

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4985410号
(P4985410)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/587 (2010.01) HO 1 M 4/58 1 O 3
 HO 1 M 4/1393 (2010.01) HO 1 M 4/02 1 1 1

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-168 (P2008-168)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成20年1月4日(2008.1.4)		ソニー株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-322709 (P2005-322709) の分割		東京都港区港南1丁目7番1号
原出願日	平成8年3月6日(1996.3.6)	(74) 代理人	100067736
(65) 公開番号	特開2008-124034 (P2008-124034A)		弁理士 小池 晃
(43) 公開日	平成20年5月29日(2008.5.29)	(74) 代理人	100096677
審査請求日	平成20年2月4日(2008.2.4)		弁理士 伊賀 誠司
(31) 優先権主張番号	特願平7-74611	(72) 発明者	山田 心一郎
(32) 優先日	平成7年3月6日(1995.3.6)		東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株 式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	明石 寛之
(31) 優先権主張番号	特願平7-212671		東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株 式会社内
(32) 優先日	平成7年7月27日(1995.7.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、粉殻類から選択される少なくとも一種からなる植物性高分子を、真空下又は不活性ガス雰囲気中にて300～800 で予め炭化する予備炭素化処理工程と、

上記予備炭素化処理工程の後、真空下又は不活性ガス雰囲気中で昇温速度1 /分以上で700～3000 まで到達させ、0～10時間その温度を保持する焼成工程とを有する非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項2】

珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、粉殻類から選択される少なくとも一種からなる植物性高分子を焼成し炭素質化して非水電解液二次電池用負極材料を製造する負極材料製造工程と、

上記負極材料製造工程で製造した非水電解液二次電池用負極材料を粉碎する粉碎工程と、

粉碎された非水電解液二次電池用負極材料を加熱により表面吸着水を除去する表面吸着水除去工程と、

表面吸着水を除去された非水電解液二次電池用負極材料とバインダー及び溶媒を混合して負極合剤とする合剤工程と、

上記負極合剤を集電体に塗布する塗布工程とを有する非水電解液二次電池用負極の製造方法。

10

20

【請求項3】

上記負極材料製造工程は、
上記植物性高分子を、真空下又は不活性ガス雰囲気中にて300～800 で予め炭化する予備炭素化処理工程と、

上記予備炭素化処理工程の後、真空下又は不活性ガス雰囲気中で昇温速度1 /分以上で700～3000 まで到達させ、0～10時間その温度を保持する焼成工程とを含む請求項2に記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に使用する負極材料の製造方法に関する。より詳しくは、負極活物質となる軽金属イオン、特にリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブ可能な炭素質の負極材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、それらに使用するためのポータブル電源として小型且つ軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】

このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生でき且つ高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。中でも、リチウムイオンの充放電を非水系電解液を介して行う非水電解液二次電池は、水溶液系電解液二次電池であるニッケル・カドミウム電池や鉛蓄電池と比較して、高出力及び高エネルギー密度を実現できるものとして活発に研究開発が進められている。

【0004】

ところで、このような非水電解液二次電池において、軽金属、例えばリチウム金属を単にそのまま負極材料として用いると、充電過程において負極にリチウム金属がデンドライト状に析出しやすい。デンドライトの先端では電流密度が非常に高くなるため、電解液の分解等によるサイクル寿命の低下が起こる。また、過度にデンドライトが成長すると電池の内部短絡が生ずることも懸念される。更に、小型電子機器の作動時間や電源パッケージの寿命の確保の為に、今まで以上の高サイクル寿命、高エネルギー密度の電池を実現する負極材料の開発が強く望まれている。

【0005】

このため、デンドライト状の金属、例えばリチウム金属の析出を防止し、電池のサイクル充放電特性を改善する為に、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる炭素質材料を非水電解液二次電池用負極材料として使用することが提案されている（特開昭62-90863号公報）。

【0006】

この場合、リチウムイオンは、炭素質材料の黒鉛様層状構造の層間に、理論上炭素6個にリチウム原子が1個の割合で電気化学的にドーブ、脱ドーブするものと考えられている。このような炭素質材料としては、製造コストやサイクル充放電特性等の観点から、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、有機高分子化合物焼成体（例えば特開平4-308670号公報に記載されるように、フラン樹脂、天然高分子等を適当な温度で焼成し炭素質化したもの。）が主に用いられている。

【0007】

このような炭素質材料の中でも、合成高分子に比べ重合度のばらつきが少なく従って焼成物の特性のばらつきも少ない天然高分子である結晶性セルロースを焼成することにより得られる炭素質材料（特開平2-54866号公報）が注目されている。この炭素質材料は、コークス類に比べ大きな充電容量を有するという点からも非水電解液二次電池の負極

10

20

30

40

50

材料として有望視されている。また、セルロースは、化石資源から製造される合成高分子と異なり、再生産性のある原料であり、地球環境の保全や改善という観点からもその利用を計ることが求められている。

【0008】

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

【特許文献2】特開平4-308670号公報

【特許文献3】特開平2-54866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、結晶性セルロース由来炭素質材料は、比較的大きな充電容量を有するものの、充電容量に対する放電容量の比である充放電効率が低いという問題がある。従って、結晶性セルロース由来炭素質材料を負極材料として使用して実用電池を作製する場合、負極の放電容量ではなく充電容量に見合う量の正極活物質（例えば、リチウム遷移金属酸化物等）を使用することが必要となるので、放電容量に対する正極活物質の量はかなり過剰に使用されていることになる。よって、非水電解液二次電池の負極材料として充放電効率が低い結晶性セルロース由来炭素質材料を使用することは、限られた体積と重量という条件の下で高エネルギー密度の電池を作製するという観点からは好ましいものではない。

【0010】

また、非水電解液二次電池の負極用炭素質材料の原料として、再生産性を有する結晶性セルロースなどの植物性高分子を使用することから更に一歩進めて、それらの使用済み廃棄物を再生資源として利用できるようにすることも要請されている。

【0011】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、再生産可能で、しかも産業廃棄物から入手できるような材料を原料とする負極材料を提供し、これを使用して非水電解液二次電池の負極を作製することで、高い充放電容量、充放電効率を実現できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、鋭意研究した結果、産業廃棄物として入手できる特定の植物性高分子を焼成し炭素質化したものから作製した負極を使用することにより、非水電解液二次電池において高い充放電容量を実現できることを見出した。

