50 Massen-% oder mehr oder 60 Massen-% oder mehr und 100 Massen-% oder weniger oder 90 Massen-% oder weniger betragen, bezogen auf 100 Massen-% der gesamten Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 (den gesamten Feststoffgehalt). Die Form der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 ist nicht besonders begrenzt. Die Form der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 kann z.B. eine Plattenform mit einer im Wesentlichen flachen Oberfläche sein. Die Dicke der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 ist nicht besonders begrenzt. Die Dicke der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 kann zum Beispiel 0,1 µm oder mehr, 1 µm oder mehr, 10 µm oder mehr oder 30 µm oder mehr betragen. Die Dicke der Positivelektrodenaktivmaterialschichten 12 kann 2 mm oder weniger, 1 mm oder weniger, 500 µm oder weniger oder 100 µm oder weniger betragen.

[0018] Das Positivelektrodenaktivmaterial kann ein Material sein, das als Positivelektrodenaktivmaterial einer Sekundärbatterie bekannt ist, und kann ein Material sein, das in der Lage ist, während des Ladens Lithium an die Negativelektrodenseite zu liefern. Als Positivelektrodenaktivmaterial können zum Beispiel verschiedene Arten von Lithium-enthaltenden Oxiden wie Lithiumkobaltat, Lithiumnickelat, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, Lithiummanganat und eine Lithiumverbindung auf Spinellbasis verwendet werden. Alternativ kann als Positivelektrodenaktivmaterial ein Material verwendet werden, in dem Lithium in Schwefel eingeschlossen ist. Insbesondere wenn die positive Elektrode 10 ein Lithium-enthaltendes Oxid als ein Positivelektrodenaktivmaterial beinhaltet, können Lithiumionen während des Ladens in geeigneter Weise vom Positivelektrodenaktivmaterial zur Seite der negativen Elektrode zugeführt werden, und die Ausdehnung und Kontraktion des Positivelektrodenaktivmaterials während des Ladens und Entladens sind gering, und eine hohe Leistung wird leicht erreicht. Es kann nur ein Positivelektrodenaktivmaterial allein verwendet werden. Zwei oder mehr Arten von Positivelektrodenaktivmaterialien können in Kombination verwendet werden. Das Positivelektrodenaktivmaterial kann z. B. in Form von Teilchen vorliegen. Die Größe ist nicht besonders begrenzt. Bei den Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann es sich um feste Teilchen handeln. Bei den Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann es sich um hohle Teilchen handeln. Bei den Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann es sich um Teilchen mit Hohlräumen handeln. Bei den Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann es sich um primäre Teilchen handeln, und bei den Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann es sich um sekundäre Teilchen handeln, in denen eine Vielzahl von primären Teilchen aggregiert ist. Der mittlere Teilchendurchmesser (D50) der Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann beispielsweise 1 nm oder mehr, 5 nm oder mehr oder 10 nm oder mehr betragen. Die mittlere Teilchengröße (D50) der Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials kann auch weniger als 500 µm, 100 µm oder weniger, weniger als 50 µm, oder weniger als 30 µm betragen. Der mittlere Teilchendurchmesser D50, auf den in der vorliegenden Anmeldung Bezug genommen wird, ist ein Teilchendurchmesser (Median-Durchmesser) bei einem integrierten Wert von 50% in einer volumenbasierten Teilchengrößenverteilung, die durch ein Laserbeugungs- und -streuungsverfahren erhalten wird.

[0019] Die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials kann mit einer Schutzschicht bedeckt sein, die ein ionenleitendes Oxid enthält. Das heißt, die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 kann einen Verbundstoff beinhalten, der das oben beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial und eine Schutzschicht auf der Oberfläche desselben enthält. Dadurch wird eine Reaktion oder ähnliches zwischen dem Positivelektrodenaktivmaterial und einem Sulfid (z. B. ein sulfidischer Festelektrolyt, der später beschrieben wird) leicht unterdrückt. Als ein ionenleitendes Oxid, das die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bedeckt und schützt, zum Beispiel Li_3BO_3, $LiBO_2$, Li_2CO_3, $LiAtO_2$, Li_4SiO_4, Li_2SiO_3, Li_3PO_4, Li_2SO_4, Li_2TiO_3, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_2Ti_2O_5$, Li_2ZrO_3, $LiNbO_3$, Li_2MoO_4, Li_2WO_4. Das Bedeckungsverhältnis (Flächenverhältnis) der Schutzschicht zur Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials kann z.B. 70% oder mehr, 80% oder mehr oder 90% oder mehr betragen. Die Dicke der Schutzschichten kann z.B. größer oder gleich 0,1 nm oder größer oder gleich 1 nm sein. Die Dicke der Schutzschichten kann weniger als oder gleich 100 nm oder weniger als oder gleich 20 nm betragen.

[0020] Der Elektrolyt, der in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann, kann ein Festelektrolyt sein. Der Elektrolyt, der in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann, kann ein flüssiger Elektrolyt sein. Der Elektrolyt, der in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann, kann eine Kombination davon sein. Insbesondere wenn die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 einen Festelektrolyt (insbesondere einen Sulfid-Festelektrolyt) beinhaltet, kann ein höherer Effekt der Technologie der vorliegenden Offenbarung erwartet werden.

[0021] Als Festelektrolyt kann ein bekannter Festelektrolyt als Festelektrolyt der Sekundärbatterie verwendet werden. Bei dem Festelektrolyt kann es sich um einen anorganischen Festelektrolyt handeln. Bei dem Festelektrolyt kann es sich um einen organischen Polymerelektrolyten handeln. Der anorganische Festelektrolyt zeichnet sich insbesondere durch eine hervorragende Ionenleitfähigkeit und Wärmebeständigkeit aus. Beispiele für anorganische Festelektrolyte beinhalten einen Oxid-Festelektrolyt und einen Sulfid-Festelektrolyt. Oxid-Festelektrolyte können eines oder mehrere der folgenden Materialien sein: Lithium-Lanthan-Zirkonat, LiPON, $Li_{1+x}Al_xGe_{2-}(PO_4)_3$, Glas auf Li-SiO-Basis, Glas auf Li-Al-S-O-Basis und dergleichen. Der Sulfid-Festelektrolyt kann einer oder mehrere der später beschriebenen Festelektrolyte sein. Unter den anorganischen Festelektrolyten haben insbesondere Sulfid-Festelektrolyte und Sulfid-Festelektrolyte, die mindestens Li, S und P als konstituierende Elemente enthalten, eine höhere Leistung. Der Festelektrolyt kann amorph sein. Der Festelektrolyt kann kristallin sein. Der Festelektrolyt kann z. B. in Form von Teilchen vorliegen. Es kann nur eine Art von Festelektrolyt allein verwendet werden. Zwei oder mehr Arten von Festelektrolyten können in Kombination verwendet werden.

[0022] Die elektrolytische Lösung kann z.B. Lithiumionen als Trägerionen enthalten. Bei der elektrolytischen Lösung kann es sich zum Beispiel um eine nichtwässrige elektrolytische Lösung handeln. Als elektrolytische Lösung kann z. B. eine Lösung verwendet werden, die durch Lösen eines Lithiumsalzes in einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis in einer bestimmten Konzentration erhalten wird. Beispiele für das Carbonatlösungsmittel beinhalten Fluorethylencarbonat (FEC), Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und dergleichen. Beispiele für das Lithiumsalz beinhalten Hexafluoridphosphat.

[0023] Beispiele für das Leitfähigkeitshilfsmittel, das in den Positivelektrodenaktivmaterialschichten 12 enthalten sein kann, beinhalten Kohlenstoffmaterialien wie Vapor-Phase-Carbon-Fasern (VGCF), Acetylen Black (AB), Ketjen Black (KB), Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) und Kohlenstoff-Nanofasern (CNF); und metallische Materialien wie Nickel, Aluminium und Edelstahl. Das Leitfähigkeitshilfsmittel kann z. B. aus Teilchen oder Fasern bestehen. Die Größe davon ist nicht besonders begrenzt. Es kann nur eine Art des Leitfähigkeitshilfsmittels allein verwendet werden. Es können auch zwei oder mehr Arten von Leitfähigkeitshilfsmitteln in Kombination verwendet werden.

[0024] Beispiele für das Bindemittel, das in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann, beinhalten ein Butadien-Kautschuk (BR)-Bindemittel, ein Butylen-Kautschuk (IIR)-Bindemittel, ein Acrylat-Butadien-Kautschuk (ABR)-Bindemittel, ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-Bindemittel, ein Polyvinylidenfluorid (PVdF)-Bindemittel, ein Polytetrafluorethylen (PTFE)-Bindemittel, ein Polyimid (PI)-Bindemittel und ein Bindemittel auf Polyacrylsäurebasis. Es kann nur ein Bindemittel allein verwendet werden. Zwei oder mehr Arten von Bindemitteln können in Kombination verwendet werden.

