(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/034635 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072805

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-188098 2012 年 8 月 28 日(28.08.2012) JP
特願 2012-273610 2012 年 12 月 14 日(14.12.2012) JP

(71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川崎 卓(KAWASAKI Takashi); 〒1948560 東京都町田市旭町３丁目５番１号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 今井 崇人(IMAI Takahito); 〒1948560 東京都町田市旭町３丁目５番１号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 名古 裕輝(NAKO Yuki); 〒1948560 東京都町田市旭町３丁目５番１号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 園田 峻(SONODA Takashi); 〒1948560 東京都町田市旭町３丁目５番１号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邊 薫, 外(WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪２丁目２０番２９号 サクセス泉岳寺ビル３階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/034635 A1

(54) **Title**: ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池用電極材、その製造方法及びリチウムイオン二次電池

(57) **Abstract**: Provided are: an electrode material for lithium ion secondary batteries, which enables the achievement of a lithium ion secondary battery that has high capacity and is capable of maintaining large current charging/discharging for a long period of time in the service life; a method for producing the electrode material for lithium ion secondary batteries; and a lithium ion secondary battery. An electrode material for lithium ion secondary batteries, which contains an active material and a conductive material, and wherein: the active material is composed of a lithium-containing composite oxide, and tin oxide or silicon oxide; amorphous carbon, carbon nanotubes and carbon black are contained as the conductive material; and a part or the whole of the surface of the active material is covered by the amorphous carbon.

(57) 要約: 大電流充放電を寿命中長きに亘って維持することができ、かつ高容量のリチウムイオン二次電池を実現することが可能なリチウムイオン二次電池用電極材、その製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供する。 活物質及び導電材を含有するリチウムイオン二次電池用電極材において、活物質をリチウム含有複合酸化物、錫酸化物又はシリコン酸化物とすると共に、導電材として非晶質炭素、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックを含有し、非晶質炭素によって活物質の表面の一部又は全部を被覆する。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用電極材、その製造方法及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用電極材、その製造方法及びリチウムイオン二次電池に関する。より詳しくは、リチウムイオン二次電池の高容量化技術に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料により負極を形成したリチウムイオン二次電池は、金属リチウムにより負極を形成したリチウム電池に比べて、デンドライドの析出を抑制することができる。このため、リチウムイオン二次電池は、電池の短絡を防止して安全性を高めた上で、高容量でエネルギー密度が高い電池を提供できるという利点を有している。

[0003] 近年、このリチウムイオン二次電池は、さらなる高容量化が求められる一方で、パワー系用途の電池として、電池抵抗の低減による大電流充放電性能の向上が求められている。そこで、従来、電池反応物質であるリチウム金属酸化物正極材や炭素系負極材自体の高容量化、これら反応物質粒子の小粒径化、粒子比表面積や電池設計による電極面積の増加、さらにはセパレータの薄形化による液拡散抵抗の低減などの工夫がなされてきた。

[0004] しかしながら、これらの工夫は、小粒径化や比表面積の増加によるバインダーの増加を招くため、結果として高容量化に逆行したり、正・負極材が集電体である金属箔から剥離・脱落して電池内部短絡を生じることがある。このような問題を解決するため、バインダー種類を変更し、箔との結着性を増加させる検討がなされているが、この方法は、電池容量は増大できるものの抵抗低減による大電流充放電特性の改善という点では不十分である。

[0005] このため、従来のリチウムイオン二次電池は、ニッケル・カドミウム電池

やニッケル水素電池などの二次電池と比較して大電流充放電特性が劣っており、これが大きな性能障壁となり、大電流充放電が必要とされる電動工具やハイブリッドカー用途への展開は困難であった。このリチウムイオン二次電池の大電流充放電化に関しては、例えばカーボン導電材を用いることにより電極抵抗の低減を図る技術が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

[0006] 一方、近年、安全性とコスト重視の観点から、リチウムイオン二次電池用の正極材としてオリビン型リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）が注目されつつあるが、この材料は、抵抗が大きいため、低抵抗化が大きな課題となっている（例えば、特許文献２参照。）。そこで、従来、オリビン型リン酸鉄リチウムが有する低抵抗化の課題を解決するため、オリビン型リン酸鉄リチウムと、導電材料である黒鉛を複合化させて電極材とする種々の検討がなされている（例えば、特許文献３，４参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００５－１９３９９号公報

特許文献2：特表２０００－５０９１９３号公報

特許文献3：特開２００２－７５３６４号公報

特許文献4：特開２０１１－１０８５２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に記載のリチウムイオン二次電池は、大電流による充放電サイクルを繰り返すと正・負極材の膨張収縮により正・負極間粒子の導電パスが損なわれ、結果として早期に大電流が流せなくなってしまうという問題がある。一方、オリビン型リン酸鉄リチウムを用いた電極材については、黒鉛の複合化により電極材の性能は向上するが、オリビン型リン酸鉄リチウムは体積当たりの容量が他の活物質と比較して小さいため、高容量

化には自ずと限界がある。

[0009] そこで、本発明は、大電流充放電を寿命中長きに亘って維持することができ、かつ高容量のリチウムイオン二次電池を実現することが可能なリチウムイオン二次電池用電極材、その製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用電極材は、活物質及び導電材を含有するリチウムイオン二次電池用電極材であって、前記活物質はリチウム含有複合酸化物、錫酸化物又はシリコン酸化物であり、前記導電材は、非晶質炭素、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックであり、前記非晶質炭素により前記活物質の表面の一部又は全部が被覆されているものである。

前記非晶質炭素による前記活物質表面の被覆率は、例えば１０～９５％とすることができる。

前記非晶質炭素は、有機物の熱分解物でもよい。

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材を正極材に用いる場合、前記活物質としては、例えば$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$Li(Mn_aNi_bCo_c)O_2$（但し、$a+b+c=1$ かつ $0<a<1$、$0<b<1$、$0<c<1$）、$Li(Al_dNi_eCo_f)O_2$（但し、$d+e+f=1$ かつ $0<d<1$、$0<e<1$、$0<f<1$）、$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$（但し、$0<x<1$）及び$LiNi_gMn_{(2-g)}O_4$（但し、$0<g<2$）からなる群から選択される１種のリチウム含有複合酸化物を使用することができる。

