

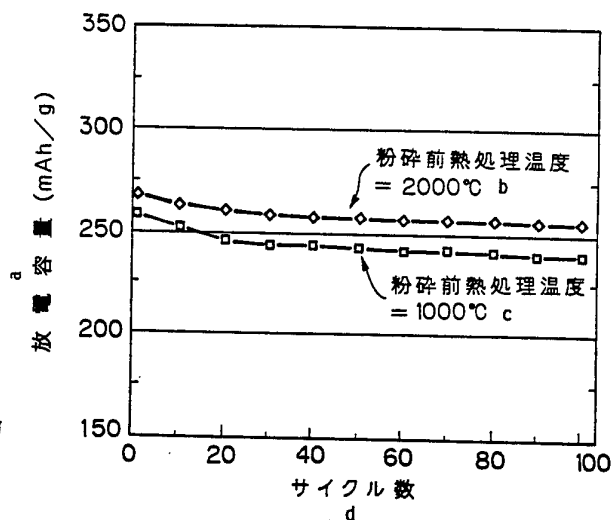


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01M 4/58		A1	(11) 国際公開番号 WO 93/24967
		(43) 国際公開日 1993年12月9日 (09.12.1993)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00695 (22) 国際出願日 1993年5月25日 (25. 05. 93) (30) 優先権データ 特願平4/156148 1992年5月25日 (25. 05. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒104 東京都中央区銀座五丁目13番16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) 飯島 孝 (IIJIMA, Takashi) [JP/JP] 鈴木公仁 (SUZUKI, Kimihito) [JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社 先端技術研究所内 Kanagawa, (JP) 佐藤真樹 (SATO, Maki) [JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 宇井正一, 外 (UI, Shoichi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title :NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL, ITS MANUFACTURE METHOD, AND LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 リチウム二次電池用負極材料とその製造方法並びにリチウム二次電池



a ... discharge capacitance

b and c ... heat treatment before crushing

d ... cycle number

(57) Abstract

The captioned material is composed mainly of carbonaceous particles obtained by crushing pitch carbon fiber. The interplanar spacing d of the carbon particle is 0.338 nm or less. The average particle size is 5 to 200 μm . The captioned lithium secondary cell uses this negative electrode material. The pitch fiber is burnee at 800 to 2600 $^{\circ}\text{C}$ to prepare the carbon fiber, which is then crushed. The crushed carbon fiber thus obtained is again burned at a temperature higher than that of the burning process before the crushing, hence manufacturing the carbon fiber particles having the above-mentioned degree of graphitization and average size.

(57) 要約

ピッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粒子を主成分とする炭素質粒子であって、炭素繊維粒子の炭素層間距離 d が 0.338nm 以下であり、平均粒径が $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用負極材料、及びこの負極材料を用いたリチウム二次電池。ピッチ繊維を $800 \sim 2,600^\circ\text{C}$ で焼成して炭素繊維とした後これを粉砕し、得られた粉砕炭素繊維をその粉砕前の焼成処理温度以上の温度で再度焼成することにより、上記黒鉛化度及び平均粒径を有する炭素繊維粒子を製造する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ベトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

リチウム二次電池用負極材料とその製造方法
並びにリチウム二次電池技術分野

本発明は、リチウムのドーピング、脱ドーピング反応を利用する炭素質のリチウム二次電池用負極材料とその製造方法並びにリチウム二次電池に関する。更に詳しくは、炭素質材料であって、特に粒子状の電極材料に関する。

背景技術

近年の電気機器の小型化や軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求がますます強くなっている。この要求を満たす高エネルギー密度二次電池として、リチウム二次電池が注目されており、その開発が急がれている。

このリチウム二次電池の開発における最大の課題は、負極に用いたリチウム金属が充放電の繰り返しに伴ってサイクル劣化を起こすことである。これは、充電時に負極上に析出するリチウム金属の析出形態等に起因するもので、例えば、樹脂状結晶であるデンドライトは、負極板からの剥離あるいは対極との短絡等を引き起こすことになる。

これらの課題を解決するために、種々のリチウム合金やリチウムをドーピング、脱ドーピングする負極材料が提案され、検討されている。

しかしながら、リチウム合金は、深い充放電が困難なこと、電流密度の高い充放電に適さないこと等の課題を残している。他方、リチウムのドーピング材料として炭素材料や導電性ポリマーが提案されて

いるが、導電性ポリマーは、ドーピング量が少ないこと、リチウムに対して化学的、電気化学的に不安定であること等の課題を残している。現在、リチウム二次電池の負極として、リチウム金属の代替材料として最も注目されているのが、炭素材料である。

リチウム二次電池の負極として炭素材料を用いると、充電時に電解液中から炭素材料の層間にリチウムが挿入し、いわゆる黒鉛層間化合物を形成する。また、放電時には、層間のリチウムが電解液中へ放出される。このため、リチウム金属を負極に用いた際に生じるデンドライト等の充放電サイクルに伴う負極の劣化は、炭素材料を用いることで原理的に排除できる可能性がある。

この様なりチウム二次電池負極用の炭素材料として、CVD 技術を用いた薄膜状の炭素質電極（特開昭63-24555号公報等）や、コークス粉末（特開平1-204361号公報、特開平1-221859号公報）や、樹脂等の高分子炭化物（Proc. Prim. Second. Amb. Temp. Lithium Batteries, p530~539）等が検討されている。

