

(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2012-146676

(P2012-146676A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012. 8. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/36 D	
	HO 1 M 4/02 1 1 1	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-69127 (P2012-69127)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成24年3月26日 (2012. 3. 26)		三菱化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-174685 (P2006-174685) の分割	(71) 出願人	000219576
原出願日	平成18年6月26日 (2006. 6. 26)		東海カーボン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-186597 (P2005-186597)		東京都港区北青山 1 丁目 2 番 3 号
(32) 優先日	平成17年6月27日 (2005. 6. 27)	(74) 代理人	100125748
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高橋 徳明
		(72) 発明者	松本一志
			香川県坂出市番の州町 1 番地 三菱化学株 式会社社内
		(72) 発明者	佐藤秀治
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用黒鉛質複合粒子、それを含有する負極活物質材料、負極及び非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】高容量化のために集電体上の負極活物質材料を有する活物質層を高密度化しても、初期サイクル時の充放電不可逆容量の十分小さい非水系二次電池を提供すること。

【解決手段】要件 (1) 及び (2)

(1) レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積基準メジアン径を $D_L \mu m$ とし、SEMにおいて、粒子の測定面積 S から求めた平均円相当粒子径を D_S としたとき、 D_L / D_S が、1 より大きく、2 以下、

(2) ラマンスペクトルにおいて、 $1580 cm^{-1}$ 付近の最大ピークの強度 I_A と、 $1360 cm^{-1}$ 付近の最大ピークの強度 I_B の強度比 I_B / I_A をラマンR値としたとき、ラマンR値が、0.04 以上、0.14 以下、

を満たし、タップ密度が $0.7 g / cm^3$ 以上、 $1.5 g / cm^3$ 以下であり、黒鉛質複合粒子の原料である炭素質粒子に球形化天然黒鉛を用いたものである非水系二次電池用黒鉛質複合粒子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

要件 (1) 及び (2)

(1) ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの 0.2 質量%水溶液 10 mL に粒子 10 mg を懸濁させ、市販のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置に導入し、28 kHz の超音波を出力 60 W で 1 分間照射した後に測定した体積基準メジアン径を D_L μm とし、走査型電子顕微鏡観察において、輪郭が他の粒子の輪郭と重なっていない粒子を 100 個選択し、そのそれぞれの測定面積 S から、 $2 \times (S / 3.14)^{0.5}$ により求めた円相当粒子径について、該 100 個の粒子の平均値を求め、それを平均円相当粒子径 D_s μm としたとき、 D_L / D_s が、1 より大きく、2 以下、

(2) ラマンスペクトルにおいて、 1580 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_B の強度比 I_B / I_A をラマン R 値としたとき、ラマン R 値が、0.04 以上、0.14 以下、を満たし、タップ密度が 0.7 g/cm^3 以上、 1.5 g/cm^3 以下であり、黒鉛質複合粒子の原料である炭素質粒子に球形化天然黒鉛を用いたものであることを特徴とする非水系二次電池用黒鉛質複合粒子。

【請求項 2】

平均円形度が、0.8 以上、0.95 以下のものである請求項 1 記載の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子。

【請求項 3】

タップ密度が、 0.9 g/cm^3 以上、 1.3 g/cm^3 以下のものである請求項 1 又は請求項 2 記載の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子。

【請求項 4】

黒鉛質複合粒子が、炭素質粒子が焼成された黒鉛質粒子の少なくとも一部に、バインダーが焼成されたものが結合した構造を有するものである請求項 1 ないし請求項 3 の何れかの請求項記載の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 の何れかの請求項記載の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子を含有することを特徴とする非水系二次電池用負極活物質材料。

【請求項 6】

更に、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛、樹脂被覆黒鉛及び非晶質炭素よりなる群から選ばれる 1 種以上の炭素質活物質粒子を含有する請求項 5 記載の非水系二次電池用負極活物質材料。

【請求項 7】

負極活物質材料を 100 重量部、スチレンブタジエンゴムの水分散液を固形分として 2 重量部及び重量平均分子量 25 万～30 万のカルボキシメチルセルロースの水溶液を固形分として 1 重量部を配合して水系スラリーとし、この水系スラリーを厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、乾燥膜厚 $10 \pm 0.1\text{ mg/cm}^2$ となるようドクターブレードを用いて塗布して乾燥させた後に、直径 20 cm のローラを有するロールプレスを用いて、1 回のプレスで、密度 $1.73 \pm 0.03\text{ g/cm}^3$ となるようプレス荷重を調整して幅 5 cm の活物質層を形成させるときの該プレス荷重が、 $200\text{ kgf}/5\text{ cm}$ 以上、 $1200\text{ kgf}/5\text{ cm}$ 以下である請求項 5 又は請求項 6 記載の非水系二次電池用負極活物質材料。

【請求項 8】

集電体及びその上に形成された活物質層を有する負極であって、該活物質層が、少なくとも請求項 5 ないし請求項 7 の何れかの請求項記載の非水系二次電池用負極活物質材料を用いて形成されていることを特徴とする非水系二次電池用負極。

【請求項 9】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を有する非水系二次電池であって、該負極が、請求項 8 記載の非水系二次電池用負極であることを特徴とする非水系二次電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池に用いる黒鉛質複合粒子と、その黒鉛質複合粒子を含有する負極活物質材料と、その負極活物質材料を用いて形成された負極と、その負極を有する非水系二次電池に関するものであり、更に詳しくは、高容量であり、小さい充放電不可逆容量を達成できる黒鉛質複合粒子、負極活物質材料、負極及び非水系二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池や、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系二次電池が注目されてきている。

【0003】

非水系二次電池の負極活物質材料としては、コスト、耐久性、容量の点で、黒鉛が使用されることが多い。しかしながら、高容量化のために極板上の負極活物質材料を含む活物質層を高密度化すると、初期サイクル時の充放電不可逆容量が増えるといった問題点があった。

【0004】

特許文献1には天然黒鉛及びバインダーを捏合して捏合物を得、700～1500℃で一次加熱して該バインダーを炭素化し、次いで、2400～3000℃で二次加熱することにより、天然黒鉛の純化及び炭素化されたバインダーの黒鉛化を同時に行う炭素複合材料の製造方法が記載されている。しかしながら、特許文献1においては、出発原料として鱗状又は鱗片状天然黒鉛を想定しているものであり、活物質層の高密度化、充放電不可逆容量低減は不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-086343号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、高容量化のために集電体上の負極活物質材料を有する活物質層を高密度化しても、初期サイクル時の充放電不可逆容量の十分小さい非水系二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、黒鉛質複合粒子の核となる炭素質粒子が、最終黒鉛質複合粒子中で、ある特定の割合で結合しているもの、すなわち、レーザー散乱式粒度分布測定より求めたメジアン径と走査型電子顕微鏡観察により求めた平均円相当粒子径の比が特定の数値範囲にあるものであって、ラマンR値が特定範囲にある黒鉛質複合粒子を用いることによって、上記課題を解決した非水系二次電池が得られることを見出し本発明に到達した。

【0008】

すなわち本発明は、次の要件(1)及び(2)

(1) ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液10mLに粒子10mgを懸濁させ、市販のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置に導入し、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後に測定した体積基準メジアン径を D_L μmとし、走査型電子顕微鏡観察において、輪郭が他の粒子の輪郭と重なっていない粒子を100個選択し、そのそれぞれの測定面積 S から、 $2 \times (S / 3.14)^{0.5}$ により求め

10

20

30

40

50

た円相当粒子径について、該100個の粒子の平均値を求め、それを平均円相当粒子径 $D_s \mu m$ としたとき、 D_L / D_s が、1より大きく、2以下、

(2) ラマンスペクトルにおいて、 $1580 cm^{-1}$ 付近の最大ピークの強度 I_A と、 $1360 cm^{-1}$ 付近の最大ピークの強度 I_B の強度比 I_B / I_A をラマンR値としたとき、ラマンR値が、0.04以上、0.14以下、

