

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年1月24日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010312 A1

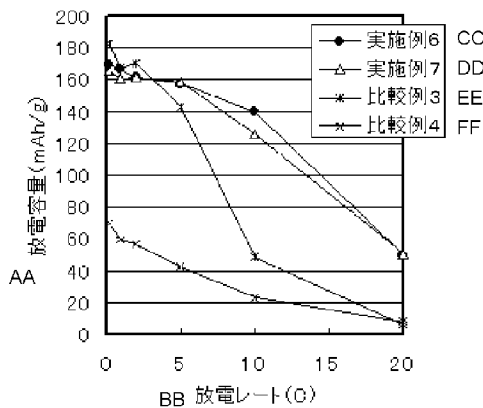
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000739
- (22) 国際出願日: 2007年7月6日 (06.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-197043 2006年7月19日 (19.07.2006) JP
特願2007-166226 2007年6月25日 (25.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本カーボン株式会社 (NIPPON CARBON CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河井隆伸 (KAWAI, Takanobu) [JP/JP]; 〒5230894 滋賀県近江八幡市中村町1-2-4 Shiga (JP). 本川健一 (HONGAWA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒5230893 滋賀県近

- 江八幡市桜宮町210-1 Shiga (JP). 松本隼人 (MATSUMOTO, Hayato) [JP/JP]; 〒5230898 滋賀県近江八幡市鷹飼町南4-2-2 Shiga (JP). 山下和晃 (YAMASHITA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒5230898 滋賀県近江八幡市鷹飼町南4-2-2 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 石井良和 (ISHII, Yoshikazu); 〒1030014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-6-3 豊第2ビル5階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質及び負極



AA DISCHARGE CAPACITY (mAh/g)
 BB DISCHARGE RATE (C)
 CC EXAMPLE 6
 DD EXAMPLE 7
 EE COMPARATIVE EXAMPLE 3
 FF COMPARATIVE EXAMPLE 4

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a negative electrode for a lithium ion rechargeable battery which has a high discharge capacity per unit volume, is small in capacity loss in the initial charge/discharge, and is further excellent in rapid charge/discharge properties. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Spherically shaped natural graphite and carbon black were mixed together, and pitch was added thereto followed by kneading. The kneaded product was fired at 900°C to 1500°C to prepare graphite particles (A) having fine protrusions on the surface thereof. The fine protrusions construct a complicated electroconductive network within an electrode, whereby rapid charge/discharge and excellent power characteristics can be realized. Likewise, when the graphite particles thus obtained are fired at 3000°C for graphitization, the produced graphite particles (B) have fine protrusions. Further, carbonaceous particles (C) have also been produced by firing a mixture of carbon black with pitch at 900°C to 1500°C. Proper mixing of these particles can provide a lithium ion rechargeable battery having a high electrode density and excellent cycle characteristics. Raman spectrometry using an argon laser Raman light shows that a G band composite peak of a peak around 1600 cm⁻¹ and a peak around 1580 cm⁻¹ and at least one peak of a D band peak around 1380 cm⁻¹ are observed, and the lattice spacing of a crystal face obtained by

X-ray wide-angle analysis, d₀₀₂, is 0.335 to 0.337 nm.

[続葉有]

WO 2008/010312 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】単位体積当たりの放電容量が高く、初期充放電時の容量ロスが小さく、しかも、急速充放電性に優れるリチウムイオン二次電池用負極を提供する。【解決手段】球形に賦形した天然黒鉛とカーボンブラックを混合し、ピッチを加えて混捏し、900°C~1500°Cで焼成して表面に微小突起を有する黒鉛粒子(A)を得た。微小突起が電極内に導電性ネットワークを複雑に構築し、急速充放電、及びパワー特性が優れたものとなる。この黒鉛粒子を3000°Cで焼成して黒鉛化したものも同様に微小突起を有する黒鉛粒子(B)である。また、カーボンブラックとピッチの混合物を900°C~1500°Cで焼成した炭素質粒子(C)を得た。これらを適宜混合して電極密度が高く、サイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池が得られる。アルゴンレーザーラマン光を用いたラマンスペクトル分光分析によれば、1600cm⁻¹付近、及び1580cm⁻¹付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの1380cm⁻¹付近に少なくとも1つのピークを有し、X線広角回折で得られる結晶面の面間隔d₀₀₂が0.335~0.337nmである。

明 細 書

リチウムイオン二次電池用負極活物質及び負極

技術分野

[0001] 本発明は、ノートブック型パソコン、携帯電話等に使用するリチウムイオン二次電池用のカーボン系負極活物質に関し、高容量で容量ロスが少なく、充放電の繰り返し特性（サイクル特性）に優れる負極及び負極活物質、更には電動自転車（E-bike）やハイブリッド電気自動車（HEV）用等の中・大型のリチウムイオン二次電池用の負極に使用する負極活物質とその製造方法及びその活物質を使用した負極に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は高容量、高電圧、小型軽量の二次電池として携帯電話、ビデオカメラ等の可搬型機器類に多く使用されている。また、近時、大電力を必要とする電動工具用電源としても高出力型のものが普及しつつある。

可搬型機器類の小型化及び高性能化、高機能化への流れは止まるところを知らず、リチウムイオン二次電池も小型・軽量化、更には高容量化が要求されている。

リチウムイオン二次電池の各パーツや材料の高性能化が図られているが、中でも電池の性能を左右するものとして、負極材の高密度化・高容量化が重要視され、特許第2983003号公報等に黒鉛粒子を球形化することなどが提案されている。

また、特許文献5（特開平7-249411号公報）には、放電容量の大きなリチウムイオン二次電池の負極材を得る目的で、炭素化可能な材料を、不活性雰囲気中、圧力10kgf/cm²以上及び熱処理温度600℃以下で前処理した後、500～3300℃程度の温度で炭素化処理することが開示されている。具体的には、炭素化可能な材料が、易黒鉛化材料の場合、1500～3300℃、難黒鉛化材料の場合、500～1500℃で炭素化する

としている。

特許文献6（特開平11-73963号公報）には、フィラー黒鉛と、炭素化可能な粘結材と、粘結材を溶解する溶媒とからなるスラリーをスプレードライ法で球形に成形すると共に乾燥して造粒物を得、次いで粘結材を不融化し、あるいは不融化することなく前記造粒物を不活性雰囲気下で900～1400℃で加熱処理をすることにより粘結材を炭素化してマトリックス炭素としたリチウムイオン二次電池負極用複合材が記載されている。

特許文献1：特許第2983003号公報

特許文献2：特許第3588354号公報

特許文献3：特許第3716830号公報

特許文献4：特許第3716818号公報

特許文献5：特開平7-249411号公報

特許文献6：特開平11-73963号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] カーボン系負極材について単位重量当たりの放電容量についてみると、ほぼ理論値近くまでに到達しており、電池の容量を高めるためにはより多くの負極材を電池内に詰めること、即ち、電極密度 1.7 g/cm^3 、更には 1.8 g/cm^3 以上の負極を構成できるようにすること、加えて、生産性に優れると共に高容量を維持できる安価な負極材が求められている。

[0004] 一方、環境問題から電気自動車、特にニッケル水素電池とガソリンエンジンを組み合わせたハイブリッド電気自動車（HEV）が開発されたが、エネルギー密度が高く、高電圧が得られるリチウムイオン電池は、次世代のHEV用の電源として注目されている。

HEV用電源としてのリチウムイオン電池には、従来の可搬型機器類に使用されている小型リチウムイオン電池に比べて高い入出力特性が求められているが、開発が端緒についたばかりである。

[0005] 安価な電池を製造するためには性能を維持しつつ安価な材料を使用する必

要があり、負極材においても同様である。

安価で、量的供給に不安がなく、しかも高容量を実現するためには鱗片状天然黒鉛を利用することが好ましいが、鱗片状天然黒鉛は、充放電効率が90%に満たず、電極として銅箔上に塗工した場合、粒子が面方向に極端に配向するため、サイクル特性面で問題があり、また、低温特性にも問題がある。

更に、電極密度を高くすると粒子同士が固着し、電解液が通るべき粒子間の連続した流路が閉塞してしまい、電池の特性低下をもたらす問題があり、鱗片状天然黒鉛をそのまま使用することは実用上できない。

[0006] この問題を解決するために鱗片状天然黒鉛を球形に賦形し、その表面を被覆処理した黒鉛粒子が開発されているが、被覆方法によってコストが大きく左右される。例えば、CVDにより熱分解炭素を黒鉛粒子表面に蒸着する方法は、高価な設備や操業に高度な技術を必要とし、加えて生産性に難があるため安価に製品を供給するのは難しい。

樹脂やピッチを被覆する方法は、例えば、加熱ニードーや機械的処理（メカノケミカル法）によってなされるものである。加熱ニードーによる場合は、比較的安価に製造可能であるが、メカノケミカル法による場合は、生産性の点で加熱ニードーによる方法に比較して劣るものとなる。

前記のいずれの方法によって製造される黒鉛粒子の表面に形成された被膜は、平滑なものである。

[0007] 従来の被覆方法によって製造された黒鉛粒子は、概略球形で表面が平滑なため、この黒鉛粒子を使用して電極を構成して充放電を繰り返すと、負極材の膨張収縮の繰り返しにより負極材粒子間の接点の数が減少し、電極内の導電性ネットワークが崩れてしまい、サイクル特性に問題が出やすい。

