



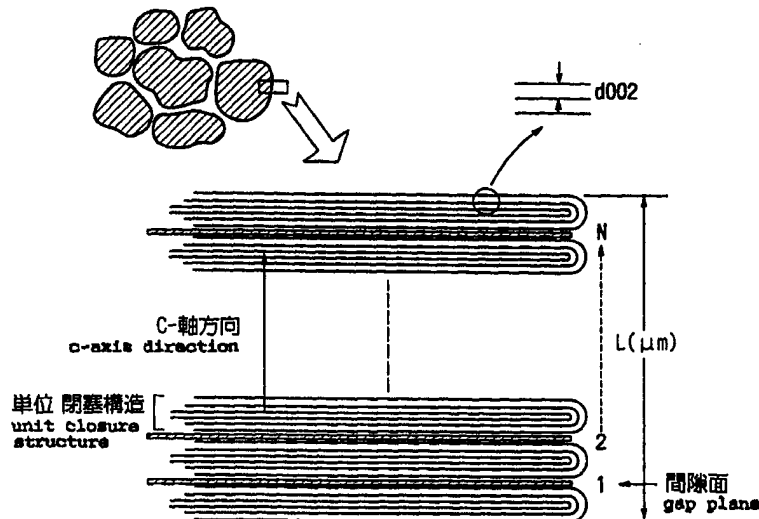
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C01B 31/04, H01M 4/58, 4/02, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/29335</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04806</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月25日(25.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/345780 1996年12月25日(25.12.96) JP 特願平9/53441 1997年3月7日(07.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 森口晃治(MORIGUCHI, Koji)[JP/JP] 〒663 兵庫県西宮市南甲子園1丁目3番9号205号室 Hyogo, (JP) 米村光治(YONEMURA, Mitsuharu)[JP/JP] 〒660 兵庫県尼崎市東難波町2丁目17番85号164A号室 Hyogo, (JP) 亀井一人(KAMEI, Kazuhito)[JP/JP] 〒666-02 兵庫県川辺郡猪名川町つつじが丘1-32-11 Hyogo, (JP)</p>	<p>禰宜教之(NEGI, Noriyuki)[JP/JP] 〒660 兵庫県尼崎市東難波町2丁目17番85号172B号室 Hyogo, (JP) 阿部 賢(ABE, Masaru)[JP/JP] 〒657 兵庫県神戸市灘区鶴甲1丁目5番3-506 Hyogo, (JP) 上仲秀哉(KAMINAKA, Hideya)[JP/JP] 〒662 兵庫県西宮市老松町15番7号304号室 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 広瀬章一(HIROSE, Shoichi) 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: GRAPHITE POWDER SUITABLE FOR NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OF LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 リチウムイオン二次電池の負極材料に適したグラファイト粉末



(57) Abstract

Graphite powder having on the surface thereof closed structures in which the terminals of c-plane layers are closed in a loop form, having a density of 100 to 1,500 pcs/μm at gap planes among the closed structures in the graphite c-axis direction and having preferably a specific surface area of not greater than 1.0 m²/g is produced by graphitizing a carbon material pulverized at a high speed at a controlled number of revolutions for a controlled time before or after carbonization, or subjecting a carbon material pulverized at a controlled number of revolutions for a controlled time before or after carbonization to an oxidation heat-treatment at 600 to 800 °C after graphitization and then heat-treating the carbon material at a temperature not lower than 800 °C in an inert gas. The negative electrode of a lithium ion secondary cell comprising this graphite powder has both a high discharge capacity of at least 320 mAh/g and high charge/discharge efficiency of at least 90 %.

(57) 要約

表面に c 面層の末端がループ状に閉じた閉塞構造を有し、グラファイト c 軸方向における該閉塞構造間の間隙面の密度が 100~1500個/μm であり、好ましくは比表面積が 1.0 m²/g 以下であるグラファイト粉末を、炭素化の前または後に制御された回転数と時間で高速粉碎した炭素材を黒鉛化するか、炭素化の前または後に制御された回転数と時間で粉碎した炭素材を、黒鉛化後に 600~800 °C の温度で酸化熱処理し、次に不活性ガス中にて 800 °C 以上の温度で熱処理することにより製造する。このグラファイト粉末から構成したリチウムイオン二次電池の負極は、320 mAh/g 以上の高い放電容量と 90% 以上の高い充放電効率とを兼ね備えている。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア			TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	US	米国
BY	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KR	韓国	PL	ポーランド		
CN	中国	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KG	キルギス	RU	ロシア		
CZ	チェコスロヴァキア	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LR	リベリア	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LS	レソト	SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

明 細 書

リチウムイオン二次電池の負極材料に適したグラファイト粉末

5

技術の分野

本発明はリチウムイオン二次電池の負極炭素材料として好適な、新規な構造を持ったグラファイト粉末に関する。より詳しくは、本発明は、放電容量が高く、充放電効率にも優れるリチウムイオン二次電池の負極を作製することができるグラファイト粉末とその製造方法、ならびにこのグラファイト粉末からなるリチウムイオン二次電池の負極材料とこの負極材料から作製された負極を備えたりチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

リチウム二次電池は、負極活物質にリチウム、正極活物質に遷移金属の酸化物またはカルコゲン化物（例、硫化物、セレン化物）を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に無機または有機リチウム塩を溶解させた溶液を用いた、非水系の二次電池の1種である。

リチウムが非常に卑な電位を有する金属であるため、これを負極に用いた電池は大電圧を容易に取り出すことができる。そのため、リチウム二次電池は起電力とエネルギー密度が高い二次電池として近年注目が高まっており、分散型または可搬型電池として、電子機器、電気機器、電気自動車、電力貯蔵など幅広い分野での用途が期待されており、既に小型電池としては実用に供されている。

初期のリチウム二次電池は、負極材料として箔状の金属リチウム単体を用いていた。この場合、リチウムの溶解（イオン化）と析出により充放電反応が進行する。しかし、充電時の $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ の反応において、金属リチウムが負極上に針状に析出する傾向があるため、充放電を繰り返すと負極表面に樹枝状のリチウム dendrite が析出する。このリチウム dendrite が成長すると、セパレータ（隔壁）を貫通して正極との間の短絡が起こることがあり、充放電の繰り返しサイクル寿命が非常に短いという致命的な欠点があった。

この金属リチウムを負極材料とするリチウム二次電池の問題点を解決する手段として、リチウムイオンの格納・放出が可能な炭素材料（例、天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、カーボンブラック等）を負極材料として用いることが提案された（例えば、特開昭57-208079号公報を参照）。この場合、負極材料は実質的に炭素材料だけでよく、炭素材料の粉末を通常は適当な樹脂バインダーと共に金属製集電体に付着させることにより負極となる電極を作製することができる。

この炭素材料から負極を構成したリチウム二次電池の電極反応は完全には解明されていないが、次のように考えられている。充電時には負極の炭素材料に電子が送り込まれて炭素が負に帯電し、電解液中のリチウムイオンが負に帯電した負極の炭素材料に電気化学的インターカレーションにより格納される。逆に、放電時には、負極の炭素材料からリチウムイオンが脱離（デインターカレーション）して、電解液中に放出される。即ち、負極材料へのリチウムイオンの格納と放出により充放電が起こる。そのため、この種の電池は一般にリチウムイオン二次電池と呼ばれている。リチウムイオン二次電池では、電極反応中に金属リチウムの析出が起こらないため、デンドライトの析出による負極劣化の問題を回避することができる。現在実用化されているリチウム二次電池は主にこのタイプ（即ち、負極が炭素材料からなるリチウムイオン二次電池）である。

金属リチウム単体を負極材料とするリチウム二次電池の理論容量は約3800 mAh/gと非常に高い。これに対し、炭素材料にリチウムイオンを格納した負極材料を持つリチウムイオン二次電池の理論容量は、最も結晶性の高い炭素材料であるグラファイトの層間にリチウムイオンが規則的に密に格納された層間化合物であるリチウム/グラファイト層間化合物(C_6Li)から負極を構成した場合で372 mAh/gである。

しかし、実際には、負極の炭素材料中にリチウムイオンの侵入を疎外する表面活性サイトや、リチウムイオン格納に対する死領域などが存在することから、リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料として高結晶性のグラファイトを用いても、 C_6Li の理論容量である372 mAh/gを達成することは極めて困難であった。

また、高結晶性炭素材料であるグラファイトを負極材料に使用した場合には、

表面の結晶末端部分の反応性が高いため、充電時に前述の電解液の分解に伴って不動態皮膜が付着する。この時に使用される電気量がロスとなるため、電池の指標の一つである充放電効率〔放電容量／充電容量×100(%)〕が低下する。充放電効率が低い材料は、電池設計時に負極材料の量をより多く見積もる必要があるの
5 で、形状の規格が決まっている小型電池のような用途では非常に不利である。

リチウムイオン二次電池の放電容量を上記の理論容量に少しでも近づけるため、負極の炭素材料の製造方法について各種の提案がこれまでになされている。

例えば、この炭素材料として、ピッチ類の炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体の炭化物を用いることが特開平4-115458号公報、同5-234584号公報、同
10 5-307958号公報に提案されている。メソフェーズ小球体は、ピッチ類を約400～550℃で数時間熱処理した時に生成する光学異方性（液晶性）を示す球状粒子であり、熱処理を続けると小球体が成長・合体して全体が光学異方性を示すようになり、バルクメソフェーズになる。このバルクメソフェーズも炭素材料として使用できる。しかし、このような負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の放
15 電容量はまだかなり低い。

特開平7-282812号公報には、黒鉛化した炭素繊維について、黒鉛層の積層配列の規則性を高めることにより、リチウムイオン二次電池の高容量化を図っている。この公報には、炭素繊維を粉碎すると、元の炭素繊維の黒鉛層の積層配列規則性とは異なる望ましくない構造欠陥が導入され、リチウムイオン二次電池の容
20 量をもつたものは、黒鉛層の積層配列の規則性を高めることが有利であると説明されている。しかし、このように黒鉛層の積層配列の規則性を高めても、リチウムイオン二次電池の放電容量は最高でも316 mAh/gであり、320 mAh/gを越えるような高容量の黒鉛系の負極炭素材料を得ることはできない。

特開平6-187972号公報には、芳香族成分と架橋剤とを酸触媒の存在下で反応
25 させた樹脂を高温で焼成した炭素材料が開示されている。この炭素材料は、芳香族成分が結晶化した結晶領域と架橋剤が非晶質化した非晶質領域とが混在した構造を持ち、両者の熱膨張・収縮係数が異なるために、内部に構造欠陥を数多く持つようになる。そのため、層間におけるリチウムイオンの挿入（C₆Liの形成）に加えて、この構造欠陥への金属リチウムの吸蔵も起こるため、高容量のリチウム

イオン二次電池を構成することができる」と説明されている。しかし、原料として特殊な樹脂を使用するため、原料コストが高く、経済的に不利である。また、この材料では充放電効率は改善されない。

5

発明の開示

本発明の目的は、特殊な樹脂ではなく、従来の炭素材料と同様の安価な原料から製造できる炭素材料を負極材料に用いて、放電容量が大きく、好ましくは充放電効率に優れたリチウムイオン二次電池を構成することである。

10 本発明の具体的な目標は、リチウムイオンの格納量が高いグラファイト粉末を負極材料に用いることにより、リチウムイオン二次電池において315 mAh/g 以上、好ましくは320 mAh/g 以上、さらに好ましくは330 mAh/g 以上、条件によっては350 mAh/g 以上という高い放電容量を安定して実現することである。

15 本発明者らは、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いるグラファイト粉末の微視的な構造と充放電特性との関係を系統的に調査し、理論的な計算による種々の解析を行った結果、黒鉛化する際の熱処理により、グラファイト粉末は粉末表面のc面層の端部がループ状に閉じた「閉塞構造」に変化することを見出した。この閉塞構造は、図1に模式的に示すように、数層のc面層が積層してループ状に閉じた積層ループ閉塞構造をとり、隣接した2つの積層ループ構造の間にc面層の末端が開いている「間隙面」が生じる。

