

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4724390号  
(P4724390)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>HO 1 M</b>	<b>4/587</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 M	4/58	1 0 3
<b>CO 1 B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 1 B	31/02	1 0 1 B
<b>CO 1 B</b>	<b>31/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 1 B	31/04	1 0 1 B

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-210464 (P2004-210464)	(73) 特許権者	397009152
(22) 出願日	平成16年7月16日(2004.7.16)		エナックス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-32166 (P2006-32166A)		東京都文京区音羽2-11-19 オトワ
(43) 公開日	平成18年2月2日(2006.2.2)		KSビル8F
審査請求日	平成19年7月13日(2007.7.13)	(73) 特許権者	396009458
			三和油脂株式会社
			山形県天童市一日町4丁目1-2
		(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極炭素材料、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

果皮及び種皮が取り除かれた玄米を精米した際の中白糖又は上白糖を、焼成してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極炭素材料。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料であって、該リチウムイオン二次電池用負極炭素材料の粉末X線(CuK $\alpha$ )回折図が、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ に、よりシャープなピークとを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極炭素材料。

【請求項3】

前記シャープなピークの強度Aの前記ブロードなピークの強度Bに対する比A/Bが1.2以上であることを特徴とする、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料。

【請求項4】

前記ブロードなピークの半価幅が $3.5 \sim 5.5^\circ$ であり、前記シャープなピークの半価幅が $0.30 \sim 0.45^\circ$ であることを特徴とする、請求項2又は3に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料。

【請求項5】

玄米から果皮及び種皮を取り除いて、玄米を精米する際の中白糖又は上白糖に相当する米澱粉部位を取得する第一工程と、該米澱粉部位を焼成する第二工程と、を備えたことを

特徴とするリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法。

【請求項 6】

前記第一工程が玄米から果皮及び種皮を取り除いた後に更に糊粉層を取り除く工程を含むことを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法。

【請求項 7】

前記第一工程が精白歩合 7% ~ 65% の範囲内に相当する米澱粉部位を取得することを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法。

【請求項 8】

前記第二工程が、前記中白糖又は上白糖に相当する米澱粉部位を仮焼成して仮焼成物を得る仮焼成工程と、前記仮焼成物を粉碎物に粉碎する粉碎工程と、前記粉碎物を前記仮焼成工程の温度よりも高い温度で本焼成する本焼成工程と、を含むことを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法。

10

【請求項 9】

前記仮焼成工程が前記中白糖又は上白糖に相当する米澱粉部位を 500 ~ 1000 で 0.5 ~ 10 時間焼成する工程であり、前記本焼成工程が前記粉碎物を 700 ~ 1600 で 0.5 ~ 50 時間焼成する工程であることを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料、及びその製造方法に関する。より詳しくは、米澱粉部位を原料に用いて、より原料コスト軽減効果に優れたリチウムイオン二次電池用負極炭素材料、及びその製造方法に関する。

【0002】

本明細書において米澱粉部位とは、米由来の澱粉部位であって、中白糖又は上白糖と呼ばれる、澱粉粒子を多く含む胚乳の部分を云う。

【背景技術】

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 266850 号公報

30

【0004】

特許文献 1 には、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料の原料として米糠を用いる技術が開示されている。

【0005】

籾は稲の種子であり、この籾から籾殻を除いたものが玄米である。玄米の組織は、果皮、種皮、胚及び胚乳からなり、胚乳は、外層の糊粉層及び内層の澱粉貯蔵組織からなる。また、果皮及び種皮の部分を赤糠とも云う。玄米の各組織の質量割合は、外側から、赤糠が 5 ~ 7%、胚が 2 ~ 3%、胚乳が 90 ~ 93% である。

【0006】

なお、精米歩合 L が 100 ~ 91% の玄米の表層部分を赤糠層、精米歩合 L が 91 ~ 81% の胚乳の外側部分をサビオ層、精米歩合 L が 81 ~ 66% の胚乳の内側部分を白糖層、と呼ぶ場合もある。

