

(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
2022年2月24日(24.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/039081 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01G 11/32 (2013.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029609

(22) 国際出願日: 2021年8月11日(11.08.2021)

(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 2020-137301 2020年8月17日(17.08.2020) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 西村 修志 (NISHIMURA, Shushi);
〒7050025 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 株式会社
クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI,
Hideharu); 〒5308611 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 株式会社クラレ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKA, Norihito et
al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー
青山特許事務所 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADDITIVE FOR POSITIVE ELECTRODE OF ELECTROCHEMICAL DEVICE, COMPOSITION FOR POSITIVE ELECTRODE OF ELECTROCHEMICAL DEVICE, POSITIVE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 電気化学素子用正極添加剤、電気化学素子正極用組成物、電気化学素子用正極およびこれを含む電気化学素子

(57) Abstract: The present invention pertains to an additive for a positive electrode of an electrochemical device including a porous carbon material which has a specific surface area of 2500-3300 m²/g, as measured by the BET method, and in which the minimum value for pore radius frequency distribution, represented by formula 1 below, is 1 or more when the pore radius is measured as being in the range of 0.5-2.5 nm by a water-vapor adsorption method. Formula 1: Pore radius frequency distribution = $\Delta V / \Delta \log r$ (In formula 1, "V" represents pore volume (cc/g) and "r" represents pore radius (Å).)

(57) 要約: 本発明は、BET法による比表面積が2500~3300 m²/gであり、水蒸気吸着法によって細孔半径が0.5~2.5 nmの範囲で測定した際の下記式(1)で表される細孔半径頻度分布の最小値が1以上である多孔質炭素材料を含む電気化学素子正極用添加剤に関する。細孔半径頻度分布 = $\Delta V / \Delta \log r$ (1) (式(1)中、Vは細孔容積(cc/g)、rは細孔半径(Å)である。)



WO 2022/039081 A1

明 細 書

発明の名称：

電気化学素子用正極添加剤、電気化学素子正極用組成物、電気化学素子用正極およびこれを含む電気化学素子

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2020-137301号（出願日：2020年8月17日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、多孔質炭素材料からなる電気化学素子正極用添加剤およびそれを含む電気化学素子正極用組成物に関する。また、本発明は前記電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有する電気化学素子に関する。

背景技術

[0002] 小型で軽量であり、エネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能なりチウムイオン二次電池などの電気化学素子は、その特性を活かして急速に需要を拡大している。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が比較的大きいことから携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ、電気自動車などの分野で利用されている。これら電気化学素子には、用途の拡大や発展に伴い、低抵抗化、高容量化、機械的特性や生産性の向上など、より一層の改善が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池などの電気化学素子は、高容量化を目的として開発が進められており、特に正極材料は、電池の容量（小型化）に大きく影響するため、その高容量化、高性能化が急がれている。例えば、特許文献1では、低温での短時間出力特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極が検討されている。また、特許文献2では、マンガン系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池において、マンガンイオンを活性炭に吸着トラップさせたリチウム二次電池が検討されている。

[0004] また、特許文献3および4では、電池内の水分を水分吸着剤を用いて除去することで、電池容量の減少を低減することができるリチウムイオン二次電池が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4964404号公報

特許文献2：特開2012-059690号公報

特許文献3：特開2001-126766号公報

特許文献4：特開2014-26819号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、上記の高容量、高出力特性に加えて、リチウムイオン二次電池ではサイクル耐久性が求められる需要も顕在している。例えば、車載用リチウムイオン二次電池は大型で且つ高価であることから使用途中での交換が困難であるため、少なくとも自動車と同じ耐久性が必要であり、充放電を繰り返しても放電容量が落ちにくい、高いサイクル耐久性が求められている。

[0007] 上記課題に鑑み本発明の目的は、正極の導電性を改善し、電極抵抗を低下させ、かつ繰り返し充放電を行った際の放電容量低下を抑制できる電気化学素子正極用添加剤およびそれを含む電気化学素子正極用組成物を提供することである。

[0008] 本発明のさらに他の目的としては、前記組成物を用いて作製された正極を有する、電池特性に優れた電気化学素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定の多孔質炭素材料からなる電気化学素子正極用添加剤によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[0010] [1] B E T法による比表面積が2500～3300 m²/gであり、水蒸気吸着法によって細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲で測定した際の下記式(1)で表される細孔半径頻度分布の最小値が1以上である多孔質炭素材料を含む電気化学素子正極用添加剤。

$$\text{細孔半径頻度分布} = \Delta V / \Delta \text{Log } r \quad (1)$$

(式(1)中、Vは細孔容積(cc/g)、rは細孔半径(Å)である。)

[2] [1]に記載の電気化学素子正極用添加剤であって、前記多孔質炭素材料の灰分が0.5重量%以下である、電気化学素子正極用添加剤。

[3] [1]または[2]に記載の電気化学素子正極用添加剤であって、前記多孔質炭素材料の平均粒径が2 μm～20 μmである、電気化学素子正極用添加剤。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載の電気化学素子正極用添加剤、および正極活物質を含む電気化学素子正極用組成物であって、前記電気化学素子正極用添加剤の含有量は、前記正極活物質の全体重量に対して10重量%以下である、電気化学素子正極用組成物。

[5] [4]に記載の電気化学素子正極用組成物であって、さらにバインダーを電気化学素子正極用組成物の固形分全体重量に対して0.5～10重量%含む、電気化学素子正極用組成物。

[6] [4]又は[5]に記載の電気化学素子正極用組成物であって、さらに導電材を電気化学素子正極用組成物の固形分全体重量に対して1～10重量%含む、電気化学素子正極用組成物。

[7] [4]～[6]のいずれかに記載の電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有する電気化学素子。

[8] 2V～5Vで作動することを特徴とする、[7]に記載の電気化学素子。

[9] [4]～[6]のいずれかに記載の電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有するリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、正極の導電性を改善することで電極抵抗を低下させ、かつ繰り返し充放電を行った際の放電容量低下を抑制できる電気化学素子正極用添加剤およびそれを含む電気化学素子正極用組成物を提供することができる。また、前記組成物を用いて作製された正極を有する、電池特性に優れた電気化学素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、これによって本発明は制限されず、本発明は特許請求の範囲により定義される。