を満たすことを特徴とする非水系二次電池用黒鉛質複合粒子を提供するものである。

【0009】

また本発明は、上記非水系二次電池用黒鉛質複合粒子(A)、及び要すれば、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛、樹脂被覆黒鉛及び非晶質炭素よりなる群から選ばれる1種以上の炭素質活物質粒子(B)を含有することを特徴とする非水系二次電池用負極活物質材料を提供するものである。

10

【0010】

更にまた本発明は、集電体及びその上に形成された活物質層を有する負極であって、該活物質層が、少なくとも上記非水系二次電池用負極活物質材料を用いて形成されていることを特徴とする非水系二次電池用負極を提供するものである。

【0011】

また、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を有する非水系二次電池であって、該負極が、上記非水系二次電池用負極であることを特徴とする非水系二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子を用いると、負極の集電体上の活物質層を高密度化した場合においても、初期サイクル時の充放電不可逆容量が小さく、高容量の非水系二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明するが、以下に記載する発明構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの形態に特定されるものではない。

【0014】

30

本発明において、用語は以下のように定義、使用する。すなわち、本発明の黒鉛質複合粒子において、炭素質粒子が焼成された部分を黒鉛質粒子ということがある。本発明の炭素質複合粒子、それに要すれば炭素質活物質粒子が混合されてなるものをも含めて負極活物質材料と定義する。少なくとも負極活物質材料と結着剤を用いて活物質層を得、負極用の集電体上に少なくとも活物質層を有しているものを極板又は負極と定義し、少なくとも負極と正極と電解質を有して非水系二次電池が構成される。

【0015】

[1] 非水系二次電池用負極活物質材料

(A) 黒鉛質複合粒子の構成

本発明の負極活物質材料は、本発明の黒鉛質複合粒子を主成分とする。そして本発明の黒鉛質複合粒子は、例えば、炭素質粒子と黒鉛化可能なバインダー(以下単に、「バインダー」ということがある)とを捏合し、捏合物の成形体を、粉碎後に黒鉛化又は黒鉛化後に粉碎することにより得られる。すなわち、この場合、形成された黒鉛質複合粒子の構成は、炭素質粒子が焼成された黒鉛質粒子の少なくとも一部(一部又は全て)に、バインダーが焼成されたもの(これも黒鉛質である)が結合した構造を有するものである。また、本発明の黒鉛質複合粒子は、バインダーが焼成されたものにより、黒鉛質粒子同士がある程度の割合で結合しているものも含む(以下これらも含めて、「本発明の黒鉛質複合粒子」という)。

40

【0016】

本発明の黒鉛質複合粒子の原料である炭素質粒子としては、焼成によって黒鉛化が可能

50

な炭素の粒子であれば特に限定はないが、天然黒鉛、人造黒鉛、球形化黒鉛、コークス粉、ニードルコークス粉、樹脂の炭化物粉等が挙げられる。これらのうち、活物質層作成時に活物質層の密度を上げ易いという点から、天然黒鉛を用いることが好ましい。中でも黒鉛を球形化処理した球形化黒鉛が特に好ましい。

【0017】

黒鉛化可能なバインダーとしては、焼成によって黒鉛化が可能な炭素質であれば特に限定はなく、タール、軟ピッチから硬ピッチまでの石油系及び石炭系の縮合多環芳香族類が好ましく用いられる。具体的には、含浸ピッチ、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留系重質油、エチレンヘビーエンドタール等の分解系重質油等の石油系重質油等が挙げられる。

10

【0018】

(B) 黒鉛質複合粒子の物性

本発明の黒鉛質複合粒子は、少なくとも以下の要件(1)及び要件(2)を満たすものである。

(a) 要件(1)

(イ) レーザー散乱式粒度分布測定により求めた体積基準メジアン径の定義

界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(例として、ツィーン20(登録商標))の0.2質量%水溶液10mLに、黒鉛質複合粒子10mgを懸濁させ、市販のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(例として、ホリバ製作所製LA-920)に導入し、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、測定装置における体積基準メジアン径として測定したものを、本発明における体積基準メジアン径 D_L μ mと定義する。

20

【0019】

(ロ) 走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」と略記する)観察により求めた平均円相当粒子径の定義

SEM観察において、輪郭が他の粒子の輪郭と重なっていない黒鉛質複合粒子を100個選択し、そのそれぞれの測定面積 S から、 $2 \times (S/3.14)^{0.5}$ により求めた円相当粒子径について、該100個の粒子の平均値を求め、それを本発明における平均円相当粒子径 D_S μ mと定義する。粒子の輪郭が他の粒子の輪郭と重なっているものの中には、2個以上の炭素質粒子が結合して黒鉛化可能なバインダーと共に焼成され、1個の黒鉛質複合粒子を形成している場合もあるので、それらは上記100個として選択されない。すなわち、上記100個は全て1個の炭素質粒子がバインダーと共に焼成されたものである。このような黒鉛質複合粒子100個の選択は無作為に行われる。また、測定面積 S は、SEM観察において真上から黒鉛質複合粒子を観察した時の粒子の輪郭で囲まれた部分の面積である。

30

【0020】

(ハ) 範囲

本発明においては、 D_L/D_S の上限は2以下であることが必須である。好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下、更に好ましくは1.3以下である。 D_L/D_S がこの上限を上回ると、負極活物質材料として用いた場合、活物質層塗工時に、すじひきが発生しやすくなり、負極作成時の歩留まりが悪くなる場合がある。

40

【0021】

D_L/D_S の下限は1より大きいことが必須である。好ましくは1.15以上、特に好ましくは1.2以上である。 D_L/D_S がこの下限を下回ると、初期サイクルにおける充放電不可逆容量が大きくなる場合がある。

【0022】

ここで、 D_L/D_S は、二つの異なる方法により得られた粒子径の比であり、粒子の形状に関する数値である。この数値が $1 < D_L/D_S \leq 2$ を満たすことが必須であるということは、核となる粒子である炭素質粒子由来の黒鉛質粒子が、ある特定の割合で最終黒鉛質複合粒子中で結合していることを意味する。すなわち、炭素質粒子由来の黒鉛質粒子

50

が2個以上結合してバインダーと共に焼成されて黒鉛質複合粒子を形成している場合の D_L は、黒鉛質粒子1個ずつを含んでいる黒鉛質複合粒子の D_L より一般に大きくなる。一方、 D_S については、上記した通り、黒鉛質粒子が2個以上結合した黒鉛質複合粒子は測定される100個の粒子として選択されない。従って、 D_L/D_S の数値範囲で、その結合割合を規定することができる。

【0023】

D_L は、 D_L/D_S が上記範囲である限り限定されないが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $13\mu\text{m}$ 以上である。また、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下である。 D_L が大きすぎると、負極活物質材料として用いた場合、活物質層塗工時にすじひきが発生しやすくなり、負極作成時の歩留まりが悪くなる場合がある。一方、 D_L が小さすぎると、初期サイクルにおける充放電不可逆容量が大きくなる場合がある。

10

【0024】

D_S は、 D_L/D_S が上記範囲である限り限定されないが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $13\mu\text{m}$ 以上である。また、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。 D_S が大きすぎると、負極活物質材料として用いた場合、活物質層塗工時にすじひきが発生しやすくなり、負極作成時の歩留まりが悪くなる場合がある。一方、 D_S が小さすぎると、初期サイクルにおける充放電不可逆容量が大きくなる場合がある。

20

【0025】

(b) 要件(2)

(イ) ラマンR値の定義

後述するようなラマン測定において得られたラマンスペクトルにおいて、 1580cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_A と、 1360cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_B の強度比 I_B/I_A をラマンR値と定義する。

【0026】

ラマン測定は、ラマン分光器(例えば、日本分光社製ラマン分光器)を用い、測定対象粒子を測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。測定条件は以下の通りである。

