



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103430364 B

(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201280013830.7

(22)申请日 2012.03.16

(30)优先权数据

2011-060882 2011.03.18 JP

2011-275852 2011.12.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/057660 2012.03.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/128374 EN 2012.09.27

(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 久保博纪 大森敬介 桥本裕一

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/0562(2006.01)

H01M 4/139(2006.01)

(56)对比文件

EP 0435844 A1,1991.07.03,

US 2011/0049745 A1,2011.03.03,

审查员 李根

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

浆料、固体电解质层的制备方法、电极活性材料层的制备方法和全固态电池的制备方法

(57)摘要

本发明的主要目的是提供一种包含极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散介质的实用浆料。本发明通过提供包含硫化物固体电解质材料和分散介质的浆料解决上述问题,其中所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

1. 一种浆料, 包含:

硫化物固体电解质材料; 和

分散介质, 所述分散介质包含选自以下中的至少一者: 叔胺; 醚; 具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯; 和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,

其特征在于, 所述硫化物固体电解质材料使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的材料组合物, 以及所述醚为选自环戊基甲基醚、二丁基醚和茴香醚中的至少之一。

2. 根据权利要求1所述的浆料, 其特征在于, 所述浆料还包含非极性溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的浆料, 其特征在于, 所述材料组合物中 Li_2S 与 P_2S_5 的比率按摩尔比计在 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ 至 $80:20$ 的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的浆料, 其特征在于, 所述浆料还包含粘合剂。

5. 一种制备固体电解质层的方法, 包括:

通过混合硫化物固体电解质材料与分散介质来制备固体电解质层形成用浆料的混合步骤, 所述分散介质包含选自以下中的至少一者: 叔胺; 醚; 具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯; 和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;

通过在基材上施加所述固体电解质层形成用浆料来形成固体电解质层形成用涂膜的涂布步骤; 和

通过干燥所述固体电解质层形成用涂膜来形成固体电解质层的干燥步骤,

其特征在于, 所述硫化物固体电解质材料使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的材料组合物, 以及所述醚为选自环戊基甲基醚、二丁基醚和茴香醚中的至少之一。

6. 根据权利要求5所述的制备固体电解质层的方法, 其特征在于, 所述固体电解质层形成用浆料通过在所述混合步骤中进一步加入非极性溶剂来制备。

7. 根据权利要求5或6所述的制备固体电解质层的方法, 其特征在于, 所述固体电解质层形成用浆料通过在所述混合步骤中进一步加入粘合剂来制备。

8. 一种制备电极活性材料层的方法, 包括:

通过混合电极活性材料、硫化物固体电解质材料和分散介质来制备电极活性材料层形成用浆料的混合步骤, 所述分散介质包含选自以下中的至少一者: 叔胺; 醚; 具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯; 和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;

通过在基材上施加所述电极活性材料层形成用浆料来形成电极活性材料层形成用涂膜的涂布步骤; 和

通过干燥所述电极活性材料层形成用涂膜来形成电极活性材料层的干燥步骤,

其特征在于, 所述硫化物固体电解质材料使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的材料组合物, 以及所述醚为选自环戊基甲基醚、二丁基醚和茴香醚中的至少之一。

9. 根据权利要求8所述的制备电极活性材料层的方法, 其特征在于, 所述电极活性材料层形成用浆料通过在用于制备的所述混合步骤中进一步加入非极性溶剂来制备。

10. 根据权利要求8或9所述的制备电极活性材料层的方法, 其特征在于, 所述电极活性材料层形成用浆料通过在所述混合步骤中进一步加入粘合剂来制备。

11.一种制备全固态电池的方法,所述全固态电池包括含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层和形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层之间的固体电解质层,

其特征在于,所述方法包括以下至少一个步骤:

通过根据权利要求5至7中任一项所述的制备固体电解质层的方法中所示的工序来形成所述固体电解质层的固体电解质层形成步骤,和

通过根据权利要求8至10中任一项所述的制备电极活性材料层的方法中所示的工序来形成所述电极活性材料层的电极活性材料层形成步骤。

浆料、固体电解质层的制备方法、电极活性材料层的制备方法和全固态电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散介质的实用浆料。

背景技术

[0002] 近来,伴随着信息相关设备和通讯设备如个人电脑、摄像机以及便携式电话的快速增长,认为用作其电源的电池的开发很重要。此外,同样在汽车工业等中,针对电动车辆或混合动力车辆,高输出和高容量电池的开发已得到促进。现今,在各种电池中,锂电池在高能量密度方面引人注目。

[0003] 由于目前市售的锂电池采用包含可燃性有机溶剂的电解质,因而需要结构和材料方面的改进以防止短路或是安装安全装置来抑制短路时的温度升高。另一方面,由于以固体电解质层替代电解质而将电池加工为全固态的全固态电池在电池中不采用可燃性有机溶剂,因而安全装置可得以简化,使得认为其可提供优异的制造成本和生产率。

[0004] 作为用于此类固体电解质层的固体电解质材料,硫化物固体电解质材料是已知的。此外,作为用于在湿法工艺中施加硫化物固体电解质材料的溶剂,例如,非专利文件1公开了非极性溶剂如甲苯和庚烷的使用。

[0005] 引用列表

[0006] 非专利文件

[0007] 非专利文件1:Taro Inada等人,“Silicone as a binder in composite electrolytes”,Journal of Power Sources119-121(2003)948-950

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 由于硫化物固体电解质材料的高反应性,因而常规而言,制备浆料时使用的分散介质限于非极性溶剂如甲苯和庚烷,因此希望拓宽分散介质材料的选择范围。本发明鉴于上述情况完成,其主要目的是提供包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用浆料。

[0010] 问题的解决方案

[0011] 为解决上述问题,作为本发明人勤奋研究的结果,发现通过抑制与硫化物固体电解质材料的反应,被认为不适合用作硫化物固体电解质材料的分散介质的一些极性溶剂可出人意料地提供用于硫化物固体电解质材料的优选分散介质,从而完成本发明。即,本发明提供一种浆料,其包含:硫化物固体电解质材料和分散介质,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

[0012] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具

有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可提供包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用浆料。由此,分散介质材料的选择范围可被拓宽。

[0013] 在上述发明中,上述浆料还可以包含非极性溶剂。由于使用非极性溶剂,难以溶解或分散在分散介质中作为浆料材料,因而浆料材料的选择范围可被拓宽。

[0014] 在上述发明中,优选上述硫化物固体电解质材料使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的材料组合物,这是因为可提供具有高的Li离子电导率的硫化物固体电解质材料。

[0015] 在上述发明中,优选上述材料组合物中 Li_2S 与 P_2S_5 的比率按摩尔比计在 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ 至 $80:20$ 的范围内。由此,可提供稳定的硫化物固体电解质材料并且可抑制与上述分散介质的反应。

[0016] 在上述发明中,优选上述浆料还包含粘合剂。由于包含粘合剂,可使得浆料粘度更高,因而可提供更实用的浆料。

[0017] 此外,本发明提供一种制备固体电解质层的方法,其包括:通过混合硫化物固体电解质材料与分散介质来制备固体电解质层形成用浆料的混合步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;通过在基材上施加上述固体电解质层形成用浆料来形成固体电解质层形成用涂膜的涂布步骤;和通过干燥上述固体电解质层形成用涂膜来形成固体电解质层的干燥步骤。

[0018] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可制得包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用固体电解质层形成用浆料。由此,使用所述固体电解质层形成用浆料可易于获得固体电解质层。

[0019] 在上述发明中,上述固体电解质层形成用浆料可通过在上述混合步骤中进一步加入非极性溶剂来制备。由于使用非极性溶剂,难以溶解或分散在分散介质中作为上述固体电解质层形成用浆料的材料,因而上述固体电解质层形成用浆料材料的选择范围可被拓宽。

[0020] 在上述发明中,优选上述固体电解质层形成用浆料通过在上述混合步骤中进一步加入粘合剂来制备。可制得进一步实用的固体电解质层形成用浆料,使得使用所述固体电解质层形成用浆料可获得进一步均匀的固体电解质层。

