

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6065713号  
(P6065713)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 M 4/587 (2010.01) H O 1 M 4/587

請求項の数 5 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-69760 (P2013-69760)                  (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)                  (65) 公開番号 特開2014-192150 (P2014-192150A)                  (43) 公開日 平成26年10月6日 (2014. 10. 6)                  審査請求日 平成28年2月8日 (2016. 2. 8)</p>	<p>(73) 特許権者 000002141                  住友ベークライト株式会社                  東京都品川区東品川2丁目5番8号                  (72) 発明者 澤山 要介                  東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友                  ベークライト株式会社内                  (72) 発明者 竹内 健                  東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友                  ベークライト株式会社内                    審査官 立木 林</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属イオン二次電池用負極材料、アルカリ金属イオン二次電池用負極活物質、アルカリ金属イオン二次電池用負極およびアルカリ金属イオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶質炭素を含むアルカリ金属イオン二次電池用負極材料であって、  
 負極として前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料、  
 前記負極の対極として金属リチウム、  
 電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを容量比で1：1で混合した混合溶媒に1.0mol/dm<sup>3</sup>の割合でLiPF<sub>6</sub>を加えた溶液を用いて作製したハーフセルを下記<ハーフセル充電条件>にて充電した後に、前記ハーフセルより回収した前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の<sup>7</sup>Li核 - 固体NMR分析における主共鳴ピークの半値幅が0.4kHz以上2.0kHz以下であり、  
 かつ、塩化リチウムの共鳴線に対して低磁場側に10ppm以上35ppm以下シフトして観測されることを特徴とするアルカリ金属イオン二次電池用負極材料。

<ハーフセル充電条件>

温度：25

充電電流：25mA/g

充電終止電圧：0V

充電方法：定電流法

【請求項2】

請求項1に記載の負極材料において、線源としてCuK線を用いたX線回折法により求められる(002)面の平均層間隔d<sub>002</sub>が0.340nm以上であるアルカリ金属

イオン二次電池用負極材料。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の負極材料を含むアルカリ金属イオン二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の負極活物質を含むアルカリ金属イオン二次電池用負極。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のアルカリ金属イオン二次電池用負極と、電解質と、正極とを少なくとも備えたアルカリ金属イオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料、アルカリ金属イオン二次電池用負極活物質、アルカリ金属イオン二次電池用負極およびアルカリ金属イオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器類のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、二次電池の高容量化、高サイクル特性（長寿命化）等が求められている。特に、携帯電話やビデオカメラ等の小型携帯機器用二次電池として、近年、特にリチウムイオン二次電池が脚光を浴びており、リチウムイオン二次電池の小型軽量化及び高エネルギー密度化が、より一層求められている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池用の負極材料としては、一般的に、黒鉛質材料が用いられている。

しかし、黒鉛質材料はリチウムのドーブ・脱ドーブにより結晶子の層間が伸縮するため、結晶子に歪みが生じやすい。そのため、黒鉛質材料は充放電の繰り返しによる結晶構造の破壊が起こりやすく、黒鉛質材料を負極材料に用いたリチウムイオン二次電池は充放電サイクル特性に劣るとされている。

【0004】

特許文献 1 には、X 線回折法により求めた（002）面の平均層面間隔が 0.365 nm 以上、ブタノールを置換媒体として測定した密度（ $\rho_B$ ）に対するヘリウムガスを置換媒体として測定した密度（ $\rho_H$ ）の比（ $\rho_H / \rho_B$ ）が 1.15 以上であることを特徴とする二次電池電極用炭素質材料が記載されている。

30

このような炭素質材料は結晶子の層間が黒鉛質材料に比べて大きく、充放電の繰り返しによる結晶構造の破壊が黒鉛質材料に比べて起こり難いため、充放電サイクル特性に優れるとされている（特許文献 1、2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 8 - 115723 号公報

40

【特許文献 2】国際公開第 2007 / 040007 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、特許文献 1、2 に記載されているような、結晶子の層間が黒鉛質材料に比べて大きい炭素質材料は、例えば、以下の課題を有していた。

【0007】

結晶子の層間が黒鉛質材料に比べて大きい炭素質材料は、黒鉛質材料に比べて大気中で劣化し易く、保存特性が劣っていた。そのため、製造直後から不活性ガス雰囲気などで保存する必要があり、黒鉛質材料に比べて取り扱い難いとされていた。

50

## 【0008】

そこで、本発明では、保存特性に優れたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を提供することを第一の課題とする。

## 【0009】

また、保存特性を向上させるために、細孔の一部を閉孔させると、充放電容量が低下してしまう（例えば、特許文献2参照）。そのため、保存特性の向上と充放電容量の向上とはトレード・オフの関係にあった。

## 【0010】

そこで、本発明では、保存特性および充電放電容量に優れたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を提供することを第二の課題とする。

10

## 【0011】

また、結晶子の層間が黒鉛質材料に比べて大きい炭素質材料は、不可逆容量が黒鉛質材料に比べて大きいという欠点を有していた。

## 【0012】

そこで、本発明では、不可逆容量が抑制されたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を提供することを第三の課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明によれば、  
非晶質炭素を含むアルカリ金属イオン二次電池用負極材料であって、  
負極として前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料、  
前記負極の対極として金属リチウム、  
電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを容量比で1：1で混合した混合溶媒に1.0mol/dm<sup>3</sup>の割合でLiPF<sub>6</sub>を加えた溶液  
を用いて作製したハーフセルを下記<ハーフセル充電条件>にて充電した後に、前記ハーフセルより回収した前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の<sup>7</sup>Li核-固体NMR分析における主共鳴ピークの半値幅が0.4kHz以上2.0kHz以下であり、かつ、塩化リチウムの共鳴線に対して低磁場側に10ppm以上35ppm以下シフトして観測されることを特徴とするアルカリ金属イオン二次電池用負極材料が提供される。

20

30

## &lt;ハーフセル充電条件&gt;

温度：25

充電電流：25mA/g

充電終止電圧：0V

充電方法：定電流法

## 【0014】

さらに、本発明によれば、上記負極材料において、線源としてCuK<sub>α</sub>線を用いたX線回折法により求められる(002)面の平均層間隔d<sub>002</sub>が0.340nm以上であるアルカリ金属イオン二次電池用負極材料が提供される。

