



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103972474 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410043337. 0

(22) 申请日 2014. 01. 29

(30) 优先权数据

2013-020422 2013. 02. 05 JP

(71) 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 市川祐永 横山知史

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 葛凡

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

H01M 10/058 (2010. 01)

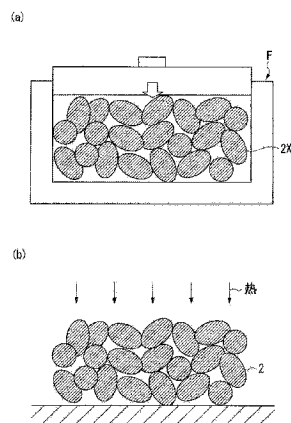
权利要求书1页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

活性物质成形体的制造方法、活性物质成形体、锂电池的制造方法及锂电池

(57) 摘要

本发明提供适合用于锂电池,能够制成高输出功率、高容量的锂电池的活性物质成形体的制造方法。另外,提供适合用于锂电池,能够制成高输出功率、高容量的锂电池的活性物质成形体。另外,提供具有该活性物质成形体的高输出功率且高容量的锂电池的制造方法及锂电池。该活性物质成形体的制造方法具有压缩包含粉末状 LiCoO_2 的形成材料并成形,在 900°C 以上且不足 LiCoO_2 熔点的温度条件下热处理的工序。



1. 一种活性物质成形体的制造方法,其具有将包含粉末状 LiCoO_2 的形成材料压缩而成形,在 900°C 以上且不足 LiCoO_2 熔点的温度条件下热处理的工序。

2. 根据权利要求1所述的活性物质成形体的制造方法,其中,在氧分压 0.1Pa 以上且 101kPa 以下的含氧气氛下进行所述热处理。

3. 根据权利要求2所述的活性物质成形体的制造方法,其中,在大气气氛下进行所述热处理。

4. 根据权利要求1~3中的任意一项所述的活性物质成形体的制造方法,其中,在 900°C 以上且 920°C 以下的温度条件下进行所述热处理。

5. 一种活性物质成形体,其具有活化能为 0.2eV 以下的粉末状 Li_xCoO_2 的烧结体,其中, $0 < x < 1$ 。

6. 一种锂电池的制造方法,其具有:在包括所述活性物质成形体所具有的细孔内部的所述活性物质成形体的表面,涂布包含无机固体电解质的形成材料的液状体后热处理,形成固体电解质层的工序,和

向从所述固体电解质层露出的所述活性物质成形体接合集电体的工序;其中,

所述活性物质成形体是选自通过权利要求1~4中的任意一项所述的活性物质成形体的制造方法制造的活性物质成形体及权利要求5所述的活性物质成形体的任意一个活性物质成形体。

7. 根据权利要求6所述的锂电池的制造方法,其中,所述活性物质成形体是在水蒸气压 15hPa 以下的气氛中,在制造后保存7周以下的活性物质成形体。

8. 一种锂电池,其在正极或负极中具有选自通过权利要求1~4中的任意一项所述的活性物质成形体的制造方法制造的活性物质成形体及权利要求5所述的活性物质成形体的任意一个活性物质成形体。

活性物质成形体的制造方法、活性物质成形体、锂电池的制造方法及锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及活性物质成形体的制造方法、活性物质成形体、锂电池的制造方法及锂电池。

技术背景

[0002] 锂电池（包括一次电池和二次电池）被广泛作为以便携式信息设备为首的许多电子设备的电源利用。锂电池具备正极、负极和设置于这些层之间介导锂离子的传导的电解质层。

[0003] 近年来，作为兼具高能量密度和安全性的锂电池，提出了在电解质层的形成材料中使用固体电解质的全固体型锂电池（例如，参照专利文献 1、2）。

[0004] 专利文献 1：日本特开 2006-277997 号公报

[0005] 专利文献 2：日本特开平 8-180904 号公报

发明内容

[0006] 在专利文献 1、2 的锂电池中，将以活性物质作为形成材料的成形体（下面称为活性物质成形体）用于电极。为了制成高输出功率的锂电池，要求活性物质成形体有良好的导电性，在上述专利文献 1、2 的锂电池中，通过在活性物质成形体添加乙炔黑、科琴黑（注册商标）等导电助剂，保证了必需的导电性。

[0007] 但是，这样的导电助剂不参与活性物质中的电池反应本身，因此由于导电助剂的添加，活性物质成形体的性能可能降低。另外，如果在形成活性物质成形体的过程中进行在高温下的热处理，则导电助剂有烧损的情况，有即使添加导电助剂也难以显现目标的导电性的情况。

[0008] 本发明是鉴于上述情况实施的，其目的在于提供适合用于锂电池，能够制成高输出功率且高容量的锂电池的活性物质成形体的制造方法。另外，其目的还在于提供适合用于锂电池，能够制成高输出功率且高容量的锂电池的活性物质成形体。另外，其目的还在于提供具有该活性物质成形体的高输出功率且高容量的锂电池的制造方法及锂电池。

[0009] 为解决上述的问题，本发明的一个实施方式提供如下的制造方法，即，具有压缩包含粉末状 LiCoO_2 的形成材料而成形，在 900°C 以上且不足 LiCoO_2 熔点的温度条件下热处理的工序的活性物质成形体的制造方法。

[0010] 如果热处理温度为 900°C 以上，则能够将活性物质成形体的活化能降低为 $2 \times 10^{-1} \text{eV}$ 以下，活性物质成形体的电子特性为金属性。如果使用通过该方法得到的活性物质成形体，则锂电池的电极中的电阻降低，锂电池的内部电阻降低，因此锂电池的输出功率提高。

[0011] 另外，通过将热处理温度抑制为不足 LiCoO_2 熔点，抑制 LiCoO_2 的熔融或分解，能够得到具有期望的形状和物性的活性物质成形体。

[0012] 因此,根据该方法,能够适当地制造适合用于锂电池,能够制成高输出功率且高容量的锂电池的活性物质成形体。

[0013] 本发明的一个实施方式可以是在氧分压 0.1Pa 以上且 101kPa 以下的含氧气氛下进行所述热处理的制造方法。

[0014] 根据该方法,能够抑制热处理中的 LiCoO_2 的还原,因此容易制造具有期望的物性的活性物质成形体。

[0015] 本发明的一个实施方式可以是在大气气氛下进行所述热处理的制造方法。

[0016] 根据该方法不需要特别的氧浓度的控制,工序变得简便。

[0017] 本发明的一个实施方式可以是在 900℃ 以上且 920℃ 以下的温度条件下进行所述热处理的制造方法。

[0018] 如果在高于 920℃ 的温度下热处理,则有可能发生从活性物质成形体的表面的 LiCoO_2 生成 Co_3O_4 的副反应,通过将热处理温度设为 920℃ 以下,抑制上述这样的 Co_3O_4 的副产物反应,能够抑制将活性物质成形体用于锂二次电池时的循环特性的劣化。

[0019] 另外,本发明的一个实施方式提供具有活化能为 0.2eV 以下的粉末状 Li_xCoO_2 (其中, $0 < x < 1$) 的烧结体的活性物质成形体。

[0020] 根据该结构,容易提高活性物质成形体的导电率,使用活性物质成形体形成锂电池时,能够得到充分的输出功率。

[0021] 另外,本发明的一个实施方式提供如下的锂电池的制造方法,该锂电池的制造方法具有:在包括所述活性物质成形体所具有的细孔内部的所述活性物质成形体的表面涂布包含无机固体电解质的形成材料的液状体后热处理,形成固体电解质层的工序和向从所述固体电解质层露出的所述活性物质成形体接合集电体的工序,所述活性物质成形体是选自通过上述的活性物质成形体的制造方法制造的活性物质成形体及上述的活性物质成形体的任意一个活性物质成形体。

