

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6170806号
(P6170806)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/36

D

H O 1 M 4/62

Z

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-216825 (P2013-216825)
 (22) 出願日 平成25年10月17日(2013.10.17)
 (65) 公開番号 特開2015-79681 (P2015-79681A)
 (43) 公開日 平成27年4月23日(2015.4.23)
 審査請求日 平成28年9月25日(2016.9.25)

(73) 特許権者 000228578
 日本ケミコン株式会社
 東京都品川区大崎五丁目6番4号
 (73) 特許権者 504132881
 国立大学法人東京農工大学
 東京都府中市晴見町3-8-1
 (73) 特許権者 504358517
 有限会社ケー・アンド・ダブル
 東京都国立市東1-3-16 アトランテ
 イス国立901号室
 (74) 代理人 100115509
 弁理士 佐竹 和子
 (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

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及びこの電極材料を用いた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、

該第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第2の活物質の粒子と、

導電性カーボンと、

を含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、

前記第1の活物質の粒子の平均粒径が、 $2\mu\text{m}$ より大きく、 $15\mu\text{m}$ 以下であり、

前記第2の活物質の粒子の平均粒径が、 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲であり、

前記導電性カーボンが、親水性固相成分を含み、

該親水性固相成分の、ラマンスペクトルから算出された、グラフェン面方向のねじれを含まない結晶子サイズ L_a と、グラフェン面方向のねじれを含む結晶子サイズ L_{eq} とが、

$1.3\text{nm} < L_a < 1.5\text{nm}$ 、且つ、

$1.5\text{nm} < L_{eq} < 2.3\text{nm}$ 、且つ、

$1.0 < L_{eq} / L_a < 1.55$

の関係を満たし、

前記親水性固相成分のラマンスペクトルにおける、 1510cm^{-1} 付近のアモルファス成分バンドのピーク面積の、 $980\sim 1780\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク面積に対する割合が、 $13\sim 19\%$ の範囲であり、且つ、

前記導電性カーボン 100 g あたりのフタル酸ジブチル吸油量が 100 ~ 200 mL の範囲である

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】

別の導電性カーボンをさらに含む、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】

請求項 1 又は 2 に記載の電極材料に圧力を印加することにより形成された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】

10

【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。

20

【0003】

上記リチウムイオン二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する正極活物質を含む正極と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する負極活物質を含む負極と、リチウム塩を非水系溶媒に溶解させた電解液とを有する。正極及び負極を構成する正極活物質及び負極活物質は、それぞれ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。

30

【0004】

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性カーボンを混合する方法により製造されるが、導電性カーボンは基本的には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ため、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得るためには、単位体積あたりの導電性カーボン量を減少させて活物質量を増加させる必要がある。そこで、導電性カーボンの分散性を向上させ、或いは、導電性カーボンのストラクチャを低下させることにより、活物質粒子間の距離を接近させて単位体積あたりの活物質量を増加させる検討が行われており、また、活物質粒子として粒径の異なる二種類以上の粉体を混合する方法の検討が行なわれている。

40

【0005】

例えば、特許文献 1 (特開 2004 - 134304 号公報) には、平均一次粒子径が 10 ~ 100 nm の粒径の小さいカーボン材 (実施例ではアセチレンブラック) を含み且つ 1.20 以上の黒化度を有する正極を備えた非水二次電池が開示されている。正極作成に用いられる塗料は、正極活物質と上記カーボン材とバインダと溶媒との混合物を、高速回転ホモジナイザー型分散機、3 本以上の回転軸を有するプラネタリーミキサーのような強

50

せん断分散装置で分散するか、或いは、正極活物質とバインダと溶媒との混合物を分散させたペーストに、上記カーボン材とバインダと溶媒との混合物を強せん断分散装置で分散させた分散体を添加し、さらに分散させることによって得られている。強せん断力を有する装置を用いることにより、粒子径が小さいため分散されにくいカーボン材が均一に分散される。

【0006】

また、特許文献2（特開2009-35598号公報）には、BET比表面積が $30 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸収量が $50 \sim 120 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 、及びpHが9以上であるアセチレンブラックからなる非水系二次電池電極の導電剤が開示されている。このアセチレンブラックと活物質との混合物をバインダを含む液体に分散してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布・乾燥することにより、二次電池の電極が構成される。上記特性を有するアセチレンブラックは、ケッチェンブラックや従来のアセチレンブラックに比較して低いストラクチャを有するため、活物質との混合物の嵩密度が向上し、電池容量が向上する。

【0007】

特許文献3（特開平6-290780号公報）は、単一平均粒径の粉体において、その粒子を球形とすると、その最密構造は立方最密構造と六方最密構造があり、充填率は約0.75であり、これ以上は充填できず、空隙となることを示した上で、この粒子間の空隙に入るような小粒径の粒子をこの大粒径の粒子に混合することにより、充填率を更に増加させることができることを示している。実施例では、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 （大粒径粒子）に、粒径比0.05となる小粒径粒子を重量比で大粒径粒子の0.2となる量で混合し、導電剤としての黒鉛粉末と混合した電極材料が使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-134304号公報

【特許文献2】特開2009-35598号公報

【特許文献3】特開平6-290780号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

リチウムイオン二次電池には、エネルギー密度のさらなる向上が常に求められている。しかし、発明者らが検討したところ、特許文献1或いは特許文献2のような方法であっても、活物質粒子間に導電性カーボンを効率よく進入させることが困難であり、また、特許文献3のような方法であっても、大粒径粒子間に小粒径粒子を効率よく進入させることが困難であり、したがって単位体積あたりの活物質量を増加させることが困難であった。そのため、活物質と導電性カーボンとの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った。

【0010】

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】

【0011】

発明者らは、鋭意検討した結果、空隙を有する導電性カーボンに強い酸化処理を施すことにより得られた導電性カーボンと、平均粒径の大きな活物質粒子（以下、「粗大粒子」と表す。）と、粗大粒子の平均粒径より小さい平均粒径を有する活物質粒子（以下、「微小粒子」と表す。）との複合材料を用いてリチウムイオン二次電池の電極を構成すると、電極密度が大幅に上昇することを発見した。そして、使用した導電性カーボンを詳細に分析した結果、導電性カーボンが低いストラクチャを有し、また導電性カーボンに含まれる親水性固相成分が、特定範囲の結晶子サイズを有し、且つ、導電性カーボンの共役二重

