

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6672755号
(P6672755)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日(2020.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
CO 1 B 32/205 (2017.01)	CO 1 B 32/205

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2015-237512 (P2015-237512)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)		三菱ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2016-111021 (P2016-111021A)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(43) 公開日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(72) 発明者	山田 俊介
審査請求日	平成30年8月24日 (2018.8.24)		香川県坂出市番の洲町1番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-248251 (P2014-248251)	(72) 発明者	石渡 信亨
(32) 優先日	平成26年12月8日 (2014.12.8)		香川県坂出市番の洲町1番地 三菱化学株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	曾我 巖
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
		(72) 発明者	田中 秀明
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
			株式会社三菱化学科学技術研究センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材、及び、非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な非水系二次電池用炭素材であって、
該炭素材は炭素質物を粒子表面に含有するものであり、
該炭素質物はコールタールピッチに由来する非晶質炭素であり、

BET法により測定した炭素材の比表面積(SA)(m²/g)が4以上であり、

下記式(1)の関係を満足することを特徴とする非水系二次電池用炭素材。

(式1)

$$10Y + 0.26X \quad (1)$$

(Y = タップ密度 (g/cm³)、X = BET法により測定した炭素材の比表面積(SA) (m²/g)、 = 13.00) 10

【請求項2】

前記炭素材の体積基準平均粒径(d50)が、1μm以上、50μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池用炭素材。

【請求項3】

前記炭素材が鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、及び塊状黒鉛の少なくとも1つからなる群より選ばれる黒鉛を複数含有することを特徴とする請求項1または2に記載の非水系二次電池用炭素材。

【請求項4】

前記炭素材のタップ密度が1.00g/cm³以上、1.40g/cm³以下であるこ 20

とを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の非水系二次電池用炭素材。

【請求項 5】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、電解質を備えると共に、該負極が集電体と該集電体上に形成された負極活物質層とを備えると共に、該負極活物質層が請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の炭素材を含有することを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素材と、その炭素材を用いた非水系二次電池用負極を備えた非水系二次電池に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池や、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度が高く、大電流充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されてきている。従来、リチウムイオン二次電池の高容量化は広く検討されているが、近年、リチウムイオン二次電池に対する更なる高性能化の要求が高まってきており、更なる高容量化、高入出力化、高寿命化を達成することが求められている。

【0003】

20

リチウムイオン二次電池については、負極用活物質として、黒鉛等の炭素材料を使用することが知られている。中でも、黒鉛化度の大きい黒鉛は、リチウムイオン二次電池用の負極用活物質として用いた場合、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である 372 mAh/g に近い容量が得られ、さらに、コスト・耐久性にも優れることから、負極用活物質として好ましいことが知られている。

一方、高容量化のために負極材料を含む活物質層を高密度化すると、材料の破壊・変形により、初期サイクル時の充放電不可逆容量の増加、大電流充放電特性の低下、サイクル特性の低下といった問題点があった。

【0004】

上記の問題を解決するために、例えば、特許文献 1、2 には、鱗片状天然黒鉛に力学的エネルギー処理を施すことにより球形化天然黒鉛を製造し、更に球形化天然黒鉛を核黒鉛としてその表面に非晶質炭素を被覆することにより、充填性や入出力特性を向上させる技術が開示されている。

30

また、特許文献 3 では、鱗片黒鉛を球形化して得られた球形化黒鉛の表面にカーボンブラック粒子と非晶質炭素を含有させることにより、粒子表面に微細な構造を作ること、低温時における入出力特性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 340232 号公報

40

【特許文献 2】特開 2012 - 074297 号公報

【特許文献 3】特開 2014 - 060148 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らの検討によると、特許文献 1 や特許文献 2 で開示されている球形化天然黒鉛では、粒子の緻密さに欠ける構造であり、比表面積とタップ密度（タッピング密度とも呼ぶ）のバランスが悪く、粒子の Li イオン挿入脱離サイトが小さく且つ負極の充填性が不足しているため、電池の入出力特性の向上および高容量化には改善の余地があった。

また、特許文献 3 に開示されているカーボンブラックを添着した球形化天然黒鉛では、

50

粒子表面に微細な構造ができるために電解液移動がスムーズになるため一定の入出力特性の改善はみられるものの、比表面積とタップ密度のバランスがやはり不十分であり、電池の入出力特性の向上および高容量化には改善の余地があった。

【 0 0 0 7 】

上述した入出力特性の向上には、例えば炭素材の比表面積を高くし、電解液との反応面を向上させることが挙げられる。また、高容量化のために活物質層を高密度化させるには、炭素材のタップ密度を高めることが挙げられる。本発明者らの検討では、真密度と平均粒径がほぼ等しい黒鉛質粒子では、形状が球状で粒子表面が平滑であるほど、タップ密度が高い値を示すことが確認されている。すなわち、タップ密度を上げるためには、粒子の形状に丸みを帯びさせて球状に近づけ、粒子表面のささくれや欠損を除き平滑さを保つことが重要である。粒子形状が球状に近づき粒子表面が平滑であると、粉体の充填性も大きく向上する。しかしながら、一般的に比表面積とタップ密度の関係はトレードオフにあり、比表面積を高めるとタップ密度が低下してしまう。

10

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は高容量且つ、優れた入出力特性を備えた非水系二次電池を得ることが可能な炭素材を提供し、その結果として、高性能な非水系二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な非水系二次電池用炭素材であって、該炭素材が炭素質物を粒子表面に含有するものであり、タップ密度とBET法により測定した比表面積(SA)との関係が特定の値を満足することにより、高容量、且つ優れた入出力特性とサイクル特性を有する非水系二次電池負極材を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 1 0 】

本発明にかかる炭素材が前記効果を奏する理由については、次の様に考えている。

すなわち、本発明に係る炭素材は従来の炭素質物を粒子表面に含有している炭素材と比較して、BET法により測定した比表面積(SA)(m^2/g)が大きいにも関わらずタップ密度も大きいいため、Liイオンの挿入脱離サイトを広範囲で利用することが可能で且つ負極の充填性も高く、良好な低温入出力特性且つ高容量の電池用炭素材を得ることが出来たと考えられる。

30

【 0 0 1 1 】

すなわち本発明の要旨は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な非水系二次電池用炭素材であって、該炭素材は炭素質物を粒子表面に含有するものであり、下記式(1)の関係を満足することを特徴とする非水系二次電池用炭素材に存する。

(式1)

$$10Y + 0.26X \quad (1)$$

(Y = タップ密度(g/cm^3))、X = BET法により測定した炭素材の比表面積(SA)(m^2/g)、 $= 12.60$)

また本発明の他の要旨は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、電解質を備えると共に、該負極が集電体と該集電体上に形成された負極活物質層とを備えると共に、該負極活物質層が上記の炭素材を含有することを特徴とする非水系二次電池に存する。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明の炭素材は、それを非水系二次電池用の負極活物質として用いることにより、高容量で、良好な低温入出力特性、及びサイクル特性を有する非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

50

【図1】Xと10Yの関係を示す図である。実施例1は、(X, 10Y)が(7.38, 1.16)の点であり、実施例2は、(5.79, 1.19)の点であり、実施例3は、(5.15, 1.18)の点であり、実施例4は、(4.30, 1.20)の点であり、実施例5は、(2.88, 1.19)の点であり、比較例1は、(3.92, 1.08)の点であり、比較例2は、(2.97, 1.11)の点であり、比較例3は、(3.53, 1.11)の点であり、比較例4は、(2.51, 1.15)の点であり、比較例5は、(4.48, 1.07)の点であり、比較例6は、(1.82, 1.21)の点である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の内容を詳細に述べる。なお、以下に記載する発明構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨をこえない限り、これらの形態に特定されるものではない。

【0015】

<非水系二次電池用炭素材の核となる炭素材>

本発明のリチウムイオンを吸蔵・放出可能な非水系二次電池用炭素材は、該炭素材が炭素質物を粒子表面に含有するものであり、上記式(1)の関係を満足するものであれば特に限定されないが、例えば、黒鉛、非晶質炭素、黒鉛化度の小さい炭素質物(バルクメソフェーズ)等の核となる炭素材を炭素質物(例えば非晶質炭素や黒鉛化合物)で被覆したものが挙げられる。

【0016】

炭素材の表面にある凹凸を被覆することによりDBP(フタル酸ジブチル)吸油量が少なくなるので、電極作製時に塗料化で塗料の粘度を下げることができ、塗布性を向上させることが期待できる。

なお本明細書でいう被覆されているとは、炭素質物の表面の少なくとも一部又は全面が炭素質物で被覆、又は添着されている態様をいう。

【0017】

核となる炭素材は、黒鉛が商業的に容易に入手可能であり、理論上372mAh/gの高い充放電容量を有し、さらには他の負極用活物質を用いた場合と比較して、高電流密度での充放電特性の改善効果が大きいため好ましい。黒鉛としては、不純物の少ないものが好ましく、必要に応じて、公知である種々の精製処理を施して用いることができる。

黒鉛の種類としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられ、高容量且つ高電流密度での充放電特性が良好な点から天然黒鉛がより好ましい。

【0018】

また、本発明ではこれらを単独で、又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

前記天然黒鉛としては、その性状によって、鱗片状黒(Flake Graphite)、鱗状(Crystal Line Graphite)、塊状黒鉛(Vein Graphite)、土壌黒鉛(Amorphous Graphite)に分類される(「粉粒体プロセス技術集成」((株)産業技術センター、昭和49年発行)の黒鉛の項、および「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」(Noyes Publications発行)参照)。黒鉛化度は、鱗状黒鉛や塊状黒鉛が100%で最も高く、これに次いで鱗片状黒鉛が99.9%で高く、本発明において好適である。なかでも不純物の少ないものが好ましく、必要に応じて、公知である種々の精製処理を施して用いることができる。

【0019】

天然黒鉛の産地は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等であり、鱗状黒鉛の産地は、主にスリランカである。土壌黒鉛の主な産地は、朝鮮半島、中国、メキシコ等である。

天然黒鉛の中でも、例えば、鱗状、鱗片状、又は塊状の天然黒鉛、高純度化した鱗片状黒鉛、後述する球形化処理した天然黒鉛(以降、球形化天然黒鉛と称す。)等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。中でも、炭素材の内部に好適な緻密な細孔を形成させることができ、優れた粒子の充填性や充放電負荷特性を発揮するという観点から、球形化天然黒鉛が最も好ましい。

【0020】

前記人造黒鉛、非晶質炭素及び黒鉛化度の小さい炭素質物（バルクメソフェーズ）の原料としては易黒鉛化炭素や難黒鉛化炭素を用いることができる。例えば、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を所定の温度で焼成したものが挙げられる。

10

【0021】

前記人造黒鉛は易黒鉛化炭素を多く含む原料を、2500 以上、3200 以下の範囲で黒鉛化することで得ることができ、焼成の際、珪素含有化合物やホウ素含有化合物などを黒鉛化触媒として用いることもできる。

易黒鉛化炭素としては、コールタールピッチ、乾留液化油などの石炭系重質油；常圧残油、減圧残油などの直留系重質油；原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油などの石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物；チオフェンなどの硫黄含有環状化合物；アダマンタンなどの脂肪族環状化合物；ピフェニル、テルフェニルなどのポリフェニレン；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリビニルエステル類；ポリビニルアルコールなどの熱可塑性高分子などが挙げられる。

20

【0022】

前記非晶質炭素は難黒鉛化炭素や、炭素前駆体を不融化处理等し、黒鉛化を阻害したものを600 以上、3200 以下で焼成することで得ることができる。

難黒鉛化炭素としては、カーボンブラック、ポリ塩化ビニリデン、砂糖、セルロース、フェノールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

