

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5268018号
(P5268018)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	B
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/36	D
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/133	
	HO 1 M 4/1393	

請求項の数 10 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2007-332689 (P2007-332689)
 (22) 出願日 平成19年12月25日(2007.12.25)
 (65) 公開番号 特開2008-181870 (P2008-181870A)
 (43) 公開日 平成20年8月7日(2008.8.7)
 審査請求日 平成22年7月29日(2010.7.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-348703 (P2006-348703)
 (32) 優先日 平成18年12月26日(2006.12.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100125748
 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
 (72) 発明者 宇尾野 宏之
 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】 非水系二次電池用複合黒鉛粒子、それを含有する負極材料、負極及び非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

球状天然黒鉛粒子と黒鉛化可能なバインダーの黒鉛化物とが複合化した非水系二次電池用の複合黒鉛粒子であって、該複合黒鉛粒子の BET 比表面積で規格化した表面に存在する CO 基の量が、 $1.35 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以上 $5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以下、平均円形度が 0.85 以上 0.95 以下であることを特徴とする非水系二次電池用複合黒鉛粒子。

【請求項2】

該複合黒鉛粒子が、更に次の要件 (a)、(b)、(c)、(d')、(e) 及び (g)

(a) 表面に、該球状黒鉛粒子の少なくとも一部が露出している複合黒鉛粒子を含有する

10

(b) 表面近傍に、該球状黒鉛粒子の不完全な積層構造を有する複合黒鉛粒子を含有する

(c) 該球状黒鉛粒子のメジアン径を a とし、該複合黒鉛粒子のメジアン径を b とした時、その比 $c = a / b$ が 0.93 以上である。

(d') ラマン R 値が 0.10 以上 0.30 以下、タップ密度が $0.87 \text{g} / \text{cm}^3$ 以上 $1.25 \text{g} / \text{cm}^3$ 以下、かつ、BET 比表面積が $2.5 \text{m}^2 / \text{g}$ 以上 $8.0 \text{m}^2 / \text{g}$ 以下である。

(e) 水銀ポロシメーターで測定された $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が $0.05 \text{mL} / \text{g}$ 以上 $1 \text{mL} / \text{g}$ 以下である。

20

(g) 該複合黒鉛粒子を用いて下記(i)の条件でスラリーを調製後、圧延銅箔上にドクターブレード法で塗布して乾燥後、活物質層密度 1.70 g/cm^3 にプレスした電極の中央部長手方向に、下記(ii)の組成を有する電解液を高さ 5 cm から $5\text{ }\mu\text{L}$ 滴下させた時に、該電解液が電極上にて完全に消失するまでの時間の平均値が 180 秒以下である。

(i) スラリーの調製条件

該複合黒鉛粒子を $20.00 \pm 0.02\text{ g}$ 、 1 質量%カルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液を $20.00 \pm 0.02\text{ g}$ 、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)水性ディスパーションを $0.25 \pm 0.02\text{ g}$ 秤り取り、手で攪拌し、その後遊星回転式のミキサー(ハイブリッドミキサー)にて 5 分間攪拌、 30 秒脱泡して調製。

(ii) 電解液組成

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(容量比 $=2:2:3$)に、 1.0 M の LiPF_6 を含有させ、更にビニレンカーボネート 2 容量%を添加。

よりなる群から選ばれる何れかを満たす請求項1記載の非水系二次電池用複合黒鉛粒子。

【請求項3】

球状天然黒鉛粒子に、黒鉛化可能なバインダーを捏合し、次いで黒鉛化処理をして得られた請求項1又は請求項2記載の非水系二次電池用の複合黒鉛粒子。

【請求項4】

該球状黒鉛粒子が、湾曲又は屈曲した複数の鱗片状又は鱗状黒鉛からな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複合黒鉛粒子。

【請求項5】

該複合黒鉛粒子が、黒鉛化処理物を粉碎又は磨砕して得られたものである請求項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複合黒鉛粒子。

【請求項6】

請求項1ないし請求項5の何れかの請求項記載の非水系二次電池用複合黒鉛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材料。

【請求項7】

更に、該複合黒鉛粒子とは形状又は物性の異なる炭素質粒子を含有してなる請求項6記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項8】

該炭素質粒子の平均円形度が 0.88 以上である請求項7記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項9】

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、請求項6ないし請求項8の何れかに記載の非水系二次電池用負極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10】

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9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。

【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複合黒鉛粒子と、その複合黒鉛粒子を含有する負極材料と、その負極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複合黒鉛粒子、負極材料、負極及び非水系二次電池に関するものである。また本発明に係わる炭素質負極材料を用いて作成された負極は、電解液の浸液性に優れているため、非水系二次電池の生産性を向上させる事ができ、かつ、充放電高負荷特性に優れた非水系二次電池を与える。

10

20

30

40

50

【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が高く、大電流充放電特性に優れた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においては、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。

【特許文献1】特開2000-086343号公報

【0005】

また、負極材料を含む活物質層を高密度化する事で、電極内部において空隙が殆ど無くなり、電解液の浸液性が悪くなる事が予想される。この事により、電極内部におけるリチウムイオンの泳動が円滑ではなくなり、電解液枯れ、不均一な電位分布から充放電高負荷特性の低下を招くものと考えられる。

【発明の開示】

【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が十分小さく、かつ、優れた充放電高負荷特性を有する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、特定の構造と物性を有する、球状黒鉛粒子とバインダー黒鉛とが複合化した複合黒鉛粒子を負極活物質として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、球状黒鉛粒子と黒鉛化可能なバインダーの黒鉛化物とが複合化した非水系二次電池用の複合黒鉛粒子であって、該複合黒鉛粒子が、次の要件(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(g)よりなる群から選ばれる何れかを満たすことを特徴とする非水系二次電池用複合黒鉛粒子を提供するものである。

(a) 表面に、該球状黒鉛粒子の少なくとも一部が露出している複合黒鉛粒子を含有する。

(b) 表面近傍に、該球状黒鉛粒子の不完全な積層構造を有する複合黒鉛粒子を含有する。

(c) 該球状黒鉛粒子のメジアン径をaとし、該複合黒鉛粒子のメジアン径をbとした時、その比 $c = a / b$ が0.93以上である。

(d) ラマンR値が0.10以上0.30以下、平均円形度が0.85以上、タップ密度が $0.87 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、かつ、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $8.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

(e) 水銀ポロシメーターで測定された $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が0.0

10

20

30

40

50

5 mL / g 以上 1 mL / g 以下である。

(f) B E T 比表面積で規格化した表面に存在する C O 基の量が、 $1.15 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以上 $5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以下である。

(g) 該複合黒鉛粒子を用いて下記 (i) の条件でスラリーを調製後、圧延銅箔上にドクターブレード法で塗布して乾燥後、活物質層密度 $1.70 \text{g} / \text{cm}^3$ にプレスした電極の中央部長手方向に、下記 (ii) の組成を有する電解液を高さ 5 cm から 5 μL 滴下させた時に、該電解液が電極上にて完全に消失するまでの時間の平均値が 180 秒以下である。

(i) スラリーの調製条件

該複合黒鉛粒子を $20.00 \pm 0.02 \text{g}$ 、1 質量%カルボキシメチルセルロース (C M C) 水溶液を $20.00 \pm 0.02 \text{g}$ 、スチレン・ブタジエンゴム (S B R) 水性ディスパーションを $0.25 \pm 0.02 \text{g}$ 秤り取り、手で攪拌し、その後遊星回転式のミキサー (ハイブリッドミキサー) にて 5 分間攪拌、30 秒脱泡して調製。