結合が酸化されて形成された炭素が単結合で結合したアモルファス成分を多く含んでいると、電極密度が著しく向上することを発見した。

【0012】

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、該第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第2の活物質の粒子と、導電性カーボンと、を含むリチウムイオン二次電池用電極材料であって、上記第1の活物質の粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ より大きく $15\mu\text{m}$ 以下であり、上記第2の活物質の粒子の平均粒径が $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲であり、上記導電性カーボンが、親水性固相成分を含み、該親水性固相成分の、ラマンスペクトルから算出された、グラフェン面方向のねじれを含まない結晶子サイズ L_a と、グラフェン面方向のねじれを含む結晶子サイズ L_{eq} とが、 $1.3\text{nm} \leq L_a \leq 1.5\text{nm}$ 、且つ、 $1.5\text{nm} \leq L_{eq} \leq 2.3\text{nm}$ 、且つ、 $1.0 \leq L_{eq}/L_a \leq 1.55$ の関係を満たし、上記親水性固相成分のラマンスペクトルにおける、 1510cm^{-1} 付近のアモルファス成分バンドのピーク面積の、 $980\sim 1780\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク面積に対する割合が、 $13\sim 19\%$ の範囲であり、且つ、上記導電性カーボン 100g あたりのフタル酸ジブチル吸油量が $100\sim 200\text{mL}$ の範囲であ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。

【0013】

本発明において、第1の活物質（粗大粒子）及び第2の活物質（微小粒子）の平均粒径は、光散乱粒度計を用いた粒度分布の測定における 50% 径（メディアン径）を意味する。また、使用される導電性カーボンのストラクチャの発達度を評価するために用いられる導電性カーボン 100g あたりのフタル酸ジブチル（DBP）吸油量は、JIS K 6217-4に従って測定された値である。また、使用される導電性カーボンの「親水性固相成分」とは、以下の方法で採取された部分を意味する。すなわち、純水 $20\sim 100\text{mL}$ に純水の $1/1000$ の質量の導電性カーボン粉末を添加し、 $10\sim 60$ 分間の超音波照射を行なうことによって導電性カーボンを純水に十分に分散させ、この分散液を $10\sim 60$ 分間静置した後、上澄み液を採取する。この上澄み液から遠心分離により固体として採取された部分が「親水性固相成分」である。さらに、親水性固相成分におけるラマンスペクトルは、以下のように波形分離されて使用される。レーザラマン分光光度計（励起光：アルゴンイオンレーザ；波長 514.5nm ）を用いて得られたラマンスペクトルについて、解析ソフト（spectra manager）のフィッティング解析ソフトを用いて、

- 成分a：ピーク； 1180cm^{-1} 付近
- 成分b：ピーク； 1350cm^{-1} 付近：Dバンド
- 成分c：ピーク； 1510cm^{-1} 付近
- 成分d：ピーク； 1590cm^{-1} 付近：Gバンド
- 成分e：ピーク； 1610cm^{-1} 付近
- 成分f：ピーク； 2700cm^{-1} 付近：2Dバンド、
- 成分g：ピーク； 2900cm^{-1} 付近：D+Gバンド

の7つの成分について、ガウス/ローレンツ混合関数の波形を用い、各成分の波数と半値幅が以下の範囲内になるように波数と半値幅を変動させて、最小二乗法により波形分離を行う。

- 成分a：波数 $1127\sim 1208\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $144\sim 311\text{cm}^{-1}$
- 成分b：波数 $1343\sim 1358\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $101\sim 227\text{cm}^{-1}$
- 成分c：波数 $1489\sim 1545\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $110\sim 206\text{cm}^{-1}$
- 成分d：波数 $1571\sim 1598\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $46\sim 101\text{cm}^{-1}$
- 成分e：波数 $1599\sim 1624\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $31\sim 72\text{cm}^{-1}$
- 成分f：波数 $2680\sim 2730\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $100\sim 280\text{cm}^{-1}$
- 成分g：波数 $2900\sim 2945\text{cm}^{-1}$ 、半値幅 $100\sim 280\text{cm}^{-1}$

【0014】

波形分離の結果得られた成分 d、すなわち G バンドのピーク面積、成分 b、すなわち D バンドのピーク面積、及び、成分 f、すなわち 2 D バンドのピーク面積を用いて、L a 及び L e q が以下の式に従って算出される。

$$L a = 4.4 \times (G \text{ バンドのピーク面積} / D \text{ バンドのピーク面積}) \text{ nm}$$

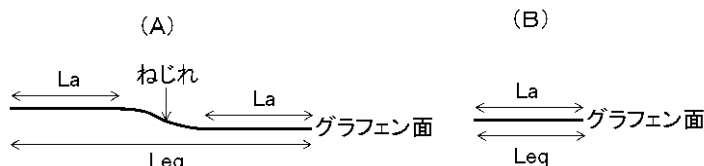
$$L e q = 8.8 \times (2 D \text{ バンドのピーク面積} / D \text{ バンドのピーク面積}) \text{ nm}$$

【 0 0 1 5 】

以下に、L a と L e q との関係を概念的に示す。(A) はグラフェン面にねじれが存在する結晶子を、(B) はグラフェン面にねじれが存在しない結晶子を示している。L e q / L a の値が 1 から離れるほど、(A) に示すねじれの部分を有する結晶子が多く含まれていることになる。また、L a の値が大きくなるにつれて、L e q / L a の値も大きくなることもわかっている。

10

【 化 1 】



【 0 0 1 6 】

以下に、ラマンスペクトルにおける成分 a ~ e とその由来及び炭素の結合状態を示す。このうち、 1510 cm^{-1} 付近のバンド、すなわち、成分 c は、導電性カーボンの共役二重結合 (S P² 混成) が強く酸化されて形成された炭素単結合 (S P³ 混成) に由来するピークであるため、アモルファス成分バンドと言われる。そして、上記波形分離の結果得られた成分 c のピーク面積が、アモルファス成分バンドのピーク面積である。 $980 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク面積は成分 a ~ e のピーク面積の合計と一致する。以下、親水性固相成分のラマンスペクトルにおける、 1510 cm^{-1} 付近のアモルファス成分バンドのピーク面積の、 $980 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク面積に対する割合を、「アモルファス成分率」と表わす。

20

【 化 2 】

ラマンバンド:由来	炭素の結合状態
成分a:ポリエン (1180 cm^{-1} 付近)	$\text{—C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}—$
成分b:エッジ酸化不規則黒鉛 (1350 cm^{-1} 付近)	
成分c:アモルファス成分 (1510 cm^{-1} 付近)	
成分d:理想黒鉛 (1590 cm^{-1} 付近)	
成分e:表面酸化不規則黒鉛 (1610 cm^{-1} 付近)	

30

40

【 0 0 1 7 】

本発明で使用される導電性カーボンにおける親水性固相成分は、リチウムイオン二次電池の電極形成のために従来使用されているケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンの親水性固相成分に比較して、L a 及び L e q の値が小さく、L e q / L a の値を尺度として判断されるグラフェン面におけるねじれも少なく、アモルファス成分

