

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-194852

(P2014-194852A)

(43) 公開日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.

H01M 4/587 (2010.01)

F1

H01M 4/587

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-70015 (P2013-70015)
 (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013.3.28)

(71) 出願人 512172545
 エム・ティー・カーボン株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号
 (74) 代理人 110001427
 特許業務法人前田特許事務所
 (72) 発明者 八木下 洋平
 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱商事株式会社内
 (72) 発明者 山口 浩平
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
 (72) 発明者 片山 美和
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極用の非晶質炭素材料及び黒鉛質炭素材料、それらを用いたリチウムイオン二次電池並びにリチウムイオン二次電池負極用の炭素材料の製造方法

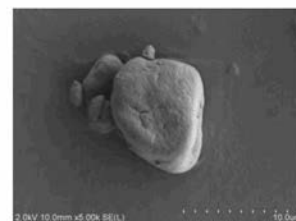
(57) 【要約】

【課題】 初期効率とサイクル特性とをバランス良く高いレベルで有し、且つ高密度化できるリチウムイオン二次電池負極用炭素材料を提供する。

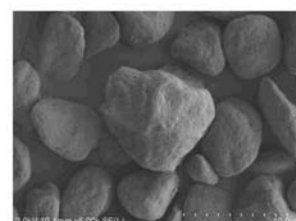
【解決手段】 非晶質炭素材料は、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いられ、円形度が0.7以上0.9以下であり、平均粒径が1 μm以上30 μm以下であり、遷移金属含有率の合計が700 ppm以上2500 ppm以下である。

【選択図】 図1

(a)
 表面処理あり
 (処理直後)



(b)
 表面処理あり
 (炭化後)



(c)
 表面処理あり
 (黒鉛化後)



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

円形度が 0.7 以上 0.9 以下であり、
平均粒径が 1 μm 以上 30 μm 以下であり、
遷移金属含有率の合計が 700 ppm 以上 2500 ppm 以下である、リチウムイオン
二次電池負極用の非晶質炭素材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池負極用の非晶質炭素材料において、
バナジウムを 250 ppm 以上含有している、リチウムイオン二次電池負極用の非晶質
炭素材料。

10

【請求項 3】

円形度が 0.7 以上 0.9 以下であり、平均粒径が 1 μm 以上 30 μm 以下であり、
遷移金属含有率の合計は 100 ppm 以上 2500 ppm 以下である、リチウムイオン
二次電池負極用の黒鉛質炭素材料。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池負極用の黒鉛質炭素材料において、
X 線広角回折線から算出される結晶子の大きさ $L_c(006)$ が 20 nm 以上 27 nm
以下であり、且つ、結晶子中のリチウム吸蔵サイト量を示す値として定義した $L_c(006) / C_0(006)$ が 30 以上 40 以下である、リチウムイオン二次電池負極用の黒鉛
質炭素材料。

20

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載のリチウムイオン二次電池負極用の黒鉛質炭素材料において、
バナジウムを 100 ppm 以上含有している、リチウムイオン二次電池負極用の黒鉛質
炭素材料。

【請求項 6】

光学等方性組織率が 75% 以上、遷移金属含有率の合計が 1000 ppm 以上 2500
ppm 以下の石油系非針状生コークスを粉碎及び分級する工程と、
粉碎及び分級された前記石油系非針状生コークスに、圧縮剪断応力を付与して前記石油
系針状生コークスの円形度を 0.7 以上 0.9 以下にする工程と、
圧縮剪断応力が付与された前記石油系非針状生コークスを 900 以上 1500 以下
の温度で炭化して非晶質炭素材料を生成する工程とを含む、リチウムイオン二次電池負極
用炭素材料の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法において、
前記石油系非針状生コークスを炭化する工程では、前記石油系非針状生コークスを、
900 以上 1500 以下の温度で炭化する、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料
の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法において、
前記非晶質炭素材料に、2300 以上 2900 以下の温度を加えて黒鉛質炭素材料
を生成する工程をさらに含む、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法において、
前記黒鉛質炭素材料に含まれる遷移金属の含有率の合計が、100 ppm 以上 2500
ppm 以下である、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のうちいずれか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製
造方法において、
粉碎及び分級される前記石油系非針状生コークスの窒素含有率は、1 wt% 以上 4 wt
% 以下である、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

50

【請求項 1 1】

請求項 7 ~ 1 0 のうちいずれか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法において、

粉碎及び分級される前の前記石油非針状コークスの光学等方性組織率は 8 5 % 以上である、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池負極用の非晶質炭素材料、又は請求項 3 ~ 5 のうちいずれか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池負極用の黒鉛質炭素材料が負極材料として用いられている、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本明細書に開示された技術は、リチウムイオン二次電池の負極等に使用される炭素材料、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池であるニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛電池に比較し、軽量で高容量を有することから、ポータブル電子機器、例えば、携帯電話、ノート型パソコンなどの駆動用電源として実用化されている。

【0 0 0 3】

リチウムイオン二次電池の負極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る炭素材料として黒鉛系炭素材料が一般に用いられている。

20

【0 0 0 4】

黒鉛系材料については、リチウムイオンと電解液が同時に黒鉛層間に共挿入し、電解液の分解や黒鉛の剥離を引き起こすという問題が知られており、その解決に向けて、黒鉛のエッジ部分を優先してピッチで被覆する(特許文献 1 参照)、黒鉛前駆体にメカノケミカル処理を施した後、黒鉛化することで表面の結晶性を核の結晶性に比べて相対的に低くする(特許文献 2 参照)、などの方法が提案され、改良が重ねられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 4 6 4 1 9 公報

【特許文献 2】特許第 4 1 7 1 2 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

ところで、フラットな放電電位を示し、高容量であることを特徴とする黒鉛材料に対し、近年、傾斜型の放電電位と入出力特性を重視する車載用電池などの用途において、非晶質系炭素材料が選択される場面が増えつつある。

【0 0 0 7】

40

そこで、本願発明者らが先に挙げた黒鉛材料の製造過程の途中で得られる非晶質炭素材料を評価したところ、十分な初期効率及び充填性を有する非晶質炭素材料を得ることは難しかった。

【0 0 0 8】

また、黒鉛材料についても、従来の方法では、初期効率やサイクル特性、及び高密度化などの特性をバランス良く高いレベルで備えた材料を得ることは難しかった。

【0 0 0 9】

本発明の目的は、初期効率とサイクル特性とをバランス良く高いレベルで有し、且つ高密度化できるリチウムイオン二次電池負極用炭素材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 0 】

本願発明者らは、原料及び熱処理品に含まれる不純物量と、炭素材料表面の改質処理に伴う粒子形状の変化が充填性及び電池特性に及ぼす影響を鋭意検討した結果、本発明に想到した。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の一実施形態に係る非晶質炭素材料は、リチウムイオン二次電池負極用であって、円形度が 0.7 以上 0.9 以下であり、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、遷移金属含有率の合計が $700\ \text{ppm}$ 以上 $2500\ \text{ppm}$ 以下である。

【 0 0 1 2 】

さらに、この非晶質炭素材料を黒鉛化することで得られる黒鉛質炭素材料は、リチウムイオン二次電池負極用であって、円形度が 0.7 以上 0.9 以下であり、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、X 線広角回折線から算出される結晶子の大きさ $L_c(006)$ が $20\ \text{nm}$ 以上 $27\ \text{nm}$ 以下であり、且つ、結晶子中のリチウム吸蔵サイト量を示す値として定義した $L_c(006)/C(006)$ が 30 以上 40 以下である。

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用炭素材料の製造方法は、光学等方性組織率が 75% 以上、遷移金属含有率の合計が $1000\ \text{ppm}$ 以上 $2500\ \text{ppm}$ 以下の石油系非針状生コークスを粉碎及び分級する工程と、粉碎及び分級された前記石油系非針状生コークスに、圧縮剪断応力を付与して前記石油系針状生コークスの円形度を 0.7 以上 0.9 以下にする工程と、圧縮剪断応力が付与された前記石油系非針状生コークスを 900 以上 1500 以下の温度で炭化して非晶質炭素材料を生成する工程とを含んでいる。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の一実施形態に係る非晶質炭素材料によれば、リチウムイオン二次電池の不可逆容量を低減でき、且つ、充填密度が高いリチウムイオン二次電池の負極を提供することができる。

