

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5411652号
(P5411652)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl. F I
CO1B 31/02 (2006.01) CO1B 31/02 IO1B
CO1B 31/04 (2006.01) CO1B 31/04 IO1B

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-238148 (P2009-238148)	(73) 特許権者	000000284 大阪瓦斯株式会社
(22) 出願日	平成21年10月15日(2009.10.15)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(65) 公開番号	特開2011-84429 (P2011-84429A)	(74) 代理人	100107308 弁理士 北村 修一郎
(43) 公開日	平成23年4月28日(2011.4.28)	(74) 代理人	100128901 弁理士 東 邦彦
審査請求日	平成24年5月31日(2012.5.31)	(72) 発明者	藤本 宏之 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
		審査官	横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塊状部分散炭素材料の製造方法及び塊状部分散黒鉛材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

軟化温度が 250 ~ 350 の、加熱流動状態の溶融炭素前駆体を、300 ~ 500 の溶融状態でノズルより吐出量を不均一に乱した状態で断続的に高速で吐出させる吐出工程と、断続して吐出された溶融炭素前駆体を、空気流下で冷却賦形化する冷却工程と、前記冷却工程を経た賦形化炭素前駆体を加熱する不融化工程と、前記不融化工程を経た不融化炭素前駆体を炭化する炭化工程を順に実行して、概略球状の塊状部を有し、繊維状炭素群中に前記塊状部が分散して存在する炭素材料を製造する塊状部分散炭素材料の製造方法。

【請求項2】

前記ノズルがスプレーノズルである請求項1に記載の塊状部分散炭素材料の製造方法。

【請求項3】

前記ノズルが口径 0.1 ~ 1.0 mm、ノズル孔数 1 ~ 20 個であり、背圧 1 ~ 10 気圧の吐出条件で溶融炭素前駆体を吐出可能である請求項1または2に記載の塊状部分散炭素材料の製造方法。

【請求項4】

前記不融化工程が、賦形化炭素前駆体を 270 ~ 500 に加熱するものである請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の塊状部分散炭素材料の製造方法。

【請求項5】

前記炭化工程が不融化炭素前駆体を 700 ~ 1500 に加熱するものである請求項

1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の塊状部分散炭素材料の製造方法。

【請求項 6】

前記炭化工程を経た請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の炭素材料の製造方法により得られた炭素材料を黒鉛化する黒鉛化工程を行う塊状部分散黒鉛材料の製造方法。

【請求項 7】

前記黒鉛化工程が炭素材料を 2000 ~ 3100 に加熱するものである請求項 6 に記載の塊状部分散黒鉛材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、電池用電極材料等に用いられる塊状部分散炭素材料の製造方法および黒鉛材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯用電気製品の電池として、リチウムイオン二次電池が汎用されている。このリチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン用バッテリーなどとして大幅な需要増加が期待されている。これは、リチウムイオン二次電池が、小型で軽量、充放電容量が大きい、高電圧・大電流が取り出せる、サイクル寿命に優れる、安全性が高い、環境汚染上の問題が少ないなど種々の優れた特性を有しているためである。

【0003】

一般に、リチウムイオン二次電池負極用材料としては、リチウムイオンの吸蔵、脱離能力を有する天然黒鉛粉末が用いられている。黒鉛中におけるリチウムイオンの吸蔵、脱離の基本的なメカニズムは、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入と層間からの脱離であり、示性式 LiC_6 に示される Li と C の量論比で最大の吸蔵量となる。

【0004】

しかしながら、天然黒鉛の場合、粒子形状が鱗片状であり、電極作成時に粒子が配向しやすい。そのため、充填性は非常に高くなるが、電解液の浸透性が低下する。また、配向することによって、結晶子ベール面が、電極板に対して平行となり、大電流での充放電特性が低下する。こうしたことから、球状黒鉛粒子を作成し、最密充填された電極を作成することがしばしば行われる。球状粒子の場合には、最密充填されると同時に、粒子間に適度な空間が形成され、電解液の浸透性も確保される。また、配向の問題も解消される。しかしながら、球状粒子の場合、粒子間の接触が点接触となるため、充放電による粒子の膨張・収縮によって接触不良を起こしやすく、サイクル特性が低下する欠点がある。

【0005】

このような、欠点を克服するために、たとえば気相成長炭素繊維のような繊維状の炭素を数%添加し、粒子間の接触を改善することも行われているが（特許文献 2 参照）、こうした導電助剤は高価であり、コスト高になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 09 - 063584 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 160323 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明の目的は、上記実情に鑑み、高い充填構造を形成しやすい炭素材料を提供する技術を提供し、かつ、粒子間の接触を改善しサイクル特性を向上させた黒鉛化度の高い黒鉛材料を安価に製造する技術を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

20

30

40

50

上記目的を達成するため、本発明者らは微細炭素粒子を得るべく、加熱流動状態の溶融した溶融炭素前駆体を、ノズルより吐出・冷却して球状に形成する炭素材料の製造方法に想到した。そこで、加熱流動状態の溶融炭素前駆体を、ノズルより断続的に吐出させる吐出工程を実行すると、吐出される溶融炭素前駆体は、表面張力により微小球状の賦形化炭素前駆体として冷却賦形化すると予想し、この製造方法について鋭意研究した。

ところが、意外にも、この製造方法によれば、溶融炭素前駆体は、概略球状の塊状部を備えた種々の形状の賦形化炭素前駆体となって、冷却賦形化する事を実験的に明らかにすることができた。