20 この間隙面の密度（即ち、積層ループ閉塞構造の密度）は、そのグラファイト粉末を負極材料とするリチウムイオン二次電池の放電容量に大きく影響し、この間隙面の密度を大きくすることで放電容量の向上が可能であり、上記の放電容量の目標値を達成することができることが判明した。また、間隙面の密度は、黒鉛化前の炭素材料の粉碎条件や、その後の熱処理により増大させることができることも判明した。

25 本発明により、粉末表面でグラファイトc面層の端部がループ状に閉じた閉塞構造を有し、グラファイトc軸方向における該閉塞構造間の間隙面の密度が100個/ μm 以上、1500個/ μm 以下であることを特徴とするグラファイト粉末が提供される。このグラファイト粉末は比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好まし

い。

上記のグラファイト粉末は、炭化の前および／または後に高速粉砕処理された炭素材を、2500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化することからなる方法により製造することができる。

- 5 別の方法として、本発明にかかるグラファイト粉末は、グラファイト粉末をその表面を除去することができる条件下で熱処理し、さらに不活性ガス中800℃以上の温度で熱処理することからなる方法によっても製造することができる。使用するグラファイト粉末は、炭素材を2500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化し、炭化の前か後、或いは黒鉛化後に粉砕を行うことにより得た合成グラファイト粉末
- 10 でもよく、或いは天然黒鉛を粉砕して得たものでもよい。この方法では間隙面の密度が著しく高いグラファイト粉末を製造することができる。グラファイト粉末の表面を除去することができる条件下での熱処理は、好ましくは酸化熱処理である。

- 本発明によればまた、上記グラファイト粉末を主成分とするリチウムイオン二
- 15 次電池の負極材料、ならびにこの負極材料から製作された負極を備えたリチウムイオン二次電池もまた提供される。

図面の簡単な説明

- 図1は本発明にかかるグラファイト粉末の表面に現れるc面層末端の閉塞構造
- 20 を示す説明図である。

図2(a), (b), (c)は、コンピュータシミュレーションによるグラファイトc面層末端の閉塞構造の生成結果を示す模式図であり、図2(a)は閉塞構造の間隙面を示す図、図2(b)は欠陥がない場合の閉塞構造の斜視図、図2(c)は閉塞構造の端面図である。

- 25 図3はグラファイト粉末の表面の閉塞構造を示す高分解能電子顕微鏡写真である。

図4はグラファイトの閉塞構造が最大の間隙面密度をもつ場合の説明図である。

図5は第1の方法(実施例1)で得た閉塞構造の間隙面密度が100個/ μm をやや超える程度のグラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真

である。

図6は黒鉛化熱処理後に酸化熱処理した、表面開放構造を持つグラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真である。

図7は第2の方法（実施例2）で得た閉塞構造の間隙面密度が770個/ μm の
5 グラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真である。

図8は実施例で作製したリチウムイオン二次電池の構造を示す略式断面図である。

発明の詳細な説明

10 本発明にかかるグラファイト粉末は、その表面にグラファイトc面層の「閉塞構造」を有している。この閉塞構造は、理想的には炭素6員環が平面内で連結した網目構造からなるグラファイトc面層（炭素ネットワーク層）の粉末表面に現れた端部が、近隣の他の同様な端部と結合してループ状に閉じたものである。グラファイト粉末の表面にこのような閉塞構造が形成されるのは、c面層の末端が
15 切れたままでいるより、2つのc面層の末端同士が結合してループ状に閉じている方がエネルギー的に安定であるためと考えられる。

この閉塞構造は、図1に示すように、一般に単層ループではなく、数層のループが重なった積層ループ構造をとる。この複数のループが重なりあってできた、開放端部を持たない積層ループ構造を、図1に示すように、本発明では「単位閉
20 塞構造」という。単位閉塞構造と隣接する単位閉塞構造との間の層間は、c面層の末端が開いた構造になっており、これを本発明では「間隙面」という。図には単純化のために3層のループ（6層のc面層）が積層した単位閉塞構造だけを示したが、ループの積層数は単位閉塞構造ごとに異なるのが普通であり、例えば10またはそれ以上の積層数になることもある。

25 グラファイト粉末の表面にこのような積層したループ状の閉塞構造が現れることは、炭素材の黒鉛化熱処理条件を分子動力学法と呼ばれる計算機シミュレーションにより解析することで確認した。図2に、この計算機シミュレーションによって得られた2層の炭素ネットワーク層の末端がループ状に閉じた状態のコンピュータグラフィックス図を示す。構造を単純化するために、ここでは単層ループ

状閉塞構造の例を示す。

また、この閉塞構造は、グラファイト粉末をc軸方向（c面層に垂直な方向、図1参照）に沿って切断した粉末断片を高分解能の透過型電子顕微鏡写真で観察することにより実際に見ることができる。このような写真の1例を図3に示す。

- 5 この電子顕微鏡写真は、粉碎した炭素材を3000℃に加熱して黒鉛化して得たグラファイト粉末の閉塞構造を示している。図3の白線部分がグラファイトc面層であり、間隙面は矢印により示される。

- 炭素材の黒鉛化熱処理によって生成するグラファイトのc面層（炭素ネットワーク層）は、理想的には、図2(b)のループ部の斜視図に示すように、炭素6員環が規則的に平面内で結合した構造からなる。しかし、実際には、図2(c)のループ部の端面図に示すように、5員環、7員環、さらにはより大きな炭素環からなる空孔型欠陥、といった炭素ネットワーク欠陥が、特に変形により応力が加わるループ部に多く見られる。

- リチウムイオンがこの閉塞構造のどの部分を通過する可能性があるかを、分子軌道法により調査したところ、主に隣接する2つの単位閉塞構造間の隙間、即ち「間隙面」であることがわかった（図2(a)を参照）。間隙面の入口は、リチウムイオンと炭素原子の相互作用が弱く、侵入の障壁エネルギーが低いため、多量のリチウムイオンを通過させ易いものと考えられる。

- 負極炭素材へのリチウムイオンの格納は、リチウムイオンの侵入サイトが多いほど容易になるであろう。従って、グラファイトc面層の間隙面密度が高いほどリチウムイオンが負極中に侵入し易く、リチウムイオンの負極への格納量が増えて放電容量が向上することになる。本発明にかかるグラファイト粉末は、グラファイトc面層の閉塞構造の間隙面密度が十分に高いため、優れた放電容量を実現することができる。

- 25 一般に、グラファイト粉末は、c軸方向が異なるいくつかの領域（多結晶粉末の結晶粒に相当）から構成され、各領域（即ち、c軸方向が同一のひとかたまりの領域）を結晶子という。本発明のグラファイト粉末は、粉末を構成する全ての結晶子の粉末表面におけるc面層の端部が上記の閉塞構造を有している必要はないが、実質的に全ての結晶子がこの閉塞構造を有していることが好ましい。

この間隙面密度は、グラファイト c 軸方向（即ち、c 面層に垂直な方向）における $1 \mu\text{m}$ 当たりの間隙面数を意味し、図 3 に示すような電子顕微鏡写真において、c 軸方向の長さ L (μm) と、この長さ中に現れた間隙面の総数 N を測定することにより、 N/L として算出することができる（図 1 参照）。例えば、この
5 ような測定を異なるいくつかの視野（例、10個の視野）で行い、こうして求めた間隙面密度の平均値を取ればよい。

本発明にかかるグラファイト粉末は、c 面層末端のループ状閉塞構造の間隙面の密度が $100\sim 1500$ 個/ μm である。この間隙面の密度が 100 個/ μm より少ないと、リチウムイオン侵入サイトである間隙面の数が少なく、リチウムイオンの
10 格納量が少なくなるため、 320 mAh/g を超えるような高い放電容量の実現が不可能となる。間隙面の密度の 1500 個/ μm という上限は、図 4 に模式的に示すように、全ての c 面層が隣接する 2 層間で単層ループを形成した閉塞構造の間隙面の密度に相当し、グラファイト結晶構造から理論上予測される最大限の間隙面密度である。

15 c 面層の端部が閉塞構造をとらずに開いたままであると、リチウムイオンだけでなく、電解液がグラファイト内に侵入することがある。開放した端部は化学的に不安定であるため、電解液が分解してガスが発生することがもあり、グラファイトが集電体から剥がれるといった問題を生ずる。従って、閉塞構造はリチウムイオン二次電池のサイクル特性（充放電繰り返し寿命）の改善にもつながる。

20 また、c 面層の端部が閉塞構造をとると、炭素 6 員環の端部はすべて結合しているため、 sp^2 混成軌道の空孔電子軌道が存在せず、c 面層の端部が開いている状態に比べて反応性は低下している。従って、充放電効率が充電時の電解液とグラファイト粉末の反応に影響されることを考えると、c 面層の端部が閉じた閉塞構造は充放電効率にとっても都合がよい。

25 しかし、この閉塞構造をとっても、閉塞構造をとらない炭素原子が相対的に反応性が高く、電解液との反応を起こして充放電効率が低下する可能性がある。充放電効率をさらに向上させるには、グラファイト粉末の比表面積を小さくして、電解液との反応性を一層低減させることが有利である。そのため、本発明にかかるグラファイト粉末は比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積

は、 N_2 置換法による B E T 測定法で求めることができる。

グラファイト粉末の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、電解液との反応性が高くなって、充放電効率やサイクル寿命が低下することがある。比表面積の下限は特に制限されないが、通常は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。より好ましい比表面積は 0.2 5 $\sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積は、主に粉碎条件、特に粉碎時間に依存して変動する。

本発明にかかるグラファイト粉末はまた、(1) X線回折による格子定数精密測定法で求めた c 軸(002) 面格子間隔(d_{002})が 3.3700 \AA 以下であり、(2) グラファイト結晶子径が $100\sim 2000 \text{ \AA}$ であり、かつ(3) レーザ回折散乱法で求めた体積 10 累積平均粒径が $5\sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

グラファイト c 軸方向とは、図 1 に示すように、c 面層と垂直な方向である。c 軸(002) 面格子間隔 (d_{002}) とは、図 1 において d_{002} と表示した、隣接する c 面層間の間隔、即ち、層間距離である。層間距離 d_{002} は結晶性の指標であり、この d_{002} の値が小さくなって、理想的なグラファイトでの値 ($=3.354 \text{ \AA}$) に近 15 づくほど、グラファイト粉末の結晶性が高いことを意味する。グラファイト粉末の結晶性は、黒鉛化熱処理条件に依存し、熱処理温度が高いほど、また時間が長いほど結晶性の高いグラファイト粉末が得られる傾向がある。

結晶の格子間隔は一般に X線回折図の回折ピークから決定することができる。従来は日本学術振興会第117 委員会で定められた「人造黒鉛の格子定数および結 20 晶子の大きさ測定法」(通称名: 学振法)を用いて決定していたが、誤差が大きく、材料の物性を正しく評価できていない可能性がある。そこで、本発明における d_{002} の値は、ディフラクトメータの誤差を含めた最小二乗法を利用する格子定数精密測定法により求めた精密な値を採用する。こうして求めた d_{002} の値が 3.3700 \AA より大きいと、グラファイト粉末の結晶性が不十分であり、高い放電容量 25 を実現できないことがある。 d_{002} の値は好ましくは 3.3650 \AA 以下である。

グラファイトの結晶子径とは、前述したグラファイト結晶子の c 軸方向の長さである。この結晶子径が 100 \AA を下回ると、結晶子が小さ過ぎて結晶の乱れが大きく、間隙面から侵入したリチウムイオンが効率的に格納されないことがある。一方、 2000 \AA を越える結晶子径を実現するには長時間の黒鉛化熱処理を必要とし

