

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6746918号
(P6746918)

(45) 発行日 令和2年8月26日 (2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月11日 (2020.8.11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/587 (2010.01)

H O 1 M 4/587

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

B

H O 1 M 4/36

D

H O 1 M 4/36

C

請求項の数 5 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2016-3704 (P2016-3704)
 (22) 出願日 平成28年1月12日 (2016.1.12)
 (65) 公開番号 特開2016-136517 (P2016-136517A)
 (43) 公開日 平成28年7月28日 (2016.7.28)
 審査請求日 平成31年1月10日 (2019.1.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-7038 (P2015-7038)
 (32) 優先日 平成27年1月16日 (2015.1.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (72) 発明者 山田 俊介
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 西尾 晃一
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 石渡 信亨
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 磯部 香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用炭素材、及び、リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A)、及び、アスペクト比が5以上の黒鉛粒子 (B) とを含有するリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な複合炭素材であって、

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) の表面の一部に、黒鉛粒子 (B) の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) の外周面と同方向に配列しており、平均円形度が0.9以上であることを特徴とする非水系二次電池用複合炭素材。

【請求項2】

前記黒鉛粒子 (B) の平均粒径 d 50 がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) の平均粒径 d 50 よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池用複合炭素材。

【請求項3】

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) よりも平均粒径 d 50 が小さい人造黒鉛粒子 (C) が、少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) 又は黒鉛粒子 (B) の表面の一部に付着していることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系二次電池用複合炭素材。

【請求項4】

黒鉛粒子 (B) が天然黒鉛を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の非水系二次電池用複合炭素材。

10

20

【請求項 5】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、該負極が、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えるものであり、該活物質層が、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用複合炭素材を含有することを特徴と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、非水系二次電池用炭素材と、その炭素材を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

リチウムイオン二次電池については、負極用活物質として、黒鉛等の炭素材料を使用することが知られている。中でも、黒鉛化度の大きい黒鉛は、リチウムイオン二次電池用の負極用活物質として用いた場合、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である 372 mAh/g に近い容量が得られ、さらに、コスト・耐久性にも優れることから、負極用活物質として好ましいことが知られている。一方、高容量化のために負極材料を含む活物質層を高密度化すると、材料の破壊・変形により、初期サイクル時の充放電不可逆容量の増加、入出力特性の低下、サイクル特性の低下といった問題点があった。

【0004】

上記の問題を解決するために、例えば、特許文献 1 には、重質油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して得られる原料炭組成物を、平均粒径の 3 分の 1 以下の粒径の微粒子の割合が 5 % 以上になるように粒度分布を調整した後、圧縮応力と剪断応力を付与して造粒球形化された黒鉛前駆体を製造し、更に黒鉛前駆体を加熱して黒鉛化することにより、サイクル特性や保存特性を向上させる技術が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、球形化した天然黒鉛に、球形化した天然黒鉛より高硬度である小粒径鱗片状黒鉛を、バインダーを用いることなく等方的加圧処理により付着させることでサイクル特性を向上させる技術が開示されている。また特許文献 3 には、平均粒径が $25 \sim 35 \mu\text{m}$ の鱗片状人造黒鉛の表面の少なくとも一部に、非晶質炭素と平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の天然黒鉛とからなる被覆層を被覆することにより、初期充放電効率、負荷特性、及び低温特性を向上させる技術が開示されている。

【0006】

また特許文献 4 には、メソカーボンマイクロビーズの表面に天然黒鉛を付着させることにより、活物質層の圧縮性やサイクル特性を向上させる技術が開示されている。

また特許文献 5 には、粒状黒鉛、鱗片状黒鉛、及びバインダーを混合、焼成、粉碎することにより、粒状黒鉛の表面に鱗片状黒鉛が付着させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2013 - 079173 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 220324 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 216241 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2007-317551号公報

【特許文献5】特開2004-127723号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らの検討によると、特許文献1で開示されている技術では、付着生コークス微粉の形状が制御されていないために造粒体形成が不十分であり、また、母核生コークスと付着生コークス微粉が融着し、造粒体の一次粒子同士が同化してしまい造粒体構造を維持できず略一粒子化してしまうことがわかった。このため、粒子表面における充放電反応サイトが減少し、サイクル特性や保存特性は向上するもののその効果は限定的で、容量や入出力特性も未だ不十分であった。

10

【0009】

特許文献2に開示されている技術では、母核に球形化した天然黒鉛を使用しているため、充放電における電極膨張が大きく、サイクル特性が未だ不十分であった。

特許文献3に開示されている技術では、母材に鱗片状の人造黒鉛を使用しているため、負極内における電解液の拡散性が低く、入出力特性やサイクル特性が未だ不十分であった。

【0010】

特許文献4に開示されている技術では、母材に黒鉛結晶性が低いメソカーボンマイクロビーズを使用しているため放電容量が低下し、さらに、生産性が低く高コストといった課題があった。

20

特許文献5に開示されている技術では、粒状黒鉛と鱗片状黒鉛とバインダーとの混合のみで付着させ、焼成しているため、鱗片状黒鉛の配列が制御できておらず、粒状黒鉛に垂直に毛羽立った状態で付着した鱗片状黒鉛が粉碎の際に剥がれることで微粉化し、それらが電極内で配向することにより入出力特性が低下するという課題があった。

【0011】

本発明は、かかる技術背景に鑑みて為されたものであり、その課題は高容量且つ、優れた充填性、初期効率を備え、充電抵抗が低い（入力特性に優れる）非水系二次電池を得ることが可能で、安定的に効率よく製造できる炭素材を提供し、その結果として、高性能で生産性に優れた非水系二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）、及び、アスペクト比が5以上の黒鉛粒子（B）とを含有するリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な複合炭素材であって、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の表面の一部に、黒鉛粒子（B）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の外周面と同方向に配列しており、平均円形度が0.9以上であることを特徴とする非水系二次電池用複合炭素材を用いることにより、高容量、且つ充填性、初期効率に優れ、充電抵抗が低く、また生産性に優れた非水系二次電池用複合炭素材得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0013】

すなわち本発明の要旨は以下のとおりである。

<1> 少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）、及び、アスペクト比が5以上の黒鉛粒子（B）とを含有するリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な複合炭素材であって、

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の表面の一部に、黒鉛粒子（B）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の外周面と同方向に配列しており、平均円形度が0.9以上であることを特徴とする非水系二次電池用複合炭素材。

<2> 前記黒鉛粒子（B）の平均粒径d50がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の平均粒径d50よりも小さいことを特徴とする<1>に記載の非水系二次電池用複合炭素

50

材。

< 3 > バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) よりも平均粒径 d_{50} が小さい人造黒鉛粒子 (C) が、少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) 又は黒鉛粒子 (B) の表面の一部に付着していることを特徴とする < 1 > または < 2 > に記載の非水系二次電池用複合炭素材。

< 4 > 黒鉛粒子 (B) が天然黒鉛を含有することを特徴とする < 1 > 乃至 < 3 > のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用複合炭素材。

< 5 > リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、該負極が、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えるものであり、該活物質層が、< 1 > 乃至 < 4 > のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用複合炭素材を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の複合炭素材を非水系二次電池用の負極活物質として用いることにより、高容量であり、充填性に優れ、初期効率にも優れ、充電抵抗が低く、また生産性にも優れたリチウム二次電池を、安定的に効率良く提供することができる。

本発明の複合炭素材が優れた電池特性を示すメカニズムは明らかとなっていないが、発明者らの検討の結果、優れた電池特性は次の様な効果によると考えられる。

【 0 0 1 5 】

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) は、黒鉛表面の欠陥が少なく、粒子内が緻密に詰まった空隙の少ない構造を取るため、天然黒鉛に比べて、サイクル特性、高温保存特性、安全性に優れた特徴を持つ。このため、本発明の複合炭素材の母粒子として、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) を用いることにより、良好なサイクル特性、高温保存特性、安全性を有することが可能になったと考えられる。

20

【 0 0 1 6 】

さらに、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) の表面の一部にアスペクト比が 5 以上の黒鉛粒子 (B) が存在することにより、単独で高アスペクト比の黒鉛粒子を添加した場合に問題となる電極内での配向、及び電解液の拡散性低下を抑制することが出来るため、高い低温入出力特性を有することが可能になったと考えられる。また、アスペクト比が 5 以上の黒鉛粒子 (B) が電解液と効率良く接触し、Li イオンの挿入・脱離を効果的に行うことが可能になり、低温入出力特性の向上が可能になったと考えられる。

30

【 0 0 1 7 】

この際、黒鉛粒子 (B) の黒鉛結晶層状構造を人造黒鉛粒子 (A) の外周面と同方向に配列させることにより、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) と黒鉛粒子 (B) が面接触することが可能となり、強固に付着することが出来るため、アスペクト比が高い黒鉛粒子 (B) がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) から剥離して電極内で配向することによる電解液の拡散性低下を防ぐことが可能となり、高い低温入出力特性を有することが可能になったと考えられる。また、複合炭素材粒子同士の接触性が向上することで導電性が向上し、低温入出力特性やサイクル特性の向上が可能になったと考えられる。

【 0 0 1 8 】

さらに、平均円形度を 0.9 以上とすることにより、電解液拡散性が向上し、充放電時に生じる Li イオン濃度勾配を効果的に緩和すること可能となり、低温入出力特性の向上が可能になったと考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】実施例 1 の断面の SEM 画像である。

【図 2】実施例 2 の断面の SEM 画像である。

【図 3】実施例 3 の断面の SEM 画像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

50

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

本発明の非水系二次電池用複合炭素材は、少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）、及び、アスペクト比が５以上の黒鉛粒子（Ｂ）とを含有するリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な複合炭素材であって、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の表面の一部に、黒鉛粒子（Ｂ）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周面と同方向に配列しており、平均円形度が０．９以上である。ここで、外周面と同方向に配列するとは、複合炭素材の断面形状を観察したときに、黒鉛粒子（Ｂ）の黒鉛結晶層状構造の結晶面（ＡＢ面）が、該結晶面から近接するバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の略周方向に沿っていることをいう。

【００２１】

黒鉛粒子（Ｂ）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周面と同方向に配列している様子は、非水系二次電池用複合炭素材の断面ＳＥＭ画像から観察することができる。具体的な観察方法の一つとしては、ＳＥＭ画像を観察した時に、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の表面近傍の黒鉛粒子（Ｂ）の長径の中心に引いた垂線と、該垂線がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周と交わる点における接線とが $90^{\circ} \pm 45^{\circ}$ 以内の角度をなして交わっている黒鉛粒子（Ｂ）であれば、黒鉛粒子（Ｂ）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周面と同方向に配列しているとみなすことができる。前記角度は、好ましくは $90^{\circ} \pm 40^{\circ}$ 以内、更に好ましくは $90^{\circ} \pm 30^{\circ}$ 以内である。

【００２２】

また、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の表面に存在する、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周面と同方向に配列している黒鉛粒子（Ｂ）の割合（複合炭素材の一粒子中の配列している黒鉛粒子（Ｂ）の個数／複合炭素材の一粒子中の黒鉛粒子（Ｂ） $\times 100$ ）は、複合炭素材の一粒子中に通常５０％以上、好ましくは６０％以上、より好ましくは７０％以上、通常１００％以下存在する。

【００２３】

<バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）>

本発明の非水系二次電池用複合炭素材は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）を含有する。バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子は、黒鉛表面の欠陥が少なく、粒子内が緻密に詰まった空隙の少ない構造を取るため、天然黒鉛に比べて、サイクル特性、高温保存特性、安全性に優れた特徴を持つため好ましい。

【００２４】

ここでバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子とは、コールタールピッチや石油ピッチ等のピッチ原料を熱処理して得られるコークスを、所定の温度で黒鉛化することにより製造される人造黒鉛粒子のことをいう。より具体的には、コールタールピッチや石油ピッチ等のピッチ原料を高温処理することによって熱分解及び重縮合反応が起きてメソフェーズと呼ばれる小球体が生成し、これらが合体して大きなマトリックスとなったものをバルクメソフェーズと呼び、バルクメソフェーズ人造黒鉛とは、バルクメソフェーズを黒鉛化した物の総称である。

