



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116235312 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 06

(21) 申请号 202180063970.4

(22) 申请日 2021.09.24

(30) 优先权数据

2020-160616 2020.09.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/035172 2021.09.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/065450 JA 2022.03.31

(71) 申请人 国立大学法人东北大学

地址 日本宫城县

(72) 发明人 中山幸仁 冈田纯平

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

专利代理师 刘兵

(51) Int.Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

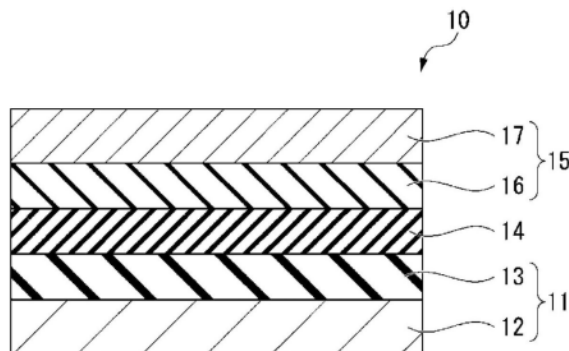
权利要求书1页 说明书16页 附图10页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极合剂及锂离子二次电池

(57) 摘要

一种锂离子二次电池用负极合剂,其包含:导电助剂;以及多孔质非晶硅粒子,其含有非晶硅相。所述多孔质非晶硅粒子具有:层状结构,其具备平均厚度在1nm以上200nm以下的范围内的层状凸部;或柱状结构,其具备平均直径在1nm以上100nm以下的范围内的柱状凸部;或共连续结构,其具备所述层状凸部和所述柱状凸部。



1. 一种锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,包含:
导电助剂;以及
负极活性物质,其中,
所述负极活性物质包含含有非晶硅相的多孔质非晶硅粒子,
所述多孔质非晶硅粒子具有:层状结构,其具备平均厚度在1nm以上200nm以下的范围内的层状凸部;或柱状结构,其具备平均直径在1nm以上100nm以下的范围内的柱状凸部;或共连续结构,其具备所述层状凸部和所述柱状凸部。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述多孔质非晶硅粒子具备所述层状凸部,相邻的所述层状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内。
3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述多孔质非晶硅粒子具备所述层状凸部,所述层状凸部的平均厚度在1nm以上50nm以下的范围内。
4. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述多孔质非晶硅粒子具备所述柱状凸部,相邻的所述柱状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内。
5. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述多孔质非晶硅粒子具备所述柱状凸部,所述柱状凸部的平均直径在1nm以上50nm以下的范围内。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述多孔质非晶硅粒子的平均空隙率在10%以上99%以下的范围内。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,
所述导电助剂包含碳材料。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的锂离子二次电池用负极合剂,其特征在于,还包含:
固体电解质。
9. 一种锂离子二次电池,其特征在于,具备:
负极,其包含权利要求1-8中任一项所述的锂离子二次电池用负极合剂。

锂离子二次电池用负极合剂及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用负极合剂及锂离子二次电池。

[0002] 本发明基于2020年9月25日在日本申请的特愿2020-160616号主张优先权,并在此援用其内容。

背景技术

[0003] 锂离子二次电池被用作移动设备或电动汽车的电源,在市场上,其产量逐渐增加。作为一般普及的锂离子二次电池,已知有电解质使用非水电解液的非水电解液锂离子二次电池、以及电解质使用固体电解质的固体电解质锂离子二次电池(全固体电池)。

[0004] 作为锂离子二次电池的负极活性物质,硅的使用正在被研究。硅的优点是,其最大理论质量容量密度为4200mAh/g,高于作为锂离子二次电池的负极活性物质被广泛利用的石墨(质量容量密度:372mAh/g)。然而,硅有时会因充电时硅与锂的合金化而导致体积膨胀至约4倍。因此,在使用硅粒子作为负极活性物质的锂离子电池中,由于充电时锂离子的插入引起的硅粒子的膨胀及放电时锂离子的脱离引起的硅粒子的收缩,存在硅粒子容易崩解并微粒化的倾向。当硅粒子微粒化时,微粒化的硅粒子从负极物理性地脱离、或导电路径消失,由此有时负极的电容减少,有可能成为使锂离子电池的充放电循环特性降低的主要原因。

[0005] 为了提高充放电循环特性,多孔质硅的使用正在被研究(非专利文献1、专利文献1)。非专利文献1中记载了使用厚度为4.73 μ m的多孔质非晶硅膜的全固体电池。非专利文献1中记载的多孔质非晶硅膜是通过溅射法成膜的。另外,专利文献1中记载了由多个硅微粒接合而成的多孔质硅粒子。专利文献1中记载的多孔质硅粒子的平均粒径为0.1 μ m~1000 μ m,成为其原料的硅微粒的平均粒径或平均支柱径为10nm~500nm。另外,专利文献1中记载的多孔质硅粒子由通过硅合金的失稳分解(spinal decomposition)(硅在熔液内从硅合金析出)和脱成分腐蚀(dealloying)制造的单晶硅构成。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第5598861号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Junichi Sakabe,Narumi Ohta,Tsuyoshi Ohnishi,Kazutaka Mitsuishi&Kazunori Takada,Porous amorphous silicon film anodes for highcapacity and stable all-solid-state lithium batteries,COMMUNICATIONS CHEMISTRY volume 1,Article number:24(2018)

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 再者,锂离子二次电池用于移动设备、电动汽车等各种用途。因此,作为锂离子二

次电池的电极材料使用的合剂优选能够对应于与锂离子二次电池的用途相应的尺寸,特别地,优选增加合剂的厚度而电容大的电池。但是,由于非专利文献1中记载的多孔质非晶硅膜使用溅射法成膜,因此厚度不易形成得厚。另外,硅本身的导电性低。因此,当增加多孔质非晶硅膜的厚度时,多孔质非晶硅膜的导电性降低,锂离子不易插入多孔质非晶硅膜,多孔质非晶硅膜的容量有可能减少。

[0013] 此外,专利文献1中记载的多孔质硅粒子由单晶硅构成。因此,通过反复进行充电时锂离子的插入引起的多孔质硅粒子的膨胀和放电时锂离子的脱离引起的多孔质硅粒子的收缩,有时在结晶内会产生断裂,结晶内的传导路径消失。当结晶内的导电路径消失时,多孔质硅粒子的充放电容量减少。

[0014] 本发明是鉴于这样的课题而完成的,其目的在于提供一种即使增加负极合剂层的厚度也具有高电容和优异的充放电循环特性和保存特性的锂离子二次电池用负极合剂及使用该负极合剂的锂离子二次电池。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了实现上述目的,本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过使用含有导电助剂以及具有特定的层状结构和/或柱状结构的多孔质非晶硅粒子的负极合剂,能够容易地形成厚度不受限制的负极合剂层。另外,通过确认使用该负极合剂层的锂离子二次电池中的多孔质非晶硅粒子的质量电容高,充放电循环特性和保存特性优异,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明所涉及的锂离子二次电池用负极合剂包含:导电助剂;以及负极活性物质,其中,所述负极活性物质包含含有非晶硅相的多孔质非晶硅粒子,所述多孔质非晶硅粒子具有:层状结构,其具备平均厚度在1nm以上200nm以下的范围内的层状凸部;或柱状结构,其具备平均直径在1nm以上100nm以下的范围内的柱状凸部;或共连续结构,其具备所述层状凸部和所述柱状凸部。

[0018] 本发明所涉及的锂离子二次电池用负极合剂中包含的多孔质非晶硅粒子的充电时的体积膨胀量被细孔吸收。由此,能够减少外观上的体积变化。进而,由于非晶硅与晶体硅相比具有高强度和高弹性,因此不易发生充放电时的膨胀/收缩引起的崩解。另外,非晶硅本质上不存在在结晶质所看到的位错缺陷。一般材料的断裂都是从引起应力集中的位错缺陷开始的,但由于多孔质非晶硅粒子不存在位错缺陷,因此不会产生由应力集中引起的断裂,因此粒子内的传导路径也不容易消失。因此,本发明所涉及的负极合剂的充放电循环特性和保存特性优异。另外,本发明所涉及的负极合剂由于含有导电助剂,因此导电性高。因此,即使增加负极合剂层的厚度,锂也容易插入多孔质非晶硅粒子中,因此该负极合剂的电容变高。

[0019] 在本发明所涉及的锂离子二次电池全固体电池用负极合剂中,优选地,在所述多孔质非晶硅粒子具备所述层状凸部的情况下,相邻的所述层状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内。另外,优选地,所述层状凸部的平均厚度在1nm以上50nm以下的范围内。另一方面,优选地,在所述多孔质非晶硅粒子具备所述层状凸部的情况下,所述层状凸部的平均厚度在1nm以上50nm以下的范围内。另外,优选地,相邻的所述柱状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内。

[0020] 通过使多孔质非晶硅粒子具有上述结构,能够利用层状凸部之间或柱状凸部之间的间隔即细孔,高效地吸收充电时的体积膨胀量。因此,由充放电引起的该多孔质非晶硅粒

子的外观上的体积变化变得更小。

[0021] 在本发明所涉及的锂离子二次电池用负极合剂中,优选地,所述多孔质非晶硅粒子的平均空隙率在10%以上99%以下的范围内。

[0022] 平均空隙率在上述范围内的多孔质非晶硅粒子能够利用细孔高效地吸收充电时的体积膨胀量。因此,由充放电引起的该多孔质非晶硅粒子的外观上的体积变化变得更小。

[0023] 在本发明所涉及的锂离子二次电池用负极合剂中,优选地,所述导电助剂包含碳材料。

[0024] 在该情况下,由于碳材料的导电性优异,因此负极合剂的导电性提高。因此,锂离子容易插入多孔质非晶硅粒子中。

[0025] 在本发明所涉及的锂离子二次电池用负极合剂中,优选地,还包含固体电解质。

[0026] 在该情况下,负极合剂的锂离子传导性提高。另外,当负极合剂层组装到全固体电池中时,其与固体电解质层的亲和性变高。因此,包含固体电解质的负极合剂能够有利地用于全固体电池。

[0027] 本发明所涉及的锂离子二次电池具备负极,其包含上述锂离子二次电池用负极合剂。

[0028] 由于本发明所涉及的锂离子二次电池包含上述锂离子二次电池用负极合剂,因此即使增加负极合剂层的厚度,也具有高电容和优异的充放电循环特性和保存特性。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供一种即使增加负极合剂层的厚度也具有高电容和优异的充放电循环特性和保存特性的锂离子二次电池用负极合剂及使用该负极合剂的锂离子二次电池。

附图说明

[0031] 图1是示出本发明的一个实施方式所涉及的全固体电池的一个示例的截面图。

[0032] 图2是示出本发明的一个实施方式所涉及的非水电解液锂离子二次电池的一个示例的截面图。

[0033] 图3A是实施例1中获得的多孔质非晶硅粒子的扫描型电子显微镜(SEM)照片。

[0034] 图3B是图3A的放大SEM照片。

[0035] 图3C是图3B的放大SEM。

[0036] 图3D是图3C的放大SEM。

[0037] 图4A是实施例1中获得的多孔质非晶硅粒子的XRD光谱。

[0038] 图4B是在实施例中作为参考样本而准备的晶体硅的XRD光谱。

[0039] 图5是通过EDX测得的实施例1中获得的多孔质非晶硅粒子的能谱。

[0040] 图6A是示出将实施例1中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的全固体电池的充放电特性的图表。