更に、前記非晶質炭素は易黒鉛化炭素を原料として用いることもできる。その場合の易黒鉛化炭素を通常2500 未満の温度で焼成したものが挙げられる。非晶質炭素の化学構造の程度に応じて、焼成温度は通常600 以上とすることができ、好ましくは900

30

以上、より好ましくは950 以上であり、通常2500 未満とすることができ、好ましくは2000 以下、より好ましくは1400 以下の範囲である。

【0023】

前記黒鉛化度の小さい炭素質物（バルクメソフェーズ）は、易黒鉛化炭素を400～600 の温度で熱処理したものが挙げられる。

焼成の際、有機物にリン酸、ホウ酸、塩酸などの酸類や、水酸化ナトリウム等のアルカリ類などを混合することもできる。

非水系二次電池用炭素材としては、酸化物やその他金属を含んでいてもよい。その他金属としては、Sn、Si、Al、BiなどのLiと合金化可能な金属が挙げられる。

【0024】

40

<非水系二次電池用炭素材の製造方法>

本発明の非水系二次電池用炭素材は、該炭素材が炭素質物を粒子表面に含有するものであり、上記式(1)の関係を満足するように製造すれば特に制限はないが、達成手段の一つとしては、平均粒径d50が80 μm以下となるように粒度を調整した鱗片状天然黒鉛を球形化(造粒)処理する際に生成する微粉を、球形化処理した黒鉛となる母材に付着、及び/又は球形化黒鉛の粒子に内包しながら球形化処理することにより球形化炭素材を得た後(以降、球形化処理を施して得られる、本発明の非水系二次電池用炭素材の前駆体の炭素材を球形化炭素材と称す)、得られた球形化炭素材と有機化合物を混合後熱処理することにより有機化合物を炭素化又は黒鉛化させることで、得ることができる。前記球形化処理としては、球形化処理中に炭素材から生成する微粉を、前記球形化炭素材となる母材

50

に付着、及び/又は前記球形化炭素材の粒子に内包しながら球形化処理することが好ましい。具体的には、少なくとも衝撃、圧縮、摩擦、及びせん断力のいずれかの力学的エネルギーを付与して原料炭素材を造粒する造粒工程を有し、前記造粒工程を、下記1)及び2)の条件を満足する造粒剤の存在下で行うことでもよい。

1) 前記原料炭素材を造粒する工程時に液体

2) 造粒剤が有機溶剤を含まないか、有機溶剤を含む場合、有機溶剤の内、少なくとも1種は引火点を有さない、又は引火点を有するときには該引火点が5以上である。また、必要により、高純度化する処理や分級処理等の他の処理を任意の工程で行ってもよい。

【0025】

球形化炭素材の原料として用いる炭素材の平均粒径 d_{50} が $80\mu\text{m}$ 以下である場合、球形化炭素材のBET法により測定される比表面積(SA)を制御しやすくなる傾向がある。さらに、球形化炭素材が偏平になり難く、好適なタップ密度を提供しやすくなる。更に、球形化処理中に生成する微粉を球形化炭素材となる母材に付着、及び/又は球形化炭素材の粒子に内包しながら球形化処理することにより、粒子構造をより緻密化することが可能になり、BET法により測定される比表面積(SA)が比較的高いものが得られ、上記式(1)の関係を満足することが出来る。

【0026】

上記造粒工程を有すれば、必要に応じて別の工程を更に有していてもよい。別の工程は単独で実施してもよいし、複数工程を同時に実施してもよい。一実施形態としては、以下の第1工程乃至第6工程を含む。

(第1工程) 原料炭素材の粒度を調整する工程

(第2工程) 原料炭素材と造粒剤とを混合する工程

(第3工程) 原料炭素材を造粒する工程

(第4工程) 造粒剤を除去する工程

(第5工程) 造粒炭素材を高純度化する工程

(第6工程) 造粒炭素材に、さらに原料炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着する工程
以下、これら工程について説明する。

【0027】

(第1工程) 原料炭素材の粒度を調整する工程

本発明で用いる原料炭素材は特に限定されず、前述した人造黒鉛や天然黒鉛を使用することが出来る。中でも、結晶性が高く高容量であることから天然黒鉛を使用することが好ましい。天然黒鉛としては、例えば、鱗状、鱗片状、塊状又は板状の天然黒鉛が挙げられ、中でも、鱗片状黒鉛が好ましい。

【0028】

第1工程で得られる、球形化黒鉛の原料となる鱗片上黒鉛などの原料炭素材の平均粒径(体積基準のメジアン径： d_{50})は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下、非常に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径は後述の方法により測定することが出来る。

【0029】

平均粒径が上記範囲にある場合、不可逆容量の増加やサイクル特性の低下を防ぐことができる。また、球形化黒鉛の粒子内空隙構造を緻密に制御することができる。このため、電解液が粒子内空隙へと効率的に行き渡ることが出来るようになり、粒子内のLiイオン挿入脱離サイトを効率的に利用できようになるため、低温出力特性やサイクル特性が向上する傾向にある。さらに、球形化黒鉛の円形度を高く調整することができるため、Liイオン拡散の屈曲度が上がることなく粒子間空隙中のスムーズな電解液移動が可能となり、急速充放電特性が向上する。

また、平均粒径が上記範囲にある場合、造粒工程中に生成する微粉を、造粒された黒鉛(以降、造粒炭素材と称す。)となる母材に付着或いは母材の内部に包み込みながら造粒

10

20

30

40

50

することが可能になり、球形化度が高く微粉が少ない造粒炭素材を得ることが出来る。

【0030】

原料炭素材の平均粒径 (d_{50}) を上記範囲に調整する方法として、例えば(天然)黒鉛粒子を粉碎、及び/または分級する方法が挙げられる。

粉碎に用いる装置に特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはせん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉碎機としては、機械式粉碎機、気流式粉碎機、旋回流式粉碎機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル、サイクロンミル、ターボミル等が挙げられる。特に、 $10\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粒子を得る場合には、気流式粉碎機や旋回流式粉碎機を用いることが好ましい。

10

分級処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、乾式篩い分けの場合は、回転式篩い、動揺式篩い、旋動式篩い、振動式篩い等を用いることができ、乾式気流式分級の場合は、重力式分級機、慣性力式分級機、遠心力式分級機(クラシファイア、サイクロン等)を用いることができ、また、湿式篩い分け、機械的湿式分級機、水力分級機、沈降分級機、遠心式湿式分級機等を用いることができる。

【0031】

また、第一工程で得られる、原料炭素材としては以下のような物性を満足することが好ましい。

原料炭素材に含まれる灰分は、炭素材の全質量に対して、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下である。また、灰分の下限は1ppm以上であることが好ましい。

20

灰分が上記範囲内であると非水系二次電池とした場合に、充放電時の炭素材と電解液との反応による電池性能の劣化を無視できる程度に抑えることができる。また、炭素材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要としないため、コストの上昇も抑えられる。

【0032】

原料炭素材のアスペクト比は、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上、特に好ましくは15以上である。また、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下、更に好ましくは100以下、特に好ましくは50以下である。アスペクト比は、後述する方法により測定する。アスペクト比が上記範囲内にあると、粒径が $100\mu\text{m}$ 程度の大きな粒子が出来難く、一方で一方向からの加圧をした際に接触面積が適度なため、強固な造粒炭素材を得易くなる。アスペクト比が大きすぎると粒径が $100\mu\text{m}$ 程度の大きな粒子ができやすい傾向があり、小さすぎる粒子は、一方向からの加圧をした際に接触面積が小さいため、強固な造粒体が形成されない傾向があり、また粒子を造粒しても鱗片状黒鉛の小さい比表面積が反映して、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ を超える造粒体となる傾向がある。

30

【0033】

原料炭素材のX線広角回折法による002面の面間隔(d_{002})及び結晶子の大きさ(L_c)は、通常(d_{002})が3.37以下で(L_c)が900以上であり、(d_{002})が3.36以下で(L_c)が950以上であることが好ましい。面間隔(d_{002})及び結晶子の大きさ(L_c)は、炭素材バルクの結晶性を示す値であり、002面の面間隔(d_{002})の値が小さいほど、また結晶子の大きさ(L_c)が大きいほど、結晶性が高い炭素材であることを示し、黒鉛層間に入るリチウムの量が理論値に近づくので容量が増加する。結晶性が低いと高結晶性黒鉛を電極に用いた場合の優れた電池特性(高容量で、且つ不可逆容量が低い)が発現されない。面間隔(d_{002})と結晶子サイズ(L_c)は、上記範囲が組み合わされていることが特に好ましい。

40

X線回折は以下の手法により測定する。炭素粉末に総量の約15質量%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合したものを材料とし、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法で広角X線回折曲線を測定

50

する。その後、学振法を用いて面間隔 (d_{002}) 及び結晶子の大きさ (L_c) を求める。

【0034】

原料炭素材の充填構造は、粒子の大きさ、形状、粒子間相互作用力の程度等によって左右されるが、本明細書では充填構造を定量的に議論する指標の一つとしてタップ密度を適用することも可能である。本発明者らの検討では、真密度と平均粒径がほぼ等しい鉛質粒子では、形状が球状で粒子表面が平滑であるほど、タップ密度が高い値を示すことが確認されている。すなわち、タップ密度を上げるためには、粒子の形状に丸みを帯びさせて球状に近づけ、粒子表面のささくれや欠損を除き平滑さを保つことが重要である。粒子形状が球状に近づき粒子表面が平滑であると、粉体の充填性も大きく向上する。原料炭素材の

10

【0035】

原料炭素材のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルは粒子の表面の性状を現す指標として利用されている。原料炭素材のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度比であるラマンR値は、好ましくは0.05以上0.9以下であり、より好ましくは0.05以上0.7以下であり、更に好ましくは0.05以上0.5以下である。R値は炭素粒子の表面近傍(粒子表面から100位まで)の結晶性を表す指標であり、R値が小さいほど結晶性が高い、あるいは結晶状態が乱れていないことを示す。ラマンスペクトルは以下に示す方法により測定する。具体的には、測定対象粒子をラマン分光器測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。なお、アルゴンイオンレーザー光の波長は514.5nmとする。

20

【0036】

原料炭素材のX線広角回折法は、粒子全体の結晶性を表す指標として用いられる。鱗片状黒鉛は、X線広角回折法による菱面体結晶構造に基づく101面の強度3R(101)と六方晶結晶構造に基づく101面の強度2H(101)との比3R/2Hが好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.2以上である。菱面体結晶構造とは、黒鉛の網面構造の積み重なりが3層おきに繰り返される結晶形態である。また、六方晶結晶構造とは黒鉛の網面構造の積み重なりが2層おきに繰り返される結晶形態である。菱面体結晶構造3Rの比率の多い結晶形態を示す鱗片状黒鉛の場合、菱面体結晶構造3Rの比率の少ない黒鉛に比べLiイオンの受け入れ性が高い。

30

【0037】

原料炭素材のBET法による比表面積は、好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET法による比表面積は後述する実施例の方法により測定する。原料炭素材の比表面積が上記範囲内にあると、Liイオンの受け入れ性が良好となり、不可逆容量の増加による電池容量の減少を防ぐことができる。鱗片状黒鉛の比表面積が小さすぎると、Liイオンの受け入れ性が悪くなり、大きすぎると不可逆容量の増加による電池容量の減少を防ぐことができない傾向がある。

40

【0038】

造粒炭素材の原料炭素材(原料黒鉛)に含まれる水分量は、原料黒鉛の全質量に対して、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下、特に好ましくは0.05質量%以下、最も好ましくは0.01質量%以下である。また、水分量の下限は1ppm以上であることが好ましい。水分量は例えばJIS M8811に準拠した方法で測定することが出来る。水分量が上記範囲内であると