40

【0007】

一般に、玄米の精米過程において、精米度合を精米歩合 L で表現することができる。精米歩合 L とは玄米質量に対する白米質量の割合を云う(式 1)。

【0008】

(式 1) 精米歩合 L (%) = (白米質量 ÷ 玄米質量) × 100

【0009】

また、精白歩合とは玄米質量に対する研削質量の割合を云う(式 2)。

【0010】

50

(式2) 精白歩合(%) = (研削質量 ÷ 玄米質量) × 100

【0011】

玄米質量とは白米質量と研削質量の和である(式3)。

【0012】

(式3) 白米質量 + 研削質量 = 玄米質量

【0013】

したがって、玄米の精米度合については、常に次の関係が成立する(式4)。

【0014】

(式4) 精米歩合L(%) + 精白歩合(%) = 100(%)

【0015】

ご飯として食べる飯米の精米歩合Lは一般に92~90%程である。清酒醸造には精米歩合Lが70~50%の白米が通常使用されており、精米歩合Lを低くすれば製成酒の品質は一般に向上する。精米歩合Lが90~70%(精白歩合10~30%)の部分を中白糖、70~50%(精白歩合30~50%)の部分を上白糖と云う。

【0016】

特許文献1では、米糠から油を取り去ったことから分かるように、米糠のうち果皮及び種皮の部分、すなわち、通称赤糠と呼ばれる部分を原料として用いて、熱硬化性樹脂と共に焼成して、負極の炭素材料とした。ここでは、油を取り去った状態の米糠のカスと熱硬化樹脂であるフェノール樹脂を混ぜ、その混ぜたものを焼成している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、上記特許文献1に開示された実施例の場合には、米糠から油を取り去る工程が必要で、そうでないと焼成時に水分以外の大量の揮発物が浮遊して炉内に付着し、悪臭などがあり実用的でない。焼成作業後の電気炉メンテナンスのコスト負担も問題である。更に、フェノール樹脂を用いているが、米糠に比べて価格が高く、植物残渣のひとつである米糠を利用することによるコスト削減化のメリットが享受できない。

【0018】

米糠の用途として、中白糖や上白糖は飼料や菓子原料に二次利用もされているが、更なる有効利用の用途開発が望まれている。

【0019】

そこで、本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、米の中白糖又は上白糖を有効利用した、従来品と同等以上の性能のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料であって、焼成時の悪臭の問題や電気炉メンテナンスの問題を解決するとともに製造コストを改善し、より安価に製造することのできるリチウムイオン二次電池用負極炭素材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者等は、鋭意検討の結果、玄米から米澱粉部位を取得し、これを焼成することによって、焼成時の悪臭の問題や電気炉メンテナンスの問題を解決するとともに、従来品に比べて同等以上の性能のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料を低コストに製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0021】

すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料は、玄米から果皮及び種皮が取り除かれた米澱粉部位を、焼成してなることを特徴とする。

【0022】

米由来の澱粉部位である胚乳の澱粉貯蔵組織では、ひとつのアミロプラストに、通常、50~80個くらいの多くの澱粉粒子が密に詰まっている。米の澱粉粒子は、比較的大きな径40µm程のアミロプラストでは径6~10µm、小さなアミロプラストでは径1µmぐらいの大きさである。すなわち、米の澱粉粒子の大きさは一般に10µm以下であり、他の植

10

20

30

40

50

物由来の澱粉と比べてかなり小さい。したがって、焼成後の炭素粒子径（一次粒子径）を小さくしてリチウムイオン二次電池用負極炭素材料としての比表面積を大きくすることができる。

#### 【0023】

前記米澱粉部位は玄米を精米した際の中白糠又は上白糠であることが好ましく、該リチウムイオン二次電池用負極炭素材料の粉末X線（CuK $\alpha$ ）回折図が、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ に、よりシャープなピークとを有することが好ましい。 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ に、このシャープなピークを有する場合には、この負極炭素材料を用いてリチウムイオン二次電池を構成したときに、初回の充放電効率が改善し、より良い性能を示した。このシャープなピークをノイズと容易に区別するためには、前記シャープなピークの強度Aの前記ブロードなピークの強度Bに対する比A/Bが1.2以上であることが好ましく、1.4以上であることがより好ましい。また、前記ブロードなピークの半価幅が $3.5 \sim 5.5^\circ$ であり、前記シャープなピークの半価幅が $0.30 \sim 0.45^\circ$ であることが好ましい。