[0021] 此外,本发明提供一种制备电极活性材料层的方法,其包括:通过混合电极活性材料、硫化物固体电解质材料和分散介质来制备电极活性材料层形成用浆料的混合步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;通过在基材上施加上述电极活性材料层形成用浆料来形成电极活性材料层形成用涂膜的涂布步骤;和通过干燥上述电极活性材料层形成用涂膜来

形成电极活性材料层的干燥步骤。

[0022] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可制得包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用电极活性材料层形成用浆料。由此,使用所述电极活性材料层形成用浆料可易于获得电极活性材料层。

[0023] 在上述发明中,上述电极活性材料层形成用浆料可通过在上述混合步骤中进一步加入非极性溶剂来制备。由于使用非极性溶剂,难以溶解或分散在分散介质中作为上述电极活性材料层形成用浆料的材料可被溶解或分散,因而上述电极活性材料层形成用浆料材料的选择范围可被拓宽。

[0024] 在上述发明中,优选上述电极活性材料层形成用浆料通过在上述混合步骤中进一步加入粘合剂来制备。可制得进一步实用的电极活性材料层形成用浆料,使得使用所述电极活性材料层形成用浆料可获得进一步均匀的电极活性材料层。

[0025] 本发明提供一种制备全固态电池的方法,所述全固态电池包括含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层和形成在上述阴极活性材料层和上述阳极活性材料层之间的固体电解质层,其特征在于,所述方法包括以下至少一个步骤:通过上述制备固体电解质层的方法中所示的工序来形成固体电解质层的固体电解质层形成步骤,和通过上述制备电极活性材料层的方法中所示的工序来形成电极活性材料层的电极活性材料层形成步骤。

[0026] 根据本发明,由于包括上述固体电解质层形成步骤和上述电极活性材料层形成步骤中的至少之一,因而可通过简单的方法均匀地形成构成全固态电池的层。由此,可以以高的生产效率制备全固态二次电池。

[0027] 本发明的有利效果

[0028] 本发明提供如下效果:提供包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质的分散介质的实用浆料。

附图说明

[0029] 图1为示出本发明的制备固体电解质层的方法的一个实例的流程图。

[0030] 图2为示出本发明的制备电极活性材料层的方法的一个实例的流程图。

[0031] 图3为示出通过本发明的制备全固态电池的方法制得的全固态电池的一个实例的示意性截面图。

[0032] 图4A和4B各自为示出了本发明的制备全固态电池的方法的一个实例的流程图。

具体实施方式

[0033] 下文将详细说明本发明的浆料、制备固体电解质层的方法和制备电极活性材料层的方法。

[0034] A. 浆料

[0035] 首先将说明本发明的浆料。本发明的浆料包含:硫化物固体电解质材料和分散介质,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的

碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

[0036] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可提供包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用浆料。由此,分散介质材料的选择范围可被拓宽。

[0037] 下文将针对各个构造说明本发明的浆料。

[0038] L分散介质

[0039] 首先将说明本发明中的分散介质。本发明中的分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

[0040] 伯胺和仲胺具有高反应性,以致与硫化物反应。另一方面,叔胺具有与三个烷基键合的氮原子,氮原子上未共用电子对周围的位阻大。因此,亲核性变弱并认为具有低反应性。因此,可使用叔胺作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质。作为本发明中使用的叔胺的实例,可提及三乙胺、三丙胺和三丁胺。

[0041] 由于醚的氧原子具有极低的反应性,因而认为将不与硫化物反应,并因此可用作硫化物固体电解质材料的分散介质。作为本发明中使用的醚的实例,可提及环戊基甲基醚、二丁基醚和茴香醚。

[0042] 由于硫醇不含具有高反应性的氧原子,因而认为将不与硫化物的硫反应,并因此可用作硫化物固体电解质材料的分散介质。作为本发明中使用的硫醇的实例,可提及乙硫醇、叔十二硫醇、正丁硫醇、叔丁硫醇、辛硫醇、1-己硫醇、1-丙硫醇和2-丙硫醇。

[0043] 具有键合在酯键的两侧上的小分子量的碳数为3或更少的官能团的酯将与硫化物反应。另一方面,具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团的酯以及与酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯认为由于位阻的原因而具有较低的反应性。因此,其可用作硫化物固体电解质材料的分散介质。相反,由于具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯具有给电子性质,因而认为羰基基团的电荷偏心性(eccentricity)被消除,从而降低了氧原子的反应性。因此,其可用作硫化物固体电解质材料的分散介质。作为本发明中使用的酯的实例,可提及丁酸丁酯和苯甲酸乙酯。

[0044] 如上所述,本发明中的分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。分散介质可为选自其中的至少一者或者可为它们的混合物。上述叔胺、醚、硫醇和酯对硫化物固体电解质材料具有低反应性,使得它们几乎不影响硫化物固体电解质材料。因此,通过使用上述分散介质的混合物,在干燥本发明的浆料时改变分散介质的干燥速度的情况下,选择范围可被拓宽。例如,就使用上述浆料的产品生产率而言,高的干燥速度是有利的。然而,如果干燥速度过高,则可能发生不利现象如粘合剂的迁移,因此可能需要慢的干燥操作。在本发明中,通过组合来自叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯的任何

一者的具有不同蒸汽压的材料,可控制分散介质的干燥速度以减少涂布操作过程中由干燥操作所产生的斑点等。此外,就与硫化物固体电解质材料的反应性而言,上述分散介质的含水量优选较低,特别是优选100ppm或更少。

[0045] 优选本发明中的分散介质具有分散效应(表面活性效应)。这里,分散效应是指使得液体中存在的颗粒的沉降速率比自下式(1)中示出的斯托克斯(Stokes)公式获得的沉降速率低的效应。在本发明中,通过使得上述分散介质中硫化物固体电解质材料的沉降速率较低,硫化物固体电解质材料的分散性质得以改善。在所述公式中,U:沉降速率,d:粒径, ρ_p :颗粒比重, ρ_f :液体比重, η :粘度,g:重力加速度。

[0046] [式1]

$$[0047] \quad U = \frac{d^2 g (\rho_p - \rho_f)}{18 \eta} \quad (1)$$

[0048] 此外,在硫化物固体电解质材料分散到分散介质中之前和之后,本发明中的分散介质不会急剧降低硫化物固体电解质材料的Li离子电导率。通常,其不会将分散到分散介质中之后的硫化物固体电解质材料的Li离子电导率降低到分散到分散介质中之前的硫化物固体电解质材料的Li离子电导率的1/10或更小。这里,分散到分散介质中之后的硫化物固体电解质材料的Li离子电导率通过测量样品的Li离子电导率获得,所述样品通过成型经由施加浆料并干燥成粒料所获得的粉末而制得。

[0049] 除上述分散介质外,本发明的浆料还可以包含常规的非极性溶剂如庚烷、二甲苯和甲苯。此外,在这种情况下,特别优选使用庚烷或甲苯。上述分散介质相对本发明的浆料中包含的全部溶剂的比率优选为0.1重量%或更高、更优选5重量%或更高、进一步优选10重量%或更高。本发明的浆料中包含的溶剂可仅为上述分散介质。此外,在本发明的浆料包含粘合剂并且粘合剂的溶解度相对于上述分散介质而言低的情况下,可组合使用上述非极性溶剂。在这种情况下,上述分散介质相对本发明的浆料中包含的全部溶剂的比率优选在0.1重量%至99.9重量%的范围内、更优选在5重量%至95重量%的范围内、还更优选在10重量%至90重量%的范围内。在本发明中,在组合使用分散介质与非极性溶剂的情况下,由于难以溶解或分散到分散介质中的浆料材料可用非极性溶剂进行溶解或分散,因而浆料材料选择范围可被拓宽。

[0050] 2. 硫化物固体电解质材料

[0051] 接下来,将说明本发明的硫化物固体电解质材料。本发明的硫化物固体电解质材料不受特别限制,只要其包含硫(S)并且具有离子传导性即可。这里,在本发明的浆料用于锂电池的情况下,作为上述硫化物固体电解质材料,可提及使用材料组合物制得的那些,所述材料组合物包含 Li_2S 和第13至15族元素的硫化物。

