

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6911221号  
(P6911221)

(45) 発行日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(24) 登録日 令和3年7月9日(2021.7.9)

(51) Int.Cl. F I  
**CO 1 B 32/20 (2017.01)** CO 1 B 32/20  
**HO 1 M 4/133 (2010.01)** HO 1 M 4/133  
**HO 1 M 4/587 (2010.01)** HO 1 M 4/587

請求項の数 6 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2021-521446 (P2021-521446)</p> <p>(86) (22) 出願日 令和2年12月17日 (2020.12.17)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2020/047268</p> <p>審査請求日 令和3年4月19日 (2021.4.19)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2020-11361 (P2020-11361)</p> <p>(32) 優先日 令和2年1月28日 (2020.1.28)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 591067794 J F E ケミカル株式会社 東京都台東区蔵前二丁目17番4号</p> <p>(74) 代理人 100152984 弁理士 伊東 秀明</p> <p>(74) 代理人 100168985 弁理士 蜂谷 浩久</p> <p>(72) 発明者 石 博昭 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F E ケミカル株式会社内</p> <p>(72) 発明者 塩出 哲夫 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F E ケミカル株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】炭素質材料、炭素質材料の製造方法、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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

最小粒子径が  $3.00 \mu\text{m}$  超、 $4.80 \mu\text{m}$  以下、平均粒子径  $D_{50}$  が  $5.00 \mu\text{m}$  以上、 $18.0 \mu\text{m}$  以下、円形度が  $0.82$  以上  $0.94$  以下、アスペクト比が  $1.48$  以上  $1.65$  以下、かつ、ラマン R 値が  $0.40$  超である、コークスの黒鉛化物からなる炭素質材料。

【請求項2】

前記炭素質材料が石炭コークスの黒鉛化物である、請求項1に記載の炭素質材料。

【請求項3】

請求項1または2に記載の炭素質材料を製造する方法であって、  
 原料であるコークスを粉砕し、黒鉛化し、せん断力および圧縮力を付与し、  
前記黒鉛化の前、または、前記黒鉛化の後でかつ前記したせん断力および圧縮力を付与する前に、微粉を除去する、炭素質材料の製造方法。

【請求項4】

前記コークスが石炭コークスである、請求項3に記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項5】

請求項1または2に記載の炭素質材料を含有する、リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項6】

請求項5に記載の負極を有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭素質材料、炭素質材料の製造方法、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に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池の負極材料として、コークスを原料とする炭素質材料が使用される場合がある。この場合、粉碎したコークスを黒鉛化することが一般的であり、更に、造粒や表面改質を組み合わせることも提案されている（特許文献1）。

## 【先行技術文献】

10

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開2012-94505号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

コークスを原料とする炭素質材料を、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたときに、放電容量や初回充放電効率などの電池特性や電極剥離強度などの負極特性が不十分である場合があった。

そこで、本発明は、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合に電池特性が優れる炭素質材料を提供することを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を採用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0006】

すなわち、本発明は、以下の[1]～[5]を提供する。

[1] 最小粒子径が3.00 $\mu$ m超、円形度が0.82以上0.94以下、アスペクト比が1.48以上1.65以下、かつ、ラマンR値が0.40超である、炭素質材料。

[2] 上記炭素質材料が石炭コークスの黒鉛化物である、上記[1]に記載の炭素質材料。

30

[3] 上記[1]または[2]に記載の炭素質材料を製造する方法であって、原料であるコークスを粉碎し、黒鉛化し、せん断力および圧縮力を付与し、上記黒鉛化の前または後に、微粉を除去する、炭素質材料の製造方法。

[4] 上記コークスが石炭コークスである、上記[3]に記載の炭素質材料の製造方法。

[5] 上記[1]または[2]に記載の炭素質材料を含有する、リチウムイオン二次電池用負極。

[6] 上記[5]に記載の負極を有する、リチウムイオン二次電池。

## 【発明の効果】

40

## 【0007】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合に電池特性や負極特性が優れる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

【図1】実施例1の炭素質材料を示すSEM写真である。

【図2】実施例および比較例において電池特性を評価するために作製した評価電池の断面図である。

【図3】電極剥離強度試験に用いる試験片の図である。

## 【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明において、範囲を「～」を用いて表示した場合、その範囲には「～」の両端を含むものとする。例えば、A～Bという範囲には、AおよびBを含む。

## 【 0 0 1 0 】

## 〔炭素質材料〕

本発明の炭素質材料は、最小粒子径が $3.00\mu\text{m}$ 超、円形度が $0.82$ 以上 $0.94$ 以下、アスペクト比が $1.48$ 以上 $1.65$ 以下、かつ、ラマンR値が $0.40$ 超である。

