



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I594484 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：104110548

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/133 (2010.01)**H01M4/587 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M10/0562(2010.01)*

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-074107

(71)申請人：吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：青木健太 AOKI, KENTA (JP)；小林正太 KOBAYASHI, SHOTA (JP)；矢口達也 YAGUCHI, TATSUYA (JP)；井本浩 IMOTO, HIROSHI (JP)；多田靖浩 TADA, YASUHIRO (JP)；園部直弘 SONOBE, NAOHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2013-239267A

WO 01/022519A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

全固體電池用負極電極之製造方法及全固體電池用負極電極

METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID STATE BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID STATE BATTERY

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種於使用亂層結構碳及固體電解質之全固體電池用負極電極之製造時抑制負極電極之變形之製造方法。

上述課題可藉由本發明之全固體電池用負極電極之製造方法而解決，其包括如下步驟：(1)於藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30\text{g/cm}^3\sim 2.10\text{g/cm}^3$ 之碳質材料被覆固體電解質之步驟；及(2)對上述經固體電解質被覆之碳質材料進行加壓成形之步驟。

The object of the present invention is to provide a method for manufacturing a negative electrode for the all-solid-state battery using non-graphitizable carbon and a solid-electrolyte, which inhibits the deformity of the negative electrode.

The object can be solved by a method for manufacturing a negative electrode for the all-solid-state battery, comprising the following steps: (1) coating a solid-electrolyte to a carbonaceous material having a true density determined by the butanol method of 1.30 g/cm^3 to 2.10 g/cm^3 , and (2) press-molding the carbonaceous material coated with a solid-electrolyte, of the present invention.

發明摘要

※ 申請案號：104110548

※ 申請日：104/03/31

※IPC 分類：H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

【發明名稱】

全固體電池用負極電極之製造方法及全固體電池用負極電極
METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE
FOR ALL-SOLID STATE BATTERY AND NEGATIVE
ELECTRODE FOR ALL-SOLID STATE BATTERY

【中文】

本發明之目的在於提供一種於使用亂層結構碳及固體電解質之全固體電池用負極電極之製造時抑制負極電極之變形之製造方法。

上述課題可藉由本發明之全固體電池用負極電極之製造方法而解決，其包括如下步驟：(1)於藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 之碳質材料被覆固體電解質之步驟；及(2)對上述經固體電解質被覆之碳質材料進行加壓成形之步驟。

【英文】

The object of the present invention is to provide a method for manufacturing a negative electrode for the all-solid-state battery using non-graphitizable carbon and a solid-electrolyte, which inhibits the deformity of the negative electrode.

The object can be solved by a method for manufacturing a negative electrode for the all-solid-state battery, comprising the following steps: (1) coating a solid-electrolyte to a carbonaceous material having a true density determined by the butanol method of 1.30 g/cm^3 to 2.10 g/cm^3 , and (2) press-molding the carbonaceous material coated with a solid-electrolyte, of the present invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

全固體電池用負極電極之製造方法及全固體電池用負極電極
METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE
FOR ALL-SOLID STATE BATTERY AND NEGATIVE
ELECTRODE FOR ALL-SOLID STATE BATTERY

【技術領域】

本發明係關於一種全固體電池用負極電極之製造方法及全固體電池用負極電極。根據本發明，可製造負極材料與固體電解質之空隙獲得控制之負極電極。

【先前技術】

近年來，由於對環境問題關注度之提高，而研究將能量密度較高、輸出特性優異之大型鋰離子二次電池搭載於電動汽車。對於行動電話或筆記型電腦等小型行動裝置用途而言，重要的是每單位體積之電容，因此一直以來主要使用密度較大之石墨質材料作為負極活性物質。然而，車載用鋰離子二次電池由於大型且價格昂貴，故而難以於中途進行更換。因此，必須具有與汽車同等之耐久性，因而要求實現10年以上之壽命性能(高耐久性)。石墨質材料或石墨結構發達之碳質材料容易因鋰之反覆之摻雜、脫摻雜導致結晶產生膨脹收縮而引起破壞，充放電之反覆性能較差，因此不適合用作要求較高循環耐久性之車載用鋰離子二次電池用負極材料。相對於此，不呈石墨結構而呈碳六角平面不具有三維規則性之結構的亂層結構碳就因鋰之摻雜、脫摻雜反應所導致之粒子之膨脹收縮與石墨相比較小而具有較高循環耐久性的觀點而言適合用於汽車用途(專利文獻1)。又，亂層結構碳與石

墨質材料相比，充放電曲線較平緩，即便進行較使用石墨質材料作為負極活性物質之情形更快速之充電，與充電限制之電位差亦較大，因此具有可快速充電之特徵。進而，與石墨質材料相比，結晶性較低，可有助於充放電之部位較多，因此亦具有快速充放電(輸入/輸出)特性亦優異之特徵。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平8-64207號公報

[專利文獻2]日本專利特開2009-283344號公報

[專利文獻3]日本專利特開2012-146506號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

目前市售之使用難石墨化性碳之鋰電池一般使用包含可燃性有機溶劑之非水系電解液。因此，存在因短路時溫度上升導致異常發熱、因發熱引起著火之隱患，安全性不可謂較高。相對於此，將電解液替換成固體電解質層而使電池實現全固體化之全固體電池由於不使用可燃性有機電解液，故而降低了著火之可能性，於安全性方面優異。

例如專利文獻2揭示有利用機械化學處理將碳材料與固體電解質進行混合之鋰電池用負極合材之製造方法。又，專利文獻3揭示於全固體電池中使用石墨及非晶碳作為負極活性物質。

本發明者等人嘗試使用亂層結構碳及固體電解質而製作負極電極。然而得知於將亂層結構碳與固體電解質簡單進行混合而製作全固體電池用負極電極之情形時，因亂層結構碳於加壓成形後發生反彈而導致負極電極變形。

本發明之目的在於提供一種於使用亂層結構碳及固體電解質之

全固體電池用負極電極之製造時抑制負極電極之變形之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者對使用亂層結構碳及固體電解質之負極電極製造進行努力研究，結果驚奇地發現：對亂層結構碳被覆固體電解質，使用被覆有固體電解質之亂層結構碳而藉由加壓成形法所製造之負極電極之負極電極變形率減小。

本發明係基於上述見解者。

因此，本發明係關於

[1]一種全固體電池用負極電極之製造方法，其包括如下步驟：

(1)於藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 之碳質材料被覆固體電解質之步驟；及(2)對上述經固體電解質被覆之碳質材料進行加壓成形之步驟；