【0013】

すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池用負極材料の製造方法は、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、籾殻類から選択される少なくとも一種からなる植物性高分子を、真空下又は不活性ガス雰囲気中にて300～800で予め炭化する予備炭素化処理工程と、上記予備炭素化処理工程の後、真空下又は不活性ガス雰囲気中で昇温速度1 /分以上で700～3000まで到達させ、0～10時間その温度を保持する焼成工程とを有することを特徴とするものである。

【0014】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用負極材料の製造方法は、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、籾殻類から選択される少なくとも一種からなる植物性高分子を焼成し炭素質化して非水電解液二次電池用負極材料を製造する負極材料製造工程と、上記負極材料製造工程で製造した非水電解液二次電池用負極材料を粉碎する粉碎工程と、粉碎された非水電解液二次電池用負極材料を加熱により表面吸着水を除去する表面吸着水除去工程と、表面吸着水を除去された非水電解液二次電池用負極材料とバインダー及び溶媒を混合して負極合剤とする合剤工程と、上記負極合剤を集電体に塗布する塗布工程とを有することを特徴とするものである。

【0015】

上述の負極材料からなる負極は非水電解液二次電池に非常に適したものとなる。特に、

10

20

30

40

50

リチウム複合酸化物からなる正極と、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質負極材料からなる負極とを備えた非水電解液二次電池の当該炭素質負極材料として、上述の負極材料が非常に適したものとなる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、非水電解液二次電池用負極材料として植物性高分子由来炭素質材料を含有するため、高い充放電容量、充放電効率を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の説明に供する第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料から詳細に説明する。

【0018】

第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類または籾殻類から選択される少なくとも一種の炭素質化合物を含有することを特徴とする。これらの炭素質化合物は、純粋な結晶性セルロース由来の炭素質材料に比べ、高い充放電容量を実現できる。

【0019】

この理由は明確ではないが、本発明者は、次のように推測している。すなわち、これらの珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、籾殻類は、分子量20万前後のほぼ純粋な結晶性セルロースから構成される濾紙などと異なり、それ以外の成分が比較的少量に含まれている。例えば、珈琲や茶葉の場合には、分子量2万程度のヘミセルロースや低分子量のカフェインや有機酸などが含有されている。また、サトウキビ類やトウモロコシ類には澱粉や糖類が含有されている。果実類には、ヘミセルロース、更に、ビタミン類やミネラル類も含有されている。穀物の藁類や籾殻類には、金属類やリン、硫黄等が含有されている。このような組成の原料を炭素質化すると、結晶性セルロースに由来するマトリックスが形成され、そのマトリックスにヘミセルロースや澱粉、異種元素などの他の成分に由来する構造部分や孔部分が複雑に入り組み、結晶性の低い構造が形成されると考えられる。これにより、黒鉛様層状構造の層間以外に存在する軽金属イオン（例えばリチウムイオン）のドーブサイトが増加し、且つ脱ドーブが不可能なサイトが減少するものと考えられる。従って、第1の態様の負極材料は、非水電解液二次電池の負極活物質となる軽金属のイオン、例えばリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブできる負極として有用となる。

【0020】

第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、籾殻類から選択される少なくとも一種を焼成し炭素質化することにより得られる。この場合、炭素質化条件、例えば昇温速度、到達温度（焼成温度）、冷却条件などは適宜設定することができる。例えば、真空下又は不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気中にて300～800、好ましくは400～700で予め炭化（予備炭素化処理）した後、真空下又は不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気中で昇温速度1 /分以上、好ましくは3 /分以上、より好ましくは5 /分以上で700～3000まで、好ましくは800～2000、さらに好ましくは900～1500まで到達させ、0～10時間、好ましくは0～7時間、より好ましくは0～5時間その温度を保持することにより焼成すればよい。ここで、予備炭素化処理は省略することもできる。

【0021】

なお、原料の珈琲豆、茶葉（例えば、緑茶や紅茶等の葉）、サトウキビ類、トウモロコシ類及び果実類（例えば、ミカンやバナナ等）の種類には特に制限はなく、また、それらの形態にも特に制限はなく、生でもよくあるいは乾燥処理、発酵処理、粉末化処理、焙煎処理、抽出処理などの種々の処理が施されたものでも使用することができる。特に、産業廃棄物の資源化を図るという観点からは、使用済みの珈琲豆や茶葉、サトウキビの搾りか

10

20

30

40

50

す、トウモロコシの芯、ミカンやバナナの皮等を好ましく使用することができる。これらは、食品加工会社から大量且つ容易に入手することができる。

【0022】

また、穀物の藁類、籾殻類についても、例えば穀物の種類は特に限定されず、米、大麦、小麦、ライ麦、ヒエ、アワなどの藁、籾殻が使用可能である。それらの形状や形態も特に限定はなく、籾殻や藁そのものでもよいし、あるいは乾燥処理品でもよい。さらには、ビールや洋酒などの飲食品加工において、発酵処理、焙煎処理、抽出処理などの種々の処理を施されたものも使用することができる。特に、産業廃棄物の資源化を図るという観点から、脱穀などの加工後の藁や籾殻を使用することが好ましい。これらの加工後の藁や籾殻は、酒類製造会社や食品会社から大量且つ容易に入手することができる。

10

【0023】

次に、本発明の説明に供する第2の態様について説明する。

【0024】

第2の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、金属元素、リン及びイオウを元素換算で合計0.2~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは1.0~5重量%含有する植物性高分子由来炭素質材料からなることを特徴とする。このような炭素質化合物は、純粋な結晶性セルロース由来の炭素質材料に比べ、高い充放電効率を実現することができる。

【0025】

この理由は明確ではないが、金属元素、リン及びイオウの少なくとも一種を含有させることにより、炭素質材料の結晶性が低下し、黒鉛様層状構造の層間以外に存在する軽金属イオン(例えばリチウムイオン)のドーブサイトが増加し、且つ脱ドーブが不可能なサイトが減少したためと考えられる。従って、第2の態様の負極材料は、非水電解液二次電池の負極活物質となる軽金属のイオン、例えばリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブできる負極として有用となる。

20

【0026】

ここで、金属、リン及びイオウの含有量が元素換算で0.2重量%未満であると、充放電効率の向上が十分に見込めず、20重量%を超えると結晶性が低下し過ぎて成形加工性も低下するので好ましくない。

【0027】

なお、含有させる金属元素としては、Na、K、Ca、Mg、Al、Siなどを挙げるることができる。

30

【0028】

このような第2の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、金属元素、リン及びイオウの少なくとも一種を含有する植物性高分子を、本発明の第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料を製造する場合と同様に焼成して炭素質化することにより製造することができる。

