



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114072936 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202080047387.X

(22) 申请日 2020.06.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114072936 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(30) 优先权数据

2019-122507 2019.06.28 JP

2019-151605 2019.08.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/025113 2020.06.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/262566 JA 2020.12.30

(73) 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 谷内一辉 小村伸弥 大道高弘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 庞立志

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

JP 2016009679 A, 2016.01.18

审查员 杨振威

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

含有纤维状碳的全固体锂二次电池用活性物质层及全固体锂二次电池

(57) 摘要

根据本发明,提供全固体锂二次电池用活性物质层,其至少含有活性物质、导电助剂和固体电解质,其特征在于,所述活性物质层具有空隙,所述活性物质层中的所述导电助剂的比例为0.1质量%以上且低于5.0质量%,所述导电助剂含有平均纤维直径为10~900nm的纤维状碳,并且所述导电助剂中的所述纤维状碳的比例为20质量%以上。

1. 全固体锂二次电池用活性物质层, 其至少含有活性物质、导电助剂和固体电解质, 所述活性物质层的特征在于,

所述活性物质层具有空隙, 所述活性物质层的空隙率为9.0体积%以上且50体积%以下,

所述活性物质层中的所述导电助剂的比例为0.1质量%以上且低于5.0质量%,

所述导电助剂含有平均纤维直径为10~900nm的纤维状碳, 并且所述导电助剂中的所述纤维状碳的比例为20质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述活性物质层的膜厚方向的电导率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上。

3. 根据权利要求1或2所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述活性物质层中的所述导电助剂的体积比例为0.5体积%以上且4.0体积%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述活性物质层中的所述纤维状碳的体积比例为0.5体积%以上且4.0体积%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述导电助剂含有所述纤维状碳和球状粒子。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述纤维状碳的通过X射线衍射法测定的微晶面间距(d_{002})为0.3400nm以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述纤维状碳的有效纤维长度的变异系数为35%以上且90%以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述纤维状碳的用下述式(1)表示的压缩恢复度为50%以上且90%以下:

压缩恢复度 = 恢复时的体积电阻率/压缩时的体积电阻率 $\times 100$... 式(1)。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述导电助剂的比表面积为 $1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层, 其中, 所述活性物质和所述导电助剂满足下述式(2):

$\Sigma (X_e/R_e) / \Sigma (X_a/R_a) < 9$... 式(2),

X_e : 活性物质层中含有的导电助剂的含量, 其单位为质量%,

R_e : 活性物质层中含有的导电助剂的平均粒径, 其单位为 μm ,

R_a : 活性物质层中含有的活性物质的平均粒径, 其单位为 μm ,

X_a : 活性物质层中含有的活性物质的含量, 其单位为质量%。

11. 全固体锂二次电池, 其含有固体电解质和根据权利要求1~10中任一项所述的活性物质层。

含有纤维状碳的全固体锂二次电池用活性物质层及全固体锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及含有纤维状碳而构成的全固体锂二次电池用活性物质层以及含有该活性物质层和固体电解质而构成的全固体锂二次电池。

背景技术

[0002] 全固体锂二次电池的活性物质层至少含有活性物质和固体电解质而构成。通过在该活性物质层中添加导电助剂来提高电子传导性,可抑制电阻上升。作为导电助剂,可在活性物质层中进行长距离的电子传导的纤维状碳材料受到关注。

[0003] 在专利文献1中,提出了将即使少量添加也可在活性物质层内进行长距离的电子传导的纤维状碳材料用作导电助剂的全固体锂二次电池。

[0004] 在专利文献2中,为了增大活性物质与导电助剂的接触面积,提出了将纤维状碳和球状碳组合用作导电助剂。在专利文献2中,作为将纤维状碳和球状碳合计的导电助剂的含量,具体记载了5质量%的情况。

[0005] 在以往的使用电解液的电池中,为了确保活性物质与液体电解质之间的锂离子传导,需要在活性物质层中形成用于电解液侵入的空隙。另一方面,在全固体锂二次电池的情况下,由于锂离子在活性物质与固体电解质之间移动,所以认为希望在活性物质层中不具有空隙(例如专利文献3的段落0039)。通过以高压压力压制电极,可减少该空隙。由此,可提高体积能量密度。此外,通过以高压压力压制电极,可增大活性物质与固体电解质的接触面积,也有助于界面电阻降低等电池特性的提高(专利文献2)。即,从提高体积能量密度的观点出发,认为活性物质层的空隙率越接近0越优选。

[0006] 在专利文献3中,公开了大块型全固体二次电池,其在负极或正极合剂层的空隙内含有特定的塑性晶体和锂盐,且该空隙率为0.01~20%(段落0039)。但是,作为导电助剂的具体例,仅仅记载了乙炔黑。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2010-262764号公报,

[0010] 专利文献2:日本特开2016-9679号公报,

[0011] 专利文献3:W02016/157348公报。

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 若以降低活性物质层的空隙率为目的,以高压压力压制电极,则容易产生活性物质的破坏。另外,以高压压力压制过的电极中,由于充放电时的活性物质的膨胀收缩所引起的体积变化,在活性物质层中产生裂纹,离子传导性、电子传导性容易降低。结果电池性能可能降低。本发明的目的在于提供即使重复充放电,也难以产生离子传导性或电子传导性的降

低的全固体锂二次电池的活性物质层(以下也简称为“活性物质层”)。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明人着眼于全固体锂二次电池的活性物质层中的空隙。结果发现,通过具有空隙,即使重复进行伴有活性物质的体积变化的充放电,也可抑制在活性物质层中产生裂纹。另外,发现通过使用规定的纤维状碳作为导电助剂,即使重复进行伴有活性物质的体积变化的充放电,也可抑制电子传导性的降低。即,发现通过在活性物质层具有空隙的同时,在活性物质层中掺混含有规定形状的纤维状碳的导电助剂,可制成即使重复充放电,离子传导性、电子传导性也难以降低的活性物质层,从而完成本发明。

[0016] 即,本发明为如下内容。

[0017] [1] 全固体锂二次电池用活性物质层,其至少含有活性物质、导电助剂和固体电解质,所述活性物质层的特征在于,

[0018] 所述活性物质层具有空隙,

[0019] 所述活性物质层中的所述导电助剂的比例为0.1质量%以上且低于5.0质量%,

[0020] 所述导电助剂含有平均纤维直径为10~900nm的纤维状碳,并且所述导电助剂中的所述纤维状碳的比例为20质量%以上。

[0021] [2] 根据[1]所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述活性物质层的空隙率为5.0体积%以上且50体积%以下。

[0022] 上述[1]或[2]所述的发明是含有规定形状的纤维状碳作为导电助剂,且具有空隙的全固体锂二次电池用活性物质层。具备由该组合构成的活性物质层的全固体锂二次电池可发挥优异的电池性能。其理由虽然未必明确,但认为原因是特定的纤维状碳有助于空隙的形成和维持,通过规定的空隙和具有规定的形状的导电助剂,可缓和因充放电而产生的活性物质的体积变化所引起的影响。

[0023] [3] 根据[1]或[2]所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述活性物质层的膜厚方向的电导率为 1.0×10^{-3} S/cm以上。

[0024] 上述[3]所述的发明是膜厚方向的电导率提高的活性物质层。膜厚方向的电导率由于规定形状的纤维状碳在膜厚方向取向而提高。

[0025] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述活性物质层中的所述导电助剂的体积比例为0.5体积%以上且4.0体积%以下。

[0026] 上述[4]所述的发明中,由于活性物质层中含有的导电助剂含有纤维状碳,所以即使导电助剂的使用量少,也具有高电子传导性。

[0027] [5] 根据[1]~[4]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述活性物质层中的所述纤维状碳的体积比例为0.5体积%以上且4体积%以下。

[0028] 上述[5]所述的发明中,由于在活性物质层中含有规定量的纤维状碳,所以即使导电助剂的使用量少,也具有特别高的电子传导性。

[0029] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述导电助剂含有所述纤维状碳和球状粒子。

[0030] 上述[6]所述的发明中,由于在活性物质层中含有纤维状碳和球状粒子,所以纤维状碳难以在活性物质层内的一个方向取向。结果容易使纤维状碳在活性物质层的膜厚方向取向。

[0031] [7] 根据[1]~[6]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述纤维状碳的通过X射线衍射法测定的微晶面间距(d002)为0.3400nm以上。

[0032] 上述[7]所述的发明中,由于活性物质层中含有的纤维状碳不易折坏,所以即使基于因充放电而产生的活性物质的体积变化,电子传导性也难以降低。

[0033] [8] 根据[1]~[7]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述纤维状碳的有效纤维长度的变异系数为35%以上且90%以下。

[0034] 上述[8]所述的发明中,由于在活性物质层中有效纤维长度长的纤维状碳和短的纤维状碳并存,所以可通过有效纤维长度长的纤维状碳形成长距离的导电通路。另外,由于存在有效纤维长度短的纤维状碳,所以可抑制有效纤维长度长的纤维状碳朝面内方向取向。