50

率が高いという特徴を有する。

【0018】

導電性カーボンのDBP吸油量が上述の範囲を満たしており、親水性固相成分の L_a と L_{eq} とが上述の範囲を満たしており、親水性固相成分のアモルファス成分率が上述の範囲を満たしていると、導電性カーボンが高い柔軟性を有するようになり、導電性カーボンに圧力が印加されると、カーボンの粒子が変形して糊状に広がるようになる。そのため、粗大粒子と、微小粒子と、上記特定範囲の導電性カーボンとを、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、得られた混練物をリチウムイオン二次電池の正極又は負極を構成する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、導電性カーボンが粗大粒子及び微小粒子の表面を被覆しつつ糊状に広がって、粗大粒子が互いに接近し、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に微小粒子及び導電性カーボンが押し出させて充填される。その結果、圧延処理後に得られる正極又は負極の単位体積あたりの活物質量が増加し、高い電極密度を有する電極が安定に得られるようになる。導電性カーボンのDBP吸油量が上述の範囲より大きく、或いは、 L_a 、 L_{eq} 、及び L_{eq}/L_a の値が上述の範囲より大きく、或いは、アモルファス成分率が上述の範囲より小さいと、導電性カーボンの柔軟性が低下する傾向が認められ、したがって圧延処理後に得られる正極又は負極の電極密度が低下する傾向が認められる。導電性カーボンのDBP吸油量が上述の範囲より小さく、 L_a 、 L_{eq} 、及び L_{eq}/L_a の値が上述の範囲より小さく、アモルファス成分率が上述の範囲より大きい導電性カーボンは製造しにくく、また電極密度向上の効果が飽和する傾向が認められる。また、微小粒子の平均粒径が $2\mu m$ 以下になると、電極密度の急激な上昇が認められ、微小粒子の平均粒径が $0.01\mu m$ 以下では、電極密度向上の効果が飽和する傾向が認められる。

【0019】

本発明の電極材料には、従来のリチウム電極材料で使用されている別の導電性カーボンをさらに含むことができる。特にアセチレンブラックは、電極材料の導電性を向上させるため好ましい。上記特定範囲の導電性カーボンが、別の導電性カーボンの表面を被覆し、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に別の導電性カーボンが密に充填される。

【0020】

本発明の電極材料の使用により、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。従って、本発明はまた、上記電極材料に圧力を印加することにより形成された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。

【発明の効果】

【0021】

本発明において使用される導電性カーボンは、高い柔軟性を有し、導電性カーボンに圧力が印加されると、カーボンの粒子が変形して糊状に広がる。リチウムイオン二次電池の電極の製造において、粗大粒子と、微小粒子と、上記特定範囲の導電性カーボンとを混合した複合材料に圧力を印加すると、その圧力により、導電性カーボンが粗大粒子及び微小粒子の表面を被覆しつつ糊状に広がって、粗大粒子が互いに接近し、隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に微小粒子及び導電性カーボンが押し出させて充填される。その結果、電極における単位体積あたりの活物質量が増加し、電極密度が増加するため、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】

【0022】

【図1】実施例で用いた導電性カーボンとその製造に用いたカーボン原料の細孔分布を比較した図である。

【図2】実施例で用いた導電性カーボンとその製造に用いたカーボン原料の圧入解析結果を比較した図である。

【図3】実施例で用いた導電性カーボンとその製造に用いたカーボン原料の水溶性部分についての紫外可視スペクトルを比較した図である。

【図4】実施例で用いた導電性カーボンとその製造に用いたカーボン原料の親水性固相成

10

20

30

40

50

分のラマンスペクトルを比較した図である。

【図5】実施例で用いた導電性カーボンとその製造に用いたカーボン原料のSEM写真である。

【図6】Leqと電極密度の関係を示した図である。

【図7】アモルファス成分率と電極密度の関係を示した図である。

【図8】 LiCoO_2 微小粒子の平均粒径と電極密度との関係を示す図である。

【図9】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 微小粒子の平均粒径と電極密度との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

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、該第1の活物質と同じ極の活物質として動作可能な第2の活物質の粒子と、特定範囲の導電性カーボンと、を必須の構成要素として含む。

【0024】

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

【0025】

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

【0026】

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。

【0027】

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。

40

【0028】

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、微小粒子を形成する。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。

50

【0029】

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。

【0030】

10

第2の活物質の微小粒子は、例えば、複合酸化物を構成する各金属を含む原料の固相反応、水熱反応等の公知の方法により得ることができる。

【0031】

第1の活物質の粗大粒子の平均粒径は、 $2\mu\text{m}$ より大きく $15\mu\text{m}$ 以下である。第2の活物質の微小粒子の平均粒径は、 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲である。微小粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下になると、電極密度の急激な上昇が認められ、微小粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以下では、電極密度向上の効果が飽和する傾向が認められる。

【0032】

本発明の電極材料において必須の構成要素として使用される導電性カーボンは、高い柔軟性を有し、導電性カーボンに圧力が印加されると、カーボンの粒子が変形して糊状に広がるが、この性質は、導電性カーボンの低いストラクチャと、導電性カーボンに含まれる親水性固相成分に主に起因する。導電性カーボンのDBP吸油量は、 $100\sim 200\text{mL}/100\text{g}$ である。また、親水性固相成分のラマンスペクトルから算出されたグラフェン面方向のねじれを含まない結晶子サイズ L_a と、グラフェン面方向のねじれを含む結晶子サイズ L_{eq} とは、 $1.3\text{nm} < L_a < 1.5\text{nm}$ 、且つ、 $1.5\text{nm} < L_{eq} < 2.3\text{nm}$ 、且つ、 $1.0 < L_{eq}/L_a < 1.55$ の関係を満たし、この親水性固相成分のラマンスペクトルから算出されたアモルファス成分率は、 $13\sim 19\%$ 、好ましくは $14\sim 18\%$ の範囲である。上記特定範囲の導電性カーボンにおける親水性固相成分は、リチウムイオン二次電池の電極形成のために従来使用されているケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンの親水性固相成分に比較して、 L_a 及び L_{eq} の値が小さく、 L_{eq}/L_a の値を尺度として判断されるグラフェン面におけるねじれが少なく、またアモルファス成分率が高いという特徴を有する。

20

30

【0033】

上記特定範囲の導電性カーボンは、空隙を有するカーボン原料に強い酸化処理を施すことにより得られる。上記空隙には、多孔質炭素粉末の孔隙のほか、ケッチェンブラックの内部空孔、カーボンナノファイバやカーボンナノチューブのチューブ内空隙及びチューブ間空隙が含まれる。強い酸化処理の過程で、カーボン原料のストラクチャが切断され、 $100\sim 200\text{mL}/100\text{g}$ のDBP吸油量を有する導電性カーボンが得られる。また、強い酸化処理の過程で、導電性カーボンの共役二重結合が酸化されてアモルファス成分が多く生成し、結晶子の破碎、特にグラフェン面のねじれの部分における切断が起こり、上述した特定の関係を満たす L_a 、 L_{eq} 及びアモルファス成分率を有する親水性固相成分を含む導電性カーボンが得られる。