[0022] 根据该方法,使用电子能够良好地移动的活性物质成形体,容易使活性物质成形体和固体电解质层的接触面积比集电体和活性物质成形体的接触面积大,所以能够使内部的电子移动变得良好,因此能够容易地制造高输出功率的锂电池。

[0023] 本发明的一个实施方式可以是如下的制造方法,即,所述活性物质成形体是在水蒸气压 15hPa 以下的气氛中,在制造后保存 7 周以下的活性物质成形体。

[0024] 根据该方法,能够使用活化能的增加被抑制了的活性物质成形体制造锂电池,能够稳定地制造高输出功率的锂电池。

[0025] 另外,本发明的一个实施方式提供如下的锂电池,即,在正极或负极中具有选自通过上述的活性物质成形体的制造方法制造的活性物质成形体及上述的活性物质成形体的任意一个活性物质成形体。

[0026] 根据该结构,在电极中具有上述的活性物质成形体,因此能够制成高输出功率且高容量的锂电池。

附图说明

[0027] 图 1 是表示本实施方式的电极复合体的制造方法的工序图。

[0028] 图 2 是表示本实施方式的电极复合体的制造方法的工序图。

[0029] 图 3 是表示本实施方式的电极复合体的制造方法的工序图。

[0030] 图 4 是表示本实施方式的电极复合体的制造方法的工序图。

[0031] 图 5 是表示用本实施方式的制造方法制造的电极复合体的变形例的侧截面图。

[0032] 图 6 是表示用本实施方式的制造方法制造的电极复合体的变形例的侧截面图。

[0033] 图 7 是表示本实施方式的电极复合体的制造工序的变形例的工序图。

[0034] 具体实施方法

[0035] 电极复合体的制造方法

[0036] 首先,使用图 1 对本实施方式的活性物质成形体 2 的制造方法进行说明。图 1 是表示本实施方式的活性物质成形体 2 的制造方法的工序图。

[0037] 在本实施方式的活性物质成形体 2 的制造方法中,如图 1 所示,使用成形模具 F 将包含粒子状的 LiCoO_2 (下面称为活性物质粒子 2X) 的形成材料压缩而成形(图 1(a)),通过热处理得到活性物质成形体 2(图 1(b))。

[0038] 另外,在本说明书中, LiCoO_2 的结晶内的一部分原子用其它的过渡金属、典型金属、碱金属、碱土金属、镧系元素、硫属化物、卤素等置换的固溶体也可以作为活性物质粒子 2X 的形成材料使用。

[0039] 通过热处理,进行活性物质粒子 2X 内的晶界的生长、活性物质粒子 2X 间的烧结,因此得到的活性物质成形体 2 变得容易保持形状,能够降低活性物质成形体 2 的粘结剂的添加量。另外,通过烧结在活性物质粒子 2X 间形成键,形成活性物质粒子 2X 间的电子的移动路径,因此还能够抑制导电助剂的添加量。作为活性物质粒子 2X 的形成材料可以适当地使用 LiCoO_2 。

[0040] 另外,就得到的活性物质成形体 2 而言,活性物质成形体 2 具有的多个细孔在活性物质成形体 2 的内部相互连通为网眼状。

[0041] 活性物质粒子 2X 的平均粒径优选 300nm 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。如果使用如上的平均粒径的活性物质,则得到的活性物质成形体 2 的孔隙率为 10%~50%。由此,容易扩宽活性物质成形体 2 的细孔内的表面积且扩宽活性物质成形体 2 和固体电解质层的接触面积,容易将使用了活性物质成形体 2 的锂电池高容量化。

[0042] 活性物质粒子 2X 的平均粒径可以通过将活性物质粒子 2X 分散在正辛醇中使其成为 0.1 质量%~10 质量%范围的浓度后,使用光散射式粒度分布测定装置(日机装公司制, Nanotrac UPA-EX250),求得中位粒径来测定。

[0043] 如果活性物质粒子 2X 的平均粒径不足 300nm,则形成的活性物质成形体的细孔的半径容易变为数十 nm 那样微小,在后述工序中在细孔内部浸入包含无机固体电解质前驱体的液状体变困难。其结果是难以形成与细孔内部的表面相接触的固体电解质层。

[0044] 如果活性物质粒子 2X 的平均粒径超过 $5\mu\text{m}$,则形成的活性物质成形体的单位质量的表面积,即比表面积变小,活性物质成形体 2 和固体电解质层的接触面积变小。因此,使用得到的活性物质成形体 2 形成锂电池时,不能得到充分的输出功率。另外,从活性物质成形体 2(活性物质粒子 2X)的内部到与活性物质成形体 2 的表面接触形成的固体电解质层的离子扩散距离变长,因此在活性物质粒子 2X 中心附近的 LiCoO_2 变得难以有助于电池的功能。

[0045] 活性物质粒子 2X 的平均粒径更优选 450nm 以上且 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 500nm

以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0046] 在用于活性物质成形体 2 的形成的形成材料中,在活性物质粒子 2X 中也可以添加聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚乙烯醇 (PVA)、聚四氟乙烯 (PTFE) 等有机高分子化合物作为粘结剂。这些粘结剂在本工序的热处理中被燃烧或氧化而含量降低。

[0047] 另外,在使用的形成材料中,在不损害发明的效果的范围内可以添加乙炔黑、科琴黑 (注册商标) 等具有导电性的填料 (导电助剂) 或碳酸锂、硼酸、三氧化二铝 (氧化铝) 等促进 LiCoO_2 的熔融并使烧成变容易的无机化合物 (助熔剂、助烧剂)。

[0048] 另外,在使用的形成材料中,在粉末成形时作为细孔的铸模可以添加以高分子、碳粉末为形成材料的粒子状的造孔材料。通过混入这些造孔材料,能够控制活性物质成形体的孔隙率。这样的造孔材料在热处理时通过燃烧、氧化而被分解去除,在得到的活性物质成形体中含量降低。

[0049] 造孔材料的平均粒径优选 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0050] 在 900°C 以上且不足 LiCoO_2 熔点的温度范围内进行本工序的热处理。由此,可制成使活性物质粒子 2X 彼此烧结而一体化的活性物质成形体 2。

[0051] 通过在这样的温度范围内进行热处理,即使不添加导电助剂,也能够使得到的活性物质成形体 2 的活化能降低,能够降低活性物质成形体 2 的电阻率 (提高活性物质成形体 2 的导电率)。由此,使用活性物质成形体 2 形成锂电池时,能够得到充分的输出功率。

[0052] 如果处理温度不足 900°C ,则没有充分地进行烧结,活性物质粒子 2X 彼此的接触不充分,因此使用得到的活性物质成形体 2 形成锂电池时,变得不能得到期望的输出功率。

[0053] 如果热处理温度为 900°C 以上,则能够将活性物质成形体 2 的活化能降低为 $2 \times 10^{-1}\text{eV}$ 以下,活性物质成形体 2 的电子特性为金属性。如果使用这样的活性物质成形体 2,则锂电池的电极中的电阻降低,锂电池的内部电阻降低,因此电池的输出功率提高。