1.2 Festelektrolytschicht

[0025] Die Festelektrolytschicht 20 beinhaltet mindestens einen ersten Festelektrolyt. Der erste Festelektrolyt, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist, kann vom gleichen Typ sein wie der Festelektrolyt, der in

der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann. Der erste Festelektrolyt, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist, kann von einem anderen Typ sein als der Festelektrolyt, der in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann. Die Festelektrolytschicht 20 kann außerdem optional ein Bindemittel, verschiedene Additive und dergleichen enthalten. Das in der Festelektrolytschicht 20 enthaltene Bindemittel kann vom gleichen Typ sein wie das oben beschriebene Bindemittel, das in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann. Das in der Festelektrolytschicht 20 enthaltene Bindemittel kann von einem anderen Typ sein als das Bindemittel, das in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthalten sein kann. In der Festelektrolytschicht 20 kann nur ein Typ des ersten Festelektrolyten und des Bindemittels allein verwendet werden, oder es können zwei oder mehr Typen des ersten Festelektrolyten und des Bindemittels in Kombination verwendet werden. Die Festelektrolytschicht 20 muss nicht vollständig aus einem Feststoff bestehen. Die Festelektrolytschicht 20 kann verschiedene Flüssigkeiten enthalten, solange sie ordnungsgemäß als Sekundärbatterie funktionieren kann. Der Gehalt des ersten Festelektrolyten, des Bindemittels und dergleichen in der Festelektrolytschicht 20 ist nicht besonders begrenzt. Beispielsweise kann der Gehalt des ersten Festelektrolyten 50 Massen-% oder mehr, 60 Massen-% oder mehr oder 70 Massen-% oder mehr betragen, bezogen auf 100 Massen-% der gesamten Festelektrolytschicht 20 (der gesamte Feststoffgehalt). Beispielsweise kann der Gehalt des ersten Festelektrolyten 100 Massen-% oder weniger oder 90 Massen-% oder weniger betragen, wobei die gesamte Festelektrolytschicht 20 (der gesamte Feststoffgehalt) 100 Massen-% beträgt. Die Dicke der Festelektrolytschicht 20 ist nicht besonders begrenzt. Die Dicke der Festelektrolytschicht 20 kann z.B. 0,1 µm oder mehr oder 1µm oder mehr betragen. Die Dicke der Festelektrolytschichten 20 kann gleich oder kleiner als 2 mm oder gleich oder kleiner als 1 mm sein.

[0026] In der Sekundärbatterie 100 ist der Young'sche Modul des ersten Festelektrolyten, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist, höher als der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten, der in der später beschriebenen Mg-Mischschicht 33 enthalten ist. Das heißt, der erste Festelektrolyt ist härter als der später beschriebene zweite Festelektrolyt. Der Young'sche Modul des ersten Festelektrolyten kann z. B. größer als 20 GPa sein. In der vorliegenden Anwendung bezieht sich der Begriff „Young'scher Modul“ auf den Young'schen Modul bei 25°C. Beispiele für einen solchen harten ersten Festelektrolyt gibt es verschiedene. Wenn der erste Festelektrolyt ein anorganischer Festelektrolyt ist, insbesondere ein Sulfid-Festelektrolyt, wird wahrscheinlich eine höhere Leistung erzielt.

[0027] Der Sulfid-Festelektrolyt kann ein Festelektrolyt auf Glasbasis (Sulfidglas) sein. Der Sulfid-Festelektrolyt kann ein glaskeramischer Sulfid-Festelektrolyt sein. Der Sulfidfestelektrolyt kann ein kristalliner Festelektrolyt sein. Das Sulfidglas ist amorph. Das Sulfidglas hat bevorzugt eine Glasübergangstemperatur (Tg). Wenn der Sulfid-Festelektrolyt eine kristalline Phase aufweist, beinhalten Beispiele für die kristalline Phase eine kristalline Thio-LISICON-Phase, eine kristalline LGPS-Phase und eine kristalline Argyrodit-Phase.

[0028] Der Sulfid-Festelektrolyt enthält bevorzugt z.B. ein Li-Element, ein X-Element (X ist mindestens eines von P, As, Sb, Si, Ge, Sn, B und Al, Ga, In) und ein S-Element. Der Sulfid-Festelektrolyt kann außerdem mindestens ein O-Element und ein Halogenelement enthalten. Der Festelektrolyt enthält bevorzugt ein S-Element als Hauptkomponente eines Anionenelements.

[0029] Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-GeS_2, Li_2S-P_2S_5-Li_2O, Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, Li_2S-SiS_2-LiCl, Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-B_2S_3, Li_2S-P_2S_5-ZmSn (wobei m und n positive Zahlen sind). Z ist eines von Ge, Zn, Ga), Li_2S-GeS_2, Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4, Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y, wobei x und y positive Zahlen sind. M ist eines der Elemente P, Si, Ge, B und Al, Ga, In. Es kann mindestens eines ausgewählt davon sein.

[0030] Die Zusammensetzung des Sulfid-Festelektrolyten ist nicht besonders begrenzt. Beispiele für den Festelektrolyt beinhalten $xLi_2S\cdot(100\text{-}x)P_2S_5$($70\leq x\leq 80$), $yLiI\cdot zLiBr\text{-}(100\text{-}y\text{-}z)(xLi_2S\text{-}(1\text{-}x)P_2S_5)$($0{,}7\leq x\leq 0{,}8$, $0\leq y\leq 30$ und $0\leq z\leq 30$). Alternativ kann der Sulfid-Festelektrolyt eine Zusammensetzung haben, die durch die allgemeine Formel dargestellt wird: $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($0<x<1$). In den obigen Formeln kann mindestens ein Teil des Ge durch mindestens eines der Elemente Sb, Si, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V und Nb ersetzt sein. In den obigen Formeln kann mindestens ein Teil von P durch mindestens eines der Elemente Sb, Si, Sn, B, Al, Ga, In, Ti, Zr, V und Nb substituiert sein. In den oben genannten Formeln kann ein Teil von Li durch mindestens eines der Elemente Na, K, Mg, Ca und Zn substituiert sein. In den obigen Formeln kann ein Teil von S durch ein Halogen (mindestens eines der Elemente F, Cl, Br und I) substituiert sein. Alternativ kann der Sulfid-Festelektrolyt eine Zusammensetzung aufweisen, dargestellt durch $Li_{7-a}PS_{6-a}X_a$ (wobei X mindestens eines von Cl, Br und I ist und a eine Zahl von 0 oder mehr und 2 oder weniger ist). A kann 0 sein. A kann größer als 0 sein. In letzterem Fall kann a 0,1 oder mehr, 0,5 oder mehr oder 1 oder mehr sein. Darüber hinaus kann a 1,8 oder weniger oder 1,5 oder weniger betragen.

[0031] Die Form des Sulfid-Festelektrolyten kann z. B. teilchenförmig sein. D50 des Sulfid-Festelektrolyten kann zum Beispiel größer oder gleich 10 nm und kleiner oder gleich 10 µm sein. Die Ionenleitfähigkeit des Sulfid-Festelektrolyten bei 25°C kann beispielsweise 1×10^{-4} S/cm oder mehr oder 1×10^{-3} S/cm oder mehr betragen.

1.3 Negativelektrodenstromabnehmer

[0032] Als Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann jeder Stromabnehmer verwendet werden, der als Negativelektrodenstromabnehmer einer Sekundärbatterie funktionieren kann. Der Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann eine Metallfolie oder ein Metallnetz sein. Bei dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann es sich um eine Kohlenstofffolie handeln. Insbesondere eine Metallfolie ist hervorragend in der Handhabung und dergleichen. Der Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann aus einer Vielzahl von Metallfolien oder -blechen gebildet werden. Der Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann aus Cu, Ni, Cr, Au, Pt, Ag, Al, Fe, Ti, Zn, Co, Edelstahl oder ähnlichem gemacht sein. Insbesondere kann der Negativelektrodenstromabnehmer 31 unter dem Gesichtspunkt der Sicherstellung der Reduktionsbeständigkeit und unter dem Gesichtspunkt der Schwierigkeit der Legierung mit Lithium mindestens eine Art von Metall beinhalten, das aus Cu, Ni und Edelstahl ausgewählt ist, unter diesen Edelstahl. Der Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann eine Beschichtung auf seiner Oberfläche aufweisen. Zum Beispiel kann die Oberfläche des Negativelektrodenstromabnehmers 31 mit einer Schutzschicht 34 bedeckt sein, die später beschrieben wird. Alternativ dazu kann der Negativelektrodenstromabnehmer 31 auf seiner Oberfläche eine andere Beschichtung als die Schutzschicht 34 aufweisen. Wenn der Negativelektrodenstromabnehmer 31 aus einer Vielzahl von Metallfolien besteht, kann der Negativelektrodenstromabnehmer 31 eine Schicht zwischen der Vielzahl von Metallfolien aufweisen. Die Dicke des Negativelektrodenstromabnehmers 31 ist nicht besonders begrenzt. Die Dicke des Negativelektrodenstromabnehmers 31 kann z.B. 0,1 µm oder mehr oder 1µm oder mehr betragen. Die Dicke des Negativelektrodenstromabnehmers 31 kann z. B. 1 mm oder weniger oder 100 Mikrometer oder weniger betragen.

1.4 Metallisches Lithium als Negativelektrodenaktivmaterial

[0033] Die Sekundärbatterie 100 beinhaltet eine abgeschiedene negative Elektrode aus Lithium. Konkret wird, wie in **Fig.** 1 gezeigt, metallisches Lithium 32 als Negativelektrodenaktivmaterial zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 durch Laden abgeschieden. In den in **Fig.** 1 dargestellten Sekundärbatterien 100 wird davon ausgegangen, dass das metallische Lithium 32 zumindest zwischen den Mg-Mischschichten 33 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 abgeschieden wird. Wie in **Fig.** 1 gezeigt, kann das metallische Lithium 32 jedoch auch zwischen den Mg-Mischschichten 33 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 abgeschieden sein. Das metallische Lithium 32 kann innerhalb der Mg-Mischschichten 33 abgeschieden werden. Das metallische Lithium 32 kann zwischen der Festelektrolytschicht 20 und der Mg-Mischschicht 33 abgeschieden werden. Das zwischen der Elektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 abgeschiedene metallische Lithium 32 löst sich während der Entladung auf (ionisiert) und wird zur positiven Elektrode 10 zurückgeführt.

