



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115380402 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202180027817.6

(22) 申请日 2021.02.12

(30) 优先权数据

2020-077678 2020.04.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/005349 2021.02.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/215086 JA 2021.10.28

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 峰谷邦彦 松村忠朗

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/0585 (2006.01)

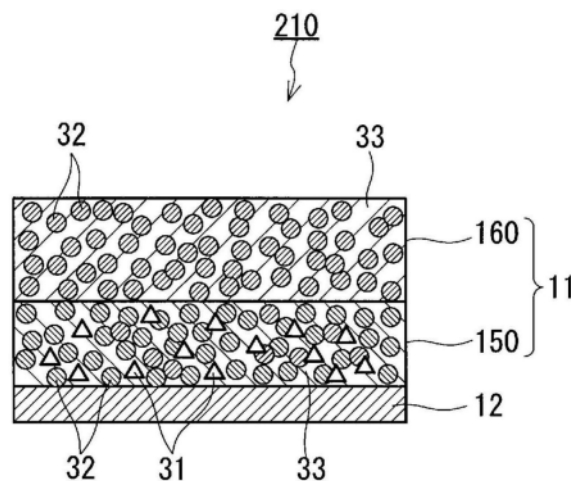
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

电池

(57) 摘要

本公开的电池 (100) 具备正极 (220)、负极 (210)、和位于正极 (220) 与负极 (210) 之间的电解质层 (13), 负极 (210) 具有负极集电体 (12) 和位于负极集电体 (12) 与电解质层 (13) 之间的负极活性物质层 (11), 负极活性物质层 (11) 含有第1活性物质层 (150) 和位于第1活性物质层 (150) 与电解质层 (13) 之间的第2活性物质层 (160), 第1活性物质层 (150) 含有与Li合金化的材料作为第1活性物质 (31), 第2活性物质层 (160) 含有第2活性物质 (32) 及固体电解质 (33), 且不含与Li合金化的材料。



1. 一种电池,其中,具备:  
正极、  
负极、及  
位于所述正极与所述负极之间的固体电解质层;  
所述负极具有负极集电体、和位于所述负极集电体与所述固体电解质层之间的负极活性物质层,  
所述负极活性物质层包含第1活性物质层、和位于所述第1活性物质层与所述固体电解质层之间的第2活性物质层,  
所述第1活性物质层含有与Li合金化的材料作为第1活性物质,  
所述第2活性物质层含有第2活性物质及固体电解质,且不含与Li合金化的材料。
2. 根据权利要求1所述的电池,其中,所述第2活性物质含有碳材料。
3. 根据权利要求2所述的电池,其中,所述碳材料含有石墨。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电池,其中,所述第1活性物质含有选自硅、锡及钛中的至少1种。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电池,其中,所述第1活性物质层比所述第2活性物质层薄。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电池,其中,所述第1活性物质层不含所述第2活性物质。
7. 根据权利要求6所述的电池,其中,所述第1活性物质层不含所述固体电解质。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电池,其中,所述固体电解质具有锂离子传导性。

## 电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及一种电池。

### 背景技术

[0002] 电池的负极中,作为负极活性物质主要使用碳材料。为了得到更高的电池容量,正在研究使用硅等合金系材料作为负极活性物质。

[0003] 专利文献1中,公开了一种在负极活性物质层中使用含有Li、P及S的固体电解质、作为负极活性物质的碳材料和作为负极活性物质的合金系材料的混合材料的全固体电池。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-225187号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在现有技术中,希望兼顾能量密度和安全性。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本公开提供一种电池,其中,具备:

[0011] 正极、

[0012] 负极、及

[0013] 位于所述正极与所述负极之间的固体电解质层;

[0014] 所述负极具有负极集电体和位于所述负极集电体与所述固体电解质层之间的负极活性物质层,

[0015] 所述负极活性物质层包含第1活性物质层和位于所述第1活性物质层与所述固体电解质层之间的第2活性物质层,

[0016] 所述第1活性物质层含有与Li合金化的材料作为第1活性物质,

[0017] 所述第2活性物质层含有第2活性物质及固体电解质,且不含与Li合金化的材料。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本公开,能够兼顾能量密度和安全性。

### 附图说明

[0020] 图1是表示实施方式中的电池的简略构成的剖视图。

[0021] 图2是表示负极的详细构成的剖视图。

[0022] 图3是表示变形例1中的负极的构成的剖视图。

[0023] 图4是表示变形例2中的负极的构成的剖视图。

[0024] 图5是表示变形例3中的负极的构成的剖视图。

[0025] 图6是表示比较例1中的负极的构成的剖视图。

[0026] 图7是表示比较例2中的负极的构成的剖视图。

### 具体实施方式

[0027] (成为本公开的基础的见解)

[0028] 当合金系活性物质含在负极中时,通过锂离子的嵌入反应及脱嵌反应而使合金系活性物质膨胀及收缩,从而使负极的体积发生较大的变化。当合金系活性物质的粒子较大时,合金系活性物质的粒子也有可能随着膨胀而贯通作为绝缘层的固体电解质层。在此种情况下,电池的功能消失。

[0029] 特别是,在固体电池中,由于固体电解质层及负极活性物质层具有致密的结构,所以固体电池中几乎没有吸收负极活性物质的膨胀的空间。在固体电池中,关于负极活性物质的膨胀,比采用液体电解质的电池施加了更严格的制约。

[0030] 作为解决上述问题的一种方法,可考虑增加作为绝缘层的固体电解质层的厚度。可是,固体电解质层由于无助于电池的能量密度,所以如果增加固体电解质层的厚度,则电池的能量密度下降。

