

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4393075号
(P4393075)

(45) 発行日 平成22年1月6日(2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日(2009.10.23)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/587 (2010.01)

CO 1 B 31/00 (2006.01)

CO 1 B 31/02 (2006.01)

HO 1 M 4/58 1 O 3

CO 1 B 31/00

CO 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-16063 (P2003-16063)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成15年1月24日 (2003.1.24)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2004-227988 (P2004-227988A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成16年8月12日 (2004.8.12)	(73) 特許権者	504223606
審査請求日	平成17年10月11日 (2005.10.11)		カタリティック マテリアルズ リミティッド
			アメリカ合衆国 01748 マサチューセッツ ホリストン ワシントンストリート1750 ウェスト ホリストン プロフェッショナル パーク
		(74) 代理人	100085372
			弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料及びこれを用いた負極、並びにこの負極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒径5 μm～40 μmの粒子状の第1炭素材料(11)と平均直径10 nm～500 nmの平面状のグラファイト網(12)が複数積層され、前記グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ(13)を主成分とする第2炭素材料(14)をそれぞれ含み、

前記第2炭素材料(14)に含まれるカーボンナノファイバ(13)が1000 nm以上の長さ、10以上のアスペクト比を有し、

前記第1炭素材料(11)が98重量%～70重量%、前記第2炭素材料(14)が2重量%～30重量%の割合で構成され、

前記第2炭素材料(14)は前記第1炭素材料(11)が形成する空隙に充填されていることを特徴とする負極材料。

【請求項2】

第2炭素材料(14)に含まれるカーボンナノファイバ(13)のX線回折において測定されるグラファイト網(12)平面の積層間隔d₀₀₂が0.3354 nm～0.339 nmである請求項1記載の負極材料。

【請求項3】

第2炭素材料(14)に平均粒径10 nm～500 nmの金属又は金属酸化物(17)のどちらか一方又はその双方を0.5重量%～10重量%更に含む請求項1又は2記載の負極材料。

【請求項 4】

カーボンナノファイバ(13)の露出部の少なくとも 85%がグラファイト網の端部である請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の負極材料。

【請求項 5】

金属又は金属酸化物のどちらか一方又はその双方がカーボンナノファイバの長軸上にある請求項 3 に記載の負極材料。

【請求項 6】

金属が Fe、Co、Ni、Mg、Al、Mn 及び Cu からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である請求項 3 又は 5 記載の負極材料。

【請求項 7】

粒子状の第 1 炭素材料(11)が石炭、コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 いずれか 1 項に記載の負極材料と、導電助剤とを用いて形成された負極。

【請求項 9】

請求項 8 記載の負極を用いて形成されたリチウムイオン電池。

【請求項 10】

請求項 8 記載の負極を用いて形成されたリチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高率充放電特性を向上させ、電池のエネルギー密度を高めることができる負極材料及びこれを用いた負極、並びにこの負極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化等に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極材料として LiCoO_2 等の含リチウム複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン電池が商品化されている。かかる負極活物質に炭素を使用した二次電池においては、これまで各種の炭素が検討されてきた。

それらには、炭素系材料として石炭、コークス、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化(低温熱処理)品等が検討されており、黒鉛系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化(高温熱処理)品、黒鉛繊維等が検討されている。

【0003】

炭素系材料を使用した負極材料は、初期の充電容量には優れるが、初期の充放電効率が低く、またサイクル特性が劣っており、一方、黒鉛系材料を使用した負極材料は、炭素系材料と比較すると、サイクル特性に優れるものの、初期充電容量が低く、充放電速度が遅いという問題がある。

これらの問題点を補うため、炭素系材料と黒鉛系材料を混合使用することも研究されている。しかし炭素系材料と黒鉛系材料を混合した負極材料は充放電容量が小さい、初期の充放電効率が低い、充放電速度が遅い、更にサイクル寿命が短い等、多くの課題を有していた。