しかしながら、上述の炭素材料は、炭素材料の単位重量当りの電気容量が小さいのが現状である。この電気容量は、炭素材料中へのリチウムの挿入量に対応する。このリチウムの挿入量は、理論的には炭素原子6個に対してリチウム原子1個（ C_6Li 、 $372mAh/g$ ）が最大であるとされているが、上述の炭素材料は、高々 $250mAh/g$ 程度の容量しか得られないことが分かってきた（例えば、第31回電池討論会3B11、第32回電池討論会2B12）。

また、炭素繊維を電極に適用した例（特開昭63-268056号、同62-268058号、同63-10462号、同64-14869号公報）があるが、繊維という形状のために成形密度が上がらず、電極体としての体積密度を高めることができなかった。

そこで、本発明者らは、充放電の繰返しに対するサイクル安定

性の高い炭素材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、炭素材料の形状が特に重要な因子であって繊維形状が最も適当であり、ピッチを原料とした炭素繊維を粉砕した粒子状炭素材料の黒鉛化度や形状を制御することによりドープ量、初期充放電効率を高くする上で非常に有効であることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、リチウムドープ量が大きく、かつ、充放電効率の高い炭素材料及びその製造方法を開発することにある。

また、本発明の他の目的は、この様にリチウムドープ量や充放電効率に優れており、その結果、放電容量が大きくかつサイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極材料、及びこの負極材料を用いたリチウム二次電池を提供することにある。

発明の開示

すなわち、本発明は、ピッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粒子を主たる成分とする炭素質粒子であって、前記炭素繊維粒子のX線回折による炭素層の層間距離 d が 0.338nm 以下であり、平均粒径が $5\sim 200\ \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用負極材料、およびこの負極材料を用いたリチウム二次電池を提供するものである。

また、本発明は、ピッチ繊維を $800\sim 2,600\ ^\circ\text{C}$ で焼成して炭素繊維とし、次いでこれを粉砕して得られた粉砕炭素繊維を粉砕前の熱処理温度以上の温度で再度焼成し、X線回折による炭素層の層間距離 d が 0.338nm 以下、平均粒径が $5\sim 200\ \mu\text{m}$ の炭素繊維粒子とするリチウム二次電池負極材料の製造方法をも提供する。

本発明のリチウム二次電池負極用の炭素材料は、ピッチを原料とした炭素繊維を粉砕したもので、その黒鉛化度が高く、かつ、粒径を制御したものであり、リチウムに対するドープ量が大きく、しかも、充放電効率が高い。

また、本発明の製造方法によれば、炭素繊維の持つ電極性能を損なうことなく粒子状の炭素材料を製造することができ、特に初期充放電効率（脱ドープ量／ドープ量）が高く、サイクル寿命の長いリチウム二次電池負極用の粒子状炭素材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 において電極特性を評価するために作成した三極セルの模式断面図である。

図 2 は、実施例 1 において 1,000 °C 及び 2,000 °C の粉碎前熱処理温度で得られた炭素繊維粒子の放電容量とサイクル数との関係を示すグラフ図である。

図 3 は、実施例 2 における 3,200 °C 焼成の場合の放電曲線（実線）と比較例 1 における PAN 系炭素繊維の場合の放電曲線（破線）とを示すグラフ図である。

図 4 は、実施例 5 におけるコイン型セルの模式断面図である。

図 5 は、実施例 5 におけるコイン型セルの放電容量とサイクル数との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるピッチ系炭素繊維を製造するための紡糸用原料ピッチとしては、本質的には焼成によって黒鉛結晶性が発達し易いもの、いわゆる易黒鉛化性の高いものであることが重要であり、易黒鉛化性の高いものであれば特にその原料ピッチについて制限されるものではない。例示するならば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を挙げることができ、この他にも、前述のピッチに水添処理等を行ったものでもよい。

この原料ピッチの易黒鉛化性を表す指標として、光学的異方性相、いわゆるメソフェースを用いることができるが、本発明に使用するピッチは、このメソフェースの体積含有率が70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上であるものがよい。

この様な原料ピッチを紡糸して得られたピッチ繊維は、通常800～2,600℃、好ましくは1,000～2,500℃の温度で焼成して炭素繊維とされる。この様な温度範囲で焼成することにより、得られた炭素繊維はその機械的強度が高く、次の炭素繊維の粉碎工程でこの炭素繊維の組織構造に生じる欠陥、すなわち繊維表面に生じる亀裂、繊維内部の構造破壊等、マクロな破壊等を最小限に抑制することができる。

この様にして製造される炭素繊維の繊維径（直径）については、5～30 μ m程度とすることが好ましく、さらに5～15 μ m程度がより好ましい。この炭素繊維の繊維径が30 μ mを越えると、繊維の形状そのものが破壊する等、次の粉碎工程で生じる欠陥の程度が大きくなり、粉碎後に再度焼成処理を行っても、得られる炭素繊維粒子の電極性能が低くなる。また、この炭素繊維の繊維径が5 μ m未満の場合には、繊維径が細過ぎるため、高温で黒鉛化処理しても黒鉛結晶構造の発達程度が低く、その結果容量が小さくなってしまうという問題が生じる。

