

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5486907号
(P5486907)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/136	(2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M	4/1397	(2010.01)	HO 1 M 4/1397
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-263035 (P2009-263035)	(73) 特許権者	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
(22) 出願日	平成21年11月18日(2009.11.18)	(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(65) 公開番号	特開2011-108522 (P2011-108522A)	(72) 発明者	川崎 卓 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株 式会社 大牟田工場内
(43) 公開日	平成23年6月2日(2011.6.2)	(72) 発明者	坂下 拓志 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株 式会社 大牟田工場内
審査請求日	平成24年9月21日(2012.9.21)	(72) 発明者	澤井 岳彦 三重県津市久居新町862-2 エス・イ ー・アイ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維状炭素とカーボンブラックが連結されてなりかつ J I S K 1469 で規定される灰分が 1.0 質量% 以下であるカーボンブラック複合体を 5 ~ 30 質量% 含有し、残部は主にオリビン型リン酸鉄リチウムからなり、揮発性酸素含有官能基の含有量が 1.0 質量% 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項2】

繊維状炭素は、繊維径が 5 ~ 50 nm でありかつ比表面積が 50 ~ 400 m² / g のカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項3】

カーボンブラックの比表面積は、繊維状炭素の比表面積よりも小さくかつ 10 ~ 200 m² / g であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項4】

含有される繊維状炭素とカーボンブラックとの割合が、質量比で 70 : 30 ~ 5 : 95 であることを特徴とする、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正極材。

【請求項5】

請求項1乃至4の何れか一に記載のリチウムイオン二次電池用正極材の製造方法であって

繊維状炭素とカーボンブラックを連結後、または連結と同時にオリビン型リン酸鉄リチウムを混合し、さらにその後、電気炉内を10Pa以下の圧力に保持する真空又は不活性雰囲気下200～900の温度で加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池用正極材に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いて負極を形成したリチウムイオン二次電池は、金属リチウムを用いて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。そのため、電池の短絡を防止して安全性を高めた上で高容量なエネルギー密度の高い電池を提供できるという利点を有している。

【0003】

近年ではこのリチウムイオン二次電池のさらなる高容量化が求められる一方、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。この点で従来では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、または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等の工夫がなされてきた。しかし、一方では小粒径化や比表面積の増加によりバインダーの増加を招き、結果として高容量化に逆行したり、さらには正・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、電池の電圧低下や発熱暴走などによりリチウムイオン二次電池の安全性が損なわれることがあった。そこで箔との結着性増加させるためにバインダー種類を変更する検討がなされた(特許文献1)。

20

【0004】

しかしながら、バインダー種類の変更によっては、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り、ニカド電池やニッケル水素電池等の二次電池と比較して、リチウムイオン二次電池の大きな性能障壁であった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。

30

【0005】

また、リチウムイオン二次電池の大電流充放電化に対しては電極抵抗の低減を目的にカーボン導電材を用いて工夫するものがあった(特許文献2～4)。しかし、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問題があった。

【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電池用の正極材としてオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)が注目されつつあるが、この材料は材料自体の抵抗が大きく、その低抵抗化が大きな課題である(特許文献5、6)。

40

【0007】

オリビン型リン酸鉄リチウムが有する上記課題を解決するために、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正極材とする各種の検討が、種々なされてきた(特許文献7～12)。かかる検討によって、オリビン型リン酸鉄リチウムを用いた正極材の性能は向上してきたが、未だ既存のリチウムイオン二次電池用正極材と同等以上の高性能を得るには至っていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平5-226004号公報

50

- 【特許文献2】特開2005-19399号公報
- 【特許文献3】特開2001-126733号公報
- 【特許文献4】特開2003-168429号公報
- 【特許文献5】特表2000-509193号公報
- 【特許文献6】特開平9-134724号公報
- 【特許文献7】特開2002-75364号公報
- 【特許文献8】特開2002-110162号公報
- 【特許文献9】特開2004-63386号公報
- 【特許文献10】特開2005-123107号公報
- 【特許文献11】特開2006-302671号公報
- 【特許文献12】特開2007-80652号公報
- 【特許文献13】特表2009-503182号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかるリチウムイオン二次電池用正極材が有する課題に対処するためになされたものであり、大電流充放電を寿命中長きに渡って維持できるリチウムイオン二次電池用の正極材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