本発明のリチウムイオン二次電池用電極材を負極材に用いる場合、前記活物質には、例えば$Li_4Ti_5O_{12}$、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物を使用することができる。

又は、本発明のリチウムイオン二次電池用電極材を負極材に用いる場合、前記活物質には、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物と、黒鉛との混合物を用いてもよい。

[0011] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用電極材の製造方法は、活物質と、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、前記混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱して前記活物質の表面に前記有機物由来の非晶質炭素を形成する工程と、前記加熱後の混合物を解砕する工程と、を有する。

本発明に係る他のリチウムイオン二次電池用電極材の製造方法は、活物質と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、前記混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱する工程と、前記加熱後の混合物を解砕する工程と、を有し、前記カーボンナノチューブ及びカーボンブラックのいずれか一方又は両方は非晶質炭素を含有する。

[0012] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、前述したリチウムイオン二次電池用電極材を用いたものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、大電流充放電を寿命中長きに亘って維持することができ、かつ高容量のリチウムイオン二次電池を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0015] （第１の実施形態）

先ず、本発明の第１の実施形態に係る電極材について説明する。本実施形態の電極材は、リチウムイオン二次電池に用いられるものであり、活物質としてリチウム含有複合酸化物、錫酸化物又はシリコン酸化物を含有すると共に、導電材として非晶質炭素、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックを含有する。そして、本実施形態の電極材では、導電材である非晶質炭素により、活物質の表面の一部又は全部が被覆されている。

[0016] これにより、本実施形態の電極材においては、非晶質炭素は活物質の表面を被覆することによって活物質と電気的に接続し、カーボンナノチューブは非晶質炭素及びカーボンブラックの双方と接触することによってこれらを電

気的に接続する。更に、カーボンブラックは、電極全体に導電ネットワークを形成し、かつ集電体と電気的に接続する。

[0017] ［非晶質炭素］

導電材である非晶質炭素は、結晶性が低い（黒鉛化度が低い）炭素であり、結晶性が低いことによって活物質の表面を被覆することが可能になる。一方、結晶性が高い（黒鉛化度が高い）炭素は、黒鉛特有の層状構造を有し、その各層はファンデルワールス力により緩く結合しているため、層に垂直な方向に剥離が生じやすい。このため活物質の表面を被覆することには適さない。

[0018] この非晶質炭素による活物質表面の被覆率は、活物質の全表面を１００％とするとき、１０～９５％であることが好ましく、２０～９５％であることがさらに好ましい。被覆率が１０％未満の場合、活物質と非晶質炭素との電気的な接続が不充分になる場合がある。なお、被覆率が大きいほど電気的な接続には有利であるため、非晶質炭素による被覆率は１００％でもよいが、充放電時におけるリチウムイオンの活物質への侵入や、活物質からの脱離が阻害される懸念から、非晶質炭素による被覆率は９５％以下とすることが好ましい。

[0019] 本実施形態の電極材で用いる非晶質炭素は、結晶性が低い（黒鉛化度が低い）こと以外には特に制限はないが、有機物の熱分解物により形成されていることが好ましい。これにより、非晶質炭素による活物質表面の被覆状態を良好にすることができる。熱分解により非晶質炭素を形成する有機物としては、例えばグルコース（$C_6H_{12}O_6$）、ショ糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）、デキストリン（$(C_6H_{12}O_5)_n$）、アスコルビン酸（$C_6H_8O_6$）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリアリルアミン塩酸塩（ＰＡＨ）、ポリアクリル酸塩（ＰＡＡ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、シランカップリング剤及び石炭ピッチなどが挙げられる。

[0020] これらの有機物を用いて活物質表面に非晶質炭素を形成する場合は、例えば活物質と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックと、有機物とを溶

媒中で混合して得た混合物を、乾燥した後、加熱すればよい。

[0021] また、本発明者は、カーボンナノチューブとカーボンブラックのいずれか一方又は両方が非晶質炭素を含有する場合は、分解して非晶質炭素を形成する有機物を用いなくても、活物質表面を非晶質炭素で良好に被覆できることを見出した。その場合、活物質と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合して得た混合物を、乾燥後さらに加熱すればよい。ここでいう非晶質炭素を含有するカーボンナノチューブ又はカーボンブラックとは、例えば、チューブ本体の表面を被覆する無定形炭素層を有するカーボンナノチューブなどがある（特開２００４－２９９９８６号公報参照）。

[0022] ［カーボンナノチューブ］

導電材であるカーボンナノチューブは、繊維径が５～５０ｎｍであり、かつ、比表面積が５０～４００ｍ^2／ｇであるものが好ましい。本実施形態の電極材においてカーボンナノチューブは、活物質表面を被覆した非晶質炭素と結合することによって電気的に接続する。ここでいう「結合」は、共有結合やファンデルワールス力による結合も含む。

[0023] カーボンナノチューブが非晶質炭素と結合する理由は、カーボンナノチューブは繊維状粒子であり、活物質表面を被覆した非晶質炭素層と線接触することが可能なためである。これに対して、カーボンブラックは、球状粒子であるため、非晶質炭素とは点接触しかすることができず、充分な結合は得られない。非晶質炭素とカーボンナノチューブとを結合させる方法は、特に限定されるものではないが、例えば前述した加熱により有機物を分解して活物質表面に非晶質炭素を形成する方法の場合、非晶質炭素を形成する工程において非晶質炭素とカーボンナノチューブの結合も同時に形成される。

[0024] また、本実施形態の電極材において、カーボンナノチューブは、カーボンブラックと結合することによって電気的に接続する。カーボンナノチューブとカーボンブラックとを結合させる方法は、特に限定されるものではないが、例えば、炭化水素を熱分解することによりカーボンブラックを製造する際に、カーボンナノチューブを導入し結合させる方法、アセチレンガスの熱分

