

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4721038号
(P4721038)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/587	(2010.01)	HO 1 M	4/58	1 O 3
CO 1 B	31/02	(2006.01)	CO 1 B	31/02	1 O 1 B
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 4

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-208504 (P2004-208504)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成16年7月15日(2004.7.15)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-32091 (P2006-32091A)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年2月2日(2006.2.2)	(72) 発明者	石井 義人
審査請求日	平成19年6月26日(2007.6.26)		茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
		(72) 発明者	岡部 圭児
			茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
		(72) 発明者	西田 達也
			茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
		審査官	土橋 敬介
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極炭素材料、その製造法、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

デンブンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物を焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項2】

デンブンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物が固形化するまで加熱攪拌したのち、固形化した溶融処理物を焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項3】

デンブンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物が固形化するまで加熱攪拌したのち、固形化した溶融処理物を粉砕した後に焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項4】

デンブンを含む材料を加熱溶融する温度が、150～500であることを特徴とする請求項1～3いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項5】

焼成して炭素化する温度が、700～1700であることを特徴とする請求項1～4いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項6】

固形化した溶融処理物を平均粒径 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ に粉砕することを特徴とする請求項 3 ~ 5 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項 7】

デンプンが、コーンスターチ、ライススターチ及びポテトスターチからなる群の少なくとも 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

【請求項 8】

デンプンを含む材料として、デンプンの他に、コークス粉末及び / 又は黒鉛粉末を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用負極炭素材料。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用負極炭素材料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の真比重が $1.4 \sim 2.1$ であるリチウム二次電池用負極炭素材料。

20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、真比重が $1.4 \sim 2.1$ であるリチウム二次電池用負極炭素材料。

【請求項 13】

集電体と請求項 1 ~ 8 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料又は請求項 9 ~ 12 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極炭素材料を含んでなる炭素材料層とを一体化してなるリチウム二次電池用負極であって、該リチウム二次電池用負極の炭素材料層の厚さが $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用負極。

30

【請求項 14】

出力密度が $2000 \text{ W} / \text{kg}$ 以上のリチウム二次電池に使用する請求項 13 記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 15】

炭素材料層の密度が $0.95 \sim 1.4 \text{ g} / \text{cc}$ である請求項 14 記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 16】

請求項 13 ~ 15 いずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極と正極とをセパレータを介し対向させて配置されたりチウム電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極炭素材料、その製造法、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、電気自動車、ハイブリッド型電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、入出力特性、サイクル特性、保存特性に優れたリチウム二次電池とそれを得るための負極及びその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来のリチウム二次電池の負極は、種々の有機物を2000以下で焼成して炭素化した低結晶性炭素材料や、種々の有機物を2000以上の温度で黒鉛化した結晶性黒鉛材料、天然黒鉛材料等がある。

【0003】

これらの炭素材料は有機系結着剤及び溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥したのちロール等で圧縮加工し、リチウム二次電池用負極として使用されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、フラン樹脂を1100で焼成した炭素材料が示されている。

10

【0005】

特許文献2には、アントラセン油、テトラベンゾフェナジン、コールタール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アスファルトピッチ、原油分解ピッチ、コールタールピッチ、石油系コークス、石炭系コークス等の炭素前駆体を1100~1700で炭素化した材料が示されている。

【0006】

特許文献3には、自己焼結性を有する石油ピッチあるいは炭素質材料を、加圧成形し、次いで炭素化して得られる炭素材料を主として含む負極材料が示されている。

特許文献4には、フェノール樹脂を800で炭素化した粒子の表面に700でトルエンの熱分解により生じた炭素を析出させた材料が示されている。

20

特許文献5には、負極に黒鉛を使用した二次電池が示されている。

【0007】

しかしながら、従来の有機質材料を2000以下の温度で炭素化したリチウム二次電池用負極炭素材料は、初回充放電効率が低く、その結果作製するリチウム二次電池の容量密度が小さくなるばかりでなく、サイクル特性、保存特性に問題がある。

一方、2000以上の温度で黒鉛化された黒鉛材料や天然黒鉛は、初回充放電効率が高く、また、放電容量も350Ah/kg以上の高容量が得られ作製するリチウム二次電池の高容量化には好適である。しかし、黒鉛材料を負極に使用した場合、充放電時に負極が膨張収縮するためサイクル特性が不十分であるばかりでなく、入力特性が劣る問題がある。