[0013] [電気化学素子正極用添加剤]

本発明の電気化学素子正極用添加剤は、BET法による比表面積が $2500 \sim 3300 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、水蒸気吸着法によって細孔半径が $0.5 \sim 2.5 \text{ nm}$ の範囲で測定した際の前記式(1)で表される細孔半径頻度分布の最小値が1以上である多孔質炭素材料を含むものである。このような特定の細孔を有する多孔質炭素材料を電気化学素子正極用添加剤として適用することにより、電極抵抗が低下し、かつ繰り返し充放電させることによる電池容量の低下を有効に抑制できる。

[0014] (多孔質炭素材料)

本発明に用いられる多孔質炭素材料は、BET法による比表面積が $2500 \sim 3300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が上記下限より小さい場合、電解液中の電解質を十分保持できず、抵抗が十分に低下しない。この観点から、比表面積の下限は $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要であり、 $2550 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。一方、比表面積が上記上限より大きい場合、機械強度が低下し、電池内で粉化したり、充放電中に電極内から遊離し、短絡する等電池性能の低下起因となる。この観点から、比表面積の上限は $3300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが必要であり、 $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $3100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。比表面積は、例えば後述する多孔質炭素材料の

製造方法における、多孔質炭素材料の原料の種類；賦活条件（雰囲気、温度、時間等）等を適宜調整することによって、前記下限以上および前記上限以下に調整することができる。

[0015] 本発明に用いられる多孔質炭素材料は、水蒸気吸着法により細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲で測定した際の下記式（1）で表される細孔半径頻度分布の最小値が1以上である。

$$\text{細孔半径頻度分布} = \Delta V / \Delta L \log r \quad (1)$$

ここで、 r は細孔半径（Å）、 V は細孔容積（cc/g）を表し、式（1）は、横軸に r の対数を、縦軸に累積細孔容積をとったグラフにおける傾きを表す。つまり、式（1）で表される細孔半径頻度分布の数値が高いほど当該範囲の細孔分布が狭いことを意味する。そして、細孔半径が0.5～2.5 nmの細孔分布が狭いことによって、電池を繰り返し充放電を行った際の電極の膨張および／または収縮を抑えることができ、電極の膨張および／または収縮によって起きる放電容量低下を抑制できる。この理由は下記に限定されるものではないが、以下のように考えられる。

細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔分布が狭いことによって、 Li イオンを吸着した際に、 Li イオンの拡散を抑制することなく、再び放出することができる。また、当該範囲の細孔は重金属イオンのサイズに相当しているため、電解液中に溶出した重金属イオンに起因するシャトル反応を、細孔内に重金属を吸着および保持することで抑制することができる。これらの結果、電池を繰り返し充放電した際の電極の膨張および／または収縮を抑えることができ、電極の膨張および／または収縮によって起きる放電容量低下、および金属イオンに由来する電極劣化を抑制できる。これらの理由から、上記式（1）で表される細孔半径頻度分布の最小値は1以上である必要があり、好ましくは1.3以上、より好ましくは1.8以上である。また、細孔半径頻度分布の最小値の上限は特に限定されるものではないが、通常5以下である。

このような細孔分布を有する炭素材料は、適切な原料に合わせた賦活条件

を整えることによって調整することができる。

[0016] また、本発明に用いられる多孔質炭素材料は、細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔容積が大きいことによって、電解質を正極活物質近傍に維持しつつ、正極から溶出する金属を炭素材料表面に固定化することができる。この観点から、細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔容積は0.6 cm³/g以上が好ましく、1.1 cm³/g以上がより好ましい。細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔容積の上限値は特に限定されるものではないが、通常4.0 cm³/g以下である。細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔容積は、例えば後述する多孔質炭素材料の製造方法における、多孔質炭素材料の原料の種類；賦活条件（雰囲気、温度、時間等）等を適宜調整することによって、前記下限以上に調整することができる。細孔半径が0.5～2.5 nmの範囲の細孔容積は、例えば窒素吸着測定によるDFT法による細孔分布解析によって測定することができる。

[0017] 本発明に用いられる多孔質炭素材料の灰分に含まれる重金属化合物は、正極内で拡散、放電時に析出する可能性があるため含有量は少ないほど好ましい。この観点から、灰分は0.5重量%以下であることが好ましく、0.48重量%以下であることがより好ましく、0.46重量%以下であることがさらに好ましく、0.43重量%以下がよりさらに好ましく、0.38重量%以下が特に好ましい。灰分の下限值は特に限定されず、0重量%以上であればよい。灰分は、強熱残分を測定することによって求めることができ、例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。多孔質炭素材料に含まれる灰分としては、ニッケル、鉄、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどが挙げられる。特に、ニッケルは100 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは80 ppm以下である。また、鉄は、100 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50 ppm以下である。上記灰分は例えばIPC発光分光分析法等によっても求めることができる。灰分は、例えば後述する多孔質炭素材料の製造方法における、多孔質炭素材料の原料の種類；洗浄条件（酸の種類、濃度、時間、回数等）等を適宜調

整することによって前記範囲に調整することができる。

[0018] 本発明に用いられる多孔質炭素材料中の酸素含量が少ない場合、電極スラリー調整時に、活物質との分散性差が生まれることで炭素材料が凝集しやすくなり、安定したスラリーが得られにくくなる。この観点から、多孔質炭素材料中の酸素含量は0.5重量%以上が好ましく、0.6重量%以上がより好ましく、0.7重量%以上がさらに好ましい。また、多孔質炭素材料中の酸素は、電池を充放電した時に電解液の分解起点になるため、酸素含量が少ない方が好ましい。この観点から、多孔質炭素材料中の酸素含量は3.0重量%以下であることが好ましく、2.8重量%以下であることがより好ましく、2.6重量%以下であることがさらに好ましい。多孔質炭素材料中の酸素含量は、例えば後述する多孔質炭素材料の製造方法における多孔質炭素材料の原料の種類；賦活条件（雰囲気、温度、時間等）等を適宜調整することによって、前記下限以上および前記上限以下に調整することができる。酸素含量は、例えば元素分析、蛍光X線分析等によって求めることができる。

