

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6932589号
(P6932589)

(45) 発行日 令和3年9月8日(2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月20日(2021.8.20)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13	
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139	

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-178467 (P2017-178467)	(73) 特許権者	000003296 デンカ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(22) 出願日	平成29年9月19日(2017.9.19)	(73) 特許権者	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(65) 公開番号	特開2019-53936 (P2019-53936A)	(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(43) 公開日	平成31年4月4日(2019.4.4)	(72) 発明者	大角 真一朗 東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ株式会社 デンカイノベーションセンター 先進技術研究所内
審査請求日	令和2年7月30日(2020.7.30)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用カーボンブラック、電池用塗工液、非水系電池用正極および非水系電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

J I S K 6 2 1 7 - 2 C法に準じて測定したB E T比表面積が1 0 0 m² / g 以上であり、かつX P Sで測定した表面フッ素濃度X (単位：原子%) および表面酸素濃度Y (単位：原子%) が、下記の条件(A) および(B) を満たすことを特徴とする電池用カーボンブラック。

(A) 0 . 3 X 4 . 0

(B) 0 . 1 Y 3 . 0

【請求項2】

J I S K 6 2 1 7 - 4 に準じて測定したD B P吸収量が2 0 0 m l / 1 0 0 g 以上であることを特徴とする、請求項1 に記載の電池用カーボンブラック。

10

【請求項3】

請求項1 または2 に記載の電池用カーボンブラックであって、N - メチルピロリドンに3 質量% だけ分散させてなる評価用スラリーの3 4 におけるスピン - スピン緩和時間T₂ が、1 4 0 0 ミリ秒以下であることを特徴とする電池用カーボンブラック。

【請求項4】

請求項1 に記載の電池用カーボンブラックの製造方法であって、

J I S K 6 2 1 7 - 2 C法に準じて測定したB E T比表面積が1 0 0 m² / g 以上であるカーボンブラックを、0 . 0 1 体積% 以上7 体積% 以下のフッ素を含む処理ガスと接触させる工程と、

20

前記処理ガスと接触したカーボンブラックを気体の水に接触させる工程と、
を含むことを特徴とする電池用カーボンブラックの製造方法。

【請求項 5】

前記処理ガスに混入した酸素の量が 0.1 体積%未満であることを特徴とする請求項 4
に記載の電池用カーボンブラックの製造方法。

【請求項 6】

リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な活物質、高分子結着剤、及び請求項 1 から 3 の何
れか 1 項に記載の電池用カーボンブラックを含むことを特徴とする電池用塗工液。

【請求項 7】

リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な活物質、高分子結着剤、及び請求項 1 から 3 の何
れか 1 項に記載の電池用カーボンブラックを含む活物質層を、金属箔上に有することを特
徴とする非水系電池用正極。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載の前記非水系電池用正極を備えた非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用カーボンブラック、電池用塗工液、非水系電池用正極および非水系電
池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

環境・エネルギー問題の高まりから、化石燃料への依存度を減らす低炭素社会の実現に
向けた技術の開発が盛んに行われている。このような技術開発の例としては、ハイブリッ
ド電気自動車や電気自動車等の低公害車の開発、太陽光発電や風力発電等の自然エネルギ
ー発電・蓄電システムの開発、電力を効率よく供給し、送電ロスを減らす次世代送電網の
開発等があり、多岐に渡っている。

【0003】

これらの技術に共通して必要となるキーデバイスの一つが電池であり、このような電池
に対しては、システムを小型化するための高いエネルギー密度が求められる。また、使用
環境温度に左右されずに安定した電力の供給を可能にするための高い出力特性が求められ
る。さらに、長期間の使用に耐えうる良好なサイクル特性等も求められる。そのため、従
来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池から、より高いエネルギ
ー密度、出力特性およびサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池への置き換えが急
速に進んでいる。

30

【0004】

近年ではこのリチウムイオン二次電池のエネルギー密度のさらなる向上が求められてい
る。このため電極合材中で充放電容量に寄与しない成分である導電剤の含有量をより少な
くすることが求められている。例えばデジタル機器等の民生用電池においては、正極合材
中、導電剤の含有量は典型的には 2 質量パーセント以下、さらには 1 質量パーセント以下
であることが好ましいとされている。