(ii) 電解液組成

エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とジメチルカーボネート (D M C) の混合溶媒 (容量比 = 2 : 2 : 3) に、1.0 M の LiPF_6 を含有させ、更にビニレンカーボネート 2 容量% を添加。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、上記「球状黒鉛粒子と黒鉛化可能なバインダーの黒鉛化物との複合化」を、「球状黒鉛粒子に、黒鉛化可能なバインダーを捏合し、次いで黒鉛化処理をする」ことによってする、上記要件 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 及び (g) よりなる群から選ばれる何れかを満たすことを特徴とする非水系二次電池用複合黒鉛粒子を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

また本発明は、上記非水系二次電池用複合黒鉛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材料を提供するものであり、また、上記非水系二次電池用複合黒鉛粒子とは形状又は物性の異なる炭素質粒子、好ましくは、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 種以上の炭素質粒子を更に含有することを特徴とする非水系二次電池用負極材料を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

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、上記の非水系二次電池用負極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。

また本発明は、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 】

【 0 0 1 2 】

本発明の非水系二次電池用複合黒鉛粒子を用いると、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負荷逆容量が小さく、高容量で、かつ、優れた充放電高負荷特性を有する非水系二次電池を提供する事ができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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、本発明の複合黒鉛粒子において、炭素質粒子が焼成された部分を黒鉛質粒子とすることがある。本発明の炭素質複合粒子、それに要すれば炭素質粒子が混合されてなるものをも含めて負極材料と定義する。少なくとも負極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

10

20

30

40

50

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] 非水系二次電池用複合黒鉛粒子

(A) 複合黒鉛粒子の構成

本発明の負極材料は、本発明の複合黒鉛粒子を主な成分とする。そして本発明の複合黒鉛粒子は、例えば、球状黒鉛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又は磨砕することにより得られる。すなわち、この場合、形成された複合黒鉛粒子の構成は、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）複合黒鉛粒子と、バインダーが焼成されたもの（これも黒鉛質である）が複合化した構造を有するものである。

10

【0016】

本発明の複合黒鉛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处理した球形化黒鉛が特に好ましい。本発明の球状黒鉛粒子は、湾曲又は屈曲した複数の鱗片状又は鱗状黒鉛からなるものであることが好ましい。

【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。

20

【0018】

(B) 複合黒鉛粒子の物性

本発明の複合黒鉛粒子は、少なくとも、以下の要件(a)～要件(g)よりなる群から選ばれる何れかを満たすものである。

(a) 表面に、該球状黒鉛粒子の少なくとも一部が露出している複合黒鉛粒子を含有する

30

(b) 表面近傍に、該球状黒鉛粒子の不完全な積層構造を有する複合黒鉛粒子を含有する

(c) 該球状黒鉛粒子のメジアン径をaとし、該複合黒鉛粒子のメジアン径をbとした時、その比 $c = a / b$ が0.93以上である。

(d) ラマンR値が0.10以上0.30以下、平均円形度が0.85以上、タップ密度が $0.87 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、かつ、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $8.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

(e) 水銀ポロシメーターで測定された $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が $0.05 \text{ mL} / \text{g}$ 以上 $1 \text{ mL} / \text{g}$ 以下である。

40

(f) BET比表面積で規格化した表面に存在するCO基の量が、 $1.15 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以上 $5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以下である。

(g) 該複合黒鉛粒子を用いて下記(i)の条件でスラリーを調製後、圧延銅箔上にドクターブレード法で塗布して乾燥後、活物質層密度 $1.70 \text{ g} / \text{cm}^3$ にプレスした電極の中央部長手方向に、下記(ii)の組成を有する電解液を高さ5cmから $5 \mu\text{L}$ 滴下させた時に、該電解液が電極上にて完全に消失するまでの時間の平均値が180秒以下である。

【0019】

(i) スラリーの調製条件

該複合黒鉛粒子を $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ 、1質量%カルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液を $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ 、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)水性ディ

50

スパーションを 0.25 ± 0.02 g 秤り取り、手で攪拌し、その後遊星回転式のミキサー（ハイブリッドミキサー）にて5分間攪拌、30秒脱泡して調製。

【0020】

(ii) 電解液組成

エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（容量比 = 2 : 2 : 3）に、1.0 MのLiPF₆を含有させ、更にビニレンカーボネート2容量%を添加。

【0021】

本発明の複合黒鉛粒子は、これらの要件の内、何れか2つ以上の要件を同時に満たしても良い。これらの中で好ましくは要件（a）と（b）、（a）と（c）、（a）と（d）、（b）と（c）（b）と（d）、より好ましくは（a）と（e）、（a）と（f）、（a）と（g）、（d）と（e）、特に好ましくは要件（e）と（g）、（d）と（g）、（c）と（d）を同時に満たすものである。

10

【0022】

以下これらの要件について更に詳細に説明する。

(1) 要件（a）

複合黒鉛粒子の表面に、球状黒鉛粒子の少なくとも一部が露出している複合黒鉛粒子を含有する。

本発明の非水系二次電池用複合黒鉛粒子は、黒鉛粒子を一次粒子として形成した球状又は楕円状の球状黒鉛粒子を用いて複合化したものであり、複合黒鉛粒子製造時の粉碎・磨砕により球状黒鉛粒子の表面が粗く削られた状態になっている。図1に該複合黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真（以下、「SEM」と略記する）を示す。要件（a）の状態は、図1中の円又は楕円内に示す様に、該複合黒鉛粒子が製造時に粉碎・磨砕される事で、少なくとも球状黒鉛粒子の一部が露出している面を有する状態；該複合黒鉛粒子の製造時の粉碎・磨砕によって生じた破断面が捲れ上がり、複合黒鉛粒子の表面に、球状黒鉛粒子中の黒鉛粒子が浮き上がっている状態；又は、該複合黒鉛粒子の製造時の粉碎・磨砕によって剥離した複合黒鉛粒子中の球状黒鉛粒子の一部が表面に付着している状態等を意味する。

20

【0023】

この様に、複合黒鉛粒子の表面にある球状黒鉛粒子中の黒鉛粒子を、該複合黒鉛粒子の製造時の粉碎・磨砕によって、捏合前の原料の状態である球状黒鉛粒子中の黒鉛粒子に比べて、少なくともその一部を立てる事で、複合黒鉛粒子内への電解液の浸透性が向上し、リチウムイオンの泳動が円滑になり、良好なる充電受入性が発現する。また、この様な複合黒鉛粒子の形状を有する事で、塗布・プレス後に極板内部に適度な空隙が確保され、極板への電解液の浸液性が向上する。

30

【0024】

(2) 要件（b）

複合黒鉛粒子の表面近傍に、球状黒鉛粒子の不完全な積層構造を有する複合黒鉛粒子を含有する。

ここで、「不完全な積層構造」とは、該複合黒鉛粒子表面に、球状黒鉛粒子の一部が種々の方向に折り重なっている状態を意味する。本発明における非水系二次電池用複合黒鉛粒子は、粉碎・磨砕により、出発原料である球状黒鉛粒子の一次粒子である黒鉛粒子の切片が、該複合黒鉛粒子表面にて種々の方向に向かっている状態等を有するものである。この様な表面状態によって、前述の要件（a）に記す通り、粒子内部へのリチウムイオンの泳動を円滑にして充電受入性が向上すると共に、極板への電解液浸液性が向上する。

40

【0025】

(3) 要件（c）

球状黒鉛粒子のメジアン径をaとし、複合黒鉛粒子のメジアン径をbとしたとき、その比 $c = a / b$ が0.93以上である。

【0026】

(イ) 「メジアン径」の定義

50

「メジアン径」は、レーザー散乱式粒度分布測定により求めた体積基準の直径であり、その測定方法は以下の通りである。

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0.01g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「HORIBA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（以下、「メジアン径」と略記する） D_L μm と定義する。

