

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4171259号
(P4171259)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(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	IO3	
HO1M 10/40	(2006.01)	HO1M 10/40	Z	

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-221237 (P2002-221237)	(73) 特許権者	591067794
(22) 出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)		JFEケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2003-171110 (P2003-171110A)		東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(43) 公開日	平成15年6月17日(2003.6.17)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成17年2月15日(2005.2.15)		弁理士 渡辺 望穂
(31) 優先権主張番号	特願2001-293912 (P2001-293912)	(74) 代理人	100090217
(32) 優先日	平成13年9月26日(2001.9.26)		弁理士 三和 晴子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	江口 邦彦
			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】 黒鉛質材料の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極材料およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

揮発分量は2.0質量%以上20質量%未満である黒鉛前駆体に、該黒鉛前駆体の粒子骨格を実質的に破壊しないメカノケミカル処理を施した後、黒鉛化して、ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} のピーク強度(I_{1360})と 1580 cm^{-1} のピーク強度(I_{1580})の強度比(I_{1360}/I_{1580})が0.05以上である黒鉛質材料を得ることを特徴とする黒鉛質材料の製造方法。

【請求項2】

揮発分量が2.0質量%以上20質量%未満である黒鉛前駆体を粉碎した後、メカノケミカル処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の黒鉛質材料の製造方法。

【請求項3】

前記黒鉛前駆体が、黒鉛前駆体原料に親水性微粒子を含有させ、これを加熱して得られることを特徴とする請求項1または2に記載の黒鉛質材料の製造方法。

【請求項4】

前記黒鉛質材料の炭素網面層の面間隔(d_{002})が0.3365nm以下、結晶子のC軸方向の大きさ(L_c)が40nm以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の黒鉛質材料の製造方法。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の製造方法によって得られる黒鉛質材料からなるリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項6】

請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、黒鉛質材料の製造方法、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極材料およびさらにそれを用いた、初期充放電効率が高く、かつ放電容量も高いリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。この状況のなか、負極にリチウムを利用したリチウム二次電池はエネルギー密度が高く、高電圧化が可能であるという利点を有することから注目されている。

このリチウム二次電池では、リチウム金属をそのまま負極として用いる場合、充電時にリチウムがデンドライト状に析出するため、負極が劣化し、充放電サイクルが短いことが知られている。またデンドライト状に析出したリチウムがセパレータを貫通して、正極に達し短絡する可能性もある。

【0003】

このため正・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し、充放電過程における非水溶媒の出入を層間で行うようにしたリチウムイオン二次電池が検討されている。

この負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出する能力を有し、リチウム金属の析出を防止し得る炭素材料を用いることが提案されている。炭素材料としては黒鉛結晶性構造または乱層構造などの多種多様な構造、組織、形態のものが知られており、それにより充放電時の作動電圧を初めとする電極性能が大きく異なる。その中でも、特に充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性を示す黒鉛が有望視されている（特公昭62-23433号公報など）。

【0004】

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して形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面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（電気化学および工業物理化学、61(2),1383(1993)など）。また、黒鉛材料は、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（J.Electrochem.Soc.,Vol.140,9,2490(1993)など）。これらから黒鉛材料を用いて、組電池にした場合には、高出力を得ることが可能になると考えられ、一般的に炭素負極材料の理論容量（限界値）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 LiC_6 が形成された場合の放電容量 372mAh/g とされている。

【0005】

一方、黒鉛を負極材料としたリチウムイオン二次電池は、黒鉛の結晶性が高くなるに伴い、初回の充電時に黒鉛表面で電解液の分解などの電池反応に関与しない副反応が起こりやすく、その後の充電・放電過程で電気量として取り出すことができない不可逆容量（=初回の充電容量-初回の放電容量）の増加が著しく、初回の放電時に数十から数百 mAh/g レベルの放電容量ロスを示すという問題がある（J.Electrochem.Soc.,Vol.117 222(1970)など）。

【0006】

上記電解液の分解などの副反応は、分解生成物が黒鉛（炭素）表面に堆積・成長し、電子が黒鉛表面から溶媒などに直接移動できない程度の厚さとなるまで継続する。また溶媒分子とリチウムイオンとがコインターカレートして黒鉛表面層が剥げ落ち、新たに露出した

10

20

30

40

50

黒鉛表面が電解液と反応することにより不可逆容量が大きくなる場合があること、すなわち初期充放電効率が低くなることも報告されている（J.Electrochem.Soc.,Vol.137, 2009 (1990)）。

【0007】

このような不可逆容量の増加（低い初期充放電効率）は、二次電池中への正極材の追加により補償することができるが、余分な正極材の添加は、エネルギー密度の減少という新たな問題を生じるため、避けることが望ましい。

【0008】

上記のように黒鉛を負極炭素材料として用いたリチウムイオン二次電池では、高い放電容量と低い不可逆容量とは相反する要求であるが、これを解決するものとして、高結晶性黒鉛材料（核）の表面を低結晶性材料で被覆して多層構造とする方法も提案されている。大別すれば、

（1）核となる高結晶性黒鉛材料の表面を、プロパン、ベンゼンなどの有機化合物の熱分解ガスを用いて低結晶性炭素で被覆するもの（特開平4-368778号公報、特開平5-275076号公報）、

【0009】

（2）核となる高結晶性黒鉛材料に、ピッチなどの炭素材料を液相で被覆あるいは含浸した後、1000 程度の温度で焼成して表層に炭素質物を形成させるもの（特開平5-121066号公報、特開平5-217604号公報、特開平6-84516号公報、特開平11-54123号公報および特開2000-229924号公報）、

（3）黒鉛結晶性材料あるいは生コークスなどの黒鉛前駆体を、酸化性雰囲気中気相または液相で300 程度で酸化処理するもの（特開平10-326611号公報、特開平10-218615号公報）、

（4）さらに（1）～（3）を組み合わせたもの（特開平10-214615号公報、特開平10-284080号公報）などである。

【0010】

しかしながら、上記（1）の方法は、工業的生産の観点からは製造工程が煩雑でコストが高いという問題があり、また被覆厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという課題がある。上記（2）の方法は、1000 程度で焼成した際に被覆黒鉛が強固に接着し、解砕時に被膜が剥離するなどして、表層の均質性や厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという課題がある。