本発明の炭素質材料を用いて得られるリチウムイオン二次電池用負極（負極）は、高密度である。これは、本発明の炭素質材料においては、最小粒子径が $3.00\mu\text{m}$ 超であり、すなわち、粒子径が $3.00\mu\text{m}$ 以下の微粉を除去されているためと推測される。

10

このような負極を用いたリチウムイオン二次電池は、放電容量や初回充放電効率などの電池特性に優れる。

## 【 0 0 1 1 】

## 粒子径

本発明の炭素質材料の最小粒子径は、 $3.00\mu\text{m}$ 超である。

負極がより高密度化し、電池特性がより優れるという理由から、本発明の炭素質材料の最小粒子径は、 $3.20\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3.40\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $3.60\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $3.80\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $4.00\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

20

一方、上限は特に限定されないが、本発明の炭素質材料の最小粒子径は、 $10.00\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $9.00\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $8.00\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $4.80\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の炭素質材料の粒子径 $D_{50}$ は、 $5.00\mu\text{m}$ 以上 $25.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $18.0\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $12.9\mu\text{m}$ 以上 $17.5\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

粒子径 $D_{50}$ は、粒度分布の累積度数が体積百分率で $50\%$ となる粒子径である。

## 【 0 0 1 3 】

## 円形度

本発明の炭素質材料の円形度は、 $0.82$ 以上であり、 $0.83$ 以上が好ましく、 $0.84$ 以上がより好ましい。円形度が1に近いほど炭素質材料の形状は球形となり、負極がより高密度化する。

30

一方、実際に円形度を1にするコスト等を考慮すると、本発明の炭素質材料の円形度は、 $0.94$ 以下であり、 $0.93$ 以下が好ましく、 $0.92$ 以下がより好ましく、さらに好ましくは $0.91$ 以下であり、最も好ましくは $0.88$ 未満である。

## 【 0 0 1 4 】

## アスペクト比

本発明の炭素質材料のアスペクト比は、 $1.65$ 以下であり、 $1.60$ 以下が好ましく、 $1.55$ 以下がより好ましい。アスペクト比が1に近いほど炭素質材料の形状は球形となり、負極がより高密度化する。

40

一方、実際にアスペクト比を1にするコスト等を考慮すると、本発明の炭素質材料のアスペクト比は、 $1.48$ 以上であり、 $1.49$ 以上が好ましく、 $1.50$ 以上がより好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

炭素質材料の粒子径は、レーザー式粒度分布測定装置（セイシン企業社製、LMS-200e）を用い、イオン交換水を分散媒とし、サンプル液の量を $40\text{mL}$ とした条件で測定して求められる値である。

炭素質材料の円形度およびアスペクト比は、粒子形状測定装置（セイシン企業社製、PITA-1）を用い、イオン交換水を分散媒とし、サンプル液の量を $1.25\mu\text{L}$ とした

50

条件で測定して求められる値である。

【0016】

ラマンR値

本発明の炭素質材料のラマンR値は、0.40超である。ラマンR値が低すぎると、リチウムイオンの挿入または脱離に関わるエッジが少なすぎ、電池特性が不十分となる。

電池特性がより優れるという理由から、本発明の炭素質材料のラマンR値は、0.45以上が好ましく、0.50以上がより好ましく、さらに好ましくは0.50超である。

【0017】

一方、上限は特に限定されないが、ラマンR値が高いことは、炭素質材料の表面の非晶質炭素量が多いことを意味する。このため、ラマンR値が高いと、非晶質炭素の持つ不可逆容量の影響が大きくなり、電池容量が低下する場合がある。このような観点からは、本発明の炭素質材料のラマンR値は、1.20以下が好ましく、1.10以下がより好ましく、0.80以下が更に好ましい。

10

【0018】

炭素質材料のラマンR値は、次のように求める。

ラマン分光測定装置（堀場製作所社製、LabRAM ARAMIS）を用い、波長532nmで顕微ラマン分析を100回行ない、ラマンスペクトルを得る。得られたラマンスペクトルにおける、Dバンド（1350～1370 $\text{cm}^{-1}$ の領域に存在するピーク）の強度 $I_D$ と、Gバンド（1570～1630 $\text{cm}^{-1}$ の領域に存在するピーク）の強度 $I_G$ との比を、ラマンR値（ $I_D / I_G$ ）として算出する。

20

【0019】

比表面積

本発明の炭素質材料の比表面積は、特に限定されないが、1.0～5.0 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、1.2～3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましく、1.3～2.6 $\text{m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

炭素質材料の比表面積は、粉体分析装置（カンタクローム社製、Monosorb）を用いて、窒素ガス吸着によるBET1点法により求める。

【0020】

[炭素質材料の製造方法]

本発明の炭素質材料の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう）は、上述した本発明の炭素質材料を製造する方法であって、原料であるコークスを粉砕し、黒鉛化し、せん断力および圧縮力を付与し、上記黒鉛化の前または後に、微粉を除去する。