すなわち、本発明は上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) 繊維状炭素とカーボンブラックが連結されてなりかつJIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下であるカーボンブラック複合体を5~30質量%含有し、残部は主にオリビン型リン酸鉄リチウムからなり、揮発性酸素含有官能基の含有量が1.0質量%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材。

(2) 繊維状炭素は、繊維径が5~50nmでありかつ比表面積が50~400m²/gのカーボンナノチューブであることを特徴とする、前記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

(3) カーボンブラックの比表面積は、繊維状炭素の比表面積よりも小さくかつ10~200m²/gであることを特徴とする、前記(1)又は(2)に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

30

(4) 含有される繊維状炭素とカーボンブラックとの割合が、質量比で70:30~5:95であることを特徴とする、前記(1)~(3)のいずれか1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

(5) 前記(1)乃至(4)の何れか一に記載のリチウムイオン二次電池用正極材の製造方法であって、繊維状炭素とカーボンブラックを連結後、または連結と同時にオリビン型リン酸鉄リチウムを混合し、さらにその後、電気炉内を10Pa以下の圧力に保持する真空又は不活性雰囲気下200~900の温度で加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極材の製造方法。

【発明の効果】

40

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材を用いることにより、電極内の電子伝導ネットワークが向上し、しかもオリビン型リン酸鉄リチウムと導電材であるカーボンブラック複合体間における電子の授受、及びカーボンブラック複合体と金属の集電体間における電子の授受が円滑に行われるため、正極電極抵抗が低減され、大電流充放電が可能になる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材は充放電中に正極粒子(オリビン型リン酸鉄リチウム粒子)が膨張収縮しても、正極粒子と導電材との接触性が向上維持され、急激な容量や出力の低下防止が可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材は、負極と正極とが、セパレータを介して積層あるいは捲回されることにより形成される電極群と、上記電極群が浸漬される電解液とを備えてなるリチウムイオン二次電池において、カーボンブラック複合体とオリビン型リン酸鉄リチウムを含有してなるリチウムイオン二次電池用正極電極であり、カーボンブラック複合体が繊維状炭素とカーボンブラックが連結されたものであり、またカーボンブラック複合体がJIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下でありかつ含有量が5~30質量%であり、しかも揮発性酸素含有官能基の含有量が1.0質量%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材である。

【0013】

本発明においては、繊維状炭素は繊維径が5~50nmでありかつ比表面積が50~400m²/gのカーボンナノチューブであること、さらにカーボンブラックの比表面積は繊維状炭素の比表面積よりも小さくかつ10~200m²/gであることが好ましい。

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池用の正極材は、導電材としてカーボンブラック複合体を含有する。カーボンブラック複合体は繊維状炭素とカーボンブラックとが連結結合されたものであり、JIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下であることが特徴である。本発明のリチウムイオン二次電池用正極材は、カーボンブラック複合体とオリビン型リン酸鉄リチウムと混合することにより形成するが、繊維状炭素、カーボンブラック及びオリビン型リン酸鉄リチウムの三者を同時に複合一体化することによって形成しても良い。なお、正極材形成時に必要に応じ成型用バインダーを添加してもよい。本発明のオリビン型リン酸鉄リチウムは特に限定されるものではないが、一次粒子径が10~300nm、さらには50~200nmであるものが好ましい。

【0015】

電池の充放電時の抵抗に大きく寄与する電池構成材としては、正極材が主たるものであり、本発明品の正極材により正極電極内の電子伝導ネットワークが向上し、正極電極抵抗が低減され、大電流充放電が可能となる。

また、当該正極材は充放電中に膨張収縮しても、正極粒子と導電材との接触が維持され、急激な容量や出力の低下防止を可能にする。

なお、オリビン型リン酸鉄リチウム粒子の電気抵抗は、粒子カーボンコート層を被覆することによっても低減が可能である。

【0016】

カーボンブラック複合体は繊維状炭素とカーボンブラックとが連結されたものである。繊維状炭素とカーボンブラックの連結とは単なる接触ではなく、炭素質で物理的に融着していることを意味し、通常の機械的操作では容易に分離されることなく、連結された繊維状炭素とカーボンブラック間では接触抵抗がなく電子が自由に移動できる。そのため、活物質と混合した後もカーボンブラック複合体のまま存在し、良好な分散性が得られると同時に高導電性が維持され、しかもバラツキの小さい安定した導電性が得られる。

