



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119234336 A

(43) 申请公布日 2024.12.31

(21) 申请号 202280096139.3

(22) 申请日 2022.05.19

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.11.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2022/000285 2022.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02023/223064 JA 2023.11.23

(71) 申请人 日产自动车株式会社  
地址 日本

(72) 发明人 斋藤直人 坂本和幸

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

全固态电池

(57) 摘要

提供一种手段,其能够在具备包含粘合剂的正极活性物质层的全固态电池中将能量密度的降低、能量输出的降低抑制到最小限度,且能提高正极活性物质层的强度。一种全固态电池,其为具有发电元件的全固态电池,所述发电元件包含:正极,其包含含有正极活性物质和粘合剂的正极活性物质层;负极;和固体电解质层,其夹设于前述正极与前述负极之间且含有固体电解质,前述正极活性物质层中包含的前述粘合剂的、在与前述发电元件的层叠方向垂直的方向的取向率为60%以上。

1. 一种全固态电池,其为具有发电元件的全固态电池,所述发电元件包含:  
正极,其包含含有正极活性物质和粘合剂的正极活性物质层;  
负极;和  
固体电解质层,其夹设于所述正极与所述负极之间且含有固体电解质,  
所述正极活性物质层中包含的所述粘合剂的、在与所述发电元件的层叠方向垂直的方向的取向率为60%以上。
2. 根据权利要求1所述的全固态电池,其中,所述粘合剂的取向率为60%以上且90%以下。
3. 根据权利要求1所述的全固态电池,其中,所述粘合剂的取向率为75%以上且90%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固态电池,其中,相对于所述正极活性物质层的总质量,所述正极活性物质层中的所述粘合剂的含量为0.6质量%以上且3.2质量%以下。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固态电池,其中,所述粘合剂包含纤维状粘合剂。
6. 根据权利要求5所述的全固态电池,其中,所述纤维状粘合剂包含选自由聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯、纤维素纳米纤维等纳米纤维、以及凯夫拉纤维组成的组中的1种或2种以上。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固态电池,其中,所述正极活性物质层进一步包含导电助剂。
8. 根据权利要求7所述的全固态电池,其中,所述正极活性物质层中包含的所述导电助剂的、在与所述发电元件的层叠方向垂直的方向的取向率为55%以上。
9. 根据权利要求7所述的全固态电池,其中,所述导电助剂的形状为纤维状或扁平状。
10. 一种全固态电池用正极活性物质层的制造方法,其为用于权利要求1所述的全固态电池的正极活性物质层的制造方法,所述制造方法具有下述成形工序:  
向辊压机供给含有所述正极活性物质和粘合剂的粉体组合物,使用所述辊压机对所述粉体组合物实施2次以上的轧制处理而成形为片状,从而得到所述电极活性物质层。

## 全固态电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固态电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,为了应对全球变暖,急切谋求二氧化碳量的降低。在汽车业界,十分期待通过电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)的引入来降低二氧化碳排放量,决定它们的实用化的关键的马达驱动用二次电池等全固态电池的开发正在盛行。

[0003] 作为马达驱动用二次电池,谋求与手机、笔记本电脑等中使用的民用锂二次电池相比具有极高的输出特性和高能量。因此,现实中在所有电池中具有最高理论能量的锂二次电池受到注目,正在急速推进其开发。

[0004] 此处,目前通常普及的锂二次电池在电解质中使用可燃性的有机电解液。这样的液系锂二次电池中,相比其他电池更严格地谋求对漏液、短路、过充电等的安全对策。

[0005] 因而近年来,关于电解质中使用了氧化物系、硫化物系的固体电解质的全固态二次电池的研究开发正在盛行。固体电解质是以在固体中能够进行离子传导的离子导体为主体而构成的材料。因此,全固态二次电池中,从原理上不产生以往的液系锂二次电池那样的起因于可燃性的有机电解液的各种问题。另外,通常若使用高电位/大容量的正极材料、大容量的负极材料,则可以谋求电池的输出密度和能量密度的大幅提高。

[0006] 然而,全固态二次电池中,已知构成电池的一部分的正极活性物质层相对较脆而成为短路等故障的原因。对此,例如日本特开2019-021459号公报中公开了通过在正极活性物质层中包含粘合剂,从而稳定地制造正极活性物质层的方法。

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,本发明人等在研究时发现,日本特开2019-021459号公报记载的正极活性物质层中,未充分改善正极活性物质层的外周端部的强度。另一方面,发现为了充分改善强度,若增加正极活性物质层的粘合剂的含有率,则存在牵扯到能量密度的降低、能量输出的降低这样的问题。

[0009] 因而,本发明的目的在于提供一种手段,其能够在具备包含粘合剂的正极活性物质层的全固态电池中将能量密度的降低、能量输出的降低抑制到最小限度,且能提高正极活性物质层的强度。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究。结果发现,通过将正极活性物质层中包含的粘合剂的取向率设为一定以上,从而解决上述问题,直至完成本发明。

[0012] 本发明的一个方式的全固态电池具有发电元件,所述发电元件包含:正极,其包含含有正极活性物质和粘合剂的正极活性物质层;负极;和固体电解质层,其夹设于前述正极与前述负极之间且含有固体电解质。并且,该全固态电池的特征在于,前述正极活性物质层

中包含的前述粘合剂的、在与前述发电元件的层叠方向垂直的方向的取向率为60%以上。

### 附图说明

- [0013] 图1为表示本发明的一个实施方式的层叠型电池的外观的立体图。
- [0014] 图2为沿图1中示出的2-2线的截面图。
- [0015] 图3为将构成图1和图2所示层叠型电池的发电元件的单电池层的截面扩大表示的示意图。
- [0016] 图4为用于说明粘合剂的纵横比的计算方法的图。
- [0017] 图5为表示作为支链状的纤维状粘合剂的一例的示意图。
- [0018] 图6为示意性表示用于制造正极活性物质层的制造方法的一个实施方式中的成形工序的一例的图。

### 具体实施方式

[0019] 本发明的一个方式为具有发电元件的全固态电池,所述发电元件包含:正极,其包含含有正极活性物质和粘合剂的正极活性物质层;负极;和固体电解质层,其夹设与正极与负极之间且含有固体电解质,正极活性物质层中包含的粘合剂的、在与发电元件的层叠方向垂直的方向的取向率为60%以上。根据本发明,在具备包含粘合剂的正极活性物质层的全固态电池中,能够将能量密度的降低、能量输出的降低抑制到最小限度,且能够提高正极活性物质层的强度。

[0020] 以下,边参照附图,边对上述本发明的实施方式进行说明,但本发明的技术范围应基于权利要求书的记载来确定,并不限制为以下方式。需要说明的是,附图的尺寸比率有时为了便于说明而进行了夸张而与实际的比率不同。以下,以全固态电池的一个方式的非双极型(内部并联型)且扁平层叠型的全固态二次电池(以下,也仅称为“层叠型电池”、“全固态电池”)为例来对本发明进行说明。如上所述,构成全固态二次电池的固体电解质为以能够在固体中进行离子传导的离子导体为主体而构成的材料。因此,全固态二次电池中有如下优点:从原理上不产生以往的液系锂二次电池那样的起因于可燃性的有机电解液的各种问题。另外,也有如下优点:通常若使用高电位/大容量的正极材料、大容量的负极材料,则可以谋求电池的输出密度和能量密度的大幅提高。

[0021] 图1为表示本发明的一个实施方式的层叠型电池的外观的立体图。图2为沿图1中示出的2-2线的截面图。通过制成层叠型,能够使电池小型化且高容量化。

[0022] 如图1所示,层叠型电池10a具有长方形状的扁平的形状,从其两侧部引出有用于输出电力的正极集电板27、负极集电板25。发电元件21被层叠型电池10a的电池外装材料(层压薄膜29)包围,其周围被热熔接,发电元件21在将正极集电板27和负极集电板25引出至外部的状态下被密封。

[0023] 另外,关于图1所示的集电板(27、25)的取出,也没有特别限制。可以将正极集电板27与负极集电板25从相同边引出,也可以将正极集电板27与负极集电板25各自分成多个并从各边引出等,并不限制于图1所示者。

