

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-18861
(P2022-18861A)

(43)公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全22頁)

(21)出願番号 特願2020-122262(P2020-122262)	(71)出願人 000183266
(22)出願日 令和2年7月16日(2020.7.16)	住友大阪セメント株式会社
(11)特許番号 特許第6930641号(P6930641)	東京都千代田区六番町 6 番地 2 8
(45)特許公報発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)	(74)代理人 100161207
	弁理士 西澤 和純
	(74)代理人 100196058
	弁理士 佐藤 彰雄
	(74)代理人 100206999
	弁理士 萩原 綾夏
	(72)発明者 田中 伸一
	東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友
	大阪セメント株式会社内
	(72)発明者 野添 勉
	東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友
	大阪セメント株式会社内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる金属吸着材担持炭素材料、金属吸着材担持炭素材料を含むリチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極材料を含むリチウムイオン二次電池用正極、およびリチウムイオン二次電池用正極を備えるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】本発明の金属吸着材担持炭素材料は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含む。前記炭素材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび活性炭からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記金属吸着材が、オキシ水酸化鉄であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含む、金属吸着材担持炭素材料。

【請求項 2】

前記炭素材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび活性炭からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の金属吸着材担持炭素材料。

【請求項 3】

前記金属吸着材が、オキシ水酸化鉄である、請求項 1 または 2 に記載の金属吸着材担持炭素材料。

【請求項 4】

金属元素の含有量が、前記炭素材料の $0.01 \text{ mol} \%$ 以上 $10 \text{ mol} \%$ 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属吸着材担持炭素材料。

【請求項 5】

炭素質被膜で被覆されたオリビン系正極活物質と、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の金属吸着材担持炭素材料と、を含む、リチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項 6】

前記オリビン系正極活物質が、一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ （但し、A は Co、Mn、Ni、Fe、Cu および Cr からなる群から選択される少なくとも 1 種、D は Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc および Y からなる群から選択される少なくとも 1 種、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0.9 < y + z < 1.1$ ）で表わされる、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項 7】

電極集電体と、該電極集電体の上に形成された正極合剤層と、を備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、
前記正極合剤層は、請求項 5 または 6 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 8】

正極と、負極と、非水電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極として、請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用正極を備える、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属吸着材担持炭素材料、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池において、鉄含有材料を正極材料として用いた場合、正極材料から電解液に鉄イオンが溶出する。鉄イオンは、電池の駆動に伴い負極側に移動する。負極側に移動した鉄イオンは、負極表面にて還元されて鉄となる。その結果、負極表面に鉄が析出し、電池のサイクル特性が悪化する。

【0003】

従来、正極材料からの鉄イオン溶出を抑制する方法が検討されている。

例えば、リン酸リチウム系粒子の結晶性を高めて、リン酸リチウム系粒子からの鉄の溶出を抑制する方法が知られている。

また、正極活物質の表面を炭素で被覆し、正極活物質からの鉄の溶出を抑制する方法が知られている。

さらに、電解液にキレート剤を混合し、そのキレート剤で正極材料から溶出した鉄イオンを捕集する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5507083号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、リン酸リチウム系粒子の結晶性を高める方法では、鉄の溶出を完全に抑制することは難しかった。

また、正極活物質の表面を炭素で完全に被覆しようとする、炭素質被膜の厚さが大きくなる。炭素質被膜の厚さが大きくなると、リチウムイオンの移動に影響を及ぼし、特性が悪くなる。

さらに、キレート剤で鉄イオンを捕集する方法では、電池の駆動中に電解液中のキレート剤が負極側に移動し、負極表面に析出することにより、鉄の析出を抑制するが、一方で、キレート剤が電子およびリチウムイオンの移動の妨げとなる。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる金属吸着材担持炭素材料、金属吸着材担持炭素材料を含むリチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極材料を含むリチウムイオン二次電池用正極、およびリチウムイオン二次電池用正極を備えるリチウムイオン二次電池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】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明の一態様は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含む、金属吸着材担持炭素材料を提供する。

【0008】

本発明の一態様においては、前記炭素材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび活性炭からなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。

【0009】

本発明の一態様においては、前記金属吸着材が、オキシ水酸化鉄であってもよい。

【0010】

本発明の一態様においては、金属元素の含有量が、前記炭素材料の0.01mol%以上10mol%以下であってもよい。

【0011】

本発明の一態様においては、炭素質被膜で被覆されたオリビン系正極活物質と、本発明の一態様の金属吸着材担持炭素材料と、を含む、リチウムイオン二次電池用正極材料を提供する。

【0012】

本発明の一態様においては、前記オリビン系正極活物質が、一般式 $Li_xA_yD_zPO_4$ （但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、CuおよびCrからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、ScおよびYからなる群から選択される少なくとも1種、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0.9 < y + z < 1.1$ ）で表わされてもよい。

【0013】

本発明の一態様は、電極集電体と、該電極集電体の上に形成された正極合剤層と、を備えたりチウムイオン二次電池用正極であって、前記正極合剤層は、本発明の一態様のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リチウムイオン二次電池用正極を提供する。

【0014】

本発明の一態様は、正極と、負極と、非水電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池で

10

20

30

40

50

あって、前記正極として、本発明の一態様のリチウムイオン二次電池用正極を備える、リチウムイオン二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる金属吸着材担持炭素材料、金属吸着材担持炭素材料を含むリチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極材料を含むリチウムイオン二次電池用正極、およびリチウムイオン二次電池用正極を備えるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の金属吸着材担持炭素材料、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0017】

【金属吸着材担持炭素材料】

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含む。言い換えれば、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料は、炭素材料と、該炭素材料に付着した金属吸着材と、を含む。なお、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料における炭素材料は、一次粒子である。

