



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112585798 B

(45) 授权公告日 2024.12.31

(21) 申请号 201980054852.X

(73) 专利权人 玛太克司马特股份有限公司

(22) 申请日 2019.08.13

地址 日本国神奈川县横滨市

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 松永正文

申请公布号 CN 112585798 A

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

(43) 申请公布日 2021.03.30

专利代理人 龚敏 王刚

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

2018-154552 2018.08.21 JP

H01M 10/0585 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/36 (2006.01)

2021.02.20

H01M 10/0562 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2019/031841 2019.08.13

US 2018138494 A1, 2018.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 王昱豪

W02020/039999 JA 2020.02.27

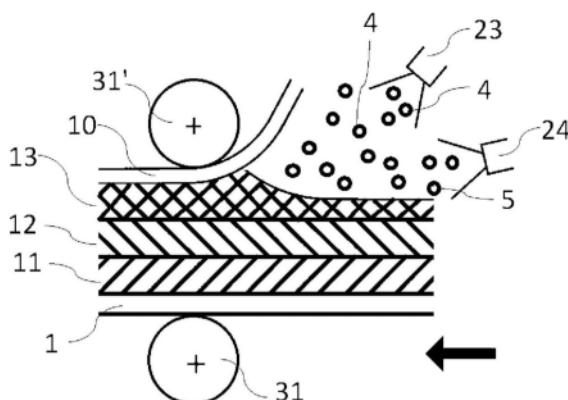
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

蓄电池的制造方法

(57) 摘要

增加全固体电池的集电体和活性物质或电解质的截面，或活性物质与电解质的截面的表面积，提高密合性，降低电阻。此外，消除或减少因粘结剂造成的残留碳，提高电池性能。通过将由电极用活性物质和溶剂组成的浆料、由电解质颗粒和溶剂组成的浆料具有冲击力地冲击附着在对象物上，从而形成高密度的层，以提高密合性。通过不使用或仅少量使用粘结剂，来消除或减少残留碳，从而提升电池性能。



1. 一种蓄电池的制造方法,其特征在于,

在对象物上形成电极时,利用多个不同种类的电极浆料彼此独立的多个喷头以至少一种所述电极浆料形成多层的方式且在0.15MPa至0.3MPa的气压下脉冲式地进行喷雾来将薄膜积层到所述对象物,

所述对象物与各所述喷头的距离为70毫米以下,

各所述喷头相对于所述对象物的角度为30度以下,

每秒的脉冲数为10Hz以上,

在所述电极浆料的喷雾时,所述对象物被加热至30~150°C,

所述电极浆料分别包括粘结剂,

各所述电极浆料的粘结剂量的重量比是总固体成分的2%以下。

2. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

所述多个不同种类的电极浆料的至少一者是含有不同种类的多个颗粒的浆料。

3. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

所述多个不同种类的电极浆料中的至少一者是活性物质或主体为活性物质的浆料,且至少一者是导电助剂或主体是导电助剂的浆料。

4. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

所述喷头中的至少一者是利用压缩气体或液化气体将填充到在所述对象物移动方向旋转移动的多孔圆筒体或多孔无缝带的孔中的浆料以颗粒方式喷出进行涂布,

或者所述喷头中的至少一者是利用压缩气体将填充到在旋转的宽幅辊上形成的多个沟槽中的浆料以颗粒方式喷出进行涂布。

5. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

至少一个所述电极浆料的涂布是由在所述对象物移动方向上按积层数次排列多个喷头进行积层。

6. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

所述蓄电池是全固体电池,且在所述多个不同种类的电极浆料的任一者中含有活性物质颗粒、电解质颗粒、以及导电助剂。

7. 根据权利要求1所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

仅在至少所述对象物的界面上利用喷雾或颗粒发生装置进行涂布。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的蓄电池的制造方法,其特征在于,

利用所述喷雾或颗粒发生装置进行的涂布是在薄膜上涂布多层。

蓄电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固体电池的制造方法，其是通过将含有活性物质等的颗粒制成浆料来形成两极的电极层，将电解质颗粒制成浆料来形成电解质层，然后再将正极层、电解质层、以及负极层积层所形成的积层体构成的。在详细说明中主要描述了全固体电池的制造方法，该制造方法适用于全部蓄电池，同时也可适用于被寄望于成为下一代电池的金属空气电池等。

