

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4354723号
(P4354723)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1B 31/04	(2006.01)	CO1B 31/04	IO1B	
HO1M 4/02	(2006.01)	HO1M 4/02	IO4	
HO1M 4/58	(2006.01)	HO1M 4/58	IO2	
HO1M 10/40	(2006.01)	HO1M 10/40	Z	

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-93308 (P2003-93308)	(73) 特許権者	591067794
(22) 出願日	平成15年3月31日 (2003.3.31)		JFEケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2004-299944 (P2004-299944A)		東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(43) 公開日	平成16年10月28日 (2004.10.28)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		弁理士 渡辺 望稔
前置審査		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	酒井 稔
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	長山 勝博
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛質粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

易黒鉛化炭素材料を加熱し、平均粒径20～60μmのメソフェーズ小球体を生成させた後、メソフェーズ小球体以外の不溶分を実質的に析出させない量で有機溶媒を添加してスラリーを形成し、該スラリーからメソフェーズ小球体を分離し、

上記で分離されたメソフェーズ小球体を350～450 未満で焼成することにより炭素化し、揮発分を4～20質量%の量で含む黒鉛前駆粒子を得た後、

次いで黒鉛前駆粒子を黒鉛化する、

メソフェーズ小球体の黒鉛化物である黒鉛質粒子であって、JIS R7222-1997(6.真比重の測定)に準拠して、前記黒鉛質粒子そのまま測定される密度が2.210～2.240g/cm³であり、その粉碎物について測定される密度が2.245～2.265g/cm³である黒鉛質粒子の製造方法。

【請求項2】

前記黒鉛質粒子が内部に0.1～30μmの空孔を1または複数個有する請求項1に記載の黒鉛質粒子の製造方法。

【請求項3】

X線広角回折による炭素網面層の面間隔d₀₀₂が0.3360nm未満である請求項1または2に記載の黒鉛質粒子の製造方法。

【請求項4】

前記有機溶媒の添加により形成されるスラリーの125 における粘度が1～100m

Pa・sである請求項1～3のいずれかに記載の黒鉛質粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メソフェーズ小球体の黒鉛化物（黒鉛質粒子）およびその製造方法、さらに該黒鉛質粒子を用いたリチウムイオン二次電池およびそのための負極に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、作動電圧、電池容量、サイクル寿命などの電池特性に優れ、環境汚染の少ない電源として、従来主流であったニッケル・カドミウム電池およびニッケル水素電池に代わって広範な分野・用途で用いられるようになってきている。特に携帯電話、ノートパソコンなどの携帯電子機器の実用化には重要な役割を果たしているが、これら電子機器の高性能・高機能化に伴って、これらに搭載されるリチウムイオン二次電池のさらなる高性能化が求められている。

10

【0003】

リチウム金属をそのまま負極として用いると、安全性に問題があるため、リチウムイオン二次電池は、正・負極用各材料を、それぞれリチウムイオンの担持体として機能する酸化還元電位の異なる二種類の層間化合物で構成する。充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われる。上記のような負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する能力を有し、リチウムイオンが層間挿入した時に、リチウムイオンとの安定した層間化合物を形成する炭素材料が好適である。

20

【0004】

炭素材料のうちでも、特に黒鉛材料は、結晶性黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定に形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面層の層間に挿入されるので、高い放電容量が得られることが報告されている（非特許文献1など参照）。リチウムの挿入量により種々の層構造を形成し、それらが共存する領域では平坦でかつリチウム金属に近い高い電位を示す（非特許文献2など参照）。これらから組み電池にした場合には高出力を得ることが可能となり、一般的に炭素負極材料の理論容量は、最終的に黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物LiC₆が形成された場合の放電容量372mAh/gとされている。

30

【0005】

ところで、リチウムイオン二次電池の実用上の高容量化の点では、体積当りの放電容量が高いことが重要である。単位体積当りの放電容量を向上させるには、負極の活物質同士の接点を増加させて電子伝導性を高め、充電性を向上させればよく、このためには負極を高密度化することが有効であると考えられる。ここで、充電時の電解液中のリチウムイオンは、規則正しく発達した黒鉛構造の六角網面に相当するベール面から挿入されにくく、エッジ面から吸蔵されると考えられている。

このため、高純度の天然黒鉛は、上記質量あたりの理論容量に匹敵する高い放電容量を示す黒鉛材料であるが、大きな圧力でプレス成形すると、充放電特性が悪化してしまい、高密度化が図れないという実用上の問題を生じる。すなわちりん片状の天然黒鉛は、高密度に充填すると互いに密着してエッジ面の露出が減少し、リチウムイオンが天然黒鉛の結晶の層間に挿入されにくくなり、リチウムイオン拡散性（充電性）が悪化するためである。

40

【0006】

これに対し、メソフェーズピッチを熱処理して得られる黒鉛化物、特にピッチ中に生成したメソフェーズ小球体の黒鉛化物は、略球状の形状を有するため、負極形成時に他材料と攪拌混合しやすく、プレスしてもつぶれにくいだけでなく、配向性がなく負極形成時にランダムに積層して、良好なレート特性（急速充放電効率）を奏する。メソフェーズ小球体の黒鉛化物は、通常、コールタールピッチなどの易黒鉛化炭素材料（以下ピッチ）などを350～500で加熱してメソフェーズ小球体を生成させ、ピッチから取り出した後、炭素化し、次いで3000程度の高温で黒鉛化したものであり、黒鉛化後もピッチで形