40

【0005】

かかる事情から、導電剤であるカーボンブラックには添加量が少量であっても十分な電
子伝導性を発揮することが要求されている。

【0006】

ところで、カーボンブラックはその共通の構造として球形に近い 1 次粒子が数珠上に繋
がりあった構造を有しており、このような構造をストラクチャと呼ぶ。一般に、1 次粒子
径が小さいほど、同質量の導電剤の中により多数の電氣的接点が存在することになり、電
子伝導性が向上する。また、ストラクチャが長く連結しているほど、接触抵抗が小さく電
子伝導できる距離が大きくなるため、電子伝導性が向上する。ストラクチャの長さは、一
般的に J I S K 6 2 1 7 - 4 に準拠して測定される D B P 吸収量を用いて間接的に評価

50

され、DBP吸収量が大きいほどストラクチャが長く、導電性に優れるとされる。

【0007】

しかし、1次粒子径が小さくストラクチャが長いカーボンブラックは、導電性に優れる反面、粒子同士の相互作用が大きくなるため、解砕し難く凝集し易いという側面を持つ。したがって、一般に電極製造時には活物質、導電剤および結着剤を水または有機溶剤に分散した塗工液を金属箔に塗布する方法がとられるが、1次粒子径が小さくストラクチャが長いカーボンブラックを導電剤として用いた場合、この塗工液中に導電剤の凝集物が残存し、電極の結着性が低下する、さらには電池の出力特性およびサイクル特性が低下するといった問題が発生しやすい。

【0008】

これら問題を防ぐためには、カーボンブラックの分散性を改善することが有効である。その手法として、カーボンブラック表面の官能基化が挙げられる。例えば特許文献1では、フッ素と酸素の混合ガス雰囲気下でカーボンブラックを酸化処理することで、カーボンブラック表面に、イオン性のフッ素、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等の官能基を付与し、塗料、インキ、樹脂等の顔料用途分野や導電性用途分野等における分散状態を改善できることが開示されている。しかし、電池用途分野においては、分散状態の改善には効果があるものの、電極の結着性、および電池の出力特性、サイクル特性すべてを満足させる結果は得られなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平9-40881号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題と実情に鑑み、結着性に優れた電池用正極、並びに出力特性およびサイクル特性に優れた電池を簡便に得ることができる電池用カーボンブラック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】

【0011】

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) JIS K6217-2 に準じて測定した BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ X 線光電子分光分析法 (XPS) で測定した表面フッ素濃度 X (単位: 原子%) および表面酸素濃度 Y (単位: 原子%) が、下記の条件 (A) および (B) を満たすことを特徴とする電池用カーボンブラック。

(A) $0.3 < X < 4.0$

(B) $0.1 < Y < 3.0$

(2) JIS K6217-4 に準じて測定した DBP 吸収量が $200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする、前記 (1) に記載の電池用カーボンブラック。

(3) 前記 (1) または (2) に記載の電池用カーボンブラックであって、N-メチルピロリドンに 3 質量% だけ分散させてなる評価用スラリーの 34 におけるスピン-スピン緩和時間 T_2 が、1400 ミリ秒以下であることを特徴とする電池用カーボンブラック。

(4) 前記 (1) に記載の電池用カーボンブラックの製造方法であって、

JIS K6217-2 に準じて測定した BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンブラックを、0.01 体積% 以上 7 体積% 以下のフッ素を含む処理ガスと接触させる工程と、

前記処理ガスと接触したカーボンブラックを大気に暴露させる工程と、

を含むことを特徴とする電池用カーボンブラックの製造方法。

(5) 前記処理ガスに混入した酸素の量が 0.1 体積% 以下であることを特徴とする前記

(4) に記載の電池用カーボンブラックの製造方法。

10

20

30

40

50

(6) リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な活物質、高分子結着剤及び前記(1)から(3)の何れか1項に記載の電池用カーボンブラックを含むことを特徴とする電池用塗工液。