40

## 【0015】

さらに、本発明によれば、上記負極材料を含む、アルカリ金属イオン二次電池用負極活物質が提供される。

## 【0016】

さらに、本発明によれば、上記負極活物質を含む、アルカリ金属イオン二次電池用負極が提供される。

## 【0017】

さらに、本発明によれば、上記アルカリ金属イオン二次電池用負極と、電解質と、正極とを少なくとも備えた、アルカリ金属イオン二次電池が提供される。

## 【発明の効果】

50

## 【0018】

本発明の第一発明によれば、保存特性および充電放電容量に優れたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】本実施形態に係るリチウムイオン電池の一例を示す模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

以下に、本件各発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、図は概略図であり、実際の寸法比率とは必ずしも一致していない。

10

## 【0021】

## [第一発明]

以下、第一発明に係る実施形態について説明する。

## &lt;負極材料&gt;

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、非晶質炭素を含むアルカリ金属イオン二次電池用負極材料であって、負極として前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料、前記負極の対極として金属リチウム、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを容量比で1:1で混合した混合溶媒に $1.0\text{ mol/dm}^3$ の割合でLiPF<sub>6</sub>を加えた溶液を用いて作製したハーフセルを下記<ハーフセル充電条件>にて充電した後に、前記ハーフセルより回収した前記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の<sup>7</sup>Li核-固体NMR分析における主共鳴ピークの半値幅が0.4kHz以上2.0kHz以下であり、かつ、塩化リチウムの共鳴線に対して低磁場側に10ppm以上35ppm以下シフトして観察されることを特徴とする。

20

## &lt;ハーフセル充電条件&gt;

温度：25

充電電流：25mA/g

充電終止電圧：0V

充電方法：定電流法

30

前記<sup>7</sup>Li核-固体NMR分析における主共鳴ピークの半値幅は、0.5kHz以上1.9kHz以下であることが好ましく、0.6kHz以上1.8kHz以下であることがより好ましい。これにより、さらに不可逆容量を抑制しつつ、且つサイクル特性を向上させることができる。

また、前記<sup>7</sup>Li核-固体NMR分析における主共鳴ピークは、塩化リチウムの共鳴線に対して低磁場側に、14ppm以上31ppm以下シフトして観測されることが好ましく、17ppm以上28ppm以下シフトして観測されることがより好ましい。これにより、さらに保存特性を向上することができる。

## 【0022】

前記ハーフセルについて、本発明のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を用いた負極は以下のようにして作製する。

40

所定量の本発明のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料とカルボキシメチルセルロースとを混合し、ミキサーで攪拌し、スラリーを得、次に、当該スラリーを集電体である銅箔上に塗布し、60℃で2時間予備乾燥を行い、次に、120℃で15時間真空乾燥し、その後、所定の大きさに切り出すことにより、前記負極を製造する。

## 【0023】

また、前記ハーフセルにおいては、負極材層と負極集電体とからなる負極（本発明のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を用いて製造された電極）は、直径13mmの円盤状とし、負極材層は、厚さ70μmの円盤状とし、対極（Liで構成された電極）は、直径12mm、厚さ1mmの円盤状とする。

50

セパレーターとしては、ポリオレフィンの多孔質膜等を用いることができる。このような多孔質膜としては、セルガード2400（セルガード社製）を用いることができる。さらに、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを容量比で1：1で混合した混合溶媒に1.0mol/dm<sup>3</sup>の割合でLiPF<sub>6</sub>を加えた溶液を用いる。

【0024】

上記の負極、対極、セパレーターを用い、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で2032型コインセル形状のハーフセルを製造した。

【0025】

なお、ハーフセルについての「充電」とは、電圧の印加により、金属リチウムで構成された電極から負極材料により構成された電極にリチウムイオンを移動させることをいう。10  
「放電」とは、負極材料により構成された電極から金属リチウムで構成された電極にリチウムイオンが移動する現象のことをいう。

【0026】

前記ハーフセルからリチウムイオンをドープしたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を回収する方法としては、前記充電後のハーフセルをアルゴン雰囲気下で分解し、ハーフセルから負極を取り出し、取り出した負極をジメチルカーボネートで洗浄し、乾燥した負極からアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を剥がす方法が挙げられる。

【0027】

上記<sup>7</sup>Li核 - 固体NMR分析は、日本電子製 JNM-ECA400を用いて室温（20～30）で分析することができる。20

【0028】

ここで<sup>7</sup>Li核 - 固体NMR分析と炭素材内部の微細構造との関係について説明する。まず固体NMR法とは、固体状態にある分子や原子のNMR信号を検出し、固体材料の化学構造や分子のインフォメーション、また分子運動性を調べる方法である。アルカリ金属イオン二次電池用負極材中の炭素に取り込まれた<sup>7</sup>Liの固体NMRを測定した場合、リチウムが存在している状態によりピークのシフト位置やサテライトピークの形が異なり、炭素の種類や炭素内部の微細構造を知ることができる。

一般に難黒鉛化炭素材のような非晶質構造をもつ炭素材では、ドープされるLi量に伴ってピーク位置がより低磁場側にシフトし、一般には120ppm付近までにピークを持つ幅広いスペクトルを示す。この際、満充電におけるピーク位置がより低磁場側にシフトする炭素材ほど、炭素材内部におけるLiがより金属状態に近い状態、すなわち、より大きい空孔に存在しているといえることができる。一方、充電状態における半値幅は炭素内部にドープされているLiが取りうる構造形態の分布を示唆している。30

【0029】

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、前記<sup>7</sup>Li核 - 固体NMR分析における、主共鳴ピークの半値幅を上記範囲内とすることで、炭素内部にドープされているLiの構造形態の分布を制限し、不可逆容量を抑制しつつ、且つサイクル特性を向上させることができる。また、塩化リチウムの共鳴線に対する低磁場側へのシフトを上記範囲内とすることで、適度な大きさの空孔へのドープを可能とし、保存特性を向上することができる。40