【００２５】

中でも、組織を構成する光学的異方性組織の成長が大きいモザイクコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子や、光学的異方性組織が大きく成長したニードルコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子が好ましく、特に光学的異方性組織が大きく成長したニードルコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子が好ましい。

一方、人造黒鉛の中でもメソカーボンマイクロビーズは、放電容量が低く、圧縮性に乏しく、さらに、溶剤抽出等の分離等の工程が煩雑で生産性が低いいため好ましくない。

【００２６】

メソカーボンマイクロビーズは、コールタールピッチや石油ピッチ等のピッチ原料の炭

10

20

30

40

50

素化過程で生じるメソフェーズ小球体をピッチマトリックスから分離した物である。

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子とメソカーボンマイクロビーズの相違点としては、断面の凹凸や偏光顕微鏡で観察される結晶構造の異方性が挙げられる。

断面の凹凸の違いは、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子は、大きなマトリックスを粉碎して用いるため、粒子表面は粉碎による凹凸が確認される。一方、メソカーボンマイクロビーズはメソフェーズ小球体をピッチマトリックスから分離した物であり、製造時に通常粉碎工程を経ないため、表面は滑らかである。

【 0 0 2 7 】

偏光顕微鏡による観察の結晶構造の異方性の違いは、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子は、メソフェーズカーボンの集合体であるため、同一の配向方向を持つ層状で光学的に異方性の積層領域（これを本発明では異方性ドメインと称する）が多数集合した構造を持つ。一方、メソカーボンマイクロビーズは、粒子全体が実質的に同一の配向方向を有する。即ち、メソカーボンマイクロビーズは、一つの異方性ドメインからなる粒子であり、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子は無数の異方性ドメインの集合体である。

【 0 0 2 8 】

< バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（ A ）の物性 >

・ 平均粒径 d_{50}

本明細書において、平均粒径（体積基準平均粒径とも表記する） d_{50} とは、レーザー回折 / 散乱法粒度分布測定による体積基準の粒度分布におけるメジアン径（ d_{50} ）をいう。

【 0 0 2 9 】

本発明のバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（ A ）の平均粒径 d_{50} は、好ましくは $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

平均粒径 d_{50} が上記範囲内であると、タップ密度が高くなるため、電極を製造したときに活物質の充填密度が上がり、高容量の電池を得易くなる。また、塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ難くなる。

【 0 0 3 0 】

体積基準の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布計（例えば、LA - 700、堀場製作所社製）を用いて、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの2体積%水溶液（約1ml）を黒鉛負極材料に混合し、イオン交換水を分散媒として測定した値を用いることができる。体積基準の粒度分布50%粒径（ d_{50} ）から平均粒径（メジアン径）を測定する。

【 0 0 3 1 】

・ 最小粒径（ d_{min} ）、最大粒径（ d_{max} ）

本発明のバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（ A ）は、その最小粒径（ d_{min} ）が、好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4.0 \mu\text{m}$ 以上、また、その最大粒径（ d_{max} ）が、好ましくは $150.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $140.0 \mu\text{m}$ 以下である。最小粒径（ d_{min} ）が上記の範囲内だと、微粉量が多くないことを意味し、比表面積の増加を抑制でき不可逆容量の増加を抑制できる傾向にある。また、最大粒径（ d_{max} ）が上記範囲内だと、粗粉量が多くないことを意味し、電極を作製する際に平滑な面を得ることが容易となり、優れた電池特性を得ることができる。

最小粒径（ d_{min} ）及び最大粒径（ d_{max} ）は、体積基準の平均粒径と同様に、レーザー回折式粒度分布計を用いたレーザー回折 / 散乱法粒度分布測定による体積基準の粒度分布から測定できる。

【 0 0 3 2 】

・ タップ密度

本発明のバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（ A ）は、タップ密度が、好ましくは $0.90 \sim 1.60 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.00 \sim 1.50 \text{ g/cm}^3$ である。タップ密度が上記範囲内にあると、活物質の充填密度が向上し、高容量の電池を得ることができる。

タップ密度としては、目開き $300\text{ }\mu\text{m}$ の篩を使用し、 20 cm^3 のタッピングセルに黒鉛材料を落下させてセルを満杯に充填した後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンサー）を用いてストローク長 10 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時のタッピング密度を測定した値を用いることができる。

【0033】

・面間隔 d_{002}

本発明のバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）は、X線回折により測定した（002）面の面間隔 d_{002} が、好ましくは 0.36 nm 以下、より好ましくは 0.345 nm 以下、更に好ましくは 0.341 nm 以下である。

上記範囲内にあると、即ち、結晶性が高くなる場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が大きくなる。一方、面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常 0.3354 nm 以上である。

【0034】

また、本発明のバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）は、X線回折により測定したc軸方向の結晶子の大きさ L_c が、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 20 nm 以上である。上記範囲内にあると、本発明の複合炭素材を用いて電極を製造したときの活物質重量当たりの放電容量が大きくなる。

上記のX線回折により測定した面間隔 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_c としては、炭素材料学会の学振法に従って測定される値を用いることができる。なお、学振法においては、 100 nm （ 1000 ）以上の値は区別されず、すべて「 >1000 （）」と記述される。

【0035】

<黒鉛粒子（B）>

本発明の非水系二次電池用炭素材は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）と、アスペクト比が5以上の黒鉛粒子（B）とを含有する。

ここで、黒鉛粒子（B）は、天然黒鉛、人造黒鉛に加えて、黒鉛化度の低い炭素質物も含む。中でも黒鉛が商業的に容易に入手可能であり、理論上 372 mAh/g の高い充放電容量を有し、さらには他の負極用活物質を用いた場合と比較して、高電流密度での充放電特性の改善効果が大きいと好ましい。黒鉛としては、不純物の少ないものが好ましく、必要に応じて、公知である種々の精製処理を施して用いることができる。また、上記の中でも、高容量且つ高電流密度での充放電特性が良好な点から天然黒鉛がより好ましい。

【0036】

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

【0037】

天然黒鉛の産地は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等であり、鱗状黒鉛の産地は、主にスリランカである。土壌黒鉛の主な産地は、朝鮮半島、中国、メキシコ等である。天然黒鉛の中でも、例えば、鱗状、鱗片状、又は塊状の天然黒鉛、高純度化した鱗片状黒鉛等が挙げられる。

人造黒鉛としては、例えば、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を焼成し、黒鉛化したものが挙げられる。

【0038】

焼成温度は、2500 以上、3200 以下の範囲とすることができ、焼成の際、珪素含有化合物やホウ素含有化合物などを黒鉛化触媒として用いることもできる。

また黒鉛粒子(B)には、非晶質炭素、黒鉛化度の小さい黒鉛質物、その他金属やその酸化物を含んでいてもよい。ここでその他金属としては、Sn、Si、Al、BiなどのLiと合金化可能な金属が挙げられる。

【0039】

上記非晶質炭素は、有機物を通常2500 未満の温度で焼成することで得ることができる。有機物としては、コールタールピッチ、乾留液化油などの石炭系重質油；常圧残油、減圧残油などの直留系重質油；原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油などの石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物；チオフェンなどの硫黄含有環状化合物；アダマンタンなどの脂肪族環状化合物；ビフェニル、テルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリビニルエステル類、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性高分子などが挙げられる。

【0040】

前記炭素質物粒子の黒鉛化度の程度に応じて、焼成温度は600 以上とすることができ、好ましくは900 以上、より好ましくは950 以上であり、通常2500 未満とすることができ、好ましくは2000 以下、より好ましくは1400 以下の範囲である。また、焼成の際、有機物に燐酸、ホウ酸、塩酸などの酸類、水酸化ナトリウム等のアルカリ類などを混合することもできる。

【0041】

<黒鉛粒子(B)の物性>

・アスペクト比

黒鉛粒子(B)のアスペクト比は5 以上であり、好ましくは7 以上、より好ましくは10 以上、更に好ましくは15 以上である。また、通常1000 以下、好ましくは500 以下、より好ましくは100 以下、更に好ましくは50 以下である。アスペクト比が上記範囲にあることで、入出力特性に優れた非水系二次電池用複合炭素材を製造することができる。本発明は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列していることが重要であるが、アスペクト比が上記範囲にあれば同方向に配向しやすくなり、黒鉛粒子(B)がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面から剥離しにくくなる。すなわち、黒鉛粒子(B)がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面から剥離して電極内で配向することによる電解液の拡散性低下を防ぐことが可能となる。

【0042】

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

【0043】

・平均粒径 d_{50}

黒鉛粒子(B)の平均粒径 d_{50} は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の平均粒径 d_{50} よりも小さいことが好ましい。具体的な平均粒径 d_{50} としては、好ましくは1 μm 以上、更に好ましくは2 μm 以上、特に好ましくは3 μm 以上、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは80 μm 以下、更に好ましくは50 μm 以下、非常に好ましくは35 μm 以下、特に好ましくは20 μm 以下、最も好ましくは10 μm 以下である。平均粒径 d_{50} が上記範囲にある場合、充放電効率、不可逆容量の増加や入出力特性の低下や

サイクル特性の低下を防ぐことができる。一方で、黒鉛粒子(B)の平均粒径 d_{50} が、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の平均粒径 d_{50} 以上である場合、黒鉛粒子(B)がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の周囲に存在しにくくなり、黒鉛粒子(B)がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)表面に付着しにくくなり、独立して存在する黒鉛粒子(B)が増加する傾向がある。

【0044】

・灰分

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

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

【0045】

・面間隔 d_{002}

黒鉛粒子(B)のX線広角回折法による002面の面間隔 d_{002} は、通常0.337nm以下、好ましくは0.336nm以下で、結晶子サイズ L_c は通常90nm以上、好ましくは95nm以上である。面間隔 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_c は、負極材バルクの結晶性を示す値であり、(002)面の面間隔 d_{002} の値が小さいほど、また結晶子の大きさ L_c が大きいくほど結晶性が高い負極材であることを示し、黒鉛層間に入るリチウムの量が理論値に近づくので容量が増加する。結晶性が低いと高結晶性黒鉛を電極に用いた場合の優れた電池特性(高容量で、且つ不可逆容量が低い)が発現されない。面間隔 d_{002} と結晶子サイズ L_c は、上記範囲が組み合わされていることが特に好ましい。X線回折は以下の手法により測定する。炭素粉末に総量の約15質量%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合したものを材料とし、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法で広角X線回折曲線を測定する。その後、学振法を用いて面間隔 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_c を求める。

【0046】

・タップ密度

黒鉛粒子(B)の充填構造は、粒子の大きさ、形状、粒子間相互作用力の程度等によって左右されるが、本明細書では充填構造を定量的に議論する指標の一つとしてタップ密度を適用することも可能である。本発明者らの検討では、真密度及び体積平均粒径がほぼ等しい黒鉛質粒子では、形状が球状で粒子表面が平滑であるほど、タップ密度が高い値を示すことが確認されている。すなわち、タップ密度を上げるためには、粒子の形状に丸みを帯びさせて球状に近づけ、粒子表面のささくれや欠損を除き平滑さを保つことが重要である。粒子形状が球状に近づき粒子表面が平滑であると、粉体の充填性も大きく向上する。黒鉛粒子(B)が複合炭素粒子に複合化される前の黒鉛粒子(B)(例えば、鱗片状黒鉛)のタップ密度は、通常0.1g/cm³以上であり、0.15g/cm³以上であることが好ましく、0.2g/cm³以上がより好ましく、0.3g/cm³以上が更に好ましい。