[0035] [9] 根据[1]~[8]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述纤维状碳的用下述式(1)表示的压缩恢复度为50%以上且90%以下:

[0036] 压缩恢复度(%)=恢复时的体积电阻率/压缩时的体积电阻率 $\times 100$ ···式(1)。

[0037] 上述[9]所述的发明中,活性物质层内含有的纤维状碳具有弹性力,不易折坏,因此即使基于因充放电而产生的活性物质的体积变化,电子传导性也难以降低。

[0038] [10] 根据[1]~[9]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述导电助剂的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0039] 上述[10]所述的发明中,由于导电助剂的比表面积在规定的范围内,所以可充分确保与活性物质或导电助剂的接触面积。

[0040] [11] 根据[1]~[10]中任一项所述的全固体锂二次电池用活性物质层,其中,所述活性物质和所述导电助剂满足下述式(2):

[0041] $\Sigma (\text{Xe}/\text{Re}) / \Sigma (\text{Xa}/\text{Ra}) < 9$ ···式(2),

[0042] Xe:活性物质层中含有的导电助剂的含量(质量%),

[0043] Re:活性物质层中含有的导电助剂的平均粒径(平均纤维直径)(μm),

[0044] Ra:活性物质层中含有的活性物质的平均粒径(μm),

[0045] Xa:活性物质层中含有的活性物质的含量(质量%)。

[0046] 上述[11]所述的发明规定了导电助剂的总表面积相对于活性物质的总表面积的比例,活性物质的表面没有完全被导电助剂覆盖,因此可充分确保承担离子传导的固体电解质与活性物质的接点,可确保良好的离子传导性。

[0047] [12] 全固体锂二次电池,其含有固体电解质和根据[1]~[11]中任一项所述的活性物质层。

[0048] 发明的效果

[0049] 本发明的活性物质层中,由于具有空隙,且掺混有纤维形状的导电助剂,所以即使在充放电时产生因活性物质的膨胀收缩引起的体积变化,也可维持离子传导通路和电子传导通路。因此,可兼顾离子传导性和电子传导性。由此,可提供反应电阻得以降低的高输出的全固体锂二次电池。

具体实施方式

[0050] 1. 全固体锂二次电池用活性物质层

[0051] 本发明的全固体锂二次电池用活性物质层可以是全固体锂二次电池的正极活性物质层或负极活性物质层中的任一种。该活性物质层至少含有活性物质、固体电解质、导电助剂而构成。作为导电助剂,至少含有纤维状碳。

[0052] 活性物质层具有空隙。其空隙率优选为5.0体积%以上且50体积%以下。若空隙率为该范围,则即使重复进行伴有活性物质的体积变化的充放电循环,也可特别地抑制在活性物质层中产生裂纹。通过使用具有这样的空隙的活性物质层,可构成电子传导性和离子传导性高、高输出的全固体锂二次电池。空隙率的下限值优选7.0体积%,优选9.0体积%,优选10体积%,更优选为11体积%,进一步优选为12体积%,更进一步优选为15体积%,特别优选为18体积%。空隙率的上限值优选为48体积%,更优选为45体积%,进一步优选为42体积%,更进一步优选为37体积%,特别优选为30体积%。

[0053] 除了后述的纤维状碳的平均纤维直径、平均有效纤维长度以外,还可通过控制所使用的正极或负极活性物质的材质、大小、含量、以及形成活性物质层时根据需要进行的加压成型的成型条件等,来调整该活性物质层的空隙率。

[0054] 空隙率的计算方法无特殊限定,例如有根据活性物质层的真密度和密度基于以下式(3)算出的方法,或根据通过X射线CT等断层摄影术得到的三维图像算出的方法等。

[0055] 空隙率(体积%)=(真密度-活性物质层的密度)/真密度 $\times 100$... 式(3)。

[0056] 在基于式(3)算出的情况下,分别测定真密度和活性物质层的表观密度。真密度的测定方法例如有根据构成活性物质层的各材料的真密度和质量比率算出的方法,或在将活性物质层粉碎后使用气相置换法(比重瓶法)或液相法(阿基米德法)测定的方法。活性物质层的表观密度例如可根据活性物质层的质量和体积,通过以下式(4)算出。

[0057] 活性物质层的表观密度=活性物质层的质量/(活性物质层的膜厚 \times 面积) ... 式(4)。

[0058] 活性物质层的膜厚方向的电导率优选为 1.0×10^{-3} S/cm以上,更优选为 5.0×10^{-3} S/cm以上,进一步优选为 1.0×10^{-2} S/cm以上,特别优选为 1.6×10^{-2} S/cm以上。这样的电导率可通过含有规定的纤维状碳作为导电助剂来达成。

[0059] (1) 正极活性物质层

[0060] 本发明的正极活性物质层至少含有正极活性物质、固体电解质和导电助剂,此外可含有粘结剂等。

[0061] 作为正极活性物质,可使用以往公知的材料。例如,优选能够吸嵌、释放锂离子的含有锂的金属氧化物。作为该含有锂的金属氧化物,可列举出含有锂和选自Co、Mg、Mn、Ni、Fe、Al、Mo、V、W和Ti等的至少1种元素的复合氧化物。

[0062] 具体而言,可列举出选自 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_d\text{Co}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_d\text{Al}_{1-a-d}\text{O}_2$ (在这里, $x=0.02\sim 1.2$, $a=0.1\sim 0.9$, $b=0.8\sim 0.98$, $c=1.2\sim 1.96$, $d=0.1\sim 0.9$, $z=2.01\sim 2.3$)等的至少1种。作为优选的含有锂的金属氧化物,可列举出选自 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_d\text{Co}_{1-a-d}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_d\text{Al}_{1-a-d}\text{O}_2$ (在这里, x 、 a 、 b 、 c 、 d 和 z 与上述相同)的至少1种。正极活性物质可单独使用,也可组合2种以上使用。需说明的是, x 的值为充放电开始前的值,根据充放电而变动。

[0063] 正极活性物质的表面可用涂层覆盖。利用涂层,可抑制正极活性物质与固体电解质(特别是硫化物固体电解质)发生反应。作为涂层,例如可列举出 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 LiPON 等含有Li的氧化物。涂层的平均厚度例如为1nm以上。另一方面,涂层的平均厚度例如为20nm以下,也可以为10nm以下。

[0064] 正极活性物质的平均粒径优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\sim 15\mu\text{m}$,进一步优选为 $1\sim 12\mu\text{m}$ 。若平均粒径超过 $20\mu\text{m}$,则有在大电流下的充放电反应的效率降低的情况。

[0065] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量无特殊限制,优选为30~99质量%,更优选为40~95质量%,进一步优选为50~90质量%。在低于30质量%的情况下,有难以应用于能量密度要求高的电源用途的情况。在超过99质量%的情况下,正极活性物质以外的物质的含量变少,有作为正极活性物质层的性能降低的情况。

[0066] 正极活性物质层中的固体电解质的含量无特殊限制,优选为5~60质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为20~40质量%。在低于5质量%的情况下,有正极活性物质层的离子传导率不充分的情况。在超过60质量%的情况下,正极活性物质的含量变少,有难以应用于能量密度要求高的电源用途的情况。

[0067] 在正极活性物质层中,可在不阻碍电子传导性和离子传导性的范围内含有少量的粘结剂。

[0068] 正极活性物质层的厚度通常为 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0069] (2) 负极活性物质层

[0070] 构成本发明的全固体锂二次电池的负极活性物质层至少含有负极活性物质,还可含有固体电解质、导电助剂和粘结剂等。

[0071] 作为负极活性物质,可选择使用以往公知的材料。例如,可使用金属Li,碳材料,钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$),Si、Sn、In、Ag和Al中的任一种或含有它们中的至少1种的合金或氧化物等。其中,从提高能量密度的观点出发,优选金属Li。

[0072] 作为金属Li以外的负极活性物质,广泛使用碳材料。作为碳材料,可列举出天然石墨、通过对石油系或煤系焦炭进行热处理而制备的人造石墨、将树脂碳化而成的硬碳、中间相沥青系碳材料等。

[0073] 作为全固体电池的负极活性物质而选择的碳材料,出于结晶的层间距宽、充放电时的膨胀收缩不会比较大的方面,优选硬碳。硬碳具有微细的结晶性石墨层无规则地配置的结构,通过锂离子向石墨层的插入和在石墨层间形成的空间内的锂凝聚(锂金属化),进行锂离子的吸嵌。