【 0 0 1 5 】

また、この非晶質炭素材料を黒鉛化して得られる黒鉛質炭素材料によれば、例えばリチウムイオン二次電池の初期効率と入出力特性、そしてサイクル特性に優れ、エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池の負極を提供しうる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】図 1 (a) は、粉碎及び分級された後、圧縮剪断処理を行った直後の生コークスを示す走査型顕微鏡画像であり、(b) は、生コークスを表面処理した後に炭化した後の非晶質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。図 1 (c) は、図 1 (b) に示す非晶質炭素材料を黒鉛化して得られた黒鉛質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。

【図 2】図 2 (a) は、粉碎及び分級された後、圧縮剪断処理を受けていない生コークスを示す走査型顕微鏡画像であり、(b) は、(a) に示す生コークスを炭化した後の非晶質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。図 2 (c) は、図 2 (b) に示す非晶質炭素材料を黒鉛化して得られた黒鉛質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。

40

【図 3】図 3 は、本実施形態の炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池の一例を示す図である。

【図 4】図 4 は、炭素材料の炭化（及び黒鉛化）温度と、当該炭素材料を負極材料として用いた場合の容量との関係を概略的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本発明に係る非晶質炭素材料及び黒鉛質炭素材料、並びに当該炭素材料の製造方法と、さらに当該炭素材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池について以下に説明する。なお、以下で説明するのは実施形態の一例であって、構成材料、構成材料又は部材

50

の形状、加工や熱処理の条件等は本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0018】

- 語句の定義 -

本明細書中で用いる「円形度」とは、粒子等の丸さの指標であって、次式(1)で求められる値である。

【0019】

(円形度) = { $4 \times \pi \times (\text{投影面の面積})$ } / { (周囲長)² } ……(1)

また、「コークスの炭化工程」とは、加熱によりコークスに含まれる揮発成分(VM)を除去する工程であり、「黒鉛化工程」とは、加熱により炭素材料の結晶構造を変化させ、黒鉛質炭素材料を生成する工程である。

10

【0020】

(実施形態)

- 炭素材料の説明 -

本発明の一実施形態に係る炭素材料には、非晶質炭素材料と、リチウムイオン二次電池用の負極材料として用いられる黒鉛質炭素材料とが含まれる。非晶質炭素材料は黒鉛質炭素材料を作製する際の間媒体であるが、それ自体をリチウムイオン二次電池用の負極材料として用いることもできる。以下、これら炭素材料について詳細に説明する。

【0021】

まず、本実施形態に係る炭素材料は、光学等方性組織率が少なくとも75%以上であり、且つ遷移金属含有率の合計が1000ppm以上2500ppm以下、窒素含有量が1~4wt%で所定量の不純物を含有する石油系非針状生コークスを原料(前駆体)として用いて作製されている点が従来の炭素材料と異なっている。

20

【0022】

生コークスは、例えばディレードコーカー等のコークス化設備を用い、重質油を300以上700以下程度に加熱して熱分解・重縮合を行うことにより得られる、揮発成分を含んだ状態のコークスである。この生コークスに対し、圧縮剪断応力を付与し、熱エネルギー制御下で炭化・黒鉛化を行うことによって、炭素材料に所定の範囲の格子歪を発生させている。

【0023】

原料の光学等方性組織率及び不純物含有率と、炭化後、黒鉛化後の格子歪の発生との関係を、本願発明者らは次のように考えている。

30

【0024】

本実施形態に係る炭素材料の前駆体として使用するコークスは、石油系非針状生コークスであって、偏光顕微鏡で観察した断面において、光学等方性組織が均等に分散した上で75%以上存在するものである。光学等方性組織率が75%未満のコークスは結晶子が発達しすぎているために歪みを導入し難いので適さない。光学等方性組織率の算出方法は後に詳述する。

【0025】

光学等方性組織が多いということは、原料コークス中で炭素網目が積層している光学異方性組織(ドメイン)が小さく、また、その周りでは炭素網目の向きが一方向に配向していない状態を示している。このドメインの境界部は、熱処理で炭素網面が発達する過程において、結晶子の成長方向に対する空間的な制限を付与する。空間的な制限とは、結晶子の成長が、ドメイン形状を維持しようとするエネルギーにより阻害されることである。そのため、光学異方性組織率が低い、すなわち各ドメインが小さく、離れているほど結晶成長に対する空間的な制限は大きいと言える。

40

【0026】

ところが、材料に与えられる熱エネルギーが大きくなるに従って、高温でより安定な構造である炭素六角網面を形成する方向に反応が進行する。特に、2900を超えるような黒鉛化温度にまで達すると易黒鉛化炭素材料では結晶子の成長が優勢になり、光学等方

50

性組織率が高いことによる空間的な成長阻害の効果だけでは結晶子を小さく保つのは難しくなる。

【0027】

しかし、後述する本実施形態のように、遷移金属やポルフィリン等の不純物が共存する条件下では、従来の黒鉛化に必要とされる温度よりも比較的低い温度領域で結晶子内の結晶性を高くすることができるので、結晶子サイズを小さく抑えることが可能である。従って、本実施形態の黒鉛質炭素材料によれば、個々の結晶子サイズが小さいことによって、粒子内のリチウム拡散速度を高めることが可能となり、結晶性炭素に依る容量を維持したまま高い入出力特性を得ることができる。

【0028】

さらに、炭素網目がランダムな方向に向いていることから、充放電時の結晶子の膨張及び収縮する方向が分散されて粒子の変形量が小さくなる。また、リチウムの挿入脱離経路を全方向に確保できる。これにより、充放電を繰り返しても粒子同士の電氣的接点やリチウム拡散経路が保持され易くなるので、サイクル特性にも優れる黒鉛質炭素材料を得ることができる。

【0029】

さらに、本実施形態の黒鉛質炭素材料によれば、炭素網目の方向が揃っている材料に比べてリチウム拡散経路が保持されやすいので、急速充放電時にもリチウムイオンの脱離反応を速やかに生じさせることができる。このため、黒鉛質炭素材料に顕著な課題である、「急速充放電時にリチウムイオンの脱離反応が追い付かずに電池の電圧が急激に上限もしくは下限に達して反応がそれ以上進まなくなる」という現象を生じにくくすることができる。

【0030】

また、石油系非針状コークスには原油由来の不純物として、ニッケル、バナジウムを主とした遷移金属イオンがポルフィリン環の中心に配位してなる金属ポルフィリン、又は石油ポルフィリンが含まれていることが公に知られている。ここで言うポルフィリンとは、窒素を含むピロール五員環が4分子で環状に結びついたポルフィン環を基本骨格とし、側鎖などで修飾された化合物も含む。

【0031】

この金属ポルフィリンが原料コークス中で加熱されると、まず、炭素—炭素結合の形成によってポルフィリン環そのものが、配位している遷移金属イオンと共に炭素網目構造の中に取り込まれる。金属ポルフィリンは熱に対してある程度安定であるので、炭化温度程度では分解せずに炭素網目の中に残存するばかりか、周囲で炭素網目が形成される際に触媒として機能し、局所的な結晶性を高める効果をももたらす。この局所的な変化によって炭素材料の粒子内部に歪みが生じたり、リチウムを吸蔵する結晶欠陥が形成されたりすると考えられる。

【0032】

また、ポルフィリン環そのものの存在が炭素網面に大きな歪みを与える。さらに、ポルフィリン環やその内部に配位している遷移金属イオンの存在が炭素網面の電子状態に良い影響を与える、あるいは、炭素結晶化の部分的促進によって官能基を除去するなどの効果を及ぼすことによって、初期効率ひいてはサイクル特性の改善に大きく貢献していると考えられる。この金属ポルフィリンの効果は黒鉛質炭素材料だけでなく、非晶質炭素材料においても得られる。

