

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010476 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070526
- (22) 国際出願日: 2016年7月12日(12.07.2016)
- (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 2015-142130 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 脇坂 安顕(WAKIZAKA Yasuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 佳邦(SATO Yoshikuni); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 大輔(MIYAMOTO Daisuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14

番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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: PRODUCTION METHOD FOR GRAPHITE-CONTAINING CARBON POWDER FOR SECONDARY BATTERY, AND CARBON MATERIAL FOR BATTERY ELECTRODE

(54) 発明の名称: 二次電池用黒鉛含有炭素粉の製造方法及び電池電極用炭素材料

(57) Abstract: The present invention pertains to a production method for a graphite-containing carbon powder for use in an electrode of a lithium-ion secondary battery, said powder having a high minus sieve yield, a high tap density, and not requiring post-heat-treatment pulverizing treatment. The production method is characterized by comprising: a step in which a carbon coating is formed on the surface of carbide particles to obtain a carbon-coated starting material; a step in which the carbon-coated starting material is mixed with a carbon material to obtain a mixed starting material; and a heat treatment step in which the mixed starting material is heated to 2000°C or higher to thermally decompose the carbide. Using the graphite-containing carbon powder produced by this method makes it possible to efficiently obtain a carbon material for a battery electrode, an electrode comprising said carbon material, and a secondary battery having said electrode.

(57) 要約: 本発明は、炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成して炭素被覆原料を得る工程と、前記炭素被覆原料と炭素材料とを混合し混合原料を得る工程と、前記混合原料を2000°C以上に加熱して炭化物を熱分解する熱処理工程を含むことを特徴とする、熱処理後の粉碎処理が不要で、篩下収率及びタップ密度の高いリチウムイオン二次電池の電極用黒鉛含有炭素粉の製造方法に関する。本発明の方法による黒鉛含有炭素粉を用いることにより電池電極用炭素材料、その炭素材料を含む電極、及びその電極を有する二次電池を効率よく得ることができる。

WO 2017/010476 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用黒鉛含有炭素粉の製造方法及び電池電極用炭素材料

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン二次電池等の二次電池の電極（好ましくは負極）に用いる黒鉛含有炭素粉の製造方法及び前記黒鉛含有炭素粉を含む電池電極用炭素材料に関する。より詳細には、本発明は、低コストで、高容量・高密度及び容量維持率が高いリチウムイオン二次電池を得ることができる電極（負極）材料用黒鉛含有炭素粉、その製造方法、前記炭素粉を含む二次電池電極（負極）用炭素材料に関する。

背景技術

[0002] 携帯機器等の電源としてはリチウムイオン二次電池が主に用いられている。近年、携帯機器等はその機能が多様化し消費電力が大きくなってきている。そのため、リチウムイオン二次電池には、その電池容量を増加させ、同時に充放電サイクル特性を向上させることが求められている。

さらに、電動ドリル等の電動工具や、ハイブリッド自動車用等、高出力で大容量の二次電池への要求が高まってきている。この分野は従来、鉛二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池が主に使用されているが、小型軽量で高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池への期待は高く、大電流負荷特性に優れたリチウムイオン二次電池が求められている。

[0003] 特に、バッテリー電気自動車（BEV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）等の自動車用途においては、10年間以上にわたる長期間のサイクル特性と、ハイパワーモーターを駆動させるための大電流負荷特性が主たる要求特性とされ、さらに航続距離を伸ばすための高い体積エネルギー密度も要求され、モバイル用途に比して過酷な要求となっている。

[0004] このリチウムイオン二次電池は、一般に、正極活物質にコバルト酸リチウム等のリチウム塩が使用され、負極活物質に黒鉛等の炭素質材料が使用され

ている。

[0005] 黒鉛には、天然黒鉛と人造黒鉛とがある。これらのうち天然黒鉛は安価に入手でき、結晶性が高いために放電容量が大きい。しかし、天然黒鉛は鱗片状を成しているので、バインダーとともにペーストにし、それを集電体に塗布すると、天然黒鉛が一方向に配向してしまう。そのような電極を備える二次電池を充電すると電極が一方向にのみ膨張し、電池としての性能を低下させる。電極が膨張することは電池の膨張につながり、膨張に起因する負極の割れや、ペーストの集電体からの剥離により電極周囲の基板に損傷を与える可能性があるため、その解決が課題となっている。天然黒鉛を造粒して球状にしたものが提案されているが、電極作製時のプレスによって球状化天然黒鉛が潰れて配向してしまう。また、球状化天然黒鉛の膨張収縮と共に粒子内部に電解液が入り込み、副反応が発生するためサイクル特性が悪く、大型電池の大電流、長期サイクル特性といった要求を満たすことは非常に難しい。この問題を解決するため、特許第3534391号公報（特許文献1）では、球状に加工した天然黒鉛の表面に炭素をコーティングする方法が提案されている。しかし、特許文献1に記載の方法で製造された材料は、一部の用途で要求される高容量・低電流・中サイクル特性については対応可能であるが、大型電池の大電流、超長期サイクル特性といった要求を満たすことは非常に難しい。

[0006] 一方、人造黒鉛については、まず、特開平4-190555号公報（特許文献2）に記載されているメソカーボン小球体の黒鉛化品が挙げられるが、天然黒鉛等の鱗片状の黒鉛に比べて放電容量が小さく、適用範囲が限定的である。この方法で作られた黒鉛化品は、大型電池に要求される、モバイル用途をはるかに超えた長期にわたるサイクル特性を達成することは困難である。

[0007] 石油、石炭ピッチ、コークス等の黒鉛化品に代表される人造黒鉛も比較的安価に入手できる。しかし、結晶性の高い針状コークスは高い放電容量を示すが、鱗片状になり電極内で配向しやすい。この問題を解決するため、特許

第3361510号公報（特許文献3）に記載された方法が成果を上げている。この方法は、人造黒鉛原料の微粉の他、天然黒鉛等の微粉も使用可能であり、モバイル用負極材としては、非常に優れた性能を発揮する。しかし、製造方法が煩雑である。

[0008] また、特開平7-320740号公報（米国特許第5587255号；特許文献4）に記載されている、いわゆるハードカーボンや、非結晶質カーボンを用いた負極材料は、大電流に対する特性に優れ、またサイクル特性も比較的良好である。しかしながら、体積エネルギー密度があまりにも低く、また、価格も非常に高価なため、一部の特殊な大型電池にしか使用されていない。

