



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118765450 A

(43) 申请公布日 2024.10.11

(21) 申请号 202280092685.X

(22) 申请日 2022.12.08

(30) 优先权数据

2022-037473 2022.03.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/045209 2022.12.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/171063 JA 2023.09.14

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 土田修三 小島俊之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

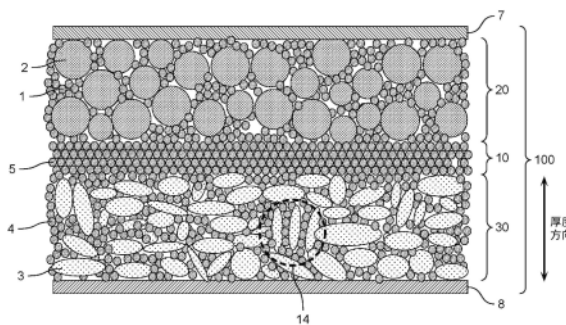
权利要求书1页 说明书15页 附图7页

(54) 发明名称

全固态电池及其制造方法

(57) 摘要

全固态电池(100)具有正极集电体(7)、包含正极活性物质(2)和固体电解质(1)的正极层(20)、包含固体电解质(5)的固体电解质层(10)、包含负极活性物质(3)和固体电解质(4)的负极层(30)、以及负极集电体(8)依次层叠而成的结构。负极活性物质(3)包含多个扁平状活性物质粒子,上述扁平状活性物质粒子具有多个石墨的小片层叠而成的结构。负极层(30)在截面中具有多个扁平状活性物质粒子中的2个以上的扁平状活性物质粒子相邻配置的活性物质取向区域(14)。2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于负极层(30)的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。



1. 一种全固态电池,其具有正极集电体、
包含正极活性物质和第1固体电解质的正极层、
包含第3固体电解质的固体电解质层、
包含负极活性物质和第2固体电解质的负极层、以及
负极集电体依次层叠而成的结构,

所述负极活性物质包含多个扁平状活性物质粒子,所述扁平状活性物质粒子具有多个石墨的小片层叠而成的结构,

所述负极层在沿着所述负极层的厚度方向切断所述负极层的截面中具有所述多个扁平状活性物质粒子中的2个以上的扁平状活性物质粒子相邻配置的活性物质取向区域,

在所述截面中,所述2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于所述负极层的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。

2. 根据权利要求1所述的全固态电池,其中,所述负极层在所述截面中还具有固体电解质区域,

所述固体电解质区域位于与所述活性物质取向区域相邻的位置,具有所述2个以上的扁平状活性物质粒子的平均面积的1.5倍以上的面积,包含所述第2固体电解质而不包含所述负极活性物质。

3. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,在所述截面中,所述2个以上的扁平状活性物质粒子中的至少1个扁平状活性物质粒子的长轴方向的长度相对于短轴方向的长度之比即长径比为3倍以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固态电池,其中,在所述负极层中,所述负极活性物质相对于所述负极活性物质和所述第2固体电解质的合计体积的体积比例为46%以上且96%以下。

5. 根据权利要求4所述的全固态电池,其中,在所述负极层中,所述负极活性物质相对于所述负极活性物质和所述第2固体电解质的合计体积的体积比例为56%以上且75%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的全固态电池,其中,所述负极层所含有的溶剂的浓度为50ppm以下。

7. 一种全固态电池的制造方法,其是权利要求1~6中任一项所述的全固态电池的制造方法,

所述负极层的制造工序包括所述负极活性物质与所述第2固体电解质的混合工序,

所述混合工序使用包含多个活性物质粒子的负极活性物质,所述活性物质粒子为具有长轴方向和短轴方向的非正球形状,是将多个石墨的小片堆叠并造粒化而成的,

所述混合工序包括形成覆盖所述多个活性物质粒子中的2个以上的活性物质粒子的长轴方向的端部且由第2固体电解质构成的被覆层的步骤。

8. 根据权利要求7所述的全固态电池的制造方法,其中,所述混合工序是一边对所述负极活性物质和所述第2固体电解质施加压缩力和剪切力一边进行混合的工序。

全固态电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及全固态电池及其制造方法,特别是涉及使用了正极层、负极层和固体电解质层的全固态电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,由于个人电脑、移动电话等电子设备的轻量化、无线化等,要求开发能够重复使用的二次电池。作为二次电池,有镍镉电池、镍氢电池、铅蓄电池、锂离子电池等。其中,锂离子电池由于具有轻量、高电压、高能量密度之类的特征而受到关注。

[0003] 在电动汽车或混合动力汽车之类的汽车领域中,高电池容量的二次电池的开发也受到重视,锂离子电池的需求有增加趋势。

[0004] 锂离子电池由正极层、负极层和配置于它们之间的电解质构成,电解质使用例如使六氟磷酸锂等支持盐溶解于有机溶剂而成的电解液或固体电解质。目前,广泛普及的锂离子电池由于使用包含有机溶剂的电解液所以具有可燃性。因此,需要用于确保锂离子电池的安全性的材料、结构和系统。与此相对,通过使用不燃性的固体电解质作为电解质,期待能够简化上述材料、结构和系统,认为能够实现能量密度的增加、制造成本的降低和生产率的提高。以下,将使用了传导锂(Li)离子的固体电解质的锂离子电池等使用了固体电解质的电池称为“全固态电池”。

[0005] 固体电解质可以大致分为有机固体电解质和无机固体电解质。另外,作为无机固体电解质,通常为氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质和卤化物系固体电解质。在此,硫化物系固体电解质和卤化物系固体电解质与氧化物系固体电解质相比晶界电阻小,因此具有不使用烧结工艺而仅通过粉体的压缩成型就能够得到良好的特性之类的特征。在面向进一步的大尺寸化·高容量化的全固态电池的开发中,使用了硫化物系固体电解质的、能够大尺寸化的涂敷型的全固态电池的研究近年来盛行。

[0006] 作为全固态电池的制造方法,在专利文献1中公开了通过对混合有负极活性物质粒子和固体电解质粒子的混合物进行加压成形来制作负极层的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平8-138724号公报

发明内容

[0010] 本发明的一个方式的全固态电池具有正极集电体、包含正极活性物质和第1固体电解质的正极层、包含第3固体电解质的固体电解质层、包含负极活性物质和第2固体电解质的负极层、以及负极集电体依次层叠而成的结构,上述负极活性物质包含多个扁平状活性物质粒子,上述扁平状活性物质粒子具有多个石墨的小片层叠而成的结构,上述负极层在沿着上述负极层的厚度方向切断上述负极层的截面中具有上述多个扁平状活性物质粒子中的2个以上的扁平状活性物质粒子相邻配置的活性物质取向区域,在上述截面中,上述

2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于上述负极层的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。

[0011] 另外,本发明的一个方式的全固态电池的制造方法是上述全固态电池的制造方法,上述负极层的制造工序包括上述负极活性物质与上述第2固体电解质的混合工序,上述混合工序使用包含多个活性物质粒子的负极活性物质,上述活性物质粒子为具有长轴方向和短轴方向的非正球形状,是将多个石墨的小片堆叠并造粒化而成的,上述混合工序包括形成覆盖上述多个活性物质粒子中的2个以上的活性物质粒子的长轴方向的端部且由第2固体电解质构成的被覆层的步骤。

附图说明

[0012] 图1是表示实施方式中的全固态电池的截面的示意图。

[0013] 图2是用于说明实施方式中的全固态电池的制造方法的示意图。

[0014] 图3是表示实施方式中的负极合剂的制造方法的流程图。

[0015] 图4是表示比较例中的负极合剂的制造方法的流程图。

[0016] 图5是用于说明比较例中的负极活性物质和固体电解质的状态的变化的示意图。

[0017] 图6是用于说明实施方式中的负极活性物质和固体电解质的状态的变化的示意图。

[0018] 图7是表示实施方式中的负极合剂的外观的电子显微镜图像。

[0019] 图8是表示实施方式中的负极层的截面的电子显微镜图像。

[0020] 图9是用于说明实施方式中的混合工序中的负极活性物质和固体电解质的状态的变化的示意图。

具体实施方式

[0021] (得到本发明的一个方式的经过)

[0022] 本发明人等发现,关于在“背景技术”一栏中记载的以往的全固态电池,会产生以下的问题。

[0023] 通常,为了电池制造工序的稳定化,出于提高活性物质的流动性等的目的,活性物质作为将多个小片等成形为粒子状而成的造粒化粒子来处理是主流。但是,在专利文献1所公开的方法中,在使用多个石墨的小片堆叠而成的造粒化粒子作为负极活性物质粒子的情况下,会产生以下两个问题。

[0024] 第1个问题是造粒化粒子阻碍锂离子的传导。具体而言,在将负极活性物质粒子和固体电解质粒子混合后通过投入到模具中等来进行加压时,用于负极活性物质的造粒化粒子被压扁而成为扁平状的活性物质粒子。在负极层内,这样的扁平状的活性物质粒子由于其扁平形状而容易阻碍锂离子向负极层的厚度方向的传导,电池容量降低。特别是在以高速率进行充放电的情况下,电池容量容易降低。

[0025] 在此,扁平状的活性物质粒子是指通过对多个石墨的小片随机地堆叠并造粒化而成的非正球形状的活性物质粒子进行压制而压扁,由此石墨的小片被压固为发生取向并层叠的的状态的活性物质,以下,称为“扁平状活性物质粒子”。

[0026] 第2个问题是在负极层中负极活性物质的扁平状活性物质粒子因充放电而引起膨

胀收缩,由此在负极层内以及负极层与固体电解质层的界面产生剥离。如果发生剥离,则离子的传导路径减少,因此电池容量降低。

[0027] 因此,在本发明中,鉴于上述课题,提供即使在使用了包含扁平状活性物质粒子的负极活性物质的情况下也能够抑制电池容量降低的全固态电池等。

[0028] (本发明的概要)

