

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)



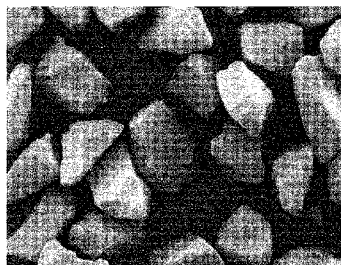
(10) 国際公開番号
WO 2014/168170 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/1393 (2010.01) *C01B 31/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060263
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 9 日(09.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-081399 2013 年 4 月 9 日(09.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 和彦(SHIMIZU Kazuhiko); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 今村 光宏(IMAMURA Mitsuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 窪 謙佑(KUBO Kensuke); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小野 貴正(ONO Takamasa); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 大田原 健太郎(OTAWARA Kentaro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 森田 憲一, 外(MORITA Kenichi et al.); 〒1730004 東京都板橋区板橋二丁目 6 7 番 8 号 板橋中央ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極材料の製造方法

(A)



(B)



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing a non-aqueous electrolyte secondary battery negative electrode material, said method being excellent in yield. The problem can be solved by a method for manufacturing the non-aqueous electrolyte secondary battery negative electrode material, said method being characterized by comprising: (1) a pulverization step of pulverizing a carbonaceous precursor to obtain pulverized particles; (2) a particle shaping step of shaping the pulverized particles to obtain shaped particles; (3) a particle trimming step of trimming the shaped particles to remove fine powder and obtain trimmed shaped particles; and (4) a step of burning the trimmed shaped particles.

(57) 要約: 本発明の目的は、収率の優れた非水電解質二次電池用負極材料の製造方法を提供することである。前記課題は、(1)炭素質前駆体を粉碎して微粉状粒子とする粉碎工程、(2)前記微粉状粒子を成形して成形体粒子を得る、粒子成形工程、(3)前記成形体粒子を整粒することによって、微細粉を除去し、整粒成形体粒子を得る、整粒工程、(4)前記整粒成形体粒子を焼成する工程、を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法によって解決することができる。



WO 2014/168170 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用負極材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法に関する。本発明によれば、炭素質前駆体から得られる負極材料の収率を向上させることができる。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンといった小型携帯機器用途で広く利用されている。難黒鉛化性炭素は黒鉛の理論容量 372 mAh/g を超える量のリチウムのドーブ及び脱ドーブが可能であり、また入出力特性、サイクル耐久性、低温特性にも優れることから、リチウムイオン二次電池の負極材として開発され（特許文献1）、また使用されてきた。

近年、環境問題への関心の高まりから、リチウムイオン二次電池は車載用途での開発が進められ実用化されつつある。車載用途では大なるドーブ量、脱ドーブ量（すなわち充放電容量）に加えて、特に入出力特性、サイクル耐久性、低温特性が要求され、難黒鉛化性炭素はこれらに優れる点で好適である。

[0003] 難黒鉛化性炭素は、例えば石油系又は石炭系のピッチ材料を用いて製造されていた。従来の製造プロセスにおいては、石油系又は石炭系のピッチ材料に対し、添加剤として沸点 200°C 以上の2乃至3環の芳香族化合物を加えて加熱し、溶融混合したものを成形しピッチ成形体を得る溶融混合・成形工程、ピッチに対し低溶解度を有しかつ添加剤に対し高溶解度を有する溶剤で前記ピッチ成形体から添加剤を抽出除去して多孔性ピッチ成形体を得る抽出・乾燥工程、前記多孔性ピッチ成形体を空気等の酸化剤で酸化して不融化ピッチを得る酸化工程（不融化工程）、前記不融化ピッチを不活性ガス雰囲気中（常圧）で 600°C 又は 680°C まで昇温し、含有する有機成分（タール分）を除去して揮発分の少ない炭素質前駆体とする脱タール工程（予備焼成工

程)、前記炭素前駆体を粉砕し粉末状炭素前駆体を得る粉砕工程、前記粉末状炭素前駆体を800～1500℃程度の不活性ガス中で熱処理して炭素化する本焼成工程を経て、負極炭素材料が製造されていた。

[0004] しかしながら、前記の製造方法では、溶融混合・成形工程において、添加剤及び抽出溶媒を使用するため、添加剤を溶媒によって抽出する抽出・乾燥工程が必要であった。このため、製造工程が煩雑になり、また添加物を含む抽出溶媒を廃棄する必要がある、製造コスト及び環境への負荷の問題があった。

[0005] 前記の課題を解決するため、特許文献2には、溶融混合・成形工程、及び抽出・乾燥工程に代えて、石油系又は石炭系のピッチを固化させた固化体を粉砕し微粉状ピッチを得る粉砕工程、及び得られた微粉状ピッチを圧縮成形し、圧縮成形体を得る圧縮成型工程に置き換える製造方法が開示されている。この製造方法によれば、製造工程が簡略化され、抽出溶媒などの廃棄物がなくなり、製造費用を削減することができた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8-64207号公報

特許文献2：国際公開第2010/084709号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、前記特許文献2に記載の製造方法を用いて、負極材料の製造を行った。前記方法は、抽出溶媒の廃棄がなく、製造費用も削減できる優れた製造方法である。しかしながら、粉砕工程及び圧縮成型工程の後の工程において、圧縮成形体粒子の角などが破碎し、細かな微粉からなる発塵が発生することがわかった。この発塵によって発生する微粉は、最終的な収率の低下を招くものであった。

[0008] 従って、本発明の目的は、収率の優れた非水電解質二次電池用負極材料の

製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法における収率の改善について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、前記特許文献2に記載の製造方法において、成形工程の後に、成形体粒子を整粒する工程を行うことにより、その後の工程における発塵を抑制し、収率を改善できることを見出した。すなわち、収率低下の要因となる摩砕しやすい部位（角など）を事前に除去することにより、以降の工程における収率の改善が可能となった。更に、整粒工程において発生する微細粉を回収し、破碎工程、又は圧縮成型工程における原材料として再利用（リサイクル）することにより、更に収率を改善できることを見出した。そして、微細粉の除去、回収及び再利用（リサイクル）により、製造方法全体において、廃棄物として処理される炭素質前駆体を低減し、製造コスト及び環境への影響を低減することが可能であった。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

[1] (1) 炭素質前駆体を粉碎して微粉状粒子とする粉碎工程、(2) 前記微粉状粒子を成形して成形体粒子を得る、粒子成形工程、(3) 前記成形体粒子を整粒することによって、微細粉を除去し、整粒成形体粒子を得る、整粒工程、(4) 前記整粒成形体粒子を焼成する工程、を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

[2] 前記炭素質前駆体が熱溶融性炭素質前駆体であり、前記焼成工程(4)が、整粒成形体粒子を不融化处理し、そして焼成する工程である、[1]に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

[3] 前記炭素質前駆体が熱不融性炭素質前駆体である、[1]に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

[4] 前記成形工程(2)が、微粉状粒子に、整粒工程(3)において除去された微細粉を混合して成形する工程である、[1]～[3]のいずれかに

記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

〔５〕前記成形工程（２）が、圧縮造粒により得られた成形体を解砕して成形体粒子を得る工程である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

〔６〕前記焼成工程（４）における焼成が、予備焼成、粉碎、及び本焼成を含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

〔７〕前記熱溶融性炭素質前駆体が、石油ピッチ、石炭ピッチ又は熱可塑性樹脂である、〔２〕及び〔４〕～〔６〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

〔８〕前記熱不融性炭素質前駆体が、熱硬化性樹脂である、〔３〕～〔６〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、

〔９〕前記微粉状粒子の平均粒子径が $60\mu\text{m}$ 以下である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、及び

〔１０〕前記成形体粒子の直径が $100\mu\text{m}\sim3000\mu\text{m}$ である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法によれば、成形工程以後の工程、における発塵の発生を抑制し、炭素質前駆体から得られる負極材料の収率を向上させることができる。また、整粒工程において発生する微細粉を回収し、圧縮成型工程における微粉状粒子に混合し、再利用（リサイクル）することにより、更に収率を改善できることを見出した。特に、石油ピッチなどの酸化工程（不融化工程）を必要とする原材料においては、酸化工程以後に発生する発塵は、圧縮成型工程における微粉状粒子として再利用（リサイクル）できないため、整粒工程を酸化工程（不融化工程）の前に行うことが重要であった。

本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法により、原材料からの

収率が改善され、製造費用を削減することが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]整粒工程前（A）及び整粒工程後（B；実施例3）の成形体の顕微鏡写真である。

