



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102024932 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201010280370. 7

(22) 申请日 2010. 09. 09

(30) 优先权数据

2009-210522 2009. 09. 11 JP

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县丰田市

(72) 发明人 神谷正人 上野幸义 滨重规

土田靖

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/58 (2010. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

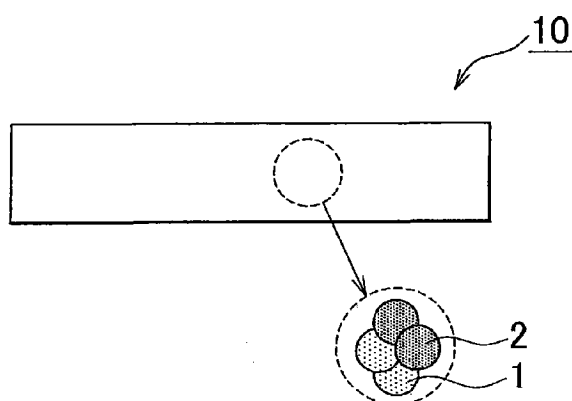
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 6 页

(54) 发明名称

电极活性材料层、全固态电池、以及它们的制造方法

(57) 摘要

一种电极活性材料层,其包括电极活性材料;和硫化物固态电解质材料,其熔合到所述电极活性材料的表面上并且基本上不含桥接硫。



1. 一种电极活性材料层 (10)，其特征在于包括：
电极活性材料 (1)；和
硫化物固态电解质材料 (2)，其熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。
2. 根据权利要求 1 所述的电极活性材料层，具有至少 85% 的填充率。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极活性材料层，其中所述硫化物固态电解质材料是硫化物玻璃。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极活性材料层，其中所述硫化物固态电解质材料是结晶的硫化物玻璃。
5. 根据权利要求 1 所述的电极活性材料层，其中所述硫化物固态电解质材料包含 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 和 Al_2S_3 中的一种材料和 Li_2S 。
6. 根据权利要求 5 所述的电极活性材料层，其中所述硫化物固态电解质材料包含 Li_2S 和 P_2S_5 ，并且
在所述硫化物固态电解质材料中所述 P_2S_5 的摩尔数与所述 Li_2S 的摩尔数之比不小于 11/39 并且不大于 14/36。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极活性材料层，其中所述电极活性材料是正极活性材料。
8. 一种全固态电池 (20)，其特征在于包括：
正极活性材料层 (11)；
负极活性材料层 (12)；和
在所述正极活性材料层和所述负极活性材料层之间形成的固态电解质层 (13)，
其中所述正极活性材料层和所述负极活性材料层中的至少其一是根据权利要求 1-7 中任一项所述的电极活性材料层。
9. 一种用于制造电极活性材料层 (10) 的方法，所述电极活性材料层 (10) 包含电极活性材料 (1) 和硫化物固态电解质材料 (2)，所述硫化物固态电解质材料 (2) 熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫，其特征在于所述方法包括：
通过将所述电极活性材料与所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；
对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑；和
对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的所述硫化物固态电解质材料。
10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中对所述用于形成电极活性材料层的复合材料平行进行所述加压模塑和所述热处理。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述热处理包括在不低于所述硫化物固态电解质材料的玻璃化转变所需温度并且低于所述硫化物固态电解质材料的结晶所需温度的温度下加热所述用于形成电极活性材料层的复合材料。
12. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述热处理包括在不低于所述硫化物固态电解质材料的结晶所需温度的温度下加热所述用于形成电极活性材料层的复合材料。
13. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述硫化物固态电解质材料包含 P_2S_5 、

SiS₂、GeS₂ 和 Al₂S₃ 中的一种材料和 Li₂S。

14. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述硫化物固态电解质材料包含 Li₂S 和 P₂S₅，并且

在所述硫化物固态电解质材料中所述 P₂S₅ 的摩尔数与所述 Li₂S 的摩尔数之比不小于 11/39 并且不大于 14/36。

15. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述电极活性材料是正极活性材料。

16. 一种用于制造具有电极活性材料层 (10) 的全固态电池 (20) 的方法，所述电极活性材料层 (10) 包含电极活性材料 (1) 和硫化物固态电解质材料 (2)，所述硫化物固态电解质材料 (2) 熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫，其特征在于所述方法包括：

通过将所述电极活性材料与所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；

制备包含所述用于形成电极活性材料层的复合材料的用于加工的复合材料；

对所述用于加工的复合材料进行加压模塑；和

对所述用于加工的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的所述硫化物固态电解质材料。

电极活性材料层、全固态电池、以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够抑制因电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应引起的高电阻层的产生并因此具有低界面电阻的电极活性材料层。

背景技术

[0002] 随着近年来信息相关设备、通讯设备等例如个人计算机、摄像机和移动电话的快速普及，开发能够用作这些设备的电源的优异电池（例如锂电池）的重要性日益增加。而且，在除了信息相关设备和通讯相关设备之外的领域如在汽车领域中，可用于电动车和混合动力车中的锂电池等的开发正在进行。

[0003] 采用可燃有机溶剂的有机电解质用于市售锂电池，因此需要改进连接安全设备的方式，以抑制短路期间的温度升高，并且需要改进结构 / 材料表面以防止短路。另一方面，在用固态电解质代替液体电解质的全固态电池中，可燃有机溶剂未用于电池中，因此可以简化安全设备，使得制造成本降低并且生产率提高。

[0004] 作为全固态电池领域中的常规相关技术，在电极活性材料层上使用具有高锂 (Li) 离子导电性的硫化物固态电解质材料。例如，日本专利申请公开 2008-270137 (JP-A-2008-270137) 公开了一种通过对硫化物玻璃（一种硫化物固态电解质材料）和活性材料的混合物进行加压模塑而形成的复合材料层。此外，JP-A-2008-270137 描述了一种在不低于玻璃化转变点的温度下烘焙的加压模塑的复合材料层。在关注硫化物玻璃的有利加压模塑特性的该技术中，加压模塑包含硫化物玻璃的复合材料层，然后烘焙以获得表现出高 Li 离子导电性的复合材料层。

[0005] 此外，日本专利申请公开 2008-103244 (JP-A-2008-103244) 公开了一种制造用于二次电池的正极层的方法，其中模塑锂金属氧化物（电极活性材料）和锂磷硫化基玻璃（硫化物固态电解质材料），然后进行热处理。在该技术中，在模塑之后进行加热处理，因此改善了电池特性如速率特性和循环特性。

[0006] 此外，日本专利申请公开 8-138724 (JP-A-8-138724) 公开了一种制造全固态锂二次电池的方法，其中将通过加压模塑固态电解质粉末获得的固态电解质层夹在正极和负极之间，所述正极由正极活性材料粉末和固态电解质粉末构成，所述负极由负极活性材料粉末和固态电解质粉末构成，然后在不低于所述固态电解质的软化点并且不高于所述固态电解质的玻璃化转变点的温度下对其进行加压模塑。利用该技术，固态电解质材料和活性材料在表面接触而不是点接触的状态下接合，因此获得了低电阻。

[0007] 在硫化物固态电解质材料中，包含桥接硫的硫化物固态电解质材料的有利之处在于它表现出高的离子导电性。另一方面，包含桥接硫的硫化物固态电解质材料表现出高的反应性，因此与电极活性材料反应，使得在两种材料之间的界面上产生高电阻层，导致界面电阻增加。具体而言，在向硫化物固态电解质材料施加热时促进高电阻层的产生，如在 JP-A-2008-270137、JP-A-2008-103244 和 JP-A-8-138724 中所公开的技术中那样，导致界面电阻急剧增加。

发明内容

[0008] 本发明提供一种能够抑制因电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应所引起的高电阻层的产生并因此具有低界面电阻的电极活性材料层。

[0009] 本发明的第一方面涉及一种电极活性材料层，其包括：电极活性材料；和硫化物固态电解质材料，其熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。

[0010] 此外，本发明的第二方面涉及一种全固态电池，其包括：正极活性材料层；负极活性材料层；和在所述正极活性材料层和所述负极活性材料层之间形成的固态电解质层。在该全固态电池中，所述正极活性材料层和所述负极活性材料层中的至少其一是包括电极活性材料和熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的电极活性材料层。

[0011] 此外，本发明的第三方面涉及一种用于制造电极活性材料层的方法，所述电极活性材料层包含电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。该制造方法包括：通过将所述电极活性材料与所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑；和对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的所述硫化物固态电解质材料。

[0012] 此外，本发明的第四方面涉及一种用于制造具有电极活性材料层的全固态电池的方法，所述电极活性材料层包含电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。该制造方法包括：通过将所述电极活性材料和所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；制备包含所述用于形成电极活性材料层的复合材料的用于加工的复合材料；对所述用于加工的复合材料进行加压模塑；和对所述用于加工的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的所述硫化物固态电解质材料。