10

#### 【0024】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料は、他の植物由来の澱粉に比べてより小さな澱粉粒子からなる澱粉部位を原料として用いており、焼成した後も、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料を構成する微細粒子をより小さくすることができ、粒子間の距離を短く、微細構造をより緻密にすることができる。その微細構造が（110）面を形成し、 $42 \sim 44^\circ$ にシャープなピークを形成したものと考えられる。焼成後の微細粒子を小さくし、粒子間の距離を狭く緻密な構造とすることができれば、ハードカーボンのような網目構造にした場合により薄い炭素材料でリチウムイオン二次電池用の負極を構成することができる。また、同じ体積の負極について比較すれば、炭素材料の微細構造が緻密な分、網目組織が増え、またリチウムイオンが入り込みやすい空隙の容積も増えることから高容量が期待できる。

20

#### 【0025】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料では、澱粉粒子を多く含有する部位を用いるので、赤糠にフェノール樹脂を加えて炭素材料としたものに比べて焼成後の組織が微細で電池特性も改善される。また、石油系ピッチから製造される炭素材料に比べても製造コスト上有利である。

30

#### 【0026】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法は、玄米から果皮及び種皮を取り除いて、米澱粉部位を取得する第一工程と、該米澱粉部位を焼成する第二工程と、を備えたことを特徴とする。第一工程で果皮及び種皮を取り除いているので、第二工程で焼成する米澱粉部位に油分はなく、大量の揮発分が浮遊することはない。例えば清酒製造の精米工程において、米糠のうち果皮及び種皮と他の米澱粉部位とを選別するだけで、副産物として中白糠又は上白糠を取得する第一工程とすることができる。これにより原料コストを格段に削減することができる。第二工程で米澱粉部位を焼成して、リチウムイオン保持に優れた緻密な網目構造を有するリチウムイオン二次電池用負極炭素材料とすることができる。第二工程の焼成は、窒素ガス又はアルゴンガス等の不活性ガス中で行うことができる。

40

#### 【0027】

前記第一工程は、玄米から果皮及び種皮を取り除いた後に、更に糊粉層を取り除く工程を含むことが好ましい。中白糠には一部の糊粉層と胚乳が含まれる。胚乳の上白糠の方が、焼成の後に得られる負極炭素材料の組織の均一化・微細化の点で好ましい。ただし、中白糠と上白糠とでは入手コストが上白糠の方が高く、中白糠若しくは上白糠のいずれを原料として用いるか、又は両者を混合して用いるかは、コストとのバランスによる。

#### 【0028】

更に、前記第一工程は、玄米を精米する際の中白糠又は上白糠に相当する米澱粉部位を取得する工程であって、前記第二工程が、前記中白糠又は前記上白糠に相当する米澱粉部

50

位を焼成する工程を含むことが好ましい。このとき、前記米澱粉部位が粉体状であって、第一工程は玄米から果皮及び種皮を取り除いて粉体状の米澱粉部位を取得する工程とすることができ、さらに、この粉体状の米澱粉部位をペレット状に成形して、このペレット状の米澱粉部位を焼成することにより、短時間に均質に焼成することが容易になる。

**【0029】**

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法において、第一工程は少なくとも精白歩合7%未満（精米歩合93%を超える）に相当する果皮及び種皮を取り除いて精白歩合7%～65%の範囲内に相当する米澱粉部位を取得し、第二工程が該米澱粉部位を焼成する工程であることが好ましく、第一工程は少なくとも精白歩合9%未満（精米歩合91%を超える）に相当する果皮及び種皮を取り除いて精白歩合9%～65%の範囲内に相当する米澱粉部位を取得し、第二工程が該米澱粉部位を焼成する工程であることがより好ましい。

