

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-102771
(P2022-102771A)

(43)公開日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H O 1 M	4/133	(2010.01)	H O 1 M	4/133
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62
H O 1 M	4/587	(2010.01)	H O 1 M	4/587
H O 1 M	4/1393	(2010.01)	H O 1 M	4/1393

5 H O 5 0

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願2020-217718(P2020-217718)
(22)出願日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(71)出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(74)代理人 100087941
弁理士 杉本 修司
(74)代理人 100112829
弁理士 堤 健郎
(74)代理人 100142608
弁理士 小林 由佳
(74)代理人 100154771
弁理士 中田 健一
(74)代理人 100213470
弁理士 中尾 真二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質電池電極、非水電解質電池及び水系スラリー組成物

(57)【要約】

【課題】放電容量を大きく、抵抗を小さくできる非水電解質電池電極を提供する。

【解決手段】前記非水電解質電池電極は、炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含む電極活物質層が集電体上に形成され、前記炭素質粒状物は、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、酸素含有量が $0.2\sim 1.5$ 重量%であり、且つレーザー回折・散乱式粒度分布計を用いて水を分散媒として測定される体積累計50%における平均粒子径が $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記炭素質粒状物の前記平均粒子径と前記セルロースファイバーの平均繊維径との比(平均粒子径/平均繊維径)が $100\sim 1500$ である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含む電極活物質層が集電体上に形成された非水電解質電池電極であって、
前記炭素質粒状物は、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、酸素含有量が $0.2\sim 1.5$ 重量%であり、且つレーザー回折・散乱式粒度分布計を用いて水を分散媒として測定される体積累計 50% における平均粒子径が $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、
前記炭素質粒状物の前記平均粒子径と前記セルロースファイバーの平均繊維径との比（平均粒子径／平均繊維径）が $100\sim 1500$ である、
非水電解質電池電極。

10

【請求項2】

前記セルロースファイバーは、植物由来セルロースの微細化物で構成される、請求項1に記載の非水電解質電池電極。

【請求項3】

前記炭素質粒状物のX線回折による（002）面の平均面間隔 d_{002} が $0.37\sim 0.41\text{ nm}$ である、請求項1又は2に記載の非水電解質電池電極。

【請求項4】

前記セルロースファイバーの平均繊維径が $15\sim 200\text{ nm}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質電池電極。

【請求項5】

前記電極活物質層がさらに導電助剤を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質電池電極。

20

【請求項6】

前記導電助剤は、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及びカーボンナノファイバーからなる群から選択される少なくとも一種で構成される、請求項5に記載の非水電解質電池電極。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の非水電解質電池用電極を、負極及び／又は正極として備える非水電解質電池。

【請求項8】

炭素質粒状物及びセルロースファイバーを少なくとも含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の非水電解質電池電極の電極活物質層を形成するための水系スラリー組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含む電極活物質層が集電体上に形成された非水電解質電池電極、当該非水電解質電池電極を備える非水電解質電池、及び非水電解質電池電極の形成に用いる水系スラリー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型又はタブレット型パソコン等のモバイル端末機器の駆動電源として、高いエネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン電池に代表される非水電解質二次電池（非水系二次電池）が広く利用されており、モバイル端末機器は、高性能化、小型化及び軽量化が進められている。また、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）、ハイブリッド自動車（HEV）、電動工具、家庭用蓄電用途、電力平準化用蓄電池等にも非水系二次電池が用いられるようになってきており、非水系二次電池の更なる高容量化、高出力化、長寿命化が検討されている。その中で、非水系二次電池の電極では、充放電の繰り返しで膨張・収縮が生じることに伴い、電極活物質粒子同士が離れたり、集電体から電極活物質層が剥離して、電池特性が低下する課題があり、電極活物質粒子同士及び電極活物質層と集電体との間でより高い密着性が要求されている。

40

50

【0003】

リチウムイオン電池の電極活物質材料としては、樹枝状の電析リチウムの成長による内部短絡のおそれのない炭素粉末が利用されている。リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素粉末としては、例えば、コークス、黒鉛、有機物の焼成体等が提案されている。中でも、負極活物質として黒鉛粒子を用いたリチウムイオン二次電池は、安全性が高く、かつ高容量であるため、広く用いられている。最近では、特にオリビン型の正極活物質の導電性を高めるため、正極活物質に炭素コーティングをする研究も多数報告されている。

【0004】

電極活物質粒子同士及び電極活物質層と集電体との間を結着させるために結着剤（バインダー）を用いる必要があるが、このような炭素粉末を用いて電極を作製する場合、一般的に、炭素粉末と結着剤と溶媒とを混練してスラリー化し、電極集電体上に塗布し、乾燥固化することにより、炭素粉末を集電体に結着する方法が採用されている。結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の樹脂バインダーが使用される。しかしながら、これらの樹脂バインダーは、N-メチルピロリドン（NMP）等の有機溶媒に溶解して使用するのが一般的であり、結着性を高めることは可能であるが、コスト面及び環境保全の観点で課題とされていた。

【0005】

そのため、有機溶媒を使用しない新たなバインダー組成として、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）ラテックスの水系ディスパージョンを結着剤として用い、増粘剤として親水性の高いカルボキシメチルセルロース（CMC）を併用する方法が提案されている。例えば、特許文献1（特開2009-43641号公報）には、負極活物質と水溶液系の負極活物質層用結着剤とを含む負極活物質層が負極集電体の表面に形成された非水電解質電池用負極において、上記負極活物質層の表面には、無機微粒子と非水溶液系の多孔質層用結着剤とを含む多孔質層が形成されており、且つ、上記負極活物質層用結着剤には、エーテル化度が0.5以上0.75以下であるカルボキシメチルセルロースが含まれていることを特徴とする非水電解質電池用負極が開示されている。この文献の実施例では、負極用結着剤として、CMCとSBRとを組み合わせ用いており、負極の結着剤にCMCが含まれている場合、負極活物質層と集電体との密着性は、主としてCMCにより確保されていることが記載されている。

【0006】

また、リチウム二次電池の電極活物質である炭素粉末の結着剤として、セルロースを利用する方法も検討されている。例えば、特許文献2（特開2000-100439号公報）には、導電性薄膜上に、炭素粉末と結合して炭素含有層を形成するための結着剤であって、セルロースを含有することを特徴とする結着剤が開示されている。

【0007】

特許文献3（国際公開第2013/042720号）には、電極活物質（A）、導電助剤（B）、及び水系バインダーとして微細化されたセルロースファイバー（C）を含有することを特徴とする、リチウム二次電池電極形成用スラリー組成物、並びにこのスラリー組成物を用いて電極集電体上に形成された層を含むリチウム二次電池用電極が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-43641号公報

【特許文献2】特開2000-100439号公報

【特許文献3】国際公開第2013/042720号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1のようにCMCとSBRとを組み合わせた結着剤では、CMC

10

20

30

40

50

が電極活物質を被覆することにより界面抵抗を発現するためか、電池の内部抵抗が大きくなり、電池特性は十分でなかった。

【0010】

また、特許文献2では、セルロースが結着剤として使用でき、密着性を向上できることが記載されているものの、放電容量や抵抗等の電池特性を向上させる観点からは、さらなる改善の余地があった。

【0011】

特許文献3では、電極活物質としてチタン酸リチウムを用いた製造例しか記載されておらず、電極活物質を炭素質粒状物に限定し微細化されたセルロースファイバーで結着した場合に、電池特性にどのような影響があるか何ら開示されていない。

【0012】

したがって、本発明の目的は、電極活物質として炭素質粒状物を用いた場合に、内部抵抗を小さくできる非水電解質電池電極、当該電極を備える非水電解質電池、及び当該電極を製造することができる水系スラリー組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、電極活物質として特定の比表面積及び粒子径を有する炭素質粒状物と、バインダーとして当該炭素質粒状物の平均粒子径と特定の関係にある平均繊維径を有するセルロースファイバーとを含む非水電解質電池電極は、バインダーとして電極活物質の表面を覆うことなく結着することが可能であるセルロースファイバーを用いたことにより、それを備える非水電解質電池の内部抵抗を低くすることができることを見出し、本発明の完成に至った。