(7) リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な活物質、高分子結着剤及び前記(1)から(3)の何れか1項に記載の電池用カーボンブラックを含む活物質層を、金属箔上に有することを特徴とする非水系電池用正極。

(8) 前記(7)に記載の非水系電池用正極を用いた非水系電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明者らは鋭意研究の結果、BET比表面積、表面フッ素濃度および表面酸素濃度が特定の範囲にあるカーボンブラックを用いて製造した電池用正極は結着性に優れ、電池は出力特性およびサイクル特性に優れることを見出した。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電池用カーボンブラックは、JIS K6217-2に準じて測定したBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつXPSで測定した表面フッ素濃度X(単位:原子%)および表面酸素濃度Y(単位:原子%)が、下記の条件(A)および(B)を満たすことを特徴とする電池用カーボンブラックである。

(A) $0.3 < X < 4.0$

(B) $0.1 < Y < 3.0$

【0014】

本発明における電池用カーボンブラックは、一般の電池用導電剤としてのカーボンブラック同様、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどの中から選ばれるものである。中でも、結晶性および純度に優れるアセチレンブラックがより好ましい。

【0015】

本発明における電池用カーボンブラックのBET比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積を $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、活物質および金属箔との電気的接点が多くなり、良好な電子伝導性が得られる。また、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることで、粒子間の相互作用が抑制され、分散性が良好となる。

【0016】

本発明における電池用カーボンブラックのXPSで測定した表面フッ素濃度X(単位:原子%)および表面酸素濃度Y(単位:原子%)は、 $0.3 < X < 4.0$ かつ $0.1 < Y < 3.0$ であり、 $1.0 < X < 4.0$ かつ $1.0 < Y < 3.0$ であることがより好ましい。X 0.3 、Y 0.2 とすることで、分散媒への親和性が向上し、分散性が良好となる。また、X 4.0 、Y 3.0 とすることで、電子伝達の障害が抑えられ、良好な導電性が得られる。

【0017】

本発明における電池用カーボンブラックのDBP吸収量は $200\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上が好ましく、 $200\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $400\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であることがより好ましい。DBP吸収量を $200\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上とすることで、導電剤として使用される際のストラクチャが十分な長さを持ち、良好な導電性が得られるようになる。また、 $400\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下とすることで、ストラクチャ同士の絡み合いによる凝集が抑えられ、分散性が良好となる。

【0018】

本発明における電池用カーボンブラックをN-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン-スピン緩和時間 T_2 は 1400 ミリ秒以下が好ましい。前記 T_2 は前記評価用スラリー中に存在する溶媒の水素核の分子運動を反映する値であり、カーボンブラックが細分化して溶媒と接する面積が増加するにつれて

10

20

30

40

50

T_2 は短くなる。 T_2 を1400ミリ秒以下とすることで、カーボンブラックの分散性が良好となる。

【0019】

本発明における電池用カーボンブラックの製造方法は、カーボンブラックを容器の中に仕込み、フッ素ガスを所定の濃度で含有する処理ガスを流通させることにより、フッ素化させる。処理ガス中のフッ素ガスの濃度は、0.01体積%以上7体積%以下である。また、処理ガスは、フッ素ガスを、窒素ガスやアルゴンガス、ネオンガスなどの不活性ガスで所定濃度に希釈したガスであることが好ましい。また、処理ガス中には酸素が混入しないことが好ましく、混入したとしても酸素の量は1体積%未満であることが好ましく、0.1体積%未満であることがより好ましい。