30

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5nm

試料上のレーザーパワー : $15\sim 25\text{mW}$

分解能 : 4cm^{-1}

測定範囲 : $1100\text{cm}^{-1}\sim 1730\text{cm}^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定 : バックグラウンド処理、スムージング処理

(単純平均、コンボリューション5ポイント)

【0027】

1580cm^{-1} 付近の最大ピークは、黒鉛結晶質構造に由来するピークであり、 1360cm^{-1} 付近の最大ピークは、構造欠陥により対称性の低下した炭素原子に由来するピークである。

40

【0028】

(ロ) 範囲

本発明においては、ラマンR値は 0.14 以下が必須である。好ましくは 0.13 以下、特に好ましくは 0.12 以下である。ラマンR値がこの上限を上回ると、初期サイクルにおける充放電不可逆容量が大きくなる場合がある。また、ラマンR値は 0.04 以上が必須である。性能上は、ラマンR値は低い方が好ましいが、ラマンR値 0.04 未満のものを得ようとする歩留まりが悪化し、著しく生産性が悪くなる場合がある。

【0029】

また、本発明の黒鉛質複合粒子における 1580cm^{-1} 付近の最大ピークのラマン半値幅は特に制限されないが、通常 18cm^{-1} 以上、好ましくは 19cm^{-1} 以上、また

50

、通常 23 cm^{-1} 以下、好ましくは 21 cm^{-1} 以下の範囲である。ラマン半値幅がこの範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、高密度化した場合に集電体の面と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶が乱れ、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

【0030】

本発明の黒鉛質複合粒子は、要件(1) D_L/D_S が1より大きく、2以下、かつ、要件(2) ラマンR値が0.04以上0.14以下、を満たすことが必須である。黒鉛質粒子が2個以上結合した黒鉛質複合粒子の割合を減少させるために、焼成後の粉碎を過度に行えば、 D_L/D_S を容易に2以下にすることはできるが、それによってラマンR値が0.14以上になった場合には、充放電不可逆容量が大きくなってしまいう場合があり、その場合には本発明の効果が得られ難いこともある。

10

【0031】

要件(1) D_L/D_S が1より大きく、2以下、かつ、要件(2) ラマンR値が0.04以上0.14以下を満たした黒鉛質複合粒子の製造方法は、要件(1)と要件(2)を結果として満たしていれば特に限定はない。要件(1)と要件(2)を満たす本発明の黒鉛質複合粒子の製造方法については、後の製造方法の項で詳述するが、原料である炭素質粒子についての工夫、炭素質粒子とバインダーを混練(捏合)する際の工夫等で、特定の個数割合で適度に結着した黒鉛質複合粒子を得ることができ、要件(1)と要件(2)を満たすことができる。例えば、上記粉体物性を示す黒鉛質複合粒子を製造する方法の一例として、特定の球形化天然黒鉛をバインダー(ピッチ)と捏合、成形し、焼成、黒鉛化する方法等が挙げられる。

20

【0032】

(c) 平均円形度

(イ) 平均円形度の定義

平均円形度は、測定対象(黒鉛質複合粒子)0.2gを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0.2体積%水溶液50mLに混合し、フロー式粒子像分析装置(例えば、シスメックスインダストリアル社製「FPIA-2000」)を用い、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6μm~400μmに指定し、粒径10μm~40μmの範囲の粒子について測定した下記式

30

平均円形度 = 粒子投影面積と同じ面積の円の周長 / 粒子投影像の周長

【0033】

(ロ) 範囲

本発明においては、平均円形度は特に制限されないが、好ましくは0.8以上、特に好ましくは0.85以上、更に好ましくは0.9以上である。また、好ましくは0.98以下、特に好ましくは0.95以下である。平均円形度がこの範囲を下回ると、粒子間の空隙が小さくなり、負荷特性が低下する場合がある。一方、平均円形度がこの範囲を上回る値とするためには、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、剪断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える球形化処理を強く又は長時間行なう必要性があり、球形化時に副生する微粉を多く取り除かなければならず、製造コストが高くなる場合もある。

40

【0034】

(d) タップ密度

(イ) タップ密度の定義

本発明において、タップ密度は、粉体密度測定器((株)セイシン企業社製「タップデンスーKYT-4000」)を用い、直径1.6cm、体積容量20cm³の円筒状タップセルに、目開き300μmの篩を通して、黒鉛質複合粒子を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長10mmのタップを1000回行って、その時のタップ密度を測定した値として定義される。

【0035】

50

(ロ) 範囲

本発明の黒鉛質複合粒子のタップ密度は特に限定はないが、 0.7 g/cm^3 以上が好ましく、 0.75 g/cm^3 以上が特に好ましく、 0.8 g/cm^3 以上が更に好ましく、更に特に 0.9 g/cm^3 以上であればより好ましい。また、 1.5 g/cm^3 以下が好ましく、 1.3 g/cm^3 以下が特に好ましい。タップ密度が低すぎると、負極の製造に際して集電体に塗布する負極活物質材料のスラリー濃度を低下させる必要があり、塗膜の密度が小さくなり、プレスしたとき黒鉛質複合粒子が破壊されやすく、電池性能が低下する場合がある。逆に、タップ密度が高すぎると、塗工性が悪化するため黒鉛質複合粒子の形状と粒径分布の調整に更なる工程が必要で、収率が低下し、かつコストが上昇する場合がある。

10

【0036】

(e) 比表面積

本発明の黒鉛質複合粒子のBET法で測定した比表面積については特に限定はないが、通常 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、通常 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲を下回ると、出力特性が低下する場合がある。一方、比表面積がこの範囲を上回ると、初期不可逆容量が大きくなり、サイクル特性が悪化する場合がある。

【0037】

なお、本発明において、比表面積は次の方法で測定され定義される。すなわち、大倉理研社製比表面積測定装置「AMS8000」を用いて、窒素ガス吸着流通法によりBET 1点法にて測定する。具体的には、試料（黒鉛質複合粒子） 0.4 g をセルに充填し、 350°C に加熱して前処理を行った後、液体窒素温度まで冷却して、窒素 30% 、He 70% のガスを飽和吸着させ、その後室温まで加熱して脱着したガス量を計測し、得られた結果から、通常のBET法により比表面積を算出する。

20

【0038】

(f) 極板上黒鉛結晶配向比

本発明の黒鉛質複合粒子を用いて、下記の極板作製方法Aにより作製された所定極板について、下記の方法で測定した極板上黒鉛結晶配向比 I_{110}/I_{004} については特に限定はないが、通常 0.08 以上、好ましくは 0.09 以上、特に好ましくは 0.10 以上、また、通常 0.20 以下、好ましくは 0.18 以下、特に好ましくは 0.16 以下である。配向比 I_{110}/I_{004} が上記範囲を下回ると、電池を作製したときの電池充電時の電極膨張が大きくなり、電極の単位体積当たりの電池容量を大きくし難く、更にはサイクル試験中に膨張収縮により活物質の脱落等によりサイクル特性が低下しやすい。一方、配向比 I_{110}/I_{004} が上記範囲を上回ると、プレス後の電極の充填密度を上げ難くなる場合もある。

30

【0039】

ここで、極板上黒鉛結晶配向比 I_{110}/I_{004} とは、電極の厚み方向に対する、黒鉛結晶六角網面の配向の程度を表す指標である。配向比 I_{110}/I_{004} が大きいほど、粒子の黒鉛結晶六角網面の方向が揃っていない状態を表す。

【0040】

〔極板作製方法A〕

黒鉛質複合粒子 100 重量部に、スチレンブタジエンゴムの水性ディスパーションを固形分として 2 重量部、カルボキシメチルセルロース（重量平均分子量 25 万～ 30 万）水溶液を固形分として 1 重量部加えてスラリーとし、このスラリーを厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔よりなる集電体上に乾燥後重量として $10 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ 付着するようにドクターブレードを用いて塗布して乾燥させた後に、ロールプレス（カレンダー）を用いて、活物質層が $1.73 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ になるようにプレス荷重を調整し、1回のプレスで圧密する。