【0014】

すなわち、本発明は、以下の態様で構成されうる。

〔態様1〕

炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含む電極活物質層が集電体上に形成された非水電解質電池電極であって、

前記炭素質粒状物は、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（好ましくは $2\sim38\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $4\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ ）であり、酸素含有量が $0.2\sim1.5$ 重量%（好ましくは $0.22\sim1.48$ 重量%、より好ましくは $0.25\sim1.30$ 重量%）であり、且つレーザ一回折・散乱式粒度分布計を用いて水を分散媒として測定される体積累計50%における平均粒子径が $1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ （好ましくは $3\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $4\sim25\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ ）であり、

前記炭素質粒状物の前記平均粒子径と前記セルロースファイバーの平均繊維径との比（平均粒子径／平均繊維径）が $100\sim1500$ （好ましくは $120\sim1000$ 、より好ましくは $140\sim800$ 、さらに好ましくは $150\sim600$ ）である、非水電解質電池電極。

〔態様2〕

前記セルロースファイバーは、植物由来セルロースの微細化物で構成される、態様1に記載の非水電解質電池電極。

〔態様3〕

前記炭素質粒状物のX線回折による（002）面の平均面間隔 d_{002} が $0.37\sim0.41\text{ nm}$ である、態様1又は2に記載の非水電解質電池電極。

〔態様4〕

前記セルロースファイバーの平均繊維径が $15\sim200\text{ nm}$ （好ましくは $20\sim150\text{ nm}$ 、より好ましくは $25\sim100\text{ nm}$ ）である、態様1～3のいずれか一態様に記載の非水電解質電池電極。

〔態様5〕

前記電極活物質層がさらに導電助剤を含む、態様1～4のいずれか一態様に記載の非水電解質電池電極。

10

20

30

40

50

〔態様6〕

前記導電助剤は、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及びカーボンナノファイバーからなる群から選択される少なくとも一種で構成される、態様5に記載の非水電解質電池電極。

〔態様7〕

態様1～6のいずれか一態様に記載の非水電解質電池用電極を、負極及び／又は正極として備える非水電解質電池。

〔態様8〕

炭素質粒状物及びセルロースファイバーを少なくとも含む、態様1～6のいずれか一態様に記載の非水電解質電池電極の電極活物質層を形成するための水系スラリー組成物。

10

〔0015〕

なお、本発明において、セルロースファイバーの微細化物とは、機械的解繊を施すことにより粉碎して微細化された物を意味している。

〔発明の効果〕

〔0016〕

本発明の非水電解質電池電極は、それを備える非水電解質電池の内部抵抗を低くすることができる。

〔図面の簡単な説明〕

〔0017〕

〔図1〕実施例1及び比較例5のリチウムイオン二次電池の交流インピーダンス測定により得られたCole-Coleプロットである。

20

〔発明を実施するための形態〕

〔0018〕

〔非水電解質電池電極〕

本発明の非水電解質電池電極は、炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含む電極活物質層が集電体上に形成されている。炭素質粒状物は電極活物質として含有されており、セルロースファイバーはバインダーとして含有されている。

〔0019〕

集電体の構成材料としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属、カーボン、導電性樹脂等の導電性材料が挙げられ、単独又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。集電体の形状は、箔状、板状、網状、発泡体状等の集電体として一般的な形状であればよい。

30

〔0020〕

本発明に用いられる炭素質粒状物は、レーザー回折・散乱式粒度分布計を用いて水を分散媒として測定される体積累計50%における平均粒子径（以下、単に平均粒子径を称する）が1～50 μm である。平均粒子径が大きすぎる場合、電極内での導電性を阻害するおそれがある。また、非水電解質電池の入出力特性の向上には電極面積を大きくすることが好ましいが、平均粒子径が大きすぎる場合、電極活物質層の厚さを薄くすることが困難になる場合がある。一方、平均粒子径が小さすぎる場合、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ず、電極内から遊離することにより、短絡等で電池性能が低下するおそれがある。また、炭素質粒状物間に形成される空隙が小さくなり、電解液中の電解質の移動が制限されるおそれがある。炭素質粒状物の平均粒子径は、好ましくは3～30 μm 、より好ましくは4～25 μm 、さらに好ましくは5～20 μm であつてもよい。なお、炭素質粒状物の平均粒子径は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

40

〔0021〕

炭素質粒状物は、BET法による比表面積が40 m^2/g 以下である。比表面積が大きすぎる場合、電極活物質として、電解液等の分解を誘発する起点が増え、電池の安定性が損なわれるおそれがある。また、炭素質粒状物と電解液との反応性が高くなり、不可逆容量が増加するおそれがある。ここで、不可逆容量とは、非水電解質二次電池に充電した容量

50

のうち、放電しない容量をいう。炭素質粒状物の比表面積は、好ましくは $2 \sim 38 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $4 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。なお、炭素質粒状物の比表面積は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

【0022】

炭素質粒状物は、酸素含有量が $0.2 \sim 1.5$ 重量%である。本発明では、特定の酸素含有量の炭素質粒状物を電極活物質として使用することにより、非水電解質電池の放電容量を高くすることができるとともに、内部抵抗を低くすることができる。炭素質粒状物の酸素含有量が低すぎる場合、その表面の電解液親和性が低く、電極内への電解液浸透の妨げになるためか、放電容量が低くなり、抵抗が大きくなる傾向にある。一方、酸素含有量が高すぎる場合、電気化学的安定性が低下するおそれがある。

10

さらに、本発明では、炭素質粒状物表面の酸素官能基とバインダーとして使用するセルロースファイバーが含有する水酸基との親和性により、電極を製造する際に使用するスラリー組成物を安定化させることができる。すなわち、炭素質粒状物の酸素含有量が低すぎる場合、セルロースファイバーとの親和性が小さすぎるため、スラリー組成物の安定性を損なうおそれがあり、炭素質粒状物の酸素含有量が高すぎる場合、スラリー組成物の凝集を促進してしまう。炭素質粒状物の酸素含有量は、好ましくは $0.22 \sim 1.48$ 重量%、より好ましくは $0.25 \sim 1.30$ 重量%であってもよい。なお、炭素質粒状物の酸素含有量は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

【0023】

炭素質粒状物は、灰分が1重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.8 重量%以下、さらに好ましくは 0.7 重量%以下であってもよい。灰分に含まれる重金属化合物は、電極内で拡散、放電時に析出する可能性があるため、含有量を低減させるのが好ましい。特に、ニッケルは 100 ppm 以下、好ましくは 80 ppm 以下であってもよく、カリウムは 100 ppm 以下、好ましくは 50 ppm 以下であってもよい。

20

【0024】

炭素質粒状物は、広角X線回折からBraggの式を用いて算出される(002)面の平均面間隔 d_{002} が $0.37 \sim 0.41 \text{ nm}$ であってもよい。(002)面の平均面間隔 d_{002} を上記範囲内とすることによって、イオン挿入時の抵抗が上昇して非水電解質電池としての出力特性が低下したり、充放電により繰り返される膨張収縮に起因して電池材料としての安定性が損なわれたりする問題を回避することができる。さらに、炭素質粒状物の体積が大きくなって体積あたりの実行容量が小さくなるといった問題を回避することもできる。なお、炭素質粒状物の(002)面の平均面間隔 d_{002} は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

30

【0025】

本発明の非水電解質電池電極は、非水電解質電池の出力特性を向上させる観点から、炭素質粒状物の含有量が、例えば、電極活物質層全体重量に対して $70 \sim 99.5$ 重量%であってもよく、好ましくは $75 \sim 99$ 重量%、より好ましくは $80 \sim 98$ 重量%であってもよい。