[図2]整粒工程に用いる流動層の模式図である。

[図3]整粒工程に用いる転動槽（転動式混合機）の模式図である。

[図4]整粒工程に用いるサイクロン集塵機の模式図である。

[図5]整粒工程に用いるボールシフター（振動式篩分機）の模式図である。

[図6]整粒工程に用いるブロースルー式ふるい機の模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] [非水電解質二次電池用負極材料の製造方法]

本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法は、（１）炭素質前駆体を粉砕して微粉状粒子とする粉砕工程、（２）前記微粉状粒子を成形して成形体粒子を得る、粒子成形工程、（３）前記成形体粒子を整粒することによって、微細粉を除去し、整粒成形体粒子を得る、整粒工程、（４）前記整粒成形体粒子を焼成する工程、を含むことを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法は、特に整粒工程（３）を含むことに特徴を有するものである。整粒工程（３）の目的は、成形体粒子から微細粉を除去するためであり、従って粒子成形工程（２）以降に行う。また、焼成工程（４）（酸化工程（不融化工程）を含む）の後に、整粒工程を行った場合は、整粒工程で除去される微細粉の再利用が困難なため、整粒工程（３）は、焼成工程（４）の前に行うのが好ましい。従って、限定されるものではないが、本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法は、前記粉砕工程（１）、粒子成形工程（２）、整粒工程（３）、及び焼成工程（４）の順に行うのが好ましい。

[0013] 《粉砕工程（１）》

前記粉砕工程（１）は炭素質前駆体を粉砕して、成形体の原料となる微粉状粒子を調製する工程である。前記炭素質前駆体は、限定されるものではない

いが、熱溶融性炭素質前駆体及び熱不融性炭素質前駆体を挙げることができる。

[0014] (熱溶融性炭素質前駆体)

熱溶融性炭素質前駆体は、酸化処理（不融化处理）によって、熱を加えても溶融せず不融化する炭素質前駆体である。具体的には、石油系ピッチ若しくはタール、石炭系ピッチ若しくはタール、又は熱可塑性樹脂（例えば、架橋ビニル樹脂）を挙げることができる。これらの熱溶融性炭素質前駆体は、不融化することによって、難黒鉛化性炭素前駆体として用いることができる。

前記熱可塑性樹脂としては、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアクリロニトリル、スチレン／ジビニルベンゼン共重合体、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、又はポリエーテルエーテルケトンを挙げることができる。

[0015] (熱不融性炭素質前駆体)

熱不融性炭素質前駆体は、熱を加えても溶融しない炭素質前駆体であり、酸化処理（不融化处理）なしに、難黒鉛化性炭素前駆体として用いることができる。熱不融性炭素質前駆体は、焼成により難黒鉛化性炭素となる限りにおいて、限定されるものではないが、例えば熱硬化性樹脂を挙げることができる。より具体的には、前記熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、又はケイ素樹脂を挙げることができる。

前記熱不融性炭素質前駆体、又は不融化された熱溶融性炭素質前駆体を焼成することにより、難黒鉛化性炭素質材料を得ることができる。また、不融化していない又は不融化度が低い熱溶融性炭素質前駆体を焼成することにより、易黒鉛化性炭素質材料を得ることができる。すなわち、熱不融性炭素質

前駆体、又は不融化された熱溶融性炭素質前駆体は、難黒鉛化性炭素前駆体であり、不融化していない又は不融化度が低い熱溶融性炭素質前駆体は、易黒鉛化性炭素前駆体である。

[0016] (難黒鉛化性炭素前駆体)

難黒鉛化性炭素前駆体は、焼成によって難黒鉛化する炭素前駆体である。具体的には焼成によって真密度 ρ_{Bt} が 1.40 以上 1.60 g/cm^3 未満となる炭素前駆体を意味する。また、難黒鉛化した炭素質材料の X 線回折法で求められる平均層面間隔 d_{002} は限定されるものではないが、好ましくは $0.370 \sim 0.400 \text{ nm}$ である。難黒鉛化性炭素前駆体の具体的な例としては、前記の不融化した石油系ピッチ若しくはタール、石炭系ピッチ若しくはタール、熱硬化性樹脂、及び不融化した熱可塑性樹脂を挙げることができる。

[0017] (易黒鉛化性炭素前駆体)

易黒鉛化性炭素前駆体は焼成によって易黒鉛化する炭素前駆体である。具体的には焼成によって真密度が $1.6 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ となる炭素前駆体を意味する。また、易黒鉛化した炭素質材料の X 線回折法で求められる平均層面間隔 d_{002} は限定されるものではないが、好ましくは $0.340 \sim 0.375 \text{ nm}$ である。易黒鉛化性炭素前駆体の具体的な例としては、不融化していない、又は不融化度の低い石油ピッチ又はタール、不融化していない、又は不融化度の低い石炭ピッチ又はタール、不融化していない、又は不融化度の低い熱可塑性樹脂を挙げることができる。

ピッチ、タール、及び熱可塑性樹脂は、不融化されている場合、難黒鉛化性炭素前駆体であり、不融化していない又は不融化度が低い場合、易黒鉛化性炭素前駆体である。ピッチ、タール、及び熱可塑性樹脂が、難黒鉛化性炭素前駆体であるか、又は易黒鉛化性炭素前駆体であるかは、焼成によって得られた炭素質材料の真密度により判断することができる。

[0018] 粉碎に用いる炭素質前駆体は、固化体であることが好ましく、石油若しくは石炭由来のピッチ若しくはタールの場合は、それらを軟化点以下まで冷却

し、固化させることによって、固化体を得ることができる。

また、熱可塑性樹脂の場合も、ピッチ又はタールと同様に、熱可塑性樹脂を軟化点以下まで冷却し、固化させることにより、固化体を得ることができる。

熱硬化性樹脂の場合は、乳化重合、塊状重合、若しくは溶液重合によって得られる球状ポリマーを固化体として用いることができるが、好ましくは懸濁重合によって得られる球状ポリマーを固化体として用いることができる。球状ポリマーは、公知の架橋剤及び重合開始剤を用いて調整することができる。

[0019] (粉砕)

炭素質材料の固化体を粉砕する方法は、成形体を調製することのできる微粉状粒子を得ることができる限りにおいて、限定されるものでないが、固化体が1 mm以上の平均粒子径を有している場合、平均粒子径が1 mm以下に粗粉砕を行い、そして微粉砕を行うことが好ましい。

粗粉砕の方法は、平均粒子径を1 mm以下にすることができる限りにおいて限定されないが、例えばハンマー等での粉砕、ブレードミル、ハンマーミル、ロールミル、コーンミル、カッティングミル、ナイフミル、パルベライザ、又はインパクトミル等を用いた粉砕を挙げることができる。

また、微粉砕の方法も、特に限定されるものではないが、例えば衝撃型粉砕機を用いた粉砕、ジェットミル、パルベライザ、又はボールミルを挙げることができる。

[0020] (微粉状粒子)

粉砕によって得られる微粉状粒子の平均粒子径は、粒子成形工程において圧縮成型物を調整することができる限りにおいて、限定されるものではないが、平均粒子径60 μm 以下が好ましく、平均粒子径5 μm ～40 μm がより好ましい。特に、熱溶融性樹脂の場合、微粉状粒子の平均粒子径が60 μm 以下であることによって、微粉状粒子から成形された成形体粒子の酸化処理（不融化）において、均一に酸化反応を行うことができる。

また、微粉状粒子の粒子径範囲も、粒子成形工程において圧縮成型物を調整することができる限りにおいて限定されるものではないが、直径（粒子径）が $2\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim150\mu\text{m}$ がより好ましく、 $4\sim100\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $5\sim70\mu\text{m}$ が更に好ましい。

なお、本明細書で「直径（粒子径）が $D_l\sim D_u$ である」という表現は、JIS K 1474に準じて作成した粒度累積線図（平均粒子径の測定方法に関連して後で説明する）において、ふるいの目開き $D_l\sim D_u$ の範囲に対応するふるい通過百分率（%）が90%以上であることを意味する。

[0021] 粉砕工程においては、後述の整粒工程（3）において除去された微細粉を、固化体を得るための原料と混合して、固化体を得ることができる。また、微細粉を固化体として用いて粉砕することもできる。すなわち、整粒工程（3）において除去された微細粉を、再利用することができる。再利用に関しては、以下の整粒工程（3）において、詳細に説明する。

