



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118738517 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202410372494.X

(22) 申请日 2024.03.29

(30) 优先权数据

2023-059654 2023.03.31 JP

(71) 申请人 本田技研工业株式会社

地址 日本东京都港区

(72) 发明人 中川嵩 野地洋平 市原大辉

和泉享兵

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

专利代理师 徐金国 吴启超

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

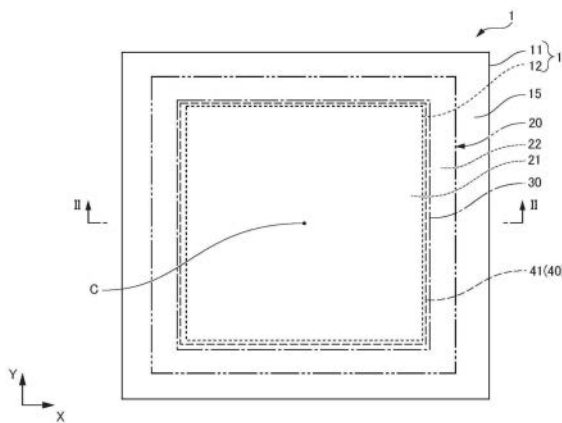
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

固体二次电池

(57) 摘要

本发明的固体二次电池具备电极层叠体、及收容前述电极层叠体的外装体,前述电极层叠体具有正极层、负极层、及配置于前述正极层与前述负极层之间的固体电解质层,前述正极层包括正极集电体与正极活性物质层,前述固体电解质层具有与前述正极活性物质层对向的正极对向区域、以及不与前述正极层对向的正极非对向区域,正极非对向区域的空隙率不足5%。



1. 一种固体二次电池,具备电极层叠体、及收容前述电极层叠体的外装体,前述电极层叠体具有正极层、负极层、及配置于前述正极层与前述负极层之间的固体电解质层,前述正极层包括正极集电体与正极活性物质层,前述固体电解质层具有与前述正极活性物质层对向的正极对向区域、以及不与前述正极层对向的正极非对向区域,正极非对向区域的空隙率不足5%。
2. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其中,在将前述正极对向区域的表观密度设为D1,并将前述正极非对向区域的表观密度设为D2时,满足 $-3\% \leq (D1 - D2) / D1 \times 100 \leq +3\%$ 。
3. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其中,前述固体电解质层的前述正极非对向区域的层内的密合强度大于0.3kN/m。
4. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其中,当将前述固体电解质层的前述正极对向区域的复合弹性模量设为E1,并将前述正极非对向区域的复合弹性模量设为E2时,满足 $(E1 - E2) / E1 \times 100 \leq 15\%$ 。
5. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其中,前述固体电解质层包含硫化物固体电解质材料。
6. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其具有配置于前述负极层与前述固体电解质层之间的中间层,前述中间层的空隙率大于前述固体电解质层的空隙率。
7. 根据权利要求6所述的固体二次电池,其中,前述电极层叠体的层叠方向上的前述中间层的厚度为5 $\mu\text{m}$ 以下。
8. 根据权利要求6所述的固体二次电池,其中,前述中间层包含金属纳米粒子与无定形碳。
9. 根据权利要求1所述的固体二次电池,其中,前述正极活性物质层的外周被绝缘框围绕。

## 固体二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,为了确保更多的人获得负担得起、可靠、可持续且先进的能源,而正在进行与有助于能源的效率化的二次电池有关的研究开发。二次电池中,使用固体电解质的固体二次电池,在由于固体电解质不可燃而安全性提高的方面、和具有更高的能量密度的方面优异,备受瞩目。

[0003] 在固体二次电池中,有时会由于反复充放电,而在固体电解质层与负极层之间析出作为电荷移动介质来使用的锂离子等金属离子。由上述金属的析出而导致的界面接合性的下降等,有可能使固体二次电池的性能下降。针对该问题,已知有借由设置能够析出对负极集电体进行包覆的锂金属的层,使锂金属大致均匀地析出在包覆层的表面,而使死锂(Dead lithium)不易发生的技术(例如,参照专利文献1)。

[0004] [先前技术文献]

[0005] (专利文献)

[0006] 专利文献1:日本特开2018-129159号公报

### 发明内容

[0007] [发明所要解决的问题]

[0008] 且说,在固体二次电池中,提高循环特性是问题所在。特别是在固体二次电池中,在尺寸或结构设计、工艺条件不合适的情况下,有时容易在固体电解质层的端部析出作为电荷移动介质的金属离子。另外,在固体电解质层与负极集电体之间设置了中间层的情况下,有时也容易在中间层的端部析出金属离子。如果在固体电解质层或中间层的端部析出金属离子,则存在因所析出的金属的累积,而使正极层与负极层短路的情况、或局部发生副反应而电阻上升的情况,循环特性有可能下降。

[0009] 本发明是鉴于上述而完成,目的在于提供一种固体二次电池,即使反复充放电也不易在固体电解质层或中间层的端部析出金属离子,循环特性优异。并且,进而有助于能源的效率化。

[0010] [解决问题的技术手段]

[0011] 本发明人们发现借由在固体电解质层中设置不与正极层对向的正极非对向区域,并将该正极非对向区域设为空隙率低的致密的固体电解质层,能够解决上述问题,从而完成了本发明。因而,本发明提供以下内容。

[0012] (1) 一种固体二次电池,具备电极层叠体、及收容前述电极层叠体的外装体,前述电极层叠体具有正极层、负极层、及配置于前述正极层与前述负极层之间的固体电解质层,前述正极层包括正极集电体与正极活性物质层,前述固体电解质层具有与前述正极活性物质层对向的正极对向区域、以及不与前述正极层对向的正极非对向区域,正极非对向区域

的空隙率不足5%。

[0013] 根据(1)的固体二次电池,正极非对向区域的空隙率低至5%以下,是致密的,所以在充放电时,从正极层或负极层释放出的金属离子不易在正极非对向区域内移动。因此,金属离子不易在固体电解质层的端部析出。由此,(1)的固体二次电池的循环特性优异。

[0014] (2)根据(1)所述的固体二次电池,其中,在将前述正极对向区域的表观密度设为D1,并将前述正极非对向区域的表观密度设为D2时,满足 $-3\% \leq (D1 - D2) / D1 \times 100 \leq +3\%$ 。

[0015] 根据(2)的固体二次电池,正极对向区域的表观密度与正极非对向区域的表观密度之差(D1-D2)相对于正极对向区域的表观密度D1的比率 $[(D1 - D2) / D1 \times 100]$ 低,正极对向区域与正极非对向区域的表观密度的差异小。因此,从正极层或负极层释放出,并供给至正极对向区域的金属离子,不易移动至正极非对向区域侧,金属离子更不易在固体电解质层的端部析出。

