

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6301838号  
(P6301838)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl.                  | F I           |
| <b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>   | HO 1 M 4/36 A |
| <b>HO 1 G 11/86 (2013.01)</b>  | HO 1 G 11/86  |
| <b>HO 1 G 11/36 (2013.01)</b>  | HO 1 G 11/36  |
| <b>HO 1 G 11/46 (2013.01)</b>  | HO 1 G 11/46  |
| <b>B 8 2 Y 30/00 (2011.01)</b> | B 8 2 Y 30/00 |

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

|   |   |
|---|---|
| (21) 出願番号 特願2014-538673 (P2014-538673)    | (73) 特許権者 000228578<br>日本ケミコン株式会社<br>東京都品川区大崎五丁目6番4号                      |
| (86) (22) 出願日 平成25年9月30日(2013.9.30)       |   |
| (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/076596             | (73) 特許権者 504132881<br>国立大学法人東京農工大学<br>東京都府中市晴見町3-8-1                     |
| (87) 国際公開番号 W02014/051147                 |   |
| (87) 国際公開日 平成26年4月3日(2014.4.3)            | (73) 特許権者 504358517<br>有限会社ケー・アンド・ダブル<br>東京都国立市東1-3-16 アトランテ<br>イス国立901号室 |
| 審査請求日 平成28年9月23日(2016.9.23)               |   |
| (31) 優先権主張番号 特願2012-218453 (P2012-218453) | (74) 代理人 100081961<br>弁理士 木内 光春   |
| (32) 優先日 平成24年9月28日(2012.9.28)            | (72) 発明者 直井 勝彦<br>東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学<br>法人東京農工大学内                        |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP)                       | 最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 電極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属化合物とカーボン素材を複合化する電極材料の製造方法であって、  
前記カーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素とが混合されてなり、  
前記金属化合物の材料源と前記カーボン素材とを混合する処理と、  
前記金属化合物の材料源から前記金属化合物の前駆体を形成する処理と、  
前記金属化合物の前駆体と前記カーボン素材と、リチウム源の混合物を焼成して前記金属化合物を生成する処理と、  
前記カーボン素材が有する官能基を、酸処理により予め増加させる処理と、  
を有すること、  
を特徴とする電極材料の製造方法。

10

【請求項2】

金属化合物とカーボン素材を複合化する電極材料の製造方法であって、  
前記カーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素とが混合されてなり、  
前記金属化合物の材料源と前記カーボン素材とを混合する処理と、  
前記金属化合物の材料源から前記金属化合物の前駆体を形成する処理と、  
前記金属化合物の前駆体と前記カーボン素材と、リチウム源の混合物を焼成して前記金属化合物を生成する処理と、を有し、  
前記前駆体を形成する処理は、  
旋回する反応容器内で、カーボン素材と金属化合物の材料源とを含む溶液にずり応力と

20

遠心力を加えてメカノケミカル反応する処理であること、  
を特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項 3】

金属化合物とカーボン素材を複合化する電極材料の製造方法であって、  
前記カーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素とが混合されてなり、  
前記金属化合物の材料源と前記カーボン素材とを混合する処理と、  
前記金属化合物の材料源から前記金属化合物の前駆体を形成する処理と、  
前記金属化合物の前駆体と前記カーボン素材と、リチウム源の混合物を焼成して前記金属化合物を生成する処理と、

前記カーボン素材に前記金属化合物の材料源のうちの 1 種を超音波処理によって吸着させる処理と、

を有すること、

を特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項 4】

前記前駆体を形成する処理は、

前記カーボン素材の官能基に対して、前記金属化合物の材料源のうちの 1 種を吸着させる処理と、

前記カーボン素材上で、前記吸着した前記金属化合物の材料源に対して残りの材料源を反応させて、前記金属化合物の前駆体を前記カーボン素材上で生成する処理と、

を別工程により行うこと、

を特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の電極材料の製造方法。

【請求項 5】

前記前駆体を形成する処理は、

旋回する反応容器内で、カーボン素材と金属化合物の材料源とを含む溶液にずり応力と遠心力を加えてメカノケミカル反応する処理であること、

を特徴とする請求項 1 に記載の電極材料の製造方法。

【請求項 6】

前記カーボン素材に前記金属化合物の材料源のうちの 1 種を超音波処理によって吸着させる処理を更に含むこと、

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池やコンデンサの電極材料として用いることができ、金属化合物に導電助剤としてカーボン素材を複合化する電極材料と其の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラやスマートフォンや携帯型 PC の急速な普及、燃料の高騰や環境負荷に対する意識の高まり、更には自動車の動力用又はスマートグリッドの蓄電用への応用の期待により、二次電池の開発が活発になっている。

【0003】

二次電池の電極としては、リチウムイオンを含む正極材料と導電助剤とを金属箔の表面に固着させた正極、及びリチウムイオンの脱挿入可能な負極材料と導電助剤とを金属箔の表面に固着させた負極が使用されている。このリチウム電池は、高い使用電圧、高いエネルギー密度、軽量、長耐用年数などの利点を有しており、最良の選択として活発な開発が続いている。

【0004】

リチウムイオンを含む電極材料としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を導電助剤としてのカーボン素材に担持させた複合体が用いられることが多い。金属化合物としては、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、チタン酸リチウム、リン酸マンガン

10

20

30

40

50

リチウム等が挙げられる。

【0005】

ここで、電気自動車（EV）や駆動の一部を電気モーターで補助するハイブリッド電気自動車（HEV）の開発が各自動車メーカーで急進しており、これら自動車用途には、その電源として大容量且つ高入出力の二次電池が求められている。

【0006】

リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を導電助剤としてのカーボン素材に担持させた複合体を電極に用いる場合において、大容量化及び高入出力化を達成するには、その手段として複合体を構成する金属化合物とカーボン素材のナノ粒子化を挙げることができる。

10

【0007】

そこで、現在、金属化合物とカーボン素材のナノ粒子化する手法が各種提案されているところである。代表的な手法を挙げると、複合体の製造工程において、製造途中においては金属化合物とカーボン素材のナノ粒子化に成功しても、金属化合物とカーボン素材との複合化が完了する前に、金属化合物とカーボン素材のそれぞれの凝集が発生してしまい、最終的には金属化合物とカーボン素材のそれぞれの二次粒子が大きくなってしまふことを問題として捉えたものがある。

【0008】

この問題を解決すべく、カーボン素材のナノ粒子化と、リチウムを除いた金属化合物前駆体の生成と、金属化合物前駆体のナノ粒子化と、金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着とを同時に発生させることを目的とした技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

20

【0009】

当該技術は、カーボン素材と金属化合物前駆体の各材料源を容器内で混合し、容器の回転によるずり応力と遠心力とを利用して、カーボン素材の分散と同時に、メカノケミカル反応により金属化合物前駆体の生成し、生成された金属化合物前駆体を分散させながらも、メカノケミカル反応により金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着を実行させるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0010】