[0031] 这样一来,在采用合金系活性物质的电池中,在能量密度与安全性之间具有折衷的关系。因此,一直期望兼顾能量密度和安全性。

[0032] (本公开涉及的一个方案的概要)

[0033] 本公开的第1方案涉及一种电池,其中,具备:

[0034] 正极、

[0035] 负极、及

[0036] 位于所述正极与所述负极之间的固体电解质层;

[0037] 所述负极具有负极集电体、和位于所述负极集电体与所述固体电解质层之间的负极活性物质层,

[0038] 所述负极活性物质层包含第1活性物质层、和位于所述第1活性物质层与所述固体电解质层之间的第2活性物质层,

[0039] 所述第1活性物质层含有与Li合金化的材料作为第1活性物质,

[0040] 所述第2活性物质层含有第2活性物质及固体电解质,且不含与Li合金化的材料。

[0041] 根据第1方案,第2活性物质层作为第1活性物质层与电解质层之间的缓冲层发挥功能。其结果是,能够防止第1活性物质因膨胀而贯通电解质层。此外,由于在第1活性物质层中含有与Li合金化的材料,所以电池的能量密度提高。因此,根据本实施方式,能够兼顾能量密度和安全性。

[0042] 在本公开的第2方案中,例如,在第1方案涉及的电池中,所述第2活性物质也可以含有碳材料。由于充电时的碳材料的膨胀率比较小,所以只要使用碳材料作为第2活性物质,就能够提高电池的安全性。

[0043] 在本公开的第3方案中,例如,在第2方案涉及的电池中,所述碳材料也可以含有石墨。石墨与合金系活性物质相比较,由于锂离子的嵌入反应时的膨胀率较小,因而适合作为第2活性物质。

[0044] 在本公开的第4方案中,例如,在第1~第3方案中任一项涉及的电池中,所述第1活性物质也可以含有选自硅、锡及钛中的至少1种。只要使用这些材料作为第1活性物质,就能

够提高电池的能量密度。

[0045] 在本公开的第5方案中,例如,在第1~第4方案中任一项涉及的电池中,所述第1活性物质层也可以比所述第2活性物质层薄。根据这样的构成,能够进一步提高电池的安全性。

[0046] 在本公开的第6方案中,例如,在第1~第5方案中任一项涉及的电池中,所述第1活性物质层也可以不含所述第2活性物质。根据这样的构成,能够充分确保第1活性物质层的放电容量。

[0047] 在本公开的第7方案中,例如,在第6方案涉及的电池中,所述第1活性物质层也可以不含所述固体电解质。根据这样的构成,能够充分确保第1活性物质层的放电容量。

[0048] 在本公开的第8方案中,例如,在第1~第7方案中任一项涉及的电池中,所述固体电解质也可以具有锂离子传导性。根据这样的构成,能够提高负极活性物质层的锂离子传导性。

[0049] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开并不限于以下的实施方式。

[0050] (实施方式)

[0051] 图1是表示实施方式中的电池100的简略构成的剖视图。电池100具备正极220、负极210和电解质层13。

[0052] 正极220具有正极活性物质层17及正极集电体18。正极活性物质层17配置在电解质层13与正极集电体18之间。正极活性物质层17与正极集电体18电接触。

[0053] 正极集电体18是具有从正极活性物质层17收集电力的功能的构件。作为正极集电体18的材料,可以列举出铝、铝合金、不锈钢、铜、镍等。正极集电体18也可以由铝或铝合金制作。正极集电体18的尺寸、形状等可根据电池100的用途而适当地加以选择。

[0054] 正极活性物质层17含有正极活性物质和固体电解质。作为正极活性物质,可使用具有嵌入及脱嵌锂离子等金属离子的特性的材料。作为正极活性物质,可使用含锂的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属硫氧化物、过渡金属氮氧化物等。特别是,在作为正极活性物质使用含锂的过渡金属氧化物的情况下,能够降低制造成本,能够提高平均放电电压。

[0055] 正极活性物质也可以含有Li和选自Mn、Co、Ni及Al中的至少1种元素。作为这样的材料,可以列举出 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 等。

[0056] 正极活性物质例如具有粒子形状。正极活性物质的粒子形状没有特别的限定。正极活性物质的粒子形状可以是针状、球状、椭圆球状或鳞片状。

[0057] 正极活性物质的粒子的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。当正极活性物质的粒子的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上时,在正极220中,正极活性物质和固体电解质可形成良好的分散状态。其结果是,电池100的充放电特性提高。当正极活性物质的粒子的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时,正极活性物质的粒子内的锂扩散加快。因此,电池100能以高输出功率工作。

[0058] 作为正极220的固体电解质,也可以使用选自硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质、高分子固体电解质及配位氢化物固体电解质中的至少1种。氧化物固体电解质具有优异的高电位稳定性。通过使用氧化物固体电解质,能够进一步提高电池

100的充放电效率。

[0059] 在正极220中,关于正极活性物质和固体电解质的体积比率“ $v_1:100-v_1$ ”,也可以满足 $30 \leq v_1 \leq 95$ 。当满足 $30 \leq v_1$ 时,可充分确保电池100的能量密度。此外,当满足 $v_1 \leq 95$ 时,能以高输出功率工作。

[0060] 正极220的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。当正极220的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,可充分确保电池100的能量密度。当正极220的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下时,能以高输出功率工作。

[0061] 当含在正极220中的固体电解质的形状为粒子状(例如球状)时,固体电解质的粒子组的中值粒径也可以为 $100\mu\text{m}$ 以下。当中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时,正极活性物质和固体电解质在正极220中可形成良好的分散状态。因此,电池100的充放电特性提高。

