

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655352号
(P6655352)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(51) Int. Cl.	F 1	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 G 11/86 (2013.01)	HO 1 G 11/86	
HO 1 G 11/24 (2013.01)	HO 1 G 11/24	
HO 1 G 11/32 (2013.01)	HO 1 G 11/32	

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-213103 (P2015-213103)	(73) 特許権者	000000158 イビデン株式会社
(22) 出願日	平成27年10月29日(2015.10.29)		岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(65) 公開番号	特開2017-84660 (P2017-84660A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成29年5月18日(2017.5.18)	(72) 発明者	村木 哲也 岐阜県安八郡神戸町末守1120-1 イビデン株式会社神戸事業場内
審査請求日	平成30年10月11日(2018.10.11)	(72) 発明者	稲垣 伸二 岐阜県安八郡神戸町末守1120-1 イビデン株式会社神戸事業場内
		(72) 発明者	梅村 真利 岐阜県安八郡神戸町末守1120-1 イビデン株式会社神戸事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法及び蓄電デバイスの負極用炭素材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50%体積累積径が1 μm以上3 μm未満の人造黒鉛粉と、ピッチとの混合物を混練する混練工程と、

前記混練された混合物を500 以下で熱処理し熱処理体を得る不融化工程と、

前記熱処理体を粉碎し、人造黒鉛粒子の核がピッチで覆われた粉碎粉を得る粉碎工程と、

前記粉碎粉を焼成し焼成粉を得る焼成工程と、からなる蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法であって、

前記方法により得られる前記蓄電デバイスの負極用炭素材料は、50%体積累積径が2 μm以上3 μm未満であることを特徴とする蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法。

10

【請求項2】

前記ピッチは、キノリン不溶分が0.50%以下の含浸ピッチである請求項1に記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法。

【請求項3】

前記ピッチは、カーボンブラックを含有する請求項1又は2に記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法。

【請求項4】

前記ピッチは、軟化点が70~120 の含浸ピッチである請求項1~3のいずれかに記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法。

【請求項5】

20

前記焼成粉を解砕する解砕工程をさらに有する、請求項 1 ~ 4のいずれかに記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法。

【請求項 6】

人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子からなる蓄電デバイスの負極用炭素材料であって、前記炭素系粒子は、50%体積累積径が2 μm以上3 μm未満であり、前記炭素系粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μm以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなり、前記炭素系粒子は、人造黒鉛粒子の核が炭素コーティングに覆われていることを特徴とする蓄電デバイスの負極用炭素材料。

【請求項 7】

前記炭素コーティングは、カーボンブラックを含有する請求項 6に記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料。

【請求項 8】

リチウムイオン電池用の負極用炭素材料である請求項 6又は7に記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料。

【請求項 9】

リチウムイオンキャパシタ用の負極用炭素材料である請求項 6又は7に記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料。

【請求項 10】

前記炭素系粒子の比表面積が6.0 ~ 15.0 m² / gである請求項 6 ~ 9のいずれかに記載の蓄電デバイスの負極用炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法及び蓄電デバイスの負極用炭素材料に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスは、高容量、高電圧、小型軽量の二次電池として携帯電話、パソコンなどの電子機器、電気自動車、ハイブリッド車、鉄道車両などの車両、住宅などの蓄電池として広く利用されている。

【0003】

特許文献1には、急速な充放電が可能で、高出力特性に優れ、HEV等の用途に好適で、しかも高エネルギー密度の負極材として、黒鉛質粉末、カーボンブラック及びバインダーの混合物を800以下で焼成して粉碎し、900~1500で再焼成した炭素材料がリチウムイオン二次電池用負極活物質として提案されている。

このようなりチウムイオン二次電池用負極活物質に有機バインダーと分散媒を加えて混練りしたペーストを金属製の集電体上に塗工、乾燥、プレスして塗工厚さを30~100 μm、電極密度を0.9~1.5 g/cm³の負極としたリチウムイオン二次電池は、急速な充放電が可能で、高出力特性に優れ、HEV等の用途に好適で、高エネルギー密度の

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-48924号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1では、D₅₀が3 μm以下となると、粉碎が困難となって製造コストがかかり製品が高価となること、比表面積が大きくなること、また、ハンドリング