[0016] (3)根据(1)或(2)所述的固体二次电池,其中,前述固体电解质层的前述正极非对向区域的层内的密合强度大于0.3kN/m。

[0017] 根据(3)的固体二次电池,固体电解质层的正极非对向区域的层内的密合强度大于0.3kN/m,由于正极非对向区域的形状稳定性变高,持续长期间,金属离子不易在固体电解质层的端部析出。

[0018] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的固体二次电池,其中,当将前述固体电解质层的前述正极对向区域的复合弹性模量设为E1,并将前述正极非对向区域的复合弹性模量设为E2时,满足 $(E1 - E2) / E1 \times 100 \leq 15\%$ 。

[0019] 根据(4)的固体二次电池,正极对向区域的复合弹性模量与正极非对向区域的复合弹性模量之差(E1-E2)相对于正极对向区域的复合弹性模量E1的比率 $[(E1 - E2) / E1 \times 100]$ 低至15%以下,正极对向区域与正极非对向区域的复合弹性模量的差异小。因此,当对固体二次电池施加约束力时的正极对向区域与正极非对向区域的厚度的变动偏差变小。由此,即便对固体二次电池施加约束力,也能够维持固体二次电池内的各部件的界面和构造,并能够抑制局部的反应和电流集中。

[0020] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的固体二次电池,其中,前述固体电解质层包含硫化物固体电解质材料。

[0021] 根据(5)的固体二次电池,固体电解质层包含硫化物固体电解质材料,所以,容易形成空隙率低而致密的正极非对向区域。

[0022] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的固体二次电池,其具有配置于前述负极层与前述固体电解质层之间的中间层,前述中间层的空隙率大于前述固体电解质层的空隙率。

[0023] 根据(6)的固体二次电池,固体电解质层具有上述的正极非对向区域,所以,即使具有中间层,也不易在该中间层的端部析出金属离子。另外,中间层的空隙率比固体电解质层的空隙率大,所以可以抑制金属向负极层界面不均匀地析出,可以进一步提高循环特性。

[0024] (7)根据(6)所述的固体二次电池,其中,前述电极层叠体的层叠方向上的前述中间层的厚度为5 $\mu\text{m}$ 以下。

[0025] 根据(7)的固体二次电池,中间层的厚度为5 $\mu\text{m}$ 以下,所以,可以使充电时的电荷移动介质即金属的析出位置处于中间层与负极层之间。由此,可以大幅降低电解质层与析出金属直接接触的频率,从而抑制电解质层的局部劣化和电流集中,使循环特性和保存特性

提高。另外,可以在硬的电解质层与析出金属之间,配置相对有弹性的中间层,从而容易追随由金属的析出溶解所引起的膨胀收缩,可以在面内及厚度方向上进行均匀的反应,从而获得降低电阻和提高循环特性的效果。

[0026] (8) 根据(6)或(7)所述的固体二次电池,其中,前述中间层包含金属纳米粒子与无定形碳。

[0027] 根据(8)的固体二次电池,可以确保中间层的电子传导性,并且即使在以高压来成形的状态下,也可以保持使电荷移动介质能够在中间层内移动的空隙,从而获得降低电阻的效果。

[0028] (9) 根据(1)~(8)中任一项所述的固体二次电池,其中,前述正极活性物质层的外周被绝缘框围绕。

[0029] 根据(9)的固体二次电池,正极活性物质层的外周被绝缘框围绕,从而可以利用绝缘框对正极非对向区域进行支承,所以正极非对向区域的强度提高。另外,即使在固体电解质层及中间层的端部累积了金属,该金属也不易绕进正极活性物质层。因此,正极层与负极层更不易短路,循环特性进一步提高。

[0030] (发明的效果)

[0031] 根据本发明,能够提供一种固体二次电池,即使反复充放电也不易在固体电解质层或中间层的端部析出金属离子,循环特性优异。

## 附图说明

[0032] 图1是本发明的一实施方式的固体二次电池的电极层叠体的俯视图。

[0033] 图2是图1的II-II线剖面图。

[0034] 图3是绘示图2所示的电极层叠体的充电状态的剖面图。

[0035] 图4是本发明的一实施方式的固体二次电池的剖面图。

## 具体实施方式

[0036] 以下,参照图式对本发明的实施方式进行说明。其中,以下所示的实施方式是对本发明进行例示,本发明并不限于以下。

[0037] 图1是本发明的一实施方式的固体二次电池的电极层叠体的俯视图。图2是图1的II-II线剖面图,图3是绘示图2所示的电极层叠体的充电状态的剖面图。图4是具有图1~3所示的电极层叠体的固体二次电池的剖面图。在图1~4中,箭头X所示的X方向是俯视电极层叠体时的与上表面平行的一个方向。箭头Y所示的Y方向是俯视电极层叠体时的与上表面平行且与X方向正交的方向。箭头Z所示的Z方向是电极层叠体的层叠方向。

[0038] 本实施方式的固体二次电池100,如图4所示,具备电极层叠体1。

[0039] 电极层叠体1,如图1~3所示,是依次层叠有正极层10、固体电解质层20、中间层30及负极层40的层叠体。正极层10包括正极集电体11与正极活性物质层12。正极活性物质层12的外周被绝缘框15围绕。负极层40包括负极集电体41。此外,图1及图2所示的电极层叠体1为放电状态,图3所示的电极层叠体1为充电状态。充电状态的负极层40,在负极集电体41的中间层30侧的表面上,具有析出作为电荷负极活性物质的金属离子而生成的金属析出层42。金属析出层42作为负极活性物质层发挥作用,放电时释放金属离子。电极层叠体1的负

极层40的厚度因充放电而变化。

[0040] 电极层叠体1,如图1所示,俯视时为X方向比Y方向长的长方形。电极层叠体1,俯视时既可以为正方形,也可以为圆形。

[0041] 正极层10、固体电解质层20、中间层30及负极层40,分别以中心C重合的方式层叠。可选地,在将正极活性物质层12的俯视的面积设为 $S_p$ ,将固体电解质层20的俯视的面积设为 $S_s$ ,将中间层30的俯视的面积设为 $S_m$ ,并将负极层40的俯视的面积设为 $S_n$ 时,满足 $S_p < S_n \leq S_m \leq S_s$ 的关系。在本实施方式中,各层的面积的关系为 $S_p < S_n = S_m < S_s$ 的关系。各层的面积的关系也可以为 $S_p < S_n < S_m = S_s$ ,还可以为 $S_p < S_n = S_m = S_s$ 、 $S_p < S_n < S_m < S_s$ 。借由使各层的面积满足上述的关系,电极层叠体1,在俯视时,为正极活性物质层12的端部处于最内侧,其他层(固体电解质层20、中间层30、负极层40)的端部比正极活性物质层12的端部更靠外侧的构造。在这种构造的电极层叠体1中,由于正极活性物质层12的端部与其他层的端部处于远离的位置,所以,充电时从正极活性物质层12释放的金属离子(电荷移动介质)不易在其他层的端部析出。负极层40的面积 $S_n$ 相对于正极活性物质层12的面积 $S_p$ 的比 $S_n/S_p$ ,例如也可以处于1.05至1.45的范围内。中间层30的面积 $S_m$ 相对于正极活性物质层12的面积 $S_p$ 的比 $S_m/S_p$ ,例如也可以处于1.10~1.45的范围内。固体电解质层20的面积 $S_s$ 相对于正极活性物质层12的面积 $S_p$ 的比 $S_s/S_p$ ,例如也可以处于1.25~2.00的范围内。