40

【0034】

また、カーボン原料に対する強い酸化処理の過程で、カーボン原料の比表面積が減少し、カーボン原料の一次粒子中の微小な細孔が潰れて消失することがわかっている。上記特定範囲の導電性カーボンの好ましい形態では、比表面積が $650\sim 800\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲であり、細孔分布測定における半径 1.2nm の細孔の数がカーボン原料における数の $0.4\sim 0.6$ 倍である。なお、比表面積はJIS Z8830に従って測定された値であり、細孔分布はJIS Z8831-2に従って測定される。

【0035】

50

上記特定範囲の導電性カーボンは、

(a1) 空隙を有するカーボン原料を酸で処理する工程、

(b1) 酸処理後の生成物と遷移金属化合物とを混合する工程、

(c1) 得られた混合物を粉砕し、メカノケミカル反応を生じさせる工程、

(d1) メカノケミカル反応後の生成物を非酸化雰囲気中で加熱する工程、及び、

(e1) 加熱後の生成物から、前記遷移金属化合物及び/又はその反応生成物を除去する工程

を含む第1の製造方法によって、好適に得ることができる。

【0036】

第1の製造方法では、カーボン原料として、多孔質炭素粉末、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバ及びカーボンナノチューブのような空隙を有するカーボンが使用される。このようなカーボン原料としては、ケッチェンブラックが好ましい。中実のカーボンを原料として使用し、第1の製造方法と同様の処理を行っても、上記特定範囲の導電性カーボンを得ることは困難である。

10

【0037】

(a1) 工程では、上記カーボン原料を酸に浸漬して放置する。酸としては、硝酸、硝酸硫酸混合物、次亜塩素酸水溶液等のカーボンの酸化処理に通常使用される酸を使用することができる。浸漬時間は酸の濃度や処理されるカーボン原料の量などに依存するが、一般に5分～1時間の範囲である。酸処理後のカーボンを十分に水洗し、乾燥した後、(b1) 工程において遷移金属化合物と混合する。

20

【0038】

(b1) 工程においてカーボン原料に添加される遷移金属化合物としては、遷移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も良い。また、反応に悪影響を与えない限り、遷移金属化合物以外の化合物、例えば、アルカリ金属化合物が共に添加されていても良い。この導電性カーボンは、リチウムイオン二次電池の電極の製造において、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な活物質と混合されて使用されることから、活物質を構成する元素の化合物をカーボン原料に添加すると、活物質に対して不純物となりうる元素の混入を防止することができるため好ましい。

30

【0039】

(c1) 工程では、(b1) 工程で得られた混合物を粉砕し、メカノケミカル反応を生じさせる。この反応のための粉砕機の例としては、ライカイ器、ボールミル、ビーズミル、ロッドミル、ローラミル、攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ハイブリダイザー、メカノケミカル複合化装置及びジェットミルを挙げることができる。粉砕時間は、使用する粉砕機や処理されるカーボンの量などに依存し、厳密な制限が無いが、一般には5分～3時間の範囲である。(d1) 工程は、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの非酸化雰囲気中で行われる。加熱温度及び加熱時間は使用される遷移金属化合物に応じて適宜選択される。続く(e1) 工程において、加熱後の生成物から遷移金属化合物及び/又はその反応生成物を酸で溶解する等の手段により除去した後、十分に洗浄し、乾燥することにより、上記特定範囲の導電性カーボンを得ることができる。

40

【0040】

第1の製造方法では、(c1) 工程において、遷移金属化合物がメカノケミカル反応によりカーボン原料の酸化を促進するように作用し、カーボン原料の酸化が迅速に進む。この酸化によって、カーボン原料のストラクチャが低下し、導電性カーボンの共役二重結合が酸化されてアモルファス成分が多く生成し、グラフェン面方向の結晶子が特にねじれの部分で切断されて、柔軟な導電性カーボンが得られる。

【0041】

上記特定範囲の導電性カーボンはまた、

50

(a2) 空隙を有するカーボン原料と遷移金属化合物とを混合する工程、
(b2) 得られた混合物を酸化雰囲気中で加熱する工程、及び、
(c2) 加熱後の生成物から、前記遷移金属化合物及び/又はその反応生成物を除去する工程

を含む第2の製造方法により、好適に得ることができる。

【0042】

第2の製造方法でも、カーボン原料として、多孔質炭素粉末、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバ及びカーボンナノチューブのような空隙を有するカーボンが使用される。このようなカーボン原料としては、ケッチェンブラックが好ましい。中実のカーボンを原料として使用し、第2の製造方法と同様の処理を行っても、上記特定範囲の導電性カーボンを得ることは困難である。

10

【0043】

(a2) 工程においてカーボン原料に添加される遷移金属化合物としては、遷移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、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。異なる金属を含む化合物を所定量で混合して使用しても良い。また、反応に悪影響を与えない限り、遷移金属化合物以外の化合物、例えば、アルカリ金属化合物が共に添加されていても良い。この導電性カーボンは、リチウムイオン二次電池の電極の製造において活物質と混合されて使用されることから、活物質を構成する元素の化合物をカーボン原料に添加すると、活物質に対して不純物となりうる元素の混入を防止することができるため好ましい。

20

【0044】

(b2) 工程は、酸素含有雰囲気、例えば空気中で行われ、カーボンが消失しない温度、好ましくは200～350の温度で行われる。続く(c2)工程において、加熱後の生成物から遷移金属化合物及び/又はその反応生成物を酸で溶解する等の手段により除去した後、十分に洗浄し、乾燥することにより、上記特定範囲の導電性カーボンを得ることができる。

【0045】

第2の製造方法では、遷移金属化合物が、酸化雰囲気中での加熱工程において、カーボン原料を酸化する触媒として作用し、カーボン原料の酸化が迅速に進む。この酸化によって、カーボン原料のストラクチャが低下し、導電性カーボンの共役二重結合が酸化されてアモルファス成分が多く生成し、グラフェン面方向の結晶子が特にねじれの部分で切断されて、柔軟な導電性カーボンが得られる。

30

【0046】

上記特定範囲の導電性カーボンは、空隙を有するカーボン原料に強い酸化処理を施すことにより得られ、第1の製造方法、第2の製造方法以外の方法でカーボン原料の酸化を促進することも可能である。

【0047】

また、本発明の電極材料には、従来のリチウムイオン二次電池の電極のために使用されているアセチレンブラック、カーボンナノファイバ等の、上記特定範囲の導電性カーボンとは別の導電性カーボンが含まれていても良い。この別の導電性カーボンの表面を上記特定範囲の導電性カーボンが被覆し、以下に示す圧延処理後に、別の導電性カーボンが上記特定範囲の導電性カーボンと共に隣り合う粗大粒子により形成される間隙部に密に充填され、電極材料全体の導電性が向上するため、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度がさらに向上する。

