

(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2009-158105  
(P2009-158105A)

(43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 4/58 I O 3	5H050
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 C	
	HO 1M 4/36 D	
	HO 1M 4/36 A	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-331386 (P2007-331386)  
(22) 出願日 平成19年12月25日 (2007.12.25)

(71) 出願人 000219576  
東海カーボン株式会社  
東京都港区北青山1丁目2番3号  
(74) 代理人 100098682  
弁理士 赤塚 賢次  
(74) 代理人 100071663  
弁理士 福田 保夫  
(74) 代理人 100131255  
弁理士 阪田 泰之  
(72) 発明者 近藤 明  
東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内  
(72) 発明者 瀧澤 健太郎  
東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 高いエネルギー密度（高い充填密度、高い可逆容量）、高い初期効率、及び優れた充放電サイクル特性を維持しつつ、低抵抗なリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を提供すること。

【解決手段】 体積基準メディアン径が5～30 μm、平均格子面間隔d(002)が0.3360 nm以下の黒鉛粒子粉末と、軟化点が70～250 のピッチと、を加熱混練して、該黒鉛粒子の表面に該ピッチからなる被覆層を被覆し、次いで、得られた被覆層を有する黒鉛粒子粉末に、粒子径が0.01～1.5 μmの銅粒子を、該被覆層を有する黒鉛粒子100重量部に対して、銅原子換算で1～240重量部固定し、次いで、得られた銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を、非酸化性雰囲気下、800～2150 で焼成炭化することを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

体積基準メディアン径が  $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、平均格子面間隔  $d(002)$  が  $0.3360 \text{ nm}$  以下の黒鉛粒子粉末と、軟化点が  $70 \sim 250$  のピッチと、を加熱混練して、該黒鉛粒子の表面に該ピッチからなる被覆層を被覆し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る第一工程と、

該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に、粒子径が  $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の銅粒子を固定し、銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る工程であり、該銅粒子の固定量が、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末  $100$  重量部に対して、銅原子換算で  $1 \sim 240$  重量部である第二工程と、

該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を、非酸化性雰囲気下、 $800 \sim 2150$  で焼成炭化して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を得る第三工程と、

を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法。

## 【請求項 2】

前記第二工程において、前記銅粒子の固定を、液相法又はメカノケミカル処理により行うことを特徴とする請求項 1 項記載のリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ノート型パソコン等の高容量を必要とする部位に使用されるリチウムイオン二次電池の負極材として用いられるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

非水電解質二次電池としてリチウム塩の有機電解液を用いたリチウム二次電池は軽量でエネルギー密度が高く、小型電子機器の電源あるいは電力貯蔵用の電池等として期待されており、リチウムイオン二次電池が主として使用されている携帯電話やノート型パソコンなどの性能向上に伴い急速充放電に対する要求はより高度化し、ハイブリッドカーや電気自動車用のリチウムイオン二次電池では出力特性向上が重要な課題となっている。

## 【0003】

当初、リチウム二次電池の負極材としては金属リチウムが用いられていたが、金属リチウムは放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶出し、充電時にはリチウムイオンは金属リチウムとして負極表面に析出する際に、平滑で元の状態に析出させることが難しく、デンドライト状に析出し易い。このデンドライトは活性が極めて強いため電解液を分解するので電池性能が低下し、充放電のサイクル寿命が短くなる欠点がある。更に、デンドライトが成長して正極に達して、両極が短絡する危険もある。

## 【0004】

この欠点を改善するために、金属リチウムに代えて炭素材を用いることが提案されてきた。炭素材はリチウムイオンの吸蔵、放出に際しデンドライト状に析出する問題がないため負極材として好適である。すなわち、炭素材はリチウムイオンの吸蔵・放出性が高く、速やかに吸蔵・放出反応が行われるために充放電の効率が高く、理論容量も  $372 \text{ mAh/g}$  であり、更に、充放電時の電位も金属リチウムとほぼ等しく、高電圧の電池が得られる等の利点がある。

## 【0005】

しかしながら、黒鉛化度が高く、六角網面構造が高度に発達している黒鉛材の場合、容量が大きく、初期効率が  $90\%$  以上と高い特性が得られる反面、放電時の電位曲線が平坦になり、放電終点が把握し難く、また、短時間で多くの電流を放電することができずレート特性が悪くなる等の難点がある。

10

20

30

40

50

## 【0006】

そこで、黒鉛材を中心とする炭素材の性状を改良して、例えば、黒鉛化度の高い黒鉛材の表面を黒鉛化度の低い炭素質物で被覆した複層構造の炭素材や、黒鉛化度の高い黒鉛材と黒鉛化度の低い炭素質物を組み合わせることにより、これらの難点を解消する試みが行われており、多くの提案がなされている。

## 【0007】

例えば、特開平10-334915号公報(特許文献1)には、(請求項1)処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粒子を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極、(請求項2)処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子の層間距離(d002)が0.34nm以下、結晶子サイズ(Lc)が30nm以上、真密度が2.25g/cc以上であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用電極、(請求項3)処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子のメジアン径が、5~50μmであり、BET法比表面積が、25m<sup>2</sup>/g以下、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.5以下でかつ1580cm<sup>-1</sup>ピークの半値幅が26cm<sup>-1</sup>以下、見かけ密度が0.5g/cc以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池用電極、(請求項4)請求項1~3記載の処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子を有機化合物と混合した後に、該有機化合物を炭素化した複層構造炭素材料を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極が開示されている。

10

20

## 【0008】

また、特開平11-054123号公報(特許文献2)には、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極材料として、以下の特性:

(1) 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が3.37未満でかつC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が少なくとも1000以上

(2) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.3以下でかつ1580cm<sup>-1</sup>ピークの半値幅が24cm<sup>-1</sup>以下

(3) 平均粒径が10~30μmでかつ一番薄い部分の厚さの平均値が少なくとも3μm以上平均粒径以下

(4) BET法による比表面積が3.5m<sup>2</sup>/g以上10.0m<sup>2</sup>/g以下

(5) タッピング密度が0.5g/cc以上1.0g/cc以下

(6) 広角X線回折法による(110)/(004)のX線回折ピーク強度比が0.015以上

を示す塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700~2800の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池が開示されている。

30

## 【0009】

しかしながら、これらには、タッピング密度が低いので、レート特性の向上を可能とする一方で、極板密度としては小さく、体積当たりの電池容量を高くできないという問題があった。