また、上記（3）の方法において、高い初期充放電効率を得るためには、高度に酸化する必要があるが、これによって表層のみならず、結晶性黒鉛材料の内部（核）の結晶性をも低下させてしまい、放電容量の低下を引き起こすという課題がある。

【0011】

また、いずれの方法も近年の高容量化の要求に対しては放電容量が不足するという課題がある。

電池としての放電容量を高めるためには、電池の放電容量は負極を構成する活物質（黒鉛）層の容積当たりの放電容量に大きく依存するため、活物質の単位重量当たりの放電容量（mAh/g）を高め、かつ、活物質を高密度に充填する必要がある。

しかし、上記の被覆黒鉛粒子を高密度に充填して負極を形成すると、被膜が剥がれたり、黒鉛粒子が割れたりして、電解液との反応性が高い黒鉛表面が露出し、不可逆容量の増大を招くという課題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量の小さい）がともに得られる黒鉛質材料を、黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性良く製造する方法、この方法により得られる黒鉛質材料を用いるリチウムイオン二次電池用負極、お

10

20

30

40

50

よび上記電池特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、特定量の揮発分を含有する黒鉛前駆体に、剪断力と圧縮力を同時に付加し得るメカノケミカル処理を施した後、黒鉛化することにより、非酸化性雰囲気で行われる黒鉛化（高温加熱）時の材料同士の融着を抑制し、かつ、高結晶性黒鉛からなる核の表面を、核に比べて相対的に低結晶性に変え、均一な低結晶性薄膜が核から剥離することがない黒鉛質材料を、効率良く製造する方法が見出された。

【0014】

また、本発明者は、黒鉛前駆体原料として、好ましくは石油系および/または石炭系重質油のタールおよび/またはピッチを用いることにより、より好ましくはさらに親水性微粒子を石油系および/または石炭系重質油のタールおよび/またはピッチに配合することにより、焼成後の解砕が容易となり、低結晶性被膜の剥離が抑制され、初期充電効率を更に向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0015】

すなわち、本発明は、揮発分量は2.0質量%以上20質量%未満である黒鉛前駆体に、該黒鉛前駆体の粒子骨格を実質的に破壊しないメカノケミカル処理を施した後、黒鉛化して、ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} のピーク強度(I_{1360})と 1580 cm^{-1} のピーク強度(I_{1580})の強度比(I_{1360}/I_{1580})が0.05以上である黒鉛質材料を得ることを特徴とする黒鉛質材料の製造方法である。

20

【0016】

前記黒鉛前駆体が、バルクメソフェーズ、メソフェーズ小球体または生コークスであることが好ましい。

【0017】

前記黒鉛前駆体が、黒鉛前駆体原料に親水性微粒子を含有させ、これを加熱して得られるのが好ましい。

【0018】

また前記黒鉛質材料の炭素網面層の面間隔(d_{002})が 0.3365 nm 以下、結晶子のC軸方向の大きさ(L_c)が 40 nm 以上であることが好ましい。

【0019】

また本発明は、前記の製造方法によって得られる黒鉛質材料からなるリチウムイオン二次電池用負極材料である。

30

【0020】

また本発明は、前記のリチウムイオン二次電池用負極材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、まず本発明の黒鉛質材料の製造方法について説明する。

<黒鉛前駆体>

本発明に用いられる黒鉛前駆体は、軟化点(メトラー法)が約 360 以上の固体であり、ある程度黒鉛構造が成長しているものである。黒鉛構造の成長度合いを表す指標としては、黒鉛前駆体が含有する揮発分量が挙げられる。黒鉛前駆体の揮発分量は2.0質量%以上20質量%未満、好ましくは $4\sim 15$ 質量%である。ここで、揮発分量は、JISK 2425の固定炭素法に準拠して以下のように測定される。

40

【0022】

揮発分量の測定方法： 試料(黒鉛前駆体) 1 g を坩堝に量り取り、蓋をしないで 430 の電気炉で 30 min 間加熱する。その後、二重坩堝とし、 800 の電気炉で 30 min 間加熱して揮発分を除き、減量率を揮発分とする。

【0023】

黒鉛構造の成長度合いを表す指標としてキノリン不溶分(QI)を目安とすることもでき

50

る。Q I が 100 質量% に近づくほど黒鉛構造が成長していることを意味する。
ここで、Q I は、J I S K 2 4 2 5 に準拠して、以下のような濾過法により測定される。

Q I 測定法： 粉末材料（黒鉛前駆体）をキノリンに溶解させ、75 で30分間加熱した後、濾過器を用いて熱いうちに吸引濾過する。残分をキノリン、アセトンの順にそれぞれ濾液が無色になるまで洗浄した後、乾燥して質量を量り、キノリン不溶分を算出する。なお濾過助剤として珪藻土を用いる。濾過器はJ I S R 3 5 0 3 に規定する壺型濾過器 1 G 4 を用いる。

【0024】

揮発分量が多い、あるいはQ I が低い黒鉛前駆体は、黒鉛化条件下に溶解性を示す。したがって、このような黒鉛前駆体をそのまま黒鉛化処理した場合には、通常は形状が変化したり、材料同士の融着を起こす。特に、揮発分量が20質量%以上では、メカノケミカル処理を施しても、その後の熱処理によって黒鉛前駆体が再溶解し、表層のみの結晶構造を乱すことが困難となる。このような理由から、本発明に用いられる黒鉛前駆体は、揮発分量が20質量%未満でなければならず、Q I が50質量%超であるのが好ましい。

10

【0025】

一方、揮発分量が少ない、あるいはQ I が高い黒鉛前駆体は、上記のような溶解性を示さなくなる（不融化）が、揮発分量が2.0質量%未満では、メカノケミカル処理によって表層の結晶構造を乱すことが困難となり、低結晶性表面の形成が不確実になる。したがって、本発明では、揮発分量が2.0質量%以上20質量%未満、好ましくは4~15質量%の黒鉛前駆体が用いられる。Q I によるときは、50質量%超100質量%未満、好ましくは80~99.5質量%の黒鉛前駆体が用いられる。

20

【0026】

黒鉛前駆体は、上記のような揮発分を含有する固体状黒鉛質材料であれば特に限定されないが、好ましくはタール、ピッチなどの石油系または石炭系重質油のうちの少なくとも一つを出発原料（黒鉛前駆体原料）とし、芳香環の重縮合反応を経て製造される黒鉛前駆体、例えば、バルクメソフェーズ、メソフェーズ小球体、生コークスなどを用いることができる。

