

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4421750号
(P4421750)

(45) 発行日 平成22年2月24日(2010.2.24)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/587 (2010.01) HO 1 M 4/58 1 O 3
 CO 1 B 31/04 (2006.01) CO 1 B 31/04 1 O 1 Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-246696 (P2000-246696)	(73) 特許権者	591067794
(22) 出願日	平成12年8月16日 (2000.8.16)		J F E ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2002-63902 (P2002-63902A)		東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(43) 公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成18年9月12日 (2006.9.12)		弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	江口 邦彦
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	羽多野 仁美
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材料の製造方法およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キノリン不溶分が50質量%以上100質量%未満である固体状黒鉛前駆体を、非酸化性雰囲気中、結晶化阻害剤の共存下、該黒鉛前駆体の軟化点未満で、かつ該結晶化阻害剤が液状で固体状黒鉛前駆体と接触しうる温度に加熱することにより、該固体黒鉛前駆体を表面処理した後、加熱温度を黒鉛化温度まで上昇させ、黒鉛化炭素材料を得るリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項2】

前記結晶化阻害剤が、硫黄および/または有機ニトロ化合物である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の炭素材料の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項4】

請求項1または2に記載の製造方法により得られる炭素材料を負極として用いたリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低結晶性の極薄い表面層を有する高結晶性黒鉛化炭素材料を、融着などの問題

を生じることなく効率よく製造する方法、これにより得られ、リチウムイオン二次電池の高放電容量と高い初期充放電効率とを実現するリチウムイオン二次電池用炭素材料、および該炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。このような状況のなか、負極にリチウムを利用したリチウム二次電池はエネルギー密度が高く、高電圧化が可能であるという利点を有することで着目されている。

このリチウム二次電池では、リチウム金属をそのまま負極として用いると、充電時にリチウムがデンドライト状に析出するため、負極が劣化し、充放電サイクルが短いことが知られている。またデンドライト状に析出したリチウムがセパレータを貫通して、正極に達し短絡する可能性もある。

10

このため正・負極用各材料として、それぞれリチウムイオンの担持体として機能する酸化還元電位の異なる二種類の層間化合物で構成し、充放電過程における非水溶媒の出入を層間で行うようにしたリチウムイオン二次電池が研究されている。

【0003】

この負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する能力を有し、リチウム金属の析出を防止しうる炭素材料を用いることが提案されている。炭素材料は黒鉛結晶性構造または乱層構造などの多種多様な構造、組織、形態のものが知られており、それにより充放電時の作動電圧をはじめとする電極性能が大きく異なる。その中でも、特に充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性を示す黒鉛が有望視されている（特公昭62-23433号公報等）。

20

【0004】

黒鉛材料は、結晶性黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定に形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面層の層間に挿入されるので、高い放電容量が得られることが報告されている（電気化学および工業物理化学、61(2)、1383(1993)など）。リチウムの挿入量により種々の層構造を形成し、それらが共存する領域では平坦でかつリチウム金属に近い高い電位を示す（J. Electrochem. Soc., 140, 9, 2490(1993)など）。これらから組み電池にした場合には高出力を得ることが可能となり、一般的に炭素負極材料の理論容量（限界値）は、最終的に黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物 LiC_6 が形成された場合の放電容量 372 mAh/g とされている。

30

【0005】

一方、黒鉛を負極材料としたリチウムイオン二次電池は、黒鉛の結晶性が高くなるに伴い、初回の充電時に黒鉛表面で電解液の分解などの電池反応に関与しない副反応が起こりやすく、その後の充電・放電過程で電気量としてとり出すことができない不可逆容量（＝（初回の充電容量）－（初回の放電容量））の増加が著しく、初回の放電時に数十から数百 mAh/g レベルの放電容量ロスを示すという問題がある（J. Electrochem. Soc., 117, 222(1970)など）。

40

上記電解液の分解などの副反応は、分解生成物が黒鉛（炭素）表面に堆積・成長し、電子が黒鉛表面から溶媒等に直接移動できない程度の厚さとなるまで継続する。また溶媒分子とリチウムイオンとがコインターカレートして黒鉛表面層が剥げ落ち、新たに露出した黒鉛表面が電解液と反応することにより不可逆容量が大きくなる場合がある（初期充放電率が低い）ことも報告されている（ジャーナルオブエレクトロケミカルソサイアティー、vol.137, 2009(1990)）。

このような不可逆容量の増加（低い初期充放電効率）は、二次電池中への正極剤の追加により補償することもできるが、余分な正極剤の添加は、エネルギー密度の減少という新たな問題を生じるため避けることが望ましい。

