

(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2012-4142

(P2012-4142A)

(43) 公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/587 (2010.01)	HO 1M 4/58 103	5H050
HO 1M 4/133 (2010.01)	HO 1M 4/02 104	
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 D	
	HO 1M 4/36 C	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-220247 (P2011-220247)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成23年10月4日 (2011.10.4)		三菱化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2003-159924 (P2003-159924) の分割		東京都港区芝4丁目14番1号
原出願日	平成15年6月4日 (2003.6.4)	(72) 発明者	鎌田 富行
(31) 優先権主張番号	特願2002-163890 (P2002-163890)		茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
(32) 優先日	平成14年6月5日 (2002.6.5)		三菱化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡西 健悟
			香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社内
		Fターム(参考)	5H050 AA08 AA14 AA15 AA19 BA17
			CA05 CA07 CA08 CA09 CA10
			CA11 CB07 CB08 DA03 FA18
			HA01 HA06 HA07 HA08

(54) 【発明の名称】 電極用炭素材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高容量、高効率で、電解液に対する安全性の高く、且つ電極にした時の強度が強い電極用炭素材料を安定的に効率よく製造することを可能とする工業上非常に有用な電極用炭素材料の製造方法を提供する。

【解決手段】黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる電極用炭素材料であって、該炭素材料の水銀ポロシメータによる細孔径0.1 μm以下の細孔量が0.05 ~ 0.12 cc/gである電極用炭素材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる電極用炭素材料であって、該炭素材料の水銀ポロシメータによる細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔量が $0.05 \sim 0.12 \text{cc/g}$ である電極用炭素材料。

【請求項 2】

電極用炭素材料に含まれる有機化合物の炭化物の量（有機化合物の残炭量）が $0.1 \sim 30$ 重量%である請求項 1 に記載の電極用炭素材料。

【請求項 3】

電極用炭素材料の BET 比表面積が $0.2 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項 1 又は 2 に記載の電極用炭素材料。

10

【請求項 4】

電極用炭素材料のタッピング密度が $0.8 \sim 1.3 \text{g/cc}$ である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極用炭素材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電極用炭素材料を含有することを特徴とする、非水系二次電池用負極。

【請求項 6】

正極及び負極、並びに、電解液を備えると共に、該負極が、請求項 5 に記載の電極用炭素材料であることを特徴とする、非水系二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水溶媒二次電池に用いる電極用炭素材料の製造方法に関し、特に黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる多相構造を有する電極用炭素材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要になってきている。特にニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒二次電池が注目されてきている。その負極材料として、これまで金属や黒鉛などが検討されている。しかし、金属電極は、充放電を繰り返すと溶媒中の金属がデンドライト状に析出し、最終的には両極を短絡させてしまうという問題があった。また、黒鉛は、その層間に金属イオンの出入りが可能なため、短絡の問題は無いが、プロピレンカーボネート系の電解液を分解する上、エチレンカーボネート系の電解液では充放電サイクル特性が悪いという問題がある。

30

【0003】

一方、多相構造を有する炭素質物を用いることも検討されている。これは、結晶性の高い炭素質物の長所（高容量かつ不可逆容量が小さい）と短所（プロピレンカーボネート系電解液を分解する）および結晶性の低い炭素質物の長所（電解液との安定性に優れる）と短所（容量が小さく不可逆容量大）を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えによる。例えば、特開平 4 - 370662 号公報では、黒鉛性の高い炭素質物からなる核と、黒鉛性の低い炭素質物からなる比較的厚い表層からなる炭素質物粒子を用いることが示されている。また、特開平 9 - 213328 号公報では、ある特定範囲の有機化合物の残炭量となるような極微量（薄い）の有機化合物の炭化物が付着してなる炭素質物粒子を用いることが示されている。

40

【0004】

近年では、さらに高容量、高効率で、電解液に対する安全性の高い電極用炭素材料が求められており、そのために、タッピング密度が高く、比表面積の低い電極用炭素材料が求められている。