10

20

30

40

50

性が著しく劣り、 D_{50} が $15\mu\text{m}$ 以上では、電極に薄く塗布する場合、塗布できないかあるいは粒子同士の十分な接触が得られず電気抵抗が高くなり、出力特性の低下をきたすことが記載されている。

【0006】

負極材料の比表面積を小さくするためには、一般に負極材料の粒子径を大きく（粗く）することが考えられるが、上述した通り粒子径を粗くすると電気抵抗が高くなってしまふ。すなわち、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスの性能に関して、粒子径を粗くすると、電気抵抗が高くなり、細かくすると比表面積が高くなり、蓄電デバイスの性能が低下する。このことから、比表面積の低減と電気抵抗の低減についてはトレードオフの関係にある。

10

【0007】

本発明では、このような課題を鑑み、電気抵抗が低くなるように粒子径を細かくしても比表面積が大きくならない蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法及び蓄電デバイスの負極用炭素材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法は、50%体積累積径が $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満の人造黒鉛粉と、ピッチとの混合物を混練する混練工程と、上記混練された混合物を500以下で熱処理し熱処理体を得る不融化工程と、上記熱処理体を粉碎し、人造黒鉛粒子の核がピッチで覆われた粉碎粉を得る粉碎工程と、上記粉碎粉を焼成し焼成粉を得る焼成工程と、からなることを特徴とする。

20

【0009】

本発明の製造方法によれば、50%体積累積径が $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満の人造黒鉛粉を原料に用いているので、粒子同士の接点を十分に確保することができ、電気抵抗を小さくすることができる。また、黒鉛化を経て製造される人造黒鉛粉を原材料に使用しているので、天然黒鉛ほどの高い黒鉛化度を有していない。このため、粉碎時に人造黒鉛粉が鱗片状に剥離する形態での粉碎が行われにくく、比表面積の増大を抑制することができる。

【0010】

また、人造黒鉛粉とピッチとの混合物を混練することで、人造黒鉛粉の周囲がピッチで覆われ、黒鉛破断面が露出していない状態となり比表面積が低下する。そして、得られた混合物を500以下で熱処理した後、粉碎している。ピッチの500以下の熱処理は、不融化にとどまり焼成の温度域に達していない。500以下の熱処理されたピッチは脆く破壊されやすいため、粉碎工程では人造黒鉛粒子よりも不融化されたピッチの方が割れやすくなる。そのため、粉碎工程後においても、人造黒鉛粒子の核がピッチで覆われた状態を維持することができ、比表面積の増大を抑止することができる。そして、粉碎によって粒子径の小さな炭素系粒子が得られるので、粒子径と比表面積のトレードオフの問題が解消される。

30

【0011】

人造黒鉛粉は、粉碎して得られる粉であるので、粒度分布を有している。細かな人造黒鉛粒子と、粗い人造黒鉛粒子とでは表面に付着するピッチの比率が異なる。細かな人造黒鉛粒子では比表面積が大きくなるので粗い人造黒鉛粒子よりも相対的にピッチの付着量が多くなる。このため、混練工程では、細かな人造黒鉛粒子どうしが集まりやすくなる。粉碎工程では細かな人造黒鉛粒子は、ピッチの比率が高いので粉碎されにくく、粉碎機の中で他の粒子と摩擦を繰り返すことにより変形して球形化していく。一方、粗い人造黒鉛粒子は、比表面積が小さいので表面を覆うピッチの量が相対的に少なく、粉碎によって他の粒子と分離しやすくなる。

40

このため、得られる粉碎粉において、細かな人造黒鉛粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体になり、一方、粗い人造黒鉛粒子は、単一または数個程度の人造黒鉛を核とする炭素系粒子になる。

特に粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上の粗い人造黒鉛粒子は、単一または数個程度の人造黒鉛粒子を核と

50

する炭素系粒子となりやすい。

【0012】

望ましいピッチの添加量は、人造黒鉛粉100重量部に対し、ピッチは15～40重量部である。ピッチの添加量が15重量部以上であると、人造黒鉛粉の表面に十分な厚さの炭素コーティングを形成することができる。また、ピッチの添加量が40重量部以下であると、リチウムイオン等の吸蔵に關与する人造黒鉛粒子を十分に確保することができる。