[0029] 本发明的一个方式的概要如下。

[0030] 本发明的一个方式中的全固态电池具有正极集电体、包含正极活性物质和第1固体电解质的正极层、包含第3固体电解质的固体电解质层、包含负极活性物质和第2固体电解质的负极层、以及负极集电体依次层叠而成的结构,上述负极活性物质包含多个扁平状活性物质粒子,上述扁平状活性物质粒子具有多个石墨的小片层叠而成的结构,上述负极层在沿着上述负极层的厚度方向切断上述负极层的截面中具有上述多个扁平状活性物质粒子中的2个以上的扁平状活性物质粒子相邻配置而成的活性物质取向区域,在上述截面中,上述2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于上述负极层的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。

[0031] 由此,存在配置相对于厚度方向倾斜的角度小的扁平状活性物质粒子的活性物质取向区域,因此锂离子的传导不易被扁平状活性物质粒子妨碍,能够在负极层内确保锂离子向厚度方向的传导路径。因此,能够抑制电池容量的降低。

[0032] 另外,例如上述负极层在上述截面中可以进一步具有固体电解质区域,上述固体电解质区域位于与上述活性物质取向区域相邻的位置,具有上述2个以上的扁平状活性物质粒子的平均面积的1.5倍以上的面积,包含上述第2固体电解质而不包含上述负极活性物质。

[0033] 由此,能够通过固体电解质区域来缓和充放电时的来自负极活性物质的膨胀收缩的应力。其结果是,能够抑制负极层内以及负极层与固体电解质层之间的界面的剥离。

[0034] 另外,例如,在上述截面中,上述2个以上的扁平状活性物质粒子中的至少1个扁平状活性物质粒子的长轴方向的长度相对于短轴方向的长度之比即长径比可以为3倍以上。

[0035] 由此,在扁平状活性物质粒子表面,锂离子容易向构成扁平状活性物质粒子的石墨侵入,负极活性物质被有效地利用,因此电池容量提高。

[0036] 另外,例如,上述负极层中的、上述负极活性物质相对于上述负极活性物质和上述第2固体电解质的合计体积的体积比例可以为46%以上且96%以下,也可以为56%以上且75%以下。

[0037] 由此,容易确保负极层内的固体电解质所承担的锂离子传导路径和负极活性物质所承担的电子传导路径这两者。

[0038] 另外,例如,上述负极层所含有的溶剂的浓度可以为50ppm以下。

[0039] 由此,负极层中实质上不含溶剂,因此抑制负极层的材料的劣化。

[0040] 另外,本发明的一个方式中的全固态电池的制造方法是上述全固态电池的制造方法,上述负极层的制造工序包括上述负极活性物质与上述第2固体电解质的混合工序,上述混合工序使用包含多个活性物质粒子的负极活性物质,上述活性物质粒子为具有长轴方向和短轴方向的非正球形状,是将多个石墨的小片堆叠并造粒化而成的,上述混合工序包括形成覆盖上述多个活性物质粒子中的2个以上的活性物质粒子的长轴方向的端部且由第2

固体电解质构成的被覆层的步骤。

[0041] 由此,被覆层覆盖非正球形状的活性物质粒子的端部,被覆层成为支撑,抑制活性物质粒子在负极层中倾倒,能够简便地制造具有上述活性物质取向区域的全固态电池。

[0042] 另外,例如,上述混合工序可以是一边对上述负极活性物质和上述第2固体电解质施加压缩力和剪切力一边进行混合的工序。

[0043] 由此,能够在负极活性物质的经造粒化的活性物质粒子的长轴方向的端部形成由第2固体电解质构成的致密的被覆层。

[0044] 以下,对实施方式中的全固态电池进行详细说明。需要说明的是,以下说明的实施方式均表示总括性或具体的例子。在以下的实施方式中示出的数值、形状、材料、构成要素、构成要素的配置位置和连接形态、步骤和工序等是一个例子,并不是限定本发明的主旨。另外,关于以下的实施方式中的构成要素中未记载于请求保护的独立技术方案的构成要素,作为任意的构成要素进行说明。

[0045] 另外,在本说明书中,平行等表示要素间的关系性的术语及矩形等表示要素的形状的术语以及数值范围并不是仅表示严格意义的表述,而是意味着还包含实质上同等的范围、例如几%左右的差异的表述。

[0046] 另外,各图是为了示出本发明而适当地进行了强调、省略或比率的调整的示意图,并非一定严格地进行了图示,有时与实际的形状、位置关系和比率不同。在各图中,对实质上相同的结构标注相同的符号,有时省略或简化重复的说明。

[0047] 另外,在本说明书中,全固态电池的构成中的“上”和“下”这样的术语不是指绝对的空间识别中的上方向(铅直上方)和下方向(铅直下方),而是作为基于层叠构成中的层叠顺序而由相对的位置关系所规定的术语来使用。

[0048] 另外,在本说明书中,截面图是表示将全固态电池的中心部沿着层叠方向切断时的截面的图。另外,在本说明书中,层叠方向与全固态电池的各层的厚度方向和全固态电池的各层的主面的法线方向一致。

[0049] (实施方式)

[0050] <构成>

[0051] [A.全固态电池]

[0052] 首先,使用图1对本实施方式中的全固态电池的概要进行说明。图1是表示本实施方式中的全固态电池100的截面的示意图。本实施方式中的全固态电池100具备正极集电体7、负极集电体8、形成于正极集电体7的靠近负极集电体8的面上且包含正极活性物质2和固体电解质1的正极层20、形成于负极集电体8的靠近正极集电体7的面上且包含负极活性物质3和固体电解质4的负极层30、以及配置于正极层20与负极层30之间且包含固体电解质5的固体电解质层10。即,全固态电池100具有正极集电体7、正极层20、固体电解质层10、负极层30和负极集电体8依次层叠而成的结构。

[0053] 另外,本实施方式中的负极活性物质3包含扁平形状的多个扁平状活性物质粒子。多个扁平状活性物质粒子分别具有多个石墨的小片层叠而成的结构。在本说明书中,粒子为扁平形状是指例如粒子的长轴方向的长度(所谓的长径)相对于短轴方向的长度(所谓的短径)之比即长径比(长径/短径)为2倍以上。

[0054] 负极层30在沿着负极层30的厚度方向(换言之全固态电池100的层叠方向)切断负

极层30的截面中,具有多个扁平状活性物质粒子中的2个以上的扁平状活性物质粒子在负极层30的主面方向(与负极层30的厚度方向正交的方向)相邻配置的活性物质取向区域14。以下,有时将沿着负极层30的厚度方向切断负极层30而得到的截面表述为“负极层截面”。在负极层截面中,配置于活性物质取向区域14的2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于负极层30的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。该角度是由长轴方向和厚度方向所形成的角度中小的角度。在活性物质取向区域14中,2个以上的扁平状活性物质粒子例如沿着扁平状活性物质粒子的短轴方向排列。另外,从锂离子容易向构成扁平状活性物质粒子的石墨侵入的观点出发,存在于活性物质取向区域14的2个以上的扁平状活性物质粒子中的至少1个扁平状活性物质粒子的长径比可以为3倍以上。另外,该长径比例如可以为10倍以下。

[0055] 在本说明书中,长轴方向的长度是在负极层截面的图等截面图中与粒子的轮廓相接的2条平行线间的距离中的最长距离。长轴方向是与成为该最长距离的情况下的2条平行线正交的方向。另外,短轴方向的长度是在负极层截面的图等截面图中与粒子的轮廓相接的2条平行线间的距离中与长轴方向正交的方向的距离。短轴方向是与长轴方向正交的方向。

[0056] 另外,在本实施方式中,固体电解质5是第3固体电解质的一个例子。另外,固体电解质1是第1固体电解质的一个例子。另外,固体电解质4是第2固体电解质的一个例子。

[0057] 本实施方式中的全固态电池100例如通过以下的方法形成。形成在由金属箔构成的正极集电体7上形成的正极层20、在由金属箔构成的负极集电体8上形成的负极层30、以及配置在正极层20与负极层30之间的固体电解质层10。然后,从正极集电体7和负极集电体8的外侧在层叠方向进行压制,由此制作全固态电池100。压制压力例如为100MPa以上且1000MPa以下。通过压制,使固体电解质层10、正极层20和负极层30中的至少一层的填充率为60%以上且小于100%。需要说明的是,关于全固态电池100的详细的制造方法,在后文中叙述。

[0058] 通过使填充率为60%以上,从而在固体电解质层10内、正极层20内或负极层30内空隙变少,因此较多地进行离子传导和电子传导,能够得到良好的充放电特性。需要说明的是,填充率是指在总体积中,除了材料间的空隙以外的材料所占的体积的比例。

[0059] 对于压制后的全固态电池100,例如安装端子并收纳于壳体。作为全固态电池100的壳体,例如使用不锈钢(SUS)、铁或铝的壳体、树脂制的壳体或铝层压袋等。

[0060] 以下,对关于本实施方式中的全固态电池100的固体电解质层10、正极层20和负极层30的详细情况进行说明。

[0061] [B. 固体电解质层]

[0062] 首先,对固体电解质层10进行说明。本实施方式中的固体电解质层10包含固体电解质5,还可以包含粘结剂。

[0063] [B-1. 固体电解质]

[0064] 对本实施方式中的固体电解质5进行说明。作为固体电解质5中使用的固体电解质材料,可举出作为通常的公知材料的硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质和氧化物系固体电解质等无机固体电解质。固体电解质材料例如具有锂离子传导性。作为固体电解质材料,硫化物系固体电解质、可以使用卤化物系固体电解质和氧化物系固体电解质中的