40

【0048】

本発明の電極材料は、第1の活物質の粗大粒子と、第2の活物質の微小粒子と、上記特定範囲の導電性カーボンと、必要に応じて別の導電性カーボンとを、必要に応じて以下に示すバインダを溶解した溶媒に添加して十分に混練することによって得ることができる。

50

得られた混練物をリチウムイオン二次電池の正極又は負極を構成する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、リチウムイオン二次電池のための電極が製造される。

【0049】

(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。

【0050】

正極のための活物質層は、正極活物質として作用する第1の活物質の粗大粒子と、同様に正極活物質として作用する第2の活物質の微小粒子と、上記特定範囲の導電性カーボンと、必要に応じて別の導電性カーボンとを、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。

【0051】

同様に、負極のための活物質層は、負極活物質として作用する第1の活物質の粗大粒子と、同様に負極活物質として作用する第2の活物質の微小粒子と、上記特定範囲の導電性カーボンと、必要に応じて別の導電性カーボンとを、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。

【0052】

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従来の導電性カーボンとの複合材料、を用いて形成してもよい。

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

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。

【0056】

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、-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。

【0057】

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、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、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ 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^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 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。

10

【実施例】

【0058】

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。

【0059】

(A) 導電性カーボンの影響：粗大粒子／微小粒子； LiFePO_4

実施例1

60%硝酸300mLにケッチェンブラック（商品名ECP600JP、ケッチェンブラックインターナショナル社製）10gを添加し、得られた液に超音波を10分間照射した後、ろ過してケッチェンブラックを回収した。回収したケッチェンブラックを3回水洗し、乾燥することにより、酸処理ケッチェンブラックを得た。この酸処理ケッチェンブラック0.5gと、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98gと、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77gと、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10gと、 CH_3COOH 1.32gと、 H_3PO_4 1.31gと、蒸留水120mLとを混合し、得られた混合液をスターラーで1時間攪拌した後、空气中100℃で蒸発乾固させて混合物を採集した。次いで、得られた混合物を振動ボールミル装置に導入し、20Hzで10分間の粉砕を行なった。粉砕後の粉体を、窒素中700℃で3分間加熱し、ケッチェンブラックに LiFePO_4 が担持された複合体を得た。

20

30

【0060】

濃度30%の塩酸水溶液100mLに、得られた複合体1gを添加し、得られた液に超音波を15分間照射させながら複合体中の LiFePO_4 を溶解させ、残った固体をろ過し、水洗し、乾燥させた。乾燥後の固体の一部を、TG分析により空气中900℃まで加熱し、重量損失を測定した。重量損失が100%、すなわち LiFePO_4 が残留していないことが確認できるまで、上述の塩酸水溶液による LiFePO_4 の溶解、ろ過、水洗及び乾燥の工程を繰り返し、 LiFePO_4 フリーの導電性カーボンを得た。

【0061】

次いで、得られた導電性カーボンについて、DBP吸油量を測定した。さらに、得られた導電性カーボンの40mgを純水40mLに添加し、30分間超音波照射を行ってカーボンを純水に分散させた。上澄み液を採取し、この上澄み液を遠心分離し、固相部分を採取し、乾燥して親水性固相成分を得た。得られた親水性固相成分について、顕微ラマン測定装置（励起光：アルゴンイオンレーザ；波長514.5nm）を用いてラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルから、グラフェン面方向のねじれを含まない結晶子サイズ L_a 、グラフェン面方向のねじれを含む結晶子サイズ L_{eq} 、及び L_{eq}/L_a 、さらにはアモルファス成分率を算出した。

40

【0062】

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 CH_3COOH と、 H_3PO_4 とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで1時間攪拌した後、空气中100℃で蒸発乾固させた後、窒素中700℃で3分間加熱することに

50

より、平均粒径 100 nm の LiFePO_4 の微小粒子を得た。次いで、市販の LiFePO_4 (平均粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$) の粗大粒子と、得られた微小粒子と、上記導電性カーボンとを $90:9:1$ の割合で混合し、さらに全体の $5\text{ 質量}\%$ 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、このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、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。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電極密度を算出した。

【0063】

実施例 2

実施例 1 における手順のうち、酸処理ケッチェンブラック 0.5 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10 g と、 CH_3COOH 1.32 g と、 H_3PO_4 1.31 g と、蒸留水 120 mL とを混合する部分を、酸処理ケッチェンブラック 1.8 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10 g と、 CH_3COOH 1.32 g と、 H_3PO_4 1.31 g と、蒸留水 250 mL とを混合する手順に変更した点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。

【0064】

実施例 3

実施例 1 における手順のうち、酸処理ケッチェンブラック 0.5 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10 g と、 CH_3COOH 1.32 g と、 H_3PO_4 1.31 g と、蒸留水 120 mL とを混合する部分を、酸処理ケッチェンブラック 1.8 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.5 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.19 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.28 g と、 CH_3COOH 0.33 g と、 H_3PO_4 0.33 g と、蒸留水 250 mL とを混合する手順に変更した点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。

【0065】

比較例 1

実施例 1 において得られた酸処理ケッチェンブラックを、振動ボールミル装置に導入し、 20 Hz で 10 分間の粉碎を行なった。粉碎後の粉体を、窒素中 700°C で 3 分間加熱した。得られた導電性カーボンについて、 DBP 吸油量を測定した。また、得られた導電性カーボンの 40 mg を純水 40 mL に添加し、実施例 1 における手順と同じ手順で、親水性固相成分の L_a 、 L_{eq} 、 L_{eq}/L_a 、及びアモルファス成分率を算出した。また、得られた導電性カーボンを用いて、実施例 1 における手順と同じ手順で LiFePO_4 含有正極を作成し、電極密度を算出した。

【0066】

比較例 2

実施例 1 で用いたケッチェンブラック原料について、 DBP 吸油量を測定した。また、このケッチェンブラック原料の 40 mg を純水 40 mL に添加し、実施例 1 における手順と同じ手順で、親水性固相成分の L_a 、 L_{eq} 、 L_{eq}/L_a 、及びアモルファス成分率を算出した。また、このケッチェンブラック原料を用いて、実施例 1 と同じ手順で LiFePO_4 含有正極を作成し、電極密度を算出した。