[0041] 图6B是示出将实施例1中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的全固体电池的循环特性的图表。

[0042] 图7A是实施例2中获得的多孔质非晶硅粒子(带状)的SEM照片。

[0043] 图7B是图7A的放大SEM照片。

- [0044] 图7C是图7B的放大SEM照片。
- [0045] 图8是实施例2中获得的多孔质非晶硅粒子的XRD光谱。
- [0046] 图9A是实施例3中获得的负极合剂层的SEM照片。
- [0047] 图9B是图9A的放大SEM照片。
- [0048] 图10是示出将实施例3中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的非水电解液锂离子二次电池的充放电循环的评价结果的图表。
- [0049] 图11是示出将实施例4中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的非水电解液锂离子二次电池的充放电循环的评价结果的图表。
- [0050] 图12是示出将实施例5中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的非水电解液锂离子二次电池的充放电循环的评价结果的图表。
- [0051] 图13是示出将实施例6中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极活性物质的非水电解液锂离子二次电池的充放电循环的评价结果的图表。

具体实施方式

[0052] 适当参照附图对本发明的锂离子二次电池用负极合剂及全固体电池的实施方案进行详细说明。在以下说明所使用的附图中,为了更容易地理解本发明的特征,有时为了方便而将特征部分放大示出,各构成要素的尺寸比率等有时也与实际不同。在以下说明中例示的材料、尺寸等仅为一个示例,本发明并不限于此,在不改变本发明的主旨的范围内能够适当变更来实施。

[0053] 图1是示出本发明的一个实施方式所涉及的全固体电池的一个示例的截面图。

[0054] 如图1所示,全固体电池10是依次层叠有负极11、固体电解质层14和正极15的层叠体。负极11包含负极集电体12和负极合剂层13。正极15包含正极合剂层16和正极集电体17。负极合剂层13和正极合剂层16位于固体电解质层14侧。即,固体电解质层14位于负极合剂层13与正极合剂层16之间。

[0055] 负极集电体12的形状、材料没有特别限制。负极集电体12的形状例如可以是箔状、板状、网眼状、格子状等。另外,负极集电体12的材料例如可以是不锈钢、铜、镍、钛、铂等。

[0056] 负极合剂层13由包含导电助剂和负极活性物质的负极合剂形成。负极合剂可以进一步包含固体电解质。

[0057] 导电助剂具有提高负极合剂层13的导电性的功能。作为导电助剂,例如可以使用碳材料、金属材料。作为碳材料的示例,可举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、炉黑、活性炭、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、富勒烯。作为金属材料的示例,可举出金、银、铜、铂等。导电助剂可以单独使用一种或两种以上组合使用。导电助剂优选包含碳材料。

[0058] 负极活性物质包含多孔质非晶硅粒子。多孔质非晶硅粒子具有非晶硅相。负极活性物质中包含的多孔质非晶硅粒子可以是仅包含非晶硅相的单一物质,也可以是包含非晶硅相和晶体硅相的复合物。另外,负极活性物质也可以包含晶体硅粒子。在负极活性物质包含晶体硅成分(晶体硅相或晶体硅粒子)的情况下,负极活性物质的晶体硅成分的含量例如可以由晶体硅引起的负极活性物质的XRD光谱的最大峰值A与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值B之比A/B为0.5以下的量。另外,负极活性物质的晶体硅成分的含量例如可以由晶体硅引起的负极活性物质的XRD光谱的最大峰值的半值宽度C与晶体硅的参考样本

的XRD光谱的最大峰值的半值宽度D之比C/D为2.0以上的量。需要说明的是,作为晶体硅的参考样本,可以使用株式会社高纯度化学研究所制造的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 、纯度为3N的硅粒子。

[0059] 此外,在负极活性物质含有晶体硅粒子的情况下,晶体硅粒子的平均粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下的范围内,可以附着于多孔质非晶硅粒子的表面。需要说明的是,能够根据刻面(facet)的有无或电子背散射衍射(EBSD)中的菊池线的有无来识别晶体硅粒子和多孔质非晶硅粒子。即,晶体硅粒子具有刻面,在EBSD中出现菊池线。而多孔质非晶硅粒子不具有刻面,在EBSD中不出现菊池线。关于负极活性物质的晶体硅粒子的含量,晶体硅相对于多孔质非晶硅粒子的体积比率可以为10%以下。该晶体硅粒子的含量的测定方法将在后面叙述。

[0060] 多孔质非晶硅粒子具有层状结构或柱状结构或共连续结构。

[0061] 具有层状结构的多孔质非晶硅粒子具备在粒子表面呈层状突出的凸部(层状凸部)。层状凸部通常呈层状排列。在具有层状结构的多孔质非晶硅粒子中,层状凸部之间的间隙形成细孔。层状凸部的平均厚度在 1nm 以上 100nm 以下的范围内,优选在 1nm 以上 50nm 以下的范围内。相邻的层状凸部之间的间隔优选在 1nm 以上 100nm 以下的范围内。例如,能够使用扫描型电子显微镜(SEM)来测定层状凸部的平均厚度和间隔。

[0062] 具有柱状结构的多孔质非晶硅粒子具备在粒子表面呈柱状突出的凸部(柱状凸部)。柱状凸部通常连续地排列。在具有柱状结构的多孔质非晶硅粒子中,柱状凸部之间的间隙形成细孔。柱状凸部的平均直径在 1nm 以上 100nm 以下的范围内,优选在 1nm 以上 50nm 以下的范围内。柱状凸部的平均长径比(aspect ratio)(柱状凸部的平均长度/平均直径)优选在1以上50以下的范围内。相邻的柱状凸部之间的间隔优选在 1nm 以上 100nm 以下的范围内。例如,能够使用SEM来测定柱状凸部的平均直径、平均长径比以及间隔。

[0063] 共连续结构是指由层状结构与柱状结构混合而成的结构。具有共连续结构的多孔质非晶硅粒子具备层状凸部和柱状凸部。

[0064] 例如,能够通过SEM观察多孔质非晶硅粒子来确认多孔质非晶硅粒子的结构。另外,多孔质非晶硅粒子优选具有以非晶硅连续的三维网状结构,且同时具有连续的空隙。另外,以除氧以外的元素的原子百分率计,多孔质非晶硅粒子中硅的含量优选为90at.%(原子百分比)以上。

[0065] 多孔质非晶硅粒子的平均空隙率优选在10%以上99%以下的范围内。需要说明的是,在多孔质非晶硅粒子是通过从包含硅和硅以外的成分的共晶合金中选择性地溶出硅以外的成分而制造的情况下,这里的空隙率是指共晶合金中的以原子百分率计的、从共晶合金中选择性地溶出的成分的含有率、即以原子百分率计的、相对于共晶合金中的全部成分的从共晶合金中选择性地溶出的成分的含有率。例如,在从共晶合金中全部溶出硅以外的成分的情况下,空隙率(%)=以原子百分率计的、相对于共晶合金中的全部成分的从共晶合金中溶出的成分的含有率(at.%)=100(at.%) - 以原子百分率计的、共晶合金中的硅的含有率(at.%)。

[0066] 多孔质非晶硅粒子的形状没有特别限制。多孔质非晶硅粒子的形状例如可以是带状、球状、椭圆状、圆筒状、棱柱状或不定形状。多孔质非晶硅粒子的尺寸优选长径的长度在 1nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的范围内,更优选在 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的范围内,特别优选在 $10\mu\text{m}$ 以

上100 μm 以下的范围内。

[0067] 例如,能够如下制造多孔质非晶硅粒子。

[0068] 首先,通过以 10^6K/秒 以上的冷却速度冷却包含金属和硅的熔液,形成由该金属和硅构成的共晶合金。接着,通过酸或碱,从该共晶合金中选择性地溶出金属(硅以外的成分)。由此,能够获得多孔质非晶硅粒子。残留的金属可以为10at.%以下。另外,残留的金属可以为2at.%以上。在此,负极活性物质中包含的晶体硅粒子可以是附着于作为多孔质非晶硅粒子的中间产物的共晶合金的晶体硅。在该情况下,负极活性物质的晶体硅粒子的含量是附着于共晶合金的晶体硅的附着量。例如,能够如下测定附着于共晶合金的晶体硅的附着量。使用带能量分散型X射线分析装置的扫描透射型电子显微镜(STEM-EDX),观察共晶合金的截面,测量检测到硅以外的金属的共晶合金部和仅检测到硅的硅部的面积。接着,计算硅部的面积与共晶合金部的面积的比率(硅部的面积/共晶合金部的面积 $\times 100$)。测定十个共晶合金的面积比率,取其平均值作为附着于共晶合金的晶体硅的附着量(负极活性物质的晶体硅粒子的含量)。

[0069] 在上述多孔质非晶硅粒子的制造方法中,例如可以通过单辊液体急冷法或双辊液体急冷法来制造共晶合金。在该情况下,制得的共晶合金也可以具有平均厚度在0.1 μm 以上1mm以下的范围内的带状或箔片形状。另外,也可以通过气体雾化法或水雾化法来制造共晶合金。在该情况下,制得的共晶合金也可以具有平均粒径在10nm以上100 μm 以下的范围内的粒状。另外,共晶合金的组织中的硅相的域尺寸(domain size)优选在1nm以上100nm以下的范围内,更优选在1nm以上50nm以下的范围内。在使用气体雾化法作为共晶合金的粉末制造方法的情况下,能够使用日本专利第6544836号公报中记载的金属粉末的制造装置作为雾化装置。

[0070] 另外,在多孔质非晶硅的制造方法中,共晶合金例如也可以是Al-Si合金。在该情况下,以原子百分率计,优选包含在1at.%以上50at.%以下的范围内的Si。由此,能够制造平均空隙率在50%以上99%以下的范围内的多孔质非晶硅。另外,共晶合金也可以是Fe-Si合金、Ni-Si合金、Cr-Si合金、Ag-Si合金或Cu-Si合金。在该情况下,以原子百分率计,优选包含在50at.%以上90at.%以下的范围内的Si。由此,能够制造平均空隙率在10%以上50%以下的范围内的多孔质非晶硅。

[0071] 另外,共晶合金可以由 M_1 -Si(M_1 为选自Al、Ag、As、Au、Be、Ca、Cr、Cu、Mg、Pd、Pt、Y、Co、Fe、Mn、Ti以及Zr中的一种或两种以上的元素)表示的二成分或多成分的共晶合金,也可以是由 M_2 -Al-Si(M_2 为选自Ca、Cu、Ge、P、Mn、Na、Sb、Sn、Sc、Sr以及Ti中的一种或两种以上的元素)表示的三成分或多成分的共晶合金。另外,共晶合金也可以是非晶合金。

[0072] 固体电解质具有提高负极合剂层13的锂离子导电性的功能。另外,固体电解质还具有提高负极合剂层13与固体电解质层14的亲合性、提高负极合剂层13与固体电解质层14之间的锂离子的离子导电性的功能。作为固体电解质的材料,可以使用与固体电解质层14的材料相同的材料。固体电解质层14的材料将在后面叙述。

