



(51) МПК

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 10/0562 (2019.05); H01M 4/13 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019105642, 27.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.02.2019Дата регистрации:
05.08.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.03.2018 JP 2018-065852;
27.09.2018 JP 2018-182465

(45) Опубликовано: 05.08.2019 Бюл. № 22

Адрес для переписки:
125009, Москва, ул. а/я 332, ООО
"ИНЭВРИКА"

(72) Автор(ы):

ТАТЭИСИ Мицуру (JP),
ОКУХАТА Юсукэ (JP),
ХАСЭГАВА Хадзимэ (JP),
КАВАОКА Хирокадзу (JP),
МИЯКЭ Хидэаки (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ТОЙОТА ДЗИДОСЯ КАБУСИКИ
КАЙСЯ (JP)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP 2012049023 A, 08.03.2012. RU
2011129825 A, 11.12.2009. RU 2016103788 A,
27.08.2014. JP 2004055544 A, 19.02.2004.

C1

(54) АНОД И СУЛЬФИДНАЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аноду и сульфидной твердотельной аккумуляторной батарее, в которой используется сульфидный твердый электролит. Согласно изобретению анод содержит: смешанный анодный слой и токосъемный анодный слой, находящийся в контакте со смешанным анодным слоем, причем смешанный анодный слой содержит активный анодный материал и сульфидный твердый электролит, причем, по меньшей мере,

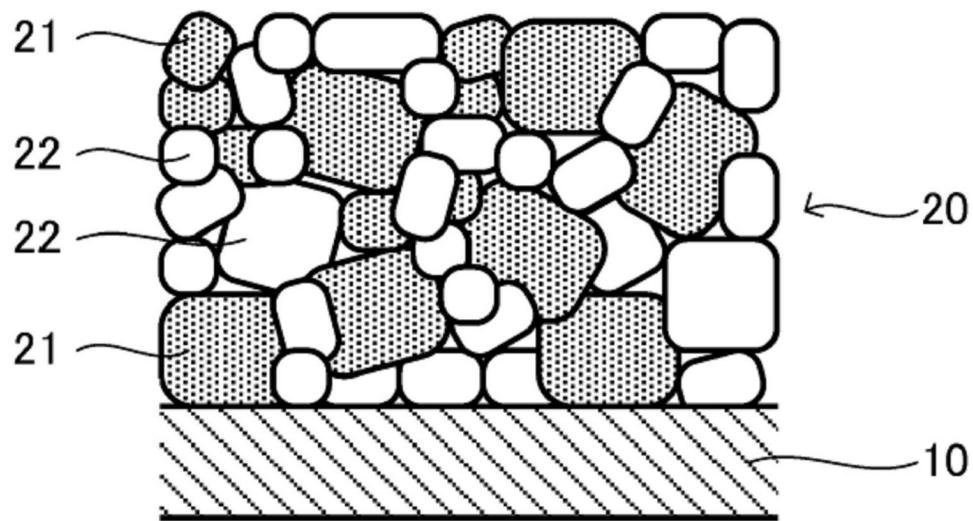
поверхность токосъемного анодного слоя выполнена из материала, содержащего сплав меди и металлов, склонность которого к ионизации превышает соответствующий параметр меди, причем поверхность находится в контакте со смешанным анодным слоем. Техническим результатом является снижение реакционной активности токосъемного анодного слоя по отношению к сульфидному твердому электролиту. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 13 ил., 8 пр.

2

RU

R U 2 6 9 6 5 9 6 C 1

100



Фиг. 1

R U 2 6 9 6 5 9 6 C 1

R U 2 6 9 6 5 9 6 C 1



(51) Int. Cl.
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
H01M 10/0562 (2019.05); *H01M 4/13* (2019.05)

(21)(22) Application: 2019105642, 27.02.2019

(24) Effective date for property rights:
27.02.2019

Registration date:
05.08.2019

Priority:

(30) Convention priority:
29.03.2018 JP 2018-065852;
27.09.2018 JP 2018-182465

(45) Date of publication: 05.08.2019 Bull. № 22

Mail address:
125009, Moskva, ul. a/ya 332, OOO "INEVRIKA"

(72) Inventor(s):

TATEISHI Mitsuru (JP),
OKUHATA Yusuke (JP),
HASEGAWA Hajime (JP),
KAWAOKA Hirokazu (JP),
MIYAKE Hideaki (JP)

(73) Proprietor(s):

TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA
(JP)

(54) ANODE AND SULPHIDE SOLID-STATE ACCUMULATOR BATTERY

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: invention relates to anode and sulphide solid-state accumulator battery using sulphide solid electrolyte. According to the invention, the anode comprises: a mixed anode layer and a current-collecting anode layer in contact with the mixed anode layer, wherein mixed anode layer contains active anode material and sulphide solid electrolyte, note here that,

at least, surface of current-collector anode layer is made of material containing copper alloy and metal, its inclination to ionisation exceeds corresponding parameter of copper, at that surface is in contact with mixed anode layer.

EFFECT: reduced reactivity of the current-collecting anode layer with respect to sulphide solid electrolyte.

7 cl, 13 dwg, 8 ex

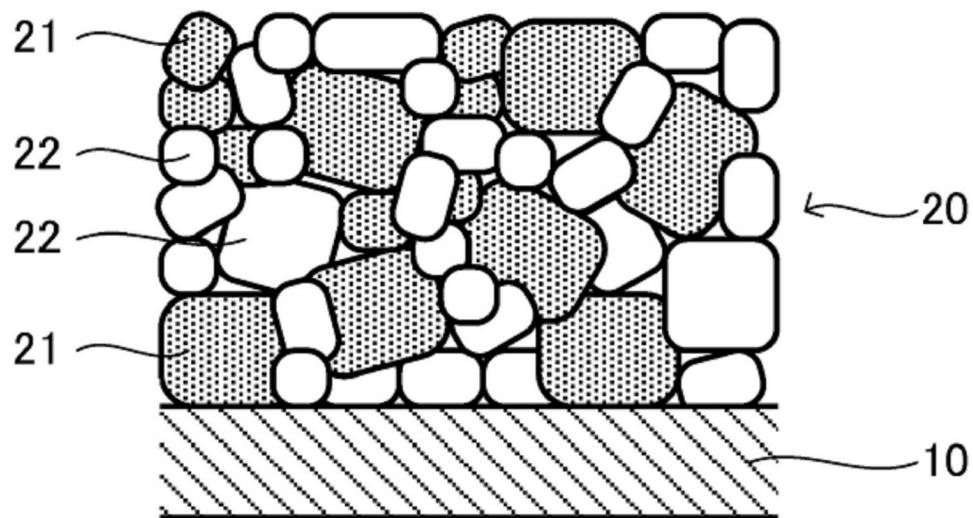
C 1
2 6 9 6 5 9 6

R U

R U
2 6 9 6 5 9 6

C 1

100



Фиг. 1

R U 2 6 9 6 5 9 6 C 1

R U 2 6 9 6 5 9 6 C 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Настоящее изобретение относится к аноду и сульфидной твердотельной аккумуляторной батарее, в которой используется сульфидный твердый электролит.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Если анод состоит из токосъемного анодного слоя, выполненного из меди, и смешанного анодного слоя, содержащего сульфидный твердый электролит, в сульфидной твердотельной аккумуляторной батарее, содержащей анод, катод и твердый электролитный слой, то медь реагирует с сульфидным твердым электролитом с образованием сульфида меди и прочих соединений, что увеличивает сопротивление на границе раздела между токосъемным анодным слоем и смешанным анодным слоем и приводит к необратимой реакции сульфида меди с ионом лития с последующим уменьшением емкости аккумулятора, что является проблемой. Патентный документ 1 предусматривает, в качестве одного из средств решения этой проблемы, формирование ингибирующего реакцию слоя, содержащего предварительно определенный элемент между смешанным анодным слоем и токосъемным анодным слоем.

[0003] Известны такие технические средства, раскрытие в патентном документе 2, как способ подавления реакции активного материала с сульфидным твердым электролитом в сульфидной твердотельной аккумуляторной батарее. Однако этот способ плохо подходит для подавления реакции токосъемного анодного слоя с сульфидным твердым электролитом.

Перечень ссылок

Патентная литература

[0004] Патентный документ 1: JP 2012-049023 A

Патентный документ 2: JP 2011-060649 A

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Техническая задача

[0005] Ингибирующий реакцию слой должен быть добавлен между смешанным анодным слоем и токосъемным анодным слоем в техническом решении, раскрытом в патентном документе 1, что поднимает проблемы сложных этапов изготовления аккумуляторной батареи и низкой удельной энергии в единице объема аккумуляторной батареи. Таким образом, задача заключается в том, чтобы подавить реакцию токосъемного анодного слоя с сульфидным твердым электролитом в смешанном анодном слое без добавления специального слоя, ингибирующего реакцию.