[2]如[1]記載之全固體電池用負極電極之製造方法，其中碳質材料與固體電解質之體積比為 $20 : 80 \sim 99 : 1$ ；

[3]如[1]或[2]記載之全固體電池用負極電極之製造方法，其中上述碳質材料藉由粉末X射線繞射法所求出之002面之平均面間隔為 $0.340 \sim 0.400 \text{ nm}$ ， $L_{c(002)}$ 為 $0.5 \sim 10 \text{ nm}$ ，且平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ；

[4]如[1]至[3]中任一項記載之全固體電池用負極電極之製造方法，其中上述碳質材料係藉由示差熱分析所得出之燃燒波峰 $T(^{\circ}\text{C})$ 與丁醇真密度 $\rho_{\text{Bt}}(\text{g/cm}^3)$ 滿足下述式(1) $300 \leq T - 100 \times \rho_{\text{Bt}} \leq 650$ (1) 之碳質材料；

[5]一種全固體電池用負極電極，其係藉由如[1]至[4]中任一項記載之製造方法而獲得；或

[6]一種全固體電池，其包含如[5]記載之全固體電池用負極電極。

[發明之效果]

根據本發明之全固體電池用負極電極之製造方法，針對使用亂層結構碳及固體電解質之負極電極，抑制亂層結構碳於加壓成形後發生反彈，可獲得負極電極變形率較小之負極電極。變形率較小之負極電極中，不僅亂層結構碳與固體電解質之間之剝離獲得抑制且空隙之形成亦獲得抑制。因此，抑制因亂層結構碳與固體電解質間之空隙所導致產生之輸入/輸出特性之下降。結果使用藉由本發明之全固體電池用負極電極之製造方法所獲得之全固體電池用負極電極的全固體電池表現出優異之輸入/輸出特性。

【圖式簡單說明】

圖1(i)、(ii)、(iii)係示意性地記載表現出本發明之效果之電極變形率的圖。

【實施方式】

[1]全固體電池用負極電極之製造方法

本發明之全固體電池用負極電極之製造方法包括如下步驟：步驟(1)，其係於藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 之碳質材料被覆固體電解質；及步驟(2)，其係對上述經固體電解質被覆之碳質材料進行加壓成形。

《碳質材料》

(碳質材料之原料)

本發明之製造方法所使用之碳質材料為亂層結構碳，只要藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 則並無限定，一較佳態樣係藉由丁醇法所求出之真密度為 1.30 g/cm^3 以上且 1.70 g/cm^3 以下之難石墨化性碳，另一較佳態樣係藉由丁醇法所求出之真密度大於 1.70 g/cm^3 且為 2.10 g/cm^3 以下之易石墨化性碳。

關於難石墨化性碳或易石墨化性碳之碳源，只要可製造難石墨化性碳或易石墨化性碳則並無限定，例如可列舉：石油系瀝青、煤系

瀝青、熱塑性樹脂(例如酮類樹脂、聚乙烯醇、聚對苯二甲酸乙二酯、聚縮醛、聚丙烯腈、苯乙烯/二乙烯苯共聚物、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、芳族聚醯胺樹脂或聚醯醯酮)、熱硬化性樹脂(例如環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、尿素樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、矽樹脂、聚縮醛樹脂、尼龍樹脂、呋喃樹脂或醛類樹脂(例如酚系樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基樹脂及醯胺樹脂))。再者，石油系瀝青、煤系瀝青或熱塑性樹脂藉由氧化處理等而不熔化，藉此可用作難石墨化性碳之碳源。

(002面之平均面間隔)

關於碳質材料之(002)面之平均面間隔，結晶完全性越高則所顯示之值越小，理想石墨結構之(002)面之平均面間隔顯示0.3354 nm之值，存在結構越亂則該值越增加之傾向。因此，平均面間隔作為表示碳結構之指標有效。

本發明之製造方法所使用之碳質材料之藉由X射線繞射法所測得之(002)面之平均面間隔並無限定，較佳為0.340~0.400 nm，更佳為0.350 nm以上且0.400 nm以下，尤佳為0.355 nm以上且0.400 nm以下。未達0.340 nm之碳質材料存在循環特性變差之情況。

(c軸方向之微晶厚度 $L_{c(002)}$)

本發明之製造方法所使用之碳質材料之c軸方向之微晶厚度 $L_{c(002)}$ 並無限定，較佳為0.5~10.0 nm。 $L_{c(002)}$ 之上限較佳為8.0 nm以下，更佳為5.0 nm以下。若 $L_{c(002)}$ 超過10.0 nm，則伴隨鋰之摻雜/脫摻雜所產生之體積膨脹收縮變大。因此存在破壞碳結構、阻斷鋰之摻雜/脫摻雜之進行、反覆特性較差之情況。

(比表面積)

比表面積可根據由基於氦吸附之BET式所導出之近似式求出。本

發明之全固體電池用負極所使用之碳質材料之比表面積並無限定，較佳為 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。BET比表面積之上限較佳為 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。BET比表面積之下限較佳為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。若比表面積超過 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，則與固體電解質之分解反應加劇而導致不可逆電容增大，因此存在電池性能下降之可能性。又，若BET比表面積未達 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則於用作全固體電池之負極之情形時存在與固體電解質之反應面積減小而導致輸入/輸出特性下降之可能性。

(藉由丁醇法所求出之真密度)

具有理想結構之石墨質材料之真密度為 $2.27 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，存在隨著結晶結構變亂而真密度變小之傾向。因此，真密度可用作表示碳結構之指標。

本發明之全固體電池用負極所使用之碳質材料之真密度為 $1.30 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 2.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。真密度之上限較佳為 $2.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下，更佳為 $2.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下。真密度之下限較佳為 $1.31 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $1.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上，進而較佳為 $1.33 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上。進而，真密度之下限亦可為 $1.40 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上。真密度超過 $2.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之碳質材料由於可容納鋰之尺寸之微孔較少而摻雜及脫摻雜容量變小，故而欠佳。又，真密度之增大由於伴有碳六角平面之選擇配向性，故而於鋰之摻雜/脫摻雜時多伴有碳質材料之膨脹收縮，因而欠佳。另一方面，未達 $1.30 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之碳材料由於存在閉孔變多之情況、存在摻雜及脫摻雜容量變小之情況，故而欠佳。進而，電極密度之下降會導致體積能量密度之下降，因而欠佳。

再者，本說明書中，所謂「難石墨化性碳」係一般而言即便於 3000°C 左右之超高溫下進行熱處理亦不會變為石墨結構之非石墨質碳之統稱，此處將真密度為 $1.30 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下之碳質材料