製造された炭素繊維は、次に粉碎されて粉碎炭素繊維とされ、次いでこの粉碎炭素繊維はその粉碎前の焼成温度以上の温度で再度焼成される。

この炭素繊維の粉碎に際して用いる粉碎機械は、繊維の円柱状形態を維持して長さ方向にせん断することが理想的であり、これを満たす機械であればどのようなものでもよく何ら制限されるものではない。例えば、摩擦粉碎型のボールミル、衝撃圧縮粉碎型の振動ディ

スクミル、振動ボールミル、ジェットミル、せん断粉碎型のカッティングミル等を使用することができる。

また、粉碎炭素繊維を再度焼成処理することにより、結晶構造の再編成がなされ、その過程で粉碎の際に生じた欠陥が修復されるものと考えられる。この粉碎炭素繊維の再焼成処理温度は、少なくとも粉碎前の焼成処理温度以上であることが必要であるが、安定した電極特性を得るためには好ましくは $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $2,600^{\circ}\text{C}$ 以上であるのがよい。この様に粉碎炭素繊維を再度焼成処理することにより、上記粉碎工程で炭素繊維の組織構造に生じた欠陥による影響を可及的に低減することができる。

この様にして得られた本発明の炭素繊維粒子は、X線回折における炭素面間隔 d が 0.338nm 以下、好ましくは 0.337nm 以下という黒鉛化度とすることで、その電気容量、すなわちリチウムドープ量を大きく、かつ、充放電効率を高めることができる。このX線回折法による黒鉛化度の測定は、 $\text{CuK}\alpha$ をX線源とし、標準物質として高純度シリコンを使用し、炭素材料に対して002回折パターンを測定し、そのピーク位置から格子面間隔 d を算出する方法で行われる。なお、この格子面間隔 d の算出方法は、例えば「炭素繊維」第733～742頁（近代編集社、昭和61年3月発行）に記載されている。

また、炭素繊維粒子の大きさ及び形状については、平均粒径（実質的には繊維長）を $5\sim 200\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $8\sim 100\ \mu\text{m}$ とするのがよい。平均粒径が $200\ \mu\text{m}$ を超えると、リチウムが炭素繊維内部まで挿入することが困難となり、炭素繊維の利用率が低下する。また、 $5\ \mu\text{m}$ 未満では、繊維の特性を活かすことができなくなる。

なお、上記平均粒径の測定方法については、Mieの散乱理論〔G. Mie, Ann. Physik., 25, 377(1908)〕を適用した光散乱法による粒度分析機器を用いて測定することができ、この平均粒径は重量平

均を示し、例えばシーラス社製レーザー回折式粒度分析計シリーズ等を使用することができる。

更に、この炭素繊維粒子は、そのアスペクト比が100 以下、好ましくは70以下とするのがよい。アスペクト比が100 を超える繊維があると、成形性が悪くなり、得られた電極の充放電の繰返しに対するサイクル特性が低下する。

本発明の炭素繊維粒子は、リチウムのドーブ、脱ドーブ反応を繰返し行うことが可能な炭素質粒子であれば、これを混合して用いることができる。このような炭素質粒子として、例えば、天然黒鉛粒子、人造黒鉛粒子など非常に黒鉛結晶構造が発達したもの、コークス粒子などの易黒鉛化性炭素粒子、あるいはフェノール樹脂、フラン樹脂などの樹脂を炭化することで得られる難黒鉛化性炭素質粒子を挙げることができる。本発明の炭素繊維粒子の電極性能を維持するためには、上記の炭素質粒子の混合量は、重量で60%以下が望ましく、より望ましくは40%以下であり、その平均粒径は300 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましい。

また、炭素繊維粒子の性能を効率よく引き出すために、集電材を用いることができる。集電材には、導電性が高く、かつ電気化学的安定性の高い腐食し難い金属が好ましく、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができる。

電極の形状は、電池構造に合わせて決定される。例えば、金属網、金属箔などに塗布乾燥、あるいは圧着させる成形方法、プレス加工によるペレット状電極を作ることができる。

本発明の炭素繊維粒子は、リチウム二次電池の正極に用いる粒子状電池活物質、例えば、 LiCoO_2 などの無機酸化物に対し、通常用いられる方法で成形することが可能である。例えば、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂をバインダー

にして成形することができるが、基本的には、バインダー自身は負極反応に関与せず、電気化学的、化学的に安定であり、粒子に対する賦形性が高ければ、他の材料をバインダーとして使用することもできる。バインダーの量は、バインダーが多いと電極の体積エネルギー密度の低下につながるので、10重量%以下とすることが好ましい。

また、本発明の炭素繊維粒子は、正極及び有機溶媒系電解液と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの有機溶媒系電解液や正極は、リチウム二次電池に通常に用いることのできるものであれば、特に制限されるものではない。

正極材料としては、例えば、リチウムを含んだ金属酸化物 (Li_xMO_2 : $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ の中の一種)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物 (V_2O_5 , V_6O_{13})、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ ($\text{M} = \text{金属}$) で表されるシェブレル相化合物、あるいは、活性炭等を用いることができる。

また、電解液を構成する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチル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、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、プロピオニトリル、アニソール、ジエチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらはその一種のみを単独で使用できるほか、二種以上の混合溶媒として用いることもできる。