【0027】

（ロ）球状黒鉛粒子と複合黒鉛粒子のメジアン径の比の定義

10

本発明において、球状黒鉛粒子のメジアン径をa、複合黒鉛粒子のメジアン径をbとした時にその比であるメジアン径比cは下記式にて定義される。

$$c = a / b$$

【0028】

（ハ）範囲

本発明においては、上記メジアン径の比cは0.93以上が好ましく、更には1.00以上がより好ましい。球状黒鉛粒子を原料に粉碎・磨砕させる事で複合黒鉛粒子を得るが、粉碎・磨砕の強度を高くする事で、球状黒鉛粒子のメジアン径に対して複合黒鉛粒子のそれは小さくなる傾向がある。このような条件の場合、複合黒鉛粒子表面の黒鉛粒子の少なくとも一部が、原料状態の球状黒鉛粒子のそれに比べてより起き上がった（捲れ上がった）状態になり、こうした表面構造は、粒子内への電解液の浸透性が向上しリチウムイオンの泳動を円滑にし、良好なる充電受入性の発現をもたらす。

20

【0029】

（四）要件（d）

複合黒鉛粒子のラマンR値が0.10以上0.30以下、平均円形度が0.85以上、タップ密度が0.87g/cm³以上、1.25g/cm³以下、かつ、BET比表面積が2.5m²/g以上8.0m²/g以下である。

【0030】

本発明における非水系二次電池用複合黒鉛粒子のラマンR値（定義、詳細については後述）は、該複合黒鉛粒子表面の結晶性を示す重要なパラメーターであり、この値が低くなると粒子表面の結晶性が低下し、極板作製後電池の評価を行なった時に、充放電の初期に発現する初期不可逆容量が増加する傾向がある。またラマンR値が低いものを得ようとすると歩留まりが低下し、生産効率を犠牲にしなくてはならない。故に、適度な範囲のラマンR値を有する事が必要である。また、平均円形度、タップ密度、BET比表面積は該複合黒鉛粒子の形状を示す重要なパラメーターである。一般的には、平均円形度が小さいものはタップ密度も低く、また、タップ密度が低いものは比表面積が大きい傾向がある。平均円形度が小さくタップ密度が低くなると、極板内で確保される空隙が減少すると同時に、負極の製造に際し銅箔上に塗布する負極材料のスラリー濃度の低下を招く。この事により負極性能が悪化し、電池性能の悪化を招く可能性が高い。但し、平均円形度やタップ密度が高すぎても、粒子表面に微粉が増えて生産性の低下やスラリーの塗工性の悪化を招く可能性が高いため、適度な範囲の平均円形度、タップ密度を有する事が必要である。また、比表面積が大きくなると充放電時における初期不可逆容量の増加を招くため、低い方が好ましい。

30

40

【0031】

（イ）ラマンR値

（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。

【0032】

50

ラマン測定は、ラマン分光器「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。

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5 nm

試料上のレーザーパワー : 15 ~ 25 mW

分解能 : 4 cm^{-1}

測定範囲 : 1100 cm^{-1} ~ 1730 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)

10

【0033】

1580 cm^{-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、1360 cm^{-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。

【0034】

(ロ) 範囲

本発明の要件(d)においては、ラマンR値は0.30以下が必須である。好ましくは0.29以下、特に好ましくは0.28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、要件(d)においては、ラマンR値は0.10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0.10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。

20

【0035】

また、本発明の複合黒鉛粒子における1580 cm^{-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18 cm^{-1} 以上、好ましくは19 cm^{-1} 以上、また、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を増加を招く場合がある。

30

【0036】

(ii) 平均円形度

(イ) 平均円形度の定義

平均円形度は、測定対象(複合黒鉛粒子)0.2gを界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルピ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「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0.6 μm ~ 400 μm に指定し、粒径10 μm ~ 40 μm の範囲の粒子について測定した下記式で与えられる円形度の値の平均値として定義される。

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

40

【0037】

(ロ) 範囲

本発明の要件(d)においては、平均円形度は0.85以上、より好ましくは0.90以上である。また上限は、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がある。

【0038】

50

(iii) 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、粉体密度測定器である(株)セイシン企業社製「タップデンスーK Y T - 4 0 0 0」を用い、直径1.6 cm、体積容量20 cm³の円筒状タップセルに、目開き300 μmの篩を通して、複合黒鉛粒子を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長10 mmのタップを1000回行なって、その時の体積と試料の重量から求めた密度をタップ密度として定義する。

【0039】

(ロ) 範囲

本発明の複合黒鉛粒子のタップ密度は特に限定はないが、0.87 g/cm³以上が好ましく、0.90 g/cm³以上がより好ましく、0.95 g/cm³以上が特に好ましい。また、1.25 g/cm³以下が好ましく、1.20 g/cm³以下がより好ましい。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、プレスしたとき複合黒鉛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複合黒鉛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。

【0040】

(iv) B E T 比表面積

本発明の複合黒鉛粒子のB E T法で測定したB E T比表面積については特に限定はないが、通常2.5 m²/g以上、好ましくは3.0 m²/g以上である。また、通常8.0 m²/g以下、好ましくは6.0 m²/g以下、より好ましくは5.5 m²/g以下、特に好ましくは5 m²/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。

【0041】

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「A M S 8 0 0 0」を用いて、窒素ガス吸着流通法によりB E T 1点法にて測定する。具体的には、試料(複合黒鉛粒子)0.4 gをセルに充填し、350 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B E T法により比表面積を算出する。

【0042】

(5) 要件(e)

水銀ポロシメーターで測定された0.01 μm以上2 μm以下の細孔容積が0.05 mL/g以上1 mL/g以下である。

(イ) 水銀ポロシメーターによる複合黒鉛粒子の細孔容積の測定方法と定義

本発明における複合黒鉛化粒子の水銀ポロシメーターによる細孔容積は、細孔容積測定装置「マイクロメリティックス社製オートポアIV9520」を用い、付属のセルに試料を封入し、減圧下(50 μmHg)室温にて10分間の前処理を行なった後、水銀を4.0 p s i a (ポンド平方インチ絶対圧力)~40000 p s i aまで多段階に昇圧後、3.0 p s i aまで多段階に降圧させて測定される水銀圧入量より定義される。更に詳しくはこの時水銀に加えた圧力PからW a s h b u r n式($D = - (1/P)^4 \cos$)を用いて細孔直径Dを計算して得られた水銀圧入退出曲線より定義される。この時、 γ は水銀の表面張力、 θ は接触角を示す。

【0043】

(ロ) 範囲

上記測定方法による、本発明における複合黒鉛粒子の0.01 μm以上2 μm以下の細孔容積は、0.05 mL/g以上が好ましく、0.1 mL/g以上がより好ましく、0.2 mL/g以上が特に好ましい。また、1 mL/g以下が好ましく、0.5 mL/g以下

10

20

30

40

50

がより好ましく、 0.4 mL/g 以下が特に好ましい。該複合黒鉛粒子はその製造過程において、より粉碎・磨砕される事で、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が増える傾向が見られる。この領域の細孔容積が増える事で、粒子内部への電解液の浸透性向上が期待でき、極板内部でのリチウムイオンの移動が円滑になり、結果として電池のサイクル特性向上、充放電時の負荷特性の向上に貢献する。

【0044】

(6) 要件(f)

BET比表面積で規格化した表面に存在するCO基の量が、 $1.15 \mu\text{mol/m}^2$ 以上 $5 \mu\text{mol/m}^2$ 以下である。