[0042] 正极集电体11只要具有进行正极层10的集电的功能,则对于材料和形状没有特别限制。正极集电体11的俯视的面积,优选与正极活性物质层12相同或比其大。作为正极集电体11的材料,例如可以列举铝、铝合金、不锈钢、镍、铁及钛等,其中优选为铝、铝合金及不锈钢。另外,作为正极集电体11的形狀的例子,可以列举箔状、板状等。

[0043] 正极活性物质层12含有至少一种正极活性物质。正极活性物质没有特别限制,可以使用一般的固体二次电池的正极层中所使用的物质。作为正极活性物质,例如可以使用含有锂的层状活性物质、尖晶石型活性物质、橄榄石型活性物质等。作为正极活性物质的具体例,可以列举:钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ )、 $\text{LiNi}_p\text{Mn}_q\text{Co}_r\text{O}_2$  ( $p+q+r=1$ )、 $\text{LiNi}_p\text{Al}_q\text{Co}_r\text{O}_2$  ( $p+q+r=1$ )、锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{MO}_4$  ( $x+y=2$ ,M选自Al、Mg、Co、Fe、Ni及Zn中的至少一种)所表示的异种元素取代Li-Mn尖晶石、钛酸锂(包含Li及Ti的氧化物)、磷酸金属锂( $\text{LiMPO}_4$ ,M选自Fe、Mn、Co及Ni中的至少一种)等。

[0044] 就提高电荷移动介质传导性的观点而言,正极活性物质层12也可以任意地包含固体电解质。另外,也可以任意地包含导电助剂以提高导电性。进而,就显现挠性等观点而言,也可以任意地包含粘合剂。固体电解质、导电助剂及粘合剂没有特别限制,可以使用一般的固体二次电池的正极层中所使用的物质。

[0045] 固体电解质层20是层叠于正极层10与负极层40之间的层。固体电解质层20,具有与正极层10对向的正极对向区域21、以及不与正极层10对向的正极非对向区域22。正极非对向区域22,在俯视时为超过正极活性物质层12的缘部的部分。正极非对向区域22的端部,例如可以处于从正极对向区域21的端部离开1.0mm以上的位置,也可以处于距离正极对向区域21的端部0.5mm~5.0mm的范围内。

[0046] 固体电解质层20含有至少一种固体电解质材料。固体电解质层20的正极对向区域21与正极非对向区域22,也可以含有同一固体电解质材料。固体电解质层20,可以经由固体电解质层20中所含的固体电解质材料,进行正极层10与负极层40之间的电荷移动介质的传

导。

[0047] 作为固体电解质材料,只要具有电荷移动介质传导性,则并没有特别限定,例如,可以使用硫化物固体电解质材料、氧化物固体电解质材料、氮化物固体电解质材料、卤化物固体电解质材料等。

[0048] 作为硫化物固体电解质材料的例子,可以列举 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 等。此外,上述“ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ”的记载是指使用包含 $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的原料组合物而成的硫化物固体电解质材料,而其他同样的记载也是如此。硫化物固体电解质材料也可以具有硫银锗矿型晶体结构。

[0049] 作为氧化物固体电解质材料的例子,可以列举钠超离子导体(Na superionic conductor, NASICON)型氧化物、石榴石型氧化物、钙钛矿型氧化物等。作为NASICON型氧化物的例子,可以列举含有Li、Al、Ti、P及O的氧化物(例如 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ )。作为石榴石型氧化物的例子,可以列举含有Li、La、Zr及O的氧化物(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )。作为钙钛矿型氧化物的例子,可以列举含有Li、La、Ti及O的氧化物(例如 $\text{LiLaTiO}_3$ )。

[0050] 构成固体电解质层20的固体电解质材料的粒径,例如以中值粒径(D50)计为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ,优选比构成后述的中间层30的粒子大。

[0051] 正极对向区域21与正极非对向区域22,也可以具有空隙。正极非对向区域22的空隙率被设定为不足5%。正极对向区域21的空隙率没有特别限制,可以比中间层30的空隙率低,例如不足10%。正极对向区域21的空隙率与正极非对向区域22的空隙率,既可以相同,也可以是正极对向区域21的空隙率低,还可以是正极非对向区域22的空隙率低。

[0052] 正极对向区域21及正极非对向区域22的空隙率,例如可以借由以下的式(1)而求出。此外,式(1)中,所谓“填充率”,是指正极对向区域21及正极非对向区域22的表观密度相对于真密度的百分率。

[0053] 空隙率(%) = 100 - 填充率(%) … (1)

[0054] 正极对向区域21及正极非对向区域22,也可以在将正极对向区域21的表观密度设为D1,并将正极非对向区域22的表观密度设为D2时,满足 $-3\% \leq (D1 - D2) / D1 \times 100 \leq +3\%$ 。 $(D1 - D2) / D1 \times 100$ 既可以为-3%以上且不足0%,也可以为超过0%且3%以下。

[0055] 进一步,正极对向区域21及正极非对向区域22,当将正极对向区域21的复合弹性模量设为E1,并将正极非对向区域22的复合弹性模量设为E2时,也可以满足 $(E1 - E2) / E1 \times 100 \leq 15\%$ 。

[0056] 正极对向区域21及正极非对向区域22的空隙率及表观密度处于上述范围内的固体电解质层20,致密而不易吸附水分。固体电解质层20在不足100Pa的真空状态下以110°C干燥1小时后的水分量,可以为700质量ppm以下,也可以为500质量ppm以下。借由使用水分量少的固体电解质层20,可以抑制固体电解质层的离子电导率的下降,另外可以抑制由正极层10、中间层30、负极层40的水分所引起的变质,所以固体二次电池100的循环特性进一步提高。此外,干燥后的固体电解质层20的水分量的测定,可以使用卡尔费休法。

[0057] 正极非对向区域22的体积电阻率(20°C),例如可以处于 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$ 的范围内。正极非对向区域22包含硫化物固体电解质材料的情况下的体积电阻率(20°C),可以处于 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ 的范围内。包含氧化物固体电解质材料的情况下的体积电阻率(20°C),可以处于 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$ 的范围内。

[0058] 借由表面-界面切割法(SAICAS法)所测定的当层状地剥离正极非对向区域2时的

强度(层内的密合强度),也可以大于 $0.3\text{kN/m}$ 。层内的密合强度作为正极非对向区域22的形状稳定性的指标。若层内的密合强度大,则在正极非对向区域22难以产生层状的裂纹或碎片,形状稳定性变高。