本発明は、エネルギー密度が高く、初期充放電時の容量ロスが小さく、しかも、急速充放電性等の負荷特性に優れるリチウムイオン二次電池用負極材となる黒鉛粒子とこれを使用した負極を提案するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鱗片状天然黒鉛を球状に賦形し、その表面を被覆処理した黒鉛粒子について検討を進めた結果、以下の構造を有する黒鉛粒子がリチウムイオン二次電池の負極材に適することを見出した。

鱗片状天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆後、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼成して得た表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子（A）、及び得られたこの黒鉛粒子を更に高温で黒鉛化して得た表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子（B）である。

また、これらの黒鉛粒子（A）と（B）を混合したのも同様に負極材として用いることができる。

[0009] 更に、鱗片状天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆し、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼成して解砕、篩掛けした表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子（A）にピッチとカーボンブラックの混合物を $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼成して粉碎、整粒した炭素質粒子（C）を混合したのもリチウムイオン二次電池用負極活性物質として有用である。

これらの負極活物質は、波長 514.5nm のアルゴンレーザーラマン光を用いたラマンスペクトル分光分析において、 1600cm^{-1} 付近、及び 1580cm^{-1} 付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの 1380cm^{-1} 付近に少なくとも1つのピークを有し、広角X線回折で得られる結晶面の面間隔 d_{002} が $0.335\sim 0.337\text{nm}$ であり、多相構造の粉末状の炭素材料であり、高出力性と高エネルギー密度の両方を兼ね備えた優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質である。

[0010] 黒鉛粒子（A）、黒鉛粒子（B）に用いる球状に賦形した天然黒鉛は、平均粒径が、 $3\sim 25\mu\text{m}$ 程度のものが使用できる。平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下のものは、球形に賦形するのが難しく、生産性が低下するのでコスト面での難点があるのに加え、ピッチ及びカーボンブラックで含浸・被覆によって複合体とする際に粒子径が小さいために均一で粒度分布が制御された複合体を製造するのが難しいので好ましくない。

また、平均粒径が $25\mu\text{m}$ 以上では、その粒度分布の関係上 $70\mu\text{m}$ を超えるような粒子の存在割合が高くなり、一般に考えられている $40\mu\text{m}$ 程度の厚さの薄い電極の場合、塗工時に問題が出るので、大きくとも平均粒径 $25\mu\text{m}$ で最大粒径 $75\mu\text{m}$ 程度に抑えておくことが好ましい。

黒鉛粒子(A)については、母材となる球状化された天然黒鉛粒子の平均粒径を変えた2種以上の母材に対してそれぞれ別々にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆し、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼成して解砕、篩掛けをおこなった黒鉛粒子(A1、A2、A3、...)と、粉体物性等の目的に応じて黒鉛粒子(A1、A2、A3、...)同士、及び炭素質粒子(C1、C2、...)とを任意の割合で混合してリチウムイオン二次電池用負極活物質としても良い。

[0011] 黒鉛粒子(A)は、球状に賦形した天然黒鉛にカーボンブラック及びピッチを含浸・混合・混捏することによって表面をカーボンブラック及びピッチで被覆し、これを高温で焼成して炭素化して解砕し、篩を通して整粒したものである。球状天然黒鉛、カーボンブラック、ピッチは混合後に混捏しても、また、球状天然黒鉛とピッチを混捏しながらカーボンブラックを添加してもどちらでもよい。なお、混捏とは、ニーダー等に処理物を仕込み、加熱しながら練る操作をいう。

[0012] 黒鉛粒子(A)は、カーボンブラックとピッチ由来の炭素が複合化された微小な突起を粒子表面に多数有している。このため、表面が平滑な粒子に比較して表面積が大きく、粒子同士の接点が多く電極内の導電性ネットワークが多数、複雑に構築されて負極の電気抵抗が低くなることから、急速充放電、及びパワー特性が優れた負極材となる。

カーボンブラックの量は、天然黒鉛100重量部に対して2~50重量部とするのが望ましい。カーボンブラック量が天然黒鉛に対して2%未満の場合、微小突起量が少なく、十分な効果が得られない。カーボンブラック量が50%を超えると比表面積が大きくなりすぎて、容量ロスが大きくなり好ましくない。

[0013] 焼成は、非酸化性雰囲気下において900℃～1500℃でおこなう。900℃未満では粒子表面の官能基が残存し、リチウムイオンと反応するため容量ロスの増加や放電曲線1V付近の変極点の発生があり、好ましくない。

黒鉛化処理は、一般に2000℃以上で熱処理することを指す。従って、黒鉛粒子(A)を製造する場合は、900℃～2000℃での熱処理となる。しかし、2000℃近くでの処理は、放電容量が最も低くなる付近の処理温度であるので、実際には900℃～1500℃以下、好ましくは900℃～1200℃以下である。

[0014] 炭素質粒子(C)は、カーボンブラックをピッチと混捏したものを焼成、粉碎し、気流式分級機や篩通しを行って整粒した炭素質多孔性粉末である。

具体的にはニーダー等にカーボンブラックとピッチを投入し、加熱しながら混捏をおこない、十分にピッチがカーボンブラックと濡れ、複合化した後にニーダー等から取り出し、金属製、セラミック製、あるいは黒鉛製の容器に移し替えて非酸化性雰囲気下で焼成をおこなう。一般にはニーダー等の中で混合/攪拌しながら取り出すことによって数mmから数cmの造粒体となって排出されるので、そのまま容器に投入して焼成することができる。必要であれば、任意の成型機を使ってハンドリングしやすい任意の形状に成形したものを焼成してもよい。

焼成は黒鉛粒子(A)の場合と同様に900～1500℃でおこなう。この温度範囲で焼成する理由は、黒鉛粒子(A)の場合と同様である。

焼成後は、初期の目的に応じて適切な粒度になるよう機械的な粉碎をおこなう。必要であれば粒度分布を調整するために気流式分級機や振動篩を使って整粒する。

なお、カーボンブラックとピッチの混合割合は、生成される炭素質粒子(C)の目的とする性状やカーボンブラックの吸油量を勘案して決めるが、カーボンブラック100重量部に対して25～250重量部程度が目安である。25重量部以下ではピッチの量が少なすぎてカーボンブラックとの複合化が不十分である。また、250重量部を超える量ではピッチがカーボンブラ

ックに対して過剰となり、ピッチ単独の焼成物に近い物性に近づきすぎ、本発明の趣旨から外れてしまう。

[0015] カーボンブラックは、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ランプブラックなど原料や製法が異なる数種類のものが知られている。これらの中でも数十nmの一次粒子が複数個連なって形成されるストラクチャー（DBP吸油量：フタル酸ジブチル吸油量の大小で表される）の大きさ、窒素ガスの吸脱着によって測定される比表面積の大きさや細孔径分布の違い、他の特性の差によって更に複雑に銘柄分けされている。

実際に用いるカーボンブラックの銘柄は特に限定されるものではないが、目的とする諸物性を考慮して銘柄の選定と配合量を定めることが必要である。

[0016] カーボンブラック量は、天然黒鉛100重量部に対して2～50重量部とする。カーボンブラック量が天然黒鉛に対して2%未満の場合、微小突起量が少なく、十分な効果が得られない。カーボンブラック量が50%を超えると表面積が大きくなりすぎて、容量ロスが大きくなり好ましくない。

[0017] ピッチは、一般的なバインダーピッチや含浸用ピッチを使用することができる。石炭系でも石油系でもかまわないが、軟化点は、70～250℃、好ましくは80～150℃、より好ましくは80～120℃程度である。軟化点があまりに低いと取り扱いが不便だったり、残炭率が低いためコスト高の原因となるので好ましくない。また逆に軟化点が高すぎると一般的な加熱ニーダーで処理するには不向きであり、特殊な設備を使用せざるを得なくなり、量産向きではない。また、ピッチ価格も高くなるのでコスト的にも好ましくない。

[0018] 熱処理温度は900℃～3200℃である。熱処理温度が900℃未満では粒子表面の官能基が残存し、リチウムイオンと反応するため容量ロスの増加や放電曲線1V付近の変極点の発生があり好ましくない。

黒鉛粒子（B）を得る場合の黒鉛化処理における焼成温度は、最低でも2000℃以上必要であるが、放電容量・充放電効率を高めるために、なるべ

く高温で黒鉛化することが好ましい。黒鉛粒子（B）を得るための焼成温度は、2600℃以上、好ましくは2800℃以上、更に好ましくは3000℃以上である。熱処理温度が3400℃を超えると黒鉛は昇華してしまうので、現実的には3200℃での熱処理が限界である。

[0019] 本発明の黒鉛粒子を使用して電極を構成する場合、ノートブック型パソコン、携帯電話等用の場合、従来一般に使用されている粒度、即ち平均粒径 D_{50} は、8～25 μm 程度が好ましい。一方、電動自転車（E-bike）やハイブリッド電気自動車（HEV）用等の中・大型のリチウムイオンの場合、電極の導電性を確保し、出力特性を発現させるため比較的薄く塗布するので平均粒径 $D_{50}=3\sim 15\mu\text{m}$ 程度、更に好ましくは、5～13 μm 程度である。また、いずれの用途でも最大粒径は、電極の厚さを超えることのない大きさまでに押さえる必要がある。なお、必要に応じて補助導電剤の添加をおこなう等の手段もこれに併せて適宜選択できる。平均粒径 D_{50} が3 μm 以下では、粉碎が困難で製造コストが高価なこと、比表面積が大きくなること、またハンドリング性が著しく劣ることなどの問題が生じる。