更に、電解液を構成する電解質としては、 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCF_3SO_3 , LiBr , LiCl 等が挙げられる。

本発明の炭素繊維粒子は、一般にセパレータを介して正極と対向

した構造とするが、適用する電池の形状はなんら限定されない。例えば、ボタン型電池、コイン型電池、電極を多層集積した角型電池、電極シートをスパイラルに巻いた円筒型電池に適用することができる。

本発明のリチウム二次電池用負極材料として使用される炭素繊維粒子は、その形状が繊維状であって黒鉛化度が高く、リチウム二次電池用負極材料として使用されてリチウムの挿入脱離に伴って炭素面間隔が膨張収縮しても、材料のマクロな構造破壊を避けることができる。また、この様な炭素繊維粒子をリチウム二次電池用負極材料として使用した場合、負極材料内でのリチウム原子の拡散速度とリチウムが挿入するのに有効な負極材料の表面積、すなわち反応有効表面積とが向上し、電気容量、すなわちリチウムのドープ量の向上が達成される。しかも、繊維表面が炭素面エッジで構成される炭素繊維粒子は、第一サイクルの充放電効率が非常に高く、初期10サイクル以内において充放電効率はほぼ100 %に達する。従って、本発明の黒鉛化度が非常に高いピッチ系炭素繊維の粒子は、リチウム二次電池の負極材料として適当な材料である。

実施例

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

メソフェース含有量が90%（体積分率）のコールタールピッチを原料とした炭素繊維（紡糸後の繊維径13 μ m）を、毎分10℃の昇温速度でそれぞれ1,000℃、1,250℃、1,500℃、1,750℃、2,000℃、2,200℃又は2,400℃まで昇温し、それぞれその温度で1時間保持して炭化させ、炭素繊維を得た。

得られた各炭素繊維を振動ディスクミルで粉碎し、次いで得られ

た粉碎炭素繊維を、再度、毎分10℃の速度で2,900℃まで昇温し、その温度で一時間保持して黒鉛化処理を行った。

この様にして得られた炭素繊維粒子について、X線回折法によるその黒鉛化度 d (nm)、平均粒径 (μm) 及び最大アスペクト比を測定した。結果を表1に示す。なお、黒鉛化後の炭素繊維の繊維径は、10 μm 程度であった。

表 1

粉碎前の熱処理温度 (°C)	層間距離 d (nm)	平均粒径 (μm)	最大アスペクト比
1,000	0.3378	12.5	< 15
1,250	0.3376	12.7	< 15
1,500	0.3376	12.2	< 15
1,750	0.3375	11.9	< 15
2,000	0.3375	11.9	< 15
2,200	0.3375	11.2	< 10
2,400	0.3376	11.0	< 10

この様にして得られた炭素繊維粒子に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを5重量%加え、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ニッケルメッシュ(250メッシュ)上に圧着し、厚さ約0.1mm 及び10.53mg(炭素材料に換算して10mg)の電極を成形した。

図1を参照すると、この成形電極1の単極での電極特性を評価するために、対極2、参照極3にリチウム金属を用いた、いわゆる三極セルを作成した。電解液4には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)に LiClO_4 を1モル/1の割合で溶解したものを用い、三極セル全体はアルゴン雰囲気5に置いた。

充放電試験に際しては、電位規制のもとで充電、放電共に定電流（0.3mA／10mg－炭素繊維粉）で行った。電位範囲は0～1.0 V（リチウム金属基準）とした。

この電極特性の評価の結果を表2に示す。

表 2

粉碎前の熱 処理温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
1,000	258	240	83	100
1,250	264	245	84	100
1,500	266	248	85	100
1,750	264	249	85	100
2,000	268	255	85	100
2,200	262	253	84	100
2,400	258	248	83	100

表2の結果から明らかなように、何れの炭素繊維粒子も、初期容量258～268mAh/g及び初期充放電効率83～85%という高い値を示し、放電容量のサイクル低下も少なく、非常に良好な結果を示した。

更に、図2に粉碎前熱処理温度1,000℃及び2,000℃の炭素繊維粒子電極における放電容量のサイクル変化を示す。

実施例2

メソフェースを95%（体積分率）含有したコールタールピッチを原料としたピッチ繊維（紡糸後の繊維径13μm）を毎分10℃の速さで昇温し、2,000℃で1時間保持した後、振動ディスクミルで粉碎した。

粉碎して得られた粉碎炭素繊維を更に、2,800℃、3,000℃、3,

200 °Cで黒鉛化処理して炭素繊維粒子を得た。この様にして得られた炭素繊維粒子について、X線回折法によるその黒鉛化度 d (nm)、平均粒径 (μm) 及び最大アスペクト比を測定した。結果を表 3 に示す。

得られた炭素繊維粒子を実施例 1 と同様の方法で成形して負極電極を調製し、実施例 1 と同様にして、三極セルを調製し電極特性を評価した。結果を表 4 に示す。

表 3

粉碎後の熱処理温度 (°C)	層間距離 d (nm)	平均粒径 (μm)	最大アスペクト比
2,800	0.3378	11.2	<10
3,000	0.3371	11.2	<10
3,200	0.3366	11.2	<10

表 4

黒鉛化温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
2,800	260	242	85	100
3,000	294	282	82	100
3,200	323	316	79	100

