

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6860751号
(P6860751)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年3月30日 (2021.3.30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2020-552418 (P2020-552418)	(73) 特許権者	000003001
(86) (22) 出願日	令和2年6月26日 (2020.6.26)		帝人株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2020/025113		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
審査請求日	令和2年9月25日 (2020.9.25)	(74) 代理人	100163120
(31) 優先権主張番号	特願2019-122507 (P2019-122507)		弁理士 木村 嘉弘
(32) 優先日	令和1年6月28日 (2019.6.28)	(72) 発明者	谷内 一輝
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(31) 優先権主張番号	特願2019-151605 (P2019-151605)	(72) 発明者	帝人株式会社内
(32) 優先日	令和1年8月21日 (2019.8.21)		小村 伸弥
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
早期審査対象出願		(72) 発明者	帝人株式会社内
			大道 高弘
			大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
			帝人株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状炭素を含む全固体リチウム二次電池用の活物質層、及び全固体リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量% 以上 5.0 質量% 未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量% 以上であり、

前記活物質層の膜厚方向における電気伝導度が 1.0×10^{-3} S / cm 以上であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【請求項 2】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量% 以上 5.0 質量% 未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量% 以上であり、前記導電助剤が、前記繊維状炭素と球状粒子とを含むことを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

10

20

【請求項 3】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量%以上 5.0 質量%未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量%以上であり、

前記繊維状炭素の X 線回折法により測定される結晶子面間隔 (d 0 0 2) が 0.340 nm 以上であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

10

【請求項 4】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量%以上 5.0 質量%未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量%以上であり、

前記繊維状炭素の実効繊維長の変動係数が 35 % 以上 90 % 以下であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

20

【請求項 5】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量%以上 5.0 質量%未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量%以上であり、

前記繊維状炭素の、下記式 (1)

$$\text{圧縮回復度 (\%)} = \frac{\text{回復時の体積抵抗率}}{\text{圧縮時の体積抵抗率}} \times 100$$

30

・・・式 (1)

で表される圧縮回復度が 50 % 以上 90 % 以下であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【請求項 6】

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0.1 質量%以上 5.0 質量%未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量%以上であり、

40

前記活物質と前記導電助剤とが、下記式 (2) を満たすことを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

$$(X_e / R_e) / (X_a / R_a) < 9 \quad \text{・・・式 (2)}$$

X_e : 活物質層に含まれる導電助剤の含有量 (質量%)、

R_e : 活物質層に含まれる導電助剤の平均粒子径 (平均繊維径) (μm)、

R_a : 活物質層に含まれる活物質の平均粒子径 (μm)、

X_a : 活物質層に含まれる活物質の含有量 (質量%)

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の活物質層と、固体電解質とを含む全固体

50

リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状炭素を含んで構成される、全固体リチウム二次電池用の活物質層、及び当該活物質層と固体電解質とを含んで構成される全固体リチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体リチウム二次電池の活物質層は、少なくとも活物質と固体電解質とを含んで構成される。この活物質層に導電助剤を添加して電子伝導性を向上させることにより、抵抗上

10

【0003】

特許文献1では、少量の添加であっても活物質層内に長距離の電子伝導を可能とする、繊維状の炭素材料を導電助剤として用いた全固体リチウム二次電池が提案されている。

【0004】

特許文献2では、活物質と導電助剤との接触面積を増大させるために、導電助剤として繊維状炭素と球状炭素とを組み合わせ使用することが提案されている。特許文献2には、繊維状炭素と球状炭素とを合計した導電助剤の含有量として、具体的に5質量%の場合が記載されている。

20

【0005】

従来の電解液を用いる電池では、活物質と液体電解質との間におけるリチウムイオン伝導を確保するために、活物質層には電解液が侵入するための空隙が形成されていることが必要である。一方、全固体リチウム二次電池の場合には、活物質と固体電解質との間でリチウムイオンが移動するため、活物質層には空隙を有さないことが望ましいと考えられている（例えば特許文献3の段落0039）。高圧力で電極をプレスすることで、この空隙を減らすことができる。これにより、体積エネルギー密度を上げることができる。さらには、高圧力で電極をプレスすることで、活物質と固体電解質との接触面積を増大させることができ、界面抵抗の低減など電池特性の向上にも寄与する（特許文献2）。即ち、体積エネルギー密度向上の観点から、活物質層の空隙率は0に近いほど好ましいと考えられて

30

【0006】

特許文献3には、負極又は正極合剤層の空隙内に、特定の柔粘性結晶とリチウム塩を含有し、当該空隙率が0.01～20%である、バルク型全固体二次電池が開示されている（段落0039）。しかしながら、導電助剤の具体例としては、アセチレンブラックが記載されているに過ぎない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献1】特開2010-262764号公報

【特許文献2】特開2016-9679号公報

【特許文献3】WO2016/157348公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

活物質層の空隙率を低下させることを目的として、高圧力で電極をプレスすると、活物質の破壊を生じ易い。また、高圧力でプレスされた電極は、充放電時の活物質の膨張収縮による体積変化により、活物質層にクラックが生じ、イオン伝導性や電子伝導性が低下し易い。その結果、電池性能が低下することがある。本発明の目的は、充放電を繰り返して

50

も、イオン伝導性や電子伝導性の低下が生じ難い全固体リチウム二次電池の活物質層（以下、単に「活物質層」ともいう）を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、全固体リチウム二次電池の活物質層における空隙に着目した。その結果、空隙を有することで、活物質の体積変化を伴う充放電を繰り返しても、活物質層にクラックが生じることを抑制できることを見出した。また、所定の繊維状炭素を導電助剤として用いることにより、活物質の体積変化を伴う充放電を繰り返しても、電子伝導性の低下を抑制できることを見出した。即ち、活物質層が空隙を有するとともに、活物質層に所定形状の繊維状炭素を含む導電助剤を配合することにより、充放電を繰り返してもイオン伝導性や電子伝導性が低下し難い活物質層とすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

【0011】

〔1〕 活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が0.1質量%以上5.0質量%未満であり

20

、
前記導電助剤が平均繊維径10～900nmの繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が20質量%以上であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【0012】

〔2〕 前記活物質層の空隙率が5.0体積%以上50体積%以下である〔1〕に記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【0013】

上記〔1〕又は〔2〕に記載の発明は、所定形状の繊維状炭素を導電助剤として含み、且つ空隙を有する全固体リチウム二次電池用の活物質層である。この組み合わせで構成される活物質層を備える全固体リチウム二次電池は、優れた電池性能を発揮できる。その理由は必ずしも明らかではないが、特定の繊維状炭素が、空隙の形成及び維持に寄与し、所定の空隙と所定の形状を有する導電助剤とによって、充放電により生じる活物質の体積変化による影響を緩和できるためと考えられる。

30

【0014】

〔3〕 前記活物質層の膜厚方向における電気伝導度が 1.0×10^{-3} S/cm以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【0015】

上記〔3〕に記載の発明は、膜厚方向の電気伝導度が高められた活物質層である。膜厚方向の電気伝導度は、所定形状の繊維状炭素が膜厚方向に配向することによって高められている。

40

【0016】

〔4〕 前記活物質層における前記導電助剤の体積割合が0.5体積%以上4.0体積%以下である、〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【0017】

上記〔4〕に記載の発明は、活物質層に含まれる導電助剤が繊維状炭素を含むため、導電助剤の使用量が少なくても高い電子伝導性を有する。

【0018】

〔5〕 前記活物質層における前記繊維状炭素の体積割合が0.5体積%以上4体積%

50

以下である、〔 1 〕乃至〔 4 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 1 9 】

上記〔 5 〕に記載の発明は、活物質層に所定量の繊維状炭素を含むため、導電助剤の使用量が少なくても特に高い電子伝導性を有する。

【 0 0 2 0 】

〔 6 〕 前記導電助剤が、前記繊維状炭素と球状粒子とを含む、〔 1 〕乃至〔 5 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 2 1 】

上記〔 6 〕に記載の発明は、活物質層に繊維状炭素と球状粒子とを含むため、繊維状炭素が活物質層内の一方向に配向し難い。その結果、繊維状炭素を活物質層の膜厚方向に配向させ易い。

【 0 0 2 2 】

〔 7 〕 前記繊維状炭素の X 線回折法により測定される結晶子面間隔（ d_{002} ）が 0.3400 nm 以上である、〔 1 〕乃至〔 6 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 2 3 】

上記〔 7 〕に記載の発明は、活物質層に含まれる繊維状炭素が折損し難いため、充放電により生じる活物質の体積変化によっても電子伝導性が低下し難い。

【 0 0 2 4 】

〔 8 〕 前記繊維状炭素の実効繊維長の変動係数が 35 % 以上 90 % 以下である、〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 2 5 】

上記〔 8 〕に記載の発明は、活物質層に実効繊維長の長い繊維状炭素と短い繊維状炭素とが共存しているため、実効繊維長の長い繊維状炭素によって長距離の導電パスを形成できる。また、実効繊維長の短い繊維状炭素が存在するため、実効繊維長の長い繊維状炭素が面内方向へ配向することが抑制される。

【 0 0 2 6 】

〔 9 〕 前記繊維状炭素の、下記式（ 1 ）

$$\text{圧縮回復度（\%）} = \text{回復時の体積抵抗率} / \text{圧縮時の体積抵抗率} \times 100 \quad \dots \text{式（ 1 ）}$$

で表される圧縮回復度が 50 % 以上 90 % 以下である、〔 1 〕乃至〔 8 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 2 7 】

上記〔 9 〕に記載の発明は、活物質層内に含まれる繊維状炭素が弾性力を有しており、折損され難いため、充放電により生じる活物質の体積変化によっても電子伝導性が低下し難い。