[0002] 虽然移动和电动车辆的增多要求包含锂电池在内的可充电蓄电池可进行快速充电，但若给电控车辆等充电依旧需要数十分钟。考虑到时间长短以及安全性上的风险等方面，目前开发的技术是为了将电解质由液体变为固体从而将80%充电时间缩短为几分钟。

[0003] 在专利文件1中提出了一种全固体电池的固体电解质层、正极活性物质层、负极活性物质层的层结构体的制造方法，其是将含有构成层结构体的材料的浆料进行调制形成生片材，将生片材与通过加热可消失且具有凹凸的片材一体成形，从而在生片材的表面上形成凹凸，然后将一体成形的生片材和片材进行加热使片材消失，烧结生片材，最终在基材上形成凹凸同时形成电极的技术。

[0004] 在专利文件2中提出了一种用于形成全固体电池的电极层和电解质层时在低温环境下可短时间内脱脂的聚乙烯醇缩醛树脂，具体是将其用于由用来积层的活性物质颗粒、溶剂以及粘结剂组成的电极浆料、或由电解质颗粒、溶剂以及粘结剂组成的电解质浆料。更具体而言，将固体电解质浆料与负极或正极电极浆料涂覆在经脱模处理后的PET膜的支撑层上，在80℃下进行30分钟干燥后剥离PET膜，然后用负极和正极活性物质层夹在电解质层上，在80℃、10KN下加热加压得到积层体，然后在不锈钢板上涂布含有丙烯酸树脂的导电糊剂制成集电体，最后在氮气环境中400℃以下烧结进行粘结剂脱脂。

[0005] 在专利文件1的方法中，理想的是将活性物质浆料或电解质浆料涂覆在形成有凹凸的聚乙烯醇等片材上来增加活性物质层和电解质层的接触面积，但存在因树脂成分在高温下需要经历长时间后才能消失（例如700℃需要50小时）的问题。

[0006] 另外，在专利文件2中，为了能够让浆料的溶剂成分在80℃下30分钟内挥发，即使将锂离子电池的生产线的速度调整为如当前的100米/分钟，其生产线的长度依旧变得非常长，因此存在不得不减低生产线速度的问题。

[0007] 在任何一种方法中，若消除或减少浆料的粘结剂，则颗粒的沉淀会发生在一般的循环装置中，而此时无法使用在锂电池的电极形成中所使用的模头进行涂布。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：国际公开公报W02012/053359

[0011] 专利文献2：日本特开2014-212022

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提高生产率，并消除或最小化在需要烧制的积层体进行烧制时所产生的残留碳，以及提高各积层界面的密合性。另外，通过扩大电极层或电解质层的界面的表面积，来减小界面电阻并改善电池性能。

[0014] 本发明中的作为固体电解质颗粒不拘泥于硫化物或氧化物等种类。同时，也不拘泥于正极用或负极用活性物质颗粒的种类。

[0015] 例如，当电解质是如LPS硫化物时，正极可以是硫化锂(Li₂S)颗粒或硫磺(S8)，负极是石墨或硅的颗粒。

[0016] 用于解决课题的技术方案

[0017] 本发明是为了解决上述课题而完成的，本发明的目的在于能够每当制造高品质的全固体电池时，可以将正极、负极的活性物质和电解质等颗粒、以及溶剂组成的浆料、或将由作为颗粒、溶剂以及颗粒的粘结剂组成的浆料利用喷头或颗粒发生装置进行颗粒化，并将颗粒的速度调整为所期望的速度，使其具有冲击力地冲击对象物，以使在溶剂挥发后颗粒紧密且强有力地附着在对象物上。

[0018] 所谓对象物是指正极层、负极层、电解质层以及集电体。当使电极浆料颗粒附着时，对象物是指集电体或电解质层，当使电解质浆料颗粒附着时，对象物主要指的是正极和负极层。当使电解质颗粒与正极、负极的活性物质等颗粒一同附着在集电体上时，对象物还包括电极。

[0019] 本发明提供一种制造由积层全固体电池的电极层、电解质层而成的全固体电池的方法，其特征在于，电极层和电解质层的界面形成是利用冲击喷射至少由电极用活性物质颗粒和溶剂组成的电极用浆料、或至少由电解质颗粒和溶剂组成的电解质用浆料的方法来形成的。

[0020] 本发明提供一种通过在集电体上涂布电极用浆料形成电极来制造全固体电池的制造方法，其特征在于，将至少由电极用活性物质和溶剂组成的浆料、以及至少由电解质颗粒和溶剂组成的浆料交替地冲击喷射从而形成多层积层。

