



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202425379 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：112132963 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/02 (2006.01)* *H01M10/00 (2006.01)*
H01M10/04 (2006.01) *H01M10/056(2010.01)*
H01M10/058 (2010.01) *H01M10/058(2010.01)*

(30)優先權：2022/08/31 日本 2022-137593

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：井上大輔 INOUE, DAISUKE (JP)；筑本崇嗣 CHIKUMOTO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 30 頁

(54)名稱
電池及電池用積層構造體

(57)摘要

本發明提供一種電池(10)，其具有積層構造體，該積層構造體具備：固體電解質片材(11)，其包含固體電解質；第 1 活性物質層(12)，其形成於固體電解質片材(11)之一主面，且含有第 1 活性物質；及第 2 活性物質層(13)，其形成於固體電解質片材(11)之另一主面，且含有第 2 活性物質；且該積層構造體具有自我支持性。固體電解質片材(11)較理想為具有自第 1 活性物質層(12)之周緣向外側延出之第 1 活性物質層側延出部(11C)，或具有自第 2 活性物質層(13)之周緣向外側延出之第 2 活性物質層側延出部(11D)。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:電池

11:固體電解質片材

11A:固體電解質片材之主面

11B:固體電解質片材之背面

11C:第 1 活性物質層側延出部、第 1 外周緣部

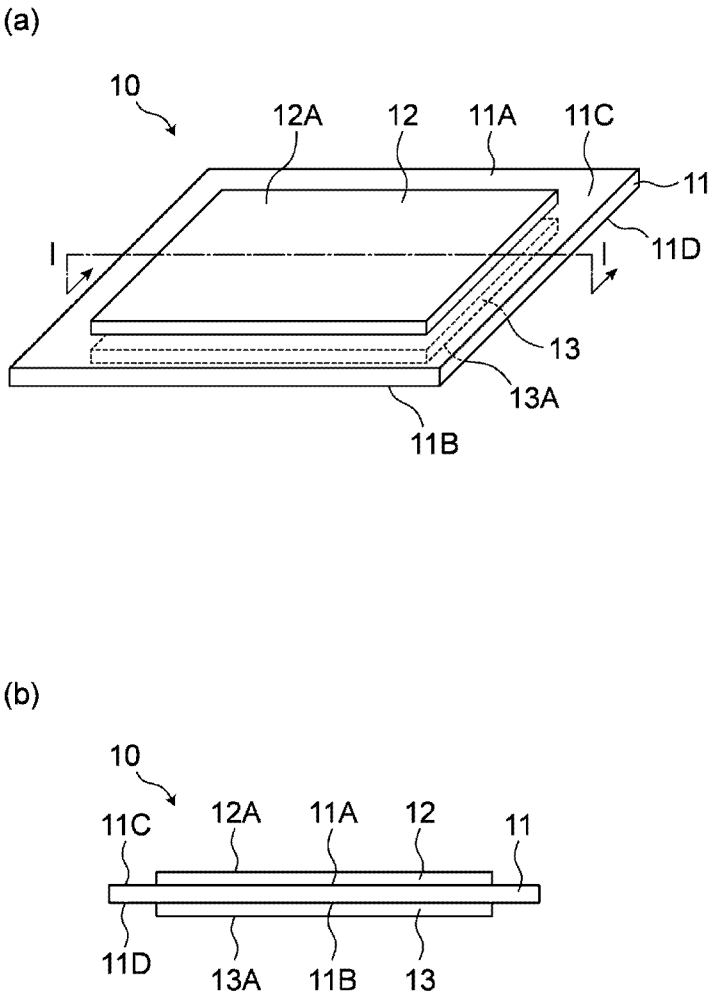
11D:第 2 活性物質層側延出部、第 2 外周緣部

12:第 1 活性物質層

12A:第 1 活性物質層之主面

13:第 2 活性物質層

13A:第 2 活性物質層之主面



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

電池及電池用積層構造體

【中文】

本發明提供一種電池(10)，其具有積層構造體，該積層構造體具備：固體電解質片材(11)，其包含固體電解質；第1活性物質層(12)，其形成於固體電解質片材(11)之一主面，且含有第1活性物質；及第2活性物質層(13)，其形成於固體電解質片材(11)之另一主面，且含有第2活性物質；且該積層構造體具有自我支持性。固體電解質片材(11)較理想為具有自第1活性物質層(12)之周緣向外側延出之第1活性物質層側延出部(11C)，或具有自第2活性物質層(13)之周緣向外側延出之第2活性物質層側延出部(11D)。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:電池

11:固體電解質片材

11A:固體電解質片材之主面

11B:固體電解質片材之背面

11C:第1活性物質層側延出部、第1外周緣部

11D:第2活性物質層側延出部、第2外周緣部

12:第1活性物質層

12A:第1活性物質層之主面

13:第2活性物質層

13A:第2活性物質層之主面

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電池及電池用積層構造體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電池及電池用積層構造體。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為藉由減少CO₂來防止全球暖化之舉措，二次電池受到關注。作為一種二次電池，已知有車輛等之電源所使用之小型且具有高能量密度之電池即雙極性電池等。於該電池中，於固體電解質層之一主面上形成包含集電體之正極活性物質層，且於固體電解質層之另一面形成有包含集電體之負極活性物質層。於該電池中，為了防止正極活性物質層及負極活性物質層相對於固體電解質之主面發生位置偏移，而相對於固體電解質層之主面之面積，增大正極活性物質層及負極活性物質層、即集電體之面積。然而，存在集電體彼此電性連接而發生短路之情況，故而通常於集電體間插入絕緣構件。