【特許文献1】特開2007-160151号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1の手法によってもカーボン素材と金属化合物の満足するようなナノ粒子化は達成できていない。すなわち、カーボン素材のナノ粒子化と、金属化合物前駆体の生成と、金属化合物前駆体のナノ粒子化と、金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着とを同時に発生させることを目的としていても、焼成の過程で金属化合物の凝集が生じてしまうからである。

40

【0012】

図10は、カーボン素材と金属化合物との焼成状態を示す模式図である。図10に示すように、カーボン素材としてケッチェンブラックのような粒状炭素のみを用いた場合は、焼成時の金属化合物前駆体への熱伝導ルートは、他の金属化合物前駆体を介する場合が多いと思われる。

【0013】

詳細には、粒状炭素のカーボン素材は金属化合物前駆体に比べて小さいために、一の金属化合物前駆体が熱を受けて溶融し、その溶融により隣の金属化合物前駆体に付着し、その付着箇所を介して、付着された金属化合物前駆体に伝熱される場合が多い。そのために、金属化合物前駆体同士が付着し合っただけで大きな凝集体に成長してしまい、最終的な金属化

50

合物の粒子サイズを大きくしてしまっていた。

【0014】

そのため、従来手法によっても最終製品としてカーボン素材と金属化合物とがナノ粒子化を維持している例は少なく、その複合体を電極に適用しても満足の得られる高容量且つ高入出力の二次電池を得ることはできなかった。

【0015】

そこで、本発明は、最終製品としてカーボン素材と金属化合物とがナノ粒子化を維持できる、これら複合体の製造方法を実現し、優れた電極材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成する電極材料の製造方法では、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材を用いる。そして、金属化合物の材料源とカーボン素材とを混合し、金属化合物の材料源から金属化合物の前駆体を形成し、金属化合物の前駆体と、リチウム源のカーボン素材と混合物を焼成する。

【0017】

前駆体を形成する処理では、吸着処理と前駆体生成処理とを別工程により行うようにしてもよい。すなわち、カーボン素材の官能基に対して金属化合物の材料源のうちの1種を吸着させる処理と、カーボン素材上で、吸着した前記金属化合物の材料源に対して残りの材料源を反応させて金属化合物の前駆体を生成する処理をカーボン素材上で生成する処理とを別工程により行う。また、カーボン素材が有する官能基を酸処理により予め増加させる処理を更に行うようにしてもよい。

【0018】

また、前駆体を形成する処理は、旋回する反応容器内で、カーボン素材と金属化合物の材料源とを含む溶液にずり応力と遠心力を加えてメカノケミカル反応する処理を適用してもよい。更に、カーボン素材に金属化合物の材料源のうちの1種を超音波処理によって吸着させる処理を更に行うようにしてもよい。

【0019】

この製造方法により、繊維状炭素と粒状炭素とが混合されてなり、金属化合物とカーボン素材とが焼成により複合化した電極材料が生成される。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、焼成の過程でも金属化合物が凝集することなく、カーボン素材と金属化合物のナノ粒子化が最後まで維持され、大容量且つ高入出力を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本実施形態に係る金属化合物とカーボン素材の複合体の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】UC処理のための装置を示す構成図である。

【図3】実施例2に係る金属化合物とカーボン素材の複合体の製造工程を示すフローチャートである。

【図4】実施例1乃至3と比較例1乃至3のレート特性を示すグラフである。

【図5】本実施形態に係る金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着過程を示す模式図である。

【図6】本実施形態に係るカーボン素材と金属化合物前駆体と吸着状態を示す模式図である。

【図7】本実施形態に係るカーボン素材と金属化合物との焼成状態を示す模式図である。

【図8】従来技術に係る金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着過程を示す模式図である。

【図9】従来技術に係るカーボン素材と金属化合物前駆体と吸着状態を示す模式図である。

。

10

20

30

40

50

【図10】従来技術に係るカーボン素材と金属化合物との焼成状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

(1) 電極材料

本発明に係る電極材料は、リチウム(Li)を吸蔵及び放出可能な金属化合物を導電助剤としてのカーボン素材に担持させた複合体であり、双方とも製造工程において一貫してナノ粒子を維持させたものである。ナノ粒子は、二次粒子を指し、一次粒子の凝集体である。そして、ナノ粒子とは、その凝集体の径が、円形や楕円形や多角形等の塊においては最大径が200nm以下、繊維においては繊維径が200nm以下をいう。

【0023】

この複合体は、粉末として得られ、複合体粉末をバインダーと混練して成型することで、電気エネルギーを貯蔵する電極となる。電極は、リチウムを含有する電解液を用いた電気化学キャパシタや電池に用いることができる。すなわち、この二次電池用電極材料により作成された電極は、リチウムイオンの吸蔵、脱着を行うことができ、負極や正極として作動する。

【0024】

カーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したものが用いられる。混合比率は、重量比で粒状炭素が10に対して繊維状炭素を1程度が望ましいが、これに限られるものではない。繊維状炭素は、導電助剤としての機能の他、焼成時の複合体内部への伝熱部材としても働く。繊維状炭素が含有されていることで、熱が複合体内部へ同時的に均一に伝わり、且つ、金属化合物前駆体への熱伝導ルートもカーボン素材から直接熱を受け取れる可能性が高くなり、他の金属化合物前駆体を介することが少なくなると考えられる。

【0025】

繊維状炭素としては、気相成長カーボンファイバ(VGCF)、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)又はマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)が挙げられる。粒状炭素としては、中空シェル構造のカーボンブラックであるケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、活性炭、メソポーラス炭素等が挙げられる。粒状炭素は、これらの単体又は複数種類を混合してもよい。

【0026】

このカーボン素材は、金属化合物との複合化に先立って、予め酸処理が施されることが望ましい。カーボン素材の表面に存在する官能基の数を増加させるためである。ナノ粒子化した金属化合物の前駆体がカーボン素材に吸着する機会を増加させ、吸着位置不足や吸着箇所の奪い合い等によって金属化合物の前駆体が凝集してしまうのを阻止できるものと考えられる。

【0027】

金属化合物は、リチウムを含む酸化物又は酸素酸塩であり、 $Li-M-Y$  で表される。金属酸化物の場合、例えば、 $M = Co, Ni, Mn, Ti, Si, Sn, Al, Zn, Mg$  の何れかであり、 $Y = O$  である。金属酸素酸塩の場合、例えば、 $M = Fe, Mn, V, Co, Ni$  の何れかであり、 $Y = PO_4, SiO_4, BO_3, P_2O_7$  の何れかである。M は、 $M-M'$  の合金であってもよく、例えば、 $M = Sn, Sb, Si$  の何れかであり、 $M' = Fe, Co, Mn, V, Ti, Ni$  の何れかである。