[0052] 作为上述第13至15族元素的实例,可提及B、Al、Si、Ge、P、As和Sb。此外,作为第13至15族元素的硫化物的实例,具体而言,可提及 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 和 Sb_2S_3 。在本发明中,特别地,使用包含 Li_2S 和第13至15族元素的硫化物的材料组合物制得的硫化物固体电解质材料优选为 Li_2S - P_2S_5 材料、 Li_2S - SiS_2 材料、 Li_2S - GeS_2 材料、或 Li_2S - Al_2S_3 材料,其更优选为 Li_2S - P_2S_5 材料,这是因为它们具有优异的Li离子传导性。 Li_2S - P_2S_5 材料为使用包含 Li_2S 和 P_2S_5 的材料组合物制得的硫化物固体电解质材料或者可为含有 Li_2S 和 P_2S_5

作为主要材料的硫化物固体电解质材料,并且其还可包含其它材料。

[0053] 优选上述材料组合物中包含的 Li_2S 几乎不具有杂质,这是因为由此可抑制副反应。作为合成 Li_2S 的方法,可提及例如日本专利公开官方公报第H07-330312号中公开的方法。此外,优选通过W02005/040039等中公开的方法精制 Li_2S 。而且,除 Li_2S 和第13至15族元素的硫化物外,上述材料组合物还可以包含选自 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 和 Li_3AlO_3 中的至少一种含氧-原酸锂(ortho-oxoacid lithium)。通过加入这类原-含氧酸锂,可获得进一步稳定的硫化物固体电解质材料。

[0054] 优选本发明中的硫化物固体电解质材料基本上不包含交联硫。由此,与上述分散介质的反应可被抑制并且离子电导率的下降可被抑制。由于交联硫具有高反应性,因而与上述分散介质的反应可导致硫化物固体电解质材料的劣化。这里,“交联硫”是指合成硫化物固体电解质材料时生成的-S-键的硫元素。表述“基本上不包含交联硫”表示硫化物固体电解质材料中包含的交联硫的比率低到不被与上述分散介质的反应所影响。在这种情况下,交联硫的比率例如优选为10摩尔%或更低,更优选5摩尔%或更低。

[0055] 此外,“基本上不包含交联硫”可通过测量拉曼光谱谱图来确认。例如,在硫化物固体电解质材料为 Li_2S - P_2S_5 材料的情况下,具有交联硫的 S_3P - S - PS_3 单元(P_2S_7 单元)的峰通常出现在 402cm^{-1} 处。因此,在本发明中,优选检测不到该峰。此外, PS_4^{3-} 单元的峰通常出现在 417cm^{-1} 处。在本发明中,优选 402cm^{-1} 处的强度 I_{402} 小于 417cm^{-1} 处的强度 I_{417} 。更具体而言,相对于强度 I_{417} ,强度 I_{402} 例如优选为70%或更小、更优选50%或更小、进一步优选35%或更小。此外,同样关于不同于 Li_2S - P_2S_5 材料的硫化物固体电解质材料,可通过指定包含交联硫的单元并测量该单元的峰来判断是否基本上不包含交联硫。除了使用拉曼光谱谱图的测量结果外,还可使用合成硫化物固体电解质材料时的材料组成比或是NMR测量结果来确认是否“基本上不包含交联硫”。

[0056] 此外,在上述硫化物固体电解质材料使用包含 Li_2S 的材料组合物来制备的情况下,优选上述硫化物固体电解质材料基本上不包含 Li_2S 。表述“基本上不包含 Li_2S ”是指基本上不包含源自起始材料的 Li_2S 。由于 Li_2S 同交联硫一样具有高反应性,因而优选不包含。是否“基本上不包含 Li_2S ”可通过X-射线衍射来确认。具体而言,在没有 Li_2S 的峰($2\theta=27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 、 53.1°)的情况下,可以判断基本上不包含 Li_2S 。在材料组合物中 Li_2S 比率过大的情况下,硫化物固体电解质材料往往包含 Li_2S 。相反,在材料组合物中 Li_2S 比率过小的情况下,硫化物固体电解质材料往往包含上述交联硫。

[0057] 此外,在上述硫化物固体电解质材料基本上不包含交联硫和 Li_2S 的情况下,通常,上述硫化物固体电解质材料具有原酸组成(ortho composition)或在其邻域中的组成。这里,原酸通常指通过水合同一氧化物获得的含氧酸中水合度最高的含氧酸。在本发明中,硫化物之中加入 Li_2S 最多的晶体组成被称为原酸组成。例如,在 Li_2S - P_2S_5 体系中, Li_3PS_4 对应于原酸组成。在 Li_2S - SiS_2 体系中, Li_4SiS_4 对应于原酸组成。在 Li_2S - GeS_2 体系中, Li_4GeS_4 对应于原酸组成。在 Li_2S - Al_2S_3 体系中, Li_3AlS_3 对应于原酸组成。

[0058] 此外,在 Li_2S - P_2S_5 体系硫化物固体电解质材料的情况下,为获得原酸组成,基于摩尔计, Li_2S 与 P_2S_5 的比率为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 。同样的比率适用于 Li_2S - Al_2S_3 体系硫化物固体电解质材料的情况。另一方面,在 Li_2S - SiS_2 体系硫化物固体电解质材料的情况下,为获得原酸组成,基于摩尔计, Li_2S 与 SiS_2 的比率为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.7:33.3$ 。同样的比率适用于 Li_2S -

GeS₂体系硫化物固体电解质材料的情况。

[0059] 在上述材料组合物包含Li₂S和P₂S₅的情况下,以摩尔当量计,Li₂S与P₂S₅的比率优选在Li₂S:P₂S₅=72:28至78:22的范围内、更优选在Li₂S:P₂S₅=73:27至77:23的范围内、进一步优选在Li₂S:P₂S₅=74:26至76:24的范围内。通过使Li₂S与P₂S₅的比率在能够获得原酸组成(Li₂S:P₂S₅=75:25)及其邻域的比率的范围内,可获得对上述分散介质具有低反应性的硫化物固体电解质材料。同样的比率适用于上述材料组合物包含Li₂S和Al₂S₃的情况。另一方面,在上述材料组合物包含Li₂S和SiS₂的情况下,以摩尔当量计,Li₂S与SiS₂的比率优选在Li₂S:SiS₂=63:37至70:30的范围内、更优选在Li₂S:SiS₂=64:36至69:31的范围内、进一步优选在Li₂S:SiS₂=65:35至68:32的范围内。通过使Li₂S与SiS₂的比率在能够获得原酸组成(Li₂S:SiS₂=66.7:33.3)及其邻域的比率范围内,可获得对上述分散介质具有低反应性的硫化物固体电解质材料。同样的比率适用于上述材料组合物包含Li₂S和GeS₂的情况。

[0060] 此外,优选本发明中的硫化物固体电解质材料包含LiI,这是因为可提供具有高Li离子电导率的硫化物固体电解质材料。此外,优选本发明中的硫化物固体电解质材料包含Li₂O,这是因为可提供硫化氢生成量小的硫化物固体电解质材料。

[0061] 本发明中的硫化物固体电解质材料可为硫化物玻璃或通过对硫化物玻璃施加热处理获得的硫化物玻璃陶瓷。硫化物玻璃可通过对上述材料组合物进行例如无定形工艺来获得。作为无定形工艺,可提及例如机械研磨工艺及熔融和快速冷却工艺。特别地,优选机械研磨工艺,因为使得能够在常温下进行加工,因而使得生产步骤可得以简化。机械研磨不受特别限制,只要其为混合材料组合物同时提供机械能的方法即可。例如,可提及球磨、涡轮磨、机械熔合和盘磨。特别地,优选球磨,尤其优选行星式球磨,这是因为可高效地获得期望的硫化物固体电解质材料。此外,优选设定机械研磨条件以获得期望的硫化物固体电解质材料。另一方面,可通过例如在高于结晶温度的温度下对硫化物玻璃施加热处理来获得硫化物玻璃陶瓷。即,通过对材料组合物施加无定形工艺并进一步施加热处理,可获得硫化物玻璃陶瓷。取决于热处理条件,有生成交联硫和Li₂S的可能或有生成稳定化相的可能,因此在本发明中,优选调节热处理温度和热处理时间以不引起它们的生成。