40

## 【0010】

また、特開2004-031038号公報(特許文献3)及び特開2004-179015号公報(特許文献4)には、いずれも、予めバインダーを用いて略球状に造粒成形したものにバインダーピッチを含浸及び被覆した後、焼成してなる負極材が開示されている。

## 【0011】

しかしながら、これらには、造粒成形体にピッチを被覆する関係で、タッピング密度を高くできないため(最大0.95g/cm<sup>3</sup>程度)、充電容量を高くすることができないという問題があった。

50

## 【0012】

また、特開2005-302725号公報(特許文献5)には、(請求項34)炭素物質を機械的力学的粉碎過程によって球形化又は類似球形化すると同時に1次的に安定な構造に組み立てる工程と、表面間の摩擦及び剪断力を付与する粉碎機を利用して、前記球形化又は類似球形化過程で生成された微細な炭素粉末粒子を炭素物質の表面で2次的に安定な構造に組み立てる工程と、前記組立体を熱処理する工程と、を備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法が開示されている。

## 【0013】

しかしながら、この方法で得られた材料は、内部に残存する空隙が多く、負極活物質として充填する際に極板密度の高密度化が難しいという問題があった。

10

## 【0014】

また、特開平8-69797号公報(特許文献6)には、炭素材料表面に銅めっき微粒子が付着していることを特徴とするリチウム二次電池用炭素材料、及び該リチウム二次電池用炭素材料を、炭素材料への銅めっき、特に、置換めっき又は還元めっきにより得るリチウム二次電池炭素材料の製造方法が開示されている。

## 【0015】

しかし、この銅めっき法では、銅粒子が電池反応活性なエッジ面に析出し易いので、該銅粒子がリチウムイオンの黒鉛粒子への出入りを阻害するため、電池反応を低下させるという問題があった。また、銅めっき法には、生産性が乏しいという問題もあった。

20

## 【0016】

【特許文献1】特開平10-334915号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】特開平11-054123号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】特開2004-031038号公報(特許請求の範囲)

【特許文献4】特開2004-179015号公報(特許請求の範囲)

【特許文献5】特開2005-302725号公報(特許請求の範囲)

【特許文献6】特開平8-69797号公報(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0017】

つまり、エネルギー密度が高く、初期不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ、且つ、大電流での充放電特性に優れる材料を得るために、リチウムイオンの黒鉛粒子への出入りを阻害しない銅の黒鉛粒子への付着方法が望まれており、更には、生産性に優れる銅の黒鉛粒子への付着方法が望まれている。

30

## 【0018】

従って、本発明の課題は、高いエネルギー密度(高い充填密度、高い可逆容量)、高い初期効率、及び優れた充放電サイクル特性を維持しつつ、低抵抗なりチウムイオン二次電池の負極材用複合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】

## 【0019】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、黒鉛粒子の表面にピッチからなる被覆層を形成させ、次いで、該被覆層に銅粒子を固定することにより、高いエネルギー密度、高い初期効率、及び優れた充放電サイクル特性を維持しつつ、低抵抗なりチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料が得られることを見出し、本発明を完成させた。

40

## 【0020】

すなわち、本発明は、体積基準メディアン径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、平均格子面間隔 $d(002)$ が $0.3360 \text{ nm}$ 以下の黒鉛粒子粉末と、軟化点が $70 \sim 250$  のピッチと、を加熱混練して、該黒鉛粒子の表面に該ピッチからなる被覆層を被覆し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る第一工程と、

該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に、粒子径が $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の銅粒子を固定し、

50

銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る工程であり、該銅粒子の固定量が、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末100重量部に対して、銅原子換算で1~240重量部である第二工程と、

該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を、非酸化性雰囲気下、800~2150で焼成炭化して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を得る第三工程と、

を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、高いエネルギー密度（高い充填密度、高い可逆容量）、高い初期効率、及び優れた充放電サイクル特性を維持しつつ、低抵抗なリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を提供することができる。そのため、浸液性を阻害するような圧力をかけることなく、導電性を確保することができるので、高いエネルギー密度（高い充填密度、高い可逆容量）、高い初期効率、及び優れた充放電サイクル特性を維持しつつ、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料のレート特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明のリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法（以下、本発明の製造方法とも記載する。）は、体積基準メディアン径が5~30 $\mu\text{m}$ 、平均格子面間隔d（002）が0.3360nm以下の黒鉛粒子粉末と、軟化点が70~250のピッチと、を加熱混練して、該黒鉛粒子の表面に該ピッチからなる被覆層を被覆し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る第一工程と、

該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に、粒子径が0.01~1.5 $\mu\text{m}$ の銅粒子を固定し、銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る工程であり、該銅粒子の固定量が、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末100重量部に対して、銅原子換算で1~240重量部である第二工程と、

該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を、非酸化性雰囲気下、800~2150で焼成炭化して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を得る第三工程と、

を有するリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造方法である。

【0023】

本発明の製造方法に係る該第一工程は、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチと、を加熱混練することにより、該黒鉛粒子の表面に、該ピッチからなる該被覆層を被覆し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る工程である。

【0024】

該第一工程に係る該黒鉛粒子粉末は、体積基準メディアン径が5~30 $\mu\text{m}$ 、且つ、平均格子面間隔d（002）が0.3360nm以下の黒鉛粒子粉末である。

【0025】

該黒鉛粒子粉末としては、特に制限されないが、例えば、天然黒鉛又は人造黒鉛や、人造黒鉛電極の破砕品や、コークスや、これらの混合物が挙げられ、該黒鉛粒子粉末の形状としては、球状又は鱗片状のものが挙げられ、予め粉碎処理したものや分級処理をしたもの、予め球状化処理したものであってもよい。

【0026】

該黒鉛粒子粉末は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、人造黒鉛電極の破砕品、コークス等を、ローラーミルや衝撃粉碎機等の粉碎機を用いて粉碎し、分級して得られる。

【0027】

該黒鉛粒子粉末は、予め球状化処理されたものを用いてもよいが、この球状化する方法としては、例えば、鱗片状黒鉛等の非球状の黒鉛粒子を、ハイブリダイゼーションシステムを用いて高速気流中衝撃法により、粒子同士の衝突、磨耗及び圧縮作用により球状化処