【0041】

〔極板上黒鉛結晶配向比の測定方法〕

40

50

上記極板作製方法Aで調製した極板について、X線回折により極板上の黒鉛の(110)面と(004)面とのチャートを測定し、測定したチャートについて、プロファイル関数として非対称ピアソンVIIを用いて、フィッティングすることによりピーク分離を行ない、(110)面と(004)面のピークの積分強度を算出する。得られた積分強度から、「(110)面積分強度/(004)面積分強度」で表わされる比率を算出し、極板上黒鉛結晶配向比と定義する。

【0042】

ここでのX線回折測定条件は次の通りである。なお、「 2θ 」は回折角を示す。

ターゲット：Cu (K α 線) グラファイトモノクロメーター

スリット：発散スリット=1度、受光スリット=0.1mm、散乱スリット=1度

測定範囲及びステップ角度/計測時間：

(110)面： $76.5^\circ \leq 2\theta \leq 78.5^\circ$ 0.01度/3秒

(004)面： $53.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.0^\circ$ 0.01度/3秒

試料調製：ガラス板に0.1mm厚さの両面テープで所定極板を固定

【0043】

(g) プレス荷重

前記の極板作製方法Aにより、活物質層の密度が $1.73 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ である極板を作製する際に必要とされるプレス荷重の範囲については特に限定はないが、長さ5cmあたりに換算して、好ましくは200kgf/5cm以上、特に好ましくは250kgf/5cm以上、更に好ましくは300kgf/5cm以上であり、また、通常1200kgf/5cm以下、好ましくは1000kgf/5cm以下、特に好ましくは850kgf/5cm以下であるような黒鉛質複合粒子が望ましい。すなわち、上記範囲のプレス荷重に調整することにより、活物質層の密度が $1.73 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ の極板を作製できるような黒鉛質複合粒子が、本発明の黒鉛質複合粒子として好ましい。

【0044】

プレス荷重がこの下限を下回るような黒鉛質複合粒子では、その黒鉛質複合粒子はつぶれやすく、極板の活物質層の密度を制御しにくく、電極にした際に浸液性が悪く、浸液速度が小さくなる場合がある。更に、負極材料がつぶれてリチウムイオンのパスを塞ぐ場合があり、レート特性が低下する場合がある。一方、プレス荷重がこの上限を上回るような黒鉛質複合粒子では、活物質層の極板からの剥離が大きくなる傾向がある。

【0045】

上記範囲のプレス荷重を有する黒鉛質複合粒子の製造方法は特に限定はないが、炭素質粒子種、バインダー量、黒鉛化度等を工夫することによって得ることができる。

【0046】

上記本発明の非水系二次電池用黒鉛質複合粒子（以下、「黒鉛質複合粒子(A)」と略記する場合がある）は、単独で非水系二次電池用負極活物質材料とすることもできるが、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛、樹脂被覆黒鉛及び非晶質炭素よりなる群から選ばれる1種以上の炭素質活物質粒子（以下、「炭素質活物質粒子(B)」と略記する）を更に含有させて非水系二次電池用負極活物質材料とすることも好ましい。

【0047】

炭素質活物質粒子(B)を適宜選択して混合することによって、導電性の向上によるサイクル特性の向上や充電受入性の向上、不可逆容量の低減、また、プレス性の向上が可能となる。炭素質活物質粒子(B)を混合する場合の量の下限は、負極活物質材料全体に対して、0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上であり、上限は80質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、導電性向上の効果が得にくい場合がある。また上回ると、初期不可逆容量の増大を招く場合がある。

【0048】

炭素質活物質粒子(B)のうちで、天然黒鉛としては、例えば、高純度化した鱗片状黒鉛や球形化した黒鉛を用いることができる。天然黒鉛の体積基準平均粒径は、通常8 μm

以上、好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $60\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下の範囲である。天然黒鉛のBET比表面積は、通常 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。

【0049】

人造黒鉛としては、例えば、コークス粉や天然黒鉛をバインダーで複合化した粒子、単一の黒鉛前駆体粒子を粉状のまま焼成、黒鉛化した粒子等を用いることができる。

【0050】

非晶質被覆黒鉛としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛に非晶質前駆体を被覆、焼成した粒子や、天然黒鉛や人造黒鉛に非晶質をCVDにより被覆した粒子を用いることができる。

【0051】

樹脂被覆黒鉛としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛に高分子材料を被覆、乾燥して得た粒子等を用いることができ、非晶質炭素としては、例えば、バルクメソフェーズを焼成した粒子や、炭素前駆体を不融化处理し焼成した粒子を用いることができる。

【0052】

このうち、本発明の黒鉛質複合粒子に、炭素質活物質粒子(B)として配合して用いる場合、特に天然黒鉛が、高容量が維持されるので好ましい。

【0053】

黒鉛質複合粒子(A)に炭素質活物質粒子(B)を混合して負極活物質材料とする場合、炭素質活物質粒子(B)の混合割合は、負極活物質材料全体に対して、好ましくは5質量%以上、特に好ましくは15%以上、また、通常95質量%以下、好ましくは80質量%以下の範囲である。炭素質活物質粒子(B)の混合割合が前記範囲を下回ると、炭素質活物質粒子(B)を添加した上記の効果が現れ難い場合もある。一方、前記範囲を上回ると、黒鉛質複合粒子(A)の特性が得られ難い場合もある。

【0054】

本発明の負極活物質材料は、上記炭素質活物質粒子の物性の項で記載したものと同様に測定したプレス荷重が、 5cm あたりに換算して、 $200\text{kgf}/5\text{cm}$ 以上が好ましく、 $250\text{kgf}/5\text{cm}$ 以上が特に好ましく、 $300\text{kgf}/5\text{cm}$ 以上が更に好ましい。また、通常 $1200\text{kgf}/5\text{cm}$ 以下、好ましくは $1000\text{kgf}/5\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $850\text{kgf}/5\text{cm}$ 以下である。

【0055】

すなわち、負極活物質材料を100重量部、スチレンブタジエンゴムの水分散液を固形分として2重量部及び重量平均分子量25万~30万のカルボキシメチルセルロースの水溶液を固形分として1重量部を配合して水系スラリーとし、この水系スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に、乾燥膜厚 $10\pm0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようドクターブレードを用いて塗布して乾燥させた後に、直径 20cm のローラを有するロールプレスを用いて、金属製のローラ2つの間に挟んで1回のプレスで、密度 $1.73\pm0.03\text{g}/\text{cm}^3$ となるようプレス荷重を調整して幅 5cm の活物質層を形成させるときの該プレス荷重が、上記範囲となることが好ましい。

【0056】

プレス荷重がこの下限を下回るような負極活物質材料では、粒子がつぶれやすく、極板の活物質層の密度を制御しにくく、電極にした際に浸液性が悪く、浸液速度が小さくなる場合がある。更に、つぶれてリチウムイオンのパスを塞ぐ場合があり、レート特性が低下する場合がある。一方、プレス荷重がこの上限を上回るような負極活物質材料では、活物質層の極板からの剥離が大きくなる傾向があり、更に高い能力のプレス装置が必要となる場合がある。

【0057】

上記範囲のプレス荷重を有する負極活物質材料の調製方法は特に限定はないが、黒鉛質複合粒子(A)については、炭素質粒子種、バインダー量、黒鉛化度等を工夫することによって、また、黒鉛質複合粒子(A)と炭素質活物質粒子(B)の混合比を、(A)(B