【 0 0 2 8 】

〔 10 〕 前記導電助剤の比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である〔 1 〕乃至〔 9 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

【 0 0 2 9 】

上記〔 10 〕に記載の発明は、導電助剤の比表面積が所定の範囲にあるため、活物質や導電助剤との接触面積を十分に確保できる。

【 0 0 3 0 】

〔 11 〕 前記活物質と前記導電助剤とが、下記式（ 2 ）を満たす、〔 1 〕乃至〔 10 〕のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池用の活物質層。

$$(X_e / R_e) / (X_a / R_a) < 9 \quad \dots \text{式（ 2 ）}$$

X_e : 活物質層に含まれる導電助剤の含有量（質量 %）、

R_e : 活物質層に含まれる導電助剤の平均粒子径（平均繊維径）（ μm ）、

R_a : 活物質層に含まれる活物質の平均粒子径（ μm ）、

10

20

30

40

50

X a : 活物質層に含まれる活物質の含有量 (質量 %)

【 0 0 3 1 】

上記〔 1 1 〕に記載の発明は、活物質の総表面積に対する導電助剤の総表面積の割合を規定したものであり、活物質の表面が導電助剤により完全に被覆されないため、イオン伝導を担う固体電解質と活物質との接点が十分に確保され、良好なイオン伝導性を確保することができる。

【 0 0 3 2 】

〔 1 2 〕 〔 1 〕乃至〔 1 1 〕のいずれかに記載の活物質層と、固体電解質とを含む全固体リチウム二次電池。

10

【発明の効果】

【 0 0 3 3 】

本発明の活物質層は、空隙を有し、且つ繊維形状の導電助剤が配合されているため、充放電時に活物質の膨張収縮による体積変化が生じて、イオン伝導パス及び電子伝導パスが維持される。そのため、イオン伝導性と電子伝導性とを両立させることができる。これにより、反応抵抗を低減させた高出力の全固体リチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 4 】

20

1 . 全固体リチウム二次電池用の活物質層

本発明の全固体リチウム二次電池用活物質層は、全固体リチウム二次電池の正極活物質層又は負極活物質層のいずれであってもよい。この活物質層は、少なくとも、活物質、固体電解質、導電助剤を含んで構成される。導電助剤としては、少なくとも繊維状炭素を含む。

【 0 0 3 5 】

活物質層は空隙を有する。その空隙率は、好ましくは 5 . 0 体積 % 以上 5 0 体積 % 以下である。空隙率がこの範囲であると、活物質の体積変化を伴う充放電サイクルを繰り返しても、活物質層にクラックを生じることが特に抑制される。このような空隙を有する活物質層を用いることにより、電子伝導性及びイオン伝導性が高く、高出力の全固体リチウム二次電池を構成することができる。空隙率の下限値は、 7 . 0 体積 % が好ましく、 9 . 0 体積 % が好ましく、 1 0 体積 % が好ましく、 1 1 体積 % であることがより好ましく、 1 2 体積 % であることがさらに好ましく、 1 5 体積 % であることがさらに好ましく、 1 8 体積 % であることが特に好ましい。空隙率の上限値は、 4 8 体積 % であることが好ましく、 4 5 体積 % であることがより好ましく、 4 2 体積 % であることがさらに好ましく、 3 7 体積 % であることがさらに好ましく、 3 0 体積 % であることが特に好ましい。

30

【 0 0 3 6 】

この活物質層の空隙率は、後述する繊維状炭素の平均繊維径や平均実効繊維長のほか、用いる正極又は負極活物質の材質、大きさ、含有量、さらには活物質層を形成する際に必要に応じて行われる加圧成形の成形条件等を制御することによって調整することができる。

40

【 0 0 3 7 】

空隙率の算出方法は特に限定されないが、例えば活物質層の真密度及び密度から以下の式 (3) に基づいて算出する方法や、X 線 C T などのトモグラフィーにより得られた 3 次元画像から算出する方法などがある。

空隙率 (体積 %) = (真密度 - 活物質層の密度) / 真密度 × 1 0 0 . . . 式 (3)

【 0 0 3 8 】

式 (3) に基づいて算出する場合には、真密度及び活物質層の見かけ密度をそれぞれ測定する。真密度の測定方法は、例えば、活物質層を構成する各材料の真密度及び質量比率より算出する方法や、活物質層を粉碎後に気相置換法 (ピクノメータ法) 又は液相法 (ア

50

ルキメデス法)を用いて測定する方法がある。活物質層の見かけ密度は、例えば活物質層の質量と体積から、以下の式(4)により算出することができる。

活物質層の見かけ密度 = 活物質層の質量 / (活物質層の膜厚 × 面積) ……式(4)

【0039】

活物質層の膜厚方向の電気伝導度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。このような電気伝導度は、導電助剤として所定の繊維状炭素を含有することにより、達成することができる。

【0040】

10

(1) 正極活物質層

本発明の正極活物質層は、少なくとも正極活物質と、固体電解質と、導電助剤とを含み、さらに結着剤等を含んでいてもよい。

【0041】

正極活物質としては、従来公知の材料を用いることができる。例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なリチウム含有金属酸化物が好適である。このリチウム含有金属酸化物としては、リチウムと、Co、Mg、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W及びTiなどからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、を含む複合酸化物を挙げることができる。

【0042】

20

具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_d\text{Co}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_d\text{Al}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、(ここで、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.2\sim1.96$ 、 $d=0.1\sim0.9$ 、 $z=2.01\sim2.3$ である。)などからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましいリチウム含有金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_d\text{Co}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_d\text{Al}_{1-a-d}\text{O}_2$ (ここで、 x 、 a 、 b 、 c 、 d 及び z は上記と同じである。)からなる群より選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。正極活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により変動する。

30

【0043】

正極活物質の表面は、コート層で被覆されていてもよい。コート層により、正極活物質と固体電解質(特に硫化物固体電解質)とが反応することを抑制できる。コート層としては、例えば、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 LiPON 等のLi含有酸化物が挙げられる。コート層の平均厚さは、例えば1nm以上である。一方、コート層の平均厚さは、例えば20nm以下であり、10nm以下であってもよい。

40

【0044】

正極活物質の平均粒子径は、20 μm 以下であることが好ましく、0.05~15 μm であることがより好ましく、1~12 μm であることがさらに好ましい。平均粒子径が20 μm を超えると、大電流下での充放電反応の効率が低下してしまう場合がある。

【0045】

正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に制限されるものではないが、30~99質量%であることが好ましく、40~95質量%であることがより好ましく、50~90質量%であることがさらに好ましい。30質量%未満である場合、エネルギー密度の要求の高い電源用途への適用は困難となってしまう場合がある。99質量%を超える場合、正極活物質以外の物質の含有量が少なくなり、正極活物質層としての性能が低下する場

50

合がある。

【0046】

正極活物質層における固体電解質の含有量は、特に制限されるものではないが、5～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、20～40質量%であることがさらに好ましい。5質量%未満である場合、正極活物質層のイオン伝導度が不十分となる場合がある。60質量%を超える場合、正極活物質の含有量が少なくなり、エネルギー密度の要求の高い電源用途への適用は困難となってしまう場合がある。

【0047】

正極活物質層には、電子伝導性およびイオン伝導性を阻害しない範囲で、少量の結着剤を含有してもよい。

10

【0048】

正極活物質層の厚みは、通常、10～1000μmである。

【0049】

(2) 負極活物質層

本発明の全固体リチウム二次電池を構成する負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含み、固体電解質と、導電助剤と、結着剤等を含んでいてもよい。

【0050】

負極活物質としては、従来公知の材料を選択して用いることができる。例えば、Li金属、炭素材料、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、Si、Sn、In、Ag及びAlの何れか、又はこれらの少なくとも1種を含む合金や酸化物などを用いることができる。これらの中でもエネルギー密度を上げる観点からLi金属が好ましい。

20

【0051】

Li金属以外の負極活物質としては、炭素材料が広く用いられている。炭素材料としては、天然黒鉛、石油系又は石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛、樹脂を炭素化したハードカーボン、メソフェーズピッチ系炭素材料などが挙げられる。

【0052】

全固体電池の負極活物質として選択される炭素材料としては、結晶の層間隔が広く、充放電時の膨張収縮が比較的大きくないという点で、ハードカーボンが好ましい。ハードカーボンは、微細な結晶性グラフェン層が規則性なく配置されている構造を有し、グラフェン層へのリチウムイオン挿入と、グラフェン層間に形成された空間へのリチウム凝集(リチウム金属化)により、リチウムイオンの吸蔵が行われる。

30

【0053】

天然黒鉛や人造黒鉛を用いる場合、電池容量の増大の観点から、粉末X線回折による黒鉛構造の(002)面の面間隔 $d(002)$ が0.335～0.337nmの範囲にあるものが好ましい。天然黒鉛とは、鉱石として天然に産出する黒鉛質材料のことをいう。天然黒鉛は、その外観と性状によって、結晶化度の高い鱗状黒鉛と結晶化度が低い土状黒鉛の2種類に分けられる。鱗状黒鉛はさらに外観が葉状の鱗片状黒鉛と、塊状である鱗状黒鉛とに分けられる。黒鉛質材料となる天然黒鉛は、産地や性状、種類は特に制限されない。また、天然黒鉛又は天然黒鉛を原料として製造した粒子に熱処理を施して用いてもよい。

40

【0054】

人造黒鉛とは、広く人工的な手法で作られた黒鉛及び黒鉛の完全結晶に近い黒鉛質材料をいう。代表的な例としては、石炭の乾留、原油の蒸留による残渣などから得られるタールやコークスを原料にして、500～1000程度の焼成工程、2000以上の黒鉛化工程を経て得たものが挙げられる。また、溶解鉄から炭素を再析出させることで得られるキッシュグラファイトも人造黒鉛の一種である。

