

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6236006号
(P6236006)

(45) 発行日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A
	HO 1 M 4/36 B
	HO 1 M 4/36 D
	HO 1 M 4/36 E

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2014-533154 (P2014-533154)	(73) 特許権者	000228578
(86) (22) 出願日	平成25年9月2日 (2013.9.2)		日本ケミコン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/073568		東京都品川区大崎五丁目6番4号
(87) 国際公開番号	W02014/034933	(73) 特許権者	504132881
(87) 国際公開日	平成26年3月6日 (2014.3.6)		国立大学法人東京農工大学
審査請求日	平成28年8月19日 (2016.8.19)		東京都府中市晴見町3-8-1
(31) 優先権主張番号	特願2012-193615 (P2012-193615)	(73) 特許権者	504358517
(32) 優先日	平成24年9月3日 (2012.9.3)		有限会社ケー・アンド・ダブル
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都国立市東1-3-16 アトランテ
(31) 優先権主張番号	特願2012-280408 (P2012-280408)		イス国立901号室
(32) 優先日	平成24年12月24日 (2012.12.24)	(74) 代理人	100115509
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐竹 和子
		(72) 発明者	直井 勝彦
			東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学
			法人東京農工大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極材料、この電極材料の製造方法、及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池の正極活物質又は負極活物質として動作可能な第1の活物質の粒子と、

導電性カーボンと、該導電性カーボンに付着している前記第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な金属酸化物からなる第2の活物質と、の複合体の粒子と、

を含み、

前記第1の活物質の粒子の粒径が前記複合体の粒子の粒径より大きく、

前記第1の活物質の粒子が100nm～100μmの範囲の粒径を有し、

前記複合体を構成する導電性カーボンの粒子が10nm～300nmの範囲の粒径を有し、第2の活物質の粒子が1～40nmの範囲の粒径を有し、

前記複合体の粒子が、前記第1の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されている

ことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項 2】

前記第1の活物質の粒子と前記複合体の粒子との混合割合が、質量比で、95～70：5～30の範囲である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項 3】

導電性カーボンから成る導電剤をさらに含み、該導電剤が前記第1の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されている、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池

10

20

用電極材料。

【請求項 4】

前記複合体と前記導電剤との混合物の導電率が 10^{-3} S/cm 以上である、請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料。

【請求項 5】

リチウムイオン二次電池の正極活物質又は負極活物質として動作可能な第 1 の活物質の粒子と、

導電性カーボンと、該導電性カーボンに付着している前記第 1 の活物質と同じ極の活物質として動作可能な金属酸化物からなる第 2 の活物質と、の複合体の粒子と、

を含み、

前記第 1 の活物質の粒子の粒径が前記複合体の粒子の粒径より大きく、

前記第 1 の活物質の粒子が $100 \text{ nm} \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有し、

前記複合体を構成する導電性カーボンの粒子が $10 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲の粒径を有し、第 2 の活物質の粒子が $1 \sim 40 \text{ nm}$ の範囲の粒径を有し、

前記複合体の粒子が、前記第 1 の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されている、リチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法であって、

1) a) 前記金属酸化物を構成する金属を含む少なくとも一種の化合物を溶解させた溶液に前記導電性カーボンの粒子を添加した反応液を、旋回可能な反応器内に導入する調製段階、及び、

b) 前記反応器を旋回させて前記反応液にずり応力と遠心力とを加えることにより、前記導電性カーボンの粒子に前記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させる担持段階、及び、

c) 前記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させた導電性カーボンの粒子を加熱処理することにより、前記導電性カーボンの粒子に担持された前記金属の化合物及び/又はその反応生成物を酸化物のナノ粒子に転化する熱処理段階

を含む工程により、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している第 2 の活物質との複合体の粒子を得る複合体製造工程、及び、

2) 前記複合体製造工程により得られた複合体の粒子と、該複合体の粒子より大きい粒径を有する前記第 1 の活物質の粒子と、を混練し、得られた混練物に圧力を印加する混練工程

を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法。

【請求項 6】

導電性カーボンから成る導電剤をさらに含み、前記混練工程において、前記複合体の粒子と前記第 1 の活物質の粒子と前記導電剤とを混練する、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電極材料を含む活物質層を有する正極及び/又は負極を備えた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、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を与える電極材料、この電極材料の製造方法、及びこの電極材料を用いた正極及び/又は負極を備えたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話やノート型パソコンなどの情報機器の電源として、エネルギー密度が高い非水系電解液を使用したリチウムイオン二次電池が広く使用されているが、これらの情報機器の高性能化や取り扱う情報量の増大に伴う消費電力の増加に対応するために、リチウムイ

10

20

30

40

50

オン二次電池のエネルギー密度の向上が望まれている。また、石油消費量の低減、大気汚染の緩和、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量の低減などの観点から、ガソリン車やディーゼル車に代わる電気自動車やハイブリッド自動車などの低公害車に対する期待が高まっており、これらの低公害車のモーター駆動電源として、高いエネルギー密度を有する大型のリチウムイオン二次電池の開発が望まれる。

【0003】

現在の非水系電解液を使用したリチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を正極活物質とし、黒鉛を負極活物質とし、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) などのリチウム塩をエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの非水系溶媒に溶解させた液を電解液としたものが主流である。しかし、正極活物質であるコバルト酸リチウムに関しては、コバルトが高価であるため大量使用が困難であるという問題がある。また、コバルト酸リチウムの放電容量は必ずしも満足のいくものではない。負極活物質である黒鉛に関しては、現行の二次電池でも既に理論容量に近い容量が得られており、さらなる二次電池の高容量化のためには、黒鉛に代わる負極活物質の検討が不可欠である。そのため、新規な正極活物質及び負極活物質を求めて、極めて多くの検討が行われてきた (例えば、特許文献1 (特開平2 - 109260号公報)、特許文献2 (特開2007 - 160151号公報) 参照)。

10

【0004】

これらの活物質は、導電剤との複合材料の形態で使用されるのが一般的である。導電剤としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンが使用される。導電性カーボンは、導電性の低い活物質と併用されて、複合材料に導電性を付与する役割を果たすが、これだけでなく、活物質のリチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化を吸収するマトリックスとしても作用し、また、活物質が機械的な損傷を受けても電子伝導パスを確保するという役割も果たす。

20

【0005】

ところで、これらの活物質と導電性カーボンとの複合材料は、活物質の粒子と導電剤とを混合する方法、或いは、活物質の生成と共に導電剤に生成した活物質を担持させる方法、により一般に製造される。例えば、特許文献1には、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム源を水に溶解させ、マンガン源としての硝酸マンガンを追加した後、加熱処理を施すことにより得られた LiMn_2O_4 を、導電剤としてのアセチレンブラック等と混合して加圧成形した、リチウムイオン二次電池の正極が開示されている。また、出願人は、金属酸化物から成る活物質の生成と共に導電剤としての導電性カーボン粉末に生成した金属酸化物を担持させる方法として、特許文献2において、旋回する反応器内で反応物にずり応力と遠心力を加えて化学反応を進行させる反応方法を提案している。この文献には、ずり応力と遠心力を加えて加速化したゾルゲル反応により導電性カーボン粉末上に酸化チタン、酸化ルテニウム等のナノ粒子を高分散担持させた複合材料が、リチウムイオン二次電池の正極又は負極のために適していることが示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平2 - 109260号公報

【特許文献2】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】

【0007】

上述したように高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の開発が望まれているが、このようなリチウムイオン二次電池を得るためには、正極及び/又は負極における活物質を増加させる必要がある。この点を考慮すると、活物質として比較的大きな粒径を有する粒子を使用し、隣り合う粒子の間に形成される間隙部に導電剤としての導電性カーボンを充填した複合材料を用いて正極及び/又は負極を構成することが望まれる。

50

【 0 0 0 8 】

しかし、導電性カーボンは、基本的にリチウムイオン二次電池のエネルギー密度の向上に寄与しない上に、活物質粒子の間に形成される間隙部に進入しにくく、隣り合う活物質粒子の間隔を増大させる。そのため、上述した複合材料を用いた正極及び／又は負極によるエネルギー密度の向上には限界がある。

【 0 0 0 9 】

そこで、本発明の目的は、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池へと導く電極材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

例えば特許文献 2 の方法で得ることができる、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している微細な活物質との複合体は、比較的高い導電性を示すことがわかっている。そして、発明者らが鋭意検討したところ、この高い導電性を示す複合体を比較的大きな粒径を有する活物質の粒子の間にその間隔を増大させることなく充填することが可能であり、この複合体の利用によりリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させることができることがわかった。

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明はまず、リチウムイオン二次電池の正極活物質又は負極活物質として動作可能な第 1 の活物質の粒子と、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している上記第 1 の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第 2 の活物質との複合体の粒子と、を含み、上記第 1 の活物質の粒子の粒径が上記複合体の粒子の粒径より大きく、上記複合体の粒子が上記第 1 の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料に関する。