【0009】

さらに、このようにして製造される炭素前駆体材料の主成分は、概略球状の塊状部である頭部と前記頭部に繋がった繊維状の尻尾部を備えた、オタマジャクシ状の形状を有するものを主成分とする場合があることがわかった。また、製造条件を種々検討したところ、製造条件によっては、前記尻尾部の無い真球状の炭素前駆体材料が得られることもわかった。

【0010】

このような形状の賦形化炭素前駆体は、概略球状の頭部が、従来のメソフェーズ炭素粒子と同様に、電極用材料等として用いる場合に高い充填構造をとるのに寄与するとともに、繊維部が各粒子間の接点を形成するのに有利に働くことを見出した。

本発明は、この新知見に基づきなされたものであって、前記概略球状の塊状部を備えた種々の形状の炭素材料を提供する以下の構成を備える。

【0011】

ここで、溶融炭素前駆体の製造方法について説明する。これは求電子的置換反応が可能な芳香族化合物と架橋材を反応させることにより得られる。

求電子的置換反応が可能な芳香族化合物は、特に限定されるものではないが、ナフタレン、アズレン、インダセン、フルオレン、フェネントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの2環以上の縮合多環炭化水素；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサジン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントロジンなどの3員環以上の複素環基と芳香族炭化水素とが縮合した縮合複素環化合物；アントラセン油、脱晶アントラセン油、ナフタレン油、メチルナフタレン油、タール、クレオソート油、エチレンボトム油、カルボル油、ソルベントナフサなどの芳香族系油；石油系または石炭系のピッチなどが例示される。これらの芳香族成分は、架橋反応に悪影響を及ぼさない置換基、たとえばアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、などを有していてもよい。これらの芳香族化合物は、一種または二種以上使用することができる。さらに、ピフェニル、ピナフタレンなどの環集合化合物と併用することもできる。

【0012】

2官能性架橋剤としては、前記求電子的置換反応が可能な芳香族化合物の複数の成分または単独の成分を架橋できる種々の2官能性化合物が使用できる。具体的には、キシレンジクロライドなどの芳香族ジメチレンハライド；キシレングリコールなどの芳香族ジメタノール；テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、フタル酸クロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライドなどの芳香族ジカルボニルハライド；ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒドジメチルアセタノール、テレフタルアレデヒド、イソフタルアルデヒド、サリチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが例示される。これらの架橋剤は、一種または二種以上使用できる。

【0013】

架橋剤の使用量は、求電子的置換反応が可能な芳香族化合物の特性に応じて広い範囲で選択でき、縮合多環炭化水素および/または縮合複素環化合物1モルに対する架橋剤の使用量は0.1~5モル、好ましくは0.5~3モル程度である。また、ピッチ類のような芳香族系化合物混合物については、平均分子量に対して0.01~5モル、好ましくは0

10

20

30

40

50

． 0 5 ~ 3 モルである。

【 0 0 1 4 】

前記架橋剤による架橋反応は、通常酸触媒の存在下で行われる。酸触媒としては、たとえばルイス酸、ブレンステッド酸などの慣用の酸が使用できる。ルイス酸には、たとえば $ZnCl_2$ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ などが含まれ、ブレンステッド酸には、たとえば p - トルエンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸、キシレンスルホン酸などの有機酸、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸が含まれる。酸触媒には、ブレンステッド酸が好ましい。

【 0 0 1 5 】

酸触媒の使用量は、反応条件および前記求電子置換反応が可能な芳香族化合物の反応性などに応じて選択でき、たとえば前記架橋剤に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 モル当量、好ましくは 0 . 5 ~ 3 モル当量である。

10

【 0 0 1 6 】

架橋反応は、溶媒を用いて行うこともできるが、溶媒の不存在下で行うのが好ましい。反応は、たとえば 8 0 ~ 4 0 0、好ましくは 1 0 0 ~ 3 5 0 で行う。反応は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中、または空気、酸素など酸化性雰囲気中いずれも可能である。得られた炭素前駆体は、室温まで冷却すると固体状樹脂として回収できる。

【 0 0 1 7 】

その後、7 0 0 ~ 1 5 0 0 の温度範囲で炭化処理を行った後、2 0 0 0 ~ 3 1 0 0 度の温度範囲で黒鉛化処理を行うことができる。

20

【 0 0 1 8 】

溶融炭素前駆体としては、前記材料に限定されない。架橋材を用いて重合をさせない場合には、コールタールピッチ、石油系ピッチ、コークスなども原料として前記の温度範囲で焼成することによって製造することもできる。

【 0 0 1 9 】

ピッチとは石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタールなどの石油系及び石炭系重質油を蒸留操作に付すことにより沸点 2 0 0 未満の低沸点成分を除去したものおよびさらに熱処理や水添処理などを施したものをさし、具体的にはメソフェーズピッチ、水素化メソフェーズピッチなどをその代表として挙げる事ができる。

30

【 0 0 2 0 】

〔 構成 〕

本発明の特徴構成は、軟化温度が 2 5 0 ~ 3 5 0 の、加熱流動状態の溶融炭素前駆体を、3 0 0 ~ 5 0 0 の溶融状態でノズルより吐出量を不均一に乱した状態で断続的に高速で吐出させる吐出工程と、断続して吐出された溶融炭素前駆体を、空気流下で冷却賦形化する冷却工程と、前記冷却工程を経た賦形化炭素前駆体を加熱する不融化工程と、前記不融化工程を経た不融化石素前駆体を炭化する炭化工程を順に実行して、概略球状の塊状部を有し、繊維状炭素群中に前記塊状部が分散して存在する炭素材料を製造する点にある

