

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7492094号
(P7492094)

(45)発行日 令和6年5月28日(2024.5.28)

(24)登録日 令和6年5月20日(2024.5.20)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
請求項の数 7 (全22頁)		

(21)出願番号 特願2024-510441(P2024-510441)	(73)特許権者 000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町 1 番 1 号
(86)(22)出願日 令和5年11月2日(2023.11.2)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2023/039658	(74)代理人 110001494 前田・鈴木国際特許弁理士法人
審査請求日 令和6年2月20日(2024.2.20)	
(31)優先権主張番号 特願2022-185101(P2022-185101)	(72)発明者 石田 晴之 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内
(32)優先日 令和4年11月18日(2022.11.18)	審査官 川村 裕二
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
早期審査対象出願	
最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用材料、および全固体リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径が 0 . 5 ~ 5 . 0 μ m のシリコン結晶を含む全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる島状凸部が間隔をあけてパターン状に形成され、且つ、上記島状凸部間に形成される溝部の底面には、前記全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる接続層が、前記島状凸部と連続して形成された負極活物質層を、負極集電体上に有する、全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【請求項 2】

前記島状凸部の幅が 1 0 μ m ~ 1 0 0 μ m 、高さが 5 ~ 1 0 0 μ m の範囲にあり、前記島状凸部の間隔が前記島状凸部の幅に対して 1 0 ~ 5 0 % 、接続層の厚みが島状凸部の高さに対して 1 ~ 5 0 % の範囲で、且つ、 1 5 μ m を超えないようパターン形成されてなる負極活物質層を集電体上に有する請求項 1 に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【請求項 3】

島状凸部の形状が、円柱状、楕円柱状、多角柱状、円錐台状、楕円錐台状、多角錐台状、円錐状、楕円錐状、或いは多角錐状に、パターン形成されてなる負極活物質層を負極集電体上に有する請求項 1 に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【請求項 4】

全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物のシリコン結晶充填率が 3 5 ~ 5 5 容量 % である請求項 1 に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【請求項 5】

負極活物質層が、前記シリコン結晶 100 質量部に対し、5 質量部以下の電子伝導性付与剤を含む、請求項 1 に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【請求項 6】

正極と、負極と、固体電解質層とを有する全固体リチウムイオン二次電池であって、前記負極が、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料により構成されたことを特徴とする全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記固体電解質層が、前記溝部にも存在する請求項 6 に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用材料に関する。また本発明は該形成用材料から得られる負極を用いた全固体リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池（以下、「LiB」と略記することがある）は、二次電池の中でも高エネルギー密度を有するため、広く普及している。リチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）などの活物質を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な活物質を含む負極とがセパレーターを介して配置され、電解液として、エチレンカーボネートなどの有機溶媒に、 LiBF_4 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた非水電解液を満たして構成された、非水電解液系 LiB が良く知られている。非水電解液系 LiB の充放電は、二次電池中のリチウムイオンが非水電解液を介して正極 - 負極間を移動し、正極および負極の活物質にリチウムイオンが挿入・脱離することにより行われる。しかし、かかる非水電解液系 LiB は、電解液の漏洩の危険があり、安全性の点で改善が要望されている。

20

【0003】

電池の用途拡大に伴って、自動車用電池や据え置き型電池などの大型電池が注目されている。大型電池では、小型電池に比べて安全性の確保がさらに重要になっており、上記電解液を使用した電池に対して、電解液を無機系の固体電解質に代えることで、電解液を用いる LiB に比べて、大型化しても安全性を確保し易いとして、安全で高い信頼性を有する全固体リチウムイオン二次電池（全固体 LiB）が提案されている。

30

【0004】

また、LiB の負極活物質としては、従来カーボンが使用されていた。容量を増加する観点から負極活物質としてシリコンの利用が検討されている。シリコンは負極活物質としての理論容量密度が 4200 mAh/g （体積容量密度で 2370 mAh/cm^3 ）であり、カーボンと比較すると容量 / 重量の比で約 11 倍、容量 / 体積の比で約 3 倍も高く、二次電池の容量を飛躍的に増大することが期待されている。

【0005】

40

しかし、シリコンは充放電にともなう体積変化が約 400 % と非常に大きいために、充放電を繰り返す過程においてシリコンの微粉化および孤立化といった劣化が生じる。その結果、充放電効率およびサイクル寿命特性が乏しく、特に長期での使用が前提となる電動化車両用の大型電池では、シリコンを負極活物質とした LiB の実用化は困難とされている。

【0006】

特に、電解質溶液やイオン性液体などの液系イオン伝導体を用いた従来型のリチウムイオン電池において、負極活物質としてシリコンを用いた場合には以下の課題が存在する。
(1) 充放電時のシリコンの膨張・収縮により電極構造が崩壊し、電池性能が劣化する。
(2) 電池性能の劣化は、膨張・収縮によりシリコン粒子が微粉化するとともに、この微

50

粉粒子表面に液系イオン伝導体の分解生成物が付着することにより、負極活物質 - イオン伝導体界面におけるイオン伝導性が低下するとともに、電子伝導性のパスが切断されるために引き起こされている。

(3) 微粉化しても電子伝導性を保持するために、カーボンなどの電子伝導性付与剤を多量に添加する必要がある。しかし、カーボンも負極活物質として作用するため、カーボンとシリコンとの競合、カーボンによる不可逆容量の増大、および、リチウムの局在化等の弊害が生じる。

(4) 液系イオン伝導体の分解生成物が負極活物質であるシリコンとイオン伝導体との界面に付着するため、この界面における電気抵抗が高くなり、充放電時の電流密度を上げられず、電池性能の向上が困難である。さらに、この分解生成物の形成に電気化学容量が消費されるため、不可逆容量が増大し、負極活物質としての電気化学容量の減少が引き起こされる。

10

(5) このような現象が起こることで、シリコン微粒子が孤立化あるいは負極集電体からの脱落が生じ、次の充放電に関与できなくなる。この状態でさらに充放電を行うと、負極集電体との接触を保っているシリコン粒子へのリチウム挿入量が増加することになる。このため、該シリコン粒子の膨張収縮の変化がより大きくなり、さらに微細化が進行する。これを繰り返すことで充放電に関与するシリコン粒子が減少し、充放電容量が急激に低下する。すなわち、電極崩壊によりサイクル特性が劣化する。

【0007】

一方、固体電解質を用いた全固体電池におけるシリコン負極材料の課題は次のように考えられる。

20

(1) 充電の際、すなわち、シリコンへのリチウムの挿入反応が起こる際には、活物質の膨張が生じる。この時、固体電解質と活物質が稠密に充填されている電極層内にはこの体積変化を緩和する機構がないため、電極層の上に形成されている固体電解質層、さらには対極である正極層にも応力が生じ、これにより、固体電解質層の破壊、負極層—正極層の短絡などが生じ、電池としての機能が損なわれる。

(2) さらに放電時、すなわち、負極活物質からのリチウムの引抜き反応が起こる際には、活物質の体積収縮が生じる。この時、活物質表面と固体電解質との距離が離れるという現象が生じるため、活物質へのイオン伝導パスが切断される。さらには、負極集電体や電極層に電子伝導性付与剤として加えたカーボン系材料と活物質との接触も、活物質の収縮により解離する。このため、電子伝導性パスも切断される。このようなことが原因となり、シリコン粒子が電気化学反応系から外れるため、孤立化し、電気化学容量の急速な劣化が生じることになる。また、充電時の膨張における問題が生じなかった場合においても、放電時の活物質の収縮により、電池性能劣化が生じる。

30

【0008】

このため、シリコンを負極活物質としたリチウムイオン二次電池によれば、高い容量密度が期待されながらも、その実用化は困難であった。充放電時のシリコンの膨張収縮にともなう電極崩壊を抑制する観点から、種々の技術的提案がある。特許文献1(特開2003-109590号公報)では、シリコンにリン、ホウ素またはアルミニウムをドーピングすることで、体積変化を緩和した負極材が開示されている。特許文献2(特開2005-11699号公報)には、負極の密度と電池内の隙間の大きさを制御することで、負極の体積変化を吸収し、体積変化の影響を低減した電池構造が提案されている。しかし、これらの特許文献に記載されている二次電池は非水電解液を用いたものであり、上記したように安全性の観点からは好ましいものではない。