50

、球形化処理の際に粒子間の静電引力が大きくなるため粒子間付着力が増し、微粉が母材に付着、及び球形化粒子に内包された状態となりやすく好ましい。また、疎水性造粒剤を用いる場合の濡れ性低下を防ぐことができる。

【 0 0 3 9 】

造粒炭素材の原料炭素材（原料黒鉛）の水分量を上記範囲とするために、必要に応じて乾燥処理を実施することが出来る。処理温度は、通常60以上、好ましくは100以上、より好ましくは200以上、更に好ましくは、250以上、特に好ましくは300以上、最も好ましくは350であり、また通常1500以下、好ましくは1000以下、より好ましくは800以下、更に好ましくは600以下である。低すぎると、水分量を十分に低減できなくなる傾向があり、高すぎると、生産性の低下、コスト増大を招く傾向がある。

10

【 0 0 4 0 】

乾燥処理時間は、通常0.5～48時間、好ましくは1～40時間、より好ましくは2～30時間、更に好ましくは、3～24時間である。長すぎると、生産性の低下を招き、短すぎると、熱処理効果が十分に発揮されない傾向になる。

熱処理の雰囲気は、大気雰囲気などの活性雰囲気、もしくは、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気があげられ、200～300で熱処理する場合には特段制限はないが、300以上で熱処理を行う場合には、黒鉛表面の酸化を防止する観点で、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気が好ましい。

【 0 0 4 1 】

20

原料炭素材である球形化黒鉛の原料となる鱗片状黒鉛のXPSより求められる表面官能基量O/C値(%)は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.3以上、特に好ましくは0.5以上、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下、特に好ましくは2以下、最も好ましくは1.5以下である。上記範囲内であると、吸湿性が抑えられて粒子が乾燥状態を保ちやすく、球形化処理の際に粒子間の静電引力が大きくなるため粒子間付着力が増し、微粉が母材に付着、及び球形化粒子に内包された状態となりやすく好ましい。

【 0 0 4 2 】

(第2工程)原料炭素材と造粒剤とを混合する工程

本発明の実施形態で用いる造粒剤は、1)前記原料炭素材を造粒する工程時に液体及び2)造粒剤が有機溶剤を含まないか、有機溶剤を含む場合、有機溶剤の内、少なくとも1種は引火点を有さない、又は引火点を有するときには該引火点が5以上、の条件を満足するものである。

30

上記要件を満たす造粒剤を有することで、続く第3工程における原料炭素材を造粒する工程の際に、原料炭素材間を造粒剤が液架橋することにより、原料炭素材間に液架橋内の毛管負圧と液の表面張力によって生じる引力が粒子間に液架橋付着力として働くため、原料炭素材間の液架橋付着力が増大し、原料炭素材がより強固に付着することが可能となる。

【 0 0 4 3 】

本発明の実施形態においては、原料炭素材間を造粒剤が液架橋することによる原料炭素材間の液架橋付着力の強さは \cos 値に比例する(ここで、 σ : 液の表面張力、 θ : 液と粒子の接触角)。すなわち、原料炭素材を造粒する際に、造粒剤は原料炭素材との濡れ性が高いことが好ましく、具体的には \cos 値 > 0 となるように \cos > 0 となる造粒剤を選択するのが好ましく、造粒剤の下記測定方法で測定した黒鉛との接触角が90°未満であることが好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

< 黒鉛との接触角 の測定方法 >

HOPG表面に1.2 μ Lの造粒剤を滴下し、濡れ広がりが収束して一秒間の接触角の変化率が3%以下となったとき(定常状態ともいう)の接触角を接触角測定装置(協界面社製自動接触角計DM-501)にて測定する。ここで、25における粘度が500 cP以下の造粒剤を用いる場合には25における値を、25における粘度が500

50

c Pより大きい造粒剤を用いる場合には、粘度が500 c P以下となる温度まで加温した温度における接触角の測定値とする。

【0045】

さらに、原料炭素材と造粒剤の接触角が0°に近いほど、 \cos 値が大きくなるため、黒鉛粒子間の液架橋付着力が増大し、黒鉛粒子同士がより強固に付着することが可能となる。従って、前記造粒剤の黒鉛との接触角は85°以下であることがより好ましく、80°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが更に好ましく、30°以下であることが特に好ましく、20°以下であることが最も好ましい。

【0046】

表面張力が大きい造粒剤を使用することによっても、 \cos 値が大きくなり黒鉛粒子の付着力は向上するため、 θ は好ましくは0以上、より好ましくは15以上、更に好ましくは30以上である。

造粒剤の表面張力は、表面張力計（例えば、協和界面科学株式会社製DCA-700）を用いてWilhelmy法により測定する。

【0047】

また、粒子の移動に伴う液橋の伸びに対する抵抗成分として粘性力が働き、その大きさは粘度に比例する。このため、原料炭素材を造粒する造粒工程時において液体であれば造粒剤の粘度は特段限定されないが、造粒工程時において1 c P以上であることが好ましい。

また造粒剤の、25における粘度が1 c P以上10000 c P以下であることが好ましく、5 c P以上1000 c P以下であることがより好ましく、10 c P以上8000 c P以下であることが更に好ましく、50 c P以上6000 c P以下であることが特に好ましい。粘度が上記範囲内にあると、原料炭素材を造粒する際に、ローターやケーシングとの衝突などの衝撃力による付着粒子の脱離を妨ぐことが可能となる。

【0048】

本発明で用いる造粒剤の粘度は、レオメーター（例えば、Rheometric Scientific社製ARES）を用い、カップに測定対象（ここでは造粒剤）を適量入れ、所定の温度に調節して測定する。せん断速度 100 s^{-1} におけるせん断応力が0.1 Pa以上の場合にはせん断速度 100 s^{-1} で測定した値を、せん断速度 100 s^{-1} におけるせん断応力が0.1 Pa未満の場合には 1000 s^{-1} で測定した値を、せん断速度 1000 s^{-1} におけるせん断応力が0.1 Pa未満の場合にはせん断応力が0.1 Pa以上となるせん断速度で測定した値を、本明細における粘度と定義する。なお、用いるスピンドルを低粘度流体に適した形状とすることでせん断応力を0.1 Pa以上とすることが出来る。

【0049】

さらに、本発明の実施形態で用いる造粒剤は、有機溶剤を含まないか、有機溶剤を含む場合、有機溶剤の内、少なくとも1種は引火点を有さない、あるいは引火点を有するときは引火点が5以上のものである。これにより、続く第3工程における原料炭素材を造粒する際に、衝撃や発熱に誘発される有機化合物の引火、火災、及び爆発の危険を防止することができるため、安定的に効率良く製造を実施することが出来る。

【0050】

造粒剤としては、例えば、コールタール、石油系重質油、流動パラフィンなどのパラフィン系オイルやオレフィン系オイルやナフテン系オイルや芳香族系オイルなどの合成油、植物系油脂類や動物系脂肪族類やエステル類や高級アルコール類などの天然油、引火点5以上、好ましくは21以上の有機溶媒中に樹脂バインダを溶解させた樹脂バインダ溶液などの有機化合物、水などの水系溶媒、及びそれらの混合物などが挙げられる。引火点5以上の有機溶剤としては、キシレン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼンなどのアルキルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、プロピルナフタレンなどのアルキルナフタレン、スチレンなどのアリルベンゼン、アリルナフタレンなどの芳香族炭化水素類や、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類や、メ

10

20

30

40

50

チルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類や、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミルなどのエステル類や、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、メトキシプロパノール、メトキシプロピル-2-アセテート、メトキシメチルブタノール、メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、などのグリコール類誘導体類や、1,4-ジオキサンなどのエーテル類や、ジメチルホルムアミド、ピリジン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどの含ハロゲン化合物、及びそれらの混合物などがあげられ、例えばトルエンのような引火点が低い物は含まれない。これら有機溶剤は単体で造粒剤としても用いることができる。なお、本明細書において、引火点は、公知の方法により測定できる。

10

20

【0051】

樹脂バインダとしては、公知のものを使用することができる。例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、及びそれらの塩等のセルロース系の樹脂バインダ、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、及びそれらの塩等のアクリル系の樹脂バインダ、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のメタクリル系の樹脂バインダ、フェノール樹脂バインダ等を使用することができる。以上の中でも、コールタール、石油系重質油、流動パラフィンなどのパラフィン系オイル、芳香族系オイルが、球形化度（円形度）が高く微粉が少ない炭素材を製造できるため好ましい。

【0052】

造粒剤としては、後述する造粒剤を除去する工程（第4工程）において、効率よく除去が可能であり、容量や出力特性や保存・サイクル特性などの電池特性への悪影響を与えることが無い性状のものが好ましい。具体的には、不活性雰囲気下700に加熱した時に通常50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上、更に好ましくは99%以上、特に好ましくは99.9%以上重量減少するものを適宜選択することができる。

30

【0053】

原料炭素材と造粒剤を混合する方法として、例えば、原料炭素材と造粒剤とをミキサーやニーダーを用いて混合する方法や、有機化合物を低粘度希釈溶媒（有機溶剤）に溶解させた造粒剤と原料炭素材を混合した後に該希釈溶媒（有機溶剤）を除去する方法等が挙げられる。また、続く第3工程にて原料炭素材を造粒する際に、造粒装置に造粒剤と原料炭素材とを投入して、原料炭素材と造粒剤を混合する工程と造粒する工程とを同時に行う方法も挙げられる。

40

【0054】

造粒剤の添加量は、原料炭素材100質量部に対して好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上、より更に好ましくは6質量部以上、こと更に好ましくは10質量部以上、特に好ましくは12質量部以上、最も好ましくは15質量部以上であり、好ましくは1000質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下、特に好ましくは50質量部以下、最も好ましくは20質量部以下である。上記範囲内にあると、粒子間付着力の低下による球形化度の低

50

下や、装置への原料炭素材の付着による生産性の低下といった問題が生じ難くなる。

【0055】

(第3工程)原料炭素材を造粒する工程(原料炭素材に対して球形化処理を行う工程)炭素材は、原料炭素材に衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与えることにより球形化処理(以下、造粒とも称する)を施したものであることが好ましい。また、該球形化黒鉛は、複数の鱗片状又は鱗状黒鉛、及び磨砕された黒鉛微粉からなるものであることが好ましく、特に複数の鱗片状黒鉛からなるものであることが特に好ましい。

本発明の実施形態は、少なくとも衝撃、圧縮、摩擦、及びせん断力のいずれかの力学的エネルギーを付与して原料炭素材を造粒する造粒工程を有することが好ましい。

この工程に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に、原料炭素材の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し与える装置を用いることができる。

10

【0056】

具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された原料炭素材に対して衝撃、圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。また、原料炭素材を循環させることによって機械的作用を繰り返し与える機構を有するものであるのが好ましい。

このような装置としては、例えば、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロン、クリプトロンオーブ(アーステクニカ社製)、CFミル(宇部興産社製)、メカノフュージョンシステム、ノビルタ、ファカルティ(ホソカワミクロン社製)、シートコンポーザ(徳寿工作所社製)、COMPOSI(日本コークス工業製)等が挙げられる。これらの中で、奈良機械製作所社製のハイブリダイゼーションシステムが好ましい。

20

【0057】

前記装置を用いて処理する場合、例えば、回転するローターの周速度は好ましくは30m/秒以上、より好ましくは50m/秒以上、更に好ましくは60m/秒以上、特に好ましくは70m/秒以上、最も好ましくは80m/秒以上であり、好ましくは100m/秒以下である。上記範囲内であると、より効率的に球形化と同時に微粉の母材への付着や母材による内包を行うことができるため好ましい。