【0004】

このような上記問題点を解決する技術として、550℃以上1300℃以下の熱処理温度

10

20

30

40

50

で得られる平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満のピッチ系炭素質繊維ミルドを $60\text{ wt}\%$ 以上 $98\text{ wt}\%$ 以下含み、かつ 2400°C 以上の熱処理温度で得られる平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のピッチ系黒鉛質繊維ミルドを $2\text{ wt}\%$ 以上 $40\text{ wt}\%$ 以下含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この負極材料では、ピッチ系炭素質繊維ミルドに熱処理を施すことにより表層部に存在する欠陥部のラジカル濃度を減少させ、含酸素官能基を除去することによって、 Li の不可逆容量を少なくし、初回の充放電高率やサイクル特性を著しく向上させる。更に、このように表面改質処理を施したピッチ系炭素質繊維ミルドとピッチ系黒鉛質繊維ミルドとを所定の割合で混合して負極材料を調製し、この負極材料を用いて負極を製造した場合、この負極は放電容量が大きく、電解液の分解を抑え、サイクル特性が優れる。

10

【0005】

【特許文献1】

特開平9-310591号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献1に示された負極材料に含まれるピッチ系炭素質繊維ミルドは平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさにまで粉碎するのが難しく、ピッチ系炭素質繊維ミルドが平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ を越える大きさでは十分な充放電容量が得られない問題があった。

本発明の目的は、充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行し、高率充放電特性が向上する、負極材料及びこれを用いた負極を提供することにある。

20

本発明の別の目的は、電池のエネルギー密度を高めることができる、リチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1及び図2に示すように、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の粒子状の第1炭素材料11と平均直径 $10\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ の平面状のグラファイト網12が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ13を主成分とする第2炭素材料14をそれぞれ含み、第2炭素材料14に含まれるカーボンナノファイバ13が 1000 nm 以上の長さとし、10以上のアスペクト比を有し、第1炭素材料11が $98\text{ 重量}\%\sim 70\text{ 重量}\%$ 、第2炭素材料14が $2\text{ 重量}\%\sim 30\text{ 重量}\%$ の割合で構成されることを特徴とする負極材料である。

30

請求項1に係る発明では、平均粒径の大きな粒子状の第1炭素材料11とナノサイズの第2炭素材料14をそれぞれ含む本発明の負極材料を用いて電池の電極を作製した場合、粒子状の第1炭素材料11が形成する空隙に第2炭素材料14が充填されるため、電極中の炭素材料の充填密度が効果的に向上する。また第2炭素材料14の主成分である 1000 nm 以上の長さとし、10以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバ13はグラファイト網12のエッジ面が多く露出するため、このカーボンナノファイバ13を主成分とした第2炭素材料14と従来より用いられてきた炭素材料である第1炭素材料11とをそれぞれ含む本発明の負極材料を用いることによって、従来の炭素材料のみを負極材料として用いた場合に比べて充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行し、高率充放電特性が向上する。更に、第2炭素材料14は従来より用いられてきた炭素材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

40

【0009】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、第2炭素材料に含まれるカーボンナノファイバのX線回折において測定されるグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が $0.3354\text{ nm}\sim 0.339\text{ nm}$ である負極材料である。

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、図5に示すように、第2炭素材料14に平均粒径 $10\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ の金属又は金属酸化物17のどちらか一方又はその双方を $0.5\text{ 重量}\%\sim 10\text{ 重量}\%$ 更に含む負極材料である。

50

請求項3に係る発明では、第2炭素材料14に平均粒径10nm～500nmの金属又は金属酸化物17を更に含ませることで、金属又は金属酸化物が電子伝導の基点となるため、より高率の放電が可能となる。

【0010】

請求項4に係る発明は、請求項1ないし3いずれか1項に係る発明であって、カーボンナノファイバ13の露出部の少なくとも85%がグラファイト網の端部である負極材料である。

請求項5に係る発明は、請求項3に係る発明であって、金属又は金属酸化物のどちらか一方又はその双方がカーボンナノファイバの長軸上にある負極材料である。

【0011】

請求項6に係る発明は、請求項3又は5に係る発明であって、金属がFe、Co、Ni、Mg、Al、Mn及びCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である負極材料である。

【0012】

請求項7に係る発明は、請求項1に係る発明であって、粒子状の第1炭素材料11が石炭、コークス、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む負極材料である。

