



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946987 A

(43) 申请公布日 2024.11.12

(21) 申请号 202380024688.4

(22) 申请日 2023.03.02

(30) 优先权数据

2022-032056 2022.03.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007905 2023.03.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167298 JA 2023.09.07

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 山田贵哉 山田雅彦 寺田纯平

藤原花英 平贺健太郎 随献伟

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 王博 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

二次电池用合剂、二次电池用合剂片及其制造方法以及固态二次电池

(57) 摘要

本公开提供具有良好性质的含有硫化物系电解质的二次电池用合剂、和含有该二次电池用合剂的二次电池用合剂片、以及使用了该二次电池用合剂片的固态二次电池。一种二次电池用合剂,其为含有硫化物系固体电解质和粘结剂的二次电池用合剂,其特征在于,粘结剂为原纤性树脂。粘结剂优选具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构。

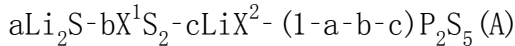
1. 一种二次电池用合剂,其为含有硫化物系固体电解质和粘结剂的二次电池用合剂,其特征在于,粘结剂为原纤性树脂。

2. 如权利要求1所述的二次电池用合剂,其中,原纤性树脂具有原纤维直径、亦即粘结剂直径的中央值为100nm以下的纤维状结构。

3. 如权利要求1或2所述的二次电池用合剂,其中,原纤性树脂为聚四氟乙烯树脂。

4. 如权利要求1、2或3中任一项所述的二次电池用合剂,其中,硫化物固体电解质的平均粒径为0.1 μm 以上20 μm 以下。

5. 如权利要求1、2、3或4中任一项所述的二次电池用合剂,其中,硫化物固体电解质由下述式(A)表示,



其中, $0.6 \leq a \leq 0.86$, $0 \leq b \leq 0.333$, $0 \leq c \leq 0.3$, $0.05 \leq b+c \leq 0.4$, X^1 表示Ge、Sn、Ti或Si, X^2 表示Cl、Br或I;其中,b或c中的任一者不为0。

6. 如权利要求1、2、3、4或5所述的二次电池用合剂,其为锂离子固态二次电池用。

7. 如权利要求1或2所述的二次电池用合剂,其为使用含有硫化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物而得到的权利要求1所述的二次电池用合剂,其中,

原料组合物中的粘结剂为粉末状的原纤性树脂。

8. 如权利要求7所述的二次电池用合剂,其中,原料组合物实质上不含液体介质。

9. 如权利要求7或8所述的二次电池用合剂,其中,粉末状的原纤性树脂的水分含量为500ppm以下。

10. 如权利要求7、8或9所述的二次电池用合剂,其中,粉末状的原纤性树脂为粉末状的聚四氟乙烯树脂。

11. 如权利要求10所述的二次电池用合剂,其中,粉末状的聚四氟乙烯树脂的标准比重为2.12~2.20。

12. 如权利要求10或11所述的二次电池用合剂,其中,粉末状的聚四氟乙烯树脂包含50质量%以上的二次粒径为450 μm 以上的聚四氟乙烯树脂。

13. 一种二次电池用合剂片,其包含权利要求1~12中任一项所述的二次电池用合剂。

14. 一种二次电池用合剂片的制造方法,其为具有下述工序的二次电池用合剂片的制造方法:

工序(1),一边混合包含硫化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物,一边赋予剪切力;

工序(2),将通过所述工序(1)得到的二次电池用合剂成型为块状;和

工序(3),将通过所述工序(2)得到的块状的二次电池用合剂压延成片状,

该制造方法的特征在于,

粘结剂为粉末状的原纤性树脂。

15. 一种固态二次电池,其具有权利要求13所述的二次电池用合剂片。

二次电池用合剂、二次电池用合剂片及其制造方法以及固态二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用合剂、二次电池用合剂片及其制造方法以及固态二次电池。

背景技术

[0002] 在锂离子二次电池中,通常通过对电极活性物质和导电助剂混合粘结剂和溶剂而得到的浆料进行涂布、干燥,从而制作固态二次电池用片。

[0003] 另一方面,还使用聚四氟乙烯树脂等原纤化的树脂,通过将其原纤化而作为粘结剂使用。

[0004] 专利文献1中公开了一种电极的制作方法,其通过利用喷射磨机对包含活性材料和聚四氟乙烯混合粘结剂材料的混合物进行高剪切处理,从而将聚四氟乙烯原纤化。

[0005] 专利文献2中公开了使用具有结晶相和玻璃相共存的特定组成的无机硫化物作为粘结剂来制作固体电解质层、正极或负极。

[0006] 专利文献3中公开了一种含固体电解质的片,其通过电场纺丝法、微射流法、湿式纺丝法制备平均直径 d 为 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 、平均长度 L 为 $0.2 \sim 50\text{mm}$ 的纤维,具有包含该纤维和无机固体电解质的厚度为 $t\mu\text{m}$ 的含固体电解质的层,上述 L 与上述 t 满足 $100 \times t \leq L \leq 2500 \times t$ 的关系。

[0007] 专利文献4中公开了一种方法,其中,将硫系固体离子导体无机颗粒与四氟乙烯(TFE)聚合物混合,形成糊剂后,通过压延或挤出来制造膜。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2017-517862号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第2018-096957号

[0012] 专利文献3:国际公开第2019-208347号

[0013] 专利文献4:国际公开第2021-043493号

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本公开的目的在于提供具有良好性质的含有硫化物系固体电解质的二次电池用合剂、含有该合剂的二次电池用合剂片、以及使用了该二次电池用合剂片的固态二次电池。

[0016] 另外,本公开的目的在于提供在制成二次电池用合剂片时即便不使用支撑体也能处理的生产率高的、含有硫化物系固体电解质的二次电池用合剂、以及含有该合剂的二次电池用合剂片。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本公开涉及一种二次电池用合剂,其为含有硫化物系固体电解质和粘结剂的二次

电池用合剂,其特征在于,

[0019] 粘结剂为原纤性树脂。

[0020] 上述原纤性树脂优选具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构。

[0021] 上述原纤性树脂优选为聚四氟乙烯树脂。

[0022] 上述硫化物系固体电解质的平均粒径优选为0.1 μ m以上20 μ m以下。

[0023] 上述硫化物系固体电解质优选由下述式(A)表示。

[0024] $a\text{Li}_2\text{S}-b\text{X}^1\text{S}_2-c\text{LiX}^2-(1-a-b-c)\text{P}_2\text{S}_5$ (A)

[0025] (其中, $0.6\leq a\leq 0.86$, $0\leq b\leq 0.333$, $0\leq c\leq 0.3$, $0.05\leq b+c\leq 0.4$, X^1 表示Ge、Sn、Ti或Si, X^2 表示Cl、Br或I。其中,b或c中的任一者不为0。)

[0026] 上述二次电池用合剂优选为锂离子固态二次电池用。

[0027] 优选的是,上述二次电池用合剂为使用含有硫化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物而得到的二次电池用合剂,其中,

[0028] 上述原料组合物中的粘结剂为粉末状的原纤性树脂。

[0029] 上述原料组合物优选实质上不含有液体介质。

[0030] 上述粉末状的原纤性树脂的水分含量优选为500ppm以下。

[0031] 上述粉末状的原纤性树脂优选为粉末状的聚四氟乙烯树脂。

[0032] 上述粉末状的聚四氟乙烯树脂的标准比重优选为2.12~2.20。

[0033] 上述粉末状的聚四氟乙烯树脂优选包含50质量%以上的二次粒径为450 μ m以上的聚四氟乙烯树脂。

[0034] 本公开还涉及一种二次电池用合剂片,其包含上述二次电池用合剂。

[0035] 本公开还涉及一种二次电池用合剂片的制造方法,其为具有下述工序的二次电池用合剂片的制造方法:

[0036] 工序(1),一边混合包含硫化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物,一边赋予剪切力;

[0037] 工序(2),将通过上述工序(1)得到的二次电池用合剂成型为块状;和

[0038] 工序(3),将通过上述工序(2)得到的块状的二次电池用合剂压延成片状,

[0039] 该制造方法的特征在于,

[0040] 粘结剂为粉末状的原纤性树脂。

[0041] 本公开还涉及一种固态二次电池,其具有上述二次电池用合剂片。

[0042] 发明的效果

[0043] 本公开中,通过在形成含有硫化物系固体电解质的二次电池用合剂片时不使用溶剂而使用水分少的粉体状的粘结剂,能够制造硫化物系固体电解质的劣化少的电池。

[0044] 另外,本公开能够提供在制成二次电池用合剂片时即便不使用支撑体也能处理的生产率高的、含有硫化物系电解质的二次电池用合剂、以及含有该合剂的二次电池用合剂片。

具体实施方式

[0045] 以下对本公开进行详细说明。

[0046] 本公开提供能够在硫化物系固态二次电池中适宜使用的二次电池用合剂和含有

该二次电池用合剂的合剂片。

[0047] 本公开的二次电池用合剂和含有该二次电池用合剂的合剂片中,使用聚四氟乙烯树脂(PTFE)等原纤性树脂作为粘结剂。在以往的固态二次电池用合剂中,通常采用如下方法:使用偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物等溶解于溶剂中的树脂作为粘结剂,通过含有该粘结剂的浆料的涂布、干燥来制作固态二次电池用合剂。

[0048] 另一方面,已知例如对颗粒状态的PTFE施加剪切应力时容易发生原纤化。利用这种发生原纤化的性质,可以使用PTFE作为粘结剂。即,原纤化的PTFE与其他粉体成分等缠绕,从而使粉体成分粘结,由此能够作为将粉体成分成型时的粘结剂发挥作用。

[0049] 本公开发现,在得到含有硫化物系固体电解质的二次电池用合剂时,通过使用原纤性树脂作为粘结剂,即便不使用溶剂,也能够得到具有良好性质的二次电池用合剂和含有该二次电池用合剂的合剂片,由此完成了本公开。

[0050] 另外,面向固态二次电池的实用化,在提高电池电压等电池性能的同时,还进行了用于工业生产固态二次电池的研究。为了提高对二次电池用合剂和含有该二次电池用合剂的合剂片的性能进行研究时的处理性和固态二次电池的制造效率,期望构成固态二次电池的二次电池用合剂片能够在不使用支撑体的情况下处理。进而,从制造适应性的方面出发,期望这些二次电池用合剂片可耐受卷取成卷状时的大曲率的卷取等。因此,也期望挠性的提高。

[0051] 如上所述,本公开通过使用原纤性树脂作为粘结剂,能够在不使用溶剂的情况下制造二次电池用合剂片,因此能够在不使用支撑体的情况下制造二次电池用合剂片。另外,本公开的二次电池用合剂片通过使用硫化物系固体电解质,能够制成易于处理、具有良好的柔软性和强度的二次电池用合剂片。

[0052] 本公开的二次电池用合剂是使用含有硫化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物得到的,粘结剂优选为粉末状的原纤性树脂。作为原料,不使用含粘结剂的分散液而使用粉体状的粘结剂,因此在二次电池用合剂中来自原料的水分少,不会产生因水分混杂而引起的问题。由此,具有能够提高电池性能的优点。另外,能够制成离子传导优异的电池。

[0053] 此外,上述原料组合物优选实质上不含液体介质。这样,本公开的二次电池用合剂具有在制造中不使用溶剂的优点。即,以往的二次电池用合剂形成方法通常使用溶解有粘结剂的溶剂,制备使作为二次电池用合剂成分的粉体分散而成的浆料,通过该浆料的涂布、干燥来制备二次电池用合剂片。这种情况下,使用溶解粘结剂的溶剂。但是,以往通常使用的能够溶解粘结剂树脂的溶剂限定于丁酸丁酯等特定的溶剂。它们与硫化物系固体电解质反应,使硫化物系固体电解质的性能劣化,因此成为电池性能降低的原因。另外,庚烷等低极性溶剂溶解的粘结剂树脂非常有限,而且闪点低,处理繁杂。

[0054] 从以上方面出发,本公开的二次电池用合剂优选液体介质的含量为1质量%以下。另外,在原料组合物中,液体介质的含量也优选为1质量%以下。

[0055] 本公开的二次电池用合剂在制成含有硫化物系电解质的二次电池用合剂时,含有具有纤维状结构的粘结剂作为构成要素。本公开中,粘结剂发生原纤化而存在这一点很重要。这样原纤化的粘结剂存在于二次电池用合剂中,其起到使构成二次电池用合剂的成分的粉体彼此粘结的作用,由此达到本公开的目的。

[0056] 即,本公开发现,通过使用原纤性树脂作为粘结剂,使二次电池用合剂中的粘结剂

具有纤维结构,能够得到具有良好性质的二次电池用合剂和含有该二次电池用合剂的合剂片,由此完成了本公开。

[0057] 另外,二次电池用合剂中的粘结剂优选具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构。通过在二次电池用合剂中存在原纤维直径细的粘结剂,起到使构成二次电池用合剂的成分的粉体彼此进一步粘结的作用。

[0058] 本公开中,通过进行微细的原纤化加工以使粘结剂具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构,原纤化的粘结剂作为二次电池用合剂的粘结剂能够进一步减少氧化物系固体电解质的劣化,能够发挥良好的性能。

[0059] 上述原纤维直径(中央值)是通过以下方法测定的值。

[0060] (1) 使用扫描型电子显微镜(S-4800型日立制作所制造),拍摄二次电池用合剂片的放大照片(7000倍),得到图像。

[0061] (2) 在该图像上沿水平方向等间隔地画出2条线,将图像三等分。

[0062] (3) 对于位于上方直线上的全部原纤化的粘结剂,每条原纤化的粘结剂测定3处的直径,将平均值作为该原纤化的粘结剂的直径。测定的3处选择原纤化的粘结剂与直线的交点、从交点分别向上下方错开0.5 μ m的部位。(不包括未纤维化的粘结剂一次颗粒)。

[0063] (4) 对于位于下方直线上的全部原纤化的粘结剂进行上述(3)的操作。

[0064] (5) 以第一张图像为起点向画面右方向移动1mm,再次进行拍摄,通过上述(3)和(4)测定原纤化的粘结剂的直径。重复该操作,在测定数超过80根的时刻结束。

[0065] (6) 将上述测定的全部原纤化的粘结剂的直径的中央值作为原纤维直径的大小。

[0066] 上述原纤维直径(中央值)优选为100nm以下、更优选为85nm以下、进一步优选为70nm以下。需要说明的是,若原纤化过度进行,则具有失去柔软性的倾向。下限没有特别限定,从强度的方面出发,例如优选为15nm以上、更优选为20nm以上、特别优选为31nm以上。

[0067] 作为得到具有上述原纤维直径(中央值)的粘结剂的方法,没有特别限定,例如可以举出通过下述工序进行的方法:

[0068] 工序(1),一边混合包含硫化物系固体电解质和粘结剂粉体的原料组合物,一边赋予剪切力;

[0069] 工序(2),将通过上述工序(1)得到的二次电池用合剂成型为块状;和

[0070] 工序(3),将通过上述工序(2)得到的块状的二次电池用合剂压延成片状。

[0071] 在这样的方法中,例如,通过在工序(1)中将原料组合物的混合条件设为3000rpm以下,能够在维持柔软性的同时进行粘结剂的原纤化,通过控制所施加的剪切应力,能够使粘结剂的原纤维直径(中央值)为100nm以下。