30

【0021】

コークス

原料として、コークスを用いる。コークスとしては、例えば、石炭コークス、石油コークスが挙げられる。石炭コークスは、石炭を高温（約1000～1100）で乾留して得られる、金属性光沢のある灰黒色の多孔質固体である。石油コークスは、石油の重質留分を高温で熱分解して得られるコークスである。

コークスは、か焼前のコークス（生コークス）であってもよく、か焼されたコークス（カルサインコークス）であってもよい。コークスのか焼は、例えば、ローターリーキルンなどを用いて、約900～1500の温度で行なわれる。

40

負極がより高密度化し、電池特性がより優れるという理由から、石炭コークスを用いることが好ましく、か焼前の石炭コークスを用いることがより好ましい。

【0022】

粉砕

原料であるコークスを粉砕して、粉砕品を得る。

このとき、コークスを、平均粒子径が例えば5.00～15.00 $\mu\text{m}$ となるように粉砕する。

粉砕に用いる装置としては、特に限定されず、例えば、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などの粗粉砕機；ロールクラッシャー、

50

ハンマーミルなどの中間粉碎機；機械式粉碎機、気流式粉碎機、旋回流式粉碎機などの微粉碎機；等が挙げられる。

なお、か焼前のコークス（生コークス）を原料として用いる場合は、粉碎前に、例えば100～200 で乾燥してもよい。

#### 【0023】

##### 黒鉛化

コークスの粉碎品を加熱することにより黒鉛化し、黒鉛化品を得る。

黒鉛化する際の加熱温度（黒鉛化温度）は、2500 以上が好ましく、2800 以上がより好ましい。一方、黒鉛化温度は、4000 以下が好ましく、3500 以下がより好ましい。黒鉛化温度がこの範囲であれば、黒鉛化品の結晶性などが良好となる。

10

#### 【0024】

##### 微粉の除去

粉碎品を黒鉛化する前または後に、微粉を除去する。すなわち、粒子径が3.00 μm 以下の微粉を除去する。これにより、最小粒子径が3.00 μm 超の炭素質材料が得られる。

黒鉛化の前に微粉を除去する場合は、粉碎品の微粉を除去する。一方、黒鉛化の後に微粉を除去する場合は、黒鉛化品の微粉を除去する。

#### 【0025】

微粉除去の方法としては、特に限定されないが、例えば、風力分級機などを用いて乾式で分級する方法が挙げられる。

20

風力分級機の方式としては、例えば、内部ロータにより遠心力を発生させ、微粉のみ外部ブローにより吸引させて分級する強制遠心分離式；内部ロータにより風を循環させ、被処理物の比重差によって分級する比重選別式；被処理物を気流に乗せて管内に投入し、慣性と気流の抵抗を利用して、被処理物の飛行軌跡の違いにより分級する重力慣性分離式；等が挙げられ、適宜選択できる。

#### 【0026】

##### せん断力および圧縮力の付与

微粉が除去された黒鉛化品に、せん断力および圧縮力を付与する。こうして、本発明の炭素質材料が得られる。

具体的には、黒鉛化品に、いわゆるメカノケミカル処理を施す。このとき、円形度、アスペクト比およびラマンR値が上述した範囲を満たすように、メカノケミカル処理により付与されるせん断力や圧縮力などの強度を、適宜調整する。

30

メカノケミカル処理に用いる装置としては、例えば、ハイブリダイゼーション（奈良機械製作所社製）、メカノマイクロス（奈良機械製作所社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）等のせん断圧縮加工装置が好適に挙げられる。

#### 【0027】

##### [リチウムイオン二次電池用負極（負極）]

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、本発明の炭素質材料を含有するリチウムイオン二次電池用負極である。リチウムイオン二次電池用負極を単に「負極」ともいう。

#### 【0028】

本発明の負極は、通常の負極に準じて作製される。

40

負極の作製時には、本発明の炭素質材料に結合剤を加えて予め調製した負極合剤を用いることが好ましい。負極合剤には、本発明の炭素質被覆黒鉛粒子以外の活物質や導電材が含まれていてもよい。

結合剤としては、電解質に対して、化学的および電気化学的に安定性を示すものが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデ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ゴムなどの樹脂；カルボキシメチルセルロース；等が用いられ、これらを2種以上併用することもできる。

結合剤は、通常、負極合剤の全量中の1～20質量%程度の割合で用いられる。

#### 【0029】

50

より具体的には、まず、任意で、本発明の炭素質材料を分級などにより所望の粒度に調整する。その後、本発明の炭素質材料を結合剤と混合し、得られた混合物を溶剤に分散させて、ペースト状の負極合剤を調製する。溶剤としては、水、イソピロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。混合や分散には、公知の攪拌機、混合機、混練機、ニーダーなどが用いられる。