【0013】

本発明では、得られた粉碎粉を焼成して蓄電デバイスの負極用炭素材料を得ている。焼成により、不融化にとどまっていたピッチの炭素化を促進する。焼成によりピッチが炭素化された炭化物もリチウムイオン等の吸蔵に寄与することができ、蓄電デバイスの容量を大きくすることができる。

10

【0014】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法において、上記ピッチは、キノリン不溶分が0.50%以下の含浸ピッチであることが好ましい。

【0015】

キノリン不溶分とは、キノリンで溶媒分別、抽出した際の不溶分であり、炭素含有率の高い成分である。ピッチ中の炭素含有率の高い成分は、すでに炭素化が進行し、加熱しても溶融しにくいいため、含浸に用いられると目詰まりし、内部へ浸み込みにくくなる。

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法では、キノリン不溶分が0.50%以下の含浸ピッチを用いている。そのため、混練工程で、人造黒鉛粉の気孔内部まで浸透しやすく薄いピッチ膜が形成されるのでより比表面積の小さい蓄電デバイスの負極用炭素材料を得ることができる。また、ピッチ膜は抵抗になってしまうところピッチ膜の厚さを薄くすることによってピッチ膜形成による抵抗値の上昇の程度を抑制することができる。

20

これらの理由により、含浸ピッチを用いるとバインダーピッチを用いた場合よりも有利であると考えられる。

【0016】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法において、上記ピッチは、カーボンブラックを含有することが好ましい。

【0017】

カーボンブラックは、結晶化が発達した粒子であり、ピッチが炭素化した炭素コーティングに含有されることによって導電性や電解液の保液性を高めることができる。

30

また、カーボンブラックは、すでに結晶化が進行した粒子であって、高分子ではないので互いに粘着することがないのでピッチに含有されていても、人造黒鉛粒子の内部への含浸を妨げにくい。このため、負極用炭素材料の比表面積を効率よく小さくしながら導電性や保液性を付与することができる。

【0018】

露出した黒鉛粒子は電解液と反応しやすいためにガス発生の起点となると考えられる。このことから、負極用炭素材料の比表面積は小さくすることにより、蓄電デバイスとしての性能を高めることができると考えられる。

【0019】

40

望ましいカーボンブラックの含有量は、人造黒鉛粉100重量部に対し2～10重量部である。カーボンブラックの含有量が10重量部以下であると、緻密な炭素コーティングが得られるので、負極用炭素材料の比表面積を小さくすることができる。カーボンブラックの含有量が2重量部以上であると、炭素コーティングの導電性や電解液の保液性を高くすることができる。

【0020】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法において、上記ピッチは、軟化点が70～120の含浸ピッチであることが好ましい。

【0021】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法では、使用するピッチの軟化点が70

50

以上であるので、一旦気孔内部に含浸されたピッチが熱処理の過程で流出しにくく、比表面積のより小さい蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法を提供することができる。また、使用するピッチの軟化点が120以下であるので、ピッチが溶融し気孔の内部に浸透する前の不融化を進行しにくくすることができ、比表面積のより小さい蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法を提供することができる。

【0022】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法では、上記蓄電デバイスの負極用炭素材料は、50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満であることが好ましい。

【0023】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法により得られる蓄電デバイスの負極用炭素材料は、混錬工程、不融化工程、粉碎工程、焼成工程を経て得られる炭素材料であるので、混錬工程においてピッチにより人造黒鉛粉の気孔が埋められていて比表面積が小さくなっている。また、粉碎されて得られる粒子の50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満であるので接点の数を十分に確保することができる。このため、比表面積が小さく、電気抵抗の低い蓄電デバイスの負極用炭素材料を提供することができる。

【0024】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法では、上記焼成粉を解砕する解砕工程をさらに有することが好ましい。

【0025】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法は、混錬された混合物を熱処理し、ピッチを不融化させる不融化工程を有している。不融化工程では、焼成の温度域に達しておらず、ピッチの性状は高粘度の液体である。このため、熱処理体を粉碎し、焼成する際にピッチが軟化し、互いに付着し固形化しやすくなる。そこで、熱処理体を粉碎した後に焼成されて得られた焼成粉は、人造黒鉛粒子の核がピッチ由来の炭素コーティングで覆われた炭素系粒子が部分結着したものとなっている。この部分結着した部分を解砕工程によりばらすことによって、人造黒鉛粒子の核を覆う炭素コーティングを壊すことなく蓄電デバイスの負極用炭素材料を得ることができる。