稱為難石墨化性碳。

又，本說明書中，所謂「易石墨化性碳」係一般而言藉由於2000°C以上之高溫下進行熱處理而變為石墨結構之非石墨質碳之統稱，此處將真密度大於1.70 g/cm³且為2.10 g/cm³以下之碳質材料稱為易石墨化性碳。

(平均粒徑D_{v50})

本發明之製造方法所使用之碳質材料之平均粒徑(D_{v50})為1~50 μm。平均粒徑之下限較佳為1 μm以上，更佳為1.5 μm以上，尤佳為2.0 μm以上。於平均粒徑未達1 μm之情形時，微粉增多而比表面積增大，與固體電解質之反應性變高，即便於充電時作為不放電容量之不可逆電容亦增大，正極電容成為無用之比率增大，因而欠佳。平均粒徑之上限較佳為40 μm以下，更佳為35 μm以下。若平均粒徑超過50 μm，則粒子內之鋰之擴散自由行程增加，因此難以進行快速之充放電。

(燃燒波峰T(°C)與丁醇真密度ρ_{Bt}(g/cm³)之關係)

本發明之全固體電池用負極所使用之碳質材料並無限定，較佳為藉由示差熱分析所得出之燃燒波峰T(°C)與丁醇真密度ρ_{Bt}(g/cm³)滿足下述式(1)之碳質材料。

$$300 \leq T - 100 \times \rho_{Bt} \leq 650 \quad (1)$$

燃燒波峰係一般而言根據碳質材料之碳六角平面之大小與其等之三維秩序性而顯示變化者，一般而言存在碳六角平面越大或三維秩序性越高則越會於高溫側出現波峰之傾向。此種碳質材料由於三維秩序性較高，故而藉由丁醇法所測得之真密度ρ_{Bt}亦較高。例如碳六角平面較大、具有0.3354 nm之面間隔之石墨材料顯示近800°C之燃燒波峰溫度。此種碳質材料容易因鋰之反覆之摻雜/脫摻雜導致結晶產生膨脹收縮而引起破壞，充放電之反覆性能較差。

另一方面，一般而言存在碳六角平面越小或三維秩序性越低則越會於低溫側出現波峰之傾向。關於此種碳質材料，因鋰之反覆之摻雜/脫摻雜所導致之結晶之膨脹收縮與石墨相比較小，表現出較高之循環耐久性。然而，於燃燒波峰出現於過於低溫側之情形時，微孔量或微孔徑過大，比表面積較高，因此導致不可逆電容增大，從而欠佳。又，碳質材料中之微孔量較多，因此藉由丁醇法所測得之真密度 ρ_{Bt} 變得過低，就體積能量密度之觀點而言欠佳。

對該等燃燒波峰 T 及藉由丁醇法所測得之真密度 ρ_{Bt} 和結晶之膨脹收縮較小之碳質材料的關係進行努力研究，結果得知碳質材料於具有滿足 $300 \leq T - 100 \times \rho_{Bt} \leq 650$ 之關係之燃燒波峰 T 與藉由丁醇法所測得之真密度 ρ_{Bt} 的情形時，結晶之膨脹收縮與石墨相比較小，可期待較高之循環耐久性。本發明之碳質材料具有較佳為滿足 $305 \leq T - 100 \times \rho_{Bt} \leq 650$ 、更佳為滿足 $310 \leq T - 100 \times \rho_{Bt} \leq 650$ 之燃燒波峰 T 與藉由丁醇法所測得之真密度 ρ_{Bt} 。又，本發明之碳質材料之 $T - 100 \times \rho_{Bt}$ 之下限亦可為430。

《固體電解質》

本發明之全固體電池用負極電極之製造方法所使用之固體電解質材料可無限定地使用鋰離子二次電池領域所使用者，可使用包含有機化合物、無機化合物或該等之混合物之固體電解質材料。固體電解質材料具有離子傳導性及絕緣性，具體而言，可列舉：聚合物電解質(例如本徵聚合物電解質)、硫化物固體電解質材料或氧化物固體電解質材料，較佳為硫化物固體電解質材料。

作為本徵聚合物電解質，可列舉：具有環氧乙烷鍵之聚合物或其交聯體或其共聚物、聚丙烯腈、聚碳酸酯系聚合物等，例如可列舉：聚環氧乙烷、聚碳酸乙二酯、聚碳酸丙二酯等。

作為硫化物固體電解質材料，可列舉 Li_2S 與 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、

P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 或該等之混合物的組合。即，作為硫化物固體電解質材料，可列舉： $Li_2S-Al_2S_3$ 材料、 Li_2S-SiS_2 材料、 Li_2S-GeS_2 材料、 $Li_2S-P_2S_3$ 材料、 $Li_2S-P_2S_5$ 材料、 $Li_2S-As_2S_3$ 材料、 $Li_2S-Sb_2S_3$ 材料、 Li_2S -材料，尤佳為 $Li_2S-P_2S_5$ 材料。進而亦可於該等固體電解質材料中添加 Li_3PO_4 、鹵素或鹵素化合物而作為固體電解質材料使用。

作為氧化物固體電解質材料，可列舉具有鈣鈦礦型、NASICON型或石榴石型結構之氧化物固體電解質材料，例如可列舉： $La_{0.51}LiTiO_{2.94}$ 、 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 等。

關於固體電解質材料之形狀，只要能作為電解質發揮功能則並無限定。固體電解質材料之平均粒徑亦並無特別限定，但較佳為 $0.1\ \mu m\sim 50\ \mu m$ 。

關於固體電解質材料之鋰離子導電率，只要能獲得本發明之效果則並無限定，較佳為 $1\times 10^{-6}\ S/cm$ 以上，更佳為 $1\times 10^{-5}\ S/cm$ 以上。

上述 $Li_2S-P_2S_5$ 材料可由 Li_2S 及 P_2S_5 進行製造，或者亦可使用 Li_2S 、磷單質及硫單質進行製造。 Li_2S 可使用工業性生產、銷售者，亦可藉由以下方法製造。具體而言可列舉：於非質子性有機溶劑中使氫氧化鋰與硫化氫於 $0\sim 150^\circ C$ 下反應而生成氫硫化鋰，繼而使該反應液於 $150\sim 200^\circ C$ 下進行脫硫化氫之方法(參照日本專利特開平7-330312號公報)；於非質子性有機溶劑中使氫氧化鋰與硫化氫於 $150\sim 200^\circ C$ 下反應而直接生成 Li_2S 之方法(參照日本專利特開平7-330312號公報)；及使氫氧化鋰與氣態硫源於 $130\sim 445^\circ C$ 之溫度下反應之方法(日本專利特開平9-283156號公報)。上述 P_2S_5 亦可使用工業性製造、銷售者。又，亦可使用磷單質及硫單質代替 P_2S_5 。磷單質及硫單質亦可使用工業性生產、銷售者。