[0020] また、平均粒径 D_{50} が15 μm 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、出力特性が低下し、高出力特性が得られない。

最大粒径は、55 μm 以下とするのが適当である。高出力用途の電極はプレス後の電極厚を40～50 μm 程度とするため、最大粒径を55 μm 以上にすると、平滑で均一な塗膜を得ることができない。

なお、事情により電極を50 μm を超えて厚くする場合は、電極の厚さに応じて負極活物質の平均粒径及び／または最大粒径を大きくすることができるが、大きくとも平均粒径 D_{50} は25 μm 、最大粒径75 μm 程度に抑えておくことが好ましい。

[0021] 一般に黒鉛負極材を用いる場合、電解液はプロピレンカーボネート（以下、PC）を含まない系が使用されている。PCは黒鉛表面で分解反応を起こしやすく、ガス発生による電池内圧の上昇、また、負極材上に分解反応生成

物（SEI被膜）を大量に生成させるため電池特性を低下させることになるので好ましくない。

PC添加電解液中でも正常に充放電するためには、負極材上でのPCの分解反応を抑制する必要がある。即ち粒子表面を低結晶にする必要がある。球状天然黒鉛とカーボン及びピッチ混捏物を900℃～1500℃で焼成して得た黒鉛粒子（A）単体、もしくはこれを更に高温で焼成して黒鉛化した黒鉛粒子（B）の混合物を黒鉛粒子（A）＝50～100%、黒鉛粒子（B）＝0～50%、（A）＋（B）＝100%とした負極活物質は、PC（電解液中におけるPC濃度は33%以下）添加電解液中においても容量損失が発生することなく充放電が可能である。

但し、黒鉛粒子（B）の割合が50%を超えるとPCの分解量が多くなり、初回充放電効率が低下して好ましくない。また、生成したSEI膜量が多くなるので電気抵抗が上昇し、ハイレート特性、サイクル特性が低下する。

[0022] 黒鉛粒子（A）は、表面が非晶質であり粒子表面が固いので、電極密度を1.7g/cm³以上にするのは困難である。電極密度を1.7g/cm³以上にするには粒子が潰れやすくする必要があり、一方、高温で黒鉛化した黒鉛粒子（B）の場合、電極密度は1.7g/cm³以上まで容易に上げることができる。但し、黒鉛粒子（A）に比べると黒鉛粒子（B）は粒子が潰れやすいため、密度を上げたときに電解液の流路が閉塞されやすい傾向がある。

[0023] 黒鉛粒子（A）＝0～30%、黒鉛粒子（B）＝70～100%、（A）＋（B）＝100%としたときに1.7g/cm³以上の電極密度においても容量損失はなく、即ち容積当たりの容量（mAh/cm³）の向上が可能となる。この場合、PCとの反応があるため、電解液中でのPC濃度は10%以下で使用する必要がある。

黒鉛粒子（A）＝30%を超えると1.7g/cm³以上に電極密度を上げることは困難になる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の黒鉛粒子の電子顕微鏡写真。

[図2] サイクル特性を示すグラフ。

[図3] 高密度電極のサイクル特性を示すグラフ。

[図4] 実施例と比較例の定電流充電容量のグラフ。

[図5] 実施例と比較例の定電流充電維持率のグラフ。

[図6] 実施例と比較例の放電容量のグラフ。

[図7] 実施例と比較例の放電容量維持率のグラフ。

[図8] 本発明の黒鉛粒子（A）のラマン分光スペクトル。

[図9] 本発明の黒鉛粒子（A）のラマン分光スペクトルフィッティングの結果。

[図10] 本発明の負極活物質の実施例のラマン分光スペクトル。

[図11] 本発明の負極活物質の実施例のラマン分光スペクトルフィッティングの結果。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 高密度化・高容量化に関する試験

実施例 1

球形に賦形した天然黒鉛 100 重量部とアセチレンブラック（粒子径 62 nm、BET 比表面積 68 m²/g）20 重量部を混合し、更に等方性ピッチ 18 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成し、粉碎、整粒して表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子（A）を得た。

この黒鉛粒子の電子顕微鏡写真を図 1（A）に示す。

[0026] この黒鉛粒子（A）を更に 3000°C で焼成して黒鉛粒子（B）を得た。平均粒径 $D_{50} = 11.97 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X 線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{002} = 3.357 \text{ \AA}$ 、BET 法による比表面積は $SSA = 3.39 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この黒鉛粒子の電子顕微鏡写真を図 1（B）に示す。

[0027] この黒鉛粒子（B）100 重量部に対し SBR（スチレンブタジエンラバー）2 重量部及び CMC（カルボキシメチルセルロース）2 重量部を混合し

、蒸留水を溶剤に用いてスラリーを調製し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120°Cで乾燥し、1 t/cm²の圧力でプレスしたところ、電極密度は1.70 g/cm³であった。

電極密度を1.80 g/cm³としたときに電解液1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)2 μlを完全に浸透するのに要する時間は1520秒であった。

[0028] 実施例 2

実施例1の黒鉛粒子(B)及び前駆体の黒鉛粒子(A)をA/B=30/70(重量)の配合で混合して負極活物質とした。平均粒径D₅₀=11.96 μm、最大粒径D_{top}=38.9 μm、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところd₀₀₂=3.357 Å、BET法による比表面積SSA=3.47 m²/gであった。

この負極活物質をバインダーと混合、塗布、乾燥後1 t/cm²の圧力でプレスしたときの電極密度は1.65 g/cm³であった。

電極密度を1.80 g/cm³としたときに電解液1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)2 μlを完全に浸透するのに要した時間は1170秒であった。

[0029] 比較例 1

球形に賦形した天然黒鉛100重量部に対し等方性ピッチ18重量部を加えた後、加熱ニーダーにて150°Cで1時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下1000°Cで焼成して黒鉛粒子を得た。

粒度は、平均粒径D₅₀=14.0 μm、最大粒径D_{top}=38.9 μm、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところd₀₀₂=3.357 Å、BET法による比表面積SSA=1.25 m²/gであった。

[0030] この黒鉛粒子を負極活物質とし、バインダーと混合、塗布、乾燥後1 t/cm²の圧力でプレスしたときの電極密度は1.46 g/cm³であった。

電極密度を1.80 g/cm³としたときに電解液1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)2 μlを完全に浸透するのに要した時間は1520秒であ

った。

[0031] 比較例 2

比較例 1 の黒鉛粒子を更に 3000°C で焼成して黒鉛化した。粒度は、平均粒径 $D_{50} = 13.1 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{002} = 3.356 \text{ \AA}$ 、BET法による比表面積 $SSA = 1.37 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この負極材をバインダーと混合、塗布、乾燥後 $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスしたときの電極密度は $1.76 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

電極密度を $1.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ としたときに電解液 $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC} (1:1) 2 \mu\text{l}$ を完全に浸透するのに要した時間は 2990 秒であった。これらの結果を表 1 に示す。

[0032] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
面圧 $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ でプレスした後の電極密度 (g/cm^3)	1.70	1.65	1.46	1.76
電極密度 $1.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ 時の電解液浸透時間 (sec)	1520	1170	1520	2990

[0033] 表 1 からわかるように、実施例 1 及び実施例 2 の黒鉛粒子は、プレスしたときの電極密度が高くなり、プレス性が良く、尚且つ、電解液浸液時間が短く、浸液性がよい。

電極密度を $1.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ にしたものの電解液浸液時間は、実施例 1、2 でそれぞれ 1520 秒、1170 秒であり、従来のもので変わりがなく、短くなっており、高密度にしても電解液浸透性が高く、負極活物質として優れたものである。比較例 2 が、電解液の浸液時間が 2990 秒と長いのは、プレスによって黒鉛粒子が潰れ、電解液の流通路を閉塞しているからである。これに対して、実施例 1 ではプレスによって黒鉛粒子 (B) は潰れやすいが、表面の突起の存在によって流路を確保しているため、浸液時間は短くなっている。

[0034] 実施例 1 及び実施例 2 の黒鉛粒子を負極活物質として電極密度を 1.6、1.7、1.8 (g/cm^3) に変化させたときの放電容量と放電効率を表 2

に示す。充放電は対極としてLi金属、電解液に1M LiPF₆/EC:MEC(1:2)を用いた二極式コインセルを作製しておこなった。電流値0.5mA/cm²で定電流充電をおこない、電圧値が0.01Vになったところで定電圧充電に切り替え、電流値が0.01mA/cm²に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値0.5mA/cm²で定電流放電をおこない、電圧値が1.5Vとなったところで放電終了した。

本発明の黒鉛粒子は、電極密度を高めても放電容量及び効率が低下することがなく、優れていることがわかる。

[0035] [表2]

	電極密度(g/cm ³)		
	1.6	1.7	1.8
実施例 1	352/91.8	351/90.4	350/90.6
実施例 2	353/91.3	352/90.3	351/90.5

放電容量(mAh/g) / 放電効率 (%)

