

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-149909

(P2020-149909A)

(43) 公開日 令和2年9月17日(2020.9.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/58 (2010.01)	HO 1M 4/58	5H050
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-47684 (P2019-47684)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(22) 出願日	平成31年3月14日 (2019.3.14)	(71) 出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
		(74) 代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100169694 弁理士 荻野 彰広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質、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及びリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量とレート特性の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池用正極活物質は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子の表面を被覆する被覆層と、を備え、前記正極活物質粒子は、斜方晶の $LiVOPO_4$ 粒子で構成され、前記被覆層は、前記 $LiVOPO_4$ 粒子の表面に規則的配列された複数の還元型酸化グラフェンを含み、断面SEM画像において、前記 $LiVOPO_4$ 粒子の表面を被覆している前記被覆層に含まれる前記複数の還元型酸化グラフェンの全個数に対する、長辺方向が前記被覆層の厚み方向を基準として $-10^\circ \sim 10^\circ$ の範囲内にある複数の還元型酸化グラフェンの個数の比率が50%以上である。

【選択図】 図1

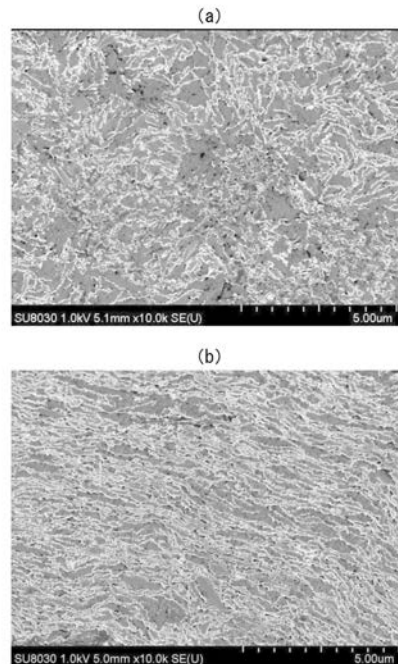


図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質粒子と、
前記正極活物質粒子の表面を被覆する被覆層と、
を備え、
前記正極活物質粒子は、斜方晶の LiVOPO_4 粒子で構成され、
前記被覆層は、前記 LiVOPO_4 粒子の表面に規則的配列された複数の還元型酸化グラフェンを含み、
断面 SEM 画像において、前記 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆している前記被覆層に含まれる前記複数の還元型酸化グラフェンの全個数に対する、長辺方向が前記被覆層の厚み方向を基準として $-10^\circ \sim 10^\circ$ の範囲内にある複数の還元型酸化グラフェンの個数の比率が 50% 以上である、リチウムイオン二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を有する、リチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質とを備える、リチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

LiVOPO_4 からなる原材料を、ボールミル法により回転数 50rpm 以上 150rpm 以下、且つ処理時間 20 時間以上 80 時間以下で解砕して、正極活物質粒子としての LiVOPO_4 粒子を作製する解砕工程と、
湿式で前記 LiVOPO_4 粒子と複数の酸化グラフェンとを薄膜旋回法により混練して、前記 LiVOPO_4 粒子の表面を複数の酸化グラフェンで被覆する被覆工程と、
前記 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆する前記複数の酸化グラフェンを還元して、複数の還元型酸化グラフェンとする還元工程と、
を有する、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項 5】

前記解砕工程において、 LiVOPO_4 からなる前記原材料を、回転数 100rpm 以上 150rpm 以下、且つ処理時間 60 時間以上 80 時間以下で解砕する、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質、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及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池の正極材料（正極活物質）として LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物や LiMn_2O_4 等のスピネル化合物が用いられてきた。近年では、 LiFePO_4 に代表されるリン酸系化合物が注目されている。リン酸系化合物は高温での熱安定性が高く、安全性が高いことが知られている。

40

【0003】

しかし、 LiFePO_4 を用いたリチウムイオン二次電池は、その充放電電圧が 3.5V 程度と低く、エネルギー密度が低くなるという欠点を有する。そのため、高い充放電電圧を実現し得るリン酸系正極材料として、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 、 LiVOPO_4 等が提案されており、この中でも、4V 級の充放電電圧を実現し得る化合物として LiVOPO_4 が知られている（非特許文献 1）。

【0004】

一方、リン酸系正極材料は、従来用いられている正極材料に対して電子伝導性が低く、

50

これらを改善する手法として、正極材料として LiNiPO_4 からなる核の表面をグラフェンで被覆することで蓄電池のレート特性が改善されることが報告されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】 J. Barker et al. J. Electrochem. Soc., 151, A796 - A800 (2004)

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】特開2016-122670号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、 LiVOPO_4 を正極材料として用いた際の改善は十分ではなく、放電容量及びレート特性の向上が求められている。

【0008】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、放電容量とレート特性の向上が可能なリチウムイオン二次電池用正極活物質、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及びリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

[1] 正極活物質粒子と、

前記正極活物質粒子の表面を被覆する被覆層と、
を備え、

前記正極活物質粒子は、斜方晶の LiVOPO_4 粒子で構成され、

前記被覆層は、前記 LiVOPO_4 粒子の表面に規則的配列された複数の還元型酸化グラフェンを含み、

30

断面SEM画像において、前記 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆している前記被覆層に含まれる前記複数の還元型酸化グラフェンの全個数に対する、長辺方向が前記被覆層の厚み方向を基準として $-10^\circ \sim 10^\circ$ の範囲内にある複数の還元型酸化グラフェンの個数の比率が50%以上である、リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0010】