[0024] 如图2所示,本实施方式的层叠型电池10a中,实际上进行充放电反应的扁平大致矩形的发电元件21具有被封闭于电池外装材料即层压薄膜29的内部的结构。此处,发电元

件21具有正极、固体电解质层17、负极层叠而成的构成。正极具有在正极集电体11”的两面配置含有正极活性物质的正极活性物质层15而成的结构。负极具有在负极集电体11’的两面配置含有负极活性物质的负极活性物质层13而成的结构。具体而言,使1个正极活性物质层15和与其相邻的负极活性物质层13隔着固体电解质层17而对置,如此依次层叠正极、固体电解质层和负极。由此,相邻的正极、固体电解质层和负极构成1个单电池层19。因此,图1所示的层叠型电池10a中层叠有多个单电池层19,从而可以说具有电并联而成的构成。

[0025] 正极集电体11”和负极集电体11’上分别安装有与各电极(正极和负极)导通的正极集电板(极耳)27和负极集电板(极耳)25,具有以被电池外装材料即层压薄膜29的端部夹持的方式导出至层压薄膜29的外部的结构。正极集电板27和负极集电板25各自可以根据需要介由正极引线和负极引线(未图示),通过超声波焊接、电阻焊接等安装于各电极的正极集电体11”和负极集电体11’。

[0026] 图3为将构成图1和图2所示层叠型电池10a的发电元件21的单电池层19的截面扩大表示的示意图。如图3所示,本实施方式的单电池层19为依次层叠有构成单电池层19的负极集电体11’、负极活性物质层13、固体电解质层17、正极活性物质层15、正极集电体11”的层叠体。并且,正极活性物质层15中包含粘合剂30,该粘合剂在与发电元件的层叠方向垂直的方向(图中的箭头方向)的取向率为60%以上。需要说明的是,关于“粘合剂的取向率”详细内容,在后文进行叙述。

[0027] 以下,对本方式的全固态二次电池的主要构成构件进行说明。

[0028] [集电体]

[0029] 集电体具有介导电子从电极活性物质层移动的功能。构成集电体的材料没有特别限制。作为集电体的构成材料,例如可以采用金属、具有导电性的树脂。

[0030] 具体而言,作为金属,可列举铝、镍、铁、不锈钢、钛、铜等。除此以外,还可以使用镍与铝的包层材料、铜与镍的包层材料等。另外,也可以为金属表面由铝被覆而成的箔。其中,出于电子传导性、电池工作电位、向集电体上溅射的负极活性物质的密合性等观点,优选铝、不锈钢、铜、镍。

[0031] 另外,作为具有导电性的树脂,可列举导电性高分子材料、以及向非导电性高分子材料中添加导电性填料而成的树脂。

[0032] 导电性填料若为具有导电性的物质则可没有特别限制地使用。例如,作为导电性、耐电位性、或锂离子遮蔽性优异的材料,可列举金属和导电性碳等。

[0033] 需要说明的是,集电体可以由单独的材料形成的单层结构,或者也可以为将这些材料形成的层适当组合而成的层叠结构。出于集电体的轻量化的观点,优选至少包含由具有导电性的树脂形成的导电性树脂层。另外,出于遮蔽单电池层间的锂离子的移动的观点,可以在集电体的一部分上设置金属层。

[0034] [正极活性物质层]

[0035] 本方式的正极活性物质层包含正极活性物质和粘合剂。

[0036] (正极活性物质)

[0037] 作为正极活性物质的种类,没有特别限制,可列举:LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiVO<sub>2</sub>、Li(Ni-Mn-Co)O<sub>2</sub>等层状岩盐型活性物质、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石型活性物质、LiFePO<sub>4</sub>、LiMnPO<sub>4</sub>等橄榄石型活性物质、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>等含Si活性物质等。另外,作为

上述以外的氧化物活性物质,例如可列举 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。其中,优选使用含有锂和镍的复合氧化物,进一步优选使用 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 和这些过渡金属的一部分被其他元素置换而成者(以下也仅称为“NMC复合氧化物”)。NMC复合氧化物具有锂原子层与过渡金属(Mn、Ni和Co有规则地配置)原子层隔着氧原子层交互层叠的层状晶体结构,相对于过渡金属M每1原子包含1个Li原子,抽出的Li量为尖晶石系锂锰氧化物的2倍,即供给能力成为2倍,能够具有高容量。

[0038] 如上所述,NMC复合氧化物也包含过渡金属元素的一部分被其他金属元素置换的复合氧化物。作为这种情况下的其他元素,可列举Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Zn等,优选为Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr,更优选为Ti、Zr、P、Al、Mg、Cr,出于循环特性改善的观点,进一步优选为Ti、Zr、Al、Mg、Cr。

[0039] 进而,使用硫系正极活性物质也是优选的实施方式之一。作为硫系正极活性物质,可列举有机硫化合物或无机硫化合物的颗粒或薄膜,为能够利用硫的氧化还原反应而在充电时释放锂离子、在放电时吸储锂离子的物质即可。

[0040] 根据情况,也可以将2种以上的正极活性物质组合使用。需要说明的是,当然也可以使用上述以外的正极活性物质。正极活性物质层中的正极活性物质的含量没有特别限定,例如优选为35~99质量%的范围内,更优选为40~90质量%的范围内。

[0041] (粘合剂)

[0042] 本方式的正极活性物质层含有粘合剂,该粘合剂的在与发电元件的层叠方向垂直的方向(也简称为“面方向”)的取向率为60%以上。根据本方式的全固态电池,通过使正极活性物质层中的粘合剂的取向率在面方向为60%以上,能够将能量密度的降低、输出降低抑制为最小限度,且能够提高正极活性物质层的强度。

[0043] 产生上述那样的效果的机理尚不完全明确,但推测如下。即,通过以在面方向进行取向的方式配置粘合剂,即使从层叠方向对正极活性物质层施加外力(例如,压缩应力、弯曲应力),也可以产生能够与其对抗的内力,结果正极活性物质层的强度变得充分。同样地,即使在从面方向对正极活性物质层施加外力(例如拉伸应力、剪切应力)时,通过以上述方式配置粘合剂,也可以产生能够与外力对抗的内力,结果正极活性物质层的强度变得充分。由此认为,在全固态电池由于充放电而反复膨胀收缩时,外力导致正极活性物质层的裂纹、崩溃也变得不易产生,从而能够防止全固态电池的输出降低。

[0044] 另外,作为提高正极活性物质层的强度的方法,考虑了增加正极活性物质层中包含的粘合剂的含量,但在该情况下,全固态电池的能量密度会降低。本方式的正极活性物质层中,通过以在面方向进行取向的方式配置粘合剂,基于上述机理,从而能够确保充分的强度,能够减少粘合剂的含量。由此,即使粘合剂的含量较少,也能确保充分的强度,且能够得到能量密度高的全固态电池。

[0045] 本方式的二次电池中,正极活性物质层中的粘合剂的取向率可以如下计算。

[0046] 首先,对与发电元件的层叠方向平行的正极活性物质层的截面中粘合剂的配置状态进行确定。粘合剂的配置状态可以通过SEM-EDX对截面进行观察,对粘合剂特有的元素进行映射(mapping)从而确定。需要说明的是,若能够得到与SEM-EDX同等的结果,则也可以使用AES(俄歇电子能谱法)、EPMA(电子探针显微分析仪)等进行截面中的粘合剂的映射。

[0047] 接着,由正极活性物质层的截面中一个一个的粘合剂的配置状态,算出粘合剂的

纵横比的平均值。粘合剂的纵横比的平均值如下计算。首先,从截面的观察图像中包含的全部粘合剂取出100个以上的粘合剂。

[0048] 接着,对取出的各粘合剂计算纵横比。具体而言,在上述的观察图像中,如图4所示,设定为具有与发电元件的层叠方向平行的边(纵边,图4中的H)和垂直的边(横边,图4中的W)的长方形(图4中的虚线所示的长方形)使粘合剂30内接。然后,计算该长方形的横边的长度除以纵边的长度而得的值作为纵横比( $1/\tan\theta$ )。然后,计算取出的各粘合剂的纵横比的平均值,设为粘合剂的纵横比的平均值( $1/\tan\theta$ )。