【0026】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子からなる蓄電デバイスの負極用炭素材料であって、上記炭素系粒子は、50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満であり、上記炭素系粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μ m以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなり、上記炭素系粒子は、人造黒鉛粒子の核が炭素コーティングに覆われていることを特徴とする。

【0027】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料によれば、上記炭素系粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μ m以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなる。細かな人造黒鉛粒子の存在は比表面積を大きくすることに繋がるが、細かな人造黒鉛粒子が複数個凝集して炭素系粒子の集合体を構成することにより比表面積を小さくすることができる。一方、比表面積を大きくする作用の小さい粒子径1 μ m以上の粒子は凝集して炭素系粒子の集合体を構成しなくともよい。

また、本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、人造黒鉛粒子を核として、炭素コーティングに覆われて炭素系粒子を構成する。炭素コーティングは、人造黒鉛粒子の表面を覆い、人造黒鉛粒子の表面にあるマイクロクラックを封止し、黒鉛の露出を防止して比表面積を小さくする。さらに炭素コーティングは凝集して構成される複数の人造黒鉛粒子の表面を覆うことによって、炭素系粒子の集合体の形状が崩れないように固定する役割も果たしている。

【0028】

また、本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、その50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満である。リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料は、50%体積累積径が小さ

10

20

30

40

50

いにもかかわらず、比表面積が大きくなることが抑制されている。

【0029】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料において、上記炭素コーティングは、カーボンブラックを含有することが好ましい。

カーボンブラックは、結晶化が発達した粒子であり、ピッチが炭素化した炭素コーティングに含有されることによって導電性や電解液の保液性を高めることができる。

また、カーボンブラックは、すでに結晶化が進行した粒子であって、高分子ではないので互いに粘着することがないのでピッチに含有されていても、人造黒鉛粒子の内部への含浸を妨げにくい。このため、負極用炭素材料の比表面積を効率よく小さくしながら導電性や電解液の保液性を付与することができる。

10

露出した黒鉛粒子は電解液と反応しやすいためにガス発生の起点となると考えられる。このことから、負極材料の比表面積は小さくすることにより、蓄電デバイスとしての性能を高めることができると考えられる。

【0030】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、リチウムイオン電池用の負極用炭素材料であることが好ましい。また、リチウムイオンキャパシタ用の負極用炭素材料であることも好ましい。

【0031】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料をこれらの用途に使用すると、電気抵抗が低く、ガス発生の低い、特性の優れたリチウムイオン電池又はリチウムイオンキャパシタを提供することができる。

20

【0032】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料においては、上記炭素系粒子の比表面積が $6.0 \sim 15.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0033】

炭素系粒子の比表面積が上記範囲であると、特に比表面積が低い範囲に制御されているのでガス発生の量が少なく、蓄電デバイスの負極用炭素材料として好ましいものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、実施例1で製造した炭素系粒子の電子顕微鏡写真である。

30

【図2】図2は、比較例1で製造した炭素系粒子の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法について、以下説明する。

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料の製造方法は、50%体積累積径が1 μm 以上3 μm 未満の人造黒鉛粉と、ピッチとの混合物を混錬する混錬工程と、上記混錬された混合物を500以下で熱処理し熱処理体を得る不融化工程と、上記熱処理体を粉碎し、人造黒鉛粒子の核がピッチで覆われた粉碎粉を得る粉碎工程と、上記粉碎粉を焼成し焼成粉を得る焼成工程と、からなることを特徴とする。

【0036】

40

(混錬工程)

混錬工程では、50%体積累積径が1 μm 以上3 μm 未満の人造黒鉛粉と、ピッチとの混合物を混錬する。

【0037】

人造黒鉛粉は、人工的に製造された黒鉛粉であり、天然黒鉛のように完全に黒鉛化していないので黒鉛化度(結晶化度)が低い。また、天然黒鉛は天然物であるため不純物を含むが天然黒鉛は人工的に製造したものであるため不純物の含有量が少ない。