[0072] 另外,在工序(3)之后也优选具有工序(4):对所得到的压延片施加更大的载荷,压延成更薄的片状。另外,也优选重复工序(4)。

[0073] 另外,在工序(3)或工序(4)之后,也可以通过具有工序(5)来调整原纤维直径,该工序(5)为:将所得到的压延片粗碎后再次成型为块状,压延成片状。工序(5)例如优选重复1次以上12次以下。

[0074] 即,通过施加剪切应力,将粘结剂粉体原纤化,其与硫化物系固体电解质等粉体成分相互缠绕,从而能够制造二次电池用合剂。需要说明的是,该制造方法如后所述。

[0075] 需要说明的是,上述“粘结剂粉体”不是指与液体介质混杂的分散状态,而是指作

为粉体的固体状态。通过利用这种状态的物质,使用不存在液体介质的状态的粘结剂来制造二次电池用合剂,能够适当地达到本公开的目的。

[0076] 作为制备本公开的二次电池用合剂时的原料的粉末状的原纤性树脂优选水分含量为500ppm以下。

[0077] 通过使水分含量为500ppm以下,在减少硫化物系固体电解质的劣化的方面是优选的。

[0078] 上述水分含量进一步优选为300ppm以下。

[0079] 本公开中,原纤性树脂表示在施加剪切应力时容易原纤化的树脂。通过使用这样的原纤性树脂作为粘结剂,原纤化的树脂与其他粉体成分等缠绕,由此使粉体成分粘结,从而能够作为将粉体成分成型时的粘结剂发挥作用。例如,作为原纤性树脂,可以举出液晶聚合物(LCP)、纤维素、丙烯酸类树脂、超高分子量聚乙烯、PTFE等,其中,从化学稳定性、热稳定性、加工性的方面出发,优选PTFE。

[0080] 本公开中,作为上述PTFE没有特别限定,可以为均聚物,也可以为能够原纤化的共聚物。

[0081] 在共聚物的情况下,作为共聚单体的含氟原子单体可以举出三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟代烷基乙烯、全氟烷基乙烯、氟代烷基/氟代乙烯基醚等。

[0082] 粉末形状的PTFE的标准比重优选为2.12~2.20。通过使标准比重为该范围内,能够制作强度高的合剂片,从这点来看具有优点。上述标准比重的下限更优选为2.13以上。上述标准比重的上限更优选为2.19以下、进一步优选为2.18以下。

[0083] 关于标准比重[SSG],依据ASTM D-4895-89制作试样,利用水中置换法测定所得到的试样的比重。

[0084] 上述粉末状的PTFE优选包含50质量%以上的二次粒径为450 μm 以上的聚四氟乙烯树脂,更优选包含80质量%以上。通过使二次粒径为450 μm 以上的PTFE为该范围内,具有能够制作强度高的合剂片的优点。

[0085] 通过使用二次粒径为450 μm 以上的PTFE,能够得到电阻更低、富有韧性的合剂片。

[0086] 上述粉末状的PTFE的平均二次粒径的下限更优选为450 μm 、进一步优选为500 μm 。上述二次粒径的上限更优选为700 μm 以下、进一步优选为600 μm 以下。二次粒径例如可以通过筛分法等求出。

[0087] 从得到更高强度且均质性优异的合剂片的方面出发,上述粉末状的PTFE的平均一次粒径优选为150nm以上。更优选为180nm以上、进一步优选为210nm以上、特别优选为220nm以上。

[0088] PTFE的平均一次粒径越大,则在使用该粉末进行挤出成型时,越能抑制挤出压力的上升,成型性也越优异。上限没有特别限定,可以为500nm。从聚合工序中的生产率方面出发,上限优选为350nm。

[0089] 关于上述平均一次粒径,使用通过聚合得到的PTFE的水性分散液,制作相对于将聚合物浓度调整为0.22质量%的水性分散液的单位长度的550nm投射光的透射率、与测定透射型电子显微镜照片中的定向直径而决定的平均一次粒径的校正曲线,对作为测定对象的水性分散液测定上述透射率,可以基于上述校正曲线确定。

[0090] 本公开中使用的PTFE可以具有核壳结构。作为具有核壳结构的PTFE,例如,可以举

出在颗粒中包含高分子量的聚四氟乙烯的核和更低分子量的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的壳的聚四氟乙烯。作为这样的改性聚四氟乙烯,可以举出例如日本特表2005-527652号公报中记载的聚四氟乙烯等。

[0091] 满足上述各参数的粉末形状的PTFE可以通过现有的制造方法得到。例如,按照国际公开第2015-080291号、国际公开第2012-086710号等中记载的制造方法制造即可。

[0092] 本公开中,在固态二次电池用合剂中,粘结剂的含量的下限优选为0.2质量%以上、更优选为0.3质量%以上。进一步优选超过0.5质量%。在固态二次电池用合剂中,粘结剂的含量的上限优选为10质量%以下、更优选为7质量%以下、特别优选为6质量%以下、进一步优选为4质量%以下、更进一步优选为1.7质量%以下、最优选为1.0质量%以下。若粘结剂在上述范围内,则能够成型出在抑制电极电阻上升的同时、处理性优异的具有自立性的片。

[0093] 本公开的固态二次电池用合剂中使用的固体电解质为硫化物系固体电解质。若使用硫化物系固体电解质,则存在具有柔软性的优点。

[0094] 作为硫化物系固体电解质,可以举出例如满足下述式(1)所示的组成的锂离子传导性无机固体电解质。

[0095] $\text{Li}_{a1}\text{M}_{b1}\text{P}_{c1}\text{S}_{d1}\text{A}_{e1}$ (1)

[0096] 式中,M表示选自B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al、Ti和Ge中的元素。A表示选自I、Br、Cl和F中的元素。 $a1 \sim e1$ 表示各元素的组成比, $a1:b1:c1:d1:e1$ 满足 $1 \sim 12:0 \sim 5:1:2 \sim 12:0 \sim 10$ 。 $a1$ 优选为 $1 \sim 9$ 、更优选为 $1.5 \sim 7.5$ 。 $b1$ 优选为 $0 \sim 3$ 、更优选为 $0 \sim 1$ 。 $d1$ 优选为 $2.5 \sim 10$ 、更优选为 $3.0 \sim 8.5$ 。 $e1$ 优选为 $0 \sim 5$ 、更优选为 $0 \sim 3$ 。

[0097] 本公开中,硫化物系固体电解质优选含有锂。含有锂的硫化物系固体电解质用于将锂离子用作载体的固态电池,从具有高能量密度的电化学器件的方面出发特别优选。

[0098] 如下所述,各元素的组成比可以通过调整制造硫化物系无机固体电解质时的原料化合物的混配量来控制。

[0099] 硫化物系无机固体电解质可以为非结晶(玻璃),也可以结晶化(玻璃陶瓷化),也可以仅一部分结晶化。例如,能够使用含有Li、P和S的Li-P-S系玻璃、或含有Li、P和S的Li-P-S系玻璃陶瓷。

[0100] 硫化物系无机固体电解质例如可以通过硫化锂(Li_2S)、硫化磷(例如五硫化二磷(P_2S_5))、单质磷、单质硫、硫化钠、硫化氢、卤化锂(例如LiI、LiBr、LiCl)和上述M所示的元素的硫化物(例如 SiS_2 、 SnS 、 GeS_2)中的至少2种以上原料的反应来制造。

[0101] 作为具体的硫化物系无机固体电解质的例子,以下示出原料的组合例。可以举出例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。其中,各原料的混合比没有限制。

[0102] 特别是,硫化物系固体电解质优选为满足下述式(A)所示的组成的硫化物系固体电解质。

[0103] $a\text{Li}_2\text{S}-b\text{X}^1\text{S}_2-c\text{LiX}^2-(1-a-b-c)\text{P}_2\text{S}_5$ (A)