(イ) 複合黒鉛粒子表面のCO基の量の測定方法

本発明において、複合黒鉛粒子表面のCO基の量は、TPD-MS (Temperature Programmed Desorption & Decomposition Mass Spectroscopy; 昇温脱離法)にて測定した。昇温脱離法とは、試料を加熱した時に発生・脱離する微量ガス成分、発生量、発生温度を測定し、試料の化学的性質を解析する手法である。質量分析計(MS)としては $m/z = 2 \sim 200$ の低い質量領域において、十分な検出感度を有する、無機ガス分析用のものを用いる必要がある。また、加熱された試料から発生する熱による酸化の影響を避けて分析時のブランクレベルを下げるためにキャリアガスとして用いるHeガス中の O_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO_2 が十分に除去され、分析系内への漏れこみを最小限に抑えることが可能な分析装置を用いる必要がある。その目安としては、ブランク測定時において、キャリアガスのHeより僅かに生成する $m/z = 8$ のピークと比較して、 O_2 ($m/z = 32$)のピークが同等以下でなくてはならない。

【0045】

本発明における複合黒鉛粒子表面のCO基の量は、TPD-MS分析装置「アネルバ株式会社製 AGS-7000」を用いて、室温 ~ 1000 まで昇温した時に発生するCO ($m/z = 28$)、 CO_2 ($m/z = 44$)、 H_2O ($m/z = 18$)及びその他のガス成分を質量分析装置で分析し、そこで得られた面積値より、各ガスの標準ガス検量線を用いて定量することで得られる。そして、発生したCOの量で、複合黒鉛粒子表面のCO基の量を定義する。

【0046】

(ロ) 範囲

本発明における複合黒鉛粒子の「BET比表面積で規格化した表面に存在するCO基の量」は、 $1.15 \mu\text{mol/m}^2$ 以上が好ましく、 $1.20 \mu\text{mol/m}^2$ 以上がより好ましく、 $1.35 \mu\text{mol/m}^2$ 以上が特に好ましい。また、 $5 \mu\text{mol/m}^2$ 以下が好ましく、 $4 \mu\text{mol/m}^2$ 以下がより好ましく、 $3 \mu\text{mol/m}^2$ 以下が特に好ましい。該複合黒鉛粒子表面にCO基の量が多い場合、CMCとの親和性が向上し、その上に添着されるSBRの分散性が向上する。この事により、極板特性が良好に保たれ、電池のサイクル特性が向上する。

【0047】

(7) 要件(g)

該複合黒鉛粒子を用いて下記(i)の条件でスラリーを調製後、圧延銅箔上にドクターブレード法で塗布して乾燥後、活物質層密度 1.70 g/cm^3 にプレスした電極の中央部長手方向に、下記(ii)の組成を有する電解液を、高さ 5 cm から $5 \mu\text{L}$ 滴下させた時に、該電解液が電極上にて完全に消失するまでの時間の平均値が 180 秒以下である。

【0048】

(i) スラリーの調製条件

該複合黒鉛粒子を $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ 、1質量%カルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液を $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ 、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)ディスページョンを $0.25 \pm 0.02 \text{ g}$ 秤り取り、手で攪拌し、その後遊星回転式のミキサー(ハイブリッドミキサー)にて5分間攪拌、30秒脱泡して調製。

【0049】

ここで用いるカルボキシメチルセルロース(CMC)の重量平均分子量は25~30万であり、エーテル化度は0.55~0.65である。また、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)の重量平均分子量は27万である。また、(i)で得られたスラリーは、ドクターブレード法にて、乾燥膜厚 $11.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布し、塗布溶媒は十分に乾燥する。

【0050】

(ii) 電解液組成

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(容量比=2:2:3)に、1.0MのLiPF₆を含有させ、更にビニレンカーボネート2容積%を添加。

【0051】

上記(ii)の組成を有する電解液を、マイクロシリンジにて高さ5cmから、1滴が5 μ Lとなるように、電極の中央部長手方向に5箇所に滴下させ、電解液が電極上にて完全に消失するまでの時間の平均値を求める。

【0052】

(iii) 範囲

本発明において、極板上の電解液の消失時間は特に限定はないが、180秒以下が好ましく、140秒以下がより好ましく、120秒以下が特に好ましく、110秒以下が更に好ましい。電解液消失時間が長いと、電池作製時に電解液を注液する過程で時間が掛かり、生産性の低下を招く場合がある。また、電解液の消失時間が長いことは、極板内部での電解液の浸透性が悪い事を意味し、電池特性、ことに充放電時の負荷特性並びにサイクル特性の低下につながる場合がある。そのため、良好な浸液性を発現する極板、更にはその極板を構成する材料が必要である。本発明における非水系二次電池用複合黒鉛粒子は、その特徴ある粒子構造により良好な電解液浸液性を発現可能な粒子である。

【0053】

(8) 他の要件

(i) 極板上黒鉛結晶配向比

本発明における非水系二次電池用複合黒鉛粒子を用いて、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。

【0054】

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。

【0055】

(イ) 極板作製方法A

複合黒鉛粒子100重量部に、スチレン・ブタジエンゴムの水性ディスパージ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 μ 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。

【0056】

(口) 極板上黒鉛結晶配向比の測定方法

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。

【0057】

ここでのX線回折測定条件は次の通りである。なお、「2」は回折角を示す。

ターゲット：Cu(K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度 2 78.5度 0.01度/3秒

(004)面：53.5度 2 56.0度 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

【0058】

(ii) 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以下であるような複合黒鉛粒子が望ましい。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複合黒鉛粒子が、本発明の複合黒鉛粒子として好ましい。

【0059】

プレス荷重がこの下限を下回るような複合黒鉛粒子では、その複合黒鉛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複合黒鉛粒子では、活物質層の極板からの剥離が大きくなる傾向がある。

【0060】

上記範囲のプレス荷重を有する複合黒鉛粒子の製造方法は特に限定はないが、球状黒鉛質、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。

【0061】

[2] 非水系二次電池用負極材料

本発明の非水系二次電池用複合黒鉛粒子(以下、「複合黒鉛粒子(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材料とすることもできるが、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長性炭素繊維、導電性カーボンブラック、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、上記複合黒鉛粒子とは形状又は物性の異なる炭素質粒子(以下、「炭素質粒子(B)」と略記する)を更に含有させて非水系二次電池用負極材料とすることも好ましい。

【0062】

炭素質粒子(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。炭素質粒子(B)を混合する場合の量の下限は、負極材料全体に対して、通常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、通常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

10

20

30

40

50

期不可逆容量の増大を招く場合がある。

【0063】

炭素質粒子（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10 μm以上、また、通常60 μm以下、好ましくは40 μm以下の範囲である。天然黒鉛のBET比表面積は、通常4 m²/g以上、好ましくは4.5 m²/g以上、通常9 m²/g以下、好ましくは5.5 m²/g以下の範囲である。

【0064】

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。

10

【0065】

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表面に被覆した粒子を用いることができる。

【0066】

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。

【0067】

このうち、本発明の複合黒鉛粒子に、炭素質粒子（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。

20

【0068】

複合黒鉛粒子（A）に炭素質粒子（B）を混合して負極材料とする場合、炭素質粒子（B）の混合割合は、負極材料全体に対して、5 μm未満の炭素質粒子を混合する場合は、通常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、5 μm以上の炭素質粒子を混合する場合は、好ましくは5質量%以上、特に好ましくは15%以上である。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。炭素質粒子（B）の混合割合が前記範囲を下回ると、炭素質粒子（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、複合黒鉛粒子（A）の特性が得られ難い場合もある。

【0069】

本発明の負極材料は、上記炭素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、5 cmあたりに換算して、200 kgf/5 cm以上が好ましく、250 kgf/5 cm以上が特に好ましく、300 kgf/5 cm以上が更に好ましい。また、通常1200 kgf/5 cm以下、好ましくは1000 kgf/5 cm以下、特に好ましくは850 kgf/5 cm以下である。