40

尚、前記ノズルはスプレーノズルであることが好ましく、具体的には、前記ノズルが口径 0 . 1 ~ 2 mm、ノズル孔数 1 ~ 2 0 個であり、背圧 1 ~ 1 0 気圧の吐出条件で溶融炭素前駆体を吐出可能であることが好ましい。

前記吐出工程が、軟化温度が 2 5 0 ~ 3 5 0 の溶融炭素前駆体を、3 0 0 ~ 5 0 0 の溶融状態で前記ノズルから吐出させるものであることが好ましい。

また、前記冷却工程が、前記ノズルから吐出される溶融炭素前駆体を空気流下で冷却するものであることが好ましい。

また、前記不融化工程が、賦形化炭素前駆体を 2 7 0 ~ 5 0 0 に加熱するものであることが好ましい。

さらに、前記炭化工程が不融化石素前駆体を 7 0 0 ~ 1 5 0 0 に加熱するものであ

50

ることが好ましい。

【0021】

〔作用効果〕

つまり、上述の新知見によれば、上記吐出工程によりノズルより吐出された熔融炭素前駆体は、概略球状の塊状部を有する形状となる。

これを冷却固化する冷却工程を行えば、前記熔融炭素前駆体は、条件によっては、概略球状の塊状部を有する種々の形状で固化した賦形化炭素前駆体となる。

【0022】

具体的には、上記賦形化炭素前駆体は、通常、塊状部の頭部と紐状の尻尾部とを供えたオタマジャクシ状の構成となる。

これは、ノズルから吐出された熔融炭素前駆体が、線状に押し出され引き伸ばされて、紐状、棒状、線状等その他の形状となる力と、線状に押し出された熔融炭素前駆体を切断しつつ、表面張力により球状に集合して塊状部を生成する力がバランスして、球状の塊状部とその他の部分がつながった特殊な形状に冷却固化することに由来すると考えられる。

【0023】

つまり、前記吐出工程において、表面張力に対して、連続的に線状に吐出される力が勝れば、全体として有頭糸状の炭素前駆体材料となり、表面張力が勝る吐出条件とすれば、ほぼ全体が球状の塊状部となるように熔融炭素前駆体が集合する炭素前駆体材料が得られると考えられる。

そして、これらの中間の条件を採ることにより、上記オタマジャクシ状の炭素前駆体材料が得られたものと考えられる。

【0024】

ノズルから吐出された熔融炭素前駆体を、吐出条件により制御された形状として冷却固化すれば、その条件に対応する塊状部を有する炭素前駆体材料が得られる。この炭素前駆体材料は、不融化工程、炭化工程を経て炭素材料として用いることができる。

【0025】

冷却工程としては、空冷、水冷、さらにその他種々の冷却方法のいずれであっても良い。また、それらの組み合わせであってもよい。

【0026】

また、上述の炭素材料の製造方法を行うと、メソカーボンマイクロビーズのようなメソフェーズ小球体炭素を得る場合に比べて、原料となる炭素前駆体のすべての芳香族成分を炭素材料の製造に供することができる（つまり、メソフェーズ炭素となりにくい炭素成分であっても塊状部を構成するとともに黒鉛化可能な構造として利用できる）ため、安価な原料を用いて炭素材料を製造することができる。

【0027】

また、吐出された熔融炭素前駆体は、後の処理工程に、そのままほぼ全量を供することができ、高い収率で炭素材料を得ることができる。

したがって、上記炭素材料の製造方法によると、炭素材料の製造コストを低減する事ができ、炭素材料を安価に提供することができた。

【0028】

先の構成により得られた賦形化された炭素前駆体材料は、軟化点が低く、容易に熔融する。従って、これを不融化することによって、前記塊状部の変形や、前記炭素前駆体材料同士の再融着等の不都合を防止することができる。

【0035】

〔作用効果〕

前記ノズルが、スプレーノズルであれば、熔融炭素前駆体を断続的に吐出させながら冷却固化させた時に、炭素前駆体材料を綿状に形成することができる。

具体的には、前記ノズルが口径0.1~2mm、ノズル孔数1~20個であると、前記綿状の炭素前駆体材料が、細かく絡まったものとなるので好ましい。また、背圧1~10気圧の吐出条件であれば、吐出される熔融炭素前駆体を断続的に綿状に製造することが出

10

20

30

40

50

来るため、連続生産に適する。

【 0 0 3 6 】

また、このようなノズルにより溶融炭素前駆体を吐出すると、吐出された溶融炭素前駆体が、端部に塊状部を生成しながら、断続的にかつ大量に発生しつつ、絡み合いながら冷却固化する。そのため、吐出された溶融炭素前駆体は、端部に塊状部を備え、紐状に固化した炭素前駆体材料が複雑に絡み合った綿状になる。そのため、前記炭素前駆体材料を不織布として加工するのに適する。

【 0 0 3 7 】

尚、炭素前駆体材料からなる不織布は、断熱材、緩衝材としての用途があり、また、炭素からなるので、賦活化した後活性炭としての性質を利用して脱臭剤、吸着材としての利用等種々の用途で用いることができる。

10

つまり、溶融炭素前駆体として、軟化温度が 250 ~ 350 のものは、容易に溶融させることができ、かつ、炭素前駆体材料とし容易に黒鉛化構造を形成して導電性を発揮することができるものを製造できる組成を有することが経験的に知られており、電極材料等としての炭素前駆体材料を形成するような場合に、特に、導電性を発揮させるための構成を容易に形成できるので好ましい。また、ノズルから溶融炭素前駆体を押し出す場合、前記溶融炭素前駆体の軟化温度よりも約 50 ~ 200 程度高温で押し出せば、比較的容易に所望の形状の炭素前駆体材料を得るべく吐出条件を制御できるので好ましい。