[0073] 关于负极合剂层13中包含的导电助剂与负极活性物质的比例,将负极活性物质设为1质量份,则导电助剂的量优选在2质量份以上8质量份以下的范围内,更优选在3质量份以上7质量份以下的范围内,特别优选在4质量份以上6质量份以下的范围内。另外,关于负极合剂层13中包含的固体电解质与负极活性物质的比例,将负极活性物质设为1质量份,则

固体电解质的量优选在0.1质量份以上3质量份以下的范围内,更优选在0.2质量份以上2.5质量份以下的范围内,特别优选在0.5质量份以上2质量份以下的范围内。

[0074] 固体电解质层14包含固体电解质。固体电解质优选具有锂离子导电性。作为固体电解质,例如能够使用硫化物系固体电解质和氧化物系固体电解质。作为硫化物系固体电解质的示例,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。作为氧化物系固体电解质,能够使用NASICON型氧化物、石榴石(garnet)型氧化物等。作为NASICON型氧化物的示例,可举出 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 等。作为石榴石型氧化物的示例,可举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等。

[0075] 正极合剂层16包含正极活性物质。正极合剂层16可以包含导电助剂。正极合剂层16也可以进一步包含固体电解质。

[0076] 正极活性物质优选为在充电时释放锂,在放电时插入锂的含锂化合物。作为正极活性物质,例如使用层状岩盐型氧化物、尖晶石型氧化物、橄榄石型磷酸盐、硅酸盐等。作为层状岩盐型氧化物的示例,可举出 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)等。作为尖晶石型氧化物的示例,可举出 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等。作为橄榄石型磷酸盐的示例,可举出 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等。作为硅酸盐的示例,可举出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等。

[0077] 导电助剂具有提高正极合剂层16的导电性的功能。作为导电助剂,例如可以使用碳材料、金属材料。碳材料和金属材料的示例与负极合剂层13中包含的导电助剂的示例相同。

[0078] 固体电解质具有提高正极合剂层16的锂离子导电性的功能。另外,固体电解质还具有提高正极合剂层16与固体电解质层14的亲合性、提高正极合剂层16与固体电解质层14之间的锂离子的离子导电性的功能。作为固体电解质的材料,可以使用与固体电解质层14的材料相同的材料。

[0079] 关于正极合剂层16中包含的导电助剂与正极活性物质的比例,将正极活性物质设为1质量份,则导电助剂的量优选在0.02质量份以上1.00质量份以下的范围内,更优选在0.04质量份以上0.50质量份以下的范围内,特别优选在0.08质量份以上0.25质量份以下的范围内。另外,关于正极合剂层16中包含的固体电解质与正极活性物质的比例,将正极活性物质设为1质量份,则固体电解质的量优选在0.1质量份以上3.0质量份以下的范围内,更优选在0.2质量份以上1.5质量份以下的范围内,特别优选在0.4质量份以上0.8质量份以下的范围内。

[0080] 正极集电体17的形状、材料没有特别限制。正极集电体17的形状例如可以为箔状、板状、网眼状、格子状等。另外,正极集电体17的材料例如可以是不锈钢、铜、铝、镍、钛、铂等。

[0081] 本实施方式的全固体电池10被收纳在外装容器中使用。外装容器的形状没有特别限制。作为外装容器的形状的示例,可举出硬币型、纽扣型、片型、圆筒型或方型等。

[0082] 接着,对本实施方式的全固体电池10的制造方法进行说明。

[0083] 例如,能够如下制造全固体电池10。

[0084] 首先,分别制造负极和正极。接着,隔着固体电解质层,以负极的负极合剂层与正极的正极合剂层对置的方式进行层叠。

[0085] 制造负极时,例如将负极合剂分散在溶剂中,制得负极合剂浆料。接着,将负极合

剂浆料涂布在负极集电体上,形成涂布层。涂布方法没有特别限制,例如能够使用旋涂法、浸渍法、模涂法、喷涂法或凹版印刷法等。接着,通过干燥涂布层,形成负极合剂层。

[0086] 除了使用正极合剂来代替负极合剂之外,正极能够以与负极相同的方式制造。

[0087] 另外,还能够通过层叠负极集电体、负极合剂颗粒、固体电解质颗粒、正极合剂颗粒和正极集电体,对获得的层叠体进行加压来制造全固体电池10。例如,负极合剂颗粒、固体电解质颗粒和正极合剂颗粒能够通过压制形成法来制造。

[0088] 图2是示出本发明的一个实施方式所涉及的非水电解液锂离子二次电池的一个示例的截面图。

[0089] 如图2所示,非水电解液锂离子二次电池20包含由负极21、隔膜(separator)24和正极25依次层叠而成的层叠体、和非水电解液(未图示)。负极21包含负极集电体22和负极合剂层23。正极25包含正极合剂层26和正极集电体27。负极合剂层23与正极合剂层26位于隔膜24侧。即,隔膜24位于负极合剂层23与正极合剂层26之间。

[0090] 负极集电体22的形状、材料没有特别限制。负极集电体22能够使用与上述全固体电池10的负极集电体12相同的负极集电体。

[0091] 负极合剂层23由包含导电助剂和多孔质非晶硅粒子的负极合剂形成。负极合剂可以进一步包含粘结剂。

[0092] 导电助剂和多孔质非晶硅粒子能够使用与能够在上述全固体电池10的负极合剂层13中使用的导电助剂和多孔质非晶硅粒子相同的导电助剂和多孔质非晶硅粒子。

[0093] 粘结剂具有使导电助剂与多孔质非晶硅粒子密合进而提高负极合剂层13的导电性和锂离子传导性,并提高负极合剂层23与负极集电体22的密合性的功能。作为粘结剂,例如可以使用聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等聚合物、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶等橡胶。

[0094] 关于负极合剂层23中包含的导电助剂与负极活性物质的比例,将负极活性物质设为1质量份,则导电助剂的量优选在0.1质量份以上1质量份以下的范围内,更优选在0.2质量份以上0.8质量份以下的范围内,特别优选在0.2质量份以上0.6质量份以下的范围内。另外,关于负极合剂层23中包含的粘结剂与负极活性物质的比例,将负极活性物质设为1质量份,则粘结剂的量优选在0.05质量份以上1质量份以下的范围内,更优选在0.05质量份以上0.5质量份以下的范围内,特别优选在0.05质量份以上0.3质量份以下的范围内。

[0095] 作为隔膜24,可以使用多孔质膜。作为多孔质膜的材料,可以使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯。

[0096] 正极合剂层26包含正极活性物质。正极合剂层26可以包含导电助剂。正极合剂层26还可以包含粘结剂。

[0097] 正极活性物质和导电助剂能够使用与能够在上述全固体电池10的正极合剂层16中使用的正极活性物质和导电助剂相同的正极活性物质和导电助剂。

[0098] 粘结剂具有使导电助剂与正极活性物质密合进而提高正极合剂层26的导电性和锂离子传导性,并提高正极合剂层26与正极集电体27的密合性的功能。粘结剂能够使用与能够在负极合剂层23中使用的粘结剂相同的粘结剂。

[0099] 关于正极合剂层26中包含的导电助剂与正极活性物质的比例,将正极活性物质设为1质量份,则导电助剂的量优选在0.1质量份以上1质量份以下的范围内,更优选在0.2质

量份以上0.8质量份以下的范围内,特别优选在0.2质量份以上0.6质量份以下的范围内。另外,关于正极合剂层26中包含的粘结剂与正极活性物质的比例,将正极活性物质设为1质量份,则粘结剂的量优选在0.05质量份以上1质量份以下的范围内,更优选在0.05质量份以上0.5质量份以下的范围内,特别优选在0.05质量份以上0.3质量份以下的范围内。

[0100] 正极集电体27能够使用与能够在上述全固体电池10的正极集电体17中使用的要素相同的要素。

[0101] 非水电解液包含非水溶剂和电解质盐。

[0102] 作为非水溶剂,例如可以使用环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、醚类、内酯类、腈类。作为环状碳酸酯类的示例,可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸2,3-丁二醇酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯。另外,作为链状碳酸酯类的示例,可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯。作为醚类的示例,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷。作为内酯类的示例,可举出 γ -丁内酯。作为腈类的示例,可举出乙腈。这些非水溶剂可以单独使用一种或两种以上组合使用。另外,在非水溶剂中,氢的一部分或全部可以被氟取代。

[0103] 作为电解质盐,例如可以使用六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双三氟甲基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)。

[0104] 非水电解液的电解质盐的浓度例如可以在0.5摩尔/升以上2.0摩尔/升以下的范围内。

[0105] 本实施方式的非水电解液锂离子二次电池20被收纳在外装容器中使用。外装容器的形状没有特别限制。作为外装容器的形状的示例,可举出硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方型等。

[0106] 接着,对本实施方式的非水电解液锂离子二次电池20的制造方法进行说明。例如,能够如下制造非水电解液锂离子二次电池20。首先,分别制造负极和正极。接着,隔着隔膜,以负极的负极合剂层与正极的正极合剂层对置的方式进行层叠,获得层叠体。接着,向获得的层叠体注入非水电解液。

[0107] 例如,能够如下制造负极。首先,将负极合剂分散在溶剂中,制得负极合剂浆料。接着,将负极合剂浆料涂布在负极集电体上,形成涂布层。涂布方法没有特别限制,例如能够使用旋涂法、浸渍法、模涂法、喷涂法、凹版印刷法等。接着,通过干燥涂布层,形成负极合剂层。

[0108] 除了使用正极合剂来代替负极合剂之外,正极能够以与负极相同的方式制造。

[0109] 还能够通过层叠负极集电体、负极合剂颗粒、隔膜、正极合剂颗粒和正极集电体,对获得的层叠物进行加压来制造非水电解液锂离子二次电池20。例如,负极合剂颗粒和正极合剂颗粒能够通过压制形成法来制造。

[0110] 在如上构成的本实施方式所涉及的锂离子二次电池(全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20)中,负极合剂层13、23中包含的多孔质非晶硅粒子的充电时的体积膨胀量被细孔吸收。由此,能够减少外观上的体积变化。进而,由于非晶硅与晶体硅相比具有高强度和高弹性,因此不易发生充放电时的膨胀/收缩引起的崩解。另外,非晶硅本质上不存在在结晶质所看到的位错缺陷。因此,多孔质非晶硅粒子不易产生由位错缺陷引起的断裂,粒子内的传导路径不易消失。因此,全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20的充放

电循环特性和保存特性提高。另外,由于负极合剂层13、23包含导电助剂,因此负极合剂层13、23的导电性高。因此,在本实施方式所涉及的全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20中,即使增加负极合剂层13、23的厚度,锂也容易插入多孔质非晶硅粒子中,因此电容变高。

[0111] 另外,在本实施方式所涉及的全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20中,在负极合剂层13、23包含的多孔质非晶硅粒子具备层状凸部的情况下,相邻的层状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内,且层状凸部的平均厚度在1nm以上50nm以下的范围内,由此能够利用层状凸部之间的间隔即细孔高效地吸收充电时的体积膨胀量。因此,由充放电引起的该多孔质非晶硅粒子的外观上的体积变化变得更小。因此,全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20的充放电循环特性和保存特性进一步提高。