【0017】

繊維状炭素単独では、活物質等やその他の材料と混合する場合、配向や繊維同士の絡み合いのため、良好な分散性を得ることが困難であり、導電性にバラツキが生じる。一方、カーボンブラック単独では、繊維状炭素よりも導電性が劣るため、正極電極抵抗を十分に低減することができない。また、繊維状炭素とカーボンブラックとを単純に混合した場合は形状が極端に異なるため更にバラツキが大きくなってしまふ。このため、何れも本発明には適さない。

【0018】

本発明のカーボンブラック複合体は、JIS K 1469で規定される灰分が1.0質量%以下である。灰分は主に繊維状炭素製造時の触媒や不純物の金属(例えばFe、Ni等)やその酸化物からなり、灰分が1.0質量%を超えると、例えばLiイオン二次電池とした場合、充電時に負極上への金属の析出が起こり、充放電容量が低下するばかりか

10

20

30

40

50

、セパレータを突き破り短絡して発火する危険性があるため、本発明には適さない。

【0019】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材のカーボンブラック複合体含有量は、5～30質量%、好ましくは8～20質量%である。含有量がこれよりも少ないと、正極電極抵抗を十分に低減することができなくなり、また電池の充放電時において、DCR、レート特性及び/又はサイクル維持率等の特性が低下する。含有量がこれよりも多いと、特性の改善効果はもはや認められなくなり、活物質であるオリビン型リン酸鉄リチウム粒子の含有量のみが減少するため、電池の充放電容量が徒に低減してしまう。このため、何れも本発明には適さない。

【0020】

本発明者等は上記の要件に加え、正極材が含有する揮発性酸素含有官能基の量が、充放電特性に大きく関与すること新たに知得した。揮発性酸素含有官能基とは、末端又は末端近傍に水酸基(-OH)、カルボニル基(>C=O)、カルボキシル基(-COOH)、エーテル結合又はエステル結合を含む官能基であり、加熱により水(H₂O)、一酸化炭素(CO)又は二酸化炭素(CO₂)を放出する。本発明者等は、これらの揮発性酸素含有官能基の量を正極材の1.0質量%以下に抑えることで、正極材の導電性が向上し、さらにDCR、レート特性及び/又はサイクル維持率等の電池特性が顕著に向上することを新たに知得したのである。揮発性酸素含有官能基の存在の有無は、昇温脱離ガスクロマトグラフ/質量分析法(TDS-GC/MS法)によって確認することができる。正極材をTDS-GC/MS法にて分析した際、200以上の昇温時にH₂O(質量数=18)、一酸化炭素(質量数=28)又は二酸化炭素(質量数=44)に帰属される質量スペクトルが検出されれば、揮発性酸素含有官能基が存在していることが解る。温度を200以上としたのは、200未満では揮発性酸素含有官能基は温度が低過ぎて殆ど揮発しないためである。

【0021】

揮発性酸素含有官能基の含有量は、上記の質量スペクトル検出時における昇温の、昇温前後の正極材質量より、次式によって算出される。

[揮発性酸素含有官能基の含有量(質量%)] = [{(昇温前の正極材質量) - (昇温後の正極材質量)} ÷ (昇温前の正極材質量)] × 100

【0022】

本発明の正極材の揮発性酸素含有官能基の含有量は、前記の通り1.0質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下である。含有量が1.0質量%を超えると、正極材の抵抗増大が顕著になり、DCR、レート特性及び/又はサイクル維持率等の電池特性が低下してしまい、本発明には適さない。

【0023】

本発明で使用される繊維状炭素は、炭素繊維(カーボンファイバー)、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等である。本発明においては繊維状炭素を適宜選択可能である。繊維状炭素は活物質との電子の授受を効果的に行うため、特に繊維状炭素の繊維径は小さい方が好ましく、具体的には5～50nmであることが好ましく、5～30nmであることがさらに好ましい。電子の授受をさらに効果的に行うため、繊維状炭素の表面に微細な凹凸が適度に存在することが好ましい。凹凸の多寡は比表面積で表すことが可能であり、凹凸が多いほど比表面積は大きくなる。繊維状炭素の比表面積は、50～400m²/gであることが好ましく、100～300m²/gであることがさらに好ましい。