10

【0020】

容器材質は、金属材料であれば安全に処理が可能であるが、連続的な処理を行う上では、耐腐食性の観点からSUS304やSUS316といったステンレス材料やニッケルが望ましい。処理温度は、50以上の高温では、想定以上のフッ素化の進行により爆発の危険性が伴ったり、10未満の低温では、冷却状態を作り出すために冷却のための装置やエネルギーが必要になったりコスト面が課題となるため、室温付近での処理が望ましい。また、カーボンブラックとフッ素との接触時に発熱がある場合には、反応の制御のため、冷却水等を用いて、装置を冷却してもよい。処理圧力は、フッ素の濃度と処理温度、処理時間に合わせて適宜調製可能であるが、フッ素ガスの漏出を防ぐため、1気圧以下とすることが好ましく、50 Torr以上500 Torr以下とすることが好ましい。処理時間に関しては、カーボンブラックとフッ素が満遍なく接触するために十分な時間が必要で、10分以上を確保することが望ましく、30分以上であることがさらに望ましい。長すぎる場合には、導電剤としての性能に影響はないが、生産効率が低下するため、2時間以内であることが望ましい。

20

【0021】

なお、フッ素化処理において、カーボンブラックの細孔に、フッ素ガスが物理的に吸着していることが多いため、フッ素化処理後のカーボンブラックを脱気環境下に置き、物理吸着されたフッ素ガスを除去することが好ましい。

【0022】

さらに、フッ素化処理後に、カーボンブラックを気体の水に接触させ、フッ素成分と水を反応させて、表面を改質する。その際、液体の水を用いてもよいが、カーボンブラックの取り扱いが困難となることから、気体の水が望ましい。その場合、カーボンブラックには、水分濃度が0.001体積%以上100体積%以下のガスを接触させることが好ましく、相対湿度10%以上、好ましくは30%以上の未乾燥の大気を接触させることが好ましい。常温常湿（例えば、気温5以上35以下で、相対湿度で30%以上80%以下）の大気に暴露する場合は、2時間以上48時間以内の処理を行えばよく、常温で相対湿度100%の水蒸気で飽和した大気を接触させる場合は、10分以上2時間以内の処理を行えばよい。

30

【0023】

カーボンブラックの表面には、フッ素化処理により、C-F基等が生成される。 H_2O の作用により、カーボンブラックの表面にあるC-F基が、C-O-F基、C-O-H基やC-O-O-H基等に変換され、表面が改質される。但し、一部のC-F基は、カーボンブラックの結晶化度の違いなどにより、FがCに強固に結合しており、 H_2O と反応せずに残存する。

40

【0024】

本発明の電池用カーボンブラックを用いて正極を作製する際は、電池用カーボンブラックを、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な活物質および、高分子結着剤と共に媒体に分散させ、電池用塗工液として使用することができる。電池用塗工液を金属箔に塗布して塗膜を形成することで、カーボンブラックと活物質と高分子結着剤を含む活物質層を金属箔上に有する正極を得ることができる。活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸

50

リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムなどの層状岩塩型構造を持つ複合酸化物、マンガン酸リチウム、ニッケルマンガン酸リチウムなどのスピネル型構造を持つ複合酸化物、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、リン酸鉄マンガンリチウムなどのオリビン型構造を持つ複合酸化物などが挙げられる。高分子結着剤は、カーボンブラックと活物質を一体化して金属箔上に固定することができる。高分子結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、カルボン酸変性(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の高分子が挙げられる。これらの中では、耐酸化性の点でポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0025】

電池用塗工液の分散媒としては、水、N-メチルピロリドン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。高分子結着剤としてポリフッ化ビニリデンを使用する際は、溶解性の点でN-メチルピロリドンが好ましく、スチレン-ブタジエン共重合体を使用する際は水が好ましい。

【0026】

本発明の電池用塗工液を製造するための混合装置としては、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、またはビーズミル、振動ミル若しくはボールミルなどの媒体攪拌型混合機を用いて行うことができる。また、製造した電池用塗工液は、塗膜に欠陥が生じないようにして平滑性を確保するため、塗工前の段階で真空脱泡を行うことが好ましい。塗工液に気泡が存在すると、金属箔に塗布した際に、塗膜に欠陥が生じ、平滑性を損なう原因となる。