40

【0009】

また、特許文献3(特開2021-68706号公報)には、全固体LiBの負極材のひとつとしてシリコンを例示されているが、使用例はなく、したがって充放電の繰り返しによるシリコンの微細化、孤立化という課題の記載もなく、その解決方法を示唆するところはない。また、全固体とは記載されているが、イオン性液体を用いるものであり、厳密な意味での全固体電池ではなく、液が漏出する危険は払拭できていない。

50

【 0 0 1 0 】

シリコンの微細化による容量低下は非水電解液系 L i B および全固体 L i B の両者における課題であるが、その原因は異なっている。これに加え、全固体 L i B での容量低下は、固体電解質あるいは電子伝導性付与剤や負極集電体と、電極活物質であるシリコンとの接触不良が大きな要因である。このため、全固体電池作製プロセスにおいては比較的大きな成型圧を印加する工程がある。さらには、電池稼働時においても、接触通電を維持するために拘束圧と称する圧力がかけられる場合がある。これにより、全固体 L i B では、非水電解液系 L i B よりは、シリコンの微細化による容量低下は起こり難いとされている。

【 0 0 1 1 】

また、全固体 L i B において、一般的に負極活物質層は、電子伝導性を付与するための電子伝導性付与剤としてアセチレンブラック等の微細カーボン粒子や金属微粒子、及び / または、イオン伝導性付与剤として固体電解質などを混合して形成されている。拘束圧下において充放電を行うと、シリコンの膨張収縮の際に、シリコン粒子間の空隙や、粒子のクラックに固体電解質が嵌入し、シリコンの微細化が徐々に進み容量が低下する。また、電子伝導性付与剤およびイオン伝導性付与剤を多量に添加することで、負極におけるシリコンの相対的体積が減少し、容量向上の観点からは好ましいものではない。

【 0 0 1 2 】

非特許文献 1 では、平均粒子径が $0.8 \sim 3.9 \mu\text{m}$ のシリコン結晶粒子を負極活物質として用いた全固体 L i B が提案されている。特定の粒径のシリコン結晶を用いることで、負極活物質層に適度な空隙が生成し、この空隙により負極活物質の膨張、収縮による体積変化時の応力が緩和され、負極活物質の微細化が起こらず、孤立化も抑制されると推定されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 文献 】 特開 2 0 0 3 - 1 0 9 5 9 0 号公報

【 文献 】 特開 2 0 0 5 - 1 1 6 9 9 号公報

【 文献 】 特開 2 0 2 1 - 6 8 7 0 6 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 文献 】 町田 信也等(2022)「塗布型シリコン電極の作成と全固体電池用負極への応用」『粉体粉末冶金協会 2 0 2 2 年度秋季大会予稿集』2-60A

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

上記のように、安全性および容量向上の観点から、シリコンを負極活物質とした全固体 L i B を実現する要望は高いものの、従来提案された技術においては、多くの技術的課題が残存するものであった。すなわち、本発明は、負極活物質（シリコン）の微細化、孤立化がなく、サイクル特性がより良好な全固体リチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【 0 0 1 6 】

かかる課題を解決するため、本発明者は、前記非特許文献 1 の記載の技術に着目し、平均粒子径が $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ のシリコン結晶粒子を負極活物質として用いた全固体 L i B を製造し、その特性評価を試みた。その結果、サイクル特性の向上が認められたため、さらに検討を行い、負極活物質層の構造を精査した。上記特定粒径のシリコン結晶粒子を用いた負極活物質層を有する電池を組み立て、充放電を行うと、シリコン結晶粒子の一部または全部がアモルファス化するとともに、図 7 に S E M 画像を示すように、ブロック状に分割されると共に各ブロックにおいて緻密化することを確認した。上記ブロック化された負極活物質層は、緻密であり、負極集電体に密着するため、優れた電子伝導性を示す。また、各ブロックの間に隙間が生じ、この隙間によって、各ブロックの膨張、収縮による

10

20

30

40

50

体積変化時の応力が緩和され、負極活物質であるシリコンの微細化、孤立化が抑制されると考えられる。

【 0 0 1 7 】

しかし、充放電時に自発的に生成する各ブロックの大きさ、各ブロック間の隙間は均一ではない。このため、不均一な大きさのブロックの膨張、収縮による体積変化を、不均一な幅の隙間では完全には緩和できない可能性がある。つまり、大きなブロック同士が狭い隙間で隣接していると、充放電時にブロック同士が接触して崩壊し、微細化、孤立化を招くおそれがある。

【 0 0 1 8 】

また、前記ブロック間に形成される溝部は、負極集電体にまで達するものが多く存在するため、前記ブロックと負極集電体との界面に固体電解質が侵入し、隙間が生じ、シリコンの孤立化を助長する恐れもある。

このように、当該技術においては、得られる全固体 L i B 間に放電性能、耐久性などにおいて性能のバラツキが生じ、工業的な実施において問題となることが懸念される。

【 0 0 1 9 】

そこで、本発明者は、シリコンを負極活物質として用いた全固体 L i B を充放電した際に、自発的かつ不均一に生成するアモルファスシリコンブロックの大きさをできるだけ均一に制御し、且つ、ブロック間に形成される溝部において前記ブロックと負極集電体との間に隙間が生じ難くすることで、前記問題を解決できることを着想し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

かかる課題を解決するため、本発明は、以下の要旨を包含する。

(1) 平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ のシリコン結晶を含む全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる島状凸部が間隔をあけてパターン状に形成され、且つ、上記島状凸部間に形成される溝部の底面には、前記全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる接続層が、前記島状凸部と連続して形成された負極活物質層を、負極集電体上に有する、全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【 0 0 2 1 】

(2) 前記島状凸部の幅が $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、高さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記島状凸部の間隔が前記島状凸部の幅に対して $10 \sim 50\%$ 、接続層の厚みが島状凸部の高さに対して $1 \sim 50\%$ の範囲で、且つ、 $15 \mu\text{m}$ を超えないようパターン形成されてなる負極活物質層を集電体上に有する (1) に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【 0 0 2 2 】

(3) 島状凸部の形状が、円柱状、楕円柱状、多角柱状、円錐台状、楕円錐台状、多角錐台状、円錐状、楕円錐状、或いは多角錐状に、パターン形成されてなる負極活物質層を負極集電体上に有する (1) に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【 0 0 2 3 】

(4) シリコン結晶充填率が $35 \sim 55$ 容量%である (1) に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【 0 0 2 4 】

(5) 負極活物質層が、前記シリコン結晶 100 質量部に対し、 5 質量部以下の電子伝導性付与剤を含む、(1) に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料。

【 0 0 2 5 】

(6) 正極と、負極と、固体電解質層とを有する全固体リチウムイオン二次電池であって、前記負極が、(1) ~ (5) のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料により構成されたことを特徴とする全固体リチウムイオン二次電池。