30

そこで、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性、入力特性に優れたリチウム二次電池用負極炭素材料が要求されている。

【0008】

【特許文献1】特開平2-66856号公報

【特許文献2】特開昭62-90863号公報

【0009】

【特許文献3】特開平5-299090号公報

【特許文献4】特開平7-230803号公報

【特許文献5】特開昭62-90863号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

請求項1~8記載の発明は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池に好適な負極の製造法を提供するものである。

【0011】

請求項9~12記載の発明は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池に好適な負極炭素材料を提供するものである。

【0012】

請求項13記載の発明は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池用負極を提供するものである。

50

【 0 0 1 3 】

請求項 1 4 及び 1 5 記載の発明は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れた出力密度 2 0 0 0 W / k g 以上のリチウム二次電池用負極を提供するものである。

【 0 0 1 4 】

請求項 1 6 記載の発明は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、デンプンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物を焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

10

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、デンプンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物が固形化するまで加熱攪拌したのち、固形化した溶融処理物を焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、デンプンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物が固形化するまで加熱攪拌したのち、固形化した溶融処理物を粉砕した後に焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

20

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、デンプンを含む材料を加熱溶融する温度が、1 5 0 ~ 5 0 0 であることを特徴とする前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、焼成して炭素化する温度が、7 0 0 ~ 1 7 0 0 であることを特徴とする前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、固形化した溶融処理物を平均粒径 1 ~ 5 0 0 μ m に粉砕することを特徴とする前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

30

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、デンプンが、コーンスターチ、ライススターチ及びポテトスターチからなる群の少なくとも 1 種類以上であることを特徴とする前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、デンプンを含む材料として、デンプンの他に、コークス粉末及び / 又は黒鉛粉末を含むことを特徴とする前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法に関する。

【 0 0 2 4 】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径が 1 ~ 3 0 μ m であるリチウム二次電池用負極炭素材料に関する。

40

【 0 0 2 5 】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の比表面積が 1 0 m² / g 以下であるリチウム二次電池用負極炭素材料に関する。

【 0 0 2 6 】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の真比重が 1 . 4 ~ 2 . 1 であるリチウム二次電池用負極炭素材料

50

に関する。

【0027】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以下、真比重が $1.4 \sim 2.1$ であるリチウム二次電池用負極炭素材料に関する。

【0028】

また、本発明は、集電体と前記リチウム二次電池用負極炭素材料の製造法で作製したリチウム二次電池用負極炭素材料又は前記リチウム二次電池用負極炭素材料を含んでなる炭素材料層とを一体化してなるリチウム二次電池用負極であって、該負極の炭素材料層の厚さが $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用負極に関する。

10

【0029】

また、本発明は、出力密度が $2000 \text{W}/\text{kg}$ 以上のリチウム二次電池に使用する前記リチウム二次電池用負極に関する。

【0030】

また、本発明は、集電体上のリチウム二次電池用負極炭素材料と有機系結着剤を含んでなる層の密度が $0.95 \sim 1.4 \text{g}/\text{cc}$ である前記リチウム二次電池用負極に関する。

【0031】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極と正極とをセパレータを介し対向させて配置されたリチウム電池に関する。

20

【発明の効果】

【0032】

請求項1～8記載の製造法は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池用炭素材料を製造可能である。

【0033】

請求項9～12記載の負極炭素材料は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れたリチウム二次電池に好適である。

【0034】

請求項13記載のリチウム二次電池用負極は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れる。

30

【0035】

請求項14及び15記載のリチウム二次電池用負極は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れ、 $2000 \text{W}/\text{kg}$ 以上の出力密度を得るのに有用である。

【0036】

請求項16記載のリチウム二次電池は、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の製造法は、デンプンを含む材料を、酸素を含む雰囲気下で加熱溶融した溶融処理物を作製し、該溶融処理物を焼成して炭素化する工程を含むことを特徴とする。

40

【0038】

デンプンを含む材料は、例えば、植物、穀物等から得られるデンプンが含まれることが好ましい。中でも穀物から得られるデンプンが好ましく、例えば、米類、豆類、いも類等から得られるデンプンが好ましい。