【 0 0 1 2 】

以下、第 1 の活物質の粒子を「粗大粒子」ということがあり、また、この粗大粒子より小さい粒径を有する複合体の粒子を「微小粒子」ということがある。粗大粒子、微小粒子、微小粒子を構成する導電性カーボンの粒子及び第 2 の活物質の粒子、及び以下に示す導電剤の粒子の形状は、形状に限定がなく、針状、管状或いは繊維状であってもよい。形状が針状、管状或いは繊維状である場合には、「粒径」の語は粒子断面の直径（短径）を意味する。活物質の粒子は、一次粒子であってもよく、一次粒子が凝集した二次粒子であってもよいが、第 2 の活物質は、凝集率が低い高分散状態で導電性カーボンに付着しているのが好ましい。

【 0 0 1 3 】

図 1 には、本発明の電極材料を模式的に示した。粗大粒子と、比較的高い導電性を有する複合体の微小粒子と、必要に応じて添加される導電剤とを、必要に応じてバインダを溶解した溶媒に添加して十分に混練し（図 1 の左）、得られた混練物を集電体上に塗布し、必要に応じて乾燥した後、塗膜に圧延処理を施すと、その圧力により、粗大粒子が互いに接近して接触するとともに、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に複合体と必要に応じて添加される導電剤とが押し出させて充填される（図 1 右）。その結果、圧延処理後に得られる正極又は負極では、複合体の微小粒子と必要に応じて添加される導電剤の大部分が、互いに接触した状態で存在する複数の粗大粒子により囲まれた間隙部に存在することになる。複合体を構成する導電性カーボンとこれに付着している第 2 の活物質の粒子とは、上述した混練～圧延の過程を通じて一体として存在し、ばらばらに分離することがない。複合体の大部分が複数の粗大粒子により囲まれた間隙部に充填される理由については、現時点では明確ではないが、複合体の形成時に導電性カーボンのストラクチャの少なくとも一部が破壊されて弾性に富んだ複合体が形成され、この弾性により複合体の微小粒子が圧延処理時に変形しながら上記間隙部に移動するためであると思われる。本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料では、粗大粒子と複合体の微小粒子に加えて、導電性カーボンから成る導電剤が含まれていても良い。導電剤と複合体の両方が上記間隙部に充填されている場合には、上記複合体と上記導電剤との混合物の導電率が 10^{-3} S / cm 以上

10

20

30

40

50

であるのが好ましい。導電率が 10^{-3} S/cm 以上の範囲で、本発明の効果を特に良好に得られるからである。そして、この間隙部に充填された複合体中の活物質により、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の向上がもたらされる。

【0014】

第1の活物質と第2の活物質とは、同じ極の活物質である。すなわち、第1の活物質が正極活物質であれば、第2の活物質も正極活物質であり、第1の活物質が負極活物質であれば、第2の活物質も負極活物質である。正極活物質及び負極活物質としては、公知の正極活物質及び負極活物質を特に限定なく使用することができる。第1の活物質と第2の活物質とが同じ化合物である必要は無い。

【0015】

第2の活物質は、金属酸化物であるのが好ましい。金属酸化物は他の活物質と比較して安価であり、また、導電性に優れた金属酸化物と導電性カーボンとの複合体が特許文献2の方法により好適に製造されるからである。なお、本発明では、固溶体も金属酸化物及び複合酸化物の範囲に含まれる。また、リン酸塩、ケイ酸塩のようなオキソ酸イオン構造が認められるものも、本発明では金属酸化物及び複合酸化物の範囲に含まれる。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料では、第1の活物質の粒子の粒径は複合体の粒子の粒径より大きい。したがって、複合体を構成する導電性カーボン及び第2の活物質の粒子も、当然のことながら、第1の活物質の粒子の粒径よりも小さい粒径を有する。上記第1の活物質の粒子が $100 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有し、上記複合体における導電性カーボンの粒子が $10 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲の粒径を有し、第2の活物質の粒子が $1 \sim 40 \text{ nm}$ の範囲の粒径を有するのが好ましい。この範囲内で、本発明の効果を特に良好に得られるからである。

【0017】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料のうち、第2の活物質が金属酸化物である電極材料は、特許文献2に示されている超遠心力場での反応を利用する方法により、好適に得ることができる。したがって、本発明はまた、リチウムイオン二次電池の正極活物質又は負極活物質として動作可能な第1の活物質の粒子と、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している上記第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な金属酸化物からなる第2の活物質との複合体の粒子と、を含み、上記第1の活物質の粒子の粒径が上記複合体の粒子の粒径より大きく、上記複合体の粒子が、上記第1の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されている、リチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法であって、

1) a) 上記金属酸化物を構成する金属を含む少なくとも一種の化合物を溶解させた溶液に導電性カーボン粉末を添加した反応液を、旋回可能な反応器内に導入する調製段階、及び、

b) 上記反応器を旋回させて上記反応液にずり応力と遠心力とを加えることにより、上記導電性カーボン粉末に上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させる担持段階、及び、

c) 上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させた導電性カーボン粉末を加熱処理することにより、上記導電性カーボン粉末に担持された上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を酸化物のナノ粒子に転化する熱処理段階

を含む工程により上記複合体の粒子を得る複合体製造工程、及び、

2) 上記複合体製造工程により得られた複合体の粒子と、該複合体の粒子より大きい粒径を有する上記第1の活物質の粒子と、を混練し、得られた混練物に圧力を印加する混練工程

を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極材料の製造方法に関する。なお、「ナノ粒子」とは、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ の粒径を有する粒子を意味する。また、特許文献2における旋回可能な反応器に関する記載及びこの反応器を使用した反応に関する記述は、そのまま本明細書に参照によ

10

20

30

40

50

り組み入れられる。

【0018】

上述した製造方法により電極材料を製造する場合には、導電剤を電極材料に含めることができる。この場合には、上記混練工程において、上記複合体の粒子と上記第1の活物質の粒子と上記導電剤とを混練する。

【0019】

本発明の電極材料を正極及び／又は負極のために用いると、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が得られる。したがって、本発明はまた、上述した本発明の電極材料を含む活物質層を有する正極及び／又は負極を備えたりチウムイオン二次電池に関する。

10

【発明の効果】

【0020】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材料では、第1の活物質の粗大粒子の間に形成される間隙部に、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第2の活物質との複合体の微小粒子が充填されており、この間隙部に充填された複合体中の活物質により、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の向上がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の電極材料を模式的に示した図である。

20

【図2】 LiCoO_2 粗大粒子と LiCoO_2 ナノ粒子を有する複合体とを含む電極材料中の複合体の量と電極密度との関係を示す図であり、(A)は電極全体の密度との関係を、(B)は粗大粒子の密度との関係を、示している。

【図3】 LiCoO_2 粗大粒子とアセチレンブラックとを含む電極材料中のアセチレンブラックの量と電極密度との関係を示す図である。

【図4】電極断面のSEM写真であり、(A)は LiCoO_2 粗大粒子と LiCoO_2 ナノ粒子を有する複合体とを含む電極材料から得られた電極のSEM写真であり、(B)は(A)の高倍率のSEM写真であり、(C)は LiCoO_2 粗大粒子とアセチレンブラックとを含む電極材料から得られた電極のSEM写真であり、(D)は(C)の高倍率のSEM写真である。

30

【図5】 LiFePO_4 粗大粒子と LiFePO_4 ナノ粒子を有する複合体とを含む電極材料中の複合体の量と電極密度との関係を示す図であり、(A)は電極全体の密度との関係を、(B)は粗大粒子の密度との関係を、示している。

【図6】 LiFePO_4 粗大粒子とアセチレンブラックとを含む電極材料中のアセチレンブラックの量と電極密度との関係を示す図である。

【図7】 LiMn_2O_4 を活物質とした正極のSEM写真であり、(a)は実施例についての写真であり、(b)は比較例についての写真である。

【図8】 LiMn_2O_4 を活物質とした正極の細孔分布を測定した結果である。

【図9】 LiMn_2O_4 を活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

40

【図10】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ と LiMn_2O_4 とを活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

【図11】 LiFePO_4 を活物質とした正極のSEM写真であり、(a)は実施例についての写真であり、(b)は比較例についての写真である。

【図12】 LiFePO_4 を活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

【図13】 LiCoO_2 を活物質とした正極のSEM写真であり、(a)は実施例についての写真であり、(b)は比較例についての写真である。

【図14】 LiCoO_2 を活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

50

【図15】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ と LiCoO_2 とを活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

【図16】 LiMn_2O_4 と LiCoO_2 とを活物質とした正極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

【図17】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を活物質とした負極のSEM写真であり、(a)(b)は実施例についての写真であり、(c)は比較例についての写真である。

【図18】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を活物質とした負極を備えたりチウムイオン二次電池についてのラゴンプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

10

(a)電極材料

本発明の電極材料は、リチウムイオン二次電池の正極活物質又は負極活物質として動作可能な第1の活物質の粒子と、導電性カーボンと該導電性カーボンに付着している第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第2の活物質との複合体の粒子と、を含む。そして、第1の活物質の粒子の粒径が上記複合体の粒子の粒径より大きく、上記複合体の粒子が第1の活物質の粒子の間に形成される間隙部に充填されている。