人造黒鉛粉は、特に限定されないが、例えば人造黒鉛電極、等方性黒鉛などを粉碎した粉が利用できる。

等方性黒鉛とはピッチコークス粉と、ピッチとを混錬し、粉碎した粉碎原料を、成形し、

50

焼成及び黒鉛化した素材である。例えば、イビデン株式会社製 E T - 1 0 などが挙げられる。ここで用いられるピッチコークスは、原料であるピッチは溶融して液化するので、不純物となる固形物は沈殿し、容易に除去でき、不純物が混入しにくい。また、ピッチの中でも石炭系ピッチは、石炭から得られるタールの蒸留残渣が原料であり、タールとして取り出す際に一旦ガス化しているため不純物の含有量が少ない。

【 0 0 3 8 】

本発明で使用する人造黒鉛粉はその 5 0 % 体積累積径が 1 μ m 以上 3 μ m 未満である。人造黒鉛粉の 5 0 % 体積累積径はマイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）によるレーザー回折・拡散法により測定することができ、測定した D_{50} 値が 5 0 % 体積累積径である。

10

【 0 0 3 9 】

ピッチはカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックとしては、負極用炭素材料として用いられるものであれば特に限定されるものではないが、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

ピッチとしては、バインダーピッチ、含浸ピッチ等が挙げられるが、キノリン不溶分（Q I）が取り除かれたピッチである含浸ピッチであることが好ましい。特に、キノリン不溶分が 0 . 5 0 % 以下の含浸ピッチであることが好ましい。

キノリン不溶分は J I S K 2 4 2 5 (2 0 0 6) に記載のタールピッチのキノリン不溶分定量方法に準じて測定することができる。

20

また、ピッチは、軟化点が 7 0 ~ 1 2 0 のピッチが好ましく、8 3 ~ 8 9 のピッチがより好ましい。さらに、軟化点が 7 0 ~ 1 2 0 の含浸ピッチが好ましく、8 3 ~ 8 9 の含浸ピッチがより好ましい。

ピッチの軟化点は J I S K 2 4 2 5 (2 0 0 6) の R & B 法 (r i n g & b a l l 法、環球法) によって求めることができる。

【 0 0 4 1 】

混練工程においては、上記材料の混合物を混練機等を用いて混練することにより、人造黒鉛粉の周囲がピッチで覆われた混合物が得られる。ピッチにより人造黒鉛粉の周囲を覆うことにより人造黒鉛粉の活性点が被覆されて黒鉛の露出が抑えられるために比表面積が低下し、黒鉛の反応性が低下する。

30

混練に使用する装置としては任意の混合・混練装置（ニーダー、ミキサー等）を使用することができる。

混練の温度はピッチがある程度流動する温度とすることが好ましく、例えば 1 4 0 ~ 1 5 0 とすることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

（不融化工程）

不融化工程では、混練された混合物を 5 0 0 以下で熱処理して熱処理体を得る。不融化工程は、焼成工程でのピッチの結着を抑えるための熱処理であり、熱処理の温度は、ピッチが硬化する温度以下とすることが好ましい。好ましくは 4 0 0 以下である。

40

また、熱処理の温度の好ましい下限値は 2 5 0 である。

熱処理は任意の加熱炉、焼成炉等の装置を用いて行うことができる。また、好ましい熱処理時間は 0 . 1 ~ 1 0 時間である。ここで熱処理時間とは、最高温度での保持時間である。また、熱処理の雰囲気は不活性ガス雰囲気（A r 雰囲気、N₂ 雰囲気等）にすることが好ましい。

不融化工程を経たピッチは流動性が低下して脆い状態となる。

【 0 0 4 3 】

（粉碎工程）

粉碎工程では、熱処理体を粉碎して人造黒鉛粒子の核がピッチで覆われた粉碎粉を得る。粉碎の狙い径は、粉碎粉の 5 0 % 体積累積径が最終的に得る負極用炭素材料の 5 0 % 体積

50

累積径と同等となるように定めることが好ましく、粉碎粉の50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満となるように粉碎を行うことが好ましい。

粉碎粉の50%体積累積径はマイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)によるレーザー回析・拡散法により測定することができ、測定したD₅₀値が50%体積累積径である。