【0027】

ここで、メソフェーズ小球体は、タールやピッチ中の芳香族成分が縮合やスタッキングした球状物を称し、タールおよび/またはピッチなどの黒鉛前駆体原料を加熱（熱処理）することにより得られる。

30

バルクメソフェーズは、メソフェーズ小球体同士が合体、成長して黒鉛前駆体原料の全域（全体）が異方性構造（メソフェーズ）となったものであり、タールおよび/またはピッチなどの黒鉛前駆体原料の加熱によりメソフェーズ小球体を生成させ、そのままさらに加熱を続けることにより得られる。

生コークスは、上記のようにしてバルクメソフェーズを生成させ、そのままさらに加熱することにより得られる。一般的には、室炉式、ディレードコーカ・カルサイナー方式に代表される加熱方式によって、ピッチを熱処理しコークス化する。

【0028】

上記熱処理は、減圧下、常圧下または加圧下のいずれで行ってもよい。該熱処理の温度範囲は通常300~1200、好ましくは350~600であり、熱処理時間は特に限定されないが、0.5~100h程度である。

40

また該熱処理は、非酸化性雰囲気で行うのが好ましいが、若干の（弱）酸化性雰囲気で行うこともできる。

なお、該熱処理は、複数回行ってよい。

上記熱処理後の処理は、特に限定されず、任意の方法で黒鉛前駆体を分離、粉碎してもよい。例えば、メソフェーズ小球体の分離は、熱時加圧ろ過、熱時減圧ろ過などにより行うことができる。

【0029】

50

なお、重縮合反応前のピッチの揮発分量は20～40質量%程度、QIは0～20質量%程度である。

【0030】

本発明において、黒鉛前駆体原料として、タールおよび/またはピッチなどの石油系および/または石炭系重質油を用いる場合は、該黒鉛前駆体原料中にさらに、親水性微粒子を含有(配合)させることが好ましい。親水性微粒子の配合によって、後述する解砕工程が容易になり、アスペクト比が小さく球状に近い形状の黒鉛前駆体粒子を得ることが可能となる。

親水性微粒子は、親油性であるタールおよび/またはピッチなどの黒鉛前駆体原料、ならびに、これらを加熱して生成する上記メソフェーズ小球体などの黒鉛前駆体に対する密着性が低いものが好ましい。これらとの密着性が高い場合には、親水性微粒子の配合による解砕性の改良効果が小さくなることがある。

また、親水性微粒子は、焼成工程や後述する高温加熱処理(黒鉛化)工程の際に、炭素と反応するものであってもよく、また、最終的に得られる黒鉛質材料中に残存するものであってもよいが、親水性微粒子およびその反応生成物が最終的に気化、分解し、黒鉛質材料中に残存しないことが好ましい。

【0031】

親水性微粒子は、その大きさが小さいものほど少ない配合量で親水性微粒子の配合による解砕性の改良効果を実現できる。親水性微粒子の平均直径は好ましくは1 μm 以下である。平均直径が1 μm よりも大きいと、大量の親水性微粒子を添加する必要が生じる場合があり、最終的に得られる黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池の電池特性の低下を招くことがある。

また、親水性微粒子の配合量は、得られる黒鉛質材料に対して、0.01～10質量%であり、特に0.05～3質量%であるのが好ましい。0.01質量%未満であると、親水性微粒子の配合による解砕性の改良効果が小さくなる場合があり、10質量%を超えると、最終的に得られる黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池の電池特性の低下を招く恐れがある。

【0032】

上記の好適条件を満たす親水性微粒子としては、気相無水シリカ、気相アルミナ、気相チタニアなどの気相法によって得られる金属酸化物；酸化処理したカーボンブラックなどの炭素質粒子；鉄黒、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ベンガラ、鉛丹、亜鉛華、鉛白、硫酸鉛、リトポン、チタニア、酸化アンチモン、アルミナホワイト、グロスホワイト、サチン白、石墨などの顔料；カオリンクレー、ロウ石クレー、焼成クレー、含水ケイ酸アルミニウム合成品などのケイ酸アルミニウム類；白亜、チョークなどの炭酸カルシウム類；ドロマイト粉末などのカルシウム・マグネシウム炭酸塩類；マグネサイト粉末、塩基性炭酸マグネシウムなどの炭酸マグネシウム類；ワラストナイト、含水ケイ酸カルシウム合成品などのケイ酸カルシウム類；タルク、マイカなどのケイ酸マグネシウム類；石英粉末、微粉ケイ酸、珪藻土、シリカ粉などのケイ酸類；樹脂ビーズなどが例示される。

【0033】

本発明においては、親水性微粒子は、上記例示したものを複数種混合して用いることもできる。

中でも、黒鉛前駆体原料や黒鉛前駆体などと反応しないものが好ましく、気相法によって得られる気相無水シリカ、気相アルミナ、気相チタニアなどが特に好ましい。

【0034】

親水性微粒子を黒鉛前駆体原料に含有(配合)させる方法としては、特に限定されないが、予め親水性微粒子を溶媒中に分散させ、熔融状態のタールおよび/またはピッチなどの石油系および/または石炭系重質油などに該分散液を注入し、攪拌する方法が挙げられる。

溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キノリン、タール中油、タール重油などを用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0035】

このようにして得られる黒鉛前駆体の形状は特に限定されず、粒状、鱗片状、球状、針状、繊維状などで例示されるいずれでもよい。粉碎、分級などにより、所定の粒子形状に調整するには、公知の各種方法を採用することができる。粉碎方式としては、例えば、ローラー式、衝撃式、摩擦式、圧縮式、石臼式、動体衝突式、渦流（気流）式、剪断式、振動式などの各種市販粉碎機を使用することができる。

【0036】

本発明の製造方法では、黒鉛化時に、溶融変形あるいは固体同士の融着などを生じないので、原料の固体状黒鉛前駆体の形状のまま黒鉛質材料が得られる。このため、黒鉛前駆体を所望する製品の形状で供すれば、黒鉛化後に所望形状に粉碎や成形する必要がなく工程が簡素化される。さらにはこれによって低結晶化した表面をそのまま保持処理できるので、本発明の効果をよりよく奏することができる。

例えば、本発明の黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛前駆体を粒状あるいは球状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は5～100 μm 、より好ましくは5～30 μm である。メソフェーズ小球体は、そのものが粒状であるので好ましい。