【0033】

また、ポルフィリン環の中心部は溶媒和したリチウムイオンが容易に通れる大きさであるため、本来なら層間しか移動できないリチウムイオンがこの「穴」を通じてc軸方向にも移動することができる。この効果によって本実施形態の炭素材料は、リチウムイオン拡散性に優れると考えられる。

【0034】

この遷移金属ポルフィリンを取り込んだ非晶質炭素材料を、黒鉛化に至る程の高温で熱

10

20

30

40

50

処理すると、ポルフィリン錯体は熱分解を起こし、窒素はほとんどが揮発する。すると、遷移金属を炭素材料中に繋ぎ止める力が弱くなって遷移金属は拡散し、沸点の低いものから揮発していく。ポルフィリン環の窒素が抜けた部分は、これを補填できるフリーの炭素が近隣にないために欠陥が保持されると思われる。揮発せずに残った遷移金属は、炭素層間（もしくは炭素平面の欠陥部）に入り込んで存在しており、リチウムが黒鉛層間に挿入され、脱離する反応には関与しないと考えられる。

【0035】

また、残った遷移金属は、層間隔の膨張及び収縮を防ぎ、構造の崩壊を防ぐピラーとして作用すると推定される。本実施形態の黒鉛質炭素材料の製造方法では、金属成分を全て揮発除去しない、比較的低温（例えば2300 以上2900 以下）で黒鉛化を行うこと
10

【0036】

また、本実施形態に係る炭素材料（非晶質炭素材料及び黒鉛質炭素材料）は、従来の炭素材料と異なり、粉碎及び分級によって粒度が調整された生コークスに対して上式（1）で求められる円形度が0.7以上0.9以下の範囲になるように圧縮剪断応力を加えることで、作製される。円形度は粒子の投影像の輪郭がどれだけ真円に近いかを表わす指標であり、真円の場合を上限の1として投影像の周囲長が長くなるほど、すなわち凹凸が多か
20

【0037】

本実施形態に係る圧縮剪断応力による形状加工（表面処理）は、圧縮が粒子の長軸方向に対して優先的に作用するものであり、鋭角部分に丸みを導入し、また粒子表面の凹凸を滑らかにするものである。例えば原料に扁平な鱗片状の粉碎粒子を用いた場合、側面から見ると厚みが大きい楕円に、また、上から見ると破砕面の凹凸が均されてなだらかな曲面になるように行う処理を指す。なお、この圧縮剪断応力による加工により、炭素材料粒子の比表面積は小さくなる。

【0038】

炭素材料に圧縮剪断応力を始めとする力学的エネルギーを加えた場合、当該力学的エネルギーは、ドメイン内部よりもドメイン境界部に優先的に付与され、且つ吸収される。よ
30

って、ドメイン境界部が相対的に少ない熱処理品や光学的異方性組織率が高い炭素材料では、ドメイン内部に直接衝撃が伝わり、層間や炭素網目内に亀裂が入り易いと言える。層間や炭素網目内に生じた亀裂は電荷的に不安定であり、電解液の分解反応や、粒子の崩壊を引き起こす原因となる。そのため、ドメイン内部にダメージを与えずに処理が行えるように、生コークスの段階で形状加工を行うことが望ましい。

【0039】

また、所定の範囲で加温しながら力学的エネルギーを加えると適度に軟化して形状が変化し易いことも、生コークスを使用する利点の一つである。さらに、生コークスの段階で形状加工することにより、特に粒子表面で、炭素網面が発達する前の配列状態を乱す効果がもたらされる。そのため、熱処理後、その表面に均一で薄い、中心部分よりも非晶質寄
40

【0040】

次に、本実施形態に係る炭素材料が従来技術と異なる点として、熱履歴を制御して黒鉛化されている点が挙げられる。

【0041】

本実施形態に係る炭素材料の黒鉛化温度は、不純物として生コークスが含んでいる金属ポルフィリン由来の遷移金属が結晶内に留まり、黒鉛化触媒効果が作用し易い、2300 以上2900 以下である。

【0042】

以上のことから、本実施形態の炭素材料によれば、不可逆容量が少なく、体積当たりの
50

エネルギー密度が高く、リチウムイオン拡散性と導電性に優れる負極を提供することが可能となる。また、本実施形態の炭素材料は、リチウムイオンキャパシタの負極材料としても活用でき、出力密度が高く、且つ信頼性の高いキャパシタを実現することができる。

【0043】

- 炭素材料の具体構成の説明 -

上述の点を踏まえ、本実施形態の炭素材料の具体構成を、非晶質炭素材料と黒鉛質炭素材料とに分けて説明する。

(a) 非晶質炭素材料の構成

図1(a)は、粉碎及び分級され、圧縮剪断処理(すなわち表面処理)を受けた直後の生コークスを示す走査型顕微鏡画像であり、(b)は、生コークスを表面処理した後に炭化した後の非晶質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。図2(a)は、粉碎及び分級された後に圧縮剪断処理を受けない場合の生コークスを示す走査型顕微鏡画像であり、(b)は、(a)に示す生コークスを炭化した後の非晶質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。

10

【0044】

本発明の一実施形態に係る非晶質炭素材料は、円形度が0.7以上0.9以下であり、より好ましくは0.75以上0.87以下である。なお、原料である生コークスの円形度は約0.6である。

【0045】

図1(a)、(b)と図2(a)、(b)との比較から明かなように、本実施形態の非晶質炭素材料は、上述の圧縮剪断応力を受けることで鱗状の表面が丸められ、表面の凹凸も小さくなっている。

20

【0046】

円形度が0.7以上0.9以下であるので、この非晶質炭素材料によれば、充填密度及び電極密度を上げることができる。円形度が0.7未満であると粒子同士の引っかかりが大きくなって充填密度及び電極密度が低くなる。逆に、円形度が0.9を超えると真球に近いたため充填密度が十分に上がらず、また、粒子同士の接点が少なくなるので好ましくない。この充填密度等の向上効果は、本実施形態の非晶質炭素材料をそのままリチウムイオン二次電池の負極材料として使用する場合に得られるだけでなく、当該非晶質炭素材料を中間材料として作製された黒鉛質炭素材料を負極材料として使用する場合にも得ることができる。

30

【0047】

また、非晶質炭素材料の平均粒径(以下、「D50」とも表記)は、例えば1 μ m以上30 μ m以下であれば好ましく、3 μ m以上30 μ m以下であればより好ましく、10 μ m程度であれば特に好ましい。平均粒径が1 μ m未満であるとコークスの粉碎に必要なエネルギーが莫大なものになるので現実的ではない一方、平均粒径が3 μ m以上であれば、既存の粉碎装置では効率良く粉碎することが可能となる。また、平均粒径が30 μ mを超えると負極を作製するために行う炭素材料のスラリー化が困難になる場合がある。なお、非晶質炭素材料には、実質的に45 μ mを超える粒子は含まれない。

40

【0048】

また、本実施形態の非晶質炭素材料において、遷移金属含有率の合計は700ppm以上2500ppm以下となっている。これは、原料として用いるコークスに遷移金属が合計1000ppm以上2500ppm以下程度含まれていることに起因する。遷移金属としては、主としてニッケルやバナジウム等が含まれる。

【0049】

また、本実施形態の非晶質炭素材料は、バナジウムを250ppm以上含有していることが好ましい。

【0050】

このように、本実施形態の非晶質炭素材料は、バナジウムを含む遷移金属を含んでいることで、高い入出力特性と優れたサイクル特性とを併せ持つ黒鉛質炭素材料の中間材料と

50

して利用可能となっている。

【0051】

また、一般的に、非晶質炭素材料は、黒鉛質炭素材料に比べて初期放電及び初期効率が低いものの、結晶性が低いため優れたサイクル維持率を有している。従って、本実施形態の非晶質炭素材料は、ハイブリッド自動車用のリチウムイオン二次電池等、比較的容量が小さく、急速な充放電が頻繁に行われる電池の負極材料として好ましく用いられる。

(b) 黒鉛質炭素材料の構成

図1(c)は、図1(b)に示す非晶質炭素材料を黒鉛化して得られた黒鉛質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像であり、図2(c)は、図2(b)に示す非晶質炭素材料を黒鉛化して得られた黒鉛質炭素材料を示す走査型顕微鏡画像である。