【0047】

・ラマンR値

黒鉛粒子(B)のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルは粒子の表面の性状を現す指標として利用されている。鱗片状黒鉛のアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹付近のピーク強度に対する1360cm⁻¹付近のピーク強度比であるラマンR値は通常0.05以上0.9以下であり、0.05以上0.7以下であることが好ましく、0.05以上0.5以下であることがより好ましい。R値は炭素粒子の表面近傍(粒子表面から100位まで)の結晶性を表す指標であり、R値が小さいほど結晶性が高い、あるいは結晶状態が乱れていないことを示す。ラマンスペクトルは以下に示

10

20

30

40

50

す方法により測定する。具体的には、測定対象粒子をラマン分光器測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。なお、アルゴンイオンレーザー光の波長は514.5nmとする。

【0048】

・比表面積 (SA)

黒鉛粒子(B)のBET法による比表面積の下限は、通常 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。一方で上限は、通常 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。比表面積が上記範囲内であれば、Liイオンの受け入れ性が良好になり、充放電負荷特性、及び低温入出力特性が良好になり、不可逆容量の増加を抑制し電池容量の減少を防ぐことができる。

【0049】

< 複合炭素材の物性 >

本発明の本発明の非水系二次電池用複合炭素材の物性は以下の通りである。

・平均円形度

本発明の複合炭素材の平均円形度は、好ましくは0.9以上、より好ましくは0.91以上、さらに好ましくは0.92以上である。一方、円形度は通常1以下、好ましくは0.99以下、より好ましくは0.98以下、更に好ましくは0.97以下である。円形度が上記範囲内であると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性の低下を抑制できる傾向にある。

【0050】

円形度が上記範囲内であると、円形度が上記範囲内であると、Liイオン拡散の屈曲度が下がって粒子間空隙中の電解液移動がスムーズになり、且つ適度に炭素材同士が接触することが可能なため、良好な急速充放電特性、及びサイクル特性を示す傾向がある。なお、円形度は以下の式で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

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

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

【0051】

・体積基準平均粒径(平均粒径d50)

本発明の複合炭素材の体積基準平均粒径(「平均粒径d50」とも記載する)は通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、更に好ましくは8μm以上、殊更に好ましくは10μm以上、特に好ましくは12μm以上、より特に好ましくは13μm以上、最も好ましくは15μm以上である。また平均粒径d50は、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは35μm以下、殊更に好ましくは31μm以下、特に好ましくは30μm以下、最も好ましくは25μm以下である。平均粒径d50が小さすぎると、前記炭素材を用いて得られる非水系二次電池の不可逆容量の増加、初期電池容量の損失を招く傾向があり、一方平均粒径d50が大きすぎるとスラリー塗布における筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。

【0052】

また、本明細書において平均粒径 d_{50} は、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（例として、ツィーン 20（登録商標）が挙げられる）の 0.2 質量% 水溶液 10 mL に、炭素材 0.01 g を懸濁させ、これを測定サンプルとして市販のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（例えば H O R I B A 製 L A - 9 2 0 ）に導入し、測定サンプルに 28 kHz の超音波を出力 60 W で 1 分間照射した後、前記測定装置において体積基準のメジアン径として測定したものであると定義する。

【0053】

・ 0.01 μm 以上 1 μm 以下の範囲の積算細孔容積

本発明の複合炭素材において、細孔径 0.01 μm 以上 1 μm 以下の範囲の積算細孔容積は、水銀圧入法（水銀ポロシメトリー）を用いて測定した値であり、通常 0.001 mL/g 以上、好ましくは 0.01 mL/g 以上、より好ましくは 0.03 mL/g 以上であり、更に好ましくは 0.05 mL/g 以上であり、特に好ましくは 0.07 mL/g 以上であり、最も好ましくは 0.10 mL/g 以上である。また、好ましくは 0.3 mL/g 以下であり、より好ましくは 0.25 mL/g 以下、更に好ましくは 0.2 mL/g 以下、特に好ましくは 0.18 mL/g 以下である。

【0054】

細孔径 0.01 μm 以上 1 μm 以下の範囲の積算細孔容積が 0.07 mL/g を下回ると、粒子内へ電解液が侵入できなくなり粒子内の Li イオン挿入脱離サイトを効率的に利用できなくなる為、急速充放電をさせた時にリチウムイオンの挿入脱離がスムーズに進むことが難しくなり、低温入出力特性が下がる傾向にある。一方で、上記する範囲に含まれる場合は、電解液が粒子内部へスムーズ且つ効率的に行き渡ることが可能になる為、充放電の際に粒子外周部だけでなく粒子内部に存在する Li イオン挿入脱離サイトを有効且つ効率的に利用することが可能になり、良好な低温入出力特性を示す傾向にある。

【0055】

・ 全細孔容積

本発明の複合炭素材において、全細孔容積は、水銀圧入法（水銀ポロシメトリー）を用いて測定した値であり、通常 0.01 mL/g 以上、好ましくは 0.1 mL/g 以上、より好ましくは 0.3 mL/g 以上、更に好ましくは 0.5 mL/g 以上、特に好ましくは 0.6 mL/g 以上、最も好ましくは 0.7 mL/g 以上である。また、好ましくは 10 mL/g 以下、より好ましくは 5 mL/g 以下、更に好ましくは 2 mL/g 以下、特に好ましくは 1 mL/g 以下である。

【0056】

全細孔容積が上記範囲内であると、極板化時のバインダ量を過剰にする必要がなく、極板化時に増粘剤やバインダの分散効果も得られ易くなる。

上述したように、本発明における細孔分布モード径および細孔容積は、水銀圧入法（水銀ポロシメトリー）を用いて測定した値であり、上記水銀ポロシメトリー用の装置として、水銀ポロシメータ（オートポア 9520：マイクロメリテックス社製）を用いることができる。試料（炭素材）を 0.2 g 前後の値となるように秤量し、パウダー用セルに封入し、室温、真空中（50 μmHg 以下）にて 10 分間脱気して前処理を実施する。

【0057】

引き続き、4 psia（約 28 kPa）に減圧して前記セルに水銀を導入し、圧力を 4 psia（約 28 kPa）から 40000 psia（約 280 MPa）までステップ状に昇圧させた後、25 psia（約 170 kPa）まで降圧させる。

昇圧時のステップ数は 80 点以上とし、各ステップでは 10 秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定する。こうして得られた水銀圧入曲線から Washburn の式を用い、細孔分布を算出する。

なお、水銀の表面張力（ ）は 485 dyne/cm、接触角（ ）は 140° として算出する。平均細孔径は、累計細孔体積が 50% となる時の細孔径として定義する。

【0058】

・ 3 μm 以下の粒子個数頻度

本発明の複合炭素材の28kHzの超音波を出力60Wで5分間照射した際の粒径3μm以下の粒子個数頻度は、好ましくは1%以上、より好ましくは10%以上、好ましくは60%以下、より好ましくは55%以下、更に好ましくは50%以下、特に好ましくは40%以下、最も好ましくは30%以下である。

【0059】

粒子個数頻度が上記範囲内であると、スラリー混練、電極圧延、充放電などの際に粒子崩壊や微粉剥離を生じにくくなり、低温入出力特性やサイクル特性が良好となる傾向がある。

前記28kHzの超音波を出力60Wで5分間照射した際の粒径3μm以下の粒子個数頻度としては、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（例として、ツイーン20（登録商標））の0.2体積%水溶液50mLに炭素材料0.2gを混合し、フロー式粒子像分析装置「シスメックスインダストリアル社製FPIA-2000」を用い、28kHzの超音波を出力60Wで所定時間照射した後、検出範囲を0.6~400μmに指定して、粒子個数を測定した値を用いる。

【0060】

・タップ密度

本発明の複合炭素材のタップ密度は好ましくは通常0.5g/cm³以上、0.7g/cm³以上、より好ましくは0.8g/cm³以上、更に好ましくは0.85g/cm³以上、特に好ましくは0.9g/cm³以上、最も好ましくは0.95g/cm³以上、好ましくは1.6g/cm³以下であり、より好ましくは1.4g/cm³以下であり、更に好ましくは1.3g/cm³以下であり、殊更に好ましくは1.2g/cm³以下、特に好ましくは1.1g/cm³以下である。

【0061】

タップ密度が上記範囲内であると、極板化作製時のスジ引きなどの工程性が良好になり高速充放電特性に優れる。また、粒子内炭素密度が上昇し難いため圧延性も良好で、高密度の負極シートを形成する易くなる傾向にある。

前記タップ密度は、粉体密度測定器を用い、直径1.6cm、体積容量20cm³の円筒状タップセルに、目開き300μmの篩を通して本発明の複合炭素材を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長10mmのタップを1000回行なって、その時の体積と試料の質量から求めた密度として定義する。

【0062】

・かさ密度

本発明の複合炭素材のかさ密度は好ましくは0.3g/cm³以上、より好ましくは0.31g/cm³以上、更に好ましくは0.32g/cm³以上、特に好ましくは0.33g/cm³以上、より好ましくは1.3g/cm³以下であり、更に好ましくは1.2g/cm³以下、特に好ましくは1.1g/cm³以下、最も好ましくは1g/cm³以下である。

【0063】

かさ密度が上記範囲内であると、極板化作製時のスジ引きなどが抑制され生産性が良好になり高速充放電特性に優れる。また、適度な細孔を有するため、電解液がスムーズに移動でき、良好な充放電負荷特性、及び低温入出力特性を示す傾向にある。

前記かさ密度は、粉体密度測定器を用い、直径1.6cm、体積容量20cm³の円筒状タップセルに、目開き300μmの篩を通して本発明の複合炭素材を落下させて、セルに満杯に充填したときの体積と試料の質量から求めた密度として定義する。

【0064】

・X線パラメータ

本発明の複合炭素材の、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）は、好ましくは0.335nm以上、0.360nm未満である。ここで、d値はより好ましくは0.345nm以下、更に好ましくは0.341nm以下、特に好ましくは0.338nm以下である。d002値が上記範囲内にあると、黒鉛の結晶性が高い

ため、初期不可逆容量が増加を抑制する傾向にある。ここで、 0.3354 nm は黒鉛の理論値である。

【0065】

また、学振法によるX線回折で求めた前記炭素材の結晶子サイズ(L_c)は、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 20 nm 以上、更に好ましくは 30 nm 以上、殊更に好ましくは 50 nm 以上、特に好ましくは 100 nm 以上、より特に好ましくは 500 nm 以上、最も好ましくは 1000 nm 以上の範囲である。上記範囲内であると、結晶性が低過ぎない粒子となり、非水系二次電池とした場合に可逆容量が減少し難くなる。なお、 L_c の下限は黒鉛の理論値である。

【0066】

・灰分

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

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

【0067】

・BET比表面積(SA)

本発明の複合炭素材のBET法により測定した比表面積(SA)は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、殊更に好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $17 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0068】

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

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

【0069】

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

【0070】

・表面官能基量 O/C 値(%)

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

【0071】

本発明の複合炭素材のXPSより求められるO/C値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.3以上、特に好ましくは0.5以上、最も好ましくは0.7以上、好ましくは8以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは3.5以下、特に好ましくは3以下、最も好ましくは2.5以下である。この表面官能基量O/C値が上記範囲内であれば、負極活物質表面におけるLiイオンと電解液溶媒の脱溶媒和反応性が促進され急速充放電特性が良好となり、電解液との反応性が抑制され充放電効率が良好となる傾向がある。

【0072】

・真密度

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

【0073】

・アスペクト比

本発明の複合炭素材の粉末状態でのアスペクト比は、理論上1以上であり、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上である。またアスペクト比は好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下、特に好ましくは3以下である。

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

【0074】

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

【0075】

・最大粒径dmax

本発明の複合炭素材の最大粒径dmaxは、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。dmaxが上記範囲内にあると、筋引きなどの工程不都合の発生を抑制できる傾向にある。また、最大粒径は、平均粒径d50の測定の際に得られた粒度分布において、粒子が測定された最も大きい粒径の値として定義される。

【0076】

・ラマンR値

本発明の複合炭素材のラマンR値は、その値は好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.03以上である。また、ラマンR値は通常1以下、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下、特に好ましくは0.5以下、最も好ましくは0.4以下である。