Решение проблемы

[0006] В настоящей заявке, в качестве одного из средств решения указанной задачи описан анод, содержащий: смешанный анодный слой и токосъемный анодный слой, находящийся в контакте со смешанным анодным слоем, при этом смешанный анодный слой содержит активный анодный материал и сульфидный твердый электролит, причем, по меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя выполнена из материала, содержащего сплав меди и металл, с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, причем эта поверхность находится в контакте со смешанным анодным слоем.

[0007] В аноде, в соответствии с данным раскрытием, сплав, предпочтительно, содержит медь и, по меньшей мере, один элемент, выбранный из цинка, бериллия и олова.

[0008] В аноде, в соответствии с данным раскрытием, сплав, предпочтительно, содержит медь и цинк.

[0009] В аноде, в соответствии с данным раскрытием, активный анодный материал,

предпочтительно, содержит активный материал на основе кремния.

[0010] В аноде, в соответствии с данным раскрытием, предел прочности токосъемного анодного слоя на растяжение, предпочтительно, составляет не менее 500 МПа.

[0011] В аноде, в соответствии с данным раскрытием, удлинение после разрывов

5 токосъемного анодного слоя анода, предпочтительно, составляет не менее 7,95%.

[0012] В настоящей заявке в качестве одного из средств решения задачи раскрыта сульфидная твердотельная аккумуляторная батарея, содержащая: анод согласно настоящему изобретению; катод; и слой твердого электролита, размещенный между анодом и катодом.

10 Полезные эффекты изобретения

[0013] Согласно последним полученным экспериментальным данным авторов настоящего изобретения, электрохимическая активность сплава меди с металлом, обладающим повышенной по сравнению с медью склонностью к ионизации, по отношению к сульфидному твердому электролиту будет ниже, чем в варианте с

15 использованием одной меди. Даже в случае электрохимической реакции такого сплава с сульфидным твердым электролитом считается, что металл с повышенной по сравнению с медью склонностью к ионизации вступит в реакцию с сульфидным твердым электролитом раньше, что позволит подавить образование сульфида меди, являющееся недостатком в реакции заряда / разряда. Таким образом, поверхность токосъемного 20 анодного слоя выполняют из материала, содержащего предварительно выбранный сплав, подобно аноду согласно настоящему изобретению, что позволяет подавить реакцию токосъемного анодного слоя с сульфидным твердым электролитом в смешанном анодном слое, не добавляя вновь слоя, ингибирующего реакцию.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

25 [0014] На Фиг. 1 представлено пояснительное схематичное изображение варианта осуществления анода 100;

На Фиг. 2А – 2С представлены пояснительные схематичные изображения анодного токосъемника 10;

30 На Фиг. 3 представлено пояснительное схематическое изображение строения сульфидной твердотельной аккумуляторной батареи 1000;

На Фиг. 4 представлено пояснительное схематическое изображение строения аналитического устройства, используемого в примерах;

На Фиг. 5 показан результат циклической вольтамперометрии (CV) для сравнительного примера 1;

35 На Фиг. 6 показан результат циклической вольтамперометрии (CV) для примера 1;

На Фиг. 7 показан результат циклической вольтамперометрии (CV) для примера 2;

На Фиг. 8 показан результат циклической вольтамперометрии (CV) для примера 3;

На Фиг. 9 показан результат циклической вольтамперометрии (CV) для сравнительного примера 2;

40 На Фиг. 10 изображен сравнительный график предела прочности при растяжении различных типов фольги из медного сплава (примеры 1А – 3А и 1В – 3В) и медной фольги (сравнительные примеры 1А и 1В); и

На Фиг. 11 изображен сравнительный график удлинения после разрывов для различных типов фольги из медного сплава (примеры 1В – 3В) и медной фольги

45 (сравнительные примеры 1А и 1В).

ПОДРОБНОЕ РАСКРЫТИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0015] 1. Анод 100

Анод 100 содержит смешанный анодный слой 20 и токосъемный анодный слой 10,

находящийся в контакте со смешанным анодным слоем 20, как показано на фигуре 1. Смешанный анодный слой 20 содержит активный анодный материал 21 и сульфидный твердый электролит 22, как показано на фигуре 1. По меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте со смешанным анодным слоем 20, выполнена из материала 11, содержащего сплав меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, как показано на фигурах с Фиг.1 по 2С.

[0016] 1.1. Токосъемный анодный слой 10

По меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте со смешанным анодным слоем 20, выполнена из материала 11, содержащего сплав меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью. Это позволяет подавить реакцию токосъемного анодного слоя 10 с сульфидным твердым электролитом 22 в смешанном анодном слое 20. Можно легко определить, изготовлена ли поверхность токосъемного анодного слоя 10 из материала 11, выполнив элементарный анализ поверхности токосъемного анодного слоя 10, или иным подобным образом. В качестве конкретного примера металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью можно назвать висмут (Bi), сурьму (Sb), свинец (Pb), олово (Sn), никель (Ni), кобальт (Co), кадмий (Cd), железо (Fe), хром (Cr), цинк (Zn), tantal (Ta), марганец (Mn), цирконий (Zr), титан (Ti), алюминий (Al), бериллий (Be), торий (Th), магний (Mg), натрий (Na), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и литий (Li). Среди них предпочтителен цинк (Zn), бериллий (Be) и олово (Sn), а наиболее предпочтителен – цинк (Zn). Таким образом, раскрытый выше сплав может содержать медь и, по меньшей мере, один элемент, выбранный из цинка, бериллия и олова, и может содержать медь и цинк. Раскрытый выше сплав может содержать только один металл с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, либо два и более подобных металла.

[0017] Может быть использован любой состав сплава меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, причем этот состав может быть надлежащим образом определен с учетом проводимости токосъемного анодного слоя 10 и т. п. Например, такой сплав, предпочтительно, содержит от 5 атом.% до 99 атом.% меди и от 1 атом.% до 95 атом.% металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью (общая концентрация в случае присутствия в сплаве двух или более таких металлов), более предпочтительно, от 20 атом.% до 96 атом.% меди и от 4 атом.% до 80 атом.% металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, еще более предпочтительно от 50 атом.% до 96 атом.% меди и от 4 атом.% до 50 атом.% металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, особенно предпочтительно от 65 атом.% до 96 атом.% меди и от 4 атом.% до 35 атом.% металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, если общее количество меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью принято равным 100 атом.%. Такой сплав может содержать несущественные примеси. Концентрация несущественных примесей в сплаве, предпочтительно, не превышает 1 атом.%, если весь сплав принят равным 100 атом.%.

[0018] Материал 11 может содержать другие элементы и компоненты, отличные от сплава, вследствие загрязнений и иных факторов влияния, при условии, что они не помешают решению поставленной задачи. Например, возможно формирование незначительной оксидной пленки и т.п. на части поверхности токосъемного анодного слоя 10. Таким образом, материал 11 может содержать несущественное количество оксида и т.п. Кроме того, материал 11 может содержать примеси влаги. Материал 11

может частично содержать металл с более низкой склонностью к ионизации по сравнению с медью при условии, что это не помешает решению поставленной задачи. Предпочтительно, материал 11 состоит, по существу, из сплава меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, исходя из проявления 5 более значительного эффекта.

[0019] По меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте со смешанным анодным слоем 20, должна быть выполнена только из материала 11, причем токосъемный анодный слой 10 может принимать любую форму (вид). Из материала 11 может быть выполнена только поверхность токосъемного

10 анодного слоя 10, или поверхность и все области под ней. Например, токосъемный анодный слой 10 может представлять собой токосъемный анодный слой 10a, состоящий из материала 11 в форме фольги или листа, как показано на фигуре 2A, и может представлять собой токосъемный анодный слой 10b, выполненный из материала 11 в форме сетки или перфорированного металлического листа, как показано на фигуре 2B.

15 Токосъемные анодные слои 10a и 10b можно легко получить, например, путем придания формы материалу 11. В альтернативном варианте токосъемный анодный слой 10 может представлять собой токосъемный анодный слой 10c, выполненный путем покрытия материалом 11 поверхностей основного материала 12, выполненного из иного, чем материал 11, материала с использованием материала 11, как показано на фигуре 2C.