また、デンプンを含む材料としては、前記穀物を原料として作製したデンプンが好ましい。デンプンは、一般に食用、工業用等に使用されるデンプンが使用できる。

本発明で使用するデンプンとしては、例えば、米、もち米等を由来とするデンプン（いわゆるライススターチ）、トウモロコシ等を由来とするデンプン（いわゆるコーンスター

50

チ)、じゃがいも等を由来とするデンプン(いわゆるポテトスターチ)が好ましく、初回充放電効率の点でコーンスターチが特に好ましい。

【0039】

デンプンを含む材料は、デンプン単独でも良く、デンプンとデンプン以外の炭素化可能な材料又は炭素とともに使用することも可能である。デンプン以外の材料としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ゴム、ピッチ、コールタール、これらの炭化物、コークス、黒鉛などが挙げられる。

【0040】

デンプン以外の炭素化可能な材料又は炭素は、焼成して炭素化してリチウム二次電池用負極炭素材料にした際に、炭素化後のデンプンの真比重より大きいものが作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の体積当りの放電容量の点で好ましい。

10

【0041】

炭素化後のデンプンの真比重より大きいものとしては、例えば、熱可塑性樹脂、コールタール、ピッチ、コークス等の焼成物、黒鉛などが挙げられ、コークス、黒鉛の粉末が好ましい。

また、コークス粉末及び/又は黒鉛粉末の好ましい真比重は、1.95~2.26である。該粉末の粒径は、平均粒径1~30 μm が好ましく、3~20 μm がより好ましく、5~15 μm がさらに好ましい。また、該粉末の表面全て又は一部にデンプンが付着していることが好ましい。

【0042】

20

デンプンとデンプン以外の炭素化可能な材料又は炭素をとともに使用する場合は、デンプンを少なくとも1重量%以上含むことが好ましく、1~85重量%含むことがより好ましく、3~85重量%含むことがさらに好ましく、5~75重量%含むことが特に好ましく、5~60重量%含むことが最も好ましい。1重量%未満では、作製するリチウム二次電池の急速充電特性が低下する。

【0043】

デンプンを含む材料は、一部にデキストリンが含まれることが好ましい。デキストリンは、例えば、デンプンを分解することで作製することができる。デンプンを含む材料の一部にデキストリンが含まれることで、作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の放電容量が大きくなる傾向がある。デキストリンを含むデンプンの作製方法は、例えば、前記のデンプンを含む材料を酸化性雰囲気中で熱処理すること等で作製することができる。

30

【0044】

デンプンを含む材料に含まれる金属不純物は灰分として、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.1%以下がさらに好ましい。金属不純物は、炭素化後も残存しやすいため、あらかじめ金属不純物が少ない材料を使用することが好ましい。デンプンを含む植物や穀物等を直接使用するよりも、例えば、植物や穀物等を原料に作製したデンプンを使用すれば、作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の金属不純物を減らすことが可能となる。ここで、金属不純物は、試料を空気雰囲気中、800程度で恒量となるまで電気炉中で加熱し灰化した後の残渣重量から、加熱し灰化する前の試料全体量に対する灰分として算出した値である。

40

【0045】

なお、デンプンを含む材料を加熱溶融した溶融処理物とは、加熱によりデンプンを含む材料を溶解し液状化した状態、軟化した状態、これらの状態からさらに固化した状態等、加熱により形状変化した状態を言う。

【0046】

デンプンを含む材料を加熱溶融する温度は150~500が好ましい。また、150~400が好ましく、150~350がより好ましく、180~300がさらに好ましく、200~280が特に好ましい。加熱溶融する温度が150未満又は500を超えると、作製するリチウム二次電池の初回充放電効率が低下する傾向がある。また、デンプンを含む材料を加熱溶融する方法としては、例えば、ニーダー等で攪拌しながら

50

加熱することが挙げられる。静置した状態で加熱するとデンプンが発泡しやすく、デンプンが発泡すると、作製するリチウム二次電池の初回充放電効率が低下する傾向がある。

【0047】

また、加熱溶融時の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気であることが好ましく、酸素濃度が1体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であればより好ましく、20体積%以上であればさらに好ましい。酸素を含む雰囲気としては、各種ガスを所定の濃度に調整してもよく、また、空気中でもよく、水分を含んでいてもよい。酸素濃度が1体積%未満であると、作製するリチウム二次電池の充放電容量が低下する傾向がある。