【0067】

表 1 には、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1, 2 の導電性カーボンについての、 DBP 吸油量、 L_a 、 L_{eq} 、 L_{eq}/L_a 、アモルファス成分率及び電極密度の値をまとめて示す。 DBP 吸油量が $200\text{ mL}/100\text{ g}$ よりも大きく、親水性固相成分の L_a 、 L_{eq} が、 1.3 nm L_a 1.5 nm 、且つ、 1.5 nm L_{eq} 2.3 nm 、且つ、 1.0 L_{eq}/L_a 1.55 の関係を満たさず、親水性固相成分のアモルファス成分率が 13% 未満である導電性カーボンを使用した比較例 1, 2 の電極材料では、電極密度が上らず、言い換えると電極材料中の活物質粒子の量を増加させることができないことがわかる。

【表 1】

	Leq (nm)	La (nm)	Leq/La	アモルファス (%)	DBP吸油量 (mL/100g)	電極密度 (g/cc)
実施例1	1.69	1.30	1.3	17.5	130	2.75
実施例2	1.80	1.40	1.3	17.3	150	2.72
実施例3	2.20	1.50	1.5	14.3	180	2.65
比較例1	2.35	1.55	1.6	11.9	210	2.50
比較例2	3.10	1.60	1.9	9.8	350	2.30

【0068】

10

比較例2で使用した導電性カーボン（ケッチェンブラック原料）と、実施例1において得られた導電性カーボンと、を比較することにより、実施例1におけるカーボン原料酸処理 金属化合物混合 粉碎 窒素中加熱の工程（以下、「強酸化工程」と表わす）の効果を確認することができる。

【0069】

図1は、比較例2と実施例1における導電性カーボンについての細孔分布測定結果を示した図である。強酸化工程の結果、A領域に現れる、発達したストラクチャを有するカーボンに認められる約25nm以上の半径を有する細孔がほとんど消失し、B領域に現れる、一次粒子内に認められる約5nm以下の半径を有する細孔の数が大きく減少していることがわかる。したがって、強酸化工程により、ストラクチャが切断され、一次粒子内の細孔が潰れることがわかった。また、ストラクチャの切断は、上述したDBP吸油量により確認された。

20

【0070】

図2は、比較例2と実施例1における導電性カーボンの50μmの凝集体に関する圧入解析結果を示した図である。比較例2における導電性カーボンの測定では、押し込み深さ約10μmの付近で押し込み荷重が急激に増加しており、凝集体のカーボン粒子が変形しにくいことがわかる。これに対し、実施例1における導電性カーボンの測定では、押し込み深さ0～20μmの範囲で、数回の荷重の上下動を示しながら、押し込み荷重がなだらかに上昇した。押し込み深さ約4～約9μmに認められる荷重の上下動は、一次粒子間の結合のうちの脆弱部分が切断されたことによる荷重変動に対応し、押し込み深さ約9μm以上の範囲におけるなだらかな荷重の上昇は一次粒子の柔軟な変形に対応していると考えられる。そして、この柔軟な変形が、本発明において使用される導電性カーボンの大きな特徴である。すなわち、 LiFePO_4 の粗大粒子、微小粒子、及び本発明において使用される導電性カーボンを含むスラリー中では、この導電性カーボンが粗大粒子および微小粒子の表面を被覆している。そして、このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施すと、圧力に応じて導電性カーボンが変形しながら、微小粒子を伴って、隣り合う粗大粒子の間に押し出される。その結果、電極密度が大幅に上昇すると考えられる。

30

【0071】

強酸化工程の処理はカーボンの表面官能基の変化を伴い、この表面官能基の変化は導電性カーボンの親水性部分を分析することにより確認することができることから、導電性カーボンの親水性固相成分を採取した残りの部分（上澄み液の液相部分）について、紫外可視スペクトルを測定した。図3に、比較例2と実施例1における導電性カーボンについて、上記液相部分の紫外可視スペクトルを示した。実施例1についてのスペクトルには、比較例2についてのスペクトルには認められない小画分（小サイズのグラフェン）の

40

* 遷移が明確に認められ、強酸化工程によりグラフェンが小さなサイズに切断されたことがわかった。

【0072】

図4は、比較例2と実施例1における導電性カーボンの親水性固相成分の、 $980 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトルと、その波形分離結果を示す。実施例1における導電

50

性カーボンについてのスペクトルでは、比較例 2 における導電性カーボンについてのスペクトルと比べて、理想黒鉛に由来する成分 d のピーク面積が減少し、アモルファス成分に由来する成分 e のピーク面積、及び、表面酸化黒鉛に由来する成分 e のピーク面積が増大していることがわかる。このことは、強酸化工程の過程で、カーボン原料のグラフェンの共役二重結合 (SP^2 混成) が強く酸化され、炭素単結合 (SP^3 混成) 部分、すなわちアモルファス成分が多く生成したことを示している。

【0073】

図 5 は、実施例 1 における導電性カーボン、比較例 2 における導電性カーボン、及び実施例 1 における導電性カーボンの親水性固相成分をそれぞれ分散媒に分散し、得られた分散物をアルミニウム箔上に塗布し、乾燥した塗膜を撮影した SEM 写真、及び、塗膜に 300 kN の力の圧延処理を行った後に撮影した SEM 写真を示す。比較例 2 における導電性カーボンの塗膜は、圧延処理の前後で、大きな変化を示さなかった。しかし、実施例 1 における導電性カーボンの塗膜では、SEM 写真より把握されるように、圧延処理により表面の凹凸が顕著に減少し、カーボンが糊状に広がっていた。従って、強酸化処理により、カーボンの性状が大きく変化したことがわかる。実施例 1 における導電性カーボンの親水性固相成分の塗膜の SEM 写真と実施例 1 における導電性カーボンの塗膜の SEM 写真とを比較すると、親水性固相成分の塗膜の表面が圧延処理によりさらに平坦になり、カーボンがさらに糊状に広がっていることがわかる。このことから、実施例 1 における導電性カーボンにおける糊状に広がる性状は、親水性固相成分に主に起因すると考えられた。

【0074】

図 6 には、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1, 2 における導電性カーボンの親水性固相成分の L_{eq} と電極密度との関係を示した。この図から明らかなように、 L_{eq} が 2.35 nm (比較例 1) から 2.20 nm (実施例 3) に減少する過程で、電極密度が顕著に増加している。このことから、グラフェン面方向の結晶子のねじれ部分が所定量以上に破壊されることが、電極密度の増大に大きく寄与していると考えられた。

【0075】

図 7 には、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1, 2 における導電性カーボンの親水性固相成分のアモルファス成分率と電極密度との関係を示した。この図から明らかなように、アモルファス成分率が増加するにつれ、電極密度が顕著に増加するものの、アモルファス成分率が 13% 以上になると、電極密度の増加率が飽和する傾向がある。このことから、アモルファス成分を 13% 以上にすることにより、高い電極密度を有するリチウムイオン二次電池の電極が再現性良く安定に得られることがわかった。