[0034] In der vorliegenden Anwendung ist der Begriff „metallisches Lithium“ ein Konzept, das neben dem Lithium allein auch eine Lithiumlegierung beinhaltet. Das heißt, in der Sekundärbatterie 100 kann das metallische Lithium 32 als eine einzelne Lithium-Substanz abgeschieden werden. Das metallische Lithium 32 kann auch als Legierung mit anderen Metallen abgeschieden werden. Beispiele für Lithium-Legierungen beinhalten Li-Au, Li-Mg, Li-Sn, Li-Al, Li-B, Li-C, Li-Ca, Li-Ga, Li-Ge, Li-As, Li-Se, Li-Ru, Li-Rh, Li-Pd, Li-Ag, Li-Cd, Li-In, Li-Sb, Li-Ir, Li-Pt, Li-Hg, Li-Pb, Li-Bi, Li-Zn, Li-Tl, Li-Te und Li-At. Es kann nur eine Art von Lithiumlegierung verwendet werden. Es können auch zwei oder mehr Arten von Lithiumlegierungen verwendet werden. Wie später beschrieben wird, ist in der Sekundärbatterie 100 die Mg-Mischschicht 33 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 angeordnet. Wenn die Sekundärbatterien 100 geladen werden, kann daher das metallische Lithium 32 mit dem in den Mg-Mischschichten 33 enthaltenen Mg legiert werden und als Li-Mg-Legierung ausgefällt werden.

[0035] Die Menge des abgeschiedenen abgeschiedene metallischen Lithiums 32 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 ist nicht besonders begrenzt. Die Menge des abgeschiedenen metallischen Lithiums 32 kann nach der gewünschten Batterieleistung angemessen angepasst werden. Wenn die Menge des abgeschiedenen metallischen Lithiums 32 jedoch zu groß ist, besteht die Gefahr einer Druckkonzentration oder Ähnlichem. In dieser Hinsicht kann die geschätzte Menge des abgeschiedenen metallischen Lithiums 32 so gewählt werden, dass die Ladekapazität der Sekundärbatterie 100 beispielsweise nicht weniger als 1 mAh/cm^2, aber nicht mehr als 5 mAh/cm^2 beträgt.

[0036] Nach den Erkenntnissen der vorliegenden Erfinder wird in einer herkömmlichen Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode vom Typ Lithiumabscheidung beinhaltet, bei wiederholtem Abscheiden und Auflösen von metallischem Lithium zwischen einer Elektrolytschicht und einem Negativelektrodenstromabnehmer das metallische Lithium leicht ungleichmäßig abgeschieden und aufgelöst. Dieses Problem tritt vor allem dann auf, wenn die Strombelastung hoch ist. In einigen Fällen ist das metallische Lithium lokal überwachsen. Wenn sich das metallische Lithium ungleichmäßig abscheidet und auflöst, erhöht sich der Widerstand der Sekundärbatterie, und auch die Zykluseigenschaften verschlechtern sich tendenziell. Das heißt, dass eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode vom Typ Lithiumabscheidung beinhaltet, hinsichtlich des Widerstands und der Zykluseigenschaften verbesserungswürdig ist. In der offenbarten Sekundärbatterie 100 ist die Mg-Mischschicht 33 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 angeordnet, so dass die Abscheidung und Auflösung des Metalllithiums 32 wahrscheinlich gleichmäßig erfolgt und der Widerstand und die Zykluseigenschaften verbessert werden können.

1.5 Mg-Mischschichten

[0037] Mg-Mischschichten 33 beinhalten Mg und einen zweiten Festelektrolyt. Nach den neuen Erkenntnissen des Erfinders ist eine solche Mg-Mischschicht 33 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 angeordnet, wobei beim Laden der Sekundärbatterie 100 Lithiumionen von der positiven Elektrode 10 durch die Festelektrolytschicht 20 zum Negativelektrodenstromabnehmer 31 geleitet werden und das Mg in der Mg-Mischschicht 33 und das Lithium legiert werden. Hier wird davon ausgegangen, dass die Grenzfläche dreidimensional durch die Mg-Mischungsschichten 33 gebildet wird und dass die Frequenzfaktoren der Grenzflächenreaktivität verbessert werden. Ferner wird davon ausgegangen, dass das Metalllithium 32 abgeschieden wird, während es mit Mg in der Mg-Mischschicht 33 legiert wird, so dass das Metalllithium 32 und die Mg-Mischschicht 33 aufgrund des Verankerungseffekts in engen Kontakt miteinander kommen und die Grenzfläche zwischen dem Metalllithium 32 und der Mg-Mischschicht 33 in zufriedenstellender Weise erhalten wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Grenzfläche zwischen dem metallischen Lithium 32 und der Mg-Mischungsschicht 33 in zufriedenstellender Weise aufrechterhalten wird, so dass eine Unterbrechung des leitenden Pfades aufgrund des Ablösens des metallischen Lithiums 32 oder der Konzentration von elektrischer Energie unterdrückt wird und eine erneute Auflösung des metallischen Lithiums 32 während des Entladens wahrscheinlich ebenfalls gleichmäßig erfolgt. Wie oben beschrieben, können in der Sekundärbatterie 100 durch die Anordnung einer Mg-Mischschicht 33 zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 die Eingangs-/Ausgangseigenschaften von Lithium zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 verbessert werden, und ein lokales Wachstum beim Abscheiden des Metalllithiums 32 kann unterdrückt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Zykluseigenschaften der Sekundärbatterie 100 verbessert werden und der Widerstand der Sekundärbatterie 100 gesenkt wird.

[0038] Nach den neuen Erkenntnissen des Erfinders ist der zweite Festelektrolyt, der in der Mg-Mischungsschicht 33 enthalten ist, weicher als der erste Festelektrolyt, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist, so dass der spezifische Widerstand der Sekundärbatterie 100 eher gesenkt und die Zykluseigenschaften eher verbessert werden können. Da der zweite Festelektrolyt, der in der Mg-Mischungsschicht 33 enthalten ist, weicher ist als der erste Festelektrolyt, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist, lässt sich der zweite Festelektrolyt leicht verformen, und der Spalt zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 wird durch den zweiten Festelektrolyt leicht beseitigt. Außerdem wird durch die Verformung des zweiten Festelektrolyten das Packungsverhältnis der Mg-Mischschichten 33 selbst tendenziell erhöht. Darüber hinaus unterdrückt das Vorhandensein des weichen zweiten Festelektrolyten tendenziell die Delamination an den Grenzflächen. Dementsprechend wird davon ausgegangen, dass der leitende Pfad und der ionenleitende Pfad zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 besser aufrechterhalten werden, der Widerstand der Sekundärbatterie 100 weiter gesenkt wird und die Zykluseigenschaften weiter verbessert werden.

[0039] Wie in **Fig.** 1 gezeigt, kann die Mg-Mischungsschicht 33 mit der Festelektrolytschicht 20 in Kontakt sein oder nicht. Selbst wenn eine Zwischenschicht zwischen der Mg-Mischschicht 33 und der Festelektrolytschicht 20 vorhanden ist, kann die Mg-Mischschicht 33 wirksam sein. Wenn jedoch die Mg-Mischungsschicht 33 mit der Festelektrolytschicht 20 in Kontakt ist, lässt sich leicht eine höhere Wirksamkeit erzielen.

1.5.1 Mg

[0040] In Mg-Mischschichten 33 kann Mg in Form von Mg-Körnern vorhanden sein. Auf Mg-Körnern werden die Kerne von metallischem Lithium-32 leicht und stabil gebildet. Indem Mg-Körner in den Mg-Mischschichten

33 enthalten sind, wird das metallische Lithium 32 stabiler ausgefällt. Da Mg über eine breite Palette von Zusammensetzungen verfügt, die eine einzige Phase mit Li bilden können, kann außerdem eine effizientere Auflösung und Ausfällung von Lithium erfolgen.

[0041] Mg-Teilchen können Teilchen sein, die nur aus Mg bestehen. Mg-Teilchen können Teilchen sein, die Mg und andere Elemente als Mg enthalten. Beispiele für andere Elemente als Mg beinhalten verschiedene Metallelemente, metalloide Elemente und nichtmetallische Elemente. Mg-Teilchen können zum Beispiel Legierungsteilchen (Mg-Legierungsteilchen) sein, die Mg und ein anderes Metall als Mg enthalten. Mg-Legierungskörner sind bevorzugt Legierungen, die Mg als Hauptkomponente enthalten (Legierungen, in denen 50 Mol-% oder mehr aller Bestandteile Mg sind). Mg-Legierungsteilchen können z. B. neben Mg mindestens eines der Metalle Li, Au, Al und Ni als M enthalten. Die Mg-Legierungskörner können Li enthalten. Mg-Legierungskörner können frei von Li sein. Mg-Legierungskörner können beta-einphasige Legierungen aus Li und Mg aufweisen. Alternativ können Mg-Teilchen Oxidteilchen (Mg-Oxidteilchen) sein, die Mg und O aufweisen. Mg-Oxidteilchen können z. B. Teilchen eines Oxids sein, das nur aus Mg und O besteht. Mg-Oxidteilchen können Teilchen eines Komplexoxids sein, dargestellt durch Mg-M'-O (M' ist mindestens eines von Li, Au, Al und Ni). Wenn Mg-Oxidkörner M' enthalten, enthält M' bevorzugt mindestens Li. M' kann auch ein anderes Metall als Li enthalten. M' darf kein anderes Metall als Li enthalten. In den erstgenannten Fällen kann M' aus einer anderen Metallart als Li oder aus zwei oder mehr Arten davon bestehen.

[0042] Mg-Teilchen können Primärteilchen sein. Mg-Teilchen können sekundäre Teilchen sein, in denen primäre Teilchen aggregiert sind. Die mittlere Teilchengröße (D50) von Mg-Teilchen ist bevorzugt kleiner. Wenn der mittlere Teilchendurchmesser der Mg-Teilchen klein ist, wird davon ausgegangen, dass die Dispergierbarkeit der Mg-Teilchen in der Mg-Mischschicht 33 verbessert wird, der Abscheidungsstartpunkt von Li erhöht wird und das Metalllithium 32 gleichmäßiger abgeschieden werden kann. Der mittlere Teilchendurchmesser (D50) der Mg-Teilchen kann z.B. 100 nm oder mehr und 100 µm oder weniger betragen und kann 200 nm oder mehr, 300 nm oder mehr, 400 nm oder mehr, 500 nm oder mehr, 600 nm oder mehr, 700 nm oder mehr oder 800 nm oder mehr betragen. Die mittlere Teilchengröße (D50) der Mg-Teilchen kann 50 µm oder weniger, 40 µm oder weniger, 30 µm oder weniger, 20 µm oder weniger, 10 µm oder weniger, 5 µm oder weniger, oder 3 µm oder weniger betragen. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) der Mg-Teilchen kann gleich, größer oder kleiner sein als der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) des später beschriebenen zweiten Festkörperelektrolyten.