【 0 0 2 6 】

(7) 前記固体電解質層が、前記溝部にも存在する (6) に記載の全固体リチウムイオン

10

20

30

40

50

二次電池。

【発明の効果】

【0027】

本発明では、全固体LiBの作成時に、負極活物質として平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ のシリコン結晶を用い、該負極活物質を含む負極形成用組成物からなる、島状凸部がパターン状に形成され、且つ、上記島状凸部間に形成される溝部の底面には、前記全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる層（以下、「接続層」と記載する）が、前記島状凸部と連続して形成されてなる負極活物質層を、負極集電体上に形成し、全固体LiB負極の前駆体である全固体LiB負極形成用材料を得ている。この全固体LiB負極形成用材料を用いて全固体リチウムイオン二次電池を組み立て、充放電を行うと、負極活物質であるシリコン結晶粒子の一部または全部がアモルファス化するとともに、緻密化する。同時に島状凸部の形状、大きさをほぼ維持しつつ、負極活物質が融合しブロック状の塊となる。このブロック状の塊は、全固体LiBの充放電時の体積変化率が少なく、サイクル特性が良好となる。また、上記各ブロックは負極集電体および固体電解質に密着しているため、電子伝導性付与剤やイオン伝導性付与剤を用いなくても、高い電子及びイオン伝導性が達成でき、充放電時の電流密度を高くできる。また上記緻密なブロック内では、大きなクラックの形成が抑制されるため、充放電時に固体電解質がシリコンブロック内に侵入する現象が起こり難く、シリコンの微細化、孤立化による容量低下を避けることができる。さらに、負極活物質層を予めパターン状に形成しておくことで、充放電後に形成されるアモルファスシリコンブロックの大きさが均一化し、また各ブロックの間隔も均一化できる。各ブロックの間の溝（隙間）には、固体電解質を存在させることができ、充放電時の体積膨張を吸収する機能を有し、繰り返し使用により問題となる、体積変化による負極の崩壊が起こり難くなる。また、前記島状凸部間に形成される溝部の底面に接続層を形成することにより、固体電解質がシリコンと負極集電体との界面に浸入する現象を効果的に防止し、シリコンの孤立化を防止でき、これにより、全固体LiBのサイクル特性をさらに向上することができる。

この結果、サイクル特性が良好となり、更に充放電時の電流密度が高い全固体リチウムイオン二次電池を、製品間の性能のバラツキが極めて少ない状態で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明に係る全固体LiB負極形成用材料の一態様を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る全固体LiB負極形成用材料の一態様を示す概略平面図である。

【図3】本発明に係る全固体LiB負極形成用材料の他の一態様を示す平面図である。

【図4】本発明に係る全固体LiB負極形成用材料の他の一態様を示す平面図である。

【図5】本発明に係る全固体LiB負極形成用材料の他の一態様を示す平面図である。

【図6】本発明に係る全固体LiBの充放電前の状態の一態様を示す概略断面図である。

【図7】全固体LiB負極活物質層を負極集電体全面に形成した全固体LiBにおいて、充放電後に活物質層がブロック化した状態を示すSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態を説明する。まず、全固体リチウムイオン二次電池用負極活物質粒子について説明し、ついで該粒子を含む、全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用組成物、さらにこれを用いて得られる全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用材料、全固体リチウムイオン二次電池用負極を含む、全固体リチウムイオン二次電池について説明する。

【0030】

本明細書において全固体電池とは、電解質として非水電解液やイオン液体などの液状物を含まない電池をいう。

【0031】

全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用材料とは、負極集電体上に全固体リチウム

10

20

30

40

50

イオン二次電池用負極形成用組成物を塗布、乾燥した直後の積層体であり、充放電前の負極活物質を有する。充放電を行うと、負極活物質であるシリコン結晶粒子がアモルファス化するとともに、ブロック状に融合し緻密化する。

【0032】

(全固体リチウムイオン二次電池用負極活物質粒子)

本発明で用いる全固体LiB用負極活物質粒子は、平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ のシリコン結晶からなる。この負極活物質を用いて電池を組み立て、充放電を行うと、シリコン結晶粒子の一部または全部がアモルファス化するとともに、融合、緻密化するため、シリコンの微細化、孤立化による容量低下が少ない負極が得られ、サイクル特性が向上する。

10

【0033】

シリコン結晶とは、多結晶、単結晶の両者を意味する。したがって、本発明の負極活物質粒子は、多結晶シリコン粒子であってもよく、単結晶シリコン粒子であってもよく、またこれらの混合物であってもよい。多結晶シリコン粒子は、いわゆるジューメンズ法により得られる多結晶シリコンロッドを破碎、分級して得てもよい。単結晶シリコン粒子は、いわゆるチョクラルスキー法により得られる単結晶シリコンを粉碎、分級して得てもよい。また、珪石の還元法により得られる金属シリコンを粉碎、分級して得てもよい。シリコン結晶は、X線回折により明確なピークを示す。

【0034】

シリコン結晶粒子の平均粒子径は、負極活物質層のブロック化および緻密化を促進する観点から、好ましくは $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 1.6 \mu\text{m}$ である。なお、平均粒子径は、レーザー散乱法による粒度分布測定結果における50%累積径(D_{50})を意味する。

20

【0035】

シリコン結晶粒子は、前記平均粒子径と共に、以下の特性を有するものが、負極活物質層のブロック化および緻密化を促進する観点からより好ましい。

粒子径の算術標準偏差と算術平均値の比(標準偏差/平均値)は、 0.53 を超えることが好ましく、更に好ましくは 0.55 を超え、特に好ましくは 0.57 を超えていてもよい。

【0036】

粒子の比表面積は、 $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、 $10 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ のものがより好ましい。比表面積は、定容法によるガス吸着測定により求められる。

30

【0037】

粒子形状は、粉碎によって得られる場合は不定形を成すが、球状などの他の形状も特に制限なく採用される。

シリコン粒子と後述するバインダ成分との密着性を向上させるために、シリコン粒子に表面処理を施してもよい。

【0038】

シリコン結晶の純度は特に限定はされないが、本発明においてはシリコン結晶の純度は、90質量%以上であることが好ましい。具体的には、酸素濃度は5.0質量%未満、窒素濃度は1.0質量%未満、ハロゲン元素濃度は0.1質量%未満のシリコンを用いることが好ましい。酸素、窒素、ハロゲン元素はLiと化合するため、不可逆容量となり、電池としての特性を低下させるため上記の範囲に制御することが好ましい。

40

【0039】

また、シリコン結晶として、表面の炭素濃度が $0.5 \sim 5.0$ 質量%、酸素濃度が $0.5 \sim 5.0$ 質量%のシリコンを用いてもよい。高純度のシリコンは導電性が低く、多くの場合、カーボンなどの電子伝導性付与剤を併用している。しかし、既に述べたように、電子伝導性付与剤の配合により負極活物質量は相対的に低下するため、好ましいことではない。そこで、高純度シリコンの表面に不純物としての炭素及び酸素を付着させることで、粒子表面の極性が向上し、粒子近傍で電子が容易に移動しうるため、電子伝導性付与剤の

50

代替が可能となることを見出した。

【0040】

このような表面炭素や、表面酸素は、バインダや分散媒に由来することが多いが、これらに限定されない。

【0041】

また、カーボンと同様に電子伝導性付与剤として作用する金属不純物をシリコンの表面に付着させてもよい。かかる金属としては、アルミニウムやジルコニウムが挙げられ、好ましくは表面アルミニウム濃度を0.1～1.0質量%、表面ジルコニウム濃度を0.1～1.0質量%とする。アルミニウムやジルコニウムは、シリコンの粉碎時に使用するアルミナやジルコニアに由来することが多いがこれらに限定されない。

10

【0042】

さらに、硫化物系固体電解質に対する化学的安定性が向上する可能性、あるいはリチウムの拡散性を向上させる可能性が考えられるため、本発明においては、ドーブされたシリコンを用いることができる。ドーブ剤としては、単結晶の原子半径がシリコンよりも大きな元素が好ましく用いられる。このような元素としてはP、Ge、Sn、Sbなどがあげられる。かかる元素をドーブしシリコンと合金化すると、純シリコンよりも原子間の距離が広がり、Liの挿入、脱離が円滑に行われると期待できる。

【0043】

(全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物)

上記負極活物質を、負極を構成する成分と混合し、負極形成用組成物とし、負極集電体上に負極活物質層を形成することで、負極が得られる。上記負極活物質を用いて電池を組み立て、充放電を行うと、シリコン結晶粒子の一部または全部がアモルファス化するとともに、ブロック状に融合すると共に各ブロックにおいて緻密化する。ブロック化された負極活物質層は、緻密であり、負極集電体に密着するため、優れた電子伝導性を示す。このため、本発明の負極活物質粒子を用いる場合には、電子伝導性付与剤の使用量を低減でき、また場合によっては省略することもできる。

