



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119487663 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202380051535.9
 (22) 申请日 2023.07.13
 (30) 优先权数据
 2022-114789 2022.07.19 JP
 2022-123709 2022.08.03 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2025.01.02
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2023/025832 2023.07.13
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02024/018982 JA 2024.01.25
 (71) 申请人 麦克赛尔株式会社
 地址 日本
 (72) 发明人 关谷智仁 山口浩司 古川一挥
 大塚拓海 佐藤优太 西村政辉
 松冈尚辉 增田俊平 佐藤清司
 (74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
 专利代理师 陈彦 孔博

(51) Int.Cl.
 H01M 10/0562 (2006.01)
 H01G 9/08 (2006.01)
 H01G 11/06 (2006.01)
 H01G 11/70 (2006.01)
 H01M 4/13 (2006.01)
 H01M 4/66 (2006.01)
 H01M 4/80 (2006.01)
 H01M 10/0585 (2006.01)
 H01M 50/109 (2006.01)
 H01M 50/181 (2006.01)
 H01M 50/202 (2006.01)
 H01M 50/296 (2006.01)
 H01M 50/50 (2006.01)
 H01M 50/533 (2006.01)
 H01M 50/545 (2006.01)
 H01M 50/55 (2006.01)
 H01M 50/559 (2006.01)

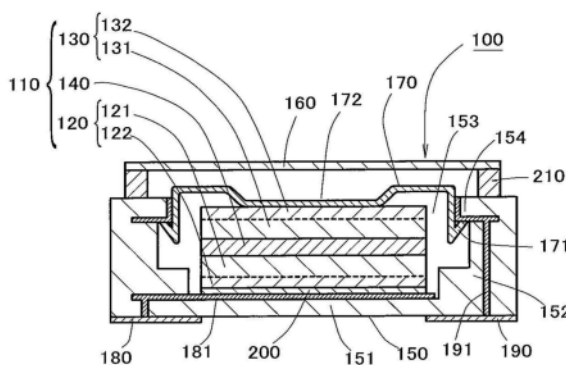
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称
 全固体电池

(57) 摘要

本发明提供集电结构中的电连接可靠性高的全固体电池。本发明的全固体电池与SDGs的目标3、7、11及12有关。本发明的全固体电池的特征在于，具备电极层叠体，该电极层叠体收纳于具有凹状容器和封口体的电池容器内，具有正极、负极和介于上述正极与上述负极之间的固体电解质层，正极和负极具有合剂层和配置于合剂层的表面的片状的多孔质金属基材，上述多孔质金属基材的包含上述合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于上述合剂层的表层部而与上述合剂层一体化，上述多孔质金属基材的另一端部在正极和负极的表面露出，在电极层叠体与封口体的内底面之间配置有弹性导电构件，上述弹性导电构件与凹状容器所具有的导电路径导通，并且

将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压。



1. 一种全固体电池,其具有电池容器和收纳于所述电池容器内的电极层叠体,其特征在于,

所述电池容器具有凹状容器和封口体,

所述凹状容器具备底面部、侧壁部和开口部,并且具有从内部通向外部的导电路径,

所述凹状容器的所述开口部被所述封口体覆盖,

所述电极层叠体具有正极、负极和介于所述正极与所述负极之间的固体电解质层,

所述正极具有正极合剂层和配置于所述正极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,

所述正极的多孔质金属基材的包含所述正极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于所述正极合剂层的表层部而与所述正极合剂层一体化,所述正极的多孔质金属基材的另一端部在所述正极的表面露出,

所述负极具有负极合剂层和配置于所述负极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,

所述负极的多孔质金属基材的包含所述负极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于所述负极合剂层的表层部而与所述负极合剂层一体化,所述负极的多孔质金属基材的另一端部在所述负极的表面露出,

在所述电极层叠体与所述封口体的内底面之间配置有弹性导电构件,

所述弹性导电构件与所述导电路径导通,并且将所述电极层叠体朝向所述凹状容器的内底面按压。

2. 根据权利要求1所述的全固体电池,其中,所述凹状容器具有支承所述弹性导电构件的支承部。

3. 根据权利要求2所述的全固体电池,其中,所述弹性导电构件具有卡止部,通过所述卡止部固定于所述凹状容器的所述支承部。

4. 根据权利要求1所述的全固体电池,其中,所述弹性导电构件是金属制的板。

5. 根据权利要求4所述的全固体电池,其中,

所述弹性导电构件包含:与所述电极层叠体相对的平面部、以及从所述平面部立起且将所述电极层叠体朝向所述凹状容器的内底面按压的弹簧部,

所述弹簧部具有弹簧片,所述弹簧片悬臂支承于所述平面部,且将所述电极层叠体朝向所述凹状容器的内底面按压。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的全固体电池,其中,在所述电极层叠体与所述凹状容器的内底面之间具有多孔质体金属层,所述多孔质体金属层与所述导电路径导通。

7. 根据权利要求6所述的全固体电池,其中,所述多孔质体金属层由发泡状金属多孔质体构成。

全固体电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电连接性优异的全固体电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电话、笔记本型个人计算机等便携式电子设备的发展、电动汽车的实用化等,需要小型、轻量且高容量、高能量密度的电池。

[0003] 目前,在能够满足该要求的锂电池、特别是锂离子电池中,正极活性物质中使用钴酸锂(LiCoO₂)、镍酸锂(LiNiO₂)等含锂复合氧化物,负极活性物质中使用石墨等,作为非水电解质使用包含有机溶剂和锂盐的有机电解液。

[0004] 而且,随着锂离子电池的应用设备的进一步发展,要求锂离子电池的进一步长寿命化、高容量化、高能量密度化,并且还要求长寿命化、高容量化、高能量密度化的锂离子电池的可靠性高。

[0005] 但是,锂离子电池中使用的有机电解液包含作为可燃性物质的有机溶剂,因此在电池发生短路等异常情况时,有机电解液有可能异常发热。另外,伴随着近年来的锂离子电池的高能量密度化和有机电解液中的有机溶剂量的增加倾向,进一步要求锂离子电池的可靠性。

[0006] 在以上那样的状况下,也研究了不使用有机溶剂的全固体型锂电池(全固体电池)。全固体型锂电池使用不使用有机溶剂的固体电解质的成型体来代替以往的有机溶剂系电解质,没有固体电解质的异常发热的担心,具备高可靠性。

[0007] 另外,全固体电池不仅具有高安全性,而且具有高可靠性和高耐环境性,并且寿命长,因此,期待作为在有助于社会发展的同时能够对安心、安全也持续作出贡献的免维护的电池。通过向社会提供全固体电池,能够对联合国制定的可持续发展目标(SDGs)的17个目标中的目标3(确保各年龄段人群的健康生活,促进福祉)、目标7(确保人人获得可负担、可靠和可持续的现代能源)、目标11(实现包容、安全、强韧(抗风险)和可持续的城市和人类住区)、以及目标12(确保可持续的生产消费方式)的实现做出贡献。

[0008] 然而,在全固体电池等电池中使用了各种外装体,例如在专利文献1中提出了一种电池用封装体,其具备:绝缘基板,其具有容纳发电元件的凹部且在底面具有两个外部电极;以及盖体,其堵塞上述凹部,在发电元件的上表面配置被认为作为集电体发挥功能的导电性片,并具有将上述导电性片与上述两个外部电极中的一者电连接的配线。

[0009] 并且,在专利文献1中记载了如下内容:使橡胶等弹性体(间隔件)介于盖体与导电性片之间,使间隔件的厚度比盖体与导电性片之间的间隔厚,由此,利用间隔件的弹性力将导电性片按压于发电元件所具有的电极上表面而进行导电连接。另外,还记载了使用能够热膨胀的丁基橡胶等作为间隔件,在密封外装体后使丁基橡胶等热膨胀而产生与上述同样的作用。

[0010] 但是,在上述中的使用橡胶等弹性体的方法中,在密封外装体时需要一边用盖体按压间隔件而减小间隔件的厚度一边进行密封,由此容易产生密封性的降低。另外,在使用

能够热膨胀的丁基橡胶的方法中,需要将丁基橡胶加热至能够热膨胀的高温(大约200°C),因此为了抑制活性物质、固体电解质的变质而良好地维持特性,不容易调整用于丁基橡胶的热膨胀的加热条件。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:国际公开第2022/030424

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 在全固体电池中,除了应用专利文献1中公开的电池用封装体那样的形态的外装体的情况以外,还要求开发提高配置在外装体内的集电体与电极的导电连接可靠性的技术。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供集电结构中的电连接可靠性高的全固体电池。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 本发明的全固体电池的特征在于,其具有电池容器和收纳于上述电池容器内的电极层叠体,上述电池容器具有凹状容器和封口体,上述凹状容器具备底面部、侧壁部和开口部,并且具有从内部通向外部的导电路径,上述凹状容器的上述开口部被上述封口体覆盖,上述电极层叠体具有正极、负极以及介于上述正极与上述负极之间的固体电解质层,上述正极具有正极合剂层和配置于上述正极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,上述正极的多孔质金属基材的包含上述正极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于上述正极合剂层的表层部而与上述正极合剂层一体化,上述正极的多孔质金属基材的另一端部在上述正极的表面露出,上述负极具有负极合剂层和配置于上述负极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,上述负极的多孔质金属基材的包含上述负极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于上述负极合剂层的表层部而与上述负极合剂层一体化,上述负极的多孔质金属基材的另一端部在上述负极的表面露出,在上述电极层叠体与上述封口体的内底面之间配置有弹性导电构件,上述弹性导电构件与上述导电路径导通,并且将上述电极层叠体朝向上述凹状容器的内底面按压。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,能够提供集电结构中的电连接的可靠性高的全固体电池。