【0027】

また、本発明の電池用塗工液は、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラック、正極活物質、および高分子結着剤以外の成分を含むことができる。例えば、導電性をさらに向上させる目的で、カーボンブラック以外にカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、炭素繊維、元素状炭素、グラッシーカーボン、金属粒子などを含んでも良い。また、分散性を向上させる目的でポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロースまたはカルボン酸変性(メタ)アクリル酸エステル共重合体などを含んでも良い。

【実施例】

【0028】

以下、実施例および比較例により、本発明の電池用カーボンブラックを詳細に説明する。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。

【0029】

<実施例1>

(電池用カーボンブラック)

BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $291\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を、容積5Lのステンレス製容器に封入し、内部を真空引きした。ここに、窒素で5体積%に希釈したフッ素を200 Torr封入し、その後30分間にわたって総流量 0.5 SLM (Standard Litre per Minuteの略。0.1気圧基準でのリットル/分である。)で流通させた。なお、上記の反応は室温(25)で行った。流通終了後、容器内を窒素にて十分に置換した。その後、容器内を再び真空状態まで減圧し、一晚脱気することにより、カーボンブラックに吸着したフッ素を可能な限り除去した。続いて、容器内を大気圧まで復圧して開放し、カーボンブラックを取り出した。取り出したカーボンブラックは、温度25 相対湿度70%の環境にて1昼夜(24時間)大気に曝し、BET比表面積が $142\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が2.6原子%、表面酸素濃度が1.3原子%、DBP吸収量が $226\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が127

10

20

30

40

50

7ミリ秒であるカーボンブラックを得た。なお、BET比表面積、表面フッ素濃度、表面酸素濃度、DBP吸収量、N-メチルピロリドン溶媒に3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピンスピン緩和時間は、以下の方法により測定した。

【0030】

[BET比表面積]

前記電池用カーボンブラックのBET比表面積は、窒素吸着比表面積計(マウンテック社製、Mac sorb 1201)を用い、吸着ガスとして窒素を用いて、相対圧 $p/p^0 = 0.30 \pm 0.04$ の条件で測定した。

【0031】

[表面フッ素濃度および表面酸素濃度]

前記電池用カーボンブラックの表面フッ素濃度および表面酸素濃度は、X線光電子分光分析法(XPS)により求めた。試料(電池用カーボンブラック)をサーモフィッシャー・サイエンティフィック社製の粉末測定用の試料ホルダーに、試料面が平らになるように充填し、サーモフィッシャー・サイエンティフィック社製K-Alpha型にて測定した。測定条件は、X線源としてモノクロメータ付きAl-K線、帯電中和は低速電子と低速Ar⁺イオンの同軸照射型のデュアルビーム、検出角度は90°、出力:36W、測定領域は約400 μ m \times 200 μ m、パスエネルギーは50eV、データは0.1eV/step、50msで取り込み、積算回数:5回、測定範囲は炭素はC1sスペクトル:279eV以上298eV以下、酸素はO1sスペクトル:525eV以上545eV以下、フッ素はF1sスペクトル:678eV以上698eV以下で行った。得られたスペクトルの結合エネルギー補正をC1sスペクトルにおけるC-C結合(284.8eV)で行った。結合エネルギー補正を行った上記記載のスペクトルについて、炭素C1sスペクトル:281eV以上296eV以下、酸素O1sスペクトル:528eV以上538eV以下、フッ素はF1sスペクトル:684eV以上691eV以下の範囲にて、Shirley法を用いてバックグラウンド(BG)を引いた。上記測定範囲にて得られたピークよりBGを差し引いて算出された各元素のピーク面積(信号強度)を補正係数(相対感度係数、透過関数、運動エネルギー補正)で割り算し、補正後の面積の合計が100になるように計算して、表面フッ素濃度および表面酸素濃度を算出した。尚、補正係数(相対感度係数、透過関数、運動エネルギー補正)は、一般的に測定対象元素や測定装置に依存する。今回は、上記操作及び計算をサーモフィッシャー・サイエンティフィック社製K-Alpha型に付属している解析ソフトThermo Advantageにて行った。

【0032】

[DBP吸収量]

前記電池用カーボンブラックのDBP吸収量はJIS K6217-4に準拠する方法で測定した。

【0033】

[評価用スラリーのスピンスピン緩和時間]