20

【0044】

すなわち、全固体LiB負極形成用組成物は、上記した負極用活物質粒子を含み、電子伝導性付与剤の含有量が、負極活物質粒子100質量部に対し、5質量部以下であることが好ましい。本発明によれば、電子伝導性付与剤の割合が低減されるため、活物質粒子の相対量を増加でき、容量向上に寄与できる。全固体LiB負極形成用組成物における電子伝導性付与剤の含有量は好ましくは3質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは実質的に含まない。

30

【0045】

全固体LiB負極形成用組成物は、イオン伝導性を向上するため、イオン伝導性付与剤を含有することができる。かかるイオン伝導性付与剤としては、後述する固体電解質を用いることができる。イオン伝導性付与剤の配合量が多すぎると、活物質粒子の相対量が低下し、サイクル特性も低下するため、全固体LiB負極形成用組成物におけるイオン伝導性付与剤の含有量は好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは実質的に含まない。

40

【0046】

全固体LiB負極形成用組成物は、バインダ、可塑剤等を含むことができる。これらの成分は合計で、負極活物質粒子100質量部に対し、好ましくは20質量部以下であり、さらに好ましくは15質量部以下である。バインダや可塑剤の配合量が多すぎると、負極活物質層における活物質量が相対的に低下するため、電池容量を増加する上では好ましくない。

【0047】

バインダとしては、たとえば熱硬化性ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン等の熱硬化性樹脂；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピル

50

セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体またはポリビニルアルコール等の水溶性高分子；ポリプロピレンカーボネート等のポリカーボネート系樹脂；ポリフッ化ビニリデン等；スチレン－ブタジエン共重合体（いわゆるＳＢＲゴム系）やスチレン－プロピレン共重合体、スチレン－エチレン－プロピレン共重合体（いわゆるＳＥＳ系やＳＥＰＳ系）が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、全固体ＬｉＢ負極形成用組成物は、後述する全固体ＬｉＢ負極形成用組成物よりなる島状凸部を負極集電体上に形成する際、塗料化するための分散媒を含むことができる。分散媒としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、イミド類、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、複素環類などから適宜選択され、たとえば、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルアセテート、ノルマルプロピルアセテート、イソプロピルアセテート、ノルマルブチルアセテート、イソブチルアセテート、ヘキシルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキサン、ノナン、デカン、イソデカン、ドデカン、イソドデカン、ターペン、ナフテン系溶剤、イソパラフィン系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、芳香族系高沸点溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルベンチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、及びジヒドロターピネオールアセテート、ＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）、メトキシベンゼン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等を挙げる事ができる。これらは単独で用いて良いし、組み合わせて用いても良い。分散媒の使用量は、全固体ＬｉＢ負極形成用組成物を含むペーストの粘度が、負極活物質層の形成方法において最適な粘度となるように適宜決定すればよい。かかる分散媒は、全固体ＬｉＢ負極形成用組成物を含むペーストを塗工後、乾燥することで除去される。

【 0 0 4 9 】

（全固体リチウムイオン二次電池用負極形成用材料）

上記全固体ＬｉＢ負極形成用組成物からなる負極活物質層を負極集電体上に形成することで、全固体ＬｉＢ負極形成用材料が得られる。負極形成用材料は、電池を構成する部品のひとつであり、それ自体が負極として機能するが、ＬｉＢを組み立て、充放電を行うと、シリコン結晶がアモルファス化するため、充放電後の電池内の負極とは結晶構造が異なる。

【 0 0 5 0 】

上記負極活物質層中の活物質であるシリコンの充填率は、好ましくは３５～５５容量％の範囲、さらに好ましくは４０～５０容量％の範囲である。活物質の充填率が低く、負極活物質層中に空隙が存在するため、充放電に伴ってシリコン活物質へリチウムイオンが吸

10

20

30

40

50

蔵され、アモルファス化（リチウム - シリコン合金化）する際の体積膨張を緩和することが可能となる。上記活物質充填率は、前記シリコン粒子の粒子径あるいは粒度分布、バインダ等の添加量などにより調整することができる。なお、負極活物質層中の活物質充填率とは、負極の体積に対するシリコンの体積の割合を意味する。

【 0 0 5 1 】

負極集電体としては、一般に銅箔、ニッケル箔あるいはＳＵＳ箔が用いられるが、他の導電性金属箔を用いてもよい。負極集電体は、表面が防錆処理をされた電解銅であってもよい。負極集電体の厚さは、特に制限されないが、電池の小型化やハンドリング性などの観点から、通常 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 厚、ロール・トゥー・ロール製法を行う場合、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚 $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のものが用いられる。負極集電体の形状は、孔の開いていないシート状でもよいし、二次元状のメッシュ、三次元状の網状やパンチングメタルなど、孔の開いているシート状でもよい。負極集電体の表面は公知の表面処理が施されていてもよく、例えば、機械的表面加工、エッチング、化成処理、陽極酸化、ウォッシュプライマー、コロナ放電、グロー放電などの処理が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

シリコン結晶を含む負極活物質層は、充放電を行うと、負極活物質であるシリコン結晶粒子がアモルファス化するとともに、ブロック状に融合し緻密化する。しかし、負極活物質層のブロック化は、充放電時に自発的に発生するため、各ブロックの大きさ、形状や、各ブロック間の隙間が不均一になりやすい。各ブロックの大きさ、形状や、各ブロック間の隙間が不均一であると、充放電時の膨張、収縮により隣接するブロック同士が接触し、相互に圧縮する力が発生し、ブロックが割れることがある。この結果、負極活物質の微粒化、孤立化が起き、容量低下を招くことがある。また、ブロック間に形成される溝部は負極集電体に達するものが多く存在し、ブロックと負極集電体との界面への固体電解質の侵入により、隙間が発生し、ブロックの剥離が進行し、シリコンの孤立化が助長される。

【 0 0 5 3 】

本発明者らは、自発的に生成するブロックの大きさ、形状、間隔を制御する手段を鋭意検討したところ、充放電を行う前の全固体ＬｉＢ負極形成用材料の負極活物質層を予め島状凸部の形状とし、間隔をあけてパターン状に形成すること、また、かかる島状凸部間に形成される溝の底部を覆う接続層を形成することを着想した。

【 0 0 5 4 】

すなわち、図１に断面図、図２に平面図を示すように、本実施形態の全固体ＬｉＢ負極形成用材料１０は、負極集電体１上に、全固体ＬｉＢ負極形成用組成物からなる負極活物質層２を有し、負極活物質層２は、島状凸部１１が間隔をあけてパターン状に形成され、且つ、上記島状凸部間に形成される溝部１２の底面には、前記全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる接続層１３が、前記島状凸部と連続して形成された構造を有することを特徴としている。

【 0 0 5 5 】

前記島状凸部１１の形状は特に限定はされない。図１、２では島状凸部１１が四角錐台の場合を示しているが、円柱状（図３）、楕円柱状でもよく、三角柱、四角柱、五角柱、六角柱等の多角柱状でもよく、また、円錐台状、楕円錐台状でもよく、三角錐台、四角錐台、五角錐台、六角錐台（図４）等の多角錐台であってもよく、円錐状、楕円錐状、多角錐状であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。

島状凸部１１は、全固体ＬｉＢを構成した際、前記固体電解質により覆われていてもよく、また溝１２にも固体電解質が侵入していてもよい。

【 0 0 5 6 】

前記負極集電体上に形成される負極活物質層２の各部位の寸法を、図１を参照して説明すれば、島状凸部１１の幅（Ｗ）は、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、特に、 $15 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、更には、 $15 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。島状凸部１１の幅を上記範囲とすることにより、全固体ＬｉＢを構成後の充放電によっても、前記島状凸部の外形をほぼ維持した状態のブロックとなり、安定した性能を発揮することが可能となる。また、島状凸部

11の幅を上記範囲内で、前記全固体LiBの充放電によって自然に形成されるブロックの平均的な大きさ、具体的には、幅が15～25 μm 程度より大きく形成した場合は、島状凸部に由来するブロック内に亀裂が生じることがあるが、かかる亀裂は負極集電体にまで達するものではなく、また、負極活物質層を負極集電体の全面に形成した場合に比べて、ブロックをより均一に形成する効果は変わるものではない。