[0062] 在本说明书中,“中值粒径”意味着体积基准的粒度分布中的累积体积等于50%时的粒径。体积基准的粒度分布例如可通过激光衍射式测定装置或图像分析装置来测定。

[0063] 电解质层13位于正极220与负极210之间。电解质层13是含有电解质的层。电解质例如为固体电解质。电解质层13可以是固体电解质层。

[0064] 电解质层13作为固体电解质也可以含有选自卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质及配位氢化物固体电解质中的至少1种。

[0065] 电解质层13也可以具有多层结构。在此种情况下,与负极220接触的层的材料的组成也可以与和正极220接触的层的材料的组成不同。与负极220接触的层也可以由耐还原性优异的硫化物固体电解质来制作。与正极220接触的层也可以由耐氧化性优异的卤化物固体电解质来制作。

[0066] 含在电解质层13中的固体电解质例如具有粒子形状。粒子形状没有特别的限定,例如为针状、球状或椭圆球状。

[0067] 电解质层13的厚度也可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。在电解质层13的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够确实防止正极220与负极210之间的短路。在电解质层13的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现高输出功率下的工作。

[0068] 负极210具备负极活性物质层11及负极集电体12。负极活性物质层11配置在电解质层13与负极集电体12之间。负极活性物质层11与负极集电体12电接触。

[0069] 负极集电体12是具有从负极活性物质层11收集电力的功能的构件。作为负极集电体12的材料,可以列举出铝、铝合金、不锈钢、铜、镍等。负极集电体12也可以由镍制作。负极集电体12的尺寸、形状等可根据电池100的用途而适当地加以选择。

[0070] 图2是表示负极210的详细构成的剖视图。负极活性物质层11包含第1活性物质层150及第2活性物质层160。第2活性物质层160位于第1活性物质层150与电解质层13之间。第1活性物质层150含有与Li合金化的材料作为第1活性物质31。第2活性物质层160含有第2活性物质32及固体电解质33,且不含与Li合金化的材料。第1活性物质31不均匀存在于负极集电体12的附近。

[0071] 当负极活性物质层11具有上述结构时,可得到以下的效果。也就是说,即使在锂离子的嵌入反应时含在第1活性物质层150中的第1活性物质31膨胀,不含与Li合金化的材料的第2活性物质层160也作为第1活性物质层150与电解质层13之间的缓冲层发挥功能。其结果是,能够防止第1活性物质31因膨胀而贯通电解质层13。此外,由于在第1活性物质层150中含有与Li合金化的材料,所以电池100的能量密度提高。因此,根据本实施方式,能够兼顾

能量密度和安全性。

[0072] 所谓“不含与Li合金化的材料”，意味着并不意图添加与Li合金化的材料。例如，在相对于含在第2活性物质层160中的活性物质的总质量，与Li合金化的材料的质量为1%以下时，可看作在第2活性物质层160中不意图添加与Li合金化的材料。

[0073] 在本实施方式中，第1活性物质层150与负极集电体12接触。但是，第1活性物质层150也可以与负极集电体12分离。也可以在第1活性物质层150与负极集电体12之间设置其它层。第1活性物质层150也与第2活性物质层160接触。但是，第1活性物质层150也可以与第2活性物质层160分离。也可以在第1活性物质层150与第2活性物质层160之间设置其它层。第2活性物质层160与电解质层13接触。

[0074] 第1活性物质31及第2活性物质32都具有嵌入及脱嵌锂离子的特性。第1活性物质31的理论容量(单位:mAh/g)大于第2活性物质32的理论容量。充电时的第1活性物质31的膨胀率(体积膨胀率)大于充电时的第2活性物质32的膨胀率。

[0075] 第1活性物质31例如含有选自硅、锡及钛中的至少1种。它们是与Li合金化的材料，都具有比碳材料更高的理论容量。只要使用这些材料作为第1活性物质31，就能够提高电池100的能量密度。与Li合金化的材料典型地为金属或半金属。金属或半金属也可以是单质。与Li合金化的材料不是必须为单质的金属或半金属。与Li合金化的材料也可以是含有与Li合金化的元素的化合物。作为这样的化合物，可以列举出用 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 表示的氧化硅、用 $\text{SnO}$ 或 $\text{SnO}_2$ 表示的氧化锡等。

[0076] 第2活性物质32除与Li合金化的材料以外，可为选自碳材料、金属材料、氧化物、氮化物、锡化合物、硅化合物及钛化合物中的至少1种。可使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 那样的化合物作为第2活性物质32。金属材料可以是单质的金属，也可以是合金。作为金属材料，可以列举出锂金属。作为碳材料，可以列举出石墨、焦炭、可石墨化碳、碳纤维、球状碳、非晶质碳等。由于充电时的碳材料的膨胀率比较小，所以只要使用碳材料作为第2活性物质32，就能够提高电池100的安全性。第2活性物质32典型地含有石墨。石墨由于与合金系活性物质相比，锂离子的嵌入反应时的膨胀率小，所以适合作为第2活性物质32。

[0077] “合金系活性物质”意味着与锂合金化的活性物质。“合金系材料”意味着与锂合金化的材料。

[0078] 第1活性物质31及第2活性物质32也可以都具有粒子形状。第1活性物质31的粒子及第2活性物质32的粒子也可以具有球状、椭圆球状、纤维状或鳞片状的形状。

[0079] 在本实施方式中，第1活性物质层150含有第1活性物质31及第2活性物质32这两者。由此，能够减小伴随着充放电的第1活性物质层150与第2活性物质层160之间的膨胀率之差。在第1活性物质层150中，第2活性物质32的质量M2与第1活性物质31的质量M1的比率(M2/M1)例如在大于0且20以下的范围。第1活性物质31的质量M1为无视除与Li合金化的元素以外的元素(氧等)时的质量。