[0036] 耐PC特性に関する実施例

実施例 3

実施例 1 に用いた黒鉛粒子 (B) の前駆体である黒鉛粒子 (A) をそのまま用いた。黒鉛粒子 (A) の粒度は平均粒径 $D_{50} = 11.9 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{top} = 38.9 \mu\text{m}$ であり、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{002} = 3.357 \text{ \AA}$ 、BET法による比表面積 $SSA = 3.65 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0037] 黒鉛粒子 (A) 100重量部に対してPVdF (ポリフッ化ビニリデン) を5重量部もしくはSBRとCMCをそれぞれ2重量部ずつ混合して作製したスラリーを銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120°Cで乾燥し、ロールプレスをかけ、電極とした。プレス後の電極厚は80μm、電極密度は1.6g/cm³であった。対極としてLi金属、電解液に1M LiPF₆/EC:MEC(1:2)及び1M LiPF₆/PC:EC:MEC(1:3:6)を用いた二極式コインセルを作製し、充放電測定を行った。電流値0.5mA/cm²で定電流充電をおこない、電圧値が0.01Vになった

ところで定電圧充電に切り替え、電流値が 0.01 mA/cm^2 に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値 0.5 mA/cm^2 で定電流放電をおこない、電圧値が 1.5 V となったところで放電終了した。充放電容量は、表3のとおりである。

PCを電解液に添加したものとししないものとの間に放電容量及び放電効率に殆ど差が見られず、容量損失が発生することなく充放電が可能である。

[0038] [表3]

バインダー	電解液	放電容量 (mAh/g)	放電効率 (%)
PVdF	EC:MEC(1:2)	348	90
	PC:EC:MEC(1:3:6)	352	90
SBR/CMC	EC:MEC(1:2)	351	92
	PC:EC:MEC(1:3:6)	351	92

[0039] 実施例4

実施例1の黒鉛粒子(B)と実施例3の黒鉛粒子(A)を $A/B=50/50$ (重量)の配合で混合して負極活物質とした。平均粒径 $D_{50}=11.95\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{top}=38.9\text{ }\mu\text{m}$ 、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{002}=3.357\text{ }\text{\AA}$ 、BET法による比表面積 $SSA=3.52\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0040] 負極厚を $80\text{ }\mu\text{m}$ 、電極密度を 1.80 g/cm^3 としたときに 0.01 V から 1.5 V までの放電容量は、電解液に $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC:MEC}(1:2)$ を用いたときは 351 mAh/g 、放電効率は 90.5% であり、 $1\text{ M LiPF}_6/\text{PC:EC:MEC}(1:3:6)$ を用いたときは、 351 mAh/g 、放電効率は 90.0% であった。

PC添加電解液での放電容量及び放電効率の低下はなく、良好であった。

[0041] 急速充放電に関する実施例と比較例

実施例5

アセチレンブラックの代わりにファーネスブラック(粒子径 68 nm 、BET比表面積 $23\text{ m}^2/\text{g}$)を用いた以外は実施例3と同様である。

粒度は平均粒径 $D_{50} = 13.5 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{002} = 3.357 \text{ \AA}$ 、BET法による比表面積 $SSA = 2.18 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0042] 実施例3、実施例5及び比較例1についてプレス後の負極厚さを $40 \mu\text{m}$ 、電極密度を $1.40 \text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの 0.01 V から 1.5 V までの放電容量及び放電効率、また放電深度 (DOD) = 50% に調整後、電流値 10 C にて 1.0 V までの放電容量及び電流値 2 C で 0 V まで定電流充電したときの容量は表4のとおりである。実施例3及び実施例5は比較例1と比較して放電容量、放電効率が向上している。また、急速充放電時の容量が高く、ハイパワー特性に優れているといえる。

[0043] [表4]

	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	DOD=50%からの	
			10C放電容量 (mAh/g)	2C放電容量 (mAh/g)
実施例3	380	87.0	137	22.5
実施例5	369	85.5	141	55.7
比較例1	353	85.1	81	16.2

[0044] サイクル特性に関する試験

実施例1、実施例3及び比較例1の黒鉛粒子を使用して電極密度 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ としてサイクル試験を実施した。電流値 0.5 C で定電流充電をおこない、電圧値が 0.01 V になったところで定電圧充電に切り替え、電流値が $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値 0.5 C で定電流放電をおこない、電圧値が 1.5 V となったところで放電終了した。この充電-放電を繰り返しおこない、サイクル試験を行った。その結果を図2に示す。表面に微小突起を有しない比較例1を使用した電極はサイクル数が増加するにつれて放電容量保持率が低下していくのに対し、本発明の黒鉛粒子を負極活物質としたものは、放電容量の低下が小さく、優れたサイクル特性を示している。

[0045] また、高密度使用タイプの実施例1について電極密度を $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ と

したときのサイクル特性を図3に示す。電極密度 1.6 g/cm^3 と同等のサイクル特性を示し、電極高密度化によるサイクル劣化はなく、優れた特性を示している。

[0046] 黒鉛粒子(A)と炭素質粒子(C)について以下のように条件を変えて製造し、それらの混合物についてリチウム二次電池用負極材としての性能を試験した。以下における混合割合は重量比である。

母材となる球状化された天然黒鉛粒子の平均粒径を変えた2種以上の母材に対してそれぞれ別々にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆し、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼成して解砕、篩掛けをおこなった黒鉛粒子(A1、A2、A3、...)と、粉体物性等の目的に応じて黒鉛粒子(A1、A2、A3、...)同士、及び炭素質粒子(C1、C2、...)とを任意の割合で混合したリチウムイオン二次電池用負極活物質についての実施例を以下に示す。

黒鉛粒子(A)

A1：球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $2.8\text{ }\mu\text{m}$ の天然黒鉛100重量部と算術平均粒子径 46 nm 、DBP吸油量 $106\text{ ml}/100\text{ g}$ 、BET比表面積 $38\text{ m}^2/\text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $40\text{ mg}/\text{g}$ の市販のファーネスブラック20重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ15重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で1時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38\text{ }\mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子(A1)を得た。

[0047] A2：球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $2.8\text{ }\mu\text{m}$ の天然黒鉛100重量部と算術平均粒子径 35 nm 、DBP吸油量 $160\text{ ml}/100\text{ g}$ 、BET比表面積 $69\text{ m}^2/\text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $93\text{ mg}/\text{g}$ の市販のアセチレンブラック20重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ18重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で1時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38\text{ }\mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子(A2)を得た。

- [0048] A 3 : 球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $2.3 \mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $6.5 \mu\text{m}$ の天然黒鉛 100 重量部と算術平均粒子径 35 nm 、DBP 吸油量 $160 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $69 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $93 \text{ mg} / \text{g}$ の市販のアセチレンブラック 20 重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ 16 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38 \mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子 (A 3) を得た。
- [0049] A 4 : 球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $2.3 \mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $6.5 \mu\text{m}$ の天然黒鉛 100 重量部と算術平均粒子径 46 nm 、DBP 吸油量 $106 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $38 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $40 \text{ mg} / \text{g}$ の市販のファーンブラック 20 重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ 16 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38 \mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子 (A 4) を得た。
- [0050] A 5 : 球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $5 \mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $1.7 \mu\text{m}$ の天然黒鉛 100 重量部と算術平均粒子径 46 nm 、DBP 吸油量 $106 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $38 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $40 \text{ mg} / \text{g}$ の市販のファーンブラック 20 重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ 20 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38 \mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子 (A 5) を得た。
- [0051] A 6 : 球形に賦形した平均粒径 D_{50} が $5 \mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{top} が $1.7 \mu\text{m}$ の天然黒鉛 100 重量部と算術平均粒子径 24 nm 、DBP 吸油量 $115 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $117 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ヨウ素吸着量 $80 \text{ mg} / \text{g}$ の市販のファーンブラック 10 重量部を混合し、更に軟化点 110°C のバインダーピッチ 20 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150°C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000°C で焼成後、解砕し、目開き $38 \mu\text{m}$ の篩を通過させて概略球形の黒鉛粒子 (A 6) を得た。

[0052] 炭素質粒子 (C)

C1 : 算術平均粒子径 24 nm、DBP 吸油量 115 ml / 100 g、BET 比表面積 117 m² / g、ヨウ素吸着量 80 mg / g の市販のファーネスブラック 100 重量部と軟化点 110 °C のバインダーピッチ 50 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150 °C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000 °C で焼成後、粉碎し、目開き 38 μm の篩を通過させて炭素質粒子 (C1) を得た。

[0053] C2 : 算術平均粒子径 23 nm、DBP 吸油量 108 ml / 100 g、BET 比表面積 123 m² / g、ヨウ素吸着量 115 mg / g の市販のファーネスブラック 100 重量部と軟化点 110 °C のバインダーピッチ 50 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150 °C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000 °C で焼成後、粉碎し、目開き 38 μm の篩を通過させて炭素質粒子 (C2) を得た。

[0054] 実施例 6

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) の混合物として A2 : C1 = 90 : 10 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

実施例 7

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) を A2 : C1 = 85 : 15 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

実施例 8

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) を A1 : C1 = 90 : 10 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

実施例 9

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) を A1 : C2 = 94 : 6 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

実施例 10

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) を A1 : A5 : C1 = 85 : 10 : 5 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