【0026】

本発明の非水電解質電池電極は、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比(平均粒子径/平均繊維径)が $100 \sim 1500$ である。炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比が下限未満であると、セルロースファイバーによる炭素質粒状物の表面の被覆が密になるためか、イオンの侵入を阻害するという問題が生じるため、電池電極とした場合に、内部抵抗が高くなる。また、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比が上限を超えると、炭素質粒状物間の接着性が小さくなり、電極強度が低下するという問題、また集電体との接着力低下による電極活物質層の剥離を誘発するという問題が生じるため、内部抵抗の増加に繋がる。このため、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比が $100 \sim 1500$ の範囲にあることにより、炭素質粒状物を覆うことなく、炭素質粒状物同士及び電極活物質層と集電体との間を結着させることができる。炭素質粒状物の表面

40

50

を覆うことなく、なるべく露出した状態にすることにより、構造内に電解液の拡散を阻害させないためか、炭素質粒状物の電極活物質としての性能を十分に発揮させることができ、得られる非水電解質電池の放電容量を向上させ、内部抵抗を低くすることができ、出力特性を向上させることができる。炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比（平均粒子径／平均繊維径）は、120～1000であることが好ましく、より好ましくは140～800、さらに好ましくは150～600であってもよい。なお、セルロースファイバーの平均繊維径は、後述の実施例に記載した方法により測定される値である。

【0027】

分散性を向上するとともに、炭素質粒状物表面の封止を防止する観点から、セルロースファイバーの平均繊維径は15～200nmであってもよく、好ましくは20～150nm、より好ましくは25～100nmであってもよい。

【0028】

セルロースファイバーは、炭素質粒状物同士が結着するように、炭素質粒状物表面の一部に直接触れている状態であってもよい。炭素質粒状物とセルロースファイバーとが特定の大きさの関係にあるため、セルロースファイバーが炭素質粒状物の表面全体に覆うように結着しているのではなく、1本のセルロースファイバーに対して複数の炭素質粒状物のそれぞれの表面の一部に触れるように結着している状態であってもよい。

【0029】

本発明の非水電解質電池電極は、結着性を向上させるとともに、電極活物質の性能を発揮させる観点から、セルロースファイバーの含有量が、例えば、炭素質粒状物及びセルロースファイバーの合計量に対して、0.1～20重量%であってもよく、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%であってもよい。

【0030】

本発明の非水電解質電池電極では、電極活物質層がさらに導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において化学変化を起こさ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。導電助剤としては、例えば、黒鉛（例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等）、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）、繊維状炭素材料（例えば、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等）等の炭素質材料、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属から構成される金属粉末、金属繊維等、ポリフェニレン誘導体等の導電性樹脂等が挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。導電助剤は、好ましくは、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブからなる群から選択される少なくとも一種で構成されてもよく、本発明の炭素質粒状物に比して、細かく、炭素質粒子間を充填できる粒子状態を保つものが良い。例えば、導電助剤の平均粒子径は、炭素質粒状物の平均粒子径の1/2以下であってもよい。導電助剤を含む場合、導電助剤の含有量は、電極活物質層全体重量に対して1～10重量%であってもよく、好ましくは2～8重量%、より好ましくは3～7重量%であってもよい。

【0031】

本発明の非水電解質電池電極は、本発明の効果を損なわない範囲において、電極活物質層がセルロースファイバー以外のバインダーをさらに含んでいてもよい。このようなバインダーは、電極活物質粒子（炭素質粒状物及び導電助剤）を互いに良好に結着させ、電極活物質を集電体に良好に結着させる役割を果たす。バインダーとしては、疎水性バインダー、水溶性バインダー又はこれらの組み合わせを使用してもよい。疎水性バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素系ポリマー；スチレンーブタジエンゴム（SBR）、スチレンーイソプレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）等のゴム系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数2～8）共重合体等のポリオレフィン；ポリウレタン；ポリイミド等が挙げられる。水溶性バインダーとしては、例え

ば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール；ポリエチレンオキシド；ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル系ポリマー等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。セルロースファイバー以外のバインダーの含有量は、電極活物質層全体重量に対して0.01～5重量%であってもよく、好ましくは0.05～3重量%、より好ましくは0.1～1重量%であってもよい。

【0032】

本発明の非水電解質電池電極は、炭素質粒状物及びセルロースファイバーを少なくとも含む水系スラリー組成物を、集電体上に塗布等により適用して電極活物質層を形成する方法により製造してもよい。有機溶媒系のスラリー組成物を使用しなくても、セルロースファイバーをバインダーとして使用することにより、水系スラリー組成物を調製することができる、炭素質粒状物間、及び電極活物質層と集電体との間の結着性を満足させることができる。

【0033】

〔水系スラリー組成物〕

水系スラリー組成物は、炭素質粒状物及びセルロースファイバーを含み、前記炭素質粒状物は、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、酸素含有量が0.1～2重量%であり、且つレーザー回折・散乱式粒度分布計を用いて水を分散媒として測定される体積累計50%における平均粒子径が $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記炭素質粒状物の前記平均粒子径と前記セルロースファイバーの平均繊維径との比（平均粒子径／平均繊維径）が $100\sim 1500$ である、非水電解質電池電極形成用水系スラリー組成物であってもよい。

【0034】

本発明で使用される炭素質粒状物は、上述の比表面積、平均粒子径及び酸素含有量を有する炭素質材料であれば特に限定されず、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン等を使用することができる。本発明で使用される炭素質粒状物は、周知の製造方法により得られるものを使用することができ、例えば、炭素質粒状物の原料となる炭素質原料の炭化物を脱灰する脱灰工程と、得られた脱灰炭化物を焼成する焼成工程とを備える製造方法により炭素質粒状物を製造することができる。

【0035】

炭素質原料は、炭素質粒状物の原料として公知のものを用いることができ、例えば、各種植物材料の幹、茎部、葉部、果実部等の植物由来原料（例えば、椰子殻、珈琲豆、茶葉、藁、籾殻、イネ、ムギ、サトウキビ、トウモロコシ、みかん、バナナ、広葉樹、針葉樹、竹等の植物材料；シダ植物、コケ植物、藻類由来材料；リグニン、リグノセルロース等の植物材料加工品等の植物由来原料）；フェノール樹脂、アクリル樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂等の合成樹脂原料；石炭、石炭ピッチ、石油ピッチ等の化石燃料原料等を挙げることができる。これらの炭素質原料を、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。これらの炭素質原料の中でも、入手が容易で種々の特性を有する炭素質粒状物を製造できることから（例えば、酸素含有量を調整できる観点から）、植物由来原料が好ましく、椰子殻がより好ましい。

【0036】

椰子殻としては、特に限定されないが、例えば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラクヤシ、ナツメヤシ、オオミヤシ等の椰子殻が挙げられる。これらの椰子殻を、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。椰子を、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料等として利用した後に大量に発生するバイオマス廃棄物であるココヤシ及びパームヤシの椰子殻は、入手容易性の観点から、特に好ましい。これらの植物由来原料を出発原料として炭化して用いてもよいし、植物由来原料を仮焼成したものをチャーの形態（例えば椰子殻チャー）で入手することも可能であることから、これを出発原料として用いてもよい。本明細書において、チャーとは、有機物を加熱し、溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体を意味する。

【0037】

炭化の方式は、特に限定されないが、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、多段床方式、ロータリーキルンなどの公知の方式を採用することができる。

【0038】

炭素質原料の炭化方法としては特に限定されないが、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素、燃料排ガス等の不活性ガス、これら不活性ガスの混合ガス、又はこれら不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガスの雰囲気下、400～800℃程度の温度で焼成する方法が挙げられる。

【0039】

炭素質原料の炭化物を脱灰してもよい。通常、炭素質原料の炭化物（例えば、植物由来原料のチャー）は多くの金属元素を含有しており、特にカリウムや鉄を多く含んでいる（例えば、椰子殻チャーでは、カリウムを0.3重量%程度、鉄を0.1質量%程度）。これらの金属元素の含有量は、電気化学的特性及び安全性の観点から、極力低下させることが好ましい。脱灰は、あらかじめ炭化された炭素質原料に対して行ってもよいし、炭素質原料を上述のような方法で炭化した後にその炭化物に対して行ってもよい。脱灰方法は、灰分の低減を行うことができる限り特に限定されず、例えば、酸を含む洗浄液に炭素質原料の炭化物を浸漬する洗浄により行ってもよいし、反応性物質と高温下に炭素質原料の炭化物を接触させる気相脱灰により行ってもよい。