[0074] 在使用天然石墨或人造石墨的情况下,从增大电池容量的观点出发,优选由粉末X射线衍射得到的石墨结构的(002)面的面间距 $d(002)$ 在 $0.335\sim 0.337\text{nm}$ 的范围内。天然石墨是指作为矿石天然产出的石墨质材料。天然石墨根据其外观和性状分为结晶度高的鳞状石墨和结晶度低的土状石墨这两种。鳞状石墨进一步分为外观为叶状的鳞片状石墨和块状的鳞状石墨。作为石墨质材料的天然石墨的产地或性状、种类无特殊限制。另外,可对天然石墨或以天然石墨为原料制备的粒子实施热处理并使用。

[0075] 人造石墨是指广泛地通过人工方法制作的石墨和接近石墨的完全结晶的石墨质材料。作为代表性实例,可列举出以从煤的干馏、原油的蒸馏所产生的残渣等得到的焦油或焦炭为原料,经过 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 左右的烧制工序、 2000°C 以上的石墨化工序而得到的物质。另

外,通过从熔融铁中使碳再析出而得到的集结石墨(kish graphite)也是人造石墨的一种。

[0076] 作为负极活性物质,除了碳材料以外,使用含有Si和Sn中的至少1种的合金,与将Si和Sn各自以单质形式使用的情况或使用各自的氧化物的情况相比,在可减小电容量方面是有效的。其中,优选Si系合金。作为Si系合金,可列举出选自B、Mg、Ca、Ti、Fe、Co、Mo、Cr、V、W、Ni、Mn、Zn和Cu等的至少1种元素与Si的合金等。具体而言,可列举出选自 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 等的至少1种。

[0077] 在本发明的全固体锂二次电池用活性物质层中,作为负极活性物质,可单独使用上述材料,也可组合2种以上使用。

[0078] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量无特殊限制,优选为30~100质量%,更优选为40~99质量%,进一步优选为50~95质量%。在低于30质量%的情况下,有难以应用于能量密度要求高的电源用途的情况。

[0079] 负极活性物质层中的固体电解质的含量无特殊限制,优选为0~60质量%,更优选为5~50质量%,进一步优选为10~40质量%。在超过60质量%的情况下,正极活性物质的含量变少,有难以应用于能量密度要求高的电源用途的情况。

[0080] 在负极活性物质层中,可在不阻碍电子传导性和离子传导性的范围内含有少量的粘结剂。

[0081] 负极活性物质层的厚度通常为1~1000 μm 。

[0082] (3) 固体电解质

[0083] 本发明中使用的固体电解质可选择以往公知的材料使用。例如,可列举出硫化物系固体电解质、氧化物系固体电解质、氢化物系固体电解质、聚合物电解质。在本发明中,由于锂离子的传导性高,所以优选使用硫化物系固体电解质。

[0084] 作为硫化物系固体电解质,具体而言可列举出由Li、A、S构成的硫化物系固体电解质(Li-A-S)。上述硫化物系固体电解质Li-A-S中的A为选自P、Ge、B、Si、Sb和I的至少一种。作为这样的硫化物系固体电解质Li-A-S,具体而言可列举出 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等,由于离子传导率高,所以特别优选 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 。

[0085] 作为氢化物系固体电解质,具体而言可列举出硼氢化物的配位氢化物等。作为配位氢化物,例如可列举出 LiBH_4 -LiI系配位氢化物和 LiBH_4 - LiNH_2 系配位氢化物、 LiBH_4 - P_2S_5 、 LiBH_4 - P_2I_4 等。

[0086] 上述固体电解质可单独使用,也可根据需要并用两种以上。

[0087] (4) 导电助剂

[0088] 本发明的活性物质层中含有的导电助剂含有后述纤维状碳。除了纤维状碳以外,也可含有纤维形态以外的碳系导电助剂。

[0089] 活性物质层中含有的导电助剂的比例为0.1质量%以上且低于5质量%。导电助剂的比例的下限优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上,进一步优选为1.2质量%以上,特别优选为1.5质量%以上。另外,导电助剂的比例的上限优选为4.5质量%以下,更优选为4.0质量%以下,进一步优选为3.5质量%以下,更进一步优选为3.0质量%以下,特别优选为2.5质量%以下。通过导电助剂的比例为上述范围,电子传导性和锂离子传导性的平衡良好,倍率

特性值高,且可降低反应电阻值。另外,由于活性物质层中的导电助剂的量少,所以可增加活性物质的量。

[0090] 上述导电助剂至少含有纤维状碳。从提高活性物质层的电子传导性的观点出发,纤维状碳在导电助剂中所占的比例优选为20质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,特别优选为90质量%以上。另外,可以为100质量%。并且,优选为99质量%以下。

[0091] 导电助剂的比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。在导电助剂的比表面积低于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,难以确保活性物质与导电助剂的接点,可能无法充分形成电子传导通路。

[0092] 另一方面,若比表面积过大,则可能成为阻碍离子传导通路的主要原因。即,在导电助剂的比表面积超过 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,导电助剂会覆盖活性物质的表面,承担离子传导的固体电解质与活性物质的接点减少,可能会阻碍离子传导。比表面积的下限优选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,特别优选为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上。比表面积的上限优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,特别优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0093] 活性物质层中含有的活性物质和导电助剂优选满足下述式(2)。

[0094] $\Sigma (\text{Xe}/\text{Re}) / \Sigma (\text{Xa}/\text{Ra}) < 9 \cdots \text{式}(2)$

[0095] Xe:活性物质层中含有的导电助剂的含量(质量%),

[0096] Re:活性物质层中含有的导电助剂的平均粒径(平均纤维直径)(μm),

[0097] Ra:活性物质层中含有的活性物质的平均粒径(μm),

[0098] Xa:活性物质层中含有的活性物质的含量(质量%)。

[0099] 由于导电助剂的平均粒径(纤维直径)与导电助剂的比表面积成反比,所以Xe/Re与导电助剂的总表面积成正比。在导电助剂同时含有纤维状碳和球状碳的情况下,算出各自的Xe/Re的值并相加而得的 $\Sigma (\text{Xe}/\text{Re})$ 与导电助剂的比表面积成正比。由于活性物质的平均粒径:R也同样地与活性物质的比表面积成反比,所以 $\Sigma (\text{Xa}/\text{Ra})$ 与活性物质的总表面积成正比。因此,式(2)的左边与(导电助剂的总表面积)/(活性物质的总表面积)成正比。

[0100] 式(2)的右边优选为8,优选为7,优选为6,优选为5,优选为4,优选为3,特别优选为2.5。在 $\Sigma (\text{Xe}/\text{Re}) / \Sigma (\text{Xa}/\text{Ra})$ 为9以上的情况下,相对于活性物质的总表面积,导电助剂的总表面积过量,承担离子传导的固体电解质与活性物质的接点减少,可能会阻碍离子传导。

[0101] 活性物质层中含有的活性物质和导电助剂的含量、导电助剂的比表面积和活性物质的平均粒径优选满足下述式(3)。

[0102] $\Sigma (\sigma \times \text{Xe}) / \Sigma (\text{Xa}/\text{Ra}) < 20 \cdots \text{式}(3)$

[0103] σ :活性物质层中含有的导电助剂的比表面积(m^2/g),

[0104] Xe:活性物质层中含有的导电助剂的含量(质量%),

[0105] Ra:活性物质层中含有的活性物质的平均粒径(μm),

[0106] Xa:活性物质层中含有的活性物质的含量(质量%)。

[0107] 由于活性物质的平均粒径:Ra与活性物质的比表面积成反比,所以 $\Sigma (\text{Xa}/\text{Ra})$ 与活性物质的总表面积成正比。另一方面, $\Sigma (\sigma \times \text{Xe})$ 与导电助剂的总表面积成正比。因此,式(3)的左边与(导电助剂的总表面积)/(活性物质的总表面积)成正比。

[0108] 式(3)的右边优选为15,更优选为13,更优选为12,更优选为10,更优选为8,更优选为6,更优选为5,特别优选为4。在 $\Sigma(\sigma \times Xe) / \Sigma(Xa/Ra)$ 为20以上的情况下,相对于活性物质的总表面积,导电助剂的总表面积过量,承担离子传导的固体电解质与活性物质的接点减少,可能会阻碍离子传导。

[0109] 活性物质层中含有的纤维状碳的比例优选为0.1质量%以上且4.0质量%以下。纤维状碳的比例的下限更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上,进一步优选为1.2质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,特别优选为1.8质量%以上。纤维状碳的比例的上限更优选为3.5质量%以下,进一步优选为3.0质量%以下,进一步优选为2.5质量%以下,特别优选为2.3质量%以下。

[0110] 若考虑活性物质层中的导电通路的形成,则本发明的活性物质层中导电助剂的体积比例变得重要。在活性物质层中存在空隙。因此,活性物质层中的导电助剂的体积比例的数值都是加入了活性物质层的空隙的表观体积比例。导电助剂在活性物质层中所占的体积比例优选为0.5体积%以上且4.0体积%以下。导电助剂的体积比例的下限更优选为1.0体积%以上,进一步优选为1.2体积%以上,特别优选为1.5体积%以上。导电助剂的体积比例的上限更优选为3.5体积%以下,进一步优选为3.0体积%以下,进一步优选为2.5体积%以下,进一步优选为2.2体积%以下,特别优选为2.0体积%以下。