[2] 上記[1]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を有する、リチウムイオン二次電池用正極。

【0011】

[3] 上記[2]に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質とを備える、リチウムイオン二次電池。

40

【0012】

[4] LiVOPO_4 からなる原材料を、ボールミル法により回転数50rpm以上150rpm以下、且つ処理時間20時間以上80時間以下で解砕して、正極活物質粒子としての LiVOPO_4 粒子を作製する解砕工程と、

湿式で前記 LiVOPO_4 粒子と複数の酸化グラフェンとを薄膜旋回法により混練して、前記 LiVOPO_4 粒子の表面を複数の酸化グラフェンで被覆する被覆工程と、

前記 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆する前記複数の酸化グラフェンを還元して、複数の還元型酸化グラフェンとする還元工程と、

を有する、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【0013】

50

[5] 前記解砕工程において、 LiVOPO_4 からなる前記原材料を、回転数 100rpm 以上 150rpm 以下、且つ処理時間 60 時間以上 80 時間以下で解砕する、上記 [4] に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量及びレート特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1(a)は、従来のリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM画像であり、(b)は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM画像である。

10

【図2】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図3】図3(a)は、ボールミル法で回転数 200rpm 、処理時間 20 時間で解砕された LiVOPO_4 粒子を用いた正極の断面SEM画像であり、図3(b)は、ボールミル法で回転数 100rpm 、処理時間 80 時間で解砕された LiVOPO_4 粒子を用いた正極の断面SEM画像である。

【図4】図4は、ビーズミル法またはボールミル法で得られた LiVOPO_4 粒子を用いて作製されたリチウムイオン二次電池の初回放電容量の一例を示すグラフである。

20

【図5】図5は、自転公転式ミキサ(自転公転法)または薄膜旋回式ミキサ(薄膜旋回法)で被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池の初回放電容量の一例を示すグラフである。

【図6】図6は、自転公転式ミキサ(自転公転法)または薄膜旋回式ミキサ(薄膜旋回法)で被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池のCレートと放電容量維持率($v\text{s } 0.1\text{C}$)との関係を示すグラフである。

【図7】図7は、薄膜旋回式ミキサで被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例および比較例で作製されたリチウムイオン二次電池の放電容量を示すグラフである。

30

【図9】図9(a)は、比較例1におけるリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM画像であり、図9(b)は、比較例2におけるリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【リチウムイオン二次電池用正極活物質の構成】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子の表面を被覆する被覆層と、を備え、前記正極活物質粒子は、斜方晶の LiVOPO_4 粒子で構成され、前記被覆層は、前記 LiVOPO_4 粒子の表面に規則的配列された複数の還元型酸化グラフェンを含む。

40

【0017】

(正極活物質粒子)

本実施形態の正極活物質粒子は、リチウムバナジウム化合物である LiVOPO_4 粒子で構成されている。 LiVOPO_4 粒子の粒径は、例えば $0.01\mu\text{m}$ 以上以下 $5\mu\text{m}$ である。

【0018】

(被覆層)

被覆層は、複数の還元型酸化グラフェンが LiVOPO_4 粒子の表面で凝集した状態で形成されている。被覆層の厚さは、例えば 1nm 以上 100nm 以下である。

50

【0019】

(還元型酸化グラフェン)

還元型酸化グラフェンは、グラファイトの単分子膜で構成されており、単層のグラフェン、又は2層以上100層以下の多層グラフェンを含む。この還元型酸化グラフェンは、長辺方向と、該長辺方向に垂直な短辺方向とを有する粒状体である。還元型酸化グラフェンの粒径(長辺長さ)は、例えば0.1 μm以上500 μm以下である。

【0020】

図1(a)は、従来のリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM像であり、図1(b)は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM像である。

10

図1(a)に示すように、従来構成では、正極活物質としてのLiVPO₄粒子を被覆している複数の還元型酸化グラフェンの長辺方向がランダムであり、還元型酸化グラフェンの配置およびそれに伴うイオン伝導パスに規則性がないことが分かる。一方、本実施形態の構成では、図1(b)に示すように、正極活物質粒子を被覆している複数の還元型酸化グラフェンの長辺方向が所定範囲の方向に規則的配列しており、還元型酸化グラフェンの配置およびそれに伴うイオン伝導パスに規則性があることが分かる。

【0021】

本実施形態では、複数の還元型酸化グラフェンの上記規則性は、次のように定義される。すなわち、断面SEM像において、上記LiVPO₄粒子の表面を被覆している被覆層に含まれる還元型酸化グラフェン粒子の全個数に対する、長辺方向が上記被覆層の厚み方向を基準として-10°~10°の範囲内にある還元型酸化グラフェン粒子の個数の比率が50%以上である。これにより、LiVPO₄粒子の表面を被覆している全ての還元型酸化グラフェン粒子のうちの半数以上が、被覆層の厚み方向あるいはその±10°の範囲内の方向に沿ったリチウムイオン伝導パスを有するため、従来構成のような還元型酸化グラフェン粒子のランダム配置と比較して、高い放電容量及びレート特性が得られる。