10

**【0030】**

更に、本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法において、第一工程は少なくとも精白歩合12%未満（精米歩合88%を超える）に相当する果皮、種皮及び糊粉層を取り除いて精白歩合12%～65%の範囲内に相当する米澱粉部位を取得し、第一工程が該米澱粉部位を焼成する工程であることが特に好ましい。

**【0031】**

取得する米澱粉部位の精白歩合の下限は、玄米から果皮及び種皮を取り除くためには少なくとも7%以上である必要があり、より完全に玄米から果皮及び種皮を取り除くために9%以上であることが好ましく、糊粉層を取り除いて、得られる炭化物の組織の均一化・微細化の為に12%以上であることが特に好ましい。取得する米澱粉部位の精白歩合の上限は、精白歩合65%を超えて精米しようとする米が砕けてしまう為65%以下が好ましく、安価に入手する為に、60%以下がより好ましく、55%以下が特に好ましい。

20

**【0032】**

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法において、第一工程は清酒製造の精米工程で副産される糠を取得する工程であることが好ましい。精米歩合35%まで精米する場合には、精白歩合65%以下の米澱粉部位を第二工程の焼成原料として用いることができ、精米歩合40%まで精米する場合には、精白歩合60%以下の米澱粉部位を第二工程の焼成原料として用いることができ、精米歩合50%まで精米する場合には、精白歩合50%以下の米澱粉部位を第二工程の焼成原料として用いることができ、精米歩合65%まで精米する場合には、精白歩合35%以下の米澱粉部位を第二工程の焼成原料として用いることができる。

30

**【0033】**

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法において、第二工程は、前記米澱粉部位を仮焼成して仮焼成物を得る仮焼成工程と、前記仮焼成物を粉碎物に粉碎する粉碎工程と、前記粉碎物を前記仮焼成工程の温度よりも高い温度で本焼成する本焼成工程と、を含むことが好ましい。第二工程をこのようにすることにより、より均一に焼成することができ、粉体特性の良好なりチウムイオン二次電池用負極炭素材料を得ることができる。前記粉碎工程では、例えば、前記仮焼成物を平均粒子径が5～40 $\mu\text{m}$ の粉碎物に粉碎する。

40

**【0034】**

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法において、第二工程は、例えば、前記米澱粉部位を500～2700 で0.5～50時間焼成する工程とすることができる。第二工程において仮焼成工程は前記米澱粉部位を500～1000 で0.5～10時間焼成する工程であることが好ましく、本焼成工程は前記粉碎物を700～1600 で0.5～50時間焼成する工程であることが好ましい。また、本焼成工程は前記粉碎物を1100～1400 で焼成する工程であることがより好ましく、1200～1300 で焼成する工程であることが特に好ましい。

**【0035】**

焼成温度1100～1400 で0.5～50時間焼成することにより、本発明のリチウムイオン二

50

次電池用負極炭素材料を、そのリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の粉末X線(CuK)回折図が、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ に、よりシャープなピークとを有するものとする事ができる。

【発明の効果】

【0036】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法によれば、玄米から果皮と種皮部が取り除かれているので、焼成作業中に揮発物が浮遊することが少なく作業性に優れ、清酒製造等の副産物として得られる米由来の澱粉部位を利用するので原料コストを低減でき、従来技術である赤糠及びフェノール樹脂の混合物を焼成する場合より作業性、コストの面で改善することができる。果皮部分が取り除かれているので、得られるリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の性能を従来品同等以上のものとする事ができるうえ、清酒製造等の副産物として得られる米由来の澱粉部位を利用するので原料コストを低減でき、玄米の種皮部分が取り除かれているので、焼成作業中に揮発物が浮遊することが少なく、作業性が優れ、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料のトータルの製造コストを大幅に低減することができる。

10

【0037】

さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法では比較的小さな澱粉粒子を有する米澱粉部位を用いているので、他の植物由来の澱粉部位を焼成してリチウムイオン二次電池用負極炭素材料とする場合に比べて、焼成後のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の微細構造をより小さく緻密にすることができ、二次電池において薄く小さな負極の構成が可能となり、その結果、単位体積当たりの充放電容量を大きくすることができる。