10

20

30

40

50

）両粒子の柔らかさの違いに応じて最適化することによって得ることができる。

【0058】

以下に製造方法について説明する。本発明の黒鉛質複合粒子は、原料である炭素質粒子、バインダー等を混合し、必要に応じて成形、脱揮発成分焼成、黒鉛化、粉碎、分級を行うことにより製造される。前述の物性を満足する本発明の黒鉛質複合粒子を製造するためには、以下の工夫点を組み合わせることが重要である。

【0059】

原料についての工夫点として、例えば、炭素質粒子の主成分として平均円形度の高い球形化黒鉛を選択することが挙げられる。

【0060】

また、炭素質粒子とバインダーを捏合するに際し、バインダーであるピッチ等の種類や量を最適化するという工夫や粉碎時の強度を最適化する、粉碎時に過度の衝撃を与えない等といった工夫で適度に部分的に結着した黒鉛質複合粒子を得ることが出来る。

【0061】

以下、本発明の黒鉛質複合粒子等の好適な製造方法について詳細に説明する。

【0062】

まず、炭素質粒子及びバインダーを加熱しながら捏合する。この際、所望により黒鉛化触媒を加えてもよい。好適な炭素質粒子、バインダー及び黒鉛化触媒は次の通りである。

【0063】

〔炭素質粒子〕

原料としての一次粒子である炭素質粒子の主成分としては、塗工性を上げるためタップ密度の高いものを得るという観点から、球形度の高いものが好ましく、球形化天然黒鉛が特に好ましい。通常、X線広角回折法による（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下を示すような結晶性の高い天然黒鉛を原料とするものが例に挙げられる。具体的には天然黒鉛若しくはこれらに機械的粉碎品を加えて円形度を向上させたもの、及び／又はこれらを1000℃以上で熱処理したものが好ましい。

【0064】

炭素質粒子のレーザー回折／散乱式粒径分布測定による体積基準粒径分布のメジアン径は、特に制限はないが、5μm以上、中でも6μm以上、特に8μm以上、40μm以下、中でも35μm以下、特に30μm以下が好ましい。炭素質粒子のメジアン径がこの下限を下回ると、コストアップとなりやすく、上限を上回ると塗工時の不良発生の原因となりやすい。炭素質粒子のメジアン径は、前述の負極材料のメジアン径と同様にして測定することができる。

【0065】

炭素質粒子の平均粒径は、目的とする黒鉛質複合粒子の平均粒径より小さいものを用いるのが好ましく、通常目的とする黒鉛質複合粒子の等倍以下、下限としては目的とする黒鉛質複合粒子の平均粒径の2／3以上、好ましくは3／4以上のものが用いられる。

【0066】

本発明の黒鉛質複合粒子の原料としての炭素質粒子は、球形化処理を経たものが特に好ましい。球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。また、炭素材料を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのが好ましい。好ましい装置として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロン（アーステクニカ社製）、CFミル（宇部興産社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）等が挙げられる。これらの中で、奈良機械製作所社製のハイブリダイゼーションシステムが好ましい。この装置を用いて処理する場合は、回転するローターの周速度を30～100m

10

20

30

40

50

／秒にするのが好ましく、40～100m／秒にするのがより好ましく、50～100m／秒にするのが更に好ましい。また、処理は、単に炭素質物を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環又は滞留させて処理するのがより好ましい。

【0067】

炭素質粒子の平均円形度は、通常0.85以上、好ましくは0.9以上、また、通常1.0以下、好ましくは0.96以下の範囲である。炭素質粒子の平均円形度がこの下限を下回ると、配向度が下がりやすく、上限を上回るとコストアップとなりやすい。炭素質粒子の平均円形度は、前述の負極材料の平均円形度と同様にして測定したものをを用いる。

【0068】

炭素質粒子のタップ密度は、通常0.8g/cm³以上、好ましくは0.9g/cm³以上、更に好ましくは0.95g/cm³以上、また、通常1.35g/cm³以下、好ましくは1.2g/cm³以下の範囲である。炭素質粒子のタップ密度がこの範囲を下回ると、活物質とした場合の充填密度が上がり難く、高容量の電池が得られない場合がある。一方、この範囲を上回る炭素質粒子を歩留まりよく得るのが困難となり、コストアップにつながる場合がある。なお、タップ密度の測定方法は二次電池用黒鉛質複合粒子の記載と同様である。

【0069】

[バインダー]

バインダーとしては、具体的には、含浸ピッチ、バインダーピッチ、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留系重質油、エチレンヘビーエンドタール等の分解系重質油等の石油系重質油等が挙げられる。

【0070】

バインダー中に含まれるキノリン不溶成分は通常0～10質量%であるが、少なれば少ないほど固さや電池にした時の容量の点で好ましい。バインダーのキノリン不溶成分の含有量が多すぎると、得られる黒鉛質複合粒子の強度が高くなり、集電体に塗布された活物質層をプレスしても粒子が変形せず、高密度化するのが困難となる傾向があり、また、容量も低下する場合がある。

【0071】

バインダーは、炭化・黒鉛化により得られる黒鉛化処理を経た黒鉛質複合粒子に占めるバインダー由来のものの比率が通常5質量%以上、好ましくは10質量%以上となるように用いる。その上限としては、この比率が通常60質量%以下、好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下となる量である。バインダー量が多すぎると、バインダー由来の非晶質部分が最終生成物中で多くなるため、電池にしたときの電池容量が低下する場合がある。また、得られる黒鉛質複合粒子が堅くなるため、集電体に塗布された活物質層をプレスした際、バインダー由来部分ではなく、炭素質粒子由来の黒鉛質粒子そのものの破壊が起きやすくなる。一方、バインダー量は少ない方が電池特性は良好であるが、少なすぎると、捏合後の成形が困難となり、製造コストアップにつながる場合がある。

【0072】

黒鉛質複合粒子中のバインダー量は、捏合以前の段階で添加するバインダーの量によってコントロールする。例えばJIS K2270記載の方法で求めたバインダーの残炭率がp%である場合には所望の量の100/p倍のバインダーを添加することとなる。

【0073】

なお、ピッチ、タール等のバインダー添加の際の工夫としては、極力、低温、短時間で均一に分散させることが初期不可逆容量低減、プレス荷重低減のために好ましい。分散を低温、短時間で行うためには炭素質粒子が壊れない程度に攪拌を強めればよい。

【0074】

[黒鉛化触媒]

充放電容量の増加とプレス性の改良のために、炭素質粒子とバインダーの混合に際し、黒鉛化触媒を添加しても良い。黒鉛化触媒としては、鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、ホ

10

20

30

40

50

ウ素等の金属及びこれらの炭化物、酸化物、窒化物等の化合物が挙げられる。なかでも、ケイ素、ケイ素化合物、鉄、鉄化合物が好ましく、ケイ素化合物のなかでは炭化珪素、鉄化合物のなかでは酸化鉄が特に好ましい。

【0075】

黒鉛化触媒としてケイ素やケイ素化合物を用いた場合、加熱により生成する炭化ケイ素が2800℃以上の温度ですべて熱分解して結晶性の極めて良好な黒鉛を成長させ、かつケイ素が揮散する時に黒鉛結晶間に細孔が形成されるので、粒子内部のリチウムイオンの電荷移動反応と拡散とを助長し電池性能を向上させることができる。また、黒鉛化触媒として鉄又はその化合物を用いた場合、炭素の触媒への溶解、析出の機構により結晶性の良好な黒鉛を成長させ、ケイ素と同様な効果を発現することができる。

10

【0076】

これらの黒鉛化触媒の添加量は、原料としての炭素質一次粒子に対して通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。黒鉛化触媒が多すぎると、黒鉛化が進みすぎ、リチウムイオン二次電池製造時の特性、特に浸液性が充分でないといった問題が生じる場合がある。同時に、黒鉛質複合粒子内に細孔を生成させるためか、粒子の強度が低下し、その結果極板作製のプレス工程において表面が平滑化し、イオンの移動を阻害する場合もある。