附图说明

[0013] 参照附图，从示例性实施方案的以下说明中，本发明的前述和其它目的、特征和优点将变得明显，附图中类似的附图标记用于代表类似的元件/要素，其中：

[0014] 图 1 是显示根据本发明第一实施方案的电极活性材料层的一个实例的示意性剖面图；

[0015] 图 2 是显示根据本发明第二实施方案的全固态电池的发电元件的一个实例的示意性剖面图；

[0016] 图 3 是示出根据本发明第三实施方案的电极活性材料层的制造方法的一个实例的示意性视图；

[0017] 图 4A 至 4G 是示出根据本发明第四实施方案的用于加工的复合材料的制备步骤的示意性剖面图；

[0018] 图 5A 至 5D 是示出根据本发明第四实施方案的用于加工的复合材料的制备步骤

的示意性剖面图；

[0019] 图 6 是示出根据第一实施例的制造评价用固态电池的方法的说明性视图；

[0020] 图 7 显示与在第一实施例和第一至第三对比例中获得的用于评价的固态电池的填充率相关的结果；

[0021] 图 8 显示与在第一实施例和第一至第三对比例中获得的用于评价的固态电池相关的界面电阻测量；

[0022] 图 9 是示出在参考例中制造的两相丸粒的说明性视图；和

[0023] 图 10 显示所获得的关于所述两相丸粒的拉曼光谱测量的结果。

具体实施方式

[0024] 下文将详细描述根据本发明实施方案的电极活性材料层、全固态电池、电极活性材料层的制造方法和全固态电池的制造方法。

[0025] 首先，将描述根据本发明第一实施方案的电极活性材料层。根据该实施方案的电极活性材料层包含电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。

[0026] 根据该实施方案，通过采用基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料，可以抑制由电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应所引起的高电阻层的产生，并且因此可以获得具有低界面电阻的电极活性材料层。此外，通过使用这种类型的电极活性材料作为电极体，可以获得具有低界面电阻的全固态电池。此外，根据该实施方案的硫化物固态电解质材料熔合到电极活性材料的表面。在该实施方案中，术语“熔合”是指已通过热处理软化的硫化物固态电解质材料随后被冷却以附着至电极活性材料的表面的情形。熔合至电极活性材料表面的硫化物固态电解质材料通常可以通过下文将要描述的加压模塑步骤和热处理步骤来获得。通过将硫化物固态电解质材料熔合到电极活性材料的表面，硫化物固态电解质材料的颗粒之间的接触面积增加，因此更容易形成离子导电通路。

[0027] 图 1 是显示根据该实施方案的电极活性材料层的一个实例的示意性剖面图。图 1 中显示的电极活性材料层 10 包括电极活性材料 1 和硫化物固态电解质材料 2，所述硫化物固态电解质材料 2 熔合到电极活性材料 1 的表面并基本上不含桥接硫。注意，能够通过利用例如扫描电子显微镜 (SEM) 观察电极活性材料 1 和硫化物固态电解质材料 2 之间的界面来证实硫化物固态电解质材料 2 熔合。下文将描述根据该实施方案的电极活性材料层的各组成。

[0028] 首先，将描述基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料。在此处，“桥接硫”是指在硫化物固态电解质材料的制造期间产生的、在硫化物固态电解质材料中所包含的硫化物之间形成桥接键(-S-键)的硫元素。表述“硫化物固态电解质材料基本上不含桥接硫”是指硫化物固态电解质材料中所包含的桥接硫的比例小至足以确保硫化物固态电解质材料的界面电阻不受桥接硫和电极活性材料之间的反应影响。在该实施方案中，在硫化物固态电解质材料中的桥接硫的比例可以设定为不超过 10 摩尔%，但是优选设定为不超过 5 摩尔%。

[0029] 此外，“硫化物固态电解质材料基本上不含桥接硫”的事实可以通过测量硫化

物固态电解质材料的拉曼分光光谱来证实。例如，当硫化物固态电解质材料由下文将要描述的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 构成时，包含桥接硫的 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 单元 (P_2S_7 单元) 的峰通常出现在 402cm^{-1} 处。在该实施方案中，优选没有检测到该峰。此外， PS_4 单元的峰通常出现在 417cm^{-1} 处。在该实施方案中，在 402cm^{-1} 处的强度 I_{402} 优选比在 417cm^{-1} 处的强度 I_{417} 小。更具体而言，强度 I_{402} 优选不小于强度 I_{417} 的例如 70%，更优选不小于 50%，甚至更优选不小于 35%。“硫化物固态电解质材料基本上不含桥接硫”的事实可以利用原料组成比或合成硫化物固态电解质材料时所获得的核磁共振 (NMR) 的测量结果（而不是拉曼分光光谱的测量结果）来证实。

[0030] 具体而言，可以利用含有硫化锂 (Li_2S) 和来自第十三至第十五族元素的硫化物的原料组合物来制造基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料。例如，可以使用非晶化法作为利用该原料组合物制造硫化物固态电解质材料（硫化物玻璃）的方法。非晶化方法的实例包括机械研磨法和熔融提取法，但是，由于可以在室温下进行加工，所以优选使用机械研磨法，从而能够简化制造工艺。

[0031] 可以使用例如铝 (Al)、硅 (Si)、锗 (Ge)、磷 (P)、砷 (As) 或锑 (Sb) 作为来自第十三至第十五族的元素。此外，可以使用例如硫化铝 (Al_2S_3)、硫化硅 (SiS_2)、硫化锗 (GeS_2)、三硫化二磷 (P_2S_3)、五硫化二磷 (P_2S_5)、三硫化二砷 (As_2S_3)、或三硫化二锑 (Sb_2S_3) 作为来自第十三至第十五族元素的硫化物。在该实施方案中，优选使用来自第十四至第十五族的元素的硫化物。在该实施方案中，硫化物固态电解质材料可以是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料（由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的材料）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 材料（由 Li_2S 和 SiS_2 构成的材料）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 材料（由 Li_2S 和 GeS_2 构成的材料）或 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料（由 Li_2S 和 Al_2S_3 构成的材料），但是，由于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料的优异的 Li 离子导电性，所以优选该材料。

[0032] 此外，当利用含有 Li_2S 的原料组合物制造硫化物固态电解质材料时，硫化物固态电解质材料可以基本上不含 Li_2S 。表述“硫化物固态电解质材料基本上不含 Li_2S ”是指硫化物固态电解质材料基本上不含源自用于制造硫化物固态电解质材料的原料组合物的 Li_2S 。 Li_2S 容易受热影响，类似于桥接硫。“硫化物固态电解质材料基本上不含 Li_2S ”的事实可以通过利用 X 射线衍射分析法测量硫化物固态电解质材料来证实。更具体而言，当对硫化物固态电解质材料进行的 X 射线衍射分析法的结果显示不存在 Li_2S 峰 ($2\theta = 27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 、 53.1°) 时，可以确定硫化物固态电解质材料基本上不含 Li_2S 。注意，当原料组合物中 Li_2S 的比例过大时，硫化物固态电解质材料更有可能包含 Li_2S ；相反，当原料组合物中 Li_2S 的比例过小时，所制造的硫化物固态电解质材料更有可能包含上述桥接硫。

[0033] 此外，当硫化物固态电解质材料基本上不含桥接硫和 Li_2S 时，硫化物固态电解质材料通常具有原酸组成 (ortho-composition) 或接近原酸组成的组成。原酸组成通常是通过水合相同的氧化物所获得的含氧酸中具有最大水合度的组成。在该实施方案中，原酸组成是指含有比其它硫化物更大量的 Li_2S 的结晶组成的硫化物。例如， Li_3PS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料中的原酸组成， Li_3AlS_3 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料中的原酸组成， Li_4SiS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 材料中的原酸组成，并且 Li_4GeS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 材料中的原酸组成。在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料的情形中，例如，为获得原酸组成的 Li_2S 和 P_2S_5 之比为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ ，以摩尔转换计。同样，在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料的情形中，用于获得原酸组成的 Li_2S

和 Al_2S_3 之比为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{Al}_2\text{S}_3 = 75 : 25$ ，以摩尔转换计。另一方面，在 Li_2S - SiS_2 材料的情形中，用于获得原酸组成的 Li_2S 和 SiS_2 之比为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 66.7 : 33.3$ ，以摩尔转换计。类似地，在 Li_2S - GeS_2 材料的情形中，用于获得原酸组成的 Li_2S 和 GeS_2 之比为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 = 66.7 : 33.3$ ，以摩尔转换计。

[0034] 在原料组合物包含 Li_2S 和 P_2S_5 的情形中，原料组合物可以只包含 Li_2S 和 P_2S_5 ，或者可包含其它化合物。以摩尔转换计， Li_2S 和 P_2S_5 之比可以为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = (72-78) : (22-28)$ ，但是优选 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = (73-77) : (23-27)$ ，更优选为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = (74-76) : (24-26)$ 。换言之， P_2S_5 相对于 Li_2S 之比可以不小于 $11/39$ 且不大于 $14/36$ ，但是优选不小于 $23/77$ 且不大于 $27/73$ ，更优选不小于 $6/19$ 且不大于 $13/37$ 。通过将两种物质的组成设定在包括用于获得原酸组成的比例 ($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$) 及其附近值的范围内，甚至可以进一步抑制高电阻层的产生。注意，当原料组合物包含 Li_2S 和 Al_2S_3 时，原料组合物的组成和 Li_2S 和 Al_2S_3 之比可以与原料组合物包含 Li_2S 和 P_2S_5 的上述情形类似地设定。