解中及び／又はアセチレンガスを熱分解させた状態で、カーボンナノチューブ形成用触媒を含む炭化水素を供給し、結合させる方法（特表２００９－５０３１８２号公報参照）、カーボンナノチューブとカーボンブラックを炭化水素やアルコールなどの炭素化原料液中に分散させ、炭素化原料液を液状又はガス化した状態で加熱などの操作により炭素化して相互に結合させる方法、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックを、固体媒体を用いたメカノケミカル的手法によって結合させる方法などがある。

[0025] メカノケミカル的手法により、カーボンナノチューブとカーボンブラックとを結合させる方法としては、ビーズミル、振動ミル及びボールミルなどの媒体撹拌型混合機を用いる方法がある。その場合、例えば活物質と、分解して非晶質炭素を形成する有機物と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する際、又は活物質と、いずれか一方又は両方が非晶質炭素を含有するカーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する際に、メカノケミカル的手法を用いてカーボンナノチューブとカーボンブラックを結合させても良いし、混合後の加熱時に結合させてもよい。

[0026] ［カーボンブラック］

導電材であるカーボンブラックは、アセチレンブラック又はファーネスブラックであることが好ましく、電池性能に影響を及ぼす可能性がある不純物含有量が比較的少ないアセチレンブラックであることがさらに好ましい。また、カーボンブラックの比表面積は、カーボンナノチューブの比表面積よりも小さく、かつ、１０～２００ｍ^2／ｇであることが好ましい。更に、本実施形態の電極材に用いるカーボンブラックは、ＪＩＳ　Ｋ　１４６９で規定される灰分が１．０質量％以下であることが好ましい。

[0027] 本実施形態の電極材において、カーボンブラックは、前述したようにカーボンナノチューブと結合して電気的に接続するだけでなく、電極全体に導電ネットワークを形成し、かつ集電体と電気的に接続する。カーボンブラックが電極全体に導電ネットワークを形成できる理由は、カーボンブラックは、カーボンナノチューブとは異なり球状粒子であり、分散性が良好であるため

、電極全体に広がって分布しやすいからである。また、カーボンブラックがカーボンナノチューブや集電体と電気的に接続できる理由は、球状の一次粒子が鎖状に連結した独特の高次構造を有しており、球状粒子であるにも関わらず導通がとりやすいためである。

[0028] ［活物質］

本実施形態の電極材の活物質は、リチウム含有複合酸化物、錫酸化物又はシリコン酸化物である。例えば本実施形態の電極材を正極材として用いる場合は、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$Li(Mn_aNi_bCo_c)O_2$（但し、a＋b＋c＝1　かつ　0＜a＜1、0＜b＜1、0＜c＜1）、$Li(Al_dNi_eCo_f)O_2$（但し、d＋e＋f＝1　かつ　0＜d＜1、0＜e＜1、0＜f＜1）、$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$（但し、0＜x＜1）及び$LiNi_gMn_{(2-g)}O_4$（但し、0＜g＜2）などの酸化物系の正極活物質を用いることができる。

[0029] 一方、本実施形態の電極材を負極材として用いる場合は、活物質には、$Li_4Ti_5O_{12}$、金属錫を内包した錫酸化物及び金属シリコンを内包したシリコン酸化物などを用いることができる。また、負極活物質としては、金属スズを内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物に、黒鉛を混合したものを用いることもできる。

[0030] なお、$LiFePO_4$（オリビン型リン酸鉄リチウム）、$LiMnPO_4$、$LiMnXFe_{(1-X)}PO_4$などのリチウム含有リン酸塩は、本質的に、体積あたりの電池容量向上が困難であるため、本実施形態の電極材の活物質には適さない。

[0031] ［製造方法］

本実施形態の電極材の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば活物質と、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱して活物質の表面に有機物由来の非晶質炭素を形成する工程と、加熱後の混合物を解砕する工程と、を行うことによ

り製造することができる。この方法で製造する場合、溶媒に溶解し、かつ加熱時に分解して非晶質炭素を形成しやすい有機物を使用することが好ましい。

[0032] また、本実施形態の電極材は、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックのいずれか一方又は両方に非晶質炭素を含有するものを用いて、活物質と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱する工程と、加熱後の混合物を解砕する工程と、を行うことによって製造することもできる。

[0033] 前述した各製造方法における混合工程は、らいかい機、万能混合機、ヘンシェルミキサー若しくはリボンブレンダーなどの混合機、又はビーズミル、振動ミル若しくはボールミルなどの媒体撹拌型混合機を用いて行うことができる。また、混合工程で使用する溶媒は、水でもよいが、カーボンナノチューブやカーボンブラックの分散性を向上させるため、水とアルコールの混合溶媒やアルコールなどの非水溶媒が好ましい。

[0034] 活物質が、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物、更にこれらに黒鉛を混合したものである場合は、混合工程の溶媒には、金属錫や金属シリコンの加水分解を防止したり、黒鉛の分散性を向上させるため、アルコールなどの非水溶媒を使用することが好ましい。

[0035] また、混合工程後には、得られた混合物を乾燥することにより、溶媒を除去する。混合物の乾燥方法は、特に限定されるものではないが、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物を用いる場合は、濾過を行うと、有機物が溶媒と共に濾液として除去されてしまわないように注意する必要がある。そこで、混合物の乾燥には、濾過以外に、凍結乾燥、減圧乾燥、真空乾燥又は振動流動乾燥などの方法を適用することもできる。

[0036] 乾燥後、または乾燥に引き続き、混合物を加熱する。熱分解により非晶質炭素を形成する有機物を用いる場合は、加熱によって有機物から非晶質炭素が形成されると共に、この非晶質炭素が活物質の表面を被覆し、更に非晶質炭素とカーボンナノチューブの結合や、カーボンナノチューブとカーボンブ

ラックの結合が形成される。また、非晶質炭素を含有するカーボンナノチューブや非晶質炭素を含有するカーボンブラックを用いる場合は、カーボンナノチューブ及び／又はカーボンブラックに含まれる非晶質炭素が活物質の表面を被覆すると共に、非晶質炭素とカーボンナノチューブの結合や、カーボンナノチューブとカーボンブラックの結合が形成される。