【0077】

一方、黒鉛化触媒が少なすぎると、黒鉛化が不十分で非水系二次電池にした時の充放電容量の低下の問題があり、また、極板作製のプレス工程において高圧力を必要とし高密度化するのが困難となる場合もある。更に、黒鉛質複合粒子内に適量の細孔が存在しないためか、粒子の強度が高くなりすぎ、集電体に塗布された活物質層を所定の嵩密度にプレス成形するときに高圧力を必要とし、負極活物質層を高密度化するのが困難となる場合がある。

20

【0078】

〔捏合（混合）〕

炭素質粒子、バインダー及び所望により添加された黒鉛化触媒等の原料は、まず、加熱下で捏合される。これにより、炭素質粒子及び捏合温度では溶融しない原料に液状のバインダーが添着された状態となる。この場合、捏合機に全原料を仕込んで捏合と昇温を同時に行っても良いし、捏合機にバインダー以外の成分を仕込んで攪拌状態で加熱し、捏合温度まで温度が上がった後に常温又は加硫溶融状態のバインダーを仕込んで良い。

30

【0079】

加熱温度は、バインダーの軟化点以上であり、加熱温度が低すぎると、バインダーの粘度が高くなり、混合が困難となるので、通常軟化点より10℃以上高い温度、好ましくは軟化点より20℃以上高い温度で行われる。加熱温度が高すぎるとバインダーの揮発と重縮合によって混合系の粘度が高くなりすぎるので、通常300℃以下、好ましくは250℃以下である。

【0080】

捏合機は攪拌翼をもつ機種が好ましく、攪拌翼はZ型、マチスケータ型といった汎用的なものを用いることができる。捏合機に投入する原料の量は、通常混合機容積の10体積%以上、好ましくは15体積%以上で、50体積%以下、好ましくは30体積%以下である。捏合時間は5分以上必要であり、最長でも揮発分の揮散による大きな粘性の変化を来たす時間までで、通常は30～120分である。捏合機は捏合に先立ち捏合温度まで予熱しておくことが好ましい。

40

【0081】

〔成形〕

得られた捏合物は、そのまま、揮発成分（以下、「VM」と略記する）の除去と炭化を目的とする脱VM焼成工程に供してもよいが、ハンドリングしやすいように、成形してから脱VM焼成工程に供することが好ましい。

【0082】

50

成形方法は形状を保持することが可能であれば特に制限はなく、押し出し成形、金型成形、静水圧成形等を採用することができる。このうち、成形体内で粒子が配向し易い押し出し成形や、粒子の配向はランダムに保たれるが生産性に問題がある静水圧成形より、比較的操作が容易であり、また、捏合でランダムな配向となった構造を破壊せずに成形体を得ることができる金型成形が好ましい。

【0083】

成形温度は、室温（冷間）、加熱下（熱間、バインダーの軟化点以上の温度）のどちらでもよい。冷間で成形する場合は、成形性の向上と成形体の均一性を得るために、捏合後冷却された混合物を予め最大寸法が1mm以下に粗砕することが望ましい。成形体の形状、大きさは特に制限は無いが、熱間成形では、成形体が大きすぎると成形に先立つ均一な予熱を行うのに時間がかかる問題があるので、通常最大寸法で150cm程度以下の大きさとすることが好ましい。

10

【0084】

成形圧力は、圧力が高すぎると成形体の細孔を通しての脱揮発成分除去（脱VM）が困難となり、かつ真円ではない炭素質粒子が配向し、後工程における粉碎が難しくなる場合があるので、成形圧力の上限は、通常 3 t f / c m^2 （294MPa）以下、好ましくは 500 k g f / c m^2 （49MPa）以下、更に好ましくは 10 k g f / c m^2 （0.98MPa）以下である。下限の圧力は特に制限はないが、脱VMの工程で成形体の形状を保持できる程度に設定することが好ましい。

20

【0085】

[脱VM焼成]

得られた成形体は、炭素質粒子及びバインダーの揮発成分（VM）を除去して、黒鉛化時の充填物の汚染、充填物の成形体への固着を防ぐために、脱VM焼成を行う。脱VM焼成は、通常600℃以上、好ましくは650℃以上で、通常1300℃以下、好ましくは1100℃以下の温度で、通常0.1時間～10時間行う。加熱は、酸化を防止するために、通常、窒素、アルゴン等不活性ガスの流通下又はブリーズ、パッキングコークス等の粒状炭素材料を間隙に充填した非酸化性雰囲気で行う。

30

【0086】

脱VM焼成に用いる設備は、電気炉やガス炉、電極材用リードハンマー炉等、非酸化性雰囲気焼成可能であれば特に限定されない。加熱時の昇温速度は揮発分の除去のために低速であることが望ましく、通常、低沸分の揮発が始まる200℃付近から水素の発生のみとなる700℃近傍までを、3～100℃/hrで昇温する。

【0087】

[黒鉛化]

脱VM焼成により得られた炭化物成形体は、次いで、高温で加熱して黒鉛化する。黒鉛化時の加熱温度は、通常2600℃以上、好ましくは2800℃以上で加熱する。また、加熱温度が高過ぎると、黒鉛の昇華が顕著となるので、3300℃以下が好ましい。加熱時間は、バインダー及び炭素質粒子が黒鉛となるまで行えばよく、通常1～24時間である。

40

【0088】

黒鉛化時の雰囲気は、酸化を防止するため、窒素、アルゴン等の不活性ガスの流通下又はブリーズ、パッキングコークス等の粒状炭素材料を間隙に充填した非酸化性雰囲気下で行う。黒鉛化に用いる設備は、電気炉やガス炉、電極材用アチソン炉等、上記の目的に添うものであれば特に限定されず、昇温速度、冷却速度、熱処理時間等は使用する設備の許容範囲で任意に設定することができる。

【0089】

[粉碎]

このようにして得られた黒鉛化処理物は、通常はこのままでは本発明の要件（1）を満たさないので、粉碎及び／又は大径粒状物・小径粒状物除去を行う。

【0090】

50

黒鉛化処理物の粉碎方法は特に制限はないが、粉碎手段としては、機械的に摩砕する手段、例えば、ボールミル、ハンマーミル、C Fミル、アトマイザーミル、パルペライザー等、風力を利用した粉碎手段、例えば、ジェットミル等が例示される。粗粉碎、中粉碎については、ジョークラッシャ、ハンマーミル、ローラミル等の衝撃力による粉碎方式を用いてもよい。ここで、粉碎のタイミングは、黒鉛化前であっても黒鉛化後であってもよい。後者の方がルツボ詰め等の作業が不要で安価に製造できるので、より好ましい。

【0091】

粉碎が過度のときは、 D_L / D_S が1以下となり、粉碎が不足のときは、 D_L / D_S が2より大きくなる場合がある。

【0092】

[分級]

得られた粉碎物から必要に応じ大径粒状物・小径粒状物（微粉）除去を行っても良い。大径粒状物を除去することにより、 D_L / D_S が下がり、小径粒状物を除去することにより、 D_L / D_S が上がる。

【0093】

大径粒状物を除去することにより短絡の発生や、塗布時のむらが減少することがある。また小径粒状物（微粉）を除去することにより、初期不可逆容量が減少することがある。また、大径粒状物や微粉の除去により、レーザー回折／散乱式粒径測定による体積基準粒径分布において、粒径100 μm 以上のものが全体の3%以下、かつ、粒径1 μm 以下のものが全体の1%以下となるように整粒することが望ましい。

【0094】

大径粒状物・小径粒状物を除去する方法としては、種々あるが、篩分け又は分級により除去することが、機器の簡易性、操作性及びコスト面で好ましい。更に、篩分け又は分級は、黒鉛質複合粒子の粒度分布及び平均粒径が、黒鉛化及び該粒状物の除去により変化するのを必要に応じ再調整できるという利点がある。