[0019] 本発明に用いられる多孔質炭素材料は、レーザー散乱法で求められる平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2.3\ \mu\text{m}$ ～ $18\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2.5\ \mu\text{m}$ ～ $14\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。上記範囲にあると良好な塗工性が得られるため好ましい。大きすぎる粒子は、正極内での導電性を阻害することがあるため好ましくないことがあり、小さすぎる粒径は、経済的に好ましくないだけでなく、微粉を含むため、バインダー等で抑えきれないことがあり、電極内から遊離しやすく、短絡等電池性能の低下起因となりえるため好ましくないことがある。平均粒径は例えば後述する多孔質炭素材料の製造方法における多孔質炭素材料の原料の種類；粉碎工程および／または分級工程の条件等を適宜調整することによって、前記下限以上および前記上限以下に調整することができる。

[0020] （多孔質炭素材料の製造方法）

本発明で使用する多孔質炭素材料の原料（以下、単に原料と記載することもある）としては、椰子殻、パーム椰子、果実の種、鋸屑、ユーカリ、松な

どの植物系、石炭系、石油系のコークスおよびそれらを炭化したピッチの炭化物、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂などをあげることができる。なお、原料の形状、サイズは特に限定されないが、1 mm～10 mm程度の破碎状、顆粒状、もしくは円柱状のものが一般的であるが、粒状、粉末状のものも使用することができる。また、タール、ピッチ、フェノール樹脂などにバインダーを加えて成型した後、炭化したものを原料として使用することもできる。それらの成型体の形状は、粒状、粉末状、ハニカム状または繊維状など任意の形状とすることができる。

[0021] これらの原料は、不活性ガス中600℃で加熱炭化したときに含まれるナトリウム、カリウム、カルシウムなどのアルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計の含有率が0.5重量%以下である炭化物を使用するのが好ましい。ここでいう不活性ガスとは、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガスをいう。原料中のアルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計の含有率は、上記した不活性ガス中600℃で加熱炭化した原料をマッフル炉中850℃で加熱灰化し、蛍光X線法によって求めることができる。また、上記原料は、アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計の含有率が0.01質量%以上であることが好ましい。それにより、1回目の賦活において、細孔を適度に有するものとしやすい。

[0022] 本発明において、好ましくは上記のような原料を賦活して多孔質炭素材料とするが、原料から多孔質炭素材料を得るためには、好ましくは前記したアルカリ金属類の少ない炭化物を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、600～1200℃の温度で一次賦活する。なお、ここで炭酸ガスが主成分であるとは、賦活能力を有するガスのうち、炭酸ガスが主成分となるという意味であり、窒素、アルゴンなどの不活性ガスで炭酸ガスを希釈することは差し支えない。例えば、不活性ガスが賦活時の雰囲気中の50容量%以上を占めていてもよい。なお、賦活しやすい点から、賦活時の雰囲気中、賦活能力を有するガスが、合計で好ましくは20容量%以上、より好ましくは30容量%以上、

さらに好ましくは40容量%以上含まれる。一次賦活の賦活時間については特に限定されるものではないが、3mm以上の粒径の原料を使用する場合、あまり短時間で行うと細孔の均一性が損なわれるため、少なくとも1時間以上、より好ましくは1.5時間以上賦活を行うのが好ましく、粒径の如何を問わず1.5時間以上賦活を行うのが好ましい。通常、50時間程度までで実施される。なお、賦活温度は、好適には800℃～1100℃である。

[0023] 本発明によれば、原料をこのような特殊な雰囲気下で一次賦活することによって、細孔径が揃い、比表面積が大きく、窒素などの小分子物質の吸着に優れた多孔質炭素材料を製造することができる。不活性ガス中600℃で加熱炭化したときの炭化物中に含まれるアルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計含有率が0.5重量%以上の原料を使用する場合は、同様に炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下でかつ一酸化炭素ガスを2容量%以上含む雰囲気中において600～1200℃の温度で賦活し、原料の賦活による減量が5～50%、好ましくは10～30%に達した時点で、酸および水で洗浄してアルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計の含有率を0.5重量%以下とし、乾燥後もしくは水分を含んだまま賦活炉に入れ、しかる後、再度炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下でかつ一酸化炭素ガスを2容量%以上含む雰囲気中において600～1200℃の温度で一次賦活を行う。

[0024] 一次賦活後の原料炭素質材料を洗浄して、アルカリ金属類及び／又はアルカリ土類金属類の低減を行うことが好ましい。洗浄は、一次賦活後に得られた活性炭を、酸を含む洗浄液に浸漬することによって行うことができる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸、炭酸などの無機系の酸、あるいは蟻酸、酢酸などの有機酸が好適である。一般的には水溶液で使用され、その濃度は通常1～30重量%で実施される。また、酸洗浄後に水洗もしくは温水洗により、原料中に残留する塩類や酸を除去することで更に洗浄効果を高めることができ、同時に、後の賦活工程に移行する場合に装置の腐食や廃ガス処理の点でも好適である。その場合の水量については特に限定され

ないが、原料炭素質材料に対して10～50重量倍で行うのが実用的である。なお、洗浄を行う雰囲気は特に限定されず、洗浄に使用する方法に応じて適宜選択してよい。本発明において洗浄は、通常、大気雰囲気中で実施する。

[0025] 洗浄を終えた原料炭素質材料は、二次賦活を行う。乾燥した後に二次賦活するのが好ましいが、乾燥を省略し、直ちに賦活炉に投入して賦活することも可能である。なお、ここでの乾燥条件は、後述する多孔炭素質材料の乾燥と同様の条件とすればよい。本発明の二次賦活工程において、酸化性ガスとして炭酸ガスを使用し、一酸化炭素ガスを2容量%以上含み、水蒸気を2容量%以下とする雰囲気にすることが重要であるが、窒素、アルゴンなどの不活性ガスで炭酸ガスを希釈することは差し支えない。