附图说明

[0021] 图1是示意性地表示本发明的全固体电池的一例的截面图。

[0022] 图2是示意性地表示本发明的全固体电池的另一例的截面图。

[0023] 图3是示意性地表示图2所示的全固体电池所具有的弹性导电构件的立体图。

[0024] 图4是本发明的全固体电池的电极的一例的表面的扫描型电子显微镜照片。

具体实施方式

[0025] 图1中示出示意性地表示本发明的全固体电池的一例的纵截面图。图1所示的全固

体电池100具有具备正极120、负极130和介于它们之间的固体电解质层140的电极层叠体110,该电极层叠体110被封入由凹状容器150和封口体160形成的电池容器内而构成。

[0026] 构成电池容器的凹状容器150由底面部151和侧壁部152构成,是具有在图中上侧开口的开口部153的、截面为凹状形状。

[0027] 正极120具有正极合剂层121和多孔质金属基材122,该多孔质金属基材122的包括正极合剂层121侧的端部在内的整体埋设于正极合剂层121的表层部。即,存在多孔质金属基材122的整个部位相当于正极合剂层与多孔质金属基材共存的区域。进而,在正极120中,多孔质金属基材122的与正极合剂层121侧相反侧的端部(图1中下侧的端部)露出。需要说明的是,正极120中的虚线表示正极合剂层121中的、不共存多孔质金属基材的区域与正极合剂层和多孔质金属基材共存的区域的边界,相当于多孔质金属基材122的正极合剂层121侧的端部。

[0028] 负极130具有负极合剂层131和多孔质金属基材132,该多孔质金属基材132的包括负极合剂层131侧的端部在内的整体埋设于负极合剂层131的表层部。即,存在多孔质金属基材132的整个部位相当于负极合剂层与多孔质金属基材共存的区域。进而,在负极130中,多孔质金属基材132的与负极合剂层131侧相反侧的端部(图1中上侧的端部)露出。需要说明的是,负极130中的虚线表示负极合剂层131中的、不共存多孔质金属基材的区域与负极合剂层和多孔质金属基材共存的区域的边界,相当于多孔质金属基材132的负极合剂层131侧的端部。

[0029] 在凹状容器150的图中下侧设置有用于与使用全固体电池100的设备电连接的连接端子部180、190。并且,连接端子部180与从凹状容器150的内部通到外部的连接端子部180的导电路径181导电连接。导电路径181与收纳于凹状容器150的电极层叠体110的正极120导电连接,由此,电极层叠体110的正极120与连接端子部180导通。需要说明的是,在图1的全固体电池100中,多孔质体金属层200介于电极层叠体110的正极120与导电路径181之间,通过该多孔质体金属层200的作用,能够提高正极120与导电路径181之间的导电性,另外,能够抑制制作了多个全固体电池的情况下的各个电池的内部电阻产生偏差(详情后述)。

[0030] 另外,连接端子部190与从凹状容器150的内部通到外部的连接端子部190的导电路径191导电连接,该导电路径191配置在电极层叠体110的图中上部,经由与电极层叠体110的负极130接触的弹性导电构件170而与负极130导电连接。由此,电极层叠体110的负极130与连接端子部190导通。

[0031] 凹状容器150的侧壁部152具有支承弹性导电构件170的支承部154。在图1所示的全固体电池100中,支承部154是形成于侧壁部152的内周面的上端部并向径向伸出的伸出部,但用于保持全固体电池所具有的导电连接构件的支承部只要能够支承导电连接构件,则也可以是其他形状。

[0032] 弹性导电构件170例如由金属制的薄板构成,在其端部设置有与凹状容器150的支承部154对应的卡止部171。在图1所示的全固体电池100中,弹性导电构件170的卡止部171是卡止于支承部154的钩状的卡止片。更具体而言,卡止部171从弹性导电构件170的边缘朝向支承部154(向图的下方)延伸、且具有朝向支承部154的下表面折回的前端。

[0033] 导电路径191的端部在支承部154的侧面和下表面露出,通过该导电路径191与弹

性导电构件170的卡止部171直接接触,从而两者导电连接。由此,弹性导电构件170作为集电体发挥功能,成为将负极130与连接端子部190电连接的导电路径的一部分。

[0034] 在图1所示的全固体电池100中,在设置弹性导电构件170时,首先,在凹状容器150的内部收纳电极层叠体110后,在该电极层叠体110的上表面载置弹性导电构件170。然后,在将弹性导电构件170载置于电极层叠体110的上表面的状态下,使卡止部171的前端在电极层叠体110的轴向(图的上下方向)上位于电极层叠体110的上表面与支承部154的下表面之间。然后,一边将弹性导电构件170的卡止部171朝向凹状容器150的底面部151压入,一边使卡止部171的前端卡止于支承部154的下表面。此时,弹性导电构件170的卡止部171被向下方压入,因此弹性导电构件170(其凹部172)在与电极层叠体110接触的状态下向与电极层叠体110相反的方向弯曲。由此,弹性导电构件170通过其弹性力而朝向凹状容器150的底面部151按压电极层叠体110。即,弹性导电构件170作为板状弹簧发挥功能。通过弹性导电构件170的上述作用,弹性导电构件170与电极层叠体110(其负极130)的电连接、以及电极层叠体110(其正极120)与导电路径181的电连接(电极层叠体110与多孔质体金属层200的电连接、以及多孔质体金属层200与导电路径181的电连接)变得良好,因此全固体电池100中的各构件间的电连接可靠性提高。

[0035] 需要说明的是,弹性导电构件170具有与电极层叠体110的上表面接触的凹部172,凹部172的底面形成为平面状,以便能够以更大的面积按压电极层叠体110。弹性导电构件170具有将电极层叠体110朝向凹状容器150的内底面按压的作用,但通过使弹性导电构件170为具有平面状的凹部172的形状,能够将弹性导电构件170与电极层叠体110(其负极130)、以及电极层叠体110(其正极120)与导电路径181(电极层叠体110与多孔质体金属层200、以及多孔质体金属层200与导电路径181)分别以大的面积按压,能够以更大的面积进行它们之间的电连接,因此全固体电池100中的各构件间的电连接可靠性进一步提高。

[0036] 另外,图2中示出示意性地表示本发明的全固体电池的另一例的纵截面图。图2所示的全固体电池101具有弹性导电构件220。另外,在图3中示出示意性地表示图2所示的全固体电池101所具有的弹性导电构件220的立体图。弹性导电构件220例如由金属制的薄板构成,如图3所示,在俯视时为四边形状,但能够设为与全固体电池所具有的电极层叠体、凹状容器的俯视形状相应的形状。

[0037] 图2所示的全固体电池101的凹状容器150在其侧壁部152的上端部具有多个用于支承弹性导电构件220的支承部155。支承部155形成为向侧壁部152的内周面的周向伸出的伸出部。更具体而言,支承部155是在侧壁部152的内周面朝向径向外侧形成的多个凹陷的顶壁。并且,导电路径191的一部分在顶壁的下表面和侧面露出。支承部155至少形成与后述的弹性导电构件220的被支承部221的个数对应的个数。

[0038] 弹性导电构件220具有被支承部221和平面部222。在全固体电池101的电极层叠体110的俯视时位于径向外侧的部位,被支承部221与支承部155的位置对应地设置有多个。被支承部221是卡止于支承部155的顶壁的下表面的钩状的卡止片,从弹性导电构件220的边缘朝向支承部155(向图2的下方)延伸。另外,被支承部221具有朝向支承部155即顶壁的下表面折回的前端。被支承部221的前端与在支承部155的顶壁的下表面和侧面露出的导电路径191接触。由此,弹性导电构件220作为集电体发挥功能,成为将负极130与连接端子部190电连接的导电路径的一部分。

[0039] 弹性导电构件220支承于在凹状容器150的侧壁部152的内周面形成的支承部155,覆盖凹状容器150的开口的一部分。弹性导电构件220在俯视时的面积比凹状容器150的开口面积小。需要说明的是,即使弹性导电构件220中的钩状的卡止片未卡止于支承部155的顶壁的下表面,只要在钩状的卡止片压入到形成于侧壁部152的内周面的凹陷的状态下能够固定弹性导电构件220,则也视为弹性导电构件220卡止于凹状容器150的侧壁部152。

[0040] 如图2所示,弹性导电构件220具有从平面部222朝向电极层叠体110的负极130立起的弹簧部223,该弹簧部223与电极层叠体110的负极130(其多孔质金属基材132)的图中上表面接触,将电极层叠体110朝向凹状容器150的内底面按压。

[0041] 在具有弹簧部的弹性导电构件中,弹簧部的形状只要能够将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压即可,没有特别限制。图2和图3所示的弹性导电构件220所具有的弹簧部223是从平面部222朝向电极层叠体110的负极130倾斜的弹簧片(以下,有时将弹簧部223称为弹簧片223)。如图3所示,弹簧片223是将平面部222的一部分切成“コ”字型而形成的,悬臂支承于平面部222。即,图2和图3所示的弹性导电构件220中的弹簧片223是板簧。如果是这种形态的弹性导电构件220,则只要在平面部222的一部分形成弹簧片223即可,因此能够更容易地进行弹性导电构件的制造、以及全固体电池的制造。另外,通过将平面部222切口而形成弹簧片223,能够更容易地进行弹性导电构件的制造、以及全固体电池的制造。