【0076】

比較例 3

上述したように、強酸化工程ではカーボンのストラクチャが切断される。ストラクチャ低下の影響を調査するため、実施例 1 の導電性カーボンの DBP 吸油量 130 mL / 100 g とほとんど同じ DBP 吸油量を有するものの、親水性固相成分の L_{eq} が本発明の範囲より大きく、アモルファス成分率が本発明の範囲より小さい、市販の導電性カーボン (DBP 吸油量 = 134.3 mL / 100 g) を実施例 1 における導電性カーボンの代わりに使用し、実施例 1 における手順と同様にして $LiFePO_4$ 含有正極を製造し、電極密度を算出した。得られた電極密度は 2.4 g / cm³ であった。この結果から、ストラクチャの低下だけでは、電極密度の向上が達成されないことがわかった。

【0077】

比較例 4

実施例 1 でカーボン原料として使用したケッチェンブラックに代えて、中実のアセチレンブラック (一次粒子径 40 nm) を使用し、実施例 1 の手順を繰り返した。その結果、強酸化処理によっても親水性固相成分の L_{eq} が本発明の範囲まで低下せず、アモルファス成分率が本発明の範囲まで増大せず、電極密度は 2.35 g / cm³ であり、電極密度の向上が達成されなかった。従って、原料として空隙を有するカーボン材料を使用することが重要であることがわかった。

【0078】

(B)導電性カーボン及び微小粒子の影響：粗大粒子／微小粒子； LiCoO_2 、又は、粗大粒子／微小粒子； $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

実施例4

Li_2CO_3 と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで1時間攪拌した後、空气中100℃で蒸発乾固させた後、空气中800℃で10分間加熱することにより、平均粒径0.5μmの LiCoO_2 微小粒子を得た。この粒子と、市販の LiCoO_2 （平均粒径13μm）と、実施例1において得られた導電性カーボンとを、9：90：1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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。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、レート0.1Cでの体積あたりの容量密度を測定した。

10

【0079】

実施例5

実施例4の LiCoO_2 粒子の製造工程における空气中800℃での加熱時間を変えて、平均粒径2μmの微小粒子を得た。平均粒径0.5μmの微小粒子の代わりに得られた平均粒径2μmの微小粒子を使用して、実施例4の手順を繰り返した。

20

【0080】

比較例5

実施例4の LiCoO_2 粒子の製造工程における空气中800℃での加熱時間を変えて、平均粒径2.5μmの微小粒子を得た。平均粒径0.5μmの微小粒子の代わりに得られた平均粒径2.5μmの微小粒子を使用して、実施例4の手順を繰り返した。

【0081】

比較例6

市販の LiCoO_2 （平均粒径13μm）と、比較例4でカーボン原料として使用したアセチレンブラックとを、99：1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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。さらに、得られた正極を用いて、実施例4における手順と同じ手順で体積あたりの容量密度を測定した。

30

【0082】

実施例6

Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで1時間攪拌した後、空气中100℃で蒸発乾固させた後、ボールミルで混合し、空气中800℃で10分間加熱することにより、平均粒径0.5μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 微小粒子を得た。この粒子と、市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径7.5μm）と、実施例1において得られた導電性カーボンとを、8：90：2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、圧延処理を行って、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。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、レート0.1Cでの体積あたりの容量密度を測定した。

40

50

【 0 0 8 3 】

実施例 7

実施例 6 の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子の製造工程における空气中 800 での加熱時間を変えて、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の微小粒子を得た。平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の微小粒子の代わりに得られた平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の微小粒子を使用して、実施例 6 の手順を繰り返した。

【 0 0 8 4 】

比較例 7

実施例 6 の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子の製造工程における空气中 800 での加熱時間を変えて、平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ の微小粒子を得た。平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の微小粒子の代わりに得られた平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ の微小粒子を使用して、実施例 6 の手順を繰り返した。

【 0 0 8 5 】

比較例 8

市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $7.5\ \mu\text{m}$ ）と、比較例 4 でカーボン原料として使用したアセチレンブラックとを、99：1 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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。さらに、得られた正極を用いて、実施例 4 における手順と同じ手順で体積あたりの容量密度を測定した。

【 0 0 8 6 】

以下の表 2 に、実施例 4 ~ 7、及び、比較例 5 ~ 8 について、体積あたりの電極密度と容量密度をまとめて示す。

【表 2】

	微小粒子			粗大粒子			カーボン		電極密度 (g/cc)	容量密度 (mA/cc)
	活物質	粒径 (μm)	配合比	活物質	粒径 (μm)	配合比	種類	配合比		
実施例 4	LCO	0.5	9	LCO	13	90	実施例 1	1	4.2	600
実施例 5	LCO	2	9	LCO	13	90	実施例 1	1	4	571
比較例 5	LCO	2.5	9	LCO	13	90	実施例 1	1	3.9	557
比較例 6				LCO	13	99	AB	1	3.7	476
実施例 6	NCM	0.5	8	NCM	7.5	90	実施例 1	2	4.1	656
実施例 7	NCM	2	8	NCM	7.5	90	実施例 1	2	3.5	560
比較例 7	NCM	2.5	8	NCM	7.5	90	実施例 1	2	3.4	544
比較例 8			8	NCM	7.5	98	AB	2	3.4	490

LCO: LiCoO_2

NMC: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

AB: アセチレンブラック

【 0 0 8 7 】

表 2 より、微小粒子の平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ を超える比較例 5 , 7 では、実施例 1 における柔軟な導電性カーボンを使用しても、電極密度及び容量密度が低下することがわかる。また、微小粒子を使用せず且つ導電性カーボンとして柔軟性に乏しいアセチレンブラックを使用した比較例 6 , 8 では、電極密度及び容量密度が顕著に低下することがわかる。

【 0 0 8 8 】

(C) 微小粒子の平均粒径の影響：粗大粒子 / 微小粒子； LiCoO_2 、又は、粗大粒子 / 微小粒子； $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

実施例 8

Li_2CO_3 と $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで 1 時間攪拌した後、空气中 100 で蒸発乾固させた後、空气中 800 で加熱することにより、 LiCoO_2 微小粒子を得た。このとき、空气中

800 での加熱時間を変えることにより、平均粒径の異なる微小粒子を複数種類得た。この平均粒径の異なる微小粒子のいずれかと、市販の LiCoO_2 (平均粒径 $13\text{ }\mu\text{m}$) と、実施例 1 において得られた導電性カーボンと、比較例 4 においてカーボン原料として用いたアセチレンブラックとを、9 : 90 : 1 : 2 の質量比で混合し、さらに全体の 5 質量 % のポリフッ化ピリデンと適量の 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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。

【0089】

図 8 に、得られた微小粒子の平均粒径と電極密度との関係を示す。微小粒子の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると、電極密度が急激に上昇することがわかる。電極密度が増加すれば電池の容量密度、したがってまたエネルギー密度も増加するから、平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ の粗大粒子及び平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の使用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ことがわかる。