【0055】

負極活物質として炭素材料の他に、Si及びSnの少なくとも1種を含む合金を使用す

50

ることは、Si及びSnのそれぞれを単体で用いる場合やそれぞれの酸化物を用いる場合に比べ、電気容量を小さくすることができる点で有効である。これらの中でも、Si系合金が好ましい。Si系合金としては、B、Mg、Ca、Ti、Fe、Co、Mo、Cr、V、W、Ni、Mn、Zn及びCuなどからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、Siと、の合金などが挙げられる。具体的には、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 などからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0056】

本発明の全固体リチウム二次電池用活物質層においては、負極活物質として、既述の材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0057】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に制限されるものではないが、30～100質量%であることが好ましく、40～99質量%であることがより好ましく、50～95質量%であることがさらに好ましい。30質量%未満である場合、エネルギー密度の要求の高い電源用途への適用は困難となってしまう場合がある。

【0058】

負極活物質層における固体電解質の含有量は、特に制限されるものではないが、0～60質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることがさらに好ましい。60質量%を超える場合、正極活物質の含有量が少なくなり、エネルギー密度の要求の高い電源用途への適用は困難となってしまう場合がある。

20

【0059】

負極活物質層には、電子伝導性およびイオン伝導性を阻害しない範囲で、少量の結着剤を含有してもよい。

【0060】

負極活物質層の厚みは、通常、1～1000 μm である。

【0061】

(3) 固体電解質

30

本発明に用いられる固体電解質は、従来公知の材料を選択して用いることができる。例えば、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ポリマー電解質を挙げることができる。本発明においては、リチウムイオンの伝導性が高いことから、硫化物系固体電解質を用いることが好ましい。

【0062】

硫化物系固体電解質としては、具体的にはLi、A、Sからなる硫化物系固体電解質(Li-A-S)を挙げることができる。上記硫化物系固体電解質Li-A-S中のAは、P、Ge、B、Si、SbおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種である。このような硫化物系固体電解質Li-A-Sとしては、具体的には $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等を挙げることができ、イオン伝導度が高いことから、特に $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ が好ましい。

40

【0063】

水素化物系固体電解質としては、具体的には水素化ホウ素リチウムの錯体水素化物などが挙げられる。錯体水素化物としては、例えば、 LiBH_4-LiI 系錯体水素化物および $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 系錯体水素化物、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{I}_4$ などが挙げられる。

【0064】

前記固体電解質は、単独で用いてもよく、必要に応じて、二種以上を併用してもよい。

50

【 0 0 6 5 】

(4) 導電助剤

本発明の活物質層に含まれる導電助剤は、後述の繊維状炭素を含有する。繊維状炭素の他に繊維形態以外の炭素系導電助剤を含むこともできる。

【 0 0 6 6 】

活物質層に含まれる導電助剤の割合は、0.1質量%以上5質量%未満である。導電助剤の割合の下限は、0.5質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましく、1.2質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることが特に好ましい。また、導電助剤の割合の上限は、4.5質量%以下であることが好ましく、4.0質量%以下であることがより好ましく、3.5質量%以下であることがさらに好ましく、3.0質量%以下であることがよりさらに好ましく、2.5質量%以下であることが特に好ましい。導電助剤の割合が上記範囲であることで、電子伝導性とリチウムイオン伝導性とのバランスが良好であり、レート特性値が高く、かつ反応抵抗値を低くすることができる。また、活物質層における導電助剤の量が少ないので、活物質の量を増やすことができる。

10

【 0 0 6 7 】

上記の導電助剤は、少なくとも繊維状炭素を含む。導電助剤に占める繊維状炭素の割合は、活物質層の電子伝導性を高くする観点から、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、100質量%であってもよい。かつ、99質量%以下であることが好ましい。

20

【 0 0 6 8 】

導電助剤の比表面積は $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。導電助剤の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、活物質と導電助剤との接点が確保され難く、電子伝導パスが十分に形成されないことがある。

一方、比表面積が大きすぎると、イオン伝導パスの阻害要因になることがある。すなわち、導電助剤の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、導電助剤が活物質の表面を覆ってしまい、イオン伝導を担う固体電解質と活物質との接点が減少し、イオン伝導が阻害されてしまうことがある。比表面積の下限は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。比表面積の上限は、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

30

【 0 0 6 9 】

活物質層に含まれる活物質および導電助剤は、下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$(X_e/R_e) / (X_a/R_a) < 9 \quad \cdots \text{式(2)}$$

X_e : 活物質層に含まれる導電助剤の含有量(質量%)、

40

R_e : 活物質層に含まれる導電助剤の平均粒子径(平均繊維径)(μm)、

R_a : 活物質層に含まれる活物質の平均粒子径(μm)、

X_a : 活物質層に含まれる活物質の含有量(質量%)

【 0 0 7 0 】

導電助剤の平均粒子径(繊維径)は導電助剤の比表面積に反比例するため、 X_e/R_e は導電助剤の総表面積に比例する。導電助剤が繊維状炭素及び球状炭素のいずれも含む場合には、それぞれの X_e/R_e の値を算出して足し合わせた(X_e/R_e)が導電助剤の比表面積に比例する。活物質の平均粒子径: R も同様に、活物質の比表面積に反比例するため、(X_a/R_a)は活物質の総表面積に比例する。したがって、式(2)の左辺は、(導電助剤の総表面積)/(活物質の総表面積)に比例する。

50

式(2)の右辺は8であることが好ましく、7であることが好ましく、6であることが好ましく、5であることが好ましく、4であることが好ましく、3であることが好ましく、2.5であることが特に好ましい。 $(X_e / R_e) / (X_a / R_a)$ が9以上の場合、活物質の総表面積に対して、導電助剤の総表面積が過剰となり、イオン伝導を担う固体電解質と活物質との接点が減少し、イオン伝導が阻害されてしまうことがある。

【0071】

活物質層に含まれる活物質及び導電助剤の含有量と、導電助剤の比表面積と、活物質の平均粒子径とは、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$(x X_e) / (X_a / R_a) < 20 \quad \cdots \text{式(3)}$$

：活物質層に含まれる導電助剤の比表面積 (m^2 / g)、

X_e ：活物質層に含まれる導電助剤の含有量(質量%)、

R_a ：活物質層に含まれる活物質の平均粒子径(μm)、

X_a ：活物質層に含まれる活物質の含有量(質量%)

【0072】

活物質の平均粒子径： R_a は活物質の比表面積に反比例するため、 (X_a / R_a) は活物質の総表面積に比例する。一方、 $(x X_e)$ は導電助剤の総表面積に比例する。したがって、式(3)の左辺は、(導電助剤の総表面積)/(活物質の総表面積)に比例する。

式(3)の右辺は15であることが好ましく、13であることがより好ましく、12であることがより好ましく、10であることがより好ましく、8であることがより好ましく、6であることがより好ましく、5であることがより好ましく、4であることが特に好ましい。 $(x X_e) / (X_a / R_a)$ が20以上の場合、活物質の総表面積に対して、導電助剤の総表面積が過剰となり、イオン伝導を担う固体電解質と活物質との接点が減少し、イオン伝導が阻害されてしまうことがある。

【0073】

活物質層に含まれる繊維状炭素の割合は、0.1質量%以上4.0質量%以下であることが好ましい。繊維状炭素の割合の下限は、0.5質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることがさらに好ましく、1.2質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることがさらに好ましく、1.8質量%以上であることが特に好ましい。繊維状炭素の割合の上限は、3.5質量%以下であることがより好ましく、3.0質量%以下であることがさらに好ましく、2.5質量%以下であることがさらに好ましく、2.3質量%以下であることが特に好ましい。

【0074】

本発明の活物質層は、活物質層中の導電パスの形成を考慮すると、導電助剤の体積割合が重要となる。活物質層には、空隙が存在する。そのため、活物質層における導電助剤の体積割合の数値は、いずれも活物質層の空隙を加味した見かけの体積割合である。活物質層に占める導電助剤の体積割合は、0.5体積%以上4.0体積%以下であることが好ましい。導電助剤の体積割合の下限は、1.0体積%以上であることがより好ましく、1.2体積%以上であることがさらに好ましく、1.5体積%以上であることが特に好ましい。導電助剤の体積割合の上限は、3.5体積%以下であることがより好ましく、3.0体積%以下であることがさらに好ましく、2.5体積%以下であることがさらに好ましく、2.2体積%以下であることがさらに好ましく、2.0体積%以下であることが特に好ましい。

導電助剤の体積割合が0.5体積%未満であると、活物質層の導電性が不十分となり、電池性能を十分に向上できないことがある。

導電助剤の体積割合が4.0体積%を超えると、導電助剤が過剰なために、活物質が導電助剤で被覆されて活物質と固体電解質との接点が確保され難くなる。その結果、リチウムイオンの伝導性が低下し、電池性能を十分に向上できないことがある。また、導電助剤の配合量が多くなる結果、活物質層における活物質の量が相対的に低下する。