30

【0070】

すなわち、負極材料を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 μmの銅箔上に、乾燥膜厚10 ± 0.1 mg/cm²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、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 ± 0.03 g/cm³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、上記範囲となるのが好ましい。

40

【0071】

プレス荷重がこの下限を下回るような負極材料では、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。

50

【0072】

上記範囲のプレス荷重を有する負極材料の調製方法は特に限定はないが、複合黒鉛粒子（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、複合黒鉛粒子（A）と炭素質粒子（B）の混合比を、（A）（B）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。

【0073】

以下に製造方法について説明する。本発明の複合黒鉛粒子は、原料である球状黒鉛粒子、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複合黒鉛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。

10

【0074】

原料についての工夫点として、例えば、球状黒鉛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。

【0075】

また、球状黒鉛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。

【0076】

以下、本発明の複合黒鉛粒子等の好適な製造方法について詳細に説明する。

【0077】

まず、球状黒鉛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。

20

【0078】

(i) 球状黒鉛粒子

球状黒鉛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が好ましい。

【0079】

球状黒鉛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、通常5 μ m以上、好ましくは6 μ m以上、特に好ましくは8 μ m以上、また、通常40 μ m以下、好ましくは35 μ m以下、特に好ましくは30 μ m以下の範囲である。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。

30

【0080】

球状黒鉛粒子の平均粒径は、目的とする複合黒鉛粒子の0.93倍以上が好ましく、目的とする複合黒鉛粒子の平均粒径と等倍若しくはそれより大きいものを用いることが特に好ましい。

40

【0081】

本発明の複合黒鉛粒子の原料としての球状黒鉛粒子は、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

50

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。

【0082】

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/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。

【0083】

球状黒鉛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。球状黒鉛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。

【0084】

球状黒鉛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。球状黒鉛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、この範囲を上回ると、球状黒鉛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複合黒鉛粒子の記載と同様である。ここで、本明細書において、球状黒鉛粒子の「球状」とは、楕円体等の、いわゆる球形に近い形状も含む形状を意味する。

【0085】

(ii) 黒鉛化可能なバインダー

「黒鉛化可能なバインダー」（以下、単に「バインダー」と記載することがある）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。

【0086】

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、得られる複合黒鉛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。

【0087】

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複合黒鉛粒子に占めているバインダー由来のもの比率が通常1質量%以上、好ましくは5質量%以上、更に好ましくは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、得られる複合黒鉛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、バインダー量が少なすぎると、得られる複合黒鉛粒子が柔らかくなりすぎ、良好な充放電特性が得られない場合がある。

【0088】

複合黒鉛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

10

20

30

40

50

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。

【0089】

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。

【0090】

(iii) 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。

【0091】

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。

【0092】

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、更に好ましくは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、複合黒鉛粒子内に細孔を生成させるためか、粒子の強度が低下し、その結果極板作製時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。

【0093】

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、極板作製時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、複合黒鉛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。

【0094】

(iv) 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。

【0095】

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。

【0096】

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

10

20

30

40

50

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。

【0097】

(v) 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。

【0098】

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。

10

【0099】

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

20

【0100】

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 (294 M P a)以下、好ましくは $500 \text{ k g f / c m}^2$ (49 M P a)以下、更に好ましくは 10 k g f / c m^2 (0.98 M P a)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。

【0101】

(vi) 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

【0102】

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。

40

【0103】

(vii) 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。

【0104】

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

50

はブリーズ、パッキングコークス等の粒状炭素材料を空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。

【0105】

(viii) 粉砕

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を満たさないので、粉砕もしくは磨砕を行う。その工程は粗粉砕、中粉砕、微粉砕の3工程に大別される。

【0106】

黒鉛化処理物の粉砕・磨砕方法は特に制限はないが、粉砕・磨砕の手段としては、機械的に磨砕する手段、例えば、ボールミル、ハンマーミル、CFミル、アトマイザーミル、パルペライザー等、風力を利用した粉砕手段、例えば、ジェットミル等が例示される。粗粉砕、中粉砕については、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砕方式を用いてもよい。ここで、粉砕のタイミングは、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。

【0107】

(viii-1) 粗粉砕、中粉砕

本発明に記載の要件を満たすためには、該黒鉛化処理物の粗粉砕・中粉砕においては、例えば「オリエント工業社製VM-32型粉砕機」を用いる場合には、黒鉛化処理物をベルト搬送式のフィーダーにて、300kg/分のスピードで粉砕機に搬入し、粉砕羽根回転数を1000回転/分以上にて粉砕・磨砕する。また本粉砕段階で過度な粉砕・磨砕を行なうと、黒鉛化処理物の粒子表面に多くの微粉が発生し、この微粉により粉砕処理品を塗布した電極にて電池を作製した場合に初回充放電時の不可逆容量が増加する可能性がある。

【0108】

(viii-2) 微粉砕

また、微粉砕においては、例えば「ターボ工業社製TB-250型粉砕機」を用いる場合には、黒鉛化処理物を定量式のスパイラルフィーダーにて、50kg/分、55kg/分又は60kg/分で搬入して粉砕する。粉砕機への黒鉛化処理物の搬入速度を高めると、粉砕羽根回転数を一定にした場合、粉砕後の黒鉛化処理物の比表面積は低下する場合がある。

【0109】

本発明記載の要件を満たすために、微粉砕時の粉砕羽根回転数は、例えば「ターボ工業社製TB-250型粉砕機」を用いる場合は、6450回転/分、7800回転/分又は8000回転/分にて粉砕する。微粉砕時に粉砕機の粉砕羽根回転数を高めると、黒鉛化処理物の搬入速度を一定にした場合、粉砕後の黒鉛化処理物の比表面積は増加する。

【0110】

(ix) 分級

得られた粉砕又は磨砕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。

【0111】

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 μ m以上のものが全体の3体積%以下、かつ、粒径1 μ m以下のものが全体の1体積%以下となるように整粒することが望ましい。

【0112】

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、篩分け及び分級により

10

20

30

40

50

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、複合黒鉛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ことを必要に応じ再調整できるという利点がある。

【0113】

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、複合黒鉛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、複合黒鉛粒子を過剰に除去することにつながり、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。

10

【0114】

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、複合黒鉛粒子の性状への影響及び複合黒鉛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、該粒状物の除去と複合黒鉛粒子の粒度分布及び平均粒径を調整することができる。

20

【0115】

[3] 非水系二次電池用負極

本発明の複合黒鉛粒子は、非水系二次電池、特にリチウムイオン二次電池の負極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、本発明の複合黒鉛粒子(A)と炭素質粒子(B)とを配合したのも、負極材料として好適に用いることができる。

【0116】

複合黒鉛粒子(A)と炭素質粒子(B)との混合に用いる装置としては特に制限はないが、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。

30

【0117】

非水系二次電池を構成する負極は、負極材料、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。

【0118】

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、イソプレングム、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。

40

【0119】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、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。

【0120】

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

50

の炭素材料等が挙げられる。

【0121】

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。

【0122】

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/cm^3 以上であるが、 1.60 g/cm^3 以上が好ましく、更に 1.65 g/cm^3 以上、特に 1.70 g/cm^3 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、密度が高すぎると充放電高負荷特性が低下するので、 1.90 g/cm^3 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。

10

【0123】

[4] 非水系二次電池

本発明の複合黒鉛粒子、本発明の負極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、特にリチウムイオン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。

【0124】

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。

20

【0125】

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。

【0126】

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。

【0127】

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。

30

【0128】

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。

40

【0129】

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を用いることができる。

【0130】

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 、 $\text{LiN}(\text{C}$

50

$F_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 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。

【0131】

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、プロパンスルホン、ジエチルスルホン等の化合物が添加されていても良い。