[0062] 作为硫化物固体电解质材料的形状,可提及例如粒状。特别地,优选球形和椭圆形。此外,在硫化物固体电解质材料为粒状的情况下,优选其平均粒径例如在0.1μm至50μm的范围内。此外,优选硫化物固体电解质材料具有高的Li离子电导率。常温下的Li离子电导率优选例如 1×10^{-4} S/cm或更高,更优选 1×10^{-3} S/cm或更高。

[0063] 本发明的浆料中硫化物固体电解质材料的含量例如优选在10重量%至70重量%的范围内,更优选在40重量%至60重量%的范围内。

[0064] 3. 浆料

[0065] 本发明的浆料至少包含上述分散介质和硫化物固体电解质材料。根据需要,其可包含其它材料。

[0066] 优选本发明的浆料还包含粘合剂。由于包含粘合剂,因而可使得浆料的粘度更高,以便可使得硫化物固体电解质材料在分散介质中的沉降速率更慢。因此,在通过施加上述浆料来形成全固态电池时,从涂布操作开始直至干燥操作结束,通过上述分散介质获得的硫化物固体电解质材料的分散状态可得以保持。通过干燥所施加的浆料,可提供具有均匀分散的硫化物固体电解质材料的层。因此,使用本发明的浆料形成的层可为具有进一步均

匀的膜厚度和均一性的层。此外,由于包含粘合剂,因而可为使用本发明的浆料形成的层提供灵活性。

[0067] 本发明中使用的粘合剂不受特别限制,只要其可溶解在用于浆料的溶剂中即可。在本发明中,例如,在用于浆料的溶剂仅由上述分散介质制成的情况下,使用可溶解于上述分散介质的粘合剂。此外,例如,用于浆料的溶剂为上述分散介质和非极性溶剂的溶剂混合物,则使用可溶解于上述溶剂混合物中的粘合剂。

[0068] 粘合剂不受特别限制。例如,可提及丙烯酸类粘合剂、含氟粘合剂如聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)、及橡胶粘合剂如丁二烯橡胶。此外,橡胶粘合剂不受特别限制,然而,可优选使用氢化丁二烯橡胶或具有引入至其末端的官能团的氢化丁二烯橡胶。

[0069] 在本发明中,在上述粘合剂中,优选使用具有引入至其末端的官能团的氢化丁二烯橡胶,这是因为通过具有所述官能团,可获得更高的粘附性能。

[0070] 上述粘合剂的重均分子量不受特别限制,然而,其优选在50,000至1,500,000的范围内、更优选在100,000至1,000,000的范围内、特别优选在100,000至800,000的范围内。通过具有在上述范围内的重均分子量,可提供进一步实用的浆料。

[0071] 上述粘合剂的重均分子量通过以聚苯乙烯为基准用凝胶渗透色谱法(GPC)转换测量获得。

[0072] 本发明的浆料中的粘合剂含量不受特别限制,然而,其优选在0.1重量%至10重量%的范围内、更优选在0.5重量%至5重量%的范围内、特别优选在0.7重量%至2.0重量%的范围内。在粘合剂含量低于上述范围的情况下,可能无法充分获得保持硫化物固体电解质材料的分散状态的效果。另一方面,在粘合剂含量超过上述范围的情况下,使用本发明的浆料获得的全固态电池的电池特性可降低。

[0073] 此外,本发明的浆料可包含电极活性材料和导电材料。由于包含电极活性材料和导电材料,因而可使用本发明的浆料来形成电极活性材料层。此外,本发明的浆料可包含不同于上述分散介质的分散介质以及分散剂。

[0074] 本发明的浆料可用在全固态电池的固体电解质层的制备中。此外,在本发明的浆料包含电极活性材料的情况下,其可用在电池的电极活性材料层的制备中。作为本发明的浆料的制备方法,可使用与一般浆料相同的制备方法。

[0075] B. 制备固体电解质层的方法

[0076] 接下来,将说明本发明的制备固体电解质层的方法。根据本发明的制备固体电解质层的方法包括:通过混合硫化物固体电解质材料与分散介质来制备固体电解质层形成用浆料的混合步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;通过在基材上施加上述固体电解质层形成用浆料来形成固体电解质层形成用涂膜的涂布步骤;和通过干燥上述固体电解质层形成用涂膜来形成固体电解质层的干燥步骤。

[0077] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可制得包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用固体电解质层形成用浆料。因此,使用

所述固体电解质层形成用浆料可易于获得固体电解质层。

[0078] 图1为示出本发明的制备固体电解质层的方法的一个实例的流程图。在图1中,首先,准备硫化物固体电解质材料和叔胺。然后,将它们混合以制备固体电解质层形成用浆料(混合步骤)。随后,通过向基材上施加该固体电解质层形成用浆料,形成固体电解质层形成用涂膜(涂布步骤)。此外,通过干燥该固体电解质层形成用涂膜,形成固体电解质层(干燥步骤)。

[0079] 下文将针对每一个步骤说明本发明的制备固体电解质层的方法。

[0080] 1. 混合步骤

[0081] 首先将说明本发明中的混合步骤。本发明中的混合步骤为通过混合硫化物固体电解质材料和分散介质来制备固体电解质层形成用浆料的步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。由于上述硫化物固体电解质材料和上述分散介质与上面“A. 浆料”中述及的那些相同,因而这里略去其说明。

[0082] 通过此步骤制备的固体电解质层形成用浆料至少包含上述硫化物固体电解质材料和上述分散介质,然而,根据需要,其还可包含其它材料如非极性溶剂和粘合剂。特别地,在此步骤中,优选在进一步加入粘合剂的同时制备固体电解质层形成用浆料。关于粘合剂,上面“A. 浆料”中述及的相同内容可适用。

[0083] 上述固体电解质层形成用浆料中的上述硫化物固体电解质材料的含量例如优选在10重量%至70重量%的范围内、更优选在40重量%至60重量%的范围内。此外,上述固体电解质层形成用浆料的其它方面与上面“A. 浆料”中述及的内容相同。

[0084] 此外,在上述固体电解质层形成用浆料中,如上所述,分散介质的干燥速度可通过组合来自以下中的任何一者的具有不同蒸汽压的材料来控制:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

[0085] 该步骤中的混合方法不受特别限制,只要可获得具有高分散性的浆料即可。例如,可采用常用的方法如溶解器、均匀混合器、捏合机、辊磨机、砂磨机、磨碎机、球磨机、振磨机、高速叶轮磨机、超声均质器和摇动器。

[0086] 2. 涂布步骤

[0087] 接下来,将说明本发明中的涂布步骤。本发明中的涂布步骤为向基材上施加上述固体电解质层形成用浆料来形成固体电解质层形成用涂膜的步骤。

[0088] 作为该步骤中使用的基材,可提及例如可剥离的那些如金属箔和基于氟的树脂片材以及电极活性材料层。在上述基材为电极活性材料层的情况下,其可直接施加到阳极活性材料层或阴极活性材料层上。此外,在此步骤中,施加固体电解质层形成用浆料的方法不受特别限制。例如,可采用常用的方法如刮刀法、模头涂布法、凹版涂布法、喷涂法、静电涂布法和棒涂法。此外,该步骤中待形成的固体电解质层形成用涂膜的膜厚度可根据固体电解质层的目标厚度适当地选择。

[0089] 3. 干燥步骤

[0090] 接下来,将说明本发明中的干燥步骤。本发明中的干燥步骤为干燥上述固体电

质层形成用涂膜以形成固体电解质层的步骤。

[0091] 在该步骤中,干燥固体电解质层形成用涂膜的方法不受特别限制,只要固体电解质层形成用涂膜不劣化即可。例如,可采用常用的方法如热风干燥、红外线干燥、减压干燥和感应加热干燥。此外,作为该步骤中的干燥气氛,可提及例如惰性气体气氛如Ar气气氛和氮气气氛、大气和真空。此外,该步骤中待形成的固体电解质层的厚度优选例如在0.1 μm 至1,000 μm 的范围内、特别优选在0.1 μm 至300 μm 的范围内。