[0009] 特許第4738553号公報（米国特許第8372373号；特許文献5）にはサイクル特性に優れた、人造黒鉛が開示されているが、体積当たりエネルギー密度に向上の余地がある。

[0010] 特開2001-23638号公報（特許文献6）には生の針状コークスから製造された人造黒鉛負極が開示されているが、従来の人造黒鉛に対して、初回充放電効率の改善は見られるものの放電容量が天然黒鉛材料に比して劣る。

[0011] 特表2005-515957号公報（米国特許第9096473号；特許文献7）には石油ピッチを液相でコーティングしたコークスから製造された人造黒鉛負極が開示されているが、電極の容量密度に課題が残っている。また、大量の有機溶剤を使用し、これを揮発させるという操作を伴い、製造方法が煩雑となる。

[0012] 特開平9-157022（カナダ特許第2192429号；特許文献8）には炭化珪素を前段材料にして高温処理し、珪素原子を熱分解して、純度が高い黒鉛を得る手法が開示されている。また、得られる黒鉛は天然黒鉛とほぼ同等の結晶子間隔を実現でき、かつ結晶軸方向が不揃いであることが開示されていることから、このような黒鉛を負極材料として用いた電池は、高い放電容量及びサイクル特性を有していることが示唆される。しかしながら、

この手法で得られる黒鉛は塊状で製造されるために粉碎工程を必要とし、製造方法が煩雑となるとともに、格子欠陥が生じることで、粉碎工程を経た黒鉛粉を用いた負極は不可逆的にリチウムイオンが結合してサイクル特性が低下するという課題が残っている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特許第3 5 3 4 3 9 1号公報
特許文献2：特開平4－1 9 0 5 5 5号公報
特許文献3：特許第3 3 6 1 5 1 0号公報
特許文献4：特開平7－3 2 0 7 4 0号公報（米国特許第5 5 8 7 2 5 5号）
特許文献5：特許第4 7 3 8 5 5 3号公報（米国特許第8 3 7 2 3 7 3号）
特許文献6：特開2 0 0 1－2 3 6 3 8号公報
特許文献7：特表2 0 0 5－5 1 5 9 5 7号公報（米国特許第9 0 9 6 4 7 3号）
特許文献8：特開平9－1 5 7 0 2 2号公報（カナダ特許第2 1 9 2 4 2 9号）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の課題は、熱処理後の粉碎処理が不要で、篩（ふるい）下収率及びタップ密度の高いリチウムイオン二次電池負極材用の黒鉛含有炭素粉の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者は鋭意検討の結果、原料に使用する炭化物の表面に炭素被覆材による被覆処理を施した後、炭素被覆材により被覆された炭化物に熱処理を行うことにより上記の課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて、熱処理後の粉碎工程が不要でタップ密度の高いリチウムイオン二次電池用負極材用の黒鉛含有炭素粉を製造する方法に係る本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は以下の構成からなる。

[1] 炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成して炭素被覆原料を得る工程と、前記炭素被覆原料と炭素材料とを混合し混合原料を得る工程と、前記混合原料を2000℃以上に加熱して炭化物を熱分解する熱処理工程を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の電極用黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[2] 前記炭化物が、炭化珪素、炭化鉄、炭化タングステン、炭化カルシウム、炭化アルミニウム、炭化モリブデン、炭化ベリリウム及び炭化ニッケルから選ばれる少なくとも1種を含む前項1に記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[3] 前記炭素被膜が、ピッチまたは高分子化合物からなる前項1または2に記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[4] 前記炭素材料が易黒鉛化性炭素である前項1～3のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[5] 前記易黒鉛化性炭素が、コークスまたは石炭の少なくとも1種を含む前項1～4のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[6] 前記炭素被膜原料において、前記炭化物粒子100質量部に対して前記炭素被膜の含有量が0.5～20.0質量部である前項1～5のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[7] 前記炭素被覆原料と前記炭素材料とを混合して得られる混合原料に対して、前記炭素被覆原料の含有率（炭素被覆原料の質量／炭素被覆原料と炭素材料の質量の和）が1.0～40.0質量％となるように混合する前項1～6のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[8] 炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成して炭素被覆原料を得る工程と、前記炭素被覆原料を2000℃以上に加熱して炭化物を熱分解する熱処理工程を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の電極用黒鉛含有炭素粉の製造方法。

[9] 前項1～8のいずれかに記載の製造方法によって得られた黒鉛含有炭素粉を含む電池電極用炭素材料。

[10] さらに、天然黒鉛、人造黒鉛及び炭素繊維から選択される少なくとも１種を含む前項９に記載の電池電極用炭素材料。

[11] 前項９または１０に記載の電池電極用炭素材料を電極活物質の少なくとも一部として含む電極。

[12] 前項１１に記載の電極を有する二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明の製造方法によれば、従来技術よりも篩下収率が高く、かつ高いタップ密度を有するリチウムイオン二次電池用負極材用の黒鉛含有炭素粉を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0018] (１) リチウムイオン二次電池の電極（負極）用黒鉛含有炭素粉の製造方法

本発明の実施形態に係る黒鉛含有炭素粉は、炭素以外の元素の炭化物粒子を炭素被覆材で被覆し、炭素被覆材で被覆した炭化物粒子（以下、炭素被覆原料ということがある。）と炭素材料とを混合し、その混合物を熱処理することにより得ることができる。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、炭素材料を用いないときは混合する工程を省略し、炭素被覆材で被覆した炭化物粒子にそのまま熱処理をしても良い。本願明細書では、これら混合物も含めて、本発明における製造方法によって得られた炭素粉を「黒鉛含有炭素粉」と呼称する。

[0019] 原料として用いる炭化物には、常温で固体であればあらゆる炭化物を使用することができる。例えば、炭化珪素、炭化鉄、炭化タングステン、炭化カルシウム、炭化アルミニウム、炭化モリブデン、炭化ベリリウム、炭化ニッケル等の熱処理により黒鉛を生じる化合物を使用することができる。

[0020] なお、原料として炭化珪素を用いる場合、炭化珪素の種類は特に限定されず、一般的な製法である炭素材料と珪素原料を混合してアチソン炉等の加熱装置で製造されたものや気相法で製造されたものを用いることができる。使

