(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120202550 A
(43)申请公布日 2025.06.24

(21)申请号 202380079332.0

(22)申请日 2023.11.02

(30)优先权数据
2022-185101 2022.11.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/039658 2023.11.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/106224 JA 2024.05.23

(71)申请人 株式会社德山
地址 日本

(72)发明人 石田晴之

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

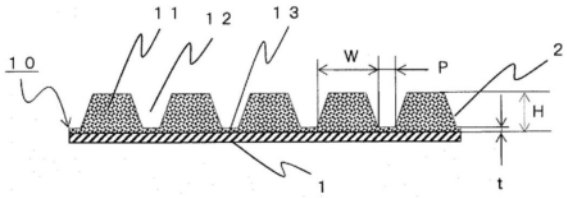
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

全固态锂离子二次电池用负极形成用材料以及全固态锂离子二次电池

(57)摘要

本申请发明的技术问题在于,在使用硅作为负极活性物质对LiB进行充放电时,尽可能均匀地控制自发且不均匀地生成的非晶硅块的大小。本申请发明是一种全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,在负极集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,由包含平均粒径为0.5~5.0μm的硅晶体的全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的岛状凸部隔开间隔地形成为图案状,并且在形成于上述岛状凸部间的槽部的底面,由所述全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的连接层与所述岛状凸部连续地形成,使用了该负极形成用材料的负极在充放电后,活性物质融合,形成致密且形状一致的块。



CN 120202550 A

1.一种全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,

在负极集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,由包含平均粒径为0.5～5.0μm的硅晶体的全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的岛状凸部隔开间隔地形成为图案状,并且在形成于所述岛状凸部间的槽部的底面,由所述全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的连接层与所述岛状凸部连续地形成。

2.根据权利要求1所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,

在集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,所述岛状凸部的宽度为10μm～100μm、高度为5～100μm的范围,所述岛状凸部的间隔相对于所述岛状凸部的宽度为10～50%,连接层的厚度相对于岛状凸部的高度为1～50%的范围,并且以不超过15μm的方式形成图案。

3.根据权利要求1所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,

在负极集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,以岛状凸部的形状为圆柱状、椭圆柱状、多棱柱状、圆锥台状、椭圆锥台状、多棱锥台状、圆锥状、椭圆锥状或多棱锥状的方式形成图案。

4.根据权利要求1所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,

全固态锂离子二次电池负极形成用组合物的硅晶体填充率为35～55容量%。

5.根据权利要求1所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,

负极活性物质层包含相对于所述硅晶体100质量份为5质量份以下的电子导电性赋予剂。

6.一种全固态锂离子二次电池,其特征在于,是具有正极、负极以及固体电解质层的全固态锂离子二次电池,

所述负极由如权利要求1～5中任一项所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料构成。

7.根据权利要求6所述的全固态锂离子二次电池,其中,

所述固体电解质层也存在于所述槽部。

全固态锂离子二次电池用负极形成用材料以及全固态锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固态锂离子二次电池用负极形成用材料。此外,本发明涉及一种使用了由该形成用材料得到的负极的全固态锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池(以下,有时简记为“LiB”)在二次电池中也具有高能量密度,因此广泛普及。在锂离子二次电池中,众所周知一种非水电解液系LiB,其构成为:包含钴酸锂($LiCoO_2$)、磷酸铁锂($LiFePO_4$)等活性物质的正极与包含能吸留/释放锂离子的活性物质的负极隔着隔膜配置,充满使由$LiBF_4$等锂盐构成的电解质溶解于碳酸亚乙酯等有机溶剂而得到的非水电解液作为电解液。非水电解液系LiB的充放电通过如下方式进行:二次电池中的锂离子经由非水电解液在正极—负极间移动,锂离子嵌入/脱离正极和负极的活性物质。但是,上述非水电解液系LiB存在电解液泄漏的风险,在安全性方面期望得到改善。

[0003] 伴随着电池的用途扩大,汽车用电池、固定型电池等大型电池受到关注。在大型电池中,与小型电池相比,安全性的确保变得更为重要,针对使用了上述电解液的电池,通过将电解液替换为无机系的固体电解质,与使用电解液的LiB相比,即使大型化也容易确保安全性,由此提出了一种安全且具有高可靠性的全固态锂离子二次电池(全固态LiB)。

[0004] 此外,作为LiB的负极活性物质,以往使用碳。从增加容量的观点考虑,正在研究利用硅作为负极活性物质。硅作为负极活性物质的理论容量密度为4200mAh/g(按体积容量密度计为2370mAh/cm^3),与碳相比,按容量/重量之比计高约11倍,按容量/体积之比计高约3倍,期待飞跃性地增大二次电池的容量。

[0005] 但是,硅伴随着充放电的体积变化非常大,为约400%,因此在反复充放电的过程中产生硅的微粉化和孤立化这样的劣化。其结果是,充放电效率和循环寿命特性欠缺,特别是在以长期使用为前提的电动化车辆用的大型电池中,以硅为负极活性物质的LiB的实用化被认为是困难的。

[0006] 特别是在使用了电解质溶液、离子性液体等的液系离子导电体的以往型的锂离子电池中,使用硅作为负极活性物质的情况下存在以下的技术问题。

[0007] (1)因充放电时的硅的膨胀/收缩,电极结构崩坏,电池性能劣化。

[0008] (2)电池性能的劣化由以下引起:因膨胀/收缩而硅粒子微粉化,并且液系离子导电体的分解产物附着于该微粉粒子表面,由此负极活性物质—离子导电体界面处的离子导电性降低,并且电子导电性的路径被切断。

[0009] (3)为了即使在微粉化的情况下也保持电子导电性,需要大量添加碳等电子导电性赋予剂。但是,碳也作为负极活性物质发挥作用,因此产生碳与硅的竞争、因碳引起的不可逆容量的增大以及锂的局部化等弊端。

[0010] (4)液系离子导电体的分解产物附着于作为负极活性物质的硅与离子导电体的界面,因此该界面处的电阻变高,无法提高充放电时的电流密度,难以提高电池性能。而且,该

分解产物的形成会消耗电化学容量,因此不可逆容量增大,引起作为负极活性物质的电化学容量的减少。

[0011] (5)因发生这样的现象,硅微粒子孤立化或产生从负极集电体的脱落,无法参与下次的充放电。若在该状态下进一步进行充放电,则锂向保持与负极集电体接触的硅粒子的嵌入量增加。因此,该硅粒子的膨胀收缩的变化变得更大,微细化进一步加剧。如此反复,由此参与充放电的硅粒子减少,充放电容量急剧降低。即,因电极崩坏,循环特性劣化。

[0012] 另一方面,使用了固体电解质的全固态电池中的硅负极材料的技术问题可考虑如下。

[0013] (1)在充电时,即在发生锂向硅的嵌入反应时,产生活性物质的膨胀。此时,在紧密填充有固体电解质和活性物质的电极层内没有缓和该体积变化的机制,因此在形成于电极层上的固体电解质层、甚至在作为对电极的正极层也产生应力,由此产生固体电解质层的破坏、负极层—正极层的短路等,损害作为电池的功能。

[0014] (2)而且,在放电时,即在发生锂从负极活性物质的脱嵌反应时,产生活性物质的体积收缩。此时,产生活性物质表面与固体电解质的距离变远的现象,因此离子向活性物质的导电路径被切断。而且,作为电子导电性赋予剂添加到负极集电体、电极层的碳系材料与活性物质的接触也因活性物质的收缩而解离。因此,电子导电性路径也被切断。出于这样的原因,硅粒子从电化学反应体系中脱离,因此孤立化,产生电化学容量的急剧劣化。此外,即使在没有产生充电时的膨胀的问题的情况下,也因放电时的活性物质的收缩,产生电池性能劣化。

