

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/129557 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/04 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053665
- (22) 国際出願日: 2016年2月8日(08.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-023267 2015年2月9日(09.02.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川口 直登(KAWAGUCHI Naoto); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 寺島 崇(TERASHIMA Takashi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 佳邦(SATO Yoshikuni); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 脇坂 安顕(WAKIZAKA Yasuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihi et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14

番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所
Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CARBON MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE FOR SAME

(54) 発明の名称: 炭素材料、その製造方法及びその用途

(57) Abstract: Provided is a non-scale-like carbon material that has a ratio I110/I004, between the peak intensity I110 of the (110) plane of a graphite crystal and the peak intensity I004 of the (004) plane, said ratio being obtained by powder XRD measurement, of 0.10-0.35, inclusive, an average circularity of 0.80-0.95, inclusive, and a d002 of 0.337 nm or less, wherein the total volume of pores having a diameter of 0.4 μm or less, said volume being measured by a nitrogen gas adsorption method, is 25.0-40.0 μl/g, inclusive, and the carbon material has a specific optical structure. This carbon material for a battery electrode maintains high cycling characteristics while having high capacity, high energy density, and high coulomb efficiency, and making it possible to obtain a low-resistance battery electrode that can be charged/discharged at high speed.

(57) 要約: 粉末XRD測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度I110と(004)面のピーク強度I004の比I110/I004が0.10以上0.35以下、平均円形度が0.80以上0.95以下であり、d002が0.337nm以下である炭素材料であり、窒素ガス吸着法によって測定される直径0.4μm以下の細孔の全細孔容積が25.0μL/g以上40.0μL/g以下であり、特有の光学組織を有する非鱗片状炭素材料。この炭素材料は、高いサイクル特性を維持したまま、高容量、高エネルギー密度、高クーロン効率を有し、高速で充放電可能な低抵抗の電池電極を得ることができる電池電極用炭素材料である。

WO 2016/129557 A1

明 細 書

発明の名称：炭素材料、その製造方法及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料、その製造方法及びその用途に関する。さらに詳細には、非水電解液二次電池の電極材料として良好な電極充填性、高エネルギー密度、高入出力特性を示す炭素材料とその製造方法、及び充放電サイクル特性、高クーロン効率を有する二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は様々な用途に展開されており、携帯機器等の小型のものから、バッテリー電気自動車（ＢＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）などの大型のものまで、多種多様な使用方法に適した性能が求められている。

携帯機器用途では、電気・電子機器の小型化、軽量化、また機能の多様化に伴う消費電力の増加等により、より高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が求められている。

また、電動ドリル等の電動工具や、ハイブリッド自動車等の用途で、高出力で大容量の二次電池への要求が高まっている。この分野では従来、鉛二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池が主に使用されているが、小型軽量で高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池への期待は高く、大電流負荷特性に優れたリチウムイオン二次電池が求められている。

[0003] 特に、ＢＥＶやＰＨＥＶ用途では、１０年間以上に渡る長期間のサイクル特性と、ハイパワーモーターを駆動させるための大電流負荷特性を主たる要求特性とし、さらに航続距離を伸ばすためより高い体積エネルギー密度が求められており、また大型のリチウムイオン二次電池は高価であるため、低コスト化が求められている。

[0004] このリチウムイオン二次電池の負極活物質には、黒鉛、ハードカーボン、

ソフトカーボンなどの炭素材料が用いられることが一般的である。日本国特許第3653105号公報（米国特許第5587255号、特許文献1）に記載されているハードカーボンや、ソフトカーボンは大電流特性に優れており、サイクル特性も比較的良好であるが、最も広く用いられているものが黒鉛である。

[0005] 黒鉛には天然黒鉛と人造黒鉛がある。

これらのうち天然黒鉛は安価に入手でき、黒鉛化度が高い為放電容量や電極密度は高いが、粒子形状が鱗片状であり、大きな比表面積を有することや、反応性の高いグラファイトのエッジ面により電解液が分解され、初回充放電時のクーロン効率が非常に低い、ガスが発生する、ということが問題であった。また、サイクル特性も良くはなかった。これらを解決するため、日本国特許第3534391号公報（米国特許第6632569号、特許文献2）等では、球状に加工した天然黒鉛の表面に、カーボンをコーティングする方法が提案されている。

[0006] 一方、人造黒鉛については、日本国特許第3126030号公報（特許文献3）等に記載されているメソカーボン小球体の黒鉛化品が挙げられる。

[0007] また、石油、石炭ピッチ、コークス等の黒鉛化品は比較的安価に入手できる。しかし結晶性の良い針状コークスは鱗片状になり配向しやすい。この問題を解決するため、日本国特許第3361510号公報（特許文献4）等に記載された方法が成果を上げている。

[0008] 日本国特開2003-77534号公報（特許文献5）においては、比較的大きな隙間を持ち、高速に充放電することを目的とした検討が行われている。

[0009] WO2011/049199（米国特許第8372373号、特許文献6）にはサイクル特性に優れた、人造黒鉛が開示されている。

[0010] 日本国特許第4945029号（米国特許第7141229号、特許文献7）には流れ組織を有する生の針状コークスにホウ素添加を行うことにより製造された人造黒鉛負極が開示されている。

[0011] WO 2014/003135（特許文献8）には、特有の光学組織を有する炭素材料に表面コーティングを施した鱗片状炭素材料が開示されている。

[0012] WO 2014/058040（米国特許出願公開第2015/026334号、特許文献9）には、特有の光学組織を有し、ホウ素を含む炭素材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特許第3653105号公報（米国特許第5587255号）

特許文献2：日本国特許第3534391号公報（米国特許第6632569号）

特許文献3：日本国特許第3126030号公報

特許文献4：日本国特許第3361510号公報

特許文献5：日本国特開2003-77534号公報

特許文献6：WO 2011/049199（米国特許第8372373号）

特許文献7：日本国特許第4945029号公報（米国特許第7141229号）

特許文献8：WO 2014/003135

特許文献9：WO 2014/058040（米国特許出願公開第2015/026334号）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 特許文献1に記載の負極材は、大電流に対する特性に優れているが、体積エネルギー密度が低く、価格も非常に高価なため一部の特殊な大型電池にしか使用されていない。

[0015] 特許文献2に記載の方法で製造された材料は、モバイル用途等が要求する高容量・低電流・中サイクル特性については対応可能であるが、上記のよう

な大型電池の大電流、超長期サイクル特性といった要求を満たすことは非常に難しい。

[0016] 特許文献3に記載の黒鉛化品はバランスの良い負極材であり、容量、入出力特性において優れているが、円形度が高い真球状粒子であるため粒子間の接触面積が小さく、抵抗が高く入出力特性が低いという欠点がある。

[0017] 特許文献4の方法は、人造黒鉛原料の微粉の他、天然黒鉛等の微粉も使用可能であり、モバイル用負極材としては、非常に優れた性能を発揮する。この材料はモバイル用途等が要求する高容量・低電流・中サイクル特性については対応可能であるが、上記のような大型電池の大電流、超長期サイクル特性といった要求を満たすには至っていない。

[0018] 特許文献5では、充放電時の容量の保持が不十分であり、現実的に、二次電池に用いるためには不十分である。

[0019] 特許文献6では、黒鉛の組織が密であり活物質イオンの拡散には改善の余地があった。また粒子形状が真球状に近いと、電極を作製した際に粒子間の接点が小さくなり、電気抵抗が大きくなるという問題があった。

[0020] 特許文献7では、従来の人造黒鉛に対して、容量及び初回充放電効率の改善は見られるものの、生コークスを粉碎後焼成により炭化したり、黒鉛化をアルゴン気流中で行うなど、非常にコストが掛かる製造工程を含んでおり、実用的ではなかった。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明は以下の炭素材料、その製造方法及びその用途を提供する。

[1] 粉末XRD測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 I_{110} と(004)面のピーク強度 I_{004} の比 I_{110}/I_{004} が0.10以上0.35以下、平均円形度が0.80以上0.95以下、X線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.337nm以下、窒素ガス吸着法によって測定される直径0.4 μ m以下の細孔の全細孔容積が25.0 μ L/g以上40.0 μ L/g以下である非鱗片状炭素材料であって、

前記炭素材料の断面において観察される光学組織について、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるときの光学組織の面積をSOPとし、アスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比をAROP、レーザー回析法による体積基準累積粒径分布におけるメジアン径をD50としたとき、

$$1.5 \leq \text{AROP} \leq 6.0 \quad \text{および}$$

$$0.2 \times D50 \leq (\text{SOP} \times \text{AROP})^{1/2} < 2 \times D50$$

の関係を有する炭素材料。

[2] D50が1 μm 以上30 μm 以下である前記1に記載の炭素材料。

[3] BET比表面積が3.0 m^2/g 以上9.0 m^2/g 以下である前記1または2に記載の炭素材料。

[4] ラマン分光スペクトルで観測される1350 cm^{-1} 付近のピーク強度IDと1580 cm^{-1} 付近のピーク強度IGの強度比であるR値 (ID/IG) が0.08~0.18である前記1~3のいずれか1項に記載の炭素材料。