【0075】

活物質層に占める繊維状炭素の体積割合は、0.5体積%以上4.0体積%以下であることが好ましい。活物質層には、空隙が存在する。そのため、活物質層における繊維状炭素の体積割合の数値は、いずれも活物質層の空隙を加味した見かけの体積割合である。繊維状炭素の体積割合の下限は、1.0体積%以上であることがより好ましく、1.2体積%以上であることがさらに好ましく、1.5体積%以上であることが特に好ましい。繊維状炭素の体積割合の上限は、3.5体積%以下であることがより好ましく、3.0体積%以下であることがさらに好ましく、2.5体積%以下であることがさらに好ましく、2.2体積%以下であることがさらに好ましく、2.0体積%以下であることが特に好ましい。繊維状炭素の体積割合が0.5体積%未満であると、活物質層の導電性が不十分となり、電池性能を十分に向上できないことがある。繊維状炭素の体積割合が4.0体積%を超えると、繊維状炭素の配合量が多くなる結果、活物質層における活物質の量が相対的に低下する。また、繊維状炭素が過剰なために、活物質が繊維状炭素で被覆されて活物質と固体電解質との接点が確保され難くなる場合がある。その結果、リチウムイオンの伝導性が低下し、電池性能を十分に向上できないことがある。

10

【0076】

(4-1) 繊維状炭素

本発明の活物質層に含まれる繊維状炭素は、本発明の効果を奏すれば、特に限定されることはなく、天然黒鉛、石油系及び石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛や難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、炭素繊維、カーボンナノチューブ(CNT)、気相成長炭素繊維(VGCF(登録商標))などを代表例として挙げるができる。

20

【0077】

本発明の繊維状炭素は、広角X線測定により測定した隣接するグラファイトシート間の距離(d002)が0.3400nm以上であることが好ましく、0.3410nm以上がより好ましく、0.3420nm以上がさらに好ましい。また、d002は0.3450nm以下が好ましく、0.3445nm以下であることがより好ましい。d002が0.3400nm以上の場合、繊維状炭素が脆くなり難い。そのため、解砕時や混練スラリーを作成するなどの加工時に、繊維が折損し難く、繊維長が保持される。その結果、長い距離の導電パスを形成し易くなる。また、全固体リチウム二次電池の充放電に伴う活物質の体積変化に追従して導電パスが維持され易い。

30

【0078】

本発明の繊維状炭素は、広角X線測定により測定した結晶子大きさ(Lc002)が50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることがより好ましい。結晶子大きさ(Lc002)は大きいほど結晶性が高く、導電性が優れる。しかし、結晶子大きさ(Lc002)が小さい場合、繊維状炭素が脆くなり難い。そのため、解砕時や混練スラリーを作成するなどの加工時に、繊維が折損し難く、繊維長が保持される。その結果、長い距離の導電パスを形成し易くなる。また、全固体リチウム二次電池の充放電に伴う活物質の体積変化に追従して導電パスが維持され易い。

本発明において、結晶子大きさ(Lc002)とは、日本工業規格JIS R 7651(2007年度版)「炭素材料の格子定数及び結晶子の大きさ測定方法」により測定される値をいう。

40

【0079】

本発明で用いられる繊維状炭素の平均繊維径は、10nm以上900nm以下であることが好ましい。該上限値は、600nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、400nm以下であることがさらに好ましく、300nm以下であることがよりさらに好ましい。該下限値は、50nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、150nm以上であることがさらに好ましく、200nm以上であることがさらに好ましく、200nm超であることが特に好ましい。

平均繊維径が10nm未満である繊維状炭素は、高密度が非常に小さくハンドリング性に劣る。また、活物質層を構成した際、活物質層の強度が低下する傾向がある。また、平

50

均繊維径が10 nm未満である繊維状炭素はその比表面積が大きく、活物質層内において活物質の表面を被覆してしまう。その結果、固体電解質と活物質の接点が減少することとなり、イオン伝導パスの形成の阻害につながる。平均繊維径が900 nmを超える繊維状炭素は、活物質層内において繊維間に隙間が生じ易くなり、活物質層密度を高くすることが困難となる場合がある。

【0080】

繊維状炭素の比表面積は $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましい。上限は $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がさらに好ましく、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が特に好ましい。下限は $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が好ましく、 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がさらに好ましく、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がさらにより好ましく、 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が特に好ましい。

10

【0081】

本発明に用いられる繊維状炭素は、充填密度が低い状態において高い導電性を有する。充填密度が低い状態において高い導電性を有する繊維状炭素は、より低い添加濃度で導電性を付与することができる。

【0082】

具体的には、充填密度 $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ で充填した際の粉体体積抵抗率が $4.00 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $3.00 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。 $4.00 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ を超える場合、導電性を向上させるのに要する繊維状炭素の添加量が多くなり好ましくない。下限値は特に限定されないが、一般的には $0.0001 \cdot \text{cm}$ 程度である。

20

【0083】

また、充填密度 $0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ で充填した際の粉体体積抵抗率は $0.10 \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $0.08 \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。 $0.10 \cdot \text{cm}$ を超える場合、導電性を向上させるのに要する繊維状炭素の添加量が多くなり好ましくない。下限値は特に限定されないが、一般的には $0.0001 \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0084】

本発明に用いられる繊維状炭素の平均実効繊維長は $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以上であることがさらにより好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、平均実効繊維長は、 $200 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $150 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $120 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均実効繊維長が $10 \mu\text{m}$ 未満の繊維状炭素を用いて活物質層を製造した場合、該活物質層中において導電パスの形成が不十分になり易く、活物質層の膜厚方向の抵抗値が十分に低下しない場合がある。平均実効繊維長が $200 \mu\text{m}$ を超える繊維状炭素を用いて活物質層を製造した場合、繊維状炭素が活物質層中においてその面内方向に配向し易くなる。その結果、膜厚方向への導電パスを形成し難い場合がある。

30

【0085】

本発明において、繊維状炭素の実効繊維長は、単体の繊維状炭素に両端が接する最長の線分の長さとして定義される。換言すれば、単体の繊維状炭素が導電することができる最大の直線距離である。即ち、繊維状炭素が完全な直線構造を有する場合は、実効長はその繊維長と略等しい。繊維状炭素が分岐構造を有する場合や丸まっている場合は、その単体の繊維状炭素上にある2点間を結ぶ最大の線分の長さをいう。

40

【0086】

本発明に用いられる繊維状炭素における実効繊維長の変動係数(CV値)は、20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、35%以上であることがさらに好ましく、40%以上であることが特に好ましい。さらに、本発明に用いられる繊維状炭素における実効繊維長の変動係数(CV値)は、90%以下であることが好ましく、85%以下であることがより好ましい。実効繊維長の変動係数が20%以上90%以下であることにより、実効繊維長の長い繊維状炭素と短い繊維状炭素とが共存する状態と

50

なる。そのため、実効繊維長の長い繊維状炭素によって活物質層内に長距離の導電パスを効率的に形成できるとともに、実効繊維長の短い繊維状炭素によって活物質との接点を確保することができる。また、活物質層の形成方法は特に限定されないが、例えば活物質層を構成する各物質を液体に分散させて塗布・乾燥する方法をとった場合には、実効繊維長の短い繊維状炭素によって実効繊維長の長い繊維状炭素が面内方向へ配向することを阻害する作用を高くすることができ、膜厚方向への導電パスを効率的に形成することができる。

【0087】

本発明に用いられる繊維状炭素は、平均実効繊維長（A）と平均繊維長（B）とが以下の式（1）

$$0.500 < A/B < 0.900 \quad \cdots \text{式（1）}$$

を満たすことが好ましい。A/Bの下限値は0.550であることがより好ましく、0.600であることがさらに好ましく、0.650であることが特に好ましい。A/Bの上限値は0.850であることがより好ましく、0.800であることがさらに好ましく、0.750であることが特に好ましい。

【0088】

本発明に用いられる繊維状炭素は、平均繊維長（B）と比較して平均実効繊維長（A）が小さい。即ち、繊維状炭素が完全な直線形状ではなく、僅かに曲がった形状を有しているものが大部分である。このような形状を有する繊維状炭素は、活物質層内において、繊維状炭素が面内方向へ配向することが抑制される。即ち、繊維状炭素が互いに接触するとともに曲がった形状を有しているので、繊維状炭素が一定方向に配向せずにランダムに分散する。そのため、活物質層の厚み方向にも十分な量の繊維状炭素が配向する。その結果、活物質層の厚み方向に長距離の導電パスを多数形成することができる。

【0089】

このような形状を有する繊維状炭素は、繊維状炭素の製造工程において、所定の条件で製造された樹脂複合繊維を経由すること、及び所定の温度で焼成することにより製造することができる。

【0090】

本繊維状炭素の平均アスペクト比、すなわち、平均実効繊維長（L）と平均繊維径（D）との比（L/D）は80以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、200以上であることが特に好ましい。平均アスペクト比を80以上とすることにより、本繊維状炭素を用いて活物質層を製造した場合、該活物質層中において繊維状炭素による導電パスが効率的に形成される。その結果、この活物質層を含んで製造される電池のサイクル特性を高くすることができる。また、平均アスペクト比を80以上とすることにより、合材層の機械的強度を高めることができ、充放電時に活物質が膨張収縮して活物質層に応力がかかっても、活物質層にクラックが生じることを防ぐことができる。

平均アスペクト比が80未満の場合、この繊維状炭素を用いて活物質層を製造した場合、該活物質層中において繊維状炭素による導電パスの形成が不十分になり易く、活物質層の膜厚方向の抵抗値が十分に低下しない場合がある。また、活物質層の機械的強度が不足するため、充放電に伴う活物質の体積変化時に合材層に応力がかかった際に、活物質層にクラックが生じやすい。平均アスペクト比の上限値は10000であり、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましい。アスペクトが10000を超える場合、繊維状炭素同士が絡まりあって凝集体を形成することがあり、活物質層中の電子伝導パスに偏りが生じ、不均一な充放電反応が起きるため、全固体電池の性能を十分に発揮できなかったり、全固体電池の劣化を招いたりすることがある。

【0091】

本発明に用いられる繊維状炭素は、以下の式（1）で表される圧縮回復度が50%以上90%以下であることが好ましい。

$$\text{圧縮回復度（\%）} = \frac{\text{回復時の体積抵抗率}}{\text{圧縮時の体積抵抗率}} \times 100$$

・ ・ ・ 式 (1)