【0003】 然而，於如上所述之雙極性電池中，與需要插入絕緣部件相應地，製造之步驟數增多，又，電池之構造變得複雜。進而，與絕緣構件之插入量相應地變重。

鑒於該問題，於專利文獻1中揭示有如下集電體之技術，該集電體係以電流僅於大致厚度方向上流動之方式，使厚度方向之導電性高於面方向之導電性。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2007-213930號公報

【發明內容】

【0005】 然而，專利文獻1所記載之技術中存在如下問題，即，集電體必須包含非導電性之高分子材料及導電性之導電性粒子，而材料選擇受限，並且集電體之製造步驟繁雜化。

因此，本發明之課題在於提供一種構成簡單且可抑制發生短路之電池。

【0006】 為瞭解決上述問題，本發明人等進行銳意研究，結果發現：藉由使用固體電解質片材作為固體電解質層，可於固體電解質層之任意部位形成電極層，並可抑制發生短路。

即，本發明提供一種電池，其具有積層構造體，該積層構造體具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

具有自我支持性。

【0007】 又，本發明提供一種電池用積層構造體，其具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

該電池用積層構造體具有自我支持性。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1(a)係本發明之實施方式中之電池用積層構造體之立體圖，圖1(b)係圖1(a)中之I-I線剖視圖。

圖2(a)係本發明之另一實施方式中之電池用積層構造體之立體圖，圖2(b)係圖2(a)中之II-II線剖視圖。

圖3(a)係表示用以製造圖2(a)所示之電池用積層構造體之總成之立體圖，圖3(b)係圖3(a)中之III-III線剖視圖。

【實施方式】

【0009】 以下，基於本發明之較佳之實施方式對其進行說明。

圖1係本發明之實施方式中之電池之概略構成圖。圖1(a)係電池中之積層構造體之立體圖，圖1(b)係沿著圖1(a)之虛線I-I切開之情形時之剖視圖。

【0010】 圖1所示之電池10包含：固體電解質片材11，其具有自我支持性，且包含固體電解質；第1活性物質層12，其形成於固體電解質片材11之主面11A上；及第2活性物質層13，其形成於固體電解質片材11之背面11B上。電池10具備包含該等3個構件11、12、13之電池用積層構造體。於該積層構造體中，上述3個構件11、12、13一體化，故而如下所述，該積層構造體係其單獨具有自我支持性而處理性較高。

於本說明書中，所謂一體化係指上述3個構件11、12、13中之相鄰2個構件以於通常之處理中無法分離之方式配置。

又，於本說明書中，所謂自我支持性係指積層構造體之剛性，所謂具有自我支持性係指即便不使用與積層構造體為不同構件之支持構件，亦

可保持形態。

進而，於本說明書中，片材係指一種構件，該構件具有第1主面及位於其相反側之第2主面，且相對於該主面縱向之尺寸及橫向之尺寸，兩主面間之距離即厚度極小(厚度相對於縱向之尺寸及橫向之尺寸例如為100分之1以下)。

【0011】 於本實施方式之電池10中，使用具有自我支持性之固體電解質片材11。因此，可提供包含具有自我支持性之積層構造體之電池10，如以下所說明般，可於固體電解質片材11上之任意部位形成第1活性物質層12及第2活性物質層13。因此，可如圖1所示，例如將第1活性物質層12及第2活性物質層13配設於固體電解質片材11之主面11A及背面11B之大致中央。其結果，固體電解質片材11具有自第1活性物質層12之周緣向外側延出之第1活性物質層側延出部(以下，有時稱作「第1外周緣部」)11C，或具有自第2活性物質層13之周緣向外側延出之第2活性物質層側延出部(以下，有時稱作「第2外周緣部」)11D。

【0012】 因此，於將本實施方式之電池10製成雙極性型電池之情形時，有效地抑制相鄰之第1活性物質層12與第2活性物質層13接觸而發生短路。即，藉由使用具有自我支持性之固體電解質片材11作為固體電解質層，可提供包含具有自我支持性之積層構造體之電池10，而可提供以簡單之構成便能抑制構成電池10之電極、即第1活性物質層12與第2活性物質層13間發生短路的電池10。

【0013】 具體而言，於將固體電解質片材11之主面11A及背面11B之面積設為A，將第1活性物質層12或第2活性物質層13之主面12A或13A之面積設為B，且將固體電解質片材11中之第1外周緣部11C及第2外周緣

部11D中之較大者之面積設為C時，面積C相對於面積A之比率較佳為可設為1/20以下，進而較佳為可設為1/25以下，進而更佳為可設為1/30以下。即，無需為了抑制發生短路而將固體電解質片材11之面積超出需要地增大，故而可簡化電池10之構造，進而可謀求電池10之小型化。