経済的でない。結晶子径は好ましくは 500~1500 Å の範囲内である。

本発明では、グラファイト粉末の平均粒径はレーザー回折散乱法で求めた体積
累積50%の値で表す。この平均粒径が5 μmより小さいと、粉末が微細すぎて、
比表面積が大きくなり、前述したように充放電効率が低下することがある。平均
5 粒径が35 μmより大きいと、粉末の内部に格納されたりリチウムイオンの粉末表面
への拡散に時間がかかることから、大電流放電や低温放電での放電特性が劣化す
ることがある。好ましい平均粒径は10~30 μmである。

また、大電流放電や低温放電での放電特性に悪影響のある75 μmより大きな粒
子や、初期充放電特性を劣化させる1 μmより小さい微粒子は実質的に存在しな
10 いことが好ましい。さらに、大径粒子が混入したグラファイト粉末を塗布した帯
状極板を多数回巻いて渦巻き型電極体とした後、電池缶に封入する際に、大径粒
子部分に応力が集中し、約20 μmの薄帯状のセパレータを突き破って正極と負極
が短絡するという問題が起こる可能性がある。この問題は長径と短径の長さが大
きく異なる不定形状の粒子で起こり易く、このような不定形状の粒子は篩い作業
15 では除去が困難である。平均粒径が35 μmより大きくなると、このような不定形
状の粒子の存在確率が高くなる。

本発明にかかるグラファイト粉末は、炭素化および粉碎して得た炭素材を、適
当な温度で熱処理して黒鉛化することにより製造できる。こうして黒鉛化するだ
けでも、粉碎を高速条件で実施すれば、c面層末端の閉塞構造の間隙面の密度が
20 100 個/μm以上という本発明の条件を満たすグラファイト粉末を製造するこ
とができる。以下、この製造方法を第1の方法という。但し、第1の方法では、粉
砕機が慣用のものであると、得られたグラファイト粉末の間隙面密度は、普通は
100 個/μmをやや上回る程度（例、100~120 個/μm）であり、例えば200
個/μm以上といった非常に高い間隙面密度を得ることは通常はできない。

25 別の第2の製造方法によれば、上記のように黒鉛化して得たグラファイト粉末
あるいは天然黒鉛を粉碎して得たグラファイト粉末に、その表面を削ることがで
きる条件下での熱処理（例、600~800 °Cの温度での酸化熱処理）を施し、さら
に不活性ガス中にて800 °C以上の温度で熱処理する。この方法では、例えば500
~1500個/μmという非常に高い間隙面密度も得ることができる。

なお、本発明にかかるグラファイト粉末の製造方法は、上記の第1および第2の方法に限定されるものではない。最終的にc面層末端に閉塞構造を持ち、その間隙面の密度が100個/ μm 以上であるグラファイト粉末が形成できれば、いかなる方法で本発明にかかるグラファイト粉末を製造してもよい。

- 5 炭素化に用いる炭素質原料は特に制限されず、従来よりグラファイト粉末の製造に用いられてきたものと同様でよい。炭素質原料の具体例としては、コールターピッチまたは石油ピッチ、さらにはこれらのピッチの熱処理により生ずるメソフェーズ小球体と、この小球体のマトリックスであるバルクメソフェーズ、並びに各種の有機樹脂または有機物（例、ポリアクリロニトリル、レーヨン）、さらには特開平6-187972号公報に記載の原料等が挙げられる。特に好ましい炭素質原料はメソフェーズ小球体とバルクメソフェーズである。

炭素質原料を粉碎および炭素化して、炭素材を得る。粉碎は、炭素化の前と後のいずれの時点で行ってもよく、また炭素化の前と後の両方で行ってもよいが、炭素化前に粉碎する方が炭素化と黒鉛化の熱処理を続けて実施でき、熱エネルギーの無駄がない。粉碎により生ずる粉末表面の原子レベルの凹凸（層欠陥）により、黒鉛化熱処理時に上記の閉塞構造が形成されるので、特に第1の方法では粉碎を黒鉛化処理前に行うことが、高密度の閉塞構造を有するグラファイト粉末を得るのに不可欠であり、この粉碎条件が、黒鉛化熱処理後に生成するグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度に大きく影響する。

- 20 黒鉛化熱処理後に粉碎処理すると、熱処理で生成したグラファイトのc面層に層欠陥が発生する上、導入された閉塞構造が粉碎で破壊される可能性もあるため、第1の方法では黒鉛化熱処理後に粉碎を行うことは望ましくない。従って、第1の方法では、黒鉛化前にグラファイト粉末の目的とする用途に要求される最終粒度（前述したように平均粒径5~35 μm の範囲が好ましい）になるように粉碎を行うことが望ましい。但し、解砕を目的とする軽度の粉碎や、微粒子の除去や平均粒径の調整のための分級は、黒鉛化熱処理後に実施してもよい。

25 粉碎は、グラファイト粉末の比表面積にも影響を及ぼし、粉碎機の回転数が高いほど、また粉碎時間が長いほど、比表面積が大きくなる傾向がある。また、粉碎機の種類によりグラファイト結晶子径が影響を受ける。従って、粉碎機の種類

や粉碎条件は比表面積や結晶子径も考慮して選択するのがよい。

一般に、炭素化熱処理中は炭素質原料（例、メソフェーズ）からのガス発生、油分による融着が起こり、比表面積は大きく減少するが、黒鉛化熱処理中では溶融・再結合が起こり比表面積はわずかに低下する。本発明の好適態様に従って比表面積を $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にする場合には、この比表面積の変化を見込んで粉碎を行えばよい。具体的な目安を例示すると、メソフェーズを炭素化前に粉碎する場合には、メソフェーズの比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度になるまで粉碎すればよい。炭素化後に炭素材を粉碎する場合には、炭素材の比表面積が $1.1\sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度になるように粉碎を行えばよい。但し、これはあくまで目安の例であり、黒鉛化熱処理後に得られるグラファイト粉末の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となるように、実験により粉碎条件を設定すればよい。

粉碎は、例えば、ハンマーミル、ファインミル、アトリションミル、ボールミルなどの慣用の粉碎機を用いて実施することができる。好ましい粉碎機は、衝撃粉碎を行うもの、代表的にはハンマーミルである。前述したように、特に第1の方法では、グラファイト粉末の結晶構造に及ぼす粉碎条件の影響が大きく、間隙面の密度が $100 \text{ 個}/\mu\text{m}$ 以上の閉塞構造を持つグラファイト粉末を得るには、高速粉碎を採用する必要がある。具体的な粉碎条件（例、回転数、粉碎時間）は、使用する粉碎機の種類や炭素質原料の種類によっても異なるので、黒鉛化熱処理後に間隙面密度が $100 \text{ 個}/\mu\text{m}$ 以上のグラファイト粉末が生成し、かつ所望の粒度の粉末が得られるように、実験により決定すればよい。

例えば、ハンマーミルやアトリションミルでの粉碎では、 5000 rpm 以上の回転数にすると、黒鉛化熱処理後に間隙面の密度が $100 \text{ 個}/\mu\text{m}$ 以上の閉塞構造を持つグラファイト粉末を得ることができる、これより回転数が低いと間隙面の密度が $100 \text{ 個}/\mu\text{m}$ に達しないことが多い。上限は、通常は 15000 rpm である。従来では、粉碎時間は30分程度と長くなることもあった。しかし、比表面積の小さい粉末を得るには、回転数を比較的低くし、粉碎時間も短めがよい。ハンマーミルでの好ましい粉碎条件は、 $5000\sim 7500 \text{ rpm}$ で15～30分程度である。

第2の方法の場合にも、このような高速粉碎を行ってもよく、それにより間隙面の密度が、例えば $500 \text{ 個}/\mu\text{m}$ を超えるような非常に高密度の閉塞構造を持つ

グラファイト粉末を得ることができる。但し、黒鉛化熱処理後の2回の熱処理で
間隙面密度は大きく増大するので、第2の方法での粉砕は高速粉砕とする必要は
ない。例えば、4000~5000 rpm程度の回転数でも構わない。また、例えばディス
ククラッシャーのような剪断粉砕機を用いて、数十~数百 rpmという低回転数で
5 粉砕を行うことも可能である。このように粉砕機や粉砕速度の自由度が大きいので、
比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となるように粉砕条件を制御することがより容易で
ある。

別の粉砕法として、第1の方法において粉砕をハンマーミルとディスククラッ
シャーを併用して行うか、第2の方法の場合には粉砕をディスククラッシャーだ
10 けで行うこともできる。第1の方法におけるハンマーミルの回転数は、上記と同
様に高速回転（即ち、5000 rpm以上）とする。ディスククラッシャーによる粉砕
は剪断によるヘキ開が主になるので、粉砕を容易にするため炭素化熱処理後に行
う方が好ましい。ディスククラッシャーによる粉砕は、結晶子径の制御が容易で、
特に結晶子径が比較的大きく、かつ粒径が比較的好くそろった粉末を得ることが
15 できるという利点がある。

この方法では、第1の方法（即ち、ハンマーミルとディスククラッシャーを併
用して粉砕した炭素材を黒鉛化熱処理してグラファイト粉末を得る）でも、間隙
面密度が $1000 \text{ 個}/\mu\text{m}$ を超えるような低ピッチの閉塞構造を持つグラファイト粉
末を得ることができる。

20 粉砕した炭素質原料の炭素化条件は、原料が分解して原料に含まれていた炭素
以外の元素がほぼ完全に除去されるように選択すればよい。炭素の酸化（燃焼）
を防止するため、熱処理は不活性雰囲気または真空中で実施する。炭素化の熱処
理温度は、通常は $800\sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲内であり、特に 1000°C 前後（ $900\sim 1200^\circ\text{C}$ ）
が好ましい。炭素化に要する熱処理時間は、原料の種類、処理量、温度にもよる
25 が、温度が 1000°C の場合で30分~3時間程度である。

粉砕および炭素化により得られた粉末状の炭素材を熱処理して黒鉛化する。こ
の熱処理温度は、一般に 2500°C 以上であり、上限は 3200°C 程度が現状の加熱技術
では実用的である。好ましい熱処理温度は $2700\sim 3000^\circ\text{C}$ である。熱処理時間は、
黒鉛化に必要な時間であり、温度によっても異なるが、通常は20分~10時間であ

る。熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気であり、好ましくは不活性ガス雰囲気（例、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、二酸化炭素など）または真空である。

こうして黒鉛化熱処理により生成したグラファイト粉末は一般に、粉末表面で c 面層末端がループ状に閉じた閉塞構造を持つが、この熱処理前の粉碎を高速条件下で行うと、通常は間隙面密度が 100 個/ μm を少し超える程度のグラファイト粉末を得ることができる（但し、粉碎をハンマーミルとディスククラッシャーで行った場合の間隙面密度はずっと高くなる）。これが第 1 の方法により製造されたグラファイト粉末である。このように間隙面密度が 100 個/ μm を少し超える程度であっても、この密度が 100 個/ μm を下回る時に比べて、放電容量が著しく向上する。

第 2 の方法では、上記の黒鉛化熱処理で得られたグラファイト粉末または天然黒鉛を粉碎して得たグラファイト粉末にさらに酸化熱処理（または他の表面を除去する熱処理）と不活性ガス雰囲気中での熱処理という 2 回の熱処理を施して、閉塞構造の間隙面密度を著しく高める。この第 2 の方法における黒鉛化後の熱処理について、次に説明する。

グラファイト粉末に最初に施す酸化熱処理は、酸化により粉末表面を除去するために行う。それにより、黒鉛化熱処理で生成した粉末表面（c 面層末端）の閉塞構造が切れて開放され、c 面層の末端がほぼ同じ長さに揃って平坦となった、粉末表面の c 面層末端が開放された構造の持つグラファイト粉末（図 6 を参照）が得られる。