10

【0052】

図1(c)から分かるように、本実施形態に係る黒鉛質炭素材料は、原料となる生コークス粒子の円形度が0.7以上0.9以下であり、より好ましくは0.75以上0.87以下である。このため、本実施形態の黒鉛質炭素材料によれば、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いられた場合に、充填密度及び電極密度を向上させることができる。

【0053】

また、黒鉛質炭素材料の平均粒径は1 μm 以上30 μm 以下、より好ましくは3 μm 以上30 μm 以下、特に好ましくは10 μm になっている。図1(a)、(b)及び図2(a)、(b)に示すように、円形度及び平均粒径は、黒鉛化の前後でほぼ変化しない。

20

【0054】

さらに、本実施形態の黒鉛質炭素材料のX線広角回折線から算出される結晶子の大きさ $L_c(006)$ は20 nm以上27 nm以下であり、且つ、結晶子中のリチウム吸蔵サイト量を示す値として定義した $L_c(006)/C_0(006)$ が30以上40以下となっている。このように、原料となる生コークスに圧縮剪断応力を印加していることにより、結晶子のサイズは小さく抑えられている。

【0055】

この構成によれば、粒子が大きい場合に比べて、負極材料として用いた場合に、リチウムイオンと溶媒の共挿入による電解液の分解が抑制されるだけでなく、粒子内のリチウム拡散速度を高めることが可能となり、結晶性炭素により容量を維持したまま高い入出力特性を得ることができる。

30

【0056】

また、本実施形態の黒鉛質炭素材料では、遷移金属含有率の合計は100 ppm以上2500 ppm以下、より好ましくは200 ppm以上2400 ppm以下となっている。また、黒鉛質炭素材料に残留する遷移金属のうちほとんどがバナジウムであり、その含有率は、100 ppm以上(2500 ppm以下)となっている。バナジウムの含有率は250 ppm以上であることがより好ましい。

【0057】

このように、バナジウム等の遷移金属が残留していることにより、リチウムが黒鉛層間に挿入され、又は離脱する際に層間隔の膨張及び収縮が抑えられている。

40

【0058】

以上で説明した黒鉛質炭素材料は、各種機器用のリチウムイオン二次電池の負極材料、あるいはリチウムイオンキャパシタ用の負極材料として用いられる。一般的に、黒鉛質炭素材料は、非晶質炭素材料よりも初期放電及び初期効率が高くなっており、電池容量も大きい。従って、本実施形態の黒鉛質炭素材料は、電気自動車(EV)用のリチウムイオン二次電池等、大容量が必要とされる電池の負極材料として特に好ましく用いられる。

【0059】

- リチウムイオン二次電池の構成 -

図3は、本実施形態の炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池の一例を示す図である。

50

【0060】

同図に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、負極11と、負極集電体12と、正極13と、正極集電体14と、負極11と正極13との間に介在するセパレータ15と、アルミニウムラミネートフィルム等で構成された外装16とを備えている。

【0061】

負極11としては、例えば、金属箔の両面又は片面に上述の本実施形態の炭素材料が塗布されたものが用いられる。この塗布された黒鉛材料の平均粒径及び円形度は、電池の製造工程の前後でほぼ変化せず、それぞれ $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、及び 0.7 以上 0.9 以下となっている。負極集電体12、正極13、正極集電体14、セパレータ15及び外装16等、負極11以外の部材の形状や構成材料については一般的なものを適用することができる。

10

【0062】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上述の炭素材料が塗布された負極を有しているので、エネルギー密度が高く、不可逆容量が小さく抑えられ、且つ優れたサイクル特性を有している。

【0063】

なお、これはリチウムイオン二次電池の一例であって、各部材の形状や電極数、大きさ等は適宜変更してもよい。

【0064】

- 炭素材料の製造方法 -

次に、本実施形態に係る炭素材料の製造方法について説明する。

20

(a) 非晶質炭素材料の製造

まず、原料として石油系非針状生コークスを用いる。偏光顕微鏡で観察した断面において、光学等方性組織が均等に分散した上で光学等方性組織率が 75% 以上、より好ましくは 85% 以上存在し、且つ遷移金属含有率の合計が 1000ppm 以上 2500ppm 以下であり、例えば、窒素含有量が $1\text{wt}\%$ 以上 $4\text{wt}\%$ 以下である石油系非針状生コークスを使用する。

【0065】

なお、光学等方性組織率が 75% 未満のコークスは、光学異方性のドメインが大きく、熱処理すると結晶子が成長しすぎるので本実施形態に係る炭素材料の原料としては適さない。

30

【0066】

この石油系非針状生コークスを機械式粉砕機、例えばスーパーローターミル（日清エンジニアリング社製）、ジェットミル（日本ニューマチック工業社製）等で粉砕する。非針状コークスは前述の通り、主な破断面として露出するドメイン境界部がランダムな方向を向いているため、粉砕後の形状は針状コークス粉砕品に比べるとアスペクト比が小さい。

【0067】

粉砕後の平均粒径（ D_{50} ）は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とする。平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計による測定に基づく。 D_{50} が $1\mu\text{m}$ 未満の場合は、必要な粉砕エネルギーが莫大なものになるので現実的ではない。また、 D_{50} が $30\mu\text{m}$ を超えると、リチウムイオン二次電池の負極材料として適当な大きさの粒子が得られないので好ましくない。

40

【0068】

上記粉砕品は分級を併せて行うことができる。分級装置としては、精密空気分級機、例えば、ターボクラシファイヤー（日清エンジニアリング社製）、エルボージェット（日鉄鉱業社製）、クラッシャー（セイシン企業社製）等が挙げられる。分級は粉砕後に限らず、形状加工後でも熱処理後でも適宜行うことができ、各々、後の工程に必要な粒度分布が得られるような条件で処理すればよい。

【0069】

50

次いで、生コークス粉末に、圧縮応力と剪断応力を付与する形状加工処理（表面処理）を行う。使用する装置としては、剪断、圧縮、衝突などの応力を同時にかけることが可能な装置を用いればよいが、特に装置の構造及び原理に限定されるものではない。例えば、回転式のボールミルなどのボール型混練機、エッジランナーなどのホイール型混練機、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、COMPOSI（日本コークス工業社製）などがある。特に回転するブレードの羽根とハウジングの間隙で、粉体に圧密、圧縮応力が加わる構造の装置が好ましい。処理時には粉体に加わる温度が60～300になるよう制御して行くと、生コークスに含まれる揮発分によって適度な粘着性が発生し、削られた部分が瞬時に粒子に付着する作用が働くため、形状変化が促進される。

10

【0070】

圧縮剪断応力による形状加工後に得られる粉体の円形度は、原料に用いる生コークスが円形度0.6程度であるため、0.7より大きく0.9以下になる。粉体の円形度は、望ましくは0.75以上0.87以下である。0.9を超える円形度まで処理した粒子では、真球に近いために充填密度が上がらず、また、粒子同士の接点が少なくなるので適さない。特に粒子の円形度の範囲が0.75以上0.85以下であることが好ましい。

【0071】

炭化の方法は特に限定されないが、例えば、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で最高到達温度900以上1500以下、最高到達温度での保持時間は0時間より長く10時間以下にして熱処理する方法が挙げられる。

20

【0072】

900を下回る温度ではコークス中に残った低分子炭化水素や官能基などによって不可逆容量が大きくなり過ぎる。

【0073】

ここで、図4は、炭素材料の炭化（及び黒鉛化）温度と、当該炭素材料を負極材料として用いた場合の容量との関係を概略的に示す図である。同図に示すように、コークスを含む種々の炭素原料を炭化及び黒鉛化する場合、条件によって多少の違いはあるものの、概ね1500以上2000以下、特に1800以上2000以下で処理した場合に容量が最も低くなることが知られている。このため、本実施形態では、炭化温度の上限を1500としている。

30

【0074】

また、本実施形態の非晶質炭素材料をそのまま負極材料として使用する場合には、炭化温度が1000以上1500以下であることが好ましい。これは、炭化温度が900以上1000未満の場合、後に黒鉛化処理をする場合には低分子炭化水素等の影響が問題にならないが、そのまま負極材料として用いる場合には、低分子炭化水素等の残留による不可逆容量の増大が生じるためである。