第1外周緣部11C及第2外周緣部11D係固體電解質片材11中之較配設有第1活性物質層12及第2活性物質層13之區域靠外側之區域。

再者，第1外周緣部11C較佳為自第1活性物質層12之周緣全域延出。同樣地，第2外周緣部11D較佳為自第2活性物質層13之周緣全域延出。

【0014】圖2係本發明之另一實施方式中之電池用積層構造體之概略構成圖。圖2(a)係積層構造體之立體圖，圖2(b)係沿著圖2(a)之虛線II-II切開之情形時之剖視圖。於圖2中，對與圖1所示之積層構造體同一及類似之構成要素使用同一符號。

【0015】圖2所示之電池20所具備之積層構造體係於與上述圖1相關之實施方式中，將面積C相對於面積A之比率設為0之例。即，將固體電解質片材11之面積A與第1活性物質層12及第2活性物質層13之面積B設為相同，從而不存在固體電解質片材11之第1外周緣部11C及第2外周緣部11D之例。因此，於積層構造體之俯視下，固體電解質片材11之周緣、第1活性物質層12之周緣、及第2活性物質層13之周緣處於同一位置。

【0016】於本實施方式中，由於將固體電解質片材11之面積A與第1活性物質層12及第2活性物質層13之面積B設為相同，故而不僅可簡化電池20之構造，而且可謀求電池20進一步小型化。因此，即便在連接複數個電池20而構成規定之電池胞等之情形時，亦可謀求該電池胞之小型化。

【0017】再者，雖於公知之文獻中圖示有圖2所示之形態之電池構成，但該電池構成僅為簡單且權宜地記載者，並非如本實施方式之電池20所示，固體電解質片材11之面積A與第1活性物質層12及第2活性物質層13之面積B實質上相同者。

【0018】實際上，圖2所示之電池20中所使用之積層構造體係藉由如下方式而獲得者：如圖3(a)及圖3(b)所示，對總成20X設定沖切預定部25，並於沖切預定部25在厚度方向上對總成20X進行沖切。此種製造方法係先前所未知之方法，具備藉由此種非公知之方法所製造之圖2所示之積層構造體之電池20當然亦為先前所未知之電池。圖3(a)係表示用以製造圖2(a)所示之電池之總成之立體圖，圖3(b)係圖3(a)中之III-III線剖視圖。

再者，上述沖切預定部25係指於積層構造體之俯視下，將固體電解質片材11、第1活性物質層12及第2活性物質層13全部於厚度方向貫通之區域。

【0019】固體電解質片材11之厚度例如較佳為3 μm 以上，其中，以5 μm 以上較佳，以10 μm 以上尤佳。另一方面，固體電解質片材11之厚度例如較佳為100 μm 以下，其中，以80 μm 以下較佳，以15 μm 以下尤佳。藉由固體電解質片材11之厚度落於上述範圍內，固體電解質片材11、甚至固體電解質之相對密度提昇，可於將電子傳導度保持得較低之狀態下提昇離子傳導度，進而亦可謀求機械強度提昇。

固體電解質片材11之厚度例如可藉由對固體電解質片材11之剖面進行顯微鏡觀察而測定出。又，可使用厚度規進行測定。無論於哪一情形時，均於任意10個部位以上之位置測定厚度，將其算術平均值定義為固體電解質片材11之厚度。

【0020】 本發明所使用之固體電解質片材11較佳為包含固體電解質及支持體(未圖示)。藉此，固體電解質片材11具有更高之自我支持性，操作性進一步提昇。又，可順利地獲得構成上述電池10、20之積層構造體。

固體電解質片材中所含之固體電解質之比率例如較佳為50.0質量%以上，其中，以70.0質量%以上較佳，以90.0質量%以上尤佳。另一方面，固體電解質片材中所含之固體電解質之比率例如較佳為99.5質量%以下。藉由固體電解質片材11中之固體電解質之比率落於上述範圍內，可製成具有更優異之相對密度、離子傳導度及機械強度之固體電解質片材11。再者，固體電解質片材中所含之固體電解質之比率之上限為100質量%。

【0021】 又，固體電解質片材11之空隙率例如可為1%以上，亦可為1.5%以上，亦可為2%以上。另一方面，固體電解質片材11之空隙率例如較佳為50%以下，更佳為45%以下，進而較佳為30%以下。藉由固體電解質片材11之空隙率落於上述範圍內，可製成具有更優異之相對密度、離子傳導度及機械強度之固體電解質片材11。

【0022】 上述支持體較佳為多孔質基材。固體電解質較佳為被支持於多孔質基材所具有之空隙內。

多孔質基材中之「多孔質」係指具有多個細孔之狀態。

多孔質基材較佳為具有自該多孔質基材之一面通過至另一面之細孔。

細孔之尺寸只要為於形成固體電解質片材11時，供填充固體電解質之粒子之至少一部分之程度之尺寸即可。

細孔可相互連通。

【0023】就可對固體電解質片材11賦予充分之自我支持性及適度之可撓性之方面而言，多孔質基材尤佳為纖維片材。作為纖維片材，例如可例舉不織布、織布及編織物質地等，尤佳為不織布。