[0026] 二次賦活温度は、600～1200℃、好ましくは800～1100℃である。また、賦活時間が短すぎると粒子の内外で賦活斑を生じ細孔の均一性が損なわれるため、原料の粒径が1mm未満の場合、所定の温度に達した後30分以上、3mm以上では1時間以上賦活するのが好ましく、粒径の如何を問わず1.5～30時間賦活するのが好ましい。なお、最長賦活時間は、多孔質炭素質材料の性能の面からは特に限定する必要はないが、工業的な面からは30時間以内で実施するのが好ましい。賦活炉は均一に反応が行われるものであればよく、種々の形式のものを使用することができる。通常は流動炉、多段炉、回転炉などが好適である。賦活方式はバッチ式、連続式の何れでもよい。また、一次賦活の条件と二次賦活の条件を同様のものとしてもよい。

[0027] 二次賦活後にさらに洗浄をおこなってもよく、その場合、一次賦活後の洗浄と同様に行うことができる。

[0028] このようにして得られた多孔質炭素質材料を次に粉砕することが好ましい。粉砕方法としては特に制限されないが、ボールミル、ロールミルもしくはジェットミル等の公知の粉砕方法、またはこれらの組み合わせを採用することができる。

- [0029] 本発明において、粉碎して得られた多孔質炭素材料を分級して使用してもよい。例えば、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を除くことにより狭い粒度分布幅を有する多孔質炭素材料粒子を得ることが可能となる。このような微粒子除去により、電極構成時のバインダー量を少なくすることが可能となる。分級方法は、特に制限されないが、例えば篩を用いた分級、湿式分級、乾式分級を挙げることができる。湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。経済性の観点から、乾式分級装置を用いることが好ましい。
- [0030] 得られた多孔質炭素材料を乾燥してもよい。乾燥は、多孔質炭素材料に吸着している水分等を除去するための操作であり、例えば多孔質炭素材料を加熱することにより、多孔質炭素材料に吸着している水分等を除去することができる。加熱に加えて、または、加熱に代えて、例えば減圧、減圧加熱、凍結などの手段により乾燥を行い、多孔質炭素材料に吸着している水分等を除去することができる。
- [0031] 乾燥温度は、多孔質炭素材料に吸着している水分の除去の観点から、 $100\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $110\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $120\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。
- [0032] 乾燥時間は、採用する乾燥温度にもよるが、多孔質炭素材料に吸着している水分の除去の観点から、好ましくは 0.1 時間以上、より好ましくは 0.5 時間以上、さらに好ましくは 1 時間以上である。また、経済性の観点から、好ましくは 24 時間以下、より好ましくは 12 時間以下、さらに好ましくは 6 時間以下である。
- [0033] 乾燥を、常圧または減圧雰囲気下で行うことが可能である。乾燥を常圧で行う場合、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下または露点 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の空気雰囲気下で行うことが好ましい。
- [0034] 上述のようにして得られた多孔質炭素材料は、本発明の電気化学素子正極

用添加剤として好ましく用いることができる。

[0035] [電気化学素子正極用組成物]

本発明の電気化学素子正極用組成物は、上述した電気化学素子正極用添加剤および正極活物質を含む。また、本発明の電気化学素子正極用組成物は、任意で上記以外のその他の成分を含有してもよい。

[0036] 電気化学素子正極用添加剤の含有量は、正極活物質の全体重量に対して10重量%以下であることが好ましく、8重量%以下がより好ましく、6重量%以下がさらに好ましい。これは、電気化学素子正極用添加剤の含有量が多いと、相対的に正極活物質の重量が低減することで容量が低下することがあるためである。また、電気化学素子正極用添加剤の含有量が少ないと本発明の目的である電極抵抗低下、および繰り返し充放電時の電極膨張抑制の効果が不十分となることがあるため、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。

[0037] また、電気化学素子正極用添加剤と後述する正極活物質との混合比率は、重量比で1:99~10:90であってもよい。電気化学素子正極用添加剤と正極活物質の混合比率がこの範囲に含まれる場合、出力特性および容量特性の双方が優れたものが得られる。

[0038] (正極活物質)

電気化学素子正極用組成物に配合する正極活物質としては、特に限定されることなく、既知の正極活物質を用いることができる。例えば、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}] \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の金属酸化物、硫黄、ニトロキシルラジカルを有する化合物やポリマー、オキシ

ラジカルを有する化合物やポリマー、窒素ラジカルを有する化合物やポリマー、フルバレン骨格を有する化合物やポリマー等の有機ラジカルが挙げられる。

[0039] これらは1種単独で、または、2種以上を組み合わせて用いることができる。そして上述した中でも、二次電池の電池容量などを向上させる観点からは、正極活物質としてリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) ; リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2) ; Co-Ni-Mn のリチウム含有複合酸化物、例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ など ; Ni-Co-Al のリチウム含有複合酸化物、例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ などを用いることが好ましい。

[0040] なお、正極活物質の粒径は、特に限定されることなく、従来使用されている正極活物質と同様とすることができる。通常、 $0.1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは、 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が使用される。

[0041] 本発明の電気化学素子正極用組成物において、正極活物質の含有量は、組成物の固形分全体重量に対して好ましくは35～95重量%、より好ましくは40～90重量%であってもよい。

[0042] (溶媒)

本発明の電気化学素子正極用組成物は、溶媒を含有してもよい。溶媒としては、例えば、有機溶媒を用いることができ、中でも後述するバインダーを溶解可能な極性有機溶媒が好ましい。具体的には、有機溶媒としては、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、アセチルピリジン、シクロペタン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルホルムアミド、メチルエチルケトン、フルフラール、エチレンジアミンなどを用いることができる。これらの中でも、取扱い易さ、安全性、合成の容易さなどの観点から、N-メチルピロリドン (NMP) が最も好ましい。なお、これらの有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0043] 前記溶媒の使用量としては、電気化学素子正極用組成物中の固形分濃度が、好ましくは1～80重量%、より好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%の範囲となる量である。固形分濃度を上記範囲とすることにより、正極活物質、電気化学素子正極用添加剤および含有するその他の成分を均一に分散させることができるため、好適である。

[0044] (バインダー)

本発明の電気化学素子正極用組成物は、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させるためのバインダーを含有することが好ましい。バインダーの例としては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキsidを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用してもよいが、これらに限定されない。これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても構わない。