【 0 0 9 2 】

圧縮回復度 (%) とは、具体的には、繊維状炭素に、圧力を 0 . 1 M P a から 1 . 0 M P a まで印加したときの体積抵抗率の変化量に対する、圧力を 1 . 0 M P a から 0 . 1 M P a まで下げたときの体積抵抗率の変化量の割合 (%) をいう。

【 0 0 9 3 】

圧縮回復度がこの範囲であれば、繊維状炭素が、充放電サイクルの繰り返しによる活物質の体積膨張収縮に柔軟に追従して空隙を維持するとともに折損され難い。そのため、活物質層内に形成された導電パスが十分に維持される。また、繊維状炭素の優れた弾性力に起因して、活物質層の機械的強度を上げることができ、固体電解質によって形成されるイオン伝導パスが十分に維持される。その結果、サイクル特性が高い全固体リチウム二次電池を提供することができる。

10

【 0 0 9 4 】

圧縮回復率の下限値は、53 % であることがより好ましく、56 % であることがさらに好ましく、58 % であることが特に好ましい。

圧縮回復率の上限値は、87 % であることがより好ましく、84 % であることがさらに好ましく、78 % であることが特に好ましい。

【 0 0 9 5 】

本発明に用いられる繊維状炭素は、実質的に分岐を有さないことが好ましい。ここで、実質的に分岐を有さないとは、分岐度が 0 . 0 1 個 / μm 以下であることをいう。分岐とは、繊維状炭素が末端部以外の場所で他の繊維状炭素と結合した粒状部をいい、繊維状炭素の主軸が途中で枝分かれしていること、及び繊維状炭素の主軸が枝状の副軸を有することをいう。分岐を有する繊維状炭素としては、例えば、触媒として鉄などの金属の存在下、高温雰囲気中でベンゼン等の炭化水素を気化させる気相法によって製造した気相成長 (気相法) 炭素繊維 (例えば昭和電工社製 V G C F (登録商標)) が知られている。本発明における繊維状炭素は実質的に直線構造なので、分岐を有する繊維状炭素に比べて分散性が良好であり、長距離の導電パスを形成しやすい。

20

【 0 0 9 6 】

ここで、本発明に用いられる繊維状炭素の分岐度は、電界放射型走査電子顕微鏡によって倍率 5 , 0 0 0 倍にて撮影した写真図から測定された値を意味する。

30

【 0 0 9 7 】

なお、この繊維状炭素は、全体として繊維状の形態を有していればよく、例えば、上記アスペクト比の好ましい範囲未満のものが接触したり結合したりして一体的に繊維形状を有しているもの (例えば、球状炭素が数珠状に連なっているもの、極めて短い少なくとも 1 本または複数本の繊維が融着等によりつながっているものなど) も含む。

【 0 0 9 8 】

本発明の繊維状炭素は、実質的に金属元素を含有しないことが好ましい。具体的には、金属元素の含有率が合計で 5 0 p p m 以下であることが好ましく、30 p p m 以下であることがより好ましく、20 p p m 以下であることがさらに好ましい。金属元素の含有率が 5 0 p p m を超える場合、金属の触媒作用により電池を劣化させ易くなる。本発明において、金属元素の含有率とは、L i 、N a 、T i 、M n 、F e 、N i 及び C o の合計含有率を意味する。特に、F e の含有率は 5 p p m 以下であることが好ましく、3 p p m 以下であることがより好ましく、1 p p m 以下であることがさらに好ましい。F e の含有率が 5 p p m を超える場合、特に電池を劣化させ易くなるため好ましくない。

40

【 0 0 9 9 】

本発明に用いられる繊維状炭素は、繊維中の水素、窒素、灰分の何れもが 0 . 5 質量 % 以下であることが好ましく、0 . 3 質量 % 以下であることがより好ましい。繊維状炭素中の水素、窒素、灰分の何れもが 0 . 5 質量 % 以下である場合、グラファイト層の構造欠陥が一段と抑制され、電池中での副反応抑制できるため好ましい。

【 0 1 0 0 】

50

本発明の繊維状炭素のうち、カーボンナノチューブ（CNT）及び気相成長炭素繊維（VGCF（登録商標））以外の繊維状炭素は、活物質層中での分散性に特に優れている。その理由は明らかではないが、前記した構造を有すること、天然黒鉛、石油系及び石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛や難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素などを原料とすること、製造工程で樹脂複合繊維を経由すること、等が考えられる。活物質層内において、球状粒子を含有しなくても分散性に優れるので、長距離の導電パスを形成でき、少量の含有量で優れた電池性能を発揮すると考えられる。

【0101】

本発明の繊維状炭素は、多孔質や中空構造であってもよいが、繊維状炭素の製造過程において、熔融ブレンド紡糸で得られる樹脂複合繊維を経ることが好ましい。そのため、本発明の繊維状炭素は実質的に中実であり、表面は基本的に平滑であり、前述のとおり分岐を有さない直線構造であることが好ましい。

10

【0102】

本発明に用いられる繊維状炭素は、その表面を化学的又は物理的に修飾し、改質してもよい。修飾物質、修飾の形式は特に限定されず、改質の目的に応じて適宜好適なものが選択される。

【0103】

本発明に用いられる繊維状炭素は、活物質層中の厚み方向への導電パスの形成に寄与するとともに、当該活物質層の機械的強度を高める補強フィラーとしての機能、及び当該活物質層内において特定の空隙率で空隙（空間）を形成し、且つその空隙を維持する機能を有すると本発明者らは考えている。即ち、上記繊維状炭素を用いることで、活物質層の機械強度を向上させるとともに、活物質層内に所定の空隙を形成させ、かつその空隙が消失しないように維持させることにより、空隙が寄与するクッション性と、繊維状炭素の持つ柔軟性や弾力性に基づくクッション性が発揮される。その結果、充放電時の活物質の膨張収縮による体積変化が生じて、電子伝導性及びイオン伝導性が高く維持され、全固体リチウム二次電池用の性能を向上させていると推察される。

20

【0104】

本発明に用いられる繊維状炭素は、例えば以下の方法により製造できる。

まず、熱可塑性樹脂内にメソフェーズピッチが分散して成るメソフェーズピッチ組成物を調製する。次に、このメソフェーズピッチ組成物を熔融状態で糸状またはフィルム状に成形する。特に紡糸することが好ましい。紡糸により、熱可塑性樹脂内に分散するメソフェーズピッチを熱可塑性樹脂内部で引き延ばすとともに、メソフェーズピッチ組成物を繊維化して樹脂複合繊維を得る。この樹脂複合繊維は、熱可塑性樹脂を海成分とし、メソフェーズピッチを島成分とする海島構造を有する。

30

【0105】

次に、得られた樹脂複合繊維に酸素を含む気体を接触させてメソフェーズピッチを安定化させて樹脂複合安定化繊維を得る。この樹脂複合安定化繊維は、熱可塑性樹脂を海成分とし、安定化メソフェーズピッチを島成分とする海島構造を有する。

【0106】

続いて、この樹脂複合安定化繊維の海成分である熱可塑性樹脂を除去、分離し、繊維状炭素前駆体を得る。

40

【0107】

さらに、この繊維状炭素前駆体を高温加熱して、繊維状炭素である極細炭素繊維を得る。

【0108】

すなわち、以下の工程を経ることにより、本発明に用いられる繊維状炭素を製造することができる。

（１） 熱可塑性樹脂と、メソフェーズピッチと、からなるメソフェーズピッチ組成物を熔融状態で成形することによりこのメソフェーズピッチを繊維化して樹脂複合繊維を得る成形工程、

50

(2) 酸素を含む気体をこの樹脂複合繊維に接触させて、メソフェーズピッチを安定化させて、樹脂複合安定化繊維を得る安定化工程、

(3) この樹脂複合安定化繊維から熱可塑性樹脂を除去し、繊維状炭素前駆体を得る除去工程、

(4) この繊維状炭素前駆体を高温加熱し、繊維状炭素を得る高温加熱工程。

【0109】

次に、各工程について説明する。

【0110】

<成形工程>

成形工程では、熱可塑性樹脂と、好ましくはこの熱可塑性樹脂100質量部に対して1
~150質量部のメソフェーズピッチと、からなるメソフェーズピッチ組成物を熔融状態
で成形することによりこのメソフェーズピッチを繊維化して樹脂複合繊維を得る。

【0111】

平均繊維径が10~900nmである極細炭素繊維を製造するためには、熱可塑性樹脂
中におけるメソフェーズピッチの分散径を0.01~50μmとすることが好ましい。メ
ソフェーズピッチの熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50μmの範囲を逸脱すると
、所望の繊維状炭素を製造することが困難となることがある。なお、メソフェーズピッチ
組成物中において、メソフェーズピッチは球状又は楕円状の島成分を形成するが、本発明
における分散径とは、島成分が球状の場合はその直径を意味し、楕円状の場合はその長軸
径を意味する。

【0112】

メソフェーズピッチ組成物は、熱可塑性樹脂とメソフェーズピッチとを、例えば温度が
100~400の熔融状態において混練することにより製造することができる。熱可塑
性樹脂とメソフェーズピッチとの熔融混練は公知の装置を用いて行うことができる。例え
ば、一軸式混練機、二軸式混練機、ミキシングロール、バンバリーミキサーからなる群よ
り選ばれる1種類以上を用いることができる。