於多孔質基材片材為纖維片材之情形時，「多孔質」係指具有於纖維之間產生之空隙之狀態。

【0024】根據不織布之製造所使用之纖維之種類(纖維長度、纖維直徑、纖維之材料等)、製造方法之種類(例如，纖維網之形成方法、纖維網之纖維結合方法等)等，不織布中存在各式各樣之種類。用作多孔質基材片材之不織布並無特別限定，只要可獲得所需固體電解質片材即可。作為不織布，例如可例舉：纖維正交不織布、長纖維不織布、短纖維不織布、濕式不織布、乾式不織布、氣紡不織布、梳理成網式不織布、平行式不織布、交叉式不織布、無定向不織布、紡黏不織布、熔噴不織布、閃蒸紡絲不織布、化學黏合不織布、水刺不織布、針刺不織布、針跡黏合不織布、熱黏合不織布、發泡開纖不織布(burst fiber nonwoven)、絲束開松不織布(tow-opening nonwoven)、撕裂纖維不織布(film split nonwoven)、複合不織布、積層不織布、塗層不織布、層壓不織布等。其中，較佳為交叉式不織布。就容易調整長度方向X及寬度方向Y之強度比、單位面積重量等方面而言，交叉式不織布較佳。交叉式不織布之長度方向X及寬度方向Y之強度比較佳為調整為均勻。交叉式不織布之單位面積重量可為低單位面積重量，亦可為高單位面積重量。作為交叉式不織布，例如可例舉聚烯烴網眼織物(參照日本專利特開2007-259734號公報)。再者，關於不織布之具體之單位面積重量，例如，可設為與日本專利特開2018-129307號公報所記載之內容相同，故而省略此處之記載。

【0025】 關於構成多孔質基材之材料、空隙率、透氣度及厚度等，可設為與通常之固體電解質片材中所使用之多孔質基材片材相同。例如，可設為與日本專利特開2018-129307號公報中所記載之多孔質基材片材相同，故而省略此處之記載。

【0026】 固體電解質層係於固體電池中使鋰離子於正極層與負極層之間傳導之層。出於該目的，固體電解質層中所含之固體電解質較佳為包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相。硫銀鍺礦型晶體結構係指源自以化學式： Ag_8GeS_6 所表示之礦物之化合物群所具有之晶體結構。關於固體電解質是否具有硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相，可藉由利用X射線繞射(以下，亦稱作「XRD」)進行之測定等進行確認。例如，於利用使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線之XRD而測定出之繞射圖樣中，硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $30.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 及 $30.9^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置顯示出特徵性繞射峰。又，根據構成固體電解質之元素種類不同，亦存在除上述繞射峰之外，還於 $2\theta = 15.3^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $18.0^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $44.3^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $47.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $51.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $58.3^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $60.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $61.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $70.4^\circ \pm 1.0^\circ$ 及 $72.6^\circ \pm 1.0^\circ$ 處顯示出特徵性繞射峰之情形。於源自硫銀鍺礦型晶體結構之繞射峰之鑑定中，例如使用PDF編號00-034-0688之資料。

【0027】 固體電解質較佳為至少含有鋰(Li)元素、磷(P)元素及硫(S)元素，進而較佳為至少含有鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵素(X)元素。於此情形時，就提昇鋰離子傳導性之觀點而言，固體電解質較佳為由組成式(I)： $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素、碘(I)元素中之至少一種)表示。

【0028】 於組成式(I)中，表示Li元素之莫耳比之a例如較佳為3.0以

上，其中，以4.0以上較佳，以5.0以上尤佳。另一方面，a例如較佳為6.5以下，其中，以5.9以下較佳，以5.6以下尤佳。藉由a落於該範圍內，於室溫(25℃)附近之溫度下之立方晶系硫銀鍺礦型晶體結構更加穩定，藉此可將鋰離子空位充分地導入至結構中，結果，可有效地提高鋰離子傳導性。

【0029】 於組成式(I)中，b例如較佳為3.5以上，其中，以4.0以上較佳，以4.2以上尤佳。另一方面，b例如較佳為5.5以下，其中，以4.9以下較佳，以4.7以下尤佳。藉由b落於上述範圍內，於室溫(25℃)附近之溫度下之硫銀鍺礦型晶體結構更加穩定，而鋰離子傳導性有效地提高。

【0030】 於組成式(I)中，c例如較佳為0.1以上，其中，以1.1以上較佳，以1.4以上尤佳。另一方面，c例如較佳為2.5以下，其中，以2.0以下較佳，以1.8以下尤佳。

【0031】 又，固體電解質亦可為由組成式(II)： $\text{Li}_{7-d}\text{PS}_{6-d}\text{X}_d$ 所表示者。組成式(II)所表示之組成為硫銀鍺礦型結晶相之化學計量組成。於組成式(II)中，X與組成式(I)中之X同義。

【0032】 於組成式(II)中，d例如較佳為0.4以上，其中，以0.8以上較佳，以1.2以上尤佳。另一方面，上述d例如較佳為2.2以下，其中，以2.0以下較佳，以1.8以下尤佳。

【0033】 又，固體電解質亦可為由組成式(III)： $\text{Li}_{7-d-2e}\text{PS}_{6-d-e}\text{X}_d$ 所表示者。具有由組成式(III)所表示之組成之硫銀鍺礦型結晶相例如藉由具有由組成式(II)所表示之組成之硫銀鍺礦型結晶相與 P_2S_5 (五硫化二磷)之反應而產生。