[0049] 接着,由算出的纵横比的平均值( $1/\tan\theta$ )计算 $\theta$ [°]。然后,由该 $\theta$ 的值计算基于下式1算出的值作为正极活性物质层中的粘合剂的取向率(%)。

[0050] 取向率(%)=( $1-\theta/90$ ) $\times 100$ …(式1)

[0051] 需要说明的是,由于认为粘合剂在正极活性物质层中均匀分散,因此能够将至少1个正极活性物质层截面进行观察而算出的取向率设为正极活性物质层整体的粘合剂的取向率。

[0052] 本方式的正极活性物质层中的粘合剂的取向率的下限值为60%以上,优选为65%以上,更优选为70%以上,进一步优选为75%以上,特别优选为80%以上,最优选为85%以上。通过使粘合剂的取向率的值为该范围,在从层叠方向对正极活性物质层施加外力(例如压缩应力、弯曲应力)的情况下,能够使正极活性物质层的强度更充分。另外,本方式的粘合剂的取向率的上限值优选为90%以下。通过使粘合剂的取向率的值为该范围,从相对于层叠方向为垂直的方向施加外力(例如拉伸应力、剪切应力)的情况下,能使正极活性物质层发挥充分的内力。即,本方式的粘合剂的取向率优选为60%以上且90%以下,更优选为65%以上且90%以下,进一步优选为70%以上且90%以下,更进一步优选为75%以上且90%以下,特别优选为80%以上且90%以下,最优选为85%以上且90%以下。

[0053] 相对于正极活性物质层的总质量,本方式的正极活性物质层中的粘合剂的含量的上限值优选为3.2质量%以下,更优选为3.1质量%以下,进一步优选为3.0质量%以下。通过使粘合剂的含量为该范围,全固态电池的能量密度、能量输出变得充分高。另一方面,本方式的正极活性物质层中的粘合剂的含量的下限值优选为0.6质量%以上,更优选为0.7质量%以上,进一步优选为0.8质量%以上,特别优选为1.0质量%以上,最优选为1.5质量%。通过使粘合剂的含量为该范围,能够使正极活性物质层的强度更充分。即,相对于正极活性物质层的总质量,本方式的正极活性物质层中的粘合剂的含量优选为0.6质量%以上且3.2质量%以下,更优选为0.7质量%以上且3.1质量%以下,进一步优选为0.8质量%以上且3.0质量%以下,特别优选为1.0质量%以上且3.0质量%以下,最优选为1.5质量%以上且3.0质量%以下。

[0054] 作为粘合剂,没有特别限定,例如可列举以下材料。

[0055] 可列举:聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚偏二氟乙烯(PVDF)(包含氢原子被其他卤素元素取代的化合物)、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、聚醚腈、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、乙烯-丙烯-二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性高分子、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚

三氟氯乙烯 (PCTFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE)、聚氟乙烯 (PVF) 等氟树脂、偏二氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶 (VDF-HFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶 (VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶 (VDF-PFP系氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶 (VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶 (VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯系氟橡胶 (VDF-CTFE系氟橡胶) 等偏二氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂等。其中, 出于能够通过与其他成分相互缠绕而使正极活性物质层的强度更充分的观点, 粘合剂优选包含纤维状粘合剂。在本说明书中, “纤维状粘合剂” 是指在使用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察正极活性物质层的截面时的观察图像中, 主要由长径比为10以上且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维构成的粘合剂。此处, 长径比是通过将粘合剂的最大费雷特直径除以最小费雷特直径而算出的。需要说明的是, 最大费雷特直径是指将粘合剂的轮廓用平行的两条直线夹持的情况下的该直线间的最大距离, 最小费雷特直径是指将粘合剂的轮廓用平行的两条直线夹持的情况下的该直线间的最小距离。所谓的粘合剂由上述纤维“主要构成”是指, 上述纤维部分在SEM观察图像中的该粘合剂的总面积中所占的面积比例为50%以上。一个纤维状粘合剂可以包含长径比为10以上且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维以外的部分 (长径比小于10的部分或最小费雷特直径超过 $0.2\mu\text{m}$ 的部分)。但是, SEM观察图像中的除纤维以外的部分在纤维状粘合剂的总面积中所占的面积比例需要小于50%, 优选为20%以下, 更优选为10%以下, 进一步优选为5%以下 (下限值为0%)。纤维状粘合剂不仅包含仅由1根纤维构成的粘合剂, 也包含具有2根以上的纤维相互连结而成的构成的粘合剂。作为具有2根以上的纤维相互连结的构成的粘合剂的具体形状, 可列举出支链状、放射状和网眼状、以及将它们组合而成的形状。此处, 对具有2根以上的纤维相互连结的构成的粘合剂中的最大费雷特直径和最小费雷特直径的求法进行说明。图5是表示作为支链状的纤维状粘合剂的一例的示意图。图5所示的粘合剂30具有纤维X、纤维Y以及纤维Z相互连结的结构。各虚线表示连结纤维的宽度的中心 (1/2宽度) 的线, 点A、点B以及点C表示各虚线的端部。需要说明的是, 各虚线的端部与纤维的端部一致。点D表示三条虚线的交点。即, 图5所示的粘合剂30也可以说具有从点A至点D的纤维X、从点B至点D的纤维Y、从点C至点D的纤维Z在点D处结合而成的形状。图5所示的粘合剂30中的纤维X的最大费雷特直径定义为点A至点D的距离。同样地, 纤维Y的最大费雷特直径是从点B至点D的距离, 纤维Z的最大费雷特直径是从点C至点D的距离。另外, 纤维X的最小费雷特直径是以平行的两条直线夹持从点A至点D之间的粘合剂 (纤维) 的轮廓的情况下的该直线间的最小距离。关于纤维Y和纤维Z的最小费雷特直径也同样。在图5所示的粘合剂30中, 纤维Y和纤维Z是纵横比为10以上且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维, 但纤维X的纵横比小于10。但是, 由于纤维X部分在粘合剂30的总面积中所占的面积小于50%, 因此可以说图5所示的粘合剂是纤维状粘合剂。作为纤维状粘合剂的种类, 只要在正极活性物质层中具有上述形状, 则没有特别限制, 可以优选使用通过施加剪切力而原纤化的粘合剂。作为这样的可原纤化的粘合剂的种类, 优选聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯、纤维素纳米纤维等纳米纤维、以及凯夫拉 (Kevlar, 注册商标, 聚对苯二甲酰对苯二胺) 纤维, 更优选聚四氟乙烯 (PTFE)。纤维状粘合剂可以仅单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。需要说明的是, 本说明书中, 关于粘合剂的化合物名的记载不仅可以包含该化合物名所示的化合物, 还可以包含末端或侧链的一部分被其他取代基置换 (修饰) 的形态。在末端或侧链

的一部分被其他取代基置换(修饰)的形态的情况下,末端或侧链被其他取代基置换(修饰)的结构单元在全部结构单元100摩尔%的结构单元中所占的比例优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0056] 纤维状粘合剂的长度优选为5~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为8~15 $\mu\text{m}$ 。另外,纤维状粘合剂的直径优选为20~500nm,更优选为50~200nm。通过使粘合剂的大小成为这样的范围,正极活性物质层的强度变得充分。需要说明的是,纤维状粘合剂的长度和直径设为使用透射型电子显微镜(TEM)或扫描型电子显微镜(SEM)等实测的数个~数十个的平均值。

[0057] (固体电解质)

[0058] 正极活性物质层优选进一步包含固体电解质。通过使正极活性物质层包含固体电解质,能够改善正极活性物质层的离子传导性。作为固体电解质,例如可列举硫化物固体电解质、氧化物固体电解质,但出于离子传导度高的观点,优选包含硫化物固体电解质。需要说明的是,本说明书中,固体电解质是指以在固体中能够进行离子传导的离子导体为主体而构成的材料,特别是指常温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下的锂离子传导度为 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上的材料,该锂离子传导度优选为 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上。此处,离子传导度的值可以通过交流阻抗法测定。