10

【0132】

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

【0133】

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。

20

【0134】

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原料とする多孔性シート又は不織布が挙げられる。

30

【0135】

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ertype、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ertype、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】

【0136】

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。なお、以下、「実施例 14」、「実施例 15」、「実施例 16」は、それぞれ、「参考例 14」、「参考例 15」、「参考例 16」と読み換えるものとする。

40

【0137】

実施例 1

平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ の黒鉛粒子を奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NH5-3 型にて、ローター周速度 70 m/s で 9 分間の球形化処理を行い、平均粒径 $21.7\ \mu\text{m}$ の球状黒鉛粒子を得た。

【0138】

この球状黒鉛粒子と、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

50

を持つニーダーに投入して20分間捏合した。

【0139】

十分に捏合された混合物を、予め108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 kg f / cm^3 (0.20 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。

【0140】

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まで48時間かけて昇温し、1000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に4時間加熱して黒鉛化を行った。

10

【0141】

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、粉碎羽根回転数を8000回転/分に設定したミルにて微粉碎し、 $45\text{ }\mu\text{m}$ 篩いで粗粒子を除き、複合黒鉛粒子を得た。これについて、表面性状、複合黒鉛粒子のメジアン径(b)に対する原料の球状黒鉛粒子のメジアン径(a)の比($c = a / b$)、ラマンR値、メジアン径、タップ密度、BET比表面積、平均円形度、粉体空隙量、BET比表面積で規格化したCO基の量、及び853日間高温耐久を行った際のラミネートセルの膨れ量(「高温耐久試験時のセル膨れ量」とする)を前記の測定法で測定した。結果を表1に示す。

【0142】

20

(i) 極板(負極シート)の作製方法及びプレス荷重の測定

この複合黒鉛粒子を負極材料として用い、前述の方法により、活物質層密度 $1.70 \pm 0.03\text{ g / cm}^3$ 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、上記負極材料 $20.00 \pm 0.02\text{ g}$ 、1質量%カルボキシメチルセルロース水溶液を $20.00 \pm 0.02\text{ g}$ (固形分換算で 0.200 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 $0.25 \pm 0.02\text{ g}$ (固形分換算で 0.1 g)を、キーエンス製ハイブリッドミキサーで5分間攪拌し、30秒脱泡してスラリーを得た。

【0143】

このスラリーを集電体である厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、負極材料が $11.0 \pm 0.1\text{ mg / cm}^2$ 附着するように、ドクターブレード法で、幅 5 cm に塗布し、室温で風乾を行った。更に110で30分乾燥後、直径 20 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 1.70 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。

30

【0144】

(ii) 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 $4\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の板状に打ち抜き負極とし、 LiCoO_2 からなる正極を同面積で打ち抜き組み合わせた。負極と正極の間には、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒(容量比 = $25 : 37.5 : 37.5$)に、 LiPF_6 を 1 mol / L になるように溶解させ、更に添加剤としてビニレンカーボネートを2容積%添加し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、ラミネート型電池を作製した。

40

【0145】

上記非水系二次電池を用いて、下記の測定方法で、「高温耐久試験時のセル膨れ量」を測定した。結果を表1に示す。

【0146】

(iii) 高温耐久試験時のセル膨れ量の測定方法

上記した方法で作製したラミネート型電池を、12時間放置した後、電流密度 0.2 C mA / cm^3 で、両電極間の電位差が 4.1 V になるまで充電を行い、その後 3 V になるまで 0.2 C mA / cm^3 で放電を行った。これを2回繰り返す、更に同電流値で、両電極間の電位差が 4.2 V になるまで充電を実施した。ここまでに発生する膨れ量 a (mL)

50

)は、浸漬容積法(アルキメデスの原理に基づく溶媒置換法)により計測した。その後、85の恒温槽内に3日間放置して、更に膨れる量 b (mL)を求め、「 $a + b$ (mL)」を「高温耐久試験時のセル膨れ量」とした。表1の結果は、ラミネート型電池2個について、それぞれ測定し平均値を求めることで得た。

【0147】

(iv)初期サイクル時の充放電不可逆容量と充放電高負荷特性の測定方法

前記した方法で作製した負極シートを、12.5mmに打ち抜き負極とし、厚さ0.5mmの金属Li箔を同サイズに打ち抜きステンレス板に圧着したものを正極とし、2極式セルを作製した。セルの作製は、水分値20ppm以下に調整したドライボックス内で行った。負極と正極との間には、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒(容量比、25:30:30)に、LiPF₆を1mol/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)を置いた。

10

【0148】

充放電試験は、放電電流0.05C(0.2mA/cm²)、1.0C(4.0mA/cm²)、2.0C(8.0mA/cm²)の条件で行った。充放電高負荷特性は、 $100 \times [2.0C(8.0mA/cm^2)] / [0.05C(0.2mA/cm^2)]$ である。この方法にて行った充放電試験の結果を表1に示す。

【0149】

実施例2

実施例1で粉碎羽根回転数を6000回転/分に設定した以外は実施例1と同様にして複合黒鉛粒子を得、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

20

【0150】

実施例3

平均粒径100μm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NH5-3型にてローター周速度65m/秒で12分間球形化处理を行い、平均粒径13.7μmの球状黒鉛粒子を得た。この球状黒鉛粒子と、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とを、100:30の重量比で用い、粉碎時の粉碎羽根回転数を6000回転/分とした以外は実施例1と同様にして複合黒鉛粒子を得、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

30

【0151】

実施例4

平均粒径100μm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NH5-3型にてローター周速度60m/秒で7分間球形化处理を行い、平均粒径17.3μmの球状黒鉛粒子を得た。この球状黒鉛粒子と、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とを、100:30の重量比で用い、粉碎時の粉碎羽根回転数を6000回転/分とした以外は実施例1と同様にして複合黒鉛粒子を得、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

40

【0152】

実施例5

実施例4で粉碎時の粉碎羽根回転数を8000回転/分とした以外は実施例4と同様にして複合黒鉛粒子を得、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時

50

の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

【0153】

実施例6

平均粒径100 μ 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型にてローター周速度60m/秒で9分間球形化処理を行い、平均粒径21.5 μ mの球状黒鉛粒子を得た。これを更にジェットミルで粉碎し、球状黒鉛粒子表面の一次粒子が切平面方向に異方化された球状黒鉛粒子を得た。これを実施例1と同様にして複合黒鉛粒子を得、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

10

【0154】

実施例7

実施例5で作製した複合黒鉛粒子に、実施例1で作成した球状黒鉛粒子を5/5の比率で混合し、これを実施例1と同様にして物性を測定し、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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表1に示す。

【0155】

20

実施例8

実施例1で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液をマイクロシリンジにて5 μ L吸引後、5cmの高さから極板上に長手方向に5 μ Lで5点ずつ順次滴下させ、電解液が極板上で完全に消失するまでの時間を測定し、その平均値を求めた。この値を、以下、「電解液消失時間」と略記する。電解液消失時間の測定結果を表1に示す。

【0156】

実施例9

実施例2で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液を用い、実施例8に記載の方法で電解液消失時間を測定した結果を表1に示す。

30

【0157】

実施例10

実施例3で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液を用い、実施例8に記載の方法で電解液消失時間を測定した結果を表1に示す。

【0158】

実施例11

実施例4で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液を用い、実施例8に記載の方法で電解液消失時間を測定した結果を表1に示す。

40

【0159】

実施例12

実施例5で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液を用い、実施例8に記載の方法で電解液消失時間を測定した結果を表1に示す。

【0160】

実施例13

実施例6で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例1と同様にして、極板(負極シート)を作製し、実施例1に記載の電解液を用い、実施例8に記載の方法で電解液消失時間を測