【0048】

また、150～500 で加熱溶融する時間は特に制限は無いが、溶融処理物が加熱状態において固化するまで加熱攪拌することが好ましい。加熱状態で固化する前に加熱を止めると、作製するリチウム二次電池の充放電容量が低下するばかりでなく、初回充放電効率が低下する傾向がある。

10

【0049】

固化した溶融処理物は粉碎することが好ましく、さらに、冷却した後粉碎することがより好ましい。なお、冷却方法は特に制限は無く、例えば、強制的に冷却しても良く、自然放冷でも良い。粉碎方法としては、例えば、ピンミル、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、カッターミル等の衝撃粉碎方式、水等の液体中で粉碎する湿式粉碎、冷却しながら粉碎する凍結粉碎などによって行うことが可能である。

粉碎は、デンプンを含む材料の溶融処理物を焼成して炭素化した後に行うことも可能であるが、焼成して炭素化する前に平均粒径1～500 μmに粉碎しておくほうが、作製するリチウム二次電池の初回充放電効率の点で好ましい。また、粉碎後の平均粒径は、1～100 μmが好ましく、1～50 μmがより好ましく、1～30 μmがさらに好ましく、3～20 μmであれば特に好ましく、5～16 μmであれば最も好ましい。

20

【0050】

デンプンを含む材料を加熱溶融した溶融処理物を焼成して炭素化する温度は、700～1700 で行うことが好ましい。また、900～1600 がより好ましく、1000～1500 がさらに好ましく、1100～1400 が特に好ましい。焼成して炭素化する温度が700 未満では、作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の第一サイクル目の充放電効率が低下するばかりでなく、作製するリチウム二次電池の出力特性が低下する傾向がある。1700 を超えると作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の放電容量が小さくなる傾向がある。

30

【0051】

焼成して炭素化する時の雰囲気は非酸化性雰囲気中で行うことが好ましく、非酸化性雰囲気とは、例えば、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、炭素化する材料をコークスや砂等で囲い加熱することで得られる自己揮発性ガス雰囲気などがあげられる。

焼成して炭素化する時の昇温速度は、0.1～2000 /時間が好ましく、1～1000 /時間がより好ましく、10～500 /時間がさらに好ましい。昇温速度が0.1 /時間未満であると作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の第一サイクル目の充放電効率が低下する傾向がある。2000 /時間を超えると作製するリチウム二次電池用負極炭素材料の放電容量が低下する傾向がある。

40

【0052】

上記の如く炭素化した後、必要に応じて粉碎又は解砕する。炭素化後、得られた粒子同士が凝集しない場合や、得られた粒子同士の凝集又は固化が少ない場合は粉碎又は解砕をしなくても良い。また、必要に応じて篩い処理、風力分級等を行うことが好ましい。

【0053】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径は、1～30 μmが好ましく、3～25 μmがより好ましく、5～25 μmがさらに好ましく、8～20 μmが特に好ましい。平均粒径が1 μm未満であると、作製する負極に多くの結着剤が必要になり、その結果、作製するリチウム二次電池の入力特性、サイクル特性が低下する傾向がある。また、

50

平均粒径が30 μmを超えると出力特性が低下する傾向がある。また、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の90%累積粒径は50 μm以下が好ましく、40 μm以下がより好ましく、30 μm以下が特に好ましい。90%累積粒径が50 μmを超えると、集電体上に塗布するときの作業性が低下する傾向がある。

【0054】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の平均粒径及び累積90%粒径は、例えば、水中に粉末を分散させた分散液をレーザー回折式粒度分布計で測定することができる。

【0055】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、比表面積が10 m²/g以下であることが好ましく、0.1~6 m²/gであればより好ましく、0.1~5 m²/gであればさらに好ましい。比表面積が0.1 m²/g未満であると、作製するリチウム二次電池の出力特性が低下する傾向がある。10 m²/gを超えると作製するリチウム二次電池の保存特性が低下する傾向がある。なお、比表面積は、例えば、試料を200 で真空乾燥した後、窒素ガス吸着によるBET5点法によって測定することができる。