[0059] 中间层30是层叠于固体电解质层20与负极层40之间的层。中间层30具有抑制金属离子在负极层40的界面上的不均匀析出,且提高界面密合性的功能。

[0060] 中间层30优选具有电子传导性,且具有作为电荷移动介质的金属离子(例如,锂离子)能够通过空隙。借由使中间层30具有空隙,当对固体二次电池100充电时,从固体电解质层20朝向负极层40移动的金属离子,通过中间层30,在负极层40的负极集电体41的中间层30侧的表面析出,生成金属析出层42(金属锂的层)。借由通过中间层30,可以在负极集电体41的表面上均匀地生成金属析出层42。另外,借由具有空隙,中间层30具有可以追随随着充放电而产生的负极层40的厚度的变化的柔软性。因此,即使在反复进行固体二次电池100的充放电的情况下,也可以维持界面密合性,可以提高固体二次电池100的耐久性。

[0061] 中间层30的空隙率,优选高于固体电解质层20的空隙率。由此,在中间层30的内部大量形成金属离子能够通过空隙,所以,可以在负极集电体41的表面上更均匀地生成金属析出层42。另外,由于中间层30更柔软,所以对负极层40的厚度的变化的追随性进一步提高。中间层30的空隙率例如可以设为 $40\% \sim 70\%$ 。作为中间层30的空隙率的计算方法,可以应用与固体电解质层20的空隙率的计算方法同样的方法。

[0062] 中间层30的厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 以下。借由使中间层30的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以下,可以使充电时的电荷移动介质即金属的析出位置处于中间层30与负极层40之间。由此,可以大幅降低固体电解质层20与析出金属直接接触的频率,从而抑制固体电解质层20的局部劣化和电流集中,使循环特性和保存特性提高。另外,可以在硬的固体电解质层20与析出金属之间,配置相对有弹性的中间层30,从而容易追随由金属的析出溶解所引起的膨胀收缩,可以在面内及厚度方向上进行均匀的反应,从而获得降低电阻和提高循环特性的效果。进而,为了获得降低电阻和提高循环特性的效果,中间层的厚度可以为 $3\mu\text{m}$ 以下,也可以处于 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的范围内。

[0063] 中间层30优选包含无定形碳与金属纳米粒子。借由包含无定形碳与金属纳米粒子,可以确保中间层30的电子传导性,并且即使在以高压来成形的状态下,也可以保持使电荷移动介质能够在中间层30内移动的空隙,从而获得降低电阻的效果。中间层30也可以还包含作为粘结材的粘合剂,以便保持结构。

[0064] 无定形碳,与例如石墨等不同,不易与锂等金属反应而合金化,因此可以抑制枝晶的形成,可以提高固体二次电池的循环特性。无定形碳既可以是易石墨化碳(软碳),也可以是难石墨化碳(硬碳)。另外,无定形碳只要是碳的同素异形体之中的不呈现明确的结晶状态的物质即可,也可以是石墨的微细结晶的集合体。作为无定形碳的具体例,例如可以列举乙炔黑、炉黑、科琴黑等炭黑类、焦炭、活性炭、碳纳米管(carbon nano tube, CNT)、富勒烯、石墨烯等。

[0065] 作为金属纳米粒子,例如可以列举锡(Sn)、硅(Si)、锌(Zn)、镁(Mg)、金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)、银(Ag)、铝(Al)、铋(Bi)、锑(Sb)等金属纳米粒子。金属纳米粒子的含量,优选在中间层30中,超过0质量%且为30质量%以下。借由使中间层30包含金属纳米粒子,可以提高中间层30的电子传导性,可以更均匀地生成金属析出层42。另外,由于金属纳米粒子具

有比无定形碳高的杨氏模量,因此即使在制造固体二次电池100时进行了高压压制的情况下,也可以保持中间层30的结构。

[0066] 无定形碳及金属纳米粒子等粒子的粒径,优选比固体电解质材料的粒径小。由此,中间层30可以进入至构成固体电解质层20的界面的固体电解质材料彼此的间隙,因此可以加大固体电解质层20与中间层30的接触面积,且可以提高密合性。无定形碳的粒径,例如以中值粒径(D50)计可以处于 $0.02\mu\text{m} \sim 0.10\mu\text{m}$ 的范围内。金属纳米粒子的粒径,例如以中值粒径(D50)计可以处于 $0.02\mu\text{m} \sim 0.20\mu\text{m}$ 的范围内。

[0067] 粘合剂,优选为可以提高构成中间层30的粒子彼此、及中间层30与固体电解质层20的密合性的粘合剂。粘合剂没有特别限制,可以使用通常用于固体二次电池的粘合剂。作为粘合剂的例子,可以列举丙烯酸系聚合物、纤维素系聚合物、苯乙烯系聚合物、乙酸乙烯酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、氟乙烯系聚合物等、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)系聚合物。

[0068] 负极集电体41为具有集电基材41a、及层叠于集电基材41a的表面上的金属层41b的层叠体。

[0069] 集电基材41a只要具有进行负极层40的集电的功能,则对于材料和形状没有特别限制。作为集电基材41a的材料例子,可以列举镍、铜及不锈钢等。另外,作为集电基材41a的形状的例子,可以列举箔状、板状等。

[0070] 金属层41b只要具有使锂离子等电荷移动介质致密地析出的功能,则对于材料和形状没有特别限制。在电荷移动介质为锂离子的情况下,作为金属层41b的材料,可以使用金属锂或者与锂生成合金的金属。作为与锂形成合金的金属的例子,可以列举Mg、Si、Au、Ag、In、Ge、Sn、Pb、Al及Zn等。形成金属层41b的金属,既可以为粉末状,也可以为薄膜状。借由使用具有该金属层41b的负极集电体41,可以在负极集电体41的表面上生成均匀的金属析出层42。此外,也可以省略金属层41b,而使锂离子直接析出在集电基材41a上。

[0071] 如图4所示,电极层叠体1收容于外装体50中。在外装体50的外侧表面,配置有用于对电极层叠体1施加约束力的一对约束部件60。固体二次电池100具有:一端部与正极集电体11连接,另一端部向外突出的正极极耳(未图示);及,一端部与负极集电体41连接,另一端部向外突出的负极极耳(未图示)。

[0072] 外装体50能够随着由充放电所引起的负极的厚度的变化而伸缩。作为外装体50的材料,可以使用层压膜。作为层压膜,可以使用从内侧起依次层叠有内侧树脂层、金属层、外侧树脂层的三层结构的层叠膜。可选地,外侧树脂层例如为聚酰胺(尼龙)层、聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)层,金属层例如为铝层,内侧树脂层例如为聚乙烯层、聚丙烯层。另外,也可以在各层间包含粘接剂层,还可以利用热或压力等进行一体化。