また、原料炭素材に機械的作用を与える処理は、単に原料炭素材を通過させるだけでも可能であるが、原料炭素材を30秒以上、装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、より好ましくは1分以上、更に好ましくは3分以上、特に好ましくは5分以上、装置内を循環又は滞留させて処理する。

30

【0058】

また原料炭素材を造粒する工程においては、原料炭素材を、その他の物質存在下で造粒してもよく、その他の物質としては、例えばリチウムと合金化可能な金属或いはその酸化物、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、磨砕された黒鉛微粉、非晶質炭素、及び生コークスなどが挙げられる。原料炭素材以外の物質と併せて造粒することで様々なタイプの粒子構造の非水系二次電池用炭素材を製造できる。

【0059】

また、原料炭素材や造粒剤や上記その他の物質は上記装置内に全量投入してもよく、分けて逐次投入してもよく、連続投入してもよい。また、原料炭素材や造粒剤や上記その他の物質は上記装置内に同時に投入してもよく、混合して投入してもよく、別々に投入してもよい。原料炭素材と造粒剤と上記その他の物質を同時に混合してもよいし、原料炭素材と造粒剤を混合したものに上記その他の物質を添加してもよいし、その他の物質と造粒剤を混合したものに原料炭素材を添加してもよい。粒子設計に併せて、別途適切なタイミングで添加・混合することができる。

40

【0060】

炭素材の球形化処理の際には、球形化処理中に生成する微粉を母材に付着、及び/又は球形化粒子に内包しながら球形化処理することがより好ましい。球形化処理中に生成する

50

微粉を母材に付着、及び/又は球形化粒子に内包しながら球形化処理することにより、粒子内空隙構造をより緻密化することが可能となる。このため、電解液が粒子内空隙へと有効且つ効率的に行き渡り、粒子内のLiイオン挿入脱離サイトを効率的に利用できなくなるため、良好な低温出力特性やサイクル特性を示す傾向がある。また、母材に付着する微粉は球形化処理中に生成したものに限らず、鱗片状黒鉛粒度調整の際に同時に微粉を含むよう調整しても良いし、別途適切なタイミングで添加・混合してもよい。

【0061】

微粉を母材に付着、及び球形化粒子に内包させるために、鱗片状黒鉛粒子 - 鱗片状黒鉛粒子間、鱗片状黒鉛粒子 - 微粉粒子間、及び微粉粒子 - 微粉粒子間の付着力を強くすることが好ましい。粒子間の付着力として、具体的には、粒子間介在物を介さないファンデルワールス力や静電引力、粒子間介在物を介する物理的及び/または化学架橋力等が挙げられる。

10

【0062】

ファンデルワールス力は、平均粒径(d_{50})が $100\mu\text{m}$ を境に小さくなるほど「自重<付着力」となる。このため、球形化黒鉛の原料となる鱗片状黒鉛(原料炭素材)の平均粒径(d_{50})が小さいほど粒子間付着力が増し、微粉が母材に付着、及び球形化粒子に内包された状態となりやすく好ましい。鱗片状黒鉛の平均粒径(d_{50})は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下、非常に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。

20

【0063】

静電引力は、粒子摩擦等による帯電に由来しており、粒子が乾燥しているほど帯電しやすく粒子間付着力が大きくなる傾向がある。従って、例えば球形化処理を行う前の黒鉛に含まれる水分量を少なくしておくことで粒子間付着力を高めることができる。

【0064】

球形化処理の際には、処理中の鱗片状黒鉛が吸湿しないよう、低湿度雰囲気下で行うことが好ましい、また処理中に機械処理のエネルギーにより鱗片状黒鉛表面の酸化反応が進行して酸性官能基が導入されることを防ぐことを目的として不活性雰囲気下で球形化処理を行うことが好ましい。

粒子間介在物を介する物理的及び/または化学的架橋力としては、液体性介在物、固体性介在物、を介する物理的及び/または化学的架橋力が挙げられる。上記化学的架橋力としては、粒子と粒子間介在物との間で化学反応、焼結、メカノケミカル効果などにより、共有結合、イオン結合、水素結合等が形成された場合の架橋力が挙げられる。

30

【0065】

(第4工程)造粒剤を除去する工程

本発明の実施形態においては、前記造粒剤を除去する工程を有していてもよい。造粒剤を除去する方法としては、例えば、溶剤により洗浄する方法や、熱処理により造粒剤を揮発・分解除去する方法が挙げられる。なお、以下の第6工程でも造粒剤を除去することができるため、本工程は無くてもよい。

熱処理温度は、好ましくは 60 以上、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 200 以上、より更に好ましくは 300 以上、特に好ましくは 400 以上、最も好ましくは 500 であり、好ましくは 1500 以下、より好ましくは 1000 以下、更に好ましくは 800 以下である。上記範囲内にあると、十分に造粒剤を揮発・分解除去でき生産性を向上できる。

40

【0066】

熱処理時間は、好ましくは $0.5\sim 48$ 時間、より好ましくは $1\sim 40$ 時間、更に好ましくは $2\sim 30$ 時間、特に好ましくは $3\sim 24$ 時間である。上記範囲内にあると、十分に造粒剤を揮発・分解除去でき生産性を向上できる。

【0067】

熱処理の雰囲気は、大気雰囲気などの活性雰囲気、もしくは、窒素雰囲気やアルゴン雰

50

囲気などの不活性雰囲気あげられ、200 ~ 300 で熱処理する場合には特段制限はないが、300 以上で熱処理を行う場合には、黒鉛表面の酸化を防止する観点で、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気が好ましい。

【0068】

(第5工程)造粒炭素材を高純度化する工程

本発明においては、造粒炭素材を高純度化する工程を有していてもよい。造粒炭素材を高純度化する方法としては、硝酸や塩酸を含む酸処理を行う方法が挙げられ、活性の高い硫黄元となりうる硫酸塩を系内に導入することなく黒鉛中の金属、金属化合物、無機化合物などの不純物を除去できるため好ましい。

なお、上記酸処理は、硝酸や塩酸を含む酸を用いればよく、その他の酸、例えば、臭素酸、フッ酸、ホウ酸あるいはヨウ素酸などの無機酸、または、クエン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トリクロロ酢酸あるいはトリフルオロ酢酸などの有機酸を適宜混合した酸を用いることもできる。好ましくは濃フッ酸、濃硝酸、濃塩酸であり、より好ましくは濃硝酸、濃塩酸である。なお、本発明において硫酸にて黒鉛を処理してもよいが、本発明の効果や物性を損なわない程度の量と濃度にて用いることとする。

10

【0069】

酸を複数用いる場合、例えば、フッ酸、硝酸、塩酸の組み合わせが、上記不純物を効率良く除去できるため好ましい。上記のように酸の種類を組み合わせた場合の混合酸の混合比率は、最も少ないものが通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは、25質量%以上である。上限は、全て等量混合した値である(100質量%/酸の種類で表される)。

20

【0070】

酸処理における黒鉛と酸の混合比率(質量比率)は、通常100:10以上、好ましくは100:20以上、より好ましくは、100:30以上、更に好ましくは、100:40以上であり、また100:1000以下、好ましくは100:500以下、より好ましくは100:300以下である。少なすぎると上記不純物を効率良く除去できなくなる傾向がある。一方、多すぎると、一回に洗浄できる黒鉛量が減り、生産性低下とコストの上昇を招くため、好ましくない。

【0071】

酸処理は、黒鉛を前記のような酸性溶液に浸漬することにより行われる。浸漬時間は、通常0.5~48時間、好ましくは1~40時間、より好ましくは2~30時間、更に好ましくは、3~24時間である。長すぎると、生産性低下とコストの上昇を招く傾向があり、短すぎると、上記不純物を十分に除去できなくなる傾向がある。

30

浸漬温度は、通常25 以上、好ましくは40 以上、より好ましくは50 以上、更に好ましくは、60 以上である。水系の酸を用いる場合の理論上限は水の沸点である100 である。この温度が低すぎると、上記不純物を十分に除去できなくなる傾向がある。

【0072】

酸洗浄により残った酸分を除去し、pHを弱酸性から中性域にまで上昇させる目的で、更に水洗浄を実施することが好ましい。例えば、前記処理黒鉛のpHが、通常3以上、好ましくは3.5以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは4.5以上であれば、水で洗浄することは省略できるし、もし上記範囲でなければ、必要に応じて水で洗浄することが好ましい。洗浄する水は、イオン交換水や蒸留水を用いることが、洗浄効率の向上、不純物混入防止の観点から好ましい。水中のイオン量の指標となる比抵抗が、通常0.1M・cm以上、好ましくは1M・cm以上、より好ましくは、更に好ましくは10M・cm以上、である。25 での理論上限は18.24M・cmである。この数値が小さいと水中のイオン量が多くなることを示しており、不純物混入、洗浄効率低下の傾向がある。

40

【0073】

水で洗浄する、つまり前記処理黒鉛と水とを攪拌する時間は、通常0.5~48時間、

50

好ましくは1～40時間、より好ましくは2～30時間、更に好ましくは、3～24時間である。長すぎると、生産効率が低下する傾向があり、短すぎると、残留不純物・酸分が増大する傾向になる。

前記処理黒鉛と水との混合割合は、通常100：10以上、好ましくは100：30以上、より好ましくは、100：50以上、更に好ましくは、100：100以上であり、また100：1000以下、好ましくは100：700以下、より好ましくは100：500以下、更に好ましくは100：400以下である。多すぎると生産効率が低下する傾向があり、少なすぎると残留不純物・酸分が増大する傾向になる。

【0074】

攪拌温度は、通常25以上、好ましくは40以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは、60以上である。上限は水の沸点である100である。低すぎると、残留不純物・酸分が増大する傾向になる。

また、水洗浄処理をバッチ式にて行う場合は、純水中での攪拌-ろ過の処理工程を複数回繰り返して洗浄行うことが不純物・酸分除去の観点から好ましい。上記処理は、上述した処理黒鉛のpHが上記範囲になるように繰り返し行ってもよい。通常、1回以上、好ましくは2回以上、より好ましくは、3回以上である。

【0075】

上述したように処理を施すことにより、得られた黒鉛の廃水イオン濃度が、通常200ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、更に好ましくは30ppm以下、また通常1ppm以上、好ましくは2ppm以上、より好ましくは3ppm以上、更に好ましくは4ppm以上となる。イオン濃度が高すぎると、酸分が残存してpHが低下する傾向があり、低すぎると処理に時間がかかり生産性の低下に繋がる傾向がある。

【0076】

(第6工程)造粒炭素材に、さらに原料炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着する工程

さらに、本発明では、電解液との副反応抑制や、急速充放電性の向上を目的とし、前記造粒炭素材に、さらに原料炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着する工程を有する。すなわち、前記炭素材に炭素質物を複合化する。この工程によれば、電解液との副反応抑制や、急速充放電性の向上できる炭素材を得ることができる。

造粒炭素材に、さらに原料炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着した複合黒鉛を「炭素質物複合炭素材」又は「複合炭素材」と呼ぶことがある。

【0077】

造粒炭素材への炭素質物添着(複合化)処理は炭素質物となる有機化合物と、造粒炭素材を混合し、非酸化性雰囲気下、好ましくは窒素、アルゴン、二酸化炭素などの流通下に加熱して、有機化合物を炭素化又は黒鉛化させる処理である。

炭素質物となる具体的な有機化合物としては、軟質ないし硬質の種々のコールタールピッチや石炭液化油などの炭素系重質油、原油の常圧又は減圧蒸留残渣油などの石油系重質油、ナフサ分解によるエチレン製造の副生物である分解系重質油など種々のものを用いることができる。