[0037] 混合物を加熱する際の温度や雰囲気などの条件は、使用する活物質によって異なる。雰囲気は、炭素系材料の酸化を防止するため、不活性雰囲気又は還元雰囲気が好ましい。また、活物質に、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$Li(Mn_aNi_bCo_c)O_2$（但し、$a+b+c=1$ かつ $0<a<1$、$0<b<1$、$0<c<1$）、$Li(Al_dNi_eCo_f)O_2$（但し、$d+e+f=1$ かつ $0<d<1$、$0<e<1$、$0<f<1$）、$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$（但し、$0<x<1$）及び$LiNi_gMn_{(2-g)}O_4$（但し、$0<g<2$）などの酸化物系の正極活物質を用いる場合は、活物質自体の還元分解を防ぐため、乾燥空気などの酸化雰囲気とすることが好ましい。更に、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物を使用する場合は、これらの有機物が燃焼せずに分解するように、比較的低温の２００～４００℃で加熱することが好ましい。

[0038] 一方、負極活物質である$Li_4Ti_5O_{12}$を用いる場合は、$Li_4Ti_5O_{12}$は分解しにくいため、少し高めの３００～５００℃で加熱することが好ましい。また、活物質に、金属錫を内包した錫酸化物又はこれに黒鉛を混合したものを用いる場合は、不活性雰囲気又は還元雰囲気中でも活物質は分解しないため、アルゴンや窒素などの不活性ガスが使用可能であるが、金属錫の融点は２３２℃と低温であるため、２３２℃よりも低い温度で加熱することが好ましい。

[0039] 活物質が、金属シリコンを内包したシリコン酸化物又はこれに黒鉛を混合したものの場合も、不活性雰囲気又は還元雰囲気中でも活物質は分解せず、しかもシリコンの融点は１４１０℃と高温であるため、１４００℃付近までの広い温度範囲で加熱が可能であり、更にアルゴンや窒素などの不活性ガス

が使用可能である。加熱後の混合物は、解砕により凝集を解かれ、本実施形態の電極材が得られる。

[0040] 本実施形態の電極材は、電極内の電子伝導ネットワークが向上し、しかも活物質、導電剤及び金属箔の集電体間における電子の授受が円滑に行われるため、従来の各電極材料を単純に混合して製造した電極材に比べて、電極抵抗が低減され、大電流充放電が可能になる。また、本実施形態の電極材は、活物質、導電剤及び金属箔の集電体間の電気的な接続が最適化されており、少量の導電剤で導通をとることができるため、特に少量使用の場合に従来の電極材との性能差が顕著になる。また少量使用が可能な分、電池容量の向上に寄与するところが大きい。

[0041] これにより、本実施形態の電極材を使用することにより、電極材中の活物質の割合を高めて、リチウムイオン二次電池を高容量化することが可能になる。

[0042] （第２の実施形態）

次に、本発明の第２の実施形態に係るリチウムイオン二次電池について説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池は、前述した正極材及び／又は負極材に、前述した第１の実施形態の電極材を用いたものである。

[0043] 一般的なリチウムイオン二次電池は、負極と正極とからなる電極がセパレータを介して積層又は捲回されることにより形成される電極群と、この電極群が浸漬される電解液とで構成されている。電極はリチウムイオン二次電池用電極材を有機バインダー等を介して金属箔の集電体に塗工することにより形成される。

[0044] 前述した第１の実施形態の電極材を用いて、リチウムイオン二次電池の電極を形成する場合、電極材を溶媒やバインダーと混練して、電極合剤（スラリー）を形成する。例えば正極を形成する場合は、溶媒としてＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を使用し、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を使用することができる。また、負極を形成する場合は、溶媒として水を使用し、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）及

びスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）が用いられることが多い。

[0045] そして、電極合剤を、金属箔の集電体に塗工した後、加圧成形することにより電極を作製することができる。活物質が、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$Li(Mn_aNi_bCo_c)O_2$（但し、a＋b＋c＝1　かつ　0＜a＜1、0＜b＜1、0＜c＜1）、$Li(Al_dNi_eCo_f)O_2$（但し、d＋e＋f＝1　かつ　0＜d＜1、0＜e＜1、0＜f＜1）、$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$（但し、0＜x＜1）及び$LiNi_gMn_{(2-g)}O_4$（但し、0＜g＜2）などの酸化物系の正極活物質、又は負極活物質である$Li_4Ti_5O_{12}$である場合は、集電体はアルミニウム箔が用いられる。また、活物質が、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物又はこれらに黒鉛を混合したものである場合は、銅箔が用いられる。

[0046] リチウムイオン二次電池に使用される他の材料としては、セパレータや電解液などが挙げられる。セパレータは、正極及び負極を電気的に絶縁して電解液を保持するものであり、ポリエチレンやポリプロピレンなどの合成樹脂製のものやセルロース製不織布を使用することができる。電解液の保持性を向上させるために、セパレータは、多孔性フィルム状のものを用いることが好ましい。

[0047] また、前述した電極群が浸漬される電解液としては、リチウム塩を含む非水電解液又はイオン伝導ポリマーなどを用いることが好ましい。リチウム塩を含む非水電解液における非水電解質の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）などが挙げられる。また、非水溶媒に溶解できるリチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）、ホウ四フッ化リチウム（$LiBF_4$）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（$LiSO_3CF_4$）などが挙げられる。

[0048] 本実施形態のリチウムイオン二次電池は、前述した第１の実施形態の電極

材を用いているため、大電流充放電を寿命中長きに亘って維持することができ、かつ高容量である。

実施例

[0049] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、以下に示す方法で電極材を作製し、その性能を評価した。

[0050] ＜実施例１～８＞

混合機を用いて、下記表１に示す活物質、有機物、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックなどを、溶媒中で混合した。その後、乾燥、加熱、解砕することによって実施例１～８の電極材を得た。下記表２に各工程における条件を示す。