実施例 1 1

黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) を A 2 : A 3 : A 6 : C 1 = 7 0 : 1 0 : 1 0 : 1 0 の割合で混合した。生成した混合物の諸物性を表 5 に示す。

[0055] 比較例 3

球形に賦形した天然黒鉛 1 0 0 重量部に対し等方性ピッチ 1 8 重量部を加えた後、ワーナーニーダーを使用して 1 5 0 ° C で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気において 3 0 0 0 ° C で焼成して黒鉛化した。この生成物の諸物性を表 5 に示す。

比較例 4

Q I 成分が 1 0 % の軟化点 1 1 0 ° C の石炭系ピッチ (光学的等方性) を窒素ガスバブリング下 (2 1 l / m i n · k g) 5 0 0 ° C で熱処理をおこない、偏光顕微鏡での観察による光学的異方性が 3 0 % の炭素前駆体を得た。揮発分は 0 . 3 % であった。軟化点はメトラー法によって測定したが観察できず、測定不能であった。これを粉砕・整粒し、平均粒径 $D_{50} = 8 \mu m$ とした後、非酸化性雰囲気 1 3 0 0 ° C で焼成した。この生成物の諸物性を表 5 に示す。

[0056] [表5]

	粒度 (μm)				d_{002} (nm)	L_{C002} (nm)	嵩密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh/g)	放電効率 (%)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{top}						
実施例 6	7.79	13.15	23.85	46.08	0.336	>100	0.93	6.25	352	84
実施例 7	7.71	13.21	24.12	46.08	0.336	>100	0.91	5.91	347	84
実施例 8	7.41	12.56	22.63	38.86	0.336	>100	1.00	6.39	358	86
実施例 9	7.61	12.70	22.13	38.86	0.336	>100	0.95	6.37	356	87
実施例 10	6.34	11.64	21.15	38.86	0.336	>100	0.89	6.48	360	86
実施例 11	5.84	11.34	23.91	54.64	0.336	>100	0.90	7.42	354	85
比較例 3	10.47	17.08	28.47	46.08	0.336	>100	1.00	1.08	360	89
比較例 4	3.98	10.94	23.73	46.08	0.349	1.8	1.16	1.51	236	83

[0057] 表 5 によれば、実施例 6 ~ 1 1 は、いずれも面間隔 d_{002} が 0 . 3 3 5 ~ 0 . 3 3 7 nm の範囲内であり、放電容量が 3 5 0 ~ 3 6 0 m A h / g の高容量を示している。

一方、比較例 3 の面間隔 d_{002} は、実施例 6 ~ 1 1 と変わりなく、比表面積が

実施例 6～11 の 1/5 と小さいが放電容量は実施例 6～11 と同等であった。比較例 4 は、実施例 6～11 と比較して面間隔 d_{002} が大きく、0.337 nm を超えており、放電容量がかなり低い値を示している。

[0058] 実施例 6～11 のリ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 0.9～1.8 g/cm^3 とした負極とすると、急速な充放電が可能で、高出力特性に優れていることが確認された。

その一例として実施例と比較例のリ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 30～50 μm 、電極密度を 1.1～1.5 g/cm^3 とした負極を使用して充電レート及び放電レートを変化させた場合の定電流充電容量、定電流充電容量維持率に、放電容量、及び放電容量維持率の測定結果をそれぞれ図 4、図 5、図 6 及び図 7 に示す。

実施例 6 及び実施例 7 は、充電レート及び放電レートを上げて充放電した場合の定電流充電容量、定電流充電維持率、放電容量、及び放電維持率の低下が比較例 3、比較例 4 と比較して小さく、急速充電、急速放電性能が共に優れていることを示している。

[0059] 本発明の負極活物質について、レーザーラマン分光分析、及び広角 X 線回折によって物理特性を計測した。詳細な条件については以下に示す。

レーザーラマン分光分析には、Jobin Yvon/愛宕物産の Ramanor T-64000 型を用いた。詳細な分析条件は、以下のとおりである。

測定モード : マクロラマン
測定配置 : 60°
ビーム径 : 100 μm
光源 : Ar + レーザー / 514.5 nm
レーザーパワー : 10mW.
回折格子 : Single 600 gr/mm

分散 : Single 21A/mm
スリット : 100 μm
検出器 : CCD/Jobin Yvon 1024 \times 256

測定は、試料表面から任意に3点を選択して測定した。

[0060] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質のレーザーラマン分光分析においては、2種以上の混合系と考えられるラマンスペクトルが観測される。従って、一般的に炭素材料の評価に用いられているDバンド（1360 cm^{-1} 付近に現れるピーク）の強度 I_D と、Gバンド（1600 cm^{-1} 付近に現れるピーク）の強度 I_G との比（ I_D/I_G ）であるR値やGバンドの半値幅の値で数的に表現することは困難である。即ち、得られたピークから直接各ピーク強度を読み取って便宜的にR値を算出することは意味がないと言える。

[0061] スペクトル解釈のためにフィッティングによって各バンドの成分分離をおこなった。スペクトルは、主に低結晶性のものと高結晶性のもの混合系として得られたので、Gバンドを1600 cm^{-1} 付近の低結晶性の成分と、1580 cm^{-1} 付近の高結晶性の成分に分離した。一方、1360 cm^{-1} 付近のDバンドでは、ピーク位置や半値幅に明確な差異が認められないので成分分離は困難であった。

Dバンドの切り分けができないので、R値の取り扱いは事実上できなくなる。但し、スペクトル形状を数的に表現するパラメーターとして各成分の面積分率を寄与率として算出することは可能である。

[0062] フィッティングについては、3成分のローレンツ関数及び1成分のバックグラウンド成分でおこなった。1600 cm^{-1} 付近にピークを有するラマンバンドについてはピーク位置を1600 cm^{-1} に固定した。バックグラウンド成分については非晶質の炭素に由来すると思われるが、スペクトル形状が不明なのでガウス関数によって近似してフィッティングを行った。

ベースラインは600~2000 cm^{-1} で直線近似した。

観測されたラマンスペクトルから直接読み取り、または、フィッティングをおこなった後の各パラメーターの説明を以下に示す。

[0063] 直接読み取り

$$R : I_D / I_G$$

I_D : Dバンド (1360 cm⁻¹付近) の強度

I_G : Gバンド (1600 cm⁻¹付近) の強度

フィッティング後

$$R : I_{1360} / I_{1600}$$

I_{1360} : Dバンド (1360 cm⁻¹付近) の強度

I_{1380} : 1380 cm⁻¹付近のラマンバンドの強度 (非晶成分)

I_{1580} : Gバンド (1580 cm⁻¹付近) の強度 (高結晶性成分)

I_{1600} : G' バンド (1600 cm⁻¹付近) の強度 (低結晶性成分)

$\Delta\nu_{1580}$: Gバンド (1580 cm⁻¹付近) のバンド幅

$\Delta\nu_{1600}$: G' バンド (1600 cm⁻¹付近) のバンド幅

寄与率 : 各ラマンバンドの面積強度 / 全バンドの面積強度の和

A_{1360} : Dバンド (1360 cm⁻¹付近) の面積強度

A_{1380} : 1380 cm⁻¹付近のラマンバンドの面積強度 (非晶成分)

A_{1580} : Gバンド (1580 cm⁻¹付近) の面積強度 (高結晶性成分)

A_{1600} : G' バンド (1600 cm⁻¹付近) の面積強度 (低結晶性成分)

ラマンスペクトルの測定深さは試料の吸収係数に依存する。炭素のような黒色材料では測定深さは小さくなる。黒鉛の場合は514.5 nm励起における吸収係数のから予想される測定深さは約15 nmとされている。非晶質炭素の場合では一般に測定深さは大きくなり、数十 nmと推定される。

[0064] X線広角回折は、株式会社リガク製のX線回折装置RINT-Ultima IIIを用いて、金属珪素を内部標準とした、人造炭素材料の結晶子サイズ・網面サイズなどの構造解析をおこなう方法を規定した学振法に基づいて実施した。

タップ密度は、100 mlのメスシリンダーに試料を60 ± 0.1 g投入し、内部にカムを備えた自製のタップ密度測定器にセットし、ストローク10 mmにて700回タッピング後の試料の体積から算出した。

[0065] 比表面積は、細孔容積、細孔直径は、窒素ガスの吸脱着により測定し、測定装置、Micromeritics社製の自動比表面積／細孔分布測定装置Tristar3000を使用した。

比表面積は、吸着等温線から得られた吸着ガス量を、単分子層として評価して表面積を計算するBETの多点法によって求めた。

$$P/V (P_0 - P) = (1/V_m C) + \{ (C - 1) / V_m C (P/P_0) \} \quad (1)$$

$$S = k V_m \quad \dots\dots\dots (2)$$

- P₀ : 飽和蒸気圧
- P : 吸着平衡圧
- V : 吸着平衡圧Pにおける吸着量
- V_m : 単分子層吸着量
- C : 吸着熱などに関するパラメーター
- S : 比表面積
- k : 窒素単分子占有面積 0.162 nm²