[0111] 若导电助剂的体积比例低于0.5体积%,则活性物质层的导电性不充分,可能无法充分提高电池性能。

[0112] 若导电助剂的体积比例超过4.0体积%,则导电助剂过量,因此活性物质被导电助剂覆盖,难以确保活性物质与固体电解质的接点。结果锂离子的传导性降低,可能无法充分提高电池性能。另外,导电助剂的掺混量增多,结果活性物质层中的活性物质的量相对降低。

[0113] 纤维状碳在活性物质层中所占的体积比例优选为0.5体积%以上且4.0体积%以下。在活性物质层中存在空隙。因此,活性物质层中的纤维状碳的体积比例的数值都是加入了活性物质层的空隙的表观体积比例。纤维状碳的体积比例的下限更优选为1.0体积%以上,进一步优选为1.2体积%以上,特别优选为1.5体积%以上。纤维状碳的体积比例的上限更优选为3.5体积%以下,进一步优选为3.0体积%以下,进一步优选为2.5体积%以下,进一步优选为2.2体积%以下,特别优选为2.0体积%以下。若纤维状碳的体积比例低于0.5体积%,则活性物质层的导电性不充分,可能无法充分提高电池性能。若纤维状碳的体积比例超过4.0体积%,则纤维状碳的掺混量增多,结果活性物质层中的活性物质的量相对降低。另外,由于纤维状碳过量,所以活性物质被纤维状碳覆盖,有难以确保活性物质与固体电解质的接点的情况。结果锂离子的传导性降低,可能无法充分提高电池性能。

[0114] (4-1) 纤维状碳

[0115] 本发明的活性物质层中含有的纤维状碳只要能发挥本发明的效果,则无特殊限定,作为代表例可列举出天然石墨、通过对石油系和煤系焦炭进行热处理而制备的人造石墨或难石墨化性碳、易石墨化性碳、碳纤维、碳纳米管(CNT)、气相生长碳纤维(VGCF(注册商标))等。

[0116] 本发明的纤维状碳中,通过广角X射线测定测得的相邻石墨片间的距离(d002)优选为0.3400nm以上,更优选为0.3410nm以上,进一步优选为0.3420nm以上。另外,d002优选

0.3450nm以下,更优选为0.3445nm以下。在d002为0.3400nm以上的情况下,纤维状碳不易变脆。因此,在破碎时或制作混炼浆料等的加工时,纤维不易折坏,纤维长度得以保持。结果容易形成长距离的导电通路。另外,容易追随全固体锂二次电池的充放电所伴有的活性物质的体积变化而维持导电通路。

[0117] 本发明的纤维状碳中,通过广角X射线测定测得的微晶大小(Lc002)优选为50nm以下,更优选为30nm以下。微晶大小(Lc002)越大,结晶性越高,导电性越优异。但是,在微晶大小(Lc002)小的情况下,纤维状碳不易变脆。因此,在破碎时或制作混炼浆料等的加工时,纤维不易折坏,纤维长度得以保持。结果容易形成长距离的导电通路。另外,容易追随全固体锂二次电池的充放电所伴有的活性物质的体积变化而维持导电通路。

[0118] 在本发明中,微晶大小(Lc002)是指通过日本工业标准JIS R 7651 (2007年版)“碳材料的晶格常数和微晶大小的测定方法”测定的值。

[0119] 本发明中使用的纤维状碳的平均纤维直径优选为10nm以上且900nm以下。该上限值优选为600nm以下,更优选为500nm以下,进一步优选为400nm以下,更进一步优选为300nm以下。该下限值优选为50nm以上,更优选为100nm以上,进一步优选为150nm以上,进一步优选为200nm以上,特别优选为超过200nm。

[0120] 平均纤维直径低于10nm的纤维状碳的松密度非常小,操作性差。另外,在构成活性物质层时,活性物质层的强度有降低的倾向。另外,平均纤维直径低于10nm的纤维状碳的比表面积大,在活性物质层内会覆盖活性物质的表面。结果固体电解质与活性物质的接点减少,导致阻碍离子传导通路的形成。平均纤维直径超过900nm的纤维状碳在活性物质层内容易在纤维间产生间隙,有难以提高活性物质层密度的情况。

[0121] 纤维状碳的比表面积优选 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。上限优选 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,特别优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。下限优选 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,特别优选 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0122] 本发明中使用的纤维状碳在填充密度低的状态下具有高导电性。在填充密度低的状态下具有高导电性的纤维状碳可以更低的添加浓度提供导电性。

[0123] 具体而言,以 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的填充密度填充时的粉体体积电阻率优选为 $4.00 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $3.00 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。在超过 $4.00 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的情况下,提高导电性所需要的纤维状碳的添加量增多而不优选。下限值无特殊限定,通常为 $0.0001 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

[0124] 另外,以 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的填充密度填充时的粉体体积电阻率优选为 $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。在超过 $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的情况下,提高导电性所需要的纤维状碳的添加量增多而不优选。下限值无特殊限定,通常为 $0.0001 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

[0125] 本发明中使用的纤维状碳的平均有效纤维长度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $50\mu\text{m}$ 以上。另外,平均有效纤维长度优选为 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $120\mu\text{m}$ 以下。在使用平均有效纤维长度低于 $10\mu\text{m}$ 的纤维状碳制备活性物质层的情况下,在该活性物质层中导电通路的形成容易变得不充分,有活性物质层的膜厚方向的电阻值不会充分降低的情况。在使用平均有效纤维长度超过 $200\mu\text{m}$ 的纤维状碳制备活性物质层的情况下,纤维状碳在活性物质层中容易在其面内方向取向。结果有难以形成朝膜厚方向的导电通路的情况。

[0126] 在本发明中,纤维状碳的有效纤维长度定义为两端与单个的纤维状碳相接的最长线段的长度。换言之,是单个的纤维状碳可导电的最大直线距离。即,在纤维状碳具有完全的直线结构的情况下,有效长度大致等于其纤维长度。在纤维状碳具有分支结构的情况或卷曲的情况下,指将位于该单个的纤维状碳上的2点间连接的最大线段的长度。

[0127] 本发明中使用的纤维状碳的有效纤维长度的变异系数(CV值)优选为20%以上,更优选为30%以上,进一步优选为35%以上,特别优选为40%以上。此外,本发明中使用的纤维状碳的有效纤维长度的变异系数(CV值)优选为90%以下,更优选为85%以下。通过有效纤维长度的变异系数为20%以上且90%以下,成为有效纤维长度长的纤维状碳与短的纤维状碳并存的状态。因此,可通过有效纤维长度长的纤维状碳在活性物质层内有效地形成长距离的导电通路,并且可通过有效纤维长度短的纤维状碳确保与活性物质的接点。另外,活性物质层的形成方法无特殊限定,例如在采用将构成活性物质层的各物质分散于液体中并进行涂布、干燥的方法的情况下,可通过有效纤维长度短的纤维状碳提高阻碍有效纤维长度长的纤维状碳朝面内方向取向的作用,可有效地形成朝膜厚方向的导电通路。

[0128] 本发明中使用的纤维状碳优选平均有效纤维长度(A)和平均纤维长度(B)满足以下式(1)。

[0129] $0.500 < A/B < 0.900 \cdots$ 式(1)

[0130] A/B的下限值更优选为0.550,进一步优选为0.600,特别优选为0.650。A/B的上限值更优选为0.850,进一步优选为0.800,特别优选为0.750。

[0131] 本发明中使用的纤维状碳的平均有效纤维长度(A)比平均纤维长度(B)小。即,纤维状碳不是完全的直线形状,大部分具有稍微弯曲的形状。具有这样的形状的纤维状碳在活性物质层内抑制纤维状碳朝面内方向取向。即,由于纤维状碳相互接触并且具有弯曲的形状,所以纤维状碳不在一定方向取向,而是无规地分散。因此,也有充分量的纤维状碳在活性物质层的厚度方向取向。结果可在活性物质层的厚度方向形成大量的长距离的导电通路。

[0132] 具有这样的形状的纤维状碳可通过在纤维状碳的制备工序中经由规定的条件制备的树脂复合纤维和在规定的温度下进行烧制来制备。

[0133] 本纤维状碳的平均纵横比、即平均有效纤维长度(L)与平均纤维直径(D)的比(L/D)优选为80以上,更优选为100以上,特别优选为200以上。通过使平均纵横比为80以上,在使用本纤维状碳制备活性物质层的情况下,在该活性物质层中有效地形成基于纤维状碳的导电通路。结果可提高含有该活性物质层而制备的电池的循环特性。另外,通过使平均纵横比为80以上,可提高合剂层的机械强度,即使在充放电时活性物质膨胀收缩而对活性物质层施加应力,也可防止在活性物质层中产生裂纹。

