



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110120522 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 12

(21) 申请号 201910073409.9

(22) 申请日 2019.01.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110120522 A

(43) 申请公布日 2019.08.13

(30) 优先权数据
2018-018211 2018.02.05 JP

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县丰田市

(72) 发明人 松下祐贵

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int.Cl.

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107464698 A, 2017.12.12

CN 104798232 A, 2015.07.22

US 2008124631 A1, 2008.05.29

CN 107492663 A, 2017.12.19

CN 106981664 A, 2017.07.25

US 2005221189 A1, 2005.10.06

审查员 王天昊

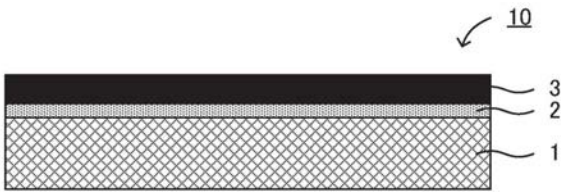
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

电极集电器、全固体电池和电极集电器的制
造方法

(57) 摘要

本发明涉及电极集电器、全固体电池和电极
集电器的制造方法。本公开内容的主要目的在
于,提供一种抑制了涂层与氧化铝层的剥离的
电极集电器。在本公开内容中,通过提供一种
电极集电器,解决上述课题,所述电极集电器
是用于全固体电池中的电极集电器,依次具有
集电层,氧化铝层,以及含有导电性材料、树
脂和无机填料的涂层,上述集电层在上述氧
化铝层侧的表面具有多孔结构。



1. 一种电极集电器,所述电极集电器用于全固体电池中,
所述电极集电器依次具有集电层,氧化铝层,以及含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,

所述集电层在所述氧化铝层侧的表面具有多孔结构,

其中所述多孔结构具备具有瓶颈结构的孔部,所述瓶颈结构具有大直径部和小直径部,所述小直径部相比于大直径部而言位于更表面侧、并且直径小于大直径部。

2. 一种电极集电器,所述电极集电器用于全固体电池中,

所述电极集电器依次具有集电层,氧化铝层,以及含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,

所述集电层在所述氧化铝层侧的表面粗糙度Ra为 $0.8\mu\text{m}$ 以上,

其中所述集电层在所述氧化铝层侧的表面具有多孔结构,所述多孔结构具备具有瓶颈结构的孔部,所述瓶颈结构具有大直径部和小直径部,所述小直径部相比于大直径部而言位于更表面侧、并且直径小于大直径部。

3. 根据权利要求1或2所述的电极集电器,其中,

所述氧化铝层具有开口部,

在所述开口部,所述集电层与所述涂层接触。

4. 根据权利要求1或2所述的电极集电器,其中,

所述氧化铝层的厚度为 $10\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ 的范围内。

5. 根据权利要求1或2所述的电极集电器,其中,所述集电层含有Al元素。

6. 一种全固体电池,依次具有正极集电器、正极活性材料层、固体电解质层、负极活性材料层和负极集电器,

所述正极集电器和所述负极集电器中的至少一者是权利要求1至权利要求5中的任一项权利要求所述的电极集电器。

7. 一种制造权利要求1所述的电极集电器的制造方法,所述电极集电器用于全固体电池中,

所述制造方法具有以下工序:

氧化铝层形成工序,其中,在集电层的一个面侧上,形成氧化铝层;和

涂层形成工序,其中,在所述氧化铝层的一个面侧上,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,

所述集电层在所述氧化铝层侧的表面具有多孔结构。

8. 一种制造权利要求2所述的电极集电器的制造方法,所述电极集电器用于全固体电池中,

所述制造方法具有以下工序:

氧化铝层形成工序,其中,在集电层的一个面侧上,形成氧化铝层;和

涂层形成工序,其中,在所述氧化铝层的一个面侧上,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,

所述集电层在所述氧化铝层侧的表面粗糙度Ra为 $0.8\mu\text{m}$ 以上。

9. 根据权利要求7或8所述的电极集电器的制造方法,其中,

在所述氧化铝层形成工序之前,具有将所述集电层的表面进行粗糙化的粗糙化处理工

序。

10. 根据权利要求7或8所述的电极集电器的制造方法, 其中,
所述集电层含有Al元素,
在所述氧化铝层形成工序中, 利用勃姆石处理形成所述氧化铝层。

电极集电器、全固体电池和电极集电器的制造方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及用于全固体电池中的电极集电器。

背景技术

[0002] 全固体电池是一种在正极活性材料层和负极活性材料层之间具有固体电解质层的电池,与具有包含可燃性有机溶剂的电解液的液系电池相比,具有容易谋求安全装置的简化的优点。已知一种在全固体电池中设置具有PTC(正温度系数)功能的膜的技术。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了一种全固体电池,其在正极集电器与正极活性材料层之间以及负极集电器与负极活性材料层之间的至少一者,具有含有导电材料和树脂的PTC膜。此技术的课题在于,提供一种全固体电池,其能够在发生内部短路的情况下停止电池反应。

[0004] 需要说明的是,在专利文献2中公开了一种锂二次电池,其中,在正极用电极板、负极用电极板中的至少一者,使用对表面实施了勃姆石处理的集电器。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-130283号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2000-048822号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 作为全固体电池的安全性的评价方法,已知钉刺试验。钉刺试验是:将导电性的钉刺入全固体电池,观察在电池内发生内部短路时的变化(例如温度变化)的试验。利用钉刺试验而使得正极集电器与负极集电器接触时,短路部的电阻(短路电阻)小,因而存在产生焦耳发热而使得电池温度上升的担忧。

[0011] 因此,本发明人尝试了,在正极集电器和负极集电器的至少一者的表面形成氧化铝层。进一步尝试了,在氧化铝层的表面,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层。针对设置了氧化铝层和涂层的全固体电池,进行了钉刺试验,结果确认了短路电阻变大。

[0012] 另一方面,获得如下见解:在钉刺试验中,在增加施加于电池的载荷的情况下,涂层变得容易从氧化铝层剥离。在钉刺时涂层从氧化铝层剥离时,变得不易发挥增加短路电阻的效果。本公开内容鉴于上述实际情况而完成,主要目的在于提供一种电极集电器,其抑制了涂层与氧化铝层的剥离。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,在本公开内容中提供一种电极集电器,所述电极集电器用于全固体电池中,所述电极集电器依次具有集电层,氧化铝层,以及含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,上述集电层在上述氧化铝层侧的表面具有多孔结构。

[0015] 根据本公开内容,通过使集电层的氧化铝层侧的表面为粗糙面,能够制成抑制了

涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0016] 另外,在本公开内容中提供一种电极集电器,所述电极集电器用于全固体电池中,所述电极集电器依次具有集电层,氧化铝层,以及含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,上述集电层在上述氧化铝层侧的表面粗糙度Ra为0.8 μ m以上。

[0017] 根据本公开内容,通过使集电层的氧化铝层侧的表面为粗糙面,能够制成抑制了涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0018] 在上述公开内容中,上述氧化铝层可具有开口部,在上述开口部,上述集电层可与上述涂层接触。

[0019] 在上述公开内容中,上述氧化铝层的厚度可以在10nm~1000nm的范围内。

[0020] 在上述公开内容中,上述集电层可含有Al元素。

[0021] 另外,在本公开内容中提供一种全固体电池,依次具有正极集电器、正极活性材料层、固体电解质层、负极活性材料层和负极集电器,上述正极集电器和上述负极集电器中的至少一者是上述的电极集电器。

[0022] 根据本公开内容,通过使用上述的电极集电器,能够制成涂层与氧化铝层不易剥离的全固体电池。

[0023] 另外,在本公开内容中提供一种电极集电器的制造方法,所述电极集电器用于全固体电池中,所述制造方法具有以下工序:氧化铝层形成工序,其中,在集电层的一个面侧上形成氧化铝层;以及涂层形成工序,其中,在上述氧化铝层的一个面侧上,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,上述集电层在上述氧化铝层侧的表面具有多孔结构。

[0024] 根据本公开内容,通过使用具有粗糙面的Al箔,能够获得抑制了涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0025] 另外,在本公开内容中提供一种电极集电器的制造方法,所述电极集电器用于全固体电池中,所述制造方法具有以下工序:氧化铝层形成工序,其中在集电层的一个面侧上,形成氧化铝层;以及涂层形成工序,其中在上述氧化铝层的一个面侧上,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层,上述集电层在上述氧化铝层侧的表面粗糙度Ra为0.8 μ m以上。