10

20

30

40

50

理する方法が挙げられる。このような予め球状化処理された該黒鉛粒子粉末としては、例えば、中越黒鉛工業株式会社製の球状化黒鉛が挙げられる。

【0028】

該黒鉛粒子粉末の体積基準メディアン径は、5～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～25 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは5～20 $\mu\text{m}$ である。該黒鉛粒子粉末の体積基準メディアン径が、上記範囲より大きくなると、リチウムイオン二次電池として大電流放電する際、リチウムイオンの粒内拡散距離が長くなり、出力特性が低くなり易くなり、また、リチウムイオン二次電池の負極を作成する際、活物質塗工時における膜厚を薄く均一な層にすることが困難になり易く、体積当たりの出力特性が低くなり易い。また、該黒鉛粒子粉末の体積基準メディアン径が、上記範囲より小さいと、比表面積が大きくなり過ぎて、初期の不可逆容量が大きくなり易い。なお、本発明において、該体積基準メディアン径は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）により測定された値であり、体積を基準としたメディアン径である。

10

【0029】

該黒鉛粒子粉末のX線広角回折法により測定した(002)面の面間隔d(002)は、0.3360nm以下、好ましくは0.3358nm以下、特に好ましくは0.3354～0.3356nmである。該黒鉛核粒子粉末のX線広角回折法により測定した(002)面の面間隔d(002)が、上記範囲を超えると、放電可逆容量が330mAh/g未満となる。なお、本発明においては、グラフィトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線を用い、反射式ディフラクトメーター法によって、広角X線回折曲線を測定し、学振法を用いて、該面間隔d(002)を測定した。

20

【0030】

該黒鉛粒子粉末のアスペクト比は、好ましくは1.0～2.0である。該黒鉛粒子粉末のアスペクト比が2.0以下であることにより、リチウムイオン二次電池の負極内での充填性が高くなるので充放電容量が優れる点で好ましい。

【0031】

該第一工程に係る該ピッチは、軟化点が70～250のピッチである。該ピッチとしては、特に制限されず、コールタールピッチ、石油ピッチ、縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチ、ヘテロ原子含有縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチ等が挙げられ、これらのうち、コールタールピッチが好ましい。

30

【0032】

該ピッチの軟化点は、環球法で測定された軟化点が70～250、好ましくは70～150、特に好ましくは70～90である。該ピッチの軟化点が、上記範囲未満だと、該第二工程において、ピッチ溶融分が装置内壁に付着してしまい、連続運転ができなくなるという不具合が生じ、また、上記範囲を超えると、ピッチの軟化状態が悪くなるため分散性が悪くなり、該第二工程において、球状化が困難となる。また、軟化点の異なるピッチ同士を二種以上混合することや、タールを添加することにより、軟化点を上記範囲に調整したピッチを用いてもよい。

【0033】

該ピッチとしては、負極材としての初回充放電ロスが低くなる点で、濾過などの方法によりフリーカーボン除去したピッチ又はキノリン不溶分の含有率が1%未満であるピッチが好ましい。

40

【0034】

該第一工程において加熱混練する際の該ピッチの配合量は、適宜選択されるが、該黒鉛粒子粉末100重量部に対して5～40重量部とするのが好ましく、10～30重量部とするのが特に好ましく、15～25重量部とするのが更に好ましい。

該ピッチの配合量が、上記範囲未満だと、該黒鉛粒子の表面に該ピッチを均一に被覆することが困難となり易く、また、粒度分布の微細部が多くなりブロードとなり易い。

また、該ピッチの配合量が、上記範囲を超えると、粒子同士が過剰に凝集するため、個

50

々の造粒粒子を1個ずつ解砕することが困難となり、複合炭素材料の粒子径が大きくなり、また、被覆層の厚みが不均一となり、また、該ピッチ単独の粉末が存在するようになる。そのうえ、粗大な塊が形成されるため複合炭素材料の粉碎が必要なり、電池特性として初回充放電ロスが大きくなる。また、該第二工程において、余分な該ピッチが装置内部に付着するため、連続的な運転が困難となる不具合が生じ易くなる。

【0035】

該第一工程の加熱混練の操作の形態例を示すと、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチとを混練装置内に投入し、混練しながら装置容器内の温度を該ピッチの軟化点を越える所定温度にまで昇温させ、加熱しながら十分に混練する。そして、加熱混練後、室温まで冷却して該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る。

10

【0036】

該第一工程で加熱混練を行う際の加熱温度は、該ピッチの軟化点を越える温度であり、好ましくは該ピッチの軟化点より20以上高い温度である。また、該第一工程で加熱混練を行う時間は、混練装置の容量、混練羽形状、該黒鉛粒子粉末及び該ピッチの投入量などにより、適宜選択されるが、該ピッチの融点を越える温度で通常10分間～2時間である。

【0037】

該第一工程で、加熱混練を行うための混練装置としては、特に制限されず、通常、粉体を加熱しながら攪拌又は混練できるものであればよく、ミキサー、ニーダー、加圧蓋を設けた加圧式ニーダー等が挙げられる。

20

【0038】

該第一工程では、該黒鉛粒子粉末及び該ピッチに、更に溶解性有機物を加えて、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチと、該溶解性有機物と、を加熱混練することが、好ましい。該第一工程において、該黒鉛粒子粉末と該ピッチとを加熱混合する際に、該ピッチが低粘度の溶解状態になる必要があるので、該溶解性有機物は、該ピッチの粘度を低下させるために用いられる。

【0039】

該溶解性有機物は、該第一工程で加熱混練する際の加熱温度での粘度が20Pa・s以下の有機物を指し、該溶解性有機物としては、合成油、天然油、ステアリン酸、合成ワックス、天然ワックス等が挙げられる。そして、該溶解性有機物は、好ましくは空气中400に加熱した時の揮発分が50%以上であって、且つ、不活性雰囲気中800に加熱した時の残炭率が3%以下である。該溶解性有機物は、該第一工程において、該ピッチの粘度を低下させるために用いられるものなので、該溶解性有機物は、分子量が小さい方が好ましく、加熱混練中に過度の黒鉛粒子の粉碎が生じるのを防ぐものが好ましい。また、該溶解性有機物は、該第二工程において、潤滑剤としても作用し、造粒粉末が微粉化するのを防ぐ効果がある。また、該溶解性有機物は、生産面を考慮すると、装置の金属磨耗を抑える効果、装置内部へのピッチの付着を抑える効果も有する。また、該第三工程において、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を焼成炭化する際に、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子中に含まれる該溶解性有機物が揮散する際、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末の周辺の酸素を追い出す効果、あるいは、該溶解性有機物と酸素が反応して酸素濃度を低下させるという効果もある。そのため、該溶解性有機物は、空气中400に加熱した時に50%以上が揮発する有機物であることが、可逆容量が高くなる点で好ましい。また、該溶解性有機物中の残炭分は、可逆容量を低下させることになるので、できるだけ残炭率が低いことが望ましいため、該溶解性有機物は、不活性雰囲気中で800まで加熱した時の残炭率が3%以下であることが好ましい。なお、該不活性雰囲気とは、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気を指す。