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者等は、黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる複合炭素質物からなる電極用炭素材料について鋭意検討を重ねた結果、高タッピング密度、低比表面積であり、且つ電極にした時の強度が強い電極用炭素材料を、安定して効率的に製造できることを見出し、本願発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明の要旨は、黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる電極用炭素材料であって、

該炭素材料の水銀ポロシメータによる細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔量が $0.05\sim 0.12\text{cc/g}$ である電極用炭素材料、に存する。

【発明の効果】

【0007】

本願発明の製造方法によれば、高容量、高効率で、電解液に対する安全性の高い電極用炭素材料並びに電極強度を安定的に効率よく製造することができるため、工業上非常に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本願発明における電極用炭素材料は、黒鉛性炭素質物の表面に有機化合物の炭化物が付着してなる複合炭素質物である。

(1) 原料の選択

本発明において最終的に核を形成する黒鉛性炭素質物(以下、炭素質物(N)とも称する)としては、その構造に対応する回折線のピークとして、(002)面の面間隔 d_{002} が、下限としては通常 0.335nm 以上、上限としては通常 0.345nm 以下、好ましくは 0.340nm 以下であり、また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が、下限としては通常 15nm 以上、好ましくは 50nm 以上、より好ましくは L_c が 80nm 以上であるものが好ましく、さらに、黒鉛性炭素質物の形状としては、粒状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒子状が好ましく、体積平均粒径にして通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $28\mu\text{m}$ 以下、通常 $5\mu\text{m}$ 以上であることを満たすならば、炭素質物粒子をはじめ、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、メソフェーズピッチ系、気相成長系それぞれの炭素繊維を粉末状に加工したのもを用いることができる。尚、これらは単体でも、これら2種以上を混合して用いてもよい。

【0009】

具体的な炭素質物(N)の調製方法としては、特に制限は無いが、例えば、

(a) 溶融溶解性有機化合物、熱硬化性高分子等を不活性ガス雰囲気下又は真空中において、 $1500\sim 3000$ 、好ましくは $2000\sim 3000$ の温度で加熱することによって、炭素化と黒鉛化を行う方法、

(b) カーボンブラック、コークス等、既製の炭素質物を更に加熱処理して黒鉛質化を適度に進行させる方法、

(c) 人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウイスキー、炭素繊維をそのままか、あるいは粒子径、繊維長の調整を行った後、粉末状にし、必要に応じて更に力学的なエネルギー処理を施したものをを用いる方法、

などを採用することができる。

これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛等を必要に応じて力学的なエネルギー処理を施したものの等の比表面積が高い材料は、より比表面積を下げるという点で好ましい。

【0010】

一方、最終的に炭素質物(N)の表面に付着せしめ、核となる炭素質物(N)を被覆す

る有機化合物の炭素化物（以下、炭化物（S）とも称する）の原料には、重質油など液相炭化反応を伴う有機化合物、熱硬化性樹脂などの固相炭化反応を伴う有機化合物又はそれらの混合物等の有機化合物を用いることができる。（（「炭素材の化学と工業」持田勲著、朝倉書店発行）参照）

【0011】

重質油としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンヘビーエンドタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、クレハピッチ、アシユランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

重質油と熱硬化性樹脂を混合する場合の重量比率の制限は無いが、通常1：100～100：1程度である。

【0012】

（2）混合比

本願発明においては、通常、かかる黒鉛性炭素質物粒子（N）と有機化合物を混合したものを加熱し、通常、中間物質を得て、その後炭化焼成、粉碎することにより、最終的に黒鉛性炭素質物（N）の表面に有機化合物の炭化物（S）が付着した複合炭素質物を得る。通常、得られる電極用炭素材料に対しての有機化合物の炭素化物の量（有機化合物の残炭量）が、後述する所定の範囲の値となるように有機化合物の種類および（N）に対する混合比率を選択して有機化合物の炭化物を付着せしめる。