[0054] 通过将热处理温度抑制为不足 LiCoO_2 熔点,能够抑制 LiCoO_2 的熔融或分解,能够得到具有期望的形状和物性的活性物质成形体。

[0055] 另外,本工序的热处理更优选处理温度为 900°C 以上且 920°C 以下。即使不足 LiCoO_2 熔点,如果在高于 920°C 的温度下热处理,则有可能发生从活性物质成形体 2 的表面的 LiCoO_2 生成 Co_3O_4 的副反应。

[0056] 在活性物质成形体 2 中,如果在发生电池反应的表面生成 Co_3O_4 ,则例如在使用了活性物质成形体 2 的锂二次电池中,产生不能良好地进行充放电循环的风险。

[0057] 即,如果在高于 920°C 的温度下热处理,则活化能的降低和生成 Co_3O_4 导致的循环特性的劣化成为竞争反应,变得难以稳定地制造具有期望的物性的活性物质成形体 2。

[0058] 但是,如果将热处理温度设为 920°C 以下,则不引起上述这样的 Co_3O_4 的副产物反应,因此能够抑制将活性物质成形体 2 用于锂二次电池时的循环特性的劣化。当然,不将活性物质成形体 2 用于二次电池时,在高于 920°C 的温度下热处理,在活性物质成形体 2 的表面 Co_3O_4 作为副产物生成也无妨。

[0059] 另外本工序的热处理优选进行 5 分钟以上且 36 小时以下,更优选进行 4 小时以上且 14 小时以下。

[0060] 另外,优选在氧分压为 0.1Pa 以上且 101kPa 以下的含氧气氛下进行本工序的热处理。如果在这样的气氛下进行热处理,则能够抑制热处理中的 LiCoO_2 的还原,因此容易制

造具有期望的物性的活性物质成形体 2。作为这样的含氧气氛,如果在大气气氛下进行热处理,则不需要特别的氧浓度的控制,工序变简便。

[0061] 通过这样的本实施方式所涉及的活性物质成形体 2 的制造方法,能够适当地制造活性物质成形体 2。

[0062] 本实施方式所涉及的活性物质成形体 2 具有活化能为 0.2eV 以下的粉末状 Li_xCoO_2 (其中, $0 < x < 1$) 的烧结体。活性物质成形体 2 是多孔质的成形体,活性物质成形体 2 所具有的多个细孔在活性物质成形体 2 的内部相互连通为网眼状。

[0063] 活性物质成形体 2 优选孔隙率为 10% 以上且 50% 以下。详细内容在后面叙述,通过活性物质成形体 2 具有如上的孔隙率,变得容易扩宽活性物质成形体 2 的细孔内的表面积且扩宽活性物质成形体 2 和在活性物质成形体 2 的表面形成的固体电解质层的接触面积。因此,容易将使用了活性物质成形体 2 的锂电池高容量化。

[0064] 孔隙率能够由 (1) 从活性物质成形体 2 的外形尺寸得到的包含了细孔的活性物质成形体 2 的体积 (表观体积)、(2) 活性物质成形体 2 的质量和 (3) 构成活性物质成形体 2 的活性物质的密度,基于下述式 (I) 测定。

[0065] 数 1

[0066]

$$\text{孔隙率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{活性物质成形体的质量}}{(\text{表观体积}) \times (\text{活性物质的密度})}\right) \times 100, \dots (I)$$

[0067] 通过活性物质成形体 2 的活化能为 0.2eV 以下,容易提高活性物质成形体 2 的导电率,使用活性物质成形体 2 形成锂电池时,能够得到充分的输出功率。

[0068] 活性物质成形体 2 的活化能可以通过以下的方法测定。

[0069] 在活化能的测定中,首先,对成型为直径 10mm、厚度 0.3mm 的圆盘状的活性物质成形体 2,在相对的底面和上面利用溅射法使 Pt 电极成膜。

[0070] 接着,在恒温槽中从室温 (25℃) 到 150℃ 改变温度的同时,使用数字源表 (source meter) (Keithley 公司制, 2400 型) 在各测定温度中测定施加电压对应的通电电流值。用测定结果建立表示相对于电流值的施加电压的关系的电流 - 电压特性曲线 (下面称为 I-V 曲线), 从 I-V 曲线的斜率求得各测定温度中的活性物质成形体的导电率。

[0071] 接着,建立对应于各测定温度的倒数求得的导电率的关系 (阿累尼乌斯图), 依据下述式 (1), 可以求得活性物质成形体的活化能 E_a 。

[0072] 数 2

$$[0073] \quad K = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \dots (1)$$

[0074] (式中, K 表示导电率 (S/cm), E_a 表示活化能 (eV), k 表示玻尔兹曼常数 (8.6173×10^{-5} (eV/K)), T 表示测定温度 (K)。)

[0075] 本实施方式的活性物质成形体 2 为如上的结构。

[0076] 得到的活性物质成形体 2 在水蒸气压 15hPa 以下的气氛中,能够在制造后保存 7 周以下。水蒸气压 15hPa 以下的气氛是指大气压的露点为 13℃ 以下的气氛。通过在这样的气氛下保存,能够抑制活性物质成形体的活化能的增加,能够稳定地制造高输出功率的锂

电池。

[0077] 如果将得到的活性物质成形体 2 放置于大气中,由于大气中的水蒸气和 LiCoO_2 反应,导致活化能增加。但是,通过在上述的气氛下保存,能够抑制活化能的增加。另外,即使环境中的水蒸气和 LiCoO_2 反应,活性物质成形体 2 的活化能增加,通过将活化能增加了的活性物质成形体 2 再次在 900°C 以上且 LiCoO_2 的熔点以下的温度下热处理,能够使活化能再次降低为 0.2eV 以下的适当的值。

[0078] 保存活性物质成形体 2 的环境更优选为水蒸气压 0.02hPa (露点: -60°C) 以下。另外,保存时间更优选为 1 天以内。通过降低保存活性物质成形体 2 的环境的水蒸气压或缩短保存时间,能够有效地抑制 LiCoO_2 的活化能的增加。

[0079] 为了易于处理,保存活性物质成形体 2 的环境优选 N_2 、 Ar 、 CO_2 等惰性气体气氛或 O_2 、干燥空气等氧化性气氛。

[0080] 另外,保存活性物质成形体 2 的环境可以是 15hPa 以下的减压气氛。

[0081] 可以在与这样的保存环境相同的环境中,使用活性物质成形体 2,通过后述的锂电池的制造方法制造复合体、电极复合体、锂电池。由此,有效地抑制在制造中活性物质成形体 2 的活化能的增加,能够制造高品质的制品。

[0082] 锂电池的制造方法

[0083] 接着,使用图 2 ~ 4 对本实施方式的锂电池的制造方法进行说明。图 2 ~ 4 是表示锂电池的制造方法的说明图。

[0084] 接着,如图 2 所示,在包括活性物质成形体的细孔内部的活性物质成形体 2 的表面涂布包含无机固体电解质前驱体的液状体 3X (图 2(a)),通过烧成使前驱体成为无机固体电解质,形成固体电解质层 3 (图 2(b))。将活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 组合而成的结构称为复合体 4

[0085] 如上所述,活性物质成形体 2 使用在水蒸气压 15hPa 以下的气氛中,制造后保存 7 周以下的活性物质成形体。由此,能够抑制活性物质成形体的活化能的增加,能够稳定地制造高输出功率的锂电池。