[0080] 第1活性物质层150中也含有固体电解质33。根据这样的构成，能够提高第1活性物质层150的离子传导性。含在第1活性物质层150中的固体电解质的组成既可以与含在第2活性物质层160中的固体电解质的组成相同，也可以不相同。

[0081] 第2活性物质层160也可以只含有除与Li合金化的材料以外的材料作为负极活性物质。根据这样的构成，电池100的安全性进一步提高。

[0082] 第1活性物质层150及第2活性物质层160各自的厚度没有特别的限定。根据图2的例子,第1活性物质层150及第2活性物质层160例如具有相等的厚度。但是,第1活性物质层150也可以比第2活性物质层160厚。第1活性物质层150也可以比第2活性物质层160薄。

[0083] 第1活性物质层150及第2活性物质层160各自的放电容量没有特别的限定。第1活性物质层150及第2活性物质层160例如具有相等的放电容量。

[0084] 固体电解质33具有锂离子传导性。如果在负极活性物质层11中含有固体电解质33,则固体电解质33能够提高负极活性物质层11的锂离子传导性。

[0085] 作为固体电解质33,可使用选自硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质、高分子固体电解质及配位氢化物固体电解质中的至少1种。

[0086] 作为硫化物固体电解质,可采用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。其中也可以添加 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ 等。这里,“ $\text{LiX}$ ”中的元素X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种元素。“ $\text{MO}_q$ ”及“ $\text{Li}_p\text{MO}_q$ ”中的元素M为选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe及Zn中的至少1种元素。“ $\text{MO}_q$ ”及“ $\text{Li}_p\text{MO}_q$ ”中的p及q分别为独立的自然数。

[0087] 作为氧化物固体电解质,例如,可使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系的钙钛矿型固体电解质、以 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$ 及其元素置换体为代表的LISICON型固体电解质、以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及其元素置换体为代表的石榴石型固体电解质、 $\text{Li}_3\text{N}$ 及其H置换体、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及其N置换体、在含有 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等Li-B-O化合物的基体材料中添加了 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等材料的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0088] 作为高分子固体电解质,例如可使用高分子化合物和锂盐的化合物。高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。通过具有环氧乙烷结构,使高分子化合物能够较多地含有锂盐,所以能够更加提高离子导电率。作为锂盐,可使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可以单独使用选自其中的1种锂盐,也可以使用选自其中的两种以上的锂盐的混合物。

[0089] 作为配位氢化物固体电解质,例如可使用 $\text{LiBH}_4-\text{LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。

[0090] 卤化物固体电解质是含有卤素的固体电解质。卤化物固体电解质例如可用下述的组成式(1)表示。在组成式(1)中, $\alpha$ 、 $\beta$ 及 $\gamma$ 分别独立,为大于0的值。M含有选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种元素。X含有选自F、Cl、Br及I中的至少1种。

[0091]  $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$  (1)

[0092] 半金属元素包含B、Si、Ge、As、Sb及Te。金属元素包含除氢以外的元素周期表1族~12族中所包含的全部元素以及除B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se以外的13族~16族中所包含的全部元素。金属元素是与卤素或卤化合物形成无机化合物时可成为阳离子的元素组。

[0093] 作为卤化物固体电解质,可采用 $\text{Li}_3\text{YX}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}_6$ 等。

[0094] 本公开中,在如“(Al,Ga,In)”那样表示式中的元素时,该记载表示选自括号内的元素组中的至少1种元素。也就是说,“(Al,Ga,In)”与“选自Al,Ga及In中的至少1种”同义。在其它元素时也同样。卤化物固体电解质显示出优异的离子传导性。

[0095] 固体电解质33也可以是无机固体电解质。无机固体电解质由于电化学稳定性优异,所以适合用于固体电解质33。作为无机固体电解质,如上所述,可以列举出硫化物固体

电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质及配位氢化物固体电解质。固体电解质33可以含有硫化物固体电解质,也可以由硫化物固体电解质构成。硫化物固体电解质由于耐还原性优异,所以适合作为用于负极活性物质层11的固体电解质。由于硫化物固体电解质富于柔软性,所以如果在负极活性物质层11中含有硫化物固体电解质,则有能够通过硫化物固体电解质吸收合金系活性物质的膨胀及收缩的可能性。

[0096] 第1活性物质31及第2活性物质32也可以分别具有粒子形状。以下中,“负极活性物质的粒子”意味着第1活性物质31的粒子及第2活性物质32的粒子中的一方或双方。

[0097] 负极活性物质的粒子的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。当负极活性物质的粒子的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上时,负极210中,负极活性物质的粒子和固体电解质能够形成良好的分散状态。由此,电池100的充放电特性提高。此外,当负极活性物质的粒子的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时,负极活性物质的粒子内的锂扩散加快。因此,电池100能以高输出功率工作。

[0098] 负极活性物质的粒子的中值粒径也可以大于含在负极210中的固体电解质33的粒子的中值粒径。由此,负极活性物质和固体电解质33能够形成良好的分散状态。

[0099] 在用“ $v_2:100-v_2$ ”表示负极210中的负极活性物质和固体电解质33的体积比率时,负极活性物质的体积比率 $v_2$ 也可以满足 $30 \leq v_2 \leq 95$ 。当满足 $30 \leq v_2$ 时,可充分确保电池100的能量密度。此外,当满足 $v_2 \leq 95$ 时,能以高输出功率工作。

[0100] 负极210的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。当负极210的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,可充分确保电池100的能量密度。当负极210的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下时,能以高输出功率工作。