50

成した球状をほぼ保持している。

【0007】

このメソフェーズ小球体の黒鉛化物をリチウムイオン二次電池の負極活物質の担持体として使用することも、従来数多く提案されている（たとえば特許文献1～2など参照）。

このようなメソフェーズ小球体の黒鉛化物の結晶構造は、球体の直径方向に層状に配向したラメラ構造であることが、ブルックスおよびテラー（非特許文献3）により報告されており、上記特許文献1～2にも、この構造が開示されている。

【0008】

【非特許文献1】

電気化学および工業物化学, 61(2), 1383 (1993)

10

【非特許文献2】

J. Electrochem. Soc., 140, 9, 2490 (1993)

【非特許文献3】

Brooks & Taylor, Carbon, 3, 185 (1965)

【特許文献1】

特開平11-283622号公報

【特許文献2】

特開2000-323127号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

20

上記のように略球状の形状を有するメソフェーズ小球体の黒鉛化物は、プレス成形時にランダムに積層して配向しにくいいため、天然黒鉛に比べれば良好なレート特性を有し、さらにサイクル特性も優れるが、充放電を繰り返すと、元の球状に戻ろうとする復元力が大きいため、粒子同士の接点が減少し、サイクル特性に劣化を生じるという課題がある。

本発明は、上記のような状況に鑑みて、電極密度が高く、体積あたりの放電容量が大きく、かつ繰り返し充放電後もサイクル特性に劣化を生じないリチウムイオン二次電池、そのための負極、それを構成する新規な黒鉛質粒子およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

30

本発明者は、リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料として使用されるメソフェーズ小球体の黒鉛化物（黒鉛質粒子）について、特に黒鉛質粒子の高結晶化を目的として検討を行ったところ、易黒鉛化炭素材料中に大径のメソフェーズ小球体を生成させるとともに、該メソフェーズ小球体の黒鉛化工程の前段に行われる加熱工程（炭素化）を、実質的に易黒鉛化炭素材料の重質分を共存させずに450 未満の低温で実施することにより、極めて高結晶性の黒鉛質粒子が得られるという知見を得た。また該黒鉛質粒子は、内部に空孔（以下内孔ともいう）を有する新規な構造であることを見出した。

なお従来、上記炭素化工程は、ピッチから分離したメソフェーズ小球体に付随する成分のうち、メソフェーズ小球体の結晶化を阻害する易黒鉛化炭素材料の重質分を黒鉛化に先立って除去するため比較的高温で行われている。たとえば前記特許文献2（実施例）が開示される炭素化温度は1000 である。

40

【0011】

本発明において、低温での炭素化工程が実現できた背景には、ピッチ中で大径のメソフェーズ小球体を生成させることによりピッチからの分離が容易となったことに加えて、分離時にメソフェーズ小球体以外の不溶分を析出させないことによる。具体的には、大径のメソフェーズ小球体の生成は、メソフェーズ小球体の成長径を調整するためにピッチ中に共存させる成長抑制剤としての難黒鉛化炭素材料（フリーカーボン）の添加量を少量とすることで達成することができる。またメソフェーズ小球体の径を大きくし、ピッチからのメソフェーズ小球体の分離が容易となったことにより、分離を容易にするためにピッチに添加していた有機溶媒量を低減することができる。有機溶媒の添加により析出していた重質

50

分の析出（メソフェーズ小球体以外の不溶分）を、有機溶媒量の低減により抑制することができ、スラリーから実質的に重質分を付随させずにメソフェーズ小球体を分離することが可能となった。

【 0 0 1 2 】

本発明の黒鉛質粒子は、外見上は従来の黒鉛質粒子と同様であり、内部にのみ孔を有する特異的な構造を有する。これは、本発明における炭素化が低温で行われることにより、炭素化後のメソフェーズ小球体（黒鉛質前駆粒子）の含む揮発分量が従来に比べ相対的に高いことに起因すると考えられる。重質分の共存は黒鉛化時の結晶化を阻害するのに対し、大径のメソフェーズ小球体での揮発分の存在は、メソフェーズ小球体内部において液相炭素化を生じさせ、黒鉛化時の結晶再配列を生じさせると考えられる。これにより、黒鉛化時の結晶性が促進され、メソフェーズ小球体内部での結晶化の進行と揮発分の蒸散とにより、内部に空孔が形成されると考えられる。

10

【 0 0 1 3 】

また上記のような空孔を有する特異構造の黒鉛質粒子を用いて、リチウムイオン二次電池の負極を作製すると、プレス成形により空孔をなくすように変形して高密度の電極を形成することができ、また充放電後の膨張が少ないという知見を得た。上記黒鉛質粒子を用いれば、活物質密度の高い電極が得られ、体積あたりの放電容量を向上させることができ、大容量の電池が得られるだけでなく、繰り返し充放電しても電極の膨張率が小さく、優れたサイクル特性が得られることが分かった。

【 0 0 1 4 】

本発明の黒鉛質粒子は、メソフェーズ小球体の黒鉛化物であって、J I S R 7 2 2 2 - 1 9 9 7 (6 . 真比重の測定) に準拠して、前記黒鉛質粒子そのまま測定される密度（みかけ密度）が $2.210 \sim 2.240 \text{ g/cm}^3$ である。

また、その粉碎物について上記と同様に測定される測定される密度（真密度）が $2.245 \sim 2.265 \text{ g/cm}^3$ である。

このような黒鉛質粒子は、内部に $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の空孔を1または複数個有することが望ましい。