用する炭化珪素は高純度のものが望ましい。高純度の炭化珪素を加熱し珪素を蒸散させることで、高純度の黒鉛を生成することができる。

[0021] 本発明の黒鉛含有炭素粉の製造方法はあらゆる粒度分布に適用することができるが、本発明の方法で得られる黒鉛含有炭素粉をリチウムイオン二次電池の負極活物質として使用する場合、活物質として効果的に動作する粒度分布であることが好ましいため、原料となる炭化物粒子の粒度分布にも適切な範囲が存在する。適切な粒度分布の範囲を有する炭化物粒子は、例えば粉砕や分級、及びその組み合わせによって得ることが可能である。

[0022] 炭化物を粉砕して炭化物粒子とするための粉砕方法は特に限定されないが、例えば公知のジョークラッシャー、ローラーミル、ジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、ボールミル、振動ミル等を用いて行なうことができる。

[0023] 粉砕は、炭化物粒子のレーザー回折法による体積基準のメジアン径 (D_{50}) が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ となるように行なうことが好ましい。 D_{50} を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、得られる黒鉛粉の粒径を小さくすることができるが、 D_{50} が $1 \mu\text{m}$ 未満になるまで粉砕するには特殊な機器を用いて大きなエネルギーが必要となる。より好ましい D_{50} は $5 \sim 35 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

[0024] 本発明の黒鉛含有炭素粉の製造方法は、原料となる炭化物粒子の表面の一部または全体に炭素被膜を形成し、炭素被覆原料を作製する工程を含む。炭素被膜を形成する具体的手法は特に限定されないが、例えば、化学的気相成長 (CVD) 法、湿式処理、乾式処理等により形成することができる。

[0025] 炭化物粒子表面に炭素被膜を形成することで、後段の熱処理工程における炭化物粒子同士の融着を防止することができる。融着を防止することで、熱処理後に炭化物粒子の熱分解により生成する黒鉛粒子の肥大化を防ぎ、粒度分布を制御することが可能になる。また、炭素被膜の形成によって、黒鉛粒子の形状が制御されて、粒子構造が緻密なものとなる。本発明の黒鉛含有炭素粉の製造方法では、炭化物粒子の肥大化を防ぐことで、熱処理により得ら

れる黒鉛含有炭素粉は二次電池の負極活物質として好適な粒度分布となるとともに、粒子が緻密であるためタップ密度が高い。

[0026] 炭素被膜の形成は炭化物粒子表面の一部または全体に行われるが、融着防止の観点及び粒子構造の緻密化の観点からは、炭化物粒子表面における炭素被膜の被覆率は高ければ高いほど効果が高く、炭素被膜の厚さは厚ければ厚いほど効果が高い。ただし、炭素被膜が厚すぎる場合、生成する黒鉛含有炭素粉を使って電極を作製し、プレスを行った際の電極密度が上がりにくくなり、二次電池のエネルギー密度を上げることが難しくなる。従って、炭素被覆原料において、炭化物粒子の含有量 100 質量部に対して、炭素被膜の含有量は 0.5 ~ 20.0 質量部が好ましく、1.0 ~ 10.0 質量部がより好ましい。

[0027] 炭素被膜の形成に CVD 法を用いる場合、700℃以上の高温で炭素化合物のガスを吹き付けることで炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成することができる。炭素化合物のガスが炭化物粒子の表面で熱分解することにより炭素被膜が生成するため、均質な膜を得やすい。炭素化合物のガスには、ベンゼン、トルエン、エチレン、アセチレン、メタン、エタン等任意の炭化水素ガスを使用することができる。均質な炭素被膜を形成するためには、流動層装置を用いて、流動化状態の炭化物粒子に対して炭素化合物のガスを吹き込むことが好ましい。

[0028] 炭素被膜の形成を湿式処理により行なう場合は、例えば、ピッチや高分子化合物等の炭素被覆材を液体に溶解または分散させ、炭化物粒子をさらに添加後、溶液または分散液を乾燥除去する方法がある。あるいは、炭素被覆材を加熱溶融させ、溶融した炭素被覆材と炭化物粒子とを混合する方法を用いることができる。後段の熱処理工程における粒子の融着をより効果的に防止する目的で、熱処理工程の前に炭素被膜が形成された炭化物粒子の焼成を行っても良い。焼成温度は 700℃以上で、装置にはロータリーキルン、ローラーハースキルンなどを用いることができる。焼成時の雰囲気は酸素を含まない不活性ガス雰囲気下であることが好ましく、例えば窒素ガス雰囲気下で

実施することが好ましい。乾燥または焼成の後に炭化物粒子が結着して粗大化している場合には、解砕を行い、粉体として炭素被覆原料を得ることができる。なお、有機溶剤を用いる際には、有機溶剤は取扱いに注意が必要であり、またその有機溶剤の蒸気の発生防止や回収が必要となるため、有機溶剤を使用しない乾式処理で行なうことが好ましい。

[0029] 炭素被膜の形成を乾式処理により行なう場合は、炭化物粒子と炭素被覆材を粉碎した粒子を乾式混合する方法がある。このとき、炭化物粒子がさらに粉碎されない程度の力で混合することが好ましい。混合には、ホソカワミクロン株式会社製ノビルタ（登録商標）などの乾式粒子複合化装置や、自転公転混合機、ヘンシェルミキサー等の粉碎能力の小さい混合機が使用できるほか、ハンマーミル、インペラーミル等のライナー部分や羽根、回転数を調整し、粉碎性能を下げたものを使用することが好ましい。これらの中でも、ハンマーミル及びインペラーミルは、粉碎力が弱いものの混合力が強く、連続的に短時間で乾式コーティング処理を行うのに適している。後段の熱処理工程における粒子の融着をより効果的に防止する目的で、熱処理工程の前に炭素被膜が形成された炭化物粒子の焼成を行っても良い。焼成温度は700℃以上で、装置にはロータリーキルン、ローラーハースキルンなどを用いることができる。焼成時の雰囲気は酸素を含まない不活性ガス雰囲気下であることが好ましく、例えば窒素ガス雰囲気下で実施することが好ましい。焼成の後に炭化物粒子が結着して粗大化している場合は、解砕を行い、粉体として炭素被覆原料を得ることができる。

[0030] 炭素被覆材には炭素を主成分とするピッチ、及び高分子化合物等を使用することができる。ピッチとしては、例えば石油系ピッチ、石炭系ピッチ等、高分子化合物としてはフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を用いることができる。特に乾式処理の場合には、石油系、石炭系ピッチやフェノール樹脂等の被覆材を微粉碎した粒子を用いることが好ましい。被覆材を微粉碎する場合は、レーザー回折法による体積基準のメジアン径 D_{50} が炭化物粒子の D_{50} よりも小さく、かつ0.01～25 μm の範囲になるように粉碎することが好ま