【0013】

有機化合物の残炭量は、有機化合物の種類と有機化合物の混合割合により左右されるものであり、予めJIS K 2270により定められた試験方法の内、ミクロ法に従って求められた有機化合物の残炭率を測定した上で、下記式（1）のように表される。

【0014】

有機化合物の残炭量（重量％）＝100×有機化合物の残炭率（JIS K 2270ミクロ法）×有機化合物の重量／（黒鉛性炭素質物の重量＋有機化合物の残炭率（JIS K 2270ミクロ法）×有機化合物の重量）…式（1）

本願発明における有機化合物の残炭量は、下限としては、通常0.1重量％以上、好ましくは3重量％以上、上限としては、通常30重量％以下、好ましくは15重量％以下である。

本願発明において、かかる有機化合物の残炭量が少なすぎると、黒鉛性炭素質物の細孔への有機化合物の充填が不十分となりやすいと考えられ、

a．多相構造炭素質物の表面に黒鉛が露出しやすくなるため、電解液との安定性が低下しやすい、

b．細孔内に残ったガスが熱処理過程で噴出することにより、多相構造が破壊される恐れがある、

c．細孔が残ったままだと、導電性の悪化や金属イオン移動の妨げの原因になったり、又は、活物質である複合炭素質物の電解液に対する濡れ性が低いために、金属イオンの吸蔵・放出が行われる炭素質物表面が金属イオンの授受に関して均一に利用されにくい等の問題が生じやすい。一方、かかる有機化合物の残炭量が大きすぎる場合には、黒鉛性炭素質物の表面の細孔へ有機化合物が充填される以上の有機化合物により、複合炭素質物の物性が変化し悪影響が生じやすくなるものと考えられるが、放電容量が低下し、充放電効率が低下し、理論上電極容量の最大である黒鉛性炭素質物の特性を有効に利用しにくくなる。

【0015】

（3）製造方法

本願発明の製造方法について以下に説明する。本願発明の複合炭素質物の製造方法は主に次の工程からなる。

10

20

30

40

50

A 1 : 黒鉛性炭素質物 (N) と有機化合物とを混合する第一次混合工程

B 1 : A 1 で得られた黒鉛性炭素質物と有機化合物との混合物を加熱処理して該有機化合物を炭素化する第一次炭素化工程。

C 1 : B 1 で得られた複合炭素質物を粉体加工する第一次粉体加工工程。

(C 1 は、有機化合物の残炭量が少ない場合には、省略することもできる。)

A 2 : 前工程で得られた複合炭素質物と有機化合物あるいはこれに更に黒鉛性炭素質物を併せて混合する第二次混合工程

B 2 : A 2 で得られた複合炭素質物と有機化合物あるいはこれに更に黒鉛性炭素質物を併せて混合した混合物を加熱処理して該有機化合物を炭素化する第二次炭素化工程。

C 2 : B 2 で得られた複合炭素質物を粉体加工する第二次粉体加工工程。

10

これらの工程の内、A 2、B 2、C 2 の組合せ処理を 1 回以上繰り返す。その場合 C 2 は、有機化合物の残炭量が少ない場合には、省略することもできる。

【 0 0 1 6 】

A . 混合工程

本工程では、黒鉛性炭素質物 (N) または複合炭素質物と、有機化合物との混合物を得る。必要に応じて、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン等の芳香族系有機溶媒やキノリン、ピリジン等の複素環式化合物からなる溶媒を添加混合してもよい。

混合は、通常 2 0 ~ 1 0 0 、好ましくは 3 0 ~ 8 0 、より好ましくは 4 0 ~ 7 0 の温度で行う。混合温度が 2 0 より低い場合は、黒鉛性炭素質物 (N) または複合炭素質物と有機化合物との混合物の粘度が高くなって十分に混合できなかつたり、装置にかかる負荷が高くなつたりする。また、混合温度が 1 0 0 より高い場合は、該混合物から発生する揮発分が多くなるため安全性の面から好ましくない。