全細孔容積は、吸着等温線から得られた平衡相対圧 (P/P₀) = 0.99 付近の飽和吸着ガス量から求めた。

孔径2nm以下のマイクロポア容積は、窒素ガスの吸着膜の厚さtに対して吸着量をプロットしたt-プロット法により求めた。

吸着膜の厚さは、0.35~0.50nmの範囲でHarkins & Juraの式

$$t = [13.99 / \{ 0.034 - \log (P/P_0) \}]^{0.5} \dots\dots\dots (3)$$

により求めた。

- P₀ : 飽和蒸気圧
- P : 吸着平衡圧

[0066] 吸油量は、株式会社あさひ総研製の吸収量測定器S-410型を使用して亜麻仁油を用いてJIS K6217に従って測定した。

平均粒径や粒度分布の測定は、株式会社セイシン企業製のLMS-30システムを用いて、水を分散媒として微量の界面活性剤を分散剤にして、超音

波分散をさせた状態で測定した。

電気化学的な充放電試験は、負極活物質 100 重量部に対して結着剤として SBR と CMC をそれぞれ 2 重量部ずつ併せて水系スラリーを調整し、銅箔上にドクターブレードを用いて厚さ $80\ \mu\text{m}$ に塗布し、 120°C で乾燥し、ロールプレスを行った後、 $\phi 12$ に打ち抜き電極とした。プレス後の負極は、厚さが $40\ \mu\text{m}$ であった。

これに対極としてリチウム金属を用い、セパレーターを介し対向させ電極群とした後、 $1\ \text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}$ (1:2) の電解液を加えてコインセルを形成し、充放電試験に供した。

充放電条件は、まず電流値 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流充電をおこない、電圧値が $0.01\ \text{V}$ になった後、定電圧充電に切り替え、電流値が $0.01\ \text{mA}/\text{cm}^2$ に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電をおこない、電圧値が $1.5\ \text{V}$ となったところで放電終了した。

急速充電及び急速放電の測定には、まず $0\sim 1\ \text{V}$ までの放電容量を放電深度 (DOD) 100% とし、測定前の DOD を 50% に調整した。DOD = 50% の状態から C レートを変えて定電流で急速充電及び急速放電を行った。また容量維持率は $0.2\ \text{C}$ での容量を 100% とし、C レートを上げたときの変化率を求めた。

[0067] 図 8 にはラマン分光スペクトルの 1 例として、実施例 1 の負極活物質のラマン分光スペクトルを示す。

図 8 に示されているように、 $1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークにはショルダーが観測される。

図 9 には図 8 のラマン分光スペクトルをフィッティングした結果を示す。 $1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークは $1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近の低結晶成分と $1580\ \text{cm}^{-1}$ 付近の高結晶成分に分離できた。

[0068] 図 10 にはラマン分光スペクトルは、黒鉛粒子 (A) と炭素質粒子 (C) の混合物の実施例 10 の負極活物質のラマン分光スペクトルを示す。

図10に示されているように、 1600 cm^{-1} 付近のピークにはショルダーが観測される。

図10のラマンバンドのピーク強度及び面積強度を表6及び表7に示す。

。

[表6]

ラマンバンドのピーク強度とバンド幅

I_{1600}	$\Delta\nu_{1600}$	I_{1580}	$\Delta\nu_{1580}$	I_{1380}	I_{1360}	I_{1360}/I_{1580}	I_{1360}	I_{1600}
cps	cm^{-1}	cps	cm^{-1}	cps	cps			
9.24	78.66	4.75	25.45	6.34	5.05	1.05		0.55

[表7]

ラマンバンドの面積強度

A_{1600}	A_{1580}	A_{1380}	A_{1360}	寄与率(面積分率)			
cps	cps	cps	cps	A_{1600}	A_{1580}	A_{1380}	A_{1360}
1091	187.3	2431	611.8	25%	4%	56%	14%

[0069] 以上説明したように、波長 514.5 nm のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分光分析において、 1600 cm^{-1} 付近、及び 1580 cm^{-1} 付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの 1380 cm^{-1} 付近に少なくとも1つのピークを有し、X線広角回折で得られる結晶面の面間隔 d_{002} が $0.335\sim 0.337\text{ nm}$ である多相構造を有する本発明の炭素材は、リチウムイオン二次電池用負極活物質として高容量と高出力の両特性を兼ね備えたものである。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の黒鉛粒子の表面には図1に示すように微小突起が多数存在する。黒鉛粒子表面の微小突起は、表面が平滑なものに比較して粒子間の接点が多くなり、その結果、電極内の導電性ネットワークが多数、複雑に構築されて負極の電気抵抗が低くなり、急速充放電、及びパワー特性が優れた負極材となる。

これら負極材は急速充放電やパワー特性が優れているだけでなく、高密度、高容量、高効率であることから、携帯電話やノートブック型パソコンなどの小型電池用から、HEV用等の大型機器の蓄電池用まで幅広く使用することができる。

表面がピッチやカーボンの非晶質である黒鉛粒子(A)単体及びこの黒鉛粒子(A)を更に黒鉛化した黒鉛粒子(B)を混合したものは、プロピレンカーボネート(PC)添加電解液中でも使用が可能である。

更に、黒鉛粒子(A) = 0~30%、黒鉛粒子(B) = 70~100%、(A) + (B) = 100% (重量)としたものは、電極密度を 1.7 g/cm^3 以上に上げて、特性の劣化が見られず、容積当たりの容量アップが可能となる。

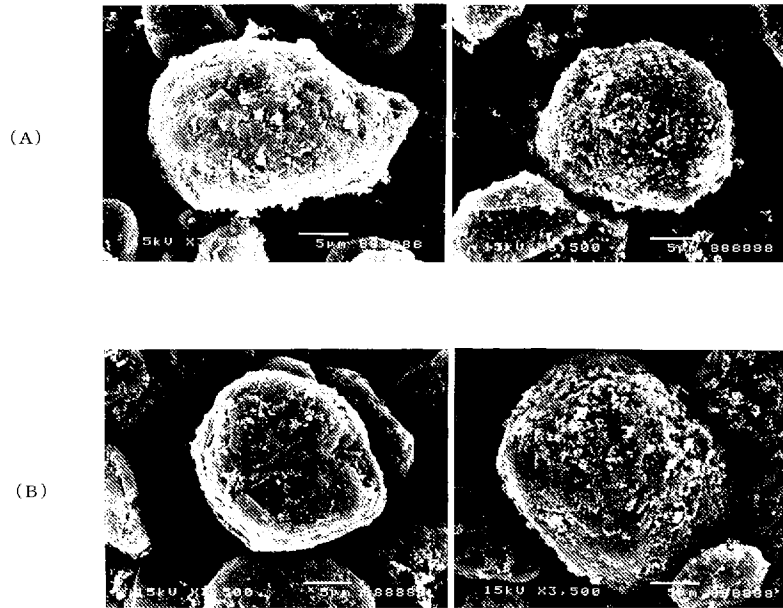
また、天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆して $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成して得た、表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子(A)と、ピッチとカーボンブラックの混合物を $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成して粉砕、整粒して得た炭素質粒子(C)の混合物は、波長 514.5 nm のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分光分析において、 1600 cm^{-1} 付近、及び 1580 cm^{-1} 付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの 1380 cm^{-1} 付近に少なくとも1つのピークを有し、X線広角回折で得られる結晶面の面間隔 d_{002} が $0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ であって多相構造をしており、リチウムイオン二次電池用負極活物質として高容量と高出力の両特性を兼ね備えたものであり、HEV用として最適である。

請求の範囲

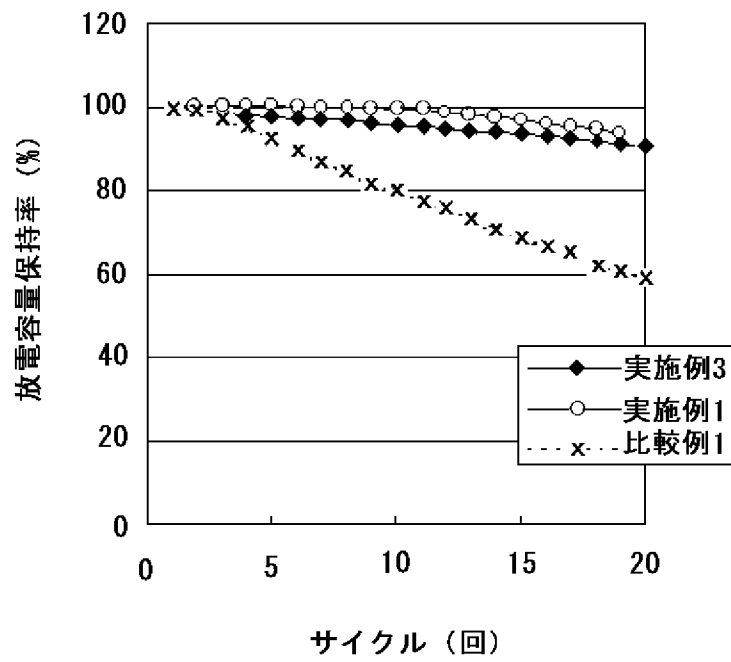
- [1] 天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆して900℃～1500℃で焼成して得た表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [2] 請求項1において、得られた黒鉛粒子を更に高温で黒鉛化して得た表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [3] 請求項1の黒鉛粒子(A)と請求項2の黒鉛粒子(B)の混合物である概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [4] 請求項3において、黒鉛粒子(A)と黒鉛粒子(B)の混合割合(重量)が(A)=50～100%、(B)=0～50%、(A)+(B)=100%である概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [5] 請求項3において、黒鉛粒子(A)と黒鉛粒子(B)の混合割合(重量)が(A)=0～30%、(B)=70～100%、(A)+(B)=100%である概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [6] 請求項1の黒鉛粒子(A)とピッチとカーボンブラックの混合物を900℃～1500℃で焼成して粉碎、整粒した炭素質粒子(C)の混合物であるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [7] 請求項1～6のいずれかにおいて、波長514.5nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分光分析において、1600cm⁻¹付近、及び1580cm⁻¹付近にピークを有するGバンドの複合ピークとDバンドの1380cm⁻¹付近に少なくとも1つのピークを有し、かつ、X線広角回折による結晶面の面間隔d₀₀₂が0.335～0.337nmであるリチウムイオン二次電池用負極活物質。
- [8] 請求項1～7のいずれかの負極活物質を有機バインダーと混練りしたものを金属製集電体上に塗工、乾燥、プレスした負極。
- [9] 請求項8において、塗工厚さが30～100μm、電極密度が0.9～1.8g/cm³である負極。