[0104] (其中, $0.6 \leq a \leq 0.86$, $0 \leq b \leq 0.333$, $0 \leq c \leq 0.3$, $0.05 \leq b+c \leq 0.4$, X^1 表示Ge、Sn、Ti或Si, X^2 表示Cl、Br或I。其中, b或c中的任一者不为0。)

[0105] 通过为满足上述式(A)所示的组成的硫化物系固体电解质,从稳定地得到高离子传导性的方面出发是有利的。

[0106] 作为上述式(A)所示的硫化物系固体电解质的例子,具体而言,可以使用选自 $0.714\text{Li}_2\text{S}-0.143\text{SnS}_2-0.143\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS))、 $0.625\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{LiCl}-0.125\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl))、 $0.715\text{Li}_2\text{S}-0.143\text{GeS}_2-0.142\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS))等中的任一种或2种以上的混合物。

[0107] 硫化物系固体电解质的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。作为上限,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。作为上限,更优选为 $18\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0108] 若硫化物系固体电解质的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$,则有时粉体的处理变得困难。另一方面,若硫化物系固体电解质的平均粒径超过 $20\mu\text{m}$,则有时压制成型性变差。

[0109] 需要说明的是,硫化物系固体电解质颗粒的平均粒径的测定按照以下的步骤进行。

[0110] 在20ml样品瓶中将硫化物系固体电解质颗粒用水(在对水不稳定的物质的情况下用庚烷)稀释调整成1质量%的分散液。对稀释后的分散试样照射10分钟1kHz的超声波,之后立即用于试验中。使用该分散液试样,利用激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-920(HORIBA公司制造),在温度 25°C 使用测定用石英皿进行50次数据获取,得到体积平均粒径。其他详细条件等根据需要参照JIS Z8828:2013“粒径分析-动态光散射法”的记载。对每1级别制备5个试样,采用其平均值。

[0111] 硫化物系固体电解质的平均粒径的调整方法没有特别限定,例如如下进行。使用公知的粉碎机或分级机。例如,优选使用研钵、砂磨机、球磨机、喷射磨机或筛等。也取决于固体电解质的性质,在粉碎时可以添加水或乙醇等溶剂来进行。为了形成所期望的粒径,优选进行分级。分级没有特别限定,可以使用筛、风力分级机等进行。

[0112] 关于硫化物系固体电解质在二次电池用合剂中的固体成分中的含量,在考虑用于固态二次电池时的界面电阻的降低和降低的界面电阻的维持时,在固体成分100质量%中,在电极中优选为5质量%以上、更优选为9质量%以上、特别优选为12质量%以上。作为上限,从电池容量的方面出发,优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、特别优选为40质量%以下。

[0113] 另外,在配置于正极与负极之间的固体电解质层中,优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上。作为上限,从同样的方面出发,优选为99.9质量%以下、更优选为99.8质量%以下、特别优选为99.7质量%以下。

[0114] 上述硫化物系固体电解质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0115] 需要说明的是,本说明书中,固体成分(固形成分)是指在氮气气氛下以 170°C 进行6小时干燥处理时不会挥发或蒸发而消失的成分。

[0116] 本公开的二次电池用合剂特别适合于锂离子固态二次电池。

[0117] 本公开的二次电池用合剂在用于固态二次电池时,通常以片状的形态使用。

[0118] 本公开的二次电池用合剂片可以制成正极用片,也可以制成负极用片。此外,还可以制成固体电解质层用片。

[0119] 这些之中,在制成电极用片的情况下,进一步含有活性物质颗粒。活性物质颗粒可以为正极活性物质、负极活性物质。本公开的二次电池用合剂片更适合用作使用了正极活性物质的正极用片。另外,在制成电极片的情况下,根据需要可以含有导电助剂。

[0120] 以下,对电极活性物质、导电助剂等进行说明。

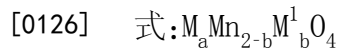
[0121] (电极活性物质)

[0122] 在使用本公开的二次电池用合剂片作为正极用片的情况下,在二次电池用合剂片中混配正极活性物质。上述正极活性物质可以适用作为固态电池的正极活性物质所公知的正极活性物质。特别优选使用能够包藏/释放锂离子的正极活性物质。

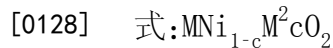
[0123] 作为上述正极活性物质,只要能够以电化学方式包藏/释放碱金属离子就没有特别限制,例如,优选含有碱金属和至少一种过渡金属的物质。作为具体例,可以举出含碱金属的过渡金属复合氧化物、含碱金属的过渡金属磷酸化合物、导电性高分子等。

[0124] 其中,作为正极活性物质,特别优选可产生高电压的含碱金属的过渡金属复合氧化物。作为上述碱金属离子,可以举出锂离子、钠离子、钾离子等。在优选方式中,碱金属离子能够为锂离子。即,该方式中,碱金属离子二次电池为锂离子二次电池。

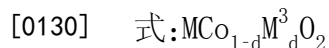
[0125] 作为上述含碱金属的过渡金属复合氧化物,可以举出例如



[0127] (式中,M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属; $0.9 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 为选自由Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·锰尖晶石复合氧化物、



[0129] (式中,M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属; $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 为选自由Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·镍复合氧化物、或者



[0131] (式中,M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属; $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 为选自由Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·钴复合氧化物。

[0132] 上述中,M优选为选自由Li、Na和K组成的组中的1种金属,更优选为Li或Na,进一步优选为Li。

[0133] 其中,从能够提供能量密度高、高输出的二次电池的方面出发,优选 $MCoO_2$ 、 $MMnO_2$ 、 $MNiO_2$ 、 MMn_2O_4 、 $MNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、或 $MNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等,优选为下述通式(3)所示的化合物。



[0135] (式中,M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属, M^5 为选自由Fe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种, $(h+i+j+k) = 1.0$, $0 \leq h \leq 1.0$, $0 \leq i \leq 1.0$, $0 \leq j \leq 1.5$, $0 \leq k \leq 0.2$ 。)

[0136] 作为上述含碱金属的过渡金属磷酸化合物,可以举出例如下述式(4)

[0137] $M_e M_f^4 (PO_4)_g$ (4)

[0138] (式中, M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属, M^4 表示选自由V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu组成的组中的至少1种, $0.5 \leq e \leq 3$, $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 3$)所示的化合物。上述中, M优选为选自由Li、Na和K组成的组中的1种金属, 更优选为Li或Na, 进一步优选为Li。

[0139] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属, 优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等, 作为具体例, 可以举出例如 $LiFePO_4$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFeP_2O_7$ 等磷酸铁类; $LiCoPO_4$ 等磷酸钴类; 将作为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金属进行置换而得到的物质等。

[0140] 作为上述含锂的过渡金属磷酸化合物, 优选具有橄榄石型结构。

[0141] 作为其他正极活性物质, 可以举出 $MFePO_4$ 、 $MNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $M_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 、 $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ 、 MV_3O_6 、 M_2MnO_3 (式中, M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属)等。特别是, M_2MnO_3 、 $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ 等正极活性物质在以超过4.4V的电压或4.6V以上的电压使二次电池工作的情况下, 晶体结构不会崩溃, 从该方面出发是优选的。因此, 使用了包含上述例示的正极活性物质的正极材料的二次电池等电化学器件即使在高温下保存的情况下, 残存容量也不易降低, 电阻增加率也不易变化, 而且即使在高电压下工作, 电池性能也不会劣化, 因而优选。

[0142] 作为其他正极活性物质, 也可以举出 M_2MnO_3 和 MM^6O_2 (式中, M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属, M^6 为Co、Ni、Mn、Fe等过渡金属)的固溶体材料等。