20

【 0 0 1 7 】

混合時の雰囲気は、空气中又は不活性ガス雰囲気中等任意の雰囲気を選択することができる。また、混合時の圧力は、減圧 ~ 加圧まで任意の圧力を選択すればよい。

混合は、回分式または連続式のいずれの装置で行っても良い。

回分式の場合、混合装置は攪拌翼を備えた混合機 1 機で構成しても、複数台で構成して順次、分散度の向上を図っても良い。回分式混合装置としては、2 本の杵型ブレードが固定式タンク内で遊星運動を行いながら回転する構造を有する混合機、高速高剪断ミキサーであるディゾルバーや高粘度用のパタフライミキサーの様な一枚のブレードがタンク内を攪拌・分散を行う形態の装置、半円筒状混合槽の側面に沿ってシグマ型等の攪拌翼が回転する構造を有する、いわゆるニーダー形式の装置、攪拌翼を合計 3 軸にしたトリミックスタイプの装置、分散槽内に回転ディスクと分散媒体を有するいわゆるビーズミル形式の装置等を用いることができる。また、(a) 内部にシャフトによって回転されるパドルが内装された反応室を有し、反応室内壁面はパドルの回転の最外線に実質的に沿って、好ましくは長い双胴型に形成され、パドルは互いに対向する側面を摺動可能に咬合するようにシャフトの軸方向に多数対配列された構造を有する反応機、(b) 内部に一本のシャフトとシャフトに固定された複数のすき状又は鋸歯状のパドルがパドルが位相を変えて複数配置された反応室を有し、その内壁面は、パドルの回転の最外線に実質的に沿って、好ましくは円筒型に形成された、その隙間を最小限とし、パドルはシャフトの軸方向に複数枚配列された構造の (外熱式) 反応装置を挙げることができる。

30

40

【 0 0 1 8 】

(a) タイプの反応装置としては例えば栗本鉄工所 (株) 製の「 K R C リアクタ 」や「 S C プロセッサ」、(株) 東芝機械セルマック製の「 T E M」、(株) 日本製鋼所製の「 T E X - K 」がある。また、(b) タイプの反応装置としては例えばレーディゲ社製の「レーディゲミキサー」、太平洋機工社製の「プローシェアーミキサー」、月島機械 (株) 製の「 D T ドライヤー 」がある。

【 0 0 1 9 】

一方、連続式の装置を用いる場合には、パイプラインミキサーを用いても良いし、連続式ビーズミル (媒体分散機) を用いても良い。

50

いずれの装置を用いるかは、炭素質物（N）と有機化合物とを混合した際の粘度を考慮して決定すればよい。このような構造を有する反応装置を用いることにより、炭素質物粒子（N）の細孔部分にも炭化物（S）が充填された、品質の良好な非水溶媒二次電池負極材料を得ることができる。

B．炭素化工程

上記混合工程で得られた黒鉛性炭素質物粒（N）または複合炭素質物と、有機化合物との混合物は、本工程において、通常、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス流通下で加熱処理され、有機化合物が炭素化される。

【0020】

炭素化温度は、用いる有機化合物の種類によって異なるが、温度下限は通常150以上、好ましくは500以上、更に好ましくは800以上である。

一方、上限温度は基本的に炭素質物（N）の結晶構造を上回る構造秩序を有しない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常2500以下、好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下が好ましい範囲である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定することができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温することもできる。

【0021】

なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でもよく、又、一基でも複数基でもよい。

本炭素化工程において、有機化合物が炭素化され、有機化合物の炭化物が黒鉛性炭素質物（N）表面の一部あるいは全体を被覆した状態で複合化した生成物（複合炭素質物）が得られる。

C．粉体加工工程

上記炭素化工程で得られた複合炭素質物に対し、粉碎、解砕、分級処理など粉体加工処理を施す。粉碎、解砕、分級処理の程度は特に限定されないが、通常、最終的な電極材料と同程度の大きさにする。

