



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115552662 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 30

(21) 申请号 202180034566.4

(22) 申请日 2021.04.08

(30) 优先权数据

2020-093151 2020.05.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/014964 2021.04.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/241029 JA 2021.12.02

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 平濑征基 伊藤修二 西山诚司

峰谷邦彦 松村忠朗 伊东裕介

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 白丽

(51) Int.Cl.

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/1395 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/0565 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

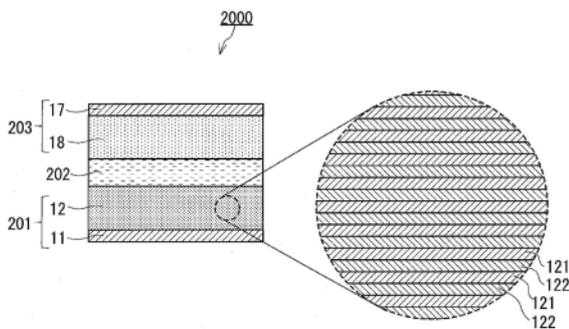
权利要求书1页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

电池及其制造方法

(57) 摘要

本公开的电池(100)具备正极(203)、负极(201)、和配置于正极(203)与负极(201)之间的电解质层(202),负极(201)包含负极集电体(11)及负极活性物质层(12),负极活性物质层(12)包含多个硅层(121)和多个硅酸锂层(122),硅层(121)与硅酸锂层(122)被交替地层叠。



1. 一种电池,其具备:
正极、
负极、和
配置于所述正极与所述负极之间的电解质层,
所述负极包含负极集电体及负极活性物质层,
所述负极活性物质层包含多个硅层和多个硅酸锂层,
所述硅层与所述硅酸锂层被交替地层叠。
2. 根据权利要求1所述的电池,其中,所述硅层及所述硅酸锂层各自的厚度为3nm以下。
3. 根据权利要求2所述的电池,其中,所述硅层的厚度为2nm以下,
所述硅酸锂层的厚度为1nm以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电池,其中,所述硅酸锂层包含 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ 所表示的化合物,
满足 $0 < z \leq 2$ 。
5. 根据权利要求4所述的电池,其中,所述化合物为 Li_4SiO_4 。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的电池,其中,所述硅酸锂层包含 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ 所表示的化合物,
满足 $0 < x \leq 2$ 。
7. 根据权利要求6所述的电池,其中,所述化合物为 Li_2SiO_4 。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电池,其中,所述负极活性物质层以摩尔比计相对于硅包含0.05~0.25的锂。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的电池,其中,所述负极活性物质层以摩尔比计相对于硅包含0.1~0.3的氧。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的电池,其中,所述电解质层包含具有锂离子传导性的固体电解质。
11. 一种电池的制造方法,其包括:
通过气相法在集电体上交替地沉积硅和硅酸锂来制作电极;和
使用所述电极来组装电池。

电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为锂二次电池的负极活性物质,广泛使用了石墨。近来的锂二次电池的容量正在接近石墨的每单位质量的理论容量即372mAh/g。因此,难以进一步增大锂二次电池的容量。为了解决这样的问题,正在积极地进行具有比石墨高的容量的负极活性物质的研究。

[0003] 作为代替石墨的负极活性物质,可列举出硅、锗、锡等通过与锂合金化而嵌入锂的材料。其中,硅由于每单位质量的理论容量大到4198mAh/g,因此被视为特别有希望。

[0004] 但是,与锂合金化的负极活性物质伴随着锂的嵌入及脱嵌而体积发生大地变化。因此,在使用了与锂合金化的负极活性物质的锂二次电池中,容易起因于伴随充放电的负极活性物质的体积变化而产生负极活性物质层与负极集电体的接触不良。若产生负极活性物质层与负极集电体的接触不良,则有时电池的充放电循环寿命变短。

[0005] 在专利文献1中,作为用于实现高容量并且循环特性优异的锂二次电池的办法,记载了将硅层与氧化硅层交替地进行层叠。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-29649号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2018-152161号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在现有技术中,期望具有优异的充放电效率的电池。若负极活性物质的每单位质量的容量少,则可得到伴随充放电的体积变化小且充放电效率优异的电池。由于在负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率之间存在折衷选择的关系,因此取得两者的平衡是重要的。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本公开提供一种电池,其具备:

[0014] 正极、

[0015] 负极、和

[0016] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层,

[0017] 上述负极包含负极集电体及负极活性物质层,

[0018] 上述负极活性物质层包含多个硅层和多个硅酸锂层,

[0019] 上述硅层与上述硅酸锂层被交替地层叠。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本公开,能够提供负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率的平衡优异的电池。

附图说明

[0022] 图1是表示实施方式中的电池的概略构成的截面图。

[0023] 图2是溅射装置的构成图。

[0024] 图3是用于制作负极c1~c5的溅射装置的构成图。

[0025] 图4是表示3极式电池的概略构成的截面图。

[0026] 图5是与表4相对应的图表。

具体实施方式

[0027] (成为本公开的基础的见识)

[0028] 使用氧化硅作为负极活性物质的电池与使用石墨作为负极活性物质的电池相比,首次的充放电中的充放电效率低劣。其主要原因在于通过充放电时的不可逆反应而氧化硅(SiO_x , $0 < x < 2$)变化成硅酸锂相(主要成分: Li_4SiO_4)。为了抑制这样的不可逆反应而改善首次的充放电效率,在专利文献2中,记载了含有 Li_4SiO_4 晶体及 Li_2SiO_3 晶体、或硅化锂晶体的负极材料。

[0029] 认为如果增加硅酸锂的含量,则不仅能够改善首次的充放电效率,而且通过抑制充放电时的体积变化而循环特性提高。但是,由于硅酸锂不参与充放电,因此若硅酸锂过于增加,则容量减少。

[0030] 本发明者们认为正是通过控制负极活性物质层中的硅酸锂的分布而能够提供负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率的平衡优异的电池,从而想到本公开。

[0031] (本公开所涉及的一方案的概要)

[0032] 本公开的第1方案所述的电池具备:

[0033] 正极、

[0034] 负极、和

[0035] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层,

[0036] 上述负极包含负极集电体及负极活性物质层,

[0037] 上述负极活性物质层包含多个硅层和多个硅酸锂层,

[0038] 上述硅层与上述硅酸锂层被交替地层叠。

[0039] 根据这样的构成,能够提供负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率的平衡优异的电池。

[0040] 在本公开的第2方案中,例如根据第1方案所述的电池,上述硅层及上述硅酸锂层各自的厚度也可以为3nm以下。

[0041] 在本公开的第3方案中,例如根据第2方案所述的电池,上述硅层的厚度也可以为2nm以下,上述硅酸锂层的厚度也可以为1nm以下。

[0042] 若硅层的每1层的厚度被适宜调整,则可充分确保负极的容量,并且可抑制伴随充放电的负极活性物质层的体积变化。若硅酸锂层的每1层的厚度被适宜调整,则可充分确保负极的容量,并且可抑制伴随充放电的负极活性物质层的体积变化。