【0018】

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の形状としては、球状、楕円球状、板状、層状等が挙げられる。

【0019】

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料は、一次粒子である。本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の平均一次粒子径は、炭素材料が後述するカーボンブラックの場合、10 nm以上100 nm以下であることが好ましく、15 nm以上60 nm以下であることがより好ましい。本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の平均一次粒子径は、炭素材料が後述するカーボンナノチューブの場合、1 μm以上100 μm以下であることが好ましく、3 μm以上50 μm以下であることがより好ましい。本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の平均一次粒子径は、炭素材料が後述する活性炭の場合、1 μm以上200 μm以下であることが好ましく、2 μm以上150 μm以下であることがより好ましい。金属吸着材担持炭素材料の平均一次粒子径は、無作為に100個の一次粒子を選び出して、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）にて個々の一次粒子の最も長い辺の長さを測定して、その平均値として求めることができる。

【0020】

「炭素材料」

炭素材料としては、特に限定されないが、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび活性炭からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0021】

カーボンブラックとしては、下記の平均一次粒子径や比表面積の範囲を満たしていれば特に限定されないが、具体的には、三菱化学社製の#3030B（商品名）、三菱化学社製の#3350B（商品名）、東海カーボン社製のトーカブラック#5500（商品名）、東海カーボン社製のトーカブラック#4300（商品名）、デンカ社製のデンカブラックFX-35（商品名）、デンカ社製のデンカブラックHS-100（商品名）等が挙げられる。

【0022】

カーボンブラックの平均一次粒子径は、10 nm以上100 nm以下であることが好まし

10

20

30

40

50

く、15 nm以上60 nm以下であることがより好ましい。

カーボンブラックの平均一次粒子径は、無作為に100個の一次粒子を選び出して、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）にて個々の一次粒子の最も長い辺の長さを測定して、その平均値として求めることができる。

【0023】

カーボンブラックの一次粒子の比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

カーボンブラックの一次粒子の比表面積は、比表面積計を用いて、窒素（ N_2 ）吸着によるBET法により求められる。

10

【0024】

カーボンナノチューブとしては、下記の直径や長さの範囲を満たしていれば特に限定されないが、具体的には、島貿易社製のHCNTs 2（商品名）、島貿易社製のHCNTs 10（商品名）、島貿易社製のCNTs 20（商品名）、コアフロント社製の0550CA（商品名、単層CNT）、コアフロント社製の0550CA-OH（商品名、単層CNT+OH官能基化）、コアフロント社製の0552CA-OH（商品名、多層CNT+OH官能基化）、コアフロント社製の0550CA-COOH（商品名、単層CNT+COOH官能基化）等が挙げられる。

【0025】

カーボンナノチューブの直径は、0.1 nm以上200 nm以下であることが好ましく、0.5 nm以上150 nm以下であることがより好ましい。

20

カーボンナノチューブの直径は、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）により測定することができる。

【0026】

カーボンナノチューブの長さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

カーボンナノチューブの長さは、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）により測定することができる。

【0027】

活性炭としては、下記の直径（メッシュ）の範囲を満たしていれば特に限定されないが、具体的には、クラレ社製の脱色・精製用PK（商品名）、ユーイーエス社製のUCG-CPS（商品名）、ユーイーエス社製のUCG-NP（商品名）等が挙げられる。

30

【0028】

活性炭の直径（メッシュ）は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

活性炭の直径（メッシュ）は、標準ふるいを用いた分級により測定することができる。また、さらに粉碎を行い小さくしたものについては、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）にて個々の一次粒子の最も長い辺の長さを測定して、その平均値として求めることができる。

【0029】

これらの炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0030】

「金属吸着材」

金属吸着材としては、鉄イオン（ Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）を吸着することができるものであれば、特に限定されず、例えば、オキシ水酸化鉄、水酸化鉄、リン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、鉄イオンとの親和性に優れる点から、オキシ水酸化鉄が好ましい。

【0031】

オキシ水酸化鉄は、水酸化第二鉄が結晶化したものであり、 α -オキシ水酸化鉄（ α -F

50

α -オキシ水酸化鉄 (α -FeOOH)、 β -オキシ水酸化鉄 (β -FeOOH)、 γ -オキシ水酸化鉄 (γ -FeOOH) および δ -オキシ水酸化鉄 (δ -FeOOH) の混合物である。オキシ水酸化鉄は、炭素材料に担持された状態で安定に存在する。

【0032】

オキシ水酸化鉄は、球状結晶、板状結晶等であることが好ましい。

【0033】

オキシ水酸化鉄の粒径は、5 nm以上500 nm以下であることが好ましく、15 nm以上300 nm以下であることがより好ましい。

【0034】

オキシ水酸化鉄の製造方法を説明する。

本実施形態におけるオキシ水酸化鉄の製造方法は、表面活性化させたカーボンブラック粒子と純水に溶解させた硝酸鉄 (III)・9水和物とを所定量混合して懸濁液を調製する工程と、前記の懸濁液に対して、水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下で添加し中和する工程と、中和した懸濁液を60℃にて72時間、加熱処理する工程と、加熱処理後の懸濁液をろ過し、ろ別 (回収) した粒子を洗浄した後、乾燥する工程と、を有する。

【0035】

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料では、金属吸着材の含有量が、金属元素の含有量で表される。本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料における金属元素の含有量は、炭素材料の0.01 mol%以上10 mol%以下であることが好ましく、0.05 mol%以上5 mol%以下であることがより好ましい。金属元素の含有量が前記下限値未満では、鉄イオン吸着性能が充分ではない。一方、金属元素の含有量が前記上限値を超えると、炭素材料表面における金属元素の担持量が多くなり過ぎて、炭素材料表面から金属元素が脱落する。