不融化工程を経たピッチは脆い状態となっているので、粉碎工程では人造黒鉛粒子よりも不融化されたピッチの方が割れやすくなる。そのため、粉碎粉において黒鉛の表面が露出せずにピッチで覆われた状態を維持することができる。得られた粉碎粉は黒鉛の露出が抑えられているので比表面積が低い状態を維持している。

粉碎工程で使用する粉碎装置は特に限定されるものではなく、ボールミル、ジェットミル、ピンミル、ハンマーミルなど市販の粉碎装置によって粉碎することができる。

【0044】

(焼成工程)

焼成工程では、粉碎粉を焼成し焼成粉を得る。

焼成によりピッチが炭素化して硬くなる。また、炭素化されたピッチが一部で結着する。熱処理は任意の加熱炉、焼成炉等の装置を用いて行うことができる。

焼成温度は600~2000とすることが好ましく、好ましい焼成時間は0.1~10時間である。ここで焼成時間とは、最高温度での保持時間である。また、焼成の雰囲気は不活性ガス雰囲気(Ar雰囲気、N₂雰囲気等)にすることが好ましい。

上記工程によって本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料が得られる。さらに、焼成粉を解砕する解砕工程を有することが好ましい。

【0045】

(解砕工程)

解砕工程では、粉碎工程よりも緩い条件での粉碎を行い、焼成粉の炭素系粒子間でピッチ(炭素化されたピッチ)が一部結着した部分をほぐして、炭素系粒子の粒子径を適切な範囲に調整する。

解砕工程に使用する装置は粉碎工程で使用する装置と同等のものを用いることができるが、他の装置を用いてもよい。

解砕工程においてはピッチが結着した部分をほぐすだけであるので人造黒鉛粒子を覆っているピッチ(炭素化されたピッチ)を剥がしてしまうことはなく、黒鉛の表面が露出せずにピッチで覆われた状態を維持することができる。解砕により得られた蓄電デバイスの負極用炭素材料は黒鉛の露出が抑えられているので比表面積が低い状態を維持している。

【0046】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料について、以下説明する。

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子からなる蓄電デバイスの負極用炭素材料であって、上記炭素系粒子は、50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満であり、上記炭素系粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μ m以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなり、上記炭素系粒子は、人造黒鉛粒子の核が炭素コーティングに覆われていることを特徴とする。

【0047】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子からなる。炭素系粒子の50%体積累積径は2 μ m以上3 μ m未満である。炭素系粒子の50%体積累積径は、マイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)によるレーザー回析・拡散法により測定することができ、測定したD₅₀値が50%体積累積径である。

【0048】

炭素系粒子は、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μ m以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなる。

炭素系粒子を構成する人造黒鉛粒子のうち、粒子径が小さいものは複数個が炭素コーティングに覆われて凝集して50%体積累積径が2 μ m以上3 μ m未満となる炭素系粒子の集

10

20

30

40

50

合体となる。このような構造となると人造黒鉛粒子の粒子径が小さい場合であっても比表面積が小さくなる。

一方、粒子径が1 μm以上の人造黒鉛粒子は単一又は数個程度の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子を構成する。粒子径が1 μm以上の人造黒鉛粒子も炭素コーティングに覆われて炭素系粒子となる。

また、炭素コーティングは、カーボンブラックを含有することが好ましい。

【0049】

蓄電デバイスの負極用炭素材料を構成する炭素系粒子の比表面積は6.0～15.0 m²/gであることが好ましく、7.0～12.0 m²/gであることがより好ましい。

比表面積はBET法により求めることができ、BELSORP-mini（日本ベル（株）製）を使用して液体窒素温度（77 K）における窒素吸着法により得られた窒素吸着等温線を元に、算出することができる。試料は予め200 で2時間減圧乾燥する。液体窒素温度における窒素吸着等温線の測定結果から（式1）により単分子層吸着量を算出し、窒素の分子占有面積（0.162 nm²）より（式2）にて比表面積を算出するBET多点法により実施することができる。

【0050】

【数1】

$$\frac{p}{v \times (p_0 - p)} = \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m \times C} \quad \dots \text{ (式1)}$$