[0112] 另外,在本实施方式所涉及的全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20中,在负极合剂层13、23包含的多孔质非晶硅粒子具备柱状凸部的情况下,相邻的柱状凸部之间的间隔在1nm以上100nm以下的范围内,且柱状凸部的平均直径在1nm以上50nm以下的范围内,由此能够利用柱状凸部之间的间隔即细孔高效地吸收充电时的体积膨胀量。因此,由充放电引起的该多孔质非晶硅粒子的外观上的体积变化变得更小。因此,全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20的充放电循环特性和保存特性进一步提高。

[0113] 另外,在本实施方式所涉及的全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20中,在负极合剂层13、23包含的多孔质非晶硅粒子的平均空隙率在10%以上99%以下的范围内的情况下,能够利用细孔高效地吸收充电时的体积膨胀量。因此,由充放电引起的该多孔质非晶硅粒子的外观上的体积变化变得更小。因此,全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20的充放电循环特性和保存特性进一步提高。

[0114] 另外,在本实施方式所涉及的全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20中,在负极合剂层13、23包含的导电助剂包含碳材料的情况下,由于碳材料的导电性优异,因此负极合剂层13、23的导电性提高。因此,锂离子容易插入多孔质非晶硅粒子中,因而全固体电池10和非水电解液锂离子二次电池20的电容提高。

[0115] 另外,在本实施方式所涉及的全固体电池10中,在负极合剂层13进一步包含固体电解质的情况下,负极合剂层13的锂离子传导性提高。另外,负极合剂层13与固体电解质层14的亲水性变高。因此,由于全固体电池10的锂离子导电性高,因此高电流密度下的充放电循环特性提高。

[0116] 以上对本发明的优选实施方式进行了详细说明,但本发明并不限于特定的实施方式,在权利要求书记载的本发明的主旨的范围内,能够进行各种变形或变更。

[0117] [实施例1]

[0118] (1) 多孔质非晶硅粒子的制造

[0119] 以Si:Al=12:88(at.%)的比例混合硅(块状、纯度99.9%以上)和铝(颗粒状、纯度99.999%)。将获得的混合物在真空炉内在用氩气进行了置换的状态下进行电弧熔炼,制得Al-Si母合金。将制得的Al-Si母合金加热,并使用气体雾化装置将获得的1400°C的熔液用10MPa的氩气的高速射流粉碎使其微细化,然后使其凝固,制得粒径为63μm以下的Al-Si合金粉末。该Al-Si合金粉末是由Al和Si构成的共晶合金。将该Al-Si合金粉末在浓度为2当量、温度为50°C的盐酸水溶液中浸渍12小时,溶出Al-Si合金粉末中的Al,制得硅粒子。

[0120] 使用带电子背散射衍射装置的扫描型电子显微镜(SEM-EBSD)观察获得的硅粒子。获得的SEM照片如图3所示。如图3(a)和图3(b)所示,确认到硅粒子为球状。这些硅粒子的平均粒径为50 μm 。另外,确认到非晶硅粒子是多孔质的,其具有具备多个层状凸部和多个柱状凸部的共连续结构(参照图3(c))。经EBSD确认,层状凸部和柱状凸部未出现菊池线。因此,确认到硅粒子为多孔质非晶硅粒子。进而,确认到硅粒子包含微细的晶体硅粒子(参照图3(d))。晶体硅粒子是具有刻面的粒子,经EBSD确认,发现菊池线。晶体硅粒子的平均粒径为1.0 μm ,且趋于存在于多孔质非晶硅粒子的表面层。硅粒子的晶体硅粒子的含量为10%以下。

[0121] 确认到多孔质非晶粒子的层状凸部的平均厚度为100nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下,柱状凸部的平均直径为100nm,相邻的柱状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下(参照图3(c))。另外,图3(c)所示的柱状凸部的平均长度为1 μm ,平均长径比(平均长度/平均直径)为10。

[0122] 通过使用Cu-K α 射线的X射线衍射(XRD)法测定获得的硅粒子的XRD光谱。其结果如图4(a)所示。另外,作为参考例,图4(b)示出了晶体硅的参考样本(株式会社高纯度化学研究所制造的、平均粒径5 μm 、纯度3N的硅粒子)的XRD光谱。需要说明的是,图4(a)与图4(b)的XRD光谱的测定条件相同。

[0123] 可知,图4(a)的由晶体硅引起的XRD光谱的衍射峰与图4(b)的XRD光谱的衍射峰相比峰强度减少,峰的半值宽度进一步变宽。因此,确认到获得的硅粒子含有少量的结晶相,大部分为非晶相。需要说明的是,图4(a)的由晶体硅引起的XRD光谱的最大峰值A与图4(b)的XRD光谱的最大峰值B之比A/B为0.43。另外,图4(a)的由晶体硅引起的XRD光谱的最大峰值的半值宽度C与图4(b)的XRD光谱的最大峰值的半值宽度D之比C/D为2.44。

[0124] 使用带能量分散型X射线分析仪的扫描电子显微镜(SEM-EDX)对获得的硅粒子进行组成分析。通过EDX测得的能谱如图5所示。另外,根据图5的能谱,利用质量百分率(质量%)和原子百分率(at.%)计算硅粒子的组成。其结果如表1所示。由表1所示的组成确认到硅粒子由93at.%以上(94质量%以上)的硅元素构成。另外,确认到在硅粒子中残留有3.33at.%的铝。此外,硅粒子包含约4at.%的氧。认为该氧存在于硅的表面。

[0125] [表1]

[0126]	质量%	at.%
硅	94.64	93.04
铝	3.26	3.33
氧	2.10	3.62

[0127] (2) 固体电解质粒子的制造

[0128] 使用球磨机以75:25的摩尔比混合Li₂S(Sigma-Aldrich制造)和P₂S₅(Sigma-Aldrich制造)。将获得的混合物在室温下在手套箱内进行真空干燥,由此制得Li₂S-P₂S₅固体电解质粒子。

[0129] (3) 负极合剂颗粒的制造

[0130] 将上述(1)中获得的多孔质非晶硅粒子、上述(2)中获得的Li₂S-P₂S₅固体电解质粒子和导电助剂以1:1:5的质量比投入球磨机中。接着,使用氧化铝球(直径:3mm)进行球磨,获得负极合剂。使用炭黑(Super-P、MTI制造)作为导电助剂。将获得的负极合剂投入模具

中,在成型载荷20kN、加压时间3分钟的条件下进行加压成型,制得直径10mm、厚度12 μ m的圆板状负极合剂颗粒。

[0131] (4) 固体电解质颗粒的制造

[0132] 将上述(2)中获得的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固体电解质粒子投入模具中,在成型载荷20kN、加压时间3分钟的条件下进行加压成型,制得直径10mm、厚度0.6mm的圆板状固体电解质颗粒。

[0133] (5) 全固体电池的制造

[0134] 在不锈钢制集电板上依次层叠上述(3)中获得的负极合剂颗粒和上述(4)中获得的固体电解质颗粒。接着,在固体电解质颗粒上依次层叠In箔(厚度:100 μ m)、Li箔(厚度:100 μ m)和不锈钢制集电板。然后,在100MPa的条件下进行加压,由此制得依次层叠有不锈钢制集电板、负极合剂颗粒、固体电解质颗粒、In箔、Li箔、不锈钢制集电板的全固体电池。In箔用于粘接固体电解质颗粒和Li箔。

[0135] (6) 全固体电池的评价

[0136] 对上述(5)中获得的全固体电池进行十次循环充放电循环测试,在该测试中,将负极合剂层中的多孔质非晶硅粒子以0.05C(1C为3579mA/g:充满电状态下的多孔质非晶硅粒子的组成为 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 时的值)的充电速率充电至-0.615V,然后以0.05C的放电速率放电至0.38V的充放电循环设为一次循环。充放电循环测试在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行。其结果如图6A和图6B所示。在图6A的图表中,横轴表示电容(Capacity),纵轴表示电位(Potential)。另外,在图6B的图表中,横轴表示循环数,纵轴表示充电(Charge)时和放电(Discharge)时的多孔质非晶硅粒子的质量容量密度(Capacity)和充放电效率(Coulombic Efficiency)。

[0137] 如图6A和图6B的图表所示,实施例1中获得的全固体电池的第一次循环的放电时的质量容量密度为3398mAh/g,高达硅的理论质量容量密度(3579mAh/g)的95%。另外,将第十次循环的质量放电容量(2876mAh/g)与第一次循环的质量放电容量进行比较,可知第十次循环的容量维持率为85%,充放电循环导致的放电容量下降很小,充放电循环特性优异。

[0138] [实施例2]

[0139] (1) 多孔质非晶硅带的制造

[0140] 首先,以 $\text{Si}:\text{Al}=12:88(\text{at.}\%)$ 的比例混合硅(块状、纯度99.999%以上)和铝(颗粒状、纯度99.999%),将获得的混合物在真空炉内在用氩气进行了置换的状态下进行电弧熔炼,制得熔液。使用单辊铸造机,通过单辊液体急冷法对该熔液进行急冷,制得板厚约为20 μ m的带状Al-Si合金。该Al-Si合金是由Al和Si构成的共晶合金。将该Al-Si合金在浓度为5当量、温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 的盐酸水溶液中浸渍24小时,溶出Al,制得带状硅。

[0141] 获得的带状硅的扫描型电子显微镜(SEM)照片如图7A、图7B和图7C所示。如图7A-7C所示,确认到获得的带状硅是多孔质的,其具有内部具备多个层状凸部的层状结构(参见图7A和图7B)。确认到层状凸部的平均厚度为20nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上20nm以下(参见图7C)。

[0142] 获得的带状硅的基于X射线衍射(XRD)法的测定结果如图8所示。如图8所示,确认到由于XRD光谱不存在尖锐峰,形状平缓,因此获得的带状硅是不包含晶体硅而仅含有非晶硅相的单一物质。由以上的结果确认到,实施例2中获得的带状硅是具有层状结构的多孔质非晶硅。

[0143] [实施例3]

[0144] (1) 多孔质非晶硅带的制造

[0145] 除了将Si:Al设为20:80(at.%)以外,以与实施例2(1)相同的方式制造带状硅。

[0146] 对获得的带状硅进行基于SEM的表面观察和XRD图案的测定。从基于SEM的表面观察的结果确认到,获得的带状硅是多孔质的,其具有层状凸部的平均厚度为20nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上20nm以下的层状结构。另外,从XRD图案确认到获得的带状硅是仅含有非晶硅相的单一物质。从以上的结果确认到,实施例3中获得的带状硅是具有层状结构的多孔质非晶硅。

[0147] (2) 非水电解液锂离子二次电池的制造

[0148] 制造将上述(1)中获得的含非晶相的多孔质硅带用作负极材料的非水电解液锂离子二次电池。首先,将含非晶相的多孔质硅带、导电助剂和聚酰亚胺粘结剂以60:25:15的质量比投入球磨机中。接着,使用氧化铝球(直径:3mm)进行球磨,获得负极合剂。使用炭黑(Super-P、MTI制造)作为导电助剂。将获得的负极合剂分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中,制得均匀的负极合剂浆料。将获得的负极合剂浆料以 $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 涂布于轧制铜箔上后,在真空中加热至 450°C ,干燥,获得带有负极合剂层的铜箔。将其固化。在带有负极合剂层的铜箔的负极合剂层上层叠隔膜和纯锂箔,向获得的层叠体注入非水电解液,制得尺寸为2023的硬币型半电池。作为非水电解液,使用在氟代碳酸亚乙酯中以1摩尔/升的浓度溶解有六氟磷酸锂的非水电解质溶液。