【0075】

熱処理後の処理について、凝集状態を解消するための軽度の解砕処理程度であれば問題はないが、新たな粉碎面が出る程の強度な力を粉体に加える処理は、先の形状加工の効果が薄れてしまうので好ましくない。

40

【0076】

このようにして、上述の非晶質炭素材料を得ることができる。

(b) 黒鉛質炭素材料の製造

黒鉛質炭素材料を得る場合には下記の方法で上記非晶質炭素材料を黒鉛化する。

【0077】

黒鉛化工程には、アチソン炉、直接通電加熱炉などの公知の炉を用いることができる。

【0078】

ただし、これらの炉はブリーズと称される詰め物を、製品の間に敷き詰めて通電するため、温度制御が難しく、また、場所によって温度の差異も大きなものである。本実施形態の黒鉛質炭素材料を製造するには熱履歴を制御することが重要であるので、温度制御可能

50

なバッチ炉あるいは連続炉の使用が好ましい。

【0079】

熱処理は、非酸化雰囲気下2300 以上2900 以下で行う。2300 より低いと、遷移金属の触媒効果が作用し難いために黒鉛化が不十分であり、2900 を超えると、遷移金属が結晶子内から除去されて原料の特性が生かせないので、これらの温度範囲は本工程に適さない。熱処理のための昇温速度については、公知の装置における最速昇温速度及び最低昇温速度の範囲内では特に性能に大きく影響しない。なお、炉内における温度のバラツキを考慮に入れると、特に好ましい黒鉛化温度は2400 以上2800 以下である。

【0080】

黒鉛化品の処理について、炭化後と同様に、凝集状態を解消するための軽度の解砕処理程度であれば行っても問題はないが、新たな粉砕面が出る程の強度な力が粉体に加わる処理は、先の形状加工の効果が薄れてしまうので好ましくない。

【0081】

このようにして上記の黒鉛質炭素材料を得ることができる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例及び比較例に基づき本出願に係る発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0083】

- 測定方法の説明 -

(a) 原料の光学等方性組織率の測定

プラスチック製サンプル容器の底に少量の観察用試料を入れ、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））と硬化剤（商品名：硬化剤（M剤）、製造会社：日本油脂（株））との混合物をゆっくりと流し入れ、静置して凝固させる。次に、凝固したサンプルを取り出し、研磨板回転式の研磨機を用いて、測定する面を研磨する。研磨は、回転面に研磨面を押し付けるように行う。研磨板の回転は1000rpmとする。研磨板の番手は、#500、#1000、#2000の順に行い、最後はアルミナ（商品名：パイカロックス タイプ0.3CR、粒子径0.3μm、製造会社：パイコウスキー）を用いて鏡面研磨する。研磨したサンプルを500倍の倍率の偏光顕微鏡（（株）ニコン製）を用いて、観察角度0度と45度において観測し、各画像をキーエンス製デジタルマイクロスコープVHX-2000に取り込んだ。

【0084】

取り込んだ2枚の観測画像について、それぞれ同じ地点から正方形の領域（100μm四方）を切り抜き、その範囲内の全粒子に対して以下の解析を行い、平均値を求めた。

【0085】

光学異方性ドメインは結晶子の向きにより色が変化する。一方、光学等方性ドメインは常に同じ色を示す。この性質を用いて、色が変わらない部分を二値化イメージにより抽出し、光学等方性部分の面積率を算出する。二値化する際には、しきい値が0～34の部分と239～255の部分をピュアマセンダと設定する。なお、黒色部分は空隙として扱った。

(b) 原料中の遷移金属含有率の測定

日立レシオビーム分光光度計U-5100を用いて発光分光分析法に従って、原料となるコークスを定量分析した。

(c) 原料中の窒素含有量の測定

JIS M8813（セミクロケルダール法）に従って、原料となるコークス中の窒素含有量を測定した。

(d) 炭素材料の遷移金属含有率の測定

SPS-5000（セイコー電子工業製）を用い、ICP（誘導結合高周波プラズマ発光分析）法により試料に含まれるバナジウムをはじめとする遷移金属を定量分析した。

10

20

30

40

50

(e) 炭素材料の窒素含有量の測定

TC-600 (LECO社製)を用い、不活性ガス搬送融解-熱伝導度法によって炭素材料中の窒素含有量を定量分析した。

(f) 円形度の測定

粒子が積層しないように、且つ扁平な粒子は扁平面がシートに平行に配列するように分散固定したシートを走査型電子顕微鏡 (S-4800 日立ハイテク社製) によってシートの真上から撮影し、画像をA像くん (旭化成エンジニアリング社製) で解析した。本実施例では、粒子300個の平均値を試料の円形度とした。

(g) 結晶子の大きさ及び格子定数の測定

黒鉛粉末に、内部標準としてSi標準試料を10質量%混合し、当該混合試料をガラス製試料ホルダー (直径25mm×厚さ0.2mm) に詰め、日本学術振興会117委員会が定めた方法 (炭素2006, No. 221, P. 52-60) に基づき、X線広角回折法で測定、解析を行い、黒鉛粉末の結晶子の大きさ $L_c(006)$ 及び $L_c(112)$ を算出した。X線回折装置は (株) リガク社製RINTを、X線源はCuK α 線 (K β フィルターモノクロメータを使用) をそれぞれ用い、X線管球への印加電圧及び電流は40kV及び40mAとした。

10

【0086】

得られた回折図形について、測定データにスムージング処理及びバックグラウンド除去を施した後、吸収補正、偏光補正、Lorentz補正を施した。さらに、Si標準試料の(422)回折線のピーク位置、及び値幅を用いて、黒鉛粉末の(006)回折線及び(112)回折線に対して補正を行い、結晶子サイズならびに格子定数を算出した。なお、結晶子サイズは、補正ピークの半値幅から以下のScherrerの式 (式(2)) を用いて計算し、格子定数は、Braggの式を変形した以下の式を用いて求めた面間隔 $d(006)$ から計算した。 $C0(006)$ は $d(006)$ を6倍することで換算できる。測定・解析は5回ずつ実施し、その平均値を $L_c(006)$ 及び $L_c(112)$ 、 $C0(006)$ とした。

20

【0087】

$$L = K \times \lambda / (\beta_0 \times \cos \theta_B) \quad \cdots (2) \quad (\text{Scherrerの式})$$

ここで、 L : 結晶サイズ (nm)

K : 形状因子定数 (= 1.0)

λ : X線の波長 (= 0.15406 nm)

θ_B : ブラッグ角

β_0 : 半値幅 (補正值)

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad \cdots (3) \quad (\text{Braggの式を変形したもの})$$

ここで、 d : 面間隔 (nm)

λ : 測定に用いたCuK α 線波長 (= 0.15418 nm)

θ : 回折角度 (補正值)

30

(h) 平均粒子径の測定

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LMS-2000e ((株) セイシン企業製) を用いて測定した。

40

(i) ハーフセル評価用の電池作製と評価試験

単極の電池評価は組立式セルを用いて行った。

【0088】

電極シート作製用ペースト調製:

炭素材料粒子1質量部に呉羽化学製KFポリマーL1320 (ポリビニリデンフルオライド (PVDF)) を12質量%含有したN-メチルピロリドン (NMP) 溶液品) 0.1質量部を加え、プラネタリーミキサーにて混練し、主剤原液とした。

【0089】

電極シート作製:

主剤原液にNMPを加え、粘度を調整した後、高純度銅箔上にドクターブレードを用い

50

て75 μm 厚に塗布した。塗布後のシートを乾燥させた後、小型ロールプレスを用いて、電極に対し $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}$ となるようにプレスした。さらにこれを120、1時間真空乾燥し、組立式セル用18mm ϕ 、またはラミネートセル用に打ち抜いた。

【0090】

組立式セルの作製：

下記のようにして組立式セルを作製した。なお、以下の操作は露点-80以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