10

【0056】

また、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の真比重は1.4~2.1が好ましく、1.45~1.9がより好ましく、1.5~1.8がさらに好ましい。真比重が1.4未満であると作製するリチウム二次電池の初回充放電効率が低下する傾向があり、2.1を超えるとサイクル特性が低下する傾向がある。なお、真比重は、例えば、JIS-R-7212に規定されるブタノール置換法によって測定することができる。

20

【0057】

また、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、励起波長532 nmのレーザーラマン分光測定において、1300~1400 cm⁻¹と1550~1650 cm⁻¹にピークが観測され、高い結晶性を有するグラファイト構造に関連する1550~1650 cm⁻¹のピーク強度IGと結晶構造の乱れや低結晶成分の増減に関連する1300~1400 cm⁻¹のピーク強度IDの強度比ID/IGが0.2~1.5であることが好ましく、0.3~1.0であればより好ましく、0.4~0.9であればさらに好ましい。強度比ID/IGが0.2未満であると作製するリチウム二次電池の放電容量が低下する傾向があり、1.5を超えると出力特性、初回充放電効率が低下する傾向がある。

30

【0058】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、例えば、有機系結着剤及び溶剤と混練して、ペースト状にし、シート状、ペレット状等の形状に成形され、リチウム電池負極として使用される。

有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等を使用することができる。

前記イオン伝導率の大きな高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル等を使用することができる。

40

【0059】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料と有機系結着剤との混合比率は、炭素材料100重量部に対して、有機系結着剤を0.5~20重量部用いることが好ましい。

溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水等が挙げられる。溶剤として水を使用する結着剤の場合は、増粘剤を併用することが好ましい。

【0060】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、例えば、有機系結着剤及び溶剤と混練し、粘度を調整した後、集電体に塗布し、該集電体と本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料を含む炭素材料層とを一体化して負極とされる。集電体としては、例えば、ニッケル

50

、銅等の箔、メッシュ等の金属集電体などを使用することができる。なお、一体化は、例えば、ロール、プレス等の成形法で行うことができ、また、これらを組み合わせて一体化しても良い。

【0061】

また、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、単独でリチウム二次電池用負極を構成することができるが、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料以外の材料と混合して使用することもできる。本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料以外の材料は、例えば、カーボンブラック、コークス、黒鉛、金属微粉、金属担持炭素材料等が挙げられ、導電性を有する材料又はリチウムを電気化学的に吸蔵・放出する材料が好ましい。これらの平均粒径は $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ を超えると、作製するリチウム二次電池の出力特性が低下する傾向がある。また、混合量としては、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料の全体量に対して $0.1\sim 80$ 重量%が好ましく、 $1\sim 50$ 重量%がより好ましい。

10

【0062】

本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料へのリチウム二次電池用負極炭素材料以外の材料の混合方法としては、例えば、リチウム二次電池用負極炭素材料とそれ以外の材料を粉体同士で事前に混合してから、有機系結着剤及び溶剤を混合する方法、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料と有機系結着剤及び溶剤を混合する際に同時に混合する方法等が挙げられる。

【0063】

本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体上のリチウム二次電池用負極炭素材料を含む炭素材料層の厚みが $20\sim 55\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim 50\ \mu\text{m}$ であればより好ましく、 $25\sim 40\ \mu\text{m}$ であればさらに好ましい。前記炭素材料層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 未満では作製するリチウム二次電池のエネルギー密度が低下する傾向があり、 $55\ \mu\text{m}$ を超えると作製するリチウム二次電池の入出力特性が低下する傾向がある。

20

また、本発明のリチウム二次電池用負極は、前記層の密度が $0.95\sim 1.50\ \text{g}/\text{cc}$ であることが好ましく、 $1.00\sim 1.45\ \text{g}/\text{cc}$ であればより好ましく、 $1.00\sim 1.40\ \text{g}/\text{cc}$ であればさらに好ましい。前記層の密度が $0.95\ \text{g}/\text{cc}$ 未満又は $1.50\ \text{g}/\text{cc}$ を超えると作製するリチウム二次電池の入出力特性が低下する傾向がある。

30

【0064】

このようにして得られたリチウム二次電池用負極は、例えば、リチウム化合物を含む正極とともに、本発明のリチウム二次電池に用いられる。

リチウム二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して対向して配置し、かつ電解液を注入することにより得ることができる。これは従来の負極を使用したリチウム二次電池に比較して、初回充放電効率が高く、サイクル特性、保存特性及び入力特性に優れる。