[0134] 在平均纵横比低于80的情况下,当使用该纤维状碳制备活性物质层时,在该活性物质层中基于纤维状碳的导电通路的形成容易变得不充分,有活性物质层的膜厚方向的电阻值不会充分降低的情况。另外,由于活性物质层的机械强度不足,所以在充放电所伴有的活性物质的体积变化时对合剂层施加应力之际,容易在活性物质层中产生裂纹。平均纵横比的上限值为10000,优选为1000以下,更优选为800以下。在纵横比超过10000的情况下,纤维状碳彼此缠绕,可能形成凝聚体,活性物质层中的电子传导通路产生偏斜,引起不均匀的充放电反应,因此可能无法充分发挥全固体电池的性能,或导致全固体电池的劣化。

[0135] 本发明中使用的纤维状碳优选以下式(1)表示的压缩恢复度为50%以上且90%以下。

[0136] 压缩恢复度(%)=恢复时的体积电阻率/压缩时的体积电阻率 $\times 100$ ····式(1)

[0137] 压缩恢复度(%)具体而言是指,相对于对纤维状碳施加从0.1MPa至1.0MPa的压力时的体积电阻率的变化量,将压力从1.0MPa降低至0.1MPa时的体积电阻率的变化量的比例(%)。

[0138] 若压缩恢复度为该范围,则纤维状碳柔软地追随因充放电循环的重复引起的活性物质的体积膨胀收缩,在维持空隙的同时,不易折坏。因此,充分维持在活性物质层内形成的导电通路。另外,由于纤维状碳的优异的弹性力,可提高活性物质层的机械强度,充分维持由固体电解质形成的离子传导通路。结果可提供循环特性高的全固体锂二次电池。

[0139] 压缩恢复率的下限值更优选为53%,进一步优选为56%,特别优选为58%。

[0140] 压缩恢复率的上限值更优选为87%,进一步优选为84%,特别优选为78%。

[0141] 本发明中使用的纤维状碳优选实质上不具有分支。在这里,实质上不具有分支是指分支度为0.01个/ μm 以下。分支是指纤维状碳在末端部以外的部位与其它的纤维状碳结合而成的粒状部,是指纤维状碳的主轴在中途分支和纤维状碳的主轴具有枝状的副轴。作为具有分支的纤维状碳,例如已知通过在作为催化剂的铁等金属的存在下在高温气氛中使苯等烃气化的气相法制备的气相生长(气相法)碳纤维(例如昭和电工公司制VGCF(注册商标))。由于本发明中的纤维状碳实质上为直线结构,所以与具有分支的纤维状碳相比,分散性良好,容易形成长距离的导电通路。

[0142] 在这里,本发明中使用的纤维状碳的分支度指,由通过电场放射型扫描电子显微镜在5,000倍的倍数下拍摄的照片图测定的值。

[0143] 需说明的是,该纤维状碳只要整体具有纤维状的形态即可,例如也包括上述纵横比低于优选范围的碳接触或结合而总体上具有纤维形状的纤维状碳(例如球状碳连成串珠状而成的纤维状碳,极短的至少1根或多根纤维通过熔接等连接而成的纤维状碳等)。

[0144] 本发明的纤维状碳优选实质上不含金属元素。具体而言,金属元素的含有率合计优选为50ppm以下,更优选为30ppm以下,进一步优选为20ppm以下。在金属元素的含有率超过50ppm的情况下,由于金属的催化剂作用而容易使电池劣化。在本发明中,金属元素的含有率是指Li、Na、Ti、Mn、Fe、Ni和Co的合计含有率。特别是Fe的含有率优选为5ppm以下,更优选为3ppm以下,进一步优选为1ppm以下。在Fe的含有率超过5ppm的情况下,特别容易使电池劣化,因此不优选。

[0145] 本发明中使用的纤维状碳中,优选纤维中的氢、氮、灰分均为0.5质量%以下,更优选为0.3质量%以下。在纤维状碳中的氢、氮、灰分均为0.5质量%以下的情况下,石墨层的结构缺陷进一步被抑制,可抑制电池中的副反应,因此优选。

[0146] 在本发明的纤维状碳中,碳纳米管(CNT)和气相生长碳纤维(VGCF(注册商标))以外的纤维状碳在活性物质层中的分散性特别优异。其理由虽然不明确,但认为是由于具有上述结构,以天然石墨、通过对石油系和煤系焦炭进行热处理而制备的人造石墨或难石墨化性碳、易石墨化性碳等作为原料,在制备工序中经由树脂复合纤维等。在活性物质层内,即使不含有球状粒子,分散性也优异,认为因此可形成长距离的导电通路,以少量的含量发挥优异的电池性能。

[0147] 本发明的纤维状碳可以是多孔或中空结构,但优选在纤维状碳的制备过程中经由通过熔融混合纺丝得到的树脂复合纤维。因此,本发明的纤维状碳优选为实质上是实心的,表面基本上是平滑的,如上所述不具有分支的直线结构。

[0148] 本发明中使用的纤维状碳中,可对其表面进行化学或物理修饰而改性。修饰物质、修饰的形式无特殊限定,可根据改性的目的适当选择合适的那些。

[0149] 本发明人认为,本发明中使用的纤维状碳在有助于形成活性物质层中的朝厚度方向的导电通路的同时,具有作为提高该活性物质层的机械强度的增强填充剂的功能,和在该活性物质层内以特定的空隙率形成空隙(空间)、且维持该空隙的功能。即,通过使用上述纤维状碳,在提高活性物质层的机械强度的同时,在活性物质层内形成规定的空隙,且维持该空隙以使其不消失,由此发挥空隙所贡献的缓冲性和基于纤维状碳所具有的柔软性或弹性的缓冲性。据推测,结果即使产生由充放电时的活性物质的膨胀收缩引起的体积变化,也可维持高的电子传导性和离子传导性,使用于全固体锂二次电池的性能提高。

[0150] 本发明中使用的纤维状碳例如可通过以下方法制备。

[0151] 首先,调制在热塑性树脂内分散有中间相沥青而成的中间相沥青组合物。接着,将该中间相沥青组合物在熔融状态下成型为丝状或薄膜状。特别优选进行纺丝。通过纺丝,将分散于热塑性树脂内的中间相沥青在热塑性树脂内部拉长的同时,将中间相沥青组合物纤维化,从而得到树脂复合纤维。该树脂复合纤维具有以热塑性树脂作为海成分、以中间相沥青作为岛成分的海岛结构。

[0152] 接着,使含有氧的气体与得到的树脂复合纤维接触,来使中间相沥青稳定化,得到树脂复合稳定化纤维。该树脂复合稳定化纤维具有以热塑性树脂作为海成分、以稳定化中间相沥青作为岛成分的海岛结构。

[0153] 进而,将该树脂复合稳定化纤维的海成分即热塑性树脂除去、分离,得到纤维状碳前体。

[0154] 接着,将该纤维状碳前体高温加热,得到作为纤维状碳的极细碳纤维。

[0155] 即,通过经由以下工序,可制备本发明中使用的纤维状碳。

[0156] (1) 成型工序,其中,通过将由热塑性树脂和中间相沥青构成的中间相沥青组合物在熔融状态下成型,将该中间相沥青纤维化,得到树脂复合纤维;

[0157] (2) 稳定化工序,其中,使含有氧的气体与该树脂复合纤维接触,使中间相沥青稳定化,得到树脂复合稳定化纤维;

[0158] (3) 除去工序,其中,从该树脂复合稳定化纤维中除去热塑性树脂,得到纤维状碳前体;

[0159] (4) 高温加热工序,其中,将该纤维状碳前体高温加热,得到纤维状碳。

[0160] 接下来,对各工序进行说明。

[0161] <成型工序>

[0162] 在成型工序中,通过将由热塑性树脂和优选相对于100质量份的该热塑性树脂为1~150质量份的中间相沥青构成的中间相沥青组合物在熔融状态下成型,将该中间相沥青纤维化,得到树脂复合纤维。

[0163] 为了制备平均纤维直径为10~900nm的极细碳纤维,优选将热塑性树脂中的中间相沥青的分散直径设为0.01~50 μm 。若中间相沥青在热塑性树脂中的分散直径脱离0.01~50 μm

的范围,则可能难以制备所希望的纤维状碳。需说明的是,在中间相沥青组合物中,中间相沥青形成球状或椭圆状的岛成分;本发明中的分散直径,在岛成分为球状的情况下是指其直径,在椭圆状的情况下是指其长轴直径。

[0164] 中间相沥青组合物可通过将热塑性树脂和中间相沥青在例如温度为100~400℃的熔融状态下混炼来制备。热塑性树脂和中间相沥青的熔融混炼可使用公知的装置进行。例如,可使用选自单螺杆式混炼机、双螺杆式混炼机、混合辊、班伯里密炼机的1种以上。