【0091】

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル（内径約18mm）内において、前記炭素電極と金属リチウム箔をセパレータ（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）で挟み込み積層した。この積層体に、電解液（EC（エチレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）を3：7の割合で混合したものを溶媒とし、これに電解質としてLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解したものを）を加えて試験用セルとした。

10

【0092】

単極充放電試験：

充電は0.2Cで10mVまで定電流充電（CC充電）を行い、0.05Cまで電流が減衰したところで充電完了とした。放電は0.2Cで定電流放電（CC放電）を行い、2.5Vでカットオフした。

20

（j）フルセル評価用の電池作製と評価試験

充放電サイクル評価はラミネートタイプのフルセル（正極：市販の三元系正極材、負極：本願実施例又は比較例）を用いて行った。

【0093】

電極シート作製用ペースト調製：

負極は上述の単極評価時同様にペースト調製を行った。正極ペーストは以下のようにして調製した。

【0094】

市販の三元系正極材100質量部に対し上記KFポリマーL1320中のPVDFが4質量部、導電剤（デンカブラック；電気化学工業（株）製）を3質量部となるよう加え、プラネタリーミキサーで混練し、主剤原液とした。

30

【0095】

電極シート作製：

主剤原液にNMPを加え、粘度を調整した後、高純度銅箔上にドクターブレードを用いて75 μm 厚に塗布した。小型ロールプレスを用いてこれをプレスし、電極密度が2.8g/ccとなるよう調整した。さらにこの試料を120、1時間真空乾燥し、その後フルセル電極用打ち抜き型を用いて所定のサイズに打ち抜いた。

【0096】

フルセル作製：

露点が-40に管理されたドライルーム内で、ラミネートセル用に打ち抜いた正極・負極両方の電極の端子部分に超音波溶接機でタブリードを溶接し、上記電極及びセパレータをラミネートフィルムの内部に設置し、電解液注液口以外を融着した後に、前記電解液を真空含浸させた。その後、残り一辺を融着してラミネートセルを組み立てた。

40

【0097】

フルセルサイクル試験：

60の恒温槽内で、1Cで4.1VまでのCC充電と、1Cで2.7VまでのCC放電とを1サイクルとして、300サイクル繰り返した。

【0098】

- 実施例及び比較例に係る炭素材料の作製 -

下記の実施例及び比較例の原料コークスとして、石油系非針状コークスであるコークス

50

A と、石油系針状コークスであるコークス B とを用いた。コークス A、B の等方性組織率、遷移金属含有量、バナジウム含有量を表 1 に示す。コークス A は、コークス B に比べて遷移金属含有量、バナジウム含有量、窒素含有量のいずれも非常に多かった。

【 0 0 9 9 】

【表 1】

コークス	等方性組織率 (%)	遷移金属 含有量 (ppm)	バナジウム 含有量 (%)	窒素 含有率 (wt%)
A	90	1546	507	1.46
B	10	140	3	0.1

10

【 0 1 0 0 】

< 実施例 1 - 4 >

コークス A を、D 5 0 が 1 0 μ m となるよう粉碎及び分級し、円形度がそれぞれ 0 . 7 0、0 . 8 2、0 . 8 8、0 . 9 0 となるように表面処理（圧縮剪断応力の印加）を行った。その後 1 4 0 0 で熱処理を行い、非晶質炭素材料を得た。これらの試料について粉体物性及び前述の単極電池特性（電極密度、初期放電、及び初期効率）を測定した。実施例 2、3、4 に係る試料については、フルセルサイクル特性（サイクル維持率）も測定した。

20

【 0 1 0 1 】

< 実施例 5 - 7 >

実施例 2 に係る試料をそれぞれ 2 4 0 0、2 8 0 0、2 6 0 0 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。これらの試料について粉体物性及び前述の単極電池特性を測定した。実施例 5、6 に係る試料については、フルセルサイクル特性も測定した。

【 0 1 0 2 】

< 実施例 8 >

実施例 1 に係る試料を 2 6 0 0 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性及び単極電池特性を測定した。

【 0 1 0 3 】

< 実施例 9 >

実施例 3 に係る試料を 2 6 0 0 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性及び単極電池特性を測定した。

30

【 0 1 0 4 】

< 実施例 1 0 >

実施例 4 に係る試料を 2 6 0 0 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性及び単極電池特性を測定した。

【 0 1 0 5 】

< 比較例 1 >

コークス A を、D 5 0 が 1 0 μ m となるよう粉碎及び分級を行い、表面処理を行わず 1 4 0 0 で熱処理を行い、非晶質炭素材料を得た。この試料について粉体物性、単極電池特性及びフルセルサイクル特性を測定した。

40

【 0 1 0 6 】

< 比較例 2 >

コークス A を、D 5 0 が 1 0 μ m となるよう粉碎及び分級を行い、円形度が 0 . 9 2 となるよう表面処理を行った。その後 1 4 0 0 で熱処理を行い、非晶質炭素材料を得た。この試料について粉体物性及び単極電池特性、フルセルサイクル特性を測定した。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 3 >

コークス B を D 5 0 が 1 0 μ m となるよう粉碎及び分級を行い、表面処理を行わず 1 4

50

00 で熱処理を行い、非晶質炭素材料を得た。この試料について粉体物性、単極電池特性及びフルセルサイクル特性を測定した。

【0108】

< 比較例 4、5 >

コークス B を、D50 が $10\ \mu\text{m}$ となるよう粉碎及び分級し、円形度がそれぞれ 0.70、0.90 となるように表面処理を行った。その後 1400 で熱処理を行い、非晶質炭素材料を得た。これらの試料について粉体物性及び単極電池特性を測定した。

【0109】

< 比較例 6 >

実施例 2 に係る試料を 2250 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性及び単極電池特性、フルセルサイクル特性を測定した。 10

【0110】

< 比較例 7、8 >

比較例 1 に係る試料をそれぞれ 2800、3000 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。これらの試料について粉体物性、単極電池特性及びフルセルサイクル特性を測定した。

【0111】

< 比較例 9 >

比較例 2 に係る試料を 2800 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性、単極電池特性、及びフルセルサイクル特性を測定した。 20

【0112】

< 比較例 10 >

比較例 3 に係る試料を 2400 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。この試料について粉体物性、単極電池特性及びフルセルサイクル特性を測定した。

【0113】

< 比較例 11、12 >

比較例 4、5 に係る試料をそれぞれ 2600 で熱処理し、黒鉛質炭素材料を得た。これらの試料について粉体物性及び単極電池特性を測定した。

【0114】

- 試験結果と考察 -

実施例 1 - 4、及び比較例 1 - 5 に係る非晶質炭素材料の粉体物性を表 2 に、また、それら試料の電池特性を表 3 にそれぞれ示した。 30

【0115】

【表 2】

	原料	平均粒径 (μm)	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	円形度	炭化品中 遷移金属量 (ppm)	炭化品中 バナジウム量 (ppm)
実施例1	コークスA	10	1400	0.70	1538	498
実施例2	コークスA	10	1400	0.82	1538	498
実施例3	コークスA	10	1400	0.88	1545	502
実施例4	コークスA	10	1400	0.90	1548	507
比較例1	コークスA	10	1400	0.65	1532	498
比較例2	コークスA	10	1400	0.92	1545	510
比較例3	コークスB	10	1400	0.63	140	3
比較例4	コークスB	10	1400	0.70	140	3
比較例5	コークスB	10	1400	0.90	140	3

10

【0116】

【表 3】

20

	電極密度 (g/cm^3)	初期放電 (mAh/g)	初期効率 (%)	60 $^{\circ}\text{C}$ 300サイクル 維持率(%)
実施例1	1.30	240	81	—
実施例2	1.33	240	82	90
実施例3	1.34	237	82	88
実施例4	1.34	235	81	86
比較例1	1.22	258	70	82
比較例2	1.32	230	80	35
比較例3	1.19	233	86	77
比較例4	1.23	218	89	—
比較例5	1.47	221	87	—