酸化熱処理の条件は、酸化によって閉塞構造の開放が実質的に起これば特に制限されないが、熱処理温度は 600~800 °C の範囲内が好ましい。閉塞構造を持つグラファイト粉末は耐酸化性が高いため、酸化熱処理の温度が 600 °C より低いと酸化されにくく、800 °C 以上では酸化が急速に進み、グラファイト粉末全体の劣化が進むからである。酸化熱処理の時間は温度や処理量によって異なるが、一般には 1~10 時間である。熱処理雰囲気は酸素含有雰囲気であり、純酸素雰囲気でも、酸素と不活性ガスとの混合ガス雰囲気（例、空気）でもよい。

この酸化熱処理により粉末表面が除去される結果、グラファイト粉末の重量は 2~5 % 程度減少する。また、粉末の粒径はわずかに小さくなる（例、1~2 μ

m程度)。必要であれば、この粒径の減少を見込んで粉碎条件を設定する。

なお、閉塞構造の開放は、酸化熱処理に限られるものではない。グラファイト粉末の表面構造を除去することにより閉塞構造を開放して平坦なc面層末端を得ることができれば、他の方法を採用することもできる。他の方法の例には、フッ
5 化熱処理、水素化熱処理などがある。この場合の熱処理条件は、閉塞構造の開放
が起こるように実験により適宜設定すればよい。

その後、グラファイト粉末を不活性ガス雰囲気中でさらに熱処理する。この不
活性ガス雰囲気中での熱処理により、開放構造のc面層の末端が他のc面層の末
端と連結して、グラファイト粉末の表面のc面層末端に再びループ状の閉塞構造
10 が形成される。

このc面層末端のループ状連結時には、グラファイト粉末の表面のc面層の末
端が酸化熱処理により平坦になっているため、離れた2層が連結することは極めて
稀であり、図2に示すような多数の連結ループが積層した大きな閉塞構造は形
成し得ない。ループの積層数は、せいぜい5層、多くは1~3層程度である。そ
15 のため、c軸方向の単位長さ当たりの閉塞構造の数が多くなり、その間隙面の密
度が高くなるのである。それにより、第2の方法では、間隙面が低ピッチ化して、
例えば500個/ μm を超えるような大きな間隙面密度を得ることができる。

不活性ガス雰囲気は、例えばAr、He、Ne等の1種もしくは2種以上でよい。熱
処理温度は、c面層の末端どうしが連結できるような比較的大きな格子振動を起
20 こさせる温度であればよい。連結して閉塞構造を形成した方が、エネルギーが低
く、安定化するため、不活性ガス雰囲気中で熱処理して十分な格子振動を生じさ
せると、c面層の開いた末端同士が連結しあうのである。この目的には、一般に
800℃以上の熱処理温度が必要である。上限は特に制限されない。熱処理時間は
、閉塞構造が形成されればよく、温度や処理量により大幅に異なるが、一般には
25 1~10時間である。例えば、1000℃では約5時間程度が目安となる。

この酸化熱処理と不活性ガス中での熱処理中にグラファイト粉末の比表面積は
値が大きく変動する。即ち、酸化熱処理したグラファイト粉末は、表面が粗くな
り、かつ閉塞構造が開く結果、比表面積が大きくなる。この比表面積の増大は、
通常は、酸化処理前の例えば3~10倍程度にも達する。しかし、次の不活性ガス

中での熱処理により、再び閉塞構造が生成すると、比表面積は減少し、ほぼ酸化熱処理前のグラファイト粉末の比表面積に戻ることが、本発明者らの実験で明らかになっている。従って、最終的には、黒鉛化熱処理で得られたグラファイト粉末の比表面積が実質的に保持されるので、比表面積は主に粉碎条件と、炭素化および黒鉛化の熱処理条件で制御することができる。

第2の方法では、黒鉛化後の2回の熱処理により閉塞面密度を大きくすることができるので、第1の方法とは異なり、粉碎は高速粉碎である必要はなく、また黒鉛化後に粉碎を行ってもよい。従って、天然黒鉛を粉碎したグラファイト粉末も熱処理に使用できる。

10 必要であれば、第1または第2の方法で得られたグラファイト粉末を分級して平均粒径を調整する。この分級は最後に行う必要はなく、粉碎後であればどの段階で行ってもよく、また異なる段階で2回以上行ってもよい。

本発明の閉塞構造を持つグラファイト粉末は、従来のグラファイト粉末と同様の用途に使用することができる。グラファイト粉末のc面層が閉塞構造を形成し、
15 リチウムイオンの主な侵入サイトである閉塞構造の間隙面密度が100~1500個/ μm と高いため、グラファイト粉末の持つインターカレーション機能が向上し、リチウムイオンの格納量が増大する。

従って、本発明のグラファイト粉末は、特にリチウムイオン二次電池の負極材料として好適であり、従来のグラファイト粉末よりリチウムイオンの格納量が増大し、放電容量が向上したリチウムイオン二次電池を作成することができる。また、グラファイト粉末のc面層が閉塞構造を有するため、グラファイト粉末内に電解液が侵入しにくいため、充電・放電繰り返し時のサイクル寿命が長くなる。さらに、好適態様にあつては比表面積が小さいため、充放電効率も同時に改善される。

25 本発明のグラファイト粉末をこの用途に使用する場合、これを用いたリチウムイオン二次電池の負極の作成は従来と同様の方法で行うことができる。一般に、グラファイト粉末は、適当なバインダー（結着材）を用いて集電体上に成型することにより電極にするが、バインダーを用いずに焼結電極とすることもできる。即ち、負極材料は、グラファイト粉末を主成分とし、通常はグラファイト粉末に

少量のバインダーを混合したものからなるか、本質的にグラファイト粉末のみからなる。集電体としては、グラファイト粉末の担持性が良く、負極として使用した時に分解による溶出が起こらない任意の金属の箔（例、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔）を使用することができる。

- 5 上記の成型は、従来より粉末状の活物質から電極を作製する際に利用されてきた適当な方法で実施することができ、グラファイト粉末の負極性能を十分に引き出し、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば、何ら制限されない。例としては、グラファイト粉末にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂粉末からなるバインダーとイソプロピルアルコール等の有機溶媒を加えて混練してペースト化し、このペーストを集電体上にスクリーン印刷する方法；グラファイト粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加して乾式混合し、この混合物を金型を用いてホットプレスして成型すると同時に集電体に熱圧着させる方法；さらにはグラファイト粉末を上記のフッ素樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤
10 をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いてスラリー化し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。

本発明のグラファイト粉末は、リチウムイオン二次電池に使用できる適当な正極活物質およびリチウム化合物を有機溶媒に溶解させた非水系電解液と組み合わせて、リチウムイオン二次電池を作製することができる。
20

正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}^1_{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_2$ または $\text{LiM}^1_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_4$ （式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、 M^1 、 M^2 は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも1種類からなる）、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物（ V_2O_5 、
25 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 等）及びそのリチウム化合物、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8-y$ （式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、Mは遷移金属をはじめとする金属を表す）で表されるシェブレル相化合物、さらには活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

非水系電解液に用いる有機溶媒は、特に制限されるものではないが、例えば、

プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1 -及び1,2 -ジメトキシエタン、1,2 -ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクタム、テトラヒドロフラン、1,3 -ジオキソラン、4-メチル-1,3 -ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン等の1種もしくは2種以上が例示できる。

電解質のリチウム化合物としては、使用する有機溶媒に可溶性の有機または無機リチウム化合物を使用すればよい。適当なりチウム化合物の具体例としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 等の1種または2種以上を挙げる事ができる。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、実施例により本発明を説明するが、実施例は例示にすぎず、本発明を制限するものではない。

(実施例1)

本実施例は本発明にかかる閉塞構造を持ったグラファイト粉末を第1の方法により製造する例を示す。

20 石油ピッチから得られたバルクメソフェーズを、ハンマーミル（不二パウダル製ウーマイザー、6個のハンマーを持つ回転式衝撃粉碎機）で、表1に示す通り回転数を5000~8000 rpmで変化させて10 kg 当たり5分間づつ粉碎した。得られたバルクメソフェーズ粉末を、アルゴン雰囲気下1000℃に1時間加熱することにより炭化して、炭素材粉末を得た。この炭素材粉末を、最後にアルゴン雰囲気下
25 2800℃で30分間熱処理して黒鉛化することにより、グラファイト粉末を得た。

得られたグラファイト粉末を、5 μm 以上45 μm 以下に篩い分けしてから、電極の作製に供した。篩い分けしたグラファイト粉末の粒度分布をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（HORIBA LA-910）により測定したところ、いずれも平均粒径は15 μm 前後であった。

このグラファイト粉末（粉碎回転数：7500rpmのもの）をグラファイトc軸に平行な方向に切断した断面の表面付近の高分解能透過型電子顕微鏡写真を図5に示す。この写真からc面層末端にループ状閉塞構造と矢印で示す間隙面が明瞭に見られるので、Liイオン侵入サイトである単位閉塞構造間の間隙面の密度（グラ
5 ファイトc軸方向の1 μ m当たりの間隙面数）を写真から決定できる。間隙面密度は代表的な10視野の電子顕微鏡写真で求めた値の平均値として示す。表1に示すように、間隙面密度は回転数によってやや変動するが、いずれも100個/ μ mをやや超える程度であった。

また、得られたグラファイト粉末の比表面積、結晶子径、およびc軸面格子間
10 隔（d002）も表1に併せて示す。比表面積は、N₂置換法によるBET・1点測定法で求めた値である。結晶子径は、マックサイエンス社製X線回折装置を用いて、加速電圧40kV、電流150mA、測定範囲20~90°の条件で測定した粉末法X線回折図の002回折ピークを日本国炭素学会で規定された学振法に基づいて解析することにより求めた値である。学振法で規定するグラファイトの結晶子径の上
15 限は1000Åであるが、1000Åを超えるサンプルについても同法をそのまま適用して半価幅から結晶子径を算出した。d002は、上記X線回折図からディフラクトメータの誤差を含めた最小二乗法による格子定数精密測定法（内部標準は使用せず）により算出した値であり、X線回折図の面指数(002), (100), (101), (004), (110), (112), (006)の全てのピーク位置を利用した。3回のX線回折測定を行
20 い、得られた値の加重平均をとりd002の値とした。

このグラファイト粉末を用いて以下の方法で電極を作製した。グラファイト粉末90重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部を溶剤のN-メチルピロリドン
中で混合し、ペースト状にした。得られたペースト状の負極材料を、集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて均一厚さに塗布し、乾燥させ
25 て1ton/cm²の冷間プレスで圧縮後、真空中120℃で乾燥した。ここから切り出した面積1cm²の試験片を負極とした。

負極特性の評価は、対極、参照極に金属リチウムを用いた3極式定電流充放電試験により行った。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1M濃度でLiClO₄を溶解した非水溶液を使用した。放電

容量は、 0.3 mA/cm^2 の電流密度でLi参照極に対して 0.0 V まで充電して負極中にLiを格納させた後、同じ電流密度でLi参照極に対して 1.50 V まで放電（Liイオンの放出）を行う充放電サイクルを10サイクル行い、2～10サイクルの9回の放電容量の平均値である。また、初回の充放電において充電に要した電気量に対する放電時の電気量の割合（%）として充放電効率を算出した。これらの結果も表1

5 示す。

（実施例2）

本実施例は本発明にかかる閉塞構造を持ったグラファイト粉末を第2の方法により製造する例を示す。

10 石油ピッチから得られたバルクメソフェーズを、実施例1と同様にして粉碎、炭化および黒鉛化熱処理して、グラファイト粉末を得た。但し、衝撃粉碎機による粉碎は 7500 rpm の回転数（図5に示したグラファイトと同じ回転数）で行った。黒鉛化までの処理条件は実施例1と同じであるので、得られたグラファイト粉末は、図5に示したのと同様のピッチでループ状閉塞構造を有している。

15 得られたグラファイト粉末を篩い分けせずに、純酸素雰囲気中にて $700 \text{ }^\circ\text{C}$ の酸化熱処理を3時間行った後、さらにアルゴン雰囲気中で 1000°C の熱処理を5時間行った。