20

【 0 0 1 5 】

本発明に係る黒鉛質粒子は、高結晶である。X線広角回折による炭素網面層の面間隔（c軸方向の格子面間隔） d_{002} を結晶度の目安とすることができる。面間隔 d_{002} は小さいほど、黒鉛質粒子がマクロ構造的には高結晶性（高黒鉛化度）であることを意味する。具体的には、 d_{002} が 0.3360 nm 未満であることが望ましい。

30

本発明に係る黒鉛質粒子は、球状物質としてのみかけ密度は $2.210 \sim 2.240 \text{ g/cm}^3$ と低いが、面間隔 d_{002} が 0.3360 nm 未満と小さい、高結晶の黒鉛化物である。

【 0 0 1 6 】

上記のような黒鉛質粒子は、

易黒鉛化炭素材料を加熱し、平均粒径 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ のメソフェーズ小球体を生成させた後、有機溶媒をメソフェーズ小球体以外の不溶分を実質的に析出させない量で添加してスラリーを形成し、該スラリーからメソフェーズ小球体を分離し、

40

上記で分離されたメソフェーズ小球体を $350 \sim 450$ 未満で焼成することにより炭素化し、揮発分を $4 \sim 20$ 質量%の量で含む黒鉛前駆粒子を得た後、次いで黒鉛前駆粒子を黒鉛化することにより製造することができる。

【 0 0 1 7 】

上記メソフェーズ小球体の粒径は、易黒鉛化炭素材料中に $0.01 \sim 2$ 質量%の量で難黒鉛化炭素材料粒子を含ませることにより調整することができる。難黒鉛化炭素材料粒子は、通常、粒径 $0.1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。

【 0 0 1 8 】

易黒鉛化炭素材料から生成したメソフェーズ小球体を分離精製する際に、有機溶媒を多量に添加すると有機溶媒不溶分として重質分が析出しやすい。有機溶媒をメソフェーズ小球

50

体の分離精製に必要な最小限で添加して重質分を極力析出させずにメソフェーズ小球体のスラリーを形成するには、具体的にスラリーの125における粘度が1~100 mPa・s程度の高粘度であることが望ましい。

【0019】

上記黒鉛質粒子は、リチウムイオン二次電池の負極炭素材料として有用であり、本発明では、上記のような黒鉛質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池を提供する。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより具体的に説明する。

<黒鉛質粒子およびその製造方法>

本発明に係る黒鉛質粒子は、メソフェーズ小球体の黒鉛化物であり、その形状(外見)は、球状あるいは球状に近い形状、粒状、粉碎による不定形の粒子であってもよいが、球状あるいは球状に近い形状であることが望ましい。

黒鉛質粒子の体積換算による平均粒子径は、20~60 μmが好ましく、30~40 μmがより好ましい。平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計により測定することができる。

【0021】

本発明に係る黒鉛質粒子は、内部に空孔を1または複数個有する。

このため本発明の黒鉛質粒子は、JIS R7222-1997(6.真比重の測定)に準拠してそのまま測定される密度が低く、通常2.210~2.240 g/cm³、好ましくは2.210~2.230 g/cm³である。

上記方法で測定される密度は、空孔をもたない従来公知の黒鉛質粒子では、真密度を意味するが、内部に空孔をもつ本発明の黒鉛質粒子では、みかけ密度を意味する。なお上記黒鉛質粒子の真密度は、黒鉛質粒子の粉碎物について上記と同様に測定される密度であり、通常2.245~2.265 g/cm³、好ましくは2.255~2.260 g/cm³である。

【0022】

黒鉛質粒子内部の空孔は、必ずしも完全な閉孔に限定されるものではないが、たとえば後述する実施例の電子顕微鏡写真(模式図)の図1~2で示すように、粒子内に亀裂状に形成された閉孔であることが望ましい。内孔は、粒径より小さく、黒鉛質粒子が全体として球状を保持することができる大きさであればよく、通常0.1~30 μmであり、好ましくは5~30 μmである。この内孔は、後述するようなメソフェーズ小球体の黒鉛化過程で生じるものであり、その大きさはさまざまであり、特に限定されないが、後述するようなりチウムイオン二次電池の電極膨張率の観点からは、ある程度の空孔率で存在することが望ましい。具体的には、空孔率を{1-(みかけ密度/真密度)}×100とするととき、空孔率が、1~3%程度であることが望ましい。

【0023】

本発明の黒鉛質粒子は、その内孔構造のため粒子のままの密度(みかけ密度)は低いが、真密度は高く、高結晶性である。黒鉛質粒子の高結晶性、すなわち黒鉛構造の発達度合いは、X線広角回折法における炭素網面層の格子面間隔(d_{002})から判定することができる。

上記面間隔 d_{002} は、0.3360 nm未満であることが好ましく、0.3357~0.33595 nmであることがより好ましい。また同様に測定される結晶子のc軸方向の大きさ L_c を併せて黒鉛構造発達の目安とすることができ、この L_c は100 nm以上であることが望ましい。

これらは、CuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用して、炭素材料に対し(002)回折ピークを測定し、そのピーク位置およびその半値幅より、それぞれ d_{002} 、 L_c を算出することができる。算出方法は学振法に従うものであり、具体的な方法は「炭素繊維」(近代編集社、昭和61年3月発行)733~742頁などに記載されており、