[0043] Die Menge an Mg, die in den Mg-Mischschichten 33 enthalten ist, ist nicht besonders begrenzt. Unter dem Gesichtspunkt der Erhöhung des Abscheidungsstartpunktes von Li, wie oben beschrieben, kann die Menge an Mg groß sein. Unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Ionenleitfähigkeit der Mg-Mischschichten 33 kann die Mg-Menge jedoch auch gering sein. Zum Beispiel können die Mg-Mischschichten 33 Mg in einer Menge von 10 Massen-% oder mehr und 90 Massen-% oder weniger enthalten. Der Mg-Gehalt in den Mg-Mischschichten 33 kann 20 Massen-% oder mehr, 30 Massen-% oder mehr oder 40 Massen-% oder mehr betragen. Der Mg-Gehalt in den Mg-Mischschichten 33 kann 80 Massen-% oder weniger, 70 Massen-% oder weniger oder 60 Massen-% oder weniger betragen.

1.5.2 Zweiter Festelektrolyt

[0044] Der Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten, der in der Mg-Mischungsschicht 33 enthalten ist, ist niedriger als der Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten, der in der Festelektrolytschicht 20 enthalten ist. Das heißt, der zweite Festelektrolyt ist weicher als der oben beschriebene erste Festelektrolyt. Der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten kann beispielsweise größer als oder gleich 1GPa und kleiner als oder gleich 20GPa sein. Es wird davon ausgegangen, dass je niedriger der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten ist, desto höher ist die Verformungsleistung des zweiten Festelektrolyten, und der Effekt der Beseitigung der oben beschriebenen Lücke ist leicht zu erkennen. In diesem Zusammenhang kann das Youngsche Verhältnis des zweiten Festelektrolyten 18 GPa, hiernach 16 GPa, hiernach 14 GPa, hiernach 12 GPa, hiernach 10 GPa, hiernach 8 GPa, hiernach 6 GPa, hiernach 4 GPa, oder 2 GPa betragen. In Mg-Mischschichten 33 können verschiedene Arten solcher weichen zweiten Festelektrolyten verwendet werden.

[0045] Der zweite Festelektrolyt kann zum Beispiel ein Komplex-Hydrid sein, das Li aufweist. Das Komplex-Hydrid erfüllt den Young'schen Modul und hat eine geringe Reaktivität mit dem Sulfid-Festelektrolyten. Das heißt, wenn ein Sulfid-Festelektrolyt als erster Festelektrolyt verwendet wird, kann die Reaktion zwischen dem ersten Festelektrolyt und dem zweiten Festelektrolyt unterdrückt werden, und die Lebensdauer der Batterie erhöht sich tendenziell. Das Komplex-Hydrid kann aus Li-Ionen und H-haltigen Komplex-Ionen zusam-

mengesetzt sein. Das H-haltige Komplex-Ion kann beispielsweise ein Element M, das mindestens eines von einem Nicht-Metall-Element, einem Metalloid-Element und einem Metall-Element enthält, und H, das an das Element M gebunden ist, aufweisen. Ferner können die H-haltigen Komplex-Ionen durch eine kovalente Bindung zwischen dem Element M als zentralem Element und H, das das Element M umgibt, aneinander gebunden sein. Das H-haltige Komplex-Ion kann durch $(M_mH_n)^{\alpha-}$ dargestellt werden. In diesem Fall ist m eine beliebige positive Zahl. n und α können eine beliebige positive Zahl in Abhängigkeit von m und der Äquivalenzzahl des Elements M sein. Das Element M kann ein nichtmetallisches Element oder ein Metallelement sein, das ein Komplexion bilden kann. Zum Beispiel kann das Element M mindestens eines der Elemente B, C und N als nichtmetallisches Element beinhalten, und es kann B beinhalten. Ferner kann das Element M beispielsweise mindestens eines der Elemente Al, Ni und Fe als metallisches Element beinhalten. Insbesondere wenn das Komplexion B oder C und B enthält, ist es einfach, eine weiche und höhere Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Beispiele für Komplexionen, die H enthalten, beinhalten $(CB_9H_{10})^-$, $(CB_{11}H_{12})^-$, $(B_{10}H_{10})^{2-}$, $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $(BH_4)^-$, $(NH_2)^-$, $(AlH_4)^-$, und Kombinationen der oben genannten. Insbesondere bei Verwendung von $(CB_9H_{10})^-$, $(CB_{11}H_{12})^-$ oder einer Kombination davon wird wahrscheinlich eine höhere Ionenleitfähigkeit gewährleistet. Das heißt, das Li enthaltende Komplex-Hydrid kann Li, C, B und H enthalten.

[0046] Der zweite Festelektrolyt kann ein Salz mit einer Vielzahl von Kationenarten und/oder einer Vielzahl von Anionenarten sein. Der zweite Festelektrolyt kann auch ein geschmolzenes Salz sein, das durch Schmelzen mehrerer Arten von Salzen erhalten wird. In diesem Fall kann der zweite Festelektrolyt ein organisches Kation oder ein organisches Anion enthalten. Einige dieser Salze erfüllen das oben beschriebene Young'sche Modul.

[0047] Wenn der zweite Festelektrolyt ein Salz ist, kann der zweite Festelektrolyt z.B. ein erstes Kation und ein zweites Kation aufweisen. Das erste Kation kann mindestens eines der folgenden sein: Ammoniumion, Phosphoniumion, Pyridiniumion und Pyrrolidiniumion. Bei dem zweiten Kation kann es sich um ein Lithium-Ion handeln. Bei dem ersten Kation kann es sich um ein Tetraalkylammonium-Ion handeln. Bei dem zweiten Kation kann es sich um ein Lithium-Ion handeln. Wenn der zweite Festelektrolyt ein organisches Kation als erstes Kation enthält, ist der Young'scher Modul tendenziell niedriger, als wenn der zweite Festelektrolyt das erste Kation nicht enthält. Das molare Verhältnis zwischen dem ersten Kation und dem zweiten Kation, aus dem der zweite Festelektrolyt besteht, ist nicht besonders begrenzt. Das molare Verhältnis des zweiten Kations zum ersten Kation (zweites Kation/erstes Kation) kann 0,05 oder mehr und 19,0 oder weniger betragen, um die Ionenleitfähigkeit weiter zu verbessern. Das Molverhältnis kann 0,1 oder mehr, 0,2 oder mehr, 0,3 oder mehr, 0,4 oder mehr, 0,5 oder mehr, 0,6 oder mehr, 0,7 oder mehr, 0,8 oder mehr, 0,9 oder mehr, oder 1,0 oder mehr betragen. Das molare Verhältnis kann 10,0 oder weniger, 9,5 oder weniger, 9,0 oder weniger, 8,5 oder weniger, 8,0 oder weniger, 7,5 oder weniger, 7,0 oder weniger, 6,5 oder weniger, 6,0 oder weniger, 5,5 oder weniger oder 5,0 oder weniger betragen. Das Kation, das den zweiten Festelektrolyt bildet, kann nur aus dem ersten Kation und dem zweiten Kation zusammengesetzt sein. Die Kationen, die den zweiten Festelektrolyt bilden, können andere Kationen beinhalten, die sich von den ersten Kationen unterscheiden. Beispiele für andere Kationen beinhalten Ionen, die ein armes Metallelement enthalten. Beispiele für ein armes Metall beinhalten Al und Ga. Das Gesamtverhältnis des ersten Kations und des zweiten Kations zur Gesamtheit der Kationen, aus denen der zweite Festelektrolyt besteht, kann 50 Mol-% oder mehr und 100 Mol-% oder weniger betragen. Das Verhältnis der Summe der oben genannten ersten und zweiten Kationen zu dem gesamten Kation, das den zweiten Festelektrolyt bildet, kann 60 Mol-%, 70 Mol-% oder mehr, 80 Mol-%, 90 Mol-% oder mehr, 95 Mol-% oder mehr, 99 Mol-% oder mehr oder 100 Mol-% betragen.

[0048] Wenn der zweite Festelektrolyt ein Salz ist, kann der zweite Festelektrolyt zum Beispiel verschiedene Anionen aufweisen. Zum Beispiel kann der zweite Festelektrolyt mindestens ein Anion aufweisen, das aus einem Komplexion ausgewählt ist, das ein Halogenion, ein Halogenidion, ein Hydrogensulfat-Ion, ein Sulfonylamid-Ion und H beinhaltet. Das erste Anion kann ein Halogenion oder ein Hydrogensulfation oder beides sein. Das zweite Anion kann ein Sulfonylamid-Anion sein. Alternativ kann der zweite Festelektrolyt auch ein Sulfonylamid-Ion enthalten. Bei dem Halogenion kann es sich beispielsweise um ein Brom- oder ein Chloridion oder um beide handeln. Beispiele für Sulfonylamid-Anionen beinhalten: Trifluormethan-Sulfonamid-Anion (TFSA-Anion $CF_3SO_2)_2N^-$), FSA-Sulfonylamid-Anion (FSA-Anion $(FSO_2)_2N$-, Fluorsulfonyl-(Trifluormethansulfonyl)amid-Anion (FTA-Anion, $FSO_2(CF_3SO_2)N^-$). Das Sulfonylamid-Anion kann nur eine Art sein oder eine Kombination aus zwei oder mehr Arten. Unter den Sulfonylamid-Anionen haben die TFSA-Anionen eine geringe Polarität und eine besonders geringe Reaktivität mit anderen Materialien. Wenn der zweite Festelektrolyt beispielsweise TFSA-Anionen enthält, wird die Reaktion mit dem Sulfid-Festelektrolyten leicht unterdrückt. Das H-haltige Komplexion ist wie oben beschrieben.