【0077】

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

なお、本明細書において「 1580 cm^{-1} 付近」とは $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲を、「 1360 cm^{-1} 付近」とは $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲を指す。

【0078】

ラマンR値が上記範囲内にあると、炭素材粒子表面の結晶性は高くなり難く、高密度化

10

20

30

40

50

した場合に負極板と平行方向に結晶が配向し難くなり、負荷特性の低下を回避する傾向にある。さらに、粒子表面の結晶も乱れ難く、負極の電解液との反応性の増大を抑制し、非水系二次電池の充放電効率の低下やガス発生の増加を回避できる傾向にある。

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

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5 nm

試料上のレーザーパワー : 25 mW

分解能 : 4 cm^{-1}

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

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

【0079】

・DBP吸油量

本発明の複合炭素材のDBP（フタル酸ジブチル）吸油量は、好ましくは85 ml / 100 g以下、より好ましくは70 ml / 100 g以下、更に好ましくは65 ml / 100 g以下、特に好ましくは60 ml / 100 g以下である。また、DBP吸油量は好ましくは20 ml / 100 g以上、より好ましくは30 ml / 100 g以上、更に好ましくは40 ml / 100 g以上である。

【0080】

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

また、DBP吸油量は、JIS K 6217に準拠し、測定材料（炭素材）を40 g投入し、滴下速度4 ml / min、回転数125 rpm、設定トルク500 N・mとしたときの測定値として定義される。測定には、例えばブラベンダー社製 アブソートメーター E型を用いることができる。

【0081】

・平均粒径d10

本発明の複合炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積10%に相当する粒径（d10）は好ましくは30 μm以下、より好ましくは20 μm以下、更に好ましくは17 μm以下、好ましくは1 μm以上、より好ましくは3 μm以上、更に好ましくは5 μm以上である。

【0082】

d10が上記範囲内にあると、粒子の凝集傾向が強くなり過ぎず、スラリー粘度上昇などの工程不都合の発生、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を回避できる。また、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避する傾向にある。

d10は、平均粒径d50の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度%が小さい粒径から積算で10%となった値として定義される。

【0083】

・平均粒径d90

本発明の複合炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積90%に相当する粒径（d90）は好ましくは100 μm以下、より好ましくは70 μm以下、更に好ましくは60 μm以下、より更に好ましくは50 μm以下、特に好ましくは45 μm以下、最も好ましくは42 μm以下、好ましくは20 μm以上、より好ましくは26 μm以上、更に好ましくは30 μm以上、特に好ましくは34 μm以上である。

【0084】

d90が上記範囲内にあると、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効

10

20

30

40

50

率の低下を回避でき、スラリーの塗布時の筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避できる傾向にある。

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

【0085】

- ・ 5 μm 以下の粒子個数頻度

本発明の複合炭素材の 28 kHz の超音波を出力 60 W で 1 分間照射した際の粒径 5 μm 以下の粒子個数頻度は、通常 80 % 以下、好ましくは 40 % 以下、より好ましくは 35 % 以下、さらに好ましくは 30 % 以下、特に好ましくは 25 % 以下である。

粒子個数頻度が上記範囲内であると、スラリー混練、電極圧延、充放電などの際に粒子崩壊や微粉剥離を生じにくくなり、低温入出力特性やサイクル特性が良好となる傾向がある。

【0086】

前記 28 kHz の超音波を出力 60 W で 5 分間照射した際の粒径 3 μm 以下の粒子個数頻度としては、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（例として、ツイーン 20（登録商標））の 0.2 体積 % 水溶液 50 mL に炭素材料 0.2 g を混合し、フロー式粒子像分析装置「シスメックスインダストリアル社製 FPIA-2000」を用い、28 kHz の超音波を出力 60 W で所定時間照射した後、検出範囲を 0.6 ~ 400 μm に指定して、粒子個数を測定した値を用いる。

【0087】

< 複合炭素材の製造方法 >

本発明の複合炭素材製造方法としては特に限定されないが、例えば、少なくとも衝撃、圧縮、摩擦、及びせん断力のいずれかの力学的エネルギーを付与して原料炭素材を造粒する造粒工程を有する製造方法であって、前記負極材は、少なくともバルクメソフェーズ人造黒鉛（A）及び/又はその前駆体と、黒鉛粒子（B）及び/又はその前駆体とを含み、前記造粒工程は、造粒工程時に液体である造粒剤の存在下で行うことが好ましい。

【0088】

上記造粒工程を有すれば、必要に応じて別の工程を更に有していてもよい。別の工程は単独で実施してもよいし、複数工程を同時に実施してもよい。

一実施形態としては、例えば、以下に挙げる製造方法が好ましい。

第一工程：バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体を製造する工程

第二工程：黒鉛粒子（B）を製造する工程

第三工程：バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体と黒鉛粒子（B）とを複合化する工程

【0089】

なお、第三工程において、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の前駆体を用いる場合は、更に「第四工程：得られた複合化炭素材前駆体を黒鉛化する工程」を有することが好ましい。この製造法を用いる場合、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の前駆体と黒鉛粒子（B）を複合化させた後に黒鉛化することにより、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）前駆体が体積収縮することにより、コア粒子であるバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）に接する空隙が適度に生成し、充填性や、容量、充放電効率、及び放電負荷特性などの電池特性が向上する。また、複合化の工程の際に生じる黒鉛結晶の欠陥が黒鉛化後の複合化炭素材に残存することを防ぎ、容量の低下や充放電効率の低下が抑制できるため好ましい。

【0090】

・ 第一工程：バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体を製造する工程

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体としては、以下に説明する工程により製造してもよいし、市販されているものを用いてもよい。第一工程として、本発明の複合炭素材はバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の前駆体としてバルクメソフ

エーズを用いることが好ましく、バルクメソフェーズは以下の製造方法により好適に得られる。

【0091】

（出発材料）

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の出発材料としては、ピッチ原料を用いることが好ましい。なお、本明細書において「ピッチ原料」とは、ピッチ及びそれに順ずるものであり、適当な処理を行なうことによって黒鉛化することができるものをいう。具体的なピッチ原料の例としては、上述した炭素質物となる有機化合物の項に記載の石油系重質油、石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油などを用いることができる。これらの中でも石油系重質油や石炭系重質油がランダムで均一な結晶成長が起こりやすく、より好ましい。これらのピッチ原料は、何れか1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【0092】

中でも、ピッチ原料中に含まれるキノリン不溶分の含有量が0.000～20.000質量%、好ましくは0.001～10.000質量%、更に好ましくは0.002～7.000質量%の範囲であるものが好ましい。キノリン不溶分とは、コールタールなどのピッチ原料中に微量に含まれるサブミクロン単位の炭素粒子や極微小なスラッジ等であり、これが多すぎると黒鉛化過程での結晶性向上を著しく阻害し、黒鉛化後の放電容量の著しい低下を招く。なお、キノリン不溶分の測定方法としては、例えばJIS K2425に規定された方法を用いることができる。

20

本発明の効果を妨げない限り、出発材料として上述のピッチ原料に加え、各種の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を併用してもよい。

【0093】

（熱処理）

選択したピッチ原料を出発材料として用いて、熱処理を施し、黒鉛結晶の前駆体であるバルクメソフェーズ（本発明においては、バルクメソフェーズを黒鉛結晶前駆体ともいう。）を得る。

このバルクメソフェーズを粉碎後、焼成等の再熱処理する際に、その一部又は全部が溶融するが、ここで熱処理によって揮発分の含量を調整しておくことにより、その溶融状態を適切に制御することができる。なお、バルクメソフェーズに含まれる揮発分としては、通常、水素、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。

30

【0094】

熱処理の際の温度条件は、好ましくは400～600である。熱処理の温度が400未満であると揮発分が多くなるため、大気中で安全にバルクメソフェーズの粉碎が行い難くなる一方で、600を超えると黒鉛結晶が過度に発達してしまい、バルクメソフェーズの粉碎時に生じる黒鉛結晶の欠陥が黒鉛化後の人造黒鉛製品にも残存するため、電解液との副反応が増加し、初期効率、保存特性、サイクル特性が低下する恐れがある。

【0095】

また、熱処理を行なう時間は、好ましくは1～48時間、より好ましくは10～24時間である。熱処理の時間が1時間未満であると不均一なバルクメソフェーズとなり不適切である一方で、48時間を超えると生産性が良好ではなくなり、処理費用が高くなり、製造上難しい。なお、熱処理の温度及び累積時間が上記の範囲内であれば、複数回に分けて熱処理を行なってもよい。

40

【0096】

熱処理を行なう際には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、ピッチ原料から発生する揮発分雰囲気下で行なうことが好ましい。

熱処理に用いる装置としては、特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、電気炉、オートクレーブ等の反応槽、コーカー（コークス製造の熱処理槽）などを用いることができる。熱処理時には、必要に応じて炉内等で攪拌を行なっても良い。

【0097】

50

バルクメソフェーズの揮発分の含有量 (VM: Volatile Matter) は、好ましくは4~30質量%、より好ましくは8~20質量%である。揮発分が4質量%未満であると、粉碎時に粒子が単一結晶ごとに割れ、偏平な粒子になりやすく極板にしたときに配向しやすい傾向がある。揮発分が30質量%を超えると、揮発分が多いため大気中で安全に粉碎を実施し難い。

【0098】

(粉碎)

次に、バルクメソフェーズを粉碎する。揮発分を好ましくは4~30質量%、より好ましくは8~20質量%に制御した状態で粉碎することにより、粉碎時のダメージを低減し、さらに粉碎後の黒鉛化時に欠陥を修復できる。

なお、通常の粉碎とは、物質に力を加えて、その大きさを減少させ、物質の粒径や粒度分布等を調節する操作をいう。

【0099】

粉碎は、バルクメソフェーズの粒度が、好ましくは1~5000 μm 、より好ましくは5~1000 μm 中でも好ましくは5~500 μm 、より好ましくは5~200 μm 、特に好ましくは5~50 μm となるように行なう。上記粒度が1 μm 未満では、粉碎中若しくは粉碎後にバルクメソフェーズの表面が空気と触れることで酸化し、黒鉛化過程での結晶性の向上が阻害され、黒鉛化後の放電容量の低下を招くことがある。

【0100】

一方、上記粒度が5000 μm を超えると、粉碎による微細化効果が薄れ結晶が配向し易くなり、黒鉛材料を用いた電極の活物質配向比が低くなり、電池充電時の電極膨張を抑制し難くなる。

粒度とは、例えばレーザー回折/散乱法粒度分布測定による体積基準の粒度分布から得られる50%粒径(d_{50})をいう。

粉碎に用いる装置は、特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉碎機としてはターボミル、ボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。

【0101】

(焼成)

粉碎処理されたバルクメソフェーズを焼成してもよい。本発明においては、焼成されたバルクメソフェーズを黒鉛結晶前駆体の焼成品ともいう。

焼成は、バルクメソフェーズの有機物由来の揮発分を完全に除去するために行う。

焼成を行なう際の温度は、好ましくは800~1800、より好ましくは1000~1500である。温度が800未満であると、揮発分が完全に除去され難くなる。一方、温度が2000を超えると、焼成設備に費用が掛かる場合がある。

焼成を行なう時に、温度を上記範囲に保持する保持時間は特に制限されないが、通常30分以上、72時間以下である。

【0102】

焼成は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、バルクメソフェーズから発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。また、黒鉛化工程が必要な場合には、製造工程の簡略化のため、焼成工程を組み込まずに、直接黒鉛化を行なうことも可能である。

焼成に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、電気炉、リードハンマー炉、ロータリーキルン等を用いることができる。

【0103】

(黒鉛化)

焼成を行なった黒鉛結晶前駆体は、黒鉛化を行うことで本発明の好ましいバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)を得ることができる。黒鉛結晶前駆体の黒鉛化は第一工程において実施してもよいし、第三工程後に第四工程として実施してもよい。