【0030】

（平均層面間隔d002）

本実施形態のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、線源としてCuK<sub>α</sub>線を用いたX線回折法により求められる（002）面の平均層面間隔d002（以下、「d002」とも呼ぶ。）が好ましくは0.340nmであり、より好ましくは0.350nm以上であり、さらに好ましくは0.365nm以上である。d002が上記下限値以上であると、アルカリ金属のドープ・脱ドープの繰り返しによる結晶構造の破壊が抑制されるため、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の充放電サイクル特性を向上させることができる。

平均層面間隔d002の上限は特に限定されないが、0.400nm以下であることが

10

20

30

40

50

好ましく、より好ましくは0.395 nm以下であり、特に好ましくは0.390 nm以下である。d002が上記上限値以下であると、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の不可逆容量を抑制することができる。

【0031】

上記平均層面間隔d002は、株式会社リガク製・粉末X線回折装置「Smart Lab」を用いて、例えば、管電圧：45 kV、管電流：200 mA、2θ / スキャン法でスキャン速度が毎分2°、ステップ角が0.01°の条件で測定することができる。

【0032】

(比表面積)

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、窒素吸着におけるBET 3点法による比表面積が1.0 m<sup>2</sup> / g以上15 m<sup>2</sup> / g以下であり、3.0 m<sup>2</sup> / g以上8.0 m<sup>2</sup> / g以下であることが好ましい。

窒素吸着におけるBET 3点法による比表面積が上記上限値以下であることにより、負極材料と電解液との不可逆的な反応をより一層抑制することができる。

また、窒素吸着におけるBET 3点法による比表面積が上記下限値以上であることにより、電解液のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料への適切な浸透性を得ることができる。

【0033】

比表面積の算出方法は以下のとおりである。

下記(1)式より単分子吸着量Wmを算出し、下記(2)式より総表面積S totalを算出し、下記(3)式より比表面積Sを求める。

$$1 / [W \cdot \{ (P_o / P) - 1 \}] = \{ (C - 1) / (W_m \cdot C) \} (P / P_o) \quad (1)$$

【0034】

上記式(1)中、P：吸着平衡にある吸着質の気体の圧力、P<sub>o</sub>：吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧、W：吸着平衡圧Pにおける吸着量、W<sub>m</sub>：単分子層吸着量、C：固体表面と吸着質との相互作用の大きさに関する定数(C = exp { (E<sub>1</sub> - E<sub>2</sub>) / RT }) [E<sub>1</sub>：第一層の吸着熱(kJ/mol)、E<sub>2</sub>：吸着質の測定温度における液化熱(kJ/mol)]

【0035】

$$S_{total} = (W_m N A c s) M \quad (2)$$

上記式(2)中、N：アボガドロ数、M：分子量、A c s：吸着断面積

【0036】

$$S = S_{total} / w \quad (3)$$

式(3)中、w：サンプル重量(g)

【0037】

なお、比表面積は、例えば、ユアサ社製のNova-1200装置を用いて測定することができる。

【0038】

(結晶子のサイズ)

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、X線回折法により求めたc軸方向の結晶子の大きさ(以下「L<sub>c</sub>(002)」と略記することがある。)が、好ましくは5.0 nm以下であり、より好ましくは3.0 nm以下であり、さらに好ましくは2.0 nm以下である。これにより、不可逆容量を抑制しつつ、且つサイクル特性を向上させることができる。

【0039】

(平均粒径)

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は体積基準の累積分布における50%累積時の粒径(D<sub>50</sub>、平均粒径)が、1.0 μm以上50 μm以下であることが好ましく、2.0 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。これにより、高密

10

20

30

40

50

度の負極を作製することができる。

【0040】

(CO<sub>2</sub>吸着量)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、炭酸ガスの吸着量が好ましくは10ml/g未満であり、より好ましくは8.0ml/g以下であり、さらに好ましくは6.0ml/g以下である。炭酸ガスの吸着量が上記上限値以下であると、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の保存特性をより一層向上させることができる。

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、炭酸ガスの吸着量が好ましくは0.05ml/g以上であり、より好ましくは0.10ml/g以上である。炭酸ガスの吸着量が上記下限値以上であると、アルカリ金属の充電容量をより一層向上させることができる。

10

なお、炭酸ガスの吸着量の測定は、真空乾燥機を用いて、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を130で3時間以上真空乾燥を行ったものを測定試料とし、Micromeritics Instrument Corporation社製ASAP-2000Mを使用して行うことができる。

【0041】

(塩素量)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、ハロゲン含有量が好ましくは50ppm未満であり、より好ましくは30ppm以下であり、さらに好ましくは10ppm以下である。ハロゲン含有量が上記上限値未満または以下であると、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の保存特性を向上させることができる。ハロゲン含有量は、炭素化処理に際して用いる処理ガス中のハロゲンガス濃度や、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の原料に含まれるハロゲン量を調整することにより制御することができる。ハロゲン含有量は、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を燃焼し、生成した燃焼ガス中のハロゲン水素ガスを水酸化ナトリウムに吸収させた後、この溶液中のハロゲン含有量をイオンクロマトグラフィー分析装置で定量することにより、算出できる。

20

【0042】

(窒素原子、および硫黄原子の含有量)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、好ましくは窒素原子および硫黄原子を含む。

30

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料中の窒素原子の含有量は、不可逆容量の低減の観点から、好ましくは1.0ppm以上30000ppm以下であり、より好ましくは100ppm以上25000ppm以下である。

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料中の硫黄原子の含有量は、不可逆容量の低減の観点から、好ましくは1.0ppm以上30000ppm以下であり、より好ましくは5.0ppm以上1000ppm以下である。

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料中の窒素原子の含有量は、元素分析法を用いて定量することができる。また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料中の硫黄原子の含有量は、イオンクロマト法を用いて定量することができる。

40

【0043】

(細孔容積)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、充填密度向上の観点から、水銀圧入法により求めた細孔直径が好ましくは0.003μm~5μmの細孔容積が0.55ml/g未満であり、好ましくは0.53ml/g以下であり、よりさらに好ましくは0.50ml/g以下である。

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、不可逆容量の低減の観点から、水銀圧入法により求めた細孔直径が0.003μm~5μmの細孔容積が好ましくは0.10ml/g以上であり、より好ましくは0.20ml/g以上であり、さらに好ましくは0.30ml/g以上である。

