



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110710045 A

(43)申请公布日 2020.01.17

(21)申请号 201880036579.3

(22)申请日 2018.08.01

(30)优先权数据

2017-151828 2017.08.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/028787 2018.08.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/026940 JA 2019.02.07

(71)申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 泽田裕树 增田浩树 中寿贺章

藤原昭彦

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 张涛

(51)Int.Cl.

H01M 10/0562(2006.01)

C01B 32/182(2006.01)

C01B 32/225(2006.01)

H01M 4/133(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0565(2006.01)

H01M 4/131(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

碳材料、全固态电池用正极、全固态电池用
负极以及全固态电池

(57)摘要

本发明提供一种可以在全固态电池充放电时提高循环特性的碳材料。所述碳材料是使用了第一族或第二族的离子传导性固体电解质的全固态电池用正极和/或负极中所包含的碳材料，测定所述碳材料与Si的重量比为1:1的混合物的X射线衍射光谱时， 2θ 为 24° 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度a与 2θ 为 28° 以上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度b之比a/b为0.2以上且10.0以下。

1. 一种碳材料,其为包含于使用了第一族或第二族的离子传导性固体电解质的全固态电池用正极和/或负极的碳材料,

测定所述碳材料与Si的重量比为1:1的混合物的X射线衍射光谱时, 2θ 为 24° 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度a与 2θ 为 28° 以上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度b之比a/b为0.2以上且10.0以下。

2. 根据权利要求1所述的碳材料,其中,所述碳材料具有石墨烯叠层结构。

3. 根据权利要求1或2所述的碳材料,其中,所述碳材料具有二维扩展的形状。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的碳材料,其中,所述碳材料是具有石墨结构且石墨被部分剥离的碳材料。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的碳材料,其中,在将基于10mg/L浓度的亚甲蓝的甲醇溶液的吸光度与向该亚甲蓝的甲醇溶液中投入所述碳材料并通过离心分离而得到的上清液的吸光度之差而测得的每1g所述碳材料的亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)设为y,将所述碳材料的BET比表面积(m^2/g)设为x的情况下,比y/x为0.15以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的碳材料,其中,将所述碳材料的拉曼光谱中的D谱带与G谱带的峰强度比设为D/G比时,所述D/G比在0.05以上且0.8以下的范围内。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的碳材料,其中,将所述碳材料设为第一碳材料时,还包含与该第一碳材料不同的第二碳材料,

将所述第一碳材料的重量设为M,将所述第二碳材料的重量设为N时,满足 $0.01 \leq M/N \leq 100$ 。

8. 一种全固态电池用正极,其包含权利要求1~7中任一项所述的碳材料、正极活性物质以及第一族或第二族的离子传导性固体电解质。

9. 根据权利要求8所述的全固态电池用正极,其中,所述离子传导性固体电解质是氧化物类固体电解质或硫化物类固体电解质。

10. 一种全固态电池用负极,其包含权利要求1~7中任一项所述的碳材料、负极活性物质以及第一族或第二族的离子传导性固体电解质。

11. 根据权利要求10所述的全固态电池用负极,其中,所述离子传导性固体电解质是氧化物类固体电解质或硫化物类固体电解质。

12. 一种全固态电池,其具备权利要求8或9所述的全固态电池用正极和/或权利要求10或11所述的全固态电池用负极。

碳材料、全固态电池用正极、全固态电池用负极以及全固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及碳材料、使用了该碳材料的全固态电池用正极、全固态电池用负极以及全固态电池。

背景技术

[0002] 近年来,积极地进行非水电解质二次电池的研究开发,以用于便携设备、油电混合车、电动汽车以及家庭用蓄电用途等,要求进一步的高能量密度化。

[0003] 作为该非水电解质二次电池的例子,已知一种使用使锂盐溶解于可燃性的有机溶剂中而成的液体的有机电解质的技术方案。然而,在使用液体的有机电解质的系统中,存在有机电解质从电池漏出、或短路时着火等问题,从而要求安全性进一步提高。

[0004] 为了应对该需求,开发了一种全固态电池,其使用了包含无机材料、高分子材料的电解质即固体电解质来代替作为液体的有机电解质(例如,非专利文献1)。

[0005] 全固态电池的电极(正极、负极)需要维持电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)与固体电解质的良好的接触状态,除此以外,需要在电极内良好地形成电子传导路径。关于该方面,在专利文献1中,为了确保电子传导性的网络而使用科琴黑等碳黑。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-29777号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:锂二次电池,第7章,pp.163(2008),OHMSHA公司

发明内容

[0011] 本发明所解决的问题

[0012] 然而,在将专利文献1的碳黑用于全固态电池的电极的情况下,难以形成充分良好的电子传导路径。因此,存在如下问题:全固态电池的正极或负极的电阻增大,特别是循环特性等电池特性降低。此外,在使用碳黑的情况下,也存在如下问题:对固体电解质的离子传导路径的形成不利,除此以外,对能量密度的提高也不利。

[0013] 本发明的目的在于提供一种可提高全固态电池的充放电时的循环特性的碳材料以及使用了该碳材料的全固态电池用正极、全固态电池用负极以及全固态电池。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 本发明的碳材料是包含于使用了第一族或第二族的离子传导性固体电解质的全固态电池用正极和/或负极中,测定所述碳材料与Si的重量比为1:1的混合物的X射线衍射光谱时, 2θ 为 24° 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度a与 2θ 为 28° 以上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度b之比a/b为0.2以上且10.0以下。

[0016] 根据本发明的碳材料的某一特定的方面中,所述碳材料具有石墨烯叠层结构。

[0017] 根据本发明的碳材料的另一特定的方面中,所述碳材料具有二维扩展的形状。

[0018] 根据本发明的碳材料的其他特定的方面中,所述碳材料是具有石墨结构且石墨被部分地剥离的碳材料。

[0019] 根据本发明的碳材料的其他特定的方面中,在将基于10mg/L浓度的亚甲蓝的甲醇溶液的吸光度与向该亚甲蓝的甲醇溶液中投入所述碳材料并通过离心分离而得到的上清液的吸光度之差而测得的每1g所述碳材料的亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)设为 y ,将所述碳材料的BET(Brunauer-Emmett-Teller,布厄特)比表面积(m^2/g)设为 x 的情况下,比 y/x 为0.15以上。

[0020] 根据本发明的碳材料的其他特定的方面中,将所述碳材料的拉曼光谱中的D谱带与G谱带的峰强度比设为D/G比时,所述D/G比处于0.05以上且0.8以下的范围内。

[0021] 根据本发明的碳材料的其他特定的方面中,将所述碳材料设为第一碳材料时,还包含与该第一碳材料不同的第二碳材料,将所述第一碳材料的重量设为 M ,将所述第二碳材料的重量设为 N 时,满足 $0.01 \leq M/N \leq 100$ 。

[0022] 本发明的全固态电池用正极包含根据本发明而构成的碳材料、正极活性物质以及第一族或第二族的离子传导性固体电解质。

[0023] 在本发明的全固态电池用正极的某一特定的方面中,所述离子传导性固体电解质是氧化物类固体电解质或硫化物类固体电解质。

[0024] 本发明的全固态电池用负极包含根据本发明而构成的碳材料、负极活性物质以及第一族或第二族的离子传导性固体电解质。

[0025] 在本发明的全固态电池用负极的某一特定的方面中,所述离子传导性固体电解质是氧化物类固体电解质或硫化物类固体电解质。

[0026] 本发明的全固态电池具备根据本发明而构成的全固态电池用正极和/或根据本发明而构成的全固态电池用负极。

[0027] 发明效果

[0028] 本发明的碳材料,可在全固态电池的正极或负极等电极内形成良好的电子传导路径及离子传导路径。因此,可提高全固态电池的循环特性。此外,根据本发明的碳材料,可减少全固态电池的电极内的无用的空间,因此也可提高正极或负极的电极密度,即,全固态电池的能量密度。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的详细内容进行说明。