【0006】

50

上記のように黒鉛を負極炭素材料として用いたリチウムイオン二次電池では、高い放電容量と低い不可逆容量とは相反する要求であるが、これを解決するものとして、高結晶性黒鉛材料（核）の表面を低結晶性材料で被覆して多層構造とする方法も提案されている。大別すれば、

（１）核となる高結晶性黒鉛材料の表面を、プロパン、ベンゼンなどの有機化合物の熱分解ガスを用いて低結晶性炭素で被覆するもの（特開平４－３６８７７８号、同５－２７５０７６号）、

（２）核となる高結晶性黒鉛材料に、ピッチなどの炭素材料を液相で被覆あるいは含浸した後、１０００程度で焼成して表層に炭素質物を形成するもの（特開平５－１２１０６６号、同５－２１７６０４号）、

（３）黒鉛結晶性材料あるいは生コークスなどの黒鉛前駆体を、酸化性雰囲気中気相または液相で３００程度で酸化処理するもの（特開平１０－３２６６１１号、同１０－２１８６１５号）、さらに

（１）～（３）を組み合わせたもの（特開平１０－２１４６１５号、同１０－２８４０８０号）などである。

【０００７】

しかしながら上記（１）、（２）の技術は、工業的生産の観点からは製造工程が煩雑でコストが高いという問題があり、また被覆された黒鉛は互いに接着し、解砕時に被覆物が剥離するなどして、表層の均質性や厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという課題がある。

また（３）の技術において、高い初期充放電効率を得るためには、高度に酸化処理を施す必要があるが、これによって表層のみならず、結晶性黒鉛材料の内部（核）の結晶性をも低下させてしまい、放電容量の低下を引き起こしてしまう課題がある。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような情況に鑑み、リチウムイオン二次電池用負極材料として使用したときに高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量の小さい）のいずれもが得られる黒鉛化炭素材料を黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性よく製造する方法、これにより得られる炭素材料および上記特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高結晶性黒鉛からなる核の表面に、核に対して相対的に低結晶性で、均一な薄膜層を有し、薄膜が剥離することなく、核と一体化した炭素材料を理想的な多層構造とし、これを融着などの問題を生じることなく効率よく製造しうる方法について鋭意検討したところ、固体状黒鉛前駆体を非酸化性雰囲気中で熱処理して黒鉛化処理する過程において、固体状黒鉛前駆体の軟化点未満の温度で、特定の結晶化阻害剤と接触させることにより、引き続き非酸化性雰囲気中で行われる黒鉛化（高温加熱）時の融着を抑制することができ、かつ上記所望構造でかつ所望特性を有する黒鉛化炭素材料が得られることを見出した。さらにこの際、原料黒鉛化炭素材料は、光学的異方性相の割合のめやすとなるキノリン不溶分が５０％以上１００％未満であれば、上記目的を達することも見出して本発明を完成するに至った。

【００１０】

すなわち本発明に係る炭素材料の製造方法は、キノリン不溶分が５０質量％以上１００質量％未満である固体状黒鉛前駆体を、非酸化性雰囲気中、結晶化阻害剤の共存下、該黒鉛前駆体の軟化点未満で、かつ該結晶化阻害剤が液状で固体状黒鉛前駆体と接触しうる温度で加熱することにより、該固体黒鉛前駆体を表面処理した後、加熱温度を黒鉛化温度まで上昇させ、黒鉛化炭素材料を得るものである。

上記結晶化阻害剤としては、硫黄および／または有機ニトロ化合物が挙げられる。上記液状の結晶化阻害剤は、そのものの溶融状態であってもよく、溶媒を用いて液状としたもの

10

20

30

40

50

であってもよい。

【0011】

本発明では、上記のような炭素材料の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池用炭素材料も提供される。

さらに本発明では、上記製造方法により得られる炭素材料を負極として用いたリチウムイオン二次電池も提供される。

【0012】

上記本発明で最終的に得られる黒鉛化炭素材料は、実質的に原料として供された固体状黒鉛前駆体の形状のまま得ることができる。したがって本発明では、固体状黒鉛前駆体は、得られる黒鉛化炭素材料に所望される形状であることが望ましい。

上記製造方法によれば、高結晶性黒鉛からなる核の表面に、核に対して相対的に低結晶性で、均一な薄膜層を有し、薄膜が剥離することなく、核と一体化した多層構造の炭素材料を得ることができる。このような表面構造および結晶構造は、広角X線回折法およびラマン散乱などの測定により確認することができる。