前記電池用カーボンブラックをN-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピンスピン緩和時間は、下記の方法で測定した。まず、N-メチルピロリドン(脱水、関東化学社製)にカーボンブラック3質量%を加えて自転公転式混合機(シンキー社製、あわとり練太郎ARV-310)を用いて混合した。これを超音波洗浄機で分散処理(20W、5分)し、すみやかに気泡が混入しないようにNMRチューブ(5mm)に約500 μ L分取して評価用スラリーとした。次に、前記評価用スラリー入りNMRチューブを振とう後、分散させたカーボンブラックが沈降する前にパルスNMR粒子界面特性評価装置(Xigonanotools社製、Acorn area)にセットし、前記評価装置を用いて、水素核を測定核として測定周波数13MHz、90°パルス幅6.75 μ s、温度34の条件で、カー・パーセル・メイブーン・ギル法にて、前記評価用スラリーの磁気モーメント強度の時間変化を測定して、自由誘導減衰(FID)曲線を得た。得られたFID曲線を最小二乗法により指数関数型にフ

10

20

30

40

50

イッティングさせて T_2 を算出した。解析は、Xigo nanotools社製、AreaQuantを用いて行った。

【0034】

(電池用正極電極)

前記電池用カーボンブラック0.5質量部に、活物質としてコバルト酸リチウム(Umicore社製)を98.5質量部、高分子結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液(呉羽化学社製、「KFポリマー7208」)を溶質量で1質量部、さらに分散媒としてN-メチルピロリドン(キシダ化学社製)を加えて自転公転式混合機(シンキー社製、あわとり練太郎ARV-310)を用いて混合し、塗工液を得た。この塗工液を、ペーカー式アプリケーションを用いて厚さ20 μm のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、その後、プレス、

10

【0035】

[結着性(剥離接着強さ)]

前記リチウムイオン二次電池用正極電極を1.5cmの幅に裁断し、正極活物質面に粘着テープ(日東電工社製、ラインテープE-SD)を貼りつけ、さらにステンレス製の板と正極板に張り付けたテープとを両面テープ(ニチバン社製、ナスタックNWBB-15)で貼り合せた。さらに粘着テープをアルミ箔に張り付け試験片とした。アルミ箔に貼り付けた粘着テープを、23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50%の雰囲気にて、180 $^{\circ}$ 方向に50mm/minの速度で引きはがした時の応力を測定した。この測定を5回繰り返して平均値を求め、剥離接着強さとした。本実施例の剥離接着強さは22N/mであった。

20

【0036】

(電池用負極電極)

活物質として黒鉛粉末(日立化成社製、MAG-D)98質量部、高分子結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液を溶質量で2質量部、さらに分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて自転公転式混合機を用いて混合し、塗工液を得た。この塗工液を、ペーカー式アプリケーションを用いて厚さ15 μm の銅箔に塗布、乾燥し、その後、プレス、裁断して、リチウムイオン二次電池用負極電極を得た。

【0037】

(リチウムイオン二次電池)

正極として前記リチウムイオン二次電池用正極電極を縦40mm、横40mmに裁断したもの、負極として前記リチウムイオン二次電池用負極電極を縦44mm、横44mmに裁断したものを、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、外装としてアルミラミネートフィルムを用いてラミネート型電池とした。電解液にはEC(エチレンカーボネート、Aldrich社製)、DEC(ジエチルカーボネート、Aldrich社製)を体積比で1:2に混合した溶液中に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆、ステラケミファ社製)を1mol/L溶解したものをを用いた。作製したリチウムイオン二次電池は、以下の方法により電池性能を評価した。尚、特に記載のない限り、評価値は3個の電池の評価値の算術平均値である。

30

【0038】

[出力特性(3C放電時の容量維持率)]

作製したリチウムイオン電池を、25 $^{\circ}\text{C}$ において4.2V、0.2C制限の定電流定電圧充電をした後、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。次いで、放電電流を0.2C、3Cと変化させ、各放電電流に対する放電容量を測定した。各測定における回復充電は4.2V、0.2C制限の定電流定電圧充電を行った。そして、二回目の0.2C放電時に対する3C放電時の容量維持率を計算した。本実施例の3C放電時の容量維持率は79%であった。