【0029】

植物性高分子としては、ほぼ純粋な結晶性セルロースを使用することもできるが、自生している段階で金属含有ビタミン、リン化合物あるいはイオウ化合物を含有している植物性高分子を好ましく使用することができる。中でも、廃棄物の再資源化及び充放電効率の向上という観点からは、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、籾殻類から選択される少なくとも一種の炭素質化合物を使用することが好ましい。

40

【0030】

なお、植物性高分子として結晶性セルロースを利用する場合や、特定の元素の含有量を増加させる場合には、各種金属、リンあるいはイオウを元素単体としてあるいは水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩などの無機塩、カルボン酸塩などの有機塩として植物性高分子に添加する。これら化合物を植物性高分子に添加する場合、粉末を植物性高分子に直接添加し混合してもよく、適当な溶媒に溶解した溶液として植物性高分子に添加混合してもよい。添加時期は、予備炭素化処理の前又は後のいずれでもよい。

50

【0031】

次に、本発明の説明に供する第3の態様について説明する。

【0032】

上述した第2の態様において、金属、リン及びイオウの合計含有量という観点から発明を把握したが、第3の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、それぞれの元素の含有量という観点から発明を把握した場合に相当する。

【0033】

即ち、第3の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、Na、K、Ca、Mg、Al、リン、イオウ又はSiを、それぞれ元素換算で特定の範囲で含有する植物性高分子由来炭素質材料からなることを特徴とする。ここで、植物性高分子由来炭素質材料中の各種元素の元素換算での含有量は、Naの場合には0.01～0.5重量%であり、Kの場合には0.01～3重量%であり、Caの場合には0.05～20重量%であり、Mgの場合には0.02～1重量%であり、Alの場合には0.005～0.5重量%であり、リンの場合には0.04～3重量%であり、イオウの場合には0.03～0.5重量%であり、そしてSiの場合には0.01～1重量%である。これら条件のうち、少なくともいずれか1つを満たすことが必要である。

【0034】

このような炭素質化合物は、純粋な結晶性セルロース由来の炭素質材料に比べ、高い充放電効率を実現することができる。この理由は明確ではないが、先に述べた元素の少なくとも1種を特定範囲で含有させることにより、炭素質材料の結晶性が低下し、黒鉛様層状構造の層間以外に存在する軽金属イオン（例えばリチウムイオン）のドーブサイトが増加し、且つ脱ドーブが不可能なサイトが減少したためと考えられる。従って、第3の態様の負極材料は、非水電解液二次電池の負極活物質となる軽金属のイオン、例えばリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブできる負極として有用となる。

【0035】

このような第3の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、Na、K、Ca、Mg、Al、リン、イオウ又はSiを含有する植物性高分子を、本発明の第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料を製造する場合と同様に焼成して炭素質化することにより製造することができる。

【0036】

植物性高分子としては、第2の態様の非水電解液二次電池用負極材料において説明したものと同様の植物性高分子を使用することができる。これにより、より高い充放電容量を実現することができる。

【0037】

次に、本発明の第4の態様について説明する。

【0038】

第4の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、X線(CuK α)粉末回折パターン特性という観点から発明を把握した場合に相当する。この場合、対象となる炭素質材料は植物性高分子に由来するものに限定されず、合成高分子などの一般的な炭素質材料も対象となる。

【0039】

即ち、第4の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、炭素質材料からなる非水電解液二次電池用負極材料において、炭素質材料がX線(CuK α)粉末回折パターンにおける2回折角30度～32度の間に回折ピークを有することを特徴とする。このような炭素質化合物は、このような回折ピークを示さない結晶性セルロース由来炭素質化合物に比べ、高い充放電容量を実現することができる。この理由は明確ではないが、結晶性セルロースがこのような回折ピークを示していない点から類推すると、炭素質材料の結晶性が低下すると黒鉛様層状構造の層間以外に存在する軽金属イオン（例えばリチウムイオン）のドーブサイトが増加し、且つ脱ドーブが不可能なサイトが減少したためと考えられる。よって、このような回折ピークを有する炭素質材料からなる負極は、非水電解液二次電池の充放電

10

20

30

40

50

容量を向上させると考えられる。従って、第4の態様の負極材料は、非水電解液二次電池の負極活物質となる軽金属、例えばリチウムをドーブ且つ脱ドーブできる負極として有用となる。

【0040】

なお、2回折角30度～32度の間に回折ピークを有する炭素質材料の中でも補正後のX線(CuK)粉末回折パターンにおける2回折角30度～32度の間の回折ピーク強度が、(002)回折ピークの強度の2%以上のものが特に好ましい。ここで、X線粉末回折パターンの補正は、回折パターンの強度 $I(\theta)$ を以下の数式に示す偏向因子、吸収因子、原子散乱因子($\sin^2\theta/\lambda^2$ の関数であるが、パレンス状態でない炭素原子についての解析的近似式の係数が用いられる。)の2乗で補正したものである。強度 $I(\theta)$ は任意強度であり、1秒当たりのカウント数あるいは単にカウント数のいずれでもよい。

10

【0041】

【数1】

$$\text{偏向因子} = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\alpha)}{1 + \cos^2(2\alpha)}$$

$$[0 < t < \frac{A}{2} \cdot \operatorname{cosec} \theta \text{ の場合}]$$

20

$$\text{吸収因子} = (\sec \theta - \frac{t}{A} \cdot \tan \theta) \cdot \exp(-\mu \cdot t \cdot (\sec \theta - 1))$$

$$[t \geq \frac{A}{2} \cdot \operatorname{cosec} \theta \text{ の場合}]$$

$$\text{吸収因子} = \frac{A}{2t} \cdot \operatorname{cosec} 2\theta \cdot \exp(-\mu \cdot t \cdot (\sec \theta - 1))$$

30

$$\text{原子散乱因子} : f(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot \exp(-b_i \cdot (\sin^2 \theta / \lambda^2)) + c$$

【0042】

上記数式において、 θ は回折角度であり、 A はX線が試料面にあたる幅(= $L \cdot \sin \theta$ (ここで、 L はX線源から試料までの距離であり、 θ は発散スリット幅である。))であり、 t は試料の厚みであり、 μ は試料の線吸収係数(試料の質量吸収係数(4.17)と比重との積)であり、 α はモノクロメーターの回折角の半分(例えばCuK α 線とグラファイトモノクロメーターとを利用した場合はグラファイトの(002)回折角の半分の13.3度となる。)である。