[0149] (3) 负极的观察

[0150] 获得的负极的扫描型电子显微镜(SEM)照片如图9A和图9B所示。图9A是低倍率的SEM图像,从该SEM图像确认到,观察到的白色的多孔质非晶硅粒子和观察到的灰色的导电助剂(炭黑)均匀混合。另外,图9B是高倍率的SEM图像,从该SEM图像确认到多孔质非晶硅粒子在成型为负极合剂层后也维持层状结构。

[0151] (4) 非水电解液锂离子二次电池的评价

[0152] 对上述(2)中获得的非水电解液锂离子二次电池进行一百六十次循环充放电循环测试,在该测试中,将负极合剂层中的多孔质非晶硅粒子以0.5C(1C为 $3579\text{mA}/\text{g}$)的充电速率充电至0.005V,然后以0.5C的放电速率放电至1V的充放电循环设为一次循环。其测定结果如图10的图表所示。在图10的图表中,横轴表示循环数(Cycles),纵轴表示充电(Charge)时和放电(Discharge)时的多孔质非晶硅粒子的质量容量密度和充放电效率。如图10的图表所示,充放电稳定的循环数为第二十次,放电时的质量容量密度为 $1571\text{mAh}/\text{g}$ 。另外,将第一百六十次循环的质量放电容量($1353\text{mAh}/\text{g}$)与第二十次循环的质量放电容量进行比较,可知第一百六十次循环的容量维持率为86%,充放电循环导致的放电容量下降很小,充放电循环特性优异。

[0153] [实施例4]

[0154] (1) 多孔质非晶硅粒子的制造

[0155] 以Si:Al=80:20(at.%)的比例混合硅(块状、纯度99.9%以上)和铝(颗粒状、纯度99.999%),将获得的混合物在真空炉内在用氩气进行了置换的状态下进行电弧熔炼,制得Al-Si母合金。将制得的Al-Si母合金加热,并使用气体雾化装置将获得的 1400°C 的熔液用10MPa的氮气的高速射流粉碎使其微细化,制得粒径为约 $10\mu\text{m}$ 左右的Al-Si合金粉末。该Al-Si合金粉末是由Al和Si构成的过共晶合金。将获得的Al-Si合金粉末在浓度为5当量、温

度为60℃的盐酸中浸渍24小时,溶出Al,制得硅粒子。

[0156] 使用SEM-EBSD观察获得的硅粒子。从基于SEM的形状观察和基于EBSD的晶体确认的结果确认到,获得的硅粒子是包含粒径相对大的球状非晶硅粒子和在该非晶硅粒子的表面层出现的晶体硅粒子的混合物。非晶硅粒子的平均粒径为50 μm 。晶体硅粒子的平均粒径为1.0 μm ,硅粒子的晶体硅粒子的含量为10%以下。另外,确认到非晶硅粒子是多孔质的,其具有具备多个层状凸部和多个柱状凸部的共连续结构。层状凸部的平均厚度为100nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。另外,柱状凸部的平均长度为1.0 μm ,平均长径比为10,相邻的柱状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。

[0157] 另外,通过使用Cu-K α 射线的XRD法测定获得的硅粒子的XRD光谱。由晶体硅引起的获得的硅粒子的XRD光谱的最大峰值A与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值B之比A/B为0.5以下。另外,由晶体硅引起的多孔质非晶硅粒子的XRD光谱的最大峰值的半值宽度C与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值的半值宽度D之比C/D为2.0以上。

[0158] (2) 非水电解液锂离子二次电池的制造

[0159] 除了将上述(1)中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极材料以外,以与实施例3(2)相同的方式制造尺寸为2023的硬币型半电池。

[0160] (3) 非水电解液锂离子二次电池的评价

[0161] 与实施例3(4)同样地,对上述(2)中获得的锂离子电池进行一百四十三次循环充放电循环试验。其测定结果如图11的图表所示。需要说明的是,在图11的图表中,横轴表示循环数(Cycles),纵轴表示充电(Charge)时和放电(Discharge)时的多孔质非晶硅粒子的质量容量密度和充放电效率。如图11的图表所示,充放电稳定的循环数为第十次,放电时的质量容量密度为1770mAh/g。另外,将第一百四十三次循环的质量放电容量(1506mAh/g)与第十次循环的质量放电容量进行比较,可知第一百四十三次循环的容量维持率为85%,充放电循环导致的放电容量下降很小,充放电循环特性优异。

[0162] [实施例5]

[0163] (1) 多孔质非晶硅粒子的制造

[0164] 除了将Si:Al设为70:30(at.%)以外,以与实施例4(1)相同的方式制造硅粒子。

[0165] 使用SEM-EBSD观察获得的硅粒子。从基于SEM的形状观察和基于EBSD的晶体确认的结果确认到,获得的硅粒子是包含粒径相对大的球状非晶硅粒子和在该非晶硅粒子的表面出现的晶体硅粒子的混合物。非晶硅粒子的平均粒径为50 μm 。晶体硅粒子的平均粒径为1.0 μm ,硅粒子的晶体硅粒子的含量为10%以下。确认到非晶硅粒子是多孔质的,其具有具备多个层状凸部和多个柱状凸部的共连续结构。层状凸部的平均厚度为100nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。另外,柱状凸部的平均长度为1.0 μm ,平均长径比为10,相邻的柱状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。另外,从XRD图案确认到获得的硅粒子为多孔质非晶硅粒子。

[0166] 通过使用Cu-K α 射线的XRD法测定获得的硅粒子的XRD光谱。由晶体硅引起的获得的硅粒子的XRD光谱的最大峰值A与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值B之比A/B为0.5以下。另外,由晶体硅引起的多孔质非晶硅粒子的XRD光谱的最大峰值的半值宽度C与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值的半值宽度D之比C/D为2.0以上。

[0167] (2) 非水电解液锂离子二次电池的制造

[0168] 除了将上述(1)中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极材料以外,以与实施例3(2)相同的方式制造尺寸为2023的硬币型半电池。

[0169] (3)非水电解液锂离子二次电池的评价

[0170] 与实施例3(4)同样地,对上述(2)中获得的锂离子电池进行一百四十三次循环充放电循环试验。其测定结果如图12的图表所示。在图12的图表中,横轴表示循环数,纵轴表示充电(Charge)时和放电(Discharge)时的多孔质非晶硅粒子的质量容量密度和充放电效率。如图12的图表所示,充放电稳定的循环数为第十次,放电时的质量容量密度为1811mAh/g。另外,将第一百三十八次循环的质量放电容量(1536mAh/g)与第十次循环的质量放电容量进行比较,可知第一百三十八次循环的容量维持率为85%,充放电循环导致的放电容量下降很小,充放电循环特性优异。

[0171] [实施例6]

[0172] (1)多孔质非晶硅粒子的制造

[0173] 以Si:Al:Ti=19.5:79.5:1.0(at.%)的比例混合硅(块状、纯度99.9%以上)、铝(颗粒状、纯度99.999%)和钛(粒状、纯度99.999%),将获得的混合物在真空炉内在用氩气进行了置换的状态下进行电弧熔炼,制得Al-Ti-Si母合金。将制得的Al-Ti-Si母合金加热,并使用气体雾化装置将获得的1400℃的熔液用10MPa的氢气的高速射流粉碎使其微细化,然后使其凝结,制得粒径为约10μm以下的Al-Si-Ti合金粉末。该Al-Si-Ti合金粉末是在Al与Si的过共晶合金中添加了Ti的合金。将该Al-Si-Ti合金粉末在浓度为5当量、温度为60℃的盐酸中浸渍24小时,溶出Al和Ti,制得硅粒子。

[0174] 使用SEM-EBSD观察获得的硅粒子。从基于SEM的形状观察和基于EBSD的晶体确认的结果确认到,获得的硅粒子是包含粒径相对大的球状非晶硅粒子和附着于该非晶硅粒子的表面的晶体硅粒子的混合物。非晶硅粒子的平均粒径为50μm。晶体硅粒子的平均粒径为1.0μm,硅粒子的晶体硅粒子的含量为10%以下。另外,确认到非晶硅粒子是多孔质的,其具有具备多个层状凸部和多个柱状凸部的共连续结构。层状凸部的平均厚度为100nm,相邻的层状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。另外,柱状凸部的平均长度为1μm,平均长径比为10,相邻的柱状凸部之间的间隔为1nm以上100nm以下。

[0175] 另外,通过使用Cu-Kα射线的XRD法测定获得的硅粒子的XRD光谱。由晶体硅引起的获得的硅粒子的XRD光谱的最大峰值A与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值B之比A/B为0.5以下。另外,由晶体硅引起的多孔质非晶硅粒子的XRD光谱的最大峰值的半值宽度C与晶体硅的参考样本的XRD光谱的最大峰值的半值宽度D之比C/D为2.0以上。

[0176] (2)非水电解液锂离子电池的制造

[0177] 除了将上述(1)中获得的多孔质非晶硅粒子用作负极材料以外,以与实施例3(2)相同的方式制造尺寸为2023的硬币型半电池。

[0178] (3)非水电解液锂离子电池的评价

[0179] 与实施例3(4)同样地,对上述(2)中获得的锂离子电池进行二百零五次循环充放电循环试验。其测定结果如图13的图表所示。在图13的图表中,横轴表示循环数,纵轴表示充电(Charge)时和放电(Discharge)时的多孔质非晶硅粒子的质量容量密度和充放电效率。如图11的图表所示,充放电稳定的循环数为第二十次,放电时的质量容量密度为1097mAh/g。另外,将第二百零五次循环的质量放电容量(1040mAh/g)与第二十次循环的质

量放电容量进行比较,可知第二百零五次循环的容量维持率为95%,充放电循环导致的放电容量下降极小,充放电循环特性非常优异。

- [0180] 附图标记说明
- [0181] 10 全固体电池
- [0182] 11 负极
- [0183] 12 负极集电体
- [0184] 13 负极合剂层
- [0185] 14 固体电解质层
- [0186] 15 正极
- [0187] 16 正极合剂层
- [0188] 17 正极集电体
- [0189] 20非水电解液锂离子二次电池
- [0190] 21 负极
- [0191] 22 负极集电体
- [0192] 23 负极合剂层
- [0193] 24 隔膜
- [0194] 25 正极
- [0195] 26 正极合剂层
- [0196] 27 正极集电体。