[0026] 根据本公开内容,通过使用具有粗糙面的Al箔,能够获得抑制了涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0027] 在上述公开内容中,在上述氧化铝层形成工序之前,可具有将上述集电层的表面进行粗糙化的粗糙化处理工序。

[0028] 在上述公开内容中,上述集电层含有Al元素,在上述氧化铝层形成工序中,可利用勃姆石处理形成上述氧化铝层。

[0029] 发明效果

[0030] 本公开内容的电极集电器实现能够抑制涂层与氧化铝层的剥离的效果。

附图说明

[0031] 图1是例示本公开内容的电极集电器的示意截面图。

[0032] 图2是说明本公开内容中的集电层的示意截面图。

[0033] 图3是例示本公开内容的电极集电器的示意截面图。

- [0034] 图4是例示本公开内容的全固体电池的示意截面图。
- [0035] 图5是例示本公开内容的电极集电器的制造方法的示意截面图。
- [0036] 图6是说明评价用电池的制造方法的示意截面图。
- [0037] 图7是说明钉刺试验的示意立体图。
- [0038] 图8是例示钉刺试验中的电压曲线的图。
- [0039] 图9是钉刺试验后的钉贯通部的观察图像。
- [0040] 图10是表面粗糙度测定的结果。
- [0041] 图11是对粘接力测定进行说明的示意截面图。
- [0042] 图12是粘接力测定的结果。
- [0043] 符号说明
- [0044] 1 集电层
- [0045] 2 氧化铝层
- [0046] 3 涂层
- [0047] 10 电极集电器
- [0048] 11 正极活性材料层
- [0049] 12 负极活性材料层
- [0050] 13 固体电解质层
- [0051] 14 正极集电器
- [0052] 15 负极集电器
- [0053] 100 全固体电池
- [0054] 110 钉

具体实施方式

[0055] 以下,对本公开内容的电极集电器和全固体电池进行详细说明。

[0056] A.电极集电器

[0057] 图1是例示本公开内容的电极集电器的示意截面图。图1所示的电极集电器10依次具有集电层1,氧化铝层2,以及含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层3。在本公开内容中,一个特征在于,集电层1的氧化铝层2侧的表面为粗糙面。

[0058] 根据本公开内容,通过使集电层的氧化铝层侧的表面为粗糙面,能够制成抑制了涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0059] 如上所述,在钉刺试验中,将导电性的钉刺入全固体电池,观察在电池内发生内部短路时的变化(例如温度变化)。正极集电器和负极集电器在其功能上是电阻小的构件,因而在钉刺时,正极集电器与负极集电器接触时,短路电阻变小。其结果,存在产生焦耳发热、电池温度上升的担忧。

[0060] 因此,本发明人尝试了,在正极集电器和负极集电器的至少一者的表面形成氧化铝层。进一步尝试了,在氧化铝层的表面,形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层。氧化铝的电阻大,涂层中所含的无机填料的电阻也大。因此可认为,通过设置氧化铝层和涂层,使得短路电阻变大。

[0061] 另一方面,获得如下见解:在钉刺试验中,在增加施加于电池的载荷的情况下,涂

层变得容易从氧化铝层剥离。在钉刺时涂层从氧化铝层剥离时,变得不易发挥短路电阻的增加效果。与此相对,关于本公开内容的电极集电器,推测,通过使集电层的氧化铝层侧的表面为粗糙面,使得氧化铝层与涂层的接触面积变大,从而两者的粘接力增加。因此,在钉刺时涂层变得不易从氧化铝层剥离,更加容易发挥增加短路电阻的效果。

[0062] 以下,关于本公开内容的电极集电器,对每个构成进行说明。

[0063] 1. 集电层

[0064] 集电层是具有集电器的主要功能(集电功能)的层。另外,例如如图2所示,集电层1的氧化铝层侧的表面为粗糙面1x。需要说明的是,构成粗糙面1x的材料优选与构成集电层的其它部位(除了粗糙面1x以外的部位)的材料相同,但是也可以不同。另外,集电层的粗糙面1x优选具有多孔结构。此处,多孔结构是指具有大量的孔部(凹部)的结构,例如可通过利用扫描型电子显微镜(SEM)的观察进行确认。另外,如图2所示,多孔结构优选具备具有瓶颈结构的孔部,所述瓶颈结构具有大直径部1a和小直径部(颈部)1b,所述小直径部1b相比于大直径部1a而言位于更表面侧,并且直径小于大直径部1a。

[0065] 集电层的粗糙面的表面粗糙度Ra优选为大的。粗糙面的表面粗糙度Ra例如为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,也可以是 $0.3\mu\text{m}$ 以上,也可以是 $0.5\mu\text{m}$ 以上,也可以是 $0.8\mu\text{m}$ 以上。另一方面,粗糙面的表面粗糙度Ra例如为 $15\mu\text{m}$ 以下,也可以是 $8\mu\text{m}$ 以下。表面粗糙度Ra例如可通过利用原子力显微镜、激光显微镜进行的观察而求出。作为测定条件,例如可列举后述的实施例中记载的条件。

[0066] 集电层优选含有金属元素。金属元素没有特别限定,例如可列举Al元素、Cu元素、Fe元素、Ti元素、Ni元素、Zn元素、Cr元素、Co元素、Au元素、Pt元素。集电层可以是上述金属元素的单质,也可以是含有上述金属元素作为主成分的合金。其中,集电层优选至少含有Al元素。特别是,金属集电层优选为Al单质,或者以Al元素为主成分的合金。

[0067] 集电层的形状例如可列举箔状。集电层的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,也可以是 $1\mu\text{m}$ 以上。集电层过薄时,存在集电功能变低的可能性。另一方面,集电层的厚度例如为 1mm 以下,也可以是 $100\mu\text{m}$ 以下。集电层过厚时,存在全固体电池的能量密度变低的可能性。

[0068] 2. 氧化铝层

[0069] 氧化铝层是在集电层和涂层之间形成的层,通常而言,相比于集电层而言电阻大。

[0070] 氧化铝层是含有Al元素和O元素的层。氧化铝层例如可通过对含有Al元素的集电层的表面进行氧化处理而获得。利用氧化处理而获得的氧化铝层(氧化覆膜)与集电层的密接性高。另外,通过进行上述氧化处理,使得以追随集电层的粗糙面(氧化铝层侧的表面)的方式形成氧化铝层。

[0071] 作为氧化处理的一个例子,可列举液相氧化处理。作为液相氧化处理,例如,可列举勃姆石处理。勃姆石处理是:在高温的水溶液中,在铝的表面形成氧化覆膜(水合氧化覆膜)的方法。利用勃姆石处理,可获得具有针状晶体的氧化覆膜。作为氧化处理的其它例子,可列举阳极氧化处理。阳极氧化处理是:利用阳极处的电化学氧化而进行的处理。作为阳极氧化处理,例如,可列举防蚀铝处理。防蚀铝处理是:利用电化学氧化而在铝的表面形成氧化覆膜(阳极氧化覆膜)的方法。另外,作为氧化处理的其它例子,可列举气相氧化处理,典型地可列举在大气中的热处理。

[0072] 另外,氧化铝层例如可通过涂刷含有氧化铝粒子的组合物从而获得。组合物可含

有分散介质,在该情况下,优选在涂刷后利用干燥而去除分散介质。

[0073] 氧化铝层的厚度例如为10nm以上,也可以是30nm以上,也可以是70nm以上,也可以是100nm以上。氧化铝层过薄时,存在无法有效地增加短路电阻的可能性。另一方面,氧化铝层的厚度例如为1000nm以下,也可以是300nm以下,也可以是130nm以下。

[0074] 氧化铝层的表面粗糙度Ra例如为0.5 μm 以上,也可以是0.8 μm 以上,也可以是1.0 μm 以上。另一方面,氧化铝层的表面粗糙度Ra例如可以是10 μm 以下。需要说明的是,氧化铝层的表面粗糙度Ra是指,与集电层相反侧的面的表面粗糙度。另外,例如,利用电池制作时的压制压、和全固体电池的约束压的至少一者,将涂层咬入氧化铝层的凹部,如后所述,可获得涂层与集电层接触的状态。另外,氧化铝层的表面粗糙度Ra与集电层的粗糙面的表面粗糙度Ra的差例如为0.1 μm 以上,也可以是0.2 μm 以上。