20

【0022】

本実施形態では、リチウムイオン二次電池用正極活物質の構成を説明したが、これに限られず、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質を有するリチウムイオン二次電池用正極が提供されてもよい。

【0023】

リチウムイオン二次電池用正極は、例えば、正極集電体と、該正極集電体に接するように設けられた上記リチウムイオン二次電池用正極活物質とで構成される。

30

リチウムイオン二次電池用正極は、上記正極活物質の他、正極活物質の密着性を高めるための結着剤(バインダ)や、上記正極活物質の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。導電助剤としては、導電助剤としては比表面積が大きい材料が望ましく、ケッチェンブラック(KB)、アセチレンブラック(AB)等を用いることができる。また、酸化グラフェンや還元型酸化グラフェンの他に、カーボンナノチューブ、フラーレンといった炭素材料を用いることもできる。

【0024】

また、上記リチウムイオン二次電池用正極と、リチウムイオン二次電池用負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池が提供されてもよい。

40

【0025】

リチウムイオン二次電池用負極は、例えば、負極集電体と、該負極集電体に接するように設けられたリチウムイオン二次電池用負極活物質とで構成される。

リチウムイオン二次電池用負極は、リチウムイオン二次電池用負極活物質の他、負極活物質の密着性を高めるための結着剤(バインダ)や、負極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。

【0026】

リチウムイオン二次電池用負極活物質としては、リチウムの溶解・析出、又はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を用いることができ、リチウム金属、炭素系材料、合金

50

系材料等を用いることができる。

【0027】

リチウムイオン二次電池は、正極活物質層と負極活物質層との間にセパレータを有していてもよい。セパレータとしては、セルロース（紙）や、空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

【0028】

正極集電体や負極集電体などの集電体としては、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジウム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。また、集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

10

【0029】

電解質としては、キャリアイオンを有する材料を用いることができ、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が挙げられる。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

20

【0030】

〔リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法〕

図2は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、解砕工程、被覆工程および還元工程を含む。

【0031】

まず、 LiVOPO_4 からなる原材料を準備し（ステップS1）、 LiVOPO_4 からなる原材料を、ボールミル法により回転数50rpm以上150rpm以下、且つ処理時間20時間以上80時間以下で解砕して、正極活物質粒子としての LiVOPO_4 粒子を作製する（解砕工程）（ステップS2）。その後、 LiVOPO_4 粒子を乾燥し、回収する（ステップS3）。

30

【0032】

ボールミル法は、原材料の一次粒子の凝集体が分散したスラリーを、密閉容器内に収納した状態で、該密閉容器を回転させることにより、球体と凝集体とが衝突することで凝集体を解砕する方法である。本実施形態では、 LiVOPO_4 からなる原材料をボールミル法により解砕することで、適度に微細化された分散性の高い LiVOPO_4 を得ることができる。

【0033】

還元型酸化グラフェン粒子による被覆形態から得られる導電性向上の前提として、正極活物質粒子としての LiVOPO_4 粒子自体の微粒化による導電性向上が必要である。ただし、解砕条件によっては、 LiVOPO_4 粒子の強い凝集が起きたり、結晶子サイズの過度の低下が起きる。例えば、解砕時に LiVOPO_4 粒子を微粒化しすぎると、再凝集によって新たな凝集体が形成され、また、結晶子サイズが大幅に低下し、電池特性の低下につながる。

40

【0034】

本実施形態の解砕工程では、ボールミル法による解砕条件として、回転数を下げ且つ処理時間を長くする。好ましくは回転数100rpm以上150rpm以下、且つ処理時間60時間以上80時間以下、より好ましくは回転数100rpm、且つ処理時間60時間以上80時間以下を選択することができる。これにより、 LiVOPO_4 粒子の解砕不足

50

を防止しつつ、凝集の発生を抑制し、また、結晶子サイズの低下を最小限に抑えることができ、電池特性を向上することができる。

【0035】

ボールミル法で用いられる一般的な遊星ボールミルの粉碎力は、例えば以下の式(1)で求められる。解砕力も、下記粉碎力と同様の式で求めることができる。

$$\{\text{粉碎力(加速度)}\} = (\text{公転加速度}) + (\text{自転加速度}) \cdots (1)$$

$$(\text{公転加速度}) = 1.118 \times (\text{公転半径}) \text{ mm} \times (\text{回転数}) \text{ rpm}^2 \times 10^{-6}$$

$$(\text{自転加速度}) = 1.118 \times (\text{自転容器半径}) \text{ mm} \times (\text{回転数}) \text{ rpm}^2 \times 10^{-6}$$

$$(\text{公転半径}) = 75 \text{ mm}、(\text{自転容器半径}) = 20 \text{ mm}$$

【0036】

図3(a)は、ボールミル法で回転数200rpm、処理時間20時間で解砕されたLiVOPO₄粒子を用いた正極の断面SEM画像であり、図3(b)は、ボールミル法で回転数100rpm、処理時間80時間で解砕されたLiVOPO₄粒子を用いた正極の断面SEM画像である。