20 Таким образом, поверхность и внутренняя часть токосъемного анодного слоя 10 могут быть выполнены из различных материалов. Токосъемный анодный слой 10c можно легко получить, например, путем нанесения на поверхности основного материала 12 тонкого слоя материала 11 электроосаждением, напылением или иным подобным способом. Основной материал 12 должен обеспечивать механическую прочность и

25 долговечность в качестве токосъемного анодного слоя 10c. Например, основной материал 12 может состоять из металла, отличающегося от материала 11, либо из материала, отличающегося от металла (в частности, смолы).

[0020] Толщина токосъемного анодного слоя 10 не ограничена и может соответствовать толщине токосъемного анодного слоя обычного анода, то есть, 30 предпочтительно составляет, например, от 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 1 мкм до 100 мкм. Согласно полученным экспериментальным данным авторов настоящего изобретения, по меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте со смешанным анодным слоем 20, выполнена из материала 11, что позволяет подавлять реакцию токосъемного анодного слоя 10 с сульфидным 35 твердым электролитом 22 в смешанном анодном слое 20 независимо от толщины токосъемного анодного слоя 10. По меньшей мере, часть поверхности токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте с сульфидным твердым электролитом 22, может быть выполнена из материала 11.

[0021] Возможен вариант, в котором смешанный анодный слой 20 прокатывают 40 валком под высоким давлением вместе с токосъемным анодным слоем 10 с целью повышения коэффициента заполнения смешанного анодного слоя 20 при изготовлении анода 100. При этом, разрывы токосъемного анодного слоя 10 в валковом прессе предпочтительно подавляется с точки зрения производительности и т. п. Например, для предотвращения разрывов токосъемного анодного слоя в валковом прессе 45 эффективен вариант с утолщением токосъемного анодного слоя. При этом, однако, утолщенный токосъемный анодный слой 10 анода 100 снижает удельную энергию в единице объема аккумуляторной батареи. Следовательно, разрывы токосъемного анодного слоя 10 в валковом прессе, предпочтительно, предотвращают за счет

минимально возможного утолщения токосъемного анодного слоя 10 анода.

[0022] Согласно новым полученным экспериментальным данным авторов настоящего изобретения, токосъемный анодный слой 10, обладающий заданной механической прочностью, позволяет предотвращать разрывы этого слоя на аноде 100 в валковом

5 прессе. В частности, предел прочности токосъемного анодного слоя 10 при растяжении, предпочтительно, составляет не менее 500 МПа. В альтернативном варианте токосъемный анодный слой 10, более предпочтительно, изготавливают из металлической фольги, предел прочности которой при растяжении составляет не менее 500 МПа.

Нижняя граница предела прочности при растяжении в более предпочтительном варианте 10 составляет не менее 600 МПа, наиболее предпочтительно, не менее 800 МПа. Верхняя граница предела прочности особым образом не установлена. Токосъемный анодный слой 10, обладающий таким пределом прочности на растяжение, можно легко получить, например, путем подбора состава сплава для токосъемного анодного слоя 10 или деформационного упрочнения токосъемного анодного слоя 10. Если токосъемный

15 анодный слой, прошедший деформационное упрочнение, будет подвергнут дополнительной термообработке, например, отжигу, предел прочности токосъемного анодного слоя при растяжении будет снижаться.

Под «пределом прочности токосъемного анодного слоя при растяжении» в рамках настоящего изобретения понимают предел прочности при растяжении, измеренный 20 согласно JIS Z 2241: 2011, с использованием токосъемного анодного слоя (например, металлической фольги) в качестве опытного образца.

[0023] Согласно новым полученным экспериментальным данным авторов настоящего изобретения, разрывы токосъемного анодного слоя 10 на аноде 100 в валковом прессе можно избежать, если удлинение после разрывов (в процентах) токосъемного анодного 25 слоя 10 не ниже заданного значения. В частности, удлинение после разрывов токосъемного анодного слоя 10, предпочтительно, составляет не менее 7,95%. В альтернативном варианте токосъемный анодный слой 10, более предпочтительно, изготавливают из металлической фольги, удлинение которой после разрывов составляет не менее 7,95 %. В более предпочтительном варианте нижний предел удлинения после 30 разрывов составляет не менее 14%. Токосъемный анодный слой 10 с подобным удлинением после разрывов можно легко получить, например, путем подбора состава сплава для токосъемного анодного слоя 10.

Под «удлинением после разрывов токосъемного анодного слоя» в рамках настоящего изобретения понимают удлинение после разрывов, измеренное согласно JIS Z 2241: 35 2011, с использованием токосъемного анодного слоя (например, металлической фольги) в качестве опытного образца.

[0024] 1.2. Смешанный анодный слой 20

Смешанный анодный слой 20 содержит активный анодный материал 21 и сульфидный твердый электролит 22, как показано на фигуре 1. Смешанный анодный слой 20 40 содержит сульфидный твердый электролит 22, что приводит к контакту между частью поверхности токосъемного анодного слоя 10, находящейся в контакте со смешанным анодным слоем 20, и сульфидным твердым электролитом 22. Смешанный анодный слой 20 может дополнительно содержать токопроводящую добавку, связующее и другие добавки (например, загуститель).

45 [0025] Любой материал, известный в качестве активного анодного материала для сульфидной твердотельной аккумуляторной батареи, можно использовать в качестве активного анодного материала 21, содержащегося в смешанном анодном слое 20. Среди известных активных материалов можно использовать в качестве активного анодного

материала материал, обладающий более низким потенциалом зарядки и разрядки по сравнению с активным катодным материалом 41. В качестве примера можно назвать активные материалы на основе кремния, например, Si, сплавы Si и оксид кремния; активные материалы на основе углерода, например, графит и твердый углерод;

- 5 различные активные материалы на основе оксидов, например, титанат лития; металлический литий и литиевые сплавы. Одну токопроводящую добавку можно использовать отдельно, или две и более токопроводящих добавок можно смешать для использования в качестве активного анодного материала 21. Форма активного анодного материала 21 не ограничена и, предпочтительно, соответствует, например, форме частиц 10 или тонкой пленки. Содержание активного анодного материала 21 в смешанном анодном слое 20 не ограничено и может соответствовать содержанию в обычном смешанном анодном слое.

[0026] Существует риск реакции меди с сульфидным твердым электролитом при ОСВ (напряжении разомкнутой цепи) активного материала на основе кремния в обычном аноде, если для изготовления анода смешанный анодный слой, содержащий активный материал на основе кремния и сульфидный твердый электролит, будет нанесен на поверхность токосъемного анодного слоя, выполненного из меди. Таким образом, существует риск реакции токосъемного анодного слоя с сульфидным твердым электролитом в смешанном анодном слое сразу после формирования смешанного анодного слоя на поверхности токосъемного анодного слоя. В противоположность этому, анод 100 согласно настоящему изобретению позволяет подавить реакцию токосъемного анодного слоя 10 с сульфидным твердым электролитом 22 в смешанном анодном слое 20 даже в том случае, если для формирования анода 100 будет нанесен смешанный анодный слой 20, содержащий активный материал на основе кремния, и 25 сульфидный твердый электролит, поскольку поверхность токосъемного анодного слоя 10, находящаяся в контакте со смешанным анодным слоем 20, выполнена из материала 11. То есть благоприятный эффект может быть достигнут в аноде 100 согласно настоящему изобретению, даже в том случае, если активный анодный материал 21 содержит активный материал на основе кремния.

[0027] Любой известный сульфид, применяемый для изготовления твердого электролита сульфидной твердотельной аккумуляторной батареи, можно использовать для получения сульфидного твердого электролита 22, содержащегося в смешанном анодном слое 20. В качестве примера можно назвать твердые электролиты, содержащие Li, P и S в качестве составляющих элементов. Частные примеры вышесказанного 35 включают: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Si}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-LiBr-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ и $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$. В частности, в более предпочтительном варианте применяют сульфидный твердый электролит, содержащий $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. В качестве сульфидного твердого электролита 22 можно 40 использовать один из этих компонентов или смесь в составе двух и более таких компонентов. Форма сульфидного твердого электролита 22 особым образом не ограничена и, например, может быть в форме частиц. Содержание сульфидного твердого электролита 22 в смешанном анодном слое 20 не ограничено особым образом и может соответствовать содержанию в обычном смешанном анодном слое.

[0028] Смешанный анодный слой 20 дополнительно к сульфидному твердому электролиту 22 может содержать неорганический твердый электролит, отличный от сульфидного твердого электролита 22, при условии, что не помешает достижению желаемого эффекта. В качестве примера можно назвать оксидные твердые электролиты.