20

【0038】

また、米糠のうち赤糠の部分は、利用した玄米の産地、気候変動、収穫時期等により成分変動が起きやすく、得られるリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の品質管理が難しいのに対して、本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の製造方法では、米糠のうち赤糠の部分が除かれているので、原料由来の成分変動が小さく、品質管理が容易となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

30

【0040】

(実施例1~13)

(米澱粉部位取得工程)

600kgの玄米を、チヨダ式醸造用精米機(HS-15型CNC)で、28時間かけて、精米歩合 $L = 50\%$ の精白酒米にまで精米した。この時に、赤糠層( $L = 100 \sim 91\%$ )及びサピオ層( $L = 91 \sim 85\%$ )を取り除いて、中白糠( $L = 85 \sim 75\%$ 、精米歩合 $15 \sim 25\%$ )に相当する粉体状の米澱粉部位約60kgを取得した(実施例1、2)。同様にして、赤糠層及びサピオ層( $L = 100 \sim 80\%$ )を取り除いて、中白糠( $L = 80 \sim 70\%$ 、精米歩合 $20 \sim 30\%$ )に相当する粉体状の米澱粉部位を取得した(実施例3)。赤糠層及びサピオ層( $L = 100 \sim 90\%$ )を取り除いて、中白糠( $L = 90 \sim 70\%$ 、精米歩合 $10 \sim 30\%$ )に相当する粉体状の米澱粉部位を取得した(実施例4~9)。同様にして、上白糠( $L = 65 \sim 50\%$ 、精米歩合 $35 \sim 50\%$ )に相当する粉体状の米澱粉部位を取得した(実施例10、11)。中白糠及び上白糠( $L = 85 \sim 50\%$ 、精米歩合 $15 \sim 50\%$ )に相当する粉体状の米澱粉部位を取得した(実施例12、13)。これらの米澱粉部位に対してそれぞれ質量比約5%の水を散布して混合攪拌し、造粒機(デスクペレッター、F20/330型)にて $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ のペレット状に成形し、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 、5分間乾燥した。

40

【0041】

(焼成工程)

得られたペレット状の各米澱粉部位を、ロータリーキルンにて、窒素ガス中、 $450 \sim 900$

50

、0.4～9時間で仮焼成した。次に、この仮焼成物を、平均粒子径が20～30 $\mu$ mの粉碎物に粉碎し、この粉碎物をるつぼに入れて、650～2700、0.45～48時間本焼成して、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料を得た。これらの条件を、表1にまとめて示す。

【0042】

このうち、1200、5hにて本焼成して得られたリチウムイオン二次電池用負極炭素材料(実施例1)について、X線回折図の結果を図1に示す。X線源はCuK(40kV、30mA)、発散スリット幅は1/2deg、散乱スリット幅は1/2deg、受光スリットは0.15mm、Kフィルタを用い、10～90°の走査範囲で測定した。得られたX線回折図の横軸は $2\theta$ (°)、縦軸は検出強度(cps)である。 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ に、よりシャープなピークとを有していることが分かる。より詳細には、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ (ピークトップが $2\theta = 44^\circ$ )の比較的ブロードなピークの半価幅は $4.6^\circ$ であり、ピーク高さは24cpsであった。 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ (ピークトップが $2\theta = 42.9^\circ$ )の、よりシャープなピークの半価幅は $0.36^\circ$ であり、ピーク高さは46cpsであった。また、このシャープなピークの強度の、このブロードなピークの強度に対する比は1.92であった。