【0036】

金属吸着材がオキシ水酸化鉄である場合、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料におけるオキシ水酸化鉄の含有量が、鉄元素 (Fe) の含有量で表される。

炭素材料がカーボンブラックである場合、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料におけるオキシ水酸化鉄の含有量は、Fe換算で0.05 mol%以上10 mol%以下であることが好ましい。

炭素材料がカーボンナノチューブである場合、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料におけるオキシ水酸化鉄の含有量は、Fe換算で0.1 mol%以上5 mol%以下であることが好ましい。

炭素材料が活性炭である場合、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料におけるオキシ水酸化鉄の含有量は、Fe換算で0.1 mol%以上5 mol%以下であることが好ましい。

【0037】

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含むため、正極材料に用いた場合に、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる。

【0038】

例えば、金属吸着材がオキシ水酸化鉄である場合、オキシ水酸化鉄の水酸基の水素と正極材料から溶出した鉄イオンが置換して、鉄イオンが金属吸着材担持炭素材料に吸着される。

【0039】

〔金属吸着材担持炭素材料の製造方法〕

本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の製造方法は、炭素材料に金属吸着材を担持させる工程を有する。なお、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の製造方法は、炭素材料に金属吸着材を担持させる工程の前に、炭素材料の表面活性化処理を行う工程を有してもよい。

10

20

30

40

50

【0040】

「炭素材料の表面活性処理工程（工程A）」

工程Aでは、炭素材料に金属吸着材を担持させるために、予め炭素材料の表面活性を高める処理を施す。

【0041】

硫酸に硝酸をゆっくりと加え、これらの混合物を室温（25℃）まで冷却した後、その混合物に過マンガン酸カリウムを溶解し、表面処理液を調製する。

硫酸と硝酸の混合比は、質量比（硫酸：硝酸）で、5：1以上1：5以下であることが好ましい。

前記の混合物100質量部に対する過マンガン酸カリウムの添加量は、3質量部以上20質量部以下であることが好ましい。 10

【0042】

次に、表面処理液に炭素材料を浸漬し、室温（25℃）にて、0.5時間以上5時間以下保持する。

表面処理液100質量部に対する炭素材料の添加量は、1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0043】

その後、炭素材料を含む表面処理液に純水を追加し、0.5時間以上5時間以下保持する。

炭素材料を含む表面処理液100質量部に対する純水の添加量は、100質量部以上500質量部以下であることが好ましい。 20

【0044】

さらに、炭素材料を含む表面処理液が透明になり、気泡が発生しなくなるまで、炭素材料を含む表面処理液に過酸化水素水を添加する。

【0045】

気泡が発生しなくなった後、表面処理液中の炭素材料をろ過し、回収した炭素材料を純水で洗浄する。

【0046】

次に、洗浄後の炭素材料を、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液に水酸化ホウ素ナトリウム0.5gを溶解した水溶液に浸漬し、90℃にて0.5時間以上24時間以下熱処理を行う。 30

【0047】

次に、水溶液中の炭素材料をろ過した後、純水で洗浄し、表面活性処理を施した炭素材料を得た。

【0048】

「炭素材料に金属吸着材を担持させる工程（工程B）」

表面活性処理を施した炭素材料と、純水に硝酸鉄（III）・九水和物を溶解した硝酸鉄（III）水溶液とを混合し、懸濁液を調製する。

純水に溶解する硝酸鉄（III）・九水和物の量は、Fe換算で0.1mol%以上5mol%以下であることが好ましい。 40

【0049】

次に、前記懸濁液に水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下で添加し、懸濁液を中和する。

水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、0.1mol/L以上10mol/L以下であることが好ましい。

【0050】

その後、中和後の懸濁液を、60℃にて、6時間以上72時間以下熱処理を行う。

【0051】

次に、懸濁液中の炭素材料をろ過した後、純水で洗浄し、100℃にて、6時間以上36時間以下乾燥して、オキシ水酸化鉄が担持された炭素材料（金属吸着材担持炭素材料）を得る。 50

【0052】

〔リチウムイオン二次電池用正極材料〕

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被膜で被覆されたオリビン系正極活物質（以下、「炭素質被覆正極活物質」と言うことがある。）と、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料と、を含む。すなわち、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質と本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料との混合物である。

【0053】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料では、炭素質被覆正極活物質と金属吸着材担持炭素材料の混合比が質量比で100:0.1~100:0.5であることが好ましく、100:0.2~100:3であることがより好ましい。

10

【0054】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料では、正極活物質の一次粒子と、金属吸着材担持炭素材料の一次粒子と、正極活物質の一次粒子およびナ金属吸着材担持炭素材料の一次粒子の少なくとも一方の表面、並びに二次粒子（正極活物質と金属吸着材担持炭素材料の混合物）の表面を被覆する炭素質被膜（熱分解炭素質被膜）と、を有する炭素質被覆正極活物質を含んでもよい。また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質の一次粒子で造粒された造粒体を含む。

【0055】

二次粒子の表面を被覆する炭素質被膜の厚さは、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、TEM）、エネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray microanalyzer、EDX）等を用いて測定される。

20

【0056】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料では、正極活物質の一次粒子の表面を被覆する炭素質被膜の厚さが1nm以上20nm以下であることが好ましく、2nm以上10nm以下であることがより好ましい。一次粒子の表面を被覆する炭素質被膜の厚さが前記下限値以上であれば、炭素質被膜中の電子の移動抵抗の総和が高くなることを抑制できる。これによりリチウムイオン電池の内部抵抗の上昇を抑制でき、高速充放電レートにおける電圧低下を防止することができる。一方、一次粒子の表面を被覆する炭素質被膜の厚さが前記上限値以下であれば、リチウムイオンが炭素質被膜中を拡散することを妨害する立体障害の形成を抑制することができ、これによりリチウムイオンの移動抵抗が低くなる。その結果、電池の内部抵抗の上昇が抑えられ、高速充放電レートにおける電圧低下を防止することができる。