[0165] <中间相沥青>

[0166] 中间相沥青是在熔融状态下可形成光学各向异性相(液晶相)的沥青。作为本发明中使用的中间相沥青,可列举出以煤或石油的蒸馏残渣作为原料的中间相沥青,或以萘等芳族烃作为原料的中间相沥青。例如,来源于煤的中间相沥青可通过煤焦油沥青的以氢化、热处理作为主体的处理,以氢化、热处理、溶剂提取作为主体的处理等而得到。

[0167] 中间相沥青的光学各向异性含有率(中间相率)优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0168] 中间相沥青的软化点优选为100~400℃,更优选为150~350℃。

[0169] <热塑性树脂>

[0170] 热塑性树脂需要在稳定化工序中可维持形态,且在后述的得到纤维状碳前体混合物的工序中容易除去。作为这样的热塑性树脂,例如优选使用聚烯烃,聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚丙烯酸酯系聚合物,聚苯乙烯,聚碳酸酯,聚芳酯,聚酯,聚酰胺,聚酯碳酸酯,聚砒,聚酰亚胺,聚醚酰亚胺,聚酮,聚乳酸等。其中,优选使用聚乙烯、聚丙烯、聚4-甲基-1-戊烯和含有它们的共聚物等聚烯烃。

[0171] 从可容易地与中间相沥青熔融混炼的观点出发,本发明中使用的热塑性树脂在非晶性的情况下优选玻璃化转变温度为250℃以下,在结晶性的情况下优选熔点为300℃以下。

[0172] <树脂复合纤维>

[0173] 作为由上述中间相沥青组合物制备树脂复合纤维的方法,可示例出将中间相沥青组合物利用纺丝喷嘴熔融纺丝的方法。由此,可提高树脂复合纤维中含有的中间相沥青的初期取向性。初期取向性可能对最终得到的纤维状碳的纤维直径或纤维长度产生影响。

[0174] 树脂复合纤维的平均单丝直径优选为10~200μm。在超过200μm的情况下,在后述稳定化工序之际反应性气体难以与分散在树脂复合纤维内部的中间相沥青接触。因此,生产能力降低。另一方面,在低于10μm的情况下,树脂复合纤维的强度降低,工序稳定性有降低之虞。

[0175] 由中间相沥青组合物制备树脂复合纤维(纺丝)时的温度需要比中间相沥青的熔融温度高,优选为150~400℃。在超过400℃的情况下,中间相沥青的应变弛豫速度变大,难以保持纤维的形态。

[0176] 经由这些工序得到的树脂复合纤维以混炼时的热塑性树脂中微分散有中间相沥青的状态被纤维化。

[0177] <稳定化工序>

[0178] 树脂复合稳定化纤维可通过使含有氧的反应性气体与上述树脂复合纤维接触来制备。通过接触反应性气体,将树脂复合纤维内含有的中间相沥青稳定化(不熔化)。

[0179] 在该工序中,进行使含有氧的气体与树脂复合纤维接触,以使中间相沥青稳定化的稳定化工序。作为含有氧的气体,可列举出空气。

[0180] 在稳定化工序中,反应性气体中可含有氧以外的氧化性气体或惰性气体。作为氧化性气体,可示例出二氧化氮、一氧化氮、二氧化硫等,作为惰性气体,可示例出二氧化碳、氮、氩等。优选的氧浓度根据中间相沥青的种类或树脂复合纤维的纤维直径而不同,为0.1~21体积%。

[0181] 根据本发明,中间相沥青以与热塑性树脂复合化的树脂复合纤维的状态被稳定化。因此,与只将中间相沥青熔融纺丝而成的纤维进行稳定化的情况相比,即使减小中间相沥青的纤维直径,也不损害工序稳定性。

[0182] 在稳定化时,例如可在25~400℃的温度范围内处理10分钟~10小时。

[0183] <除去工序>

[0184] 从上述树脂复合稳定化纤维中除去热塑性树脂,得到纤维状碳前体。作为分解、除去热塑性树脂的方法,例如可列举出使用溶剂除去热塑性树脂的方法,或将热塑性树脂在例如350~600℃下热分解而除去的方法。其中,用溶剂除去的方法中,溶剂大量需要,还需要回收等,存在工序成本增大的课题。因此,后者的利用热分解的除去是实际的,因而优选。

[0185] 在通过热分解除去热塑性树脂的情况下,也可在减压下进行。通过在减压下进行热分解,可更有效地除去热塑性树脂。

[0186] <高温加热工序>

[0187] 通过在惰性气体气氛下加热纤维状碳前体,使纤维状碳前体碳化乃至石墨化,可得到纤维状碳。该工序对纤维状碳的结晶结构产生影响,特别是可调整上述石墨片间的距离(d002)、上述微晶大小(Lc002)、导电性(上述粉体体积电阻率)、上述压缩恢复度。

[0188] 作为上述高温加热工序中使用的惰性气体,可列举出氮、氩等。惰性气体中的氧浓度优选为20体积ppm以下。碳化和/或石墨化时的加热烧制温度优选500~3500℃。加热时间优选0.1~24小时。

[0189] 作为高温加热工序中使用的容器,根据加热的温度可使用金属制、陶瓷制、石墨制的容器,优选使用石墨制的坩埚状的容器。

[0190] (4-2) 纤维状碳以外的碳系导电助剂

[0191] 作为纤维状碳以外的碳系导电助剂,例如可列举出碳黑、乙炔黑、鳞片状碳、石墨烯、石墨。这些碳系导电助剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0192] 这些碳系导电助剂的形状无特殊限定,优选为碳黑或乙炔黑等球状粒子。碳系导电助剂的平均粒径(一次粒径)优选为10~200nm,更优选为20~100nm。这些碳系导电助剂的纵横比为10以下,优选为1~5,更优选为1~3。

[0193] 本发明的活性物质层中的纤维状碳以外的碳系导电助剂的含量相对于该活性物质层优选为0.1~4质量%,更优选为0.5~3质量%,进一步优选为1~2质量%。

[0194] 在上述导电助剂含有前述纤维状碳和上述球状粒子的情况下,从兼顾电子传导性和离子传导性的观点出发,优选上述纤维状碳的质量比例为20质量%以上且99质量%以下,上述球状粒子的质量比例为1质量%以上且80质量%以下。更优选上述纤维状碳的质量比例为40质量%以上且99质量%以下,上述球状粒子的质量比例为1质量%以上且60质量%以下。上述纤维状碳的质量比例的下限优选为50质量%以下,更优选为60质量%以下,更优选为70质

量%以下,更优选为80质量%以下,特别优选为85质量%以下。上述球状粒子的质量比例的上限优选为50质量%以上,更优选为40质量%以上,更优选为30质量%以上,更优选为20质量%以上,特别优选为15质量%以上。认为少量的球状粒子还起到缓冲因充放电循环的重复引起的活性物质的体积变化的缓冲功能的作用。

[0195] (5) 全固体锂二次电池用活性物质层的制备方法

[0196] 关于本发明的活性物质层,例如准备上述活性物质、固体电解质、导电助剂等和溶剂混合而成的浆料。可通过涂布等使该浆料附着在集电体上,接着,使溶剂干燥而除去,并根据需要通过压制进行加压成型来制备。另外,可将上述活性物质、固体电解质和导电助剂等进行粉体混合后,通过压制进行加压成型来制备。

[0197] (6) 全固体锂二次电池

[0198] 全固体锂二次电池具有上述正极活性物质层、由固体电解质构成的固体电解质层和上述负极活性物质层,且以夹持固体电解质层的方式配置正极活性物质层和负极活性物质层。通常,以夹持它们的方式在正极活性物质层上设置正极集电体和在负极活性物质层上设置负极集电体,进而以将它们整体覆盖的方式配置电池壳体。

[0199] 在本发明的全固体锂二次电池中,只要至少具有活性物质层和固体电解质层,则无特殊限定,通常如上所述,具有正极集电体、负极集电体、电池壳体等。

[0200] 在全固体锂二次电池中,活性物质层与固体电解质层可不具有明确的界面。在不具有明确的界面的情况下,可将在厚度方向的10 μm 内存在10体积%以上的活性物质的层视为活性物质层。

实施例

[0201] 以下,通过实施例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。实施例中的各种测定或分析分别依据以下的方法进行。

[0202] (纤维状碳的形状确认)

[0203] 纤维状碳的有效纤维长度和纤维长度使用图像分析粒度分布计(JASCO International Co., Ltd.制,型号IF-200nano),对使纤维状碳(试样)分散于1-甲基-2-吡咯烷酮而得到的稀薄分散液进行测定。纤维状碳的平均有效纤维长度和平均纤维长度是基于体积基准的平均值。

[0204] 关于纤维状碳的纤维直径,使用扫描型电子显微镜(株式会社日立制作所制S-2400)进行观察和照片拍摄,从得到的电子显微镜照片中随机地选择300个部位测定纤维直径,将它们所有的测定结果(n=300)的平均值作为平均纤维直径。