[0030] 本发明的范围由专利申请的权利要求表示,意在包含与专利申请范围均等的含义及范围内的所有变更。

[0031] (碳材料)

[0032] 本发明的碳材料是全固态电池用的正极和/或负极中所包含的碳材料。所述全固态电池并无特别限定,可举出一次电池、二次电池、空气一次电池、或空气二次电池等。此外,在所述全固态电池中,使用了第一族或第二族的离子传导性固体电解质。

[0033] 在本发明中,测定所述碳材料与Si的重量比为1:1的混合物的X射线衍射光谱时,其为以下的范围。即, 2θ 为 24° 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度 a 与 2θ 为 28° 以

上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度b之比a/b为0.2以上且10.0以下。需要说明的是,作为所述Si,例如可使用 $\phi = 100\text{nm}$ 以下的硅粉末。

[0034] X射线衍射光谱可通过广角X射线衍射法而测定。作为X射线,可使用Cu K α 射线(波长 1.541\AA)。作为X射线衍射装置,例如可使用SmartLab (RIGAKU公司制造)。

[0035] 本发明的碳材料优选为具有石墨烯叠层结构。在X射线衍射光谱中,来自以石墨结构为代表的石墨烯叠层结构的波峰出现于 $2\theta = 26.4^\circ$ 附近。另一方面,来自硅粉末等Si的波峰出现于 $2\theta = 28.5^\circ$ 附近。因此,在碳材料具有石墨烯叠层结构的情况下,所述比a/b可由 $2\theta = 26.4^\circ$ 附近的波峰与 $2\theta = 28.5^\circ$ 附近的波峰的峰高度之比($2\theta = 26.4^\circ$ 附近的波峰/ $2\theta = 28.5^\circ$ 附近的波峰)求出。

[0036] 需要说明的是,作为具有石墨烯叠层结构的碳材料,例如可举出:石墨、薄片化石墨、下述部分剥离型薄片化石墨等。

[0037] 本发明的碳材料中,所述比a/b为0.2以上且10.0以下,因此可提高全固态电池的充放电时的循环特性。关于该理由,例如可与现有碳黑进行比较,并进行下述说明。

[0038] 现有碳黑为粒子,因此特别在使用固体电解质的正极和/或负极中,难以形成充分良好的电子传导路径。因此,在将碳黑用于全固态电池的正极或负极的电极材料的情况下,存在如下问题:正极或负极的电阻增大,特别是循环特性等电池特性降低。

[0039] 此外,碳黑有具备多个孔隙的特征,但固体电解质难以渗入至其孔隙部分,因此孔隙部分成为完全不参与电池反应的空间。因此,在使用碳黑的情况下,也存在如下问题:对固体电解质的离子传导路径的形成不利,除此以外,对能量密度的提高也不利。

[0040] 相对于此,本发明的碳材料中,所述比a/b为0.2以上且10.0以下,因此可在全固态电池的正极或负极等电极内形成良好的电子传导路径及离子传导路径。因此,可提高全固态电池的循环特性。此外,根据本发明的碳材料,可减少全固态电池的电极内的无用的空间,因此也可提高正极或负极的电极密度,即,全固态电池的能量密度。

[0041] 需要说明的是,在所述a/b小于0.2的情况下,碳材料本身中的石墨结构的形成较少,因此电子传导性较低,此外具有缺陷,因此有正极或负极的电阻值增大而电池特性降低的风险。

[0042] 在所述a/b大于10.0的情况下,碳材料本身变得刚直,因此难以分散于全固态电池的正极或负极内,此外,碳材料与活性物质的接触点变少。就该情况而言,有难以形成良好的电子传导路径的风险。

[0043] 就更进一步容易地在全固态电池的电极内形成电子传导路径的观点而言,所述比a/b优选为0.22以上,更优选为0.25以上,且优选为8.0以下,更优选为5.0以下,进而优选为2.5以下,特别优选为1.0以下,进而特别优选为0.9以下,最优选为0.8以下。

[0044] 作为将a/b比调整为所述范围内的方法,可举出调整下述制造方法中的加热条件、树脂的种类、树脂的量及原料碳材料的种类的方法。

[0045] 在本发明中,碳材料的粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。此外,就更进一步提高操作性的观点而言,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。此处,在本说明书中,粒径 (particle size) 是由SEM (Scanning Electronmicroscope, 扫描式电子显微镜) 或TEM (Transmission Electronmicroscope, 穿透式电子显微镜) 图像测定各粒子的大小并计算得到平均粒径而得的值。

[0046] 在本发明中,关于碳材料的BET比表面积,就可更进一步充分确保与活性物质的接触点的观点而言,优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。就可更加充分确保与活性物质的接触点的观点而言,碳材料的BET比表面积更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上。此外,就更进一步提高电极制备时的操作容易性的观点而言,碳材料的BET比表面积优选为 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0047] 作为所述碳材料的形状,并无特别限定,可举出:二维扩展的形状、球状、纤维状、或不定形状等。作为所述碳材料的形状,优选为二维扩展的形状。作为二维扩展的形状,例如可举出鳞片状或板状(平板状)。

[0048] 在使用固体电解质的情况下,若为像现有碳黑一样的碳材料,则碳黑散布其中,并且难以在固体电解质中移动,因此存在难以形成导电通路的情况。相对于此,在碳材料具有如上所述的二维扩展的形状的情况下,可形成更良好的导电通路。

[0049] 其中,作为所述碳材料的形状,优选为鳞片状。通过使所述碳材料为鳞片状,在所得到的固体电池用电极中,与活性物质的接触点更进一步变多,易于形成更良好的导电通路。

[0050] 关于所述碳材料,可举出:天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等石墨、或薄片化石墨等。其中,由于更加容易形成良好的电子传导路径,因此优选为具有石墨结构且具有石墨被部分地剥离的结构碳材料。但是,碳材料也可为石墨烯。

[0051] 薄片化石墨是指对原本的石墨进行剥离处理而得到的物质,是指较原本的石墨薄的石墨烯片叠层体。薄片化石墨中的石墨烯片的叠层数只要少于原本的石墨即可。

[0052] 在薄片化石墨中,石墨烯片的叠层数优选为1000层以下,更优选为500层以下。在石墨烯片的叠层数为所述上限以下的情况下,可更进一步增大比表面积。

[0053] 需要说明的是,“具有石墨被部分地剥离的结构”是指在石墨烯的叠层体中,石墨烯层间从端缘至一定程度内侧打开,即石墨的一部分在端缘被剥离。此外,是指石墨层在中央侧的部分与原本的石墨或一次薄片化石墨同样地叠层。此外,石墨的一部分在端缘被剥离的部分与中央侧的部分相连。此外,所述碳材料也可包含端缘的石墨被剥离且薄片化而成的物质。因此,具有石墨被部分地剥离的结构碳材料也可称为部分剥离型薄片化石墨。