[0073] 为了确保外装体50的内部的间隙(clearance),放电状态下正极层10的厚度相对于负极层40的厚度(负极集电体41的厚度)之比(正极层10的厚度/负极层40的厚度)可以为1.9以上。

[0074] 约束部件60对电极层叠体1的层叠方向施加约束力。约束部件60优选在将俯视的面积设为 $S_r$ ,并将负极层40的俯视的面积设为 $S_n$ 时,满足 $S_n \leq S_r$ 的关系。借由使约束部件60的面积 $S_r$ 满足该关系,会对负极层40的表面均匀地作用约束力。因此,在充电时,可以使金

属离子均匀地析出在负极层40的表面,所以不易在固体电解质层20及中间层30的端部累积金属。作为约束部件60的材料,没有特别限制,可以使用通常用于固体电池的材料。约束部件60对电极层叠体1的约束力,例如可以处于0.1MPa至10MPa的范围内。

[0075] 接下来,针对本实施方式的固体二次电池100的制造方法进行说明。

[0076] 电极层叠体1,例如可以借由包括正极层准备工序、固体电解质层形成工序、中间层形成工序、及负极层形成工序的方法来制作。

[0077] 正极层准备工序是准备正极层10的工序。正极层10例如可以借由在正极集电体11的表面上形成正极活性物质层12来制作。作为形成正极活性物质层12的方法,可以使用涂布正极活性物质层浆料并进行干燥的方法。作为正极活性物质层浆料,可以使用含有溶剂、正极活性物质并且任意包含的导电助剂或粘合剂的正极活性物质的分散液。在正极层准备工序中,优选以环绕正极活性物质层12的外周的方式来配置绝缘框15。

[0078] 固体电解质层形成工序,是在正极层10的正极活性物质层12的表面,形成固体电解质层20的工序。作为形成固体电解质层20的方法,可以使用:将固体电解质层浆料直接涂布于正极活性物质层12的表面上并进行干燥的方法;或者,将在另行准备的支承片的表面上涂布固体电解质层浆料并进行干燥而形成的固体电解质层20,以规定压力转印于正极活性物质层12的表面上。作为固体电解质层浆料,例如可以使用包含溶剂、固体电解质并且任意包含的粘合剂的固体电解质的分散液。另外,作为形成固体电解质层20的方法,可以使用将固体电解质层与基材一体化、独立化后配置于正极层上的方法。作为基材,例如可以使用无纺布或纺布。作为基材的材料,可以使用PET等聚酯树脂。

[0079] 中间层形成工序,是在固体电解质层20的与正极活性物质层12侧为相反侧的表面,形成中间层30的工序。作为形成中间层30的方法,可以使用:将中间层浆料直接涂布于固体电解质层20的表面上并进行干燥的方法;或者,将在另行准备的支承片的表面上涂布中间层浆料并进行干燥而形成的中间层30,以规定压力转印于固体电解质层20的表面上。作为中间层浆料,可以使用含有溶剂、金属纳米粒子、无定形碳并且任意包含的粘合剂的中间层形成材料的分散液。

[0080] 负极层形成工序,是在中间层30的与固体电解质层20侧为相反侧的表面,形成负极层40的工序。作为形成负极层40的方法,可以使用将预先准备的负极集电体41配置于中间层30的表面上。的方法。

[0081] 中间层形成工序与负极层形成工序也可以同时进行。例如也可以将使中间层30与负极层40预先一体化、独立化而成的中间层-负极层层叠体的中间层30,配置于固体电解质层20的表面。中间层-负极层层叠体,例如可以借由将中间层浆料涂布于负极集电体41的表面上并进行干燥而形成中间层30来获得。

[0082] 如上操作,而获得依次层叠有正极层10、固体电解质层20、中间层30及负极层40的电极层叠体1。所获得的电极层叠体1也可以任意地进行压制来一体化。

[0083] 固体二次电池100可以如下制作。在所获得的电极层叠体1的正极集电体11上连接正极极耳的一端部,并在负极集电体41上连接负极极耳的一端部。继而,以正极极耳及负极极耳的另一端部突出的方式,将电极层叠体1收容于外装体50中,并对外装体50进行密封。然后,在外装体50的外侧表面上配置约束部件60,并以规定的约束力对电极层叠体1进行约束。

[0084] 根据形成为如上构造的本实施方式的固体二次电池100, 固体电解质层20的正极非对向区域22的空隙率低至5%以下, 是致密的, 所以, 在充放电时, 从正极层10或负极层40释放出的金属离子不易在正极非对向区域内移动。因此, 金属离子不易在固体电解质层20的端部析出。由此, 本实施方式的固体二次电池100, 其循环特性优异。

[0085] 另外, 在本实施方式的固体二次电池100中, 固体电解质层20的正极对向区域21的表观密度与正极非对向区域22的表观密度之差  $(D1 - D2)$  相对于正极对向区域21的表观密度  $D1$  的比率  $[(D1 - D2) / D1 \times 100]$ , 位于上述范围内的情况, 正极对向区域21与正极非对向区域22的表观密度的差异小。因此, 从正极层10或负极层40释放出并供给至正极对向区域21的金属离子, 不易移动至正极非对向区域22侧, 金属离子更不易在固体电解质层20的端部析出。

[0086] 另外, 在本实施方式的固体二次电池100中, 固体电解质层20的正极非对向区域22的层内的密合强度满足上述的值的值的情况, 正极非对向区域22的形状稳定性变高, 持续长期间, 金属离子不易在固体电解质层20的端部析出。

[0087] 另外, 在本实施方式的固体二次电池100中, 固体电解质层20的正极对向区域21的复合弹性模量与正极非对向区域22的复合弹性模量之差  $(E1 - E2)$  相对于正极对向区域21的复合弹性模量  $E1$  的比率  $[(E1 - E2) / E1 \times 100]$ , 满足上述的值的值的情况, 正极对向区域21与正极非对向区域22的复合弹性模量的差异小。因此, 当对固体二次电池100施加约束力时的正极对向区域21与正极非对向区域22的厚度的变动偏差变小。由此, 即便对固体二次电池100施加约束力, 也能够维持固体二次电池内的各部件的界面和构造, 并能够抑制局部的反应和电流集中。进而, 在本实施方式的固体二次电池100中, 固体电解质层20包含硫化物固体电解质材料的情况下, 容易形成空隙率低而致密的正极非对向区域22。

[0088] 根据本实施方式的固体二次电池100, 即使在固体电解质层20与负极层40之间具有中间层30, 由于固体电解质层20具有正极非对向区域22, 所以也不易在中间层30的端部析出金属离子。另外, 在中间层30的空隙率比固体电解质层20的空隙率大的情况下, 可以抑制金属在固体二次电池100的负极层40界面不均匀地析出, 所以可以进一步提高循环特性。