【0028】

この金属化合物は、リチウムを含有する前の $M-Y$  である金属化合物前駆体を生成するとともに、リチウムを混合し、焼成により生成される。金属化合物前駆体の生成反応が加水分解である場合には、その材料源は、金属アルコキシド $M(OR)_x$  が挙げられる。金属化合物前駆体の反応が錯形成反応の場合には、その材料源は、金属の酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化合物、及びキレート化剤が挙げられる。例えば、金属化合物前駆体の材料源は、金属化合物がリン酸鉄リチウムの場合、酢酸鉄(II)、硝酸鉄(II)、塩化鉄(II)、硫酸鉄(II)等のFe源とリン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン

10

20

30

40

50

酸水素二アンモニウム等のリン酸源とクエン酸、リンゴ酸、マロン酸等のカルボン酸である。

#### 【0029】

##### (2) 製造方法

金属化合物とカーボン素材の複合体の製造工程の一例を図1に示す。図1に示すように、第1に、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材は、官能基を増加させる処理を予め施しておく(官能基増加処理工程)。そして、第2に、官能基増加処理済みのカーボン素材をナノ粒子化しつつ、金属化合物前駆体の材料源の1つをカーボン素材の官能基に吸着させておく(分散・吸着工程)。次に、カーボン素材に吸着した材料源を基点として、カーボン素材上で金属化合物前駆体を生成する(前駆体生成処理工程)。最後に、焼成によりリチウムが含有した金属化合物を生成する(焼成工程)。

10

#### 【0030】

すなわち、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材を用いて金属化合物との複合体を得る。これにより、繊維状炭素を複合体全体へ均一且つ同時に熱を伝える熱伝導路として活用し、個々の金属化合物前駆体に対してカーボン素材から直接的に熱を加えることで焼成を行う。

#### 【0031】

その他の製造工程については、カーボン素材を予め酸処理等により官能基増加処理工程を追加しておくことができる。また、分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを同一工程により行ってもよいが、金属化合物前駆体を生成する前に、カーボン素材のうちの主に粒状炭素に対して金属化合物前駆体の材料源のうちの1つを吸着させ、その後、カーボン素材上に吸着した金属化合物前駆体の材料源を基点にして金属化合物前駆体を生成することもできる。

20

#### 【0032】

##### (a) 官能基増加処理工程

官能基増加処理工程は、カーボン素材の表面に存在する官能基を増加させておく工程であり、酸処理や熱処理等が挙げられる。官能基は、カルボン酸基や水酸基であり、不對電子を有する酸素イオンが存在する。この官能基は、金属化合物前駆体の一の材料源の吸着箇所となる。カーボン素材を酸処理する場合、その酸は、硫酸、酢酸、硝酸、過酸化水素、塩酸、過マンガン酸カリウム等の各種を用いることができる。

30

#### 【0033】

但し、酸処理の時間としては、5分～3時間程度が好ましい。5分未満の場合、十分に官能基を増やすことができず、カーボン素材に吸着しようとする材料源が吸着箇所の奪い合いを起し、凝集が発生してしまうからである。一方、3時間を超過すると、吸着しようとする材料源に対して官能基が過量となり、金属化合物前駆体の材料源が吸着せずに電気化学的に不安定な官能基が増加してしまうからである。

#### 【0034】

官能基を増加させる場合は、その増加率は130～250%が望ましく、好ましくは150%程度である。官能基の増加割合が130%未満の場合、150%とした場合と比べて、カーボン素材に金属化合物を担持させた複合体からなる電池材料を用いた電池の容量や出力特性が減少傾向にあった。

40

#### 【0035】

##### (b) 分散・吸着工程

酸処理したカーボン素材と金属化合物前駆体の材料源とを溶媒に混ぜた混合液を調製する。溶媒は、IPA(イソプロピルアルコール)等のアルコール類や水を用いる。

#### 【0036】

カーボン素材のナノ粒子化では、超遠心力処理(Ultra-Centrifugal force processing method:以下、UC処理という)によるメカノケミカル反応が好適である。カーボン素材に対する金属化合物前駆体の一の材料源の吸着は、UC処理又は超音波処理によるメカノケミカル反応を利用できる。但し、ナノ粒

50

子化したカーボン素材が再凝集する前に吸着反応させるためには、カーボン素材とこれに吸着しようとする金属化合物前駆体の材料源とを溶媒に混ぜた混合液に対してUC処理を行い、ナノ粒子化と吸着反応を同時に起こすことが好適である。

【0037】

メカノケミカル反応によりカーボン素材に吸着する主な材料源は、官能基に存在する不対電子を有する酸素イオンと結合し易いプラス電荷のイオンを有する材料源であるチタン源、リン酸源のリン等である。

【0038】

この吸着工程では、金属化合物前駆体の生成を極力回避するのが望ましい。金属化合物前駆体の材料源の1つがカーボン素材に吸着する前に、金属化合物前駆体の生成が起こると、その金属化合物前駆体がカーボン素材に吸着する前に凝集を引き起こすからである。そのため、金属化合物前駆体の生成反応が加水分解反応の場合、その材料源が加水分解や脱水重合し難いように、溶媒は蒸留水ではなくアルコール類とするのがよい。また、金属化合物前駆体の生成反応が錯形成反応の場合、その材料源が錯形成し難いように、pHを調整しておくのがよい。

【0039】

ここで、UC処理は、カーボン素材とこれに吸着する金属化合物前駆体の材料源に対してずり応力と遠心力を付与する。例えば、図2に示す反応容器を用いて行うことができる。

【0040】

図2に示すように、反応容器は、開口部にせき板1-2を有する外筒1と、貫通孔2-1を有し回転する内筒2からなる。この反応器の内筒2内部に反応物を投入し、内筒2を回転することによってその遠心力で内筒2内部の反応物が内筒の貫通孔2-1を通過して外筒の内壁1-3に移動する。この時反応物は内筒2の遠心力によって外筒の内壁1-3に衝突し、薄膜状となって内壁1-3の上部へずり上がる。この状態では反応物には内壁1-3との間のずり応力と内筒からの遠心力の双方が同時に加わり、薄膜状の反応物に大きな機械的エネルギーが加わることになる。この機械的なエネルギーが反応に必要な化学エネルギー、いわゆる活性化エネルギーに転化するものと思われるが、短時間で反応が進行する。

【0041】

この反応において、薄膜状であると反応物に加えられる機械的エネルギーは大きなものとなるため、薄膜の厚みは5mm以下、好ましくは2.5mm以下、さらに好ましくは1.0mm以下である。なお、薄膜の厚みはせき板の幅、反応液の量によって設定することができる。例えば、この薄膜上を生成するために必要な遠心力は1500N(kgms<sup>-2</sup>)以上、好ましくは6000N(kgms<sup>-2</sup>)以上、さらに好ましくは27000N(kgms<sup>-2</sup>)以上である。