[0054] 如上所述,具有石墨被部分地剥离的结构碳材料由于石墨层在中央侧的部分与原本的石墨或一次薄片化石墨同样地叠层,因此导电性优异。此外,由于具有石墨被部分地剥离的结构,因此比表面积较大。

[0055] 因此,石墨化度高于现有氧化石墨烯或碳黑,导电性更优异。此外,由于具有石墨被部分地剥离的结构,因此比表面积较大。此外,由于具有平板状的形状且具有二维的扩展,因此可更进一步增加与活性物质接触的部位。因此,将该碳材料用于全固态电池的电极时,可在电极内形成良好的电子传导路径,因此可进一步提高全固态电池的电池特性。

[0056] 所述具有石墨被部分地剥离的结构碳材料包含石墨或一次薄片化石墨以及树脂,可通过准备利用接枝或吸附将树脂固定于石墨或一次薄片化石墨而成的组合物,并将所述树脂热分解而得到。需要说明的是,所述组合物中包含的树脂优选被去除,但也可残留树脂的一部分。

[0057] 通过所述热分解,而扩大石墨或一次薄片化石墨中的石墨烯层间的距离。更具体而言,在石墨或一次薄片化石墨等石墨烯的叠层体中,从端缘至一定程度内侧扩大石墨烯层间。即,可得到石墨的一部分剥离且石墨层在中央侧的部分与原本的石墨或一次薄片化

石墨同样地叠层的结构。

[0058] 石墨是指多个石墨烯的叠层体。作为石墨,可使用天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等。与通常的石墨相比,膨胀石墨中的石墨烯层的层间较大。因此,可容易地剥离。因此,在使用膨胀石墨的情况下,可更进一步容易地得到本发明的碳材料。

[0059] 需要说明的是,石墨是石墨烯叠层数为10万层以上~100万层程度且基于BET的比表面积(BET比表面积)具有小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的值的物质。此外,一次薄片化石墨是通过将石墨剥离而得到的物质,因此其比表面积只要大于石墨即可。

[0060] 在本发明中,具有石墨被部分地剥离的结构的碳材料中石墨被部分地剥离的部分的石墨烯叠层数优选为5层以上且3000层以下。此外,更优选为5层以上且1000层以下,进而优选为5层以上且500层以下。

[0061] 在石墨烯叠层数小于所述下限的情况下,石墨被部分地剥离的部分中的石墨烯叠层数较少,因此存在无法将下述全固态电池的电极内的各个活性物质间连接的情况。其结果,不仅存在电极内的电子传导路径断绝,速率特性及循环特性降低的情况,而且存在容易进行副反应,结果固体电解质容易分解的情况。

[0062] 在石墨烯叠层数多于所述上限的情况下,存在碳材料1个的大小变得极大,电极内的碳材料的分布产生偏差的情况。因此,不仅存在电极内的电子传导路径变为未发达,速率特性及循环特性降低的情况,而且存在容易进行副反应,结果固体电解质容易分解的情况。

[0063] 石墨烯叠层数的计算方法并无特别限定,可通过利用TEM等进行目视观察而计算得到。

[0064] 关于具有石墨被部分地剥离的结构的碳材料的BET比表面积,就可更进一步充分确保与活性物质的接触点的观点而言,优选为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上。就可更加充分确保与活性物质的接触点的观点而言,碳材料的BET比表面积更优选为 $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而优选为 $45\text{m}^2/\text{g}$ 以上。此外,就更进一步提高电极制备时的操作容易性的观点而言,碳材料的BET比表面积优选为 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0065] 具有石墨被部分地剥离的结构的碳材料可首先经过制备利用接枝或吸附将树脂固定于石墨或一次薄片化石墨而成的组合物的工序,接着,经过对组合物进行热处理的工序而得到。需要说明的是,组合物中包含的树脂可去除,也可残留树脂的一部分。

[0066] 树脂残留于碳材料的情况下的树脂量相对于除树脂成分以外的碳材料100重量份,优选为1重量份以上且350重量份以下。此外,更优选为5重量份以上且50重量份以下,进而优选为5重量份以上且30重量份以下。若残留树脂量小于所述下限,则存在无法确保BET比表面积的情况。此外,在残留树脂量多于所述上限的情况下,存在制造成本增大的情况。

[0067] 需要说明的是,残留于碳材料的树脂量例如可利用热重量分析(以下,称为TG)测定伴随着加热温度的重量变化而计算。

[0068] 具有石墨被部分地剥离的结构的碳材料也可在制备与活性物质的复合体之后将树脂去除。作为去除树脂的方法,优选为在树脂的分解温度以上且小于活性物质的分解温度的温度下进行加热处理的方法。该加热处理可在大气中、惰性气体氛围下、低氧氛围下、或真空下的任一者进行。

[0069] 利用接枝或吸附将树脂固定于石墨或一次薄片化石墨而成的组合物的制备中所使用的树脂并无特别限定,优选为自由基聚合性单体的聚合物。自由基聚合性单体的聚合

物可为多种自由基聚合性单体的共聚物,也可为1种自由基聚合性单体的均聚物。

[0070] 作为该树脂的例子,可举出:聚丙二醇、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚乙酸乙烯酯、聚缩丁醛、聚丙烯酸或聚乙二醇。

[0071] 作为具有石墨被部分地剥离的结构碳材料的制造方法,例如可举出国际公开第2014/034156号所记载的制造方法。即,例如可通过经过制备包含石墨或一次薄片化石墨及树脂的组合物的工序以及将所制备的组合物(在开放系统中)热分解的工序而制造。

[0072] 关于本发明的碳材料,在通过拉曼分光法所得到的拉曼光谱中,将D谱带与G谱带的峰强度比设为D/G比时,D/G比优选为0.8以下,更优选为0.7以下。在D/G比为该范围的情况下,可更进一步提高碳材料本身的导电性,并且可更进一步减少气体产生量。此外,D/G比优选为0.05以上。在此情况下,可更进一步提高循环特性。

[0073] 关于本发明的碳材料,将每1g碳材料的亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)设为 y ,将碳材料的BET比表面积(m^2/g)设为 x 时,比 y/x 优选为0.15以上,更优选为0.15以上且1.0以下。此外,就下述的浆料制备时更进一步容易地进行活性物质与碳材料的吸附的观点而言,进而优选为0.2以上且0.9以下。

[0074] 亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)如下所示进行测定。首先,测定10mg/L浓度的亚甲蓝的甲醇溶液的吸光度(空白组)。接着,将测定对象物(碳材料)投入至亚甲蓝的甲醇溶液中,并测定通过离心分离而得到的上清液的吸光度(样本)。最后,由吸光度(空白组)与吸光度(样本)之差计算得到每1g的亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)。

[0075] 需要说明的是,亚甲蓝吸附量与碳材料的通过BET求出之比表面积存在相关性。在先前以来已知的球状的石墨粒子中,将BET比表面积(m^2/g)设为 x ,将所述亚甲蓝吸附量($\mu\text{mol/g}$)设为 y 时,处于 $y \approx 0.13x$ 的关系。其表明,BET比表面积越大,则亚甲蓝吸附量越多。因此,亚甲蓝吸附量可成为代替BET比表面积指标。

[0076] 在本发明中,如上所述,碳材料之比 y/x 优选为0.15以上。相对于此,在现有球状的石墨粒子中,比 y/x 为0.13。因此,在比 y/x 为0.15以上的情况下,虽为与先前的球状的石墨相同的BET比表面积,但亚甲蓝吸附量变多。即,在此情况下,虽在干燥状态下发生些许凝结,但在甲醇中等湿式状态下,与干燥状态相比,可更进一步扩大石墨烯层间或石墨层间。