[0043] 在本公开的第4方案中,例如根据第2方案所述的电池,上述硅酸锂层也可以包含 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ 所表示的化合物,也可以满足 $0 < z \leq 2$ 。若硅酸锂具有适宜的组成,则可抑制充放电时的不可逆反应,能够提高充放电效率。

[0044] 在本公开的第5方案中,例如根据第4方案所述的电池,上述化合物也可以为 Li_4SiO_4 。若硅酸锂具有适宜的组成,则可抑制充放电时的不可逆反应,能够提高充放电效率。

[0045] 在本公开的第6方案中,例如根据第1~第3方案中任一项所述的电池,上述硅酸锂层也可以包含 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ 所表示的化合物,也可以满足 $0 < x \leq 2$ 。若硅酸锂具有适宜的组成,则容易提供负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率的平衡优异的电池。

[0046] 在本公开的第7方案中,例如根据第6方案所述的电池,上述化合物也可以为 Li_2SiO_4 。若硅酸锂具有适宜的组成,则可抑制充放电时的不可逆反应,能够提高充放电效率。

[0047] 在本公开的第8方案中,例如根据第1~第7方案中任一项所述的电池,上述负极活性物质层也可以以摩尔比计相对于硅包含0.05~0.25的锂。根据这样的构成,可充分得到上述的效果。

[0048] 在本公开的第9方案中,例如根据第1~第8方案中任一项所述的电池,上述负极活性物质层也可以以摩尔比计相对于硅包含0.1~0.3的氧。根据这样的构成,可充分得到上述的效果。

[0049] 在本公开的第10方案中,例如根据第1~第9方案中任一项所述的电池,上述电解质层也可以包含具有锂离子传导性的固体电解质。本公开的技术在锂固态电池中也发挥充分的效果。

[0050] 本公开的第11方案所述的电池的制造方法包括:

[0051] 通过气相法在集电体上交替地沉积硅和硅酸锂来制作电极;和

[0052] 使用上述电极来组装电池。

[0053] 根据气相法,能够连续高效地形成薄的硅层及薄的硅酸锂层。

[0054] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0055] (实施方式)

[0056] 图1是表示实施方式中的电池2000的概略构成的截面图。

[0057] 实施方式中的电池2000具备负极201、电解质层202和正极203。电解质层202被配置于负极201与正极203之间。负极201伴随着充放电而嵌入及脱嵌锂。正极203也伴随着充放电而嵌入及脱嵌锂。

[0058] 负极201具有负极集电体11及负极活性物质层12。负极集电体11与负极活性物质层12彼此相接触。在负极集电体11与电解质层202之间配置有负极活性物质层12。

[0059] 负极活性物质层12包含多个硅层121及多个硅酸锂层122。在负极201中,硅层121与硅酸锂层122被交替地层叠。根据这样的构成,能够在一定程度上牺牲负极活性物质的每单位质量的容量,并且达成与仅由硅层来形成负极活性物质层的情况同等的充放电效率。即,能够提供负极活性物质的每单位质量的容量与充放电效率的平衡优异的电池。

[0060] 硅层121是包含硅作为主要成分。所谓“主要成分”是指以摩尔比计包含最多的成分。在硅层121中包含氧等作为不可避免的杂质。

[0061] 硅酸锂层122是包含硅酸锂作为主要成分的层。硅酸锂层122也可以包含 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ 所表示的化合物。这里,满足 $0 < z \leq 2$ 。在硅酸锂具有化学计量的组成的情况下,上述化合物为 Li_4SiO_4 。若硅酸锂具有适宜的组成,则可抑制充放电时的不可逆反应,能够提高充放电效率。

[0062] 硅酸锂层122也可以包含 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ 所表示的化合物。这里,满足 $0 < x \leq 2$ 。若硅酸锂具有适宜的组成,则可抑制充放电时的不可逆反应,能够提高充放电效率。

[0063] 负极活性物质层12也可以以摩尔比计相对于硅包含0.05~0.25的锂。若适宜调整锂相对于硅的比率,则可充分得到上述的效果。即,能够在一定程度上牺牲负极活性物质的每单位质量的容量,并且提高充放电效率。

[0064] 负极活性物质层12也可以以摩尔比计相对于硅包含0.1~0.3的氧。若适宜调整氧相对于硅的比率,则可充分得到上述的效果。即,能够在一定程度上牺牲负极活性物质的每单位质量的容量,并且提高充放电效率。

[0065] 硅层121及硅酸锂层122各自的厚度例如为3nm以下。若硅层的每1层的厚度被适宜调整,则可充分确保负极201的容量,并且抑制伴随充放电的负极活性物质层12的体积变化。若硅酸锂层的每1层的厚度被适宜调整,则可充分确保负极201的容量,并且抑制伴随充放电的负极活性物质层12的体积变化。硅层121的厚度也可以为2nm以下。硅酸锂层122的厚度也可以为1nm以下。

[0066] 接着,对电池2000的制造方法进行说明。电池2000可通过个别地制作负极201及正极203后,将负极201、电解质层202及正极203组装来获得。

[0067] 负极201可通过利用气相法在负极集电体11上交替地沉积硅和硅酸锂来获得。根据气相法,能够连续高效地形成薄的硅层121及薄的硅酸锂层122。

[0068] 作为气相法,可列举出蒸镀法、溅射法等。利用溅射法的成膜可使用图2中所示的溅射装置100来实施。

[0069] 图2是在负极的制造中可使用的溅射装置100的构成图。溅射装置100具备DC脉冲电源1、RF电源2、旋转滚筒4、第1靶5、第2靶6及真空腔室7。旋转滚筒4、第1靶5及第2靶6配置于真空腔室7的内部。

[0070] 在真空腔室7的内部,第1靶5及第2靶6分别与旋转滚筒4相面对。第1靶5及第2靶6在旋转滚筒4的周围配置于彼此不同的角度位置。例如,第1靶5的位置与第2靶6的位置所成的角度为90度~180度。在第1靶5中,作为靶材料,保持有硅。在第2靶6中,作为靶材料,保持有硅酸锂(Li_4SiO_4)。靶材料的尺寸例如为100mm×300mm。在第1靶5上连接有DC脉冲电源1。在第2靶6上连接有频率为13.56MHz的RF电源。

[0071] 旋转滚筒4在真空腔室7的内部可旋转地被支撑。在旋转滚筒4的外周面上卷绕有负极集电体11。旋转滚筒4例如为水冷式的旋转滚筒。一边使旋转滚筒4旋转,一边对第1靶5及第2靶6分别通电而实施溅射成膜。由此,在负极集电体11上交替地形成硅层121和硅酸锂层122。