[0042] 弹簧片223具有与平面部222的边界223a、以及通过与电极层叠体110的负极130接触而与负极130导通的前端部223b。并且,弹簧片223在边界223a处弯折,从边界223a朝向前端部223b向电极层叠体110侧倾斜。

[0043] 组装全固体电池101之前的弹性导电构件220中从平面部222的底面到前端部223b的高度(弹簧片223的高度)比组装全固体电池101之后的弹性导电构件220中从平面部222的底面到前端部223b的高度大。由此,能够通过弹簧片223的前端部223b按压电极层叠体110,能够维持弹性导电构件220与电极层叠体110的负极130的良好的电连接。

[0044] 另外,在弹性导电构件220中,通过由弹簧片形成弹簧部223,能够减小除了被支承部221以外的弹性导电构件220的厚度。例如,在组装全固体电池101之前,除了被支承部221以外的弹性导电构件220的厚度能够设为构成平面部222的板材的厚度与弹簧片223的高度之和。具体而言,可以将板材的厚度0.2mm与弹簧片的高度0.5mm加在一起,将除了被支承部221以外的弹性导电构件220的厚度设为0.7mm。

[0045] 另外,关于弹簧片223,可以将长度(从边界223a到前端部223b的长度)设为3mm等,将宽度(与所述长度方向垂直的方向的长度)设为1.5mm等。需要说明的是,在具有弹簧片的弹性导电构件中,也可以具有多个弹簧片。该情况下,出于防止共振等理由,包括弹簧片的宽度、长度等的形状也可以各不相同。除了被支承部221以外的弹性导电构件220的厚度优选为1.2mm以下,更优选为1mm以下,特别优选为0.8mm以下。另一方面,为了使弹簧部223良好地产生按压力,除了被支承部221以外的弹性导电构件220的厚度优选为0.3mm以上,更优选为0.4mm以上,特别优选为0.5mm以上。

[0046] 而且,弹性导电构件220的边缘、即被支承部221的位置能够在高度方向(弹性导电构件220的厚度方向)上自由地设定,因此即使在封口体160与弹性导电构件220之间形成了间隙的情况下,封口体160与弹簧片223的前端部223b的距离也不会变大。其结果,能够抑制封口体160与电极层叠体110之间的空隙变大,因此能够实现全固体电池101的高容量化。需

要说明的是,弹性导电构件220的厚度方向是指图2的上下方向(全固体电池101的高度方向),也可以说是与平面部222的底面正交的方向。

[0047] 包括被支承部221在内的弹性导电构件220整体的厚度可以根据凹状容器150的侧壁部152中自底面部151起的高度而适当设定。另外,被支承部221只要具有卡止于支承部155所需的高度即可。包括被支承部221在内的弹性导电构件220整体的厚度例如可以设为3mm以下,优选为2.7mm以下,更优选为2.5mm以下。

[0048] 在弹性导电构件220中,弹簧片223可以如上述那样将平面部222切口而形成,也可以在平面状的平面部222的底面另外进行熔敷等而安装弹簧片223。另外,也可以与平面部222分开地预先设置用于安装弹簧片223的基部,在基部安装弹簧片223而将整体作为弹簧部。即,弹簧片223可以从平面部222直接立起,也可以借由基部那样的其他元件而从平面部223立起。进而,弹簧片223也可以是弹簧片223的两端被平面部222支承以形成朝向电极层叠体110凸出的形状。

[0049] 在图2所示的全固体电池101中,在设置弹性导电构件220时,首先,在凹状容器150的内部收纳电极层叠体110后,载置于电极层叠体110的上表面。在将弹性导电构件220载置于电极层叠体110的上表面的状态下,使被支承部221的前端在电极层叠体110的轴向(图2的上下方向)上位于电极层叠体110的上表面与支承部155即顶壁的下表面之间。然后,一边将弹性导电构件220的被支承部221向凹状容器150的底面部151的方向压入,一边使被支承部221支承于支承部155。更具体而言,使被支承部221的前端卡止于支承部155即顶壁的下表面。由于被支承部221被向下方压入,因此弹性导电构件220的弹簧片223在与电极层叠体110接触的状态下被向与负极130相反的方向挤压。此时,弹簧片223通过其弹性力向凹状容器150的底面部151的方向按压电极层叠体110。由此,弹性导电构件220与电极层叠体110更稳定地接触,不会因振动等而发生位置偏移,能够维持良好的电连接。

[0050] 在图2所示的全固体电池101中,凹状容器150具有2个支承部155、155,但支承部155的数量也可以为3个以上。弹性导电构件220的被支承部221根据支承部155的个数形成即可。

[0051] 需要说明的是,作为将弹性导电构件220的边缘(被支承部221)固定于凹状容器150的侧壁部152的内周面的方法,还例示了将弹性导电构件220的边缘粘接于凹状容器150的侧壁部152的内周面的方法等。

[0052] 需要说明的是,如图1和图2所示,优选在弹性导电构件170、220与封口体160之间形成有间隙。即,优选弹性导电构件170、220与封口体160不接触。由此,即使弹性导电构件170、220因由发电元件构成的电极层叠体110的体积变化而被向封口体160侧挤压,也能够避免弹性导电构件170、220与封口体160的接触。

[0053] 在图1和图2所示的全固体电池中,以正极120位于凹状容器150的内底面侧、负极130位于封口体160侧(弹性导电构件侧)的方式配置电极层叠体110,但也可以以负极位于凹状容器的内底面侧、正极位于封口体侧(弹性导电构件侧)的方式配置电极层叠体,构成全固体电池。

[0054] 此外,全固体电池的正极具有正极合剂层和配置于正极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,正极的多孔质金属基材的包含正极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于正极合剂层的表层部而与正极合剂层一体化,且正极的多孔质金属基材的另一端部在正

极的表面露出。而且,全固体电池的负极具有负极合剂层和配置于负极合剂层的表面的片状的多孔质金属基材,负极的多孔质金属基材的包含负极合剂层侧的端部在内的至少一部分埋设于负极合剂层的表层部而与负极合剂层一体化,且负极的多孔质金属基材的另一端部在负极的表面露出。

[0055] 即,在全固体电池所具有的电极层叠体中,在正极中,作为集电体发挥功能的多孔质金属基材的从正极合剂层侧的端部(端面)起在厚度方向上的一定的范围埋设于正极合剂层中,在负极中,作为集电体发挥功能的多孔质金属基材的从负极合剂层侧的端部(端面)起在厚度方向上的一定的范围埋设于负极合剂层中。因此,在正极中,通过构成正极合剂层的正极合剂保持多孔质金属基材的空孔内的至少一部分,从而多孔质金属基材与正极合剂层一体化,在负极中,通过构成负极合剂层的负极合剂保持多孔质金属基材的空孔内的至少一部分,从而多孔质金属基材与负极合剂层一体化,由此,正极合剂层与集电体(多孔质金属基材)之间的电连接、以及负极合剂层与集电体(多孔质金属基材)之间的电连接变得非常良好。

[0056] 此外,在全固体电池的电极层叠体中,正极的多孔质金属基材中的与正极合剂层侧相反侧的端部(端面)在表面(正极的表面)露出,负极的多孔质金属基材中的与负极合剂层侧相反侧的端部(端面)在表面(负极的表面)露出。因此,如图1和图2所示,使用具有从内部通向外部的导电路径的电池容器构成全固体电池,使正极表面的多孔质金属基材和负极表面的多孔质金属基材分别与正极用导电路径(或与正极相邻配置的多孔质体金属层)和负极用导电路径(或与负极相邻配置的多孔质体金属层)接触,由此正极与导电路径(或与正极相邻配置的多孔质体金属层)之间的电连接、以及负极与导电路径(或与负极相邻配置的多孔质体金属层)之间的电连接也变得非常良好。

[0057] 在本发明的全固体电池中,通过构成电极层叠体的正极和负极中的上述各作用以及由弹性导电构件所带来的上述作用,能够提高集电结构中的电连接可靠性。

[0058] 以下,对全固体电池的详细情况进行说明。

[0059] <电极层叠体>

[0060] 电极层叠体具有正极、负极和介于它们之间的固体电解质层。

[0061] (正极)

[0062] 正极具有含有正极活性物质等的正极合剂层和作为集电体发挥功能的片状的多孔质金属基材。

[0063] 全固体电池为一次电池时的正极活性物质可以使用与以往已知的非水电解质一次电池等中使用的正极活性物质相同的物质。具体而言,可列举出例如二氧化锰、含锂锰氧化物(例如, LiMn_3O_6 、具有与二氧化锰相同的晶体结构(β 型、 γ 型、或 β 型和 γ 型混合存在的结构等)且Li的含量为3.5质量%以下、优选为2质量%以下、更优选为1.5质量%以下、特别优选为1质量%以下的复合氧化物等)、 $\text{Li}_a\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ($4/3 \leq a < 7/3$) 等含锂复合氧化物;钒氧化物;铌氧化物;钛氧化物;二硫化铁等硫化物;氟化石墨; Ag_2S 等银硫化物; NiO_2 等镍氧化物等。