[0077] 在本发明中,例如将具有石墨结构且石墨被部分地剥离的所述碳材料设为第一碳材料时,也可包含除该第一碳材料以外的第二碳材料。第二碳材料是与第一碳材料不同的碳材料,不具有石墨被部分地剥离的结构。作为第二碳材料,并无特别限定,可举出石墨烯、粒状石墨化合物、纤维状石墨化合物、或碳黑等。需要说明的是,第一碳材料也可除具有石墨结构且石墨被部分地剥离的碳材料以外的碳材料。

[0078] 石墨烯可为氧化石墨烯,也可将氧化石墨烯还原而成的物质。

[0079] 作为粒状石墨化合物,并无特别限定,可举出天然石墨、人造石墨、或膨胀石墨等。

[0080] 作为纤维状石墨化合物,并无特别限定,可举出碳纳米角、碳纳米管、或碳纤维等。

[0081] 作为碳黑,并无特别限定,可举出炉黑、科琴黑、或乙炔黑等。

[0082] 具有石墨结构且石墨被部分地剥离的第一碳材料与不具有石墨被部分地剥离的结构第二碳材料例如可利用SEM或TEM等进行区分。

[0083] 包含第一碳材料及第二碳材料是指例如在下述复合体、正极、或负极中存在第一碳材料以及第二碳材料。使第一碳材料及第二碳材料存在的方法并无特别限定,可以是在

制备下述复合体、正极、或负极时进行混合的方法。或者也可利用其中任一种碳材料制备下述复合体之后添加另一种碳材料的方法。

[0084] 在第二碳材料的表面也可存在官能团。在此情况下,可更进一步容易地制备下述复合体、正极、或负极。

[0085] 在本发明中,将第一碳材料的重量设为M,将第二碳材料的重量设为N时,比M/N优选处于0.01以上且100以下的范围内。在比M/N处于所述范围内的情况下,可更进一步减小全固态电池中的电极的电阻。因此,用于全固态电池时,可更进一步抑制大电流下的充放电时的发热。

[0086] 就进一步减小全固态电池中的电极的电阻的观点而言,比M/N优选为0.05以上,更优选为0.1以上,且优选为20以下,更优选为10以下。

[0087] 如上所述,本发明的碳材料可在全固态电池的正极或负极等电极内形成良好的电子传导路径及离子传导路径。因此,可更优选地用作全固态电池的正极或负极中的导电助剂。

[0088] (全固态电池)

[0089] 本发明的全固态电池例如可包含正极、固体电解质以及负极。作为该全固态电池的制备方法,优选为通过如下方法制备的方法:制备正极以及负极之后,在正极以及负极间夹持固体电解质并进行加压。需要说明的是,进行该加压之后,为了促进各界面的一体化,也可以进行加热处理。

[0090] 本发明的全固态电池在正极和/或负极中包含所述本发明的碳材料,因此可在正极内或负极内形成良好的电子传导路径及离子传导路径。因此,可提供循环特性等电池特性优异的全固态电池。

[0091] 以下,对构成全固态电池的各部件的详细内容进行说明。

[0092] 全固态电池的正极;

[0093] 本发明的全固态电池的正极至少包含以下的正极活性物质、固体电解质以及碳材料。特别是,包含所述本发明的碳材料作为碳材料,因此可提高以循环特性或速率特性为代表的电池特性。需要说明的是,固体电解质可使用下述固体电解质的栏中所说明的物质。

[0094] 所述正极活性物质只要电池反应电位高于下述负极活性物质即可。此时,电池反应只要第一族或第二族的离子参与即可,作为该离子,例如可举出:H离子、Li离子、Na离子、K离子、Mg离子、Ca离子、或Al离子。以下,针对Li离子参与电池反应的系统,举出详细内容。

[0095] 在此情况下,作为所述正极活性物质,例如可举出:锂金属氧化物、锂硫化物、或硫。

[0096] 作为锂金属氧化物,可举出具有尖晶石结构、层状岩盐结构、或橄榄石结构的氧化物。

[0097] 为了使正极活性物质与固体电解质的界面中的Li离子的移动变得更容易,也可利用Li-Nb氧化物等对这些正极活性物质的表面进行表面包覆。

[0098] 全固态电池用正极可仅由正极活性物质、碳材料以及固体电解质形成,但就更进一步容易形成正极的观点而言,也可包含粘合剂。

[0099] 作为粘合剂,并无特别限定,例如可使用选自聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚酰亚胺以及这些的衍生物中的至少1种树脂。

[0100] 作为本发明的全固态电池用正极的制备方法,可在将正极活性物质、碳材料以及固体电解质一并混合之后成型,也可在制备正极活性物质-碳材料复合体之后混合固体电解质而成型。也可在制备正极活性物质-固体电解质复合体之后混合碳材料而成型。

[0101] 正极活性物质-碳材料复合体例如按照如下所示的顺序制备。

[0102] 首先,制备使所述本发明的碳材料分散于溶剂中而成的分散液(以下,称为碳材料的分散液)。然后,区别于所述分散液而另外制备使正极活性物质分散在溶剂中而成的正极活性物质的分散液(以下,称为正极活性物质的分散液)。接着,将碳材料的分散液与正极活性物质的分散液混合。最后,将包含所述碳材料以及正极活性物质的分散液的混合液中的溶剂去除,由此制备用于正极的正极活性物质与碳材料的复合体(活性物质-碳材料复合体)。

[0103] 此外,除了所述制备方法以外,也可以是如下方法:在碳材料的分散液中添加正极活性物质,制备包含碳材料及正极活性物质的分散液之后,将溶剂去除。或者也可为利用搅拌机将碳材料、正极活性物质以及溶剂的混合物混合的方法,即,可以兼顾下述正极的浆料的制备与复合体的制备。

[0104] 此外,在碳材料中包含树脂的情况下,可通过加热处理而将树脂去除。

[0105] 使正极活性物质或碳材料分散的溶剂可为水性、非水性、水性与非水性的混合溶剂、或不同的非水性溶剂的混合溶剂中的任一者。此外,用于碳材料的分散中的溶剂与使正极活性物质分散的溶剂可以相同,也可以不同。在不同的情况下,优选为相互的溶剂具有相容性。

[0106] 作为非水性溶剂,并无特别限定,例如就分散的容易性而言,可使用以甲醇、乙醇、丙醇为代表的醇类、四氢呋喃或N-甲基-2-吡咯啉酮等非水性溶剂。此外,为了更进一步提高分散性,所述溶剂中也可包含界面活性剂等分散剂。

[0107] 分散方法并无特别限定,可举出:利用超声波进行分散、利用搅拌机进行分散、利用喷射磨机进行分散、或利用搅拌子进行分散。

[0108] 分散液中的碳材料的浓度并无特别限定,在将碳材料的重量设为1的情况下,溶剂的重量优选为1以上且1000以下。就更进一步提高操作性的观点而言,在将碳材料的重量设为1的情况下,溶剂的重量更优选为5以上且750以下。此外,就更进一步提高分散性的观点而言,在将碳材料的重量设为1的情况下,溶剂的重量进而优选为5以上且500以下。