[5] 前記1~4のいずれか1項に記載の炭素材料の製造方法であって、熱履歴が1000℃以下のコークスをD50が10 μm 以下となるように粉碎した粒子を2400℃~3600℃で黒鉛化する工程及び加熱下において酸素ガスと接触させる工程を含み、該コークスが、断面において観察される光学組織について、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるときの光学組織の面積が50 μm^2 以上5000 μm^2 以下であり、かつアスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比が1.5以上6以下であるコークスを用いる炭素材料の製造方法。

[6] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化する工程の加熱時に酸素と接触させるものである前記5に記載の炭素材料の製造方法。

[7] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化する工程後に冷却する過程で

酸素と接触させるものである前記 5 に記載の炭素材料の製造方法。

[8] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化の工程が完了した後、別途加熱処理を行って酸素と接触させるものである前記 5 に記載の炭素材料の製造方法。

[9] 前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の炭素材料を含む電池電極用炭素材料。

[1 0] 前記 9 に記載の電池電極用炭素材料とバインダーとを含む電極用ペースト。

[1 1] 前記 1 0 に記載の電極用ペーストの成形体からなるリチウム電池用電極。

[1 2] 前記 1 1 に記載の電極を構成要素として含むリチウムイオン二次電池。

[1 3] 前記 1 0 に記載の電極用ペーストを集電体上に塗布して乾燥した後、 $1 \sim 3 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力により圧縮する工程を含むリチウム電池用電極の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明の炭素材料を電池電極用炭素材料として用いると、高いサイクル特性を維持したまま、高容量、高エネルギー密度、高クーロン効率を有し、高速で充放電可能な低抵抗の電池電極を得ることができる。

また、本発明の炭素材料は経済性、量産性に優れ、安全性の改善された方法により製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例 1 のコークスの偏光顕微鏡写真 ($480 \mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$) を示す。黒い部分が埋込樹脂であり、灰色の部分が光学組織である。

[図2]実施例 1 の炭素材料の偏光顕微鏡写真 ($480 \mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$) を示す。黒い部分が埋込樹脂であり、灰色の部分が光学組織である。

発明を実施するための形態

[0024] (1) 炭素材料

充電電池の電極は、単位体積あたりにより多くの電気を蓄えられることが要求されている。黒鉛は、初回の充放電のクーロン効率に優れるが、リチウム挿入時の炭素原子に対するリチウム原子の量論比には上限があり、質量あたりのエネルギー密度をこれ以上向上させていくことは困難である。電極のエネルギー密度の向上のためには、電極体積あたりの質量密度の向上が必要となる。このため、一般的に電池の電極として用いるためには活物質を集電板上に塗工乾燥した後、プレスを行い、体積あたりの負極活物質の充填性を向上させる。この際、黒鉛粒子が柔らかく、プレスに伴ってある程度変形すると電極密度を極めて大きくすることが可能である。

[0025] 黒鉛粒子は、組織が入り組んでいると硬いため、電極密度を向上させるためには大きな組織を持つ黒鉛粒子とすることが好ましい。黒鉛粒子中に観察される組織としては、結晶が発達し黒鉛網面が整うことにより光学的異方性を示す組織と、結晶が未発達もしくはハードカーボンのような結晶の乱れが大きいことにより光学的等方性を示す組織があることは古くから知られている。これら組織の観察について、X線回折法を使用して、結晶子のサイズを測ることも可能であるが、例えば“最新の炭素材料実験技術（分析・解析編）炭素材料学会編（2001年），出版：サイベック株式会社，1～8頁”等に記載されている偏光顕微鏡観察法により観察することができる。本明細書においては、偏光顕微鏡のクロスニコル状態で試料を観察した場合に黒色以外の色（鋭敏色検板を使用している場合は鋭敏色以外の色）が観察される個々の領域（ドメイン）を光学組織と呼ぶ。

[0026] 本発明の好ましい実施態様における炭素材料は、光学組織の大きさ及び形状が特定の範囲にあり、さらに適切な黒鉛化度を有することにより、電極材料としてのつぶれ特性と電池特性がともに優れた材料となる。

[0027] 光学組織の大きさ及び形状に関し、本発明の炭素材料は以下の式を満足する。

$$1. \quad 5 \leq A R O P \leq 6.0 \quad \text{および}$$

$$0.2 \times D 50 \leq (S O P \times A R O P)^{1/2} < 2 \times D 50$$

[0028] SOPとは、前記炭素材料の成形体断面において偏光顕微鏡を使用して観察される光学組織について、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるときの光学組織の面積を表す。

AROPとは、同様の観察において、アスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比を表す。

[0029] 炭素材料中の光学組織は流れながら硬化するため、帯状をしていることが多く、炭素材料の断面を観察したときに光学組織の形状は概ね矩形となっており、その面積は光学組織の短径と長径を掛けたものと推定できる。また、短径は長径／アスペクト比である。面積SOPの対象となる光学組織とアスペクト比AROPの対象となる光学組織が同じものであると仮定すると、その光学組織における長径は $(SOP \times AROP)^{1/2}$ となる。すなわち、 $(SOP \times AROP)^{1/2}$ は特定の大きさの光学組織の長径を仮定したものであり、それとD50との比により、光学組織がある程度以上の大きさを有することを上記数式にて規定している。

[0030] 光学組織の長径を仮定した $(SOP \times AROP)^{1/2}$ は、通常、D50よりも小さくなるが、 $(SOP \times AROP)^{1/2}$ とD50の値が近い場合には炭素材料中の粒子はより少ない数の光学組織からなっていることを意味し、D50に対して $(SOP \times AROP)^{1/2}$ が小さい場合には炭素材料中の粒子は多数の光学組織を含むことを意味する。 $(SOP \times AROP)^{1/2}$ の値が $0.2 \times D50$ 以上であると、光学組織の境界が少なく、リチウムイオンの拡散によって都合がよく、そのため高速度で充放電できる。またその値が大きくなれば保持できるリチウムイオンがより多くなる。その値は、好ましくは $0.25 \times D50$ 以上であり、より好ましくは $0.28 \times D50$ 以上であり、さらに好ましくは $0.35 \times D50$ 以上である。上限は $2 \times D50$ 未満であるが、好ましくは $1 \times D50$ 以下である。

[0031] D50はレーザー回折式粒度分布計によって測定される体積基準累積粒度分布における50%粒子径（メジアン径）を表し、粒子の外見上の径を示す。レーザー回折式粒度分布計としては、例えばマルバーン製マスターサイザ

ー (Mastersizer ; 登録商標) 等が利用できる。

[0032] 本発明の好ましい実施態様における炭素材料のD50は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。D50を $1\ \mu\text{m}$ 未満とするには粉碎時に特殊な機器により粉碎することが必要であり、エネルギーもより多く必要となる。また凝集や塗工性の低下などハンドリングが難しくなり、表面積が過度に上昇すると初期充放電効率が低下する。一方、D50が大きすぎると、負極材中のリチウム拡散に時間がかかることになり、入出力特性が低下する。

より好ましいD50は $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。この粒度ではハンドリングも容易で入出力特性が高くなり、自動車等駆動電源として使う際に必要な大電流に耐えることができる。

[0033] 炭素材料のアスペクト比AROPは、 1.5 以上 6.0 以下であって、好ましくは 2.0 以上 4.0 以下、より好ましくは 2.0 以上 2.3 以下である。アスペクト比が上記下限値よりも大きいと、組織同士がすべることにより、高密度な電極が得られ易いため好ましく、上限値以下であると、原料を合成するために必要なエネルギーが小さく好ましい。

[0034] 光学組織の観察及び解析方法は以下の通りである。

[偏光顕微鏡観察試料作製]

本発明における「炭素材料の断面」は以下のようにして作製する。

内容積 $30\ \text{cm}^3$ のプラスチック製サンプル容器の底に両面テープを貼り、その上にスパチュラ2杯ほど($2\ \text{g}$ 程度)の観察用サンプルを乗せる。冷間埋込樹脂(商品名:冷間埋込樹脂#105、製造会社:ジャパンコンポジット(株)、販売会社:丸本ストルアス(株))に硬化剤(商品名:硬化剤(M剤)、製造会社:日本油脂(株)、販売会社:丸本ストルアス(株))を加え、 30 秒練る。得られた混合物($5\ \text{ml}$ 程度)を前記サンプル容器に高さ約 $1\ \text{cm}$ になるまでゆっくりと流し入れ、 1 日静置して凝固させる。次に凝固したサンプルを取り出し、両面テープを剥がす。そして、研磨板回転式の研磨機を用いて、測定する面を研磨する。

[0035] 研磨は、回転面に試料の研磨面を押し付けるように行う。研磨板の回転は

1000rpmで行う。研磨板の粒度（番手）は、#500、#1000、#2000の順に行い、最後はアルミナ（商品名：バイカロックス（Baikalox；登録商標）タイプ0.3CR、粒子径0.3 μ m、製造会社：バイコウスキー、販売会社：バイコウスキージャパン）を用いて鏡面研磨する。