[0015] 因此,对于以硅为负极活性物质的锂离子二次电池而言,即使期待高容量密度,其实用化也是困难的。从抑制伴随着充放电时的硅的膨胀收缩而电极崩坏的观点考虑,存在各种技术建议。在专利文献1(日本特开2003—109590号公报)中,公开了一种负极材料,其中,通过向硅中掺杂磷、硼或铝来缓和体积变化。在专利文献2(日本特开2005—11699号公报)中,提出了一种电池结构,其中,通过控制负极的密度和电池内的间隙的大小来吸收负极的体积变化,降低体积变化的影响。但是,这些专利文献中记载的二次电池使用非水电解液,如上所述,从安全性的观点考虑是不优选的。

[0016] 此外,在专利文献3(日本特开2021—68706号公报)中,作为全固态LiB的负极材料之一举例示出了硅,但并非使用例,因此也没有因反复充放电引起的硅的微细化、孤立化这些技术问题的记载,没有启示其解决方法。此外,虽然记载为全固态,但使用离子性液体,并非严格意义上的全固态电池,无法消除液体漏出的风险。

[0017] 因硅的微细化引起的容量降低是非水电解液系LiB和全固态LiB这两者中的技术问题,但其原因有所不同。除此以外,全固态LiB中的容量降低的很大的主要原因是固体电解质或电子导电性赋予剂、负极集电体与作为电极活性物质的硅的接触不良。因此,在全固态电池制作工艺中,存在施加较大的成型压力的工序。而且,在电池工作时,为了维持接触通电,有时也施加被称为约束压力的压力。由此,在全固态LiB中,与非水电解液系LiB相比,不易发生因硅的微细化引起的容量降低。

[0018] 此外,在全固态LiB中,一般而言,负极活性物质层是将作为用于赋予电子导电性的电子导电性赋予剂的乙炔黑等微细碳粒子、金属微粒子;和/或作为离子导电性赋予剂的固体电解质等混合而形成的。当在约束压力下进行充放电时,在硅膨胀收缩时,固体电解质

嵌入到硅粒子间的空隙、粒子的裂纹中,硅的微细化逐渐加剧,容量降低。此外,通过大量添加电子导电性赋予剂以及离子导电性赋予剂,负极中硅的相对体积减少,从提高容量的观点考虑是不优选的。

[0019] 在非专利文献1中,提出了一种全固态LiB,其中,使用了平均粒径为0.8～3.9μm的硅晶体粒子作为负极活性物质。推测通过使用特定粒径的硅晶体,在负极活性物质层生成适度的空隙,通过该空隙缓和由负极活性物质的膨胀、收缩引起的体积变化时的应力,不发生负极活性物质的微细化,孤立化也得到抑制。

[0020] 现有技术文献

[0021] 专利文献

[0022] 专利文献1:日本特开2003－109590号公报

[0023] 专利文献2:日本特开2005－11699号公报

[0024] 专利文献3:日本特开2021－68706号公报

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:町田信也等(2022)“涂布型硅电极的制作和向全固态电池用负极中的应用”《粉体粉末冶金协会2022年度秋季大会预稿集》2－60A

发明内容

[0027] 发明所要解决的问题

[0028] 如上所述,从安全性和提高容量的观点考虑,实现以硅为负极活性物质的全固态LiB的期望高,但在以往提出的技术中,残留许多技术问题。即,本发明的目的在于提供一种全固态锂离子二次电池,其中,没有负极活性物质(硅)的微细化、孤立化,循环特性更良好。

[0029] 为了解决上述技术问题,本发明人着眼于所述非专利文献1中记载的技术,制造了一种全固态LiB,其中,使用平均粒径为0.8～1.6μm的硅晶体粒子作为负极活性物质,尝试了对其进行特性评价。其结果是,确认到循环特性的提高,因此进一步进行研究,对负极活性物质层的结构进行了精细检查。当组装具有使用了上述特定粒径的硅晶体粒子的负极活性物质层的电池,进行充放电时,确认到硅晶体粒子的一部分或全部非晶化,并且如图7中SEM图像所示,被分割成块状并且在各块中致密化。上述块化后的负极活性物质层是致密的且与负极集电体紧贴,因此示出优异的电子导电性。此外,可认为在各块之间产生间隙,通过该间隙,由各块的膨胀、收缩引起的体积变化时的应力得到缓和,作为负极活性物质的硅的微细化、孤立化得到抑制。

[0030] 但是,在充放电时自发生成的各块的大小、各块间的间隙不均匀。因此,由大小不均匀的块的膨胀、收缩引起的体积变化可能无法通过宽度不均匀的间隙完全缓和。就是说,当大的块彼此以狭窄的间隙相邻时,充放电时块彼此可能会接触而崩坏,导致微细化、孤立化。

[0031] 此外,形成于所述块间的槽部存在许多到达负极集电体的槽部,因此固体电解质可能会侵入到所述块与负极集电体的界面,产生间隙,助长硅的孤立化。

[0032] 如此,在所述技术中,可能会在所得到的全固态LiB间在放电性能、耐久性等中产生性能的偏差,在工业实施中成为问题。

[0033] 因此,本发明人想到,通过如下方式能解决所述问题,从而完成了本发明,即,在对

使用了硅作为负极活性物质的全固态LiB进行充放电时,尽可能均匀地控制自发且不均匀地生成的非晶硅块的大小,并且在形成于块间的槽部处不易在所述块与负极集电体之间生成间隙。

[0034] 用于解决问题的方案

[0035] 为了解决上述技术问题,本发明包含以下的主旨。

[0036] (1)一种全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,在负极集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,由包含平均粒径为0.5~5.0μm的硅晶体的全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的岛状凸部隔开间隔地形成为图案状,并且在形成于上述岛状凸部间的槽部的底面,由所述全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的连接层与所述岛状凸部连续地形成。

[0037] (2)根据(1)所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,在集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,所述岛状凸部的宽度为10μm~100μm、高度为5~100μm的范围,所述岛状凸部的间隔相对于所述岛状凸部的宽度为10~50%,连接层的厚度相对于岛状凸部的高度为1~50%的范围,并且以不超过15μm的方式形成图案。

[0038] (3)根据(1)所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,在负极集电体上具有负极活性物质层,就所述负极活性物质层而言,以岛状凸部的形状为圆柱状、椭圆柱状、多棱柱状、圆锥台状、椭圆锥台状、多棱锥台状、圆锥状、椭圆锥状或多棱锥状的方式形成图案。

[0039] (4)根据(1)所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,硅晶体填充率为35~55容量%。

[0040] (5)根据(1)所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料,其中,负极活性物质层包含相对于所述硅晶体100质量份为5质量份以下的电子导电性赋予剂。

[0041] (6)一种全固态锂离子二次电池,其特征在于,是具有正极、负极以及固体电解质层的全固态锂离子二次电池,所述负极由如(1)~(5)中任一项所述的全固态锂离子二次电池负极形成用材料构成。