[0022] 《粒子成形工程（2）》

前記粒子成形工程（2）は、微粉状粒子を成形して成形体粒子を得る工程であり、この工程により多孔性の成形体を得ることができ、更に多孔性の成形体粒子を得ることができる。

[0023] （成形方法）

粉体の圧縮成型方法は、特に限定されるものではなく、粉体等の成形に関する公知の技術を用いることができる。例えば、粉体、又は粉体を溶かした溶液を原料として粒体を成形する操作は造粒と呼ばれ、工業的に用いられている。具体的には、コンパクティング、ブリケットティング、又は打錠などの圧縮造粒、化成肥料などの造粒体を得る転動造粒、タルク又は洗剤などの造粒体を得る流動層造粒、廃棄物燃料（RDF）などの造粒体を得る押出造粒、水酸化ナトリウム、又はアルミナ粒子などの造粒体を得る熔融造粒、インスタントコーヒー、又は硫酸アンモニウムなどの造粒体を得る噴霧造粒（液滴固化造粒）、汚泥ペレットなどの造粒体を得る攪拌造粒、又は凍結乾燥などの造粒方法を用いることができるが、圧縮造粒が好ましい。圧縮造粒によ

れば、結合が比較的強固な成形体を得ることが可能であり、整粒工程（３）における微細粉の発生を抑えることができるからである。なお、圧縮造粒の場合、成形体がペレット状、又は板状などの形状となることが多いため、後述の解砕により、成形体粒子とすることが好ましい。

[0024] 圧縮成形に用いる成形機も限定されるものではないが、例えば単動式圧縮成型機、連続式のロータリー式成型機、又はロール圧縮成形機を挙げることができる。前記圧縮成形時の圧力は、面圧で $20 \sim 100 \text{ MPa}$ 又は線圧で $0.1 \sim 6 \text{ MN/m}$ であることが好ましく、より好ましくは面圧で $23 \sim 86 \text{ MPa}$ 又は線圧で $0.2 \sim 3 \text{ MN/m}$ である。前記圧縮成形時の圧力の保持時間は、成形機の種類や微粉状ピッチの性状及び処理量に応じて、適宜定めることが可能であるが、概ね $0.1 \text{ 秒} \sim 1 \text{ 分}$ の範囲内である。

[0025] （滑沢剤）

前記圧縮成形方法において、必要に応じて微粉状粒子に滑沢剤を配合してもよい。滑沢剤の具体例としては、限定されるものではないが、水、炭化水素系、脂肪酸系、高級アルコール系、脂肪族アミド系、エステル系のものがありパラフィン、ステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアリン酸アミド、又はショ糖脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

滑沢剤の添加量は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ 重量}\%$ 以下が好ましく、 $8 \text{ 重量}\%$ 以下がより好ましく、 $5 \text{ 重量}\%$ 以下が更に好ましい。 $10 \text{ 重量}\%$ を超えると成形性が低下することがあるからである。滑沢剤は少量の添加によっても、その効果を発揮することができるため、添加量の下限は特に限定されないが、例えば $0.01 \text{ 重量}\%$ 以上で用いることができ、 $0.1 \text{ 重量}\%$ が好ましく、 $0.5 \text{ 重量}\%$ がより好ましい。

[0026] （バインダー）

前記圧縮成形方法において、必要に応じて微粉状粒子にバインダー（結合剤）を配合してもよい。バインダーの具体例としては、限定されるものではないが、澱粉、メチルセルロース、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、フェノール樹脂、デキストリン、ゼラチン、アラビアゴム、

コーンスターチ、パラフィン、リグニン、ピッチ、アスファルト、カルボメキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルプロピレン、又はヒドロキシルセルロースを挙げることができる。ピッチ又はタールなどの酸化（不融化）を必要とする難黒鉛化性炭素前駆体においては、バインダーを添加せずに圧縮造粒することも普通に行われる。一方、熱硬化性樹脂などの熱不溶性の難黒鉛化性炭素前駆体を造粒する場合には、バインダーを用い、微粉状粒子の結合を強固にすることが好ましい。例えば、圧縮造粒においては、圧力によって、粒子の圧密又は粒子間の摩擦による熱が生じる。この熱により、隣接する粒子の表面が溶融又は塑性変形し、圧密・成形される。従って、溶融又は塑性変形の生じにくい炭素質前駆体、例えば、熱硬化性樹脂等では、バインダーを用いた方が、結合が強固になり好ましい。

バインダーの添加量は、特に限定されるものではないが、12重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、8重量%以下が更に好ましい。12重量%を超えると成型性が低下することがあるからである。バインダーは少量の添加によっても、その効果を発揮することができるため、添加量の下限は特に限定されないが、例えば0.01重量%以上で用いることができ、0.1重量%が好ましく、0.5重量%がより好ましい。

[0027] (成形体)

成形体の形状は、特に限定されるものではなく、例えば粒状、円柱状、球状、ペレット状、板状、ハニカム状、ブロック状、又はラシヒリング状を挙げることができる。

[0028] (成形体粒子)

成形体が、例えば粒状、円柱状、球状、又はペレット状であり、適当な平均粒子径であれば、成形体粒子として、整粒工程の操作にそのまま用いることができる。しかしながら、成形体粒子の粒子径等をそろえるために、成形体を解砕し、成形体粒子とすることが好ましい。特に、成形体が板状、ハニカム状、ブロック状、又はラシヒリング状などの場合は、解砕を行うことが好ましい。

成形体を解砕する方法は、整粒工程に用いることのできる成形体粒子を調製できる限りにおいて、限定されるものでないが、例えば乳鉢、オシレーター、グラニュレーター、ナイフハンマミル、又はボールミル等を用いた解砕を行い、更に所望の平均粒子径の成形体粒子を得るために、篩分をしてもよい。

成形体粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、下限は $200\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $400\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。上限も限定されるものではないが、 $2500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2000\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1500\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $900\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。平均粒子径が $200\sim 2500\mu\text{m}$ であることによって、酸化性ガスによる酸化（不融化）が十分に行われるからである。

また、成形体粒子の粒子径範囲も、整粒工程に用いることのできる成形体粒子を調製できる限りにおいて、限定されるものでないが、直径（粒子径）が $100\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ が好ましく、 $200\sim 2500\mu\text{m}$ がより好ましく、 $300\sim 2000\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $400\sim 1500\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $450\sim 1000\mu\text{m}$ が最も好ましい。

なお、本明細書で「直径（粒子径）が $D_l\sim D_u$ である」という表現は、JIS K 1474に準じて作成した粒度累積線図（平均粒子径の測定方法に関連して後で説明する）において、ふるいの目開き $D_l\sim D_u$ の範囲に対応するふるい通過百分率（%）が90%以上であることを意味する。

[0029] 成型工程においては、後述の整粒工程（3）において除去された微細粉を、微粉状粒子に混合して、成形することができる。すなわち、整粒工程（3）において除去された微細粉を、再利用することができる。この再利用に関しては、以下の整粒工程（3）において、詳細に説明する。

[0030] 《整粒工程（3）》

整粒工程は、前記成形体粒子を整粒することによって、微細粉を除去し、整粒成形体粒子を得る工程である。すなわち、整粒工程においては、成形体

の脆弱部を微細粉として除去すること、及びその微細粉を整粒された成形体粒子と分離することが行われる。

[0031] (微細粉及び整粒成形体粒子)

前記成形体粒子を、後述の整粒方法を用いて整粒することにより、図1に示すような、粒子の表面の平滑度が向上し、そして粒子の角の部分が除去され、円形度の向上した整粒成形体粒子を得ることができる。そして同時に、整粒により、成形体粒子から除去された微細粉を回収することができる。成形体粒子から除去された、例えば角の部分（微細粉）は、衝撃力に弱く破砕しやすい。従って、この角の部分（微細粉）が除去されることにより、整粒工程以後の発塵を低減させることができる。

[0032] (整粒方法)

整粒工程（3）で用いる整粒方法は、成形体粒子の脆弱部を取り除くことのできる操作を含み、且つ成形体粒子と微細粉とを分離することのできる操作を含む限りにおいて、限定されるものではない。例えば脆弱部を取り除くことのできる操作としては、流動層、転動混合、振盪、振動、攪拌、及び磨砕などを挙げることができる。また、成形体粒子と微細粉とを分離することのできる操作としては、篩分、集塵、空気の流通及び排気、又はスクリーンを用いたブロースルーを挙げることができる。