しい。被覆材の粒径を過剰に小さくすると粒子の凝集の原因となるほか粉塵爆発の原因となることがある。より好ましい D_{50} は $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上である。膜をより均一とし、より緻密に形成するためには、 D_{50} は $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0031] 本発明の黒鉛含有炭素粉の製造方法は、熱処理時の炭化物粒子の融着防止の効果を増加させるため、熱処理工程前に、炭素被覆原料と融着防止剤となる炭素材料とを混合し、混合原料を得る工程を含む。

炭化物粒子に炭素被膜を形成し、炭素被覆原料とすることで、熱処理時の炭化物粒子の融着を防止することができるが、さらに炭素材料を添加することによりさらなる融着防止効果を望める場合がある。添加した炭素材料が易黒鉛化性炭素である場合は熱処理により、炭化物粒子と同時に黒鉛化される。

[0032] また、混合する炭素材料の性状を自由に選択することができるため、本発明の製造方法によって得られる黒鉛含有炭素粉の特性を制御することが可能である。炭素被覆原料と炭素材料からなる混合物に対して、炭素被覆原料の含有率（炭素被覆原料の質量／炭素被覆原料と炭素材料の質量の和）は $1.0\sim 40.0$ 質量％が好ましい。炭素被覆原料の含有率が小さすぎると、一回の熱処理の際に得られる黒鉛含有炭素粉のうち、炭化物由来の黒鉛が少なくなる。また、大きすぎると黒鉛化時に炭化物同士の融着が起こりやすくなるため、所望の粒度の黒鉛粉の収率が減少するという点において、炭素被覆原料の含有率はより好ましくは $5.0\sim 30.0$ 質量％、さらに好ましくは $10.0\sim 20.0$ 質量％である。

[0033] 混合する炭素材料は特に限定されず、例えばコークスや石炭、フェノール樹脂、ピッチ等を用いることができる。炭素材料としてコークス等の易黒鉛化性炭素を使用すれば、熱処理により、炭化物から生成する純度の高い分解黒鉛と、炭素材料から生成するソフトカーボンまたは人造黒鉛との混合物が得られる。あるいは、炭素材料としてフェノール樹脂等の難黒鉛化性炭素を

用いた場合は、炭化物から生成する分解黒鉛と、炭素材料から生成するハードカーボンの混合物が得られる。

熱処理の際に、炭化物と炭素材料が同時に黒鉛化されるため、得られる黒鉛含有炭素粉は炭化物由来の黒鉛粉と炭素材料由来の黒鉛粉の両方の性状を有する。黒鉛含有炭素粉を二次電池の電極活物質として使用する場合、容量の観点から、炭素材料にはコークス等の易黒鉛化性炭素を使用することが好ましい。

[0034] 炭素材料としてコークスを用いる場合は、か焼コークス及び生コークス（コーキング装置から採取されたままのコークス）を用いることができる。コークスの原料としては、例えば、石油ピッチ、石炭ピッチ、及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、特定の条件下でディレイドコーキング処理により得られる生コークスをさらに不活性ガス雰囲気下で加熱して得られるか焼コークスが好ましい。

[0035] ディレイドコーキング処理を行う原料としては、例えば、原油精製の重質溜分に対して、流動床接触分解後に触媒を除去したデカントオイルや、瀝青炭等から抽出されたコールタールを200℃以上の温度で蒸留し、得られたタールを100℃以上に昇温することによって十分に流動性を持たせたタールが挙げられる。ディレイドコーキング処理中、少なくともドラム内入り口においては、これらの液体が450℃以上、さらには510℃以上に昇温されていることが好ましい。450℃以上に昇温することによりコークスのか焼時に残炭率が高くなる。ここで、か焼とは、ディレイドコーキング処理により得られた生コークスに含まれる水分及び有機性の揮発成分を除去するための加熱をいう。また、ドラム内での圧力は、好ましくは常圧以上、より好ましくは300kPa以上、さらに好ましくは400kPa以上に維持する。ドラム内の圧力を常圧以上に維持することによって負極としての容量がより高くなる。

以上の通り、通常よりも過酷な条件においてコーキング処理を行うことにより、デカントオイル等の液体状の原料を反応させ、より重合度の高いコー

クスを得ることができる。

[0036] か焼は、電気による加熱や、LPG、LNG、灯油、重油等の火炎加熱により行なうことができる。水分及び有機揮発分の除去は、2000℃以下の熱源で十分であり、大量の生産を行う際にはより安価な熱源である火炎加熱が好ましい。特に大規模に処理を行う際には、ロータリーキルン内で燃料及び未加熱コークスが持つ有機化合物を燃焼させながら、内炎式または内熱式でコークスを加熱することにより、エネルギーコストを削減することができる。

[0037] 得られたコークスをドラム内からジェット水流により切り出し、得られた塊を5cm程度まで粗粉碎する。粗粉碎には、金槌の他、二軸ロールクラッシャーやジョークラッシャーを用いることができる。粗粉碎は、粗粉碎後の塊を網の1目の辺の長さが1mmの篩にかけ、篩に残った部分が全体の90質量%以上となるように粉碎するのが好ましい。粒径1mm以下の微粉が大量に発生する程度にまで過粉碎を行なうと、以降の加熱の工程等において、乾燥後微粉が舞い上がる、または焼損が増える等の不都合が生じるおそれがある。

[0038] 炭素材料の微粉碎方法は特に限定されないが、例えば公知のジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、振動ミル等を用いることができる。

微粉碎は、レーザー回折法による体積基準累積粒度分布における50%粒子径（メジアン径） D_{50} が1～50 μm となるように行なうことが好ましい。 D_{50} が1 μm 未満になるまで粉碎するには特殊な機器を用いる必要があり、大きなエネルギーが必要となる。 D_{50} を50 μm 以下とすることにより、炭化珪素と混合が容易になる。より好ましい D_{50} は5～35 μm である。

[0039] 本発明における製造方法は炭素被覆原料の熱処理を行う工程を含む。乾式処理により炭化物と炭素被覆材料とを混合し、炭素被覆原料を得た場合では、被覆材の平滑な膜が形成されないことがあるが、加熱処理により被覆材が軟化して炭化物の粒子の表面で広がり、平滑な膜となる。さらなる熱処理に