[0042] (7)根据(6)所述的全固态锂离子二次电池,其中,所述固体电解质层也存在于所述槽部。

[0043] 发明效果

[0044] 在本发明中,制作全固态LiB时,在负极集电体上形成负极活性物质层,得到作为全固态LiB负极的前体的全固态LiB负极形成用材料,就所述负极活性物质层而言,使用平均粒径为0.5~5.0μm的硅晶体作为负极活性物质,由包含该负极活性物质的负极形成用组合物形成的岛状凸部形成为图案状,并且在形成于上述岛状凸部间的槽部的底面,由所述全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的层(以下,记为“连接层”)与所述岛状凸部连续地形成。当使用该全固态LiB负极形成用材料来组装全固态锂离子二次电池,进行充放电时,作为负极活性物质的硅晶体粒子的一部分或全部非晶化,并且致密化。同时,大致维持岛状凸部的形状、大小,并且负极活性物质融合,成为块状的块。该块状的块在全固态LiB的充放电时的体积变化率少,循环特性良好。此外,上述各块紧贴于负极集电体和固体电解质,因此即使不使用电子导电性赋予剂、离子导电性赋予剂,也能实现高的电子导电性和离子导电性,能提高充放电时的电流密度。此外,在上述致密的块内,大裂纹的形成得到抑制,

因此在充放电时不易产生固体电解质侵入到硅块内的现象,能避免由硅的微细化、孤立化引起的容量降低。而且,通过预先将负极活性物质层形成为图案状,在充放电后形成的非晶硅块的大小能均匀化,此外各块的间隔也能均匀化。在各块之间的槽(间隙)中可以存在固体电解质,具有吸收充放电时的体积膨胀的功能,不易发生因反复使用而成为问题的、由体积变化引起的负极的崩坏。此外,通过在形成于所述岛状凸部间的槽部的底面形成连接层,能有效防止固体电解质侵入到硅与负极集电体的界面的现象,防止硅的孤立化,由此能进一步提高全固态LiB的循环特性。

[0045] 其结果是,能在产品间的性能的偏差极少的状态下得到循环特性良好、充放电时的电流密度更高的全固态锂离子二次电池。

附图说明

[0046] 图1是表示本发明的全固态LiB负极形成用材料的一个方案的概略剖视图。

[0047] 图2是表示本发明的全固态LiB负极形成用材料的一个方案的概略俯视图。

[0048] 图3是表示本发明的全固态LiB负极形成用材料的另一方案的俯视图。

[0049] 图4是表示本发明的全固态LiB负极形成用材料的另一方案的俯视图。

[0050] 图5是表示本发明的全固态LiB负极形成用材料的另一方案的俯视图。

[0051] 图6是表示本发明的全固态LiB的充放电前的状态的一个方案的概略剖视图。

[0052] 图7是表示在使全固态LiB负极活性物质层形成于负极集电体整面的全固态LiB中,在充放电后活性物质层块化后的状态的SEM图像。

具体实施方式

[0053] 以下,对本发明的实施方式进行说明。首先,对全固态锂离子二次电池用负极活性物质粒子进行说明,接着,对包含该粒子的全固态锂离子二次电池用负极形成用组合物进行说明,进而对使用该全固态锂离子二次电池用负极形成用组合物而得到的全固态锂离子二次电池用负极形成用材料、包含全固态锂离子二次电池用负极的全固态锂离子二次电池进行说明。

[0054] 在本说明书中,全固态电池是指不含非水电解液、离子液体等液态物作为电解质的电池。

[0055] 全固态锂离子二次电池用负极形成用材料是指在负极集电体上涂布全固态锂离子二次电池用负极形成用组合物并干燥后刚得到的层叠体,具有充放电前的负极活性物质。当进行充放电时,作为负极活性物质的硅晶体粒子非晶化,并且融合为块状并致密化。

[0056] (全固态锂离子二次电池用负极活性物质粒子)

[0057] 本发明中使用的全固态LiB用负极活性物质粒子由平均粒径为0.5~5.0μm的硅晶体构成。当使用该负极活性物质来组装电池,进行充放电时,硅晶体粒子的一部分或全部非晶化,并且融合、致密化,因此得到由硅的微细化、孤立化引起的容量降低少的负极,循环特性提高。

[0058] 硅晶体是指多晶、单晶这两者。因此,本发明的负极活性物质粒子可以是多晶硅粒子,也可以是单晶硅粒子,此外可以是它们的混合物。多晶硅粒子可以将通过所谓的西门子法得到的多晶硅棒破碎、分级而得到。单晶硅粒子可以将通过所谓的切克劳斯基法得到的

单晶硅粉碎、分级而得到。此外,也可以将通过硅石的还原法得到的金属硅粉碎、分级而得到。硅晶体通过X射线衍射显示出明确的峰。

[0059] 从促进负极活性物质层的块化和致密化的观点考虑,硅晶体粒子的平均粒径优选为0.8～2.5μm,进一步优选为1.0～1.6μm。需要说明的是,平均粒径是指基于激光散射法的粒度分布测定结果中的50％累积直径(D50)。

[0060] 从促进负极活性物质层的块化和致密化的观点考虑,硅晶体粒子更优选一并具有所述平均粒径和以下的特性。

[0061] 粒径的算术标准差与算术平均值之比(标准差/平均值)可以优选大于0.53,进一步优选大于0.55,特别优选大于0.57。

[0062] 粒子的比表面积为3～50m^2/g的范围,更优选为10～25m^2/g。比表面积通过基于定容法的气体吸附测定而求出。

[0063] 粒子形状在通过粉碎而得到的情况下呈不规则形状,但可没有特别限制地采用球状等其他形状。

[0064] 为了提高硅粒子与后述的粘合剂成分的密合性,也可以对硅粒子实施表面处理。

[0065] 硅晶体的纯度没有特别限定,在本发明中,硅晶体的纯度优选为90质量％以上。具体而言,优选使用氧浓度小于5.0质量％、氮浓度小于1.0质量％、卤素元素浓度小于0.1质量％的硅。氧、氮、卤素元素会与Li化合,因此成为不可逆容量,降低作为电池的特性,因此优选控制为上述的范围。

[0066] 此外,作为硅晶体,也可以使用表面的碳浓度为0.5～5.0质量％、氧浓度为0.5～5.0质量％的硅。高纯度的硅的导电性低,多数情况下,并用碳等电子导电性赋予剂。但是,如上所述,因配合电子导电性赋予剂,负极活性物质量相对减少,因此是不优选的。因此,发现通过使作为杂质的碳和氧附着于高纯度硅的表面,粒子表面的极性提高,电子能容易地在粒子附近移动,因此能代替电子导电性赋予剂。

[0067] 这样的表面碳、表面氧大多源自粘合剂、分散介质,但不限定于此。

[0068] 此外,也可以使与碳同样作为电子导电性赋予剂发挥作用的金属杂质附着于硅的表面。作为上述金属,可列举出铝、锆,优选将表面铝浓度设为0.1～1.0质量％,将表面锆浓度设为0.1～1.0质量％。铝、锆大多源自硅的粉碎时使用的氧化铝、氧化锆,但不限定于此。

[0069] 而且,考虑到提高针对硫化物系固体电解质的化学稳定性的可能性或提高锂的扩散性的可能性,因此在本发明中,可以使用经掺杂的硅。作为掺杂剂,优选使用单晶的原子半径大于硅的元素。作为这样的元素,可列举出:P、Ge、Sn、Sb等。当掺杂上述元素并与硅合金化时,原子间的距离比纯硅更大,能期待Li的嵌入、脱离顺利进行。

[0070] (全固态锂离子二次电池负极形成用组合物)