40

【0043】

なお、第4の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、難黒鉛化炭素材料であるか易黒鉛化炭素材料であるかを問わないが、難黒鉛化炭素材料が容量の増大の点で好ましい。ここで、難黒鉛化炭素材料とは3000程度の高温度の熱処理を経ても容易に黒鉛化が進行しない炭素質材料のことを通常意味するが、本発明においては、2600での熱処理後の $d(002)$ 値が0.34nm以上の炭素質材料を指すものとする。

【0044】

第4の態様の非水電解液二次電池用負極材料は、種々の炭素前駆体を、本発明の第1の態様の非水電解液二次電池用負極材料を製造する場合と同様に焼成して炭素質化することにより製造することができる。

50

【 0 0 4 5 】

このような炭素前駆体としては、生物組織、石油ピッチ等の天然有機物、あるいは石油等天然有機物から工業的に生産される合成有機材料が挙げられる。生物組織としては、珈琲豆、茶葉、サトウキビ類、トウモロコシ類、果実類、穀物の藁類、粉殻類などを挙げる
 ことができる。石油ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものを挙げる
 ことができる。合成有機材料としては、フラン樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ハロゲン化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンやポリ p - フェニレン）等の共役系樹脂、セルロース系樹脂など、任意の有機高分子を使用することが
 10
 できる。その他に、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物及びその誘導体（カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド誘導体等）、前記各化合物の混合物を主成分とする各種ピッチ、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジンフェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその誘導体なども使用することができる。

【 0 0 4 6 】

なお、石油ピッチや有機物由来のピッチには必要に応じて酸素を含む官能基を導入してもよい。これらの官能基の導入は公知の手法に従って行うことができ、例えば、硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス（空気、酸素）による
 20
 乾式法により行うことができる。この場合、塩化第二鉄や塩化亜鉛等の塩素化合物、あるいは硫黄、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア等の脱水素化剤を必要に応じて添加してもよい。また、上記炭素前駆体のうち二つ以上を併用したり、炭素繊維等の炭素質材料と上記炭素質前駆体とを併用してもよい。

【 0 0 4 7 】

ただし、この第4の態様の負極材料においては、特定の回折ピークを有することが必要であり、前述の各炭素前駆体を焼成したもののの中から、前記回折ピークを有するものを選択して使用することが必要である。

【 0 0 4 8 】

上述の第1～第4の態様の負極材料は、常法により非水電解液二次電池の負極の材料として好ましく使用される。中でもリチウム複合酸化物からなる正極と、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質負極材料からなる負極とを備えた非水電解液二次電池の負極に好ましく使用される。例えば、第1～第4の態様の負極材料を粉砕し、必要に応じて600程度まで加熱し表面吸着水を除去し、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーとジメチルホルムアミドなどの溶媒と混合してペースト状の負極合剤を調製し、それを集電体に塗布することにより電池、特に非水電解液二次電池に適した負極を作製することができる。こうして得られる負極を備えた非水電解液二次電池は、充放電容量又は充放電効率が向上したものとなる。

【 0 0 4 9 】

ここで、非水電解液二次電池を構成する正極としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマーを活物質として用いて構成することができる。例えば、非水電解液リチウムイオン二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物を使用することができるが、高エネルギー密度の電池を構成するためには Li_xMO_2 （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、通常 $0.05 < x < 1.10$ である）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することが好ましい。ここで、リチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましく、このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （式中、x及びyは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.2$ である）、 $LiMn_2O_4$ 等を挙げる
 40
 ことができる。

【0050】

このようなリチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケルなどの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600～1000の温度範囲で焼成することにより調製することができる。

【0051】

非水電解液二次電池を構成する非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、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、1,3-ジオキソラン、ジプロピルカーボネート、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、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができ、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0052】

また、非水電解液に溶解させる電解質としては、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属の塩を使用することができ、当該非水電解液を使用する電池種類等に応じて適宜定めることができる。例えば、非水電解液リチウム二次電池を構成する場合、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。

【0053】

以上、説明したように、リチウム複合酸化物からなる正極と、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料からなる負極とを備えた非水電解液二次電池において、炭素質材料として、本発明の非水電解液二次電池用負極材料を使用することにより、高いエネルギー密度で、しかも大きな充放電容量と高い充放電効率の非水電解液リチウムイオン二次電池を構成することができる。

20

【0054】

また、このような非水電解液二次電池の形状についても特に限定されることはなく、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の種々の形状にすることができる。

なお、電池を密閉型とする場合には、より高い安全性を確保するために、過充電時等の異常時に電池内圧の上昇に応じて電流を適断させる保護装置を設けることが好ましい。

【0055】

以下、本発明を具体的な実施例により説明する。

30

【0056】

実施例 A 1

温水で洗浄した珈琲豆を、窒素気流中で500、5時間加熱することにより炭化させた。この炭化物を粉碎し、その10gをアルミナ製のルツボに仕込み、これを10リットル/分の窒素気流中で、5 /分の昇温速度で1100（到達温度）にまで加熱し、その温度を1時間保持して焼成させて炭素質化した。これにより、非水電解液二次電池用の炭素質の負極材料を得た。

【0057】

実施例 A 2

到達温度を1200とする以外は実施例 A 1と同様の操作により、非水電解液二次電池用負極材料を得た。

40

【0058】

実施例 A 3

珈琲豆に代えて十分に温水で洗浄した緑茶の葉を使用する以外は実施例 A 1と同様の操作により、非水電解液二次電池用負極材料を得た。

【0059】

実施例 A 4

到達温度を1200とする以外は実施例 A 3と同様の操作により、非水電解液二次電池用負極材料を得た。

50

【 0 0 6 0 】

比較例 a 1

珈琲豆に代えて結晶性セルロース（和光純薬工業社製）を使用する以外は実施例 A 1 と同様の操作により、比較のための炭素質の負極用材料を得た。

【 0 0 6 1 】

比較例 a 2

到達温度を 1 2 0 0 とする以外は比較例 a 1 と同様の操作により、比較のための炭素質の負極用材料を得た。

【 0 0 6 2 】

（評価）

各実施例 A 1 ~ A 4 及び各比較例 a 1 ~ a 2 で得られた炭素質負極材料を使用して、以下に説明するように、テストセルを作製し、負極容量試験を行った。

【 0 0 6 3 】

テストセルの作製

炭素質の各負極用材料を乳鉢で粉碎し、メッシュ篩により分級して径が 3 8 μm 以下の粉末を集めた。この粉末を、アルゴン雰囲気中で 3 0 / 分の昇温温度で 6 0 0 （到達温度）にまで加熱し、その温度を 1 時間保持した。これにより、表面に吸着した水分等を除去した。