【0040】

脱灰工程を洗浄することにより行う場合、洗浄液としては、例えば鉱酸又は有機酸が挙げられる。鉱酸としては、例えば、塩酸、硫酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸等の飽和カルボン酸、安息香酸及びテレフタル酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。洗浄液に用いる酸は、洗浄性の観点から、好ましくは鉱酸であってもよく、より好ましくは塩酸であってもよい。なお、酸を用いて洗浄を行った後、さらに水等を用いて洗浄して余剰の酸の除去を行うことが好ましく、この操作によって洗浄工程以降の設備への負荷を軽減することができる。

【0041】

洗浄液は、通常、酸と水性溶媒とを混合して調製することができる。水性溶媒としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物などが挙げられる。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピレングリコール、エチレングリコールなどのアルコールが挙げられる。

【0042】

洗浄液中の酸の濃度は、使用する酸の種類に応じて濃度を適宜調節することができる。洗浄液の酸濃度は、例えば、洗浄液の総量に基づいて0.01～3.5質量%であってもよく、好ましくは0.02～2.2質量%、より好ましくは0.03～1.6質量%であってもよい。洗浄液中の酸の濃度が上記範囲内であると、炭素質粒状物中に含まれる不純物を効率的に除去できるため好ましい。

【0043】

洗浄液の温度は、灰分を低減できる限り特に限定されないが、例えば、0～98℃であってもよく、好ましくは10～95℃、より好ましくは15～90℃であってもよい。洗浄液の温度が上記範囲内であれば、実用的な時間かつ装置への負荷を抑制した洗浄の実施が可能となるため好ましい。

【0044】

洗浄方法としては、炭素質原料の炭化物を洗浄液に浸漬させることができる限り特に限定されず、炭素質原料の炭化物に洗浄液を連続的に添加し、所定の時間滞留させ、抜き取りながら浸漬を行う方法であってもよく、炭素質原料の炭化物を洗浄液に浸漬し、所定の時間滞留させ、脱液した後、新たに洗浄液を添加して浸漬及び脱液を繰り返す方法であってもよい。また、洗浄液の全部を更新する方法であってもよいし、洗浄液の一部を更新する方法であってもよい。

【0045】

10

20

30

40

50

洗浄液に浸漬する時間としては、使用する酸の種類、酸の濃度、処理温度等に応じて適宜調節することができる。洗浄の時間は、反応設備の経済効率、炭素質粒状物の構造保持性の観点から、好ましくは0.05～4時間であってもよく、より好ましくは0.1～3時間であってもよい。

【0046】

洗浄液に浸漬する際の、洗浄液と炭素質原料の炭化物との質量割合は、使用する酸の種類、濃度及び温度等に応じて適宜調節してもよい。例えば、洗浄液の質量に対する、浸漬させる炭素質原料の炭化物の質量は、0.1～50質量%であってもよく、好ましくは1～20質量%、より好ましくは1.5～10質量%であってもよい。上記範囲内であれば、洗浄液に溶出した不純物が洗浄液から析出しにくく、炭素質原料の炭化物への再付着を抑制しやすく、また、容積効率が適切となるため経済性の観点から好ましい。

10

【0047】

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。通常、洗浄は大気雰囲気中で実施してもよい。

【0048】

脱灰工程は、反応性物質と高温下に炭素質原料の炭化物を接触させる気相脱灰により行うこともできる。ここで、反応性物質とは、炭化物中に含まれる灰分成分と反応する物質を意味し、ハロゲン化合物が好ましい。ハロゲン化合物としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素等が挙げられ、入手性、経済性、環境への影響を考慮して、塩素、塩化水素が好ましく、塩化水素がより好ましい。

20

【0049】

気相脱灰は、反応性物質（好ましくはハロゲン化合物）と不活性ガスとを混合して使用してもよい。不活性ガスは、炭素質原料の炭化物（例えば、植物由来原料のチャー）を構成する炭素成分と反応しないガスであれば特に制限されず、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、又はそれらの混合ガスを挙げることができ、窒素が好ましい。

【0050】

気相脱灰において、反応性物質（好ましくはハロゲン化合物）と不活性ガスとの混合比は、十分な脱灰が達成できる限り特に限定されないが、例えば、反応性物質及び不活性ガスの全量に対する反応性物質の量は0.01～10.0体積%であってもよく、好ましくは0.05～8.0体積%、より好ましくは0.1～5.0体積%であってもよい。

30

【0051】

気相脱灰の温度は、脱灰の対象物である炭素質原料の炭化物の種類に応じて適宜調節することができるが、例えば、500～950℃であってもよく、好ましくは600～940℃、より好ましくは650～940℃、さらに好ましくは850～930℃であってもよい。脱灰温度が低すぎると、脱灰効率が低下し、十分に脱灰できないおそれがある。一方、脱灰温度が高すぎると、反応性物質による賦活が起きることがあり、比表面積の調整等が困難になるおそれがある。

【0052】

気相脱灰の時間は、十分な脱灰が達成できる限り特に限定されないが、例えば、5～300分であってもよく、好ましくは10～200分、より好ましくは20～150分であってもよい。

40

【0053】

気相脱灰の対象となる炭素質原料の炭化物の粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば、平均粒子径として100～10000 μm であってもよく、好ましくは300～8000 μm 、より好ましくは500～5000 μm であってもよい。粒子径を上記範囲内とすることによって、除去されたカリウム等を含む気相と、炭素質原料の炭化物とを容易に分離することが可能となる。

【0054】

気相脱灰に用いる装置は、炭素質原料の炭化物と反応性物質を含むガスとを混合しながら加熱できる装置であれば、特に限定されない。例えば、流動炉を用いることができ、流動

50

床等による連続式又はバッチ式の層内流通方式で処理することができる。反応性物質を含むガスの供給量（流量）は特に限定されないが、例えば、炭素質原料の炭化物 1 g 当たり 1 mL／分以上、好ましくは 5 mL／分以上、より好ましくは 10 mL／分以上であってもよく、供給量の上限としては、例えば、炭素質原料の炭化物 1 g 当たり 1500 mL／分以下であってもよい。

【0055】

気相脱灰処理後に得られる脱灰炭化物に含まれるカリウム含有量は 100 ppm% 以下が好ましく、80 ppm 以下がより好ましく、50 ppm 以下がさらに好ましい。また、脱灰炭化物に含まれるニッケル含有量は 100 ppm 以下が好ましく、50 ppm 以下がより好ましく、30 ppm 以下がさらに好ましい。脱灰炭化物に含まれるカリウムやニッケルの含有量が多くなると、得られる炭素質粒状物を電極活物質に用いた非水電解質電池において、脱ドープ容量（放電容量）が小さくなることがある。また、非脱ドープ容量（不可逆容量）が大きくなることがある。さらに、これらの金属元素が電解液中に溶出し、再析出した際に短絡が生じ、非水電解質電池の安全性に大きな問題が生じるおそれがある。

【0056】

脱灰炭化物は、必要に応じて粉碎工程、分級工程を経て、平均粒子径が調製されてもよい。粉碎工程、分級工程は、脱灰工程後に実施することが好ましい。

【0057】

粉碎工程では、脱灰炭化物を、後述の焼成工程後の平均粒子径が、例えば、1～50 μm の範囲になるように粉碎する。すなわち、炭素質粒状物の平均粒子径を、例えば、1～50 μm の範囲になるように調製する。また、その後、分級工程によって、炭素質粒状物の平均粒子径をより正確に調製することが可能となる。例えば、粒子径が 1 μm 未満の粒子を除くことにより狭い粒度分布幅を有する炭素質粒状物を得ることが可能となる。

【0058】

脱灰炭化物は、後述する焼成工程を実施しても溶解しないため、粉碎工程の順番は、脱灰工程後であれば特に限定されない。粉碎工程は焼成工程の前後いずれに実施してもよいが、得られる炭素質粒状物の比表面積の調整の観点から、焼成工程の前に実施することが好ましい。