また本発明において最終的に得られた黒鉛化炭素材料は、窒素、アルゴンなどの非酸化性雰囲気中で処理するので実質的に酸化被膜を有さない。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、まず本発明に係る炭素材料の製造方法について説明する。

本発明では、キノリン不溶分が50質量%以上100質量%未満である固体状黒鉛前駆体を、非酸化性雰囲気中、結晶化阻害剤の共存下、該黒鉛前駆体の軟化点未満で、かつ該結晶化阻害剤が液状で固体状黒鉛前駆体と接触しうる温度で加熱することにより、該固体黒鉛前駆体を表面処理した後、加熱温度を黒鉛化温度まで上昇させ、黒鉛化炭素材料を得る。

【0014】

<黒鉛前駆体>

本発明で用いられる黒鉛前駆体は固体状であるが、ある程度黒鉛構造が成長し、光学的異方性相を形成している必要がある。この光学的異方性相の割合は、黒鉛前駆体の断面を偏光顕微鏡で観察し、光学異方性を呈する部分の面積比から測定することができるが、測定精度が十分ではないので、キノリン不溶分(QI)を目安にする。またこのQIは黒鉛化度の目安であり、100%に近づくほど黒鉛構造が成長していることを意味する。

ここでQIは、JIS K 2425に準拠して、以下のような過法により測定される質量%値であるが、以下これを単に%で示す。

QI測定法：粉末試料(黒鉛化前駆体)をキノリンに溶解させ、75℃で30分間加熱した後、ろ過器を用いて熱いうちに吸引ろ過する。残分をキノリン、アセトンの順にそれぞれ液が無色になるまで洗浄した後、乾燥して質量を量り、キノリン不溶分を算出する。なおろ過助剤としてケイ藻土を用いる。ろ過器はJIS R 3503に規定するろ過器1G4を用いる。

【0015】

QIが低い黒鉛前駆体は、黒鉛化条件下に溶解性を示す。したがって黒鉛前駆体をそのまま黒鉛化処理した場合には、通常は、形状が変化したり、材料同士の融着を起す。なお黒鉛化度が高ければ必ずしも高結晶性かどうかは不明であるが、QIが低い黒鉛前駆体は、最終的な炭素材料全体の結晶性を高くすることが困難で、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、高い放電容量が得られなくなる。このような理由から本発明で用いられる黒鉛前駆体は、QIが少なくとも50%であることが望ましい。

【0016】

一方QIが高くなると黒鉛前駆体は、上記のような溶解性を示さなくなる(不融化)が、QI100%では後述するような結晶化阻害剤を用いた本発明の表面処理によって表層の結晶構造を乱すのが困難となり、低結晶性表面の形成効果が乏しくなる。したがって黒鉛前駆体のQIは100%未満であることが望ましい。したがって本発明では、QIが50

10

20

30

40

50

%以上100%未満好ましくは80~99.5%程度の黒鉛前駆体が用いられる。

【0017】

また一般に、QIが高い黒鉛前駆体は、揮発分量が少ないことから、QIに代えて、揮発分量から炭素材料の好適範囲を規定することもできる。

炭素材料の揮発分量としては3~25質量%程度が好ましく、特に好ましくは5~15質量%程度である。ここで揮発分量は、JIS K2425の固定炭素法に準拠して以下のように測定される。

揮発分量の測定方法：試料（黒鉛前駆体）1gをるつばに量り取り、ふたをしないで430の電気炉で30分間加熱する。その後二重るつばとし、800の電気炉で30分間加熱して揮発分を除き、減量率を揮発分量とする。

10

【0018】

黒鉛前駆体は、上記のようなQIを有する固体状炭素材であれば特に限定されないが、好ましくはタール、ピッチ等の石油系または石炭系重質油のうちの少なくとも一つを出発原料とし、重縮合反応を経て製造される黒鉛前駆体、たとえばバルクメソフェーズ、メソフェーズ小球体などを用いることができる。

なお重縮合反応前のピッチのQIは、10~17%程度である。またメソフェーズ小球体のQIは、通常85~95%程度である。

【0019】

また黒鉛前駆体は、その形状は特に限定されず、粒状、鱗片状、球状、針状、繊維状、シート状などで例示されるいずれでもよい。

20

粉碎、分級などにより所定の粒子形状に調整する際には、公知の各種方法を採用することができる。粉碎方法としては、たとえば摩擦粉碎型のボールミル、衝撃圧縮粉碎型の振動ディスクミル、振動ボールミル、ジェットミル、剪断粉碎型のカッティングミル、ピンミル等を使用することができる。