30

40

【0040】

該溶解性有機物の配合量は、該黒鉛粒子粉末100重量部に対して1～30重量部とするのが好ましく、3～20重量部とするのが特に好ましい。該溶解性有機物の配合量が、

50

上記範囲未満だと、該第二工程においてメカノケミカル処理をする場合、衝撃による微粉が発生し易くなり、初期不可逆容量の増大を招き易くなり、また、上記範囲を超えると、該第二工程で液相法で銅粒子を付着させる場合、銅イオンの吸着効果が妨げられ易くなり、メカノケミカル処理をする場合及び液相法で銅粒子を付着させる場合のいずれも、焼成炭化後の炭素材料から銅粒子が剥離し易くなる。

【0041】

該第一工程で、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチと、該溶融性有機物と、を加熱混練する方法としては、

(i) 先に、該黒鉛粒子粉末及び該溶融性有機物を加熱混練した後、該ピッチを添加して加熱混練する方法

(ii) 先に、該黒鉛粒子粉末及び該ピッチを加熱混練した後、該溶融性有機物を添加して加熱混練する方法

(iii) 該黒鉛粒子粉末、該ピッチ及び該溶融性有機物を加熱混練する方法、等が挙げられる。これらのうち、該黒鉛粒子粉末の過度の微粉碎化を防ぐことができる点で、該(i)及び該(iii)の方法が好ましい。

【0042】

このようにして、該第一工程では、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチと、を加熱混練することにより、該黒鉛粒子の粒子表面に、該ピッチからなる被覆層を被覆させて、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る。好ましくは、該第一工程では、該黒鉛粒子粉末と、該ピッチと、該溶融性有機物と、を加熱混練することにより、該黒鉛粒子の粒子表面に、該ピッチ及び該溶融性有機物からなる被覆層を被覆させて、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る。

【0043】

該第一工程により得られる該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の体積基準メディアンは、特に限定されないが、好ましくはレーザー回折法により測定した体積基準メディアン径で、概ね10~40 $\mu\text{m}$ である。

【0044】

次いで、本発明の製造方法に係る該第二工程を行う。該第二工程は、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層に、粒子径が0.01~1.5 $\mu\text{m}$ の該銅粒子を固定し、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を得る工程である。

【0045】

該第二工程で、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に固定する該銅粒子の粒子径は、0.01~1.5 $\mu\text{m}$ である。つまり、該第二工程を行い得られる該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層に固定されている該銅粒子の粒子径は、0.01~1.5 $\mu\text{m}$ である。該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層に固定されている該銅粒子の粒子径が、上記範囲にあることにより、可逆容量が高くなる。

【0046】

該第二工程において、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に固定される該銅粒子の固定量は、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末100重量部に対して銅原子換算で、1~240重量部、好ましくは10~150重量部、特に好ましくは20~100重量部、更に好ましくは30~50重量部である。該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に固定される該銅粒子の固定量が、上記範囲未満だと、十分な導電性を付与することが困難となり、また、上記範囲を超えると、銅粒子が該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を覆ってしまうため、電池反応が阻害される。

【0047】

該第二工程の第一の形態例は、液相法により、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層の表面に、該銅粒子を付着させる方法である。

【0048】

該第二工程の第一の形態例に係る該液相法は、銅塩の水溶液に、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を加え、攪拌機等を用いて、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末が加えられた該銅塩

10

20

30

40

50

の水溶液を攪拌し、次いで、得られたスラリー又はウエットケーキ状のものを乾燥し、引き続き、該銅塩の分解温度以上の温度で熱処理し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に付着した該銅塩を分解することにより行われる。

【0049】

該液相法では、先ず、銅塩の水溶液に、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を加え、攪拌機等を用いて、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末が加えられた該銅塩の水溶液を攪拌する。このことにより、該水溶液中の銅イオンが、該被覆層を構成している該ピッチに存在する水素イオン等の異種原子のイオンと、イオン交換し、該ピッチに銅イオンが付着する。

【0050】

該液相法に係る該銅塩としては、銅イオンを含む塩であれば、特に制限されず、例えば、硫酸銅、硝酸銅(II)、塩化銅(II)、酢酸銅(I)、酢酸銅(II)等が挙げられる。該銅塩は、350 以下の分解温度を持つものが、該液相法での該熱処理の際に該ピッチ内部でのベンゼン環の配列が進まないのが、該第三工程で800 以上の温度で焼成炭化される際に、該ピッチが非結晶質となり易い点で好ましく、具体的には、例えば、硫酸銅、硝酸銅(II)、塩化銅(II)、酢酸銅(I)、酢酸銅(II)が好ましい。

【0051】

該液相法において、該銅塩の水溶液中の銅の量は、該銅塩の水溶液に加える該被覆層を有する黒鉛粒子粉末100重量部に対して銅原子換算で、1~240重量部、好ましくは10~150重量部、特に好ましくは20~100重量部、更に好ましくは30~50重量部である。該銅塩の水溶液中の銅の量が、上記範囲未満だと、十分な導電性を付与することが困難となり、また、上記範囲を超えると、銅粒子が該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を覆ってしまうため、電池反応が阻害される。

【0052】

該液相法において、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末が加えられた該銅塩の水溶液を攪拌する際、該銅塩の水溶液の温度は、特に制限されないが、好ましくは50 以下、特に好ましくは20~30 であり、また、攪拌時間は、特に制限されないが、通常3分間~30分間である。

【0053】

該液相法では、次いで、得られたスラリー又はウエットケーキ状のものを乾燥し、引き続き、該銅塩の分解温度以上の温度で熱処理し、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末に付着した該銅塩を分解する。このことにより、該銅塩、例えば、CuX又はCuX<sub>2</sub> (式中、Xはアニオンを示す。)のXが熱分解してガス化すると共に、銅イオンが銅粒子となり該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層の表面に固定される。

【0054】

該液相法において、該熱処理する際、該熱処理の温度は、該銅塩の分解温度以上であれば、特に制限されず、また、該熱処理の時間は、特に制限されず、該銅塩のXが熱分解し且つ銅イオンが銅粒子になるに必要な温度及び時間が適宜選択される。

【0055】

そして、該液相法では、該熱処理を行うことにより、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末が得られる。