請求項8に係る発明は、請求項1ないし7いずれか1項に記載の負極材料と、導電助剤とを用いて形成された負極である。

この請求項8に記載された負極では、第2炭素材料の主成分であるグラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバによってリチウムイオンの吸蔵及び放出がスムーズに進行するので、高率充放電特性が向上する。

【0013】

請求項9に係る発明は、請求項8記載の負極を用いて形成されたリチウムイオン電池である。

請求項10に係る発明は、請求項8記載の負極を用いて形成されたリチウムポリマー電池である。

この請求項9又は10に記載されたリチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池では、第2炭素材料の主成分であるグラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバによってリチウムイオンの吸蔵及び放出がスムーズに進行するので、高率充放電特性が向上する。また、第2炭素材料には従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さいカーボンナノファイバを用いているため、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1及び図2に示すように、リチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池の負極は、平均粒径5μm～40μmの粒子状の第1炭素材料11と平均直径10nm～500nmの平面状のグラファイト網12が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ13を主成分とする第2炭素材料14をそれぞれ含む負極材料が用いられる。第2炭素材料14に含まれるカーボンナノファイバ13は1000nm以上の長さで、10以上のアスペクト比を有するように構成される。平均粒径の大きな粒子状の第1炭素材料11とナノサイズの第2炭素材料14をそれぞれ含む本発明の負極材料を用いて電池の電極を作製した場合、第1炭素材料11が形成する空隙に第2炭素材料14が充填されるため、電極中の炭素材料の充填密度が効果的に向上する。また図4に示すように、グラファイト網12のある端部12aの一边が別のグラファイト網の端部の一边と接合し、更に別の端部の一边が更に別のグラファイト網の端部の一边と接合して形成され、各辺から折り畳んだ構造を有するカーボンナノファイバ13を用いてもよい。

【0015】

本発明の負極材料は第1炭素材料11が98重量%～70重量%、第2炭素材料14が2重量%～30重量%の割合で構成される。第1炭素材料11が95重量%～80重量%、第2炭素材料14が5重量%～20重量%の割合が好ましい。第1炭素材料11の割合が70重量%未満の負極材料を用いて負極を形成すると、炭素材料の充填密度が上がらず、第1炭素材料11の割合が98重量%を越える負極材料を用いて負極を形成すると、第2炭素材料の含有割合が少なく、第1炭素材料が形成する空隙が十分に充填されない。

【0016】

本発明のカーボンナノファイバ13を主成分とした第2炭素材料14は、グラファイト網12が複数積層し、このグラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直である形状を有するため、グラファイト網12のエッジ面が多く露出しており、リチウムイオンが挿入、脱離反応を起こす各グラファイト網が形成する層間が多数存在する。そのため、多くのリチウムイオンがグラファイト網層間に挿入、脱離することができるため高率放電が可能となる。また、グラファイト網12の平均直径を10nm～500nmの範囲内とすることで充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行する。グラファイト網12の平均直径が10nm未満ではリチウムイオンを挿入するスペースに乏しく、エネルギー密度を向上する効果が得難い。500nmを越えるとグラファイト網が形成する層間にリチウムイオンが挿入されても拡散し難く、充放電反応がスムーズに進行しないからである。

【0017】

図3(a)に示すように、充電時にはリチウムイオンがグラファイト網層間に挿入する反応が起こる。挿入されたリチウムイオンはグラファイト網層間で拡散する(図3(b))。放電時にはグラファイト網層間に拡散したリチウムイオンがスムーズに脱離反応を起こす(図3(c))。このように本発明のカーボンナノファイバを第2炭素材料に用いることで充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行するため、高率充放電特性が向上する。また、カーボンナノファイバは従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

【0018】

また本発明の第2炭素材料はカーボンナノファイバ13に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体16を含むことが好ましい。この場合、第2炭素材料中のカーボンナノファイバ13の含有量は80重量%～99.5重量%、粒子状凝集体16の含有量は0.5重量%～20重量%の割合が好ましい。更に好ましくはカーボンナノファイバ13が90重量%～99重量%、粒子状凝集体16が1重量%～10重量%の割合である。カーボンナノファイバ13の含有量を80重量%～99.5重量%の範囲に限定したのは、80重量%未満では十分な電極密度が得られず、エネルギー密度の向上が少ないからであり、99.5重量%を越えると十分な高率放電特性が得難いからである。