【 0 0 3 8 】

さらに、このようなノズルから吐出される溶融炭素前駆体は、吐出された後に微細化されて空気流に触れたときに、急速に冷却されて固化する構成とすることができ、簡便な構成で、炭素前駆体材料を製造することができ、断続的に効率よく炭素前駆体材料を製造できる。したがって、製造コストを低減し安価な炭素前駆体材料を提供することができるようになった。

20

【 0 0 3 9 】

炭素前駆体材料の不融化は、通常、その炭素前駆体材料の表面を酸化処理することによってものである。このような不融化は、例えば NO₂、SO₂、オゾン等の酸化性ガスを含む空気雰囲気中、加熱することにより行われる。この際の温度は、270 ~ 500 とすることが好ましい。270 以下では不融化が速やかに行われず、500 以上になると、昇温速度が速い場合には、ふたたび溶融状態となるためである。

30

【 0 0 4 0 】

前記炭化工程は、前記不融化炭素前駆体を 700 ~ 1500 に加熱することが好ましい。700 以下の低温だと十分な炭化が望めず、1500 以上であると不経済だからである。さらに好ましくは、前記炭化工程は、800 ~ 1200 で行う。

【 0 0 4 2 】

〔作用効果〕

つまり、加熱流動状態の溶融炭素前駆体をノズルから断続的に高速で吐出させると、繊維状炭素群が得られる。

この繊維状炭素群は、前記溶融炭素前駆体が断続的に高速で吐出され、球状部と繊維状部が連続的につながった構造に賦形化され、応力がかかることによって切断され、複雑に絡み合った状態で冷却固化されたものと考えられる。

40

【 0 0 4 3 】

この炭素前駆体材料を詳細に観察すると、前記繊維状炭素は、一端側に塊状部を備えた頭部を有し、他端側に繊維状炭素が紐状につながった尻尾部を有する構造の炭素前駆体材料が、綿状に集まったものであって、繊維状炭素を主体とする綿中に塊状部が分散配置されたような構造になっている場合がある。塊状部の大きさと、繊維状炭素の長さのバランスは、上記ノズルの形状、大きさ、溶融炭素前駆体の吐出圧力、速さ等の条件によるが、溶融炭素前駆体をノズルより断続的に吐出させることにより、綿状の繊維状炭素群中に前記塊状部が分散して存在する塊状部分散炭素材を製造することができる。

【 0 0 4 4 】

50

このようにして得られた炭素前駆体材料は、容易に不織布に成型することができ、その成型された炭素前駆体材料は、高い充填構造をとれるとともに、前記尻尾部が、隣接する他の炭素前駆体材料と接触する構成が容易に実現するため、その塊状部同士の間接点を形成することができ、炭素材料全体としての物理特性の向上につながるとともに、この炭素材料を黒鉛化して電極を形成した際の導電性を高めるのに寄与する。

【0045】

〔構成〕

また、本発明の塊状部分散黒鉛材料の製造方法は、前記炭素材料の製造方法により得られた炭素材料を黒鉛化する黒鉛化工程を行うことを特徴とする。また、前記黒鉛化工程は、2000 ~ 3100 に加熱することが好ましい。

10

【0046】

〔作用効果〕

つまり、前記炭素材料は、表面が酸化されて所定の形状を維持しているため、黒鉛化することによって、その形状を維持した状態の黒鉛材料とすることができる。

この際、2000 以下の低温だと電池負極材料として十分な放電容量が得られず、3100 以上の高温になると、昇華がおり、収率が低下する。さらに好ましくは、前記黒鉛化工程は、2000 ~ 3000 で行う。

【0048】

〔作用効果〕

つまり、上述の製造方法によれば、前記溶融炭素前駆体は、条件によっては、完全な球状にはならず、種々形状の賦形化炭素前駆体となるが、概略球状の塊状部を有する形状で固化してなる賦形化炭素前駆体が製造される。この賦形化炭素前駆体は、その塊状部により、高い充填構造を形成することができるものとなる。

20

【0049】

尚、電極材料に限って言えば、塊状部が高い充填効率で充填されると、体積エネルギー密度が向上し、また、繊維部の絡み合いによって、粒子間の接触点が増加し、高い導電性が確保され、サイクル特性の向上が期待できる。

【0050】

さらに炭素前駆体材料が、球状頭部と、紐状尻尾部とを備えた炭素前駆体材料であって、前記球状頭部が0.001 ~ 2 mm径の球状となっており、これらは、全体として綿状になっており、しかも、繊維状炭素の末端に塊状部を備えた形状のものが、複雑に絡み合ったものとなっているので、塊状部が繊維状炭素の抜け止めになって、ほつれにくく、容易に不織布状に加工することができ、不織布状に圧密した状態で、前記塊状部同士が前記繊維状炭素を介して接続しあっている構造を実現できる。また、前記綿状、あるいは不織布状に加工した炭素材料を、従来の炭素繊維を用いたものと比較すると、前記炭素材料は繊維末端のつながった部分が前記塊状部が覆い隠されている事から、人が触ったときの触感が良い。

30

【0051】

尚、電極材料として好ましい炭素材料の寸法としては、頭部の径が5 μm ~ 40 μm程度である。このような構成とすることにより、得られた炭素材料は、充分分散しており、破砕等の工程を経ずに、そのまま不融化、炭化、黒鉛化して電極材料として用いることができ、かつ、高い充填度、導電性が期待できる。また、従来の炭素繊維を用いた電極材料と比較すると、従来の場合、炭素繊維の末端の鋭利な部分がささくれて、セパレータ等の薄膜を傷つけたり突き破ったりする場合があるという問題があったのに対し、本発明のものでは、塊状部が球状であるため、このような問題を生じにくいという利点がある。