- [10] 天然黒鉛を球状に賦形した母材にピッチとカーボンブラックの混合物を含浸・被覆して900℃～1500℃で焼成する概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [11] 請求項10の製造法によって得られた黒鉛粒子を更に高温で焼成して黒鉛化する表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。
- [12] 請求項10の製造法によって得られた黒鉛粒子に、ピッチとカーボンブラックの混合物を900℃～1500℃で焼成して粉碎、整粒した炭素質粒子を混合するリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

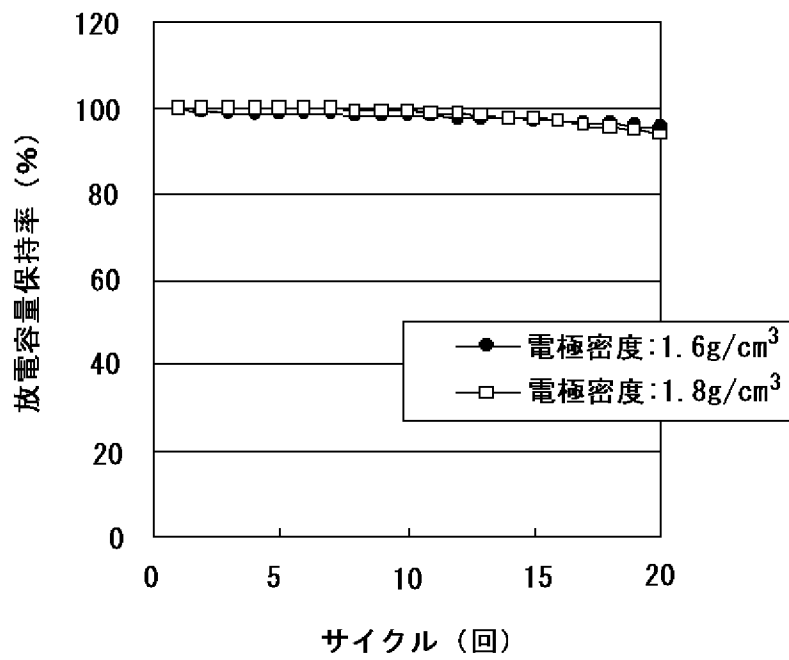
[図1]



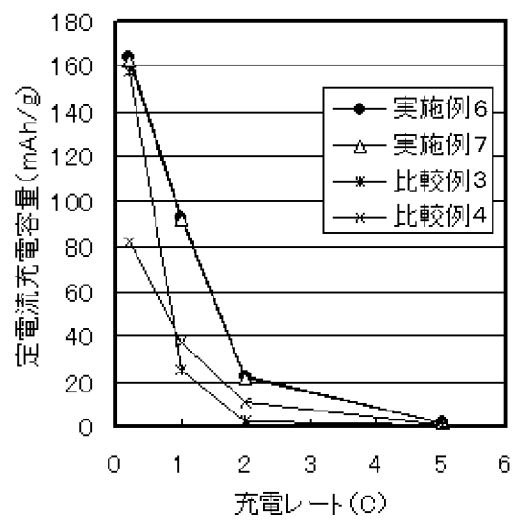
[図2]



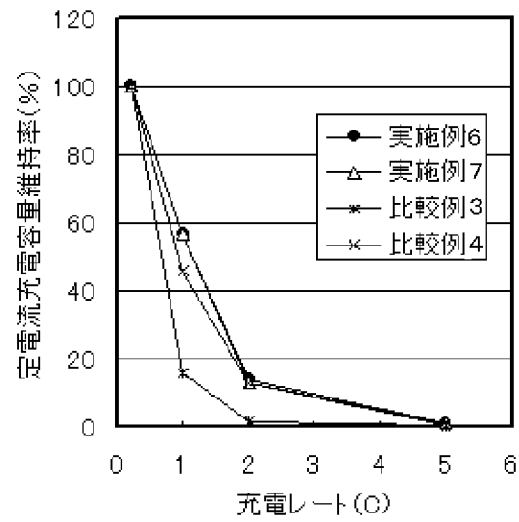
[図3]



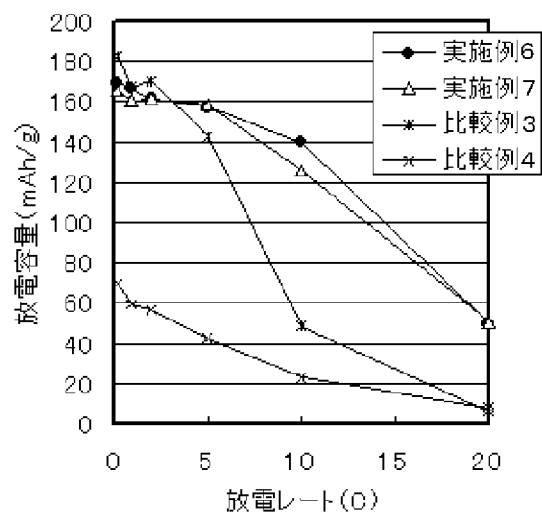
[図4]



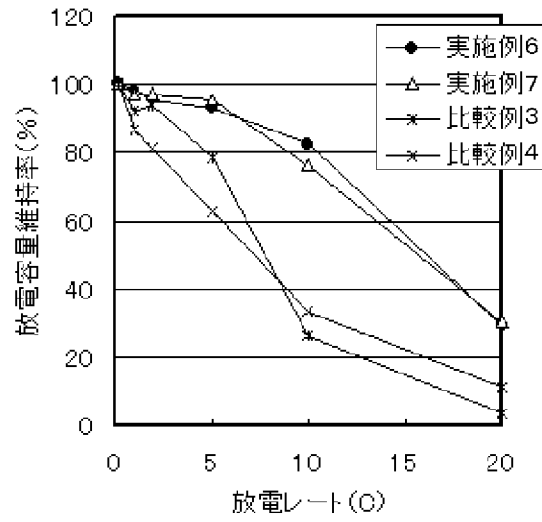
[図5]



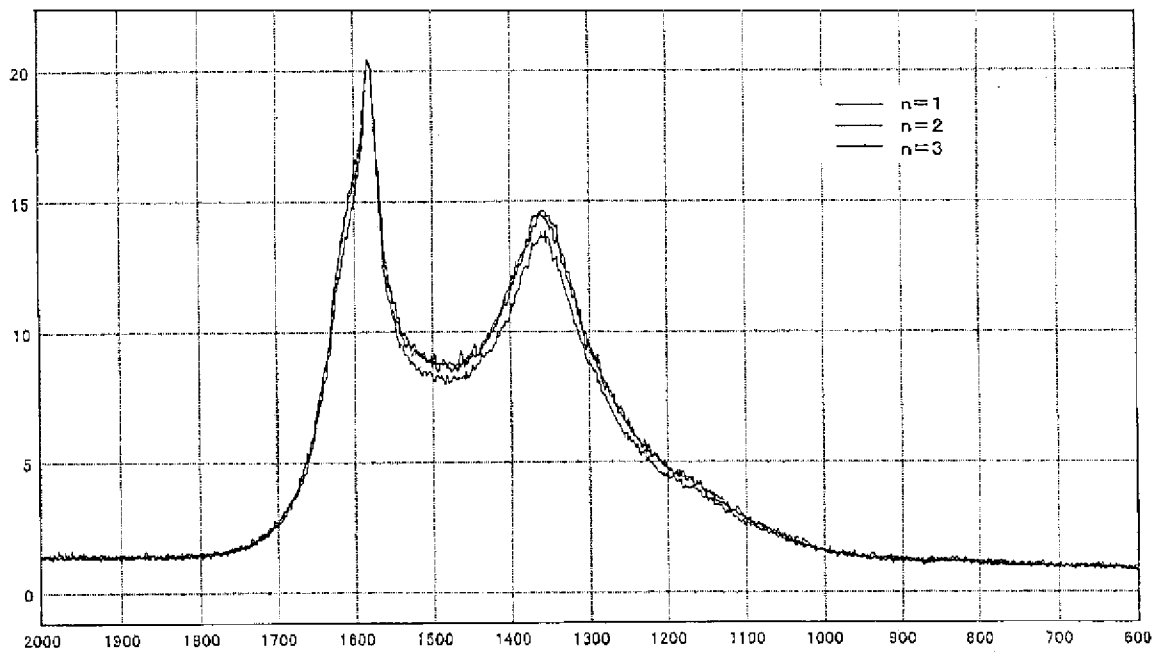
[図6]