【0056】

該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末において、該被覆層に固定されている該銅粒子の粒子径は、0.01~1.5 μmであるが、該液相法を行うことにより、該被覆層の表面に固定される該銅粒子の粒子径は、通常0.01~1.5 μmになる。該被覆層に固定されている該銅粒子の粒子径が、上記範囲にあることにより、可逆容量が高くなる。なお、該液相法により該被覆層に該銅粒子を固定した場合、該被覆層の表面に固定されている該銅粒子の粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により求められる。

【0057】

該第二工程の第二の形態例は、メカノケミカル処理により、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層に、該銅粒子を埋め込む方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

該第二工程の第二の形態例に係る該メカノケミカル処理は、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末と、メカノケミカル処理用銅粒子粉末と、を混合し、得られた混合粉末を摩擦及び圧縮して、該混合粉末に機械的エネルギーを加えることにより行われる。該混合粉末に機械的エネルギーが加えられ、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末と、該メカノケミカル処理用銅粒子とが、接触、衝突及び摩擦を繰り返すことで、該被覆層が軟化し、該被覆層を有する黒鉛粒子の該被覆層に、該メカノケミカル処理用銅粒子が埋め込まれ、該被覆層に該銅粒子が固定される。なお、該メカノケミカル処理では、該黒鉛粒子が摩擦及び圧縮されることにより、黒鉛の微粒子破片が生じる場合もあるが、このような場合、該黒鉛の微粒子破片も、該被覆層に埋め込まれる。

10

## 【 0 0 5 9 】

該メカノケミカル処理用銅粒子粉末としては、粒子径が  $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の銅が用いられ、不純物としてリチウムと合金化する金属を含まないものが好ましい。該メカノケミカル処理用銅粒子粉末の粒子径が、上記範囲にあることにより、可逆容量が高くなる。該メカノケミカル処理用銅粒子粉末は、 $3 \text{N}$  以上の純度の銅が好ましいが、これに限定されるものではない。粒状の銅粒子は、適当な粉碎機を用いて調製されるが、微粉化の際に酸化しないように、不活性ガス雰囲気中で粉碎されたものが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

該メカノケミカル処理において、該メカノケミカル処理用銅粒子粉末の混合量は、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末  $100$  重量部に対して、好ましくは  $1 \sim 240$  重量部、特に好ましくは  $10 \sim 150$  重量部、更に好ましくは  $20 \sim 100$  重量部、より好ましくは  $30 \sim 50$  重量部である。該メカノケミカル処理用銅粒子粉末の混合量が、上記範囲未満だと、十分な導電性を付与することが困難となり、また、上記範囲を超えると、銅粒子が該被覆層を有する黒鉛粒子粉末を覆ってしまうため、電池反応が阻害される。

20

## 【 0 0 6 1 】

該メカノケミカル処理で、該混合粉末に機械的エネルギーを加える方法としては、例えば、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン株式会社製）、ハイブリダイザー（株式会社奈良機械製作所社製）等を用いて、該混合粉末を、繰り返し摩擦させ圧縮して、該混合粉末に外部から機械的エネルギーを加え続ける方法が挙げられる。このことにより、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末の該被覆層に、該メカノケミカル処理用銅粒子が埋め込まれる。

30

## 【 0 0 6 2 】

なお、該混合粉末を摩擦及び圧縮する装置、すなわち、外部から機械的エネルギーを加える具体的な装置としては、上記装置に限定されるものではなく、該混合粉末を摩擦させ圧縮することができるものであればよい。

## 【 0 0 6 3 】

更に具体的には、該混合粉末に対して機械的エネルギーを付与する方法としては、例えば、図 1 に示すハイブリダイザー（株式会社奈良機械製作所製）を用いる方法が挙げられる。図 1 に示すハイブリダイザー内に、該被覆層を有する黒鉛粒子粉末と、該メカノケミカル処理用銅粒子粉末とを、原料投入口 1 より投入し、回転部 8 を、回転周速  $20 \sim 100 \text{m/s}$  で  $1 \text{分} \sim 3 \text{分}$  回転させる。このとき、原料循環路 2 を通してドラム 6 と該回転部 8 の隙間に投入された該被覆層を有する黒鉛粒子粉末及び該メカノケミカル処理用銅粒子粉末の混合粉末に対し、該ドラム 6 と該回転部 8 との回転速度の差異により生じる摩擦力、圧縮力及び衝突力により、該混合粉末に機械的エネルギーが加えられる。なお、3 はステーター、4 はジャケット、5 は原料排出部、7 はブレードである。

40

## 【 0 0 6 4 】

図 1 に示す該ハイブリダイザーで該混合粉末に機械的エネルギーを加えている際の該ハイブリダイザー内部の温度は、機械的エネルギーの付与により上昇するが、該第一工程に係る該ピッチの軟化点  $+20$  の温度以下に調整することが好ましい。該ハイブリダイザー内の温度が、該ピッチの軟化点  $+20$  を超えると、該ピッチが造粒粒子の間隙より溶

50

融して溶出し、溶出した該ピッチが該ハイブリダイザー内部に付着し易くなるため、定常的な連続運転が困難となり易い。

【0065】

図1に示す該ハイブリダイザーで該混合粉末に機械的エネルギーを加えている際の該回転部8の回転周速は、20～100m/sが好ましい。該回転部8の回転周速が、20m/s未満だと、該混合粉末が受ける機械的エネルギーが小さく、該メカノケミカル処理用銅粒子粉末、該黒鉛の微粒子破片が埋め込まれ難くなり、また、100m/sを超えても、100m/sの場合と、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の性能に大差がなく、コスト的な面、装置の安全性等を考慮すると上限は100m/sとするのが好ましい。また、該ハイブリダイザーで該混合粉末に機械的エネルギーを加えている際の処理時間は、30秒～5分が好ましく、1分～3分が特に好ましい。該処理時間が、30秒未満では埋め込みが起り難く、また、5分を超えても、リチウムイオン二次電池負極材用炭素粒子粉末の物性がほとんど変化しないため、生産性を考慮すると、該処理時間は、2分以下が特に好ましい。

10

【0066】

また、該メカノケミカル処理では、該混合粉末への摩擦力及び圧縮力が強すぎて、該被覆層を有する黒鉛粒子の破壊が生じてしまう場合には、摩耗を減らすために、該第一工程に係る該溶融性有機物を添加することができる。その際、該溶融性有機物の投入量は、コスト及び処理時間を考慮して、適宜決定される。

【0067】

該メカノケミカル処理を行う場合は、該メカノケミカル処理用銅粒子粉末の粒子径を、0.01～1.5μmとすることにより、該被覆層に固定されている該銅粒子の粒子径を、0.01～1.5μmとすることができる。