[0101] 在正极活性物质层17、电解质层13和负极活性物质层11中的至少1种中,也可以出于容易授受锂离子、提高电池的输出功率特性的目的,含有非水电解液、凝胶电解质或离子液体。

[0102] 非水电解液含有非水溶剂和溶解于非水溶剂中的锂盐。作为非水溶剂,可以列举出环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂、氟溶剂等。作为环状碳酸酯溶剂,可以列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。作为链状碳酸酯溶剂,可以列举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等。作为环状醚溶剂,可以列举出四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧杂戊环等。作为链状醚溶剂,可以列举出1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等。作为环状酯溶剂,可以列举出 $\gamma$ -丁内酯等。作为链状酯溶剂,可以列举出乙酸甲酯等。作为氟溶剂,可以列举出氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二亚甲基酯等。作为非水溶剂,可以单独使用选自它们中的1种非水溶剂,也可以使用选自它们中的两种以上的非水溶剂的混合物。在非水电解液中,也可以含有选自氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯及氟代碳酸二亚甲基酯中的至少1种氟溶剂。

[0103] 作为锂盐,可以列举出 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可以单独使用选自它们中的1种锂盐,也可以使用选自它们中的两种以上的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如在 $0.5 \sim 2\text{mol/升}$ 的范围。

[0104] 凝胶电解质可使用在聚合物材料中含有非水电解液的材料。作为聚合物材料,也可以使用选自聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及具有环氧乙烷键的

聚合物中的至少1种。

[0105] 构成离子液体的阳离子也可以是四烷基铵、四烷基磷等脂肪族链状季盐类,吡咯烷鎓类、吗啉鎓类、咪唑啉鎓类、四氢嘧啶鎓类、哌嗪鎓类、哌啶鎓类等脂肪族环状铵,吡啶鎓类、咪唑鎓类等含氮杂环芳香族阳离子等。构成离子液体的阴离子也可以是 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。离子液体也可以含有锂盐。

[0106] 在正极活性物质层17、电解质层13和负极活性物质层11中的至少1种中,也可以出于提高粒子相互间的附着力的目的而含有粘结剂。粘结剂是为了提高构成电极的材料的粘结性而使用的。作为粘结剂,可以列举出聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素等。此外,作为粘结剂,还可使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的两种以上材料的共聚物。此外,也可以将选自它们中的两种以上混合而作为粘结剂使用。

[0107] 正极活性物质层17和负极活性物质层11中的至少1种也可以出于提高电子导电性的目的而含有导电助剂。作为导电助剂,例如可使用天然石墨或人造石墨等石墨类,乙炔黑、科琴碳黑等碳黑类,碳纤维或金属纤维等导电性纤维类,氟化碳,铝等金属粉末类,氧化锌或钛酸钾等导电性晶须类,氧化钛等导电性金属氧化物,聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子化合物等。当使用碳导电助剂时,能够谋求低成本化。

[0108] 在本实施方式的电池100为全固体电池时,电池100不含电解液、凝胶电解质及离子液体。

[0109] 本实施方式中的电池100能够构成为硬币形、圆筒形、方形、片材形、钮扣形、扁平形、层叠形等各种形状的电

[0110] 负极活性物质层11既可以通过湿式法来形成,也可以通过干式法来形成,还可以通过组合湿式法和干式法来形成。在湿式法中,可将含有原料的料浆涂布在负极集电体12上。在干式法中,可与负极集电体12一同对原料的粉末进行压缩成形。正极活性物质层17也可通过这些方法来形成。

[0111] 图3是表示变形例1中的负极211的构成的剖视图。负极活性物质层11具有第1活性物质层151及第2活性物质层161。第1活性物质层151比第2活性物质层161薄。根据这样的构成,能够进一步提高电池100的安全性。在第1活性物质层151的厚度为 $T_1$ 、第2活性物质层161的厚度为 $T_2$ 时,比率 $T_1/T_2$ 在一个例子中在 $1/2 \sim 1/20$ 的范围内。

[0112] 各层的厚度也可以是包含俯视电池100时的重心在内的截面中的任意的多点的平均值。

[0113] 第1活性物质层151中所含的材料及第2活性物质层161中所含的材料参照图2进行说明。

[0114] 图4是表示变形例2中的负极212的构成的剖视图。负极活性物质层11具有第1活性物质层152及第2活性物质层161。第1活性物质层152不含第2活性物质32。第1活性物质层152也可以只含第1活性物质31作为负极活性物质。根据这样的构成,能够充分确保第1活性

物质层152的放电容量。这有助于提高电池100的能量密度。

[0115] 所谓“不含第2活性物质32”，意味着并不意图添加第2活性物质32。

[0116] 即使在本变形例中，第1活性物质层152也比第2活性物质层161薄。因此，负极212的能量密度和安全性的平衡优异。

[0117] 图5是表示变形例3中的负极213的构成的剖视图。负极活性物质层11具有第1活性物质层153及第2活性物质层161。第1活性物质层153含有第1活性物质31，不含固体电解质33。第1活性物质层152也可以只含第1活性物质31作为负极活性物质。根据这样的构成，能够充分确保第1活性物质层153的放电容量。这有助于提高电池100的能量密度。

[0118] 在本变形例中，第1活性物质层153也可以通过用干式法在负极集电体12的表面上成膜合金系活性物质来形成。作为干式法，可以列举出蒸镀、溅射等。

[0119] 所谓“不含固体电解质33”，意味着并不意图添加固体电解质33。

[0120] 即使在本变形例中，第1活性物质层153也比第2活性物质层161薄。因此，负极213的能量密度和安全性的平衡优异。

[0121] 实施例

[0122] 以下，采用实施例及比较例，对本公开的详细情况进行说明。

[0123] [硫化物固体电解质的制作]