【0023】

第1の活物質及び第2の活物質としては、公知の正極活物質又は負極活物質を特に限定なく使用することができる。第1の活物質と第2の活物質とが同じ化合物である必要はない。正極活物質としては、一般に、充電時に Li/Li^+ に対して2.3V以上の電圧を示す物質が使用され、負極活物質としては、一般に、充電時に Li/Li^+ に対して2.3V未満の電圧を示す物質が使用される。

20

【0024】

正極活物質の例としては、まず、層状岩塩型 LiMO_2 、層状 Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体、及びスピネル型 LiM_2O_4 (式中のMは、Mn、Fe、Co、Ni又はこれらの組み合わせを意味する)が挙げられる。これらの具体的な例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 - LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ が挙げられる。

30

【0025】

正極活物質の例としてはまた、イオウ及び Li_2S 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 VS_2 、 $\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{S}_2$ などの硫化物、 NbSe_3 、 VSe_2 、 NbSe_3 などのセレン化物、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 VO_2 、 V_3O_8 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの酸化物の他、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiVOPO_4 、 LiV_3O_5 、 LiV_3O_8 、 MoV_2O_8 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などの複合酸化物が挙げられる。

40

【0026】

負極活物質の例としては、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 SiO_2 、 RuO_2 、 WO 、 WO_2 、 ZnO 等の酸化物、Sn、Si、Al、Zn等の金属、 LiVO_2 、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの複合酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 Ge_3N_4 、 Zn_3N_2 、 Cu_3N などの窒化物が挙げられる。

【0027】

これらの正極活物質又は負極活物質は、第1の活物質として使用される場合には、粗大粒子を形成し、第2の活物質として使用される場合には、導電性カーボンとの複合体を形成する。第1の活物質は、単独の化合物であっても良く、2種以上の化合物の混合物であ

50

っても良い。第2の活物質もまた、単独の化合物であっても良く、2種以上の化合物の混合物であっても良い。

【0028】

第1の活物質の粗大粒子の多くは、市販されており、例えば、 LiFePO_4 （クラリアントジャパン株式会社製、商品名Life Power（登録商標）P2）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （BASF製、商品名HED NCM-523）、 LiCoO_2 （日本化学工業株式会社製、商品名セルシードC-5H）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （ECOPRO製、商品名NCAO2O）などを使用することができる。また、これらは公知の製造方法で得ることができる。例えば、複合酸化物は、複合酸化物を構成する各金属を含む原料を混合し、熱処理することにより得ることができる。粗大粒子の粒径は、 $100\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましく、 $1 \sim 80\mu\text{m}$ の範囲であるのがより好ましく、 $10 \sim 50\mu\text{m}$ の範囲であるのが特に好ましい。

10

【0029】

複合体を構成するための粉末状のカーボンとしては、導電性を有しているカーボンであれば特に限定なく使用することができる。例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、活性炭、メソポーラス炭素などを挙げることができる。また、気相法炭素繊維を使用することもできる。これらのカーボン粉末は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。カーボン粉末の少なくとも一部がカーボンナノファイバであるのが好ましい。導電性の高い複合体が得られるからである。導電性カーボンの粒子の粒径は、 $10\text{nm} \sim 300\text{nm}$ の範囲であるのが好ましく、 $10 \sim 100\text{nm}$ の範囲であるのがより好ましく、 $10 \sim 50\text{nm}$ の範囲であるのが特に好ましい。

20

【0030】

複合体を構成するための第2の活物質は、一般にはナノ粒子であり、好ましくは $1 \sim 40\text{nm}$ の範囲の粒径を有する。

【0031】

複合体の製造方法には、第1の活物質の粗大粒子より粒径の小さい複合体粒子が得られる方法であれば、特に限定がない。例えば、市販の正極活物質又は負極活物質を強粉砕した後、或いは、水熱反応等により活物質のナノ粒子を製造した後、導電性カーボン粉末及び分散媒と混合し、遠心力下で混練する方法（固相メカノケミカル反応）により、複合体を得ることができる。

30

【0032】

第2の活物質が金属酸化物である場合には、特許文献2（特開2007-160151号公報）に示されている超遠心力場での反応を利用する方法により、複合体を好適に得ることができる。

【0033】

この超遠心力場での反応を用いた複合体の形成は、

a) 金属酸化物を構成する金属を含む少なくとも一種の化合物を溶解させた溶液に導電性カーボン粉末を添加した反応液を、旋回可能な反応器内に導入する調製段階、及び、

40

b) 上記反応器を旋回させて上記反応液にずり応力と遠心力とを加えることにより、上記導電性カーボン粉末に上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させる担持段階、及び、

c) 上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を担持させた導電性カーボン粉末を加熱処理することにより、上記導電性カーボン粉末に担持された上記金属の化合物及び/又はその反応生成物を酸化物のナノ粒子に転化する熱処理段階

を含む工程により行う。

【0034】

調製段階では、溶媒に、目的の金属を含む化合物（以下、「金属酸化物原料」という。）と、導電性カーボン粉末とを添加し、金属酸化物原料を溶媒に溶解させることによって

50

、反応液を得る。

【0035】

溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない液であれば特に限定なく使用することができる。水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを好適に使用することができる。2種以上の溶媒を混合して使用しても良い。

【0036】

金属酸化物原料としては、上記溶媒に溶解可能な化合物を特に限定なく使用することができる。例としては、上記金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の無機金属塩、ギ酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等の有機金属塩、或いはこれらの混合物を使用することができる。これらの化合物は、単独で使用しても

10

【0037】

反応液にはさらに、以下の担持段階において目的の反応生成物を導電性カーボンに担持させるために、反応抑制剤又は反応促進剤を添加することができる。例えば、第2の活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である場合には、反応液として、イソプロパノールと水との混合用媒に金属酸化物原料としてのチタンアルコキシドと酢酸リチウムとを添加した液を用いると、チタンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応が速すぎて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が得られない場合があるが、反応抑制剤として、チタンアルコキシドと錯体を形成する酢酸、クエン酸、蓚酸、ギ酸、乳酸等を反応液に添加し、チタンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応を遅延化させることにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を得ることができるようになる。また、例えば、第2の活物質が SnO_2 である場合には、反応液として、塩化スズを水に溶解させた液を用いると、塩化スズの加水分解及び重縮合反応（ゾルゲル反応）が遅く、重縮合反応生成物の導電性カーボンへの担持効率が低い場合があるが、反応を促進する目的で、 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4OH などの反応促進剤を添加することにより、重縮合反応生成物の導電性カーボンへの担持効率を向上させることができる。

20

【0038】

さらに、上記複合体が、導電性カーボンと、該導電性カーボンに付着している Mn 、 Fe 、 Co 及び Ni から成る群から選択された遷移金属を含む金属酸化物と、の複合体である場合には、反応液として、水と、上記遷移金属を含む少なくとも一種の化合物と、導電性カーボン粉末とを含み、9～11の範囲の pH を有する反応液を使用するのが好ましい。この方法によると、以下の担持段階において、上記遷移金属の水酸化物の微粒子が効率よく導電性カーボン粉末に担持される。

30

【0039】

Mn 、 Fe 、 Co 及び Ni から成る群から選択された遷移金属を含む化合物としては、水溶性の化合物を特に限定なく使用することができる。例としては、上記遷移金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機金属塩、ギ酸塩、酢酸塩等の有機金属塩、或いはこれらの混合物を使用することができる。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。異なる遷移金属を含む化合物を所定量で混合して使用して

40

【0040】

この反応液の pH の調整は、 Li の水酸化物を溶解させた水溶液により行うのが好ましい。このほか、酸化リチウム、アンモニア及びアミンの水溶液を使用することもできる。 pH の調整のために単独の化合物を用いても良く、2種以上の化合物を混合して用いても良い。

【0041】

この反応液は、水に上記導電性カーボン粉末と上記遷移金属の水溶性塩とを添加して該水溶性塩を溶解させた液と、水に Li の水酸化物を溶解させた液と、を混合することにより容易に調製することができる。このとき、反応液の pH を、9～11の範囲に調整する

50

。pHが9未満では、以下の担持段階における水酸化物の導電性カーボン粉末への担持効率が低く、pHが11を超えると、担持段階における水酸化物の不溶化速度が速すぎて、微細な水酸化物が得られにくい。

【0042】

旋回可能な反応器としては、反応液に超遠心力を印加可能な反応器であれば特に限定なく使用することができるが、特許文献2（特開2007-160151号公報）の図1に記載されている、外筒と内筒の同心円筒からなり、旋回可能な内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器が好適に使用される。以下、この好適な反応器を使用する形態について説明する。

【0043】

超遠心力場での反応に付するための反応液は、上記反応器の内筒内に導入される。予め調製した反応液を内筒内に導入しても良く、内筒内で反応液を調製することにより導入しても良い。内筒内に溶媒と導電性カーボン粉末と金属酸化物原料とを入れ、内筒を回転させて金属酸化物原料を溶媒に溶解させるとともに導電性カーボン粉末を液中に分散させた後、内筒の回転を一旦停止させ、次いで、反応促進剤或いはpH調整用溶液を導入し、再度内筒を回転させるのが好ましい。最初の回転により導電性カーボン粉末の分散が良好になり、結果的に担持される金属酸化物ナノ粒子の分散性が良好になるからである。