[0051] ＜実施例９＞

硝酸マンガン（$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）、硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）及び硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）を、蒸留水に、モル比で、Ｍｎ：Ｎｉ：Ｃｏ＝４：１：１の割合になるよう添加し、溶解させた。その後、窒素雰囲気中で炭酸リチウム（Li_2CO_3）を、モル比で、Li_2CO_3：（Ｍｎ＋Ｎｉ＋Ｃｏ）＝１．７５：１の割合になるように添加して充分に撹拌後、濾過、洗浄、乾燥して粉末を得た。

[0052] これを、大気中、５００℃で４時間焼成した後、９００℃で１０時間焼成して、黒色粉末を得た。得られた粉末について、元素分析及びＸ線回折測定を行ったところ、$0.5Li_2MnO_3-0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$の組成を有する化合物であった。

[0053] 次いで、特開２００４－２９９９８６号公報の実施例１に記載の方法によって、表面が無定形炭素層で被覆されたカーボンナノチューブを得た。これと、前述した黒色粉末及びカーボンブラックを、溶媒中で混合機を用いて混合した。その後、乾燥、加熱、解砕することによって、実施例９の電極材を得た。使用した各材料を下記表１に示す。また、下記表２に各工程における条件を示す。

[0054] ＜実施例１０＞

塩化ニッケル（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）及び塩化マンガン（$MnCl_2 \cdot 4H_2O$）を、モル比で、Ｎｉ：Ｍｎ＝１：３になるように混合した後、シュウ酸アンモニウム（$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$）を、モル比で、（Ｎｉ＋Ｍｎ）：$C_2O_4$＝５：６になるように加えて混合した。混合物を、１１０℃で２時間乾燥した後、大気中、４００℃で４時間焼成した。

[0055] その後、炭酸リチウム（Li_2CO_3）を、モル比で、Ｌｉ：（Ｎｉ＋Ｍｎ）＝１：２になるように加えて混合し、更に、大気中、７００℃で４８時間焼成して黒色粉末を得た。得られた粉末について、元素分析及びＸ線回折測定を行ったところ、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の組成を有する化合物であった。

[0056] 次いで、特開２００４－２９９９８６号公報の実施例１に記載の方法によって表面が無定形炭素層で被覆されたカーボンナノチューブを得た。これと、前述した黒色粉末及びカーボンブラックを、溶媒中で混合機を用いて混合した。その後、乾燥、加熱、解砕することによって、実施例１０の電極材を得た。使用した各材料を下記表１に、各工程における条件を下記表２にそれぞれ示す。

[0057]

［表1］

	活物質	黒鉛	有機物	カーボンナノチューブ		カーボンブラック	
	種類	種類	種類	繊維径（nm）	比表面積（m^2/g）	種類	比表面積（m^2/g）
実施例1	$LiCoO_2$	—	シヨ糖	15	240	アセチレンブラック	40
実施例2	$LiMn_2O_4$	—	ポリビニルピロリドン	9	275	ファーネスブラック	60
実施例3	$LiNiO_2$	—	カルボキシメチルセルロース	11	255	ファーネスブラック	55
実施例4	$Li(Mn_XNi_YCo_Z)O_2$	—	ポリアリルアミン塩酸塩	15	240	アセチレンブラック	70
実施例5	$Li(Al_XNi_YCo_Z)O_2$	—	ポリビニルアルコール	9	275	アセチレンブラック	130
実施例6	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	アスコルビン酸	11	255	アセチレンブラック	65
実施例7	$Si+SiO_2$ （SiO）	—	ポリビニルピロリドン	150	15	ファーネスブラック	800
実施例8	$Si+SiO_2$＋黒鉛	天然黒鉛	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（シランカップリング剤）	15	240	ファーネスブラック	45
実施例9	$0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$	—	—	20	220	アセチレンブラック	40
実施例10	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	—	—	20	220	アセチレンブラック	130

[0058] [表2]

	混合用溶媒種類	質量（g）					混合機	混合条件	乾燥方法	加熱方法			解砕方法
		混合用溶媒	活物質	黒鉛	有機物	カーボンナノチューブ	カーボンブラック				雰囲気	温度（℃）	時間（hr）	
実施例1	蒸留水	2000	100	—	3	1	2	振動ミル	30℃，1hr	真空乾燥	窒素	500	3	ボールミル
実施例2	エタノール＋蒸留水	エタノール：1500 蒸留水：500	100	—	5	0.5	1	振動ミル	30℃，1hr	濾過後、110℃，2hr大気中	窒素	400	5	ボールミル
実施例3	エタノール＋蒸留水	エタノール：1900 蒸留水：100	100	—	5	0.8	1.5	ボールミル	30℃，1hr	真空乾燥	乾燥空気	200	3	らいかい機
実施例4	エタノール＋蒸留水	エタノール：1800 蒸留水：200	100	—	5	1	2	振動ミル	30℃，1hr	減圧乾燥	窒素	400	2	らいかい機
実施例5	エタノール＋蒸留水	エタノール：1800 蒸留水：200	100	—	5	1	2	ビーズミル	30℃，1hr	濾過後、110℃，2hr大気中	乾燥空気	300	2	らいかい機
実施例6	蒸留水	2000	100	—	3	1	2	振動ミル	30℃，1hr	減圧乾燥	窒素	500	2	ボールミル
実施例7	エタノール	2000	100	—	1	2	4	ボールミル	30℃，1hr	濾過後、110℃，2hr大気中	アルゴン	1200	2	ボールミル
実施例8	イソプロパノール	2000	50	50	5	1.5	3	振動ミル	30℃，1hr	減圧乾燥	窒素	1100	2	らいかい機
実施例9	エタノール	2000	100	—	—	2	2	振動ミル	30℃，1hr	濾過後、110℃，2hr大気中	窒素	400	2	らいかい機
実施例10	エタノール	2000	100	—	—	2	2	振動ミル	30℃，1hr	濾過後、110℃，2hr大気中	窒素	300	2	らいかい機

[0059] 前述した方法で製造した実施例１～１０の電極材について、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製　ＪＳＭ－７４００Ｆ）を用いて反射電子組成像を撮影し、活物質に対する非晶質炭素の被覆率を測定した。また、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製　ＪＥＭ－２０１０）を用いて、実施例１～１０の電極材の透過電子線（ＴＥＭ）像を撮影し、非晶質炭素とカーボンナノチューブとの結合の有無及びカーボンナノチューブとカーボンブラックの結合の有無を確認した。その結果を、下記表３に示す。