[0059] 作为硫化物固体电解质,例如可列举: $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ - $\text{Li}_2\text{O-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{B}_2\text{S}_3$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ - $\text{Z}_m\text{S}_n$ (其中,m、n为正数,Z为Ge、Zn、Ga中的任意者)、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ - $\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中,x、y为正数,M为P、Si、Ge、B、Al、Ga、In中的任意者)等。需要说明的是,“ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ”的记载是指使用包含 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的原料组合物而成的硫化物固体电解质,对于其他记载也同样。

[0060] 硫化物固体电解质例如可以具有 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨架,可以具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨架,也可以具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨架。作为具有 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨架的硫化物固体电解质,例如可列举 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 。另外,作为具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨架的硫化物固体电解质,例如可列举被称为LPS的 $\text{Li-P-S}$ 系固体电解质(例如 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ )。另外,作为硫化物固体电解质,例如可以使用 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ (x满足 $0 < x < 1$ )所示的LGPS等。其中,硫化物固体电解质优选为包含P元素的硫化物固体电解质,硫化物固体电解质更优选为以 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 作为主成分的材料。进而,硫化物固体电解质也可以含有卤素(F、Cl、Br、I)。优选的一个实施方式中,硫化物固体电解质包含 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (此处,X为Cl、Br或I,优选为Cl)。

[0061] 另外,硫化物固体电解质为 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系时, $\text{Li}_2\text{S}$ 与 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的比例以摩尔比计优选为 $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=50:50 \sim 100:0$ 的范围内,其中,优选为 $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=70:30 \sim 80:20$ 。

[0062] 另外,硫化物固体电解质可以为硫化物玻璃,也可以为结晶化硫化物玻璃,也可以为通过固相法而得的晶质材料。需要说明的是,硫化物玻璃例如可以通过对原料组合物进行机械研磨(球磨等)从而得到。另外,结晶化硫化物玻璃例如可以通过将硫化物玻璃在结晶化温度以上的温度下进行热处理从而得到。另外,硫化物固体电解质的常温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下的离子传导度(例如Li离子传导度)例如优选为 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上。需要说明的是,固体电解质的离子传导度的值可以通过交流阻抗法进行测定。

[0063] 作为固体电解质的形状,例如可列举真球状、椭圆球状等颗粒形状、薄膜形状等。固体电解质为颗粒形状时,其平均粒径(D50)没有特别限定,优选为40 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为20 $\mu\text{m}$

m以下,进一步优选为10 $\mu$ m以下。另一方面,平均粒径(D50)优选为0.01 $\mu$ m以上,更优选为0.1 $\mu$ m以上。

[0064] 正极活性物质层中的固体电解质的含量例如优选为1~60质量%的范围内,更优选为10~50质量%的范围内。

[0065] (导电助剂)

[0066] 本方式的正极活性物质层可以包含导电助剂。若正极活性物质层包含导电助剂,则可高效地形成正极活性物质层的内部的电子网络,可对电池的输出特性的改善做出贡献。作为导电助剂,例如可列举铝、不锈钢(SUS)、银、金、铜、钛等金属、包含这些金属的合金或金属氧化物;碳纤维(具体而言,气相沉积碳纤维(VGCF)、聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维、人造丝系碳纤维、活性碳纤维等)、碳纳米管(CNT)、炭黑(具体而言,乙炔黑、科琴黑(注册商标)、炉黑、槽法炭黑、热灯黑等)等碳类,但不限于这些。另外,也可以使用颗粒状的陶瓷材料、在树脂材料的周围通过镀敷等涂布上述金属材料而成者作为导电助剂。这些导电助剂中,出于电稳定性的观点,优选包含选自自由铝、不锈钢、银、金、铜、钛和碳类组成的组中的至少1种,更优选选自自由铝、不锈钢、银、金和碳类组成的组中的至少1种,进一步优选包含至少1种碳类。这些导电助剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。导电助剂的电子传导率优选为1S/m以上,更优选为 $1 \times 10^2$ S/m以上,进一步优选为 $1 \times 10^4$ S/m以上,进一步优选为 $1 \times 10^5$ S/m以上。导电助剂的电子传导率的上限值没有特别限制,通常为 $1 \times 10^7$ S/m以下。

[0067] 导电助剂的形状没有特别限制,优选为纤维状或扁平状,更优选为纤维状。通过使导电助剂为这些形状,正极活性物质层的强度变得充分,特别是通过使导电助剂的形状为纤维状,使导电助剂与正极活性物质层的其他成分缠绕,从而正极活性物质层的强度变得更加充分。

[0068] 作为纤维状的导电助剂,例如可列举PAN系碳纤维、沥青系碳纤维等碳纤维、使导电性良好的金属、石墨均匀地分散在合成纤维中而成的导电性纤维、将不锈钢这样的金属进行纤维化而成的金属纤维、将有机物纤维的表面用金属覆盖而成的导电性纤维、将有机物纤维的表面用包含导电性物质的树脂覆盖而成的导电性纤维等。其中,出于导电性优异、轻量的方面优选碳纤维。

[0069] 导电助剂为纤维状时,其长度优选为5~20 $\mu$ m,更优选为8~15 $\mu$ m。另外,导电助剂为纤维状时,导电助剂的直径优选为20~500nm,更优选为50~300nm。通过使导电助剂的大小成为这样的范围,正极活性物质层的强度变得更充分。需要说明的是,纤维状的导电助剂的长度和直径可以设为使用透射型电子显微镜(TEM)或扫描型电子显微镜(SEM)等进行实测的数个~数十个的平均值。

[0070] 导电助剂的形状除纤维状外还可以为颗粒状,颗粒的形状没有特别限定,可以为粉末状、球状、棒状、针状、板状、柱状、不规则形状、鳞片状、纺锤状等任意形状。导电助剂为颗粒状时的平均粒径(一次粒径)没有特别限定,但出于电池的电特性的观点,优选为0.01~10 $\mu$ m。需要说明的是,本说明书中,“导电助剂的粒径”是指导电助剂的轮廓线上任意2点间的距离中最大的距离L。作为“导电助剂的平均粒径”的值,可以采用使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段,作为数个~数十个视野中观察的颗粒的粒径的平均值而算出的值。

[0071] 正极活性物质层包含导电助剂时,该正极活性物质层中的导电助剂的含量没有特别限制,相对于正极活性物质层的总质量,优选为0~10质量%,更优选为1.0~8质量%,进一步优选为2.0~5.0质量%。若为这样的范围,则在正极活性物质层中能够形成更加稳固的电子传导通路,能够高效地对电池特性的改善做出贡献。

[0072] 对于本方式的正极活性物质层中的导电助剂的、在与发电元件的层叠方向垂直的方向(面方向)的取向率的下限值,在面方向优选为55%以上,更优选为60%以上,进一步优选为65%以上,特别优选为70%以上。通过使导电助剂的取向率为上述范围内,正极活性物质层的强度变得更加充分。另外,本方式的导电助剂的取向率的上限值优选为90%以下。通过使导电助剂的取向率的上限为该范围,在从面方向对正极活性物质层施加外力(例如拉伸应力、剪切应力)时,正极活性物质层能够发挥充分的内力。即,本方式的导电助剂的取向率优选为55%以上且90%以下,更优选为60%以上且90%以下,进一步优选为65%以上且90%以下,特别优选为70%以上且90%以下。需要说明的是,导电助剂的取向率与前述粘合剂的取向率使用同样的方法计算。

[0073] 正极活性物质层的厚度根据目标全固态电池的构成而不同,但例如优选为0.1~1000 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选为40~100 $\mu\text{m}$ 。

[0074] [固体电解质层]

[0075] 固体电解质层含有固体电解质作为主成分,是夹设在负极活性物质层与正极活性物质层之间的层。关于固体电解质层中含有的固体电解质的具体方式与上述者相同,故在此省略详细说明。

[0076] 固体电解质层中的固体电解质的含量例如优选为10~100质量%的范围内,更优选为50~100质量%的范围内,进一步优选为90~100质量%的范围内。

[0077] 固体电解质层除上述固体电解质以外,还可以含有粘合剂。关于固体电解质层中可以含有的粘合剂的具体方式,与上述者相同,故在此省略详细说明。

[0078] 固体电解质层的厚度根据目标全固态电池的构成而不同,但出于能够改善电池的体积能量密度的观点,优选为600 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为500 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为400 $\mu\text{m}$ 以下。另一方面,固体电解质层的厚度的下限值没有特别限制,优选为1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0079] [负极活性物质层]