より、炭素被覆原料に含まれる炭化物の熱分解が起こり、黒鉛が生成する。

炭化物の融着防止剤となる炭素材料との混合は熱処理の前に行う。熱処理時間は、例えば10分間～100時間程度が好ましい。好適な熱処理の温度は、炭化物の種類に依存する。例えば、炭化物に炭化珪素を使用した場合は、2200℃以上が好ましく、2500℃以上がより好ましく、3000℃以上がさらに好ましく、3150℃以上が最も好ましい。高い温度で処理すると、黒鉛結晶が成長しやすくなり、リチウムイオンをより高容量で蓄えることが可能な電極を得ることができるとともに、炭化物に由来する炭素以外の元素の濃度が低くなり、得られる黒鉛含有炭素粉の純度が高まる。

[0040] 一方、温度が高すぎると炭素の昇華を防ぐことが困難であり、必要とされるエネルギーも大きくなるため、熱処理の温度は3600℃以下であることが好ましい。また、熱処理の温度を達成するためには通電加熱が好ましい。

[0041] 本発明の実施態様においては、熱処理後に得られた黒鉛含有炭素粉に篩分処理を行い、粗粉を除去するのが好ましい。粗粉を除去することで、二次電池用電極の活物質として利用したときに電極の品質が安定し、良好な電池特性を得ることができる。篩の目開きは限定されず、目的に応じて任意の目開きの篩を使用することができる。また、熱処理後の黒鉛含有炭素粉の篩下収率が高いと、一工程内での黒鉛含有炭素粉の収得量が増加し、製造コストを低減させることができる。本発明の方法により、熱処理工程により得られる黒鉛含有炭素粉の篩下収率を上げることができる。

[0042] 本発明において篩下収率とは、熱処理により得られた黒鉛含有炭素粉を、篩で分級した際、篩分処理を行う前の黒鉛含有炭素粉の質量のうち、篩を通過した黒鉛含有炭素粉の質量の割合（篩を通過した黒鉛含有炭素粉の質量／篩分処理を行う前の黒鉛含有炭素粉の質量）をいう。

[0043] (2) リチウムイオン二次電池の電極（負極）用黒鉛含有炭素粉

本発明の実施態様に係る黒鉛含有炭素粉は、X線回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})が0.3370nm以下であり、結晶子のc軸方向の厚み(L_c)が50nm以上であるのが好ましい。この範囲の炭素粉を用いる

ことで、黒鉛含有炭素粉を活物質とする電極の質量あたりの放電容量が向上し、プレスによる電極密度が向上する。 d_{002} が 0.3370 nm を超えると、あるいは L_c が 50 nm 未満だと、体積当たりの放電容量が減少する傾向になる。さらに好ましい実施態様においては、 d_{002} が 0.336 nm 以下、 L_c が 80 nm 以上である。

d_{002} 及び L_c は、既知の方法により粉末X線回折（XRD）法を用いて測定することができる（野田稻吉，稲垣道夫，日本学術振興会，第117委員会資料，117-71-A-1（1963）、稲垣道夫他，日本学術振興会，第117委員会資料，117-121-C-5（1972）、稲垣道夫，「炭素」，1963，No. 36，25-34頁参照）。

[0044] 本発明の実施態様に係る黒鉛含有炭素粉は好適な粒度分布となるため、格子欠陥を作る原因となる熱処理後の粉砕が不要であることから、得られる黒鉛含有炭素粉中の黒鉛はほとんど六方晶構造を保持している。その結果、X線回折法による黒鉛の六方晶構造に由来するピーク強度に対する菱面体晶構造のピーク強度の割合は好ましくは 0.05 以下であり、さらに好ましくは 0.02 以下である。

[0045] ピーク強度の割合が 0.05 以下の黒鉛粉を負極材料としてリチウムイオン二次電池に用いた場合、リチウム吸蔵・放出反応が阻害されにくく、サイクル特性及び急速充放電特性が向上する。例えば、本発明の炭素粉を活物質とする作用極とリチウム金属対極とセパレータと電解液からなり、前記作用極が前記炭素粉を所定の圧力により圧縮する工程を含む方法により作製したコイン電池では、 100 サイクル容量維持率を 95% 以上とすることが可能となる。

[0046] なお、黒鉛粉中の六方晶構造のピーク強度に対する菱面体晶構造のピーク強度の割合（ x ）は下記式によって求められる。

$$x = P1 / P2$$

式中、 $P1$ は菱面体晶構造の（ 101 ）面の実測ピーク強度、 $P2$ は六方晶構造（ 101 ）面の実測ピーク強度である。

[0047] 本発明の実施態様に係る黒鉛含有炭素粉の体積基準累積粒度分布におけるメジアン径 D_{50} は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。 D_{50} が $50 \mu\text{m}$ 以下であることにより、電極とした場合のリチウム拡散が素早く行われ、充放電速度が高くなる。より好ましい D_{50} は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。 D_{50} を $10 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、目的外反応が起きにくくなるためさらに好ましい。自動車等駆動電源として使う際には大電流発生が必要であるとの観点からは、 D_{50} は $30 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0048] 本発明の実施態様に係る黒鉛含有炭素粉のBET比表面積が $0.4 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1.0 \sim 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。BET比表面積が $0.4 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることにより、結着剤を過剰に使用することなく電解液と接触する面積を大きく確保し、リチウムイオンがスムーズに挿入脱離され、電池の反応抵抗を小さくするとともに急速充放電特性を向上させることができる。BET比表面積は、単位質量あたりのガスの吸着脱離量を計測する一般的な手法によって測定される。例えば、測定装置としてユアサアイオニクス株式会社製NOVA-1200を用い、窒素ガス分子の吸着により測定することができる。

[0049] 本発明の実施態様に係る黒鉛含有炭素粉は、400回タッピングを行った際の粉体密度（タップ密度）が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、さらに好ましくは $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。なお、タップ密度は実施例の項に記載の方法にて測定した値である。

タップ密度が $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることにより、黒鉛含有炭素粉の貯蔵・輸送時の占有体積を抑えることが可能になり、産業利用上のコストを低減することが可能となる。