30

【0057】

正極活物質の一次粒子の表面を被覆する炭素質被膜の厚さは、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、TEM）、エネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray microanalyzer、EDX）等を用いて測定される。

【0058】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質の一次粒子の平均粒子径が、50nm以上500nm以下であることが好ましく、70nm以上450nm以下であることがより好ましい。炭素質被覆正極活物質の平均一次粒子径が前記下限値以上であると、比表面積が大きくなり過ぎることによる、炭素量の増加を抑制することができる。一方、炭素質被覆正極活物質の平均一次粒子径が前記上限値以下であると、比表面積の大きさから電子伝導性とイオン拡散性が向上することができる。

40

【0059】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料における炭素質被覆正極活物質の比表面積は、5m²/g以上25m²/g以下であることが好ましく、7m²/g以上20m²/g以下であることがより好ましい。炭素質被覆正極活物質の比表面積が前記下限値

50

以上であれば、正極材料内のリチウムイオンの拡散速度を高くすることができ、リチウムイオン二次電池の電池特性を改善することができる。一方、炭素質被覆正極活物質の比表面積が前記上限値以下であれば、電子伝導性を高めることができる。

【0060】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質の一次粒子で造粒された造粒体の平均粒子径が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。造粒体の平均粒子径が前記下限値以上であると、正極材料、導電助剤、バインダー樹脂（結着剤）および溶剤を混合して、リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストを調製する際の導電助剤および結着剤の配合量を抑えることができ、リチウムイオン二次電池用正極合剤層の単位質量当たりのリチウムイオン二次電池の電池容量を大きくすることができる。一方、造粒体の平均粒子径が前記上限値以下であると、リチウムイオン二次電池用正極合剤層に含まれる導電助剤や結着剤の分散性、均一性を高めることができる。その結果、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、高速充放電における放電容量を大きくすることができる。

10

【0061】

造粒体の平均粒子径は、ポリビニルピロリドン0.1質量%を水に溶解した分散媒に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を懸濁させて、レーザ回折式粒度分析装置を用いて測定される。

20

【0062】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素含有量が0.5質量%以上7質量%以下であることが好ましく、0.7質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素含有量が前記下限値以上であれば、電子伝導性を十分に高めることができる。一方、炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素含有量が前記上限値以下であれば、電極密度を高めることができる。

【0063】

炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素含有量は、炭素分析計（炭素硫黄分析装置：EMIA-810W（商品名）、堀場製作所社製）を用いて、測定される。

【0064】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素質被膜の被覆率が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素質被膜の被覆率が80%以上であれば、炭素質被覆の被覆効果が十分に得られる。

30

【0065】

炭素質被覆正極活物質の一次粒子における炭素質被膜の被覆率は、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、TEM）、エネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray micro analyzer、EDX）等を用いて測定される。

40

【0066】

なお、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、上記の造粒体以外の成分を含んでもよい。造粒体以外の成分としては、例えば、バインダー樹脂からなる結着剤、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、ケッチェンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛等の導電助剤等が挙げられる。

【0067】

「オリビン系正極活物質」

オリビン系正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ （但し、AはCo、Mn、Ni、Fe、CuおよびCrからなる群から選択される少なくとも1種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、ScおよびYからなる群から

50

選択される少なくとも1種、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0.9 < y + z < 1.1$)で表わされる化合物からなる。

【0068】

$Li_x A_y D_z PO_4$ において、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0.9 < y + z < 1.1$ を満たす正極活物質であることが、高放電容量、高エネルギー密度の観点から好ましい。

【0069】

Aについては、Co、Mn、Ni、Feが、Dは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、Alが、高い放電電位、高い安全性を実現可能な正極合剤層とすることができる点から好ましい。

【0070】

オリビン系正極活物質の結晶子径が、30nm以上300nm以下であることが好ましく、50nm以上250nm以下であることがより好ましい。オリビン系正極活物質の結晶子径が30nm未満であると、正極活物質の表面を熱分解炭素質被膜で十分に被覆するためには多くの炭素を必要とし、また、大量の結着剤が必要となるために、正極中の正極活物質量が低下し、電池の容量が低下することがある。同様に、結着力不足により炭素質被膜が剥離することがある。一方、オリビン系正極活物質の結晶子径が300nmを超えると、正極活物質の内部抵抗が大きくなり、電池を形成した場合に、高速充放電レートにおける放電容量を低下させることがある。また、充放電を繰り返す際に、中間相を形成しやすく、そこから構成元素が溶出することで、容量が低下してしまう。

【0071】

オリビン系正極活物質の結晶子径の算出方法としては、X線回折測定により測定した粉末X線回折図形をウィリアムソン-ホール法により解析することで、結晶子径を決定することが実行可能である。

【0072】

「炭素質被膜」

炭素質被膜は、原料となる有機化合物が炭化することにより得られる熱分解炭素質被膜である。炭素質被膜の原料となる炭素源は、炭素の純度が40.00%以上60.00%以下の有機化合物由来であることが好ましい。

【0073】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料における炭素質被膜の原料となる炭素源の「炭素の純度」の算出方法としては、複数種類の有機化合物を用いる場合、各有機化合物の配合量(質量%)と既知の炭素の純度(%)から、各有機化合物の配合量中の炭素量(質量%)を算出、合算し、その有機化合物の総配合量(質量%)と総炭素量(質量%)から、下記の式(1)に従って算出する方法が用いられる。

炭素の純度(%) = 総炭素量(質量%) / 総配合量(質量%) × 100・・・(1)

【0074】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料によれば、炭素質被覆正極活物質と本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料との混合物であるため、正極に用いた場合に、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる。