10

20

30

40

50

その記載を本明細書でも引用することができる。

【0024】

上記のような黒鉛質粒子は、易黒鉛化炭素材料を加熱し、平均粒径20～60 μ mのメソフェーズ小球体を生成させた後、メソフェーズ小球体以外の不溶分を実質的に析出させない量で有機溶媒を添加してスラリーを形成し、該スラリーからメソフェーズ小球体を分離し、

上記で分離されたメソフェーズ小球体を350～450 未満で焼成することにより炭素化し、揮発分を4～20質量%の量で含む黒鉛前駆粒子を得た後、次いで黒鉛前駆粒子を黒鉛化することにより得ることができる。

【0025】

易黒鉛化炭素材料は、高温熱処理により黒鉛化する炭素材料であり、易黒鉛化炭素材料（原料）としては、石油系または石炭系のタール類、ピッチ類を熱処理したものが挙げられる。石油系または石炭系のタール類およびピッチ類が挙げられる。具体的には、コールタール、コールタールピッチ、アセナフチレン、石油系重質油などである。

【0026】

メソカーボン小球体を生成させる易黒鉛化炭素材料の加熱温度は、易黒鉛化炭素材料の種類、加熱方法などによって適宜選択される。たとえば、コールタールピッチを用いる場合は、通常350～500、好ましくは400～450で加熱することによって、メソカーボン小球体を生成させることができる。

【0027】

本発明では、ここで平均粒径20～60 μ mの大径のメソフェーズ小球体を生成させる。上記粒径のメソフェーズ小球体は、易黒鉛化炭素材料中に含ませる難黒鉛化炭素材料の含有量を0.01～2質量%、好ましくは0.3～0.9質量%とすることにより調整することができる。この難黒鉛化炭素材料は、高温熱処理しても黒鉛化しない炭素材料であり、フリーカーボンとも称され、たとえば気相成長炭素などが挙げられる。難黒鉛化炭素材料は、通常は、メソフェーズ小球体の成長を抑制し、粒径調整のために添加されるものであり、0.1nm～10 μ m程度の粒子である。従来一般的には、難黒鉛化炭素材料の添加により易黒鉛化炭素材料中に生成するメソフェーズ小球体の平均粒径を略10～30 μ m程度に調整している。

【0028】

上記で生成したメソフェーズ小球体を含む易黒鉛化炭素材料に、次いで、有機溶媒を添加してスラリーを形成し、該スラリーからメソフェーズ小球体を分離精製する。有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キノリン、テトラヒドロフラン、タール軽油、タール中油、タール重油、洗浄油などを用いることができる。本発明では、このスラリーを形成の際には、メソフェーズ小球体以外の不溶分を実質的に析出させない量で有機溶媒の添加するが、具体的には有機溶媒添加後のスラリー粘度(125)が1～100mPa \cdot s、好ましくは1.0～50mPa \cdot sであることが望ましい。

【0029】

なお従来、ろ過のしやすさを考慮してスラリーは0.01mPa \cdot s程度の低粘度に調整されており、本発明でのスラリーは、従来に比して高粘度である。本発明で使用される有機溶媒量は、有機溶媒の種類などによっても異なるが、従来の使用量に比して数分の一程度であるが、メソフェーズ小球体が大径であることと、有機溶媒の添加量が少なく、易黒鉛化炭素材料（マトリックス分）から有機溶媒に不溶分として析出する重質分が少ないため、メソフェーズ小球体を十分に洗浄することができる。

メソフェーズ小球体は、上記で調製されたスラリーから、加圧ろ過、循環ろ過などの方法により分離精製することができる。

【0030】

分離されたメソフェーズ小球体は、次いで、非酸化性雰囲気下、一次焼成（炭素化）して、黒鉛前駆粒子とする。本発明では、この炭素化工程を、350～450 未満、好ましくは400～450 未満の低温で実施する。

10

20

30

40

50

低温での炭素化により得られる黒鉛前駆粒子は、比較的少量の揮発分を含み、具体的には、通常4～20質量%、好ましくは4～7質量%の量で含む。

【0031】

黒鉛前駆粒子の揮発分量は、JIS K2425の固定炭素法に準拠して以下のように測定される。

揮発分量の測定方法：試料（黒鉛前駆粒子）1gをるつぼに量り取り、ふたをしないで430の電気炉で30分間加熱する。その後二重るつぼとし、800の電気炉で30分間加熱して揮発分を除き、減量率を揮発分量とする。

【0032】

次いで、黒鉛前駆粒子は、2000以上、好ましくは2800～3200温度で黒鉛化する。黒鉛化は、通常、非酸化性雰囲気下で行われ、2段以上で行うこともできる。この黒鉛化時、比較的少量に含まれる揮発分により、メソフェーズ小球体内の芳香族の配列が容易となり、黒鉛結晶構造が著しく発達する。一方、球状という形状の制限があるため、外部の結晶子の向きはランダムになるものの、内部は高配向し、その結果として黒鉛化品（黒鉛質粒子）内に空孔が生じると考えられる。

【0033】

メソフェーズ小球体の黒鉛化処理では、実質的に黒鉛化前の形状が保持されるので、あらかじめ熱処理前に、メソフェーズ小球体を所定の形状に調整することができる。また黒鉛質粒子の形状付与には、公知の粉碎方法、加工方法を適宜採用することもできる。