【0034】 於組成式(III)中，e係表示 Li_2S 成分自由組成式(II)所表示

之化學計量組成之偏差之值。 e 例如較佳為-0.9以上，其中，以-0.6以上較佳，以-0.3以上尤佳。另一方面，上述 e 例如較佳為 $(-d + 2.0)$ 以下，其中，以 $(-d + 1.6)$ 以下較佳，以 $(-d + 1.0)$ 以下尤佳。

【0035】於固體電解質中， X 元素相對於 P 元素之原子數比 X/P 例如較佳為大於1.0，進而較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而更佳為1.4以上。另一方面，原子數比 X/P 例如較佳為2.5以下，進而較佳為2.3以下，更佳為2.2以下。藉由原子數比 X/P 落於上述範圍內，使得鋰離子傳導性進一步提昇。原子數比 X/P 例如可藉由高頻電感耦合電漿發射光譜分析法(ICP發射光譜分析法)或SEM-EDS(scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer，掃描式電子顯微鏡-能量分散式光譜儀)分析進行測定。

【0036】尤其是，於 X 元素至少包含 Cl 元素及 Br 元素之情形時， Cl 元素及 Br 元素之合計相對於 P 元素之原子數比 $(Cl + Br)/P$ 例如較佳為大於1.0，進而較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而更佳為1.4以上。另一方面，原子數比 $(Cl + Br)/P$ 例如較佳為2.5以下，進而較佳為2.3以下，更佳為2.0以下。藉由原子數比 $(Cl + Br)/P$ 落於上述範圍內，使得鋰離子傳導性更進一步提昇，故而較佳。原子數比 $(Cl + Br)/P$ 例如可藉由利用高頻電感耦合電漿發射光譜分析法(ICP發射光譜分析法)或搭載EDS之掃描式電子顯微鏡(SEM-EDS)進行元素分析而測定出。

【0037】上述組成式(I)～(III)中，固體電解質尤佳為由組成式(IV) $Li_{7-d}PS_{6-d}Cl_{d1}Br_{d2}$ 所表示者。

於上述組成式(IV)中， Cl 及 Br 之合計莫耳比 $d(=d1 + d2)$ 例如較佳為大於1.0，其中，以1.2以上較佳，以1.4以上尤佳。另一方面，上述合計莫

耳比d例如較佳為未達2.5，其中，以未達2.0較佳，以1.8以下尤佳，以1.7以下進而尤佳。藉由上述合計莫耳比d落於上述範圍內，可充分控制異相之產生，而可有效地抑制離子傳導度降低。

【0038】 於上述組成式中，Br之莫耳比相對於Cl之莫耳比之比率(d2/d1)例如較佳為0.1，其中，以0.3以上較佳，以0.5以上尤佳。另一方面，上述莫耳比之比率例如較佳為10以下，其中，以5以下較佳，以3以下尤佳。藉由上述莫耳比之比率落於上述範圍內，可進一步提高鋰離子傳導性。

【0039】 於上述組成式中，表示Cl之莫耳比之d1例如較佳為0.3以上，其中，以0.4以上較佳，以0.6以上尤佳。另一方面，d1例如較佳為1.5以下，其中，以1.2以下較佳，以1.0以下尤佳。藉由d1落於上述下限值以上，可進一步提高鋰離子傳導性。另一方面，藉由d1落於上述上限值以下，容易獲得上述固體電解質。

【0040】 於上述組成式中，表示Br之莫耳比之d2例如較佳為0.3以上，其中，以0.4以上較佳，以0.6以上尤佳。另一方面，d2例如較佳為1.5以下，其中，以1.2以下較佳，以1.0以下尤佳。藉由d2落於上述下限值以上，容易獲得固體電解質。另一方面，藉由d2落於上述上限值以下，可進一步提高鋰離子傳導性。

【0041】 無論於上述固體電解質為上述組成式(I)、(II)、(III)及(IV)中之哪一情形時，當X元素包含Br元素時，鋰離子傳導性均會進一步提昇，故而較佳。

【0042】 第1活性物質層12及第2活性物質層13可分別含有正極活性物質或負極活性物質而構成。於第1活性物質層12中所含之第1活性物質

為正極活性物質，第2活性物質層13中所含之第2活性物質為負極活性物質之情形時，可將電池10用作例如雙極性電池。具體而言，可藉由將兩積層構造體以一積層構造體中之第1活性物質層12與另一積層構造體中之第2活性物質層13介隔集電體相對向之方式串聯連接，而提供雙極性電池。

第1活性物質層12中所含之第1活性物質及第2活性物質層13中所含之第2活性物質均可為正極活性物質或負極活性物質。

【0043】 作為正極活性物質，例如可例舉含有鋰及過渡金屬之氧化物活性物質。具體而言，可例舉：鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等岩鹽層狀型活性物質、錳酸鋰(LiMn_2O_4)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M為選自由Al、Mg、Co、Fe、Ni、Zn所組成之群中之一種以上)等尖晶石型活性物質、鈦酸鋰(Li_xTiO_y)、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 等橄欖石型活性物質等。