【0043】

【 表 1 】

サンプル No.	原料	原料の精白 歩合 (%)	仮焼成		本焼成	
			温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)
実施例 1	中白糠	15~25	700	5	1200	5
実施例 2	中白糠	15~25	800	8	1300	5
実施例 3	中白糠	20~30	700	5	1200	0.6
実施例 4	中白糠	10~30	900	9	1550	5
実施例 5	中白糠	10~30	700	4	1000	5
実施例 6	中白糠	10~30	550	8	750	10
実施例 7	中白糠	10~30	900	1	2700	1
実施例 8	中白糠	10~30	900	1	1650	5
実施例 9	中白糠	10~30	450	0.4	650	5
実施例 10	上白糠	35~50	800	2	1200	5
実施例 11	上白糠	35~50	900	3	1300	0.45
実施例 12	中白+上白糠	15~50	950	1	1300	5
実施例 13	中白+上白糠	15~50	700	6	1650	1
比較例 1	赤糠 75%+フェノール樹脂 25	0.5~6	800	2	900	5
比較例 2	赤糠 75%+フェノール樹脂 25	0.5~6	900	1	1300	10
比較例 3	赤糠 75%+フェノール樹脂 25	0.5~6	900	1	1550	10

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

サンプル No.	焼成時揮発 性物の付着	原料コスト	ピーク (* 1) の有無	半価幅 (°)		ピーク強度 の比 (*2)	初回充電容量 [mAh/g]		初回効率 [%]	充放電性能
				ブロード	シャープ		充電	放電		
実施例 1	少ない	安価	有り	4.6	0.36	1.92	111.4	78.3	70.3	◎
実施例 2	少ない	安価	有り	3.9	0.41	2.31	112.5	82.3	73.2	◎
実施例 3	少ない	安価	有り	4.0	0.32	1.35	115.2	80.8	70.1	◎
実施例 4	少ない	安価	なし	4.2	—	0	111.7	73.0	65.4	○
実施例 5	少ない	安価	なし	3.8	—	0	110.9	73.4	66.2	○
実施例 6	少ない	安価	なし	3.5	—	0	111.8	73.2	65.5	○
実施例 7	少ない	安価	なし	5.2	—	0	109.5	67.3	61.4	△
実施例 8	少ない	安価	なし	3.6	—	0	110.3	67.8	61.5	△
実施例 9	少ない	安価	なし	4.1	—	0	97.6	55.8	57.2	△
実施例 10	少ない	やや高価	有り	4.0	0.36	2.01	116.1	86.0	74.1	◎
実施例 11	少ない	やや高価	なし	3.8	—	0	114.3	71.2	62.3	△
実施例 12	少ない	やや高価	有り	4.8	0.41	1.98	111.7	80.6	72.2	◎
実施例 13	少ない	やや高価	なし	4.6	—	0	110.6	68.7	62.1	△
比較例 1	多い	高価	なし	3.6	—	0	98.6	53.9	54.7	△
比較例 2	多い	高価	なし	4.0	—	0	100.1	58.6	58.5	△
比較例 3	多い	高価	なし	3.7	—	0	96.2	56.2	58.4	△

(\* 1) :  $2\theta = 40 \sim 50^\circ$  の比較的ブロードなピーク中の  $2\theta = 42 \sim 44^\circ$  に検出される、よりシャープなピーク。

(\* 2) : 前記シャープなピークの強度 A の前記ブロードなピークの強度 B に対する比 A/B。

【 0 0 4 5 】

なお、実施例 2、3、10、12 のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料についても、実施例 1 と同様、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$  に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$  に、よりシャープなピークとを有していた。しかし、実施例 4～9、11、13 のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料については、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$  に比較的ブロードなピークを有していたが、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$  にあるピークの半価幅が  $0.30^\circ$  未満、又はこのピークの強度 A の、ブロードなピークの強度 B に対する比  $A/B$  が 1.2 未満であり、ノイズと区別することはできなかった（表 2）。実施例 8 の負極炭素材料の X 線回折図を図 2 に示す。

#### 【0046】

なお、表 1 において、2700 にて本焼成した実施例 7 のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料は黒鉛組織を有する。それ以外のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料はアモルファス系ハードカーボン組織を有する。

#### 【0047】

次に、これらのリチウムイオン二次電池用負極炭素材料を用いて、次に示す要領で、マンガン酸リチウム  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質とする二次電池を作成した。