[0035] 同时，在原料组合物包含 Li_2S 和 SiS_2 的情形中，原料组合物可以只包含 Li_2S 和 SiS_2 ，或者可以包含其他化合物。以摩尔转换计， Li_2S 和 SiS_2 之比可以为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = (63-70) : (30-37)$ ，但是优选 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = (64-69) : (31-36)$ ，更优选为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = (65-68) : (32-35)$ 。换言之， SiS_2 相对于 Li_2S 之比可以不小于 $3/7$ 且不大于 $37/63$ ，但是优选不小于 $31/69$ 且不大于 $9/16$ ，更优选不小于 $8/17$ 且不大于 $7/13$ 。通过将两种物质的比例设定在包括用于获得原酸组成的比例 ($\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 66.7 : 33.3$) 及其附近值的范围内，甚至可以进一步抑制高电阻层的产生。注意，当原料组合物包含 Li_2S 和 GeS_2 时，原料组合物的组成和 Li_2S 和 GeS_2 之比可以与原料组合物包含 Li_2S 和 SiS_2 的上述情形类似地设定。

[0036] 而且，当在原料组合物中使用 Li_2S 时，优选混入杂质的量尽可能地小。结果，可以抑制二次反应。例如，可以使用日本专利申请公开 7-330312 (JP-A-7-330312) 中描述的方法作为合成 Li_2S 的方法。此外，优选利用 WO2005/040039 等中描述的方法精制 Li_2S 。此外，除了 Li_2S 和来自第十三至十五族的元素的硫化物之外，原料组合物可以包含选自 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 和 Li_3AlO_3 中至少一种类型的锂的原含氧酸盐。通过添加这种类型的锂的原含氧酸盐，可以获得更为稳定的硫化物固态电解质材料。

[0037] 此外，基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料可以是硫化物玻璃或结晶的硫化物玻璃。硫化物玻璃比结晶的硫化物玻璃软，因此能够吸收电极活性材料的膨胀和收缩，从而改善循环特性。另一方面，结晶的硫化物玻璃表现出比硫化物玻璃更高的锂离子电导率。此外，可以通过对原料组合物进行上述非晶化处理来获得硫化物玻璃，例如，可以通过在例如使硫化物玻璃经受不低于结晶温度的温度下的热处理来获得结晶的硫化物玻璃。换言之，可以通过对原料组合物连续进行非晶化处理和热处理来获得结晶的硫化物玻璃。根据热处理条件，可以产生桥接硫和 Li_2S ，并且可以产生稳定的相。因此，在该实施方案中，可以调节热处理温度和热处理时间段，使得不产生这些组分。具体而言，根据该实施方案的结晶硫化物玻璃不需要具有稳定相。

[0038] 而且，可以根据该实施方案的硫化物固态电解质材料的 Li 离子电导率值设定为高的值。例如，在室温下的 Li 离子电导率可以设定为不小于 10^{-5}S/cm ，但是优选设定

为不小于 10^{-4}S/cm 。

[0039] 根据该实施方案的硫化物固态电解质材料可以具有例如颗粒形状、球体形状或椭球体形状。当硫化物固态电解质材料具有颗粒形状时，其平均粒径可以设定为例如 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。电极活性材料层的硫化物固态电解质材料含量可以设定为例如 1wt% 至 80wt%，但是优选为 10wt% 至 70wt%，更优选为 15wt% 至 50wt%。当硫化物固态电解质材料含量过小时，可能不能形成足够的离子导电通路，而当硫化物固态电解质材料含量过大时，电极活性材料含量相对降低，由此增加了容量降低的可能性。

[0040] 接下来，将描述根据该实施方案的电极活性材料。当根据该实施方案的电极活性材料与根据相关技术的包含桥接硫的硫化物固态电解质材料反应时产生高电阻层，但其较不易与根据该实施方案的硫化物固态电解质材料反应。此外，根据该实施方案的电极活性材料可以是负极活性材料，但是优选为正极活性材料，使得可以有效地抑制产生高电阻层时出现的界面电阻的增加。

[0041] 根据该实施方案的正极活性材料取决于预期的全固态电池所要传导的离子类型而不同。例如，当期望的全固态电池为全固态锂二次电池时，正极活性材料吸藏和释放锂离子。

[0042] 该实施方案中所用的正极活性材料可以是例如氧化物正极活性材料。氧化物正极活性材料容易与根据相关技术的包含桥接硫的硫化物固态电解质材料反应，但是较不易与根据该实施方案的硫化物固态电解质材料反应，因此更容易表现出上述效果。此外，通过使用氧化物正极活性材料，可以获得具有高电能密度的电极活性材料层。由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （其中 M 是过渡金属元素， $x = 0.02$ 至 2.2 ， $y = 1$ 至 2 ， $z = 1.4$ 至 4 ）所表示的正极活性材料可以作为用于全固态锂电池的氧化物正极活性材料的一个实例。在该通式中，M 可以是选自 (Co)、(Mn)、(Ni)、(V)、(Fe) 和 Si 的至少一种元素，但是优选为选自 Co、Ni 和 Mn 的至少一种元素。更具体而言，氧化物正极活性材料可以为 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{CO}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。正极活性材料也可以为橄榄石正极活性材料，例如 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。

[0043] 正极活性材料可以具有例如颗粒形状、球体形状或椭球体形状。当正极活性材料具有颗粒形状时，其平均粒径可以设定为例如 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。此外，电极活性材料层（正极活性材料层）的正极活性材料含量可以设定为例如 10wt% 至 99wt%，但是优选为 20wt% 至 90wt%。

[0044] 根据该实施方案的负极活性材料可以为例如金属活性材料或碳活性材料。金属活性材料的实例可以包括铟 (In)、Al、Si、锡 (Sn) 等。同时，例如，可以使用中间相碳微球 (MCMB)、高度取向的热解石墨 (HOPG)、硬质碳或软质碳作为碳活性材料。

[0045] 负极活性材料可以具有例如颗粒形状、球体形状或椭球体形状。当负极活性材料具有颗粒形状时，其平均粒径可以设定为例如 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。此外，电极活性材料层（负极活性材料层）的负极活性材料含量可以设定为例如 10wt% 至 99wt%，但是优选为 20wt% 至 90wt%。

[0046] 根据该实施方案的电极活性材料可以进一步包含导电材料。通过添加导电材料，可以改善电极活性材料层的电导率。导电材料可以是例如乙炔黑、Ketjen 黑或碳纤维。另一方面，根据该实施方案的电极活性材料层可以包含粘结材料。通过添加粘结材

料,可以使电极活性材料层变成柔性的。例如,可以使用含氟树脂等作为粘结材料。

[0047] 此外,根据该实施方案的电极活性材料层可以具有高填充率,从而提高能量密度。而且,当填充率高时,硫化物固态电解质材料的颗粒之间的接触面积增加,结果,更容易形成离子导电通路。电极活性材料层的填充率可以设定为例如不小于 85%,但是优选不小于 90%,更优选不小于 93%。电极活性材料层的填充率可利用下述方法来计算。将用电极活性材料层中包含的每种材料(正极活性材料、硫化物固态电解质材料等)的重量除以每种材料的真密度获得的总体积设定为“由真密度计算的电极活性材料层的体积”,将由实际电极活性材料层的尺寸计算的体积设定为“实际电极活性材料层的体积”,并且由下式(1)获得填充率(%)。

[0048] 填充率(%) = (由真密度计算的电极活性材料层的体积)/(实际电极活性材料层的体积) × 100(1)

[0049] 根据该实施方案的电极活性材料层可以具有例如片状或丸粒形状。电极活性材料层的厚度根据预期的全固态电池的类型而不同,但是可以设定为 1 μm 至 200 μm。

[0050] 此外,电极活性材料层中基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的含量可以在其接触固态电解质层的表面上更大。因此,当在固态电解质层中使用含有桥接硫的硫化物固态电解质材料时,可以有效地抑制电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的接触。而且,在该实施方案中,可以将由基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料构成的薄膜层设置在电极活性材料层的接触固态电解质层的表面上。

[0051] 接下来,将描述根据本发明第二实施方案的全固态电池。根据该实施方案的全固态电池包括正极活性材料层、负极活性材料层和在正极活性材料层与负极活性材料层之间形成的固态电解质层,其中正极活性材料层和负极活性材料层中的至少其一是根据上述第一实施方案的电极活性材料层。

[0052] 根据该实施方案,通过使用上述电极活性材料层作为正极活性材料层和负极活性材料层中的至少其一,可以获得具有低界面电阻的全固态电池。

[0053] 图 2 是显示根据该实施方案的全固态电池的发电元件的一个实例的示意性截面图。图 2 中显示的发电元件 20 包括正极活性材料层 11、负极活性材料层 12 和在正极活性材料层 11 与负极活性材料层 12 之间形成的固态电解质层 13。此外,在该实施方案中,正极活性材料层 11 与负极活性材料层 12 中的至少其一是上述电极活性材料层。在该实施方案中,正极活性材料层 11 可以是上述电极活性材料层。由于正极活性材料层 11 不易与基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料反应,所以不易产生高电阻层,因此,可以充分表现出该实施方案的效果。下面将描述根据该实施方案的全固态电池的各自组成。

[0054] 在该实施方案中,正极活性材料层与负极活性材料层中的至少其一是上述电极活性材料层。所述电极活性材料层与第一实施方案中所描述的类似,因此,省略其描述。此外,不与根据第一实施方案的电极活性材料层对应的正极活性材料层或负极活性材料层具有与典型的正极活性材料层或负极活性材料层类似的组成。