【0057】

尚、上記島状凸部のサイズは、その技術的思想より、島状凸部の面積でも表すことができ、100～10000 μm^2 、特に225～2500 μm^2 、更には225～900 μm^2 の範囲とすることが好ましい。面積による島状凸部の大きさの特定は、パターン化される形状が複雑な場合に特に有効である。

10

【0058】

また、島状凸部11の高さ(H)は、5～100 μm 、特に、10～80 μm 、更には、15～50 μm の範囲にあることが負極活物質としての性能を十分発揮するために好ましい。島状凸部11の高さ(H)は、集電体表面から島状凸部11の最高点までの距離をいう。更に、前記島状凸部11の間隔(P)は、前記島状凸部11の幅(W)に対して10～50%、特に、15～30%の範囲にあることが、全固体LiBを構成後の充放電において島状凸部間の膨張・収縮の影響を抑制することができ好ましい。更に、接続層13の厚み(t)は、島状凸部の高さより小さければよく、好ましくは、島状凸部の高さに対して1～50%、特に、10～30%の範囲で且つ、15 μm を超えないようにパターン形成されてなることが、全固体LiBを構成後の充放電によっても、かかる部分におけるブロック化が起こり難く、溝部12の底面への負極集電体の露出を確実に防止するために好ましい。

20

【0059】

島状凸部の幅(W)は、図1に示すように、島状凸部の立ち上がり部を起点として測定される長さをいう。また、上記長さは、四角形のように対向する辺が存在する場合は対向する辺間を、円形の場合は直径を、また、奇数の辺数を有する多角形は相当径をいう。島状凸部11の間隔(P)は、対向する島状凸部の立ち上がり部の間の距離をいう。接続層13の厚み(t)は、立ち上がり部の間に存在する負極活物質層の平均厚さをいう。

【0060】

なお、辺間の長さ、直径が測定場所によって異なる場合は、それぞれの測定値が前記範囲に入っていることが好ましい。島状凸部と接続層とがなだらかな曲線で接続している場合は、島状凸部の高さの50%を超える部分を立ち上がり部として島状凸部11の幅を測定すればよい。島状凸部の立ち上がり部の角度は、60～90°程度が、島状凸部当たりのシリコンの量を多く確保することができ、好適である。

30

【0061】

全固体LiB負極形成用組成物からなる負極活物質層を負極集電体上に形成するには、全固体LiB負極形成用組成物を溶媒によりペースト状とし、負極集電体上にパターンを形成後、溶媒を乾燥する方法が推奨される。塗布法は、後述の島状凸部をパターン化して形成できる方法であれば、特に限定はされない。たとえば、スクリーン印刷、3Dプリンター等が挙げられる。また、乾燥は使用した溶媒が十分に揮発する程度の温度で行えばよい。

40

【0062】

また、負極集電体の全面に全固体LiB負極形成用組成物を塗工後、乾燥、又は半乾燥の状態で、負極活物質層にメッシュ等の型材を押し付けることで、例えば、図5に示すようなメッシュパターン状の島状凸部11と溝部12とを形成する方法も挙げられる。この場合、メッシュの目の間隔で島状凸部の幅を、メッシュの太さで島状凸部の間隔を、また、押し付ける深さで島状凸部の深さと接続層の厚みを調整することができる。

【0063】

上記のように、負極集電体上に全固体LiB負極形成用組成物を所定パターンで形成した島状凸部11を有する全固体LiB負極形成用材料を用いてLiBを組み立て、充放電

50

を行うと、完全な制御は困難ではあるが、概ね島状凸部 11 の形状を保って、負極活物質層がアモルファス化するとともに緻密化する。そのため、島状凸部 11 に由来する各ブロックの大きさ、形状や、各ブロック間の溝部が均一化され、充放電による膨張、収縮が繰り返されても、隣接するブロック同士の接触を抑制できる。この結果、負極活物質の微粒化、孤立化が起き難くなり、容量低下を防止できる。しかも、接続層 13 の存在により、充放電後においても、負極集電体 1 が溝部 12 の底部に露出しない。負極集電体 1 が溝部 12 の底部に露出すると、露出部を介して固体電解質が負極集電体 1 とブロック間の界面に侵入し、隙間を生じることにより負極活物質が孤立化するが、本発明では接続部 13 を設けることでかかる孤立化を効果的に防止することができる。

【0064】

全固体 LiB 負極形成用材料は、負極集電体上 1 に上記負極活物質層 2 を有するが、負極活物質層上に、さらに固体電解質層が形成されていてもよい。固体電解質は特に限定はされないが、汎用されている硫化物系固体電解質および酸化物系固体電解質を例示できる。硫化物系固体電解質は、リチウムイオン伝導度が高い点から有利である。酸化物系固体電解質は、化学的に比較的安定であり、高電圧耐性の観点から有利である。固体電解質層に酸化物系固体電解質を用いる場合には、必要に応じて汎用のイオン伝導材を併用し、リチウムイオン伝導度を向上させてもよい。

【0065】

硫化物系固体電解質は、例えば、リチウム、リン、および硫黄を含有し、さらに、O、Al、B、Si、Ge、I などの元素を含有しても良い。具体的には、非晶質 Li_3PS_4 、非晶質 $40\text{LiI} \cdot 60\text{Li}_3\text{PS}_4$ (mol%)、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶などが用いられる。アルジロダイト系固体電解質を用いても良い。

【0066】

このような硫化物系固体電解質は、公知の方法により得ることができる。例えば、出発原料として硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化二リン (P_2S_5) を用意し、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で 50 : 50 ~ 80 : 20 程度の割合で混合し、これを熔融して急冷する方法や、これをメカニカルミリングする方法または、いわゆる湿式法であるサスペンション法、溶液法、ゾルゲル法などの公知の方法で作製することもできる。

【0067】

上記方法により得られる硫化物系固体電解質は、非晶質である。この非晶質の状態のまま利用することもできるが、これを加熱処理して結晶性の硫化物系固体電解質としてもよい。結晶化することで、リチウムイオン伝導度の向上が期待できる。

【0068】

酸化物系固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_{5+X}\text{La}_3(\text{Zr}_X, \text{A}_{2-X})\text{O}_{12}$ (式中、A は Sc, Ti, C, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn からなる群より選ばれた 1 種類以上の元素、X は 1 ~ 4、 $X \neq 2$)、 $\text{Li}_{1+X}\text{Al}_X\text{Ti}_{2-X}(\text{PO}_4)_3$ (X は 0 ~ 1)、 $\text{Li}_{3X}\text{La}_{2/3-X}\text{TiO}_3$ (X は 0 ~ 2/3) などが挙げられる。これらは、室温におけるイオン伝導度が高く、電気化学的安定性が高い。

【0069】

酸化物系固体電解質は、電気化学的安定性の観点から、シリカ (SiO_2) 粒子、 γ -アルミナ (Al_2O_3) 粒子、セリア (CeO_2) 粒子、ジルコニア (ZrO_2) 粒子等の絶縁性粒子を追加してもよい。また、他の公知の金属酸化物粒子を用いてもよい。

【0070】

上記固体電解質は、ヤング率 (25) が好ましくは 10 ~ 70 GPa、さらに好ましくは 15 ~ 30 GPa であるものが、負極活物質がブロック状に緻密化した際に、各ブロック間に生じる隙間に固体電解質が嵌入し易く、イオン伝導性をより高く維持することができるために好ましい。ヤング率 (25) が 10 ~ 70 GPa の固体電解質としては、非晶質 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_X\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (X = I, Br, Cl) 系ガラス、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ に代表される LGPS 結晶系固体電解質、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = I, Br, Cl) に代表されるアルジロダイト系結晶な

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

【0071】

固体電解質層の膜厚は、 $500\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。膜厚が 500 nm 以上であれば、欠けや割れが発生することなく、性能が安定した固体電池を作製できる。膜厚が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、十分に低抵抗な固体電池を作製できる。

