



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111052467 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 30

(21) 申请号 201880052042.6

研究所

(22) 申请日 2018.07.23

(72) 发明人 向井孝志 池内勇太 柳田昌宏

齐藤恭辉 祖父江绫乃 东崎哲也

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111052467 A

(74) 专利代理机构 北京奉思知识产权代理有限公司

11464

(43) 申请公布日 2020.04.21

专利代理师 邹轶蛟 石红艳

(30) 优先权数据

2017-152821 2017.08.08 JP

(51) Int.Cl.

H01M 4/60 (2006.01)

H01G 11/06 (2006.01)

H01G 11/50 (2006.01)

H01G 11/86 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/137 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/027432 2018.07.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/031208 JA 2019.02.14

(73) 专利权人 第一工业制药株式会社

地址 日本国京都府

专利权人 国立研究开发法人产业技术综合

审查员 赵晔

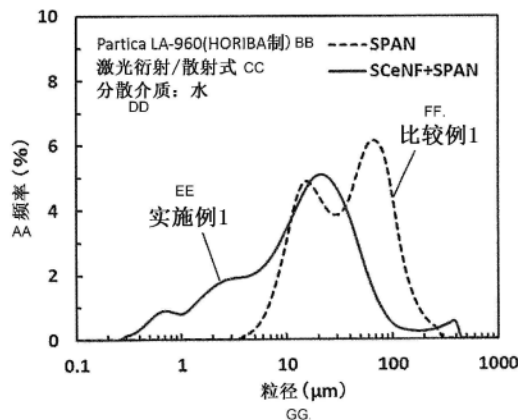
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

## (54) 发明名称

锂离子电池或电容器用电极材料、电极、电池、电容器、电子设备、该电极材料的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供一种在不使电极特性降低的情况下弥补疏水性活性物质的缺点且对疏水性活性物质赋予亲水性而能够发挥优异的分散性的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料、电极、电池、电容器、电子设备、该电极材料的制造方法。一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,所述电极材料包含将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末,A成分包含可电化学性地吸留及释放锂离子的材料,B成分为硫改性纤维素,相对于所述A成分及所述B成分的合计量100质量%,所述B成分为0.01质量%以上。



AA... 频率 (%)  
 BB... Partica LA-960(HORIBA制)  
 CC... 激光衍射/散射式  
 DD... 分散介质: 水  
 EE... 实施例1  
 FF... 比较例1  
 GG... 粒径(μm)

1. 一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述电极材料包含将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末,  
A成分包含能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料,  
B成分为硫改性纤维素,  
相对于所述A成分及所述B成分的合计量100质量%,所述B成分为0.01质量%以上且10质量%以下。
2. 如权利要求1所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述硫改性纤维素为硫改性纤维素纳米纤维。
3. 如权利要求2所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述硫改性纤维素纳米纤维的最大纤维直径为1 $\mu$ m以下。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述电极材料还含有导电材料,  
相对于所述A成分、所述B成分以及所述导电材料的合计量100质量%,所述导电材料为0.1质量%以上且30质量%以下。
5. 如权利要求1至3中任一项所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫或硫系有机材料。
6. 如权利要求1至3中任一项所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,  
所述能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫改性聚丙烯腈。
7. 一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极,其中,  
所述电极包含权利要求1至6中任一项所述的电极材料。
8. 一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极,其中,  
所述电极包含权利要求1至6中任一项所述的电极材料和集电体。
9. 如权利要求7或8所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极,其中,  
所述电极含有黏合剂,所述黏合剂为水系黏合剂。
10. 一种锂离子电池或锂离子电容器,其中,  
所述锂离子电池或锂离子电容器包括:正极;负极;以及存在于所述正极与所述负极之间的电解质,  
所述正极和所述负极中的任一者为权利要求7至9中任一项所述的电极。
11. 一种电子设备,其中,  
所述电子设备具有权利要求10所述的锂离子电池或锂离子电容器。
12. 一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,其中,  
所述制造方法是权利要求1所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,  
所述制造方法包括以下步骤:在使所述能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料、纤维素材料和硫接触的状态下,加热至200 $^{\circ}$ C以上且800 $^{\circ}$ C以下。
13. 如权利要求12所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,其

中，

所述能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫改性聚丙烯腈。

14. 如权利要求12或13所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,其中,

在所述进行加热的步骤之后还包括:

在减压或惰性气体气氛中加热至250°C以上的步骤。

15. 如权利要求12或13所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,其中,

在使能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料、纤维素材料和硫接触的状态下加热至200°C以上且800°C以下的步骤后或者在减压或惰性气体气氛中加热至250°C以上的步骤后,

调配导电材料。

16. 如权利要求12或13所述的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,其中,

所述纤维素材料是最大纤维直径1 $\mu$ m以下的纤维素纳米纤维。

## 锂离子电池或电容器用电极材料、电极、电池、电容器、电子设备、该电极材料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池用电极材料、锂离子电容器用电极材料、电极、电池、电容器、电子设备、锂离子电池用电极材料的制造方法以及锂离子电容器用电极材料的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着笔记本电脑(notebook personal computer)、智能手机、便携式游戏设备、个人数字助理(Personal Digital Assistant,PDA)等便携式电子设备、电动汽车、家庭太阳能发电等的普及,对于这些中使用的可重复充放电的蓄电器件(device)的性能的要求提高。为了使便携式电子设备更加轻量化且能够长时间使用,另外为了能够使电动汽车长距离行驶,需要蓄电器件的小型化及高能量密度化。作为蓄电器件,可列举二次电池或电容器(capacitor)等。目前,尤其是将二次电池用作便携式电子设备的电源、电动汽车用电源、家庭用蓄电池等。

[0003] 现有技术中,作为二次电池,主流为镍-镉(Ni-Cd)电池、镍-氢(Ni-MH)电池等碱性二次电池,但是由于所述小型化及高能量密度化的要求,存在锂离子电池的使用增加的倾向。另外,在输出密度优异的电容器中,锂离子电容器因是高能量密度而被期待增加在输出用途中的使用。

[0004] 锂离子电池通常包含正极、负极、电解液或电解质、间隔件等。电极(正极或负极)例如是通过将包含电极材料(主要是指活性物质)、黏合剂以及导电助剂的浆料涂敷于集电体上并进行干燥而制作。

[0005] 作为市售的锂离子电池的正极材料(主要是指正极活性物质),使用钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )或三元系材料( $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ )等。它们的实用的放电容量为 $150\text{mAh/g}\sim 160\text{mAh/g}$ 左右。钴或镍为稀有金属,因此,需要代替这些稀有金属的正极材料。另外,作为负极材料(主要是指负极活性物质),使用石墨(黑铅)或硬碳、钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )等。它们的实用的放电容量为 $150\text{mAh/g}\sim 350\text{mAh/g}$ 左右,要求进一步的高容量化。

[0006] 涉及多方面的电极材料中,硫的每单位重量的反应电子数量大、理论容量为 $1672\text{mAh/g}$ ,并且材料成本也低,因此作为有魅力的电极材料而为人所知。另外,硫在 $2\text{V}$ (vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ )附近示出充放电平稳部,也可以作为正极,也可以作为负极。

[0007] 然而,包含硫的电极在Li化(用作正极的情况下进行放电、用作负极的情况下进行充电)时生成多硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ;  $x=2\sim 8$ )或低分子量的硫化物,且容易溶出至电解液中(特别是,碳酸酯系溶媒),难以维持可逆的稳定的容量。因此,为了抑制硫溶出至电解液中,除了具有- $\text{CS}-\text{CS}-$ 键或- $\text{S}-\text{S}-$ 键的硫系有机材料以外,也提出有在硫中复合了硫以外的材料而成的材料等硫系电极材料。

[0008] 另外,最近,提出有含有硫的有机化合物作为电极材料(专利文献1~专利文献7及非专利文献1~非专利文献5)。其中,发现经硫化的聚丙烯腈(硫改性聚丙烯腈)可获得

500mAh/g~700mAh/g的可逆容量和稳定的寿命特性。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:W02010/044437号公报

[0012] 专利文献2:日本专利特开2014-179179号公报

[0013] 专利文献3:日本专利特开2014-96327号公报

[0014] 专利文献4:日本专利特开2014-96326号公报

[0015] 专利文献5:日本专利特开2012-150933号公报

[0016] 专利文献6:日本专利特开2012-99342号公报

[0017] 专利文献7:日本专利特开2010-153296号公报

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献1:幸琢宽等人,“锂离子电池活性物质的开发与电极材料技术”,科学技术(science&technology)出版,pp.194-222(2014)