[0021] 本发明提供一种全固体电池的制造方法，其特征在于，所述电极用浆料或电解质用浆料是通过颗粒发生装置或微细颗粒发生装置进行颗粒化，并将该颗粒或颗粒群向作为对象物的集电体、电极层、电解质层中的至少一个具有压力差地一边移动一边冲击附着。

[0022] 本发明提供一种全固体电池的制造方法，其特征在于，所述电极用浆料或电解质用浆料含有粘结剂。

[0023] 本发明提供一种全固体电池的制造方法，其特征在于，在至少所述活性物质颗粒或所述电解质颗粒的表面上事先用粘结剂以薄膜方式覆盖，浆料的溶剂对于粘结剂是不良溶剂。

[0024] 本发明提供一种全固体电池的制造方法，其特征在于，将电极用浆料或电解质用浆料形成微粒后使其附着在所述对象物上，并至少在所述对象物被加热并附着了微细颗粒后的2秒钟以内使溶剂挥发95%以上。

[0025] 本发明提供一种权利要求1至权利要求7中所述的全固体电池的制造方法，其特征在于，所述喷射或颗粒的移动是以1至1000Hz(赫兹)的脉冲方式进行。

[0026] 在本发明中，各浆料的粘结剂量的重量比，特别是在后续工序中进行烧结时，优选是总固体成分的重量的10%以下，在进一步减少残留碳的观点上来看，优选2%以下。通过

在对象物和浆料、或利用喷头(喷射)等颗粒化后的微细颗粒之间施加电位差,可以利用静电来辅助微细颗粒附着。其对附着亚微米或更小的超细颗粒特别有效。为了让喷射颗粒等带电,上述粘结剂或溶剂应该选择容易被静电带电的。

[0027] 根据本发明的全固体电池的制造方法,具有冲击力地将喷射颗粒等冲击在对象物上,可以形成超细微的颗粒群。进而可以很容易地将电极的界面形成微细的凹凸、或根据需要形成所期望大小的凹凸,因此可以增加与电解质层的接触面积,并且通过锚定效应来增强粘附性,并将界面电阻最小化。

[0028] 此外,在本发明中,可以使对象物和喷头等相对移动,并通过将电极用浆料或电解质用浆料做成喷射等方式来在正极层、电解质层、负极层整体上形成颗粒化的方式进行积层形成积层体。此外,对于正极层、电解质层、负极层,通过诸如模涂、辊涂、幕涂、丝网涂布等方法形成上述浆料以提高处理速度,并且,仅形成与正极层、电解质层、负极层或集电体的界面的所期望的浆料、溶剂、以及固体成分的极少的粘结剂溶液进行颗粒化,并具有冲击力地使其附着以形成积层体。

[0029] 在本发明中,电极不限定于混合了多种类型的颗粒而成的单一浆料,其也可以是通过做成各种类型不同的多种浆料,并对应地分别使用多个喷头来形成。可以使用不同比重和粒径,例如可以将电极用颗粒和电解质用颗粒进行混合以制成不含或仅含有极少量的粘结剂的浆料,无论混合的均匀程度如何,比重重的颗粒都会随时间或立即沉降,其分散状态也会变化。也可以制作由电极用颗粒组成的浆料和由电解质颗粒组成的浆料,分别形成所需比例的喷射量,并用将它们以期望的方式重叠在薄膜中,例如交替地积层,最终得到理想电极的积层体。此外,该方法对于活性物质、碳颗粒、以及碳纳米纤维等导电助剂的期望的分布和层压是有效的,所述活性物质具有单位体积的比率差异大且具有不同比重和粒径。导电助剂在电极层中的每单位体积中过小或过大都会影响性能,因此将其作为与活性物质的混合浆料一起涂布的方式相比,可以大大改善其性能。

[0030] 此外,导电助剂会使浆料的固体成分浓度降低得更多,例如在10%以下的浆料状态下,形成薄膜并积层以使其与活性物质颗粒缠绕在一起,积层得越多,其单位面积的涂覆量就会越来越均匀,从而可以提高电池性能。