【0020】

本発明では、黒鉛化時に、熔融変形あるいは固体どうしの融着などを生じないので、原料形状のまま最終的に黒鉛化炭素材料が得られる。このため、黒鉛前駆体を所望する製品の形状で供すれば、黒鉛化後に所望形状に粉碎や成形する必要がなく工程が簡素化される。さらにはこれによって低結晶化した表面をそのまま保持処理できるので、本発明の効果を最もよく奏することができる。

30

たとえば本発明で得られる製品（炭素材料）を負極材料として使用する際には、黒鉛前駆体を粒状あるいは球状で供することが好ましい。この場合の好適な粒子径は、平均粒子径として5~50 μm 、より好ましくは10~30 μm である。メソフェーズ小球体は、そのものが粒状であるので好ましい。

【0021】

<表面処理>

本発明では、上記のような黒鉛前駆体を黒鉛化処理するに際して、まず黒鉛前駆体に表面処理を施す。この処理は、黒鉛化よりも低温加熱下で、液状結晶化阻害剤と固体状黒鉛前駆体とを接触させる簡便な工程からなる。

【0022】

40

この結晶化阻害剤としては、黒鉛前駆体の重縮合反応において、炭素の結晶配列を乱す作用を与えるものであれば、いかなるものも使用可能である。特に水素との反応性が高く多環式化合物の脱水素反応（重縮合）を促進するものが好ましく、また適切な熔融温度を有しているものが好ましい。たとえばニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、ニトロトルエン、ジニトロトルエン、トリニトロトルエン、ニトロナフタレン、ジニトロナフタレンなどの有機ニトロ化合物、硫黄などが例示される。これらを併用することもできる。

なかでも、硫黄（mp110、bp445）は、ニトロ化合物に比べて安全性が高く、液状状態の温度範囲が広く、熱処理条件を原料にあわせやすいので好適である。

【0023】

50

結晶化阻害剤は特に限定はされないが、通常は黒鉛前駆体 100 重量部に対して 0.1 ~ 30 重量部の量で用いることが好ましい。

固体状黒鉛前駆体と接触させる結晶化阻害剤は、固体状黒鉛前駆体の表面と均一に接触しうるように表面処理時に液状であるが、結晶化阻害剤の溶融物であってもよく、結晶化阻害剤が液状状態であれば適宜な溶媒で液状（溶解または分散）としたものであってもよい。

【0024】

表面処理は、結晶化阻害剤が液状を保持しうる温度で、かつ黒鉛前駆体の軟化点未満の温度に加熱すればよく、黒鉛化と同様な非酸化性雰囲気中で行う。加熱接触は、通常、200 ~ 400 程度の温度で10分間 ~ 5時間程度行うことが好ましい。

このような条件であれば黒鉛前駆体と結晶化阻害剤の溶融物とを接触させる方法は特に規定しないが、たとえば固体どうしの接触では、黒鉛前駆体と結晶化阻害剤とを均一に乾式混合し、攪拌しながら結晶化阻害剤の軟化点以上の温度まで加熱することができる。

【0025】

上記のような黒鉛化前の表面処理では、結晶化阻害剤の重縮合反応の促進作用により黒鉛構造を発達させ、溶融の起きない表面層を形成することができる。同時に、結晶化阻害剤の作用により黒鉛前駆体の表層の結晶構造が多少乱されるため、該表層は核に比べ低結晶性となる。

【0026】

上記のような表面処理された黒鉛前駆体は、次いで黒鉛化されるに先だって非酸化性雰囲気中で加熱し、結晶化阻害剤を蒸発、揮発、あるいは分解させて除去することが望ましい。この処理は、通常、表面処理温度よりも高い温度で加熱し、具体的には300 ~ 1000 程度で10分間 ~ 5時間程度行われる。

【0027】

<黒鉛化>

本発明においては、黒鉛前駆体に結晶化阻害剤の溶融物を接触させて、黒鉛前駆体を不融化したのち、引き続き、非酸化性雰囲気中で熱処理して黒鉛化する。黒鉛化は通常工業的に用いられる黒鉛化炉などを用いることができる。

黒鉛化時の温度は、特に制限されるものではないが、本発明においては、黒鉛化度を上げる観点から黒鉛化時の温度が高いほど好ましい。

本発明においては、本発明で製造される炭素材料をリチウムイオン二次電池負極用材料などとして用いる場合に要求される層状構造が十分発達した高度の黒鉛化度を有する黒鉛を製造するために、非酸化性雰囲気中で好ましくは2500 以上、より好ましくは2800 以上の温度で黒鉛化処理を行う。装置の耐熱性の点から3000 程度が上限である。