なお、本発明の黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくてもよく、中心部と表面部の揮発分量が異なってもよい。

【0037】

<メカノケミカル処理>

本発明のメカノケミカル処理とは、黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に掛ける処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる核の表面に、核に対して相対的に低結晶性な層を有する多層構造の黒鉛前駆体を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きい、これら機械的応力は、黒鉛前駆体の表面に掛かることが好ましく、黒鉛前駆体の粒子骨格を実質的に破壊しない。黒鉛前駆体の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による黒鉛前駆体の平均粒子径の低下率を20%以下に抑えることが好ましい。

【0038】

メカノケミカル処理は、黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力とを同時に掛けることができる装置であればよく、構造、種類は特に限定されない。例えば、加圧ニーダー、二本ロールなどの混練機、回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）などを使用することができる。

【0039】

上記のうちでも回転速度差を利用して剪断力および圧縮力を同時に付加する装置、例えば、図3(a)～(b)に模式的機構を示すホソカワミクロン（株）製メカノフュージョンシステムが好ましい。すなわち、回転ドラム11と、該回転ドラム11と回転速度の異なる内部部材（インナーピース）12と、黒鉛前駆体13の循環機構14と排出機構15を有する装置を用い、回転ドラム11と内部部材12との間に供給された黒鉛前駆体13に遠心力を付加しながら、内部部材12により回転ドラム11との速度差に起因する圧縮力と剪断力とを同時に繰返し付加することによりメカノケミカル処理することができる。

【0040】

また、例えば、図2に模式的機構を示す（株）奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムを用いることもできる。すなわち、固定ドラム21、高速回転するローター22、黒鉛前駆体23の循環機構24と排出機構25、ブレード26、ステーター27およびジャケット28を有する装置を用い、黒鉛前駆体23を、固定ドラム21とローター22の間に供給し、固定ドラム21とローター22との速度差に起因する圧縮力と剪断力とを黒鉛前駆体23に付加する装置を用いてメカノケミカル処理をしてもよい。

【0041】

メカノケミカル処理の条件は、使用する装置によっても異なり一概には言えないが、処理による黒鉛前駆体の平均粒子径の低下率を20%以下に抑えるように設定するのが好ましい。例えば、回転ドラムと内部部材を備えた装置(図3)を用いる場合には、回転ドラムと内部部材との周速度差:5~50m/s、両者間の距離1~100mm、処理時間5~60minの条件下で行うことが好ましい。

また固定ドラム-高速回転ローターを備える装置(図2)の場合には、固定ドラムとローターとの周速度差10~100m/s、処理時間30s~5minの条件下で行うことが好ましい。

また、メカノケミカル処理の処理前、処理過程、処理後のいずれかにおいて、本発明の効果を増大させる範囲において、公知の導電性材料、イオン伝導性材料、界面活性剤、金属化合物、結合剤などの各種添加剤を併用することもできる。

【0042】

また、本発明においては、上記黒鉛前駆体の粉碎と上記メカノケミカル処理を同時に(連続的に)行うこともできる。

これらの処理を同時に(連続的に)行うことにより、製造工程の簡素化、連続大量処理などが可能となる。

このような同時(連続)処理を可能とする装置は、粉碎とメカノケミカル処理を行うことができる装置であればよく、構造、種類は特に限定されない。例えば、スーパーマスコロイダー(増幸産業(株)製)に代表される石臼式摩砕機などを使用することができる。その模式的機構(概略図)を図4に示す。

【0043】

固定された上グラインダー33、回転翼31とともに回転する下グラインダー34を有する装置を用い、黒鉛前駆体32を回転翼31の直上に供給し、黒鉛前駆体は遠心力により下グラインダー34と上グラインダー33との間に移送され、さらに装置外に排出される。上グラインダー33と下グラインダー34の間に移送された黒鉛前駆体32は、上グラインダー33と下グラインダー34の速度差に起因する圧縮力と剪断力により粉碎されるとともに、メカノケミカル処理を受ける。

【0044】

上記黒鉛前駆体の粉碎と上記メカノケミカル処理を同時に(連続的に)行う場合の処理条件は、使用する装置によっても異なり一概には言えないが、グラインダー間距離10~100 μ m、回転数1000~5000rpmであるのが好ましい。

【0045】

<高温加熱(黒鉛化)>

メカノケミカル処理した黒鉛前駆体は、所定の形状に調整された後、坩堝などの容器を用いて、非酸化性雰囲気下で高温加熱され、黒鉛化される。加熱温度は、特に制限されるものではないが、黒鉛化度を上げる観点から高いほど好ましい。具体的には、1300超が好ましく、1500以上がより好ましい。加熱温度の上限は、装置の耐熱性や黒鉛の昇華を防ぐ観点から3200であり、好ましくは3000である。このような高温に0.5~50h、好ましくは2~20h加熱することにより、リチウムイオン二次電池負極用材料などとして好適に用いることができる、層状構造が十分発達した高度の黒鉛化度を有する黒鉛質材料を得ることができる。

【0046】

<黒鉛質材料の粉体特性>

本発明で得られる黒鉛質材料は、球状に近い形状、例えば、塊状、角の取れた不定形状、球状または楕円体状で得ることができ、リチウムイオン二次電池負極用材料として使用する場合は、その平均粒子径が5~100 μ mであることが好ましく、特に5~30 μ mであるのが好ましい。

本発明の黒鉛質材料の球状に近い形状は、リチウムイオン二次電池負極用材料として、急速充放電効率(ハイレート特性)や、サイクル特性の向上に寄与する。

10

20

30

40

50

黒鉛質材料の平均アスペクト比は3以下が好ましく、特に2以下が好ましい。

また、本発明では、緻密な粒子を形成することができ、高い嵩密度を発現することができる。嵩密度が高いと、負極を高密度で製造する際の黒鉛質材料の破壊などを軽減することができ有利である。

嵩密度は、 0.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、特に 0.7 g/cm^3 以上であることが好ましい。

本発明の黒鉛質材料の比表面積はリチウムイオン二次電池の特性や、負極合剤ペーストの性状などに合わせ、任意に設計することが可能である。ただし、窒素ガス吸着BET比表面積で $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとリチウムイオン二次電池の安全性および初期充放電効率の低下を招く場合がある。一般に、窒素ガス吸着BET比表面積で、 $0.3 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、特に $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましい。