[0031] 此外,本发明还可以在负极上对硅颗粒赋予部分具有强力粘结力且可膨胀和收缩的接合剂或粘合剂,以达到有效地防止硅颗粒的膨胀收缩所造成的性能下降。即,将由硅颗粒构成的浆料和强力粘结剂溶液或乳化液用各自的喷头形成颗粒并积层,从而在硅颗粒表面部分附着粘结颗粒最终形成电极层。为了将粘结剂形成喷射或微细颗粒并移动附着到硅颗粒表面的一部分或整体上,选择具有冲击力的脉冲的方式最合适。也可以通过向粘结剂溶液或粘结剂乳状液添加碳颗粒等并将其制成浆料的方式来进行。

[0032] 此外,对象物可以加热。加热温度优选为30至150℃。加热对象物可以使颗粒化后的浆料的溶剂成分在与对象物接触浸湿的同时进行蒸发。优选将溶剂蒸发95%的时间为2秒钟以内,更理想的是在1秒钟以内。如果时间长于2秒钟,则具有冲击力且高密度堆积的颗粒群会因溶剂而变得容易疏松。若在冲击的同时蒸发的话,溶剂蒸汽会使喷射颗粒等容易飞散,且会使粘结剂容易突沸。

[0033] 在本发明中,当喷射浆料形成颗粒并使其附着在对象物上时,可以通过脉冲方式来进行,这样可以增加冲击力度。尤其是可以通过使用业内被称为双流体喷射的空气喷射

方法,由于喷射颗粒周围所存在的空气非常多如400乃至600倍,则后到达对象物上的颗粒就会在对象物上被推回到空气中,这样不仅损失了冲击力度,同时对颗粒的附着效率的影响也极其严重。而通过以脉冲的方式进行浆料以及空气的喷射时,被压缩在喷射颗粒群与喷射颗粒群之间的空气会发生扩散,从而只有那些具有方向性的颗粒才会移动附着。

[0034] 因此,与通常喷射方式的30~50%相比,附着效率为95%以上且经济。

[0035] 通过脉冲方式进行喷射的话,还可以将如导电助剂等的涂布量减少到通常喷射方式的十分之一以下,因此在调整与活性物质的比例时非常方便。

[0036] 发明效果

[0037] 如上所述,本发明可以制造高性能的全固体电池。

附图说明

[0038] 图1是表示在本发明实施方式所涉及的对象物(集电体)上喷射活性物质的示意图。

[0039] 图2是表示本发明实施方式所涉及的在对象物上所附着的活性物质颗粒中喷射不同类型的(导电助剂等)颗粒的示意图。

[0040] 图3是表示本发明实施方式所涉及的积层了2种类型的颗粒后的截面图。

[0041] 图4表示的是本发明实施方式所涉及的积层了集电体、正极电极层、电解质层、负极电极层、以及集电体后的截面图。

[0042] 图5表示的是向本发明实施方式所涉及的对象物(集电体、电解质层)上喷射电极浆料后的截面图。

[0043] 图6表示的是向本发明实施方式所涉及的对象物(电解质层、电极层)进行喷射后的截面图。

[0044] 图7表示的是向本发明的实施方式所涉及的对象物(电解质层)进行喷射后的截面图。

[0045] 图8表示的是将向本发明实施方式所涉及的对象物(集电体)以时间差的脉冲方式交替喷射不同类型的材料来形成积层后的截面图。

具体实施方式

[0046] 以下,参照附图说明本发明的优选实施方式。应予说明,以下实施方式只是用来易于理解发明的一个例子,在不脱离本发明的技术思想的范围下,本领域技术人员可以进行可实施的附加、更换以及修改,其均被包含在本发明的范围内。

[0047] 附图表示的是本发明的优选实施方式。

[0048] 在图1中,在作为对象物的集电体1上,从喷头21喷射由电极用活性物质颗粒和溶剂构成的浆料、或由活性物质、溶剂以及粘结剂构成的浆料,使活性物质喷射颗粒2附着在集电体1上形成活性物质颗粒2'。活性物质颗粒2'可以是用电解质材料覆盖活性物质颗粒而成的颗粒。喷射可以通过脉冲方式进行,且以喷射颗粒的速度快的状态下具有冲击力地使其附着在集电体上,这样可以提高密合性。为了让喷射颗粒2具有冲击力,可以让对象物与喷头的距离尽量接近,例如可以控制成70毫米以下,此外,还可以通过使用如30度以下的窄喷射角度的双流体喷头的喷射形式,并在0.15至0.3MPa的气压下脉冲式地喷涂的方式来

