

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

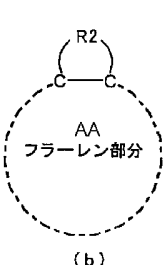
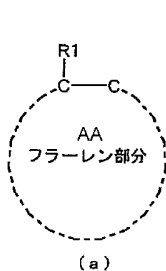
(10) 国際公開番号
WO 2004/032262 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 4/62, 4/58, 4/02, 10/40**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012360
- (22) 国際出願日: 2003年9月26日 (26.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-292747 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2003-130405 2003年5月8日 (08.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳴戸 俊也 (NARUTO, Toshiya) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 松本章 (MATSUMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 曾我 巖 (SOGA, Iwao) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[続葉有]

(54) Title: ADDITIVE TO NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND, USING THE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極材料の添加剤、リチウム二次電池用負極材料、並びに、このリチウム二次電池用負極材料を用いた負極及びリチウム二次電池



AA...FULLERENE MOIETY
BB...THE SUM OF ATOMIC WEIGHTS OF R1 CONSTITUTING ATOMS IS 6 OR GREATER
CC...THE SUM OF ATOMIC WEIGHTS OF R2 CONSTITUTING ATOMS IS 6 OR GREATER

(57) Abstract: An additive for lithium secondary battery that enables improvement with respect to the battery capacity, initial efficiency, etc. of lithium secondary battery. A fullerene derivative having a group whose formula weight is 6 or greater is used as the additive for lithium secondary battery. The

[続葉有]

WO 2004/032262 A1



HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

fullerene derivative having a group whose formula weight is 6 or greater is incorporated in a negative electrode material for lithium secondary battery, a negative electrode for lithium secondary battery and a lithium secondary battery including the negative electrode containing the negative electrode material. The group whose formula weight is 6 or greater of the fullerene derivative is preferably a member selected from the group consisting of alkali metal atoms, chalcogen atoms, halogen atoms, aliphatic hydrocarbon groups, aromatic hydrocarbon groups, heterocyclic groups, oxygen-containing specified groups, sulfur-containing specified groups and nitrogen-containing specified groups.

(57) 要約: 本発明の課題は、リチウム二次電池の電池容量及び初期効率等を改善するような、リチウム二次電池用の添加剤を提供する。本発明は、リチウム二次電池用添加剤として、式量が6以上の基を有するフラレン誘導体を用いる。また、式量が6以上の基を有するフラレン誘導体を、リチウム二次電池用負極材料、リチウム二次電池用負極、及び前記負極材料を含有する負極を用いたリチウム二次電池に含有させる。前記フラレン誘導体における式量が6以上の基は、アルカリ金属原子、カルコゲン原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、酸素を含む特性基、硫黄を含む特性基、及び窒素を含む特性基からなる群から選ばれる1つであることが好ましい。

明 細 書

リチウム二次電池用負極材料の添加剤、リチウム二次電池用負極材料、並びに、このリチウム二次電池用負極材料を用いた負極及びリチウム二次電池

<技術分野>

本発明は、所定のリチウム二次電池用負極材料用の添加剤に関する。また、本発明は、炭素性物質表面に式量が6以上の基を有するフラーレン誘導体が存在するリチウム二次電池用負極材料、炭素性物質表面に存在するフラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋しているリチウム二次電池用負極材料、又は、炭素性物質表面に存在するフラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合しているリチウム二次電池用負極材料に関する。さらに、本発明は、このリチウム二次電池用負極材料を用いた負極、及びリチウム二次電池に関する。

さらに、本発明は、上記負極材料の製造方法に関する。

<背景技術>

1990年にC₆₀の大量合成法が確立されて以来、フラーレンに関する研究が精力的に展開されている。そして、数多くのフラーレン及びフラーレン誘導体が合成され、その実用化の可能性が研究されてきた。

上記実用化の可能性が期待される分野の一つに電池がある。このような電池の一例としてリチウム二次電池を挙げることができる。リチウム二次電池は、起電力物質であるリチウムの原子量が小さいためエネルギー密度が高く、携帯電話や携帯情報端末 (Personal Digital Assistants、PDA) 等の電気機器の電源として用いられている。

リチウム二次電池にフラーレン誘導体を用いるものとしては、フラーレンに水素を付加した水素化フラーレンをカーボン負極の添加剤として用いる技術がある (国際公開第00/31811号パンフレット)。しかしながら、本発明者等の検

討によれば、水素化フラーレンは不安定で溶媒中で分解しやすい傾向があるため、カーボン負極への添加を安定して行うことができず、電池性能が不十分又は不安定になりやすいことが判明した。

<発明の開示>

近年、携帯情報端末間や携帯電話間で動画のような大容量のデータを有線又は無線により高速通信する技術が確立されたこと等によって、これら電気機器の消費電力も大きくなる傾向にある。このため、電源として用いるリチウム二次電池の電池容量もより高くすることが強く望まれている。

本発明者等は、フラーレンの電子受容体としての性質を利用すれば、上記リチウム二次電池の高容量化が達成できるのではないかと考え鋭意検討を続けてきた。その結果、リチウム二次電池の負極活物質として用いる炭素性物質の表面にフラーレン類を存在させることにより、リチウム二次電池の充放電における初期効率を向上させることができ、ひいては電池容量を向上させることができることを見出し本発明を完成した。

より具体的には、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させる場合に、フラーレン類を単分子又は複数の単分子の凝集体として存在させる場合には、特定の式量を有する基を炭素からなる球殻構造に結合させたフラーレン誘導体を添加剤として用いることにより、リチウム二次電池の充放電における初期効率を向上させることができることを見出した。

また、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させる場合に、フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させることによって、フラーレン類をより強固に炭素性物質表面に存在させることができるようになり、リチウム二次電池の充放電における初期効率を向上させることを見出した。

さらに、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させる場合に、フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合させることによって、フラーレン類をより強固に炭素性物質表面に存在させることができるようになり、リチウム二次電池の充放電における初期効率を向上させることがで

きることを見出した。

すなわち、本発明の第1の要旨は、リチウム二次電池用負極材料用の添加剤であって、前記添加剤が式量6以上の基を有するフラーレン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の添加剤に存する。

本発明の第2の要旨は、フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が式量6以上の基を有するフラーレン誘導体であり、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料に存する。

本発明の第3の要旨は、フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、前記フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料に存する。

本発明の第4の要旨は、フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、前記フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料に存する。

本発明の第5の要旨は、フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、下記試験方法において、前記リチウム二次電池用負極材料の単位重量当たりのフラーレン類の溶出量が2 mg / g 以下となることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料に存する。

[試験方法]

- (1) トリメチルベンゼン溶媒またはN-メチルピロリドン溶媒の2 mLに、0.1 gの前記リチウム二次電池用負極材料を添加してサンプル液を調製する。
- (2) 前記サンプル液を常温(25 ± 5 °C)かつ常湿(50 ± 15 %RH)で24時間放置する。
- (3) 前記放置後のサンプル液の上澄み液を回収し、上澄み液に含有されるフラーレン類の含有量を測定する。

(4) 前記測定値を前記サンプル液の総溶出量に換算し、換算値を0.1gで割る。

本発明の第6の要旨は、上記リチウム二次電池用負極材料を含有することを特徴とするリチウム二次電池用の負極に存する。

本発明の第7の要旨は、上記負極を用いることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

本発明の第8の要旨は、炭素性物質表面にフラーレン類が存在するリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させるフラーレン類担持工程と、前記フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる架橋工程又は前記フラーレン類の球殻構造を少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合させる化学結合工程のうち少なくとも1つの工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法に存する。

尚、本発明において「フラーレン類」とは、炭素からなる球殻構造を少なくとも分子内に有する物質をいう。例えば、球殻状炭素分子であるフラーレン、フラーレンを構成する炭素に有機基等や無機元素等の基が結合したフラーレン誘導体、フラーレン又はフラーレン誘導体を構成する球殻構造同士が直接又は少なくとも1つの原子を介して結合している状態、及びフラーレン又はフラーレン誘導体を構成する球殻構造が直接又は少なくとも1つの原子を介して炭素性物質表面と化学結合している状態、を包括的に「フラーレン類」と呼ぶ。ここで、フラーレン又はフラーレン誘導体を構成する球殻構造の一部において炭素が欠損していたり、フラーレン又はフラーレン誘導体を構成する球殻構造の一部が崩壊していてもよい。

また、本発明において、「フラーレン類が炭素性物質表面上に存在する」状態としては、例えば、フラーレンやフラーレン誘導体の分子が単独又は凝集体で炭素性物質表面に吸着しているような場合、フラーレン同士及び／又はフラーレン誘導体同士が、直接又は所定の基を介して間接的に結合した状態で炭素性物質表面に吸着しているような場合、並びに、フラーレン及び／又はフラーレン誘導体が、

直接又は所定の基を介して間接的に炭素性物質表面と化学結合するような場合を挙げることができる。

本発明によれば、リチウム二次電池の負極活物質として用いる炭素性物質の表面にフラーレン類を、(a)特定の基を有するフラーレン誘導体の状態で存在させる、(b)フラーレンの球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させた状態で存在させる、(c)フラーレンの球殻構造と炭素性物質とを少なくとも1つの原子を介して化学結合させた状態で存在させる、の少なくともいずれかを用いることにより、リチウム二次電池の充放電における初期効率を著しく改善することができるようになる。

特に、炭素性物質の表面でフラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる、及び／又は、フラーレン類の球殻構造と炭素性物質の表面とを少なくとも1つの原子を介して化学結合させることにより、炭素性物質の表面でのフラーレン類の結合力を強くすることができる。このため、リチウム二次電池の充放電における初期効率の改善がより安定的に発揮されるようになる。

<図面の簡単な説明>

図1は、 C_{60} の(6-6)結合を示す図である。

図2は、式量が6以上の基が結合したフラーレンの一例を示す図である。

図3は、実施例17において得られた溶出率の時間依存性を示す。

図4は、実施例18において得られた溶出率の時間依存性を示す。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明では、炭素性物質の表面にフラーレン類を様々な形態で存在させる。炭素性物質表面にフラーレン類を存在させることにより、リチウム二次電池の初期効率が向上し、ひいてはリチウム二次電池の容量が向上する理由は、以下のように考えることができる。

通常、炭素性物質を主とするリチウム二次電池用負極活物質と電解質の界面においては電気化学的還元雰囲気下において、電解質（特に電解液溶媒）の還元分

解が生じる。この分解の結果、分解生成物である有機物、リチウム化合物が炭素性物質表面にSEI (Solid Electrolyte Layer) と称される被膜を形成する。このSEIは、炭素性物質と電解質の直接の接触を遮断することにより、電解質の還元分解反応を実質的に停止し、電池は電気化学的に安定化する。

このSEIを形成する反応の大半は、負極が初めて電気化学的還元状態にさらされる最初の充電過程において進行する。しかし、SEIを形成する過程において上記還元分解に消費された電力は、エネルギーとして活物質中に蓄積されているわけではないので、放電によって取り出すことはできない。すなわち、初期充電で投入された電力のうちSEI形成に消費された分は損失となり、初期効率を低下させることにつながる。また、炭素性物質表面と電解質の間の還元分解反応は初期充電後においても徐々に進行し、この反応は、リチウム二次電池の保存安定性、サイクル特性等の低下の要因ともなる。

本発明においては、電解質との間でリチウムの吸蔵放出が行われる炭素性物質表面にフラーレン類を直接存在させることによって、リチウム二次電池の初期効率の改善、ひいては容量が大きく改良されるようになる。この作用機構は定かではないが、炭素性物質表面と電解質の間にフラーレン類が存在することにより、炭素性物質表面と電解質の直接の接触が遮断されて最初からSEIが形成されているのと同様な効果を有している可能性、フラーレン類を存在させることによって、反応面や構造面からSEI形成の効率が高くなっている可能性、等が考えられる。

以下、本発明に用いるリチウム二次電池用負極材料の添加剤、リチウム二次電池用負極材料、このリチウム二次電池負極材料を用いた負極、この負極を用いたリチウム二次電池、及び、上記リチウム二次電池用負極材料の製造方法について説明する。

説明の便宜上、リチウム二次電池用負極材料及びこのリチウム二次電池用負極材料の製造方法について説明した後に、このリチウム二次電池用負極材料を用いた負極及びリチウム二次電池について説明する。

そして、「リチウム二次電池用負極材料」の説明に関しては、炭素性物質表面上でフラーレン類が単分子又は複数の単分子の凝集体として存在する場合を「実施態様 1」とし説明をする。

次に、炭素性物質表面上でフラーレン類の球殻構造同士が少なくとも 1 つの原子を介して架橋して存在する場合（実施態様 2）、炭素性物質表面上でフラーレン類の球殻構造が少なくとも 1 つの原子を介して炭素性物質と化学結合して存在する場合（実施態様 3）、実施態様 2 及び実施態様 3 を併用する実施態様（実施態様 4）について説明する。