[0075] 3.涂层

[0076] 涂层是含有导电性材料、树脂和无机填料的层。

[0077] 作为导电性材料,例如,可列举碳材料、金属材料,优选为碳材料。作为碳材料,例如可列举:炉法炭黑、乙炔黑、科琴黑、热裂法炭黑等炭黑,碳纳米管、碳纳米纤维等碳纤维,活性炭,石墨,石墨烯,富勒烯等。导电性材料的形状例如可列举粒子状。

[0078] 涂层中导电性材料的比例例如优选为5体积%~90体积%的范围内。例如,在提高电极集电器中的涂层与对置的集电器的接触电阻的观点上,涂层中导电性材料的比例优选为少。在此情况下,涂层中的导电性材料的比例例如为30体积%以下,也可以是20体积%以下,也可以是10体积%以下。

[0079] 涂层在含有导电性材料的基础上还含有树脂。树脂优选含有氟。这是因为化学稳定性高。作为含有氟的树脂,例如,可列举聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)。

[0080] 另外,树脂可以是热塑性树脂。作为热塑性树脂,例如,可列举聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)树脂、甲基丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚缩醛等。另外,作为上述树脂,可使用SBR(丁苯橡胶)、ABR(丙烯腈丁二烯橡胶)、BR(丁烯橡胶)等橡胶。

[0081] 树脂的熔点例如为80 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。涂层中树脂的比例例如优选为5体积%~90体积%的范围内。

[0082] 涂层在含有导电性材料的基础上还含有无机填料。通常,无机填料的电阻高,因而能够增大短路电阻。另外,由于无机填料硬,因而即使在对全固体电池施加约束压力的情况下,也变得容易发挥PTC功能。PTC表示Positive Temperature Coefficient(正温度系数),是指随着温度升高,电阻以正的系数进行变化的特性。

[0083] 涂层中所含的树脂能够随着温度升高而发生体积膨胀,从而增加涂层的电阻。但是,在全固体电池中,通常,沿着厚度方向赋予约束压,因而有时树脂受到约束压的影响而发生变形或者流动,无法发挥充分的PTC功能。与此相对,通过将硬的无机填料添加至涂层,从而即使在受到约束压的影响的情况下,也能够发挥良好的PTC特性。

[0084] 需要说明的是,赋予全固体电池的约束压例如为0.1MPa以上,也可以是1MPa以上,也可以是5MPa以上。另一方面,约束压例如为100MPa以下,也可以是50MPa以下,也可以是20MPa以下。

[0085] 作为无机填料,例如,可列举金属氧化物、金属氮化物。作为金属氧化物,例如可列

氧化铝、氧化锆、二氧化硅等,作为金属氮化物,例如,可列举氮化硅。无机填料的平均粒径(D_{50})例如为50nm~5 μ m的范围内,也可以是100nm~2 μ m的范围内。另外,涂层中的无机填料的含量例如为40体积%以上,也可以是50体积%以上,也可以是60体积%以上。另一方面,涂层中的无机填料的含量例如为85体积%以下,也可以是80体积%以下。

[0086] 涂层优选为电子传导率高的层。25℃下的涂层的电子传导率例如为 2×10^{-2} S/cm以上,也可以是 3×10^{-2} S/cm以上。另一方面,在25℃下的涂层的电子传导率例如为50S/cm以下。涂层的电子传导率优选大于氧化铝层的电子传导率。另外,涂层的电子传导率优选小于集电层的电子传导率。

[0087] 涂层的厚度例如为0.01 μ m以上,优选为1 μ m以上。另一方面,涂层的厚度例如为30 μ m以下。另外,涂层的厚度优选大于氧化铝层的厚度。这是因为,涂层和集电层的电子的移动变得平滑。涂层的厚度设为 T_C ,氧化铝层的厚度设为 T_A 的情况下,涂层的厚度相对于氧化铝层的厚度的比例(T_C/T_A)例如为6~300的范围内,也可以是10~200的范围内。

[0088] 4. 电极集电器

[0089] 本公开内容的电极集电器具有上述的集电层、氧化铝层和涂层。其中,在本公开内容中,优选氧化铝层具有开口部,在该开口部,集电层与涂层接触。这是因为,能够在增大全固体电池的短路电阻的同时,减小通常使用时的电池电阻。

[0090] 由于氧化铝层的电阻(电子抵抗)大,因而通过设置氧化铝层,能够增大全固体电池的短路电阻。其另一面,通常使用时的电池电阻也倾向于变大。与此相对,通过在氧化铝层的开口部,使得集电层与涂层(含有导电性材料的层)接触,能够在增大全固体电池的短路电阻的同时,减小通常使用时的电池电阻。

[0091] 图3(a)所示的电极集电器10依次具有集电层1、氧化铝层2和涂层3。此外,氧化铝层2具有开口部X,在开口部X中,集电层1与涂层3接触。图3(a)所示的开口部X例如能够通过集电层1的表面进行氧化处理形成氧化铝层(氧化覆膜)2从而获得。需要说明的是,典型的氧化覆膜中稀疏的区域和稠密的区域混合存在,在稀疏的区域的一部分中形成有微小的开口部X。另一方面,图3(b)所示的开口部X例如能够通过集电层1的表面形成图案状的氧化铝层2从而获得。

[0092] 例如如图3(b)中例示的那样,将开口部X的宽度设为W的情况下,W的值例如为0.1 μ m~10 μ m的范围内,也可以是0.5 μ m~8 μ m的范围内。另外,开口部X的面积率(开口部的总面积/(开口部+非开口部的总面积))例如为0.1%~2%的范围内,也可以是0.5%~1%的范围内。另外,开口部的俯视形状没有特别限定,例如可列举无规状、条纹状、点状。

[0093] 本公开内容的电极集电器通常配置为涂层侧的表面与固体电解质层对置。另外,电极集电器通常用于全固体电池。电极集电器可以是正极集电器,也可以是负极集电器。

[0094] B. 全固体电池

[0095] 图4为示出本公开内容的全固体电池的一个例子的示意截面图。图4所示的全固体电池100具有:含有正极活性材料的正极活性材料层11、含有负极活性材料的负极活性材料层12、在正极活性材料层11和负极活性材料层12之间形成的固体电解质层13、进行正极活性材料层11的集电的正极集电器14、和进行负极活性材料层12的集电的负极集电器15。即,全固体电池100在厚度方向上依次具有正极集电器14、正极活性材料层11、固体电解质层13、负极活性材料层12和负极集电器15。本公开内容中大的特征在于,正极集电器14和负极

集电器15中的至少一者是上述的电极集电器。

[0096] 根据本公开内容,通过使用上述的电极集电器,能够制成涂层与氧化铝层不易剥离的全固体电池。

[0097] 1. 正极集电器和负极集电器

[0098] 正极集电器和负极集电器中的至少一者是上述“A. 电极集电器”中记载的电极集电器。可以仅正极集电器是上述的电极集电器,也可以仅负极集电器是上述的电极集电器。另外,也可以正极集电器和负极集电器两方是上述的电极集电器。在此情况下,正极集电器的集电层和负极集电器的集电层可含有相同金属元素,也可含有不同的金属元素。

[0099] 另外,正极集电器与负极集电器的接触电阻优选为即使在高压状态下也大。需要说明的是,“正极集电器与负极集电器的接触电阻”如以下那样定义。正极集电器和负极集电器中的一者是上述的电极集电器的情况下,“正极集电器与负极集电器的接触电阻”是指,使得电极集电器的涂层与另一者的集电器接触的情况下的电阻。另一方面,正极集电器和负极集电器两方是上述的电极集电器的情况下,“正极集电器与负极集电器的接触电阻”是指,使得一者的电极集电器的涂层与另一者的电极集电器的涂层接触的情况下的电阻。100MPa的压力下的正极集电器与负极集电器的接触电阻例如为 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,也可以是 $1.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。

[0100] 另外也可以正极集电器和负极集电器中的一者是具有含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层的电极集电器,正极集电器和负极集电器中的另一者是含有Cu元素的集电器。由于含有无机填料的涂层与含有Cu元素的集电器的接触电阻大,因而也能够增大短路电阻。

[0101] 2. 正极活性材料层

[0102] 正极活性材料层至少含有正极活性材料,也可根据需要,含有固体电解质材料、导电材料、粘结材料和增稠材料中的至少一者。

[0103] 正极活性材料没有特别限定,例如可列举氧化物活性材料。作为氧化物活性材料,例如可列举 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等岩盐层状型活性材料, LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等尖晶石型活性材料, LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 等橄榄石型活性材料。另外,作为氧化物活性材料,可使用由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M为Al、Mg、Co、Fe、Ni、Zn中的至少一种, $0 < x+y < 2$)表示的LiMn尖晶石活性材料、钛酸锂等。