【0019】

カーボンナノファイバ又は、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をX線回折において測定したとき、得られるグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は0.3354nm～0.339nmの範囲内である。好ましい積層間隔 d_{002} は0.3355nm～0.3380nmである。

【0020】

カーボンナノファイバ12の露出部又は、カーボンナノファイバ12及び粒子状凝集体13をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも85%がグラファイト網の端部であることが好ましい。より好ましくは90%以上である。ここでグラファイト網の端部とは図2及び図4においては符号12aで表される箇所を示す。

【0021】

平均粒径10nm～500nmの金属又は金属酸化物17のどちらか一方又はその双方を0.5重量%～10重量%更に含ませることにより、平均粒径10nm～500nmの金

10

20

30

40

50

属又は金属酸化物 17 が電子伝導の基点となるため、より高率の放電が可能となる。金属又は金属酸化物のどちらか一方又はその双方は、カーボンナノファイバの長軸上に位置するように構成される。金属としては Fe、Co、Ni、Mg、Al、Mn 及び Cu からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素が選ばれ、単一金属や合金、金属酸化物の形態で使用される。

【0022】

粒子状の第 1 炭素材料 11 の材質には、石炭、コークス、PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が含まれる。

【0023】

次に、本発明の負極材料の製造方法を説明する。

先ず、本発明の第 2 炭素材料を製造するために必要な触媒を合成する。この触媒の平均粒径は 10 nm ~ 500 nm の範囲内の微粉末が第 2 炭素材料を製造する際に好適な大きさである。触媒としては Fe 系微粉末、具体的には、Fe-Ni 合金、Fe-Mn 合金、Fe-Cu 合金、Co 金属、Al₂O₃ や MgO 金属酸化物等が挙げられる。触媒は第 2 炭素材料を製造する前に前処理を施し、活性化させる。触媒を He 及び H₂ を含む混合ガス雰囲気下で加熱することにより活性化される。

【0024】

図 6 に本発明の第 2 炭素材料を製造する熱処理炉 20 を示す。この熱処理炉 20 は断熱性材質からなる装置本体 21 から構成され、装置本体 21 内部は所定の間隔をあけて 2 枚の仕切板 26 により水平に仕切られる。仕切板 26、26 により仕切られた装置本体 21 内部の頂部及び底部には発熱体 22 がそれぞれ設置される。熱処理炉内で熱処理に用いられる発熱体 22 の加熱源としては白熱ランプ、ハロゲンランプ、アークランプ、グラファイトヒータ等が挙げられる。仕切板 26、26 で仕切られた空間に原料ガスを供給するように装置本体 21 の一方の側部には、ガス供給口 24 が設けられる。原料ガスとしては、CO 及び H₂ を含む混合ガスが挙げられる。CO の代わりに C₂H₂、C₆H₆ 等を用いてもよい。仕切板 26、26 により仕切られた空間 27 は、微粉末の触媒をばらまいたテーブル 28 が収容可能な大きさを有し、装置本体 21 の他方の側部には系外へ熱処理炉 20 内に供給した原料ガスを排出するガス排出口 29 が設けられる。空間 27 内に収容されるテーブル 28 は取出し台 31 の上に載置されて、熱処理炉内に収容、搬出可能に設けられる。

【0025】

テーブル 28 に微粉末の触媒 32 を載せた後、そのテーブル 28 を取出し台 31 の上に載せて熱処理炉 20 まで搬送し、装置本体 21 の空間 27 内に収納する。その後、原料ガスをガス供給口 24 から供給し、発熱体 22、22 により加熱する。原料ガスの供給量は 0.2 L/min ~ 10 L/min、加熱温度は 500 °C ~ 700 °C に設定される。原料ガスを供給しながら加熱し、1 時間 ~ 10 時間保持しておくことにより、触媒 32 を介してカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物 33 が成長する。得られたカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体を含む混合物 33 には触媒が含まれているので、熱処理炉 20 内よりテーブル 28 を搬出して得られた混合物 33 を取出し、この混合物 33 を硝酸、塩酸、硫酸、フッ酸等の酸性溶液に浸漬させて、混合物 33 に含まれる触媒 32 を除去する。なお、触媒 32 をそのまま混合物中に含ませ、この触媒を金属又は金属酸化物としてもよい。