黒鉛化は、電池評価における放電容量を大きくするために、バルクメソフェーズ人造黒

10

20

30

40

50

鉛粒子（Ａ）の結晶性を向上させるために行う。

【０１０４】

黒鉛化を行なう際の温度は、好ましく２０００～３２００、より好ましくは３０００～３２００である。黒鉛化の温度が３２００を超えると黒鉛の昇華量が多くなり易い虞があり、また、黒鉛化の温度が２０００未満であると電池の可逆容量が小さくなる虞があり、高容量な電池を作り難い場合がある。

黒鉛化を行なう時に保持時間は特に制限されないが、通常１分よりも長い時間であり、７２時間以下である。

【０１０５】

黒鉛化は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、焼成した黒鉛結晶前駆体から発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。

黒鉛化に使用する装置としては特に制限はないが、例えば、直接通電炉、アチソン炉、間接通電式として抵抗加熱炉、誘導加熱炉等が挙げられる。

なお、黒鉛化を行う時、若しくはそれ以前の工程、即ち、熱処理から焼成までの工程において、Ｓｉ、Ｂ、Ｎｉ等の黒鉛化触媒を材料（ピッチ原料又は熱処理黒鉛結晶前駆体）の中に組み込むか、材料の表面に上記黒鉛化触媒を接触させても良い。

【０１０６】

（その他の処理）

その他、発明の効果が妨げられない限りにおいて、上記の各処理に加え、再分級処理等の各種の処理を行なうことができる。再分級処理は、焼成後、黒鉛化処理後の粒度を目的の粒径にするべく、粗粉や微粉を除去するためのものである。

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

再分級処理は、焼成の後、黒鉛化を行う場合は、焼成の後に再分級処理を行ってから黒鉛化してもよく、焼成後黒鉛化した後、再分級処理を行ってもよい。再分級処理を省略することも可能である。

【０１０７】

第二工程：黒鉛粒子（Ｂ）を製造する工程

本発明の複合炭素材を製造するには黒鉛粒子（Ｂ）（例えば、鱗片状天然黒鉛）を粉碎や分級することにより、平均粒径 d_{50} を調整し、必要に応じて高純度化処理することが好ましい。黒鉛粒子（Ｂ）の平均粒径 d_{50} は、前記バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の平均粒径 d_{50} よりも小さい場合、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）と黒鉛粒子（Ｂ）とを、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子（Ｂ）の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）の外周面と同方向に配列するように複合化した複合粒子を得やすい傾向がある。

以下、第二の一工程、第二の二工程に分けて説明する。

（第二の一工程）黒鉛粒子の平均粒径 d_{50} を調整する工程

（第二の二工程）必要に応じ、得られた黒鉛粒子を高純度化処理する工程

【０１０８】

（第二の一工程）黒鉛粒子の平均粒径 d_{50} を調整する工程

黒鉛粒子（Ｂ）の平均粒径 d_{50} を調整する方法として、例えば鱗片状天然黒鉛を粉碎、及び／または分級する方法が挙げられる。粉碎に用いる装置に特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはせん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉碎機としては、機械式粉碎機、気流式粉碎機、旋回流式粉碎機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル、サイクロンミル、ターボミル等が挙げられる。

【０１０９】

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

【0110】

（第二の二工程）必要に応じ、得られた黒鉛を高純度化処理する工程

黒鉛粒子（B）は、必要により、高純度化処理することが出来る。

硝酸、もしくは塩酸を含む酸処理を行うと、活性の高い硫黄元となりうる硫酸塩を系内に導入することなく黒鉛中の金属、金属化合物、無機化合物などの不純物を除去できるため好ましい。

10

【0111】

なお、上記酸処理は、硝酸、もしくは塩酸を含む酸を用いればよく、その他の酸、例えば、臭素酸、フッ酸、ホウ酸あるいはヨウ素酸などの無機酸、または、クエン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トリクロロ酢酸あるいはトリフルオロ酢酸などの有機酸を適宜混合した酸を用いることもできる。好ましくは濃フッ酸、濃硝酸、濃塩酸であり、より好ましくは濃硝酸、濃塩酸である。なお、本製法において硫酸にて黒鉛を処理してもよいが、本発明の効果や物性を損なわない程度の量と濃度にて用いることとする。酸を複数用いる場合は、例えば、フッ酸、硝酸、塩酸の組み合わせが、上記不純物を効率良く除去できるため好ましい。

20

【0112】

・第三工程：バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体と黒鉛粒子（B）とを複合化する工程 本発明の製造方法において、複合化は、例えば、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）と黒鉛粒子（B）を複合化させてもよく、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の前駆体であるバルクメソフェーズ炭素材料（ピッチ原料を400～600 で熱処理した生コークスや、生コークスをさらに800～1800 で熱処理した仮焼コークス）と黒鉛粒子（B）を複合化させてもよい。中でも、生コークスと黒鉛粒子（B）を複合化させることが、複合化の工程の際に生じる黒鉛結晶の欠陥が黒鉛化後の人造黒鉛製品にも残存しないため好ましい。

【0113】

30

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体と黒鉛粒子（B）とを複合化する達成手段の一つとして、少なくとも衝撃、圧縮、摩擦、及びせん断力のいずれかの力学的エネルギーを付与して原料炭素材を造粒し、前記造粒工程は、造粒工程時に液体である造粒剤の存在下で行うことにより得ることができる。

上記造粒工程を有すれば、必要に応じて別の工程を更に有していてもよい。別の工程は単独で実施してもよいし、複数工程を同時に実施してもよい。

【0114】

上記方法にて造粒処理を施すと、特定の物性の造粒剤によりバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）およびその前駆体と黒鉛粒子（B）の間で液架橋付着力が生じ、粒子同士がより強固に付着することが可能となるため、接着力が強く黒鉛粒子（B）の剥離が少ない、良好な複合炭素材を製造することが出来る。

40

以下、第三の一工程、第三の二工程に分けて説明する。

（第三の一工程）バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体、及び／又は黒鉛粒子（B）と造粒剤とを混合する工程

【0115】

（第三の二工程）得られた混合品を造粒する工程

（第三の一工程）バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体、及び／又は黒鉛粒子（B）と造粒剤とを混合する工程

本発明の複合炭素材を得るには、造粒剤を用いてバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）もしくはその前駆体と黒鉛粒子（B）を複合化することが好ましい。造粒剤は、1）前

50

記原料炭素材を造粒する工程時に液体であることが好ましい。また、2) 造粒剤が有機溶剤を含む場合、有機溶剤の内、少なくとも1種は引火点を有さない、又は引火点を有する場合には該引火点が5 以上、の条件を満足することがより好ましい。

【0116】

上記要件を満たす造粒剤を有することで、続く第三の二工程におけるバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)を複合化する工程の際に、原料炭素材間を造粒剤が液架橋することにより、原料炭素材間に液橋内の毛管負圧と液の表面張力によって生じる引力が粒子間に液架橋付着力として働くため、原料炭素材間の液架橋付着力が増大し、原料炭素材がより強固に付着することが可能となる。

【0117】

本発明においては、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)との間を造粒剤が液架橋することによるバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)前駆体と黒鉛粒子(B)との間の液架橋付着力の強さは \cos 値に比例する(ここで、 γ : 液の表面張力、 θ : 液と粒子の接触角)。すなわち、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)を複合化する際に、造粒剤はバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体、及び黒鉛粒子(B)との濡れ性が高いことが好ましく、具体的には $\cos \theta > 0$ となるように $\cos \theta > 0$ となる造粒剤を選択するのが好ましく、造粒剤の下記測定方法で測定した黒鉛との接触角 θ が 90° 未満であることが好ましい。

【0118】

< 黒鉛との接触角 の測定方法 >

HOPG表面に1.2 μ Lの造粒剤を滴下し、濡れ広がり収束して一秒間の接触角の変化率が3%以下となったとき(定常状態ともいう)の接触角を接触角測定装置(協和界面社製自動接触角計DM-501)にて測定する。ここで、25 における粘度が500 cP以下の造粒剤を用いる場合には25 における値を、25 における粘度が500 cPより大きい造粒剤を用いる場合には、粘度が500 cP以下となる温度まで加温した温度における接触角 θ の測定値とする。

【0119】

さらに、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体、及び黒鉛粒子(B)と造粒剤の接触角 θ が 0° に近いほど、 $\cos \theta$ 値が大きくなるため、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)との間の液架橋付着力が増大し、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)がより強固に付着することが可能となる。従って、前記造粒剤の黒鉛との接触角 θ は 85° 以下であることがより好ましく、 80° 以下であることが更に好ましく、 50° 以下であることがこと更に好ましく、 30° 以下であることが特に好ましく、 20° 以下であることが最も好ましい。

【0120】

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

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

【0121】

また、粒子の移動に伴う液橋の伸びに対する抵抗成分として粘性力が働き、その大きさは粘度に比例する。このため、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)とを複合化する造粒工程時において液体であれば造粒剤の粘度は特段限定されないが、造粒工程時において1 cP以上であることが好ましい。また造粒剤の、25 における粘度が1 cP以上10000 cP以下であることが好ましく、5 cP以上10000 cP以下であることがより好ましく、10 cP以上8000 cP以下であることが更に好ましく、50 cP以上6000 cP以下であることが特に好ましい。粘度が

上記範囲内にあると、原料黒鉛を造粒する際に、ローターやケーシングとの衝突などの衝撃力による付着粒子の脱離を妨ぐことが可能となる。

【0122】

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

10

【0123】

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

【0124】

本発明で用いる造粒剤としては、例えば、コールタール、石油系重質油、流動パラフィンなどのパラフィン系オイルやオレフィン系オイルやナフテン系オイルや芳香族系オイルなどの合成油、植物系油脂類や動物系脂肪族類やエステル類や高級アルコール類などの天然油、引火点 5 以上、好ましくは 21 以上の溶媒中に樹脂バインダを溶解させた樹脂バインダ溶液などの有機化合物、水などの水系溶媒、及びそれらの混合物などが挙げられる。

20

【0125】

引火点 5 以上の有機溶剤としては、キシレン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼンなどのアルキルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、プロピルナフタレンなどのアルキルナフタレン、スチレンなどのアリルベンゼン、アリルナフタレンなどの芳香族炭化水素類や、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類や、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類や、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミルなどのエステル類や、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、メトキシプロパノール、メトキシプロピル-2-アセテート、メトキシメチルブタノール、メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、などのグリコール類誘導体類や、1,4-ジオキサンなどのエーテル類や、ジメチルホルムアミド、ピリジン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどの含ハロゲン化合物、及びそれらの混合物などがあげられ、例えばトルエンのような引火点が低い物は含まれない。これら有機溶剤は単体として造粒剤としても用いることが出来る。

30

40

【0126】

50

樹脂バインダとしては、公知のものを使用することができる。例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、及びそれらの塩等のセルロース系の樹脂バインダ、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、及びそれらの塩等のアクリル系の樹脂バインダ、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のメタクリル系の樹脂バインダ、フェノール樹脂バインダ等を使用することができる。

【 0 1 2 7 】

以上の中でも、コールタール、石油系重質油、流動パラフィンなどのパラフィン系オイル、芳香族系オイルが、円形度が高く微粉が少ない負極材を製造するため好ましい。

造粒剤としては、後述する造粒剤を除去する工程において、効率よく除去が可能であり、容量や入出力特性や保存・サイクル特性などの電池特性への悪影響を与えることが無い性状のものが好ましい。具体的には、不活性雰囲気下 7 0 0 に加熱した時に通常 5 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上、より好ましくは 9 5 % 以上、更に好ましくは 9 9 % 以上、特に好ましくは 9 9 . 9 % 以上重量減少するものを適宜選択することが出来る。