任一种。本实施方式中的硫化物系固体电解质的种类没有特别限定。作为硫化物系固体电解质,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。特别是从锂离子传导性优异的观点出发,硫化物系固体电解质可以包含Li、P和S。另外,由于与粘结剂的反应性高、与粘结剂的结合性高,所以硫化物系固体电解质可以包含 P_2S_5 。需要说明的是,上述“ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ”的记载是指使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的原料组成而成的硫化物系固体电解质,其他记载也是同样的。

[0065] 在本实施方式中,上述硫化物系固体电解质材料例如为包含 Li_2S 和 P_2S_5 的硫化物系玻璃陶瓷,关于 Li_2S 和 P_2S_5 的比例,以摩尔换算计, $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 可以为70:30~80:20的范围内,也可以为75:25~80:20的范围内。通过设为该范围内的 Li_2S 与 P_2S_5 的比例,能够在保持影响电池特性的锂(Li)浓度的同时形成锂离子传导性高的晶体结构。另外,通过设为该范围内的 Li_2S 与 P_2S_5 的比例,从而容易确保用于与粘结剂反应、结合的 P_2S_5 的量。

[0066] 固体电解质5例如由多个粒子构成。固体电解质5的平均粒径例如小于负极活性物质3的平均粒径(后述)。由此,容易确保负极层30中的与负极活性物质3的接触面积。

[0067] 另外,固体电解质5的平均粒径例如为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。由此,确保负极层30中的与负极活性物质3的接触面,并且减少固体电解质层10内的粒子界面,减小粒子界面的电阻成分,由此能够抑制固体电解质层10整体的锂离子传导性的降低。

[0068] [B-2. 粘结剂]

[0069] 对本实施方式中的粘结剂进行说明。粘结剂是不具有锂离子传导和电子传导、承担使固体电解质层10内的材料彼此粘接以及使固体电解质层10与其他层粘接的作用的粘接材料。本实施方式中的粘结剂可以包含导入有提高密合强度的官能团的热塑性弹性体,官能团可以为羰基,从提高密合强度的观点出发,羰基可以为马来酸酐。马来酸酐的氧原子与固体电解质5反应,借助粘结剂使固体电解质5彼此结合,形成在固体电解质5与固体电解质5之间配置有粘结剂的结构,其结果是密合强度提高。

[0070] 作为热塑性弹性体,例如使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)等。这是因为它们具有高密合强度,在电池的循环特性中耐久性也高。也可以使用加氢(以下,称为氢化)的热塑性弹性体。通过使用氢化的热塑性弹性体,从而反应性和粘结性提高,并且在形成固体电解质层10时使用的溶剂中的溶解性提高。

[0071] 粘结剂的添加量例如为0.01质量%以上且5质量%以下,可以为0.1质量%以上且3质量%以下,也可以为0.1质量%以上且1质量%以下。通过将粘结剂的添加量设为0.01质量%以上,容易发生借助粘结剂的结合,容易得到充分的密合强度。另外,通过将粘结剂的添加量设为5质量%以下,从而不易引起充放电特性等电池特性的降低,此外,例如在低温区域中,即使粘结剂的硬度、拉伸强度、拉伸伸长率等物性值发生变化,充放电特性也不易降低。

[0072] [C. 正极层]

[0073] 接下来,对本实施方式中的正极层20进行说明。本实施方式中的正极层20包含固体电解质1和正极活性物质2。正极层20还可以根据为了确保电子传导度而添加乙炔黑和科琴黑(注册商标)等导电助剂和粘结剂,但在添加量多的情况下,对电池性能产生影响,因此优选为不影响电池性能的程度的少量。

[0074] 正极活性物质2与固体电解质1的重量比例例如在50:50~95:5的范围内,也可以在

70:30 ~ 90:10的范围内。

[0075] 另外,正极活性物质2与固体电解质1的体积比例如在60:40 ~ 90:10的范围内,也可以在70:30 ~ 85:15的范围内。通过为该体积比,容易确保正极层20中的锂离子传导路径和电子传导路径这两者。

[0076] 正极集电体7例如由金属箔构成。作为金属箔,例如使用SUS、铝、镍、钛、铜等的金属箔。

[0077] [C-1. 固体电解质]

[0078] 固体电解质1中使用的固体电解质材料例如从上述[B-1. 固体电解质]中列举的固体电解质材料中任意选择至少1种以上。另外,关于材料的选择,没有特别限定,例如,在正极活性物质2与固体电解质1接触的界面、以及固体电解质1与固体电解质5接触的界面分别不大幅损害锂离子传导性的范围内选择材料的组合。固体电解质1例如由多个粒子构成。

[0079] [C-2. 粘结剂]

[0080] 由于与上述粘结剂相同,所以省略。

[0081] [C-3. 正极活性物质]

[0082] 对本实施方式中的正极活性物质2进行说明。作为本实施方式中的正极活性物质2的材料,例如使用含锂的过渡金属氧化物。作为含锂的过渡金属氧化物,例如可举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、通过用1种或2种异种元素置换这些化合物的过渡金属而得到的化合物等。作为通过用1种或2种异种元素置换上述化合物的过渡金属而得到的化合物,使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 等公知的材料。正极活性物质2的材料可以使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0083] 另外,正极活性物质2由多个粒子构成。正极活性物质2的各粒子是包含上述材料的一次粒子集合有多个而成的造粒化粒子。在本说明书中,将该造粒化粒子称为正极活性物质2的粒子。

[0084] 正极活性物质2的平均粒径没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。另外,正极活性物质2的粒径分布例如是整体的粒子中的80%以上存在于相对于平均粒径为 $\pm 30\%$ 的粒径内的分布。

[0085] [D. 负极层]

[0086] 接下来,对本实施方式中的负极层30进行说明。本实施方式的负极层30包含固体电解质4和负极活性物质3。负极层30还可以根据需要为了确保电子传导度而添加乙炔黑和科琴黑等导电助剂和粘结剂,但在添加量多的情况下,会对电池性能造成影响,因此优选为不影响电池性能的程度的少量。关于负极活性物质3与固体电解质4的比例,例如以重量换算计,负极活性物质:固体电解质为95:5 ~ 40:60的范围内,可以为70:30 ~ 50:50的范围内。另外,关于负极活性物质3与固体电解质4的比例,例如以体积换算计,负极活性物质:固体电解质为96:4 ~ 46:54的范围内,可以为75:25 ~ 56:44的范围内。换言之,负极活性物质3相对于负极活性物质3和固体电解质4的合计体积的体积比例例如为46%以上且96%以下,可以为56%以上且75%以下。通过为该体积比率,从而容易确保负极层30内的固体电解质4所承担的锂离子传导路径和负极活性物质3所承担的电子传导路径这两者。

[0087] 负极集电体8例如由金属箔构成。作为金属箔,例如使用SUS、铜、镍等的金属箔。

[0088] [D-1. 固体电解质]

[0089] 固体电解质4中使用的固体电解质材料没有特别限定,例如,从上述[B-1.固体电解质]中列举的固体电解质材料中任意选择至少1个以上。从容易形成后述的被覆层13的观点出发,固体电解质4中使用的固体电解质材料可以为硫化物系固体电解质或卤化物系固体电解质。固体电解质4例如由多个粒子构成。

[0090] [D-2. 粘结剂]

[0091] 由于与上述粘结剂相同,所以省略。

[0092] [D-3. 负极活性物质]

[0093] 对本实施方式中的负极活性物质3进行说明。作为本实施方式中的负极活性物质3的材料,使用多个石墨的小片以堆叠的状态造粒化而成的碳材料(活性物质粒子)。即,负极活性物质3包含经造粒化的多个活性物质粒子。作为经造粒化的活性物质粒子,使用公知的材料和造粒化方法。经造粒化的活性物质粒子例如是具有长轴方向和短轴方向的非正球形状。详细情况后述,经造粒化的活性物质粒子通过在全固态电池100的制造过程中被压制而成为扁平状活性物质粒子。

[0094] 另外,根据需要,负极活性物质3还可以包含 SiO_x 、锂、铜、锡、硅等公知的负极活性物质的材料。

[0095] 另外,经造粒化的活性物质粒子的平均粒径没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。在此,粒径是指在各活性物质粒子的俯视图像中描绘与各活性物质粒子外接的矩形时,求出该矩形的边的长度的最大值而得到的最大费雷特直径。另外,平均粒径是指求出通过上述方法求出的粒径的数量平均而得到的数均粒径。

[0096] <全固态电池的制造方法>

[0097] 接下来,使用图2对本实施方式中的全固态电池100的制造方法进行说明。具体而言,对具备固体电解质层10、正极层20和负极层30的全固态电池100的制造方法进行说明。图2是用于说明全固态电池100的制造方法的截面示意图。

[0098] 全固态电池100的制造方法例如包括负极层成膜工序、正极层成膜工序、固体电解质层成膜工序、层叠工序和压制工序。负极层成膜工序是负极层30的制造工序的一个例子。在负极层成膜工序(图2的(a))中,在负极集电体8上形成负极层30。在正极层成膜工序(图2的(b))中,在正极集电体7上形成正极层20。在固体电解质层成膜工序(图2的(c)和(d))中,准备固体电解质层10。在层叠工序和压制工序(图2的(e)和(f))中,将形成于正极集电体7上的正极层20、形成于负极集电体8上的负极层30和准备好的固体电解质层10以在正极层20与负极层30之间配置固体电解质层10的方式一起层叠,从正极集电体7和负极集电体8的外侧进行压制。以下,对各工序的详细情况进行说明。

[0099] [E. 负极层成膜工序]