[0086] 得到的固体电解质层 3 是以固体电解质作为形成材料,在包括活性物质成形体 2 的细孔内的活性物质成形体 2 的表面接触设置的。

[0087] 作为固体电解质可以列举 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 LiPON 、 Li_3N 、 LiI 、 LiI-CaI_2 、 LiI-CaO 、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、 $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 Li_3N 、 Li_3NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiCl}$ 、 Li_6NBr_3 、 LiSO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiMoO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-Li}_4\text{ZrO}_4$ 等氧化物、硫化物、卤化物、氮化物。这些固体电解质可以是结晶,也可以是非晶。另外,在本说明书中,这些组合物的一部分原子用其它的过渡金属、典型金属、碱金属、碱土金属、镧系元素、硫属化物、卤素等置换的固溶体也可以作为固体电解质使用。

[0088] 固体电解质层 3 的离子电导率优选 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上。固体电解质层 3 通过具有如上的离子电导率,远离活性物质成形体 2 的表面的位置的固体电解质层 3 中包含的离子

也能够到达活性物质成形体 2 的表面,有助于活性物质成形体 2 中的电池反应。因此,能够提高活性物质成形体 2 中的活性物质利用率,使容量增大。此时,如果离子电导率不足 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$,则将电极复合体用于锂电池时,只有在活性物质成形体 2 中与对电极相对的面表层附近的活性物质有助于电池反应,容量有可能降低。

[0089] 另外,“固体电解质层 3 的离子电导率”是指,构成固体电解质层 3 的上述无机电解质本身的电导率“体电导率”和无机电解质为结晶情况下结晶粒子间的电导率“晶界离子电导率”的总和“总离子电导率”。

[0090] 能够通过将固体电解质的粉末在 624MPa 下在片剂模具中压制成型的物品在大气气氛下、700℃烧结 8 小时,利用溅射形成铂电极,实施交流阻抗法,由此测定固体电解质层 3 的离子电导率。

[0091] 图 2(a) 中所示的液状体 3X 除前驱体以外可以包含可溶解前驱体的溶剂。液状体 3X 包含溶剂的情况下,可以在涂布液状体 3X 后且在烧成前适当去除溶剂。溶剂的去除可以采用加热、减压、鼓风等通常已知的方法的 1 种或将 2 种以上组合的方法。

[0092] 因涂布具有流动性的液状体 3X 形成固体电解质层 3,故在微细的活性物质成形体 2 的细孔内部表面也能够良好地形成固体电解质。因此,容易扩大活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积,降低活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面的电流密度,容易得到大的输出功率。

[0093] 就液状体 3X 的涂布而言,只要是液状体 3X 浸透至活性物质成形体 2 的细孔内部的方法,就可以通过各种方法进行。例如,可以通过预先载置活性物质成形体 2 然后滴加液状体 3X 来进行,也可以通过在贮存液状体 3X 后浸渍活性物质成形体 2 来进行,还可以通过在贮存液状体 3X 后接触活性物质成形体 2 的端部,利用毛细管现象在细孔内浸渗来进行。图 2(a) 中表示使用滴涂器 (dispenser) D 滴加液状体 3X 的方法。

[0094] 作为前驱体,可以列举以下的 (A) (B)。

[0095] (A) 具有依照无机固体电解质的组成式的比例包含无机固体电解质所具有的金属原子的通过氧化成为无机固体电解质的盐的组合物

[0096] (B) 具有依照无机固体电解质的组成式的比例包含无机固体电解质所具有的金属原子的金属醇盐的组合物

[0097] 另外, (A) 中包含的盐包括金属络合物。另外, (B) 是使用所谓溶胶凝胶法形成无机固体电解质时的前驱体。

[0098] 前驱体的烧成是在大气气氛下,用比用于得到上述的活性物质成形体 2 的热处理低的温度进行。就烧成温度而言,可以在 300℃以上且 700℃以下的温度范围内进行。通过烧成由前驱体生成无机固体电解质,形成固体电解质层 3。作为固体电解质层的形成材料可以适当地使用 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 。

[0099] 通过在如上的温度范围内烧成,在活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面,发生基于构成各自的元素的相互扩散的固相反应,能够抑制生成电化学不活跃的副产物。另外,无机固体电解质的结晶性提高,能够提高固体电解质层 3 的离子电导性。此外,在活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面产生烧结部分,界面中的电子移动变容易。

[0100] 由此,使用了活性物质成形体 2 的锂电池的容量、输出功率提高。

[0101] 烧成可以由一次热处理进行,也可以分为在所述多孔体的表面被覆前驱体的第 1

热处理,和在第1热处理的处理温度以上且700℃以下的温度条件下加热的第2热处理来进行。通过用这样的阶段性的热处理进行烧成,可以在期望的位置容易地形成固体电解质层3。

[0102] 在复合体4中,将从集电极1的表面沿法线方向远离的方向作为上方向时,固体电解质层3的上侧的表面3a位于比活性物质成形体2的上端位置2a更靠上的位置。即,固体电解质层3形成至比活性物质成形体2的上端位置2a更上方的位置。由此,如后所述制作为在表面3a设置了电极的锂电池时,能够防止设置于表面5a的电极和对电极被活性物质成形体2连接而短路。

[0103] 复合体4是在成形活性物质成形体2时,不使用使活性物质彼此结合的粘结剂、用于保证活性物质成形体2的导电性的导电助剂等有机物而成形的,其几乎仅由无机物构成。具体地,将复合体4在400℃下加热30分钟时的质量减少率为5质量%以下。质量减少率优选3质量%以下,进一步优选1质量%以下,特别优选不能观测到质量减少或在误差范围内。即,复合体4在400℃下加热30分钟时的质量减少率只要为0质量%以上即可。

[0104] 复合体4具有如上的质量减少率,因此在复合体4中在规定的加热条件下蒸发的溶剂、吸附水等物质、在规定的加热条件下燃烧或氧化而气化的有机物相对于构成整体仅含5质量%以下。

[0105] 复合体4的质量减少率可以使用热重-差热同步测定仪(TG-DTA),通过将复合体4在规定的加热条件下加热,测定在规定的加热条件下加热后的复合体4的质量,由加热前的质量和加热后的质量的比计算得出。

[0106] 接着,如图3所示,通过在具有活性物质成形体2和固体电解质层3的复合体4的一面露出的活性物质成形体2接合集电极1,制造电极复合体10。本实施方式中,在研磨复合体4的一面后(图3(a)),在复合体4的一面4a(研磨面)形成集电极1,形成电极复合体10(图3(b))。

[0107] 在集电极1的接合之前,通过研磨复合体4的一面4a,在复合体4的一面4a切实地露出活性物质成形体2,能够将集电极1和活性物质成形体2切实地接合。

[0108] 另外,形成复合体4时,存在活性物质成形体2在与复合体4的载置面相接触的面露出的情况。该情况下即使不进行复合体4的研磨,也可以将集电极1和活性物质成形体2接合。

[0109] 集电极1接触设置在复合体4的一面4a的从固体电解质层3露出的活性物质成形体2。作为集电极1的形成材料可以列举选自铜(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)和钯(Pd)的1种的金属(金属单体)或包含2种以上选自他们的金属元素的合金等。

[0110] 集电极1的形状可以采用板状、箔状、网状等。集电极1的表面可以是平滑的,也可以形成凹凸。

[0111] 集电极1的接合可以通过在复合体4的一面4a接合单独形成的集电极来进行,也可以在复合体4的一面4a将上述的集电极1的形成材料成膜,在复合体4的一面4a形成集电极1。成膜方法可以采用通常已知的物理气相沉积法(PVD)、化学气相沉积法(CVD)。

[0112] 在本实施方式的电极复合体10中,活性物质成形体2中多个细孔在内部连通为网眼状,活性物质成形体2的固体部分也形成网眼结构。例如,可以认为:已知对于作为活性