50

定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 1 】

実施例 1 4

実施例 1 と同様に複合球状黒鉛粒子を得、粉碎時の粉碎羽根回転数 2 0 0 0 回転 / 分に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 2 】

実施例 1 5

実施例 3 と同様に複合球状黒鉛粒子を得、粉碎時の粉碎羽根回転数 2 0 0 0 回転 / 分に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 3 】

実施例 1 6

実施例 4 と同様に複合球状黒鉛粒子を得、粉碎時の粉碎羽根回転数 2 5 0 0 回転に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。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、「高温耐久試験時のセル膨れ量」、「初期サイクル時の充放電不可逆容量」及び「充放電高負荷特性」を測定した。複合黒鉛粒子の物性とこれらの測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 4 】

実施例 1 7

実施例 1 4 で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例 1 と同様にして、極板（負極シート）を作製し、実施例 1 に記載の電解液を用い、実施例 8 に記載の方法で、電解液消失時間を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 5 】

実施例 1 8

実施例 1 5 で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例 1 と同様にして、極板（負極シート）を作製し、実施例 1 に記載の電解液を用い、実施例 8 に記載の方法で、電解液消失時間を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

実施例 1 9

実施例 1 6 で得られた複合黒鉛粒子を用い、実施例 1 と同様にして、極板（負極シート）を作製し、実施例 1 に記載の電解液を用い、実施例 8 に記載の方法で、電解液消失時間を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 7 】

10

20

30

【 表 1 】

No.	球状黒鉛粒子と バインダーピッ チの重量比	粉碎時の 粉砕羽根 回転数 (rpm)	表面 性状	メジアン径 の比 c (= a/b)	ラマン R値	メジアン径 μm	タツプ 密度 g/cm^3	BET 比表面積 m^2/g	平均 円形度	粉体 空隙量 mL/g	CO基の量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	高温耐久 試験時の セル膨れ量 mL	初期サイクル 時の充放電 不可逆容量 mAh/g	充放電 高負荷特性 %	電解液 消失時間 sec
実施例 1	100:30	8000	褶曲	1.22	0.20	17.8	0.90	5.4	0.89	0.231	1.80	0.49	28	86	89(実施例 8)
実施例 2	100:30	6000	褶曲	1.07	0.16	20.2	1.14	3.5	0.90	0.131	1.37	0.53	29	84	112(実施例 9)
実施例 3	100:30	6000	褶曲	0.98	0.18	14.0	1.18	3.0	0.90	0.055	—	0.54	30	84	137(実施例 10)
実施例 4	100:30	6000	褶曲	1.01	0.16	17.0	1.22	3.4	0.92	0.111	1.44	0.55	25	86	125(実施例 11)
実施例 5	100:30	8000	褶曲	1.07	0.19	16.1	1.07	5.4	0.92	0.203	—	0.49	25	86	103(実施例 12)
実施例 6	100:30	—	褶曲	0.94	0.15	22.0	1.10	2.7	0.89	0.108	—	0.54	—	—	98(実施例 13)
実施例 7	100:30	8000	褶曲	—	0.22	18.9	1.10	4.9	0.92	0.163	—	0.46	27	87	—
実施例 14	100:30	2000	平滑	0.92	0.13	23.6	1.24	1.5	0.93	0.103	1.20	0.63	29	81	141(実施例 17)
実施例 15	100:30	2000	平滑	0.86	0.12	16.0	1.15	2.3	0.92	0.041	—	0.66	32	82	118(実施例 18)
実施例 16	100:30	2500	平滑	0.92	0.12	18.7	1.26	1.7	0.93	0.096	—	0.60	27	85	135(実施例 19)

【 0 1 6 8 】

表 1 の結果から明らかな通り、実施例 1 ないし実施例 7、実施例 14 ないし実施例 16

10

20

30

40

50

では、高温耐久試験時のセル膨れ量、初期サイクル時の充放電不可逆容量が小さく、充放電高負荷特性が高いことが分かった。

【0169】

また、実施例8ないし実施例13、実施例17ないし実施例19では電解液の消失時間が非常に短いことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0170】