[0029] Любую известную токопроводящую добавку, используемую в сульфидных твердотельных аккумуляторных батареях, можно использовать для токопроводящей добавки, содержащейся в смешанном анодном слое 20, в качестве дополнительного компонента. В качестве примера такой добавки можно назвать углеродные материалы,

5 в частности, ацетиленовую сажу (AC), сажу Ketjenblack (KB), углеродное волокно, выращенное из паровой фазы (УВПФ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродное нановолокно (УНВ) и графит; и металлические материалы, в частности, никель, алюминий и нержавеющую сталь. Особенно предпочтительны углеродные материалы.

10 Одна токопроводящая добавка может быть использована отдельно, или две или более токопроводящих добавки могут быть смешаны с целью использования в качестве токопроводящей добавки. Форма токопроводящей добавки не ограничена особым образом и, предпочтительно, соответствует, например, форме частиц или волокон. Содержание токопроводящей добавки в смешанном анодном слое 20 не ограничено особым образом и может соответствовать содержанию в обычном смешанном анодном

15 слое.

[0030] Любое известное связующее, используемое в сульфидных твердотельных аккумуляторных батареях, можно использовать для получения связующего, содержащегося в смешанном анодном слое 20, в качестве дополнительного компонента. В качестве примера можно назвать стирол-бутадиеновый каучук (СБК),

20 карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), акрилонитрилбутадиеновый каучук (АНБК), бутадиеновый каучук (БК), поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полииимида (ПИ). Можно использовать одно связующее отдельно, или два и более связующих в смеси. Содержание связующего в смешанном анодном слое 20 не ограничено и может соответствовать содержанию в обычном смешанном анодном

25 слое.

[0031] Анод 100, имеющий раскрытую выше структуру, можно легко получить путем выполнения таких процессов, как внесение и перемешивание активного анодного материала 21, твердого сульфидного электролита 22, токопроводящей добавки, связующего вещества, а также иных необязательных добавок в неводный растворитель

30 с целью получения электродного состава в виде суспензии, и последующего нанесения полученного электродного состава на поверхность токосъемного анодного слоя 10, сушки поверхности и, по усмотрению, прессования токосъемного анодного слоя 10. Анод 100 можно изготовить не только подобным мокрым способом, но и, например, прессованием в форме при сухом способе. После раскрытого выше формирования

35 смешанного анодного слоя 20 в виде листа на поверхности токосъемного анодного слоя 10 толщина смешанного анодного слоя 20 составляет, например, предпочтительно, от 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно, от 1 мкм до 100 мкм.

[0032] 2. Сульфидная твердотельная аккумуляторная батарея 1000

На фигуре 3 схематично показано строение сульфидной твердотельной батареи 1000.

40 Сульфидная твердотельная батарея 1000 содержит анод 100 согласно настоящему изобретению, катод 200 и слой 300 твердого электролита, размещенный между анодом 100 и катодом 200. Слой 300 твердого электролита находится в контакте со смешанным анодным слоем 20 100 и смешанным катодным слоем 40 катода 200. Клеммы, батарейный отсек и прочее не показаны на фигуре 3. Хотя строение катода 200 и слоя 45 300 твердого электролита в сульфидной твердотельной батарее 1000 очевидно, ниже будет приведен один его пример.

[0033] 2.1. Катод 200

Катод 200 содержит смешанный катодный слой 40 и токосъемный катодный слой

30, находящийся в контакте со смешанным катодным слоем 40, как показано на фигуре 3.

[0034] 2.1.1. Токосъемный катодный слой 30

Токосъемный катодный слой 30 может состоять из металлической фольги,

5 металлической сетки и прочего, в особенно предпочтительном варианте – из металлической фольги. В качестве примера металла, из которого может состоять токосъемный катодный слой 30, можно назвать нержавеющую сталь, никель, хром, золото, платину, алюминий, железо, титан и цинк. Токосъемный катодный слой 30 может представлять собой металлическую фольгу или основной материал, поверхность 10 которого покрыта металлом, как раскрыто выше, или на поверхность которого осажден металл, как раскрыто выше. Толщина токосъемного катодного слоя 30 не ограничена особым образом и составляет, например, предпочтительно, от 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно, от 1 мкм до 100 мкм.

[0035] 2.1.2. Токосъемный катодный слой 40

15 Токосъемный катодный слой 40 содержит активный катодный материал 41, как показано на фигуре 3. Смешанный катодный слой 40 может дополнительно содержать твердый электролит 42, токопроводящую добавку, связующее и другие добавки (например, загуститель).

[0036] Любой известный активный катодный материал для применения в сульфидной 20 твердотельной батарее можно использовать в качестве активного катодного материала 41, содержащегося в смешанном катодном слое 40. Среди известных активных материалов в качестве активного катодного материала можно использовать материал, обладающий более благородным потенциалом зарядки и разрядки по сравнению с активным анодным материалом 21. В качестве примера активного катодного материала 25 41 можно назвать литийсодержащие оксиды, в частности, кобальтат лития, никелат лития, $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2(\text{Li}_{1+6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2)$, мanganат лития, композит шпинели и оксида лития, титанат лития и фосфат лития (LiMPO_4 , где М является по меньшей мере одним веществом, выбранным из группы в составе Fe, Mn, Co и Ni). Можно использовать одну токопроводящую добавку отдельно или две и более токопроводящих добавок в 30 смеси в качестве активного катодного материала 41. Поверхность активного катодного материала 41 может быть покрыта ниобатом лития, титанатом лития, фосфатом лития или иным подобным материалом. Форма активного катодного материала 41 не ограничена специальным образом и, предпочтительно, соответствует, например, форме частиц или тонкой пленки. Содержание активного катодного материала 41 в смешанном 35 катодном слое 40 не ограничено и может соответствовать содержанию в обычном смешанном катодном слое.

[0037] Любой известный сульфидный твердый электролит сульфидной твердотельной аккумуляторной батареи можно использовать в качестве твердого электролита 42, содержащегося в смешанном катодном слое 40, в качестве дополнительного компонента.

40 Например, в предпочтительном варианте осуществления используют сульфидный твердый электролит, как раскрыто выше. Неорганический твердый электролит, отличный от сульфидного твердого электролита, может содержаться дополнительно к сульфидному твердому электролиту, в случае, если достигается желаемый эффект. Форма твердого электролита 42, по существу, не ограничена и может быть, например, 45 в форме частиц. Содержание твердого электролита 42 в смешанном катодном слое 40 не ограничено особым образом и может соответствовать содержанию в обычном смешанном катодном слое.

[0038] Любую известную токопроводящую добавку, используемую в сульфидных

твердотельных аккумуляторных батареях, можно использовать для получения токопроводящей добавки, содержащейся в смешанном катодном слое 40, в качестве дополнительного компонента. В качестве примера такой добавки можно назвать углеродные материалы, в частности, ацетиленовую сажу (AC), сажу Ketjenblack (KB),
 5 углеродное волокно, выращенное из паровой фазы (УВПФ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродное нановолокно (УНВ) и графит; и металлические материалы, в частности, никель, алюминий и нержавеющую сталь. Особенно предпочтительны углеродные материалы. Одна токопроводящая добавка может быть использована отдельно, или две или более токопроводящих добавки могут быть смешаны с целью
 10 использования в качестве токопроводящей добавки. Форма токопроводящей добавки не ограничена и, предпочтительно, соответствует, например, форме частиц. Содержание токопроводящей добавки в смешанном катодном слое 40 не ограничено и может соответствовать содержанию в обычном смешанном катодном слое.

[0039] Любое известное связующее, используемое в сульфидных твердотельных

аккумуляторных батареях, можно использовать для получения связующего, содержащегося в смешанном катодном слое 40, в качестве дополнительного компонента. В качестве примера можно назвать стирол-бутадиеновый каучук (СБК), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), акрилонитрилбутадиеновый каучук (АНБК), бутадиеновый каучук (БК), поливинилиденфторид (ПВДФ) и политетрафторэтилен
 20 (ПТФЭ). Можно использовать одно связующее отдельно, или два и более связующих в смеси. Содержание связующего в смешанном катодном слое 40 не ограничено специальным образом и может соответствовать содержанию в обычном смешанном катодном слое.