本発明の製造方法は、上記混合工程（A）及び炭素化工程（B）を複数回有することを特徴とする。具体的には、最終的に行う混合工程（A）炭素化工程（B）粉体加工工程（C）の前に、（A）（B）（C）の工程を、通常1～10回、好ましくは1～4回繰り返す。（ただし、（C）は、残炭量が少ない場合には省略することができる。）

これにより、（A）（B）（C）の工程を一回のみ行う場合よりも、有機化合物の炭化物を黒鉛性炭素質物（N）の表面に均一に被覆することができ、比表面積が小さく、タッピング密度が大きい複合炭素質物を得ることができ、更に、電極にした時の強度が強くなる。

【0022】

混合工程（A）において、1回毎の黒鉛性炭素質物（N）または複合炭素質物と、有機化合物との混合比は、最終的に得られる電極用炭素材料に含まれる有機化合物の炭化物（S）の量が所望の値になるように、混合工程（A）の回数によって適宜調整すればよい。

2回目以降の混合工程では、有機化合物に加えて、必要に応じて黒鉛性炭素質物を加えてもよい。

また、有機化合物の残炭量が少ない場合には、粉体加工工程（C）は一部省略することも可能である。

【0023】

最終的に行われる混合工程（A）炭素化工程（B）粉体加工工程（C）は、この前に行われる（A）（B）（C）の工程とほぼ同様の条件で実施することができるが、最終的炭素化工程については、例えば、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス流通下で、温度下限は通常500以上、好ましくは800以上、更に好ましくは850以上、温度上限は、通常2500以下、好ましくは2000以下、更に好まし

10

20

30

40

50

くは1500以下で行うことが好ましい。

(4) 電極用炭素材料(複合炭素質物)

本願発明の方法で得られる複合炭素質物は、全体として粒状、繊維状などの任意の形状を取りえるが、通常、粒状であることが好ましい。粒状の場合、体積平均粒径が1~100 μm 、好ましくは5~50 μm 、特に好ましくは20~35 μm である。

【0024】

BET法を用いて測定した本願発明の複合炭素質物の比表面積は、通常0.2~10 m^2/g 、好ましくは0.3~5 m^2/g 、特に好ましくは0.7~2.5 m^2/g の範囲である。

本願発明の方法で得られる複合炭素質物のタッピング密度は、通常0.5~2 g/cc 、好ましくは0.8~1.3 g/cc の範囲である。

10

【0025】

本願発明の方法で得られる複合炭素質物の平均円形度(粒子面積相当円の周囲長を分子とし、撮影された粒子投映像の周囲長を分母とした比率)は通常0.70~0.95、好ましくは0.80~0.90の範囲である。

なお、フロー式粒子像分析装置(東亜医用電子社製FPIA-2000)などを使用し、円相当径による粒径分布の測定および円形度の算出することができる。分散媒としてイオン交換水を使用し、界面活性剤としてポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートを使用する。円相当径とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円(相当円)の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投映像の周囲長を分母とした比率である。測定した全粒子の円形度を平均し、平均円形度とする。平均円形度は、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはでこぼこしているほど小さい値になる。

20

【0026】

本願発明の方法で得られる複合炭素質物の水銀ポロシメータ細孔量は通常0.05 cc/g 以上、好ましくは0.05~0.12 cc/g の範囲である。

本願発明の方法で得られる複合炭素質物の引っ掻き強度は、平均粒径20 μm 以上のものにおいては、通常100 g 以上、好ましくは170~300 g の範囲であり、平均粒径15 μm 未満のものにおいては、通常300 g 以上、好ましくは400 g 以上、特に好ましくは500~800 g の範囲である。

30

【0027】

(5) 二次電池

本発明の方法で得られる電極用炭素材料は、電池の電極として有用である。特にリチウム二次電池などの非水系二次電池の負極材料として極めて有用である。例えば、上記の方法にしたがって製造した電極用炭素材料を負極として使用し、通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせ構成した非水系二次電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、急速充放電容量が高く、またサイクル特性が優れ、高温下での放置における電池の保存性および信頼性も高く、高効率放電特性および低温における放電特性に極めて優れたものである。このような非水系二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。以下において、非水系二次電池を構成する部材の材料等を例示するが、使用し得る材料はこれらの具体例に限定されるものではない。