粉碎後熱処理温度が高いほど、すなわち黒鉛化度が高いほど、容量は増加しており、特に3,200 °C処理の炭素繊維粒子は、323mAh/gと非常に大きな放電容量を持ち、100 サイクルを越えても特性は劣化していない。

また、図 3 に3,200 °C焼成の炭素繊維粒子の場合の10サイクル目の放電曲線を示す。

実施例 3

実施例 2 に用いたピッチ繊維を 1,700 °C で 1 時間焼成した後、振動ディスクミルで粉碎した。粉碎器に仕込む炭素繊維の重量を 5 g、粉碎時間を 15, 25, 40 又は 60 秒として、4 種類の炭素繊維粒子を準備した。

この様にして粉碎した粉碎炭素繊維を 3,200 °C で 1 時間再度焼成して黒鉛化処理を行い、得られた炭素繊維粒子について、X 線回折法によるその黒鉛化度 d (nm)、平均粒径 (μm) 及び最大アスペクト比を測定した。結果を表 5 に示す。

得られた炭素繊維粒子を使用し、電解液をエチレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒（体積比 1 : 1 混合）とし、 LiClO_4 を 1 モル / l の濃度で溶解したものとした以外は、上記実施例 1 と同様にして、三極セルを調製し電極特性を評価した。結果を表 6 に示す。何れも放電容量が大きく、サイクル安定性が高い。

表 5

処理時間 (秒)	層間距離 d (nm)	平均粒径 (μm)	最大アスペクト比
15	0.3365	14.2	< 20
25	0.3365	13.1	< 15
40	0.3365	12.3	< 10
60	0.3367	10.8	< 7

表 6

粉碎時間 (秒)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
15	312	306	86	100
25	315	308	83	100
40	320	312	82	100
60	310	302	78	100

実施例 4

実施例 2 で用いたピッチ繊維を 2,200 °C で 1 時間焼成した後、振動ディスクミルで粉碎した。粉碎機に仕込む炭素繊維の重量を 30 g、粉碎時間を 20 秒、40 秒及び 60 秒とし、3 種類の炭素繊維粒子を調製した。

このようにして得られた炭素繊維粒子を 3,200 °C で 1 時間再焼成して黒鉛化処理を行い、得られた炭素繊維粒子について X 線回折法によるその黒鉛化度 d (nm) と、平均粒径 (μm) 及び最大アスペクト比を測定した。結果を表 7 に示す。

表 7

処理時間 (秒)	層間距離 d (nm)	平均粒径 (μm)	最大アスペクト比
20	0.3367	75	< 70
40	0.3367	60	< 50
60	0.3367	50	< 40

得られた炭素繊維粒子を使用し、電解液としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1 混合) に LiClO_4 を 1 モル/l の濃度で溶解したものを使用した以外は、上記実施例 1 と同様にして、三極セルを調製し、電極特性を評価した。

結果を表 8 に示す。何れも放電容量が大きく、サイクル安定性が高い。

表 8

粉碎時間 (秒)	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
20	303	293	83	100
40	304	290	84	100
60	305	289	83	100

実施例 5

実施例 3 において調製した炭素繊維粒子の中の粉碎時間 25 秒のものに、ポリフッ化ビニリデンを 10 重量% 加え、ジメチルホルムアミドを用いて混練し、銅箔 (20 μ m 厚) 上に塗布後 50 $^{\circ}$ C で乾燥して電極とした。これを適当な形に切断し、負極として使用した。また、 LiCoO_2 にポリテトラフロロエチレン 10 重量% とケッチェンブラック 5 重量% とを加え、イソプロピルアルコールを用いて混練した後、ニッケルメッシュ (250 メッシュ) の上に圧着して電極とし、これを正極として使用した。

用いた電極の厚みは、正極が約 1.5 mm、負極が約 0.8 mm であり、またセパレータは約 0.1 mm の厚みであった。

図 4 を参照すると、この様にして調製した正極 11 及び負極 12 を用い、電解液としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1 混合) に LiClO_4 を 1 モル / 1 の割合で溶解したものを用い、更に、セパレーター 13 としてポリプロピレンの不織布を用いて、ポリプロピレン封止剤で封止して、簡易型コイン形状電池 (直径 20 mm, 厚み約 2.8 mm) を作成した。

この簡易型コイン形状電池について充放電試験を行った。正極活

物質と負極活物質とは、電気化学当量比で正極>>負極となるようにし、負極規制になるように構成した。充放電試験は、充電、放電共に定電流（炭素繊維粒子 1 g 当り 30mA）で行い、3 V から 4 V、4.1 V のセル電圧間で充放電を繰り返した。結果を表 9 に示す。

表 9

電圧範囲 (V)	放電容量 (mAh/g) *		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3 - 4.0	285	275	78	100
3 - 4.1	303	294	81	100

* : 炭素繊維粒子 1 g 当たりの放電容量

また、図 5 に放電容量のサイクル変化を示す。何れの電圧範囲においても、100 サイクルを越えても容量の低下はほとんどなく、充放電効率も 5 サイクル以降、100 % で推移している。