[0071] 将上述负极活性物质与构成负极的成分混合,制成负极形成用组合物,在负极集电体上形成负极活性物质层,由此得到负极。当使用上述负极活性物质来组装电池,进行充放电时,硅晶体粒子的一部分或全部非晶化,并且融合为块状并且在各块中致密化。块化后的负极活性物质层是致密的且与负极集电体紧贴,因此示出优异的电子导电性。因此,在使用本发明的负极活性物质粒子的情况下,能减少电子导电性赋予剂的使用量,此外也可以根据情况省略电子导电性赋予剂。

[0072] 即,全固态LiB负极形成用组合物包含上述的负极用活性物质粒子,电子导电性赋

予剂的含量相对于负极活性物质粒子100质量份优选为5质量份以下。根据本发明,电子导电性赋予剂的比例降低,因此能增加活性物质粒子的相对量,能有助于提高容量。全固态LiB负极形成用组合物中的电子导电性赋予剂的含量优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更优选实质上不含电子导电性赋予剂。

[0073] 为了提高离子导电性,全固态LiB负极形成用组合物可以含有离子导电性赋予剂。作为上述离子导电性赋予剂,可以使用后述的固体电解质。若离子导电性赋予剂的配合量过多,则活性物质粒子的相对量降低,循环特性也降低,因此全固态LiB负极形成用组合物中的离子导电性赋予剂的含量优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更优选实质上不含离子导电性赋予剂。

[0074] 全固态LiB负极形成用组合物可以包含粘合剂、增塑剂等。这些成分合计相对于负极活性物质粒子100质量份优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。若粘合剂、增塑剂的配合量过多,则负极活性物质层中的活性物质量相对降低,因此在增加电池容量的方面是不优选的。

[0075] 作为粘合剂,例如可列举出:热固性聚酰亚胺、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯等热固性树脂;羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素等纤维素衍生物或聚乙烯醇等水溶性高分子;聚碳酸亚丙酯等聚碳酸酯系树脂;聚偏氟乙烯等;苯乙烯—丁二烯共聚物(所谓的SBR橡胶系)、苯乙烯—丙烯共聚物、苯乙烯—乙烯—丙烯共聚物(所谓的SES系、SEPS系)。

[0076] 此外,在负极集电体上形成由后述的全固态LiB负极形成用组合物形成的岛状凸部时,全固态LiB负极形成用组合物可以包含用于涂料化的分散介质。作为分散介质,可以从醇类、醛类、酮类、醚类、酯类、酰胺类、酰亚胺类、脂肪族烃类、脂环族烃类、芳香族烃类、杂环类等中适当选择,例如可列举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2—乙基己醇、苄醇、乙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单甲基醚、乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单异丙基醚、三乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇丁基醚、三乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单异丙基醚乙酸酯、二乙二醇单异丙基醚乙酸酯、三乙二醇单异丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、三乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、己烷、壬烷、癸烷、异癸烷、十二烷、异十二烷、松节油、环烷烃系溶剂、异链烷烃系溶剂、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、乙基环己烷、烷基环己烷、甲苯、二甲苯、芳香族系高沸点溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、环己酮、松油醇、二氢松油醇、二氢松油醇乙酸酯、NMP(N—甲基吡咯烷酮)、甲氧基苯、二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚等。它们可以单独使用,也可以组合使用。分散介质的使用量只要以包含全固态LiB负极形成用组合物的糊剂的粘度在负极活性物质层的形成方法中成为最佳粘度的方式适当决定即可。上述分散介质在涂敷包含全固态LiB负极形成用组合物的糊剂后通过干燥被去除。

[0077] (全固态锂离子二次电池用负极形成用材料)

[0078] 在负极集电体上形成由上述全固态LiB负极形成用组合物形成的负极活性物质层,由此得到全固态LiB负极形成用材料。负极形成用材料是构成电池的构件之一,其本身

作为负极发挥功能,当组装LiB,进行充放电时,硅晶体非晶化,因此与充放电后的电池内的负极的晶体结构不同。

[0079] 上述负极活性物质层中的作为活性物质的硅的填充率优选为35～55容量%的范围,进一步优选为40～50容量%的范围。活性物质的填充率低,在负极活性物质层中存在空隙,因此伴随着充放电,锂离子被吸留到硅活性物质中,能缓和非晶化(锂—硅合金化)时的体积膨胀。上述活性物质填充率可以通过所述硅粒子的粒径或粒度分布、粘合剂等的添加量等来调整。需要说明的是,负极活性物质层中的活性物质填充率是指硅的体积相对于负极的体积的比例。

[0080] 作为负极集电体,通常使用铜箔、镍箔或SUS箔,也可以使用其他导电性金属箔。负极集电体也可以是表面经防锈处理的电解铜。负极集电体的厚度没有特别限制,从电池的小型化、操作性等观点考虑,通常为3μm～100μm厚,在进行卷对卷制法的情况下,优选使用5μm厚～50μm厚的负极集电体。负极集电体的形状可以是未开孔的片状,也可以是二维状的网眼、三维状的网状、冲孔金属等开孔的片状。负极集电体的表面也可以实施公知的表面处理,例如可列举出:机械表面加工、蚀刻、化学转化处理、阳极氧化、洗涤底漆、电晕放电、辉光放电等处理。

[0081] 包含硅晶体的负极活性物质层中,当进行充放电时,作为负极活性物质的硅晶体粒子非晶化,并且融合为块状并致密化。但是,负极活性物质层的块化是在充放电时自发发生的,因此各块的大小、形状、各块间的间隙容易变得不均匀。若各块的大小、形状、各块间的间隙不均匀,则因充放电时的膨胀、收缩,相邻的块彼此接触,产生相互压缩的力,块有时会破裂。其结果是,有时引起负极活性物质的微粒化、孤立化,导致容量降低。此外,形成于块间的槽部存在许多到达负极集电体的槽部,因固体电解质侵入到块与负极集电体的界面,产生间隙,块的剥离加剧,助长硅的孤立化。

[0082] 本发明人等对控制自发生成的块的大小、形状、间隔的方法进行深入研究,结果想到,将进行充放电前的全固态LiB负极形成用材料的负极活性物质层预先制成岛状凸部的形状,隔开间隔地形成为图案状,此外形成连接层,该连接层覆盖形成于上述岛状凸部间的槽的底部。

[0083] 即,如图1的剖视图、图2的俯视图所示,本实施方式的全固态LiB负极形成用材料10的特征在于,在负极集电体1上具有由全固态LiB负极形成用组合物形成的负极活性物质层2,负极活性物质层2具有如下结构:岛状凸部11隔开间隔地形成为图案状,并且在形成于上述岛状凸部间的槽部12的底面,由所述全固态锂离子二次电池负极形成用组合物形成的连接层13与所述岛状凸部连续地形成。

[0084] 所述岛状凸部11的形状没有特别限定。在图1、图2中示出了岛状凸部11为四棱锥台的情况,也可以是圆柱状(图3)、椭圆柱状,也可以是三棱柱、四棱柱、五棱柱、六棱柱等多棱柱状,此外,也可以是圆锥台状、椭圆锥台状,也可以是三棱锥台、四棱锥台、五棱锥台、六棱锥台(图4)等多棱锥台,也可以是圆锥状、椭圆锥状、多棱锥状,也可以是它们的组合。

[0085] 岛状凸部11在构成全固态LiB时可以被所述固体电解质覆盖,此外也可以是固体电解质侵入到槽12中。

[0086] 若参照图1对形成于所述负极集电体上的负极活性物质层2的各部位的尺寸进行说明,岛状凸部11的宽度(W)优选为10μm～100μm,特别优选为15～50μm,进一步优选为15～