[0109] 在溶剂的重量小于所述下限的情况下,存在无法使碳材料分散至所需的分散状态的情况。另一方面,在溶剂的重量大于所述上限的情况下,存在制造费用增大的情况。

[0110] 分散液中的正极活性物质的浓度并无特别限定,在将正极活性物质的重量设为1的情况下,溶剂的重量优选为0.5以上且100以下。就更进一步提高操作性的观点而言,溶剂的重量更优选为1以上且75以下。此外,就更进一步提高分散性的观点而言,溶剂的重量进而优选为5以上且50以下。需要说明的是,在溶剂的重量小于所述下限的情况下,存在无法使正极活性物质分散为所需的分散状态的情况。另一方面,在溶剂的重量大于所述上限的情况下,存在制造费用增大的情况。

[0111] 将正极活性物质的分散液与碳材料的分散液混合的方法并无特别限定,可举出:一次混合相互的分散液的方法、或将一分散液分多次添加至另一分散液中的方法。

[0112] 作为将一分散液分多次添加至另一分散液中的方法,例如可举出:使用滴管等滴

加器具进行滴加的方法、或使用泵的方法、或使用分注器的方法。

[0113] 作为从碳材料、正极活性物质及溶剂的混合物去除溶剂的方法,并无特别限定,可举出如下方法:通过过滤而去除溶剂之后,利用烘箱等使其干燥。就更进一步提高生产性的观点而言,所述过滤优选为抽吸过滤。此外,作为干燥方法,在利用送风烘箱使其干燥之后在真空下使其干燥的情况下,可去除残留于细孔的溶剂,因此优选。

[0114] 在本发明中,关于活性物质-碳材料复合体中的正极活性物质与碳材料之比例,在将正极活性物质的重量设为100的情况下,碳材料的重量优选为0.2以上且100以下。就更进一步提高速率特性的观点而言,碳材料的重量更优选为0.3以上且80以下。此外,就更进一步提高循环特性的观点而言,碳材料的重量进而优选为0.5以上且50以下。

[0115] 本发明的固体电解质与正极活性物质的复合体的制备优选为采用例如利用搅拌机等将正极活性物质与固体电解质混合的方法、或利用机械研磨等混合的方法。

[0116] 作为用于混合的搅拌机,并无特别限定,可举出:行星式搅拌机、分散机、薄膜回转型搅拌机、喷射搅拌机、或自转公转型搅拌机等。

[0117] 作为用于混合的机械研磨方法,可举出:球磨机、珠磨机、旋转窑等。

[0118] 为了提高正极活性物质与固体电解质的密合性,也可施加加热处理。

[0119] 作为正极的成型方法,例如可举出如下方法:利用搅拌机或机械研磨等将正极活性物质与固体电解质混合之后,通过加压而成型。关于利用加压的成型,可仅对正极进行加压,也可一并对下述固体电解质层及负极进行加压。

[0120] 此外,为了更进一步提高固体电解质的成型性,特别在使用氧化物类固体电解质的情况下,也可在成型后施加加热处理。

[0121] 关于正极所包含的固体电解质与正极活性物质之比例,相对于正极活性物质的重量100,固体电解质的重量优选为0.1~200。

[0122] 在小于0.1的情况下,存在电子传导路径的形成、或锂离子传导路径的形成变得困难的情况。另一方面,在多于200的情况下,存在全固态电池的能量密度降低的情况。

[0123] 本发明的全固态电池用正极的厚度并无特别限定,优选为10 μm 以上且1000 μm 以下。若厚度小于10 μm ,则存在难以得到所需的电容的情况。另一方面,在厚度大于1000 μm 的情况下,存在难以得到所需的输出密度的情况。

[0124] 本发明的全固态电池用正极优选为正极每1 cm^2 的电容为0.5mAh以上且100.0mAh以下。在电容小于0.5mAh的情况下,存在所需的电容的电池的体积变大的情况。另一方面,在电容大于100mAh的情况下,存在难以得到所需的输出密度的情况。就电池的体积的大小及输出密度的关系性更好的观点而言,更优选为正极每1 cm^2 的电容为0.8mAh以上且50mAh以下。特别优选为1.0mAh以上且20mAh以下。需要说明的是,正极每1 cm^2 的电容的算出,可通过在制备全固态电池用正极之后,制备以锂金属为相对电极的半电池,并测定充放电特性而计算得到。

[0125] 全固态电池用正极的正极每1 cm^2 的电容并无特别限定,可利用集电体单位面积所形成的正极的重量进行控制。

[0126] 全固态电池的负极;

[0127] 本发明的全固态电池的负极也可使用锂金属或锂合金,但可使用至少包含负极活性物质、固体电解质以及碳材料的物质。

[0128] 除了以下的负极活性物质以外,可将与用于所述正极中的物质同样的物质用于本发明的全固态电池的负极。因此,负极的制造方法或构成可使用与所述正极相同的。因此,也可使用负极活性物质与碳材料的复合体来代替正极活性物质与碳材料的复合体。

[0129] 负极活性物质只要电池反应电位低于所述正极活性物质即可。此时,电池反应只要第一族或第二族的离子参与即可,作为该离子,例如可举出:H离子、Li离子、Na离子、K离子、Mg离子、Ca离子、或Al离子。以下,针对Li离子参与电池反应的系统,举出详细内容。

[0130] 本发明中使用的负极活性物质例如可举出:锂金属、锂金属氧化物、碳材料、金属化合物、或有机化合物。

[0131] 作为所述金属,例如只要为可与锂离子发生反应而合金化的物质则无限定,可举出Li、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、或In。这些之中,就更进一步提高体积能量密度及重量能量密度的观点而言,优选为Li、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Pb或In,更优选为Li、Si、Sn或Ti。此外,就与锂离子的反应性更高的观点而言,进而优选为Si或Sn。

[0132] 所述金属可单独使用,也可为包含2种以上的所述金属的合金。也可为将2种以上的所述金属混合而成的物质。此外,为了更进一步提高稳定性,也可为包含除所述金属以外的金属的合金、或掺杂有P或B等非金属元素的物质。

[0133] 作为所述金属化合物,可举出金属氧化物、金属氮化物或金属硫化物。就进一步提高稳定性的观点而言,优选为金属氧化物。作为金属氧化物,就与锂离子的反应性更高的观点而言,优选为硅氧化物、锡氧化物、钛氧化物、钨氧化物、铌氧化物、或钼氧化物。

[0134] 所述金属氧化物可单独使用,也可为包含2种以上的金属的合金的氧化物。也可为将2种以上的金属氧化物混合而成的物质。此外,为了更进一步提高稳定性,也可掺杂异种金属、或P或B等非金属元素。

[0135] 在所述钛氧化物的情况下,也包含钛酸锂、 $H_2Ti_{12}O_{25}$ 。

[0136] 作为所述碳材料,可举出人造石墨、硬碳等。

[0137] 负极活性物质的粒径优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。就进一步提高操作性的观点而言,更优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。粒径是由SEM或TEM图像测定各粒子的大小并算出平均粒径而得的值。需要说明的是,所述可为单晶的大小,或者也可为单晶的造粒体的大小。

[0138] 作为所述有机物,可举出多并苯等有机物。

[0139] 固体电解质;

[0140] 在固体电解质中,电池反应只要可传导第一族或第二族的离子即可,作为该离子,例如可举出:H离子、Li离子、Na离子、K离子、Mg离子、Ca离子、或Al离子。以下,针对Li离子参与电池反应的系统,举出详细内容。

[0141] 作为固体电解质,可举出无机类固体电解质、或有机类固体电解质。作为无机类固体电解质,可举出硫化物类固体电解质或氧化物类固体电解质,作为有机类固体电解质,可举出高分子类固体电解质。