その後、上記「実施態様 1」、「実施態様 2」及び「実施態様 3」を併用する実施態様（実施態様 5）について説明する。

A. リチウム二次電池用負極材料

A-1. 実施態様 1

この実施態様におけるリチウム二次電池用負極材料は、フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体であり、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在していることを特徴とする。以下さらに詳細に説明する。

(1) 添加剤

この実施態様においては、リチウム二次電池用負極材料用の添加剤として式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体を用いる。式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体をリチウム二次電池用負極材料用の添加剤として用いることにより、リチウム二次電池の初期効率を上昇させることができる。特に、式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体を、リチウム二次電池用負極材料用の添加剤として、炭素性物質表面上に存在させることによって、リチウム二次電池の初期効率を上昇させることができる。

上記のようなフラーレン誘導体を得るために用いるフラーレンとしては、以下のようなものを挙げることができる。

(フラーレン)

フラーレンとは球殻状の炭素分子であり、本発明の目的を満たす限り限定されないが、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、 C_{96} 、 C_{98} 、 C_{100} 等又はこれら化合物の2量体、3量体等を挙げることができる。これらフラーレンは複数種類を同時に用いてもよい。

本発明において、これらフラーレンの中でも好ましいのは、 C_{60} 、 C_{70} 、又はこれらの2量体、3量体である。 C_{60} 、 C_{70} は工業的に得やすく、また炭素性物質表面に対する親和性にすぐれているので特に好ましい。また、これらフラーレンの複数を併用してもよく、このように複数を併用する場合は、 C_{60} および C_{70} を併用することが好ましい。この組み合わせで用いることにより、炭素性物質表面に対する被覆が均一に行いやすくなる。

このように、 C_{60} および C_{70} を併用する場合、 C_{60} を100重量部とした場合における C_{70} の下限は通常5重量部以上であり、好ましくは7重量部以上、より好ましくは10重量部以上とする。上記範囲内で用いることにより、 C_{60} と C_{70} との相互作用が良好となり、分散安定性が向上するからである。

一方、同様に C_{60} を100重量部とした場合における C_{70} の上限は、通常100重量部以下、好ましくは90重量部以下、より好ましくは80重量部以下、さらに好ましくは70重量部以下とする。 C_{70} の含有量を上記範囲内とすることにより、 C_{60} と C_{70} との相互作用が不十分となり併用する意義が薄れる場合があるといった不都合を防止することができるからである。

フラーレンは、例えば、抵抗加熱法、レーザー加熱法、アーク放電法、燃焼法などにより得られたフラーレン含有スートから抽出分離することによって得られる。この際、スートからフラーレンを完全に分離する必要は必ずしもなく、性能を損なわない範囲でスート中のフラーレンの含有率を調整することができる。

フラーレンは、常温(25℃)、常湿(50%RH)では、通常粉末状の性状を有し、その二次粒径は、通常10nm以上、好ましくは15nm以上、より好ましくは20nm以上、特に好ましくは50nm以上であり、通常1mm以下、好

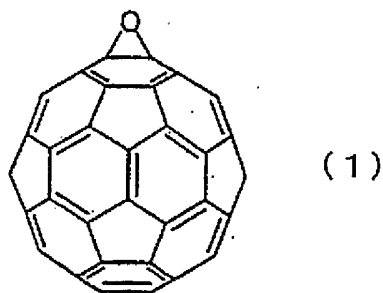
ましくは500 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下である。

(式量6以上のフラーレン誘導体)

一般に、フラーレン誘導体とは、上記のフラーレンを構成する少なくとも1つの炭素に有機化合物の一部分を形成する原子団や無機元素からなる原子団が結合した化合物をいう。フラーレン誘導体としては、例えば、水素化フラーレン、酸化フラーレン、水酸化フラーレン、ハロゲン(F、Cl、Br、I)化フラーレン等を用いることができる。

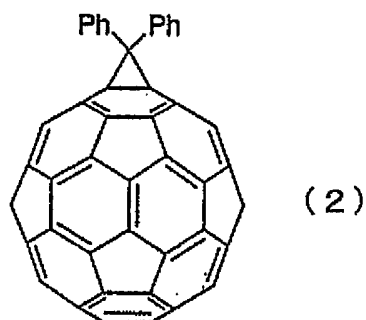
実施態様1においては、フラーレンを構成する1以上の炭素に式量が6以上の基が結合したフラーレン誘導体を用いることが好ましい。フラーレンを構成する炭素のうち、式量が6以上の基が結合する炭素としては、 C_{60} 分子を例に取れば、 C_{60} 分子中の(6-6)結合を構成する2個の炭素原子を好ましく挙げることができる(図1参照)。これは、上記(6-6)結合を形成する2個の炭素原子の電子吸引力が高くなっているからである。式量が6以上の基は、(6-6)結合のいずれかの炭素又は両方の炭素に結合する場合が考えられ、両方の炭素に結合する場合は、両方の炭素に同一の基が結合する場合、異なる基が結合する場合、及び、両方の炭素が環の一部となるように環化付加する場合を挙げることができる。環化付加する場合としては、 C_{60} 分子を例にとると、例えば以下の3つのケースを挙げることができる。

まず、酸素が付加して酸素と2つの炭素とで3員環を形成するケース(下記構造式(1))を挙げることができる。

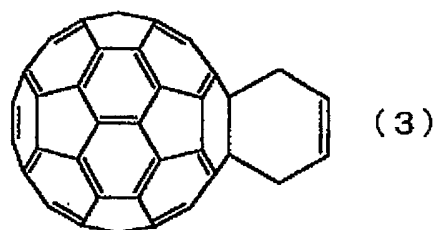


次に、2つのフェニル基(下記構造式(2)中ではPhで表してある)が結合

した炭素が付加して炭素の3員環を形成するケース（下記構造式（2））を挙げる
ことができる。



さらに、ジエンが結合するケース（下記構造式（3））を挙げることもできる。



実施態様1においては、フラーレン誘導体は、式量が6以上の基を有する。式量が1となる水素原子が結合した水素化フラーレンは溶媒中で不安定であり、リチウム二次電池への添加を安定して行いにくい問題点があり、式量が4となるH_eはフラーレンを構成する炭素に結合させにくい問題がある。これに対し、式量が6以上と立体的に大きい基（例えば、式量7となるLi）にすれば、リチウム二次電池の起電力物質であるリチウムとの相互作用が強まると考えられる。

尚、フラーレン誘導体が式量が6以上の基を有するとは、図2（a）に示すように、フラーレンを構成する炭素元素の少なくとも1つに、R₁で示す基が結合しており、R₁を構成する単数又は複数の原子の原子量の合計が6以上であることを意味する。式量が6以上の基がフラーレンを構成する複数の炭素に結合しているような場合においても、前記基を構成する原子の原子量の合計が6以上となればよい。例えば、図2（b）は、式量6以上の基R₂がフラーレンを構成する2つの炭素に結合して環構造を形成する（環化付加している）例であり、この場合、R₂を構成する単数又は複数の原子の原子量の合計が6以上となる。

式量が6以上の基の式量は、6以上であればよいが、好ましいのは式量が16以上の基である。また、式量の上限は特に制限されず、前記基がポリマーのような高分子量のものであってもよい。但し、立体障害の点からは、式量を1000以下にすることが好ましく、より好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下、特に好ましくは200以下とする。

式量が6以上の基としては特に制限はないが、工業的に得やすい点から、アルカリ金属原子、カルコゲン原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、酸素を含む特性基、硫黄を含む特性基、及び窒素を含む特性基からなる群から選ばれる1つであることが好ましい。

アルカリ金属原子としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムを挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、リチウム、ナトリウム、カリウムである。

カルコゲン原子としては、例えば酸素、イオウ、セレン、テルルを挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、酸素、イオウである。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、フッ素、塩素、臭素である。尚、ハロゲン原子を含む基、例えばヨードシル基を用いてもよい。

脂肪族炭化水素基のうち、脂鎖式炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、エチニル基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、メチル基、エチル基、プロピル基である。

脂肪族炭化水素基のうち、脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、シクロヘキシル基である。

芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、スチリル基、ビフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、フェニル基、ベンジル基、ビフェニル基である。

複素環基としては、例えばフリル基、フルフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、キノリル基を挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、フリル基、ピリジル基である。

酸素を含む特性基は、酸素を含む基であれば何でもよいが、例えば水酸基、過酸化水素基、酸素（エポキシ基）、カルボニル基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは水酸基、酸素（エポキシ基）である。

その他、酸素を含む特性基としては以下のようなものが挙げられる。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基を挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、メトキシ基、エトキシ基である。

カルボン酸、エステル基としては、例えばカルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセトキシ基を挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、カルボキシ基、アセトキシ基である。

アシル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロロホルミル基、オキサリル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、ナフトイル基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、ホルミル基、アセチル基である。

また、酸素を含む特性基としては、例えばアセトニル基、フェナシル基、サリチル基、サリチロイル基、アニシル基、アニソイル基を挙げられることもできる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、アセトニル基、サリチル基である。

硫黄を含む特性基としては、硫黄を含む基であれば何でもよいが、例えばメル

カプト基、チオ基（-S-）、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、チオホルミル基、チオアセチル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、チオカルバモイル基、スルホン酸基、メシル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、トシル基、スルホアミノ基を挙げることができる。工業的に合成し易い点から好ましいのは、メルカプト基、スルホン酸基である。

窒素を含む特性基としては、窒素を含む基であれば何でもよいが、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナート基、イソシアナート基、チオシアナート基、イソチオシアナート基、ヒドロキシアミノ基、アセチルアミノ基、ベンザミド基、スクシンイミド基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、ウレイド基、ウレイレン基、アミジノ基、グアニジノ基を挙げることができるが、工業的に合成し易い点から好ましいのは、アミノ基、シアノ基、シアナート基である。

以上述べた式量が6以上の基は、さらに他の基で置換されていてもよい。

上記した式量が6以上の基のうち、特に好ましいのは、ナトリウム、カリウム、酸素、水酸基、アミノ基、スルホン酸基、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ビフェニル基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。上記基の中で、酸素は結合手が2つあるが、上記構造式(1)のようなエポキシ形でフラーレンと結合している。

特に好ましいフラーレン誘導体の例としては、例えば、酸化フラーレン、水酸化フラーレン、ハロゲン（F、Cl、Br、I）化フラーレン、スルホン化フラーレン等を挙げることができるが、電池特性を向上させる点で最も好ましいのは、酸化フラーレン、水酸化フラーレンである。

上記式量が6以上の基は、フラーレンを構成する炭素原子のうちの1つ以上に結合していればよい。一方、フラーレンに結合する上記基の数は、フラーレンの最大置換量となることが可能である。ここで、最大置換量としては、例えばフッ素を置換基として用いる場合、C₆₀では48個となり、C₇₀では54個となる。但し、過度に置換量が多いとリチウム二次電池の初期効率を上げるというフラー

レン誘導体の性能が十分発揮されないこともあるため、フラーレンに結合する上記基の数は、通常36個以下、好ましくは10個以下、より好ましくは4個以下である。フラーレンに結合させる上記式量が6以上の基の数は、リチウム二次電池に求められる性能に従って適宜選べばよい。

フラーレン誘導体は、フラーレンに対して従来公知の方法を用いて合成することができる。例えば、求核剤との反応（求核付加反応）、環化付加反応、光付加（環化）反応、酸化反応等を利用して、所望のフラーレン誘導体を得ることができる。

このようにして得られた式量6以上の基を有するフラーレン誘導体は、常温（25℃）、常湿（50%RH）では、通常粉末状の性状を有し、その二次粒径は、通常10nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上であり、通常1mm以下、好ましくは500μm以下、より好ましくは100μm以下である。

（2）炭素性物質

炭素性物質としては、例えば、グラファイト等の黒鉛材料；石炭系コークス、石油系コークス；石炭系ピッチ若しくは石油系ピッチの炭化物、又はこれらピッチを酸化処理したものの炭化物；ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物を挙げることができる。さらに上記炭素性物質を一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等を挙げることができる。

上記炭素性物質のうち、好ましいのは、コークス及びグラファイト等の黒鉛材料であるが、容量が大きい点で、グラファイト等の黒鉛材料が特に好ましい。

黒鉛材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛粉末及びその精製品、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、気相成長炭素繊維等の炭素繊維が挙げられる。このような黒鉛材料ならどれでもよいが、容量の点から好ましいのは人造黒鉛又は天然黒鉛である。電池性能を制御し易いという観点から特に好ましいのは人造黒鉛である。

尚、黒鉛材料は、表面をアモルファス処理してもよい。

炭素性物質は、常温（25℃）、常湿（50%RH）では、通常粉末状の性状を有し、その平均粒径は、通常1μm以上、好ましくは5μm以上であり、また、通常45μm以下、好ましくは35μm以下、さらに好ましくは25μm以下である。平均粒径が過度に小さいと、炭素性物質の比表面積が増えることとなり不可逆容量が増え電池容量が低下する場合がある。一方、平均粒径が過度に大きいと活物質層の膜厚が制限され均一な活物質層を炭素性物質の上に形成させることが難しくなる場合がある。