40

【発明の効果】**【0052】**

したがって、種々の用途に用いられ、さまざまな好ましい物性を発現させられる炭素材料を、簡便安価に製造することができるようになり、種々の分野への炭素材料の普及に役立てることができる。特に、燃料電池の電極用材料としての応用が期待される。

50

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の炭素前駆体材料の製造方法を示すフロー図である。

【図2】溶融ピッチ供給装置を示す図である。

【図3】賦形化炭素前駆体Aの顕微鏡写真(×43)である。

【図4】賦形化炭素前駆体Aの顕微鏡写真(×500)である。

【図5】賦形化炭素前駆体Aの顕微鏡写真(×1000)である。

【図6】電池電極の部分断面図である。

【図7】賦形化炭素前駆体Bの顕微鏡写真(×2000)である。

【発明を実施するための形態】

10

【0054】

以下に、本発明の炭素材料の製造方法及び炭素材料を説明する。尚、以下に好適な実施例を記すが、これら実施例はそれぞれ、本発明をより具体的に例示するために記載されたものであって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々変更が可能であり、本発明は、以下の記載に限定されるものではない。

【0055】

〔炭素材料の製造方法〕

本発明の炭素材料の製造方法により、電極材料として黒鉛化した炭素材料(黒鉛材料)を製造する例を図1に示す。

【0056】

20

< 1 >

まず、溶融炭素前駆体としての溶融ピッチを加熱溶融状態に保持して、ノズルから吐出する溶融ピッチ供給装置1(図2参照)を用いて吐出工程を行う。吐出された溶融ピッチは空冷されつつ固化して、綿状の賦形化炭素前駆体としての賦形化ピッチとなる(冷却工程)。賦形化ピッチは、さらに冷水浴により水冷される(冷却工程)。

【0057】

< 2 >

得られた賦形化ピッチは、不融化工程により不融化する、炭素前駆体材料としての不融化する。不融化工程は種々公知の方法で行えばよく、例えば、空气中、300にて60分間加熱することにより実現することができる。

30

【0058】

< 3 >

次に、不融化工程を経た不融化するピッチを、さらに、炭化工程に供する。炭化工程は種々公知の方法で行えばよく、例えば、不活性雰囲気中、1000にて60分加熱することにより実現することができる。これにより、不融化するピッチは炭化され、炭素材料となる。

【0059】

< 4 >

炭化工程を経た炭素材料は、さらに黒鉛化工程に供される。黒鉛化工程についても、種々公知の方法で行えばよく、例えば、不活性雰囲気中、2800にて60分加熱することにより実現することができる。

40

【0060】

このようにして得られた黒鉛化した黒鉛材料(黒鉛化炭素材料)は、バインダーを混合した後、所定の溶媒にペーストに状分散させ、基材に塗布焼成可能な電極材料として用いられる。

【0061】

以下に、さらに具体的な実施例を説明する。

【0062】

< 炭素材料A >

〔溶融ピッチ供給装置〕

50

溶融ピッチ供給装置 1 は図 2 に示すように、原料ピッチを溶融流動状態の溶融ピッチとして保持可能なタンク 2 を設けるとともに、そのタンク 2 内にあらかじめ供給された原料ピッチを加熱溶融して溶融ピッチとして保持する加熱装置 3 を備える。

【 0 0 6 3 】

前記タンク 2 の下端部には、溶融ピッチを吐出するためのノズル 4 を設け、前記タンク 2 の上端部には、前記タンク 2 内にガスを供給するバルブとガスを排出するバルブがもうけられ、両者を交互に動作させることによってホッパ内の溶融炭素前駆体に断続的に背圧をかけ、その溶融ピッチをノズル 4 から吐出可能にする。また、前記タンク 2 の下方には、ノズル 4 から吐出された溶融ピッチの落下供給を受け、その溶融ピッチを水冷する冷却装置 6 を設けてある。

10

【 0 0 6 4 】

〔加熱装置及び溶融ピッチ〕

前記原料ピッチとしては、三菱ガス化学社製ピッチ（品種 A R 2 4 Z、軟化点 2 9 3 . 9 ）を用い、前記加熱装置 3 は、前記原料ピッチを 4 0 0 の溶融状態に維持するように加熱制御される。

【 0 0 6 5 】

〔ノズル〕

前記ノズル 4 としては、例えば（株）いけうち社製ノズル（型番 K B シリーズ）を用いる。このノズル 4 は、口径約 0 . 1 のノズル口を、1 個設けた、いわゆるスプレーノズルとなっている。

20

【 0 0 6 6 】

〔供給弁〕

ガス供給弁とガス排出弁は、手動で切り替えることによって、背圧を調整する構造となっており、前記タンク 2 内に 1 ~ 1 0 気圧の圧力を負荷するよう、供給制御可能に構成してある。

【 0 0 6 7 】

〔溶融ピッチ吐出動作について〕

上述の構成により、前記溶融ピッチ供給装置 1 に供給された原料ピッチは、前記タンク 2 内で加熱装置 3 により 4 0 0 にて溶融され、前記ノズル 4 より、背圧 4 気圧で吐出される。そして、前記ノズルのノズル口近傍で空冷を受け、賦形化ピッチとなる。この賦形化ピッチが所定量生成すると、排出弁を開いて背圧を下げ、一旦ノズル口からの溶融ピッチの吐出を遮断して賦形化ピッチを下方に落下させる。また、賦形化ピッチが下方に落下されると、再びノズル 4 のノズル口を開き、溶融ピッチの吐出を可能とする断続吐出制御が行われる。具体的には、一回の吐出時間は 0 . 5 秒程度で、約 1 秒間隔で吐出が行われる。