40

【0028】

非水系二次電池を構成する正極には、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 およびこれらの非定比化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2

50

、GeO₂等を用いることができる。正極の製造方法は特に制限されず、上記の電極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0029】

正極集電体には、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する弁金属またはその合金を用いるのが好ましい。弁金属としては、IIIIa、IVa、Va族(3B、4B、5B族)に属する金属およびこれらの合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Taおよびこれらの金属を含む合金などを例示ことができ、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAlおよびその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

【0030】

非水系二次電池に使用する電解液としては、非水系溶媒に溶質(電解質)を溶解したものをを用いることができる。溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩などを用いることができる。具体的には、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃からなる群から選択される1以上の化合物を用いるのが好ましい。

【0031】

非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル化合物；1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル；クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートなどを用いることができる。溶質および溶媒はそれぞれ1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも非水系溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有するものが好ましい。

【0032】

非水系二次電池に使用するセパレーターの材質や形状は特に制限されない。セパレーターは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレーターは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

【0033】

非水系電解液、負極および正極を少なくとも有する非水系電解液二次電池を製造する方法は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。非水系電解液二次電池には、非水系電解液、負極、正極の他に、必要に応じて、外缶、セパレーター、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。その製法は、例えば外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。電池の形状は特に制限されず、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等にする事ができる。

【0034】

本発明の効果が得られる原因は定かではないが、同一の有機化合物の残炭量であっても、複数回に分けて被覆することにより、被覆表面の凹凸が少なく、均一に被覆することができ、その結果、比表面積が小さく、タッピング密度が大きい複合炭素質物を得ることができ、更に、電極にした時の強度が強くなることが考えられる。

【実施例】

【0035】

10

20

30

40

50

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの例によってなんら限定されるものではない。

得られた電極用炭素材料（複合炭素質物）の物性測定方法を以下に示す。

体積基準平均粒径：

界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの2体積%水溶液（約1ml）を電極用炭素材料に混合し、イオン交換水を分散媒としてレーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製LA-700）にて体積基準の平均粒径（メジアン径）を測定した。

【0036】

BET比表面積：

島津製作所社製ジェミニ2360を用い、予備乾燥として350に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着による相対圧0.04~0.31におけるBET6点法によって測定した。

タッピング密度：

粉体密度測定器（ホソカワミクロン社製パウダ-テスト-）を用い、電極用炭素材料が透過する篩として目開き300 μ mの篩を使用し、100cm³のタッピングセルに粉体を落下させてセルを満杯に充填した後、ストローク長10mmのタッピングを500回行って、その時のタッピング密度を測定した。

【0037】

水銀ポロシメータ細孔量（cc/g）（細孔径0.1 μ m以下）：

粉体層の中へ水銀を圧入し、その水銀圧入時の圧力と圧入量から粉体層中の粒子間及び粒子内の細孔量分布を細孔量測定装置（アコム社製ポロシメータ2000）を使用して測定した。

【0038】

引っ掻き強度（g）：

鉛筆引っ掻き試験機（日東精機社製）を使用し、極板の引っ掻き強度を測定した。引っ掻き治具は、鉛筆に代替し、0.5R7のステンレス棒を使用した。

測定方法は、引っ掻き試験機の試験片取り付け台に塗布面を上向きにした状態の電極（金属箔とその上に塗布された粉体層）を取り付けた後、試験片にかかるステンレス棒の荷重が、正にも負にも偏らないようににバランスおもりで調整する。次いで、おもり台におもりを載せ、ハンドルを一定の速さで回して試験片を約5mm水平方向に移動させることで塗布面を引っ掻く。引っ掻いた塗布面がすべて削れ、銅箔が完全に見えた時のおもりの重量を試験片の引っ掻き強度とした。