10

【0037】

図3(a)に示すように、回転数200rpm、処理時間20時間で解砕されたLiVOPO₄粒子を用いた正極では、ビーズミル法などの他の方法と比較するとLiVOPO₄粒子の凝集が抑制できるものの、LiVOPO₄粒子の凝集が数箇所確認された。一方、図3(b)に示すように、回転数100rpm、処理時間80時間で解砕されたLiVOPO₄粒子を用いた正極では、LiVOPO₄粒子の凝集が殆ど確認されなかった。よって、解砕工程において比較的低回転数で処理時間が長い方が、LiVOPO₄粒子の凝集の抑制効果が高いと考えられる。

20

【0038】

図4は、ビーズミル法またはボールミル法で得られたLiVOPO₄粒子を用いて作製されたリチウムイオン二次電池の初回放電容量の一例を示すグラフである。試験条件として、被覆工程において、自転公転法により被覆を行い、LiVOPO₄粒子に対する酸化グラフェン粒子の配合量は6wt%とした。また、正極の配合量(wt%)は、LiVOPO₄ : (RGO(還元型酸化グラフェン) + KB(ケッチェンブラック)) : PVDF(ポリフッ化ビニリデン) = 84 : 8 : 8、充放電電圧は2.8V ~ 4.3V、充電時のCレートは0.1C、放電時のCレートは0.1Cまたは1Cとした。

30

【0039】

図4に示すように、ビーズミル法(処理条件: 10m/s、5分)で解砕を行った場合のリチウムイオン二次電池では、Cレートが0.1Cで初回放電容量が135.4mAh/g、1Cで初回放電容量が105.0mAh/gである。一方、ボールミル法(処理条件: 200rpm、20時間)で解砕を行った場合のリチウムイオン二次電池では、Cレートが0.1Cで初回放電容量が139.1mAh/g、1Cで初回放電容量が120.8mAh/gである。このことから、ボールミル法を用いると、ビーズミル法を用いた場合と比較して、初回放電容量が増大することが分かる。

【0040】

また、同じボールミル法で、低回転数で長い処理時間(処理条件: 100rpm、80時間)に変えた場合、Cレートが0.1Cで初回放電容量が140.5mAh/g、Cレートが1Cで初回放電容量が121.7mAh/gであり、初回放電容量が更に増大することが分かる。

40

【0041】

次に、湿式でLiVOPO₄粒子と複数の酸化グラフェンとを薄膜旋回法により混練して、LiVOPO₄粒子の表面を複数の酸化グラフェンで被覆する(被覆工程)(ステップS4)。その後、複数の酸化グラフェンで被覆されたLiVOPO₄粒子を乾燥、回収する(ステップS5)。

【0042】

薄膜旋回法は、薄膜旋回式ミキサを用いて、遠心力により攪拌容器内に収容された原料

50

を均一な混合、分散状態に形成する方法である。本実施形態では、この薄膜旋回法を用い、 LiVOPO_4 粒子と酸化グラフェンとを均一な混合、分散状態とし、 LiVOPO_4 粒子の表面に、複数の酸化グラフェンを含む被覆層を形成する。そして本工程を行うことにより、被覆層に含まれる複数の酸化グラフェンの長辺方向が当該被覆層の厚み方向を基準として $\pm 10^\circ$ の範囲内となるように、 LiVOPO_4 粒子の表面に複数の酸化グラフェンを配列させることができる。

【0043】

LiVOPO_4 粒子に対する酸化グラフェンの配合量は、例えば2wt%以上8wt%以下とすることができる。酸化グラフェンの配合量が2wt%未満であると、放電容量増大の効果が得られず、酸化グラフェンの配合量が8wt%を超えると、酸化グラフェンのみで導電助剤の配合量の最大値を超えるため、電極作製時に、他の導電助剤としてのKB（ケッチェンブラック）をリチウムイオン二次電池用正極活物質に含めることができない。このため、イオン伝導パスが不十分となり、電池特性が低下すると考えられる。

10

【0044】

また、酸化グラフェンは、水あるいはエタノールに分散されたものを用いるのが好ましい。水に分散された酸化グラフェンを用いる場合、 LiVOPO_4 粒子と酸化グラフェンとを混合する前に、スプレードライヤーなどを用いて酸化グラフェンを噴霧乾燥させるのが好ましい。また、乾燥後の酸化グラフェンは、光により還元反応が進行するため、乾燥後に直ぐに使用しない場合には、遮光して保存するのが好ましい。

20

【0045】

図5は、自転公転式ミキサ（自転公転法）または薄膜旋回式ミキサ（薄膜旋回法）で被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池の初回放電容量の一例を示すグラフである。試験条件として、解砕工程においてボールミル法で回転数100rpm、処理時間80時間とし、被覆工程において、 LiVOPO_4 粒子に対する酸化グラフェンの配合量は6wt%とした。正極の配合量、充放電電圧、並びに充電時のCレートおよび放電時のCレートは、図4の場合と同様とした。

30

【0046】

図5に示すように、自転公転式ミキサで被覆を行った場合のリチウムイオン二次電池では、Cレートが0.1Cで初回放電容量が140.5mAh/g、1Cで初回放電容量が121.7mAh/gである。一方、薄膜旋回式ミキサで被覆を行った場合のリチウムイオン二次電池では、Cレートが0.1Cで初回放電容量が144.7mAh/g、1Cで初回放電容量が129.8mAh/gである。このことから、薄膜旋回法を用いると、自転公転法を用いた場合と比較して、Cレートが0.1Cと1Cの双方で初回放電容量が増大することが分かる。