炭素性物質の比表面積は、通常0.1m²/g以上、好ましくは0.3m²/g以上、より好ましくは0.5m²/g以上とする。比表面積が過度に小さいと電池のレート特性が低下する。一方、炭素性物質の比表面積は、通常30m²/g以下、好ましくは20m²/g以下、より好ましくは10m²/g以下とする。比表面積が過度に大きいと電池の初期効率が低下する。比表面積の測定はBET法に従う。

(3) リチウム二次電池用負極材料に含まれるその他の材料

実施態様1におけるリチウム二次電池用負極材料に含有される材料としては、上記フラーレン類及び炭素性物質以外に、例えば、リチウム二次電池の負極に用いるバインダー（詳細は後述する）や導電剤等の他の添加剤等を挙げることができる。

これら材料の種類や含有量は、求められる電池性能に従って適宜調整すればよい。

(4) 炭素性物質表面とフラーレン類との関係

実施態様1のリチウム二次電池用負極材料においては、上記フラーレン類（式量が6以上の基を有するフラーレン誘導体）が上記炭素性物質表面に存在している。

実施態様1においては、式量6以上の基を有するフラーレン誘導体がファンデルワールス力等によって付着することにより、炭素性物質表面に存在している。

フラーレン類は炭素性物質表面全体を覆ってもよいが、炭素性物質表面上でフラーレン類が覆っている部分と覆っていない部分が併存していてもよい。炭素性物質表面上でフラーレン類が存在する部分と存在しない部分が併存することによって、リチウム二次電池の初期効率をより高くすることができるようになる。

式量6以上の基を有するフラーレン誘導体及び炭素性物質に関する説明は、すでに行っているのでここでは省略する。実施態様1のリチウム二次電池用負極材料は、炭素性物質表面上にフラーレン類を吸着させるだけでよいので、生産性に優れるというメリットがある。

ここで、炭素性物質表面上での式量6以上の基を有するフラーレン誘導体の存在量は、炭素性物質の重量に対して、通常0.001重量%以上、好ましくは0.005重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上とする。存在量が過度に少ないと、電池容量を上昇させる効果が不十分となる場合がある。一方、フラーレン誘導体の存在量は、通常10重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下とする。存在量が過度に多いと、電池特性が不十分となる場合がある。

炭素性物質表面に存在する式量6以上の基を有するフラーレン誘導体の膜厚（フラーレン誘導体が炭素性物質表面上で点在する場合は、それぞれ点在しているフラーレン誘導体部分それぞれの膜厚）は、通常0.7nm以上とする。0.7nm以上とすれば、フラーレン誘導体の1分子以上からなる膜を形成することができるようになる。一方、上記フラーレン誘導体の膜厚は、通常1.5 μ m以下、好ましくは0.05 μ m以下である。膜厚が過度に厚いと負極活物質として用いる場合に抵抗値が高くなる場合がある。

実施態様1に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法については、後述する。

A-2. 実施態様2、実施態様3、実施態様4

実施態様2のリチウム二次電池用負極材料は、フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、このフラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子

を介して架橋している。また、実施態様3のリチウム二次電池用負極材料は、フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、このフラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合している。さらに、実施態様4においては、フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋しつつ、さらにフラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合している。

実施態様2、3、4において用いるフラーレン類としては、上記実施態様1で説明したフラーレン又はフラーレン誘導体のいずれをも用いることができる。ただ、フラーレン誘導体を用いる場合は、炭素の球殻構造部分に結合する基の式量は6以上に制限されるものではなく、単体の状態では用いることが困難な水素化フラーレンをも用いることもできる。水素化フラーレン同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させれば、水素化フラーレンの安定性が向上するので好ましい。

また、実施態様2、3、4において用いる炭素性物質も、上記実施態様1で説明した炭素性物質と同様のものを用いればよい。

以下、実施態様2、3、4のそれぞれについて詳細に説明する。

(1) 実施態様2

実施例2では、少なくとも1つの原子を介してフラーレン類の球殻構造同士が架橋してフラーレン層を形成した状態にある。実施態様2においては、炭素性物質表面上に存在するフラーレン類が相互にファンデルワールス力によって集合しているだけでなく、隣接するフラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋していることにより、フラーレン層の強度が高まり、電解液や負極製造時に用いる有機溶媒に対するフラーレン類の溶出を抑制することができるといった利点を有する。

実施態様2においては、炭素性物質表面には、少なくとも部分的には上記フラーレン類を含有するフラーレン層が形成されている。

フラーレン層においては、フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋していることを特徴としている。ここで架橋とは、隣接するフラ

ーレン類が少なくとも1つの原子からなる結合基を介して間接的に結合している状態をいい、2量体であってもよく多量体であってもよい。また、フラーレン類が直鎖状または網目状に連なった高分子を形成していてもよい。

隣接するフラーレン類同士がこのような架橋構造を有していることにより、フラーレン層の機械的強度が高まり、電解液や負極製造時に用いる有機溶媒に対するフラーレン類の溶出を抑制することができ、表面処理効果の安定性の高いフラーレン層を得ることができる。

フラーレン層におけるフラーレン類の存在量は、炭素性物質の表面積に対して規定される。具体的には、炭素性物質が粉体状の場合は窒素吸着法におけるBET解析で測定される表面積に対して規定される。本発明においては、フラーレン層におけるフラーレン類の存在量は、炭素性物質の単位面積当たり 0.01 mg/m^2 以上が好ましく、より好ましくは 0.1 mg/m^2 以上、さらに好ましくは 0.2 mg/m^2 以上とする。フラーレン類の存在量があまりに少ないと表面処理効果が十分に得られない場合があるからである。一方、通常 10 mg/m^2 以下、好ましくは 5 mg/m^2 以下、より好ましくは 1 mg/m^2 以下とする。フラーレン類の存在量が多すぎると、炭素性物質に対するフラーレン層の割合が高くなりすぎ、表面処理効率が低下する場合があるからである。

炭素性物質の表面積の測定が困難な場合には、フラーレン類の存在量をフラーレン層の厚みで規定してもよい。膜厚は、炭素性物質表面の状態がアモルファス状態もしくは結晶状態である場合や、膜厚に分布が生じる場合を考慮すると、通常 0.01 nm 以上とする。なお、膜厚は平均膜厚である。したがって、フラーレン類の1分子のサイズは約 1 nm であることから、分子サイズ以下の膜厚を規定することになるが、炭素性物質表面積の被覆率が1%であれば膜厚は分子厚みの $1/100$ となるため矛盾はない。好ましくは、 0.1 nm 以上、より好ましくは 1 nm 以上とする。

一方、フラーレン層の平均膜厚は、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下、さらに好ましくは 20 nm 以下、特に好ましくは 10 nm 以下、最も好ましくは 5 nm 以下とする。表面処理効果としては、この範囲で十分な効果が得られ

る。

上記平均膜厚とは別に、表面処理の不均一性に由来する最大膜厚に対する考慮も必要である。炭素性物質表面においてフラーレン層の膜厚が特に厚い領域が存在することは、他の領域の表面処理が不完全になるだけでなく、過剰のフラーレン類を要することになるからである。また、フラーレン層の厚みが特に厚い部分においては、リチウムイオンの透過性が低下して抵抗増大を引き起こす可能性もある。最大膜厚としては、平均膜厚に対し通常5倍以下、好ましくは2倍以下、より好ましくは1.5倍以下、さらに好ましくは1.2倍以下とする。

また、炭素性物質が粉体状の場合には、フラーレン類の存在量を粉体重量当たりの重量として規定してもよい。重量%による規定は工程の管理上利便性が高いからである。具体的には、フラーレン類の存在量を、炭素性物質に対して、通常0.001重量%以上、好ましくは0.005重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上とする。一方、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下とする。

フラーレン類としては、上記説明した通りのフラーレン、フラーレン誘導体、又は、フラーレンとフラーレン誘導体との混合物を用いればよい。

フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる際に用いる、少なくとも1つの原子からなる結合基としては、2価以上の結合手を有する基であれば特に限定されるものではなく、具体的には、酸素、硫黄、セレンなどの原子、カルボニル基 ($-CO-$)、カルボニルオキシ基 ($-COO-$)、イミノ基 ($-NH-$)、カルボニルイミノ基 ($-CO-NH-$) 等を挙げることができる。これら、結合基は、結合基長を延長する目的でメチレン基、エチレン基などの結合基を導入してもよい。

また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ネオブチレン基などの脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ナフチレン基などの芳香族炭化水素基、シクロヘキシレン基などの脂環式炭化水素基等の炭化水素から2以上の水素原子を除去した基を用いることもできる。

これらの炭化水素基には、用途に応じて構造を調整したり反応性を高める目的で、フラーレン類の球殻構造と結合する末端部分に、酸素、硫黄、セレンなどの原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、イミノ基、カルボニルイミノ基などの結合基を導入することができる。また、上記結合基のうち脂肪族炭化水素基以外の結合基においては、結合基長を延長する目的でメチレン基、エチレン基などの基をさらに導入してもよい。

これらの結合基の中でも、工業的に入手が容易である点、及び比較的簡単で小さな構造を有し架橋したフラーレン層の構造を密にすることができる点で、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、イミノ基が好ましい。酸化反応等の簡便な反応で架橋させることができる点において、特に好ましいのは酸素である。

少なくとも1つの原子を介してフラーレン類の球殻構造同士が架橋しているか否かは、赤外分光分析を用いることによって確認することができる。

また、実施態様2におけるフラーレン層としては、上述のように隣接するフラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋する構造を有しているものであるが、これに加えてさらに球殻構造同士が結合基を介さずに直接結合した部位を併有していてもよい。例えば、隣接するフラーレン類が酸素を介して間接的に結合しつつもさらに直接的に結合もすることにより、フラン化またはチオラン化して結合する場合などが挙げられる。

尚、実施態様2のリチウム二次電池用負極材料の製造方法については後述する。

(2) 実施態様3

実施態様3においては、フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合することによって、フラーレン層を形成している。実施態様3においては、フラーレン層を構成するフラーレン類が単にファンデルワールス力によって炭素性物質に吸着しているだけでなく、フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合していることにより、電解液や負極製造時に用いる有機溶媒に対するフラーレン類の溶出を抑制することができるといった利点を有する。

実施態様3においては、炭素性物質表面には、少なくとも部分的には上記フラーレン類を含有するフラーレン層が形成されている。

実施態様3においては、炭素性物質表面には、フラーレン類を含有するフラーレン層が形成されている。ここで、実施態様3においては、フラーレン層を構成するフラーレン類と炭素性物質とが少なくとも1つの原子を介して化学結合するものであるため、炭素性物質表面に水酸基、チオール基、ビニル基やアシル基等の不飽和二重結合を有する基等の反応性の基を有しているものが好ましい。

フラーレン層においては、フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合しているが、フラーレン層におけるフラーレン類の存在量の好ましい範囲は上記実施態様2と同じであるため、ここでの説明は省略する。また、実施態様3に用いられる、フラーレン類、及びフラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合するための結合基は、実施上記実施態様2で説明したものと同一ものを挙げる事ができる。

ただし、結合基としては、炭素性物質に対する反応性の観点から、炭素性物質に結合している基と反応性が高い基が好ましい。例えば、炭素性物質に水酸基が結合している場合は、フラーレン類が有する結合基としては、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基を用いることが好ましい。上記のような組み合わせとすれば、反応効率を高くすることができる。

少なくとも1つの原子を介してフラーレン類の球殻構造と炭素性物質とが結合しているか否かは、以下のような手法により確認することができる。例えば、炭素性物質表面に極性基が結合しており、この結合基を介してフラーレン類の球殻構造が炭素性物質と結合している場合は、球殻構造が結合する前後での炭素性物質表面上の極性基量の変化を、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy) 等で調べればよい。また、炭素性物質表面上で少量のフラーレン類が点在している場合 (例えば単分子レベルで点在している場合) には、後述する溶出試験を行って、溶出量が少ない場合には、フラーレン類と炭素性物質表面とが結合しているといえる。

尚、実施態様3のリチウム二次電池用負極材料の製造方法については後述する。

(3) 実施態様 4

実施態様 4 においては、フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも 1 つの原子を介して架橋しつつ、さらにフラーレン類の球殻構造が少なくとも 1 つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合している。

つまり、実施態様 4 のリチウム二次電池用負極材料は、炭素性物質と、炭素性物質表面に形成されたフラーレン類を含有するフラーレン層とを有する積層体であって、上記フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも 1 つの原子を介して架橋する構造（実施態様 2）と、上記フラーレン類の球殻構造が少なくとも 1 つの原子を介して炭素性物質と化学結合する構造（実施態様 3）の両方を併有することを特徴としている。

この場合において、フラーレン類の球殻構造同士が架橋した構造と、フラーレン類の球殻構造と炭素性物質との化学結合した構造とは、相互に連鎖してもよく、分離してもよい。

実施態様 4 においては、フラーレン層を構成するフラーレン類が、フラーレン類同士または炭素性物質と架橋もしくは化学結合していることにより、電解液や負極製造時に用いる有機溶媒に対するフラーレン類の溶出をさらに抑制できるようになる。