30μm的范围。通过将岛状凸部11的宽度设为上述范围,即使通过构成全固态LiB后的充放电,也形成大致维持所述岛状凸部的外形的状态的块,能发挥稳定的性能。此外,在使岛状凸部11的宽度为上述范围内,使由所述全固态LiB的充放电而自然形成的块的平均大小,具体而言宽度形成为比15～25μm左右大的情况下,有时在源自岛状凸部的块内产生裂缝,但上述裂缝不会到达负极集电体,此外,与在负极集电体的整面形成负极活性物质层的情况相比,更均匀地形成块的效果不会改变。

[0087] 需要说明的是,根据其技术思想,上述岛状凸部的尺寸也可以用岛状凸部的面积来表示,优选设为100～10000μm^2,特别优选设为225～2500μm^2,进一步优选设为225～900μm^{2}的范围。通过面积来确定岛状凸部的大小在图案化的形状复杂的情况下是特别有效的。

[0088] 此外,岛状凸部11的高度(H)为5～100μm,特别为10～80μm,进一步为15～50μm的范围时充分发挥作为负极活性物质的性能,因此优选。岛状凸部11的高度(H)是指从集电体表面起到岛状凸部11的最高点为止的距离。而且,所述岛状凸部11的间隔(P)相对于所述岛状凸部11的宽度(W)为10～50%,特别为15～30%的范围时能抑制在构成全固态LiB后的充放电中岛状凸部间的膨胀/收缩的影响,是优选的。而且,连接层13的厚度(t)只要小于岛状凸部的高度即可,优选相对于岛状凸部的高度为1～50%,特别为10～30%的范围,并且以不超过15μm的方式形成图案时即使通过构成全固态LiB后的充放电,也不易在上述部分中引起块化,可靠地防止负极集电体向槽部12的底面露出,因此优选。

[0089] 如图1所示,岛状凸部的宽度(W)是指以岛状凸部的立起部为起点测定的长度。此外,上述长度在如四边形那样存在相对的边的情况下是指相对的边之间的距离,在圆形的情况下是指直径,此外,对于具有奇数边数的多边形是指当量直径。岛状凸部11的间隔(P)是指对置的岛状凸部的立起部之间的距离。连接层13的厚度(t)是指存在于立起部之间的负极活性物质层的平均厚度。

[0090] 需要说明的是,在边间的长度、直径根据测定部位而不同的情况下,优选各个测定值落入所述范围。在岛状凸部与连接层以平滑的曲线连接的情况下,将超过岛状凸部的高度的50%的部分作为立起部来测定岛状凸部11的宽度即可。岛状凸部的立起部的角度为60～90°左右能较多确保每个岛状凸部的硅的量,是适当的。

[0091] 为了在负极集电体上形成由全固态LiB负极形成用组合物形成的负极活性物质层,推荐如下方法:通过溶剂将全固态LiB负极形成用组合物制成糊剂状,在负极集电体上形成图案后,对溶剂进行干燥。涂布法只要是能将后述的岛状凸部图案化而形成的方法,就没有特别限定。例如可列举出丝网印刷、3D打印等。此外,干燥只要在使用的溶剂充分挥发的程度的温度下进行即可。

[0092] 此外,也可列举出如下方法:在负极集电体的整面涂敷全固态LiB负极形成用组合物后,在干燥或半干燥的状态下,将网孔等模材料按压到负极活性物质层,由此例如形成如图5所示的网孔图案状的岛状凸部11和槽部12。在该情况下,可以通过网孔的网眼间隔来调整岛状凸部的宽度,通过网孔的粗细来调整岛状凸部的间隔,此外,通过按压的深度来调整岛状凸部的深度和连接层的厚度。

[0093] 如上所述,在负极集电体上具有使全固态LiB负极形成用组合物以规定图案形成而得到的岛状凸部11的全固态LiB负极形成用材料,当使用该全固态LiB负极形成用材料来组装LiB,进行充放电时,虽然难以完全控制,但在大致保持岛状凸部11的形状的情况下,负

极活性物质层非晶化并且致密化。因此,源自岛状凸部11的各块的大小、形状、各块间的槽部均匀化,即使反复进行由充放电引起的膨胀、收缩,也能抑制相邻的块彼此的接触。其结果是,不易发生负极活性物质的微粒化、孤立化,能防止容量降低。并且,因存在连接层13,即使在充放电后,负极集电体1也不在槽部12的底部露出。若负极集电体1在槽部12的底部露出,则固体电解质经由露出部侵入到负极集电体1与块间的界面,产生间隙,由此负极活性物质孤立化,但在本发明中,通过设置连接部13,能有效防止上述孤立化。

[0094] 全固态LiB负极形成用材料在负极集电体1上具有上述负极活性物质层2,也可以在负极活性物质层上进一步形成固体电解质层。固体电解质没有特别限定,可举例示出通用的硫化物系固体电解质和氧化物系固体电解质。硫化物系固体电解质从锂离子导电率高的方面考虑是有利的。氧化物系固体电解质在化学上较稳定,从高电压耐性的观点考虑是有利的。在固体电解质层中使用氧化物系固体电解质的情况下,也可以根据需要并用通用的离子导电材料来提高锂离子导电率。

[0095] 硫化物系固体电解质例如含有锂、磷以及硫,而且,也可以含有O、Al、B、Si、Ge、I等元素。具体而言,可以使用非晶质Li_3PS_4、非晶质40LiI·60Li_3PS_4(mol%)、β—Li_3PS_4、α—Li_3PS_4、$Li_7P_3S_{11}$晶体等。也可以使用硫银锗矿系固体电解质。

[0096] 这样的硫化物系固体电解质可以通过公知的方法得到。例如,也可以通过如下方法制作:准备硫化锂(Li_2S)和五硫化二磷(P_2S_5)作为起始原料,将Li_2S与P_2S_5按摩尔比计为50:50~80:20左右的比例混合,将其熔融、骤冷的方法、对其进行机械研磨的方法;或作为所谓的湿式法的悬浮法、溶液法、溶胶凝胶法等公知的方法。

[0097] 通过上述方法得到的硫化物系固体电解质是非晶质的。可以保持该非晶质的状态来利用,也可以对其进行加热处理而制成结晶性的硫化物系固体电解质。通过进行结晶化,能期待提高锂离子导电率。

[0098] 氧化物系固体电解质例如可列举出:$Li_{5+X}La_3(Zr_X,A_{2-X})O_{12}$(式中,A是选自由Sc、Ti、C、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn构成的组中的一种以上元素,X为1.4≤X≤2)、$Li_{1+X}Al_XTi_{2-X}(PO_4)_3$(X为0≤X≤1)、$Li_{3X}La_{2/3-X}TiO_3$(X为0≤X≤2/3)等。它们在室温下的离子导电率高,电化学稳定性高。

[0099] 从电化学稳定性的观点考虑,氧化物系固体电解质也可以追加二氧化硅(SiO_2)粒子、γ—氧化铝(Al_2O_3)粒子、二氧化铈(CeO_2)粒子、二氧化锆(ZrO_2)粒子等绝缘性粒子。此外,也可以使用其他公知的金属氧化物粒子。

[0100] 上述固体电解质的杨氏模量(25℃)优选为10~70Gpa,进一步优选为15~30GPa,在负极活性物质致密化为块状时,固体电解质容易嵌入到各块间产生的间隙中,能更高地维持离子导电性,因此优选。作为杨氏模量(25℃)为10~70GPa的固体电解质,可列举出:非晶质Li_3PS_4、LiX—Li_3PS_4(X=I、Br、Cl)系玻璃、以β—Li_3PS_4、α—Li_3PS_4、$Li_7P_3S_{11}$晶体、$Li_{10}GeP_2S_{12}$为代表的LGPS晶体系固体电解质、以Li_6PS_5X(X=I、Br、Cl)为代表的硫银锗矿系晶体等。