[0143] 作为上述固溶体材料, 例如为通式 $M_x[Mn_{(1-y)}M^7_y]O_z$ 所示的碱金属锰氧化物。此处, 式中的M为选自由Li、Na和K组成的组中的至少1种金属, M^7 由M和Mn以外的至少一种金属元素构成, 例如包含选自由Co、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Cr、Zr和Sn组成的组中的一种或两种以上的元素。另外, 式中的x、y、z的值为 $1 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $1.5 < z < 3$ 的范围。其中, $Li_{1.2}Mn_{0.5}Co_{0.14}Ni_{0.14}O_2$ 这样的以 Li_2MnO_3 为基础并固溶有 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 的含锰固溶体材料能够提供具有高密度碱金属离子二次电池, 从这方面出发是优选的。

[0144] 另外, 若正极活性物质中包含磷酸锂, 则连续充电特性提高, 因而优选。磷酸锂的使用没有限制, 优选将上述正极活性物质与磷酸锂混合使用。所使用的磷酸锂的量相对于上述正极活性物质与磷酸锂的合计下限优选为0.1质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上, 上限优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0145] 作为上述导电性高分子, 可以举出p-掺杂型的导电性高分子、n-掺杂型的导电性高分子。作为导电性高分子, 可以举出聚乙炔系、聚亚苯基系、杂环聚合物、离子性聚合物、梯状和网状聚合物等。

[0146] 另外, 也可以在上述正极活性物质的表面附着与其不同组成的物质, 使用由此得到的正极活性物质。作为表面附着物质, 可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锶、氧化铍等氧化物; 硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐; 碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐; 碳; 等等。

[0147] 这些表面附着物质例如可以通过下述方法附着于正极活性物质表面: 溶解或悬浮于溶剂中, 浸渗或添加到该正极活性物质后进行干燥的方法; 将表面附着物质前体溶解或悬浮于溶剂中, 浸渗添加到该正极活性物质中, 之后通过加热等使其反应的方法; 添加到正

极活性物质前体中同时进行烧制的方法;等等。需要说明的是,在使碳附着的情况下,也可以采用使碳质例如以活性炭等形式之后以机械方式附着的方法。

[0148] 作为表面附着物质的量,相对于上述正极活性物质,以质量计作为下限优选为0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上;作为上限优选为20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下,以这样的量进行使用。利用表面附着物质能够抑制在正极活性物质表面的固体电解质的氧化反应,能够提高电池寿命。在其附着量过少的情况下,无法充分表现出其效果;在其附着量过多的情况下,会阻碍锂离子的出入,因此电阻可能会增加。

[0149] 正极活性物质的颗粒的形状可以举出以往所使用的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等。另外,一次颗粒也可以凝聚而形成二次颗粒。

[0150] 正极活性物质的振实密度优选为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。若该正极活性物质的振实密度小于上述下限,则在正极活性物质层形成时所需要的分散介质质量增加,同时导电材料或粘结剂的需要量增加,有时正极活性物质层中的正极活性物质的填充率会受到限制、电池容量会受到限制。通过使用振实密度高的复合氧化物粉体,能够形成高密度的正极活性物质层。振实密度通常越大越好,没有特别的上限,但是若过大则正极活性物质层内的以固体电解质为介质的锂离子的扩散成为控速,有时负荷特性容易降低,因此上限优选为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0151] 需要说明的是,本公开中,关于振实密度,将5~10g正极活性物质粉体装入10ml的玻璃制量筒中,作为以约20mm冲程振荡200次时的粉体填充密度(振实密度) g/cm^3 求出。

[0152] 正极活性物质的颗粒的中值径 d_{50} (一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下为二次粒径)优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $27\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $22\mu\text{m}$ 以下。若小于上述下限,则可能得不到高振实密度产品;若超过上限,则颗粒内的锂的扩散花费时间,因此会引起电池性能的降低,或者在电池的正极制作也即将活性物质和导电材料、粘结剂等利用溶剂制成浆料并以薄膜状进行涂布时,有时会产生条纹等问题。此处,通过将两种以上的具有不同中值径 d_{50} 的上述正极活性物质混合,还可以进一步提高正极制作时的填充性。

[0153] 需要说明的是,本公开中,中值径 d_{50} 利用公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定。在使用HORIBA公司制造的LA-920作为粒度分布计时,作为测定时使用的分散介质,使用0.1质量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声波分散后将测定折射率设为1.24来进行测定。

[0154] 在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,作为上述正极活性物质的平均一次粒径,优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,上限优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。若超过上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,对粉体填充性造成不良影响,或者比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性有时会提高。相反地,若小于上述下限,通常有时会因结晶不发达而产生充放电的可逆性差等问题。

[0155] 需要说明的是,本公开中,上述正极活性物质的平均一次粒径通过使用了扫描电

子显微镜 (SEM) 的观察进行测定。具体而言,在倍率为10000倍的照片中,对任意50个一次颗粒求出相对于水平方向的直线的一次颗粒的左右交界线所产生的切片的最长值,取平均值,由此求出平均一次粒径。

[0156] 正极活性物质的BET比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,上限优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低;若BET比表面积大于该范围,则振实密度难以提高,正极活性物质层形成时的涂布性有时容易产生问题。

[0157] 需要说明的是,本公开中,BET比表面积如下定义:使用表面积计(例如大仓理研公司制造的全自动表面积测定装置),在氮气流通下于 150°C 对试样进行30分钟预干燥,之后使用精确地调整至氮相对于大气压的相对压力值为0.3的氮氦混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附BET单点法进行测定,用所得到的值定义BET比表面积。

[0158] 本公开的二次电池在用作混合动力汽车用或分散电源用的大型锂离子二次电池的情况下,由于要求高输出,因此上述正极活性物质的颗粒优选以二次颗粒为主体。

[0159] 上述正极活性物质的颗粒优选二次颗粒的平均粒径为 $40\mu\text{m}$ 以下,并且包含0.5体积%~7.0体积%的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒。通过含有平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒,与固体电解质的接触面积变大,能够进一步加速全固态二次电池用片与固体电解质之间的锂离子扩散,其结果,能够提高电池的输出性能。

[0160] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法的常见方法。特别是为了制作球状或椭圆球状的活性物质而考虑了各种方法,例如可以举出下述方法等:将过渡金属的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,在搅拌下调节pH,制作球状的前体并回收,根据需要对其进行干燥,之后加入 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源并在高温下烧制而得到活性物质。

[0161] 为了制造正极,可以单独使用上述正极活性物质,也可以将不同组成的2种以上以任意的组合或比例进行合用。作为此时的优选组合,可以举出 LiCoO_2 与 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等三元系的组合、 LiCoO_2 与 LiMn_2O_4 或该Mn的一部分被其他过渡金属等置换的物质的组合、或者 LiFePO_4 与 LiCoO_2 或该Co的一部分被其他过渡金属等置换的物质的组合。

[0162] 正极活性物质的含量优选为40质量%以上、更优选为50质量%以上、特别优选为60质量%以上。另外,上限优选为94.8质量%以下、更优选为90.5质量%以下、特别优选为87.5质量%以下。若正极合剂中的正极活性物质的含量低,则电容量有时不充分。相反,若含量过高,则正极的电子/离子传导、强度有时不足。

[0163] 作为上述负极活性物质没有特别限定,可以举出例如选自锂金属、人造石墨、石墨碳纤维、树脂烧制碳、热分解气相生长碳、焦炭、中间相碳微球(MCMB)、糠醇树脂烧制碳、多并苯、沥青基碳纤维、气相生长碳纤维、天然石墨和难石墨化性碳等包含碳质材料的物质、硅和硅合金等含硅化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等中的任一种或两种以上的混合物等。其中,可以特别优选使用至少一部分包含碳质材料的物质或含硅化合物。

[0164] 上述负极活性物质的含量优选为40质量%以上、更优选为50质量%以上、特别优选为60质量%以上。另外,上限优选为94.8质量%以下、更优选为90.5质量%以下、特别优选为87.5质量%以下。若负极合剂中的负极活性物质的含量低,则电容有时变得不充分。相反,若含量过高,则负极的电子/离子传导、强度有时不足。