[0064] 另外,全固体电池为二次电池的正极时的正极活性物质可以使用与以往已知的非水电解质二次电池等中使用的正极活性物质相同的物质。具体而言,可例示 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中,M为选自Li、Na、K、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Zr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Sb、In、

Nb、Ta、Mo、W、Y、Ru和Rh组成的组中的至少1种元素, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq r \leq 1$) 所表示的尖晶石型锂锰复合氧化物、 $\text{Li}_r\text{Mn}_{(1-s-t)}\text{Ni}_s\text{M}_t\text{O}_{(2-u)}\text{F}_v$ (其中, M为选自由Co、Mg、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr和W组成的组中的至少1种元素, $0 \leq r \leq 1.2, 0 < s < 0.5, 0 \leq t \leq 0.5, u+v < 1, -0.1 \leq u \leq 0.2, 0 \leq v \leq 0.1$) 所表示的层状化合物、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ (其中, M为选自由Al、Mg、Ti、V、Cr、Zr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb和Ba组成的组中的至少1种元素, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq r \leq 0.5$) 所表示的锂钴复合氧化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ (其中, M为选自由Al、Mg、Ti、Zr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb和Ba组成的组中的至少1种元素, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq r \leq 0.5$) 所表示的锂镍复合氧化物、 $\text{Li}_{1+s-x}\text{M}_{1-r}\text{N}_r\text{PO}_4\text{F}_s$ (其中, M为选自由Fe、Mn和Co组成的组中的至少1种元素, N为选自由Al、Mg、Ti、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb、V和Ba组成的组中的至少1种元素, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq r \leq 0.5, 0 \leq s \leq 1$) 所表示的橄榄石型复合氧化物、 $\text{Li}_{2-x}\text{M}_{1-r}\text{N}_r\text{P}_2\text{O}_7$ (其中, M为选自由Fe、Mn和Co组成的组中的至少1种元素, N为选自由Al、Mg、Ti、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb、V和Ba组成的组中的至少1种元素, $0 \leq x \leq 2, 0 \leq r \leq 0.5$) 所表示的焦磷酸化合物等, 可以仅使用它们中的1种, 也可以并用2种以上。

[0065] 在全固体电池为二次电池的情况下, 正极活性物质的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上, 更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上, 另外, 优选为 $10\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $8\mu\text{m}$ 以下。另外, 正极活性物质可以是一次粒子, 也可以是一次粒子凝聚而成的二次粒子。如果使用平均粒径为上述范围的正极活性物质, 则与正极中所含的固体电解质的界面增多, 因此电池的输出特性进一步提高。

[0066] 本说明书中所说的各种粒子(正极活性物质、固体电解质等)的平均粒径是指, 使用粒度分布测定装置(日机装株式会社制Microtrac粒度分布测定装置“HRA9320”等), 从粒度小的粒子起求出积分体积时的体积基准的累计分率中50%直径的值(D_{50})。

[0067] 在全固体电池为二次电池的情况下, 正极活性物质优选在其表面具有用于抑制与正极所含的固体电解质反应的反应抑制层。

[0068] 在正极合剂层内, 若正极活性物质与固体电解质直接接触, 则固体电解质发生氧化而形成电阻层, 正极合剂层内的离子传导性有可能降低。通过在正极活性物质的表面设置抑制与固体电解质反应的反应抑制层, 防止正极活性物质与固体电解质的直接接触, 从而能够抑制由固体电解质的氧化导致的正极合剂层内的离子传导性的降低。

[0069] 反应抑制层只要由具有离子传导性且能够抑制正极活性物质与固体电解质反应的材料构成即可。作为能够构成反应抑制层的材料, 例如可举出包含Li以及选自由Nb、P、B、Si、Ge、Ti和Zr组成的组中的至少1种元素的氧化物, 更具体而言, 可举出 LiNbO_3 等含Nb氧化物、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiTiO_3 、 LiZrO_3 、 Li_2WO_4 等。反应抑制层可以仅含有这些氧化物中的1种, 另外, 也可以含有2种以上, 进而, 这些氧化物中的多种也可以形成复合化合物。这些氧化物中, 优选使用含Nb氧化物, 更优选使用 LiNbO_3 。

[0070] 反应抑制层优选相对于正极活性物质100质量份以0.1~1.0质量份存在于表面。若为该范围, 则能够良好地抑制正极活性物质与固体电解质的反应。

[0071] 作为在正极活性物质的表面形成反应抑制层的方法, 可举出溶胶凝胶法、机械融合法、CVD法、PVD法、ALD法等。

[0072] 从进一步增大全固体电池的能量密度的观点出发, 正极合剂中的正极活性物质的含量优选为60~85质量%。

[0073] 正极合剂中可以含有导电助剂。作为其具体例, 可举出石墨(天然石墨、人造石

墨)、石墨烯、炭黑、碳纳米纤维、碳纳米管等碳材料等。需要说明的是,例如在活性物质使用 Ag_2S 的情况下,在放电反应时生成具有导电性的 Ag ,因此也可以不含有导电助剂。在正极合剂中含有导电助剂的情况下,将正极活性物质的含量设为100质量份时,导电助剂的含量优选为1.0质量份以上,优选为7.0质量份以下,更优选为6.5质量份以下。

[0074] 另外,正极合剂中可以含有粘合剂。作为其具体例,可举出聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂等。需要说明的是,例如如正极合剂中含有硫化物系固体电解质的情况(详情后述)那样,在即使不使用粘合剂也能够在形成正极合剂层时确保良好的成型性的情况下,正极合剂中可以不含有粘合剂。

[0075] 在正极合剂中,在需要粘合剂的情况下,其含量优选为15质量%以下,另外,优选为0.5质量%以上。另一方面,在正极合剂中,在即使不需要粘合剂也能得到成型性的情况下,其含量优选为0.5质量%以下,更优选为0.3质量%以下,进一步优选为0质量%(即,不含粘合剂)。

[0076] 正极合剂中优选含有固体电解质。

[0077] 正极合剂中所含有的固体电解质只要具有锂离子传导性就没有特别限定,例如可以使用硫化物系固体电解质、氢化物系固体电解质、卤化物系固体电解质、氧化物系固体电解质等。

[0078] 作为硫化物系固体电解质,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系玻璃等的粒子,此外,还可以使用近年来作为锂离子传导性高的电解质而受到关注的thio-LISICON型固体电解质($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 等 $\text{Li}_{12-12a-b+c+6d-e}\text{M}^1_{3+a-b-c-d}\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{M}^4_d\text{M}^5_{12-e}\text{X}_e$ (其中, M^1 为Si、Ge或Sn, M^2 为P或V, M^3 为Al、Ga、Y或Sb, M^4 为Zn、Ca或Ba, M^5 为S、或者S和O,X为F、Cl、Br或I, $0\leq a<3$, $0\leq b+c+d\leq 3$, $0\leq e\leq 3$))、具有硫银锗矿型晶体结构的固体电解质。

[0079] 作为氢化物系固体电解质,例如可举出 LiBH_4 、 LiBH_4 与下述的碱金属化合物的固溶体(例如, LiBH_4 与碱金属化合物的摩尔比为1:1~20:1的固溶体)等。作为上述固溶体中的碱金属化合物,可举出选自由卤化锂(LiI 、 LiBr 、 LiF 、 LiCl 等)、卤化铷(RbI 、 RbBr 、 RbF 、 RbCl 等)、卤化铯(CsI 、 CsBr 、 CsF 、 CsCl 等)、锂酰胺、铷酰胺和铯酰胺组成的组中的至少1种。

[0080] 作为卤化物系固体电解质,例如举出单斜晶型 LiAlCl_4 、缺陷尖晶石型或层状结构的 LiInBr_4 、单斜晶型 $\text{Li}_{6-3m}\text{Y}_m\text{X}_6$ (其中, $0<m<2$ 且 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br)等,此外,例如可以使用国际公开第2020/070958、国际公开第2020/070955中记载的公知的物质。

[0081] 作为氧化物系固体电解质,例如可举出石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、NASICON型 $\text{Li}_{1+0}\text{Al}_{1+0}\text{Ti}_{2-0}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+p}\text{Al}_{1+p}\text{Ge}_{2-p}(\text{PO}_4)_3$ 、钙钛矿型 $\text{Li}_{3q}\text{La}_{2/3-q}\text{TiO}_3$ 等。

[0082] 这些固体电解质中,从锂离子传导性高的方面出发,优选为硫化物系固体电解质,更优选为包含Li和P的硫化物系固体电解质,从锂离子传导性更高、化学稳定性高的方面出发,进一步优选为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物系固体电解质。

[0083] 作为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物系固体电解质,例如特别优选为 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等下述组成通式(1)或下述组成通式(2)所表示的物质。

[0084] $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ (1)

[0085] 上述组成通式(1)中, $0.05\leq y\leq 0.9$, $-3.0x+1.8\leq y\leq -3.0x+5.7$ 。

[0086] $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{Cl}_b\text{Br}_c$ (2)