[0050] (3) 電池の電極用炭素材料

本発明の実施態様に係る電池の電極用炭素材料は、上記黒鉛含有炭素粉を含んでなる。上記黒鉛含有炭素粉を電池電極用炭素材料として用いると、高

容量、高クーロン効率、高サイクル特性を維持したまま、高エネルギー密度の電池電極を得ることができる。

[0051] 電池電極用炭素材料としては、例えば、リチウムイオン二次電池の負極活物質及び負極導電付与材として用いることができる。

[0052] 本発明の実施態様に係る電池電極用炭素材料は、上記黒鉛含有炭素粉のみを単体で使用するほか、上記黒鉛含有炭素粉 100 質量部に対して、球状の天然黒鉛、メソフェーズ系人造黒鉛等の人造黒鉛を 0.01～200 質量部、好ましくは 0.01～100 質量部配合したもの、あるいは d_{002} が 0.3370 nm 以下で、アスペクト比が 2～100 の天然黒鉛または人造黒鉛（例えば、鱗片状黒鉛）を 0.01～120 質量部、好ましくは 0.01～100 質量部配合したものを使用することもできる。他の電池電極用炭素材料を混合して用いることにより、上記黒鉛含有炭素粉の優れた特性を維持した状態で、他の黒鉛材料が有する優れた特性を併せ持つ黒鉛材料とすることが可能である。これらの混合は、要求される電池特性に応じて適宜、混合材料を選択し、混合割合を設定することができる。

[0053] また、電池電極用炭素材料には炭素繊維を配合することもできる。配合量は、前記黒鉛含有炭素粉 100 質量部に対して、0.01～20 質量部であり、好ましくは 0.5～5 質量部である。

[0054] 炭素繊維としては、例えば、PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等の有機系カーボンファイバー、気相法炭素繊維等が挙げられる。これらのうち、炭素繊維を黒鉛含有炭素粉の表面に接着させる場合には、特に結晶性が高く、熱伝導性の高い気相法炭素繊維が好ましい。

[0055] 気相法炭素繊維は、例えば、有機化合物を原料とし、触媒としての有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、続いて熱処理することで製造される（特公昭 62-49363 号公報、特許第 2778434 号公報等参照）。その繊維径は 2～1000 nm であり、好ましくは 10～500 nm であって、アスペクト比は好ましくは 10～15000 である。

- [0056] 炭素繊維の原料となる有機化合物としては、トルエン、ベンゼン、ナフタレン、エチレン、アセチレン、エタン、天然ガス、一酸化炭素等のガス及びそれらの混合物が挙げられる。中でもトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素が好ましい。
- [0057] 有機遷移金属化合物は、触媒となる遷移金属元素を含むものである。遷移金属元素としては、周期律表第3族から第11族の元素が挙げられる。有機遷移金属化合物としてはフェロセン、ニッケロセン等の化合物が好ましい。
- [0058] 炭素繊維は、気相法等で得られた長繊維を粉砕または解砕したものであってもよい。また、炭素繊維はフロック状に凝集したものであってもよい。
- [0059] 炭素繊維は、その表面に有機化合物等に由来する熱分解物が付着していないもの、または炭素構造の結晶性が高いものが好ましい。
- [0060] 熱分解物が付着していない炭素繊維または炭素構造の結晶性が高い炭素繊維は、例えば、不活性ガス雰囲気下で、炭素繊維、好ましくは気相法炭素繊維を焼成（熱処理）することによって得られる。具体的には、熱分解物が付着していない炭素繊維は、約800～1500℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理することによって得られる。また、炭素構造の結晶性が高い炭素繊維は、好ましくは2000℃以上、より好ましくは2000～3000℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理することによって得られる。
- [0061] 炭素繊維は分岐状繊維が含まれているものが好ましい。また分岐部分においては連通した中空構造を有していてもよい。炭素繊維が中空構造を有している場合、繊維の円筒部分を構成している炭素層は連続している。炭素繊維における中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したもの等を含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角形に近いものを含む。
- [0062] また炭素繊維のX線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} は、0.3440nm以下が好ましく、0.3390nm以下がより好ましく、0.3380nm以下が特に好ましい。また、結晶子のc軸方向の厚さ(L_c)が4

0 nm以下のものが好ましい。

[0063] 電極用炭素材料として前記黒鉛含有炭素粉以外にも黒鉛や炭素繊維を含む場合、電極用炭素材料の電極密度は前記黒鉛含有炭素粉で記載した範囲に含まれることが好ましい。

[0064] (4) 電極用ペースト

電極用ペーストは、本発明の電池電極用炭素材料とバインダーから作製することができる。この電極用ペーストは、前記電池電極用炭素材料とバインダーとを混練することによって得られる。混練には、リボンミキサー、スクリュュー型ニーダー、スパルタンリユザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等公知の装置が使用できる。電極用ペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。

[0065] 電極用ペーストに用いるバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー、SBR（スチレンブタジエンラバー）等のゴム系のポリマー等公知のものが挙げられる。

バインダーの使用量は、電池電極用炭素材料100質量部に対して1～30質量部が適当であるが、特に3～20質量部が好ましい。

混練する際に溶媒を用いることができる。溶媒としては、各々のバインダーに適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーの場合はトルエン、N-メチルピロリドン等；ゴム系のポリマーの場合は水等；その他のバインダーの場合にはジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が挙げられる。溶媒として水を使用するバインダーを使用する場合は、増粘剤を併用することが好ましい。溶媒の量は集電体に塗布しやすい粘度となるように調整をするのが好ましい。

[0066] (5) 電極

本発明の実施態様にかかる電極は前記電極用ペーストの成形体からなる。電極は、例えば前記電極用ペーストを集電体上に塗布し、乾燥し、加圧成形することによって得られる。

集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の金

属箔、またはメッシュ等が挙げられる。ペーストの塗布厚は、通常50～200 μm である。塗布厚が大きくなりすぎると、規格化された電池容器に電極を収容できなくなることがある。ペーストの塗布方法は特に制限されず、例えばドクターブレードやバーコーター等で塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

[0067] 加圧成形法としては、ロール加圧、プレス加圧等の成形法を挙げることができる。加圧成形するときの圧力は49～490MPaが好ましく、より好ましくは98～392MPa、さらに好ましくは147～294MPaである。電極の電極密度が高くなるほど体積あたりの電池容量が大きくなる。しかし電極密度を高くしすぎると電池電極用炭素材料が破壊され、サイクル特性が低下する。この電極用ペーストを用いて得られる電極の電極密度の最大値は、通常1.5～1.9g/cm³である。このようにして得られた電極は、電池の負極、特に二次電池の負極に好適である。