实现。考虑到生产性，每秒的脉冲数优选为10Hz以上。

[0049] 距离越短喷射形式的角度越窄，则冲击力越大。

[0050] 图2表示的是在图1中的附着了薄膜(例如附着1层)的活性物质颗粒2'的周围或上部用喷头22喷涂不同类型的浆料(例如由电解质颗粒组成的浆料)，而在薄膜上分散涂布后的图。图1中的喷头21的活性物质喷射与喷头22的电解质的喷射可以交替地在薄膜积层多层。可以替代电解质颗粒，使用选自碳颗粒、碳纤维、以及碳纳米管中的任意一种导电助剂、或由碘化锂等导电助剂组成的溶液和浆料、以及在其中添加了电极用活性物质或电解质颗粒的混合物的浆料，将其从喷头22喷出来完成附着喷射颗粒3。导电助剂的具有细孔的碳或纳米碳的表面积越大越好，例如是BET图中的表面积为每克2000平方米以上、更优选为3500平方米以上。如果是这样的话，可以通过预先在纳米级的细孔内，于正极封入硫磺和活性物质，于负极封入纳米级的硅等，来提高电极性能。

[0051] 图3是交替地积层电极用活性物质颗粒2'和电解质颗粒3'后的图，其各自单位面积的重量比可以自由选择，特别是当脉冲式地进行喷射时，比例容易调整。此外，还可以使用其他喷头来将所需量的导电助剂按照所需量分散涂布在电极用活性物质周围并使之附着。

[0052] 图4表示的是将正极层11和负极层13积层在电解质层12两侧，并将电极层11、13夹在集电体1、10之间进行加热或在室温下通过按压的方式来形成的全固体电池用积层体。一般而言，集电体在正极使用铝箔在负极使用铜箔，但没有特别限制，可以根据活性物质或电解质的种类使用不锈钢薄板等。

[0053] 图5表示的是在正极集电体1、正极层11，电解质层12上交替地从喷头24进行电解质浆料的喷射、从喷头23进行负极用活性物质浆料的喷射，来在负极集电体形成负极层，并使用辊31,31'进行按压的图。在后续工序中的正式按压时，按压压力可以几乎没有或较低。也可以由辊进行加热、或将集电体、电极层、电解质层预先进行加热从而能够促进喷射颗粒4,5中所富含的溶剂挥发。

[0054] 图6表示的是用喷头25在电解质膜层12与负极层13的界面处喷射电解质或电极用活性物质浆料。通过喷射溶剂等使每个界面的粘结剂等瞬间溶胀，从而可以提高界面的紧密附着力。用辊31,31'在不加压或按压的同时使之移动。按压辊的荷重、直径、以及根数不限定。

[0055] 图7表示的是对形成于挠性集电体、正极层、负极层上的两侧的电解质层喷涂电解质层用浆料或溶剂的图。其效果与上述内容相同。

[0056] 图8表示的是在负极集电体10上用喷头23脉冲式地喷射负极用活性物质浆料，形成喷射颗粒群7。另一方面，电解质用浆料从喷头24被脉冲式地喷射出形成喷射颗粒群8，每个喷射颗粒群交替地在负极集电体上积层。当在薄膜上积层多层，则效果更佳。

[0057] 同样，也可以在正极用集电体上交替地积层正极用活性物质和电解质用浆料。更进一步地，可以增加未图示的喷头将导电助剂的浆料脉冲式且微量地与喷头23或24交替喷射。

[0058] 在本发明中，为了提高生产性，可以对如1500毫米宽的对象物，将一种类型的浆料以每层涂布100至200的喷头沿着与对象物移动方向垂直地配置成约1列或多列，形成喷头群来进行具有冲击力地喷射。根据需要，沿着喷头配置方向将喷头群以如15毫米往返移动

(摇动)以使15毫米的图案充分重合不留间隙。并且可以将必要类型的浆料个数的喷头、或所需积层数次的喷头排列以满足速度要求。

[0059] 如果要简化喷头的构造时,可以在本发明人所开发的日本特开08-309269中的宽辊的宽度方向上每10毫米形成一个沟槽,通过时该辊旋转,用压缩气体将填充在沟槽中的浆料颗粒化,并附着在对象物上。对象物的速度,从理论上来讲可以做成每分钟100米以上。可以在于对象物的移动方向垂直地按照浆料的份数、或积层数次配置辊装置。