[0100] 作为本实施方式中的负极层30的成膜工序(负极层成膜工序),例如可举出以下的方法(1)和方法(2)这两种方法。

[0101] (1)作为本实施方式中的负极层30的成膜方法,例如可举出通过包括合剂制备工序、涂布工序和涂膜压制工序的成膜工序来制造的方法。具体而言,在合剂制备工序中,例如,对负极活性物质3和固体电解质4实施进行以下详细说明书的搅拌混合的前准备,使所得到的混合粉体分散于有机溶剂,进一步根据需要使粘结剂和导电助剂(未图示)等分散于该有机溶剂,制作浆料化的负极合剂。然后,在涂布工序中,将所得到的负极合剂涂布于负极

集电极8的表面,为了使所得到的涂膜加热干燥而除去有机溶剂,进行干燥和/或烧成。接下来,在涂膜压制工序中,对形成于负极集电极8上的干燥涂膜进行压制。通过这样的成膜工序来制作负极层30。

[0102] 作为浆料的涂布方法,没有特别限定,可举出刮刀涂布机、凹版涂布机、浸涂机、反向涂布机、辊刀涂布机、线棒涂布机、狭缝式模涂机、气刀涂布机、帘式涂布机、或挤出涂布机等、或它们的组合的公知的涂布方法。

[0103] 作为浆料化中使用的有机溶剂,例如可举出庚烷、二甲苯、甲苯等,但并不限定于这些,适当选择不与负极活性物质3和固体电解质4发生化学反应的溶剂即可。

[0104] 在干燥和/或烧成中,只要能够使涂膜而除去有机溶剂就没有特别限定,可以采用使用加热器等的公知的干燥方法或烧成方法。作为涂膜压制工序中的压制的方法,也没有特别限制,可以采用使用了加压机等的公知的压制方法。

[0105] (2) 另外,作为本实施方式中的负极层30的成膜方法的其他方法,例如可举出通过包括合剂制备工序、粉体层叠工序和粉体压制工序的成膜工序来制造的方法。在合剂制备工序中,准备粉末状态的(未浆料化的)负极活性物质3、固体电解质4,进一步根据需要准备粘结剂和导电助剂(未图示),一边对准备好的材料施加适度的压缩力和剪切力一边搅拌混合,制作负极活性物质3和固体电解质4均匀分散的负极合剂。对于搅拌混合的详细情况,将在后文中叙述。在粉体层叠工序中,例如使用刮板等将所得到的粉末状态的负极合剂均匀地层叠在负极集电极8上而得到层叠体。在粉体压制工序中,对粉体层叠工序中得到的层叠体进行压制而膜化。

[0106] 在以层叠粉末状态的负极合剂的形式制造的情况下,具有不需要干燥工序、制造成本变低的优点,另外,在成膜后的负极层30中也不会残留对全固态电池100的电池性能造成影响的溶剂。例如,不会因全固态电池100的充放电时残留的溶剂而引起材料的劣化,因此能够抑制电池特性的降低。另外,在制造工序中,通过不存在溶剂,也不会产生由溶剂导致的材料的劣化。因此,能够提高电池性能。在以层叠粉末状态的负极合剂的形式制造全固态电池100的情况下,例如,负极层30中所含的溶剂的浓度为50ppm以下,负极层30实质上不含溶剂成分。

[0107] 在此,在上述的方法(1)和(2)中,作为成膜的前准备,经过将负极活性物质3和固体电解质4以干式工艺搅拌混合的混合工序是重要的。在此,搅拌混合表示在将负极活性物质3与固体电解质4混合时,一边施加压缩力和剪切力一边进行混合的方法,除此以外没有特别限定。另外,进行搅拌混合的混合工序的目的在于,在负极活性物质3的表面的一部分形成将构成固体电解质4的粒子致密地压固而成的被覆膜。特别是负极活性物质3中所含的经造粒化的活性物质粒子的形状不是正球形状,经造粒化的活性物质粒子具有粒子外形的长度长的方向(即,长轴方向)和短的方向(即,短轴方向)。优选在经造粒化的活性物质粒子的长轴方向的前端附近有意地形成大量的上述被覆膜。

[0108] 以下,在制造全固态电池的阶段,将该致密地压固的被覆膜称为被覆层13。

[0109] 关于具体的混合步骤,在后文中叙述。

[0110] [F. 正极层成膜工序]

[0111] 本实施方式的正极层20的成膜工序(正极层成膜工序)除了将所使用的材料变更为正极层20用以外,基本的成膜方法与上述[E. 负极层成膜工序]中记载的负极层30的成膜

工序相同。

[0112] 正极层20的制造方法例如可以是将固体电解质1、正极活性物质2和根据需要的粘结剂和导电助剂(未图示)混合并浆料化而成的正极合剂涂布于正极集电体7上之后进行干燥的方法(即,与[E. 负极层成膜工序]中的方法(1)相同的方法)。另外,正极层20的制造方法例如可以通过将未浆料化的粉末状态的正极合剂层叠于正极集电体7上的方法(即,与[E. 负极层成膜工序]中的方法(2)相同的方法)来制造。另外,在正极层20的成膜工序中,可以进行搅拌混合的混合工序,也可以不进行搅拌混合的混合工序。

[0113] 在通过层叠粉末状态的正极合剂的方法进行制造的情况下,具有不需要干燥工序、制造成本变低的优点,另外,在成膜后的正极层20中也不会残留有助于全固态电池的容量的溶剂。即,能够得到与利用方法(2)制造上述负极层30的情况相同的效果。

[0114] [G. 固体电解质层成膜工序]

[0115] 本实施方式中的固体电解质层10例如除了使固体电解质5和根据需要的粘结剂分散在有机溶剂中而制作浆料,并将所得到的浆料涂布在上述制作的正极层20和/或负极层30上这一点以外,可以通过与上述的[E. 负极层成膜工序]相同的方法制作。另外,也可以与方法(2)同样地使用粉末状态的固体电解质层10的材料进行成膜。

[0116] 在图2的(c)和(d)所示的例子中,在正极层20和负极层30之上形成有固体电解质层10,但不限于此,也可以在正极层20和负极层30中的任一者上形成固体电解质层10。另外,也可以在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜等基材上利用上述方法制作固体电解质层10,将所得到的固体电解质层10层叠于正极层20和/或负极层30之上。

[0117] [H. 层叠工序和压制工序]

[0118] 在层叠工序和压制工序中,将通过各成膜工序得到的形成于正极集电体7上的正极层20、形成于负极集电体8上的负极层30和固体电解质层10以在正极层20与负极层30之间配置固体电解质层10的方式层叠(层叠工序)后,从正极集电体7和负极集电体8的外侧进行压制(压制工序),得到全固态电池100。

[0119] 压制的目的是增加正极层20、负极层30和固体电解质层10的密度。通过增加密度,从而在正极层20、负极层30和固体电解质层10中能够提高锂离子传导性和电子传导性,得到具有良好的电池特性的全固态电池100。

[0120] <负极层的制造方法>

[0121] 以下,对关于本实施方式的全固态电池100的负极层30的详细的制造方法例进行说明,但并不限于这些制造方法例。需要说明的是,只要没有特别说明,则各工序在例如露点被管理为-45°C以下的手套箱内或干燥室内实施。另外,以下,对使用上述的方法(2)制造负极层30的方法进行说明,但在使用方法(1)的情况下也能够制造同样的负极层30。

[0122] 首先,对负极层30中使用的材料进行说明。负极层30的制造中例如使用包含负极活性物质3和固体电解质4的负极合剂。

[0123] 负极活性物质3的材料例如选自上述本实施方式中的全固态电池的构成所示的[D-3. 负极活性物质]中列举的材料。固体电解质4的材料例如选自[B-1. 固体电解质]中列举的材料。

[0124] 此外,对所使用的材料的尺寸说明具体内容。负极活性物质3例如使用平均粒径为8.0 μm 、整体的80%以上的粒子进入平均粒径的 $\pm 30\%$ 的范围的材料。另外,固体电解质4使

用平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粒子状材料。

[0125] 在此,固体电解质4的投入量在负极活性物质3和固体电解质4整体的混合比率的范围内适当选择,负极活性物质3与固体电解质4的混合比率例如以体积比率计为75:25~56:44,以重量比率计为70:30~50:50。

[0126] 在负极层30的制造中重要的是,例如,如上所述,经过搅拌混合的混合工序来制作负极合剂。由此,在制造最终形成的负极层30的过程中,在存在于负极层30内的负极活性物质3的活性物质粒子成为扁平状活性物质粒子时,能够成为该扁平状活性物质粒子的长轴方向相对于负极层30的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下的范围的扁平状活性物质粒子多个相邻的构成。

[0127] 关于负极合剂的制作中的混合步骤等负极层30的制造方法,一边比较实施方式和比较例,一边在以下叙述详细内容。

[0128] (I) 实施方式中的负极层的制作方法

[0129] 首先,对实施方式中的负极层的制作方法进行说明。图3是表示实施方式中的负极合剂的制造方法的流程图。

[0130] 在实施方式中的负极合剂的制造中,作为混合工序,将负极活性物质3的粒子和固体电解质4的粒子搅拌混合(步骤S11)。另外,在混合工序中,使用包含非正球形状的多个活性物质粒子的负极活性物质3。在此,搅拌混合是指一边对材料施加压缩力和剪切力一边进行混合。例如,将负极活性物质3和固体电解质4投入到搅拌混合装置中,利用搅拌混合装置对它们进行搅拌混合。作为搅拌混合装置,例如使用在投入材料的容器内设置有搅拌混合用的旋转叶片的装置。例如,在搅拌混合装置的容器内壁与旋转叶片之间设置规定的空间,通过旋转叶片旋转而对空间内的材料施加压缩力和剪切力。搅拌混合不限于使用了这样的搅拌混合装置的搅拌混合,只要是对混合的材料施加压缩力和剪切力的混合即可。