【0090】

実施例 9

Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで 1 時間攪拌した後、空气中 100 で蒸発乾固させた後、ボールミルで混合し、空气中 800 で加熱することにより、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 微小粒子を得た。このとき、空气中 800 での加熱時間を変えることにより、平均粒径の異なる微小粒子を複数種類得た。この平均粒径の異なる微小粒子のいずれかと、市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子 (平均粒径 $7.5\text{ }\mu\text{m}$) と、実施例 1 において得られた導電性カーボンと、比較例 4 においてカーボン原料として用いたアセチレンブラックとを、8 : 90 : 2 : 2 の質量比で混合し、さらに全体の 5 質量 % のポリフッ化ピリデンと適量の 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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。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電極密度を算出した。

【0091】

図 9 に、得られた微小粒子の平均粒径と電極密度との関係を示す。微小粒子の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると、電極密度が急激に上昇することがわかる。電極密度が増加すれば電池の容量密度、したがってまたエネルギー密度も増加するから、平均粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ の粗大粒子及び平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の使用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ことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0092】

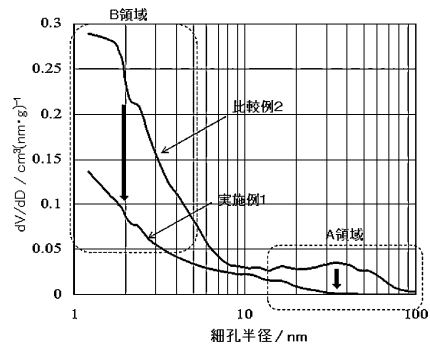
本発明の導電性カーボンの使用により、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が得られる。

10

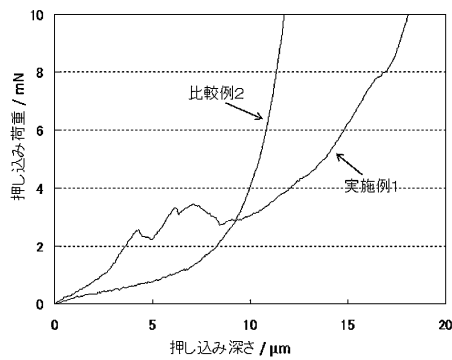
20

30

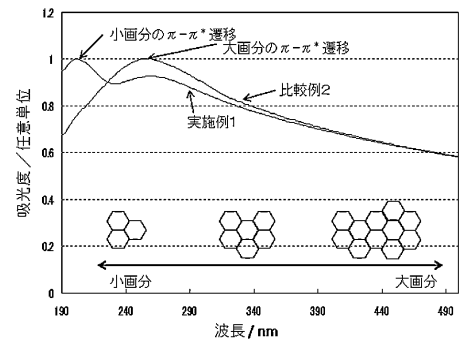
【図 1】



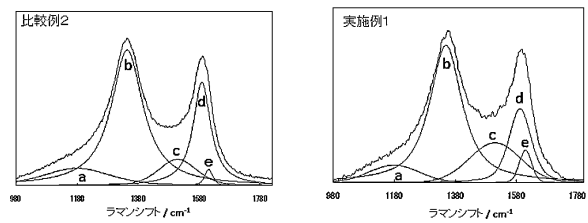
【図 2】



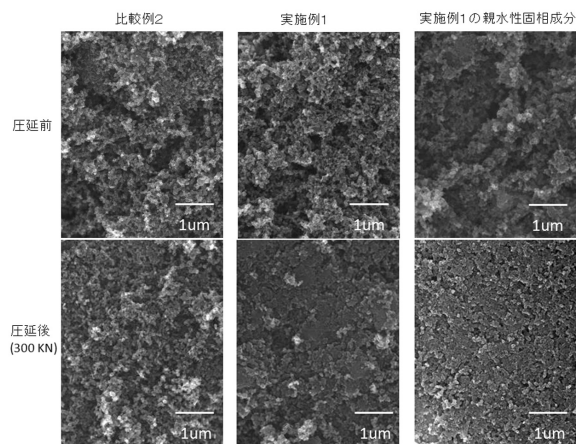
【図 3】



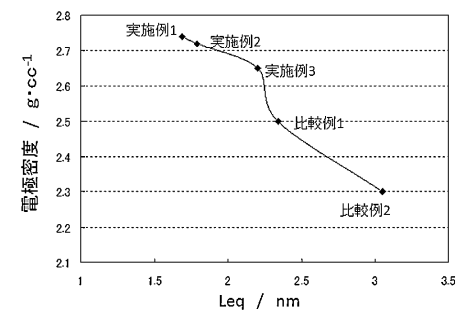
【図 4】



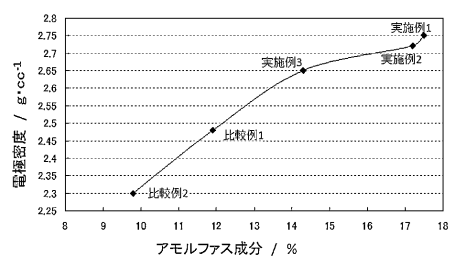
【図 5】



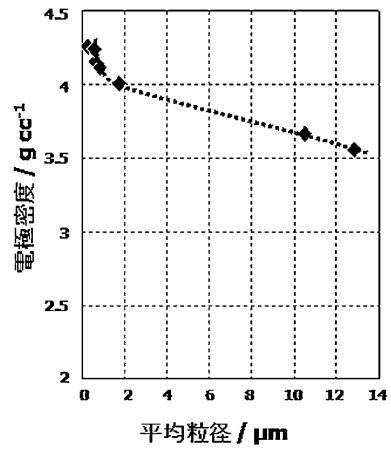
【図 6】



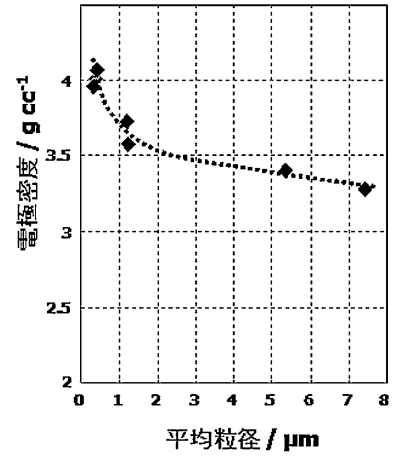
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 久保田 智志
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (72)発明者 石本 修一
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (72)発明者 玉光 賢次
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
- (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
- (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

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 国際公開第2015/056759(WO, A1)
国際公開第2015/056760(WO, A1)
特開2007-335318(JP, A)
特開2013-77479(JP, A)
特開2013-77475(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
C01B 32/00 - 32/991
H01G 9/00
H01G 11/00 - 11/86