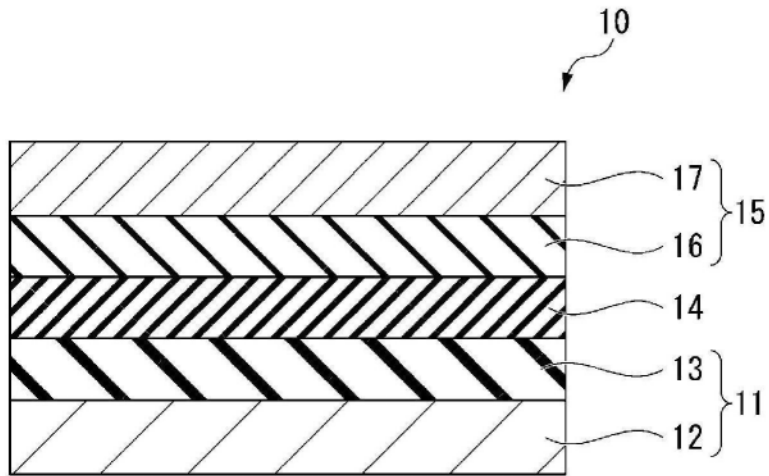


图1

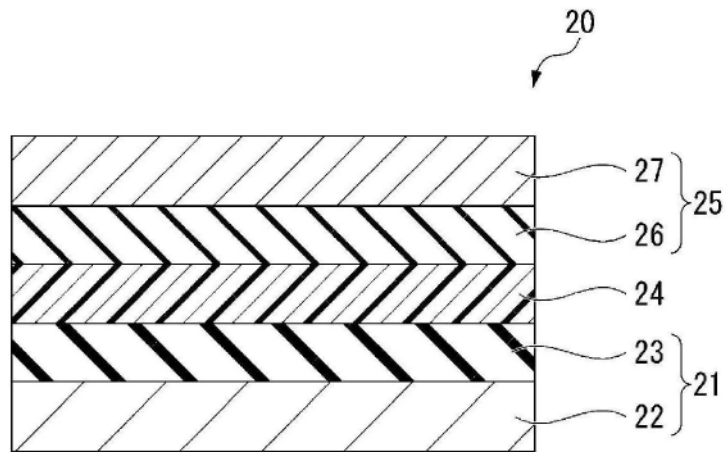


图2

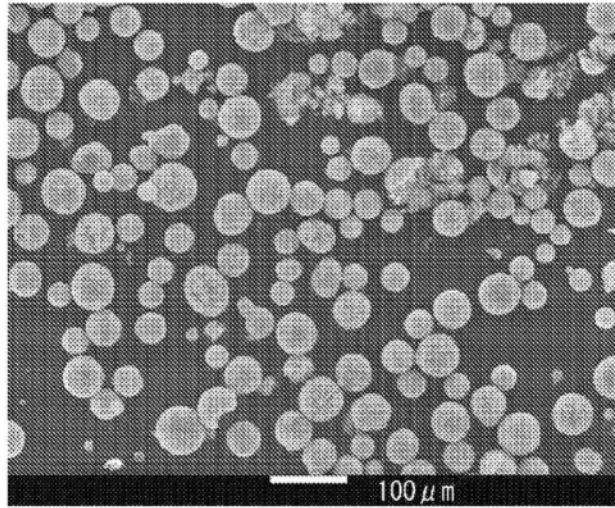


图3A

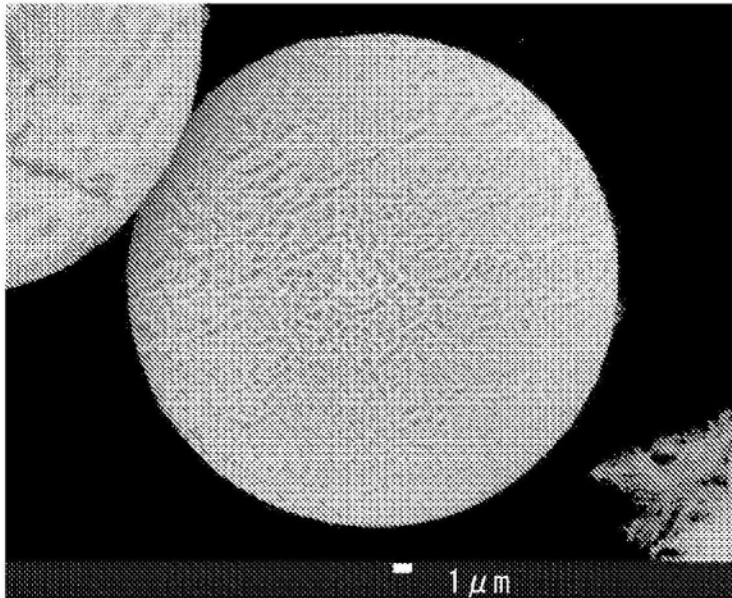


图3B

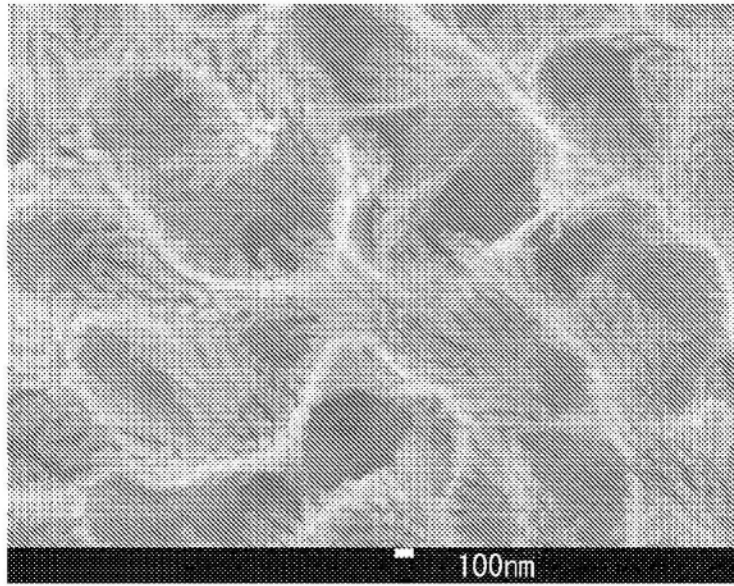


图3C

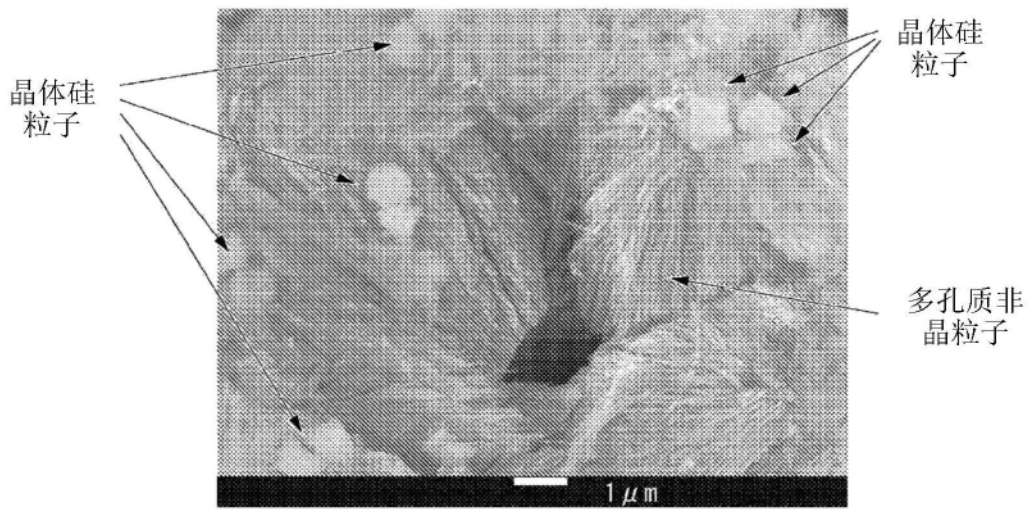


图3D

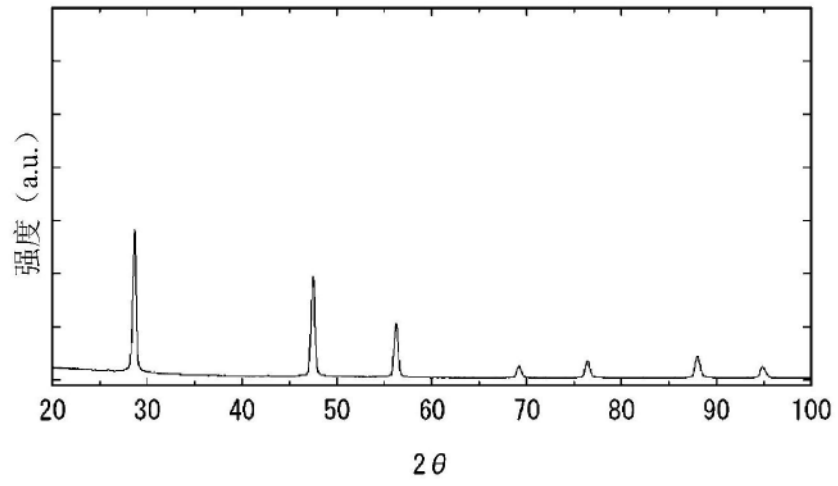


图4A