#### 【0030】

調製したペーストを、集電体の片面または両面に塗布し、乾燥する。こうして、集電体に均一かつ強固に密着した負極合剤層（負極）が得られる。負極合剤層の厚さは、10～200 μmが好ましく、20～100 μmがより好ましい。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧などの圧着を行なうことにより、負極合剤層（負極）と集電体との密着強度をより高めることができる。

集電体の形状は、特に限定されないが、例えば、箔状、メッシュ、エキスパンドメタルなどの網状などである。集電体の材質としては、銅、ステンレス、ニッケルなどが好ましい。集電体の厚さは、箔状の場合で5～20 μm程度が好ましい。

#### 【0031】

##### [リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の負極を有するリチウムイオン二次電池である。

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の負極のほかに、更に、正極および非水電解質などを有する。本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、負極、非水電解質、正極の順で積層し、電池の外装材内に収容することにより構成される。

本発明のリチウムイオン二次電池は、用途、搭載機器、要求される充放電容量などに応じて、円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの中から任意に選択できる。

#### 【0032】

##### 正極

正極の材料（正極活物質）は、充分量のリチウムを吸蔵/離脱し得るものを選択するのが好ましい。正極活物質としては、リチウムのほか、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物などのリチウム含有化合物；一般式  $M_x M_o_6 S_8 \cdot y$ （式中Mは少なくとも一種の遷移金属元素であり、Xは0 X 4、Yは0 Y 1の範囲の数値である）で表されるシェブレル相化合物；活性炭；活性炭素繊維；等が挙げられる。バナジウム酸化物は、 $V_2 O_5$ 、 $V_6 O_{13}$ 、 $V_2 O_4$ 、 $V_3 O_8$ で示される。

#### 【0033】

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とを固溶したものであってもよい。複合酸化物は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $Li M^1_{1-x} M^2_x O_2$ （式中M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>は少なくとも一種の遷移金属元素であり、Xは0 X 1の範囲の数値である）、または、 $Li M^1_{1-y} M^2_y O_4$ （式中M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>は少なくとも一種の遷移金属元素であり、Yは0 Y 1の範囲の数値である）で示される。

M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>で示される遷移金属元素は、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどであり、好ましいのはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alなどである。好ましい具体例は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ などである。

リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、リチウム、遷移金属の酸化物、水酸化物、塩類等を出発原料とし、これら出発原料を所望の金属酸化物の組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600～1000の温度で焼成することにより得ることができる。

#### 【0034】

正極活物質は、上述した化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。例えば、正極中に炭酸リチウム等の炭素塩を添加できる。正極を形成するに際しては、従来公知

10

20

30

40

50

の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用できる。

【0035】

正極は、例えば、正極活物質と、結合剤と、正極に導電性を付与するための導電剤とからなる正極合剤を、集電体の両面に塗布して正極合剤層を形成して作製される。

結合剤としては、負極の作製に使用される結合剤を使用できる。

導電剤としては、黒鉛化物、カーボンブラックなどの公知の導電剤が使用される。

集電体の形状は特に限定されないが、箔状または網状等が挙げられる。集電体の材質は、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等である。集電体の厚さは、10～40 μmが好ましい。

正極も、負極と同様に、ペースト状の正極合剤を、集電体に塗布、乾燥し、その後、プレス加圧等の圧着を行なってもよい。

10

【0036】

非水電解質

非水電解質は液状の非水電解質（非水電解質液）としてもよく、固体電解質またはゲル電解質などの高分子電解質としてもよい。

前者の場合、非水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池として構成される。後者の場合、非水電解質電池は、高分子固体電解質、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。

【0037】

非水電解質としては、通常非水電解質液に使用される電解質塩である、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}]_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ などのリチウム塩が用いられる。酸化安定性の点からは、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。

20

非水電解質液中の電解質塩の濃度は、0.1～5.0 mol/Lが好ましく、0.5～3.0 mol/Lがより好ましい。

【0038】

非水電解質液を調製するための溶媒としては、例えば、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などのカーボネート；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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテルなどのエーテル；スルホラン、メチルスルホランなどのチオエーテル；アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル；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エン、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、ジメチルスルファイトなどの非プロトン性有機溶媒；等が挙げられる。

30

40

【0039】

非水電解質を、固体電解質またはゲル電解質などの高分子電解質とする場合、マトリクスとして可塑剤（非水電解質液）でゲル化された高分子を用いることが好ましい。

マトリクスを構成する高分子としては、ポリエチレンオキシド、その架橋体などのエーテル系高分子化合物；ポリ(メタ)アクリレート系高分子化合物；ポリビニリデンフルオライド、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化合物；等が好適に用いられる。