[0165] (导电助剂)

[0166] 作为上述导电助剂,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例,可以举出铜、镍等金属材料、天然石墨、人造石墨等石墨(石墨)、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑等炭黑、针状焦炭、碳纳米管、富勒烯、VGCF等无定形碳等碳材料等。需要说明的是,它们可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0167] 在使用导电助剂的情况下,导电助剂在电极活性物质层中按照通常含有0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、并且通常含有50质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为15质量%以下的方式使用。若含量低于该范围,则导电性有时不充分。相反,若含量高于该范围,则电池容量有时降低。

[0168] (其他成分)

[0169] 二次电池用合剂片可以进一步包含热塑性树脂。

[0170] 作为热塑性树脂,可以举出偏二氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氧乙烯等。可以单独使用1种,也可以以任意组合和比例合用2种以上。

[0171] 热塑性树脂相对于电极活性物质的比例通常为0.01质量%以上、优选为0.05质量%以上、更优选为0.10质量%以上,并且通常为3.0质量%以下、优选为2.5质量%以下、更优选为2.0质量%以下的范围。通过添加热塑性树脂,能够提高电极的机械强度。若超过该范围,则活性物质在合剂中所占的比例降低,有时会产生电池的容量降低的问题或活性物质间的电阻增大的问题。

[0172] 本公开的二次电池用合剂片中,关于粘结剂的含量,作为二次电池用合剂片中的粘结剂的比例,通常为0.2质量%以上、优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,并且通常为10质量%以下、优选为6.0质量%以下、进一步优选为4质量%以下、更进一步优选为1.7质量%以下、最优选为1.0质量%以下。若粘结剂的比例过低,则无法在二次电池用合剂片内充分保持活性物质,二次电池用合剂片的机械强度不足,有时会使循环特性等电池性能变差。另一方面,若粘结剂的比例过高,则有时会导致电池容量、导电性的降低。

[0173] (制造方法)

[0174] 本公开的二次电池用合剂片的制造方法优选使用将上述各成分混合而得到的原料组合物,将其片化。在片化中,为了省去干燥工序,优选通过减少或完全不使用液体介质的用量、不制备浆料而对作为粉体的原料组合物施加剪切应力来进行的方法。另外,为了减轻装置的负荷,也可以少量添加溶剂作为润滑剂。溶剂优选有机溶剂,作为含有溶剂量,相对于原料组合物优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0175] 本公开的二次电池用合剂片的制造方法没有限定,以下示出具体的制造方法的一例。

[0176] 本公开的二次电池用合剂片可以通过具有下述工序的二次电池用合剂片的制造方法得到:

[0177] 工序(1),一边混合包含氧化物系固体电解质和粘结剂的原料组合物,一边赋予剪切力;

[0178] 工序(2),将通过上述工序(1)得到的二次电池用合剂成型为块状;和

[0179] 工序(3),将通过上述工序(2)得到的块状的二次电池用合剂压延成片状。

[0180] 在上述工序(1)中一边混合原料组合物一边赋予剪切力的阶段,所得到的二次电

池用合剂以氧化物系固体电解质、粘结剂等仅仅简单混合而无固定形状的状态存在。作为具体的混合方法,可以举出使用W型混合机、V型混合机、鼓型混合机、带式混合机、圆锥螺杆型混合机、单螺杆混炼机、双螺杆混炼机、混磨机、搅拌混合器、行星式混合机、亨舍尔混合机、高速混合机等进行混合的方法。

[0181] 上述工序(1)中,混合条件只要适当设定转速和混合时间即可。例如,转速适宜为15000rpm以下。优选为10rpm以上、更优选为1000rpm以上、进一步优选为3000rpm以上,并且优选为12000rpm以下、更优选为11000rpm以下、进一步优选为10000rpm的范围。若低于上述范围,则混合耗费时间,会对生产率产生影响。另外,若超过上述范围,则原纤化过度进行,有可能成为强度差的合剂片。

[0182] 上述工序(1)中,优选在30°C以上进行,更优选60°C以上。

[0183] 另外,优选在上述工序(1)之前包括混合原料组合物而使粘结剂分散的工序(A)。在上述工序(A)中,优选以尽可能小的剪切力进行混合。

[0184] 上述工序(A)中,混合条件只要适当设定转速和混合时间即可。例如,转速适宜为500rpm以下。优选为20rpm以上、更优选为30rpm以上、进一步优选为40rpm以上,并且优选为400rpm以下、更优选为300rpm以下、进一步优选为200rpm的范围。

[0185] 上述工序(A)中,优选在19°C以下的混合温度下进行。

[0186] 通过采取这样的温度范围,能够以更短的时间加工成所期望的片状。

[0187] PTFE在约19°C和约30°C下具有两个转变温度。小于19°C时,PTFE能够在维持形状的状态下容易地混合。但是,若超过19°C,则PTFE颗粒的结构变松,对机械剪切变得更敏感。在超过30°C的温度下,发生更高度的原纤化。

[0188] 如上所述,上述原料组合物优选实质上不含有液体介质,优选为粉体。在作为粉体的原料组合物中,液体介质的含量优选为1质量%以下。

[0189] 因此,使用PTFE树脂作为原纤性树脂的情况下,上述工序(A)优选在19°C以下、优选0°C~19°C的温度下实施。

[0190] 即,在这样的工序(A)中,优选在不发生原纤化的情况下进行混合而均质化。然后,优选通过之后的工序(1)~(5)进行原纤化。

[0191] 上述工序(2)中,成型为块状是指将二次电池用合剂制成1个块。

[0192] 作为成型为块状的具体方法,可以举出挤出成型、模压成型等。

[0193] 另外,所谓“块状”,并不是特别特定形状,只要是成为1个块状的状态即可,包括条状、片状、球状、立方体状等形态。上述块的尺寸优选其截面的直径或最小一边为10000 μm 以上。更优选为20000 μm 以上。

[0194] 作为上述工序(3)中的具体压延方法,可以举出利用辊压机、平板压力机、压延辊机等进行压延的方法。

[0195] 另外,在工序(3)之后也优选具有工序(4):对所得到的压延片施加更大的载荷,压延成更薄的片状。也优选重复工序(4)。这样,不是使压延片一次变薄,而是分阶段一点一点地进行压延,由此柔软性更加良好。

[0196] 作为工序(4)的次数,优选2次以上10次以下、更优选3次以上9次以下。

[0197] 作为具体的压延方法,可以举出例如下述方法等:使2个或2个以上的辊旋转,在其间通过压延片,由此加工成更薄的片状。

[0198] 另外,从调整原纤维直径的方面出发,在工序(3)或工序(4)之后也优选具有工序(5):将压延片粗碎后再次成型为块状,压延成片状。也优选重复工序(5)。作为工序(5)的次数,优选1次以上12次以下、更优选2次以上11次以下。

[0199] 在工序(5)中,作为将压延片粗碎并成型为块状的具体方法,可以举出折叠压延片的方法、或者成型为棒或薄膜片状的方法、芯片化的方法等。本公开中,“粗碎”是指为了在下一工序中压延成片状,使工序(3)或工序(4)中得到的压延片的形态变化为其他形态,也包括单纯地折叠压延片的情况。

[0200] 另外,可以在工序(5)之后进行工序(4),也可以反复进行。

[0201] 另外,也可以在工序(2)或者(3)、(4)、(5)中进行单轴拉伸或双轴拉伸。

[0202] 另外,也可以根据工序(5)中的粗碎程度来调整原纤维直径(中央值)。

[0203] 工序(2)~(5)优选在30°C以上进行,更优选60°C以上。

[0204] 上述工序(3)、(4)或(5)中,压延率优选为10%以上、进一步优选为20%以上,并且优选为80%以下、更优选为65%以下、进一步优选为50%以下的范围。若小于上述范围,则随着压延次数的增大而耗费时间,对生产率产生影响。另外,若超过上述范围,则原纤化过度进行,有可能成为强度和柔软性差的合剂片。