【0044】

担持段階では、反応器を回転させて反応液にずり応力と遠心力とを加えることにより、上記導電性カーボン粉末に上記金属酸化物原料及び/又はその反応生成物を担持させる。反応液の種類に依存して、金属酸化物原料が担持されることもあり、ゾルゲル反応生成物が担持されることもある。また、反応液として、水と、Mn、Fe、Co及びNiから成る群から選択された遷移金属を含む金属酸化物原料と、導電性カーボン粉末とを含み、9～11の範囲のpHを有する反応液を使用した場合には、担持段階において、水酸化物の核が生成し、この生成した水酸化物の核と導電性カーボン粉末とが分散されると同時に導電性カーボン粉末に遷移金属の水酸化物が担持される。

【0045】

金属酸化物原料から反応生成物への転化、及び、金属酸化物原料及び/又はその反応生成物の導電性カーボン粉末への担持は、反応液に加えられるずり応力と遠心力の機械的エネルギーによって実現されると考えられるが、このずり応力と遠心力は反応器の回転により反応液に加えられる遠心力によって生じる。反応液に加えられる遠心力は、一般に「超遠心力」といわれる範囲の遠心力であり、一般には 1500 kg m s^{-2} 以上、好ましくは 70000 kg m s^{-2} 以上、特に好ましくは $270000\text{ kg m s}^{-2}$ 以上である。

【0046】

上述した外筒と内筒とを有する好適な反応器を使用する形態について説明すると、反応液を導入した反応器の内筒を回転させると、内筒の回転による遠心力によって、内筒内の反応液が貫通孔を通じて外筒に移動し、内筒外壁と外筒内壁の間の反応液が外筒内壁上部にずり上がる。その結果、反応液にずり応力と遠心力が加わり、この機械的なエネルギーにより、内筒外壁面と外筒内壁面の間で、反応液の種類に依存して、金属酸化物原料から反応生成物への転化、金属酸化物原料及び/又はその反応生成物の導電性カーボン粉末への担持が生じる。金属酸化物原料及び/又はその反応生成物は、この超遠心力場での反応により、極めて微細な粒として、分散性良く導電性カーボン粉末に担持される。

【0047】

上記反応において、内筒外壁面と外筒内壁面との間隔が狭いほど、反応液に大きな機械的エネルギーを印加できるため好ましい。内筒外壁面と外筒内壁面との間隔は、5mm以下であるのが好ましく、2.5mm以下であるのがより好ましく、1.0mm以下であるのが特に好ましい。内筒外壁面と外筒内壁面との間隔は、反応器のせき板の幅及び反応器に導入される反応液の量によって設定することができる。

【0048】

内筒の回転時間には厳密な制限がなく、反応液の量や内筒の回転速度（遠心力の値）に

10

20

30

40

50

よっても変化するが、一般的には0.5分～10分の範囲である。反応終了後に、内筒の旋回を停止し、金属酸化物原料及び/又はその反応生成物を担持させた導電性カーボン粉末を回収する。

【0049】

熱処理段階では、回収物を、必要に応じて洗浄した後、加熱処理することにより、上記導電性カーボン粉末に担持された金属酸化物原料及び/又はその反応生成物を酸化物のナノ粒子に転化する。

【0050】

加熱処理の雰囲気には、目的の金属酸化物が得られれば、厳密な制限がない。真空中での加熱処理でも良く、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中での加熱処理でも良く、酸素、空気等の酸素含有雰囲気中での加熱処理でも良い。加熱処理の温度及び時間にも厳密な制限がなく、目的とする酸化物の組成や処理量によっても変化するが、一般には、酸素含有雰囲気中での加熱処理は200～300の温度で10分～10時間、不活性雰囲気中での加熱処理は250～900の温度で10分～10時間、真空中での熱処理は常温～200の温度で10分～10時間の範囲である。上記担持段階の過程で、金属酸化物原料及び/又はその反応生成物が微粒子として分散性良く導電性カーボン粉末に担持されているため、熱処理段階で生成する金属酸化物は微細で均一な大きさの粒子、具体的にはナノ粒子、となる。ナノ粒子の性状は、調製段階における反応液の組成、担持段階における反応器の旋回速度、熱処理段階における加熱雰囲気などの諸条件に依存して変化する。導電性カーボン粉末に高分散状態で担持された、1nmオーダーの粒径を有する極めて微細な粒子が形成されることもあり、導電性カーボンに分散性良く付着している10nmオーダーの粒径を有する粒子が形成されることもある。

【0051】

層状岩塩型 LiMO_2 、層状 Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体、スピネル型 LiM_2O_4 （式中のMは、Mn、Fe、Co、Ni又はこれらの組み合わせを意味する）から選択された複合酸化物のナノ粒子と導電性カーボンとの複合体を得たい場合には、加熱処理に先立って、上記担持段階で得られた、Mn、Fe、Co及びNiから成る群から選択された遷移金属の水酸化物が担持された導電性カーボン粉末を、必要に応じて洗浄した後、Liの化合物と混合し、混合物を加熱処理することにより得ることができる。上記導電性カーボン粉末に担持されたMn等の水酸化物とLiの化合物とが反応して、上記複合酸化物のナノ粒子、特に10～40nmの一次粒子径を有するナノ粒子に転化する。

【0052】

Liの化合物としては、Liを含んでいる化合物を特に限定なく使用することができ、例えば、Liの水酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機金属塩、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、乳酸塩等の有機金属塩、或いはこれらの混合物を使用することができる。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。水酸化物を使用すると、イオウ化合物、窒素化合物等の不純物が残留しない上に、複合酸化物が迅速に得られるため好ましい。

【0053】

上記担持段階で得られたMn等の水酸化物の微粒子を担持させた導電性カーボン粉末と、Liの化合物とを、必要に応じて適量の分散媒と組み合わせ、必要に応じて分散媒を蒸発させながら混練することにより、混練物を得る。混練のための分散媒としては、複合体に悪影響を及ぼさない媒体であれば特に限定なく使用することができ、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを好適に使用することができ、水を特に好適に使用することができる。

【0054】

この場合にも、加熱処理の雰囲気には厳密な制限がない。真空中での加熱処理でも良く、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中での加熱処理でも良く、酸素、空気等の酸素含有雰囲気中での加熱処理でも良い。加熱処理の温度及び時間にも厳密な制限がなく、目的とする酸化物の組成や処理量によっても変化するが、一般に、酸素含有雰囲気中での加熱処理

は 200 ~ 300 の温度で 10 分 ~ 10 時間、不活性雰囲気中での加熱処理は約 250 ~ 600 の温度で 10 分 ~ 10 時間、真空中での熱処理は常温 ~ 約 200 の温度で 10 分 ~ 10 時間の範囲である。

【0055】

この場合の加熱処理は、酸素含有雰囲気中で 200 ~ 300 の温度で加熱処理を行うのが好ましい。300 以下であれば、酸素含有雰囲気においても導電性カーボン粉末が焼失せず、複合酸化物が結晶性良く得られるからである。酸素を含まない雰囲気中で加熱処理を行うと、複合酸化物が還元され、目的の複合酸化物が得られない場合がある。

【0056】

担持段階の過程で得られた、水酸化物が均一な大きさの微粒子として担持されている導電性カーボン粉末を使用するため、Mn 等の水酸化物と Li 化合物との反応が迅速且つ均一に進み、得られる複合酸化物のナノ粒子も微細で均一な大きさを有する。

【0057】

熱処理段階において、層状岩塩型 LiMO_2 、層状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ 固溶体を得たい場合でも、スピネルが同時に生成する場合がある。この場合には、上述した加熱処理、好ましくは酸素含有雰囲気中での 200 ~ 300 の温度での加熱処理に続いて、水熱処理を行うのが好ましい。水熱処理によりスピネルが層状構造体に変性し、純度の良い層状構造体を得ることができる。水熱処理は、オートクレーブ中に熱処理後の粉末と水、好ましくは水酸化リチウム水溶液を導入した後、100 以上、1 気圧以上の熱水下で行うことができる。

【0058】

比較的高い導電性を有する複合体の微小粒子と、該複合体の粒子より大きい粒径を有する第 1 の活物質の粗大粒子とを、必要に応じてバインダを溶解した溶媒に添加して混練し、得られた混練物を正極又は負極のための集電体上に塗布し、必要に応じて乾燥した後、塗膜に圧延処理を施すと、その圧力により、粗大粒子が互いに接近して接触するとともに、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に複合体の微小粒子が押し出させて充填され（図 1 右）、本発明の電極材料が得られる。複合体の粒子の大部分は、互いに接触した状態で存在する複数の粗大粒子により囲まれた間隙部に存在する。複合体を構成する導電性カーボンとこれに付着している第 2 の活物質の粒子とは、上述した混練 ~ 圧延の過程を通じて一体として存在し、ばらばらに分離することがない。微小粒子と粗大粒子との混合割合は、質量比で、5 ~ 30 : 95 ~ 70 の範囲であるのが好ましい。この範囲を超えると、得られる電極材料のエネルギー密度が低下する傾向がある。混練時のバインダ及び溶媒、正極又は負極のための集電体については、以下のリチウムイオン二次電池の説明の部分において説明する。