【0095】

大径粒状物除去のための篩分けには、網面固定式、面内運動式、回転ふるい式等があるが、処理能力の点から、網面固定式の中のブロースルー型の篩が特に好ましい。使用する篩い目の目開きのサイズは、80 μm 以下、30 μm 以上のものであれば使用可能であり、除去する粒状物の生成状況（特に量及び粒径）と、黒鉛質複合粒子の粒度分布及び平均粒径の調整要求に合わせ適宜選択し使用する。該サイズが80 μm を越えると、該粒状物の除去が不十分となり、30 μm 未満の場合、黒鉛質複合粒子を過剰に除去することになり、製品ロスが多く生じるとともに、粒度分布の調整も困難になる場合がある。なお、汎用のサイズとして市販されている目開きが45 μm 、38 μm の篩い目が好ましく使用できる。

【0096】

分級は、風力分級、湿式分級、比重分級等の方法で行うことができ、100 μm 以上の粒状物を除去するには特に限定されないが、黒鉛質複合粒子の性状への影響及び黒鉛質複合粒子の粒度分布及び平均粒径も調整することを考慮すると、旋回流分級機等の風力分級機の使用が好ましい。この場合、風量と風速を制御することで、上記篩い目の目開きのサイズを調整すると同様に、該粒状物の除去と黒鉛質複合粒子の粒度分布及び平均粒径を調整することができる。

【0097】

[非水系二次電池用負極]

本発明の黒鉛質複合粒子は、非水系二次電池、特にリチウム二次電池の負極活物質材料として好適に用いることができる。また前記したように、本発明の黒鉛質複合粒子（A）と炭素質活物質粒子（B）とを配合したのも、負極活物質材料として好適に用いることができる。

【0098】

黒鉛質複合粒子（A）と炭素質活物質粒子（B）との混合に用いる装置としては特に制

10

20

30

40

50

限はないが、例えば、回転型混合機としては、円筒型混合機、双子円筒型混合機、二重円錐型混合機、正立方型混合機、鍬型混合機等が挙げられ、固定型混合機としては、らせん型混合機、リボン型混合機、Muller型混合機、Helical Flight型混合機、Pugmill型混合機、流動化型混合機等が挙げられる。

【0099】

非水系二次電池を構成する負極は、負極活物質材料、極板成形用結着剤、増粘剤、導電材を含有する活物質層を集電体上に形成してなる。活物質層は通常、負極活物質材料、極板成形用結着剤、増粘剤、導電材及び溶媒を含有するスラリーを調製し、これを集電体上に塗布、乾燥、プレスすることにより得られる。

【0100】

極板成形用結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体及びエチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。極板成形用結着剤は、負極活物質材料／極板成形用結着剤の重量比で、通常90／10以上、好ましくは95／5以上、通常99.9／0.1以下、好ましくは99.5／0.5以下の範囲で用いられる。

【0101】

増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ及びガゼイン等が挙げられる。

【0102】

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料；グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

【0103】

集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点及びコストの点から銅箔が好ましい。

【0104】

活物質層の密度は、用途により異なるが、容量を重視する用途では、通常1.55 g/cm³以上であるが、1.60 g/cm³以上が好ましく、更に1.65 g/cm³以上、特に1.70 g/cm³以上が好ましい。密度が低すぎると、単位体積あたりの電池の容量が必ずしも充分ではない場合がある。また、密度が高すぎるとレート特性が低下するので、1.9 g/cm³以下が好ましい。なお、ここで活物質層とは集電体上の活物質、極板成形用バインダー、増粘剤、導電材等よりなる合剤層をいい、その密度とは電池に組立てる時点での活物質層の嵩密度をいう。

【0105】

〔非水系二次電池〕

本発明の黒鉛質複合粒子、本発明の負極活物質材料を用いて製造された本発明の非水系二次電池用負極は、特にリチウム二次電池等の非水系二次電池の負極として極めて有用である。

【0106】

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。

【0107】

本発明の非水系二次電池は、通常少なくとも、上記の本発明の負極、正極及び電解質を有する。

【0108】

正極は、正極集電体上に正極活物質、導電剤及び極板成形用バインダーを含有する活物質層を形成してなる。活物質層は通常正極活物質、導電剤及び極板成形用バインダーを含

10

20

30

40

50

有するスラリーを調製し、これを集電体上に塗布、乾燥することにより得られる。

【0109】

正極活物質としては、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等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、例えば、 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及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 、 GeO_2 等を用いることができる。

【0110】

正極集電体としては、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金属又はその合金を用いるのが好ましく、IIIa、IVa、Va族（3B、4B、5B族）に属する金属及びこれらの合金を例示することができる。具体的には、例えば、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta及びこれらの金属を含む合金等を例示することができ、Al、Ti、Ta及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及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。

【0111】

電解質としては、電解液、固体電解質、ゲル状電解質等が挙げられるが、なかでも電解液、特に非水系電解液が好ましい。非水系電解液は、非水系溶媒に溶質を溶解したものを

【0112】

溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩等を用いることができる。具体的には、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

【0113】

非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、 γ -ブチロラクトン等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等を用いることができる。溶質及び溶媒はそれぞれ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。またビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水コハク酸、無水マレイン酸、プロパンスルクトン、ジエチルスルホン等の化合物が添加されていても良い。

【0114】

電解液中のこれらの溶質の含有量は、 0.2mol/L 以上、特に 0.5mol/L 以上で、 2mol/L 以下、特に 1.5mol/L 以下であることが好ましい。

【0115】

これらのなかでも本発明の負極と、金属カルコゲナイド系正極と、カーボネート系溶媒を主体とする有機電解液とを組み合わせで作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（レート特性が良好）、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及び信頼性も高く、高効率放電特性及び低温における放電特性に極めて優れたものである。

【0116】

正極と負極の間には、通常正極と負極が物理的に接触しないようにするためにセパレータが設けられる。セパレータは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。セパレータの材質及び形状は、特に限定されないが、電解液に対して安定で、保液

10

20

30

40

50

性が優れたものが好ましい。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を原料とする多孔性シート又は不織布が挙げられる。

【0117】

本発明の非水系二次電池の形状は特に制限されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及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ータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。

【実施例】

【0118】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0119】

実施例 1

平均粒径 $61\ \mu\text{m}$ の黒鉛を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NH S-3 型を用いてロータ周速度 $70\ \text{m/秒}$ で 5 分間の球形化処理を行い、表 1 に示す粉体物性を持つ球形化黒鉛を得た。この球形化黒鉛と、黒鉛化可能なバインダーとして軟化点 88°C のバインダーピッチとを、 $100:30$ の重量比で混合し、予め 128°C に加熱されたマチスケータ型攪拌翼を持つニーダーに投入して 20 分間捏合した。

【0120】

十分に捏合された混合物を、予め 108°C に予熱されたモールドプレス機の金型に充填し、5 分間放置し混合物の温度が安定したところでプランジャーを押し、 $2\ \text{kgf/cm}^2$ ($0.20\ \text{MPa}$) の圧力を加えて成形した。1 分間この圧力を保持した後、駆動を止め、圧力低下が収まった後、成形体を取り出した。

【0121】

得られた成形体を耐熱容器である金属製サガーに収納し、間隙に黒鉛質ブリーズを充填した。電気炉で室温から 1000°C まで 48 時間かけて昇温し、 1000°C で 3 時間保持し、脱 VM 焼成を行った。次に、成形体を黒鉛ルツボに収納し、間隙に黒鉛質ブリーズを充填した。アチソン炉で 3000°C に 4 時間加熱して黒鉛化を行った。

【0122】

得られた黒鉛質の成形体をジョークラッシャで粗砕した後、表 1 に記載したように粉碎羽根回転数を 2000 回転/分に設定したミルにて微粉碎し、 $45\ \mu\text{m}$ 篩いで粗粒子を除き、黒鉛質複合粒子を得た。この黒鉛質複合粒子について、 D_L 、 D_S 、ラマン R 値、平均円形度、タップ密度を測定した結果を表 2 に示す。