30

【0117】

実施例5 - 10、及び比較例6 - 12に係る黒鉛質炭素材料の粉体物性を表4に、それら試料の電池特性を表5にそれぞれ示した。

【0118】

40

【 表 4 】

	原料	平均粒径 (μ m)	熱処理温度 ($^{\circ}$ C)	円形度	Lc(006) (nm)	C0(006)	Lc(006)/ C0(006)	遷移金属量 (ppm)	バナジウム量 (ppm)
実施例5	コークスA	10	2400	0.82	20	0.6750	30	512	483
実施例6	コークスA	10	2800	0.82	26	0.6738	39	508	480
実施例7	コークスA	10	2600	0.82	22	0.6744	33	510	480
実施例8	コークスA	10	2600	0.70	23	0.6742	34	510	480
実施例9	コークスA	10	2600	0.88	21	0.6745	31	510	481
実施例10	コークスA	10	2600	0.90	21	0.6746	31	511	481
比較例6	コークスA	10	2250	0.82	16	0.6754	24	530	498
比較例7	コークスA	10	2800	0.64	38	0.6732	56	490	450
比較例8	コークスA	10	3000	0.64	50	0.6728	74	90	72
比較例9	コークスA	10	2800	0.92	24	0.6942	35	508	480
比較例10	コークスB	10	2400	0.62	69	0.6741	102	10	3
比較例11	コークスB	10	2600	0.70	86	0.6735	128	10	3
比較例12	コークスB	10	2600	0.90	68	0.6745	101	10	3

【表 5】

	電極密度 (g/cm ³)	初期放電 (mAh/g)	初期効率 (%)	60℃ 300サイクル 維持率(%)
実施例5	1.39	291	96	87
実施例6	1.39	314	96	85
実施例7	1.39	299	95	—
実施例8	1.34	305	95	—
実施例9	1.40	298	95	—
実施例10	1.41	295	95	—
比較例6	1.39	270	96	87
比較例7	1.28	328	95	80
比較例8	1.28	330	80	66
比較例9	1.37	260	90	—
比較例10	1.26	310	96	81
比較例11	1.27	329	91	—
比較例12	1.40	307	92	—

10

20

【0120】

実施例1～4の非晶質炭素材料は円形度がそれぞれ0.70、0.82、0.88、0.90であり、電極密度はそれぞれ1.30、1.33、1.34、1.34(g/cm³)であった。また、初期放電容量はそれぞれ240、240、237、235(mAh/g)であり、初期効率はそれぞれ81%、82%、82%、81%であり、60、300サイクルでの容量維持率はそれぞれ未測定、90%、88%、86%と高サイクル特性が維持されていた。

30

【0121】

一方、比較例1の非晶質炭素材料は、円形度が0.65であり、電極密度が1.22(g/cm³)であり、実施例と比較して約9%減少し、さらに初期効率が70%であった。これは、表面処理を行っていないために電極密度が上がらず、さらに表面活性が高いため初期効率が低下したからと考えられる。なお、このときの60、300サイクルでの容量維持率は82%であった。

【0122】

比較例2の非晶質炭素材料は、円形度が0.92であり、電極密度は1.32(g/cm³)であり、60、300サイクルでの容量維持率は35%と大幅に減少した。これは、表面処理が過剰であったため電極密度が低くなり、粒子同士の接触面積が小さく、サイクルによる導電パスの断裂が進んだためと推測される。

40

【0123】

比較例3の非晶質炭素材料は、原料コークスBを用いており、60、300サイクルでの容量維持率は77%であった。本材料中の遷移金属量は140ppm、バナジウム量は3ppmと低く、コークスAよりもすでに結晶成長が進んでいる材料であるため、充放電サイクルにおける材料の膨張収縮がコークスAを用いた場合よりも大きかったと推測される。

【0124】

また、比較例4、5に係る非晶質炭素材料は、それぞれコークスBを材料として用いており、円形度がそれぞれ同じである実施例1、4に係る非晶質炭素材料と比べて初期効率

50

は若干高かったものの、初期放電は大幅に少なかった。これは、比較例 4、5 に係る非晶質炭素材料では、非晶質炭素材料としてのリチウム吸蔵サイトの量が少ないからであると考えられる。

【0125】

また、実施例 5、6 の円形度は共に 0.82 であり、 $Lc(006)$ はそれぞれ 20、26 (nm) であり、 $Lc(006)/C0(006)$ はそれぞれ 30、39 であった。また、電極密度はともに 1.39 (g/cm^3) であり、60、300 サイクルでの容量維持率はそれぞれ 87%、85% と高サイクル特性が維持されていた。

【0126】

実施例 7、8、9、10 は、共にコークス A を原料とし、円形度はそれぞれ 0.82、0.70、0.88、0.90 となっている。実施例 7、8、9、10 の黒鉛化温度は共に 2600 である。これらの実施例に係る黒鉛質炭素材料では、電極密度はそれぞれ 1.39、1.34、1.40、1.41 (g/cm^3) といずれも高い値となっていた。また、初期放電はそれぞれ 299、305、298、295 mAh/g であり、初期効率はいずれも 95% であった。これら実施例では、円形度が 0.7 以上 0.9 以下と適切な範囲内にあり、黒鉛化温度も 2600 であり、遷移金属の含有量が大きいコークス A を材料として用いているので、初期効率及び初期放電は共に高い値を示した。

【0127】

一方、比較例 6 は実施例 5、6 と同様円形度が 0.82 であり、60、300 サイクルでの容量維持率も 86% と高サイクル特性を維持しているが、熱処理温度が 2250 であり、 $Lc(006)$ は 16 (nm) であり、 $Lc(006)/C0(006)$ は 24 と低く、初期放電容量が 270 (mAh/g) と大幅に減少していた。

【0128】

比較例 7 に係る黒鉛質炭素材料は、円形度が 0.64 であり、電極密度が 1.28 であり、実施例 5、6、7、9 に係る黒鉛質炭素材料と比較して約 8% 減少していた。また、 $Lc(006)$ は 38 (nm) であり、 $Lc(006)/C0(006)$ は 56 であり、60、300 サイクルでの容量維持率は 80% であった。本材料は表面処理を行っていないため電極密度が低い。さらに、実施例 5 よりも黒鉛化温度が高い分、僅かに結晶成長しており、サイクル特性もやや劣っていると推測される。また、実施例 6 と比較例 7 では、黒鉛化温度が 2800 で同一であるが、比較例 7 に係る黒鉛質炭素材料では、実施例 6 に係る黒鉛質炭素材料よりもサイクル特性が劣っている。これは、黒鉛炭素面間の剥離によるものと考えられる。

【0129】

比較例 8 に係る黒鉛質炭素材料は、熱処理温度が 3000 であり、 $Lc(006)$ は 50 (nm) であり、 $Lc(006)/C0(006)$ は 74 であり、60、300 サイクルでの容量維持率は 66% であった。また、円形度は 0.64 であり、電極密度は 1.28 であった。本材料は 3000 という高温処理のため、結晶成長が進み、粒子の膨張収縮が大きく、サイクル特性の劣化が顕著だったと推測される。

【0130】

比較例 9 に係る黒鉛質炭素材料は、円形度が 0.92 であったが、電極密度が 1.37 だった。円形度が高すぎて充填密度が下がったと考えられる。また、本材料は充放電できない材料であった。

【0131】

比較例 10 に係る黒鉛質炭素材料は、 $Lc(006)$ が 69 (nm) であり、 $Lc(006)/C0(006)$ は 102 であり、60、300 サイクルでの容量維持率は 81% であった。本材料中の遷移金属量は 10 ppm、バナジウム量は 3 ppm と低く、結晶成長が進んでいる材料であるため、充放電サイクルにおける材料の膨張収縮が原料コークス A を用いた場合よりも大きかったと推測される。

【0132】

また、比較例 11、12 に係る黒鉛質炭素材料は、コークス B を材料としており、円形

10

20

30

40

50

度はそれぞれ 0.7、0.9、黒鉛化温度は共に 2600 となっており、実施例 8、10 とは原料コークスが異なるだけとなっている。比較例 11、12 では、結晶成長が進んでいるコークス B を材料としているので、実施例 8、10 に比べて初期効率は若干低いものの、初期放電は高くなっていることが分かる。しかしながら、比較例 8、10 に係る黒鉛質炭素材料の測定結果から比較例 11、12 に係る黒鉛質炭素材料の 60、300 サイクルでの容量維持率は実施例 8、10 に比べて大きく落ちるものと推測される。