実施態様 4 は、実施態様 2 及び実施態様 3 の併用であるので、用いられるフラーレン層は、実施態様 2 及び実施態様 3 で説明した通りである。ただし、少なくとも 1 つの原子からなる結合基としては、フラーレン類の球殻構造または炭素性物質の両方に反応性の高いものを 1 種類で用いるか、それぞれに反応性の高いものを 2 種類以上組み合わせて用いることが好ましい。両方に反応性が高い結合基としては、好ましくは、酸素原子等が挙げられる。

A-3. 実施態様 5

実施態様 5 においては、炭素性物質表面に式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体の状態で存在させつつ、フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも 1 つの

原子を介して結合させたり、フラーレン類の球殻構造と炭素性物質とを化学結合させればよい。つまり、実施態様 5 は、上記実施態様 1、実施態様 2、及び実施態様 3 を適宜併用した実施態様となる。

実施態様 5 において炭素性物質表面に存在するフラーレン類は、所定のフラーレン誘導体が単体（単分子の状態又は単分子が複数凝集した状態）で存在していてもよいし、これらフラーレン誘導体が少なくとも 1 つの原子を介して他のフラーレン類（フラーレンであってもよいし、同一又は異なるフラーレン誘導体であってもよい）と結合してもよいし、これらフラーレン誘導体が少なくとも 1 つの原子を介して炭素性物質と結合してもよい。

実施態様 5 において用いられる炭素性物質及びフラーレン類については、実施態様 1 で説明した通りである。フラーレン層については、実施態様 2 及び実施態様 3 において説明した通りである。

A-4. フラーレン類の溶出量

本発明のリチウム二次電池用負極材料は、特に上記実施態様 2 から 5 に示す構成を採ることにより、有機溶媒に対するフラーレン類の溶出量を有効に抑制できるものである。ただ、様々な用途のリチウム二次電池への適用を可能にするためには、後述する試験方法において、炭素性物質表面にフラーレン類が存在するリチウム二次電池用負極材料の単位重量当たりのフラーレン類の溶出量が 2 mg/g 以下となることが好ましい。

例えば実施態様 2 から 5 においては、フラーレン類は架橋及び／又は炭素性物質表面に化学結合されており、これにより溶媒耐性や機械特性が向上している。溶媒に浸せきした場合、表面に存在している架橋されたフラーレン類及び／又は炭素性物質表面に化学結合されたフラーレン類は全く溶出しないことが好ましい。しかし、実際には架橋や化学結合が不十分な箇所が存在することや、炭素性物質の種類によってはマイルドな架橋条件が必要であることから、処理されたフラーレン類のうちの一部は有機溶媒に溶出する場合があります、この時の溶出量は、リチウム二次電池用負極材料の単位重量あたり 2 mg/g 以下であることが好ましい。

重量あたりの溶出量は処理量や炭素性物質の比表面積によって変化する値であるが、リチウム二次電池における実使用条件を考慮した場合、(1)その組成は重量基準で通常決定されること、及び、(2)溶出した成分は本来の効果を発揮しないばかりでなく、他の成分に付着して存在することになり性能低下を引き起こす可能性があること、から、処理された炭素性物質の安定的な応用のためには、単位重量あたりの溶出量は一定量以下であることが好ましい。溶出量はより好ましくは1.5 mg/g以下であり、更に好ましくは1.3 mg/g以下であり、特に好ましくは1.0 mg/g以下であり、最も好ましくは0.5 mg/g以下である。

一方、上記試験を行った後の、炭素性物質上に残っているフラーレン類の存在量を把握することも重要である。具体的には、処理の有効性の観点からは炭素性物質表面でのフラーレン類の存在量は、炭素性物質の表面積に対して規定することが好ましい。これは表面を被覆し処理するという観点からは、単位面積あたりの存在量を見積もることにより、よりの確にフラーレン類による好ましい処理状態を規定できるからである。

具体的には、上記試験を行った後の炭素性物質表面に残留するフラーレン類の量が、炭素性物質が粒子状(粉体)である場合は窒素吸着法におけるBET解析で測定される表面積に対して、0.01 mg/m²以上、好ましくは0.1 mg/m²以上、より好ましくは0.2 mg/m²以上とする。存在量が過度に少ないと、表面処理による効果が不十分となる。

本発明において、溶出量の検討を行うための試験方法は以下の通りである。

[試験方法]

(1) トリメチルベンゼン溶媒(本明細書においてはTMBという場合がある。)またはN-メチルピロリドン溶媒(本明細書においてはNMPという場合がある。)の2 mLに、0.1 gのリチウム二次電池用負極材料を添加してサンプル液を調製する。

(2) 上記サンプル液を常温(25±5℃)かつ常湿(50±15%RH)で24時間放置する。

(3) 上記放置後のサンプル液の上澄み液を回収し、上澄み液に含有されるフラレン類の含有量を測定する。

(4) 上記測定値を上記サンプル液の総溶出量に換算し、換算値を0.1 gで割る。

ここで、上記試験方法の(3)におけるフラレン類の含有量の測定方法は特に限定されるものではないが、例えば、回収した上澄み液を乾燥することにより溶媒を蒸発させて残留分の重量を測定することにより行うことができる。

さらに、フラレン層におけるフラレン類の含有量が予め分かっている場合には、上記試験方法の(3)において、トリメチルベンゼン溶媒またはN-メチルピロリドン溶媒2 mL中の総溶出量を算出した後、上記フラレン類の含有量で割ってやることにより、溶媒へのフラレン類の溶出率(%)を算出することもできる。溶出率は、80%以下であることが好ましく、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下、特に好ましくは25%以下の範囲である。

また、上記試験方法の(3)における、上澄み液に含有されるフラレン類の含有量を測定する他の具体的方法としては、紫外-可視吸光分析による方法を挙げることができる。紫外-可視吸光分析の具体的な方法としては、例えば、上記試験方法の(3)において得られた上澄み液を採取して、溶出分の濃度を紫外-可視吸光分析にて定量すれば良い。濃度はあらかじめ検量線を作製しておくことにより決定できる。吸光分析による手法はスペクトルの形状により分子構造の変化を把握することも可能となる利点がある。例えば上澄みの濃度が0.5 mg/mLと決定された場合、溶媒の量は2 mLであることから、粉体から溶出した成分は1 mgであると決定でき、リチウム二次電池用負極材料の重量が0.1 gであることから溶出量は10 mg/gと算出できる。

この手法においてはリチウム二次電池用負極材料及び溶媒の量は、検出する手法に応じて、測定が容易になるように決定することが好ましい。溶出量は最終的にリチウム二次電池用負極材料単位重量あたりの溶出重量として算出されるため、リチウム二次電池用負極材料及び溶媒の量を変更しても測定結果に大きな影響はない。ただし、溶媒の量は予測される溶出量に対して、これを十分に溶解できる

量を確保しておくことが好ましい。

溶媒はTMBまたはNMPが特に好ましいが、定量手法による必要性から他の溶媒であってもよい。この場合、TMBまたはNMPに対する溶解度の差異を考慮して補正すれば、本発明における効果を確保することができる。

また、用いるフラーレン類の種類によって溶媒を使い分けても良い。例えば、架橋・化学結合前のフラーレン類が、非修飾フラーレン（例えば C_{60} 、 C_{70} ）、アルキル基を有するフラーレン誘導体、芳香族基を有するフラーレン誘導体の場合はTMBを用いる。また、NMPは極性溶媒であるものの、 C_{60} 、 C_{70} を溶解することもできるため、 C_{60} 、 C_{70} を架橋・化学結合前のフラーレン類として用いる場合は、溶媒としてNMPと用いることもできる。さらに、極性基を有するフラーレン誘導体の場合はNMPを用いることが好ましい。

B. リチウム二次電池用負極材料の製造方法

本発明に用いるリチウム二次電池用負極材料を製造する方法としては、上記実施態様を達成しうるものであれば特に限定されるものではない。

以下、本発明に用いるリチウム二次電池用負極材料の製造方法の一例として、まず、上記実施態様1のようにフラーレン類を単分子又は複数の単分子が凝集体した状態で炭素性物質表面に吸着させたリチウム二次電池用負極材料の製造方法（以下、この製造方法を「製法1」と呼ぶ場合がある。）について説明する。

次に、上記実施態様2～4のリチウム二次電池用負極材料の製造方法（以下、この製造方法を「製法2」と呼ぶ場合がある。）について説明する。製法2は、フラーレン類同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させたりリチウム二次電池用負極材料の製造方法、フラーレンと炭素性物質表面とを少なくとも1つの原子を介して化学結合させたりリチウム二次電池用負極材料の製造方法、又は、フラーレン類同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させつつ、さらにフラーレン類と炭素性物質表面とを少なくとも1つの原子を介して化学結合させたりリチウム二次電池用負極材料の製造方法に関するものである。

尚、上記実施態様5のリチウム二次電池用負極材料は、上記実施態様1、2、

3を併用したものゆえ、その製法は下記製法1と下記製法2とを適宜併用すればよい。例えば、下記製法2を行った後に、下記製法1を行えばよい。

B-1. 製法1

製法1においては、式量6以上の基を有するフラーレン誘導体（このフラーレン誘導体を、この項「B-1」においては単に「フラーレン類」という。）を炭素性物質表面に存在させる。

フラーレン類を炭素性物質表面に存在させる方法としては、例えば、フラーレン類を気体状にして炭素性物質に修飾させる気相中反応、フラーレン類及び炭素性物質を溶媒に溶解又は分散させて炭素性物質の表面にフラーレン類を修飾する液相中反応、固体状の炭素性物質に固体状のフラーレン類を接触させて表面修飾を行う固相中反応等、様々な方法を用いることができる。これらの方法の中でも、最も簡易な方法は液相中反応である。

（液相中反応）

液相中反応の具体例としては、フラーレン類を溶解させた溶液に炭素性物質を混合し、所定時間攪拌した後、デカンテーションにより溶液を除去、乾燥により処理粉体を得る方法がある。この方法においては、表面修飾がフラーレン類の炭素性物質への吸着効果によってなされる傾向が強く、修飾量は極微量に限定される。また、この方法は、簡便ではあるものの、未反応のフラーレン類がデカンテーションにより除去した溶媒中に残留していることもあり、フラーレン類による炭素性物質の表面修飾量を把握しづらい点がある。

液相中反応の他の具体例としては、修飾する炭素性物質に、フラーレン類を溶解させた溶液を、所望の修飾割合となる分量だけ投入、攪拌の後、溶剤を蒸発して除去することにより処理粉体を得る方法を挙げることができる。この方法においては、投入したフラーレン類を全て表面修飾に用いるため、修飾量をコントロールできる利点がある。

液相中反応の後、自然乾燥又は所定の温度まで昇温して乾燥を行い、フラーレン類が溶解している溶媒を除去すれば、炭素性物質表面にフラーレン類が存在し

たりチウム二次電池用負極材料を得ることができる。

(固相中反応)

炭素性物質が粉体状である場合の固相中処理の具体例としては、微粒子状のフラーレン類と炭素性物質とを混合し、高速で攪拌、せん断することにより、フラーレンを炭素性物質表面に存在させる手法が挙げられる。この手法は、その攪拌方法により、気流中で粒子を衝突させるジェットミル法、比較的高密度になっている粉体をブレードで強力で攪拌するプラネタリー攪拌法等に分類される。

(気相中反応)

炭素性物質が粉体状である場合の気相中処理の具体例としては、フラーレン類を好ましくは真空中で加熱し昇華させることにより、対向して設置された炭素性物質表面に堆積させる、いわゆる真空蒸着法が挙げられる。

B-2. 製法2

製法2においては、例えば、フラーレン類を炭素性物質表面に存在させた後に、架橋または化学結合させることによりフラーレン層を形成してよく、一部または全部のフラーレン類を予め架橋または化学結合させた後に、炭素性物質表面に存在させることもできる。好ましくは以下の方法により製造される。

製法2におけるリチウム二次電池用負極材料の製造方法は、炭素性物質と、炭素性物質表面に形成されたフラーレン類を含有するフラーレン層とを有するリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、

炭素性物質表面にフラーレン類を存在させるフラーレン類担持工程と、

上記フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる架橋工程又は上記フラーレン類の球殻構造を少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合させる化学結合工程のうち少なくとも1つの工程と、

を有することを特徴としている。以下、各工程について説明する。

(1) フラーレン類担持工程

フラーレン類担持工程においては、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させ

る。炭素性物質およびフラーレン類は上記リチウム二次電池用負極材料において説明したものと同一ものを使用できる。

フラーレン類を炭素性物質表面に存在させる方法としては、フラーレン類を炭素性物質表面に均一に存在させることができるものであれば特に限定されない。例えば、フラーレン類を気体状にして炭素性物質と接触させる気相中処理、フラーレン類を溶剤に溶解または分散させて炭素性物質と接触させる液相中処理、炭素性物質に固体状のフラーレン類を接触させる固相中処理など様々な方法がある。これらの中でも最も簡易な方法は液相中処理である。

(液相中処理)