可使用上述 P_2S_5 與 Li_2S 並藉由熔融急冷法或機械研磨法而製造

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料。藉由該等方法所獲得之電解質材料為硫化玻璃，且經非晶質化者。可將 P_2S_5 與 Li_2S 以例如50：50～80：20、較佳為60：40～75：25之莫耳比進行混合而製造固體電解質。於熔融急冷法之情形時，將已利用乳鉢粉碎成顆粒狀之混合物裝入塗覆有碳層之石英管中並進行真空密封。繼而於 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下反應0.1小時～12小時。將所獲得之反應物投入冰中進行急冷，藉此可獲得非晶質之固體電解質。於機械研磨法之情形時，可於常溫下進行反應。例如使用行星式球磨機，以數十～數百rpm之旋轉速度進行0.5小時～100小時之處理，藉此可獲得非晶質之固體電解質。

[1]被覆步驟

本發明之製造方法包含於上述碳質材料被覆固體電解質之步驟。關於碳質材料與固體電解質之體積比，只要可獲得本發明之效果則並無限定，為20：80～99：1，更佳為30：70～97：3。

又，關於相對於碳質材料之固體電解質添加量，亦只要可獲得本發明之效果則並無限定，但相對於碳質材料之體積，較佳為400體積%～1體積%，更佳為300體積%～3體積%，進而較佳為250體積%～5體積%，進而更佳為200體積%～10體積%。

被覆步驟中之被覆方法並無限定，例如可列舉：使固體電解質溶解或分散於溶劑並與碳質材料混合後藉由加熱及/或乾燥進行被覆之方法、使用溶膠凝膠法進行被覆之方法、使用球磨機或珠磨機進行被覆之方法、使用加壓捏合機或捏合機等混練機進行被覆之方法、使用振磨機進行被覆之方法、或者使用噴射磨機進行被覆之方法等，較佳為使固體電解質溶解或分散於溶劑並與碳質材料混合後藉由加熱及/或乾燥進行被覆之方法、使用球磨機或珠磨機進行被覆之方法或溶膠凝膠法。

關於使固體電解質溶解或分散於溶劑並與碳質材料混合後藉由

加熱及/或乾燥進行被覆之方法，其係使碳質材料與固體電解質混合及分散於溶劑中，繼而去除溶劑，藉此使固體電解質被覆於碳質材料表面。所使用之溶劑只要可使固體電解質溶解或分散則並無特別限定，可列舉：水、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、丙酮、庚烷、N-甲基甲醯胺(NMF)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)或N-甲基吡咯啉酮(NMP)，就固體電解質之溶解性之方面而言，較佳為水、甲醇、乙醇、庚烷、N-甲基甲醯胺(NMF)或N-甲基吡咯啉酮(NMP)。

關於使用球磨機或珠磨機進行被覆之方法，其係藉由利用球磨機或珠磨機將碳質材料與固體電解質進行混合、或混合且分散、或混合且分散且粉碎而使固體電解質被覆於碳質材料表面，較佳為可混合且可分散、或可混合且可分散且可粉碎。關於球磨機或珠磨機之設定條件，只要可獲得本發明之效果則並無特別限定。例如可使球磨機或珠磨機以例如200~1000 rpm、較佳為300~800 rpm之轉數作業。又，亦可使球磨機或珠磨機以例如30~600分鐘、較佳為60~480分鐘之設定時間作業。

關於使用溶膠凝膠法進行被覆之方法，其係於利用溶膠凝膠法合成固體電解質時同時混合碳質材料，於碳質材料之表面合成固體電解質而實現對碳質材料之被覆。關於溶膠凝膠法之設定條件，只要可獲得本發明之效果則並無特別限定。

[2]加壓成形步驟

本發明之製造方法包含對上述被覆有固體電解質之碳質材料進行加壓成形之步驟。加壓成形之操作可採用先前公知之方法，並無特別限定。加壓成形之壓力並無特別限定，例如可以0.5~600 MPa進行加壓成形，較佳為1.0~600 MPa，更佳為2.0~600 MPa。

只要可獲得本發明之效果，利用本發明之製造方法所獲得之全固體電池用負極電極可進而包含上述碳質材料以外之負極材料、導電

助劑及/或黏合劑。負極材料、導電助劑及/或黏合劑可於本發明之製造方法中添加。

《本發明之機制》

關於本發明之製造方法，藉由利用上述步驟(1)之被覆步驟於碳質材料被覆固體電解質而抑制碳質材料於加壓成形後發生反彈，可獲得負極電極變形率較小之負極電極。藉由本發明之製造方法可獲得負極電極變形率較小之負極電極之原因並未完全得以闡明，但可認為原因如下。然而，本發明並不限定於以下之記載。

如圖1所示，本發明所使用之碳質材料之粒子強度較高，因此於使用碳質材料與固體電解質製作負極電極之情形時，碳質材料之粒子間具有接點(搭成橋)，於加壓成形時沿垂直方向產生反作用力(圖1(ii))。於該藉由加壓所施加之壓力被釋放之情形時，形成接點之粒子群存在釋放反作用力而形成穩定結構之傾向。因此，沿與荷重方向相反之方向發生變形，電極厚度變厚(圖1(iii))。並且亦可想見於碳質材料與固體電解質之間產生剝離，形成空隙，因此輸入/輸出特性變差。

認為若如上所述般僅將彈性模數不同之碳質材料與固體電解質簡單加以混合，則碳質材料於電極內搭成橋，固體電解質被包裹於碳質材料粒子之間隙內之情況欠佳。另一方面，認為於本發明之製造方法之情形時，由於碳質材料粒子表面被覆有固體電解質，故而碳質材料不易搭成橋，固體電解質易被包裹於粒子間隙內。藉此，抑制碳質材料於加壓成形後釋放反作用力。又，認為彈性模數低於碳質材料之固體電解質會緩和反作用力，因此改善電極變形率。

[2]全固體電池用負極電極

本發明之全固體電池用負極電極係藉由上述製造方法所獲得者。即，本發明之全固體電池用負極電極包含藉由丁醇法所求出之真

密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 之碳質材料及固體電解質。具體而言包含上述「[1]全固體電池用負極電極之製造方法」中記載之碳質材料及固體電解質作為碳質材料及固體電解質。