[0104] 另外,可在正极活性材料的表面,形成含有Li离子传导性氧化物的涂层。这是因为可抑制正极活性材料与固体电解质材料的反应。作为Li离子传导性氧化物,例如,可列举 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 。涂层的厚度例如为0.1nm~100nm的范围内,也可以是1nm~20nm的范围内。正极活性材料表面上涂层的被覆率例如为50%以上,也可以是80%以上。

[0105] 固体电解质材料没有特别限定,例如可列举硫化物固体电解质材料、氧化物固体电解质材料等无机固体电解质材料。作为硫化物固体电解质材料,例如,可列举 Li_2S - P_2S_5 、 Li_2S - P_2S_5 -LiI、 Li_2S - P_2S_5 - Li_2O 、 Li_2S - P_2S_5 - Li_2O -LiI、 Li_2S - P_2S_5 -LiI-LiBr、 Li_2S - SiS_2 、 Li_2S - SiS_2 -LiI、 Li_2S - SiS_2 -LiBr、 Li_2S - SiS_2 -LiCl、 Li_2S - SiS_2 - B_2S_3 -LiI、 Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 -LiI、 Li_2S - B_2S_3 、 Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n (其中,m、n是正数。Z是Ge、Zn、Ga中的任一者)、 Li_2S - GeS_2 、 Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 、 Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y (其中,x、y是正数。M是P、Si、Ge、B、Al、Ga、In中的任一者)。需要说明的是,上述“ Li_2S - P_2S_5 ”这一记载的意思是,通过使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的原料组合物而成的

硫化物固体电解质材料,对于其它的记载也同样。另外,硫化物固体电解质材料可具有所谓的LGPS型晶相。

[0106] 特别是,硫化物固体电解质材料优选具备含有Li、A(A是P、Si、Ge、Al和B中的至少一种)和S的离子导体。此外,上述离子导体优选具有原酸组成(オルト組成)的阴离子结构(PS_4^{3-} 结构、 SiS_4^{4-} 结构、 GeS_4^{4-} 结构、 AlS_3^{3-} 结构、 BS_3^{3-} 结构)作为阴离子的主成分。这是因为,能够制成化学稳定性高的硫化物固体电解质材料。原酸组成的阴离子结构的比例相对于离子导体中的全部阴离子结构而言,优选为70摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上。原酸组成的阴离子结构的比例可根据拉曼分光法、NMR、XPS等来确定。

[0107] 硫化物固体电解质材料在含有上述离子导体的基础上还可含有卤化锂。作为卤化锂,例如,可列举LiF、LiCl、LiBr和LiI,其中优选LiCl、LiBr和LiI。硫化物固体电解质材料中的LiX(X=F、I、Cl、Br)的比例例如为5摩尔%~30摩尔%的范围内,也可以是15摩尔%~25摩尔%的范围内。

[0108] 固体电解质材料可以是结晶材料,也可以是非晶材料。另外,固体电解质材料可以是玻璃,也可以是晶体玻璃(玻璃陶瓷)。作为固体电解质材料的形状,例如可列举粒子状。

[0109] 作为导电材料,例如可列举乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、碳纤维、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)等碳材料。另外,作为粘结材料,例如,可列举丁烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)等橡胶系粘结材料,聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟化物系粘结材料。

[0110] 另外,正极活性材料层的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ 的范围内,也可以是 $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的范围内。

[0111] 3. 负极活性材料层

[0112] 负极活性材料层至少含有负极活性材料,也可根据需要而含有固体电解质材料、导电材料、粘结材料和增稠材料中的至少一者。

[0113] 负极活性材料没有特别限定,例如可列举金属活性材料、碳活性材料、氧化物活性材料。作为金属活性材料,例如,可列举金属单质、金属合金。作为金属活性材料中所含的金属元素,例如可列举Si、Sn、In、Al等。金属合金优选为含有上述金属元素作为主成分的合金。作为Si合金,例如可列举Si-Al系合金、Si-Sn系合金、Si-In系合金、Si-Ag系合金、Si-Pb系合金、Si-Sb系合金、Si-Bi系合金、Si-Mg系合金、Si-Ca系合金、Si-Ge系合金。需要说明的是,例如Si-Al系合金表示至少含有Si和Al的合金,可以是仅含有Si和Al的合金,此外也可以是含有其它的金属元素的合金。对于除了Si-Al系合金以外的合金也同样。金属合金可以是二成分系合金,也可以是三成分系以上的多成分系合金。

[0114] 另一方面,作为碳活性材料,例如,可列举中间相碳微珠(MCMB)、高取向性石墨(HOPG)、硬碳、软碳等。另外,作为氧化物活性材料,例如可列举 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等钛酸锂。

[0115] 作为负极活性材料的形状,例如可列举粒子状。负极活性材料的平均粒径(D_{50})例如为 10nm ~ $50\mu\text{m}$ 的范围内,也可以是 100nm ~ $20\mu\text{m}$ 的范围内。负极活性材料层中的负极活性材料的比例例如为50重量%以上,也可以是60重量%~99重量%的范围内。

[0116] 对于在负极活性材料层中使用的固体电解质材料、粘结材料和粘着材料,由于与上述“2. 正极活性材料层”中记载的内容相同,因而省略此处的记载。负极活性材料层的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ 的范围内,也可以是 $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的范围内。

[0117] 4. 固体电解质层

[0118] 固体电解质层是在正极活性材料层和负极集电器之间形成的层。另外,固体电解质层至少含有固体电解质材料,也可根据需要,进一步含有粘结材料。对于在固体电解质层中使用的固体电解质材料和粘结材料,由于与上述“2. 正极活性材料层”中记载的内容相同,因而省略此处的记载。

[0119] 固体电解质层中固体电解质材料的含量例如为10重量%~100重量%的范围内,也可以是50重量%~100重量%的范围内。另外,固体电解质层的厚度例如为0.1 μm ~300 μm 的范围内,也可以是0.1 μm ~100 μm 的范围内。

[0120] 5. 全固体电池

[0121] 本公开内容的全固体电池优选为全固体锂离子电池。另外,全固体电池可以是一次电池,也可以是二次电池,但其中优选二次电池。这是因为,可反复充放电,例如可以用作车载用电池。作为全固体电池的形状,例如,可列举硬币型、层压型、圆筒型和方型。另外,本公开内容的全固体电池可以是具有正极活性材料层、固体电解质层和负极活性材料层的发电元件进行多个层叠而得到的层叠电池。层叠电池可以是将各发电元件并联连接而得到的电池,也可以是将各发电元件串联连接而得到的电池。

[0122] C. 电极集电器的制造方法

[0123] 图5是例示本公开内容的电极集电器的制造方法的示意截面图。在图5中,首先准备作为具有粗糙面的Al箔的集电层1(图5(a))。接着,对集电层1的粗糙面进行氧化处理,形成氧化铝层2(图5(b))。接着,在氧化铝层2侧的表面,涂刷含有导电性材料、树脂和无机填料的组合物,形成涂层3(图5(c))。由此,获得电极集电器10。

[0124] 根据本公开内容,通过使用具有粗糙面的Al箔,能够获得抑制了涂层与氧化铝层的剥离的电极集电器。

[0125] 以下,关于本公开内容的电极集电器的制造方法,对每个工序进行说明。

[0126] 1. 氧化铝层形成工序

[0127] 氧化铝层形成工序是在集电层的一个面侧上形成氧化铝层的工序。关于氧化铝层的形成方法,由于与上述“A. 电极集电器”中记载的内容相同,因而省略此处的记载。

[0128] 在本公开内容中,优选在氧化铝层形成工序之前,具有将上述集电层的表面进行粗糙化的粗糙化处理工序。利用粗糙化处理,形成集电层的粗糙面。作为粗糙化处理,例如,可列举湿法蚀刻、干法刻蚀等。湿法蚀刻中使用的蚀刻液没有特别限定,例如可列举混酸蚀刻液。另外,粗糙化处理的条件优选适当调节使得可获得所希望的粗糙面。