[0036] 研磨したサンプルをプレパラート上に粘土で固定し、偏光顕微鏡（OLYMPUS社製、BX51）を用いて観察を行う。

[0037] [偏光顕微鏡像解析方法]

観察は200倍で行う。偏光顕微鏡で観察した画像は、OLYMPUS製CAMEDIA（登録商標）C-5050 ZOOMデジタルカメラをアタッチメントで偏光顕微鏡に接続し、撮影する。シャッタータイムは1.6秒で行う。撮影データのうち、1200ピクセル×1600ピクセルの画像を解析対象とする。これは480 μ m×640 μ mの視野に相当する。解析に使用する画像は多いほど好ましく、40枚以上で測定誤差が小さくなる。画像解析はImageJ（アメリカ国立衛生研究所製）を用いて、青色部、黄色部、赤色部、黒色部を判定した。

各色のImageJ使用時に各色を定義したパラメーターは以下の通りである。

	Hue値	Saturation値	Brightness値
青色	150 ~ 190	0 ~ 255	80 ~ 255
黄色	235 ~ 255	0 ~ 255	80 ~ 255
赤色	193 ~ 255	180 ~ 255	120 ~ 255
黒色	0 ~ 255	0 ~ 255	0 ~ 120

[0038] 検出された組織に対する統計処理は外部マクロを使って行う。黒色部、すなわち、光学組織ではなく樹脂部分に相当するものは、統計対象から除外し、青色、黄色、赤色のそれぞれの光学組織について、各組織の面積及びアスペクト比を算出する。

[0039] 本発明の実施態様に係る炭素粒子は、非鱗片状の炭素粒子からなる。これは電極作製時の炭素網面層の配向を防ぐためである。鱗片度の評価の指標としては配向性を用いる。すなわち、本発明の実施形態に係る炭素材料は、粉末X線回折測定から得られるXRDパターンにおいて黒鉛結晶の（110）

面のピーク強度 1110 と (004) 面のピーク強度 1004 の比 $1110 / 1004$ が 0.10 以上 0.35 以下である。前記比は、好ましくは 0.18 以上 0.30 以下であり、さらに好ましくは 0.21 以上 0.30 以下である。 0.10 より低い値を有する炭素材料は配向性が高すぎるため、初回充放電時に電極が膨張し易く、また炭素網面が電極板と並行になるため Li の挿入が起こりにくく急速充放電特性が悪くなる。 0.35 より高い値を有する炭素材料は配向性が低すぎるため、電極作製時のプレスを行う際に電極密度が上がりにくくなる。

また、鱗片状になると嵩密度が小さくなるので扱いにくくなり、電極作製のためにスラリーにする際に溶媒との親和性が低く、電極の剥離強度が弱くなることもある。

この粒子の配向性は、前述の光学組織とも関わりがある。特に、炭素材を粉砕して作製するような炭素粒子においては、 AROP が 1.5 以上と大きい値の場合は粒子の形状も鱗片状となり配向し易くなる。そのため前述の光学組織を維持しつつ配向性を低下させるためには後述の炭素材料の熱履歴が重要となる。

[0040] 本発明の実施態様に係る炭素材料は、粒子の平均円形度が $0.80 \sim 0.95$ である。前述のように粒子が鱗片状である場合や形状がいびつな場合は平均円形度が小さくなるが、鱗片状である場合は前述の通り急速充放電性が低下し、いびつである場合は電極作製時に粒子間の空隙が大きくなるので電極密度が上がりにくい。逆に平均円形度が高すぎると電極を作製した際に粒子間の接点が小さくなり、抵抗が高く入出力特性が悪くなる。好ましくは $0.83 \sim 0.93$ であり、より好ましくは $0.85 \sim 0.90$ である。

なお、平均円形度は sysmex 社製 FPIA-3000 を用いて LPF モードで 10000 個以上の粒子に対して解析された円形度の頻度分布により算出される。ここで円形度とは、観測された粒子像の面積と同面積を有する円の周長を粒子像の周長で割ったものであり、 1 に近い程真円に近い。粒子像の面積を S 、周長を L とすると、以下の式で表わすことができる。

$$\text{円形度} = (4 \pi S)^{1/2} / L$$

[0041] 本発明の実施態様に係る炭素材料の表面に存在する炭素質層は、ラマン分光スペクトルで測定される $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にある非晶質成分由来のピークの強度 I_D と $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にある黒鉛成分由来のピークの強度 I_G との比 I_D / I_G （R値）が 0.08 以上 0.18 以下が好ましく、 0.09 以上 0.16 以下がさらに好ましい。 0.08 未満の場合は黒鉛結晶性が高すぎるため急速充放電特性が損なわれる。 0.18 を超える場合は多くの欠陥の存在により充放電時に副反応が生じやすくなり、サイクル特性が損なわれる。適切なR値を有することにより、充電後保持時に電池の自己放電ならびに劣化が少ない炭素材料となる。

ラマン分光スペクトルは、例えば日本分光社製NRS-5100を用いて、付属の顕微鏡で観察することによって、測定することが可能である。

[0042] 本発明の実施態様に係る炭素材料は、X線回折法による（002）面の平均面間隔 d_{002} が 0.337 nm 以下である。これにより炭素材料の質量あたりのリチウムの挿入、脱離量が多くなり、すなわち重量エネルギー密度が高くなる。また、結晶子のC軸方向の厚み L_c としては 50 nm 以上 1000 nm が、重量エネルギー密度やつぶれ性の観点から好ましい。より好ましくは d_{002} が 0.3365 nm 以下、 L_c が 100 nm 以上 1000 nm 以下である。

d_{002} 及び L_c は、既知の方法により粉末X線回折（XRD）法を用いて測定することができる（野田稲吉、稲垣道夫、日本学術振興会、第117委員会資料、117-71-A-1（1963）、稲垣道夫他、日本学術振興会、第117委員会資料、117-121-C-5（1972）、稲垣道夫、「炭素」、1963、No. 36、25-34頁参照）。

[0043] 本発明の好ましい実施態様における炭素材料は、BET比表面積については、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。さらに好ましくは $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲にあることにより、結着剤を過

剰に使用することなく、活物質表面での不可逆な副反応を抑えることができ、かつ電解液と接触する面積を大きく確保し、入出力特性が向上する。

[0044] なお、BET比表面積は、単位質量あたりのガスの吸着脱離量の計測という一般的な手法によって測定する。測定装置としては、例えばNOVA-1200を用いることができる。

[0045] 本発明の実施態様に係る炭素材料は、液体窒素冷却下における窒素ガス吸着法による直径 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の全細孔容積が $25.0\ \mu\text{L/g}$ 以上 $40.0\ \mu\text{L/g}$ 以下である。全細孔容積がこの範囲のとき、電解液が浸透しやすくなるとともに急速充放電特性が向上する。適度な酸化処理を施すことにより、細孔の生成及び拡大が起こり、全細孔容積が前記の範囲となる炭素材料を作製することができる。全細孔容積が $25.0\ \mu\text{L/g}$ 以上であると、炭素材料から得られる負極が、副反応が少なく初回充放電効率の高い負極となる。X線回折法で測定される L_c が $100\ \text{nm}$ 以上の炭素材料において、前記全細孔容積が $40.0\ \mu\text{L/g}$ 以下であると、充放電時の黒鉛層の異方的な膨張収縮に起因する構造の不可逆変化が起こりにくく、サイクル特性がさらに向上する。

上記前記細孔容量は $27.5\ \mu\text{L/g}$ 乃至 $35.0\ \mu\text{L/g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $28.0\ \mu\text{L/g}$ 乃至 $33.0\ \mu\text{L/g}$ である。この態様は充放電の速度の点で優れており、特に電動工具の用途に適している。

[0046] 本発明の好ましい実施態様における炭素材料は、黒鉛化後に粉砕を行わない。そのため菱面体ピーク割合は5%以下、さらに好ましくは1%以下である。

このような範囲とすることで、リチウムとの層間化合物の形成がスムーズになり、これを負極材料としてリチウムイオン二次電池に用いた場合、リチウム吸蔵・放出反応が阻害されづらく、急速充放電特性が向上する。

なお、炭素材料中の菱面体晶構造のピーク割合 x は、六方晶構造(100)面の実測ピーク強度 P_1 、菱面体晶構造の(101)面の実測ピーク強度

P 2 から、下記式によって求める。

$$x = P 2 / (P 1 + P 2)$$

[0047] (2) 炭素材料の製造方法

本発明の好ましい実施態様における炭素材料は、熱履歴が 1 0 0 0 °C 以下のコークスを粉砕した粒子を加熱することにより製造することができる。

コークスの原料としては、例えば、石油ピッチ、石炭ピッチ、石炭ピッチコークス、石油コークス及びこれらの混合物を用いることができる。これらの中でも、特定の条件下でディレイドコーキングを行ったものが望ましい。