[0131] 通过对负极活性物质3和固体电解质4进行搅拌混合,能够在负极活性物质3的经造粒化的活性物质粒子的长轴方向的端部形成由固体电解质4构成的致密的被覆层13。关于被覆层13的详细情况,在后文中叙述。通过这样的混合工序,能够得到包含在表面形成有被覆层13的负极活性物质3的活性物质粒子的负极合剂。

[0132] 接下来,使用制作的负极合剂,例如通过上述[E. 负极层成膜工序]的方法(2)中说明的方法来形成负极层30。另外,使用该负极层30,通过上述的方法制造实施方式中的全固态电池100。在此,在制造工序中,除了负极合剂的混合步骤以外,没有特别限定。

[0133] (II) 比较例中的负极层的制作方法

[0134] 接下来,对比较例中的负极层30的制作方法进行说明。图4是表示比较例中的负极合剂的制造方法的流程图。

[0135] 在比较例的负极合剂的制造方法中,将负极活性物质3的粒子和固体电解质4的粒子混合(步骤S51)。在步骤S51中的混合中,在实质上不对负极活性物质3和固体电解质4施加压缩力和剪切力这一点上与步骤S11不同。由此,得到负极合剂。在比较例的负极合剂中,由于负极合剂的材料未被搅拌混合,所以在负极活性物质3的活性物质粒子的表面未形成被覆层13。

[0136] 接下来,使用制作的负极合剂,例如通过上述[E. 负极层成膜工序]的方法(2)中说明的方法形成负极层30。另外,使用该负极层30,通过上述的方法制造比较例中的全固态电

池。在此,在制造工序中,除了负极合剂的混合步骤以外,没有特别限定。

[0137] (III) 负极合剂和负极层的结构

[0138] 接下来,对实施方式和比较例中的负极合剂、以及使用负极合剂形成的负极层30的结构进行说明。具体而言,使用图5和图6对包含具有长轴方向和短轴方向的非正球形状的活性物质粒子的负极活性物质3和固体电解质4的状态的变化进行说明。图5是用于说明比较例中的负极活性物质3和固体电解质4的状态的变化的示意图。图6是用于说明实施方式中的负极活性物质3和固体电解质4的状态的变化的示意图。详细而言,图5的(a)和图6的(a)分别是粉体制工序之前的、混合或搅拌混合后的负极合剂的负极活性物质3的数个粒子量的范围内的示意图。图5的(b)和图6的(b)分别是图5的(a)和图6的(a)所示的负极合剂在粉体制工序中的压制过程中的示意图。图5的(c)和图6的(c)分别是表示粉体制工序后的负极层30内的负极活性物质3的情况的示意图。

[0139] 在比较例的负极合剂中,如图5的(a)所示,具有长轴方向和短轴方向的负极活性物质3的活性物质粒子和固体电解质4的粒子以均匀分散的状态存在。在此,固体电解质4的粒径比负极活性物质3的粒径小,因此存在于相邻的负极活性物质3的活性物质粒子间的固体电解质4(例如图5的(a)中的虚线部24内的粒子)以堆积密度低的状态、即空间多的状态堆积。

[0140] 接下来,在粉体制工序中的压制的过程中,一边将虚线部24内的固体电解质4粒子间的空间压扁,一边在负极层30的厚度方向上进行加压。如图5的(b)所示,在被加压时,虚线部24内的固体电解质4无法支撑负极活性物质3,负极活性物质3的活性物质粒子一边向图5中的横向倾倒、即相对于负极层30的厚度方向大幅倾斜,一边被加压。其结果是,如图5的(c)所示,在负极层30内,在倒向平面方向(与负极层30的厚度方向垂直的方向)的状态下被加压。另外,通过加压,从而非正球形状的活性物质粒子在活性物质粒子的短轴方向上被压缩,变形为扁平状,成为扁平状活性物质粒子。

[0141] 与此相对,在实施方式中的负极合剂中,如图6的(a)所示,在负极活性物质3的活性物质粒子的表面的至少一部分、特别是相邻的2个以上的活性物质粒子的长轴方向的端部附近,形成有固体电解质4的粒子被致密地压固而成的被覆层13。通过该被覆层13存在于活性物质粒子的表面,从而存在于相邻的负极活性物质3的活性物质粒子间的固体电解质4(例如图6的(a)中的虚线部25的粒子)以堆积密度高的状态、即空间少的状态堆积。

[0142] 接下来,如图6的(b)所示,在粉体制工序中的压制过程中,被覆层13彼此成为支撑,即使在负极层30的厚度方向上被加压,也抑制负极活性物质3的活性物质粒子相对于负极层30的厚度方向倾斜而倾倒。因此,如图6的(c)所示,在粉体制工序后的最终形成的负极层30内,负极活性物质3的活性物质粒子不易倾倒。其结果是,活性物质粒子在短轴方向上被压缩而形成的扁平状活性物质粒子以扁平状活性物质粒子的长轴方向朝向纵向(负极层30的厚度方向)的形式配置。

[0143] 在此,使用图7和图8对使用上述方法实际制作的负极合剂和负极层的观察结果进行说明。图7是表示实施方式中的负极合剂的外观的电子显微镜图像。在图7中示出图6的(a)所示的状态的负极合剂的观察结果。另外,图8是表示实施方式中的负极层30的截面的电子显微镜图像。在图8中示出将使用图7所示的负极合剂而形成的负极层30沿着厚度方向切断的截面。即,在图7和图8中,示出使用图6说明的负极活性物质3和固体电解质4的状态。

[0144] 如图7所示,可知通过本实施方式中的负极合剂的制造方法,在负极活性物质3的表面形成了固体电解质4的粒子被压缩而致密化的被覆层13。另外,一部分存在未致密化而以粒子的状态存在的固体电解质4,但也可以在能够发挥图6中说明的效果的范围内存在。另外,如图8所示,可知通过使用利用本实施方式中的制造方法制作的负极合剂,从而在负极层30内形成有负极活性物质的2个以上的扁平状活性物质粒子在负极层30的主面方向上相邻配置的活性物质取向区域14。另外,在活性物质取向区域14中,负极活性物质的2个以上的扁平状活性物质粒子的长轴方向分别相对于负极层30的厚度方向所成的角度为 0° 以上且 30° 以下。另外,如图8所示,负极层30可以具有多个活性物质取向区域14。

[0145] 另外,负极层30在负极层截面中具有与活性物质取向区域14相邻且包含固体电解质4而不包含负极活性物质3的固体电解质区域15。即,在负极层30形成有不包含负极活性物质3的固体电解质区域15。固体电解质区域15的固体电解质4例如来自于被覆层13。在此,在负极层30的任意的负极层截面中,固体电解质区域15所占的面积例如相对于活性物质取向区域14中的负极活性物质3的2个以上的扁平状活性物质粒子各自所占的面积的平均值为1.5倍以上,可以为2.0倍以上。需要说明的是,在负极层30也可以不形成固体电解质区域15。

[0146] 接下来,对有意地制作在图6的(a)和图7中说明的负极合剂、即在负极活性物质3的活性物质粒子的表面的至少一部分、特别是活性物质粒子的长轴方向的端部附近形成有将固体电解质4的粒子致密地压固而成的被覆层13的结构思路进行说明。具体而言,使用图9对图3所示的搅拌混合中的负极活性物质3和固体电解质4的混合过程的状态进行说明。图9是用于说明实施方式中的混合工序中的负极活性物质3和固体电解质4的状态的变化的示意图。

[0147] 如图9的(a)所示,准备负极活性物质3和固体电解质4,开始一边施加压缩力和剪切力一边进行混合的搅拌混合。如果搅拌混合开始,则如图9的(b)所示,存在于负极活性物质3的活性物质粒子的长轴方向的端部16附近的固体电解质4在相邻的负极活性物质3的活性物质粒子间受到压缩和剪切而被压扁,形成被覆层13。接下来,如图9的(c)所示,由于材料整体被搅拌,所以负极活性物质3的活性物质粒子旋转,长轴方向的轴偏移,由此施加于端部16的压缩和剪切力急剧消失,致密化的来自固体电解质4的被覆层13被固定化于端部16附近。这可以通过调整搅拌混合时的来自材料的因素(粒径、材质和形状等)和工艺条件(投入材料量、压缩和剪断力的施加方法和温度等)来应对。需要说明的是,除了在负极活性物质3的活性物质粒子的长轴方向的端部16附近形成致密化的来自固体电解质4的被覆层13以外,制作负极合剂的方法没有特别限定。

[0148] <实施例>

[0149] 接下来,利用实施例对评价本发明中的全固态电池100的电池特性的结果进行说明,但本发明不仅限于实施例。具体而言,制作实施例1和比较例1中的全固态电池,对所制作的全固态电池的电池特性进行评价。

[0150] [全固态电池的制作]

[0151] (I) 实施例1

[0152] 使用上述的“(I)实施方式中的负极层的制作方法”中记载的方法形成负极层30。此时,负极活性物质3与固体电解质4的混合比例以体积比计为70:30。

[0153] 然后,经过上述的<全固态电池的制造方法>中记载的正极层成膜工序、固体电解质层成膜工序、层叠工序和压制工序,制造了实施例1中的全固态电池100。

[0154] (II)比较例1

[0155] 除了使用上述的“(II)比较例中的负极层的制作方法”中记载的方法形成负极层以外,通过与上述的实施例1中的全固态电池相同的方法制造比较例1中的全固态电池。此时,负极活性物质3与固体电解质4的混合比例以体积比计为70:30。

[0156] [电池容量的评价]