図6に酸化熱処理後のグラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真を示す。図5に示した、黒鉛化熱処理後のグラファイト粉末に見られた、

20 c面層層末端のループ状閉塞構造がほぼ完全に切れて開放され、c面層末端が平坦で開放された表面構造ができていることがわかる。

図7には、酸化熱処理後さらにアルゴン雰囲気中での熱処理を行った後の同様の高分解能電子顕微鏡写真を示す。酸化処理によって開放された表面に、再びループ状の閉塞構造が形成されているのがわかる。但し、図5に示した、黒鉛化熱

25 処理後の閉塞構造と比べると、個々の閉塞構造の大きさ（積層数）が小さく、閉塞構造とその間隙面（矢印で示す）の密度が増大（ピッチが減少）していることがわかる。この場合の間隙面の密度は $770 \text{ 個}/\mu\text{m}$ であった。即ち、理論上の最大間隙面密度（全て単層ループの場合）である $1500 \text{ 子}/\mu\text{m}$ の約半分であるので、各閉塞構造のループ積層数は2程度である。

このグラファイト粉末を5 μm 以上45 μm 以下に篩い分けしてから、実施例1と同様に測定した粉末の特性値と放電容量及び充放電効率の測定値を表1に示す。

5 なお、本実施例では、間隙面密度は上記のように770 個/ μm であったが、炭化前の粉碎条件をより低速にするか、および/または黒鉛化後のAr雰囲気中での熱処理条件をより厳しく（例、より高温に）すれば、間隙面密度をより小さくすることができる。また、黒鉛化後のAr雰囲気中での熱処理条件をより緩やか（例、より低温）にすれば、遠くの炭素ネットワーク層との連結が起こりにくく、間隙面密度をより大きくすることができる。

（比較例1）

10 実施例1と同様にして、バルクメソフェーズの粉碎、炭化および黒鉛化熱処理を行って、グラファイト粉末を得た。但し、粉碎時の衝撃粉碎機の回転数を4500 rpmに低下させた。得られたグラファイト粉末の高分解能電子顕微鏡写真を図3に示す。この写真からわかるように、閉塞構造は形成されているが、個々の閉塞構造のループの積層数が多く、10 nm を越えるような大きな閉塞構造になっていた。そのため、矢印で示す間隙面の密度は80個/ μm と小さくなった。

15 このグラファイト粉末の他の特性値と、この粉末を用いて実施例1と同様にLiイオン二次電池を作製し、放電容量および充放電効率を測定した結果を表1に示す。

表 1

実施例 No.	方法	粉碎機回転数	間隙面密度/ μm	比表面積	結晶子径	d 002	平均粒径	放電容量	充放電効率
		rpm		m^2/g		\AA			
実 1	1	5000	104	0.55	238	3.364	15.4	322	97
		6000	107	0.53	250	3.364	15.3	328	95
		7000	106	0.61	257	3.364	14.8	328	96
		7500	103	0.57	237	3.364	15.2	324	95
		8000	110	0.58	270	3.364	15.1	337	97
実 2	2	7500	770	0.59	292	3.364	15.3	350	96
比 1	1	4500	80	0.57	247	3.365	15.4	290	95

実＝実施例、比＝比較例；粉碎時間は5分間

表1からわかるように、グラファイト表面の閉塞構造のLiイオン侵入サイトである間隙面の密度が100 個/ μm 以上であると、320 Ah/kg を超える高いリチウム二次電池の放電容量が得られた。また、実施例2のように黒鉛化熱処理後に閉塞構造を開放し、再び閉じる処理を行う第2の方法で製造すると、間隙面の密度が著しく増大（即ち、著しく低ピッチ化）した。放電容量の値は間隙面の密度が高くなるほど大きくなった。

（実施例3）

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料として実施例1と同様に第1の方法によりグラファイト粉末を製造したが、粉碎機の回転数を7500 rpmとし、粉碎時間を変化させた。得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の閉塞構造の間隙面密度と比表面積を粉碎条件と一緒に表2に示す。また、実施例1と同様にして、このグラファイト粉末の放電容量および充放電効率を測定した結果も表2と一緒に示す。

（実施例4）

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料として実施例2と同様に第2の方法によりグラファイト粉末を製造したが、粉碎時間を変更した。得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の閉塞構造の間隙面密度と比表面積、粉碎条件、ならびに放電容量および充放電効率を表2にまとめて示す。

（比較例2）

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料として比較例1と同様に第1の方法によりグラファイト粉末を製造したが、粉碎機の回転数を4500 rpmに低下させ、粉碎時間を変更した。得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の閉塞構造の間隙面密度と比表面積、粉碎条件、ならびに放電容量および充放電効率を表2にまとめて示す。

表 2

実施例No.	方法	粉碎機 回転数 (rpm)	粉碎 時間 (分)	間隙面 密度/ μm	比 表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)
実施例 3	1	7500	5	104	0.55	322	97
			15	103	0.60	329	97
			30	104	1.00	322	91
			45	105	1.50	328	86
			60	107	3.00	336	84
実施例 4	2	7500	5	770	0.59	350	97
			30	770	1.00	350	90
比較例 2	1	4500	5	80	0.57	290	95
			45	80	1.00	290	89
			100	80	3.00	295	83

いずれも、結晶子径は 232~264 Å の範囲内、d 002 は 3.364~3.365 Å の範囲内、平均粒径は 15 μm 前後であった。

表 2 からわかるように、粉碎時間が長くなるほど、得られたグラファイト粉末の比表面積が大きくなったが、比表面積は間隙面密度には実質的に影響しなかった。表 1 と同様に、間隙面の密度が 100 個/ μm 以上になると、320 mAh/g を超える高い放電容量が得られた。一方、比表面積は充放電効率に影響を及ぼし、比表面積が 1.0 m^2/g より大きくなると、充放電効率が低下したのに対し、比表面積が 1.0 m^2/g 以下であると 90% 以上の高い充放電効率が得られた。また、実施例 3 と実施例 4 との比較から、第 2 の方法に従って黒鉛化熱処理後に酸化熱処理と不活性ガス中での熱処理を行って閉塞構造を低ピッチ化しても、比表面積は実質的に変化しなかったこともわかる。

10 (実施例 5)

本発明にかかる閉塞構造を持つグラファイト粉末を第 1 の方法により製造する例を示す。

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチをアルゴン雰囲気

下、1000℃で炭素化した後、得られた炭素材を、粉末の約90体積%が粒度1～80
μmの範囲内となるように粉碎した。粉碎は、最初にハンマーミル、次にディス
ククラッシャーを用いて行った。ハンマーミルは実施例1で使用したものと同じ
であり、回転数は6000～8000 rpmの範囲内であった。ディスククラッシャーは50
5 ～200 rpm の範囲内で使用した。粉碎時間は、それぞれ5分間とした。

ハンマーミルとディスククラッシャーとで粉碎した炭素材を、その後実施例1
と同様に熱処理して黒鉛化することによりグラファイト粉末を得た。

得られたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度、比表面積、結晶子径、平
均粒径、放電容量および充放電効率の試験結果を粉碎機の回転数と共に表3にま
10 とめて示す。

(実施例6)

本実施例は本発明にかかる閉塞構造を持つグラファイト粉末を第2の方法によ
り製造する例を示す。

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチをアルゴン雰囲気
15 下、1000℃で炭素化した後、得られた炭素材を、粉末の約90体積%が粒度1～80
μmの範囲内となるように粉碎した。粉碎はディスククラッシャーのみを用いて
行い、50～200 rpm の範囲内の回転数で使用した。

ディスククラッシャーで粉碎した炭素材を、その後実施例2と同様にして、黒
鉛化熱処理、酸化熱処理およびアルゴン雰囲気中での熱処理を受けさせた。得ら
20 れたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度、比表面積、結晶子径、平均粒径、
放電容量および充放電効率の試験結果を粉碎機の回転数と共に表3にまとめて示
す。

表 3

	方法	回転数 (rpm)		間隙面 密度 / μm	比 表面積 (m^2/g)	結晶 子径 (\AA)	平均 粒径 (μm)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)
		ハンマー	ディスク						
実施例 5	1	6000	50	105	0.97	1950	22.7	335	92
		6000	200	108	0.89	202	21	321	91
		6000	150	102	0.88	1230	21.1	332	91
		6700	150	900	0.91	1150	20.7	351	92
		7400	150	1320	0.92	980	18.9	351	93
		8000	150	1460	0.94	1200	18.7	354	95
実施例 6	2	—	50	760	0.87	1770	19.4	330	94
		—	150	940	0.92	1230	18.7	324	92
		—	200	1200	0.96	240	16.5	315	93

粉碎時間は各 5 分間； d_{002} はいずれも $3.363\sim 3.365 \text{ \AA}$ の範囲内であった。

第 1 の方法において、粉碎をハンマーミルとディスククラッシャーの両方を用いて行うことで、黒鉛化後に閉塞構造の間隙面の密度が $100 \text{ 個}/\mu\text{m}$ 以上と高く、結晶子径が $100\sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲内のグラファイト粉末が得られた。主にハンマーミルの回転数で間隙面密度が、ディスククラッシャーの回転数で結晶子径を制御
5 することができる。ハンマーミルの回転数を上げると、第 1 の方法でも間隙面密度が上限の $1500 \text{ 個}/\mu\text{m}$ に近い高さに達するグラファイト粉末が得られた。

第 2 の方法では、ディスククラッシャーを用いて $50\sim 200 \text{ rpm}$ で粉碎するだけでも、閉塞構造の間隙面密度が非常に大きく、実施例 2 および実施例 4 と遜色の
10 ない放電特性を示すグラファイト粉末を得ることができた。

(実施例 7)

実施例 1 と同様に第 1 の方法によりグラファイト粉末を製造したが、粉碎機の回転数を 7500 rpm (粉碎時間は 5 分) とし、黒鉛化のための熱処理温度を変更した (熱処理時間は 30 分)。得られたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度お
15 よび各種特性値を放電容量および充放電効率と一緒に表 4 に示す。

(実施例 8)

実施例 2 と同様に第 2 の方法によりグラファイト粉末を製造したが、粉碎機の回転数を 4500 rpm (粉碎時間は 5 分) とし、黒鉛化のための熱処理温度を変化させると共に、酸素雰囲気中での酸化熱処理条件を 650 °C × 2 時間に変更した。その後のアルゴン雰囲気中での熱処理条件は実施例 2 と同じ (1000°C × 5 時間) であった。得られたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を放電容量および充放電効率と一緒に表 4 に示す。

表 4

実施例 No.	方法	粉碎機回転数 (rpm)	黒鉛化温度 (°C)	間隙面密度 / μm	比表面積 (m^2/g)	d 002 (\AA)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
実施例 7	1	7500	2800	103	0.57	3.3650	324	95
		7500	2900	103	0.58	3.3632	331	95
		7500	3000	103	0.66	3.3614	336	94
実施例 8	2	4500	2800	500	0.76	3.3666	336	95
		4500	2900	500	0.77	3.3643	345	95
		4500	3000	500	0.71	3.3612	358	95

粉碎時間は 5 分間；いずれも結晶子径は 210~237 \AA 、平均粒径は約 21~23 μm 。

表 4 からわかるように、黒鉛化温度が高いほど d 002 が小さく、従って結晶性が向上した。この結晶性の向上に伴って、充放電効率には影響せずに放電容量が向上した。

(実施例 9)

5 実施例 1 と同様に第 1 の方法によりグラファイト粉末を製造した。粉碎機の回転数は 7500 rpm (粉碎時間は 5 分) の一定にした。黒鉛化熱処理後に得られたグラファイト粉末を篩いにより分級して、平均粒径の異なる各種の粉末に分けた。各グラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を放電容量および充放電効率と一緒に表 5 に示す。