【0026】

次に、粒子状の第 1 炭素材料 11 として石炭、コークス、PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種含む平均粒径 5 µm ~ 40 µm の材料を用意する。

第 1 炭素材料 11 と得られた第 2 炭素材料 14 とを、第 1 炭素材料 11 が 98 重量% ~ 70 重量%、第 2 炭素材料 14 が 2 重量% ~ 30 重量% の割合で混合することにより負極材料が調製される。

10

20

30

40

50

【0027】

このようにして得られた本発明の負極材料を用いて負極を作製する。

先ず得られた負極材料（負極活物質）と、導電助剤（炭素粉末、或いは銅やチタン等のリチウムと合金化し難い金属粉末）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤とを所定の割合で混合することにより負極スラリーを調製する。ここで結着剤はアセトン等の溶剤に溶解させた状態で混合される。次に負極スラリーを負極集電体箔の上面に、スクリーン印刷法やドクターブレード法等により塗布して乾燥して負極を作製する。なお、負極スラリーをガラス基板上に塗布し乾燥した後に、ガラス基板から剥離して負極フィルムを作製し、更にこの負極フィルムを負極集電体に重ねて所定の圧力でプレス成形することにより、負極を作製してもよい。このように製造された負極では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバによってリチウムイオンの吸蔵及び放出がスムーズに進行するので、高率充放電特性が向上する。

10

【0028】

得られた本発明の負極と、非水電解液〔例えば、エチレンカーボネート（EC）とジエチレンカーボネート（DEC）からなる混合溶媒（混合重量比1：1）と過塩素酸リチウムを1モル／リットル溶解させたもの〕を含む電解質層と、正極集電体上に結着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された正極とを積層することにより、リチウムイオン電池が得られる。また本発明の負極と、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等からなるポリマー電解質層と、正極集電体上に結着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された正極とを積層することにより、リチウムポリマー電池が得られる。このように製造されたリチウムイオン電池やリチウムポリマー電池では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバによってリチウムイオンの吸蔵及び放出がスムーズに進行するので、高率充放電特性が向上する。また、従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さいカーボンナノファイバを用いているため、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

20

【0029】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

30

<実施例1>

(1) 第2炭素材料の製造

先ず、平均粒径0.1 μm のFe-Ni合金を触媒とし、この触媒をHe及びH₂を含む混合ガス雰囲気下で加熱して活性化させた。次いで活性化させた触媒をテーブル上に載せ、テーブルを熱処理炉内に収容した。次に、熱処理炉内を550℃～630℃の温度に加熱し、COとH₂を含む混合ガスを原料ガスとしてこの原料ガスを流量10L／分で熱処理炉内に供給しながら約10時間保持してカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を合成した。得られた混合物を硝酸溶液に浸漬させて、混合物に含まれる触媒を除去して第2炭素材料とした。この第2炭素材料をX線回折により測定したところ、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物のグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は0.3362 nmであった。

40

【0030】

(2) 負極（作用極）の作製

先ず、平均粒径14 μm のメソカーボンマイクロビーズを第1炭素材料として用意し、この第1炭素材料と上記第2炭素材料を95重量%：5重量%の割合で混合して負極材料を調製した。この負極材料18gと、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）2gと、n-メチルピロリドン18gとを混合して負極スラリーを調製した。次いで上記負極スラリーをガラス基板上に塗布して乾燥した後に剥離することにより厚さ0.09cmの負極フィルムを作製した。この負極フィルムを縦×横がそれぞれ1.2cm×1.2cmの正方形に切断して、2枚の正方形の負極フィルムを得た。次にこれらの負極フィルムを縦×横×厚さが

50

それぞれ $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ の正方形金属網状の負極集電体の両面に配置して積層体を作製した。負極集電体にはメッシュ状に形成された銅箔を用いた。更にこの積層体に $110 \sim 130^\circ\text{C}$ に加熱されたプレス機で $0.5 \sim 3\text{ MPa}$ の圧力をかけて圧着した。これにより負極（作用極）を得た。