【0059】

粉碎工程に用いる粉碎機は特に限定されるものではなく、例えば、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミル等を使用することができる。微粉の発生が少ない観点からは、分級機能を備えたジェットミルが好ましい。ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミルなどを用いる場合は、粉碎後に分級を行うことで微粉を取り除くことができる。粉碎して得られる脱灰炭化物の形状は、顆粒状、球状、円柱状、ハニカム状、繊維状、不定形状の何れでもよい。

【0060】

粉碎工程後の分級工程における分級方法は、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。

【0061】

粉碎工程と分級工程は、1つの装置を用いて実施することもできる。例えば、乾式分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉碎工程と分級工程を実施することができる。さらに、粉碎機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉碎と分級とを連続して行ってもよいし、粉碎と分級とを不連続に行ってもよい。

【0062】

本発明に用いる炭素質粒状物に調製するために、脱灰炭化物と揮発性有機物とを含む混合物を焼成してもよい。炭素前駆体と揮発性有機物とを混合して焼成することにより、得られる炭素質粒状物の比表面積を低減させることができるとともに、酸素含有量を調整する

10

20

30

40

50

ことが可能である。

【0063】

揮発性有機物としては、例えば、熱可塑性樹脂、低分子有機化合物が挙げられる。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル等を挙げることができる。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、メタクリルとメタアクリルの総称を意味する。低分子有機化合物としては、トルエン、キシレン、メシチレン、スチレン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等を挙げることができる。焼成温度下で揮発し、熱分解した場合に脱灰炭化物の表面を酸化賦活しない化合物が酸素含有量の調整の観点から好ましく、熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。低分子有機化合物としては、さらに安全上の観点から常温下において揮発性が小さいことが好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等が好ましい。

10

【0064】

焼成工程に供する混合物の混合比は、所望の比表面積及び酸素含有量に調整できる限り特に限定されるものではないが、例えば、混合物における脱灰炭化物と揮発性有機物との重量比が97：3～40：60であることが好ましく、より好ましくは95：5～60：40、さらに好ましくは93：7～80：20であってもよい。揮発性有機物の種類にもよるが、上記範囲内で混合することにより、比表面積を十分に低減させることができるとともに、酸素含有量を調整することが可能である。例えば、揮発性有機物が多すぎる場合、比表面積の低減効果が飽和し、揮発性有機物を無駄に消費してしまうおそれがある。

20

【0065】

脱灰炭化物と揮発性有機物との混合は、粉碎工程前又は粉碎工程後のいずれの段階で行ってもよい。

【0066】

粉碎工程の後に混合する場合には、混合方法は両者が均一に混合される手法であれば、公知の混合方法を用いることができる。揮発性有機物は、粒子状で混合されることが好ましいが、粒子の形状や粒子径は特に限定されない。揮発性有機物を粉碎された脱灰炭化物に均一に分散させる観点からは、揮発性有機物の平均粒子径は好ましくは0.1～2000 μm 、より好ましくは1～1000 μm 、さらに好ましくは2～600 μm であってもよい。

30

【0067】

上述した混合物は、脱灰炭化物及び揮発性有機物以外の他の成分を含んでいてもよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、金属系材料、合金系材料、又は酸化物系材料を含んでいてもよい。他の成分の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、脱灰炭化物と揮発性有機物との混合物100重量部に対して50重量部以下であることが好ましく、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下、さらにより好ましくは10重量部以下であってもよい。

【0068】

焼成工程では、脱灰炭化物と揮発性有機物とを含む混合物を800～1400℃で焼成してもよく、好ましくは1000～1350℃、より好ましくは1100～1300℃で焼成してもよい。焼成は、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましく、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができ、ハロゲンガスを含有する不活性ガス中で焼成を行ってもよい。また、焼成工程では、減圧下で行ってもよく、例えば、10kPa以下の減圧下で実施することも可能である。焼成工程を実施する時間は特に限定されるものではないが、例えば、0.05～10時間であってもよく、好ましくは0.05～8時間、より好ましくは0.05～6時間であってもよい。

40

【0069】

上述の製造方法における各条件を制御することにより、比表面積が40 m^2/g 以下（好ましくは2～38 m^2/g 、より好ましくは4～30 m^2/g ）であり、酸素含有量が0.1～2重量%（好ましくは0.2～1.8重量%、より好ましくは0.3～1.5重量

50

%)であり、且つ平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ (好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 25 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$) であるように調整した炭素質粒状物を水系スラリー組成物に使用することができる。

【0070】

本発明で使用されるセルロースファイバーは、セルロースで構成され、上述のように炭素質粒状物の平均粒子径と特定の関係にある平均繊維径を有する極細繊維である限り特に限定されない。本発明において、セルロースファイバーを構成するセルロースは、本発明の効果を損なわない限り、化学変性されていてもよい。

【0071】

本発明で使用されるセルロースファイバーの原料となるセルロースとしては、セルロースファイバーの製造に使用されている原料として公知のものをを用いることができ、例えば、木材(針葉樹、広葉樹等)、竹、イネ、ムギ、サトウキビ、綿、麻、ジュート、ケナフ、農作物・食物残渣等の植物由来セルロース; ホヤ等の動物由来セルロース; 海草等の藻類由来セルロース; バクテリアセルロース等の微生物由来セルロース等を原料として用いることができる。これらのセルロース原料は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうち、植物由来セルロースを原料として用いることが好ましい。

【0072】

本発明で使用されるセルロースファイバーは、上記原料に対して、酸化処理や加水分解処理等による化学的解繊又は強力なせん断力による機械的解繊を施すことにより得ることができる。本発明においては、これらセルロース原料に機械的解繊を施すことにより粉碎して得られる微細化されたセルロースファイバーを用いることが好ましい。セルロースの粉碎方法は、所望の平均繊維径が得られるまで微細化できる限り特に限定されないが、例えば、高圧ホモジナイザー、グラインダー(石臼式摩砕機)、又はビーズミル等の媒体攪拌ミル等の強力なせん断力が得られる方法が好ましい。また、これらの中でも高圧ホモジナイザーを用いて微細化することが好ましく、例えば、特開2005-270891号公報に記載のような湿式粉碎方法、すなわち、セルロースを分散させた水分散液を、一對のノズルから高圧でそれぞれ噴射して衝突させることによりセルロースを粉碎する方法により微細化することができる。

【0073】

高圧ホモジナイザーを用いて微細化する際、微細化や均質化の程度は、高圧ホモジナイザーの超高压チャンバーへ圧送する圧力と、超高压チャンバーに通過させる回数(処理回数)、及び水分散液中のセルロース濃度に依存することとなる。圧送圧力(処理圧力)は、 $50 \text{MPa} \sim 250 \text{MPa}$ であってもよく、好ましくは $100 \text{MPa} \sim 245 \text{MPa}$ であってもよい。圧送圧力が低すぎる場合、セルロースファイバーの微細化が不十分となり、所望の繊維径のセルロースファイバーが得られないおそれがある。

【0074】

また、微細化処理時の水分散液中のセルロース濃度は $0.1 \sim 30$ 質量%であってもよく、好ましくは $1 \sim 10$ 質量%であってもよい。水分散液中のセルロース濃度が低すぎる場合、生産性が著しく低くなるおそれがあり、一方、高すぎる場合、粉碎効率が低く、所望のセルロースファイバーの微細化物が得られないおそれがある。微細化の処理回数は、前記水分散液中のセルロース濃度にもよるが、例えば、セルロース濃度が $0.1 \sim 10$ 質量%の場合には処理回数は $5 \sim 100$ パス程度で十分に微細化することができる。

【0075】

上述の製造方法における各条件を制御することにより、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比(平均粒子径/平均繊維径)が $100 \sim 1500$ (好ましくは $120 \sim 1000$ 、より好ましくは $140 \sim 800$ 、さらに好ましくは $150 \sim 600$) になるように平均繊維径を調整したセルロースファイバーを水系スラリー組成物に使用することができる。