【0034】

本発明に係る黒鉛質粒子は、上記のような空孔を有する特異構造を有するため、リチウムイオン二次電池の負極炭素材料として使用した際、プレス成形により空孔をなくすように変形して高密度の電極を形成することができ、かつ充放電後に膨張が少ないという効果を奏する。また繰り返し充放電しても電極の膨張率が小さく、優れたサイクル特性が得られる。さらに黒鉛質粒子そのものは高結晶性で、真密度が高いため、活物質密度の高い電極が得られ、体積あたりの放電容量を向上させることができ、具体的には650mAh/cm³以上の大容量の電池を得ることができる。

【0035】

<リチウムイオン二次電池>

したがって本発明の黒鉛質粒子は、リチウムイオン二次電池の負極炭素材料として有用であり、本発明では、黒鉛質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池を提供する。

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極材料として上記黒鉛質粒子を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なリチウムイオン二次電池の要素に準じることができる。リチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とする。

【0036】

上記黒鉛質粒子から負極の形成は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、炭素材料としての性能を十分に引き出し、かつ粉末に対する賦形性が高く、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる方法であれば何ら制限されない。

負極の炭素材料として、本発明の効果を損なわない範囲であれば、上記空孔を有する黒鉛質粒子に加え、上記で製造される黒鉛質粒子のうち、孔を有さない構造の黒鉛質粒子、さらには上記以外の製造方法で得られる黒鉛質粒子を併用することもできる。また負極作製時には、黒鉛質粒子に結合剤を加えた結合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが望ましく、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、さらにはカルボキシメチルセルロースなどが用いられる。これらを併用することもできる。結合剤は、通常、負極合剤全量中1～20質量%程度の量で用いるのが好ましい。

【0037】

具体的には、たとえば黒鉛質粒子を分級等によって適当な粒径に調整し、結合剤と混合することによって負極合剤を調製し、この負極合剤を、通常、集電体の片面もしくは両面に塗布することで負極合剤層を形成することができる。

この際には通常の溶媒を用いることができ、負極合剤を溶媒中に分散させ、ペースト状とした後、集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。より具体的には、たとえば黒鉛質粒子と、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末とを、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合・混練した後、塗布することができる。また黒鉛質粒子と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系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とを、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と混合してスラリーとした後、塗布することができる。

10

【0038】

黒鉛質粒子と結合剤の混合物を集電体に塗布する際の塗布厚は10～200 μmとするのが適当である。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

また黒鉛質粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成型することもできる。

【0039】

負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が用いられる。集電材としては、たとえば銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20 μm程度が好適である。

20

【0040】

正極の材料(正極活物質)としては、充分量のリチウムをドーブ/脱ドーブし得るものを選択するのが好ましい。そのような正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、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} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 など)およびそのLi化合物などのリチウム含有化合物、一般式 $M_xM_o_6S_{8-y}$ (式中Xは0<X<4、Yは0<Y<1の範囲の数値であり、Mは遷移金属などの金属を表す)で表されるシェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

30

上記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $LiM(1)_{1-x}M(2)_xO_2$ (式中Xは0<X<1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)あるいは $LiM(1)_{2-y}M(2)_yO_4$ (式中Yは0<Y<1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)で示される。

上記式中Mで示される遷移金属元素としては、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどが挙げられ、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alが挙げられる。

【0041】

40

リチウム含有遷移金属酸化物としては、より具体的に、 $LiCoO_2$ 、 $LixNiyM_{1-y}O_2$ (MはNiを除く上記遷移金属元素、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種、0.05<x<1.10、0.5<y<1.0である。)で示されるリチウム複合酸化物、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0042】

上記のようなリチウム含有遷移金属酸化物は、たとえば、Li、遷移金属の酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600～1000の温度範囲で焼成することにより得ることができる。なお出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。

50

本発明では、正極活物質は、上記化合物を単独で使用しても２種類以上併用してもよい。たとえば正極中には、炭酸リチウム等の炭酸塩を添加することもできる。

【 0 0 4 3 】

このような正極材料によって正極を形成するには、たとえば正極材料と結合剤および電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電体の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。結合剤としては、負極で例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としてはたとえば炭素材料が用いられる。

【 0 0 4 4 】

集電体の形状は特に限定されず、箱状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが用いられる。たとえば集電体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。その厚さとしては、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ のものが好適である。

10

また正極の場合も負極と同様に、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペースト状の正極合剤を集電体に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成しても良く、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行っても構わない。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電体に接着される。

【 0 0 4 5 】

以上のような負極および正極を形成するに際しては、従来公知の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用することができる。

【 0 0 4 6 】

本発明に用いられる電解質としては通常の水電解液に使用されている電解質塩を用いることができ、たとえば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2$ 、 $\text{LiB}[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)]_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 などのリチウム塩などを用いることができる。特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から好ましく用いられる。

20

電解液中の電解質塩濃度は、 $0.1 \sim 5$ モル/リットルが好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ モル/リットルがより好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

上記水電解質は、液系の水電解液としてもよいし、固体電解質あるいはゲル電解質等、高分子電解質としてもよい。前者の場合、水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン電池として構成され、後者の場合、水電解質電池は、高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

【 0 0 4 8 】

液系の水電解質液とする場合には、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $1,1$ -または $1,2$ -ジメトキシエタン、 $1,2$ -ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、 2 -メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、 $1,3$ -ジオキサラン、 4 -メチル- $1,3$ -ジオキサラン、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、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、 3 -メチル- 2 -オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルスルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

40

【 0 0 4 9 】

水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質等の高分子電解質とする場合には、可塑剤（水電解液）でゲル化されたマトリクス高分子を含むが、このマトリクス高分子としては、ポリエチレンオキシドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレー

50

ト系、ポリアクリレート系、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子等を単独、もしくは混合して用いることができる。

これらの中で、酸化還元安定性の観点等から、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0050】

これら高分子固体電解質、高分子ゲル電解質に含有される可塑剤を構成する電解質塩や非水溶媒としては、前述のものがいずれも使用可能である。ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5モル/リットルが好ましく、0.5～2.0モル/リットルがより好ましい。

10

このような固体電解質の作製方法としては特に制限はないが、たとえば高分子化合物、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を混合し、加熱して溶融する方法、適当な混合用の有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を溶解させた後、混合用の有機溶剤を蒸発させる方法、並びにモノマー、リチウム塩および溶媒（可塑剤）を混合し、それに紫外線、電子線または分子線などを照射してポリマーを形成させる方法等を挙げることができる。

また、前記固体電解質中の溶媒（可塑剤）の添加割合は、10～90質量%が好ましく、さらに好ましくは、30～80質量%である。10質量%未満であると、導電率が低くなり、90質量%を超えると機械的強度が弱くなりフィルム化が困難となる傾向がある。

20

【0051】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレーターを使用することもできる。セパレーターとしては、特に限定されるものではないが、たとえば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂製微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

【0052】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、ゲル電解質を用いることが可能である。ゲル電解質二次電池は、黒鉛質粒子を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、たとえば負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なおこれに加えて、さらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようによっても良い。このような黒鉛質粒子を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛質粒子としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものをを用いた場合でも、不可逆容量が小さく抑えられる。したがって大きな放電容量が得られるとともに高い初期充放電効率が得られる。

30

【0053】

さらに本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造は任意であり、その形状、形態について特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

40

【0054】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下の実施例および比較例では、評価電池（ボタン型二次電池）を作製して黒鉛質粒子の電池特性を評価したが、実電池は、本発明の概念に基づき、公知の方法に準じて作製することができる。

50

< 評価電池 >

評価電池の断面構造を図3に示す。集電体7上に形成した作用電極2と、対極4としてリチウム箔とを、電解質溶液を含浸させたセパレータ5を介して配置し、これらを収容した外装カップ1と外装缶3との周縁部を、絶縁ガasket6を介してかしめ密閉して評価電池を得た。

電解質溶液は、エチレンカーボネートと、エチルメチルカーボネートとを1:2の体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/kgの濃度で溶解した非水電解液を用いた。

【0055】

〔実施例1~4〕

(1) 黒鉛質粒子の製造

フリーカーボン(気相成長炭素)を、その含有量が0.3質量%となる量で添加したコールタールピッチを、400~460 で加熱し、コールタールピッチ中にメソフェーズ小球体(平均粒子径:40 μm)を生成させた。

【0056】

そこに、沸点範囲180~300 のタール中油を添加し、100~150 の温度を保持して、1時間攪拌し、粘度(125)が10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のスラリーを調整した。

スラリーを加圧ろ過機に注入し、窒素ガスにより加圧してろ過し、メソカーボン小球体を分離した。

【0057】

上記で分離されたメソカーボン小球体は、80~130 の窒素雰囲気中で油分を乾燥させた後、窒素雰囲気中、400~430 の温度(表1に示す)で焼成して、表1に示す揮発分(4~5質量%)を含む黒鉛前駆体を得た。

各黒鉛前駆体を窒素雰囲気中、3000 で加熱(黒鉛化)し、ふるい分級により粒度調製して黒鉛質粒子(メソフェーズ小球体の黒鉛化品)を得た。

【0058】

実施例1で得られた黒鉛質粒子を、収束イオンビーム加工装置(日立製作所社製)を用いて、研磨し、その断面を走査電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡写真(撮像模式図)を図1および図2に示す。図に示すように、黒鉛質粒子内部の中心部分に、幅約15 μm の空孔があることが確認された。

【0059】

(2) 黒鉛質粒子の評価

各黒鉛質粒子は、球状を呈していた。平均粒径を表1に示す。

黒鉛質粒子そのままの前記JIS R7222-1997(6.真比重の測定)に準拠して測定した密度(みかけ密度)、その粉碎物について測定した真密度および格子面間隔 d_{002} を表1に示す。

また各黒鉛質粒子の面間隔 d_{002} と、みかけ密度()または真密度()との関係を図4に示す。

【0060】

【表1】

10

20

30

表 1

実施例	焼成温度 ℃	黒鉛前駆体 揮発分含量 質量%	平均粒径 μm	みかけ密度 g/cm^3	真密度 g/cm^3	面間隔 d_{002} nm
1	430	4.2	33	2.232	2.256	0.33584
2	420	4.5	33	2.232	2.257	0.33583
3	410	4.7	34	2.234	2.255	0.33583
4	400	5.2	38	2.235	2.257	0.33582

10

【0061】

(3) 電極の作製

上記実施例1で得られた黒鉛質粒子を用いて電極を作製した。

黒鉛質粒子と、結合剤としてのポリビニリデンフルオライド(PVdF)を、90:10の質量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えて、混練し、PVdFを溶解してペースト状とし、負極合剤ペーストを調製した。

上記負極合剤ペーストを、200 μm のクリアランスのドクターブレード塗布器具を用いて、銅箔(図3中、集電体7)上に塗布し、100 $^{\circ}\text{C}$ で12分間乾燥した後160、190、220、255MPaの各プレス圧力でプレスし、その後130 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜真空乾燥して、作用電極(負極)2を4個作製した。