[0087] 上述组成通式(2)中, $a=b+c, 0 < a \leq 1.8, 0.1 \leq b/c \leq 10.0$ 。

[0088] 从降低晶界电阻的观点出发,固体电解质的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,另一方面,从在活性物质与固体电解质之间形成充分的接触界面的观点出发,优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0089] 从进一步提高正极内的离子传导性、进一步提高全固体电池的输出特性的观点出发,将正极活性物质的含量设为100质量份时,正极合剂中的固体电解质的含量优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上。但是,如果正极合剂中的固体电解质的量过多,则其他成分的量变少,由它们带来的效果有可能变小。因此,在将正极活性物质的含量设为100质量份时,正极合剂中的固体电解质的含量优选为65质量份以下,更优选为60质量份以下。

[0090] 正极中的片状的多孔质金属基材优选使用发泡状金属多孔质体。作为发泡状金属多孔质体的具体例,可举出住友电气工业株式会社的“Celmet (注册商标)”等。需要说明的是,这样的多孔质金属基材在用于正极(电极层叠体)之前的厚度通常大于上述的厚度(正极内的厚度)(例如,被压缩之前的厚度优选为 0.1mm 以上,更优选为 0.3mm 以上,特别优选为 0.5mm 以上,另一方面,优选为 3mm 以下,更优选为 2mm 以下,特别优选为 1.5mm 以下),在后述的电极层叠体的制造时,在厚度方向上被压缩,其厚度成为后述那样的值。

[0091] 为了在对多孔质金属基材和正极合剂进行加压的工序中,能够容易地向多孔质金属基材的空孔内填充正极合剂,并容易使多孔质金属基材与正极合剂层一体化,多孔质金属基材被压缩前的空孔率优选为80%以上,更优选为90%以上,特别优选为95%以上。另一方面,为了使基材的量在一定以上而提高导电性,空孔率优选为99.5%以下,更优选为99%以下,特别优选为98.5%以下。

[0092] 在正极中,从使多孔质金属基材与正极合剂层更可靠地一体化的观点出发,多孔质金属基材中的埋设于正极合剂层中的部分的厚度优选为多孔质金属基材的厚度(是多孔质金属基材整体的厚度,包括正极合剂层共存的部分的厚度。只要没有特别说明,关于多孔质金属基材的厚度,以下相同)中的10%以上,更优选为20%以上。

[0093] 另外,在正极中,为了降低与电池容器中的导电路径(或与正极相邻配置的多孔质体金属层)接触时的电阻,优选多孔质金属基材的与正极合剂层侧相反侧的端部不埋设在正极合剂层中,正极的端部(正极的表面)仅由多孔质金属基材构成。即,在后述的电极层叠体的制造时,多孔质金属基材在厚度方向上被压缩时,优选多孔质金属基材的端部的空孔被压碎而消失,成为仅多孔质金属基材在正极的表面露出的状态。但是,多孔质金属基材的端部的空孔的一部分也可以不被压碎,而成为在其中填充有正极合剂的状态,也可以在不对与导电路径(或与正极相邻配置的多孔质体金属层)的接触电阻造成大的影响的范围内,正极合剂的一部分与多孔质金属基材的端部一起在正极的表面露出。

[0094] 图4中示出正极的一例中的表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片。在图4所示的正极的表面,多孔质金属基材122的端部露出,但正极合剂121a的一部分也通过进入存在于多孔质金属基材的端部的空孔而在正极的表面露出。

[0095] 但是,在正极的表面露出的正极合剂的比例(面积比)越大,多孔质金属基材与电池容器的导电路径(或与正极相邻配置的多孔质体金属层)的接触电阻越大,因此露出的正极合剂的面积在正极表面中的比例优选在俯视时为50%以下,更优选为25%以下,进一步优选为15%以下,特别优选为10%以下。

[0096] 在正极中,在使多孔质金属基材的至少一部分埋设于正极合剂层时,从使多孔质金属基材与正极合剂层更可靠地一体化的观点出发,多孔质金属基材的厚度优选为正极合剂层整体的厚度(包括与多孔质金属基材共存的部分的厚度。只要没有特别说明,以下所说的“正极合剂层的厚度”是指在此所说的“正极合剂层整体的厚度”)的1%以上,更优选为2%以上,特别优选为3%以上。此外,从提高正极中的正极合剂层的填充性的观点出发,多孔质金属基材的厚度优选为正极合剂层的厚度的30%以下,更优选为20%以下,特别优选为10%以下。

[0097] 需要说明的是,在正极中,多孔质金属基材的厚度优选为10 μm 以上,更优选为20 μm 以上,特别优选为30 μm 以上,另一方面,优选为300 μm 以下,更优选为200 μm 以下,特别优选为100 μm 以下。此外,正极合剂层的厚度优选为0.2mm以上,更优选为0.5mm以上,特别优选为0.7mm以上,另一方面,优选为2mm以下,更优选为1.7mm以下,特别优选为1.5mm以下。

[0098] 本说明书中所说的多孔质金属基材的厚度、正极合剂层的厚度和后述的负极合剂层的厚度分别通过在利用SEM以倍率50~1000倍观察正极或负极的厚度方向的截面而得到的图像中能够确认多孔质金属基材的区域和能够确认正极合剂或负极合剂的区域的方向的宽度的最大值来求出。另外,多孔质金属基材中的埋设于正极合剂层内或负极合剂层内的部分的厚度通过能够确认上述多孔质金属基材的区域与能够确认上述正极合剂的区域或能够确认上述负极合剂的区域重叠的部分的厚度方向的宽度的最大值来求出(后述的实施例中的各值通过这些方法来求出)。

[0099] 另外,在正极的表面露出的正极合剂的比例(面积比)和在负极的表面露出的负极合剂的比例(面积比)通过在利用SEM以倍率50倍~200倍观察正极或负极的表面的图像中正极合剂或负极合剂露出的部分的面积的总和A与正极或负极整体的面积B之比(A/B)来求出(后述的实施例中的值通过该方法求出)。

[0100] (负极)

[0101] 负极具有含有负极活性物质等的负极合剂层和作为集电体发挥功能的片状的多孔质金属基材。

[0102] 作为负极活性物质,例如可举出石墨等碳材料、锂钛氧化物(钛酸锂等)、包含Si、Sn等元素的单质、化合物(氧化物等)及其合金等。另外,锂金属、锂合金(锂-铝合金、锂-铜合金等)也可以用作负极活性物质。

[0103] 从进一步增大电池的能量密度的观点出发,负极合剂中的负极活性物质的含量优选为40~80质量%。

[0104] 负极合剂中可以含有导电助剂。作为其具体例,可举出与作为可在正极合剂中含有的物质而在之前例示的导电助剂相同的物质等。在将负极活性物质的含量设为100质量份时,负极合剂中的导电助剂的含量优选为10~30质量份。

[0105] 另外,负极合剂中可以含有粘合剂。作为其具体例,可举出与作为可在正极合剂中含有的物质而在之前例示的粘合剂相同的物质等。需要说明的是,例如如负极合剂中含有硫化物系固体电解质的情况(后述)那样,在即使不使用粘合剂也能够形成负极合剂层时确保良好的成型性的情况下,负极合剂中可以不含有粘合剂。

[0106] 在负极合剂中,在需要粘合剂的情况下,其含量优选为15质量%以下,另外,优选为0.5质量%以上。另一方面,在负极合剂中,在即使不需要粘合剂也能得到成型性的情况

下,其含量优选为0.5质量%以下,更优选为0.3质量%以下,进一步优选为0质量%(即,不含粘合剂)。

[0107] 负极合剂中优选含有固体电解质。作为其具体例,可举出与作为可在正极合剂中含有的物质而在之前例示的固体电解质相同的物质等。在上述例示的固体电解质中,从锂离子传导性高、并且具有提高负极合剂的成型性的功能的方面出发,优选使用硫化物系固体电解质,更优选使用具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物系固体电解质,进一步优选使用上述组成通式(1)或上述组成通式(2)所表示的固体电解质。

[0108] 基于与正极合剂的情况相同的理由,负极合剂的固体电解质的平均粒径优选为0.1 μm 以上,更优选为0.2 μm 以上,另外,优选为10 μm 以下,更优选为5 μm 以下。

[0109] 从进一步提高负极内的离子传导性、进一步提高全固体电池的输出特性的观点出发,将负极活性物质的含量设为100质量份时,负极合剂中的固体电解质的含量优选为30质量份以上,更优选为35质量份以上。但是,如果负极合剂中的固体电解质的量过多,则其他成分的量变少,由它们带来的效果有可能变小。因此,将负极活性物质的含量设为100质量份时,负极合剂中的固体电解质的含量优选为130质量份以下,更优选为110质量份以下。

[0110] 负极中的片状的多孔质金属基材优选与正极同样地使用发泡状金属多孔质体。作为发泡状金属多孔质体的具体例,可举出住友电气工业株式会社的“Celmet(注册商标)”等。需要说明的是,这样的多孔质金属基材在用于负极(电极层叠体)之前的厚度通常大于上述的厚度(负极内的厚度)(例如,被压缩之前的厚度优选为0.1mm以上,更优选为0.3mm以上,特别优选为0.5mm以上,另一方面,优选为3mm以下,更优选为2mm以下,特别优选为1.5mm以下),在后述的电极层叠体的制造时,多孔质金属基材在厚度方向上被压缩,其厚度成为后述那样的值。

[0111] 为了在对多孔质金属基材和负极合剂进行加压的工序中,能够容易地向多孔质金属基材的空孔内填充负极合剂,并容易使多孔质金属基材和负极合剂层一体化,多孔质金属基材被压缩前的空孔率优选为80%以上,更优选为90%以上,特别优选为95%以上。另一方面,为了使基材的量为一以上而提高导电性,孔孔率优选为99.5%以下,更优选为99%以下,特别优选为98.5%以下。