[0020] 非专利文献2:小岛敏胜等人,第53次电池讨论会演讲主旨集,3C27,p.202(2012)

[0021] 非专利文献3:幸琢宽等人,第53次电池讨论会演讲主旨集,3C28,p.203(2012)

[0022] 非专利文献4:小岛敏胜等人,第54次电池讨论会演讲主旨集,1A08,p.7(2013)

[0023] 非专利文献5:小岛敏胜等人,第54次电池讨论会演讲主旨集,3E08,p.344(2013)

## 发明内容

[0024] 发明欲解决的技术问题

[0025] 在锂离子电池或锂离子电容器的电极中,作为将活性物质粘合的黏合剂,将聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride,PVDF)广泛实用化并加以普及。PVDF为示出高柔软性与优异的耐氧化性和耐还原性的黏合剂,作为将其制成浆料时的溶媒,优选使用N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone,NMP)等有机溶媒。但是,这些有机溶媒的制造成本及对环境的负荷的负荷比较高。因此,要求脱有机溶媒。进而,在使用了硫系电极材料的情况下,NMP使电极材料中的硫溶解,因此导致电极的容量降低。另外,PVDF在高温的电解液中容易膨润,且PVDF的膨润成为使电极材料层的电子导电性降低并且使电极的输出特性与循环寿命特性恶化的一个主要因素。因此,理想的是,采用不使用NMP等有机溶媒且在电解液中难以膨润的黏合剂。

[0026] 近年来,作为即使在高温的电解液中也难以膨胀的黏合剂,羧甲基纤维素(Carboxyl Methyl Cellulose,CMC)、丙烯酸系树脂以及海藻酸等水系黏合剂备受瞩目。通过在电极中使用水系黏合剂,可选择水作为在电极制造步骤中制备的浆料的溶媒。因此,在制造成本方面与环境方面均有希望。另外,由于硫不溶解于水,因此若使用水作为浆料的溶媒,则可防止由于硫向浆料的溶媒中溶出而引起的容量降低。

[0027] 然而,迄今为止报告的作为电极材料而使用的各种硫系材料因是疏水性而对于水的润湿性低。因此,在使用将水作为溶媒或分散介质的黏合剂(换言之,水系黏合剂)的情况下,在浆料制备的混炼步骤中,难以分散疏水性的硫系材料。为了提高疏水性的硫系材料的分散性而赋予亲水性,因此容易想到使用表面活性剂等。但是,在用作电池的情况下,大量的表面活性剂因过充电或高温放置等而分解并产生气体,从而使电池特性降低。

[0028] 本发明是鉴于上述现有技术的现状而完成,其主要目的在于提供一种在不使电极特性降低的情况下弥补疏水性活性物质的缺点且对疏水性活性物质赋予亲水性而可发挥优异的分散性的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料。

[0029] 用于解决问题的技术手段

[0030] 本发明人等一边留意上述现有技术的现状一边反覆进行深入研究,结果发现,包含可电化学性地吸留及释放锂离子的材料的成分通过形成在其表面承载或被覆经硫改性处理的纤维素而成的复合粉末,从而即使在浆料的制造步骤中使用水及水系黏合剂,也示出优异的分散性以及可获得输出特性优异的电极,至此完成了本发明。

[0031] 本发明的第一方面是有关于一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料,其中,所述电极材料包含将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末,A成分包含可电化学性地吸留及释放锂离子的材料,B成分为硫改性纤维素,相对于所述A成分及所述B成分的合计量100质量%,所述B成分为0.01质量%以上。

[0032] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料中,优选地,所述硫改性纤维素为硫改性纤维素纳米纤维。

[0033] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料中,优选地,所述硫改性纤维素纳米纤维的最大纤维直径为1 $\mu$ m以下。

[0034] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料中,优选地,所述电极材料还含有导电材料,相对于所述A成分、所述B成分以及所述导电材料的合计量100质量%,所述导电材料为0.1质量%以上且30质量%以下。

[0035] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料中,优选地,所述可电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫或硫系有机材料。

[0036] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料中,优选地,所述可电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫改性聚丙烯腈。

[0037] 本发明的第二方面是有关于一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极,所述电极包含所述电极材料。另外,也可作为一种锂离子电池用或锂离子电容器用的电极,所述电极包含所述电极材料和集电体。

[0038] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极中,优选地,所述电极含有黏合剂,所述黏合剂为水系黏合剂。

[0039] 本发明的第三方面是有关于一种锂离子电池或锂离子电容器,其中,所述锂离子电池或锂离子电容器包括正极;负极;以及存在于所述正极与所述负极之间的电解质,所述正极和所述负极中的任一者为所述电极。

[0040] 本发明的第四方面是有关于一种电子设备,其中,所述电子设备具有所述锂离子电池或锂离子电容器。

[0041] 本发明的第五方面是有关于一种锂离子电池用或锂离子电容器用电极材料的制造方法,其中,所述制造方法是所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法,所述制造方法包括以下步骤:在使所述可电化学性地吸留及释放锂离子的材料、纤维素材料和硫接触的状态下,加热至200 $^{\circ}$ C以上且800 $^{\circ}$ C以下。

[0042] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法中,优选地,所述可电化学性地吸留及释放锂离子的材料为硫改性聚丙烯腈。

[0043] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法中,优选地,在所述进行加热的步骤之后,还包括:在减压或惰性气体气氛中加热至250℃以上的步骤。

[0044] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法中,优选地,在使能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料、纤维素材料和硫接触的状态下加热至200℃以上且800℃以下的步骤后或者在减压或惰性气体气氛中加热至250℃以上的步骤后,调配导电材料。

[0045] 所述锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造方法中,优选地,所述纤维素材料是最大纤维直径1μm以下的纤维素纳米纤维。

[0046] 发明效果

[0047] 根据本发明,能够提供一种在不使电极特性降低的情况下弥补疏水性活性物质的缺点且对疏水性活性物质赋予亲水性而可发挥优异的分散性的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料。

## 附图说明

[0048] 图1是复合粉末的粒子的剖面与单纯的混合粉末的粒子的剖面的概念图。图1的(a)表示单纯的混合粉末的粒子的剖面概念图,图1的(b)及图1的(c)表示复合粉末的粒子的剖面概念图。

[0049] 图2是表示试制的粉末的水分散性的图。图2的(a)表示比较例1的硫改性化合物的粉末的水分散性的评价结果,图2的(b)表示实施例1的复合粉末的水分散性的评价结果。

[0050] 图3是表示通过实施例1及比较例1而分别获得的粉末的体积基准粒度分布的图。

[0051] 图4是表示通过比较例1制成的电池的充放电曲线的图。

[0052] 图5是表示通过实施例1制成的电池的充放电曲线的图。

## 具体实施方式

[0053] [锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料]

[0054] 本发明的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料包含将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末,A成分包含可电化学性地吸留及释放锂离子的材料,B成分分为硫改性纤维素,且相对于所述A成分及所述B成分的合计量100质量%,所述B成分为0.01质量%以上。

[0055] 根据该构成,即使A成分为疏水性的材料,由于将详情后述的亲水性的B成分承载或被覆于A成分的表面,因此所获得的复合粉末具有亲水性。因此,将该复合粉末作为电极材料时,即使使用将水作为溶媒或分散介质的黏合剂(水系黏合剂)也能够容易地获得均匀性优异的浆料,且能够实现电极制造时间的缩短。因此,根据本发明涉及的锂离子电池用或锂离子电容器用电极材料,与现有的电极材料相比,电极的生产性大幅提高,且可兼顾电池或电容器的高容量化与高输出化,并可扩大利用用途。

[0056] <复合粉末>

[0057] 本发明的复合粉末是将B成分承载或被覆于A成分的表面而成者。例如,可以是以A成分为核而在其周围(表面)承载或被覆B成分而成者。所谓承载或被覆是指,A成分的表面被B成分部分被覆或完全被覆。

[0058] 另外,复合是与混合不同的概念,混合粉末为A成分与B成分的单纯的集合,相对于此,复合粉末是构成该粉末的一个粒子中包含A成分与B成分这两者。作为一例,在图1的(a)中示出单纯的混合粉末的粒子的剖面概念图,在图1的(b)及图1的(c)中示出复合粉末的粒子的剖面概念图,并加以比较。图1的(b)是A成分的表面被B成分完全被覆的情况下的概念图,图1的(c)是A成分的表面被B成分部分被覆(换言之,承载)的情况下的概念图。