[0072] 根据上述的构成,负极201的制作包括按照交替地通过用于沉积硅的第1沉积位置和用于沉积硅酸锂的第2沉积位置的方式搬送负极集电体11。一边搬送负极集电体11,一边通过气相法使锂及硅酸锂沉积于负极集电体11上。负极集电体11的搬送路径为绕圈路径,在绕圈路径上设定第1沉积位置及第2沉积位置。根据这样的构成,能够有效地制造负极

201。

[0073] 硅层121的厚度可以由利用第1靶5的每1转的沉积速率和旋转滚筒4的转速来算出。硅酸锂层122的厚度可以由利用第2靶6的每1转的沉积速率和旋转滚筒4的转速来算出。也可以通过从负极活性物质层12的厚度减去硅层121的厚度,来算出硅酸锂层122的厚度。负极活性物质层12的厚度可通过对负极活性物质层12的截面用电子显微镜进行观察来测定。硅层121的1层的厚度及硅酸锂层122的1层的厚度也可通过对负极活性物质层12的截面用电子显微镜进行观察来测定。在使用电子显微镜来测定厚度的情况下,厚度也可以为任意的多个位置(例如任意的3个部位)处的测定值的平均。硅层121的厚度及硅酸锂层122的厚度可为在放电状态下测定的厚度。所谓放电状态是指通过充电而嵌入负极活性物质层12中的锂的几乎全部量从负极活性物质层12被放出的状态。

[0074] 硅层121及硅酸锂层122的交替的层叠结构也可以通过对负极活性物质层12的截面用电子显微镜进行观察来确认。

[0075] 负极活性物质层12也可以由沿负极集电体11的厚度方向延伸的多个柱状体来构成。多个柱状体也可以彼此分离。多个柱状体各自包含多个硅层121及多个硅酸锂层122。根据这样的构成,能够适度地抑制伴随充放电的负极活性物质层12的膨胀及收缩。

[0076] 电解质层202也可以包含具有锂离子传导性的固体电解质。本公开的技术在锂固态电池中也发挥充分的效果。

[0077] 作为电解质层202中包含的固体电解质,例如使用具有锂离子传导性的无机固体电解质。作为无机固体电解质,使用硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质等。

[0078] 作为电解质层202中包含的固体电解质,也可以使用卤化物固体电解质。

[0079] 卤化物固体电解质例如通过下述的组成式(1)来表示。在组成式(1)中, α 、 β 及 γ 分别独立地为大于0的值。M包含选自由除Li以外的金属元素及半金属元素构成的组中的至少1个元素。X包含选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1个。

[0080] $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ 式(1)

[0081] 半金属元素包含B、Si、Ge、As、Sb及Te。金属元素包含除氢以外的周期表1族~12族中包含的全部元素、以及除B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se以外的13族~16族中包含的全部元素。即,金属元素是在与卤素化合物形成无机化合物时可成为阳离子的元素群。

[0082] 作为卤化物固体电解质,可使用 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 等。

[0083] 根据以上的构成,能够提高电池2000的输出功率密度。此外,能够提高电池2000的热稳定性,抑制硫化氢等有害气体的产生。

[0084] 本公开中,在如“(Al, Ga, In)”那样来表示式中的元素时,该表述表示从括弧内的元素群中选择的至少1种元素。即,“(Al, Ga, In)”与“选自由Al、Ga及In构成的组中的至少1种”含义相同。其他元素的情况下也同样。卤化物固体电解质显示出优异的离子传导性。

[0085] 在组成式(1)中,M也可以包含Y(=钇)。即,电解质层202中包含的卤化物固体电解质也可以包含Y作为金属元素。

[0086] 包含Y的卤化物固体电解质也可以为由下述的组成式(2)表示的化合物。

[0087] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Y}_c\text{X}_6$ 式(2)

[0088] 组成式(2)满足 $a+mb+3c=6$ 、并且 $c>0$ 。在组成式(2)中,M包含选自由除Li及Y以外的金属元素以及半金属元素构成的组中的至少1个元素。m为M的价数。X包含选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1个。M包含选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及Nb构成的组中的至少1个。作为包含Y的卤化物固体电解质,具体而言,可使用 Li_3YF_6 、 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 、 Li_3YI_6 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{I}_3$ 、 Li_3YBrI_5 、 Li_3YClI_5 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_3\text{I}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_4\text{I}$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$ 等。

[0089] 根据以上的构成,能够更加提高电池2000的输出功率密度。

[0090] 电解质层202中包含的固体电解质也可以包含硫化物固体电解质。

[0091] 根据以上的构成,由于包含还原稳定性优异的硫化物固体电解质,因此可以使用石墨或金属锂等低电位负极材料,能够提高电池2000的能量密度。

[0092] 作为硫化物固体电解质,可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。在它们中,也可以添加 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q 等。这里,“ LiX ”中的元素X为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种元素。“ MO_q ”及“ Li_pMO_q ”中的元素M为选自由P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe及Zn构成的组中的至少1种元素。“ MO_q ”及“ Li_pMO_q ”中的p及q分别为独立的自然数。

[0093] 作为硫化物系固体电解质,例如可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ge}_2\text{S}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 系等含锂硫化物。

[0094] 电解质层202中包含的固体电解质也可以包含选自由氧化物固体电解质、高分子固体电解质及络合物氢化物固体电解质构成的组中的至少1种。

[0095] 作为氧化物固体电解质,例如可使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素取代物为代表的NASICON型固体电解质、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系的钙钛矿型固体电解质、以 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 及其元素取代物为代表的LISICON型固体电解质、以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及其元素取代物为代表的石榴石型固体电解质、在包含 Li_3N 及其H取代物、 Li_3PO_4 及其N取代物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物的基础材料中添加 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等材料而得到的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0096] 作为氧化物系固体电解质,例如可使用 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 及 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 等含锂金属氧化物、 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_{1-z}\text{N}_z$ 等含锂金属氮化物、磷酸锂(Li_3PO_4)、锂钛氧化物等含锂过渡金属氧化物等。

[0097] 作为氧化物系固体电解质,例如可使用 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ (LLTO)等。

[0098] 作为高分子固体电解质,例如可使用高分子化合物与锂盐的化合物。高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。通过具有环氧乙烷结构,高分子化合物能够含有大量锂盐,因此能够更加提高离子传导率。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可单独使用选自它们中的1种锂盐,也可以使用选自它们中的2种以上的锂盐的混合物。

[0099] 作为络合物氢化物固体电解质,例如可使用 LiBH_4-LiI 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。