【0072】

上記の全固体LiB負極形成用材料を用いて電池を組み立て、充放電を行うと、前記したように、負極活物質であるシリコン結晶粒子の一部または全部がアモルファス化するとともに、島状凸部によるパターンをほぼ維持した状態でブロック状に緻密化し、上記した本発明の独特の効果を発現する。

10

【0073】

一般に、負極活物質としてシリコンを使用する場合、全固体LiBの充電量の理論最大値はおおよそ 3600 mAh g^{-1} 程度であるが、実用的な充放電の使用範囲は、約 $1000 \sim 3000\text{ mAh g}^{-1}$ の範囲である。即ち、本発明にかかる全固体LiBが長期間安定してサイクル特性が良好な電池性能を発揮するのは、充放電により生成するブロックが、島状凸部11により均一に制御され、また、接続層13との作用により、負極集電体1に達する溝部が形成され難いこと、更には、前記生成したブロックの体積変化が小さいことも起因するものと推定している。

尚、後述の実施例で構成するハーフセルにおいて、上記範囲は、金属リチウム極などの対極に対して、 $+0.02\text{ V} \sim +1.0\text{ V}$ の電位の状態に対応する。

20

【0074】

また、負極活物質層として、本発明の特徴であるパターン形成せずにシリコンを使用する場合、電流密度の増加に伴って充放電容量の低下が生じるため、実用的には全固体LiBの充放電時の電流密度は、 $0.1 \sim 0.4\text{ mA / cm}^2$ の範囲で使用される。これに対して、本発明においては、電流密度を 0.6 mA / cm^2 以上に増加させても顕著な容量低下を示さず良好なサイクル特性を維持した。即ち、本発明にかかる全固体LiBが極めて長期間安定してサイクル特性が良好な電池性能を発揮するのは、使用時において前記島状凸部に基づくブロックの体積変化が小さく、固体電解質との界面が安定し、また、接続層13が充放電後においても存在することにより、負極集電体1とブロックとの間への固体電解質の侵入を防止することもその一因として考えられる。

30

【0075】

しかも、島状凸部がパターン化して形成されていることにより、充放電後の前記ブロックもかかるパターンに従って形成されるため、全固体LiB製品間の性能のバラツキが極めて小さいというメリットも有する。

【0076】

(全固体リチウムイオン二次電池)

本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、図6に示すように、正極集電体5、正極活物質層4と、負極活物質層2、負極集電体1と、固体電解質層3とを有し、負極が全固体LiB負極形成用材料を用いて形成されている。全固体LiB負極形成用材料を用いてLiBを組み立て、充放電を行うと、全固体LiB負極形成用材料に含まれるシリコン結晶の一部または全部がアモルファス化する。また、充放電の結果として、シリコンの一部または全部がリチウムとの合金を構成する。すなわち、LiBを組み立て充放電した後は、負極活物質層の結晶構造は、組み立てる前のシリコン結晶とは異なり、一部または全部がアモルファスシリコンにより構成される。本明細書では、充放電後の負極活物質を単に「アモルファスシリコン」と記載することがあるが、該アモルファスシリコンにはシリコン結晶が含まれていてもよく、またリチウムと合金化していてもよい。

40

【0077】

電池を充電する事により、負極層中のシリコン粒子がリチウムを吸蔵する事で体積膨張するためであるが、この際にシリコン粒子同士は融合し、アモルファス化する。シリコン

50

粒子間に存在する微小な空隙は押し出され、溝部によって隔離された島状凸部単位で緻密なブロック（島状凸部の大きさによっては内部に負極集電体まで達しない溝が生成）が形成され、これにより、充電によるシリコン粒子自体の膨張率が300%程度であっても負極層自体の厚み増加は1.5倍程度に抑制される。

【0078】

放電時にはリチウム放出によってシリコンは元の体積に戻ろうとするが、上記ブロックの周りの空隙にシリコンブロックよりも相対的に柔らかい固体電解質が引き込まれ、負極層自体の厚みの減少は殆ど生じない。

【0079】

固体電解質層3は、前記固体電解質からなる。

10

本発明の全固体LiBにおいて、負極以外の構成は、公知の全固体LiBと同様の構成を採用することができ、特に限定はされない。正極は、正極活物質層4及び正極集電体5からなり、公知の正極活物質、集電体を用いればよい。

【実施例】

【0080】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0081】

（シリコンの平均粒子径）

シリコンの平均粒子径・標準偏差等は、LA-950S2（堀場製作所製）を使用し、レーザー回折/散乱光強度から求めた。

20

【0082】

（シリコンの比表面積）

シリコン粒子の比表面積は、BELSORP-minix（MicrotracBEL社製）を使用し、定容法によるガス吸着測定により求めた。

【0083】

（充放電試験前の負極層の活物質充填率）

（1）SEM画像からシリコン塗布膜の膜厚を求め、単位面積当たりの塗布膜体積 V_0 を算出した。

（2）負極層全体の重量から求められる塗布膜中の単位面積当たりのシリコン重量をシリコン結晶の密度で除する事によりシリコン結晶自体の体積 V_1 を算出した。

30

（3）塗布膜の活物質充填率は $V_1 / V_0 \times 100 (\%)$ として算出した。

【0084】

（充放電サイクル試験）

充放電試験は、BTS-2004H（Nagano社製）を使用し、電流密度： 0.1 mA cm^{-2} とした定電流密度試験を行った。測定温度：25℃として、初回の充電量のみ 3000 mAh g^{-1} とするが、初回の放電量は 2000 mAh g^{-1} とした。また、2回目以降は初回放電後の状態を 0 mAh g^{-1} として、そこからの充電量を 2000 mAh g^{-1} 、放電量は 2000 mAh g^{-1} とすることにより実施した。前記 2000 mAh g^{-1} の充放電を繰り返して行った。

40

【0085】

充放電サイクル試験の評価結果を、前記サイクル試験において、設定容量である 2000 mAh g^{-1} に対して放電容量が90%以上の維持率で達成できたサイクル回数として示した。

但し、初回充電容量が 3000 mAh g^{-1} 未到達で試験を終了したものは、「NG」と示した。

【0086】

（電池材料）

下記材料を用いて半電池（ハーフセル）を組み立て、負極の構造、特性を評価した。

対極

50

リチウム (L i) 箔：膜厚 0 . 1 m m (本城金属株式会社製)
インジウム (I n) 箔：膜厚 0 . 1 2 7 m m (アルドリッチ社製)
負極
負極集電体：C F - T 7 F - 3 5 (福田金属箔粉工業株式会社製)
負極活物質層：シリコン結晶粒子 9 0 部と熱硬化性ポリイミド樹脂 1 0 部との混合物を用いた。熱硬化性ポリイミド樹脂は株式会社アイ・エス・テイ社製 D r e a m B o n d (商品名) を用いた。
固体電解質：a - 4 0 L i I ・ 6 0 L i ₃ P S ₃ (メカニカルミリング法により作製)
シリコン結晶粒子として、株式会社トクヤマ製多結晶シリコンを原料に用い、遊星ミルにより粉碎し、下記の粒子をそれぞれ調製して使用した。
【 0 0 8 7 】
【 表 1 】

10

番号	平均粒子径 (μ m)	標準偏差／ 平均粒子径	比表面積 (m ² ／ g)
T-01	0.4	0.78	130
T-02	0.8	0.68	18
T-03	1.0	0.58	13
T-04	1.6	0.56	12
T-05	2.2	0.50	7
T-06	3.9	0.35	4
T-07	8.5	0.30	2

20

【 0 0 8 8 】
(放電後のシリコンブロックの外形評価)
放電後の負極活物質層に存在するシリコンブロックの評価は、前記サイクル特性の評価において、同様の半電池 (ハーフセル) を複数個準備し、充放電サイクル試験 1 回目及び 2 0 0 回目が終了した、放電後のセルについて、負極集電体を含む負極面に対し垂直方向に切断した。この際、切断箇所は、負極面の任意の点を直交するように 2 回実施した。各切断後の断面についてクロスセクションポリッシャー装置を使用してイオンミリング処理 (C P 処理) した後、S E M (走査型顕微鏡) により撮影するとともに、E D S (エネルギー分散型 X 線分光法) により元素分析を行った。
【 0 0 8 9 】
S E M 画像中に存在するシリコン層について、ブロックの幅、高さ (H) を 1 0 点以上測定し、それぞれの平均長さを求めた。