比較例 1

炭素繊維として PAN 系炭素繊維（東レ社製、T300B）を用いた。MEK を用いてこの炭素繊維の表面処理剤を洗浄した後、振動ディスクミルで粉碎した。得られた粉碎炭素繊維について、X 線回折法によるその黒鉛化度 d (nm)、平均粒径 (μm) 及び最大アスペクト比を測定した。結果を表 10 に示す。

表 10

層間距離 d (nm)	繊維径 (μm)	平均粒径 (μm)	最大アスペクト比
0.3549	7.9	9.2	< 15

この様にして得られた粉碎炭素繊維を使用し、これにポリテトラ

フロロエチレンを重量で5%添加し、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ニッケルメッシュ(250メッシュ)上に圧着し、電極とした。

対極、基準極にリチウム金属を用いた三極セルを作成し、炭素材料の単極の電極特性を調査した。電解液には、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒(体積比1:1混合)に LiClO_4 を1モル/1の濃度で溶解したものを用いた。電極試験に際しては、定電流(炭素材料1g当り、30mA)で、充電、放電を繰り返して行った。結果を表11に示す。

表 11

放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
1st Cyc.	20th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
230	112	44	98

表11の結果から明らかなように、初期容量は230mAh/g、初期充放電効率が44%と非常に低い。充放電の繰り返しの伴って、容量は大きく減少し20サイクルで容量は半減してしまった。

図2に5サイクル目の放電曲線を示す。

比較例 2

実施例1において、1,500℃で炭化処理した後粉砕した炭素繊維粒子と、その後更に2,400℃で黒鉛化処理した2種の炭素繊維粒子とを使用し、実施例1と同様に、三極セルを調製し電極特性を評価した。結果を表12に示す。なお、2,400℃で黒鉛化した炭素繊維粒子の黒鉛化度は $d = 0.3405\text{nm}$ であった。

表 12

サンプル	放電容量 (mAh / g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
熱処理無し	215	187	73	100
2,400 °C 処理	238	230	83	100

この表10から明らかなように、粉碎後に再度より高温で焼成処理することにより初期充放電効率、サイクル安定性は向上するが、黒鉛化度が低いと放電容量があまり大きくなることが判明した。

産業上の利用可能性

リチウム二次電池は本来的に高エネルギー密度を持つ特徴があるが、本発明による炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池は、リチウムに対するドーブ量が大きく、しかも、充放電効率が高い、特に初期充放電効率（脱ドーブ量／ドーブ量）が高く、サイクル寿命が長い特徴があり、ビデオカメラ、携帯用電話、ノート型パソコンなどの電子機器、その他に広く好適に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. ピッチ系炭素繊維を粉碎してなる炭素繊維粒子を主たる成分とした炭素質粒子であって、前記炭素繊維粒子のX線回折による炭素層の層間距離 d が0.338nm以下であり、平均粒径が5～200 μm である、リチウム二次電池用負極材料。

2. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～30 μm 、前記炭素繊維粒子のアスペクト比が100以下である、請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用負極材料。

3. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～30 μm であり、前記炭素繊維粒子の炭素層の層間距離 d が0.337nm以下、平均粒径が8～100 μm 、アスペクト比が70以下である、請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用負極材料。

4. ピッチ繊維を800～2600℃の第1の温度で焼成して炭素繊維とする工程、該炭素繊維を粉碎して炭素繊維粒子とする工程、該炭素繊維粒子を前記第1の温度より高い第2の温度で焼成して、X線回折による炭素層の層間距離 d が0.338nm以下、平均粒径が5～200 μm である炭素繊維粒子を得る工程を含む、リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

5. 前記ピッチ繊維のメソフェーズ含有率が70%以上である、請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記第1の温度が1000～2500℃の範囲内、前記第2の温度が2600℃以上である、請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～30 μm の範囲内、前記炭素繊維粒子のアスペクト比が100以下とする、請求の範囲第4項記載の方法。

8. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～15 μm の範囲内、前記

炭素繊維粒子のアスペクト比が70以下とする、請求の範囲第4項記載の方法。

9. 容器と、該容器内の

正極と、

負極と、

正極と負極の間の、リチウム塩からなる電解質と、

からなり、前記負極がピッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粒子からなり、該炭素繊維粒子のX線回折による炭素層の層間距離 d が0.338nm 以下であり、平均粒径が5～200 μm である、リチウム二次電池。

10. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～30 μm 、前記炭素繊維粒子のアスペクト比が100 以下である、請求の範囲第9項記載のリチウム二次電池。

11. 前記ピッチ系炭素繊維の繊維径が5～30 μm であり、前記炭素繊維粒子の炭素層の層間距離 d が0.337nm 以下、平均粒径が8～100 μm 、繊維アスペクト比が70以下である、請求の範囲第9項記載のリチウム二次電池。