【 0 1 2 8 】

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及び / 又は黒鉛粒子 (B) と造粒剤を混合する方法として、例えば、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及び / 又は黒鉛粒子 (B) と造粒剤とをミキサーやニーダーを用いて混合する方法や、有機化合物を低粘度希釈溶媒に溶解させた造粒剤とバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及び / 又は黒鉛粒子 (B) を混合した後に該希釈溶媒を除去する方法等が挙げられる。また、続く第三の二工程にてバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体と黒鉛粒子 (B) とを複合化する際に、造粒装置に造粒剤とバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及び / 又は黒鉛粒子 (B) とを投入して、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及び / 又は黒鉛粒子 (B) と造粒剤を混合する工程と造粒する工程とを同時に行う方法も挙げられる。

【 0 1 2 9 】

中でも、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体のみと造粒剤を混合した後、造粒剤が付着していない黒鉛粒子 (B) を混合し複合化する工程が、黒鉛粒子 (B) のみが造粒されることを抑制し、目的とする複合炭素粒子を効率良く製造できるため好ましい。

造粒剤の添加量は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体と黒鉛粒子 (B) の合計量が 1 0 0 重量部に対して好ましくは 0 . 1 重量部以上、より好ましくは 1 重量部以上、更に好ましくは 3 重量部以上、より更に好ましくは 6 重量部以上、こと更に好ましくは 1 0 重量部以上、特に好ましくは 1 2 重量部以上、最も好ましくは 1 5 重量部以上であり、好ましくは 1 0 0 0 重量部以下、より好ましくは 1 0 0 重量部以下、更に好ましくは 8 0 重量部以下、特に好ましくは 5 0 重量部以下、最も好ましくは 3 0 重量部以下である。上記範囲内にあると、粒子間付着力の低下による複合化度の低下や、装置へのバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体や黒鉛粒子 (B) の付着による生産性の低下といった問題が生じ難くなる。

【 0 1 3 0 】

(第三の二工程) 得られた混合品を造粒する工程

複合化する際に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に、炭素質物粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。

具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された造粒剤が付着したバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子 (A) もしくはその前駆体、及びと黒鉛粒子 (B) に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。また、黒鉛を循環させることによって機械的作用を繰り返し与える機構を有するものであるのが好ましい。

【0131】

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)に機械的作用を与える好ましい装置としては、例えば、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロン、クリプトロンオープン(アーステクニカ社製)、CFミル(宇部興産社製)、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、シートコンポーザ(徳寿工作所社製)等が挙げられる。これらの中で、奈良機械製作所社製のハイブリダイゼーションシステムが好ましい。

【0132】

前記装置を用いて処理する場合、例えば、回転するローターの周速度は通常30m/秒以上、好ましくは50m/秒以上、より好ましくは60m/秒以上、更に好ましくは70m/秒以上、特に好ましくは80m/秒以上、通常100m/秒以下である。上記範囲内であると、より効率的に球形化と同時に、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)と黒鉛粒子(B)とを、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列するように複合化できるため好ましい。

10

【0133】

また、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)に機械的作用を与える処理は、単にバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)を通過させるだけでも可能であるが、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)を30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、より好ましくは1分以上、更に好ましくは3分以上、特に好ましくは5分以上装置内を循環又は滞留させて処理する。単にバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)もしくはその前駆体と黒鉛粒子(B)を通過させる場合には、複数回通過させることにより、のべ処理時間が30秒以上となることが好ましく、より好ましくは1分以上、更に好ましくは3分以上、特に好ましくは5分以上として処理する。

20

【0134】

本発明の複合炭素材は、更にバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、該バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)よりも平均粒径d50が小さい人造黒鉛粒子(C)が付着していることが好ましい。バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)に付着する人造黒鉛粒子(C)は、複合化の工程中にバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)から生成した微粉でも良いし、鱗片黒鉛粒度調整の際に同時に微粉を含むよう調整しても良いし、別途適切なタイミングで添加・混合してもよい。

30

【0135】

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)、更に人造黒鉛粒子(C)が付着していることにより、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)に付着している黒鉛粒子(B)、及びバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)表面へ、電解液が有効且つ効率的に行き渡り、Liイオン挿入脱離サイトを効率的に利用できるようになるため、良好な低温入出力特性やサイクル特性を示す傾向がある。

【0136】

- ・第四工程：得られた複合化炭素材前駆体を黒鉛化する工程(黒鉛化)

40

本発明の一実施形態の複合炭素材の製造方法では、必要に応じて黒鉛化工程を有していてもよく、特に第三工程において、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体を用いる場合は、本工程において黒鉛化を行うことで本発明の好ましい炭素材を得ることができる。

【0137】

黒鉛化は、電池評価における放電容量を大きくするために、複合炭素材の結晶性を向上させるために行う。

黒鉛化を行なう際の温度は、好ましく2000~3300、より好ましくは3000~3200である。黒鉛化の温度が3300を超えると黒鉛の昇華量が多くなり易い

50

虞があり、また、黒鉛化の温度が2000 未満であると電池の可逆容量が小さくなる虞があり、高容量な電池を作り難い場合がある。

【0138】

黒鉛化を行なう時の保持時間は特に制限されないが、通常1分よりも長い時間であり、72時間以下である。

黒鉛化は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、焼成した黒鉛結晶前駆体から発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。

黒鉛化に使用する装置としては特に制限はないが、例えば、直接通電炉、アチソン炉、間接通電式として抵抗加熱炉、誘導加熱炉等が挙げられる。

なお、黒鉛化を行う時、若しくはそれ以前の工程において、Si、B、Ni等の黒鉛化触媒を材料（ピッチ原料又は熱処理黒鉛結晶前駆体）の中に組み込むか、材料の表面に上記黒鉛化触媒を接触させても良い。

【0139】

・その他の処理

（分級処理）

その他、本発明の効果が妨げられない限りにおいて、上記の各処理に加え、再分級処理等の各種の処理を行なうことができる。再分級処理は、造粒後、粒度を目的の粒径にするべく、粗粉や微粉を除去するためのものである。

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

再分級処理は、造粒の後、黒鉛化を行う場合は、造粒の後に再分級処理を行ってから黒鉛化しても良く、造粒後黒鉛化した後、再分級処理を行っても良い。再分級処理を省略することも可能である。

【0140】

（造粒剤を除去する工程）

本発明の一実施形態においては、前記造粒剤を除去する工程を有していてもよい。造粒剤を除去する方法としては、例えば、溶剤により洗浄する方法や、熱処理により造粒剤を揮発・分解除去する方法が挙げられる。なお、第四工程が本工程を兼ねることもできる。

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

【0141】

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

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

【0142】

（複合化した炭素材（複合炭素材）に、さらに前記複合炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着する工程）

本発明の一実施形態では、複合化した炭素材（複合炭素材）に、さらに前記複合炭素材より結晶性が低い炭素質物を添着する工程を有していてもよい。すなわち、前記複合炭素材にさらに炭素質物を複合化することができる。この工程によれば、電解液との副反応抑制や、急速充放電性の向上できる炭素材を得ることができる。

【0143】

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

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

【0144】

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

10

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

20

【0145】

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

30

【0146】

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

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

【0147】

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

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

40

【0148】

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

50

一方、含有量が小さすぎると、被覆による効果が得られにくくなる傾向がある。

【0149】

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

$$\text{炭素質物の含有量(質量\%)} = [(w_2 - w_1) / w_1] \times 100$$

(w_1 を核となる複合炭素材の質量(kg)、 w_2 を炭素質物複合炭素材の質量(kg)とする)

【0150】

<他の炭素材との混合>

また、極板の配向性、電解液の浸透性、導電パス等を向上させ、サイクル特性、極版膨れ等の改善を目的とし、前記複合炭素材又は前記炭素質物複合炭素材とは異なる炭素材を混合することができる(以下、前記複合炭素材又は前記炭素質物複合炭素材とは異なる炭素材を「添加炭素材」と呼ぶことがある。また、前記複合炭素材又は前記炭素質物複合炭素材に、前記複合炭素材又は前記炭素質物複合炭素材とは異なる炭素材を混合して得られた炭素材を「混合炭素材」と呼ぶことがある)。

【0151】

添加炭素材としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、炭素材を炭素質物で被覆した被覆黒鉛、非晶質炭素、金属粒子や金属化合物を含有した炭素材の中から選ばれる材料を用いることができる。また前記複合炭素材を混合してもよい。これらの材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び組成で併用してもよい。

天然黒鉛としては、例えば、高純度化した炭素材や球形化した天然黒鉛を用いることができる。高純度化とは、通常、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸などの酸中で処理する、若しくは複数の酸処理工程を組み合わせで行なうことにより、低純度天然黒鉛中に含まれる灰分や金属等を溶解除去する操作のことを意味し、通常、酸処理工程の後に水洗処理等を行ない高純度化処理工程で用いた酸分の除去をする。また、酸処理工程の代わりに2000以上の高温で処理することにより、灰分や金属等を蒸発、除去しても構わない。また、高温熱処理時に塩素ガス等ハロゲンガス雰囲気中で処理することにより灰分や金属等を除去しても構わない。更にまた、これらの手法を任意に組み合わせで用いてもよい。

【0152】

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

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

【0153】

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

【0154】

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

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

【0155】

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

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

【0156】

10

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

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

【0157】

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

20

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

【0158】

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

30

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

【0159】

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

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

40

【0160】

金属粒子や金属化合物を含有した炭素材は、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等からなる群から選ばれる金属又はその化合物を黒鉛と複合化した材料が挙げられる。用いることができる金属又はその化合物としては、2種以上の金属からなる合金を使用してもよく、金属粒子が、2種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。これらの中でも、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからな

50

る群から選ばれる金属又はその化合物が好ましく、中でも好ましくはSi及びSiO_xである。この一般式SiO_xは、二酸化Si(SiO₂)と金属Si(Si)とを原料として得られるが、そのxの値は通常0 < x < 2であり、好ましくは0.2以上、1.8以下、より好ましくは0.4以上、1.6以下、更に好ましくは0.6以上、1.4以下である。この範囲であれば、高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

【0161】

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

10

【0162】

金属粒子のBET比表面積は、通常0.5 m²/g以上120 m²/g以下、1 m²/g以上100 m²/g以下であることが好ましい。比表面積が前記範囲内であると、電池の充放電効率および放電容量が高く、高速充放電においてリチウムの出し入れが速く、レート特性に優れるので好ましい。

前記複合炭素材又は前記炭素質物複合炭素材と添加炭素材を混合するために用いる装置としては、特に制限はないが、例えば、回転型混合機の場合：円筒型混合機、双子円筒型混合機、二重円錐型混合機、正立方型混合機、鍬形混合機、固定型混合機の場合：螺旋型混合機、リボン型混合機、Muller型混合機、Helical Flight型混合機、Pugmill型混合機、流動化型混合機等を用いることができる。

20

【0163】

<非水系二次電池用負極>

本発明はまた、上記の本発明の複合炭素材を含有する負極に関する。本発明の負極について、基本構成、製造方法は、特に限定されない。以下、特に断らない限り、複合炭素材には炭素質物複合炭素材、混合炭素材も含める。本発明の複合炭素材、又は本発明の製造方法により製造された複合炭素材を用いた非水系二次電池用負極（以下適宜「電極シート」ともいう。）は、集電体と、集電体上に形成された負極活物質層とを備えると共に、活物質層は少なくとも本発明の複合炭素材、又は本発明の製造方法により製造された複合炭素材を含有することを特徴とする。更に好ましくはバインダを含有する。

30

【0164】

バインダとしては特に限定されないが、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するものを用いることが好ましい。その種類は特に制限されないが、具体例としては、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体などが挙げられる。このようなオレフィン性不飽和結合を有するバインダを用いることにより、活物質層の電解液に対する膨潤性を低減することができる。中でも入手の容易性から、スチレン・ブタジエンゴムが好ましい。