30

【 0 0 9 0 】
シリコンブロック中に存在するシリコンの元素の緻密度は、画像解析により求めた。画像解析ソフト「A 像くん」(商品名、旭化成エンジニアリング株式会社製) を使用し、S E M - E D S 画像におけるシリコンブロック内を解析した。画像を濃淡 2 5 6 階調に分割し、濃度 1 6 0 階調を二値化の閾値に決定し、閾値より暗い部分をシリコンと判定した。シリコンブロック内のシリコン元素の面積割合が 9 0 % 未満、またはシリコンの粒度分布において 5 μ m 未満の粒子の面積比率が 2 0 % 以上の場合を「孤立化」と判別した。
【 0 0 9 1 】
(例 1 ~ 7) 比較例
(負極の製造)
上記の多結晶シリコン粒子 3 6 0 m g と、ポリイミド溶液 (2 7 . 2 w t % の N M P 溶液) を固形分 4 0 m g となる量で混合し、さらに N M P (N - メチルピロリドン) を加え

40

50

、全固体 L i B 負極形成用組成物を得た。該組成物を 2 時間攪拌（自転 1 0 5 6 r p m、公転 1 6 0 0 r p m）し、6 分脱泡（自転 2 9 0 r p m、公転 1 3 6 0 r p m）した。

【 0 0 9 2 】

得られた塗布液を、負極集電体上にドクターブレードを用いて集電体全面にフラット塗工した（送り速度 1 . 9 m m / 秒、ブレードのギャップ 1 2 . 5 μ m）。室温で半日以上乾燥後、真空下でヒーター加熱（ 2 5 0 、 3 0 分）し、ポリイミドを硬化して負極形成用材料を得た。活物質層の厚みは 1 4 ~ 2 1 μ m の範囲であった。

【 0 0 9 3 】

（半電池製造）

負極形成用材料のシートを 9 m m 中に打ち抜いたものを絶縁性のダイに入れ、負極シートの上から固体電解質粒子 6 5 m g を装填し、成型圧： 5 6 0 M P a で一軸プレスを行った。プレス後の固体電解質層の厚みは、 3 0 0 ~ 4 0 0 μ m であった。上部のパンチを一旦外したのち、 6 m m 中に打ち抜いた I n と L i の金属箔を I n / L i / I n の順に重ねた対極を、固体電解質層の上側に載せ、 5 0 M P a 程度の圧力で再度一軸プレスすることにより、全固体型ハーフセル（半電池）を作製した。上記ハーフセルの組立は、全て酸素、窒素、水分等による影響を排除するため、外気を遮断したグローブボックス内アルゴン雰囲気下で実施した。得られたハーフセルについて上記の電池評価を行った。充放電サイクル試験 1 回目の結果を表 2 に、充放電サイクル試験後の結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 4 】

上記フラット塗工された負極層を形成した場合の充放電後の負極活物質層の断面について、S E M 画像を図 7 に示す。図 7 に示すように、充放電後の負極活物質層において、不規則な溝がブロック間に形成され、また、表にそれぞれの寸法を示すが、平均値と最大値の値より、不規則な形状のブロックに分割されていることがわかる。また、上記溝は、集電体にまで達していることが確認された。

【 0 0 9 5 】

【表 2】

例	使用シリコン粒子	シリコン平均粒子径	負極層中の活物質充填率	充放電サイクル 1 回後のシリコン負極層の評価		
		(μ m)	(%)	ブロック形成の有無	ブロックの幅 平均/最大 (μ m)	ブロックの高さ 平均/最大 (μ m)
1	T-01	0.4	80	シリコンは孤立化、ブロック化しない		
2	T-02	0.8	50	有	20/50	20/35
3	T-03	1.0	40	有	18/50	22/32
4	T-04	1.6	42	有	20/48	23/30
5	T-05	2.2	38	有	18/45	18/30
6	T-06	3.9	36	有	15/45	20/33
7	T-07	8.5	30	シリコンの接合は見られるがクラック観察		

1) 集電体に達する溝が形成されているため、集電体上の間隔を測定した。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

例	使用 シリコン 粒子	シリコン 平均粒子径	充放電サイクル試験後の シリコン負極層の状態評価		充放電 サイクル 試験結果
		(μm)	負極層中の ブロック形態	集電体まで到達 した溝の数 (個/ $100\mu\text{m}$)	
1	T-01	0.4	—	—	NG
2	T-02	0.8	シリコン負極層が 集電体から剥離	4	100
3	T-03	1.0	シリコン負極層が 集電体から剥離	3	180
4	T-04	1.6	シリコン負極層が 集電体から剥離	4	170
5	T-05	2.2	シリコン負極層が 集電体から剥離	3	130
6	T-06	3.9	シリコン負極層が 集電体から剥離	3	110
7	T-07	8.5	ブロック内部で シリコンは孤立化	—	50

【0097】

(例8～14) 実施例

例1～7において、負極活物質層を室温で乾燥後、活物質層を80 に加熱し、正方形のパターンを有するNiメッシュを30分押し付けて四角柱状の島状凸部を有する負極形成用材料を得た。メッシュパターンは、一辺が55 μm の正方形とした。活物質層には島状凸部の幅約55 μm 、高さ約25 μm 、島状凸部相互の間隔約25 μm 、接続層の厚み約5 μm のパターンが転写された。

【0098】

上記負極形成用材料を用い、例1～7と同様にして評価用ハーフセルを得た。得られた電池について各種評価を行った。結果を表4に示す。

尚、例9～13において、充放電サイクル試験後(200サイクル)のシリコン負極層において、島状凸部に相当する各ブロックおよび接続層は、集電体に達しない程度の浅いクラックにより、更に小さいブロックに細分化されていた。

【0099】

【表 4】

例	使用 シリコン 粒子	シリコン 平均 粒子径	負極層中 の活物質 充填率	充放電サイクル試験後(200サイクル) のシリコン負極層の状態評価		充放電 サイクル 試験結果
		(μm)	(%)	ブロックの幅 平均/最大 (μm)	ブロックの高さ 平均/最大 (μm)	
8	T-01	0.4	75	シリコンは孤立化し、ブロック化しない		NG
9	T-02	0.8	52	25/35	35/38	200<
10	T-03	1.0	43	28/35	33/38	200<
11	T-04	1.6	41	25/28	36/40	200<
12	T-05	2.2	38	35/40	35/38	200<
13	T-06	3.9	35	25/35	35/40	200<
14	T-07	8.5	30	シリコンの接合は見られるがクラック観察		55

※ 例8、14は、比較例である。

【0100】

(例15～21) 実施例

例1～7において、負極活物質層を室温で乾燥後、正方形のパターンを有するNiメッシュを30分押し付けた後、80 で乾燥し、四角柱状の島状凸部を有する負極形成用材料を得た。メッシュパターンは、一辺が30 μm の正方形とした。活物質層には島状凸部

の幅約 $30\mu\text{m}$ 、高さ約 $30\mu\text{m}$ 、島状凸部相互の間隔約 $20\mu\text{m}$ 、接続層の厚み約 $8\mu\text{m}$ のパターンが転写された。

【0101】

上記負極形成用材料を用い、例1～7と同様にして評価用ハーフセルを得た。得られた電池について各種評価を行った。結果を表5に示す。

【0102】

尚、例16～20において、充放電サイクル試験後（200サイクル）のシリコン負極層の各ブロックにおいて、島状凸部に相当する各ブロックおよび接続層は、集電体に達しない程度の浅いクラックにより、更に小さいブロックに細分化されていた。