本発明の複合黒鉛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。

10

【図面の簡単な説明】

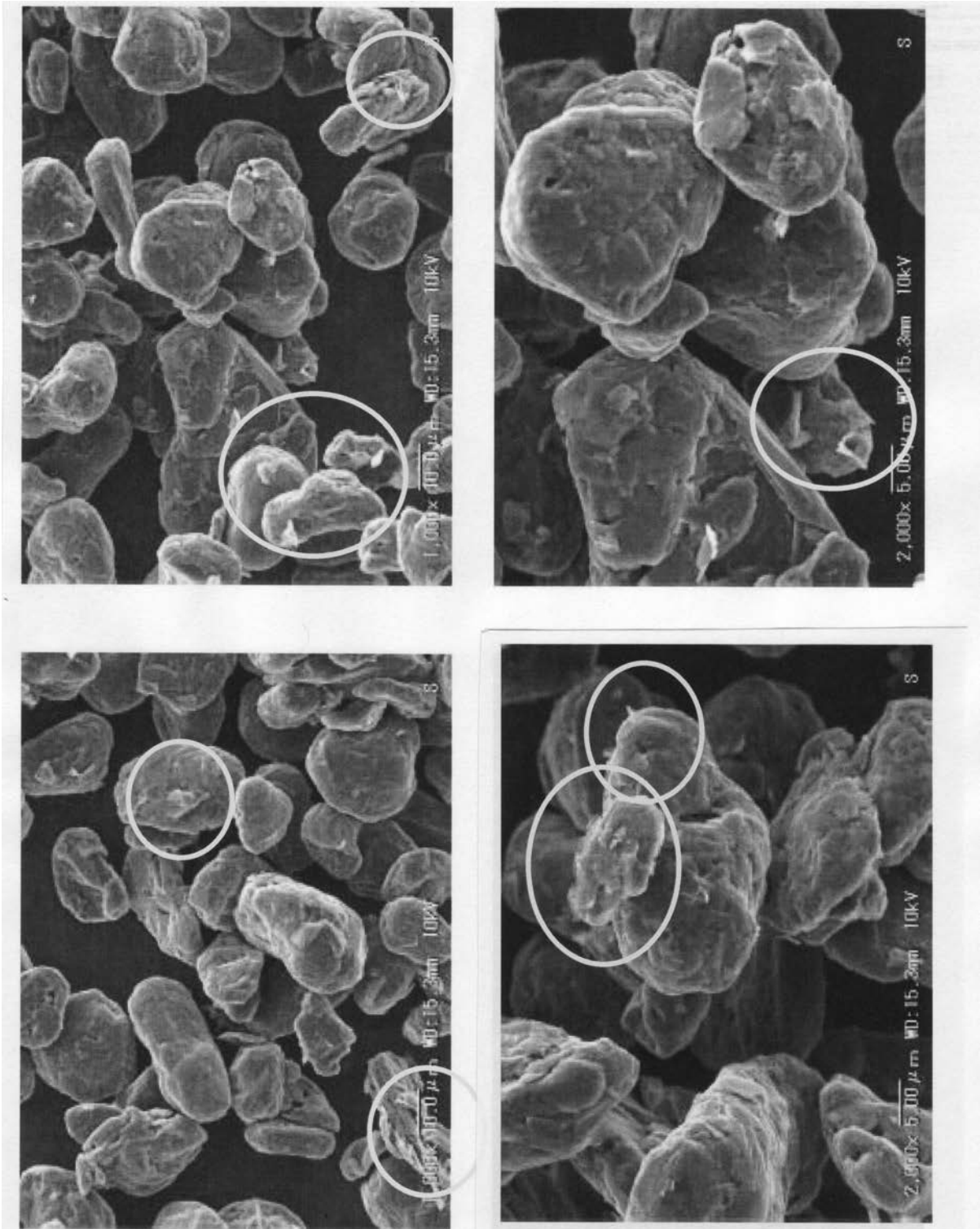
【0171】

【図1】本発明の非水系二次電池用の複合黒鉛粒子のSEM写真（何れも1000倍）の一例であり、要件（a）又は要件（b）を満たす部分を円又は楕円で示したものである。

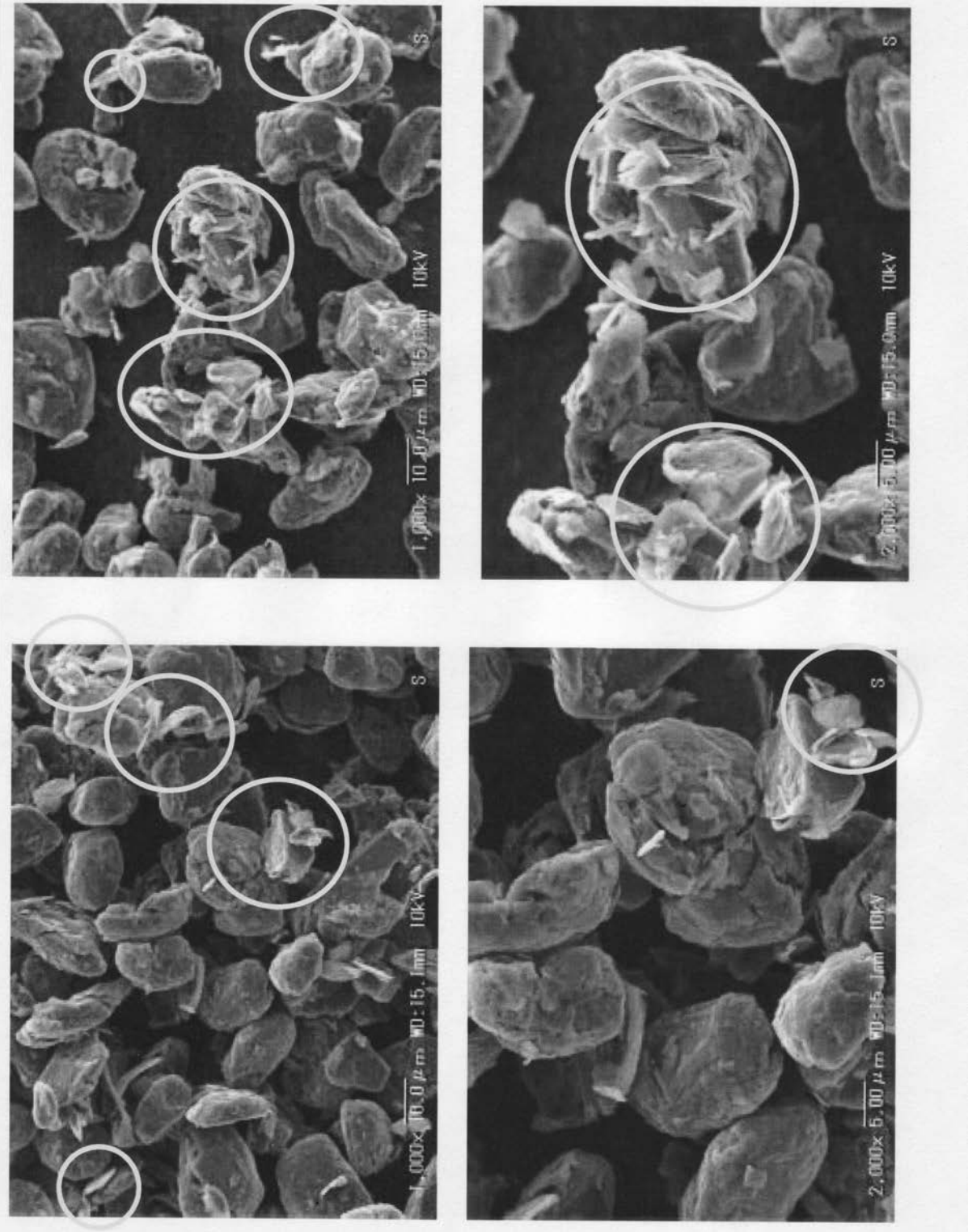
【図2】本発明の非水系二次電池用の複合黒鉛粒子のSEM写真（何れも1000倍）の一例であり、要件（a）又は要件（b）を満たす部分を円又は楕円で示したものである。

【図3】本発明の非水系二次電池用の複合黒鉛粒子のSEM写真（1000倍）の一例であり、要件（a）又は要件（b）を満たす部分を円又は楕円で示したものである。

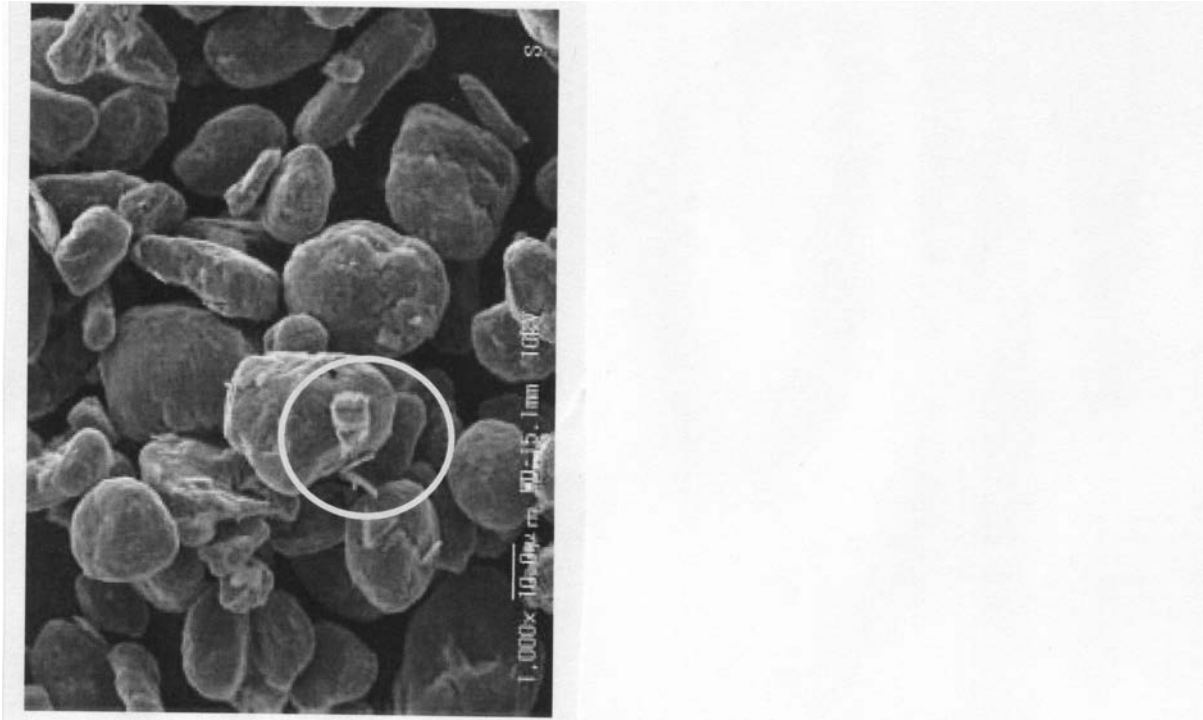
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 慶太
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 原 和秀

(56)参考文献 国際公開第97/018160(WO, A1)
特開平10-334915(JP, A)
特開平11-011918(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/587
H01M	4/133
H01M	4/1393
H01M	4/36
H01M	4/62