[0040] Катод 200, имеющий описанную выше структуру, может быть легко изготовлен

путем выполнения таких процессов, как внесение и перемешивание активного катодного материала 41, твердого электролита 42, связующего вещества, токопроводящей добавки, а также иных необязательных добавок в неводный растворитель с целью получения состава электрода в виде суспензии, и последующего нанесения полученного состава электрода на поверхность токосъемного катодного слоя 30, сушки поверхности и,
 30 возможно, прессования токосъемного катодного слоя 30. Катод 200 может быть изготовлен не только подобным мокрым способом, но и, например, прессованием в форме в рамках сухого способа. После формирования смешанного катодного слоя 40 в виде листа на поверхности токосъемного катодного слоя 30, описанного выше, толщина смешанного катодного слоя 40 составляет, например, предпочтительно, от
 35 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно, от 1 мкм до 100 мкм.

[0041] 2.2. Слой 300 твердого электролита

Слой 300 твердого электролита предназначен для изоляции анода 100 от катода 200 и проведения иона лития между анодом 100 и катодом 200. Слой 300 твердого электролита содержит, по меньшей мере, твердый электролит 51. Предпочтительно, слой 300 твердого электролита содержит связующее.
 40

[0042] 2.2.1. Твердый электролит

Твердый электролит 51, содержащийся в слое 300 твердого электролита, можно надлежащим образом выбрать из ряда твердых электролитов, которые могут содержаться в смешанном анодном слое 20 и смешанном катодном слое 40. В частности, предпочтителен сульфидный твердый электролит, более предпочтителен сульфидный твердый электролит, содержащий $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Можно использовать один отдельно, или два и более в смеси могут быть использованы, как твердого электролита 51. Твердый электролит 51 может иметь обычную форму, то есть форму частиц. Содержание твердого

электролита 51 в слое 300 твердого электролита не ограничено особым образом и может быть надлежаще определено в соответствии с требуемой емкостью аккумуляторной батареи. Например, содержание твердого электролита, предпочтительно, составляет не менее 90 масс.%, более предпочтительно, не менее 95 5 масс.%, если весь слой 300 твердого электролита принять равным 100 масс.%.

[0043] 2.2.2. Связующее

Предпочтительно, слой 300 твердого электролита содержит связующее. Связующее, которое может входить в состав слоя 300 твердого электролита, общеизвестно. Например, связующее можно надлежащим образом выбрать из ряда связующих, которые 10 могут входить в состав смешанного анодного слоя 20 и смешанного катодного слоя 40 катода.

[0044] Слой 300 твердого электролита, имеющий описанную выше структуру, может быть легко изготовлен путем выполнения таких процессов, как введение и перемешивание твердого электролита 51, при необходимости, содержащего связующее 15 вещество и прочие добавки, в неводный растворитель для получения состава электролита в виде суспензии и последующего нанесения этого состава электролита на поверхность основного материала (или на поверхность смешанного анодного слоя 20 или на поверхность смешанного катодного слоя 40), сушка поверхностей и, как вариант, прессование основного материала. Слой 300 твердого электролита можно изготовить 20 не только подобным мокрым способом, но и, например, прессованием в форме в рамках сухого способа. Толщина слоя 300 твердого электролита составляет, например, предпочтительно, от 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно, от 1 мкм до 100 мкм, когда слой 300 твердого электролита сформирован в виде листа, как описано выше.

[0045] 2.3. Другие компоненты

Все компоненты сульфидной твердотельной батареи 1000 не обязательно должны 25 быть твердыми веществами. Сульфидная твердотельная батарея 1000 может частично содержать жидкости, например, раствор электролита, при условии, что это не снизит характеристики батареи.

[0046] Например, сульфидную твердотельную батарею 1000, имеющую раскрытою 30 выше структуру, можно изготовить следующим образом: то есть способ изготовления сульфидной твердотельной батареи 1000 содержит этап изготовления анода 100, катода 200 и слоя 300 твердого электролита согласно раскрытым выше способам, а также этап наслаждания анода 100, катода 200 и слоя 300 твердого электролита. Сульфидную твердотельную батарею 1000 можно изготовить, например, путем наслаждания анода 35 100, слоя 300 твердого электролита и катода 200, согласно приведенному выше описанию, с образованием слоистого материала и герметизации слоистого материала в корпусе батареи после присоединения соответствующих клемм и иных элементов.

Примеры

[0047] 1. Оценка реакционной активности токосъемного анодного слоя по отношению 40 к сульфидному твердому электролиту

Как показано на фигуре 4, слой, изготовленный из сульфидного твердого электролита (с основным компонентом $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) (толщина: 450 мкм), помещен между заранее выбранными металлической фольгой и фольгой In-Li (толщина: 80 мкм), и металлическая фольга и фольга In-Li подключены к источнику питания для оценки реакционной 45 активности металлической фольги по отношению к сульфидному твердому электролиту с помощью циклической вольтамперометрии (CV). В примерах и сравнительных примерах использованы следующие типы металлической фольги.

[0048] Сравнительный пример 1 ... медная (Cu) фольга толщиной 10 мкм

Пример 1 ... фольга из медно-бериллиевого сплава (CuBe) толщиной 10 мкм, медь : бериллий = 88 атом.% : 12 атом. %

Пример 2 ... фольга из медно-цинкового сплава (CuZn) толщиной 10 мкм, медь : цинк = 65 атом.% : 35 атом.%

5 Пример 3 ... фольга из медно-оловянного сплава (CuSn) (с содержанием следов фосфора (P) в качестве примеси) толщиной 10 мкм, медь : олово = 96 атом.% : 3 атом.%

Сравнительный пример 2 ... фольга из медно-серебряного сплава (CuAg) толщиной 50 мкм, медь : серебро = 81 атом.% : 19 атом.%.

[0049] На фигурах 5 – 9 показаны результаты циклической вольтамперометрии (CV)

10 для примеров и сравнительных примеров. Фиг. 5 соответствует сравнительному примеру 1, фиг. 6 соответствует примеру 1, фиг. 7 соответствует примеру 2, фиг. 8 соответствует примеру 3 и фиг. 9 соответствует сравнительному примеру 2. Значения, отложенные на вертикальной оси согласно фиг. 5, в 100 раз превышают аналогичные значения на фиг. 6 – 8. Можно сказать, что электрохимическая реакционная активность по

15 отношению к сульфидному твердому электролиту была высокой, так как плотность тока (вертикальная ось) на фиг. 5 – 9 колеблется в широких пределах.

[0050] Как очевидно из результатов, показанных на фигуре 5, в сравнительном примере 1 с использованием медной фольги в качестве металлической фольги, обнаружено, что плотность тока в циклической вольтамперометрии (CV) колебалась

20 в широких пределах, а электрохимическая реакционная активность медной фольги по отношению к сульфидному твердому электролиту оказалась высокой.

[0051] Напротив, как очевидно из результатов, показанных на фигурах 6-8, для примеров 1-3 с использованием фольги из сплава меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью (бериллий, цинк или олово),

25 обнаружилось, что плотность тока в циклической вольтамперометрии (CV) колебалась в узких пределах, а электрохимическая реакционная активность фольги из сплава по отношению к сульфидному твердому электролиту оказалась низкой (примерно тысячная доля от уровня сравнительного примера 1). В частности, оказалось, что

30 электрохимическая реакционная активность фольги из сплава по отношению к сульфидному твердому электролиту в примере 2 (фольга из сплава меди и цинка) дополнительно снизилась.

[0052] Кроме того, из результатов, показанных на фигурах 6-8, следует, что реакция фольги из сплава с сульфидным твердым электролитом протекала трудно, даже в случае повторения циклической вольтамперометрии (CV) на примерах 1-3. То есть

35 предполагается, что, хотя сплав вступал в реакцию с сульфидным твердым электролитом на поверхности фольги из сплава, находившейся в контакте с сульфидным твердым электролитом, было затруднительно продвижение реакции этого сплава с сульфидным твердым электролитом вглубь фольги из сплава. Таким образом, считается, что, по меньшей мере, поверхность фольги, находящаяся в контакте с сульфидным твердым

40 электролитом, изготовлена из содержащего заранее выбранный сплав материала, что позволяет обеспечить достаточный эффект независимо от толщины фольги.

[0053] Как очевидно из результатов, показанных на фиг. 9, обнаружилось, что реакция фольги из сплава с сульфидным твердым электролитом не может быть подавлена в сравнительном примере 2 с использованием фольги из сплава меди и металла с

45 пониженней склонностью к ионизации по сравнению с медью (серебра), в отличие от примеров 1 – 3.