10 また、各グラファイト粉末の嵩密度と極板品質安定性を次のようにして調査した。それらの結果も表 5 に一緒に示す。

嵩密度

粉末の嵩密度をは粉末の充填性の指標であり、電極単位体積当たりのエネルギー密度を左右する。そこで、粉末の嵩密度をJIS Z2500 に規定されたタップ密度測定法に準じて測定した。タップ回数は10回とした。嵩密度が1.17g/cc以上であれば粉末の充填性が良好（○）、1.17g/cc以上未満の場合は充填性が不良（×）

5 と評価した。

極板品質安定性

既述のように、極板上に大径粒子が存在すると、薄板のセパレータを貫通し短絡を生ずる可能性がある。そこで、レーザー回折式粒度分布計の測定値において 200 μm を超える粒子の割合が0.5 体積%以上であるグラファイト粉末を極板品質安定性が不良（×）と評価し、そうでないものを良好（○）と評価した。この

10 ような大径粒子は長径と短径の長さが大きく異なる不定形粒子であることが多く、短径が篩の網目より小さいと篩い分け作業では除去が困難である。

（実施例10）

実施例2と全く同様にして第2の方法によりグラファイト粉末を製造した。得られたグラファイト粉末を篩いにより分級して、平均粒径の異なる各種の粉末に分けた。各グラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を放電容量および充放電効率ならびに嵩密度および塗布性と一緒を表5に示す。

15

表5

	方法	粉碎機 回転数 (rpm)	間隙面 密度/ μm	比 表面積 (m^2/g)	平均 粒径 (μm)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	嵩 密度	極板 品質 安定性
実施 例 9	1	7500	104	1.69	4.1	319	90	×	○
		7500	103	0.64	5.4	326	91	○	○
		7500	104	0.54	32.1	358	95	○	○
		7500	102	0.51	37.4	331	96	○	×
実施 例 10	2	7500	768	1.64	4.2	325	90	×	○
		7500	772	0.72	20.1	331	97	○	○
		7500	750	0.57	34.7	333	96	○	○
		7500	770	0.55	38.3	335	96	○	×

粉碎時間は5分間；いずれも、結晶子径は245~276 \AA の範囲内、 d_{002} は3.364~3.365 \AA の範囲内。

グラファイト粉末の平均粒径が小さくなり、特に5 μm 未満と微粒子になると、電極の充放電効率が低下し、また嵩密度が低くなった。一方、グラファイト粉末の平均粒径が35 μm より大きくなると、極板品質の安定性が低下した。

(実施例11)

5 本実施例は、上記の実施例1～10および比較例1～2で得られたグラファイト粉末を用いた、図8に示す構造を持つ円筒型のリチウムイオン二次電池の作製を例示する。

負極1は、グラファイト粉末90重量部と結着材のポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合した負極材料から作製した。この負極材料をN-メチルピロリ
10 ドンに分散させることにより調製したペースト状のスラリーを、負極集電体9となる厚さ10 μm の帯状の銅箔の両面に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型して帯状負極1を作製した。

正極2は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとの混合物を空气中、900 $^{\circ}\text{C}$ で5時間焼成することにより得た LiCoO_2 から作製した。得られた LiCoO_2 は、
15 X線回折測定の結果、JCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。この LiCoO_2 を粉砕および分級して、50%累積粒径が15 μm の LiCoO_2 粉末とし、この LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合した混合粉末を91重量部、導電材のグラファイト6重量部、結着材のPVDF3重量部を混合して
20 正極材料を調製した。この正極材料をN-メチルピロリドンに分散させたペースト状スラリーを、正極集電体10となる厚さ20 μm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形して帯状正極2を作製した。

次いで、図8に示すように、帯状負極1、帯状正極2および厚さ25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、帯状負極1、セパレータ3、帯状正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回して、外径18mmの
25 渦巻型電極体を作製した。この渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。渦巻型電極体の上下には絶縁板4を配設し、アルミニウム製正極リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

この渦巻式電極体が収納された電池缶5の中に、電解質として、エチレンカー

ボネートとジエチルカーボネートの容量比1 : 1の混合溶媒にLiPF₆を溶解させた1 M濃度の溶液を注入した。次いで、電池缶5に、電流遮断機構を有する安全弁装置8ならびに電池蓋7を、表面にアスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して、かしめにより装着することにより、直径18 mm、高さ65 mmの円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

各グラファイト粉末について、上記のようにして電池を50個試作し、これらの電池の性能を次のようにして評価した。

電池の評価方法

- 1) 充電条件：最大充電電圧を4.2Vとし、電流量1 Aで2.5 時間充電を行った。
- 10 2) 放電条件：700 mAの定電流で電池電圧が2.75Vまで放電した。
- 3) 容量：700 mAで2.75Vまで放電した時間から計算した。
- 4) 電池容量：初期の2～5サイクルで得られた最大容量を電池容量として取り扱った。本実施例では50個の電池の平均値を記す。
- 15 5) サイクル特性：充放電を繰り返した200 サイクル目の放電容量を最大容量で割った値を評価の指標として用いた。

結果を表6に示す。

表 6

実施例No.	方法	グラファイト 粉末製造条件 または特性	間隙面 密度/ μm	放電容量 (mAh/g)	充放電 効 率 (%)	電池容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)
実施例 1	1	5000 rpm	104	322	97	1601	83
		6000 rpm	107	328	95	1585	85
		7000 rpm	106	328	96	1593	85
		7500 rpm	103	324	95	1585	84
		8000 rpm	110	337	97	1601	87
実施例 2	2	7500 rpm	770	350	96	1593	91
比較例 1	1	4500 rpm	80	290	95	1498	68
実施例 3	1	5分	104	322	97	1601	83
		15分	103	329	97	1601	85
		30分	104	322	91	1553	83
		45分	105	328	86	1514	85
		60分	107	336	84	1498	87
実施例 4	2	5分	770	350	97	1601	91
		30分	770	350	90	1545	91
比較例 2	1	5分	80	290	95	1498	68
		45分	80	290	89	1495	60
		100分	80	295	83	1490	72
実施例 5	1	6000/ 50 rpm	105	335	92	1561	87
		6000/200 rpm	108	321	91	1553	83
		6000/150 rpm	102	332	91	1553	86
		6700/150 rpm	900	351	92	1561	91
		7400/150 rpm	1320	351	93	1569	91
		8000/150 rpm	1460	354	95	1585	92
実施例 6	2	-- / 50 rpm	760	330	94	1577	85
		-- /150 rpm	940	324	92	1561	84
		-- /200 rpm	1200	315	93	1569	81
実施例 7	1	2800°C	103	324	95	1585	84
		2900°C	103	331	95	1585	86
		3000°C	103	336	94	1577	87
実施例 8	2	2800°C	500	336	95	1585	87
		2900°C	500	345	95	1585	89
		3000°C	500	358	95	1585	93
実施例 9	1	粒径 4.1 μm	104	319	90	1545	83
		粒径 5.4 μm	103	326	91	1553	84
		粒径32.1 μm	104	358	95	1585	93
		粒径37.4 μm	102	331	96	1593	86
実施例10	2	粒径 4.2 μm	768	325	90	1545	84
		粒径20.1 μm	772	331	97	1601	86
		粒径34.7 μm	750	333	96	1593	86
		粒径38.3 μm	770	335	96	1593	87

本発明に係る間隙面密度が100 個/ μ m以上のグラファイト粉末を用いたリチウムイオン二次電池は、グラファイト粉末の高い充放電効率、高い放電容量、そして良好な充填性のために、高容量が得られる上、グラファイト粉末表面のc面層末端が開放されずに閉塞構造になっているため、電解液の分解によるガス発生
5 といった望ましくない反応が起こらず、電池のサイクル特性が良好である。即ち、実施例のグラファイト粉末では全て200 サイクル目に最大容量の80%以上の容量を保持できることが確認された。

これに対し、間隙面密度が100 個/ μ mに達しない比較例では、放電容量とサイクル特性がいずれも著しく低下した。

10

産業上の利用可能性

本発明によれば、リチウムイオンの主な侵入サイトであるグラファイトc面層末端のループ状閉塞構造の間隙面の密度が増大したグラファイト粉末が製造される。このグラファイト粉末をリチウムイオン二次電池の負極材料とすることにより、
15 サイクル寿命に優れ、320 mAh/g を超える高い放電容量を持ち、さらに粉末の比表面積を適切に制御することにより充放電効率も高い、リチウムイオン二次電池を作製することができる。従って本発明は、リチウム二次電池の高性能化に寄与する。

請 求 の 範 囲

1. 粉末表面でグラファイト c 面層の端部がループ状に閉じた閉塞構造を有し、グラファイト c 軸方向における該閉塞構造間の間隙面の密度が 100個/ μm 以上、
5 1500個/ μm 以下であることを特徴とするグラファイト粉末。
2. 比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求の範囲第 1 項記載のグラファイト粉末。
3. X線回折による格子定数精密測定法で求めた c 軸(002) 面格子間隔(d002) が 3.3700 \AA 以下であり、グラファイト結晶子径が $100\sim 2000\text{ \AA}$ であり、かつレーザー回折散乱法で求めた体積累積平均粒径が $5\sim 35\mu\text{m}$ である、請求の範囲第 1
10 項記載のグラファイト粉末。
4. 炭化の前および/または後に高速粉碎処理された炭素材を、 2500°C 以上の温度で熱処理して黒鉛化することからなる、請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項に記載のグラファイト粉末の製造方法。
5. グラファイト粉末をその表面を除去することができる条件下で熱処理し、
15 さらに不活性ガス中 800°C 以上の温度で熱処理することからなる、請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項に記載のグラファイト粉末の製造方法。
6. グラファイト粉末の表面を除去することができる条件下での熱処理が酸化熱処理である、請求の範囲第 5 項記載のグラファイト粉末の製造方法。
7. 前記グラファイト粉末が、炭素材を 2500°C 以上の温度で熱処理して黒鉛化
20 し、炭化の前か後、または黒鉛化後に粉碎を行うことにより得たものである、請求項 5 または 6 記載のグラファイト粉末の製造方法。
8. 前記グラファイト粉末が天然黒鉛を粉碎することにより得たものである、請求項 5 または 6 記載のグラファイト粉末の製造方法。
9. 請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項に記載のグラファイト粉末
25 を主成分とするリチウムイオン二次電池の負極材料。
10. 請求の範囲第 9 項記載の負極材料から作製された負極を備えたりチウムイオン二次電池。