【0031】

<実施例2>

第1炭素材料と第2炭素材料を90重量%：10重量%の割合で混合して負極材料を調製した以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例3>

第1炭素材料と第2炭素材料を80重量%：20重量%の割合で混合して負極材料を調製した以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

10

<実施例4>

第1炭素材料と第2炭素材料を70重量%：30重量%の割合で混合して負極材料を調製した以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0032】

<実施例5>

第1炭素材料に平均粒径 $23\text{ }\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例6>

第1炭素材料に平均粒径 $23\text{ }\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は実施例2と同様にして負極（作用極）を作製した。

20

<実施例7>

第1炭素材料に平均粒径 $23\text{ }\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は実施例3と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例8>

第1炭素材料に平均粒径 $23\text{ }\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は実施例4と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0033】

<比較例1>

平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の球状黒鉛材料を負極材料として用いた以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

30

<比較例2>

平均粒径 $25\text{ }\mu\text{m}$ の球状黒鉛材料を負極材料として用いた以外は実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0034】

<比較試験及び評価>

図7に示すように、実施例1～8、比較例1及び2でそれぞれ作製した負極41（作用極）を充放電サイクル試験装置51に取付けた。この装置51は、容器52に電解液53（リチウム塩を有機溶媒に溶かしたもの）が貯留され、上記負極41が正極42及び参照極43とともに電解液53に浸され、更に負極41（作用極）、正極42（対極）及び参照極43がポテンシオスタット54（ポテンショメータ）にそれぞれ電氣的に接続された構成となっている。リチウム塩には1Mの LiPF_6 を、有機溶媒にはエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートをそれぞれ含む溶液を用いた。この装置を用いて充放電サイクル試験を行い、各負極（作用極）の低率及び高率放電容量を測定した。なお、低率放電容量は 70 mA/g にて、高率放電容量は 500 mA/g にてそれぞれ測定を行い、測定電圧範囲を $0\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ とした。実施例1～8の電極の測定結果を表1に、比較例1及び2の電極の測定結果を表2にそれぞれ示す。

40

【0035】

【表1】

	第 1 炭素材料		第 2 炭素材料		電極密度 [g/cm ³]	低率放電容量 [mAh/g]	高率放電容量 [mAh/g]
	平均粒径 [μm]	含有割合 [wt%]	積層間隔 d ₀₀₂ [nm]	含有割合 [wt%]			
実施例 1	14	95	0.3362	5	1.25	336	330
〃 2	14	90	0.3362	10	1.33	346	340
〃 3	14	80	0.3362	20	1.38	349	343
〃 4	14	70	0.3362	30	1.35	350	340
〃 5	23	95	0.3362	5	1.20	338	331
〃 6	23	90	0.3362	10	1.32	343	336
〃 7	23	80	0.3362	20	1.37	347	340
〃 8	23	70	0.3362	30	1.36	348	341

【0036】

【表 2】

	平均粒径 [μm]	電極密度 [g/cm ³]	低率放電容量 [mAh/g]	高率放電容量 [mAh/g]
比較例 1	10	1.20	319	296
〃 2	25	1.17	323	291

【0037】

表 1 及び表 2 より明らかなように、従来より使用されている平均粒径が大きい球状黒鉛材料を負極材料として用いた比較例 1 及び 2 では、高率放電容量の低下が著しい結果となった。また、粒径の大きな比較例 2 の方が比較例 1 よりも電極密度が低い値を示していた。これに対して本発明の負極材料を用いた実施例 1～8 ではそれぞれ高い電極密度を示し、かつ低率放電容量と高率放電容量に大きな差はなく、この材料を用いて電極を作製した場合、高率放電特性が向上できることが判った。

【0038】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の負極材料は、平均粒径 5 μm～40 μm の粒子状の第 1 炭素材料と平均直径 10 nm～500 nm の平面状のグラファイト網が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバを主成分とする第 2 炭素材料をそれぞれ含み、第 2 炭素材料に含まれるカーボンナノファイバが 1000 nm 以上の長さとし、10 以上のアスペクト比を有し、第 1 炭素材料が 98 重量%～70 重量%、第 2 炭素材料が 2 重量%～30 重量%の割合で構成される。