具体的な整粒方法に用いる機器としては、例えば流動槽、転動槽、サイクロン集塵機、ボールシフター、又はブロースルー式ふるい機を挙げることができる。特には、不融化（酸化）及び焼成工程を流動槽により行う場合、流動槽による整粒は不融化（酸化）及び焼成工程の操作と同じであるため、それらの操作によって生じる微細粉を除去することができ、収率改善効果が高い点で好ましい。

[0033] (流動層)

流動層を用いる整粒方法は、図2に示すように成形体粒子を、空気を酸化開始温度（120℃）以下の温度において供給して流動層を形成するか、又は不活性ガスを供給して流動層を形成することによって整粒する方法である

。

流動槽の装置径は、用いる成形体粒子の量に応じて、適宜選択することができるが、例えば $\phi 50 \sim \phi 5000$ の流動槽を用いることができる。

空気又は不活性ガスの供給速度は、後述の粉化率が13%未満になる限りにおいて限定されるものではないが、例えば空塔速度として $0.1 \sim 1.5 \text{ m/sec}$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ m/sec}$ がより好ましい。より正確には、空塔速度は、最小流動化速度以上であり、終末速度以下であればよく、最小流動化速度の1.5倍以上であり、終末速度の0.5倍以下が好ましい。

流動時間も粉化率が13%未満になる限りにおいて、限定されるものではないが、1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましい。

流動層を用いた方法においては、微細粉は図2における排気中に排出される。この排気に含まれている微細粉を、集塵機、例えばサイクロン集塵機を用いて回収することができ、後述のように再利用することが可能である。

[0034] (転動槽)

転動槽(転動式混合機)を用いる整粒方法は、転動槽に適量の成形体粒子を仕込み、一定時間容器を転動させることに、成形体粒子を整粒する(図3)。得られる成形体粒子には、整粒された成形体粒子と、微細粉とが混在しているので、篩分により微細粉を回収して、整粒成形体粒子と微細粉とに分離する。

成形体粒子の量は、転動槽の容量に応じて適宜決定することができる。また、転動時間も、槽のサイズや速度によって適宜選択できるものであり、後述の粉化率が13%未満になる限りにおいて、限定されるものではないが、下限は1分以上が好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上がより好ましい。また、上限も限定されるものではないが、5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましく、1時間以下が更にこのましく、30分以下が更に好ましい。

[0035] (サイクロン集塵機)

サイクロン集塵機を用いる整粒方法は、図4に示すように、サイクロン集塵機に成形体粒子を投入し、粗粉回収側から整粒成形体粒子を回収し、微粉回収側から微細粉を回収することによって行う。

成形体粒子の投入量及び投入速度は、サイクロン集塵機の容量に応じて、適宜決定することができる。

[0036] (ボールシフター)

ボールシフター(振動式篩分機)を用いる整粒方法は、振動シフターの網の上にボール(例えば、アルミナボール)及び成形体粒子を仕込み、シフターを振動させることによって、網の上部から整粒成形体粒子を回収し、網の下部から微細粉を回収する方法である(図5)。

振動時間は、後述の粉化率が13%未満になる限りにおいて、限定されるものではないが、1分~1時間が好ましく、5分~30分がより好ましい。

また、この処理は連続操作でも可能である。興和工業所製振動シフター(KGO-500-1D)に任意の目開きの網を設置し、篩上出口にも網を設置しボールが排出されないようにして、ボールを仕込み連続処理によって整粒成形体粒子を回収し、シフターの下部から微細粉を回収する方法である。

ここで設置する篩の網の目開きは特に限定されるものではないが、成形体粒子の粒子径の下限以上が好ましく、例えば $100\mu\text{m}$ ~ $3000\mu\text{m}$ がより好ましく、 $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ が更に好ましい。また篩上出口に設置する網の目開きはボールの直径よりも小さく、成形体粒子の粒子径の上限よりも大きいものであれば特に限定されるものではなく、例えば $300\mu\text{m}$ ~ 5cm が好ましい。

またこの処理は複数回行って良い。また処理の回数は、後述の粉化率が13%未満になる限りにおいて、限定されるものではないが1~10回が好ましく、1~5回がより好ましい。

この篩分処理に用いるボールの材質としては成形体粒子よりも硬いものであれば良く、たとえばSUS、アルミナ、ジルコニア、真鍮、シリコン、樹脂、メノウ等を用いることが出来る。またボールのサイズは篩の目開き以上

であれば、限定されるものではないが $S\phi 300\sim 50000\mu m$ が好ましく、 $S\phi 1000\sim 10000\mu m$ がより好ましい。

[0037] (気流シフター)

気流シフター（ブロースルー式ふるい機）を用いる整粒方法は、風流中に成形体粒子を分散させ、成形体粒子を衝突によって整粒する。そして、図6に示すように、整粒成形体粒子を吐出口から回収し、静止したスクリーンを通過したものを微細粉として回収する。

成形体粒子の投入量及び投入速度は、ブロースルー式ふるい機の容量に応じて、適宜決定することができる。

[0038] (粉化率)

整粒工程の効果の評価方法として、粉化率を用いることができる。粉化率が13%以下であれば、整粒工程の効果が優れていると判断することができるが、10%以下がより効果が優れており、8%以下が更に効果が優れており、6%未満が更に効果が優れており、4%未満が更に効果が優れている。粉化率は、例えば以下の方法により測定することができる。

目開き $106\mu m$ の篩、及び下皿の風袋を測定し、サンプル30g及び $S\phi 5$ アルミナビーズ90gを秤量し、篩上に投入して蓋をする。これらを篩振盪機（ロータップ方式フルイ振盪機、Sシリーズ、株式会社テラオカ）にセットして40分間振盪させる。処理が終わったら篩を取り出し、下皿重量、及び篩重量をそれぞれ測定する。下皿重量から風袋を引いたものを「篩下重量」とし、粉化率を以下の式から計算した。

[数1]

$$\text{粉化率}(\%) = \frac{\text{篩下重量}(g)}{\text{投入サンプル量}(g)} \times 100$$

[0039] (粉碎工程(1)又は成形工程(2)における微細粉の再利用)

本整粒工程において回収された微細粉は、粉碎工程(1)又は成形工程(2)において、再利用することができる。

粉碎工程(1)において、微細粉を再利用する場合は、熱溶融性炭素質前

駆体に、微細粉を混合し、溶融させる。溶融した熱溶融性炭素質前駆体を軟化点以下まで冷却し、固化させることによって、微細粉を再利用することができる。

あるいは、微細粉を固化体として、又は固化体に添加して用い、粉砕することによって再利用することも可能である。この場合は、熱溶融性炭素質前駆体及び熱不融性炭素質前駆体に係らず、再利用が可能である。

成形工程（２）において微細粉を再利用する場合も、熱溶融性炭素質前駆体及び熱不融性炭素質前駆体に係らず、再利用が可能である。整粒工程で回収した微細粉をそのまま、又は粉砕して微粉状粒子とし、前記のいずれかの成形方法により、成形体を得ることによって、微細粉を再利用することができる。また、成形工程における用いる微粉状粒子に、整粒工程で回収した微細粉をそのまま、又は粉砕して混合し、前記のいずれかの圧縮成型方法により、成形体を得ることによって、微細粉を再利用することができる。

後述の実施例に示したように、微細粉の再利用によって得られた非水電解質二次電池用負極材料も、通常の方法により得られた非水電解質二次電池用負極材料と同じ物性及び性能を示した。

[0040] 《焼成工程（４）》

焼成工程（４）は、前記整粒成形体粒子を焼成する工程である。焼成方法は、本技術分野における公知の方法を用いることができる。限定されるものではないが、通常予備焼成、粉砕、及び本焼成によって行うことができる。しかしながら、本焼成のみで実施してもよく、又は粉砕及び本焼成によって実施してもよい。また、炭素質前駆体が、熱溶融性炭素質前駆体の場合は、焼成の前に不融化処理を行うことが好ましい。以下に焼成について、説明する。

[0041] （不融化処理）

炭素質前駆体として、石油ピッチ若しくはタール、石炭ピッチ若しくはタール、又は熱可塑性樹脂などの熱溶融性炭素質前駆体を用いる場合、不融化処理を行う。不融化処理の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、