[0129] 2. 涂层形成工序

[0130] 涂层形成工序是在上述氧化铝层的一个面侧上(与集电层相反侧的面侧),形成含有导电性材料、树脂和无机填料的涂层的工序。

[0131] 作为涂层的形成方法,例如可列举:涂刷含有导电性材料、树脂和无机填料的组合物(涂层形成用组合物)的方法。关于导电性材料、树脂和无机填料,由于与上述“A. 电极集电器”中记载的内容相同,因而省略此处的记载。另外,涂层形成用组合物优选含有分散介质。作为涂刷涂层形成用组合物的方法,例如,可列举刮刀法、模头涂布法、凹版涂布法、喷雾涂刷法、静电涂刷法、棒涂刷法。

[0132] 3. 电极集电器

[0133] 关于利用上述的制造方法而获得的电极集电器,由于与上述“A. 电极集电器”中记

载的内容相同,因而省略此处的记载。

[0134] 需要说明的是,本公开内容不限于上述实施方式。上述实施方式是例示的;具有在实质上与本公开内容的权利要求书的范围中记载的技术思想相同的构成、并且起到同样的作用效果的实施方式,无论是什么样的实施方式都包括在本公开内容的技术范围中。

[0135] 实施例

[0136] [比较例1]

[0137] (正极的制作)

[0138] 使用滚动流动式涂布装置(Powrex制造),在大气环境中在正极活性材料($\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$)上涂布 LiNbO_3 。其后,在大气环境中进行煅烧,在正极活性材料的表面形成含有 LiNbO_3 的涂层。由此,获得在表面具有涂层的正极活性材料。

[0139] 接着,在聚丙烯(PP)制容器中,添加丁酸丁酯,将所获得的正极活性材料、硫化物固体电解质材料(包含LiI和LiBr的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系玻璃陶瓷,平均粒径 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、导电材料(气相生长碳纤维、VGCF、昭和电工公司制造)、和PVdF系粘合剂(吴羽(Kureha)公司制造)的5重量%丁酸丁酯溶液,按照正极活性材料:硫化物固体电解质材料:导电材料:粘合剂=85:13:1:1的重量比进行了添加。接着,利用超声波分散装置(SMT公司制UH-50)将PP制容器搅拌30秒。接着,利用振荡器(柴田科学公司制造,TTM-1)将PP制容器振荡3分钟,进一步利用超声波分散装置搅拌30秒,获得涂刷液。

[0140] 接着,准备Al箔(厚度 $15\mu\text{m}$,UACJ制1N30)。利用振荡器(柴田科学公司制造,TTM-1)将所获得的涂刷液振荡3分钟,其后,使用涂抹器,利用刮刀法涂刷于Al箔上。自然干燥后,在 100°C 的热板上干燥30分钟,在正极集电器的一个表面上形成正极活性材料层。接着,比照电池尺寸进行裁剪,获得正极。

[0141] (负极的制作)

[0142] 在PP制容器中,添加丁酸丁酯,将负极活性材料(硅,高纯度化学公司制造,平均粒径 $D_{50}=5\mu\text{m}$)、硫化物固体电解质材料(包含LiI和LiBr的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系玻璃陶瓷,平均粒径 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、导电材料(气相生长碳纤维、VGCF、昭和电工公司制造)、PVdF系粘合剂(吴羽公司制造)的5重量%丁酸丁酯溶液按照负极活性材料:硫化物固体电解质材料:导电材料:粘合剂=55:42:2:1的重量比进行添加。接着,利用超声波分散装置(SMT制UH-50)将PP制容器搅拌30秒。接着,利用振荡器(柴田科学公司制造,TTM-1)将PP制容器振荡30分钟,进一步利用超声波分散装置搅拌30秒,获得涂刷液。

[0143] 接着,如图6(a)所示,准备Cu箔(负极集电器15,厚度 $12\mu\text{m}$,古河电工公司制造,电解Cu箔)。将所获得的涂刷液利用振荡器(柴田科学公司制造,TTM-1)振荡3分钟,使用涂抹器利用刮刀法而涂刷于Cu箔上。自然干燥后,在 100°C 的热板上干燥30分钟。由此,如图6(b)所示,在Cu箔(负极集电器15)的一个表面上形成了负极活性材料层12。其后,进行同样的处理,如图6(c)所示,在Cu箔的另一个表面上,在Cu箔(负极集电器15)的两面形成负极活性材料层12。接着,比照电池尺寸进行裁剪,获得负极。

[0144] (固体电解质层的制作)

[0145] 在PP制容器中,添加庚烷、丁烯橡胶系粘合剂(JSR公司制造)的5重量%庚烷溶液、和硫化物固体电解质材料(包含LiI和LiBr的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系玻璃陶瓷,平均粒径 $D_{50}=2.5\mu\text{m}$)。接着,利用超声波分散装置(SMT公司制UH-50)将PP制容器搅拌30秒。接着,利用振荡器(柴

田科学公司制造, TTM-1) 将PP制容器振荡30分钟, 进一步利用超声波分散装置搅拌30秒, 获得涂刷液。

[0146] 接着, 准备A1箔(日本制箔公司制造)。利用振荡器(柴田科学公司制造, TTM-1)将所获得的涂刷液振荡3分钟, 使用涂抹器利用刮刀法而涂刷于A1箔上。自然干燥后, 在100℃的热板上干燥30分钟。接着, 比照电池尺寸进行裁剪, 获得具有A1箔和固体电解质层的转印构件。

[0147] (评价用电池的制作)

[0148] 将所获得的2个转印构件分别配置于在负极集电器的两面上形成的负极活性材料层上, 利用冷等静压法(CIP法), 以4吨/cm²的压力进行压制。其后, 将转印构件的A1箔剥离。由此, 如图6(d)所示, 在负极活性材料层12上形成了固体电解质层13。接着, 将上述中获得的2个正极分别配置于在负极集电器的两面上形成的固体电解质层上, 利用冷等静压法(CIP法), 以4吨/cm²的压力进行压制。由此, 如图6(e)所示, 在固体电解质层13上, 形成了正极活性材料层11和正极集电器14。其后, 以10MPa进行约束, 获得评价用电池(2层叠电池)。

[0149] [比较例2]

[0150] 在A1箔(厚度15μm, UACJ公司制1N30)的表面形成涂层。首先, 将导电材料(炉法炭黑, 平均一次粒径66nm, 东海碳素公司制造)、无机填料(氧化铝, 昭和电工公司制CB-P02)和PVDF(吴羽公司制KF聚合物L#9130), 按照成为导电材料:无机填料:PVDF=10:60:30的体积比的方式, 与N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行混合, 制作出糊剂。将所获得的糊剂涂刷于A1箔, 使得干燥后的厚度成为10μm, 利用干燥炉进行干燥(在25℃干燥6小时后, 在85℃干燥30秒), 形成涂层。由此, 获得在A1箔(集电层)的表面具有涂层的正极集电器。25℃下的涂层的电子传导率为 3.8×10^{-2} S/cm左右。另外, 除了使用所获得的正极集电器以外, 与比较例1同样地操作而获得评价用电池。

[0151] [参考例1]

[0152] 对于A1箔(厚度15μm, UACJ公司制1N30)进行浸渍于100℃的碱性溶液20秒的勃姆石处理。由此, 获得在A1箔(集电层)的表面具有氧化铝层的正极集电器。其后, 通过与比较例2同样的方法, 在氧化铝层的表面形成涂层。由此, 获得依次具有A1箔(集电层)、氧化铝层和涂层的正极集电器。除了使用所获得的正极集电器以外, 与比较例1同样地操作而获得评价用电池。

[0153] [参考例2]

[0154] 将勃姆石处理的处理时间变更为40秒, 除此以外, 与参考例1同样地操作而获得评价用电池。

[0155] [评价]

[0156] (氧化铝层的观察)

[0157] 根据在比较例1、2和参考例1、2中制作的正极集电器的截面观察结果, 求出氧化铝层的厚度。另外, 使用原子力显微镜求出氧化铝层的表面粗糙度。关于表面粗糙度测定, 使用原子力显微镜(日立高新技术科学公司制造), 在接触(Contact)模式(AFM模式)、探针:SI-DP-3-R、气氛:Ar、扫描速度:0.25Hz、挠曲量:-1nm、测定区域:50μm×50μm的条件下进行。其结果示于表1。

[0158] (短路电阻测定)

[0159] 测定在比较例1、2和参考例1、2中获得的评价用电池的短路电阻。在短路电阻测定中,如图7所示,将评价用电池100放置于厚度3mm的Al板(未图示)上,刺入钉110。钉刺试验的条件如下。