另一方面，作為負極活性物質，例如可例舉：Si或Si合金、石墨或硬碳等碳材料、鈦酸鋰等各種氧化物、金屬鋰或鋰合金等。

【0044】 第1活性物質層12及第2活性物質層13中所含之活性物質之含量並無特別限定，只要為可發揮作為電極之功能之程度即可。於第1活性物質層12或第2活性物質層13含有正極活性物質之情形時，將該活性物質層之總質量設為100質量%時，正極活性物質之含量例如較佳為50質量%以上，進而較佳為65質量%以上，更佳為75質量%以上。另一方面，正極活性物質之含量例如可設為99質量%以下。

【0045】 於第1活性物質層12或第2活性物質層13含有負極活性物質之情形時，將該活性物質層之總質量設為100質量%時，負極活性物質之

含量例如較佳為20質量%以上，進而較佳為40質量%以上，更佳為70質量%以上。另一方面，負極活性物質之含量例如可設為99質量%以下。

【0046】 第1活性物質層12及第2活性物質層13亦可包含固體電解質。固體電解質並無特別限定。固體電解質較佳為上述固體電解質。第1活性物質層12及第2活性物質層13中所含之固體電解質之含量並無特別限定，只要為包含第1活性物質層12及第2活性物質層13之電極發揮所需功能之程度即可。將活性物質層之總質量設為100質量%時，固體電解質之含量於第1活性物質層12及第2活性物質層13中可分別獨立地例如為1質量%以上80質量%以下。

【0047】 第1活性物質層12及第2活性物質層13亦可視需要含有導電材或黏合劑、各種添加劑。作為導電材，例如可例舉：VGCF(氣相生長法碳纖維，Vapor Grown Carbon Fiber)及碳奈米纖維等碳材料及金屬材等。作為黏合劑，例如可例舉：聚偏二氟乙烯(PVdF)、羧甲基纖維素(CMC)、丁二烯橡膠(BR)及苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)等材料、或將該等組合而成之材料。

【0048】 其次，以圖1所示之實施方式中之電池10之製造方法為例，對本發明之電池之適宜之製造方法進行說明。

首先，製造固體電解質片材11。本製造大致分為以下步驟：

- (1)準備積層構件之步驟。
- (2)使用積層構件而製造積層體之步驟。
- (3)對積層體進行加壓之步驟。
- (4)將載體片材自積層體剝離去除之步驟。

以下，對各個步驟進行說明。

【0049】 (1)準備積層構件之步驟

於本步驟中，準備積層構件，該積層構件包含載體片材、及形成於該載體片材上之包含固體電解質之塗膜。作為載體片材，較佳為具有可支持塗膜之強度且具有可撓性者。

【0050】 載體片材之厚度可根據構成該等載體片材之材料適當進行選擇，較佳為該等載體片材具有自我支持性之程度之厚度。又，亦可藉由調整載體片材之厚度，而製成具有可撓性之載體片材。載體片材之厚度並無特別限定，例如可為5 μm 以上，亦可為10 μm 以上，亦可為15 μm 以上。另一方面，載體片材之厚度例如可為1000 μm 以下，亦可為200 μm 以下，尤其可為100 μm 以下。

【0051】 構成載體片材之材料例如較佳為樹脂、玻璃及金屬中之至少一種。即，載體片材較佳為載體樹脂、載體玻璃及載體金屬箔中之至少一種。載體片材例如亦可為積層載體樹脂、載體玻璃及載體金屬箔中之兩種以上而成之多層構造。

【0052】 作為載體樹脂中所包含之材料，例如可例舉：丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、纖維素衍生物樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化聚烯烴、及該等樹脂群之共聚物等樹脂。

【0053】 作為載體玻璃，例如可使用作為玻璃纖維之織物之玻璃布等。

【0054】 作為構成載體金屬箔之材料，例如可例舉：銅、不鏽鋼、鋁、鎳、銀、金、鉻、鈷、錫、鋅、及該等之合金。

【0055】 載體片材與塗膜之間可不具有其他層，或者亦可於兩者間

具有一個或兩個以上之其他層。無論於哪一情形時，均較佳為載體片材與塗膜可剝離地積層。

載體片材與塗膜可剝離地積層係指可將兩者在不破壞各自之構造之情況下剝離。載體片材與塗膜之剝離強度例如較佳為10 N/10 mm以下，其中，以7 N/10 mm以下較佳，以4 N/10 mm以下尤佳。其原因在於，藉由剝離強度落於上述範圍內，可將載體片材與塗膜良好地剝離。作為剝離強度之測定方法，例如可例舉如下方法：將積層作為對象之層而成之積層體切取為寬10 mm之短條狀，並使用拉伸壓縮試驗機進行層間剝離試驗(180度剝離，測試速度50 mm/min)。

【0056】於將載體片材與塗膜可剝離地積層之情形時，可對載體片材所具有之兩個主面中之與塗膜對向之側之面進行剝離處理。作為剝離處理，可例舉使表面平滑化或塗佈樹脂製剝離劑等。

【0057】形成於載體片材上之塗膜係包含固體電解質及溶劑而構成。作為溶劑，分別獨立地例如可例舉：庚烷、甲基環己烷及甲苯等非極性溶劑、甲基異丁基酮及環己酮等非質子性極性溶劑、或該等之混合液等。