本発明の電気化学素子正極用組成物において、上記バインダーの含有量は、電気化学素子正極用組成物中の固形分全体重量に対して0.5～10重量%であることが好ましく、1～7重量%であることがより好ましい。バインダーの含有量が上記範囲内であると、電気抵抗の上昇を抑えつつ、充放電時の活物質の膨張収縮による電極の破断を抑制しやすい。

[0045] (導電材)

本発明の電気化学素子正極用組成物は、集電体上に形成される正極の導電性をより高めるため、導電材をさらに含有してもよい。導電材としては、構成される電気化学素子において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能である。導電材の具体的な例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック

、炭素繊維などの炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などを使用してもよく、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種または2種以上を混合して使用してもよい。

本発明の電気化学素子正極用組成物において、上記導電材の含有量は、電気化学素子正極用組成物の固形分全体重量に対して1～10重量%であることが好ましく、1～7重量%であることがより好ましい。導電材の含有量が上記範囲内であると、正極の電池容量を著しく低下させることなく、また抵抗の低下により電極材料の電気容量を好適に引き出すことができる。

[0046] (電気化学素子正極用組成物の製造方法)

本発明の電気化学素子正極用組成物の製造方法としては、上述の電気化学素子正極用添加剤、正極活物質、および必要に応じ溶媒やその他の成分を混合することによって製造できる。混合方法には特に制限は無く、例えば、ディスペー、ミル、ニーダーなどの一般的な混合装置を用いることができる。例えば、20分以上120分以下攪拌することが好ましい。

[0047] 混合する温度としても特に制限されるものではなく、例えば、0℃～160℃の範囲、より好ましくは、20℃～80℃の範囲で行われる。低すぎる温度は粘度が高く、塗工することが出来なくなることがあるため好ましくなく、高すぎる温度では、有機溶媒の揮発、付随する粘度変化など安全性、機器操作性の観点から好ましくないことがある。

[0048] [電気化学素子]

このような本発明の一実施形態による電気化学素子正極用組成物は、電気化学素子に有用に使用され得る。本発明はまた上述の電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有する電気化学素子も含む。本発明の電気化学素子は、上述の電気化学素子正極用添加剤を含有することにより、正極の導電性が改善され、電極抵抗を低下させることができ、かつ繰り返し充放電時の電極膨張を抑制できる。本発明の電気化学素子は、2V～5Vで作動するものが好ましく、その例としてリチウムイオン二次電池またはキャパシタ等が挙げられる。

[0049] 例えば、本発明の電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合、前記リチウムイオン二次電池は、正極、負極および電解質を含む。

[0050] (正極)

上記正極は、本発明の電気化学素子正極用組成物を用いて作製されたものであって、集電体と正極活物質層を含む。上記正極活物質層は、本発明の電気化学素子正極用組成物を上記集電体に塗布して形成される。

[0051] 上記電気化学素子正極用組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーズロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、電気化学素子正極用組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上の組成物膜の厚みは、乾燥して得られる正極活物質層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0052] 電気化学素子正極用組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体を用い得る。この際、アルミニウムとアルミニウム合金とを組み合わせる用いてもよく、種類が異なるアルミニウム合金を組み合わせる用いてもよい。アルミニウムおよびアルミニウム合金は耐熱性を有し、電気化学的に安定であるため、優れた集電体材料である。

[0053] 集電体上の電気化学素子正極用組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上の電気化学素子正極用組成物を乾燥することで、集電体上に正極活物質層を形成し、集電体と正極活物質層とを備える正極を得ることができる。

[0054] 特に、添加した多孔質炭素材料の金属捕捉力を維持するために、正極製造時の乾燥工程を十分に行うことが好ましく、集電体（例えば、アルミニウム

箔)が影響を受けない範囲、かつ、正極活物質および多孔質炭素材料表面に吸着した水が揮散できる範囲で乾燥を行うことが好ましい。好ましくは、乾燥温度70~200℃、より好ましくは100℃以上160℃以下で大気圧下、もしくは減圧下に、20分~24時間、好ましくは1時間から12時間の範囲で実施される。

[0055] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、正極活物質層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極活物質層と集電体との密着性を向上させることができる。

[0056] (負極)

上記負極は、集電体および上記集電体の上に形成された負極活物質層を含み、上記負極活物質層は負極活物質を含む。負極を製造する工程は、当該分野に広く知られた工程である。

[0057] 上記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムにドーピングおよび脱ドーピング可能な物質または遷移金属酸化物を含む。

[0058] 上記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用してもよい。上記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、上記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボンまたはハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

[0059] 上記リチウム金属の合金としては、リチウムとNa、K、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、In、Zn、Ge、AlおよびSnからなる群より選択される金属との合金が使用されてもよい。

[0060] 上記リチウムにドーピングおよび脱ドーピング可能な物質としては、Si、SiMgなどの合金、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Sn、 SnO_2 などがあげられる。

[0061] 上記負極活物質層で負極活物質の含有量は、負極活物質層全体重量に対し

て70重量%~100重量%であってもよい。負極活物質層は、負極活物質のみからなるものであってもよい。

[0062] 上記負極活物質層はまたバインダーを含んでもよく、選択的に導電材をさらに含んでもよい。上記負極活物質層でバインダーの含有量は、負極活物質層全体重量に対して1重量%~5重量%であってもよい。また導電材をさらに含む場合には、負極活物質を90重量%~98重量%、バインダーを1重量%~10重量%、導電材を1重量%~10重量%使用してもよい。

[0063] 上記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。上記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダーまたはこれらの組み合わせを使用してもよい。

[0064] 上記非水溶性バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキッドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0065] 上記水溶性バインダーとしては、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数が2~8のオレフィン共重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体またはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0066] 上記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与することができるセルロース系化合物を増粘剤としてさらに使用してもよい。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロースおよびそのアルカリ金属塩などがあげられ、このような増粘剤使用含量は、バインダー100重量部に対して0.1重量部~100重量部であってもよい。

[0067] 上記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、

構成される電池において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用してもよい。

[0068] 上記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用してもよい。

[0069] (電解質)