[0080] 负极活性物质层包含负极活性物质。作为负极活性物质的种类,没有特别限制,可列举碳材料、金属氧化物和金属活性物质。另外,作为负极活性物质,可以使用含有锂的金属。这样的负极活性物质只要为含有锂的活性物质就没有特别限定,除金属锂以外,还可列举含锂合金。作为含锂合金,例如可列举Li与In、Al、Si、Sn、Mg、Au、Ag和Zn中的至少1种的合金。负极活性物质优选包含金属锂或含锂合金、硅系负极活性物质或锡系负极活性物质,特别优选包含金属锂或含锂合金。需要说明的是,负极活性物质使用金属锂或含锂合金时,本方式的全固态电池可以是在充电过程中,在负极集电体上析出作为负极活性物质的锂金属的所谓锂析出型者。由此,在这样的方式中,伴随充电过程的进行负极活性物质层的厚度变大,伴随放电过程的进行负极活性物质层的厚度变小。完全放电时可以不存在负极活性物质层,但根据情况也可以在完全放电时配置一定程度的由锂金属形成的负极活性物质层。

[0081] 另一方面,全固态电池不是锂析出型时,负极活性物质层优选与上述正极活性物

质层同样地,除负极活性物质以外还包含固体电解质、粘合剂和导电助剂。这些材料的具体例、优选方式等如正极活性物质层一栏中所述。

[0082] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量没有特别限定,例如优选为40~99质量%的范围内,更优选为50~90质量%的范围内。

[0083] [正极引线和负极引线]

[0084] 另外,虽省略了图示,但在集电体与集电板之间可以介由正极引线、负极引线来进行电连接。作为正极和负极引线的构成材料,可以同样地采用公知的锂离子二次电池中使用的材料。需要说明的是,从外装体取出的部分优选通过耐热绝缘性的热收缩管等进行覆盖,使得不会因与周围的设备、布线等接触而漏电从而对制品(例如汽车部件、特别是电子设备等)产生影响。

[0085] [电池外装材料]

[0086] 作为电池外装材料,可以使用公知的金属罐壳体,此外还可以使用能够如图1和图2所示那样将发电元件覆盖的、使用了包含铝的层压薄膜的袋状壳体。

[0087] 以上,对全固态电池的一个实施方式进行了说明,但本发明不仅限于上述实施方式中说明的构成,可以根据权利要求书的记载进行适当变更。

[0088] 例如,本方式的全固态电池中,固体电解质层可以进一步包含以往公知的液体电解质(电解液)。固体电解质层中能够包含的液体电解质(电解液)的量没有特别限制,但优选为由固体电解质形成的固体电解质层的形状得到保持、不产生液体电解质(电解液)的漏液的程度的量。

[0089] [全固态电池(正极活性物质层)的制造方法]

[0090] 本方式的全固态电池的制造方法没有特别限制。此处,对本方式的全固态电池的特征性的构成即正极活性物质层的制作方法的一例进行说明。该制作方法中,首先,制备含有正极活性物质和粘合剂、以及根据需要含有固体电解质和导电助剂的粉体组合物(正极合剂)。接着,通过辊压机对该粉体组合物(正极合剂)实施轧制处理,从而制作正极活性物质层。即,根据本发明的其他方式,也提供用于本发明的一个方式的全固态电池的正极活性物质层的制造方法。该制造方法的特征在于具有下述成形工序:向辊压机供给含有正极活性物质和粘合剂(以及根据需要含有固体电解质和导电助剂)的粉体组合物(正极合剂),使用前述辊压机对前述粉体组合物实施2次以上的辊轧制处理而成形为片状,从而得到前述正极活性物质层。

[0091] 需要说明的是,本说明书中“辊压机”是指具备至少一对圆柱型加压辊和上述辊的旋转驱动机构,在上述一对辊之间夹住上述的粉体组合物(正极合剂)而轧制为片状的机械,该至少一对圆柱型加压辊配置为外周面对置而平行。辊的材质和大小、旋转机构的样式以及上述辊和旋转机构的配置等没有特别限制。另外,从上述一对辊之间排出正极活性物质层的方向没有特别限定,可以是水平方向也可以是向下方。

[0092] 此处,首先对上述制造方法中用作原料的粉体组合物(电极合剂)进行说明。该粉体组合物需要含有正极活性物质和粘合剂,优选进一步含有固体电解质和导电助剂。“粉体组合物”是指由实质上不含有溶剂等液体成分的状态的固体成分构成的混合物。需要说明的是,相对于粉体组合物100质量%,粉体组合物中的液体成分的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更加优选为0.5质量%以下,特别优选

为0.1质量%以下,最优选为0质量%。

[0093] 用于得到粉体组合物的方法没有特别限制,将构成粉体组合物的各成分按任意顺序添加并混合即可。作为此时的混合手段也没有特别限制,可以适当采用使用以往公知的研钵、混合机、磨机等混合手段的方法。此处,在粉体混合物中配混粘合剂的方法没有特别限制,可以另外准备粘合剂并与其他成分混合。另外,想要在粉体混合物中包含纤维状粘合剂的情况下,也可以在将纤维状粘合剂的前体即能够原纤化的粘合剂与其他成分一同混合时,对该能够原纤化的粘合剂施加剪切力而使其原纤化,从而在粉体混合物中生成纤维状粘合剂。

[0094] 本方式的制造方法中,向辊压机供给含有正极活性物质和粘合剂(以及根据需要含有固体电解质和导电助剂)的粉体混合物(正极合剂),使用前述辊压机对前述粉体混合物实施轧制处理而成形为片状。此时,使用前述辊压机对前述粉体混合物实施2次以上的辊轧制处理从而成形为片状。

[0095] 图6为示意性表示用于制造正极活性物质层15的制造方法的一个实施方式中的成形工序的一例的图。如图6所示,本方式的制造方法的成形工序中,向辊压机供给粉体混合物(正极合剂)100,使用前述辊压机(具体而言,通过辊压机具有的辊110进行压缩),对前述粉体混合物(正极合剂)100实施轧制处理而成形为片状。成形为片状的粉体混合物(正极合剂)100成为正极活性物质层15,向水平方向排出后,层叠于基材200表面。需要说明的是,成形工序中排出成形为片状的粉体混合物(正极合剂)的方向没有特别限定,例如正极活性物质层可以向铅直方向排出。

[0096] 可以根据粉体混合物(正极合剂)100成形的速度使基材200朝一个方向移动。使基材200朝一个方向移动的手段没有特别限定,但可以如图6所示那样,通过由载置部210a和驱动部210b形成的基材搬运手段210,使基材200朝一个方向(图6中箭头A所示的方向)移动。另外,在基材200自身具有充分的机械强度的情况下,也可以不设置载置部210a,通过在驱动部210b上直接配置基材20等方法使基材200朝一个方向移动。

[0097] 制造方法中,使用辊压机对粉体混合物实施2次以上的辊轧制处理从而成形为片状。此时,通过适当调节辊压机的线压、轧制处理的次数、辊的转速等条件,可以得到用于本发明的一个方式的全固态电池的正极活性物质层。

[0098] 关于使用辊压机对粉体混合物实施轧制处理的次数,不易一概而论,但优选为4~10次,更优选为5~6次。通过将轧制处理的实施次数设为上述范围,容易将粘合剂(进而导电助剂)的取向率设为期望的值。

[0099] 辊压机对粉体混合物施加的线压优选为35~3500N/cm。需要说明的是,辊压机对粉体混合物施加的线压是指由基于辊压机附带的测力传感器而得的荷重与冲压后的电极宽度计算的线压。作为辊压机具有的辊的间隔没有特别限定,但出于对粉体混合物施加的线压的观点、调节正极活性物质层的膜厚的观点,优选为100~1000 $\mu\text{m}$ 。另外,作为辊压机的辊的转速没有特别限定,但出于确保充分的冲压保持时间的观点,优选为1~20m/分钟。