【0065】

本発明のリチウム二次電池用負極は、出力密度が $2000\ \text{W}/\text{kg}$ 以上で使用されるリチウム二次電池に使用することが好ましい。本発明の負極を使用した出力密度 $2000\ \text{W}/\text{kg}$ 以上のリチウム二次電池は、初期出力が高いばかりでなく、高い出力密度を持続することが可能であり、かつ、サイクル特性及び保存特性が特に優れる。

40

本発明におけるリチウム二次電池の正極はリチウム化合物を含むが、その材料に特に制限はなく、例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、それぞれNi、Co、Mn元素を異種元素に置換したものでも良い。

【0066】

本発明におけるリチウム二次電池は、正極及び負極とともに、通常リチウム化合物を含む電解液を含む。

電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3C

50

F₄等のリチウム塩を、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン等の非水系溶剤に溶かしたいわゆる有機電解液や、固体若しくはゲル状のいわゆるポリマー電解質などを使用することができる。また、電解液には、リチウム二次電池の初回充電時に分解反応を示す添加剤を少量添加することが好ましい。このような添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート、ビフェニール、プロパンスルトン等が挙げられ、添加量としては0.01~5重量%が好ましい。

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものなどを使用することができる。なお、作製するリチウム二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

【実施例】

【0067】

以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

コーンスターチを270のニーダーによって攪拌しながら溶融させ、溶融したコーンスターチが固化するまで加熱攪拌した。次いで、ジェットミルで粉碎し、平均粒径13μm、累積90%粒径29μmの粉末を得た。なお、本実施例及び比較例での平均粒径及び累積90%粒径は、レーザー回折式粒度分布計(株式会社島津製作所 製品名SALD-3000)を用い、50%Dでの粒子径を平均粒径とし、90%Dでの粒子径を累積90%粒径とした。また、得られた粉末の、窒素ガス吸着によるBET5点法で測定した比表面積は0.9m²/gであった(マイクロメリテックス社製 製品名ASAP2010)。該粉末の金属不純物は灰分で0.03%であった。本実施例及び比較例における金属不純物は得られた粉末を空気雰囲気中、800で恒量となるまで電気炉中で加熱し灰下した後の残渣量から灰分として算出した。

該粉末を、窒素雰囲気中、昇温速度300/時間で1300まで昇温し、1時間保持した。次いで、300メッシュの篩を通して、リチウム二次電池用負極炭素材料を作製した。

【0068】

次いで、得られた負極炭素材料90重量%に、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さが10μmの圧延銅箔に塗布し、さらに、120で乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去し、ロールプレスで圧縮加工し、試験電極を得た。得られた試験電極の、炭素材料とPVDFとを含んでなる炭素材料層の厚みは35μm、密度は1.05g/ccであった。

【0069】

電気化学的測定は、作製した試料電極を面積2cm²に打ち抜き、対極、セパレータ、電解液とともにアルゴン循環型グローブボックス内でCR2016型コイン電池による充放電試験を25で行った。コイン電池は試料電極、セパレータ、対極の順に積層した。対極には、表面を研磨して酸化皮膜を除去した金属リチウムを使用した。セパレータには厚み12μmのポリエチレン微孔膜を使用した。電解液には、LiPF₆をエチレンカーボネート(EC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)(ECとMECは体積比で1:2)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を使用した。得られたコイン電池を用いて試料電極と対極の間に、試料電極の面積に対して、0.2mA/cm²の定電流で0V(V vs. Li/Li⁺)まで充電し、次いで0Vの定電圧で電流が0.02mA/cm²になるまで充電した。次に30分間の休止時間後に0.2mA/cm²の定電流で1.5V(V vs. Li/Li⁺)まで放電する1サイクル試験を行い、放電容量及び充放電効率を測定した。充放電効率は、(放電容量)/(充電容量)×100として算出した。

【0070】

さらに同様の方法で50サイクル充放電を繰り返し、第一サイクル目の放電容量を100とした時の放電容量維持率を測定した。

また、 0.2 mA/cm^2 の定電流で 0 V (V vs. Li/Li^+)まで充電し、30分間の休止時間後に 0.2 mA/cm^2 の定電流で 1.5 V (V vs. Li/Li^+)まで放電する試験を2サイクル行い、さらに3サイクル目充電を 3 mA/cm^2 の定電流で 0 V まで行った。この試験において、2サイクル目充電容量を100としたときの3サイクル目の充電容量を算出し、充電負荷時の充電容量維持率とした。