[0157] 接下来,对上述制作的实施例1和比较例1中的全固态电池的电池特性进行评价。具体而言,作为成为电池容量的指标的电池特性,将对充放电效率进行了评价的结果示于表1。在充放电效率的评价中,在低速率放电和高速率放电这2种条件下实施。另外,在充放电效率的评价中,充电在终止电压3.7V、电流速率0.05C和温度25°C的条件下实施。另外,放电在终止电压1.9V、低速率时的充电速率0.05C、高速率时的充电速率1C和温度25°C的条件下实施。另外,在充放电效率的评价中,从充电开始,算出放电容量相对于充电容量的比率(%)作为充放电效率。

[0158] [表1]

[0159]	比较例1	实施例1
低速率放电中的充放电效率	99%	99%
高速率放电中的充放电效率	33%	64%

[0160] 如表1所示,可知实施例1中的全固态电池100与比较例1中的全固态电池相比,充放电效率提高。在实施例1中,与比较例1相比,高速率放电中的充放电效率提高。认为这说明,经过在负极活性物质3的活性物质粒子的长轴方向的端部16附近有意地形成被覆层13来制造全固态电池100,从而电池特性提高。具体而言,认为这是因为,在负极层30内扁平状活性物质粒子的长轴方向大幅倾倒(即,朝向沿着主面方向的方向)的状态下,锂离子向负极层30的厚度方向的传导被扁平状活性物质粒子妨碍。在实施例中的全固态电池100中,通过形成负极活性物质3的2个以上的扁平状活性物质粒子以沿着负极层30的厚度方向的方式取向的活性物质取向区域14,从而即使是高速率放电也容易确保锂离子向负极层30的厚度方向的传导路径。

[0161] 另外,通过在负极层30内存在扁平状活性物质粒子的长轴方向没有大幅倾倒的活性物质取向区域14,能够使由充放电引起的负极活性物质3的膨胀收缩引起的应力也向与负极层30的厚度方向交叉的方向分散,能够期待耐久性提高的效果。此外,在负极层30内,通过存在由来自被覆层13的固体电解质4构成而不存在负极活性物质3的固体电解质区域15,从而能够期待通过比负极活性物质3柔软的固体电解质4而进一步缓和应力的效果。通过这样缓和应力,能够抑制负极活性物质3与固体电解质4的界面处的剥离、以及负极层30与固体电解质层10的界面处的剥离,能够抑制电池容量的降低。

[0162] 在本实施方式中,如上所述,负极层30中的负极活性物质3相对于负极活性物质3和固体电解质4的合计体积的体积比例例如为46%以上且96%以下。通过为这样的负极活性物质3的体积比例,容易得到使用上述实施例说明的效果。具体而言,通过使上述体积比例为96%以下,从而向负极活性物质3的活性物质粒子的端部16形成的被覆层13变多,能够增大负极层30中的活性物质取向区域14。另外,通过使上述体积比例为46%以上,能够进一

步提高电池的容量。另外,从进一步提高高速率充放电时的电池的容量的观点出发,上述体积比例可以为56%以上且75%以下。

[0163] (其他实施方式)

[0164] 以上,基于实施方式对本发明的全固态电池进行了说明,但本发明并不限于这些实施方式。只要不脱离本发明的主旨,则对实施方式实施了本领域技术人员想到的各种变形的形式、以及将实施方式中的一部分构成要素组合而构建的其他方式也包含在本发明的范围内。

[0165] 例如,在上述实施方式中,说明了在全固态电池100中传导的离子为锂离子的例子,但不限于此。在全固态电池100中传导的离子可以是钠离子、镁离子、钾离子、钙离子或铜离子等锂离子以外的离子。