[0049] Die Menge des zweiten Festelektrolyten, der in den Mg-Mischschichten 33 enthalten ist, ist nicht besonders begrenzt. Die Menge des zweiten Festelektrolyten kann unter dem Gesichtspunkt groß sein, dass der zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 gebildete Spalt leichter beseitigt werden kann, unter dem Gesichtspunkt, dass die Ionenleitfähigkeit verbessert wird, und dergleichen. Darüber hinaus kann die Anzahl der zweiten Festelektrolyten unter dem Gesichtspunkt der Erhöhung des Mg-Gehalts und der Erhöhung des Ausgangspunkts für die Abscheidung von Li gering sein. Beispielsweise können die Mg-Mischschichten 33 10 Massen-% oder mehr und 90 Massen-% oder weniger des zweiten Festelektrolyten enthalten. Der Gehalt des zweiten Festelektrolyten in den Mg-Mischschichten 33 kann 20 Massen-% oder mehr, 30 Massen-% oder mehr oder 40 Massen-% oder mehr betragen. Der Gehalt des zweiten Festelektrolyten in den Mg-Mischschichten 33 kann 80 Massen-% oder weniger, 70 Massen-% oder weniger oder 60 Massen-% oder weniger betragen.

1.5.3 Sonstige Bestandteile

[0050] Die Mg-Mischschichten 33 können optional ein Bindemittel enthalten. Dadurch kann eine Rissbildung oder ähnliches in den Mg-Mischschichten 33 unterdrückt werden. Das Bindemittel kann in geeigneter Weise aus denjenigen ausgewählt werden, die als Bindemittel in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein können. Das Bindemittel, das in der Mg-Mischungsschicht 33 enthalten sein kann, kann vom gleichen Typ sein wie das Bindemittel, das in der oben beschriebenen Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein kann, oder sich von diesem unterscheiden. Es kann nur ein Bindemittel allein oder zwei oder mehr Bindemittel in Kombination verwendet werden.

1.5.4 Füllungsfaktor

[0051] Das Füllverhältnis der Mg-Mischschichten 33 ist nicht besonders begrenzt. Wenn das Füllungsverhältnis der Mg-Mischungsschichten 33 hoch ist, sind die Zykluseigenschaften der Sekundärbatterien tendenziell besser. Das Füllungsverhältnis der Mg-Mischschichten 33 kann beispielsweise 70% oder mehr und 100% oder weniger betragen. Das Füllungsverhältnis kann 80 % oder mehr, 90 % oder mehr, 95 % oder mehr oder 98 % oder mehr betragen. Das Füllungsverhältnis der Mg-Mischschichten 33 kann nach den folgenden Verfahren berechnet werden. Das heißt, die Summe der Volumina, die man erhält, indem man die Gewichte der jeweiligen Materialien (Mg-Teilchen, der zweite Festelektrolyt und dergleichen), die in der Mg-Mischschicht 33 enthalten sind, durch die wahren Dichten der jeweiligen Materialien dividiert, wird definiert als „das Volumen der Mg-Mischschicht, berechnet aus den wahren Dichten“, das Volumen, das aus den Abmessungen der tatsächlichen Mg-Mischschicht berechnet wird, wird definiert als „das Volumen der tatsächlichen Mg-Mischschicht“, und das Füllungsverhältnis (%) kann aus der folgenden Gleichung ermittelt werden.

$$\text{Füllungsverhältnis}(\%) = (\text{Volumen der Mg-Mischungsschicht, berechnet aus der wahren Dichte}) / (\text{Volumen der tatsächlichen Mg-Mischungsschicht}) \times 100.$$

1.5.5 Dicke, usw.

[0052] Die Sekundärbatterien 100 können nur eine Mg-Mischungsschicht 33 oder zwei oder mehr Schichten beinhalten. Die Gesamtdicke der Mg-Mischungsschichten 33 kann z. B. 0,1 µm oder mehr und 1000 µm oder weniger betragen. Als Verfahren zur Bildung von Mg-Mischschichten 33 wird beispielsweise ein Verfahren zum Aufbringen einer Aufschlämmung, die mindestens Mg-Körner und einen zweiten Festelektrolyt enthält, auf ein Substrat beispielhaft genannt. Alternativ wird eine Mg-Körner enthaltende Teilchenschicht gebildet und dann die Teilchen-Schicht mit einer Elektrolytlösung, in der der zweite Festelektrolyt gelöst ist, imprägniert und anschließend getrocknet.

1.6 Schutzschicht

[0053] Wie in **Fig.** 2 gezeigt, kann in der Sekundärbatterie 100 die Schutzschicht 34 zwischen der Mg-Mischschicht 33 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 vorhanden sein. Die Schutzschichten 34 können Mg enthalten und dürfen keinen Elektrolyten enthalten. Durch die Anordnung der Schutzschicht 34 zwischen der Mg-Mischungsschicht 33 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 kann Li weiter diffundieren. Da der in der Mg-Mischschicht 33 enthaltene zweite Festelektrolyt nicht in direktem Kontakt mit dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 steht, kann bei Vorhandensein der Schutzschicht 34 die Abscheidung des metallischen Lithiums 32 im Wesentlichen nur auf dem Mg der Mg-Mischschicht 33 und der Schutzschicht 34 erfolgen. Dadurch kann das metallische Lithium 32 gleichmäßiger abgeschieden werden. Beachten Sie, dass

Fig. 2 eine Konfiguration zeigt, in der eine Grenzfläche zwischen dem metallischen Lithium 32 und der Schutzschicht 34 vorhanden ist, nachdem die Sekundärbatterie 100 geladen wurde. Die Schutzschicht 34 kann jedoch vollständig mit dem metallischen Lithium 32 legiert sein.

[0054] Die Schutzschicht 34 ist bevorzugt eine Schicht mit dem größten molaren Anteil an Mg in allen ihren Bestandteilen. Der molare Anteil von Mg in der gesamten Schutzschicht 34 kann z.B. nicht weniger als 50 mol% und nicht mehr als 100 mol% betragen. Der molare Anteil von Mg in der gesamten Schutzschicht 34 kann 70 mol% oder mehr, 80mol% oder mehr oder 90mol% oder mehr betragen. Bei der Schutzschicht 34 kann es sich beispielsweise um eine metallische Dünnschicht (z. B. eine aufgedampfte Schicht), die Mg beinhaltet, oder um eine Schicht, die Mg-Körner beinhaltet, handeln. Die metallische Dünnschicht, die Mg aufweist, kann aus Mg oder Mg-Legierungen zusammengesetzt sein. Die Mg-Körner sind wie oben beschrieben. Die Schutzschicht 34 kann eine Schicht sein, die nur Mg-Körner enthält.

[0055] Die Dicke der Schutzschichten 34 kann z. B. 10 nm oder mehr und 10 Mikrometer oder weniger betragen. Die Dicke der Schutzschichten 34 kann größer als oder gleich 50 nm oder größer als oder gleich 100 nm sein. Die Dicke der Schutzschicht 34 kann 5 µm oder weniger, 3 µm oder weniger, 1 µm oder weniger oder 700 nm oder weniger betragen. Die Sekundärbatterie 100 kann nur eine Schutzschicht 34 beinhalten. Die Sekundärbatterie 100 kann zwei oder mehr Schutzschichten 34 beinhalten. Beispiele für das Verfahren zur Bildung der Schutzschichten 34 beinhalten ein Verfahren zur Bildung eines Films auf einem Negativelektrodenstromabnehmer und ein Verfahren zum Pressen von Mg-Körnern. Als Verfahren zur Bildung einer Schicht auf dem Negativelektrodenstromabnehmer kann beispielsweise ein PVD-Verfahren, wie ein Abscheiden aus der Dampfphase oder ein Sputterverfahren, oder ein Beschichtungsverfahren, wie ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren oder ein stromloses Beschichtungsverfahren, eingesetzt werden.

[0056] Wie in **Fig.** 2 gezeigt, können die Mg-Mischungsschicht 33 und die Schutzschicht 34 miteinander in Kontakt gebracht werden. Darüber hinaus können die Mg-Mischungsschicht 33 und die Festelektrolytschicht 20 miteinander in Kontakt stehen. Die Schutzschicht 34 und der Negativelektrodenstromabnehmer 31 können miteinander in Kontakt stehen. Alternativ können, wie in **Fig.** 1 gezeigt, die Mg-Mischschichten 33 und der Negativelektrodenstromabnehmer 31 miteinander in Kontakt stehen.

1.7 Andere Komponenten

[0057] Die Sekundärbatterie 100 kann zumindest die oben beschriebenen Konfigurationen aufweisen. Die Sekundärbatterie 100 kann auch andere Elemente beinhalten. Das unten beschriebene Element ist ein Beispiel für andere Elemente, die die Sekundärbatterie 100 haben kann.

1.7.1 Außenkörper

[0058] In der Sekundärbatterie 100 kann jede der oben beschriebenen Konfigurationen in einem Außenkörper untergebracht werden. Genauer gesagt kann ein Teil mit Ausnahme einer Lasche, eines Anschlusses oder dergleichen zum Ableiten von elektrischer Energie aus der Sekundärbatterie 100 nach außen in dem Außenkörper untergebracht werden. Als Außenkörper kann jedes als Außenkörper einer Batterie bekannte Element verwendet werden. Zum Beispiel kann eine Laminatfolie als Außenkörper verwendet werden. Ferner kann die Vielzahl von Sekundärbatterien 100 elektrisch miteinander verbunden und beliebig übereinander angeordnet werden, um die Vielzahl von Sekundärbatterien 100 als Batteriepack zu bilden. In diesem Fall kann die zusammengesetzte Batterie in einem bekannten Batteriegehäuse untergebracht werden.