50

ここで、水銀圧入法による細孔容積はMICROMERITICS社製オートポアII I 9 4 2 0を用いて測定することができる。

【0044】

(真球度)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、生産効率向上の観点から、真球度が好ましくは0.80未満であり、より好ましくは0.70以下であり、よりさらに好ましくは0.60以下である。

なお、真球度は、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨後、光学顕微鏡で観察し、平均粒径 $D 50 \pm 50\%$ の粒径を有する粒子で、かつ他の粒子との重なりおよび接触の無い粒子30個について高機能画像解析システム(旭エンジニアリング製「IP-500PC」)により粒子の平面画像解析を行い、下記式による円形度Cの平均値をもって真球度とする。

$$\text{円形度 } C = 4 \cdot \sqrt{S} / l$$

ここで、 $l$  : 周囲長、 $S$  : 面積である。

【0045】

(発熱ピーク温度)

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、空気気流下で測定した示差熱分析において、好ましくは650未満、好ましくは550以上645以下、より好ましくは590以上640以下に少なくとも1個の発熱ピークを有する。これにより、保存特性および充電放電容量を向上させることができる。

【0046】

<負極材料の製造方法>

次に、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の製造方法について説明する。

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、例えば、特定の樹脂組成物を原料として、適切な条件で炭化处理することにより製造することができる。

樹脂組成物を原料として、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を製造すること自体は従来技術においても行われてきた。しかし、本実施形態では、(1)樹脂組成物の組成、(2)炭化处理の条件、(3)炭化处理を行う空間に対する原料の占有割合、などの因子を高度に制御することにより、本発明の課題を達成するものである。本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得るためには、これらの因子を高度に制御することが重要となる。

特に、本発明者らは、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得るためには、上記(1)と(2)の条件を適切に設定した上で、(3)炭化处理を行う空間に対する原料の占有割合を従来の基準よりも低く設定することが重要であることを見出した。

以下、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の製造方法の一例を示す。ただし、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の製造方法は、以下の例に限定されない。

【0047】

(樹脂組成物)

はじめに、(1)アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の原料として、炭化处理すべき樹脂組成物を選定する。

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の原材料となる樹脂組成物に含まれる樹脂としては、例えば、熱硬化性樹脂；熱可塑性樹脂；エチレン製造時に副生する石油系のタールやピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタールの低沸点成分を蒸留除去した重質成分やピッチ、石炭の液化により得られるタールやピッチなどのような石油系または石炭系のタール若しくはピッチ；さらには上記タールやピッチなどを架橋処理したもの；などが挙げられる。これらのうち1種または2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも、原料段階での精製が可能であり、不純物の少ないア

10

20

30

40

50

ルカリ金属イオン二次電池用負極材料が得られ、かつ、精製に要する工程を大幅に短縮できコスト低減に繋がる点から、熱硬化性樹脂が好ましい。

【0048】

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；アニリン樹脂；シアネート樹脂；フラン樹脂；ケトン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ウレタン樹脂などが挙げられる。また、これらが種々の成分で変性された変性物を用いることもできる。

これらの中でも、残炭率が高いという理由からホルムアルデヒドを用いる樹脂である、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；アニリン樹脂が好ましい。

10

【0049】

また、熱硬化性樹脂を用いる場合には、その硬化剤を併用することができる。

用いられる硬化剤としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合はヘキサメチレンテトラミン、レゾール型フェノール樹脂、ポリアセタール、パラホルムアルデヒドなどを用いることができる。レゾール型フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂の場合はヘキサメチレンテトラミンなどを用いることができる。

硬化剤の配合量は、通常は上記熱硬化性樹脂100質量部に対して0.1質量部以上50質量部以下である。

【0050】

20

また、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の原材料としての樹脂組成物においては、上記熱硬化性樹脂、硬化剤の他に添加剤を配合することができる。

【0051】

ここで用いられる添加剤としては特に限定されないが、例えば、200以上800以下にて炭化処理した炭素材前駆体、有機酸、無機酸、含窒素化合物、含酸素化合物、芳香族化合物、非鉄金属元素などを挙げることができる。これら添加剤は、用いる樹脂の種類や性状などにより、1種または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0052】

樹脂組成物の調製方法としては特に限定されず、例えば、(1)上記樹脂と、これ以外の成分とを熔融混合する方法、(2)上記樹脂と、これ以外の成分とを溶媒に溶解して混合する方法、(3)上記樹脂と、これ以外の成分とを粉碎して混合する方法などにより調製することができる。

30

【0053】

樹脂組成物の調製のための装置としては特に限定されないが、例えば、熔融混合を行う場合には、混練ロール、単軸あるいは二軸ニーダーなどの混練装置を用いることができる。溶解混合を行う場合は、ヘンシェルミキサー、ディスパーザなどの混合装置を用いることができる。粉碎混合を行う場合には、例えば、ハンマーミル、ジェットミルなどの装置を用いることができる。

【0054】

このようにして得られた樹脂組成物は、複数種類の成分を物理的に混合しただけのものであってもよいし、樹脂組成物の調製時、混合(攪拌、混練など)に際して付与される機械的エネルギーおよびこれが変換された熱エネルギーにより、その一部を化学的に反応させたものであってもよい。具体的には、機械的エネルギーによるメカノケミカル的反応や、熱エネルギーによる化学反応をさせてもよい。

40

【0055】

(炭化処理)

つぎに、得られた樹脂組成物を炭化処理する。

ここで炭化処理の条件としては、例えば、常温から1 / 時間以上200 / 時間以下で昇温して、800以上3000以下、0.01Pa以上101kPa(1気圧)以下で、0.1時間以上50時間以下、好ましくは0.5時間以上10時間以下保持して行う

50

ことができる。炭化処理時の雰囲気としては窒素、ヘリウムガスなどの不活性雰囲気下；不活性ガス中に微量の酸素が存在するような実質的に不活性な雰囲気下；還元ガス雰囲気下などで行うことが好ましい。このようにすることで、樹脂の熱分解（酸化分解）を抑制し、所望のアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得ることができる。