[0142] 作为硫化物类固体电解质,为至少包含锂及硫的化合物。作为所述化合物,可举出式: $Li_1X_mS_n$ 所表示的化合物。需要说明的是,X是除Li以及S以外的1种以上的元素,1、m以及n处于 $0.5 \leq 1 \leq 10$ 、 $0 \leq m \leq 10$ 、 $1 \leq n \leq 10$ 的范围内。

[0143] 就更进一步具有提高硫化物类固体电解质本身的稳定性及锂离子传导度的效果

的观点而言,优选为包含所述式中的X。在此情况下,X优选为第12族、第13族、第14族、第15族、第16族或第17族的元素中的至少1种。此外,就硫化物类固体电解质本身的稳定性的提高的观点而言,X更优选为选自Zn、Al、Si、P、Ge、Sn、Sb、Cl以及I中的至少1种。需要说明的是,X可为1种,也可为2种以上。

[0144] 在 $1 < 0.5$ 的情况以及 $1 > 10$ 的情况下,存在锂离子的传导度降低的情况。

[0145] 就锂离子的传导度更进一步提高的观点而言,优选为 $0.5 \leq 1 \leq 8$ 。此外,就固体电解质本身的稳定性更进一步提高的观点而言,更优选为 $1 \leq m, n \leq 6$ 。

[0146] 作为该硫化物固体电解质,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 类、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 类、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 类、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 类、或硫代锂超离子导体(thio-LISICON)类。

[0147] 此外,也可举出锂离子传导度较高的以 $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$, $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)、 $\text{Li}_{9.54}\text{M}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$) 为代表的LGPS (lithium-germanium-phosphorus-sulfur, 锂锗磷硫) 型、或以 $\text{Li}_{7-\sigma}\text{PS}_{6-\sigma}\text{Cl}_\sigma$ ($0 < \sigma < 1.8$) 为代表的硫银锗矿(Argyrodite) 型。

[0148] 硫化物固体电解质之中,就稳定性及锂离子传导度更高、以及电极制备的容易性而言,优选为(A) $\text{Li}_2\text{S}-(1-\text{A})\text{GeS}_2$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{GeS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{ZnS}$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(1-\text{A})\text{Ga}_2\text{S}_2$ 、(A) (B) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{C})\text{GeS}_2-(1-\text{A}-\text{B}-\text{C})\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{GeS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{P}_2\text{S}_5$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{GeS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{GeS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{Al}_2\text{S}_3$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(1-\text{A})\text{SiS}_2$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(1-\text{A})\text{P}_2\text{S}_5$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(1-\text{A})\text{Al}_2\text{S}_3$ 、(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{SiS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{Al}_2\text{S}_3$ 、或(A) $\text{Li}_2\text{S}-(\text{B})\text{SiS}_2-(1-\text{A}-\text{B})\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$, $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)、 $\text{Li}_{9.54}\text{M}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)、或 $\text{Li}_{7-\sigma}\text{PS}_{6-\sigma}\text{Cl}_\sigma$ ($0 < \sigma < 1.8$)。需要说明的是,A、B以及C是满足 $0 \leq \text{A}, \text{B}, \text{C} < 1$ 且 $\text{A}+\text{B}+\text{C} < 1$ 的整数。

[0149] 固体电解质之中,就稳定性及锂离子传导度更高、以及电极制备的容易性而言,特别优选为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、或 $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$, $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)、 $\text{Li}_{9.54}\text{M}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)、或 $\text{Li}_{7-\sigma}\text{PS}_{6-\sigma}\text{Cl}_\sigma$ ($0 < \sigma < 1.8$)。

[0150] 此外,固体电解质中也可包含Na等。

[0151] 氧化物类固体电解质是至少包含锂以及氧的化合物。作为该化合物,例如可举出用其他元素取代具有钠超离子导体型结构的磷酸化合物或其一部分而成的取代物。此外,也可使用 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 类锂离子导体等具有石榴石型结构或石榴石型类似的结构锂离子导体、 $\text{Li}-\text{La}-\text{Ti}-\text{O}$ 类锂离子导体等具有钙钛矿结构或钙钛矿类似的结构氧化物类固体电解质。

[0152] 作为氧化物固体电解质,可举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-k}\text{Nb}_k\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-k}\text{Ta}_k\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、或 Li_3BO_3 。在此情况下,稳定性及锂离子传导度更高,并且易于制备电极。在所述式中,k为 $0 < k < 2$ 。

[0153] 此外,本发明的固体电解质中也可包含微量的除这些元素以外的元素。

[0154] 作为高分子类固体电解质,可举出聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、或聚乙二醇等高分子。

[0155] 实施例

[0156] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不受到这些实施例任何限定,可在不改变其主旨的范围内适当变更。

[0157] (碳材料的制造例1)

[0158] 首先,利用超声波处理装置对膨胀化石墨16g、羧甲基纤维素0.48g以及水530g的混合物照射5小时超声波之后,添加聚乙二醇80g,利用均质搅拌机混合30分钟,由此制备原料组合物。

[0159] 需要说明的是,膨胀化石墨是使用东洋炭素公司制造的商品名“PF POW DER 8F”(BET比表面积=22m²/g)。羧甲基纤维素是使用ALDRICH公司制造的(平均分子量=250000)。聚乙二醇是使用三洋化成工业公司制造的商品名“P G600。”超声波处理装置是使用SMT.CO.,LTD公司制造的型号“UH-600SR。”此外,均质搅拌机是使用TOKUSHU KIKA公司制造的型号“T.K.HOMOMI XER MARK II。”

[0160] 接着,通过在150℃下对所制备的原料组合物进行加热处理,而去除水。其后,通过在380℃的温度下对去除了水的组合物进行1小时加热处理,而制备残留有一部分聚乙二醇的碳材料。

[0161] 最后,通过对所制备的碳材料按照400℃下30分钟、350℃下2小时的顺序进行加热处理,而得到具有石墨结构且石墨被部分地剥离的碳材料。在所得到的碳材料中,相对于总重量,包含12重量%的树脂。需要说明的是,树脂量是使用TG(Hitachi High-Tech Science公司制造,产品编号“STA7300”),将在200℃~600℃的范围内重量减少的量作为树脂量而计算得到的。

[0162] 测定所得到的碳材料的拉曼光谱的D谱带与G谱带的峰强度比即D/G比,其结果为0.234。

[0163] 使用比表面积测定装置(岛津制作所公司制造,产品编号“ASAP-2000,”氮气)测定所得到的碳材料的BET比表面积,其结果为95m²/g。

[0164] 所得到的碳材料的亚甲蓝吸附量按下述顺序进行测定,其结果为69.7μmol/g。此外,将所述BET比表面积设为x,将亚甲蓝吸附量设为y时,比y/x为0.733。

[0165] 亚甲蓝吸附量的测定是如下所述实施的。首先,在量瓶中制备10.0mg/L、5.0mg/L、2.5mg/L、1.25mg/L的浓度的亚甲蓝(关东化学公司制造,特级试剂)的甲醇溶液,利用紫外可见分光光度计(岛津制作所公司制造,产品编号“UV-1600”)测定各者的吸光度,并制备校正曲线。接着,制备10mg/L的亚甲蓝,并在100mL的圆底烧瓶中加入测定对象的碳材料(0.005~0.05g,根据试样的BET值而变更)、亚甲蓝溶液(10mg/L,50mL)以及搅拌棒。然后,利用超声波洗净机(ASONE公司制造)处理15分钟之后,在冷却浴(25℃)中搅拌60分钟。此外,达到吸附平衡之后,通过离心分离将碳材料与上清液分离,利用紫外可见分光光度计测定空白组的10mg/L的亚甲蓝溶液以及所述上清液的吸光度,并计算得到空白组与上清液的吸光度之差。