[0089] 根据本实施方式的固体二次电池100, 正极活性物质层12的外周被绝缘框15围绕, 正极非对向区域22由绝缘框15进行支承, 所以正极非对向区域22的强度提高。另外, 即使在固体电解质层20及中间层30的端部累积了金属, 该金属也不易绕进正极活性物质层12。因此, 正极层10与负极层40更不易短路, 循环特性进一步提高。

[0090] 以上, 针对本发明的实施方式进行了说明, 但本发明并不限于上述实施方式。

[0091] 例如, 在本实施方式的固体二次电池100中, 正极活性物质层12的外周被绝缘框15围绕, 但也可以无绝缘框15。该情况下, 优选利用绝缘框对负极层40的外周进行覆盖, 并利用该绝缘框对固体电解质层20的正极非对向区域22进行支承。

[0092] 另外, 在本实施方式的固体二次电池100中, 使用金属析出层42作为负极活性物质层, 但负极活性物质层并不限于此。作为负极活性物质层, 也可以采用包含可以吸留和释放锂离子等电荷移动介质的负极活性物质的层。该情况下, 也可以在集电基材41a的表面上配置负极活性物质层。作为负极活性物质, 可以使用一般的固体二次电池的负极中所使用的物质。在电荷移动介质为锂离子的情况下, 作为负极活性物质的例子, 可以列举钛酸锂等锂过渡金属氧化物、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_3$ 及 $WO_3$ 等过渡金属氧化物、Si、 $SiO$ 、金属硫化物、金属氮化物、

以及人造石墨、天然石墨、石墨、软碳及硬碳等碳材料。就提高电荷移动介质传导性的观点而言,负极活性物质层也可以任意地包含固体电解质。另外,也可以任意地包含导电助剂以便提高导电性。进而,就显现挠性等观点而言,也可以任意地包含粘合剂。关于固体电解质、导电助剂及粘合剂,可以使用通常用于固体电池的固体电解质、导电助剂及粘合剂。

[0093] [实施例]

[0094] 以下,使用实施例对本发明进行详细说明。其中,本发明不限于这些实施例。

[0095] <实施例1>

[0096] [正极层的制作]

[0097] 作为正极集电体,准备了X方向的长度30.0mm×Y方向的长度30.0mm×厚度15.0 $\mu$ m的矩形状的铝箔。

[0098] 将作为正极活性物质的锂镍钴锰复合氧化物(NCM622)80质量份、作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质17质量份、作为导电助剂的炭黑2质量份、作为粘合剂的苯乙烯丁二烯橡胶(styrene butadiene rubber, SBR)系粘合剂1质量份,以此比例混合。将所获得的混合物分散于丁酸丁酯43质量份中而制备了正极活性物质层浆料。使用棒涂机,以X方向的长度20.0mm×Y方向的长度20.0mm×干燥后的单位面积重量27mg/cm<sup>2</sup>的方式,将所获得的正极活性物质层浆料涂布于正极集电体的中央,并进行干燥而形成正极活性物质层。如此,制作了正极层。

[0099] [绝缘框的设置]

[0100] 准备了X方向的长度30.0mm×Y方向的长度30.0mm×厚度80.0 $\mu$ m的绝缘片。在绝缘片的中央,形成X方向的长度20.0mm×Y方向的长度20.0mm的开口部,制作了绝缘框。将所获得的绝缘框设置于正极活性物质层的周围。

[0101] [固体电解质层的制作]

[0102] 将硫银锗矿型硫化物固体电解质(中值粒径:3.0 $\mu$ m)的分散液涂布于支承片,并进行干燥而形成X方向的长度27.0mm×Y方向的长度27.0mm×干燥后的单位面积重量20mg/cm<sup>2</sup>的硫银锗矿型硫化物固体电解质层。在正极活性物质层的中央,以形成于支承片上的硫银锗矿型硫化物层进行转印,制作了固体电解质层。

[0103] [中间层的制作]

[0104] 将作为金属纳米粒子的Sn粒子(中值粒径:0.07 $\mu$ m)与作为无定形碳的乙炔黑(中值粒径:0.05 $\mu$ m)合计95质量份、作为粘合剂的PVDF系粘合剂5质量份,以此比例混合。将所获得的混合物分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)1000质量份中而制备了中间层浆料。使用凹版涂布机,以X方向的长度22.0mm×Y方向的长度22.0mm×干燥后的单位面积重量0.4mg/cm<sup>2</sup>的方式,将所获得的中间层浆料涂布于固体电解质层的中央,并进行干燥而制作了中间层。如此,获得依次层叠有正极层、固体电解质层及中间层的正极层-固体电解质层-中间层层叠体。

[0105] [负极集电体的制作]

[0106] 准备了将厚度10 $\mu$ m的铜箔与厚度40 $\mu$ m的锂箔层叠而成的层叠金属箔(合计厚度:50 $\mu$ m)。将该层叠金属箔以X方向的长度21.0mm×Y方向的长度21.0mm的尺寸切断,制作了负极集电体。

[0107] [电极层叠体的制作]

[0108] 借由均压压制将上述所获得的正极层-固体电解质层-中间层层叠体高密度化。压制的条件设为加热温度120℃、加压压力980MPa、保持时间5分钟。接着,将上述所获得的负极集电体,以锂箔与正极层-固体电解质层-中间层层叠体的中间层的表面相接的方式配置后,进行压制,制作了依次层叠有正极层、固体电解质层、中间层及负极集电体的电极层叠体。高密度化压制后的正极层的厚度为78 $\mu\text{m}$ ,固体电解质层的厚度为100 $\mu\text{m}$ ,中间层的厚度为3 $\mu\text{m}$ 。

[0109] [固体二次电池的制作]

[0110] 在借由上述所获得的电极层叠体的正极集电体与负极集电体各者上安装极耳后,将电极层叠体收纳于袋状的层压包。之后,在氩气氛下将层压包加以密封。

[0111] 准备了X方向的长度21.0mm×Y方向的长度21.0mm的约束部件。将该约束部件以从层压包的表面与电极层叠体的负极集电体对向的方式配置,对电极层叠体施加3MPa的约束压力,制作了固体二次电池。

[0112] <实施例2~3、比较例1~3>

[0113] 在电极层叠体的制作中,将正极层-固体电解质层-中间层层叠体的高密度化处理的条件(方法、加热温度、加压压力)设为下述的表1的温度与压力,除此以外,与实施例1同样地,制作了固体二次电池。

[0114] [表1]

	电极层叠体的高密度化处理的条件		
	高密度化方法	加热温度 (℃)	加压压力 (MPa)
[0115] 实施例 1	均压压制	120	980
实施例 2	均压压制	25	980
实施例 3	均压压制	100	980
比较例 1	辊压	25	900
比较例 2	均压压制	25	600
比较例 3	辊压	25	950