可塑剤である非水電解質液中の電解質塩の濃度は、0.1～5.0 mol/Lが好ましく、0.5～2.0 mol/Lがより好ましい。

高分子電解質において、可塑剤の割合は、10～90質量%が好ましく、30～80質

50

量%がより好ましい。

【0040】

セパレータ

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレータも使用できる。

セパレータは、その材質は特に限定されないが、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが用いられる。これらのうち、合成樹脂製微多孔膜が好ましく、なかでも、ポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面でより好ましい。ポリオレフィン系微多孔膜としては、ポリエチレン製微多孔膜、ポリプロピレン製微多孔膜、これらを複合した微多孔膜などが好適に挙げられる。

【実施例】

【0041】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されない。

【0042】

実施例1

《炭素質材料の作製》

か焼前の石炭コークス（宝武炭材料科技有限公司製、負極用焦1号）（生コークスに該当）を、回転式キルンを用いて200で乾燥し、乾燥品を得た。乾燥品を、気流式粉碎機（セイシン企業社製、NSTJ-200）を用いて平均粒子径が10 $\mu$ mとなるように粉碎し、粉碎品を得た。

粉碎品を、黒鉛ルツボに封入した状態で、東海カーボン株式会社にて3000で加熱することにより黒鉛化し、黒鉛化品を得た。

黒鉛化品について、風力分級機（日本ドナルドソン社製、ドナセレック）を用いて、微粉を除去した。

その後、黒鉛化品に、乾式粉体複合化装置（ホソカワミクロン社製、メカノフュージョンシステムAMS-MINI）を用いて、メカノケミカル処理を施した。より詳細には、微粉が除去された黒鉛化品に対して、回転ドラムの回転数：5000rpm、処理時間：15分、回転ドラムと内部部材との距離：1mmの条件で、せん断力と圧縮力とを繰り返し付与した。

こうして、実施例1の炭素質材料を得た。

【0043】

《炭素質材料の物性》

実施例1の炭素質材料を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。図1に、実施例1の炭素質材料のSEM写真を示す。

更に、実施例1の炭素質材料について、上述した方法により、最小粒子径（ $D_{min}$ ）、粒子径 $D_{10}$ 、粒子径 $D_{50}$ 、粒子径 $D_{90}$ 、最大粒子径（ $D_{max}$ ）、比表面積、円形度、アスペクト比、および、ラマンR値を求めた。

粒子径 $D_{10}$ は、粒度分布の累積度数が体積百分率で10%となる粒子径である。

粒子径 $D_{90}$ は、粒度分布の累積度数が体積百分率で90%となる粒子径である。

結果を下記表1に示す。

【0044】

《負極の作製》

炭素質材料（負極材料）98質量部、カルボキシメチルセルロース（結合剤）1質量部、および、スチレンブタジエンゴム（結合剤）1質量部を、水に入れ、攪拌することにより、負極合剤ペーストを調製した。

調製した負極合剤ペーストを、銅箔に均一な厚さで塗布し、真空中90で乾燥し、負極合剤層を形成した。次いで、この負極合剤層を、ロールプレスによって250MPaの圧力で加圧した。その後、銅箔および負極合剤層を、直径15.5mmの円柱状に打ち抜いた。こうして、銅箔からなる集電体に密着した負極を作製した。

負極の質量およびサイズから、負極の密度（単位： $g/cm^3$ ）を求めた。結果を下記

10

20

30

40

50

表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

《正極の作製》

リチウム金属箔をニッケルネットに押し付け、直径 1 5 . 5 m m の円形状に打ち抜いた。これにより、ニッケルネットからなる集電体に密着したリチウム金属箔（厚さ：0 . 5 m m ）からなる正極を作製した。

【 0 0 4 6 】

《評価電池の作製》

評価電池として、図 2 に示すボタン型二次電池を作製した。

図 2 は、ボタン型二次電池を示す断面図である。図 2 に示すボタン型二次電池は、外装カップ 1 と外装缶 3 との周縁部が絶縁ガasket 6 を介してかしめられ、密閉構造が形成されている。密閉構造の内部には、外装缶 3 の内面から外装カップ 1 の内面に向けて順に、集電体 7 a、正極 4、セパレータ 5、負極 2、および、集電体 7 b が積層されている。

【 0 0 4 7 】

図 2 に示すボタン型二次電池を、次のように作製した。

まず、エチレンカーボネート（33 体積%）とメチルエチルカーボネート（67 体積%）との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 m o l / L とする濃度で溶解させることにより、非水電解質液を調製した。得られた非水電解質液を、ポリプロピレン多孔質体（厚さ：20  $\mu$  m）に含浸させることにより、非水電解質液が含浸したセパレータ 5 を作製した。