【0076】

また、本発明で使用されるセルロースファイバーは、上述のような湿式粉碎法によってセ

ルロースファイバーの微細化物を得る場合、得られるセルロースファイバーの水分散液の形態にて、水系スラリー組成物の調製に用いることができる。

【0077】

本発明の水系スラリー組成物は、セルロースファイバーと、炭素質粒状物とを独立して準備し、これらを混合してもよい。例えば、セルロースファイバーの水分散液に上記炭素質粒状物を添加してもよい。

【0078】

本発明の水系スラリー組成物は、炭素質粒状物の含有量が、固形分合計重量に対して70～99重量%であってもよく、好ましくは75～98重量%、より好ましくは80～95重量%であってもよい。

10

【0079】

本発明の水系スラリー組成物は、セルロースファイバーの含有量が、炭素質粒状物及びセルロースファイバーの合計量に対して0.1～20重量%であってもよく、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～8重量%であってもよい。

【0080】

本発明の水系スラリー組成物は、上記炭素質粒状物及びセルロースファイバー以外の成分を含んでいてもよく、例えば、上述の導電助剤やセルロースファイバー以外のバインダー等を含んでいてもよい。水系スラリー組成物が導電助剤を含む場合、その含有量は、固形分合計重量に対して1～10重量%であってもよく、好ましくは2～8重量%、より好ましくは3～7重量%であってもよい。また、水系スラリー組成物がセルロースファイバー以外のバインダーを含む場合、その含有量は、固形分合計重量に対して1～10重量%であってもよく、好ましくは2～8重量%、より好ましくは3～7重量%であってもよい。

20

【0081】

本発明の水系スラリー組成物は、上述の各種成分が分散した水分散液であってもよく、公知の分散処理を行うことにより各種成分が均一に分散した状態であることが好ましい。

【0082】

本発明の水系スラリー組成物を集電体上に適用することにより電極活物質層を形成する方法により非水電解質電池電極を製造することができる。例えば、水系スラリー組成物を集電体上に塗布やスプレー等により適用し、乾燥させることにより電極活物質層を形成することができる。塗布する方法としては、例えば、スピンコート、ダイコート、バーコート、ロールコート、スクリーン印刷法、ナイフコート、スプレーコート等の公知の塗布方法で行うことができる。また、塗布後に行う乾燥としては、加熱乾燥、送風乾燥、真空乾燥等が挙げられる。

30

【0083】

〔非水電解質電池〕

本発明の非水電解質電池は、上記非水電解質電池電極を、負極及び／又は正極として備える。特に、上記非水電解質電池電極は負極として使用することが好ましい。本発明において、非水電解質電池としては、例えば、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池、リチウムイオンキャパシタ、リチウム電池等が挙げられ、リチウムイオン電池であることが好ましい。非水電解質電池は、例えば、非水電解質一次電池又は非水電解質二次電池であってもよく、非水電解質二次電池であることが好ましい。本発明の非水電解質電池は、電極及び電解質を少なくとも備えており、電池の構成に応じてセパレータを備え、セパレータを挟んだ一対の電極（正極及び負極）に電解液を含浸させた構成であってもよい。また、非水電解質電池の構造としては、例えば、コイン型、ラミネート型、捲回型（円筒型）等の公知の構造が挙げられ、セパレータを介して電極を複数交互に積層した積層型であってもよい。

40

【0084】

例えば、上記非水電解質電池電極は負極として用いた場合、正極、電解質（電解質を含む電解液）、及びセパレータ等の非水電解質電池を構成する他の材料は特に限定されことなく、非水電解質電池として使用される種々の材料を使用することが可能である。

50

【0085】

以下にリチウムイオン二次電池の各種材料を例として挙げる。例えば、正極活物質としては、層状酸化物系 (LiMO_2 (式中、Mは金属原子)) で表され、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (式中、x、y、zは組成比を表わす)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (式中、x、y、zは組成比を表わす)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (式中、x、y、zは組成比を表わす) 等が挙げられる)、オリビン系 (LiMPO_4 (式中、Mは金属原子)) で表され、例えば、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる)、スピネル系 (LiM_2O_4 (式中、Mは金属原子)) で表され、例えば、 LiMn_2O_4 等が挙げられる) の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、これらのカルコゲン化合物を単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。これらの正極活物質を適当なバインダーと導電助剤とともに電極活物質層を集電体上に形成することにより正極を形成することができる。

10

【0086】

電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシメタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒が挙げられ、これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

また、電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。

20

【0087】

セパレータとしては、セルロース系不織布やガラス繊維不織布の他、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂からなる繊維を材質とする織布若しくは不織布、又はこれらの樹脂からなる多孔質フィルム等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、セパレータの代わりに、又はセパレータと一緒に、電解液を含浸させたポリマーゲルからなる固体電解質を用いてもよい。

30

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例により何等限定されるものではない。なお、以下の実施例において、各種物性は下記の方法により測定したものを示す。

【0089】

(比表面積)

比表面積・細孔分布測定装置 (日本ベル株式会社製、「BELL Sorp Mini」) を用いて、以下のようにして液体窒素温度 (77 K) における炭素質粒状物への窒素の吸着量を測定した。粒子径約 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ に粉碎した炭素質粒状物を試料管に充填し、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炭素質粒状物に窒素 (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。

40

【0090】

得られた吸着ガス量 v から、以下に示す B E T の式から誘導された近似式を用いて、液体窒素温度における、窒素吸着による 3 点法により v_m を求めた。

【0091】

50

【数 1】

$$p/[v(p_0-p)] = (1/v_m c) + [(c-1)/v_m c](p/p_0)$$

【0092】

式中、 v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着ガス量（ cm^3/g ）、 v は測定された吸着ガス量（ 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）である。

【0093】

次いで、算出した v_m から、下記式により試料の比表面積（ m^2/g ）を算出した。

【0094】

【数 2】

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

【0095】

式中、 v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着ガス量（ cm^3/g ）、 N はアボガドロ数 6.022×10^{23} 、 a は吸着質分子が試料表面で占める面積（分子占有断面積）（ nm^2 ）である。

【0096】

（平均粒子径）

炭素質粒状物試料約0.01gに対し、分散剤（カチオン系界面活性剤（サンノプロ株式会社製、「SNウェット366」））を3滴加え、試料に分散剤を馴染ませた。次に、純水30mLを加え、超音波洗浄機で約2分間分散させた後、粒径分布測定器（株式会社島津製作所製、「SALD-3000S」）を用いて、粒径0.5～3000 μm の範囲の粒径分布を求めた。粒子の屈折率は2.0～0.11とした。得られた粒径分布から、累積容積が50%となる粒径をもって平均粒子径 D_{v50} （ μm ）とした。

【0097】

（酸素含有量）

炭素質粒状物試料について、酸素・窒素・水素分析装置（株式会社堀場製作所製、「EMGA-930」）を用いて、不活性ガス溶解法に基づいて元素分析を行った。当該装置の検出方法は、不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法（NDIR）であり、校正は、Niカプセル、SS-3（酸素標準試料）で行い、前処理として250℃、約10分で乾燥した炭素質粒状物試料20mgをNiカプセルに取り、分析装置内で30秒脱ガスした後に測定した。試験は3検体で分析し、その平均値を酸素含有量の分析値とした。

【0098】

（平均面間隔 d_{002} ）

X線回折装置（株式会社リガク製、「MiniFlex II」）を用いて、炭素質粒状物試料を試料ホルダーに充填し、Niフィルターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、X線回折図形を得た。X線回折図形のピーク位置は重心法（回折線の重心位置を求め、これに対応する 2θ 値でピーク位置を求める方法）により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の（111）面の回折ピークを用いて補正した。 $\text{CuK}\alpha$ 線の波長を0.15418nmとし、以下に記すBraggの公式により（002）面の平均面間隔 d_{002} を算出した。

【0099】

10

20

30

40

50

【数3】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Braggの公式})$$

【0100】

(灰分)

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容積50mLのアルミナるつぼの重量を測定した。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試料をアルミナるつぼに20g入れ、るつぼ+炭素試料重量を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(重量%)を算出した。