【0028】

なお、結晶化阻害剤の溶融、黒鉛前駆体と結晶化阻害剤の接触、結晶化阻害剤の除去を連続して行い、その後黒鉛化することもできる。あるいは黒鉛前駆体と結晶化阻害剤の混合物を非酸化性雰囲気中で直接黒鉛化して、上記の一連の処理および黒鉛化を連続して行うこともできる。

【0029】

<炭素表面の結晶性>

本発明で得られる炭素材料は表面の結晶性が相対的に低いことを特徴とする。

炭素材料の表面の結晶性は、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトルによって評価でき、以下のように測定されるラマン分光法において、 1360 cm^{-1} 近傍のピークの 1580 cm^{-1} 近傍のピークに対する強度比 ($R = I_{1360} / I_{1580}$) が大きいものほど表面の結晶性が低い。

ラマンスペクトルの測定は、黒鉛構造の有する9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当するE_{2g}型振動に対応した 1580 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルと、主に表層部での結晶欠陥、積層不整等の結晶構造の乱れを反映した 1360 cm^{-1} 近傍のラマンスペ

10

20

30

40

50

クトルを 514.5 nm の波長をもつアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析器（日本分光社製 NR1100）により測定する。それぞれのラマンスpekトルのピーク強度からその強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ を算出する。上記測定は、平均粒度 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素材料を用いて行われる。

【0030】

<炭素材料の結晶性>

一方、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔 (d_{002})、および結晶子のC軸方向の大きさ (L_c) から炭素材料の平均的な結晶性を判定することができる。測定条件を詳述すると、CuK をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用して、炭素材料に対し (002) 回折ピークを測定し、そのピーク位置およびその半値幅より、それぞれ d_{002} 、 L_c を算出する。算出方法は学振法に従うものであり、具体的な方法は「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）733～742頁などに記載されており、その記載を本明細書でも引用することができる。

10

【0031】

上記のようにして得られる炭素材料は、高結晶性の核と、相対的に低結晶性の表層を有する構造で、該表層は、高結晶性の核と密着しており表面層剥離が極めて起きにくい。なお本発明では、表層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。

このような構造の黒鉛化炭素材料は、リチウムイオン二次電池の負極材料として極めて有用である。高い充放電容量が得られ、かつ初期充放電サイクルにおける不可逆容量が小さい（初期充放電効率が高い）。

20

【0032】

より具体的には、X線広角回折法における d_{002} および L_c を変化させることなく、ラマン分光法における R 値を大きくすることに成功した。炭素材料の表面部分が乱れた構造になるため、高い放電容量を保持したまま不可逆容量を小さくすることを可能にするものである。

黒鉛構造の発達度合いの指標となるX線回折法による d_{002} および L_c の好ましい値として、高い放電容量を発現させる観点から、 $d_{002} = 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c = 50 \text{ nm}$ を満たすことが望ましい。

$d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c < 50 \text{ nm}$ の場合には、黒鉛構造の発達の程度が低いため、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたとき、リチウムのドーピング量が小さく、高い放電容量を得ることができない場合がある。

30

また、炭素材料表面の結晶性の指標となるラマン分光法による R 値の好ましい値として、不可逆容量を小さくする観点から、 $R = 0.1$ を満たすことが好ましい。

$R < 0.1$ の場合には不可逆容量が大きく、十分な性能が得られなかった。これは表面層の結晶化が進みすぎて炭素粉末表面での電解質の分解反応が進行しやすくなるためと考えられる。

【0033】

<リチウムイオン二次電池>

本発明では、上記のような炭素材料を負極炭素材料として用いたリチウムイオン二次電池も提供される。

40

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極材料として上記炭素材料を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なリチウムイオン二次電池の要素に準じることができる。リチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とする。

【0034】

<負極>

上記炭素材料から負極の形成は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、炭素材料の性能を十分に引き出し、かつ粉末に対する賦形性が高く、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる方法であれば何ら制限されない。

負極作製時には、炭素材料に結合剤を加えた結合剤を用いることができる。結合剤とし

50

ては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが望ましく、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、さらにはカルボキシメチルセルロースなどが用いられる。これらを併用することもできる。