【0024】

本発明で使用されるカーボンブラックは、電極全体の導電性を保つとともに、活物質の膨張・収縮の緩衝材としての役割を担い、具体的にはサーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等が例示される。中でもアセチレンブラックは、アセチレンガスが原料であるため高純度であり、しかもアセチレンガスの熱分解という還元雰囲気での反応で生成することから、アセチレンブラック生

10

20

30

40

50

成場に繊維状炭素を導入して複合化する場合は、燃焼ロスが少なく、好適である。

【0025】

本発明者等は、複合材に含まれるカーボンブラックの比表面積が、適度に小さくしかも繊維状炭素の比表面積値よりも小さい場合に、特に正極電極抵抗が低減し、また電池の充放電時においてDCR、レート特性及び/又はサイクル維持率等の特性が向上することを新たに知見した。この理由は明らかではないが、前記の通り表面に微細な凹凸が存在する繊維状炭素の相手材であるカーボンブラックの表面は、微細な凹凸を有するよりも、ある程度滑らかであるほうが、かえって接触性が向上するためではないかと推察される。本発明においては、カーボンブラックの比表面積は繊維状炭素の比表面積よりも小さく、かつ $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

10

【0026】

本発明の正極材に含まれる繊維状炭素とカーボンブラックとの割合は、質量比で70 : 30 ~ 5 : 95であることが好ましい。繊維状炭素の割合が多くなると、カーボンブラックの役割である活物質の膨張・収縮の緩衝材としての機能が発揮されにくくなる。一方、繊維状炭素の割合が小さくなると、繊維状炭素が少ないため活物質との間の電子の効果的な授受が行われにくくなる。

【0027】

カーボンブラック複合体とは、繊維状炭素とカーボンブラックが連結しているものである。その製造方法は、特に限定されないが、例えば、炭化水素熱分解中に繊維状炭素を導入し複合化する方法、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、繊維状炭素化触媒を含む炭化水素を供給し、複合化する方法(特表2009-503182号公報)、繊維状炭素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またはガス化した状態で加熱等の操作により炭素化する方法、繊維状炭素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複合化する方法、などである。メカノケミカル的手法による複合化とは、ビーズミル、振動ミル又はボールミル等の媒体攪拌型混合機を用いた複合化である。

20

【0028】

さらに、カーボンブラック複合体及びオリビン型リン酸鉄リチウムを用いて正極材が形成される。正極材形成は、具体的にはらいかい機、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等の混合機、又はビーズミル、振動ミル若しくはボールミル等の媒体攪拌型混合機を用い、カーボンブラック複合体及びオリビン型リン酸鉄リチウムを混合することによって行われる。カーボンブラック複合体及びオリビン型リン酸鉄リチウムがお互いに十分に混ざり合った状態を形成するためには、これらの成分にさらに液体の媒体を加え、湿式混合を行うことが好ましい。なお、カーボンブラックの複合化方法として、メカノケミカル的手法を採用する場合は、繊維状炭素及びカーボンブラックに、さらにオリビン型リン酸鉄リチウムを加えて同時に混合することによって、カーボンブラック複合体形成及び正極材形成を同時に行うことが可能である。

30

【0029】

さらにその後、リチウムイオン二次電池用正極材の揮発性酸素含有官能基量の含有量が1.0質量%以下に低減される。低減の具体的な方法は、前記の方法で作製したカーボンブラック複合体及びオリビン型リン酸鉄リチウムからなる正極材を、真空又は不活性雰囲気下200~900の温度で加熱する方法である。加熱には、管状炉、雰囲気炉、マッフル炉等の電気炉を用いることができる。雰囲気を真空にする際は、通常回転式真空ポンプを用い、電気炉内を10Pa以下程度の圧力に保持すれば良い。不活性雰囲気にする際は、電気炉内を、窒素、アルゴン等の不活性ガスで満たせば良い。正極材は加熱に伴い揮発性酸素含有官能基を放出するが、電気炉内に揮発性酸素含有官能基を含むガスが充満すると、その後の正極材からの放出が阻害されてしまう。充満を防ぐためには、炉内を真空にする場合は加熱が終了するまで真空ポンプを連続的に稼働させる方法、また炉内を不活性雰囲気にする場合は加熱が終了するまで不活性ガスを連続的に流通させる方法によって、発生した揮発性酸素含有官能基を含むガスを排気することが好ましい。