【0058】塗膜中所含之固體電解質具有粒子形態。粒子之尺寸以藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 表示，例如較佳為0.1 μm 以上，進而較佳為0.3 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上。另一方面，上述 D_{50} 例如較佳為20 μm 以下，進而較佳為10 μm 以下，更佳為5 μm 以下。

【0059】作為將固體電解質與溶劑混合之方法，例如可例舉：超音波均質機、振盪器、薄膜回旋型攪拌機、分散攪拌機、均質攪拌機、捏合

機、輥磨機、砂磨機、磨碎機、球磨機、振動磨機、高速葉輪磨機等。

【0060】 以此方式將固體電解質與溶劑混合後，將藉由混合所得之漿料塗佈於載體片材之一面。作為塗佈方法，例如可例舉：刮刀法、模嘴塗佈法、凹版塗佈法、噴霧塗佈法、靜電塗佈法、棒式塗佈法等。藉由將漿料塗佈於載體片材之一面，形成塗膜。

【0061】 就漿料之塗佈性之觀點而言，以此方式獲得之塗膜之固形物成分濃度例如較佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上。另一方面，上述固形物成分濃度例如較佳為90質量%以下，進而較佳為80質量%以下。

【0062】 形成塗膜後，可適度地去除液體成分。作為液體成分之去除方法，例如可例舉：溫風乾燥、熱風乾燥、紅外線乾燥、減壓乾燥、介電加熱乾燥等。以此方式準備包含載體片材、及形成於該載體片材上之包含固體電解質之塗膜之積層構件。

【0063】 (2)使用積層構件而製造積層體之步驟

步驟(1)中所準備之積層構件例如以該積層構件中之包含固體電解質之塗膜與上述由多孔質基材構成之支持體對向之方式，配設於該支持體上，藉此獲得積層構件積層於支持體上而成之積層體。藉由塗膜中含有適度之量之溶劑，塗膜之一部分填充至多孔質基材之細孔內。該填充於下一步驟即加壓步驟中變得確實。

【0064】 (3)對積層體進行加壓之步驟

於固體電解質片材具有由多孔質基材構成之支持體之情形時，對積層體進行加壓之步驟係以將塗膜、即固體電解質之粒子之至少一部分確實填充至該多孔質基材之細孔內之方式進行。出於該目的，至少於厚度方向

上對積層體進行加壓。例如，可使用單軸加壓機於厚度方向上對積層體進行加壓。或者，亦可利用CIP(冷均壓加壓機)各向同性地對積層體整體進行加壓。

【0065】再者，加壓壓力可根據構成積層體之多孔質基材之種類或塗膜中所含之固體電解質之量等適當進行調整。作為具體加壓壓力，例如較佳為100 MPa以上，更佳為350 MPa以上，進而較佳為700 MPa以上。

【0066】 (4)將載體片材自積層體剝離去除之步驟

於本步驟中，將載體片材自加壓後之積層體剝離去除。藉由以此方式將載體片材自積層體剝離，獲得目標固體電解質片材11、即支持體埋設於固體電解質中之固體電解質片材11。

【0067】繼而，於以上述方式獲得之固體電解質片材11之主面11A及背面11B形成第1活性物質層12及第2活性物質層13。

【0068】首先，準備含有活性物質及溶劑之電極漿料。如上所述，活性物質為正極活性物質或負極活性物質，典型地具有粒子形態。活性物質之粒子之尺寸以藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 表示，例如較佳為0.1 μm 以上，進而較佳為1 μm 以上，更佳為3 μm 以上。另一方面，上述 D_{50} 例如較佳為100 μm 以下，進而較佳為30 μm 以下，更佳為10 μm 以下。

【0069】作為溶劑，例如可例舉：庚烷、甲基環己烷及甲苯等非極性溶劑、甲基異丁基酮及環己酮等非質子性極性溶劑、或該等之混合液等。

【0070】電極漿料亦可除活性物質及溶劑以外，還含有其他材料。作為其他材料，例如可例舉：黏合劑、導電材、固體電解質及各種添加劑

等。

【0071】 作為電極漿料之混合方法，例如可例舉：超音波均質機、振盪器、薄膜回旋型攪拌機、分散攪拌機、均質攪拌機、捏合機、輥磨機、砂磨機、磨碎機、球磨機、振動磨機、高速葉輪磨機等。

就漿料之塗佈性之觀點而言，電極漿料之固形物成分濃度例如較佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上。另一方面，上述固形物成分濃度例如較佳為90質量%以下，進而較佳為80質量%以下。

【0072】 電極漿料準備完成後，將其塗佈於固體電解質片材11之主面11A及背面11B。作為塗佈方法，例如可例舉：刮刀法、模嘴塗佈法、凹版塗佈法、噴霧塗佈法、靜電塗佈法、棒式塗佈法等。塗膜形成後，使其乾燥而去除液體成分。藉由適當設定乾燥條件，可將塗膜中所含之液體分量調整為所需範圍。作為乾燥方法，例如可例舉：溫風乾燥、熱風乾燥、紅外線乾燥、減壓乾燥、介電加熱乾燥等。藉此，形成實質上達到乾燥狀態之活性物質層2。藉由適當調整電極漿料之塗佈量，可形成具有所需厚度之第1活性物質層12及第2活性物質層13。