【0056】

このような炭化処理時の温度、時間などの条件は、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

【0057】

なお、上記炭化処理を行う前に、プレ炭化処理を行ってもよい。

ここで、プレ炭化処理の条件としては特に限定されないが、例えば、200 以上1000 以下で1時間以上10時間以下行うことができる。このように、炭化処理前にプレ炭化処理を行うことで、樹脂組成物を不融化させ、炭化処理工程前に樹脂組成物などの粉碎処理を行った場合でも、粉碎後の樹脂組成物などが炭化処理時に再融着するのを防ぎ、所望とするアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を効率的に得ることができるようになる。

10

【0058】

また、このプレ炭化処理の前に、樹脂組成物の硬化処理を行ってもよい。

硬化処理方法としては特に限定されないが、例えば、樹脂組成物に硬化反応が可能な熱量を与えて熱硬化する方法、あるいは、熱硬化性樹脂と硬化剤とを併用する方法などにより行うことができる。これにより、プレ炭化処理を実質的に固相で行うことができるため、熱硬化性樹脂の構造をある程度維持した状態で炭化処理またはプレ炭化処理を行うことができ、アルカリ金属イオン二次電池用負極材の構造や特性を制御することができるようになる。

20

【0059】

なお、上記炭化処理あるいはプレ炭化処理を行う場合には、上記樹脂組成物に、金属、顔料、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤などを添加して、所望する特性をアルカリ金属イオン二次電池用負極材料に付与することもできる。

【0060】

上記硬化処理またはプレ炭化処理を行った場合は、その後、上記炭化処理の前に、処理物を粉碎しておいてもよい。これにより、炭化処理時の熱履歴のばらつきを低減させ、得られるアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の表面状態の均一性を高めることができる。さらに、処理物の取り扱い性を向上させることができる。

30

【0061】

（炭化処理を行う空間に占める原料の占有割合）

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得るには、炭化処理を行う空間に占める原料の占有割合を適切に調整することが重要である。具体的には、炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を好ましくは $10.0 \text{ kg/m}^3$ 以下、より好ましくは $5.0 \text{ kg/m}^3$ 以下、特に好ましくは $1.0 \text{ kg/m}^3$ 以下に設定する。ここで、炭化処理を行う空間は、通常は炭化処理に使用する熱処理炉の炉内容積を表す。

炭化処理を行う空間に占める原料の占有割合を上記上限値以下とすることにより、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得ることができる理由は必ずしも明らかでないが、炭化処理時に原料（樹脂組成物）から発生するガスが系外に効率良く除去されるためと考えられる。

40

【0062】

以上の手順により、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極材料を得ることができる。

【0063】

<アルカリ金属イオン二次電池用負極活物質>

以下、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極活物質について説明する。アルカリ金属イオン二次電池用負極活物質とは、アルカリ金属イオン二次電池において、ア

50

ルカリ金属イオンを出し入れすることができる物質のことをいう。本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極活物質は、上述した本実施形態に係る負極材料を含むものである。

【0064】

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極活物質は、上述したアルカリ金属イオン二次電池用負極材料とは異なる種類の負極材料をさらに含んでもよい。このような負極材料としては、例えば、シリコン、一酸化ケイ素、黒鉛質材料など一般的に公知の負極材料が挙げられる。

【0065】

<アルカリ金属イオン二次電池用負極、アルカリ金属イオン二次電池>

10

以下、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極およびアルカリ金属イオン二次電池について説明する。

【0066】

本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池用負極（以下、単に負極と呼ぶこともある。）は、上述した本実施形態に係る負極活物質を用いて製造されたものである。これにより、保存特性および充放電容量に優れた負極を提供することができる。

また、本実施形態に係るアルカリ金属イオン二次電池は、本実施形態に係る負極を用いて製造されたものである。これにより、保存特性および充放電容量に優れたアルカリ金属イオン二次電池を提供することができる。

【0067】

20

本発明のアルカリ金属イオン二次電池は、正極板と、負極板と、電解質とを少なくとも備えるアルカリ金属イオン二次電池であって、上記正極板および負極板の少なくともいずれか一方に、本発明のアルカリ金属イオン二次電池用電極板を使用する。一般的には、電解質は、少なくとも正極板と負極板との間に存在するよう設けられる。本発明のアルカリ金属イオン二次電池は、電解質の種類によって特に制限を受けるものではない。例えば、非水電解液を電解質として用い、正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に設けられるセパレータと、非水電解液である電解質とを少なくとも備えた非水電解液アルカリ金属イオン二次電池に適用することができる。また異なる態様としては、電解質として固体電解質を用いる固体電解質アルカリ金属イオン二次電池に適用することもできる。尚、本発明において固体電解質は、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質、全固体電解質

30

などが該当する。

【0068】

以下、本発明のアルカリ金属イオン二次電池用負極およびアルカリ金属イオン二次電池の一態様として、リチウムイオン電池用負極およびリチウムイオン電池の好適な実施形態について説明する。

図1は、本実施形態に係るリチウムイオン電池の一例を示す模式図である。

【0069】

40

リチウムイオン電池10は、図1に示すように、負極13と、正極21と、電解液16と、セパレーター18とを有している。

【0070】

負極13は、図1に示すように、負極活物質層12と負極集電体14とを有している。負極集電体14としては特に限定されず、一般的に公知の負極用集電体を用いることができ、例えば、銅箔またはニッケル箔などを用いることができる。

【0071】

負極活物質層12は、上述した本実施形態に係る負極活物質により構成されている。

負極13は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0072】

50

上記負極活物質100重量部に対して、一般的に公知の有機高分子結着剤（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系高分子；スチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴムなどのゴム状高分子；など）1重量部以上30重量部以下、および適量の粘度調整用溶剤（N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）または水を添加して混練して、負極スラリーを調製する。

得られたスラリーを圧縮成形、ロール成形などによりシート状、ペレット状などに成形して、負極活物質層12を得ることができる。そして、このようにして得られた負極活物質層12と負極集電体14とを積層することにより、負極13を得ることができる。また、前記負極スラリーを負極集電体14に塗布して乾燥することにより、負極13を製造することもできる。