[0205] 需要说明的是,此处所说的压延率是指试样的加工后的厚度相对于压延加工前的厚度的减少率。压延前的试样可以为块状的合剂,也可以为片状的合剂。试样的厚度是指压延时施加载荷的方向的厚度。

[0206] 如上所述,PTFE粉末通过施加剪切力而原纤化。而且,为了具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构,过度的剪切应力会过度促进原纤化,有时会损害柔软性。另外,在强度方面,弱剪切应力有时不充分。因此,在混合时或压延时,通过在上述范围进行对适度的PTFE施加剪切应力来促进原纤化、压延合剂而延伸成片状的工序,能够具有原纤维直径(中央值)为100nm以下的纤维状结构。

[0207] 如上所述,本公开的二次电池用合剂片可以制成正极用片、负极用片中的任一种。此外,还可以制成固体电解质层用片。

[0208] 在制成正极用合剂片或负极用片的情况下,在上述二次电池用合剂片的制造中,将正极活性物质或负极活性物质与固体电解质和粘结剂一起混合即可。

[0209] 以下,对正极和负极进行说明。

[0210] (正极)

[0211] 本公开中,正极优选由集电体和上述正极用片构成。

[0212] 作为正极用集电体的材质,可以举出:铝、钛、钽、不锈钢、镍等金属、或者其合金等金属材料;碳布、碳纸等碳材料。其中,优选金属材料、特别是铝或其合金。

[0213] 作为集电体的形状,在金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属板网、冲压金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些之中,优选金属箔。需要说明的是,金属箔可以适宜形成为网状。

[0214] 金属箔的厚度是任意的,通常为1 μ m以上、优选为3 μ m以上、更优选为5 μ m以上,并且通常为1mm以下、优选为100 μ m以下、更优选为50 μ m以下。若金属箔薄于该范围,则作为集电体所需要的强度有时不足。相反,若金属箔厚于该范围,则处理性有时受损。

[0215] 另外,从降低集电体与正极合剂片的电接触电阻的方面出发,也优选在集电体的

表面涂布有导电助剂。作为导电助剂,可以举出碳或金、铂、银等贵金属类。

[0216] 正极的制造根据常规方法即可。可以举出例如借由粘接剂将上述正极用片与集电体进行层积,并进行干燥的方法等。

[0217] 正极用片的密度优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,并且优选为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的范围。若超过该范围,则活性物质间的导电性降低,有时电池电阻增大而得不到高输出。若小于该范围,则硬而易破裂的活性物质的含量低,有时会成为容量低的电池。

[0218] 正极的厚度没有特别限定,从高容量且高输出的方面出发,减去集电体的厚度后的合剂片的厚度相对于集电体的单面作为下限优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $500\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $450\mu\text{m}$ 以下。

[0219] 另外,也可以使用在上述正极的表面附着有与其组成不同的物质的正极。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;碳;等等。

[0220] (负极)

[0221] 本公开中,负极优选由集电体和上述负极用片构成。

[0222] 作为负极用集电体的材质,可以举出铜、镍、钛、钽、不锈钢等金属、或者其合金等金属材料;碳布、碳纸等碳材料。其中,优选金属材料、特别优选铜、镍、或其合金。

[0223] 作为集电体的形状,在金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属板网、冲压金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些之中,优选金属箔。需要说明的是,金属箔可以适宜形成为网状。金属箔的厚度是任意的,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 1mm 以下、优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。若金属箔薄于该范围,则作为集电体所需要的强度有时不足。相反,若金属箔厚于该范围,则处理性有时受损。

[0224] 负极的制造根据常规方法即可。可以举出例如借由粘接剂将上述负极用片与集电体进行层积,并进行干燥的方法等。

[0225] 负极用片的密度优选为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,并且优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的范围。若超过该范围,则固体电解质向集电体与活性物质的界面附近的渗透性降低,特别是高电流密度下的充放电特性降低,有时得不到高输出。另外,若小于该范围,则活性物质间的导电性降低,有时电池电阻增大而得不到高输出。

[0226] 负极的厚度没有特别限定,从高容量且高输出的方面出发,减去集电体的金属箔厚度后的合剂片的厚度相对于集电体的单面作为下限优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $500\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $450\mu\text{m}$ 以下。

[0227] (固态二次电池)

[0228] 本公开还涉及一种使用了上述二次电池用合剂片的固态二次电池。

[0229] 作为固态二次电池,可以为全固态二次电池,也可以为组合了凝胶状的聚合物电解质和固体电解质的混合型固态二次电池。

[0230] 另外,固态二次电池优选为锂离子电池。

[0231] 本公开的固态二次电池为具备正极、负极、以及介于该正极与该负极之间的固体电解质层的固态二次电池,在正极、负极和固体电解质层含有作为上述本公开的二次电池用合剂片的正极用片、负极用片、或固体电解质层片。需要说明的是,本公开的固态二次电池可以在正极、负极和固体电解质层的一部分使用不是本公开的二次电池用合剂片的物质。

[0232] 本公开中,固态二次电池的层积结构具有:具备正极用片和正极集电体的正极;具备负极用片和负极集电体的负极;以及被上述正极和上述负极夹持的硫化物系固体电解质层。

[0233] 以下,对本公开的固态二次电池中使用的隔膜和电池壳进行详细说明。

[0234] (隔膜)

[0235] 本公开的固态二次电池可以在正极和负极之间具备隔膜。作为上述隔膜,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯等多孔膜;以及聚丙烯等树脂制的无纺布、玻璃纤维无纺布等无纺布等。

[0236] (电池设计)

[0237] 本公开的固态二次电池可以进一步具备电池壳。作为本公开中使用的电池壳的形状,只要能够收纳上述正极、负极、硫化物系固态电池用电解质层等就没有特别限定,具体而言,可以举出圆筒型、方型、纽扣型、层压型等。

[0238] 本公开的固态二次电池的制造方法例如可以通过首先将上述正极、固体电解质层片、负极依次层积并压制而制成固态二次电池。

[0239] 通过使用本公开的二次电池用合剂片,能够在体系内的水分少的状态下进行固态二次电池的制造,能够制成具有良好性能的固态二次电池,是适合的。

[0240] 实施例

[0241] 以下基于实施例具体说明本公开。

[0242] 在以下的实施例中,在没有特别提及的情况下,“份”、“%”分别表示“质量份”、“质量%”。

[0243] [制作例1]

[0244] 在从聚合开始起TFE被消耗367g(相对于TFE的总聚合量1032g为35.6质量%)的时刻,用TFE压入将作为自由基捕获剂的氢醌12.0mg溶解于水20ml中而得到的水溶液(浓度相对于水性介质为4.0ppm)。然后继续进行聚合,在TFE的聚合量从聚合开始起达到1000g的时刻停止TFE的供给,立即释放体系内的气体而达到常压,结束聚合反应,得到聚四氟乙烯水性分散体(固体成分31.2质量%)。将所得到的聚四氟乙烯水性分散体稀释至固体成分浓度为15%,在带搅拌机的容器内、在硝酸的存在下缓慢地搅拌,使聚四氟乙烯凝固。分离凝固的聚四氟乙烯,在160°C干燥18小时,得到粉末状的PTFE-1。

[0245] [制作例2]

[0246] 参考国际公开第2015-080291号的制作例3,制作粉末状的PTFE-2。

[0247] [制作例3]

[0248] 参考国际公开第2012/086710号的制作例1,制作粉末状的PTFE-3。

[0249] [制作例4]

[0250] 参考国际第2012-063622号的制备例1,制作粉末状的PTFE-4。

[0251] 将制作的PTFE的物性表示于表1。

[0252] [表1]