30

【 0 0 6 8 】

〔賦形化ピッチ〕

得られた賦形化炭素前駆体は、背圧が低いと線状に落下するが、背圧の上昇とともに全体として繊維状炭素が綿状に広がりを持ちながら、複雑に絡み合った状態で冷却固化される。

40

【 0 0 6 9 】

（製造条件 1）

原料ピッチ：三菱ガス化学社製ピッチ（品種 A R 2 4 Z、軟化点 2 9 3 . 9 ）

ノズル：（株）いけうち社製ノズル（型番 K B シリーズ）

加熱温度：温度：4 0 0

背圧：圧力：4 気圧

：負荷間隔：0 . 5 秒を 1 秒間隔

【 0 0 7 0 】

〔不融化工程〕

上記賦形化ピッチ A を不融化条件 1 により不融化したところ、不融化ピッチ A（図 3 参

50

照)が得られた。

【0071】

(不融化条件1)

雰囲気：環境ガス：空気

到達温度：300

時間：1時間

【0072】

〔炭化工程〕

上記不融化ピッチAを炭化条件1により炭化したところ、炭素材料A(図4,5参照)が得られた。

10

【0073】

(炭化条件1)

環境ガス：アルゴン

到達温度：1000

時間：1時間

〔炭素材料の構造〕

下記製造条件1で得られた炭素材料Aは、下記に示すように、その繊維状炭素を詳細に観察すると、図3~5に示すように、前記繊維状炭素は、一端側に塊状部を備えた頭部を有し、他端側に繊維状炭素が紐状につながった尻尾部を有する構造の炭素前駆体材料が、綿状に集まった炭素前駆体材料であって、繊維状炭素を主体とする綿状の繊維状炭素群中に塊状部が分散配置されたような構造になっていることがわかった。

20

【0074】

〔黒鉛化工程〕

上記不融化ピッチAを黒鉛化条件1により黒鉛化したところ、黒鉛材料が得られた。

【0075】

(黒鉛化条件1)

環境ガス：アルゴン

到達温度：2800

時間：1時間

【0076】

〔負極体の作成〕

黒鉛材料に、6wt%のポリフッ化ビニリデンを加え、N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として混合することにより、スラリー状にした。その後、負極成型機を用いて、銅箔ロール上に、一定の速度でそのスラリーを塗布し、厚み100~140μmの電極を作製した。こうして得られた電極を200℃で6時間の真空乾燥を行った。

30

【0077】

〔電池の作成〕

(実施例1)

前記にて得られた負極体の他、正極体としてLiCoO₂を、電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート1:1混合溶媒にLiPF₆を1mol/lの割合で溶解したものをを用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いてリチウム二次電池を作成した。その断面図を図6に示す。このリチウム二次電池は、正極活物質で構成された正極11と、前記負極体を含む負極13と、前記正極11と負極13との間に介在するセパレータ12を備えている。このセパレータ12には電解液が含浸されている。前記正極11、セパレータ12及び負極13は、ケース14内に収容され、ケース14の開口部は封口板15で封止されている。また、ケース14と負極11の間には、ニッケルメッシュ、金属金網などで構成された集電体16が配されている。符号17は絶縁パッキンである。

40

【0078】

(比較例1)

50

大阪ガスケミカル(株)製メソカーボンマイクロビーズ(平均粒径25ミクロン、2800焼成品)を負極材料として用いたこと以外は、すべて実施例1と同様に評価を行った。

【0079】

(電池特性の測定)

本実験で得られたリチウム二次電池の放電特性を測定した。

実施例1および比較例1の電池の充放電を、25の環境温度下において、400mAの定電流、充電上限電圧4.2V、放電下限電圧2.5Vの条件下で、100サイクル繰り返した。初期容量は、いずれの電池も2.0Ahであった。

実施例1の電池は、100サイクル経過後においても容量劣化率は3%と少なく容量がほぼ維持されていた。一方、比較例1の電池では、サイクルに伴う容量劣化率が7%と顕著であり、出力低下が著しかった。両者ともに球状炭素であるが、繊維部の有無による接触点の数の違いによって、サイクル特性が異なることが実証された。

10

【0080】

<炭素材料B>

前記原料炭素前駆体として、大阪ガスケミカル社製等方性ピッチ(キノリン不溶分1%、軟化点287.2)を用い、前記原料ピッチを420の溶融状態に維持するように加熱制御し、背圧を5気圧にした以外は、炭素材料Aと同様に炭素材料Bを製造した。溶融炭素前駆体の溶融状態で粘度は10Poise以下に制御される。その結果、賦形化炭素前駆体として真球状の炭素粒子が生成することを確認した(図7参照)。

20

得られた賦形化炭素前駆体を実施例1と同様の方法で、不融化した後、1100で炭化を行い(この場合、黒鉛化処理はしない。)、実施例1と同様の方法で電極評価を行った。

【0081】

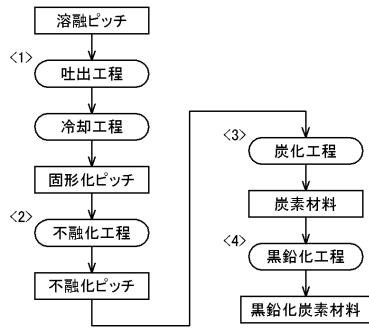
(電池特性の測定)

その結果、25の環境温度下において、400mAの定電流、充電上限電圧4.1V、放電下限電圧2.5Vの条件下で、100サイクル繰り返した。初期容量は、2.0Ahであった。