20

【0068】

このように、該第二工程を行うことにより、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末が得られる。

【0069】

次いで、本発明の製造方法に係る該第三工程を行う。該第三工程は、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を、非酸化性雰囲気下、800～2150で焼成炭化して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を得る工程である。

30

【0070】

該第三工程で、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を焼成炭化する際の焼成炭化温度は、800～2150、好ましくは900～2000、特に好ましくは1000～1200である。該第三工程において、該焼成炭化温度が、上記範囲未満だと、該ピッチ中の低分子有機未燃分が残存し、リチウムイオン二次電池の充放電効率の低下やサイクル特性の劣化が起こり、また、該溶融性有機物を用いる場合は、該溶融性有機物の揮散が十分でなくなり、リチウムイオン二次電池の充放電効率の低下やサイクル特性の劣化が起こる。また、該第三工程において、該焼成炭化温度が、上記範囲を超えると、炭化物層の黒鉛化が進み、レート特性の低下を招き、加えて、銅の溶解が起こり、炭素材料に存在する電池反応の活性孔を埋めてしまう。

40

【0071】

このように、該第三工程で、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子粉末を焼成炭化することにより、該被覆層を構成している該ピッチが炭化して炭化物層となり、本発明のリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料が得られる。また、該溶融性有機物を用いる場合は、該第三工程では、該ピッチが炭化すると共に、該銅粒子が固定された被覆層を有する黒鉛粒子から、該溶融性有機物が揮散する。

【0072】

該第三工程を行った後、得られた該リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料末を、必要に応じて、解砕又は分級することができる。該解砕を行うための解砕装置としては、特に制限されず、ターボミル(株式会社マツポー製)、クイックミル(株式会社セイ

50

シン企業製)、スーパーローター(日清エンジニアリング株式会社製)等の装置が例示される。また、該分級では、最小粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上、最大粒子径 $55\mu\text{m}$ 以下、体積基準メディアン径 $5\sim 30\mu\text{m}$ に、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を調整することができる。

【0073】

このようにして、本発明の製造方法を行い得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料は、

該黒鉛粒子と、該黒鉛粒子の表面に形成されている該炭化物層と、からなり、

該炭化物層には、粒子径が $0.01\sim 1.5\mu\text{m}$ の該銅粒子が、埋め込まれている、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料である。

10

【0074】

本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の粒子径アスペクト比は、好ましくは $1.0\sim 2.0$ 、特に好ましくは $1.0\sim 1.6$ 、更に好ましくは $1.0\sim 1.3$ である。該複合炭素材料の粒子径アスペクト比が上記範囲内であることにより、負極での充填性と電解液を含有するバランスがとれて充放電容量が高くなる。該複合炭素材料の粒子径アスペクト比が $2.0$ より大きくなると、活物質層塗工時において黒鉛層方向が基盤と平行に配向しやすく、活物質層が基盤から剥離し易くなり、サイクル特性が劣化する不具合が生じる。

該複合炭素材料の粒子径アスペクト比の調節は、該第一工程での加熱混練条件、該メカノケミカル処理での摩擦又は圧縮の条件、例えば、ハイブリダイザーではその回転速度、該第一工程での該黒鉛粒子粉末、該ピッチを選択することにより可能となる。なお、本発明では、SEM(走査型電子顕微鏡)観察にて、該負極材用複合炭素材料から粒子 $100$ 個を任意に選び出し、粒子の最長径を最小径で除した値の平均値を、該粒子径アスペクト比とする。

20

【0075】

本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料のタッピング密度は、 $1.0\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

【0076】

本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料のBET比表面積は、 $1.5\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。該複合炭素材料のBET比表面積が、上記範囲未満だと、リチウムイオンの脱挿入に要する反応面積が小さいため、出力特性を維持することが困難となり易く、また、上記範囲を超えると、反応面積が大きくなり過ぎて、初回充電時に大きなロスを生じ易くなる。該複合炭素材料の比表面積の調節は、該第一工程で被覆する該被覆層の厚み、該メカノケミカル処理での摩擦又は圧縮の条件、例えば、ハイブリダイザーではその回転速度、該第三工程を行った後に粉砕機を用いて粉砕し、その粉砕条件を調整すること、該第三工程を行った後に分級を行い、その分級条件を調整すること等で可能となる。なお、BET比表面積は、 $\text{N}_2$ ガスを用いたBET $10$ 点法により算出した値とする。本発明で、窒素吸着比表面積は、表面積計(島津製作所社製、全自動表面積測定装置)を用い、測定対象に対して窒素流通下、 $350$ で $30$ 分間、予備乾燥を行った後、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BET $10$ 点法によって測定した値である。

30

40

【0077】

本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の体積基準メディアン径 $D50$ は、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 25\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $10\sim 20\mu\text{m}$ である。複合炭素材料の体積基準メディアン径が、 $5\mu\text{m}$ 未満だと、スラリー調製時における液中への分散が悪くなり易く、また、比表面積が小さくなる。一方、複合炭素材料の体積基準メディアン径が、 $30\mu\text{m}$ を超えると、リチウムイオン二次電池として大電流放電する際、リチウムイオンの粒内拡散距離が長くなり、出力特性が低くなり易い。また、活物質塗工時における膜厚が制限され、出力特性に優れ

50

る電極構造を設計する際、薄く均一な活物質層を塗工することが困難となり易い。なお、本発明で、体積基準メディアン径は、レーザー回折法により測定されるメディアン径であり、島津製作所社製SALDにて測定されるメディアン径である。該体積基準メディアン径の調節は、該第一工程において、該黒鉛粒子粉末の粒子径、該ピッチの配合量を調整すること、該第三工程を行った後に粉砕機を用いて粉砕し、その粉砕条件を調整すること、該第三工程を行った後に分級を行い、その分級条件を調整すること等で可能となる。

#### 【0078】

本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料では、粒子内部の結晶性について、X線回折法により得られる黒鉛結晶子の(002)面の面間隔 $d(002)$ 面で議論するのが妥当である。本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の黒鉛結晶子の $d(002)$ 面の層間距離は、好ましくは0.3500nm以下、特に好ましくは0.3358nm以下、更に好ましくは0.3354~0.3358nmである。該黒鉛結晶子の $d(002)$ 面の層間距離が、上記範囲を超えると、放電可逆容量が小さくなり易い。天然黒鉛は、理想黒鉛の0.3354nmに近い値を示し、易黒鉛化コークスは2800以上の熱処理を施すことで、0.3400nm以下にすることができる。なお、本発明において、該黒鉛結晶子の $d(002)$ 面の層間距離は、CuK $\alpha$ 線をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、(002)面の回折パターンのピーク位置、半値幅から学振法に基づき算出した値である。