Fig. 1

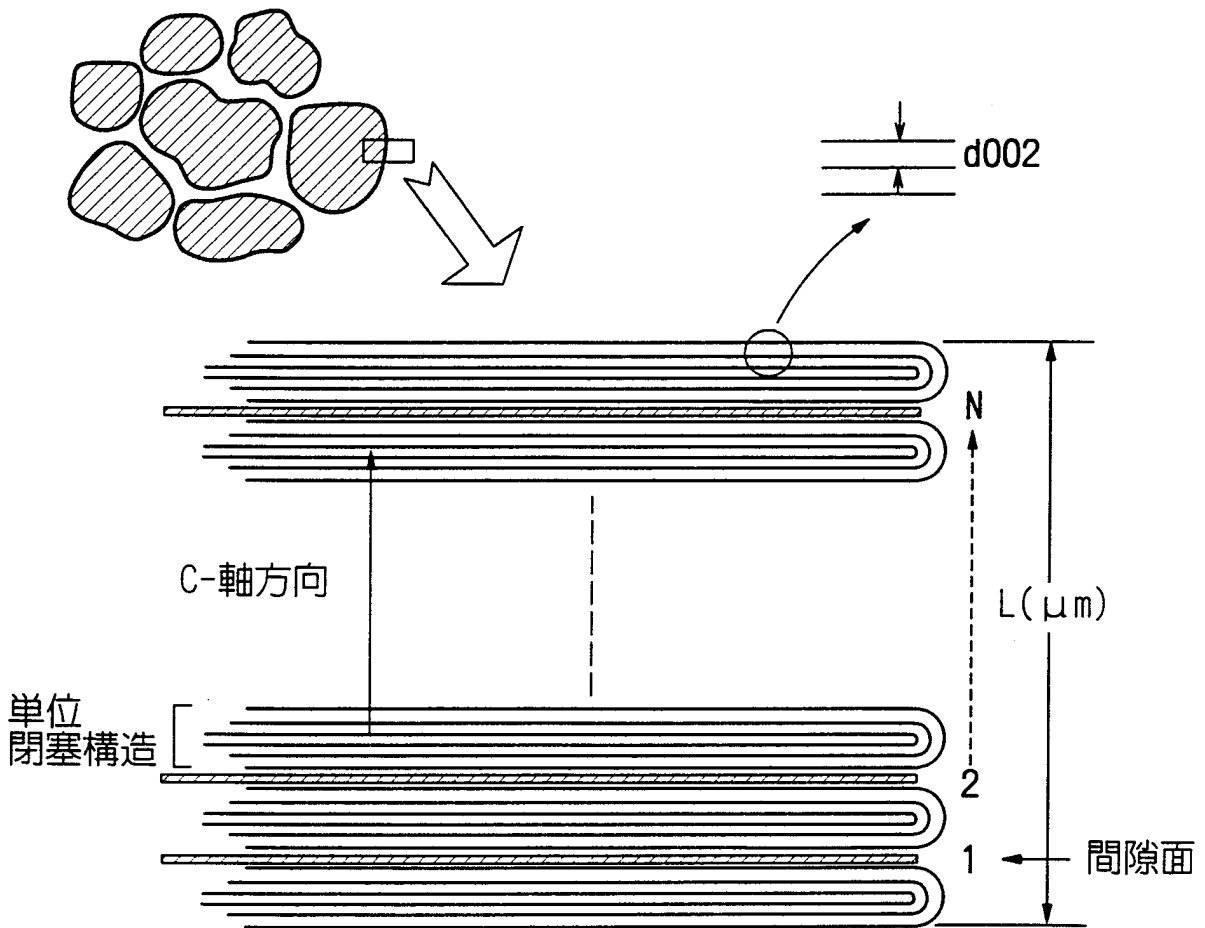


Fig. 2

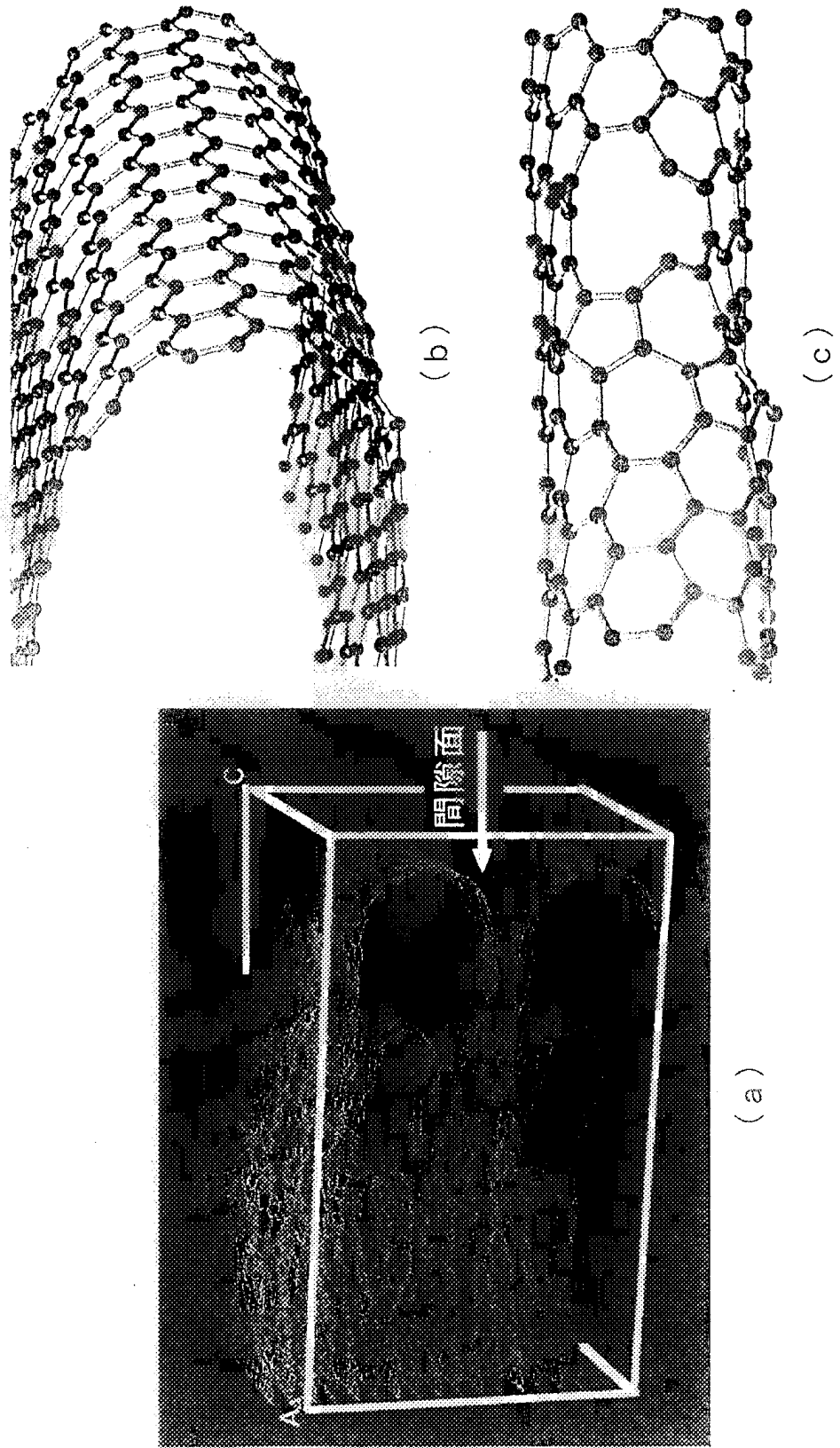
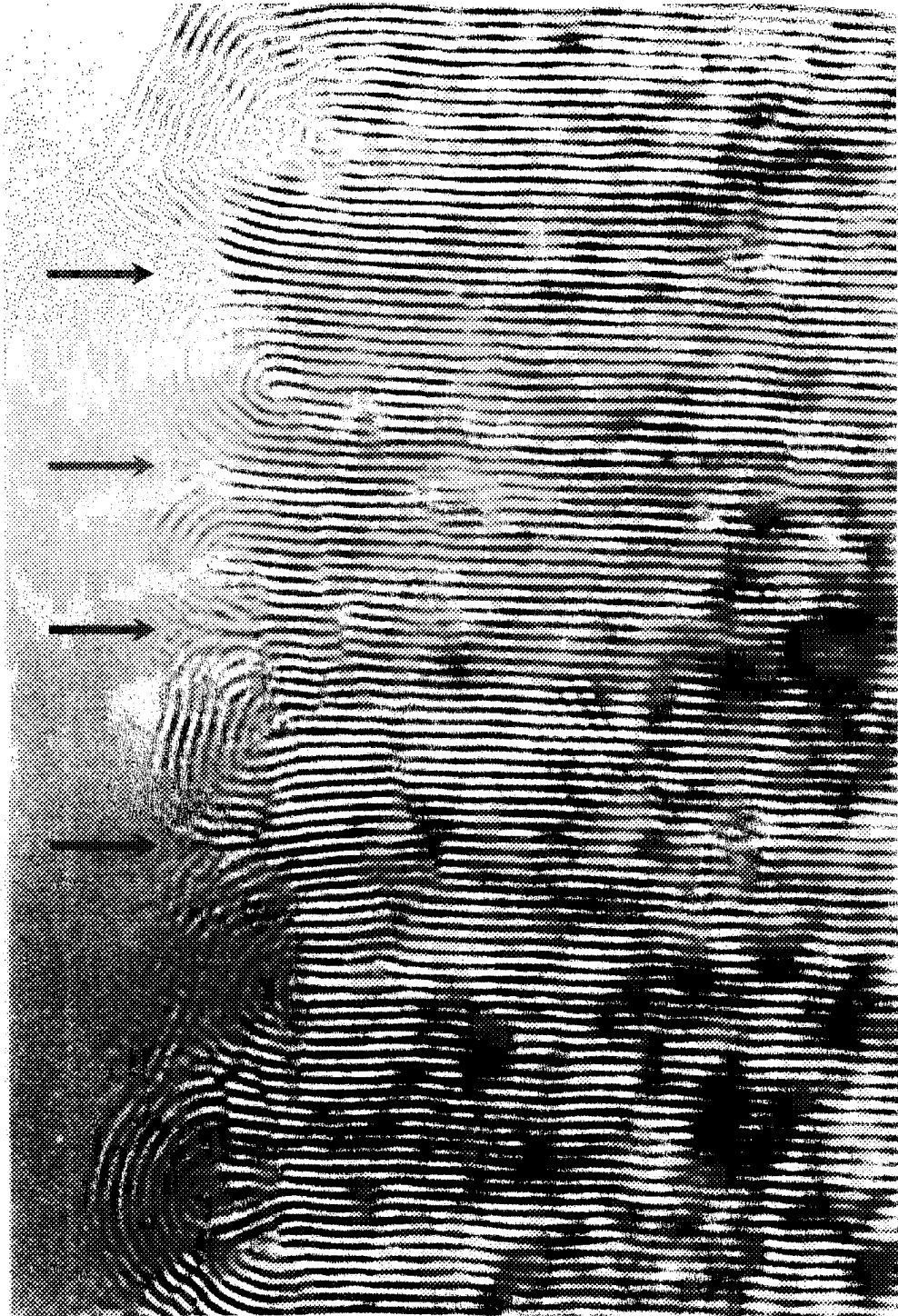


Fig. 3



差替え用紙 (規則26)