これらの結果を表1に示す。

【0071】

(実施例2)

コーンスターチ100重量部と中国産鱗片状天然黒鉛100重量部を、270のニーダーによって攪拌しながらコーンスターチを溶融させ、溶融軟化したコーンスターチが固形化するまで加熱攪拌した以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池用負極炭素材料を作製した。

得られたリチウム二次電池用負極炭素材料を実施例1と同様方法で試験電極、及びコイン電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。得られた試験電極の、炭素材料とPVDFとを含んでなる炭素材料層の厚みは $33 \mu\text{m}$ 、密度は 1.35 g/cc であった。この試験結果を表1に示す。

【0072】

(比較例1)

フラン樹脂を180のオープン中で5時間処理して硬化させた後、該硬化物をハンマーで解砕し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、累積90%粒径 $33 \mu\text{m}$ の粉末を得た。該粉末を、窒素雰囲気中、昇温速度 $300 / \text{時間}$ まで昇温し、1時間保持した。次いで、300メッシュの篩を通して、リチウム二次電池用負極炭素材料を作製した。

得られたリチウム二次電池用負極炭素材料を実施例1と同様方法で試験電極、及びコイン電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。得られた試験電極の、炭素材料とPVDFとを含んでなる炭素材料層の厚みは $34 \mu\text{m}$ 、密度は 0.96 g/cc であった。この試験結果を表1に示す。

【0073】

(比較例2)

フェノール樹脂を180のオープン中で5時間処理して硬化させた後、該硬化物をハンマーで解砕し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、累積90%粒径 $34 \mu\text{m}$ の粉末を得た。該粉末を、窒素雰囲気中、昇温速度 $300 / \text{時間}$ まで昇温し、1時間保持した。次いで、300メッシュの篩を通して、リチウム二次電池用負極炭素材料を作製した。

得られたリチウム二次電池用負極炭素材料を実施例1と同様方法で試験電極、及びコイン電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。得られた試験電極の、炭素材料とPVDFとを含んでなる炭素材料層の厚みは $38 \mu\text{m}$ 、密度は 0.98 g/cc であった。この試験結果を表1に示す。

【0074】

(比較例3)

純度99.99%の中国産鱗片状天然黒鉛をジェットミルで粉碎し、300メッシュの篩を通し平均粒径 $16 \mu\text{m}$ のリチウム二次電池用負極炭素材料を作製した。

得られたリチウム二次電池用負極炭素材料を実施例1と同様方法で試験電極、及びコイン電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。得られた試験電極の、炭素材料とPVDFとを含んでなる炭素材料層の厚みは $38 \mu\text{m}$ 、密度は 1.46 g/cc であった。この試験結果を表1に示す。

【0075】

10

20

30

40

【表 1】

表1

	原材料種類	平均粒径(μ m)	比表面積(m^2/g)	灰分(%)	放電容量(Ah/kg)	充放電効率(%)	50サイクル後放電容量維持率(%)	急速充電時充電容量維持率(%)
実施例1	コーンスターチ	13	0.9	0.03	298	90.2	97.7	78.3
実施例2	コーンスターチ+中国産鱗片状天然黒鉛	14	1.2	0.04	325	90.0	97.5	75.6
比較例1	フラン樹脂	15	3.8	0.08	183	81.3	93.7	68.5
比較例2	フェノール樹脂	15	5.6	0.07	220	83.6	93.5	72.5
比較例3	中国産鱗片状天然黒鉛	16	8.1	0.08	358	83.6	88.5	35.3

10

【 0 0 7 6 】

20

表 1 に示されるように、本発明のリチウム二次電池用負極炭素材料は、初回充放電効率が高く、サイクル特性及び急速充電特性に優れたリチウム二次電池として好適であることが示された。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-106181(JP,A)
国際公開第96/027911(WO,A1)
特開平07-302594(JP,A)
特開平09-326253(JP,A)
特開平08-162158(JP,A)
特開平09-151382(JP,A)
特開2000-223124(JP,A)
特開平10-040913(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/587
C01B 31/02
H01M 4/133