[0068] (6) 電池

前記電極は電池または二次電池の電極として使用することができる。リチウムイオン二次電池を具体例に挙げて、本発明の実施態様に係る電池または二次電池を説明する。リチウムイオン二次電池は、正極と負極とが電解液または電解質の中に浸漬された構造をもつものである。負極には本発明の実施態様に係る電極が用いられる。

リチウムイオン二次電池の正極には、正極活物質として、通常、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属元素のモル比が0.3～2.2の化合物が用いられる。また、より好ましくはV、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物である。

なお、主として存在する遷移金属に対し30モル%未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B等を含有している

も良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0.02\sim1.20$)、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0.02\sim2.00$) で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0069] さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0.02\sim1.20$ 、 $a=0.50\sim1.00$) を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{Mn}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ (EはCo、Ni、Fe、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1.00\sim0.20$ 、 $z=0\sim2.00$) で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

[0070] 具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xFeO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.20$ 、 $a=0.10\sim0.90$ 、 $b=0.80\sim0.98$ 、 $c=1.60\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.30$) 等が挙げられる。さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xFeO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ ($x=0.02\sim1.20$ 、 $a=0.10\sim0.90$ 、 $b=0.90\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.30$) 等が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

[0071] 正極活物質のメジアン径 D_{50} は特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ が好ましく、また、 $0.5\sim30\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\sim25\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることがさらに好ましい。平均粒子サイズの値はマルバーン製マスターサイザー等のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定するこ

とができる。

[0072] 正極活物質の比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、さらに $0.2 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質 5 g を蒸留水 100 ml に溶解した時の上澄み液のpHとしては $7 \sim 12$ が好ましい。

[0073] リチウムイオン二次電池では正極と負極との間にセパレータを設けることがある。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたもの等を挙げることができる。

[0074] 本発明の実施態様に係るリチウムイオン二次電池を構成する電解液及び電解質としては公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できるが、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

[0075] 有機電解液としては、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネ

ート、ビニレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0076] これらの溶媒の溶質（電解質）には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等がある。

[0077] 高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択については何ら制約を受けない。

実施例

[0078] 以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られた黒鉛含有炭素粉についての、篩下収率、粒子径、及びタップ密度の測定方法は以下の通りである。

[0079] (1) 篩下収率の測定方法

得られた黒鉛含有炭素粉から粗粉を除去する目的、及び篩下収率を算出す

る目的で乾式の篩分処理を行った。篩には、J I S Z 8 8 0 1 準拠のステンレス製、線径 $32\ \mu\text{m}$ 、目開き $45\ \mu\text{m}$ の篩を使用した。筒井理化学器械株式会社製の自動振動篩（V S S - 5 0）を使用し、10分間篩分処理を行った。篩分処理を行う前の炭素粉の質量に対して、篩の目を通じた炭素粉の質量の割合（篩の目を通じた炭素粉の質量／篩分処理を行う前の炭素粉の質量）を算出し、その値を篩下収率とした。

[0080] (2) 粒子径 (D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90}) の測定方法

レーザー回折式粒度分布測定装置として、マルバーン製マスターサイザー（登録商標）を用いて、体積基準の10%粒子径 (D_{10})、メジアン径 (D_{50})、90%粒子径 (D_{90}) を求めた。

[0081] (3) タップ密度の測定方法

カンタクローム社製オートタップを使用して400回タッピングした100gの粉の体積と質量を測定して得られる密度をタップ密度とした。これらはA S T M B 5 2 7 及びJ I S K 5 1 0 1 - 1 2 - 2 に準拠した測定方法であるが、タップ密度測定におけるオートタップの落下高さは5mmとした。

[0082] 実施例1：

アチソン炉で製造された純度95%の中国製炭化珪素をロッドミルで粉碎後、 $32\ \mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉を除去し、炭化珪素粉1を得た。炭化珪素粉1を100質量部と、固定炭素が73質量%である石油系ピッチ粉末2質量部とを自転公転式混合機に投入し、2000rpmで20分間乾式混合を行い、炭素被覆原料1を得た。このとき、石油系ピッチ粉末に含まれる固定炭素の質量から、炭化珪素表面に被覆された炭素は、炭化珪素100質量部に対して1.5質量部となる。

一方、中国製石炭系か焼コークスをホソカワミクロン株式会社製バンタムミルで粉碎し、その後 $32\ \mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉を除去した。次に、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ー（T C - 1 5 N）で気流分級し、粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を実質的に含まない $D_{50}=1.7$

μm の炭素材料1を得た（ここで、実質的に含まないとは粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子が 0.1 体積%以下であることをいう。）。

炭素被覆原料1と炭素材料1とをV形混合機（筒井理化学器械株式会社製S-5型）で30分間混合し混合原料1を得た。混合時には、混合原料1全体に対して炭素被覆原料1の含有率（炭素被覆原料1の質量／炭素被覆原料1と炭素材料1の質量の和）が 20.0 質量%となるように混合を行った。混合原料1をるつぽに入れ、アチソン炉を用いて最高到達温度が約 3300°C となるように加熱し熱処理を行った。得られた黒鉛含有炭素粉の篩下収率、メジアン径及びタップ密度を測定した。結果を表1に示す。

[0083] 実施例2：

炭素被覆原料を得るための乾式混合の際、固定炭素 73 質量%を含有する石油系ピッチ粉末の添加量を 7 質量部とした以外は、実施例1と同様に実施した。このとき、炭化珪素表面に被覆された固定炭素は、炭化珪素 100 質量部に対して 5.1 質量部となる。結果を表1に示す。

[0084] 実施例3：

炭素被覆原料1と炭素材料1とを混合して混合原料を得る際、混合原料全体に対して炭素被覆原料1の含有率が 30.0 質量%となるように混合を行った以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

[0085] 実施例4：

炭素被覆原料を得るための乾式混合の際、固定炭素 73 質量%を含有する石油系ピッチ粉末の添加量を 7 質量部とした以外は、実施例3と同様に実施した。このとき、炭化珪素表面に被覆された炭素は、炭化珪素 100 質量部に対して 5.1 質量部となる。結果を表1に示す。

[0086] 比較例1：

実施例1で用いた炭化珪素をロッドミルで粉砕後、 $32\mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉を除去し、炭化珪素粉1を得た。

一方、実施例1で用いたものと同じか焼コークスをホソカワミクロン株式会社製バンタムミルで粉砕後、 $32\mu\text{m}$ の目開きの篩を用いて粗粉を除去し

た。次に、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ー（TC-15N）で気流分級し、粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子を実質的に含まない $D_{50}=17\mu\text{m}$ の炭素材料1を得た。