#### 【0079】

本発明では、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の粒子表層の結晶構造の乱れ具合は、ラマンスペクトルで議論するのが妥当である。そして、本発明の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料では、ラマンスペクトルの強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ が、0.60以下であることが好ましい。なお、本発明では、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料を、波長514.5nmのArレーザーを用いたラマン分光分析器(日本分光株式会社製、NR1100)で測定し、表層での結晶欠陥及び積層構造の不整合等による結晶構造の乱れに帰属する $1360\text{cm}^{-1}$ 近傍のスペクトル $I_{1360}$ を、炭素六角網面内の格子振動に相当する $E_{2g}$ 型振動に帰属する $1580\text{cm}^{-1}$ 近傍のスペクトル $I_{1580}$ で除し、ラマンスペクトル強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ を求めた。ラマンスペクトルの強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ の調節は、該第一工程での該黒鉛粒子粉末、該ピッチ、該メカノケミカル処理での摩擦又は圧縮の条件、例えば、ハイブリダイザーではその回転速度を選択することにより可能となる。

#### 【実施例】

#### 【0080】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明し、その効果を実証する。なお、これらの実施例は本発明の一実施態様を示すものであり、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0081】

##### 実施例1

<リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造>

##### (第一工程)

平均粒子径が $13\mu\text{m}$ 、黒鉛結晶子の平均格子面間隔 $d(002)$ が0.3355nmの球状天然黒鉛100重量部に対し、溶融性有機物として、空气中で400に加熱した場合に70%が揮発し、且つ、不活性雰囲気中で800に加熱した際の残炭率が0.6%の溶融機械油5重量部を混合し、混練機にて、150、30分間加熱混練後、コールタールピッチ(軟化点:89)を球状天然黒鉛100重量部に対して30重量部添加し、更に150、30分間加熱混練した後、25まで冷却し、粉体Aを得た。

#### 【0082】

##### (第二工程)

次に、得られた粉体A 100重量部と、ボールミル(フリッチュ株式会社製、P-7)にて調製した粒子径0.1~0.5 $\mu\text{m}$ の銅粉末40重量部を、ハイブリダイザー装置

10

20

30

40

50

内に投入し、装置内の最高温度を  $75 \pm 5$  に保ちながら、回転数  $8000 \text{ rpm}$  (回転周速:  $100 \text{ m/s}$ ) で3分間処理し、粉体を装置より取り出し、 $25$  に冷却して、粉体 B 1 を得た。

なお、投入前の銅粉末の粒子径は、レーザー回折式の粒度分布測定装置 (島津製作所製 S A L D 2000) にて測定した粒子径の範囲である。

#### 【0083】

(第三工程、解砕、分級)

得られた粉体 B 1 を、黒鉛坩堝に投入し、窒素ガス雰囲気下、 $1000$  で焼成炭化した。次いで、解砕装置 (日清エンジニアリング株式会社製、スーパーローター) で解砕し、分級装置 (日清エンジニアリング株式会社製、ターボクラシファイア) で分級して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 1 を得た。

10

#### 【0084】

<リチウムイオン二次電池の作成、性能評価>

(スラリーの調製)

上記のようにして得られた該リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 1 を  $100$  重量部に対し、増粘剤として  $1 \text{ wt}\%$  のカルボキシメチルセルロース (CMC) 水溶液を適量投入して  $30$  分間攪拌混合した後、結合剤として  $40 \text{ wt}\%$  のスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 水溶液を適量投入して  $5$  分間攪拌混合し、負極合材ペーストを調製した。

#### 【0085】

(作用極の作製)

得られた負極合材ペーストを厚さ  $18 \mu\text{m}$  の銅箔 (集電体) 上に塗布し、真空中で  $130$  に加熱して溶媒を完全に揮発させた。得られたシートを極板密度が  $1.5 \text{ g/cc}$  になるようローラープレスで圧延し、ポンチで打ち抜いて作用極を得た。作用極に対し、三菱油化社製の表面抵抗計 Loresta を用いて、シート抵抗を測定した。その結果を表 1 に示す。

20

#### 【0086】

(対極の作製)

不活性雰囲気下、リチウム金属箔をポンチで打ち抜いたニッケルメッシュ (集電体) にめり込ませ、対極を得た。

#### 【0087】

(可逆放電容量評価用ボタン型電池の作製)

前記の作用極、対極を使用し、評価用電池として図 2 に示すボタン型電池を不活性雰囲気下で組み立てた。電解液は  $1 \text{ mol/dm}^3$  のリチウム塩  $\text{LiPF}_6$  を溶解したエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)  $1:1$  混合溶液を使用した。充電は電流密度  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ 、終止電圧  $5 \text{ mV}$  で定電流充電を終えた後、下限電流  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  となるまで定電位保持する。放電は電流密度  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  にて終止電圧  $1.5 \text{ V}$  まで定電流放電を行い、5 サイクル終了後の放電容量を可逆容量とした。また、その際の初回充電容量と初回放電容量との差をロスとし、初回放電容量を初回充電容量で除した割合を初期効率とした。レート特性は、 $10 \text{ mA/cm}^2$  で充放電した際の 5 サイクル終了後の放電容量を放電負荷として調べた。その結果を表 1 に示す。図 2 において、9 は負極側ステンレスキャップ、10 は負極、11 は銅箔、12 は絶縁ガスケット、13 は電解液含浸セパレータ、14 はニッケルメッシュ、15 は正極側ステンレスキャップ、16 は正極である。

30

40

#### 【0088】

(サイクル耐久性評価用ボタン型電池の作製)

対極をリチウムコバルト酸化物に変え、上記と同様、ボタン型電池を組み立てて、 $20$  の下、 $0.2 \text{ C}$  の電流密度にて  $4.1 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$  間を  $100$  回、繰り返し充放電を行った後のサイクル容量維持率を調べた。測定結果を表 1 に示す。

#### 【0089】

(実施例 2)

50

(第一工程)

実施例 1 と同様の方法で行い、粉体 A を得た。

【0090】

(第二工程)

第一工程で、冷却後の該粉末 A が入っている混練機内に、該粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 40 重量部となるように調整した硝酸銅 ( I I ) 3 水和物の水溶液を投入し、室温 ( 25 ) にて、1 時間攪拌した。攪拌後、該粉末 A が混合された該硝酸銅水溶液を、装置外に取り出し、170 に保った乾燥機内で、1 時間加熱処理を行い、粉末 B 2 を得た。