#### 【0048】

##### （負極の作製）

上記のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料と、ポリビニリデンフルオライド（結着剤）とを 91:9 の質量比で N-メチルピロリジノン溶媒中で均一に混合した。厚さ  $14\mu\text{m}$  の銅箔（負極集電体）の両面に、厚さが約  $80\mu\text{m}$  になるようにこの混合物を塗布した後、乾燥させてシート状負極を作製した。この負極を  $14.8\text{cm} \times 13.0\text{cm}$  に切り出した。

#### 【0049】

##### （正極の作製）

市販のマンガン酸リチウム  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （正極活物質、平均粒径  $10\mu\text{m}$ ）と、アセチレンブラック（導電剤）と、ポリビニリデンフルオライド（結着剤）とを 89:6:5 の質量比で N-メチルピロリジノンを用いて混合した。厚さ  $15\mu\text{m}$  のアルミニウムシート（正極集電体）の両面に、厚さが約  $130\mu\text{m}$  になるようにこの混合物を塗布した後、乾燥させてシート状正極を作製した。この正極を  $14.3\text{cm} \times 12.9\text{cm}$  に切り出した。

#### 【0050】

##### （非水系電解液の調製）

EC（Ethylene carbonate）と DMC（Dimethyl carbonate）とを 50:50 の質量比で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/L}$  の濃度で溶解して、非水系電解液を調製した。

#### 【0051】

##### （セパレータ）

市販の多孔性延伸ポリプロピレンシート（宇部興産株式会社製、UP3025）をセパレータとして用いた。このセパレータを  $14.8\text{cm} \times 12.8\text{cm}$  に切り出した。

#### 【0052】

##### （電池の組み立て）

正極及び負極に上記セパレータを挟んだ積層体を試験電池の基本構成とした。これを上記で調製した非水系電解液に 10 分間浸漬して多孔性延伸ポリプロピレンシートに非水系電解液を含浸させ、リチウムイオン二次電池を組み立てた。正極及び負極の集電体にリード線を取り付け、30 において定電流で充放電サイクル試験を行なった。充放電試験は、充電終止電圧  $4.2\text{V}$ 、放電終止電圧  $2.9\text{V}$ 、充放電電流密度  $1\text{mA/cm}^2$  として、初回充放電容量を測定した。これらの結果を、初回充放電効率（初回効率 = 初回放電容量 / 初回充電容量  $\times 100$ （%））の結果と共に表 2 に示す。本発明のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の初回充放電効率は、従来品のものと同等（ ）か、又は、優れており（ 、 ）、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$  に比較的ブロードなピークと、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$  に、よりシャープなピークとを有するリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の充放電性能は特に優れていた（ ）。

#### 【0053】

(比較例 1 ~ 3)

赤糠層の部分 ( L = 99.5 ~ 94 %、精白歩合0.5 ~ 6 % ) を取得して、フェノール樹脂を加えて、特開2001-266850号公報を参考にして、赤糠層75質量 % にフェノール樹脂25質量 % を混合した。実施例 1 と同様に、ペレット状にした原料を、ロータリーキルンにて、窒素ガス中800 ~ 900 、 6 時間で仮焼成した。次に、この仮焼成物を、平均粒子径が20 ~ 30 μ m の粉碎物に粉碎し、この粉碎物をつぼに入れて、900 ~ 1550 、 5 ~ 10 時間本焼成して、リチウムイオン二次電池用負極炭素材料を得た ( 表 1 ) 。実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てて、充放電性能を評価した。その評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

(比較例 4 ~ 6)

玄米の精米工程のうち、果皮及び種皮に相当する赤糠 ( 比較例 4 )、中白糠 ( 比較例 5 )、及び上白糠 ( 比較例 6 ) の各部分をサンプルとして、電気炉にて焼成を試みた。それぞれ約50 g のサンプルについて、Ar ガス雰囲気下、1600 、 2 h の条件で試験したところ、赤糠 ( 比較例 4 ) では、電気炉内部の天板に、サンプルの10質量 % を超える大量の揮発性物が付着し、焼成中の異臭が強かった。中白糠 ( 比較例 5 )、及び上白糠 ( 比較例 6 ) では、電気炉内部の天板での揮発性物の付着は、いずれも 2 質量 % 未満であった。比較例 4 では、回収率の低さと電気炉のメンテナンスの時間も含めると、中白糠 ( 比較例 5 ) と同量の焼成材を得るには 5 倍以上の時間と労力を要した。