本發明之全固體電池用負極電極中，碳質材料與固體電解質之間發生剝離之情況較少。因此，碳質材料間無空隙，輸入/輸出特性提高。

[3]全固體電池

本發明之全固體電池係包含上述全固體電池用負極電極者。更具體而言，包含負極活性物質層、正極活性物質層及固體電解質層，作為負極活性物質層，可使用本發明之全固體電池用負極電極。

《負極活性物質層》

負極活性物質層係包含上述全固體電池用負極電極者。即，包含上述碳質材料及固體電解質材料，進而可包含導電助劑、黏合劑或其等兩者。負極活性物質層中，相對於負極活性物質層總體積之碳質材料之體積較佳為20體積%~80體積%，更佳為30體積%~70體積%。例如於碳質材料上以99:1之體積比被覆有固體電解質之情形時，較佳為以相對於負極活性物質層總體積之碳質材料之體積成為20體積%~80體積%之方式添加固體電解質等而形成負極活性物質層。

只要可獲得本發明之效果，負極活性物質層可包含上述碳質材料以外之負極材料。

作為上述導電助劑，例如可列舉：乙炔黑、科琴黑、碳奈米纖維、碳奈米管或碳纖維。導電助劑之含量並無限定，例如為0.5~15重量%。又，作為黏合劑，例如可列舉PTFE(Polytetrafluoroethene，聚四氟乙烯)或PVDF(polyvinylidene difluoride，聚偏二氟乙烯)等含氟黏合劑。導電助劑之含量並無限定，例如為0.5~15重量%。又，負極活性物質層之厚度並無限定，例如為 $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 之範圍內。

負極活性物質層通常具有集電體。作為負極集電體，例如可使用SUS、銅、鎳或碳，其中較佳為Cu或SUS。

《正極活性物質層》

正極活性物質層包含正極活性物質與固體電解質材料，進而可包含導電助劑、黏合劑或其等兩者。關於正極活性物質層中之正極活性物質與固體電解質之混合比，只要可獲得本發明之效果則並無限定，可適當決定。

正極活性物質可無限定地使用全固體電池中所使用之正極活性物質。例如可列舉：層狀氧化物系(LiMO₂所表示者，M為金屬，例如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂或LiNi_xCo_yMn_zO₂(此處，x、y、z表示組成比))、橄欖石系(LiMPO₄所表示者，M為金屬，例如LiFePO₄等)、尖晶石系(LiM₂O₄所表示者，M為金屬，例如LiMn₂O₄等)之複合金屬硫族元素化合物，視需要可將該等硫族元素化合物混合使用。

正極活性物質層可進而包含導電助劑及/或黏合劑。作為導電助劑，例如維可列舉：乙炔黑、科琴黑或碳纖。導電助劑之含量並無限定，例如為0.5~15重量%。又，作為黏合劑，例如可列舉PTFE或PVDF等含氟黏合劑。導電助劑之含量並無限定，例如為0.5~15重量%。又，正極活性物質層之厚度並無限定，例如為0.1 μm~1000 μm之範圍內。

正極活性物質層之製備方法並無特別限定，可藉由將上述正極活性物質、固體電解質材料、以及進而視需要之導電助劑及/或黏合劑進行混合後進行加壓成形而製造。又，亦可藉由如下方式製造，即，將正極活性物質、固體電解質材料、以及視需要之導電助劑及/或黏合劑於特定溶劑中混合而使之成為漿料狀態，塗佈該漿料狀態者，加以乾燥，其後進行加壓成形。

正極活性物質層通常具有集電體。作為負極集電體，例如可使

用SUS、鋁、鎳、鐵、鈦及碳，其中較佳為鋁或SUS。

《固體電解質層》

固體電解質層係包含上述「[1]全固體電池用負極電極之製造方法」項中記載之固體電解質者。

固體電解質層中之固體電解質之含量並無特別限定，例如為10體積%~100體積%，較佳為50體積%~100體積%。

固體電解質層之厚度亦並無特別限定，例如為0.1 μm ~1000 μm ，較佳為0.1 μm ~300 μm 。

固體電解質層之製備方法並無特別限定，可藉由氣相法或加壓成形法製作。作為氣相法，並無限定，可列舉：真空蒸鍍法、脈衝雷射沈積法、雷射剝蝕法、離子鍍覆法或濺鍍法。又，作為加壓成形法，可藉由將固體電解質以及進而視需要之導電助劑及/或黏合劑進行混合後進行加壓成形而製造。又，亦可藉由如下方式製造，即，將固體電解質材料以及視需要之導電助劑及/或黏合劑於特定溶劑中混合而使之成為漿料狀態，塗佈該漿料狀態者，加以乾燥，其後進行加壓成形。

《製造方法》

全固體電池之製造方法並無特別限定，可使用公知之全固體電池之製造方法。例如對作為負極活性物質層之本發明之全固體電池用負極電極、混合有構成上述正極活性物質層之材料者、及混合有構成上述固體電解質層之材料者進行壓縮成形，藉此可獲得全固體電池。壓縮成形之順序並無特別限定，可列舉：負極活性物質層、固體電解質層、繼而正極活性物質層之順序，正極活性物質層、固體電解質層、繼而負極活性物質層之順序，固體電解質層、負極活性物質層、繼而正極活性物質層之順序，或固體電解質層、正極活性物質層、繼而負極活性物質層之順序。又，亦可如上所述藉由氣相法形成固體電

解質層後對各層進行壓縮成形。

[實施例]

以下藉由實施例具體地說明本發明，但本發明之範圍並不限定於該等實施例。

再者，以下記載本發明之非水電解質二次電池用碳質材料之物性值(「藉由X射線繞射法所求出之(002)面之平均面間隔 $d_{(002)}$ 及c軸方向之微晶厚度 $L_{c(002)}$ 」、「比表面積」、「藉由丁醇法所求出之真密度」、「藉由雷射繞射法所求出之平均粒徑」及「示差熱分析測定」)之測定法，包括實施例在內，本說明書中記載之物性值係基於藉由以下方法所求出之值者。