[0092] 4. 其它步骤

[0093] 除了上述步骤外,本发明的制备固体电解质层的方法还可具有任选的步骤。作为这样的步骤,可提及例如压缩步骤。通过进行压缩步骤,可获得高密度固体电解质层,使得可通过离子电导率的改进和固体电解质层膜的薄化来实现容量增大。

[0094] C. 电极活性材料层的制备方法

[0095] 接下来,将说明本发明的制备电极活性材料层的方法。本发明的制备电极活性材料层的方法包括:通过混合电极活性材料、硫化物固体电解质材料和分散介质来制备电极活性材料层形成用浆料的混合步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯;通过在基材上施加上述电极活性材料层形成用浆料来形成电极活性材料层形成用涂膜的涂布步骤;和通过干燥上述电极活性材料层形成用涂膜来形成电极活性材料层的干燥步骤。

[0096] 根据本发明,由于使用包含选自以下中的至少一者的分散介质:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯,因而可制得包含极性溶剂作为用于硫化物固体电解质材料的分散介质的实用电极活性材料层形成用浆料。因此,使用所述电极活性材料层形成用浆料可易于获得电极活性材料层。

[0097] 图2为示出本发明的制备电极活性材料层的方法的一个实例的流程图。在图2中,首先,准备电极活性材料、硫化物固体电解质材料和叔胺。然后,将它们混合以制备电极活性材料层形成用浆料(混合步骤)。随后,通过向基材上施加该电极活性材料层形成用浆料,形成电极活性材料层形成用涂膜(涂布步骤)。此外,通过干燥该电极活性材料层形成用涂膜,形成电极活性材料层(干燥步骤)。

[0098] 下文将针对每一个步骤说明制备本发明的电极活性材料层的方法。

[0099] 1. 混合步骤

[0100] 首先,将说明本发明中的混合步骤。本发明中的混合步骤为通过混合电极活性材料、硫化物固体电解质材料和分散介质来制备电极活性材料层形成用浆料的步骤,所述分散介质包含选自以下中的至少一者:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。由于上述硫化物固体电解质材料和上述分散介质与上面“A. 浆料”中述及的那些相同,因而这里略去其说明。

[0101] 本发明中的电极活性材料随着待使用本发明所制备的电极活性材料层的电池的导电离子的种类而异。例如,在上述电极活性材料层用于锂二次电池的情况下,电极活性材料吸收和解吸锂离子。此外,本发明中使用的电极活性材料可为阴极活性材料或阳极活性

材料。

[0102] 作为本发明中使用的阴极活性材料的实例,可提及:岩盐层状型活性材料如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,尖晶石型活性材料如 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_4$,以及橄榄石型活性材料如 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 。此外,含硅氧化物如 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 可用作阴极活性材料。

[0103] 另一方面,作为本发明中使用的阳极活性材料,可提及例如金属活性材料和碳活性材料。作为金属活性材料,可提及例如In、Al、Si和Sn。另一方面,作为碳活性材料,可提及例如中间相碳微球(MCMB)、高取向石墨(HOPG)、硬碳和软碳。

[0104] 作为电极活性材料的形状,可提及例如粒状。特别地,优选球形或椭圆形。此外,在电极活性材料为粒状的情况下,优选其平均粒径例如在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的范围内。

[0105] 通过该步骤制得的电极活性材料层形成用浆料至少包含上述电极活性材料、上述硫化物固体电解质材料和上述分散介质,然而,根据需要,其还可包含其它材料如非极性溶剂、导电材料和粘合剂。通过加入导电材料,本发明所制备的电极活性材料层的导电性可得到改善。作为导电材料,可提及例如乙炔黑、科琴导电炭黑(Ketien black)和碳纤维。在此步骤中,特别地,优选在进一步加入粘合剂的同时制备电极活性材料层形成用浆料。关于粘合剂等,内容与上面“A.浆料”中述及的那些相同,因此这里略去其说明。

[0106] 基于重量计,上述电极活性材料层形成用浆料中包含的上述电极活性材料与上述固体电解质材料的比率优选在电极活性材料:固体电解质材料=1:9至9:1的范围内,更优选在电极活性材料:固体电解质材料=2:8至6:4的范围内。此外,上述电极活性材料层形成用浆料中的固体含量优选在10重量%至80重量%的范围内、更优选在40重量%至70重量%的范围内。这里,固体含量表示上述电极活性材料和上述固体电解质材料的总重量相对于上述电极活性材料层形成用浆料的重量的比率。此外,上述电极活性材料层形成用浆料的其它方面与上面“A.浆料”中述及的内容相同。

[0107] 此外,在上述电极活性材料层形成用浆料中,如上所述,分散介质的干燥速度可通过组合来自以下中的任何一者的具有不同蒸汽压的材料来控制:叔胺;醚;硫醇;具有与酯键的碳原子键合的碳数为3或更多的官能团以及与所述酯键的氧原子键合的碳数为4或更多的官能团的酯;和具有与酯键的碳原子键合的苯环的酯。

[0108] 由于该步骤中的混合方法与上述“B.制备固体电解质层的方法”中述及的内容相同,因而这里略去其说明。

[0109] 2.涂布步骤

[0110] 接下来将说明本发明中的涂布步骤。本发明中的涂布步骤为向基材上施加上述电极活性材料层形成用浆料来形成电极活性材料层形成用涂膜的步骤。

[0111] 作为该步骤中使用的基材,可提及例如可剥离的那些如基于氟的树脂片材以及集电体。此外,在通过本发明所制备的电极活性材料层用于全固态电池的情况下,也可使用固体电解质层作为基材。在此步骤中,由于施加电极活性材料层形成用浆料的方法与上述“B.制备固体电解质层的方法”中述及的内容相同,因而这里略去其说明。此外,该步骤中待形成的电极活性材料层形成用涂膜的膜厚度可根据电极活性材料层的目标厚度适当地选择。

[0112] 3.干燥步骤

[0113] 接下来,将说明本发明中的干燥步骤。本发明中的干燥步骤为干燥上述电极活性

材料层形成用涂布溶液以形成电极活性材料层的步骤。

[0114] 在此步骤中,由于干燥电极活性材料层形成用涂膜的方法以及干燥气氛与上述“B.制备固体电解质层的方法”中述及的内容相同,因而这里略去其说明。此外,该步骤中待形成的电极活性材料层的厚度优选例如在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 的范围内。

[0115] 4.其它步骤

[0116] 除了上述步骤外,本发明的制备电极活性材料层的方法还可具有任选的步骤。由于这些步骤与上述“B.制备固体电解质层的方法”中述及的内容相同,因而这里略去其说明。

[0117] D.制备全固态电池的方法

[0118] 本发明的制备包括含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层、和形成在上述阴极活性材料层和上述阳极活性材料层之间的固体电解质层的全固态电池的方法包括以下至少一个步骤:通过“B.制备固体电解质层的方法”中所示的工序来形成固体电解质层的固体电解质层形成步骤,和通过“C.制备电极活性材料层的方法”中所示的工序来形成电极活性材料层的电极活性材料层形成步骤。

[0119] 根据本发明,由于包括上述固体电解质层形成步骤和上述电极活性材料层形成步骤中的至少一个步骤,因而可通过简单的方法均匀地形成构成全固态电池的层。由此,可以以高的生产率制备全固态二次电池。

[0120] 图3为示出通过本发明的制备方法制得的全固态电池的一个实例的示意性截面图。图3中示出的全固态电池10包括含有阴极活性材料的阴极活性材料层1、含有阳极活性材料的阳极活性材料层2、以及形成在阴极活性材料层1和阳极活性材料层2之间的固体电解质层3。此外,其包含用于收集阴极活性材料层1的电流的阴极集电体4和用于收集阳极活性材料层2的电流的阳极集电体5。此外,全固态电池10密封在电池壳6中。