炭素性物質が粉体状である場合の液相中処理の具体例としては、フラーレン類を溶解させた溶液またはフラーレン類を分散させた分散液に炭素性物質を混合し、所定時間攪拌した後、デカンテーションにより溶液を除去、乾燥することにより処理された炭素性物質（処理粉体）を得る方法を挙げることができる。この方法においては、デカンテーションによる溶液除去の程度にもよるが、基本的には炭素性物質表面へ吸着したフラーレン類が炭素性物質表面を処理する分子となる。溶液中からの分子の吸着は比較的容易に単分子吸着層を形成することが可能であり、炭素性物質表面でのフラーレン類の存在量は極微量でありながら、極めて効果的に炭素性物質の表面性状を改質することが可能である。

炭素性物質が粉体状である場合における液相中処理の他の具体例としては、炭素性物質の粉体を、フラーレン類を溶解させた溶液またはフラーレン類を分散させた分散液に所望の修飾割合となる分量だけ投入、攪拌の後、溶剤を蒸発させて除去することにより処理された炭素性物質（処理粉体）を得る方法を挙げることができる。この方法においては、投入したフラーレン類を全て炭素性物質の表面処理に用いるため、フラーレン類の炭素性物質表面での存在量を制御しやすい利点がある。また、容器の中に処理される粉体をフラーレン類の溶液に投入し、そのまま乾燥するだけでよいため工程的には簡便である。なお、この方法の場合は、溶媒種、乾燥条件、フラーレン類濃度、炭素性物質に対するフラーレン類の総量等を考慮して系を調整することが好ましい。フラーレン類が分離析出したり、処

理はされても余剰のフラーレン類が炭素性物質表面で多量に析出したりする場合があるからである。

炭素性物質が粉体状である場合における液相中処理の他の具体例としては、粉体状の炭素性物質を、フラーレン類を溶解させた溶液またはフラーレン類を分散させた分散液に所望の修飾割合となる分量だけ噴霧混合し乾燥させるいわゆるスプレードライ手法が挙げられる。この手法は必要とされる溶媒の量を少なくすることができ、連続工程も可能であることから生産性に優れる。

(固相中処理)

炭素性物質が粉体状である場合の固相中処理の具体例としては、微粒子状のフラーレン類と炭素性物質とを混合し、高速で攪拌、せん断することにより、フラーレンを炭素性物質表面に存在させる手法が挙げられる。この手法は、その攪拌方法により、気流中で粒子を衝突させるジェットミル法、比較的高密度になっている粉体をブレードで強力に攪拌するプラネタリー攪拌法等に分類される。

(気相中処理)

炭素性物質が粉体状である場合の気相中処理の具体例としては、フラーレン類を好ましくは真空中で加熱し昇華させることにより、対向して設置された炭素性物質表面に堆積させる、いわゆる真空蒸着法が挙げられる。

(2) 架橋工程または化学結合工程

製法2では、架橋工程または化学結合工程のうち少なくとも1つの工程を有している。これらの工程は順次行ってもよく、これらの工程を同時に行ってもよい。順次行う場合には、その順番は特に限定されるものではない。同時に行う場合には、例えば同じ加熱処理条件によりこれらの工程を同時に行えるように反応条件を設定すればよい。以下、それぞれの工程について説明する。

(架橋工程)

架橋工程においては、炭素性物質表面に存在するフラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる。

上記フラーレン類担持工程において、存在させたフラーレン類が潜在的に架橋

性の官能基を有していない場合には、フラーレン類に架橋性の官能基を有する化合物を接触させることにより架橋させることができる（以下、付加反応という）。

付加反応させるために接触させる化合物としては、例えば酸素、硫黄、及び少なくとも2つの架橋性官能基を有する化合物等を挙げるることができる。反応性の観点からは、酸素、硫黄、及び少なくとも2つの架橋性官能基を末端に有している化合物が好ましい。

ここで、架橋性官能基としては、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、ビニル基、アクリル基などが挙げられる。これらの官能基は1種類でもよく2種類以上を組み合わせ用いることもできる。

これらの少なくとも2つの架橋性官能基を有する化合物は、フラーレン類の表面処理効果をより高めるために、低分子量のものが好ましく、具体的には、分子量40以上、特に50以上であることが好ましい。また、200以下、特に100以下であることが好ましい。上記分子量範囲とすれば、架橋されるフラーレン類同士の距離又は基板と結合するフラーレン類との距離が短くなり、フラーレン層を密な構造とすることができる。

付加反応により架橋される方法としては、具体的には、フラーレンにジアミノプロピレンなどの2価のアミンを溶媒中または気相中で接触させ、アミンとフラーレンの化学反応により架橋させる方法などが挙げられる。さらには、フラーレンに加熱酸化やオゾン接触、酸化性物質処理などにより酸素を付加し、エーテル結合により架橋させる方法も挙げられる。

これらの中でも、工業的に容易に製造できることから、フラーレン類の球殻構造同士が酸素原子を介したエーテル結合により架橋させる方法が好ましい。

これに対して、フラーレン類が潜在的に架橋性の官能基を有している場合には、これらの基の結合反応により架橋させることができる。さらに架橋性の官能基を有する化合物を接触させる反応を併用することもできる。

フラーレン類が有する架橋性の官能基としては、硫黄原子、酸素、水酸基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、ビニル基、アクリル基等を挙げるることができる。

上記結合反応により架橋される方法としては、具体的には、水酸基を有するフラレン類の縮合反応により架橋させる方法が挙げられ、この方法では隣接するフラレン類の水酸基の脱水反応を進行させ、エーテル結合により架橋させることができる。このような水酸基を有するフラレン類としてはC₆₀もしくはC₇₀に水酸基が直接結合したフラレノール類が好ましい。

ここで、フラレン類1分子における水酸基の数は、通常2以上、好ましくは4以上、より好ましくは6以上である。水酸基が少なすぎると架橋結合数が少なくなりフラレン類の溶出抑制効果が十分に得られない場合があるからである。一方、通常70以下、好ましくは36以下、より好ましくは20以下である。水酸基が多すぎるとフラレン類の球殻構造が不安定になるとともに電子状態が変化し、用途によってはフラレン類による表面処理効果が失われる場合があるからである。フラレン類に水酸基を導入する部位は多数存在するため、水酸基はフラレン類の球殻構造を構成する炭素原子に対してランダムに結合していても特に問題はないが、好ましくは水酸基が均一に存在していることである。

また、導入された水酸基の数がフラレン類によって異なる場合があるが特に問題はない。好ましくは導入数が平均値を中心として狭い範囲に分布していることである。

架橋工程は、加熱処理（加熱酸化を伴う場合を含む）、紫外線照射処理、電子線照射処理などにより行うことができるが、簡便であることから加熱処理によって行うのが好ましい。

加熱温度は、処理条件によっても異なるが、通常60℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、最も好ましくは200℃以上とする。ただし加熱酸化させる場合には、通常0℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは250℃以上、最も好ましくは300℃以上とする。温度が低すぎると架橋が十分に進行しない場合があるからである。一方、通常1500℃以下、好ましくは1000℃以下、より好ましくは500℃以下、最も好ましくは400℃以下とする。温度が高すぎるとフラレン類の球殻構造が破壊したり、加熱酸化させる場合にフラレン類が焼失したりする場合があるからである。

加熱時間は、処理条件によっても異なるが、通常1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、最も好ましくは1時間以上とする。短すぎると架橋が十分に進行しない場合があるからである。一方、通常24時間以下、好ましくは12時間以下、より好ましくは6時間以下、最も好ましくは4時間以下とする。長すぎるとフラーレン類の球殻構造が破壊したり、加熱酸化させる場合にフラーレン類が焼失したりする場合があります、生産効率も低下するからである。

好ましい雰囲気は不活性雰囲気である。不活性雰囲気としては、窒素、希ガス、真空が挙げられ、より好ましくは窒素または真空である。ただし加熱酸化させる場合には空気又は酸素を用いる。圧力は処理条件によっても異なるが、通常 10^{-5} 気圧以上とする。真空雰囲気の場合は圧力が低い方が好ましいが、生産性を考慮すると通常の油回転ポンプやアスピレータで減圧できる範囲が現実的圧力となる。一方、通常10気圧以下、好ましくは1.1気圧以下、より好ましくは1気圧以下とする。圧力が高すぎると脱水した水分の除去が遅くなったり不十分になったりする場合があるからである。

ただし加熱酸化させる場合の酸素圧力は、処理条件によっても異なるが、通常 10^{-5} 気圧以上、好ましくは 10^{-3} 気圧以上、より好ましくは0.1気圧以上、最も好ましくは大気圧とする。酸素圧力が低すぎると酸化が十分に進行せず、フラーレン類が架橋しない場合や架橋速度が遅くなり生産効率が低下する場合があるからである。一方、通常10気圧以下、好ましくは1気圧以下、より好ましくは0.3気圧以下、最も好ましくは空気中の酸素分圧(0.2気圧程度)とする。あまりに酸素圧力が高いと爆発安全性や生産設備等に対する配慮が必要になるからである。

(化学結合工程)

化学結合工程においては、炭素性物質表面に存在するフラーレン類の球殻構造と炭素性物質とを少なくとも1つの原子を介して化学結合させる。

化学結合させる方法としては、上記架橋工程において述べた手法と同様の手法を用いることができる。

具体的には、上記フラーレン類担持工程において、存在させたフラーレン類ま

たは炭素性物質が潜在的に化学結合性の官能基を有していない場合には、フラーレン類または炭素性物質に化学結合性の官能基を有する化合物を接触させる付加反応により化学結合させることができる。

また、フラーレン類または炭素性物質が潜在的に化学結合性の官能基を有している場合には、これらの基の結合反応により、またはさらに付加反応を併用することにより化学結合させることができる。

付加反応させるために接触させる化合物としては、少なくとも2つの化学結合性官能基を有する化合物であれば特に限定されない。反応性の観点からは、架橋性官能基を末端に有している化合物が好ましい。化学結合性の官能基としては、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基、などが挙げられる。これらの官能基は1種類でもよく2種類以上を組み合わせることもできる。

これらの官能基を有する化合物は、フラーレン類の表面処理効果をより高めるためには、低分子量のものが好ましく、具体的には、分子量40以上、特に50以上であることが好ましい。また、200以下、特に100以下であることが好ましい。上記分子量範囲とすれば、架橋されるフラーレン類同士の距離又は基板と結合するフラーレン類との距離が短くなり、フラーレン層が密な構造となる。

また、フラーレン類または炭素性物質に加熱酸化やオゾン接触、酸化性物質処理などにより酸素を付加し、エーテル結合により化学結合させる方法が挙げられ、これらの中でも加熱酸化を用いることが好ましい。

結合反応により化学結合させる方法としては、水酸基を有するフラーレン類を用いて炭素性物質の縮合反応（脱水反応）を進行させ、エーテル結合により化学結合させる方法が挙げられる。水酸基を有するフラーレン類の好ましい例は架橋工程で述べたものと同様である。

化学結合工程は、加熱処理（加熱酸化を伴う場合を含む）、紫外線照射処理、電子線照射処理などにより行うことができ、簡便であることから加熱処理によって行うことが好ましい。好ましい処理条件は架橋工程において述べたものを同じである。

C. リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

通常、炭素性物質は、リチウムを吸蔵放出する負極活物質として用いられる。本発明においては炭素性物質表面にフラーレン類が存在するリチウム二次電池用負極材料を用い、フラーレン類と炭素性物質とを相互に作用させることにより、負極活物質である炭素性物質表面でのリチウムの吸蔵及び放出量が増加し、電池容量及び電池の初期効率が改善されるようになる。

以下、本発明のリチウム二次電池用負極材料を含有するリチウム二次電池用の負極、及びこの負極を用いたリチウム二次電池について説明する。

本発明においては、炭素性物質表面にフラーレン類が存在しているリチウム二次電池用負極材料は、リチウム二次電池用の負極を製造するために用いられる。

ここで、リチウム二次電池は、通常、負極の他、正極及び電解質を有する電池要素をケースに収納した形態を有する。

負極は、通常、上記負極材料で形成される活物質層を集電体上に形成してなる。つまり、活物質層は、炭素性物質表面にフラーレン類が存在する負極活物質を少なくとも含有し、通常、これら材料にさらに、バインダー及び必要に応じて導電剤等の添加剤を有する。

活物質層中の負極活物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上であり、通常99重量%以下、好ましくは98重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

活物質層に使用するバインダーとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどのポリマー鎖中に環構造を有するポリマー；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース

等のセルロース類が挙げられる。

他の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、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；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。

また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常10,000～3,000,000、好ましくは100,000～1,000,000程度である。低すぎると塗膜の強度が低下する傾向にある。一方、高すぎると負極製造用の塗料の粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダー樹脂としては、フッ素系樹脂、CN基含有ポリマーが挙げられ、より好ましくはポリフッ化ビニリデンである。

バインダーの使用量は、負極活物質100重量部に対して通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、また通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると活物質層の強度が低下する傾向にあり、バインダーの量が多すぎると電池容量が低下する傾向にある。