20

このときのプレス圧力と、電極密度との関係を図5中に示す()。

図に示すようにプレス圧力の増加に伴い、電極密度も増加した。

【0062】

(4) 電池特性

<充放電試験>

図3に示す構造の評価電池を作製して、25 $^{\circ}\text{C}$ における放電容量を求めた。すなわち1.0mAの電流値で回路電圧が0mVに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が0mVに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が20 μA になるまで充電を続けた後、120分休止した。次に1.0mAの電流値で、回路電圧が1.5Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける通電量から、黒鉛質粒子1g当たりの放電容量(mAh/g)を求めた。

30

なおこの試験では、リチウムイオンを黒鉛質粒子中にドーブする過程を充電、黒鉛質粒子から脱ドーブする過程を放電とした。

【0063】

<放電容量>

実施例1~4の黒鉛質粒子のみかけ密度()または真密度()に対する放電容量を関係を図6に示す。この評価は、電極密度1.90 g/cm^3 で作製した作用電極2を用いて行った。650mAh/cm³超の高い放電容量が得られた。

40

【0064】

<電極膨張率>

上記充放電試験の終了した評価電池から、作用電極2を取出し、電極厚さを測定して、電極の膨張率を求めた。充放電試験により増加した電極厚さの、試験前の厚さに対する割合(%)を電極膨張率とした。

各電極密度に対する電極膨張率を図7に示す()。

【0065】

<サイクル特性>

電極密度1.90 g/cm^3 の作用電極2を用いた電池を、上記充放電試験に引き続き、

50

充放電のサイクルを100回行った時の放電容量維持率を図8に示す()。

【0066】

〔比較例1～7〕

実施例1の(1)において、コールタールピッチへのフリーカーボン添加量を3.0質量%とした以外は、同様にして、メソフェーズ小球体(平均粒子径:28 μm)を生成させた。タール中油の添加量を増大させた以外は同様にして粘度(125)が0.5 mPa \cdot sのスラリーとした。

分離後、乾燥されたメソカーボン小球体の焼成温度を、490～530 (表2に示す)として、揮発分含量3質量%の黒鉛前駆体を得た。この黒鉛前駆体を実施例と同様に黒鉛化)し、黒鉛質粒子を得た。

【0067】

上記で得られた黒鉛質粒子そのままの前記JIS R7222-1997(6.真比重の測定)に準拠して測定した真密度、面間隔 d_{002} を表2に示す。各黒鉛質粒子の密度(真密度)と、面間隔 d_{002} との関係()を図4に示す。

【0068】

【表2】

表 2

比較例	焼成温度 ℃	黒鉛前駆体 揮発分含量 質量%	平均粒径 μm	真密度 g/cm^3	面間隔 d_{002} nm
1	530	3.1	28	2.226	0.33611
2	530	3.2	28	2.228	0.33611
3	520	2.5	24	2.232	0.33603
4	520	2.7	25	2.237	0.33605
5	520	2.8	26	2.238	0.33602
6	490	3.0	28	2.244	0.33598
7	490	3.2	28	2.245	0.33597

【0069】

上記比較例1で得られた黒鉛質粒子を用いて、実施例と同様にプレス圧力を変えて電極を作製した。このときのプレス圧力と、電極密度との関係を図5中に示す()。

また各電極密度に対する電極膨張率を図7に示す()。

【0070】

実施例と同じ電極密度1.90 g/cm^3 で作製した作用電極を用いた場合に達成される放電容量は、最大で620 mAh/cm^3 程度であった。比較例1～7の黒鉛質粒子の放電容量と、真密度との関係を図6に示す()。

実施例と同じ電極密度1.90 g/cm^3 の作用電極を用いた電池のサイクル特性を図8に示す()。

【0071】

上記において、図6に示されるように、本発明の実施例の黒鉛質粒子は、同程度の粒子密

度を有する従来（比較例）の黒鉛質粒子に比べ、高い放電容量が得られる。また本発明の実施例の黒鉛質粒子は、粒子密度（みかけ密度）が小さく、図5に示されるように、プレス圧力が同一の場合には、比較例の黒鉛質粒子に比べ高い電極密度が得られる。

電極の膨張率は、図7に示されるように、比較例1の黒鉛質粒子の膨張率は電極密度が大きいほど膨張率が大きくなるのに対し、実施例1の黒鉛質粒子の膨張率は電極密度に拘らずほぼ一定であった。また電極密度が同一であれば、実施例1の黒鉛質粒子は、比較例1の黒鉛質粒子に比べ膨張率は小さく、高密度化に有利であることが分かる。

さらに図8に示されるように、実施例1で作製した電極は、100回充放電後の放電容量維持率が90%であり、比較例1の同放電容量維持率85%に比して高い維持率が得られた。本発明品は、電極の膨張抑制効果によりサイクル特性が向上されることが分かった。

10

【0072】

【発明の効果】

本発明の黒鉛質粒子は、高結晶性で、かつ内部に空孔を有する特異的な構造を有する。これにより、高密度の電極を作製することができ、この電極は充放電後の膨張が小さく、体積あたりの放電容量が大きい。大容量で、繰り返し充放電後もサイクル特性に劣化を生じないリチウムイオン二次電池、そのための負極を得ることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、近年の電池の高エネルギー密度化に対する要望を満たし、搭載する機器の小型化および高性能化に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例で得られた黒鉛質粒子の走査電子顕微鏡観察による撮像の模式図である。