[0055] 根据该实施方案的固态电解质层形成于正极活性材料层和负极活性材料层之间,并且至少包含固态电解质材料。在该实施方案中,固态电解质层中使用的固态电解质材料可以是硫化物固态电解质材料。此外,用作固态电解质材料的硫化物固态电解质

材料可以基本上不含桥接硫，但是其中实质上可以包含桥接硫以提高离子电导率。在实质上包含桥接硫的硫化物固态电解质材料的情形中，硫化物固态电解质材料中包含的桥接硫的比例可以设定为 20 摩尔%或更高，但是优选 40 摩尔%或更高。“硫化物固态电解质材料显著包含桥接硫”的事实可以从硫化物固态电解质材料的拉曼分光光谱的测量结果、原料组成比或 NMR 测量结果得到证实。

[0056] 此处，固态电解质材料层中使用的固态电解质材料可以是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料，并且在该情况下， $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 峰可能出现在固态电解质材料的拉曼分光光谱中。如上所述， $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 峰典型地出现在 402cm^{-1} 处。在该实施方案中，在 402cm^{-1} 处的强度 I_{402} 可比在 417cm^{-1} 处的强度 I_{417} 大。更具体而言， I_{402}/I_{417} 可以设定为不小于 1.1，但是优选不小于 1.3，更优选不小于 1.6。

[0057] 此外，可以利用包含 Li_2S 和来自第十三至十五族的元素的硫化物的原料组合物来制造固态电解质层中使用的固态电解质材料。 Li_2S 和来自第十三至十五族元素的硫化物如第一实施方案中所述的。

[0058] 在该实施方案中，尤其是，在固态电解质层中使用的固态电解质材料可以由化学式 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 表示的结晶硫化物玻璃，这是因为该化合物表现出尤其有利的 Li 离子电导率。例如，可以使用日本专利申请公开 2005-228570 (JP-A-2005-228570) 中描述的方法作为合成 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的方法。更具体而言，可以通过如下步骤来合成 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ：以 70 : 30 的摩尔比混合 Li_2S 和 P_2S_5 ，利用球磨机使所述混合物非晶化以获得硫化物玻璃，然后使所得硫化物玻璃经受在 150°C 至 360°C 下的热处理。

[0059] 固态电解质层的硫化物固态电解质材料含量可以是大的，在该实施方案中，尤其是，固态电解质层可仅由硫化物固态电解质材料构成。这样，可以获得具有更高输出的全固态电池。此外，固态电解质层的厚度可以设定为例如 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ ，但是优选设定为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 。

[0060] 根据该实施方案的全固态电池至少包括上述的正极活性材料层、固态电解质层和负极活性材料层。此外，全固态电池通常包括用于对正极活性材料层进行电流收集的正极集电器和用于对负极活性材料层进行电流收集的负极集电器。不锈钢 (SUS)、铝、镍、铁、钛、碳等可以作为用于正极集电器的材料的实例，其中优选 SUS。同时，负极集电器的材料可以是例如 SUS、铜、镍或碳，但是优选 SUS。此外，可以根据全固态电池的应用适当选择正极集电器和负极集电器的厚度、形状等。此外，可以使用用于全固态电池的典型电池外壳作为该实施方案中采用的电池外壳。例如，电池外壳可由 SUS 制成。此外，根据该实施方案的全固态电池的发电元件可以形成在绝缘环的内部。

[0061] 如上所述，根据该实施方案的全固态电池包括由正极活性材料层、负极活性材料层和固态电解质层构成的发电元件。此外，可以将发电元件的填充率设定为高的，从而提高能量密度。而且，当填充率高时，硫化物固态电解质材料的颗粒之间的接触面积增加，结果，更容易形成离子导电通路。发电元件的填充率可以设定为不小于 85%，但是优选不小于 90%，更优选不小于 93%。发电元件的填充率可利用下述方法来计算。将用发电元件中包含的每种材料（正极活性材料、负极活性材料、硫化物固态电解质材料等）的重量除以每种材料的真密度获得的总体积设定为“由真密度计算的发电元件的体积”，将由实际发电元件的尺寸计算的体积设定为“实际发电元件的体积”，并且由下

式 (2) 获得填充率 (%)。

[0062] 填充率 (%) = (由真密度计算的发电元件的体积)/(实际发电元件的体积) × 100 (2)

[0063] 根据该实施方案的全固态电池可以是全固态锂电池、全固态钠电池、全固态镁电池或全固态钙电池，但是优选全固态锂电池或全固态钠电池，更优选全固态锂电池。此外，根据该实施方案的全固态电池可以是一次电池，但是优选二次电池，这是因为二次电池可以反复充电/放电，因此可用作例如车载电池。根据该实施方案的全固态电池可以是例如硬币状、层合体、圆柱体或有角体，但是优选有角体或层合体，更优选层合体。

[0064] 只要可以获得上述全固态电池，对根据该实施方案的全固态电池制造方法没有具体限制，并且可以采用用于全固态电池的典型制造方法。下面将详细描述本发明第三实施方案中的全固态电池的制造方法的一个实例。

[0065] 接下来，将描述根据本发明第三实施方案的电极活性材料层的制造方法。根据该实施方案的电极活性材料层的制造方法是制造包含电极活性材料和熔合到电极活性材料表面且基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的电极活性材料层的方法。该制造方法包括如下步骤：混合步骤，用于将电极活性材料和硫化物固态电解质材料混合在一起以获得用于形成电极活性材料层的复合材料；加压模塑步骤，用于对用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑；和热处理步骤，用于进行热处理以软化用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的硫化物固态电解质材料。

[0066] 根据该实施方案，使用基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料，因此，即使进行加压模塑步骤和热处理步骤，也可以抑制因电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应所产生的高电阻层。结果，可以获得具有低界面电阻的电极活性材料层。

[0067] 图 3 是示出根据该实施方案的电极活性材料层的制造方法的一个实例的说明性视图。在图 3 中，首先，混合电极活性材料（例如 LiCoO_2 ）和基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料（例如，组成为 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 的硫化物玻璃）以获得用于形成电极活性材料层的复合材料（混合步骤）。然后，通过施加期望的压力来对用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑（加压模塑步骤）。然后，进行热处理以软化用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的硫化物固态电解质材料（热处理步骤）。结果，获得包含电极活性材料和熔合到电极活性材料且基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的电极活性材料层。

[0068] 现在将描述根据该实施方案的电极活性材料层的制造方法的各个步骤。注意，下文描述的各个步骤都是在惰性气体气氛（例如，氩气氛）中进行的。此外，下文描述的步骤可以在具有低露点的气氛中进行。

[0069] 首先，将描述根据该实施方案的混合步骤。在根据该实施方案的混合步骤中，将电极活性材料与基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料混合以获得用于形成电极活性材料层的复合材料。该实施方案中所用的电极活性材料和硫化物固态电解质材料是如在第一实施方案中所述的，因此省略其说明。此外，对用于混合电极活性材料和硫化物固态电解质材料的方法没有具体限制，并且可以混合材料直至获得期望的分散状态。

[0070] 然后，将描述根据该实施方案的加压模塑步骤。在根据该实施方案的加压模塑

步骤中, 对用于形成电极活性材料的复合材料进行加压模塑。施加至用于形成电极活性材料层的复合材料的压力可以设定为足以获得期望填充率的压力。更具体而言, 压力可以设定为 $0.01 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ 至 $10 \text{ 吨}/\text{cm}^2$, 但是优选 $0.3 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ 至 $8 \text{ 吨}/\text{cm}^2$, 更优选 $1 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ 至 $5 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ 。注意, 对压力施加时间段没有具体限制, 该时间段可以设定为获得期望的填充率。此外, 可以利用市售加压模塑设备来进行加压模塑。此外, 对压力施加方法没有具体限制, 可以采用平面压制或辊压。

[0071] 然后, 将描述根据该实施方案的热处理步骤。在根据该实施方案的热处理步骤中, 进行热处理以软化在用于形成电极活性材料层的复合材料中包含的硫化物固态电解质材料。注意, 此处的“软化”不仅包括软化硫化物固态电解质材料, 而且包括熔融硫化物固态电解质材料。

[0072] 在热处理步骤期间采用的加热温度根据所用硫化物固态电解质材料的类型而不同。例如, 为了获得包含由硫化物玻璃构成的硫化物固态电解质材料的电极活性材料层, 可以将加热温度设定为不低于所述硫化物固态电解质材料的玻璃化转变所需的玻璃化转变温度并且低于所述硫化物固态电解质材料的结晶所需的结晶温度。在该情况下, 硫化物玻璃是相对软的, 因此可以吸收电极活性材料的膨胀和收缩。结果, 可以获得表现出优异循环特性的电极活性材料层。此处, 加热温度根据硫化物固态电解质材料的类型而不同, 但是加热温度可以设定为例如 140°C 至 240°C , 优选设定为 180°C 至 220°C 。

[0073] 注意, 玻璃化转变温度是发生从玻璃态向橡胶态的转变的温度, 即硫化物玻璃软化的温度。此外, 结晶温度是发生从橡胶态向熔融态转变的温度。在结晶温度下, 硫化物固态电解质材料开始熔融, 并且通过其后逐渐冷却硫化物固态电解质材料, 所述熔融部分结晶。