[0112] 在负极中,从使多孔质金属基材与负极合剂层更可靠地一体化的观点出发,多孔质金属基材中的埋设于负极合剂层中的部分的厚度优选为多孔质金属基材的厚度(是多孔质金属基材整体的厚度,包括负极合剂层共存的部分的厚度。只要没有特别说明,关于多孔质金属基材的厚度,以下相同)中的10%以上,更优选为20%以上。

[0113] 另外,在负极中,为了降低与电池容器中的导电路径(或与负极相邻配置的多孔质体金属层)接触时的电阻,优选多孔质金属基材的与负极合剂层侧相反侧的端部不埋设于负极合剂层,负极的端部(负极的表面)仅由多孔质金属基材构成。即,在后述的电极层叠体的制造时,多孔质金属基材在厚度方向上被压缩时,优选多孔质金属基材的端部的空孔被压碎而消失,而成为仅多孔质金属基材在负极的表面露出的状态。但是,多孔质金属基材的端部的空孔的一部分也可以不被压碎,而成为在其中填充有负极合剂的状态,也可以在不对与导电路径(或与负极相邻配置的多孔质体金属层)的接触电阻造成大的影响的范围内,负极合剂的一部分与多孔质金属基材的端部一起在负极的表面露出。

[0114] 但是,在负极的表面露出的负极合剂的比例(面积比)越大,多孔质金属基材与电

池容器的导电路径(或与负极相邻配置的多孔质体金属层)的接触电阻越大,因此露出的负极合剂的面积在负极表面中的比例优选在俯视时为50%以下,更优选为25%以下,进一步优选为15%以下,特别优选为10%以下。

[0115] 在负极中,在使多孔质金属基材的至少一部分埋设于负极合剂层时,从使多孔质金属基材与负极合剂层更可靠地一体化的观点出发,多孔质金属基材的厚度优选为负极合剂层整体的厚度(包括与多孔质金属基材共存的部分的厚度。只要没有特别说明,以下所说的“负极合剂层的厚度”是指在此所说的“负极合剂层整体的厚度”)的1%以上,更优选为2%以上,特别优选为3%以上。此外,从提高负极中的负极合剂层的填充性的观点出发,多孔质金属基材的厚度优选为负极合剂层的厚度的30%以下,更优选为20%以下,特别优选为10%以下。

[0116] 需要说明的是,在负极中,多孔质金属基材的厚度优选为10 μm 以上,更优选为20 μm 以上,特别优选为30 μm 以上,另一方面,优选为300 μm 以下,更优选为200 μm 以下,特别优选为100 μm 以下。此外,负极合剂层的厚度优选为0.2mm以上,更优选为0.5mm以上,特别优选为0.7mm以上,另一方面,优选为2mm以下,更优选为1.7mm以下,特别优选为1.5mm以下。

[0117] (固体电解质层)

[0118] 在电极层叠体中,使固体电解质层介于正极与负极之间。作为构成固体电解质层的固体电解质的具体例,可举出与作为可在正极合剂中含有的物质而在之前例示的固体电解质相同的物质等。在上述例示的固体电解质中,从锂离子传导性高、并且具有提高成型性的功能的方面出发,优选使用硫化物系固体电解质,更优选使用具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物系固体电解质,进一步优选使用上述组成通式(1)或上述组成通式(2)所表示的固体电解质。

[0119] 固体电解质层可以具有树脂制的无纺布等多孔质体作为支撑体。

[0120] 固体电解质层的厚度优选为10~200 μm 。

[0121] (电极层叠体的制造方法)

[0122] 电极层叠体例如可以通过具有以下的第一工序~第三工序的制造方法来制造。

[0123] 在第一工序中,将电极合剂(正极合剂或负极合剂)投入模具进行加压成型。第一工序中的加压成型的面压例如优选为30MPa~500MPa。

[0124] 在接下来的第二工序中,在第一工序中加压成型的上述电极合剂上载置多孔质金属基材,在接下来的第三工序中对上述电极合剂和上述多孔质金属基材进行加压。通过该第三工序中的加压,使多孔质金属基材从电极合剂侧的端部埋设于电极合剂内,同时进一步压缩上述电极合剂,并且在厚度方向上压缩多孔质金属基材,使电极合剂层(正极合剂层或负极合剂层)与上述多孔质金属基材一体化,形成电极(正极或负极)。

[0125] 如上所述,在该第三工序中,在厚度方向上压缩多孔质金属基材,作为其压缩的程度,从使多孔质金属基材与电极合剂层更可靠的观点出发,优选使压缩后的多孔质金属基材的厚度为压缩前的厚度的30%以下,更优选为20%以下,特别优选为10%以下。此外,从在多孔质金属基材的空隙内保持一定以上的电极合剂,从而提高多孔质金属基材与电极合剂层的接合强度的观点出发,优选将第三工序中的压缩后的多孔质金属基材的厚度设为压缩前的厚度的1%以上,更优选设为2%以上。

[0126] 为了对电极合剂进行压缩成型而充分提高电极合剂层的密度,第三工序中的加压

时的面压例如优选为800MPa以上,更优选为1000MPa以上,特别优选为1200MPa以上。第三工序中的加压时的面压的上限值没有特别规定,但在一般的加压装置中,通常2000MPa左右为上限值。

[0127] 通过经过上述第一工序至上述第三工序,能够得到如下构成的电极(正极或负极):多孔质金属基材的包括电极合剂层侧的端部在内的至少一部分(从多孔质金属基材的端部起在厚度方向上的一定的范围)埋设于电极合剂层的表层部而与电极合剂层一体化,且多孔质金属基材的另一个端部在该电极的表面露出。

[0128] 需要说明的是,如果第三工序中加压时的面压变高,则在多孔质金属基材被压缩时也有可能产生裂纹,但即使在被切断而产生碎片的情况下,只要其端部在电极的表面露出,就能够有助于接触电阻的降低。

[0129] 可以经过上述的第一工序、第二工序和第三工序制作正极和负极,将它们配置在固体电解质层的两面,根据需要进行加压而形成电极层叠体。

[0130] 进而,在第一工序之前,设置将固体电解质投入模具进行加压成型的预备工序,在该预备工序中加压成型的固体电解质上载置电极合剂(正极合剂或负极合剂),然后依次实施第一工序、第二工序和第三工序,由此制造固体电解质层与电极(正极或负极)的一体化物,也可以将其用于电极层叠体。

[0131] 预备工序中的加压成型时的面压例如优选为30MPa~120MPa。

[0132] 另外,也可以从预备工序经过第一工序、第二工序和第三工序而在固体电解质层的单面形成正极和负极中的一个电极,在该固体电解质层的另一面进一步依次实施第一工序、第二工序和第三工序而形成另一个电极(负极或正极),由此制造电极层叠体。

[0133] <电池容器>

[0134] 全固体电池的电池容器(外装体)只要是如下结构即可,即,具有凹状容器和封口体,凹状容器具有从凹状容器的内部通向外部的导电路径,使上述电极层叠体的电极(正极和负极)的表面的上述多孔质金属基材与上述导电路径接触而能够使上述电极与上述导电路径导通的结构,例如可以使用图1和图2所示的形态的电池容器。在这样的电池容器中,凹状容器可以使用由陶瓷、树脂构成的容器。另外,封口体可以使用由陶瓷、树脂、金属(铁-镍合金、铁-镍-钴合金等铁基合金等)构成的封口体。

[0135] 在凹状容器中,连接端子部、将电极层叠体的电极与连接端子部连接的导电路径可以由锰、钴、镍、铜、钼、银、钇、钨、铂、金等金属、包含它们的合金构成。

[0136] 凹状容器与封口体可以通过粘接剂贴合而密封,除此以外,在使用金属制的封口体的情况下,如图1和图2所示,也可以预先在凹状容器150的侧壁部152的封口体160侧(图中的上侧)配置金属(铁-镍合金、铁-镍-钴合金等铁基合金等)制的密封圈210等,从而由金属构成侧壁部的封口体侧,通过将凹状容器和封口体焊接而进行密封。

[0137] 全固体电池的电池容器的俯视时的形状可以为圆形,也可以为四边形(正方形、长方形)等多边形。

[0138] <弹性导电构件>

[0139] 弹性导电构件只要是作为将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压的板簧发挥功能的形态,就没有特别限制。具体而言,例如可举出图1所示那样的弹性导电构件,其截面形状具有与凹状容器150的支承部154对应的形状的卡止部171和按压电极层叠体110的凹

部172;图2和图3所示那样的弹性导电构件,其形状具有与凹状容器150的支承部155对应的形状的被支承部221和具备弹簧部(弹簧片)223的平面部222等。

[0140] 弹性导电构件可以通过由镍、铁、铜、铬、钴、钛、铝以及它们的合金构成的板等形成。在上述例示中,构成弹性导电构件的金属优选为不锈钢板、对不锈钢板实施镀镍而得的金属等,为了容易发挥作为板簧的功能,更优选为SUS301-CSP、SUS304-CSP、SUS316-CSP、SUS420J2-CSP、SUS631-CSP、SUS632J1-CSP等弹簧用不锈钢。