[0160] 充电状态:满充电

[0161] 电阻计:Hioki公司制RM3542

[0162] 钉:SK材料($\phi 8\text{mm}$,前端角 60°)

[0163] 钉的速度:0.5mm/秒

[0164] 根据钉刺时的电压曲线,求出评价用电池的短路电阻。电压曲线的一个例子示于图8。如图8所示,在钉刺时,评价用电池的电压下降。此处,将初始电压设为 V_0 ,将钉刺时的最小电压设为 V 。另外,预先测定评价用电池的内部电阻,将该内部电阻设为 r 。另外,将评价用电池的短路电阻设为 R 。因钉刺时的电压下降而生成的电流全都假定为短路电流时, $V/R = (V_0 - V)/r$ 的关系成立。根据此关系,可计算出评价用电池的短路电阻 R 。其结果示于表1。需要说明的是,表1中的短路电阻的值是将比较例1的短路电阻设为1的情况下的相对值。

[0165] (电池电阻测定)

[0166] 测定在比较例1、2和参考例1、2中获得的评价用电池的电池电阻。在电池电阻测定中,使用循环试验机(日铁Elex公司制,版本8.00)。其结果示于表1。需要说明的是,表1中的电池电阻的值是将比较例1的电池电阻设为1的情况下的相对值。

[0167] 表1

	勃姆石处理			涂层	短路电阻比	电池电阻比
	处理时间 [秒]	氧化物层 的厚度[nm]	表面粗糙度 Ra [nm]			
[0168] 比较例 1	0	0	10	无	1	1
比较例 2	0	0	10	有	1.63	1.00
参考例 1	20	30	20	有	8.97	1.13
参考例 2	40	70	30	有	123	1.36

[0169] 如表1所示,将比较例1和比较例2进行比较时,确认了,通过设置涂层,使得短路电阻变大。此外,将比较例2和参考例1、2进行比较时,确认了,通过设置氧化铝层,使得短路电阻变大。另外,关于参考例1、2,由于在氧化铝层的开口部,集电层与涂层接触,因而能够维持与比较例2同等的电池电阻,并且通常使用时的电池电阻小。

[0170] [参考例3]

[0171] 将33个2层叠电池进行层叠,除此以外,与参考例1同样地操作而获得评价用电池(66层叠电池)。

[0172] [评价]

[0173] (钉刺试验后的电池观察)

[0174] 对于在参考例3中获得的评价用电池进行钉刺试验,观察其后的钉贯通部的状态。钉刺试验的条件如下。

[0175] 充电状态:满充电

[0176] 电阻计:Hioki公司制RM3542

[0177] 钉:SK材料($\phi 8\text{mm}$,前端角 60°)

[0178] 钉的速度:25mm/秒

[0179] 需要说明的是,由于钉的速度是恒定的,因而评价用电池的层叠数变大时,施加于评价用电池的载荷变大。将钉贯通部的观察图像示于图9。如图9所示,确认氧化铝层露出的部分。根据这种情况确认了,涂层从氧化铝层剥离。

[0180] [比较例3]

[0181] 使用表面粗糙度Ra为0.39 μ m的Al箔(厚度15 μ m),除此以外,与比较例2同样地操作,获得在Al箔(集电层)的表面具有涂层的正极集电器。

[0182] [参考例4]

[0183] 对于在比较例3中使用的Al箔,进行浸渍于90℃的碱性溶液80秒的勃姆石处理。由此,在Al箔(集电层)的表面形成氧化铝层。其后,通过与比较例2同样的方法,在氧化铝层的表面形成涂层。由此,获得依次具有Al箔(集电层)、氧化铝层和涂层的正极集电器。

[0184] [参考例5]

[0185] 对于在比较例3中使用的Al箔,使用铝蚀刻液进行粗糙化处理。其后,利用与比较例2同样的方法,在Al箔的表面(粗糙面)形成涂层。由此,获得依次具有Al箔(具有粗糙面的集电层)和涂层的正极集电器。

[0186] [实施例1]

[0187] 对于在比较例3中使用的Al箔,使用铝蚀刻液进行粗糙化处理。其后,对于所获得的Al箔,进行浸渍于90℃的碱性溶液80秒的勃姆石处理。由此,在Al箔的表面(粗糙面)形成氧化铝层。其后,通过与比较例2同样的方法,在氧化铝层的表面形成涂层。由此,获得依次具有Al箔(具有粗糙面的集电层)、氧化铝层和涂层的正极集电器。

[0188] [评价]

[0189] (表面粗糙度测定)

[0190] 对于比较例3、参考例4、5和实施例1中的涂层形成前的Al箔,进行表面粗糙度测定。关于表面粗糙度测定,使用激光显微镜(基恩士公司制:VK-X200),在气氛:大气、测定长度:30 μ m、测定间距:0.1 μ m的条件下进行。其结果示于图10。如图10所示,与比较例3和参考例4、5相比,实施例1的表面粗糙度Ra变大。另外,在参考例5中制作的Al箔(粗糙化处理的Al箔)的表面具有多孔结构,所述多孔结构具有微小的孔部(凹部)。

[0191] (粘接力测定)

[0192] 对于比较例3、参考例4、5和实施例1中获得的正极集电器,进行粘接力测定。在粘接力测定中,如图11所示,在增强板31的一个面上固定正极集电器14。其后,在正极集电器14的涂层3的表面,使用粘接剂而固定柱螺栓销32,铅直向下地施加载荷。使用薄膜密接强度测定器(方群公司制Romulus)作为测定装置,在载荷范围0kg~100kg、载荷增加速度2kg/秒的条件下进行测定。需要说明的是,柱螺栓销接触于涂层的接触部的直径为 $\phi 2.7$ mm。其结果示于图12。

[0193] 如图12所示,与比较例3和参考例4、5相比,实施例1的粘接力飞跃性地增加。此处,将比较例3和参考例4进行比较时,利用勃姆石处理而得到的粘接力的增加量为17kgf/cm²,将比较例3和参考例5进行比较时,利用粗糙化处理而得到的粘接力的增加量为4kgf/cm²。因此,单纯地考虑粗糙化处理和勃姆石处理的影响时,预测粘接力增加21kgf/cm²。与此相对,在进行粗糙化处理和勃姆石处理的实施例1中,与比较例3相比也增加了98kgf/cm²。根