次に、作製したセパレータ 5 を、銅箔からなる集電体 7 b に密着した負極 2 と、ニッケルネットからなる集電体 7 a に密着した正極 4 との間に挟んで積層した。その後、集電体 7 b および負極 2 を外装カップ 1 の内部に収容し、集電体 7 a および正極 4 を外装缶 3 の内部に収容し、外装カップ 1 と外装缶 3 とを合わせた。更に、外装カップ 1 と外装缶 3 との周縁部を、絶縁ガasket 6 を介在させて、かしめて密閉した。このようにして、ボタン型二次電池を作製した。

【 0 0 4 8 】

作製したボタン型二次電池（評価電池）を用いて、以下に説明する充放電試験により、電池特性を評価した。結果を下記表 1 に示す。

以下の充放電試験においては、リチウムイオンを負極材料に吸蔵する過程を充電とし、負極材料からリチウムイオンが脱離する過程を放電とした。

【 0 0 4 9 】

《充放電試験》

まず、0 . 9 m A の電流値で、回路電圧が 1 m V に達するまで定電流充電を行なった。回路電圧が 1 m V に達した時点で定電圧充電に切替え、電流値が 20  $\mu$  A になるまで充電を続けた。この間の通電量から、充電容量（単位：m A h / g）を求めた。その後、10 分間休止した。次に、0 . 9 m A の電流値で、回路電圧が 1 . 5 V に達するまで定電流放電を行なった。この間の通電量から、放電容量（単位：m A h / g）を求めた。これを第 1 サイクルとした。

【 0 0 5 0 】

初回充放電効率、下記式（1）から求めた。初回充放電効率の値が大きいほど、初回充放電効率が良好であると評価できる。

初回充放電効率 [%] = 100 × { ( 第 1 サイクルの充電容量 - 第 1 サイクルの放電容量 ) / 第 1 サイクルの放電容量 } …… ( 1 )

【 0 0 5 1 】

[ 電極剥離強度試験 ]

用いる試験片を図 3 に示す。負極合剤ペーストを作製し、負極材 10 をプレスしていない状態で活物質側の一部を両面テープ 11 でアルミ板 12 に貼り付け作製した。試験片は、引張試験機（島津製作所製オートグラフ）を用いて負極材 10 の一部をつかみ 180 ° 方向（矢印方向 13）に引張試験を行い、平均引張試験応力を剥離強度とした。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

## 実施例 2

実施例 1 において、黒鉛化メーカーを商都郡集美新炭材科技發展有限公司で行う以外は、実施例 1 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

## 実施例 3

実施例 2 において、メカノケミカル処理時間を 30 分とする以外は、実施例 2 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

## 実施例 4

実施例 2 において、分級条件を調整して最小粒子径  $D_{min}$  を  $4.76 \mu m$  とする以外は、実施例 2 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

## 実施例 5

実施例 2 において、メカノケミカル処理を大型乾式粉体複合化装置（ホソカワミクロン社製、メカノフュージョンシステム AMS-30F）を用いて処理時間を 120 分で実施した以外は、実施例 1 と同様にして評価した。

メカノケミカル処理の条件は、回転ドラムの回転数：1450 rpm、処理時間：120 分、回転ドラムと内部部材との距離：10 mm とした。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

## 実施例 6

実施例 2 において、分級条件を調整して最小粒子径  $D_{min}$  を  $3.01 \mu m$  とする以外は、実施例 2 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

## 比較例 1

比較例 1 では、微粉を除去しなかった。

それ以外の点は、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

## 比較例 2

比較例 2 では、か焼された石炭コークスを原料として使用し、かつ、微粉を除去しなかった。

それら以外の点は、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

## 比較例 3

か焼された石油コークス（Phillips 66 社製、HN P）を、気流式粉砕機（セイシン企業社製、NSTJ-200）を用いて平均粒子径が  $10 \mu m$  となるように粉砕し、粉砕品を得た。粉砕品に石油系ピッチ（軟化点：250）を 90/10 の質量比（粉砕品/ピッチ）で加え、600 で 10 時間混練して、平均粒子径が  $20 \mu m$  程度の造粒体を得た。造粒体を、黒鉛ルツボに封入した状態で、3000 で加熱することにより黒鉛化し、黒鉛化品を得た。得られた黒鉛化品を、比較例 3 の炭素質材料とした。

比較例 3 の炭素質材料を用いて、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

## 比較例 4

か焼前の石油コークス（Phillips 66 社製、GHNP）を原料として用いた点以外は、比較例 3 と同様にして、黒鉛化品を得た。得られた黒鉛化品を、比較例 4 の炭素質材料とした。

比較例 4 の炭素質材料を用いて、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

## 比較例 5

10

20

30

40

50

比較例 5 では、微粉を除去せず、かつ、せん断力および圧縮力を付与しなかった。  
それら以外の点は、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