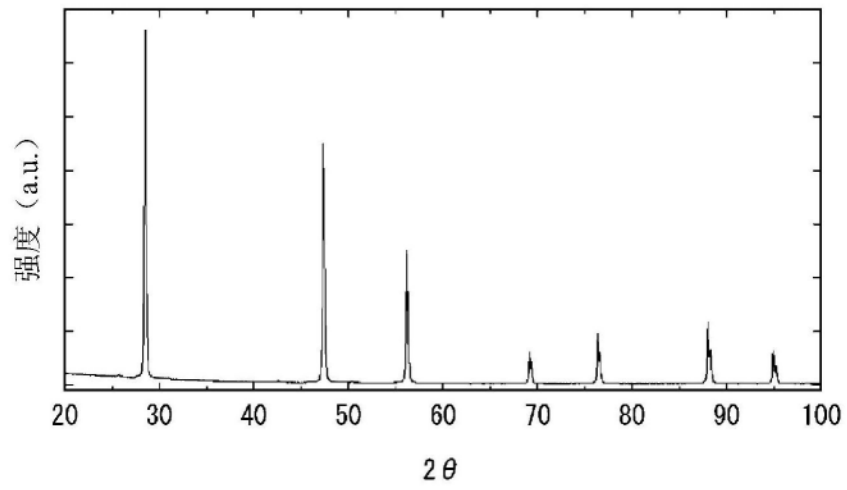


图4B

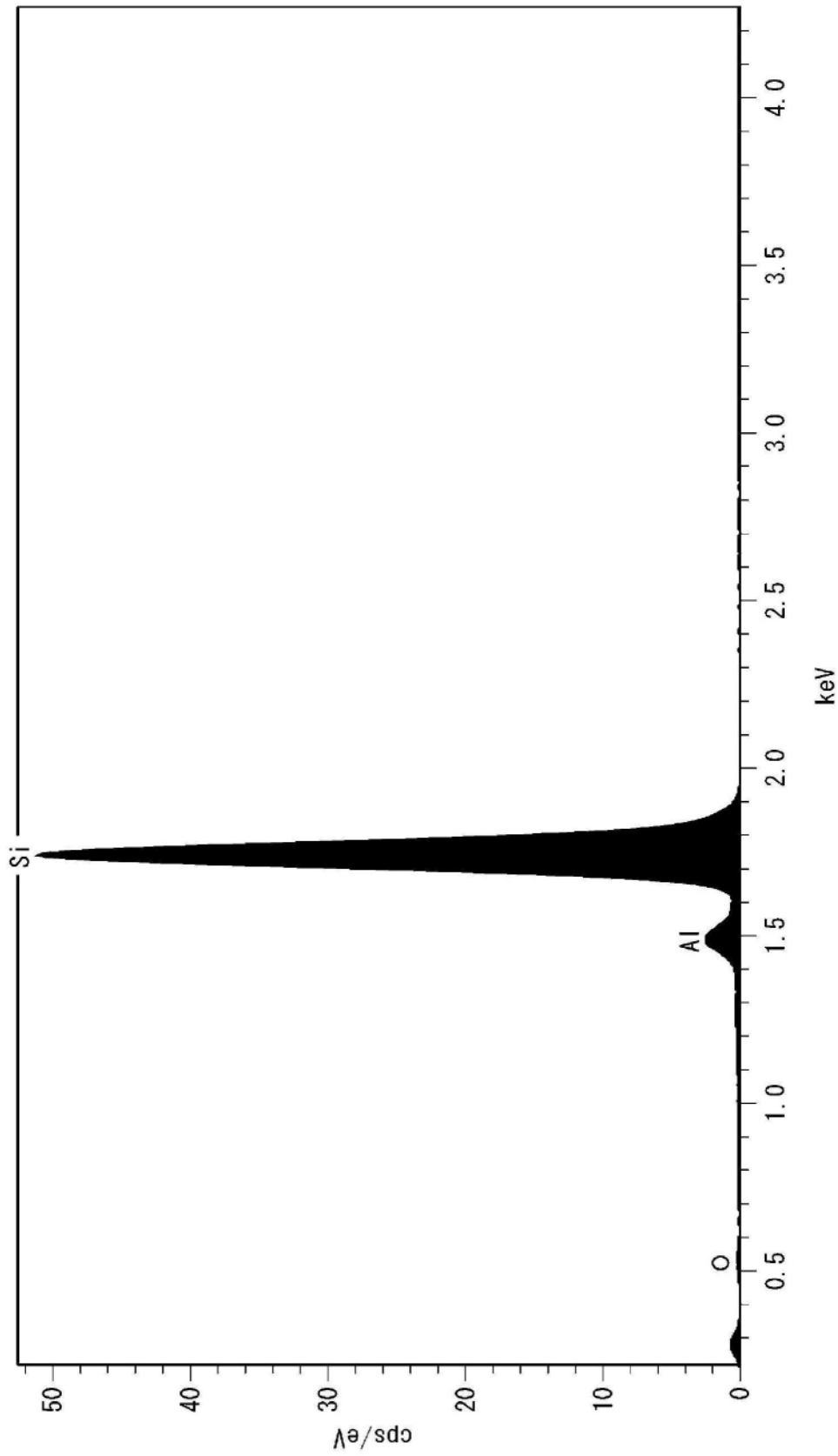


图5

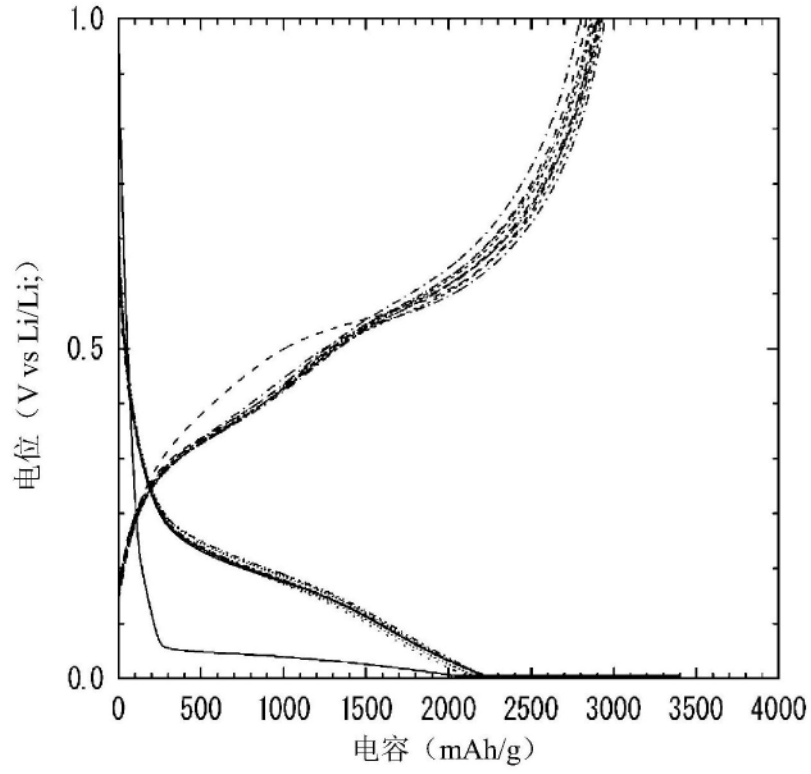


图6A

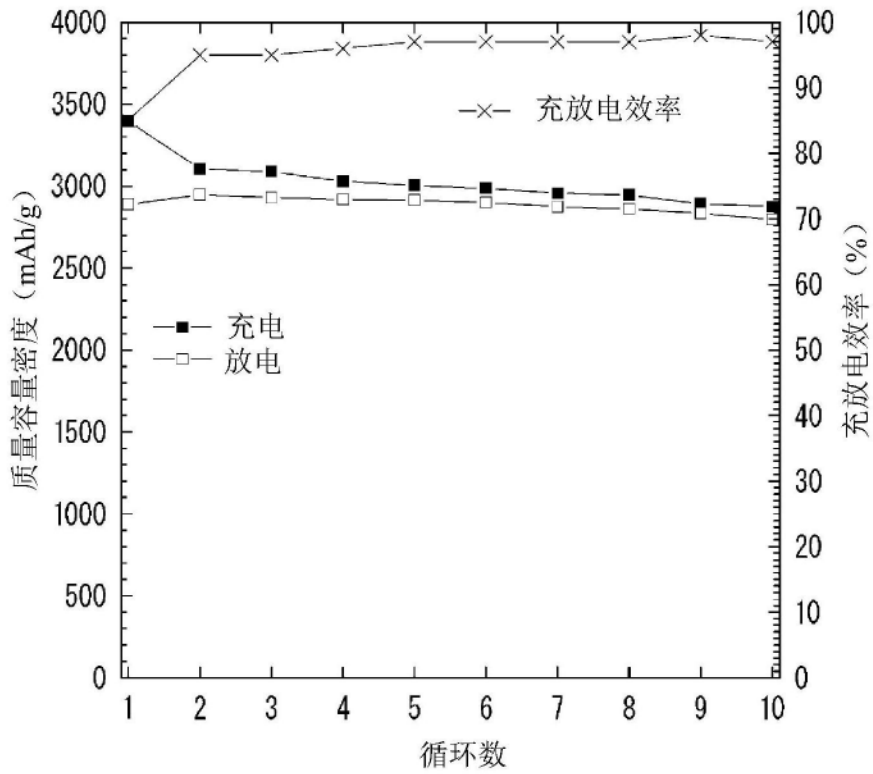


图6B

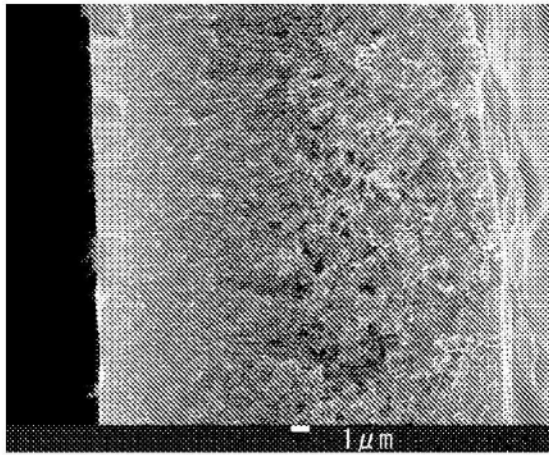


图7A

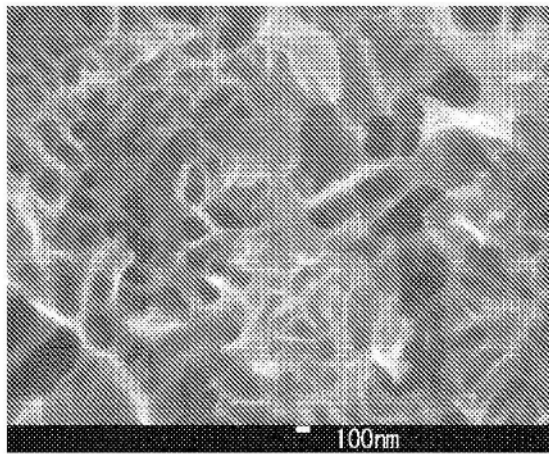


图7B

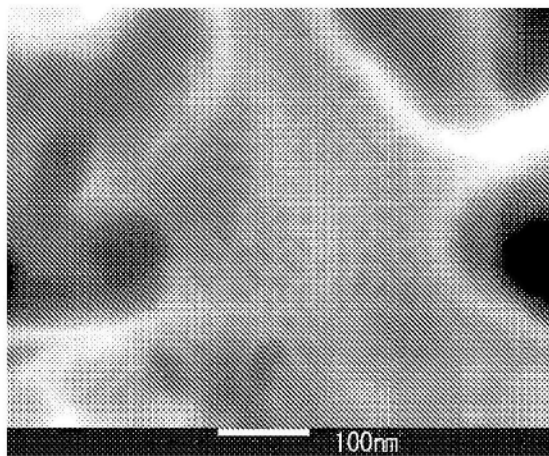


图7C