上記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を少なくとも含むものが好ましい。

[0070] 上記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たす。

[0071] 非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非陽子性溶媒を使用してもよい。上記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) などが使用されてもよく、上記エステル系溶媒としては、*n*-メチルアセテート、*n*-エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、デカノライド、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトンなどが使用されてもよい。上記エーテルとしては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテト

ラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用されてもよく、上記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用されてもよい。また、上記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが使用されてもよく、上記非陽子性溶媒としては、 $R-CN$ (R は、炭素数2~20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合、芳香環またはエーテル結合を含んでもよい) などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン類などが使用されてもよい。

[0072] 上記非水性有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用してもよく、2種以上混合して使用する場合の混合比率は目的とする電池性能に応じて適切に調節してもよい。

[0073] また、上記カーボネート系溶媒の場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用することがよい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、1:1~1:9の体積比で混合して使用すると電解液の性能がより優位に示され得る。

[0074] 上記リチウム塩は、有機溶媒に溶解され、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なりチウムイオン二次電池の作動を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、例えば $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x および y は、自然数である)、 $LiCl$ 、 LiI および $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサラトボレート ($LiBOB$)) などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用してもよい。リチウム塩の濃度は、0.1~2.0Mの範囲内で使用することがよい。リチウム塩の濃度が0.1M未満であれば、電解質の電導度が低くなって電解質性能が低下する傾向があり、2.0Mを超える場合には電解質の粘度が増加してリチウムイオン

の移動性が減少する傾向がある。

[0075] 上記電解質は、電池寿命を向上させるためにビニレンカーボネートまたはエチレンカーボネート系化合物を寿命向上剤としてさらに含んでもよい。

[0076] 上記エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブromoエチレンカーボネート、ジブromoエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節してもよい。

[0077] 本発明のリチウムイオン二次電池において、正極と負極の間にセパレータが存在してもよい。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜が使用されてもよく、ポリエチレン／ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層セパレータなどのような混合多層膜が使用されてもよい。

実施例

[0078] 以下、実施例および比較例を説明する。ただし、下記の実施例は一実施例に過ぎず、本発明の思想は下記の実施例に限定されない。

[0079] (窒素吸着BET法による比表面積)

以下にBETの式から誘導された近似式を記す。

[数1]

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0}$$

[0080] 上記の近似式を用いて、液体窒素温度における、窒素吸着による多点法により所定の相対圧 (p/p_0) における実測される吸着量 (v) を代入して v_m を求め、次式により試料の比表面積 (SSA : 単位は m^2/g) を計算した

。

[数2]

$$\text{比表面積} = \left(\frac{v_m N a}{22400} \right) \times 10^{-18}$$

[0081] 上記の式中、 v_m は試料表面に単分子層を形成するために必要な吸着量 (cm^3/g)、 v は実測される吸着量 (cm^3/g)、 p_0 は飽和蒸気圧、 p は絶対圧、 c は定数 (吸着熱を反映)、 N はアボガドロ数 6.022×10^{23} 、 a (nm^2)は吸着質分子が試料表面で占める面積 (分子占有断面積)である。

[0082] 具体的には、カンタクローム社製「Autosorb-iQ-MP」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素材料への窒素の吸着量を測定した。測定試料である炭素材料を試料管に充填し、試料管を -196°C に冷却した状態で、一旦減圧し、その後所望の相対圧にて測定試料に窒素 (純度 99.999%) を吸着させた。各所望の相対圧にて平衡圧に達した時の試料に吸着した窒素量を吸着ガス量 v とした。

[0083] (細孔半径頻度分布)

日本ベル株式会社製、ベルソープ 28SA 型測定器を用いて、水蒸気の吸着等温線を測定した。測定試料である炭素材料を試料管に充填し、試料管を 25°C 下、一旦減圧し、その後所望の相対圧にて測定試料に飽和水蒸気を吸着させた。得られた吸着等温線に基づいて多孔質炭素材料の細孔半径が $0.5 \sim 2.5 \text{ nm}$ の範囲において前記式 (1) によって表される細孔半径頻度分布を算出した。

[0084] (レーザー散乱法による平均粒径)

植物由来の原料および炭素材料の平均粒径 (粒度分布) は、以下の方法により測定した。試料を界面活性剤 (和光純薬工業株式会社製「Toriton X100」) が 5 重量% 含まれた水溶液に投入し、超音波洗浄器で 10 分以上処理し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて粒度分布を測定した。粒度分布測定は、粒子径・粒度分布測定装置 (マイクロトラック・ベル

株式会社製「マイクロトラックMT3300EXII」)を用いて行った。D50は、累積体積が50%となる粒子径であり、この値を平均粒径として用いた。

[0085] (灰分の測定方法)

900℃で空焼きし、シリカゲルを入れたデシケータ中で放冷したアルミナるつぼの重量を測定する。120℃に調節した恒温乾燥器で8~10時間真空乾燥後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケータ中で放冷した炭素材料を容積50mlのアルミナるつぼに20g入れ、るつぼ+炭素材料重量を0.1mgまで正確に量り取った。試料を入れたアルミナるつぼを電気炉に入れ、電気炉内に乾燥空気を20L/分で導入した状態で、1時間で200℃まで昇温し、更に2時間かけて700℃に昇温し、700℃にて14時間保持し、灰化した。灰化終了後、シリカゲルを入れたデシケータ中で放冷し、るつぼ+灰の重量を0.1mgまで正確に量り取り、次式から灰分を算出した。

[数3]

$$\text{灰分 (重量\%)} = \{ (\text{るつぼ+灰重量}) - (\text{るつぼ重量}) / (\text{るつぼ+炭素材重量}) - (\text{るつぼ重量}) \} \times 100$$

[0086] (リチウムイオン二次電池正極用組成物)

ポリフッ化ビニリデン (株式会社クレハ製 KFポリマー 7200) 3重量部を溶解したN-メチルピロリドン溶液30重量部、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (日本化学工業社製、「セルシードC-5H」) 93重量部、導電材としてアセチレンブラック (電気化学工業社製、「デンカブラック」) 2重量部、後述する実施例および比較例にて作製した炭素材料2重量部を加えて混合し、組成物の固形分濃度が50重量%になるように、N-メチルピロリドンを適宜添加しながら、プライミクス社製ホモミクサー (4500rpm) で攪拌分散して、リチウムイオン二次電池正極用組成物を得た。