[0054] Бериллий, цинк и олово указаны в примерах 1-3 как металлы с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью. Считается, что настоящее изобретение

даст такой же эффект, если в качестве металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью будет использован другой металл. В качестве примеров металлом, отличных от бериллия, цинка и олова, можно назвать висмут (Bi), сурьму (Sb), свинец (Pb), никель (Ni), кобальт (Co), кадмий (Cd), железо (Fe), хром (Cr), tantal (Ta), марганец (Mn), цирконий (Zr), титан (Ti), алюминий (Al), торий (Th), магний (Mg), натрий (Na), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и литий (Li).

[0055] Сплавы на основе меди, имеющие предварительно определенные составы, раскрыты в примерах 1-3. Состав сплава на основе меди согласно настоящему изобретению не ограничен особым образом. Такой состав можно надлежащим образом определить в соответствии с характеристиками батареи, которые должны быть обеспечены, с учетом реакционной активности по отношению к сульфидному твердому электролиту, электропроводимости в качестве токосъемного слоя анода и т. п.

[0056] 2. Оценка механической прочности токосъемного слоя анода

2.1. Предел прочности при растяжении

Раствор бутилбутиратом и 5 масс.% связующего вещества на основе ПВДФ (производства Kureha Corporation), силикон (производства Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., средний диаметр частиц 5 мкм (D_{50})) в качестве активного анодного материала, и сульфидный твердый электролит поместили в сосуд, изготовленный из полипропилена, и перемешивали ультразвуковым дисперсионным устройством (UH-50, производства SMT Corporation) в течение 30 секунд. После этого сосуд встряхивали в смесителе (TTM-1 производства Sibata Scientific Technology Ltd.) в течение 30 минут, и его содержимое еще раз перемешивали ультразвуковым дисперсионным устройством в течение 30 секунд. Затем сосуд встряхивали в смесителе в течение 3 минут для получения суспензии анодной смеси. Листы металлической фольги, характеризующиеся различным пределом прочности на растяжение, покрывали полученной суспензией анодной смеси с использованием аппликатора в соответствии с лезвийным способом. После воздушной сушки металлическую фольгу просушивали на горячей плите при 100°C в течение 30 минут, чтобы сформировать смешанный анодный слой на металлической фольге. После этого слой твердого электролита и смешанный катодный слой, сформированные путем нанесения покрытия, укладывали слоями на смешанный анодный слой путем переноса, после прокатывали валком при максимальном линейном давлении (линейное давление: 5 т/см) при скорости подачи 0,5 м/мин с целью повышения коэффициента заполнения корпуса электрода, полученного путем переноса (смешанный анодный слой + слой твердого электролита + смешанный катодный слой), и получения требуемых свойств батареи.

[0057] При этом было подтверждено наличие или отсутствие разрывов в прокатанной металлической фольге. Обнаружилось, что анод можно изготавливать без разрывов в металлической фольге независимо от состава металлической фольги, если использовалась металлическая фольга, имеющая предел прочности при растяжении не менее 500 МПа, который измерялся в соответствии с JIS Z 2241: 2011.

[0058] Испытания на растяжение выполнялись на различных типах фольги из медного сплава и медной фольги в соответствии с JIS Z 2241: 2011 с измерением предела прочности на растяжение следующим образом. Результаты представлены на фиг. 10.

[0059] Сравнительный пример 1A ... катаная медная (Cu) фольга толщиной 10 мкм

Сравнительный пример 1B... высокопрочная медная (Cu) фольга (SEED, производства Nippon Denkai, Ltd.) толщиной примерно 10 мкм, мелкозернистая для повышения прочности металла

Пример 1A ... фольга из медно-бериллиевого сплава (CuBe) толщиной 10 мкм, медь

: бериллий = 88 атом.% : 12 атом.%, деформационно упрочненная, без закалки после деформационного упрочнения

Пример 1В ... фольга из медно-бериллиевого сплава (CuBe) толщиной 10 мкм, медь : бериллий = 88 атом.% : 12 атом.%, деформационно упрочненная, с закалкой после

5 деформационного упрочнения

Пример 2А ... фольга из медно-цинкового сплава (CuZn) толщиной 10 мкм, медь : цинк = 65 атом.% : 35 атом.%, деформационно упрочненная, без закалки после деформационного упрочнения

Пример 2В ... фольга из медно-цинкового сплава (CuZn) толщиной 10 мкм, медь :

10 цинк = 65 атом.% : 35 атом.%, деформационно упрочненная, с закалкой после деформационного упрочнения

Пример 3А ... фольга из медно-оловянного сплава (CuSn) (с содержанием следов фосфора (P) в качестве примеси) толщиной 10 мкм, медь : олово = 96 атом.% : 3 атом.%, деформационно упрочненная, без закалки после деформационного упрочнения

15 Пример 3В ... фольга из медно-оловянного сплава (CuSn) (с содержанием следов фосфора (P) в качестве примеси) толщиной 10 мкм, медь : олово = 96 атом.% : 3 атом.%, деформационно упрочненная, с закалкой после деформационного упрочнения

[0060] Прочность на растяжение металлической фольги, даже имеющей одинаковый состав и одинаковую толщину, может варьироваться в зависимости от того,

20 подвергалась ли фольга механической или термической обработке (отжигу), как показано на фиг. 10. Обнаружилось, что фольга из медного сплава в соответствии с примерами 1-3 являлась материалом, обладающим таким потенциалом, что ее предел прочности на растяжение значительно превышает 500 МПа, как показано на фиг. 10, и она способна в достаточной степени выдерживать валковое прессование при 25 изготовлении анода. Таким образом, можно сказать, что сплав, составляющий токосъемный анодный слой, предпочтительно, содержит медь и, по меньшей мере, один элемент, выбранный из цинка, бериллия и олова.

[0061] 2.2. Удлинение после разрывов

Смешанный анодный слой сформирован на поверхности металлической фольги тем 30 же способом, что и при анализе предела прочности на растяжение, после чего был подвергнут валковому прессованию при максимальном линейном давлении (5 т/см) и скорости подачи 0,5 м/мин, позволяющих повысить коэффициент заполнения смешанного анодного слоя с сохранением свойств материала смешанного анодного слоя.

35 [0062] При этом было подтверждено наличие или отсутствие разрывов в прокатанной металлической фольге. Обнаружилось, что анод можно изготовить, не допуская разрывов металлической фольги, независимо от состава металлической фольги даже в том случае, если когда предел прочности металлической фольги при растяжении был ниже 500 МПа, даже если валковое прессование осуществлялось при линейном давлении 40 5 т/см и скорости подачи 0,5 м/мин, причем металлическая фольга с удлинением после разрывов не ниже 7,95% измерялась в соответствии с JIS Z 2241: 2011.

45 [0063] Значения удлинения после разрывов на той же фольге из медного сплава, что и в примерах 1В и 3В, и той же медной фольге, что и в сравнительных примерах 1А и 1В, были измерены в соответствии с JIS Z 2241: 2011. Результаты представлены на фиг. 11. Обнаружилось, что удлинение после разрывов фольги из медного сплава, описываемой примерами 1В и 3В, значительно превысило 7,95%, в то время как предел прочности на растяжение оказался ниже 500 МПа, что показано на фигурах 10 и 11, а фольга из медного сплава согласно примерам 1В и 3В оказалась в достаточной степени

способной выдерживать давление валкового пресса во время изготовления анода.

[0064] Как было раскрыто выше, обнаружилось, что токосъемный анодный слой, предпочтительно, удовлетворяет, по меньшей мере, одному из следующих требований (1) и (2), что позволяет препятствовать разрывам токосъемного анодного слоя в

5 валковом прессе при изготовлении анода:

(1) предел прочности токосъемного анодного слоя при растяжении составляет не менее 500 МПа; и

(2) удлинение после разрывов токосъемного анодного слоя составляет не менее 7,95%.

10 Промышленная применимость

[0065] Сульфидная твердотельная батарея, содержащая анод согласно настоящему изобретению, предпочтительно, пригодна для использования в качестве источника питания в широком диапазоне, в частности, в качестве компактного источника питания для портативных устройств и бортового источника питания большого размера.

15 Перечень ссылочных позиций

[0066] 100 анод

10 токосъемный анодный слой

20 смешанный анодный слой

200 катод

20 30 токосъемный катодный слой

40 смешанный катодный слой

300 слой твердого электролита

1000 сульфидная твердотельная батарея

25 (57) Формула изобретения

1. Анод, содержащий:

смешанный анодный слой; и

токосъемный анодный слой, находящийся в контакте со смешанным анодным слоем, при этом смешанный анодный слой содержит активный анодный материал и

30 сульфидный твердый электролит, и

по меньшей мере, поверхность токосъемного анодного слоя выполнена из материала, содержащего сплав меди и металла с повышенной склонностью к ионизации по сравнению с медью, при этом упомянутая поверхность находится в контакте со смешанным анодным слоем.