[0048] ディレイドコーカーに通す原料としては、原油精製時の重質溜分に対して、流動床接触分解を行った後に触媒を除去したデカントオイルや、瀝青炭等から抽出されたコールタールを 2 0 0 °C 以上の温度で蒸留し、得られたタールを 1 0 0 °C 以上に昇温することによって十分に流動性を持たせたものが挙げられる。ディレイドコーキングプロセス中、少なくともドラム内入り口においては、これらの液体が 4 5 0 °C 以上、さらには 5 0 0 °C、よりさらには 5 1 0 °C 以上に昇温されていることが好ましく、それにより後工程での熱処理時に残炭率が高くなり、収率が向上する。また、ドラム内での圧力は好ましくは常圧以上、より好ましくは 3 0 0 k P a 以上、さらに好ましくは 4 0 0 k P a 以上に維持する。これにより負極としての容量がより高まる。以上の通り、通常よりも過酷な条件においてコーキングを行うことにより、液体をより反応させ、より重合度の高いコークスを得ることができる。

[0049] 得られたコークスをドラム内からジェット水流により切り出し、得られた塊を 5 c m 程度まで金槌等で粗粉砕する。粗粉砕には、二軸ロールクラッシャーやジョークラッシャーを用いることもできるが、好ましくは 1 m m 篩上が 9 0 質量%以上となるように粉砕する。粒径 1 m m 以下の微粉が大量に発生する程度にまで過粉砕を行うと、以降の加熱の工程等において、乾燥後、コークス粉が舞い上がったり、焼損が増えてしまったりするなどの不都合が生じるおそれがある。

[0050] コークスは、特定の光学組織の面積及びアスペクト比が特定の範囲にある

ことが好ましい。光学組織の面積及びアスペクト比に関しては、前述の方法により算出することも可能であるが、コークスを数cm大の塊状物として得た場合には、それをそのまま樹脂に埋設し、鏡面加工等してその断面を偏光顕微鏡により観察し、光学組織の面積及びアスペクト比を算出する。

[0051] コークス断面の $480\mu\text{m} \times 640\mu\text{m}$ の矩形の視野において偏光顕微鏡により観察される光学組織において、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるとき光学組織の面積が $50\mu\text{m}^2$ 以上 $5000\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}^2$ 以上 $3000\mu\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}^2$ 以上 $160\mu\text{m}^2$ 以下であることが最も好ましい。上記の範囲にあるコークスを粉砕し黒鉛化すると、前述のような光学組織を有する炭素材料を得ることができ、十分に発達した結晶組織を有することになるためリチウムイオンをより高い密度で保持することが可能となる。また、結晶がよりそろった形で発達し、結晶面破断による滑りにより、電極をプレスする際に粒子形状の自由度が高く充填性が高まりより好ましい。

[0052] また、上記と同様にコークスの光学組織において、アスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比が1.5以上6以下であることが好ましく、2.0以上3.0以下であることがより好ましく、2.3以上2.6以下であることが最も好ましい。

[0053] 次にコークスを粉砕する。

乾式で粉砕を行う場合、粉砕時にコークスに水が含まれていると粉砕性が著しく低下するので、 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度で乾燥させることが好ましい。より好ましくは $100 \sim 500^\circ\text{C}$ である。コークスが高い熱履歴を有していると圧碎強度が強くなり粉砕性が悪くなる。また結晶の異方性が発達してしまうので劈開性が強くなり、鱗片状の粉末になり易くなる。粉砕する手法に特に制限はなく、公知のジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、振動ミル等を用いて行うことができる。

粉砕は、D50が $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下となるように行うことが好まし

い。より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎する。

[0054] 黒鉛化は、好ましくは 2400°C 以上、より好ましくは 2800°C 以上、さらに好ましくは 3050°C 以上、最も好ましくは 3150°C 以上の温度で行う。より高い温度で処理すると、より黒鉛結晶が成長し、リチウムイオンをより高容量で蓄えることが可能な電極を得ることができる。一方、温度が高すぎると黒鉛粉が昇華するのを防ぐことが困難であり、必要とされるエネルギーも余りにも大きくなるため、黒鉛化温度は 3600°C 以下であることが好ましい。

[0055] これらの温度を達成するためには電気エネルギーを用いることが好ましい。電気エネルギーは他の熱源と比べると高価であり、特に 2000°C 以上を達成するためには、極めて大きな電力を消費する。そのため、黒鉛化以外に電気エネルギーは消費されないほうが好ましく、黒鉛化に先んじて炭素原料は焼成され、有機揮発分が除去された状態、すなわち固定炭素分が 95% 以上、より好ましくは 98% 以上、さらに好ましくは 99% 以上となっていることが好ましい。この焼成は例えば $700\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより行うことができる。焼成により黒鉛化時の質量減少が低減するため、黒鉛化処理装置で一度の処理量を高めることができる。

[0056] 従来、黒鉛化処理は酸素を含まない雰囲気、例えば、窒素ガス封入環境やアルゴン封入環境で行われているが、本発明における黒鉛化処理は酸素ガスを一定濃度含む環境下で行うか黒鉛化工程の後に酸化処理がなされることが好ましい。通常、黒鉛は表面に高活性部位を持ち、この高活性部位が電池内部における副反応の原因となるため、初回充放電効率、サイクル特性、電力保存特性低下の原因となっていた。本発明における炭素材料はこの高活性部位が酸化反応によって除去されるため、前記炭素材料を構成する黒鉛粒子表面上の高活性部位が少なく、電池内での副反応が抑えられるため、初回充放電効率、サイクル特性、電力保存特性が改善された炭素材料が得られる。

[0057] 本発明の炭素材料の製造方法においては、 500°C 以上の温度において酸素ガス(O_2)と接触させる工程を含む。酸素ガスと接触させる温度はより好

ましくは1000℃以上である。上限温度は黒鉛化時の温度である。その工程としては、具体的には（a）黒鉛化のための加熱時に酸素と接触させる、（b）黒鉛化のための加熱後の冷却する過程で酸素と接触させる、または（c）黒鉛化の工程が完了した後、別途加熱処理を行って酸素と接触させることにより行うことができる。

また、黒鉛化炉の空気を窒素ガスやアルゴンで置換しないことによって、黒鉛化処理と酸化処理を同一設備で行うこともできる。このような方法で黒鉛化処理及び酸化処理を行うことで、黒鉛粒子の表面が酸化されることにより表面の高活性部位が除去されるなどして電池特性が改善する。また、工程及び設備を簡略化することができるため経済性、安全性及び量産性が向上する。

[0058] 黒鉛化処理は、酸素を一定濃度含む環境下で行えるのであれば制限されないが、例えば、炭素粒子または黒鉛粒子を詰め粉としたアチソン炉で、黒鉛るつぼに黒鉛化する材料をつめ、蓋をせずに上部を酸素ガス含有気体と接触させた状態、黒鉛るつぼに直径1mm乃至50mmの複数の酸素流入孔を設けた状態または黒鉛るつぼ外部に接続された直径1mm乃至50mmの複数の筒状の酸素流入筒を設けた状態で通電し発熱させる方法により行うことができる。この際、黒鉛化する材料に含まれている物質が爆発的に反応をするのを防ぐために、あるいは爆発的に反応した前記材料が外部に飛散するのを防ぐために、るつぼ上部に炭化あるいは黒鉛化したフェルトや多孔体の板をかぶせ、軽度に酸素ガス含有気体を遮断しても良い。アルゴンや窒素ガスを少量流入させてもよいが、完全にアルゴンや窒素ガスに置換せず、黒鉛化の工程において、黒鉛化する材料の表面近傍（5cm以内）の酸素濃度を1%以上、好ましくは1～20%に調整することが好ましい。酸素ガス含有気体としては、大気为好ましいが、酸素濃度を上記濃度内で調整した低酸素濃度気体も使用可能である。アルゴンや窒素ガスを大量に用いることは、ガスの濃縮にエネルギーを必要とし、またガスを流通させれば、その分黒鉛化に必要な熱が系外に排出され、より多くのエネルギーを必要とする。そのため、

エネルギーの有効利用及び経済性の観点からも、大気開放環境下で黒鉛化を行うことが好ましい。

[0059] 表面酸化が黒鉛化後に起これば、黒鉛粒子表面上の高活性部位が除去され、その後は炭素原子の結合の組み換えは起こらない。したがって、得られる黒鉛粒子は表面に高活性部位が少ないため、電池内部での副反応が少なく初回充放電効率やサイクル特性に優れた電極材料となる。そのため、表面酸化は黒鉛化工程の冷却過程や、黒鉛化工程の後で起こることが最も好ましい。特に大気解放環境下で黒鉛化を行った場合には、黒鉛化炉の冷却時に空気が流入して、炉内の酸素濃度が1～20%となるように炉を設計することが好ましい。なお、本発明においては黒鉛化処理の最中及び前後で空気が出入りできるようにして、黒鉛化処理後の冷却過程において酸化が起こるようにした。黒鉛化処理の際は3000℃以上の高温となるので酸化にとどまらず燃焼反応が起きる。