【0075】

「リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法」

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は特に限定されないが、例えば、 $Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子と、本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料と、有機化合物とを混合して分散処理して分散体を作製する工程と、この分散体を乾燥して乾燥体とする工程と、この乾燥体を非酸化性雰囲気下で焼成し、炭素質被覆電極活物質の一次粒子で造粒された造粒体を得る工程と、を有する方法が挙げられる。

【0076】

$Li_x A_y D_z PO_4$ 粒子は、特に限定されないが、例えば、Li源、A源、D源、およ

10

20

30

40

50

び PO_4 源を、これらのモル比が $x : y + z = 1 : 1$ となるように水に投入し、攪拌して $\text{Li}_x \text{A}_y \text{D}_z \text{PO}_4$ の前駆体溶液とし、さらにこの前駆体溶液を 15°C 以上 70°C 以下の状態で 1 時間以上 20 時間以下、攪拌混合し、水和前駆体溶液を作製し、この水和前駆体溶液を耐圧容器に入れ、高温、高圧下、例えば、 130°C 以上 190°C 以下、 0.2 MPa 以上にて、1 時間以上 20 時間以下、水熱処理を行うことにより得られた粒子が好ましい。

この場合、水和前駆体溶液攪拌時の温度および時間と水熱処理時の温度、圧力および時間を調整することにより、 $\text{Li}_x \text{A}_y \text{D}_z \text{PO}_4$ 粒子の粒子径を所望の大きさに制御することが可能である。

【0077】

この場合、 Li 源としては、例えば、水酸化リチウム (LiOH)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、塩化リチウム (LiCl)、リン酸リチウム (Li_3PO_4) 等のリチウム無機酸塩、酢酸リチウム (LiCH_3COO)、蔞酸リチウム ($(\text{COOLi})_2$) 等のリチウム有機酸塩の群から選択される少なくとも 1 種が好適に用いられる。

これらの中でも、塩化リチウムと酢酸リチウムは、均一な溶液相が得られやすいため好ましい。

【0078】

A 源としては、コバルト化合物からなる Co 源、マンガン化合物からなる Mn 源、ニッケル化合物からなる Ni 源、鉄化合物からなる Fe 源、銅化合物からなる Cu 源、および、クロム化合物からなる Cr 源からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

また、 D 源としては、マグネシウム化合物からなる Mg 源、カルシウム化合物からなる Ca 源、ストロンチウム化合物からなる Sr 源、バリウム化合物からなる Ba 源、チタン化合物からなる Ti 源、亜鉛化合物からなる Zn 源、ホウ素化合物からなる B 源、アルミニウム化合物からなる Al 源、ガリウム化合物からなる Ga 源、インジウム化合物からなる In 源、ケイ素化合物からなる Si 源、ゲルマニウム化合物からなる Ge 源、スカンジウム化合物からなる Sc 源、および、イットリウム化合物からなる Y 源からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

【0079】

PO_4 源としては、例えば、オルトリン酸 (H_3PO_4)、メタリン酸 (HPO_3) 等のリン酸、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム (Li_2HPO_4)、リン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) およびこれらの水和物の中から選択される少なくとも 1 種が好ましい。特に、オルトリン酸は、均一な溶液相を形成しやすいので好ましい。

【0080】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法では、 $\text{Li}_x \text{A}_y \text{D}_z \text{PO}_4$ 粒子と本実施形態に係る金属吸着材担持炭素材料の混合比が質量比で $100 : 0.1 \sim 100 : 5$ であることが好ましく、 $100 : 0.2 \sim 100 : 3$ であることがより好ましい。

【0081】

有機化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、グリコーゲン、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロース、ポリエーテル、多価アルコール等が挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、グリセリン等が挙げられる。

【0082】

有機化合物は、有機化合物中の炭素が、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子もしくは $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子と金属吸着材担持炭素材料の合計質量を 100 質量部とした場合、その 100 質量部に対して 1 質量部以上 10 質量部以下となるように混合すればよい。

【0083】

次いで、得られた混合液を分散して分散体とする。

分散方法は、特に限定されないが、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$ 粒子と金属吸着材担持炭素材料の凝集状態をほぐすことができる装置を用いることが好ましい。このような分散装置としては、例えば、ボールミル、サンドミル、プラネタリー（遊星式）ミキサー等が挙げられる。特に連続式の分散装置を用いることで、分散処理中にサンプリングすることが可能となり、スパン値による終点判断が容易となる。

10

【0084】

次いで、上記の分散体を乾燥して乾燥体とする。

本工程では、分散体から溶媒（水）を散逸させることができれば乾燥方法は特に限定されない。

なお、凝集粒子を作製する場合には、噴霧乾燥法を用いて乾燥すればよい。例えば、分散体を 100℃ 以上 300℃ 以下の高温雰囲気中に噴霧し、乾燥させ、粒子状乾燥体または造粒状乾燥体とする方法が挙げられる。

【0085】

次いで、上記乾燥体を、非酸化性雰囲気下、700℃ 以上 1000℃ 以下、好ましくは 800℃ 以上 900℃ 以下の範囲内の温度にて焼成する。

20

この非酸化性雰囲気としては、窒素（ N_2 ）、アルゴン（ Ar ）等の不活性雰囲気が好ましく、より酸化を抑えたい場合には水素（ H_2 ）等の還元性ガスを含む還元性雰囲気が好ましい。

【0086】

ここで、乾燥体の焼成温度を 700℃ 以上 1000℃ 以下とした理由は、焼成温度が 700℃ 未満では、乾燥体に含まれる有機化合物の分解・反応が十分に進行せず、有機化合物の炭化が不十分なものとなり、生成する分解・反応物が高抵抗の有機物分解物となるので好ましくないからである。一方、焼成温度が 1000℃ を超えると、乾燥体を構成する成分、例えば、リチウム（ Li ）が蒸発して組成にずれが生じるだけでなく、この乾燥体にて粒成長が促進し、高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、十分な充放電レート性能を実現することが困難となる。また、不純物が生成され、この不純物が由来となり充放電を繰り返した際に容量の劣化を起こす。