物质成形体 2 的形成材料的 LiCoO_2 , 结晶的电子传导性存在各向异性, 如果欲将 LiCoO_2 作为形成材料形成活性物质成形体, 则在将细孔通过机械加工来形成的这样的在特定的方向上延伸设置着细孔的结构中, 根据结晶显示出电子传导性的方向的不同, 在内部难以进行电子传导。但是, 如果像活性物质成形体 2 那样细孔连通为网眼状, 活性物质成形体 2 的固体部分具有网眼结构, 则不论结晶的电子传导性或离子传导性的各向异性, 都能够形成电化学的光滑连续表面。因此, 不论使用的活性物质的种类, 都能够保证良好的电子传导。

[0113] 另外, 在本实施方式的电极复合体 10 中, 复合体 4 为上述这样的结构, 因此复合体 4 中包含的粘结剂、导电助剂的添加量被抑制, 与使用粘结剂、导电助剂的情况相比, 电极复合体 10 的每单位体积的容量密度提高。

[0114] 另外, 在本实施方式的电极复合体 10 中, 在多孔质的活性物质成形体 2 的细孔内的表面也接触着固体电解质层 3。因此, 与活性物质成形体 2 并非多孔质体的情况、在细孔内不形成固体电解质层 3 的情况相比, 活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积变大, 能够降低界面阻抗。因此, 在活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面上电荷能够良好地移动。

[0115] 另外, 在本实施方式的电极复合体 10 中, 集电体 1 和露出于复合体 4 的一面的活性物质成形体 2 接触, 与此相对, 固体电解质层 3 浸入到多孔质的活性物质成形体 2 的细孔内, 与包括细孔内的、除了与集电体 1 接触的面以外的活性物质成形体 2 的表面相接触。显而易见的是, 在该结构的电极复合体 10 中, 与集电体 1 和活性物质成形体 2 的接触面积 (第 1 接触面积) 相比, 活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的接触面积 (第 2 接触面积) 更大。

[0116] 假设如果电极复合体中第 1 接触面积和第 2 接触面积是相同结构, 则电荷在集电体 1 和活性物质成形体 2 的界面比活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面容易移动, 因此活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 的界面成为电荷移动的瓶颈。因此, 会阻碍作为电极复合体整体的良好的电荷移动。

[0117] 但是, 本实施方式的电极复合体 10 中, 通过第 2 接触面积比第 1 接触面积大, 容易消除上述的瓶颈, 作为电极复合体整体电荷能够良好地移动。

[0118] 根据上述, 对于用本实施方式的制造方法制造的电极复合体 10 而言, 能够提高使用了电极复合体 10 的锂电池的容量, 并且能够提高输出功率。

[0119] 接着, 图 4 如所示, 在得到的电极复合体 10 的表面 3a 接合负极 20, 形成锂电池 100。即, 在锂电池 100 中, 活性物质成形体 2 作为正极的电极活性物质使用。

[0120] 作为负极 20 的材料例如可以使用金属锂、金属镉。负极 20 可以是在电极复合体 10 压接单独成形的成形物, 也可以将金属锂、金属镉使用例如溅射、蒸镀等通常已知的物理气相沉积法在电极复合体 10 的表面 3a 直接形成。

[0121] 如上操作, 可以制造锂电池 100。

[0122] 根据如上的锂电池 100 的制造方法, 使用用上述的制造方法制造的活性物质成形体 2, 因此能够容易地制造高输出功率化、大容量化的锂电池。

[0123] 另外, 根据如上的锂电池 100, 使用用上述的制造方法制造的活性物质成形体 2, 因此能够制成高输出功率化、大容量化的锂电池。

[0124] 变形例 1

[0125] 另外,在本实施方式中,以单一的层形成固体电解质层 3,然而以多层形成固体电解质层也无妨。

[0126] 图 5、6 是表示电极复合体的变形例的主要部分侧截面图。

[0127] 图 5 所示的电极复合体 11 具有集电体 1、活性物质成形体 2、固体电解质作为形成材料,具有与包括活性物质成形体 2 的细孔内的活性物质成形体 2 的表面接触设置的第 1 电解质层 51 和与第 1 电解质层 51 的表面接触并较薄地设置的第 2 电解质层 52。第 1 电解质层 51 和第 2 电解质层 52 作为整体形成固体电解质层 5。在固体电解质层 5 中成为与第 2 电解质层 52 的体积相比,增大了第 1 电解质层 51 的体积的结构。

[0128] 多层层叠的固体电解质层 5 可以通过在各层实施上述的固体电解质层 3 的形成方法制造。或者也可以如下进行,即,涂布用于形成第 1 电解质层 51 的液状体后进行第 1 热处理而被覆前驱体,接着涂布用于形成第 2 电解质层 52 的液状体后进行第 1 热处理而被覆前驱体,接着对被覆了的多层的前驱体进行第 2 热处理。

[0129] 第 1 电解质层 51 和第 2 电解质层 52 的形成材料可以采用与上述的固体电解质层 3 的形成材料相同的材料。第 1 电解质层 51 和第 2 电解质层 52 的形成材料可以相同,也可以相互不同。通过设置第 2 电解质层 52,在制作在固体电解质层 5 的表面 5a 设置电极的具有电极复合体 11 的锂电池时,能够防止设置于表面 5a 的电极和集电体 1 被活性物质成形体 2 连接而短路。

[0130] 另外,在制作具有电极复合体 11 的锂电池时,如果作为形成电极的材料选择碱金属,则由于碱金属的还原作用,根据构成固体电解质层的无机固体电解质的种类,有可能构成固体电解质层的无机固体电解质被还原,从而失去固体电解质层的功能。在此情况下,如果选择相对于碱金属稳定的无机固体电解质作为第 2 电解质层 52 的形成材料,则第 2 电解质层 52 作为第 1 电解质层 51 的保护层发挥功能,对于第 1 电解质层 51 的材料选择的自由度变大。

[0131] 另外,像电极复合体 11 那样,将第 2 电解质层作为第 1 电解质层的保护层使用时,只要是在第 1 电解质层和在固体电解质层的表面设置的电极之间隔着第 2 电解质层的结构,第 1 电解质层和第 2 电解质层的体积比就可以适当改变。

[0132] 例如,可以是像图 6 所示的电极复合体 12 那样,成为下述结构:就固体电解质层 6 而言,与包括活性物质成形体 2 的细孔内的活性物质成形体 2 的表面接触、较薄地形成第 1 电解质层 61,与第 1 电解质层 61 的表面接触设置的第 2 电解质层 62 较厚地形成;并且与第 1 电解质层 61 的体积相比,增大了第 2 电解质层 62 的体积。

[0133] 变形例 2

[0134] 另外,在本实施方式中,在形成将活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 组合而成的复合体 4 后,集电体 1 形成于所形成的复合体 4,但不限于于此。

[0135] 图 7 是表示制造电极复合体的工序的变形例的一部分的工序图。

[0136] 在图 7 中所示的制造电极复合体的工序中,首先,如图 7(a) 所示,形成将活性物质成形体 2 和固体电解质层 3 组合而成的结构体的块体 4X,将块体 4X 按照目标的电极复合体的大小分割为多个。图 7(a) 中,用虚线表示分割位置,显示出:以多个分割面相互相对的方式,在块体 4X 的长度方向的多个位置,在与块体 4X 的长度方向交叉的方向上切断并分割。