10

【0047】

<黒鉛質材料表面の結晶性>

本発明で得られる黒鉛質材料は表面の結晶性が、核の結晶性に比べ相対的に低いことを特徴とする。黒鉛質材料の表面の結晶性は、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトルによって評価される。すなわち、黒鉛構造に基づく9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当するE_{2g}型振動に対応した 1580 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルと、主に表層での結晶欠陥、積層不整などの結晶構造の乱れを反映した 1360 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルを、 514.5 nm の波長を持つアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析器（日本分光（株）製、NR1100）により測定する。それぞれのラマンスペクトルのピーク強度からその強度比（ $R = I_{1360} / I_{1580}$ ）を算出し、強度比が大きいものほど表面の結晶性が低いと評価する。強度比Rは、不可逆容量を小さくする観点から、 $R < 0.05$ である。R < 0.05の場合には不可逆容量が大きく、十分な電池性能が得られない。これは表面層の結晶化が進みすぎて黒鉛質材料表面での電解液の分解反応が進行しやすくなるためと考えられる。

20

【0048】

一方、黒鉛質材料の平均的な結晶性は、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔（ d_{002} ）および結晶子のC軸方向の大きさ（L_c）から判定することができる。すなわち、CuK α 線をX線源、高純度シリコンを標準物質に使用して、黒鉛質材料に対し（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。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いる。

30

【0049】

黒鉛構造の発達度合いの指標となるX線回折法による d_{002} およびL_cは、高い放電容量を発現させる観点から、 $d_{002} = 0.3365 \text{ nm}$ 、L_c = 40 nm であるのが好ましく、 $d_{002} = 0.3362 \text{ nm}$ 、L_c = 50 nm であるのが特に好ましい。 $d_{002} > 0.3365 \text{ nm}$ 、L_c < 40 nm の場合には、黒鉛構造の発達の程度が低いため、黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いたとき、リチウムイオンのドーブ量が小さく、高い放電容量を得ることができない場合がある。

40

【0050】

本発明の黒鉛質材料の製造方法により、X線広角回折法における d_{002} およびL_cを変化させることなく、ラマン分光法におけるR値を大きくすることが可能になる。そして、得られた黒鉛質材料は、高結晶性の核と、相対的に低結晶性の表面を有する構造で、該表面は、高結晶性の核と密着しており表面剥離が極めて起きにくく、また黒鉛質材料の表面が乱れた構造であるため、高い充放電容量が得られ、かつ初期充放電サイクルにおける不可逆容量が小さい（初期充放電効率が高い）のである。すなわち、黒鉛質材料の表面部分が乱れた構造であるため、高い放電容量を保持したまま不可逆容量を小さくすることができるので、リチウムイオン二次電池の負極材料として極めて有用である。

【0051】

本発明の方法により得られる黒鉛質材料は、その特徴を活かしてリチウムイオン二次電池

50

の負極以外の用途、例えば、燃料電池セパレータ用の導電材や、耐火物用黒鉛などにも転用することができるが、リチウムイオン二次電池負極用材料として好適に用いられる。したがって、本発明は、さらに、該黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池負極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【0052】

<リチウムイオン二次電池>

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し、正・負極はそれぞれリチウムイオンの担持体からなり、充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われる。

本質的に、充電時にはリチウムイオンが負極中にドーブされ、放電時には負極から脱ドーブする電池機構である。

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材料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。

【0053】

<負極>

上記黒鉛質材料から負極の製造は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、黒鉛質材料の性能を十分に引き出し、かつ粉末に対する賦型性が高く、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。

負極製造時には、黒鉛質材料に結合剤を加えた負極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、例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などのフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンラバー、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。

【0054】

具体的には、例えば、黒鉛質材料を分級など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。ペーストは、翼式ホモミキサーにて300～3000rpm程度で撹拌することにより調製することができる。

【0055】

例えば、黒鉛質材料と、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂粉末を、イソプロピルアルコールなどの溶媒中で混合、混練した後、塗布することができる。また黒鉛質材料と、ポリフッ化ビニリデンなど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などの水溶性粘結剤を、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコールなど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。

【0056】

黒鉛質材料と結合剤の混合物を集電体に塗布する際の塗布厚は10～300μmとするのが適当である。

また黒鉛質材料と、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形することもできる。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧などの圧着を行うと、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。

【0057】

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などの網状のものなどが用いられる。集電体としては、例えば銅、ステンレス、ニッケルなどを挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20μ

10

20

30

40

50

m 程度が好適である。

【0058】

<正極>

正極の材料（正極活物質）としては、充分量のリチウムイオンをドーブ/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、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）およびそれらのリチウム含有化合物、一般式 $M_x Mo_y S_{8-y}$ （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。

【0059】

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、 $LiM(1)_{1-p}M(2)_pO_2$ （式中 P は 0 < P < 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 $LiM(1)_{2-q}M(2)_qO_4$ （式中 Q は 0 < Q < 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。

上記において、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。

【0060】

リチウム含有遷移金属酸化物としては、より具体的に、 $LiCoO_2$ 、 $Li_pNi_qM_{1-q}O_2$ （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、 $0.05 < p < 0.5$ 、 $0.5 < q < 1.0$ 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。

【0061】

上記のようなリチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、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、水酸化物などからも合成可能である。

本発明では、正極活性物質は、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、炭酸リチウムなどの炭素塩を添加することもできる。

【0062】

このような正極材料によって正極を形成するには、例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、例えば炭素材料、黒鉛やカーボンブラックが用いられる。

【0063】

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などの網状などのものが用いられる。例えば集電体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔などを挙げるることができる。その厚さとしては、10 ~ 40 μm のものが好適である。

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よく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧など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。

【0064】

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。

【0065】

10

20

30

40

50

< 電解質 >

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、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 、 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。

電解液中の電解質塩濃度は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

【0066】

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など、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などの高分子電解質電池として構成される。

【0067】

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、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、ジメチルサルファイトなどの非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

【0068】

水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質など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、ポリエチレンオキサイドやその架橋体などのエーテル系高分子、ポリメタクリレート系、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などのフッ素系高分子などを単独、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などから、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などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0069】

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、可塑剤である水電解液中の電解質塩濃度は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

このような固体電解質の製造方法としては特に制限はないが、例えば、マトリクスを形成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融する方法、適当な有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒を溶解させた後、有機溶剤を蒸発させる方法、並びに高分子電解質の原料となる重合性モノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、それに紫外線、電子線または分子線などを照射して重合させ高分子電解質を製造する方法などを挙げることができる。