[0100] 根据本方式的制造方法,可以通过使用辊压机对包含正极活性物质的粉体混合物进行成形这样简便的操作来得到正极活性物质层,因此不易引起成形失误,成品率高。另外,对粉体混合物中包含的粘合剂成形时可以施加辊压的流动方向的剪切力。多次进行这样的轧制处理,结果在粉体组合物的状态下具有无规取向的粘合剂(优选纤维状粘合剂)呈

现在与发电元件的层叠方向垂直的方向(面方向)进行取向。

[0101] 对于使用辊压机的第2次及以后的轧制处理,例如可以将实施了1次以上轧制处理而得的正极活性物质层折叠成层叠体,以该层叠体的厚度成为一半以下的厚度的方式设定辊压机的辊间间距来实施。正极活性物质层的折叠方式没有特别限制,例如可列举对折、三折、四折等。

[0102] 需要说明的是,对于具有如上述那样制造的正极活性物质层的全固态电池,例如可以如下制造。首先,依次层叠正极集电体、正极活性物质层、固体电解质层、负极集电体,通过等静压等进行粘贴来得到发电元件。接着在得到的发电元件上连接正极引线和负极引线,装入铝层压薄膜等电池外装体的内部,进行真空密封。由此能够制作本实施方式的全固态电池。需要说明的是,在固体电解质层与负极集电体之间也可以根据需要设置负极活性物质层。

[0103] 以上,对全固态电池的一个实施方式进行了说明,但本发明不仅限于上述实施方式中说明的构成,可以根据权利要求书的记载进行适当变更。

[0104] 实施例

[0105] 以下,通过实施例来更详细地对本发明进行说明。但是,本发明的技术范围不仅限于以下的实施例。

[0106] 《正极活性物质层、固体电解质层和试验用电池单元的制作》

[0107] (正极活性物质层的制作)

[0108] [比较例1]

[0109] 作为正极活性物质层的构成材料,准备正极活性物质即NMC复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ )、锂离子传导性的含卤素的硫化物固体电解质即硫银锗矿型固体电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径(D50)0.8 $\mu\text{m}$ )、纤维状的导电助剂即气相沉积碳纤维(VGCF)、能够原纤化的粘合剂即聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,PTFE)。在露点-68°C以下的氩气氛的手套箱内,以成为78.8:15.3:2.9:3.0的质量比的方式称量NMC复合氧化物、固体电解质、粘合剂(PTFE)、和纤维状的导电助剂(VGCF),用玛瑙研钵混合后,使用行星式球磨机进一步混合搅拌。由此将粘合剂(PTFE)原纤化,得到粉体组合物(正极合剂)。确认到PTFE原纤化而成为纤维状后,将得到的粉体组合物(正极合剂)供给至装设在辊压机的粉体投入口。然后,使用辊压机(条件如下所示)对该粉体组合物实施轧制处理,从而将该粉体组合物成形为片状,制作比较例1的正极活性物质层。正极活性物质层中的粘合剂的含量为2.9质量%,导电助剂的含量为3.0质量%。

[0110] (辊压机的条件)

[0111] • 辊尺寸:250mmφ×400mm

[0112] • 辊转速:1m/分

[0113] • 压力:10kN(线压:25kN/m)。

[0114] [比较例2的正极活性物质层]

[0115] 将正极活性物质层中的粘合剂的含量设为3.3质量%,除此以外,以与比较例1相同的方法得到比较例2的正极活性物质层。

[0116] [比较例3的正极活性物质层]

[0117] 将正极活性物质层中的粘合剂的含量设为0.5质量%,除此以外,以与比较例1相

同的方法制作比较例3的正极活性物质层。

[0118] [比较例4的正极活性物质层]

[0119] 以与比较例1相同的方法得到正极活性物质层,将该正极活性物质层对折,进行2次使用辊压机压缩的轧制处理,除此以外同样地进行,制作比较例4的正极活性物质层。此处,第二次及以后的轧制处理中,将辊间的间距设为供给的粉体组合物的厚度的一半以下来进行压缩(以下相同)。

[0120] [实施例1的正极活性物质层]

[0121] 将通过比较例4的方法制作的正极活性物质层进一步对折,进行2次使用辊压机压缩的轧制处理,除此以外同样地进行,制作实施例1的正极活性物质层。

[0122] [实施例2的正极活性物质层]

[0123] 以与比较例1相同的方法得到正极活性物质层,该正极活性物质层三折,进行4次使用辊压机压缩的轧制处理,除此以外同样地进行,制作实施例1的正极活性物质层。

[0124] [实施例3的正极活性物质层]

[0125] 将通过实施例2的方法得到的正极活性物质层进一步三折,进行1次使用辊压机压缩的轧制处理,除此以外同样地进行,制作实施例3的正极活性物质层。

[0126] [实施例4的正极活性物质层]

[0127] 将导电助剂设为炭黑(CB),除此以外,以与比较例1相同的方法制作正极活性物质层。接着,将该正极活性物质层三折,进行4次使用辊压机压缩的轧制处理,并进一步四折,进行2次使用辊压机压缩的轧制处理,制作实施例4的正极活性物质层。

[0128] (固体电解质层的制作)

[0129] 以95:5的质量比混合锂离子传导性的含卤素硫化物固体电解质即硫银锗矿型固体电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒径(D50)  $3\mu\text{m}$ )和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF),添加适量的乙酸丁酯作为溶剂,进行混合而制备固体电解质浆料。将上述制备的固体电解质浆料涂布于作为负极集电体的不锈钢(SUS430LX)箔(厚度 $10\mu\text{m}$ )的一个表面,进行干燥从而形成固体电解质层(单位面积重量 $3.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 、冲压后的厚度 $20\mu\text{m}$ )。由此,得到固体电解质层与负极集电体的层叠体。

[0130] (试验用电池单元的制作)

[0131] 以按正极集电体/正极活性物质层/固体电解质层/负极集电体的顺序的方式重叠作为正极集电体的铝箔(厚度 $20\mu\text{m}$ )、上述制作的比较例1~4和实施例1~4的正极活性物质层、上述制作的固体电解质层与负极集电体的层叠体后,通过等静压(700MPa、 $25^\circ\text{C}$ 、1分钟)进行贴合,得到正极集电体/正极活性物质层/固体电解质层/负极集电体的层叠体。接着在得到的层叠体上连接正极引线和负极引线并放入铝层压薄膜的内部,进行真空密封,从而制作比较例1~4和实施例1~4的试验用电池单元。

[0132] 《正极活性物质层的评价》

[0133] (粘合剂的取向率的评价)

[0134] 观察上述比较例1~4和实施例1~4中得到的正极活性物质层的截面,计算试验用电池单元的粘合剂在与层叠方向垂直的方向(面方向)的取向率。

[0135] 首先,形成比较例1~4和实施例1~4的正极活性物质层的截面,针对正极活性物质层的截面,使用SEM-EDX确定该截面中的粘合剂的配置的状态。具体而言,通过SEM-EDX观

察截面,对粘合剂特有的元素(此处为氟(F)元素)进行映射,从而确定粘合剂的配置的状态。SEM(扫描型电子显微镜)使用Hitachi High-Tech Corporation制Regulus8230,EDX(能量色散型X射线分析装置)使用Oxford Instruments公司制Ultim(注册商标)Extreme。

[0136] 接着,将得到的映射数据导入图像处理装置,从截面的观察图像中包含的全部粘合剂取出100个以上的粘合剂。然后,对取出的粘合剂各自如图4所示测定该粘合剂内接的长方形的纵边与横边的长度,计算纵横比(横边的长度/纵边的长度; $1/\tan\theta$ )。然后,算出各粘合剂的纵横比的平均值,设为粘合剂的纵横比的平均值。将结果示于表1。

[0137] 接着,由得到的粘合剂的纵横比的平均值( $1/\tan\theta$ )的值计算 $\theta[^\circ]$ ,进而基于以下式1算出粘合剂的取向率(%)。将结果示于表1。

[0138] 取向率(%) =  $(1-\theta/90) \times 100 \cdots$  (式1)

[0139] (导电助剂的取向率的评价)