[0121] 图4A和4B各自为示出本发明的制备全固态电池的方法的一个实例的流程图。在图4A中,首先,形成阴极活性材料层(阴极活性材料层形成步骤)。然后,形成阳极活性材料层(阳极活性材料层形成步骤)。然后,形成固体电解质层(固体电解质层形成步骤)。本发明的特征在于,上述固体电解质层形成步骤或上述电极活性材料层形成步骤按“B.制备固体电解质层的方法”或“C.制备电极活性材料层的方法”中述及的工序进行。

[0122] 此外,通常,其包括使用上述步骤中获得的阴极活性材料层、阳极活性材料层和固体电解质层来组装全固态电池的组装步骤。

[0123] 此外,在本发明中,如图4B中所示,可在形成阳极活性材料层(阳极活性材料层形成步骤)并在阳极活性材料层上形成固体电解质层(固体电解质层形成步骤)后,使用上述阳极活性材料层和固体电解质层的层合体以及在阴极活性材料层形成步骤中另外形成的阴极活性材料层,在组装步骤中组装全固态电池。图4A、4B仅为本发明的制备全固态电池的方法的实例,因此不限于此。

[0124] 在本发明中,优选地包括上述固体电解质层形成步骤或电极活性材料层形成步骤中的任一个,然而,更优选两个步骤都具有。由此,可均匀地形成层并且所述层可优选粘附在界面处。

[0125] 由于固体电解质层形成步骤中的工序和待获得的固体电解质层在上述“B.制备固体电解质层的方法”中有说明,因而这里略去其说明。

[0126] 此外,由于电极活性材料层形成步骤中的工序和待获得的电极活性材料层在上述“C.制备电极活性材料层的方法”中有说明,因而这里略去其说明。

[0127] 在本发明的全固态二次电池的制备方法中,可任选地添加除上述步骤外的任选步骤。作为这样的步骤,可提及例如通过除了“B.制备固体电解质层的方法”或“C.制备电极活性材料层的方法”中述及的工序外的工序形成固体电解质层或电极活性材料层的步骤。具体而言,可提及通过对固体电解质层材料或电极活性材料层材料加压来形成粒料的步骤。

[0128] 此外,可提及组装全固态电池的组装步骤、将经组装的全固态电池密封在电池壳中的密封步骤等。对于本发明中使用的电池壳,可使用用于电池的常用电池壳。作为电池壳,可提及例如沉积Al的层合体片材和SUS电池壳。

[0129] 作为通过本发明的制备方法制得的全固态电池(电池)的种类,可提及例如锂电池、钠电池、镁电池和钙电池。特别地,优选锂电池。此外,本发明的电池可为一次电池或为二次电池,然而,其优选为二次电池,因为其可被反复地充电和放电,使得其可用作例如车辆安装型电池。此外,作为本发明的电池的形狀,可提及例如硬币型、层合体型、圆筒型和矩形型。

[0130] 本发明不限于上述实施方案。上述实施方案仅为实例,因此基本上具有与本发明的权利要求中所公开的技术思想相同的配置以获得相同的效果的任何那些均涵盖在本发明的技术范围内。

[0131] 实施例

[0132] 下文将参照实施例进一步特定地说明本发明。除非另有指出,否则操作在充满Ar气的手套箱中或在Ar气氛中进行。

[0133] 实施例1-1

[0134] (硫化物固体电解质材料的合成)

[0135] 使用硫化锂(Li_2S)和五硫化二磷(P_2S_5)作为起始材料。量取其粉末至具有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的摩尔比,从而在玛瑙研钵中混合。然后向45ml氧化锆罐中引入2g该混合物,引入4g脱水庚烷(含水量为30ppm或更少),此外引入氧化锆球($\phi=5.5\text{mm}$,53g),然后将罐完全密封。将该罐装配到行星式球磨机(p7^{TM} ,Fritsch Japan Co.,Ltd.所制造)上,以处理1小时、暂停15分钟的循环进行20次机械研磨操作,基板旋转频率为500rpm。此外,在加入6摩尔%的 Li_2O 后,在与如上所述相同的条件下进行机械研磨。其后,在设置于 100°C 的热板上干燥所得试样以移除庚烷,从而得到硫化物固体电解质材料(硫化物玻璃, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$)。

[0136] (浆料的制备)

[0137] 通过按硫化物固体电解质材料:三乙胺=40:60的重量比量取上述硫化物固体电解质材料和三乙胺并混合来获得浆料。

[0138] [实施例1-2至1-4]

[0139] 以与实施例1中相同的方式获得浆料,不同的是各自用环戊基甲醚、乙硫醇和叔十二烷基硫醇代替三乙胺。

[0140] [对比例1-1至1-3]

[0141] 进行与实施例1中相同的步骤,不同的是各自用乙酸、丙酮和环己酮代替三乙胺,然而,硫化物固体电解质材料溶解在每种分散介质中而未能获得浆料。

[0142] [对比例1-4、1-5]

[0143] 以与实施例1中相同的方式获得浆料,不同的是各自用庚烷和甲苯代替三乙胺。

[0144] [评价1]

[0145] (Li离子电导率测量)

[0146] 对于样品,通过交流电阻抗法测量Li离子电导率(常温),所述样品通过刮下向不锈钢或铝箔上施加并干燥实施例1-1至1-4及度比例1-4、1-5中获得的浆料所获得的粉末并将其成形为中11.28mm×0.5mm的圆筒形状来获得。对于测量,使用Solartron1260TM。测量条件包括10mV的施加电压和0.01MHz至1MHz的测量频带。其结果示于表1中。

[0147] [表1]

[0148]

	分散介质	示构式	官能团等	Li离子电导率	沸点	蒸汽压
实施例1-1	三乙胺	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	三乙胺	$4.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	90°C	7.80 kPa (25°C)
实施例1-2	环戊基甲醚	$\text{C}_5\text{H}_9\text{OCH}_3$	醚	$4.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	106°C	4.49 kPa (25°C)
实施例1-3	乙硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	硫醇	$2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	35°C	58.90 kPa (20°C)
实施例1-4	叔十二烷基硫醇	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	硫醇	$1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	251°C	0.013 kPa (24°C)
对比例1-1	乙酸	CH_3COOH	羧基	不可测	118°C	1.50 kPa (20°C)
对比例1-2	丙酮	CH_3COCH_3	酮	不可测	57°C	24 kPa (20°C)
对比例1-3	环己酮	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	酮	不可测	156°C	0.45 kPa (20°C)
对比例1-4	庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	链烷	$3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	98°C	4.6 kPa (20°C)
对比例1-5	甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	苯	$2.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	111°C	2.90 kPa (20°C)

[0149] 如表1中所示,确认自实施例1-1至1-4中获得的浆料制得的样品各具有 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 或更高的高Li离子电导率,这与使用常规非极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散

介质的对比例1-4、1-5的那些大致相同。因此,表明本发明的浆料为实用浆料,虽然其包含极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散介质。

[0150] [实施例1-5]

[0151] 以与实施例1-1中相同的方式获得浆料,不同的是硫化物固体电解质材料按如下合成。

[0152] (硫化物固体电解质材料的合成)

[0153] 使用硫化锂(Li_2S)、五硫化二磷(P_2S_5)和碘化锂(LiI)作为起始材料。在量取 Li_2S 和 P_2S_5 至具有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的摩尔比后,量取 LiI 至为30摩尔%,以便在玛瑙研钵中混合于一起。然后,向45ml氧化锆罐中引入1g该混合物,引入4g脱水庚烷(含水量为30ppm或更少),此外引入氧化锆球($\phi=5.5\text{mm}$,53g),然后将罐完全密封。将该罐装配到行星式球磨机(p7TM,Fritsch Japan Co.,Ltd.所制造)上,以处理1小时、暂停15分钟的循环进行40次机械研磨操作,基板旋转频率为500rpm。其后,在设置于100℃的热板上干燥所得试样以移除庚烷从而得到硫化物固体电解质材料(硫化物玻璃, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)。

[0154] [实施例1-6至1-11]