[0166] 亚甲蓝吸附量(mol/g) = {亚甲蓝溶液的浓度的减少量(g/L) × 测定溶剂的体积(L)} / {亚甲蓝的分子量(g/mol) × 用于测定的碳材料的质量(g)} …式

[0167] 此外,通过将所得到的碳材料与硅粉末(Nano Powder,纯度≥98%,粒径≤100nm,ALDRICH公司制造)以重量比1:1的比例在样本瓶中混合,而制备作为测定试样的混合粉末。将所制备的混合粉末放入无反射Si试样台,并设置于X射线衍射装置(Smart Lab,RIGAKU公司制造)。其后,在X射线源:CuKα(波长1.541Å)、测定范围:3°~80°、扫描速度:5°/分钟的条件,通过广角X射线衍射法而测定X射线衍射光谱。根据所得到的测定结果,将2θ=28°

以上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度 b 设为1而标准化,计算得到此时的 $2\theta=24^\circ$ 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度 a 。最后,计算得到 a 与 b 之比即 a/b 。

[0168] 其结果为, $2\theta=24^\circ$ 以上且小于 28° 的范围内的最高的波峰的高度 a 与 $2\theta=28^\circ$ 以上且小于 30° 的范围内的最高的波峰的高度 b 之比 a/b 为0.647。

[0169] (碳材料的制造例2)

[0170] 首先,利用均质搅拌机将膨胀化石墨的粉末(东洋炭素公司制造,商品名“PF POWDER 8F,”BET比表面积= $22\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径= $10\mu\text{m}$)6g、羧甲基纤维素钠盐0.2g、水200g以及聚乙二醇6g混合30分钟,由此制备原料组合物。

[0171] 需要说明的是,羧甲基纤维素钠盐是使用ALDRICH公司制造的(平均分子量=250000)。聚乙二醇是使用三洋化成工业公司制造的商品名“PG600。”均质搅拌机是使用TOKUSHU KIKI公司制造的型号“T.K.HOMOMIXER MAR K II。”

[0172] 接着,通过在 150°C 下对所制备的原料组合物进行加热处理,而去除水。其后,通过在 370°C 的温度下对去除了水的组合物进行1小时加热处理,而制备残留有一部分聚乙二醇的碳材料。

[0173] 最后,通过对所制备的碳材料按照 420°C 下0.5小时的顺序进行加热处理,而得到具有石墨结构且石墨被部分地剥离的碳材料。在所得到的碳材料中,相对于总重量,包含0.5重量%的树脂。需要说明的是,树脂量是使用TG(Hitachi High-Tech Science公司制造,产品编号“STA7300”),将在 $200^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的范围内重量减少的量作为树脂量而计算得到的。

[0174] 此外,与碳材料的制造例1同样的方式测定的D/G比、比 y/x 以及 a/b 分别为D/G比:0.700、比 y/x :0.53以及比 a/b :0.8。

[0175] (硫化物类固体电解质的粉末的制造例1)

[0176] 作为混合在各样本的电极层中的硫化物类固体电解质的 $0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5$ 按照以下的顺序制备。

[0177] 首先,以摩尔比80:20称量 Li_2S (FURUUCHI CHEMICAL公司制造)以及 P_2S_5 (ALDRICH公司制造)置于氩气氛围的手套箱(美和制作所公司制造)中。

[0178] 接着,使用行星式球磨机(FRITSCH公司制造,P-6型),将所称量的原料与氧化锆球一并投入至氧化锆锅内,在氩气氛围中,以转数540rpm进行9小时的机械研磨。

[0179] 最后,通过与氧化锆球分离,而制备用于本发明的实施例的硫化物类固体电解质即 $0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5$ 的粉末。

[0180] (硫化物类固体电解质的粉末的制造例2)

[0181] 作为混合于各样本的电极层中的硫化物类固体电解质的 $\text{Li}_{10}\text{Ge}_1\text{P}_2\text{S}_{12}$ 按照以下的顺序制备。首先,以摩尔比5:1:1称量 Li_2S (FURUUCHI CHEMICAL公司制造)、 P_2S_5 (ALDRICH公司制造)以及 GeS_2 (ALDRICH公司)置于氩气氛围的手套箱(美和制作所公司制造)中。

[0182] 接着,使用行星式球磨机(FRITSCH公司制造,P-6型),将所称量的原料与氧化锆球一并投入至氧化锆锅内,在氩气氛围中,以转数540rpm进行9小时的机械研磨。

[0183] 此外,使其成为颗粒之后,在 550°C 下进行8小时的加热处理之后,缓冷至室温,并进行粉碎,由此制备作为硫化物类固体电解质的 $\text{Li}_{10}\text{Ge}_1\text{P}_2\text{S}_{12}$ 的粉末。

[0184] (氧化物类固体电解质的粉末的制造例)

[0185] 作为混合在各样本的电极层中的氧化物类锂离子传导性固体电解质的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的粉末按照以下的顺序制备。

[0186] 首先,以使得摩尔比成为 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Ge}:\text{PO}_4=1.5:0.5:1.5:3$ 的方式称量 GeO_2 (关东化学公司制造)、 Li_2CO_3 (和光纯药公司制造)、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ (KISHIDA CHE MICAL公司制造)以及 Al_2O_3 (高纯度化学公司制造)。

[0187] 接着,将这些与氧化锆球一并投入至氧化铝锅内,在乙醇溶剂中进行粉碎混合。

[0188] 此外,使乙醇气化并在 900°C 下进行2小时的热处理。与氧化锆球一并投入至该热处理后的试样中,在乙醇溶剂中进行粉碎混合。

[0189] 最后,将粉碎混合后的试样干燥并使乙醇气化,而得到作为氧化物类锂离子传导性固体电解质的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的粉末。

[0190] (实施例1)

[0191] 正极活性物质-碳材料复合体的制备;

[0192] 正极活性物质(LiCoO_2 ,CS-5,日本化学工业公司制造)与制造例1的碳材料的复合体按照以下的顺序制备。

[0193] 首先,在制造例1中制备的碳材料0.6g中加入乙醇59.4g,利用超声波洗净机(ASONE公司制造)处理2小时,而制备制造例1中制备的碳材料的分散液1(以下,称为实施例1的碳材料的分散液1)。

[0194] 接着,在乙醇21.6g中加入正极活性物质2.4g,利用磁力搅拌器以600rpm搅拌10分钟,由此制备实施例1的正极活性物质的分散液。

[0195] 然后,利用滴管将实施例1的正极活性物质的分散液滴加至实施例1的碳材料的分散液1中。需要说明的是,在滴加时,实施例1的碳材料的分散液1利用超声波洗净机(ASONE公司制造)继续进行处理。其后,利用磁力搅拌器将实施例1的碳材料的分散液1以及实施例1的正极活性物质的分散液的混合液搅拌2小时。

[0196] 最后,将分散液的混合液抽吸过滤之后,在 110°C 下真空干燥1小时,由此制备实施例1的正极活性物质与碳材料的复合体(正极活性物质-碳材料复合体)。需要说明的是,正极的制备所需的量是通过反复进行所述工序而制备。