炭化珪素粉1と炭素材料1とをV形混合機（筒井理化学器械株式会社製S-5型）で30分間混合し混合原料2を得た。混合時には、混合原料2全体に対して炭化珪素粉1の含有率が20.0質量%となるように混合を行った。混合原料2をるつぽに入れ、アチソン炉を用いて最高到達温度が約3300℃となるように加熱した。得られた黒鉛含有炭素粉の篩下収率、粗粉除去後のメジアン径及びタップ密度を測定した。結果を表1に示す。

[0087] [表1]

	原料		黒鉛含有炭素粉		
	炭化珪素100質量部に 対する炭素被膜の含有量 (質量部)	混合原料中の 炭素被覆原料の含有率 (質量%)	篩下収率 (%)	メジアン径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)
実施例1	1.5	20.0	76	20	0.83
実施例2	5.1	20.0	93	18	0.90
実施例3	1.5	20.0	74	22	0.64
実施例4	5.1	20.0	75	19	0.76
比較例1	0	20.0	44	21	0.75

[0088] 本発明の方法により得られた黒鉛含有炭素粉（実施例1～4）は、炭化珪素に炭素被膜を形成せずに作製した炭素粉（比較例1）に対し篩下収率が改善されている。このことから、炭素被膜が熱処理時において、炭化珪素の融着を防止しその結果篩下収率の改善に寄与したことが示唆される。

また、炭素被膜の存在は炭素粉のタップ密度にも改善効果を与えている。混合原料中の炭素被覆原料の含有率を20.0質量%にして得られた炭素粉（実施例1、2及び比較例1）では、炭化珪素に炭素被膜を形成した実施例1及び2の炭素粉でタップ密度が大きくなっている。タップ密度が高いことによって、炭素粉を貯蔵・輸送する際のコストが抑えられる。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明は、熱処理後の粉碎処理が不要で、篩下収率及びタップ密度の高いリチウムイオン二次電池負極材用の黒鉛含有炭素粉の製造方法を提供する。本発明の電極（負極）用黒鉛含有炭素粉を用いたリチウムイオン二次電池は

、小型軽量であり高い放電容量及び高いサイクル特性を持つため、携帯電話から電動工具、またハイブリッド自動車のような放電容量を要するものまで多岐にわたる範囲において好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成して炭素被覆原料を得る工程と、前記炭素被覆原料と炭素材料とを混合し混合原料を得る工程と、前記混合原料を2000℃以上に加熱して炭化物を熱分解する熱処理工程を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の電極用黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項2] 前記炭化物が、炭化珪素、炭化鉄、炭化タングステン、炭化カルシウム、炭化アルミニウム、炭化モリブデン、炭化ベリリウム及び炭化ニッケルから選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項3] 前記炭素被膜が、ピッチまたは高分子化合物からなる請求項1または2に記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項4] 前記炭素材料が易黒鉛化性炭素である請求項1～3のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項5] 前記易黒鉛化性炭素が、コークスまたは石炭の少なくとも1種を含む請求項1～4のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項6] 前記炭素被膜原料において、前記炭化物粒子100質量部に対して前記炭素被膜の含有量が0.5～20.0質量部である請求項1～5のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項7] 前記炭素被覆原料と前記炭素材料とを混合して得られる混合原料に対して、前記炭素被覆原料の含有率（炭素被覆原料の質量／炭素被覆原料と炭素材料の質量の和）が1.0～40.0質量％となるように混合する請求項1～6のいずれかに記載の黒鉛含有炭素粉の製造方法。
- [請求項8] 炭化物粒子の表面に炭素被膜を形成して炭素被覆原料を得る工程と、前記炭素被覆原料を2000℃以上に加熱して炭化物を熱分解する熱処理工程を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の電極用黒鉛含有炭素粉の製造方法。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法によって得られた黒鉛含有炭素粉を含む電池電極用炭素材料。
- [請求項10] さらに、天然黒鉛、人造黒鉛及び炭素繊維から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 9 に記載の電池電極用炭素材料。
- [請求項11] 請求項 9 または 1 0 に記載の電池電極用炭素材料を電極活物質の少なくとも一部として含む電極。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の電極を有する二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M4/587(2010.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i</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) <i>H01M4/587, C01B31/04, H01M4/36</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016							
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.								
X A	JP 2004-182512 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0062] to [0074] & US 2006/0035149 A1 paragraphs [0212] to [0232] & WO 2004/049473 A2 & EP 2317592 A1	8-12 1-7								
X A	JP 2011-175842 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0046] to [0061] (Family: none)	8-12 1-7								
A	JP 2007-191369 A (JFE Chemical Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), paragraphs [0063] to [0081] (Family: none)	1-12								
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 07 October 2016 (07.10.16)		Date of mailing of the international search report 18 October 2016 (18.10.16)								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-260658 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 13 September 2002 (13.09.2002), paragraphs [0060] to [0075] & US 2002/0164479 A1 paragraphs [0142] to [0194]	1-12
P,X	WO 2015/147012 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 01 October 2015 (01.10.2015), paragraphs [0093] to [0104] (Family: none)	8-12
P,A	WO 2015/159935 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 22 October 2015 (22.10.2015), paragraphs [0081], [0082] & JP 5956690 B2	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/587, C01B31/04, H01M4/36

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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
X A	JP 2004-182512 A（昭和電工株式会社）2004.07.02, 段落0062 - 0074 & US 2006/0035149 A1, 段落0212-0232 & WO 2004/049473 A2 & EP 2317592 A1	8-12 1-7
X A	JP 2011-175842 A（日立化成工業株式会社）2011.09.08, 段落00 46-0061（ファミリーなし）	8-12 1-7
A	JP 2007-191369 A（J F Eケミカル株式会社）2007.08.02, 段落0 063-0081（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

07.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

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
A	JP 2002-260658 A (三星エスディアイ株式会社) 2002.09.13, 段落 0 0 6 0 - 0 0 7 5 & US 2002/0164479 A1, 段落 0142-0194	1-12
P, X	WO 2015/147012 A1 (日立化成株式会社) 2015.10.01, 段落 0 0 9 3 - 0 1 0 4 (ファミリーなし)	8-12
P, A	WO 2015/159935 A1 (昭和電工株式会社) 2015.10.22, 段落 0 0 8 1、 0 0 8 2 & JP 5956690 B2	1-12