[0060] [表3]

	非晶質炭素被覆率（%）	非晶質炭素とｶｰﾎﾞﾝﾅﾉﾁｭｰﾌﾞの結合	ｶｰﾎﾞﾝﾅﾉﾁｭｰﾌﾞとｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸの結合	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸによる導電ﾈｯﾄﾜｰｸの形成
実施例1	90	有	有	有
実施例2	70	有	有	有
実施例3	15	有	有	有
実施例4	30	有	有	有
実施例5	40	有	有	有
実施例6	80	有	有	有
実施例7	30	有	有	有
実施例8	40	有	有	有
実施例9	20	有	有	有
実施例10	20	有	有	有

[0061] 上記表３に示すように、実施例１～１０の電極材は、非晶質炭素被覆率が１０%以上であった。また、実施例１～１０の電極材は、いずれも、非晶質炭素とカーボンナノチューブの結合、カーボンナノチューブとカーボンブラックの結合、及びカーボンブラックによる導電ネットワークの形成が確認された。

[0062] ＜実施例１１～２０＞

次に、実施例１～１０の電極材を使用して電極（正極・負極）を形成し、実施例１１～２０のリチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、実施例１～１０の電極材と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製　ＫＦポリマー溶液）を、質量比で、９５：５の割合で配合した。

これに分散溶媒としてＮ－メチルピロリドン（シグマアルドリッチ社製　品番３２８６３４）を添加し、混練機（プライミクス社製　ハイビスミックス及びホモディスパー）を用いて混練して電極合剤（スラリー）を作製した。

[0063] この電極合剤（スラリー）を、厚さ２０μｍのアルミニウム箔又は銅箔に塗布、乾燥し、その後、プレス、４０ｍｍ角に裁断して、リチウム二次電池用電極を得た。これらを電気的に隔離するセパレータには、５０ｍｍ角のオレフィン繊維製不織布を用いた。電解液にはＥＣ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製　エチレンカーボネート）と、ＭＥＣ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製　メチルエチルカーボネート）とを、体積比で、３０：７０の割合で混合した溶液中に、六フッ化リン酸リチウム（ステラケミファ社製　$LiPF_6$）を１ｍｏｌ／Ｌ　溶解したものを用いた。

[0064] 一部の正極用電極材に対しては、負極活物質に黒鉛（大阪ガス株式会社製　人造黒鉛　ＭＣＭＢ６－２８）を用い、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製　ＨＳ－１００）及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを、質量比で、９５：１：４の割合で混合した。その後、前述した電極材と同様にスラリーを作製し、厚さ２０μｍの銅箔に塗布、乾燥した後、プレス、４０ｍｍ角に裁断した負極電極を用いた。正極と負極に端子を接続した後、全体をアルミラミネート製パッケージに封入して７０ｍｍ角ラミネート型電池とした。

[0065] なお、アルミニウム箔又は銅箔に塗布、乾燥し、その後、プレスした電極の一部は電池に用いずに電極表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、得られた走査電子線（ＳＥＭ）像によって、カーボンブラックが電極全体に導電ネットワークを形成していることを確認した。これら結果は上記表４に示す。実施例１～１０いずれの電極表面においてもカーボンブラックによる導電ネットワークの形成が確認されたため、集電体である金属箔と接している電極裏面にも同様の導電ネットワークが形成されて集電体と電気的に接続しているものと推定された。

[0066] ＜比較例１～１０＞

前述した実施例１～１０と同じ活物質、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックを使用し、下記表４に示す比較例１～１０の電極材を作製した。比較例１～１０の電極材は、そのままバインダであるポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製　ＫＦポリマー溶液）に、質量比で、バインダー：残部＝５：９５の割合となるように配合し、これに分散溶媒としてＮ－メチルピロリドンを添加し、混練機を用いて混練して電極合剤（スラリー）を作製した。

[0067] 但し、比較例１～８においては、分解して非晶質炭素を形成する有機物を添加せず、代わりに実施例１～８において使用した有機物が分解した際に生成する炭素量と同量のカーボンブラックを、実施例１～８のカーボンブラック量に対して増量して添加した。比較例１～１０の電極材における活物質、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックの種類及び配合量を下記表４にまとめて示す。

[0068]

[表4]

	活物質	黒鉛	カーボンナノチューブ		カーボンブラック		配合量（g）			
	種類	種類	繊維径（nm）	比表面積（m^2/g）	種類	比表面積（m^2/g）	活物質	黒鉛	カーボンナノチューブ	カーボンブラック
比較例1	$LiCoO_2$	—	15	240	アセチレンブラック	40	100	—	1	2.0
比較例2	$LiMn_2O_4$	—	9	275	ファーネスブラック	60	100	—	0.5	1.0
比較例3	$LiNiO_2$	—	11	255	ファーネスブラック	55	100	—	0.8	1.5
比較例4	$Li(Mn_XNi_YCo_Z)O_2$	—	15	240	アセチレンブラック	70	100	—	1	2.0
比較例5	$Li(Al_XNi_YCo_Z)O_2$	—	9	275	アセチレンブラック	130	100	—	1	2.0
比較例6	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	11	255	アセチレンブラック	65	100	—	1	2.0
比較例7	$Si+SiO_2$ （SiO）	—	150	15	ファーネスブラック	800	100	—	2	4.0
比較例8	$Si+SiO_2$＋黒鉛	天然黒鉛	15	240	ファーネスブラック	45	50	50	1.5	3.0
比較例9	$0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$	—	20	220	アセチレンブラック	40	100	—	2	2
比較例10	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	—	20	220	アセチレンブラック	130	100	—	2	2

[0069] ＜比較例１１～１２＞

実施例１におけるショ糖の量を３ｇから０．３ｇに変更した以外は実施例１と同様にして比較例１１の電極材を作製した。具体的には、導電剤、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックを、溶媒中で混合機を用いて混合した後、乾燥、加熱、解砕することによって比較例１１の電極材を得た。