【 0 0 6 4 】

この粉末を室温まで冷却し、冷却後直ちに、この粉末 9 0 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V D F）1 0 重量部と、溶媒としてジメチルホルムアミドとを互いに均一に混合し、乾燥させて負極合剤を調製した。

【 0 0 6 5 】

次に、この負極合剤 3 7 m g と、集電体であるニッケルメッシュ（ニッケル繊維径 2 0 μm ）とを使用し、常法に従って直径 1 5 . 5 m m のペレットに成形することによりカーボン電極を作製した。

【 0 0 6 6 】

このカーボン電極を負極として使用し、直径 2 0 m m で厚さ 2 . 5 m m のコイン型のテストセル（セル構成：対極 / L i 金属；セパレータ / ポリプロピレン製多孔質膜；電解液 / プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒（1 : 1（容量比））に L i C l O ₄ を 1 モル / リットルの割合で溶解させた溶液；集電体 / 銅箔）を作製した。

【 0 0 6 7 】

負極容量試験

上述のテストセルに対し、1 m A（電流密度 0 . 5 3 m A / c m ²）の定電流で以下のように充放電を行った。なお、以下のようにして見積もられた充放電（負極）容量は、平衡電位を基準としているので、材料固有の特性をより反映したものとなる。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

充電：1 時間の通電（充電）と 2 時間の休止とを繰り返し、各休止時の休止時間のマイナス 0 . 5 乗に対して電圧を図（図示せず）にプロットし、無限時間に外掃することにより充電容量により平衡電位を見積もった（断続充放電法）。

【 0 0 6 9 】

なお、充電は、平衡電位がリチウムに対し 3 m V となった時点で終了させた。

【 0 0 7 0 】

放電：1 時間の通電（放電）と 2 時間の休止とを繰り返し、通電状態でテストセル電圧が 1 . 5 V を下回った時点で放電を終了させた。放電容量を負極内の炭素重量で除し、負極の充放電容量とした。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【表 1】

	使用原料	焼成温度 (°C)	負極容量 (mAh/g)	容量増加率 (%)
実施例A1	珈琲豆	1100	488	47 (対比較例a1)
実施例A2	珈琲豆	1200	407	32 (対比較例a2)
実施例A3	緑茶葉	1100	412	24 (対比較例a1)
実施例A4	緑茶葉	1200	368	19 (対比較例a2)
比較例a1	結晶性セルロース	1100	332	-
比較例a2	結晶性セルロース	1200	308	-

10

【0072】

表1から、珈琲豆又は緑茶葉を原料として作製された実施例A1～A4の負極材料は、結晶性セルロースを同じ温度で焼成して得られた比較例a1～a2の負極材料に比べ、高い負極容量を示した。

【0073】

実施例B1

温水で洗浄したサトウキビを、窒素気流中で500、5時間加熱することにより炭化させた。この炭化物を粉碎し、その10gをアルミナ製のルツボに仕込み、これを10リットル/分の窒素気流中で、5 / 分の昇温速度で1100 (到達温度) にまで加熱し、その温度を1時間保持して焼成させて炭素質化した。これにより、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

20

【0074】

実施例B2

到達温度を1200 とする以外は実施例B1と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0075】

実施例B3

サトウキビに代えて温水で洗浄したトウモロコシを使用する以外は実施例B2と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

30

【0076】

実施例B4

到達温度を1300 とする以外は実施例B3と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0077】

比較例b1

サトウキビに代えて結晶性セルロース(和光純薬工業社製)を使用する以外は実施例B1と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

40

【0078】

比較例b2

到達温度を1200 とする以外は比較例b1と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

【0079】

比較例b3

到達温度を1300 とする以外は比較例b1と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

【0080】

(評価)

50

各実施例 B 1 ~ B 4 及び各比較例 b 1 ~ b 3 で得られた炭素質負極材料を使用して、実施例 A 1 ~ A 4 及び比較例 a 1 ~ a 2 の場合と同様にテストセルを作製し、負極容量試験を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

	使用原料	焼成温度 (°C)	負極容量 (mAh/g)	容量増加率 (%)
実施例B1	サトウキビ	1100	425	28 (対比較例b1)
実施例B2	サトウキビ	1200	387	26 (対比較例b2)
実施例B3	トウモロコシ	1200	434	41 (対比較例b1)
実施例B4	トウモロコシ	1300	441	53 (対比較例b3)
比較例b1	結晶性セルロース	1100	332	-
比較例b2	結晶性セルロース	1200	308	-
比較例b3	結晶性セルロース	1300	289	-

10

【 0 0 8 2 】

表 2 から、サトウキビ類又はトウモロコシ類を原料として調製された実施例 B 1 ~ B 4 の負極材料は、結晶性セルロースを同じ温度で焼成して得られた比較例の負極材料に比べ、高い負極容量を示した。

20

【 0 0 8 3 】

実施例 C 1

十分に温水及びエタノールで洗浄したミカンの皮を、窒素気流中で 500、5 時間加熱することにより炭化させた。この炭化物を粉碎し、その 10 g をアルミナ製のルツボに仕込み、これを 10 リットル/分の窒素気流中で、5 / 分の昇温速度で 1100 (到達温度) にまで加熱し、その温度を 1 時間保持して焼成させて炭素質化した。これにより、非水電解液二次電池用の炭素質の負極材料を得た。

【 0 0 8 4 】

実施例 C 2

到達温度を 1200 とする以外は実施例 C 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

30

【 0 0 8 5 】

実施例 C 3

ミカンの皮に代えて十分に温水及びエタノールで洗浄したバナナの皮を使用する以外は実施例 C 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【 0 0 8 6 】

実施例 C 4

到達温度を 1200 とする以外は実施例 C 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

40

【 0 0 8 7 】

比較例 c 1

ミカンの皮に代えて結晶性セルロース (和光純薬社製) を使用する以外は実施例 C 1 と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

【 0 0 8 8 】

比較例 c 2

到達温度を 1200 とする以外は比較例 c 1 と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

【 0 0 8 9 】

50

(評価)

各実施例 C 1 ~ C 4 及び各比較例 c 1 ~ c 2 で得られた炭素質負極材料を使用して、実施例 A 1 ~ A 4 及び比較例 a 1 ~ a 2 の場合と同様にテストセルを作製し、負極容量試験を行った。得られた結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 3】