[0141] 为了使对电极层叠体的按压力为一定以上,构成弹性导电构件的金属板的厚度优选为0.05mm以上,更优选为0.07mm以上,特别优选为0.1mm以上。另一方面,为了防止弹性导电构件变得过厚而电池容器内的收纳容积变大,并且,容易使弹性导电构件变形而能够容易地卡止于凹状容器的侧壁部,构成弹性导电构件的金属板的厚度优选为0.5mm以下,更优选为0.4mm以下,特别优选为0.3mm以下。

[0142] 另外,如图1所示,在弹性导电构件为具有按压电极层叠体的凹部的形态的情况下,从弹性导电构件在与电极层叠体的接触面能够更均匀地按压电极层叠体的观点出发,上述凹部的与电极层叠体接触的部分的面积优选为 $3 \sim 45\text{mm}^2$ 。上述凹部的深度优选为 $0.05 \sim 0.50\text{mm}$ 。

[0143] <多孔质体金属层>

[0144] 如上所述,优选在电极层叠体与电池容器的凹状容器的内底面之间配置多孔质体金属层,使多孔质体金属层与凹状容器所具有的导电路径导通。即,在配置有多孔质体金属层的情况下,电极层叠体中的凹状容器的内底面侧的电极(图1所示的全固体电池的情况下为正极110)与凹状容器所具有的导电路径(图1所示的全固体电池的情况下为导电路径181)经由多孔质体金属层(图1所示的全固体电池的情况下为多孔质体金属层200)而导通。

[0145] 多孔质体金属层由于具有空孔并且由金属制成,因此可以通过在厚度方向上施加力而容易地塑性变形。因此,在形成全固体电池时,通过将电极层叠体按压于多孔质体金属层(构成其的金属制的多孔质体)的方式插入外装体内,或者通过弹性导电构件的按压力将电极层叠体按压于多孔质体金属层(构成其的金属制的多孔质体),从而使多孔质体金属层压缩变形,能够使电极层叠体中的多孔质体金属层侧的电极与片状的多孔质金属基材的接触良好,另外,能够使制造多个全固体电池时的各个全固体电池中的多孔质体金属层与电极层叠体的导通程度均质化。在全固体电池中使用多孔质体金属层的情况下,通过这些作用,能够进一步降低内部电阻,并且降低各个内部电阻的偏差。

[0146] 多孔质体金属层只要由在全固体电池内不对全固体电池的特性造成不良影响的金属构成的多孔质体构成即可,但优选使用发泡状金属多孔质体(住友电气工业公司制“Celmet(注册商标)”等),这是因为使其塑性变形比较容易。

[0147] 关于全固体电池内的多孔质体金属层的厚度,从更良好地确保其作用的观点出发,优选为 $100\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以上。另外,对全固体电池内的多孔质体金属层的厚度的上限值没有特别限制,从抑制不参与电池容器内部的发电的成分的体积的观点考虑,优选为 $1500\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1000\mu\text{m}$ 以下。

[0148] 多孔质体金属层的厚度是在利用SEM以倍率 $50 \sim 1000$ 倍观察其厚度方向的截面的图像中,根据厚度方向的宽度的最大值而求出(后述的实施例中的各值是通过这些方法而求出的)。

[0149] 需要说明的是,如上所述,多孔质体金属层优选为将金属制的多孔质体在厚度方向上压缩而成的多孔质体,其厚度优选为用于构成多孔质体金属层的金属制的多孔质体(上述的发泡状金属多孔质体等)的厚度的90%以下,更优选为80%以下。因此,用于构成多孔质体金属层的金属制的多孔质体(上述的发泡状金属多孔质体等)的厚度优选为150~1000 μm 。

[0150] 另外,关于用于构成多孔质体金属层的金属制的多孔质体(上述的发泡状金属多孔质体等)的空孔率,从使由按压电极层叠体引起的塑性变形更容易、更良好地确保全固体电池的内部电阻的降低效果、其偏差的抑制效果的观点出发,优选为99.5%以下,更优选为99%以下,进一步优选为98.5%以下,从确保对于使用而言充分的强度的观点出发,优选为80%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。

[0151] 实施例

[0152] 以下,基于实施例对本发明进行详细叙述。但是,下述实施例并不限制本发明。

[0153] (实施例1)

[0154] 将平均粒径为2 μm 的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 负极活性物质)、平均粒径为0.7 μm 的硫化物系固体电解质($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)和石墨烯(导电助剂)以质量比成为50:41:9的比例混合,制备负极合剂。

[0155] 另外,将在表面形成有 LiNbO_3 被覆层的平均粒径为5 μm 的 LiCoO_2 (正极活性物质)、平均粒径为0.7 μm 的硫化物系固体电解质($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)和石墨烯以质量比成为65:30.7:4.3的比例混合,制备正极合剂。

[0156] 接着,将平均粒径为0.7 μm 的硫化物系固体电解质($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)的粉末放入粉末成型模具,使用压制机以70MPa的面压进行加压成型,形成固体电解质层的临时成型层。进而,在固体电解质层的临时成型层的上表面配置上述负极合剂,以50MPa的面压进行加压成型,在固体电解质层的临时成型层上进一步形成负极的临时成型层。

[0157] 接着,在固体电解质层的临时成型层上形成的负极的临时成型层上,载置将住友电气工业公司的镍制的发泡状金属多孔质体(镍制的“Celmet”(注册商标)切断成直径7.25mm而成的发泡状金属多孔质体(厚度:1.2mm,空孔率:98%)),以300MPa的面压进行加压成型,形成固体电解质层与负极的一体化物。

[0158] 进而,使上述模具上下翻转后,在模具内的固体电解质层的上表面(具有负极的面的相反侧)配置上述正极合剂,以50MPa的面压进行加压成型,在固体电解质层上形成正极的临时成型层。

[0159] 接着,在固体电解质层上形成的正极的临时成型层上,载置将与负极中使用的发泡状金属多孔质体相同的镍制的发泡状金属多孔质体切断而成的发泡状金属多孔质体,以1400MPa的面压进行加压成型,得到电极层叠体。

[0160] 在得到的电极层叠体中,负极的负极合剂层的厚度、多孔质金属基材的厚度、以及埋设于负极合剂层中的多孔质金属基材的部分的厚度分别为1400 μm 、60 μm (用于负极之前的多孔质金属基材的厚度的5%) and 60 μm (多孔质金属基材整体厚度的100%)。另外,在负极的表面露出的负极合剂的部分的面积比例为7%。

[0161] 另外,在得到的电极层叠体中,正极的正极合剂层的厚度、多孔质金属基材的厚度、以及埋设于正极合剂层中的多孔质金属基材的部分的厚度分别为800 μm 、60 μm (用于正

极之前的多孔质金属基材的厚度的5%)和60 μm (多孔质金属基材整体厚度的100%)。另外,在正极的表面露出的正极合剂的部分的面积比例为7%。

[0162] 在具有与图1所示结构同样的截面结构、由陶瓷构成、且在侧壁部的上部配置有由铁-镍-钴合金构成的密封圈的凹状容器(陶瓷的深度2.5mm)的内底面,放入将与正极和负极中使用的发泡状金属多孔质体相同的镍制的发泡状金属多孔质体切断成直径7.25mm而成的发泡状金属多孔质体,在其上以正极为下侧载置上述电极层叠体。进而,在电极层叠体的负极上,以凹部的底面与负极接触的方式配置由不锈钢制的板(厚度0.3mm)形成的、具有与图1所示形状同样的截面形状的弹性导电构件(凹部中的与电极层叠体的接触面的面积为10mm²),使该卡止部的前端卡止于凹状容器的支承部的下表面,弹性导电构件的凹部朝向凹状容器的内底面按压电极层叠体。然后,在凹状容器的密封圈上覆盖由铁-镍-钴合金板(厚度0.1mm)构成的封口体,将封口体与凹状容器(密封圈)焊接,由此将电池容器密封,得到全固体二次电池。在得到的全固体二次电池中,如上所述,弹性导电构件将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压,由此,电极层叠体按压由发泡状金属多孔质体构成的多孔质体金属层。此外,全固体二次电池中的多孔质体金属层的厚度为200 μm 。

[0163] (实施例2)

[0164] 变更负极合剂的量和正极合剂的量,使用负极合剂层的厚度为1120 μm 、正极合剂层的厚度为640 μm 的电极层叠体,除此以外,与实施例1同样地制作了全固体二次电池。此外,该全固体二次电池中的多孔质体金属层的厚度为600 μm 。

[0165] (比较例1)

[0166] 在电极层叠体中不使用由镍制的发泡状金属多孔质体构成的多孔质金属基材,除此以外,与实施例1同样地制作了全固体二次电池。该全固体二次电池中的多孔质体金属层的厚度为310 μm 。

[0167] (比较例2)

[0168] 将弹性导电构件变更为不具有凹部(即,不将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压)的不锈钢制的板,除此以外,与实施例1同样地制作了全固体二次电池。该全固体二次电池中的多孔质体金属层的厚度为400 μm 。

[0169] 对于如上所述制作的实施例、比较例的全固体二次电池,以4mA(实施例2为3.2mA)的电流值进行恒流充电直至电压成为2.6V,接着以2.6V的电压进行恒压充电直至电流值成为0.05mA(实施例2为0.04mA)后,以0.4mA(实施例2为0.32mA)的电流值进行恒流放电直至电压成为1.0V。然后,对于各电池,以施加电压10mV测定1kHz的内部电阻,结果如表1所示。