40

50

【0030】

加熱の温度は200～900 が好ましく、400～800 がさらに好ましい。加熱温度が200 未満であると、揮発性酸素含有官能基は温度が低過ぎて殆ど揮発しない。加熱温度が900 を超えると、加熱による揮発促進の効果はもはや得られないだけでなくオリビン型リン酸鉄リチウムが熱分解してしまう懸念が生じる。このため何れも本発明には適さない。なお、加熱の時間は特に制限はないが、30分～5時間が好ましい。

【0031】

本発明の正極材は、アルミ等の極板上に成形された正極電極として、リチウムイオン二次電池に使用される。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、電解液、負極材等が挙げられる。セパレータは、正極および負極を電氣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、ポリプロピレン製の合成樹脂製のもの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、多孔性フィルム状のものをを用いることが好ましい。

10

【0032】

また本発明正極電極を用いたリチウム二次電池において、当該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また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)等が挙げられる。また、上記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(LiPF₆)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiSO₃CF₄)等が挙げられる。

20

【0033】

負極材としては、正極と同様に可逆的にLiイオンを吸蔵、放出することが可能であり、電解液との反応性に乏しく、しかも酸化還元電位が正極材よりも低い材料が好ましい。例えば黒鉛やチタン酸リチウム等である。

【実施例】

【0034】

以下、実施例及び比較例により、本発明に係るリチウム二次電池用正極材を詳細に説明する。しかし、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

30

【0035】

実施例1

カーボンナノチューブ(昭和電工製、VGCf-X、繊維径:15nm、比表面積:260m²/g)を2質量%含有するエタノールスラリーを、2000 に加熱した高周波加熱炉内に窒素をキャリアガスに用いて噴霧すると同時に、アセチレンガスを炉内に導入した。この時、スラリー中のカーボンナノチューブと、エタノール及びアセチレンの熱分解によって生じるカーボン粒子(カーボンブラック)との質量比が、10:90になるようにアセチレンの導入量を調整した。生成物を冷却・捕集後、透過型電子顕微鏡透過型電子顕微鏡(TEM)観察に供した。TEM観察は日本電子製の透過型電子顕微鏡、2000FXを用い、加速電圧200kV、観察倍率20万倍の条件にて実施した。TEM観察により、繊維状のカーボンナノチューブと、エタノール及びアセチレンの熱分解によって生じたカーボンブラック(粒径約50nm)とは、相互に連結して存在しており、複合体を形成していることが分かった。このカーボンブラック複合体の灰分をJIS K 1469の方法で測定したところ、0.1質量%であった。この複合体の比表面積を、全自動比表面積測定装置(マイクロデータ社製、マイクロソープ4232II)を用いBET一点法によって測定したところ240m²/gであった。カーボンナノチューブ及び複合体の比表面積値、並びにカーボンナノチューブとカーボンブラックの質量比から計算したカーボンブラックの比表面積値は60m²/gであった。

40

【0036】

50

このカーボンブラック複合体 20 g 及びオリビン型リン酸鉄リチウム（三井造船製、一次粒子径 85 nm）80 g を、らいかい機を用いて 8 時間混合して正極材混合物を形成した。この混合物 50 g を管状炉に充填し、油回転式真空ポンプで、炉内圧力を 1 ~ 5 Pa に保持しながら、300 で 2 時間加熱して正極材を形成した。冷却後正極材を回収して重量を測定したところ、49.5 g であった。この正極材の揮発性有機官能基を、昇温脱離装置（アジレント社製、ダブルショットパイロライザー 7683B）、ガスクロマトグラフ装置（ヒューレットパカード社製、HP 6890）及び質量分析計（ヒューレットパカード社製、5973）を用い、昇温脱離ガスクロマトグラフ/質量分析法（TDS-GC/MS 法）によって測定したところ、水（質量数 = 18）及び二酸化炭素（質量数 = 44）に帰属される質量スペクトルが僅かに検出された。昇温脱離装置と同じ条件（真空下、800 まで 25 / 分の昇温速度で加熱）にて正極材 10 g を電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、次式、

$$[\text{揮発性酸素含有官能基の含有量 (質量\%)}] = [\{ (\text{昇温前の正極材質量}) - (\text{昇温後の正極材質量}) \} \div (\text{昇温前の正極材質量})] \times 100$$