[0059] 在想要将A成分与B成分的单纯的混合粉末分散于水中的情况下,B成分即使是单质其亲水性也优异,因此通过仅B成分以单质分散,A成分与B成分容易分离,相对于此,本发明的复合粉末是将B成分承载或被覆于A成分的表面,因此对水显示出优异的分散性,从而能够形成A成分及B成分均已分散的状态。

[0060] 将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末的中值粒径(D50)优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.55\mu\text{m}$ 以上且 $14.5\mu\text{m}$ 以下。通过将复合粉末的中值粒径(D50)设为所述范围内,从而能够制成可获得输出特性及循环寿命特性优异的电极的电极材料。通过为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,比表面积不会变得过高,在电极形成中所需的黏合剂不会变多。其结果,电极的输出特性与能量密度优异。另一方面,通过为 $30\mu\text{m}$ 以下,在电极的每单位面积的电容的设计中容易调整电容。

[0061] 此处,所谓中值粒径(D50)是指,使用激光衍射/散射式粒径分布测定法,以体积基准的体积换算,频率的累计达到50%的粒径,以后也相同。测定装置可以使用堀场(HORIBA)制造的“LA-960”等。

[0062] 作为复合粉末整体中的A成分与B成分的比例,在将两者的合计量设为100质量%的情况下,B成分为0.01质量%以上,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上。通过使B成分为0.01质量%以上,从而对A成分赋予亲水性的效果优异,在制作使用了水系黏合剂的浆料时具有充分的分散性。再者,若只为了对A成分赋予亲水性,则无需设置超过10质量%的B成分,可以为10质量%以下。

[0063] (A成分)

[0064] A成分包含能够电化学性地吸留及释放锂离子的材料。A成分若是能够电化学性地吸留及释放锂离子的电极材料,则并无特别限定。作为电化学性地吸留锂离子,可列举:与锂可逆地形成合金(包含固溶体、金属间化合物等)、与锂可逆地进行键结还可逆地内包锂等。另外,所谓电化学性地释放锂离子是指,所吸留的锂离子脱离。

[0065] A成分例如包含选自由Li、Na、C、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb以及Bi所组成的群组中的至少一种以上的元素。另外,也可为:包含这些元素的合金;这些元素的氧化物、硫化物以及卤化物;有机化合物的硫改性化合物等硫系有机材料等。

[0066] 这些中,从示出与B成分(硫改性纤维素)相近的充放电平稳区域的观点而言,优选为S(硫)、上述元素的硫化物以及有机化合物的硫改性化合物等硫系有机材料。作为上述元素的硫化物或有机化合物的硫改性化合物等硫系有机材料,例如可列举:硫化金属、硫复合碳、硫改性天然橡胶、硫改性沥青、硫改性葱、硫改性聚丙烯酸、硫改性苯酚、硫改性聚烯烃、硫改性聚乙烯基醇、硫改性尼龙、硫改性乙酸乙烯酯共聚物、硫改性对苯二甲酸、硫改性二氨基苯甲酸、硫改性甲基丙烯酸树脂、硫改性聚碳酸酯、硫改性聚苯乙烯、硫改性N-乙炔基甲醛共聚物以及硫改性聚丙烯腈等。A成分可包含单独一种,也可包含两种以上。

[0067] 这些中,尤其是硫改性聚丙烯腈可稳定地示出电容为500mAh/g~700mAh/g的可逆的电容,因此适宜。

[0068] A成分为粒子状,中值粒径(D50)优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且30 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上且15 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.55 $\mu\text{m}$ 以上且14.5 $\mu\text{m}$ 以下。若中值粒径(D50)为上述范围内,则在不使所获得的电极的表面平滑性恶化的情况下容易使B成分承载或被覆于A成分的表面。

[0069] (B成分)

[0070] B成分为硫改性纤维素。所谓硫改性纤维素是指,纤维发生脱氢反应而硫化后的材料,包含源自纤维素的碳骨架和与该碳骨架成键的硫。硫改性纤维素的外观从前体(纤维素)的白色变化为黑色,并示出优异的亲水性,且不溶于水。

[0071] 对纤维素与硫改性纤维素的差异进行叙述。纤维素有分散于水中或吸收水而膨润的性质,并且在180 $^{\circ}\text{C}$ 以上时重量减少而开始碳化反应。然而,硫改性纤维素虽具有亲水性但并不溶于水,因此不会因水而膨润,即使在400 $^{\circ}\text{C}$ 时重量减少也为30质量%以下,示出优异的耐热性。硫改性纤维素根据原料的投入量或热处理温度等制造条件而不同,在元素分析中,可以10质量%~60质量%由硫构成,也可以20质量%~60质量%由硫构成。

[0072] <导电材料>

[0073] 本发明的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料除了包含将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末以外,也可以包含导电材料等任意成分。

[0074] 锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料优选含有导电材料。其原因在于能够期待进一步提高电极材料的输出。尤其是在使导电材料包含于B成分等以承载或被覆于A成分的表面上的方式包含的情况下,能够对A成分的表面赋予亲水性与导电性这两者,因此优选。

[0075] 另外,作为含有导电材料的电极材料的制造方法,例如可列举:将A成分、B成分的前体、导电材料及硫分散于水等溶媒中并进行热处理。在将A成分分散于水等溶媒时,在成为面疙瘩(团块或凝聚体)的情况下,可通过并用表面活性剂或醇等来提高在水等溶媒中的分散性。所并用的表面活性剂或醇等通过进行热处理而分解或气化,因此不会对电极材料造成不良影响。

[0076] 所谓导电材料是指,具有电子导电性的材料。例如可以是:C(碳)、选自Al(铝)、Ti(钛)、V(钒)、Cr(铬)、Fe(铁)、Co(钴)、Ni(镍)、Cu(铜)、Ta(钽)、Pt(铂)、Au(金)中的金属;包含这些金属的合金;以及具有导电性的陶瓷或高分子等。这些中,就导电性与材料成本、不可逆容量少的观点而言,优选为碳。作为碳,可以列举:石墨、碳黑、碳纤维、碳纳米管、碳纳米角、石墨烯、硬碳、软碳、玻璃碳以及气相成长碳纤维(VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber);注册商标)等。其中,特别优选为碳黑。碳黑的性质根据制造方法而不同,可以没有问题地使用炉黑(Furnace Black,FB)、槽黑、乙炔黑(Acetylene Black,AB)、热碳黑、灯黑以及科琴黑(KB(Ketjen Black);注册商标)等。导电材料可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0077] 相对于将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末(换言之,A成分及B成分)以及导电材料的合计100质量%,导电材料的含量优选为0.1质量%以上且30质量%以下。通过为0.1质量%以上,赋予导电性的效果是充分的,通过为30质量%以下,活性物质容

量也不会变得过低,因此优选。

[0078] 在含有导电材料作为电极材料的情况下,在制造将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末时,优选在进行脱硫处理后进行调配。

[0079] [锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的制造]

[0080] 首先,对锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料所含的将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末的制造进行叙述。B成分(硫改性纤维素)可以通过如下工序获得:将纤维素材料(前体)与硫作为原料且在使硫与纤维素材料接触的状态下进行加热处理。所谓使硫与纤维素接触的状态,只要使纤维素材料与硫物理性地接触即可,例如可列举将纤维素材料与硫混合而成的固体粉末、使纤维素材料与硫分散于溶媒中并进行干燥而成者等。这样,通过使硫与纤维素接触并进行加热处理,从而硫固相扩散至纤维素中,因此能够收率良好地获得B成分(硫改性纤维素)。

[0081] 加热处理只要是纤维素进行硫改性的温度即可,优选为200℃以上且800℃以下。基于此,能够合成包含源自纤维素材料的碳骨架和与该碳骨架成键的硫的硫改性纤维素。通过为200℃以上,纤维素材料充分进行硫改性,与小于200℃的情况相比,所获得的硫改性纤维素的导电性高。另外,通过为800℃以下,硫难以从硫改性纤维素脱离,硫含量难以减少,因此能够防止成为碳化物而电极材料的电容降低。就硫改性纤维素的收率与电容高的观点而言,更优选为220℃以上且600℃以下。另外,就硫改性纤维素的导电性优异的观点而言,进一步优选为250℃以上且500℃以下。