【0042】

(c) 前駆体生成工程

2回目のUC処理を実施することで、カーボン素材に吸着している金属化合物前駆体の材料源と他の材料源とをメカノケミカル反応させ、カーボン素材上で金属化合物前駆体を生成する。すなわち、2回目のUC処理を施す。金属化合物前駆体の生成反応が加水分解反応の場合には、加水分解や脱水重合のためのH<sub>2</sub>O(蒸留水)を加えておく。また、金属化合物前駆体の生成反応が錯形成反応の場合には、錯形成のためにpHを調製しておく。pH調製においては、例えば、反応容器内にアンモニア等のアルカリを投与する。換言すると、H<sub>2</sub>O(蒸留水)やpH調整により、分散・吸着工程と前駆体生成工程とを分離することができる。

【0043】

このメカノケミカル反応により、金属化合物前駆体の材料源が金属アルコキシドの場合、カーボン素材上で加水分解及び脱水縮合反応が主に発生し、カーボン素材上で金属化合物前駆体MO<sub>x</sub>(OH)<sub>x-1</sub>が生成される。金属化合物前駆体の材料源が金属塩とカル

10

20

30

40

50

ボン酸の場合、カーボン素材上に吸着している材料源と他の材料源が錯形成する。例えば、吸着している金属化合物前駆体の材料源がリン酸の場合には、このリン酸とFe源とクエン酸とが錯形成し、三元錯体を形成する。

#### 【0044】

尚、この前駆体生成工程においては、リチウム源は主な反応に関与していないと思われるため、焼成前に混合するようにしてもよい。但し、第2回目のUC処理により同時にリチウム源の混合処理を実施できるため、当該前駆体生成工程の際に一緒に混合することが好適である。

#### 【0045】

##### (d) 焼成工程

焼成工程では、例えば700で3分間焼成することで、リチウムを含有する金属化合物がカーボン素材に担持された複合体を得る。リチウム源は、硝酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、又はリン酸二水素リチウムを用いることができる。焼成の過程では、金属化合物前駆体が溶融しながらリチウムを取り込み、金属化合物の結晶化が進行する。

#### 【0046】

焼成の過程では、室温から500~900まで急加熱することが望ましい。急加熱によって、金属化合物の凝集が防止され、粒径の小さなナノ粒子を維持できると考えられる。急加熱では、酸素濃度が1000ppm程度の低酸素濃度の雰囲気下が望ましい。カーボン素材の酸化を阻止するためである。

#### 【0047】

##### (3) 製造物の特徴

この製造方法により作成された電極材料は以下の特徴を有する。すなわち、カーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素の混合である。この材料源から形成された金属化合物の粒径は20~150nmである。そして、粒状炭素の官能基数は、酸処理により130~250%に増加させていることが望ましい。より望ましくは150%増加させる。

#### 【0048】

官能基数の増加割合は、以下のようにして測定できる。すなわち、酸処理しないカーボン素材に材料源であるリン酸を吸着させ、また酸処理したカーボン素材に材料源であるリン酸を吸着させる。そして、それぞれの溶液中に残ったリン酸を測定し、リン酸の減少割合を比較することで、官能基数の増加割合が推定できる。例えば、酸処理しないカーボン素材にリン酸を吸着させると、リン酸は40%減少していた。すなわち、リン酸の40%がカーボン素材の官能基に吸着したものと考えられる。一方、濃硝酸に10分間漬けることで酸処理したカーボン素材を用いたところ、60%減少しており、従って、60%のリン酸が1.5倍に増加した官能基に吸着したものと考えることができる。

#### 【0049】

##### (4) 実施例

本製造方法で得られる電極材料の特性を確認する。実施例及び比較例は以下のように作成し、電極材料となる複合体を作成した上で、当該複合体を電極材料として用いた電池を作成して各Cレートの充電容量を測定した。

#### 【0050】

##### (実施例1)

実施例1では、繊維状炭素と粒状炭素のカーボン素材を酸処理せずに用い、UC処理を1回のみ行うことで分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを同時に実施し、リチウム源を加えて焼成する。

#### 【0051】

具体的には、実施例1では、カーボン素材として、平均粒径が34nmのケッチェンブラックと、平均繊維径が150nmの気相成長カーボンファイバ(VGCF)を用いた。ケッチェンブラックとVGCFの重量比は、10:1である。また、金属化合物の材料源としてはリン酸、クエン酸、及び酢酸鉄(II)を用いた。金属化合物の材料源とカーボ

10

20

30

40

50

ン素材の重量比は、80 : 20である。

【0052】

KB/VGCF、リン酸、蒸留水、酢酸鉄(II)、クエン酸、酢酸リチウムを蒸留水を溶媒として混合し、アンモニアによって混合液をpH = 6に調製した上で、50 m/sの回転速度で5分間のUC処理を行った。このUC処理では、66000 N (kg m s<sup>-2</sup>)の遠心力が加わっている。

【0053】

そして、得られた溶液を真空中において80℃で17時間乾燥させた後、窒素雰囲気中で700℃まで急速加熱することでリン酸鉄リチウムの結晶化を進行させ、ナノ粒子のリン酸鉄リチウムがケッチェンブラックに担持された複合体粉末を得た。

10

【0054】

この複合体粉末をバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンPVDFと共に(LiFePO<sub>4</sub>/KB+VGCF/PVDF 80:20:5)、SUS板上に溶接されたSUSメッシュ中に投入し、作用電極W.E.とした。前記電極上にセパレータと対極C.E.及び参照極としてLiフォイルを乗せ、電解液として、1.0M六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)/炭酸エチレン(EC):炭酸ジメチル(DEC)(1:1 w/w)を浸透させて、セルとした。

【0055】

(比較例1)

比較例1は、実施例1との比較対照であり、平均粒径が34 nmのケッチェンブラックのみのカーボン素材を用いた他は、実施例1と同じである。

20

【0056】

(実施例2)

実施例2では、繊維状炭素と粒状炭素のカーボン素材を酸処理せずに用い、UC処理を2回行うことで分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを別々に実施するものである。

【0057】

具体的には、実施例2では、カーボン素材として、平均粒径が34 nmのケッチェンブラックと、平均繊維径が150 nmのVGCFを用いた。ケッチェンブラックとVGCFの重量比は、10 : 1である。また、金属化合物の材料源としてはリン酸、クエン酸、及び酢酸鉄(II)を用いた。金属化合物の材料源とカーボン素材の重量比は、80 : 20である。