[0101] 固体电解质层的膜厚优选为500nm~1000μm,更优选为1μm~500μm。若膜厚为500nm以上,则能制作不产生缺损、破裂,性能稳定的固体电池。若膜厚为1000μm以下,则能制作足够低电阻的固体电池。

[0102] 当使用上述的全固态LiB负极形成用材料来组装电池,进行充放电时,如上所述,

作为负极活性物质的硅晶体粒子的一部分或全部非晶化,并且在大致维持由岛状凸部形成的图案的状态下致密化为块状,体现上述的本发明的独特的效果。

[0103] 通常,在使用硅作为负极活性物质的情况下,全固态LiB的充电量的理论最大值为约3600mAhg^{-1}左右,实用上的充放电的使用范围为约1000～3000mAhg^{-1}的范围。即,可推测本发明的全固态LiB长期稳定地发挥循环特性良好的电池性能的原因还在于,由充放电生成的块被岛状凸部11均匀地控制,此外,因与连接层13的作用,不易形成到达负极集电体1的槽部,而且,所述生成的块的体积变化较小。

[0104] 需要说明的是,在后述的实施例中构成的半电池中,上述范围对应于相对于金属锂电极等对电极处于+0.02V～+1.0V的电位的状态。

[0105] 此外,在不形成作为本发明的特征的图案而使用硅作为负极活性物质层的情况下,产生伴随着电流密度的增加而充放电容量降低,因此实用上全固态LiB的充放电时的电流密度以0.1～0.4mA/cm^{-2}的范围使用。与此相对,在本发明中,即使将电流密度增加到0.6mA/cm^{-2}以上,也不示出显著的容量降低,维持了良好的循环特性。即,可认为本发明中的全固态LiB极其长期稳定地发挥循环特性良好的电池性能的一个原因还在于,在使用时,基于所述岛状凸部的块的体积变化小,与固体电解质的界面稳定,此外,连接层13在充放电后也存在,由此防止固体电解质侵入到负极集电体1与块之间。

[0106] 并且,通过岛状凸部图案化而形成,充放电后的所述块也按照上述图案而形成,因此也具有全固态LiB产品间的性能的偏差极其小的优点。

[0107] (全固态锂离子二次电池)

[0108] 如图6所示,本发明的全固态锂离子二次电池具有:正极集电体5、正极活性物质层4、负极活性物质层2、负极集电体1以及固体电解质层3,负极使用全固态LiB负极形成用材料形成。当使用全固态LiB负极形成用材料来组装LiB,进行充放电时,全固态LiB负极形成用材料中包含的硅晶体的一部分或全部非晶化。此外,作为充放电的结果,硅的一部分或全部构成与锂的合金。即,在组装LiB,进行充放电后,负极活性物质层的晶体结构与组装前的硅晶体不同,一部分或全部由非晶硅构成。在本说明书中,有时会将充放电后的负极活性物质简记为“非晶硅”,但在该非晶硅中可以包含硅晶体,此外也可以与锂合金化。

[0109] 这是因为通过对电池进行充电,负极层中的硅粒子因吸留锂由此体积膨胀,但此时硅粒子彼此融合并非晶化。在硅粒子间存在的微小的空隙被挤出,以由槽部隔离出的岛状凸部为单位形成致密的块(根据岛状凸部的大小,在内部生成不到达负极集电体的槽),由此,即使由充电引起的硅粒子本身的膨胀率为300%左右,负极层本身的厚度增加也被抑制到1.5倍左右。

[0110] 放电时,因锂释放而硅试图恢复到原来的体积,但比硅块相对柔软的固体电解质被吸入到上述块周围的空隙中,几乎不会发生负极层本身的厚度的减少。

[0111] 固体电解质层3由所述固体电解质构成。

[0112] 在本发明的全固态LiB中,负极以外的构成可以采用与公知的全固态LiB相同的构成,没有特别限定。正极由正极活性物质层4和正极集电体5构成,只要使用公知的正极活性物质、集电体即可。

[0113] 实施例

[0114] 以下,列举实施例对本发明进行详细说明,但本发明不受这些实施例限制。

[0115] (硅的平均粒径)

[0116] 硅的平均粒径/标准差等使用LA－950S2(堀场制作所制),根据激光衍射/散射光强度求出。

[0117] (硅的比表面积)

[0118] 硅粒子的比表面积使用BELSORP－miniX(MicrotracBEL公司制),通过基于定容法的气体吸附测定而求出。

[0119] (充放电试验前的负极层的活性物质填充率)

[0120] (1)根据SEM图像求出硅涂布膜的膜厚,计算出每单位面积的涂布膜体积V0。

[0121] (2)将根据负极层整体的重量求出的涂布膜中的每单位面积的硅重量除以硅晶体的密度,由此计算出硅晶体本身的体积V1。

[0122] (3)涂布膜的活性物质填充率以V1/V0×100(%)计算出。

[0123] (充放电循环试验)

[0124] 充放电试验使用BTS－2004H(Nagano公司制),进行将电流密度设为0.1mAcm^{-2}的恒流密度试验。将测定温度设为25℃,仅将初次的充电量设为3000mAhg^{-1},初次的放电量设为2000mAhg^{-1}。此外,第二次以后将初次放电后的状态设为0mAhg^{-1},将此后的充电量设为2000mAhg^{-1}、放电量设为2000mAhg^{-1}由此实施。反复进行所述2000mAhg^{-1}的充放电。

[0125] 将充放电循环试验的评价结果示为在所述循环试验中,放电容量能相对于作为设定容量的2000mAhg^{-1}达到90％以上的维持率的循环次数。

[0126] 不过,初次充电容量未达到3000mAhg^{-1}而结束试验的情况示为“NG”。

[0127] (电池材料)

[0128] 使用下述材料来组装半电池(half cell),对负极的结构、特性进行评价。

[0129] 对电极

[0130] 锂(Li)箔:膜厚0.1mm(本城金属株式会社制)。

[0131] 铟(In)箔:膜厚0.127mm(Aldrich公司制)。

[0132] 负极

[0133] 负极集电体:CF－T7F－35(福田金属箔粉工业株式会社制)。

[0134] 负极活性物质层:使用硅晶体粒子90份与热固性聚酰亚胺树脂10份的混合物。热固性聚酰亚胺树脂使用株式会社I.S.T公司制DreamBond(商品名)。

[0135] 固体电解质:a－40LiI·60Li_3PS_3(通过机械研磨法制作)。

[0136] 作为硅晶体粒子,使用株式会社德山制多晶硅为原料,通过行星式磨机来粉碎,分别制备下述的粒子来使用。

[0137] [表1]

[0138]

编号	平均粒径（μm）	标准差／平均粒径	比表面积（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

[0139] (放电后的硅块的外形评价)

[0140] 就放电后的存在于负极活性物质层的硅块的评价而言,在所述循环特性的评价中,准备多个同样的半电池(half cell),对结束了第1次充放电循环试验和第200次充放电循环试验的放电后的电池沿相对于包含负极集电体的负极面垂直的方向切断。此时,就切断部位而言,以使负极面的任意的点正交的方式实施两次。使用截面抛光装置(Cross Section Polisher)对各切断后的截面进行离子铣处理(CP处理)后,利用SEM(扫描型显微镜)进行拍摄,并且利用EDS(能量色散型X射线光谱法)进行元素分析。