[0074] 另一方面, 为了获得包含由结晶的硫化物玻璃构成的硫化物固态电解质材料的电极活性材料层, 可以将加热温度设定为不低于硫化物固态电解质材料的结晶温度。在该情况下, 可以获得表现出高离子电导率的电极活性材料层。此处, 加热温度根据硫化物固态电解质材料的类型而不同, 但是加热温度可以设定为例如 140°C 至 350°C , 优选设定为 240°C 至 300°C 。

[0075] 热处理时间段可以根据预期的硫化物固态电解质材料的类型适当地选择。此外, 可以采用使用炉窑的方法或使用烘箱进行膜沉积的方法作为热处理方法。

[0076] 此外, 对进行根据该实施方案的加压模塑步骤和热处理步骤的顺序没有具体限制。这两个步骤可以单独进行或平行进行。在该实施方案中, 加压模塑步骤和热处理步骤优选平行进行。这样, 在硫化物固态电解质材料处于软化状态的同时对用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑, 因此可以容易地形成具有高填充率的电极活性材料层。注意, 在该实施方案中, 同时进行加压模塑步骤和热处理步骤的方法称为热压法。更具体而言, 根据该实施方案的热压法可以在广义上分成两类, 即首先压制用于形成电极活性材料层的复合材料并随后在压制状态下经受热处理的方法、和首先使用于形成电极活性材料层的复合材料经受热处理并随后在热处理状态下进行压制的方法。此外, 市售热压设备可以用于热压法。而且, 热辊压法可以用于该实施方案中。

[0077] 另一方面, 当单独执行两个步骤时, 可以通过首先进行热处理步骤和随后在硫化物固态电解质材料处于软化状态时进行加压模塑步骤来提高填充率。另一方面, 可

以通过首先进行加压模塑步骤和随后在释放压力后进行热处理步骤来抑制高电阻层的生成。

[0078] 然后，将描述根据本发明第四实施方案的全固态电池的制造方法。根据该实施方案的全固态电池的制造方法是制造具有电极活性材料层的全固态电池的方法，所述电极活性材料层含有电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。该方法包括：混合步骤，用于将电极活性材料和硫化物固态电解质材料混合在一起以获得用于形成电极活性材料层的复合材料；用于加工的复合材料的制备步骤，用于制备包含用于形成电极活性材料层的复合材料的用于加工的复合材料；加压模塑步骤，用于对用于加工的复合材料进行加压模塑；和热处理步骤，用于进行热处理以软化用于加工的复合材料中所包含的硫化物固态电解质材料。

[0079] 根据该实施方案，使用包含基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的用于加工的复合材料，因此，即使进行加压模塑步骤和热处理步骤，也可以抑制电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应所产生的高电阻层。结果，可以获得具有低界面电阻的全固态电池。下面将描述根据该实施方案的全固态电池的制造方法的各个步骤。

[0080] 根据该实施方案的混合步骤与根据第二实施方案的电极活性材料的制造方法的混合步骤类似，因此省略其描述。

[0081] 在根据该实施方案的用于加工的复合材料的制备步骤中，制备包含上述用于形成电极活性材料层的复合材料的用于加工的复合材料。用于加工的复合材料是在实施加压成形步骤和热处理步骤之前的复合材料。此外，根据该实施方案的用于加工的复合材料在广义上可以分为包含粉末状的用于形成电极活性材料层的复合材料的实施方案和包含临时电极活性材料层的实施方案。

[0082] 首先，将描述其中用于加工的复合材料包含粉末状的用于形成电极活性材料层的复合材料的实施方案。此外，为了方便起见，将利用如下情形描述用于加工的复合材料的特定实例：用于形成电极活性材料层的复合材料是用于形成正极活性材料层的复合材料（用于形成正极层的复合材料）。注意，其中用于形成电极活性材料层的复合材料是用于形成负极活性材料层的复合材料（用于形成负极层的复合材料）的情形是类似的。

[0083] 在图 4A 中，用于加工的复合材料只包含粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a。在该情形中，混合步骤和用于加工的复合材料制备步骤通常结合成单个步骤。此外，在图 4A 中，通过只对粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 进行加压模塑步骤和热处理步骤来获得正极活性材料层。通过在所得正极活性材料层上形成负极活性材料层和固态电解质层，获得图 2 所示的发电元件 20。

[0084] 在图 4B 中，用于加工的复合材料包含粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 和粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a。在该情形中，通过将粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 添加到粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a 上来获得用于加工的复合材料。此外，通过对用于加工的复合材料进行加压模塑步骤和热处理步骤，获得正极活性材料层 / 固态电解质层复合体。通过在所得复合体上形成负极活性材料层，获得图 2 所示的发电元件 20。此外，如图 4C 所示，用于加工的复合材料可以包含粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 和预先模制的固态电解质层

13。

[0085] 在图 4D 中，用于加工的复合材料包含粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a、粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a 和粉末状的用于形成负极活性材料层的复合材料 12a。在该情形中，通过将粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a 添加到粉末状的用于形成负极活性材料层的复合材料 12a 上然后将粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 添加到其上来获得用于加工的复合材料。此外，通过对用于加工的复合材料进行加压模塑步骤和热处理步骤，获得由正极活性材料层 / 固态电解质层 / 负极活性材料层构成的发电元件。此外，如图 4E 至 4G 所示的，用于加工的复合材料可以包含粉末状的用于形成正极活性材料层的复合材料 11a 和预先模制的固态电解质层 13 和 / 或负极活性材料层 12。

[0086] 然后，将描述用于加工的复合材料包含临时的电极活性材料层的实施方案。此外，为了方便起见，将利用如下情形描述用于加工的复合材料的特定实例：用于形成电极活性材料层的复合材料是用于形成正极活性材料层的复合材料。注意，其中用于形成电极活性材料层的复合材料是用于形成负极活性材料层的复合材料的情形是类似的。

[0087] 在图 5A 中，用于加工的复合材料包含临时的正极活性材料层 11b 和粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a。在该情形中，通过将粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a 添加到临时的正极活性材料层 11b 上来获得用于加工的复合材料。此外，通过对用于加工的复合材料进行加压模塑步骤和热处理步骤，获得正极活性材料层 / 固态电解质层复合体。通过在所得复合体上形成负极活性材料层，获得图 2 中所示的发电元件 20。此外，如图 5B 中所示，用于加工的复合材料可以包含临时的正极活性材料层 11b、粉末状的用于形成固态电解质层的材料 13a 和粉末状的负极活性材料层 12a。而且，如图 5C 和 5D 所示，用于加工的复合材料可以包含临时的正极活性材料层 11b 和预先模制的固态电解质层 13 或负极活性材料层 12。

[0088] 此外，尽管在图中未明确显示，但是用于加工的复合材料可以只包含临时的正极活性材料层；临时的正极活性材料层和固态电解质层；或临时的正极活性材料层、固态电解质层和负极活性材料层。

[0089] 根据该实施方案的加压模塑步骤和热处理步骤与在第三实施方案中描述的那些类似，只是使用用于加工的复合材料来代替用于形成电极活性材料层的复合材料，因此省略这些步骤的描述。

[0090] 现在将描述第一至第三实施方案的实施例。

[0091] [第一实施例] 首先，将描述不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的合成。使用硫化锂 (Li_2S) 和五硫化二磷 (P_2S_5) 作为起始物料。将其粉末在氩气氛手套箱中进行称量，组成为 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ，以获得 $x = 75$ 的摩尔比，然后利用玛瑙研磨棒混合粉末以获得原料组合物。然后，将 1g 所得原料组合物与 10 个氧化锆球 ($\Phi 10\text{mm}$) 一起加入 45ml 的氧化锆釜中，然后紧密地完全密封所述釜。然后将釜连接到行星式球磨设备中，以 370rpm 的转速机械研磨 40 小时以获得硫化物固态电解质材料（硫化物玻璃， $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ）。注意， $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ （摩尔比）的关系是获得前述原酸组合物的关系，因此所得硫化物固态电解质材料不含桥接硫。

[0092] 然后，利用所得硫化物固态电解质材料，在具有氩气氛和 -80°C 露点的手

套箱中制备用于评价的固态电池。首先,制备 150mg 不含桥接硫的硫化物固态电解质材料作为用于形成硫化物固态电解质层的材料。此外,制备包含重量比为 7 : 3(11.34mg : 4.86mg) 的正极活性材料 (LiCoO_2) 和不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的混合物作为用于形成正极活性材料层的复合材料。而且,制备包含重量比为 5 : 5(6.0mg : 6.0mg) 的负极活性材料(石墨)和不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的混合物作为用于形成负极活性材料层的复合材料。

[0093] 然后,将用于形成固态电解质层的材料置于 $\Phi 11.3\text{mm}$ 的成型夹具中,并且在温度 25°C 、压力 $1.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 和压制时间段 1 分钟的条件下进行压制以获得固态电解质层(图 6 中冷压制 1)。然后,将用于形成正极活性材料层的复合材料添加到所得固态电解质层的表面,然后在温度 25°C 、压力 $1.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 和压制时间段 1 分钟的条件下进行压制以获得正极活性材料层/固态电解质层复合体(图 6 中的冷压制 2)。然后,将用于形成负极活性材料层的复合材料添加到固态电解质层的未形成有正极活性材料层的一侧的表面上,然后施加 $2.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 的压力并进行热处理(图 6 中的热压制)。热处理的条件设定为使得温度在约 30 分钟内从室温升至 210°C ,在 210°C 保持 30 分钟,然后以大约 4 小时降低至室温。注意,热处理在不低于硫化物固态电解质材料的玻璃化转变点并且低于其结晶温度的温度下进行。结果,获得了由正极活性材料层/固态电解质层/活性材料层构成的发电元件。然后将该发电元件夹在由 SUS 制成的集电器中,然后通过螺栓以 $450\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的限制压力固定集电器以获得用于评价的固态电池。将所得的用于评价的固态电池置于 Ar 气氛干燥器中。