【0059】

このとき、導電性カーボンからなる導電剤を同時に混練することにより、図 1 の右に示すような、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に、比較的高い導電性を有する複合体の微小粒子と導電剤の両方が充填された電極材料が得られる。複合体と導電剤との混合物の導電率は、 10^{-3} S/cm 以上であるのが好ましい。

【0060】

導電性カーボンからなる導電剤としては、導電性を有しているカーボンであれば特に限定なく使用することができる。例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、活性炭、メソポーラス炭素などを挙げることができる。また、気相法炭素繊維を使用することもできる。これらのカーボン粉末は、単独で使用しても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。なお、導電剤として使用される導電性カーボンの粒子も、複合体と同様に、第 1 の活物質の粗大粒子の粒径よりも小さい粒径を有する。粒径は、10 nm ~ 300 nm の範囲であるのが好ましく、10 ~ 100 nm の範囲であるのがより好ましく、10 ~ 50 nm の範囲であるのが特に好ましい。

【0061】

(b) リチウムイオン二次電池

本発明の電極材料は、リチウムイオン二次電池のために好適である。したがって、本発明はまた、本発明の電極材料を含む活物質層を有する正極及び／又は負極と、負極と正極との間に配置された非水系電解液を保持したセパレータとを備えたりチウムイオン二次電池を提供する。

【0062】

正極のための活物質層は、上述した正極活物質を含む複合体の微小粒子と正極活物質からなる粗大粒子とを必要に応じてバインダを溶解した溶媒に添加して十分に混練し、得られた混練物をドクターブレード法などによって正極のための集電体上に塗布し、必要に応じて乾燥した後、塗膜に圧延処理を施すことにより作成することができる。また、得られた混練物を所定形状に成形し、集電体上に圧着した後、圧延処理を施しても良い。

10

【0063】

同様に、負極のための活物質層は、上述した負極活物質を含む複合体の微小粒子と負極活物質からなる粗大粒子とを必要に応じてバインダを溶解した溶媒に添加して十分に混練し、得られた混練物をドクターブレード法などによって負極のための集電体上に塗布し、必要に応じて乾燥した後、塗膜に圧延処理を施すことにより作成することができる。また、得られた混練物を所定形状に成形し、集電体上に圧着した後、圧延処理を施しても良い。

【0064】

正極及び負極のいずれか一方を、本発明の電極材料以外の電極材料、例えば、比較的大きな粒径を有する活物質の粒子と導電剤とを含み複合体の微小粒子を含まない複合材料、を用いて形成してもよい。

20

【0065】

集電体としては、白金、金、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、カーボンなどの導電材料を使用することができる。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状などの任意の形状を採用することができる。

【0066】

バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、カルボキシメチルセルロースなどの公知のバインダが使用される。バインダの含有量は、混合材料の総量に対して1~30質量%であるのが好ましい。1質量%以下であると活物質層の強度が十分でなく、30質量%以上であると、負極の放電容量が低下する、内部抵抗が過大になるなどの不都合が生じる。

30

【0067】

セパレータとしては、例えばポリオレフィン繊維不織布、ガラス繊維不織布などが好適に使用される。セパレータに保持される電解液は、非水系溶媒に電解質を溶解させた電解液が使用され、公知の非水系電解液を特に制限なく使用することができる。

【0068】

非水系電解液の溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル及びジメトキシエタン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド又はこれらの混合物を好適に使用することができる。

40

【0069】

非水系電解液の溶質としては、有機電解液に溶解したときにリチウムイオンを生成する塩を、特に限定なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。非水系電解液の溶質として、リチウムイオンを生成する塩に加えて

50

、第4級アンモニウムカチオン又は第4級ホスホニウムカチオンを有する第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩を使用することができる。例えば、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 又は $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ で表されるカチオン(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は炭素数1~6のアルキル基を表す)と、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $N(CF_3SO_3)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 AsF_6^- 又は SbF_6^- からなるアニオンとからなる塩、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。

【実施例】

【0070】

本発明を以下の実施例を用いて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

10

【0071】

(I) 充填状態の評価

実施例1

特許文献2(特開2007-160151号公報)の図1に示されている、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器の内筒に、2.49gの $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 及び0.225gのケッチェンブラック(粒径約40nm)を水75mLに添加した液を導入し、70000kgms⁻²の遠心力が反応液に印加されるように内筒を300秒間回転させ、 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ を溶解させると共にケッチェンブラックを分散させた。一旦内筒の回転を停止し、内筒内に0.8gの $LiOH \cdot H_2O$ を水に溶解させた液を添加した。次に、再び70000kgms⁻²の遠心力が反応液に印加されるように内筒を300秒間回転させた。この間に、外筒の内壁と内筒の外壁との間でCo水酸化物の核が形成され、この核が成長してケッチェンブラックの表面に担持された。内筒の回転停止後に、ケッチェンブラックをろ過して回収し、空气中100℃で12時間乾燥した。ろ液をICP分光分析により確認したところ、 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 原料に含まれるCoの95%以上が担持されていることがわかった。次いで、乾燥後の粉末と、Co:Liが1:1になる量の $LiOH \cdot H_2O$ を含む水溶液を混合して混練し、乾燥後に、空气中250℃で1時間加熱処理した。さらに、オートクレーブ中に加熱処理後の粉末と6M/Lの $LiOH$ 水溶液とを導入し、飽和水蒸気中250℃で6時間水熱処理することにより、複合体を得た。この複合体において、直径10~200nmの $LiCoO_2$ の一次粒子が分散性良く形成されていた。また、この複合体について、TG測定を、空気雰囲気中、常温~650℃の範囲で、昇温速度1℃/分の条件で行った。重量減少量を炭素分として評価したところ、複合体における $LiCoO_2$ と炭素分(ケッチェンブラック)との質量比は、90:10であった。

20

30

【0072】

次いで、粗大粒子としての市販の $LiCoO_2$ (平均一次粒子径約10μm)と、得られた複合体を100-X:Xの質量比で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行って、電極密度測定用の電極を得た。以下に示す全ての実施例及び比較例における圧延処理は、同一条件で行っている。さらに、上記 $LiCoO_2$ と上記複合体とアセチレンブラックとを90:10:2の質量比で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行った後、その断面にイオンミリング加工を施して、SEM観察用の電極を得た。

40

【0073】

比較例1

実施例1において用いた市販の $LiCoO_2$ (平均一次粒子径約10μm)を粗大粒子とし、アセチレンブラックと、100-Y:Yの質量比で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行って、電極密度測定用の電

50

極を得た。さらに、上記 LiCoO_2 とアセチレンブラックとを 97 : 3 の質量比で混合し、さらに全体の 5 質量 % のポリフッ化ピニリデンと適量の N - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行った後、その断面にイオンミリング加工を施して、SEM 観察用の電極を得た。

【0074】

図 2 には、実施例 1 の電極における、複合体量 X と電極密度との関係を示した。図 2 の (A) は、電極のアルミニウム箔上の電極材料の体積と重量の実測値から算出した電極密度と複合体量 X の関係を示しており、(B) は、得られた電極密度から、

$$\text{粗大粒子密度} = \text{電極密度} \times \{ (100 - X) / 100 \} \times 0.95$$

の式を用いて算出した粗大粒子密度 (電極 1 cc あたりの粗大粒子の重量) と複合体量 X の関係を示している。図 3 には、比較例 1 の電極における、電極のアルミニウム箔上の電極材料の体積と重量の実測値から算出した電極密度とアセチレンブラック量 Y との関係を示した。

【0075】

図 3 から明らかなように、比較例 1 では、電極材料中のアセチレンブラックがわずかに 1 質量 % であっても、電極密度が急激に減少し、アセチレンブラック含有量がさらに増加するにつれて電極密度がなだらかに減少した。したがって、アセチレンブラックが LiCoO_2 粗大粒子間に形成される間隙部に進入しにくく、隣り合う LiCoO_2 粗大粒子の間隔を増大させることがわかった。これに対し、本発明の電極材料を用いた実施例 1 では、図 2 の (A) から明らかなように、複合体が 10 質量 % までは複合体含有量が増加するにつれて電極密度が増加し、複合体含有量がさらに増加すると電極密度が減少した。 LiCoO_2 の粗大粒子密度については、図 2 の (B) から明らかなように、複合体が 10 質量 % までは、 LiCoO_2 粗大粒子のみから構成される電極材料の粗大粒子密度と略同一の値を示した。このことは、複合体が 10 質量 % までは、互いに接触した状態で存在する複数の LiCoO_2 粗大粒子により囲まれた間隙部に複合体が充填されていることを示している。