活物質層中には、必要に応じて、導電性材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有させてもよい。

負極に使用される集電体としては、電気化学的に溶出等の問題が生じず、電池の集電体として機能しうる各種のものを使用でき、通常は銅、ニッケル、ステンレス等の金属や合金が用いられる。好ましくは、銅を使用する。集電体の厚さは、通常0.1 μ m以上、好ましくは1 μ m以上であり、また通常100 μ m以下、

好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下である。薄すぎると機械的強度が弱くなる傾向にあり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。二次電池の重量を低減させる、すなわち重量エネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの炭素性物質を使用することもできる。この場合、その開口率を変更することで重量も自在に変更可能となる。また、このような穴あきタイプの炭素性物質の両面に接触層を形成した場合、この穴を通しての塗膜のリベット効果により塗膜の剥離がさらに起こりにくくなる傾向にあるが、開口率があまりに高くなった場合には、塗膜と炭素性物質との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。また、活物質層との接着性を向上させるため、集電体の表面を予め粗面化処理することができる。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理や粗面ロールにより圧延するなどの方法、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。

集電体上に活物質層を有する負極は、上記リチウム二次電池用負極材料を、バインダーを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化し、その塗料を集電体上に塗布、乾燥することにより製造することができる。

活物質層を形成する際に使用する溶剤としては、例えばN-メチルピロリドンや、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒や水等の水性溶媒を挙げることができ、好ましくはN-メチルピロリドンである。塗料中の溶剤濃度は、少なくとも10重量%より大きくするが、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上である。また、上限としては、通常90重量%以下、好ましくは80重量%以下である。溶剤濃度が低すぎると塗布が困難になることがあり、高すぎると塗布膜厚を上げることが困難になると共に塗料の安定性が悪化することがある。

分散塗料化には通常用いられる分散機が使用でき、プラネタリーミキサー、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などが使用できる。

集電体上に塗料を塗布する塗布装置に関しては特に限定されず、スライドコー

ターやエクストルージョン型のダイコーター、リバースロール、グラビアコーター、ナイフコーター、キスコーター、マイクログラビアコーター、ロッドコーター、ブレードコーターなどが挙げられるが、ダイコーター、ブレードコーター、及びナイフコーターが好ましく、塗料粘度および塗布膜厚等を考慮するとエクストルージョン型のダイコーター、簡便な点からはブレードコーターが最も好ましい。

上記塗料を集電体上に塗布した後、塗膜を例えば120℃程度の温度で10分間程度の時間乾燥させることによって活物質層が形成される。

活物質層の厚さは、通常10μm以上、好ましくは20μm以上であり、通常200μm以下、好ましくは150μm以下である。活物質層の厚さが過度に薄いと、電池の容量が小さくなりすぎる。一方、過度に厚いとレート特性が低下することとなる。

リチウム二次電池に使用される電解質は、通常支持電解質であるリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を有する。

非水系溶媒としては、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、γ-ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。以上の非水系溶媒は、複数種を併用することができる。

なお、非水系溶媒は、粘度が1mPa・s以上であることが好ましい。

電解質に使用する支持電解質であるリチウム塩としては、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CF₂等を挙げることができる。これらのうちでは特にLiPF₆及びLiClO₄が好適である。これら支持電解質の電解液における含有量は、通常0.5~2.5mol/lである。

また、電解質中には、必要に応じて、電池の性能向上のために各種の添加剤を

添加することができる。

電解質は、正極と負極との内部、及び正極と負極との間に存在するが、正極と負極との間には、正極と負極との短絡防止のために、多孔質フィルムのような支持体を存在させるのが好ましい。多孔質フィルムとしては、高分子樹脂からなるフィルムや、粉体とバインダーからなる薄膜が好ましく使用でき、より好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質膜である。

リチウム二次電池の正極は、通常集電体上に正極活物質を含有する正極活物質層を有する。使用される正極活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物が挙げられ、具体的には、 LiNiO_2 、 LiNiCoO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。これら複合酸化物の遷移金属サイトの一部は他の元素で置換されていてもよい。遷移金属の一部を他の元素で置換することにより、結晶構造の安定性を向上させることができる。この際の該遷移金属サイトの一部を置換する他元素（以下、置換元素と表記する）としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Ga、更に好ましくはAlである。なお、遷移金属サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。置換元素による置換割合は通常ベースとなる遷移金属元素の2.5モル%以上、好ましくはベースとなる遷移金属元素の5モル%以上であり、通常ベースとなる遷移金属元素の30モル%以下、好ましくはベースとなる遷移金属元素の20モル%以下である。置換割合が少なすぎると結晶構造の安定化が十分図れない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。リチウム遷移金属複合酸化物のうち、より好ましくはリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物であり、特に好ましくは LiCoO_2 である。正極活物質の粒径は、レート特性、サイクル特性等の電池特性が優れる点で通常 $1\mu\text{m}$ 以上、一方、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

正極は、通常正極活物質とバインダーとを有する活物質層を集電体上に形成し

てなる。正極に使用されるバインダーの種類や活物質層の形成方法は負極の場合と同様とすればよい。

また、正極においては、集電体の材質は、通常、アルミニウム、銅、ニッケル、錫、ステンレス鋼等の金属、これら金属の合金等を用いることができる。この場合、正極の集電体としては、通常アルミニウムが用いられる。集電体の形状は特に制限されず、例えば、板状やメッシュ状の形状を挙げることができる。集電体の厚みは通常1以上、一方、通常50 μ m以下、好ましくは30 μ m以下である。薄すぎると機械的強度が弱くなるが、厚すぎると電池が大きくなり、電池の中で占めるスペースが大きくなってしまい、電池のエネルギー密度が小さくなる。上記集電体の材質と膜厚以外は、上記負極集電体と同様にすればよい。

正極、負極、及び電解質を有する電池要素はケースに収納される。電池要素としては、例えば、正極と負極とを電解質を介して積層した積層体を巻回した形態、正極と負極と電解質を介して平板状に積層した形態、又は前記平板状に積層した電池要素を複数個用意してさらに積層した形態を挙げることができる。

電池要素を収納するケースは、通常、コインセルや乾電池用の金属缶や形状可変性を有するケースを挙げることができる。

リチウム二次電池が電源として使用される電気機器としては、例えば、携帯用パーソナルコンピュータ、ペン入力パーソナルコンピュータ、モバイルパーソナルコンピュータ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）等を挙げることができる。また、リチウム二次電池は、電気自動車用の電源として用いることもできる。

<実施例>

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

[炭素性物質の表面処理]

フラーレン類として、 C_{60} を酸化反応することにより製造した酸化フラーレン(フラーレンに結合している酸素数は、1~9個であった)を用いた。また、炭素性物質として、粒径 $23.8\mu m$ 、比表面積 $5.0m^2/g$ の天然黒鉛を用いた。

上記酸化フラーレンを1, 2, 4-トリメチルベンゼンに、固形分0.01重量%で溶解させ、この溶液100gを内容積300ミリリットルのガラス容器中に投入した。この容器にさらに上記天然黒鉛9.99gを入れ、約12時間攪拌後、 $60^{\circ}C$ にて加熱乾燥させ、修飾割合が0.1重量%の、表面に酸化フラーレンが存在する天然黒鉛(これを単に修飾粉体という場合がある。)を得た。

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、以下単にSEMという。)観察においては、修飾粉体表面に酸化フラーレンの存在が確認された。酸化フラーレンは、黒鉛表面上で点在していた。

[負極電極の作製]

負極活物質として、上記修飾粉体を90重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂(KFポリマー#1300:呉羽化学工業株式会社製)10重量部、及びN-メチル-2-ピロリドン(三菱化学株式会社製)150重量部を混練し、負極塗料とした。

上記負極塗料作成後、すぐにこの塗料を銅箔(厚み $20\mu m$)上にドクターブレード(ブレードコーター)にて塗布、乾燥させ、 $100kN/m$ の線圧にてロールプレス処理し、負極を得た。

[電池の作製]

上記負極電極を $\phi 13mm$ に打ち抜きコインセルで電池特性を評価した。

コインセルを作成する際、対極にはLi金属箔(厚さ0.5mm、 ϕ 14mm)、電解液、及びセパレータを用いた。尚、用いた電解液及びセパレータは以下の通りである。

電解液は、非水系溶媒として、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネート(いずれも三菱化学(株)製)を1:1の割合(体積%)を用い、リチウム塩として、LiPF₆を用いた。リチウム塩の濃度は、1mol/lとした。

セパレータは、膜厚16 μ mのポリエチレンシート(東燃化学(株)製)を用いた。

(実施例2)

炭素性物質として、粒径18 μ m、比表面積4.7m²/gの人造黒鉛を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

(実施例3)

炭素性物質として、粒径19 μ m、比表面積0.7m²/gの人造黒鉛を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

(比較例1)

実施例1において、炭素性物質の表面に酸化フラーレンを存在させなかったこと以外は実施例1と同様に電極を作製し電池特性を評価した。

(比較例2)

実施例2において、炭素性物質の表面に酸化フラーレンを存在させなかったこと以外は実施例2と同様に電極を作製し電池特性を評価した。

(比較例3)

実施例3において、炭素性物質の表面に酸化フラーレンを存在させなかったこと以外は実施例3と同様に電極を作製し電池特性を評価した。

(比較例 4)

炭素性物質として実施例 1 で用いたものと同様のものを用い、その表面を水素化フラーレンで修飾をしたこと以外は実施例 1 と同様に電極を作製し電池特性を評価した。

水素化フラーレンを炭素性物質の表面に存在させる方法は以下の通りである。

まず、水素化フラーレンは C_{60} を還元反応させることによって得た。また炭素性物質は、実施例 1 と同様に、粒径 $23.8 \mu m$ 、比表面積 $5.0 m^2/g$ の天然黒鉛を用いた。

上記水素化フラーレンをデカヒドロナフタレン (cis-、trans-混合物：東京化成工業株式会社 試薬) に、固形分 0.01 重量% で溶解させ、この溶液 $100 g$ を内容積 300 ミリリットルのガラス容器中に投入した。この容器にさらに上記天然黒鉛 $9.99 g$ を入れ、約 12 時間攪拌後、 $60^\circ C$ にて加熱乾燥させ、存在割合が 0.1 重量% の、表面に水素化フラーレンが存在する天然黒鉛を得た。

SEM 観察により、天然黒鉛の表面に水素化フラーレンが存在していることを確認した。

[試験例]

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で得られた電池の電池特性を評価した。

電池特性は、上記コインセルの充放電を行い 1 回目の充電容量、1 回目の放電容量、及び初期効率を測定することにより評価した。充電条件は、 $0.3 mA/cm^2$ で $3 mV$ まで定電流充電し $0.03 mA/cm^2$ まで定電圧充電した。放電条件は $0.3 mA/cm^2$ で $1.5 V$ まで定電流放電した。初期効率は、(1 回目の放電容量) / (1 回目の充電容量) から算出した。

上記のようにして測定した 1 回目の充電容量、1 回目の放電容量、及び初期効率を表 1 に示す。

表-1

	1回目の 充電容量 (mA h / g)	1回目の 放電容量 (mA h / g)	初期効率 (%)	備 考
実施例 1	384	356	92.7	
比較例 1	387	354	91.3	未処理
比較例 4	401	356	88.6	水素化フラーレン表面修飾
実施例 2	383	356	93.0	
比較例 2	361	332	92.0	未処理
実施例 3	380	348	91.6	
比較例 3	369	323	87.7	未処理

表-1より、天然黒鉛及び人造黒鉛のいずれにおいても、酸化フラーレンで表面修飾することにより、初期効率が1~4%程度上昇することがわかる。また、比較例1及び4の結果から、天然黒鉛の表面を水素化フラーレンで表面修飾すると、未処理の場合と比較して初期効率が3%程度低下する結果となった。これは、表面修飾したフラーレン誘導体の中でも、分子量6以上の基（実施例1~3においては酸素原子：分子量16）を有するフラーレン誘導体が電池性能を改良するためには有効であることを意味するに他ならない。

(実施例5)

(1) フラーレン類担持工程（フラーレン類による表面処理）

炭素性物質として、グラファイト（BET表面積 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を 5 g 、 50 cc のビーカーに秤量し、これにフラーレン C_{60} の1, 2, 4-トリメチルベンゼン溶液（濃度 10 mg/mL ）を 0.5 mL 加え、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼンを 3.5 mL 添加した後、良く攪拌することによってペースト状の混合物を得た。これを 120°C のオーブン中において窒素気流中3時間乾燥させ、溶媒を完全に除去して粉体1Aを得た。

(2) 架橋工程または化学結合工程（不溶化処理）

粉体1Aを 1 g 、 50 cc のビーカーに秤量し、空気気流中3時間 350°C に加熱することにより不溶化処理を行い、粉体1Bを得た。

(3) 負極電極の作製

負極活物質として、表面処理されたグラファイト（粉体1B）を90重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部、及びN-メチル-2-ピロリドン150重量部を混練し、負極塗料とした。