[0100] 电解质层202可以仅包含选自上述的固体电解质的群中的1种固体电解质,也可以包含选自上述的固体电解质的群中的2种以上的固体电解质。多个固体电解质具有互不相

同的组成。例如,电解质层202也可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0101] 电解质层202的厚度也可以为 $1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。在电解质层202的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的情况下,负极201与正极203不易短路。在电解质层202的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现电池2000的以高输出功率的工作。

[0102] 本实施方式的电池2000不仅可以为固态电池,也可以为使用了电解液的电池。该情况下,作为电解质层202,可使用树脂多孔质膜、凝胶电解质膜等。

[0103] 正极203具有正极集电体17及正极活性物质层18。正极集电体17与正极活性物质层18彼此相接触。在正极集电体17与电解质层202之间配置有正极活性物质层18。正极203作为负极201的对电极有助于电池2000的工作。

[0104] 正极203也可以包含具有嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)的特性的材料,例如包含正极活性物质。作为正极活性物质,例如可使用金属复合氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属硫氧化物及过渡金属氮氧化物等。特别是在使用含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质的情况下,能够减低制造成本,提高平均放电电压。

[0105] 作为正极203中包含的正极活性物质而选择的金属复合氧化物也可以包含Li和选自Mn、Co、Ni及Al构成的组中的至少1种元素。作为那样的材料,可列举出 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 等。例如,正极活性物质也可以为 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 。

[0106] 正极203也可以包含固体电解质。根据以上的构成,能够提高正极203内部的锂离子传导性,实现电池2000的以高输出功率的工作。作为正极203中的固体电解质,也可以使用作为电解质层202中所含的固体电解质而例示的材料。

[0107] 正极203中包含的活性物质的粒子的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。在活性物质的粒子的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的情况下,活性物质粒子与固体电解质能够形成良好的分散状态。由此,电池2000的充电容量提高。在活性物质的粒子的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下的情况下,可充分确保活性物质的粒子内的锂的扩散速度。因此,能够实现电池2000的以高输出功率的工作。

[0108] 活性物质的粒子的中值粒径也可以大于固体电解质的粒子的中值粒径。由此,能够形成活性物质与固体电解质的良好的分散状态。

[0109] 关于正极203中包含的活性物质与固体电解质的体积比率“ $v:100-v$ ”,也可以满足 $30\leq v\leq 95$ 。在满足 $30\leq v$ 的情况下,可充分确保电池2000的能量密度。此外,在满足 $v\leq 95$ 的情况下,能够实现电池2000的以高输出功率的工作。

[0110] 正极203的厚度也可以为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。在正极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,可充分确保电池2000的能量密度。在正极203的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现电池2000的以高输出功率的工作。

[0111] 出于提高离子传导性的目的,负极201及正极203也可以包含1种以上的固体电解质。作为固体电解质,也可以使用作为电解质层202中包含的固体电解质而例示的材料。

[0112] 在负极201和电解质层202和正极203中的至少1者中,出于提高粒子彼此的密合性的目的,也可以包含粘结剂。粘结剂是为了提高构成电极的材料的粘结性而使用的。作为粘结剂,可列举出聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲

基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、乙基纤维素等。此外，作为粘结剂，可使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、氯三氟乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的2种以上的材料的共聚物。此外，也可以将选自它们中的2种以上混合而作为粘结剂来使用。粘结剂也可以为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)，也可以为马来酸酐改性氢化SEBS。

[0113] 出于提高电子导电性的目的，负极201和正极203中的至少1个也可以包含导电助剂。作为导电助剂，例如可使用天然石墨或人造石墨的石墨类、乙炔黑、科琴黑等炭黑类、碳纤维或金属纤维等导电性纤维类、氟化碳、铝等金属粉末类、氧化锌或钛酸钾等导电性晶须类、氧化钛等导电性金属氧化物、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子化合物等。在使用碳导电助剂的情况下，能够谋求低成本化。

[0114] 实施方式中的电池2000可构成为硬币型、圆筒型、方型、片材型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池。

[0115] 实施例

[0116] 以下，使用实施例及比较例对本公开的详细情况进行说明。本公开并不限于以下的实施例。

[0117] 1. 负极的制作

[0118] (1) 包含硅层和硅酸锂层的负极

[0119] 作为负极集电体，使用通过利用电解法使铜析出而表面被粗面化的C7025合金轧制箔。粗面化前的轧制箔的厚度为18 μm 。粗面化后的轧制箔的厚度为28 μm 。通过激光显微镜来测定负极集电体的表面的算术平均粗糙度Ra。Ra为0.6 μm 。

[0120] 若使用表面被粗面化的轧制箔作为负极集电体，则负极集电体与负极活性物质层的接触面积增加。由此，在充放电循环中，负极集电体与由多个柱状体构成的负极活性物质层的密合状态保持良好。

[0121] 使用参照图2而说明的溅射装置，在负极集电体上交替地沉积硅和硅酸锂。由此，得到负极a1及负极a2。在负极集电体上仅沉积硅而得到负极b1。

[0122] 以下示出负极a1、负极a2及负极b1的成膜条件。

[0123] (溅射成膜的条件)

[0124] 压力:0.2Pa

[0125] 氩气的流量:70sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

[0126] 旋转滚筒的旋转速度:10rpm

[0127] 成膜时间:334分钟

[0128] DC脉冲频率:100kHz

[0129] DC脉冲幅度:1856ns

[0130] DC脉冲功率、RF功率:表1中所示的3个条件

[0131] 表1

	DC脉冲功率 (W)	RF功率 (W)	活性物质层的厚度 (μm)	活性物质量 (g/cm^2)
[0132] 负极 a1 (Si+硅酸锂)	1000	300	6.4	112
负极 a2 (Si+硅酸锂)	1000	600	7.2	127
负极 b1 (Si)	1000	0	6.0	100

[0133] ※活性物质量为将负极b1的活性物质量规格化为100而得到的值。

[0134] (2) 氧含量不同的硅负极

[0135] 图3是用于制作负极c1~c5的溅射装置300的构成图。使用图3中所示的溅射装置300,制作了负极集电体上形成有氧含量不同的硅层的负极c1~c5。

[0136] 溅射装置300具备圆形靶301、DC脉冲电源305、旋转滚筒304及真空腔室307。在圆形靶301上,作为靶材料,保持有硅。DC脉冲电源305与圆形靶301连接。旋转滚筒304例如为具有700mm的直径的水冷式的旋转滚筒。在旋转滚筒304的外周面卷绕有负极集电体311。

[0137] 一边使旋转滚筒304旋转一边实施溅射成膜,在负极集电体311上形成硅层。在成膜中向真空腔室内供给氧气。通过改变氧气的流量,制作了氧含量不同的5种负极c1~c5。以下示出负极c1~c5的成膜条件。

[0138] (溅射成膜的条件)