20

【図2】 本発明の実施例で得られた黒鉛質粒子の走査電子顕微鏡観察による撮像の模式図である。

【図3】 黒鉛質粒子の特性を評価するための評価電池を示す断面図である。

【図4】 実施例および比較例で得られた黒鉛質粒子の密度と、面間隔 d_{002} との関係をグラフで示す図である。

【図5】 実施例および比較例で得られた黒鉛質粒子のプレス圧力と電極密度との関係をグラフで示す図である。

【図6】 実施例および比較例で得られた黒鉛質粒子の密度と電極密度との関係をグラフで示す図である。

30

【図7】 実施例および比較例で作製した電極の電極密度に対する電極膨張率をグラフで示す図である。

【図8】 実施例および比較例で作製した電極のサイクル特性をグラフで示す図である。

【符号の説明】

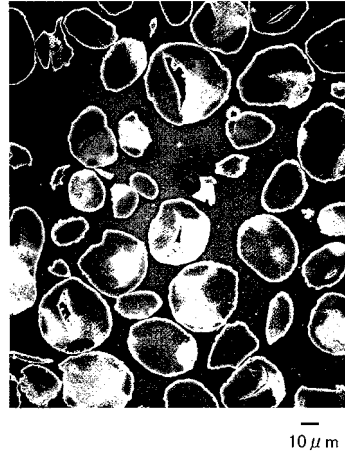
- 1 外装カップ
- 2 作用電極
- 3 外装缶
- 4 対極
- 5 電解質溶液含浸セパレータ
- 6 絶縁ガスカート
- 7 集電体

40

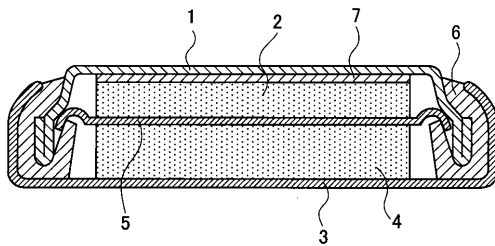
【図1】



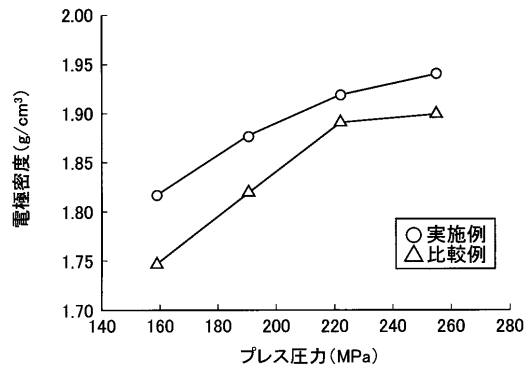
【図2】



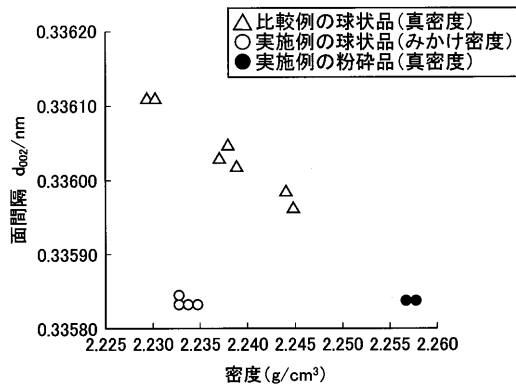
【図3】



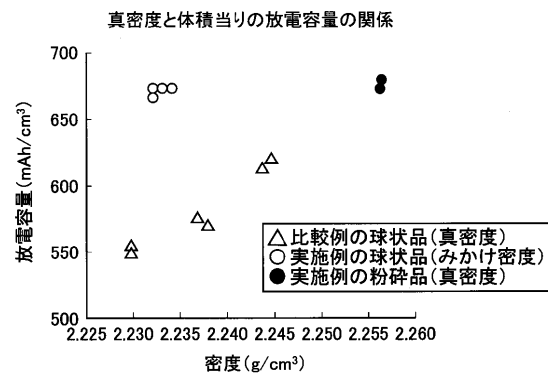
【図5】



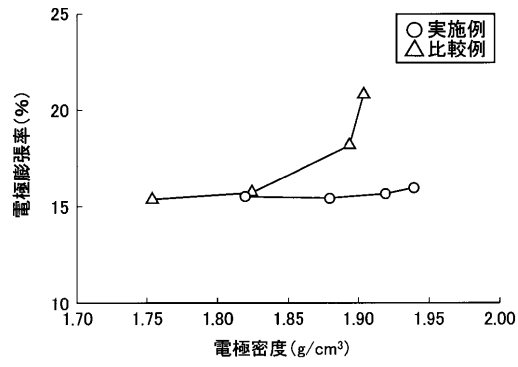
【図4】



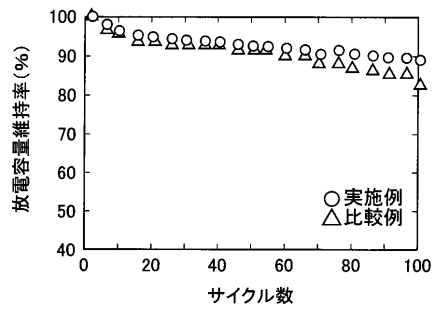
【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 羽多野 仁美
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
- (72)発明者 森岡 洋典
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内
- (72)発明者 本間 信
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2001-006670(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00-31/36
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)