【0078】

また、分解系重質油を熱処理することで得られるエチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、アシュランドピッチなどの熱処理ピッチ等を挙げることができる。さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と3-メチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などを挙げることができる。また、固相で炭素化を進行させる有機化合物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアル

10

20

30

40

50

コール樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などを挙げることができる。これらの中でも石油系重質油が好ましい。

【0079】

加熱温度（焼成温度）は混合物の調製に用いた有機化合物により異なるが、通常は800以上、好ましくは900以上、より好ましくは950以上に加熱して十分に炭素化又は黒鉛化させる。加熱温度の上限は有機化合物の炭化物が、混合物中の鱗片状黒鉛の結晶構造と同等の結晶構造に達しない温度であり、通常は高くても3500である。加熱温度の上限は3000、好ましくは2000、より好ましくは1500に止めるのが好ましい。

10

【0080】

上述したような処理を行った後、次いで解砕及び/又は粉碎処理を施すことにより、炭素質物複合炭素材とすることができる。

形状は任意であるが、平均粒径は、通常2～50μmであり、5～35μmが好ましく、特に8～30μmである。上記粒径範囲となるよう、必要に応じて、解砕及び/又は粉碎及び/又は分級を行う。

なお、本実施形態の効果を損なわない限り、他の工程の追加や上述に記載のない制御条件を追加してもよい。

炭素質物複合炭素材中の炭素質物の含有量は、原料となる造粒炭素材に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3%以上、更に好ましくは0.7質量%以上、特に好ましくは1質量%以上、最も好ましくは1.5質量%以上であり、また前記含有量は、通常20質量%以下、好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、特に好ましくは7質量%以下、最も好ましくは5質量%以下である。

20

【0081】

炭素質物複合炭素材中の炭素質物の含有量が多すぎると、非水系二次電池において高容量を達成する為に十分な圧力で圧延を行った場合に、炭素材にダメージを与えられて材料破壊が起こり、初期サイクル時充放電不可逆容量の増大、初期効率の低下を招く傾向がある。

一方、含有量が小さすぎると、被覆による効果が得られにくくなる傾向がある。

30

【0082】

また、炭素質物複合炭素材中の炭素質物の含有量は、下記式のように材料焼成前後のサンプル質量より算出できる。なおこのとき、造粒炭素材の焼成前後質量変化はないものとして計算する。

$$\text{炭素質物の含有量(質量\%)} = [(w2 - w1) / w1] \times 100$$

(w1を造粒炭素材の質量(kg)、w2を炭素質物複合炭素材の質量(kg)とする)

【0083】

また、極板の配向性、電解液の浸透性、導電バス等を向上させ、サイクル特性、極版膨れ等の改善を目的とし、前記造粒炭素材とは異なる炭素材料を混合することができる(以下、前記造粒炭素材に、前記造粒炭素材とは異なる炭素材料を混合して得られた炭素材を「混合炭素材」と呼ぶことがある)。

40

前記炭素材とは異なる炭素材料としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、炭素材を炭素質物で被覆した被覆黒鉛、非晶質炭素、金属粒子や金属化合物を含有した炭素材の中から選ばれる材料を用いることができる。これらの材料は、何れかを一種を単独で用いても良く、二種以上を任意の組み合わせ及び組成で併用しても良い。

【0084】

天然黒鉛としては、例えば、高純度化した炭素材や球形化した天然黒鉛を用いることができる。本発明でいう高純度化とは、通常、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸などの酸中で処理する、若しくは複数の酸処理工程を組み合わせることで、低純度天然黒鉛中に含まれる灰分や金属等を溶解除去する操作のことを意味し、通常、酸処理工程の後に水洗処

50

理等を行ない高純度化処理工程で用いた酸分の除去をする。また、酸処理工程の代わりに2000以上の高温で処理することにより、灰分や金属等を蒸発、除去しても構わない。また、高温熱処理時に塩素ガス等ハロゲンガス雰囲気処理することにより灰分や金属等を除去しても構わない。更にまた、これらの手法を任意に組み合わせ用いても良い。

【0085】

天然黒鉛の体積基準平均粒径は、通常5 μm 以上、好ましくは8 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上、特に好ましくは12 μm 以上また、通常60 μm 以下、好ましくは40 μm 以下、特に好ましくは30 μm 以下の範囲である。平均粒径がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

天然黒鉛のBET比表面積は、通常1 m^2/g 以上、好ましくは2 m^2/g 以上、また、通常30 m^2/g 以下、好ましくは15 m^2/g 以下の範囲である。比表面積がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

また、天然黒鉛のタップ密度は、通常0.6 g/cm^3 以上、0.7 g/cm^3 以上が好ましく、0.8 g/cm^3 以上がより好ましく、0.85 g/cm^3 以上が更に好ましい。また、通常1.3 g/cm^3 以下、1.2 g/cm^3 以下が好ましく、1.1 g/cm^3 以下がより好ましい。この範囲であれば高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

【0086】

人造黒鉛としては、炭素材を黒鉛化した粒子等が挙げられ、例えば、単一の黒鉛前駆体粒子を粉状のまま焼成、黒鉛化した粒子や、複数の黒鉛前駆体粒子を成形し焼成、黒鉛化し解砕した造粒粒子などを用いることができる。

人造黒鉛の体積基準平均粒径は、通常5 μm 以上、好ましくは10 μm 以上、また、通常60 μm 以下、好ましくは40 μm 、更に好ましくは30 μm 以下の範囲である。この範囲であれば、極板膨れの抑制や生産性が良好となるため好ましい。

人造黒鉛のBET比表面積は、通常0.5 m^2/g 以上、好ましくは1.0 m^2/g 以上、また、通常8 m^2/g 以下、好ましくは6 m^2/g 以下、更に好ましくは4 m^2/g 以下の範囲である。この範囲であれば、極板膨れの抑制や生産性が良好となるため好ましい。

【0087】

また、人造黒鉛のタップ密度は、通常0.6 g/cm^3 以上、0.7 g/cm^3 以上が好ましく、0.8 g/cm^3 以上がより好ましく、0.85 g/cm^3 以上が更に好ましい。また、通常1.5 g/cm^3 以下、1.4 g/cm^3 以下が好ましく、1.3 g/cm^3 以下がより好ましい。この範囲であれば、極板膨れの抑制や生産性が良好となるため好ましい。

【0088】

炭素材を炭素質物で被覆した被覆黒鉛としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛に上述した炭素質物の前駆体である有機化合物を被覆、焼成及び/又は黒鉛化した粒子や、天然黒鉛や人造黒鉛に炭素質物を化学気相蒸着(CVD)により被覆した粒子を用いることができる。

【0089】

被覆黒鉛の体積基準平均粒径は、通常5 μm 以上、好ましくは8 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上、特に好ましくは12 μm 以上また、通常60 μm 以下、好ましくは40 μm 以下、特に好ましくは30 μm 以下の範囲である。平均粒径がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

被覆黒鉛のBET比表面積は、通常1 m^2/g 以上、好ましくは2 m^2/g 以上、更に好ましくは2.5 m^2/g 以上、また、通常20 m^2/g 以下、好ましくは10 m^2/g 以下、更に好ましくは8 m^2/g 以下、特に好ましくは5 m^2/g 以下の範囲である。比表面積がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

【0090】

また、被覆黒鉛のタップ密度は、通常0.6 g/cm^3 以上、0.7 g/cm^3 以上が

10

20

30

40

50

好ましく、 0.8 g/cm^3 以上がより好ましく、 0.85 g/cm^3 以上が更に好ましい。また、通常 1.3 g/cm^3 以下、 1.2 g/cm^3 以下が好ましく、 1.1 g/cm^3 以下がより好ましい。タップ密度がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

【0091】

非晶質炭素としては、例えば、バルクメソフェーズを焼成した粒子や、易黒鉛化性有機化合物を不融化处理し、焼成した粒子を用いることができる。

非晶質炭素の体積基準平均粒径は、通常 $5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $12 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $60 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下の範囲である。この範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

10

非晶質炭素のBET比表面積は、通常 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。比表面積がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

【0092】

また、非晶質炭素のタップ密度は、通常 0.6 g/cm^3 以上、 0.7 g/cm^3 以上が好ましく、 0.8 g/cm^3 以上がより好ましく、 0.85 g/cm^3 以上が更に好ましい。また、通常 1.3 g/cm^3 以下、 1.2 g/cm^3 以下が好ましく、 1.1 g/cm^3 以下がより好ましい。タップ密度がこの範囲であれば、高速充放電特性、生産性が良好となるため好ましい。

20

【0093】

金属粒子や金属化合物を含有した炭素材としては、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等からなる群から選ばれる金属又はその化合物を黒鉛と複合化した材料が挙げられる。用いることができる金属又はその化合物としては、2種以上の金属からなる合金を使用してもよく、金属粒子が、2種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。これらの中でも、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからなる群から選ばれる金属又はその化合物が好ましく、中でも好ましくはSi及び SiO_x である。この一般式 SiO_x は、二酸化Si(SiO_2)と金属Si(Si)とを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 < x < 2$ であり、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.6以上であり、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.6以下、更に好ましくは1.4以下である。この範囲であれば、高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

30

【0094】

金属粒子の体積基準平均粒径は、サイクル寿命の観点から、通常 $0.005 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $9 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径がこの範囲であると充放電に伴う体積膨張が低減され、充放電容量を維持しつつ、良好なサイクル特性を得ることができる。

金属粒子のBET比表面積は、通常 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が前記範囲内であると、電池の充放電効率および放電容量が高く、高速充放電においてリチウムの出し入れが速く、レート特性に優れるので好ましい。

40

【0095】

造粒炭素材と造粒炭素材とは異なる炭素材を混合するために用いる装置としては、特に制限はないが、例えば、回転型混合機の場合：円筒型混合機、双子円筒型混合機、二重円錐型混合機、正立方型混合機、鍬形混合機、固定型混合機の場合：螺旋型混合機、リボン型混合機、Muller型混合機、Helical Flight型混合機、Pugmill型混合機、流動化型混合機等を用いることができる。

【0096】

50

<非水系二次電池用炭素材の物性>

・タップ密度とBET法により測定した比表面積(SA)の関係

本発明の炭素材は、下記式(1)の関係を満足するものである。

(式1)

$$10Y + 0.26X \quad (1)$$

(Y = タップ密度 (g/cm³)、X = BET法により測定した炭素材の比表面積(SA) (m²/g)、 = 12.60)

本発明の炭素材において、上記式(1)で表されるは、12.60以上、好ましくは12.65、より好ましくは12.70、更に好ましくは12.80、特に好ましくは13.00である。

上記式(1)で表される関係が満足できない場合、粒子内のLiイオン挿入脱離サイトの利用可能な領域と粒子の充填性のバランスが悪くなるため、低温入出力特性や容量が低下する傾向がある。

【0097】

・タップ密度

本発明の炭素材のタップ密度は好ましくは1.00g/cm³以上、より好ましくは1.05g/cm³以上、更に好ましくは1.10g/cm³以上、特に好ましくは1.12g/cm³以上、最も好ましくは1.14g/cm³以上、好ましくは1.40g/cm³以下であり、より好ましくは1.35g/cm³以下であり、更に好ましくは1.30g/cm³以下であり、特に好ましくは1.25g/cm³以下である。

タップ密度が上記範囲内であると、十分な充填性が得られるため、高容量化することができる。また、粒子内炭素密度が上昇し難いため圧延性も良好で、高密度の負極シートを形成する易くなる傾向にある。

【0098】

・BET法により測定した比表面積(SA)

本発明の炭素材のBET法により測定した比表面積(SA)は、好ましくは2m²/g以上、より好ましくは2.5m²/g以上、更に好ましくは3m²/g以上、特に好ましくは4m²/g以上である。また、好ましくは30m²/g以下、より好ましくは20m²/g以下、更に好ましくは17m²/g以下、特に好ましくは15m²/g以下である。