平均粒径の大きな第 1 炭素材料とナノサイズの第 2 炭素材料をそれぞれ含む本発明の負極材料を用いて電池の電極を作製した場合、第 1 炭素材料が形成する空隙に第 2 炭素材料が充填されるため、電極中の炭素材料の充填密度が効果的に向上する。また第 2 炭素材料の主成分である 1000 nm 以上の長さとし、10 以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバはグラファイト網のエッジ面が多く露出するため、このカーボンナノファイバを主成分とした第 2 炭素材料と従来より用いられてきた炭素材料である第 1 炭素材料とをそれぞれ含む本発明の負極材料を用いることによって、従来の炭素材料のみを負極材料として用いた場合に比べて充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行し、高率充放電特性が向上する。更に、第 2 炭素材料は従来より用いられてきた炭素材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の負極材料の模式図。

【図 2】本発明の第 2 炭素材料の主成分であるカーボンナノファイバの模式図。

【図 3】グラファイト網層間にリチウムイオンが挿入、脱離する反応を示す模式図。

【図 4】図 2 に対応する別の構造を有するカーボンナノファイバの模式図。

【図 5】カーボンナノファイバと粒子状凝集体を示す模式図。

【図 6】本発明の負極材料を作製する熱処理炉の断面構成図。

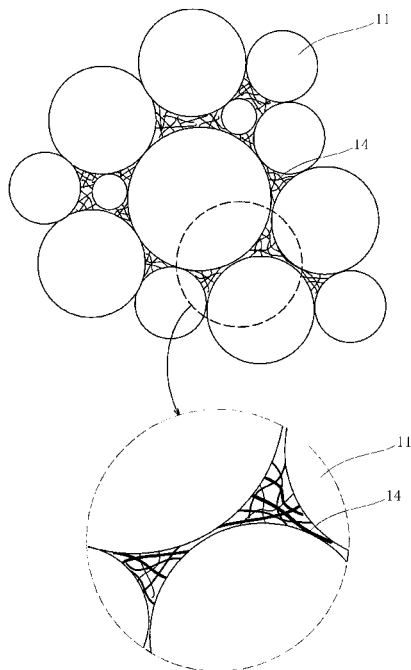
【図 7】実施例及び比較例のリチウム二次電池用負極活物質の充放電サイクル試験に用いられる装置。

【符号の説明】

10

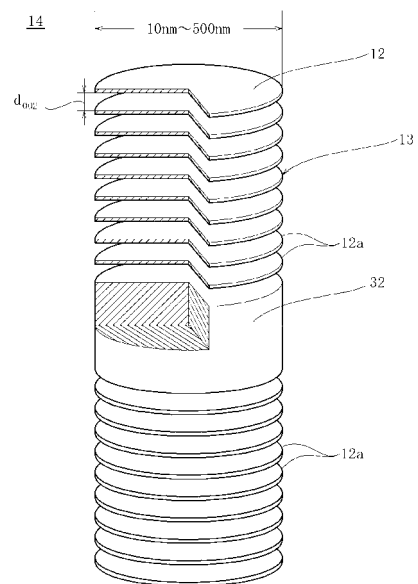
- 1 1 第 1 炭素材料
- 1 2 グラファイト網
- 1 3 カーボンナノファイバ
- 1 4 第 2 炭素材料
- 1 6 粒子状凝集体