35 2. Анод по п. 1, в котором сплав содержит медь и, по меньшей мере, один элемент, выбранный из цинка, бериллия и олова.

3. Анод по п. 1, в котором сплав содержит медь и цинк.

4. Анод по любому из пп. 1–3, в котором активный анодный материал содержит активный материал на основе кремния.

40 5. Анод по любому из пп. 1–3, в котором предел прочности токосъемного анодного слоя на растяжение составляет не менее 500 МПа.

6. Анод по любому из пп. 1–3, в котором удлинение после разрывов токосъемного анодного слоя составляет не менее 7,95%.

7. Сульфидная твердотельная батарея, содержащая:

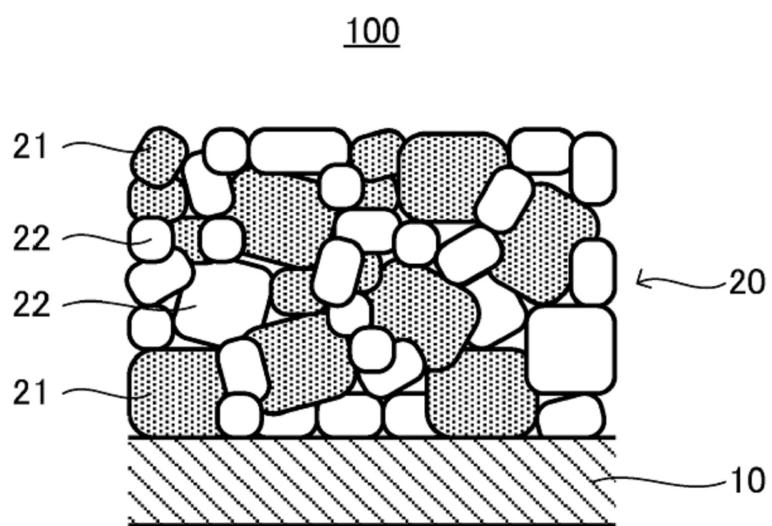
45 анод по любому из пп. 1–3;

катод; и

слой твердого электролита, размещенный между анодом и катодом.

1/11

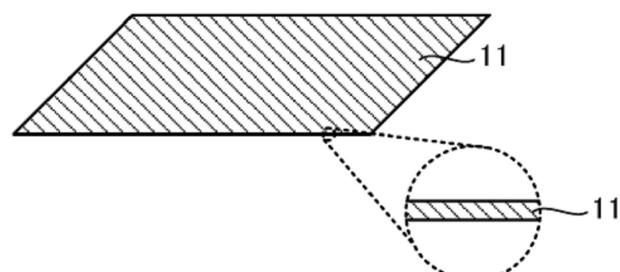
Фиг. 1



2/11

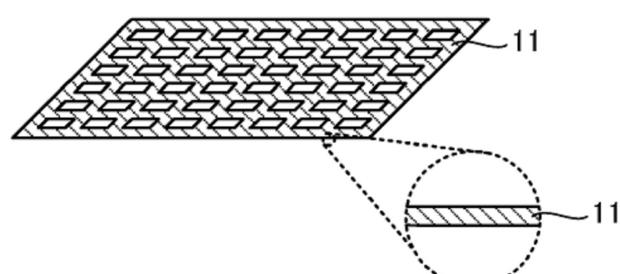
Фиг. 2А

10(10a)



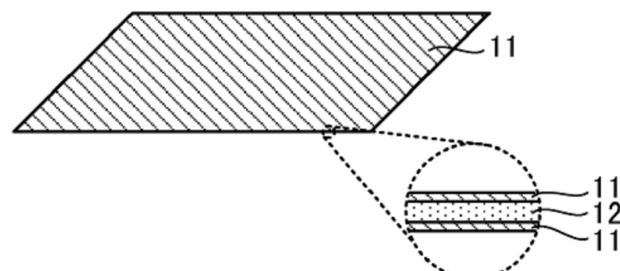
Фиг. 2В

10(10b)



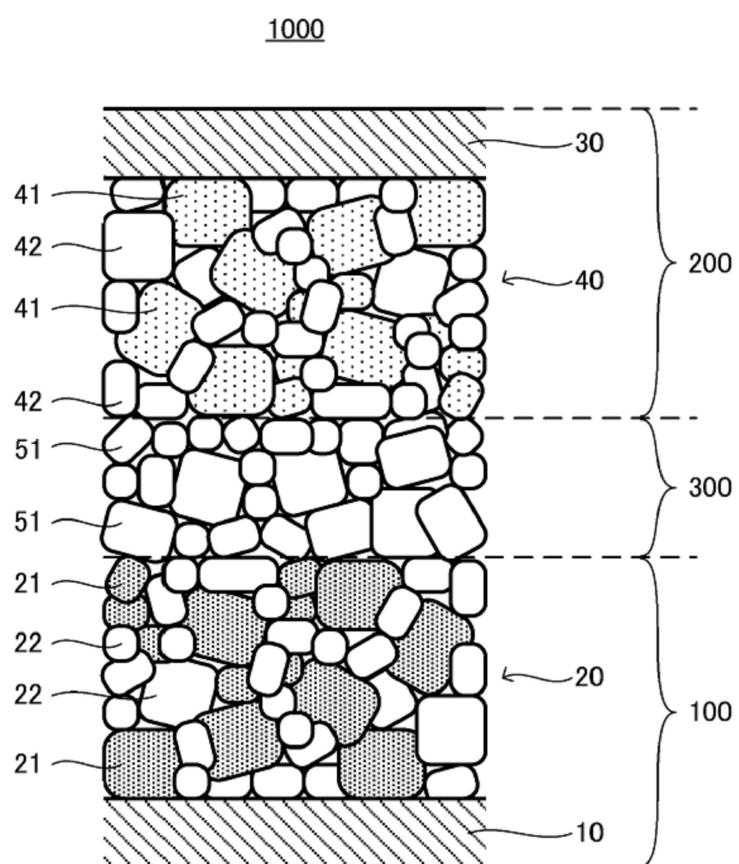
Фиг. 2С

10(10c)