1.7.2 Dichtungsharz

[0059] In der Sekundärbatterie 100 können die oben beschriebenen Komponenten mit Harz versiegelt werden. Zum Beispiel kann zumindest eine Seitenfläche (eine Fläche entlang der Laminierungsrichtung) jeder in **Fig.** 1 dargestellten Schicht mit Harz versiegelt werden. Dadurch kann das Eindringen von Feuchtigkeit und dergleichen in das Innere der einzelnen Schichten leicht verhindert werden. Als Versiegelungsharz kann ein bekanntes härtbares Harz oder ein thermoplastisches Harz verwendet werden.

1.7.3 Rückhalteelement

[0060] Die Sekundärbatterie 100 kann, muss aber nicht, ein Rückhalteelement haben, um jede der oben beschriebenen Konfigurationen in der Dickenrichtung zurückzuhalten. Wenn der Rückhaltedruck durch das Rückhalteelement ausgeübt wird, wird der Innenwiderstand der Batterie leicht reduziert. Der Rückhaltedruck

durch das Rückhalteelement ist nicht besonders begrenzt. Die Sekundärbatterie 100 hat einen geringen Widerstand und hervorragende Zykluseigenschaften, selbst wenn der Einspanndruck des Einspannelements gering ist. In dieser Hinsicht kann der Rückhaltedruck durch das Rückhalteelement weniger als oder gleich 5MPa, weniger als oder gleich 3MPa oder weniger als oder gleich 1MPa betragen.

2. Verfahren zur Herstellung einer Sekundärbatterie

[0061] Die oben beschriebene Sekundärbatterie 100 kann z.B. wie folgt hergestellt werden. Das heißt, wie in **Fig.** 3B von **Fig.** 3A gezeigt, wird ein Herstellungsverfahren der Sekundärbatterie 100 nach einer Ausführungsform beschrieben.
Die Festelektrolytschicht 20, die den ersten Festelektrolyt beinhaltet, ist mit einer Mg-Mischschicht 33 beschichtet, die Mg und den zweiten Festelektrolyt beinhaltet (**Fig.** 3A),
Verwendung der Festelektrolytschicht 20, die mit einer Mg-Mischschicht 33 beschichtet ist, um ein Laminat 50 zu erhalten, das eine positive Elektrode 10, die Festelektrolytschicht 20, die Mg-Mischschicht 33 und den Negativelektrodenstromabnehmer 31 in dieser Reihenfolge aufweist (**Fig.** 3B), und
Das Verfahren beinhaltet das Laden des Laminats 50 zur Abscheidung von metallischem Lithium 32 zwischen den Festelektrolytschichten 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 (siehe 3C).

2.1 Beschichtung

[0062] Wie in 3A gezeigt, wird bei dem Herstellungsverfahren nach der vorliegenden Ausführungsform die Festelektrolytschicht 20, die den ersten Festelektrolyt beinhaltet, mit einer Mg-Mischschicht 33 beschichtet, die Mg und den zweiten Festelektrolyt enthält. Die Festelektrolytschicht 20 wird beispielsweise durch Formen einer Elektrolytmischung mit einem ersten Festelektrolyt erhalten. Die Art und Weise, in der die Mg-Mischungsschicht 33 die Oberfläche der Festelektrolytschicht 20 bedeckt, ist nicht besonders eingeschränkt. Beispielsweise kann die Mg-Mischungsschicht 33 auf der Festelektrolytschicht 20 durch ein Beschichtungsverfahren mit Lösungen oder Aufschlämmungen gebildet werden. Alternativ kann die Mg-Mischungsschicht 33 von dem Transfermaterial auf die Oberfläche der Festelektrolytschicht 20 übertragen werden, nachdem das Transfermaterial mit der auf dem Basismaterial gebildeten Mg-Mischungsschicht 33 erhalten wurde. Die Festelektrolytschicht 20 kann im Voraus mit der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 und dergleichen integriert werden.

2.2 Anfertigung der Laminate

[0063] Wie in 3B gezeigt, wird bei dem Herstellungsverfahren nach der vorliegenden Ausführungsform die Festelektrolytschicht 20, die mit der Mg-Mischschicht 33 beschichtet ist, wie oben beschrieben verwendet, um das Laminat 50 mit der positiven Elektrode 10, der Festelektrolytschicht 20, der Mg-Mischschicht 33 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 in dieser Reihenfolge zu erhalten. Beispielsweise werden der Positivelektrodenstromabnehmer 11, die Positivelektrodenstromabnehmer-Aktivmaterialschicht 12, die Festelektrolytschicht 20, die Mg-Mischschicht 33 und der oben beschriebene Negativelektrodenstromabnehmer 31 in dieser Reihenfolge laminiert, und die jeweiligen oben beschriebenen Materialien werden beschichtet, übertragen, geklebt oder gepresst und dergleichen, wodurch die jeweiligen Materialien geformt und laminiert werden, wodurch das Laminat 50 leicht erhalten werden kann. Die oben beschriebene Schutzschicht 34 kann im Voraus auf der Oberfläche des Negativelektrodenstromabnehmers 31 angebracht werden. Das Laminat 50 kann mindestens eine der folgenden Schichten beinhalten: den Positivelektrodenstromabnehmer 11, die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12, die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 20, die Mg-Mischschicht 33 und den Negativelektrodenstromabnehmer 31. Mit anderen Worten, das Laminat 50 kann mindestens eine laminierte Einheit des oben beschriebenen Positivelektrodenstromabnehmers 11, der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12, der Festelektrodenaktivmaterialschicht 20, der Mg-Mischschicht 33 und des Negativelektrodenstromabnehmers 31 aufweisen. Das Laminat 50 kann eine Vielzahl der gestapelten Einheiten beinhalten. In diesem Fall kann eine Vielzahl von gestapelten Einheiten elektrisch in Reihe miteinander verbunden sein. Eine Vielzahl von gestapelten Einheiten kann parallel geschaltet sein. Die Vielzahl der gestapelten Einheiten kann nicht elektrisch miteinander verbunden sein.

[0064] Auf jede der Schichten oder das Laminat 50 kann vor oder nach der Herstellung des Laminats 50 Druck in Dickenrichtung (Stapelrichtung) ausgeübt werden. Beispielsweise können die Schichten, aus denen das Laminat 50 zusammengesetzt ist, gepresst und integriert werden, oder der Grenzflächenwiderstand kann durch Beseitigung der Lücken zwischen den Schichten, aus denen das Laminat 50 besteht, verringert werden. Jede Schicht oder jedes Laminat 50 kann mit bekannten Mitteln unter Druck gesetzt werden. Zum Beispiel kann jede Schicht oder jedes Laminat 50 durch verschiedene Verfahren wie CIP, HIP, Walzenpressen,

einachsiges Pressen und Formpressen in Laminierrichtung gepresst werden. Die Größe des Drucks, der auf jede Schicht oder das Laminat 50 in der Stapelrichtung ausgeübt wird, kann entsprechend der Leistung der Zielbatterie bestimmt werden. Wenn zum Beispiel der Sulfid-Festelektrolyt in jeder Schicht oder dem Laminat 50 enthalten ist, kann der Sulfid-Festelektrolyt plastisch verformt werden, um die oben beschriebene Integration oder Spaltbeseitigung leicht durchzuführen, und der Druck kann 100 MPa oder mehr, 150 MPa oder mehr, 200 MPa oder mehr, 250 MPa oder mehr, 300 MPa oder mehr oder 350 MPa oder mehr betragen. Die Druckbeaufschlagungszeit und die Druckbeaufschlagungstemperatur der einzelnen Schichten oder des Laminats 50 sind nicht besonders begrenzt.

2.3 Laden

[0065] Wie in 3C gezeigt, wird bei dem Herstellungsverfahren nach der vorliegenden Ausführungsform das wie oben beschrieben erhaltene Laminat 50 geladen, und metallisches Lithium 32 wird zwischen den Festelektrolytschichten 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 abgeschieden. Insbesondere werden beim Laden des Laminats 50 Lithiumionen von dem in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 12 enthaltenen Positivelektrodenaktivmaterial durch die Festelektrolytschicht 20 zu der Seite des Negativelektrodenstromabnehmers 31 geleitet, und die Lithiumionen nehmen zwischen der Festelektrolytschicht 20 und dem Negativelektrodenstromabnehmer 31 Elektronen auf und scheiden sich als Metalllithium 32 ab. Das Laden kann das erste Laden nach der Herstellung des Laminats 50 sein, oder das zweite und weitere Laden. Das Laminat 50 kann mit einem Verfahren geladen werden, das einem allgemeinen Verfahren zum Laden einer Batterie ähnelt. Das heißt, eine externe Stromquelle kann an den Positivelektrodenstromabnehmer 11 und den Negativelektrodenstromabnehmer 31 des Laminats 50 angeschlossen werden, und der Ladevorgang kann durchgeführt werden.

2.4 Andere Verfahren

[0066] Das Herstellungsverfahren nach der vorliegenden Ausführungsform kann zusätzlich zu den oben beschriebenen Verfahren ein allgemeines Verfahren zur Herstellung einer Sekundärbatterie beinhalten. Typische Schritte beinhalten beispielsweise einen Schritt zur Aufnahme des Laminats 50 innerhalb eines Außenkörpers wie einer Laminatfolie, einen Schritt zur Verbindung eines Stromabnehmers mit dem Laminat 50 und dergleichen. Insbesondere können beispielsweise die Stromabnehmerzungen mit den Stromabnehmern 11 und 31 des Laminats 50 verbunden werden (ein Teil der Stromabnehmer 11 und 31 kann vorstehen und als Zungen verwendet werden), und das Laminat 50 kann in einer Laminatfolie als Außenkörper untergebracht werden, während die Laminatfolie in einem Zustand versiegelt wird, in dem die Zungen zur Außenseite der Laminatfolie herausgezogen werden, und danach kann das Laminat 50 über die Zungen außerhalb der Laminatfolie geladen werden.