[0205] 另外,由这些平均值和标准偏差求得CV值。此外,由平均有效纤维长度和平均纤维直径算出平均纵横比。

[0206] (碳纤维的X射线衍射测定)

[0207] X射线衍射测定使用Rigaku公司制RINT-2100,依据JIS R7651法,测定晶格面间距(d002)和微晶大小(Lc002)。

[0208] (粉体体积电阻率的测定方法)

[0209] 粉体体积电阻率的测定中,使用Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.制的粉体电阻系统(MCP-PD51),在0.02~2.50kN的载荷下使用四探针方式的电极单元进行测

定。关于体积电阻率,从填充密度的变化所伴有的体积电阻率的关系图中,以填充密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时和 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 时的体积电阻率的值作为试样的粉体体积电阻率。

[0210] (压缩恢复度的测定方法)

[0211] 压缩恢复度的测定中,使用Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.制的粉体电阻系统(MCP-PD51),在 $0.02\sim 0.40\text{kN}$ 的载荷下使用四探针方式的电极单元进行测定。压缩恢复度由压缩试样时的体积电阻率和减缓压缩的恢复时的体积电阻率算出(压缩恢复度($\%$)=恢复时的体积电阻率/压缩时的体积电阻率 $\times 100$)。压缩时的体积电阻率是由施加从 0.02 到 0.40kN 的载荷时的压力变化所伴有的体积电阻率的关系图,算出 0.1MPa 与 1.0MPa 时的体积电阻率的变化量而得到的。恢复时的体积电阻率是将载荷从 0.40kN 减缓到 0.02kN 时的压力变化所伴有的体积电阻率的关系图,算出 0.1MPa 与 1.0MPa 时的体积电阻率的变化量而得到的。

[0212] (比表面积的测定方法)

[0213] 比表面积测定中,使用岛津制作所公司制的比表面积测定装置(Tristar II 3020),依据JIS Z8830中规定的方法,通过BET公式算出比表面积。

[0214] (中间相沥青的制备方法)

[0215] 在Ni-Mo系催化剂存在下,在 13MPa 的压力、 340°C 的温度下对除去了喹啉不溶成分的软化点为 80°C 的煤焦油沥青进行氢化,得到氢化煤焦油沥青。在常压下将该氢化煤焦油沥青在 480°C 下进行热处理后,减压除去低沸点成分,得到中间相沥青。使用过滤器在 340°C 的温度下对该中间相沥青进行过滤,除去沥青中的异物,得到纯化的中间相沥青。

[0216] (纤维状碳(CNF)的制备方法(i))

[0217] 将60质量份的作为热塑性树脂的直链状低密度聚乙烯(EXCEED(注册商标)1018HA,ExxonMobil公司制,MFR=1g/10min)和40质量份的在(中间相沥青的制备方法)中得到的中间相沥青(中间相率为90.9%,软化点为 303.5°C)用同方向双螺杆挤出机(东芝机械(株)制“TEM-26SS”,筒温度为 300°C ,氮气流下)熔融混炼,调制中间相沥青组合物。

[0218] 接着,利用熔融纺丝机,使用直径为 0.2mm 、引入角为 60° 的圆形喷嘴将该中间相沥青组合物成型为纤维直径为 $90\mu\text{m}$ 的长纤维。喷嘴温度为 360°C ,每1个纺丝孔的喷出量为 $16.8\text{g}/\text{喷嘴}/\text{小时}$,作为喷出线速度与拉取速度的比率的拉伸比为5。

[0219] 使用 0.1kg 的通过上述操作得到的含有中间相沥青的纤维束,在空气中于 215°C 保持3小时,由此使中间相沥青稳定化,得到含有稳定化中间相沥青的纤维束。将上述含有稳定化中间相沥青的纤维束在真空气体置换炉中进行氮置换后减压至 1kPa ,在该减压状态下,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 500°C ,于 500°C 保持1小时,由此除去热塑性树脂,得到稳定化纤维。

[0220] 接着,在氮气氛下,将该稳定化纤维于 1000°C 保持30分钟进行碳化,进而在氩气氛下,加热至 1500°C 并保持30分钟以进行石墨化。

[0221] 接着,将该石墨化的碳纤维集合体粉碎,得到粉体状的碳纤维集合体。碳纤维为无分支的直线结构。

[0222] 得到的碳纤维用SEM照片无法确认到分支(分支度低于 0.01 个/ μm)。微晶面间距 d_{002} 为 0.3441nm ,微晶大小 L_{c002} 为 5.4nm ,平均纤维直径为 270nm ,平均有效纤维长度为 $90\mu\text{m}$,纤维直径的CV值为56%,有效纤维长度的CV值为83%,平均纤维长度为 $136\mu\text{m}$,平均纵横比

为333,平均有效纤维长度/平均纤维长度的比为0.657,0.5g/cm³下的粉体体积电阻率为0.0677Ω·cm,0.8g/cm³下的粉体体积电阻率为0.0277Ω·cm,压缩恢复度为59%,比表面积为10m²/g。金属含量低于20ppm。

[0223] 得到的碳纤维是d002大但纵横比大且有效纤维长度长、导电性高的优异的纤维状碳。以下,有将该纤维状碳简写为“CNF(i)”的情况。

[0224] (固体电解质(LPS)的制备方法)

[0225] 将Li₂S和P₂S₅以75:25的摩尔比混合,通过实施球磨处理(将以500rpm旋转12min后停止8min的循环进行100个循环)制作硫化物系固体电解质(LPS)。以下,有将该硫化物系固体电解质简写为“LPS”的情况。

[0226] • 球状粒子:乙炔黑(以下有简写为“AB”的情况。“DENKA BLACK”(注册商标)Denka Company Limited制,75%压制品,平均粒径:0.036μm,比表面积:65m²/g)。

[0227] <实施例1>

[0228] (正极合剂的制作方法)

[0229] 在氩气氛中,将36质量份的LPS、62质量份的正极活性物质和2质量份的纤维状碳(CNF(i))用玛瑙研钵混合。作为正极活性物质,使用LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(平均粒径:10.18μm,D₅₀:10.26μm,粉体电导率:5.46×10⁻⁷于2.47g/cm³,以下简写为“NCM”)。

[0230] (正极活性物质层的膜厚方向的电导率)

[0231] 将如上所述制作的正极合剂放入电导率测定池中,一边从上下施加100MPa一边测定膜厚方向的电导率。将结果示出于表1中。

[0232] (全固体电池评价用单电池的制作方法)

[0233] 在全固体电池评价用单电池容器中填充10质量份的LPS,通过进行100MPa×3次的压制,形成固体电解质层。加入1质量份的正极合剂,进行100MPa×3次的压制,并静置30秒,由此在固体电解质层的一面形成正极活性物质层。在固体电解质层的反面设置Li箔(厚度为47μm)和In箔(厚度为50μm)作为负极活性物质,以80MPa进行压制,最后用螺栓固定单电池,由此制作维持8N的加压状态的全固体电池评价用单电池。正极活性物质层和固体电解质层的厚度如表1所示。

[0234] (活性物质层的密度和体积比率)

[0235] 活性物质层的密度由活性物质层的组合物的总重量和活性物质层的体积算出。活性物质层中的各组合物的体积比率由各组合物的真密度与填充量以及活性物质层的体积算出,并算出剩余的体积作为空隙。

[0236] (固体电解质层的密度和空隙率)

[0237] 固体电解质的密度和空隙率由填充的固体电解质的质量和固体电解质的体积算出。

[0238] (初次充放电测定)

[0239] 使用如上所述制作的单电池,于70℃实施初次充放电测定试验。充放电条件设为以0.05C恒流充电至3.7V后,恒压充电4小时,并以0.05C恒流放电至2.0V。将充电容量、放电容量、充放电效率示出于表中。

[0240] (倍率特性评价)

[0241] 使用如上所述充放电1个循环的单电池,进行放电倍率特性的测定。充放电试验总

是在70℃下实施。放电倍率特性的测定条件如下。作为充电条件,以0.05C恒流充电至3.7V后,切换为放电。作为放电条件,将下限电压设定为2.0V,以各放电倍率进行恒流放电。放电倍率以0.1C→0.2C→0.5C→1C的方式逐步提高。将各放电倍率下的相对于活性物质重量的放电容量(mAh/g)示出于表中。放电容量越大,越是高输出的全固体锂二次电池。

[0242] (交流阻抗测定)

[0243] 使用恒电位器/恒流器(Princeton Applied Research公司制VersaSTAT4),进行各单电池的交流阻抗测定。测定总是在70℃下实施。测定与放电倍率特性同样,使用利用充放电装置实施预循环而制成充电状态的单电池。将各单电池的反应电阻(Ω)示出于表中。反应电阻越低,越是兼顾电子传导性和离子传导性的高输出的全固体锂二次电池。