【0076】

図 4 には、実施例 1 の電極材料の SEM 写真 (A) (B) と、比較例 1 の電極材料の SEM 写真 (C) (D) とを示した。(B) は (A) の高倍率の写真であり、(D) は (C) の高倍率の写真である。図 4 から明らかなように、実施例 1 の電極材料では、 LiCoO_2 粗大粒子が接近しており、 LiCoO_2 粗大粒子間の間隙部に複合体粒子が密に充填されていた。これに対し、比較例 1 の電極材料では、実施例 1 の電極材料と比較して、同じ圧延処理条件であるにもかかわらず電極材料の厚みが厚く、 LiCoO_2 粗大粒子間の間隔が離れており、 LiCoO_2 粗大粒子間の間隙部に存在するアセチレンブラックに空隙が認められた。これらの結果から、本発明の電極材料では、複合体が粗大粒子により囲まれた間隙部に好適に充填されることがわかる。

【0077】

実施例 2

実施例 1 で用いた反応器の内筒に、1.98 g の $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、0.77 g の CH_3COOLi 、1.10 g の $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.32 g の CH_3COOH 、1.31 g の H_3PO_4 及び 0.50 g のケッチェンブラックを水 120 mL に添加した液を導入し、70000 kg m s^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 300 秒間回転させ、ケッチェンブラックを分散させるとともに、反応生成物をケッチェンブラックの表面に担持した。内筒の回転停止後に、反応器の内容物を回収し、空气中 100 で蒸発乾固させた。次いで、窒素中 700 で 3 分間加熱処理し、複合体を得た。この複合体において、直径 20 ~ 50 nm の LiFePO_4 の一次粒子が分散性良く形成されていた。また、この複合体について、TG 測定を、空気雰囲気中、常温 ~ 650 の範囲で、昇温速度 1 / 分の条件で行った。重量減少量を炭素分として評価したところ、複合体における LiFePO_4 と炭素分 (ケッチェンブラック) との質量比は 81 : 19 であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

次いで、粗大粒子としての市販の LiFePO_4 （一次粒子径 $0.5 - 1 \mu\text{m}$ 、二次粒子径約 $2 - 3 \mu\text{m}$ ）と、得られた複合体を $100 - X : X$ の質量比で混合し、さらに全体の 5 質量%のポリフッ化ビニリデンと適量の N -メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行って、電極密度測定用の電極を得た。

【 0 0 7 9 】

比較例 2

実施例 1 において用いた市販の LiFePO_4 （一次粒子径 $0.5 - 1 \mu\text{m}$ 、二次粒子径約 $2 - 3 \mu\text{m}$ ）を粗大粒子とし、アセチレンブラックと、 $100 - Y : Y$ の質量比で混合し、さらに全体の 5 質量%のポリフッ化ビニリデンと適量の N -メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行って、電極密度測定用の電極を得た。

10

【 0 0 8 0 】

図 5 には、実施例 2 の電極における、複合体量 X と電極密度との関係を示した。図 5 の (A) は、電極のアルミニウム箔上の電極材料の体積と重量の実測値から算出した電極密度と複合体量 X の関係を示しており、(B) は、得られた電極密度から、

$$\text{粗大粒子密度} = \text{電極密度} \times \{ (100 - X) / 100 \} \times 0.95$$

の式を用いて算出した粗大粒子密度（電極 1cc あたりの粗大粒子の重量）と複合体量 X の関係を示している。図 6 には、比較例 2 の電極における、電極のアルミニウム箔上の電極材料の体積と重量の実測値から算出した電極密度とアセチレンブラック量 Y との関係を示した。

20

【 0 0 8 1 】

図 6 から明らかなように、比較例 2 では、電極材料中のアセチレンブラックがわずかに 1 質量%であっても、電極密度が急激に減少し、アセチレンブラック含有量がさらに増加するにつれて電極密度がなだらかに減少した。したがって、アセチレンブラックが LiFePO_4 粗大粒子間に形成される間隙部に進入しにくく、隣り合う LiFePO_4 粗大粒子の間隔を増大させることがわかった。これに対し、本発明の電極材料を用いた実施例 2 では、図 5 の (A) から明らかなように、複合体が 10 質量%までは複合体含有量が増加するにつれて電極密度が増加し、複合体含有量がさらに増加すると電極密度が減少した。 LiFePO_4 の粗大粒子密度については、図 5 の (B) から明らかなように、複合体が 10 質量%までは、 LiFePO_4 粗大粒子のみから構成される電極材料の粗大粒子密度と略同一の値を示した。このことは、複合体が 10 質量%までは、互いに接触した状態で存在する複数の LiFePO_4 粗大粒子により囲まれた間隙部に複合体が充填されていることを示している。これらの結果から、本発明の電極材料では、複合体が粗大粒子により囲まれた間隙部に好適に充填されることがわかる。

30

【 0 0 8 2 】

(II) リチウムイオン二次電池

1) LiMn_2O_4 （スピネル）と導電性カーボンとの複合体と、 LiMn_2O_4 の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

40

実施例 3

実施例 1 で用いた反応器の内筒に、 2.45g の $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び 0.225g の質量比でケッチェンブラック（粒径約 40nm ）：カーボンナノファイバ（直径約 20nm 、長さ数百 nm ）= $1 : 1$ に混合したカーボン混合物を水 75mL に添加した液を導入し、 70000kgms^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 300 秒間回転させ、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解させると共にカーボン混合物を分散させた。一旦内筒の回転を停止し、内筒内に 0.6g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を水に溶解させた液を添加した。液の pH は 10 であった。次に、再び 70000kgms^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 300 秒間回転させた。この間に、外筒の内壁と内筒の外壁との間で Mn 水酸化物の核が形成され、この核が成長してカーボン混

50

合物の表面に担持された。内筒の巡回停止後に、カーボン混合物をろ過して回収し、空气中100で12時間乾燥した。ろ液をICP分光分析により確認したところ、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 原料に含まれるMnの95%以上が担持されていることがわかった。次いで、乾燥後の粉末と、Mn:Liが2:1になる量の $LiOH \cdot H_2O$ を含む水溶液を混合して混練し、乾燥後に、空气中300で1時間加熱処理し、複合体を得た。この複合体において、直径10~40nmの $LiMn_2O_4$ の一次粒子が分散性良く形成されていた。また、この複合体について、TG測定を、空気雰囲気中、常温~650の範囲で、昇温速度1/分の条件で行った。重量減少量を炭素分として評価したところ、複合体における $LiMn_2O_4$ と炭素分(カーボン混合物)との質量比は89:11であった。

10

【0083】

次いで、得られた複合体と、粗大粒子としての市販の $LiMn_2O_4$ (一次粒子径2-3 μm 、二次粒子径約20 μm)と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で30:70:1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、2.45g/mLであった。なお、電極材料の密度は、正極のアルミ箔上の電極材料の体積及び重量の実測値から算出した。

【0084】

さらに、得られた正極を用いて、1Mの $LiPF_6$ のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

20

【0085】

実施例4

実施例3において製造した複合体と、粗大粒子としての市販の $LiMn_2O_4$ (一次粒子径2-3 μm 、二次粒子径約20 μm)と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で20:80:1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、2.68g/mLであった。

30

【0086】

さらに、得られた正極を用いて、1Mの $LiPF_6$ のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0087】

比較例3

粗大粒子としての市販の $LiMn_2O_4$ (一次粒子径2-3 μm 、二次粒子径約20 μm)と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90:5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、2.0g/mLであった。

40

【0088】

さらに、得られた正極を用いて、1Mの $LiPF_6$ のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0089】

図7に、実施例3の正極と比較例3の正極の表面のSEM写真を示す。(a)は実施例3についての写真であり、(b)は比較例3についての写真である。各写真において、B領域に認められる結晶は、市販の $LiMn_2O_4$ の粗大粒子に含まれている一次粒子であ

50

る。(a)の写真におけるA領域には、アセチレンブラックと複合体とが共存しているが、これらが市販の LiMn_2O_4 の粗大粒子の間の空隙部に密に充填されていることがわかる。(b)の写真におけるA'領域には、アセチレンブラックが存在している。アセチレンブラックも市販の LiMn_2O_4 の粗大粒子の間の空隙部に充填されているものの、実施例3の正極と比較して不十分な充填状態であった。

【0090】

実施例4の正極と、比較例3の正極について、水銀圧入法により細孔分布を測定した。結果を図8に示す。実施例4の正極では、比較例3の正極に比較して、直径 $0.08\mu\text{m}$ 以上の細孔が顕著に少なく、直径 $0.08\mu\text{m}$ 未満の細孔が多いことがわかる。これは、実施例4の正極においてアセチレンブラックと複合体とが粗大粒子により形成された空隙部に密に充填されていることを反映した結果であると考えられる。

10

【0091】

図9には、実施例3、実施例4及び比較例3の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例3及び実施例4の電池は、比較例3の電池より、向上したエネルギー密度を示した。また、図8に示したように、本発明の電極材料は比較例の電極材料より著しく小さな直径の細孔を有しているが、電解液がこの微細な細孔中にも十分に進入し、優れたレート特性が得られた。

【0092】

2) LiMn_2O_4 と導電性カーボンとの複合体と、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