[0070] 得られた比較例１１の電極材の活物質に対する非晶質炭素の被覆率を、走査型電子顕微鏡を用いて得た反射電子組成像によって測定したところ、５％であった。また、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製　ＪＥＭ－２０１０）を用いて得た透過電子線（ＴＥＭ）像によって、非晶質炭素とカーボンナノチューブとの結合の有無及びカーボンナノチューブとカーボンブラックの結合の有無を確認したところ、カーボンナノチューブとカーボンブラックの結合は認められたものの非晶質炭素とカーボンナノチューブの結合は認められなかった。

[0071] 次に、比較例１１の電極材を、実施例１０と同様にバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを配合し、分散溶媒としてＮ－メチルピロリドンを添加し、混練機を用いて混練して電極合剤（スラリー）を作製した。さらにこれを電極に用いて、比較例１２のラミネート型電池を作製した。

[0072] ＜比較例１３～２２＞

比較例１～１０で作製した電極合剤を電極に用いた以外は、それぞれ実施例１１～２０と全く同様にして比較例１３～２２のラミネート型電池を作製した。

[0073] ［放電性能評価］

次に、前述した方法で作製した実施例１１～２０及び比較例１２～２２のリチウムイオン二次電池（ラミネート型電池）について放電性能試験を行った。具体的には、各電池を初回充電後、充放電効率が１００％近傍になることを確認し、０．７ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度にて定電流放電を２．７Ｖ（実施例１２、１５、１７及び比較例１４、１７、１９は１．２Ｖ、実施例２０及

び比較例２２は３．０Ｖ）まで行った際の放電容量を測定した。この容量（ｍＡｈ）を１時間で充放電可能な電流値を「１Ｃ」とした。

[0074] 初回充放電後、充電は４．３Ｖ（実施例１２、１５、１７及び比較例１４、１７、１９は２．８Ｖ、実施例１９及び比較例２１は４．８Ｖ、実施例２０及び比較例２２は５．０Ｖ）（０．２Ｃ定電流、０．０５Ｃ電流時終了）、放電はサイクル毎に、０．２Ｃ、０．３３Ｃ、０．５Ｃ、１Ｃ、３Ｃ、５Ｃ、１０Ｃ（定電流、２．７Ｖ時終了、実施例１２、１５、１７及び比較例１４、１７、１９は１．２Ｖ時終了、実施例２０及び比較例２２は３．０Ｖ時終了）と徐々に電流値を増加させて、休止はそれぞれの間に１０分間行って充放電を行い、初回（０．２Ｃ）の充放電容量に対する充放電容量の比（％）をレート特性とした。さらに、ＳＯＣ（充電深度）５０％時におけるＩ－Ｖ特性より、電池の直流抵抗（ＤＣＲ）を算出した。充電時における直流抵抗を「充電ＤＣＲ」、放電時を「放電ＤＣＲ」とした。これらの結果を、下記表５にまとめて示す。

[0075]

[表5]

	正極材	負極材	セル容量 (mAh)	放電レート特性						充電DCR (Ω)	放電DCR (Ω)
				0.33C	0.5C	1C	3C	5C	10C		
実施例11	実施例1	黒鉛	32	99	98	95	91	88	55	1.4	1.1
実施例12	実施例2	実施例6	27	99	98	96	92	90	60	1.5	1.3
実施例13	実施例3	実施例7	31	98	95	92	88	84	50	1.0	1.2
実施例14	実施例4	実施例8	35	99	97	94	90	87	53	1.0	1.1
実施例15	実施例5	実施例6	28	99	98	96	93	90	62	1.4	1.2
実施例16	実施例2	実施例8	30	99	97	95	90	85	52	1.1	1.0
実施例17	実施例4	実施例6	32	99	98	95	91	87	54	1.3	1.1
実施例18	実施例5	実施例7	26	98	94	91	87	82	50	1.3	1.3
実施例19	実施例9	黒鉛	42	99	97	95	90	87	62	1.4	1.2
実施例20	実施例10	黒鉛	27	99	98	96	90	84	52	1.5	1.4
比較例12	比較例11	黒鉛	22	97	89	82	79	75	39	2.2	1.9
比較例13	比較例1	黒鉛	21	96	86	80	77	73	36	2.4	2.1
比較例14	比較例2	比較例6	18	97	90	85	82	78	41	2.6	2.2
比較例15	比較例3	比較例7	20	96	87	81	78	73	33	2.2	2.5
比較例16	比較例4	比較例8	23	96	88	82	78	74	38	2.1	2.3
比較例17	比較例5	比較例6	18	97	91	86	83	78	42	2.7	2.4
比較例18	比較例6	比較例8	20	96	89	81	78	72	34	2.2	2.0
比較例19	比較例7	比較例6	21	97	90	85	81	77	40	2.3	2.1
比較例20	比較例8	比較例7	17	95	85	79	76	70	30	2.6	2.5
比較例21	比較例9	黒鉛	22	95	86	80	76	72	28	2.3	2.2
比較例22	比較例10	黒鉛	17	94	85	79	77	70	29	2.7	2.6

[0076] 上記表５に示すように、実施例１～１０の電極材を使用した実施例１１～２０のリチウムイオン二次電池は、比較例１２～２２のリチウム二次電池に比べて、セル容量が大きく、また、充電及び放電における直流抵抗も低く、放電性能も優れていた。この結果から、本発明によれば、大電流充放電を寿命中長きに亘って維持することができ、かつ高容量のリチウムイオン二次電池を実現可能であることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 活物質及び導電材を含有するリチウムイオン二次電池用電極材であって、

前記活物質はリチウム含有複合酸化物、錫酸化物又はシリコン酸化物であり、

前記導電材は、非晶質炭素、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックであり、

前記非晶質炭素により前記活物質の表面の一部又は全部が被覆されている

リチウムイオン二次電池用電極材。

[請求項2] 前記非晶質炭素による前記活物質表面の被覆率は１０～９５％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。