にて重量減少分を算出して揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、0.6 質量% であった。この正極材の粉体抵抗値を JIS K 1469 の方法で測定したところ、2.51 · cm であった。

【0037】

実施例 2

カーボンナノチューブ（三菱マテリアル電子化成製、CNF-T、繊維径：20 nm、比表面積：220 m² / g、灰分：0.6 質量%）2 g、アセチレンブラック（電気化学工業製、HS-100、比表面積：40 m² / g、灰分：0.01%）8 g 及びオリビン型リン酸鉄リチウム（フォステックリチウム社製、一次粒子径 200 nm）90 g を、エタノール 1 リットルに加え、アルミナ製ボールからなる攪拌媒体を用い、振動ミルで 5 時間湿式攪拌することによって、カーボンナノチューブとアセチレンブラックのメカノケミカルの複合化と、オリビン型リン酸鉄リチウムとの混合を、同時に実施した。攪拌後、濾過によりエタノールを除去し、乾燥機で 100、3 時間保持して乾燥し、さらにらいかい機を用いて 8 時間解砕することによって、正極材混合物を形成した。この混合物 50 g をマッフル炉に充填し、窒素ガスを流しながら 700 で 1 時間加熱処理を行い正極材を形成した。冷却後正極材を回収して重量を測定したところ、48.5 g であった。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS-GC/MS 法によって測定したところ、顕著な質量スペクトルは検出されなかった。昇温脱離装置と同じ条件にて正極材 10 g を電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、0.05 質量% であった。正極材の粉体抵抗値は 3.75 · cm であった。

カーボンブラック複合体の灰分量、正極材中のカーボンブラック複合体の含有量及びカーボンナノチューブとアセチレンブラックの質量比を、出発原料の配合割合から算出し、それぞれ 0.13 質量%、10 質量% 及び 20 : 80 であった。

【0038】

実施例 3

カーボンナノチューブを 10 g、アセチレンブラックを 5 g、オリビン型リン酸鉄リチウムを 35 g とした他は、実施例 2 と全く同様にして正極材混合物を形成した。この混合物 50 g を管状炉に充填し、アルゴンガスを流しながら 500 で 30 分間加熱処理を行い正極材を形成した。冷却後正極材を回収して重量を測定したところ、49 g であった。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS-GC/MS 法によって測定したところ、二酸化炭素（質量数 = 44）に帰属される質量スペクトルが僅かに検出された。昇温脱離装置と同じ条件にて正極材 10 g を電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、0.1 質量% であった。正極材の粉体抵抗値は 3.18 · cm であった。

カーボンブラック複合体の灰分量、正極材中のカーボンブラック複合体の含有量及びカー

10

20

30

40

50

ボンナノチューブとアセチレンブラックの質量比を、出発原料の配合割合から算出し、それぞれ0.40質量%、30質量%及び67:33であった。

【0039】

実施例4

CNF-Tと異なるカーボンナノチューブ(昭和電工製、VGCFS、繊維径:80nm、比表面積:43m²/g、灰分:0.7質量%)を用いた他は、実施例2と同様にして正極材を形成した。冷却後正極材を回収して重量を測定したところ、48.2gであった。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS-GC/MS法によって測定したところ、顕著な質量スペクトルは検出されなかった。昇温脱離装置と同じ条件にて正極材10gを電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、0.08質量%であった。正極材の粉体抵抗値は3.68・cmであった。

10

カーボンブラック複合体の灰分量、正極材中のカーボンブラック複合体の含有量及びカーボンナノチューブとアセチレンブラックの質量比を、出発原料の配合割合から算出し、それぞれ0.15質量%、10質量%及び20:80であった。