【0091】

(第三工程、解砕、分級)

粉末 B 1 に代えて、粉末 B 2 とする以外は、実施例 1 と同様の方法で行い、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 2 を得た。SEM にて 200000 倍の観察をしたところ、該リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 2 に付着した銅粒子の粒子径は、0.01 ~ 0.05 μm であった。

なお、該リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 2 に付着した銅粒子の粒子径は、SEM ( 走査型電子顕微鏡 ) 観察にて、銅粒子 100 個を任意に選び出し、各銅粒子の最長径 X を及び最小径 Y を測定し、最長径 X と最小径 Y の平均値 ( ( X + Y ) / 2 ) を、各銅粒子の粒子径とした。

【0092】

< リチウムイオン二次電池の作成、性能評価 >

リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 1 に代えて、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 2 とする以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0093】

(実施例 3)

粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 40 重量部となるように調整した硝酸銅 ( I I ) 3 水和物の水溶液を投入することに代えて、粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 1 重量部となるように調整した硝酸銅 ( I I ) 3 水和物の水溶液を投入すること以外は、実施例 2 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0094】

(実施例 4)

粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 40 重量部となるように調整した硝酸銅 ( I I ) 3 水和物の水溶液を投入することに代えて、粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 240 重量部となるように調整した硝酸銅 ( I I ) 3 水和物の水溶液を投入すること以外は、実施例 2 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0095】

(実施例 5)

粒子径 0.1 ~ 0.5 μm の銅粉末 40 重量部を、ハイブリダイザー装置内に投入することに代えて、粒子径 0.1 ~ 1 μm の銅粉末 40 重量部を、ハイブリダイザー装置内に投入すること以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0096】

(比較例 1)

< リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料の製造 >

(第一工程)

実施例 1 と同様の方法で行い粉体 A を得た。

【0097】

(焼成、解砕、分級)

得られた粉体 A を、黒鉛坩堝に投入し、窒素ガス雰囲気下、1000 で焼成炭化した。次いで、解砕装置 ( 日清エンジニアリング株式会社製、スーパーローター ) で解砕し、

10

20

30

40

50

分級装置（日清エンジニアリング株式会社製、ターボクラシファイア）で分級して、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 D 1 を得た。

【0098】

<リチウムイオン二次電池の作成、性能評価>

リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 C 1 に代えて、リチウムイオン二次電池の負極材用複合炭素材料 D 1 とする以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0099】

（比較例 2）

粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 40 重量部となるように調整した硝酸銅（I I）3 水和物の水溶液を投入することに代えて、粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 0.5 重量部となるように調整した硝酸銅（I I）3 水和物の水溶液を投入すること以外は、実施例 2 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

10

【0100】

（比較例 3）

粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 40 重量部となるように調整した硝酸銅（I I）3 水和物の水溶液を投入することに代えて、粉末 A 100 重量部に対して銅原子換算で 500 重量部となるように調整した硝酸銅（I I）3 水和物の水溶液を投入すること以外は、実施例 2 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

20

【0101】

（比較例 4）

粒子径 0.1 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の銅粉末 40 重量部を、ハイブリダイザー装置内に投入することに代えて、粒子径 1.7 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  の銅粉末 40 重量部を、ハイブリダイザー装置内に投入すること以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0102】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
シート抵抗 ( $\Omega$ )	0.7	0.4	4.7	0.1	1.1
体積当たりの可逆容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	57.4	58.1	58.4	47.3	56.2
初回ロス ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	3.1	2.2	3.1	1.1	2.4
初期効率 (%)	8.9	9.2	9.2	9.1	9.2
質量当たりの放電負荷 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	5.7	6.3	3.5	2.5	5.5
体積当たりの放電負荷 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	12.8	14.3	5.7	7.2	5.5
サイクル容量維持率 (%)	8.8	9.5	9.1	9.3	9.2

30

40

【0103】

【表 2】

	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4
シート抵抗 ( $\Omega$ )	1 2 7	8 6	0. 0 3	7 4
体積当たりの可逆容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	5 8 7	5 8 3	1 3 8	4 2 0
初回ロス ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	3 2	3 6	3	1 9
初期効率 (%)	9 2	9 1	9 0	9 2
質量当たりの放電負荷 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	1 9	2 1	5	2 2
体積当たりの放電負荷 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	3 0	3 4	2 4	4 1
サイクル容量維持率 (%)	9 3	9 2	8 6	8 8

10

## 【0104】

表 1 及び表 2 より、銅の添加のない比較例 1 では、大電流での充放電の際の電位降下が大きくすぐに放電終止電池に到達してしまうため、放電負荷の値が著しく低くなる。比較例 2 によりに、銅粒子の添加が少ない場合も同様である。逆に、比較例 3 のように、銅粒子の固定量が過剰であると、電池反応を著しく阻害するため、可逆容量が著しく低くなる。また、比較例 4 のように、銅粒子の粒子径が大き過ぎると、複合時に黒鉛粒子の破壊を促し、黒鉛粒子の結晶性を著しく低下させるために、可逆容量が著しく低くなる。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0105】

【図 1】ハイブリダイザーの模式図である。

【図 2】実施例及び比較例の評価用電池の断面図である。

## 【符号の説明】

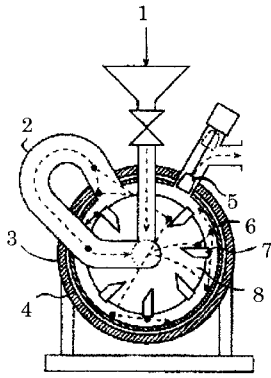
## 【0106】

30

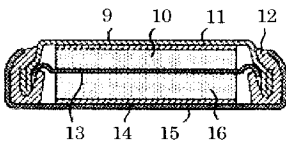
- 1 原料投入口
- 2 原料循環路
- 3 ステーター
- 4 ジャケット
- 5 原料排出口
- 6 ドラム
- 7 ブレード
- 8 回転部
- 9 負極側ステンレスキャップ
- 10 負極
- 11 銅箔
- 12 絶縁ガスケット
- 13 電解液含浸セパレータ
- 14 ニッケルメッシュ
- 15 正極側ステンレスキャップ
- 16 正極

40

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 木村 謙一

東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 AA19 BA17 CB07 CB08 DA10 EA04  
EA08 FA17 FA18 GA02 GA05 GA10 GA24 GA27 HA01 HA05  
HA13 HA14