[0087] (リチウムイオン二次電池用正極)

上記リチウムイオン二次電池正極用組成物を、バーコーター（「T101」、松尾産業製）を用いて集電体のアルミニウム箔（「1N30-H」、富士加工紙製）上に塗工し、80℃で30分間熱風乾燥機（ヤマト科学製）にて一次乾燥後、ロールプレス（宝泉製）を用いて圧延処理を行なった。その後、リチウムイオン二次電池用正極（φ14mm）として打ち抜き後、120℃で3時間減圧条件の二次乾燥によって、リチウムイオン二次電池用正極を作製した。この時の含水量は、作製し、乾燥した電極（φ14mm）を取り、カールフィッシャー（三菱化学アナリテック社製）にて、250℃に加熱し、窒素気流下に水分量を測定し、含水量が20ppm以下になるように管理し、添加した炭素材料が吸水以外の作用を発揮できるようにした。

[0088]（リチウムイオン二次電池の作製）

上記リチウムイオン二次電池用正極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所製）に移送した。負極には、負極活物質層として金属リチウム箔（厚さ0.2mm、φ16mm）、集電体としてステンレス鋼箔（厚さ0.2mm、φ17mm）からなる積層体を用いた。また、セパレータとしてポリプロピレン系（セルガード#2400、ポリポア製）を使用して、電解質は六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）のエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/EMC=3/7体積%、VC2重量%）を用いて注入し、コイン型のリチウムイオン二次電池（2032タイプ）を作製した。

[0089] [実施例1]

アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合計含有率が0.01重量%以上0.5重量%以下のヤシ殻を600℃で炭化した炭化物を粒径1~3mmの大きさに破碎したものを原料とし、内径50mmのバッチ式流動賦活炉を用いて、下記表1に示すように、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスを2容量%以上の雰囲気下において、900℃で賦活した。その後、塩酸（濃度：0.5規定、希釈液：イオン交換水）を

用いて、温度85℃で30分酸洗した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、80℃、3時間乾燥した後、下記表1に示す条件（一次賦活）と同条件にて、二次賦活を実施した。この粒状多孔質炭素材料を平均粒径が6 μmになるように微粉碎して得た多孔質炭素材料の各種物性を測定した。

[0090] [実施例2～3、比較例1～3]

各実施例2～3および比較例1～3において、賦活条件を下記表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様に実施した（それぞれ一次賦活と二次賦活は同条件で行った）。

[0091] [比較例4]

100g（乾燥固形分重量で100重量部）の松のおが屑（水分率48重量%）と、97.8g〔乾燥固形分重量（濃度100重量%）で160重量部〕のリン酸水溶液（濃度85重量%）とを混合した〔リン酸とおが屑との重量比（リン酸／おが屑）=1.6〕。混合物を、175℃に設定した循環式乾燥機で攪拌しながら加熱した。

得られた混合物をロータリーキルンに投入し、空気下に300℃まで4℃／分で昇温し、3時間保持することにより酸化を行った。

次いで、流通ガスを空気から窒素に切り替え、窒素下に500℃まで4℃／分で昇温し、2時間保持することにより賦活を行った。

賦活後のペレットを水で洗浄し、乾燥することにより、活性炭を得た。得られた活性炭をボールミル粉碎機によって、平均粒径を5.6 μmとした。比較例4で得られた多孔質炭素材料の各種物性を測定した。測定結果を表1に示す。

[0092]

[表1]

	賦活ガス組成			賦活時間 時間	比表面積 m ² /g	細孔半径頻度分布の最小値	灰分 重量%
	CO ₂ (容積%)	H ₂ O(容積%)	CO(容積%)				
実施例1	40	0	6	2	3050	1.7	0.44
実施例2	40	0	6	4	3220	2.3	0.37
実施例3	40	0	4	2	2750	1.2	0.39
比較例1	20	10	0	2	1460	0.67	0.41
比較例2	40	0	4	1	1510	0.68	0.39
比較例3	40	10	0	1	2881	0.62	0.35
比較例4	-	-	-	-	1220	0.89	4.11

[0093] [実施例4～6および比較例5～8]

(正極適用におけるリチウムイオン二次電池の初回充放電容量・効率の測定)

実施例1～3および比較例1～4で得た多孔質炭素材料を使用して、上述の記載に従って、リチウムイオン二次電池を作製した。得られたリチウムイ

オン二次電池について、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「T O S C A T」）を用いて、充放電試験を行った。リチウムのドーピングは、活物質重量に対し70 mA/gの速度で行い、リチウム電位に対して1 mVになるまでドーピングした。さらにリチウム電位に対して1 mVの定電圧を8時間印加して、ドーピングを終了した。このときの容量 (mA h/g) を充電容量とした。次いで、活物質重量に対し70 mA/gの速度で、リチウム電位に対して2.5 Vになるまで脱ドーピングを行い、このとき放電した容量を放電容量とした。放電容量/充電容量の百分率を充放電効率（初回充放電効率）とし、電池内におけるリチウムイオンの利用効率の指標とした。また、充電容量から放電容量を差し引くことによって、不可逆容量を算出した。更に、同条件で100回充放電を繰り返し行い、100回目の充放電時に得られた放電容量を初期容量で除した値を容量維持率とした。

[0094] (インピーダンスの測定)

上記で作製した電極を用いて、電気化学測定装置（ソーラトロン社製「1255WB型高性能電気化学測定システム」）を用い、25℃で、0Vを中心に10 mVの振幅を与え、周波数10 mHz~1 MHzの周波数で定電圧交流インピーダンスを測定し、周波数1 kHzにおける実部抵抗をインピーダンス抵抗とした。

[0095] (電極膨張率の測定)