[0155] 以与实施例5中相同的方式获得浆料,不同的是使用三丁胺、环戊基甲醚、二丁基醚、茴香醚、丁酸正丁酯和苯甲酸乙酯代替三乙胺。

[0156] [对比例1-6、1-7]

[0157] 进行与实施例5中相同的步骤,不同的是各自用丁胺和乙酸丙酯代替三丁胺,然而,硫化物固体电解质材料溶解在每种分散介质中未能获得浆料。

[0158] [对比例1-8至1-11]

[0159] 以与实施例5中相同的方式获得浆料,不同的是各自用乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丁酸正乙酯和庚烷代替三丁胺。

[0160] [评价2]

[0161] (Li离子电导率测量)

[0162] 对于样品,通过交流电阻法测量Li离子电导率(常温),所述样品通过刮下向不锈钢或铝箔上施加并干燥实施例1-5至1-11以及对比例1-8、1-11中获得的浆料所获得的粉末并将其成形为中 $11.28\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 的圆筒形状来获得。对于测量,使用Solartron1260TM。测量条件包括10mV的施加电压和0.01MHz至1MHz的测量频带。其结果示于表2中。

[0163] [表2]

[0164]

	分散介质	示构式	官能团等	Li离子电导率	沸点	蒸汽压
实施例1-5	三乙胺	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	三乙胺	$1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$	90°C	7.80 kPa (25°C)
实施例1-6	三丁胺	$\text{BuN}(\text{Bu})\text{Bu}$	三乙胺	$9.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	217°C	12.50 kPa (25°C)
实施例1-7	环戊基甲醚	$\text{C}_5\text{H}_9\text{OCH}_3$	醚	$1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$	106°C	4.49 kPa (25°C)
实施例1-8	二丁基醚	Bu-O-Bu	醚	$1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$	142°C	0.64 kPa (20°C)
实施例1-9	茴香醚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$	醚	$1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$	155°C	1.3 kPa (42°C)
实施例1-10	正丁酸正丁酯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOBu}$	酯	$9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	164°C	0.24 kPa (25°C)
实施例1-11	苯甲酸乙酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}$	酯	$9.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	213°C	0.13 kPa (44°C)
对比例1-6	丁胺	Bu-NH_2	伯胺	不可测	77°C	10.90 kPa (20°C)
对比例1-7	乙酸丙酯	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	酯	不可测	102°C	5.30 kPa (28.8°C)
对比例1-8	乙酸异丙酯	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	酯	$2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$	89°C	5.30 kPa (17°C)
对比例1-9	乙酸丁酯	CH_3COOBu	酯	$9.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$	125°C	2.00 kPa (25°C)
对比例1-10	丁酸正乙酯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$	酯	$9.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$	120°C	0.24 kPa (25°C)
对比例1-11	庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	链烷	$1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$	98°C	4.6 kPa (20°C)

[0165] 如表2中所示,确认自实施例1-5至1-11中获得的浆料制得的样品各具有大约 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的高Li离子电导率,这与使用常规非极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散

介质的对比例1-11的Li离子电导率相当。因此,表明本发明的浆料为实用浆料,虽然其包含极性溶剂作为硫化物固体电解质材料的分散介质。另一方面,自对比例1-8至1-10中获得的浆料制得的样品各具有低的Li离子电导率。

[0166] [实施例2-1]

[0167] (硫化物固体电解质材料的合成)

[0168] 以与实施例1-5中相同的方式获得硫化物固体电解质材料。

[0169] (阴极的制备)

[0170] 通过以下工序制备浆料溶剂。首先,使用庚烷(Nakalai Tesque, Inc.所生产,脱水级)作为主溶剂、经受分子筛脱水过程的三正丁胺(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.所生产)作为辅溶剂。通过按82:18重量比共混上述主溶剂:辅溶剂,获得溶剂混合物。

[0171] 准备作为活性材料的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、作为粘合剂的向末端引入了胺基团的氢化丁二烯橡胶以及作为导电助剂的VGCF。调节固体组分使得活性材料与硫化物固体电解质材料的重量比为70:30,相对于100重量份的活性材料,粘合剂为1.5重量份,并且相对于100重量份的活性材料,VGCF为3.0重量份。通过共混溶剂混合物与固体组分使得具有63重量%的固体组分比率并用超声均质器(SMT Co., Ltd.所制造, UH-50TM)混合它们来获得阴极活性材料层形成用浆料。通过使用涂施器向具有施加了碳的箔的铝箔(Show Denko K.K.所制造, SDXTM)上施加并干燥阴极活性材料层形成用浆料来形成阴极活性材料层。通过冲裁(punch out)1cm²的上述铝箔和阴极活性材料层来获得阴极。

[0172] (阳极的制备)

[0173] 准备作为阳极活性材料的MF-6TM(Mitsubishi Chemical Corporation)、作为粘合剂的向末端引入了胺基团的氢化丁二烯橡胶。调节固体组分使得活性材料与硫化物固体电解质材料的重量比为58:42,并且相对于100重量份的活性材料,粘合剂为1.1重量份。通过共混固体组分与溶剂混合物(其与用于阴极的溶剂混合物相同)使得具有63重量%的固体组分比率并用超声均质器(SMT Co., Ltd.所制造, UH-50TM)混合它们来获得阳极活性材料层形成用浆料。通过使用涂施器向铜箔上施加并干燥阳极活性材料层形成用浆料来形成阳极活性材料层。通过冲裁1cm²的上述铜箔和阳极活性材料层来获得阳极。

[0174] (电池的制备)

[0175] 制备固体电解质层。通过在惰性气体中向100重量份的上述硫化物固体电解质材料中加入1重量份的氢化丁二烯橡胶、此外加入脱水庚烷使得具有35重量%的固体组分并用超声均质器(SMT Co., Ltd.所制造, UH-50TM)混合它们来获得固体电解质层形成用浆料。通过使用涂施器向铝箔上施加并干燥固体电解质层形成用浆料来获得固体电解质层。通过冲裁1cm²的铝箔和固体电解质层、剥离铝箔以叠加彼此相对且在其间布置有固体电解质层的阴极和阳极并加压4.3吨来获得电池。

[0176] [实施例2-2]

[0177] 以与实施例2-1中相同的方式制备阴极活性材料层、阳极活性材料层和电池,不同的是使用以下溶剂混合物作为形成阴极时使用的浆料溶剂。

[0178] 使用与实施例2-1中相同的溶剂混合物,不同的是,使用经分子筛脱水的正丁醚(Nakalai Tesque, Inc.所生产)作为辅溶剂。

[0179] [实施例2-3]

[0180] 通过以下工序制备浆料溶剂。使用庚烷(Nakalai Tesque, Inc. 所生产, 脱水级)作为主溶剂和经受分子筛脱水过程的正丁醚(Nakalai Tesque, Inc. 所生产)作为辅溶剂。通过按40:60重量比共混上述主溶剂:辅溶剂, 获得溶剂混合物。

[0181] 以与实施例2-1中相同的方式制备阴极活性材料层、阳极活性材料层和电池, 不同的是在形成阴极和阳极时使用上述溶剂混合物。

[0182] [实施例2-4]

[0183] 以与实施例2-1中相同的方式制备阴极活性材料层、阳极活性材料层和电池, 不同的是仅使用正丁醚作为浆料溶剂。

[0184] [实施例2-5]

[0185] 以与实施例2-1中相同的方式制备阴极活性材料层、阳极活性材料层和电池, 不同的是使用氢化丁二烯橡胶作为粘合剂。

[0186] [对比例2-1]

[0187] 以与实施例2-1中相同的方式制备阴极活性材料层、阳极活性材料层和电池, 不同的是仅使用庚烷作为浆料溶剂并且使用氢化丁二烯橡胶作为粘合剂。

[0188] [评价]

[0189] (电极活性材料层的表面状态的评价)