30

【0058】

図3に示すように、まず、酸処理済みのKB/VGCFとリン酸と蒸留水とを混合して、混合液に対して5分間の超音波処理を行うことで、酸処理済みのKB/VGCFの予備分散とリン酸とのプレ吸着を行った。この予備分散により次工程のUC処理において、KB/VGCFはよりナノ粒子化しやすくなり、また、このプレ吸着により、官能基が多く形成されたKB/VGCFに対して多くのリン酸が吸着するはずである。

【0059】

超音波処理を終えた混合液に対しては、酢酸鉄(II)とクエン酸と酢酸リチウムと蒸留水との混合液を加え、50 m/sの回転速度で5分間のUC処理を行った。このUC処理では、66000 N (kg m s<sup>-2</sup>)の遠心力が加わっている。この第1回目のUC処理は、官能基が多く形成されたケッチェンブラックのナノ粒子化とリン酸の吸着処理に対応する。

40

【0060】

次に、アンモニアを加えることで、容器内の混合液をpH = 6に調製した上で、50 m/sの回転速度で5分間のUC処理を行った。この第2回目のUC処理は、ケッチェンブラックの粒子に吸着したリン酸と酢酸鉄(II)とクエン酸の錯形成処理に相当し、ケッチェンブラックの粒子上での金属化合物前駆体生成処理に対応する。

【0061】

そして、得られた溶液を真空中において80℃で17時間乾燥させた後、窒素雰囲気中

50

で700℃まで急速加熱することでリン酸鉄リチウムの結晶化を進行させ、ナノ粒子のリン酸鉄リチウムがKB/VGCFに担持された複合体粉末を得た。この複合体粉末を実施例1と同様の処理により作用電極とし、電池セルを作成した。

【0062】

(比較例2)

比較例2は、実施例2との比較対照であり、平均粒径が34nmのケッチェンブラックのみのカーボン素材を用いた他は、実施例2と同じである。

【0063】

(実施例3)

実施例3では、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材を酸処理して用い、UC処理を2回行うことで分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを別々に実施するものである。

10

【0064】

具体的には、カーボン素材として、平均粒径が34nmのケッチェンブラックと、平均繊維径が150nmの気相成長カーボンファイバ(VGCF)を用いた。ケッチェンブラックとVGCFの重量比は、10:1である。このカーボン素材を濃硝酸に漬けて10分間の酸処理を行った。その他は、第2の実施形態と同様である。

【0065】

(比較例3)

比較例3は、実施例3との比較対照であり、平均粒径が34nmのケッチェンブラックのみのカーボン素材を用いた他は、実施例3と同じである。

20

【0066】

(結果)

まず、ケッチェンブラックの官能基について以下のような測定を行った。各実施例及び比較例において、ケッチェンブラックと材料源についてUC処理を行ったあとの反応液のリン酸濃度をイオンクロマトグラフィーによって定量した。実施例3及び比較例3においてはリン酸が60%減少しており、実施例1、2、比較例1、及び2においては40%減少していた。以上のことから、ケッチェンブラックの官能基数は、1.5倍に増加したものと考えられた。

【0067】

また、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、凝集した粒子の粒径についてSEM観察したところ、実施例1が150nmに対して比較例1は250nmであった。また、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、実施例2が100nmに対して比較例2は200nmであった。また、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、実施例3が30nmに対して比較例3は70nmであった。

30

【0068】

つまり、ケッチェンブラックとVGCFとを混合したカーボン素材を用いることにより、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは平均50%減少した。

【0069】

また、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、実施例1が150nmに対して実施例2は100nmであり、UC処理を2回行うことで分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを別々に実施した場合には、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは30%減少した。更に、実施例3に対して実施例2のケッチェンブラックの官能基数は、150%増加し、それにより、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、実施例2が100nmに対して実施例3は30nmであり、カーボン素材の官能基を増加させた場合には、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは70%減少した。

40

【0070】

また、実施例1乃至3と比較例1乃至3で作成された複合体粉末を用いた電池のレート特性を示すグラフを図4に示す。図4に示すように、実施例1で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が1Cにおいてコンポジット重量当たり102mAh/g<sup>-1</sup>であ

50

り、比較例 1 は 1 C おいて  $83 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 2 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 1 C おいて  $123 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 2 は 1 C おいて  $117 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 3 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 1 C おいて  $135 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 3 は 1 C おいて  $133 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。このように、各実施例は、その比較例と比べて高容量が達成されていることが確認できる。

#### 【0071】

また、図 4 に示すように、実施例 1 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいてコンポジット重量当たり  $50 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 1 は 100 C おいて  $25 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 2 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいて  $77 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 2 は 100 C おいて  $54 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 3 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいて  $100 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 3 は 100 C おいて  $77 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。このように、各実施例は、その比較例と比べて高入出力を達成していることが確認できる。

#### 【0072】

更に、繊維状炭素としてカーボンナノファイバ (CNF) を用いて本製造方法で得られる電極材料の特性を確認する。実施例 4 は VGCf を CNF に代えた他は実施例 1 と同じである。実施例 5 は VGCf を CNF に代えた他は実施例 2 と同じである。実施例 6 は VGCf を CNF に代えた他は実施例 3 と同じである。そして、実施例 4 乃至 6 に従って電極材料となる複合体を作成した上で、当該複合体を電極材料として用いた電池を作成して各 C レートの充電容量を測定した。

#### 【0073】

(結果)

リン酸鉄リチウムの粒子サイズは、凝集した粒子の粒径について SEM 観察したところ、実施例 4 が実施例 1 と同じ  $150 \text{ nm}$  であり、実施例 5 が実施例 2 と同じ  $100 \text{ nm}$  であり、実施例 6 が実施例 3 と同じ  $30 \text{ nm}$  であった。つまり、ケッチェンブラックと CNF とを混合したカーボン素材を用いても、リン酸鉄リチウムの粒子サイズは平均 50% 減少した。

#### 【0074】

図 11 は、実施例 4 乃至 6 と比較例 1 乃至 3 で作成された複合体粉末を用いた電池のレート特性を示すグラフである。図 11 に示すように、実施例 4 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 1 C おいてコンポジット重量当たり  $102 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 1 は 1 C おいて  $83 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 5 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 1 C おいて  $123 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 2 は 1 C おいて  $117 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 6 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 1 C おいて  $135 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 3 は 1 C おいて  $133 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。

#### 【0075】

実施例 1 は 1 C において  $102 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、実施例 2 は 1 C において  $123 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、実施例 3 は 1 C において  $133 \text{ mA h / g}^{-1}$  であるから、CNF を用いた各実施例 4 乃至 6 は、VGCf を用いた実施例 1 乃至 3 と同様に、比較例と比べて高容量が達成されていることが確認できる。

#### 【0076】

また、図 11 に示すように、実施例 4 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいてコンポジット重量当たり  $46 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 1 は 100 C おいて  $25 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 5 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいて  $72 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 2 は 100 C おいて  $54 \text{ mA h / g}^{-1}$  であった。また、実施例 6 で作成された複合体粉末を用いた電池は、その容量が 100 C おいて  $101 \text{ mA h / g}^{-1}$  であり、比較例 3 は 100 C おいて