40

【0047】

図6は、自転公転式ミキサまたは薄膜旋回式ミキサで被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池のCレートと放電容量維持率（vs0.1C）との関係を示すグラフである。試験条件として、被覆工程において、自転公転式ミキサの回転数2000rpm、5分×8回、溶媒は脱水エタノール、薄膜旋回式ミキサの回転数2000rpm、10分×1回、溶媒は脱水エタノールとした。正極の配合量、充放電電圧および充電時のCレートは、図4の場合と同様とし、放電時のCレートは、0.1C、0.5C、1C、2C、5Cおよび10Cとした。

50

【0048】

図6に示すように、薄膜旋回式ミキサで被覆層を形成した場合、自転公転式ミキサで被覆層を形成した場合と比較して、Cレートの増大に伴う放電容量維持率の低下が抑制されることが分かる。また、Cレートが同じである場合には、薄膜旋回式ミキサを用いた場合の放電容量維持率は自転公転式ミキサを用いた場合の放電容量維持率よりも高く、放電容量維持率が同じである場合、薄膜旋回式ミキサを用いた場合のCレートは自転公転式ミキサを用いた場合のCレートよりも高いことが分かる。

【0049】

50

図7は、薄膜旋回式ミキサで被覆層を形成した場合におけるリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。正極の配合量、充放電電圧、充電時のCレートおよび放電時のCレートは、図4の場合と同様とした。

図7に示すように、放電電流を増大させると、内部抵抗による電圧降下が増大するため、放電容量が低下するが、放電時のCレートが1C以上(1C、2C、5Cおよび10C)のハイレートである場合に、レート特性が特に改善されていることが分かる。

【0050】

次いで、 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆する複数の酸化グラフェンを還元して、複数の還元型酸化グラフェンとする(還元工程)(ステップS6)。そして、吸引ろ過などのろ過を行った後、乾燥、回収し(ステップS7)、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。

10

【0051】

酸化グラフェン自体は絶縁性であり、そのままでは導電助剤として用いることができない。また、酸化グラフェンの還元は、還元剤を用いた化学還元処理のみでは不十分である。そこで上記還元工程では、例えば、還元剤を用いた化学還元処理と、加熱による熱還元処理との双方を行うことで、還元型酸化グラフェンを得ることができる。

【0052】

化学還元処理で用いられる還元剤は、溶媒中で酸化グラフェンと反応させることができる。還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン、ヒドロキノン、水素化硼素ナトリウム(NaBH_4)、テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)、 LiAlH_4 、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンあるいはそれらの誘導体を用いることができる。

20

【0053】

溶媒には、極性溶媒を用いることができる。還元剤を溶解することができるものであれば、材料は限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)及びジメチルスルホキシド(DMSO)のいずれか一種又は二種以上の混合液を用いることができる。

【0054】

熱還元処理は、例えば、減圧下で、50 以上500 以下、1時間以上48時間以下で行うことができる。化学還元処理後に本熱還元処理を行うことで、還元反応が促進され、 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆する複数の酸化グラフェンを十分に還元することができる。なお、酸化グラフェンに含まれる酸素は必ずしも全て脱離される必要はなく、一部の酸素は、炭素を有する層に残存してもよい。

30

【0055】

還元工程後の乾燥処理は、減圧下で、室温以上、1時間以上48時間以下で行うことができる。この乾燥によって、極性溶媒や水分を十分に蒸発、揮発あるいは除去させる。但し、上記熱還元処理を行う場合、熱還元処理が乾燥処理を兼ねることができるため、還元工程後に乾燥処理を行わなくてもよい。

【0056】

リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を説明したが、これに限られず、リチウムイオン二次電池用正極の製造方法が提供されてもよい。この場合、リチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、上記還元工程の後に、還元工程で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質をスラリー化するスラリー化工程と、スラリー化されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を正極集電体上に塗工する塗工工程と、上記正極集電体に塗工されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を乾燥する乾燥工程と、乾燥後のリチウムイオン二次電池用正極活物質をプレスするプレス工程と、を更に有することができる。

40

【0057】

上述したように、本実施形態によれば、リチウムイオン二次電池用正極活物質の断面SEM像において、 LiVOPO_4 粒子の表面を被覆している被覆層に含まれる還元型酸化

50

グラフェン粒子の全個数に対する、長辺方向が被覆層の厚み方向を基準として $-10^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲内にある還元型酸化グラフェン粒子の個数の比率が50%以上であるので、正極活物質である LiVOPO_4 の表面を被覆している被覆層に含まれる還元型酸化グラフェンを、被覆層の厚み方向に沿って規則的に配列することによって、正極活物質表面におけるイオン伝導が向上し、放電容量およびレート特性を向上することができる。

【0058】

また、本実施形態によれば、 LiVOPO_4 からなる原材料をボールミル法により回転数50rpm以上150rpm以下、且つ処理時間20時間以上80時間以下で解砕して、正極活物質粒子としての LiVOPO_4 粒子を作製し（解砕工程）、湿式で LiVOPO_4 粒子と複数の酸化グラフェンとを薄膜旋回法により混練して、 LiVOPO_4 粒子の表面を複数の酸化グラフェンで被覆するので（被覆工程）、放電容量およびレート特性を向上することができるリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造することができる。