[0082] 加热处理时的气氛并无特别限定,若为大气中,则会因氧气而引起氧化,因此,优选设定为惰性气体气氛或还原气氛等非氧气气氛。具体而言,例如可以列举:减压气氛、氦气气氛、氩气气氛、氙气气氛、氮气气氛、氢气气氛以及硫气体气氛。

[0083] 加热处理的时间只要是生成硫改性纤维素的时间即可,可为1小时以上且50小时以下,也可为1小时以上且40小时以下。通过处于该范围内,纤维素充分进行硫改性,所获得的复合粉末的电容优异,因此优选。另外,加热时间并不过长,因此硫改性的反应充分进行,不会消耗无用的加热能量,因此经济性优选。

[0084] 成为原料的硫的重量只要是与纤维素材料的重量相同量或其以上即可。关于硫的重量,具体而言,例如相对于纤维素材料的重量,优选为1倍量以上且10倍量以下,更优选为2倍量以上且6倍量以下。通过硫的重量相对于纤维素材料的重量为1倍量以上,充分发生硫改性而成为电容优异的电极材料。通过为10倍量以下,在所获得的电极材料中,原料的硫不易残留,在后步骤中进行脱硫处理的情况下,不会花费时间。硫为疏水性,因此若残留,则有时所获得的电极材料并未示出充分的亲水性。再者,若在电极材料并未示出充分的亲水性的情况下,则可进行脱硫处理。

[0085] 作为B成分(硫改性纤维素)前体的纤维素材料只要是由分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示的碳水化合物或其衍生物即可。再者,所谓的由分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示的碳水化合物的衍生物是指,实施了官能团的导入、氧化、还原、原子取代等不会大幅改变由分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示的碳水化合物的结构或性质程度的改变的化合物。例如可列举:甲基纤维素、乙基纤维素、乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、羟基乙基纤维素、羟基丁基甲基纤维素、羟基丙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羟基乙基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素硬脂氧基醚、羧甲基羟基乙基纤维素、烷基羟基乙基纤维素、壬基酚聚醚基羟基乙基纤维素以及它们的碱金属

盐、纤维素硫酸盐、乙纤维素、甲基纤维素醚、甲基乙基纤维素醚、乙基纤维素醚、低氮羟甲基乙基纤维素二甲基二烯丙基氯化铵(聚季铵盐-4 (polyquaternium-4))、氯化-[2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基]羟基乙基纤维素(聚季铵盐-10)、氯化-[2-羟基-3-(月桂基二甲基铵基)丙基]羟基乙基纤维素(聚季铵盐-24)、半纤维素、微晶纤维素(microcrystalline cellulose)、纤维素纳米晶体、纤维素纳米纤维(CeNF)等。在这些前体即纤维素材料中,优选为CeNF。

[0086] CeNF为对作为木材等的构成物质即纤维素和从动物、藻类或细菌获得的纤维素等进行物理或化学细微拆分直至最大纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 以下为止的纤维素纤维。更具体而言,优选纤维素纤维的长度为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、纵横比(纤维素纤维的长度/纤维素纤维的直径(纤维直径))为10以上且100000以下以及平均聚合度为100~100000的纤维素纤维,更优选纤维素纤维的长度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、纵横比(纤维素纤维的长度/纤维素纤维的直径(纤维直径))为10以上且250以下以及平均聚合度为100~10000的纤维素纤维。再者,此处,平均聚合度是指,利用TAPPI(Technical Association of the Pulp and Paper Industry,美国纸浆与造纸工业技术协会)T230标准法中记载的黏度法算出的值。

[0087] 进而,作为上述CeNF,就可以效率良好地解纤至纤维素纤维的规定的纤维直径为止的观点而言,优选具有阴离子性基团的纤维素纤维。

[0088] 作为阴离子性基团,并无特别限定,可以列举:羧酸基、磷酸基、磺酸基、硫酸基或与这些基团形成盐的基团,可具有它们中的任一种,也可具有两种以上。

[0089] 作为所述盐的种类,并无特别限定,可以列举:钠盐、钾盐、锂盐等碱金属盐;镁盐、钙盐、钡盐等碱土类金属盐;铵盐、磷盐等镧盐;伯胺、仲胺、叔胺等胺盐等。

[0090] 阴离子性基团中,如上所述地,存在羧酸基、磷酸基、磺酸基、硫酸基等酸型以及羧酸盐基、磷酸盐基、磺酸盐基、硫酸盐基等盐型,作为优选的实施方式,包含盐型的阴离子性基团,可以使用仅具有盐型的阴离子性基团的纤维素纤维,也可以使用盐型的阴离子性基团与酸型的阴离子性基团混合存在的纤维素纤维。

[0091] 在使用纤维素纳米纤维(CeNF)作为B成分(硫改性纤维素)的前体的情况下,所获得的硫改性纤维素成为硫改性纤维素纳米纤维(S-CeNF)。若B成分为纤维状的硫改性纤维素纳米纤维(S-CeNF),则能够在A成分的表面形成具有导电性的三维网状结构,作为电极的活性物质可获得充分的集电效果,因此优选。

[0092] S-CeNF对于水不会溶解或膨润且示出优异的亲水性。另外,能够稳定地示出 $300\text{mAh/g}\sim 400\text{mAh/g}$ 的可逆的电容。

[0093] 因此,通过将S-CeNF作为B成分而承载或被覆于A成分的表面,不仅赋予亲水性而且也能够期待电极的高容量化。进而,S-CeNF为纤维状,因此能够在A成分的表面形成三维网状结构。若形成有基于S-CeNF的三维网状结构,则A成分能够与电解液接触,并且作为电极材料可获得充分的输出特性。

[0094] 就在A成分的表面形成三维网状结构的观点而言,S-CeNF优选最大纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 以下。更具体而言,优选纤维的长度为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、且纵横比(S-CeNF的长度/S-CeNF的直径)为10以上且100000以下。另外,就电池或电容器的输出特性优异的观点而言,更优选最大纤维直径为 $1\text{nm}$ 以上且 $500\text{nm}$ 以下、纤维长度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、纵横比为8以上且50000以下,进一步优选最大纤维直径为 $2\text{nm}$ 以上且 $200\text{nm}$ 以下、纤维的长度为 $0.8\mu\text{m}$ 以上、纵横比为25以上且

10000以下。能够获得将三维网状结构的硫改性纤维素纳米纤维承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末,且在不使对A成分原本期待的电极特性、具体而言为输出特性及循环寿命特性降低的情况下对A成分赋予亲水性而能够发挥优异分散性。

[0095] 最大纤维直径可通过如下方式获得:从使用电子束显微镜等获得的纤维图像中随机选择至少10根以上的纤维,求出各纤维在短轴方向上的长度的最大值,并将该最大值加以平均。平均纤维直径可通过如下方式获得:从使用电子束显微镜等获得的纤维图像中随机选择至少10根以上的纤维,求出各纤维在短轴方向上的长度的平均值。

[0096] 纵横比是由纤维的长度/纤维的直径(平均纤维直径)求出,但纤维的长度以及纤维的直径是以如下方式获得。再者,本发明中,纤维的长度是利用卡尼亚自动化技术(KAJAANI AUTOMATION)公司制造的纤维长度测定机(FS-200型)测得的值。另外,纤维的长度也可利用与其等同的装置测定。

[0097] 作为获得将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末的方法,并无特别限定,例如可列举:机械研磨法、喷雾干燥法、流动层造粒法、煅烧粉碎法等方法。

[0098] 关于机械研磨法,对原料粉末(至少为A成分及B成分)施加冲击、拉伸、摩擦、压缩、剪切等外力的方法中可列举:转动磨机、振动磨机、行星磨机、摆动磨机、水平磨机、球磨机、破碎机、喷磨机、搅拌磨碎机、均质机、流化器(fluidizer)、涂料摇动器(paint shaker)以及混合器等。利用该方法,可形成以B成分承载或被覆A成分的表面而成的复合体。其中,该方法中,优选为B成分与A成分相比机械强度低的条件。即,优选为B成分比A成分容易粉碎。优先成为微粒的B成分机械性地压接于A成分的表面,从而能够使B成分承载或被覆于A成分。