上記(c)のように、黒鉛化を行った後に別途酸化処理を行う場合は、酸素ガス存在下で500℃以上の温度で温度に応じて適切な酸素ガス濃度、加熱時間で処理を行う。

[0060] ただし、このようにして黒鉛化を行う場合、酸素ガスと接する部分は、炭素材料に由来する不純物成分が析出しやすく、これを除去することが好ましい。除去方法としては、酸素ガス含有気体と接する部分から所定深さまでの範囲の黒鉛材料を除去する方法が挙げられる。すなわち、それ以降の深さの黒鉛材料を取得する。所定深さとしては、表面から2cm、より好ましくは3cm、さらに好ましくは5cmである。

[0061] 本発明の好ましい実施態様においては、酸化反応により粒子表面上の高活性部位を不活性化しているため、黒鉛化後は粉碎処理を行わない。ただし、黒鉛化後に粒子が粉碎しない程度に解砕することはできる。

本発明の好ましい実施態様における適度な酸化処理を経て、粒子の表面形状及び表面活性を改質することによって製造された炭素材料を活物質として電極を作製した際、該電極を圧縮すると、該電極内部で隣接する粒子間の接

触が安定なものとなり、該電極を電池の繰り返しの充放電に適したものとすることが可能である。

[0062] (3) 電池電極用炭素材料

本発明の好ましい実施態様における電池電極用炭素材料は、上記炭素材料を含んでなる。上記炭素材料を電池電極用炭素材料として用いると、高容量、高エネルギー密度、高クーロン効率、高サイクル特性を維持したまま、低抵抗、高入出力特性の電池電極を得ることができる。

[0063] 電池電極用炭素材料としては、例えば、リチウムイオン二次電池の負極活物質及び負極導電性付与材として用いることができる。

[0064] 本発明の好ましい実施態様における電池電極用炭素材料は、上記炭素材料のみを使用することができるが、上記炭素材料100質量部に対して、 d_{002} が0.3370nm以下の球状の天然黒鉛または人造黒鉛を0.01～200質量部、好ましくは0.01～100質量部配合したもの、あるいは d_{002} が0.3370nm以下で、アスペクト比が2～100の天然黒鉛または人造黒鉛を0.01～120質量部、好ましくは0.01～100質量部配合したものを使用することもできる。他の黒鉛材料を混合して用いることにより、本発明の好ましい実施態様における炭素材料の優れた特性を維持した状態で、他の黒鉛材料が有する優れた特性を加味した炭素材料とすることが可能である。これらの混合は、要求される電池特性に応じて適宜、混合材料を選択し、混合量を決定することができる。

[0065] また、電池電極用炭素材料には炭素繊維を配合することもできる。配合量は、前記炭素材料100質量部に対して、0.01～20質量部であり、好ましくは0.5～5質量部である。

[0066] 炭素繊維としては、例えば、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などの有機系カーボンファイバー、気相法炭素繊維などが挙げられる。これらのうち、特に、結晶性が高く、熱伝導性の高い、気相法炭素繊維が好ましい。炭素繊維を炭素材料の粒子表面に接着させる場合には、特に気相法炭素繊維が好ましい。

- [0067] 気相法炭素繊維は、例えば、有機化合物を原料とし、触媒としての有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し生成し、続いて熱処理して製造される（日本国特開昭60-54998号公報、日本国特許第2778434号公報等参照）。その繊維径は2～1000nm、好ましくは10～500nmであり、アスペクト比は好ましくは10～15000である。
- [0068] 炭素繊維の原料となる有機化合物としては、トルエン、ベンゼン、ナフタレン、エチレン、アセチレン、エタン、天然ガス、一酸化炭素等のガス及びそれらの混合物が挙げられる。中でもトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素が好ましい。
- [0069] 有機遷移金属化合物は、触媒となる遷移金属を含むものである。遷移金属としては、周期律表第ⅠVa、Va、Ⅵa、Ⅶa、Ⅷ族の金属が挙げられる。有機遷移金属化合物としてはフェロセン、ニッケロセン等の化合物が好ましい。
- [0070] 炭素繊維は、気相等で得られた長繊維を粉砕または解砕したものであってもよい。また、炭素繊維はフロック状に凝集したものであってもよい。
- [0071] 炭素繊維は、その表面に有機化合物等に由来する熱分解物が付着していないもの、または炭素構造の結晶性が高いものが好ましい。
- [0072] 熱分解物が付着していない炭素繊維または炭素構造の結晶性が高い炭素繊維は、例えば、不活性ガス雰囲気下で、炭素繊維、好ましくは気相法炭素繊維を焼成（熱処理）することによって得られる。具体的には、熱分解物が付着していない炭素繊維は、約800～1500℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理することによって得られる。また、炭素構造の結晶性が高い炭素繊維は、好ましくは2000℃以上、より好ましくは2000～3000℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理することによって得られる。
- [0073] 炭素繊維は分岐状繊維が含まれているものが好ましい。また繊維全体が互いに連通した中空構造を有している箇所があってもよい。そのため繊維の円筒部分を構成している炭素層が連続している。中空構造とは炭素層が円筒状

に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化したものを含む。

[0074] また炭素繊維は、X線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が、好ましくは0.344 nm以下、より好ましくは0.339 nm以下、特に好ましくは0.338 nm以下である。また、結晶子のC軸方向の厚さ L_c が40 nm以下のものが好ましい。

[0075] (4) 電極用ペースト

本発明の好ましい実施態様における電極用ペーストは、前記電池電極用炭素材料とバインダーとを含んでなる。この電極用ペーストは、前記電池電極用炭素材料とバインダーとを混練することによって得られる。混練には、リボンミキサー、スクリー型ニーダー、スパルタンリユザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等公知の装置が使用できる。電極用ペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。

[0076] 電極用ペーストに用いるバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー、SBR（スチレンブタジエンラバー）等のゴム系等公知のものが挙げられる。

[0077] バインダーの使用量は、電池電極用炭素材料100質量部に対して1～30質量部が適当であるが、特に3～20質量部程度が好ましい。

[0078] 混練する際に溶媒を用いることができる。溶媒としては、各々のバインダーに適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーの場合はトルエン、N-メチルピロリドン等；SBRの場合は水等；その他にジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が挙げられる。溶媒として水を使用するバインダーの場合は、増粘剤を併用することが好ましい。溶媒の量は集電体に塗布しやすい粘度となるように調整される。

[0079] (5) 電極

本発明の好ましい実施態様における電極は前記電極用ペーストの成形体が

らなるものである。電極は例えば前記電極用ペーストを集電体上に塗布し、乾燥し、加圧成形することによって得られる。

[0080] 集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の箔、メッシュなどが挙げられる。ペーストの塗布厚は、通常 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ である。塗布厚が大きくなりすぎると、規格化された電池容器に負極を収容できなくなることがある。ペーストの塗布方法は特に制限されず、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

[0081] 加圧成形法としては、ロール加圧、プレス加圧等の成形法を挙げることができる。加圧成形するときの圧力は $1 \sim 3 \text{ t} / \text{cm}^2$ 程度が好ましい。電極の電極密度が高くなるほど体積あたりの電池容量が通常大きくなる。しかし電極密度を高くしすぎるとサイクル特性が通常低下する。本発明の好ましい実施態様における電極用ペーストを用いると電極密度を高くしてもサイクル特性の低下が小さいので、高い電極密度の電極を得ることができる。この電極用ペーストを用いて得られる電極の電極密度の最大値は、通常 $1.6 \sim 1.9 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。このようにして得られた電極は、電池の負極、特に二次電池の負極に好適である。

[0082] (6) 電池、二次電池

前記電極を構成要素（好ましくは負極）として、電池または二次電池とすることができる。

[0083] リチウムイオン二次電池を具体例に挙げて本発明の好ましい実施態様における電池または二次電池を説明する。リチウムイオン二次電池は、正極と負極とが電解液または電解質の中に浸漬された構造をしたものである。負極には本発明の好ましい実施態様における電極が用いられる。

[0084] リチウムイオン二次電池の正極には、正極活物質として、通常、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属元素のモル

比が0.3～2.2の化合物が用いられ、より好ましくはV、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3～2.2の化合物が用いられる。なお、主として存在する遷移金属に対し30モル%未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0\sim2$)で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0085] さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$)を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ 、 $z=0\sim2$)で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

[0086] 具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{Co}_{1-d-e}\text{O}_2$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $d=0.1\sim0.8$ 、 $e=0.1\sim0.8-d$ 、 $z=2.01\sim2.3$ 。)が挙げられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{Co}_{1-d-e}\text{O}_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $d=0.1\sim0.8$ 、 $e=0.1\sim0.8-d$ 、 $z=2.01\sim$

2. 3)、が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

[0087] 正極活物質のD50は特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒径が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ粒径 $15 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることがさらに好ましい。

正極活物質の比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かしたときの上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

[0088] リチウムイオン二次電池では正極と負極との間にセパレーターを設けることがある。セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたものなどを挙げることができる。

[0089] 本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン二次電池を構成する電解液及び電解質としては公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できるが、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

[0090] 有機電解液としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジ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フェニルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンア

ミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネートのような非水溶媒である。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0091] これらの溶媒の溶質（電解質）には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等がある。

[0092] 高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

[0093] なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けない。

実施例

[0094] 以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限さ

れるものではない。

なお、実施例及び比較例の炭素材料についての、光学組織に関する観察及びデータ解析、X線回折法による平均面間隔 d_{002} 、R値、 D_{50} 、BET法による比表面積は、本明細書の「発明を実施するための形態」に詳述した方法により測定する。また、その他の物性の測定方法は以下の通りである。

[0095] (1) 粉末XRD測定

炭素粉末試料をガラス製試料板（試料板窓 18×20 mm、深さ 0.2 mm）に充填し、以下のような条件で測定を行った。

XRD装置：リガク製SmartLab（登録商標）

X線種：Cu-K α 線

K β 線除去方法：Niフィルター

X線出力： 45 kV、 200 mA

測定範囲： $5.0 \sim 10.0$ deg.