[0140] 观察上述比较例1~4和实施例1~4中得到的正极活性物质层的截面,计算试验用电池单元的导电助剂在与层叠方向垂直的方向(面方向)的取向率。

[0141] 首先,形成比较例1~4和实施例1~4的正极活性物质层的截面,针对正极活性物质层的截面,使用SEM-EDX确定该截面中的粘合剂的配置的状态。具体而言,通过SEM-EDX观察截面,对构成导电助剂的元素(此处为碳(C)元素)进行映射,由与粘合剂的映射结果的差异确定导电助剂的配置的状态。

[0142] 接着,将得到的映射数据导入图像处理装置,从截面的观察图像中包含的全部粘合剂中取出100个以上的粘合剂。然后,对取出的导电助剂各自如图4所示测定该导电助剂内接的长方形的纵边与横边的长度,计算纵横比(横边的长度/纵边的长度; $1/\tan\theta$ )。然后,算出各导电助剂的纵横比的平均值,设为导电助剂的纵横比的平均值。将结果示于表1。

[0143] 接着,由得到的纵横比的平均值( $1/\tan\theta$ )的值计算 $\theta[^\circ]$ ,进而基于上述式1算出导电助剂的取向率(%)。将结果示于表1。

[0144] (正极活性物质层的拉伸试验)

[0145] 拉伸弹性模量的测定使用拉伸试验机依据JIS K7161:2014来进行。作为试样,使用将比较例1~4和实施例1~4中得到的正极活性物质层冲压成哑铃状者。试验速度设为1mm/,将上述面方向设为拉伸方向,进行至试验片断裂为止。作为结果,将各比较例和实施例的试验结果除以比较例1的试验结果而得的值示于表1。

[0146] 《试验用电池单元的评价》

[0147] (试验用电池单元的性能评价)

[0148] 使用电化学诊断装置(BioLogic公司制VSP-300),在设定为25°C的定温恒温槽中,通过以下循环试验,对上述制作的比较例1~4和实施例1~4的试验用电池单元的循环耐久性进行评价。

[0149] 在25°C下以0.05C-3.1V恒流恒压充电且截止电流为0.01C的条件下进行满充电后,以截止电压1.1V进行0.05C放电。然后,作为第50个循环中的放电容量相对于初次循环时的放电容量的百分率,算出第50个循环的放电容量维持率[%]。表1所示的结果是将比较例2和实施例1~4的放电容量维持率除以比较例2的放电容量维持率而得的值。需要说明的是,比较例1、2和4中,在达到第50个循环之前产生了短路。

[0150] (正极活性物质层的裂纹的评价)

[0151] 上述循环试验后,拆解比较例1~4和实施例1~4的试验用电池单元,通过目视确认正极活性物质层的裂纹的有无。将结果示于表1。

[0152] [表1]

[0153]

	粘合剂				导电助剂				评价		
	含量 (质量%)	纵横比的 平均值	$\theta$ (°)	取向率 (%)	种类	纵横比的 平均值	$\theta$ (°)	取向率 (%)	拉伸试验	裂纹	性能
比较例1	2.9	1.00	45.00	50.00	VGCF	1.00	45.00	50.00	1.00	有	无法评价
比较例2	3.3	1.01	44.71	50.32	VGCF	1.00	45.00	50.00	1.10	无	1.00
比较例3	0.5	1.11	42.02	53.31	VGCF	1.00	45.00	50.00	0.78	有	无法评价
比较例4	2.9	1.22	39.34	56.29	VGCF	1.08	42.80	52.45	1.00	有	无法评价
实施例1	2.9	1.50	33.69	62.57	VGCF	1.32	37.15	58.73	1.12	无	1.05
实施例2	2.9	2.70	20.32	77.42	VGCF	1.56	32.66	63.71	1.21	无	1.16
实施例3	2.9	4.26	13.21	85.32	VGCF	2.22	24.25	73.06	1.38	无	1.26
实施例4	2.9	3.80	14.74	83.62	CB	2.20	24.44	72.84	1.20	无	1.09

[0154] 与取向率低于60%的比较例1~4相比,粘合剂的取向率为60%以上的实施例1~4的正极活性物质层的拉伸试验的强度成为更优异的结果。另外,同样地,实施例1~4的试验用电池单元在循环试验中示出了相比比较例1~4更优异的性能,进而成为循环试验后的正极活性物质层的裂纹也没有产生的结果。