[0099] 喷雾干燥法中,对将A成分与B成分分散于水或有机溶媒中而成的液体进行喷雾干燥,基于此能够形成以B成分承载或被覆A成分的表面而成的复合体。在A成分为疏水性的材料的情况下,为了分散A成分而优选使用有机溶媒,特别是在硫或硫系有机材料的情况下,优选使用在水中添加表面活性剂或醇等而成的溶媒。表面活性剂或醇等通过进行热处理而分解或气化,因此不会对电极材料造成不良影响。

[0100] 流动层造粒法中,从加入有A成分的造粒室的下部送入热风,并在将A成分卷起至空中并使其流动的状态下,对A成分喷雾分散有B成分的溶媒,从而能够形成将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合体。另外,在硫或硫系有机材料的情况下,从加入有A成分的前体的造粒室的下部送入热风,并在将A成分的前体卷起至空中并使其流动的状态下,对A成分前体喷雾分散有B成分的前体的溶媒,从而制作将B成分的前体承载或被覆于A成分的前体的表面而成的复合粉末,之后,即使在使该复合粉末与硫接触的状态下进行200℃以上的加热处理,也能够形成将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合体。

[0101] 煅烧粉碎法中,将A成分、B成分的前体以及硫分散于溶媒中后,以200℃以上对该分散体进行加热处理,其后进行粉碎,基于此能够形成将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末。另外,在硫或硫系有机材料的情况下,将A成分的前体、B成分前体以及硫分散于溶媒中后,对该分散体进行加热处理,其后进行粉碎,基于此能够形成将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合体。煅烧粉碎法中,所使用的溶媒优选为使用在水中添加有表面活性剂或醇等而成的溶媒。表面活性剂或醇等通过进行热处理而分解或气化,因此不会对电极材料造成不良影响。

[0102] 机械研磨法、喷雾干燥法、流动层造粒法、煅烧粉碎法等方法中,在先制备A成分然后进行制造的情况下,尤其是在A成分为硫或硫系有机材料的情况下,A成分可通过如下方式获得:通过加热处理将上述元素硫化、且对有机化合物进行硫改性。另外,作为该有机化合物,就电容大且寿命特性优异的观点而言,优选聚丙烯腈(polyacrylonitrile,PAN)。

[0103] 除了机械研磨法、喷雾干燥法、流动层造粒法以及煅烧粉碎法以外,也能够通过在使所述可电化学性吸留及释放锂离子的材料、纤维素材料和硫接触的状态下加热至200℃以上且800℃以下的步骤,来获得将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末。

[0104] 另外,在A成分为对聚丙烯腈(PAN)进行硫改性而获得的硫改性聚丙烯腈的情况下,作为获得将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末的方法,可列举以下方法。通过将PAN、纤维素材料以及硫作为原料并在使硫与PAN和纤维素接触的状态下加热至200℃以上且800℃以下的步骤,PAN成为硫改性聚丙烯腈(S-PAN;相当于A成分),纤维素材料成为硫改性纤维素(相当于B成分),而且,同时能够获得将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末。

[0105] 此处,成为原料的硫的重量只要是与PAN及纤维素材料各自的重量相同的量或其以上即可。具体而言,相对于PAN及纤维素材料各自的重量,硫优选为1倍量以上且10倍量以下,更优选为2倍量以上且6倍量以下。通过作为原料的硫的重量相对于PAN及纤维素材料各自的重量而为1倍量以上,从而充分发生硫改性,且成为电容优异的电极材料。通过为10倍量以下,所获得的电极材料中难以残留原料的硫,在后步骤中进行脱硫处理的情况下不会花费时间。若电极材料中残留单质硫,则初期的电容虽变大,但有时循环寿命特性变差。此种情况下,优选进行脱硫处理。

[0106] 所谓脱硫处理是将所制造的复合粉末中所含的单质硫除去的治疗,只要能够利用加热处理或减压处理等去除残留硫,则并无限定。例如可列举在获得复合粉末后,在减压或惰性气体气氛中进行250℃以上的加热的步骤。而且,通过将该加热进行1小时~20小时左右,能够良好地去除残留硫。加热温度的上限并无特别限定,就电极材料的电容大的观点而言,可为800℃以下。此外,也可以在获得该复合粉末后将残留硫溶解在二硫化碳中,但二硫化碳的毒性强,因此优选为利用上述加热处理的脱硫处理。

[0107] [锂离子电池用或锂离子电容器用的电极]

[0108] 本发明的锂离子电池用电极包含本发明的锂离子电池用电极材料。本发明的锂离子电容器用电极包含本发明的锂离子电容器用电极材料。锂离子电池用电极或锂离子电容器用电极包含电极材料与集电体,可以将本发明的电极材料与集电体设为一体。另外,锂离子电池用电极或锂离子电容器用电极除了本发明的电极材料以外,也可含有黏合剂及导电助剂等任意成分。

[0109] 本发明的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极中,本发明的电极材料中的将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末主要被用作为活性物质。再者,所谓活性物质是指,能够电化学性地吸留及释放锂离子的物质。

[0110] 而且,关于电极,具体而言,例如在本发明的锂离子电池用电极材料或锂离子电容器用电极材料、黏合剂及导电助剂中添加N-甲基-吡咯烷酮(NMP)、水、醇、二甲苯以及甲苯等适当的溶剂并充分混炼而获得电极浆料,并且将该电极浆料涂布于集电体表面并进行干燥,进而进行压制调压,从而能够在集电体表面形成含有活性物质的层,并且作为电池的电极

极。

[0111] 集电体只要是具有电子导电性且能够与所保持的负极材料通电的材料,则并无特别限定。例如可以使用:C、Ti、Cr、Fe、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Cu、Ni、Al等导电性物质;含有这些导电性物质的两种以上的合金(例如,不锈钢)等。就电子导电性高、电解液中的稳定性与抗氧化性、耐还原性良好的观点而言,集电体优选为C、Al、Cu、Ni、不锈钢等,更优选为C、Al及不锈钢。

[0112] 集电体的形状并无特别制约。例如,可使用箔状基材、三维基材等。作为三维基材,可以列举:发泡金属、网、织布、无纺布以及膨胀体(expand)等。若使用三维基材,则即使为缺乏与集电体的贴合性的黏合剂,也可获得高容量密度的电极。此外,高效充放电特性也良好。

[0113] 另外,即使为箔状的集电体,也可通过预先在集电体表面上形成底涂层而实现高输出化。底涂层只要是与电极材料层和集电体各自的贴合性良好且具有导电性者即可。例如,通过在集电体上涂布将碳系导电助剂与底涂用黏合剂等混合而成的粘合材,从而能够形成底涂层。底涂层的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。再者,底涂用黏合剂可以使用电极中所使用的公知的黏合剂。

[0114] (黏合剂)

[0115] 作为锂离子电池用或锂离子电容器用的电极中以任意成分而含有的黏合剂,如果是现有作为锂离子电池用或锂离子电容器用的电极的黏合剂而使用者,则并无制约。例如可以列举:羧甲基纤维素盐(CMC)、丙烯酸系树脂、海藻酸盐、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺(Polyimide,PI)、聚四氟乙烯(Poly Tetra Fluoroethylene,PTFE)、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、苯乙烯丁二烯橡胶(Styrene Butadiene Rubber,SBR)、聚氨酯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene copolymer,SEBS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Butadiene-Styrene copolymer,SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Isoprene-Styrene copolymer,SIS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene copolymer,SEPS)、聚乙烯基醇(Polyvinyl alcohol,PVA)、聚乙烯基丁醛(Polyvinyl Butyral,PVB)、聚乙烯(Polyethylene,PE)、聚丙烯(Polypropylene,PP)、聚酯树脂、聚氯乙烯以及乙烯乙酸共聚物(Ethylene-Vinyl Acetate copolymer,EVA)等。这些可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0116] 所述黏合剂中,CMC、丙烯酸系树脂、海藻酸盐、PVA、SBR等是将水作为溶媒或分散介质的水系黏合剂,因此适宜使用。若使用水系黏合剂,则抑制硫向浆料溶媒中溶出或提高电极的高温耐久性,因此优选。

[0117] 通常,若由水系黏合剂及疏水性的电极材料(尤其是活性物质等)构成电极,则疏水性的材料与水产生排斥而成为面疙瘩(例如,团块或凝聚体等)而难以分散,但本发明的复合粉末将亲水性优异的B成分承载或被覆于A成分的表面,因此即使采用水系黏合剂也不会产生分散困难的问题。