酸化剤を用いて行うことができる。酸化剤も特に限定されるものではないが、気体としては、 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、これらを空気、窒素などで希釈した混合ガス、又は空気などの酸化性気体を用いることができる。また、液体としては、硫酸、硝酸、若しくは過酸化水素等の酸化性液体、又はそれらの混合物を用いることができる。酸化温度も、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $120\sim400^{\circ}C$ であり、より好ましくは、 $150\sim350^{\circ}C$ である。温度が $120^{\circ}C$ 未満であると、十分に架橋構造ができず熱処理工程で粒子同士が融着してしまう。また温度が $400^{\circ}C$ を超えると、架橋反応よりも分解反応のほうが多くなり、得られる炭素材料の収率が低くなる。

この不融化処理によって発生した発塵中の微細粉は、再利用（リサイクル）できないため、廃棄物となってしまう、収率を落とす原因となっていた。本発明においては、前記整粒工程において、微細粉を除去しているために、不融化処理による発塵の発生を抑制することができ、廃棄物を減少させることが可能である。

[0042] （予備焼成）

本発明の製造方法における予備焼成（仮焼成）は、炭素源を $500^{\circ}C$ 以上 $900^{\circ}C$ 未満で焼成することによって行う。予備焼成は、揮発分、例えば CO_2 、 CO 、 CH_4 、及び H_2 などと、タール分とを除去し、本焼成において、それらの発生を抑制し、焼成器の負担を軽減することができる。予備焼成温度が $500^{\circ}C$ 未満であると、粉碎後の本焼成工程で発生する揮発分（タール分やガス）が多く、粒子表面に付着する可能性があり、粉碎したときの状態を保てない恐れがある。一方、予備焼成温度が $900^{\circ}C$ 以上であると炭素化が進んで粒子が硬くなりすぎ、粉碎が困難になる。

予備焼成は、不活性ガス雰囲気中で行い、不活性ガスとしては、窒素、又はアルゴンなどを挙げることができる。また、予備焼成は、減圧下で行うこともでき、例えば、 10 kPa 以下で行うことができる。予備焼成の時間も特に限定されるものではないが、例えば $0.5\sim10$ 時間で行うことができ、 $1\sim5$ 時間がより好ましい。

[0043] (粉碎)

本発明の非水電解質二次電池炭素質材料の製造方法における粉碎は、得られる炭素質材料の粒子径を、均一にするために行うものである。粒子径の調整は、粉碎のみによって行うこともでき、粉碎と分級によって行うこともできる。更に、粉碎後に分級や混合等を適宜組み合わせ、適当な粒度分布に調整することもできる。

粉碎に用いる粉碎機は、特に限定されるものではなく、例えばジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミルなどを使用することができるが、微粉の発生が少ないという点でジェットミルが好ましい。一方、ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミルなどを用いる場合は、粉碎後に分級を行うことで微粉を除くことができる。

粉碎された炭素質前駆体の平均粒子径は、最終的に所望する炭素質材料の平均粒子径に応じて適宜決定することができるが、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $4 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。本焼成において、若干の焼縮みが生じることがあるので、所望する炭素質材料の平均粒子径より若干大きめに粉碎するのが好ましい。

[0044] (本焼成)

本発明の製造方法における本焼成工程は、通常の本焼成の手順に従って行うことができ、本焼成を行うことにより、非水電解質二次電池負極用炭素質材料を得ることができる。本焼成の温度は、限定されるものではないが、 $900 \sim 1600^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ であり、更に好ましくは $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ である。本焼成温度が 900°C 未満では、 H/C の値が高くなり、リチウムとの反応により不可逆容量が増加するため好ましくない。一方、本焼成温度が 1600°C を超えると放電容量が低下するため好ましくない。本焼成は、不活性ガス雰囲気中で行い、不活性ガスとしては、窒素又はアルゴンなどを挙げることができ、更にはハロゲンガスを含有する不活性ガス中で本焼成を行うことも可能である。また、本焼成

は、減圧下で行うこともでき、例えば、10kPa以下で行うことも可能である。本焼成の時間も特に限定されるものではないが、例えば0.1～10時間で行うことができ、0.3～8時間が好ましく、0.4～6時間がより好ましい。

実施例

[0045] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

なお、整粒工程の効果を評価するため、各実施例の整粒工程後の整粒成形体について、粉化率を測定した。粉化率は、整粒工程以後の各工程、又は搬送などの条件を擬似的に再現し、発塵の発生を測定するものである。

また、以下に本発明の非水電解質二次電池用炭素質材料の「粒径分布」、及び「嵩密度」の測定法を記載する。

[0046] (粉化率)

目開き106 μ mの篩、及び下皿の風袋を測定し、サンプル30g及び ϕ 5アルミナビーズ90gを秤量し、篩上に投入して蓋をする。これらを篩振盪機（ロータップ方式フルイ振盪機、Sシリーズ、株式会社テラオカ）にセットして40min間振盪させる。処理が終わったら篩を取り出し、下皿重量、及び篩重量をそれぞれ測定した。下皿重量から風袋を引いたものを「篩下重量」とし、粉化率を以下の式から計算した。

[数2]

$$\text{粉化率(\%)} = \frac{\text{篩下重量(g)}}{\text{投入サンプル量(g)}} \times 100$$

[0047] (粒径分布)

試料約0.1gに対し、1%濃度に希釈した分散剤（非イオン系界面活性剤「SNウェット366」（サンノプロ社製））を3滴加え、試料に分散剤を馴染ませる。次に、純水30mLを加え、超音波洗浄機で約2分間分散させたのち、粒径分布測定器（島津製作所製「SALD-3000J」）で、粒径0.5～3000 μ mの範囲の粒径分布を求めた。

得られた粒径分布から、累積容積が50%となる粒径をもって平均粒径 D_{v50} (μm) とした。

[0048] (嵩密度)

試料を、115℃に調節した乾燥器中で3時間乾燥した後、デシケーター中で放冷する。乾燥した試料を、充填密度測定容器(JIS K 1474-5, 7の図8に示された容器)に、その容器の容積の約1/5容量まで入れる。前記試料の上面が一定の高さになるまで、ゴム板上で静かにたたき、更に同量の試料を加えて静かにたたく。このたたき充填操作を繰り返し、容器の上端まで試料を充填し、容器上部の筒を抜き取り、ステンレススチール製直定規を用いて盛り上がった部分を削り取り、試料の上面を水平にする。前記容器内の試料の質量を0.1gの桁まで測定する。続いて、嵩密度(L)は次の式によって算出する。

$$L = S / M$$

前記の式で、Lは嵩密度(g/mL)であり、Sは活性炭試料の質量(g)であり、Mは充填密度測定容器の容積(mL)である。

[0049] 《実施例1》

(1) ピッチの固化及び粉砕

軟化点205℃、H/C原子比0.65の石油系ピッチを、軟化点以下まで冷却し固化させた。この試料(ピッチの固化体)を直径5cm程度までハンマーで砕いた後、ブレードミル(ホソカワミクロンFM1-F)を用いて平均粒径が約1mm以下になるまで粗粉砕した。この後、更に衝撃型粉砕機(ホソカワミクロンACM-10A パルペライザ)を用いて微粉砕した。得られた微粉状粒子は、平均粒径9 μm 、粒径分布は0.5 μm ~50 μm であった。

[0050] (2) 成形工程

前記微粉状粒子50gに、滑沢剤として水を1.8g添加した。得られた混合物を、コンパクター(ローラーコンパクター; フロイント・ターボ工業社製)を用いて圧縮成形し、板状の多孔性圧縮成形体(縦2cm×横6cm

×厚さ0.4 cm)を得た。

得られた多孔性圧縮成形体を乳鉢によって粉砕した。粉砕した試料を篩分して、平均粒径500 μm以上840 μm未満のものを分取し、成形体粒子を得た。

[0051] (3) 整粒工程

本実施例では、流動層を用いて整粒操作を行った。装置径φ133の流動層を用い、これに前記成形体粒子を2 kg仕込んだ。空気を酸化開始温度(120℃)以下の環境で、若しくは不活性ガスを供給して流動層を形成させた。空気(不活性ガス)の供給速度は空塔速度0.3 m/secとし、3.0時間整粒操作を行った。

得られた整粒成形体粒子の一部を用いて、粉化率を測定した。粉化率を表1に示す。

なお、排気に含まれている微細粉は、サイクロン集塵機を用いて回収した。回収された微細粉の仕込み量に対する回収率を「微細粉回収率」として、表1に示す。

[0052] (4) 不融化及び焼成

(不融化)