比較例 6

比較例 6 では、か焼前の石油コークスを原料として用い、黒鉛化前にせん断力および圧縮力を付与し、かつ、微粉を除去しなかった。

それら以外の点は、実施例 1 と同様にして、評価を行なった。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

比較例 7

実施例 2 において、分級条件を調整して最小粒子径  $D_{min}$  を  $2.23 \mu m$  とする以外は、実施例 2 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。 10

【 0 0 6 4 】

比較例 8

実施例 2 において、微粉除去後にメカノケミカル処理を実施しなかった以外は、実施例 2 と同様にして評価した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 5 】

【表1】

No.			実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
			1	2	3	4	5	6	
製造プロセス	原材料	種類	原料コースの種類	石炭	石炭	石炭	石炭	石炭	石炭
		か焼	○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×
	①造粒		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×
	②黒鉛化前の微粉除去		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×
	③効ケミカル処理(黒鉛化前)		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×
	④黒鉛化		○:有 ×:無	○	○	○	○	○	○
			黒鉛化の実施企業名*	東海	商都	商都	商都	商都	商都
	⑤黒鉛化後の微粉除去		○:有 ×:無	○	○	○	○	○	○
	⑥効ケミカル処理(黒鉛化後)		○:有 ×:無	○	○	○	○	○	○
			装置	AMS-MINI	AMS-MINI	AMS-MINI	AMS-MINI	AMS-30F	AMS-MINI
			処理時間[分]	15	15	30	15	120	15
	炭素質材料	粒径		$D_{min}$ [ $\mu m$ ]	4.06	4.05	4.06	4.76	4.72
$D_{10}$ [ $\mu m$ ]				7.68	7.35	7.42	9.05	8.52	6.18
$D_{50}$ [ $\mu m$ ]				14.72	13.99	13.97	17.02	16.16	12.64
$D_{90}$ [ $\mu m$ ]				28.64	27.19	26.64	32.50	31.21	26.84
$D_{max}$ [ $\mu m$ ]				52.66	60.70	52.30	69.04	61.02	60.74
比表面積[m <sup>2</sup> /g]		2.5	1.5	1.7	1.7	1.3	1.6		
円形度		0.84	0.84	0.85	0.91	0.88	0.87		
アスペクト比		1.52	1.51	1.51	1.51	1.50	1.53		
d002[nm]		0.3356	0.3355	0.3355	0.3356	0.3355	0.3356		
ラマンR値		0.53	0.85	1.07	0.84	0.80	0.71		
負極特性	250MPa密度[g/cm <sup>3</sup> ]		1.75	1.85	1.85	1.85	1.85	1.80	
	剥離強度[N/m]		7.29	7.60	7.29	8.79	7.27	7.22	
電池特性	放電容量[mAh/g]		355	356	354	351	354	351	
	初回充放電効率 [%]		94.6	92.7	92.5	93.0	93.0	91.4	

黒鉛化の実施企業名\* 東海:東海カーボン株式会社、商都:商都县集美新碳材科技发展有限公司

【0066】

10

20

30

40

【表 2】

No.				比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	
				1	2	3	4	5	6	7	8	
製造プロセス	原材料	種類	原料コークスの種別	石炭	石炭	石油	石油	石炭	石油	石炭	石炭	
		か焼	○:有 ×:無	×	○	○	×	×	×	×	×	
	①造粒		○:有 ×:無	×	×	○	○	×	×	×	×	
	②黒鉛化前の微粉除去		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×	×	×	
	③効/ケミカル処理(黒鉛化前)		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	○	×	×	
	④黒鉛化		○:有 ×:無	○	○	○	○	○	○	○	○	
			黒鉛化の実施企業名*	東海	東海	東海	東海	東海	東海	商都	商都	
	⑤黒鉛化後の微粉除去		○:有 ×:無	×	×	×	×	×	×	○	○	
	⑥効/ケミカル処理(黒鉛化後)		○:有 ×:無	○	○	×	×	×	×	○	×	
			装置	AMS-MINI	AMS-MINI	—	—	—	—	AMS-MINI	—	
		処理時間[分]	15	15	—	—	—	—	15	—		
炭素質材料	粒径			$D_{min}$ [ $\mu m$ ]	0.57	0.66	1.65	1.21	0.57	1.69	2.23	4.07
				$D_{10}$ [ $\mu m$ ]	2.96	2.64	10.91	8.00	3.18	3.37	5.56	8.12
				$D_{50}$ [ $\mu m$ ]	9.48	10.07	21.60	16.28	9.39	6.37	12.11	15.69
				$D_{90}$ [ $\mu m$ ]	23.63	31.24	39.59	30.63	24.34	12.21	27.36	31.81
				$D_{max}$ [ $\mu m$ ]	61.02	82.55	61.38	48.57	81.59	28.51	70.88	82.15
	比表面積[m <sup>2</sup> /g]			2.9	3.6	1.5	1.6	2.5	1.5	1.6	1.5	
	円形度			0.90	0.89	0.80	0.86	0.91	0.92	0.85	0.83	
	アスぺクト比			1.54	1.64	1.59	1.46	1.50	1.45	1.52	1.51	
	d002[nm]			0.3357	0.3357	0.3357	0.3359	0.3358	0.3359	0.3357	0.3357	
	ラマンR値			0.31	0.26	0.12	0.13	0.07	0.07	0.68	0.08	
負極特性	250MPa密度[g/cm <sup>3</sup> ]			1.65	1.70	1.70	1.39	1.47	1.45	1.81	1.62	
	剥離強度[N/m]			7.07	6.82	5.40	4.26	3.60	3.73	6.51	3.34	
電池特性	放電容量[mAh/g]			350	353	354	339	341	329	352	347	
	初回充放電効率 [%]			92.7	90.2	91.0	93.2	77.5	95.9	90.5	83.4	