結合剤は、通常、負極合剤全量中1～20質量%程度の量で用いるのが好ましい。

【0035】

具体的には、たとえば炭素材料を分級等によって適当な粒径に調整し、結合剤と混合することによって負極合剤を調製し、この負極合剤を、通常、集電体の片面もしくは両面に塗布することで負極合剤層を形成することができる。

この際には通常の溶媒を用いることができ、負極合剤を溶媒中に分散させ、ペースト状とした後、集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。より具体的には、たとえば炭素材料と、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末とを、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合・混練した後、塗布することができる。また炭素材料と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤とを、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒と混合してスラリーとした後、塗布することができる。

【0036】

炭素材料粉末と結合剤の混合物を集電体に塗布する際の塗布厚は10～200 μm とするのが適当である。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

また炭素材料と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成型することもできる。

【0037】

負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が用いられる。集電材としては、たとえば銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20 μm 程度が好適である。

【0038】

<正極>

正極の材料(正極活物質)としては、充分量のリチウムをドーブ/脱ドーブし得るものを選択するのが好ましい。そのような正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 など)およびそのLi化合物などのリチウム含有化合物、一般式 $\text{M}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (式中Xは0～4、Yは0～1の範囲の数値であり、Mは遷移金属などの金属を表す)で表されるシェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

上記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $\text{LiM}(1)_{1-x}\text{M}(2)_x\text{O}_2$ (式中Xは0～1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)あるいは $\text{LiM}(1)_{2-y}\text{M}(2)_y\text{O}_4$ (式中Yは0～1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)で示される。

上記式中Mで示される遷移金属元素としては、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどが挙げられ、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alが挙げられる。

【0039】

リチウム含有遷移金属酸化物としては、より具体的に、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (MはNiを除く上記遷移金属元素、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。)で示されるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 な

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

【0040】

上記のようなリチウム含有遷移金属酸化物は、たとえば、Li、遷移金属の酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600～1000の温度範囲で焼成することにより得ることができる。なお出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。

本発明では、正極活物質は、上記化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。たとえば正極中には、炭酸リチウム等の炭酸塩を添加することもできる。

【0041】

このような正極材料によって正極を形成するには、たとえば正極材料と結合剤および電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電体の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。結合剤としては、負極で例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としてはたとえば炭素材料が用いられる。

10

【0042】

集電体の形状は特に限定されず、箱状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが用いられる。たとえば集電体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。その厚さとしては、10～40 μ mのものが好適である。

また正極の場合も負極と同様に、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペースト状の正極合剤を集電体に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成しても良く、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行っても構わない。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電体に接着される。

20

【0043】

以上のような負極および正極を形成するに際しては、従来公知の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用することができる。

【0044】

<電解質>

本発明に用いられる電解質としては通常の水電解液に使用されている電解質塩を用いることができ、たとえばLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃CH₂OSO₂)₂、LiN(CF₃CF₂OSO₂)₂、LiN(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂、LiN((CF₃)₂CHOSO₂)₂、LiB[(C₆H₅((CF₃)₂)]₄、LiAlCl₄、LiSiF₆などのリチウム塩などを用いることができる。特に、LiPF₆、LiBF₄が酸化安定性の点から好ましく用いられる。

30

電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5モル/リットルが好ましく、0.5～3.0モル/リットルがより好ましい。

【0045】

上記水電解質は、液系の水電解液としてもよいし、固体電解質あるいはゲル電解質等、高分子電解質としてもよい。前者の場合、水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン電池として構成され、後者の場合、水電解質電池は、高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

40

【0046】

液系の水電解質液とする場合には、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-または1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオル

50

トホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

【0047】

非水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質等の高分子電解質とする場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化されたマトリクス高分子を含むが、このマトリクス高分子としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレート系、ポリアクリレート系、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子等を単独、もしくは混合して用いることができる。

10

これらの中で、酸化還元安定性の観点等から、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0048】

これら高分子固体電解質、高分子ゲル電解質に含有される可塑剤を構成する電解質塩や非水溶媒としては、前述のものがいずれも使用可能である。ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は、0.1~5モル/リットルが好ましく、0.5~2.0モル/リットルがより好ましい。

このような固体電解質の作製方法としては特に制限はないが、たとえば高分子化合物、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を混合し、加熱して溶融する方法、適当な混合用の有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を溶解させた後、混合用の有機溶剤を蒸発させる方法、並びにモノマー、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を混合し、それに紫外線、電子線または分子線などを照射してポリマーを形成させる方法等を挙げることができる。