[0094] [第一对比例] 以与第一实施例类似的方式获得用于评价的固态电池,只是将第一实施例的热压制改变成冷压制,在所述冷压制中在温度 25°C 、压力 $2.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 和压制时间段 5 小时的条件下进行压制。

[0095] [第二对比例] 在 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ 组成中,以与第一实施例类似的方式获得含有桥接硫的硫化物固态电解质材料(硫化物玻璃, $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$),只是在此处 $x = 70$ 。然后以与第一实施例类似的方式获得用于评价的固态电池,只是使用包含桥接硫的硫化物固态电解质材料来代替不含桥接硫的硫化物固态电解质材料。

[0096] [第三对比例] 以与第二对比例类似的方式获得用于评价的固态电池,只是将第二对比例的热压制改变成冷压制,在所述冷压制中在温度 25°C 、压力 $2.0\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 和压制时间段 5 小时的条件下进行压制。

[0097] [评价] 测量在第一实施例和第一至第三对比例中获得的用于评价的固态电池中的发电元件的填充率。注意,采用上述填充率测量方法。结果示于图 7 中。如图 7 所示,已证实,当进行热压制时,与进行冷压制时的情形相比填充率提高,而与桥接硫的存在与否无关。其原因在于,在热压制期间,在硫化物固态电解质材料处于软化状态时进行加压模塑。

[0098] 测量在第一实施例和第一至第三对比例中获得的用于评价的固态电池的界面电阻。首先,对用于评价的全固态电池进行充电。在充电操作中,在 3.96V 进行恒定电压充电 12 小时。在充电操作之后,通过阻抗测量测定用于评价的固态电池的界面电阻。阻抗测量的条件设定为使得:电压振幅为 10mV ,测量频率为 1MHz 至 0.1Hz ,温度为 25°C 。结果示于图 8 中。

[0099] 如图 8 中所示, 第二对比例的界面电阻值远大于第三对比例的界面电阻, 即约 1000 倍大。可能的原因是, 在热处理期间, 硫化物固态电解质材料中的桥接硫与正极活性材料反应, 使得形成高电阻层。同时, 第一实施例的界面电阻值比第一对比例的界面电阻值小约 57%。可能的原因是抑制了热处理期间硫化物固态电解质材料与正极活性材料之间的反应, 因此抑制了高电阻层的形成。此外, 第一实施例中的界面电阻比第一对比例中的界面电阻小。可能的原因是正极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的接触面积增加。

[0100] 利用拉曼分光光谱法观察正极活性材料和含有桥接硫的硫化物固态电解质材料之间的界面的状态。首先, 制备 LiCoO_2 作为正极活性材料, 制备 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 作为含有桥接硫的硫化物固态电解质材料。注意, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 是结晶的硫化物玻璃, 其通过热处理使第一对比例中使用的 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 结晶而获得。然后, 如图 9 中所示, 制造其中将正极活性材料 22 引入包含桥接硫的硫化物固态电解质材料 21 的一部分中的两相丸粒。然后在区域 A、区域 B 和区域 C 中测量拉曼分光光谱, 区域 A 是硫化物固态电解质材料 21 的区域, 区域 B 是硫化物固态电解质材料 21 和正极活性材料 22 之间的界面区域, 区域 C 是正极活性材料 22 的区域。结果示于图 10 中。

[0101] 在图 10 中, 402cm^{-1} 峰是 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 结构的峰, 417cm^{-1} 峰是 PS_4 结构的峰。在区域 A 中, 在 402cm^{-1} 和 417cm^{-1} 处检测到大峰, 而在区域 B 中, 两个峰都较小, 而在 402cm^{-1} 峰 ($\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 结构峰) 处的降低尤其明显。因此, 证明对锂离子导电起主要作用的 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 结构在于正极活性材料接触后容易被破坏。

[0102] 下面将描述本发明实施方案的要点。

[0103] 本发明的一个实施方案涉及一种电极活性材料层, 其包括: 电极活性材料; 和硫化物固态电解质材料, 其熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。根据该结构, 通过采用基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料, 可以抑制因所述电极活性材料和所述硫化物固态电解质材料之间的反应所产生的高电阻层, 结果, 可以降低电极活性材料层上的界面电阻。

[0104] 所述电极活性材料层可以具有至少 85% 的填充率。根据该结构, 可以提高能量密度。此外, 可以增加硫化物固态电解质材料的颗粒之间的接触面积, 因此可以更容易地形成离子导电通路。

[0105] 在所述电极活性材料层中, 所述硫化物固态电解质材料可以是硫化物玻璃。根据该结构, 硫化物玻璃比结晶的硫化物玻璃软, 因此可以吸收电极活性材料的膨胀和收缩, 从而能够改善循环特性。

[0106] 在所述电极活性材料层中, 所述硫化物固态电解质材料可以是结晶的硫化物玻璃。根据该结构, 可以获得具有高 Li 离子电导率的电极活性材料层。

[0107] 在所述电极活性材料层中, 所述硫化物固态电解质材料可以包含选自 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 和 Al_2S_3 中的一种材料和 Li_2S 。根据该结构, 可以获得表现出优异的 Li 离子电导率的电极活性材料层。

[0108] 在所述电极活性材料层中, 所述硫化物固态电解质材料可以包含 Li_2S 和 P_2S_5 , 并且在所述硫化物固态电解质材料中所述 P_2S_5 的摩尔数与所述 Li_2S 的摩尔数之比可以不小于 11/39 并且不大于 14/36。根据该结构, 可以获得具有降低的界面电阻的电极活性材

料层。

[0109] 在所述电极活性材料层中，所述电极活性材料可以是正极活性材料。根据该结构，可以有效地抑制因高电阻层的产生而引起的界面电阻增加。

[0110] 在包括正极活性材料层、负极活性材料层、和在所述正极活性材料层和所述负极活性材料层之间形成的固态电解质层的全固态电池中，所述正极活性材料层和所述负极活性材料层中的至少其一可以是上述电极活性材料层。根据该结构，使用上述电极活性材料层作为所述正极活性材料层和所述负极活性材料层中的至少其一，因此可以获得具有低界面电阻的全固态电池。

[0111] 此外，本发明的一个实施方案涉及一种用于制造电极活性材料层的方法，所述电极活性材料层包含电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。所述方法可以包括：通过将所述电极活性材料与所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑；和对所述用于形成电极活性材料层的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的硫化物固态电解质材料。根据该结构，使用基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料，因此，即使进行加压模塑步骤和热处理步骤，也可以抑制因电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应而产生高电阻层。结果，可以获得具有低界面电阻的电极活性材料层。

[0112] 在所述方法中，可以对用于形成电极活性材料层的复合材料平行进行加压模塑和热处理。根据该结构，当硫化物固态电解质材料处于软化状态时对用于形成电极活性材料层的复合材料进行加压模塑，因此，可以容易地形成具有高填充率的电极活性材料层。

[0113] 在所述方法中，热处理可以包括在不低于硫化物固态电解质材料的玻璃化转变所需温度并且低于硫化物固态电解质材料的结晶所需温度的温度下加热用于形成电极活性材料层的复合材料。根据该结构，获得硫化物玻璃，并且由于硫化物玻璃相对较软，所以可以吸收电极活性材料的膨胀和收缩。结果，可以获得表现出优异的循环特性的电极活性材料层。

[0114] 在所述方法中，热处理可以包括在不低于硫化物固态电解质材料的结晶所需温度的温度下加热用于形成电极活性材料层的复合材料。根据该结构，获得结晶的硫化物玻璃，因此可以获得具有高离子电导率的电极活性材料层。

[0115] 在所述方法中，硫化物固态电解质材料可以包含选自 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 和 Al_2S_3 中的一种材料和 Li_2S 。根据该结构，可以获得表现出优异的 Li 离子电导率的电极活性材料层。

[0116] 在所述方法中，所述硫化物固态电解质材料可以包含 Li_2S 和 P_2S_5 ，并且在所述硫化物固态电解质材料中 P_2S_5 的摩尔数与 Li_2S 的摩尔数之比可以不小于 11/39 并且不大于 14/36。根据该结构，可以获得具有降低的界面电阻的电极活性材料层。

[0117] 在所述方法中，所述电极活性材料可以是正极活性材料。根据该结构，可以有效地抑制因高电阻层的产生而引起的界面电阻增加。

[0118] 此外，本发明的一个实施方案涉及一种用于制造具有电极活性材料层的全固态

电池的方法，所述电极活性材料层包含电极活性材料和硫化物固态电解质材料，所述硫化物固态电解质材料熔合到所述电极活性材料的表面并且基本上不含桥接硫。所述制造方法包括：通过将所述电极活性材料与所述硫化物固态电解质材料混合在一起获得用于形成电极活性材料层的复合材料；制备包含所述用于形成电极活性材料层的复合材料的用于加工的复合材料；对所述用于加工的复合材料进行加压模塑；和对所述用于加工的复合材料进行热处理，以软化所述用于形成电极活性材料层的复合材料中所包含的硫化物固态电解质材料。根据该结构，使用包括基本上不含桥接硫的硫化物固态电解质材料的用于加工的复合材料，因此，即使进行加压模塑步骤和热处理步骤，也可以抑制因电极活性材料和硫化物固态电解质材料之间的反应产生高电阻层。结果，可以获得具有低界面电阻的全固态电池。