【図 1】



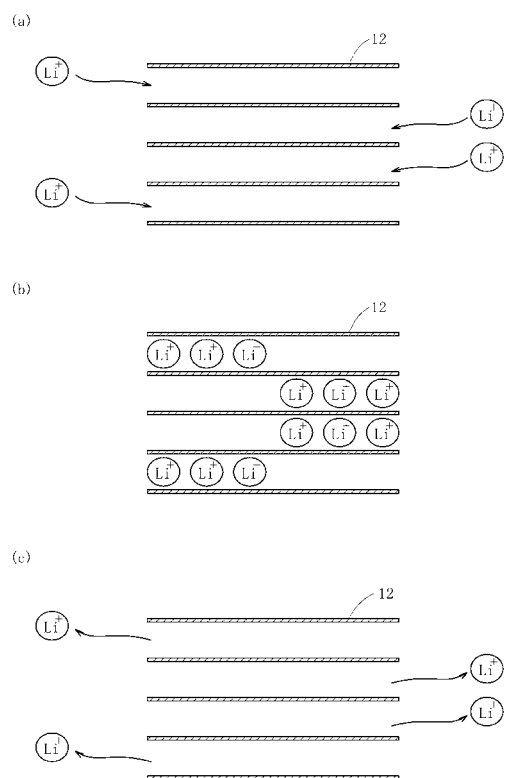
11 第 1 炭素材料
14 第 2 炭素材料

【図 2】

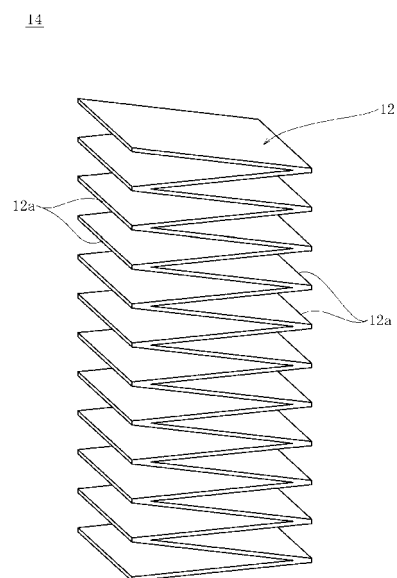


12 グラファイト網
13 グラファイトナノファイバ

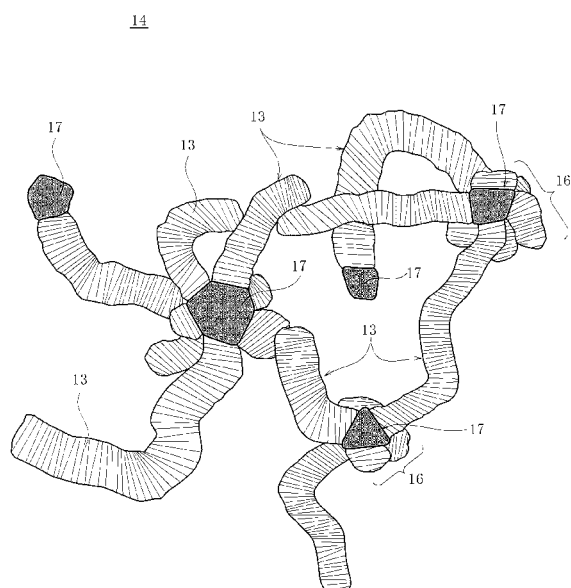
【図 3】



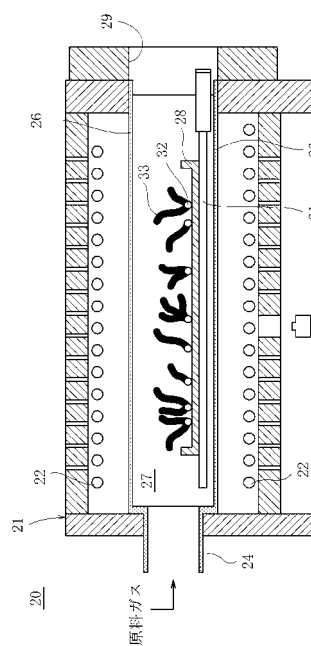
【図 4】



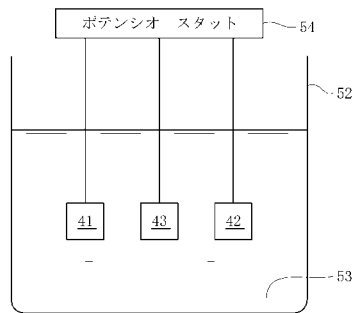
【図 5】



【図 6】



【図 7】

51

- 41 負極 (作用極)
- 42 正極 (対極)
- 43 参照極

フロントページの続き

(72)発明者 渡会 祐介

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

(72)発明者 水口 暁夫

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

(72)発明者 今井 浩之

秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社 ジェムコ内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平03-146716 (JP, A)

特開2002-164052 (JP, A)

特開平08-180864 (JP, A)

特開平06-111818 (JP, A)

特開2001-068110 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58