10

【0059】

以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【実施例】

【0060】

以下、本発明の実施例を説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

20

【0061】

（実施例1）

LiVOPO_4 からなる粉末を準備し、この粉末に溶媒として脱水アセトンを加えた後、遊星回転ボールミル（伊藤製作所製、装置名「LP-M4」）で解砕して、混合粉末を調整した。解砕条件は、解砕ボール径 1mm（ ZrO_2 ボール）、回転数100rpm、処理時間80時間とした。その後、混合粉末を加熱して脱水アセトンを揮発させ、混合原料を回収した。

【0062】

次いで、得られた混合原料の LiVOPO_4 粒子1gに、水に分散した酸化グラフェン（仁科マテリアル社製）を乾燥させたもの0.064gと、溶媒として脱水エタノール6mLとを加え、薄膜旋回式ミキサ（プライミクス社製、装置名「フィルミックス（登録商標）56-L型」）で混練した。 LiVOPO_4 に対する酸化グラフェンの配合量は6wt%とし、混練条件は、30m/sで10分間とした。その後、脱水エタノール8mLを用い、容器壁面に付着した粒子も併せて回収し、40、100rpmで攪拌しながら乾燥し、300 μm のふるいにかけて回収した。

30

【0063】

その後、酸化グラフェンで被覆された LiVOPO_4 粒子1gに対し、還元液として、アスコルビン酸0.169g、水酸化リチウム一水和物0.039gおよび超脱水エタノール50mLを含む混合液を加え、60の湯浴で3時間、150rpmの条件にて化学還元を行った。ろ過回収した後、エタノールに分散させ、60の湯浴で、10分間、150rpmスターラーで攪拌し、余剰のアスコルビン酸と水酸化リチウムを除去した。目の大きさが0.1 μm のろ紙でろ過した後、乾燥後、再度ろ過して、塊が残っている場合には塊を乳鉢で軽く解砕した。

40

【0064】

次いで、加熱装置（BICHI社製、ガラスチューブオーブン）を用い、加熱条件250、10時間、減圧下（ダイアフラムポンプ）で熱還元を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。

【0065】

上記で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いて正極を作製した。先ず、ドライルームにて、天秤を用いて LiVOPO_4 : (RGO (還元型酸化グラフェン) +

50

K B (ケッチェンブラック) : P V D F (ポリフッ化ビニリデン) = 8 4 : 8 : 8 となるように計量した。混練は、ドライルームにて混練機(シンキー社製、装置名「あわとり練太郎」)を用いて混練条件 2 0 0 0 r p m × 複数回で行い、塗工は、ドライルームにて小型塗工機およびアプリケーションを用い、スラリー作製を含んで行った。乾燥は、ドライルームにて通風乾燥機を用い、初期に 5 0 、その後 8 0 で乾燥し、プレスは、湿度管理を行っていない環境でカレンダーロールを用いて、1 2 0 、線圧 4 2 0 k N / m でプレスして、リチウムイオン二次電池用正極を得た。

【 0 0 6 6 】

更に、上記で得られたリチウムイオン二次電池用正極を用い、更に、対極に L i 、電解液に 1 M、L i P F ₆ (ヘキサフルオロリン酸リチウム)、E C (エチレンカーボネート) : D E C (ジエチルカーボネート) = 3 : 7、セパレータに P P (ポリプロピレン) を用いて、リチウムイオン二次電池(ハーフセル)を作製した。

10

【 0 0 6 7 】

(比較例 1)

解砕工程における解砕条件を 2 0 0 r p m、2 0 時間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

(比較例 2)

被覆工程で用いる装置を自転公転式ミキサ(シンキー社製、装置名「あわとり練太郎」)に代えたこと以外は、比較例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【 0 0 6 9 】

次に、上記で得られた実施例および比較例のリチウムイオン二次電池を、以下の方法で測定、評価した。

[1] 還元型酸化グラフェンの配列比率

リチウムイオン二次電池用正極の断面 S E M 画像から、L i V O P O ₄ 粒子を被覆する被覆層の厚み方向を基準(0°)として、L i V O P O ₄ 粒子の表面に付着した還元型酸化グラフェンの長辺方向の角度を算出し、長辺方向の角度が被覆層の厚み方向に対して - 1 0 ° ~ + 1 0 ° の範囲内にある還元型酸化グラフェンの個数 n をカウントした。また、L i V O P O ₄ 粒子の表面に付着した還元型酸化グラフェンの全個数 N をカウントし、還元型酸化グラフェンの配列比率 (n / N) × 1 0 0 (%) を算出した。

30

【 0 0 7 0 】

[2] 放電容量の測定

リチウムイオン二次電池の充放電電圧を 2 . 8 ~ 4 . 3 V、充電時の C レートを 0 . 1 C (C C C V 0 . 0 5 C c u t - o f f)、放電時の C レートを 0 . 1 C または 1 C とし、放電容量を測定した。C レートが 0 . 1 C である場合の放電容量が 1 4 5 m A h / g 以上であり、かつ、C レートが 1 C である場合の放電容量が 1 2 5 m A h / g 以上である場合を合格とした。これら測定、評価の結果を、表 1 ~ 表 2 および図 8 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	解砕方法	解砕条件	被覆方法
実施例1	ボールミル法	100rpm、80時間	薄膜旋回法
比較例1	ボールミル法	<u>200rpm、20時間</u>	薄膜旋回法
比較例2	ボールミル法	<u>200rpm、20時間</u>	<u>自転公転法</u>