[0060] 此外,也可以使用本发明人所开发的日本特开平06-86956。可以在宽度比对象物的宽度宽的圆筒丝网或无缝带上贯通的数不胜数的孔(如直径150微米大小的孔)中填充浆料,并与对象物对置的位置处利用液化气体或压缩气体吹出从而使其颗粒化成微细颗粒,从而在对象物的整个表面上均匀附着。若使用市面上可购买的丝网印刷用旋转丝网用丝网的话,则经济实惠。此外,若在宽度比对象物宽的圆柱形管上以间距为1.5毫米地交错形成直径为0.3毫米或0.5毫米大小的孔的话,也可以得到相同的效果。

[0061] 在上述两种方法中,优选地将颗粒化吹出的位置与对象物的距离控制在70毫米以下,因为这样可以改善冲击效果。

[0062] 此外,上述两种方法是通过兼容容积式供给方法并改变旋转速度来进行的,因此不需要昂贵的泵或控制器。同时,该构造是在辊涂机或丝网印刷机的Roll to Roll的拓展且是可制造的,因此可以将一部分进行进一步改造以使其适用于以往的锂电池的电极生产线。

[0063] 有关于利用压力差将浆料做成颗粒并使之移动的方法,其中,颗粒化可以通过喷墨式,或在一般涂装领域所使用的圆盘或钟形旋转雾化装置来使之颗粒化。除此以外,也可以选用诸如起泡器或超声波雾化、以及通过将喷射流以近距离装机旋转的辊的方式来使其更细化。被颗粒化的颗粒群可以通过载气移动并利用差压附着在对象物上。

[0064] 如果以脉冲方式移动,则附着效率和冲击提高,因此是优选的。

[0065] 工业上的可利用性

[0066] 根据本发明可以高品质地制造由界面电阻低且密合性高的全固体电池的电解质、电极、集电体构成的积层体。

[0067] 符号说明

[0068]	1	正极集电体
[0069]	2、4	电极用活性物质喷射颗粒
[0070]	2'	电极用活性物质
[0071]	3、5	电解质喷射颗粒
[0072]	3'	电解质颗粒
[0073]	6	溶剂等喷射颗粒
[0074]	7	电极用活性物质喷射颗粒群
[0075]	8	电解质喷射颗粒群
[0076]	10	负极集电体
[0077]	11	正极层
[0078]	12	电解质层
[0079]	13	负极层