[0139] 压力:0.2Pa

[0140] 旋转滚筒的旋转速度:1.25rpm

[0141] 成膜时间:380分钟

[0142] DC脉冲频率:100kHz

[0143] DC脉冲幅度:1696ns

[0144] DC脉冲功率:2000W

[0145] 氩气的流量、氧气的流量:表2中所示的5个条件

[0146] 表2

	氩气流量 (sccm)	氧气流量 (sccm)	活性物质层的厚度 (μm)	氧含量 (质量%)
[0147] 负极 c1	50	0	5.7	1
负极 c2	48	5	6.2	10
负极 c3	47	10	6.6	17
负极 c4	43	20	7.3	29
负极 c5	40	30	8.0	38

[0148] 2. 负极活性物质的评价

[0149] (1) 活性物质层的厚度

[0150] 在制作各负极时,在将表面的一部分用胶带覆盖的硅晶圆上也将负极活性物质成膜。之后,将胶带剥离,通过用段差计测定被胶带覆盖的区域与未被覆盖的区域的边界处形

成的段差,来测定负极活性物质层的厚度。将负极a1、负极a2及负极b1的活性物质层的厚度示于表1中。将负极c1~c5的活性物质层的厚度示于表2中。

[0151] 在负极b1的制作中,在硅层的成膜中溅射装置的旋转滚筒旋转3340。在旋转滚筒的每1转中成膜的硅层的厚度成为1.8nm。认为在负极a1及负极a2中,也在旋转滚筒的每1转中形成相同厚度的硅层。

[0152] (2) 硅酸锂层的厚度和组成

[0153] 使用图1中所示的溅射装置,按照以下所示的条件,在SUS箔上形成硅酸锂层。成膜时的RF功率为负极a1及负极a2的制作时的硅酸锂层的形成条件即300W(条件1)及600W(条件2)的2个条件。

[0154] (溅射成膜的条件)

[0155] 压力:0.2Pa

[0156] 氩气的流量:70sccm

[0157] 旋转滚筒的旋转速度:10rpm

[0158] 成膜时间:420分钟

[0159] RF功率:表3中所示的2个条件

[0160] 表3

[0161]	RF功率 (W)	厚度 (μm)	Li/Si摩尔比	O/Si摩尔比
条件1	300	0.6	2	4
条件2	600	1.4	2	4

[0162] 通过与上述的活性物质层的厚度测定相同的方法来测定硅酸锂层的厚度。将结果示于表3中。

[0163] 在以条件1及条件2的硅酸锂层的成膜中,溅射装置的旋转滚筒旋转4200。在旋转滚筒的每1转中成膜的硅酸锂层的厚度在条件1下为0.14nm,在条件2下为0.33nm。

[0164] 通过ICP发光分析法(Thermo Fisher Scientific公司制iCAP6300)来测定形成于SUS箔上的硅酸锂层中的锂及硅的含量。通过不活泼气体融解法(LECO公司制TC-436AR)来测定形成于SUS箔上的硅酸锂层中的氧含量。由测定结果,算出锂相对于硅的摩尔比(Li/Si)及氧相对于硅的摩尔比(O/Si)。将结果示于表3中。硅酸锂层在条件1及条件2的任一条件下都具有锂从靶材的组成(Li_4SiO_4)缺损1/2左右的组成。

[0165] (3) 活性物质层中的硅酸锂含量及氧含量

[0166] [硅酸锂含量]

[0167] 将负极a1、负极a2及负极b1中的每单位面积的活性物质量示于表1中。活性物质量是将负极b1的值规格化为100而得到的值。活性物质量是称量切成一定尺寸的负极及集电体,由负极与集电体的质量差求出。

[0168] 若视为负极a1及负极a2具有与负极b1相同量的硅层,则负极a1及负极a2的硅酸锂含量根据表1中所示的活性物质量的值分别为 $12\text{g}/\text{cm}^2$ 及 $27\text{g}/\text{cm}^2$ 。即,负极a1及负极a2的硅酸锂含量分别为负极活性物质层的整体的11质量%及21质量%。此时,负极a1及负极a2中的负极活性物质层的整体的Li/Si摩尔比及O/Si摩尔比可以由表1中所示的活性物质量的值如下那样估算。

[0169] • 硅酸锂层的组成为 Li_4SiO_4 (靶材的组成)

[0170] (负极a1) Li/Si比:0.11、O/Si比:0.11

[0171] (负极a2) Li/Si比:0.24、O/Si比:0.24

[0172] • 硅酸锂层的组成为 Li_2SiO_4 (溅射成膜后的组成)

[0173] (负极a1) Li/Si比:0.06、O/Si比:0.12

[0174] (负极a2) Li/Si比:0.13、O/Si比:0.27

[0175] [氧含量]

[0176] 通过不活泼气体融解法 (LECO公司制R0-600) 来测定负极b1及负极c1~c5中的硅层的氧含量。将负极c1~c5的测定结果示于表2中。负极b1中的硅层的氧含量为1质量%。

[0177] 3. 充放电特性的评价

[0178] (1) 3极式电池

[0179] [电池的制作]

[0180] 将负极a1、负极a2、负极b1及负极c1~c5用于工作电极, 制作了8种3极式电池。

[0181] 图4是表示3极式电池的概略构成的截面图。如图4中所示的那样, 3极式电池5000具备工作电极511、对电极512、参比电极513、2个隔膜514、电解液515及容器516。工作电极511、对电极512及参比电极513浸渍于电解液515中。参比电极513、工作电极511及对电极512依次排列。2个隔膜514中的1个位于工作电极511及对电极512之间。其他的隔膜514位于工作电极511及参比电极513之间。容器516收纳有工作电极511、对电极512、参比电极513、2个隔膜514及电解液515。

[0182] 工作电极511通过下述的方法来制作。首先, 将负极切断成 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的大小。在该负极上安装引线, 在真空下、 110°C 下干燥2小时。引线由镍形成。由此, 得到工作电极511。

[0183] 对于对电极512及参比电极513, 使用了金属锂。隔膜514由聚乙烯形成。电解液515包含碳酸亚乙酯及碳酸二甲酯的混合溶剂和六氟磷酸锂 (LiPF_6)。在混合溶剂中, 碳酸亚乙酯及碳酸二甲酯的体积比为3:7。电解液515中的 LiPF_6 的浓度为1摩尔/升。容器516由铝层压膜形成。

[0184] [充放电试验]

[0185] 将3极式电池以室温并且 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流充电至以参比电极作为基准的工作电极的电位达到0V为止后, 进行放电至工作电极的电位达到2V为止。这里, 将工作电极的还原定义为充电, 将工作电极的氧化定义为放电。