[0118] 相对于将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末(换言之,A成分及B成分)以及黏合剂的合计100质量%,黏合剂的含量优选为0.1质量%以上且30质量%以下,更优选为0.5质量%以上且15质量%以下。若为上述范围外,则成为难以获得稳定的寿命特性与输出特性的电极。即,若黏合剂量少,则与集电体的粘合力并不充分,因此难以获得稳定

的寿命特性,相反,若过多,则电极电阻变高而输出特性降低。

[0119] (导电助剂)

[0120] 所谓导电助剂是有助于活性物质间的导电性的物质,是指填充或交联在脱离的活性物质之间而取得活性物质彼此或者活性物质与集电体的导通的材料。

[0121] 作为锂离子电池用电极或电容器用电极中以任意成分含有的导电助剂,可使用现有作为锂离子电池用电极或电容器用电极的导电助剂而使用者。例如可以列举:乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、黑铅、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、非晶质碳以及气相成长碳纤维(VGCF)等碳材料。导电助剂可单独使用一种,或者也可并用两种以上。

[0122] 这些中,优选能够形成导电性的三维网状结构者。作为可形成导电性的三维网状结构者,例如可以列举:片状铝粉、片状不锈钢粉等片状导电材;碳纤维;碳管;非晶质碳等。若形成导电性的三维网状结构,则可获得充分的集电效果,并且能够有效抑制充放电中的电极的体积膨胀。

[0123] 相对于将B成分承载或被覆于A成分的表面而成的复合粉末(换言之,A成分及B成分)以及导电助剂的合计100质量%,导电助剂的含量优选为0质量%以上且20质量%以下,更优选为1质量%以上且10质量%以下。通过为所述范围,则电池的输出特性优异,并且容量的降低也小。即,导电助剂是视需要含有。

[0124] [锂离子电池或电容器]

[0125] 可以使用本发明的锂离子电池用电极制成锂离子电池。锂离子电池包括正极、负极以及存在于所述正极与所述负极之间的电解质。而且,可将本发明的电极作为锂离子电池的正极及负极中的任一者而使用。即,本发明的电极能够用于锂离子电池的正极或负极的任一者中,但正极及负极同时使用本发明的电极中的完全相同的电极的情况除外。在使用所述电极作为锂离子电池的正极的情况下,能够通过与所述电极的充放电电位低的电极组合来制作锂离子电池。另一方面,在使用所述电极作为锂离子电池的负极的情况下,能够通过与所述电极的充放电电位高的电极组合来制作锂离子电池。

[0126] 另外,可使用本发明的锂离子电容器用的电极制成锂离子电容器。锂离子电容器也包括正极、负极以及存在于所述正极与所述负极之间的电解质。在使用本发明的电极作为锂离子电容器的电极的情况下,可将该电极用于正极及负极的任一者中,并且正极及负极可同时使用完全相同的电极。

[0127] 在包含完全相同的电极的情况下,优选在组装锂离子电容器之前,使用预先对成为负极的电极进行锂离子掺杂而成的负极。

[0128] 作为锂离子的掺杂方法,若能够对电极掺杂锂,则并无特别限定,例如,可列举非专利文献(阪本太地等人,“锂二次电池构件的测定和分析数据集”技术信息协会出版,第30节,pp.200~205)中所记载那样的(1)电化学性掺杂、(2)锂金属箔的贴附掺杂、(3)使用高速行星磨机的机械锂掺杂等。

[0129] 在使用上述电极作为正极的情况下,作为对电极(负极),例如可列举包含如下材料(换言之,负极材料)的电极,所述材料为:选自由Li、Na、C、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb以及Bi所组成的组中的至少一种以上的元素;包含这些元素的合金;这些元素的氧化物、硫化物以及卤化物;有机化合物的硫改性化合物等硫系有机材料等。再者,这些负极材料可为单独一种,也可并

用两种以上。

[0130] 在使用所述电极作为负极的情况下,作为对电极(正极),例如使用包含 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiNb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiNbO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMgO}_2$ 、 $\text{LiCaO}_2$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiRuO}_2$ 、 $\text{LiCuO}_2$ 、 $\text{LiZnO}_2$ 、 $\text{LiMoO}_2$ 、 $\text{LiTaO}_2$ 或 $\text{LiWO}_2$ 等锂过渡金属氧化物的公知的电极。再者,这些正极材料可为单独一种,也可并用两种以上。

[0131] 电解液是通过将支撑盐溶解于溶媒中而获得。作为电解液的溶媒,并无特别限定,可以使用:碳酸亚乙酯(Ethylene Carbonate, EC)、碳酸亚丙酯(Propylene Carbonate, PC)、碳酸亚丁酯这样的环状碳酸酯系;四氢呋喃等醚系;己烷等烃系;及 $\gamma$ -丁内酯等内酯系等。其中,就放电速率特性的观点而言,优选为EC或PC等环状碳酸酯系电解液。所谓放电速率,为以如下情况为基准的指标,所述情况为对具有标称容量值的容量的电池(cell)进行恒定电流放电并将以1小时成为完全放电的电流值设为“1C率”,例如将以5小时成为完全放电的电流值表述为“0.2C率”,将以10小时成为完全放电的电流值表述为“0.1C率”。另一方面,所谓充电速率,是指以如下情况为基准的指标,所述情况为对具有标称容量值的容量的电池进行恒定电流充电并将以1小时成为充满电的电流值设为“1C率”,例如,将以1分钟成为充满电的电流值表述为“60C率”,将以6分钟成为充满电的电流值表述为“10C率”,将以5小时成为充满电的电流值表述为“0.2C率”,将以10小时成为充满电的电流值表述为“0.1C率”。

[0132] 通常,EC在常温下为固体,因此EC单独无法发挥作为电解液的功能。然而,通过制成与PC、碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate, DEC)、碳酸乙基甲酯(Ethyl Methyl Carbonate, EMC)等混合而获得的混合溶媒,从而即使在常温下也作为可使用的电解液而发挥功能。

[0133] 作为此种混合溶媒,适宜使用EC(碳酸亚乙酯)-DEC(碳酸二亚乙酯)、EC-DMC(碳酸二甲酯)、EC-PC等,尤其适宜使用EC-DEC或EC-PC。

[0134] 作为电解液的支撑盐,并无特别限定,可以使用锂离子电池或锂离子电容器中通常所使用的盐。例如可以使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiTiF}_4$ 、 $\text{LiVF}_5$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{COO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 以及 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等盐。再者,所述盐中可单独使用一种,也可组合两种以上。

[0135] 其中,适宜使用六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )。通过使用 $\text{LiPF}_6$ 作为盐,从而改善正极的放电容量与循环寿命且改善负极的循环寿命的效果提高。另外,电解液的浓度(溶媒中的盐的浓度)并无特别限定,优选为 $0.1\text{mol/L}$ ~ $3\text{mol/L}$ ,进一步优选为 $0.8\text{mol/L}$ ~ $2\text{mol/L}$ 。

[0136] 作为锂离子电池或锂离子电容器的结构,并无特别限定,可采用积层式、卷绕式等已有的形态/结构。即,将隔着间隔件而对向地将正极与负极层叠或卷绕而成的电极组浸渍于电解液内,并在该状态下进行密闭,从而成为二次电池或电容器。

[0137] 使用本发明的锂离子电池用或锂离子电容器用的电极材料的蓄电器件(尤其是锂离子电池或锂离子电容器)为高容量且为高输出,因此可作为各种电子设备的电源而利用,所述各种电子设备为:空调、洗衣机、电视机、冰箱、冷库、冷气设备、笔记本电脑、平板电脑、