[0155] 附图标记说明

[0156] 10a层叠型电池、

[0157] 11' 负极集电体、

[0158] 11" 正极集电体、

[0159] 13负极活性物质层、

[0160] 15正极活性物质层、

[0161] 17固体电解质层、

[0162] 19单电池层、

[0163] 21发电元件、

[0164] 25负极集电板、

[0165] 27正极集电板、

[0166] 29层压薄膜、

[0167] 30粘合剂、

[0168] 110辊、

[0169] 200基材、

[0170] 210基材搬运手段、

[0171] 210a载置部、

[0172] 210b驱动部、

[0173] H纵边、

[0174] W横边。

10a

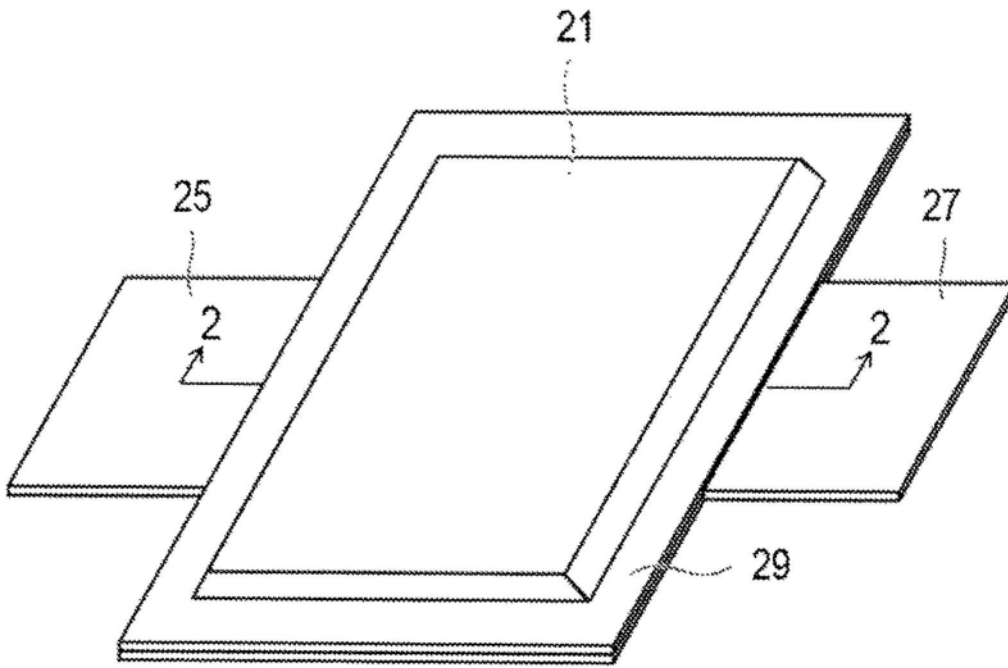


图1

10a

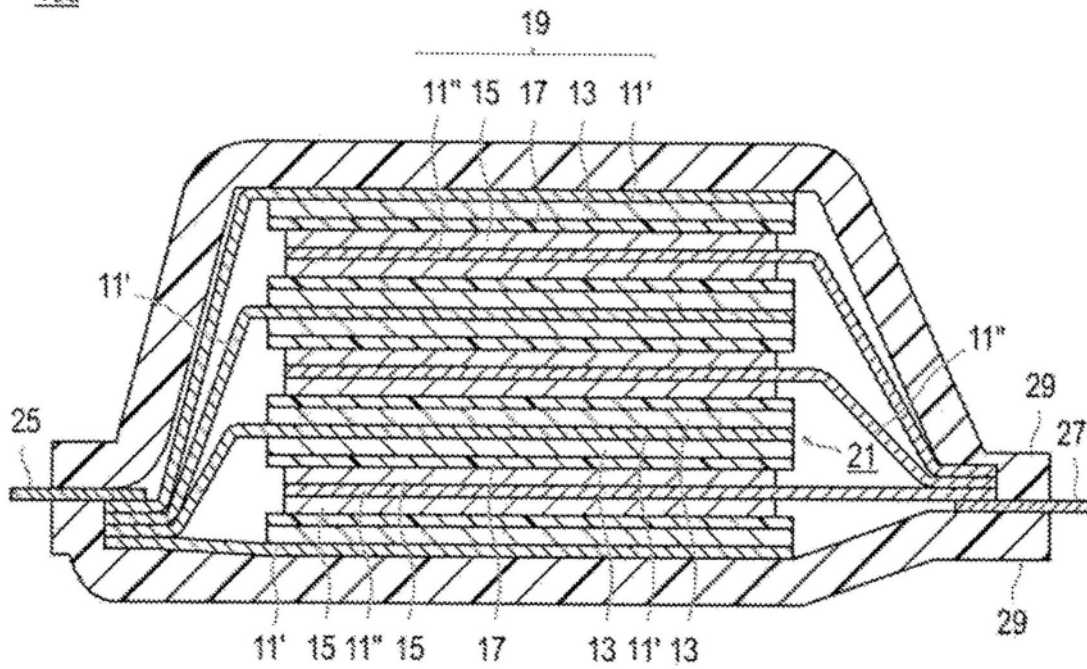


图2

19

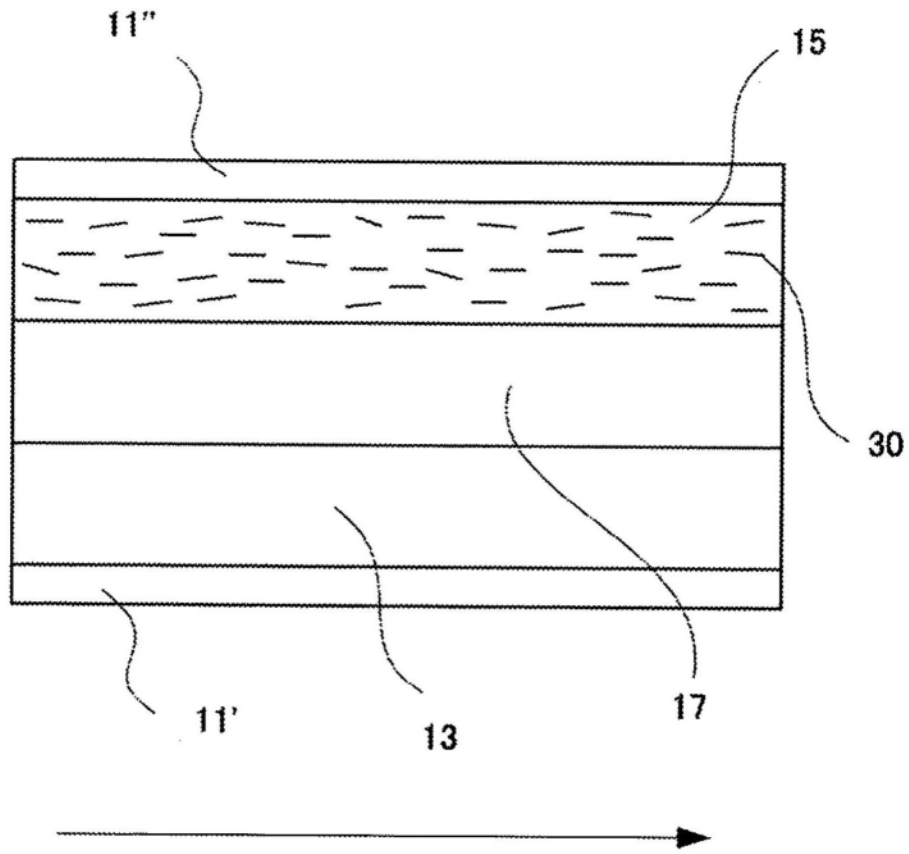


图3

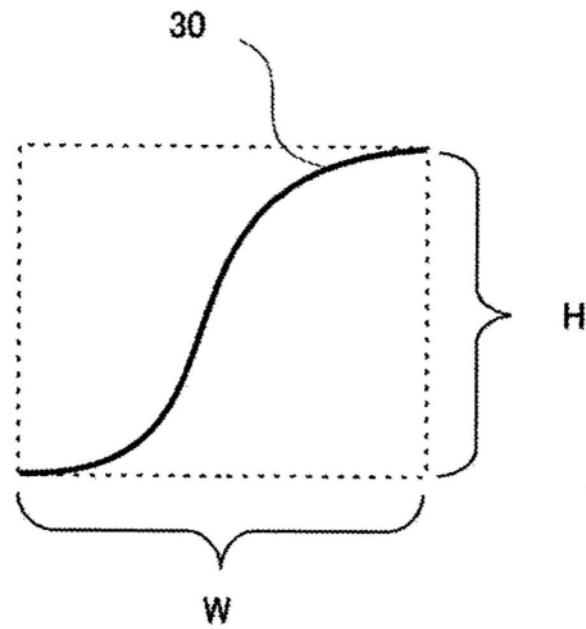


图4

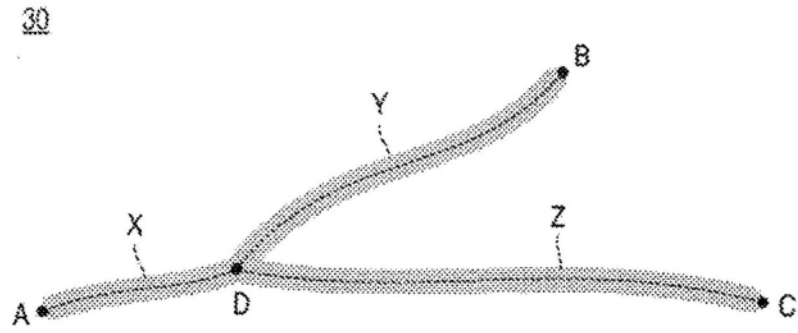


图5

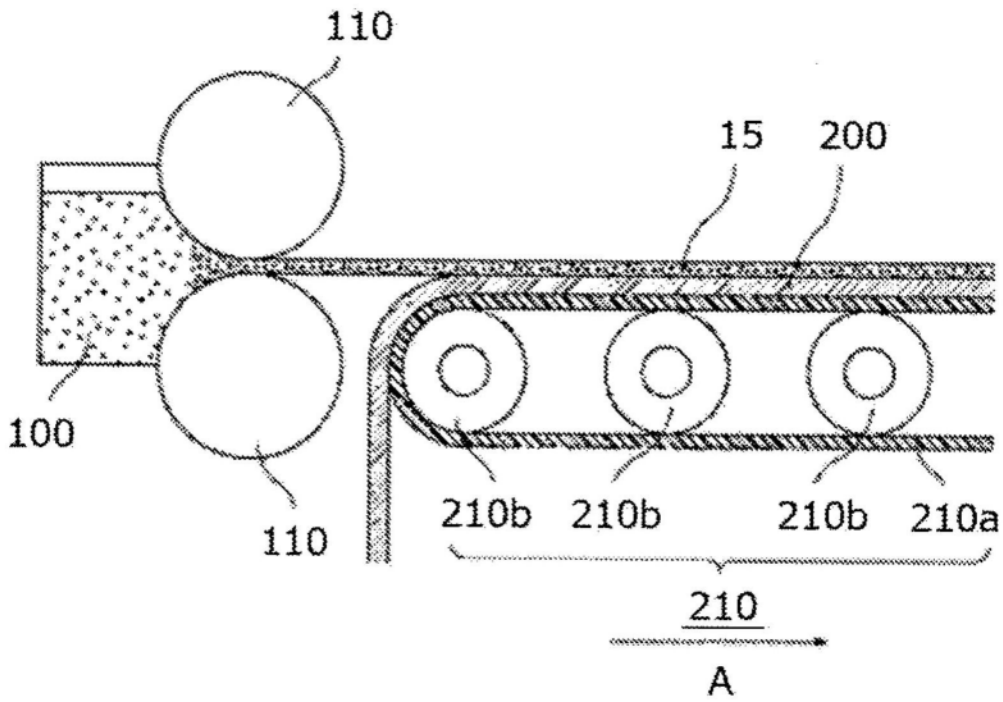


图6