[0170] [表1]

	1kHz 的内部电阻 (Ω)
[0171] 实施例 1	13
实施例 2	12
比较例 1	31
比较例 2	34

[0172] 可知:与实施例1和实施例2的全固体二次电池的内部电阻的值相比,在电极层叠

体中不具有多孔质金属基材的比较例1的全固体二次电池、以及代替弹性导电构件而使用没有凹部的金属板且该金属板实质上未将电极层叠体朝向凹状容器的内底面按压的比较例2的全固体二次电池的内部电阻的值变大,集电性不充分。

[0173] 本发明在不脱离其主旨的范围内,也能够以上述以外的方式实施。本申请所公开的实施方式是一个例子,本发明并不限于这些实施方式。本发明的范围与上述说明书的记载相比,优先解释所附的权利要求书的记载,与权利要求书等同的范围内的全部变更包含在权利要求书中。

[0174] 产业上的可利用性

[0175] 本发明的全固体电池可以应用于与以往已知的一次电池、二次电池同样的用途,但由于具有固体电解质来代替有机电解液,因此耐热性优异,可以优选用于暴露于高温这样的用途。

[0176] 附图标记说明

[0177] 100、101全固体电池;110电极层叠体;120正极;121正极合剂层;121a正极合剂;122片状的多孔质金属基材;130负极;131负极合剂层;132片状的多孔质金属基材;140固体电解质层;150凹状容器;151底面部;152侧壁部;153开口部;154、155支承部;160封口体;170弹性导电构件;171卡止部;172凹部;180连接端子部;181导电路径;190连接端子部;191导电路径;200多孔质体金属层;210密封圈;220弹性导电构件;221被支承部;222平面部;223弹簧部(弹簧片);223a边界;223b前端部。

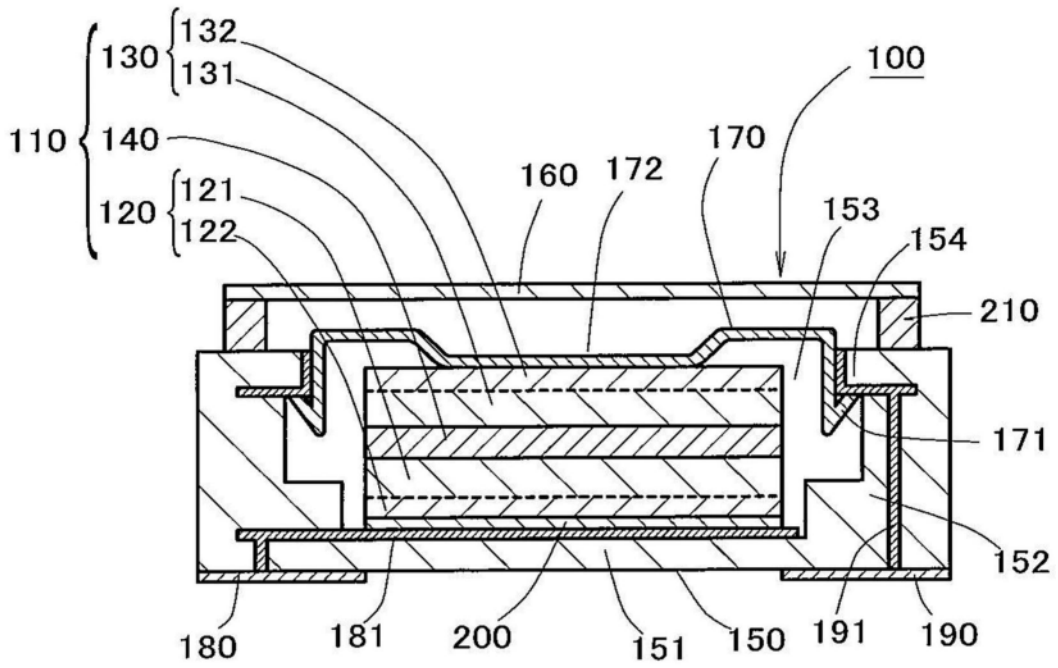


图1

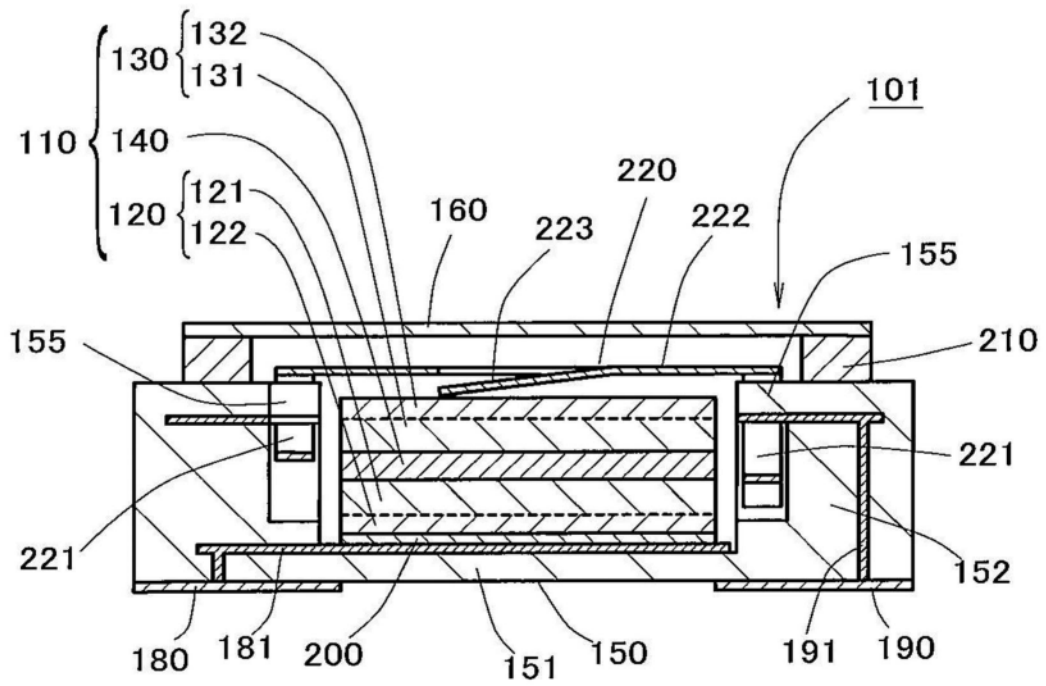


图2

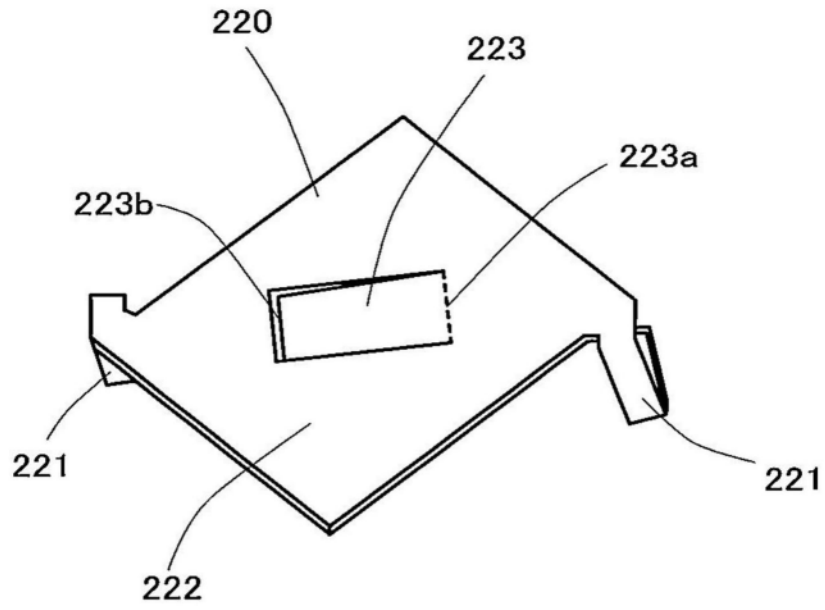


图3

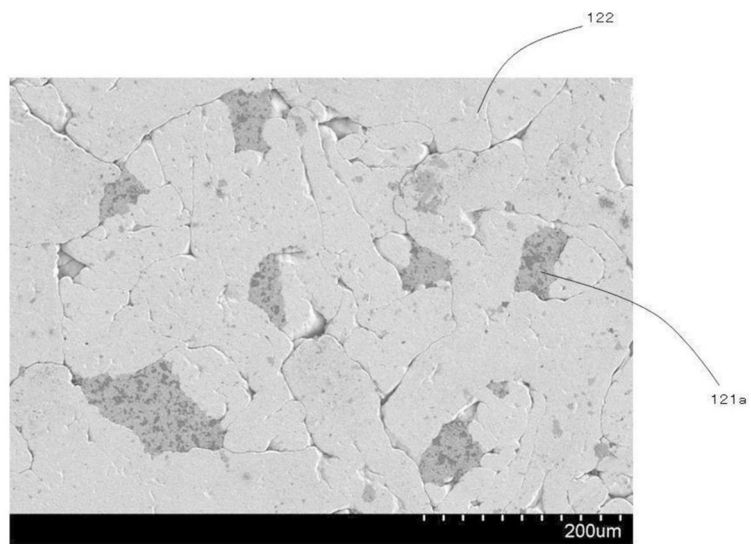


图4