【0165】

このようなオレフィン性不飽和結合を有するバインダと、活物質である本発明の炭素材とを組み合わせることで用いることにより、負極板の強度を高くすることができる。負極の強度が高いと、充放電による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命を長くすることができる。また、本発明に係る負極では、活物質層と集電体との接着強度が高いため、活物質層中のバインダの含有量を低減させても、負極を捲回して電池を製造する際に、集電体から活物質層が剥離するという課題も生じないと推察される。

40

【0166】

分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダとしては、その分子量が大きいものか、及び/又は不飽和結合の割合が大きいものが望ましい。具体的に、分子量が大きいバインダの場合には、その重量平均分子量が好ましくは1万以上、より好ましくは5万以上

50

、また、好ましくは100万以下、より好ましくは30万以下の範囲にあるものが望ましい。また、不飽和結合の割合が大きいバインダの場合には、全バインダの1g当たりのオレフィン性不飽和結合のモル数が、好ましくは 2.5×10^{-7} モル以上、より好ましくは 8×10^{-7} モル以上、また、好ましくは 1×10^{-6} モル以下、より好ましくは 5×10^{-6} モル以下の範囲にあるものが望ましい。バインダとしては、これらの分子量に関する規定と不飽和結合の割合に関する規定のうち、少なくとも何れか一方を満たしていればよいが、両方の規定を同時に満たすものがより好ましい。オレフィン性不飽和結合を有するバインダの分子量が上記範囲内であると機械的強度と可撓性に優れる。

【0167】

また、オレフィン性不飽和結合を有するバインダは、その不飽和度が、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは40%以上、また、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下である。なお、不飽和度とは、ポリマーの繰り返し単位に対する二重結合の割合(%)を表す。

本発明においては、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダも、本発明の効果が失われない範囲において、上述のオレフィン性不飽和結合を有するバインダと併用することができる。オレフィン性不飽和結合を有するバインダに対する、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの混合比率は、好ましくは150質量%以下、より好ましくは120質量%以下の範囲である。

【0168】

オレフィン性不飽和結合を有さないバインダを併用することにより、塗布性を向上することができるが、併用量が多すぎると活物質層の強度が低下する。

オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉、カラギナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム(キサントガム)等の増粘多糖類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のビニルアルコール類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のポリ酸、或いはこれらポリマーの金属塩、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのアルカン系ポリマー及びこれらの共重合体などが挙げられる。

【0169】

本発明に係る炭素材は、上述のオレフィン性不飽和結合を有するバインダと組み合わせる場合、活物質層に用いるバインダの比率を従来に比べて低減することができる。具体的に、本発明に係る炭素材と、バインダ(これは場合によっては、上述のように不飽和結合を有するバインダと、不飽和結合を有さないバインダとの混合物であってもよい。)との質量比率は、それぞれの乾燥質量比で、好ましくは90/10以上、より好ましくは95/5以上であり、好ましくは99.9/0.1以下、より好ましくは99.5/0.5以下の範囲である。バインダの割合が上記範囲内であると容量の減少や抵抗増大を抑制でき、さらに極板強度にも優れる。

【0170】

本発明の負極は、上述の炭素材とバインダとを分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布することにより形成される。分散媒としては、アルコールなどの有機溶媒や、水を用いることができる。このスラリーには更に、所望により導電剤(導電助剤)を加えてもよい。導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラックなどのカーボンブラック、平均粒径1 μ m以下のCu、Ni又はこれらの合金からなる微粉末などが挙げられる。導電剤の添加量は、本発明の炭素材に対して好ましくは10質量%以下程度である。

【0171】

スラリーを塗布する集電体としては、従来公知のものを用いることができる。具体的には、圧延銅箔、電解銅箔、ステンレス箔等の金属薄膜が挙げられる。集電体の厚さは、好ましくは4 μ m以上、より好ましくは6 μ m以上であり、好ましくは30 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下である。

スラリーを集電体上に塗布した後、好ましくは60以上、より好ましくは80以上、また、好ましくは200以下、より好ましくは195以下の温度で、乾燥空気又は不活性雰囲気下で乾燥し、活物性層を形成する。

【0172】

スラリーを塗布、乾燥して得られる活物質層の厚さは、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、更に好ましくは30 μm 以上、また、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下、更に好ましくは75 μm 以下である。活物質層の厚みが上記範囲内であると、活物質の粒子径との兼ね合いから負極としての実用性に優れ、高密度の電流値に対する十分なLiの吸蔵・放出の機能を得ることができる。

【0173】

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

活物質層における炭素材の密度は、用途により異なるが、容量を重視する用途では、好ましくは1.55 g/cm^3 以上、より好ましくは1.6 g/cm^3 以上、更に好ましくは1.65 g/cm^3 以上、特に好ましくは1.7 g/cm^3 以上である。また、好ましくは1.9 g/cm^3 以下である。密度が上記範囲内であると、単位体積あたりの電池の容量は充分確保でき、レート特性も低下し難くなる。

【0174】

例えば車載用途やパワーツール用途などの入出力特性を重視する用途においては、通常1.1 g/cm^3 以上、1.65 g/cm^3 以下である。この範囲であれば、密度が低すぎることに伴う粒子同士の接触抵抗の増大を回避することができ、一方、密度が高すぎることに伴うレート特性の低下も抑制することができる。この用途では、密度は、好ましくは1.2 g/cm^3 以上、さらに好ましくは1.25 g/cm^3 以上である。

【0175】

携帯電話やパソコンといった携帯機器用途などの容量を重視する用途では、通常1.45 g/cm^3 以上とすることができ、また、通常1.9 g/cm^3 以下とすることができる。この範囲であれば、密度が低すぎることに伴う単位体積あたりの電池の容量低下を回避することができ、一方、密度が高すぎることに伴うレート特性の低下も抑制することができる。この用途では、密度は、好ましくは1.55 g/cm^3 以上、さらに好ましくは1.65 g/cm^3 以上、特に好ましくは1.7 g/cm^3 以上である。

【0176】

以上説明した本発明の複合炭素材を用いて非水系二次電池用負極を作製する場合、その手法や他の材料の選択については、特に制限されない。また、この負極を用いてリチウムイオン二次電池を作製する場合も、リチウムイオン二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。以下、本発明の炭素材を用いたリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の詳細を例示するが、使用し得る材料や作製の方法等は以下の具体例に限定されるものではない。

【0177】

<非水系二次電池>

本発明の非水系二次電池、特にリチウムイオン二次電池の基本的構成は、従来公知のリチウムイオン二次電池と同様であり、通常、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備える。負極としては、上述した本発明の一実施形態の炭素材又は本発明の一実施形態の製造方法により製造される炭素材を用いてなる。

【0178】

正極は、正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を、集電体上に形成したものである。

正極活物質としては、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物などが挙げられる。金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、モリブデンの酸化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、タングステンの酸化物などの遷移金属酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデン

10

20

30

40

50

の硫化物、チタンの硫化物、 CuS などの遷移金属硫化物、 NiPS_3 、 FePS_3 等の遷移金属のリン-硫黄化合物、 VSe_2 、 NbSe_3 などの遷移金属のセレン化合物、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ などの遷移金属の複合酸化物、 LiCoS_2 、 LiNiS_2 などの遷移金属の複合硫化物等が挙げられる。

【0179】

これらの中でも、リチウムイオンの吸蔵・放出の観点から、 V_2O_5 、 V_5O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ などが好ましく、特に好ましいのは LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 や、これらの遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物である。これらの正極活物質は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

10

【0180】

正極活物質を結着するバインダとしては、特に限定されず、公知のものを任意に選択して用いることができる。例としては、シリケート、水ガラス等の無機化合物や、テフロン（登録商標）、ポリフッ化ビニリデン等の不飽和結合を有さない樹脂などが挙げられる。これらの中でも好ましいのは、酸化反応時に分解しにくい、不飽和結合を有さない樹脂である。正極活物質を結着する樹脂として不飽和結合を有する樹脂を用いると酸化反応時に分解される恐れがある。これらの樹脂の重量平均分子量は通常1万以上、好ましくは10万以上、また、通常300万以下、好ましくは100万以下の範囲である。

【0181】

20

正極活物質層中には、電極の導電性を向上させるために、導電材（導電助剤）を含有させてもよい。導電剤としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限はないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種の金属の繊維、粉末、箔などが挙げられる。

正極板は、前記したような負極の製造と同様の手法で、正極活物質やバインダを溶剤でスラリー化し、集電体上に塗布、乾燥することにより形成する。正極の集電体としては、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール（SUS）などが用いられるが、何ら限定されない。

【0182】

電解質（「電解液」と称することもある）としては、非水系溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系電解液や、この非水系電解液を有機高分子化合物等を添加することによりゲル状、ゴム状、または固体シート状にしたものなどが用いられる。

30

非水系電解液に使用される非水系溶媒は特に制限されず、従来から非水系電解液の溶媒として提案されている公知の非水系溶媒の中から、適宜選択して用いることができる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキサラン等の環状エーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；γ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン等の環状エステル類などが挙げられる。

40

【0183】

これらの非水系溶媒は、何れか一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用して用いてもよい。混合溶媒の場合は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒の組合せが好ましく、環状カーボネートが、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒であることが、低温でも高いイオン電導度を発現でき、低温充電不可特性が向上するという点で特に好ましい。中でもプロピレンカーボネートが非水系溶媒全体に対し、2質量%以上80質量%以下の範囲が好ましく、5質量%以上70質量%以下の範囲がより好ましく、10質量%以上60質量%以下の範囲がさらに好ましい。プロピレンカーボネートの割合が上記より低いと低温でのイオン電導度が低下し、プロピレンカーボネートの割合が上記より高いと、黒鉛系電極を用いた場合にはリチウムイオンに溶媒和したプロ

50

ピレンカーボネートが黒鉛相間へ共挿入することにより黒鉛系負極活物質の層間剥離劣化がおり、十分な容量が得られなくなる問題がある。

【0184】

非水系電解液に使用されるリチウム塩も特に制限されず、この用途に用い得ることが知られている公知のリチウム塩の中から、適宜選択して用いることができる。例えば、 LiCl 、 LiBr などのハロゲン化物、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiClO_4 などの過ハロゲン酸塩、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などの無機フッ化物塩などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸塩、 Li トリフルオロスルホンイミド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミド塩などの含フッ素有機リチウム塩などが挙げられ、この中でも LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

10

【0185】

リチウム塩は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、通常 0.5mol/L 以上、 2.0mol/L 以下の範囲である。

また、上述の非水系電解液に有機高分子化合物を含ませ、ゲル状、ゴム状、或いは固体シート状にして使用する場合、有機高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；ポリエピクロリドリン；ポリフォスファゼン；ポリシロキサン；ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート)、ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート - co - メチルメタクリレート)、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン - フッ化ビニリデン)等のポリマー共重合体などが挙げられる。

20

【0186】

上述の非水系電解液は、更に被膜形成剤を含んでいてもよい。被膜形成剤の具体例としては、ピニレンカーボネート、ビニルエチルカーボネート、メチルフェニルカーボネートなどのカーボネート化合物、エチレンサルファイド、プロピレンサルファイドなどのアルケンサルファイド；1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトンなどのスルトン化合物；マレイン酸無水物、コハク酸無水物などの酸無水物などが挙げられる。更に、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルベンゼン等の過充電防止剤が添加されていてもよい。上記添加剤を用いる場合、その含有量は、上記非水系電解液の総質量に対して通常10質量%以下、中でも8質量%以下、更には5質量%以下、特に2質量%以下の範囲が好ましい。上記添加剤の含有量が多過ぎると、初期不可逆容量の増加や低温特性、レート特性の低下等、他の電池特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

30

【0187】

また、電解質として、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。高分子固体電解質としては、前述のポリエーテル系高分子化合物にリチウムの塩を溶解させたものや、ポリエーテルの末端水酸基がアルコキシドに置換されているポリマーなどが挙げられる。

40

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

【0188】

本発明の非水系二次電池の形態は特に制限されない。例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。また、これらの形態の電池を任意の外装ケースに収めるこ