スキャンスピード： 10.0 deg./min.

得られた波形に対し、平滑化、バックグラウンド除去、K α_2 除去を行い、プロファイルフィッティングを行った。その結果得られた（ 004 ）面のピーク強度 I_{004} と（ 110 ）面のピーク強度 I_{110} から配向性の指標となる強度比 I_{110}/I_{004} を算出した。なお、各面のピークは以下の範囲のうち最大の強度のものをそれぞれのピークとして選択した。

（ 004 ）面： $54.0 \sim 55.0$ deg

（ 110 ）面： $76.5 \sim 78.0$ deg

[0096] (2) 平均円形度測定

炭素材料を $106 \mu\text{m}$ のフィルターに通して微細なゴミを取り除いて精製し、その試料 0.1 gを 20 mlのイオン交換水中に添加し、界面活性剤 $0.1 \sim 0.5$ 質量%を加えることによって均一に分散させ、測定用試料溶液を調製した。分散は超音波洗浄機UT-105S（シャープマニファクチャリングシステム社製）を用い、5分間処理することにより行った。

得られた測定用試料溶液をフロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 1 0 0 (シスメックス社製) に投入し、L P F モードで 1 0 0 0 0 個の粒子に対して粒子の画像解析を行い、得られた各々の粒子の円形度の中央値を平均円形度とした。

[0097] (3) 細孔容積の測定

炭素材料約 5 g をガラス製セルに秤量し、1 k P a 以下の減圧下 3 0 0 °C で約 3 時間乾燥して、水分等の吸着成分を除去した後、炭素材料の質量を測定した。その後、液体窒素冷却下における乾燥後の炭素材料の窒素ガスの吸着等温線をカンタクローム (Quantachrome) 社製 A u t o s o r b - 1 で測定した。得られた吸着等温線の $P/P_0 = 0.992 \sim 0.995$ での測定点における窒素吸着量と乾燥後の炭素材料の質量から直径 0.4 μm 以下の全細孔容積を求めた。

[0098] (4) 電池評価方法

a) ペースト作製:

炭素材料 1 0 0 質量部に増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (C M C) 1.5 質量部及び水を適宜加えて粘度を調節し、固形分比 4 0 % のスチレンーブタジエンゴム (S B R) 微粒子が分散した水溶液 3.8 質量部を加え攪拌・混合し、十分な流動性を有するスラリー状の分散液を作製し、主剤原液とした。

[0099] b) 負極作製:

主剤原液を高純度銅箔上でドクターブレードを用いて 1 5 0 μm 厚に塗布し、7 0 °C で 1 2 時間真空乾燥した。塗布部が 2 0 cm^2 となるように打ち抜いた後、超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が約 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ ($1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$) となるようにプレスし、負極 1 を作製した。また、前記の塗布部を 1 6 $\text{mm} \phi$ に打ち抜いた後、負極 1 と同様の方法で、プレス圧が $1 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ ($1 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$) となるようにプレスし、負極 2 を作製した。

[0100] c) 正極作製

$\text{Li}_3\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (D50: $7\text{ }\mu\text{m}$) を 90 g 、導電助剤としてのカーボンブラック (TIMCAL 社製、C45) を 5 g 、結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 5 g を N-メチルピロリドンに適宜加えながら攪拌・混合し、スラリー状の分散液を作製した。

この分散液を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に厚さが均一となるようにロールコーターにより塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、塗布部が 20 cm^2 となるように打ち抜き、正極を得た。

[0101] d) 電池作製：

[二極セル]

上記負極 1、正極に対し、それぞれ Al 箔に Al タブ、Cu 箔に Ni タブを取り付けた。ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を介してこれらに対向させ積層、アルミラミネートによりパックし電解液を注液後、開口部を熱融着により封止し、電池を作製した。

[対極リチウムセル]

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル (内径約 18 mm) において、上記負極 2 と $16\text{ mm}\phi$ に打ち抜いた金属リチウム箔をセパレーター (ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム (セルガード 2400)) で挟み込んで積層し、電解液を加えて試験用セルとした。

[0102] e) 電解液：

EC (エチレンカーボネート) 8 質量部及び DEC (ジエチルカーボネート) 12 質量部の混合液に、電解質として LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度になるように溶解した。

[0103] f) 放電容量、初回クーロン効率の測定試験：

対極リチウムセルを用いて試験を行った。レストポテンシャルから 0.002 V まで 0.2 mA で CC (コンスタントカレント：定電流) 充電を行った。次に 0.002 V で CV (コンスタントボルト：定電圧) 充電に切り換え、カットオフ電流値 $25.4\text{ }\mu\text{A}$ で充電を行った。

上限電圧 1.5 V として CC モードで 0.2 mA で放電を行った。

試験は25℃に設定した恒温槽内で行った。この際、初回放電時の容量を放電容量とした。また初回充放電時の電気量の比率、すなわち放電電気量／充電電気量を百分率で表した結果を初回クーロン効率とした。

[0104] g) 充放電サイクル容量維持率の測定試験：

二極セルを用いて試験を行った。充電はレストポテンシャルから上限電圧を4.15Vとして定電流値50mA（2C相当）でCCモード充電を行ったのち、CVモードでカットオフ電流値1.25mAで充電を行った。

放電は下限電圧2.8Vとして、CCモードで50mAの放電を行った。

上記条件で、25℃の恒温槽中で500サイクル充放電を繰り返した。

[0105] h) DC-IRの測定試験：

初期電池容量で得られた電池容量（1C=25mAh）を基準として、満充電状態から3時間30分0.1CのCC放電をし（SOC50%）、30分休止後、25mAを5秒放電することによって、電圧降下量からオームの法則（ $R[\Omega] = \Delta V[V] / 0.025[A]$ ）により電池内抵抗DC-IRを測定した。

[0106] i) 充放電レート試験

二極セルを用いて試験を行った。セルを上限電圧4.15V、カットオフ電流値1.25mAとしてCC、CVモードにより0.2C（0.2C=約5mA）で充電後、下限電圧2.8VでCCモードにより10C（約250mA）放電し、0.2C放電容量を基準として、10Cにおける放電容量の比を算出した。

また、セルを下限電圧2.8VとしてCCモードにより0.2Cで放電後、上限電圧4.15VとしてCCモードにより10Cで充電し、0.2C充電容量を基準として、10Cにおける充電容量の比を算出した。

[0107] j) 電極密度

主剤原液を高純度銅箔上でドクターブレードを用いて150μm厚に塗布し、70℃で12時間真空乾燥した。これを15mmφに打ち抜き、打ち抜いた電極を超鋼製プレス版で挟み、プレス圧が電極に対して $1 \times 10^2 \text{N/m}$

m^2 ($1 \times 10^3 \text{ kg} / \text{cm}^2$) となるようにプレスし、電極重量と電極厚みから電極密度を算出した。

[0108] 実施例 1 :

中国遼寧省産原油 (API 28、ワックス含有率 17 質量%、硫黄含有率 0.66 質量%) を常圧蒸留し、重質溜分に対して、十分な量の Y 型ゼオライト触媒を用い、510℃、常圧で流動床接触分解を行った。得られたオイルが澄明となるまで触媒等の固形分を遠心分離し、デカントオイルを得た。このオイルを小型ディレイドコーキングプロセスに投入した。ドラム入り口温度は 505℃、ドラム内圧は 600 kPa ($6 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) に 10 時間維持した後、水冷して黒色塊を得た。得られた黒色塊を最大 5 cm 程度になるように金槌で粉砕した後キルンにて 200℃で乾燥を行った。これをコークス 1 とした。

コークス 1 を前述の偏光顕微鏡により観察及び画像解析を行い、小さい面積の組織から面積を累積し、総面積の 60% となるとき組織の面積を測定したところ、 $153 \mu\text{m}^2$ であった。また、検出された組織のうち、アスペクト比が小さな組織のものから並べていき、粒子全体の 60% 番目になった組織のアスペクト比は 2.41 であった。