[0124] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内，以按摩尔比达到 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的方式称量 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 。通过研钵将它们粉碎并混合，从而得到混合物。然后，采用行星式球磨机(Fritsch公司制造的P-7型)，以510rpm将混合物研磨处理10小时，由此得到玻璃状的固体电解质。在不活泼气氛中，按270度、2小时的条件对玻璃状的固体电解质进行热处理。由此，便得到玻璃陶瓷状的硫化物固体电解质即 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的粉末。

[0125] <<实施例1>>

[0126] [第1活性物质层的材料A1的制作]

[0127] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内，按4:1的质量比通过研钵混合石墨和Si，从而得到混合物。然后，按7:3的质量比将石墨和Si的混合物与硫化物固体电解质混合。由此，便得到材料A1。石墨及Si使用粉末状的材料。

[0128] [第2活性物质层的材料B1的制作]

[0129] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内，将石墨和硫化物固体电解质按7:3的质量比混合。由此，便得到材料B1。

[0130] [二次电池的制作]

[0131] 采用材料A1、材料B1、硫化物固体电解质、铜箔(厚度12μm)实施下述工序。

[0132] 首先，在绝缘性外筒中，将3mg的硫化物固体电解质、5mg的材料B1和5mg的材料A1依次进行层叠。以360MPa的压力对其进行加压成形，由此得到负极活性物质层和电解质层的层叠体。

[0133] 接着，在材料A1的层上层叠铜箔。以360MPa对其进行加压成形，由此得到负极集电体、负极活性物质层及电解质层的层叠体。

[0134] 接着，将金属In(厚度200μm)、金属Li(厚度300μm)、金属In(厚度200μm)依次层叠在电解质层上。以80MPa的压力对其进行加压成形，由此制作出由正极、电解质层及负极构成的层叠体。

[0135] 接着,在层叠体的上下配置不锈钢制的集电体,在集电体上安装集电引线。

[0136] 最后,采用绝缘性箍将绝缘性外筒密封,使绝缘性外筒的内部与外部气氛遮断,由此制作出实施例1的电池。实施例1的电池的负极具有参照图2说明过的结构。

[0137] <<实施例2>>

[0138] [第1活性物质层的材料A2的制作]

[0139] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按1:1的质量比,通过研钵混合石墨和Si,从而得到混合物。然后,按7:3的质量比将石墨和Si的混合物与硫化物固体电解质混合。由此,便得到材料A2。

[0140] [第2活性物质层的材料B2的制作]

[0141] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按7:3的质量比混合石墨和硫化物固体电解质。由此,便得到材料B2。

[0142] [二次电池的制作]

[0143] 除了代替5mg的材料B1而使用8mg的材料B2、代替5mg的材料A1而使用2mg的材料A2以外,用与实施例1相同的方法制作了实施例2的电池。实施例2的电池的负极具有参照图3说明过的结构。

[0144] <<实施例3>>

[0145] [第1活性物质层的材料A3的制作]

[0146] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按7:3的质量比混合Si和硫化物固体电解质。由此,便得到材料A3。

[0147] [第2活性物质层的材料B3的制作]

[0148] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按7:3的质量比混合石墨和硫化物固体电解质。由此,便得到材料B3。

[0149] [二次电池的制作]

[0150] 除了代替5mg的材料B1而使用9mg的材料B3、代替5mg的材料A1而使用1mg的材料A3以外,用与实施例1相同的方法制作了实施例3的电池。实施例3的电池的负极具有参照图4说明过的结构。

[0151] <<实施例4>>

[0152] [第1活性物质层的材料A4的制作]

[0153] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,只准备Si作为材料A4。

[0154] [第2活性物质层的材料B4的制作]

[0155] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按7:3的质量比混合石墨和硫化物固体电解质。由此,便得到材料B4。

[0156] [二次电池的制作]

[0157] 除了代替5mg的材料B1而使用9mg的材料B4,代替5mg的材料A1而使用1mg的材料A4以外,用与实施例1相同方法制作了实施例4的电池。实施例4的电池的负极具有参照图5说明过的结构。

[0158] <<比较例1>>

[0159] [第1活性物质层的材料a1的制作]

[0160] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,按7:3的质量比混合石墨和硫化物固体电

解质。由此,便得到材料a1。

[0161] [第2活性物质层的材料b1的制作]

[0162] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,通过研钵按4:1的质量比混合石墨和Si,从而得到混合物。然后,按7:3的质量比将石墨和Si的混合物与硫化物固体电解质混合。由此,便得到材料b1。

[0163] [二次电池的制作]

[0164] 除了代替5mg的材料B1而使用5mg的材料b1、代替5mg的材料A1而使用5mg的材料a1以外,用与实施例1相同的方法制作了比较例1的电池。

[0165] 图6是表示比较例1中的电池的负极300的构成的剖视图。负极300具有负极集电体312及负极活性物质层311。负极活性物质层311具有第1活性物质层350及第2活性物质层360。将负极集电体312、第1活性物质层350及第2活性物质层360依次进行层叠。第1活性物质层350只含有石墨作为负极活性物质。第2活性物质层360含有石墨及Si作为负极活性物质。

[0166] <<比较例2>>

[0167] [负极活性物质层的材料c1的制作]

[0168] 在露点-60℃以下的Ar气氛的手套箱内,通过研钵将石墨和Si按9:1的质量比混合,从而得到混合物。然后,按7:3的质量比将石墨和Si的混合物与硫化物固体电解质混合。由此,便得到材料c1。

[0169] [二次电池的制作]