40

【0039】

[サイクル特性(サイクル容量維持率)]

作製したリチウムイオン電池を、25 $^{\circ}\text{C}$ において4.2V、1C制限の定電流定電圧充電をした後、1Cの定電流で3.0Vまで放電した。充電および放電のサイクルを繰り返

50

し行い、1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の比率を求めてサイクル容量維持率とした。本実施例のサイクル容量維持率は84%であった。

【0040】

<実施例2>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $367\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.4原子%、DBP吸収量が $350\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で7体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $370\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が3.0原子%、表面酸素濃度が2.1原子%、DBP吸収量が $305\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が650ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

10

【0041】

<実施例3>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $291\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で0.5体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が0.8原子%、表面酸素濃度が0.7原子%、DBP吸収量が $245\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1290ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

20

【0042】

<実施例4>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $796\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.4原子%、DBP吸収量が $490\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で3体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が2.2原子%、表面酸素濃度が1.1原子%、DBP吸収量が $430\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が450ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

30

【0043】

<実施例5>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $250\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で0.1体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が0.4原子%、表面酸素濃度が0.3原子%、DBP吸収量が $215\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1450ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

40

【0044】

<実施例6>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $161\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.3原子%、DBP吸収量が $193\text{ ml}/100\text{ g}$ のア

50

セチレンブラック（デンカ社製）を窒素で5体積％に希釈したフッ素を200 Torrで流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が163 m²/g、XPSで測定した表面フッ素濃度が2.6原子％、表面酸素濃度が1.3原子％、DBP吸収量が165 ml/100 g、N-メチルピロリドンに3質量％だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1100ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0045】

<実施例7>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が139 m²/g、表面フッ素濃度が0.0原子％、表面酸素濃度が0.2原子％、DBP吸収量が291 ml/100 gのアセチレンブラック（デンカ社製）を40に加熱した状態で、窒素で5体積％に希釈したフッ素を200 Torrで流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が142 m²/g、XPSで測定した表面フッ素濃度が2.9原子％、表面酸素濃度が1.5原子％、DBP吸収量が215 ml/100 g、N-メチルピロリドンに3質量％だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1240ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0046】

<比較例1>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が80 m²/g、表面フッ素濃度が0.0原子％、表面酸素濃度が0.3原子％、DBP吸収量が220 ml/100 gのアセチレンブラック（デンカ社製）を窒素で5体積％に希釈したフッ素を200 Torrで流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が81 m²/g、XPSで測定した表面フッ素濃度が2.5原子％、表面酸素濃度が1.2原子％、DBP吸収量が200 ml/100 g、N-メチルピロリドンに3質量％だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1500ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池は、BET比表面積が139 m²/gのカーボンブラックに処理を行った実施例1に比べると出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

【0047】

<比較例2>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が139 m²/g、表面フッ素濃度が0.0原子％、表面酸素濃度が0.2原子％、DBP吸収量が291 ml/100 gのアセチレンブラック（デンカ社製）に変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池用正極は結着性が低く、電池はレート特性およびサイクル特性が低い結果となった。

【0048】

<比較例3>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が139 m²/g、表面フッ素濃度が0.0原子％、表面酸素濃度が0.2原子％、DBP吸収量が291 ml/100 gのアセチレンブラック（デンカ社製）を窒素で8体積％に希釈したフッ素を200 Torrで流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が142 m²/g、XPSで測定した表面フッ素濃度が4.5原子％、表面酸素濃度が2.5原子％、DBP吸収量が215 ml/100 g、N-メチルピロリドンに3質量％だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1250ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブ

10

20

30

40

50

ラックを用いて作製した電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

【0049】

<比較例4>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $291\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で7.5体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $142\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が3.5原子%、表面酸素濃度が3.5原子%、DBP吸収量が $215\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1250ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