【0040】

実施例5

実施例2と同様にして、カーボンナノチューブとアセチレンブラックのメカノケミカルの複合化と、オリピン型リン酸鉄リチウムとの混合を、同時に実施し、濾過、乾燥後、らいかい機を用いて8時間解砕することによって、正極材混合物を形成した。その後、実施例2とは異なり窒素中での加熱を900で30分間行い、その他は実施例2と同様にして正極材とした。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS-GC/MS法によって測定したところ、顕著な質量スペクトルは検出されなかった。昇温脱離装置と同じ条件(真空下、800まで25/分の昇温速度で加熱)にて正極材10gを電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、0.5質量%であった。この正極材の粉体抵抗値をJIS K 1469の方法で測定したところ、5.78・cmであった。出発原料の配合割合から算出した、カーボンブラック複合体の灰分量、正極材中のカーボンブラック複合体の含有量及びカーボンナノチューブとアセチレンブラックの質量比は、実施例2と同じであった。

20

【0041】

実施例6~10

実施例1~5の正極材を用い、コイン電池を作製して充放電特性を評価した。正極電極およびコイン電池作製方法の一例を以下に示す。正極材として実施例1~3の正極材を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(呉羽化学製、KFポリマー溶液)を用いた。これに分散溶媒としてN-メチルピロリドン(Aldrich製)を添加、混練した正極合剤(スラリー)を作製した。当該正極合剤スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔に塗布、乾燥し、その後、プレス、裁断して、リチウム二次電池用正極電極を得た。対極には金属リチウム(本城金属製)を用い、これらを電氣的に隔離するセパレータとしてオレフィン繊維製不織布を用いた。電解液にはEC(エチレンカーボネート、Aldrich製)、MEC(メチルエチルカーボネート、Aldrich製)を体積比で30:70に混合した溶液中に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆、ステラケミファ製)を1mol/L溶解したものをを用い、CR-2032型コイン電池とした。

30

40

電池の放電性能試験としては、電池を初充電後、充放電効率が100%近傍になるのを確認後、0.7mA/cm²の電流密度にて定電流放電を2.1Vまで行った際の放電容量を測定し、正極活物質質量で除した容量密度(mAh/g)を算出した。この容量(mAh)を1時間で充放電可能な電流値を「1C」とした。

その後サイクル性能試験として、充電2C定電流(4.1V到達後、0.05C電流時充電終了)、放電2Cの定電流で2.1Vまで行い、休止をそれぞれの間10分間行って50サイクル繰り返した際のサイクル試験において、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の容量比率(%)を放電容量維持率とした。また、初回充放電後、充電は

50

は 4.1 V (0.2 C 定電流、0.05 C 電流時終了) 放電はサイクル毎に、0.2 C、0.33 C、0.5 C、1.0 C (定電流、2.1 V 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、0.2 C の放電容量に対する 1.0 C の放電容量の比 (%) 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。これらの結果は、表 1 にまとめて示した。

【0042】

【表 1】

種 別	使用した 正極材	容量維持率 (%)	レート特性 (%)	放電DCR (Ω)	充電DCR (Ω)
実施例 6	実施例 1	97.6	97.0	67.9	68.4
実施例 7	実施例 2	98.3	93.1	91.4	87.3
実施例 8	実施例 3	98.2	95.4	78.9	81.2
実施例 9	実施例 4	94.3	90.6	123.5	116.9
実施例 10	実施例 5	92.8	90.0	139.0	131.2
比較例 3	比較例 1	75.4	81.5	367.9	470.6
比較例 4	比較例 2	32.1	43.4	640.0	834.1

10

20

【0043】

比較例 1

実施例 1 と同様にして、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックの複合体と、オリビン型リン酸鉄リチウムを、らいかい機を用いて 8 時間混合して正極材混合物を形成した。その後、実施例 1 とは異なり真空中での加熱は行わずにこれをそのまま正極材とした。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS - GC / MS 法によって測定したところ、水 (質量数 = 18) 及び二酸化炭素 (質量数 = 44) に帰属される質量スペクトルが顕著に検出された。昇温脱離装置と同じ条件 (真空下、800 まで 25 / 分の昇温速度で加熱) にて正極材 10 g を電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、1.2 質量%であった。この正極材の粉体抵抗値を JIS K 1469 の方法で測定したところ、10.86 \cdot cm であった。