[0186] 表4中示出各电池的充电容量及充放电效率。充电容量1为每单位面积的充电容量。充电容量2为每单位质量的充电容量, 是将使用了负极b1的电池的值规格化为100而得到的值。充放电效率是将放电容量除以充电容量而得到的值 (%)。

[0187] 表4

	负极活性物质	充电容量1 (mAh/cm ²)	充电容量2 (mAh/g)	充放电效率 (%)
[0188] 负极 a1	硅+硅酸锂	4.9	85	95
负极 a2	硅+硅酸锂	4.6	70	95
负极 b1	硅	5.1	100	96
负极 c1	硅	5.2	100	96
负极 c2	硅+氧	4.9	92	94
负极 c3	硅+氧	4.8	82	93
负极 c4	硅+氧	5.1	77	88
负极 c5	硅+氧	4.8	68	71

[0189] ※充电容量2为将负极b1的充电容量规格化为100而得到的值。

[0190] 如表4中所示的那样,使用负极a1或负极a2作为工作电极的电池的充放电效率超过使用负极c2~c5作为工作电极的电池的充放电效率。使用负极a1或负极a2作为工作电极的电池的充放电效率与使用负极b1或负极c1作为工作电极的电池的充放电效率大致同等。

[0191] 图5是与表4对应的图表。图5的横轴表示表4的充电容量2。图5的纵轴表示表4的充放电效率。如图5中所示的那样,使用负极c1~负极c5作为工作电极的电池的充放电效率伴随着充电容量的减少即伴随着氧的比率的增大而降低。与此相对,使用负极a1或负极a2作为工作电极的电池的充放电效率不依赖于充电容量的减少、即硅酸锂的比率,显示出与使用负极b1或负极c1作为工作电极的电池同等的值。这是使用负极a1或负极a2作为工作电极的电池的充电容量(mAh/g)与充放电效率(%)的平衡优异的证据。充电容量越少则越能够抑制充电时的体积膨胀。因此,根据本公开的技术,能够抑制充放电效率的降低,并且调节硅酸锂的添加比率而控制负极的体积膨胀。也可抑制因硅酸锂的添加以外的要因而引起的容量密度的降低。

[0192] (2)以锂-钢合金作为对电极的全固态电池的制作

[0193] 制作了将负极a1、a2用于工作电极、以使锂离子传导的介质作为固体电解质的2种全固态电池。

[0194] [固体电解质的制作]

[0195] 将Li₂S和P₂S₅按照以摩尔比计成为Li₂S:P₂S₅=75:25的方式称量,用乳钵进行粉碎及混合。接着,使用行星型球磨机,以510rpm进行了10小时机械研磨处理。由此,得到玻璃状态的硫化物固体电解质。

[0196] [电池的制作]

[0197] 首先,称量固体电解质80mg,放入绝缘性圆筒中。绝缘性圆筒的内径部的截面积为0.7cm²。将绝缘性圆筒内的固体电解质以50MPa进行加压成型。接着,按照成为与绝缘性圆筒的内径部相同大小的方式,对工作电极进行冲裁。按照该工作电极的活性物质层与固体电解质相接触的方式,在固体电解质的一个表面上配置工作电极。接着,通过以600MPa的压力将工作电极及固体电解质进行加压成型,制作了包含工作电极及固体电解质层的层叠体。接着,在层叠体的固体电解质层上,作为对电极,依次配置金属钢、金属锂及金属钢。金属钢厚度为200μm,面积为0.66cm²。金属锂厚度为300μm,面积为0.58cm²。由此,制作了工作

电极、固体电解质层及钢-锂-钢层的3层结构的层叠体。

[0198] 接着,将3层结构的层叠体的两端面用不锈钢制的销夹持。进而,使用螺栓对层叠体施加150MPa的约束压力。由此,得到具有负极a1或a2作为工作电极、并且具有锂-钢合金层作为对电极的全固态电池A1及A2。

[0199] [充放电试验]

[0200] 对于电池A1及A2,在室温下,以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流充电至以对电极作为基准的工作电极的电位达到 -0.615V 为止后,进行放电至达到 1.4V 为止。

[0201] 将电池A1及A2的充电容量及充放电效率示于表5中。充电容量3为使将负极a1或负极a2用于工作电极的3极式电池的容量(表4中记载)规格化为100而得到的值。

[0202] 表5

	负极	充电容量 (mAh/cm^2)	充电容量3 (mAh/g)	充放电效率 (%)
[0203] 电池 A1	负极 a1	4.9	107	94
电池 A2	负极 a2	4.6	106	99