[請求項3] 前記非晶質炭素は有機物の熱分解物である請求項１又は２に記載のリチウムイオン二次電池用電極材。

[請求項4] 前記活物質は、

$LiCoO_2$、

$LiMn_2O_4$、

$LiNiO_2$、

$Li(Mn_aNi_bCo_c)O_2$

但し、$a+b+c=1$ かつ $0<a<1$、$0<b<1$、$0<c<1$、

$Li(Al_dNi_eCo_f)O_2$

但し、$d+e+f=1$ かつ $0<d<1$、$0<e<1$、$0<f<1$、

$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$

但し、$0<x<1$、

及び$LiNi_gMn_{(2-g)}O_4$

但し、$0<g<2$、

からなる群から選択される１種のリチウム含有複合酸化物であり、

正極材に用いられる請求項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電極材。

[請求項5] 前記活物質は、$Li_4Ti_5O_{12}$、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物であり、

負極材に用いられる請求項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電極材。

[請求項6] 前記活物質は、金属錫を内包した錫酸化物又は金属シリコンを内包したシリコン酸化物と、黒鉛との混合物であり、

負極材に用いられる請求項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電極材。

[請求項7] 活物質と、熱分解により非晶質炭素を形成する有機物と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、

前記混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱して前記活物質の表面に前記有機物由来の非晶質炭素を形成する工程と、

前記加熱後の混合物を解砕する工程と、

を有するリチウムイオン二次電池用電極材の製造方法。

[請求項8] 活物質と、カーボンナノチューブと、カーボンブラックとを溶媒中で混合する工程と、

前記混合によって得た混合物を、乾燥した後、更に加熱する工程と、

前記加熱後の混合物を解砕する工程と、

を有し、

前記カーボンナノチューブ及びカーボンブラックのいずれか一方又は両方は非晶質炭素を含有するリチウムイオン二次電池用電極材の製造方法。

[請求項9] 請求項１～６のいずれか１項に記載の電極材を用いたリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/36(2006.01)i, *H01M4/38*(2006.01)i, *H01M4/48*(2010.01)i, *H01M4/485*(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/587*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-158721 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims 1, 3 to 6, 12; paragraphs [0019], [0024] to [0037], [0083], [0059], [0065] to [0069] (Family: none)	1-3,5,6,9 4,7,8
Y A	WO 2011/112042 A2 (LG CHEM. LTD.), 15 September 2011 (15.09.2011), [59] to [62]; fig. 2 & JP 2013-522820 A & US 2012/0007028 A1 & EP 2546908 A2 & CN 102792498 A & KR 10-2011-0102844 A	1-3,5,6,9 4,7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)	26 November, 2013 (26.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-238586 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0005] to [0048], [0089] to [0094]; fig. 1 (Family: none)	1-4,7,9 5,6,8
A	WO 2011/056847 A2 (ENVIA SYSTEMS, INC.), 12 May 2011 (12.05.2011), page 23, line 5 to page 25, line 15; page 29, line 5 to page 33, line 11 & JP 2013-510405 A & US 2011/0111294 A1 & EP 2497144 A & CN 102630355 A & KR 10-2012-0128125 A & TW 201133983 A	1,2,5,6,9
A	JP 2011-108522 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 June 2011 (02.06.2011), entire text & US 2012/0258363 A1 & EP 2503626 A1 & WO 2011/062019 A1 & CA 2781164 A & CN 102668191 A & KR 10-2012-0093874 A	1-4,7-9
A	JP 2011-192563 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraphs [0015] to [0038], [0126] to [0135] (Family: none)	1,2,5-9
P,X P,A	WO 2012/140790 A1 (SEI Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims 1 to 6, 10; paragraphs [0011] to [0013], [0016] to [0019], [0022] to [0025], [0033]; fig. 1 & US 2012/0328923 A1 & CA 2786012 A & CN 102934266 A	1-3,5,6,9 4,7,8
P,A	WO 2013/002162 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 January 2013 (03.01.2013), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７２８０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2005-158721 A（日立マクセル株式会社）2005.06.16,　【請求項１】、【請求項３】－【請求項６】、【請求項１２】、【００１９】、【００２４】－【００３７】、【００８３】、【００５９】、【００６５】－【００６９】（ファミリーなし）	1-3,5,6,9 4,7,8
Y A	WO 2011/112042 A2 (LG CHEM. LTD.) 2011.09.15,　【５９】－【６２】、Ｆｉｇ．２ & JP 2013-522820 A & US 2012/0007028 A1 & EP 2546908 A2 & CN 102792498 A & KR 10-2011-0102844 A	1-3,5,6,9 4,7,8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．１１．２０１３	２６．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３５５９
瀧　恭子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2011-238586 A（三星エスディアイ株式会社）2011.11.24, 【０００５】－【００４８】、【００８９】－【００９４】、図１（ファミリーなし）	1-4,7,9 5,6,8
A	WO 2011/056847 A2（ENVIA SYSTEMS, INC.）2011.05.12, 第２３頁第５行目－第２５頁第１５行目、第２９頁第５行目－第３３頁第１１行目 & JP 2013-510405 A & US 2011/0111294 A1 & EP 2497144 A & CN 102630355 A & KR 10-2012-0128125 A & TW 201133983 A	1,2,5,6,9
A	JP 2011-108522 A（電気化学工業株式会社）2011.06.02, 全文 & US 2012/0258363 A1 & EP 2503626 A1 & WO 2011/062019 A1 & CA 2781164 A & CN 102668191 A & KR 10-2012-0093874 A	1-4,7-9
A	JP 2011-192563 A（日立マクセルエナジー株式会社）2011.09.29, 【００１５】－【００３８】、【０１２６】－【０１３５】（ファミリーなし）	1,2,5-9
P,X P,A	WO 2012/140790 A1（エス・イー・アイ株式会社）2012.10.18, 【請求項１】－【請求項６】、【請求項１０】、【００１１】－【００１３】、【００１６】－【００１９】、【００２２】－【００２５】、【００３３】、図１ & US 2012/0328923 A1 & CA 2786012 A & CN 102934266 A	1-3,5,6,9 4,7,8
P,A	WO 2013/002162 A1（三洋電機株式会社）2013.01.03, 全文（ファミリーなし）	1-9