3. Fahrzeug mit Sekundärbatterie

[0067] Wie oben beschrieben, kann die Sekundärbatterie der vorliegenden Offenbarung metallisches Lithium zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer gleichmäßig abscheiden, weist einen geringen Widerstand auf und hat ausgezeichnete Zykluseigenschaften. Solche Sekundärbatterien können zum Beispiel in mindestens einem Fahrzeugtyp verwendet werden, der aus Hybrid-Elektrofahrzeugen (HEV), Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugen (PHEV) und Batterie-Elektrofahrzeugen (BEV) ausgewählt wird. Das heißt, die offenbarte Technik ist ein Fahrzeug mit einer Sekundärbatterie, wobei die Sekundärbatterie eine positive Elektrode, eine Elektrolytschicht, einen Negativelektrodenstromabnehmer und ein metallisches Lithium als Negativelektrodenaktivmaterial beinhaltet, das zwischen der Elektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer durch Laden abgeschieden wird, wobei eine Mg-Mischschicht zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, die Festelektrolytschicht einen ersten Festelektrolyt beinhaltet, die Mg-Mischschicht ein Mg und einen zweiten Festelektrolyten beinhaltet und ein Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten niedriger ist als ein Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten. Details der Konfiguration der Sekundärbatterie sind wie oben beschrieben.

[0068] Wie oben beschrieben, wurde eine Ausführungsform der Technologie der vorliegenden Offenbarung beschrieben. Die Technologie der vorliegenden Offenbarung kann jedoch zusätzlich zu den oben beschriebenen Ausführungsformen in vielfältiger Weise modifiziert werden, ohne dass dies vom Kern der Sache abweicht. Nachfolgend wird die Technologie der vorliegenden Offenbarung anhand von Beispielen ausführlicher beschrieben. Die Technologie der vorliegenden Offenbarung ist jedoch nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

1. Herstellung der Positivelektrodenmischung

[0069] Ein ternäres Positivelektrodenaktivmaterial $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) 800mg, ein Sulfid-Festelektrolyt ($LiBr\text{-}LiI\text{-}Li_2S\text{-}P_2S_5$) 127mg und VGCF 12mg als Leitfähigkeitshilfsmittel wurden in dehydriertem Heptan unter Verwendung eines Ultraschallhomogenisators dispergiert. Danach wurde die Mischung 1 Stunde lang bei 100°C getrocknet, um eine Positivelektrodenmischung zu erhalten.

2. Herstellung einer Mg-beschichteten SUS-Stromabnehmerfolie (Mg-SUS-Folie)

[0070] Eine SUS-beschichtete Mg-Stromabnehmerfolie (Mg-SUS-Folie) wurde durch Abscheiden von Mg auf der Oberfläche der SUS-Folie und Bildung einer Mg-Schicht als Schutzschicht auf der Oberfläche der Folie hergestellt. Die Dicke der Mg-Schichten betrug 700 nm.

3. Herstellung von Mg-Mischschichten

3.1 Vergleichsbeispiel 1

[0071] Lösungen, die SBR als Bindemittel und Lösungsmittel (Mesitylen, Dibutylether) enthalten, wurden in ein PP-Gefäß gegeben und 3 Minuten lang in einem Schüttler gemischt. Danach wurden die Sulfid-Festelektrolytteilchen (durchschnittlicher Teilchendurchmesser D50: 800 nm, Young'sches Modul: 23,2 GPa) und die Mg-Teilchen (durchschnittlicher Teilchendurchmesser D50:800 nm) im Massen-%-Verhältnis 50:50 abgewogen und in einen PP-Behälter gefüllt. Nach 3-minütigem Mischen mit einem Schüttler wurde die Mischung 30 Sekunden lang mit einem Ultraschall-Dispergierer gemischt, was zweimal wiederholt wurde, um eine Mg-Mischung zu erhalten. Anschließend wurde die Mg-Mischung mit einem Applikator mit einem Beschichtungsspalt von 25 Mikrometern auf die Al-Folie aufgetragen. Mg-Gemisch-Schichten nach Vergleichsbeispiel 1 wurden auf Al-Folie gebildet, indem visuell bestätigt wurde, dass die beschichtete Oberfläche getrocknet war, und dann die beschichtete Oberfläche 30 Minuten lang auf einer Heizplatte bei 100°C getrocknet wurde.

3.2 Beispiel 1

[0072] Eine Mg-Mischschicht wurde auf Al-Folie in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel gebildet, außer dass Komplex-Hydridteilchen ($[LiCB_9H_{10}]_{0.7}[LiCB_{11}H_{12}]_{0.3}$, mittlerer Teilchendurchmesser D50:2 μm, Young'scher Modul: 1,5GPa) anstelle der Sulfid-Festelektrolytteilchen verwendet wurden.

4. Anfertigung der Bewertungszellen

4.1 Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1

[0073] In einer Grünpresszelle (cp11,28mm) wurden 101,7 mg Sulfid-Festelektrolyt-Teilchen (Young'sches Modul: 23,2 GPa) gefüllt. Die gefüllten Sulfid-Festelektrolytteilchen wurden 1 Minute lang stehen gelassen, während 1 Tonne Pressdruck aufgebracht wurde, wodurch ein erstes Pellet aus einem Festelektrolyt erhalten wurde. Danach wurde die Positivelektrodenmischung mit 31,3 mg auf eine Seite des ersten Pellets geladen. Das erste Pellet und die Positivelektrodenmischung wurden bei einem Pressdruck von 6 Tonnen eine Minute lang stehen gelassen, um ein zweites Pellet zu erhalten, das eine Festelektrolytschicht mit einer Positivelektrodenmischung aufweist. Anschließend wurde eine Al-Folie mit darauf gebildeten Mg-Gemisch-Schichten auf die andere Seite des zweiten Pellets gelegt. Die Mg-Mischungsschicht wurde auf die Oberfläche der Festelektrolytschicht übertragen, und die Al-Folie, auf der das zweite Pellet und die Mg-Mischungsschicht gebildet wurden, wurde mit 1 Tonne gepresst, wodurch ein drittes Pellet, bestehend aus Mg-Mischungsschicht-Festelektrolytschicht-Positivelektrodenmischungsschicht, durch Abschälen der Al-Folie erhalten wurde. Schließlich wurde eine Mg-SUS-Folie (φ11,28 mm) auf die Mg-Mischungsschicht des dritten Pellets gelegt. Das dritte Pellet und die Mg-SUS-Folie wurden eine Minute lang einem Pressdruck von 1 t ausgesetzt, um ein viertes Pellet zu erhalten, das eine SUS-Folie (Negativelektrodenstromabnehmer), eine Mg-Schicht (Schutzschicht), eine Mg-Mischungsschicht, eine Festelektrolytschicht und eine Positivelektrodenmischungsschicht aufweist. Das vierte Pellet wurde mit einem Drehmoment von 1 MPa belastet, was zu einer Bewertungszelle führte.

4.2 Vergleichsbeispiel 2

[0074] Die Bewertungszellen wurden auf die gleiche Weise wie oben beschrieben hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Schichten der Mg-Mischung nicht auf die zweiten Pellets übertragen wurden. Das heißt, die Mg-SUS-Folie (φ11,28 mm) wurde auf die andere Seite des zweiten Pellets gelegt. Das zweite Pel-

let und die Mg-SUS-Folie wurden eine Minute lang mit einem Druck von 1 Tonne gepresst, um ein Pellet zu erhalten, das aus einer SUS-Folie-Mg-Schicht, einer Festelektrolytschicht und einer Positivelektrodenmischungsschicht besteht. Dieses wurde dann mit einem Drehmoment von 1 MPa belastet, was zu einer Bewertungszelle führte.

5. Bewertung der Ladung/Entladung

[0075] Jede Bewertungszelle wurde 3 Stunden lang in einem Thermostat bei 25°C oder 60°C homogenisiert, dann wurde jede Bewertungszelle 3 Zyklen lang in einem 0,2 C geladen und entladen, gefolgt von einem Zyklustest in einem 0,5 C. Tabelle 1 zeigt den Widerstand und die Kapazitätserhaltung jeder Bewertungszelle. Die in Tabelle 1 angegebenen Widerstände sind die Widerstände bei Entladung auf SOC 60% im dritten Zyklus. Das Kapazitätserhaltungsverhältnis ist das Verhältnis zwischen der Kapazität des zehnten Zyklus und der Kapazität des ersten Zyklus.

Tabelle 1

	Mg-MischSchichten	Verweiltemperatur (°C)	Batteriewiderstand (Ω)	Kapazitätserhaltungsrate (%)
Vergleichsbeispiel 1	Mg + Sulfid	25	137	49
		60	66	42
Beispiel 1	Mg + Komplex-Hydrid	25	98	57
		60	44	56
Vergleichsbeispiel 2	Keine	25	111	31
		60	61	28

[0076] Aus den in Tabelle 1 dargestellten Ergebnissen lässt sich Folgendes ablesen.

(1) Wenn die Mg-Mischschicht nicht zwischen der Festelektrolytschicht und der SUS-Folie angeordnet ist, wie im Vergleichsbeispiel 2, sind sowohl der Zellwiderstand als auch die Zykluseigenschaften unzureichend.

(2) Wie in Vergleichsbeispiel 1, wenn eine Mg-Mischungsschicht zwischen der Festelektrolytschicht und der SUS-Folie angeordnet ist und ein harter Sulfid-Festelektrolyt in der Mg-Mischungsschicht verwendet wird, ist die Zykluseigenschaft im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 verbessert, aber die Verbesserung ist nicht ausreichend. Im Vergleichsbeispiel 1 war der Batteriewiderstand etwas höher als im Vergleichsbeispiel 2. Es wird angenommen, dass der etwas höhere Zellwiderstand auf den Gleichstromwiderstand der Mg-Mischschichten zurückzuführen ist. Da in Vergleichsbeispiel 1 der in der Festelektrolytschicht enthaltene Festelektrolyt und der in der Mg-Mischungsschicht enthaltene Festelektrolyt vom gleichen Typ und beide hart waren, bildete sich in der Mg-Mischungsschicht eine Lücke, die durch den Festelektrolyten nicht beseitigt werden konnte, so dass der spezifische Widerstand und die Zyklierbarkeit verringert waren.