	使用原料	焼成温度 (°C)	負極容量 (mAh/g)	容量増加率 (%)
実施例C1	ミカンの皮	1100	395	19 (対比較例c1)
実施例C2	ミカンの皮	1200	363	18 (対比較例c2)
実施例C3	バナナの皮	1100	380	14 (対比較例c1)
実施例C4	バナナの皮	1200	349	13 (対比較例c2)
比較例c1	結晶性セルロース	1100	332	-
比較例c2	結晶性セルロース	1200	308	-

10

【 0 0 9 1 】

表 3 から、ミカンやバナナ等の果実類を原料として調製された実施例 C 1 ~ C 4 の負極材料は、結晶性セルロースを同じ温度で焼成して得られた比較例 c 1 ~ c 2 の負極材料に比べ、高い負極容量を示した。

20

【 0 0 9 2 】

実施例 D 1

十分に温水及びエタノールで洗浄した籾殻を、窒素気流中で 500、5 時間加熱することにより炭化させた。この炭化物を粉碎し、その 10 g をアルミナ製のルツボに仕込み、これを 10 リットル/分の窒素気流中で、5 / 分の昇温速度で 1100 (到達温度) にまで加熱し、その温度を 1 時間保持して焼成させて炭素質化した。これにより、非水電解液二次電池用の炭素質の負極材料を得た。

【 0 0 9 3 】

実施例 D 2

到達温度を 1200 とする以外は実施例 D 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【 0 0 9 4 】

比較例 d 1

籾殻に代えて結晶性セルロース (和光純薬社製) を使用する以外は実施例 D 1 と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

【 0 0 9 5 】

比較例 d 2

到達温度を 1200 とする以外は比較例 d 1 と同様の操作により、比較のための炭素質負極材料を得た。

40

【 0 0 9 6 】

(評価)

各実施例 D 1 ~ D 2 及び各比較例 d 1 ~ d 2 で得られた炭素質負極材料を使用して、実施例 A 1 ~ A 4 及び比較例 a 1 ~ a 2 の場合と同様にテストセルを作製し、負極容量試験を行った。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 4】

	使用原料	焼成温度 (°C)	負極容量 (mAh/g)	容量増加率 (%)
実施例D1	籾殻	1100	447	35 (対比較例d1)
実施例D2	籾殻	1200	398	29 (対比較例d2)
比較例d1	結晶性セルロース	1100	332	-
比較例d2	結晶性セルロース	1200	308	-

10

【0098】

表 4 から、米や麦などの穀物を脱穀した後の籾殻を原料として調製された実施例 D 1 ~ D 2 の負極材料は、結晶性セルロースを同じ温度で焼成して得られた比較例 d 1 ~ d 2 の負極材料に比べ、高い負極容量を示した。

【0099】

実施例 E 1

炭素質材料の原料として、結晶性セルロース樹脂（和光純薬工業社製）99重量部に対し、水酸化カリウム1重量部とエチルアルコール8重量部とを混合し、この混合物を窒素気流中で500、5時間加熱する事により炭化させた。この炭化物を粉碎し、そのうち1gをアルミナ製のルツボに仕込み、このルツボごと3リットル/分の窒素気流中で1100又は1200（到達温度）にまで加熱し、その温度を1時間保持する事により焼成する事で炭素質化した。これにより非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

20

【0100】

実施例 E 2

結晶性セルロース樹脂に代えてファイバー状セルロース樹脂（SIGMA社製）を使用する以外は実施例 E 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0101】

実施例 E 3

水酸化カリウムに代えて水酸化ナトリウムを使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

30

【0102】

実施例 E 4

水酸化カリウムに代えて水酸化カルシウムを使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0103】

実施例 E 5

水酸化カリウムに代えて水酸化マグネシウムを使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0104】

実施例 E 6

水酸化カリウムに代えて水酸化アルミニウムを使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

40

【0105】

実施例 E 7

水酸化カリウムに代えてケイ酸を使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0106】

実施例 E 8

水酸化カリウムに代えてりん酸を使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水

50

電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0107】

実施例 E 9

水酸化カリウムに代えて硫酸を使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0108】

実施例 E 10

水酸化カリウムを使用せず且つ結晶性セルロース樹脂 99 重量部に代えて温水で洗浄した珈琲豆を 100 重量部使用する以外は、実施例 E 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

10

【0109】

実施例 E 11

温水で洗浄した珈琲豆に代えて未洗浄の珈琲豆を使用する以外は実施例 E 10 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0110】

実施例 E 12

温水で洗浄した珈琲豆に代えて、水及びエチルアルコールで洗浄した紅茶の葉を使用する以外は実施例 E 10 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0111】

実施例 E 13

温水で洗浄した珈琲豆に代えて、水及びエチルアルコールで洗浄した日本茶の葉を使用する以外は実施例 E 10 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

20

【0112】

実施例 E 14

温水で洗浄した珈琲豆に代えて、水及びエチルアルコールで洗浄したミカンを使用する以外は実施例 E 10 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0113】

実施例 E 15

温水で洗浄した珈琲豆に代えて、水及びエチルアルコールで洗浄したサトウキビを使用する以外は実施例 E 10 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

30

【0114】

比較例 e 1

水酸化カリウムを使用せずに結晶性セルロース樹脂 100 重量部とすること以外は、実施例 E 1 と同様の操作により比較のための炭素質負極材料を得た。

【0115】

比較例 e 2

結晶性セルロース樹脂に代えてファイバー状セルロース樹脂を使用する以外は、比較例 e 1 と同様の操作により炭素質負極材料を得た。

40

【0116】

(評価)

各実施例 E 1 ~ E 15 及び各比較例 e 1 ~ e 2 で得られた炭素質負極材料を使用して、実施例 A 1 ~ A 4 及び比較例 a 1 ~ a 2 の場合と同様にテストセルを作製し、負極容量試験を行った。得られた結果を表 5 及び表 6 に示す。

【0117】

また、1200 で焼成した各負極材料に含まれている金属、リン及びイオウの各元素の含有量を蛍光 X 線分析 (R i g a k u X - R a y S P E C T R O M E T E R R I X

50

3000を用いるファンダメンタルパラメーター法による定性・定量分析)により測定した。得られた結果を表7、表8及び表9に示す。

【0118】

【表5】

	使用原料	添加剤	焼成温度 (°C)	充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例E1	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 カリウム (1wt%)	1100	78.6	330
			1200	77.2	305
実施例E2	ファイバー状 セルロース樹脂	水酸化 カリウム (1wt%)	1100	78.1	321
			1200	76.9	299
実施例E3	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 ナトリウム	1100	77.9	335
			1200	80.2	304
実施例E4	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 カルシウム	1100	76.9	341
			1200	81.1	300
実施例E5	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 マグネシウム	1100	72.9	421
			1200	74.3	369
実施例E6	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 アルミニウム	1100	78.8	338
			1200	79.5	327
実施例E7	結晶性 セルロース樹脂	けい酸	1100	72.5	383
			1200	77.4	346
実施例E8	結晶性 セルロース樹脂	りん酸	1100	81.5	324
			1200	81.9	299
実施例E9	結晶性 セルロース樹脂	硫酸	1100	76.6	381
			1200	77.3	369