また、前記固体電解質中の溶媒の添加割合は、 $10 \sim 90 \text{ 質量\%}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $30 \sim 80 \text{ 質量\%}$ である。上記溶媒の添加割合が $10 \sim 90 \text{ 質量\%}$ であると、導

10

20

30

40

50

電率が高く、かつ機械的強度が高く、成膜しやすい。

【0070】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレータを使用することもできる。セパレータは、特に限定されるものではないが、例えば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが挙げられる。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などである。

【0071】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、初期充放電効率が改善したことから、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、黒鉛質材料を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、例えば負極、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い。このような黒鉛質材料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、また黒鉛質材料粉末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。

【0072】

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、ボタン型など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、過充電など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。

【0073】

【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。また以下の実施例および比較例では、黒鉛質材料を、図1に示すような構成の評価用のボタン型二次電池を作製して評価した。

【0074】

(実施例1)

<黒鉛質材料の調製>

揮発分を約40質量%含有するコールタールピッチ(川崎製鉄(株)製、PK-QL)を非酸化性雰囲気中、温度450で12h加熱して、芳香環を重縮合反応させ、下記に示す黒鉛前駆体を得た。

揮発分量： 6.0質量%
 QI(キノリン不溶分量)： 96質量%
 (JIS K2425に規定された濾過法による)
 軟化点(メトラ法)： 450

【0075】

この黒鉛前駆体を衝突式粉碎機を用いて粉碎し、平均粒子径20 μm の塊状粒子に調整した。ついで、図2に示すメカノケミカル処理装置((株)奈良機械製作所製、ハイブリダイゼーションシステム)を用いて、メカノケミカル処理を行った。すなわち、ローターの周速度50m/sで処理時間3minの条件で処理することにより、該装置内に投入された黒鉛前駆体の表面に、主として衝撃力、圧縮力、摩擦力、剪断力などの機械的作用を繰り返し付加した。メカノケミカル処理後の黒鉛前駆体の平均粒子径は19 μm であった。

【0076】

ついで、メカノケミカル処理した黒鉛前駆体を黒鉛坩堝に充填し、坩堝の周囲にコークスブリーズを充填して3000で5h加熱し黒鉛化した。黒鉛化後の黒鉛質材料に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。次に得られた黒鉛質材料の黒鉛化度をX

10

20

30

40

50

線広角回折法およびラマン分光法によって評価した。結果（黒鉛化度）を第1表に示す。この黒鉛質材料を用いて作用電極（負極）を製造した。

【0077】

<負極合剤ペーストの調製>

上記で得られた黒鉛質材料90質量%と、結合剤としてポリフッ化ビニリデン10質量%とを、N-メチルピロリドンを溶剤に用いて混合し、ホモミキサーを用いて2000rpmで30min間攪拌し、有機溶剤系負極合剤ペーストを調製した。

【0078】

<作用電極（負極）の製造>

上記の負極合剤ペーストを銅箔（集電体7b）上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中で90℃で溶剤を揮発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで、集電体に密着した負極合剤層からなる作用電極（負極）2を製造した。

【0079】

<対極の製造>

リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径15.5mmの円柱状に打ち抜いて、ニッケルネットからなる集電体（7a）と、該集電体に密着したリチウム金属箔からなる対極4を製造した。

【0080】

<電解質>

プロピレンカーボネート10mol%、エチレンカーボネート50mol%およびジエチルカーボネート40mol%の割合の混合溶媒に、 LiClO_4 を1mol/Lとなる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体に含浸させ、電解質液が含浸されたセパレータ5を製造した。

【0081】

<評価電池の製造>

評価電池として図1に示すボタン型二次電池を製造した。

外装カップ1と外装缶3とは、その周縁部において絶縁ガスケット6を介してかしめられた密閉構造を有し、その内部に、外装缶3の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体7a、リチウム箔よりなる円盤状の対極4、電解質溶液が含浸されたセパレータ5、負極合剤からなる円盤状の作用電極（負極）2および銅箔からなる集電体7bが積層された電池系である。

【0082】

評価電池は、電解質溶液を含浸させたセパレータ5を、集電体7bに密着した作用電極2と、集電体7aに密着した対極4との間に挟んで積層した後、作用電極2を外装カップ1内に、対極4を外装缶3内に収容して、外装カップ1と外装缶3とを合わせ、外装カップ1と外装缶3との周縁部を絶縁ガスケット6を介してかしめ密閉して製造した。

この評価電池は、実電池において負極用活物質として使用可能な黒鉛質材料を含有する作用電極（負極）2と、リチウム金属箔からなる対極4とから構成される電池である。

以上のようにして製造された評価電池について、25℃の温度で下記のような充放電試験を行った。

【0083】

<充放電試験>

0.9mA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20μAになるまで充電を続けた後、120min休止した。

次に0.9mAの電流値で、回路電圧が2.5V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充電容量と放電容量を求め、次式から初期充放電効率を計算した。

10

20

30

40

50

初期充放電効率(%) = (第1サイクルの放電容量 / 第1サイクルの充電容量) × 100
 なおこの試験では、リチウムイオンを黒鉛質材料中にドーブする過程を充電、黒鉛質材料から脱ドーブする過程を放電とした。

【0084】

<急速放電効率試験>

第2サイクルにおいて、上記第1サイクルと同様にして充電した後、18mAの電流値で、回路電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける放電容量から、次式にしたがって急速放電効率(ハイレート特性)を評価した。

急速放電効率(%) = (第2サイクルの放電容量 / 第1サイクルの放電容量) × 100

【0085】

<サイクル特性試験>

また、上記評価とは別に第1サイクルと同一の条件で10回充放電を繰り返し、次式にしたがってサイクル特性を評価した。

サイクル特性(%) = (第10サイクルの放電容量 / 第1サイクルの放電容量) × 100

【0086】

上記試験は、負極の電極密度を、1.6g/cm³ および1.8g/cm³ としてそれぞれ行い、測定された黒鉛質材料粉末1g当たりの放電容量(mAh/g)、初回充放電効率(%)、急速放電効率(%)およびサイクル特性(%)の値(電池特性)を第1表に示す。

第1表に示されるように、作用電極(実電池の負極に相当)に本発明の黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池は、負極の電極密度によらずに、高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率(すなわち小さな不可逆容量)を有する。