制作PTFE	标准比重	干燥后水分含量 (ppm)
PTFE-1	2.16	<250
PTFE-2	2.15	<250
PTFE-3	2.16	<250
PTFE-4	2.19	<250

[0254] (实施例1)

[0255] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS、 $0.714\text{Li}_2\text{S}-0.143\text{SnS}_2-0.143\text{P}_2\text{S}_5$) (平均粒径: $7\mu\text{m}$) 和粉末状PTFE-1,用高速混合机(500rpm、1分钟)进行混合。将容器冷却至 10°C 而进行搅拌。然后,用高速混合机(10000rpm、3分钟)进行搅拌,得到混合物。将容器加热至 60°C 来进行搅拌。

[0256] 固体成分以质量比计为固体电解质:粘结剂=98.5:1.5。

[0257] 需要说明的是,粉末状的PTFE-1用真空干燥机在 50°C 干燥1小时后使用。粉末状PTFE使用事先用网眼 $500\mu\text{m}$ 的不锈钢筛过筛而残留在筛上的PTFE。

[0258] 将所得到的混合物成型为块状,压延成片状。加热至 80°C 而进行压延。

[0259] 之后,将刚才得到的压延片对折而粗碎,再次成型为块状后,在平坦的板上用金属辊压延成片状,由此促进原纤化,将上述工序重复4次。然后,通过进一步压延,得到厚度 $500\mu\text{m}$ 的片状固体电解质层。进而,切出片状固体电解质层,投入压力机中进行压延。

[0260] 进而,反复施加5kN的载荷来调整厚度。以最终的固体电解质层的厚度成为 $120\mu\text{m}$ 的方式调整间隙。需要说明的是,上述操作在Ar手套箱内(露点约 -80°C)进行。

[0261] (实施例2)

[0262] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS) 和粉末状PTFE-2,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表2中记载的质量比。

[0263] (实施例3)

[0264] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS) 和粉末状PTFE-3,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表2中记载的质量比。

[0265] (实施例4)

[0266] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS) 和粉末状PTFE-4,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表2中记载的质量比。

[0267] (实施例5)

[0268] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl、 $0.625\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{LiCl}-0.125\text{P}_2\text{S}_5$) (平均粒径: $8\mu\text{m}$) 和粉末状PTFE-1,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表2中记载的质量比。

[0269] (实施例6)

[0270] 称量正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、硫化物系固体电解质LPSCl(平均粒径: $8\mu\text{m}$) 和粉末状PTFE-1,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表3中记载的质量比。

[0271] (实施例7)

[0272] 称量正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、硫化物系固体电解质LPSC1(平均粒径:8 μm)和粉末状PTFE-1,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表3中记载的质量比。

[0273] (实施例8)

[0274] 称量硫化物系固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS、Ampcera公司制造、平均粒径:18 μm)和粉末状PTFE-2,按照与实施例1同样的步骤进行片成型。组成比调整为表3中记载的质量比。

[0275] 各试验通过下述方法进行。

[0276] [含有水分量测定]

[0277] 粉末状的PTFE在真空干燥机中于50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1小时后使用。关于真空干燥后的PTFE的水分量,使用具有舟型水分气化装置的卡尔费休水分计(ADP-511/MKC-510N京都电子工业株式会社制造),利用水分气化装置加热至210 $^{\circ}\text{C}$,测定气化的水分。作为载气,以200mL/min的流量流通氮气,测定时间设为30分钟。另外,使用Chem-Aqua作为卡尔费休试剂。样品量设为1.5g。

[0278] [PTFE的原纤维直径(中央值)]

[0279] (1)使用扫描型电子显微镜(S-4800型日立制作所制造),拍摄片状固体电解质层的放大照片(7000倍),得到图像。

[0280] (2)在该图像上沿水平方向等间隔地画出2条线,将图像三等分。

[0281] (3)对于位于上方直线上的全部PTFE纤维,每条PTFE纤维测定3处的直径,将平均值作为该PTFE纤维的直径。测定的3处选择PTFE纤维与直线的交点、从交点分别向上下方错开0.5 μm 的部位。(不包括未纤维化的PTFE一次颗粒)。

[0282] (4)对于位于下方直线上的全部PTFE纤维进行上述(3)的操作。

[0283] (5)以第一张图像为起点向画面右方向移动1mm,再次进行拍摄,通过上述(3)和(4)测定PTFE纤维的直径。重复该操作,在测定的纤维数超过80根的时刻结束。

[0284] (6)将上述测定的全部PTFE纤维的直径的中央值作为原纤维直径的大小。

[0285] [离子传导率测定]

[0286] 通过下述方法测定电导率。

[0287] 在制作的固体电解质片的表面通过溅射制作金电极后,冲切成 $\Phi 10\text{mm}$ 。用不锈钢集电体夹持,进行密封,制成测定用电池。将该电池在80 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中静置12小时后,使用阻抗分析仪(Solartron公司制造1260型),以频率范围0.1Hz~8MHz进行交流阻抗测定,确定离子传导率。

[0288] [柔软性评价]

[0289] 将制作的固体电解质片切成长2cm、宽6cm,作为试验片。缠绕至直径4mm大小的圆棒上后,通过目视确认试验片,按照以下的基准进行评价。将未确认到损伤、裂纹的情况评价为○,将确认到裂纹的情况评价为×。

[0290] [强度测定]

[0291] 使用数字测力计(IMADA制造ZTS-20N),在100mm/分钟条件下,用4mm宽的长条状电极合剂试验片进行测定。夹头间距离设为30mm。给予位移至断裂为止,将测定结果的最大应力作为各样品的强度。试验进行5次,将平均值作为评价结果。

[0292] 将试验结果示于表2、表3。

[0293]

[表 2]

	粘结剂	电解质	固体电解质：粘结剂	原纤维直径 [nm]	离子传导率 [mS/cm]	柔软性	强度 [N/mm ²]
实施例 1	PTFE-1	LSPS	98.5: 1.5	48	2.1	○	0.33
实施例 2	PTFE-2	LSPS	99.2: 0.8	28	2.5	○	0.15
实施例 3	PTFE-3	LSPS	98.5: 1.5	31	1.9	○	0.24
实施例 4	PTFE-4	LSPS	98.5: 1.5	28	2.0	○	0.14
实施例 5	PTFE-1	LPSCI	98.5: 0.8	39	3.3	○	0.17

[0294]

[表 3]

	活性物质	粘结剂	电解质	活性物质： =85.2: 14: 0.8	固体电解质： =85.2: 14: 0.8	粘结剂	原纤维直径 [nm]	柔软性	强度 [N/mm ²]
实施例 6	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	PTFE-1	LPSCI	活性物质： =85.2: 14: 0.8	固体电解质： =85.2: 14: 0.8	粘结剂	42	○	0.30
实施例 7	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	PTFE-1	LPSCI	活性物质： =85.2: 14: 0.8	固体电解质： =85.2: 14: 0.8	粘结剂	49	○	0.36
实施例 8	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	PTFE-2	LGPS	活性物质： =75.1: 24: 0.9	固体电解质： =75.1: 24: 0.9	粘结剂	42	○	0.30

[0295] 根据表2、表3的结果, 实施例的片状固体电解质层的物性优异。

[0296] 接着, 在实施例8中制作的正极合剂片的表面通过溅射制作金电极后, 将实施例2中制作的固体电解质片与Li箔、绝缘片重叠, 以60kN的载荷进行3分钟单轴成型, 由此使其一体化, 以Φ10mm制作冲切半电池。将所制作的半电池收纳在扁平电池中, 在25°C的槽内放

置12小时。以0.1C(0.05C截止)进行充放电。

[0297] 进行8个循环的充放电,结果,将第3次循环设为100%时,第8次循环的容量维持率为98.4%。

[0298] 工业实用性

[0299] 本公开的二次电池用合剂和含有该二次电池用合剂的二次电池用合剂片可以用于固态二次电池的制造。