不融化(酸化)は、以下のように行った。φ130の流動槽に、整粒成形体粒子2 kgを仕込み、145℃での空塔速度が0.455 m/secとなるように、空気を供給した。145℃から40℃/hrの昇温速度で210℃まで、210℃から20℃/hrの昇温速度で260℃まで昇温し、260℃で1 hr 50 min保持して酸化した。酸化の際に生じる反応熱は、水を滴下することで除熱した。

不融化工程の収率(酸化工程収率)を表1に示す。

(焼成)

不融化処理まで行った不融化ピッチを脱タール工程、粉砕工程及び本焼成工程に供して、負極炭素材料を得た。脱タール工程において、窒素気流下(空間速度:485/min)、昇温速度250℃/hで680℃まで昇温、

更に680℃で1時間保持した。粉碎工程において、平均粒径（メディアン径）で9 μ mの粉末状にした。本焼成工程において、窒素ガスを流しながら250℃/hの昇温速度で1200℃まで昇温し、1200℃で1時間保持した。

[0053] 《実施例2》

整粒工程において、時間を3.0時間に代えて12時間としたことを除いては、実施例1の操作を繰り返した。結果を表1に示す。

[0054] 《実施例3》

実施例2と同じ条件で、不融化した整粒成形体粒子を得た。整粒工程前の成形体粒子及び整粒工程後の整粒成形体粒子を図1に示す。

[0055] 《実施例4》

整粒工程において、空塔速度を0.3 m/secに代えて、0.4 m/secとしたことを除いては、実施例1の操作を繰り返した。結果を表1に示す。

[0056] 《実施例5》

整粒工程において、空塔速度を0.3 m/secに代えて、0.6 m/secとしたこと、及び時間を3.0時間に代えて9時間としたことを除いては、実施例1の操作を繰り返した。結果を表1に示す。

[0057] 《実施例6》

本実施例では、整粒工程における整粒操作を、サイクロン集塵機を用いて行った。整粒工程以外は、実施例1と同じ操作を繰り返した。整粒工程は以下のとおりに行った。

前記成形体粒子2 kgを、 ϕ 200のサイクロン集塵機に12 kg/hrで投入した。サイクロン集塵機の下方の粗粉回収側から整粒成形体粒子を回収した。また、微細粉はサイクロン集塵機の上方の微粉回収側から回収した。得られた整粒成形体粒子の一部を用いて、粉化率を測定した。結果を表1に示す。

[0058] 《実施例7》

本実施例では、整粒工程における整粒操作を、ボールシフターを用いて行った。整粒工程以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。整粒工程は以下のとおりに行った。

振動シフターの網（ $300\mu\text{m}$ ）の上に、 $S\phi 5$ のアルミナボール 500g と共に成形体粒子 500g を仕込み、シフターを振動させた。10 分後に、篩の上に残った成形体粒子からアルミナボールを取り除き、整粒成形体粒子とした。得られた整粒成形体粒子の一部を用いて、粉化率を測定した。結果を表 1 に示す。

なお、篩の下の子を、微細粉として回収した。

[0059] 《実施例 8》

本実施例では、整粒工程における整粒操作を、ボールシフターの連続操作で二回操作を繰り返した。整粒工程以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。整粒工程は以下のとおりに行った。

篩上の出口には 2mm の網を設置した前述の振動シフターの網（ $300\mu\text{m}$ ）の上に、 $S\phi 5$ のアルミナボール 500g を仕込み振動させているところに、成形体粒子を $30\text{kg}/\text{hr}$ で投入した。得られた成形体粒子を再び、 $S\phi 3$ のアルミナボールを 500g 仕込んだ振動シフターで、同様の処理を行いえられたものを整粒成形体粒子とした。得られた整粒成形体粒子の一部を用いて粉化率を測定した。結果を表 1 に示す。

なお、篩の下の子を、微細粉として回収した。

[0060] 《実施例 9》

本実施例では、整粒工程における整粒操作を、転動槽を用いて行った。整粒工程以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。整粒工程は以下のとおりに行った。

10L の sus 製容器に 2kg の成形体粒子を仕込み、 10rpm の速度で 10 分間、容器を転動させた。得られた成形体粒子を、目開き $300\mu\text{m}$ の篩を用いて篩分し、篩上の粒子を整粒成形体粒子とし、篩の下部の粒子を、微細粉として回収した。得られた整粒成形体粒子の一部を用いて、粉化率

を測定した。結果を表 1 に示す。

[0061] 《実施例 10》

本実施例では、整粒工程における整粒操作を、ブロースルー式ふるい機（气流シフター）を用いて行った。整粒工程以外は、実施例 1 と同じ操作を繰り返した。整粒工程は以下のとおりに行った。

前記成形体粒子 2 kg を、 $\phi 298$ のブロースルー式ふるい機（ハイボルター；東洋ハイテック社）に 150 kg/h r で投入し、粗品排出孔から整粒成形体粒子を回収した。また、微細粉は、上部の吐出孔から回収した。得られた整粒成形体粒子の一部を用いて、粉化率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0062] 《比較例 1》

実施例 1 における整粒工程（3）を行わなかったことを除いては、実施例 1 の操作を繰り返した。粉化率は、成形工程（2）で得られた成形体粒子を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

[0063]

[表1]

実施例	整粒方法	整粒収率 %	微細粉回収率 %	粉化率 %	嵩密度 g/mL	時間 Hr	ガス速度 m/sec	酸化工程収率 %
実施例 1	流動層	88.8	10.1	10.9	—	3	0.3	88.5
実施例 2	流動層	83.1	15.2	4.02	—	12	0.3	92.4
実施例 3	流動層	82.0	16.2	3.06	—	12	0.3	92.8
実施例 4	流動層	83.3	15	4.22	—	3	0.4	93.5
実施例 5	流動層	64.1	32.3	2.73	0.655	9	0.6	100.0
実施例 6	サイクロン	90.0	9.2	10.61	—	—	—	87.4
実施例 7	ボールミル	76.1	22.7	5.52	—	0.17	—	94.6
実施例 8	シフター連続処理	58.7	40.9	2.6	—	—	—	97.0
実施例 9	転動槽	89.1	10.7	9.81	—	0.17	—	89.4
実施例 10	気流シフター	83.3	15	7.72	—	—	—	92.4
比較例 1	未処理	—	—	13.66	0.510	—	—	86.0

表 1 における粉化率の測定は、整粒された成形体粒子（整粒成形体粒子）から、更に微細粉が生成されやすいか否かを調べる試験であり、値が小さいほど整粒されていることを示すが、整粒されていない比較例 1 の成形体粒子の粉化率が 13.66% であるのに対して、実施例 1～10 の整粒成形体粒子の粉化率は 1.1% 以下であり、特に流動層による整粒方法の粉化率が優れていた。

また、表 1 の微細粉回収率は、仕込み量に対する微細粉の回収率を示す。回収された微細粉は、微粉状粒子としてリサイクルすることができる。

[0064] 《実施例 10》

本実施例では、実施例 5 の整粒工程において回収された微細粉を、成形工程における微粉状粒子として用いて、微細粉のリサイクルによって非水電解質二次電池用炭素質材料を調製した。

微粉状粒子に代えて、実施例 5 で回収した微細粉を用いたことを除いては、実施例 1 の成形工程（2）、整粒工程（3）、及び不融化及び焼成（4）の操作を繰り返して、非水電解質二次電池用炭素質材料を得た。得られた非水電解質二次電池用炭素質材料は、実施例 1 の非水電解質二次電池用炭素質材料と同様の物性及び性能を示した。

[0065] 《実施例 11》

本実施例では、実施例 5 の整粒工程において回収された微細粉を、成形工程における微粉状粒子に加えて、微細粉のリサイクルによって非水電解質二次電池用炭素質材料を調製した。

微粉状粒子に代えて、実施例 5 で回収した微細粉を 2.73 重量% 含む微粉状粒子を用いたことを除いては、実施例 1 の成形工程（2）、整粒工程（3）、及び不融化及び焼成（4）の操作を繰り返して、非水電解質二次電池用炭素質材料を得た。得られた非水電解質二次電池用炭素質材料は、実施例 1 の非水電解質二次電池用炭素質材料と同様の物性及び性能を示した。