20

実施例5

粗大粒子としての市販の LiMn_2O_4 の代わりに、同量の市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （一次粒子径 $1-2\mu\text{m}$ 、二次粒子径約 $20\mu\text{m}$ ）を用いて、実施例4の手順を繰り返した。正極における電極材料の密度は、 3.2g/mL であった。

【0093】

比較例4

粗大粒子としての市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （一次粒子径 $1-2\mu\text{m}$ 、二次粒子径約 $20\mu\text{m}$ ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90:5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、 2.5g/mL であった。

30

【0094】

さらに、得られた正極を用いて、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0095】

図10には、実施例5及び比較例4の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例5の電池は、比較例4の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

【0096】

40

3) LiFePO_4 と導電性カーボンとの複合体と、 LiFePO_4 の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

実施例6

実施例2において得られ LiFePO_4 と導電性カーボンとの複合体と、粗大粒子としての市販の LiFePO_4 （一次粒子径 $0.5-1\mu\text{m}$ 、二次粒子径約 $2-3\mu\text{m}$ ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で20:80:1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、 2.60g/mL であった。

50

【0097】

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0098】

比較例5

粗大粒子としての市販の LiFePO_4 （一次粒子径0.5 - 1 μm 、二次粒子径約2 - 3 μm ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で85 : 10の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、2.00 g / mLであった。

10

【0099】

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0100】

図11に、実施例6の正極と比較例5の正極の表面のSEM写真を示す。(a)は実施例6についての写真であり、(b)は比較例5についての写真である。各写真において、B領域に認められる結晶は、市販の LiFePO_4 の粗大粒子に含まれている一次粒子である。(a)の写真におけるA領域には、アセチレンブラックと複合体とが共存しているが、これらが市販の LiFePO_4 の粗大粒子の間の空隙部に密に充填されていることがわかる。(b)の写真におけるA'領域には、アセチレンブラックが存在しているが、アセチレンブラックは、 LiFePO_4 の粗大粒子の空隙部に密に充填されてはいなかった。

20

【0101】

図12には、実施例6及び比較例5の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例6の電池は、比較例5の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

【0102】

4) LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、 LiCoO_2 の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

30

実施例7

実施例1において得られた LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、粗大粒子としての市販の LiCoO_2 （平均一次粒子径約5 μm ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で20 : 80 : 1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、3.9 g / mLであった。

【0103】

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

40

【0104】

比較例6

粗大粒子としての市販の LiCoO_2 （平均一次粒子径約5 μm ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90 : 5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、3.2 g / mLであった。

【0105】

50

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0106】

図13に、実施例7の正極と比較例6の正極の表面のSEM写真を示す。(a)は実施例7についての写真であり、(b)は比較例6についての写真である。各写真において、B領域に認められる結晶は、市販の LiCoO_2 の粗大粒子に含まれている一次粒子である。(a)の写真におけるA領域には、アセチレンブラックと複合体とが共存しているが、これらが市販の LiCoO_2 の粗大粒子の間の空隙部に密に充填されていることがわかる。(b)の写真におけるA'領域には、アセチレンブラックが存在している。アセチレンブラックも市販の LiCoO_2 の粗大粒子の間の空隙部に充填されているものの、実施例7の正極と比較して不十分な充填状態であった。

10

【0107】

図14には、実施例7及び比較例6の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例7の電池は、比較例6の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

【0108】

5) LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

実施例8

実施例1において得られた LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、粗大粒子としての市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （一次粒子径1 - 2 μm 、二次粒子径約20 μm ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で20 : 80 : 1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、3.2 g / mLであった。

20

【0109】

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

30

【0110】

比較例7

粗大粒子としての市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （一次粒子径1 - 2 μm 、二次粒子径約20 μm ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90 : 5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN - メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、2.5 g / mLであった。

【0111】

さらに、得られた正極を用いて、1 Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1 : 1溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

40

【0112】

図15に、実施例8及び比較例7の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例8の電池は、比較例7の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

【0113】

6) LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、 LiMn_2O_4 の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

実施例9

実施例1において得られた LiCoO_2 と導電性カーボンとの複合体と、粗大粒子とし

50

ての市販の LiMn_2O_4 (平均一次粒子径約 $5\text{ }\mu\text{m}$) と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で $20:80:1$ の割合で混合し、さらに全体の $5\text{ }\%$ のポリフッ化ビニリデンと適量の N -メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、 3.20 g/mL であった。

【0114】

さらに、得られた正極を用いて、 1 M の LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート $1:1$ 溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0115】

比較例 8

粗大粒子としての市販の LiMn_2O_4 (平均一次粒子径約 $5\text{ }\mu\text{m}$) と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で $90:5$ の割合で混合し、さらに全体の $5\text{ }\%$ のポリフッ化ビニリデンと適量の N -メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極を得た。得られた正極における電極材料の密度は、 2.5 g/mL であった。

【0116】

さらに、得られた正極を用いて、 1 M の LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート $1:1$ 溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0117】

図 16 に、実施例 9 及び比較例 8 の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例 9 の電池は、比較例 8 の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

【0118】

7) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と導電性カーボンとの複合体と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗大粒子と、の電極材料及びこの電極材料の利用

実施例 10

チタンイソプロポキシド 1 モルに対して酢酸 1.8 モル、酢酸リチウム 1 モルとなる量の酢酸と酢酸リチウムを、イソプロパノールと水とを質量比で $90:10$ に混合した混合溶媒 1000 mL に溶解した。実施例 1 で用いた反応器の内筒に、得られた液と、1 モルのチタンイソプロポキシドと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}:\text{C}$ が $80:20$ になる量のカーボンナノファイバ(直径約 20 nm 、長さ数百 nm) とを導入し、 66000 kgms^{-2} の遠心力が反応液に印加されるように内筒を 300 秒間回転させた。この間に、外筒の内壁と内筒の外壁との間で反応物の薄膜が形成され、この薄膜にずり応力と遠心力が加えられて化学反応が進行し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体が高分散担持されたカーボンナノファイバが得られた。内筒の回転停止後に、カーボンナノファイバをろ過して回収し、真空中 80°C で 17 時間乾燥し、さらに窒素中 700°C で 3 分加熱処理することにより、複合体を得た。この複合体において、直径 $5\sim100\text{ nm}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の一次粒子が分散性良く形成されていた。また、この複合体について、TG 測定を、空気雰囲気中、常温 $\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲で、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で行った。重量減少量を炭素分として評価したところ、複合体における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と炭素分(カーボンナノファイバ)との質量比は、 $80:20$ であった。

【0119】

次いで、得られた複合体と、粗大粒子としての市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均二次粒子径約 $7\text{ }\mu\text{m}$) と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で $10:90:1$ の割合で混合し、さらに全体の $5\text{ }\%$ のポリフッ化ビニリデンと適量の N -メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の負極を得た。得られた負極における電極材料の密度は、 2.85 g/mL であった。

10

20

30

40

50

【0120】

市販の LiMn_2O_4 （平均一次粒子径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90：5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の正極（ Li/Li^+ に対して4Vで動作）を得た。

【0121】

得られた負極と正極を用いて、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1：1溶液を電解液としたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

10

【0122】

実施例11

実施例10で得られた複合体と、粗大粒子としての市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （平均二次粒子径約 $7\text{ }\mu\text{m}$ ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で20：80：1の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の負極を得た。得られた負極における電極材料の密度は、 2.55 g/mL であった。

【0123】

さらに、得られた負極と実施例10で得られた正極とを用いて、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1：1溶液を電解液としたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

20

【0124】

比較例9

粗大粒子としての市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （平均二次粒子径約 $7\text{ }\mu\text{m}$ ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、を質量比で90：5の割合で混合し、さらに全体の5質量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後、圧延処理を施して、リチウムイオン二次電池の負極を得た。得られた負極における電極材料の密度は、 2.0 g/mL であった。

30

【0125】

さらに、得られた負極と実施例10で得られた正極とを用いて、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1：1溶液を電解液としたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

【0126】

図17に、実施例10、11及び比較例9の負極の表面のSEM写真を示す。（a）は実施例10についての写真であり、（b）は実施例11についての写真であり、（c）は比較例9についての写真である。各写真において、B領域に認められる結晶は、市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗大粒子に含まれている一次粒子である。（a）、（b）の写真におけるA領域には、アセチレンブラックと複合体とが共存しているが、これらが市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗大粒子の間の間隙部に密に充填されていることがわかる。（c）の写真におけるA'領域には、アセチレンブラックが存在している。アセチレンブラックも市販の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗大粒子の間の間隙部に充填されているものの、実施例10、11の負極と比較して不十分な充填状態であった。