40

【 0 0 7 2 】

【表 2】

	被覆層における還元型酸化グラフェンの状態	還元型酸化グラフェンの配列比率 n/N (%)	放電容量 (mAh/g)	
			0.1C	1C
実施例1	規則的配列	71	145	130
比較例1	規則的配列	<u>44</u>	140	124
比較例2	ランダム配置	<u>18</u>	139	121

【0073】

10

表1～表2および図8から明らかなように、実施例1では、表1に示す解砕条件にてボールミル法で LiVOPO_4 粒子を解砕し、且つ薄膜旋回法により被覆層を形成した結果、被覆層における還元型酸化グラフェンが規則的に配列しており(図1(b))、還元型酸化グラフェンの配列比率は71%であった。また、Cレートが0.1Cで放電容量が145mAh/g、かつ、1Cで放電容量が130mAh/gであり、良好な放電容量およびレート特性が得られた。

【0074】

一方、比較例1では、表1に示す解砕条件にてボールミル法で LiVOPO_4 粒子を解砕し、且つ薄膜旋回法により被覆層を形成した結果、図9(a)に示すように、被覆層における還元型酸化グラフェンがランダムに配置されており、還元型酸化グラフェンの配列比率は、44%であった。また、Cレートが0.1Cで放電容量が140mAh/g、1Cで放電容量が124mAh/gであり、放電容量およびレート特性が不十分であった。

20

【0075】

また、比較例2では、表1に示す解砕条件にてボールミル法で LiVOPO_4 粒子を解砕し、且つ自転公転法で被覆層を形成した結果、図9(b)に示すように、被覆層における還元型酸化グラフェンがランダムに配置されており、還元型酸化グラフェンの配列比率は、18%であった。また、Cレートが0.1Cで放電容量が139mAh/g、1Cで放電容量が121mAh/gであり、放電容量およびレート特性が不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【0076】

30

上記リチウムイオン二次電池用正極活物質は、ハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、あるいはプラグインハイブリッド車(PHEV)等の各種車両に搭載されるリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用である。