【0123】

〔極板（負極シート）の作製方法及びプレス荷重の測定〕

この黒鉛質複合粒子を負極活物質材料として用い、前述の方法により、密度 $1.73 \pm 0.03\ \text{g/cm}^3$ の活物質層を有する極板を作製した。すなわち具体的には、上記負極活物質材料 $10\ \text{g}$ 、カルボキシメチルセルロース水溶液を固形分換算で $0.1\ \text{g}$ 、及び重量平均分子量 27 万のスチレンブタジエンゴム水性ディスパーションを固形分換算で $0.2\ \text{g}$ をキーエンス製ハイブリッドミキサーで 3 分間攪拌してスラリーを得た。このスラリーを集電体である厚さ $18\ \mu\text{m}$ の銅箔上に、負極活物質材料が $10 \pm 0.1\ \text{mg/cm}^2$ 付着するように、ドクターブレード法で、幅 $5\ \text{cm}$ に塗布し、室温で風乾を行った。更に 110°C で 30 分乾燥後、直径 $20\ \text{cm}$ のローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度を $1.73 \pm 0.03\ \text{g/cm}^3$ になるよう調整し負極シートを得た。この時、ロールプレスをする際のプレス荷重を測定した。結果を表 2 に併せて示す。

【0124】

〔非水系二次電池の作製方法〕

上記方法で作製した負極シートを直径 $12.5\ \text{mm}$ の円盤状に打ち抜き負極とし、リチウム金属箔を直径 $12.5\ \text{mm}$ の円板状に打ち抜き対極とした。負極と正極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容量比 = $1:1$ ）に、Li

10

20

30

40

50

P F₆ を 1 m o l / L になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、2016 コイン型電池を作製した。

【0125】

上記非水系二次電池を用いて、下記の測定方法で、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表3に示す。

【0126】

〔初期充放電不可逆容量の測定方法〕

上記した方法で作製した2016 コイン型電池を、24時間放置した後、電流密度0.16 mA / cm² で、両電極間の電位差が0 Vになるまで充電を行い、その後1.5 Vになるまで0.33 mA / cm² で放電を行った。基準充放電試験を実施し、1サイクル目の放電容量の平均値を初期充放電容量とした。また、1サイクル目で発生する不可逆容量（初回充電容量－初回放電容量）を初期充放電不可逆容量とした。コイン型電池3個について、それぞれ初期充放電不可逆容量を測定し平均値を求めた。

【0127】

実施例2

平均粒径61 μmの黒鉛を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNH S-3型を用いてロータ周速度65 m/秒で4分間球形化処理を行い、表1に示す粉体物性を持つ球形化黒鉛を得た。この球形化黒鉛を用い、黒鉛化可能なバインダーとして軟化点88℃のバインダーピッチを用い、バインダー量、粉碎時の粉碎羽根回転数を表1に示したように代えた以外は実施例1と同様にして黒鉛質複合粒子を得、上記物性を測定し、次いで実施例1と同様にして、極板（負極シート）、非水系二次電池を作製し、プレス荷重、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表2及び表3に示す。

【0128】

実施例3

平均粒径61 μmの黒鉛を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNH S-3型を用いてロータ周速度60 m/秒で3分間球形化処理を行い、表1に示す粉体物性を持つ球形化黒鉛を得た。この球形化黒鉛を用い、黒鉛化可能なバインダーとして軟化点88℃のバインダーピッチを用い、バインダー量、粉碎時の粉碎羽根回転数を表1に示したように代えた以外は実施例1と同様にして黒鉛質複合粒子を得、上記物性を測定し、次いで実施例1と同様にして、極板（負極シート）、非水系二次電池を作製し、プレス荷重、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表2及び表3に示す。

【0129】

比較例1

平均粒径61 μmの黒鉛を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNH S-3型を用いてロータ周速度65 m/秒で5分間球形化処理を行い、表1に示す粉体物性を持つ球形化黒鉛を得た。この球形化黒鉛を用い、黒鉛化可能なバインダーとして軟化点88℃のバインダーピッチを用い、バインダー量、粉碎時の粉碎羽根回転数を表1に示したように代えた以外は実施例1と同様にして黒鉛質複合粒子を得、上記物性を測定し、次いで実施例1と同様にして、極板（負極シート）、非水系二次電池を作製し、プレス荷重、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表2及び表3に示す。

【0130】

比較例2

原料である炭素質粒子として、表1に示す粉体物性を持つリン片黒鉛を用い、黒鉛化可能なバインダーとして軟化点88℃のバインダーピッチを用い、バインダー量、粉碎時の粉碎羽根回転数を表1に示したように代えた以外は実施例1と同様にして黒鉛質複合粒子を得、上記物性を測定し、次いで実施例1と同様にして、極板（負極シート）、非水系二次電池を作製し、プレス荷重、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表2及び表3に示す。

【0131】

実施例4

実施例1記載の方法によって得られた黒鉛質複合粒子60部と、平均粒径61 μm の黒鉛を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNH S-3型を用いてロータ周速60m/秒で3分間球形化処理を行って得られた球形化黒鉛40部とを混合し、表1に示す粉体物性を持つ球形化黒鉛を得た。次いで実施例1と同様にして、極板（負極シート）、非水系二次電池を作製し、プレス荷重、初期充放電不可逆容量を測定した。結果を表2及び表3に示す。なお、表2において実施例4の負極活物質のラマンR値は0.18であるが、黒鉛質複合粒子のラマンR値は0.12であり、本発明の範囲を満たす。

【0132】

【表1】

NO.	原料の炭素質粒子				バインダー	調製法
	メジアン径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)	平均 円形度	炭素質粒子量 (重量部)	バインダー量 (重量部)	粉碎羽根回転数 (rpm)
実施例1	13.7	0.97	0.93	100	30	2000
実施例2	17.1	1.05	0.94	100	30	2500
実施例3	21.1	1.02	0.91	100	35	4000
実施例4	13.7	0.97	0.93	100	30	2000
比較例1	14.0	0.96	0.93	100	50	5500
比較例2	6.5	0.43	0.81	100	34	4000

【0133】

【表2】

NO.	D_L (μm)	D_S (μm)	D_L/D_S	ラマン R値	平均 円形度	タップ密度 (g/cm^3)	プレス荷重 (kgf/5cm)
実施例1	15.8	12.5	1.26	0.12	0.91	1.16	670
実施例2	18.6	15.5	1.20	0.12	0.93	1.26	790
実施例3	23.2	19.5	1.19	0.13	0.91	1.16	510
実施例4	18.0	16.1	1.12	0.18	0.91	1.12	430
比較例1	16.1	12.9	1.25	0.16	0.90	0.98	890
比較例2	12.7	5.9	2.2	0.16	0.84	0.63	1210

【0134】

【表3】

NO.	初回充放電不可逆容量 (mAh/g)
実施例1	32
実施例2	27
実施例3	31
実施例4	32
比較例1	39
比較例2	41

【0135】

表3の結果から明らかな通り、実施例1～4では、初回サイクルにおける充放電不可逆容量が小さかったが、比較例1～2では明らかに初回サイクルにおける充放電不可逆容量が大きかった。

【産業上の利用可能性】

【0136】

本発明の黒鉛質複合粒子をもちいることで、非水系二次電池にしたときの初期サイクルにおける不可逆充放電容量が少ない優れた非水系二次電池用負極及び非水系二次電池を安定的に効率よく製造することができるため、本発明は各種非水系二次電池の分野において、工業上非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CA27 CB07
CB08 CB29 DA03 DA04 DA11 DA14 GA02 GA03 GA10 GA22
HA01 HA04 HA05 HA07 HA08 HA13 HA15 HA16 HA20