10

**【0073】**

電解液16は、正極21と負極13との間を満たすものであり、充放電によってリチウムイオンが移動する層を形成する。

**【0074】**

電解液16としては特に限定されず、一般的に公知の電解液を用いることができ、例えば、非水系溶媒に電解質となるリチウム塩を溶解したものが用いられる。

**【0075】**

この非水系溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、  
- ブチロラクトンなどの環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート  
などの鎖状エステル類；ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類；あるいはこれらの混合  
物などを用いることができる。

20

**【0076】**

電解質としては特に限定されず、一般的に公知の電解質を用いることができ、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ などのリチウム金属塩を用いることができる。また、上記塩類をポリエチレンオキサ이드、ポリアクリロニトリルなどに混合し、固体電解質として用いることもできる。

**【0077】**

セパレーター18としては特に限定されず、一般的に公知のセパレーターを用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの多孔質フィルム、不織布などを用いることができる。

30

**【0078】**

正極21は、図1に示すように、正極活物質層20と正極集電体22とを有している。正極活物質層20としては特に限定されず、一般的に公知の正極活物質により形成することができる。正極活物質としては特に限定されず、例えば、リチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムマンガン酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）などの複合酸化物；ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子；などを用いることができる。

**【0079】**

正極集電体22としては特に限定されず、一般的に公知の正極集電体を用いることができ、例えば、アルミニウム箔を用いることができる。

40

そして、本実施形態における正極21は、一般的に公知の正極の製造方法により製造することができる。

**【0080】**

以上、本件各発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

**【0081】**

なお、当然ながら、上述した本件各発明は、その内容が相反しない範囲で組み合わせることができる。

**【実施例】****【0082】**

50

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例では、「部」は「重量部」を示す。

【0083】

[1] アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の評価方法

はじめに、後述する実施例および比較例で得られたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の評価方法を説明する。

【0084】

1. 粒度分布

堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置 LA-920 を用いて、レーザー回折法により、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の粒度分布を測定した。測定結果から、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料について、体積基準の累積分布における50%累積時の粒径(D50、平均粒径)を求めた。

10

【0085】

2. 比表面積

ユアサ社製の Nova-1200 装置を使用して窒素吸着における BET 3点法により測定した。具体的な算出方法は、上述したとおりである。

【0086】

3. アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の d002、および Lc(002)

上記平均層面間隔 d002 は、株式会社リガク製・粉末 X線回折装置「Smart Lab」を用いて、以下の条件で測定した。

20

線源：CuK 線

管電圧：45 kV

管電流：200 mA

スキャン速度：毎分 2°

ステップ角：0.01°

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の X線回折測定から求められるスペクトルより、(002)面の平均層面間隔 d002 を以下の Bragg 式より算出した。

$$= 2dhkl \sin \theta \quad \text{Bragg 式} \quad (dhkl = d002)$$

：陰極から出力される特性 X線 K<sub>1</sub> の波長

：スペクトルの反射角度

30

また、Lc(002) は以下のようにして測定した。

X線回折測定から求められるスペクトルにおける 002 面ピークの半値幅と回折角から次の Scherrer の式を用いて決定した。

$$Lc(002) = 0.94 \lambda / (\cos \theta) \quad (\text{Scherrer の式})$$

Lc(002)：結晶子の大きさ

：陰極から出力される特性 X線 K<sub>1</sub> の波長

：ピークの半値幅 (ラジアン)

：スペクトルの反射角度

【0087】

4. 炭酸ガスの吸着量

40

炭酸ガスの吸着量の測定は、真空乾燥機を用いて、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を 130 で 3 時間以上真空乾燥を行ったものを測定試料とし、Micromeritics Instrument Corporation 社製 ASAP-2000M を使用して行った。

測定用試料管に測定試料 0.5 g を入れ、0.2 Pa 以下の減圧下、300 で 3 時間以上減圧乾燥を行い、その後、炭酸ガスの吸着量の測定を行った。

吸着温度は 0 とし、測定試料を入れた試料管の圧力が 0.6 Pa 以下になるまで減圧にした後、炭酸ガスを試料管に導入し、試料管内の平衡圧力が 0.11 MPa (相対圧力 0.032 に相当) に達するまでの炭酸ガスの吸着量を定容法により求め、ml/g 単位で表した。吸着量は標準状態 (STP) に換算した値である。

50

## 【0088】

## 5. 塩素の含有量

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を酸水素炎燃焼装置を用いて燃焼させ、生成した燃焼ガス中のHClを0.01モルのNaOH水溶液に吸収させた。次いで、この水溶液中の塩素の含有量をイオンクロマトグラフィー分析装置で定量した。なお、イオンクロマトグラフィー分析装置の検量線は、イオンクロマトグラフィー用塩化物イオン標準液（塩化ナトリウム水溶液、塩素イオン濃度1000ppm、関東化学社製）を希釈することにより調製した溶液を分析して作成した。

## 【0089】

## 6. 真球度

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨後、光学顕微鏡で観察し、平均粒径 $D_{50} \pm 50\%$ の粒径を有する粒子で、かつ他の粒子との重なりおよび接触の無い粒子30個について高機能画像解析システム（旭エンジニアリング製「IP-500PC」）により粒子の平面画像解析を行い、下記式による円形度Cの平均値をもって真球度とした。

$$\text{円形度 } C = 4 \cdot \sqrt{S} / l^2$$

ここで、 $l$ ：周囲長、 $S$ ：面積である。

## 【0090】

## 7. 示差熱分析による発熱ピーク温度測定

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を白金製パンに2.0mg秤量し、示差熱分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 TG/DTA6200）に設置し、100ミリリットル/分の流量で乾燥空気（露点-50以下）を流し、200で1時間保持した。その後、10/分の昇温速度で昇温し、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の発熱曲線を測定し、最大発熱量を示した温度を発熱ピーク温度とした。