【0103】

【表5】

例	使用 シリコン 粒子	シリコン 平均 粒子径	負極層中 の活物質 充填率	充放電サイクル試験後（200サイクル） のシリコン負極層の状態評価		充放電 サイクル 試験結果
		(μm)	(%)	ブロックの幅 平均/最大 (μm)	ブロックの高さ 平均/最大 (μm)	
15	T-01	0.4	72	シリコンは孤立化、ブロック化しない		NG ²
16	T-02	0.8	55	33/38	35/40	200<
17	T-03	1.0	48	36/39	33/40	200<
18	T-04	1.6	45	35/38	32/38	200<
19	T-05	2.2	40	35/38	36/40	200<
20	T-06	3.9	42	38/40	35/40	200<
21	T-07	8.5	30	シリコンの接合は見られるが深いクラックによりブロック形状が崩れ、孤立化		62

※ 例15、21は、比較例である。

【0104】

（例22～28） 実施例

例1～7において、負極活物質層を室温で乾燥後、活物質層を 80°C に加熱し、正六角形のパターンを有するNiメッシュを30分押し付けて六角柱状の島状凸部を有する負極形成用材料を得た。メッシュパターンは、一辺が約 $20\mu\text{m}$ の正六角形とした。活物質層には島状凸部が対辺の距離約 $35\mu\text{m}$ の六角柱状、高さ約 $30\mu\text{m}$ 、島状凸部相互の間隔約 $20\mu\text{m}$ 、接続層の厚み約 $8\mu\text{m}$ のパターンが転写された。

上記負極形成用材料を用い、例1～7と同様にして評価用ハーフセルを得た。得られた電池について上記の各種評価を行った。結果を表6に示す。

尚、例23～27において、充放電サイクル試験後（200サイクル）のシリコン負極層の各ブロックにおいて、島状凸部に相当する各ブロックおよび接続層は、集電体に達しない程度の浅いクラックにより、更に小さいブロックに細分化されていた。

【0105】

10

20

30

40

50

【表 6】

例	使用 シリコン 粒子	シリコン 平均 粒子径	負極層中 の活物質 充填率	充放電サイクル試験後（200サイクル） のシリコン負極層の状態評価		充放電 サイクル 試験結果
		(μm)	(%)	ブロックの幅 平均/最大 (μm)	ブロックの高さ 平均/最大 (μm)	
22	T-01	0.4	78	シリコンは孤立化、ブロック化しない		NG
23	T-02	0.8	50	40/45	35/40	200<
24	T-03	1	48	38/45	35/38	200<
25	T-04	1.6	43	40/48	36/40	200<
26	T-05	2.2	38	40/45	35/39	200<
27	T-06	3.9	38	38/43	33/40	200<
28	T-07	8.5	31	シリコンの接合は見られるが深いクラックによりブ ック形状が崩れ、孤立化		49

※ 例22、28は、比較例である。

【0106】

（例29～33） 実施例

予めパターン形成させた負極層を使用した例16～20の同様のセルに対し、充放電テスト時の電流密度を 1.0mA cm^{-2} として充放電試験を実施した結果を表8に示す。

尚、例29～33において、充放電サイクル試験後（200サイクル）のシリコン負極層の各ブロックにおいて、島状凸部に相当する各ブロックおよび接続層は、集電体に達しない程度の浅いクラックにより、更に小さいブロックに細分化されていた。

【0107】

【表 7】

例	使用 シリコン 粒子	シリコン 平均 粒子径	負極層中 の活物質 充填率	充放電サイクル試験後（200サイクル） のシリコン負極層の状態評価		充放電 サイクル 試験結果
		(μm)	(%)	ブロックの幅 平均/最大 (μm)	ブロックの高さ 平均/最大 (μm)	
29	T-02	0.8	55	33/38	35/40	200<
30	T-03	1.0	48	36/39	33/40	200<
31	T-04	1.6	45	35/38	32/40	200<
32	T-05	2.2	40	35/40	36/39	200<
33	T-06	3.9	42	38/42	35/40	200<

【符号の説明】

【0108】

- 1 ... 負極集電体
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 正極活物質層
- 5 ... 正極集電体
- 10 ... 全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料
- 11 ... 負極活物質層（島状凸部）
- 12 ... 溝部
- 13 ... 接続層
- 20 ... 全固体リチウムイオン二次電池

【要約】

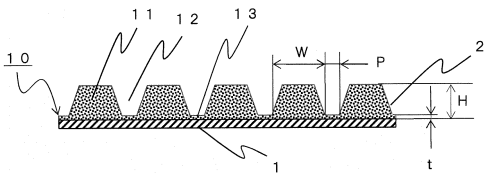
本願発明は、シリコンを負極活物質として用いLiBを充放電した際に、自発的かつ不均一に生成するアモルファスシリコンブロックの大きさをできるだけ均一に制御することを課題とする。

本願発明は、平均粒子径が0.5-5.0μmのシリコン結晶を含む全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる島状凸部が間隔をあけてパターン状に形成され、且つ、上記島状凸部に形成される溝部の底面には、前記全固体リチウムイオン二次電池負極形成用組成物からなる接続層が、前記島状凸部と連続して形成された負極活物質層を、負極集電体上に有する、全固体リチウムイオン二次電池負極形成用材料であり、該負極形成用材料を用いた負極は、充放電後に活物質が融合し、緻密で形状の揃ったブロックを形成する。

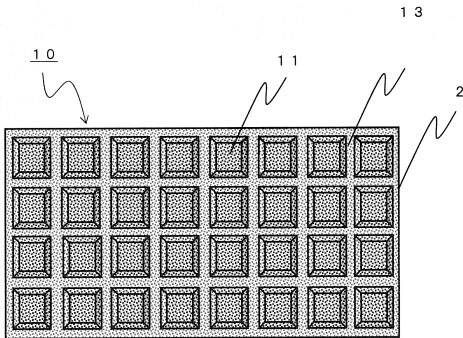
10

【図面】

【図1】

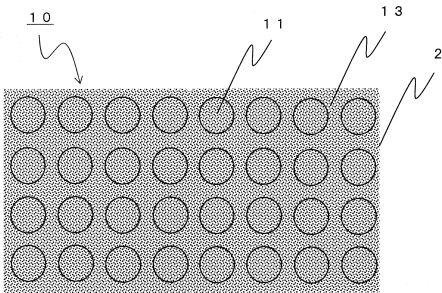


【図2】

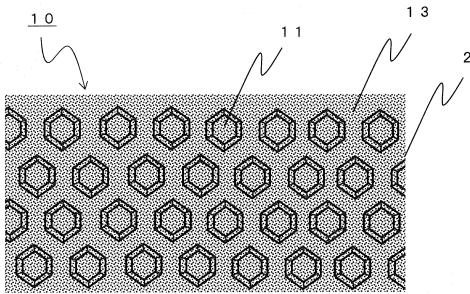


20

【図3】



【図4】

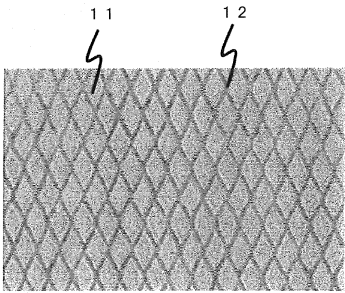


30

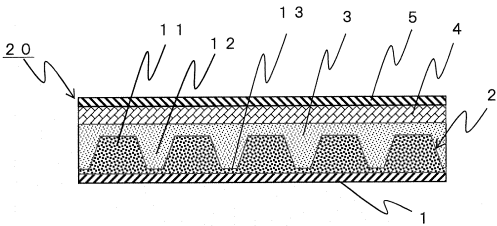
40

50

【 図 5 】

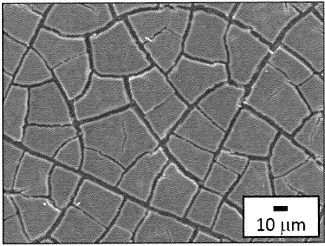


【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 2 5 4 9 4 (J P , A)
 特表 2 0 2 1 - 5 2 9 4 1 4 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 0 4 0 6 0 7 (U S , A 1)
 特開 2 0 0 4 - 1 7 9 1 3 6 (J P , A)
 特表 2 0 1 9 - 5 0 7 4 7 3 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7