《碳質材料之(002)面之平均面間隔 $d_{(002)}$ 及微晶厚度 $L_{c(002)}$ 》

於試樣保持器內填充碳質材料粉末，使用PANalytical公司製造之X'Pert PRO，利用對稱反射法進行測定。於掃描範圍 $8 < 2\theta < 50^\circ$ 、施加電流/施加電壓45 kV/40 mA之條件下，將藉由Ni濾波器而實現單色化之CuK α 射線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)作為射線源，獲得X射線繞射圖譜。關於繞射圖譜之修正，不進行有關勞侖茲變更因子、吸收因子及原子散射因子等之修正，使用標準物質用高純度矽粉末之(111)面之繞射線對繞射角進行修正。將CuK α 射線之波長設為0.15418 nm，根據布拉格公式 $d_{(002)} = \lambda/2 \cdot \sin\theta$ 而計算 $d_{(002)}$ 。又，由自(002)繞射線之藉由峰頂法(波峰寬度相當於波峰強度一半處之 2θ)所求出之半值寬減去矽粉末之(111)繞射線之半值寬所得的值 β ，根據謝樂式 $L_{c(002)} = K\lambda/(\beta_{1/2} \cdot \cos\theta)$ 而計算c軸方向之微晶厚度 $L_{c(002)}$ 。此處，將形狀因子設為 $K = 0.9$ 而進行計算。

《比表面積》

依據JIS Z8830所規定之方法而測定比表面積。將概要記於以下。

使用由BET式導出之近似式 $v_m = 1/(v(1-x))$ ，藉由基於液氮溫度下氮吸附之一點法(相對壓力 $x = 0.2$)而求出 v_m ，根據下式計算試樣之比表面積。

$$\text{比表面積} = 4.35 \times v_m (\text{m}^2/\text{g})$$

(此處， v_m 為於試樣表面形成單分子層所需之吸附量(cm^3/g)， v 為實際測得之吸附量(cm^3/g)， x 為相對壓力)

具體而言，使用MICROMERITICS公司製造之「Flow Sorb II2300」，如下所述般測定液氮溫度下碳質物質上之氮吸附量。

於試樣管內填充碳材料，一面通入以20莫耳%濃度含有氮氣之氮氣一面將試樣管冷卻至 -196°C ，使氮吸附於碳材。繼而使試驗管恢復至室溫。對此時自試樣脫離出之氮量利用熱導偵檢器進行測定，作為吸附氣體量 v 。

《藉由丁醇法所求出之真密度》

依據JIS R7212所規定之方法，使用丁醇進行測定。將概要記於以下。

準確稱量內容積約40 mL之附側管之比重瓶之質量(m_1)。繼而，以於其底部平鋪成約10 mm厚度之方式添加試樣後，準確稱量其質量(m_2)。於其中輕輕添加1-丁醇，使成為距離底部之深度為20 mm左右。繼而，使比重瓶輕微振動，確認不再產生較大氣泡後，放入真空乾燥器中，緩慢排氣而成為 $2.0 \sim 2.7$ kPa。於該壓力下保持20分鐘以上，不再產生氣泡後取出比重瓶，進而裝滿1-丁醇後塞上塞子，浸漬於恆溫水槽(調節於 $30 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 者)中15分鐘以上，使1-丁醇之液面與標線重合。繼而，取出比重瓶，仔細擦乾外部，冷卻至室溫後，準確稱量質量(m_4)。繼而，於相同比重瓶中僅注入1-丁醇而將比重瓶裝滿，以與上述相同之方式浸入恆溫水槽，使液面與標線重合後，稱量質量(m_3)。又，將於使用前不久使之沸騰而已將所溶解氣體去除的蒸留水

注入比重瓶，以與上述相同之方式浸入恆溫水槽，使液面與標線重合後，稱量質量(m_5)。根據下式計算真密度(ρ_{Bt})。

[數1]

$$\rho_{Bt} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

(此處， d 為水於30°C下之比重(0.9946))

《平均粒徑》

對約0.1 g試樣滴加3滴分散劑(陽離子系界面活性劑「SN-Wet 366」(San Nopco公司製造))，使試樣與分散劑融合。繼而，添加純水30 mL，於超音波清洗機中進行約2分鐘之分散後，利用粒徑分佈測定器(島津製作所製造之「SALD-3000J」)求出粒徑0.05~3000 μm 之範圍之粒徑分佈。

根據所獲得之粒徑分佈，將累計體積成為50%時所對應之粒徑作為平均粒徑 $D_{v50}(\mu\text{m})$ 。

《示差熱分析測定》

使用島津製作所製造之DTG-60H，於乾燥空氣氣流下進行示差熱分析。分析條件如下：試樣2 mg、100 mL/min之空氣氣流下、升溫速度10°C/min。自示差熱曲線讀取放熱波峰溫度。

《製造例1》

將軟化點205°C、H/C原子比0.65、喹啉不溶成分0.4%之石油系瀝青70 kg與萘30 kg裝入至附攪拌翼及出口噴嘴之內容積300升之耐壓容器內，於190°C下進行1~2小時之加熱熔融混合。其後，將經過加熱熔融混合之石油系瀝青冷卻至100°C左右，藉由氮氣對耐壓容器內進行加壓而使內容物自出口噴嘴被擠出，藉此獲得直徑約500 μm 之繩

狀成型體。繼而，將該繩狀成型體以直徑(D)與長度(L)之比(L/D)成為約1.5~2.0之方式進行粉碎，將所獲得之粉碎物投入加熱至93°C之溶解有0.53質量%之聚乙烯醇(皂化度88%)之水溶液中，進行攪拌分散，加以冷卻而獲得球狀瀝青成型體漿料。藉由過濾將大部分之水去除後，利用重量約為球狀瀝青成型體6倍之正己烷將瀝青成型體中之萘萃取去除。對如此所獲得之多孔性球狀瀝青使用流體床，一面通入經加熱之空氣，一面升溫至260°C，於260°C下保持1小時而進行氧化，獲得遇熱不熔之多孔性球狀氧化瀝青。

繼而，將氧化瀝青100 g裝入內徑50 mm、高度900 mm之立式管狀爐內，一面自裝置下部以5 NL/min之流量通入常壓氮氣一面升溫至550°C，於550°C下保持1小時而實施燒結，獲得碳質前驅物。藉由噴射磨機(Hosokawa Micron公司之AIR JET MILL；MODEL 100AFG)，於粉碎壓4.0 kgf/cm²、轉子轉數4500 rpm之條件下對所獲得之碳質前驅物200 g進行20分鐘之粉碎，製成粉碎碳質前驅物。再者，所使用之噴射磨機具備分級機。繼而，將粉碎碳質前驅物10 g裝入直徑100 mm之橫置式管狀爐內，以250°C/h之升溫速度升溫至1200°C，於1200°C下保持1小時而進行煅燒，製備碳質材料1。再者，煅燒係於流量10 L/min之氮氣環境下進行。