この塗料を作製後1時間以内に銅箔（厚み10 μ m）上にドクターブレード（ブレードコーター）にて塗布、乾燥させ、100kN/mの線圧にてロールプレス処理し、負極を得た。ついで ϕ 13mmに打ち抜きコインセル用の負極とした。

（4）電池の作製

コインセルを作製する際には、対極にはLi金属箔（厚さ0.5mm、 ϕ 14mm）、電解液、及びセパレータを用いた。なお、用いた電解液及びセパレータは以下のとおりである。

電解液は、非水系溶媒として、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネート（いずれも三菱化学（株）製）を1：1の割合（体積%）で用い、リチウム塩として、LiPF₆を用いた。リチウム塩の濃度は、1mol/Lとした。

セパレータは、膜厚16 μ mのポリエチレンシート（東燃化学（株）製）を用いた。

（実施例6）

負極電極の作製において、負極塗料を作製後1週間放置してその後、再攪拌してから塗布を行い、電極を作製した以外は実施例5と同様にして電池を作製した。

（実施例7）

フラーレン類担持工程において、C₆₀の代わりに、フラーレンC₇₀の1, 2, 4-トリメチルベンゼン溶液（濃度10mg/mL）を0.5mL用いた以外は実施例5と同様にして電池を作製した。

（実施例8）

負極電極の作製において、負極塗料を作製後1週間放置してその後、再攪拌してから塗布を行い、電極を作製した以外は実施例7と同様にして電池を作製した。

(実施例 9)

フラーレン類担持工程において、 C_{60} の代わりに、フラーレン C_{70} の1, 2, 4-トリメチルベンゼン溶液(濃度 5 mg/mL)を 3 mL 加え、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼンを 1.5 mL 添加以外は実施例5と同様にして電池を作製した。

(実施例 10)

フラーレン類担持工程において、 C_{60} の代わりに、フラーレン C_{60} とフラーレン C_{70} の混合物(Mixed フラーレン $C_{60} : C_{70} = 3 : 1$)の1, 2, 4-トリメチルベンゼン溶液(濃度 10 mg/mL)を 0.5 mL 加え、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼンを 3.5 mL 添加以外は実施例5と同様にして電池を作製した。

(実施例 11)

フラーレン類担持工程において、フラーレン C_{60} の1, 2-ジメチルベンゼン溶液(濃度 5 mg/mL)を 1 mL 加え、さらにトルエンを 4 mL 添加したこと、及び、不溶化処理の条件は空気気流中3時間 300°C としたこと、以外は実施例5と同様にして電池を作製した。

(比較例 5)

実施例5において、フラーレン C_{60} を用いずに(実施例5の(1)及び(2)の工程を行わない)負極活物質としてグラファイトをそのまま用いたこと以外は実施例5と同様に電池を作製した。

(参考例 1)

実施例5において、不溶化処理を実施しなかったこと以外は実施例5と同様に電池を作製した。

(実施例 1 2)

(1) フラーレン類担持工程 (フルーレン類による表面処理)

炭素性物質として、グラファイト (BET 表面積 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $15 \mu\text{m}$) を 5 g 、 100 cc のビーカーに秤量し、これに水酸基導入フルーレン $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ (n は中心値が 10 、以下この水酸基導入フルーレン C_{60} を水酸化 C_{60} と呼ぶ。) の N -メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液 (濃度 10 mg/mL) を 0.5 mL 加え、さらに NMP を 1.5 mL 、ジメチルホルムアミド (DMF) を 2 mL 添加した後、良く攪拌することによってペースト状の混合物を得た。これを 120°C のオーブン中において窒素気流中 3 時間乾燥、溶媒を完全に除去して粉体 2 A を得た。

(2) 架橋工程または化学結合工程 (不溶化処理)

粉体 8 A を 1 g 、 100 cc のビーカーに秤量し、窒素気流中 3 時間 350°C に加熱することにより不溶化処理を行い、粉体 2 B を得た。

(3) 負極電極の作製

粉体 2 B を用いて実施例 5 と同様にして行った。

(4) 電池の作製

粉体 2 B を用いた電極を使用して実施例 5 と同様にして行った。

(実施例 1 3)

負極塗料を作製後 1 週間放置してその後、再攪拌してから塗布を行い、電極を作製した以外は実施例 1 2 と同様にして電池を作製した。

(実施例 1 4)

フルーレン類担持工程において、水酸基導入フルーレン $\text{C}_{70}(\text{OH})_n$ (n は中心値が 12 、以下水酸化 C_{70} と呼ぶ。) の NMP 溶液 (濃度 10 mg/mL) を 0.5 mL 用いた以外は実施例 1 2 と同様にして電池を作製した。

(実施例 15)

負極塗料を作製後 1 週間放置してその後、再攪拌してから塗布を行い、電極を作製した以外は実施例 14 と同様にして電池を作製した。

(実施例 16)

フラーレン類担持工程において以下の条件を採用したこと、及び、架橋工程または化学結合工程において以下の条件を採用したこと、以外は実施例 12 と同様にして電池を作製した。

(1) フラーレン類担持工程 (フラーレン類による表面処理)

グラファイトを 4 g、100 cc のビーカーに秤量し、水酸化 C_{60} の NMP 溶液 (濃度 5 mg/mL) を 0.8 mL 加え、さらに NMP を 3.2 mL 添加した後、良く攪拌することによってペースト状の混合物を得た。これを 120°C のオーブン中において窒素気流中 5 時間乾燥させた後、真空乾燥機を用いて 120°C 真空乾燥を 1 時間行い、溶媒を完全に除去して粉体 3A を得た。

(2) 架橋工程または化学結合工程 (不溶化処理)

不溶化処理の条件は窒素気流中 3 時間 300°C とした。

[試験例]

実施例 5 ~ 16 及び比較例 4 ~ 5 で得られた電池の電池特性を評価した。

電池特性は、上記コインセルの充放電を行い 1 回目の充電容量、1 回目の放電容量より初期効率を算出することにより評価した。充電条件は、0.3 mA/cm² で 3 mV まで定電流充電し 0.03 mA/cm² まで定電圧充電した。放電条件は 0.3 mA/cm² で 1.5 V まで定電流放電した。初期効率は、(1 回目の放電容量) / (1 回目の充電容量) から算出した。

上記のようにして測定した初期効率を表 2 に示す。

表-2

	表面処理		不溶化処理		電極形成	電池特性
	処理種	処理量 (w t %)	雰囲気	温度 (°C)	塗布時期 塗料作製後	初期効率 (%)
実施例 5	C ₆₀	0.1	空気	350	1時間以内	93.1
実施例 6	C ₆₀	0.1	空気	350	1週間後	93.4
実施例 7	C ₇₀	0.1	空気	350	1時間以内	93.4
実施例 8	C ₇₀	0.1	空気	350	1週間後	92.8
実施例 9	C ₇₀	0.3	空気	350	1時間以内	93.1
実施例 10	C ₆₀ +C ₇₀	0.1	空気	350	1時間以内	93.3
実施例 11	C ₆₀	0.1	空気	300	1時間以内	92.9
実施例 12	水酸化C ₆₀	0.1	窒素	350	1時間以内	93.3
実施例 13	水酸化C ₆₀	0.1	窒素	350	1週間後	93.0
実施例 14	水酸化C ₇₀	0.1	窒素	350	1時間以内	92.9
実施例 15	水酸化C ₇₀	0.1	窒素	350	1週間後	92.6
実施例 16	水酸化C ₆₀	0.1	窒素	300	1時間以内	93.0
比較例 5	なし	0	—	—	1時間以内	91.5
参考例 1	C ₆₀	0.1	—	—	1時間以内	90.3

表-2より、不溶化処理を行うことにより、初期効率が1~3%程度上昇することがわかる。また、実施例6の結果から、C₆₀を溶解する溶媒として知られているNMP（例えば、R. S. Ruoff他、J. Phys. Chem., 97, 3379-3383 (1993)には、NMP中へのC₆₀の溶解量が0.89mg/mLと記載されている。）を負極製造時の塗料溶媒として用いても、グラファイト表面に存在する不溶化処理されたフラーレンが溶出することなく、1週間後の電池製造においても電池性能の改善効果が十分に発揮されることがわかる。

また、実施例12~16の結果から、フラーレン類担持工程に使用したフラーレン類を溶解することができる溶媒（NMP）と同じ溶媒を、負極製造時の塗料溶媒として使用しても効果が上がることがわかる。

一方、参考例1に示すように、炭素性物質表面をC₆₀で処理した場合は、十分な効果が得られていない。これは、C₆₀が塗料溶媒であるNMPに可溶である点にも一因がある。つまり、負極材料を含有する負極塗料作製後すぐに負極作製を行えば、フラーレン類が炭素性物質表面に安定的に存在する可能性もあるが、参

考例 1 のように、負極塗料を作製してから時間が経過すると、 C_{60} が塗料溶媒である炭素性物質表面から NMP に溶出して、炭素性物質表面にフラーレン類を存在させる効果が低くなると推測される。

また、炭素性物質表面を C_{60} で処理した場合に十分な効果が得られないもう一つの理由は、電池中において充電されるとき還元雰囲気におかれる負極表面上において C_{60} が還元され、電解液に可溶性分子種となり電解液中に溶出することも考えられる。このようにフラーレン類の不溶化処理を行うことは塗料溶媒以外の因子に対しても解決策を提供するものである。

(参考例 2)

上記実施例 5 から実施例 16 における、架橋工程または化学結合工程（不溶化処理）において、フラーレン類が架橋している又は基板と結合しているか否かを調べるために、フラーレン類に水酸化 C_{60} を用いて下記実験を行った。

(1) 加熱による脱水

水酸化 C_{60} の粉末を、表面付着水分を除去するため真空乾燥機を用いて 120℃ で 3 時間乾燥した後、5 mg を分取し、加熱脱離水分検出型のカールフィッシャー水分計により所定温度まで加熱して脱離する水分量を測定した。ここで、加熱脱離水分検出型のカールフィッシャー水分計として、三菱化学社製の VA-06 を用いた。

測定された水分量を表-3 に示す。

表-3

加熱温度 (°C)	脱離水分量 (w t %)	溶液濃度 (mg / mL)
120	0.14	0.029
200	0.16	0.010
300	2.4	0.001

(2) 加熱された水酸化 C_{60} の溶解性の確認

上記の各温度で加熱脱水された水酸化 C_{60} を 1 mg、20 cc のサンプル瓶に秤量し 10 mL のプロピレンカーボネートを添加して、良く攪拌した後、24 時

間静置して上澄みの濃度を紫外可視分光光度計により定量した。完全に溶解した場合の溶液濃度は 0.1 mg/mL となる。ここで、水酸化 C_{60} のプロピレンカーボネートに対する飽和溶解度は 0.48 mg/mL であり、採用された仕込みの条件は、投入された水酸化 C_{60} を完全に溶解するために十分な組成となっている。尚、紫外吸収スペクトルの測定は、紫外可視吸光分析装置（島津製作所社製紫外線可視分光光度計 UV-1650-PC）を用いた。

測定された溶液濃度を表-3に示す。

実験に用いた水酸基が約10個付加された水酸化 C_{60} においては、水酸基の占める割合は約19wt%である。脱水縮合の場合は2個の水酸基から水1分子が脱離しエーテル結合が形成されると想定されるため、脱離する水分は約10wt%になる。検出された水分量はこれより低い、この理由は以下の3つが考えられる。すなわち、まず、すべての水酸基が架橋形成に寄与する訳ではないことと、第2に、表面付着水分を除去するための 120°C -3時間の真空乾燥により一部の水酸基が既に反応している可能性があること、第3に、未反応の水酸基がさらに高温で反応していく可能性があることである。

一方、水酸化 C_{60} がプロピレンカーボネート中に完全に溶解すると溶液濃度が 0.1 mg/mL となるが、温度を高くするとともに溶解量が低下していることが上記測定からわかる。

このように、加熱温度の上昇によって脱離する水分が増加すること、及び、加熱温度の上昇によってプロピレンカーボネート中への水酸化 C_{60} の溶解濃度が下がっていくこと、から、加熱により水酸化 C_{60} が脱水し水酸化 C_{60} 同士で縮合反応して架橋していることがわかる。

(実施例17)

(1) フラーレン類担持工程（フルーレン類による表面処理）

基材として、グラファイト（BET表面積 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ ）を5g、50ccのビーカーに秤量し、これにフルーレン C_{60} の1,2-ジメチルベンゼン溶液（濃度 5 mg/mL ）を3mL加え、さらにトルエンを2mL添

加した後、良く攪拌することによってペースト状の混合物を得た。これを90℃のオーブン中において窒素気流中2時間乾燥させた後、真空乾燥機をもちいて120℃真空乾燥を3時間おこない溶媒を完全に除去して粉体22Aを得た。

(2) 架橋工程または化学結合工程 (不溶化处理)