[0166] 根据本发明的一个方式的全固态电池等,能够抑制全固态电池中的电池容量的降低。

[0167] 产业上的可利用性

[0168] 期待本发明的全固态电池在便携电子设备等的电源和车载用电池等各种电池中的应用。

[0169] 附图标记说明

[0170] 1、4、5:固体电解质

[0171] 2:正极活性物质

[0172] 3:负极活性物质

[0173] 7:正极集电体

[0174] 8:负极集电体

[0175] 10:固体电解质层

[0176] 13:被覆层

[0177] 14:活性物质取向区域

[0178] 15:固体电解质区域

[0179] 16:端部

[0180] 20:正极层

[0181] 30:负极层

[0182] 100:全固态电池

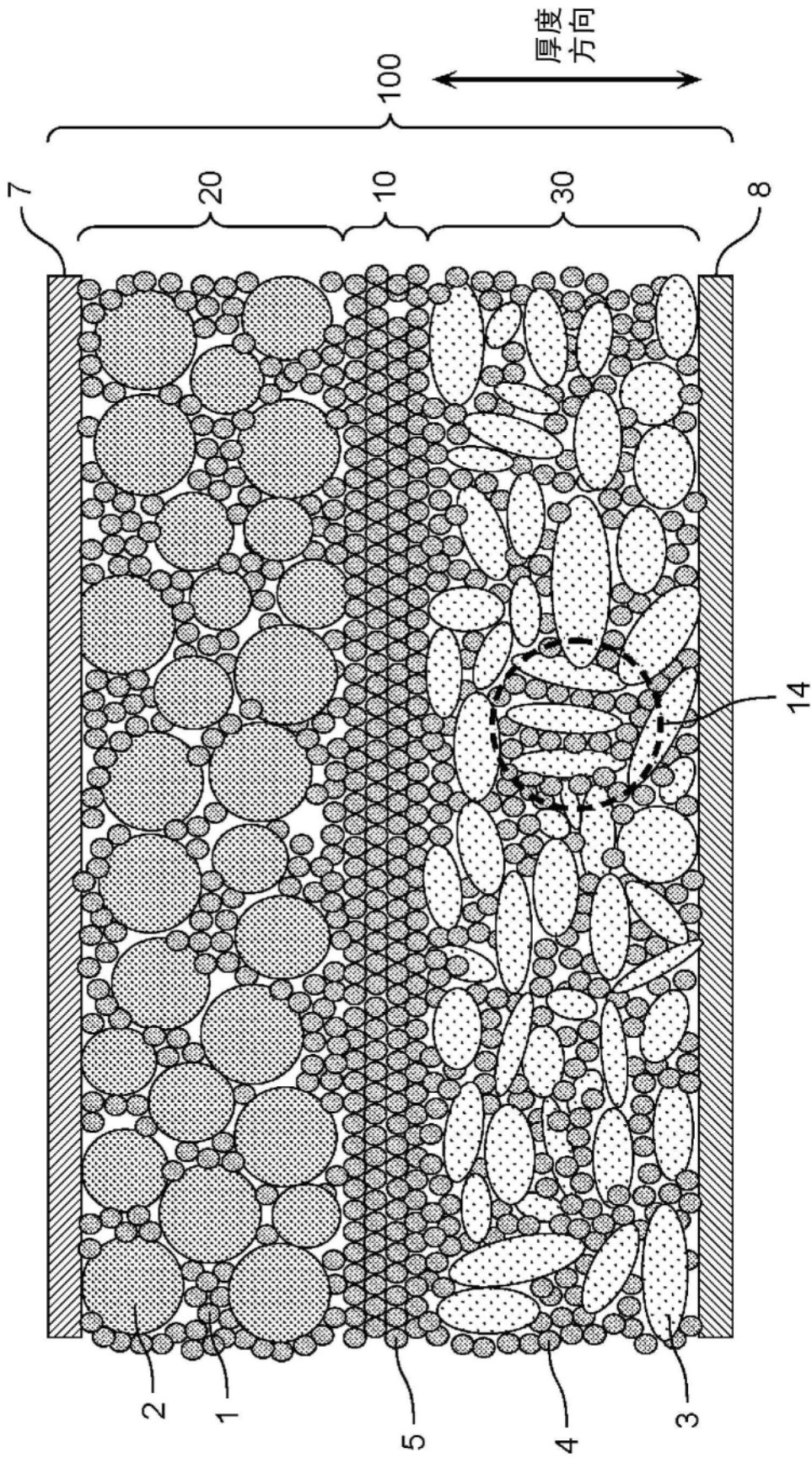