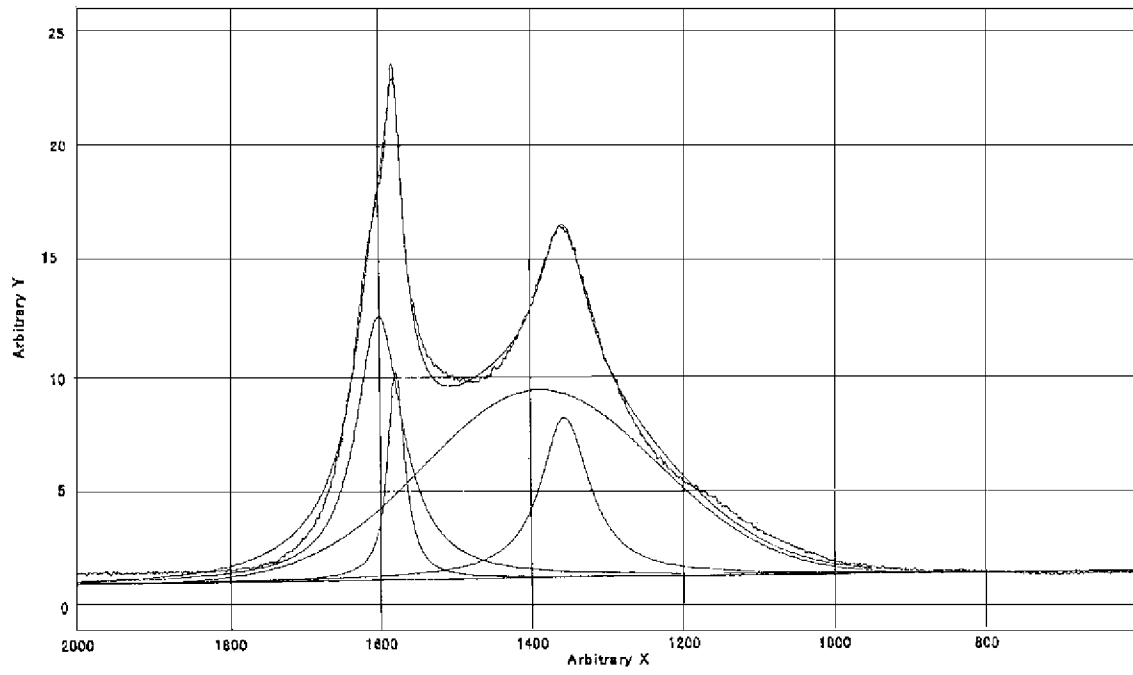
[図7]



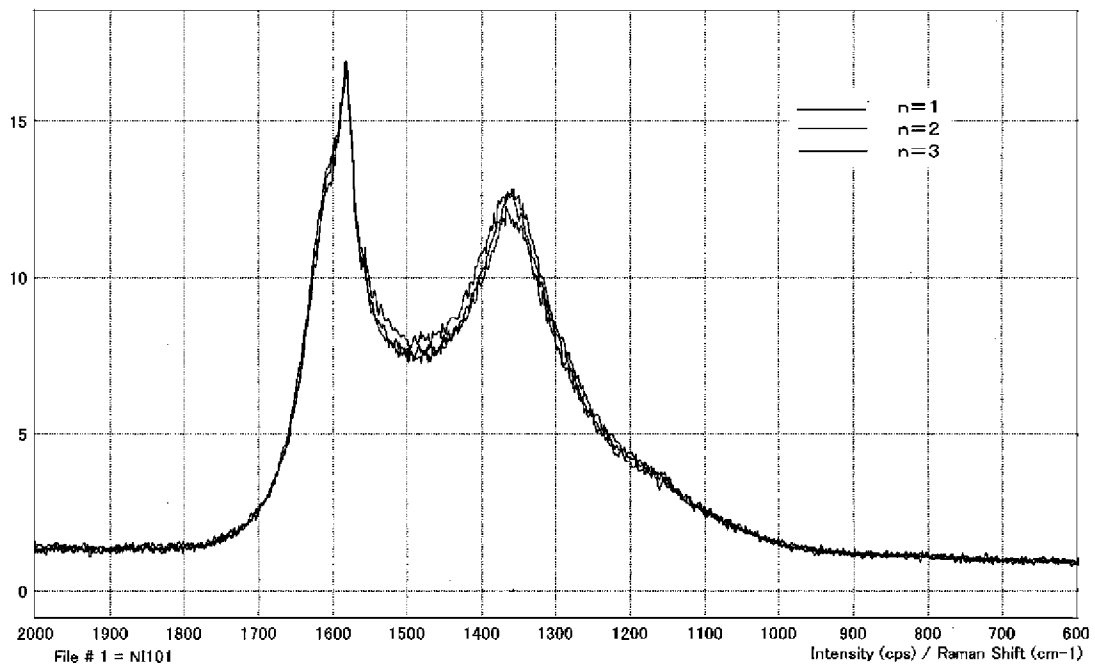
[図8]



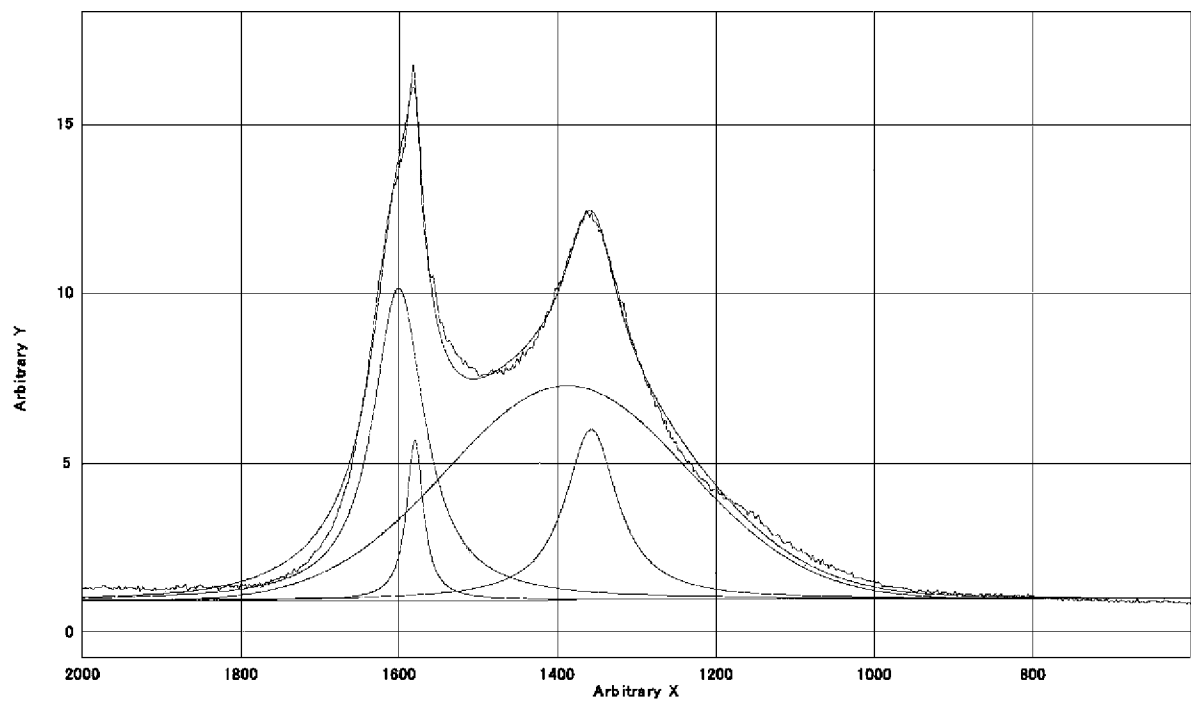
[图9]



[图10]



[11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2006.01) i, H01M4/02(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) 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)

H01M4/00-4/62, H01M10/00-10/40, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
A	JP 2004-63321 A (JFE Chemical Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; Par. Nos. [0085] to [0089] (Family: none)	1-12
A	JP 11-54123 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims; Par. No. [0018] & US 2002/061445 A1 & EP 0917228 A1	1-12
A	JP 2006-44969 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2007 (16.08.07)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2007 (28.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000739

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 2003-346804 A (Sony Corp.), 05 December, 2003 (05.12.03), Claims (Family: none)	1-12
P,A	WO 2007/069664 A1 (Mitsui Mining Co., Ltd.), 21 June, 2007 (21.06.07), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/58(2006.01)i, H01M4/02(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 (IPC)) Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/00-10/40, C01B31/04			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使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 請求の範囲の番号	
A	JP 2004-63321 A (J F Eケミカル株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲、0085~0089段落 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 11-54123 A (松下電器産業株式会社) 1999.02.26, 特許請求の範囲、0018段落 & US 2002/061445 A1 & EP 0917228 A1	1-12	
A	JP 2006-44969 A (住友金属工業株式会社) 2006.02.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 16.08.2007		国際調査報告の発送日 28.08.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 松岡 徹	4K 3347
		電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-346804 A (ソニー株式会社) 2003. 12. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2007/069664 A1 (三井鉱山株式会社) 2007. 06. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12