Fig. 4

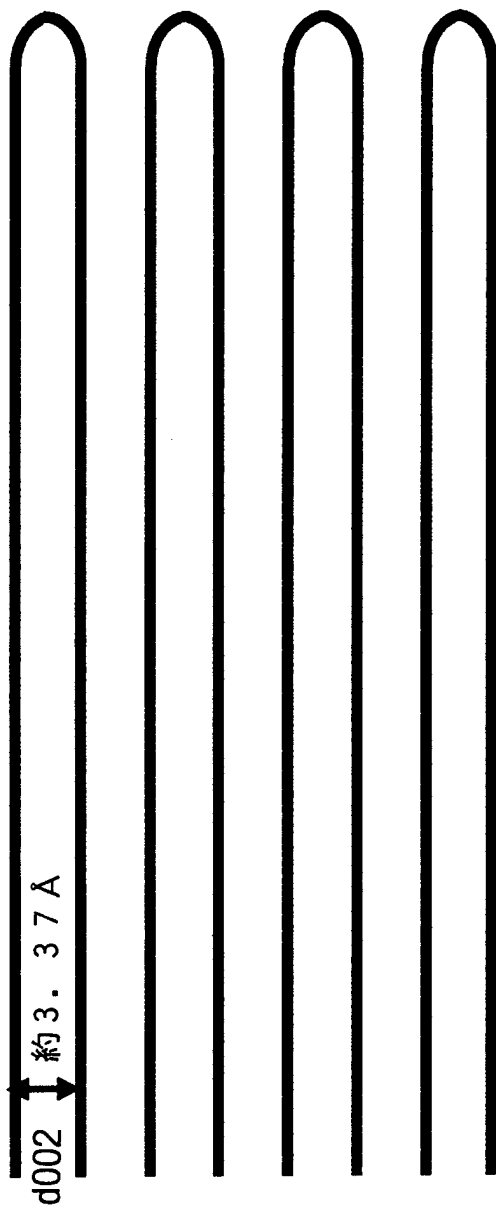
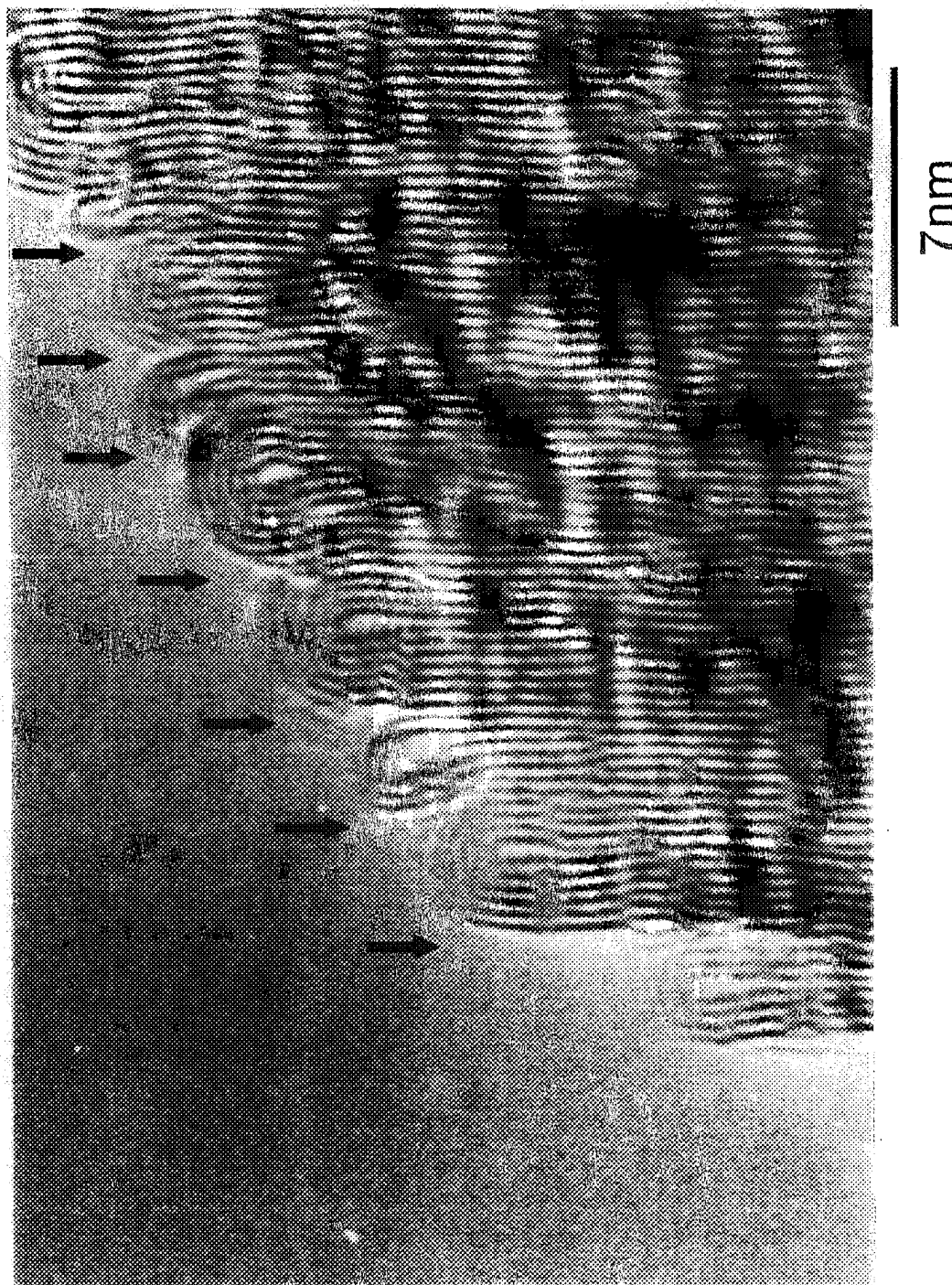


Fig. 5



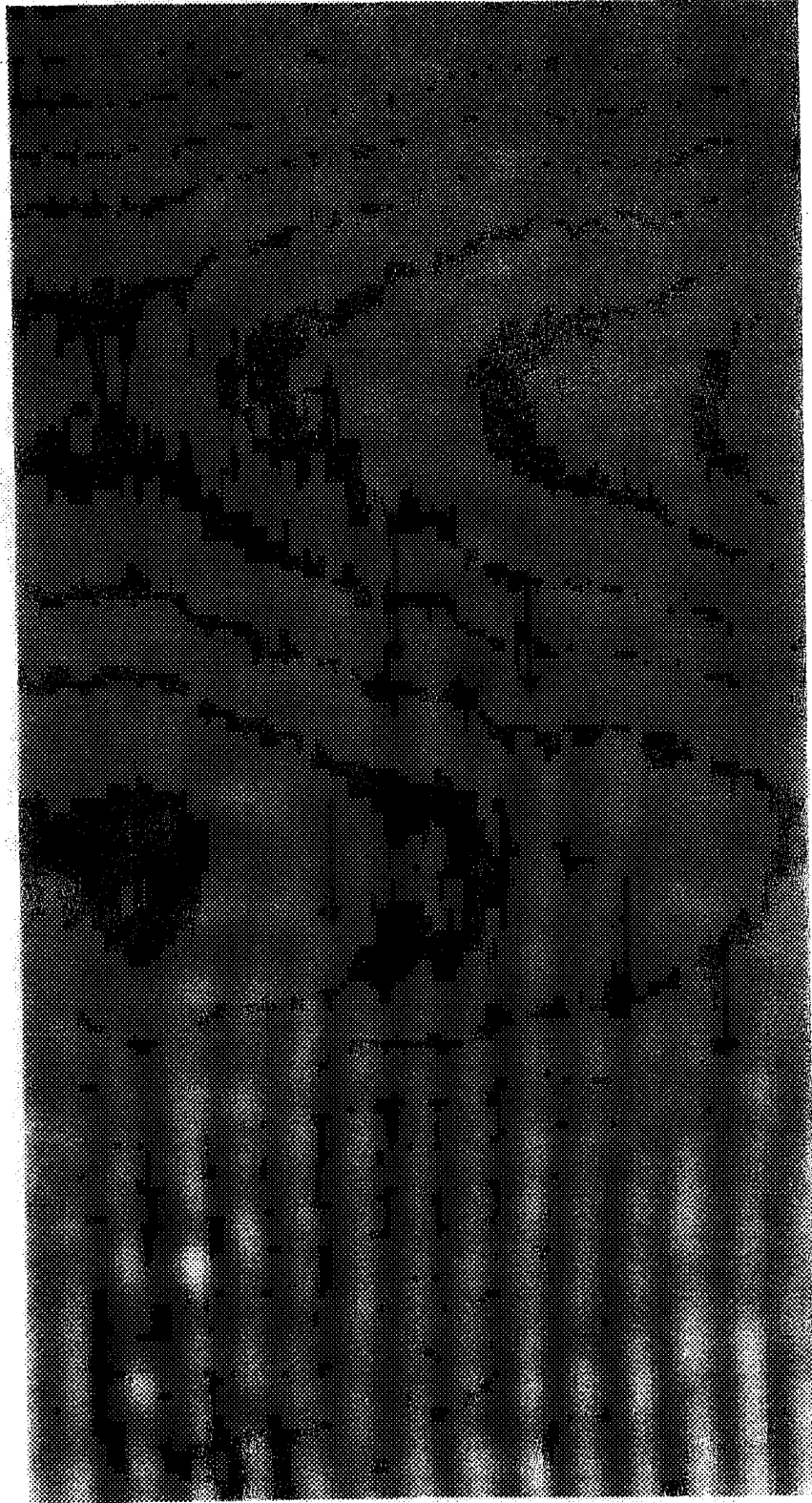
差替え用紙 (規則26)

Fig. 6



差替え用紙 (規則26)

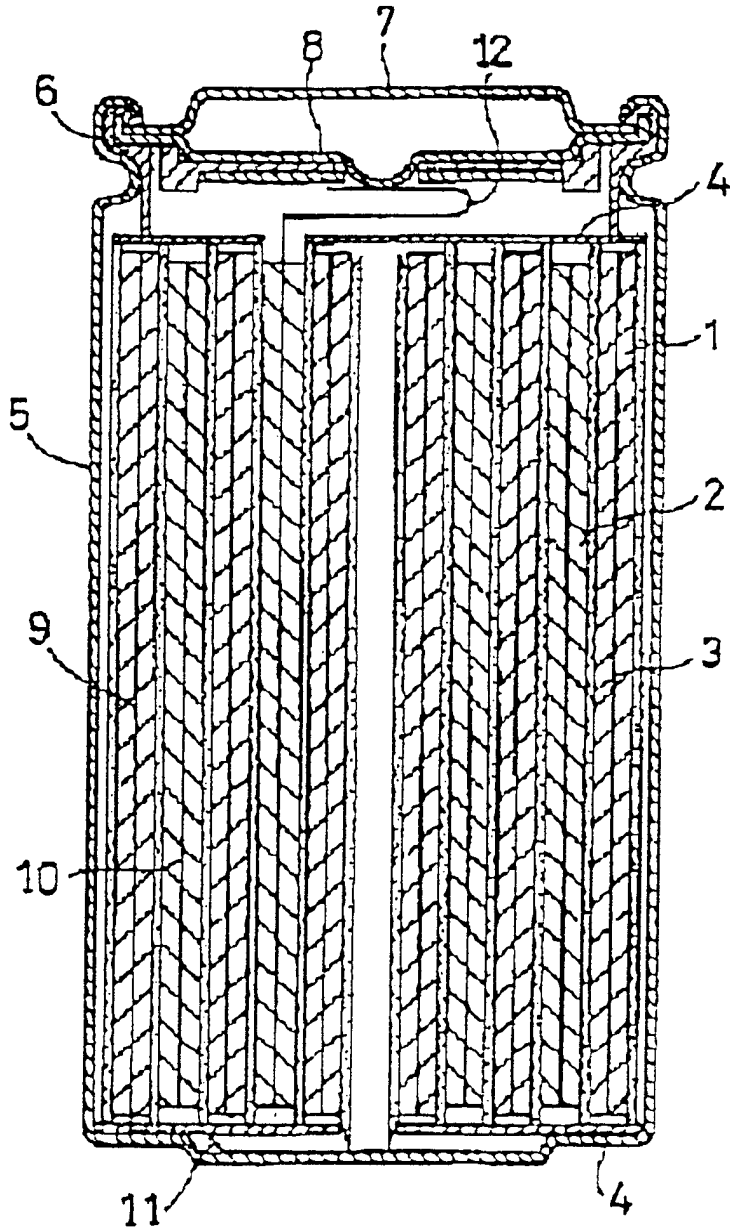
Fig. 7



差替え用紙 (規則26)

8/8

Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C01B31/04, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40												
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.Cl ⁶ C01B31/04, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, H01M4/96												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1997												
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.										
PX	JP, 9-259886, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd. and another), October 3, 1997 (03. 10. 97), Example 1 (Family: none)	1-4, 9, 10										
A	JP, 7-223809, A (Osaka Gas Co., Ltd.), August 22, 1995 (22. 08. 95) (Family: none)	1-10										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"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 March 27, 1998 (27. 03. 98)		Date of mailing of the international search report April 7, 1998 (07. 04. 98)										
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.Cl⁶ C01B31/04, H01M4/58, H01M4/02
 H01M10/40

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.Cl⁶ C01B31/04, H01M4/58, H01M4/02
 H01M10/40, H01M4/96

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
 日本国公開実用新案公報 1971-1997
 日本国登録実用新案公報 1994-1997
 日本国実用新案登録公報 1996-1997

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
PX	J P, 9-259886, A (住友金属工業株式会社 外1名) 03. 10月. 1997 (03. 10. 97) 実施例1 (ファミリーなし)	1-4, 9, 10
A	J P, 7-223809, A (大阪瓦斯株式会社) 22. 8月. 1995 (22. 08. 95) (ファミリーなし)	1-10

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」 先行文献ではあるが、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 27. 03. 98
 国際調査報告の発送日 07. 04. 98

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 平塚 政宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3417	4G 9439
---	--	---------