【0119】

10

20

30

【表6】

	使用原料	添加剤	焼成温度 (°C)	充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例E10	洗浄 珈琲豆	-	1100	83.0	488
			1200	80.3	407
実施例E11	未洗浄 珈琲豆	-	1100	82.5	472
			1200	80.3	399
実施例E12	紅茶の葉	-	1100	80.4	412
			1200	78.6	368
実施例E13	日本茶 の葉	-	1100	80.2	405
			1200	78.3	361
実施例E14	蜜柑	-	1100	79.8	395
			1200	78.4	363
実施例E15	サトウ キビ	-	1100	81.0	425
			1200	79.5	387
比較例e1	結晶性 セルロース樹脂	-	1100	71.8	332
			1200	70.3	308
比較例e2	ファイバ-状 セルロース樹脂	-	1100	71.4	325
			1200	69.9	302

【0120】

【表7】

(重量%)

実施例						
元素	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Na	0.0078	0.0067	0.9927	0.0114	0.0051	0.0088
K	0.9869	1.0074	0.0108	0.0044	0.0052	0.0091
Ca	0.0211	0.0225	0.0011	0.9799	0.0032	0.0029
Mg	0.0110	0.0097	0.0209	0.0082	1.0103	0.0069
Al	0.0032	0.0025	0.0009	0.0101	0.0048	0.9908
Rb	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-
Si	0.0028	0.0013	0.0019	0.0217	0.0068	0.0024
P	0.0193	0.0174	0.0122	0.0089	0.0061	0.0046
S	0.0154	0.0166	0.0103	0.0115	0.0080	0.0059
合計	1.0675	1.0841	1.0508	1.561	1.0495	1.0314

【0121】

【表 8】

(重量%)

実施例						
元素	E7	E8	E9	E10	E11	E12
Na	0.0109	0.0074	0.0117	-	0.0058	0.0639
K	0.0113	0.0067	0.0099	0.0219	0.817	0.0632
Ca	0.0055	0.0104	0.0064	0.4719	0.412	8.155
Mg	0.0093	0.0099	0.0111	0.0219	0.1412	0.3398
Al	0.0015	0.0041	0.0082	0.0066	0.0123	0.3811
Rb	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	0.0012	0.0143
Si	1.0041	0.0118	0.0109	0.0141	0.0262	0.1546
P	0.0183	0.8891	0.0215	0.1194	0.3708	0.6788
S	0.0091	0.0133	0.8300	0.1328	0.236	0.2256
合計	1.0700	0.9527	0.9097	1.9597	1.9597	10.0763

10

20

【 0 1 2 2 】

【表 9】

(重量%)

元素	実施例			比較例	
	E13	E14	E15	e1	e2
Na	0.0748	0.0333	0.3483	0.0094	0.0086
K	2.2666	2.449	2.709	0.0053	0.0067
Ca	2.8426	14.779	0.5197	0.0197	0.0174
Mg	0.5147	0.3862	0.2418	0.0132	0.0151
Al	0.2077	0.0082	0.008	0.0048	0.0022
Rb	0.0013	0.0023	0.0073	-	-
Sr	0.0023	0.1134	0.0011	-	-
Si	0.1435	0.0398	0.7054	0.0037	0.0049
P	2.0986	0.4735	0.3479	0.0234	0.0301
S	0.1181	0.1046	0.417	0.0168	0.0211
合計	8.36391	18.389	5.3055	0.0963	0.1061

30

40

【 0 1 2 3 】

表 5 ~ 9 の結果から、実施例 E 1 ~ E 1 5 の負極材料は、結晶性セルロースやファイバー状セルロースを同じ温度で焼成して得られた比較例 e 1 ~ e 2 の負極材料に比べ、高い充放電効率を示した。特に、炭素質原料として植物性高分子である珈琲豆、紅茶、日本茶、サトウキビ、ミカンを使用した実施例 E 1 0 ~ E 1 5 の負極材料は、比較例 e 1 ~ e 2 の負極材料に比べ、高い充放電容量を示した。

50

【0124】

なお、実施例 E 1 0 ~ E 1 5 で使用した珈琲豆、紅茶、日本茶、サトウキビ及びミカンをはじめとする植物性高分子は、もともと組織の構成元素として金属、リン及びイオウを含有するので、KOHなどの添加剤を添加しなくても、それらの元素の含有量のある程度確保できることがわかる。

【0125】

実施例 F 1

十分に温水で洗浄した珈琲豆を、窒素気流中で500 で5時間加熱することにより炭化させた。この炭化物を粉碎し、その10gをアルミナ製坩堝に仕込み、これを10リットル/分の窒素気流中で、5 /分の昇温速度で1100 (到達温度)にまで加熱し、その温度を1時間保持して焼成させて炭素質化した。これにより、非水電解液二次電池用の炭素質の負極材料を得た。

10

【0126】

実施例 F 2

到達温度を1200 とすること以外は実施例 F 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0127】

実施例 F 3

珈琲豆に代えて十分に温水で洗浄した緑茶の葉を使用する以外は、実施例 F 1 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

20

【0128】

実施例 F 4

到達温度を1200 とすること以外は実施例 F 3 と同様の操作により、非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0129】

実施例 F 5

炭素質材料の原料として、結晶性セルロース樹脂(和光純薬工業社製)99重量部に対し、水酸化カリウム1重量部とエチルアルコール8重量部とを混合し、この混合物を窒素気流中で500、5時間加熱する事により炭化させた。この炭化物を粉碎し、そのうち1gをアルミナ製のルツボに仕込み、このルツボごと3リットル/分の窒素気流中で1100 又は1200 (到達温度)にまで加熱し、その温度を1時間保持する事により焼成する事で炭素質化した。これにより非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

30

【0130】

実施例 F 6

水酸化カリウムに代えて水酸化ナトリウムを使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0131】

実施例 F 7

水酸化カリウムに代えて水酸化カルシウムを使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

40

【0132】

実施例 F 8

水酸化カリウムに代えて水酸化マグネシウムを使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0133】

実施例 F 9

水酸化カリウムに代えて水酸化アルミニウムを使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【0134】