[0119] 虽然上文已经举例说明了本发明的一些实施方案，但是应当理解，本发明不限于所举例说明的实施方案的细节，而是可以实施为具有各种变化、修改或改进，它们是本领域的技术人员能够想到的，而不脱离本发明的范围。

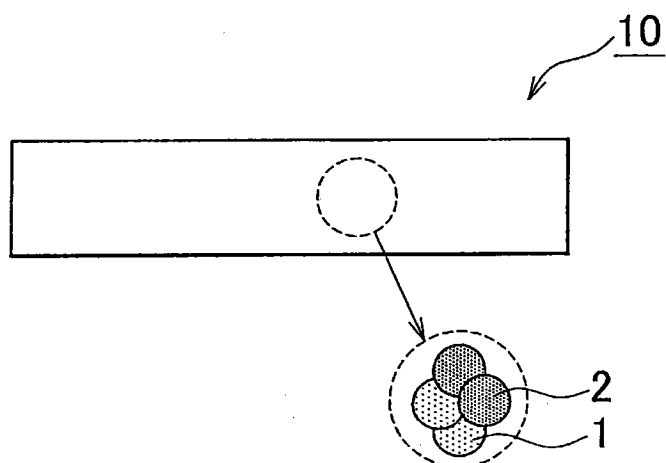


图 1

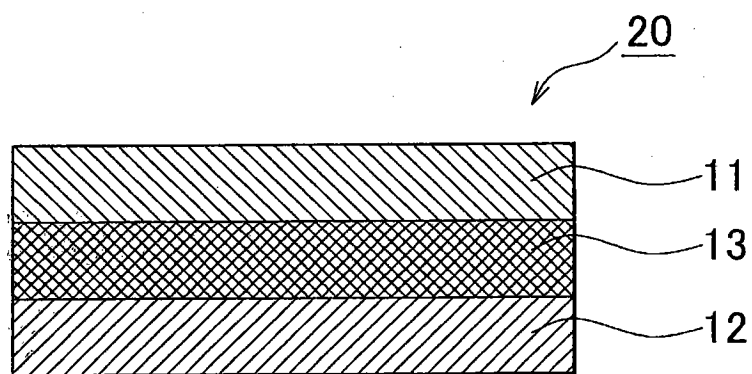


图 2

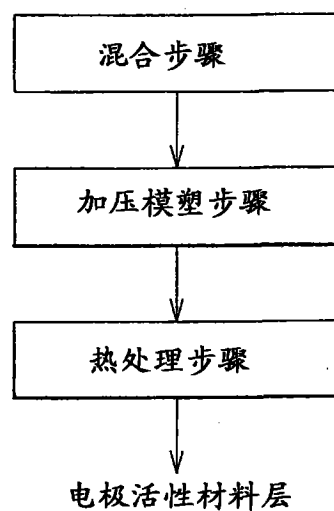


图 3

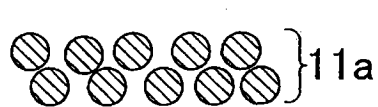


图 4A

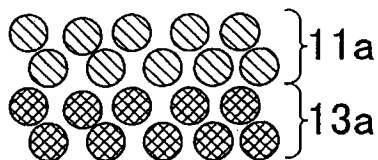


图 4B

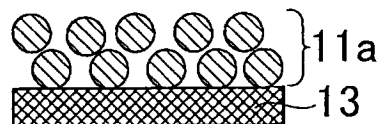


图 4C

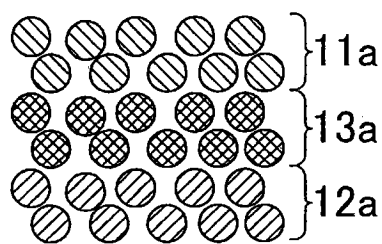


图 4D

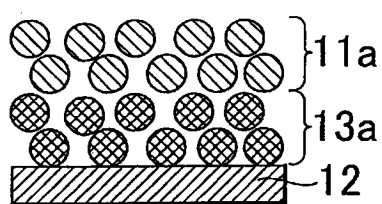


图 4E