[0137] 接着,如图 7(b) 所示,在切断块体 4X 得到的复合体 4Y 中,在一个分割面 4α 形成集电体 1。另外,在其它的分割面 4β 形成覆盖露出于分割面 4β 的活性物质成形体 2 的无机固体电解质的层(固体电解质层 7)。集电体 1 和固体电解质层 7 可以通过上述方法形成。

[0138] 如果像上述这样地制造电极复合体,通过预先形成块体 4X,变得容易大量生产能够制成高输出功率的锂电池的电极复合体。

[0139] 另外,在本实施方式中,活性物质成形体 2 使用了正极活性物质,但也能够使用负极活性物质。

[0140] 以上,虽然参照附图说明了本发明所涉及的适合的实施方式例,但自不必说本发明不限于上述例子。上述的例中所示的各结构构件的各形状、组合等只是一例,在不脱离本发明主旨的范围内基于设计要求等可以进行多种变形。

实施例

[0141] 下面通过实施例说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0142] 测定方法

[0143] 活化能的测定方法

[0144] 对各实施例和比较例中制造的圆盘状的活性物质成形体,在相对的底面和上面利用溅射法将 Pt 电极成膜。

[0145] 接着,在恒温槽中从室温(25℃)到 150℃改变温度的同时,使用数字源表(source meter)(Keithley 公司制,2400 型)在各测定温度中测定施加电压对应的通电电流值。用测定结果建立表示相对于电流值的施加电压的关系的电流-电压特性曲线(下面称为 I-V 曲线),从 I-V 曲线的斜率求得各测定温度中的活性物质成形体的导电率。

[0146] 接着,建立对应各测定温度的倒数求得的导电率的关系(阿累尼乌斯图),依据下述式(1),求得活性物质成形体的活化能 E_a 。

[0147] 数 3

$$[0148] \quad K = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \dots (1)$$

[0149] (式中, K 表示导电率(S/cm), E_a 表示活化能(eV), k 表示玻尔兹曼常数(8.6173×10^{-5} (eV/K)), T 表示测定温度(K)。)

[0150] 实施例 1

[0151] 将 100 质量份粉末状 LiCoO_2 (Sigma-Aldrich 公司制,下面称为 LCO) 和 3 质量份粉末状聚丙烯酸(Sigma-Aldrich 公司制)混合,得到 LCO 和聚丙烯酸的混合粉末。

[0152] 用 ICP 分析求得的混合粉末的 Li/Co 原子比为 1.01 ± 0.05 。

[0153] 称量 80mg 得到的混合粉末,填充于片剂模具后,施加 624MPa 的压力,成型为直径 10mm、厚度 0.3mm 的圆盘状的片剂。

[0154] 将得到的片剂通过利用马弗炉在大气气氛下、1000℃烧成 8 小时,得到活性物质成形体 1。

[0155] 用 ICP 分析求得的活性物质成形体 1 的 Li/Co 原子比为 0.97 ± 0.05 。

- [0156] 活性物质成形体 1 的活化能为 0.11eV, 室温下的导电率为 $4.3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0157] 实施例 2
- [0158] 与实施例 1 同样地得到活性物质成形体 2。
- [0159] 活性物质成形体 2 的活化能为 0.11eV, 室温下的导电率为 $0.35 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0160] 实施例 3
- [0161] 除将烧成温度设为 900℃ 以外与实施例 1 同样地得到活性物质成形体 3。
- [0162] 用 ICP 分析求得的活性物质成型体 3 的 Li/Co 原子比为 1.02 ± 0.05 。
- [0163] 活性物质成形体 3 的活化能为 0.15eV, 室温下的导电率 $1.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0164] 实施例 4
- [0165] 将活性物质成形体 1 在气温 25℃、水蒸气压 15hPa 的大气气氛中曝露 7 周, 得到活性物质成形体 4。
- [0166] 活性物质成形体 4 的活化能为 0.21eV, 室温下的导电率为 $0.023 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0167] 比较例 1
- [0168] 除将烧成温度设为 800℃ 以外与实施例 1 同样地得到活性物质成形体 5。
- [0169] 用 ICP 分析求得的活性物质成型体 5 的 Li/Co 原子比为 1.01 ± 0.05 。
- [0170] 活性物质成形体 5 的活化能为 0.30eV, 室温下的导电率为 $0.14 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0171] 实施例 1 ~ 4 和比较例 1 的结果示于表 1 中。
- [0172] 表 1
- [0173]

	处理条件	活化能 (eV)	室温下的导电率 ($\times 10^{-4}$, S/cm)
实施例 1	1000℃ 烧成	0.11	4.3
实施例 2		0.11	0.35
实施例 3	900℃ 烧成	0.15	1.4
实施例 4	1000℃ 烧成后暴露于水蒸气	0.21	0.023
比较例 1	800℃ 烧成	0.30	0.14

[0174] 评价的结果由实施例 1、2 可知, 根据制造批次的不同, 导电率的测定值相差约 1 个数量级, 而活化能无变化。由此, 与导电率相比活化能适合作为评价活性物质成形体的导电性的基准。

[0175] 另外, 可知实施例 1 至 4 的活性物质成形体与比较例 1 的活性物质成形体相比活化能低, 电子能够良好地移动。

[0176] 由这些结果确认了本发明的实用性。

[0177] 符号说明

[0178] 1...集电体

[0179] 2...活性物质成形体

[0180] 3...固体电解质

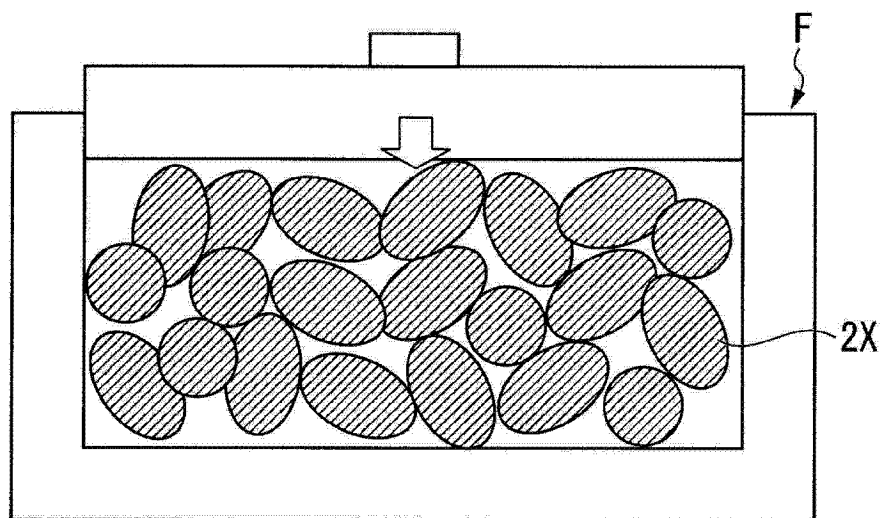
[0181] 3、5、6、7...固体电解质层

[0182] 3a、5a...表面

[0183] 3X...液状体

- [0184] 4、4Y…复合体
- [0185] 4X…块体
- [0186] 4a…一面（研磨面）
- [0187] 4 α 、4 β …分割面
- [0188] 10、11、12…电极复合体
- [0189] 20…电极
- [0190] 51、61…第1电解质层
- [0191] 52、62…第2电解质层
- [0192] 100…锂电池

(a)



(b)