実施例 F 1 0

50

水酸化カリウムに代えてケイ酸を使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【 0 1 3 5 】

実施例 F 1 1

水酸化カリウムに代えてりん酸を使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【 0 1 3 6 】

実施例 F 1 2

水酸化カリウムに代えて硫酸を使用する以外は、実施例 F 5 と同様の操作により非水電解液二次電池用の炭素質負極材料を得た。

【 0 1 3 7 】

比較例 f 1

珈琲豆に代えて結晶性セルロース（和光純薬工業社製）を使用する以外は、実施例 F 1 と同様の操作により、比較のための炭素質の負極材料を得た。

【 0 1 3 8 】

比較例 f 2

到達温度を 1 2 0 0 とすること以外は比較例 f 1 と同様の操作により、比較のための負極用炭素質材料を得た。

【 0 1 3 9 】

（評価）

各実施例 F 1 ~ F 1 2 及び各比較例 f 1 ~ f 2 で得られた炭素質負極材料を使用して、実施例 A 1 ~ A 4 及び比較例 a 1 ~ a 2 の場合と同様にテストセルを作製し、負極容量試験を行った。得られた結果を表 1 0 に示す。

【 0 1 4 0 】

また、各炭素質負極材料粉末の X 線回折測定を以下の条件で行った。

（ X 線回折測定条件 ）

X 線源 ; C u K （波長 : 0.15418 n m ）

発散スリット幅 (D S) ; 0 . 5 度 ()

サンプリング間隔 ; 0 . 0 5 度 走査速度 ; 1 度 / m i n 走査幅 ; 1 0 度から 4 0 度

X 線源から試料までの距離 ; 1 8 5 m m (L)

ここで、実施例 F 1 の負極材料粉末の X 線回折補正パターンを図 1（図中、実線はフィッティング曲線である。）に示す。この図は、回折パターンの強度 I （）を偏向因子、吸収因子、原子散乱因子の 2 乗で除して補正したものである。この補正後のパターン $I c o r r$ （）には 2θ 約 3 5 度付近に極小値が観察された。この極小値を $I a$ 、極小値を与える 2θ 角度を θ_0 として読みとった。この際、信号中のノイズの影響を避けるため、 2θ 範囲で 3 0 度から 4 0 度の間で 1 5 ~ 3 5 点程度のスムージング処理を予め行った。そして更に、スムージング処理を施した $I c o r r$ （）から $I a$ を差し引き、得られた強度に $\sin^2 \theta_0$ を乗じて補正後のパターンを得た。

【 0 1 4 1 】

図 1 の補正回折パターンにおいて、 2θ 値で 2 5 度付近の (0 0 2) ピークトップ強度を I_{max} とし、ピークトップ位置より低角度側で $I_{max} / 2$ の強度を有する最近接の 2θ 角度を θ_1 として読みとった。 θ_0 から θ_1 までの補正後のパターンを、(0 0 2) ピークと 3 0 度 ~ 3 2 度の間にあるサブピークの二つのガウスピークでフィッティングした。そして、得られた 3 0 度 ~ 3 2 度の間にあるサブピークの面積強度を、得られた (0 0 2) ピークの面積強度で除して相対強度 (%) を求めた。得られた結果を表 1 0 に示す。

【 0 1 4 2 】

同様に、実施例 F 2 ~ F 1 2 および比較例 f 1 ~ f 2 の負極材料についても X 線回折測定を行ったところ、実施例 F 2 ~ F 1 2 の負極材料については 2θ 回折角で 3 0 度 ~ 3 2 度の間にサブピークが観察されたが、比較例 f 1 ~ f 2 の負極材料については観察されなかった。更に、実施例 F 2 ~ F 1 2 の負極材料については、実施例 F 1 と同様に 2θ 回折

10

20

30

40

50

角で30度～32度の間のサブピークの相対強度を求めた。得られた結果を表10に示す。

【0143】

【表10】

	使用原料	添加剤	焼成温度 (°C)	負極容量 (mAh/g)	相対強度 (%)
実施例F1	珈琲豆	-	1100	488	3.1
実施例F2	珈琲豆	-	1200	407	7.0
実施例F3	緑茶葉	-	1100	412	4.2
実施例F4	緑茶葉	-	1200	368	5.3
実施例F5	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 カリウム	1100	330	4.9
			1200	305	5.8
実施例F6	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 ナトリウム	1100	335	4.4
			1200	304	6.3
実施例F7	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 カルシウム	1100	341	5.7
			1200	300	5.3
実施例F8	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 マグネシウム	1100	421	4.6
			1200	369	5.8
実施例F9	結晶性 セルロース樹脂	水酸化 アルミニウム	1100	338	4.1
			1200	327	6.0
実施例F10	結晶性 セルロース樹脂	けい酸	1100	383	3.6
			1200	346	6.1
実施例F11	結晶性 セルロース樹脂	りん酸	1100	324	4.6
			1200	299	5.7
実施例F12	結晶性 セルロース樹脂	硫酸	1100	381	5.0
			1200	369	5.9
実施例f1	結晶性 セルロース樹脂	-	1100	332	0
実施例f2	結晶性 セルロース樹脂	-	1200	308	0

【0144】

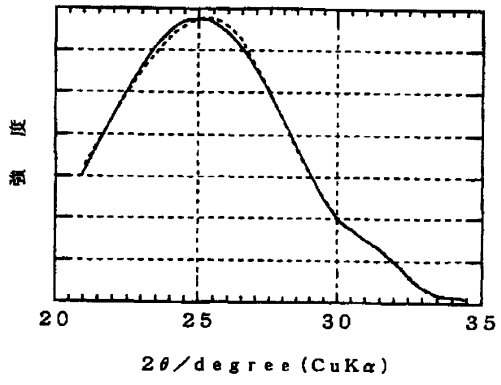
表10から、X線(CuK α)回折パターン中に2回折角で30度から32度の間に回折ピークを有する実施例F1～F12の負極材料は、該当する回折ピークを示さない比較例f1～f2の負極材料に比べ、負極容量が大きく増大していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図1】実施例F1の負極材料のX線(CuK α)回折補正パターン図である。

【図1】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願平7-284582
(32)優先日 平成7年10月4日(1995.10.4)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-328390
(32)優先日 平成7年11月22日(1995.11.22)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

- (72)発明者 井本 浩
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 東 秀人
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 北村 健一
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 足立 百恵
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 佐々木 輝江
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 田中 浩一
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 国際公開第96/027911(WO, A1)
特開昭61-277157(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/1393
H01M 4/587