また、このコークス 1 についての偏光顕微鏡写真 ($480 \mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$) を図 1 に示す。黒い部分が埋込樹脂であり、灰色の部分が光学組織である。

このコークス 1 をホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、その後 $45 \mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉をカットした。この粉砕後のコークス 1 をさらにセイシン企業製ジェットミルで粉砕した。次に、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアー TC-15N で気流分級し、粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の粒子を実質的に含まない粉末コークス 1 ($D_{50} = 6.3 \mu\text{m}$) を得た。

この粉末コークス 1 を黒鉛るつばに充填し、アチソン炉にて最高到達温度が約 3300℃となるように 1 週間かけて加熱処理を行った。このとき、黒

鉛るつばに複数の酸素流入孔を設け、黒鉛化処理の最中及び前後で空気が出入りできるようにし、冷却過程において約 1 週間をかけて粉体の酸化を行い、粒子が非鱗片状の炭素材料を得た。

得られた試料について各種物性を測定後、上記のように電極を作製し、サイクル特性等を測定した。結果を表 1 に示す。

また、その炭素材料についての偏光顕微鏡写真 ($480\text{ }\mu\text{m} \times 640\text{ }\mu\text{m}$) を図 2 に示す。黒い部分が樹脂であり、灰色の部分が光学組織である。

[0109] 比較例 1 :

実施例 1 記載のコークス 1 をホソカワミクロン製バンタムミルで粉碎し、その後 $45\text{ }\mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉をカットした。次に、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアー TC-15N で気流分級し、粒径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を実質的に含まない粉末コークス 2 ($D_{50} = 17.3\text{ }\mu\text{m}$) を得た。

この粉末コークス 2 を黒鉛るつばに充填し、アチソン炉にて最高到達温度が約 3300°C となるように 1 週間かけて加熱処理を行った。このとき、黒鉛るつばに複数の酸素流入孔を設け、黒鉛化処理の最中及び前後で空気が出入りできるようにし、冷却過程において約 1 週間をかけて粉体の酸化を行い、粒子が非鱗片状の炭素材料を得た。

得られた試料について各種物性を測定後、上記のように電極を作製し、サイクル特性等を測定した。結果を表 1 に示す。

[0110] 比較例 2 :

実施例 1 に記載のコークス 1 に対し、内筒中心部外壁温度を 1450°C に設定したロータリーキルン (電気ヒーター外熱式、酸化アルミニウム S S A - S、 $\phi 120\text{ mm}$ 内筒管) を用い、滞留時間が 15 分となるようにフィード量及び傾斜角を調整し、加熱を行うことでコークスをか焼し、か焼コークス 1 を得た。

か焼コークス 1 を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡により観察及び画像解析を行った。結果を表 1 に示す。

このか焼コークス 1 をホソカワミクロン製バンタムミルで粉碎し、その後 $45\ \mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉をカットした。次に、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアー TC-15N で気流分級し、粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を実質的に含まない粉末か焼コークス 1 を得た。

この粉末か焼コークス 1 を黒鉛るつぼに充填し、アチソン炉にて最高到達温度が約 3300°C となるように 1 週間かけて加熱処理を行った。このとき、黒鉛るつぼに複数の酸素流入孔を設け、黒鉛化処理の最中及び前後で空気が出入りできるようにし、冷却過程において約 1 週間をかけて粉体の酸化を行い、粒子が鱗片状である炭素材料を得た。

この炭素材料について各種物性を測定後、実施例 1 と同様に電極を作製し、サイクル特性等を測定した結果を表 1 に示す。

この例では粒子が鱗片状になることで配向性が高くなり、抵抗が高くなり、また急速充放電特性が悪くなっている。

[0111] 比較例 3 :

比較例 1 に記載の粉末コークス 2 に対し、炭化ホウ素を 2 質量% 添加し倉田技研製高温炉でアルゴン雰囲気中 2600°C において熱処理を行った後、試料として使用するためによく混合を行った。

得られた炭素材料について各種物性を測定後、実施例 1 と同様に電極を作製し、サイクル特性等を測定した。結果を表 1 に示す。

本例においては、ホウ素添加により粒子表面の高活性部位は消えているものの、アルゴンを用いているため非常にコストがかかる。また、不活性ガス雰囲気での熱処理の影響で比表面積及び細孔容積が著しく小さくなるため、高レートにおける充放電特性が非常に悪くなってしまう。また、残留不純物の影響により長期のサイクル特性が悪くなる。

[0112] 比較例 4 :

実施例 1 に記載のコークス 1 をジェットミルで粉碎し、 $D50$ が $10.2\ \mu\text{m}$ である炭素質粒子を得た。この粒子を軟化点 80°C のバインダーピッチと $100:30$ の質量比で混合し、 140°C に加熱されたニーダーに投入し

て30分間混合した。

この混合物をモールドプレス機の金型に充填し、0.30MPaの圧力で成形し、成形体を作製した。

得られた成形体をアルミナ製のつぼに入れ、ローラーハースキルンにて窒素気流中、1300℃で5時間保持し揮発分を除去した。その後、黒鉛のつぼ内に入れ蓋で密閉した後、アチソン炉にて最高到達温度が約3300℃となるように1週間かけて加熱することで黒鉛化処理を行い、塊状の黒鉛を得た。

得られた塊状黒鉛をホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、その後45μmの目開きの篩を用いて粗粉をカットした。次に、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアーTC-15Nで気流分級し、粒径が1.0μm以下の粒子を実質的に含まない炭素材料を得た。

得られた炭素材料について各種物性を測定後、実施例1と同様に電極を作製し、サイクル特性等を測定した。結果を表1に示す。

本例においては黒鉛化後粉砕処理を行うことにより粒子表面が荒れ、活性なエッジ部は処理され初回クーロン効率の高いものの、全細孔容積が大きくサイクル特性が悪くなっている。また細孔は大きいものの黒鉛化後に粉砕処理を行っていることで菱面体晶が存在し、急速充放電特性も低い値となった。

[0113] 比較例5：

D50が17μm、d002が0.3354nm、比表面積が5.9m²/g、円形度が0.98である球状天然黒鉛をゴム製の容器に充填、密閉し、静水圧プレス機により液体の圧力150MPa（1500kgf/cm²）で加圧処理を行った。得られた黒鉛塊はピンミルにて解砕を行い、黒鉛粉末材料を得た。

得られた炭素材料について各種物性を測定後、実施例1と同様に電極を作製し、サイクル特性等を測定した。結果を表1に示す。

本例においては球状天然黒鉛を原料とし、圧縮成形をしているため比表面

積と全細孔容積が大きく、サイクル特性が悪くなっている。

[0114] 比較例 6 :

アメリカ西海岸産原油を減圧蒸留した残渣を原料とする。本原料の性状は、API 18、Wax 含有率 11 質量%、硫黄含有率は 3.5 質量%である。この原料を、小型ディレイドコーキングプロセスに投入する。ドラム入り口温度は 490℃、ドラム内圧は 200 kPa (2 kgf/cm²) に 10 時間維持した後、水冷して黒色塊を得た。最大 5 cm 下程度になるように金槌で粉砕した後、キルンにて 200℃で乾燥を行った。これをコークス 3 とした。

コークス 3 を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡により観察及び画像解析を行った。結果を表 1 に示す。

このコークス 3 を実施例 1 と同様な手法により粉砕・分級し、実施例 1 と同様の手法で黒鉛化を行い、粒子が非鱗片状である炭素材料を得た。

得られた炭素材料について各種物性を測定後、実施例 1 と同様に電極を製作し、サイクル特性等を測定した。結果を表 1 に示す。

本例においては、光学組織の細かさから保持できるリチウムイオンが少なく電極の体積容量密度が低くなっており、高密度の電池を得るためには不都合が生じていることがわかる。

[0115] 比較例 7 :

大阪ガスケミカル（株）製メソフェーズ球状黒鉛粒子をロータリーキルンにて空気中において 1100℃で 1 時間酸化処理を施し、炭素材料を得た。

得られた炭素材料について各種物性を測定後、実施例 1 と同様に電極を製作し、サイクル特性等を測定した。結果を表 1 に示す。

本例においては、粒子の円形度が高いため電池内抵抗が非常に高く、その影響でサイクル特性も悪くなっている。

[0116]