【0113】

<メソフェーズピッチ>

メソフェーズピッチとは、熔融状態において光学的異方性相(液晶相)を形成しうるピ
ッチである。本発明で使用するメソフェーズピッチとしては、石炭や石油の蒸留残渣を原
料とするものや、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料とするものが挙げられる。例え
ば、石炭由来のメソフェーズピッチは、コールタールピッチの水素添加・熱処理を主体とす
る処理、水素添加・熱処理・溶剤抽出を主体とする処理等により得られる。

【0114】

メソフェーズピッチの光学的異方性含有率(メソフェーズ率)は、80%以上であるこ
とが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

【0115】

メソフェーズピッチの軟化点は、100~400であることが好ましく、150~3
50であることがより好ましい。

【0116】

<熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂は、安定化工程において形態を維持でき、かつ後述する繊維状炭素前駆体
混合物を得る工程において、容易に除去される必要がある。このような熱可塑性樹脂とし
ては、例えばポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリ
アクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエス
テル、ポリアミド、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテ
ルイミド、ポリケトン、ポリ乳酸等が好ましく用いられる。これらの中でも、ポリエチレ
ン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1及びこれらを含む共重合体などのポリ
オレフィンが好ましく用いられる。

【0117】

10

20

30

40

50

本発明で使用する熱可塑性樹脂は、メソフェーズピッチと容易に熔融混練できるという点から、非晶性の場合はガラス転移温度が250以下、結晶性の場合は融点が300以下であることが好ましい。

【0118】

<樹脂複合繊維>

上記のメソフェーズピッチ組成物から樹脂複合繊維を製造する方法としては、メソフェーズピッチ組成物を紡糸口金より熔融紡糸する方法を例示することができる。これにより、樹脂複合繊維に含まれるメソフェーズピッチの初期配向性を高くすることができる。初期配向性は、最終的に得られる繊維状炭素の繊維径や繊維長に影響を与えることがある。

【0119】

樹脂複合繊維の平均単糸径は、好ましくは10～200 μ mである。200 μ mを超える場合、後述の安定化工程の際に反応性ガスが樹脂複合繊維の内部に分散するメソフェーズピッチと接触し難くなる。そのため、生産性が低下する。一方、10 μ m未満の場合、樹脂複合繊維の強度が低下して工程安定性が低下する恐れがある。

【0120】

メソフェーズピッチ組成物から樹脂複合繊維を製造（紡糸）する際の温度は、メソフェーズピッチの熔融温度よりも高いことが必要であり、150～400であることが好ましい。400を超える場合、メソフェーズピッチの変形緩和速度が大きくなり、繊維の形態を保つことが難しくなる。

【0121】

これらの工程を経て得られた樹脂複合繊維は混練時の熱可塑性樹脂中にメソフェーズピッチがマイクロ分散した状態で繊維化されている。

【0122】

<安定化工程>

樹脂複合安定化繊維は、上述の樹脂複合繊維に酸素を含む反応性ガスを接触させることにより製造できる。反応性ガスを接触させることにより、樹脂複合繊維内に含まれるメソフェーズピッチが安定化（不融化）される。

【0123】

この工程では、酸素を含む気体を樹脂複合繊維に接触させて、メソフェーズピッチを安定化させる安定化工程が行われる。酸素を含む気体としては空気が挙げられる。

【0124】

安定化工程において、反応性ガスには酸素以外の酸化性ガスや不活性ガスを含んでいてもよい。酸化性ガスとしては二酸化窒素、一酸化窒素、二酸化硫黄などが例示され、不活性ガスとしては二酸化炭素、窒素、アルゴンなどが例示される。好ましい酸素濃度は、メソフェーズピッチの種類や樹脂複合繊維の繊維径によっても相違するが、0.1～21体積％である。

【0125】

本発明によれば、メソフェーズピッチは、熱可塑性樹脂と複合化した樹脂複合繊維の状態で安定化される。そのため、メソフェーズピッチのみを熔融紡糸して成る繊維を安定化する場合と比較して、メソフェーズピッチの繊維径を小さくしても工程安定性を損なわない。

【0126】

安定化の際には、例えば25～400の温度範囲で、10分～10時間処理することができる。

【0127】

<除去工程>

上記樹脂複合安定化繊維から熱可塑性樹脂が除去されて、繊維状炭素前駆体を得る。熱可塑性樹脂を分解・除去する方法としては、例えば、溶剤を用いて熱可塑性樹脂を除去する方法や、熱可塑性樹脂を例えば350～600で熱分解して除去する方法が挙げられる。このうち、溶剤で除去する方法は、溶剤が大量に必要になり、回収の必要もあるなど

10

20

30

40

50

、工程コストが増大する課題がある。したがって、後者の熱分解による除去が現実的であり好ましい。

【0128】

熱可塑性樹脂を熱分解によって除去する場合、減圧下で行うこともできる。減圧下で熱分解することにより、熱可塑性樹脂をより効率的に除去することができる。

【0129】

<高温加熱工程>

繊維状炭素は繊維状炭素前駆体を不活性ガス雰囲気下で加熱して繊維状炭素前駆体を炭素化乃至黒鉛化することにより得られる。この工程は、繊維状炭素の結晶構造に影響を与え、特に、前記グラファイトシート間の距離（ d_{002} ）、前記結晶子大きさ（ L_{c002} ）、導電性（前記粉体体積抵抗率）、前記圧縮回復度を調整することができる。

【0130】

上記高温加熱工程に使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス中の酸素濃度は、20体積ppm以下であることが好ましい。炭素化及び／又は黒鉛化時の加熱焼成温度は、500～3500が好ましい。加熱時間は、0.1～24時間が好ましい。

【0131】

高温加熱工程で使用する容器としては、加熱する温度によって金属製、セラミック製、黒鉛製を使用することが可能であるが、黒鉛製のルツボ状のものが好ましい。

【0132】

（4-2） 繊維状炭素以外の炭素系導電助剤

繊維状炭素以外の炭素系導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、鱗片状炭素、グラフェン、グラファイトを挙げることができる。これらの炭素系導電助剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

【0133】

これらの炭素系導電助剤の形状は特に限定されないが、カーボンブラックやアセチレンブラックなどの球状粒子であることが好ましい。炭素系導電助剤の平均粒子径（一次粒子径）は10～200nmであることが好ましく、20～100nmであることがより好ましい。これらの炭素系導電助剤のアスペクト比は、10以下であり、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

本発明の活物質層における繊維状炭素以外の炭素系導電助剤の含有量は、当該活物質層に対し0.1～4質量%であることが好ましく、0.5～3質量%であることがより好ましく、1～2質量%であることがさらに好ましい。

【0134】

前記導電助剤が、前述の繊維状炭素と上記球状粒子とを含む場合、電子伝導性およびイオン伝導性を両立するという観点から、好ましくは、前記繊維状炭素の質量割合が20質量%以上99質量%以下であり、前記球状粒子の質量割合が1質量%以上80質量%以下である。より好ましくは、前記繊維状炭素の質量割合が40質量%以上99質量%以下であり、前記球状粒子の質量割合が1質量%以上60質量%以下である。前記繊維状炭素の質量割合の下限は、50質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることが特に好ましい。前記球状粒子の質量割合の上限は、50質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが特に好ましい。少量の球状粒子は、充放電サイクルの繰り返しによる活物質の体積変化を緩衝するクッション機能としても作用すると考えられる。

【0135】

（5） 全固体リチウム二次電池用の活物質層の製造方法

本発明の活物質層は、例えば、上記の活物質、固体電解質、導電助剤等、及び溶媒を混合したスラリーを準備する。このスラリーを、集電体上に塗布等により付着させ、次いで溶媒を乾燥させ除去し、必要によりプレスにより加圧成形して製造することができる。または、上記の活物質、固体電解質及び導電助剤等を粉体混合後、プレスにより加圧成形して製造することができる。

【0136】

(6) 全固体リチウム二次電池

全固体リチウム二次電池は、前記正極活物質層と、固体電解質からなる固体電解質層と、前記負極活物質層を有するものであり、固体電解質層を挟持するように正極活物質層と負極活物質層が配置されたものである。通常、これらを挟持するように正極活物質層上に正極集電体と、負極活物質層上に負極集電体が設けられており、さらにこれら全体を覆うように電池ケースが配置されている。

10

【0137】

本発明の全固体リチウム二次電池においては、少なくとも、活物質層と、固体電解質層を有するものであれば特に限定されるものではなく、通常は、上述したように、正極集電体、負極集電体、電池ケース等を有する。

【0138】

全固体リチウム二次電池において、活物質層と固体電解質層は明確な界面を有していなくてもよい。明確な界面を有していない場合は、厚み方向の $10\mu\text{m}$ 内に活物質が 10 体積%以上存在する層を活物質層とみなすことができる。

20

【実施例】

【0139】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例中の各種測定や分析は、それぞれ以下の方法に従って行った。

【0140】

(繊維状炭素の形状確認)

繊維状炭素の実効繊維長及び繊維長は、繊維状炭素(試料)を1-メチル-2-ピロリドンに分散させた希薄分散液を、画像解析粒度分布計(ジャスコインターナショナル株式会社製、型式IF-200nano)を用いて測定を行った。繊維状炭素の平均実効繊維長、及び平均繊維長は、体積基準による平均値である。

30

繊維状炭素の繊維径は、走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S-2400)を用いて観察及び写真撮影を行い、得られた電子顕微鏡写真から無作為に300箇所を選択して繊維径を測定し、それらのすべての測定結果($n=300$)の平均値を平均繊維径とした。

また、それら平均値と標準偏差からCV値を求めた。さらに、平均実効繊維長と平均繊維径から平均アスペクト比を算出した。

【0141】

(炭素繊維のX線回折測定)

40

X線回折測定はリガク社製RINT-2100を用いてJIS R7651法に準拠し、格子面間隔($d002$)及び結晶子大きさ($Lc002$)を測定した。

【0142】

(粉体体積抵抗率の測定方法)