30

【0087】

焼成時間は、有機化合物が十分に炭化される時間であればよく、特に制限されないが、0.1 時間以上 10 時間以下とする。

【0088】

この焼成により、炭素質被覆電極活物質の一次粒子で造粒された造粒体を得られる。得られた造粒体が、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料である。

【0089】

〔リチウムイオン二次電池用正極〕

40

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極は、電極集電体と、その電極集電体上に形成された正極合剤層（電極）と、を備え、正極合剤層が、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を含有するものである。

すなわち、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を用いて、電極集電体の一主面に正極合剤層が形成されてなるものである。

【0090】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を用いて、電極集電体の一主面に正極合剤層を形成する方法であれば特に限定されない。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極の製造方

50

法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料と、結着剤と、導電助剤と、溶媒とを混合してなる、リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストを調製する。

【0091】

「結着剤」

結着剤、すなわちバインダー樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）樹脂、フッ素ゴム等が好適に用いられる。

【0092】

リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストにおける結着剤の含有率は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料と結着剤と導電助剤の合計質量を100質量%とした場合に、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上6質量%以下であることがより好ましい。

【0093】

「導電助剤」

導電助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素の群から選択される少なくとも1種が用いられる。

【0094】

リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストにおける導電助剤の含有率は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料と結着剤と導電助剤の合計質量を100質量%とした場合に、1質量%以上15質量%以下であることが好ましく、3質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

【0095】

「溶媒」

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を含むリチウムイオン二次電池用正極材料ペーストでは、電極集電体等の被塗布物に対して塗布し易くするために、溶媒を適宜添加してもよい。

リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストに用いる溶媒としては、バインダー樹脂の性質に合わせて適宜選択すればよい。

溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール：IPA）、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。これらは、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0096】

リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストにおける溶媒の含有率は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料と結着剤と溶媒の合計質量を100質量部とした場合に、60質量部以上400質量部以下であることが好ましく、80質量部以上300質量部以下であることがより好ましい。

上記の範囲で溶媒が含有されることにより、電極形成性に優れ、かつ電池特性に優れた、

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストを得ることができる。

【0097】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料と、結着剤と、導電助剤と、溶媒とを混合する方法としては、これらの成分を均一に混合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、プラネタリー（遊星式）ミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー等の混練機を用いた方法が挙げられる。

【0098】

次いで、リチウムイオン二次電池用正極材料ペーストを、電極集電体の一主面に塗布して塗膜とし、この塗膜を乾燥し、次いで、加圧圧着することにより、電極集電体の一主面に正極合剤層が形成されたリチウムイオン二次電池用正極を得ることができる。

10

【0099】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極によれば、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を含有しているため、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる。

【0100】

〔リチウムイオン二次電池〕

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、を備え、正極として、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極を備える。

【0101】

20

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池では、負極、非水電解質、セパレータ等は特に限定されない。

負極としては、例えば、金属Li、炭素材料、Li合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の負極材料を用いることができる。

また、非水電解質とセパレータの代わりに、固体電解質を用いてもよい。

【0102】

非水電解質は、例えば、エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）とを、体積比で1：1となるように混合し、得られた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、例えば、濃度1モル/ dm^3 となるように溶解することで作製することができる。

30

セパレータとしては、例えば、多孔質プロピレンを用いることができる。

【0103】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池では、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極を備えるため、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができる。

【実施例】

【0104】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0105】

40

〔実施例1〕

「金属吸着材担持炭素材料の作製」

（炭素材料の表面活性処理）

硫酸20mLに硝酸10mLをゆっくりと加え、これらの混合物を室温（25℃）まで冷却した後、その混合物に過マンガン酸カリウム3gを溶解し、表面処理液を得た。

表面処理液120gに導電性カーボンブラック粒子（平均一次粒子径：48nm、商品名：デンカブラックHS-100、デンカ社製）12gを浸漬し、室温（25℃）にて3時間保持した。

その後、カーボンブラック粒子を含む表面処理液132gに純水100gを追加し、3時間保持した。

50

さらに、表面処理液が透明になり、気泡が発生しなくなるまで、表面処理液に過酸化水素水を添加した。

気泡が発生しなくなった後、表面処理液中のカーボンブラック粒子をろ過し、回収したカーボンブラック粒子を純水で洗浄した。

次に、洗浄後のカーボンブラック粒子を、 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液に水酸化ホウ素ナトリウム 0.5 g を溶解した水溶液に浸漬し、 90°C にて 3 時間熱処理を行った。

次に、水溶液中のカーボンブラック粒子をろ過した後、純水で洗浄し、表面活性処理を施したカーボンブラック粒子を得た。

【0106】

10

（炭素材料への金属吸着材の担持）

表面活性処理を施したカーボンブラック粒子 12 g と、純水に硝酸鉄（Ⅲ）・九水和物を溶解した硝酸鉄（Ⅲ）水溶液とを混合し、懸濁液を調製した。純水に溶解する硝酸鉄（Ⅲ）・九水和物の量を、 Fe 換算で $0.1 \text{ mol}\%$ とした。

次に、懸濁液に水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下で添加し、懸濁液を中和した。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 5 mol/L とした。

その後、中和後の懸濁液を 60°C にて 72 時間熱処理を行った。

次に、懸濁液中のカーボンブラック粒子をろ過した後、回収したカーボンブラック粒子を純水で洗浄し、 100°C にて、12 時間乾燥して、オキシ水酸化鉄が担持されたカーボンブラック粒子を得た。