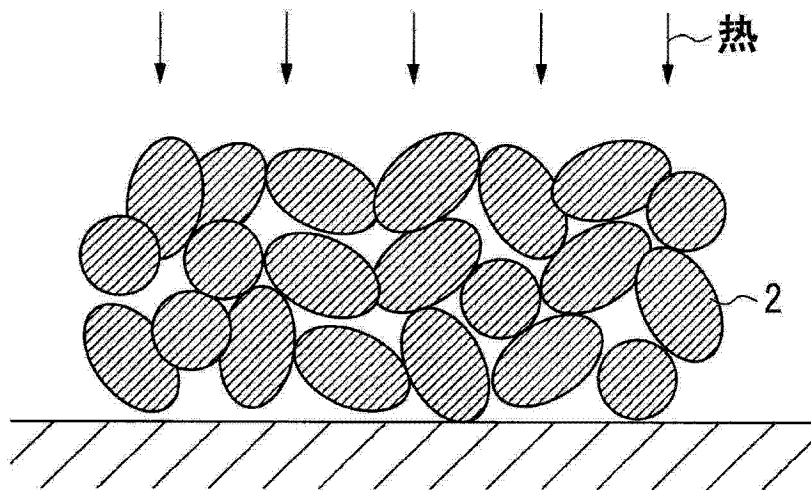


图 1

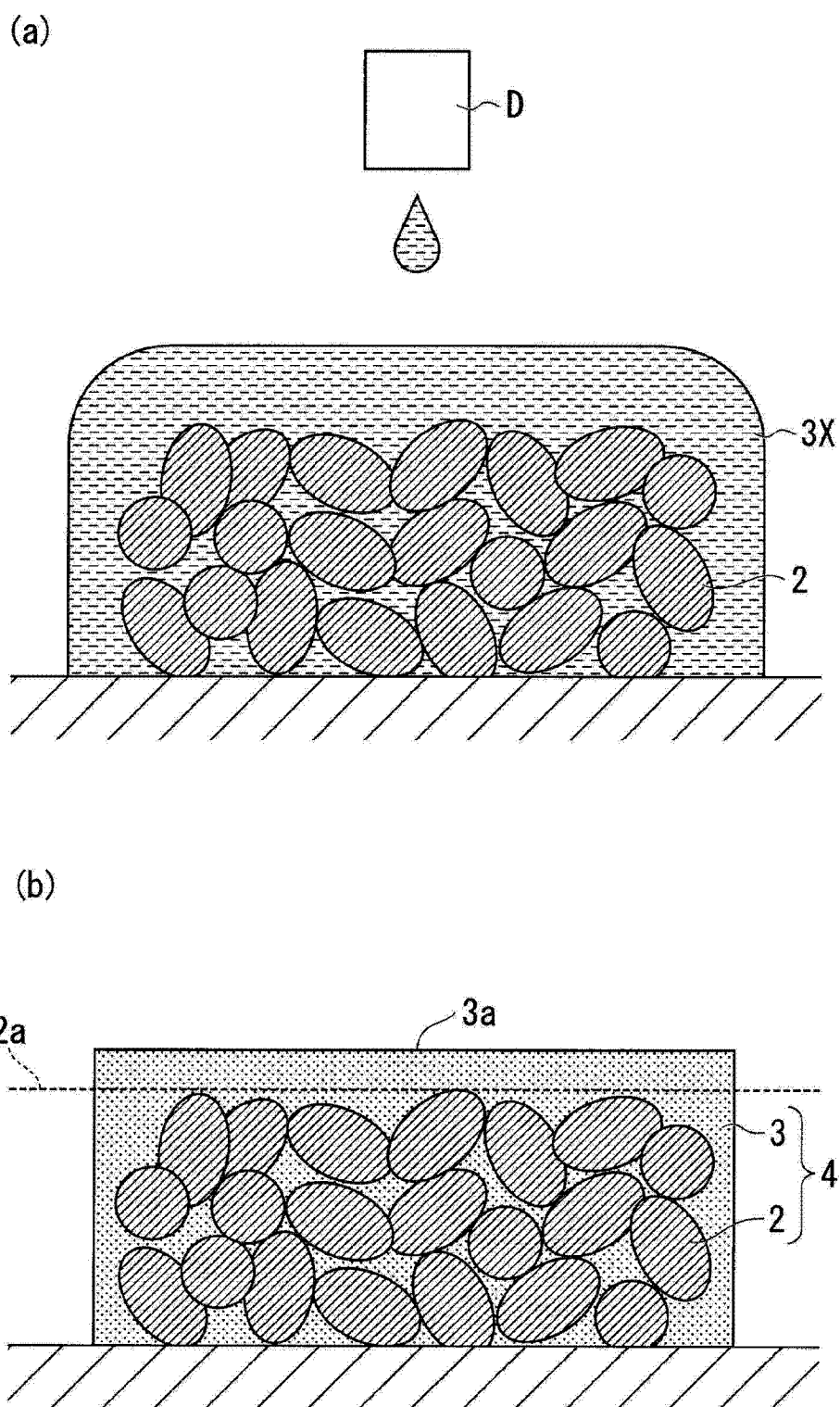
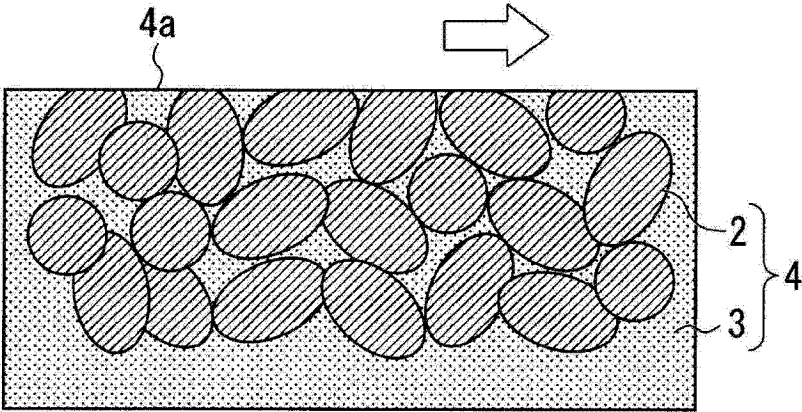


图 2

(a)



(b)