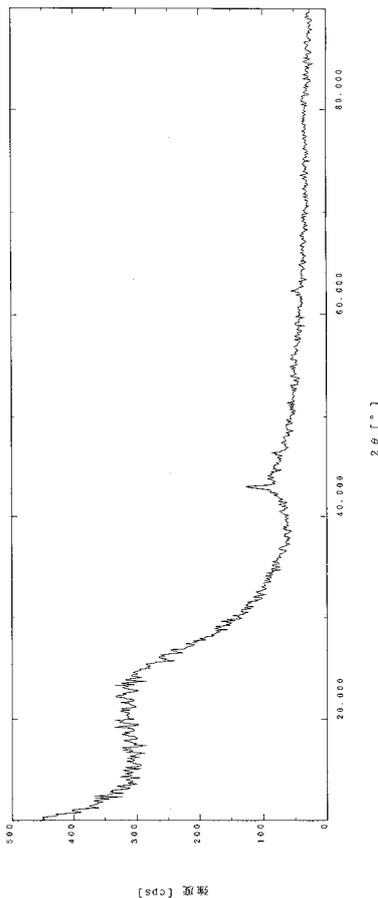
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 5 】

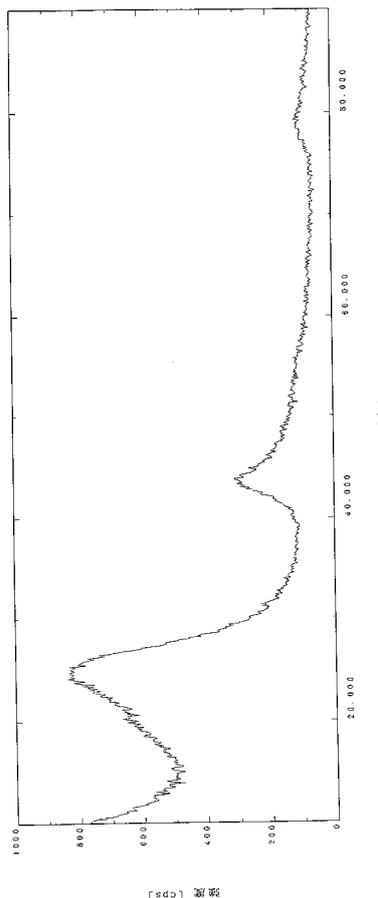
【 図 1 】 図 1 は、本発明に係る実施例 1 のリチウムイオン二次電池用負極炭素材料の X 線回折図である。

【 図 2 】 図 2 は、実施例 8 の負極炭素材料の X 線回折図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 佐々木 正司  
青森県八戸市北インター工業団地1-4-43、青森県工業総合研究センター八戸地域技術研究所  
内
- (72)発明者 天間 毅  
青森県八戸市北インター工業団地1-4-43、青森県工業総合研究センター八戸地域技術研究所  
内
- (72)発明者 門脇 宗広  
東京都文京区音羽2丁目11番19号、エナックス株式会社内
- (72)発明者 小沢 浩典  
東京都文京区音羽2丁目11番19号、エナックス株式会社内
- (72)発明者 小沢 和典  
東京都文京区音羽2丁目11番19号、エナックス株式会社内
- (72)発明者 鹿野 秀順  
山形県天童市一日町四丁目1番2号、三和油脂株式会社内
- (72)発明者 松田 莞爾  
山形県天童市一日町四丁目1番2号、三和油脂株式会社内

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開2004-220972(JP,A)  
特開2006-032091(JP,A)  
国際公開第96/027911(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/587  
C01B 31/02  
C01B 31/04