20

【0107】

「炭素質被覆正極活物質の作製」

Li 源として LiOH 、 P 源として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Fe 源として $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を用い、 Li 、 Fe および P のモル比が $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=3:1:1$ となるように、 Li 源、 P 源および Fe 源を純水に混合して、 200 mL の均一なスラリー状の混合物を調製した。

次いで、この混合物を耐圧容器に入れた。

その後、この混合物について、 170°C にて 12 時間、加熱反応を行い、水熱合成を行った。このときの耐圧容器内の圧力は 1.3 MPa であった。

反応後、耐圧容器内の雰囲気は室温（ 25°C ）になるまで冷却して、ケーキ状態の反応生成物の沈殿物を得た。

30

この沈殿物を蒸留水で複数回、十分に水洗し、乾燥しないように含水率 30% に保持し、ケーキ状物質とした。

このケーキ状物質を 70°C にて 2 時間真空乾燥させて、得られた粉末を X 線回折で分析した結果、単相の LiFePO_4 が形成されていることが確認された。

【0108】

得られた LiFePO_4 （正極活物質） 20 g と、炭素源としてスクロース 0.73 g とを総量で 100 g となるように純水に混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 150 g と共に、ビーズミルを行い、分散粒径（ d_{50} ）が 100 nm のスラリー（混合物）を調製した。

40

次に、スプレードライヤーを用いて、乾燥出口温度が 60°C となる温度で、混合物を乾燥し、造粒粉を得た。

次に、管状炉を用いて、造粒粉を 750°C にて 2 時間熱処理を行い、炭素質被覆正極活物質を得た。

【0109】

「リチウムイオン二次電池の作製」

実施例および比較例で得られた炭素質被覆正極活物質と、導電助材としてアセチレンブラック（AB）と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、電極材料： $\text{AB}:\text{PVdF}=90:5:5$ の質量比で、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）に混合し、正極材料ペーストとした。

50

得られたペーストを、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布、乾燥後、所定の密度となるように圧着して電極板とした。

得られた電極板を $3\times 3\text{ cm}^2$ （塗布面）+ タブしろの板状に打ち抜き、タブを溶接して試験電極を作製した。

一方、対極には同様に天然黒鉛を塗布した塗布電極を用いた。

セパレータとしては、多孔質ポリプロピレン膜を採用した。

また、非水電解液（非水電解質溶液）として 1 mol/L のヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）溶液を用いた。なお、この LiPF_6 溶液に用いられる溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルを体積%で 1 : 1 に混合し、添加剤として炭酸ビニレン 2 % を加えたものを用いた。

以上のようにして作製した試験電極、対極および非水電解液を用いて、ラミネート型のセルを作製し、実施例および比較例の電池とした。

【0110】

〔実施例 2〕

純水に溶解する硝酸鉄（ III ）・九水和物の量を Fe 換算で $10\text{ mol}\%$ とした硝酸鉄（ III ）水溶液を用いて、懸濁液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0111】

〔実施例 3〕

表面活性処理を施したカーボンナノチューブ（直径： 8 nm 未満、長さ： $5\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、商品名： 0550 CA-OH 、コアフロント社製） 12 g と、純水に硝酸鉄（ III ）・九水和物を溶解した硝酸鉄（ III ）水溶液とを混合し、懸濁液を調製した。純水に溶解する硝酸鉄（ III ）・九水和物の量を、 Fe 換算で $0.1\text{ mol}\%$ とした。

次に、懸濁液に水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下で添加し、懸濁液を中和した。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 5 mol/L とした。

その後、中和後の懸濁液を 60°C にて 72 時間熱処理を行った。

次に、懸濁液中のカーボンナノチューブをろ過した後、回収したカーボンナノチューブを純水で洗浄し、 100°C にて、 12 時間乾燥して、オキシ水酸化鉄が担持されたカーボンナノチューブを得た。

得られたオキシ水酸化鉄が担持されたカーボンナノチューブの添加量を、導電性炭素 100 質量部に対して、 30 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0112】

〔実施例 4〕

純水に溶解する硝酸鉄（ III ）・九水和物の量を Fe 換算で $5\text{ mol}\%$ とした硝酸鉄（ III ）水溶液を用いて、懸濁液を調製したこと以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0113】

〔実施例 5〕

表面活性処理を施した活性炭（直径（メッシュ）： $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、商品名： UCG-CPS 、ユーイーエス社製） 12 g と、純水に硝酸鉄（ III ）・九水和物を溶解した硝酸鉄（ III ）水溶液とを混合し、懸濁液を調製した。純水に溶解する硝酸鉄（ III ）・九水和物の量を、 Fe 換算で $0.1\text{ mol}\%$ とした。

次に、懸濁液に水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下で添加し、懸濁液を中和した。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 5 mol/L とした。

その後、中和後の懸濁液を 60°C にて 72 時間熱処理を行った。

次に、懸濁液中の活性炭をろ過した後、回収した活性炭を純水で洗浄し、 100°C にて、 12 時間乾燥して、オキシ水酸化鉄が担持された活性炭を得た。

得られたオキシ水酸化鉄が担持された活性炭の添加量を、導電性炭素 100 質量部に対して、 30 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 のリチウムイオン二

10

20

30

40

50

次電池を作製した。

【0114】

【実施例6】

純水に溶解する硝酸鉄（Ⅲ）・九水和物の量をFe換算で3mol%とした硝酸鉄（Ⅲ）水溶液を用いて、懸濁液を調製したこと以外は、実施例5と同様にして、実施例6のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0115】

【実施例7】

オキシ水酸化鉄が担持されたカーボンブラック粒子の添加量を、導電性炭素100質量部に対して、50質量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例7のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0116】