[0204] ※充电容量3为将表4中记载的值规格化为100而得到的值。

[0205] 如表5中所示的那样,电池A1及A2显示出与使用了电解液的3极式电池同等的充电容量及充放电效率。

[0206] 如以上那样,负极a1及负极a2能够达成优异的充放电效率(首次),每单位质量的容量也高。

[0207] 产业上的可利用性

[0208] 本公开的电池例如可作为全固态二次电池来利用。

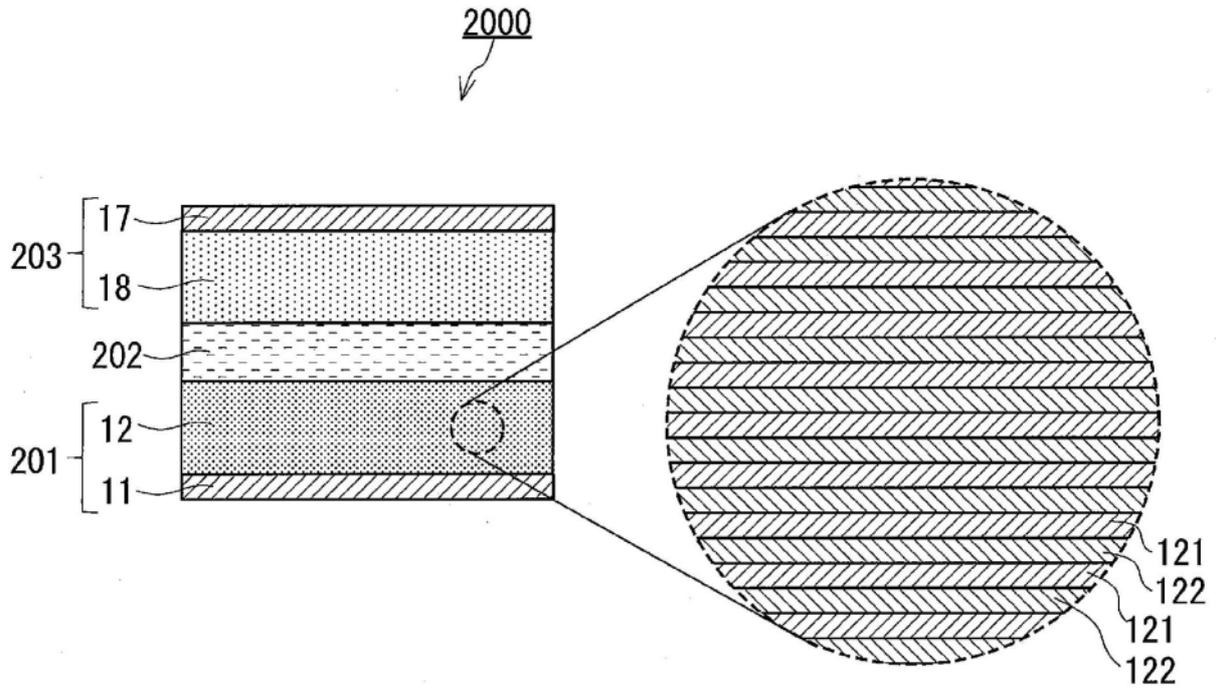


图1

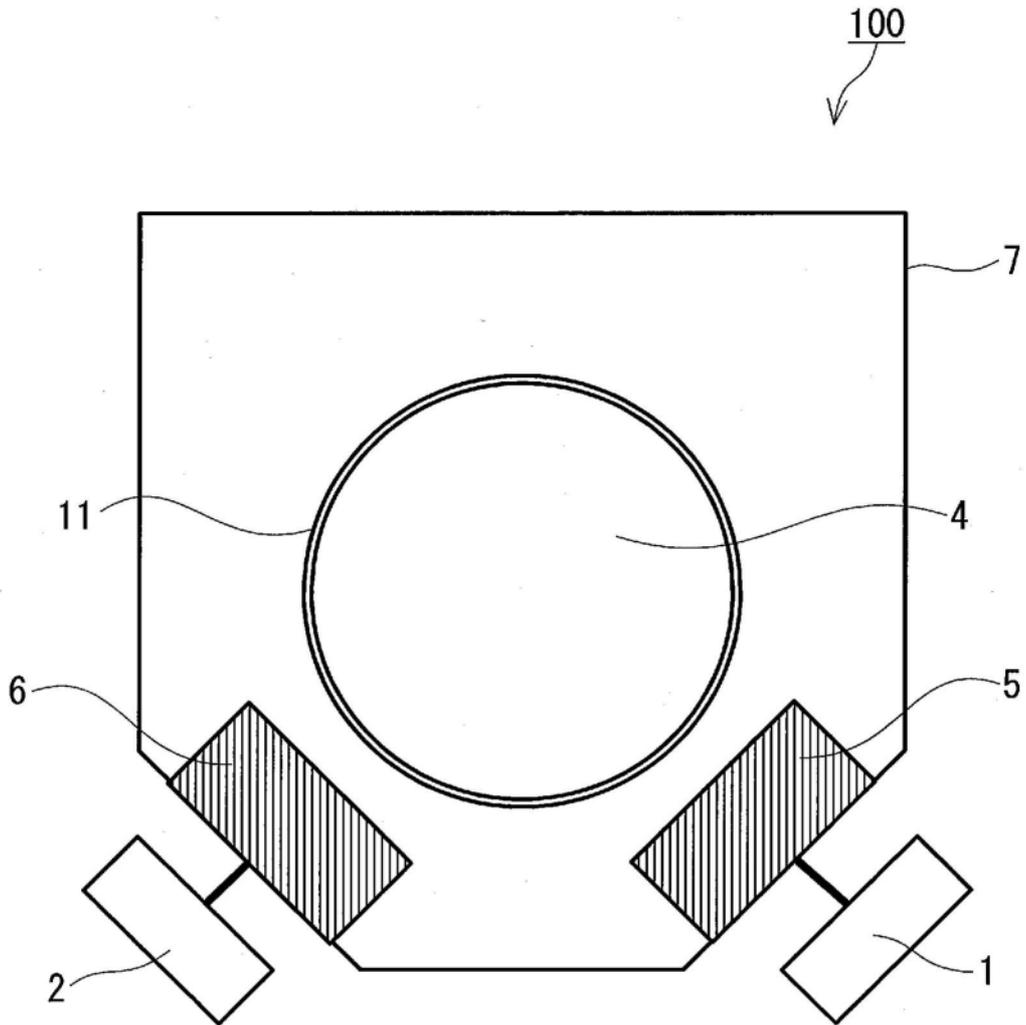


图2

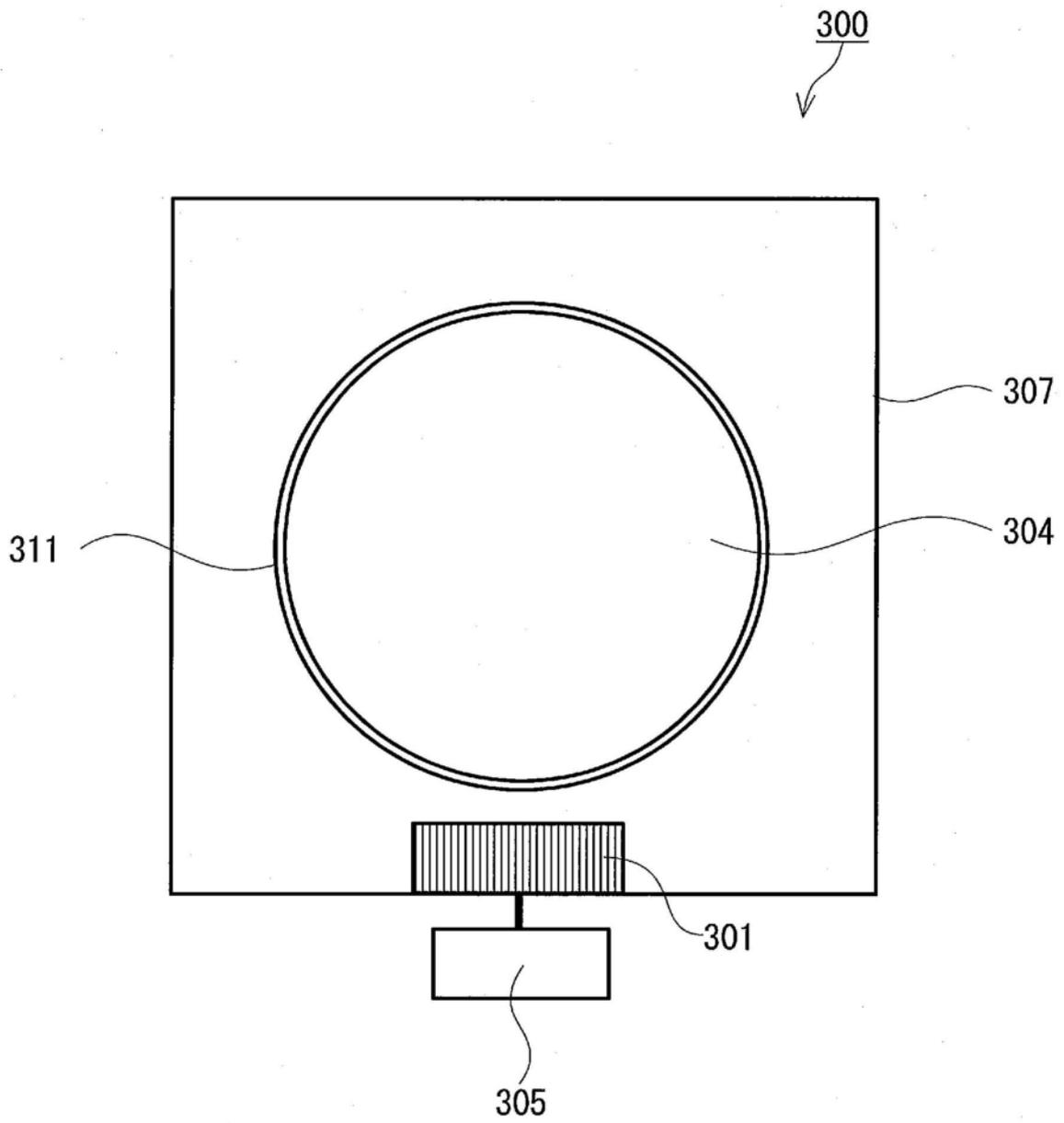


图3

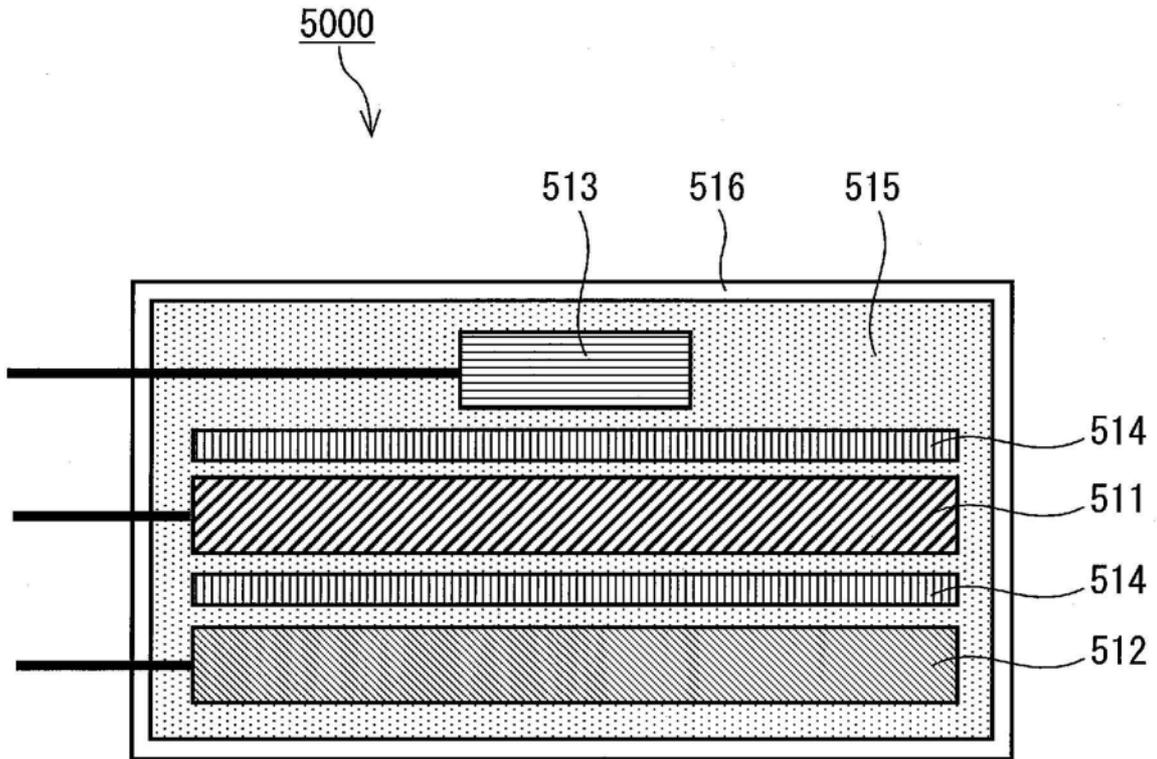


图4

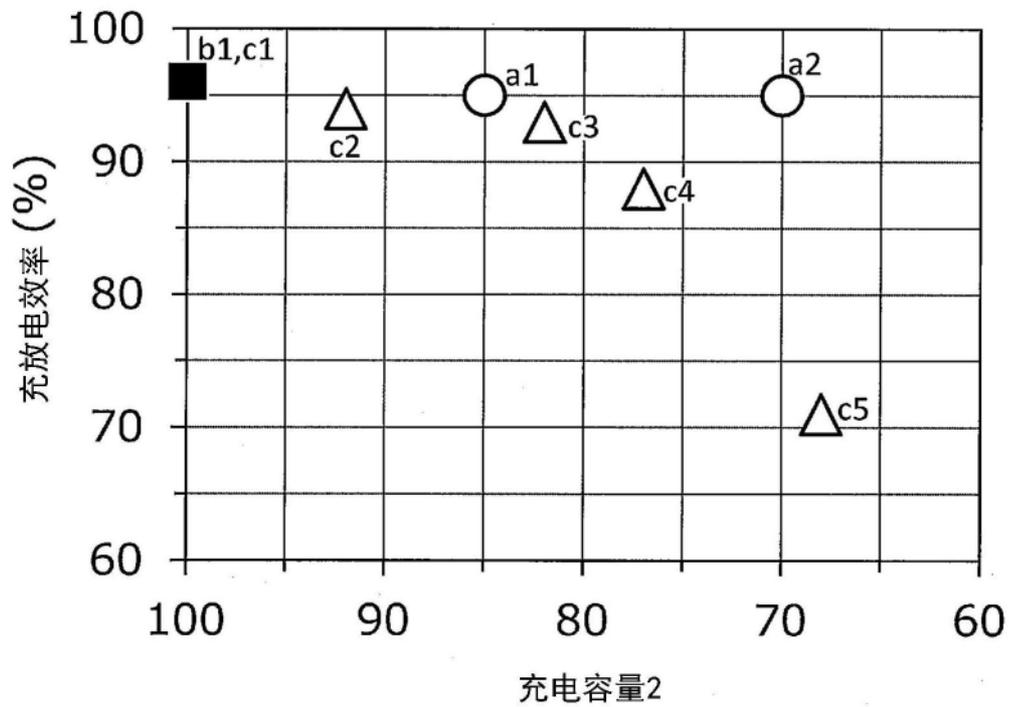


图5