30

【0044】

比較例 2

実施例 2 と同様にして、カーボンナノチューブとアセチレンブラックのメカノケミカルの複合化と、オリビン型リン酸鉄リチウムとの混合を、同時に実施し、濾過、乾燥後、らいかい機を用いて 8 時間解砕することによって、正極材混合物を形成した。その後、実施例 2 とは異なり窒素中での加熱を 150 で 1 時間行い、その他は実施例 2 と同様にして正極材とした。この正極材の揮発性有機官能基を、TDS - GC / MS 法によって測定したところ、水 (質量数 = 18) 及び二酸化炭素 (質量数 = 44) に帰属される質量スペクトルが顕著に検出された。昇温脱離装置と同じ条件 (真空下、800 まで 25 / 分の昇温速度で加熱) にて正極材 10 g を電気炉で加熱して、加熱前後の重量変化を測定し、重量減少分を揮発性有機官能基の含有量と見なしたところ、1.9 質量%であった。この正極材の粉体抵抗値を JIS K 1469 の方法で測定したところ、23.86 \cdot cm であった。

40

【0045】

比較例 3 ~ 4

50

比較例 1 ~ 2 の正極材を用い、実施例 6 ~ 10 と同様にしてコイン電池を作製して充放電特性を評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 6 】

比較例 5

カーボンナノチューブ (I L J I N 製、 C M - 9 5、繊維径： 2 0 n m、比表面積： 1 7 0 m² / g、灰分： 4 . 1 質量 %) 2 g、アセチレンブラックの代わりにカーボンブラック (東海カーボン製、シースト N H、比表面積： 7 4 m² / g、灰分： 0 . 3 質量 %) 8 g を乳鉢を用いて混合し、灰分を J I S K 1 4 6 9 の方法で測定したところ、 1 . 1 質量 % であった。

【 0 0 4 7 】

上記カーボンナノチューブ 2 g、カーボンブラック 8 g 及びオリビン型リン酸鉄リチウム (フォスティックリチウム社製、一次粒子径 2 0 0 n m) 9 0 g を、エタノール 1 リットルに加えた後、実施例 2 と全く同様にして正極材を作製し、その後、実施例 4 ~ 6 と同様にしてコイン電池を作製し、充放電特性を評価したところ、 2 C 充電 / 2 C 放電サイクル性能試験において 2 0 サイクル目から容量が急激に低下して充放電不能となった。電池を解体したところ、対極表面からリチウムの樹枝状晶 (デンドライド) が成長し、セパレーターを突き破っている様子が観察された。

【 0 0 4 8 】

比較例 6

実施例 2 と同様にして、カーボンナノチューブとアセチレンブラックのメカノケミカルの複合化と、オリビン型リン酸鉄リチウムとの混合を、同時に実施し、濾過、乾燥後、らいかい機を用いて 8 時間解砕することによって、正極材混合物を形成した。その後、実施例 2 とは異なり窒素中での加熱を 1 0 0 0 で 1 時間行い、その他は実施例 2 と同様にして正極材としたところ、オリビン型リン酸鉄リチウムが顕著に分解し、リン化鉄 (F e₂P) が生成していることが、粉末 X 線回折測定において観察された。 F e₂P は、リチウムイオン二次電池用正極活物質としての機能を有していない。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 9 】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材は、熱的に安定で高い安全性が期待される反面、抵抗値が高いという短所を有するオリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質として使用しながら、短所を補って従来にない優れた導電性能を有している。本発明の正極材によって、オリビン型リン酸鉄リチウムの短所が解消され、その結果、高容量で、大電流充放電が繰り返し可能で、しかも高い安全性を有するリチウムイオン二次電池が実現できる。本発明の正極材を用いたリチウムイオン二次電池は、電動工具やハイブリッドカーなど大電流充放電が必要とされる用途に好適に利用できる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 慎治

三重県津市久居新町862-2 エス・イー・アイ株式会社内

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開2005-135723(JP,A)

特開2005-183032(JP,A)

特開2007-035295(JP,A)

特開2008-117749(JP,A)

特開2009-533799(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/136

H01M 4/1397

H01M 4/58

H01M 4/62