【0051】

【数2】

$$S = V_m \times \sigma_N \quad \dots \text{ (式2)}$$

【0052】

但し、式1、式2中、各記号の意味は、p：平衡圧、p₀：飽和蒸気圧、v：平衡圧pにおける吸着量、V_m：単分子層吸着量、C：固体表面と吸着質との相互作用の大きさに関する定数（BET定数）、S：比表面積、およびσ_N：窒素単分子占有面積である。

【0053】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料は、リチウムイオン電池用の負極用炭素材料であることが好ましい。また、リチウムイオンキャパシタ用の負極用炭素材料であることも好ましい。

【0054】

本発明の蓄電デバイスの負極用炭素材料をこれらの用途に使用すると、電気抵抗が低く、ガス発生の低い、特性の優れたリチウムイオン電池又はリチウムイオンキャパシタを提供することができる。

【0055】

（実施例）

以下、本発明をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

（実施例1）

50%体積累積径1.50 μmの人造黒鉛粉末（イビデン株式会社製ET-10を粉砕したもの）を100重量部、カーボンブラック（デンカ株式会社製、HS-100）を5重量部、含浸ピッチ（株式会社シーケム製含浸ピッチ：キノリン不溶分0.10%未満（測定限界以下）、軟化点86.6）を30重量部、混合し、ニーダーを使用して1混練して混合物を作製した。

10

20

30

40

50

この混合物を窒素雰囲気下で加熱炉内で400、2時間熱処理して熱処理体を得た。
この熱処理体を粉碎機（株式会社セイシン企業製、ジェットミルFS-4）を用いて粉碎して粉碎粉を得た。

この粉碎粉をアルゴン雰囲気下で焼成炉内で900、2時間焼成して焼成粉を得た。
さらに焼成粉を粉碎機（株式会社セイシン企業製、ジェットミルFS-4）を用いて解砕して、炭素系粒子からなる蓄電デバイスの負極用炭素材料を製造した。

【0057】

（実施例2）

実施例1における人造黒鉛粉末の50%体積累積径を1.52 μm に、焼成工程の焼成温度を940に変更した他は実施例1と同様にして、蓄電デバイスの負極用炭素材料を製造した。

10

【0058】

（比較例1）

実施例1と同様にして人造黒鉛粉末、カーボンブラック、含浸ピッチの混合物を作製し、熱処理及び粉碎を行わずに、アルゴン雰囲気下で焼成炉内で940、8時間焼成して焼成粉を得た。

さらに焼成粉を粉碎機（株式会社セイシン企業製、ジェットミルFS-4）を用いて粉碎して、炭素系粒子を得た。

【0059】

（比較例2）

本発明の負極用炭素材料と類似する製造方法で作られた特開2015-8125号公報の比較例2を本明細書の比較例2とした。

循環型メカノフュージョンシステムAMSを用いて、複数のリン片状黒鉛を造粒して製造した球状化天然黒鉛粒子（内部に空隙あり）（平均粒径12.00 μm 、比表面積7.0 m^2/g ）に、石炭系ピッチ（軟化点105、残炭率60質量%）45gを加え、複合化させて、複合炭素材料前駆体を得た。

次に熱処理及び粉碎を行わずに、得られた中間物質を、 N_2 雰囲気下で500、3時間保持し仮焼を行った。仮焼の後、 N_2 ガス雰囲気下で1100、3時間処理し、焼成を行って、複合黒鉛粒子（527g）を得た。

20

【0060】

（比較例3）

実施例1における人造黒鉛粉末を50%体積累積径が12.00 μm の人造黒鉛粉末に変更した他は実施例1と同様にして、炭素系粒子を得た。

30

【0061】

（炭素系粒子の観察）

図1は、実施例1で製造した炭素系粒子の電子顕微鏡写真であり、図2は、比較例1で製造した炭素系粒子の電子顕微鏡写真である。

実施例1で製造した炭素系粒子は、人造黒鉛粒子を核として、炭素コーティングに覆われてなる。図1には凝集している粒子が多く観察されるのに対し、図2には、微細で尖っている粒子が多く観察される。図2において微細で尖っている粒子が多いことは、比表面積が大きくなることに関連している。