77 mA h / g<sup>-1</sup>であった。

【0077】

実施例1は100°Cにおいて50 mA h / g<sup>-1</sup>であり、実施例2は100°Cにおいて77 mA h / g<sup>-1</sup>であり、実施例3は100°Cにおいて100 mA h / g<sup>-1</sup>であるから、CNFを用いた各実施例4乃至6は、VGCfを用いた実施例1乃至3と同様に、比較例と比べて高入出力を達成していることが確認できる。

【0078】

これらの結果より、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材を用いた場合には、粒状炭素のみのカーボン素材と比べて、金属化合物の粒子サイズが小さくなり、高容量及び高入出力が達成されていることがわかる。

10

【0079】

また、分散・吸着工程と前駆体生成処理工程とを別々に実施した場合、更にカーボン素材の官能基を増加させる処理を施した場合には、より高容量及び高入出力が達成されていることがわかる。

【0080】

(5)作用

以上の結果をもたらした製造方法において最終製品としてカーボン素材や金属化合物のナノ粒子化の維持に主に寄与する現象は、以下のように考えられる。まず、図5に示すように、この製造方法では、金属化合物前駆体を生成する工程とカーボン素材(KB)に金属化合物前駆体の材料源を吸着させる工程とが分離し、先にカーボン素材に金属化合物の材料源が吸着し、カーボン素材上で金属化合物前駆体が生成されているものと思われる。

20

【0081】

そして、前駆体生成処理前にカーボン素材に対して金属化合物前駆体の材料源が吸着することによって、ナノ粒子化されたカーボン素材と金属化合物が複合化過程において再凝集せずに、ナノ粒子サイズを維持しているものと思われる。

【0082】

すなわち、従来は、カーボン素材のナノ粒子化と、金属化合物前駆体の生成と、金属化合物前駆体のナノ粒子化と、金属化合物前駆体のカーボン素材への吸着とを同時に発生させることを目的としていたが、図8に示すように、吸着の前には少なからず金属化合物前駆体の凝集が生じ、カーボン素材には比較的大きなサイズの金属化合物前駆体が吸着していたものと思われる。

30

【0083】

しかしながら、この製造方法における最初の分散・吸着工程においては、金属化合物前駆体の生成が起こりにくい状況で、メカノケミカル反応を起こしている。このメカノケミカル反応では、金属化合物前駆体と比べて凝集の起こりにくい金属化合物の材料源の多くが、小さいサイズのままカーボン素材に吸着していると考えられる。

【0084】

そのため、前駆体生成工程においては、前駆体が生成される箇所がカーボン素材上で分散し、且つ吸着状態が保たれており、金属化合物前駆体が生成されても、凝集が起こりにくい状況となっているものと思われる。従って、この製造方法により作成された複合体は、金属化合物前駆体のナノ粒子化が維持されている。

40

【0085】

そうすると、従来は、図9に示すように、一箇所の官能基に吸着したサイズの大きい金属化合物前駆体が物理的な障害として作用し、その近傍の官能基に対する他の金属化合物前駆体の吸着を阻止していたと考えられているが、この製造方法では、図6に示すように、そのような物理的障害が起こりにくく、官能基が多いほど、むしろ金属化合物の材料源のカーボン素材への吸着機会が多くなり、金属化合物前駆体のカーボン素材上での分散が促進される。そのため、2回に亘るUC処理等によって金属化合物前駆体のナノ粒子化が保持されている本製造方法においては、カーボン素材への吸着箇所となる官能基が多いほ

50

ど、金属化合物前駆体のサイズがより小さくなる傾向が現れる。

【0086】

更に、従来はカーボン素材に粒状炭素のみを用いているため、図10に示すように、焼成時の金属化合物前駆体への熱伝導ルートは、他の金属化合物前駆体を介する場合が多かった。

【0087】

詳細には、粒状炭素のカーボン素材は金属化合物前駆体に比べて小さいために、一の金属化合物前駆体が熱を受けて溶融し、その溶融により隣の金属化合物前駆体に付着し、その付着箇所を介して、付着された金属化合物前駆体に伝熱される場合が多かった。そのために、金属化合物前駆体同士が付着し合って大きな凝集体に成長してしまい、最終的な金属化合物の粒子サイズを大きくしてしまっていた。

10

【0088】

しかしながら、本製造方法において使用されるカーボン素材は、繊維状炭素と粒状炭素の混合物となっている。そのため、焼成時においては、図7に示すように、金属化合物前駆体が吸着した粒状炭素の集合域に対して、繊維状炭素が貫くように存在する確率が多くなる。

【0089】

そうすると、このカーボン素材によると、繊維状炭素が熱を集合域全域に運ぶ熱伝導路として作用し、集合域に存在する金属化合物前駆体には同時且つ均一に伝熱されることとなる。従って、金属化合物前駆体には他の金属化合物前駆体を介在させて熱を伝達させる必要はなくなり、金属化合物前駆体同士が溶融付着する機会は減少し、焼成時においても金属化合物前駆体の凝集は阻止されとともに急加熱が可能となり、金属化合物の粒子サイズがナノ粒子サイズに維持されるとともに結晶性が向上する。

20

【0090】

このように、本製造方法では、繊維状炭素と粒状炭素とを混合したカーボン素材を用いる。そして、金属化合物の材料源から金属化合物の前駆体を形成し、金属化合物の前駆体とカーボン素材と混合物を焼成する。これにより、焼成時に繊維状炭素が焼成時の熱伝導路として機能し、焼成時においても金属化合物の凝集が阻止されるとともに、急加熱が可能となって結晶性が向上する。

【0091】

30

また、前駆体を形成する処理では、分散・吸着処理と前駆体生成処理とを別工程により行うようにしてもよい。すなわち、カーボン素材の官能基に対して金属化合物の材料源のうちの1種を吸着させる処理と、カーボン素材上で、吸着した前記金属化合物の材料源に対して残りの材料源を反応させて金属化合物の前駆体を生成する処理をカーボン素材上で生成する処理とを別工程により行う。これにより、金属化合物のナノ粒子化し易くなる。

【0092】

また、カーボン素材が有する官能基を予め増加させる処理を更に行うようにしてもよい。カーボン素材への吸着機会の損失を防ぎ、カーボン素材と金属化合物のナノ粒子化が促進される。