- [0080] 21、22、23、24、25 喷头
[0081] 31、31' 辊。

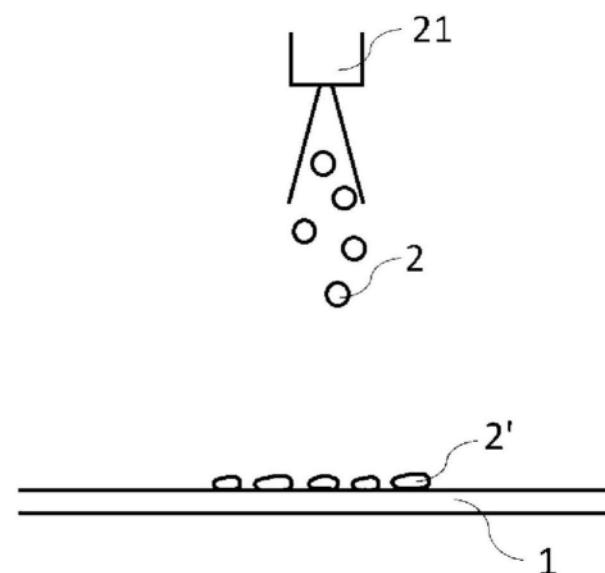


图1

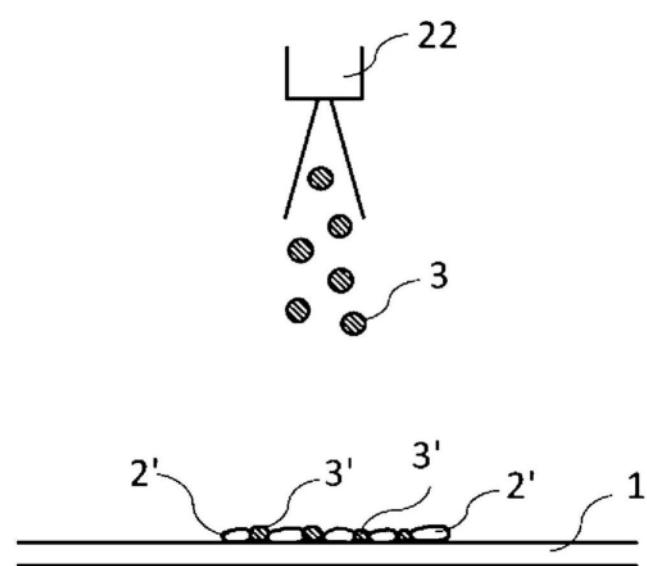


图2

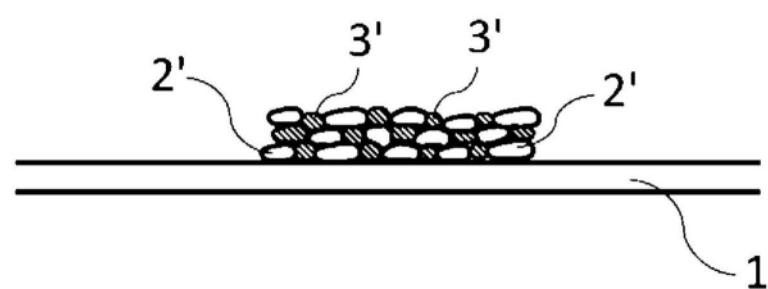


图3

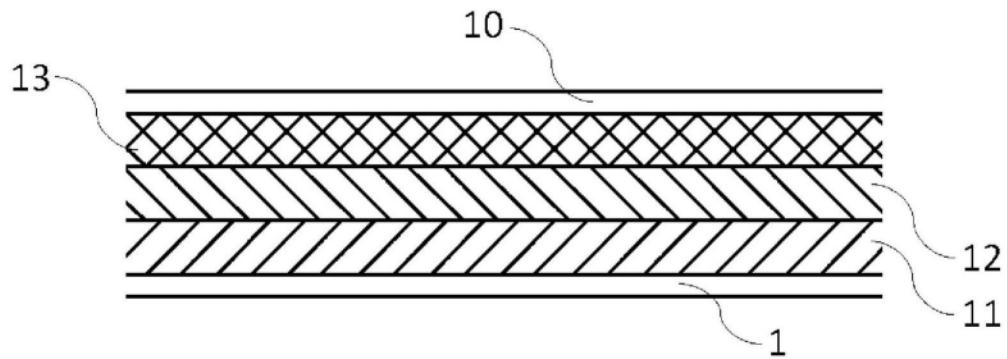