40

【0127】

図18には、実施例10、11及び比較例9の電池についてのラゴンプロットを示す。実施例10、11の電池は、比較例9の電池より、向上したエネルギー密度を示した。

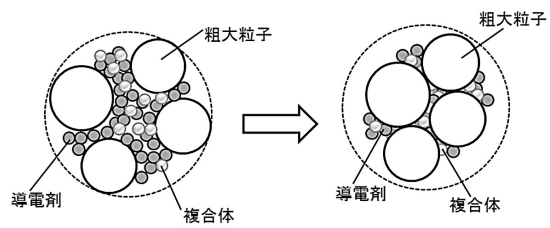
【産業上の利用可能性】

50

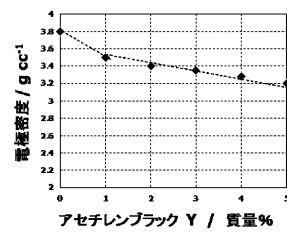
【 0 1 2 8 】

本発明により、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が得られる。

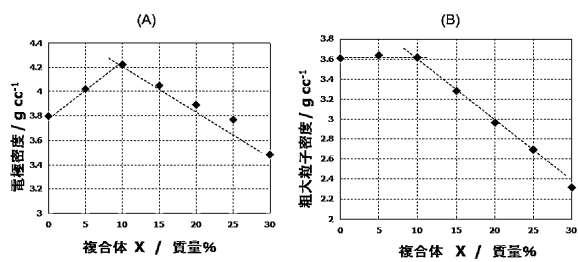
【 図 1 】



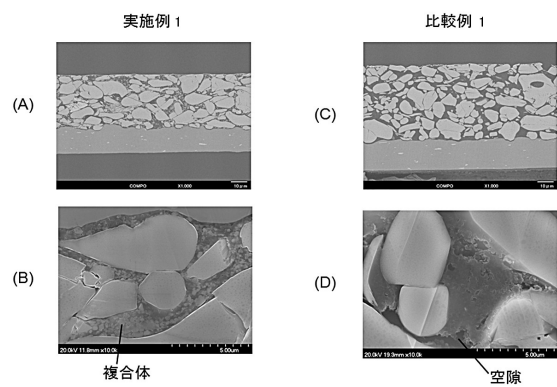
【 図 3 】



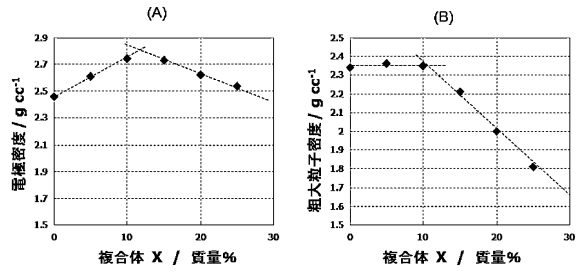
【 図 2 】



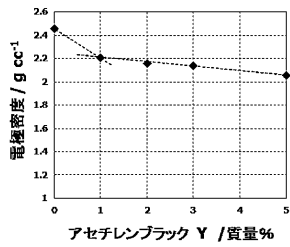
【 図 4 】



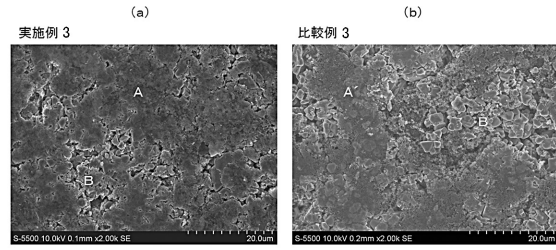
【図 5】



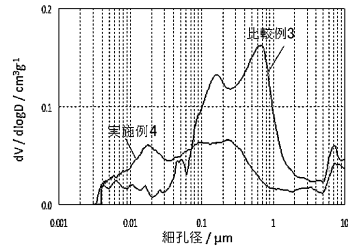
【図 6】



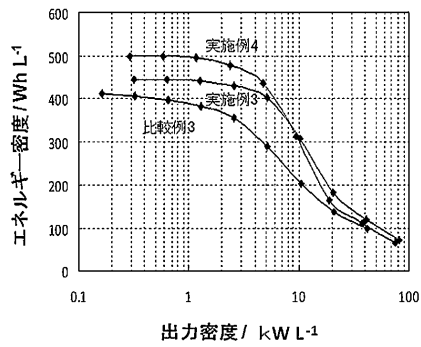
【図 7】



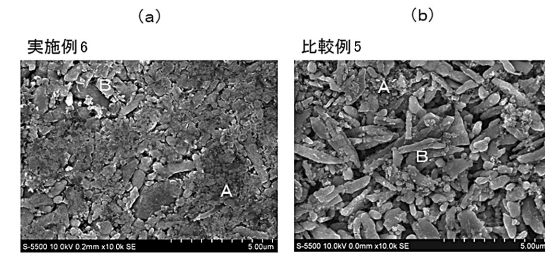
【図 8】



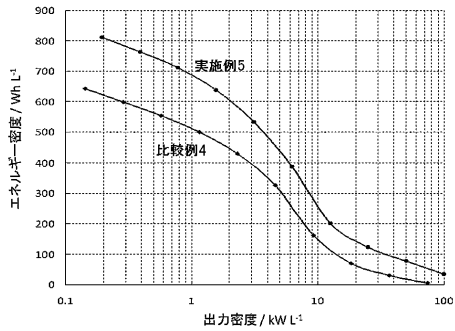
【図 9】



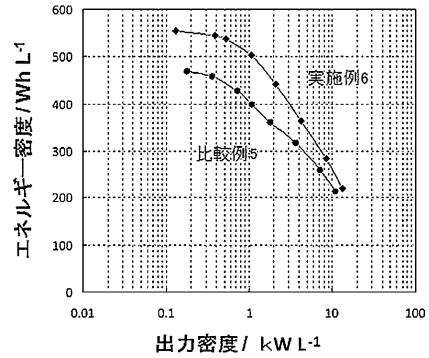
【図 11】



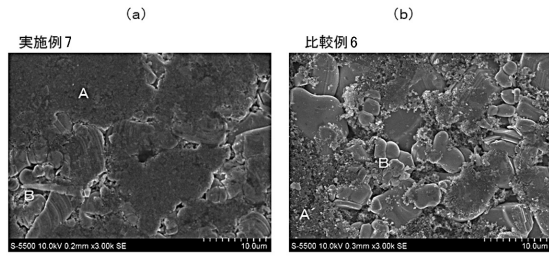
【図 10】



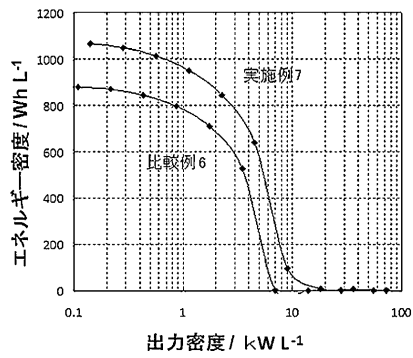
【図 12】



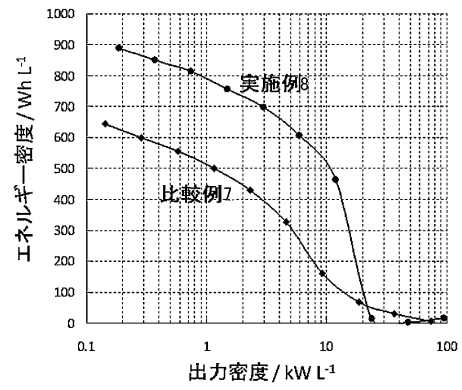
【図 1 3】



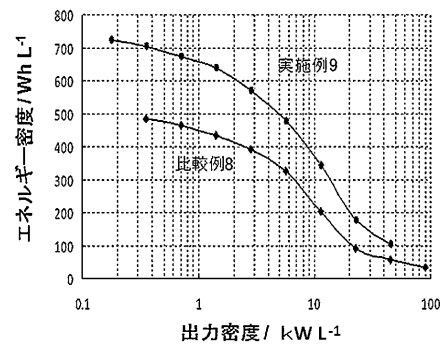
【図 1 4】



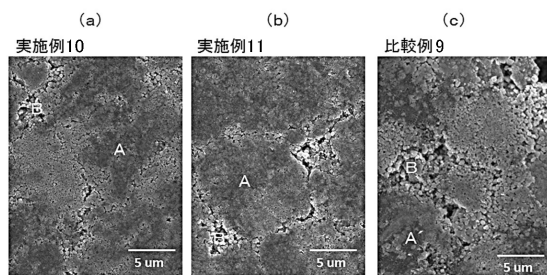
【図 1 5】



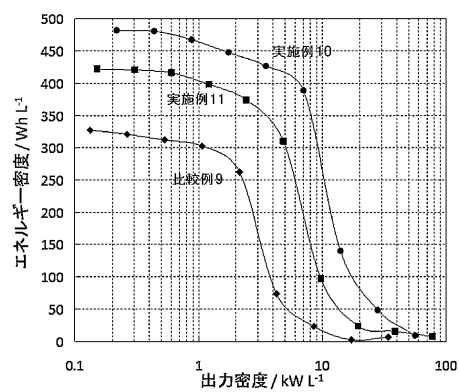
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



フロントページの続き

- (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 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 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 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 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2005 - 209591 (JP, A)
特開2008 - 243684 (JP, A)
特開2004 - 335310 (JP, A)
特開2010 - 092622 (JP, A)
国際公開第2011 / 077754 (WO, A1)
特開2012 - 212634 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4 / 36