[0190] 通过以下方法, 评价电极活性材料层表面的状态。

[0191] 测量阴极活性材料层和阳极活性材料层的面内平均膜厚度。此外, 测量阴极活性材料层和阳极活性材料层的最大膜厚度和最小膜厚度。阴极活性材料层和阳极活性材料层的平均膜厚度、最大膜厚度和最小膜厚度为通过用恒压厚度测量装置(型号: PG-20TM, Teclock Corporation所制造)测量涂布膜的80cm×80cm范围中均分的5点×5点所获得的值。

[0192] 此外, 视觉观察是否存在斑点。结果在表3中示出。表3中的记号“○”表示阴极活性材料层和阳极活性材料层的最大膜厚度和最小膜厚度各自相对于平均膜厚度的偏差在±5%的范围内且生成的斑点为5个或更少, 而“×”表示上述膜厚度差异或斑点生成数在“○”的上述范围之外。

[0193] (充放电容量的测量)

[0194] 对实施例2-1至2-6以及对比例2-1中获得的电池测量充放电容量。具体而言, 在4.55V-3.0V电压范围内进行对于0.33C-CCCV(CV结束条件1/100C)的充放电测试, 初始CC放电容量值被视为充放电容量。结果在表3中示出。在表3中, 作为以对比例2-1的初始状态为100的相对值计算出实施例2-1至2-5的输出。结果在表3中示出。

[0195] (输出的测量)

[0196] 对实施例2-1至2-5以及对比例2-1中获得的电池测量输出。具体而言, 在SOC调节后进行3.6V恒定放电(20mW至100mW, 每次10mW)以对应于5秒的电功率作为输出。结果在表3中示出。在表3中, 作为以对比例2-1的初始状态为100的相对值计算出实施例2-1至2-5的输出。

[0197] [表3]

[0198]

	涂层表面状态	充放电容量	输出
--	--------	-------	----

实施例2-1	○	113	102
实施例2-2	○	113	114
实施例2-3	○	116	102
实施例2-4	○	116	106
实施例2-5	○	111	108
对比例2-1	×	100	100

[0199] 认为在实施例2-1至2-5中,固体组分的分散性因分散介质而改善,并且此外,通过加入粘合剂,上述固体组分的分散状态保持至每个层的形成步骤的结束,从而获得均匀的层。

[0200] 另一方面,根据仅使用庚烷作为溶剂的对比例2-1,认为固体组分在浆料中易于团聚,以致在每个层的形成步骤中产生固体组分的沉降等,从而未获得均匀的层。

[0201] 此外,认为上述层的状态差异也影响电池特性。

[0202] 附图标记列表

[0203] 1 阴极活性材料层

[0204] 2 阳极活性材料层

[0205] 3 固体电解质层

[0206] 10 全固态电池

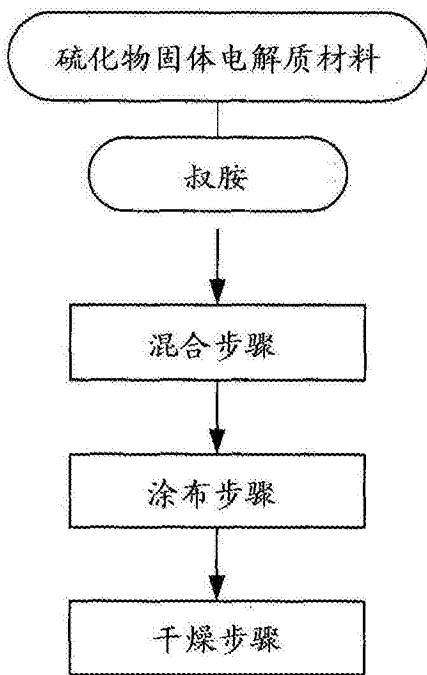


图1

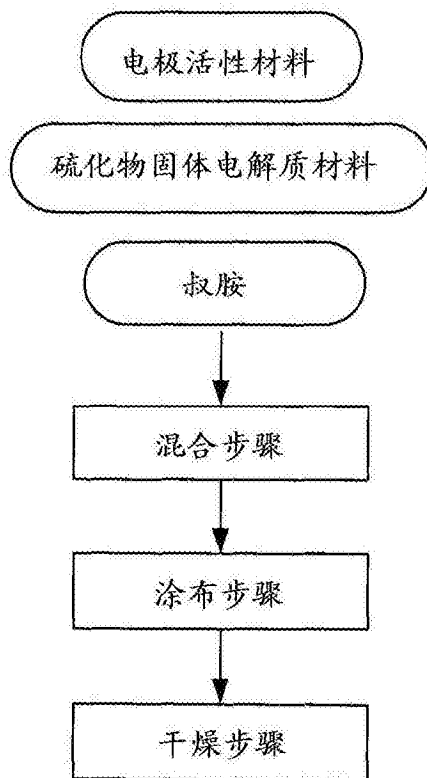


图2

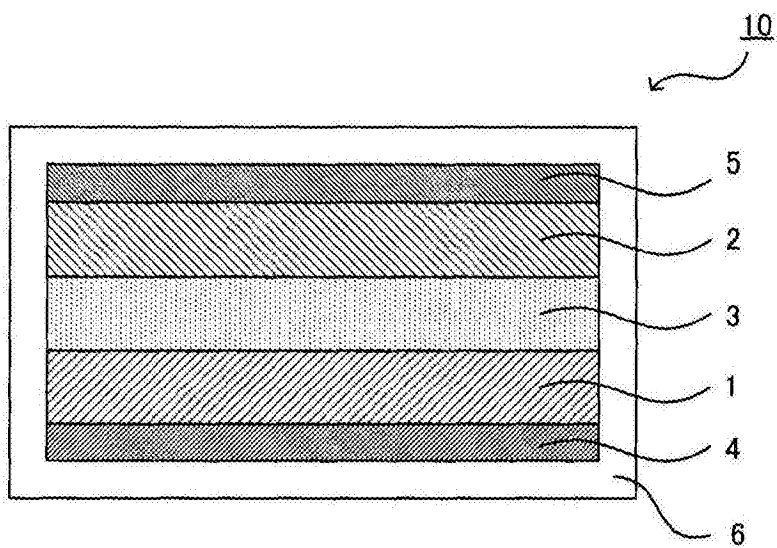


图3

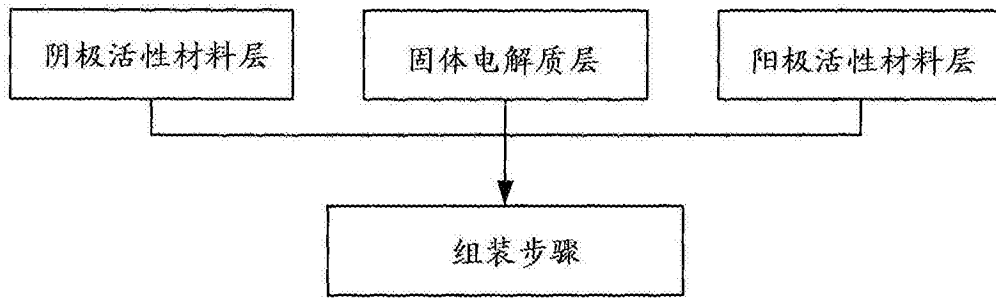


图4A

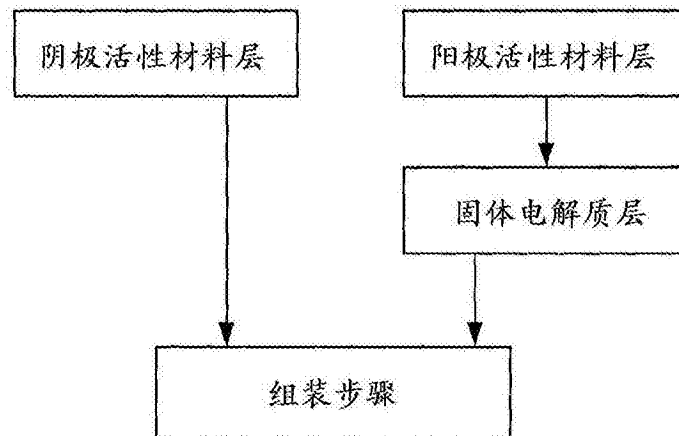


图4B