据这些内容而确认,通过在集电层的粗糙面形成氧化铝层,使得涂层与氧化铝层的粘接力飞跃性地增加。

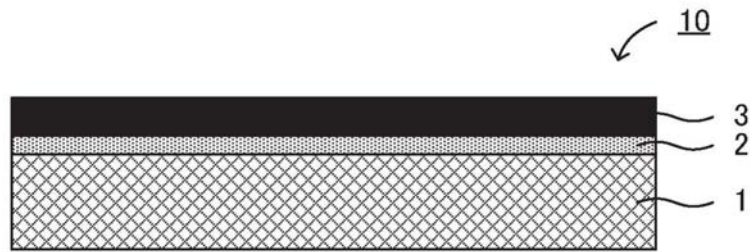


图1

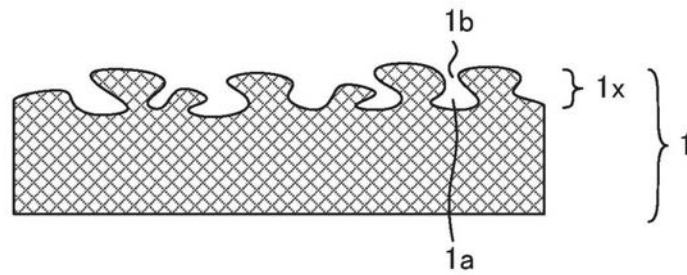


图2

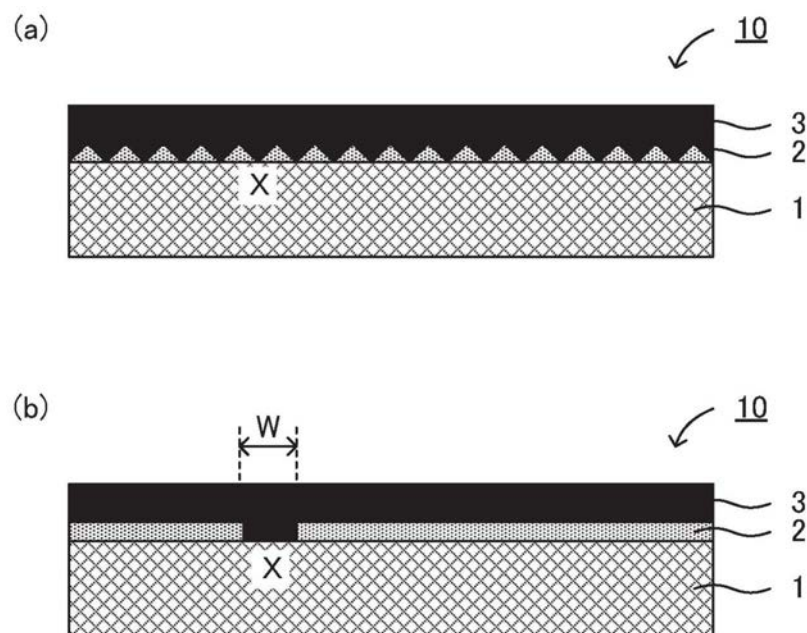


图3

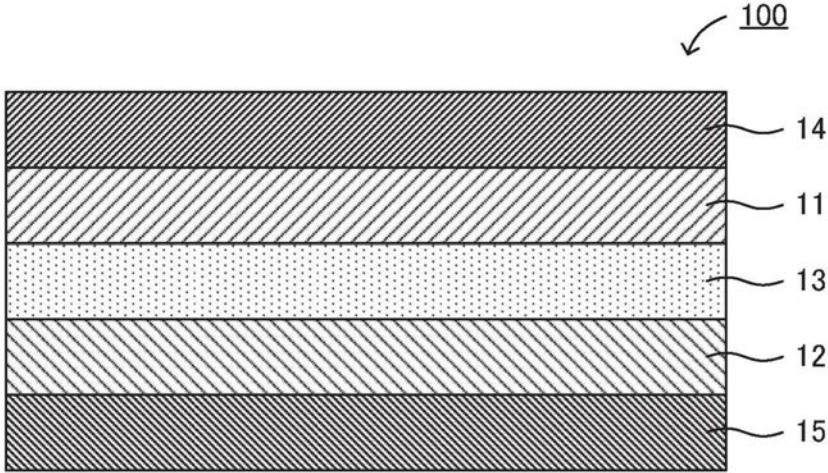


图4

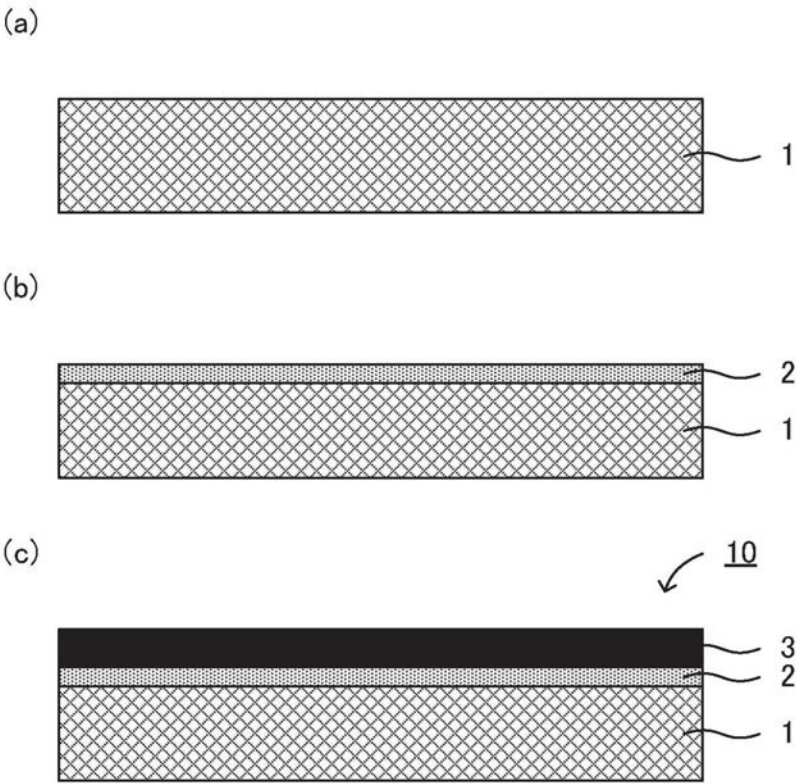


图5

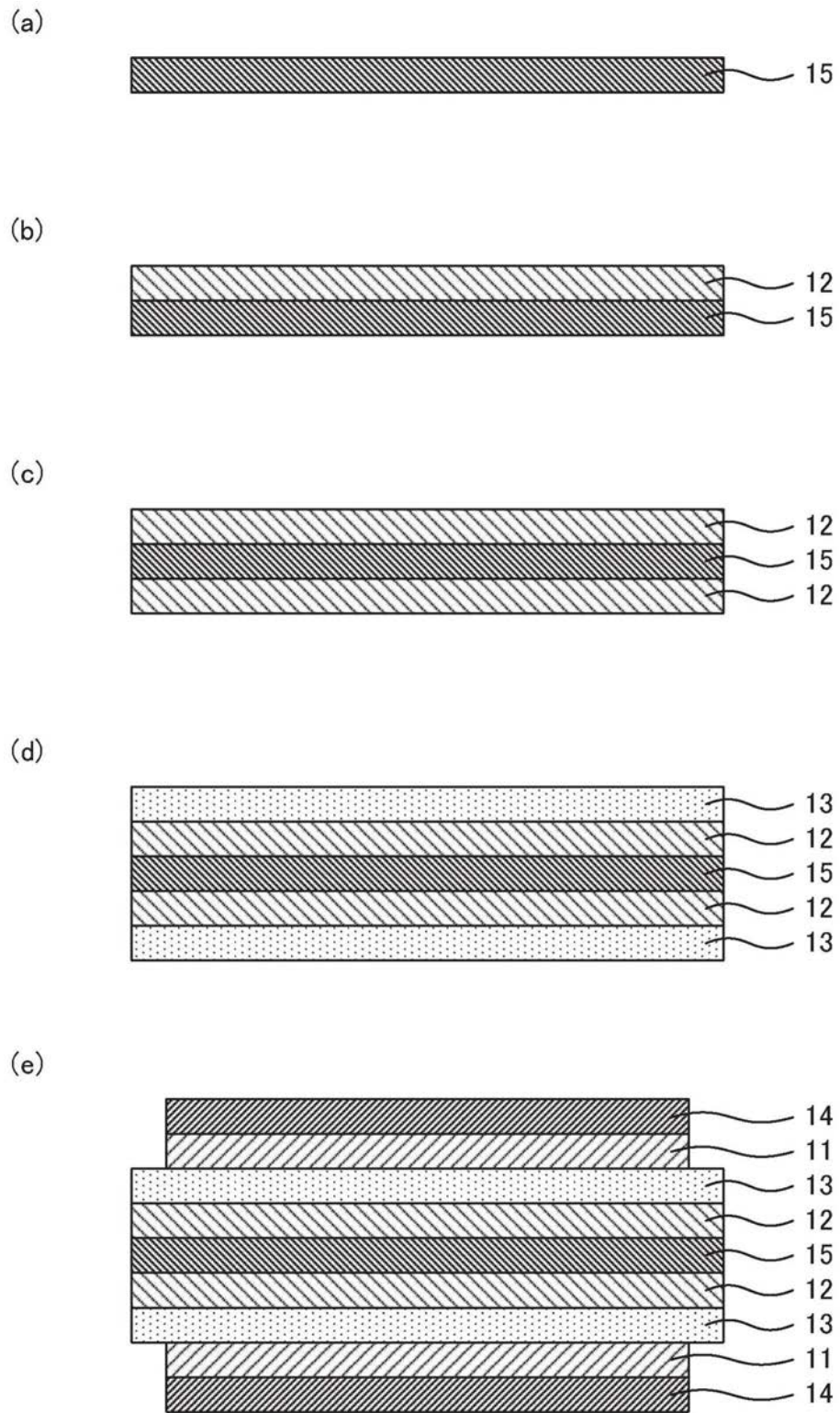