【0099】

比表面積が上記範囲内であると、Liが入り出す部位を十分確保することができるため入出力特性に優れ、活物質の電解液に対する活性も適度抑えることができるため、初期不可逆容量が大きくなり、高容量電池を製造できる傾向にある。

BET比法で測定した比表面積としては、比表面積計(例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置)を用い、測定対象(ここでは黒鉛負極材料)に対して、窒素流通下350で15分間、予備乾燥を行った後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3になるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET6点法によって測定した値を用いることができる。

【0100】

・体積基準平均粒径(平均粒径d₅₀)

本発明の炭素材の体積基準平均粒径(「平均粒径d₅₀」、又は「メジアン径」とも記載する。)は好ましくは1μm以上、より好ましくは5μm以上、更に好ましくは10μm以上、特に好ましくは13μm以上、最も好ましくは15μm以上である。また平均粒径d₅₀は、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは35μm以下、特に好ましくは31μm以下である。上記範囲内であると、不可逆容量の増加、初期電池容量の損失が抑えられる傾向がある。

【0101】

・X線パラメータ

本発明の炭素材の、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd₀₀₂値(

10

20

30

40

50

層間距離)は、好ましくは0.335 nm以上、0.340 nm未満である。ここで、d値はより好ましくは0.339 nm以下、更に好ましくは0.337 nm以下である。d₀₀₂値が上記範囲内にあると、黒鉛の結晶性が高いため、初期不可逆容量が増加を抑制する傾向にある。ここで、0.335 nmは黒鉛の理論値である。

【0102】

また、学振法によるX線回折で求めた前記炭素材の結晶子サイズ(Lc)は、通常30 nm以上、好ましくは50 nm以上、より好ましくは100 nm以上、更に好ましくは500 nm以上、特に好ましくは1000 nm以上の範囲である。

上記範囲内であると、結晶性が低過ぎない粒子となり、非水系二次電池とした場合に可逆容量が減少し難くなる。なお、Lcの下限は黒鉛の理論値である。

10

【0103】

・円形度

本発明の炭素材の円形度は、通常0.88以上、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.91以上である。また、円形度は好ましくは1以下、より好ましくは0.98以下、更に好ましくは0.97以下である。円形度が上記範囲内であると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性の低下を抑制できる傾向にある。なお、円形度は以下の式で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

【0104】

また、円形度が上記範囲内であると、Liイオン拡散の屈曲度が下がって粒子間空隙中の電解液移動がスムーズになり、且つ適度に炭素材同士が接触することが可能なため、良好な急速充放電特性、及びサイクル特性を示す傾向がある。

20

(式)

円形度 = (粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長) / (粒子投影形状の実際の周囲長)

円形度の値としては、例えば、フロー式粒子像分析装置(例えば、シスメックスインダストリアル社製FPIA)を用い、試料(炭素材)約0.2 gを、界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(0.2質量%水溶液(約50 mL))に分散させ、分散液に28 kHzの超音波を出力60 Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6 ~ 400 μmに指定し、粒径が1.5 ~ 40 μmの範囲の粒子について測定した値を用いる。測定した粒子投影形状と同じ面積を持つ円(相当円)の周囲長を分子とし、測定した粒子投影形状の周囲長を分母とした比率を求め、平均を算出して、円形度とする。

30

【0105】

・灰分

本発明の炭素材に含まれる灰分は、炭素材の全質量に対して、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下である。また、灰分の下限は1 ppm以上であることが好ましい。灰分が上記範囲内であると非水系二次電池とした場合に、充放電時の炭素材と電解液との反応による電池性能の劣化を無視できる程度に抑えることができる。また、炭素材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要としないため、コストの上昇も抑えられる。

【0106】

また、炭素材を使用して負極を形成した場合の、その電解液との反応性の増加を抑制でき、ガス発生を抑えることができるため、好ましい非水系二次電池を提供することができる。

40

BET比表面積は、表面積計(例えば、島津製作所製比表面積測定装置「ジェミニ2360」)を用い、炭素材試料に対して窒素流通下100、3時間の予備減圧乾燥を行なった後、液体窒素温度まで冷却し、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET6点法によって測定した値として定義する。

【0107】

・表面官能基量O/C値(%)

50

XPSより求められるO/C値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは1以上、殊更に好ましくは1.5以上、特に好ましくは2以上、好ましくは8以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは3.5以下、特に好ましくは3以下である。この表面官能基量O/C値が上記範囲内であれば、負極活物質表面におけるLiイオンと電解液溶媒の脱溶媒和反応性が促進され急速充放電特性が良好となり、電解液との反応性が抑制され充放電効率が良好となる傾向がある。

X線光電子分光法測定(XPS)としてX線光電子分光器(例えば、アルバック・ファイ社製ESCA)を用い、測定対象(ここでは炭素材)を表面が平坦になるように試料台上に載せ、アルミニウムのK線をX線源とし、マルチプレックス測定により、C1s(280~300eV)とO1s(525~545eV)のスペクトルを測定する。得られたC1sのピークトップを284.3eVとして帯電補正し、C1sとO1sのスペクトルのピーク面積を求め、更に装置感度係数を掛けて、CとOの表面原子濃度をそれぞれ算出する。得られたそのOとCの原子濃度比O/C(O原子濃度/C原子濃度) $\times 100$ を炭素材の表面官能基量O/C値と定義する。

10

【0108】

・真密度

本発明の炭素材の真密度は、好ましくは 1.9 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 以上、更に好ましくは 2.1 g/cm^3 以上、特に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、上限は 2.26 g/cm^3 である。上限は黒鉛の理論値である。真密度が上記範囲内であると、炭素の結晶性が低すぎず、非水系二次電池とした場合の、その初期不可逆容量の増大を抑制できる傾向にある。

20

【0109】

・アスペクト比

本発明の炭素材の粉末状態でのアスペクト比は、理論上1以上であり、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上である。またアスペクト比は好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下である。

アスペクト比が上記範囲内であると、極板化時に炭素材を含むスラリー(負極形成材料)のスジ引きが起こり難く、均一な塗布面が得られ、非水系二次電池の高電流密度充放電特性の低下を回避する傾向にある。

【0110】

アスペクト比は、3次元的に観察したときの炭素材粒子の最長となる径Aと、それと直交する径のうち最短となる径Bとしたとき、 A/B であらわされる。前記炭素材粒子の観察は、拡大観察ができる走査型電子顕微鏡で行う。厚さ50ミクロン以下の金属の端面に固定した任意の50個の炭素材粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、A、Bを測定し、 A/B の平均値を求める。

30

【0111】

・最大粒径dmax

本発明の炭素材の最大粒径dmaxは、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。dmaxが上記範囲内にあると、筋引きなどの工程不都合の発生を抑制できる傾向にある。

40

また、最大粒径は、平均粒径d50の測定の際に得られた粒度分布において、粒子が測定された最も大きい粒径の値として定義される。

【0112】

・ラマンR値

本発明の炭素材のラマンR値は、その値は通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.15以上、特に好ましくは0.2以上である。また、ラマンR値は通常1以下、好ましくは0.6以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.4以下である。

【0113】

50

なお、前記ラマンR値は、ラマン分光法で求めたラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B とを測定し、その強度比(I_B / I_A)として算出されたものと定義する。

なお、本明細書において「 1580 cm^{-1} 付近」とは $1580 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲を、「 1360 cm^{-1} 付近」とは $1350 \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲を指す。

【0114】

ラマンR値は炭素粒子の表面近傍(粒子表面から 100 位まで)の結晶性を表す指標であり、ラマンR値が小さいほど結晶性が高い、あるいは結晶状態が乱れていないことを示す。ラマンR値が上記範囲内にあると、炭素材粒子表面の結晶性は高くなり難く、高密度化した場合に負極板と平行方向に結晶が配向し難くなり、負荷特性の低下を回避する傾向にある。さらに、粒子表面の結晶も乱れ難く、負極の電解液との反応性の増大を抑制し、非水系二次電池の充放電効率の低下やガス発生の増加を回避できる傾向にある。

10

【0115】

前記ラマンスペクトルは、ラマン分光器で測定できる。具体的には、測定対象粒子を測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。測定条件は以下の通りである。

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5 nm

試料上のレーザーパワー : 25 mW

分解能 : 4 cm^{-1}

20

測定範囲 : $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定: バックグラウンド処理、スムージング処理(単純平均によるコンボリューション5ポイント)

【0116】

・DBP吸油量

本発明の炭素材のDBP(フタル酸ジブチル)吸油量は、好ましくは $85\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下、より好ましくは $70\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下、更に好ましくは $65\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下、特に好ましくは $60\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下である。また、DBP吸油量は好ましくは $30\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上、より好ましくは $40\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上である。

【0117】

30

DBP吸油量が上記範囲内であると、炭素材の球形化の進み具合が十分であることを意味し、該炭素材を含むスラリーの塗布時にスジ引きなどを引き起こし難い傾向があり、粒子内にも細孔構造が存在するため、反応面の低下を回避する傾向にある。

また、DBP吸油量は、JIS K6217に準拠し、測定材料(炭素材)を 40 g 投入し、滴下速度 $4\text{ ml} / \text{min}$ 、回転数 125 rpm 、設定トルク $500\text{ N} \cdot \text{m}$ としたときの測定値として定義される。測定には、例えばブラベンダー社製 アブソプトメーター E型を用いることができる。

【0118】

・平均粒径 d_{10}

本発明の炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積 10% に相当する粒径(d_{10})は好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

40

【0119】

d_{10} が上記範囲内にあると、粒子の凝集傾向が強くなり過ぎず、スラリー粘度上昇などの工程不都合の発生、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を回避できる。また、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避する傾向にある。

d_{10} は、平均粒径 d_{50} の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度%が小さい粒径から積算で 10% となった値として定義される。

50

【0120】

・平均粒径 d_{90}

本発明の炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積90%に相当する粒径 (d_{90}) は好ましくは100 μm 以下、より好ましくは70 μm 以下、更に好ましくは60 μm 以下、より更に好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは45 μm 以下、最も好ましくは42 μm 以下、好ましくは20 μm 以上、より好ましくは26 μm 以上、更に好ましくは30 μm 以上、特に好ましくは34 μm 以上である。

【0121】

d_{90} が上記範囲内にあると、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を回避でき、スラリーの塗布時の筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避できる傾向にある。

d_{90} は、平均粒径 d_{50} の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度%が小さい粒径から積算で90%となった値として定義される。

【0122】

・電池の性能

本発明の炭素材を用いて、以下の様に作製した電池の1st放電容量は、通常300 mAh/g以上、好ましくは320 mAh/g、より好ましくは340 mAh/g以上、更に好ましくは350 mAh/g以上である。1st放電容量が低すぎると、消費電力が大きな機器への適用や長時間の使用ができなくなる傾向がある。

【0123】

(非水系二次電池(2016コイン型電池)の作製)

上記方法で作製した電極シートを直径12.5 mmの円盤状に打ち抜き、リチウム金属箔を直径14 mmの円板状に打ち抜き対極とする。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容積比=3:7)に、 LiPF_6 を1 mol/Lになるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ(多孔性ポリエチレンフィルム製)を置き、2016コイン型電池を作製する。

【0124】

(1st放電容量の測定方法)

上述の方法で作製した非水系二次電池(2016コイン型電池)を用いて、下記の測定方法で電池充放電時の容量を測定する。

0.04 Cの電流密度でリチウム対極に対して5 mVまで充電し、さらに5 mVの一定電圧で電流密度が0.005 Cになるまで充電し、負極中にリチウムをドープした後、0.08 Cの電流密度でリチウム対極に対して1.5 Vまで放電を行う。引き続き同電流密度で2回目の充放電を行い、この2サイクル目の放電容量を本材料の1st放電容量とする。