所獲得之碳質材料1之物性如下：比表面積為2.9 m²/g，平均粒徑為21.0 μm， $d_{(002)}$ 為0.386 nm， $L_{c(002)}$ 為1.1 nm， ρ_{Bt} 為1.52 g/cm³，燃燒波峰T為654°C， $T-100 \times \rho_{Bt}$ 為502。

《製造例2》

(1) 酚系樹脂之製造

於鄰甲酚108 g中添加多聚甲醛32 g、乙基溶纖素242 g及硫酸10 g，於115°C下反應3小時後，添加碳酸氫鈉17 g及水30 g而將反應液中和。將所獲得之反應溶液投入經高速攪拌之2升水中而獲得酚醛清漆

樹脂。繼而，將酚醛清漆樹脂 17.3 g 與六胺 2.0 g 於 120°C 下進行混練，於氫氣環境中 250°C 下加熱 2 小時而製成硬化樹脂。

(2) 碳質材料之製造

將所獲得之硬化樹脂粗粉碎後，於 600°C 下氫氣環境下(常壓)燒結 1 小時，進而於氫氣環境下(常壓) 1200°C 下進行 1 小時之熱處理而獲得碳質材料。進一步粉碎所獲得之碳質材料而獲得碳質材料 2。

所獲得之碳質材料 2 之物性如下：比表面積為 0.3 m²/g，平均粒徑為 22.8 μm，d₍₀₀₂₎ 為 0.393 nm，L_{c(002)} 為 1.1 nm，ρ_{Bt} 為 1.41 g/cm³，燃燒波峰 T 為 639°C，T - 100 × ρ_{Bt} 為 498。

《製造例 3》

於多孔性球狀瀝青之氧化時將加熱空氣之溫度設為 165°C 並保持 1 小時，除此以外，重複製造例 1 之操作而獲得碳質材料 3。

所獲得之碳質材料 3 之物性如下：比表面積為 3.9 m²/g，平均粒徑為 19.5 μm，d₍₀₀₂₎ 為 0.357 nm，L_{c(002)} 為 1.8 nm，ρ_{Bt} 為 1.97 g/cm³，燃燒波峰 T 為 748°C，T - 100 × ρ_{Bt} 為 551。

《實施例 1》

本實施例中，藉由溶膠凝膠法於碳質材料 2 被覆作為固體電解質代替物之聚乙二醇，製造全固體電池用負極電極。

具體而言，以重量比成為 90 : 10、體積比成為 84 : 16 之方式稱量碳質材料 2 與聚乙二醇。使所稱量之聚乙二醇溶解於 10 g 甲醇與水之混合溶劑。繼而，使碳質材料 2 分散於溶劑中，使用旋轉蒸發器去除甲醇。將所獲得之粉末於 60°C 下真空中乾燥 8 小時，藉此獲得負極電極 1。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料 2 之物性示於表 1。

《實施例 2》

將碳質材料 2 與固體電解質代替物之重量比設為 70 : 30、體積比

設為65：35，除此以外，重複實施例1之操作而獲得負極電極2。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料2之物性示於表1。

《實施例3》

使用溴化鉀(KBr)作為固體電解質代替物，並且使用製造例1中所獲得之碳質材料1作為碳質材料，以及將碳質材料1與固體電解質代替物之重量比設為50：50、體積比設為65：35，除此以外，重複實施例1之操作而獲得負極電極3。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料1之物性示於表2。

《實施例4》

本實施例中，使用球磨機對製造例1所獲得之素質材料1混合作為固體電解質代替物之KBr，製造全固體電池用負極電極。

具體而言，以重量比成為50：50、體積比成為65：35之方式稱量碳質材料1與KBr。於容積12 mL之氧化鋯容器內投入相當於4 mL量之直徑2 mm之氧化鋯珠粒。繼而，將所稱量之粉末裝入容器中，使用球磨機(FRITSCH公司製造之P-6)以轉數600 rpm進行1小時之混合，獲得負極電極4。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料1之物性示於表2。

《實施例5》

將利用球磨機之混合時間設為3小時，除此以外，重複實施例4之操作而獲得負極電極5。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料1之物性示於表2。

《實施例6》

將利用球磨機之混合時間設為5小時，除此以外，重複實施例4之操作而獲得負極電極6。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料1之物性示於表2。

《實施例7》

本實施例中，使用製造例3中所獲得之碳質材料3，除此以外，重複實施例4之操作而獲得負極電極7。將電極變形率、及被覆處理後將被覆物去除所得之僅碳質材料3之物性示於表3。

《比較例1》

本比較例中，使用球磨機對製造例2中所獲得之碳質材料2混合作為固體電解質代替物之聚乙二醇，製造全固體電池用負極電極。

具體而言，以重量比成為90：10、體積比成為84：16之方式稱量碳質材料2與聚乙二醇。於容積12 mL之氧化鋅容器內投入相當於4 mL量之直徑2 mm之氧化鋅珠粒。繼而，將所稱量之粉末裝入容器中，使用球磨機(FRITSCH公司製造之P-6)以轉數150 rpm進行20分鐘之混合，獲得比較負極電極1。將電極變形率、及處理後所獲得之僅碳質材料2之物性示於表1。

《比較例2》

將碳質材料2與固體電解質代替物之重量比設為70：30、體積比設為65：35，除此以外，重複比較例1之操作而獲得比較負極電極2。將電極變形率、及處理後所獲得之僅碳質材料2之物性示於表1。

《比較例3》

使用溴化鉀(KBr)作為固體電解質代替物，並且使用製造例1中所獲得之碳質材料1作為碳質材料，以及將碳質材料1與固體電解質代替物之重量比設為50：50、體積比設為65：35，除此以外，重複比較例1之操作而獲得比較負極電極3。將電極變形率、及處理後所獲得之僅碳質材料1之物性示於表2。

《比較例4》

使用製造例3中所獲得之碳質材料3作為碳質材料，使用溴化鉀(KBr)作為固體電解質代替物，並且將碳質材料3與固體電解質代替物

之重量比設為50：50、體積比設為65：35，除此以外，重複比較例1之操作而獲得比較負極電極4。將電極變形率、及處理後所獲得之僅碳質材料3之物性示於表3。

《電極變形率》

於 $\phi 10$ 、高度3 cm之筒狀容器內裝入相當於0.65 mL量之試樣，利用 $\phi 10$ 之圓柱上之桿自上部進行加壓。加壓係自0加壓至400 MPa。此時，將400 MPa加壓時距離桿上部之高度設為A。其後，緩慢釋放壓力，將0 MPa時距離桿上部之高度設為B。根據下式算出電極變形率。

$$\text{電極變形率} = [(B/A) \times 100] - 100$$

[表 1]