[0066] 《実施例 12》

本実施例では、実施例 5 の整粒工程において回収された微細粉を、粉碎工

程における固化体として用いて、微細粉のリサイクルによって非水電解質二次電池用炭素質材料を調製した。

ピッチの固化体に代えて、実施例 5 で回収した微細粉を用いたことを除いては、実施例 1 の操作を繰り返して、非水電解質二次電池用炭素質材料を得た。得られた非水電解質二次電池用炭素質材料は、実施例 1 の非水電解質二次電池用炭素質材料と同様の物性及び性能を示した。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法は、熱溶融性炭素質前駆体及び熱不融性炭素質前駆体から高い収率で非水電解質二次電池用負極材料を製造することができる。従って、本発明の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法により、原材料からの収率が改善され、製造費用を削減することが可能である。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

符号の説明

- [0068] 1 . . . 成形体粒子 ;
2 . . . 流動層 ;
3 . . . 目皿 (多孔板) ;
4 . . . 空気 (A i r) ;
5 . . . 排気 ;
6 . . . 転動式混合機 ;
7 . . . 回転方向 ;
8 . . . サイクロン集塵機 ;
9 . . . 投入口 ;
10 . . . 粗粉回収側 ;
11 . . . 微粉回収側 ;
12 . . . 振動式篩分機 ;
13 . . . 振動シフターの網 ;

- 14 . . . 投入口 (I N L E T) ；
- 15 . . . ダンパー ；
- 16 . . . 粗粉回収容器 ；
- 17 . . . 微粉出口 (O U T L E T) ；
- 18 . . . 空気 (A i r) 。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 炭素質前駆体を粉碎して微粉状粒子とする粉碎工程、
(2) 前記微粉状粒子を成形して成形体粒子を得る、粒子成形工程、
(3) 前記成形体粒子を整粒することによって、微細粉を除去し、整粒成形体粒子を得る、整粒工程、
(4) 前記整粒成形体粒子を焼成する工程、
を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項2] 前記炭素質前駆体が熱溶融性炭素質前駆体であり、前記焼成工程(4)が、整粒成形体粒子を不融化处理し、そして焼成する工程である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項3] 前記炭素質前駆体が熱不融性炭素質前駆体である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項4] 前記成形工程(2)が、微粉状粒子に、整粒工程(3)において除去された微細粉を混合して成形する工程である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項5] 前記成形工程(2)が、圧縮造粒により得られた成形体を解砕して成形体粒子を得る工程である、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項6] 前記焼成工程(4)における焼成が、予備焼成、粉碎、及び本焼成を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項7] 前記熱溶融性炭素質前駆体が、石油ピッチ、石炭ピッチ又は熱可塑性樹脂である、請求項2及び4～6のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項8] 前記熱不融性炭素質前駆体が、熱硬化性樹脂である、請求項3～6のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [請求項9] 前記微粉状粒子の平均粒子径が $60\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～8

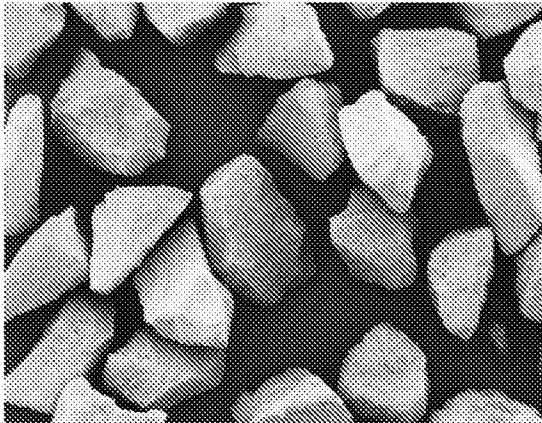
のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

[請求項10]

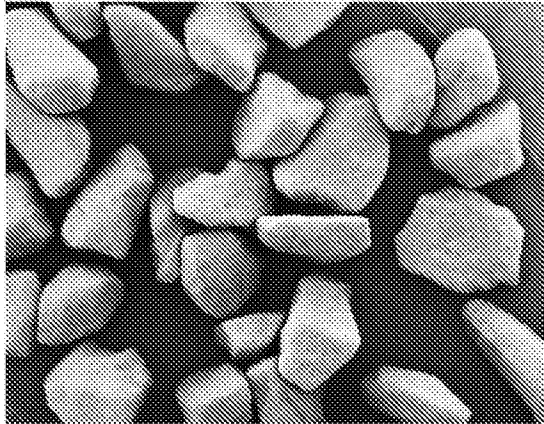
前記成形体粒子の直径が $100\mu\text{m}$ ～ $3000\mu\text{m}$ である、請求項1～9のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

[図1]

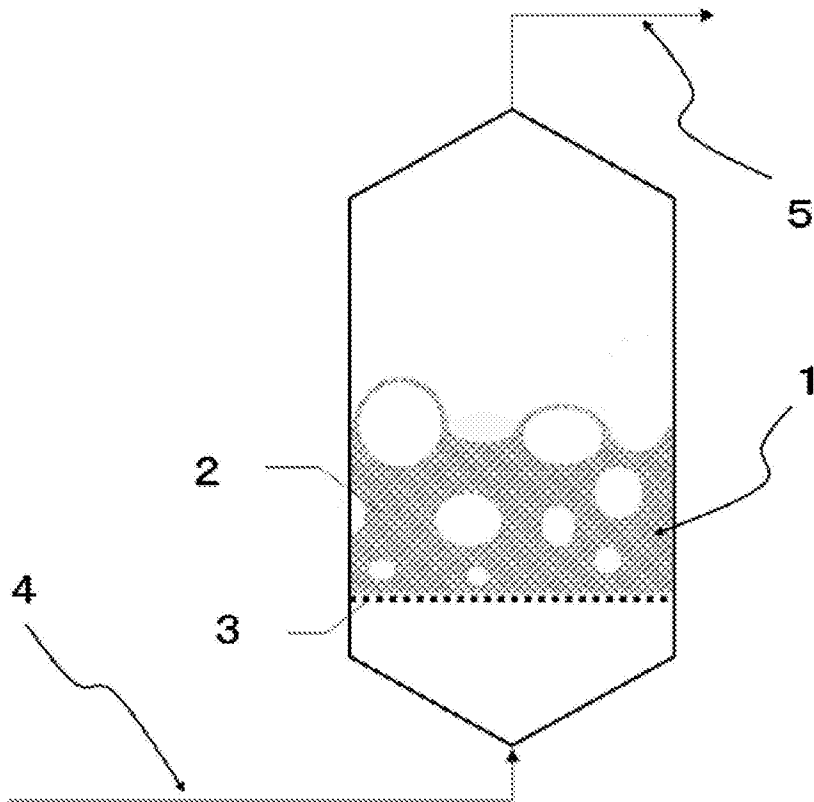
(A)



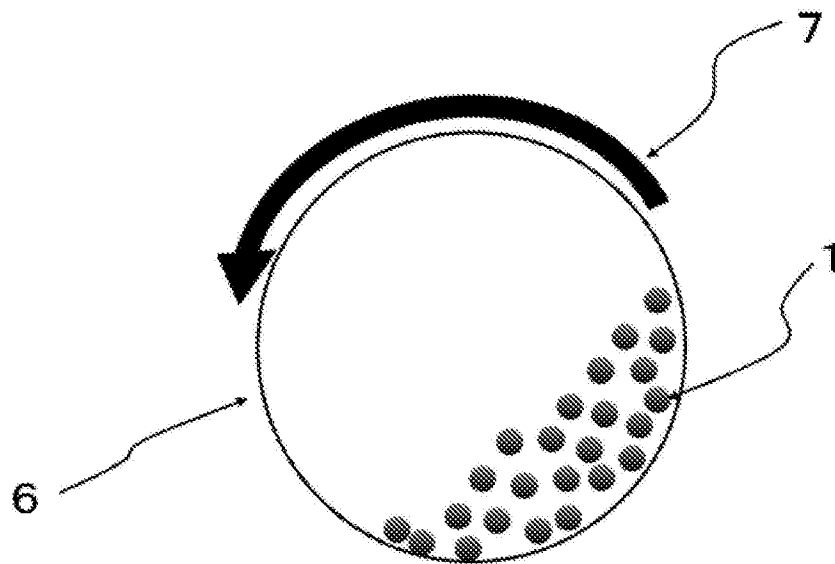
(B)