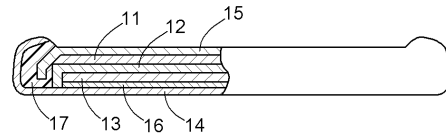
100サイクル経過後においても容量劣化率は4%と少なく容量がほぼ維持され、比較例よりも改善された性能を示した。

30

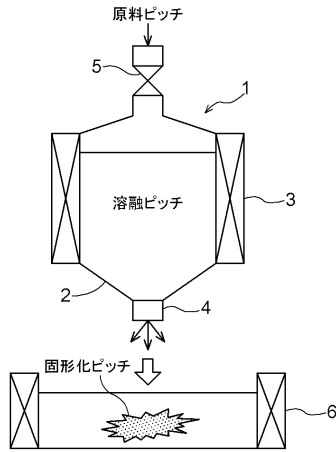
【図1】



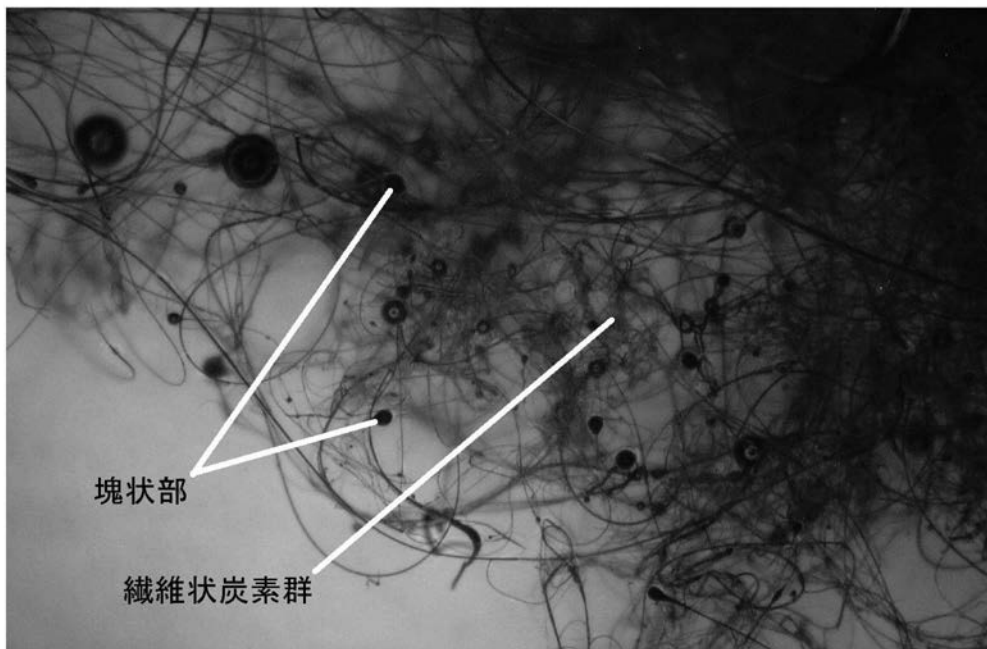
【図6】



【図2】

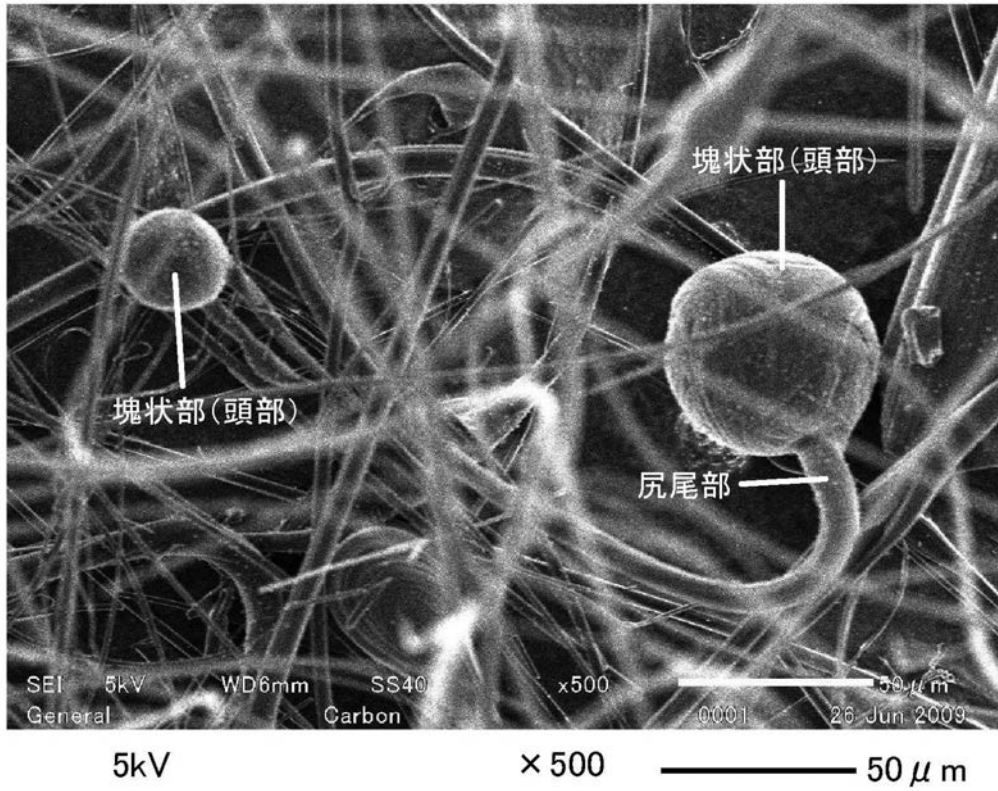


【図3】

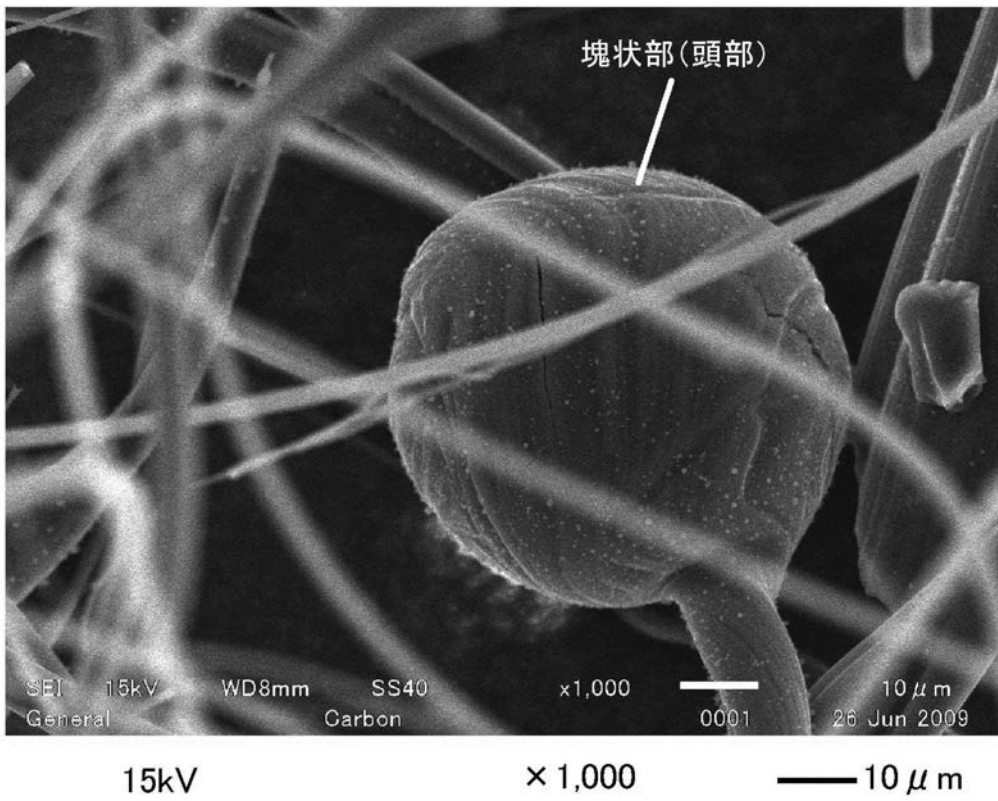


200 μm

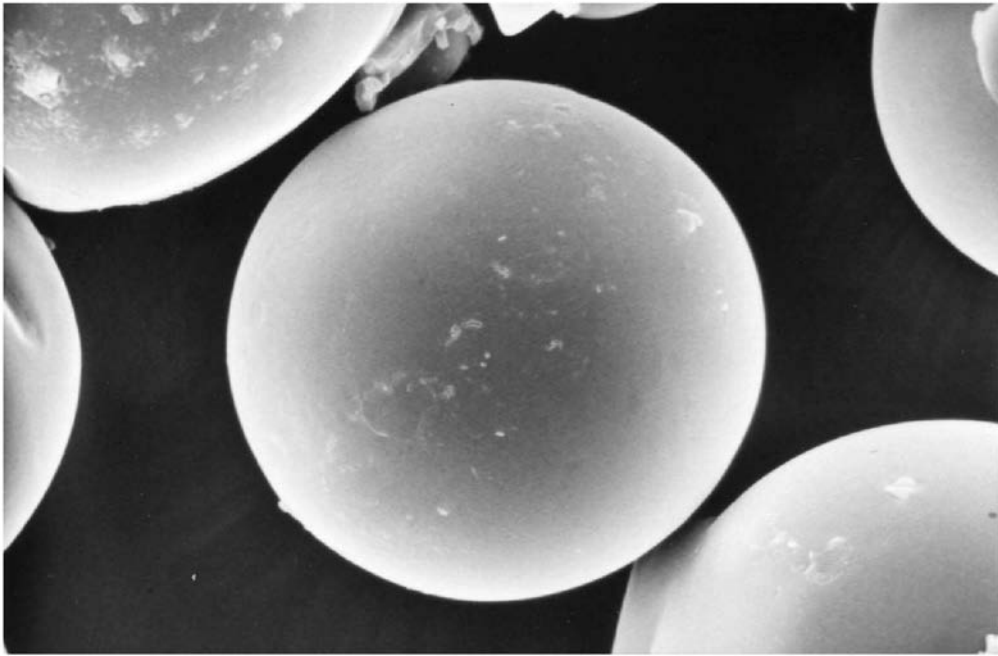
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 7 】



× 2,000 ————— 15 μ m

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09 - 316457 (JP, A)
特開2004 - 349217 (JP, A)
特開平09 - 063584 (JP, A)
特開2007 - 138338 (JP, A)
特開2007 - 138049 (JP, A)
特開昭61 - 183110 (JP, A)
特開平03 - 005313 (JP, A)
特開平07 - 320740 (JP, A)
特開平10 - 003922 (JP, A)
特開2002 - 124255 (JP, A)
特開2002 - 348109 (JP, A)
特開2003 - 077472 (JP, A)
特開2003 - 160323 (JP, A)
特開2004 - 210634 (JP, A)
特開2010 - 228962 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00 - 31/36

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

Cinii