【0125】

[非水系二次電池用負極]

本発明はまた、本発明の炭素材を用いて形成される非水系二次電池用負極に関するものであり、その具体例として、リチウムイオン二次電池用負極が挙げられる。

非水系二次電池用負極の製造方法や非水系二次電池用負極を構成する本発明の非水系二次電池負極用炭素材以外の材料の選択については、特に限定されない。

【0126】

本発明の非水系二次電池用負極は、集電体と、集電体上に形成された活物質層とを備え、かつ前記活物質層が本発明の非水系二次電池負極用炭素材を含有するものである。前記活物質層は、好ましくは、さらにバインダを含有する。

バインダは、特に限定されないが、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するものが好ましい。具体例としては、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体などが挙げられる。

【0127】

10

20

30

40

50

このような分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダを用いることにより、活物質層の電解液に対する膨潤性を低減することができる。中でも入手の容易性から、スチレン-ブタジエンゴムが好ましい。

このような分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダと、本発明の非水系二次電池負極用炭素材とを組み合わせることで、負極板の機械的強度を高くすることができる。負極板の機械的強度が高いと、非水系二次電池の充放電による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命を長くすることができる。

【0128】

分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダは、分子量が大きいもの及び/又は不飽和結合の割合が大きいものが好ましい。

10

バインダの分子量としては、重量平均分子量を通常1万以上とすることができ、また、通常100万以下とすることができ、この範囲であれば、機械的強度及び可撓性の両面を良好な範囲に制御できる。重量平均分子量は、好ましくは5万以上であり、また、好ましくは30万以下の範囲である。

【0129】

バインダの分子内のオレフィン性不飽和結合の割合としては、全バインダ1g当たりのオレフィン性不飽和結合のモル数を通常 2.5×10^{-7} モル以上とすることができ、また、通常 5×10^{-6} モル以下とすることができ、この範囲であれば、強度向上効果が十分に得られ、可撓性も良好である。モル数は、好ましくは 8×10^{-7} モル以上であり、また、好ましくは 1×10^{-6} モル以下である。

20

【0130】

また、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダについては、その不飽和度を、通常15%以上90%以下とすることができ、不飽和度は、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上であり、また、好ましくは80%以下である。本願明細書において、不飽和度とは、ポリマーの繰り返し単位に対する二重結合の割合(%)を表す。

バインダとして、分子内にオレフィン性不飽和結合を有さないバインダも、使用することができる。分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダと分子内にオレフィン性不飽和結合を有さないバインダとを併用することによって、塗布性の向上等が期待できる。

【0131】

30

分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダを100質量%とした場合、分子内にオレフィン性不飽和結合を有さないバインダの混合比率は、活物質層の強度が低下するのを抑制するため、通常150質量%以下とすることができ、好ましくは120質量%以下である。

分子内にオレフィン性不飽和結合を有さないバインダの例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉、カラギーナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム(キサントガム)等の増粘多糖類；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類；

ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等のビニルアルコール類；

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のポリ酸またはこれらの金属塩；

ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー；

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのアルカン系ポリマーまたはこれらの共重合体などが挙げられる。

40

【0132】

本発明の非水系二次電池用負極における活物質層には、負極の導電性を向上させるために、導電助剤を含有させてもよい。導電助剤は、特に限定されず、その例として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラックなどのカーボンブラック、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下のCu、Ni又はこれらの合金からなる微粉末などが挙げられる。

導電助剤の添加量は、本発明の非水系二次電池負極用炭素材100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましい。

50

【0133】

本発明の非水系二次電池用負極は、本発明の非水系二次電池負極用炭素材と場合によりバインダ及び/又は導電助剤とを分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥することにより形成することができる。分散媒としては、アルコールなどの有機溶媒や、水を用いることができる。

スラリーを塗布する集電体としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。具体的には、圧延銅箔、電解銅箔、ステンレス箔等の金属薄膜などが挙げられる。

【0134】

集電体の厚さは通常4 μm 以上とすることができ、また、通常30 μm 以下とすることができる。厚さは、好ましくは6 μm 以上であり、また、好ましくは20 μm 以下である。

10

スラリーを塗布、乾燥して得られる活物質層の厚さは、負極としての実用性及び高密度の電流値に対する十分なリチウムイオンの吸蔵・放出の機能の点から、通常5 μm 以上とすることができ、また、通常200 μm 以下とすることができる。好ましくは20 μm 以上、より好ましくは30 μm 以上であり、また、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは75 μm 以下である。

【0135】

活物質層の厚さは、スラリーの塗布、乾燥後にプレスすることにより、上記範囲の厚さになるように調整してもよい。

活物質層における非水系二次電池負極用炭素材の密度は、用途により異なるものの、例えば車載用途やパワーツール用途などの入出力特性を重視する用途においては、通常1.1 g/cm^3 以上、1.65 g/cm^3 以下である。この範囲であれば、密度が低すぎることによる粒子同士の接触抵抗の増大を回避することができ、一方、密度が高すぎることによるレート特性の低下も抑制することができる。

20

【0136】

密度は、好ましくは1.2 g/cm^3 以上、さらに好ましくは1.25 g/cm^3 以上である。

携帯電話やパソコンといった携帯機器用途などの容量を重視する用途では、通常1.45 g/cm^3 以上とすることができ、また、通常1.9 g/cm^3 以下とすることができる。

30

【0137】

この範囲であれば、密度が低すぎることによる単位体積あたりの電池の容量低下を回避することができ、一方、密度が高すぎることによるレート特性の低下も抑制することができる。

密度は、好ましくは1.55 g/cm^3 以上、さらに好ましくは1.65 g/cm^3 以上、特に好ましくは1.7 g/cm^3 以上である。

【0138】

〔非水系二次電池〕

本発明に係る非水系二次電池の基本的構成は、例えば、公知のリチウムイオン二次電池と同様とすることができ、通常、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備え、前記負極は上述した本発明に係る非水系二次電池用負極である。

40

【0139】

<正極>

正極は、集電体と、集電体上に形成された活物質層とを備えることができる。活物質層は、正極用活物質の他に、好ましくはバインダを含有する。

正極用活物質としては、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物などが挙げられる。中でもリチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属カルコゲン化合物が好ましい。

【0140】

金属カルコゲン化合物としては、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、マンガン酸化

50

物、クロム酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物などの遷移金属酸化物；
 バナジウム硫化物、モリブデン硫化物、チタン硫化物、 CuS などの遷移金属硫化物；
 NiPS_3 、 FePS_3 等の遷移金属のリン-硫黄化合物；
 VSe_2 、 NbSe_3 などの遷移金属のセレン化合物；
 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ などの遷移金属の複合酸化物；
 LiCoS_2 、 LiNiS_2 などの遷移金属の複合硫化物等が挙げられる。

【0141】

中でも、リチウムイオンの吸蔵・放出の観点から、 V_2O_5 、 V_5O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ などが好ましく、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 や、これらの遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物が特に好ましい。

10

【0142】

これらの正極活物質は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

正極用のバインダは、特に限定されず、公知のものを任意に選択して用いることができる。例としては、シリケート、水ガラス等の無機化合物や、テフロン（登録商標）、ポリフッ化ビニリデン等の不飽和結合を有さない樹脂などが挙げられる。中でも好ましいのは、酸化反応時に分解しにくい、不飽和結合を有さない樹脂である。

【0143】

バインダの重量平均分子量は、通常1万以上とすることができ、また、通常300万以下とすることができる。重量平均分子量は、好ましくは10万以上であり、また、好ましくは100万以下である。

20

正極活物質層中には、正極の導電性を向上させるために、導電助剤を含有させてもよい。導電助剤は、特に限定されず、その例として、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種の金属の繊維、粉末、箔などが挙げられる。

【0144】

本発明において正極は、上述したような負極の製造方法と同様にして、活物質と、場合によりバインダ及び/又は導電助剤を分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体表面に塗布することにより形成することができる。正極の集電体は、特に限定されず、その例として、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール（SUS）などが

30

【0145】

<電解質>

電解質（「電解液」と称することもある。）は、特に限定されず、非水系溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解させた非水系電解液や、該非水系電解液に有機高分子化合物等を添加することによりゲル状、ゴム状、または固体シート状にしたものなどが挙げられる。

非水系電解液に使用される非水系溶媒は、特に限定されず、公知の非水系溶媒を用いることができる。

【0146】

その例として、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；

40

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；

1, 2 - ジメトキシエタン等の鎖状エーテル類；

テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3 - ジオキサラン等の環状エーテル類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；

- ブチロラクトン、 - パレロラクトン等の環状エステル類などが挙げられる。

【0147】

非水系溶媒は、単独でも、2種以上を併用してもよい。混合溶媒の場合は、環状カーボ

50

ネットと鎖状カーボネートを含む混合溶媒の組み合わせが導電性と粘度のバランスから好ましく、環状カーボネートが、エチレンカーボネートであることが好ましい。

非水系電解液に使用されるリチウム塩も特に制限されず、公知のリチウム塩を用いることができる。例えば、 LiCl 、 LiBr などのハロゲン化物；

LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiClO_4 などの過ハロゲン酸塩；

LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などの無機フッ化物塩などの無機リチウム塩；

LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸塩；

リトリフルオロメタンスルフォニルイミド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミド塩などの含フッ素有機リチウム塩などが使用可能である。これらの中でも LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

10

【0148】

リチウム塩は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、 0.5mol/L 以上 2.0mol/L 以下の範囲とすることができる。

上述の非水系電解液に有機高分子化合物を含ませることで、ゲル状、ゴム状、或いは固体シート状にして使用する場合、有機高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；

ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；

ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；

ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；

20

ポリエピクロルヒドリン；

ポリフォスファゼン；

ポリシロキサン；

ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；

ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート)、ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート-co-メチルメタクリレート)、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)等のポリマー共重合体などが挙げられる。

【0149】

上述の非水系電解液は、さらに被膜形成剤を含んでもよい。

30

被膜形成剤の具体例としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチルカーボネート、メチルフェニルカーボネートなどのカーボネート化合物；

エチレンサルファイド、プロピレンサルファイドなどのアルケンサルファイド；

1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトンなどのスルトン化合物；

マレイン酸無水物、コハク酸無水物などの酸無水物などが挙げられる。

【0150】

非水系電解液にはさらに、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルベンゼン等の過充電防止剤が添加されていてもよい。

上記各種添加剤を用いる場合、初期不可逆容量の増加や低温特性、レート特性の低下等、他の電池特性に悪影響を及ぼさないようにするために、添加剤の総含有量は非水系電解液全体に対して通常10質量%以下とすることができ、中でも8質量%以下、さらには5質量%以下、特に2質量%以下の範囲が好ましい。

40

【0151】

また、電解質として、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。

高分子固体電解質としては、前述のポリエーテル系高分子化合物に Li 塩を溶解させたものや、ポリエーテルの末端水酸基がアルコキシドに置換されているポリマーなどが挙げられる。

【0152】

<その他>

50

正極と負極との間には、通常、電極間の短絡を防止するために、多孔膜や不織布などの多孔性のセパレータを介在させることができ、非水系電解液は、多孔性のセパレータに含ませて用いることが便利である。セパレータの材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエーテルスルホンなどが用いられ、好ましくはポリオレフィンである。

【0153】

非水系二次電池の形態は特に限定されず、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ；
ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ；
ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。

10

また、これらの形態の電池を任意の外装ケースに収めることにより、コイン型、円筒型、角型等の任意の形状及び大きさにして用いることができる。

【0154】

非水系二次電池を組み立てる手順も特に限定されず、電池の構造に応じて適切な手順で組み立てることができる。例えば、外装ケース上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。