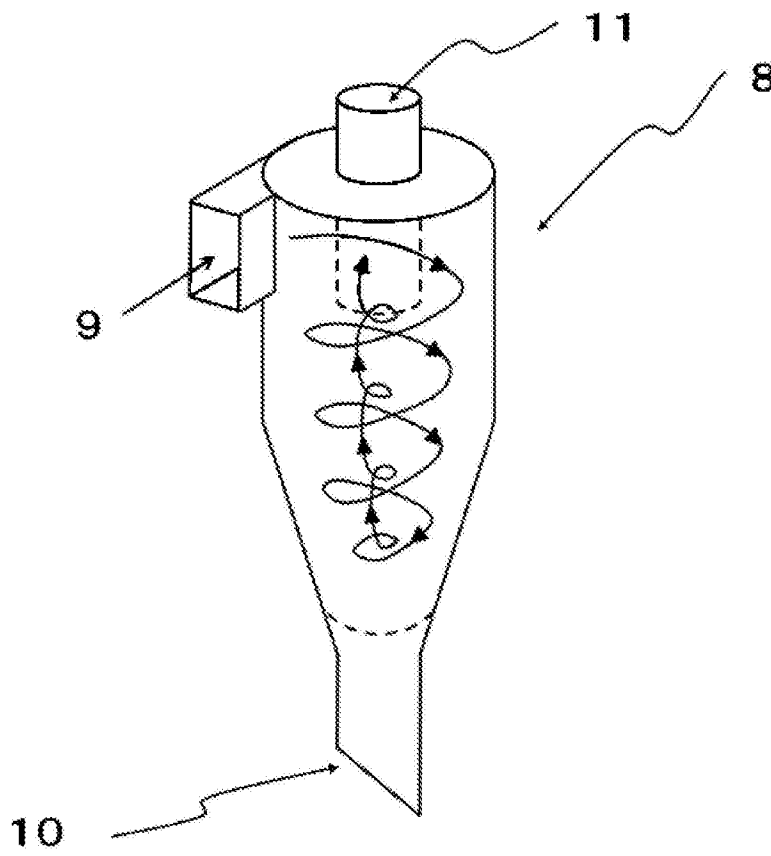
[図2]



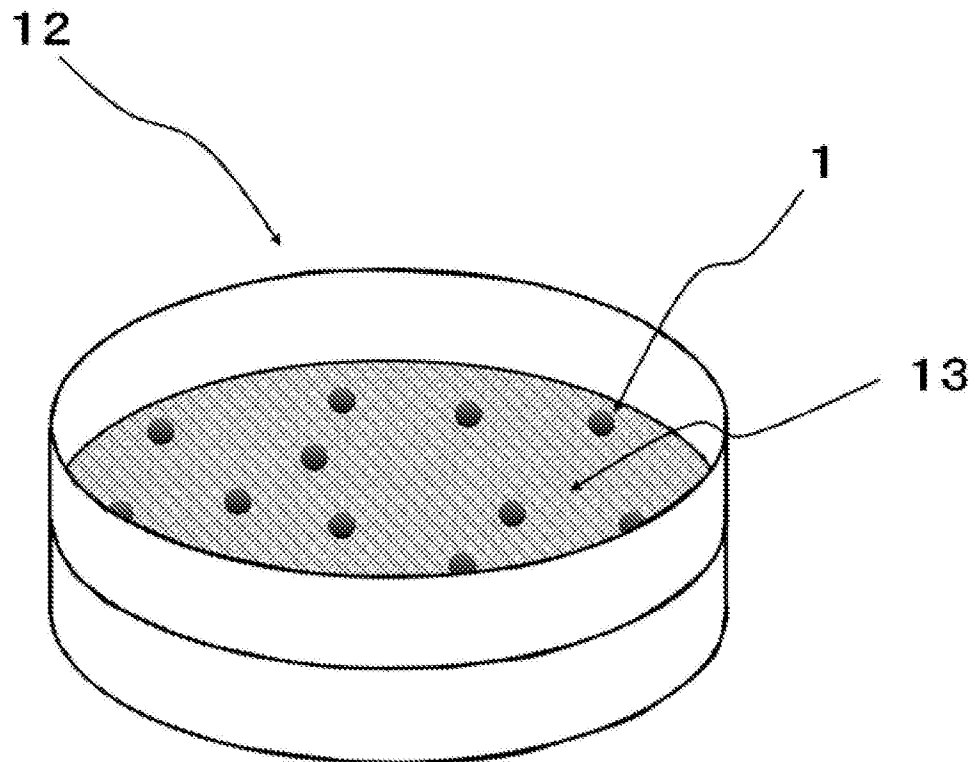
[図3]



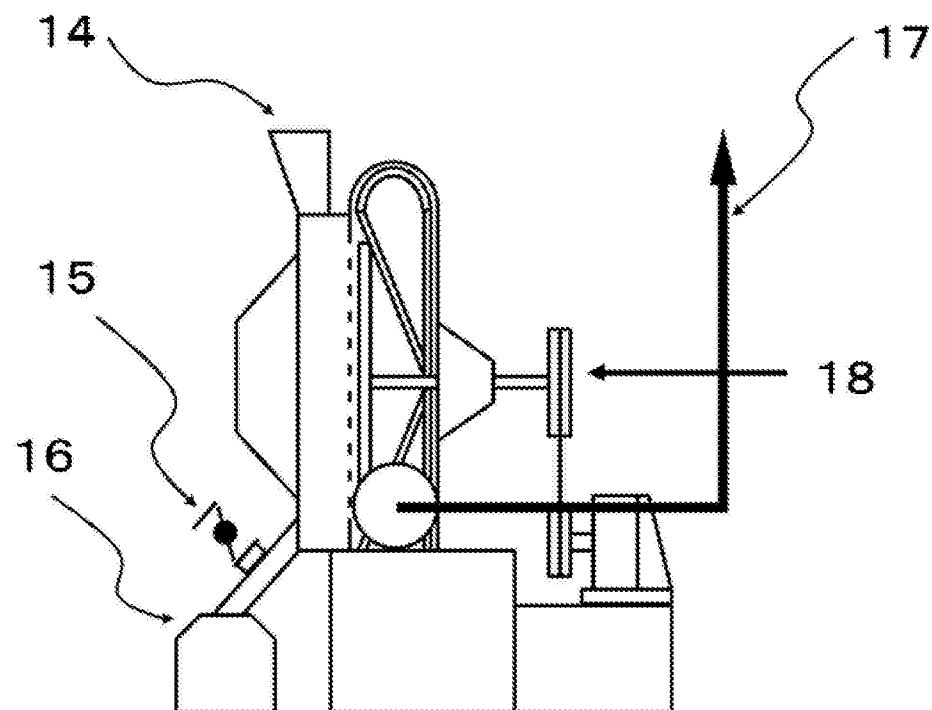
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/1393(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/1393, C01B31/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-128405 A (Kabushiki Kaisha SEC), 08 May 2003 (08.05.2003), paragraphs [0014], [0017] to [0018], [0043] to [0044] (Family: none)	1-3, 5-10
Y	JP 8-64207 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March 1996 (08.03.1996), paragraphs [0036] to [0038] & US 5616436 A & EP 700105 A2 & DE 69530344 D & DE 69530344 T & CA 2156676 A & KR 10-0152160 B & CA 2156676 A1	1-3, 5-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2014 (19.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-12017 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 January 2000 (14.01.2000), paragraphs [0019] to [0021], [0035] (Family: none)	3, 5-6, 8
A	JP 2012-114024 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 10-3922 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 9-231974 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 05 September 1997 (05.09.1997), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/1393(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/1393, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-128405 A (株式会社エスイーシー) 2003.05.08, 【0014】 , 【0017】 - 【0018】 , 【0043】 - 【0044】 (ファミリーなし)	1-3, 5-10
Y	JP 8-64207 A (呉羽化学工業株式会社) 1996.03.08, 【0036】 - 【0038】 & US 5616436 A & EP 700105 A2 & DE 69530344 D & DE 69530344 T & CA 2156676 A & KR 10-0152160 B & CA 2156676 A1	1-3, 5-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.06.2014

国際調査報告の発送日

01.07.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-12017 A (日立化成工業株式会社) 2000.01.14, 【0019】 - 【0021】 , 【0035】 (ファミリーなし)	3, 5-6, 8
A	JP 2012-114024 A (住友ベークライト株式会社) 2012.06.14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-3922 A (日本カーボン株式会社) 1998.01.06, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-231974 A (日本カーボン株式会社) 1997.09.05, 全文 (ファミリーなし)	1-10