[0116] <固体电解质层的物性>

[0117] 从实施例1~3及比较例1~3中所制作的电极层叠体中,取出固体电解质层。将所获得的固体电解质层,分离为正极对向区域与正极非对向区域。针对正极对向区域与正极非对向区域,测量重量与尺寸,求出表观密度。根据所获得的正极对向区域的表观密度(D1)与正极非对向区域的表观密度(D2),计算出 $(D1 - D2) / D1 \times 100$ 。另外,针对正极非对向区域,测定体积电阻率(20℃)与真密度。根据所获得的真密度与表观密度,求出填充率,计算出正极非对向区域的空隙率。另外,使用表面-界面物性解析装置(SAICAS)来测定正极非对向区域的密合强度。进一步,针对正极对向区域与正极非对向区域,测量复合弹性模量,并根据所获得的正极对向区域的复合弹性模量(E1)与正极非对向区域的复合弹性模量(E2),计算出 $(E1 - E2) / E1 \times 100$ 。将其结果示于表2。

[0118] <中间层的物性>

[0119] 从实施例1~3及比较例1~3中所制作的电极层叠体中,取出中间层。测量所获得的中间层的重量与尺寸,求出表观密度。另外,测定中间层的真密度。根据所获得的真密度与表观密度,求出填充率,计算出中间层的空隙率。将其结果示于表2。

[0120] <电池特性>

[0121] 针对实施例1~3及比较例1~3中所制作的固体二次电池,进行以充电上限电压4.3V、放电下限电压2.65V、C率1/3C反复充放电的循环试验。将放电容量相对于第一次的充电容量的比率(放电容量/充电容量×100)作为初次充放电效率。另外,在第二次的放电容量相对于第一次的充电容量的比率(第二次充电容量/第一次放电容量×100)超过105%的情况下,将第二次充电时的短路行为视为“有”,在第一次的放电容量相对于第二次的充电容量的比率为105%以下的情况下,将第二次充电时的短路行为视为“无”。将其结果示于表2。

[0122] [表2]

	固体电解质层的物性					中间层的物性	电池特性	
	正极非对向区域			密度	复合弹性模量		空隙率(%)	初次充放电效率(%)
	体积电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	空隙率(%)	层内的密合强度(kN/m)	$(D1-D2)/D1 \times 100$ (%)	$(E1-E2)/E1 \times 100$ (%)			
[0123] 实施例1	$1 \times 10^7$	3.0	1.2	0.6	2.1	41	89.7	无
实施例2	$1 \times 10^7$	4.5	0.9	1.1	4.4	43	89.8	无
实施例3	$1 \times 10^7$	4.0	1.0	1.5	3.9	42	89.9	无
比较例1	$1 \times 10^7$	10.0	0.2	3.6	22.3	43	66.4	有
比较例2	$1 \times 10^7$	8.0	0.2	2.2	15.6	45	71.5	有
比较例3	$1 \times 10^7$	5.5	0.3	4.0	24.6	43	77.8	有

[0124] 根据表2所示的结果,确认到固体电解质层具有空隙率不足5%的正极非对向区域的实施例1~3中所获得的固体二次电池中,初次充放电效率高,不易发生短路。与此相对,正极非对向区域空隙率为5%以上的比较例1~3中所获得的固体二次电池中,初次充放电效率低,第二次充电时发生了短路。原因在于,在比较例1~3的固体二次电池中,充电时在正极非对向区域的空孔中析出了锂。

[0125] 附图标记

[0126] 1电极层叠体

[0127] 10正极层

[0128] 11正极集电体

[0129] 12正极活性物质层

[0130] 15绝缘框

[0131] 20固体电解质层

[0132] 21正极对向区域

[0133] 22正极非对向区域

[0134] 30中间层

[0135] 40负极层

[0136] 41负极集电体

- [0137] 41a集电基材
- [0138] 41b金属层
- [0139] 42金属析出层
- [0140] 50外装体
- [0141] 60约束部件
- [0142] 100固体二次电池