灰分(重量%) = { (るつぼ+灰重量) - (るつぼ重量) / (るつぼ+炭素試料重量) - (るつぼ重量) } × 100

【0101】

(金属含量測定：カリウム、ニッケル)

カリウム元素含量およびニッケル元素含量の測定方法は、以下の方法により測定した。予め所定のカリウム元素およびニッケル元素を含有する炭素試料を調製し、蛍光X線分析装置を用いて、カリウムKα線の強度とカリウム元素含量との関係、およびニッケルKα線の強度とニッケル元素含量との関係に関する検量線をそれぞれ作成した。ついで試料について蛍光X線分析におけるカリウムKα線およびカルシウムKα線の強度を測定し、先に作成した検量線よりカリウム元素含量およびニッケル元素含量を求めた。

蛍光X線分析は、(株)リガク製「ZSX Primus-μ」を用いて、以下の条件で行った。上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径30mmの円周内とした。被測定試料2.0gとポリマーバイнда2.0g(Chemplex社製「SpectroBlend、44μ Powder」)とを乳鉢で混合し、成形機に入れた。成形機に15tonの荷重を1分間かけて、直径40mmのペレットを作製した。作製したペレットをポリプロピレン製のフィルムで包み、試料ホルダーに設置して測定を行った。X線源は40kV、75mAに設定した。カリウムについては、分光結晶にLiF(200)、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、2θが133～140°の範囲を、走査速度4°/分で測定した。ニッケルについては、分光結晶にLiF(200)、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、2θが40～60°の範囲を、走査速度30°/分で測定した。

【0102】

(平均繊維径)

得られたセルロースファイバー分散液をt-ブタノールで置換し、凍結乾燥させた。乾燥させたセルロースファイバー試料に白金及びパラジウムの混合物の蒸着を約3nmの膜厚で行った。電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL社製、「JSM-6700」)を用いて加速電圧2.0kVの条件で顕微鏡観察を行って、無作為に選んだ10本のセルロースファイバーの繊維径を測定して、その平均値を平均繊維径(nm)とした。

【0103】

[調製例A1]

椰子殻を破碎し、500℃で乾留して、粒子径0.850～2.360mmの椰子殻チャー(粒子径0.850～2.360mmの粒子を98重量%含有)を得た。この椰子殻チャー100gに対して、塩化水素ガスを1体積%含む窒素ガスを10L/分の流量で供給

10

20

30

40

50

しながら870℃で50分間気相脱灰処理を実施した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、窒素ガスを10L／分の流量で供給しながら、さらに900℃で30分間気相脱酸処理を実施し、脱灰炭化物を得た。得られた脱灰炭化物の灰分は0.52重量%であり、そのうちカリウムは35ppm、ニッケルは18ppmであった。

【0104】

得られた脱灰炭化物を、ボールミルを用いて平均粒子径5μmに粗粉碎した後、コンパクトジェットミル（株式会社セイシン企業製、「コジェットシステムα-mkIII」）で粉碎及び分級し、平均粒子径4.6μmの脱灰炭化物を得た。

【0105】

調製した脱灰炭化物9.1g及びポリスチレン0.9gを、黒鉛製鞘（縦100mm、横100mm、高さ50mm）に入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温電気炉中、毎分5Lの窒素流量下、毎分60℃の昇温速度で1290℃まで昇温した後、11分間保持することにより焼成し、その後自然冷却した。炉内温度が200℃以下に低下したことを確認し、炉内から焼成物を取り出した。回収された炭素質粒状物は8.1gであり、脱灰炭化物に対する回収率は89%であった。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

10

【0106】

〔調製例A2〕

調製例A1において、脱灰炭化物の粉碎及び分級により平均粒子径を12μm程度に調整した以外は、調製例A1と同様にして炭素質粒状物を得た。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

20

【0107】

〔調製例A3〕

調製例A1において、脱灰炭化物の粉碎及び分級により平均粒子径を23μm程度に調整した以外は、調製例A1と同様にして炭素質粒状物を得た。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

【0108】

〔調製例A4〕

調製例A1において、脱灰炭化物の粉碎及び分級により平均粒子径を52μm程度に調整した以外は、調製例A1と同様にして炭素質粒状物を得た。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

30

【0109】

〔調製例A5〕

調製例A1において、焼成温度を1350℃、保持時間を1時間とした以外は、調製例A1と同様にして炭素質粒状物を得た。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

【0110】

〔調製例A6〕

調製例A1において、焼成温度を1000℃、保持時間を1時間とした以外は、調製例A1と同様にして炭素質粒状物を得た。得られた炭素質粒状物の各種物性を測定し、表1に示す。

40

【0111】

【表 1】

	比表面積	平均粒子径 Dv50	酸素含有量	d ₀₀₂	全灰分 含有量	ニッケル 含有量	カリウム 含有量
	m ² /g	μm	%	nm	重量%	重量ppm	重量ppm
調製例A1	8.0	4.6	0.45	0.39	0.52	18	35
調製例A2	4.0	12.1	0.38	0.39	0.52	18	35
調製例A3	3.8	23.3	0.35	0.39	0.53	20	37
調製例A4	3.2	52.1	0.33	0.39	0.54	22	38
調製例A5	3.0	4.4	0.12	0.37	0.50	16	29
調製例A6	14.9	4.7	1.59	0.40	0.51	18	34

10

【0112】

〔調製例B1〕

湿潤状態の広葉樹由来の晒クラフトパルプを、濃度0.1重量%になるように水に懸濁させ、高圧ホモジナイザー（パウレック社製、「マイクロフルイダイザー」）を用いて噴出圧力180MPa、処理回数90パスの条件で湿式粉碎処理を行い、広葉樹由来の晒クラフトパルプを原料とした0.1重量%のセルロースファイバー懸濁水を得た。得られたセルロースファイバーの平均繊維径を表2に示す。

20

【0113】

〔調製例B2〕

調製例B1において、噴出圧力を200MPa、処理回数200パスとした以外は、調製例B1と同様に行い、セルロースファイバー懸濁水を得た。得られたセルロースファイバーの平均繊維径を表2に示す。

【0114】

〔調製例B3〕

調製例B1において、噴出圧力を120MPa、処理回数50パスとした以外は、調製例B1と同様に行い、セルロースファイバー懸濁水を得た。得られたセルロースファイバーの平均繊維径を表2に示す。

30

【0115】

【表2】

	平均繊維径
	nm
調製例B1	32
調製例B2	17
調製例B3	73

40

【0116】

〔実施例1〕

負極活物質として調製例A1の炭素質粒状物96重量部、バインダー組成物として調製例B1のセルロースファイバーの0.1重量%水分散液を固形分として3重量部、及び導電助剤（導電付与剤）として導電性カーボンブラック（ティムカル社製、「Super-P」）1重量部を専用容器に投入し、遊星攪拌機（株式会社シンキー製、「ARE-250」）を用いて混練した。スラリー粘度調整のため、混練時は水を添加して再度混練することによって電極塗工用水系スラリーを作製した。スラリー中の組成比は固形分として、炭

50

素質粒状物：導電助剤：セルロースファイバー＝100：1.08：3.13であった。

【0117】

得られたスラリーを、バーコーター（松尾産業株式会社製、「T101」）を用いて集電体の銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、「CST8G」）上に塗工し、80℃で30分間熱風乾燥機（ヤマト科学株式会社製）にて一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（φ14mm）として打ち抜いた後、120℃で3時間減圧条件での二次乾燥によってコイン電池用電極を作製した。

【0118】

得られたコイン電池用電極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（株式会社美和製作所製）に移送した。正極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm、φ15mm）を用いた。また、セパレータとしてポリプロピレン膜セパレータ（ポリポア社製、セルガード#2400）を使用して、電解質として六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解した電解液（エチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）／ジメチルカーボネート（DMC）＝1／1／1（体積比）、1.0M）を注入し、コイン型（2032タイプ）のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0119】