粉体体積抵抗率の測定は、株式会社三菱化学アナリティック社製の粉体抵抗システム(MCP-PD51)を用いて $0.02\sim 2.50\text{ kN}$ の荷重下で四探針方式の電極ユニットを用いて測定した。体積抵抗率は充填密度の変化に伴う体積抵抗率の関係図から充填密度が 0.8 g/cm^3 時及び 0.5 g/cm^3 時の体積抵抗率の値をもって試料の粉体体積抵抗率とした。

【0143】

50

(圧縮回復度の測定方法)

圧縮回復度の測定は株式会社三菱化学アナリテック社製の粉体抵抗システム(MCP-PD51)を用いて0.02~0.40kNの荷重下で四探針方式の電極ユニットを用いて測定した。圧縮回復度は、試料を圧縮する際の体積抵抗率と圧縮をゆるめた回復の際の体積抵抗率から算出される(圧縮回復度(%)=回復時の体積抵抗率/圧縮時の体積抵抗率×100)。圧縮時の体積抵抗率は、0.02から0.40kNへ荷重をかけた際の圧力変化にともなう体積抵抗率の関係図から0.1MPaと1.0MPaの際の体積抵抗率の変化量を算出して得た。回復時の体積抵抗率は、0.40kNから0.02kNへ荷重をゆるめた際の圧力変化にともなう体積抵抗率の関係図から0.1MPaと1.0MPaの際の体積抵抗率の変化量を算出して得た。

10

【0144】

(比表面積の測定方法)

比表面積測定は、島津製作所社製の比表面積測定装置(トライスターII 3020)を用いて、JIS Z 8830に定められた方法に準拠し、BETの式により比表面積を算出した。

【0145】

(メソフェーズピッチの製造方法)

キノリン不溶分を除去した軟化点80のコールタールピッチを、Ni-Mo系触媒存在下、圧力13MPa、温度340で水添し、水素化コールタールピッチを得た。この水素化コールタールピッチを常圧下、480で熱処理した後、減圧して低沸点分を除き、メソフェーズピッチを得た。このメソフェーズピッチを、フィルターを用いて温度340でろ過を行い、ピッチ中の異物を取り除き、精製されたメソフェーズピッチを得た。

20

【0146】

(繊維状炭素(CNF)の製造方法(i))

熱可塑性樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン(EXCEED(登録商標)1018HA、ExxonMobil社製、MFR=1g/10min)60質量部、及び(メソフェーズピッチの製造方法)で得られたメソフェーズピッチ(メソフェーズ率90.9%、軟化点303.5)40質量部を同方向二軸押出機(東芝機械(株)製「TEM-26SS」、バレル温度300、窒素気流下)で熔融混練してメソフェーズピッチ組成物を調製した。

30

次いで、このメソフェーズピッチ組成物を溶融紡糸機により、直径が0.2mm、導入角60°である円形口金を用いて繊維径90μmの長繊維に成形した。口金温度は360、1紡糸孔当たりの吐出量は16.8g/口金/時間、吐出線速度と引取り速度との比率であるドラフト比は5であった。

上記操作で得られたメソフェーズピッチ含有繊維束0.1kgを用い、空気中において215で3時間保持することにより、メソフェーズピッチを安定化させ、安定化メソフェーズピッチ含有繊維束を得た。上記安定化メソフェーズピッチ含有繊維束を、真空ガス置換炉中で窒素置換を行った後に1kPaまで減圧し、該減圧状態で、5/分の昇温速度で500まで昇温し、500で1時間保持することにより、熱可塑性樹脂を除去して安定化繊維を得た。

40

ついで、この安定化繊維を窒素雰囲気下、1000で30分間保持して炭素化し、さらにアルゴンの雰囲気下、1500に加熱し30分間保持して黒鉛化した。

ついで、この黒鉛化した炭素繊維集合体を粉砕し、粉体状の炭素繊維集合体を得た。炭素繊維は分岐のない直線構造であった。

【0147】

得られた炭素繊維は、SEM写真による分岐が確認できなかった(分岐度は0.01個/μm未満であった)。結晶子面間隔d002が0.3441nm、結晶子大きさLc002が5.4nm、平均繊維径が270nm、平均実効繊維長が90μm、繊維径のCV値が56%、実効繊維長のCV値が83%、平均繊維長が136μm、平均アスペクト比

50

が 3 3 3、平均実効繊維長 / 平均繊維長の比が 0 . 6 5 7、0 . 5 g / c m³ における粉体体積抵抗率が 0 . 0 6 7 7 · c m、0 . 8 g / c m³ における粉体体積抵抗率が 0 . 0 2 7 7 · c m、圧縮回復度が 5 9 %、比表面積が 1 0 m² / g であった。金属含有量は 2 0 p p m 未満であった。

得られた炭素繊維は、d 0 0 2 は大きいがアスペクト比が大きくかつ実効繊維長が長く、導電性が高い優れた繊維状炭素であった。以下、この繊維状炭素を「C N F (i)」と略記する場合がある。

【 0 1 4 8 】

(固体電解質 (L P S) の製造方法)

L i₂ S と P₂ S₅ をモル比 7 5 : 2 5 で混合し、ボールミル処理 (5 0 0 r p m で 1 2 m i n 回転後、8 m i n 休止するサイクルを 1 0 0 サイクル) を施すことで硫化物系固体電解質 (L P S) を作製した。以下、この硫化物系固体電解質を「L P S」と略記する場合がある。

【 0 1 4 9 】

・球状粒子：アセチレンブラック (以下、「A B」と略記する場合がある。「デンカブラック」(登録商標) デンカ株式会社製、7 5 % プレス品、平均粒子径：0 . 0 3 6 μ m、比表面積：6 5 m² / g)

【 0 1 5 0 】

< 実施例 1 >

(正極合剤の作製方法)

アルゴン雰囲気中にて、3 6 質量部の L P S、6 2 質量部の正極活物質、及び 2 質量部の繊維状炭素 (C N F (i)) をメノウ乳鉢で混合した。正極活物質としては、L i N i_{1 / 3} C o_{1 / 3} M n_{1 / 3} O₂ (平均粒子径：1 0 . 1 8 μ m、D_{5 0}：1 0 . 2 6 μ m、粉体電気伝導度：5 . 4 6 × 1 0⁻⁷ @ 2 . 4 7 g / c m³、以下、「N C M」と略記する。) を用いた。

【 0 1 5 1 】

(正極活物質層の膜厚方向の電気伝導度)

上記のように作製した正極合剤を電気伝導度測定セルに入れ、上下から 1 0 0 M P a を印加しながら膜厚方向の電気伝導度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 2 】

(全固体電池評価用セルの作製方法)

全固体電池評価用セル容器に L P S を 1 0 質量部充填し、1 0 0 M P a × 3 回プレスすることで固体電解質層を形成させた。正極合剤 1 質量部を加え、1 0 0 M P a × 3 回プレスし、3 0 秒静置することで、固体電解質層の一面に正極活物質層を形成させた。固体電解質層の反対面に負極活物質として L i 箔 (厚み 4 7 μ m) および I n 箔 (厚み 5 0 μ m) をセットし、8 0 M P a でプレスし、最後にセルをボルト固定することで 8 N の加圧状態を維持させた全固体電池評価用セルを作製した。正極活物質層および固体電解質層の厚みは表 1 のとおりであった。

【 0 1 5 3 】

(活物質層の密度及び体積比率)

活物質層の密度は、活物質層の組成物の総重量および活物質層の体積より算出した。活物質層中の各組成物の体積比率は、各組成物の真密度と充填量及び活物質層の体積より算出し、残りの体積を空隙として算出した。

【 0 1 5 4 】

(固体電解質層の密度及び空隙率)

固体電解質の密度及び空隙率は、充填した固体電解質の質量及び固体電解質の体積から算出した。

【 0 1 5 5 】

(初回充放電測定)

上記のように作製したセルを用いて、7 0 で初回充放電測定試験を実施した。充放電

10

20

30

40

50

条件は、3.7 Vまで0.05 C定電流充電後、4時間定電圧充電し、2.0 Vまで0.05 C定電流放電とした。充電容量、放電容量、充放電効率を表に示す。

【0156】

(レート特性評価)

上記のように1サイクル充放電したセルを用いて、放電レート特性の測定を行った。充放電試験は常時70℃で実施した。放電レート特性の測定条件は次の通りである。充電条件としては、3.7 Vまで0.05 C定電流充電後、放電に切り替えた。放電条件としては、下限電圧を2.0 Vに設定し各放電レートにて定電流放電とした。放電レートは0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 Cのように段階的に上げることとした。各放電レートにおける活物質重量あたりの放電容量 (mAh/g) を表に示す。放電容量が大きいほど、高出力な全固体リチウム二次電池である。

10

【0157】

(交流インピーダンス測定)

ポテンシオスタット/ガルバナスタット (Princeton Applied Research社製 VersaSTAT4) を用いて、各セルの交流インピーダンス測定を行った。測定は常時70℃で実施した。測定には、放電レート特性と同様に、充放電装置を用いてプレサイクルを実施し、充電状態としたセルを用いた。各セルの反応抵抗 (Ω) を表に示す。反応抵抗が低いほど、電子伝導性およびイオン伝導性が両立された高出力な全固体リチウム二次電池である。