50

とにより、コイン型、円筒型、角型等の任意の形状及び大きさにして用いることができる。

【0189】

本発明の非水系二次電池を組み立てる手順も特に制限されず、電池の構造に応じて適切な手順で組み立てればよいが、例を挙げると、外装ケース上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、更に負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。

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

10

【実施例】

【0190】

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

また、「複合炭素材」を単に「炭素材」とも表記する。

【0191】

<電極シートの作製>

実施例又は比較例の黒鉛質粒子を用い、活物質層密度 $1.35 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ の活物質層を有する極板を作製した。具体的には、負極材 $50.00 \pm 0.02 \text{ g}$ に、1質量%カルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を $50.00 \pm 0.02 \text{ g}$ (固形分換算で 0.500 g)、及び重量平均分子量27万のスチレン・ブタジエンゴム水性ディスパーション $1.00 \pm 0.05 \text{ g}$ (固形分換算で 0.5 g) を、キーエンス製ハイブリッドミキサーで5分間攪拌し、30秒脱泡してスラリーを得た。

20

このスラリーを、集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔上に、負極材料が $9.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ 付着するように、伊藤忠マシニング製小型ダイコーターを用いて幅 10 cm に塗布し、直径 20 cm のローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度が $1.35 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ になるよう調整し電極シートを得た。

【0192】

<非水系二次電池(2016コイン型電池)の作製>

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

30

【0193】

<放電容量、初期効率の測定方法>

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

0.05 C の電流密度でリチウム対極に対して 5 mV まで充電し、さらに 5 mV の一定電圧で電流密度が 0.005 C になるまで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、 0.1 C の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行い、充電容量と放電容量の差を不可逆容量として算出した。また、本材料の放電容量 / (本材料の放電容量 + 不可逆容量) を初期効率とした。

40

【0194】

<充電抵抗>

上述の方法で作製した非水系二次電池(2016コイン型電池)を用いて、25℃で、 0.05 C の電流(I)で4秒間定電流充電させたときの、4秒後の電池電圧の降下(V)を測定し、 V/I で計算される値を電池充電時の抵抗値とした。

【0195】

<プレス荷重>

50

上記方法で作成した目付 $9.00 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ のプレス前の電極を幅 5 cm に切り出し、直径 20 cm のローラを用いて活物質層の密度が $1.60 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ になるようロールプレスしたときの荷重をプレス荷重とした。

【0196】

< d50 >

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

10

【0197】

< BET比表面積 (SA) >

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

【0198】

< かさ密度・タップ密度 >

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

20

【0199】

< 平均円形度 >

フロー式粒子像分析装置（東亜医療電子社製FPIA-2000）を使用し、円相当径による粒径分布の測定および平均円形度の算出を行った。分散媒としてイオン交換水を使用し、界面活性剤としてポリオキシエチレン（20）モノラウレートを使用した。円相当径とは、撮影した粒子像と同じ投影面積を持つ円（相当円）の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮影された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。測定した相当径が $1.5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲の粒子の円形度を平均し、平均円形度とした。

30

【0200】

< アスペクト比 >

黒鉛粒子（B）の樹脂包埋物を平板に対して垂直に研磨して、その断面写真を撮影し、ランダムに 50 個以上の粒子を抽出して、粒子の最長径（平板に対して平行方向）と最短径（平板に対して垂直方向）を画像解析により測定し、最長径/最短径の平均をアスペクト比とした。樹脂包埋した粒子は、通常は平板に対して粒子の厚み方向が垂直に並ぶ傾向があることから、上記の方法より、粒子に特徴的な最長径と最短径を得ることが出来る。

【0201】

（実施例1）

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（A）の前駆体であるd50が $9.8 \mu\text{m}$ 、d10が $4.4 \mu\text{m}$ 、d90/d10が 3.7 の生コークス粒子 100 g に造粒材としてパラフィン系オイル（流動パラフィン、和光純薬工業社製、一級、 25°C における物性：粘度 = 95 cP 、接触角 = 13.2° 、表面張力 = 31.7 mN/m 、 $\text{rcos}\theta = 30.9$ ）を 15 g 添加して攪拌混合した後、得られたサンプルをハンマーミル（IKA社製MF10）で回転数 3000 rpm にて解砕混合し、造粒剤が均一に添着した混合物を得た。得られた混合物 92 g と、黒鉛粒子（B）としてd50が $5.9 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が 8 の鱗片状天然黒鉛粒子 20 g を攪拌混合した後、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型にて、ローター周速度 85 m/秒 で5分間、機械的作用による衝撃、

40

50

圧縮、摩擦、せん断力を掛けながら造粒球形化処理を行った。

【0202】

得られた複合黒鉛粒子前駆体を、電気炉にて窒素雰囲気下、1000 で1時間焼成した後、さらに、小型電気炉にて、Ar流通下、3000 で黒鉛化し、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)と黒鉛粒子(B)が複合化した複合炭素材を得た。得られたサンプルの断面をSEMにより観察したところ、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列した構造が観察された。

得られたサンプルについて、前記測定法でd50、SA、かさ密度、Tap密度、円形度、放電容量、初期効率、充電抵抗を測定した。結果を表1に示す。また粒子断面のSEM画像を図1に示す。

10

【0203】

(比較例1)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体であるd50が9.8 μm、d10が4.4 μm、d90/d10が3.7の生コークス粒子のみで球形化処理を行った点以外は実施例1と同様の方法にて炭素材を得た。得られたサンプルについて実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0204】

(比較例2)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体であるd50が9.8 μm、d10が4.4 μm、d90/d10が3.7の生コークス粒子をそのまま実施例1同様の方法で、焼成・黒鉛化した。得られたサンプルについて実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

20

【0205】

(比較例3)

黒鉛粒子(B)としてd50が6 μm、アスペクト比が8の鱗片状天然黒鉛粒子100 gに造粒剤としてパラフィン系オイル(流動パラフィン、和光純薬工業社製、一級、25における物性：粘度=95 cP、接触角=13.2°、表面張力=31.7 mN/m、 $\cos = 30.9$)を12 g添加して攪拌混合した後、得られたサンプルをハンマーミル(IKA社製MF10)で回転数3000 rpmにて解砕混合し、造粒剤が均一に添着した鱗片状天然黒鉛を得た。得られた造粒剤が均一に添着した鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型にて、ローター周速度85 m/秒で10分間の機械的作用による球形化処理を行った後、不活性ガス中で720 熱処理を施して造粒材を除去し、球形化黒鉛を得た。得られたサンプルについて実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

30

【0206】

(実施例2)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体であるd50が17.7 μm、d10が8.1 μm、d90/d10が4.1の生コークス粒子100 gに造粒剤として流動パラフィン(和光純薬工業社製、一級、25における物性：粘度=95 cP、接触角=13.2°、表面張力=31.7 mN/m、 $\cos = 30.9$)を20 g添加して攪拌混合した後、得られたサンプルをハンマーミル(IKA社製MF10)で回転数3000 rpmにて解砕混合し、生コークス粒子に造粒剤が添着した混合物を得た。得られた混合物96 gと、黒鉛粒子(B)としてd50が7.2 μm、アスペクト比が10の鱗片状天然黒鉛粒子20 gを攪拌混合した後、実施例1と同様の方法にて造粒球形化処理、及び焼成・黒鉛化処理を行い、複合炭素材を得た。得られたサンプルの断面をSEMにより観察したところ、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列した構造が観察された。得られたサンプルについて、実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

40

50

また粒子断面のSEM画像を図2に示す。

【0207】

(実施例3)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体である d_{50} が $14.8\mu\text{m}$ 、 d_{10} が $7.1\mu\text{m}$ 、 d_{90}/d_{10} が3.6の生コークス粒子100gに造粒剤として流動パラフィン(和光純薬工業社製、一級、25における物性:粘度=95cP、接触角=13.2°、表面張力=31.7mN/m、 $\text{rcos}\theta = 30.9$)を15g添加して攪拌混合した後、得られたサンプルをハンマーミル(IKA社製MF10)で回転数3000rpmにて解砕混合し、生コークス粒子に造粒剤が添着した混合物を得た。得られた混合物92gを用いた以外は、実施例2と同様の方法で複合炭素材を得た。得られたサンプルの断面をSEMにより観察したところ、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)の黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列した構造が観察された。得られたサンプルについて、前記測定法で d_{50} 、SA、かさ密度、Tap密度、円形度、放電容量、初期効率、充電抵抗を測定した。結果を表1に示す。

10

また粒子断面のSEM画像を図3に示す。

【0208】

(比較例4)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体である d_{50} が $17.7\mu\text{m}$ 、 d_{10} が $8.1\mu\text{m}$ 、 d_{90}/d_{10} が4.1の生コークス粒子のみで球形化処理を行った点以外は実施例1と同様の方法にて炭素材を得た。得られたサンプルについて実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

20

【0209】

(比較例5)

バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の前駆体である d_{50} が $17.7\mu\text{m}$ 、 d_{10} が $8.1\mu\text{m}$ 、 d_{90}/d_{10} が4.1の生コークス粒子をそのまま実施例1同様の方法で、焼成・黒鉛化した。得られたサンプルについて実施例1同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0210】

【表 1】

表 1

	d50, μm	SA, m^2/g	かさ密度, g/cm^3	Tap密度, g/cm^3	平均 円形度	プレス荷重 (kgf/5cm)	放電容量, mAh/g	初期効率, %	充電抵抗 (比較例 1=100)
実施例1	12.2	5.3	0.42	0.92	0.93	690	339	91	80
比較例1	9.5	1.2	0.57	1.27	0.93	780	321	96	100
比較例2	9.4	1.4	0.52	1.16	0.89	880	332	96	99
比較例3	10.0	21.0	0.39	0.89	0.93	250	360	78	—
実施例2	20.7	5.6	0.58	0.92	0.92	240	336	91	86
実施例3	16.3	4.6	0.49	0.93	0.91	420	334	90	87
比較例4	12.3	0.9	0.70	1.42	0.92	360	319	96	100
比較例5	15.7	0.9	0.72	1.26	0.89	590	332	96	99

【0211】

実施例1～3は、バルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の表面の少なくとも一部に、黒鉛粒子(B)、及び人造黒鉛粒子(C)を、黒鉛結晶層状構造がバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子(A)の外周面と同方向に配列させるように複合化し、且つ平均円形度を規定

10

20

30

40

50

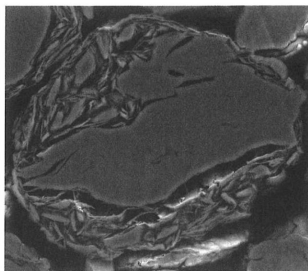
範囲へ調整することにより、高容量、高初期効率、且つ優れた低充電抵抗を示した。一方で、黒鉛粒子（Ｂ）を複合化していない比較例１、２、４、５、及びバルクメソフェーズ人造黒鉛粒子（Ａ）を含まない比較例３では、放電容量、初期効率の低下、充電抵抗の増大が確認された。

【産業上の利用可能性】

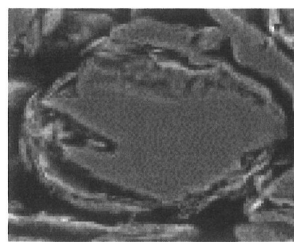
【０２１２】

本発明の複合炭素材は、それを非水系二次電池負極用の活物質として用いることにより、高容量且つ、入出力特性、高温保存特性、サイクル特性に優れ、また生産性に優れた非水系二次電池を、安定的に効率良く提供することができる。

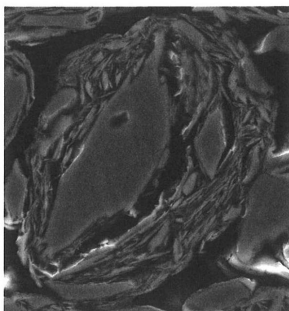
【図１】



【図３】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 5 8 1 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 4 3 4 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 1 7 5 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 1 1 2 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 5 8 7
H 0 1 M 4 / 3 6