20

また、前記固体電解質中の溶媒（可塑剤）の添加割合は、10~90質量%が好ましく、さらに好ましくは、30~80質量%である。10質量%未満であると、導電率が低くなり、90質量%を超えると機械的強度が弱くなりフィルム化が困難となる傾向がある。

【0049】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレーターを使用することもできる。セパレーターとしては、特に限定されるものではないが、たとえば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂製微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

30

【0050】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、初期充放電効率が改善したことから、ゲル電解質を用いることが可能である。

ゲル電解質二次電池は、炭素材料を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、たとえば負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なおこれに加えて、さらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしても良い。このような炭素材料を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また炭素材料粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものをを用いた場合でも、不可逆容量が小さく抑えられる。したがって大きな放電容量が得られるとともに高い初期充放電効率が得られる。

40

【0051】

さらに本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造は任意であり、その形状、形態について特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに

50

封入した構造とすることもできる。

【0052】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお以下の実施例および比較例では、図1に示すような評価用のボタン型二次電池を作製して実験を行ったが、実電池は、本発明の概念に基づき、公知の方法に準じて作製することができる。

【0053】

<評価電池>

評価電池の構成を図1に示す。

10

評価電池は、実電池において負極用活物質として使用可能な炭素材料を含有する作用電極（負極）2と、リチウム箔よりなる対極4とから構成される電池系である。

外装カップ1内に收容された円板状の作用電極（負極）2および集電体7と、外装缶3内に收容された円板状の対極4が、電解質溶液が含浸されたセパレータ5を介して積層されて構成されている。上記外装カップ1と上記外装缶3とは周縁部が絶縁ガasket6を介してかしめられ、これによって電池が密閉される。

【0054】

〔実施例1〕

<炭素材料の調製>

コールタールピッチを加熱して重縮合反応させ、下記に示す黒鉛前駆体を得た。

20

QI（JIS K2425の過法によるキノリン不溶分量）：90質量%

偏光顕微鏡による光学的異方性相の比率：約85%

揮発分量：12質量%

軟化点（メトラ法）：440

【0055】

この黒鉛前駆体をジェットミルで粉碎し、黒鉛前駆体の粒度を平均粒子径20μmに調整した。

該黒鉛前駆体100重量部に対して硫黄結晶の粉碎物20重量部を加えて乾式混合し、ロータリーキルンを用いて、窒素雰囲気下、300で攪拌しながら3時間加熱処理を行い、引き続き500で3時間加熱処理を行った。

30

加熱処理を終えた黒鉛前駆体に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。また、硫黄の残存量は約2%であった。

得られた黒鉛前駆体を黒鉛るつぼに入れ、るつぼの周囲にコークスブリーズを充填し、3000で黒鉛化を行った。

得られた炭素材料に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。また、硫黄の残存量は検出不可であった。

次に得られた炭素材料の黒鉛化度をX線広角回折法およびラマン分光法によって評価した。結果を表1に示す。

この炭素粉末を用いて作用電極（負極）を作製した。

【0056】

40

<作用電極（負極）の作製>

上記で得られた黒鉛化炭素粉末90質量%と、結合剤としてポリフッ化ビニリデン10質量%とを混合し、さらにN-メチルピロリドン（溶剤）を加え混練してペースト状の負極合剤とした。負極合剤ペーストを、銅箔（集電材7）上に均一な厚さで塗布し、さらに90で溶剤を揮発させて乾燥した。

次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで作用電極（負極）2を作製した。

【0057】

<対極の作製>

対極4は、リチウム金属箔を、直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで作製した。

50

【0058】

<電解質の調製>

電解質は以下のように調製した。

まずプロピレンカーボネート30 mol%、エチレンカーボネート50 mol%およびジメチルカーボネート20 mol%を混合し、この混合溶媒にLiPF₆を1 mol/dm³となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体からなるセパレータ5に含浸させた。

【0059】

<評価電池の作製>

上記のように電解質溶液を含浸させたセパレータ5を、上記作用電極2と対極4の間に挟んで作用電極2および対極4を、外装カップ1、外装缶3内にそれぞれ収容した。そして外装カップ1と外装缶3との周縁部を絶縁ガasket6を介してかしめ密閉して評価電池を得た。

以上のようにして作製された評価電池について、25の温度下で下記のような充放電試験を行った。

【0060】

<充放電試験>

0.2 mAの電流値で回路電圧が0 mVに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が0 mVに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が20 μAになるまで充電を続けた後、120分休止した。

次に0.2 mAの電流値で、回路電圧が2.5 Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける通電量から充電容量と放電容量を求め、次式から初期放電効率を計算した。