上記構成のコインセルについて、充電は、活物質重量に対し70 mA/gの速度で行い、リチウム電位に対して1 mVになるまでドーピングした。さらにリチウム電位に対して1 mVの定電圧を8時間印加した。次いで、活物質重量に対し70 mA/gの速度で、リチウム電位に対して2.5 Vになるまで放電を行った。この充放電サイクルを5回繰り返した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でコインセルを分解して負極を取り出し、取り出した負極をジエチルカーボネートで洗浄後、乾燥した。乾燥後の負極厚み (D) を測定し、充放電前に測定した負極厚み (C) との比 [「厚み (D) / 厚み (C)」の百分率] を求め、電極膨張率とした。なお、負極厚み (C)

および負極厚み（D）はそれぞれ、合剤層とアルミニウム箔との合計厚みを数か所測定し、各合計厚みからアルミニウム箔厚みを減算することにより求めた負極厚みの平均値である。

[0096] 以上の測定により得られた結果を表2に示す。

[0097] [表2]

	正極用 添加剤	初回充放電特性			100回目充放電特性		電極膨張率 %	インピーダンス Ω
		充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	不可逆容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	容量維持率 %		
実施例4	実施例1	196	162	34	156	96.3	1.2	3.3
実施例5	実施例2	197	164	33	157	95.7	1.1	3.4
実施例6	実施例3	191	166	25	154	92.8	1.3	3.2
比較例5	比較例1	195	161	34	140	87.0	4.1	4.7
比較例6	比較例2	191	166	25	137	82.5	4.9	9.2
比較例7	比較例3	199	151	48	132	87.4	1.8	4.0
比較例8	比較例4	189	140	49	126	90	6.1	5.7

[0098] 表2に示されるように、比較例と比べて実施例は、低いインピーダンスを示し、100回充放電を行った後の容量維持率が高いものであった。

請求の範囲

- [請求項1] B E T法による比表面積が $2500 \sim 3300 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、水蒸気吸着法によって細孔半径が $0.5 \sim 2.5 \text{ nm}$ の範囲で測定した際の下記式(1)で表される細孔半径頻度分布の最小値が1以上である多孔質炭素材料を含む電気化学素子正極用添加剤。
- 細孔半径頻度分布 $= \Delta V / \Delta L \log r$ (1)
- (式(1)中、 V は細孔容積(cc/g)、 r は細孔半径(\AA)である。)
- [請求項2] 請求項1に記載の電気化学素子正極用添加剤であって、前記多孔質炭素材料の灰分が 0.5 重量%以下である、電気化学素子正極用添加剤。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の電気化学素子正極用添加剤であって、前記多孔質炭素材料の平均粒径が $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である、電気化学素子正極用添加剤。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の電気化学素子正極用添加剤、および正極活物質を含む電気化学素子正極用組成物であって、前記電気化学素子正極用添加剤の含有量は、前記正極活物質の全体重量に対して 10 重量%以下である、電気化学素子正極用組成物。
- [請求項5] 請求項4に記載の電気化学素子正極用組成物であって、さらにバインダーを電気化学素子正極用組成物の固形分全体重量に対して $0.5 \sim 10$ 重量%含む、電気化学素子正極用組成物。
- [請求項6] 請求項4または5に記載の電気化学素子正極用組成物であって、さらに導電材を電気化学素子正極用組成物の固形分全体重量に対して $1 \sim 10$ 重量%含む、電気化学素子正極用組成物。
- [請求項7] 請求項4～6のいずれかに記載の電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有する電気化学素子。
- [請求項8] $2 \text{ V} \sim 5 \text{ V}$ で作動することを特徴とする、請求項7に記載の電気化学素子。

[請求項9] 請求項4～6のいずれかに記載の電気化学素子正極用組成物を用いて作製された正極を有するリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)j; <i>H01G 11/32</i> (2013.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/052; H01G11/32		
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) H01M4/13; H01M4/62; H01G11/32; H01M10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
X	JP 2001-240407 A (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 04 September 2001 (2001-09-04) paragraphs [0019], [0021]-[0022], [0028]	1-3, 7-8
Y		1-9
Y	JP 2007-317582 A (HITACHI VEHICLE ENERGY, LTD.) 06 December 2007 (2007-12-06) claims, paragraphs [0005]-[0006]	1-9
A	WO 2016/075916 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 19 May 2016 (2016-05-19) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2016/006237 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 14 January 2016 (2016-01-14) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2008-270427 A (CATALER CORPORATION) 06 November 2008 (2008-11-06) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 September 2021		Date of mailing of the international search report 28 September 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/029609

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-240407 A	04 September 2001	(Family: none)	
JP 2007-317582 A	06 December 2007	(Family: none)	
WO 2016/075916 A1	19 May 2016	US 2017/0317340 A1 entire text, all drawings CN 107108214 A	
WO 2016/006237 A1	14 January 2016	US 2017/0148580 A1 entire text, all drawings CN 106688068 A	
JP 2008-270427 A	06 November 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/32(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/052; H01G11/32		
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）） H01M4/13; H01M4/62; H01G11/32; H01M10/052 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
X	JP 2001-240407 A (クラレケミカル株式会社) 04.09.2001 (2001-09-04) [0019], [0021]-[0022], [0028]	1-3, 7-8
Y		1-9
Y	JP 2007-317582 A (日立ビークルエナジー株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) 特許請求の範囲, [0005]-[0006]	1-9
A	WO 2016/075916 A1 (株式会社GSユアサ) 19.05.2016 (2016-05-19) 全文, 全図	1-9
A	WO 2016/006237 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 14.01.2016 (2016-01-14) 全文, 全図	1-9
A	JP 2008-270427 A (株式会社キャタラー) 06.11.2008 (2008-11-06) 全文, 全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 06.09.2021	国際調査報告の発送日 28.09.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 菊地 リチャード平八郎 4X 6218 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/029609

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-240407 A	04.09.2001	(ファミリーなし)	
JP 2007-317582 A	06.12.2007	(ファミリーなし)	
WO 2016/075916 A1	19.05.2016	US 2017/0317340 A1 全文, 全図 CN 107108214 A	
WO 2016/006237 A1	14.01.2016	US 2017/0148580 A1 全文, 全図 CN 106688068 A	
JP 2008-270427 A	06.11.2008	(ファミリーなし)	