また、急速放電効率(%)およびサイクル特性は、優れた値を示し電極密度を高くした場合においても、良好な値を維持した。

【0087】

(比較例1)

実施例1と同じ黒鉛前駆体の粉碎品に、メカノケミカル処理を施さなかった以外は実施例1と同様にして黒鉛質材料を製造した。

黒鉛化後の黒鉛質材料は融着し、粉碎形状を保持できなかった。そこで、融着した黒鉛質材料を再度、同様に粉碎して平均粒子径19μmに調整し、さらにそれを用いて実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

第1表に示されるように、本発明の特徴であるメカノケミカル処理を施さない場合には、初期充放電効率が小さい(不可逆容量が大きい)。なお、実施例1は比較例1に比べ、R値が大きく、黒鉛質材料の表面が選択的に低結晶化されているのがわかる。

【0088】

(比較例2)

揮発分を約40質量%含有するコールタールピッチ(川崎製鉄(株)製、PK-QL)を非酸化性雰囲気中で、温度600で12h加熱し、芳香環を重縮合反応させ、下記に示す黒鉛前駆体を得た。

揮発分量： 1.8質量%

QI(キノリン不溶分量)： 100質量%

軟化点(メトラ法)： 測定不可能(500以上でも軟化せず)

【0089】

得られた黒鉛前駆体を実施例1と同様にして、粉碎、黒鉛化し、さらにそれを用いて実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

第1表に示されるように、本発明の特徴である黒鉛前駆体の揮発分量2質量%以上を満たさない場合には、黒鉛表面を低結晶化することが困難となり、初期充放電効率が小さい(不可逆容量が大きい)ものとなった。

【0090】

(実施例2~3、比較例3)

10

20

30

40

50

黒鉛前駆体の揮発分量を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして黒鉛質材料を製造し、さらにそれを用いて実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

【0091】

(実施例4)

コールタールピッチ中に、気相無水シリカ(日本アエロジル社製、AEROSIL-50、平均粒子径0.030 μ m、添加量1質量%)を添加した以外は、実施例1と同様にして黒鉛前駆体を得た。得られた黒鉛前駆体を実施例1と同様にして、粉碎、黒鉛化し、さらにそれを用いて実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

10

第1表に示されるように、本発明の黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池は負極の電池密度によらずに高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率(すなわち小さな不可逆容量)を有した。また、黒鉛前駆体原料中に親水性の微粒子を介在させた結果、電極密度を高くした場合における急速放電効率およびサイクル特性が優れていた。粒子が球状に近い形状に調整された効果が現れていた。

【0092】

(実施例5)

実施例1で用いたコールタールピッチ中に気相チタニア(日本アエロジル社製、二酸化チタンP-25、平均粒子径0.021 μ m、添加量0.5質量%)を添加し、非酸化性雰囲気中、温度530で5h加熱して、芳香環を重縮合反応させ、第1表に示す黒鉛前駆体を得た。

20

この黒鉛前駆体を渦流式粉碎机を用いて粉碎し、平均粒子径25 μ mの塊状粒子に調整した。ついで、図3に示すメカノケミカル処理装置(ホソカワミクロン(株)製、メカノフュージョンシステム)を用いてメカノケミカル処理を行った。すなわち、回転ドラムの周速度20m/s、処理時間30min、回転ドラムと内部部材との距離5mmの条件下で、該装置内に投入された黒鉛前駆体の表面に、主として圧縮力、剪断力などの機械的作用を繰り返し付加した。メカノケミカル処理後の黒鉛前駆体の平均粒子径は24 μ mであった。

得られた黒鉛前駆体を実施例1と同様にして、粉碎、黒鉛化し、さらにそれを用いて実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

30

【0093】

第1表に示されるように、本発明の黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池は負極の電極密度によらずに高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率(すなわち小さな不可逆容量)を有した。また、黒鉛前駆体原料中に親水性の微粒子を介在させた結果、電極密度を高くした場合における急速放電効率およびサイクル特性が優れていた。粒子が球状に近い形状に調整された効果が現れていた。

【0094】

(実施例6)

実施例1で用いたコールタールピッチ中に気相アルミナ(日本アエロジル社製、酸化アルミニウムC、平均粒子径0.013 μ m、添加量0.3質量%)を添加し、非酸化性雰囲気中、温度440で12h加熱して、芳香環を重縮合反応させ、第1表に示す黒鉛前駆体を得た。

40

この黒鉛前駆体を図4に示すメカノケミカル処理装置(増幸産業(株)製、スーパーマスコロイダー)を用いて粉碎とメカノケミカル処理を同時に行った。すなわち、120#のグラインダーを用い、グラインダー間距離40 μ m、回転数2000rpmの条件下で、黒鉛前駆体の粗粒子を粉碎すると同時に、該黒鉛前駆体粗粒子の表面に、主として衝撃力、圧縮力、剪断力、摩擦力などの機械的作用を付加し、平均粒子径24 μ mの角が取れた球状に近い塊状の黒鉛前駆体を得た。

得られた黒鉛前駆体を実施例1と同様にして黒鉛化した。黒鉛化後の黒鉛質粒子に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。それを用いて実施例1と同様に評価電池

50

を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を第1表に示す。

【0095】

第1表に示されるように、本発明の黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池は、実施例1～5に比較すると、若干放電容量が劣るものの、高いレベルの放電容量を有し、かつ負極の電極密度によらずに高い初期充放電効率（すなわち小さな不可逆容量）を有した。また、急速放電効率およびサイクル特性が優れていた。

【0096】

(比較例4)

実質的に揮発分がない天然黒鉛（マダガスカル産、リン片状、平均粒子径10 μm 、平均厚さ2 μm ）を、実施例1と同様にメカノケミカル処理した。メカノケミカル処理後の黒鉛に、融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。その平均粒子径は9 μm 、平均厚さ2 μm であった。ついで、該黒鉛を用いて、実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を第1表に示す。

10

【0097】

(比較例5 = 従来例)

実質的に揮発分がない天然黒鉛（マダガスカル産、リン片状、平均粒子径10 μm 、平均厚さ2 μm ）を用いて、メカノケミカル処理を施さなかった以外は実施例1と同様にして黒鉛質材料を製造した。ついで、実施例1と同様に評価電池を製造した。黒鉛化度および電池特性を第1表に示す。

【0098】

20

【表1】

第 1 表 (その1)