初期充放電効率 = (放電容量 / 充電容量) × 100 (%)

なおこの試験では、リチウムイオンを炭素材料中にドーブする過程を充電、炭素材料から脱ドーブする過程を放電とした。

【0061】

測定された炭素材料粉末1 g当たりの放電容量(mAh/g)と初回充放電効率(%)の値を表1に示す。

表1に示されるように、作用電極(実電池の負極に相当)に本発明の炭素材料を用いたりチウムイオン二次電池は高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率(すなわち小さな不可逆容量)を有する。

【0062】

〔比較例1〕

実施例1と同じ黒鉛前駆体に、硫黄結晶を添加しなかった以外は実施例1と同様にして炭素材料を作製した。

ロータリーキルンから取出した炭素材料は激しく融着した。この炭素材料を再度、ジェットミルで粉碎して平均粒子径を20 μmに調整し、実施例1と同様に黒鉛化処理を行った。得られた炭素材料について黒鉛化度および電池特性を評価した。結果を表1に示す。

【0063】

表1に示されるように、本発明の特徴である不融化処理を行わない場合には、高い放電容量を示すものの、初期充放電効率が著しく小さい(不可逆容量が著しく大きい)。

なお実施例1は、比較例1に比べ、黒鉛の表面が選択的に低結晶化されているのがわかる。

【0064】

〔比較例2〕

実施例1と同じ黒鉛前駆体に、硫黄結晶を配合せず、ロータリーキルンにて空気雰囲気下250で24時間酸化処理を施して取出した。得られた炭素材料は不融化していた。次いで3000で黒鉛化し、得られた炭素材料について黒鉛化度および電池特性を評価した。結果を表1に示す。

表 1 に示されるように、空気酸化によって炭素材料表面の低結晶化を図った場合には、表面の低結晶化の進行が不足する一方で、粒子全体の結晶性が低下した。この結果を反映して、放電容量が低下し、不可逆容量の改善効果も小さいものとなった。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 2 ~ 3 および比較例 3 ~ 4 〕

実施例 1 と同じ黒鉛前駆体を用いて、表 1 に示す条件に変更した以外は実施例 1 と同様にして炭素材料を作製した。得られた炭素材料について黒鉛化度および電池特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表 1

	黒鉛前駆体の性状		結晶化阻害剤		X線広角回折結果		ラマン 分光R値	放電容量 (mAh/g)	初期 充放電 効率 (%)
	Q I (%)	揮発分量 (%)	揮発分量 光学的異方 性相の割合	種類	配合量 (質量部)	d ₀₀₂ (nm)			
実施例 1	90	12	85	硫黄	20	0.3361	74.5	355	90
比較例 1	90	12	85	なし	0	0.3359	76.0	358	42
比較例 2	90	12	85	なし*	0	0.3363	48.0	342	69
実施例 2	98	8	95	硫黄	20	0.3360	75.0	356	88
比較例 3	100	1	100	硫黄	20	0.3359	75.5	357	65
比較例 4	40	28	35	硫黄	20	0.3365	32.5	225	90
実施例 3	90	12	85	ジエトキシシリコン	10	0.3361	72.0	353	85

* 比較例 2 は空気酸化

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、炭素材料の黒鉛化過程における融着を抑制することができ、さらに低結晶性の極薄い表面層を有する高結晶性黒鉛化炭素材料を得ることができ、このような炭素材料が提供される。

また本発明で得られる炭素材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として用いれば高い放電容量と、高い初期充放電効率（低い不可逆容量）とのいずれをも得ることができる。

10

20

30

40

50

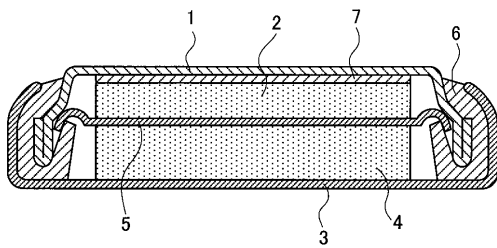
【図面の簡単な説明】

【図1】 炭素材料の特性を評価するための評価電池を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 外装カップ
- 2 作用電極
- 3 外装缶
- 4 対極
- 5 電解質溶液含浸セパレータ
- 6 絶縁ガスケット
- 7 集電体

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 長山 勝博
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
- (72)発明者 井尻 真樹子
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特開平10-194713(JP,A)
特開2001-332263(JP,A)
特開平10-149830(JP,A)
特開平09-320596(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 4/58 |
| C01B | 31/04 |