图4

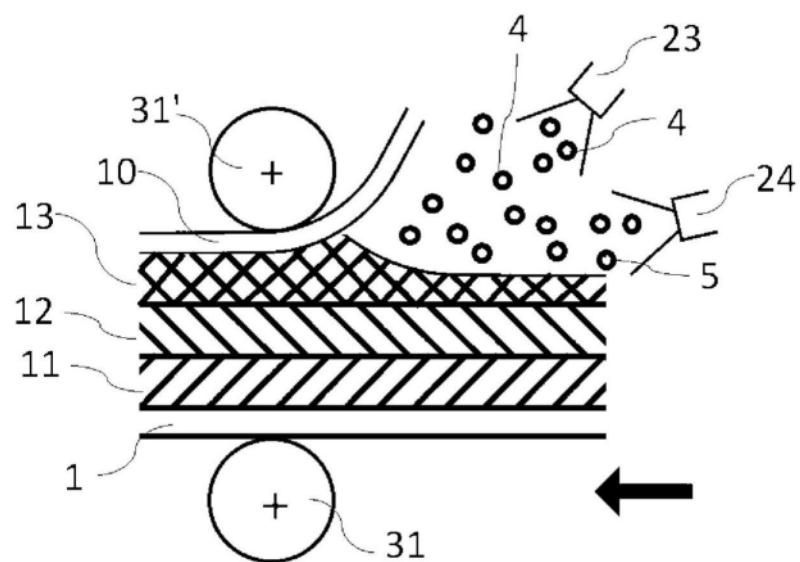


图5

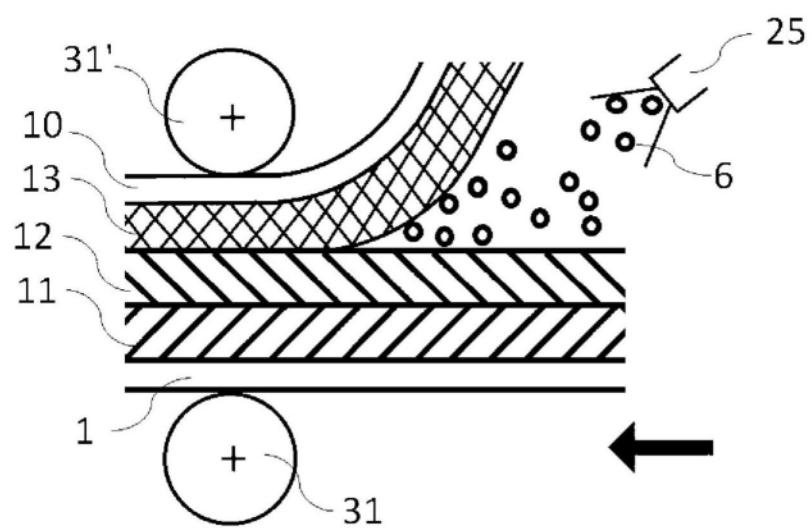


图6

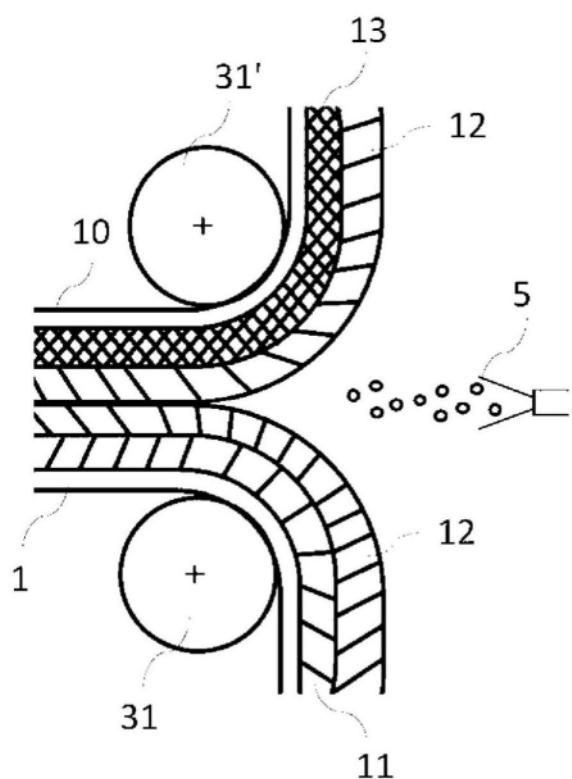


图7

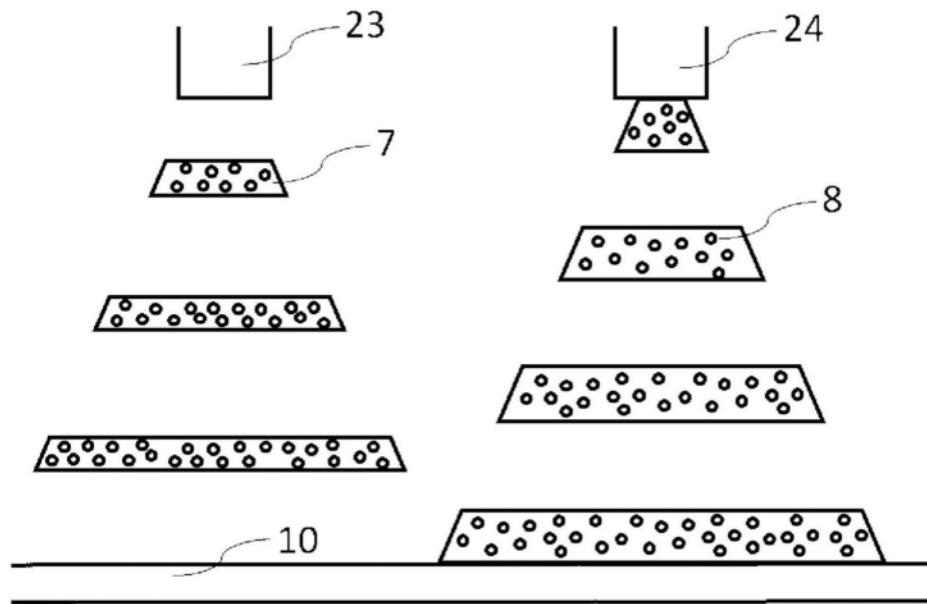


图8