40

【0062】

（炭素系粒子の50%体積累積径の測定）

各実施例及び比較例で得られた炭素系粒子について、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）によるレーザー回析・拡散法により D_{50} 値を測定した。この D_{50} 値が50%体積累積径である。結果を表1に示した。

【0063】

（炭素系粒子の比表面積の測定）

各実施例及び比較例で得られた炭素系粒子について、上述した方法によるBET法により比表面積を測定した。結果を表1に示した。

50

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

	黒鉛原料		製造工程				炭素系粒子の特性	
	種類	50%体積 累積径 [μm]	熱処理	粉碎	焼成	解砕/粉碎	50%体積 累積径 [μm]	比表面積 [m^2/g]
実施例1	人造黒鉛	1.50	400°C	あり	900°C	解砕あり	2.24	10.60
実施例2	人造黒鉛	1.52	400°C	あり	940°C	解砕あり	2.49	8.95
比較例1	人造黒鉛	1.50	—	—	940°C	粉碎あり	2.28	19.90
比較例2	天然黒鉛	12.00	—	—	500°C→ 1100°C	—	12.00	2.80
比較例3	人造黒鉛	12.00	400°C	あり	900°C	解砕あり	12.01	5.58

【 0 0 6 5 】

実施例1、実施例2で製造した炭素系粒子は、50%体積累積径と比表面積がともに小さくなっている。一方、熱処理（不融化工程）と粉碎工程を行わず、焼成後の焼成粉を粉碎して製造する比較例1で製造した炭素系粒子は、50%体積累積径は所望の範囲に制御されているものの比表面積が大きくなっている。また、比較例2で製造した炭素系粒子は粉碎を行っていないので50%体積累積径が大きくなっている。

また、実施例1、2を、比較例2と比較すると、50%体積累積径は約1/5であるにもかかわらず、比表面積は3~4倍程度である。さらに、実施例1、2を、比較例3と比較すると、50%体積累積径は約1/5であるにもかかわらず、比表面積は2倍程度である。一方、実施例1、2の炭素系粒子は天然黒鉛を用いた比較例2と比較しても、50%体積累積径に対し比表面積が小さい。これは、実施例1、2の炭素系粒子が、複数の人造黒鉛粒子が凝集して構成される炭素系粒子の集合体と、粒子径が1 μm 以上の人造黒鉛粒子を核とする炭素系粒子と、からなり、さらに扁平に粉碎されにくい人造黒鉛粒子を原材料

10

20

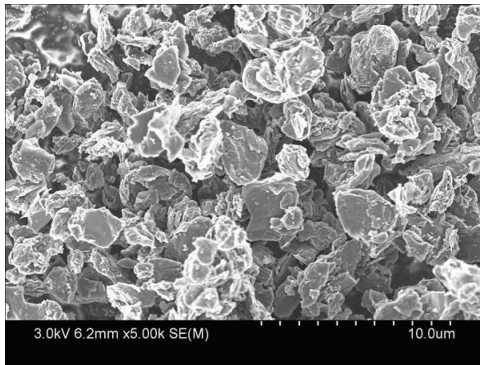
30

40

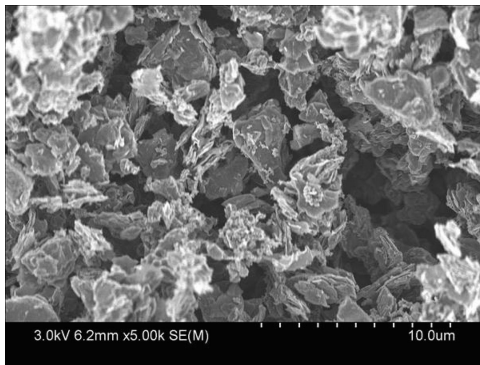
50

とするからであると考えられる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 32/205 (2017.01) C 0 1 B 32/205

(72)発明者 井戸 貴彦
岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1 - 1 イビデン株式会社大垣北事業場内

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特開平10 - 294111 (JP, A)
特開2007 - 179879 (JP, A)
特開2009 - 158356 (JP, A)
国際公開第2007 / 086603 (WO, A1)
特開2011 - 060607 (JP, A)
米国特許第05529859 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6
C 0 1 B 3 2 / 2 0 5 - 3 2 / 2 1