(3) Wenn eine Mg-Mischungsschicht zwischen der Festelektrolytschicht und der SUS-Folie angeordnet ist und ein weicher Komplexhydrid-Festelektrolyt in der Mg-Mischungsschicht wie in Beispiel 1 verwendet wird, sind der spezifische Widerstand und die Zykluseigenschaften gegenüber den Vergleichsbeispielen 1 und 2 deutlich verbessert. In der ersten Ausführungsform sind der in der Festelektrolytschicht enthaltene Festelektrolyt und der in der Mg-Mischschicht enthaltene Festelektrolyt voneinander verschieden, und der in der Mg-Mischschicht enthaltene Festelektrolyt ist weich, so dass die Lücke zwischen der Mg-Mischschicht und dergleichen beispielsweise durch Verformung des weichen Festelektrolyten beseitigt wird. Infolgedessen wird davon ausgegangen, dass der Effekt der Verbesserung des Widerstands und der Zykluseigenschaften groß ist.

[0077] In der obigen Ausführungsform ist die SUS-Folie (Negativelektrodenstromabnehmer) durch Mg-Schichten (Schutzschichten) geschützt, aber die offenbarte Technik ist nicht darauf beschränkt. Selbst wenn die Schutzschicht weggelassen wird, ist der Effekt der Verbesserung des Widerstands und der Zykluseigenschaften in Beispiel 1 größer als in den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Beständigkeit und die Zykluseigenschaften mit größerer Wahrscheinlichkeit verbessert werden, wenn die Schutzschicht vorhanden ist.

[0078] In der obigen Ausführungsform wird als Festelektrolyt eine Kombination aus einem Sulfid-Festelektrolyten und einem Komplex-Hydrid-Festelektrolyt beispielhaft dargestellt, aber die Technologie der vorliegenden Offenbarung ist darauf nicht beschränkt. Wenn der Festelektrolyt (zweiter Festelektrolyt), der in der Mg-Mischungsschicht enthalten ist, weicher ist als der Festelektrolyt (erster Festelektrolyt), der in der Festelektrolytschicht enthalten ist, d.h. wenn der Festelektrolyt einen niedrigeren Young'schen Modul hat, wird davon ausgegangen, dass ein gewünschter Effekt erzielt wird. Unter dem Gesichtspunkt, dass (1) eine ausgezeichnete Ionenleitfähigkeit leicht durch den Sulfid-Festelektrolyt sichergestellt wird, (2) der Effekt der Verbesserung des Widerstands und der Zykluseigenschaften leicht durch die Flexibilität des Komplexhydrid-Festelektrolyten erreicht wird, und (3) die Reaktivität des Komplexhydrids in Bezug auf den Sulfid-Festelektrolyt gering ist und eine Verschlechterung des Elektrolyten unterdrückt werden kann, wird davon ausgegangen, dass ein höherer Effekt leicht erreicht wird, wenn der Sulfid-Festelektrolyt und der Komplexhydrid-Festelektrolyt in der Sekundärbatterie kombiniert werden.

[0079] Wie oben beschrieben, kann gesagt werden, dass die Sekundärbatterie mit der folgenden Konfiguration einen niedrigen Widerstand und ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweist, während sie die negative Elektrode aus metallischem Lithium des Abscheidungs-Typs beinhaltet. Das heißt, die Sekundärbatterie der vorliegenden Offenbarung beinhaltet (I) eine positive Elektrode, eine Festelektrolytschicht, einen Negativelektrodenstromabnehmer und metallisches Lithium als Negativelektrodenaktivmaterial, das zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer durch Laden abgeschieden wird; (II) eine Mg-Mischschicht zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist; (III) die Festelektrolytschicht einen ersten Festelektrolyt beinhaltet; (IV) die Mg-Mischschicht Mg und einen zweiten Festelektrolyt beinhaltet; und (V) der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten niedriger ist als der Young'sche Modul des ersten Festelektrolyten. Die Sekundärbatterie beinhaltet eine positive Elektrode, eine Festelektrolytschicht, einen Negativelektrodenstromabnehmer und metallisches Lithium als ein Negativelektrodenaktivmaterial, das durch Laden zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer abgeschieden wird, wobei eine Mg-Mischschicht zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, die Festelektrolytschicht einen ersten Festelektrolyt beinhaltet, die Mg-Mischschicht Mg und einen zweiten Festelektrolyt beinhaltet und ein Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten niedriger ist als ein Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2020184513 A [0002]
- JP 2020184407 A [0002]

Patentansprüche

1. Sekundärbatterie, die aufweist:
eine positive Elektrode;
eine Festelektrolytschicht, die einen ersten Festelektrolyt beinhaltet;
einen Negativelektrodenstromabnehmer;
metallisches Lithium als ein Negativelektrodenaktivmaterial, das durch Laden zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer abgeschieden wird; und
eine Mg-Mischschicht, die zwischen der Festelektrolytschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, wobei die Mg-Mischschicht Mg und einen zweiten Festelektrolyt beinhaltet, wobei ein Young'scher Modul des zweiten Festelektrolyten geringer ist als ein Young'scher Modul des ersten Festelektrolyten.

2. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei der Young'sche Modul des zweiten Festelektrolyten 1 GPa oder mehr und 20 GPa oder weniger beträgt.

3. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei der erste Festelektrolyt ein Sulfid-Festelektrolyt ist.

4. Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der zweite Festelektrolyt ein Komplexhydrid, das Li enthält, ist.

5. Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die ferner eine Schutzschicht aufweist, die zwischen der Mg-Mischschicht und dem Negativelektrodenstromabnehmer vorhanden ist, wobei die Schutzschicht Mg und keinen Elektrolyten enthält.

6. Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die positive Elektrode ein Lithium-enthaltendes Oxid als Positivelektrodenaktivmaterial beinhaltet.

7. Die Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Negativelektrodenstromabnehmer Edelstahl beinhaltet.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

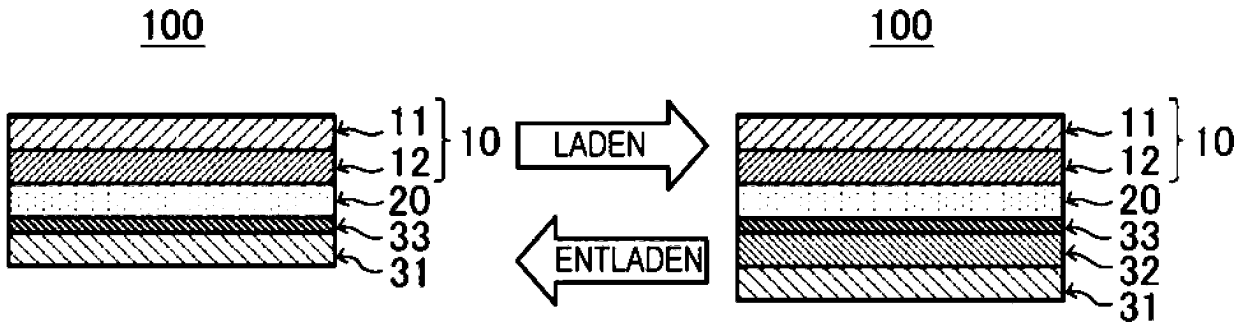


FIG. 2

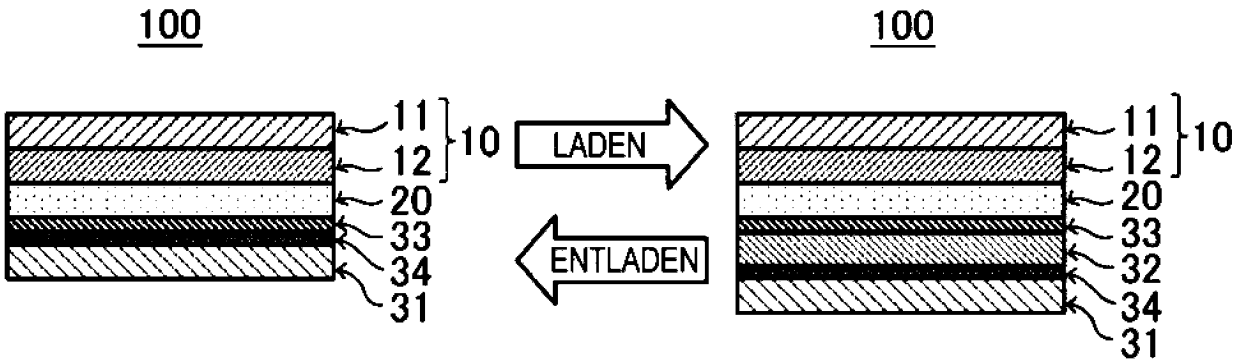


FIG. 3A



FIG. 3B

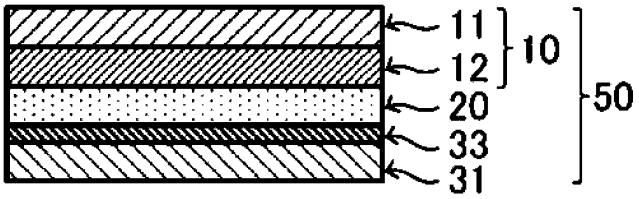
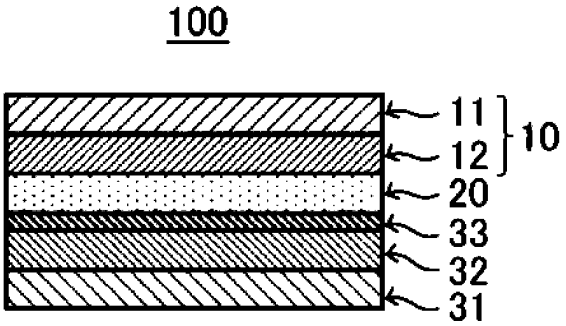


FIG. 3C



 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.