## 【0091】

## 8. 細孔容積

水銀圧入法による細孔容積はMICROMERITICS社製 オートポアIII9420を用いて測定した。

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を試料容器に入れ、2.67Pa以下の圧力で30分間脱気する。ついで水銀を試料容器内に導入し、徐々に加圧して水銀をアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の細孔へ圧入する（最高圧力414MPa）。このときの圧力と水銀の圧入量の関係から以下の式を用いてアルカリ金属イオン二次電池用負極材料の細孔容積分布を測定する。細孔直径5 $\mu\text{m}$ に相当する圧力（0.25MPa）から最高圧力（414MPa：細孔直径3nm相当）までに負極材料に圧入された水銀の体積を、細孔直径5 $\mu\text{m}$ 以下の細孔容積とした。細孔直径の算出は、直径Dの円筒形の細孔に水銀を圧力Pで圧力する場合、水銀の表面張力 $\gamma$ 、水銀と細孔壁との接触角を $\theta$ とすると、表面張力と細孔断面に働く圧力の釣り合いから、次式が成り立つ。

$$-D \cos \theta = (D/2)^2 \cdot P$$

$$D = (-4 \cos \theta) / P$$

ここで、水銀の表面張力を484dyne/cm、水銀と炭素との接触角を130度とし、圧力PをMPa、細孔直径Dを $\mu\text{m}$ で表示し、下記式により圧力Pと細孔直径Dの関係を求めた。

$$D = 1.27 / P$$

## 【0092】

## 9. 窒素原子の含有量

窒素含有量は、住化分析センター社製 スミグラフを用いて、燃焼法により測定した。

## 【0093】

## 10. 硫黄原子の含有量

硫黄含有量は、ダイオネクス社製 ICS2000を用いて、イオンクロマト法により測定した。

10

20

30

40

50

## 【0094】

## 11. 保存特性

製造直後の負極材料および以下の保存試験後の負極材料について、以下の方法に従って初期効率をそれぞれ測定した。次いで、初期効率の変化率をそれぞれ算出した。

## 【0095】

## (保存試験)

アルカリ金属イオン二次電池用負極材料1gについて、小型環境試験器(ESPEC社製SH-241)の装置内で、温度40、相対湿度90%RHの条件下で7日間保持した。なお、負極材料は、できる限り薄い厚みとなるように、縦5cm、幅8cm、高さ1.5cmの容器に広げた上で、装置内に静置した。その後、上記アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を温度130、窒素雰囲気下の条件下で1時間保持して乾燥した。

10

## 【0096】

12.  $^7\text{Li}$ 核 - 固体NMR分析

$^7\text{Li}$ 核 - 固体NMR分析は以下の方法に従って測定した。

## 【0097】

## (1) ハーフセルの作製

後述する実施例、比較例で得られたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料100部に対して、カルボキシメチルセルローズ(ダイセルファインケム製、CMCダイセル2200)1.5部、および蒸留水100部を加え、自転・公転ミキサーで攪拌・混合し、負極スラリーを調製した。

20

## 【0098】

調製した負極スラリーを厚み14 $\mu\text{m}$ の銅箔(古河電気工業製、NC-WS)の片面に塗布し、その後、60で2時間空気中で予備乾燥を行い、次に、120で15時間真空乾燥した。真空乾燥後、直径13mmの円盤状として切り出し負極を作製した。

## 【0099】

金属リチウムを直径12mm、厚さ1mmの円盤状に形成し対極を作製した。また、セパレーターとして、ポリオレフィンの多孔質膜(セルガード社製、商品名;セルガード2400)を用いた。

## 【0100】

上記の負極、対極、セパレーターを用い、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを容量比で1:1で混合した混合溶媒に1.0mol/dm<sup>3</sup>の割合でLiPF<sub>6</sub>を加えた溶液を用いて、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で2032型コインセル形状のハーフセルを製造した。

30

## 【0101】

上記のハーフセルを、電池充放電装置(北斗電工株式会社製HJ1010mSM8)を用いて、下記ハーフセル充電条件で充電することでリチウムイオンをドーブした負極を得た。

## &lt;ハーフセル充電条件&gt;

温度: 25

充電電流: 25mA/g

充電終止電圧: 0V

充電方法: 定電流法

40

## 【0102】

上記充電したハーフセルを、アルゴン雰囲気下で分解し、リチウムイオンをドーブした負極を取り出した。取り出した負極をジメチルカーボネートで洗浄、乾燥した後、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料を銅箔から剥がし、NMR用サンプル管に充填した。

## 【0103】

$^7\text{Li}$ 核 - 固体NMR分析は、日本電子製JNM-ECA400を用いて、以下の条件

50

下でMAS - <sup>7</sup>Li - NMRを測定した。

<測定条件>

装置：日本電子製JNM - ECA400

測定温度：室温

パルス幅：30° pulse

パルス繰り返し時間：300秒

測定基準：塩化リチウム

積算回数：8 scan

10

【0104】

13．電池特性試験

上記のハーフセルを、電池充放電装置（北斗電工株式会社製HJ1010mSM8）を用いて、以下の条件で充放電をおこなった。

<充電条件>

温度：25

充電電流：25 mA / g

充電電圧：0V

充電終止電流：2.5 mA / g

充電方法：定電流定電圧法

20

<放電条件>

温度：25

放電電流：25 mA / g

放電終止電圧：2.5V

放電方法：定電流法

【0105】

また、上記の条件で求められた充電容量および放電容量の値に基づいて、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の1.0g当たりの充電容量および放電容量[mAh/g]をそれぞれ求めた。また、下記式より初期効率および初期効率の変化率を求めた。

30

初期効率 [%] = 100 × (放電容量) / (充電容量)

初期効率の変化率 [%] = 100 × (保存試験後の初期効率) / (製造直後の初期効率)

【0106】

[2]アルカリ金属イオン二次電池用負極材料の製造

(実施例1)

特開平8-279358号公報の段落0051に記載の方法に準じて、酸化ピッチを製した。次いで、この酸化ピッチを原料として、以下の工程(a)~(f)の順で処理を行い、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料1を得た。

40

【0107】

(a)炉内容積60L(縦50cm、幅40cm、高さ30cm)の熱処理炉内に510gの酸化ピッチをできる限り薄い厚みとなるように広げて静置した。その後、還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも適用せずに、室温から500℃まで、100℃/時間で昇温した。

【0108】

(b)次いで、還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも適用せずに、500℃で2時間脱脂処理した後、冷却した。