【実施例8】

オキシ水酸化鉄が担持された活性炭の添加量を、導電性炭素100質量部に対して、10質量部としたこと以外は、実施例5と同様にして、実施例8のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0117】

【比較例】

オキシ水酸化鉄が担持されたカーボンブラック粒子を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例のリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0118】

【リチウムイオン二次電池の評価】

実施例1～実施例8および比較例で得られたリチウムイオン二次電池について、下記の方法にて、サイクル試験による容量維持率を測定した。

カットオフ電圧を、2.5V～3.7V（vsカーボン負極）とした。

環境温度25℃にて、充電電流を2C、放電電流を2Cとして、定電流充放電により放電容量を測定し、測定された値を初期放電容量とした。

その後、環境温度を45℃に設定し、充電電流を2C、放電電流を2Cとして定電流充放電を600回行い、その後、再度、環境温度25℃にて、充電電流を2C、放電電流を2Cとして、定電流充放電により放電容量を測定し、サイクル後の放電容量を得た。

30

サイクル試験容量維持率（%）＝（サイクル後の放電容量）／（初期放電容量）×100として、サイクル試験による容量維持率を算出した。

600回の定電流充放電後の容量維持率が75%以上の場合を「良好」、74%以下の場合を「不良」と判定した。

結果を表1に示す。

【0119】

40

50

【表 1】

	炭素材料	大きさ	オキシ水酸化鉄 添加量 (Fe換算) [mol%]	導電性炭素100 質量部に対する 金属吸着材担持 炭素材料の添加量 [質量部]	サイクル試験 による容量 維持率 [%]	判定
実施例1	カーボンブラック粒子	平均一次粒子径：48nm	0.1	30	80	良好
実施例2	カーボンブラック粒子	平均一次粒子径：48nm	10	30	83	良好
実施例3	カーボンナノチューブ	直径：8nm未満 長さ：5 μ m～20 μ m	0.1	30	78	良好
実施例4	カーボンナノチューブ	直径：8nm未満 長さ：5 μ m～20 μ m	5	30	81	良好
実施例5	活性炭	直径：3 μ m以下	0.1	30	82	良好
実施例6	活性炭	直径：3 μ m以下	3	30	85	良好
実施例7	カーボンブラック粒子	平均一次粒子径：48nm	3	50	81	良好
実施例8	活性炭	直径：3 μ m以下	1	10	84	良好
比較例	未添加	—	—	0	65	不良

【0120】

表1の結果から、オキシ水酸化鉄が担持された炭素材料（カーボンブラック粒子、カーボンナノチューブ、活性炭）を含む正極材料を用いて作製された正極を備える実施例1～実施例8のリチウムイオン二次電池は、600回の定電流充放電後の容量維持率が75%以上であることが分かった。

一方、オキシ水酸化鉄が担持された炭素材料を含まない正極材料を用いて作製された正極を備える比較例のリチウムイオン二次電池は、600回の定電流充放電後の容量維持率が65%であり、不良であることが分かった。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 1 2 1 】

本発明の金属吸着材担持炭素材料は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含むため、電子およびリチウムイオンの移動を妨げることなく、正極材料から溶出する鉄イオンが負極表面に析出することを抑制することができ、より高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性および高速充放電特性が期待される次世代の二次電池に対しても適用することが可能であり、次世代の二次電池の場合、その効果は非常に大きなものである。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年5月26日(2021.5.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素材料と、該炭素材料に担持された金属吸着材と、を含み、
前記金属吸着材が、鉄イオン(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})を吸着することができる材料である、
リチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料。

10

【請求項2】

前記炭素材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび活性炭からなる群から
選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用金属吸着
材担持炭素材料。

【請求項3】

前記金属吸着材が、オキシ水酸化鉄、水酸化鉄またはリン酸カルシウムである、請求項1
または2に記載のリチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料。

【請求項4】

金属元素の含有量が、前記炭素材料の0.01mol%以上10mol%以下である、請
求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料。

20

【請求項5】

炭素質被膜で被覆されたFeを含むオリビン系正極活物質と、請求項1～4のいずれか1
項に記載のリチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料と、を含む、リチウムイ
オン二次電池用正極材料。

【請求項6】

電極集電体と、該電極集電体の上に形成された正極合剤層と、を備えたリチウムイオン二
次電池用正極であって、

前記正極合剤層は、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リ
チウムイオン二次電池用正極。

30

【請求項7】

正極と、負極と、非水電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極として、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用正極を備える、リチウムイ
オン二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

40

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料、リチウムイオン二次電池
用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明の一態様は、炭素材料と、該炭素材料に担持された金

50

属吸着材と、を含み、前記金属吸着材が、鉄イオン (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) を吸着することができる材料である、リチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料を提供する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の一態様においては、前記金属吸着材が、オキシ水酸化鉄、水酸化鉄またはリン酸カルシウムであってもよい。

10

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明の一態様においては、炭素質被膜で被覆された Fe を含むオリビン系正極活物質と、本発明の一態様のリチウムイオン二次電池用金属吸着材担持炭素材料と、を含む、リチウムイオン二次電池用正極材料を提供する。

20

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の一態様は、電極集電体と、該電極集電体の上に形成された正極合剤層と、を備えたりチウムイオン二次電池用正極であって、前記正極合剤層は、本発明の一態様のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リチウムイオン二次電池用正極を提供する。

30

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の一態様は、正極と、負極と、非水電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記正極として、本発明の一態様のリチウムイオン二次電池用正極を備える、リチウムイオン二次電池を提供する。

40

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【補正の内容】

50

フロントページの続き

Fターム (参考) 5H050 AA08 BA17 CA01 CB03 CB07 CB12 DA10 EA01 EA08 FA04
HA02