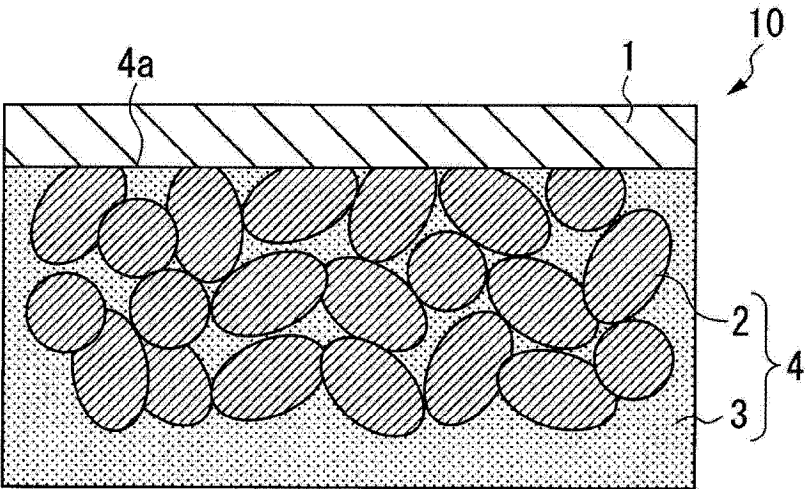


图 3

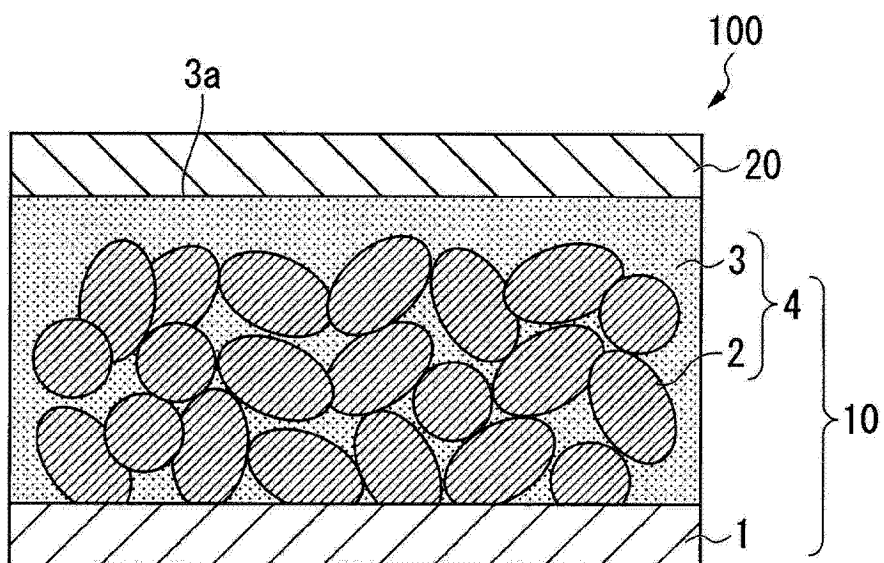


图 4

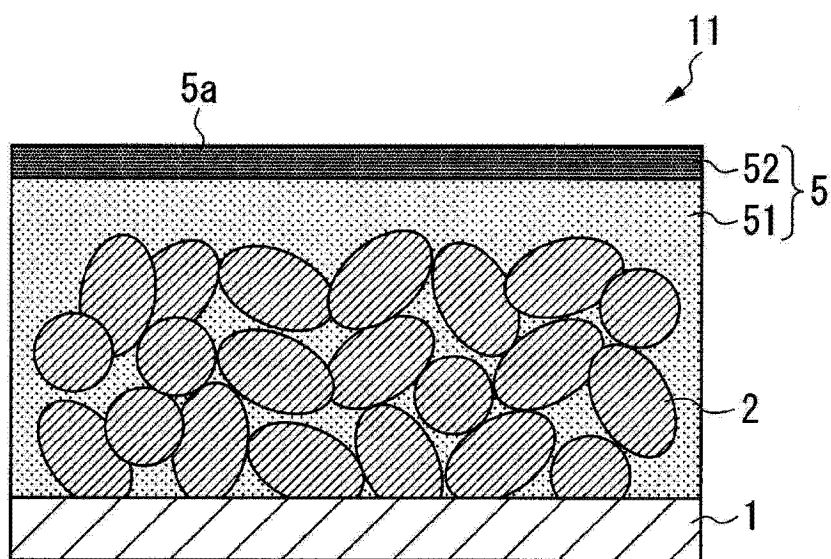


图 5

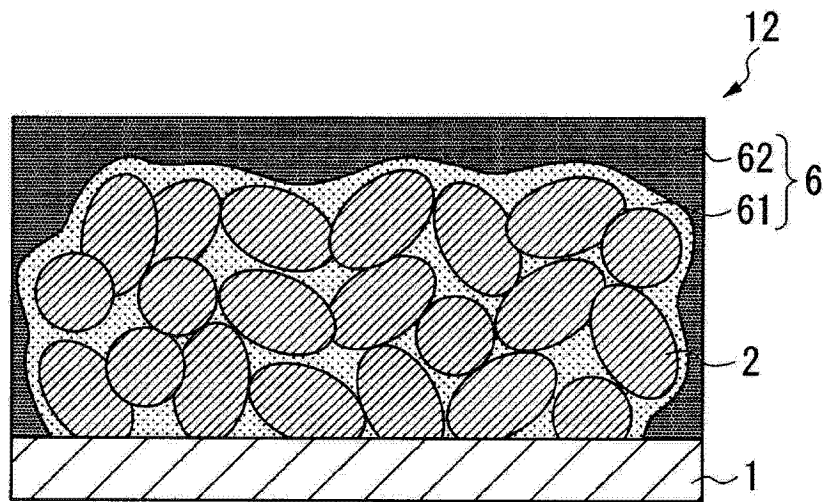
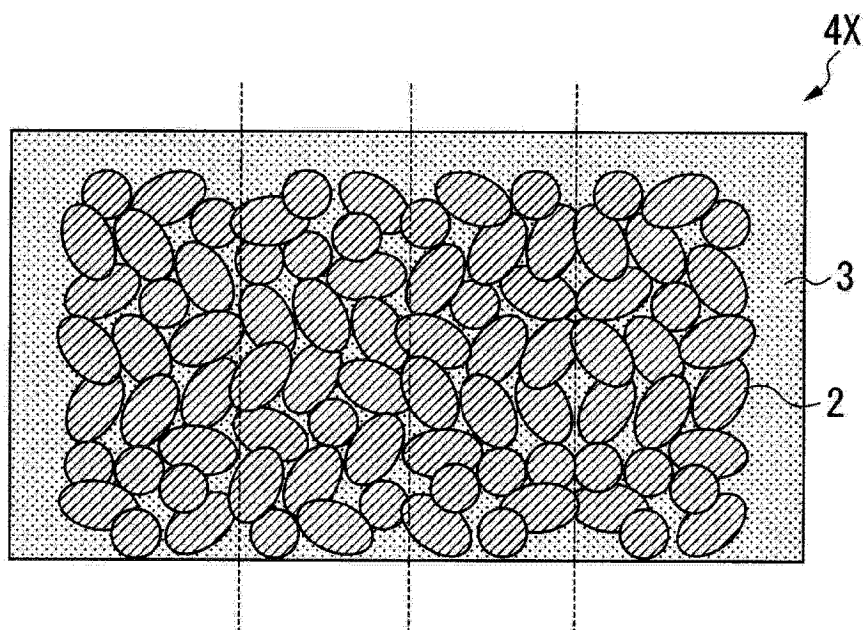


图 6

(a)



(b)

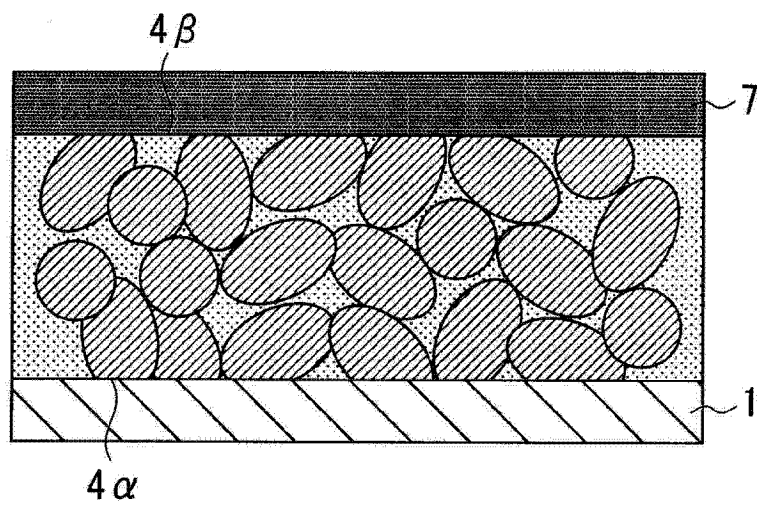


图 7