图1

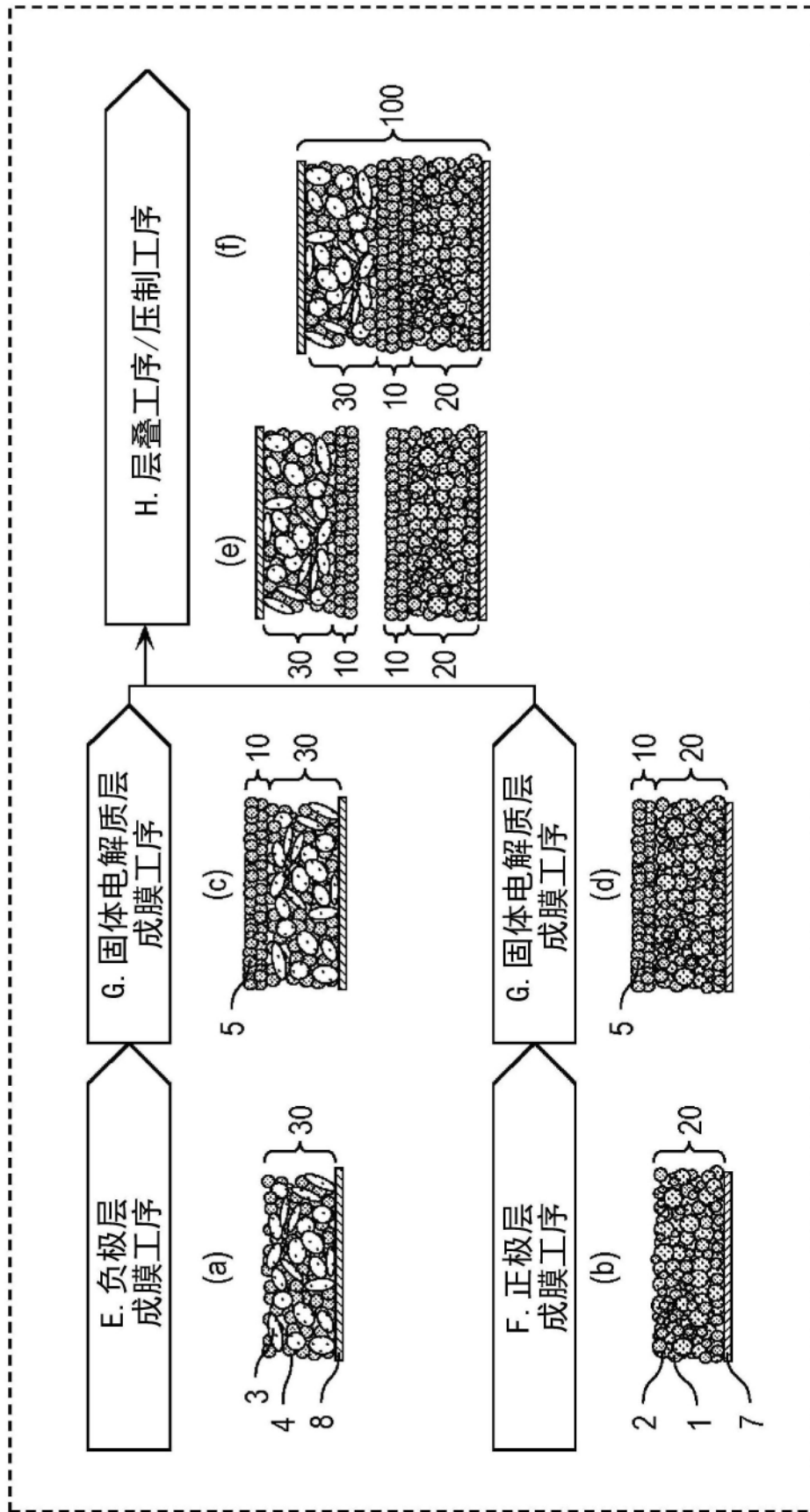


图2

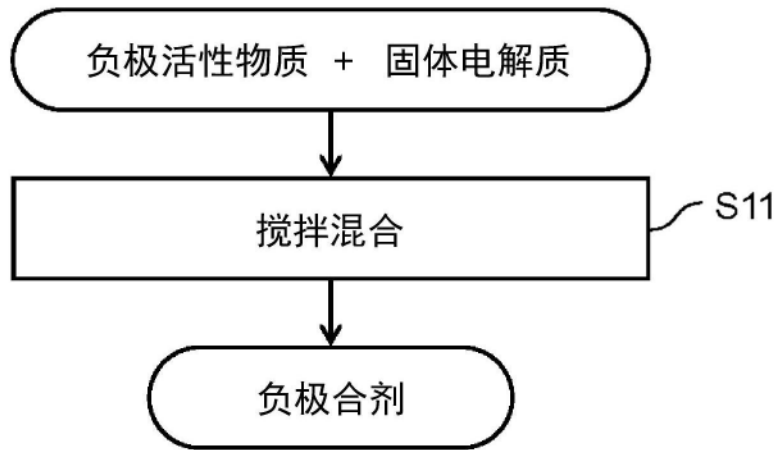


图3

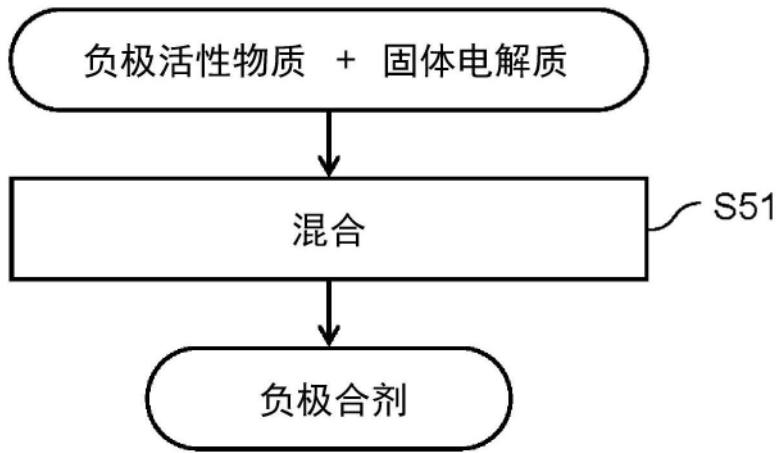


图4

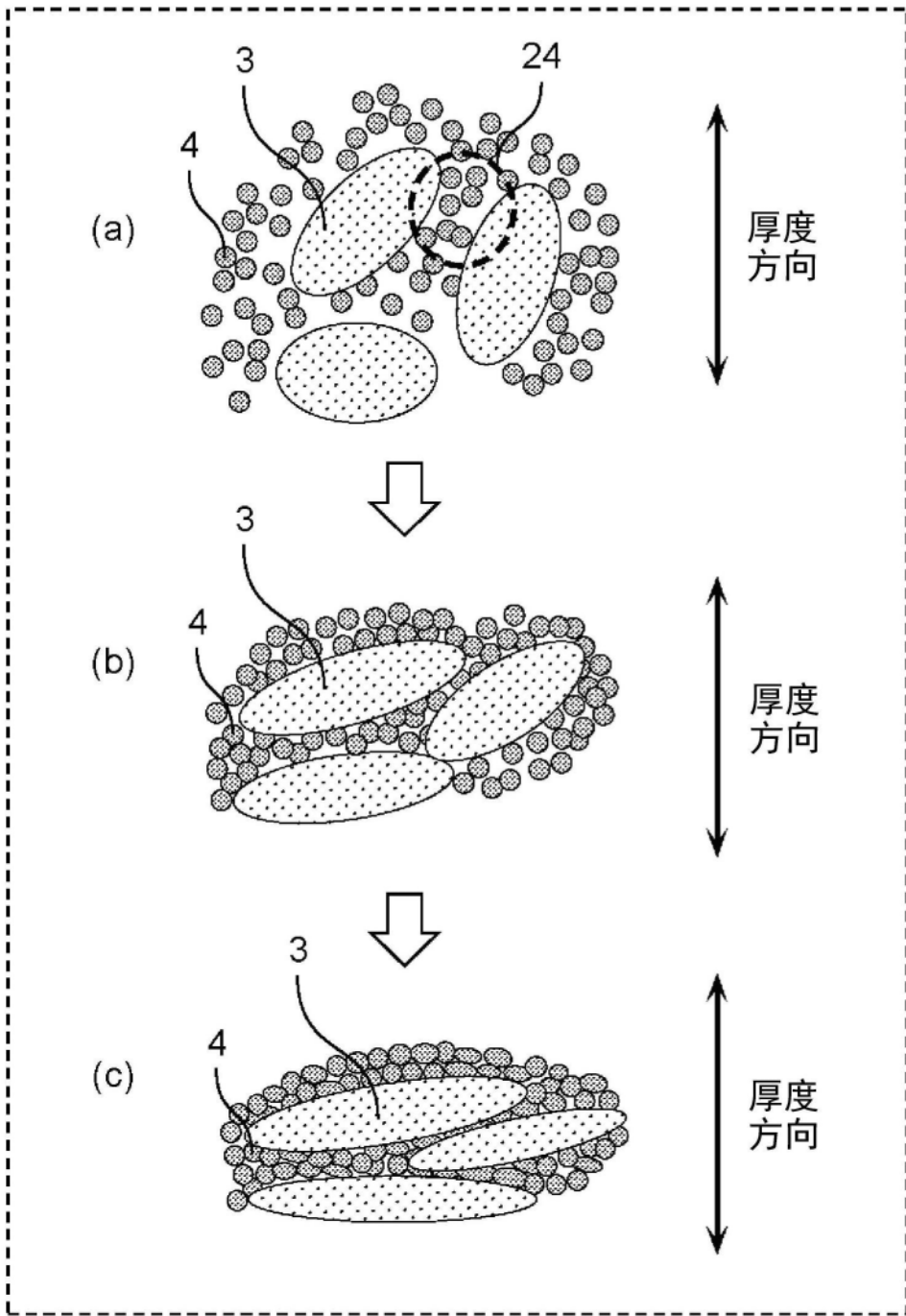


图5

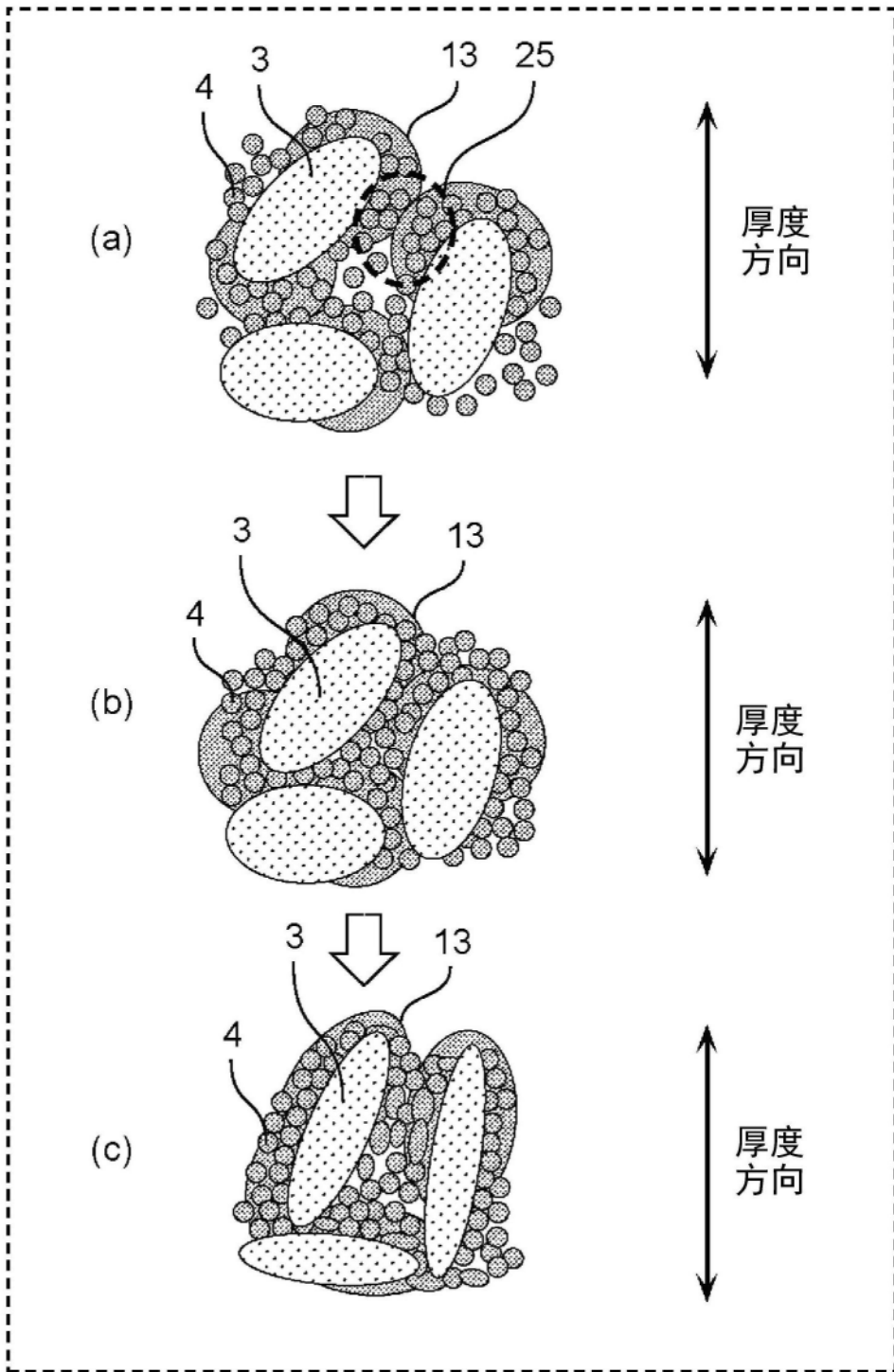


图6

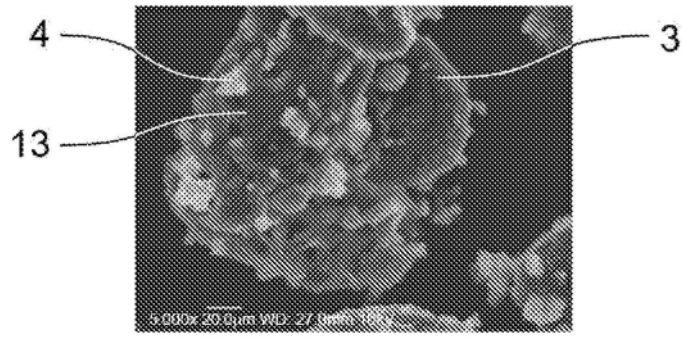


图7

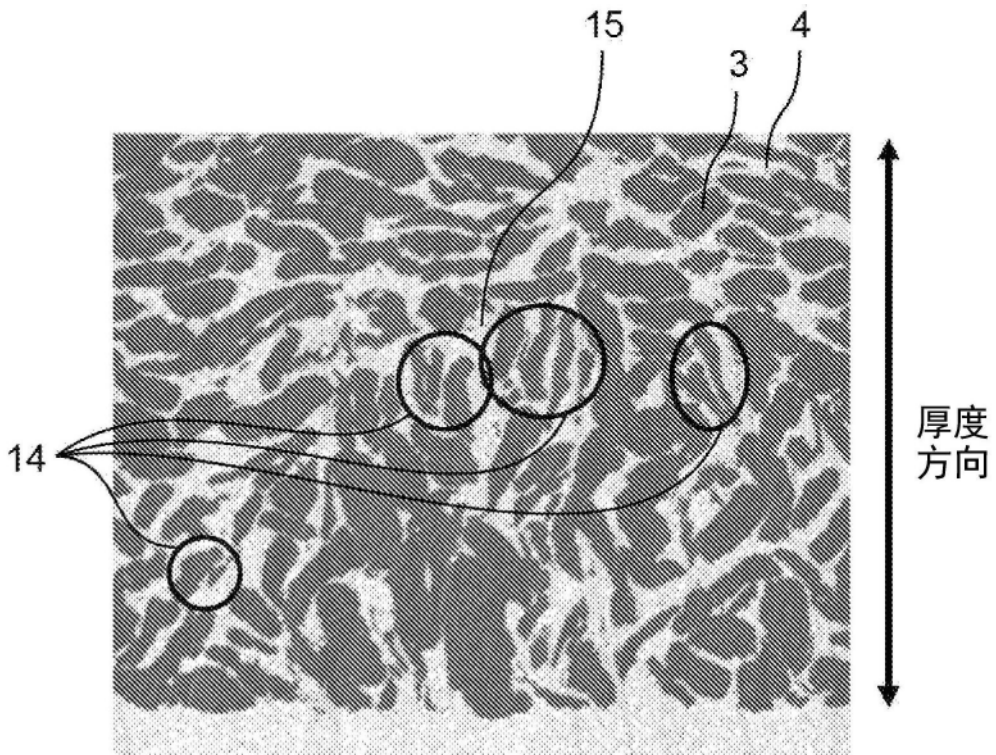


图8

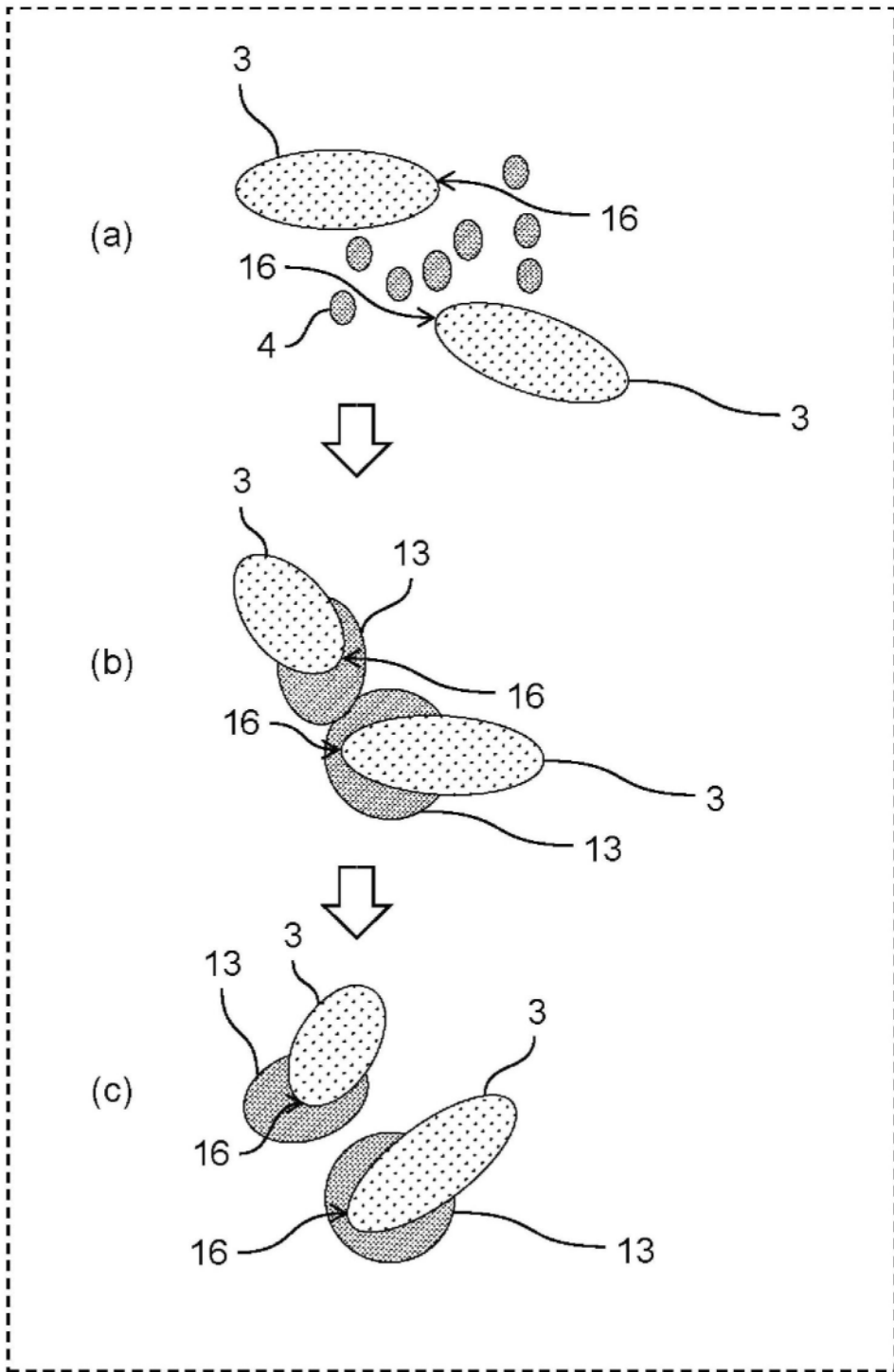


图9