图6

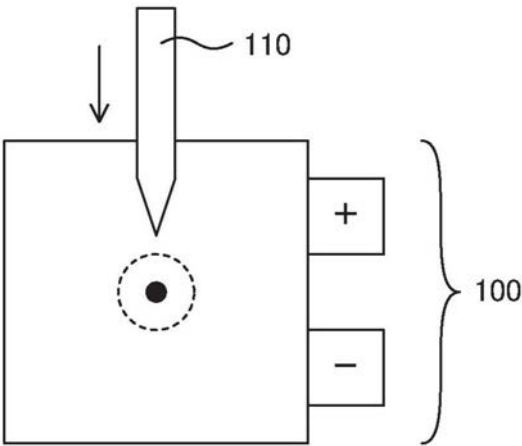


图7

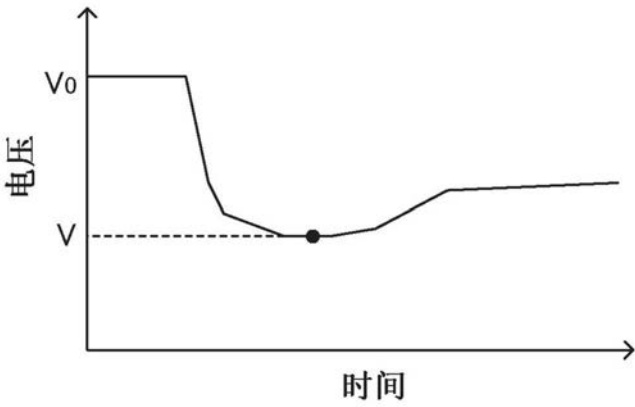


图8

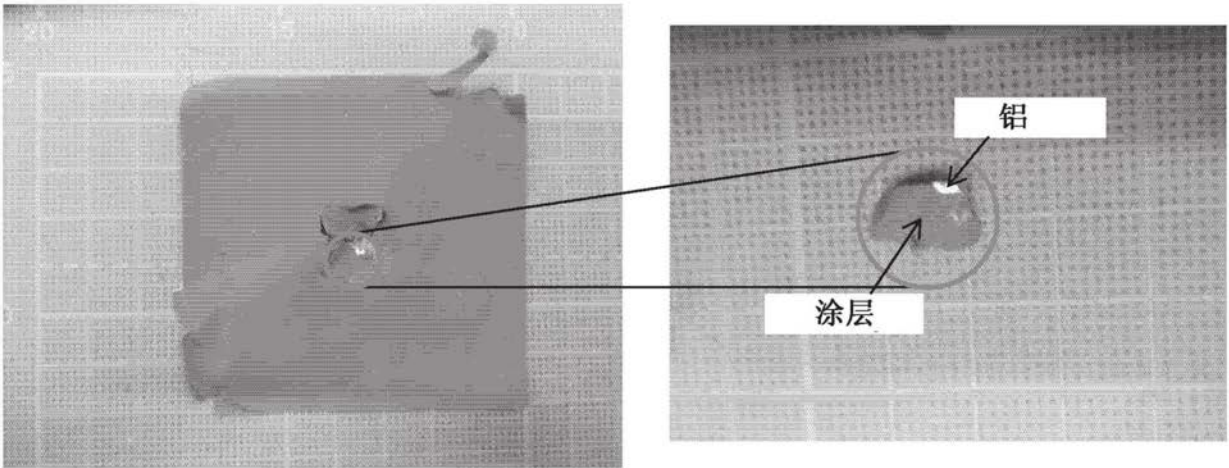


图9

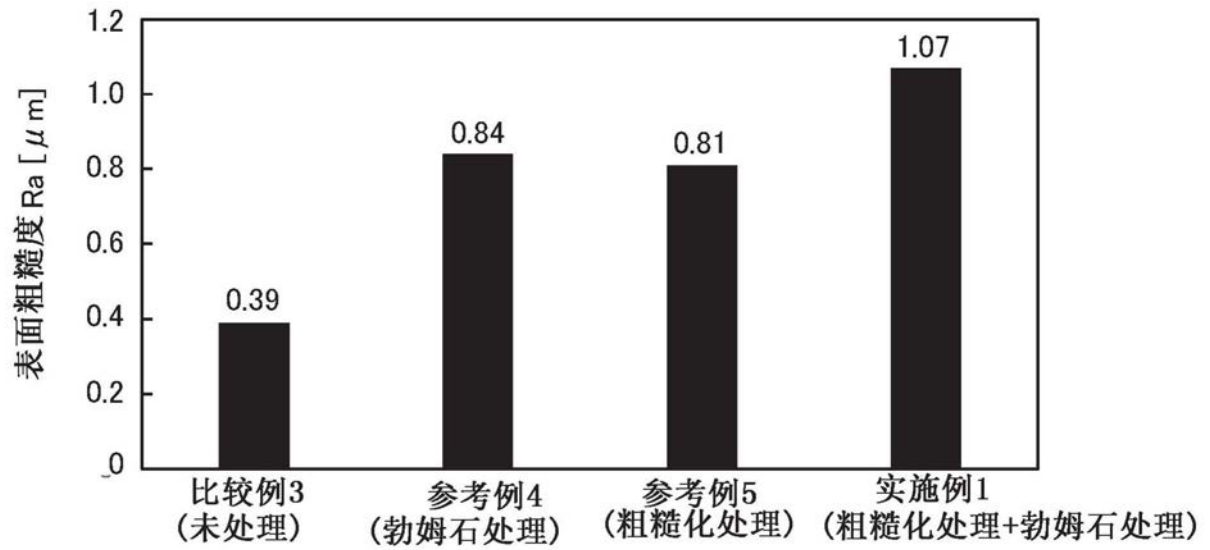


图10

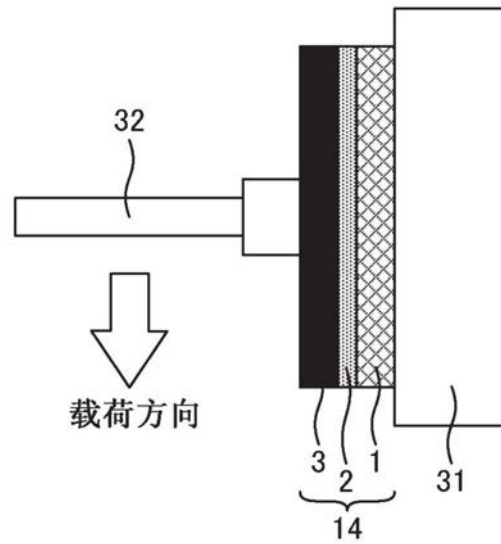


图11

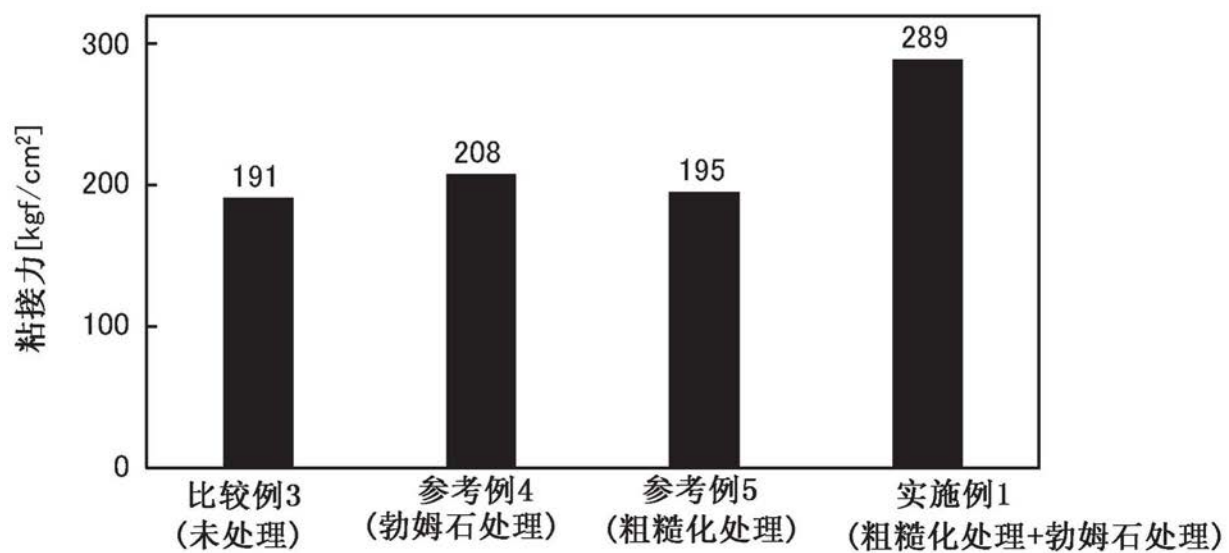


图12