智能手机、个人电脑键盘、个人电脑用显示器、台式机、阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)监视器、台式电脑架、打印机、一体型个人电脑、鼠标、硬盘、个人电脑周边设备、熨斗、衣物干燥机、窗扇、收发机(transceiver)、送风机、换气扇、电视机、音乐录音机、音乐播放器、烤箱、炉灶、带清洗功能的坐便器、温风加热器、汽车音响装置、汽车导航、手电筒、加湿器、便携式卡拉OK机、换气扇、干燥机、空气净化器、移动电话、应急灯、游戏机、血压计、磨咖啡机、咖啡壶(coffee maker)、暖炉、复印机、磁碟换碟器(disk changer)、收音机、剃须刀、榨汁机、碎纸机、净水机、照明器具、除湿器、餐具干燥机、电饭锅、立体声设备、炉、扩音器、裤线热压机、吸尘器、体脂计、体重计、小型体重计、影片播放器、电热毯、电饭煲、电饭锅、电动剃须刀、台灯、电热水壶、电子游戏机、便携式游戏机、电子词典、电子记事本、微波炉、电磁炉、计算器、电动代步车、电动轮椅、电动工具、电动牙刷、脚炉、理发器具、电话机、时钟、内线电话、空气循环器、电击杀虫器、复写机、加热板、烤面包器、干燥器、电钻、热水供给器、板式加热器、粉碎机、烙铁、摄像机、录像机、传真、暖风机、食品加工机、被褥干燥机、耳机、电热水壶、加热毯、麦克风、按摩机、电珠、混合器、缝纫机、年糕机、地板供暖板、提灯、遥控器、冷温库、冷水器、冷冻储藏库、冷风器、文字处理机、起泡器、GPS、电子乐器、摩托车、玩具类、割草机、浮标、自行车、自动二轮车、汽车、混合动力汽车、插电式混合动力汽车、电动车、铁路、船、飞机、潜水艇、航空机、人造卫星以及应急电源系统等。

[0138] [实施例]

[0139] 以下,对本发明的实施形态进行说明,但本发明并不限于该实施方式。作为本发明的电极,有锂离子电池用电极与锂离子电容器用电极,但是本实施例中,如后所述地,制作锂离子电池而进行试验。锂离子电容器主要除了对电极的动作不同以外,可与锂离子电池同样地制作。具体而言,例如使用现有的锂离子电容器用正极作为正极并使用本发明的电极作为负极,除此以外,可与后述的电池同样地制作。

[0140] 在使用本发明的电极作为锂离子电容器用电极的情况下,作为其对电极,可使用例如将包含活性炭、与黏合剂及导电助剂的浆料涂敷于铝箔上并进行加热处理而制造的电极。

[0141] 所述锂离子电容器的活性炭优选为形成有无数微细的多孔且比表面积大的碳材料。作为通常的活性炭的制造方法,可通过如下方式获得:在非氧气气氛中,在600℃~1500℃下对石油焦炭等碳材料与氢氧化钾等碱金属化合物进行加热,并使碱金属侵入黑铅结晶层间且使其反应而活化。该活性炭粒子的中值粒径(D50)优选为0.5μm~30μm。

[0142] [比较例1]

[0143] (1) 电极材料的合成

[0144] 将硫与聚丙烯腈以硫:聚丙烯腈=1:5的重量比混合,并将所获得的混合物于350℃下加热5小时。加热结束后,使用搅拌磨碎机进行粉碎并利用325目(筛眼45μm)的筛子进行分级。分级后,在氮气气体气氛下在300℃下加热5小时,进行脱硫处理,获得硫改性化合物的粉末(S-PAN)。再者,所获得的粉末的中值粒径(D50)为36.3μm。该值是基于后述的图3中所示的数据而获得。

[0145] (向水中的分散性评价)

[0146] 对所获得的粉末,放入至加入有100倍重量的水的玻璃瓶中,盖上盖,充分震荡1分钟左右。将刚充分震荡后的照片示于图2中,将结果示于表1中。

[0147] (体积基准粒度分布)

[0148] 关于所获得的粉末,将水作为分散介质而测定利用激光衍射/散射式的体积基准粒度分布。测定装置是使用堀场(HORIBA)制造的“LA-960”。使用波长650nm及405nm的激光光进行测定。将结果示于图3中。

[0149] (2) 试验电极的制作

[0150] 利用自转公转式混合器(2000rpm,40分钟)对所获得的硫改性化合物的粉末、乙炔黑(AB)、气相成长碳纤维(VGCF)以及丙烯酸系树脂黏合剂以硫改性化合物的粉末:乙炔黑(AB):气相成长碳纤维(VGCF):丙烯酸系树脂黏合剂=82重量%:3重量%:8重量%:7重量%的比率进行混炼直至充分分散于水中,从而浆料化(固形比:35%)。将所获得的浆料涂敷于作为集电体的厚度20 $\mu$ m的铝箔上,以160 $^{\circ}$ C进行12小时的减压干燥处理而获得试验电极。使用硫改性化合物的粉末作为活性物质。如后所述地,使用所获得的试验电极作为正极,并以正极的单面的每单位面积的正极容量为1mAh/cm<sup>2</sup>的方式调整浆料的涂布量。

[0151] (3) 电池的制作

[0152] 制作使用所获得的试验电极作为正极的电池,进行充放电试验。详细情况如下所述。为了充放电试验,而制作CR2032硬币型电池,所述硬币型电池具备:作为正极而获得的试验电极;作为间隔件的玻璃过滤器(爱德万泰科(ADVANTEC)公司制造,GA-100玻璃纤维过滤器(GLASS FIBER FILTER));作为负极的金属锂;作为电解液的1M LiPF<sub>6</sub>(碳酸亚乙酯(EC):碳酸二乙酯(DEC)=50vol%:50vol%溶液)。

[0153] (充放电试验)

[0154] 对所获得的电池进行充放电试验。作为充放电试验条件,设为气氛温度30 $^{\circ}$ C、截止电位1.0V~3.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)、充放电电流速率0.2C率。将充放电曲线示于图4中。基于此,得知电极的循环寿命特性,另外,将放电容量的结果示于表1中。

[0155] (高温放置试验)

[0156] 制作使用了所获得的试验电极的层压电池,对该层压电池进行高温放置试验。详细情况如下所述。制作层压电池,所述层压电池具备:作为正极而获得的试验电极;作为间隔件的聚丙烯微多孔膜(厚度20 $\mu$ m);作为负极的消除了电化学上不可逆容量的SiO<sub>2</sub>;作为电解液的1M LiPF<sub>6</sub>(碳酸亚乙酯(EC):碳酸二乙酯(DEC)=50vol%:50vol%)。对所制作的层压电池以0.1C率进行充电直至3.0V为止后,在60 $^{\circ}$ C的气氛下放置一周。将结果示于表1中。

[0157] [参考例1]

[0158] 作为硫改性化合物的粉末,使用利用以下方法获得的硫改性纤维素纳米纤维粉末,除此以外,与比较例1同样地制作电池,并进行充放电试验。将结果示于表1中。

[0159] 使用将CeNF(制品名:莱奥库里斯塔(rheocrysta)I-2SX,第一工业制药(股)制作)与硫以1:5的重量比混合而成者,并将其在350 $^{\circ}$ C下加热5小时,粉碎后,利用325目(筛眼45 $\mu$ m)的筛子进行分级,获得硫改性纤维素纳米纤维粉末。

[0160] [实施例1]

[0161] 作为硫改性化合物的粉末,使用利用以下方法获得的复合粉末,除此以外,与比较例1同样地制作电池。进行直至制作电池为止的步骤中所获得的复合粉末向水中的分散性评价、电池的充放电试验及针对电极的高温放置试验。将结果示于表1、图2、图3及图5中。

[0162] 将比较例1中所获得的硫改性聚丙烯腈粉末、纤维素纳米纤维(CeNF)以及硫以硫

改性聚丙烯腈粉末:纤维素纳米纤维(CeNF):硫=94:1:5的重量比混合,将所获得的混合物在350℃下加热5小时。加热结束后,利用搅拌磨碎机进行粉碎并利用325目(筛眼45μm)的筛子进行分级,获得将硫改性纤维素承载或被赋予硫改性聚丙烯腈粉末的表面而成的复合粉末(S-CeNF+S-PAN)。所获得的粉末的中值粒径(D50)为14.2μm。该值是基于图3中所示的数据而获得。

[0163] [表1]

	向水中的分散性	放电容量 (mAh/g)			稳定性
		1 个循环	50 个循环	100 个循环	
[0164] 实施例 1	优异	652	624	620	并无电池膨胀
比较例 1	并未分散	674	646	641	并无电池膨胀
参考例 1	-	353	324	287	-