粉体22Aを1g、50ccのビーカーに秤量し、空気気流中3時間300℃に加熱することにより架橋及びまたは基材表面への結合処理をおこない粉体22Bを得た。

また加熱条件を、空気気流中3時間350℃として粉体22Cを得た。

(3) 不溶化の評価

粉体22A、粉体22B、粉体22Cをそれぞれ0.1g、5ccのサンプル瓶に秤量し、NMP 2mLを加えて良く攪拌した。その後、静置し24hr後に上澄みを採取して紫外吸収スペクトルを測定し、C₆₀のNMP溶液に対する検量線と比較することにより濃度を定量した。濃度の定量は、その後120hr、144hr、360hr、624hr、960hrの時間において適宜実施した。尚、紫外吸収スペクトルの測定は紫外可視吸光分析装置 (島津製作所社製 紫外線可視分光光度計 UV-1650-PC) を用いた。

ここで、粉体に対するC₆₀の処理量は3mg/gであることから、処理されたC₆₀が完全に溶出するとサンプル瓶中のC₆₀溶液濃度は0.15mg/mLとなることから、測定された濃度を溶出率に換算することができる。得られた溶出率の時間依存性を図3に示す。また24hr後の溶出量を表-4に示す。

表-4

サンプル	24時間後溶出量(mg/g)
粉体22A	3.02
粉体22B	1.13
粉体22C	0.11

(実施例 18)

(1) フラーレン類担持工程 (フルーレン類による表面処理)

基材として、グラファイト (BET 表面積 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $15 \mu\text{m}$) を 4 g 、 100 cc のビーカーに秤量し、これに水酸化 C_{60} の NMP 溶液 (濃度 5 mg/mL) を 2.4 mL 加え、さらに NMP を 1.6 mL 添加した後、良く攪拌することによってペースト状の混合物を得た。これを 120°C のオーブン中において窒素気流中 5 時間乾燥させた後、真空乾燥機をもちいて 120°C 真空乾燥を 1 時間行い、溶媒を完全に除去して粉体 23A を得た。

(2) 架橋工程または化学結合工程 (不溶化处理)

粉体 23A を 1 g 、 100 cc のビーカーに秤量し、窒素気流中 3 時間 300°C に加熱することにより架橋及びまたは基材表面への結合処理をおこない粉体 23B を得た。

また加熱条件を、窒素気流中 3 時間 400°C として粉体 23C を得た。

(3) 不溶化の評価

粉体 23A、粉体 23B、粉体 23C をそれぞれ 0.1 g 、 5 cc のサンプル瓶に秤量し、NMP 2 mL を加えて良く攪拌した。その後静置し 24 hr 後に上澄みを採取して紫外吸収スペクトルを測定し、水酸化 C_{60} の NMP 溶液に対する検量線と比較することにより濃度を定量した。濃度の定量は、その後 120 hr、144 hr、360 hr、624 hr、960 hr の時間において適宜実施した。尚、紫外吸収スペクトルの測定は、紫外可視吸光分析装置 (島津製作所社製 紫外線可視分光光度計 UV-1650-PC) を用いた。

粉体に対する水酸化 C_{60} の処理量は 3 mg/g であることから、完全に溶出するとサンプル瓶中の水酸化 C_{60} 溶液濃度は 0.15 mg/mL となることから、測定された濃度を溶出率に換算した。得られた溶出率の時間依存性を図 4 に示す。また 24 hr 後の溶出量を表-5 に示す。

表-5

サンプル	24時間後溶出量(mg/g)
粉体23A	2.48
粉体23B	1.21
粉体23C	0.59

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、リチウム二次電池の負極活物質として通常用いる炭素性物質の表面に所定のフラーレン類を存在させることにより、リチウム二次電池の初期効率を著しく改善することができるようになる。

具体的には、炭素性物質表面に式量6以上の基を有するフラーレン誘導体を存在させる、フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋させる、フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合させる、ことによりリチウム二次電池の初期効率を著しく改善することができるようになる。

特に、フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋させる、及び/又はフラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合させる、ことにより電解液や負極製造時に用いる有機溶媒に対するフラーレン類の溶出を抑制させることができるため、フラーレン類による表面処理効果の安定性が高い。さらに、フラーレン層と炭素性物質との密着性が高く表面処理効果が容易に剥離することがなく、工業的に製造しやすいという利点をも有するものである。

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更及び変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

尚、本出願は、2002年10月4日付けで出願された日本出願(特願2002-292747)、及び2003年5月8日付けで出願された日本出願(特願2003-130405)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請 求 の 範 囲

1. リチウム二次電池用負極材料用の添加剤であって、前記添加剤が式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の添加剤。

2. 前記式量が 1000 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウム二次電池用負極材料の添加剤。

3. 前記フラーレン誘導体における式量が 6 以上の基が、アルカリ金属原子、カルコゲン原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、酸素を含む特性基、硫黄を含む特性基、及び窒素を含む特性基からなる群から選ばれる 1 つであることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のリチウム二次電池用負極材料の添加剤。

4. 前記フラーレン誘導体が、前記式量が 6 以上の基を 1 個以上、36 個以下有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料の添加剤。

5. フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が式量 6 以上の基を有するフラーレン誘導体であり、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

6. 前記式量が 1000 以下であることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

7. 前記フラーレン誘導体における式量が 6 以上の基が、アルカリ金属原

子、カルコゲン原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、酸素を含む特性基、硫黄を含む特性基、及び窒素を含む特性基からなる群から選ばれる1つであることを特徴とする請求の範囲第5項又は第6項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

8. 前記フラーレン誘導体が、前記式量が6以上の基を1個以上、36個以下有することを特徴とする請求の範囲第5項乃至第7項のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

9. フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、前記フラーレン類の球殻構造同士が少なくとも1つの原子を介して架橋していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

10. フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、前記フラーレン類の球殻構造が少なくとも1つの原子を介して前記炭素性物質と化学結合していることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

11. フラーレン類及び炭素性物質を含有するリチウム二次電池用負極材料であって、前記フラーレン類が前記炭素性物質表面に存在しており、下記試験方法において、前記リチウム二次電池用負極材料の単位重量当たりのフラーレン類の溶出量が2 mg/g以下となることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

[試験方法]

(1) トリメチルベンゼン溶媒またはN-メチルピロリドン溶媒の2 mLに、0.1 gの前記リチウム二次電池用負極材料を添加してサンプル液を調製する。

(2) 前記サンプル液を常温(25 ± 5 °C)かつ常湿(50 ± 15 %RH)で2

4時間放置する。

(3) 前記放置後のサンプル液の上澄み液を回収し、上澄み液に含有されるフラーレン類の含有量を測定する。

(4) 前記測定値を前記サンプル液の総溶出量に換算し、換算値を0.1gで割る。

12. 前記少なくとも1つの原子が酸素原子であることを特徴とする請求の範囲第9項乃至第11項のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

13. 請求の範囲第5項乃至第12項のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料を含有することを特徴とするリチウム二次電池用の負極。

14. 請求の範囲第13項に記載の負極を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

15. 炭素性物質表面にフラーレン類が存在するリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、

炭素性物質表面にフラーレン類を存在させるフラーレン類担持工程と、

前記フラーレン類の球殻構造同士を少なくとも1つの原子を介して架橋させる架橋工程又は前記フラーレン類の球殻構造を少なくとも1つの原子を介して炭素性物質と化学結合させる化学結合工程のうち少なくとも1つの工程と、

を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

16. 前記架橋工程または化学結合工程を、100℃以上の加熱処理によって行うことを特徴とする請求の範囲第15項に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

17. 前記少なくとも1つの原子が酸素原子であることを特徴とする請求

の範囲第 1 5 項又は第 1 6 項に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

図 1

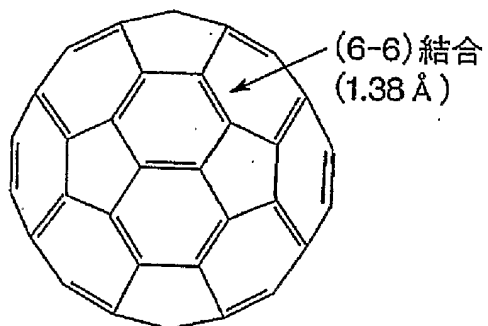
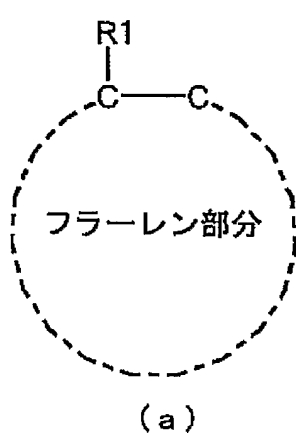
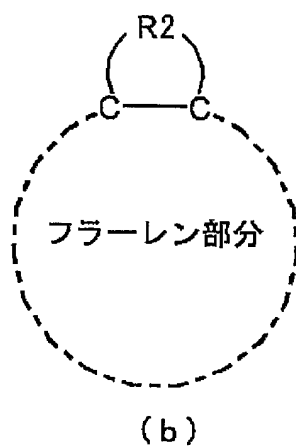


図 2



R1 の構成原子の原子量の合計が 6 以上



R2 の構成原子の原子量の合計が 6 以上

図 3

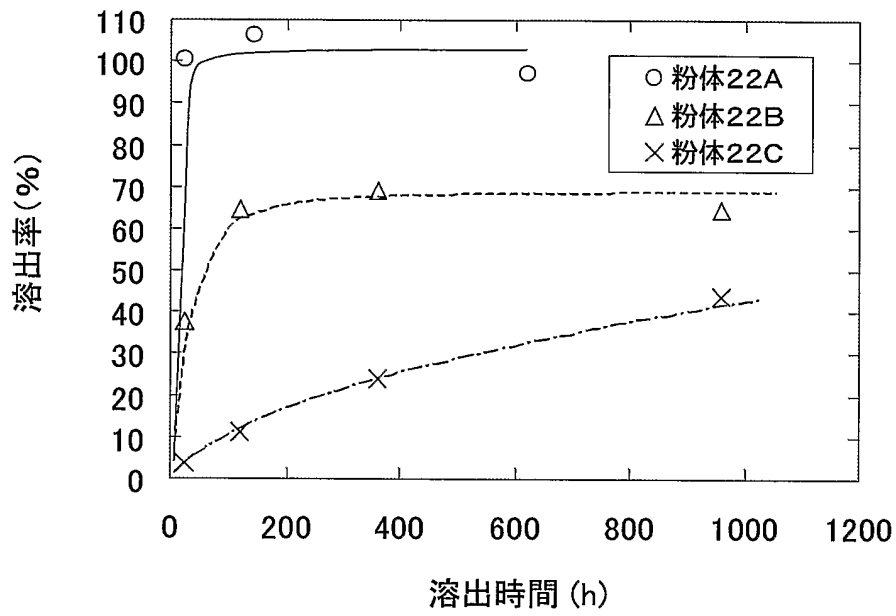
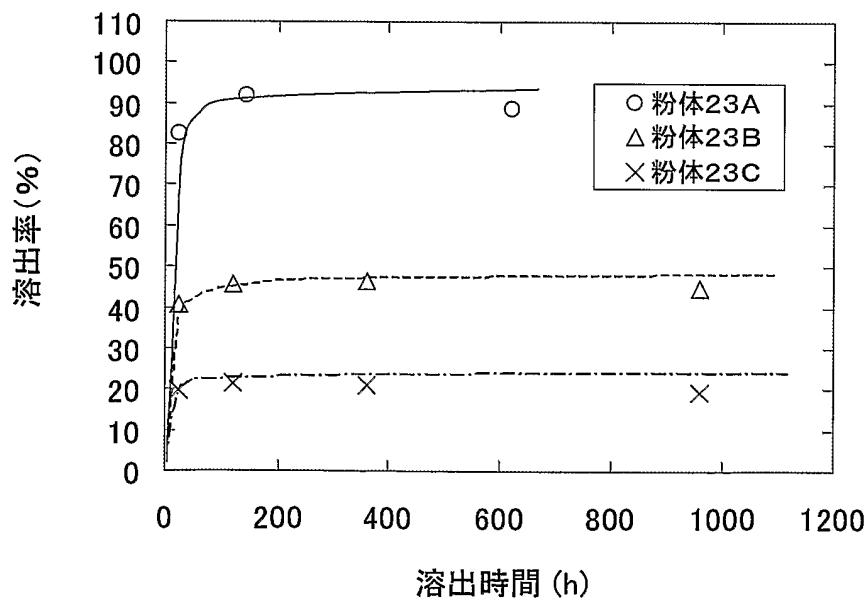


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ H01M4/62, 4/58, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ H01M4/00-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-296799 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.95), (Family: none)	1-17
A	JP 6-342655 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13.12.94), (Family: none)	1-17
A	JP 5-314977 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), (Family: none)	1-17
A	JP 5-82132 A (Yuasa Corp.), 02 April, 1993 (02.04.93), (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 December, 2003 (24.12.03)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/62, 4/58, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/00-4/62, 10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-296799 A(三菱電線工業株式会社), 1995. 11. 10 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 6-342655 A(大阪瓦斯株式会社), 1994. 12. 13 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 5-314977 A(松下電器産業株式会社), 1993. 11. 26 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 5-82132 A(株式会社ユアサコーポレーション), 1993. 04. 02 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 高木 正博



4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477