	黒鉛前駆体原料	添加成分				黒鉛前駆体の性状		メカノケミカル処理
		黒鉛		親水性微粒子		揮発分 (%)	Q I (%)	
		形状	含有量* (%)	種類	含有量* (%)			
実施例 1	コールタールピッチ	-	0	-	0	6.0	96	あり
比較例 1	コールタールピッチ	-	0	-	0	6.0	96	無し
比較例 2	コールタールピッチ	-	0	-	0	1.8	100	あり
実施例 2	コールタールピッチ	-	0	-	0	3.0	99	あり
実施例 3	コールタールピッチ	-	0	-	0	12.0	85	あり
比較例 3	コールタールピッチ	-	0	-	0	22.0	26	あり
実施例 4	コールタールピッチ	-	0	気相シリカ	1.7	6.0	96	あり
実施例 5	コールタールピッチ	-	0	気相チタニア	0.8	4.3	98	あり
実施例 6	コールタールピッチ	-	0	気相アルミナ	0.5	7.5	94	あり (粉碎と同時)
比較例 4	-	リン片状	100	-	0	0	100	あり
比較例 5	-	リン片状	100	-	0	0	100	無し

*含有量：黒鉛質材料中に含まれる量に換算した値

【 0 0 9 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

第 1 表 (その2)

	黒鉛質材料の特性		電池特性								備考
	X線広角回折		電極密度：1.6 g/cm ³				電極密度：1.8 g/cm ³				
	d ₀₀₂ (nm)	Lc (nm)	放電容量 (mAh/g)	初期充放 電効率 (%)	急速放電 効率 (%)	サイクル 特性 (%)	放電容量 (mAh/g)	初期充放 電効率 (%)	急速放電 効率 (%)	サイクル 特性 (%)	
実施例 1	0.3360	75	358	94	84	92	358	92	80	89	1)
比較例 1	0.3360	75	359	80	80	88	359	78	71	84	
比較例 2	0.3359	76	360	84	72	83	360	80	65	75	1)
実施例 2	0.3359	76	360	93	82	91	360	91	78	87	
実施例 3	0.3362	72	356	96	85	93	356	93	80	90	1)
比較例 3	0.3361	73	357	79	78	85	357	75	72	78	
実施例 4	0.3360	70	358	95	88	95	358	93	84	90	2)
実施例 5	0.3359	75	360	94	89	96	360	93	85	91	
実施例 6	0.3364	67	351	92	90	96	351	91	87	93	2)
比較例 4	0.3356	53	369	78	65	75	368	73	52	58	
比較例 5	0.3356	53	370	72	58	73	369	65	47	54	

備考 1) 黒鉛化後に粒子が融着したため、再粉碎したもので評価
2) 黒鉛前駆体の代わりに天然黒鉛のみを使用

【0100】

【発明の効果】

本発明の黒鉛質材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池は、高い放電容量を維持したまま、不可逆容量を低減することが可能であり、さらに、初期充放電効率を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図 1】 本発明で用いた評価電池の断面図である。

【図 2】 本発明で用いたメカノケミカル処理装置の概略図である。

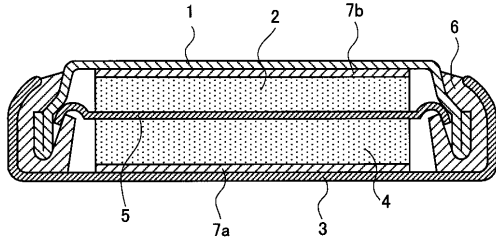
【図 3】 (a) は本発明で用いるメカノケミカル処理装置の作用機構を説明する図であり、(b) は該装置の構成を示す概略図である。

【図 4】 本発明で用いた他のメカノケミカル処理装置の概略図である。

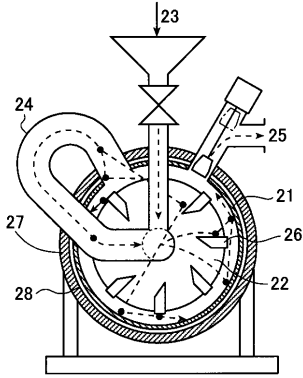
【符号の説明】

1	外装カップ	
2	作用電極	
3	外装缶	
4	対極	10
5	セパレータ	
6	絶縁ガスカート	
7 a , 7 b	集電体	
1 1	回転ドラム	
1 2	内部部材 (インナーピース)	
1 3	黒鉛前駆体	
1 4	循環機構	
1 5	排出機構	
2 1	固定ドラム	
2 2	ローター	20
2 3	黒鉛前駆体	
2 4	循環機構	
2 5	排出機構	
2 6	ブレード	
2 7	ステーター	
2 8	ジャケット	
3 1	回転翼	
3 2	黒鉛前駆体	
3 3	上グラインダー	
3 4	下グラインダー	30

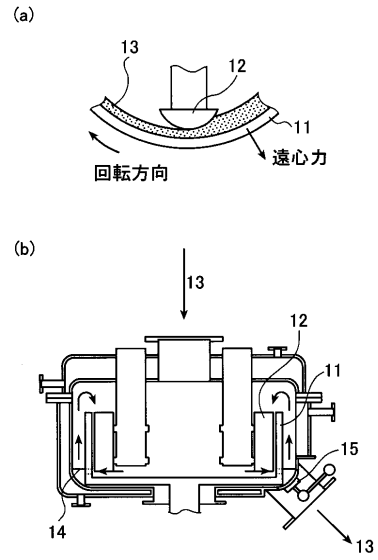
【図1】



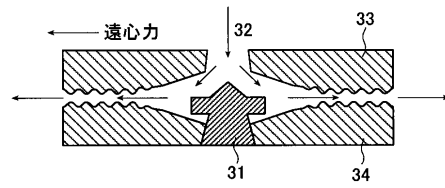
【図2】



【図3】



【図4】



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 佐藤 則夫
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

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開2001-023635(JP,A)
特開2001-106519(JP,A)
特開2000-090924(JP,A)
特開平10-330107(JP,A)
特開2000-090926(JP,A)
特開平09-231974(JP,A)
田沼健一, 高山俊夫, 小早川紘一, 佐藤祐一, 河合隆伸, 横山昭, メカノケミカル法により表面修飾した黒鉛質炭素材料の電極特性, 電気化学会大会講演要旨集, 2001年 3月25日, Vol.68th, Page.227
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00-31/36
H01M 4/00-4/62
JSTPlus(JDreamII)