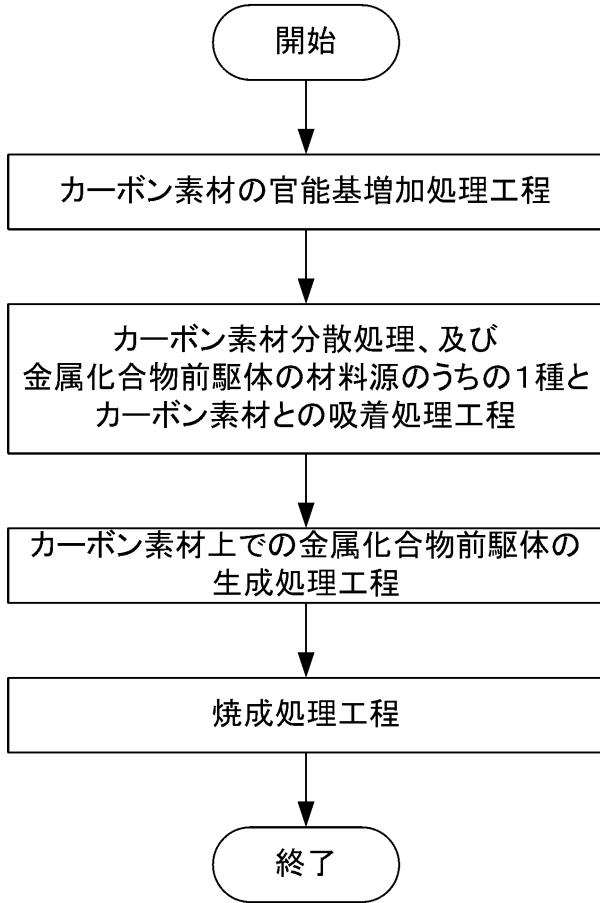
【符号の説明】

40

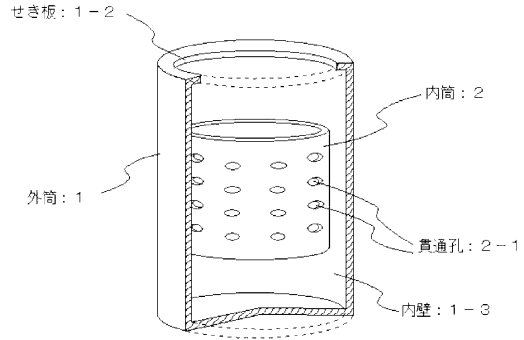
【0093】

- 1 ... 外筒
- 1 - 2 ... せき板
- 1 - 3 ... 内壁
- 2 ... 内筒
- 2 - 1 ... 貫通孔

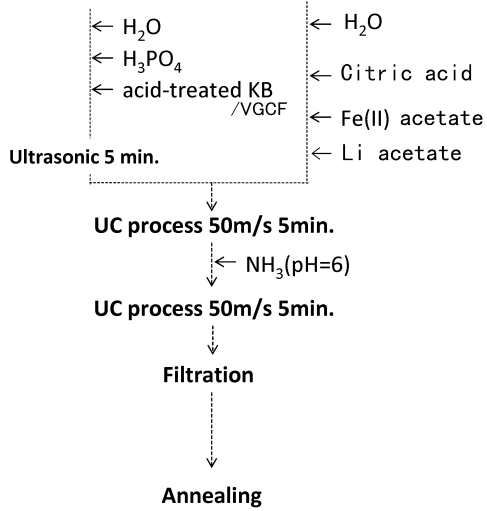
【図1】



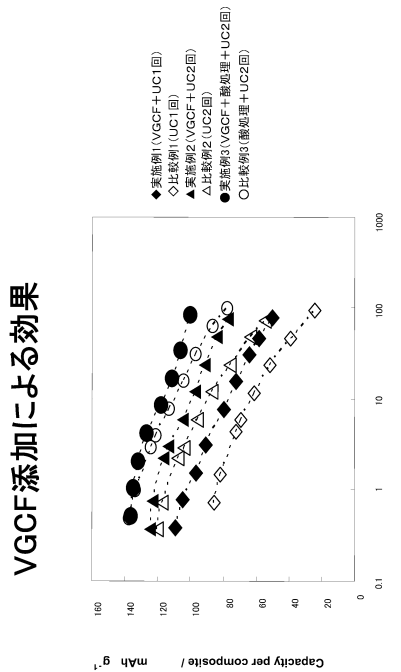
【図2】



【図3】

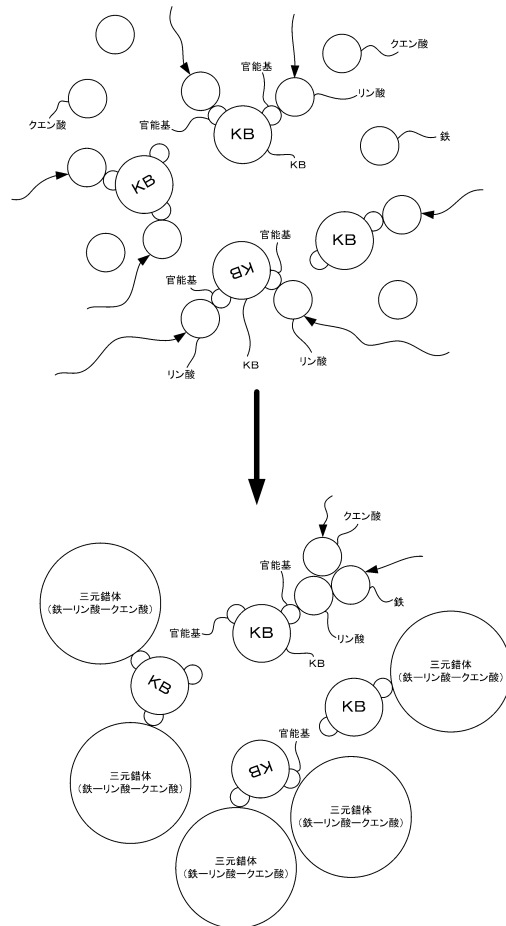


【図4】

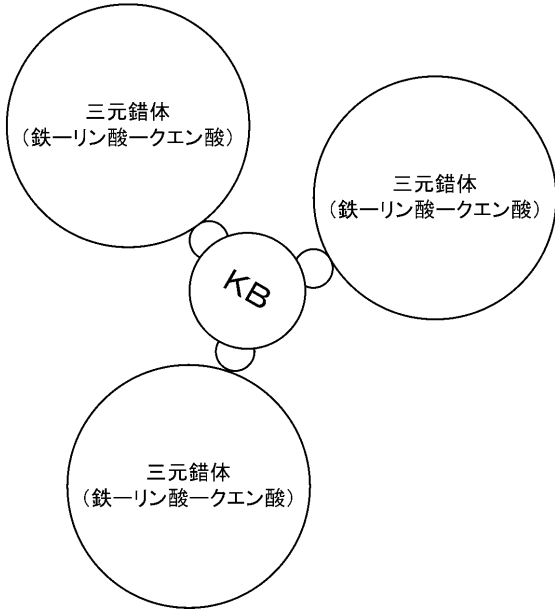


VGCF添加による効果

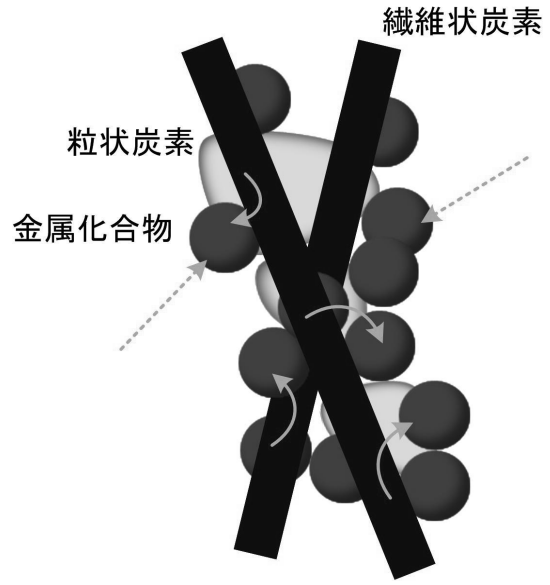
【図5】



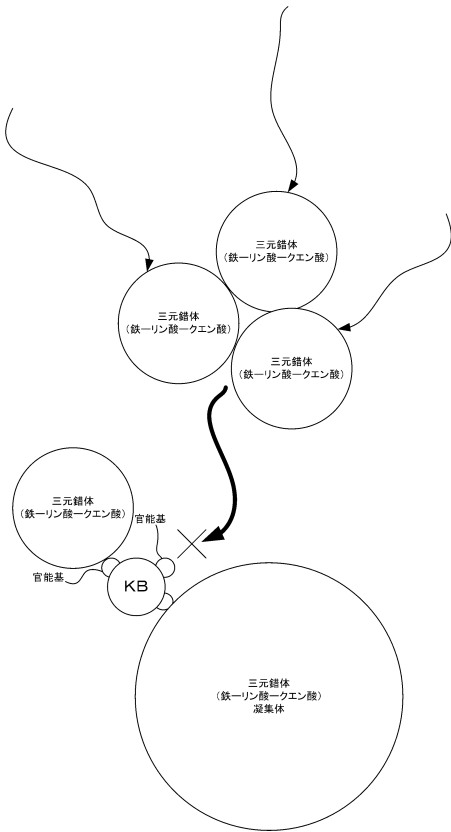
【図 6】



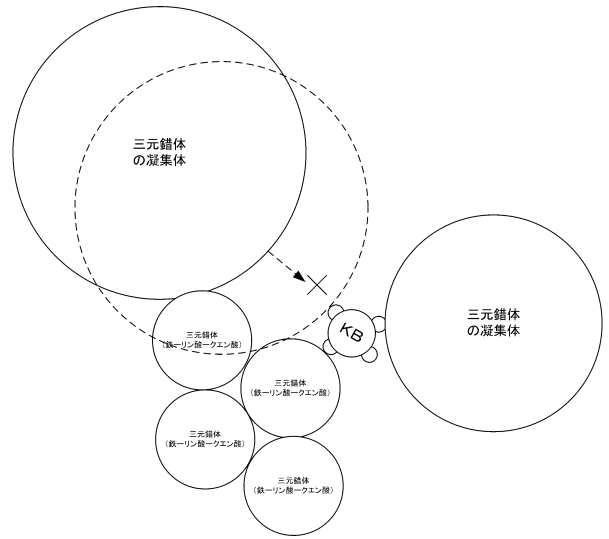
【図 7】



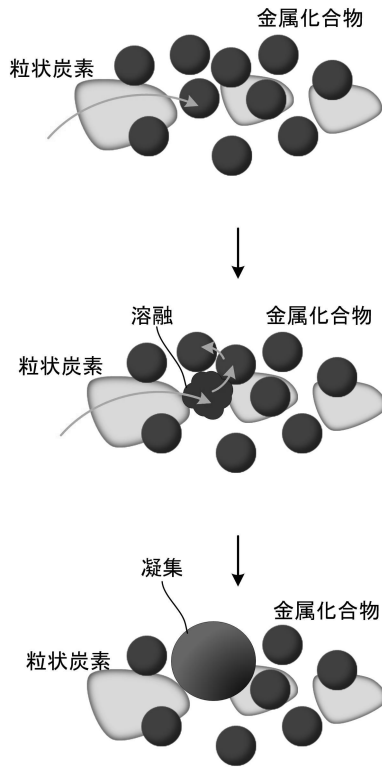
【図 8】



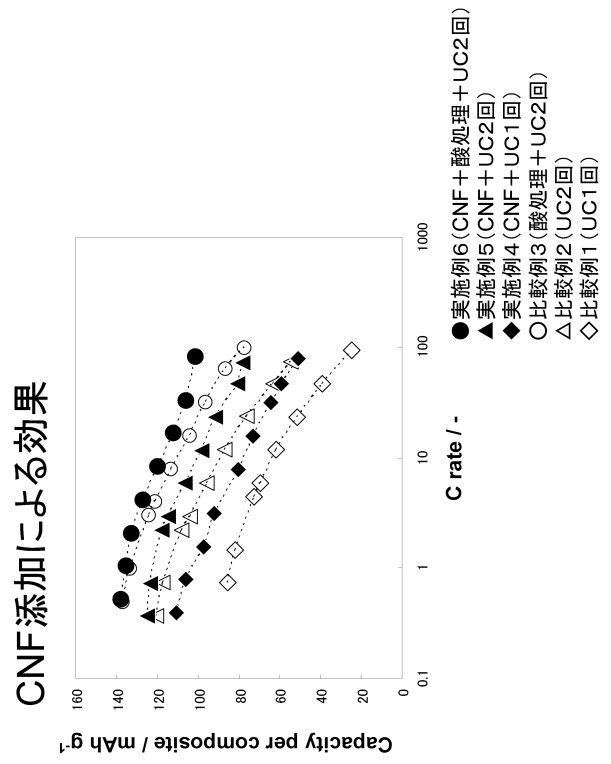
【図 9】



【図10】



【図11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00  
H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

- (72)発明者 直井 和子  
東京都国立市東1 - 3 - 16 アトランティス国立901号室
- (72)発明者 湊 啓裕  
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (72)発明者 久保田 智志  
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (72)発明者 石本 修一  
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (72)発明者 玉光 賢次  
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内

審査官 光本 美奈子

- (56)参考文献 特開2007-035295(JP,A)  
特開2011-108522(JP,A)  
特開2005-310764(JP,A)  
特開2011-216749(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 3 6  
B 8 2 Y 4 0 / 0 0  
B 8 2 Y 3 0 / 0 0  
H 0 1 G 1 1 / 2 2  
H 0 1 M 4 / 5 8