【0133】

以上のように、原料及び熱処理品に一定以上含まれる不純物量と、炭素材料表面の改質処理に伴う粒子形状、及び熱処理温度を制御することにより、充填性及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池負極用炭素材料が製造できることが実証された。

10

【産業上の利用可能性】

【0134】

本実施形態の一例に係る非晶質炭素材料は、例えばハイブリッド電気自動車や、太陽光発電、風力発電などの蓄電などに有効に利用できる。また、本実施形態の一例に係る黒鉛質炭素材料は、例えば電気自動車用、住宅向けなどの定置用リチウムイオン電池などに有効に利用できる。

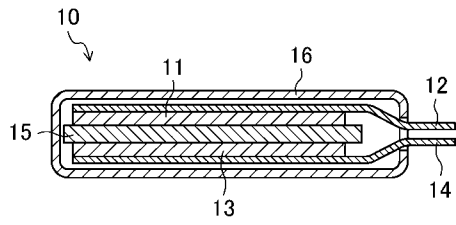
【符号の説明】

【0135】

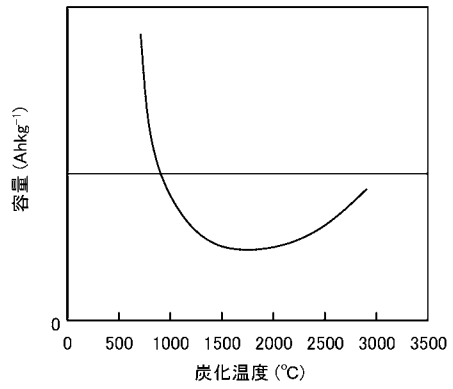
- 10 リチウムイオン二次電池
- 11 負極
- 12 負極集電体
- 13 正極
- 14 正極集電体
- 15 セパレータ
- 16 外装

20

【 図 3 】

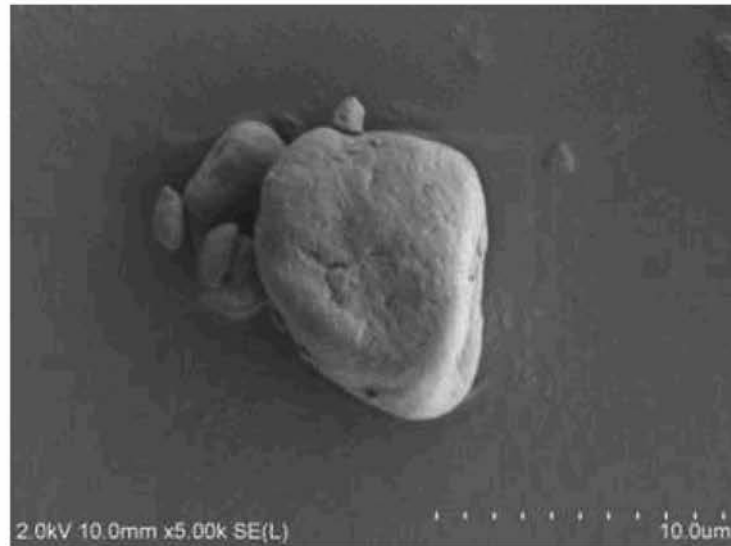


【 図 4 】

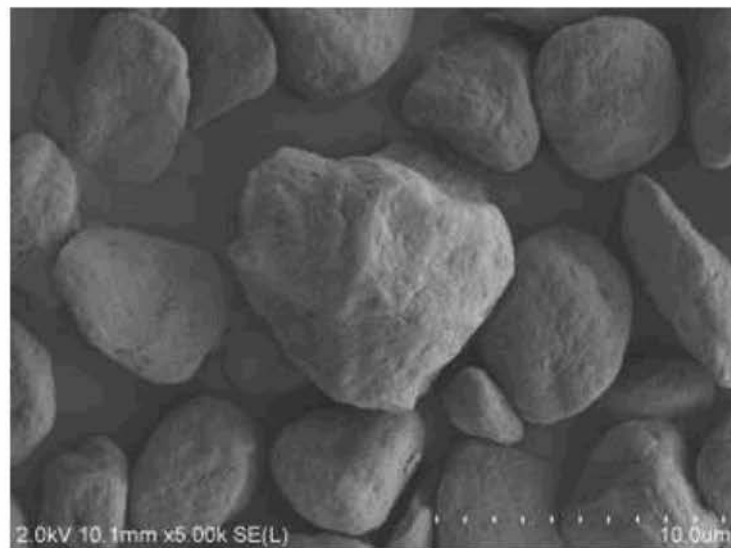


【 図 1 】

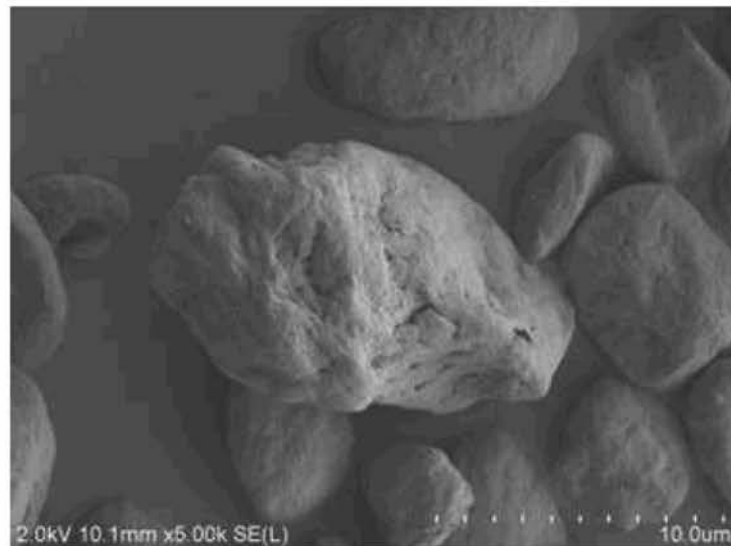
(a)
表面処理あり
(処理直後)



(b)
表面処理あり
(炭化後)

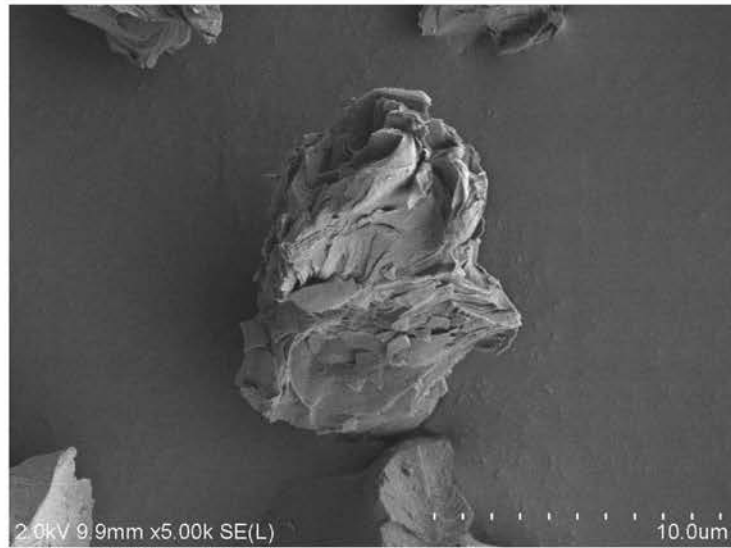


(c)
表面処理あり
(黒鉛化後)



【 図 2 】

(a)
表面処理なし



(b)
表面処理なし
(炭化後)



(c)
表面処理なし
(黒鉛化後)



フロントページの続き

- (72)発明者 小田 亙
広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
- (72)発明者 吉田 明美
広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
- (72)発明者 久保 祥記
広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
- (72)発明者 岡崎 精二
広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
- (72)発明者 坂本 明男
東京都港区浜松町 2 - 4 - 1 世界貿易センタービル 2 3 階 戸田工業株式会社東京 O F F I C E
内

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CB07 CB08 GA02 GA03 GA05 HA01 HA05
HA13 HA14