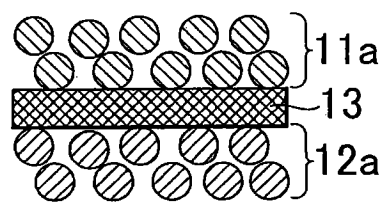


图 4F

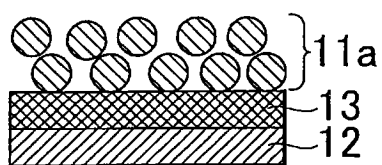


图 4G

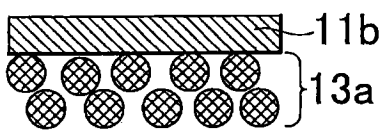


图 5A

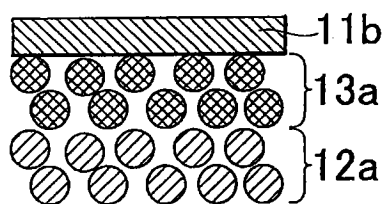


图 5B

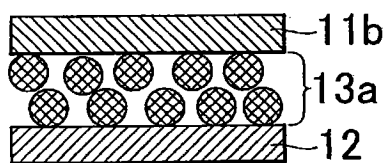


图 5C

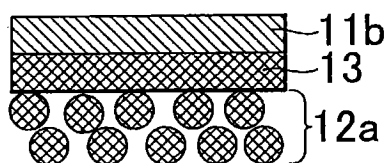


图 5D

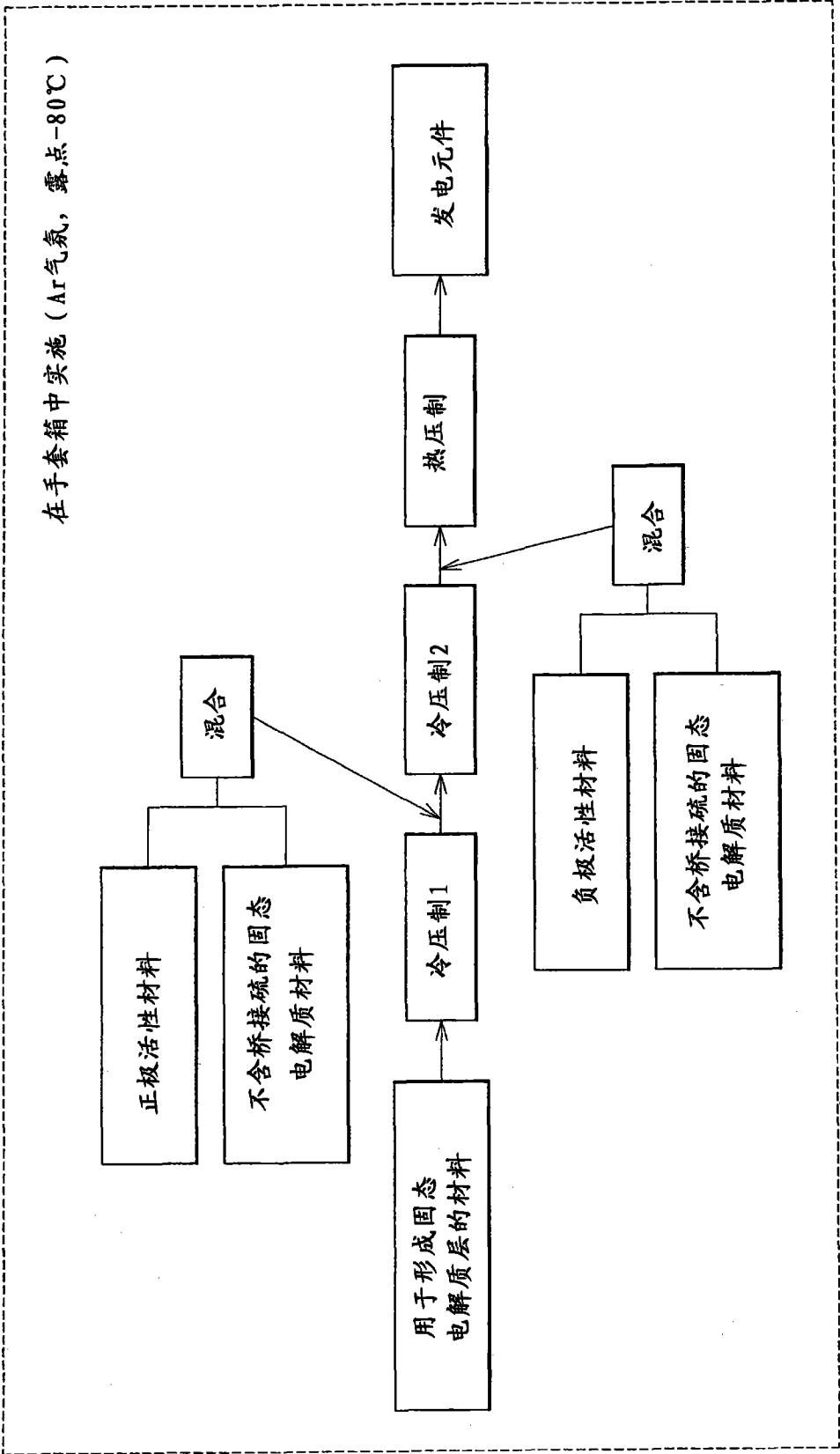


图 6

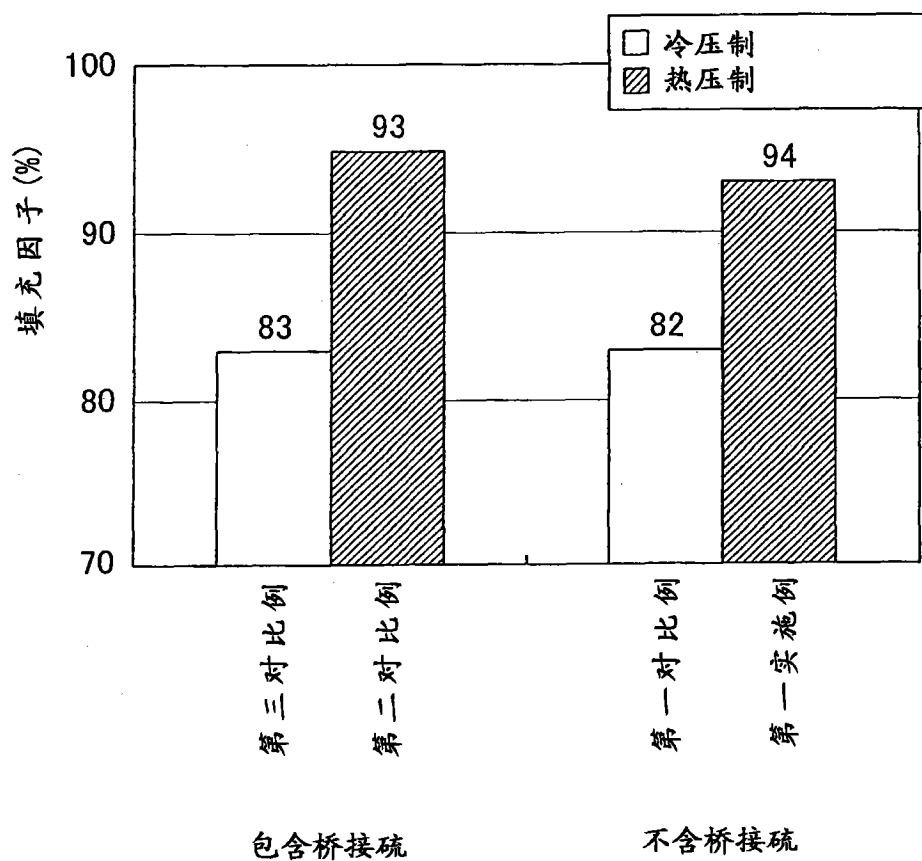


图 7

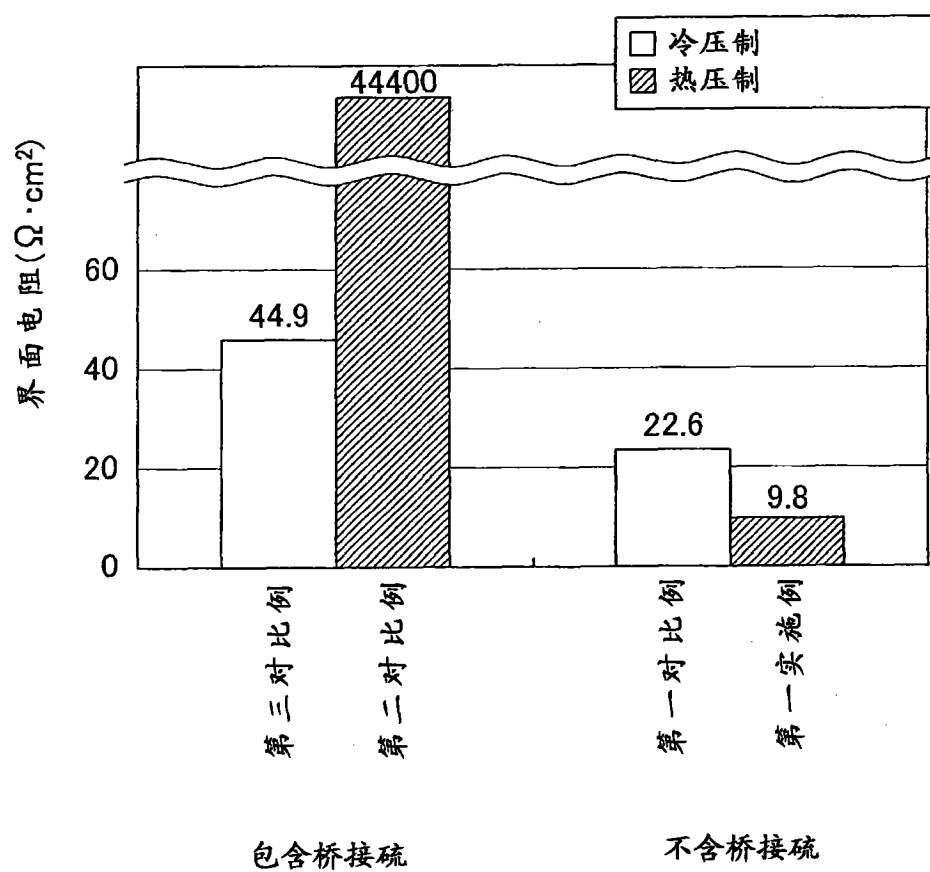


图 8

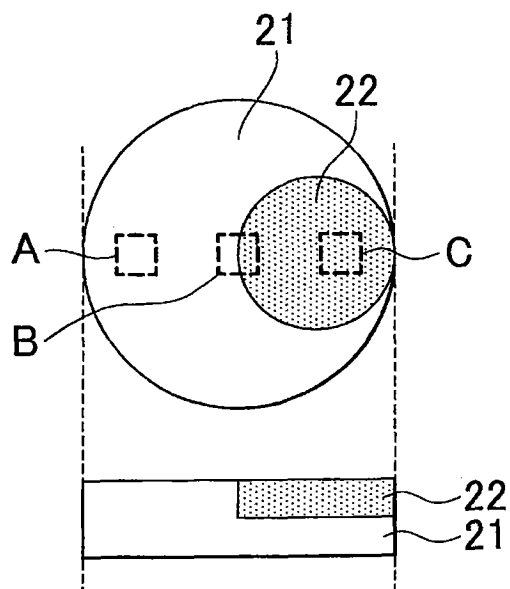


图 9

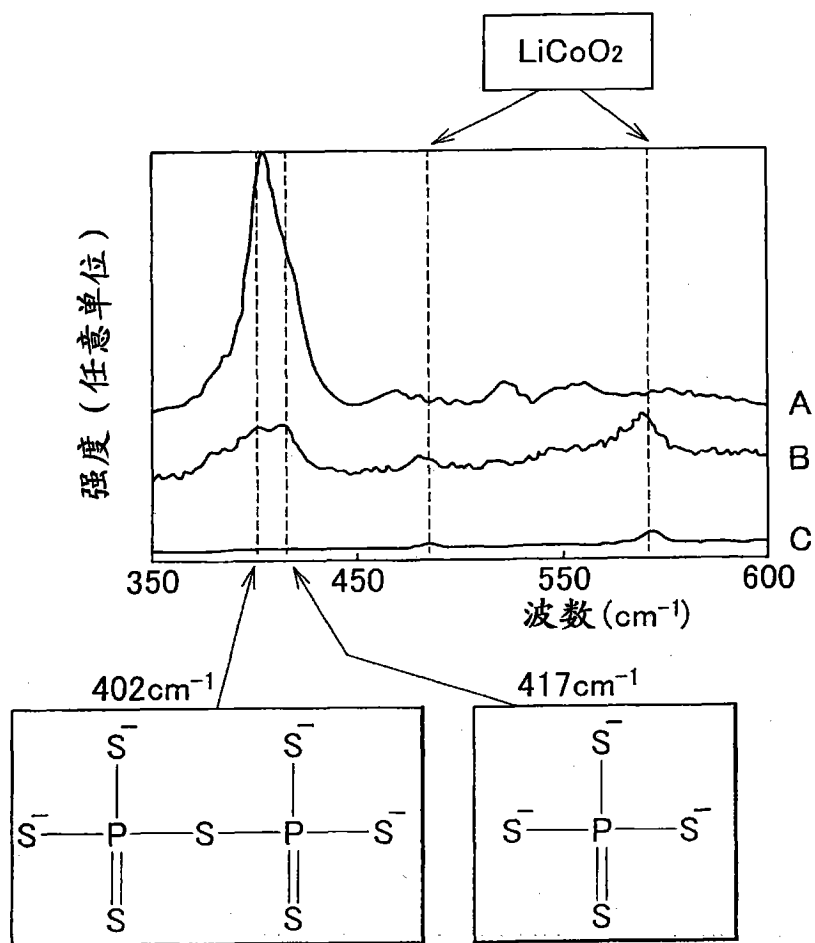


图 10