[0141] 对于在SEM图像中存在的硅层,对块的宽度、高度(H)测定十处以上,分别求出平均长度。

[0142] 在硅块中存在的硅的元素的致密度通过图像分析求出。使用图像分析软件“Azokun”(商品名,旭化成工程株式会社制),对SEM—EDS图像中的硅块内进行分析。将图像分割成浓淡256级灰度,将浓度160级灰度确定为二值化的阈值,将比阈值暗的部分判定为硅。将硅块内的硅元素的面积比例小于90％、或在硅的粒度分布中小于5μm的粒子的面积比率为20％以上的情况判断为“孤立化”。

[0143] (例1～7)比较例

[0144] (负极的制造)

[0145] 将上述的多晶硅粒子360mg与聚酰亚胺溶液(27.2wt％的NMP溶液)按使固体成分成为40mg的量混合,进一步加入NMP(N—甲基吡咯烷酮),得到全固态LiB负极形成用组合物。将该组合物搅拌2小时(自转1056rpm、公转1600rpm),脱泡6分钟(自转290rpm、公转1360rpm)。

[0146] 在负极集电体上使用刮刀在集电体整面平坦地涂敷所得到的涂布液(输送速度1.9mm/秒、刮刀间隙12.5μm)。在室温下干燥半天以上后,在真空下进行加热器加热(250℃、30分钟),使聚酰亚胺固化,得到负极形成用材料。活性物质层的厚度为14～21μm的范围。

[0147] (半电池制造)

[0148] 将负极形成用材料的片冲切成9mmΦ后放入绝缘性的模中,从负极片的上方装填固体电解质粒子65mg,以成型压力560MPa进行单轴压制。压制后的固体电解质层的厚度为300～400μm。将上部的冲头暂时卸下之后,将冲切成6mmΦ的In和Li的金属箔按In/Li/In的

顺序叠放而得到的对电极载置于固体电解质层的上侧,以50MPa左右的压力再次进行单轴压制,由此制作出全固态型半电池(half cell)。上述半电池的组装为了完全排除氧、氮、水分等的影响而在隔绝了外部空气的手套箱内在氩气氛下实施。对所得到的半电池进行上述的电池评价。将第一次充放电循环试验的结果示于表2,将充放电循环试验后的结果示于表3。

[0149] 对于形成了上述平坦涂敷的负极层的情况下的充放电后的负极活性物质层的截面,将SEM图像示于图7。如图7所示,在充放电后的负极活性物质层中,在块间形成不规则的槽,此外,在表中示出了各自的尺寸,由平均值和最大值的值可知,被分割成不规则形状的块。此外,确认到上述槽到达集电体。

[0150] [表2]

[0151]

例	使用硅粒子	硅平均粒径	负极层中的活性物质填充率	一次充放电循环后的硅负极层的评价		
		(μm)	(%)	有无块的形成	块的宽度 平均/最大 (μm)	块的高度 平均/最大 (μm)
1	T-01	0.4	80	硅孤立化,不块化		
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	能看到硅的接合,但观察到裂纹		

[0152] 1)形成到达集电体的槽,因此测定集电体上的间隔。

[0153] [表3]

[0154]

例	使用硅粒子	硅平均粒径	充放电循环试验后的硅负极层的状态评价		充放电循环试验结果
		(μm)	负极层中的块形态	到达集电体的槽的数量 (个/100μm)	
1	T-01	0.4	-	-	NG
2	T-02	0.8	硅负极层从集电体剥离	4	100
3	T-03	1.0	硅负极层从集电体剥离	3	180
4	T-04	1.6	硅负极层从集电体剥离	4	170
5	T-05	2.2	硅负极层从集电体剥离	3	130
6	T-06	3.9	硅负极层从集电体剥离	3	110
7	T-07	8.5	硅在块内部孤立化	-	50

[0155] (例8~14)实施例

[0156] 在例1~7中,将负极活性物质层在室温下干燥后,将活性物质层加热至80℃,将具有正方形的图案的Ni网孔按压30分钟,得到具有四棱柱状的岛状凸部的负极形成用材料。

网孔图案采用一边为55μm的正方形。向活性物质层转印岛状凸部的宽度约55μm、高度约25μm、岛状凸部相互的间隔约25μm、连接层的厚度约5μm的图案。

[0157] 使用上述负极形成用材料，与例1～7同样地得到评价用半电池。对所得到的电池进行各种评价。将结果示于表4。

[0158] 需要说明的是，在例9～13中，在充放电循环试验后(200个循环)的硅负极层中，相当于岛状凸部的各块和连接层被未到达集电体的程度的浅裂纹细分为更小的块。

[0159] [表4]

[0160]

例	使用硅粒子	硅平均粒径	负极层中的活性物质填充率	充放电循环试验后（200个循环）的硅负极层的状态评价		充放电循环试验结果
		(μm)	(%)	块的宽度 平均／最大 (μm)	块的高度 平均／最大 (μm)	
8	T－01	0．4	75	硅孤立化，不块化		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	能看到硅的接合，但观察到裂纹		55

[0161] ※例8、14为比较例。

[0162] (例15～21)实施例

[0163] 在例1～7中，将负极活性物质层在室温下干燥后，将具有正方形的图案的Ni网孔按压30分钟后，在80℃下干燥，得到具有四棱柱状的岛状凸部的负极形成用材料。网孔图案采用一边为30μm的正方形。向活性物质层转印岛状凸部的宽度约30μm、高度约30μm、岛状凸部相互的间隔约20μm、连接层的厚度约8μm的图案。

[0164] 使用上述负极形成用材料，与例1～7同样地得到评价用半电池。对所得到的电池进行各种评价。将结果示于表5。

[0165] 需要说明的是，在例16～20中，在充放电循环试验后(200个循环)的硅负极层的各块中，相当于岛状凸部的各块和连接层被未到达集电体的程度的浅裂纹细分为更小的块。

[0166] [表5]

[0167]

例	使用硅粒子	硅平均粒径（μm）	负极层中的活性物质填充率（%）	充放电循环试验后（200个循环）的硅负极层的状态评价 块的宽度 平均／最大（μm）	块的高度 平均／最大（μm）	充放电循环试验结果
15	T－01	0．4	72	硅孤立化，不块化		NG)
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	能看到硅的接合，但因深裂纹而块形状崩坏、孤立化		62

[0168] ※例15、21为比较例。

[0169] (例22～28)实施例

[0170] 在例1～7中,将负极活性物质层在室温下干燥后,将活性物质层加热至80℃,将具有正六边形的图案的Ni网孔按压30分钟,得到具有六棱柱状的岛状凸部的负极形成用材料。网孔图案采用一边为约20μm的正六边形。向活性物质层转印岛状凸部的对边的距离约35μm的六棱柱状、高度约30μm、岛状凸部相互的间隔约20μm、连接层的厚度约8μm的图案。

[0171] 使用上述负极形成用材料,与例1～7同样地得到评价用半电池。对所得到的电池进行上述的各种评价。将结果示于表6。

[0172] 需要说明的是,在例23～27中,在充放电循环试验后(200个循环)的硅负极层的各块中,相当于岛状凸部的各块和连接层被未到达集电体的程度的浅裂纹细分为更小的块。

[0173] [表6]

[0174]

例	使用硅粒子	硅平均粒径（μm）	负极层中的活性物质填充率（%）	充放电循环试验后（200个循环）的硅负极层的状态评价 块的宽度 平均／最大（μm）	块的高度 平均／最大（μm）	充放电循环试验结果
22	T－01	0．4	78	硅孤立化，不块化		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	能看到硅的接合，但因深裂纹而块形状崩坏、孤立化		49