【0073】 製造圖2所示之電池20時，只要於上述步驟之後追加圖3所示之沖切步驟即可。

【0074】 以此方式獲得之電池可用作固體電池。於本說明書中，所謂固體電池，除包括不含有任何液態物質或凝膠狀物質作為電解質之固體電池以外，亦包括含有例如50質量%以下、30質量%以下、10質量%以下之液態物質或凝膠狀物質作為電解質之態樣。

【0075】 再者，鑒於上述實施方式，本發明包含以下電池及電池用

積層構造體。

[1]一種電池，其具有積層構造體，該積層構造體具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

具有自我支持性。

[2]如[1]所記載之電池，其中上述固體電解質片材具有自第1活性物質層之周緣向外側延出之第1活性物質層側延出部，或具有自第2活性物質層之周緣向外側延出之第2活性物質層側延出部。

[3]如[1]或[2]所記載之電池，其中於將第1活性物質層側延出部及第2活性物質層側延出部於俯視下之面積中值較大者之該面積設為C，

將上述固體電解質片材於俯視下之面積設為A時，

面積C相對於面積A之比率為1/20以下。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之電池，其中上述固體電解質片材之厚度為3 μm 以上100 μm 以下。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之電池，其中上述固體電解質片材之上述固體電解質之比率為50.0質量%以上99.5質量%以下。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之電池，其中上述固體電解質片材具有支持體。

[7]如[6]所記載之電池，其中上述支持體由多孔質基材構成，上述固體電解質被支持於該多孔質基材所具有之空隙內。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載之電池，其中上述固體電解質包含具有硫銀銻礦型晶體結構之結晶相。

[9]如[1]至[8]中任一項所記載之電池，其中第1活性物質為正極活性物質，第2活性物質為負極活性物質。

[10]如[9]所記載之電池，其中兩積層構造體以一上述積層構造體中之第1活性物質層與另一上述積層構造體中之第2活性物質層介隔集電體相對向之方式串聯連接。

[11]如[1]至[8]中任一項所記載之電池，其中第1活性物質及第2活性物質均為正極活性物質或負極活性物質。

[12]一種電池用積層構造體，其具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

具有自我支持性。

[13]如[12]所記載之電池用積層構造體，其中上述電池用積層構造體於其外緣部具備將上述固體電解質片材、上述第1活性物質層及上述第2活性物質層於厚度方向上貫通之沖切預定部。

[產業上之可利用性]

【0076】 根據本發明，可提供一種構成簡單且可抑制發生短路之電池。

【符號說明】

【0077】

10:電池

11:固體電解質片材

11A:固體電解質片材之主面

11B:固體電解質片材之背面

11C:第1活性物質層側延出部、第1外周緣部

11D:第2活性物質層側延出部、第2外周緣部

12:第1活性物質層

12A:第1活性物質層之主面

13:第2活性物質層

13A:第2活性物質層之主面

20:電池

20X:總成

25:沖切預定部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種電池，其具有積層構造體，該積層構造體具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

該積層構造體具有自我支持性。

【請求項2】

如請求項1之電池，其中上述固體電解質片材具有自第1活性物質層之周緣向外側延出之第1活性物質層側延出部，或具有自第2活性物質層之周緣向外側延出之第2活性物質層側延出部。

【請求項3】

如請求項1之電池，其中於將第1活性物質層側延出部及第2活性物質層側延出部於俯視下之面積中值較大者之該面積設為C，

將上述固體電解質片材於俯視下之面積設為A時，

面積C相對於面積A之比率為1/20以下。

【請求項4】

如請求項1之電池，其中上述固體電解質片材之厚度為3 μm 以上100 μm 以下。

【請求項5】

如請求項1之電池，其中上述固體電解質片材之上述固體電解質之比

率為50.0質量%以上99.5質量%以下。

【請求項6】

如請求項1之電池，其中上述固體電解質片材具有支持體。

【請求項7】

如請求項6之電池，其中上述支持體由多孔質基材構成，上述固體電解質被支持於該多孔質基材所具有之空隙內。

【請求項8】

如請求項1之電池，其中上述固體電解質包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之結晶相。

【請求項9】

如請求項1之電池，其中第1活性物質為正極活性物質，第2活性物質為負極活性物質。

【請求項10】

如請求項9之電池，其中兩積層構造體以一上述積層構造體中之第1活性物質層與另一上述積層構造體中之第2活性物質層介隔集電體相對向之方式串聯連接。

【請求項11】

如請求項1之電池，其中第1活性物質及第2活性物質均為正極活性物質或負極活性物質。

【請求項12】

一種電池用積層構造體，其具備：固體電解質片材，其包含固體電解質；

第1活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之一主面，且含有第

1活性物質；及

第2活性物質層，其形成於上述固體電解質片材之另一主面，且含有第2活性物質；且

該電池用積層構造體具有自我支持性。

【請求項13】

如請求項12之電池用積層構造體，其中上述電池用積層構造體具備將上述固體電解質片材、上述第1活性物質層及上述第2活性物質層於厚度方向上貫通之沖切預定部。