[0170] 除了代替5mg的材料B1及5mg的材料A1而使用10mg的材料c1以外,用与实施例1相同的方法制作了比较例2的电池。

[0171] 图7是表示比较例2中的电池的负极301的构成的剖视图。负极301具有负极集电体312及负极活性物质层311。负极活性物质层311设在负极集电体312上。负极活性物质层311含有石墨及Si作为负极活性物质。石墨及Si均匀地分布在负极活性物质层311中。

[0172] [充放电试验]

[0173] 分别采用各10个的实施例1~4、比较例1及比较例2的电池,按以下的条件实施充放电试验。再者,实施例及比较例的电池的理论容量相互相同。

[0174] 将电池配置在25℃的恒温槽中。

[0175] 以相对于电池的理论容量达到0.05C速率(20小时率)的电流值380μA进行恒电流充电,以-0.62V的电压结束充电。

[0176] 接着,以达到0.05C速率(20小时率)的电流值380μA进行恒电流放电,以电压1.9V的电压结束放电。

[0177] 如上所述,测定了实施例1~4、比较例1及比较例2各自的10个电池的初期放电容量。算出初期放电容量的平均值作为初期平均放电容量,并算出了初期平均放电容量相对于理论容量的比例。表1中示出了其结果。再者,比较例1及比较例2的电池的一部分在充电中失去电池的功能。表1中也示出了丧失功能的电池的数量。

[0178] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
[0179] 初期平均放电容量/ 理论容量 (%)	100	100	100	100	100	100
内部短路数量 (个/10 个)	0	0	0	0	3	2

[0180] <<考察>>

[0181] 如表1所示的那样,实施例及比较例的全部的电池中都得到了所期待的理论容量。这表明合金系活性物质即Si的配置对放电容量不会产生影响。

[0182] 实施例1~4的电池都在充电时没有丧失功能。作为其理由,可以认为这是因为具有较大的膨胀率的Si不均匀存在于负极集电体的附近,在电解质层的附近不存在合金系活性物质。可以认为由于在电解质层与含有合金系活性物质的第1活性物质层之间存在不含合金系活性物质的第2活性物质层,第2活性物质层作为缓冲材发挥功能,因而使膨胀的合金系活性物质不会贯通电解质层,可正常进行充放电。

[0183] 与此相对照,比较例1及2的电池的一部分在充电时丧失电池的功能。在比较例的电池中,在电解质层的附近存在合金系活性物质即Si。因此,可以推测因充电时锂离子嵌入Si中而使合金系活性物质膨胀,膨胀的合金系活性物质贯通电解质层,从而合金系活性物质与作为正极活性物质的锂钢合金发生内部短路。