[0244] <实施例2>

[0245] 除了使用1.6质量份的CNF(i)、0.4质量份的AB代替实施例1的2质量份的CNF(i)以外,与实施例1同样进行。

[0246] <实施例3>

[0247] 除了使用1质量份的CNF(i)、1质量份的AB代替实施例1的2质量份的CNF(i)以外,与实施例1同样进行。

[0248] <比较例1>

[0249] 除了使用2质量份的AB代替实施例1的2质量份的CNF(i)以外,与实施例1同样进行。

[0250] <实施例4>

[0251] 除了变更实施例1的正极活性物质层的膜厚方向的电导率(将压制压力由100MPa变更为500MPa)、全固体电池评价用单电池的制作方法(将加入正极合剂后的压制压力由100MPa变更为500MPa)以外,与实施例1同样进行。

[0252] <实施例5>

[0253] 除了使用1.6质量份的CNF(i)、0.4质量份的AB代替实施例4的2质量份的CNF(i)以外,与实施例4同样进行。

[0254] <实施例6>

[0255] 除了使用1质量份的CNF(i)、1质量份的AB代替实施例4的2质量份的CNF(i)以外,与实施例4同样进行。

[0256] <比较例2>

[0257] 除了使用2质量份的AB代替实施例4的2质量份的CNF(i)以外,与实施例4同样进行。

[0258] <实施例7>

[0259] 除了如下所述地变更实施例1的正极合剂的制作方法以外,与实施例1同样进行。

[0260] 在氩气氛中,将35质量份的LPS、60质量份的正极活性物质和5质量份的CNF(i)用玛瑙研钵混合。作为正极活性物质,使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (D_{50} :10.26 μm)。

[0261] <实施例8>

[0262] 除了使用4质量份的CNF(i)、1质量份的AB代替实施例7的5质量份的CNF(i)以外,与实施例7同样进行。

[0263] <实施例9>

[0264] 除了用 LiNbO_3 覆盖正极活性物质的表面(有时称为“表面涂布NCM”)以外,进行与实施例1同样的操作。

[0265] (纤维状碳(CNF(ii)))的制备方法)

[0266] 除了将石墨化温度设为 1700°C 以外,与上述纤维状碳(CNF(i))的制备方法同样进行,得到碳纤维。

[0267] 得到的碳纤维用SEM照片无法确认到分支(分支度低于 0.01 个/ μm)。微晶面间距 d_{002} 为 0.3432nm ,微晶大小 L_{c002} 为 8.7nm ,平均纤维直径为 326nm ,平均有效纤维长度为 $81\mu\text{m}$,纤维直径的CV值为 56% ,有效纤维长度的CV值为 80% ,平均纤维长度为 $117\mu\text{m}$,平均纵横比为 248 ,平均有效纤维长度/平均纤维长度的比为 0.696 , $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 下的粉体体积电阻率为 $0.0602\Omega\cdot\text{cm}$, $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 下的粉体体积电阻率为 $0.0205\Omega\cdot\text{cm}$,压缩恢复度为 73% ,比表面积为 $9\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0268] 得到的碳纤维是 d_{002} 大但纵横比大且有效纤维长度长、导电性高的优异的纤维状碳。以下,有将该纤维状碳简写为“CNF(ii)”的情况。

[0269] <实施例10>

[0270] 除了使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (平均粒径: $7.14\mu\text{m}$, D_{50} : $6.55\mu\text{m}$,以下简写为“NCM(ii)”)作为正极活性物质,并使用CNF(ii)代替CNF(i)以外,与实施例4同样进行。

[0271] 由实施例3和实施例6的结果可知,尽管构成活性物质层的各构件的质量比相同,但实施例3的反应电阻小,且倍率特性良好。即,提示空隙率更优选为 9% 以上,推测是空隙缓冲了充放电反应所伴有的活性物质的膨胀收缩所伴有的体积变化。

[0272] 由实施例1~3和比较例1的结果可知,通过含有纤维状碳作为导电助剂,反应电阻小,且倍率特性良好。提示即使发生充放电反应所伴有的活性物质的膨胀收缩所伴有的体积变化,也可维持导电通路,推测是由纤维状碳形成长距离的导电通路的效果。

[0273] 根据实施例4、5、6和比较例2的结果,在以至少 500MPa 的压制压力成型的活性物质层的情况下,随着纤维状碳的含量增大,空隙率变大。推测在压制压力升高时纤维状碳有助于空隙的维持、形成。

[0274] [表1]

[0275]

(表 1)

电池的组成材料													
活性物质			固体电解质		导电助剂								
种类	Ra: 平均粒径 (μm)	种类	种类	纤维状碳			球状碳			导电助剂的比率		$\Sigma\sigma$: 导电助剂的 合计比表面积 (m^2/g)	
				R_{c1} : 平均纤维 直径 (μm)	σ_1 : 比表面积 (m^2/g)	种类	R_{c2} : 平均粒径 (μm)	σ_2 : 比表面积 (m^2/g)	纤维状碳	球状碳			
实施例 1		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	-	-	100	0	10
实施例 2		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	80	20	21
实施例 3		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	50	50	38
实施例 4		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	-	-	100	0	10
实施例 5		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	80	20	21
实施例 6		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	50	50	38
实施例 7		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	-	-	100	0	10
实施例 8		NCM(i)	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	AB	0.036	80	20	21
实施例 9		表面涂布 NCM	10.18	LPS		CNF(i)	0.27	10	-	-	100	0	10
比较例 1		NCM(i)	10.18	LPS	-	-	-	-	AB	0.036	0	100	65
比较例 2		NCM(i)	10.18	LPS	-	-	-	-	AB	0.036	0	100	65
实施例 10		NCM(ii)	7.14	LPS		CNF(ii)	0.33	9			100	0	9

[0276] [表2]

[0277]

(表 1 续 1)

	电极合剂层													固体电解质层		
	电极合剂层组成(质量%)					Y(Xo/Ro) / (Xa/Ra)	真密度 (g/cc)	体积比率(含空隙)(体积%)				压力 (Mpa)	电导率 (S/cm)	厚度 (μm)	密度 (g/cc)	空隙率 (体积%)
								Xa: 活性 物质	固体 电解质	Xc1: 纤维状碳	Xc2: 球状碳					
实施例1	62	36	2	0	1.22	3.11	26	36	1.9	0.0	36	2.0×10 ⁻²	95	1.98	1.43	28
实施例2	62	36	1.6	0.4	2.80	3.11	30	41	1.7	0.4	27	1.5×10 ⁻²	86	2.26	1.49	29
实施例3	62	36	1	1	5.17	3.11	24	32	0.9	0.9	42	未测定	110	1.79	1.54	23
实施例4	62	36	2	0	1.22	3.11	34	46	2.5	0.0	18	1.0×10 ⁻¹	76	2.55	1.89	5
实施例5	62	36	1.6	0.4	2.80	3.11	36	49	2.1	0.5	12	9.0×10 ⁻²	73	2.73	1.92	4
实施例6	62	36	1	1	5.17	3.11	38	51	1.4	1.4	8	7.0×10 ⁻⁴	66	2.85	1.92	4
实施例7	60	35	5	0	3.14	3.07	27	37	5.0	0.0	32	8.0×10 ⁻¹	92	2.1	1.54	23
实施例8	60	35	4	1	7.23	3.07	27	37	4.1	1.0	31	5.5×10 ⁻¹	92	2.13	1.46	27
实施例9	62	36	2	0	1.22	3.11	26	36	1.9	0.0	36	未测定	102	1.98	1.42	29
比较例1	62	36	0	2	9.12	3.11	26	35	0.0	1.9	38	未测定	100	1.94	1.5	29
比较例2	62	36	0	2	9.12	3.11	40	54	0.0	2.9	4	9.0×10 ⁻³	66	3	1.89	10
实施例10	62	36	2	0	0.71	3.11	35	47	2.5	0.0	16	未测定	73	2.62	1.92	9

[0278] [表3]

[0279]

(表 1 续 2)

	电池评价										
	初次充电			倍率特性评价							阻抗
	充电	放电	效率 (%)	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	3C	反应电阻	
实施例1	141	93	66	50	40	22	3.7	0		695	
实施例2	149	88	59	34.2	20.2	4.7	0			1201	
实施例3	141	85	60	28	19	3.5	0			1179	
实施例4	153	79	52	16	10.4	3.3	0.3	0		1243	
实施例5	160	95	59	20.5	14.6	6.1	1.1	0		661	
实施例6	157	72	46	1.9	0.5	0	0			2168	
实施例7	150	85	57	23.1	11.8	1.9	0			1329	
实施例8	185	101	55	19.3	5.8	0.2	0			1968	
实施例9	145	118	81	103	94	78	61	39	16	83	
比较例1	172	86	50	4.5	1.1	0	0			3127	
比较例2	167	64	38	0.2	0	0	0			5121	
实施例10	165	122	74	111	89	61	29	0		286	