10

【0050】

<比較例5>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $250\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で10体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $112\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が5.5原子%、表面酸素濃度が4.3原子%、DBP吸収量が $200\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1400ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

20

【0051】

<比較例6>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $291\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を大気で5体積%に希釈したフッ素、つまり、フッ素5体積%、酸素20%および窒素75%からなる組成の混合ガスを 200 Torr で流通させる以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が4.1原子%、表面酸素濃度が3.1原子%、DBP吸収量が $205\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1300ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池用正極は結着性が低く、電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

30

【0052】

<比較例7>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が $139\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が $291\text{ ml}/100\text{ g}$ のアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で5体積%に希釈したフッ素を 200 Torr で流通させた後、窒素封入したグローブバッグ中で取り扱うことによって大気接触を避ける以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が $142\text{ m}^2/\text{g}$ 、XPSで測定した表面フッ素濃度が4.5原子%、表面酸素濃度が0.3原子%、DBP吸収量が $180\text{ ml}/100\text{ g}$ 、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピン スピン緩和時間が1200ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を

40

50

作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池用正極は結着性が低く、電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

【0053】

<比較例8>

実施例1のカーボンブラックを、BET比表面積が139m²/g、表面フッ素濃度が0.0原子%、表面酸素濃度が0.2原子%、DBP吸収量が291ml/100gのアセチレンブラック(デンカ社製)を窒素で5体積%に希釈したフッ素を200Torrで流通させた後、乾燥空気(相対湿度1%未満)を封入したグローブバッグ中で取り扱うことにより大気中に含まれる水分との接触を避ける以外は実施例1と同様の処理により得られる、BET比表面積が142m²/g、XPSで測定した表面フッ素濃度が4.3原子%、表面酸素濃度が0.6原子%、DBP吸収量が185ml/100g、N-メチルピロリドンに3質量%だけ分散させてなる評価用スラリーの34におけるスピンスピン緩和時間が1250ミリ秒であるカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様な方法で電池用塗工液、電池用正極、および電池を作製し、各評価を実施した。結果を表1に示す。本比較例で用いたカーボンブラックを用いて作製した電池用正極は結着性が低く、電池は出力特性およびサイクル特性が低い結果となった。

10

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
剥離接着強さ [N/m]	22	20	21	19	16	20	22	
3C放電時の容量維持率 [%]	79	77	76	76	67	60	78	
サイクル容量維持率 [%]	84	81	81	80	73	66	84	
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
剥離接着強さ [N/m]	20	10	20	20	20	10	10	15
3C放電時の容量維持率 [%]	55	54	56	56	55	58	51	53
サイクル容量維持率 [%]	59	58	62	62	60	62	56	58

20

【0054】

表1の結果から、本発明の電池用カーボンブラックを用いて作製した電池用正極は結着性が良好であり、電池は出力特性およびサイクル特性が良好であることがわかった。

【0055】

一方、比較例6のように、フッ素と酸素が共存する環境でフッ素化処理を行うと、過度のフッ素化が進行し、出力特性とサイクル特性が劣る結果となったと考えられる。

30

また、比較例7や比較例8が示すように、窒素や酸素は、表面のC-F基をC-OH基やCOOH基に変換することができないため、フッ素原子が残る一方で酸素原子の量が少なかったと考えられる。

【0056】

以上の結果は、実施例で用いたりチウムイオン電池正極のほか、本実施例以外の、各種活物質を使用した正極、およびナトリウムイオン二次電池用の正極に対しても同様であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 永井 達也
東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ株式会社 デンカイノベーションセンター 先進技術研
究所内
- (72)発明者 新井 貴子
東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ株式会社 デンカイノベーションセンター 先進技術研
究所内
- (72)発明者 伊藤 哲哉
東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ株式会社 デンカイノベーションセンター 先進技術研
究所内
- (72)発明者 大森 啓之
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 鈴木 聖唯
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 八尾 章史
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2016-204398(JP,A)
特開平9-40881(JP,A)
特開2005-317447(JP,A)
特開2013-127860(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13 - 4/62
C09C 1/48
C09C 1/56 - 1/60