[0175] ※例22、28为比较例。

[0176] (例29～33)实施例

[0177] 对于使用了预先形成图案的负极层的、例16～20的同样的电池,将充放电测试时的电流密度设为1.0mAcm^{-2},实施充放电试验,将结果示于表8。

[0178] 需要说明的是,在例29～33中,在充放电循环试验后(200个循环)的硅负极层的各块中,相当于岛状凸部的各块和连接层被未到达集电体的程度的浅裂纹细分为更小的块。

[0179] [表7]

[0180]

例	使用硅粒子	硅平均粒径	负极层中的活性物质填充率	充放电循环试验后（200个循环）的硅负极层的状态评价		充放电循环试验结果
		(μm)	(%)	块的宽度 平均／最大 (μm)	块的高度 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<

[0181] 附图标记说明

[0182] 1:负极集电体;2:负极活性物质层;3:固体电解质层;4:正极活性物质层;5:正极集电体;10:全固态锂离子二次电池负极形成用材料;11:负极活性物质层(岛状凸部);12:槽部;13:连接层;20:全固态锂离子二次电池。

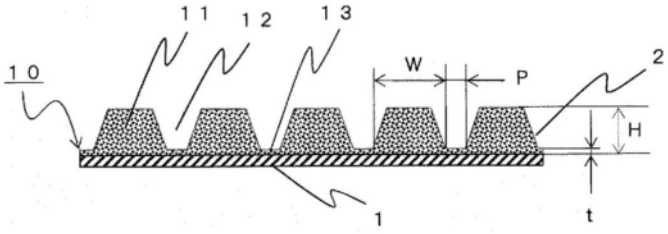


图1

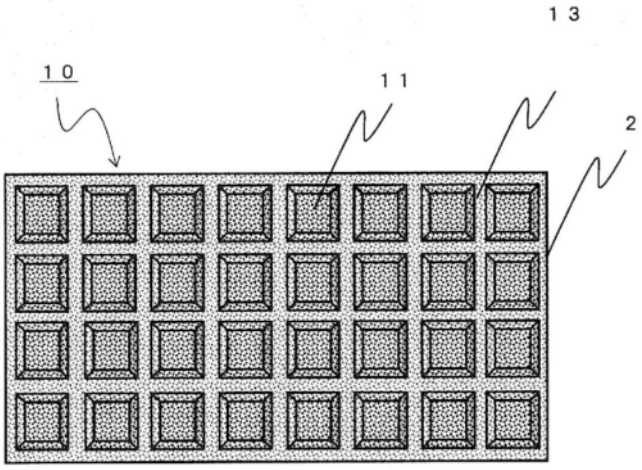


图2

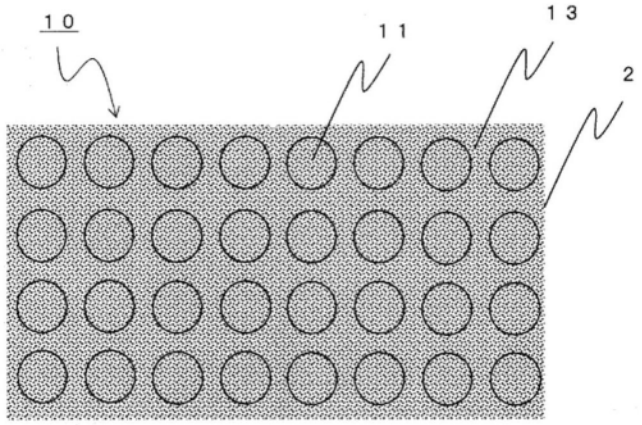


图3

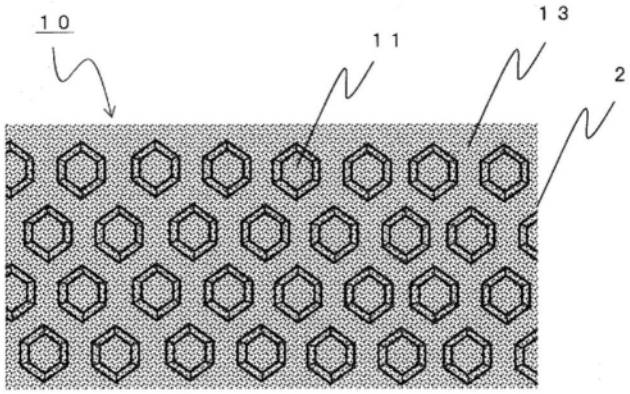


图4

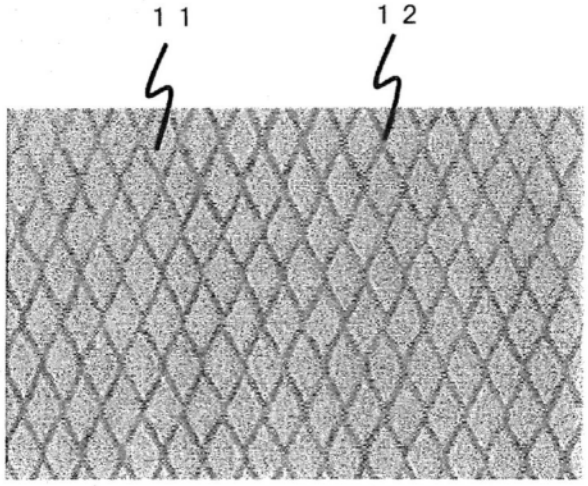


图5

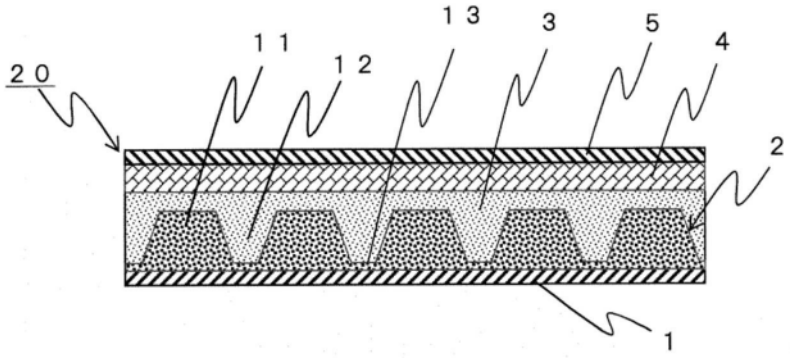


图6

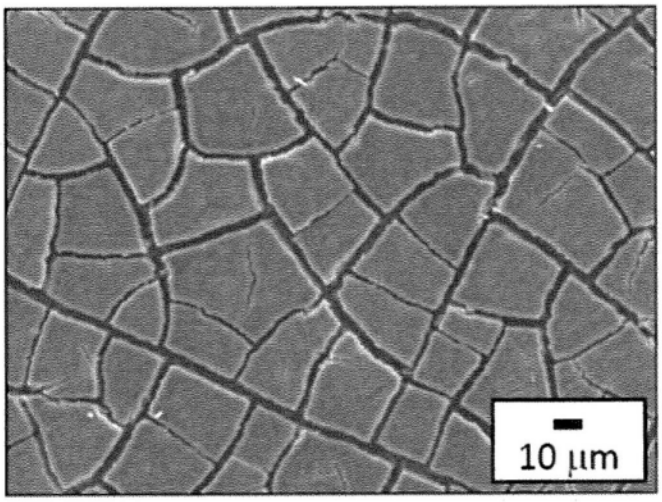


图7