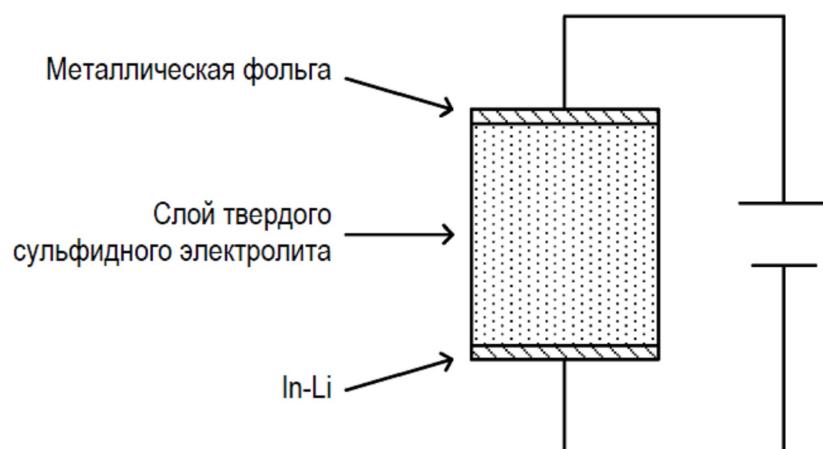
3/11

Фиг. 3



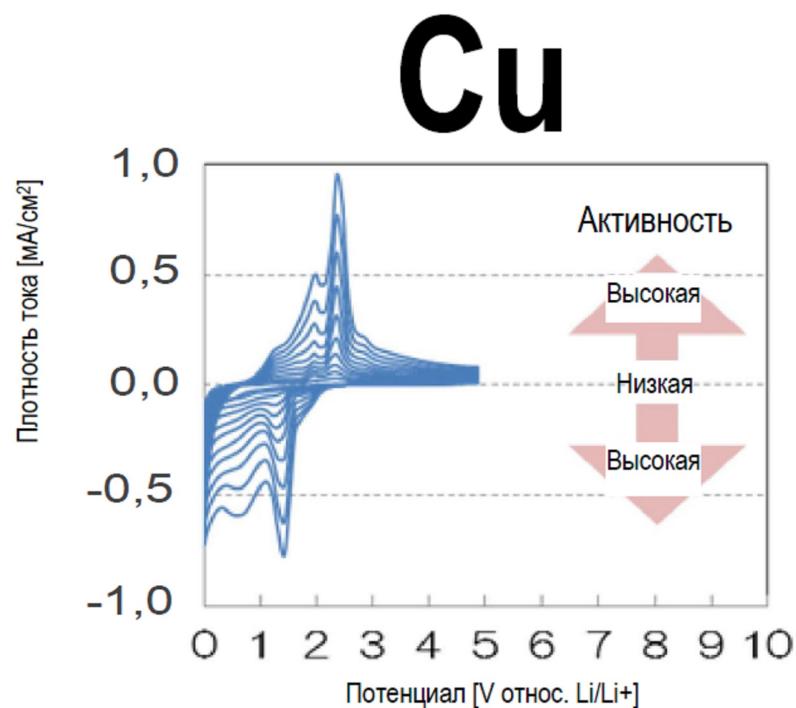
4/11

Фиг. 4



5/11

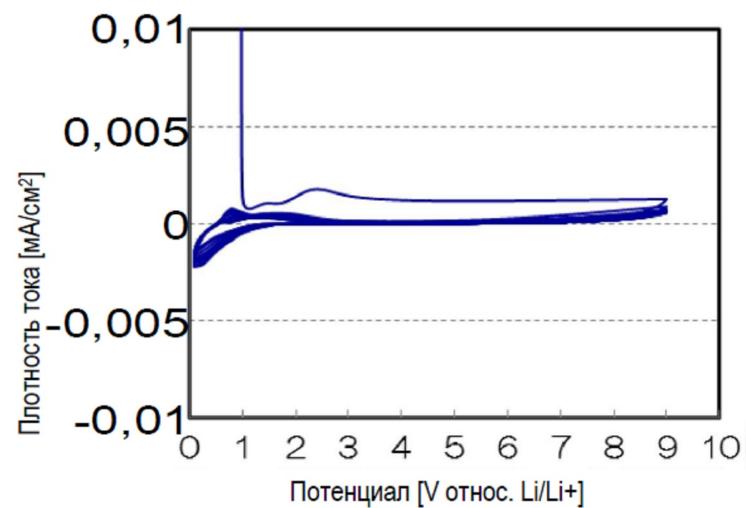
Фиг. 5



6/11

Фиг.6

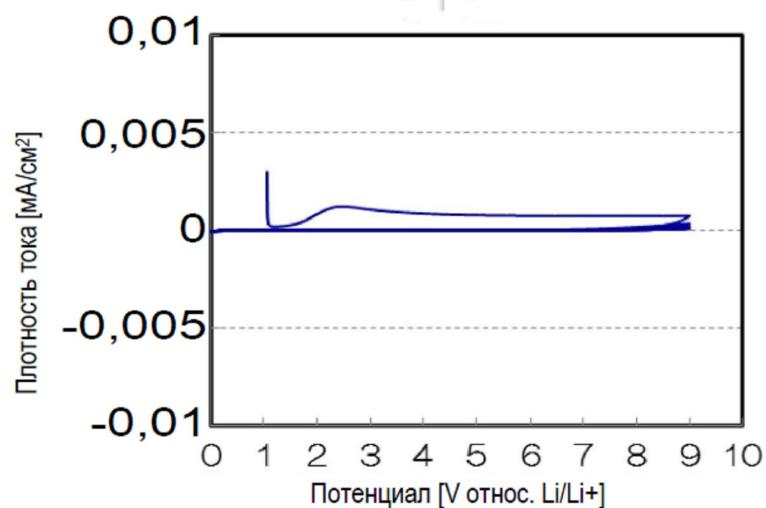
CuBe



7/11

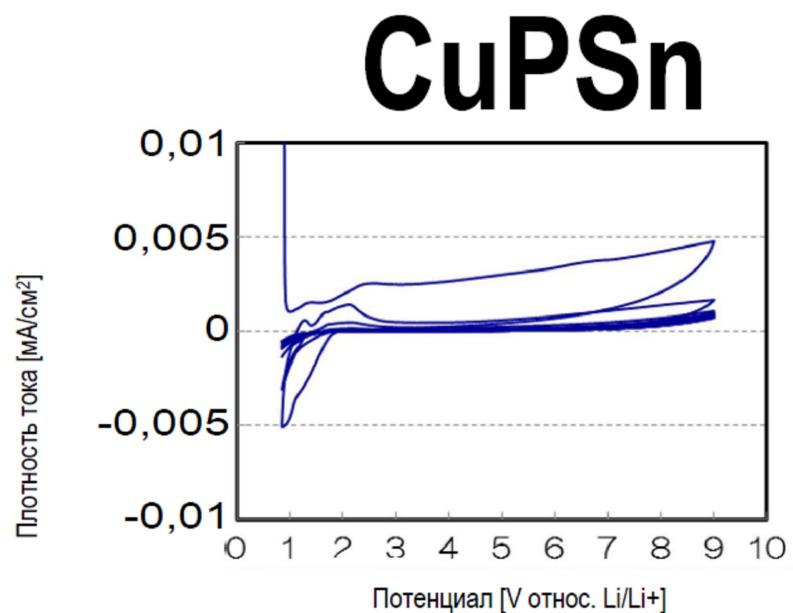
Фиг. 7

CuZn



8/11

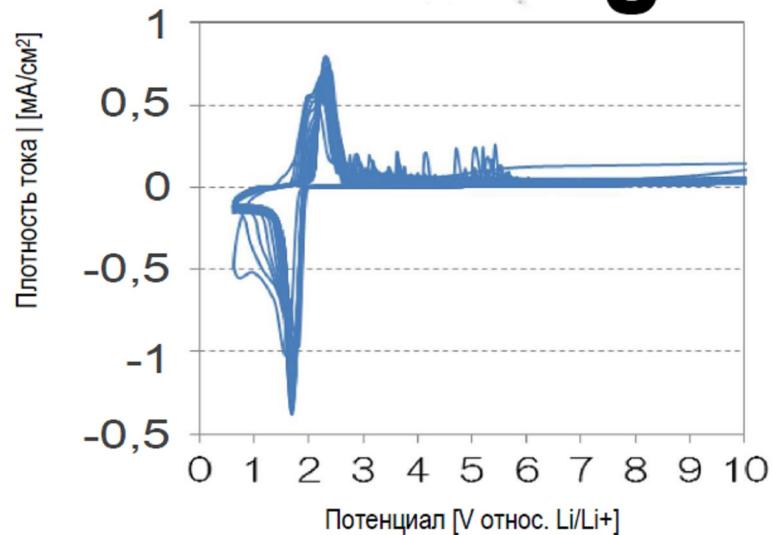
Фиг. 8



9/11

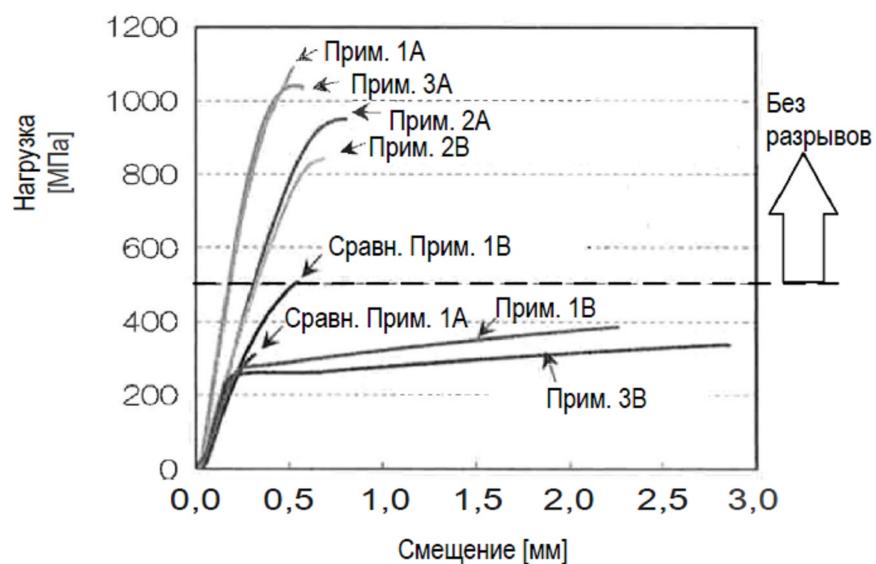
Фиг. 9

CuAg



10/11

Фиг. 10



11/11

Фиг. 11