[0165] 如根据图2与图3可知,实施例1相对于比较例1而示出优异的水分散性。比较例1的粉末与实施例1的粉末相比在大的粒径的值中具有宽度窄的波峰,实施例1的粉末在小的粒径的值中具有宽的波峰,因此可知实施例1的粉末充分地分散于水中。另外,如根据表1可知,比较例1的电极从1个循环的674mAh/g至100个循环的641mAh/g为止减少4.9%左右的放电容量,相对于此,实施例1的电极从1个循环的652mAh/g至100个循环的620mAh/g为止减少4.9%左右的放电容量,示出与比较例1的电极同等程度的可逆容量与循环寿命特性。参考例1的电极从1个循环的353mAh/g至100个循环的287mAh/g为止减少19%左右的放电容量,虽具有某程度优异的循环寿命特性,但与实施例1及比较例1的超过600mAh/g的容量相比较,示出电容特别少。在使用了实施例1及比较例1的电极的电池中,目视观察时并未发现大的变化,且未确认到由于气体产生而引起的电池膨胀。

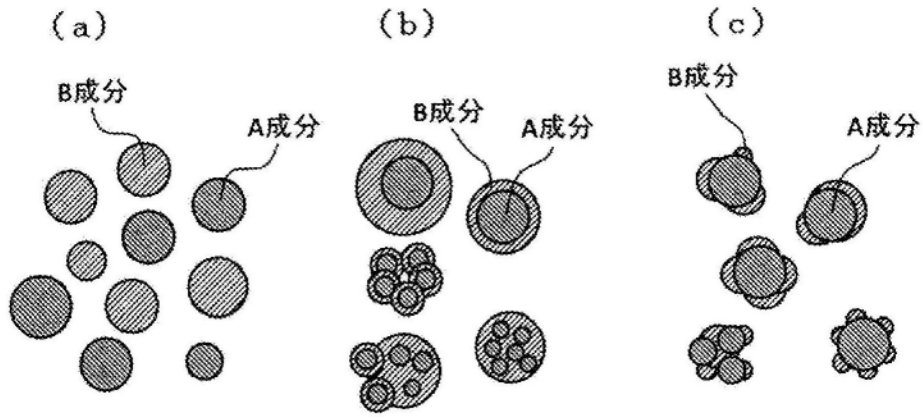


图1

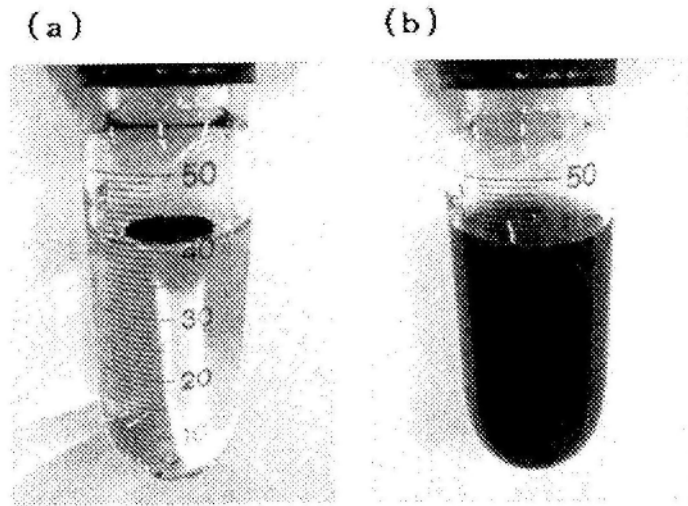


图2

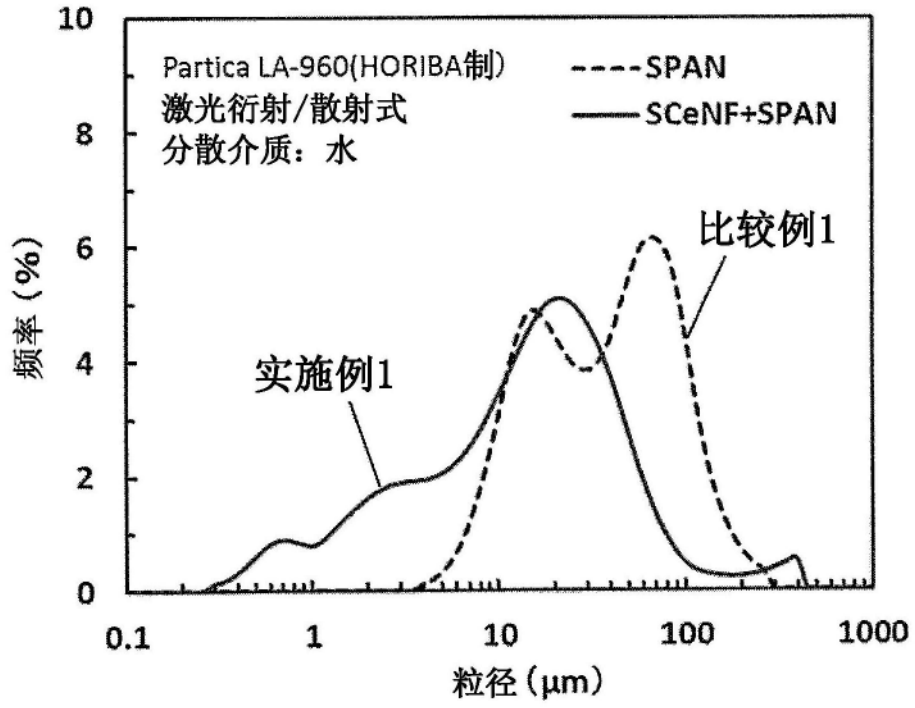


图3

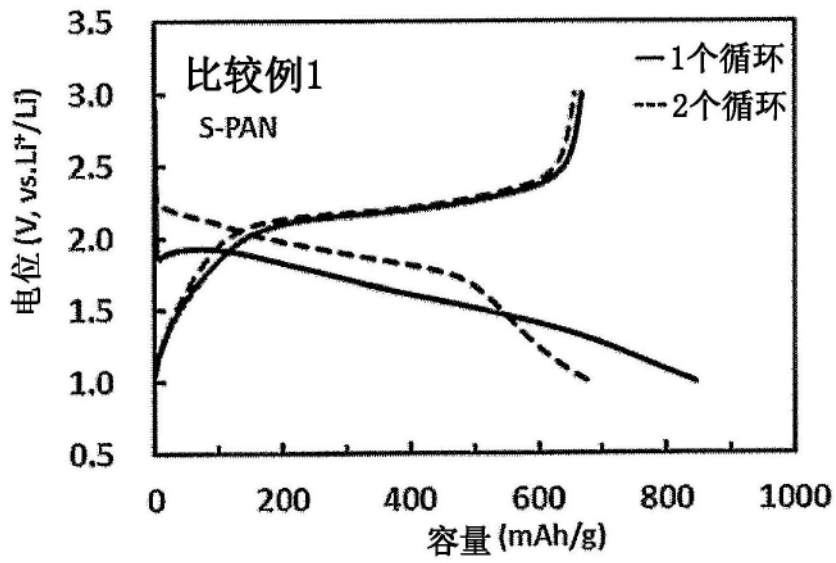


图4

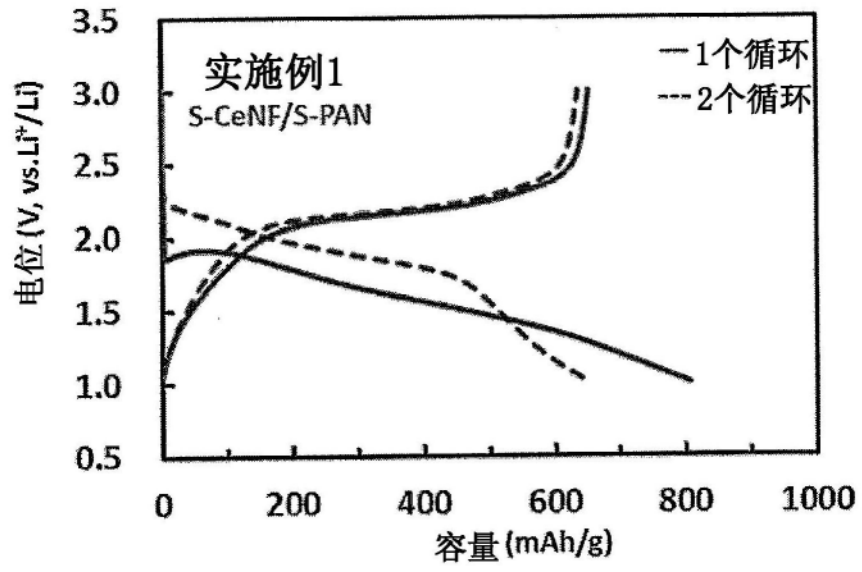


图5