【0158】

<実施例2>

20

実施例1のCNF(i)2質量部の代わりに、CNF(i)1.6質量部、AB0.4質量部を用いた以外は実施例1と同様とした。

【0159】

<実施例3>

実施例1のCNF(i)2質量部の代わりに、CNF(i)1質量部、AB1質量部を用いた以外は実施例1と同様とした。

【0160】

<比較例1>

実施例1のCNF(i)2質量部の代わりに、AB2質量部を用いた以外は実施例1と同様とした。

30

【0161】

<実施例4>

実施例1の正極活物質層の膜厚方向の電気伝導度 (プレス圧を100 MPaから500 MPaに変更)、全固体電池評価用セルの作製方法 (正極合材を加えた後のプレス圧を100 MPaから500 MPaに変更) を変更した以外は実施例1と同様とした。

【0162】

<実施例5>

実施例4のCNF(i)2質量部の代わりに、CNF(i)1.6質量部、AB0.4質量部を用いた以外は実施例4と同様とした。

【0163】

40

<実施例6>

実施例4のCNF(i)2質量部の代わりに、CNF(i)1質量部、AB1質量部を用いた以外は実施例4と同様とした。

【0164】

<比較例2>

実施例4のCNF(i)2質量部の代わりに、AB2質量部を用いた以外は実施例4と同様とした。

【0165】

<実施例7>

実施例1の正極合剤の作製方法を以下のように変更した以外は実施例1と同様とした。

50

アルゴン雰囲気中にて、35質量部のLPS、60質量部の正極活物質、及び5質量部のCNF(i)をメノウ乳鉢で混合した。正極活物質としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (D_{50} : 10.26 μm)を用いた。

【0166】

<実施例8>

実施例7のCNF(i)5質量部の代わりに、CNF(i)4質量部、AB1質量部を用いた以外は実施例7と同様とした。

【0167】

<実施例9>

正極活物質の表面を LiNbO_3 で被覆(「表面コートNCM」ということがある)した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0168】

(繊維状炭素(CNF(ii))の製造方法)

黒鉛化温度を1700とした以外は、前記繊維状炭素(CNF(i))の製造方法と同様にして炭素繊維を得た。

得られた炭素繊維は、SEM写真による分岐が確認できなかった(分岐度は0.01個/ μm 未満であった)。結晶子面間隔 d_{002} が0.3432 nm、結晶子大きさ L_{c002} が8.7 nm、平均繊維径が326 nm、平均実効繊維長が81 μm 、繊維径のCV値が56%、実効繊維長のCV値が80%、平均繊維長が117 μm 、平均アスペクト比が248、平均実効繊維長/平均繊維長の比が0.696、0.5 g/ cm^3 における粉体体積抵抗率が0.0602 $\cdot\text{cm}$ 、0.8 g/ cm^3 における粉体体積抵抗率が0.0205 $\cdot\text{cm}$ 、圧縮回復度が73%、比表面積が9 m^2/g であった。

得られた炭素繊維は、 d_{002} は大きいがあスペクト比が大きくかつ実効繊維長が長く、導電性が高い優れた繊維状炭素であった。以下、この繊維状炭素を「CNF(ii)」と略記する場合がある。

【0169】

<実施例10>

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (平均粒子径: 7.14 μm 、 D_{50} : 6.55 μm 、以下、「NCM(ii)」と略記する。)を用い、CNF(i)の代わりにCNF(ii)を用いたこと以外は実施例4と同様とした。

【0170】

実施例3と実施例6の結果から、活物質層を構成する各部材の質量比が同等であるにもかかわらず、実施例3の反応抵抗が小さく、かつレート特性が良好であることがわかる。すなわち、空隙率が9体積%以上であることがより好ましいことを示唆しており、充放電反応に伴う活物質の膨張収縮に伴う体積変化を、空隙が緩衝させていると推測される。

【0171】

実施例1~3と比較例1の結果から、導電助剤として繊維状炭素を含むことで反応抵抗が小さく、かつレート特性が良好であることがわかる。充放電反応に伴う活物質の膨張収縮に伴う体積変化が起きても導電パスが維持されていることが示唆され、繊維状炭素によって長距離の導電パスが形成されている効果であると推測される

【0172】

実施例4、5、6及び比較例2の結果から、少なくとも500 MPaのプレス圧力で成形された活物質層の場合、繊維状炭素の含有量の増大とともに、空隙率が大きくなっている。プレス圧力が高くなった際に、繊維状炭素が空隙の維持、形成に寄与していることが推察される。

【0173】

10

20

30

40

【表 1】

電池の構成材料												
活物質			固体電解質	導電助剤								
種類	R a : 平均粒 径 (μm)	種類	種類	繊維状炭素			球状炭素			導電助剤の比率		Σ σ : 導電助剤の 合計比表面積 (m ² /g)
				Re 1 : 平均繊維径 (μm)	σ 1 : 比 表 面 積 (m ² /g)	種類	Re 2 : 平均粒 径 (μm)	σ 2 : 比 表 面 積 (m ² /g)	繊維状炭素	球状炭素		
実施例 1	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	-	-	-	100	0	10
実施例 2	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	65	80	20	21
実施例 3	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	65	50	50	38
実施例 4	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	-	-	-	100	0	10
実施例 5	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	65	80	20	21
実施例 6	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	65	50	50	38
実施例 7	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	-	-	-	100	0	10
実施例 8	NCM(i)	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	65	80	20	21
実施例 9	類コ-ト NCM	10.18	LPS	CNF(i)	0.27	10	-	-	-	100	0	10
比較例 1	NCM(i)	10.18	LPS	-	-	-	AB	0.036	65	0	100	65
比較例 2	NCM(i)	10.18	LPS	-	-	-	AB	0.036	65	0	100	65
実施例 1 0	NCM(ii)	7.14	LPS	CNF(ii)	0.33	9				100	0	9

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

【表 2】

(表 1 の続き 1)

	電極合剤層															固体電解質層		
	電極合剤層組成 (質量%)				2(Xe/Re) / (Xa/Ra)	真密度 (g/cc)	体積比率 (空隙込) (体積%)					圧力 (Mpa)	電気伝導度 (S/cm)	厚み (μm)	密度 (g/cc)	厚み (μm)	密度 (g/cc)	空隙率 (体積%)
	X a : 活性炭質	石墨質	X e 1 : 纖維狀炭素	X e 2 : 球狀炭素			NCM	石墨質	CNF	AB	空隙							
実施例 1	62	36	2	0	1.22	3.11	26	36	1.9	0.0	36	100	2.0×10 ⁻²	95	1.98	1345	1.43	28
実施例 2	62	36	1.6	0.4	2.80	3.11	30	41	1.7	0.4	27	100	1.5×10 ⁻²	86	2.26	1281	1.49	29
実施例 3	62	36	1	1	5.17	3.11	24	32	0.9	0.9	42	100	未測定	110	1.79	1250	1.54	23
実施例 4	62	36	2	0	1.22	3.11	34	46	2.5	0.0	18	500	1.0×10 ⁻¹	76	2.55	1085	1.89	5
実施例 5	62	36	1.6	0.4	2.80	3.11	36	49	2.1	0.5	12	500	9.0×10 ⁻²	73	2.73	1065	1.92	4
実施例 6	62	36	1	1	5.17	3.11	38	51	1.4	1.4	8	500	7.0×10 ⁻⁴	66	2.85	1065	1.92	4
実施例 7	60	35	5	0	3.14	3.07	27	37	5.0	0.0	32	100	8.0×10 ⁻¹	92	2.1	1245	1.54	23
実施例 8	60	35	4	1	7.23	3.07	27	37	4.1	1.0	31	100	5.5×10 ⁻¹	92	2.13	1310	1.46	27
実施例 9	62	36	2	0	1.22	3.11	26	36	1.9	0.0	36	100	未測定	102	1.98	1330	1.42	29
比較例 1	62	36	0	2	9.12	3.11	26	35	0.0	1.9	38	100	未測定	100	1.94	1283	1.5	29
比較例 2	62	36	0	2	9.12	3.11	40	54	0.0	2.9	4	500	9.0×10 ⁻³	66	3	1017	1.89	10
実施例 1 0	62	36	2	0	0.71	3.11	35	47	2.5	0.0	16	500	未測定	73	2.62	997	1.92	9

【表 3】

(表 1 の続き 2)

	電池評価										
	初回充放電			レート特性評価							インピーダンス
	充電	放電	効率 (%)	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	3C	反応抵抗	
実施例 1	141	93	66	50	40	22	3.7	0		695	
実施例 2	149	88	59	34.2	20.2	4.7	0			1201	
実施例 3	141	85	60	28	19	3.5	0			1179	
実施例 4	153	79	52	16	10.4	3.3	0.3	0		1243	
実施例 5	160	95	59	20.5	14.6	6.1	1.1	0		661	
実施例 6	157	72	46	1.9	0.5	0	0			2168	
実施例 7	150	85	57	23.1	11.8	1.9	0			1329	
実施例 8	185	101	55	19.3	5.8	0.2	0			1968	
実施例 9	145	118	81	103	94	78	61	39	16	83	
比較例 1	172	86	50	4.5	1.1	0	0			3127	
比較例 2	167	64	38	0.2	0	0	0			5121	
実施例 10	165	122	74	111	89	61	29	0		286	

【要約】

本発明により、

活物質と、導電助剤と、固体電解質とを少なくとも含む全固体リチウム二次電池用の活物質層であって、

前記活物質層は空隙を有し、

前記活物質層における前記導電助剤の割合が 0 . 1 質量 % 以上 5 . 0 質量 % 未満であり、

前記導電助剤が平均繊維径 10 ~ 900 nm の繊維状炭素を含有するとともに、前記導電助剤における前記繊維状炭素の割合が 20 質量 % 以上であることを特徴とする全固体リチウム二次電池用の活物質層が提供される。

【選択図】 なし

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 1 8 1 7 0 6 (J P , A)

VGCF-H, 昭和電工株式会社, 2 0 2 0 年 1 2 月 2 日, U R L , <https://www.sdk.co.jp/products/45/74/1327.html>

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)