試験片を移動方向に対して直角にずらして位置を変え合計5回引っ掻き、平均値を取った。

有機化合物の残炭量：

有機化合物の残炭量が、5~12重量%となるように有機化合物の量を調整した。

【0039】

以下の実施例、比較例においては、以下のことは共通して行った。

混合工程では、内容積130リットルのレディゲミキサーに、炭素質物（N）としての黒鉛粉末を投入し、有機化合物として石油系タール（50における粘度50cp）を加えて、60で10分間攪拌して、黒鉛粉末と石油系タールとの混合物を得た。

【0040】

比較例1

炭素質物（N）としての平均粒径25 μ mの黒鉛粉末30kgに、有機化合物として石油系タール10kgを加えて、混合し、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。炭素化工程で得られた複合物を粉碎機を用いて解砕する粉体加工工程を行い、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

10

20

30

40

50

【0041】

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

実施例1

比較例1と同様に、第一次混合、第一次炭素化、第一次粉体加工としての粉砕を行った。

次いで、得られた複合炭素質物の粉末30kgに、有機化合物として石油系タール10kgを更に加えて、混合し、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300℃まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。上記の第二次炭素化工程で得られた複合物を粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

10

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

【0042】

実施例2

比較例1と同様な第一次混合を、有機化合物としての石油系タールを6kgと変えて行った。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で100分で500℃まで昇温し、15分保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。炭素化工程で得られた複合物を、粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

20

【0043】

次いで、得られた複合炭素質物の粉末30kgに、有機化合物として石油系タール6kgを更に加えて、第二次混合を行い、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300℃まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。上記の第二次炭素化工程で得られた複合物を、粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった

複合炭素質物の粉末を得た。

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

【0044】

実施例3

比較例1と同様な第一次混合、第一次炭素化、第一次粉体加工を、有機化合物としての石油系タールを6kgと変えて行った。

次に、実施例2と同様な第二次混合工程、第二次炭素化工程、第二次粉体加工工程の組合せを、2回繰り返した以外同一にして複合炭素質物の粉末を得た。

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

30

【0045】

実施例4

比較例1と同様な第一次混合、第一次炭素化、第一次粉体加工を、有機化合物としての石油系タールを6kgと変えて行った。

次に、実施例2と同様な第二次混合工程、第二次炭素化工程、第二次粉体加工工程の組合せを3回繰り返した以外同一にして複合炭素質物の粉末を得た。

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

40

【0046】

比較例2

炭素質物(N)としての平均粒径1

0μmの黒鉛粉末30kgに、有機化合物として石油系タール13kgを加えて、混合し、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300℃まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。

50

炭素化工程で得られた複合物を、粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

【0047】

実施例5

炭素質物(N)としての平均粒径10 μ mの黒鉛粉末30kgに、有機化合物として石油系タール7.5kgを加えて、第一次混合を行い、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300℃まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。上記の第一次炭素化工程で得られた複合物を、粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

10

【0048】

次いで、得られた複合炭素質物の粉末30kgに、有機化合物として石油系タール7.5kgを更に加えて、第二次混合し、混合物を得た。

次いで得られた混合物を加熱炉に入れ、窒素ガス雰囲気下で4時間半で1300℃まで昇温し、2時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆層が炭素化した複合物を得た。上記の第二次炭素化工程で得られた複合物を、粉砕機を用いて解砕し、一定の粒度分布をもった複合炭素質物の粉末を得た。

【0049】

得られた複合炭素質物の粉末の分析結果を表1に示す。

20

【0050】

【表1】

表1

粉体物性	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5
平均粒子径 (μ m)	26	26	27	28	25	11	12
比表面積 (m^2/g)	2.8	1.4	1.5	1.1	1.0	3.7	2.8
タッピング 密度 (g/cc)	1.05	1.10	1.08	1.23	1.34	0.98	1.07
水銀吸入法 相孔量 0.9 ~ 0.01 μ m (cc/g)	0.18	0.08		0.08	0.06		
引かき強度 (g)	150	170	182	266	288	450	880

30