作製したリチウムイオン二次電池を、充放電試験機（東洋システム株式会社製、「TOSC AT3100」）を用いて試験を実施した。リチウム電位に対して0.01Vまで0.2Cの定電流充電を行い、さらにリチウム電位に対して0.01Vの定電圧充電を0.02mAの電流となるまで充電を行った。このときの容量（mAh/g）を充電容量とした。次いで、リチウム電位に対して1.5Vまで0.2Cの定電流放電を行った。このときの容量（mAh/g）を放電容量とした。放電容量／充電容量の百分率を効率とし、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。これらの結果を表3に示す。

【0120】

作製したリチウムイオン二次電池を、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」）を用いて、25℃で、0Vを中心に10mVの振幅を与え、周波数10mHz～1MHzの周波数で定電圧交流インピーダンスを測定し、周波数1Hz及び1kHzにおける実部抵抗をインピーダンス抵抗（Ω）として測定した。測定結果を表3に示し、交流インピーダンス測定により得られたCole-Coleプロット（ナイキストプロット）を図1に示す。

【0121】

〔実施例2〕

負極活物質として調製例A2の炭素質粒状物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池を作製した。評価結果を表3に示す。

【0122】

〔実施例3〕

負極活物質として調製例A3の炭素質粒状物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池を作製した。評価結果を表3に示す。

【0123】

〔実施例4〕

バインダー組成物として調製例B2のセルロースファイバー水分散液を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池を作製した。評価結果を表3に示す。

【0124】

〔比較例1〕

負極用活物質として調製例A4の炭素質粒状物を用いた以外は実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池の作製を行ったものの、電極強度

10

20

30

40

50

不足のため評価できなかった。

【0125】

〔比較例2〕

負極活物質として調製例A5の炭素質粒状物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池を作製した。評価結果を表3に示す。

【0126】

〔比較例3〕

負極活物質として調製例A5の炭素質粒状物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物及び電極の作製を行ったものの、凝集物が多数発生し、均質な電極を形成できなかったため評価できなかった。

【0127】

〔比較例4〕

バインダー組成物として調製例B3のセルロースファイバー水分散液を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、スラリー組成物、電極及びリチウムイオン二次電池を作製した。評価結果を表3に示す。

【0128】

〔比較例5〕

負極用活物質として調製例A1の炭素質粒状物95質量部、導電性カーボンブラック（ティムカル社製、「Super-P」）2質量部、CMC1質量部、SBR2質量部及び水90質量部を混合し、水系スラリーを得た。得られたスラリーを、バーコーター（松尾産業株式会社製、「T101」）を用いて集電体の銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、「CST8G」）上に塗工し、80℃で30分間熱風乾燥機（ヤマト科学株式会社製）にて一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（φ14mm）として打ち抜いた後、120℃で3時間減圧条件での二次乾燥によってコイン電池用電極を作製した。得られたコイン電池用電極を用いて、実施例1と同様の方法により、リチウムイオン二次電池を作製し、実施例1と同様に電池特性測定及びインピーダンス測定を行った。評価結果を表3に示し、交流インピーダンス測定により得られたCole-Coleプロット（ナイキストプロット）を図1に示す。

【0129】

〔表3〕

	炭素質粒状物	セルロース ファイバー	炭素質粒状物 平均粒子径／ セルロースファイ バー平均繊維径	放電容量	効率	インピーダンス	
						1Hz	1kHz
						Ω	Ω
実施例1	A1	B1	144	372	89.1	20.2	7.8
実施例2	A2	B1	378	367	88.9	22.3	8.1
実施例3	A3	B1	728	352	86.3	23.7	9.2
実施例4	A1	B2	271	369	88.2	21.6	8.0
比較例1	A4	B1	1628	電極強度不足のため測定できず			
比較例2	A5	B1	138	337	84.3	25.9	11.7
比較例3	A6	B1	147	凝集のため電極作成できず			
比較例4	A1	B3	63	351	85.9	26.1	10.9
比較例5	A1	—	—	370	89.0	27.4	10.5

【0130】

表3に示すように、実施例1～4の本発明の電極を用いたリチウムイオン二次電池は、抵抗が低く、放電容量は高く、リチウムイオンの利用効率が高い。

【0131】

一方、比較例1では、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比が大きすぎて特定の範囲にないため、セルロースファイバーがバインダーとして炭素質粒状物を結着できておらず、電極として使用できる強度を有していない。また、比較例4では、炭素質粒状物の平均粒子径とセルロースファイバーの平均繊維径との比が小さすぎて特定の範囲になく、セルロースファイバーが炭素質粒状物の表面を覆う状態になっているためか、同じ炭素質粒状物を使用している実施例1及び4と比較して、抵抗が大きい上、放電容量が低く、リチウムイオンの利用効率が低い。

10

【0132】

比較例2では、炭素質粒状物の酸素含有量が低すぎるため、その表面の電解液親和性が低いことにより、抵抗が大きい上、放電容量が低く、リチウムイオンの利用効率が低い。また、比較例3では、炭素質粒状物の酸素含有量が高すぎるため、スラリー組成物が凝集してしまい、電極を形成することができていない。

【0133】

比較例5の従来バインダーとして用いられているSBR及びCMCを用いて作製した電極では、CMCによる活物質被覆により、界面抵抗を発現しているためか、図1のCole-Coleプロットの実部成分に示すように、実施例1と比較して抵抗が大きい。このように、電極活物質粒子へのバインダー結着状態の違いに起因して電池特性に影響を及ぼす結果となっている。

20

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明の非水電解質電池電極を備える非水電解質電池は、内部抵抗が低いため、携帯電話やノート型又はタブレット型パソコン等のモバイル端末機器、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）、ハイブリッド自動車（HEV）、電動工具、家庭用蓄電用途、電力平準化用蓄電池等に使用することができる。

【0135】

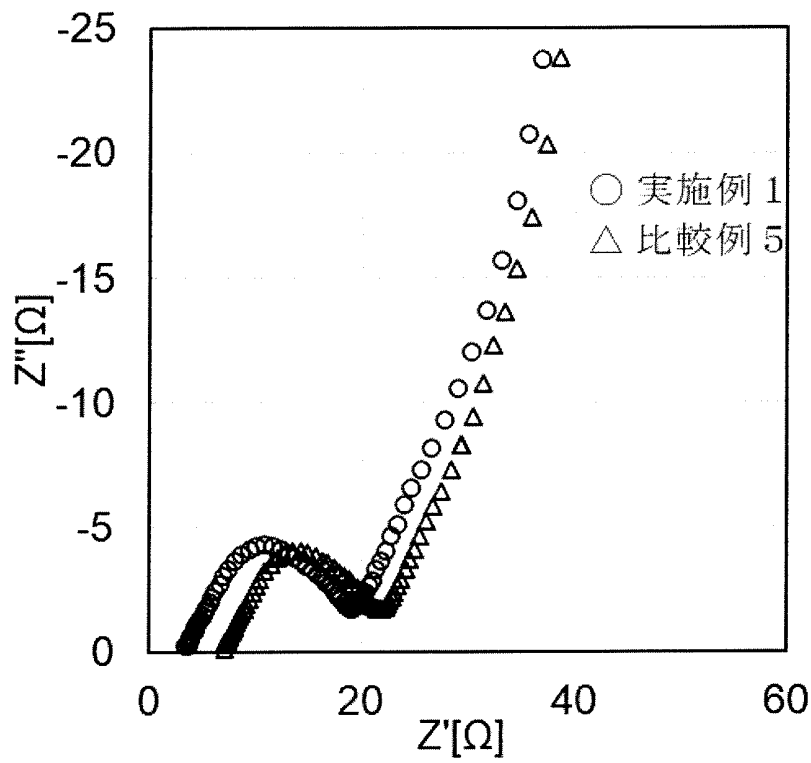
以上のとおり、本発明の好適な実施態様を説明したが、当業者であれば、本件明細書を見て、自明な範囲内で種々の変更および修正を容易に想定するであろう。したがって、そのような変更および修正は、請求の範囲から定まる発明の範囲内のものと解釈される。

30

40

50

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 有紀

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩崎 秀治

大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 5H050 AA12 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB07 DA09 DA10 EA08
EA23 HA01 HA04 HA05 HA07 HA13