【0109】

50

(c) 得られた粉末を振動ボールミルで微粉碎した。

(d) その後、炉内容積24L(縦40cm、幅30cm、高さ20cm)の熱処理炉内に、得られた粉末204gをできる限り薄い厚みとなるように広げて静置した。次いで、不活性ガス(窒素)置換および流通下、室温から1200℃まで、100℃/時間で昇温した。

【0110】

(e) 不活性ガス(窒素)流通下、1200℃で8時間保持し、炭化処理した。

(f) 不活性ガス(窒素)流通下、600℃まで自然放冷後、600℃から100℃以下まで、100℃/時間で冷却した。

【0111】

なお、炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合は8.5kg/m<sup>3</sup>であった。

【0112】

(実施例2)

熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂PR-55321B(住友ベークライト社製)を原料として、以下の工程(a)~(f)の順で処理を行い、アルカリ金属イオン二次電池用負極材料2を得た。

【0113】

(a) 炉内容積60L(縦50cm、幅40cm、高さ30cm)の熱処理炉内に510gの熱硬化性樹脂をできる限り薄い厚みとなるように広げて静置した。その後、還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、室温から500℃まで、100℃/時間で昇温した。

【0114】

(b) 次いで、還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも適用せずに、500℃で2時間脱脂処理した後、冷却した。

【0115】

(c) 得られた粉末を振動ボールミルで微粉碎した。

(d) その後、炉内容積24L(縦40cm、幅30cm、高さ20cm)の熱処理炉内に、得られた粉末204gをできる限り薄い厚みとなるように広げて静置した。次いで、不活性ガス(窒素)置換および流通下、室温から1200℃まで、100℃/時間で昇温した。

【0116】

(e) 不活性ガス(窒素)流通下、1200℃で8時間保持し、炭化処理した。

(f) 不活性ガス(窒素)流通下、600℃まで自然放冷後、600℃から100℃以下まで、100℃/時間で冷却した。

【0117】

なお、炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合は8.5kg/m<sup>3</sup>であった。

【0118】

(実施例3)

炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を3.5kg/m<sup>3</sup>に変更した以外は実施例2と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料3を作製した。

【0119】

(実施例4)

炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を0.9kg/m<sup>3</sup>に変更した以外は実施例2と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料4を作製した。

【0120】

(実施例5)

炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を0.5kg/m<sup>3</sup>に変更した以外は実施例2と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料5を作製した。

【0121】

(比較例1)

10

20

30

40

50

炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を  $16 \text{ kg} / \text{m}^3$  に変更した以外は実施例 1 と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料 6 を作製した。

【 0 1 2 2 】

( 比較例 2 )

炭化処理を行う空間に対する原料の占有割合を  $16 \text{ kg} / \text{m}^3$  に変更した以外は実施例 2 と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料 7 を作製した。

【 0 1 2 3 】

( 比較例 3 )

炭化処理条件 ( e ) 活性ガス ( 窒素 ) 流通下、 $1200$  で 8 時間保持を、活性ガス ( 窒素 ) 流通下、 $1100$  で 2 時間保持に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でアルカリ金属イオン二次電池用負極材料 8 を作製した。

10

【 0 1 2 4 】

以上の実施例および比較例により得られたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料 1 ~ 8 について、前述した各種評価をおこなった。以上の結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
負極材料の物性								
比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	5.3	5.2	5.5	5.7	5.9	0.9	1.7	7.5
CO <sub>2</sub> 吸着量 [mL/g]	9.5	9.4	7.5	7.4	5.5	1.1	1.2	1.2
揮発量 [ppm]	0	0	0	0	0	0	0	0
平均粒径D50 [μm]	9.0	8.8	8.7	8.5	8.9	10.0	9.5	9.0
平均層間隔 d002 [nm]	0.375	0.368	0.370	0.373	0.370	0.372	0.371	0.385
結晶サイズ [nm]	4.5	3.5	2.5	2.4	1.5	6	5.5	0.8
窒素原子の含有量 [ppm]	50	26000	19000	20000	180000	0.5	35000	60
酸素原子の含有量 [ppm]	2000	30	50	100	70	35000	0.5	2500
細孔直径が0.003μm~5μmの細孔容積 [mL/g]	0.52	0.49	0.48	0.48	0.47	0.58	0.6	0.68
真球度	0.70	0.65	0.55	0.57	0.55	0.85	0.85	0.70
発熱ピーク温度 [°C]	648	635	620	610	620	660	653	650
半値幅 [kHz]	1.92	0.42	0.56	0.628	1.776	0.3	0.35	2.15
シフト値 [ppm]	33	12	15	20	25	8	7	38
電池特性								
製造直後								
充電容量 [mAh/g]	411	414	461	486	507	410	408	403
放電容量 [mAh/g]	362	364	406	428	446	361	359	356
初期効率 [%]	88	88	88	88	88	88	88	88
保存試験後								
充電容量 [mAh/g]	436	426	472	491	506	462	449	442
放電容量 [mAh/g]	362	362	406	427	445	360	359	349
初期効率 [%]	83	85	86	87	88	78	80	79
初期効率の変化率 [%]	94	97	98	99	100	89	91	89

【0126】

表1から明らかなように、実施例では優れた結果が得られたのに対し、比較例では満足のいく結果が得られなかった。すなわち、本発明の構成要件を満たす実施例1~5において得られたアルカリ金属イオン二次電池用負極材料は、従来の負極材料に比べ、充電容量、放電容量、初期効率に優れ、さらに、保存特性にも優れることが確認された。

【符号の説明】

【0127】

- 10 リチウムイオン電池
- 12 負極活物質層
- 13 負極
- 14 負極集電体
- 16 電解液

10

20

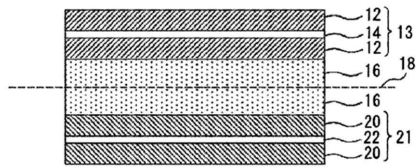
30

40

50

- 1 8 セパレーター
- 2 0 正極活物質層
- 2 1 正極
- 2 2 正極集電体

【図 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-024374(JP,A)  
特開2002-329529(JP,A)  
特開2001-176512(JP,A)  
特開2005-019093(JP,A)  
特開2010-150112(JP,A)  
特開2012-209169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/60