【 図 1 】

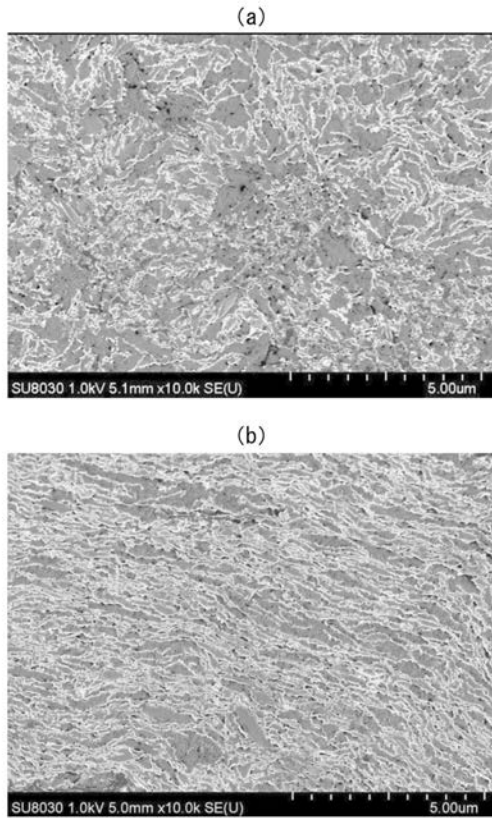


図 1

【 図 2 】

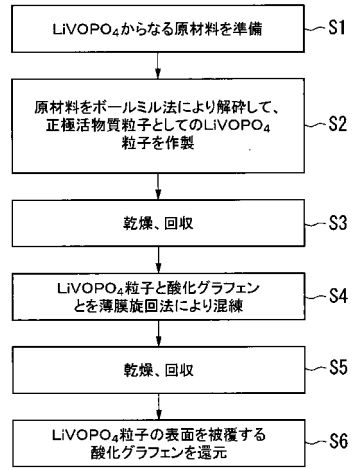


図 2

【 図 3 】

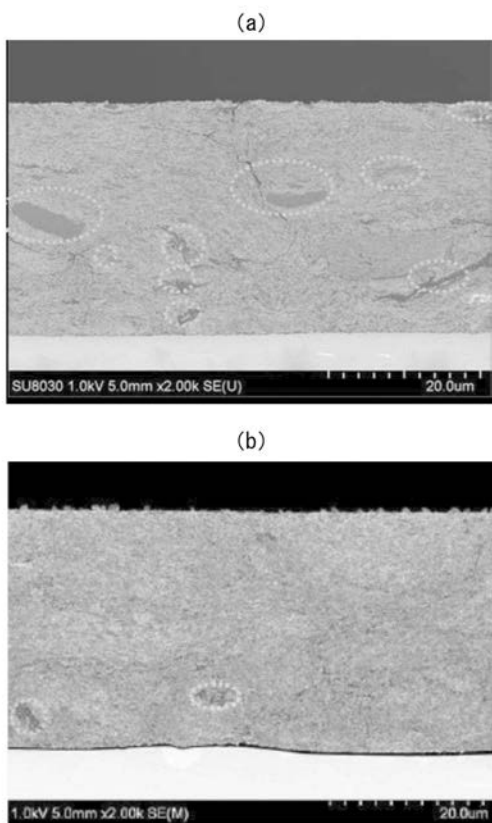


図 3

【 図 4 】

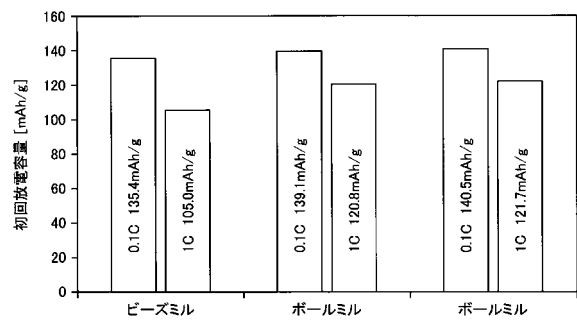


図 4

【 図 5 】

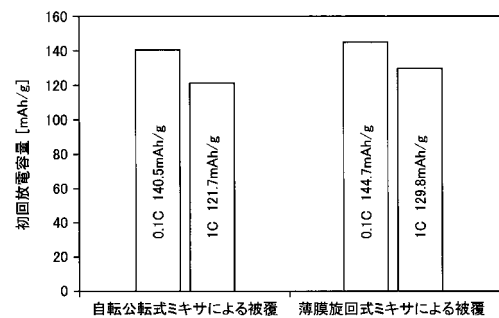


図 5

【 図 6 】

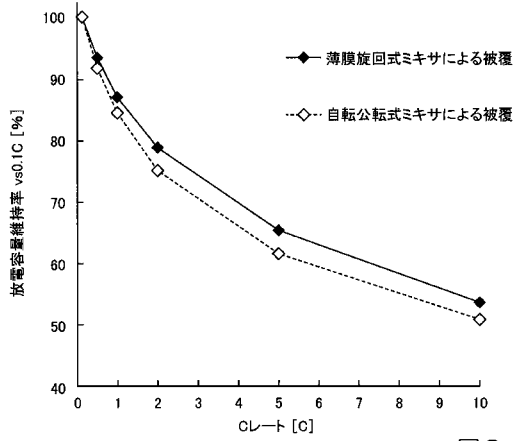


図 6

【 図 7 】

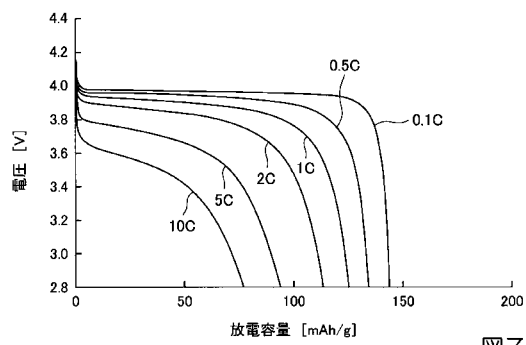


図 7

【 図 9 】

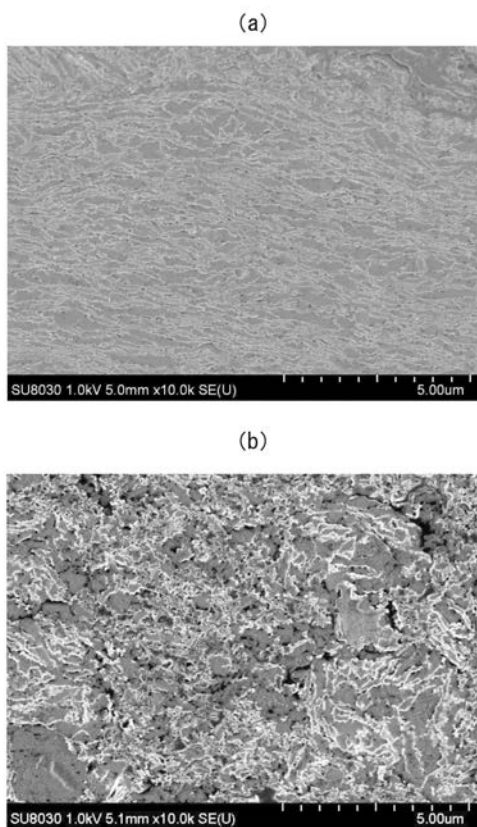


図 9

【 図 8 】

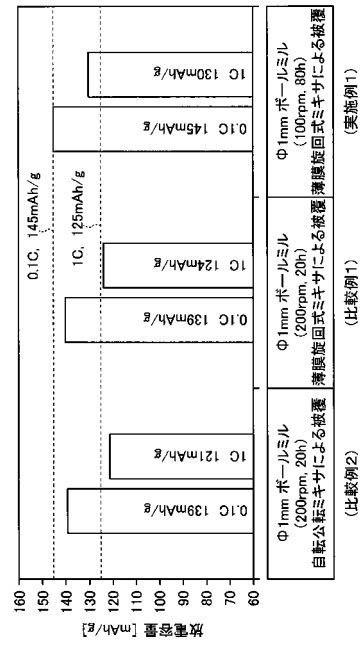


図 8

フロントページの続き

(72)発明者 関 秀明

東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 藤田 慎

東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 成田 和平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 田島 亮太

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 栗城 和貴

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 BA16 BA17 CA01 CB07 CB11 CB12 EA12 FA17

FA18 GA05 GA10 GA15 HA02 HA20