	固體 電解質 代替物	重量比		體積比		比表 面積	D _{v50}	d ₍₀₀₂₎	L _{c(002)}	ρ _{Bt}	燃燒 波峰T	T- 100×ρ _{Bt}	混合電極		
		碳質 材料2 wt%	固體 電解質 代替物 wt%	碳質 材料2 vol%	固體 電解質 代替物 vol%								400 MPa 時電極 高度A cm	0 MPa時 電極高 度B cm	電極變形率 [(B/A)×100] - 100 %
實施例1	PEG	90	10	84	16	0.3	22.8	0.393	1.1	1.41	639	498	0.8530	1.0094	18.3
比較例1	PEG	90	10	84	16	0.3	22.8	0.393	1.1	1.41	639	498	0.8814	1.0885	23.5
實施例2	PEG	70	30	65	35	0.3	22.8	0.393	1.1	1.41	639	498	0.7868	0.8588	9.2
比較例2	PEG	70	30	65	35	0.3	22.8	0.393	1.1	1.41	639	498	0.8130	0.9188	13.0

[表 2]

	固體電解質 代替物	重量比		體積比		D _{v50}	d ₍₀₀₂₎	L _{c(002)}	ρ _{Bt}	燃燒 波峰T	T- 100×ρ _{Bt}	混合電極		
		碳質 材料1	固體 電解 質代 替物	碳質 材料1	固體 電解 質代 替物							400 MPa時 電極高度A	0 MPa時 電極高度B	電極變形率 [(B/A)×100]-100
實施例3		50	50	65	35	21.0	0.386	1.1	1.52	654	502	0.9588	1.0798	12.6
實施例4		50	50	65	35	8.8	0.386	1.1	1.52	648	496	0.9282	1.0628	14.5
實施例5		50	50	65	35	2.2	0.386	1.1	1.52	645	493	0.9088	1.0222	12.5
實施例6		50	50	65	35	1.0	0.386	1.1	1.52	643	491	0.9288	1.0386	11.8
比較例3		50	50	65	35	21.0	0.386	1.1	1.52	654	502	0.9792	1.1360	16.0

[表 3]

	固體電解質 代替物	重量比		體積比		D _{v50}	d ₍₀₀₂₎	L _{c(002)}	ρ _{Bt}	燃燒 波峰T	T- 100×ρ _{Bt}	混合電極		
		碳質 材料3	固體 電解 質代 替物	碳質 材料3	固體 電解 質代 替物							400 MPa時 電極高度A	0 MPa時 電極高度B	電極變形率 [(B/A)×100]-100
實施例7	KBr	57	43	65	35	4.9	0.357	1.8	1.97	744	547	0.8698	0.9940	14.0
比較例4	KBr	57	43	65	35	19.5	0.357	1.8	1.97	748	551	0.8950	1.0394	16.1

[產業上之可利用性]

根據本發明之全固體電池用負極電極之製造方法，可獲得表現出優異電池性能之全固體電池用負極電極。又，本發明之全固體電池用負極電極及包含其之全固體電池可較佳地用於油電混合汽車(HEV)、插入式油電混合汽車(PHEV)及電動汽車(EV)。

以上基於特定態樣說明了本發明，業者所應明瞭之變化或改良包含於本發明之範圍內。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種全固體電池用負極電極之製造方法，其包括如下步驟：
 - (1)於藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.30 \text{ g/cm}^3 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 之碳質材料被覆固體電解質之步驟；及
 - (2)對上述經固體電解質被覆之碳質材料進行加壓成形之步驟。
2. 如請求項1之全固體電池用負極電極之製造方法，其中碳質材料與固體電解質之體積比為 $20 : 80 \sim 99 : 1$ 。
3. 如請求項1或2之全固體電池用負極電極之製造方法，其中上述碳質材料藉由粉末X射線繞射法所求出之(002)面之平均面間隔為 $0.340 \sim 0.400 \text{ nm}$ ， $L_{c(002)}$ 為 $0.5 \sim 10 \text{ nm}$ ，且平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。
4. 如請求項1之全固體電池用負極電極之製造方法，其中上述碳質材料係藉由示差熱分析所得出之燃燒波峰 $T(^{\circ}\text{C})$ 與丁醇真密度 $\rho_{Bt}(\text{g/cm}^3)$ 滿足下述式(1)之碳質材料，
$$300 \leq T - 100 \times \rho_{Bt} \leq 650 \quad (1)。$$
5. 一種全固體電池用負極電極，其係藉由如請求項1至4中任一項之製造方法而獲得。
6. 一種全固體電池，其包含如請求項5之全固體電池用負極電極。

圖式

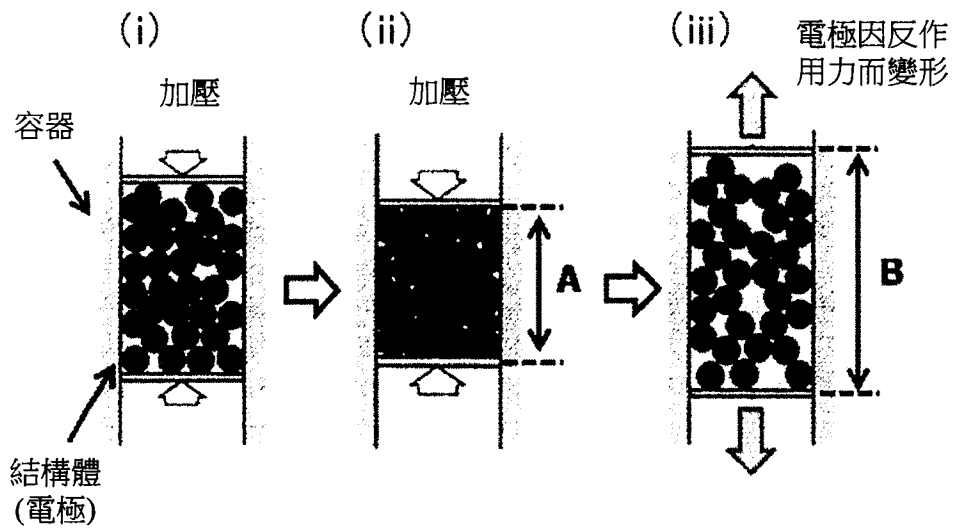


圖1