[0184] 产业上的可利用性

[0185] 本公开的电池例如可作为全固体锂二次电池使用。

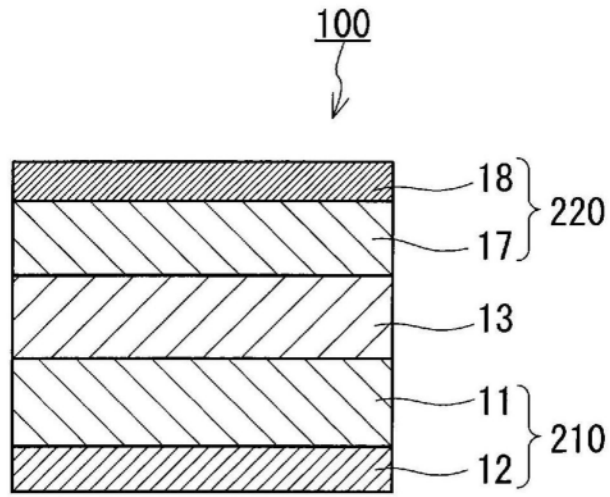


图1

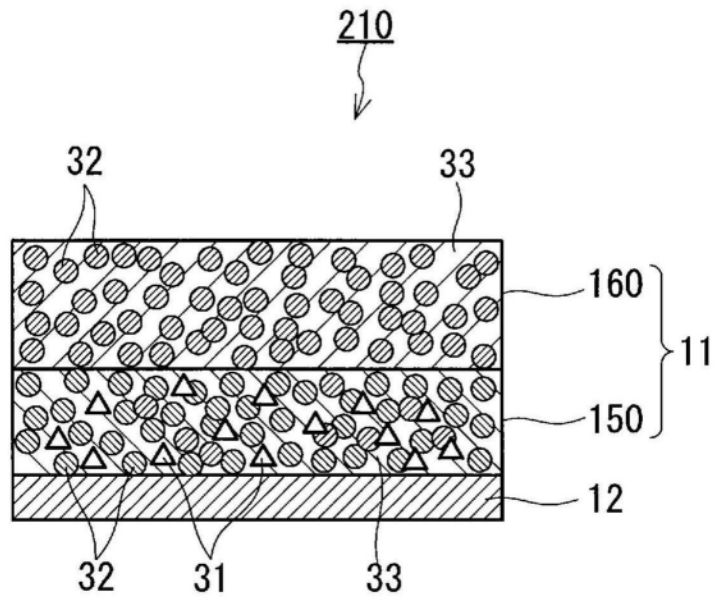


图2

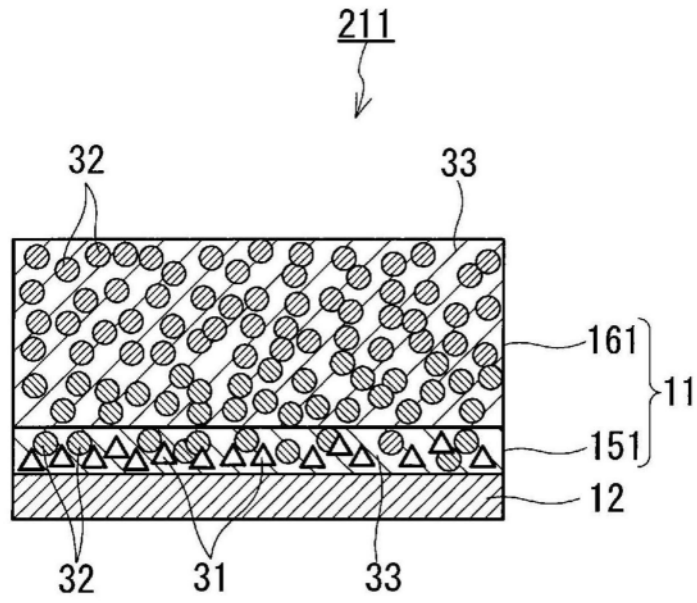


图3

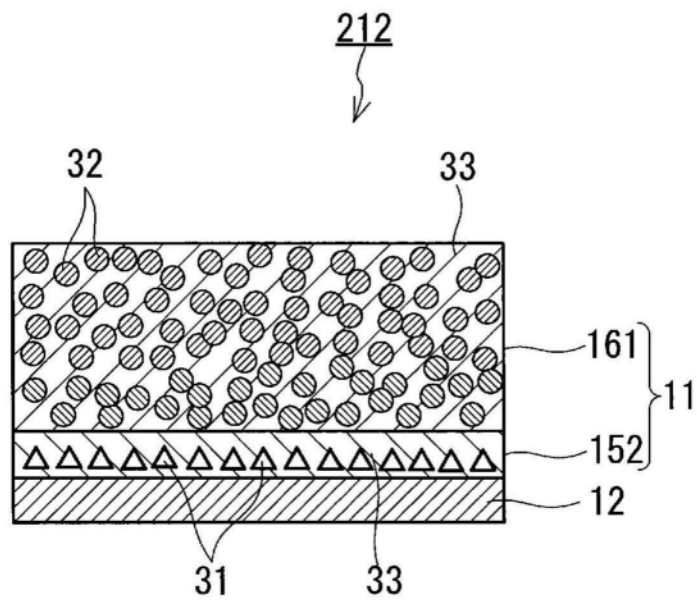


图4

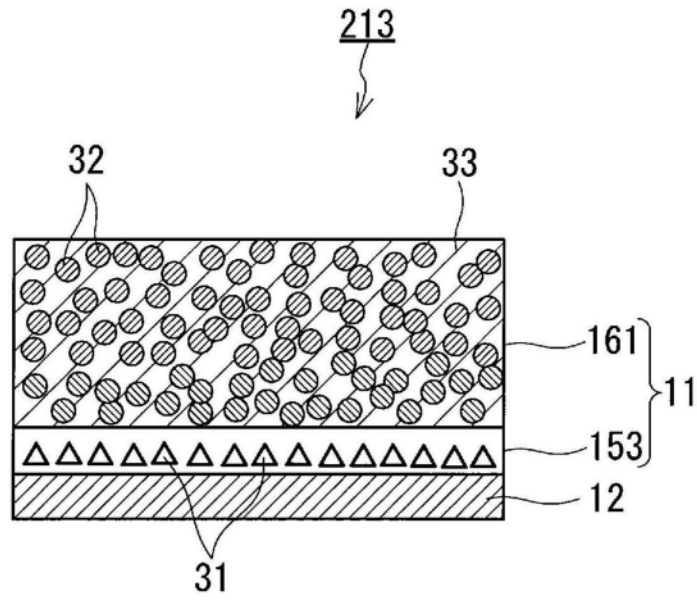


图5

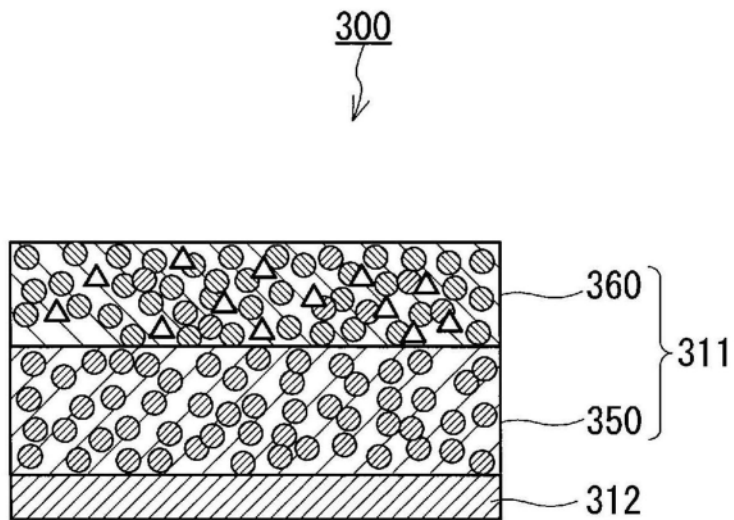


图6

301  
↓

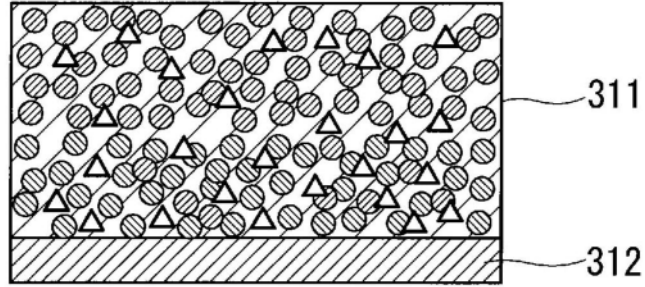


图7