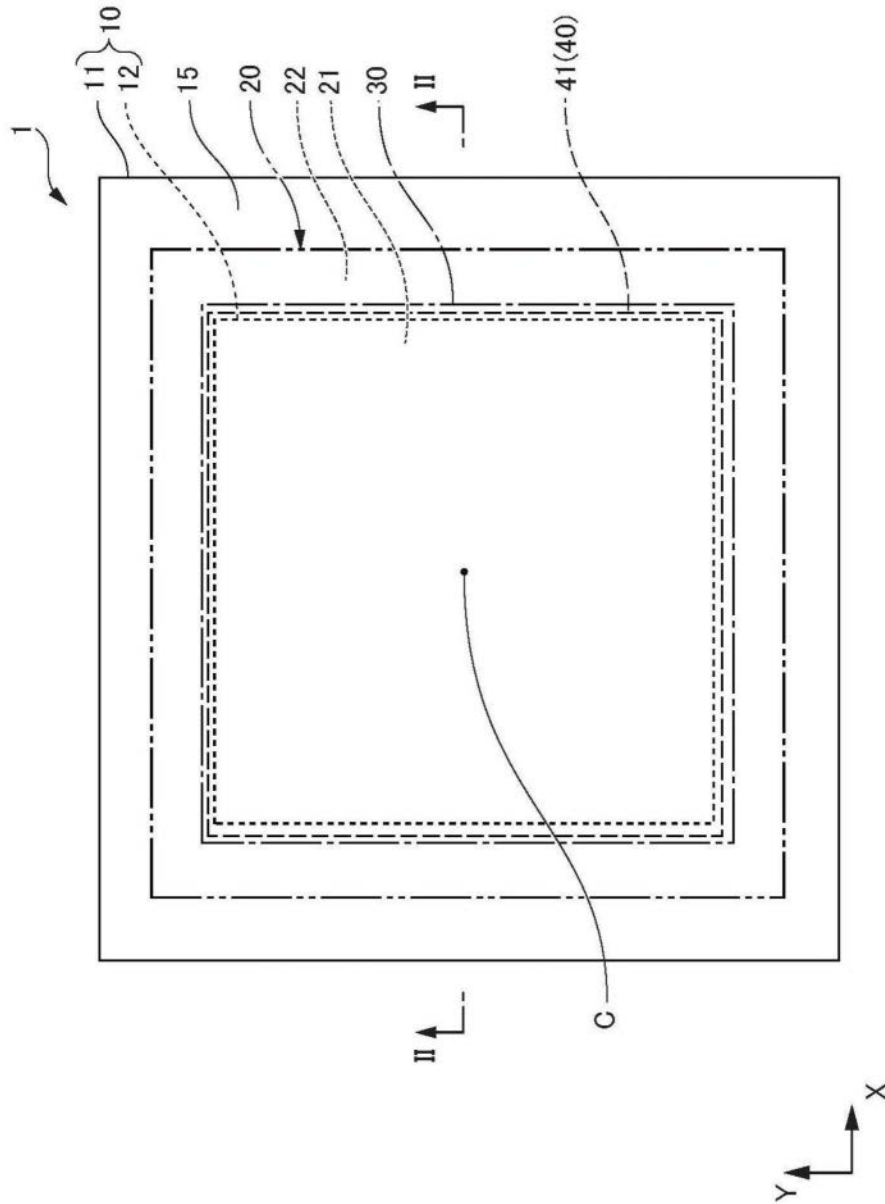


图1

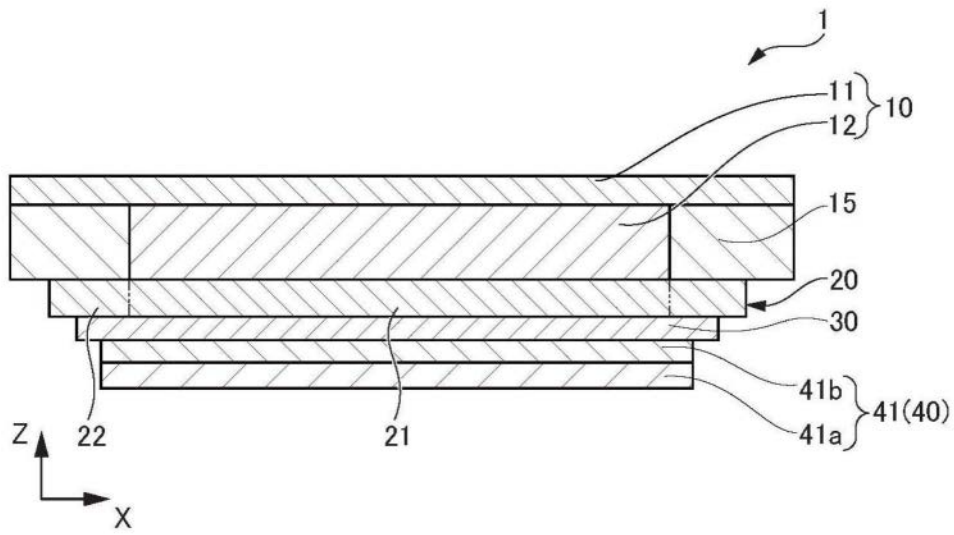


图2

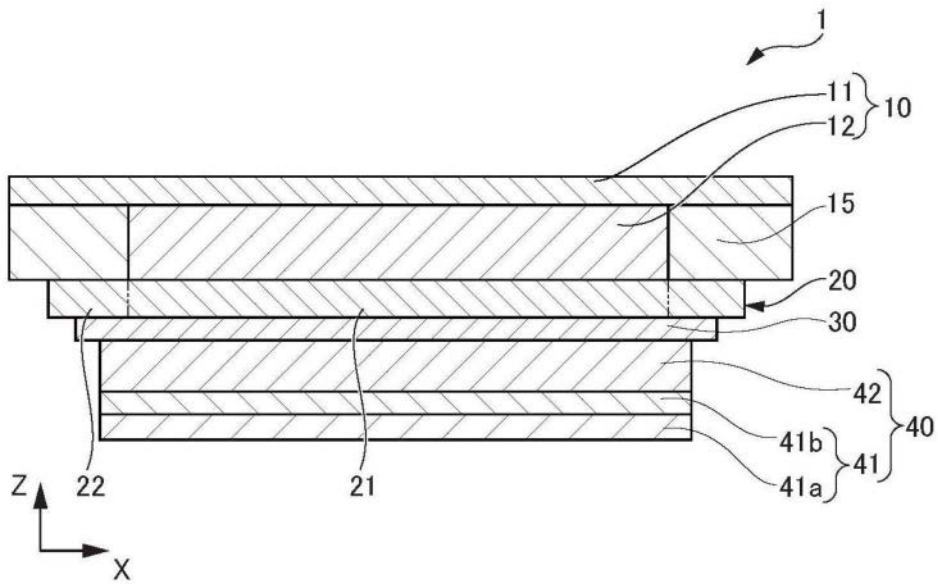


图3

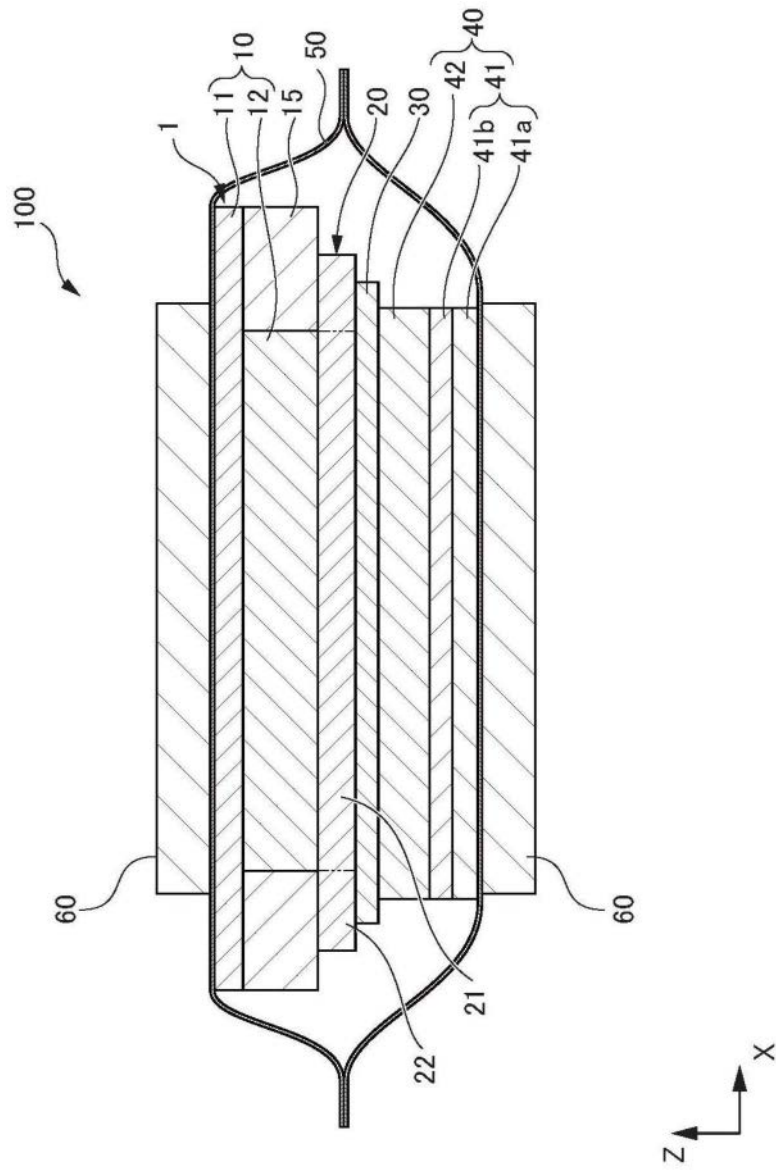


图4