[表1]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
面積 SOP	μm^2	5.0	18.4	14.2	18.7	26.0	18.2	3.0	29.7
アスペクト比 AROP	-	2.19	2.12	2.26	2.11	1.99	2.16	2.13	2.11
D50	μm	6.3	17.3	19.3	17.0	21.0	16.8	18.5	16.2
$(\text{SOP} \times \text{AROP})^{1/2} / \text{D50}$	-	0.53	0.36	0.29	0.37	0.34	0.37	0.14	0.49
d002	nm	0.3357	0.3357	0.3360	0.3354	0.3356	0.3355	0.3365	0.3365
BET比表面積	m^2/g	6.1	2.0	2.1	0.8	3.4	5.6	1.4	1.5
全細孔容積	$\mu\text{L}/\text{g}$	32.0	8.9	9.2	3	22.3	20.8	11.8	9.3
平均円形度	-	0.88	0.89	0.83	0.90	0.87	0.88	0.90	0.97
I110/I004	-	0.28	0.17	0.04	0.20	0.39	0.29	0.38	0.65
ラマン R値	-	0.15	0.12	0.12	0.25	0.05	0.30	0.12	0.30
原料コークスの60%時 組織面積	μm^2	124	153	111	153	153	—	11.4	—
原料コークスの60%時 アスペクト比	-	2.57	2.41	2.81	2.41	2.41	—	1.91	—
電極密度 (2tプレス)	g/cm^3	1.53	1.60	1.66	1.60	1.61	1.62	1.30	1.37
放電容量	mAh/g	350	350	352	348	351	358	333	340
放電容量密度	mAh/cm^3	536	560	584	557	565	580	433	466
初回クーロン効率	%	91	90	79	91	90	91	92	93
500サイクル後 容量維持率	%	92	96	94	76	84	73	96	72
DC-IR(SOC50%)	Ω	1	1.4	1.7	1.9	1.4	1.3	1.6	2.5
10C レート充電 容量維持率	%	70	57	44	43	49	56	45	41
10C レート放電 容量維持率	%	68	55	40	42	44	53	42	39

請求の範囲

[請求項1] 粉末XRD測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度I₁₁₀と(004)面のピーク強度I₀₀₄の比I₁₁₀/I₀₀₄が0.10以上0.35以下、平均円形度が0.80以上0.95以下、X線回折法による(002)面の平均面間隔d₀₀₂が0.337nm以下、窒素ガス吸着法によって測定される直径0.4μm以下の細孔の全細孔容積が25.0μL/g以上40.0μL/g以下である非鱗片状炭素材料であって、

前記炭素材料の断面において観察される光学組織について、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるときの光学組織の面積をSOPとし、アスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比をAROP、レーザー回折法による体積基準累積粒径分布におけるメジアン径をD50としたとき、

$$1.5 \leq \text{AROP} \leq 6.0 \quad \text{および}$$

$$0.2 \times D50 \leq (\text{SOP} \times \text{AROP})^{1/2} < 2 \times D50$$

の関係を有する炭素材料。

[請求項2] D50が1μm以上30μm以下である請求項1に記載の炭素材料。

[請求項3] BET比表面積が3.0m²/g以上9.0m²/g以下である請求項1または2に記載の炭素材料。

[請求項4] ラマン分光スペクトルで観測される1350cm⁻¹付近のピーク強度IDと1580cm⁻¹付近のピーク強度IGの強度比であるR値(I_D/I_G)が0.08～0.18である請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素材料。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の炭素材料の製造方法であって、熱履歴が1000℃以下のコークスをD50が10μm以下となるように粉碎した粒子を2400℃～3600℃で黒鉛化する工程及び

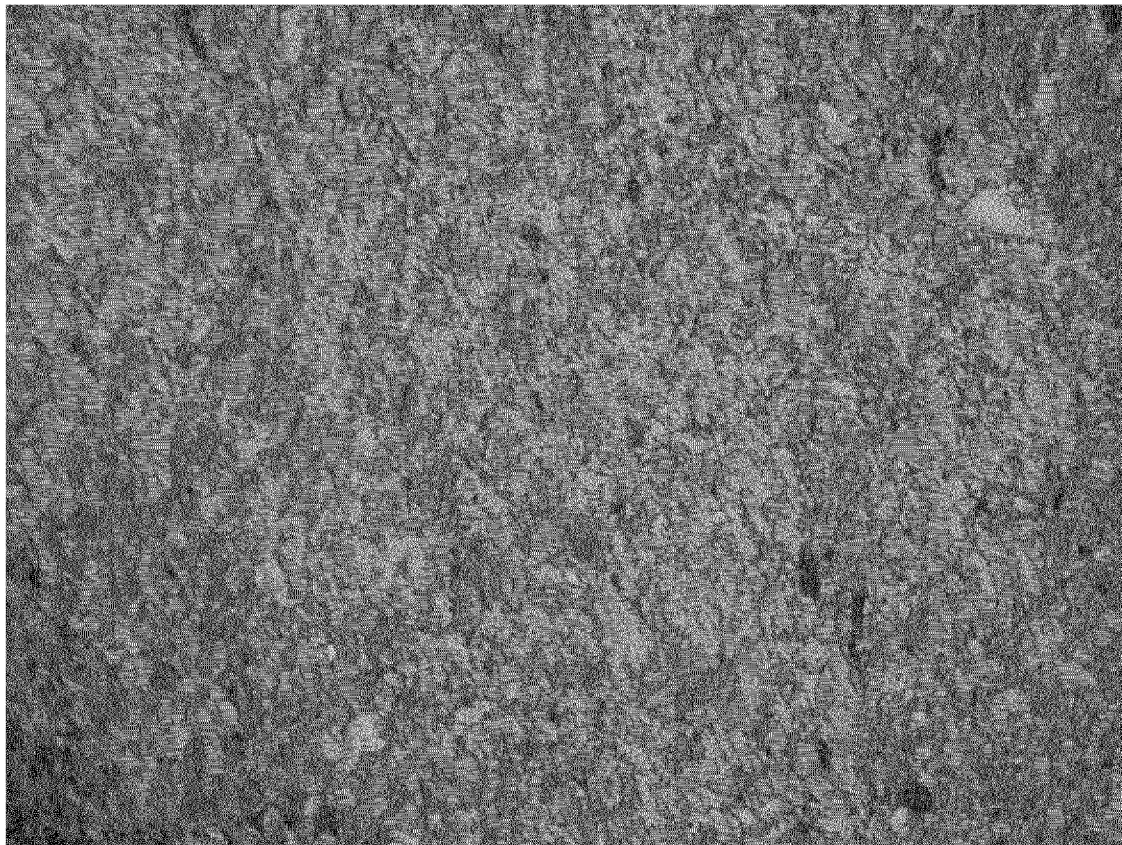
加熱下において酸素ガスと接触させる工程を含み、該コークスが、断面において観察される光学組織について、面積の小さな組織から面積を累積し、その累計面積が全光学組織面積の60%の面積となるときの光学組織の面積が $50\mu\text{m}^2$ 以上 $5000\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつアスペクト比の小さな組織から組織の数を数え組織全体の数の60%番目の組織におけるアスペクト比が1.5以上6以下であるコークスを用いる炭素材料の製造方法。

- [請求項6] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化する工程の加熱時に酸素と接触させるものである請求項5に記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項7] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化する工程後に冷却する過程で酸素と接触させるものである請求項5に記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項8] 酸素ガスと接触させる工程が、黒鉛化の工程が完了した後、別途加熱処理を行って酸素と接触させるものである請求項5に記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれか1項に記載の炭素材料を含む電池電極用炭素材料。
- [請求項10] 請求項9に記載の電池電極用炭素材料とバインダーとを含む電極用ペースト。
- [請求項11] 請求項10に記載の電極用ペーストの成形体からなるリチウム電池用電極。
- [請求項12] 請求項11に記載の電極を構成要素として含むリチウムイオン二次電池。
- [請求項13] 請求項10に記載の電極用ペーストを集電体上に塗布して乾燥した後、 $1\sim 3\text{ t/cm}^2$ の圧力により圧縮する工程を含むリチウム電池用電極の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/04(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/04, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/003135 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 03 January 2014 (03.01.2014), claims 1 to 13; paragraphs [0091], [0092] & US 2015/0162600 A1 claims 1 to 17; paragraphs [0160] to [0167] & DE 112013003030 T & KR 10-2014-0063886 A & CN 104039697 A & TW 201414671 A	1-13
A	WO 2015/016182 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 February 2015 (05.02.2015), claims 1 to 16; paragraphs [0089], [0090] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March 2016 (16.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053665

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-082054 A (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims 1 to 12 (Family: none)	1-13
A	JP 2014-208582 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims 1 to 9; paragraphs [0045], [0047], [0049] to [0054], [0056] & WO 2014/157318 A1 & CN 105050952 A & KR 10-2015-0134337 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B31/04(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B31/04, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/003135 A1（昭和電工株式会社）2014.01.03, 請求の範囲1-13, 段落[0091], [0092] & US 2015/0162600 A1, 請求項1-17, 段落[0160]-[0167] & DE 112013003030 T & KR 10-2014-0063886 A & CN 104039697 A & TW 201414671 A	1-13
A	WO 2015/016182 A1（昭和電工株式会社）2015.02.05, 請求の範囲1-16, 段落[0089], [0090]（ファミリーなし）	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

16.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森坂 英昭

4G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-082054 A (大阪ガスケミカル株式会社) 2011. 04. 21, 請求項 1-12 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-208582 A (三菱化学株式会社) 2014. 11. 06, 請求項 1-9, 段落[0045], [0047], [0049]-[0054], [0056] & WO 2014/157318 A1 & CN 105050952 A & KR 10-2015-0134337 A	1-13