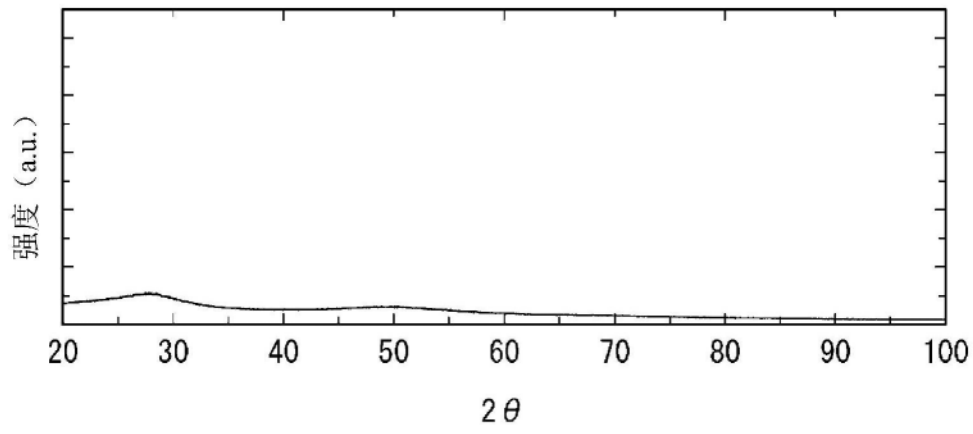


图8

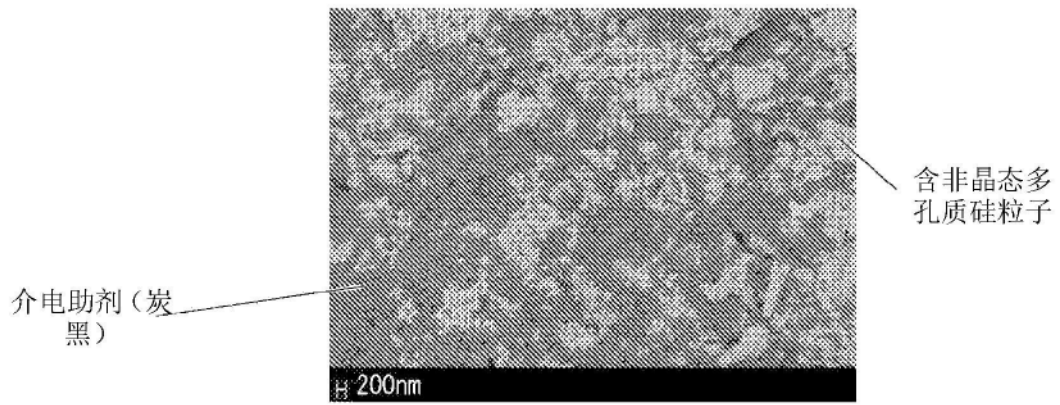


图9A

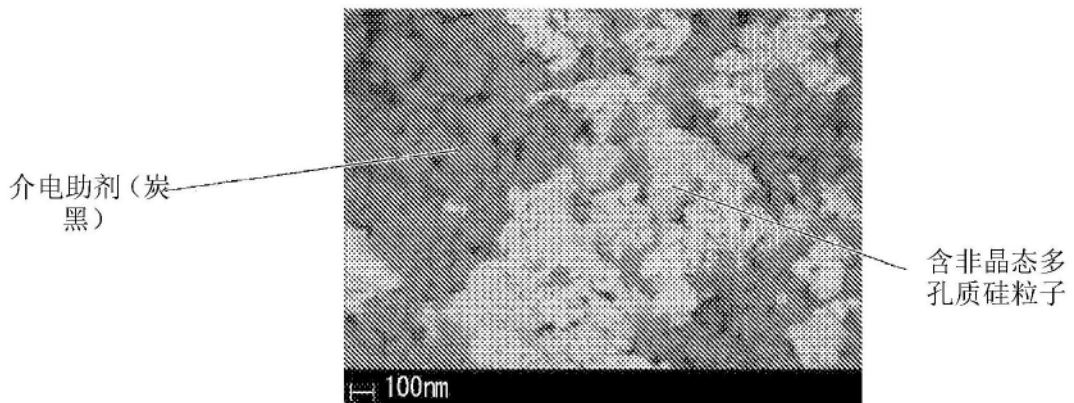


图9B

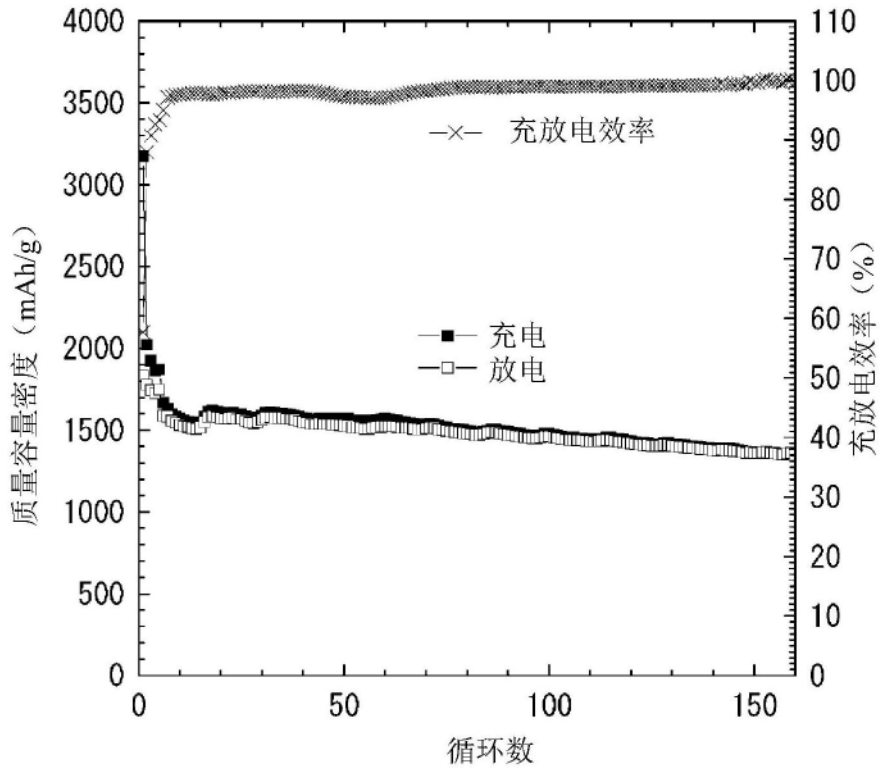


图10

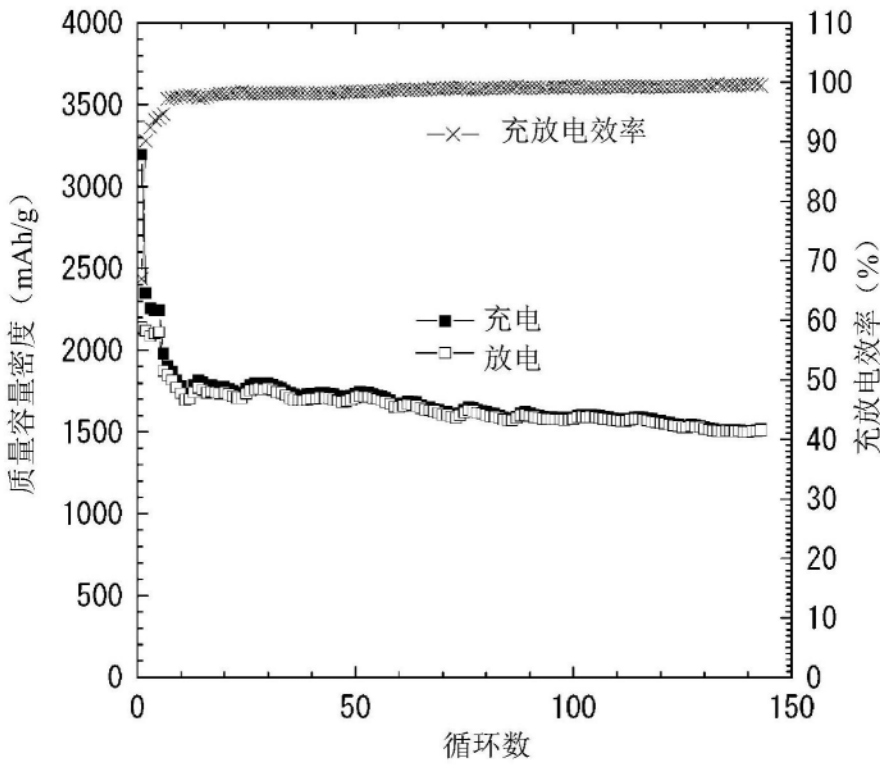


图11

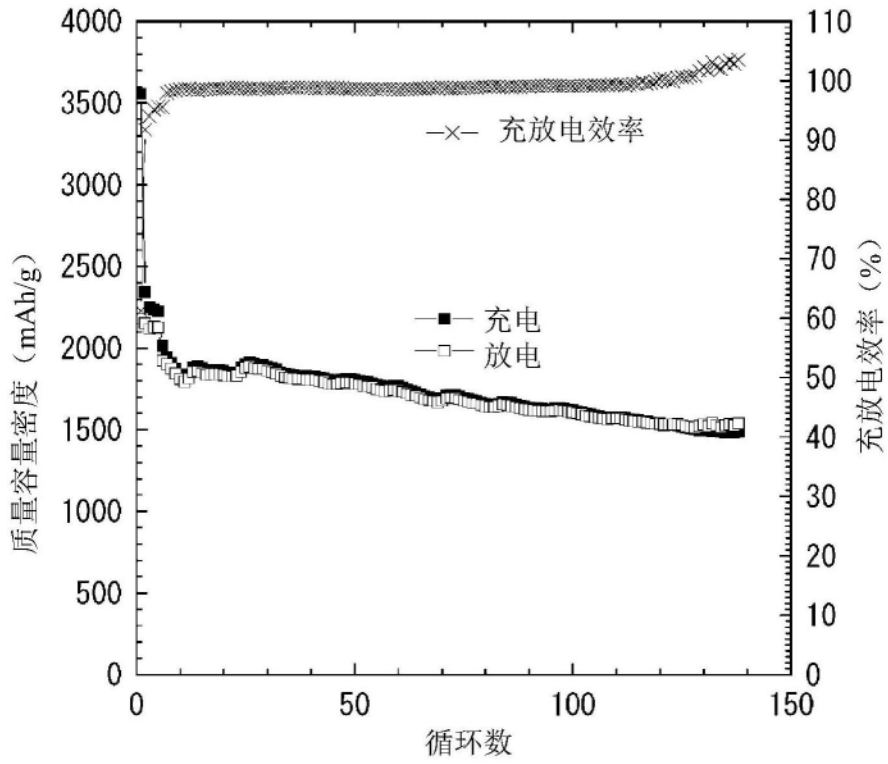


图12

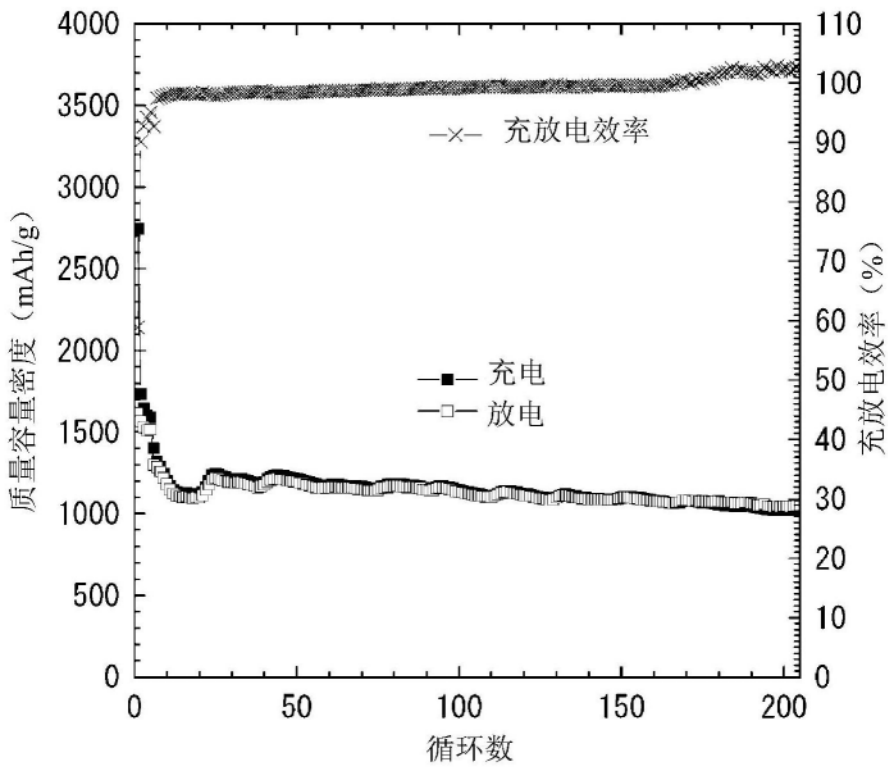


图13