黒鉛化の実施企業名\* 東海:東海カーボン株式会社、商都:商都县集美新碳材科技发展有限公司

## 【0067】

## 評価結果まとめ

上記表 1 に示すように、炭素質材料の最小粒子径が 3.00  $\mu m$  超である実施例 1 ~ 6 は、これを満たさない比較例 1 ~ 8 と比較して、負極が高密度であり、放電容量と初回充

10

20

30

40

50

放電効率の電池特性のバランスがとれ、電極剥離強度も高かった。

【符号の説明】

【 0 0 6 8 】

- 1 : 外装カップ
- 2 : 負極
- 3 : 外装缶
- 4 : 正極
- 5 : セパレータ
- 6 : 絶縁ガasket
- 7 a : 集電体
- 7 b : 集電体
- 1 0 : 負極材
- 1 1 : 両面テープ
- 1 2 : アルミ板
- 1 3 : 矢印方向

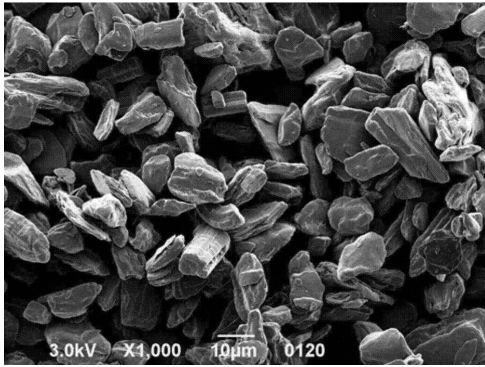
10

【要約】

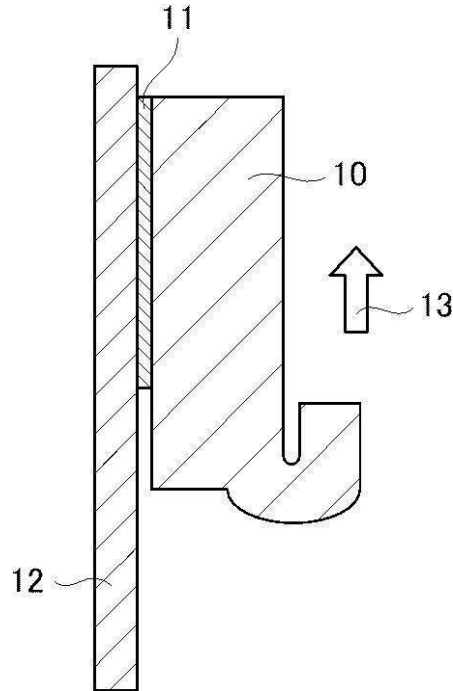
リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合に電池特性が優れる炭素質材料を提供する。本発明の炭素質材料は、最小粒子径が  $3.00 \mu\text{m}$  超、円形度が  $0.82$  以上  $0.94$  以下、アスペクト比が  $1.48$  以上  $1.65$  以下、かつ、ラマン R 値が  $0.40$  超である。

20

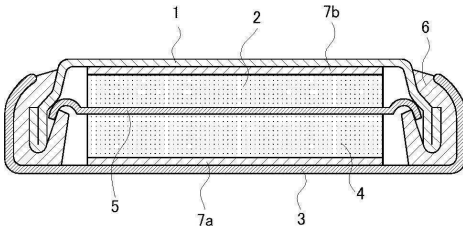
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 間所 靖

東京都台東区蔵前二丁目17番4号 JFEケミカル株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2013-201125(JP,A)  
国際公開第2017/002959(WO,A1)  
国際公開第2018/047939(WO,A1)  
特開2012-227151(JP,A)  
特開2003-132889(JP,A)  
特開2017-54582(JP,A)  
特開2017-62898(JP,A)  
特開2017-54583(JP,A)  
特開2017-10651(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 32/00-32/991  
H01M 4/133  
H01M 4/587