[0197] 正极的制备;

[0198] 本实施例的正极按照以下的顺序制备。

[0199] 首先,以使得所得到的正极活性物质-碳材料复合体与制造例1中制造的硫化物类固体电解质的重量比成为80:20(80重量%、20重量%)的方式分别进行称量。接着,通过机械研磨(行星式球磨机,FRITSCH公司制造,P-6型,转数380rpm,1小时)混合这些材料。最后,将经过所述工序而得到的正极活性物质-碳材料复合体与硫化物类固体电解质的混合粉末(25mg)放置于SUS(Steel Use Stainless,日本不锈钢标准)基材(直径10mm,厚度0.5mm),并在360Mpa下进行加压成形,由此制备实施例1的正极。需要说明的是,从各材料的称量至加压成型的工序、正极的保管,在露点 -60°C 以下的氩气氛围下进行。

[0200] 负极活性物质-碳材料复合体的制备;

[0201] 负极活性物质与所述制造例1中制备的碳材料的复合体按照以下的顺序制备。

[0202] 首先,在制造例1中制备的碳材料0.015g中添加乙醇1.5g,利用超声波洗净机(ASONE公司制造)处理2小时,而制备制造例1的碳材料的分散液2(以下,称为实施例1的碳

材料的分散液2)。

[0203] 接着,在乙醇21.6g中添加负极活性物质(Si powder,ALDRICH公司制造)2.4g,利用磁力搅拌器以600rpm搅拌10分钟,由此制备实施例1的负极活性物质的分散液。

[0204] 然后,利用滴管将实施例1的负极活性物质的分散液滴加至实施例1的碳材料的分散液2中。需要说明的是,在滴加时,实施例1的碳材料的分散液2利用超声波洗净机(ASONE公司制造)继续进行处理。其后,利用磁力搅拌器将实施例1的碳材料的分散液2及实施例1的负极活性物质的分散液的混合液搅拌2小时。

[0205] 最后,将分散液的混合液抽吸过滤之后,在110℃下真空干燥1小时,由此制备实施例1的负极活性物质与碳材料的复合体(负极活性物质-碳材料复合体)。需要说明的是,负极的制备所需的量是通过反复进行所述工序而制备。

[0206] 负极的制备;

[0207] 本实施例的负极按照以下的顺序制备。

[0208] 首先,以使得重量比成为50:50(50重量%、50重量%)的方式分别称量负极活性物质-碳材料复合体与硫化物类固体电解质。接着,通过机械研磨(行星式球磨机,FRITSCH公司制造,P-6型,转数380rpm,1小时)混合这些材料。最后,将经过所述工序而得到的负极活性物质-碳材料复合体与硫化物类固体电解质的混合粉末(10mg)放置于SUS基材(直径10mm,厚度0.5mm),并在360Mpa下进行加压成形,由此制备实施例1的负极。需要说明的是,从各材料的称量至加压成型的工序、负极的保管,在露点-60℃以下的氩气氛围下进行。

[0209] 全固态电池的制备;

[0210] 本实施例的全固态电池按照以下的顺序制备。首先,作为固体电解质层,使用制造例中制备的硫化物类固体电解质,制备硫化物类固体电解质的颗粒(直径10mm,厚度500μm)。接着,以使得SUS集电体面向外侧的方式依序叠层正极、硫化物类固体电解质的颗粒以及负极。最后,以50Mpa的压力夹持叠层体之后,固定各部件而制备全固态电池。

[0211] (实施例2)

[0212] 在实施例2中,作为固体电解质,使用所述制造例中制备的氧化物类固体电解质的粉末代替硫化物类固体电解质。此外,在100Mpa下进行颗粒成型,在850℃下对颗粒进行12小时的热处理。此外,固体电解质层,使用通过将所述氧化物类固体电解质成型为直径10mm、厚度500μm之后,在850℃下进行12小时的热处理而制备的烧结体。关于其他方面,以与实施例1相同的方式制备全固态电池。

[0213] (实施例3)

[0214] 使用制造例2中制备的碳材料代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例1相同的方式制备全固态电池。

[0215] (实施例4)

[0216] 使用制造例2中制备的硫化物类电解质代替制造例1中制备的硫化物类固体电解质,除此以外,以与实施例1相同的方式制备全固态电池。

[0217] (实施例5)

[0218] 使用制造例2中制备的碳材料代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例2相同的方式制备全固态电池。

[0219] (实施例6)

[0220] 使用膨胀化石墨(东洋炭素公司制造,商品名“PF POWDER 8F,”BET表面积=22m²/g)代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例1同样的方式制备全固态电池。

[0221] 需要说明的是,D/G比、比y/x以及比a/b分别为D/G比:0.790、比y/x:0.35以及比a/b:2.2。

[0222] (实施例7)

[0223] 使用制造例2中制备的硫化物类电解质代替制造例1中制备的硫化物类固体电解质,除此以外,以与实施例6相同的方式制备全固态电池。

[0224] (实施例8)

[0225] 使用膨胀化石墨(东洋炭素公司制造,商品名“PF POWDER 8F,”BET表面积=22m²/g)代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例2相同的方式制备全固态电池。

[0226] 需要说明的是,D/G比、比y/x以及比a/b分别为D/G比:0.790、比y/x:0.35以及比a/b:2.2。

[0227] (比较例1)

[0228] 使用乙炔黑代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例1相同的方式制备全固态电池。需要说明的是,乙炔黑的拉曼光谱的D谱带与G谱带的峰强度比即D/G比为0.95。将乙炔黑的BET比表面积设为x,将亚甲蓝吸附量设为y时,比y/x为0.12。此外,利用与实施例1同样的方法测定乙炔黑的X射线衍射光谱。其结果为,2θ=24°以上且小于28°的范围内的最高的波峰的高度a与2θ=28°以上且小于30°的范围内的最高的波峰的高度b之比a/b为0.09。

[0229] (比较例2)

[0230] 使用与比较例1同样的乙炔黑代替制造例1中制备的碳材料,除此以外,以与实施例2同样的方式制备全固态电池。

[0231] (非水电解质二次电池的循环特性评价)

[0232] 循环特性的评价是利用以下的方法进行的。首先,将实施例1~8及比较例1~2的全固态电池放入25℃的恒温槽中,并连接于充放电装置(HJ1005SD8,北斗电工公司制造)。接着,进行反复实行100次定电流定电压充电(电流值:1mA,充电终止电压:4.25V,定电压放电电压:4.25V,定电压放电终止条件:经过3小时、或电流值0.1mA)、定电流放电(电流值:1mA,放电终止电压:2.5V)的循环运转。最后,通过计算得到将第一次的放电电容设为100时的第100次的放电电容之比例,将其设为放电电容的维持率(循环特性)。

[0233] 将循环特性的结果汇总在表1中。需要说明的是,表1中的合格与否的判定按照以下的评价基准进行。

[0234] [评价基准]

[0235] ○…所述比例(循环特性)为80%以上

[0236] ×…所述比例(循环特性)小于80%

[0237] 从该结果可以明确知道,与比较例1~2的全固态电池相比,本发明的实施例1~8的全固态电池的循环特性均更良好。

[0238] [表1]

[0239]

	循环特性(%)	是否合格
实施例1	91	○

实施例2	81	○
实施例3	92	○
实施例4	91	○
实施例5	83	○
实施例6	82	○
实施例7	81	○
实施例8	80	○
比较例1	51	×
比较例2	44	×