Fig. 1

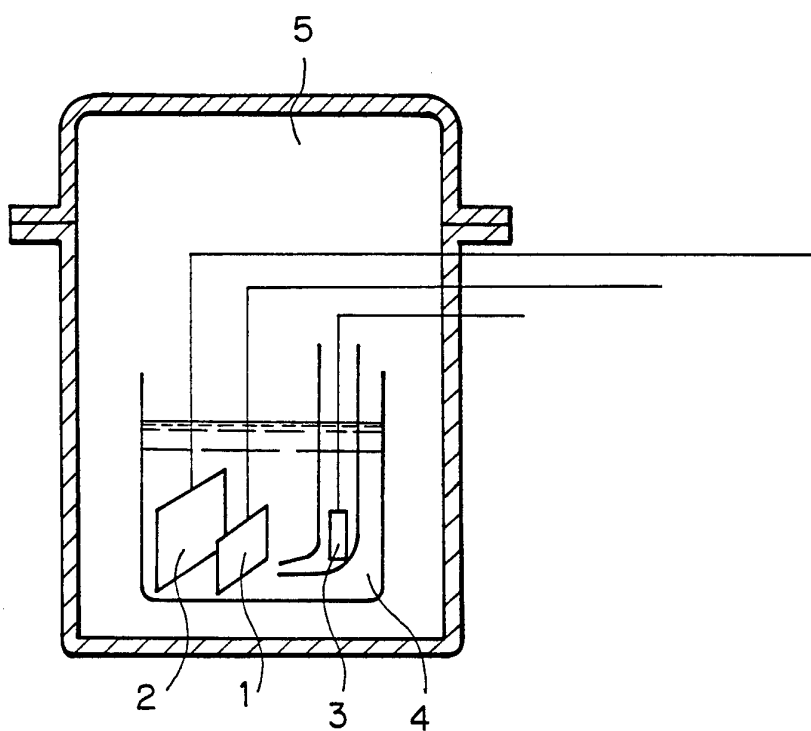


Fig. 2

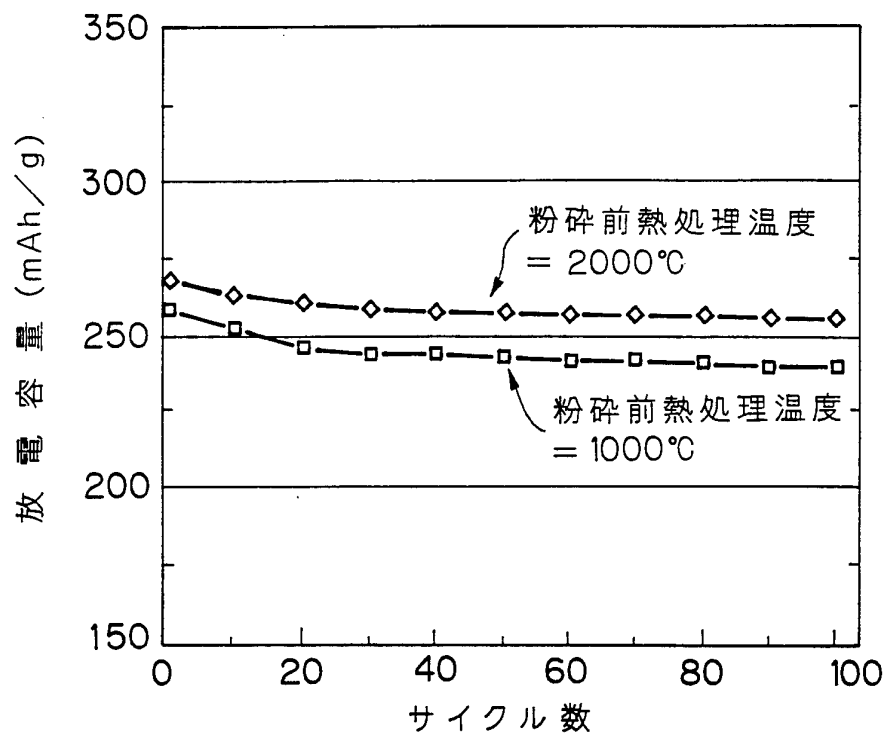


Fig. 3

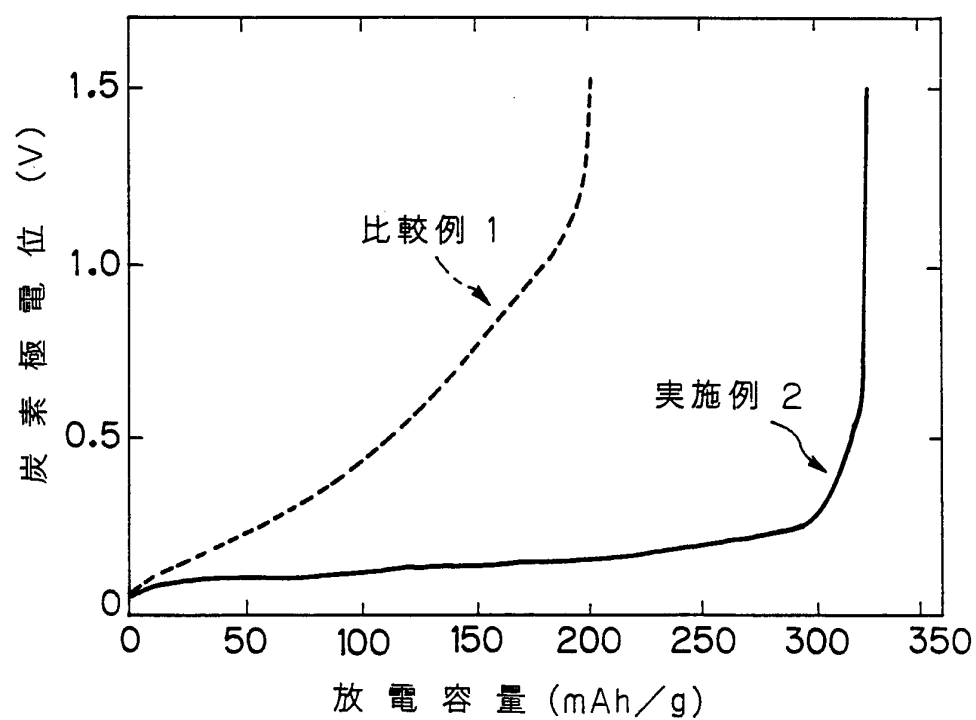
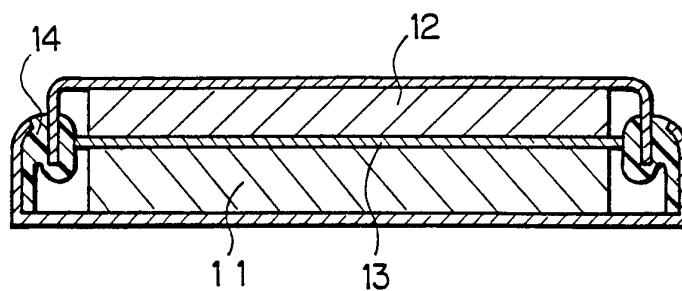
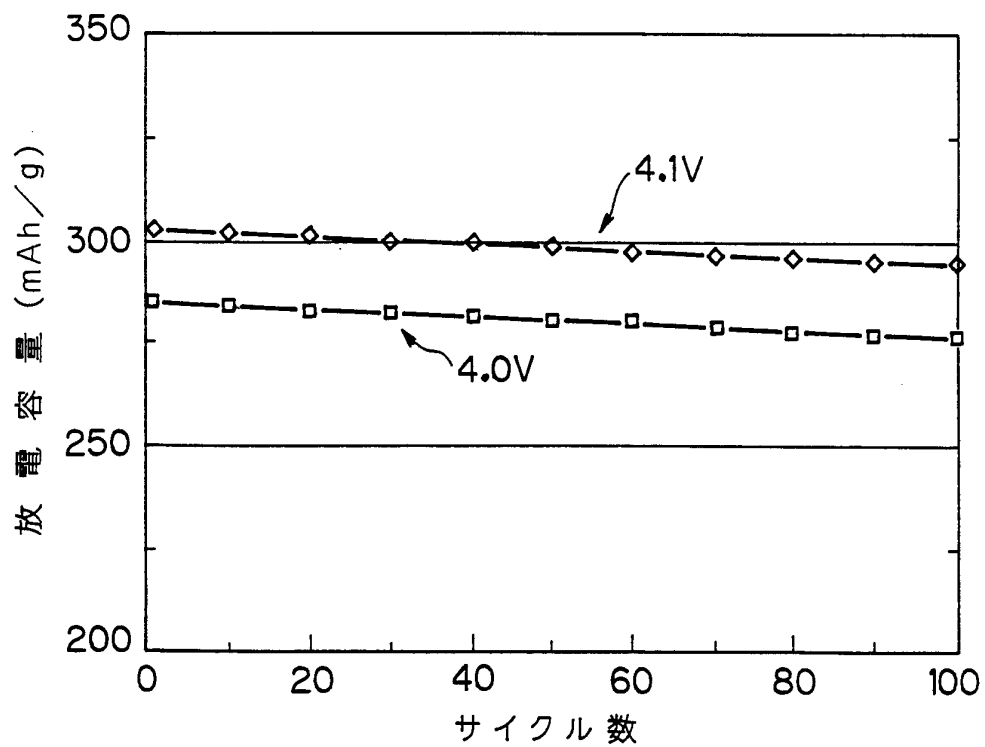


Fig. 4*Fig. 5*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁵ H01M4/58 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 ⁵ H01M4/02, 4/58, 10/40 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993 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.
X	JP, A, 1-292753 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), November 27, 1989 (27. 11. 89), Line 18, lower right column, page 2 to line 9, upper left column, page 3 (Family: none)	1-3, 9-11
X	JP, A, 2-82466 (Nippon Steel Corp.), March 23, 1990 (23. 03. 90), (Family: none)	1-3, 9-11
Y	JP, A, 2-54866 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), February 23, 1990 (23. 02. 90), (Family: none)	1-4, 6-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search July 27, 1993 (27. 07. 93)		Date of mailing of the international search report August 17, 1993 (17. 08. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ H01M4/58

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. Cl⁵ H01M4/02, 4/58, 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 1926-1993年

日本国公開実用新案公報 1971-1993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
X	JP, A, 1-292753 (三菱瓦斯化学株式会社) 27. 11月. 1989 (27. 11. 89) 第2頁右下欄第18行-第3頁左上欄第9行 (ファミリーなし)	1-3, 9-11
X	JP, A, 2-82466 (新日本製鐵株式会社) 23. 3月. 1990 (23. 03. 90) (ファミリーなし)	1-3, 9-11
Y	JP, A, 2-54866 (三菱油化株式会社)	1-4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ 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

27. 07. 93

国際調査報告の発送日

17.08.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

三宅正之

4 K 8 9 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線

3435

C (続き). 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
	23. 2月, 1990 (23. 02. 90) (ファミリーなし)	