本発明の非水系二次電池負極用炭素材を用いることで、安定性に優れ、高出力、高容量で、不可逆容量が小さく、サイクル維持率に優れた非水系二次電池を提供することができる。

20

【実施例】

【0155】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

<電極シートの作製>

実施例又は比較例の黒鉛質粒子を用い、活物質層密度 $1.50 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ の活物質層を有する極板を作製した。具体的には、負極材 $50.00 \pm 0.02 \text{ g}$ に、1質量%カルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を $50.00 \pm 0.02 \text{ g}$ (固形分換算で 0.500 g)、及び重量平均分子量27万のスチレン・ブタジエンゴム水性ディスパーション $1.00 \pm 0.05 \text{ g}$ (固形分換算で 0.5 g) を、キーエンス製ハイブリッドミキサーで5分間攪拌し、30秒脱泡してスラリーを得た。

30

【0156】

このスラリーを、集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔上に、負極材料が $6.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ または $12.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ 付着するように、伊藤忠マシニング製小型ダイコーターを用いて幅 10 cm に塗布し、直径 20 cm のローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度が $1.50 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ になるよう調整し電極シートを得た。

【0157】

<非水系二次電池(2016コイン型電池)の作製>

上記方法で作製した負極材料が $12.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ 付着した電極シートを直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜き、リチウム金属箔を直径 14 mm の円板状に打ち抜き対極とした。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容積比 = 3 : 7)に、 LiPF_6 を 1 mol/L になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ(多孔性ポリエチレンフィルム製)を置き、2016コイン型電池をそれぞれ作製した。

40

【0158】

<非水系二次電池(ラミネート型電池)の作製方法>

上記方法で作製した負極材料が $6.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ 付着した電極シートを $4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ に切り出し負極とし、NMCからなる正極を同面積で切り出し、負極と正極の間にはセパレータ(多孔性ポリエチレンフィルム製)を置き、組み合わせた。エチレン

50

カーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（容積比 = 3 : 3 : 4）に、 LiPF_6 を 1.2 mol/L になるように溶解させた電解液を $250 \mu\text{l}$ 注液してラミネート型電池を作製した。

【0159】

< 1 s t 放電容量の測定方法 >

上述の方法で作製した非水系二次電池（2016 コイン型電池）を用いて、下記の測定方法で電池充放電時の容量を測定した。

0.04 C の電流密度でリチウム対極に対して 5 mV まで充電し、さらに 5 mV の一定電圧で電流密度が 0.005 C になるまで充電し、負極中にリチウムをドープした後、0.08 C の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行った。引き続き同電流密度で 2 回目の充放電を行い、この 2 サイクル目の放電容量を本材料の 1 s t 放電容量とした。

10

【0160】

< 低温出力特性 >

上記非水電解液二次電池の作製法により作製したラミネート型非水電解液二次電池を用いて、下記の測定方法で低温出力特性を測定した。

充放電サイクルを経ていない非水電解液二次電池に対して、25 で電圧範囲 4.1 V ~ 3.0 V、電流値 0.2 C（1 時間率の放電容量による定格容量を 1 時間で放電する電流値を 1 C とする、以下同様）にて 3 サイクル、電圧範囲 4.2 V ~ 3.0 V、電流値 0.2 C にて（充電時には 4.2 V にて定電圧充電をさらに 2.5 時間実施）2 サイクル、初期充放電を行った。

20

【0161】

さらに、SOC 50% まで電流値 0.2 C で充電を行った後、-30 の低温環境下で、 $1/8 \text{ C}$ 、 $1/4 \text{ C}$ 、 $1/2 \text{ C}$ 、 1.5 C 、 2 C の各電流値で 2 秒間定電流放電させ、各々の条件の放電における 2 秒後の電池電圧の降下を測定し、それらの測定値から充電上限電圧を 3 V とした際に、2 秒間に流すことのできる電流値 I を算出し、 $3 \times I \text{ (W)}$ という式で計算される値をそれぞれの電池の低温出力特性とした。

実施例において、製造した負極材の物性は以下の方法により測定した。また、造粒剤の粘度、接触角、表面張力、 r_{cs} は、それぞれ明細書中に記載の方法により測定した。

30

【0162】

< 平均粒径 d_{50} ; d_{50} >

界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（ツィーン 20（登録商標））の 0.2 質量% 水溶液 10 mL に、炭素材 0.01 g を懸濁させ、これを測定サンプルとして市販のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（例えば HORIBA 製 LA-920）に導入し、測定サンプルに 28 kHz の超音波を出力 60 W で 1 分間照射した後、前記測定装置において体積基準のメジアン径として測定した。

【0163】

< タップ密度 ; $Tap(Y)$ >

粉体密度測定器を用い、直径 1.6 cm、体積容量 20 cm^3 の円筒状タップセルに、目開き $300 \mu\text{m}$ の篩を通して本発明の炭素材を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長 10 mm のタップを 1000 回行なって、その時の体積と試料の質量から求めた密度として定義した。

40

【0164】

< BET 法により測定した比表面積 ; $SA(X)$ >

表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用い、炭素材試料に対して窒素流通 350 で 15 分間予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着 BET 1 点法によって測定した。

【0165】

50

(実施例 1)

d 5 0 が 1 0 0 μm の鱗片状天然黒鉛を粉碎ローターとライナーを有する機械式粉碎機により粉碎し、d 5 0 が 3 0 μm 、水分量 0 . 0 3 質量% の鱗片状天然黒鉛を得た。得られた鱗片状天然黒鉛 1 0 0 g に造粒剤としてパラフィン系オイル（流動パラフィン、和光純薬工業社製、一級、2 5 における物性：粘度 = 9 5 c P、接触角 = 1 3 . 2 °、表面張力 = 3 1 . 7 m N / m、 $r_c s = 3 0 . 9$ ）を 6 g 添加して攪拌混合した後、得られたサンプルをハンマーミル（I K A 社製 M F 1 0）で回転数 3 0 0 0 r p m にて解砕混合し、造粒剤が均一に添着した鱗片状天然黒鉛を得た。得られた造粒剤が均一に添着した鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム N H S - 1 型にて、球形化処理中に生成する微粉を母材に付着、及び球形化粒子に内包させながら、ローター周速度 8 5 m / 秒で 1 0 分間の機械的作用による球形化処理を行い、d 5 0 が 1 9 . 4 μm の球形化天然黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 3 0 であることが確認された。前記測定法で d 5 0、S A、T a p、1 s t 放電容量、低温出力特性を測定した。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 6 6 】

(実施例 2)

実施例 1 で得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 4 2 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 6 7 】

(実施例 3)

実施例 1 で得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 5 0 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 6 8 】

(実施例 4)

実施例 1 で得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 6 5 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 6 9 】

(参考例 5)

実施例 1 で得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 1 0 0 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

50

【 0 1 7 0 】

(比較例 1)

d 5 0 が 1 0 0 μm の鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS - 1 型にて、ローター周速度 8 5 m / 秒で 1 0 分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d 5 0 が 1 0 . 8 μm の球形化黒鉛を得た。

【 0 1 7 1 】

得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 2 0 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 7 2 】

(比較例 2)

d 5 0 が 1 0 0 μm の鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS - 1 型にて、ローター周速度 8 5 m / 秒で 1 0 分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d 5 0 が 1 0 . 8 μm の球形化黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 4 0 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 7 3 】

(比較例 3)

d 5 0 が 1 0 0 μm の鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS - 1 型にて、ローター周速度 8 5 m / 秒で 3 分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d 5 0 が 1 5 . 7 μm の球形化黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は 1 : 0 . 0 1 5 であることが確認された。実施例 1 同様の測定を行った結果を表 1 に示す。

30

40

【 0 1 7 4 】

(比較例 4)

d 5 0 が 1 0 0 μm の鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS - 1 型にて、ローター周速度 8 5 m / 秒で 3 分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d 5 0 が 1 5 . 7 μm の球形化黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で 1 3 0 0 熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、

50

黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は1：0.040であることが確認された。実施例1同様の測定を行った結果を表1に示す。

【0175】

（比較例5）

d50が100 μ mの鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型にて、ローター周速度85m/秒で10分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d50が10.8 μ mの球形化黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で1300 $^{\circ}$ C熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は1：0.013であることが確認された。実施例1同様の測定を行った結果を表1に示す。

【0176】

（比較例6）

d50が100 μ mの鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型にて、ローター周速度85m/秒で3分間の機械的作用による球形化処理を行った。得られたサンプルには母材に付着、及び内包されていない状態の鱗片黒鉛や球形化処理中に生成する鱗片黒鉛状微粉が多く存在していることが確認された。このサンプルを分級により上記鱗片黒鉛状微粉を除去し、d50が19.5 μ mの球形化黒鉛を得た。得られた球形化天然黒鉛と非晶質炭素前駆体としてコールタールピッチを混合し、不活性ガス中で1300 $^{\circ}$ C熱処理を施した後、焼成物を解砕・分級処理することにより、黒鉛粒子と非晶質炭素とが複合化した複層構造炭素材を得た。焼成収率から、得られた複層構造炭素材において、球形化黒鉛質粒子と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は1：0.075であることが確認された。実施例1同様の測定を行った結果を表1に示す。

【0177】

【表1】

表1

	d50 (μ m)	SA(X) (m^2/g)	Tap(Y) (g/cm^3)	10Y+0.26X	1st放電容量 (mAh/g)	低温出力 (W)
実施例1	17.9	7.38	1.16	13.51	366	0.094
実施例2	18.4	5.79	1.19	13.37	363	0.099
実施例3	19.4	5.15	1.18	13.15	363	0.099
実施例4	20.0	4.30	1.20	13.08	362	0.102
参考例5	22.4	2.88	1.19	12.64	358	0.090
比較例1	10.4	3.92	1.08	11.82	364	0.087
比較例2	10.5	2.97	1.11	11.87	360	0.080
比較例3	15.8	3.53	1.11	12.06	362	0.085
比較例4	15.4	2.51	1.15	12.13	361	0.069
比較例5	10.7	4.48	1.07	11.88	364	0.086
比較例6	19.3	1.82	1.21	12.56	361	0.059

【0178】

実施例1～5は、規定粒度へ調整した鱗片状天然黒鉛に、球形化処理中に生成する微粉

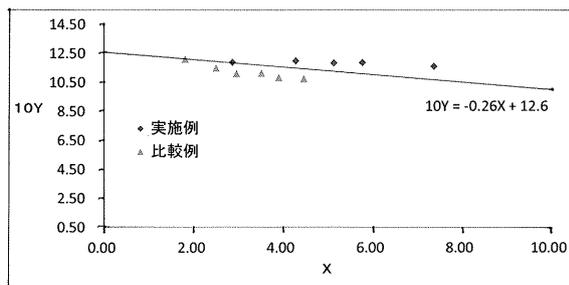
を母材に付着、及び/又は球形化粒子に内包しながら球形化处理することにより、上記式(1)を満足することが出来たため、高容量且つ優れた低温出力特性を示した。

【産業上の利用可能性】

【0179】

本発明の炭素材は、それを非水系二次電池負極用の活物質として用いることにより、容量且つ、優れた入出力特性、高温保存特性、サイクル特性な非水系二次電池を提供することができる。また、当該材料の製造方法によれば、その工程数が少ない故、安定して効率的且つ安価に製造することができる。

【図1】



フロントページの続き

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特開2004-079344(JP,A)
特開2010-251314(JP,A)
国際公開第2011/125577(WO,A1)
特開2008-181870(JP,A)
特開2014-191924(JP,A)
特開平11-054123(JP,A)
特開2016-178074(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36 - 4/62
H01M 4/13 - 4/1399